



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΩΔΑ ΟΛΓΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: Δρ. ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ ΓΚΑΛΙΝΑ, ΕΡΕΥΝΗΤΡΙΑ, ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

Δρ. ΒΕΚΙΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ, ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

κ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΥΣΗΣ» πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», σε συνεργασία με τον Τομέα Επιστήμης των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Θερμά ευχαριστώ τον κ. Ζουμπουλάκη Λουκά, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π. για την επίβλεψη της εργασίας και την συνεχή βοήθεια κι ανταπόκριση σε ερωτήσεις και προβλήματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ακόμη, ιδιαίτέρως ευχαριστώ την Δρ. Ξανθοπούλου Γκαλίνα και τον Δρ. Βεκίνη Γεώργιο για την συνεχή παρακολούθηση, την πολύτιμη καθοδήγησή τους και την συνεχή ανταπόκρισή τους σε ερωτήσεις και προβλήματα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μικέδη και την κα. Τσακανίκα για τη βοήθειά τους, καθώς βοήθησαν στη λήψη κι επεξεργασία των μετρήσεων με το θερμοζυγό και το ft-IR αντίστοιχα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία διερευνήθηκε η παραγωγή ανόργανων χρωστικών ενώσεων με βάση το κοβάλτιο με την τεχνική solution combustion synthesis (SCS). Η SCS είναι μία πολύπλευρη, απλή και γρήγορη διεργασία, η οποία επιτρέπει την αποτελεσματική σύνθεση μίας πληθώρας νανοϋλικών. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει μία αυτοσυντηρούμενη αντίδραση σε ένα ομογενές διάλυμα διαφορετικών οξειδωτικών (π.χ. νιτρικά μέταλλα) και καύσιμη ύλη (π.χ. ουρία, γλυσίνη, υδραζίδια). Ανάλογα με το είδος των προδρόμων όπως και των συνθηκών που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία οργάνωσης, η SCS μπορεί να λάβει χώρα ως ογκική ή «στρώμα σε στρώμα» προωθούμενη καύση. Η διεργασία αυτή όχι μόνο αποδίδει νανομεγέθους οξειδία υψηλής καθαρότητας, αλλά και επιτρέπει την ομογενή ένταξη πολύ μικρών ποσοτήτων ιόντων από σπάνιες γαίες στο πλέγμα του κρυστάλλου σε ένα μόνο βήμα, κάτι ιδιαίτερος χρήσιμο για τη σύνθεση χρωστικών από οξειδία η αλούμινα, αργιλικά, πυριτικά, βορικά, η ζirkονία και τα ζirkονικά με προσθήκη ιχνοστοιχείων μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης. Οι χρωστικές με βάση το κοβάλτιο είναι κύριας σημασίας στη βιομηχανία των κεραμικών λόγω της εκπληκτικής ποικιλίας χρωμάτων, της υψηλής αντοχής χρωματισμού και της αξιοσημείωτης σταθερότητας σε χημικό, θερμικό και αναγωγικό περιβάλλον που επιδεικνύουν. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα χρώματα των χημικών ενώσεων του κοβαλτίου είναι στερεοχημικά συγκεκριμένα ανάλογα με το συντονισμό θέσης και του αριθμού αυτών. Τα χρώματα κυμαίνονται από μπλε, πράσινο σε ροζ ανάλογα με το αρχικό πλέγμα και τη γεωμετρία συντονισμού. Οι οκταεδρικές ενώσεις κοβαλτίου είναι γενικά ροζ και μωβ, ενώ οι τετραεδρικές είναι μπλε. Η παραγωγή χρωστικών με βάση το κοβάλτιο έγινε με την καύση υδατικών διαλυμάτων (SCS). Το κάθε μίγμα περιλαμβάνει ως βασικά συστατικά το $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ και ένα εκ των ακόλουθων: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ και $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Ακόμη, κάθε μίγμα περιέχει βορικό οξύ και ουρία ως καύσιμη ύλη. Η καύση έγινε σε προθερμασμένο φούρνο σε κλίμακα θερμοκρασιών 300-650 °C και τα προϊόντα ήταν ομογενώς χρωματισμένες χρωστικές, οι οποίες αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων X, για τον προσδιορισμό των ενώσεων που προέκυψαν κατά την έψηση. Ακόμη, οι χρωστικές αυτές αναλύθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για τον προσδιορισμό της μικρο-δομής τους, με ft-IR για την επιβεβαίωση πραγματοποίησης της αντίδρασης και τέλος με χρωματομέτρο για τον χαρακτηρισμό των χρωμάτων τους. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν ότι οι παραχθείσες χρωστικές έχουν προοπτικές για βιομηχανική εφαρμογή τους στο μέλλον, ωστόσο υπάρχουν ακόμη κάποιες παράμετροι που πρέπει να καθοριστούν πριν γίνει αυτό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	5
1. ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	5
1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	5
1.2 ΚΥΡΙΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	7
1.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	14
1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	25
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ.....	27
2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	27
2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕ ΚΑΥΣΗ.....	28
3. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ, ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΣ.....	41
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	42
1. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΙ ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ.....	42
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	43
2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	43
2.2 ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ.....	44
2.2.1 ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Ba(NO_3)_2$	44
2.2.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Mg(NO_3)_2$	46
2.2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Zn(NO_3)_2$	48
2.2.4 ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Al(NO_3)_3$	49
2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	50
2.3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ SCS.....	50
2.3.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ SHS.....	51

3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	53
3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	53
3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ.....	56
3.3 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	58
3.4 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ.....	61
3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER.....	63
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	68
4.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co-Ba-B-O παρασκευασμένες με τις μεθόδους SCS και SHS.....	69
4.2 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co-Mg-B-O παρασκευασμένες με τις μεθόδους SCS και SHS.....	99
4.3 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co-Zn-B-O παρασκευασμένες με τη μέθοδο SCS.....	128
4.4 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ Co-Al-B-O παρασκευασμένες με τις μεθόδους SCS και SHS.....	140
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	150
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ.....	152
Γ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	153

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Οι ανόργανες χρωστικές ουσίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση πολλά κριτήρια. Η κατηγοριοποίηση που δίνεται στον παρακάτω πίνακα γίνεται με βάση ένα σύστημα που ακολουθεί τους κανόνες των ISO και DIN και έχει χρωματικά και χημικά κριτήρια. [1]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Κατηγοριοποίηση ανόργανων χρωστικών ουσιών

Κατηγορία χρωστικών	Προσδιορισμός
Λευκές	Το οπτικό αποτέλεσμα προκαλείται από μη επιλεκτική σκέδαση του φωτός, π.χ. χρωστικές με διοξείδιο του τιτανίου και σουλφίδιο του ψευδαργύρου.
Χρωματιστές	Το οπτικό αποτέλεσμα προκαλείται από επιλεκτική απορρόφηση του φωτός και σε μεγάλο βαθμό από επιλεκτική σκέδαση του φωτός, π.χ. οξείδιο του σιδήρου κίτρινο και κόκκινο, κίτρινο του χρωμίου, μπλε του κοβαλτίου κτλ.
Μαύρες	Το οπτικό αποτέλεσμα οφείλεται στη μη επιλεκτική απορρόφηση του φωτός, π.χ. οξείδιο του σιδήρου μαύρο

<p>Με εφέ</p> <p>Μεταλλικές</p>	<p>Το οπτικό αποτέλεσμα προκαλείται από κανονική αντανάκλαση ή συμβολή.</p> <p>Η κανονική αντανάκλαση γίνεται κυρίως σε επίπεδα και παράλληλα μεταλλικά χρωστικά μέρη, π.χ. φύλλα αλουμινίου.</p>
<p>Περλέ</p>	<p>Η κανονική αντανάκλαση γίνεται σε υψηλά διαθλαστικά παράλληλες πλάκες, π.χ. οξειδίο του τιτανίου σε μορφή glitter.</p>
<p>Interference</p>	<p>Το οπτικό αποτέλεσμα των λούστρινων επιφανειών οφείλεται αποκλειστικά στο φαινόμενο της συμβολής, π.χ. οξειδίο του σιδήρου σε μίκα.</p>
<p>Φωτεινές</p>	<p>Το οπτικό αποτέλεσμα οφείλεται στην ικανότητα να απορροφάται ακτινοβολία και να εκπέμπεται με μεγαλύτερο μήκος κύματος.</p>
<p>Φθορισμού</p>	<p>Η ακτινοβολία με μεγαλύτερο μήκος κύματος εκπέμπεται μετά από διέγερση χωρία καθυστέρηση, π.χ. επαργυρωμένο σουλφίδιο του ψευδαργύρου.</p>
<p>Φωσφορίζουσες</p>	<p>Η ακτινοβολία με μεγαλύτερο μήκος κύματος εκπέμπεται μετά από διέγερση μετά από αρκετές ώρες, π.χ. επιχαλκωμένο σουλφίδιο του ψευδαργύρου.</p>

1.2. ΚΥΡΙΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

ΤΟ ΧΡΩΜΑ ΚΑΙ ΠΩΣ ΜΕΤΡΕΙΤΑΙ

Η απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος του φωτός έχει ως αποτέλεσμα το χρώμα. Το χρώμα είναι η ιδιότητα που εμφανίζεται κατά την απορρόφηση ενός μήκους κύματος αλλά είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ποσοτικά. Το πρώτο σύστημα μέτρησης χρώματος ήταν το σύστημα Munsell, το οποίο εμφανίστηκε το 1915 και από τότε έχει εξελιχθεί.

Ένα πιο αντικειμενικό σύστημα λειτουργεί με βάση το αν ταιριάζουν τα χρώματα με συνδυασμένες χρωματικές ακτίνες που προέρχονται από πρότυπες πηγές και χρησιμοποιούν πρότυπο παρατηρητή. Αυτό το σύστημα μετατρέπει την περιγραφή του χρώματος σε ένα σετ ποσοτικών παραμέτρων, που ονομάζονται tristimulus μεγέθη, κατάλληλα για χρήση σε υπολογιστή.

Το χρώμα ενός υλικού επηρεάζεται όχι μόνο από την κρυσταλλική δομή αλλά και τη φύση των ιόντων του, όπως:

- Ιόντα γεμάτου φλοιού
- Ιόντα κούφιου φλοιού
- Ενώσεις όπου τα μέταλλα εμφανίζονται με δύο διαφορετικά σθένη
- Άχρωμες ουσίες, που χρωματίζονται με προσμίξεις.

Χρώμα μπορεί να προκληθεί από διάφορα έγχρωμα μόρια ή προσθήκες ιόντων και από εσωτερικής φύσεως κρυσταλλικές ατέλειες, που καθορίζονται από την παρουσία κενών και από την ανάμιξη ατόμων και ιόντων. [2]

Τα χρώματα των χρωστικών προσδιορίζονται με ηλεκτρονιακή μεταφορά, που συνοδεύεται από μεταφορά φορτίου ή με ηλεκτρονιακή μεταφορά από το επίπεδο D_I προς το επίπεδο D-D.

Λόγω της μεταφοράς φορτίου, τα φάσματα απορρόφησης προκαλούνται από ηλεκτρονιακή μεταφορά από υποκατάστατο συμπλόκου σε μεταλλικό ιόν (όπως σε μερικές χρωστικές, τα φάσματα απορρόφησης τους ξεκινούν από την ορατή περιοχή φάσματος και εκτείνονται στην περιοχή υπερύθρων). Αφού το δυναμικό μεταφοράς φορτίου εξαρτάται από τις ενδοατομικές και τις ενδοϊοντικές αποστάσεις, η κρυσταλλική δομή μιας ουσίας επηρεάζει, σε μεγάλο βαθμό, το φάσμα απορρόφησης, που προκύπτει από τη μεταφορά φορτίου. Έτσι το χρώμα των χρωστικών ουσιών εξαρτάται από:

- Τη χημική σύνθεση
- Την κρυσταλλική δομή
- Τη φύση των ιόντων

Πολύ συχνά στην καθημερινή πρακτική χρησιμοποιούνται καθαρά οξειδία ως χρωστικές, αλλά σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να πάρουμε μόνο ένα στενό φάσμα χρώματος. Γι' αυτό από το τέλος του 19^{ου} αιώνα, άρχισαν να παρασκευάζονται τεχνητές χρωστικές που προσέγγιζαν τα έγχρωμα φυσικά ορυκτά.

Η σύνθεση σύγχρονων ανόργανων χρωστικών γίνεται με βάση διάφορα κρυσταλλικά συστατικά. Αυτά προσδίδουν σταθερότητα και αντοχή σε έντονα δραστικά περιβάλλοντα και μεσαίες και υψηλές θερμοκρασίες της παραγωγικής διαδικασίας, υποβοηθώντας την τήξη του σμάλτου και την σμαλτο επικάλυψη των κεραμικών πλακιδίων. Τέτοια υλικά είναι:

- Αλουμίνιο-μαγνήσιο σπινέλλιοι MgO, Al_2O_3 , ($T_{\text{τήξης}} = 2120 \text{ K}$)
- Ζιρκόνιο $ZrO_2 \cdot SiO_2$, ($T_{\text{τήξης}} = 2020 \text{ K}$)
- Γρανίτης $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, ($T_{\text{τήξης}} = 1490 \text{ K}$)
- Βιλλεμίτης $2ZnO \cdot SiO_2$, ($T_{\text{τήξης}} = 1770 \text{ K}$)

Εάν στην κρυσταλλική δομή αυτών των ενώσεων υπάρχουν ιόντα μεταβατικών μετάλλων (Co, Ni, Cu, Ag, Au, Mn, Fe, V, Cr, Mo, Bi, Sb, Ge, Se, Ti) τότε οι κρύσταλλοι αποκτούν χαρακτηριστικά χρώματα. Αυτό σημαίνει ότι το χρώμα των περισσότερων ορυκτών, τεχνητών και φυσικών, συνδέεται με την ύπαρξη στη σύνθεσή τους, στοιχείων που έχουν ηλεκτρόνια στην d και f υποστοιβάδα.

Η ιδιαιτερότητα στη δομή των ατόμων αυτών των στοιχείων οφείλεται στις κενές υποστοιβάδες που δημιουργούνται από την ηλεκτρονιακή μετάπτωση λόγω της ενέργειας που προσφέρεται από το φως.

Όσο αυξάνεται η ασυμμετρία στη δομή των υποστοιβάδων τόσο αυξάνεται η ένταση του χρώματος. Έτσι τα πιο λαμπερά χρώματα ανήκουν σε ενώσεις των στοιχείων μετάπτωσης Cr, Mn, Fe, Co, V.

Το πέρασμα των έγχρωμων οξειδίων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα της μήτρας γίνεται μέσω αντιδράσεων ανάμεσα στα στερεά, σε υψηλές θερμοκρασίες και περιλαμβάνει τα εξής στάδια: γένεση ατελειών, διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος, διάλυση των στερεών, ανοικοδόμηση λόγω πολυμορφισμού, διάχυση, επιστροφή, ανακρυστάλλωση, χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρχικών ενώσεων. [3,4]

ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΙΣ ΚΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ (WEATHER STABILITY)

Για εξωτερικές χρήσεις, η καταλληλότητα των χρωστικών θα πρέπει να αξιολογείται με βάση τις αντοχές τους στις διάφορες καιρικές συνθήκες, όπως το αλάτι από τη θάλασσα, τα αέρια απόβλητα από τις βιομηχανικές ζώνες, καθώς και τα χαμηλά όρια υγρασίας των ερήμων. Οι χρωστικές που είναι ανθεκτικές στις καιρικές συνθήκες είναι συνήθως σταθερές και στο να μην αλλάζουν χρώμα μετά από μεγάλη έκθεση στο φως. Η επιλογή των χρωστικών γίνεται με βάση:

- Τη συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας
- Τον τύπο του συνδετικού υλικού
- Την παρουσία οξειδίου του τιτανίου, το οποίο τυπικά επιταχύνει το ξεθώριασμα
- Την συγκέντρωση και τον τύπο των σταθεροποιητών φωτός που χρησιμοποιούνται.

Η επίδοση της χρωστικής ουσίας μπορεί επίσης να επηρεαστεί από την επιφάνεια του υλικού που χρωματίζεται καθώς και από τη θερμική κατεργασία που έχει υποστεί.

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος για να μετρηθεί η αντοχή των χρωστικών στις καιρικές συνθήκες είναι κάποια μηχανήματα που σε συνδυασμό με μία λάμπα xenon,

επιταχύνουν τα αποτελέσματα. Η κλίμακα στην οποία μετριέται η σταθερότητα είναι σε μεγέθη από 1 έως 5 Grey Scale, όπου το 5 σημαίνει ότι δεν έχει επέλθει αλλαγή στο χρώμα, ενώ το 1 σοβαρή αλλαγή. [5]

ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (HEAT RESISTANCE)

Σε υψηλές θερμοκρασίες οι χρωστικές ουσίες διαλύονται εύκολα και έτσι προκύπτουν οι αποχρώσεις. Χρωστικές που σε συγκεκριμένη θερμοκρασία έχουν ικανοποιητικό αποτέλεσμα, σε ελάχιστη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να είναι ακατάλληλες.

Επίσης, λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών υπάρχει περίπτωση η χημική δομή των χρωστικών να μην παραμείνει σταθερή, καθώς επίσης αλλαγές μπορεί να επέλθουν και στην κρυσταλλική δομή τους. Οι χρωστικές που έχουν υψηλή κρυσταλλική δομή είναι πιο ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες από εκείνες που έχουν πολυμορφική δομή. Τυπικά οι ανόργανες χρωστικές ουσίες είναι θερμικά σταθερές εκτός από το κίτρινο οξειδίο του σιδήρου, που χάνει νερό από τους κρυστάλλους σε υψηλές θερμοκρασίες. [6]

ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΟ ΦΩΣ (LIGHT FASTNESS)

Ένα όμορφο χρώμα δεν αξίζει αν δεν είναι σταθερό και δεν έχει διάρκεια. Επομένως, βασική ιδιότητα των χρωστικών είναι η αντίσταση στο φως, να έχει δηλαδή η χρωστική την ικανότητα να μην αλλάζει χρώμα έπειτα από μακροχρόνια έκθεσή της στον ήλιο.

Η αντίσταση στο φως μιας χρωστικής ουσίας καθορίζεται από τη δομή των μορίων της. Κάποια μόρια χωρίζονται ή αλλάζουν σχήμα μετά από τη έκθεση στο φως, με αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος. Οι ανόργανες συνθετικές χρωστικές ουσίες δεν αλλάζουν χρώμα λόγω του φωτός, αλλά ελάχιστες είτε σκουραίνουν είτε ξεθωριάζουν. [7]

ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ (TRANSPARENCY)

Συνήθως η διαπερατότητα αποκτιέται μειώνοντας τους κόκκους της χρωστικής ουσίας κατά το περισσότερο δυνατό. Οι χρωστικές που περιέχουν οξειδία του σιδήρου μπορεί να είναι αδιαφανή ή διαπερατά.

Η διαδικασία διασποράς της χρωστικής μπορεί να επηρεάσει τη διαπερατότητα, εφόσον κατά τη διάρκεια της μπορεί να δημιουργηθούν συσσωματώματα. Η καλή διαπορά, πόσο εύκολα δηλαδή μπορεί μία χρωστική ουσία να καταμεμηθεί ομοιόμορφα στο μέσο εφαρμογής της και πόση έκταση θα καταλάβει, θα αυξήσει τη διαπερότητα ενός μικρού κόκκου.

Η διαπερατότητα μετριέται απλά,συγκρίνοντας το χρώμα με ένα μαύρο και ένα άσπρο πίνακα. Όσο πιο μεγάλη είναι η χρωματική διαφορά, τόσο πιο μεγάλη είναι η διαπερατότητα. [8]

ΑΝΤΟΧΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (COLOR STRENGTH)

Αντοχή χρώματος καλείται η ιδιότητα που σκιαγραφεί την ευχέρεια μιας χρωστικής ουσίας να διατηρεί το χαρακτηριστικό της χρώμα όταν αναμιγνύεται με άλλες χρωστικές. Μεγαλύτερη αντοχή χρώματος συνεπάγεται μικρότερη αναγκαία ποσότητα χρωστικής για μία δεδομένη απόχρωση.

Η χημική δομή είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή του χρώματος. Οι ανόργανες χρωστικές που περιέχουν μέταλλα δύο διαφορετικών σθενών εμφανίζουν μεγάλη αντοχή χρώματος. Αντίθετα, εκείνες οι χρωστικές που περιέχουν ένα κατιόν εγκλωβισμένο στο κρυσταλλικό τους πλέγμα χρωματίζονται αδρά.

Η αντοχή του χρώματος της χρωστικής ουσίας επηρεάζεται ακόμη από το μέγεθος του κόκκου. Όσο μικρότερος είναι ο κόκκος, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή του χρώματος. Το μέγεθος των κόκκων επηρεάζεται κυρίως από τις συνθήκες παραγωγής των χρωστικών ουσιών. Εάν προληφθεί η ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των κόκκων. Επίσης, με αποδοτική διασπορά μπορεί να αυξηθεί η αντοχή του χρώματος. [9]

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ (OPACITY)

Δύναμη επικάλυψης είναι η ικανότητα μιας χρωστικής ουσίας να καμουφλάρει την επιφάνεια και εξαρτάται από την ικανότητα της χρωστικής να απορροφά και να σκεδάζει το φως. Ακόμη, το είδος του χρώματος, η συγκέντρωση της χρωστικής στο μέσον εφαρμογής της και το πάχος του μέσου όπου έχει εφαρμοστεί η χρωστική παίζουν σημαντικό ρόλο.

Σκούρα, εμποτισμένα χρώματα, όπως τα μαύρα και τα σκούρα μπλε, απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος του φωτός που πέφτει πάνω τους, ενώ τα κίτρινα όχι. Το διοξείδιο του τιτανίου δεν απορροφά σχεδόν καθόλου φως αλλά η ικανότητά του να σκεδάζει το φως διαβεβαιώνει ότι σε κατάλληλη συγκέντρωση θα καλύψει την επιθυμητή επιφάνεια. Επομένως λογικά συνδυάζονται διαφορετικές χρωστικές ουσίες ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερο αποτέλεσμα.

Η δύναμη επικάλυψης μίας ουσίας εξαρτάται από τον παράγοντα διάθλασης IR (Refractive Index) της χρωστικής και το μέσο που εφαρμόζεται. Οι ανόργανες χρωστικές ουσίες έχουν υψηλό δείκτη διάθλασης, επομένως οι περισσότερες από αυτές έχουν μεγάλη επικαλυπτική δύναμη.

Δύο παράγοντες που επηρεάζουν ακόμη την δύναμη επικάλυψης μιας χρωστικής είναι η κατανομή των κόκκων της χρωστικής καθώς και το μέγεθός τους. Με αύξηση του μεγέθους του κόκκου η ικανότητά του να σκεδάσει το φως αυξάνεται έως ενός μέγιστου σημείου και έπειτα αυτή μειώνεται. Η ικανότητα αυτή σκέδασης του φωτός αυξάνει αντίστοιχα τη δύναμη επικάλυψης της χρωστικής κι έπειτα τη μειώνει σύμφωνα με τα παραπάνω.

Δεδομένου ότι ο παράγοντας διάθλασης δεν μεταβάλλεται, οι παραγωγοί χρωστικών ουσιών αλλάζουν το μέγεθος των κόκκων ώστε να πάρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Συνεπώς, η επιλογή του μεγέθους των κόκκων αποτελεί μία σοβαρή εξέλιξη στη βιομηχανία παραγωγής χρωστικών τα τελευταία χρόνια. [10, 11]

ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ (DISPERCITY)

Η ικανή και αποτελεσματική διαπορά είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί η μέγιστη επικαλυπτική δύναμη, η καθαρότητα των αποχρώσεων και η λάμψη κατά την εφαρμογή των χρωστικών ουσιών. [12]

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΛΑΔΙΟΥ (OIL ABSORBANCE)

Η ποσότητα λαδιού που χρειάζεται να απορροφήσει μια χρωστική ουσία ώστε να δημιουργηθεί μπογιά ονομάζεται απορρόφηση λαδιού [13]. Η απορρόφηση λαδιού δεν εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των κόκκων της χρωστικής, αλλά και από τις διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες της χρωστικής αλλά και του συνδετικού υλικού. Γενικά μεγάλες ποσότητες λαδιού προκαλούν κιτρινίλα και καθυστέρηση στο στέγνωμα.[14]

Η απορρόφηση λαδιού από μία χρωστική είναι ο αριθμός των γραμμαρίων λιναροσπορελαίου που θα απορροφήσουν 100 γραμμάρια χρωστικής ουσίας. Το λάδι προστίθεται αργά στη χρωστική ουσία αναμειγνύοντας παράλληλα.[15]

Όμως, η απορρόφηση λαδιού αποτελεί χαρακτηριστικό μόνο για τους χρωστικούς που χρησιμοποιούνται για λαδομπογιές.

ΛΕΥΚΟΤΗΤΑ

Λευκότητα στη χρωματομετρία είναι το πόσο λευκή είναι μία επιφάνεια. Για παράδειγμα συγκρίνοντας δύο ποσοτικά ίδια λευκά φύλλα χαρτιού, που φαίνονται και τα δύο λευκά όταν τα κοιτάς ξεχωριστά, αλλά όταν τα παρατηρείς το ένα δίπλα στο άλλο το ένα είναι πιο έντονα λευκό ή το άλλο ίσως κιτρινίζει.[16]

1.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn)

Όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2 τα οξειδία του μαγγανίου δίνουν διάφορα χρώματα ανάλογα με το βαθμό οξειδωσής τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.: Οξειδία του μαγγανίου

Χημικός τύπος	Χρώμα	Σημείο τήξης °C	Βαθμός οξειδωσης
Mn ₂ O ₇	Λαδί	5,9	Mn ⁷⁺
MnO ₂	Μαύρο	535(αποσύνθ)	Mn ⁴⁺
Mn ₂ O ₃	Μαύρο	1080(αποσύνθ)	Mn ³⁺
Mn ₃ O ₄	Μαύρο	1705	Mn ^{2+/3+}
MnO	Γκρι-πράσινο	1650	Mn ²⁺

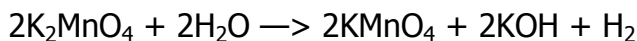
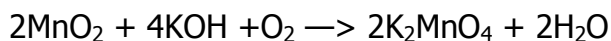
Παρασκευή:

- Το Mn₃O₄ σχηματίζεται από τη θέρμανση σε αέρα των υπολοίπων οξειδίων στους 1000 °C.
- Το MnO σχηματίζεται από τη θέρμανση, παρουσία H₂, των υπολοίπων οξειδίων στους κάτω από 1200 °C. Επίσης παράγεται και μαγγάνιο.
- Το Mn₂O₇ είναι επικίνδυνα εύφλεκτο πάνω από τους 3 °C.

- Η ανάμιξη του MnO_2 με ένα αλκαλικό οξείδιο ενός μετάλλου και έναν οξειδωτικό παράγοντα όπως το KNO_3 , παράγει ένα πολύ σκούρο πράσινο μαγγανικό άλας το οποίο είναι πολύ σταθερό σε αλκαλικό περιβάλλον, αλλά διαλύεται εύκολα σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον.



- Το σκούρο μωβ υπερμαγγανικό (VII) άλας μπορεί να κατασκευαστεί σε υγρό διάλυμα από οξείδωση μαγγανικού (II) άλατος με τη βοήθεια ισχυρά οξειδωτικών παραγόντων όπως είναι το PbO_2 και το $NaBiO_3$. Βιομηχανικά κατασκευάζονται με την αλκαλική οξειδωτική τήξη του MnO_2 και έπειτα από την ηλεκτρολυτική οξείδωση του μαγγανίου (VI):



Το πιο σημαντικό μαγγανικό άλας σαν χρωστικό είναι το υπερμαγγανικό κάλιο K_2MnO_4 . Το έντονο μωβ χρώμα του οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονιακών φορτίων και όχι από ηλεκτρονιακή μεταφορά d-d. Είναι ένας πολύ γνωστός οξειδωτικός παράγοντας. [17]

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

Το οξείδιο του χρωμίου παρασκευάζεται από τη θέρμανση διχρωμικού νατρίου, παρουσία βορικού οξέως, ή από την αναγωγή του διχρωμικού νατρίου με άνθρακα. Άνυδρο οξείδιο του χρωμίου παράγεται από υδροξείδιο του χρωμίου, ξηρό διχρωμικό αμμώνιο ή θέρμανση διχρωμικού νατρίου με θείο. Το οξείδιο του χρωμίου είναι μια σκούρα πράσινη, άμορφη σκόνη που σχηματίζει εξαγωνικούς κρυστάλλους κατά τη

διάρκεια της θέρμανσης που είναι αδιαλυτοί στο νερό ή στα οξέα. Τα περισσότερα οξειδία του σιδήρου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές. Τα χρώματα που δίνουν καθώς και κάποιες από τις ιδιότητές τους παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3. [18]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.: Οξειδία του χρωμίου [19]

Χημικός Τύπος	Χρώμα	Σημείο τήξης (°C)	Βαθμός οξειδωσης
CrO ₈	Βαθύ κόκκινο	197(αποσύνθ)	Cr ⁶⁺
Cr ₃ O ₈	-	-	Ενδιάμεσο
Cr ₂ O ₅	-	-	-
Cr ₅ O ₁₂	-	-	-
CrO ₂	Καφέ-μαύρο	300(αποσύνθ)	Cr ⁴⁺
Cr ₂ O ₃	Πράσινο	2437	Cr ³⁺

Γενικά όλα τα οξειδία του σιδήρου παρασκευάζονται από την αναγωγή αλκαλικού χρωμικού μετάλλου, κυρίως διχρωμικού νατρίου, θερμαίνοντας το προϊόν της αναγωγής και πλένοντας, στεγνώνοντας και τρίβοντας το προϊόν της θέρμανσης.

Σε άλλους γνωστούς τρόπους παρασκευής, το οξείδιο του χρωμίου συλλέγεται από τη θερμική αποικοδόμηση ειδικών Cr(VI) μιγμάτων, π.χ. CrO₃ ή (NH₄)₂Cr₂O₇. Χαρακτηριστικό όλων αυτών των μεθόδων παραγωγής είναι το θαμπό χρώμα του οξειδίου που παράγεται. Ακόμη, το Cr₂O₃ που σχηματίζεται ανεπιθύμητα κατά τη διάρκεια της θερμικής αποικοδόμησης του διχρωμικού αμμωνίου, αποτελεί μία εξαιρετικά ογκώδης σκόνη που λόγω όμως του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων της δεν είναι κατάλληλη για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να αλλάξει η πυκνότητα αυτού του παρασκευάσματος. Για παράδειγμα,

με βάση μία ρώσικη πατέντα, προστέθηκε διχρωμικό νάτριο έτσι ώστε να παρασκευασθεί βαρύτερο προϊόν και να αποτρέψουν τη δημιουργία σκόνης.

Αναλόγως, έχουν γίνει προσπάθειες να μη γίνεται χρήση του διχρωμικού αμμωνίου κατά τη θέρμανση, αλλά ενός μίγματος διχρωμικού νατρίου και χλωριδίου του αμμωνίου ή σουλφιδίου του αμμωνίου, που έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή Cr_2O_3 και άλας του νατρίου το οποίο φεύγει με νερό.

Δυστυχώς σε καμία από τις παραπάνω μεθόδους δεν γίνεται να παραχθεί πράσινη χρωστική με πιο έντονο και πιο λαμπερό χρώμα. [20]

Ακόμη, με τις μεθόδους σύνθεσης καύσης στερεών δημιουργούνται σπινέλλια, τα οποία έχουν ποικιλία χρωμάτων και παρουσιάζονται στον πίνακα 1.4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4: Σπινέλλια με βάση το χρώμιο [36]

Χημικός τύπος	Χρώμα
CoCr_2O_4	Μπλε/πράσινο
FeCr_2O_4	Καφέ/μαύρο
NiCr_2O_4	Πράσινο
MnCr_2O_4	Γκρι/πράσινο
ZnCr_2O_4	Καφέ/πράσινο
MgCr_2O_4	Γκρι/πράσινο

Με την τεχνική SHS παράχθηκε πληθώρα χρωστικών με διαφορετικά χρώματα, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1.5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5: Χρωστικές με χρώμιο [33]

Χημική βάση	Χρώμα
Cr-Al-Ca-O	Πράσινο σκούρο
Cr-Pb-Mg-O	Καφέ ανοιχτό
Cr-Mg-Al-K-O	Κίτρινο
Cr-Ti-Ca-Mg-O	Μωβ σκούρο
Cr-Al-Mg-O	Κίτρινο

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΣΙΔΗΡΟ (Fe)

Τα οξειδία του σιδήρου, ανάλογα με το βαθμό οξειδωσής τους δίνουν τα χρώματα καφέ/κόκκινο και μαύρο, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1.6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6: Οξειδία του σιδήρου [21]

Χημικός τύπος	Χρώμα	Σημείο τήξης °C	Βαθμός οξειδωσης
Fe ₂ O ₃	Κόκκινο-καφέ	1560(αποσύνθ)	Fe ³⁺
Fe ₃ O ₄	Μαύρο	1538(αποσύνθ)	Fe ^{2+/3+}
FeO	Μαύρο	1380	Fe ²⁺

Όπως φαίνεται στον πίνακα 1.6. τα χρώματα του σιδήρου εξαρτώνται από τη σύσταση των οξειδίων του και από τη θερμοκρασία [21]. Οι βασικές μέθοδοι παραγωγής των χρωστικών με βάση το σίδηρο είναι οι εξής:

- Μέθοδος LAUX: Χρησιμοποιεί σαν βασικά αντιδραστήρια νιτροβενζόλιο και σίδηρο και παρασκευάζει αρχικά μαύρο οξειδίο του σιδήρου, κίτρινο οξειδίο του σιδήρου και ανιλίνη. Η διαδικασία αυτή είναι πολύπλοκη και δεν είναι εύκολα διαχειρίσιμη γιατί πρέπει να χρησιμοποιηθούν πολλές και διαφορετικές αναλογίες καταλυτών έτσι ώστε να υπάρξει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ακόμη είναι οικονομικά ασύμφορη εξαιτίας του υψηλού κόστους των μηχανημάτων που χρησιμοποιούνται.

- Μέθοδος κατακρίμνησης (precipitation): Η άμεση κατακρίμνηση του κόκκινου οξειδίου του σιδήρου αποτελεί μια δύσκολη διαδικασία εφόσον το $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ λαμβάνεται σε περιορισμένες μορφές και η αντίδραση δεν είναι εύκολο να ελεγχθεί. Επίσης με την παραγωγή κόκκινου οξειδίου του σιδήρου με αυτή τη μέθοδο, μεγάλα ποσοστά άλατος μολύνουν τα υγρά απόβλητα οπότε είναι επικίνδυνη για το περιβάλλον.

- Μέθοδος Penniman-Zoph: Εδώ τα κόκκινα οξείδια του σιδήρου παράγονται από τη διάλυση του μεταλλικού σιδήρου, με προσθήκη ενός πυρήνα κόκκινου οξειδίου και την οξείδωση του μίγματος. Υπάρχει όμως μεγάλο κόστος παραγωγής, περίπλοκες μηχανικές διαδικασίες για τον καθαρισμό των αποβλήτων, μόλυνση του περιβάλλοντος και παραγωγή σκόνης.

- Διάσπαση του FeSO_4 : Η διάσπαση του σουλφιδίου του δισθενούς σιδήρου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή κόκκινου οξειδίου του σιδήρου και SO_2 . Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για τη διάσπαση των διαβρωτικών αερίων που παράγονται, το κόστος συντήρησης των μηχανημάτων είναι υψηλό και παράγεται σκόνη.[22]

Ακόμη, με τις μεθόδους σύνθεσης καύσης στερεών δημιουργούνται σπινέλλια, τα οποία έχουν ποικιλία χρωμάτων (πίν. 1.7) και καλούνται φερρίτες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7: Σπινέλλια με βάση το σίδηρο [36]

Χημικός τύπος	Χρώμα
FeAl_2O_4	Ώχρα/κίτρινο
CaFe_2O_4	Μπλε/μαύρο
NiFe_2O_4	Κόκκινο/μαύρο
MnFe_2O_4	Γκρι/μπλε
CuFe_2O_4	Γκρι/μπλε
ZnFe_2O_4	Κεραμιδί
MgFe_2O_4	Τερακότα

Με την τεχνική SHS παράγονται χρωστικές με βάση το σίδηρο κι όλες έχουν χρώμα σε αποχρώσεις του καφέ, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.8 που ακολουθεί.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8: Χρωστικές με σίδηρο [33]

Χημική βάση	Χρώμα
Fe-Al-Mg-B-O	Καφέ
Fe-Al-S-Ca-Ti-O	Καφέ σκούρο
Fe-Mg-Zn-O	Καφέ ανοιχτό
Fe-Cr-Ti-Ca-Mg-O	Πολύ σκούρο καφέ
Fe-S-Mg-O	Καφέ-κόκκινο

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co)

Τα οξειδία του κοβαλτίου, ανάλογα με το βαθμό οξειδωσής τους δίνουν τα χρώματα καφέ/κόκκινο και μαύρο, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1.5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5.: Οξειδία του κοβαλτίου [23]

Χημικός τύπος	Χρώμα	Σημείο τήξης °C	Βαθμός οξειδωσης
Co ₂ O ₃	-	-	Co ³⁺
Co ₃ O ₄	Μαύρο	900-950 (αποσύνθ)	Co ^{2+/3+}
CoO	Λαδί	1795	Co ²⁺

Παρασκευή:

- Το Co₂O₃ σχηματίζεται από την οξειδωση του Co(OH)₂
- Το CoO όταν θερμαίνεται στους 600-700 °C μετατρέπεται σε Co₃O₄
- Το Co₃O₄ όταν θερμαίνεται στους 900-950 °C μετατρέπεται σε CoO

Μία από τις πρώτες χρήσεις του κοβαλτίου ήταν για το χρωματισμό υάλου. Η χρωστική βασίζεται σε ένα σπινέλλιο CoAl₂O₄ και στο εργαστήριο μπορεί εύκολα να παραχθεί με πυρόλυση μίγματος AlCl₃ και CoCl₂. [23]

Η συμβατική μέθοδος για την παρασκευή χρωστικών ουσιών κοβαλτίου γίνεται με την αντίδραση, σε στερεή κατάσταση (κεραμική μέθοδος), μεταλλικών αλάτων όπως τα οξειδία, ανθρακικό άλας κτλ. Η διαδικασία αυτή απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, 1000-1400 °C και είναι εξαιρετικά χρονοβόρα. Τα τελικά προϊόντα είναι πολύ δύσκολο να κατεργασθούν περαιτέρω λόγω της σκληρής και ανομοιογενούς επιφάνειάς τους. Για να σχηματίσουν λεπτόκοκκη πούδρα χρειάζονται σκληρό τρίψιμο, στεγνό ή υγρό, και

πολλές φορές χρειάζονται πρόσθετα ώστε να διευκολυνθεί η αντίδραση στην υγρή φάση.

Μία άλλη μέθοδος είναι η κομποστοποίηση (solution combustion method). Το οξειδοαναγωγικό μίγμα προς καύση περιέχει μεταλλικά νιτρικά άλατα σαν οξειδωτικά και υδατανθρακική ουρία σαν καύσιμο για τη σύνθεση των κεραμικών χρωστικών. Το μίγμα βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία έτσι ώστε να μην έχουμε περίσσειμα άνθρακα, αφού η παρουσία του αλλοιώνει το χρώμα της χρωστικής. Το υγρό μίγμα είναι τοποθετημένο σε γυάλινο πυρίμαχο ποτήρι ζέσεως και μπαίνει σε προθερμασμένο φούρνο στους 300-500 °C. Εκεί βράζει, εξατμίζεται αφυδατώνεται, αναφλέγεται και τελικά έτσι παράγονται ογκώδεις, αφρώδεις, ομογενοποιημένες χρωστικές ουσίες. [24]

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.: Ποικιλία χρωμάτων χρωστικών ουσιών Co^{2+} [24]

Χημικός τύπος	Χρώμα
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Ροζ
$[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	Κόκκινο
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Κόκκινο-βιολετί
CoCl_2	Μπλε του ουρανού
$[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	Μπλε
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	Σκούρο πράσινο

Οι σημαντικές φυσικές-οπτικές ιδιότητες των χρωστικών είναι οι απορρόφηση του φωτός και οι ιδιότητες διασκόρπισης που εξαρτώνται από το μήκος κύματος, το μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα των σωματιδίων και τον δείκτη διάθλασης. Έτσι, για τις χρωματισμένες χρωστικές, το ιδανικό μέγεθος σωματιδίων είναι 1-10 μm και θα πρέπει να έχουν υψηλό δείκτη διάθλασης για να επιδεικνύουν καλή βαφική αντοχή (ικανότητα

μιας χρωστικής να μεταδώσει το χρώμα). Τα οξείδια όπως η αλούμινα, αργιλικά, πυριτικά, βορικά, η ζirkονία και τα ζirkονικά με προσθήκη ιχνοστοιχείων μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις των κεραμικών χρωστικών. Από αυτές, οι χρωστικές με βάση το κοβάλτιο είναι κύριας σημασίας στη βιομηχανία των κεραμικών λόγω της εκπληκτικής ποικιλίας χρωμάτων, της υψηλής αντοχής χρωματισμού και της αξιοσημείωτης σταθερότητας σε χημικό, θερμικό και αναγωγικό περιβάλλον που επιδεικνύουν.

Η χημεία συντονισμού των συμπλόκων του κοβαλτίου γοήτευσε χημικούς από την εποχή του Werner λόγω της εκπληκτικής ποικιλίας χρωμάτων που δημιουργούν. Τα ποικίλα χρώματα που αυτά τα σύμπλοκα είναι γνωστό ότι παράγουν σε διάλυμα συνοψίζονται στον πίνακα 2.9. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα χρώματα των χημικών ενώσεων του κοβαλτίου (II) είναι στερεοχημικά συγκεκριμένα ανάλογα με το συντονισμό θέσης και του αριθμού αυτών. Ενώ οι οκταεδρικές ενώσεις κοβαλτίου είναι γενικά ροζ και μωβ, οι τετραεδρικές είναι μπλε. Η παραγωγή διαφορετικών χρωμάτων από ενώσεις και ιόντα κοβαλτίου είναι επίσης δυνατή σε στερεή κατάσταση. Τα χρώματα κυμαίνονται από μπλε, πράσινο σε ροζ ανάλογα με το αρχικό πλέγμα και τη γεωμετρία συντονισμού. Η συμβατική μέθοδος για την ετοιμασία αυτών των χρωστικών είναι με αντίδραση στερεάς κατάστασης (κεραμική μέθοδος) χρησιμοποιώντας αντίστοιχα μεταλλικά άλατα όπως οξείδια, ανθρακικά κτλ. Αυτό απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (1000-1400°C) και μεγάλο χρονικό διάστημα επεξεργασίας (αρκετές ώρες έως και μέρες). Τα τελικά προϊόντα είναι συνήθως τραχιά και ανομοιογενή πράγμα που τα καθιστά ανεφάρμοστα. Απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία όπως υγρή ή στεγνή άλεση για να δώσουν λεπτές σκόνες. Πρόσθεση ρευστοποιητού είναι συχνά απαραίτητο για να διευκολυνθεί η αντίδραση στην υγρή κατάσταση.[31]

Ο πίνακας που ακολουθεί (πιν. 1.7) δείχνει την πληθώρα των χρωμάτων που δίνουν τα σύμπλοκα του κοβαλτίου (II).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7.: Διάφορα χρώματα των συμπλόκων του Co(II) [31]

Coordination compounds of cobalt (II)	Colour	Cobalt(II) coordination site
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Pink	Octahedral
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	Pink	Octahedral
$[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	Raspberry red	Octahedral
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Violet red	Octahedral
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	Red	Octahedral
CoF_2	Pink	Octahedral
CoCl_2	Sky blue	Octahedral
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	Blue	Tetrahedral
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	Blue	Tetrahedral
$[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	Blue	Tetrahedral
$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}][\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$	Blue	Tetrahedral
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	Dark green	Tetragonal pyramida

Όπως φαίνεται λοιπόν, τα σύμπλοκα του κοβαλτίου μπορούν να δώσουν τα χρώματα ροζ, κόκκινο και ανοιχτό μπλε σε διάφορες αποχρώσεις ανάλογα με το ιόν του στοιχείου που έχουν αντιδράσει. Όλα αυτά τα σύμπλοκα έχουν σχήμα οκταέδρου στο χώρο. Όμως, τα σύμπλοκα του κοβαλτίου δίνουν και μπλε χρώμα και έχουν τετραεδρική δομή, αλλά και σκούρο πράσινο που έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας.

Οι σωματιδιακές ιδότητες όπως οι φαινόμενες πυκνότητες των σκονών, η ειδική επιφάνεια, το μέσο μέγεθος συσσωματώματος αυτών των χρωστικών συνοψίζονται στον πίνακα 1.8.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8: Σωματιδιακές ιδιότητες χρωστικών κοβαλτίου [31]

Pigments	Fuel	Flame temp. °C (τ)	Crystallite size from XRD (nm)	Powder density (g/cc)(∇)	BET surface area (m ² /g)	Particle size from surface area (μm)	Average agglomerate size (μm)
CoAl_2O_4 (Indigo)	CH	1100	18	2.32(53)	58	0.100	4.5
$\text{Co}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ (Blue)	Urea	1500	40	2.75(70)	10	0.220	4.0
$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Purple)	CH	950	-	1.85	12	0.27	2.5
$\text{Co}_x\text{Mg}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5$ (Pink)	CH	1350	15	2.1(72)	8	0.35	2.2

$x = 0.03$.

Στον πίνακα 1.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται χρωστικές που παράχθηκαν με τεχνικές καύσης κι έχουν ως βάση τους το κοβάλτιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.9: Χρωστικές με κοβάλτιο που παράχθηκαν με τεχνικές καύσης.[31]

Pigments (Crystal class)	Colour	Cobalt (II) co-ordination site
$\text{Co}^{2+} : \text{ZnB}_4\text{O}_7$ (Metaborate)	Violet	Tetrahedral
CoAl_2O_4 (Spinel)	Indigo	Tetrahedral
$\text{Co}^{2+} : \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (Spinel)	Blue	Tetrahedral
$\text{Co}^{2+} : \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ (Phenacite)	Lavender	Tetrahedral
CoCr_2O_4 (Spinel)	Blue-green	Tetrahedral
$\text{Co}^{2+} : \text{ZnO}$ (Wurtzite)	Green	Tetrahedral
$\text{Co}^{2+} : \text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Pyroborate)	Rose-pink	Octahedral
$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Pyroborate)	Purple	Octahedral

1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Οι ανόργανες συνθετικές ουσίες χρησιμοποιούνται ευρέως στις παρακάτω βιομηχανίες που παράγουν:

- Τεχνητούς λίθους
- Καλλυντικά
- Χρώματα ζωγραφικής
- Μπογιές
- Χαρτί
- Πλακάκια
- Σμάλτο
- Γυαλί
- Πορσελάνη
- Κεραμικά
- Επικαλύψεις (π.χ. αυτοκινήτων)
- Πλαστικά

- Μελάνια εκτυπωτών
- Σκεπές
- Κάσες παραθύρων
- Οικιακές συσκευές
- Εργαλεία κήπου
- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Συνθετικά υφάσματα
- Φακοί επαφής
- Σαπούνια
- Απορρυπαντικά
- Κεριά
- Πηλό
- Πρόσθετα νύχια
- Κιμωλία
- Υλικά οικοδόμησης (μπετόν) [2,4,25,26]

Γενικά οι χρωστικές ουσίες ανάλογα με την εφαρμογή τους πρέπει να έχουν και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Ειδικά, π.χ. για το χρωματισμό των πλαστικών, λόγω των μικρών διατμητικών δυνάμεων και του μικρού χρόνου επεξεργασίας κατά τη διάρκεια της παραγωγής των πλαστικών, οι χρωστικές ουσίες που εφαρμόζονται θα πρέπει να αναμιγνύονται εύκολα με το μίγμα της αντίδρασης, να έχουν καλή αντοχή χρώματος, να φτάνουν γρήγορα τη ζητούμενη χροιά και δεν πρέπει να ξεβάφουν. Επίσης θα πρέπει να έχουν καλή θερμική αντοχή, κατάλληλη αντοχή στο φως και κατάλληλη αντοχή στις καιρικές συνθήκες ανάλογα με το πού προορίζονται.[27]

Επίσης, οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό του γυαλιού, για τα κεραμικά και την πορσελάνη θα πρέπει να έχουν μεγάλη θερμική αντοχή και σταθερότητα έτσι ώστε να αντέχουν τη διαδικασία παραγωγής τους, ενώ στις χρωστικές που χρησιμοποιούνται στη ζωγραφική δεν έχει τόση σημασία η θερμική αντοχή αλλά το πόσο σταθερό είναι το χρώμα τους, αν έχουν καλή επικαλυπτική δύναμη κι αν είναι τοξικές κι επικίνδυνες για την υγεία.[28]

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ

Η CS ή η SHS είναι μία αποτελεσματική, χαμηλού κόστους μέθοδος για την παραγωγή μιας πληθώρας βιομηχανικά χρήσιμων υλικών. Σήμερα η CS έχει γίνει μία πολύ δημοφιλής προσέγγιση για την προετοιμασία των νανοϋλικών και εφαρμόζεται σε 65 χώρες. Πρόσφατα, έχει επιτευχθεί ένας αριθμός σημαντικών ανακαλύψεων σε αυτό τον τομέα, ιδιαίτερα για την ανάπτυξη νέων καταλυτών και νανο-μεταφορέων με ιδιότητες καλύτερες από εκείνες των παραδοσιακών υλικών. Η εκτεταμένη ερεύνα που διεξήχθη τα τελευταία 5 χρόνια δίνει έμφαση στις ικανότητες της SHS για βελτίωση των υλικών, εξοικονόμηση νεέργειας και προστασία του περιβάλλοντος. Η σημασία της βιομηχανοποίησης της διαδικασίας SHS έχει επίσης γίνει αντιληπτή.

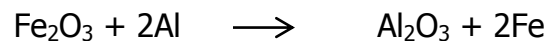
2.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Παραδοσιακά, ο όρος κεραμικά σχετίζεται με προϊόντα με βάση τον άργιλο, όπως τούβλα, πλακάκια, αγγειοπλαστικά, επιτραπέζια σκεύη, είδη υγιεινής και γυαλί. Τα φυσικώς ενυπάρχοντα ορυκτά όπως άμμος, χαλαζίας, βωξίτης, αστριός κτλ χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τέτοιων υλικών. Τα προηγμένα κεραμικά διαφέρουν από τα συμβατικά κεραμικά στην υψηλή μηχανική αντοχή τους, στη δυσθραυστότητα, στην αντίστασή τους στη φθορά, στις διηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές τους ιδιότητες και στο ότι είναι πυρίμαχα. Τα προηγμένα κεραμικά είναι υψηλής προστιθέμενης αξίας ανόργανα υλικά που παράγονται από υψηλής καθαρότητας συνθετικές σκόνες για τον έλεγχο της μικροδομής και των ιδιοτήτων. Υγροχημικές διαδρομές π.χ. συγκαταβύθιση, sol-gel, spray-dry, freeze-dry κτλ συνήθως χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία της σκόνης των προηγμένων κεραμικών έχοντας υπομικρομετρικό μέγεθος, μικρή κατανομή μεγέθους και χαρακτηρίζονται από απουσία συσσωματωμάτων. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι είναι αρκετά περίπλοκες, απαιτούν μεγάλο χρονικό διάστημα προετοιμασίας, δαπανηρά χημικά και ειδικό εξοπλισμό.[29]

Γί αυτό υπάρχει η ανάγκη για την ανάπτυξη μιας εναλλακτικής γρήγορης κι οικονομικής μεθόδου.

2.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕ ΚΑΥΣΗ

Πολλοί ερευνητές έχουν κατά καιρούς προσπαθήσει να χρησιμοποιήσουν τη θερμότητα που παράγεται από τις εξώθερμες χημικές αντιδράσεις στη σύνθεση κεραμικών υλικών υψηλής θερμοκρασίας. Η διαδικασία με θερμίτη αργιλίου,



η οποία καινοτομήθηκε από τον Goldschmidt (1898) χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία μετάλλων και κραμάτων (Carlson 1973). Οι Walton και Poulos (1959) συνέθεσαν έναν αριθμό πυρίμαχων κεραμομεταλλουργικών: οξειδίο-βορίδιο, οξειδίο-καρβίδιο και οξειδίο-πυριτίδιο. Πιο πρόσφατα, ο Merzhanov χρησιμοποίησε την εξώθερμη αντίδραση μεταξύ των στοιχείων (μέταλλο-καύσιμο, αμέταλλο-οξειδωτικό) για να παράγει ένα πλήθος υλικών: οξειδία, καρβίδια, καρβονιτρίδια, κεραμομεταλλουργικές συνθέσεις, υδρίδια, νιτρίδια, οξειδία και πυριτίδια (1993). Η διαδικασία αυτή, ευρέως γνωστή ως αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλής θερμοκρασίας (self-propagating high-temperature synthesis, SHS), καλείται ακόμη «χωρίς φούρνο» ή σύνθεση με φωτιά. [29]

Είναι ευρέως γνωστό ότι οι τεχνικές βασισμένες σε καύση, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως CS ή SHS, αποτελούν μία αποτελεσματική ενεργειακά εξοικονομούμενη μέθοδο για τη σύνθεση μιας ποικιλίας προηγμένων υλικών. Η τεχνική SHS χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι μόλις η αρχική εξώθερμη αντίδραση μίγματος αναφλεγεί με τη βοήθεια μιας εξωτερικής πηγής θέρμανσης, ένα γρήγορο (τυπικά από 0,1 ως 10 cm/s), υψηλής θερμοκρασίας (1000-3000°C) κύμα αντίδρασης προωθείται μέσα από το ετερογενές μίγμα με έναν αυτοσυντηρούμενο τρόπο οδηγώντας στο σχηματισμό του στερεού υλικού χωρίς επιπλέον προσφορά ενέργειας. Στην περίπτωση μιας άλλης τεχνικής CS , την αποκαλούμενη σύνθεση ογκικής καύσης (volume

combustion synthesis- VCS), ολόκληρο το δείγμα θερμαίνεται ομοιόμορφα μέχρι η αντίδραση να ξεκινήσει μέσα από τον όγκο του δείγματος. Αυτός ο τρόπος σύνθεσης είναι λιγότερο ελεγχόμενος και χρησιμοποιείται για τις ασθενώς εξώθερμες αντιδράσεις όπου απαιτείται προθέρμανση πριν την ανάφλεξη. Ωστόσο, στη συμβατική CS διαδικασία, το αρχικό μέσο αντίδρασης είναι ένα μίγμα σκόνης με χαρακτηριστική κλίμακα ετερογένειας με εύρος 1-100 μm. Το χαρακτηριστικό αυτό σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (>2000K) καθιστούν δύσκολη τη σύνθεση υλικών νανο-μεγέθους με μεγάλη ειδική επιφάνεια, αλλά προσφέρει ένα γρήγορο τρόπο για το σχηματισμό προϊόντος με καλά σχηματισμένη κρυσταλλική δομή.

Ένας συνδυασμός της CS και της προσέγγισης αντιδρώντος διαλύματος οδηγεί στις μεθόδους SCS. Τυπικά, η SC περιλαμβάνει μία αυτοσυντηρούμενη αντίδραση σε διαλύματα με νιτρικά μέταλλα και διαφορετικές καύσιμες ύλες, που μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη χημική τους δομή π.χ. το είδος των αντιδρώντων ομάδων (άμινο-, υδροξυλ-, καρβοξυλ-) που είναι συνδεδεμένες με την υδρο-ανθρακική αλυσίδα. Η αντίδραση ανάμεσα σε καύσιμη ύλη και οξυγόνο που περιέχει είδη τα οποία σχηματίζονται κατά την αποσύνθεση των νιτρικών ειδών παρέχει τη γρήγορη, θερμοκρασιακά υψηλή αλληλεπίδραση. Σε μία τυπική διαδικασία, ένα αρχικό διάλυμα με τα επιθυμητά αντιδραστήρια, αφού προθερμανθεί σε μία μέτρια θερμοκρασία (~150-200°C) αυτό-αναφλέγεται κατά μήκος όλου του όγκου (VCS) οδηγώντας στο σχηματισμό λεπτών στερεών προϊόντων με προσαρμοσμένη σύνθεση. [32]

Εδώ, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μίας τροποποιημένης διαδικασίας καύσης (έναρξη σε χαμηλή θερμοκρασία, αυτοπροωθούμενη, εξώθερμη αντίδραση) για τη σύνθεση κεραμικών με χρήση οξειδοαναγωγικών χημικών ενώσεων και μιγμάτων. Ο όρος καύση καλύπτει με χαμηλή φλόγα (ετερογενής), φλεγόμενη (ομογενής αέρια φάση) καθώς και εκρηκτικές αντιδράσεις. Ο ρυθμός καύσης καθορίζει τη φύση της αντίδρασης δηλαδή αποσύνθεση, κατάκαυση ή έκρηξη. Η σύνθεση των κεραμικών οξειδίων επιτυγχάνεται με αντιδράσεις χαμηλής φλόγας και με φλεγόμενες αντιδράσεις. [29]

Προετοιμασία των οξειδίων από την καύση των οξειδοναγωγικών ενώσεων

Η υδραζίνη και τα παραγωγά της (μονο μέθυλο, ασσύμετρα υποκατεστημένη μέθυλο υδραζίνες και υδραζίδες) είναι ευρέως γνωστά ενεργητικά καύσιμα πυραύλων. Η υδραζίνη όντας μία εδόθερμη χημική ένωση ($\Delta H_f = +12 \text{ kcal/mol}$) μπορεί να εκραγεί εάν δεν χειριστεί κατάλληλα ή ελεγχθεί. Η στρατηγική της χρήσης υδραζίνης και των παραγώγων της ως καύσιμες ύλες για τη σύνθεση με καύση των κεραμικών οξειδίων εμπεριέχει τη συμπλοκοποίηση με τα κατάλληλα μεταλλικά ιόντα. Έτσι, η εκρηξιμότητα των μεταλλικών υδραζινών, $M(N_2H_4)^{2+}$ που περιέχει οξειδωτικά ανιόντα όπως νιτρικά και υπερχλωρικά, μπορεί να ελεγχθεί αντικαθιστώντας τα οξειδωτικά ανιόντα στο σύμπλοκο με αναγωγικές ομάδες όπως μυρμηγκικό, οξικό και οξαλικό. Αυτά τα σύμπλοκα έχουν χαμηλές θερμοκρασίες ανάφλεξης ($<300^\circ\text{C}$) και μόλις αναφλεγθούν αποσυντίθενται αυτοκαταλυόμενα για να δώσουν λεπτά σωματίδια οξειδίων. Μικτά οξείδια όπως οι φερρίτες και οι κοβαλίτες έχουν προετοιμαστεί με την καύση αυτών των προδρόμων μεταλλικών υδραζινών (Patil 1986, 1991).

Η υδραζίνη έχει μία μεγάλη τάση προς το διοξείδιο του άνθρακα και σχηματίζει καρβοξυλικό οξύ υδραζίνης, N_2H_3COOH . Το καρβοξυλικό ανιόν υδραζίνης, $N_2H_3COO^-$ είναι ένας δισχιδής υποκαταστάτης και σχηματίζει μία ποικιλία από κρυσταλλικά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα π.χ. $M(N_2H_3COO)_2$, $M(N_2H_3COO)_2 \cdot xH_2O$, $M(N_2H_3COO)_2(N_2H_4)_2$ και $N_2H_5M(N_2H_3COO)_3 \cdot H_2O$ όπου $M = \text{Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ή Zn . Αυτά τα σύμπλοκα και τα στερεά τους διαλύματα έχουν χαμηλές θερμοκρασίες ανάφλεξης ($120-300^\circ\text{C}$) και αποσυντίθενται/καίγονται με την παρουσία του αέρα αυτοκαταλυόμενα με την εξέλιξη των NH_3 , H_2O και CO_2 που δίνουν λεπτά σωματίδια οξειδίων. Ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογικά σημαντικών οξειδίων έχουν προετοιμαστεί από την καύση αυτών των οξειδοναγωγικών χημικών ενώσεων. Αυτές περιλαμβάνουν το $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ravindranathan και Patil 1986), κοβάλτιο αναμεμειγμένο με $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Suresh και άλλοι 1989a), CeO_2 (Mahesh και άλλοι 1986) και μικτά μεταλλικά οξείδια όπως κοβαλίτες, MCo_2O_4 (Ravindranathan και άλλοι 1987a), φερρίτες, MFe_2O_4 (Ravindranathan και Patil 1987b), φερρίτες Ni-Zn (Ravindranathan και Patil 1987c,

Suresh και Patil 1992), φερριτες Mn-Zn (Suresh και άλλοι 1989b), φερριτες Mg-Zn (Manoharan και Patil 1989), μαγγανίτες, Mn_2O_4 (Arul Dhas και Patil 1993a) και ZrO_2 , TiO_2 και $ZrTiO_4$ (Sekar και Patil 1993). Οι ιδιότητες των λεπτών σωματιδίων όπως η ειδική περιοχή επιφάνειας και το μέσο συσσωματωμένο μέγεθος σωματιδίου (διάμετρος Stokes) των απλών και των μικτών μεταλλικών οξειδίων που έχουν προετοιμαστεί με την καύση των προδρόμων καρβοξυλικής υδραζίνης συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Οι τιμές της περιοχής επιφάνειας των σκονών μεταλλικών οξειδίων κυμαίνονται από 4-140 m^2/g , που είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες των δειγμάτων που αποκτήθηκαν με τη συμβατική κεραμική μέθοδο. Οι σκόνες που προέρχονται από την καύση έχουν στενή κατανομή μεγέθους με μέσο συσσωματωμένο μέγεθος σωματιδίου να παίρνει τιμές από 0,5-5 μm . Η λεπτή σωματιδιακή φύση των σκονών που προέρχονται από την καύση αποδίδεται στη χαμηλή εξωθερμικότητα της αντίδρασης καύσης και της εκπομπής μεγάλου ποσού αερίων (NH_3 , H_2O , CO_2) η οποία βοηθά στο να διασκορπιστεί η θερμότητα κι εκ τούτου εμποδίζει τα οξείδια από την πυροσυσσωμάτωση.[29]

Στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι οξειδοαναγωγικές ενώσεις που καίγονται προς παραγωγή οξειδίων, καθώς και κάποιες από τις ιδιότητες των οξειδίων που σχηματίζονται.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Ιδιότητες των οξειδίων που δημιουργήθηκαν από την καύση οξειδοαναγωγικών ενώσεων.[29]

Redox compound	Product	Surface area (m ² /g)	Av. aggl. size (μm)
M(hc) ₂	MO, M ₂ O ₃ (M = Mg, Mn to Zn) [†]	—	—
M(hc) ₂ ·2H ₂ O	MO, M ₂ O ₃ (M = Mg, Mn to Zn) [†]	—	—
Ln(hc) ₃ ·3H ₂ O	Ln ₂ O ₃ (Ln = rare earths), CeO ₂	90	0.76
MO(hc) ₂ ·2H ₂ O	MO ₂ (M = Ti and Zr and their ss)	13-114	0.8-1.6
M(hc) ₂ (N ₂ H ₄) ₂	MO, M ₂ O ₃ (M = Mg, Mn to Zn) [†]	7-34	2-5
N ₂ H ₅ M(hc) ₃ ·H ₂ O	MO, M ₂ O ₃ (M = Mg, Mn to Zn) [†]	18-75	2-5
(N ₂ H ₅)M _{1/3} Fe _{2/3} (hc) ₃ ·H ₂ O	MFe ₂ O ₄ (M = Mg, Mn, Co to Zn)	26-140	1-5
N ₂ H ₅ M _x Zn _{1-x} Fe ₂ (hc) ₃ ·3H ₂ O	M _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ (M = Mg, Mn and Ni)	4-140	1-5
(N ₂ H ₅)M _{1/3} Co _{2/3} (hc) ₃ ·H ₂ O	MCo ₂ O ₄ (M = Mg, Mn, Co to Zn)	12-116	0.8-4.2
(N ₂ H ₅)M _{1/3} Mn _{2/3} (hc) ₃ ·H ₂ O	MMn ₂ O ₄ (M = Co and Ni)	20-76	0.7-5
M _{1/3} Mn _{2/3} (hc) ₂ ·2H ₂ O	MMn ₂ O ₄ (M = Mg and Zn)	27-60	1.9-5
PbMO(OH) ₂ (hc) ₂ ·H ₂ O	PbMO ₃ (M = Ti and Zr and their ss)	20-43	0.5-1

Note hc = N₂H₃COO, ss = solid solution, [†]Fe₂O₃ forms γ-phase.

Παρόλο που η προετοιμασία των λεπτών σωματιδίων οξειδίων μέσω καύσης οξειδοαναγωγικών χημικών ενώσεων είναι αρκετά εύκολη και ελκυστική, έχει συγκεκριμένους περιορισμούς. Αρχικά, χρειάζονται αρκετές μέρες για την προετοιμασία των προδρόμων μεταλλικής καρβοξυλικής υδραζίνης. Δεύτερον, η απόδοση του οξειδίου είναι μόλις 20% - 50%. Τέλος, ενώ όλα τα οξειδία μπορούν να παραχθούν με αυτή τη μέθοδο, δεν σχηματίζουν όλα τα μέταλλα σύμπλοκα καρβοξυλικής υδραζίνης και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατό να προετοιμαστούν άλλες ενώσεις όπως τα σπινέλλια και οι χρωμίτες που σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000°C). Αυτό έχει επιτευχθεί με τη βοήθεια αντίδρασης με φλόγα χρησιμοποιώντας νιτρικά μέταλλα και ενεργητικές καύσιμες ύλες όπως η ουρία και οι υδραζίδες.[29]

Προετοιμασία των οξειδίων με την καύση των οξειδοαναγωγικών μιγμάτων

Στοιχειομετρική ποσότητα νιτρικού μετάλλου (οξειδωτικό) και καύσιμη ύλη όταν αναφλέγονται στους 350-500°C υφίστανται μία αυτοπροωθούμενη, αντίδραση καύσης με αέρια παράγωγα (θερμοκρασία:900-1500°C) για να δώσουν ένα ογκώδες μεταλλικό

οξειδίο σε λιγότερο από 5 λεπτά. Η υψηλή επί τόπου θερμοκρασία ($\approx 1500^{\circ}\text{C}$) που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης μέσω καύσης του $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ χρησιμοποιώντας μίγμα $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -ουρίας έχει αποδοθεί στην αντίδραση αέριας φάσης της αποσύνθεσης των καύσιμων προϊόντων της ουρίας (CO , H_2CO , NH_3) και στο νιτρικό αλουμίνιο (νιτρικά ιόντα). Ένας αριθμός προηγμένων κεραμικών οξειδίων (πίνακας 1.2) έχουν προετοιμαστεί από την καύση των νιτρικού μετάλλου-ουρία/υδραζιδη ως καύσιμη ύλη. Αυτά περιλαμβάνουν:

- i. Πυρίμαχα οξειδία όπως η α -αλούμινα (Kingsley και Patil 1988), ρουβίδιο (Kingsley και άλλοι 1988, 1990a), αργιλικά μέταλλα (Kingsley και άλλοι 1990b), οθοαργιλικά και γρανάτης αλουμινίου (Kingsley και άλλοι 1990c), οξειδίο του δημητρίου (Sekar και άλλοι 1990), ζirkονία (Arul Dhas και Patil 1992), ζirkονικό πυροχλώριο (Arul Dhas και Patil 1993b), μεταλλικός χρωμίτης (Manoharan και άλλοι 1990, 1992a, Gopichandran και Patil 1992a)
- ii. Υλικά με συντελεστή χαμηλής θερμικής διαστολής όπως ο μουλίτης (Gopichandran και Patil 1990), κορδιερίτης (Gopichandran και Patil 1993)
- iii. Σκληρυνόμενα κεραμικά όπως η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (partially stabilized zirconia-PSZ) (Arul Dhas και Patil 1992), σύνθετα ζirkονίας-αλούμινας (Kingsley και Patil 1990d, Arul Dhas και Patil 1993c)
- iv. Μαγνητικά υλικά όπως το $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Suresh και Patil 1993), φερρίτες σπινελίου, οθοφερρίτες και γρανάτης σιδήρου (Suresh και άλλοι 1991)
- v. Διηλεκτρικά οξειδία όπως MTiO_3 , MZrO_3 , PZT, PLZT (Sekar και άλλοι 1992a,b)
- vi. Χαλκικά υψηλής θερμοκρασίας καύσης $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Manoharan και άλλοι 1992b, Gopichandran και Patil 1992b) και
- vii. Ποικίλλα οξειδία όπως σπινέλια και μαγγανίτες (Arul Dhas και Patil 1993a), μαγγανίτες περοβσκίτη και νικελίτες (Manoharan και Patil 1993).[1]

Οι ιδιαίτερες ιδιότητες όπως η περιοχή επιφάνειας και το μέγεθος των σωματιδίων των οξειδίων που ετοιμάζονται με την καύση οξειδοαναγωγικών μιγμάτων συνοψίζονται στον πίνακα 2.2. Οι τιμές της περιοχής επιφάνειας των σκονών μεταλλικών οξειδίων που

ετοιμάστηκαν από την καύση των οξειδοαναγωγικών μιγμάτων κυμαίνονται από 2-135 m²/g. Το μέσο συσσωματωμένο μέγεθος σωματιδίων αυτών των σκονών είναι στο εύρος τιμών από 0,6-15 μ/μ.[29]

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.: Ιδιότητες των οξειδίων που δημιουργήθηκαν από την καύση οξειδοαναγωγικών μιγμάτων.[1]

Oxides	Surface area [†] (m ² /g)	Av. aggl. size (μm)
α-Al ₂ O ₃	8(U)	4
MAl ₂ O ₄ (M = Mg, Co, Ni, Cu and Zn)	1-85 (U, CH)	1-6
τ-ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	3-65 (U, CH)	3-5
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (mullite)	12-45 (U)	4-8
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (cordierite)	45-135 (U)	10-15
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	3-7 (U)	2-5
MCr ₂ C ₄ (M = Mg, Fe, Co, Ni, Cu and Zn)	13-70 (U, TFTA)	0.5-2
LnCrO ₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy and Y)	6-35 (TFTA)	0.4-5
LnFeO ₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy and Y)	4-90 (ODH, TFTA)	
MFe ₂ O ₄ (M = Mg, Fe, Co, Ni, Cu and Zn)	20-100 (ODH, TFTA)	2-8
La ₂ (Sr)CuO ₄	3-5 (TFTA, MH)	0.6-3
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	10-90 (ODH)	1-5
γ-Fe ₂ O ₃	45(MDH)	1.78
ZrO ₂ , PSZ	3-13 (CH)	0.8-2.5
Ln ₂ Zr ₂ O ₇ (Ln = La to Dy)	4-20 (CH, U)	0.4-4
MTiO ₃ (Ca, Sr, Ba and Pb)	4-30 (TFTA, ODH)	0.7-1.15
CeO ₂	14-90 (U, TFTA, CH, ODH)	0.6-1.7
MMn ₂ O ₄ (M = Mg, Co, Ni, Cu and Zn)	30-60 (MH)	0.6-1

[†]Fuels used for the combustion are indicated in the parentheses.

Σύγκριση των ιδιοτήτων των οξειδίων που ετοιμάστηκαν από την καύση των οξειδοαναγωγικών χημικών ενώσεων και μιγμάτων

Μία συγκριτική καταγραφή των ιδιοτήτων των οξειδίων που και τα δύο ετοιμάστηκαν με διαδικασίες καύσης δίνονται στον πίνακα 2.3. Γίνεται εμφανές ότι η περιοχή επιφάνειας των σκονών οξειδίων που ετοιμάστηκαν από την καύση των οξειδοαναγωγικών χημικών ενώσεων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτές που έγιναν με καύση οξειδοαναγωγικών μιγμάτων. Αυτό συμβαίνει επειδή οι οξειδοαναγωγικές χημικές ενώσεις υφίστανται καύση χωρίς φλόγα ενώ τα οξειδοαναγωγικά μίγματα καίγονται με φλόγα. Συνεπώς, το μέσο συσσωματωμένο μέγεθος σωματιδίων των οξειδίων που

δημιουργήθηκαν με καύση οξειδοαναγωγικών μιγμάτων είναι μικρότερο από εκείνο των οξειδίων που ετοιμάστηκαν με την καύση οξειδοαναγωγικών χημικών ενώσεων. Η εντοπισμένη διαφορά στην περιοχή επιφάνειας και στο μέγεθος των σωματιδίων και στις δύο διαδικασίες μπορεί να αιτιολογηθεί από το ποσό των αέριων προϊόντων που εκλήθηκαν κατά τη διάρκεια της καύσης. [29]

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3.: Σύγκριση των ιδιοτήτων των οξειδίων που δημιουργήθηκαν από την καύση οξειδοαναγωγικών ενώσεων (A) και οξειδοαναγωγικών μιγμάτων (B).[29]

Oxide	Properties			
	Surface area (m ² /g)		Particle size (μm)	
	A	B	A	B
CeO ₂	90	14-90	0.76	0.6-1.7
γ-Fe ₂ O ₃	75	45	2.54	1.78
MFe ₂ O ₄ (M = Mg, Mn to Zn)	26-140	20-100	1-5	2-8
Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	48-108	85-95	1-5	1-5
MCo ₂ O ₄ (M = Mg, Mn to Zn)	12-116	1-45	0.8-4.2	0.5-3
MMn ₂ O ₄ (M = Mg, Co to Zn)	20-76	30-60	0.7-5	0.6-1
MTiO ₃ (M = Ca, Sr, Ba and Pb)	18-42	19-30	0.47-0.54	0.7-0.9
PZT	20-43	19-30	0.5-1	0.7-1.1
PLZT	29	30	0.52	0.53

Συμβατική SHS: συμπυκνωμένης φάσης καύση

Η παραγωγή νανοϋλικών με τη συμβατική SHS δεν είναι εύκολη υπόθεση, όπου η συμβατική κλίμακα ετερογένειας για τα αρχικά στερεά αντιδραστήρια είναι της τάξης των 10-100 μm. Το χαρακτηριστικό αυτό, σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (>2000K), κάνει δύσκολη τη σύνθεση δομών νανομεγέθους με μεγάλη επιφάνεια. Ωστόσο, έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι για τη σύνθεση των νανοϋλικών χρησιμοποιώντας την εξής προσέγγιση:

- i. Σύνθεση με SHS ακολουθούμενη από έντονη άλεση
- ii. SHS και μηχανική ενεργοποίηση
- iii. Σύνθεση με SHS και στη συνέχεια χημική διασπορά
- iv. SHS με πρόσθετα
- v. Σύνθεση με καύση άνθρακα (carbon combustion synthesis)[30]

Solution Combustion Synthesis (SCS)

Η SCS είναι μία πολύπλευρη, απλή και γρήγορη διεργασία, η οποία επιτρέπει την αποτελεσματική σύνθεση μίας πληθώρας νανοϋλικών. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει μία αυτοσυντηρούμενη αντίδραση σε ένα ομογενές διάλυμα διαφορετικών οξειδωτικών (π.χ. νιτρικά μέταλλα) και καύσιμη ύλη (π.χ. ουρία, γλυκίνη, υδραζίδια). Ανάλογα με το είδος των προδρόμων όπως και των συνθηκών που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία οργάνωσης, η SCS μπορεί να λάβει χώρα ως ογκική ή «στρώμα σε στρώμα» προωθούμενη καύση. Η διεργασία αυτή όχι μόνο αποδίδει νανομεγέθους οξείδια, αλλά κι επιτρέπει την ομογενή ένταξη πολύ μικρών ποσοτήτων ιόντων από σπάνιες γαίες στο πλέγμα του κρυστάλλου σε ένα μόνο βήμα. Μεταξύ του πλήθους των εργασιών που δημοσιεύτηκαν τα τελευταία χρόνια πάνω στη SCS, η σύνθεση φωτοβόλων υλικών και καταλυτών καταλαμβάνει τη μερίδα του λέοντος. Οι τελευταίες εξελίξεις στην τεχνική SCS συζητώνται με βάση την εφαρμογή τους στα υλικά. Η σύνθεση των νανο-φωσφοριζουσών ουσιών αποτελεί τώρα ένα καυτό θέμα στο πεδίο της CS. Το εύρος των υλικών με βάση τις νανο-φωσφορίζουσες ενώσεις παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Από τον πίνακα αυτό είναι εμφανές ότι η ουρία εξακολουθεί να είναι η προτιμώμενη καύσιμη ύλη για τη σύνθεση υλικών με φώσφορο.[30]

Πίνακας 2.4.: Διάφορα SCS-φωσφορικά υλικά, οι χρησιμοποιούμενες καύσιμες ύλες, το μέγεθος των σωματιδίων και εφαρμογές τους.[30]

Phosphor material	Fuel used	Crystallite size from XRD (nm)	Application
$Y_2SiO_5:Ce$, $Lu_2SiO_5:Ce$, $Gd_2SiO_5:Ce$	Hexamine	20-80	Detection of ionizing radiation and dense scintillators
$SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}$	Urea; urea + boric acid flux	50-80	Long lasting phosphorescence materials
Eu^{3+} activated $YAlO_3$ and $LaAlO_3$	Ammonium nitrate + urea	80	Red phosphors
$Gd_3PO_7:Eu^{3+}$	Glycine	40	Red phosphor
$CaWO_4:Eu^{3+}$	Citric acid	50-100 (TEM)	Fluorescent lamps, colored lightning for advertisement industries and other optoelectronic devices.
	Ammonium nitrate		
$MAI_2O_4:Eu^{3+}, R^{3+}$ (M = Sr, Ba, Ca, R = Dy, Nd and La)	Urea	21-40	Long persistent luminescent material
Pr^{3+}, Tm^{3+} doped $Gd_3Ga_5O_{12}$	Urea	30-00	Magneto optical films and materials for solid state lasers
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	Sucrose	30-50	Red emitting phosphor used in CRT screens, plasma displays, fluorescent lamps

Καύσιμη ύλη

Είναι ευρέως γνωστό ότι η καύσιμη ύλη αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό για την ετοιμασία των οξειδίων με την SCS. Η ουρία και η γλυσίνη είναι τα πιο δημοφιλή και ελκυστικά καύσιμα υλικά για την παραγωγή κεραμικής σκόνης πολύπλοκων οξειδίων και υψηλής ομοιογένειας με ακριβή στοιχειομετρικό έλεγχο. Η διαδικασία νιτρικής γλυσίνης (glycine nitrate process- GNP) έχει αποτιμηθεί ως «περιβαλλοντικά συμβατή». Ωστόσο σε πρόσφατη έρευνα από τον Pine και τους συνεργάτες του έδειξε CO και NO_x ως προϊόντα της ατελούς καύσης στη διαδικασία GNP. Ως εκ τούτου για τη χρησιμοποίηση της τεχνικής GNP σε βιομηχανική κλίμακα, η πιθανότητα παραγωγής και εκπομπής επικίνδυνων νιτρικών οξέων και μονοξειδίου του άνθρακα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη. Προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι οι ερευνητές παγκοσμίως έχουν δείξει απροθυμία να χρησιμοποιήσουν καύσιμη ύλη με βάση την υδραζίνη τα τελευταία χρόνια.

Η χρήση διαφορετικών οργανικών ενώσεων όπως:

- i. Η αλανίνη
- ii. Ασπαραγίνη, σερίνη
- iii. Μέθυλο-κυτταρίνη
- iv. Οξικό άλας αμμωνίου, κιτρικό άλας αμμωνίου και τρυγικό αμμώνιο

έχει διερευνηθεί ως καύσιμη ύλη. Μετά την πρώτη δημοσίευση πάνω στο θέμα του μίγματος των καυσίμων, έγινε ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων πάνω στη χρήση ενός συνδυασμού καυσίμων υλών όπως κιτρικό και ηλεκτρικό οξύ, κιτρικό οξύ και γλυσίνη, ουρία, μονοαιθυλολαμίνη, αλανίνη κτλ. Παρόλο που οι σύνθετες καύσιμες ύλες ευνοούν το σχηματισμό μορίων νανομεγέθους, σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται επιπλέον ασβεστοποίηση για να σχηματιστούν καθαρές νανο-κρυσταλλικές σκόνες χωρίς οργανικά.[30]

Τα ακόλουθα χαρακτηριστικά της CS συνεισφέρουν στις μοναδικές ιδιότητες των συντιθέμενων προϊόντων. Πρώτο, το αρχικό μέσο αντίδρασης όντας σε υγρή κατάσταση (π.χ. υδατικό διάλυμα) επιτρέπει την ανάμιξη των αντιδρώντων σε μοριακό επίπεδο, δίνοντας έτσι ακριβή και ομοιόμορφο σχηματισμό της επιθυμητής σύνθεσης σε νανοκλίμακα. Δεύτερο, η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης διασφαλίζει υψηλή καθαρότητα προϊόντος και υψηλή κρυσταλλικότητα. Το χαρακτηριστικό αυτό επιτρέπει την παράλειψη ενός επιπλέον βήματος, αυτό της θερμικής κατεργασίας των προϊόντων υψηλής θερμοκρασίας, η οποία τυπικά ακολουθεί τη συμβατική προσέγγιση του sol-gel, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή φάση σύνθεσης. Τρίτο, η μικρή διάρκεια της διαδικασίας και ο σχηματισμός ποικίλων αερίων κατά τη διάρκεια της SC αναστέλλουν την ανάπτυξη σε επίπεδο μεγέθους σωματιδίων κι ευνοούν τη σύνθεση σκονών νανομεγέθους με μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Έτσι μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η SC είναι μία αποτελεσματική μέθοδος για τη σύνθεση υλικών νανο-κλίμακας κι έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μιας πληθώρας (παραπάνω από 1000) λεπτών σύνθετων σκονών οξειδίων για διαφορετικές προηγμένες εφαρμογές, συμπεριλαμβανόμενων των καταλυτών, κελιών καυσίμων και της βιοτεχνολογίας.

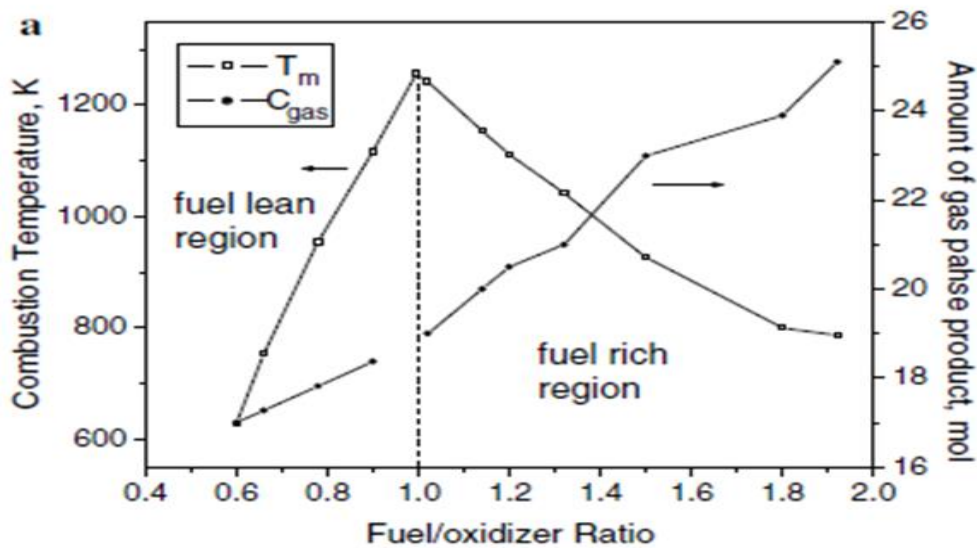
Ωστόσο αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι ενώ ουσιαστικά όλες οι μελέτες δίνουν έμφαση στο χαρακτηρισμό των συντιθέμενων υλικών, λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για τον έλεγχο των παραμέτρων καύσης και των μηχανισμών αντίδρασης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτή η τάξη των συστημάτων καύσης περιλαμβάνει μία ποικιλία μοναδικών χαρακτηριστικών που δεν μπορεί να περιγραφεί βασιζόμενη στα υπάρχοντα μοντέλα καύσης. Πράγματι, η έντονη μεταφορά θερμότητας στο αρχικό υγρό μέσο αντίδρασης και η αεριοποίηση των προϊόντων συνδυασμένα με τη γρήγορη χημική αντίδραση και το σχηματισμό των στερεών νανο-σωματιδίων δημιουργεί μοναδικές συνθήκες για την προώθηση του κύματος της SC.[4]

Ανάλυση της σχετικής βιβλιογραφίας δίνει και απάντηση στο ερώτημα γιατί υπάρχουν τόσο λίγα ευρισκόμενα αποτελέσματα σχετικά με το μηχανισμό της SC. Εφόσον σε όλες τις εργασίες χρησιμοποιούνταν μόνο η VSC, η οποία παράγει μία αυθόρμητη και εξαιρετικά γρήγορη, αυτο-ενεργοποιούμενη αντίδραση, ήταν δύσκολη η επισκόπηση της εξέλιξης του μέσου της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε χρόνο τάξεως μερικών δευτερολέπτων σε μία θερμοκρασία που προσεγγίζει τους 1000°C. Επιπλέον οι πειραματικές συνθήκες της εκπομπής έντονης αέριας φάσης και η έκρηξη στερεού προϊόντος εμποδίζουν την παρατήρηση του μηχανισμού αντίδρασης.

Οι προκαταρκτικοί θερμοδυναμικοί υπολογισμοί αποκάλυψαν ότι τα περισσότερα SC μίγματα (π.χ. νιτρικά μέταλλα και καύσιμες ύλες όπως γλυσίνη, ουρία κτλ) δεν είναι ασθενώς εξώθερμα κι έτσι ο αυτοπροωθούμενος τρόπος (SHS) δεν απαγορεύεται για τα συστήματα αυτά.[32]

Θερμοδυναμική μελέτη

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, τα περισσότερα συστήματα SC είναι αρκετά εξώθερμα ώστε να παρέχουν υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης οι οποίες είναι επαρκείς για την προώθηση του κύματος καύσης. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί των θερμοκρασιών αδιαβατικής καύσης και των συνθέσεων της φάσης ισορροπίας στο σύστημα νιτρικού σιδήρου-γλυσίνης, με θερμοκρασία έναρξης ίση με 300K (δηλαδή χωρίς προθέρμανση) παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα. Φαίνεται ότι, ακόμη και με τα εννιά μόρια αδρανούς νερού που είναι προσκολλημένα στο νιτρικό σίδηρο ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) η αδιαβατική θερμοκρασία για το στοιχειομετρικό μίγμα ($\phi=1$) ξεπερνάει τους 1200K. Αυξάνοντας το ποσό της καύσιμης ύλης (ϕ) οδηγεί σε αύξηση του ποσού του αέριου προϊόντος, το οποίο είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον έλεγχο της ειδικής επιφάνειας του προϊόντος.[32]



Διάγραμμα 2.1: Αδιαβατικές θερμοκρασίες καύσης και προϊόντα ισορροπίας στο σύστημα νιτρικού σιδήρου-γλυσίνης ως συνάρτηση της αρχικής σύστασης του μίγματος.[32]

3. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ, ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή χρωστικών με βάση το κοβάλτιο με τη μέθοδο solution combustion. Το κάθε μίγμα θα περιλαμβάνει ως βασικά συστατικά το νιτρικό κοβάλτιο $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ και μία εκ των ακόλουθων: νιτρικό βάριο $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$, νιτρικό μαγνήσιο $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$, νιτρικό αλουμίνιο $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ και νιτρικός ψευδάργυρος $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$. Ακόμη κάθε μίγμα θα περιέχει βορικό οξύ και ουρία ως καύσιμη ύλη. Τα δείγματα θα παραχθούν με τις τεχνικές SCS και SHS. Στη συνέχεια, θα διεξαχθούν συμπεράσματα για την τεχνολογία ανάπτυξής τους και θα πραγματοποιηθεί χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων τους.

Η διερευνούμενη μέθοδος σύνθεσης (SCS) έχει ως στόχο την παρασκευή ανόργανων χρωστικών ουσιών που έχουν μικρό κόστος παραγωγής και μικρό κόστος μηχανημάτων, που είναι κατάλληλες για βιομηχανικές εφαρμογές και κυρίως που είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει διότι με τη μέθοδο solution combustion η αντίδραση πραγματοποιείται γρήγορα και σε ένα στάδιο και χρησιμοποιεί την ενέργεια της εξώθερμης αντίδρασης.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

Οι συσκευές και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία ήταν τα εξής:

- 1) Ζυγός ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων (Mettler Toledo PB 3002)
- 2) Υδραυλική πρέσα (POWERTEAM 25tn)
- 3) Προγραμματιζόμενος φούρνος υψηλών θερμοκρασιών (Carbonite furnaces RHF 1600)
- 4) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, FDi: Quanta Inspect)
- 5) Συσκευή επιχρύσωσης (Polaron E5100 Sputter Coater)
- 6) Θερμοζυγός (Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e)
- 7) Συσκευή ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (XRD, Siemens D 500)
- 8) Χρωματόμετρο (Lovibond)
- 9) Φασματοφωτόμετρο με μετασχηματισμό Fourier (ft-IR, Jasco 4200 με ATR PRO410 S της Jasco, resolution 8.0 cm^{-1} , accumulation 50)
- 10) Ηλεκτρονικός υπολογιστής

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παρασκευή των χρωστικών ουσιών χρησιμοποιήθηκαν ως κύρια συστατικά τα: νιτρικό κοβάλτιο $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, νιτρικό βάριο $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, νιτρικό μαγνήσιο $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, νιτρικός ψευδάργυρος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, και νιτρικό αλουμίνιο $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Ακόμη χρησιμοποιήθηκαν ουρία $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, βορικό οξύ H_3BO_3 , αλουμίνιο Al , οξείδιο του βαρίου BaO , οξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3 , οξείδιο του μαγνησίου MgO και μαγνήσιο Mg . Στον πίνακα 2.1 δίνονται οι πρώτες ύλες και τα στοιχεία τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Αντιδραστήρια

ΥΛΙΚΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΕΤΑΙΡΙΑ
Νιτρικό κοβάλτιο	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Panreac
Νιτρικό βάριο	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Panreac
Νιτρικό μαγνήσιο	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	MERCK
Νιτρικός ψευδάργυρος	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	MERCK
Νιτρικό αλουμίνιο	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	RP/Carlo Erba
Ουρία	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	AppliChem
Βορικό οξύ	H_3BO_3	MERCK
Αλουμίνιο	Al	MERCK
Οξείδιο του βαρίου	BaO	Panreac
Οξείδιο του αλουμινίου	Al_2O_3	RIEDEL-DE HAËNAG SEELZE-HANNOVER
Οξείδιο του μαγνησίου	MgO	Riedel-de Haën
Μαγνήσιο	Mg	MERCK

2.2. ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

Το κύριο μίγμα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν το αποτελούσαν το νιτρικό κοβάλτιο και ένα εκ των νιτρικού βαρίου, νιτρικού μαγνησίου, νιτρικού ψευδαργύρου και νιτρικού αλουμινίου. Σε κάθε δείγμα προστέθηκε η ουρία ως καύσιμο καθώς και βορικό οξύ. Οι συστάσεις που διαμορφώθηκαν ποικίλουν και εξυπηρετούν την μελέτη της επίδρασης του κάθε συστατικού στις τελικές ιδιότητες του προϊόντος.

Τα μίγματα που παρασκευάστηκαν μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες: 1) μίγματα με $Ba(NO_3)_2$, 2) μίγματα με $Mg(NO_3)_2$, 3) μίγματα με $Zn(NO_3)_2$, 4) μίγματα με $Al(NO_3)_3$.

2.2.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Ba(NO_3)_2$

Παρασκευάστηκαν δέκα μίγματα των οποίων η αναλογία φαίνεται στον πίνακα 2.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: %κ.β. αναλογία συστάσεων των μιγμάτων με $Ba(NO_3)_2$

A/A	% $Ba(NO_3)_2$	% $Co(NO_3)_2$	% $(NH_2)_2CO$	% H_3BO_3
1	95	5	22	37
2	90	10	22	37
3	85	15	22	37
4	80	20	22	37
5	70	30	22	37
6	70	30	60	15
7	65.5	34.5	25.5	15
8	60	40	22	37
9	50	50	22	37
10	30	70	22	37

Το κάθε δοκίμιο ζύγιζε περίπου 7,95 gr και αποτελείτο από 5 gr των κύριων συστατικών και τα άλλα δύο συστατικά προέκυπταν ανάλογα με το ποσοστό τους επί του συνολικού όγκου των κύριων συστατικών 5 gr. Η σύσταση των μιγμάτων σε γραμμάρια φαίνεται στον πίνακα 2.3.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: Συστάσεις των μιγμάτων με $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

A/A	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (gr)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (gr)	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (gr)	H_3BO_3 (gr)
1	4.75	0.25	1.85	1.1
2	4.5	0.5	1.85	1.1
3	4.25	0.75	1.85	1.1
4	4	1	1.85	1.1
5	3.5	1.5	1.85	1.1
6	3.5	1.5	3	1.1
7	3.28	1.72	1.28	0.76
8	3	2	1.85	1.1
9	2.5	2.5	1.85	1.1
10	1.5	3.5	1.85	1.1

Παρασκευάστηκε ακόμη ένα δοκίμιο με σύσταση 9% Al (0.9 gr), 20% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (2 gr), 20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (2 gr) καθώς και 51% BaO (5.1 gr). Το μίγμα αυτό παρασκευάστηκε για τη σύνθεση χρωστικής με τη μέθοδο SHS, με απώτερο σκοπό τη σύγκριση των δύο μεθόδων SHS και SCS.

2.2.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Mg(NO_3)_2$

Παρασκευάστηκαν δεκαπέντε δοκίμια των οποίων η αναλογία συστάσεων φαίνεται στον πίνακα 2.4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4: %κατά βάρος αναλογία συστάσεων των μιγμάτων με $Mg(NO_3)_2$

A/A	% $Mg(NO_3)_2$	% $Co(NO_3)_2$	% $(NH_2)_2CO$	% H_3BO_3
1	97,5	2,5	37	22
2	90	10	37	22
3	85	15	37	22
4	95	5	27	10
5	95	5	37	22
6	95	5	37	22
7	95	5	24	22
8	95	5	22	37
9	95	5	30	22
10	95	5	40	22
11	90	10	22	37
12	95	5	27	-
13	45	55	40	-
14	45	55	60	-

Το δέκατο πέμπτο δοκίμιο έχει σύσταση 14% Mg , 33% $Co(NO_3)_2$, 33% MgO , 67% $Mg(NO_3)_2$ και 16% H_3BO_3 . Το μίγμα αυτό παρασκευάστηκε για τη σύνθεση χρωστικής με τη μέθοδο SHS, με απώτερο σκοπό τη σύγκριση των δύο μεθόδων SHS και SCS.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5: Συστάσεις των μιγμάτων με $Mg(NO_3)_2$ σε γραμμάρια

A/A	$Mg(NO_3)_2$ (gr)	$Co(NO_3)_2$ (gr)	$(NH_2)_2CO$ (gr)	H_3BO_3 (gr)
1	9.75	2.5	3.7	2.2
2	9	1	3.7	2.2
3	8.5	1.5	3.7	2.2
4	9.5	0.5	2.7	1
5	9.5	0.5	3.7	2.2
6	20	1	7.8	4.8
7	9.5	0.5	2.4	2.2
8	4.75	0.25	1.1	1.85
9	9.5	0.5	3	2.2
10	9.5	0.5	4	2.2
11	2.77	2.44	3	-
12	9.52	0.48	2.7	-
13	5.53	4.47	4	-
14	2.24	2.77	3	-

Η σύσταση του δέκατου πέμπτου δοκιμίου σε γραμμάρια είναι 0,9 gr Mg, 2 gr $Co(NO_3)_2$, 2 gr MgO, 4.1 gr $Mg(NO_3)_2$ και 1 gr H_3BO_3 . Το μίγμα αυτό παρασκευάστηκε για τη σύνθεση χρωστικής με τη μέθοδο SHS, με απώτερο σκοπό τη σύγκριση των δύο μεθόδων SHS και SCS.

2.2.3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Zn(NO_3)_2$

Παρασκευάστηκαν τέσσερα δοκίμια των οποίων η αναλογία των συστασεων φαίνεται στον πίνακα 2.6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6: %κ.β. Αναλογία συστασεων των μιγμάτων με $Zn(NO_3)_2$

A/A	% $Zn(NO_3)_2$	% $Co(NO_3)_2$	% $(NH_2)_2CO$	% H_3BO_3
1	95	5	22	37
2	90	10	22	37
3	85	15	22	37
4	80	20	22	37

Το κάθε δοκίμιο ζύγιζε 7,95 gr και αποτελείτο από 5 gr των κύριων συστατικών και τα άλλα δύο συστατικά προέκυπταν ανάλογα με το ποσοστό τους επί του συνολικού όγκου των κύριων συστατικών 5 gr. Η σύσταση των μιγμάτων σε γραμμάρια φαίνεται στον πίνακα 2.7.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.7: Συστάσεις των δοκιμίων με $Zn(NO_3)_2$ σε γραμμάρια

A/A	$Zn(NO_3)_2$ (gr)	$Co(NO_3)_2$ (gr)	$(NH_2)_2CO$ (gr)	H_3BO_3 (gr)
1	4.75	0.25	1.1	1.85
2	4.5	0.5	1.1	1.85
3	4.25	0.75	1.1	1.85
4	4	1	1.1	1.85

2.2.4. ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ $Al(NO_3)_3$

Παρασκευάστηκαν έξι δοκίμια των οποίων η αναλογία των συστάσεων φαίνεται στον πίνακα 2.8.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.8: % Αναλογία συστάσεων των μιγμάτων με $Al(NO_3)_3$

A/A	% $Al(NO_3)_3$	% $Co(NO_3)_2$	% $(NH_2)_2CO$	% H_3BO_3
1	90	10	60	15
2	85	15	60	15
3	80	20	60	15
4	70	30	60	15
5	70	30	60	-

Το έκτο δοκίμιο έχει σύσταση 9% Al, 20% $Co(NO_3)_2$, 20% $Al(NO_3)_3$ και 51% Al_2O_3 . Το μίγμα αυτό παρασκευάστηκε για τη σύνθεση χρωστικής με τη μέθοδο SHS, με απώτερο σκοπό τη σύγκριση των δύο μεθόδων SHS και SCS.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.9: Συστάσεις των δοκιμίων με $Al(NO_3)_3$ σε γραμμάρια

A/A	$Al(NO_3)_3$ (gr)	$Co(NO_3)_2$ (gr)	$(NH_2)_2CO$ (gr)	H_3BO_3 (gr)
1	4.5	0.5	3	0.75
2	4.25	0.75	3	0.75
3	2.8	0.7	2	0.53
4	2.34	1	2	0.53
5	3.5	1.5	3	-

Το έκτο δοκίμιο έχει σύσταση 0.9 gr Al, 2 gr $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 2 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ και 5.1 gr Al_2O_3 . Το μίγμα αυτό παρασκευάστηκε για τη σύνθεση χρωστικής με τη μέθοδο SHS, με απώτερο σκοπό τη σύγκριση των δύο μεθόδων SHS και SCS.

2.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ο κύριος όγκος των παραχθέντων χρωστικών παράχθηκε με τη μέθοδο solution combustion synthesis (SCS). Ωστόσο, παράχθηκαν κάποιες χρωστικές με τη μέθοδο self-propagating high temperature synthesis (SHS). Για την παρασκευή των δοκιμών ακολουθήθηκε λοιπόν διαφορετική διαδικασία, αναλόγως με το ποιά τεχνική θα ακολουθούσε για τη σύνθεση της χρωστικής.

2.3.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ SCS

Η σύνθεση των μιγμάτων στις προαναφερθείσες συστάσεις ξεκινά με τη ζύγιση των πρώτων υλών. Για κάθε μίγμα ζυγίστηκαν-σε ζυγό ακριβείας δυο δεκαδικών ψηφίων- όλα τα συστατικά.

Στη συνέχεια , κάθε ζυγισμένη ποσότητα συστατικού τοποθετούνταν σε γουδί από αχάτι, όπου πραγματοποιούνταν χειρωνακτική λειοτρίβιση. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε το συγκεκριμένο γουδί κι όχι κλασικό γουδί πορσελάνης είναι γιατί τα συστατικά, τα οποία περιέχουν χρώμα, θα χρωμάτιζαν το γουδί από πορσελάνη κι επομένως, θα χρωματιζόταν και οποιοδήποτε άλλο συστατικό που θα τριβόταν σε αυτό. Η λειοτρίβιση στο γουδί αποσκοπούσε στην καλύτερη ανάμιξη των συστατικών του κάθε δείγματος.

Όταν το μίγμα μετά τη λειοτρίβιση γινόταν ομοιογενές στην όψη και κατα το δυνατόν και στην υφή του, τοποθετούνταν σε πυρίμαχο ποτήρι ζέσεως για να ακολουθήσει η έψηση. Το μίγμα στο τέλος της λειοτρίβισης είχε τη μορφή τζελ. Στην εύκολη λειοτρίβιση συνέβαλαν και τα κρυσταλλικά νερά που περιέχουν όλες οι νιτρικές ενώσεις κι απελευθερώνονταν με τη λειοτρίβιση. Σε περιπτώσεις που τα κρυσταλλικά νερά δεν επαρκούσαν για την εύκολη ομογενοποίηση του μίγματος, προστίθεντο 2-3 mL

απεσταγμένου νερού για διευκόλυνση της διαδικασίας. Επειδή οι θερμοκρασίες έψησης που μελετήθηκαν είναι αρκετά μεγαλύτερες των 100 °C, το νερό - που ενίοτε προστίθονταν - εξατμιζόταν αρκετά νωρίς χωρίς να παρεμβάλλεται στη διαδικασία της αντίδρασης.

Το μίγμα εντός του ποτηριού ζέσεως τοποθετούνταν εντός του κλιβάνου και διαχωρίζονταν από τη βάση και τα τοιχώματα του κλιβάνου με στηρίγματα από δύστηκτο αδρανές κεραμικό. Η έψηση πραγματοποιήθηκε σε προγραμματιζόμενο ηλεκτρικό κλίβανο. Το δείγμα παρέμενε μέσα στον κλίβανο μέχρι το πέρας της αντίδρασης, το οποίο σηματοδοτούνταν από το σβήσιμο της παραγόμενης από την αντίδραση φλόγας. Τα δείγματα με $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ μελετήθηκαν στους 350 °C, με εξαίρεση ένα που μελετήθηκε στους 500 °C. Τα δείγματα με $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ μελετήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 350 °C μέχρι τους 650 °C. Τα δείγματα με $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ μελετήθηκαν στους 650 °C, ενώ τέλος τα δείγματα με $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ στους 600 °C, με εξαίρεση ένα που μελετήθηκε στους 500 °C. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα στον κλίβανο αφού αυτός είχε φτάσει στην επιθυμητή ανά περίπτωση θερμοκρασία, η οποία παρέμενε σταθερή κατά τη διάρκεια της παραμονής τους εκεί.

Τέλος, μετά την απόμάκρυνση από τον κλίβανο, το δοκίμιο αφήνονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να ψυχθεί κι εν συνεχεία συλλέγονταν το δείγμα από το ποτήρι ζέσεως και τοποθετούνταν σε πλαστικά σακουλάκια για τη διατήρησή του και τη λήψη φωτογραφιών.

2.3.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ SHS

Η μέθοδος SHS χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια που αναφέρθηκαν στην παραπάνω ενότητα (2.2) εκτός των πινάκων.

Για τη σύνθεση των μιγμάτων εδώ ακολουθούνται τα ίδια ακριβώς βήματα όπως για την τεχνική SCS μέχρι το σημείο της λειοτρίβισης των συστατικών του δείγματος.

Το επόμενο στάδιο της λειοτρίβισης είναι η μορφοποίηση του μίγματος. Η μορφοποίηση πραγματοποιήθηκε μέσω υδραυλικής πρέσας και με τη χρήση κυλινδρικής μήτρας, πίεσεως έως 40 bar. Τα δείγματα που μορφοποιήθηκαν μετατράπηκαν σε παστίλιες σε σχήμα χαπιού. Μετά το πέρας της συμπίεσης το δείγμα είναι έτοιμο να υποστεί θερμική επεξεργασία.

Μετά το πέρας της μορφοποίησης, το επόμενο στάδιο είναι η έψηση. Η παστίλια τοποθετήθηκε εντός του κλιβάνου και διαχωριζόταν από τη βάση και τα τοιχώματα του κλιβάνου με δύστηκτο αδρανές κεραμικό. Τα δύστηκτα αυτά υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την αποφυγή της αντίδρασης της τοποθετημένης στη βάση παστίλιας με το περιβάλλον του φούρνου, αν έρχονταν σε επαφή με τα τοιχώματα αυτού. Για την αποφυγή της αντίδρασης ανάμεσα στα στηρίγματα και τις παστίλιες, και για να μην κολλήσουν οι παστίλιες πάνω στα στηρίγματα χρησιμοποιήθηκε αλούμινα, Al_2O_3 , αφού δεν αντιδρά με κανένα από τα αντιδραστήριά μας. Η έψηση πραγματοποιήθηκε σε προγραμματιζόμενο ηλεκτρικό κλίβανο. Οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν είναι οι 800 °C για τα δείγματα με $Ba(NO_3)_2$, με $Mg(NO_3)_2$ και με $Al(NO_3)_3$. Επιπροσθέτως, το δείγμα με $Mg(NO_3)_2$ μελετήθηκε και στους 730 °C. Μετά το πέρας ενός λεπτού από την τοποθέτηση της παστίλιας στον κλίβανο τοποθετήθηκε στην κορυφή της παστίλιας ένα γραμμάριο καθαρό μαγνήσιο για την πιο γρήγορη διεξαγωγή της αντίδρασης. Στο δείγμα με $Mg(NO_3)_2$ στους 800 °C η αντίδραση έγινε χωρίς την προσθήκη μαγνησίου. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα στον κλίβανο αφού αυτός είχε φτάσει στην επιθυμητή ανά περίπτωση θερμοκρασία, η οποία παρέμενε σταθερή κατά τη διάρκεια της παραμονής τους εκεί.

Τέλος, μετά την απόμάκρυνση από τον κλίβανο, το δείγμα αφήνονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να ψυχθεί κι εν συνεχεία συλλέγονταν το δείγμα και τοποθετούνταν σε πλαστικά σακουλάκια για τη διατήρησή του και τη λήψη φωτογραφιών.

3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

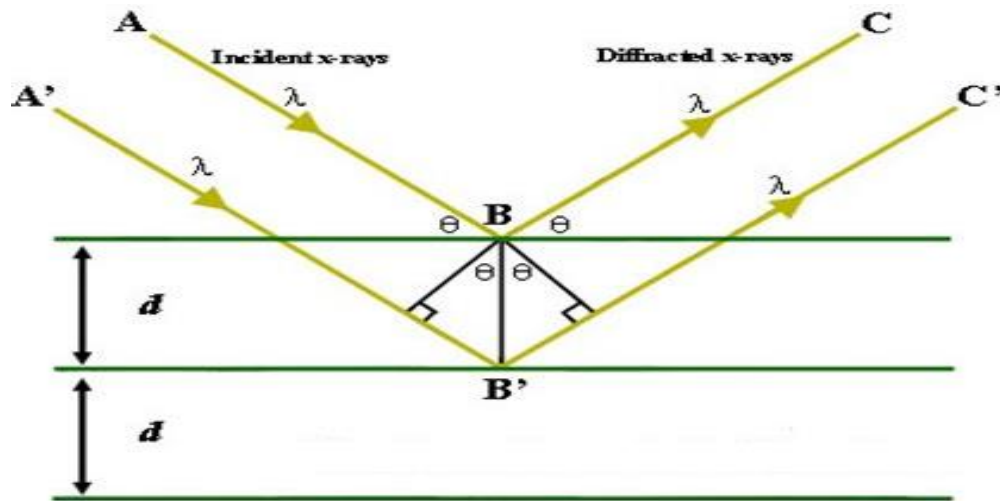
3.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (X-RAY DIFFRACTION, XRD)

Ο προσδιορισμός της σύστασης των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων Χ. Η περίθλαση ακτίνων Χ παρέχει μία απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων.



Εικ. 3.1.: Μηχάνημα περίθλασης ακτίνων Χ [38]

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας κι έχουν μικρά μήκη κύματος, συγκρίσιμα με τις αποστάσεις των ατόμων στα στερεά. Όταν μία δέσμη ακτίνων Χ διεισδύσει στα στερεά θα σκεδαστεί από τα ηλεκτρόνια των ατόμων και των ιόντων που θα βρεθούν στην πορεία της, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1. [39]



Σχήμα 3.1.: Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων X από ένα κρύσταλλο [40]

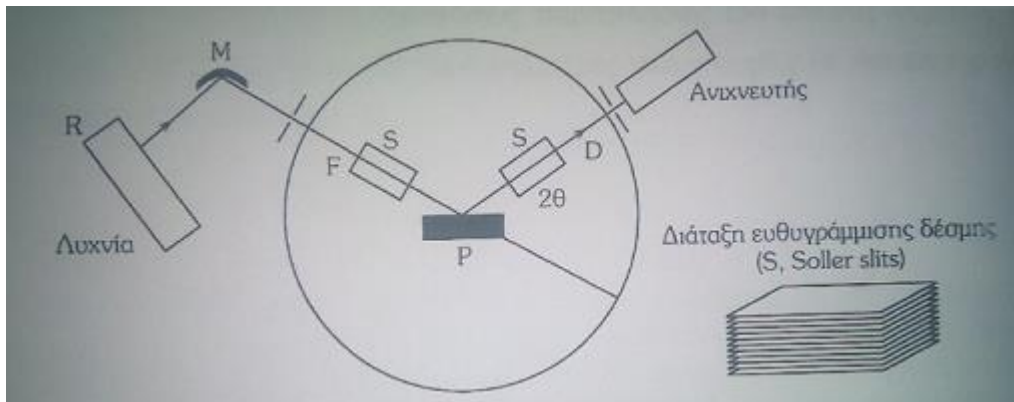
Η μέθοδος XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης (ανακαλύφθηκε το 1912 από τον Von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg (1912):

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

όπου n είναι ακέραιος αριθμός και ονομάζεται τάξη περίθλασης και μπορεί να είναι οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός αρκεί το ημίτονο να είναι μικρότερο της μονάδας. Στην περίπτωση μη ικανοποίησης της πιο πάνω εξίσωσης η περιθλώμενη ακτινοβολία θα είναι χαμηλής έντασης.

Η ταυτοποίηση μίας ουσίας γίνεται από το φάσμα της περίθλασής της και βασίζεται στον προσδιορισμό της θέσης της κορυφής (σε μονάδες 2θ) και της έντασής της. Η κατανομή των θέσεων της κορυφής είναι μοναδική για κάθε κρυσταλλική ένωση και οδηγεί στον ποιοτικό προσδιορισμό της, ενώ η ένταση της κορυφής μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον κατά προσέγγιση ποσοτικό προσδιορισμό της ένωσης.

Μία κοινή τεχνική περίθλασης απαιτεί την κονιοποίηση του δείγματος. Με αυτό τον τρόπο, μεγάλος αριθμός λεπτών και με τυχαίο προσανατολισμό σωματιδίων, εκτίθεται σε μονοχρωματική ακτινοβολία X και εξασφαλίζεται στατιστικά η περίθλαση από όλα τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα.



Σχήμα 3.2: Απεικόνιση των βασικών τμημάτων του περιθλασίμετρου ακτίνων X [39]

Η διάταξη ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X περιλαμβάνει την πηγή ακτινοβολίας (R), τους ευθυγραμμιστές (S), τις διατάξεις ιονισμού (F), το μονοχρωμάτορα (M) και τον ανιχνευτή (D).

Ως πηγή χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία (συνήθως κενού) όπου η κάθοδος αποτελείται από διάφορα στοιχεία (Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo) και η άνοδος αποτελείται συνήθως από νήμα βολφραμίου (W).

Ο ανιχνευτής που είναι αποδέκτης της περιθλώμενης ακτινοβολίας είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και η διάταξή του περιλαμβάνει και φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του σήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα (P) και ο ανιχνευτής έχουν μία σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2. Δηλαδή την ώρα που το δείγμα περιστρέφεται κατά μία γωνία θ , ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά μία γωνία 2θ [39,41].

Κατά την ανάλυση των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων X μελετήθηκε η αλλαγή της σύστασης των προϊόντων ανάλογα με την αρχική τους σύσταση και τη θερμοκρασία έψης τους.

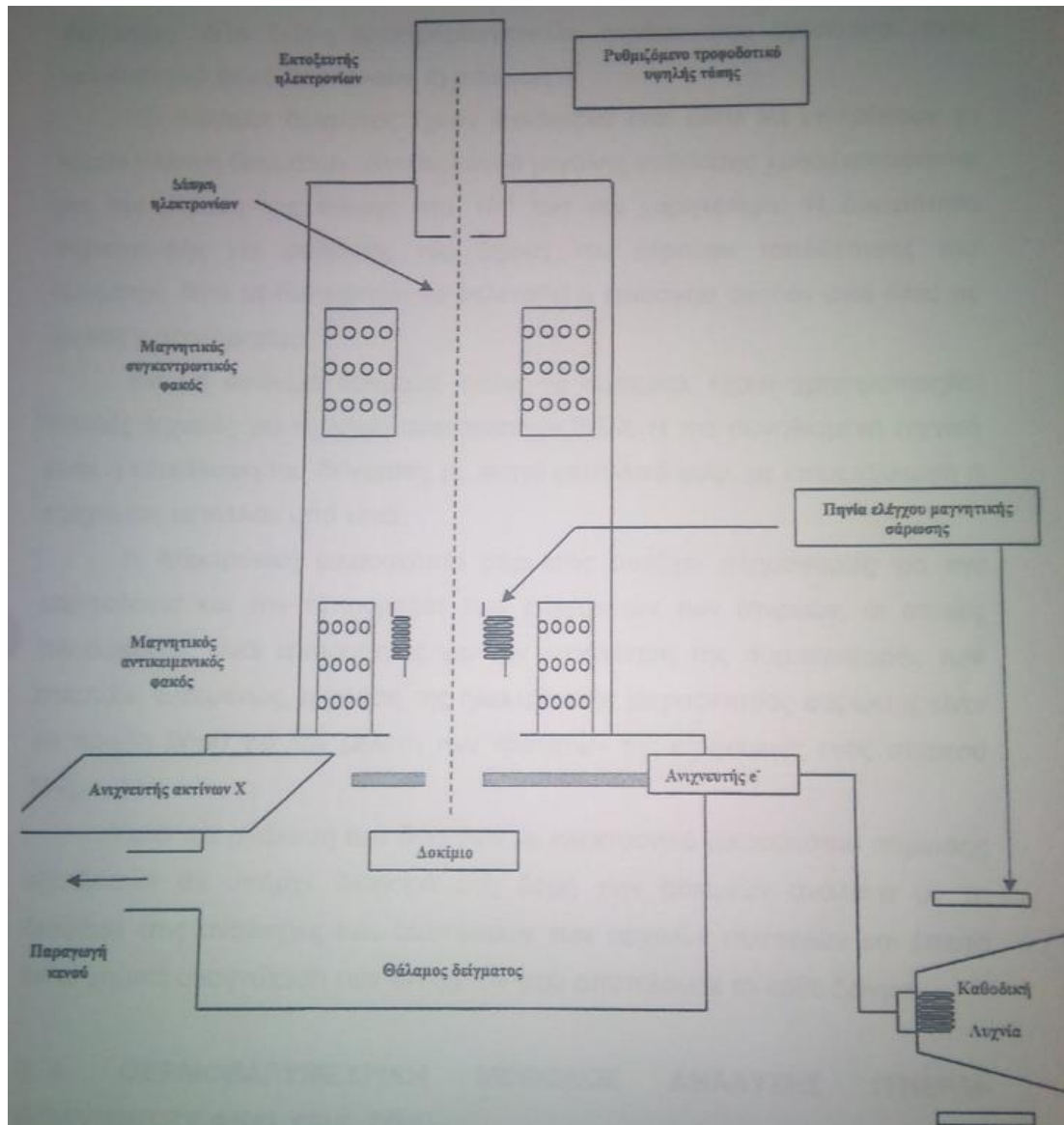
3.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)



Εικ. 3.2: Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) [42]

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Από τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων Χ και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των επιφανειών, όμως περισσότερο χρησιμοποιούμενο είναι το σήμα που προκαλείται από τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από το μαγνητικό σύστημα εστίασης, με τον αντικειμενικό και τον συγκεντρωτικό φακό, τον υποδοχέα του δείγματος και τον ανιχνευτή (σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [42].

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης χρησιμεύει στη σμίκρυνση του ειδώλου στο τελικό μέγεθος κουκίδας από 5 έως 200nm πάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού είναι υπεύθυνο για τη διάδοση της ηλεκτρονικής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό προκαλούν τη σάρωση.

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιαστεί ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή δειγμάτων. Αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης χρησιμοποιούνται για τη μείωση της πίεσης στα 10^{-4} torr και χαμηλότερα. Η δυνατότητα περιστροφής και ρύθμισης του ύψους του εδράνου τοποθέτησης του δείγματος δίνει τη δυνατότητα να μελετηθεί η επιφάνεια σχεδόν από όλες τις γωνίες παρατήρησης.

Για μη αγώγιμα δείγματα όπως τα κεραμικά, έχουν χρησιμοποιηθεί έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM. Η πιο συνηθισμένη τεχνική είναι η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, με επιμετάλλωση ή εξάχνωση, μετάλλου υπό κενό.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία και την τοπολογία των επιφανειών των στερεών, οι οποίες πληροφορίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της συμπεριφοράς των στερεών. Επομένως, η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι το πρώτο βήμα για τη μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός στερεού. [42].

Κατά την ανάλυση των δοκιμών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξετάστηκε αν υπήρχε διαφορά στη δομή των δοκιμών ανάλογα με τη διαφορά στις αναλογίες των συστάσεων των αρχικών μιγμάτων κι έπειτα έγινε χημική αναγνώριση των στοιχείων που αποτελούσε το κάθε δείγμα καθώς και η ύπαρξη ή μη των επιθυμητών χημικών ενώσεων.

3.3. ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (THERM-GRAVIMETRY ANALYSIS, TGA)

Η μέθοδος TGA βασίζεται στη μεταβολή βάρους που υφίσταται μία ουσία όταν αυτή θερμαίνεται γραμμικά για μία χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της.

Η μεταβολή βάρους της ουσίας είναι αποτέλεσμα της θερμικής διάσπασής της. Τα πτητικά προϊόντα διάσπασης απάγονται κατάλληλα μέσω ενός αδρανούς συνήθως φέροντος αερίου που ρέει συνεχώς στο χώρο θερμικής κατεργασίας της ουσίας, με σταθερή ροή.

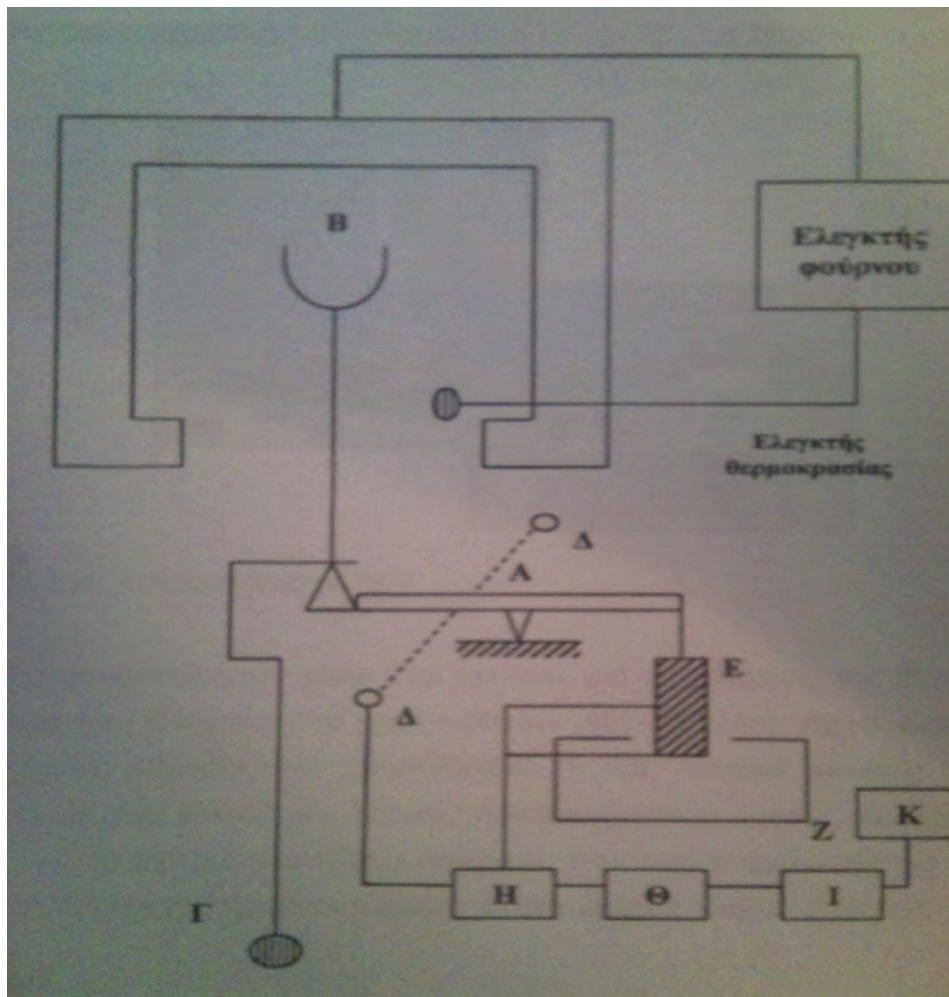


Εικ. 3.3: Θερμοβαρουμετρικός αναλυτής (TGA) [43]

Στη θερμοβαρουμετρία, η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγόμενων προϊόντων. Η ατμόσφαιρα μπορεί να είναι οξειδωτική ή αναγωγική. Συνήθως, η θερμοκρασία το δείγματος μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο. Ένα γράφημα της μάζας ή της απώλειας μάζας του δείγματος %, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης.

Τα εμπορικά όργανα θερμικής ανάλυσης αποτελούνται από έναν ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό, φούρνο, πηγή φέροντος αερίου, μικροεπεξεργαστή για τον έλεγχο του οργάνου και την επεξεργασία των μετρήσεων και οθόνη ή καταγραφέα για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων (σχήμα 3.4) [44].

Σχήμα 3.4: Βασικά τμήματα του θερμοζυγού:



A. Βραχίονας, Β. Φορέας δείγματος, Γ. Αντίβαρο, Δ. Λάμπα και φωτοδίοδος, Ε. Πηγίο, Ζ. Ηλεκτρομαγνήτης, Η. Ελεγκτής ευθυγράμμισης πηγίου, Θ. Υπολογιστής απόκλισης, Ι. Ενισχυτής και Κ. Καταγραφέας [44].

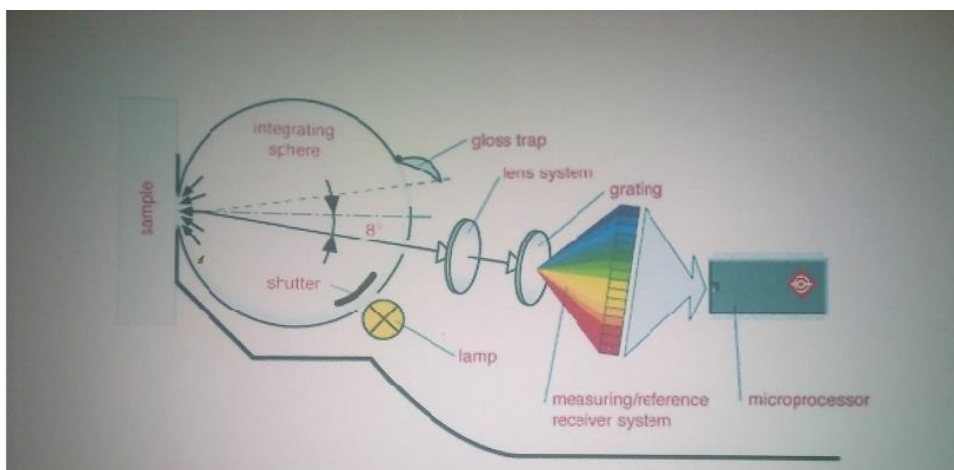
Με τη χρήση της θερμοβαρυμετρικής μεθόδου εξετάστηκε η σταδιακή απώλεια βάρους που υπέστησαν οι μίγματα με σύσταση 95% $Mg(NO_3)_2$ 5% $Co(NO_3)_2$ 22% urea 37% H_3BO_3 και 60% $Ba(NO_3)_2$ 40% $Co(NO_3)_2$ 22% urea 37% H_3BO_3 μέχρι τους $350^\circ C$, η συνταγή με σύσταση 65,5% $Ba(NO_3)_2$ 34,5% $Co(NO_3)_2$ 25,5% urea 15% H_3BO_3 μέχρι τους $400^\circ C$ και η συνταγή με σύσταση 95% $Mg(NO_3)_2$ 5% $Co(NO_3)_2$ 37% urea 22% H_3BO_3 μέχρι τους $450^\circ C$.

3.4. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ



Εικ. 2.4: Χρωματόμετρο [45]

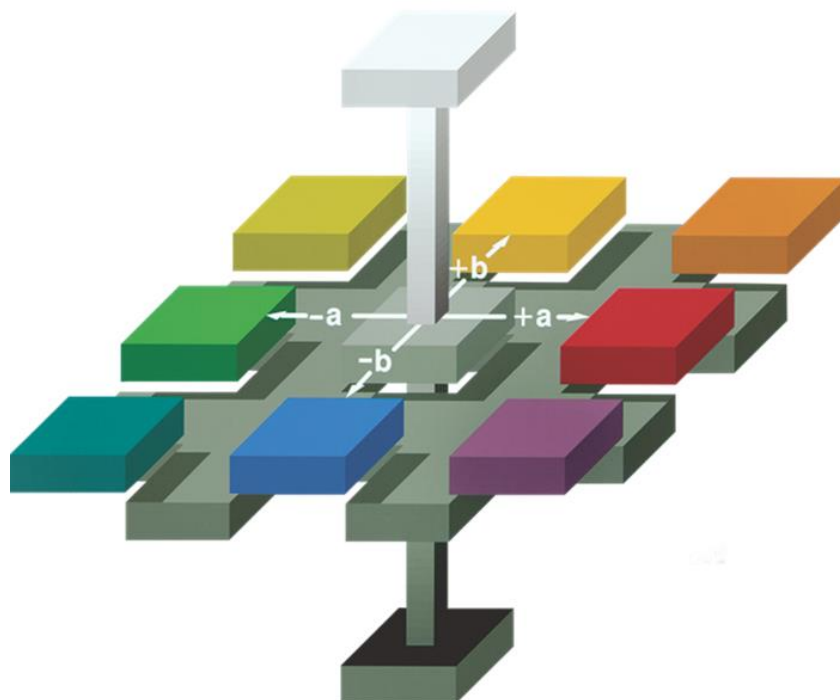
Το χρωματόμετρο είναι ένα όργανο για τη μέτρηση της έντασης των χρωμάτων που ανήκουν στο ορατό φάσμα (400-700 nm). Λειτουργεί με βάση τη φασματική μέθοδο που χρησιμοποιεί της $d/8^\circ$ circular viewing geometry, σύμφωνα με την οποία μία δέσμη πολυχρωματικού φωτός προσπίπτει στο δείγμα, ενώ το οπτικό μέρος του οργάνου, που παρατηρεί καθέτως το δείγμα με γωνία 8° , δέχεται την ανακλώμενη ακτίνα (εικόνα 3.5) [46].



Εικ. 3.5: Αρχή λειτουργίας του οργάνου [46].

Κατά την ανάλυση των δοκιμίων με χρωματομέτρο εξετάστηκε η μεταβολή της έντασης των χρωμάτων με βάση την αλλαγή της θερμοκρασίας έψησης και την διαφορετική σύσταση του αρχικού μίγματος.

Χαρακτηριστικά των χρωμάτων



Πρόκειται για ένα τετραγωνικό τριών διαστάσεων σχήμα που βασίζεται στη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων.

Υπάρχουν δύο δημοφιλείς L, a, b κλίμακες χρώματος σε χρήση σήμερα : η Hunter L, a, b και η CIE L^*, a^*, b^* . Παρόλο που είναι παρόμοιες σε οργάνωση, ένα χρώμα θα έχει διαφορετικές αριθμητικές τιμές στις δύο κλίμακες. Οι Hunter L, a, b και CIE L^*, a^*, b^* κλίμακες προέρχονται μαθηματικά από τους CIE x, y, z άξονες. Καμία κλίμακα δεν είναι οπτικά ομοιόμορφη. Η Hunter L, a, b επεκτείνεται παραπάνω στην μπλε περιοχή του χρωματικού φάσματος, ενώ η CIE L^*, a^*, b^* επεκτείνεται παραπάνω στην κίτρινη περιοχή του χρωματικού φάσματος.

- Ο άξονας L (lightness/brightness) – 0 είναι το μαύρο, 100 είναι το λευκό και 50 το μεσαίο γκρι.
- Ο άξονας a (κόκκινο-πράσινο) – θετικές τιμές δείχνουν ότι το χρώμα του δείγματος τείνει προς το κόκκινο, αρνητικές τιμές ότι τείνει προς το πράσινο, και το 0 είναι ουδέτερο.
- Ο άξονας b (μπλε-κίτρινο) – θετικές τιμές δείχνουν ότι το χρώμα του δοκιμίου τείνει προς το κίτρινο, αρνητικές τιμές ότι τείνει προς το μπλε και το 0 είναι ουδέτερο. [50]

Ο κορεσμός (saturation-S) ενός χρώματος προσδιορίζεται από ένα συνδυασμό της έντασης του φωτός και του κατά πόσο αυτό διαχέεται κατά μήκος του φάσματος διαφορετικών μηκών κύματος. Το πιο καθαρό (πιο κορεσμένο) χρώμα επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός μόνο μήκους κύματος σε υψηλή ένταση, όπως σε ένα λέιζερ. Εάν η ένταση μειωθεί, τότε σαν αποτέλεσμα η saturation πέφτει. Για μείωση του κορεσμού σε ένα χρώμα δεδομένης έντασης σε ένα αφαιρετικό σύστημα (όπως η υδατογραφία), είτε γίνεται πρόσθεση λευκού, μαύρου, γκρι ή της συμπληρωματικής απόχρωσης.

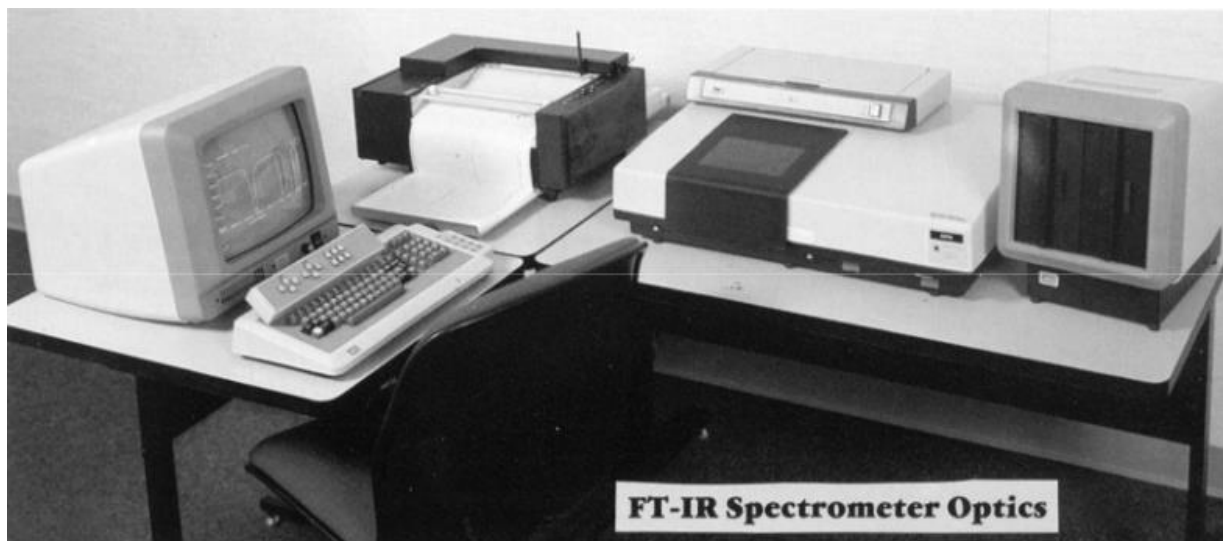
$$S_{ab} = C_{ab}^*/L^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} / L^*$$

Η παραπάνω σχέση αποτελεί τον τρόπο υπολογισμού του κορεσμού, έχοντας ως δεδομένα από τις μετρήσεις του χρωματόμετρου τη φωτεινότητα και τις παραμέτρους a, b και δείχνει ότι αλλάζοντας τη φωτεινότητα και κρατώντας σταθερά τα a*, b* επηρεάζεται ο κορεσμός.[51]

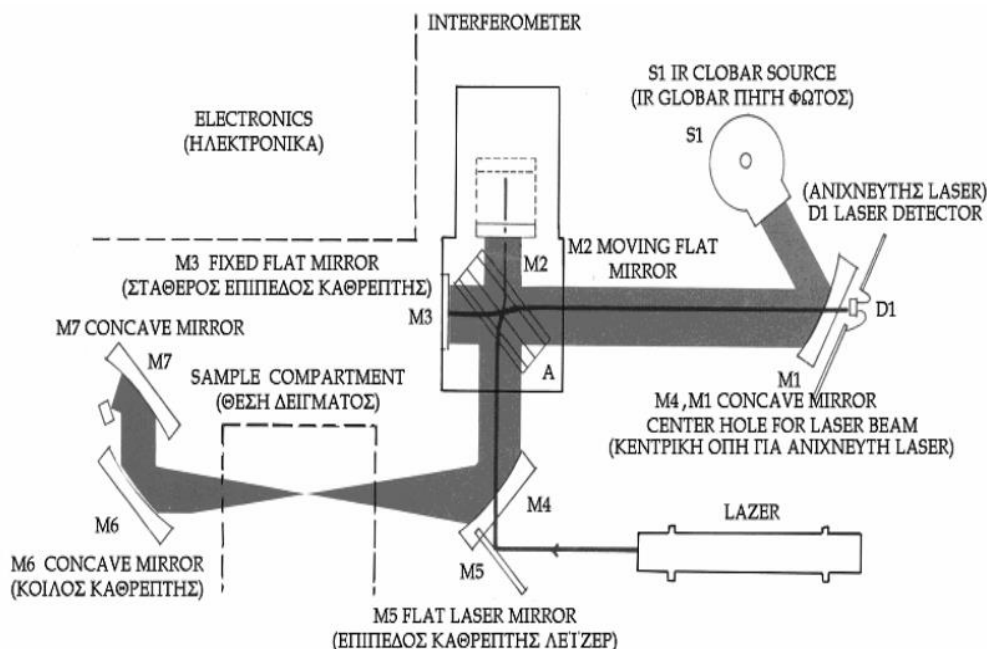
3.5. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FOURIER TRANSFORMATION – INFRA RED, FT-IR)

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή 4000-650 cm⁻¹, ωστόσο αρκετά χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή πολλών οργανικών ενώσεων μπορούμε να παρατηρήσουμε και στην περιοχή 400-10 cm⁻¹, που καλείται άπω υπέρυθρη (far infra-red). Η άπω υπέρυθρη περιοχή είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπου απορροφούν το δευτέριο, το τρίτιο, οι παραμορφώσεις του σκελετού οργανικών

ενώσεων, οι δονήσεις στρέβλωσης του κορμού διαφόρων οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις διαφόρων μοριακών δομών, οι δεσμοί υδρογόνου ($200-50\text{ cm}^{-1}$) κλπ. Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο «θόρυβος» να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR (και άλλων μεθόδων φασματοσκοπίας, όπως θα δούμε στα φάσματα ^{13}C) υπερνικήθηκε με τη φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy, ft-IR). Η ανάλυση κατά Fourier (ή μετασχηματισμός Fourier) είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος. Η διάταξη του μηχανισμού στο φασματοφωτόμετρο για τη διεργασία Fourier είναι η παρακάτω :



Εικ. 3.6 : Φασματομέτρο μετασχηματισμού Fourier



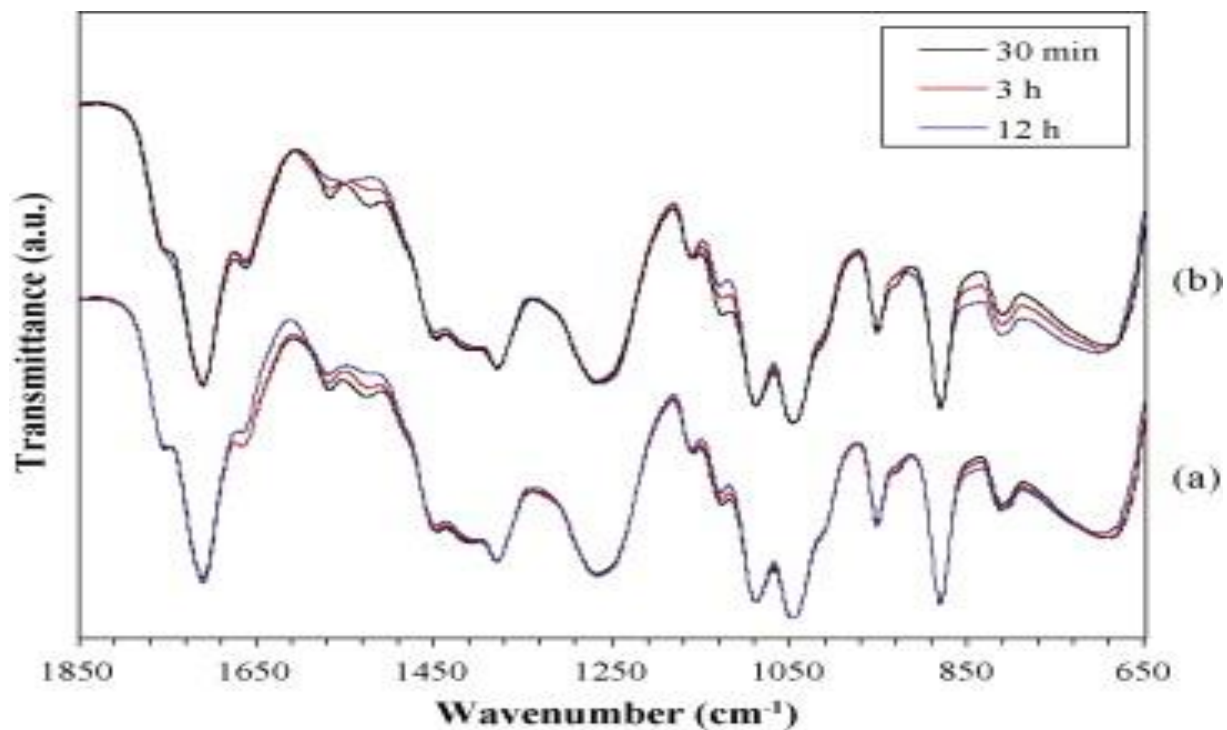
Σχήμα 3.5 :Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου ft-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή.

Το συμβολόμετρο (interferometer) είναι μια πλάκα(A) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr που δεν απορροφά την IR, και κατεργασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη και στέλνει το $\frac{1}{2}$ στον καθρέπτη M1 και το άλλο $\frac{1}{2}$ στον καθρέπτη M2. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στους καθρέπτες και γυρνούν στην πλάκα-διαχωριστή (plate-beam splitter) της δέσμης του φωτός, όπου συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός με κατεύθυνση το δείγμα της ουσίας και μετά στον ανιχνευτή. Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα A υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις του από τους καθρέπτες M1 και M2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά πολλαπλάσιο του μήκους κύματος (ολόκληροι ή ακέραιοι αριθμοί) της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν όμως οι αποστάσεις της A από τους M1 και M2 είναι μισοί ολόκληροι αριθμοί ($\frac{1}{2}$, κλπ) του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στους καθρέπτες, επανέρχονται στην A και εξουδετερώνονται. Στη μονάδα συμβολομέτρου, ο καθρέπτης M2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από

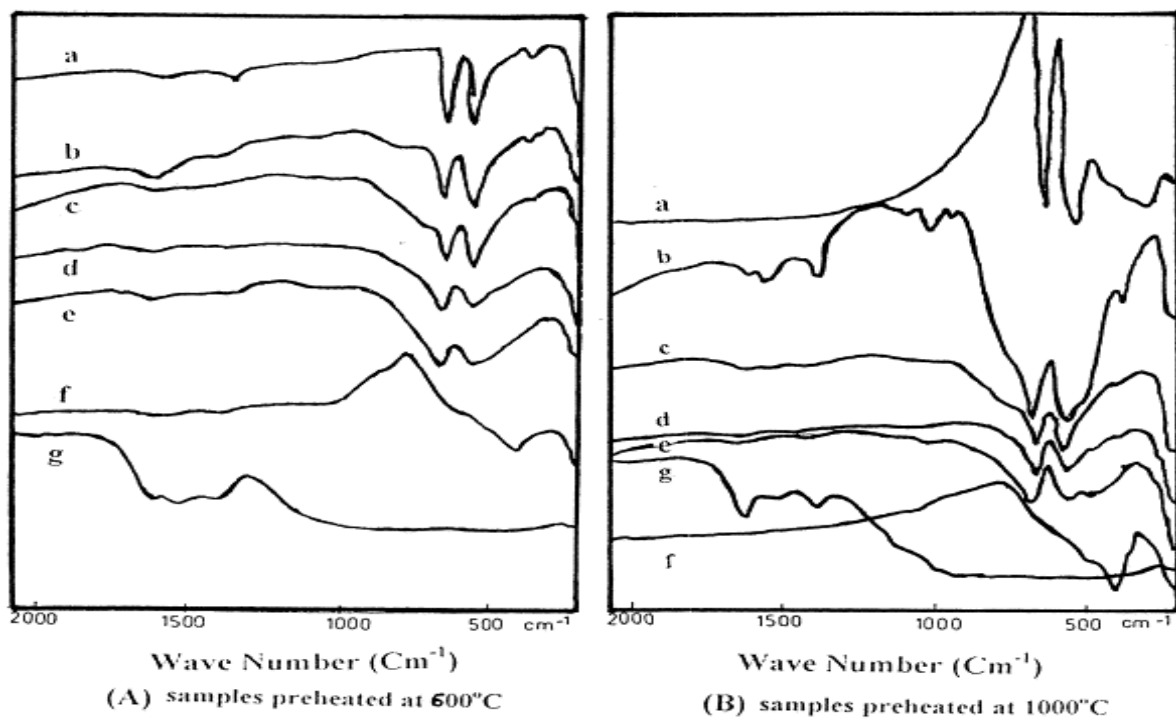
αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής θα δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω φαινομένου συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες (ν_1, ν_2, \dots κλπ) που θα δημιουργήσουν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως, η καταγραφή των σημάτων στον ανιχνευτή γίνεται κάθε 0,001 sec και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε ελάχιστα δευτερόλεπτα και παρουσιάζει κανονικό φάσμα, που έχει αναλυθεί σε 1000 σημεία, έτοιμο για καταγραφή στο βαθμολογημένο φασματογραφικό χαρτί.

Η όλη διαδικασία γίνεται σε 1-2 δευτερόλεπτα, και μετά από 20-100 σαρώσεις του φάσματος ο «θόρυβος» έχει μειωθεί σημαντικά ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό. Η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών για το ft-IR στην περιοχή $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ είναι περίπου 4 cm^{-1} . Η ικανότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση των σημείων συγκέντρωσης πληροφοριών για το φάσμα και την απόσταση κίνησης του M2. Τα πλεονέκτημα του ft-IR είναι η ταχύτητά του. Ενώ στη συμβατική μέθοδο κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά, στο συμβολόμετρο όλα τα σημεία εξετάζονται συγχρόνως και μετά διαχωρίζονται με ταχύτατο υπολογισμό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

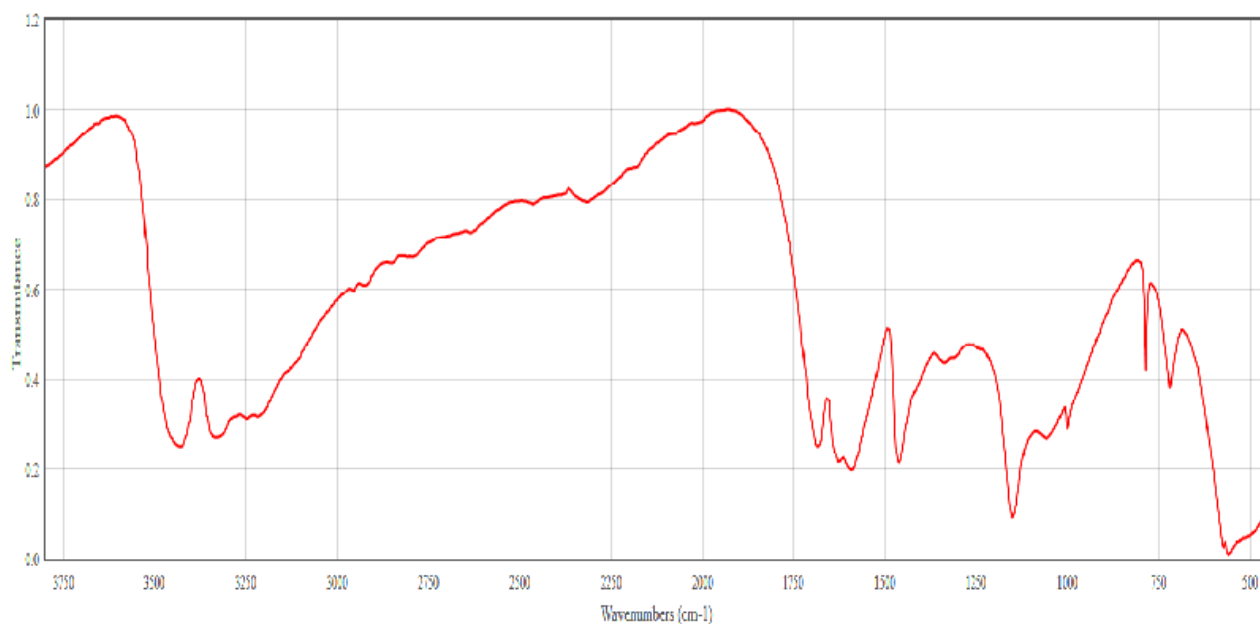
Με ft-IR μπορεί να γίνει σάρωση όσες φορές χρειαστεί για την εξουδετέρωση του «θόρυβου», να αφαιρεθεί ένα φάσμα από ένα άλλο (διάλυμα, προσμίξεις), να μεγεθύνουμε τμήματα του φάσματος και να επεξεργασθεί στην οθόνη του υπολογιστή κλπ. Είναι προφανές ότι τα ft-IR θα αντικαταστήσουν σε λίγα χρόνια τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR. [47]



Εικ. 3.7: (b) φάσμα ft-IR διαλύματος $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [52]



Εικ. 2.8: (f) φάσμα καθαρού $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [53]



Εικ.2.9: φάσμα ft-IR της ουρίας [54]

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των μετρήσεων για τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης solution combustion, καθώς και τις αναλύσεις των χρωστικών με XRD, SEM, TG, ft-IR και χρωματόμετρο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα με το δεύτερο κύριο συστατικό του αρχικού μίγματος (δηλαδή αυτό που συμπληρώνει ποσοστό 100% μαζί με το νιτρικό κοβάλτιο).

4.1 Χρωστικές Co-Ba-B-O παρασκευασμένες με τις μεθόδους SCS και SHS

Η σύσταση του αρχικού μίγματος, οι συνθήκες σύνθεσης και τα χαρακτηριστικά του χρώματος των χρωστικών παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί.

Πίν.1.1: Σύνθεση αρχικού μίγματος, συνθήκες σύνθεσης και χρώμα χρωστικών Co-Ba-B-O.

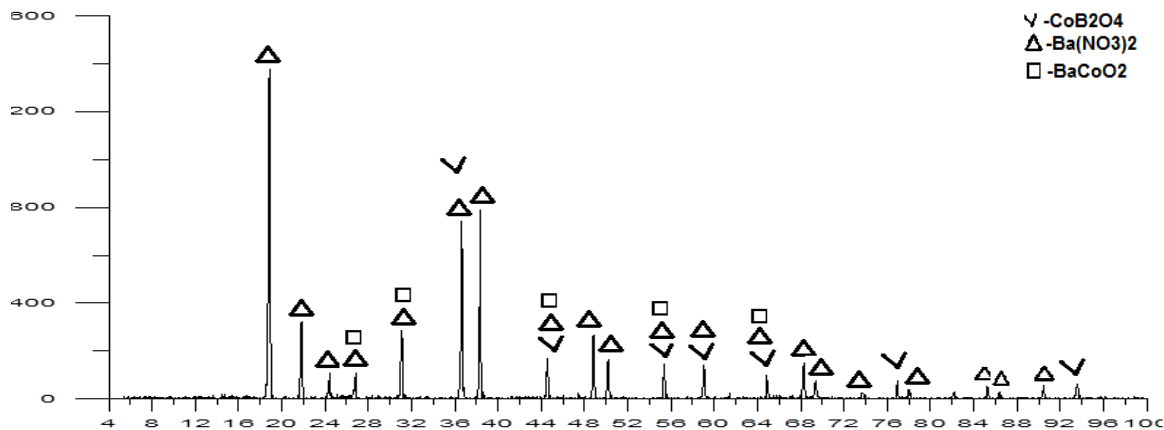
Αριθμός πειράματος	Σύνθεση αρχικού μίγματος	Θερμοκρασία έψησης	Παρατηρήσεις	Χρώμα χρωστικής
18	65,5% Ba(NO ₃) ₂ 34,5% Co(NO ₃) ₂ 25,5% urea 15% H ₃ BO ₃	350 °C	Η αντίδραση έγινε σχετικά γρήγορα. Η ουρία κάηκε εξ ολοκλήρου αλλά έχει μείνει το κάρβουνο γι' αυτό κ το χρώμα αλλοιώνεται με μαύρο.	Μπλε σκούρο
20	70% Ba(NO ₃) ₂ 30% Co(NO ₃) ₂ 60% urea 22% H ₃ BO ₃	500 °C	Το παραγόμενο χρώμα αλλοιώνεται από καφέ οπότε συμπερένεται ότι το ποσό της ουρίας που προστέθηκε ήταν περισσότερο από αυτό που χρειάζεται.	μωβ
19	95% Ba(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	Η αντίδραση έγινε αρκετά γρήγορα και το χρωματικό αποτέλεσμα ήταν εξαιρετικά ομοιόμορφο.	ροζ
24	90% Ba(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	Πήραμε ομοιόμορφο μωβ χρώμα. Γρήγορη αντίδραση χωρίς ιδιαίτερη αύξηση του όγκου του δείγματος (*3 φορές αύξηση). Σε σύγκριση με το πείραμα 19 είναι προφανές ότι 10% Co(NO ₃) ₂ μπαίνει στο κρυσταλλικό πλέγμα του Ba(NO ₃) ₂ .	μωβ
25	85% Ba(NO ₃) ₂ 15% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	<ul style="list-style-type: none"> Πήραμε μωβ χρώμα λιγάκι πιο έντονο κ βαθύ από αυτό του πειράματος 24. Είχαμε αύξηση του όγκου του δείγματος κατά την έψηση στο τριπλάσιο του αρχικού του όγκου. 	μωβ

26	80% Ba(NO ₃) ₂ 20% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Θετικό το συμπέρασμα που διεξάγεται εδώ αφού φαίνεται ότι μπορεί κι άλλο Co(NO₃)₂ να ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του Ba(NO₃)₂. • Θα συνεχιστούν οι πειραματισμοί σε αυτή την κατεύθυνση με συνεχή αύξηση του ποσοστού του Co(NO₃)₂ με παράλληλη μείωση του ποσοστού του Ba(NO₃)₂ για να διαπιστωθεί η ιδανική αναλογία μεταξύ των δύο αντιδραστηρίων σε συνάρτηση πάντα με το χρωματικό αποτέλεσμα. 	μωβ
27	70% Ba(NO ₃) ₂ 30% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	Το χρώμα είναι πιο σκούρο από αυτό του πειράματος 26.	μωβ
29	60% Ba(NO ₃) ₂ 40% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	Πιο σκούρο χρώμα από αυτό του πειράματος 27.	μωβ
30	50% Ba(NO ₃) ₂ 50% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Χρησιμοποιήθηκαν 3mL απιονισμένου νερού για την καλύτερη ομογενοποίηση των συστατικών του μίγματος στο γουδί. • Πιο αργή αντίδραση σε σύγκριση με τις προηγούμενες δοκιμές. • Μηδαμινή οπτική διαφορά στο χρώμα σε σύγκριση με το πείραμα 29. 	μωβ
31	30% Ba(NO ₃) ₂ 70% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Προστέθηκαν 2mL απιονισμένου νερού για την καλύτερη ομογενοποίηση των συστατικών του μίγματος στο γουδί. • Το χρώμα είναι εμφανώς πιο σκούρο από τα προηγούμενα. 	μωβ
32 SHS	9% Al 20% Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 20% Ba(NO ₃) ₂ 51% BaO	800 °C	Μετά απο 1 λεπτό έψησης προστέθηκε 1 gr Mg στην κορυφή της παστίλιας για να βοηθήσει την εκκίνηση της αντίδρασης. Μέθοδος SHS	Μαύρο με ψίγματα πράσινου

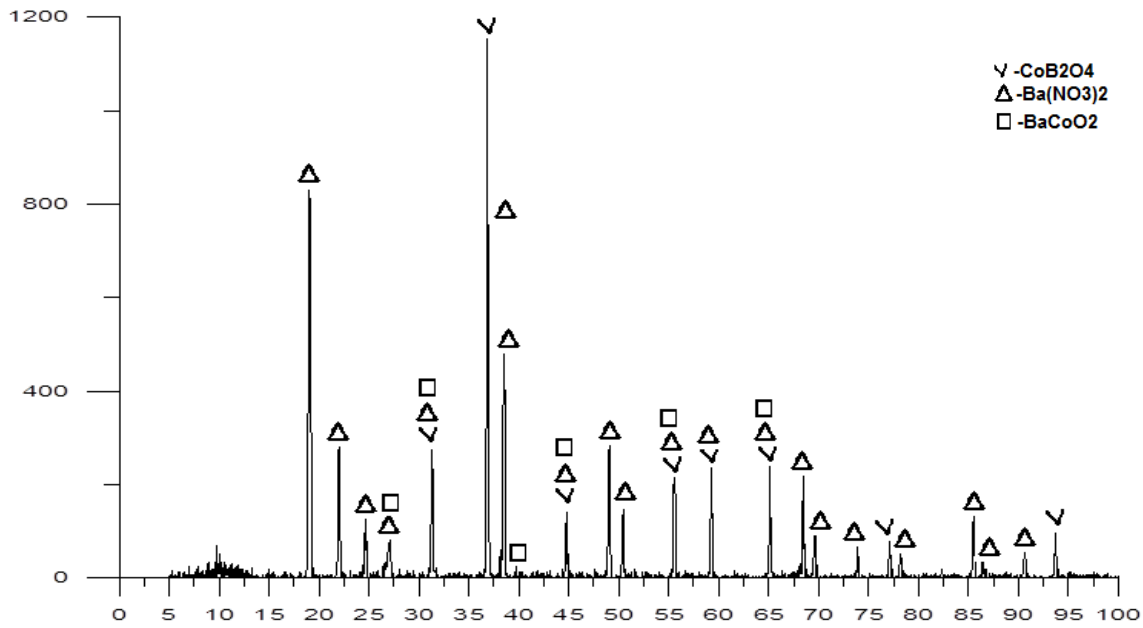
Τα δείγματα μελετήθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα τελικά τους προϊόντα μπορούν να εμνηυθούν από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

- i. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{CoBaO}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
- ii. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoO} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2$
- iii. $2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- iv. $\text{CoO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoB}_2\text{O}_4$
- v. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO} + 3\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}$
- vi. $\text{CoO} + \text{BaO} \rightarrow \text{BaCoO}_2$
- vii. $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

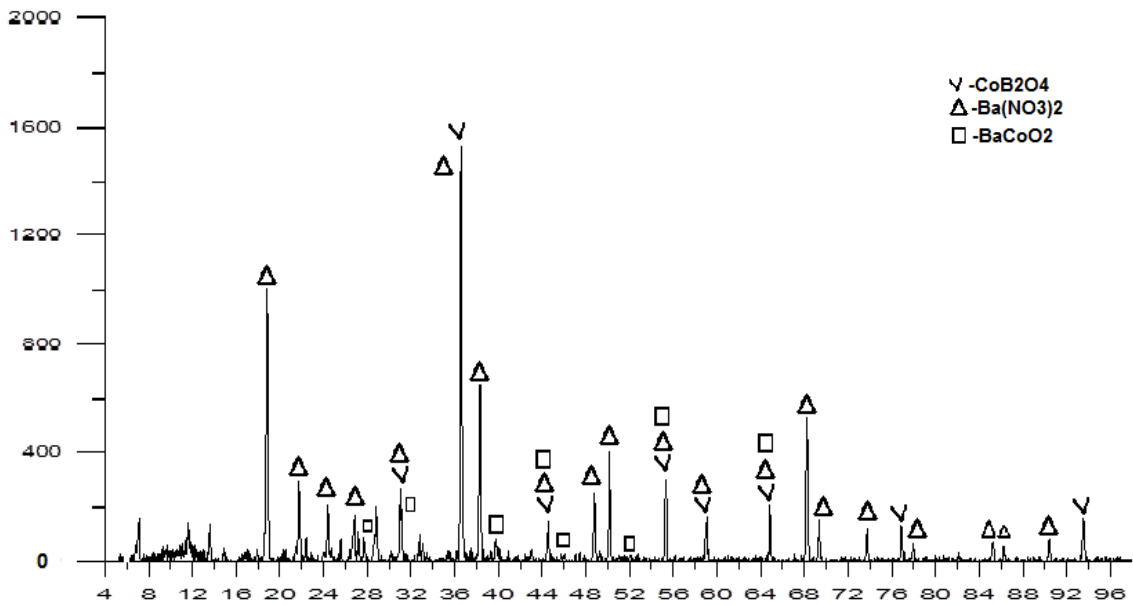
Τα φάσματα XRD των χρωστικών Co-Zn-B-O παρουσιάζονται στις εικόνες 1.1 έως 1.6 που έπονται.



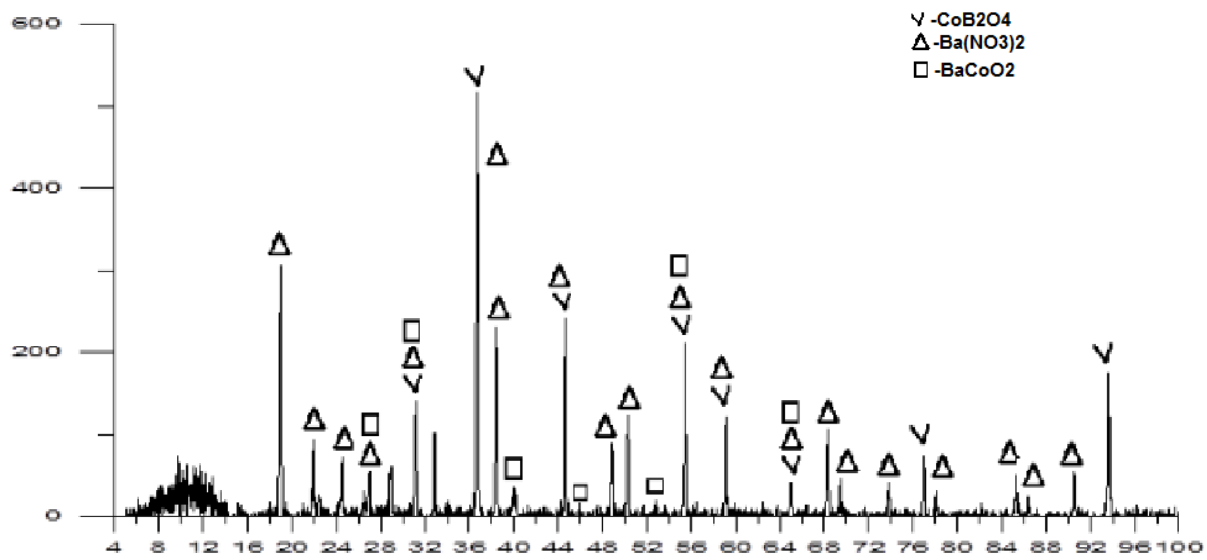
Εικ.1.1: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 90% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



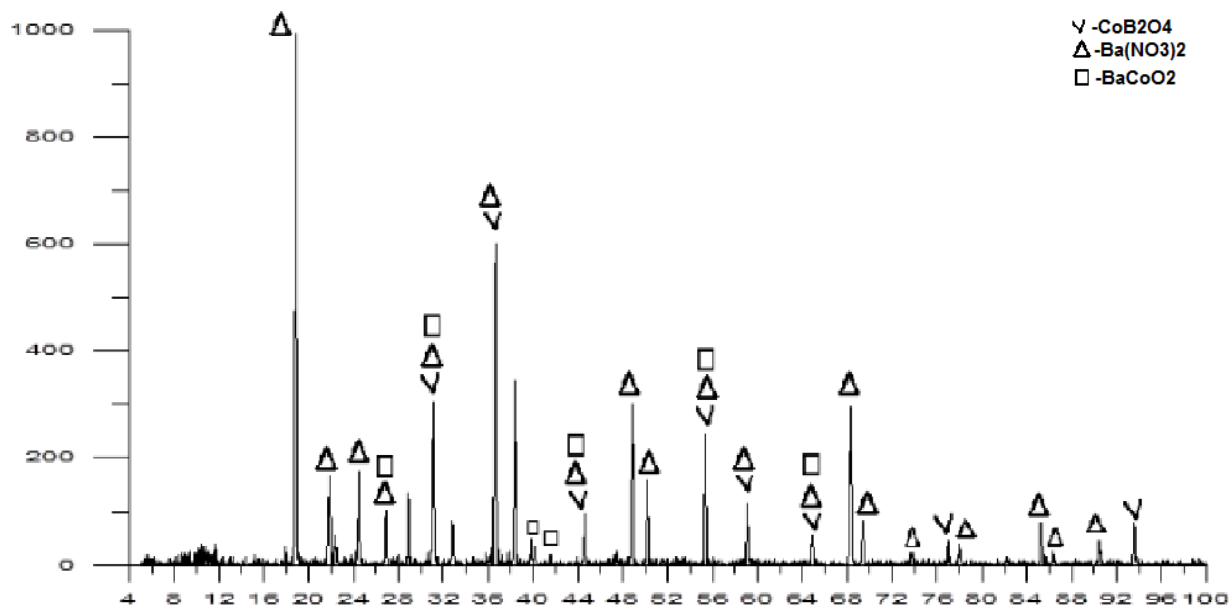
Εικ.1.2: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 80% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



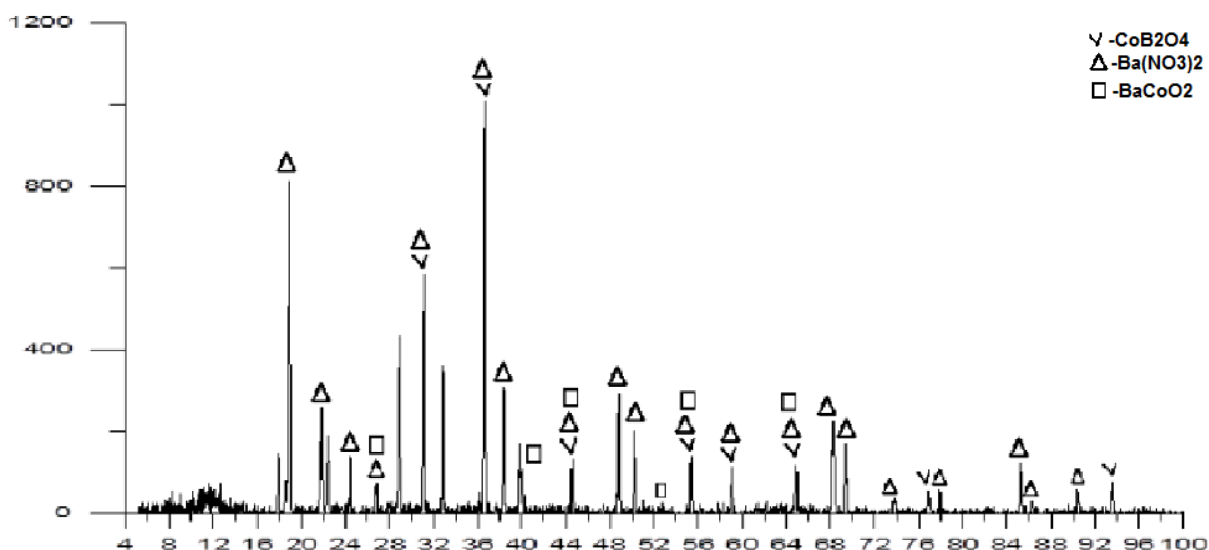
Εικ.1.3: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 70% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 30% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



Εικ.1.4: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 60% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 40% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



Εικ.1.5: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 50% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 50% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

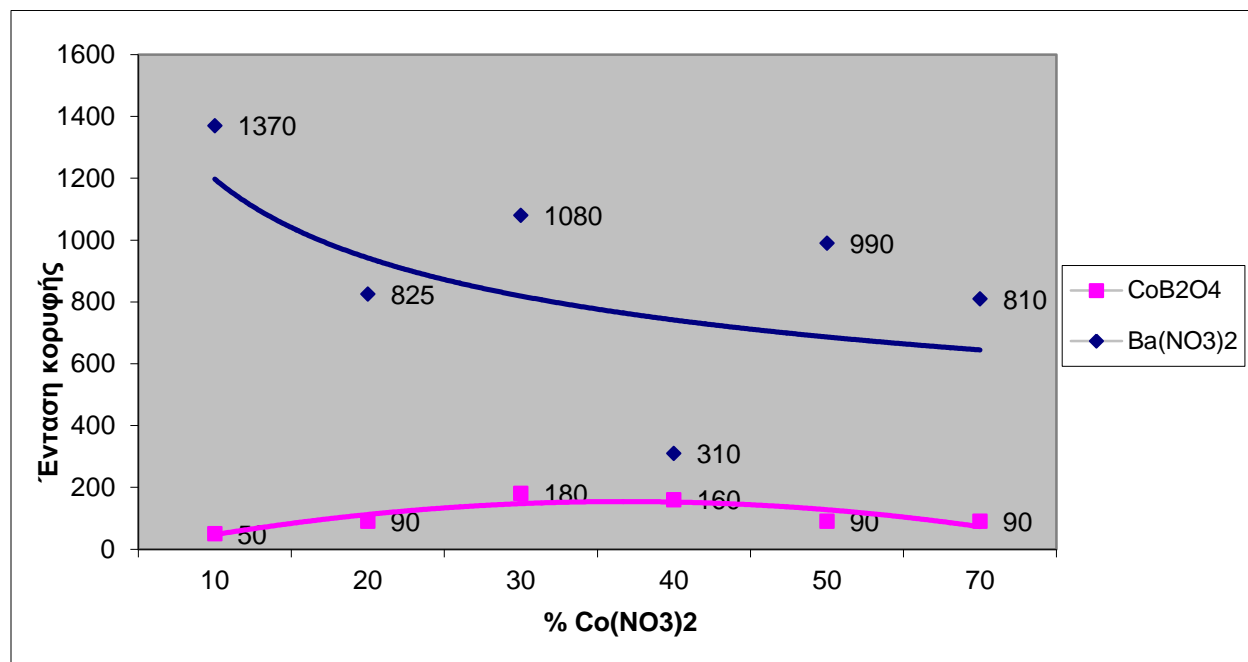


Εικ.1.6: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 30% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 70% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

Μελετώντας όλα τα παραπάνω φάσματα XRD των χρωστικών που αναλύθηκαν παρατηρείται ότι σε όλα ανιχνεύθηκαν οι ίδιες τρεις ενώσεις: CoB_2O_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ BaCoO_2 . Η πρώτη ένωση το σπινέλλιο CoB_2O_4 προέκυψε από την αντίδραση μεταξύ του οξειδίου του κοβαλτίου και του οξειδίου του βορίου (αντίδρ.iv). Το οξείδιο του κοβαλτίου προέκυψε μετά τη διάσπαση του αρχικού συστατικού, του νιτρικού κοβαλτίου (αντίδρ.ii), ενώ αντίστοιχα το οξείδιο του βορίου προήλθε από τη διάσπαση του βορικού οξέος (αντίδρ.iii). Ακόμη, το σπινέλλιο BaCoO_2 παράχθηκε από την αντίδραση του οξειδίου του κοβαλτίου με το οξείδιο του βαρίου, σύμφωνα με την αντίδραση (vi), όπου το οξείδιο του βαρίου προέκυψε μετά τη διάσπαση του νιτρικού βαρίου, όπως φαίνεται στην αντίδραση (v). Τέλος, στο XRD ανιχνεύθηκε το νιτρικό βάριο που αποτελεί ένα από τα αρχικά συστατικά του μίγματος. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση solution combustion έγινε σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, αλλά σε καμία από αυτές δεν ήταν πλήρης.

Σε κάποια από τα παραπάνω φάσματα XRD, στις ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν λείπουν κάποιες κορυφές τους. Αυτό εξηγείται καθώς η κοκκομετρία των μελετούμενων χρωστικών είναι σε νανο-κλίμακα, κι οι χρωστικές αυτές παρουσιάζουν παραμορφωμένη δομή στην ανάλυση με XRD.

Με βάση τις αναλύσεις με τη μέθοδο XRD κατασκευάστηκε το διάγραμμα 1.1 που εκφράζει τη μεταβολή της έντασης των κορυφών των ενώσεων CoB_2O_4 και $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ σε συνάρτηση του ποσοστού του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα.

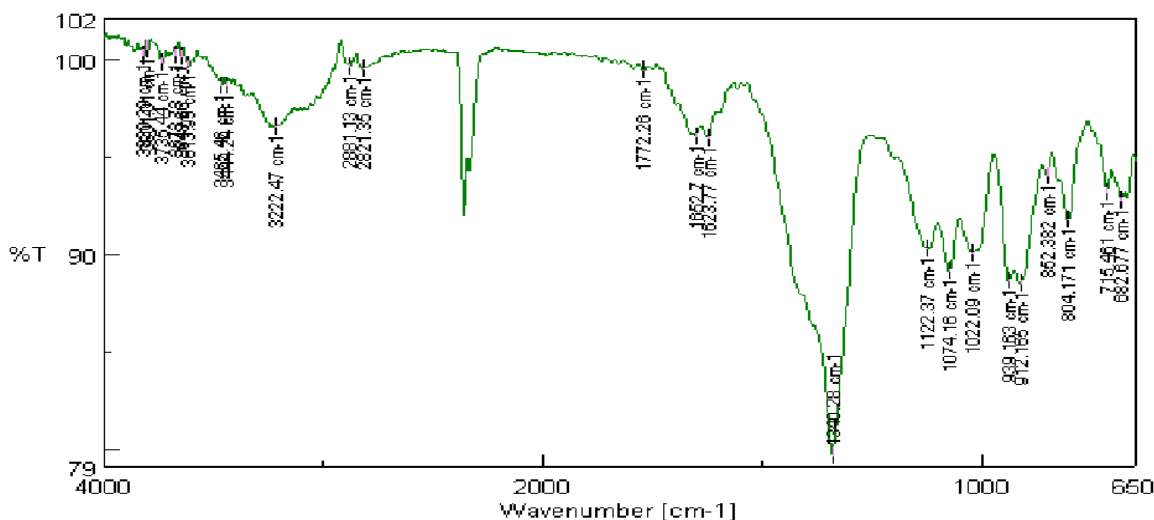


Διάγρ. 1.1.: Εξάρτηση της έντασης των κορυφών των ενώσεων $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ και CoB_2O_4 από το ποσοστό του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο αρχικό μίγμα.

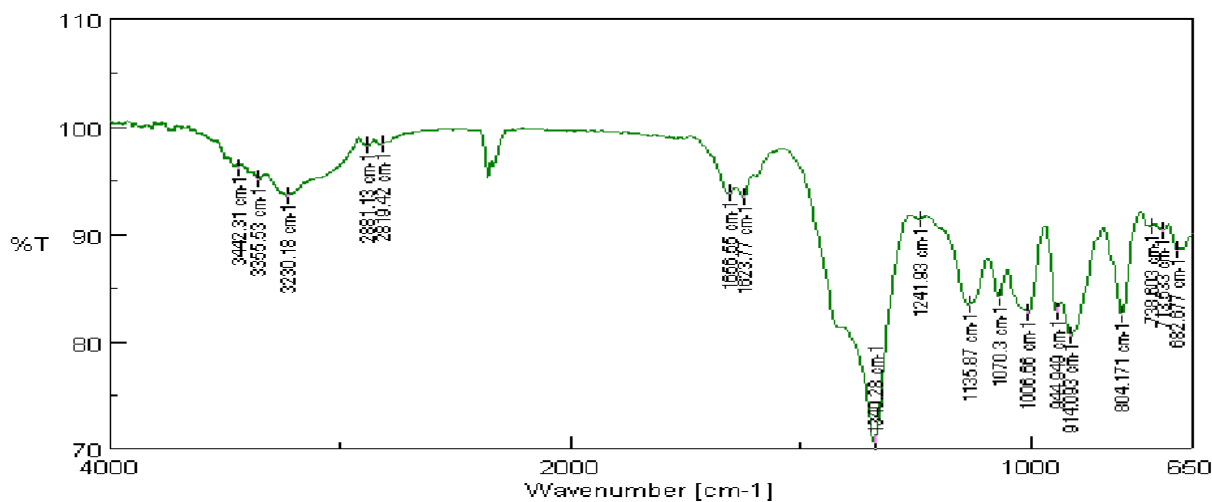
Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται ότι με αύξηση του ποσοστού του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα η καμπύλη του CoB_2O_4 παρουσιάζει μέγιστο για ποσοστό νιτρικού κοβαλτίου ίσο με 30%. Αυτό δείχνει ότι η συγκέντρωση του νιτρικού κοβαλτίου στο 30% είναι η καλύτερη για τη σύνθεση του CoB_2O_4 . Για συγκέντρωση νιτρικού κοβαλτίου μέχρι 30% , καθώς αυξάνεται η ποσότητά του, αυξάνεται κι η ποσότητα του CoB_2O_4 , αφού το νιτρικό κοβάλτιο τροφοδοτεί το μίγμα με κοβάλτιο. Για συγκέντρωση μεγαλύτερη του 30% το οξείδιο του κοβαλτίου, που προέρχεται από τη διάσπαση του νιτρικού κοβαλτίου, πιθανό να χρησιμοποιείται σε άλλη παράλληλη αντίδραση. Έτσι, το ποσό του οξειδίου του κοβαλτίου που πάει στην αντίδραση σχηματισμού του CoB_2O_4 μειώνεται, οπότε μειώνεται κι η συγκέντρωση αυτού. Η παράλληλη αντίδραση που πιθανολογείται ότι καταναλώνει το ποσό του οξειδίου του κοβαλτίου είναι η αντίδραση αυτού με το οξείδιο του βαρίου προς το σχηματισμό της ένωσης BaCoO_2 , που ανιχνεύθηκε και στην ανάλυση με XRD των χρωστικών. Με τον

τρόπο αυτό δικαιολογείται κι η καθοδική πορεία της ποσότητας του νιτρικού βαρίου, σε συνδυασμό βέβαια με τη μείωση του νιτρικού βαρίου ως αντιδραστήριο στο αρχικό μίγμα καθώς η ποσότητα του νιτρικού κοβαλτίου αυξάνεται.

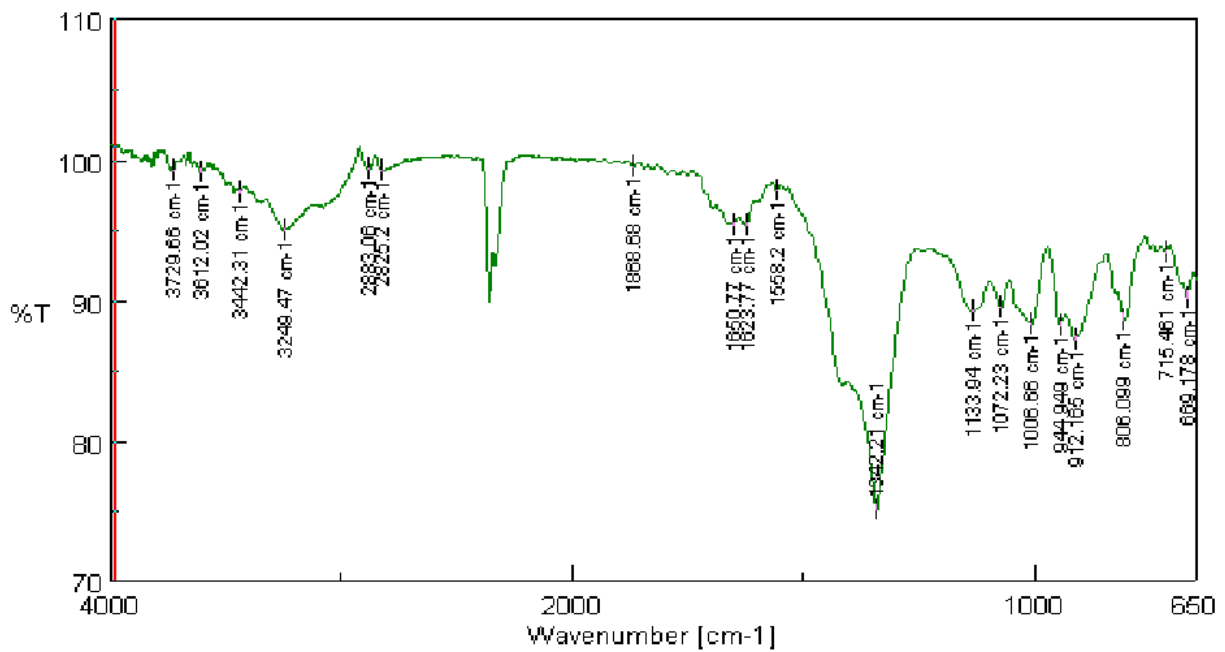
Βασικός σκοπός της διεξαγωγής μετρήσεων με τη μέθοδο ft-IR είναι η διερεύνηση της πιθανότητας μη διεξαγωγής της αντίδρασης. Κάποιες από τις παραχθείσες χρωστικές Co-Ba-B-O μελετήθηκαν με τη μέθοδο ft-IR και ακολουθούν τα φάσματα που αυτές έδωσαν.



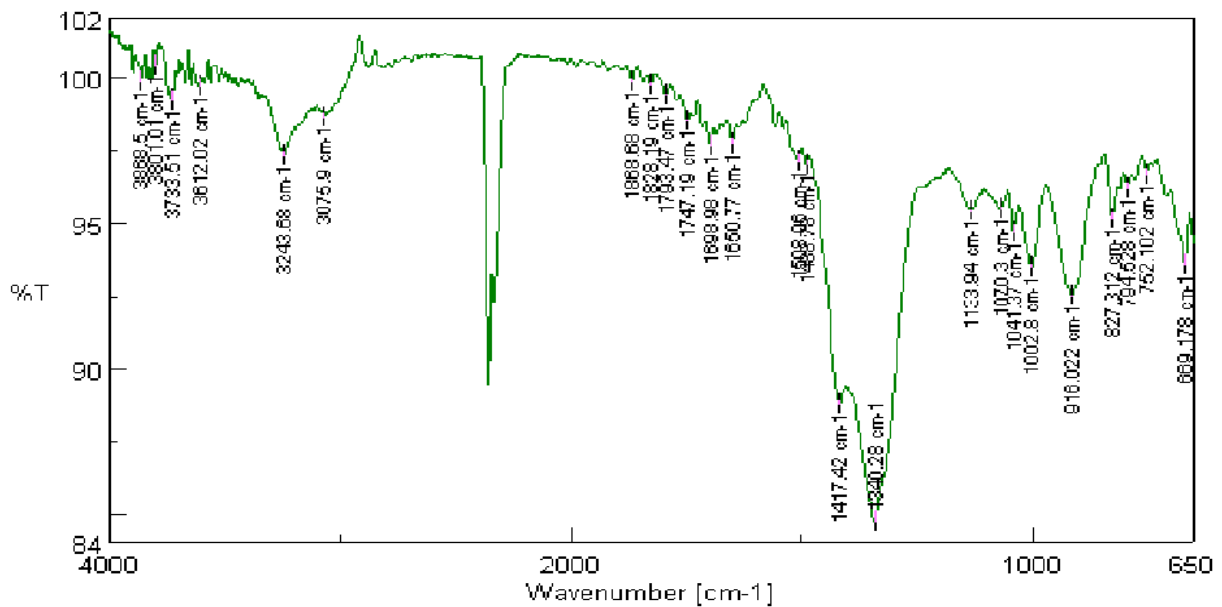
Εικ.1.7: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Ba-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 70% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 30% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



Εικ.1.8: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Ba-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 60% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 40% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



Εικ.1.9: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Ba-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 50% Ba(NO₃)₂, 50% Co(NO₃)₂·6H₂O, 22% ουρία, 37% H₃BO₃ και θερμοκρασία έψησης 350°C.



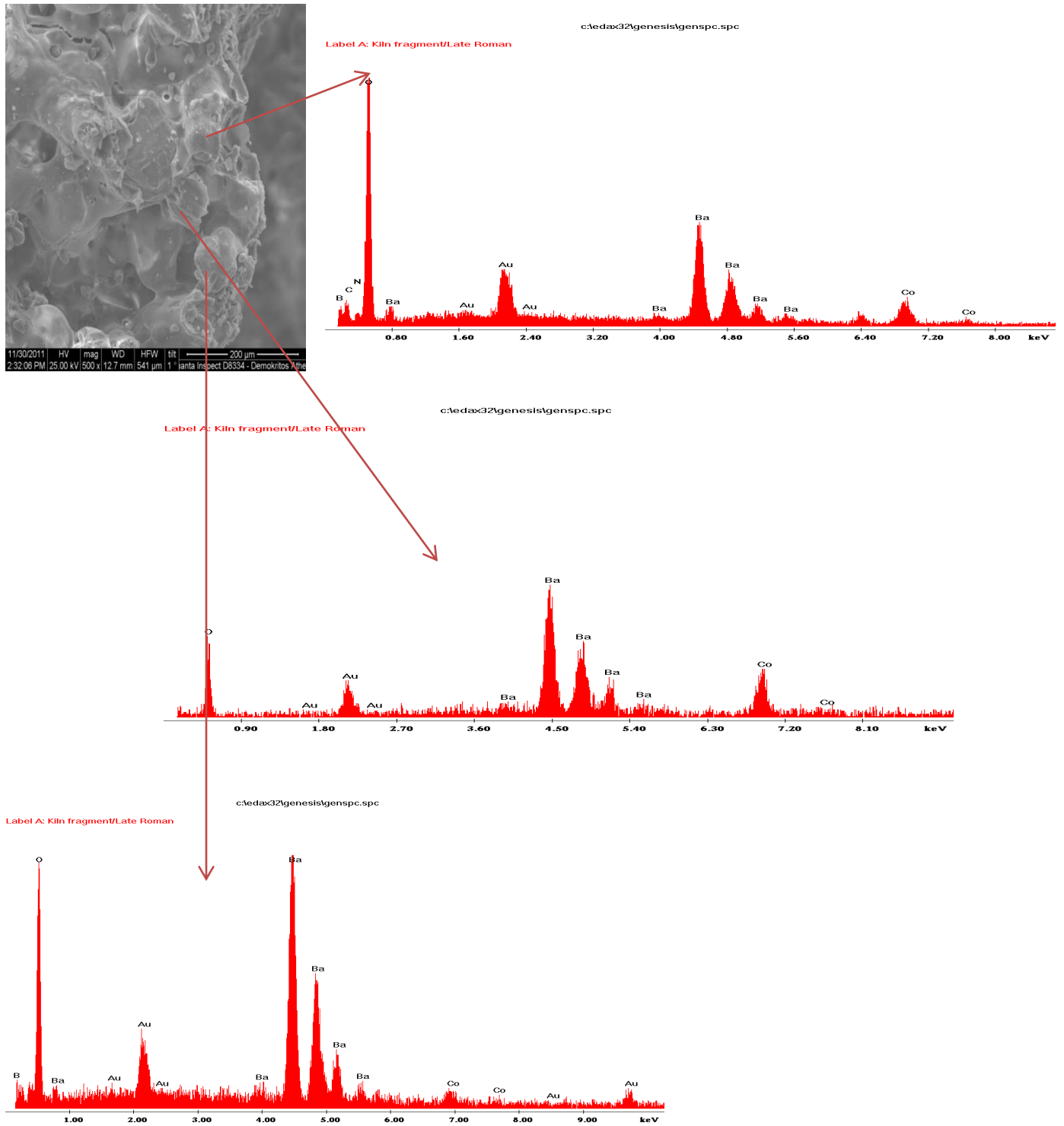
Εικ.1.10: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Ba-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 30% Ba(NO₃)₂, 70% Co(NO₃)₂·6H₂O, 22% ουρία, 37% H₃BO₃ και θερμοκρασία έψησης 350°C.

Παρατηρώντας τα φάσματα των δειγμάτων με αριθμούς πειραμάτων 27, 29, 30, 31 όπως παρουσιάζονται στις εικόνες 1.7, 1.8, 1.9 και 1.10 αντίστοιχα παρατηρούνται πολλές ομοιότητες ως προς την μορφολογία των κορυφών του φάσματός τους. Σε όλα τα παραπάνω δείγματα έχει γίνει η αντίδραση solution combustion, αλλά δεν είναι πλήρης. Το συμπέρασμα αυτό διεξάγεται από το ότι στα φάσματα ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές των αντιδραστηρίων $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, καθώς και του καυσίμου ουρία. Για το $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ η κορυφή είναι περίπου στα 1372 cm^{-1} και για το $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ οι κορυφές είναι στα 1640 , 1330 και 1235 cm^{-1} . Για την ουρία οι κορυφές είναι στα 3450 , 3350 , 1700 , 1600 , 1500 και 1150 cm^{-1} . Επομένως, τα παραπάνω συστατικά υπάρχουν στο τελικό δείγμα σε μη στοιχειομετρική σύνθεση.

Ακόμη, από τη βιβλιογραφία έχουμε ότι τα οξείδια δίνουν κορυφές σε κυματαριθμούς μικρότερους των 600 cm^{-1} , συνεπώς - λόγω του οργάνου με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις και δίνει φάσματα μέχρι 650 cm^{-1} - δεν μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την ύπαρξη οξειδίων μέσα στα δείγματα.

Τέλος, από την σύνθεση των δειγμάτων έχουμε ότι στο δείγμα 27 (εικ.1.7) έχουμε τη μέγιστη ποσότητα $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ενώ στο δείγμα 31 (εικ.1.10) έχουμε μέγιστη ποσότητα $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, πράγμα που αποτυπώνεται στις αντίστοιχες κορυφές των φασμάτων. Το τελικό συμπέρασμα είναι ότι δεν έχει γίνει πλήρης αντίδραση εφόσον ανιχνεύονται τα αντιδραστήρια, αλλά υπάρχουν μόνο ίχνη ουρίας, γι' αυτό κι έχουμε καθαρά κι ομοιόμορφα χρώματα.

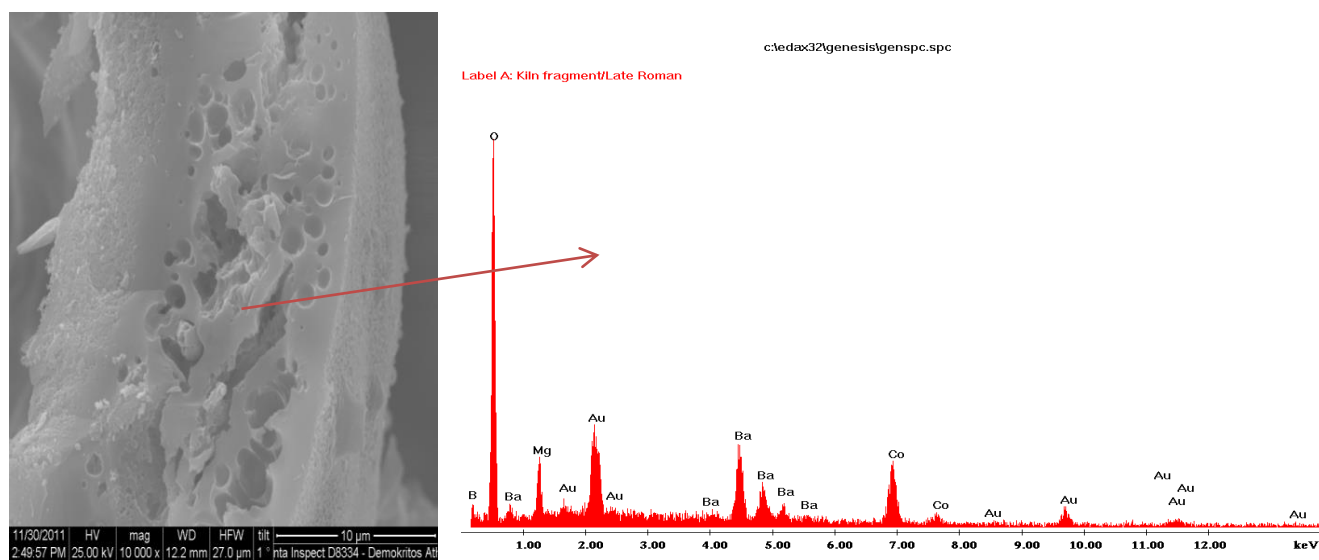
Για τη μελέτη της μικροδομής των χρωστικών Co-Ba-B-O λήφθηκαν φωτογραφίες με χρήση μικροσκοπίου SEM/EDAX. Στις μετρήσεις με το EDAX εντοπίστηκε σαν στοιχείο ο χρυσός, που προέρχεται από την επιχρύσωση που προηγήθηκε ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η μελέτη με το SEM.



Εικόνα 1.11: Φωτογραφία με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 90% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

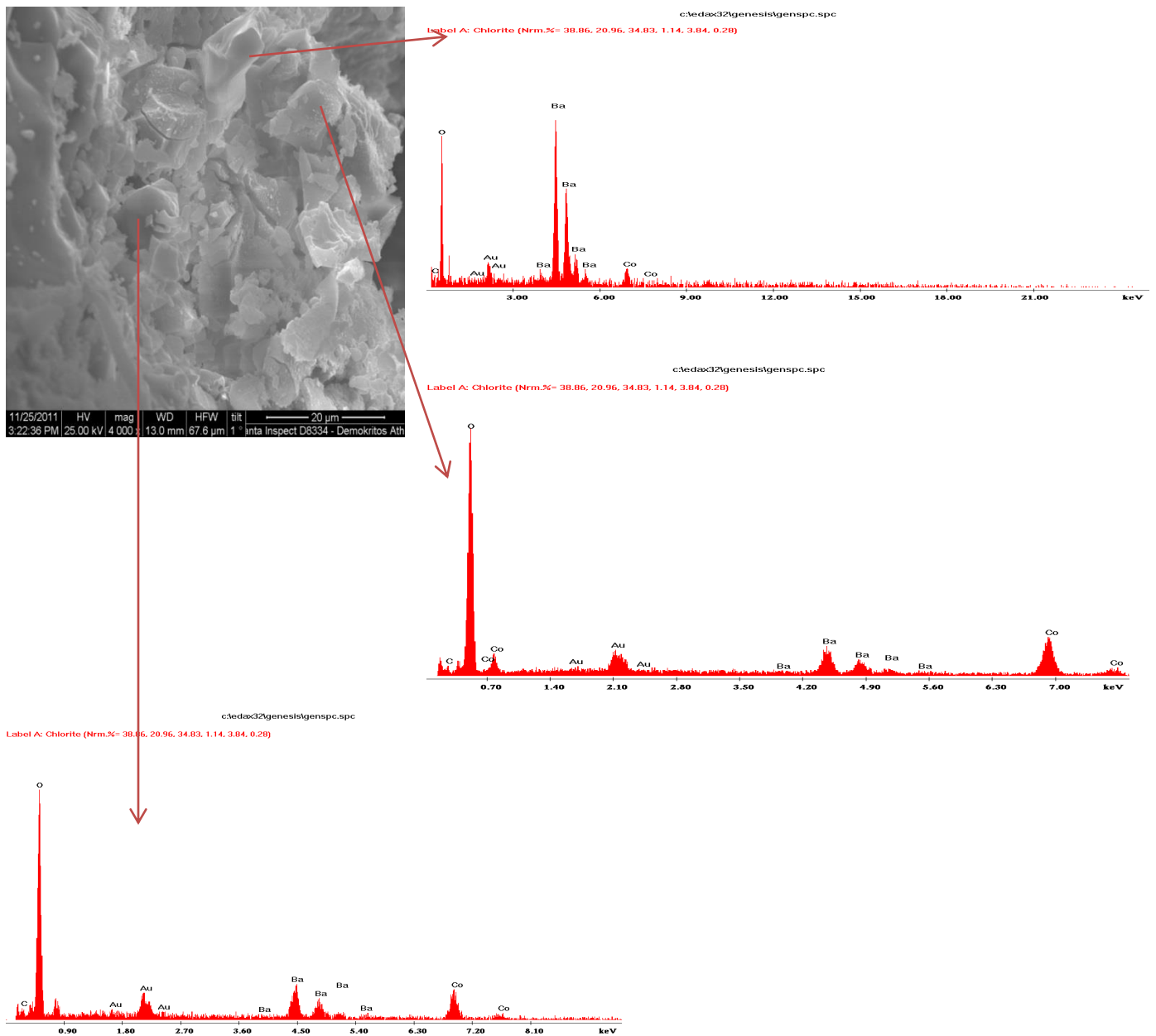
Σε συνθήκες solution combustion synthesis σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και σε χαμηλό χρόνο αντίδρασης ο σχηματισμός του σπινελίου σε διαφορετικά σημεία του μίγματος γίνεται παράλληλα και με διαφορετικά επίπεδα ολοκλήρωσης. Για το λόγο αυτό στην εικόνα 1.11 βλέπουμε στο EDAX διαφορετικές αναλογίες μεταξύ κοβαλτίου, βαρίου και οξυγόνου. Αυτό δείχνει διαφορετικά στάδια οργάνωσης του σπινελίου κι οι λόγοι που το βλέπουμε αυτό είναι ότι:

1. Το μίγμα παγώνει γρήγορα μόλις βγει από το φούρνο και δεν υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος ώστε κάποιες από τις αντιδράσεις να ολοκληρωθούν.
2. Σε διαφορετικά σημεία του μίγματος μπορεί να υπάρχει διαφορετική συγκέντρωση κάποιου συστατικού.



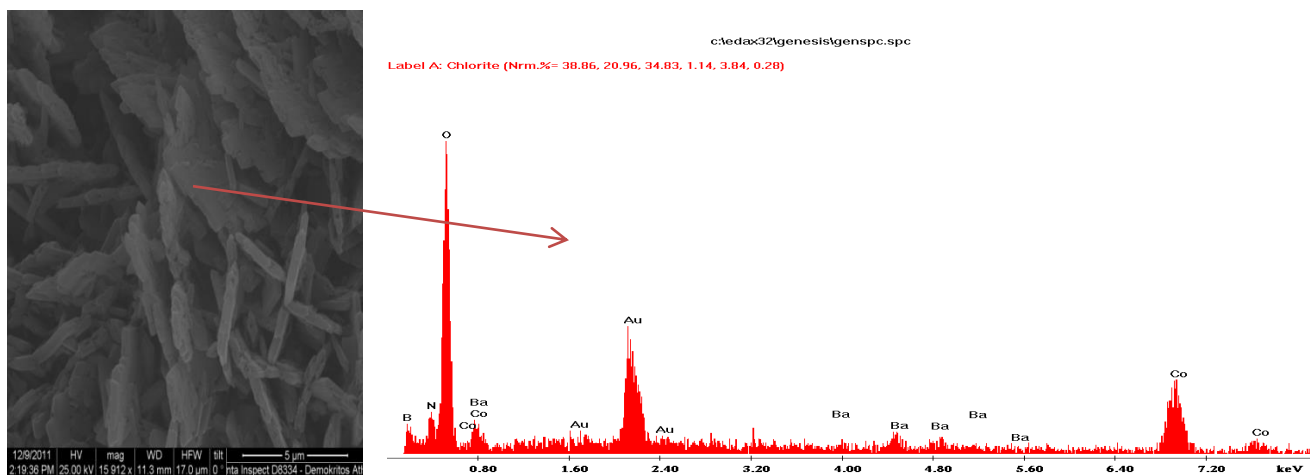
Εικόνα 1.12: Φωτογραφία με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 90% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

Εδώ, η ανάλυση με το EDAX έδειξε ότι είναι πιθανό να υπάρξει κι η ένωση $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$. Ίσως η ποσότητα του να είναι πολύ μικρή και γι' αυτό να μην ανιχνεύτηκε στην ανάλυση με XRD.



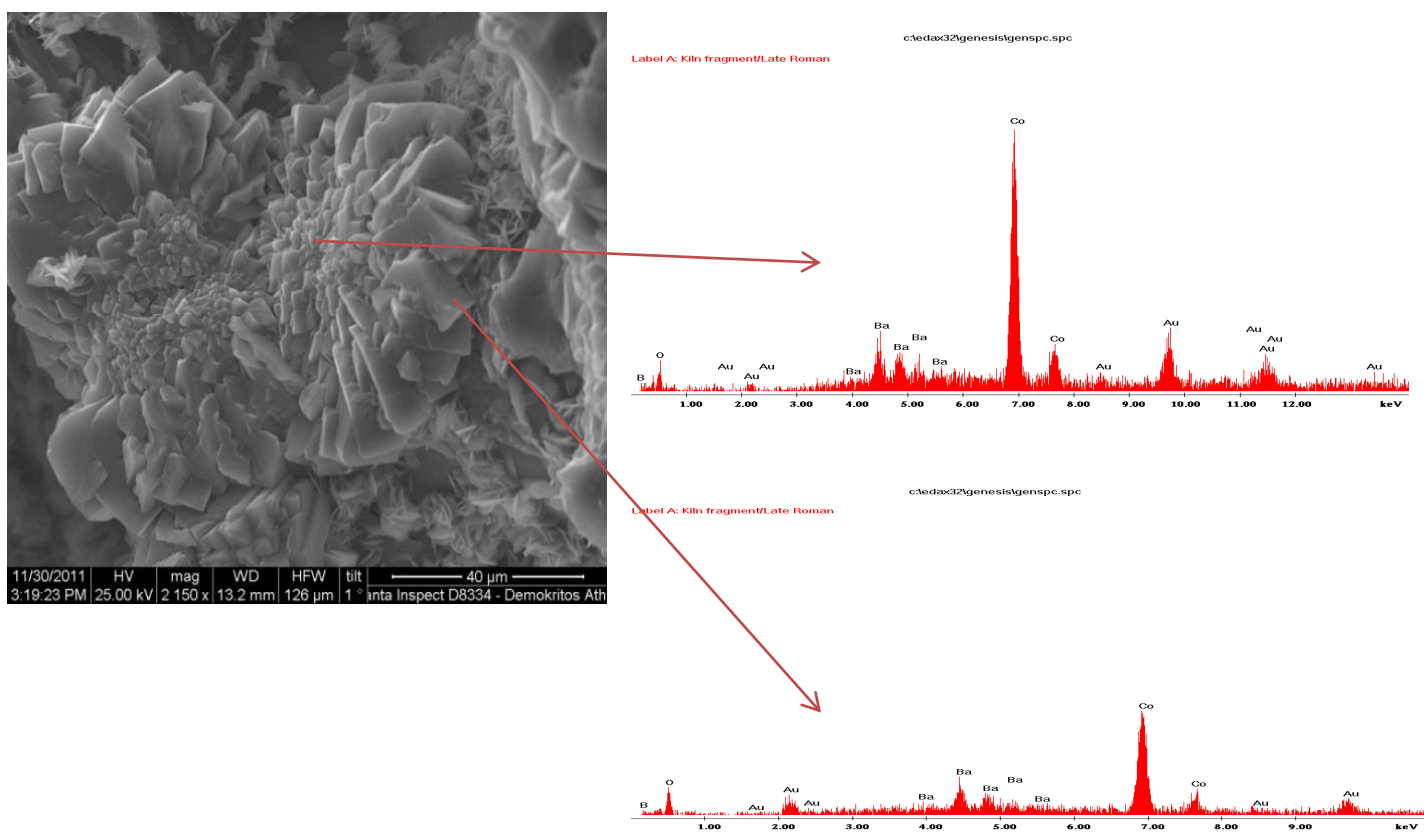
Εικόνα 1.13: φωτογραφία με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 80% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C .

Υπάρχουν και μη στοιχειομετρικά σπινέλια, όπως για παράδειγμα το $\text{BaCoO}_{2.8}$ και το $\text{BaCoO}_{2.63}$. Ίσως η ποσότητά τους είναι πολύ μικρή και να μην ανιχνεύτηκαν στο XRD. Η ανάλυση με EDAX, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.13, έδειξε ότι είναι πιθανή η ύπαρξή τους στα αναλυόμενα δείγματα, ενώ στην πρώτη παρατιθέμενη ανάλυση με EDAX φαίνεται οξείδιο του βαρίου.



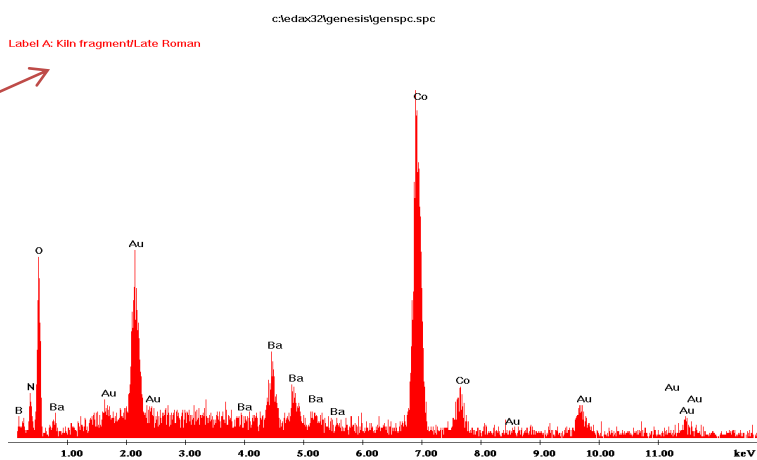
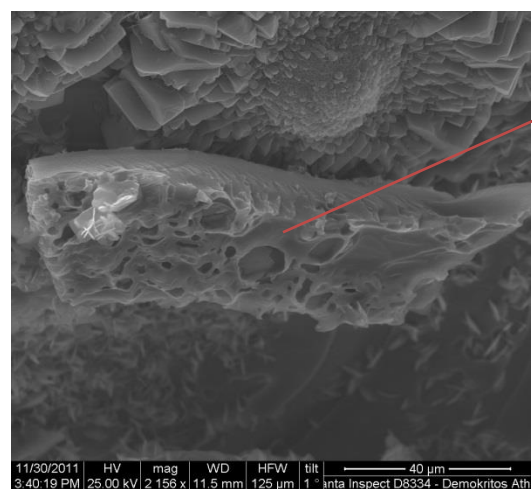
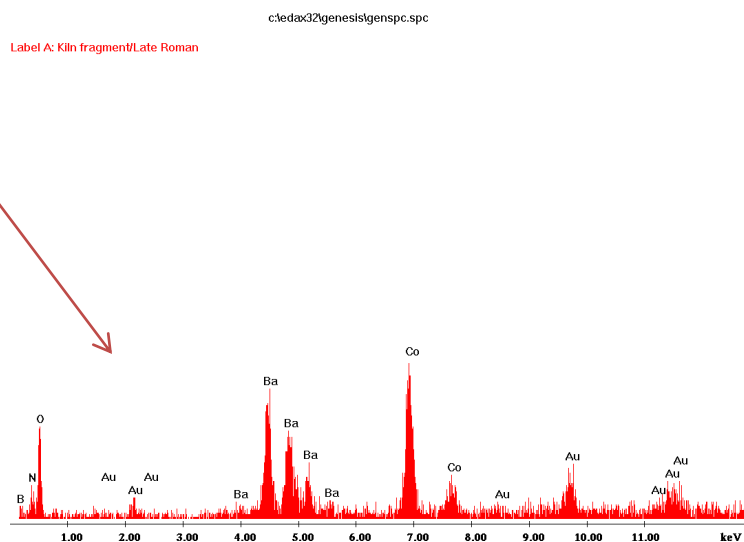
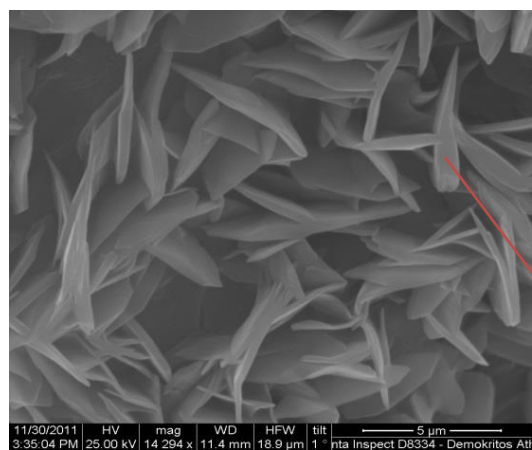
Εικόνα 1.14: φωτογραφία με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 70% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 30% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

Στην εικόνα 1.14 είναι πιθανό να απεικονίζεται το σπινέλλιο CoB_2O_4 , αν κι υπάρχουν και ίχνη βαρίου.

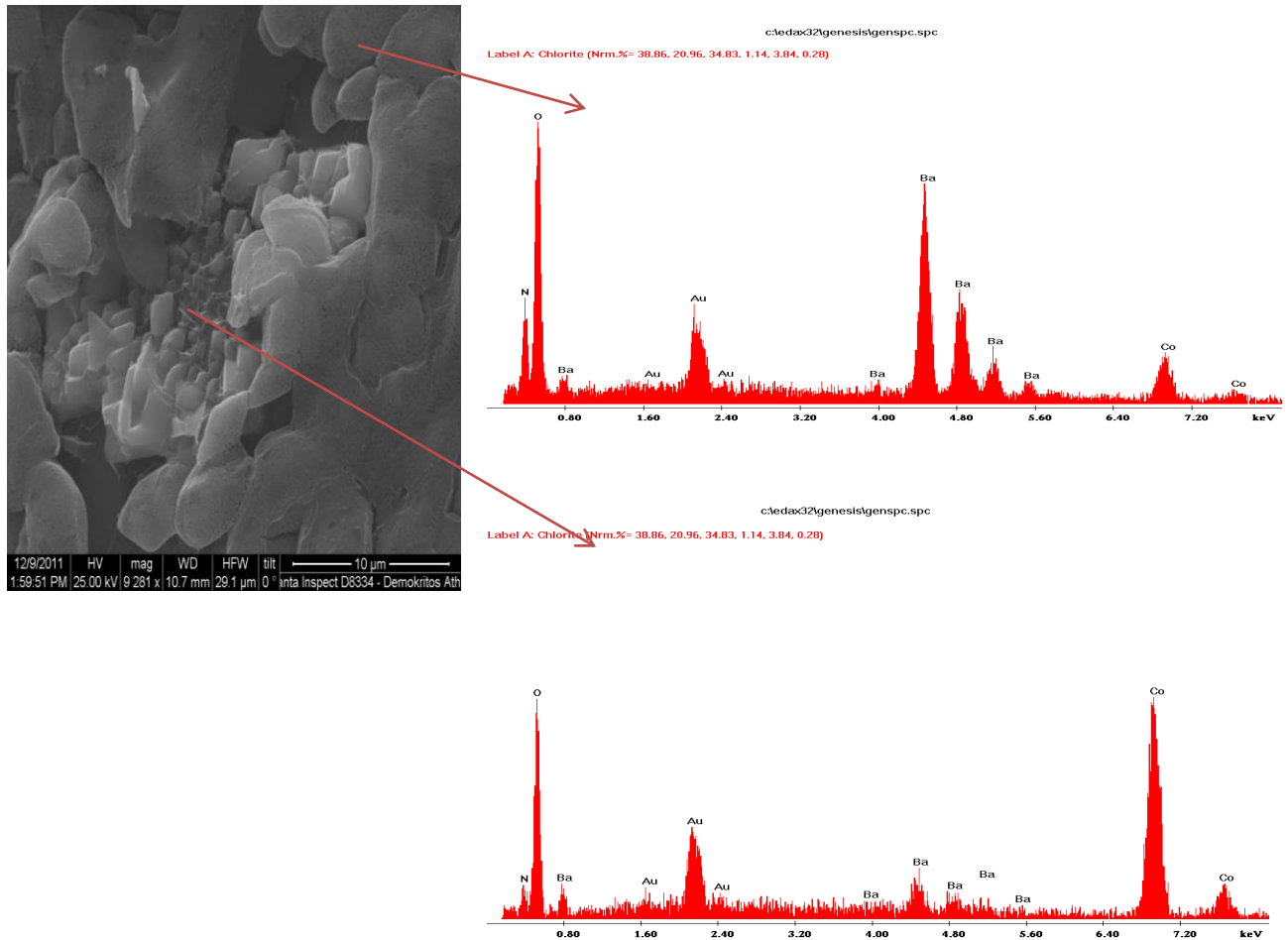


Εικόνα 1.15: φωτογραφία με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 60% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 40% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

Σε συνθήκες solution combustion synthesis σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και σε χαμηλό χρόνο αντίδρασης ο σχηματισμός του σπινελλίου σε διαφορετικά σημεία του μίγματος γίνεται παράλληλα και με διαφορετικά επίπεδα ολοκλήρωσης. Για το λόγο αυτό στην εικόνα 1.15 βλέπουμε στο EDAX διαφορετικές αναλογίες μεταξύ κοβαλτίου, βαρίου και οξυγόνου. Τα διαφορετικά αυτά επίπεδα ανάπτυξης του σπινελλίου φαίνονται και στις εικόνες 1.16 και 1.17.

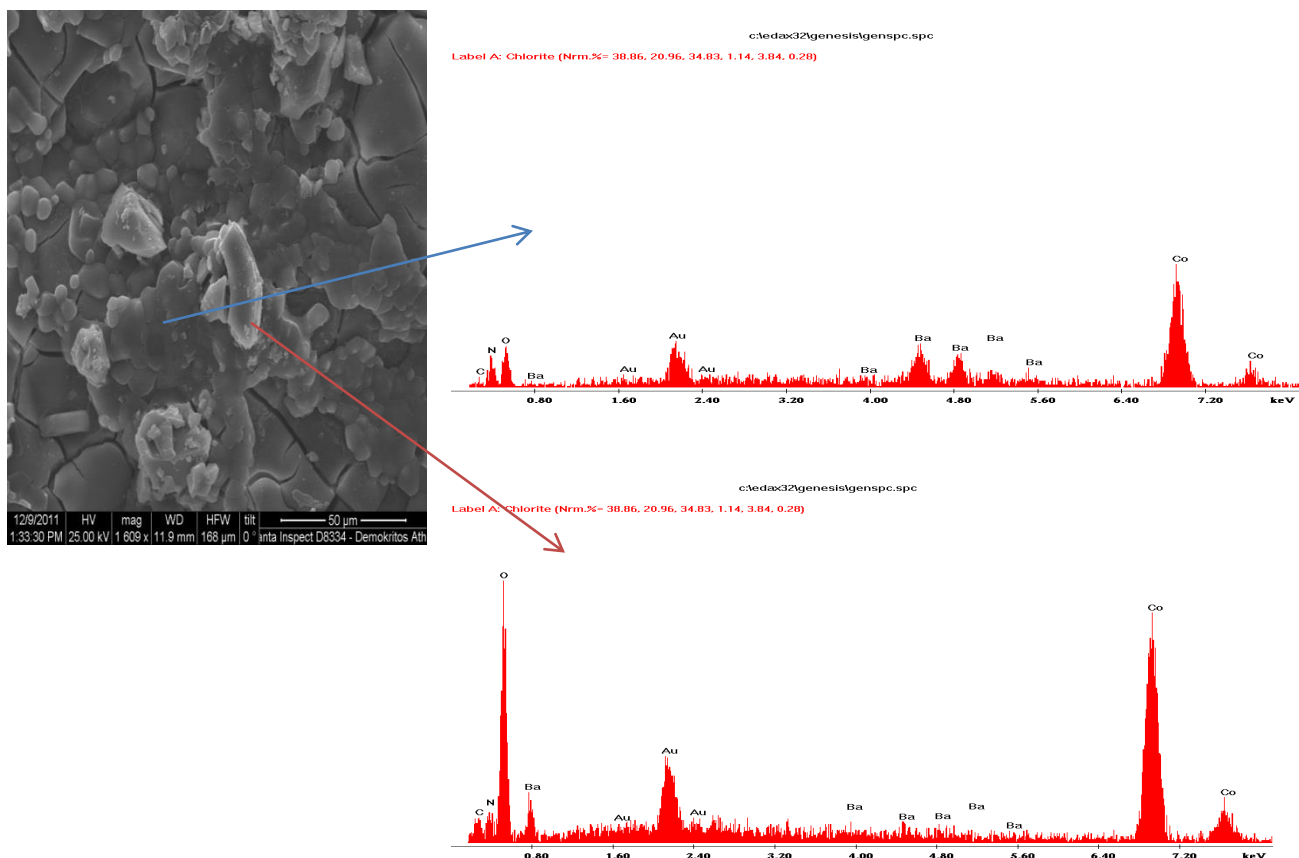


Εικόνες 1.16 – 1.17: φωτογραφίες με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 60% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 40% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



Εικόνα 1.18: φωτογραφίες με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 50% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 50% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

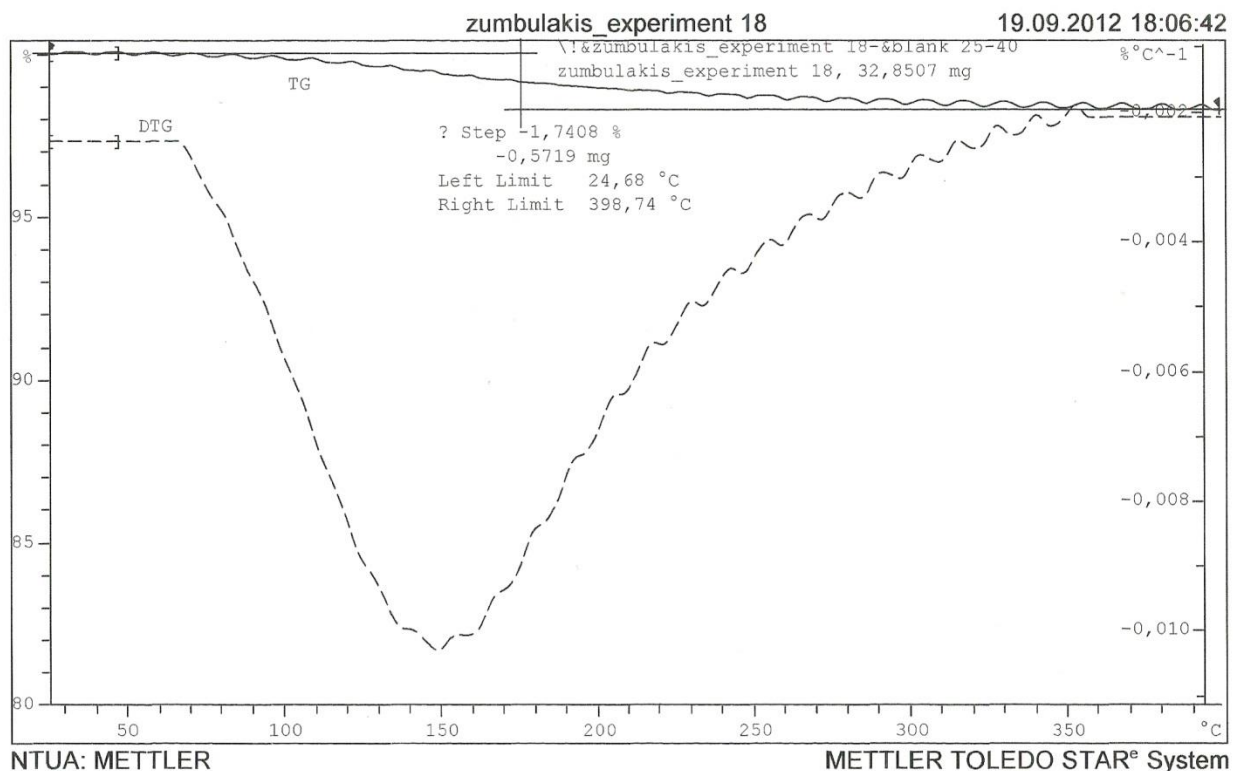
Στην εικόνα 1.18 βλέπουμε διαφορετικά στάδια ένταξης του κοβαλτίου στην κρυσταλλική δομή του οξειδίου του βαρίου ή αντίστροφα της ένταξης του βαρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του οξειδίου του κοβαλτίου.



Εικόνα 1.20: φωτογραφία με SEM/EDAX της χρωστικής Co-Ba-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 30% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 70% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

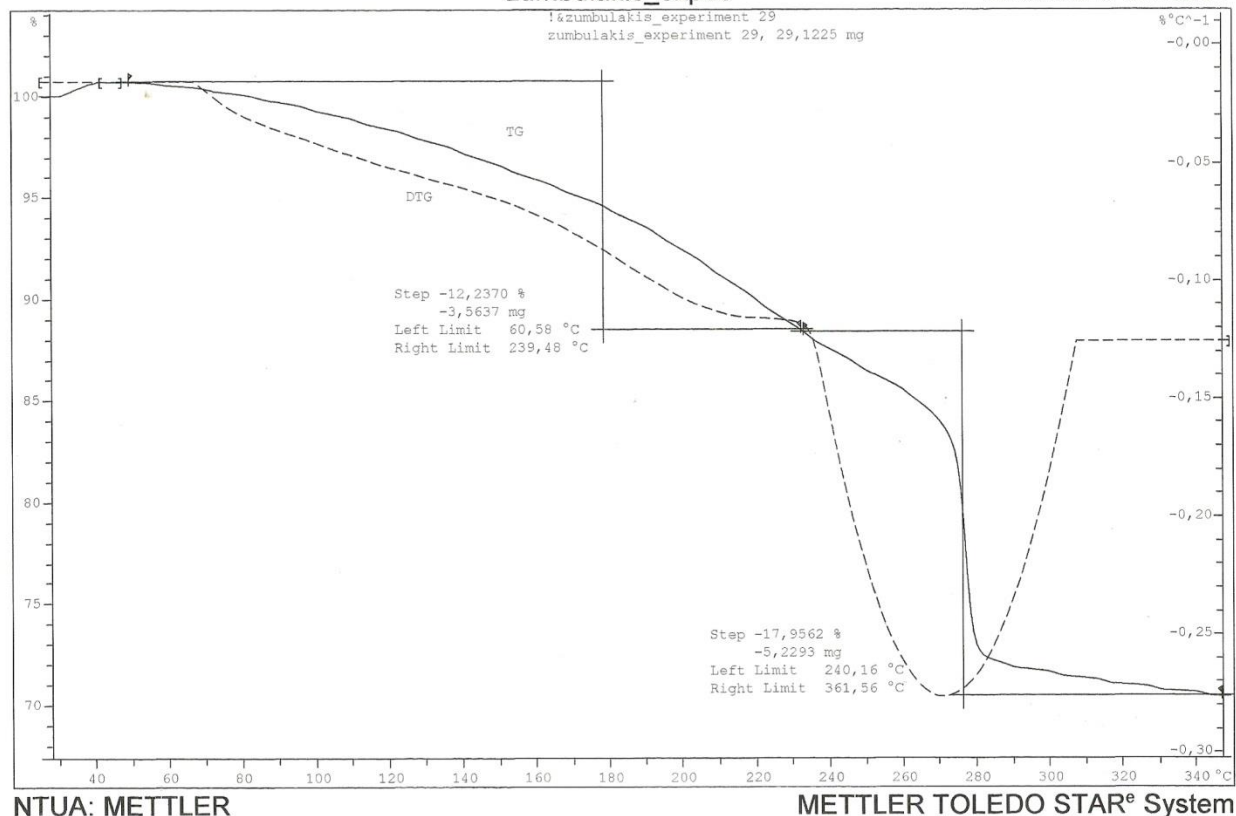
Στην εικόνα 1.20 φαίνεται σύμφωνα με το πρώτο EDAX ένα στάδιο σχηματισμού σπινελλίου με τα στοιχεία Co-Ba-O και με βάση το δεύτερο EDAX το οξείδιο του κοβαλτίου.

Ακόμη, οι παραχθείσες χρωστικές Co-Ba-B-O μελετήθηκαν με χρήση θερμοζυγού. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρισμού επιλέχθηκε ώστε να υπάρξει καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων και το διάγραμμα δείχνει ακριβώς σε ποιά θερμοκρασία ξεκινάει η αντίδραση. Επιπλέον, επειδή τα βασικά αντιδραστήριά μας περιέχουν νιτρικά κι επομένως κρυσταλλικά νερά, το γεγονός ότι ο θερμοζυγός θερμαίνει το δείγμα βοηθάει στο να βρεθεί σε ποιά θερμοκρασία χάνονται αυτά τα νερά. Από τη βιβλιογραφία, το νιτρικό κοβάλτιο χάνει ένα νερό στους 50 °C κι άλλα τρία από τα νερά του στους 55 °C, ενώ έχει σημείο τήξης στους 60 °C. [48]



Εικ.1.21: Διάγραμμα TG/DTG της χρωστικής Co-Ba-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 65.5% Ba(NO₃)₂, 34.5% Co(NO₃)₂·6H₂O, 25.5% ουρία, 15% H₃BO₃ και θερμοκρασία έψησης 350°C.

Στο διάγραμμα που παρουσιάζεται στην εικόνα 1.21 στους 70 °C η καμπύλη DTG αρχίζει να πέφτει, επομένως στην θερμοκρασία αυτή συντελείται ενδόθερμη αντίδραση. Πιθανόν στη θερμοκρασία αυτή να γίνεται η διάσπαση των νιτρικών σύμφωνα με τις αντιδράσεις (ii) και (v). Στους 150 °C η καμπύλη DTG ξεκινά μία ανοδική πορεία που σηματοδοτεί την έναρξη της εξώθερμης αντίδρασης solution combustion. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται κι από την αντίστοιχη απώλεια βάρους που παρατηρείται στην καμπύλη TG στους 180 °C, δηλαδή λίγο μετά την έναρξη της αντίδρασης.



Εικ.1.22: Διάγραμμα TG/DTG της χρωστικής Co-Ba-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 60% Ba(NO₃)₂, 40% Co(NO₃)₂·6H₂O, 25.5% ουρία, 15% H₃BO₃ και θερμοκρασία έψησης 350°C.











Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα της εικόνας 1.22, φαίνεται ότι από τους 70 °C και μετά υπάρχει μία απώλεια βάρους βάσει της καμπύλης TG. Αυτό προκαλείται από την αλώλεια των κρυσταλλικών νερών των αντιδραστηρίων. Το νιτρικό κοβάλτιο χάνει ένα νερό στους 50 °C κι άλλα τρία από τα νερά του στους 55 °C. Ακόμη, στους 230 °C ξεκινά μία σειρά ενδόθερμων αντιδράσεων, αφού η καμπύλη DTG έχει πτωτική τάση. Σε αυτή τη θερμοκρασία ξεκινά η διάσπαση των νιτρικών σύμφωνα με τις αντιδράσεις (ii) και (v). Στη συνέχεια, στους 250 °C σηματοδοτείται η έναρξη μίας εξώθερμης αντίδρασης – της solution combustion – αφού η καμπύλη DTG σημειώνει ανοδική πορεία. Τέλος στους 300 °C γίνεται η διάσπαση του βορικού οξέος, σύμφωνα με την αντίδραση (iii).

Συγκρίνοντας τα δύο ανωτέρω διαγράμματα θερμοζυγού, παρατηρείται ότι στην αναλυόμενη χρωστική της εικόνας 1.22 η έναρξη της αντίδρασης solution combustion

γίνεται στους 250 °C, δηλαδή σε πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτή της χρωστικής της εικόνας 1.21 που γίνεται στους 150 °C. Αυτό συμβαίνει διότι το βορικό οξύ λειτουργεί ως αναστολέας της έναρξης της αντίδρασης solution combustion. Έτσι στη δεύτερη περίπτωση που στο αρχικό μίγμα προστέθηκε 23% παραπάνω βορικό οξύ η αντίδραση ξεκίνησε 100 °C αργότερα. Το γεγονός αυτό είναι θετικό γιατί όταν η έναρξη της αντίδρασης γίνεται νωρίς, όπως για παράδειγμα συνέβη στην περίπτωση της εικόνας 1.21 το δείγμα δεν προλαβαίνει να φτάσει ποτέ στη θερμοκρασία του φούρνου με αποτέλεσμα η αντίδραση να είναι χαμηλής ενέργειας και να μην υπάρχει αρκετός χρόνος ώστε να δημιουργηθούν τα επιθυμητά σπινέλλια. Γι' αυτό και το δείγμα της εικόνας 1.21 έχει ένα μπλε σκούρο και καθόλου ομοιογενές χρώμα, ενώ το δείγμα της εικόνας 1.22 ένα ομοιόμορφο κι έντονο μωβ. Αυτό βέβαια που ευνόησε το δείγμα του οποίου η ανάλυση παρουσιάζεται στην εικόνα 1.21 είναι ότι περιείχε 3% παραπάνω ποσό ουρίας κι αυτό αύξησε την ενέργεια της αντίδρασης, καθώς η ουρία λειτουργεί ως καύσιμη ύλη στην αντίδραση solution combustion.

Ακολουθεί πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Ba-B-O που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.

Πιν. 1.2: Πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Ba-B-O που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.

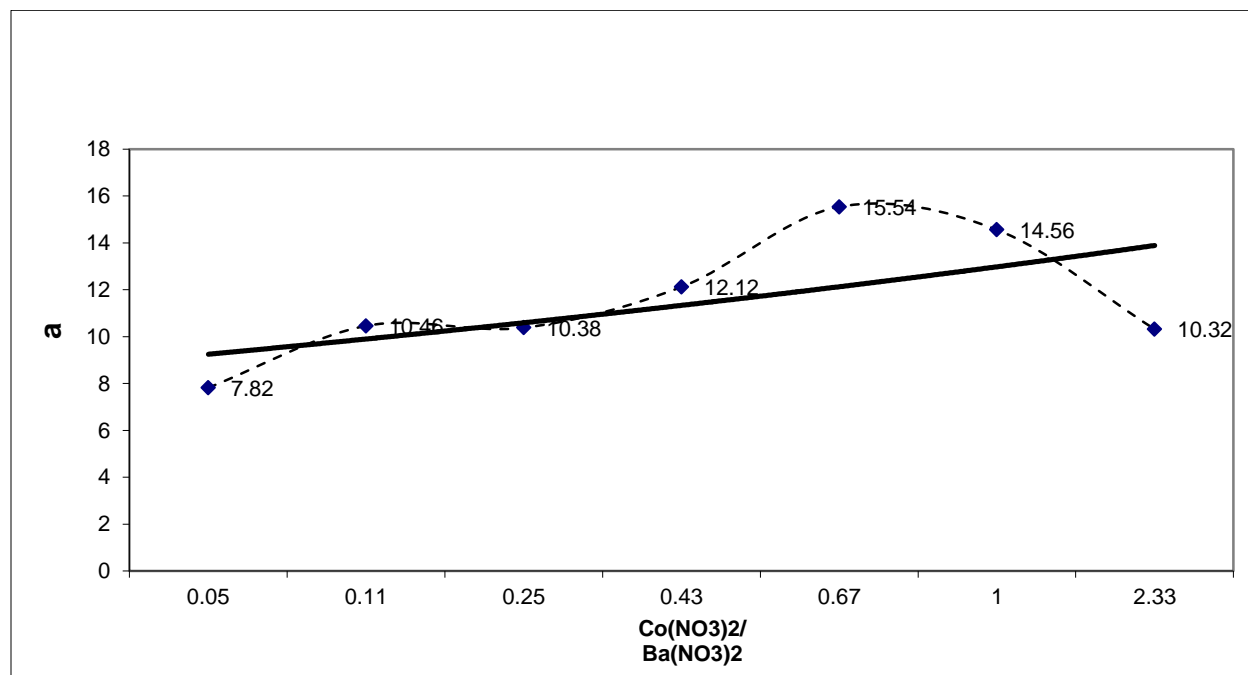
18	20	19	24	25	26	27	29	30	31
65% Ba(NO ₃) ₂ 35% Co(NO ₃) ₂ 25% urea 15%H ₃ BO ₃ T= 350°C	70% Ba(NO ₃) ₂ 30% Co(NO ₃) ₂ 60% urea 22%H ₃ BO ₃ T= 500°C	95% Ba(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C	90% Ba(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C	85% Ba(NO ₃) ₂ 15% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C	80% Ba(NO ₃) ₂ 20% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C	70% Ba(NO ₃) ₂ 30% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C	60% Ba(NO ₃) ₂ 40% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C	50% Ba(NO ₃) ₂ 50% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C	30% Ba(NO ₃) ₂ 70% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37%H ₃ BO ₃ T= 350°C
									

Στον παραπάνω πίνακα χρωμάτων απεικονίζεται το χρωματικό αποτέλεσμα των χρωστικών Co-Ba-B-O. Τα δύο πρώτα δείγματα που απεικονίζονται διαφέρουν σε σχέση με τα υπόλοιπα καθώς έχουν διαφορετική σύσταση σε παραπάνω από ένα αντιδραστήρια καθώς και στη θερμοκρασία έψησης. Το δείγμα 18 με αναλογία κύριων συστατικών 65% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 35% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ είναι αυτό του οποίου η ανάλυση με θερμοζυγό παρουσιάζεται στην εικόνα 1.21. Όπως ειπώθηκε και παραπάνω η θερμοκρασία της αντίδρασης solution combustion ήταν πολύ μικρή οπότε δεν υπήρξε ο απαραίτητος χρόνος ώστε να δημιουργηθούν τα σπινέλλια και γι' αυτό το χρώμα του είναι πολύ σκούρο μπλε με ψίγματα μωβ. Αυτό οφείλεται στην μικρή ποσότητα βορικού οξέος που προστέθηκε στο αρχικό μίγμα. Στο δεύτερο δείγμα με τον αριθμό 20 που παρουσιάζεται στον πίνακα προστέθηκε πολύ περισσότερη ουρία και βορικό οξύ σε σχέση με το πρώτο και αυξήθηκε κι η θερμοκρασία έψησής του. Λόγω της αύξησης του βορικού οξέος τα σπινέλλια είχαν το χρόνο να σχηματιστούν γι' αυτό και έχει πολύ καλύτερο χρώμα. Ωστόσο, το ποσό της ουρίας που προστέθηκε στο αρχικό μίγμα ήταν παραπάνω απ' όσο χρειαζόταν γι' αυτό και το παραχθέν μωβ-μπλε χρώμα αλλοιώθηκε με ψίγματα μαύρου από την ουρία που δεν κάηκε εξ ολοκλήρου. Ακόμη, το δείγμα 20 έχει περισσότερο μπλε χρώμα συγκριτικά με το 27 που έχουν την ίδια αναλογία κύριων συστατικών. Αυτό συμβαίνει διότι στο δείγμα 20 προστέθηκε λιγότερο ποσό βορικού οξέος και το οξειδίο του κοβαλτίου χρησιμοποιείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στην αντίδραση με το οξειδίο του βαρίου προς σχηματισμό του BaCoO_2 που δίνει το μπλε χρώμα. Αντίθετα, στο δείγμα 27, ενώ έχουν την ίδια αναλογία νιτρικού βαρίου και νιτρικού κοβαλτίου προστέθηκε περισσότερο βορικό οξύ, οπότε το οξειδίο του κοβαλτίου αντέδρασε και με το οξειδίο του βορίου, εκτός από το οξειδίο του βαρίου κι έτσι παράχθηκε συμπληρωματικά κι η ένωση CoB_2O_4 που δίνει το ροζ χρώμα και το τελικό αποτέλεσμα είναι μωβ.

Στα υπόλοιπα οκτώ δείγματα που παρουσιάζονται στον πίνακα διατηρήθηκαν σταθερά τα ποσά της ουρίας και του βορικού οξέος, όπως κι η θερμοκρασία έψησης κι μεταβάλλεται μόνο η αναλογία των κύριων συστατικών, δηλαδή του νιτρικού κοβαλτίου και του νιτρικού βαρίου. Και τα οκτώ αυτά δείγματα έχουν ομοιόμορφο χρώμα και με βάση την ανάλυση με θερμοζυγό του δείγματος 29 που φαίνεται στην εικόνα 1.22

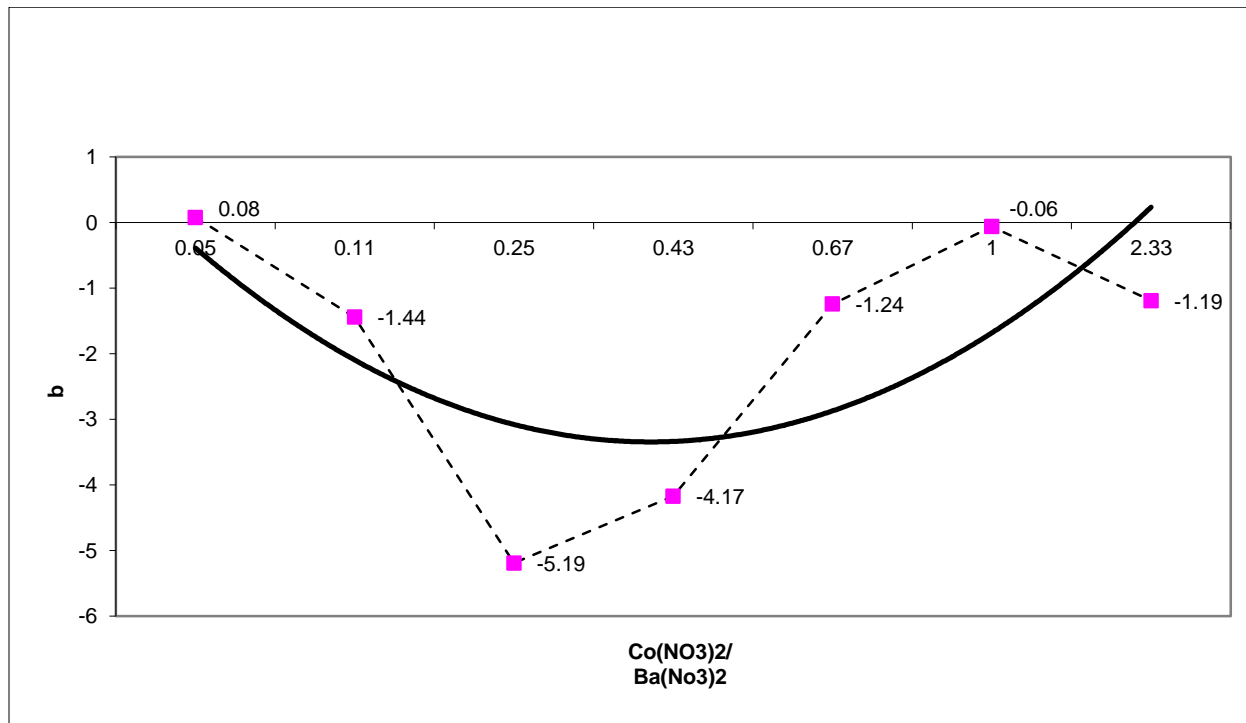
συμπεραίνεται ότι το ποσό του βορικού οξέος που προστέθηκε σε αυτά τα αρχικά μίγματα ήταν ικανοποιητική για να γίνει η έναρξη της αντίδρασης σε αρκετά μεγάλη θερμοκρασία ώστε να δημιουργηθούν τα επιθυμητά σπινέλλια. Στα δείγματα αυτά παρατηρείται ότι με αύξηση του νιτρικού κοβαλτίου το χρώμα των χρωστικών γίνεται πιο έντονο και πιο σκούρο. Αυτό βασίζεται στο ότι τα σπινέλλια CoB_2O_4 και BaCoO_2 , που ανιχνεύθηκαν στις αναλύσεις με XRD που παρουσιάζονται στις εικόνες 1.1 έως 1.6 και που είναι υπεύθυνα για το τελικό χρώμα του δείγματος έχουν ως βάση το κοβάλτιο. Οπότε με αύξηση της συγκέντρωσης του νιτρικού κοβαλτίου, που τροφοδοτεί τη φάση με κοβάλτιο, υπάρχει κι αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης των δύο ενώσεων.

Στα διαγράμματα με τα χαρακτηριστικά των παραχθέντων χρωμάτων των χρωστικών Co-Ba-B-O που ακολουθούν (διαγρ. 1.2 έως 1.5) χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των χρωστικών που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα χρωμάτων, με εξαίρεση τα δύο πρώτα δείγματα. Αυτή η επιλογή έγινε διότι τα δύο αυτά δείγματα διαφέρουν σε ποσότητα σε παραπάνω από ένα αρχικά αντιδραστήρια και δεν ήταν δυνατή η σύγκρισή τους με τα υπόλοιπα. Τέλος, από τα υπόλοιπα οκτώ δείγματα παραλήφθηκε αυτό με αναλογία κύριων συστατικών 85% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 15% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.



Διάγρ. 1.2: Εξάρτηση του παράγοντα a από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H_3BO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων, όταν η τιμή της παραμέτρου a είναι θετική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το κόκκινο, ενώ αν είναι αρνητική προς το πράσινο. Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι με αύξηση της αναλογίας των κύριων συστατικών το κόκκινο χρώμα αυξάνεται. Με αύξηση του νιτρικού κοβαλτίου και μείωση του νιτρικού βαρίου αυξάνεται η πιθανότητα αντίδρασης του οξειδίου του κοβαλτίου με το οξείδιο του βορίου, παρά με το οξείδιο του βαρίου. Γι' αυτό με αύξηση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου αυξάνεται το κόκκινο στις χρωστικές.



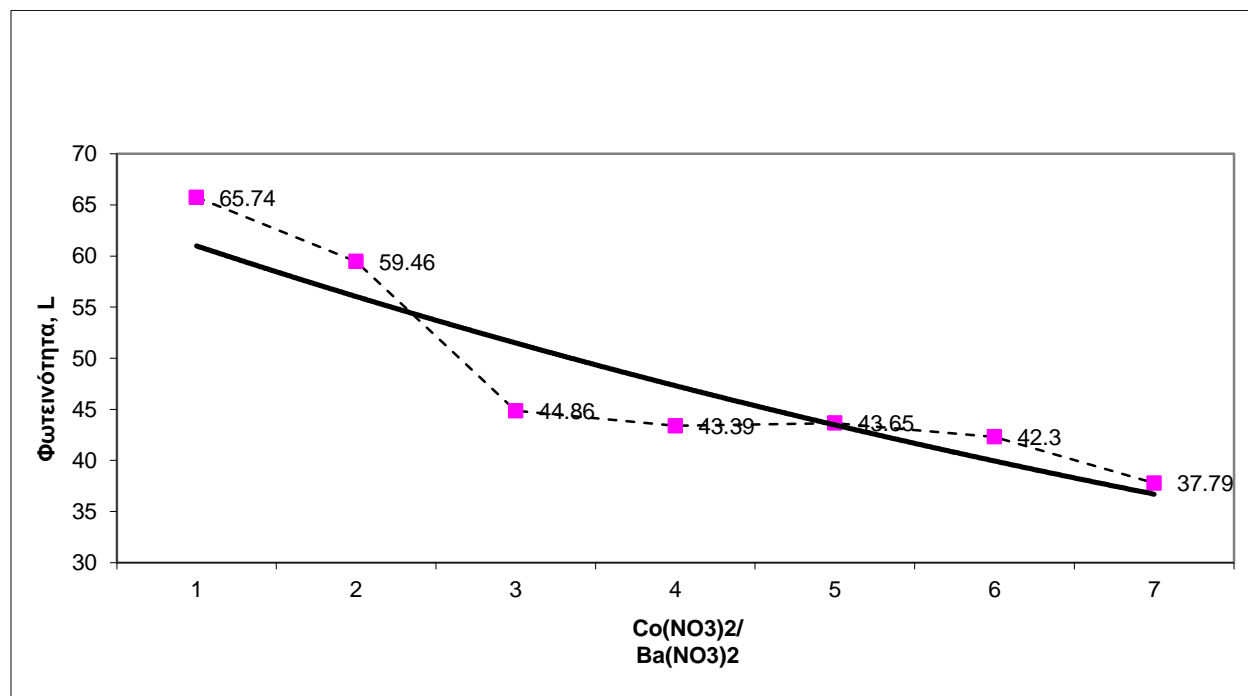
Διάγρ. 1.3: Εξάρτηση του παράγοντα b από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$).

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων όταν η τιμή της παραμέτρου b είναι θετική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το κίτρινο, ενώ αν είναι αρνητική κυμαίνεται προς το μπλε. Όσο μειώνεται η τιμή της παραμέτρου b (για αρνητικές τιμές b) τόσο περισσότερο μπλε περιέχεται στη χρωστική.

Κατά την αντίδραση solution combustion υπάρχουν παράλληλες αντιδράσεις του οξειδίου του κοβαλτίου με το οξείδιο του βαρίου και το οξείδιο του βορίου. Αρχικά, καθώς συντελούνται κι οι δύο αντιδράσεις αυξάνεται και το κόκκινο (διάγρ. 1.2) και το

μπλε (διάγρ. 1.3). Στην αρχή η αντίδραση είναι περιορισμένη από την ποσότητα του νιτρικού κοβαλτίου. Για αναλογία κύριων συστατικών μέχρι 0.25 η συγκέντρωση του κοβαλτίου αυξάνεται, το οξειδίο του κοβαλτίου αντιδρά με το οξειδίο του βαρίου προς το σχηματισμό της ένωσης $BaCoO_2$ που δίνει μπλε, έτσι βλέπουμε την αύξηση του μπλε στην καμπύλη του b. Καθώς όμως το νιτρικό κοβάλτιο συνεχίζει να αυξάνεται και το νιτρικό βάριο να μειώνεται το οξειδίο του κοβαλτίου αντιδρά με το οξειδίο του βορίου αφού η ποσότητα του βαρίου δεν επαρκεί και να σχηματίζει την ένωση CoB_2O_4 που δίνει το ροζ χρώμα. Έτσι, η ποσότητα του μπλε μειώνεται και βλέπουμε τη μείωση του μπλε στην καμπύλη του b που είναι αύξουσα για αναλογία κύριων συστατικών μεγαλύτερη του 0,25. Εξαιρεση αποτελεί το τελευταίο σημείο (δείγμα 31) στο οποίο το μπλε αυξάνεται σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα. Πιθανολογείται ότι το δείγμα 31 ίσως να έχει μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων και γι' αυτό να είναι πιο σκούρο.

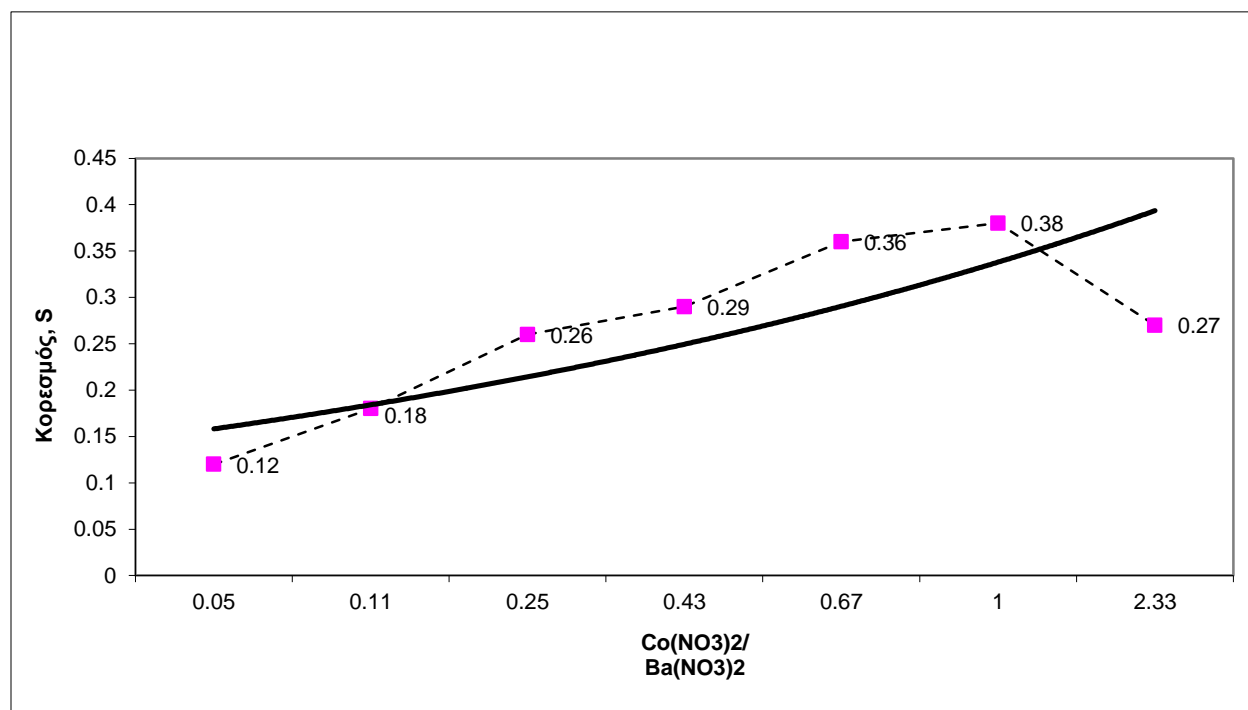
Στο διάγραμμα που ακολουθεί (διάγρ. 1.4) παρουσιάζεται η εξάρτηση της φωτεινότητας του χρώματος των παραχθέντων χρωστικών σε εξάρτηση από την αναλογία των δύο κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.



Διάγρ. 1.4: Εξάρτηση της φωτεινότητας από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$).

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα με αύξηση της αναλογίας των δύο κύριων συστατικών $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ έχουμε μείωση της φωτεινότητας του χρώματος. Αυτό επιβεβαιώνεται κι από τον πίνακα χρωμάτων που προηγήθηκε. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του νιτρικού κοβαλτίου τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των ενώσεων που περιέχουν κοβάλτιο κι οι οποίες είναι υπεύθυνες για το χρώμα της ένωσης. Οπότε όσο περισσότερο κοβάλτιο υπάρχει στο σύστημα τόσο πιο σκούρο είναι το χρώμα, κι επομένως τόσο μικρότερη και η φωτεινότητα.

Ακολουθεί το διάγραμμα 1.5 που δείχνει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.

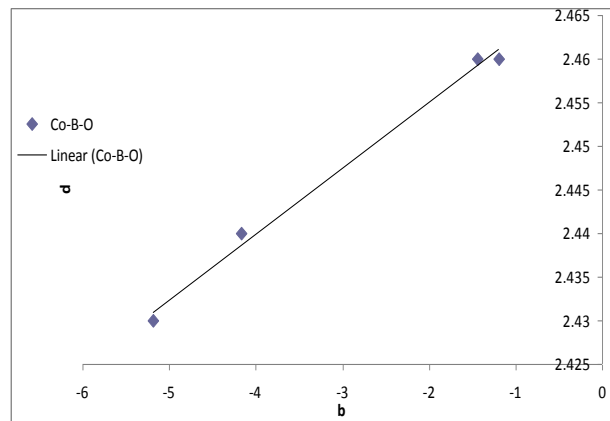
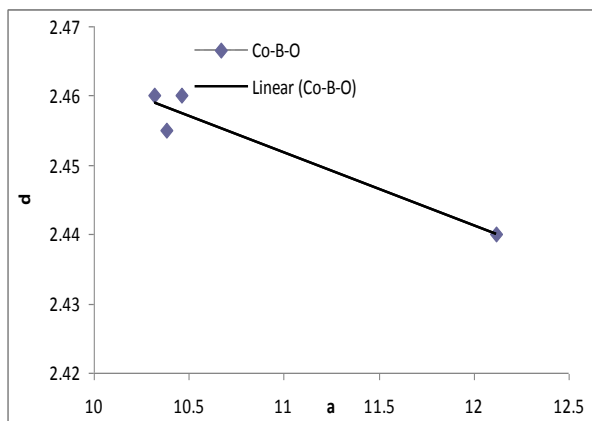


Διάγρ. 1.5: Εξάρτηση του κορεσμού από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H_3BO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Το παραπάνω διάγραμμα εκφράζει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των δύο κύριων συστατικών. Ένα χρώμα 100% κορεσμένο σημαίνει ότι είναι εντελώς καθαρό χρώμα χωρίς άλλες προσμίξεις χρωμάτων, ενώ 0% κορεσμός υποδηλώνει την μη ύπαρξη χρώματος (γκρίζο). Στα μίγματα το ποσοστό του κορεσμού

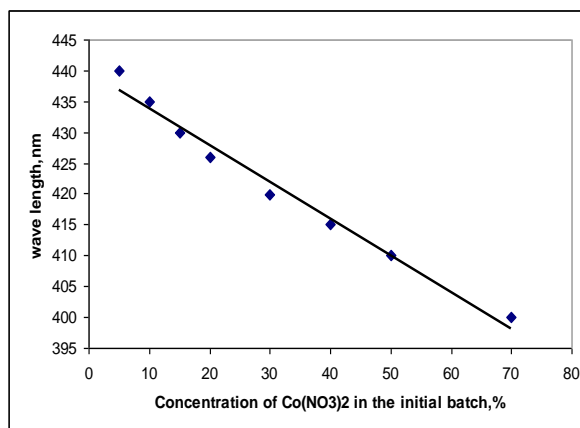
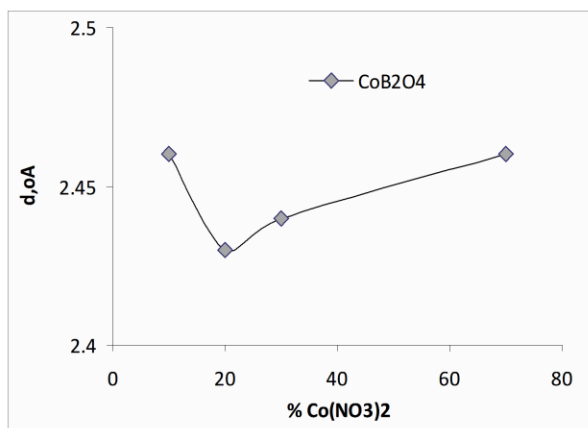
κυμαίνεται κάπου ενδιάμεσα. Επομένως, με βάση το παραπάνω διάγραμμα, συμπεραίνεται ότι με αύξηση της αναλογίας των κύριων συστατικών έχουμε αύξηση του κορεσμού, δηλαδή αύξηση καθαρότητας του χρώματος της χρωστικής. Εξαιρέση αποτελεί το τελευταίο σημείο (δείγμα 31) στο οποίο ο κορεσμός του μειώνεται σε σχέση με τα δύο προηγούμενα δείγματα, που σημαίνει ότι η καθαρότητα του χρώματός του είναι μικρότερη από αυτή την προηγούμενων δύο χρωμάτων.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν την εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (d) από τους παράγοντες a και b (διαγρ. 1.6, 1.7). Επίσης ακολουθούν διαγράμματα που αποτυπώνουν την εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (d) και του μήκους κύματος του κυρίαρχου χρώματος από το ποσοστό του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα (διαγρ. 1.8, 1.9).



Διαγράμματα 1.6-1.7: Εξάρτηση των παραμέτρων a και b από την απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος στο σπινέλλιο CoB_2O_4 .

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, όπως φαίνεται από τα ανωτέρω διαγράμματα 1.6 και 1.7, υπάρχει εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (d) από τους παράγοντες a και b .



Διαγράμματα 1.8-1.9: Εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος και του μήκους κύματος του κυρίαρχου χρώματος από τη συγκέντρωση του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο αρχικό μίγμα (22% ουρία, 37% H_3BO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Οι μετρήσεις για το χαρακτηρισμό του χρώματος έδειξαν ότι υπάρχει ένα ελάχιστο (διάγρ. 1.8) στην καμπύλη της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος με τη συγκέντρωση του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μέχρι περίπου 20%, στη στοιχειομετρική αναλογία του βορικού οξέος και του νιτρικού κοβαλτίου για το σπινέλλιο) το ιόν του βορίου B^{3+} (ιοντική ακτίνα 0.23\AA) μπαίνει κι αντικαθιστά το ιόν του κοβαλτίου Co^{2+} (ιοντική ακτίνα 0.72\AA) στην κρυσταλλική του δομή το οποίο οδηγεί σε μείωση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος του σπινελλίου CoB_2O_4 . Αυτό συμβαίνει διότι για συγκέντρωση νιτρικού κοβαλτίου μέχρι 20% υπάρχει περισσότερο βόριο και λιγότερο κοβάλτιο στο μίγμα. Από την άλλη πλευρά, όταν η συγκέντρωση του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα κυμαίνεται από 20% μέχρι 70%, το ιόν του κοβαλτίου Co^{2+} μπαίνει κι αντικαθιστά το ιόν του βορίου B^{3+} στο κρυσταλλικό του πλέγμα κι αυτό οδηγεί σε αύξηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.

Σύμφωνα με το φάσμα ορατού φωτός το καθαρό μπλε κυμαίνεται περίπου στα 700 nm και το κόκκινο στα 400 nm. Με βάση το διάγραμμα 1.9 με αύξηση του ποσού του κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα υπάρχει μείωση της τιμής του μήκους κύματος του

κυρίαρχου χρώματος της χρωστικής. Οπότε, αφού το μήκος κύματος μειώνεται τότε το χρώμα κινείται προς το κόκκινο, όπως φαίνεται κι από τον πίνακα χρωμάτων (πίν. 1.2).

Συμπερασματικά, το χρώμα από τη μέθοδο solution combustion μπορεί να ρυθμιστεί όχι μόνο από τη συγκέντρωση του κάθε συστατικού, αλλά κι από τις συνθήκες σύνθεσης όπως η θερμοκρασία και η ποσότητα του καυσίμου. Αυτές οι συνθήκες επηρεάζουν την τελική σύσταση και τη δομή της χρωστικής. Στο σύστημα Co-Ba-B-O υπάρχουν πολλές ανταγωνιστικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της solution combustion synthesis και το χρώμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ενώσεων που δίνουν χρώμα, αλλά κι από τη δομή αυτών. Έτσι, αλλάζοντας την απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (d) μπορεί να αλλάξει και το χρώμα της κάθε ένωσης.

4.2 Χρωστικές Co-Mg-B-O παρασκευασμένες με τις μεθόδους SCS και SHS

Η σύσταση του αρχικού μίγματος, οι συνθήκες σύνθεσης και τα χαρακτηριστικά του χρώματος των χρωστικών παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί.

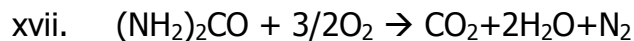
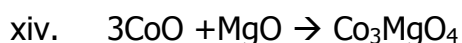
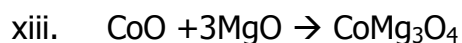
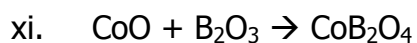
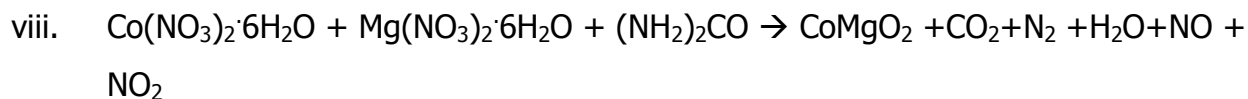
Πίν. 2.1: Σύνθεση αρχικού μίγματος, συνθήκες σύνθεσης και χρώμα χρωστικών Co-Mg-B-O.

Αριθμός πειράματος	Σύνθεση αρχικού μίγματος	Θερμοκρασία έψησης	Παρατηρήσεις	Χρώμα χρωστικής
13	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 27% urea	650 °C	Επανάληψη προηγούμενου πειράματος για να ελέγξουμε τη συμπεριφορά του Mg(NO ₃) ₂ σε υψηλότερη θερμοκρασία. Δεν ξέρουμε αν εξατμίστηκαν τα νιτρικά αλλά σίγουρα κάηκε η ουρία.	Μπεζ
21	90% Mg(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	350°C	Το πείραμα αυτό έγινε διερευνητικά για να διαπιστώσουμε πόσο Co μπορεί να χωρέσει στον κρύσταλλο του σπινελλίου.	Γκρι
14 SHS	14% Mg 33% Co(NO ₃) ₂ 33% MgO 67% Mg(NO ₃) ₂ 16% H ₃ BO ₃	650°C	Η αντίδραση έγινε αφού προσθέσαμε στην κορυφή του δείγματος (κάψουλα) 1 gr καθαρό Mg, όταν πέρασε 1 min μέσα στο φούρνο και τα νερά απομακρύνθηκαν. Μέθοδος SHS	Μπλε-μωβ
4β	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 27% urea 10% H ₃ BO ₃	350°C	Δεν έγινε αντίδραση. Χρειάστηκαν 10 min για να εξατμιστούν τα νιτρικά. Η ουρία δεν κάηκε.	
5β	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	350°C	Η ουρία δεν κάηκε ολόκληρη. Πολύ αργή η αντίδραση.	
16	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	350°C	<ul style="list-style-type: none"> • Στο γουδί μαζί με τα συστατικά προστέθηκαν περίπου 3 mL απεσταγμένου νερού για να γίνει πιο εύκολη η ομογενοποίηση των συστατικών του μίγματος. • Παρόλο που σε αυτό το πείραμα και στο προηγούμενο έχουμε ακριβώς τα ίδια ποσοστά αντιδρώντων σε αυτό πήραμε χρώμα αν και όχι ακριβώς το προβλεπόμενο από τη βιβλιογραφία. Αυτό εξηγείται αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη και μεγαλύτερες ποσότητες συστατικών σημαίνει μεγαλύτερο ποσό 	Έντονο ροζ

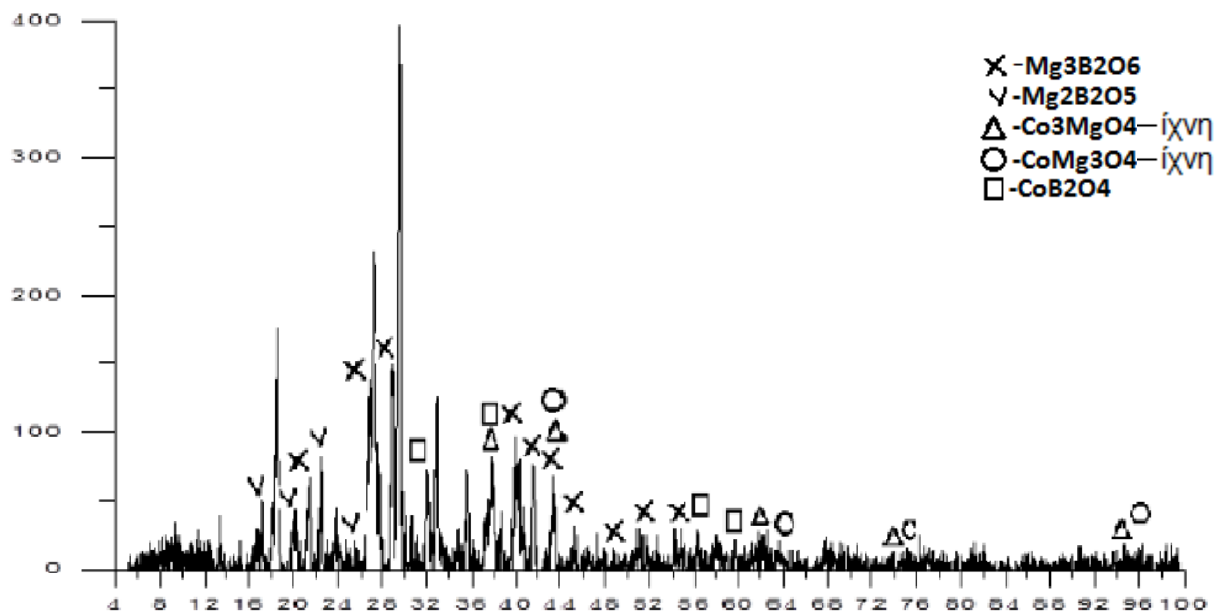
			<p>εκλυόμενης ενέργειας.</p> <ul style="list-style-type: none"> Από οπτική παρατήρηση του προϊόντος συμπεραίνεται ότι χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία για να καούν όλα τα οργανικά συστατικά και να βελτιωθεί το χρώμα του προϊόντος. 	
51	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	450°C	<ul style="list-style-type: none"> Στο γουδι μαζί με τα συστατικά προστέθηκαν περίπου 3 mL απεσταγμένου νερού για να γίνει πιο εύκολη η ομογενοποίηση των συστατικών του μίγματος. Ίδιες ποσότητες με το προηγούμενο πείραμα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Μετά από οπτική παρατήρηση δεν διαπιστώθηκε κάποια αξιόλογη διαφορά στο χρώμα του προϊόντος. <ul style="list-style-type: none"> Πολύ αργή αντίδραση. 	Γκρι/καφέ
50	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	550°C	<ul style="list-style-type: none"> Στο γουδι μαζί με τα συστατικά προστέθηκαν περίπου 3 mL απεσταγμένου νερού για να γίνει πιο εύκολη η ομογενοποίηση των συστατικών του μίγματος. Ίδιες ποσότητες με το προηγούμενο πείραμα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Το προϊόν μας έχει μεν ροζ χρώμα ωστόσο υπάρχει και το καφε χρώμα που δείχνει μάλλον ότι η ουρία δεν έχει καεί εξ' ολοκλήρου. 	Γκρι /καφέ με ψίγματα ροζ
23	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	650°C	<ul style="list-style-type: none"> Στο γουδι μαζί με τα συστατικά προστέθηκαν περίπου 3 mL απεσταγμένου νερού για να γίνει πιο εύκολη η ομογενοποίηση των συστατικών του μίγματος. Ίδιες ποσότητες με το προηγούμενο πείραμα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. <ul style="list-style-type: none"> Το καφέ χρώμα εξακολουθεί να υπάρχει και σε αυτή τη θερμοκρασία μάλλον από οργανικές ενώσεις που δεν κήκαν. Επανάληψη του ίδιου πειράματος στην ίδια θερμοκρασία με μείωση της ουρίας. 	Γκρι/ καφέ με ψίγματα ροζ
49	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 24% urea 22% H ₃ BO ₃	650°C	<ul style="list-style-type: none"> Στο γουδι μαζί με τα συστατικά προστέθηκαν περίπου 3 mL απεσταγμένου νερού για να γίνει πιο εύκολη η ομογενοποίηση των συστατικών του μίγματος. Παρ' όλη τη μείωση του ποσού της ουρίας το καφέ χρώμα εξακολουθεί να υπάρχει. Παρατηρήθηκε ακόμη εξασθένηση της έντασης του χρώματος με τη μείωση της ουρίας. 	Ροζ με αρκετό καφέ

44	90% Mg(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	650°C	Προστέθηκαν 2 mL απιονισμένο νερό για ευκολότερη ομογενοποίηση του μίγματος στο γουδί. Μικρή αύξηση του όγκου του δείγματος. Σχετικά γρήγορη αντίδραση.	Μωβ αλλά με αρκετό άσπρο και καφέ
45	85% Mg(NO ₃) ₂ 15% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	650°C	Προστέθηκαν 2 mL απιονισμένο νερό για ευκολότερη ομογενοποίηση του μίγματος στο γουδί. Μικρή αύξηση του όγκου του δείγματος. Πιο έντονο χρώμα σε σχέση με το 44 και με λιγότερο καφέ.	Ροζ-μωβ με λίγο καφέ
46	97,5% Mg(NO ₃) ₂ 2,5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	650°C	Προστέθηκαν 2 mL απιονισμένο νερό για ευκολότερη ομογενοποίηση του μίγματος στο γουδί. Μικρή αύξηση του όγκου του δείγματος. Αρκετά πιο απαλό το ροζ χρώμα. Το καφέ χρώμα σχεδόν εξαφανίστηκε.	Απαλό ροζ
47	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 30% urea 22% H ₃ BO ₃	650°C	Μικρή αύξηση του όγκου του δείγματος. Πολύ καφέ μέσα στο χρώμα.	Ροζ με πολύ καφέ
48	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 40% urea 22% H ₃ BO ₃	650°C	Μικρή αύξηση του όγκου του δείγματος. Αρκετό καφέ μέσα στο χρώμα.	Ροζ-μωβ με καφέ
17	45% Mg(NO ₃) ₂ 55% Co(NO ₃) ₂ 40% urea	350°C	Είχαμε explosive solution combustion.	μαύρο
2a	55% Co(NO ₃) ₃ 45% Mg(NO ₃) ₂ 60% urea	500° C	Explosive solution combustion. Μείωση της θερμοκρασίας για να γίνει solution combustion synthesis. Έγινε επανάληψη του πειράματος στους 450° C και στους 350° C όπου και πάλι είχαμε explosive solution combustion. Αυτό σημαίνει ότι το επιθυμητό σπινέλλιο μπορεί να παραχθεί σε ακόμη μικρότερη θερμοκρασία, άρα μεγάλη εξοικονόμηση ενέργειας.	μαύρο
36	90% Mg(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350°C	Πολύ καλή η ποιότητα και η ένταση του χρώματος σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Πιο γρήγορη αντίδραση.	Ροζ
37	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃	350°C	Παρόμοιο αποτέλεσμα με το πειρ 36. Φαινομενικά, ελαφρώς πιο απαλό το χρώμα (με λιγότερη ένταση).	Ροζ

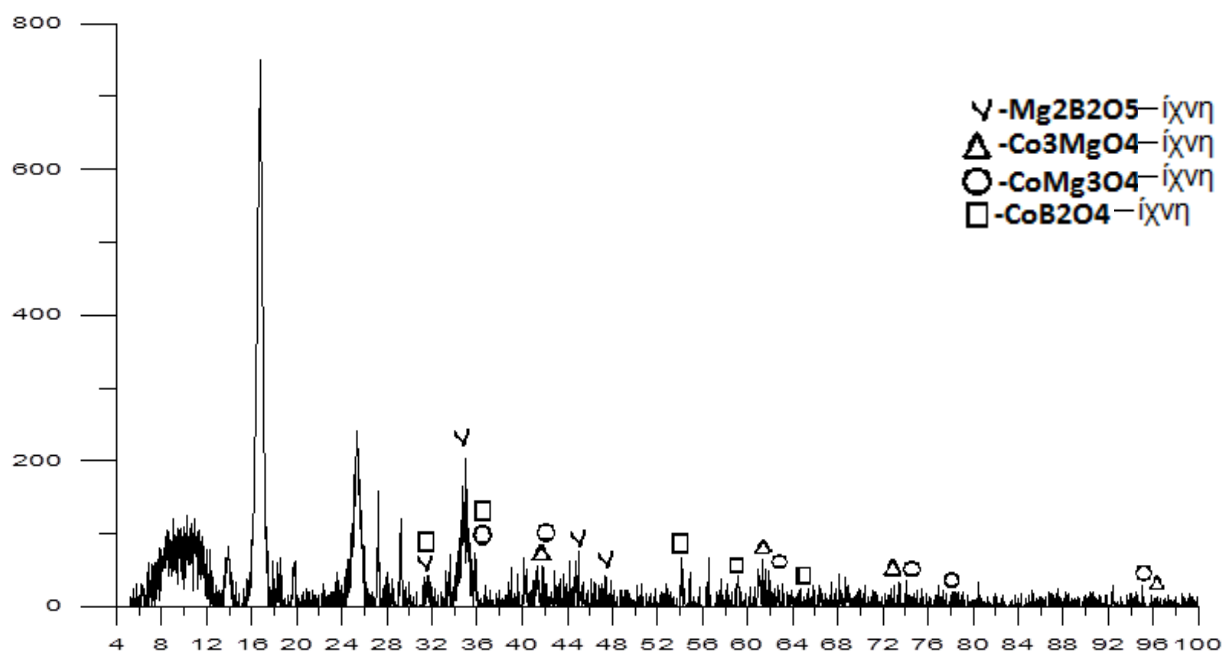
Τα δείγματα που περιλαμβάνονται στον πίνακα 2.1 αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα προϊόντα τους ερμηνεύονται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:



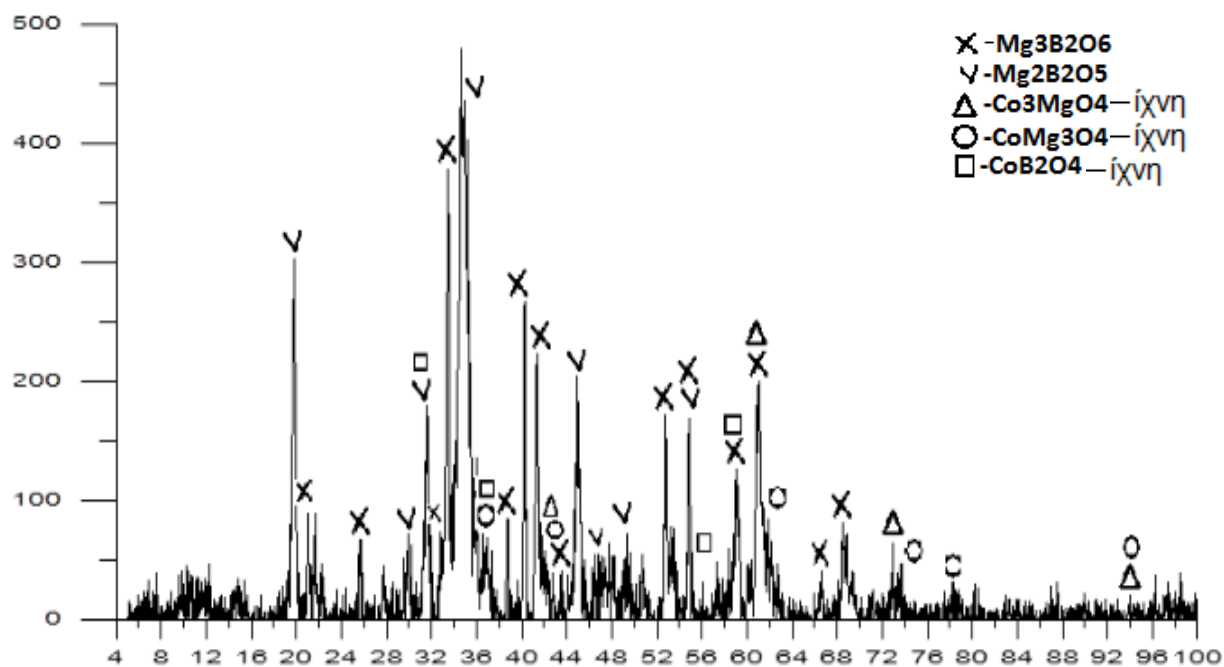
Εν συνεχεία, παρατίθενται τα φάσματα XRD των χρωστικών Co-Mg-B-O, ώστε να εντοπιστούν τα προϊόντα της αντίδρασης solution combustion.



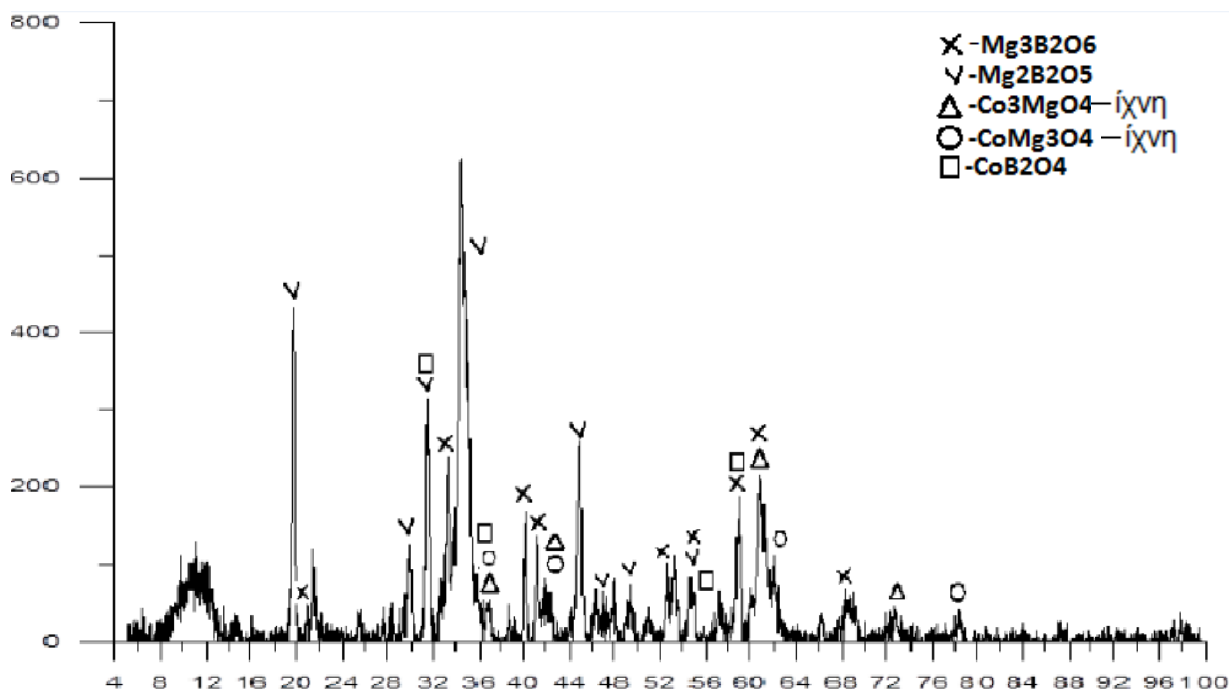
Εικ.2.1: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 37% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.



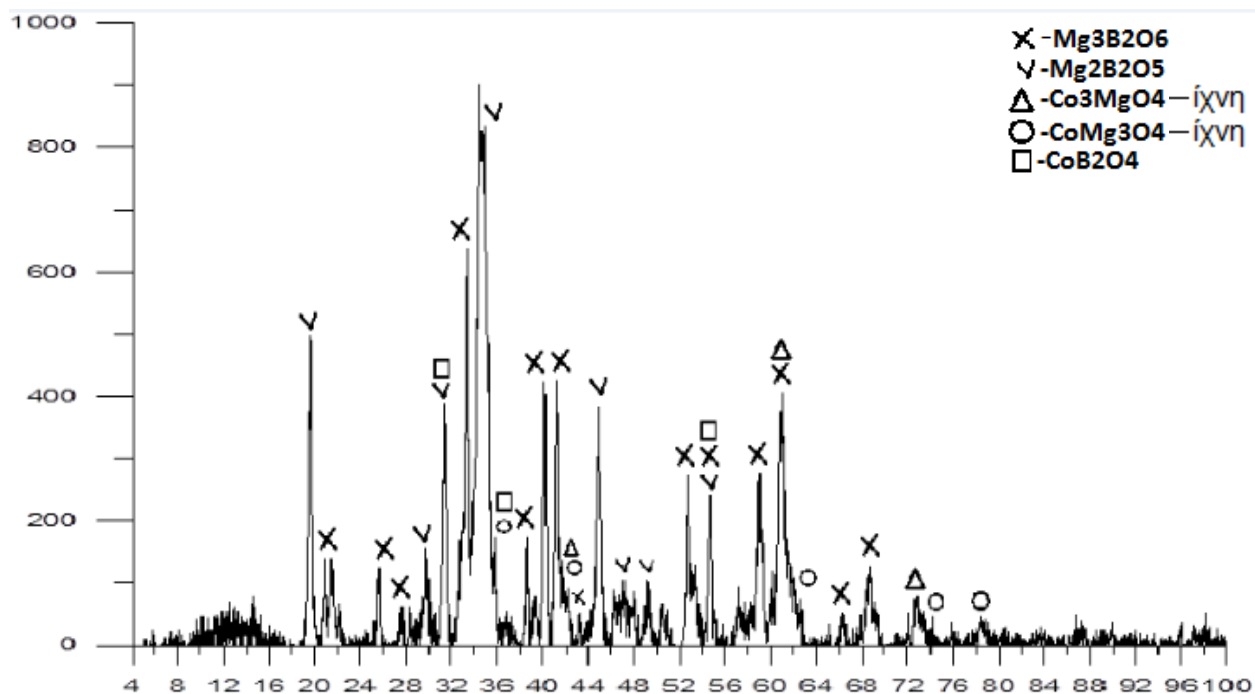
Εικ.2.2: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 37% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.



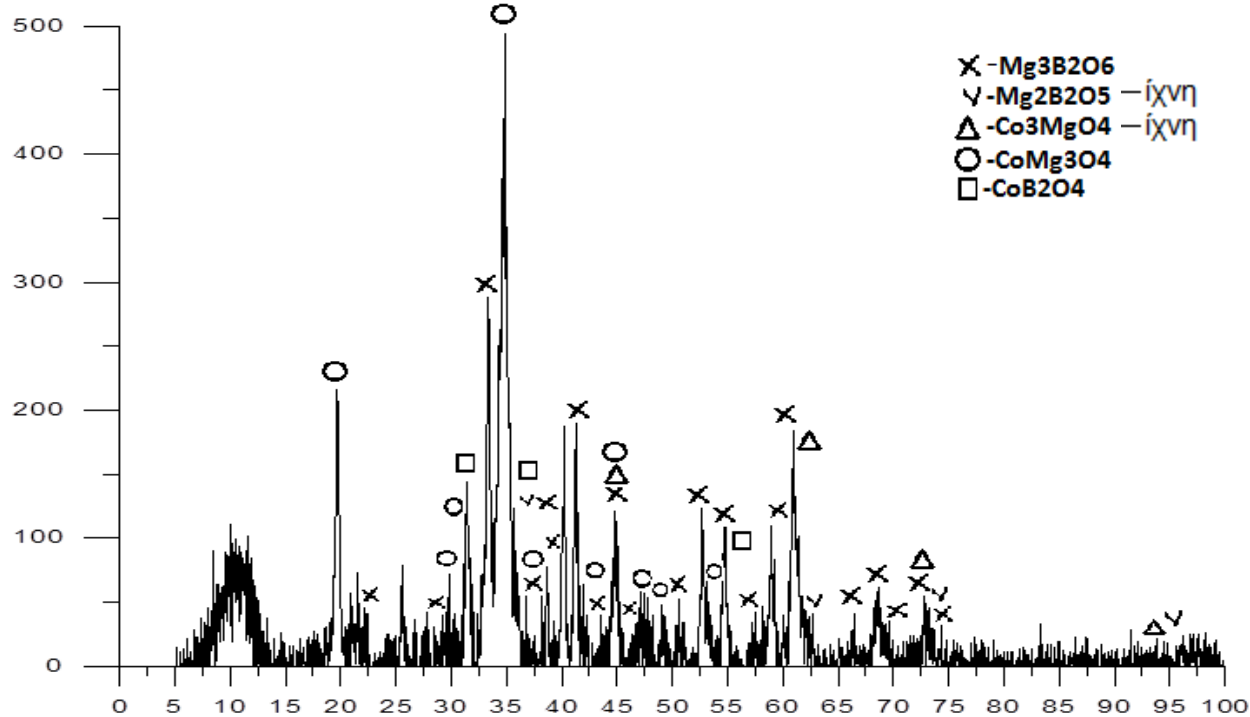
Εικ.2.3: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 90% $Mg(NO_3)_2$, 10% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 37% σιμίκ, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.



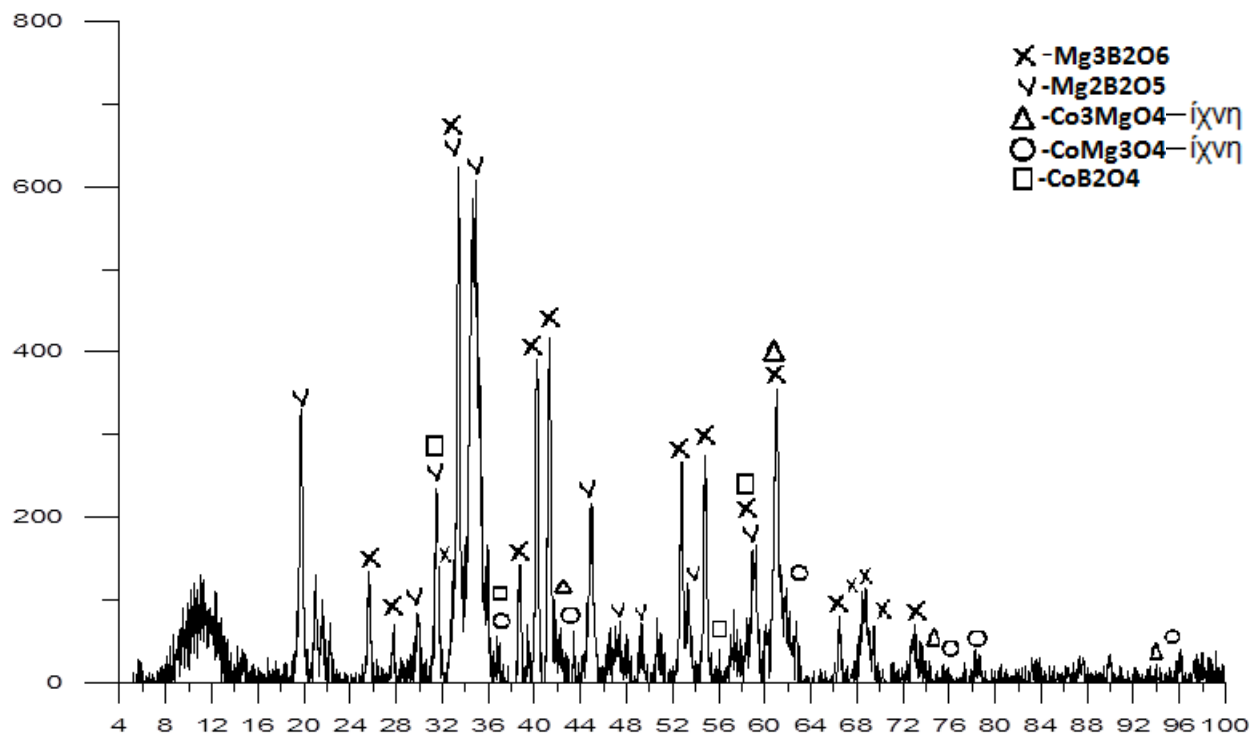
Εικ.2.4: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 85% $Mg(NO_3)_2$, 15% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 37% σιμίκ, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.



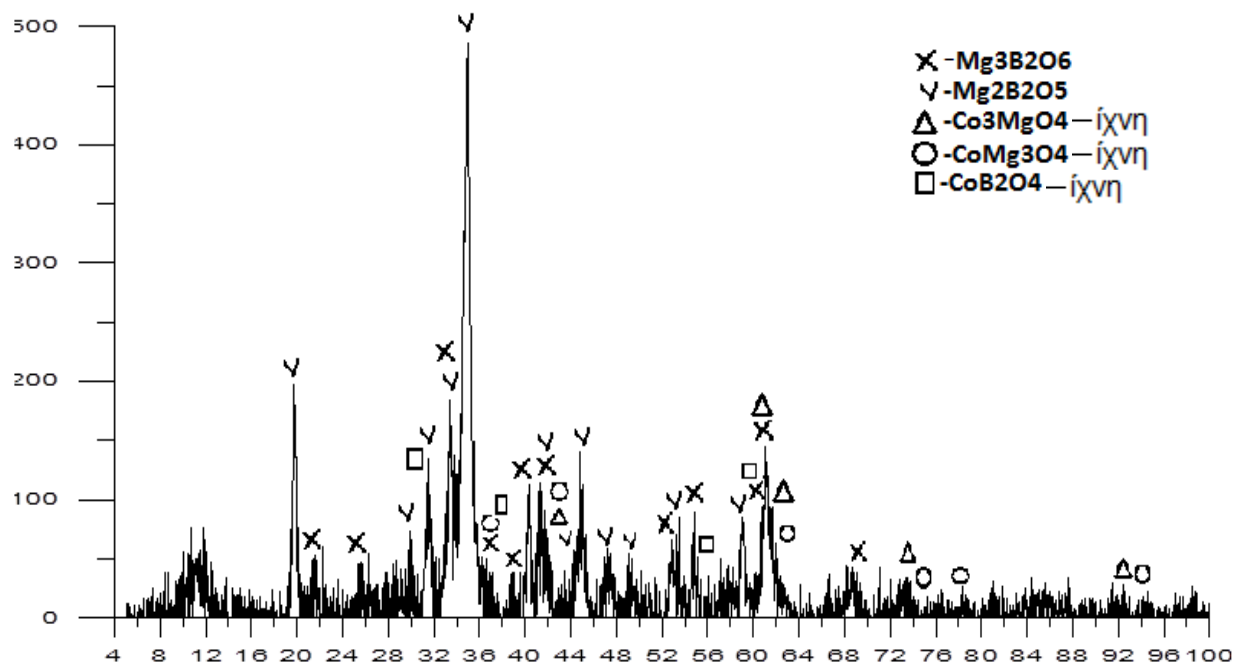
Εικ.2.5: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 97.5% $Mg(NO_3)_2$, 2.5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 37% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης $650^\circ C$.



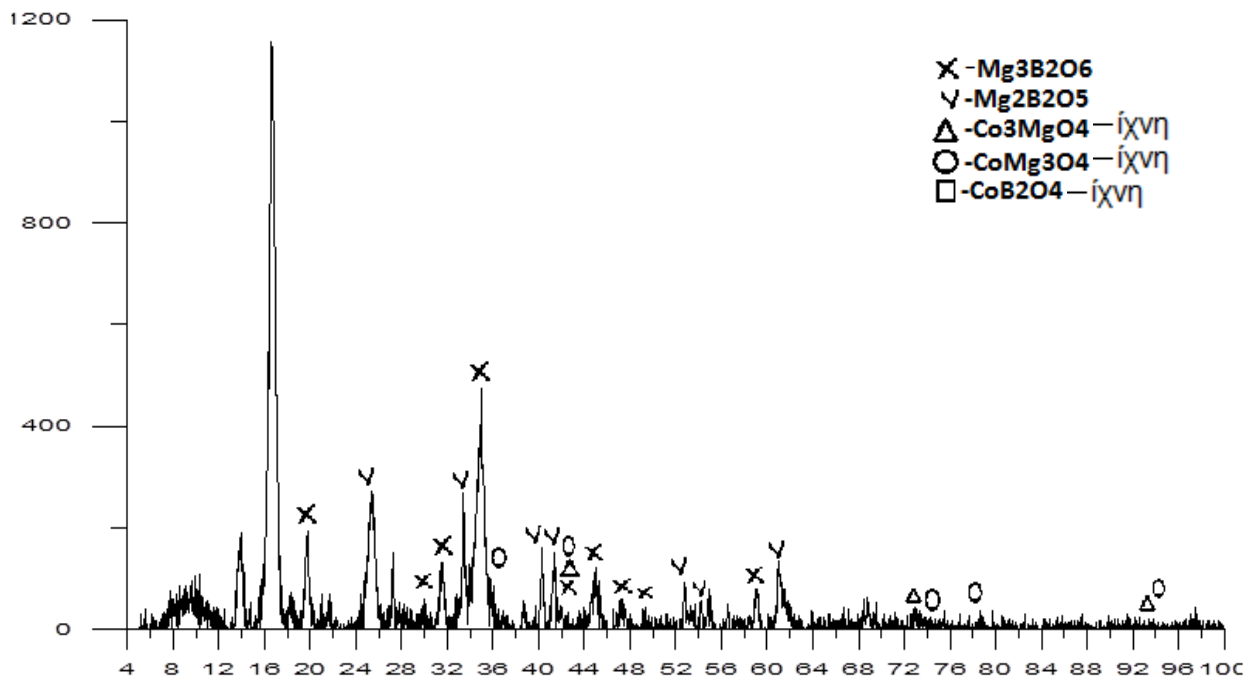
Εικ.2.6: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 30% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης $650^\circ C$.



Εικ.2.7: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 40% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.



Εικ.2.8: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 24% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.



Εικ.2.9: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Mg-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 37% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 550°C.

Στις εικόνες 2.1 έως και 2.9 παρουσιάζονται τα φάσματα που έδωσαν οι χρωστικές Co-Mg-B-O που εξετάστηκαν με τη μέθοδο περιθλάσης ακτίνων-Χ. Σε όλα τα φάσματα ταυτοποιήθηκαν οι εξής πέντε ενώσεις: $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$, Co_3MgO_4 , $CoMg_3O_4$ και CoB_2O_4 . Η πρώτη ένωση, το $Mg_3B_2O_6$, παράχθηκε μετά την αντίδραση του οξειδίου του μαγνησίου με το οξείδιο του βορίου, σύμφωνα με την αντίδραση (viii). Τα δύο αυτά οξείδια παράχθηκαν με τη διάσπαση των αντιδραστηρίων στο αρχικό μίγμα, δηλαδή του νιτρικού μαγνησίου (αντίδρ.v) και του βορικού οξέος (αντίδρ.iii). Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο παράχθηκε κι η ένωση $Mg_2B_2O_5$ και το μόνο που αλλάζει είναι τα ποσά του οξειδίου του μαγνησίου που αντέδρασε προς το σχηματισμό της (αντίδρ.ix). Ακόμη, με την αντίδραση του οξειδίου του μαγνησίου με το οξείδιο του κοβαλτίου παράχθηκε η ένωση Co_3MgO_4 , όπως παρουσιάζεται στην αντίδραση (vii). Το οξείδιο του κοβαλτίου προέκυψε από τη διάσπαση του νιτρικού κοβαλτίου σύμφωνα με την αντίδραση (ii) και το οξείδιο του μαγνησίου από τη διάσπαση του νιτρικού μαγνησίου (αντίδρ.v). ακολουθώντας τον ίδιο δρόμο παράχθηκε κι η ένωση $CoMg_3O_4$, με τη μόνη διαφορά ότι αντέδρασε λιγότερο ποσό οξειδίου του κοβαλτίου και περισσότερο οξείδιο του

μαγνησίου στην περίπτωση αυτή. Τέλος, το σπινέλλιο CoB_2O_4 προήλθε από την αντίδραση του οξειδίου του κοβαλτίου με το οξείδιο του βορίου, όπως φαίνεται στην αντίδραση (iv).

Σε όλα τα παραπάνω φάσματα XRD, στις ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν είτε λείπουν κάποιες κορυφές τους είτε είναι ελαφρά μετακινημένες. Αυτό εξηγείται καθώς η κοκκομετρία των μελετούμενων χρωστικών είναι σε νανο-κλίμακα, κι οι χρωστικές αυτές παρουσιάζουν παραμορφωμένη δομή στην ανάλυση με XRD.

Για την καλύτερη κι ορθότερη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων συγκροτήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Με βάση αυτές θα γίνει η μελέτη, η σύγκριση κι η εξαγωγή συμπερασμάτων των πειραματικών δεδομένων που παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή. Ακολουθούν οι πίνακες 2.2, 2.3 και 2.4 που παρουσιάζουν τα δείγματα από τα οποία απαρτίζεται η κάθε πειραματική σειρά.

Πίν. 2.2: **Πρώτη** πειραματική σειρά χρωστικών Co-Mg-B-O με βάση σύγκρισης τη θερμοκρασία έψησης.

Αριθμός πειράματος	16	51	50	23
Σύνθεση αρχικού μίγματος	95% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 37% urea 22% H_3BO_3	95% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 37% urea 22% H_3BO_3	95% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 37% urea 22% H_3BO_3	95% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 37% urea 22% H_3BO_3
Θερμοκρασία έψησης	350 °C	450 °C	550 °C	650 °C
Χρώμα χρωστικής	Έντονο ροζ	Γκρι /καφέ	Γκρι /καφέ με ψίγματα ροζ	Γκρι /καφέ με ψίγματα ροζ

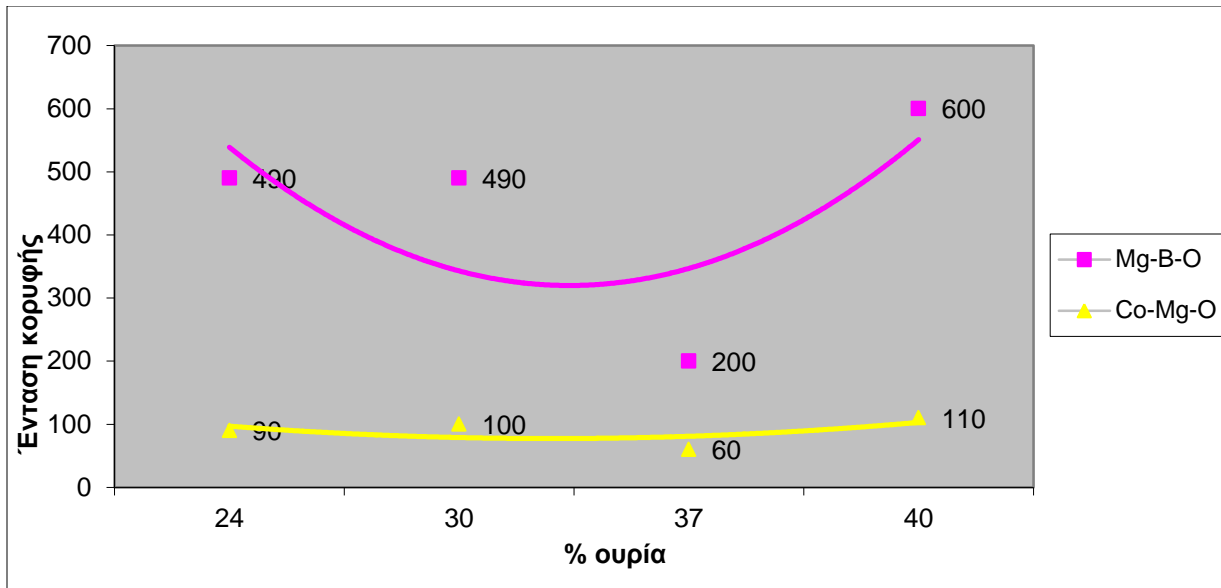
Πίν. 2.3: **Δεύτερη** πειραματική σειρά χρωστικών Co-Mg-B-O με βάση σύγκρισης το ποσοστό της ουρίας στο αρχικό μίγμα.

Αριθμός πειράματος	49	47	23	48
Σύνθεση αρχικού μίγματος	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 24% urea 22% H ₃ BO ₃	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 30% urea 22% H ₃ BO ₃	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 40% urea 22% H ₃ BO ₃
Θερμοκρασία έψησης	650 °C	650 °C	650 °C	650 °C
Χρώμα χρωστικής	Ροζ με αρκετό καφέ	Ροζ με πολύ καφέ	Γκρι /καφέ με ψίγματα ροζ	Ροζ-μωβ με καφέ

Πίν. 2.4: **Τρίτη** πειραματική σειρά χρωστικών Co-Mg-B-O με βάση σύγκρισης το ποσοστό των δύο κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.

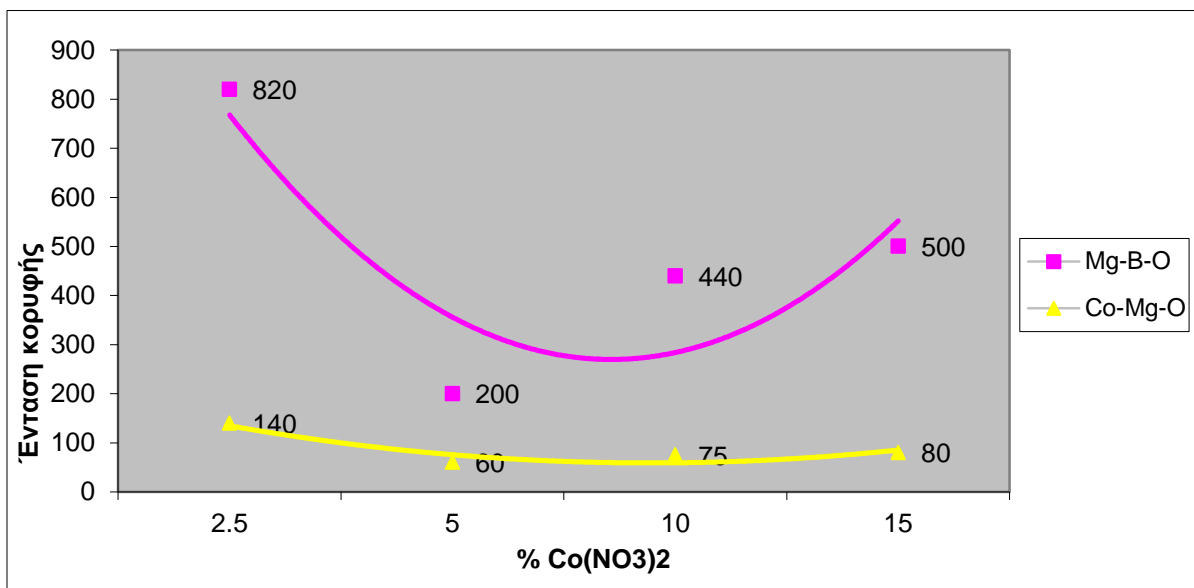
Αριθμός πειράματος	46	23	44	45
Σύνθεση αρχικού μίγματος	97.5% Mg(NO ₃) ₂ 2.5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	90% Mg(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃	85% Mg(NO ₃) ₂ 15% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃
Θερμοκρασία έψησης	650 °C	650 °C	650 °C	650 °C
Χρώμα χρωστικής	Απαλό ροζ	Γκρι /καφέ με ψίγματα ροζ	Μωβ με άσπρο και καφέ	Ροζ-μωβ με λίγο καφέ

Με βάση την επεξεργασία των φασμάτων XRD των χρωστικών κατασκευάστηκαν τα κάτωθι διαγράμματα που παρουσιάζουν την ένταση των κορυφών των ενώσεων Mg-B-O και Co-Mg-O σε συνάρτηση με το ποσοστό του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα. Παρουσιάζονται δύο διαγράμματα (διάγρ. 2.2 και 2.3) για την δεύτερη και την τρίτη σειρά πειραμάτων. Ο λόγος που δεν έγινε αντίστοιχο διάγραμμα για την πρώτη πειραματική σειρά είναι ότι το δείγμα 51 ήταν άμορφο στο XRD.



Διάγρ. 2.1.: Εξάρτηση της έντασης των κορυφών των ενώσεων Mg-B-O και Co-Mg-O από το ποσοστό του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο αρχικό μίγμα στην **δεύτερη** πειραματική σειρά.

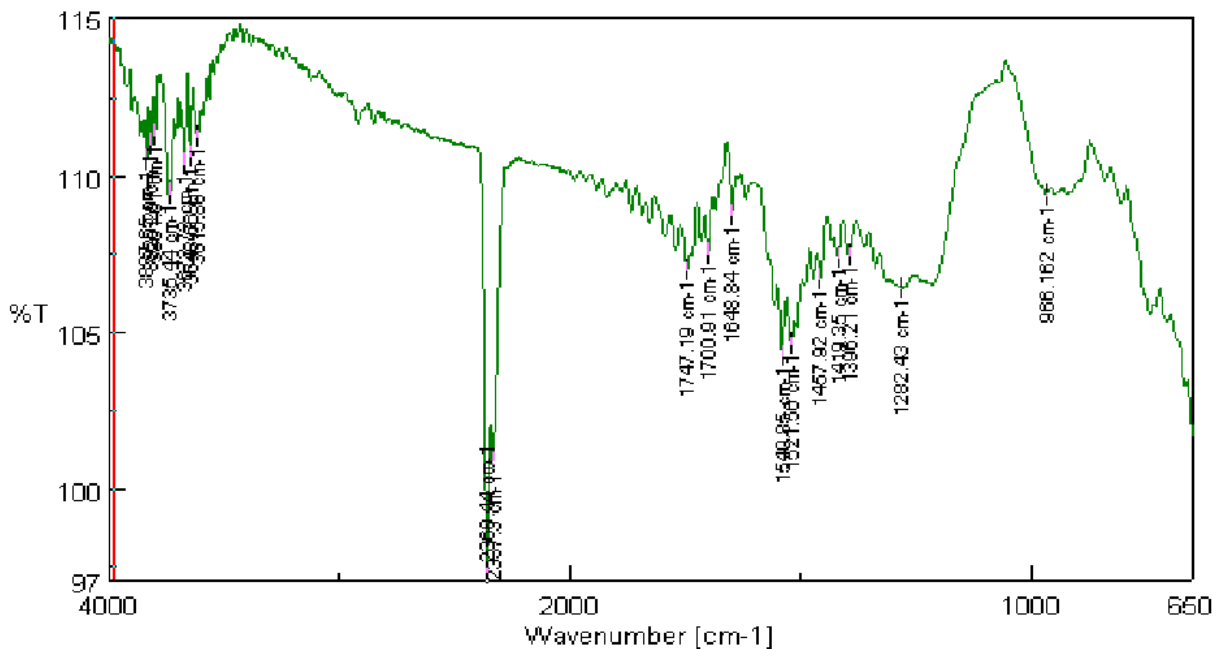
Κανονικά, αύξηση της ουρίας συνεπάγεται αύξηση της ενέργειας της αντίδρασης κι συνεπώς θα ήταν επόμενο να υπάρχει αύξηση της σύνθεσης των σπινελίων. Ωστόσο στο διάγραμμα 2.1 δεν υπάρχει καθαρή εξάρτηση του σχηματισμού των ενώσεων Mg-B-O και Co-Mg-O από το ποσό της ουρίας. Για το εύρος τιμών 24% έως 40% ουρίας δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά και το καύσιμο είναι αρκετό για να γίνουν οι αντιδράσεις.



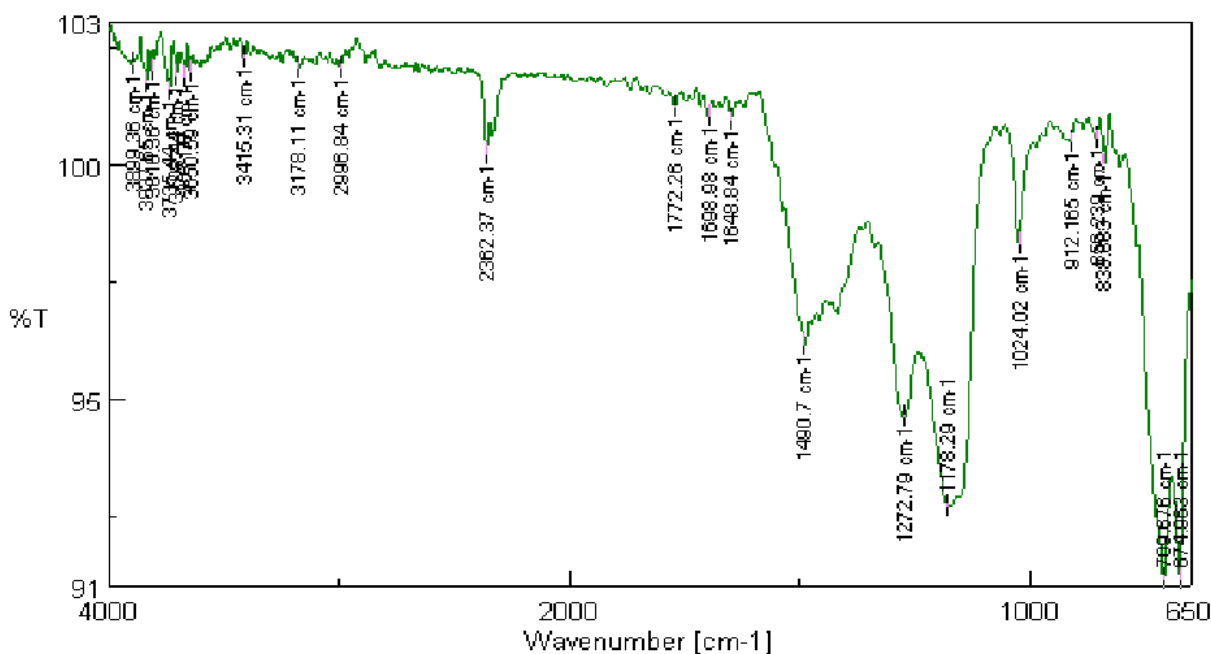
Διάγρ. 2.2: Εξάρτηση της έντασης των κορυφών των ενώσεων Mg-B-O και Co-Mg-O από το ποσοστό του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο αρχικό μίγμα στη **τρίτη** πειραματική σειρά.

Κατά τη διάρκεια της solution combustion γίνονται παράλληλα πολλές αντιδράσεις. Κάποιες από αυτές είναι οι αντιδράσεις του οξειδίου του μαγνησίου με οξείδιο του κοβαλτίου (αντιδρ. vi, vii) κι οι αντιδράσεις του οξειδίου μαγνησίου με το οξείδιο του βορίου (αντιδρ. viii, ix). Αρχικά, ενώ το ποσοστό του νιτρικού κοβαλτίου αυξάνεται κι άρα το ποσοστό του νιτρικού μαγνησίου μειώνεται, όλες οι αντιδράσεις αυτές γίνονται παράλληλα κι έτσι έχουμε σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης των ενώσεων Mg-B-O και Co-Mg-O, καθώς κι οι δύο περιέχουν μαγνήσιο. Στη συνέχεια όμως, κι ενώ η ποσότητα του μαγνησίου στο αρχικό μίγμα συνεχίζει να μειώνεται, ευνοούνται η αντιδράσεις του οξειδίου του μαγνησίου με το οξείδιο του βορίου κι έτσι η συγκέντρωση των ενώσεων Mg-B-O αυξάνεται σε σχέση με αυτή των ενώσεων Co-B-O που παραμένει σχεδόν σταθερή.

Κάποιες από τις παραχθείσες χρωστικές Co-Mg-B-O μελετήθηκαν με τη μέθοδο ft-IR και ακολουθούν τα φάσματα που αυτές έδωσαν.



Εικ.2.10: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Mg-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 14% Mg, 67% Mg(NO₃)₂, 33% Co(NO₃)₂·6H₂O, 33% MgO, 16% H₃BO₃ και θερμοκρασία έψησης 650°C με τη μέθοδο SHS.



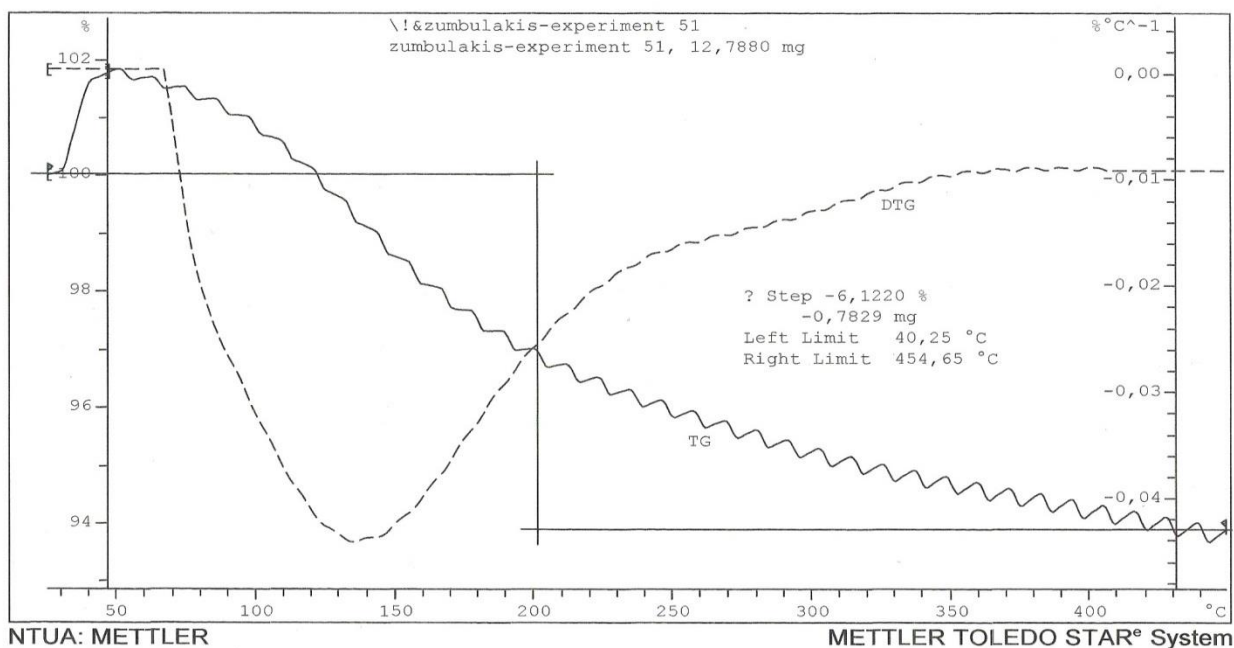
Εικ.2.11: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Mg-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 24% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης $650^\circ C$ με τη μέθοδο SCS.

Ο σκοπός των μετρήσεων με τη μέθοδο ft-IR ήταν ο έλεγχος, για τη μέθοδο solution combustion, αν έχει γίνει ή όχι η αντίδραση.

Το δείγμα 14 (εικ. 2.10) έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο SHS (self-propagating high temperature synthesis). Στο φάσμα που δίνει αυτο το δείγμα αποδεικνύεται ότι όλα τα νιτρικά έχουν αντιδράσει, εφόσον στους κυματαριθμούς από 1000 έως 3800 cm^{-1} δεν ανιχνεύεται ούτε $Co(NO_3)_2$ αλλά ούτε $Mg(NO_3)_2$. Συνεπώς έχει διεξαχθεί πλήρως η αντίδραση.

Στο δείγμα 49 (εικ. 2.11) από την άλλη, έχει γίνει αντίδραση, αλλά όχι προς τη σωστή κατεύθυνση. Έχει γίνει αποσύνθεση των νιτρικών, αλλά μεταξύ τους δεν έχει γίνει αντίδραση, γι' αυτό και βλέπουμε ελάχιστο χρώμα και χωρίς ένταση. Μάλλον, θα υπάρχουν οξειδία που θα κυμαίνονται από τους 600 κυματαριθμούς και κάτω, αλλά δεν μπορούμε να το ελέγξουμε καθώς δεν είναι επαρκή γι' αυτό τα όρια του μηχανήματος που χρησιμοποιήθηκε.

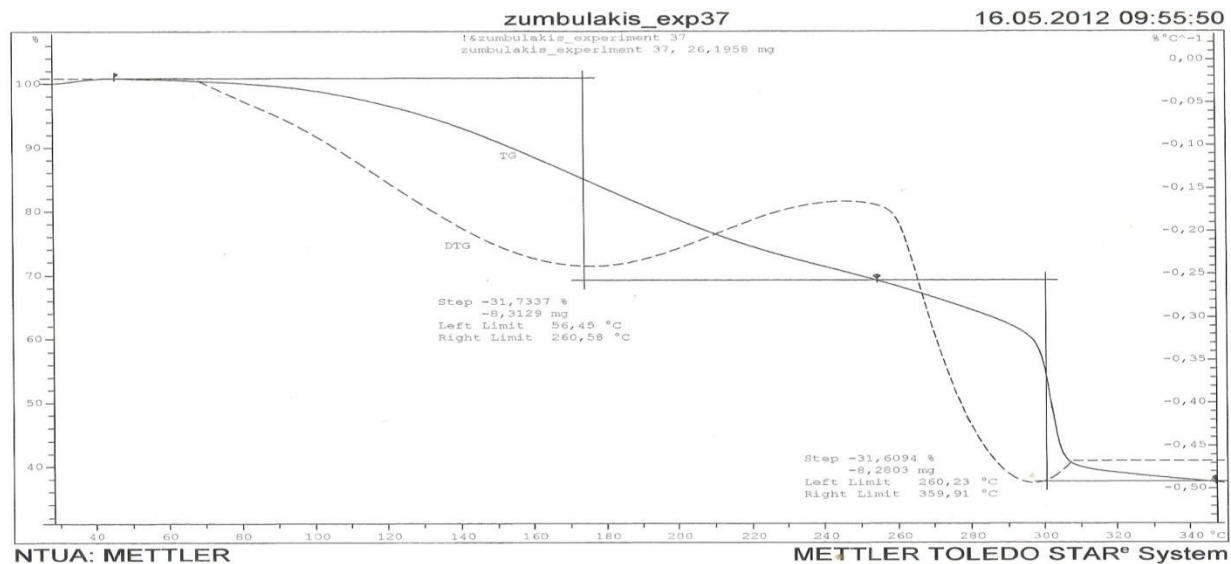
Ακόμη, οι παραχθείσες χρωστικές Co-Mg-B-O μελετήθηκαν με χρήση θερμοζυγού. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρισμού επιλέχθηκε ώστε να υπάρξει καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων και το διάγραμμα δείχνει ακριβώς σε ποιά θερμοκρασία ξεκινάει η αντίδραση. Επιπλέον, επειδή τα βασικά αντιδραστήριά μας περιέχουν νιτρικά και επομένως κρυσταλλικά νερά, το γεγονός ότι ο θερμοζυγός θερμαίνει το δείγμα βοηθάει στο να βρεθεί σε ποιά θερμοκρασία χάνονται αυτά τα νερά. Από τη βιβλιογραφία, το νιτρικό κοβάλτιο χάνει ένα νερό στους 50 °C κι άλλα τρία από τα νερά του στους 55 °C, ενώ έχει σημείο τήξης στους 60 °C. Το νιτρικό μαγνήσιο χάνει δύο νερά στους 55 °C, ένα στους 89 °C, άλλο ένα στους 129,5 °C κι ακόμη ένα στους 330 °C, ενώ έχει σημείο τήξης στους 95 °C.



Εικ.2.12.: Διάγραμμα TG/DTG της χρωστικής Co-Mg-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 37% ουρία, 22% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 450°C.

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα που έδωσε η ανάλυση της χρωστικής Co-Mg-B-O με θερμοζυγό, παρατηρείται ότι η καμπύλη DTG ξεκινά μία καθοδική πορεία που δηλώνει την απώλεια των τεσσάρων νερών του νιτρικού μαγνησίου στις θερμοκρασίες 55 °C, 89 °C και 129,5 °C καθώς και των τεσσάρων νερών του νιτρικού κοβαλτίου στις θερμοκρασίες 50 °C και 55 °C. Στη συνέχεια σε θερμοκρασία περίπου 150 °C η καμπύλη

DTG ξεκινά μία ανοδική πορεία που σηματοδοτεί την έναρξη της αντίδρασης solution combustion. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται κι από την αντίστοιχη απώλεια βάρους που παρατηρείται στην καμπύλη TG.

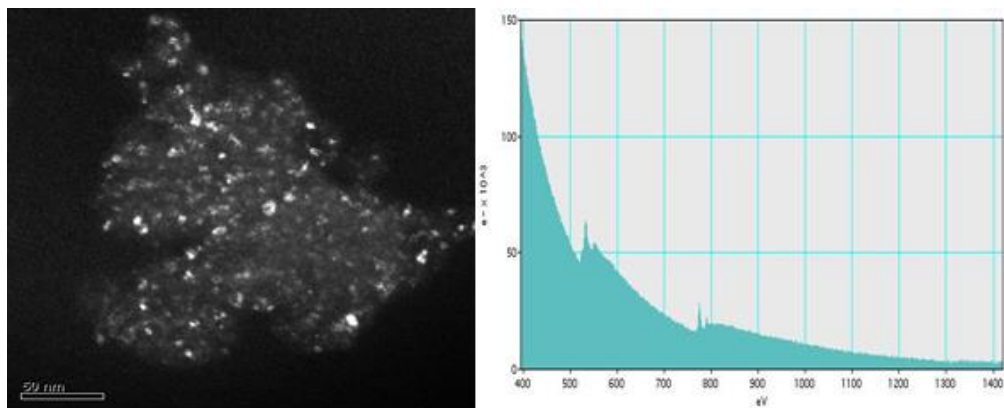


Εικ.2.13: Διάγραμμα TG/DTG της χρωστικής Co-Mg-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 95% $Mg(NO_3)_2$, 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 350°C.

Εξετάζοντας το φάσμα της χρωστικής που φαίνεται στην εικόνα 2.13, η καμπύλη DTG ξεκινά μία καθοδική πορεία που δηλώνει την απώλεια αερίων, δηλαδή των νερών των νιτρικών ενώσεων που εξατμίζονται κι όπως αναμένεται το γεγονός αυτό συνοδεύεται από αντίστοιχη απώλεια βάρους, όπως δείχνει η καμπύλη TG. Εν συνεχεία, στους 200 °C περίπου η καμπύλη DTG σημειώνει άνοδο, πράγμα που υποδηλώνει την έναρξη μίας εξώθερμης αντίδρασης, αλλά όχι της solution combustion γιατί η ποσότητα ενέργειας που εκλείεται είναι σχετικά μικρή. Η εν λόγω λοιπόν εξώθερμη αντίδραση είναι η καύση της ουρίας, οπότε υπάρχει κι απώλεια βάρους σύμφωνα με την καμπύλη TG κι είναι εξώθερμο φαινόμενο. Μόλις καεί ένα ικανοποιητικό ποσό ουρίας, η αντίδραση αυτή καύσης της δίνει την απαραίτητη ενέργεια ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση solution combustion, η οποία ξεκινά στους 300 °C. Στην ίδια θερμοκρασία γίνεται κι η διάσπαση του βορικού οξέος προς το σχηματισμό του οξειδίου του βορίου.

Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα παρατηρείται ότι στο διάγραμμα του δείγματος 51 (εικ. 2.12) η αντίδραση solution combustion ξεκινά πολύ νωρίς, δηλαδή σε χαμηλή

θερμοκρασία με αποτέλεσμα το δείγμα να μη φτάσει ποτέ στη θερμοκρασία του φούρνου η αντίδραση να είναι χαμηλής ενέργειας και να μην υπάρχει αρκετός χρόνος ώστε να δημιουργηθούν τα επιθυμητά σπινέλλια κι έτσι να μην υπάρχει χρώμα στο δείγμα. Αντιθέτως, στο διάγραμμα του δείγματος 37 (εικ. 2.13) η αντίδραση ξεκινά στους 300 °C, δηλαδή αρκετά αργότερα από τη θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης του δείγματος 51. Αυτό οφείλεται στο επιπλέον ποσό βορικού οξέος που προστέθηκε στο αρχικό μίγμα στην περίπτωση του δείγματος 37. Το βορικό οξύ λειτουργεί ως αναστολέας της αντίδρασης, γι' αυτό και μικρή μείωση του ποσού του στο αρχικό μίγμα έχει ως αποτέλεσμα την έναρξη της αντίδρασης σε πιο μικρή θερμοκρασία. Έτσι, στην περίπτωση του δείγματος 37 υπήρχε αρκετός χρόνος ώστε να γίνουν οι αντιδράσεις σχηματισμού των σπινελλίων κι αυτό αποτυπώνεται και στο χρώμα του που είναι ένα ομοιόμορφο κι αρκετά έντονο ροζ. Αντίθετα, στο δείγμα 51 δεν υπήρχε ο απαραίτητος χρόνος για την έναρξη των ανατιδράσεων, οπότε όπως ήταν αναμενόμενο δεν υπάρχει χρώμα στο δείγμα κι μάλιστα υπάρχει και πολύ καφέ που δηλώνει ότι η ουρία δεν κήκε εξ' ολοκλήρου.
















Εικ. 2.14: Ανάλυση TEM του $MgCo_2O_4$.

Η ανάλυση με TEM δείχνει ότι στο σπινέλλιο $MgCo_2O_4$ που αναλύθηκε έχουμε νανο-δομή.





Ακολουθεί πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Mg-B-O που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους SCS και SHS. Στο σύστημα Co-Mg-B-O οι ενώσεις που δίνουν χρώμα είναι οι Co-Mg-O που δίνουν ροζ και η ένωση CoB_2O_4 που δίνει ροζ/μωβ χρώμα.

Πιν. 2.5: Συνολικός πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Mg-B-O που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους SCS και SHS.





	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 350°C	16
	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃ T= 350°C	36
	90% Mg(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 22% urea 37% H ₃ BO ₃ T= 350°C	37
	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 450°C	51
	14% Mg 33% Co(NO ₃) ₂ 33% MgO 67% Mg(NO ₃) ₂ 16% H ₃ BO ₃ T= 650°C	14
	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 30% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 650°C	47
	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 24% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 650°C	49
	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 40% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 650°C	48
	97.5% Mg(NO ₃) ₂ 2.5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 650°C	46
	90% Mg(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 650°C	44
	85% Mg(NO ₃) ₂ 15% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 650°C	45
	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 23% H ₃ BO ₃ T= 550°C	50
	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% urea 22% H ₃ BO ₃ T= 650°C	23

Ακόμη, παρουσιάζονται πίνακες χρωμάτων για κάθε μία από τις επιμέρους πειραματικές σειρές.

Πίν. 2.5: Πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Mg-B-O της **πρώτης** πειραματικής σειράς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.





Αριθμός πειράματος	16	51	50	23
Σύνθεση αρχικού μίγματος	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 350 °C	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 450 °C	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 550 °C	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C
Χρώμα χρωστικής				

Πίν. 2.6: Πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Mg-B-O της **δεύτερης** πειραματικής σειράς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.

Αριθμός πειράματος	49	47	23	48
Σύνθεση αρχικού μίγματος	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 24% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 30% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 40% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C
Χρώμα χρωστικής				

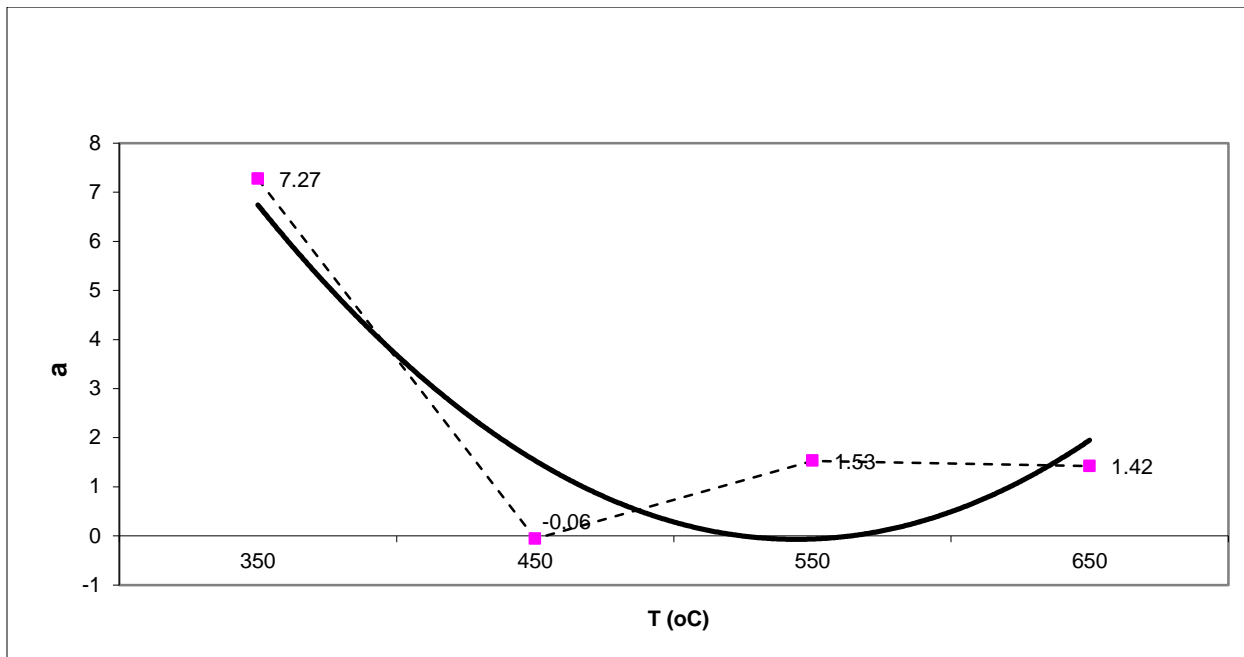
Βάσει των παραπάνω πινάκων γίνεται φανερό ότι η θερμοκρασία κι η ουρία δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στα τελικά προϊόντα από τα οποία καθορίζεται το χρώμα της χρωστικής. Αυτό ίσως συμβαίνει γιατί το κοβάλτιο είναι μόνο 5%. Μόνη εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 16 της πρώτης πειραματικής σειράς το οποίο έχει καθαρό κι ομοιόμορφο χρώμα. Αυτό μάλλον συνέβη γιατί σε αυτό είχαμε ως σύνολο κύριων συστατικών 21 g κι όχι 10g όπως στα υπόλοιπα κι επειδή η αντίδραση solution combustion είναι εξώθερμη, μεγαλύτερη ποσότητα συστατικών συνεπάγεται μεγαλύτερο ποσό εκλυόμενης ενέργειας.

Πίν. 2.7: Πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Mg-B-O της **τρίτης** πειραματικής σειράς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.

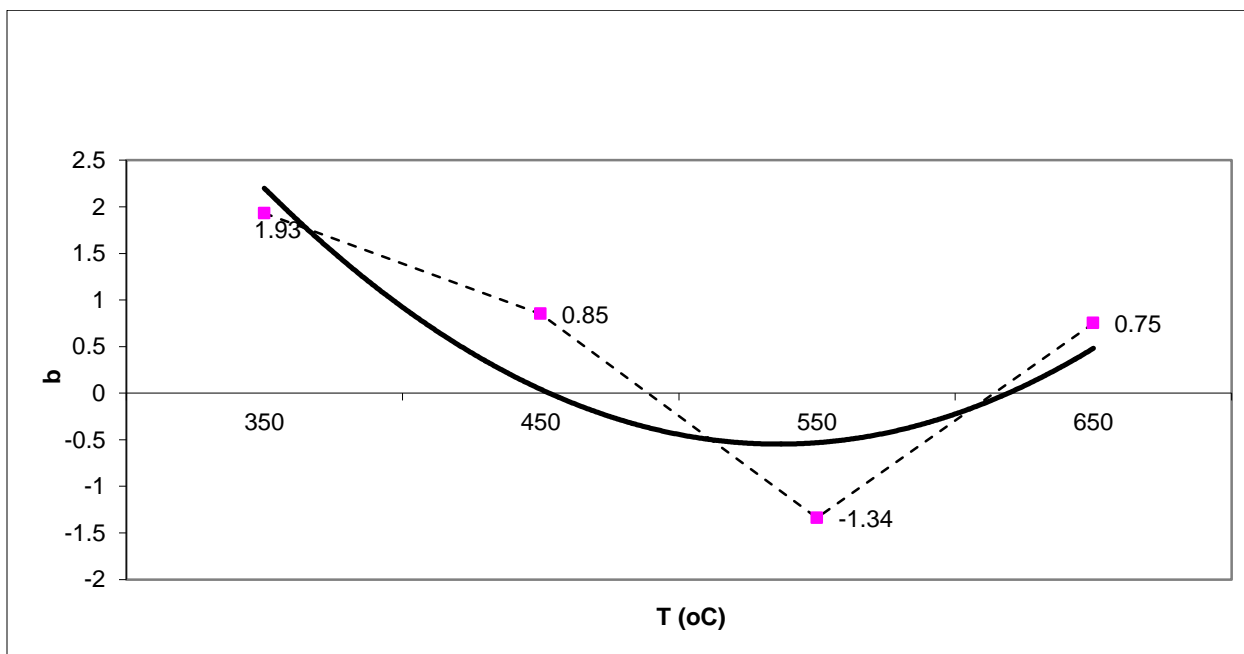
Αριθμός πειράματος	46	23	44	45
Σύνθεση αρχικού μίγματος	97.5% Mg(NO ₃) ₂ 2.5% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C	95% Mg(NO ₃) ₂ 5% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C	90% Mg(NO ₃) ₂ 10% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C	85% Mg(NO ₃) ₂ 15% Co(NO ₃) ₂ 37% ουρία 22% H ₃ BO ₃ T = 650 °C
Χρώμα χρωστικής				

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται διαγράμματα με τα χαρακτηριστικά των χρωμάτων για κάθε μία από τις πειραματικές σειρές.

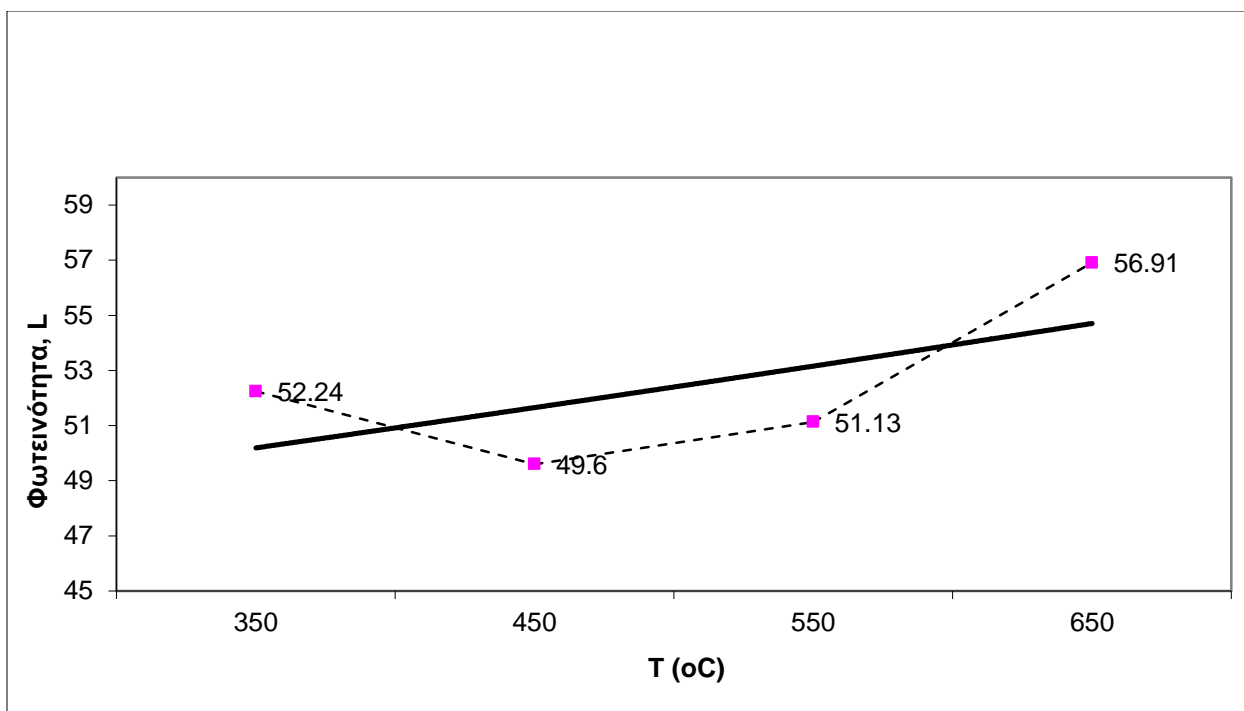
ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ



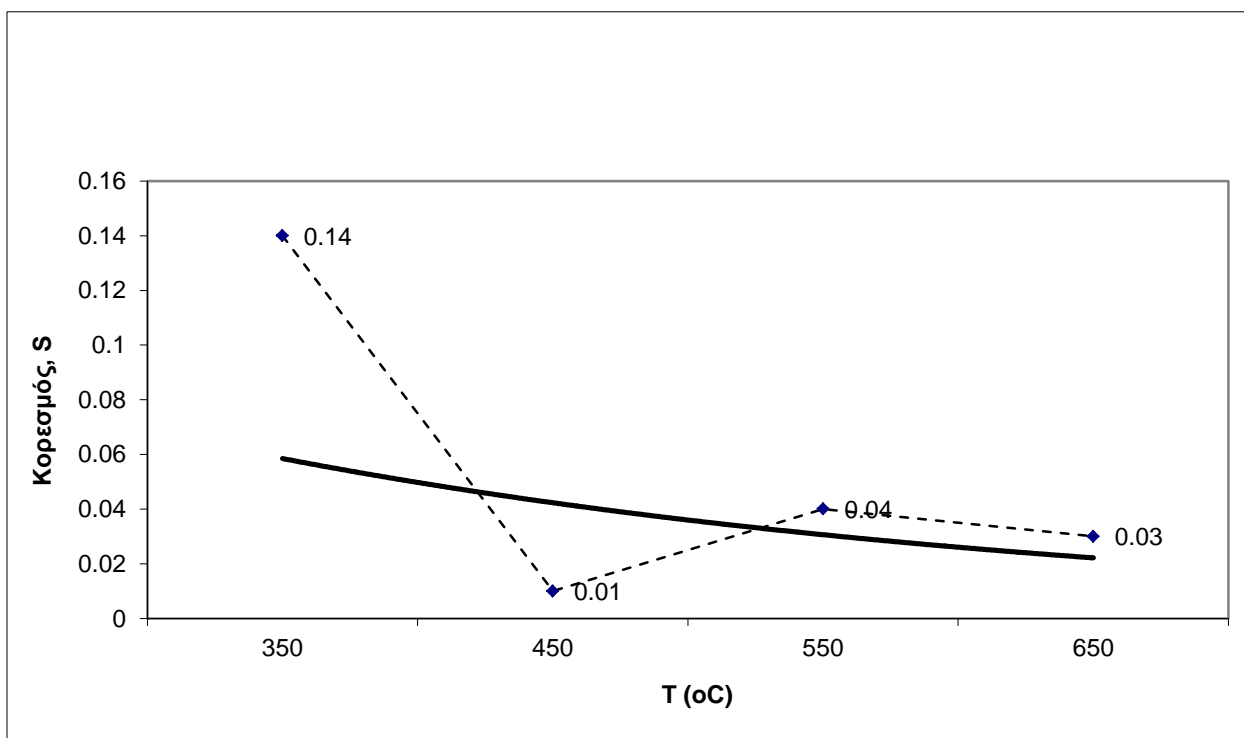
Διάγρ. 2.3: Εξάρτηση του παράγοντα α από τη θερμοκρασία έψησης (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$).



Διάγρ. 2.3: Εξάρτηση του παράγοντα β από τη θερμοκρασία έψησης (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$).

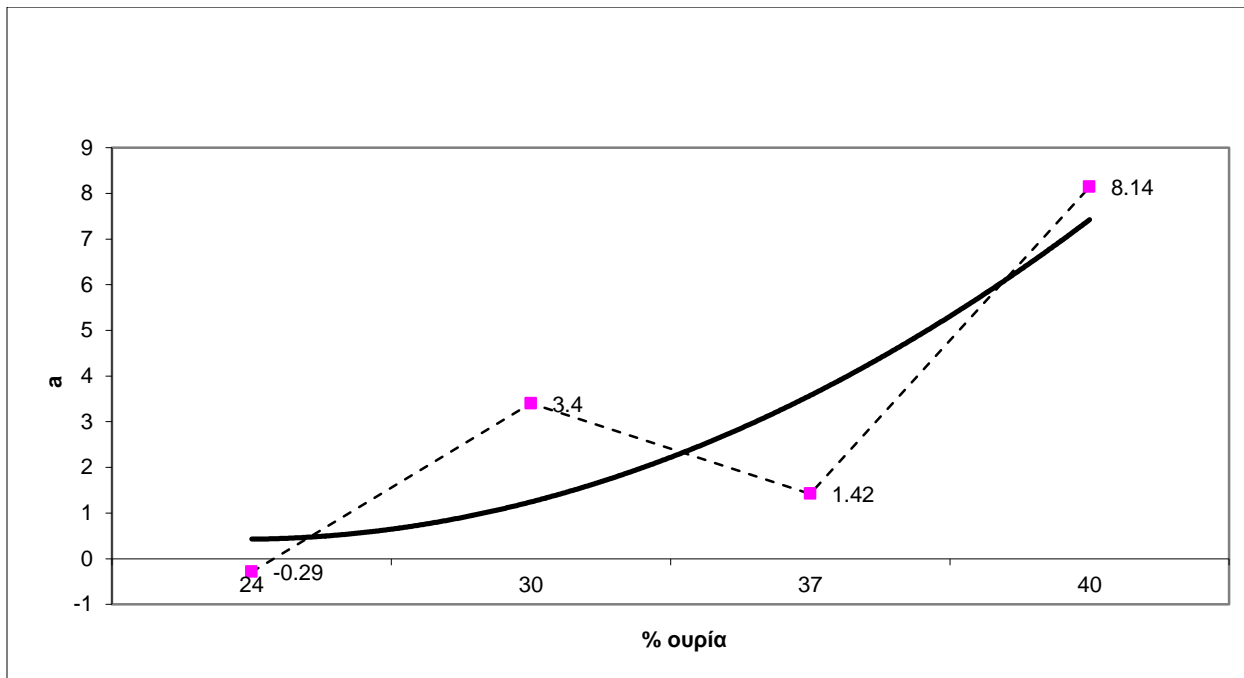


Διάγρ. 2.4: Εξάρτηση της φωτεινότητας από τη θερμοκρασία έψησης (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$).

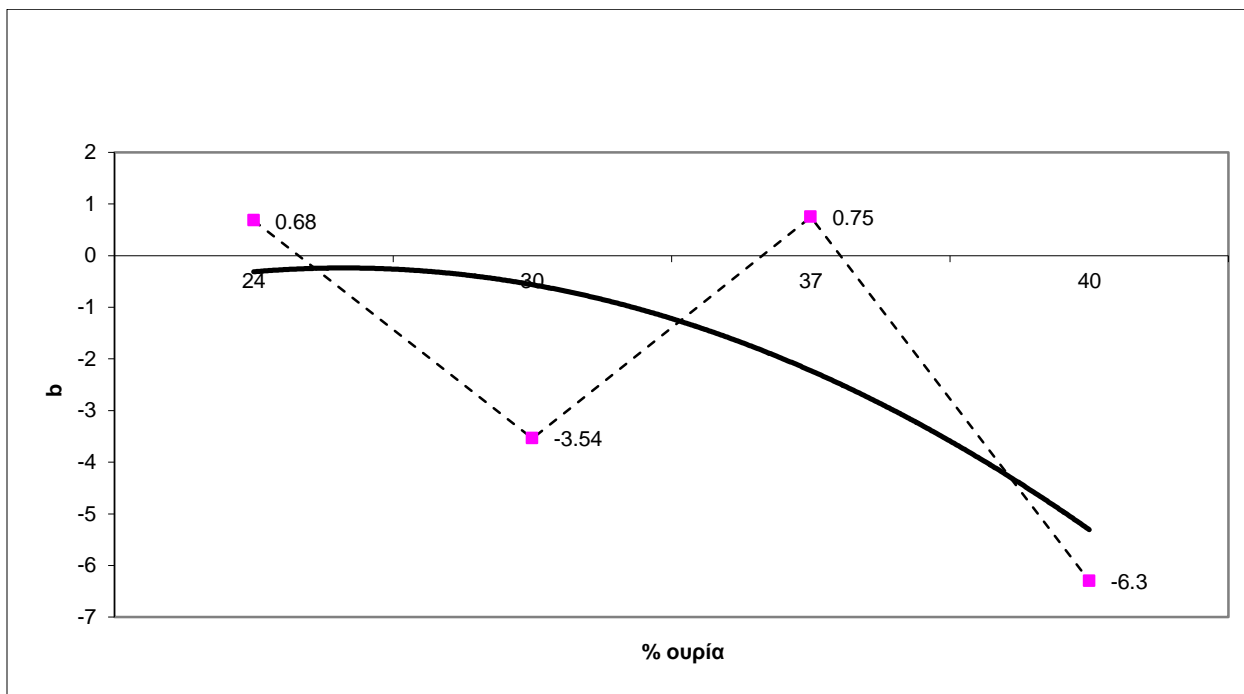


Διάγρ. 2.5: Εξάρτηση του κορεσμού από τη θερμοκρασία έψησης (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$).

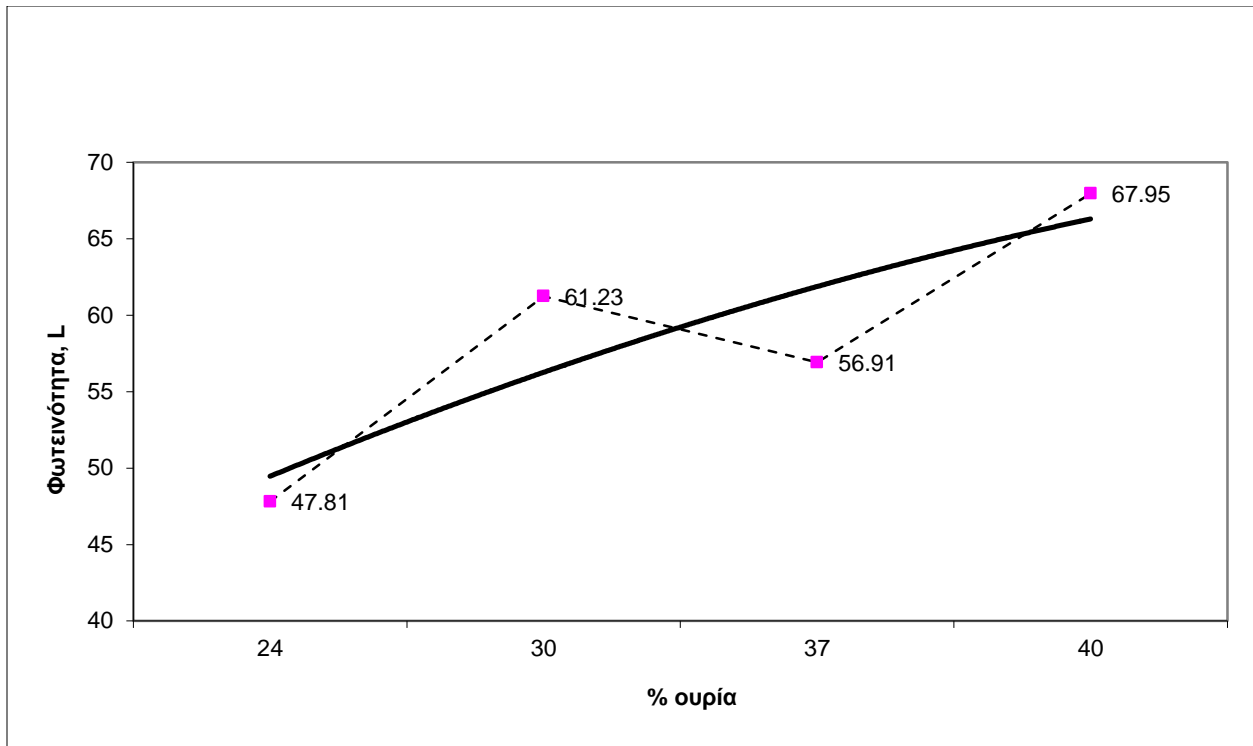
ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ



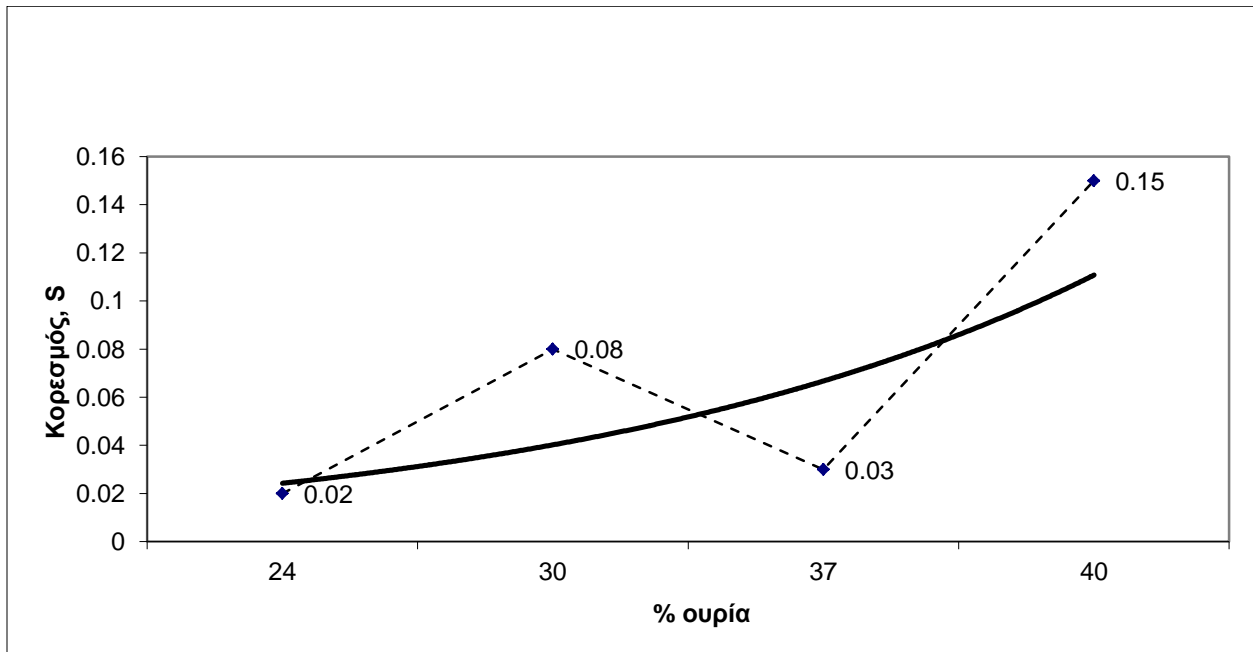
Διάγρ. 2.6: Εξάρτηση του παράγοντα α από το ποσοστό της ουρίας στο αρχικό μίγμα (22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$, ουρία).



Διάγρ. 2.7: Εξάρτηση του παράγοντα β από το ποσοστό της ουρίας στο αρχικό μίγμα (22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$, ουρία).



Διάγρ. 2.8: Εξάρτηση της φωτεινότητας από το ποσοστό της ουρίας στο αρχικό μίγμα (22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$, ουρία).

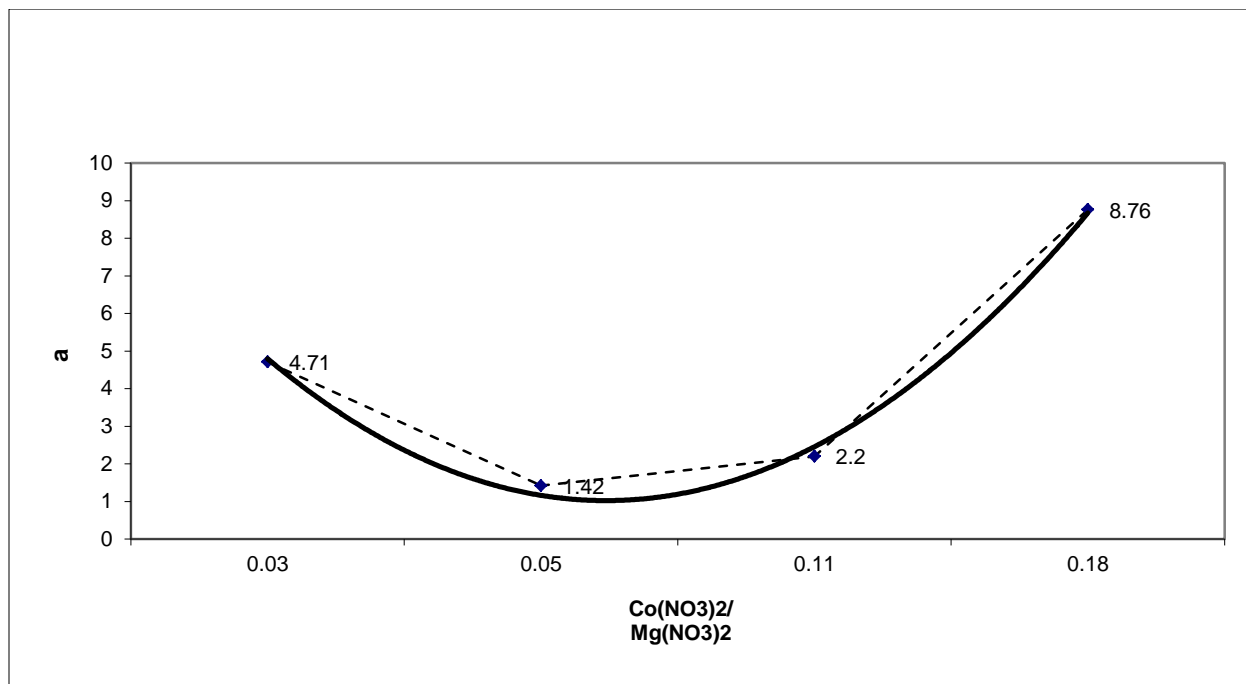


Διάγρ. 2.9: Εξάρτηση του κορεσμού από το ποσοστό της ουρίας στο αρχικό μίγμα (22% H_3BO_3 , 5% $Co(NO_3)_2$, 95% $Mg(NO_3)_2$, ουρία).

Ο χαρακτηρισμός χρωμάτων των χρωστικών έδειξε ότι η θερμοκρασία από 350 °C έως 650 °C όπως κι η ουρία σε ποσοστό 24-40% δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στην σύνθεση του χρώματος. Αυτό βέβαια συμβαίνει για 5% νιτρικό κοβάλτιο μέσα στο αρχικό δείγμα. Αν είχε προστεθεί παραπάνω νιτρικό κοβάλτιο ίσως το χρωματικό αποτέλεσμα να ήταν διαφορετικό.

Ακολουθούν τα διαγράμματα χαρακτηρισμού των χρωμάτων των χρωστικών της τρίτης πειραματικής σειράς.

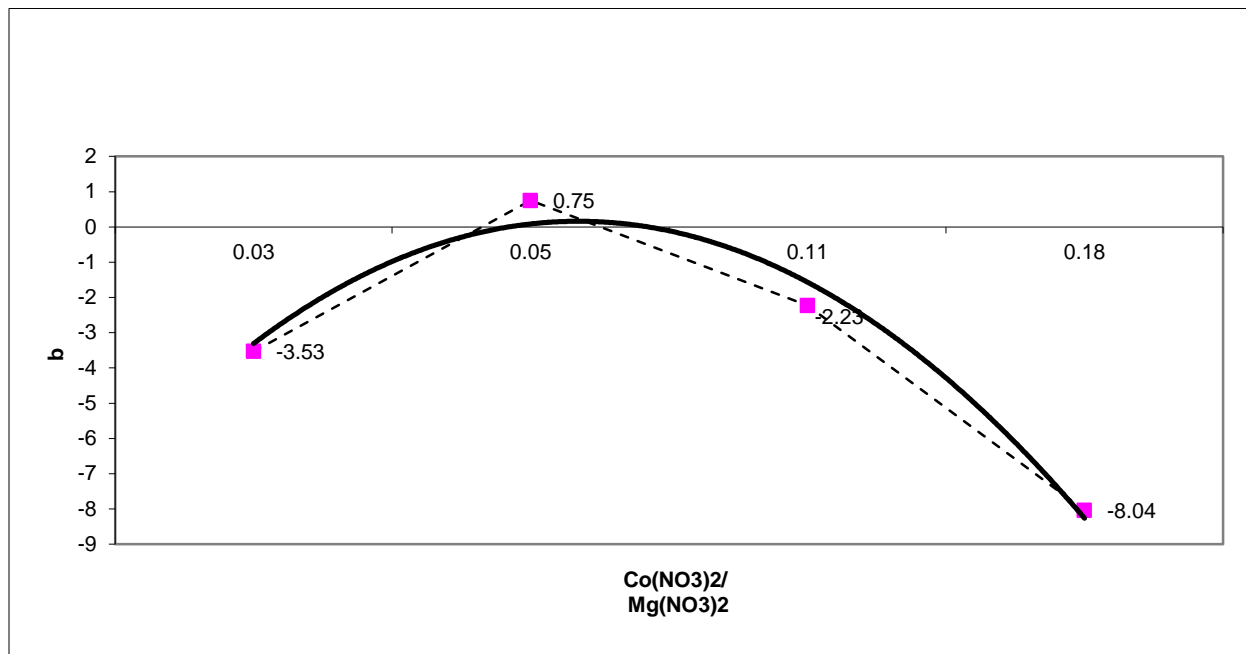
ΤΡΙΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ



Διάγρ. 2.10: Εξάρτηση του παράγοντα a από τη σύσταση του αρχικού μίγματος (37% ουρία, 22% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂).

Κατά την αντίδραση solution combustion συντελούνται ανταγωνιστικές αντιδράσεις γι' αυτό κι η καμπύλη παρουσιάζει ακρότατο. Με αύξηση του νιτρικού κοβαλτίου υπάρχει αύξηση του σχηματισμού των ενώσεων Co-Mg-O καθώς και της ένωσης CoB₂O₄ που όλες τους δίνουν χρώμα.

Γενικά, σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων, όταν η τιμή της παραμέτρου a είναι θετική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το κόκκινο, ενώ αν είναι αρνητική προς το πράσινο.

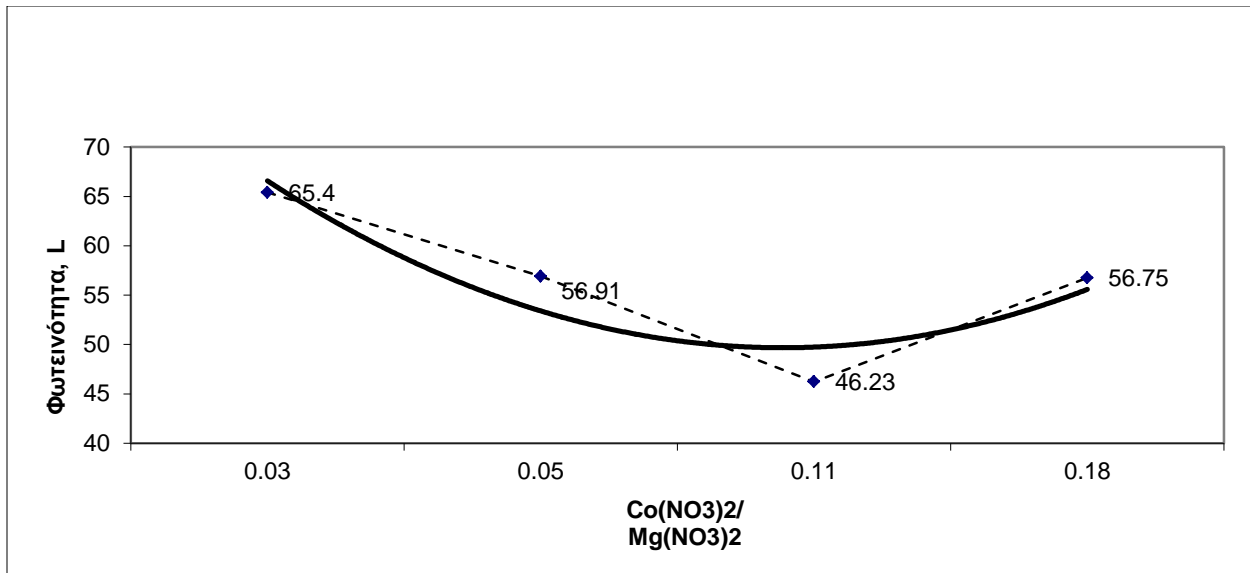


Διάγρ. 2.11: Εξάρτηση του παράγοντα b από τη σύσταση του αρχικού μίγματος (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$).

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων όταν η τιμή της παραμέτρου b είναι θετική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το κίτρινο, ενώ αν είναι αρνητική κυμαίνεται προς το μπλε. Όσο μειώνεται η τιμή της παραμέτρου b τόσο περισσότερο μπλε περιέχεται στη χρωστική.

Υπάρχει κι εδώ ακρότατο, που υποδηλώνει και πάλι την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντιδράσεων. Αρχικά, στην καμπύλη του b παρατηρείται αύξηση, δηλαδή μείωση του μπλε για αναλογία κύριων συστατικών μέχρι 0.05 κι μετά υπάρχει αύξηση του μπλε. Το μπλε εδώ περιέχεται μέσα στο μωβ χρώμα που δίνει η ένωση CoB_2O_4 , κι έτσι γίνεται η υπόθεση ότι από την αναλογία 0.05 κι μετά αυξάνεται η παραγωγή του CoB_2O_4 .

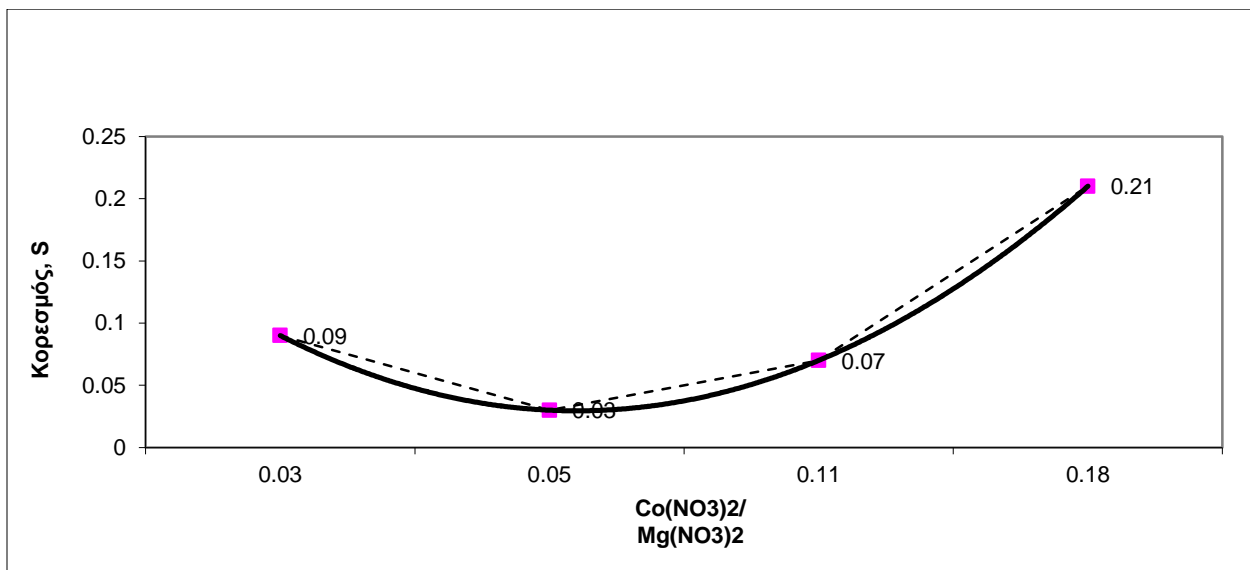
Στο διάγραμμα που ακολουθεί (διάγρ. 2.12) παρουσιάζεται η εξάρτηση της φωτεινότητας του χρώματος των παραχθέντων χρωστικών σε εξάρτηση από την αναλογία των δύο κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.



Διάγρ. 2.12: Εξάρτηση της φωτεινότητας από τη σύσταση του αρχικού μίγματος (37% ουρία, 22% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂).

Η φωτεινότητα στο ανωτέρω διάγραμμα ακολουθεί μία συνολικά πτωτική τάση. Αυτό συμβαίνει γιατί καθώς η ποσότητα του νιτρικού κοβαλτίου αυξάνεται αυξάνεται η σύνθεση των ενώσεων που δίνουν χρώμα (Co-Mg-B και CoB₂O₄) κι επομένως το χρώμα γίνεται πιο σκούρο καθώς η συγκέντρωσή τους αυξάνεται.

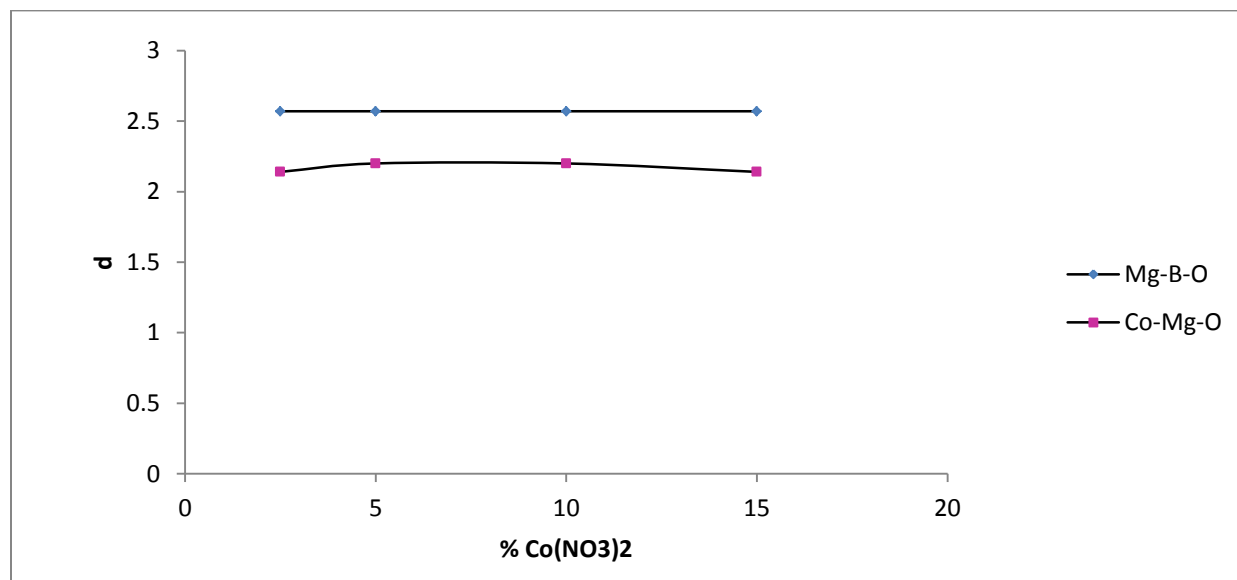
Ακολουθεί το διάγραμμα 2.13 που δείχνει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.



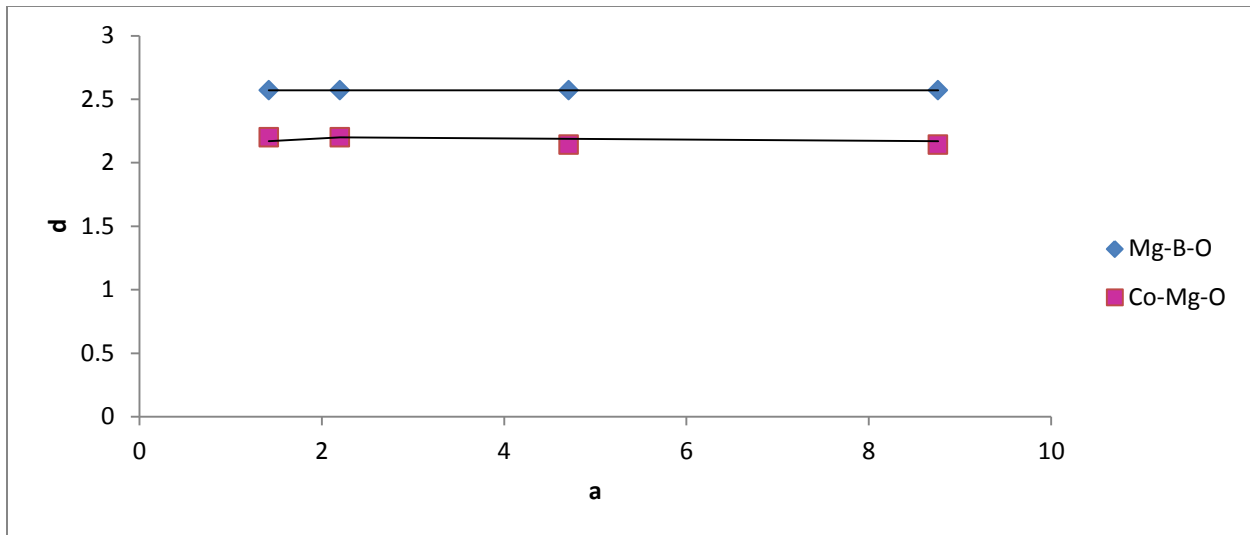
Διάγρ. 2.13: Εξάρτηση του κορεσμού από τη σύσταση του αρχικού μίγματος (37% ουρία, 22% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂).

Το παραπάνω διάγραμμα 2.13 εκφράζει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των δύο κύριων συστατικών. Ένα χρώμα 100% κορεσμένο σημαίνει ότι είναι εντελώς καθαρό χρώμα χωρίς άλλες προσμίξεις χρωμάτων, ενώ 0% κορεσμός υποδηλώνει την μη ύπαρξη χρώματος (γκρίζο). Στα μίγματα το ποσοστό του κορεσμού κυμαίνεται κάπου ενδιάμεσα. Επομένως, για αναλογία κύριων συστατικών 0.05 έχουμε τον ελάχιστο κορεσμό κι με βάση την τιμή του σχεδόν γκρι, πράγμα που επιβεβαιώνεται κι από τον πίνακα χρωμάτων (πίν. 2.7). Με αύξηση του νιτρικού κοβαλτίου αυξάνεται η συγκέντρωση των προϊόντων που δίνουν χρώμα, δηλαδή των ενώσεων Co-Mg-O και CoB_2O_4 και μάλλον κυρίως της ένωσης CoB_2O_4 γιατί η ποσότητα του νιτρικού μαγνησίου μειώνεται. Έτσι, για αναλογία κύριων συστατικών 0.18 έχουμε το μέγιστο κορεσμό ίσως δηλαδή τη μέγιστη συγκέντρωση της ένωσης CoB_2O_4 , κι άρα το πιο καθαρό από τα συγκρινόμενα χρώματα.

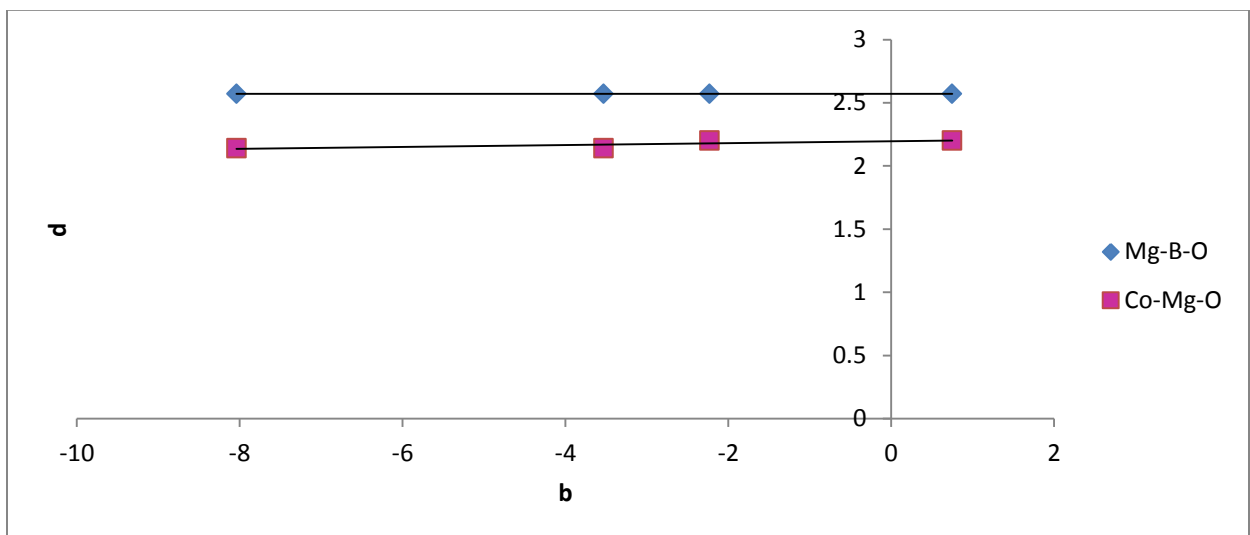
Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν την εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (d) από τους παράγοντες a και b κι από το ποσοστό του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα (διαγρ. 2.14, 2.15, 2.16).



Διάγρ. 2.14: Εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου από το ποσοστό του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).



Διάγρ. 2.15: Εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου από τον παράγοντα a (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$).



Διάγρ. 2.16: Εξάρτηση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου από τον παράγοντα b (37% ουρία, 22% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$).

Δεν φαίνεται να υπάρχει εξάρτηση του d από κάποιον από τους παραπάνω παράγοντες. Με αύξηση του νιτρικού κοβαλτίου το d δεν αλλάζει. Αυτό μπορεί να συμβεί εάν οι ενώσεις $Mg-B-O$ και $Co-Mg-O$ προλάβουν να γίνουν στοιχειομετρικές ενώσεις και τότε έχουν όλες την ίδια τιμή d . Ακόμη, αφού δεν μεταβάλλεται το d με τη συγκέντρωση του νιτρικού κοβαλτίου είναι λογικό να μην αλλάζει και σε σχέση με τους παράγοντες a και b .

4.3 Χρωστικές Co-Zn-B-O παρασκευασμένες με τη μέθοδο SCS

Η σύσταση του αρχικού μίγματος, οι συνθήκες σύνθεσης και τα χαρακτηριστικά του χρώματος των χρωστικών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί.

Πίν.3.1: Σύνθεση αρχικού μίγματος, συνθήκες σύνθεσης και χρώμα χρωστικών Co-Zn-B-O.

Αριθμός πειράματος	Σύνθεση αρχικού μίγματος	Θερμοκρασία έψησης	Παρατηρήσεις	Χρώμα χρωστικής
33-34	5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 95% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 37% H_3BO_3 22% urea	350°C-650°C Αντίστοιχα	Το χρώμα στους 650 °C ήταν ομοιόμορφο ροζ-μώβ. Αντίθετα στους 350°C ήταν μαύρο με λίγο μπλέ μώβ.	Μαύρο μπλέ και ομοιόμορφο ροζ αντίστοιχα
52	10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 90% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 37% H_3BO_3 22% urea	650°C	Αύξηση του όγκου του δείγματος. Υπάρχει και λίγο άσπρο μέσα στο χρώμα.	Ανοιχτό πράσινο
53	15% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 85% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 37% H_3BO_3 22% urea	650°C	Αρκετά μεγάλη αύξηση του όγκου του δείγματος. Ομοιόμορφο χρωματικό αποτέλεσμα και ελαφρά έντονο.	Ομοιόμορφο απαλό μωβ
54	20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 80% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 37% H_3BO_3 22% urea	650°C	Αρκετά μεγάλη αύξηση του όγκου του δείγματος. Ομοιόμορφο χρωματικό αποτέλεσμα. Το χρώμα είναι πιο σκούρο και έντονο από το 53.	Ομοιόμορφο σκούρο μωβ

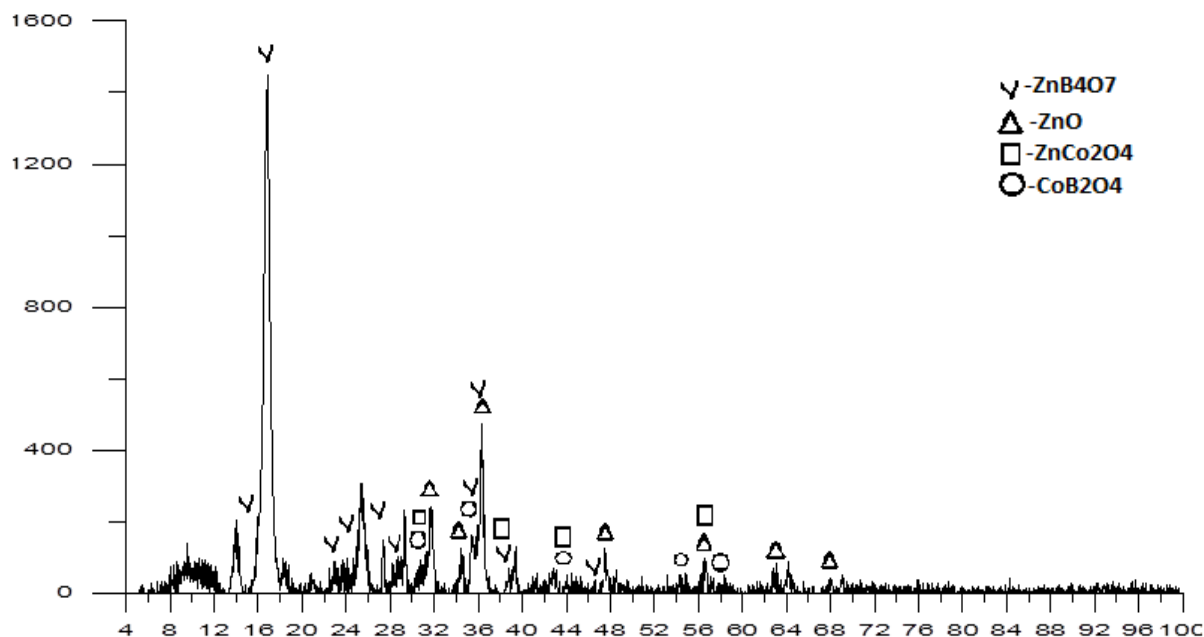


Φωτογραφία 3.1: SCS χρωστικών κοβαλτίου για την ανάπτυξη του συστήματος Co-Zn-B-O

Τα δείγματα μελετήθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα τελικά τους προϊόντα μπορούν να εμνηυθούν από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

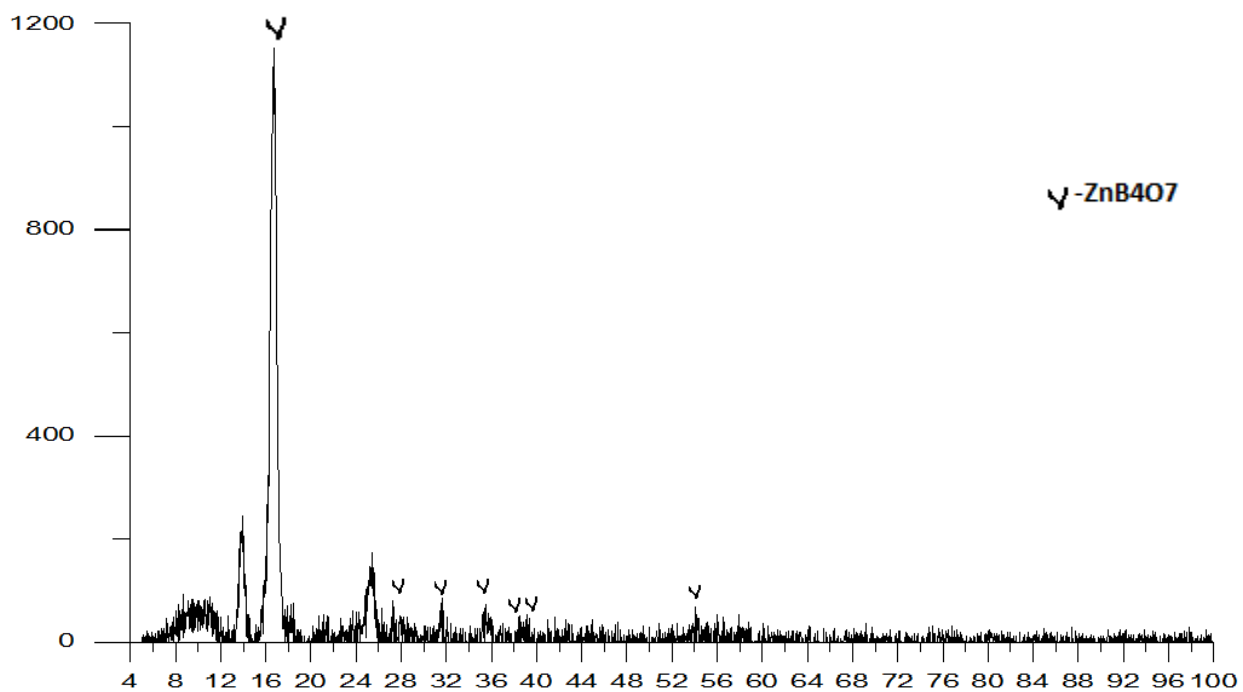
- i. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{ZnCoO}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
- ii. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoO} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2$
- iii. $2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- iv. $\text{ZnO} + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnB}_4\text{O}_7$
- v. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}$
- vi. $2\text{CoO} + \text{ZnO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnCo}_2\text{O}_4$
- vii. $\text{CoO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoB}_2\text{O}_4$
- viii. $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

Τα φάσματα XRD των χρωστικών Co-Zn-B-O παρουσιάζονται στις εικόνες 3.1, 3.2 και 3.3 που έπονται.



Εικ. 3.1: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Zn-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 90% $Zn(NO_3)_2$, 10% $Co(NO_3)_2$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.

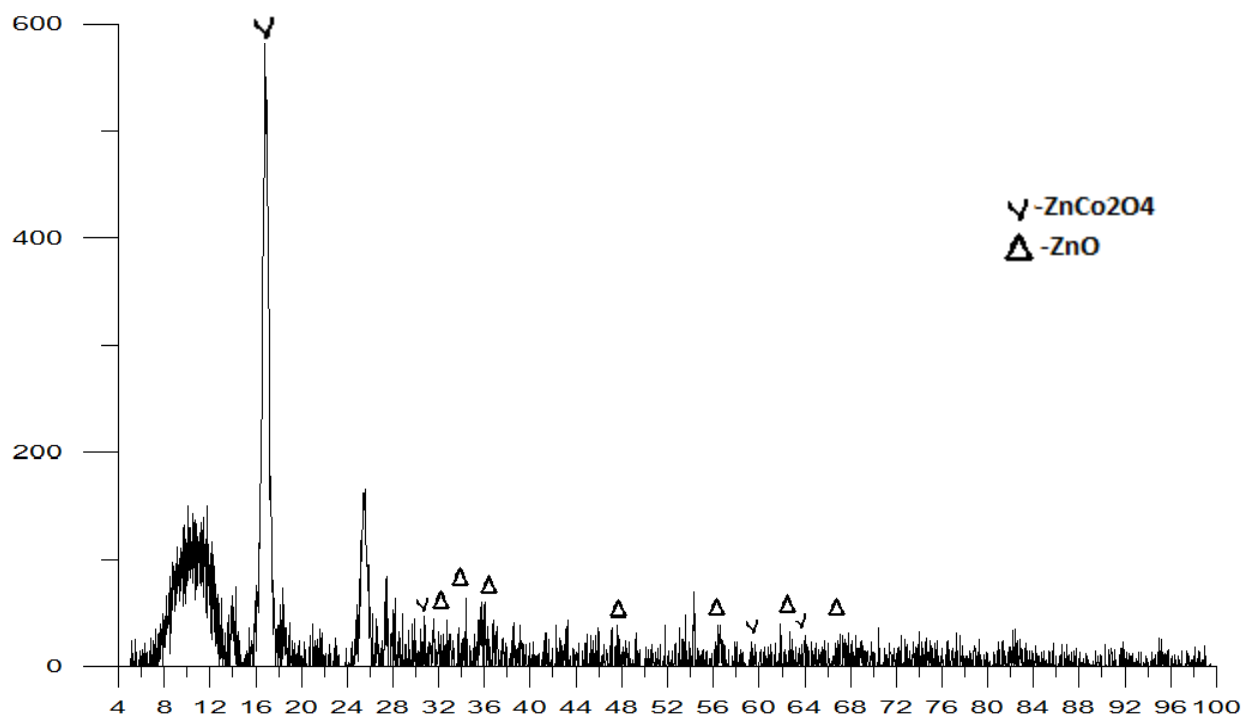
Η ανάλυση με XRD της παραπάνω χρωστικής (εικ.3.1) δείχνει ότι μετά την αντίδραση solution combustion βρέθηκαν τα προϊόντα: ZnB_4O_7 , ZnO , $ZnCo_2O_4$, CoB_2O_4 . Χαρακτηριστικό είναι ότι δεν έχει ανιχνευτεί κανένα από τα αρχικά συστατικά του μίγματος στο τελικό προϊόν, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση που έγινε ήταν πλήρης κι αντέδρασαν όλα τα αρχικά συστατικά. Αρχικά ο νιτρικός ψευδαργύρος διασπάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση (v) και προέκυψε το οξείδιο του ψευδαργύρου. Ακόμη, το σπινέλλιο $ZnCo_2O_4$ προέκυψε από την αντίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου με το οξείδιο του κοβαλτίου (αντιδρ.vi), το οποίο με τη σειρά του προήλθε από τη διάσπαση του νιτρικού κοβαλτίου (αντιδρ.ii). Ακολούθως, το σπινέλλιο ZnB_4O_7 δημιουργήθηκε από την αντίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου με το οξείδιο του βορίου (αντιδρ.iv), όπου το τελευταίο παράχθηκε από τη διάσπαση του βορικού οξέος (αντιδρ.iii). Τέλος, το σπινέλλιο CoB_2O_4 προέκυψε από την αντίδραση του οξειδίου του κοβαλτίου με το οξείδιο του βορίου (αντιδρ.vii).



Εικ. 3.2: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Zn-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 85% $Zn(NO_3)_2$, 15% $Co(NO_3)_2$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.

Στην ανάλυση XRD που απεικονίζεται στην εικόνα 3.2 εντοπίστηκε μόνο το σπινέλλιο ZnB_4O_7 που προήλθε από την αντίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου με το οξείδιο του βορίου (αντιδρ. iv). Τα οξείδια του ψευδαργύρου και του βορίου προήλθαν από τις διασπάσεις των ενώσεων νιτρικός ψευδάργυρος και βορικό οξύ αντίστοιχα σύμφωνα με τις αντιδράσεις (v) και (iii).

Φαίνεται ότι η φάση αυτή έχει μία ψευδοφυλλόμορφη μορφολογία και γι' αυτό το XRD δίνει μία μόνο κορυφή. Παρόμοιο φάσμα παρουσιάζεται και σε άλλα φυλλόμορφα υλικά όπως ο πηλός. Ωστόσο μπορεί με ασφάλεια να ειπωθεί ότι το σπινέλλιο CoB_2O_4 υπάρχει στο αναλυόμενο δείγμα, καθώς η ένωση αυτή δίνει το απαραίτητο ροζ/κόκκινο χρώμα που απαιτείται για να βγει εν τέλει το χρώμα μωβ που έχει η εξεταζόμενη χρωστική.

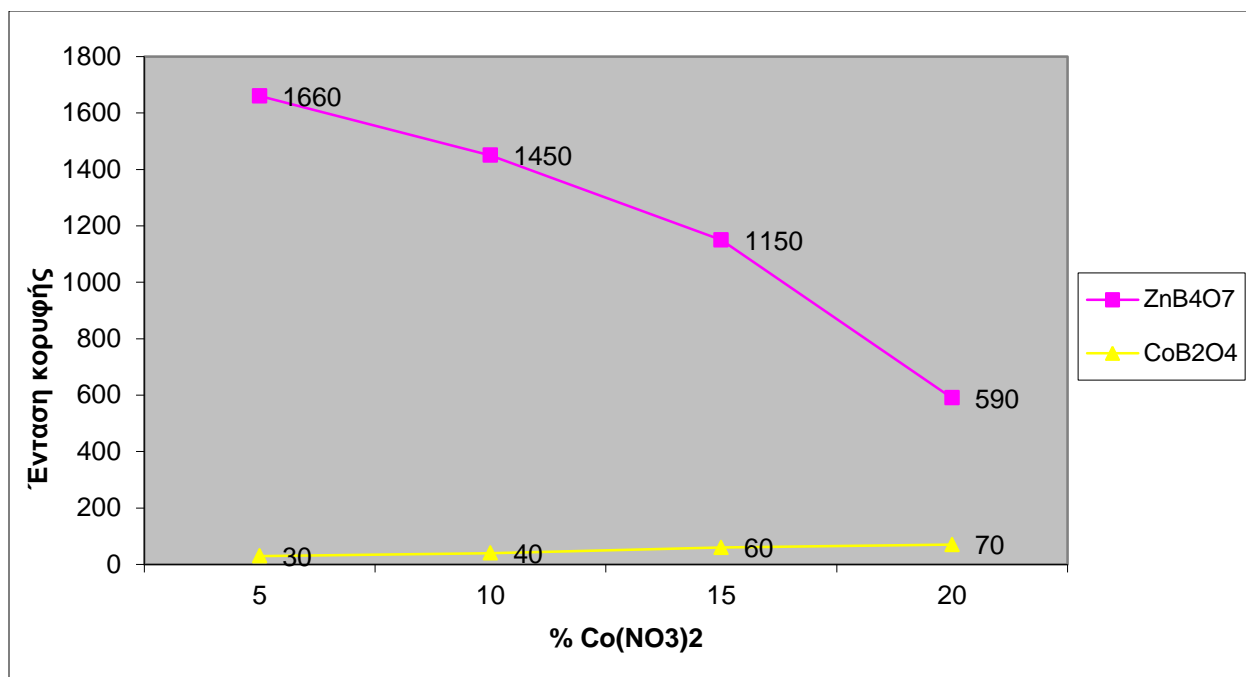


Εικ. 3.3: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Zn-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 80% $Zn(NO_3)_2$, 20% $Co(NO_3)_2$, 22% ουρία, 37% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 650°C.

Στο ανωτέρω φάσμα εντοπίστηκε οξειδίο του ψευδαργύρου που προήλθε από τη διάσπαση του νιτρικού ψευδαργύρου όπως φαίνεται στην αντίδραση (v). Ορισμένη ποσότητα από το παραχθέν οξειδίο του ψευδαργύρου αντέδρασε με το οξειδίο του κοβαλτίου προς το σχηματισμό του σπινελλίου $ZnCo_2O_4$ σύμφωνα με την αντίδραση (vi). Το αντιδρών οξειδίο του κοβαλτίου προέκυψε από τη διάσπαση του αρχικού συστατικού νιτρικό κοβάλτιο (αντιδρ.ii).

Όπως και στην παραπάνω ανάλυση XRD, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του σπινελλίου CoB_2O_4 από το χρώμα της εξεταζόμενης χρωστικής, όμως το μηχάνημα δεν μπορεί να αναγνωρίσει νανο-δομημένα υλικά σε ανάλυση ικανή για την ταυτοποίησή τους.

Με βάση την ένταση των κορυφών των ενώσεων ZnB_4O_7 και CoB_2O_4 , όπως αυτή αποτυπώθηκε από τις αναλύσεις XRD που προηγήθηκαν κατασκευάστηκε το διάγραμμα 3.1 που εκφράζει την αλλαγή της έντασης των κορυφών των ενώσεων σε συνάρτηση με το ποσοστό του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα.

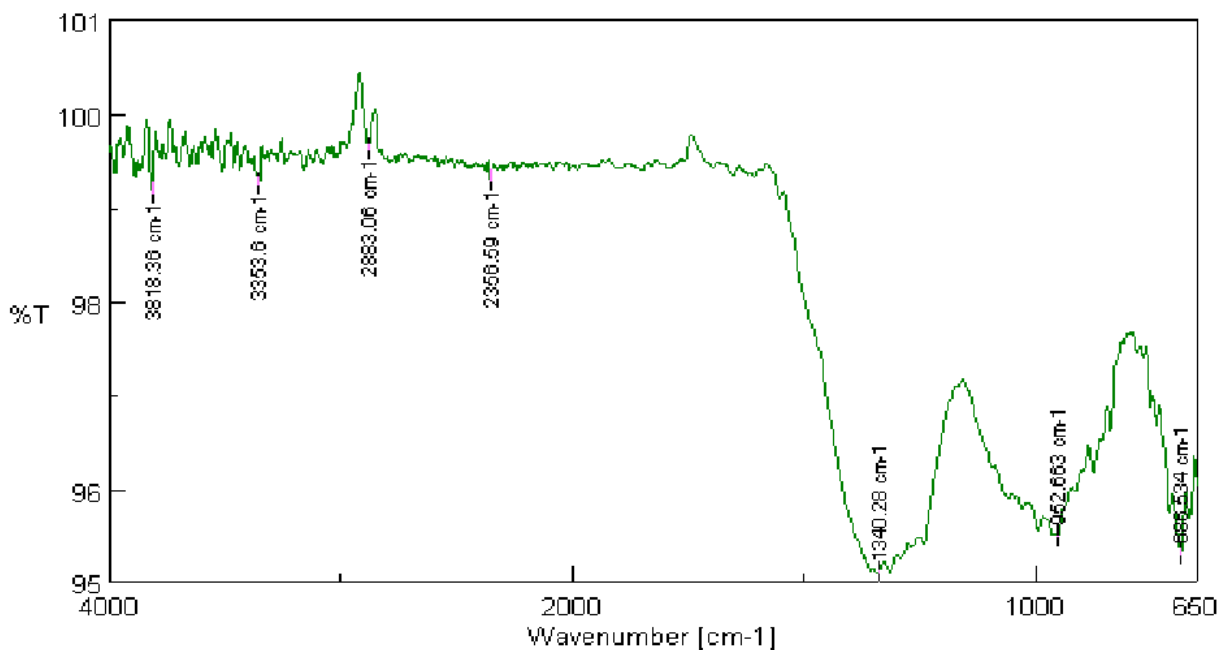


Διάγρ. 3.1.: Εξάρτηση της έντασης των κορυφών των ενώσεων ZnB₄O₇ και CoB₂O₄ από το ποσοστό του Co(NO₃)₂ στο αρχικό μίγμα.

Στο ανωτέρω διάγραμμα παρατηρείται ότι με αύξηση της ποσότητας του νιτρικού κοβαλτίου υπάρχει και αύξηση της ποσότητας του σπινελλίου CoB₂O₄. Αυτό αποτελεί λογική συνέπεια του ότι το σπινέλλιο CoB₂O₄ έχει ως βάση το κοβάλτιο, οπότε με αύξηση της ποσότητας του νιτρικού κοβαλτίου –που είναι το συστατικό που «τροφοδοτεί» με κοβάλτιο το δείγμα- αυξάνεται και η συγκέντρωση του CoB₂O₄. Ακόμη, υπολογίστηκε με βάση τα μοριακά βάρη των ενώσεων και τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν ότι η στοιχειομετρία της φάσης είναι η αναλογία των κύριων συστατικών 80% Co(NO₃)₂ και 20% Zn(NO₃)₂. Σε αυτή την αναλογία επομένως έχουμε τη μέγιστη ένταση του κοβαλτίου στο κρυσταλλικό πλέγμα κι γι'αυτό το σπινέλλιο CoB₂O₄ έχει σε αυτή την αναλογία τη μέγιστη συγκέντρωσή του.

Όσον αφορά την ένωση ZnB₄O₇ όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.1. η συγκέντρωση της μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του νιτρικού κοβαλτίου. Δεδομένου ότι η εν λόγω ένωση έχει ως βάση της τον ψευδάργυρο είναι λογικό ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου -που συνεπάγεται μείωση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου- θα υπάρχει μείωση και στη συγκέντρωση του ZnB₄O₇.

Ακολουθεί φάσμα ft-IR χρωστικής με βάση το σύστημα Co-Zn-B-O, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4.



Εικ. 3.4: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Zn-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 80% Zn(NO₃)₂ 20% Co(NO₃)₂·6H₂O 22% ουρία 37% H₃BO₃ και θερμοκρασία έψησης 650°C.





Μελετώντας το ανωτέρω φάσμα ft-IR, συμπερένεται με βάση τα φάσματα της βιβλιογραφίας ότι είναι πιθανό να υπάρχει μικρό ποσό νιτρικού κοβαλτίου. Εντοπίστηκε μία κορυφή στους 1372 κυματαριθμούς, αλλά δεν βρέθηκε η άλλη αναμενόμενη κορυφή στους 1640 κυματαριθμούς. Εικάζεται ότι ίσως η μη εβρεθείσα κορυφή δεν εντοπίστηκε από το μηχάνημα επειδή είναι μικρότερης έντασης από την άλλη. Όσον αφορά το νιτρικό ψευδάργυρο η μοναδική του κορυφή βρίσκεται στα 800 cm⁻¹ κι είναι εκτός των ορίων μέτρησης του μηχανήματος.

Η χρωστική που αναλύεται εδώ είναι η ίδια με αυτή που έδωσε το φάσμα XRD της εικόνας 3.3. Στην ανάλυση με XRD ευρέθει και το οξείδιο του ψευδαργύρου αλλά από τη βιβλιογραφία έχουμε ότι τα οξείδια δίνουν κορυφές σε κυματαριθμούς μικρότερους των 600 cm⁻¹, συνεπώς - λόγω του οργάνου με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις και δίνει φάσματα μέχρι 650 cm⁻¹ - δεν μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την ύπαρξη οξειδίων μέσα στο δείγμα. Σύμφωνα πάλι με το φάσμα XRD της χρωστικής εντοπίστηκε

το σπινέλλιο ZnB_4O_7 , κι είναι πιθανό οι κορυφές που βλέπουμε να είναι οι κορυφές του σπινελλίου αυτού.

Ακολουθεί πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Zn-B-O που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.

Πιν.3.2: Πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Zn-B-O που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.

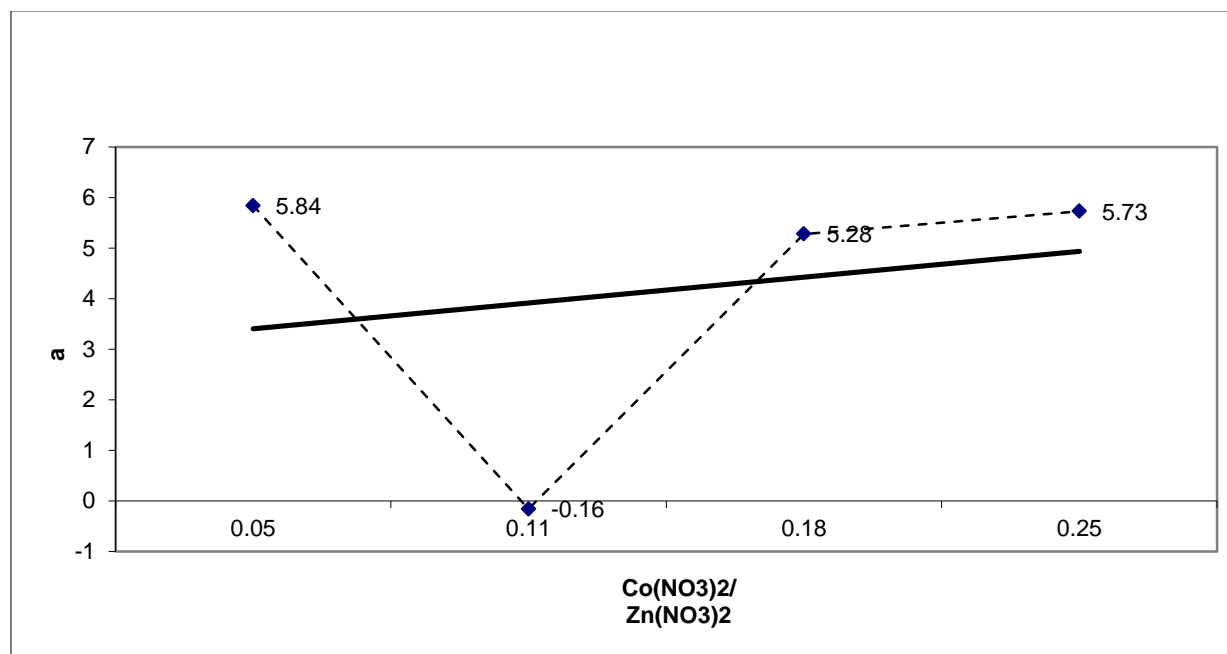
95% $Zn(NO_3)_2$ 5% $Co(NO_3)_2$ 22% urea 37% H_3BO_3 T= 650°C	90% $Zn(NO_3)_2$ 10% $Co(NO_3)_2$ 22% urea 37% H_3BO_3 T= 650°C	85% $Zn(NO_3)_2$ 15% $Co(NO_3)_2$ 22% urea 37% H_3BO_3 T= 650°C	80% $Zn(NO_3)_2$ 20% $Co(NO_3)_2$ 22% urea 37% H_3BO_3 T= 650°C
			

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα χρωμάτων παρατηρείται ότι το δείγμα με αναλογία κύριων συστατικών 90% $Zn(NO_3)_2$ – 10% $Co(NO_3)_2$ έχει πράσινο χρώμα, ενώ τα υπόλοιπα τρία κινούνται σε αποχρώσεις του μωβ. Αυτό συμβαίνει διότι στο συγκεκριμένο δείγμα έχουμε μεγάλη συγκέντρωση του $ZnCo_2O_4$ που έχει πράσινο χρώμα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη ανάλυση με XRD του δείγματος, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1.

Ακόμη, στο δείγμα με αναλογία κύριων συστατικών 80% $Zn(NO_3)_2$ – 20% $Co(NO_3)_2$ από την ανάλυση με XRD έχουμε την ύπαρξη κι εδώ της ένωσης $ZnCo_2O_4$ που δίνει πράσινο χρώμα, αλλά το δείγμα έχει μωβ χρώμα. Αυτό σημαίνει ότι στο δείγμα υπάρχει CoB_2O_4 που δίνει το κόκκινο/ροζ χρώμα και επομένως το σπινέλλιο $ZnCo_2O_4$ δίνει το απαραίτητο μπλε χρώμα ώστε η χρωστική να γίνει μωβ. Αυτό μπορεί να συμβεί, αν στο κρυσταλλικό πλέγμα έχει μπει το βόριο και έχουμε παραμορφωμένη δομή. Αυτό εξηγείται διότι σε συνθήκες solution combustion όταν η θερμοκρασία φτάσει και ξεπεράσει τους 700°C συμβαίνει αμοιβαία μετατόπιση ιόντων και γι' αυτό έχουμε παραμορφωμένη δομή. Αυτή η δομή επηρεάζει και το χρώμα της παραγόμενης

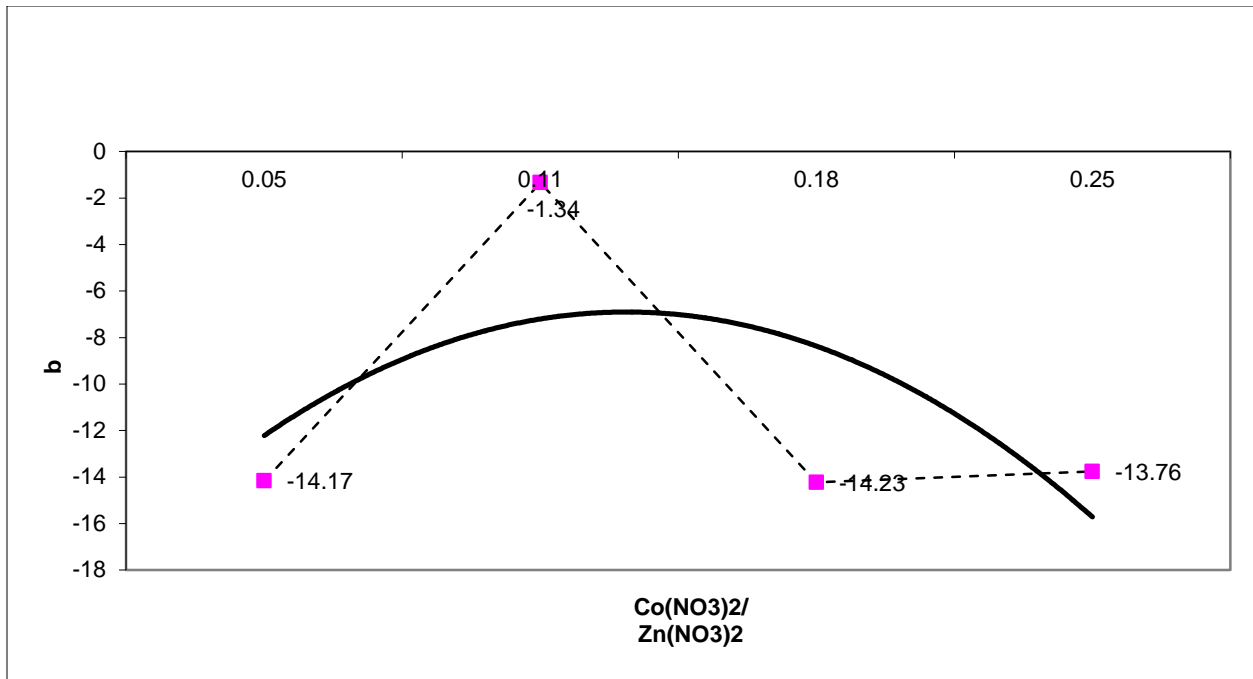
χρωστικής. Αν λοιπόν στο κρυσταλλικό πλέγμα μπει το βόριο είναι δυνατό η ένωση $ZnCo_2O_4$ να δώσει μπλε χρώμα με αποτέλεσμα το τελικό χρώμα της χρωστικής να είναι μωβ.

Για τον χαρακτηρισμό των χρωμάτων των χρωστικών Co-Zn-B-O που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2 κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα 3.2 και 3.3 που εκφράζουν την εξάρτηση της τιμής των παραμέτρων a και b από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος.



Διάγρ. 3.2: Εξάρτηση του παράγοντα a από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$).

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων, όταν η τιμή της παραμέτρου a είναι θετική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το κόκκινο, ενώ αν είναι αρνητική προς το πράσινο. Όπως επιβεβαιώνεται κι από τον ανωτέρω πίνακα χρωμάτων το δείγμα με αναλογία κύριων συστατικών 90% $Zn(NO_3)_2$ – 10% $Co(NO_3)_2$ [$Co(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2 = 0,11$] έχει πράσινο χρώμα, αφού η παράμετρος a είναι αρνητική. Για τις υπόλοιπες τρεις χρωστικές η παράμετρος a έχει, όπως αναμενόταν, θετική τιμή κι αρκετά πάνω από το μηδέν, αφού το χρώμα τους κινείται σε αποχρώσεις του μωβ.

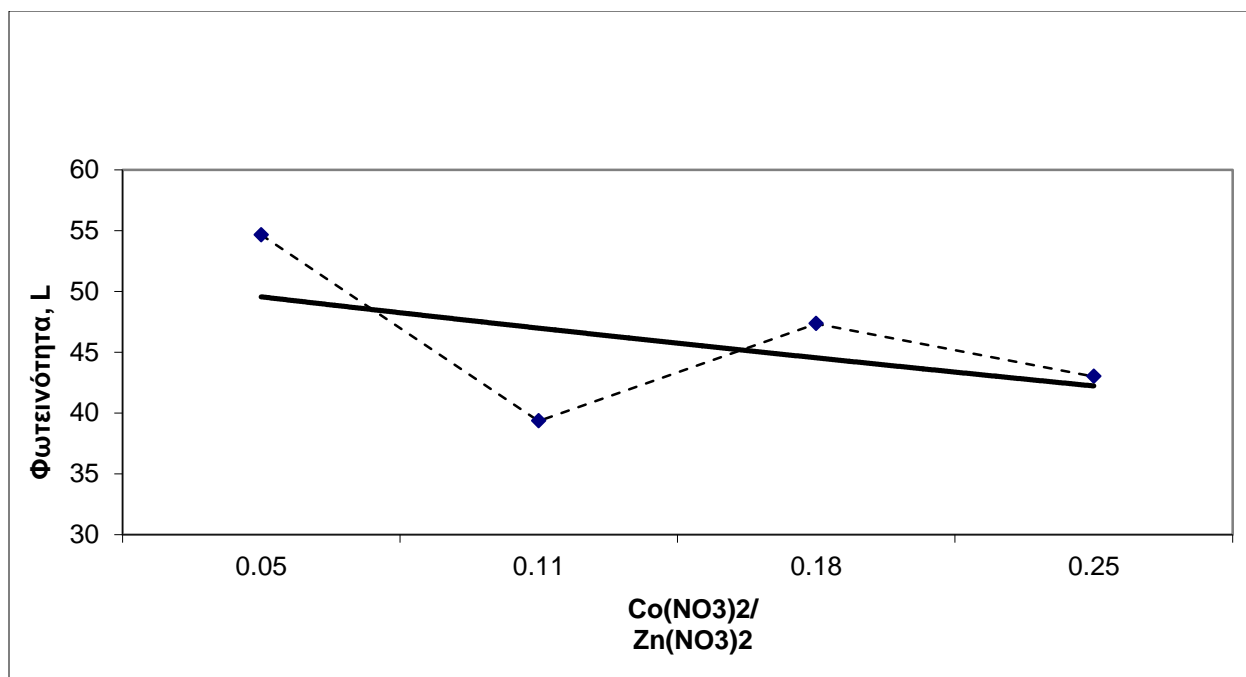


Διάγρ. 3.3: Εξάρτηση του παράγοντα b από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂).

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων όταν η τιμή της παραμέτρου b είναι θετική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το κίτρινο, ενώ αν είναι αρνητική κυμαίνεται προς το μπλε. Όσο μειώνεται η τιμή της παραμέτρου b τόσο περισσότερο μπλε περιέχεται στη χρωστική.

Κι εδώ το δείγμα με αναλογία κύριων συστατικών 90% Zn(NO₃)₂ – 10% Co(NO₃)₂ [Co(NO₃)₂/ Zn(NO₃)₂ =0,11] έχει τελείως διαφορετική τιμή από τα υπόλοιπα τρία δείγματα καθώς περιέχει ελάχιστο μπλε και το τελικό χρώμα της χρωστικής είναι πράσινο. Αντίθετα, σε αντιστοιχία με το παραπάνω διάγραμμα, αλλά και με τον πίνακα χρωμάτων τα υπόλοιπα τρία δείγματα έχουν περίπου ίδια τιμή της παραμέτρου b που σημαίνει ότι περιέχουν μπλε χρώμα και μάλιστα όπως ήταν αναμενόμενο πολύ περισσότερο από αυτό του πράσινου δείγματος.

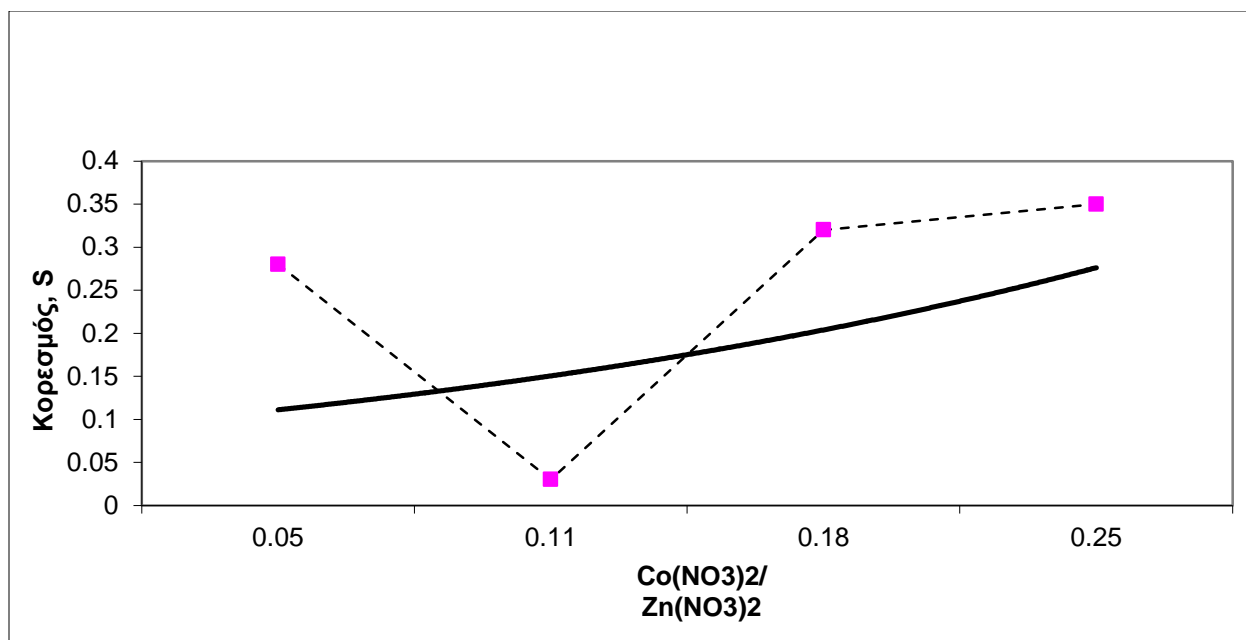
Στο διάγραμμα που ακολουθεί (διάγρ. 3.4) παρουσιάζεται η εξάρτηση της φωτεινότητας του χρώματος των παραχθέντων χρωστικών σε εξάρτηση από την αναλογία των δύο κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.



Διάγρ. 3.4: Εξάρτηση της φωτεινότητας από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂).

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα με αύξηση της αναλογίας των δύο κύριων συστατικών Co(NO₃)₂/ Zn(NO₃)₂ έχουμε μείωση της φωτεινότητας του χρώματος. Αυτό επιβεβαιώνεται κι από τον πίνακα χρωμάτων που προηγήθηκε. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του νιτρικού κοβαλτίου τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των ενώσεων που περιέχουν κοβάλτιο κι οι οποίες είναι υπεύθυνες για το χρώμα της ένωσης. Οπότε όσο περισσότερο κοβάλτιο υπάρχει στο σύστημα τόσο πιο σκούρο είναι το χρώμα, κι επομένως τόσο μικρότερη και η φωτεινότητα.

Τέλος, ακολουθεί το διάγραμμα 3.5 που δείχνει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.



Διάγρ. 3.5: Εξάρτηση του κορεσμού από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (22% ουρία, 37% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂).

Το παραπάνω διάγραμμα εκφράζει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των δύο κύριων συστατικών. Ένα χρώμα 100% κορεσμένο σημαίνει ότι είναι εντελώς καθαρό χρώμα χωρίς άλλες προσμίξεις χρωμάτων, ενώ 0% κορεσμός υποδηλώνει την μη ύπαρξη χρώματος (γκρίζο). Στα μίγματα το ποσοστό του κορεσμού κυμαίνεται κάπου ενδιάμεσα. Επομένως, με βάση το παραπάνω διάγραμμα, συμπεραίνεται ότι με αύξηση της αναλογία των κύριων συστατικών ο κορεσμός τους παραμένει πρακτικά σταθερός. Εξαιρεση αποτελεί το δείγμα με αναλογία κύριων συστατικών 90% Zn(NO₃)₂ – 10% Co(NO₃)₂ [Co(NO₃)₂/ Zn(NO₃)₂ =0,11] το οποίο έχει εντελώς διαφορετικό χρώμα από τα υπόλοιπα τρία δείγματα, και δεν μπορεί να συγκριθεί με τα υπόλοιπα τρία δείγματα.

Γενικά, η μέθοδος solution combustion είναι μία πολύ ευαίσθητη τεχνική κι εξαρτάται πολύ από τη θερμοκρασία. Μία πολύ μικρή αλλαγή θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή του μηχανισμού αντίδρασης. Αυτή είναι μία πιθανή ερμηνεία για να απαντηθεί το ερώτημα του γιατί η αντίδραση ακολούθησε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς στην παραπάνω σειρά πειραμάτων κι είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή τριών δειγμάτων σε αποχρώσεις του μωβ κι ενός δείγματος σε χρώμα πράσινο.

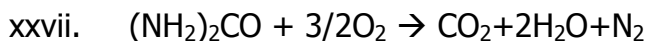
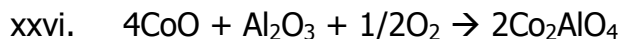
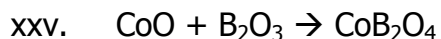
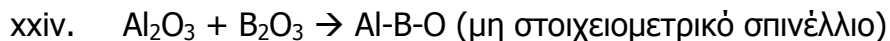
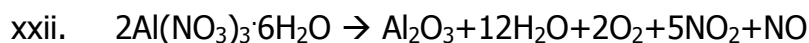
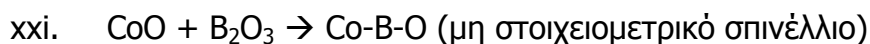
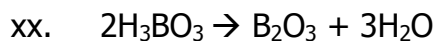
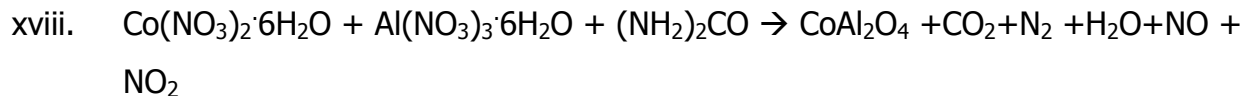
4.4 Χρωστικές Co-Al-B-O παρασκευασμένες με τις μεθόδους SCS και SHS

Η σύσταση του αρχικού μίγματος, οι συνθήκες σύνθεσης και τα χαρακτηριστικά του χρώματος παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

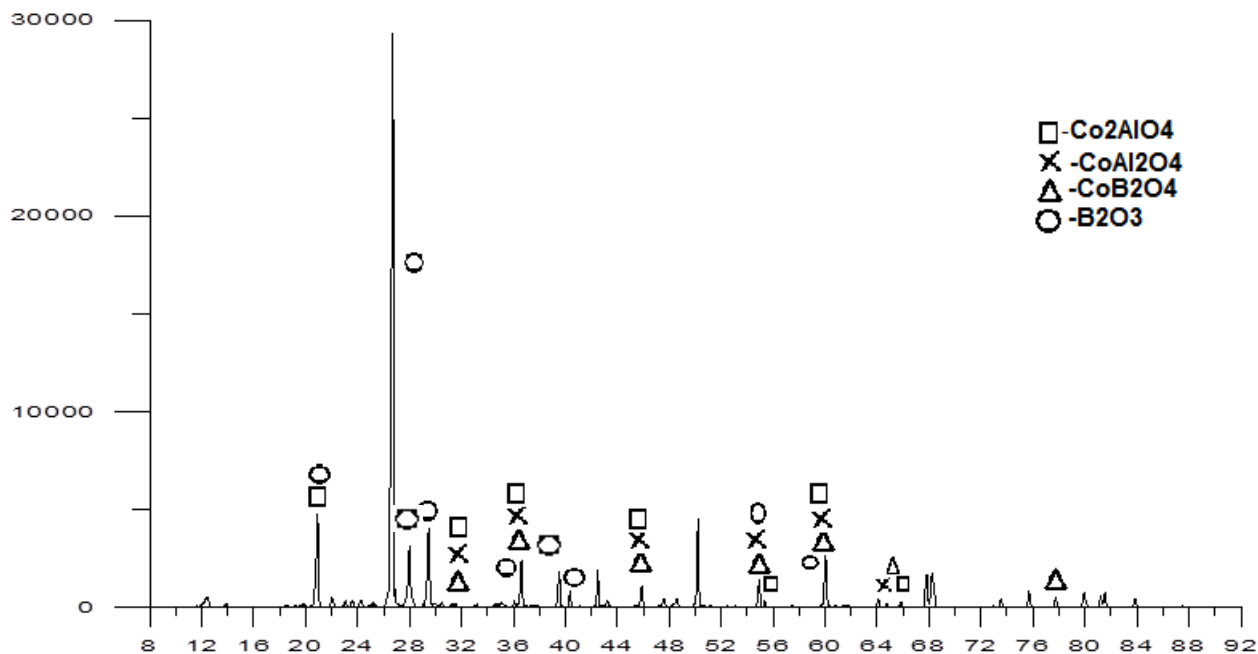
Πίν. 4.1: Σύνθεση αρχικού μίγματος, συνθήκες σύνθεσης και χρώμα χρωστικών Co-Al-B-O.

Αριθμός πειράματος	Σύνθεση αρχικού μίγματος	Θερμοκρασία έψησης	Παρατηρήσεις	Χρώμα χρωστικής
11	70% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία	500 °C	Έγινε η αντίδραση με δημιουργία φλόγας. Πήραμε το αναμενόμενο μπλε χρώμα στους κρυστάλλους αλλά υπάρχει και αρκετό μαύρο.	Μπλε σκούρο
15	9% Al 20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 51% Al_2O_3	800 °C	Συνολικά το μίγμα ήταν 10g. Μετά απο ένα λεπτό έψηση θα προσθέσουμε στην κορυφή της παστίλιας 1 gr Mg για να γίνει πιο εύκολα η αντίδραση. Ζύγιση σε ζυγό ακριβείας. Ομογενοποίηση σε αχάτι. Ζύγιση 5 gr σκόνης του μίγματος για τη δημιουργία παστίλιας στην πρέσα.	Μπλε
22	70% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3	600 °C	Έγινε η αντίδραση με φλόγα. Ομοιόμορφο χρωματιά αποτέλεσμα, αλλά σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης.	Πολύ σκούρο μωβ
41	80% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3	600 °C	Γρήγορη αντίδραση και έντονη φλόγα. Ομοιόμορφο μωβ χρώμα. Μηδαμινές οπτικά διαφορές μεταξύ 41-42. Πιο έντονο χρώμα το 43.	Σκούρο μωβ
42	90% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3	600 °C		Ελαφρύ μωβ
43	85% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3	600 °C		Μωβ

Τα δείγματα μελετήθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα τελικά τους προϊόντα μπορούν να ερμηνευθούν από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

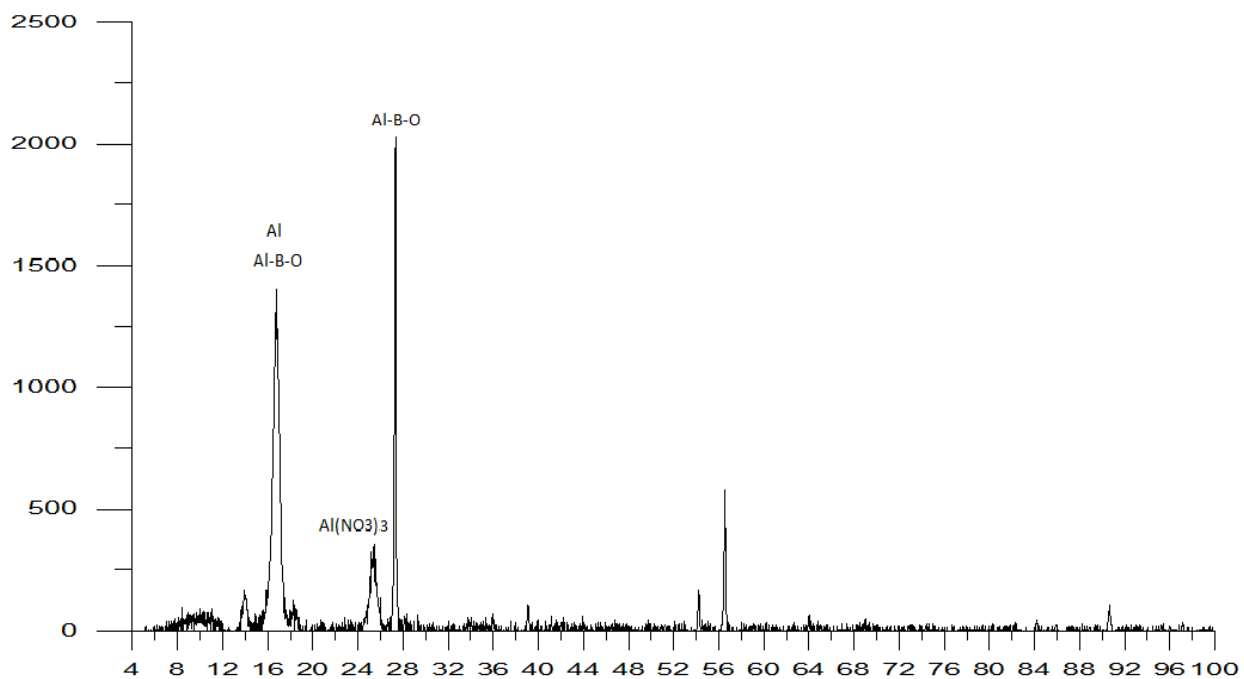


Τα φάσματα XRD των χρωστικών Co-Al-B-O παρουσιάζονται στις εικόνες 4.1 και 4.2 που έπονται.



Εικ.4.1: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Al-B-O με SCS, με σύσταση αρχικού μίγματος 80% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 60% ουρία, 15% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 600°C.

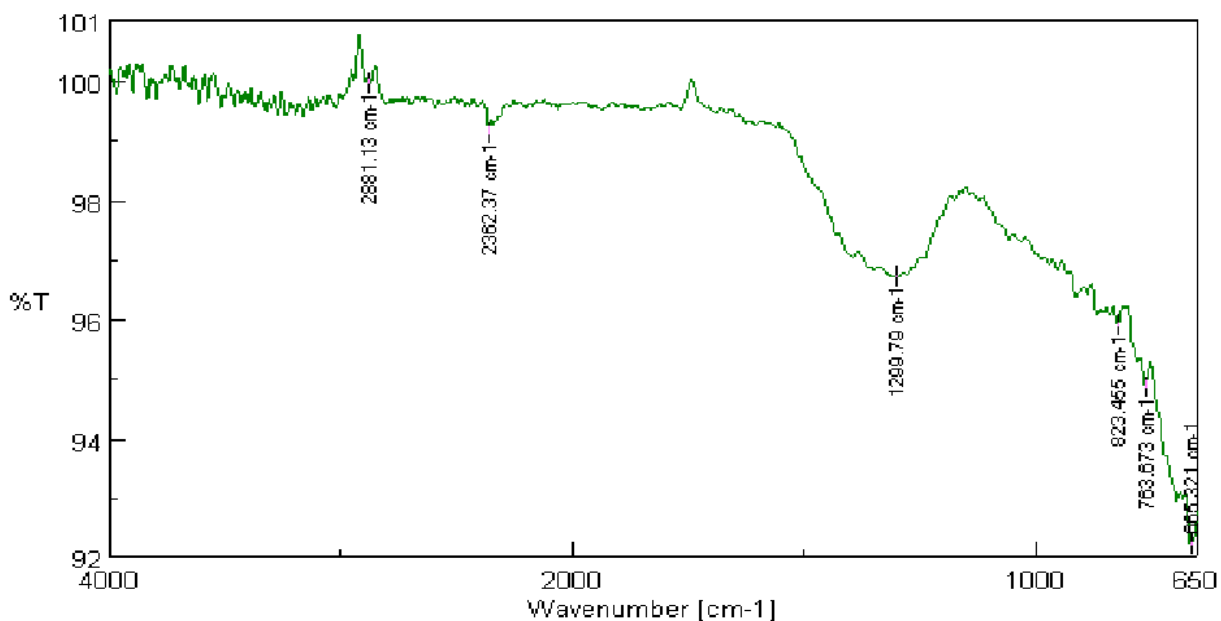
Η ανάλυση με XRD της παραπάνω χρωστικής (εικ.4.1) δείχνει ότι μετά την αντίδραση solution combustion βρέθηκαν τα προϊόντα: Co_2AlO_4 , CoAl_2O_4 , CoB_2O_4 , B_2O_3 . Χαρακτηριστικό είναι ότι δεν έχει ανιχνευτεί κανένα από τα αρχικά συστατικά του μίγματος στο τελικό προϊόν, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση που έγινε ήταν πλήρης κι αντέδρασαν όλα τα αρχικά συστατικά. Το σπινέλλιο Co_2AlO_4 προήλθε από την αντίδραση των οξειδίων του κοβαλτίου και του αργιλίου, τα οποία οξείδια δημιουργήθηκαν από τη διάσπαση των αρχικών ενώσεων του νιτρικού κοβαλτίου και του νιτρικού αργιλίου (αντιδρ.ii, v, ix). Το άλλο σπινέλλιο CoAl_2O_4 δημιουργήθηκε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, απλά η τελική αντίδραση των οξειδίων προς τον σχηματισμό του είναι ελαφρώς διαφορετική (αντιδρ.ix). Εν τέλει, το οξείδιο του βορίου προέκυψε από τη διάσπαση του βορικού οξέως του αρχικού μίγματος (αντιδρ.iii) και στη συνέχεια τμήμα της ποσότητας που παράχθηκε αντιδρά με το οξείδιο του κοβαλτίου προς τον σχηματισμό της ένωσης CoB_2O_4 (αντιδρ.viii).



Εικ.4.2: Φάσμα XRD από χρωστική Co-Al-B-O με SCM, με σύσταση αρχικού μίγματος 90% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 60% ουρία, 15% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 600°C .

Η παραπάνω ανάλυση XRD (εικ.4.2) δείχνει ότι μετά την αντίδραση solution combustion βρέθηκαν τα ακόλουθα προϊόντα: Al-B-O, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Η παρουσία του $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ μπορεί να ερμηνευθεί από το ότι η αντίδραση δεν ήταν πλήρης και κάποια από τα αρχικά συστατικά δεν αντέδρασαν. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζεται κι από την ανάλυση με ft-IR της χρωστικής που ακολουθεί κι ανιχνεύεται κι εκεί $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Το άλλο ανιχνευθέν προϊόν Al-B-O προέρχεται από την αντίδραση (vii) που ακολουθεί και δείχνει ότι αντιδρούν τα οξειδία του αργιλίου και του βορίου, τα οποία προέρχονται από τις διασπάσεις των αντίστοιχων νιτρικών ενώσεων (αντιδρ. ii και v). Δεν βρέθηκε καμία ένωση με κοβάλτιο διότι μετά την αποσύνθεση του νιτρικού κοβαλτίου, η συγκέντρωση του οξειδίου του κοβαλτίου που παράγεται είναι μικρότερη από τα όρια ευαισθησίας του οργάνου.

Παρακάτω, στην εικόνα 4.3 παρουσιάζεται το φάσμα ft-IR χρωστικής με βάση το σύστημα Co-Al-B-O.







Εικ.4.3: Φάσμα ft-IR της χρωστικής Co-Al-B-O με αρχική σύσταση μίγματος 90% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3 και θερμοκρασία έψησης 600°C .

Στο παραπάνω φάσμα εντοπίζονται κορυφές μόνο για την ένωση $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Ωστόσο ακόμη και γι' αυτή την ένωση δεν εντοπίζονται όλες οι κορυφές που υποδεικνύονται από το φάσμα της βιβλιογραφίας για την ένωση. Βρίσκονται, λοιπόν κορυφές στα 850, 950, 1250, 1400 cm^{-1} , ενώ λείπουν τρεις κορυφές στα 1050, 1100 και 1700 cm^{-1} . Όσον αφορά το $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ εντοπίστηκε μόνο μία κορυφή στα 1372 cm^{-1} , ενώ όλες οι υπόλοιπες κορυφές λείπουν. Μάλλον όλη η ποσότητα του νιτρικού κοβαλτίου μετατράπηκε σε οξειδίο του κοβαλτίου σύμφωνα με την αντίδραση (ii).

Η αναλύομενη χρωστική εδώ είναι η ίδια με αυτή της εικόνας 4.2, όπου το φάσμα του XRD έδωσε μόνο 4 κορυφές. Και στις δύο αναλύσεις εντοπίστηκε το $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, αλλά όχι $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

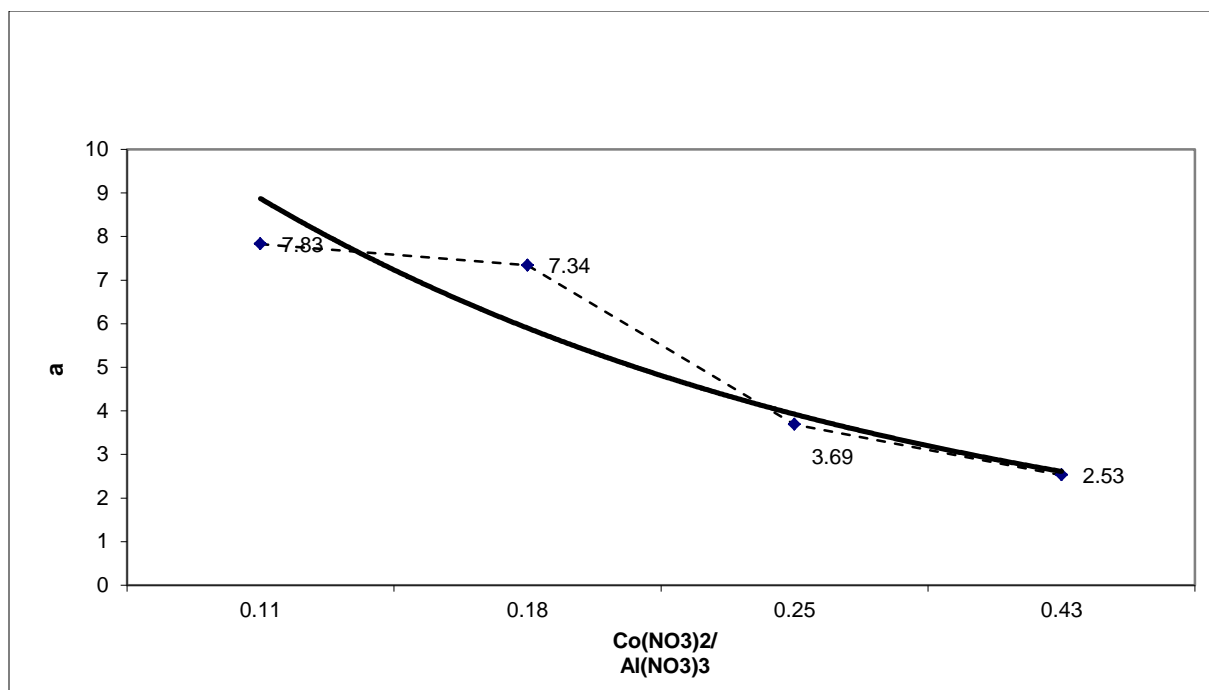
Ακολουθεί πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Al-B-O που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS. Τα χρώματα των παραχθέντων χρωστικών (πιν.4.2) δείχνουν ότι με αύξηση του νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα αυξάνεται κι η ένταση του παραχθέντος χρώματος.

Πιν.4.2: Πίνακας χρωμάτων των χρωστικών Co-Al-B-O που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SCS.

90% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3 T= 600°C	85% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3 T= 600°C	80% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3 T= 600°C	70% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60% ουρία 15% H_3BO_3 T= 600°C
			

Μελετώντας τον παραπάνω πίνακα χρωμάτων των χρωστικών, είναι εμφανής η εξέλιξη του παραγόμενου χρώματος. Η σύσταση του αρχικού μίγματος όλων των παραπάνω χρωστικών, η διαδικασία παραγωγής τους κι η θερμοκρασία έψης τους είναι πανομοιότυπες με εξαίρεση την αναλογία των δύο κύριων συστατικών. Με βάση λοιπόν τα παραχθέντα χρώματα, γίνεται εμφανές ότι με τη σταδιακή αύξηση του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στο αρχικό μίγμα υπάρχει αντίστοιχη αύξηση της έντασης και μείωση της φωτεινότητας του παραγόμενου χρώματος. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις που συντελούνται όπως αναφέρονται παραπάνω έχουμε ως προϊόν το CoAl_2O_4 που είναι μπλε και το Co-B-O το οποίο είναι ροζ. Αυτό εξηγείται καθώς οι αντίστοιχες ενώσεις που δεν έχουν ως συστατικό το βόριο έχουν μπλε χρώμα, επομένως η ένωση Co-B-O δίνει εδώ το ροζ χρώμα. Συνδυασμός των δύο χρωμάτων - μπλε και ροζ - δίνει μωβ χρώμα. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων στο δείγμα τόσο πιο έντονο είναι το χρωματικό αποτέλεσμα.

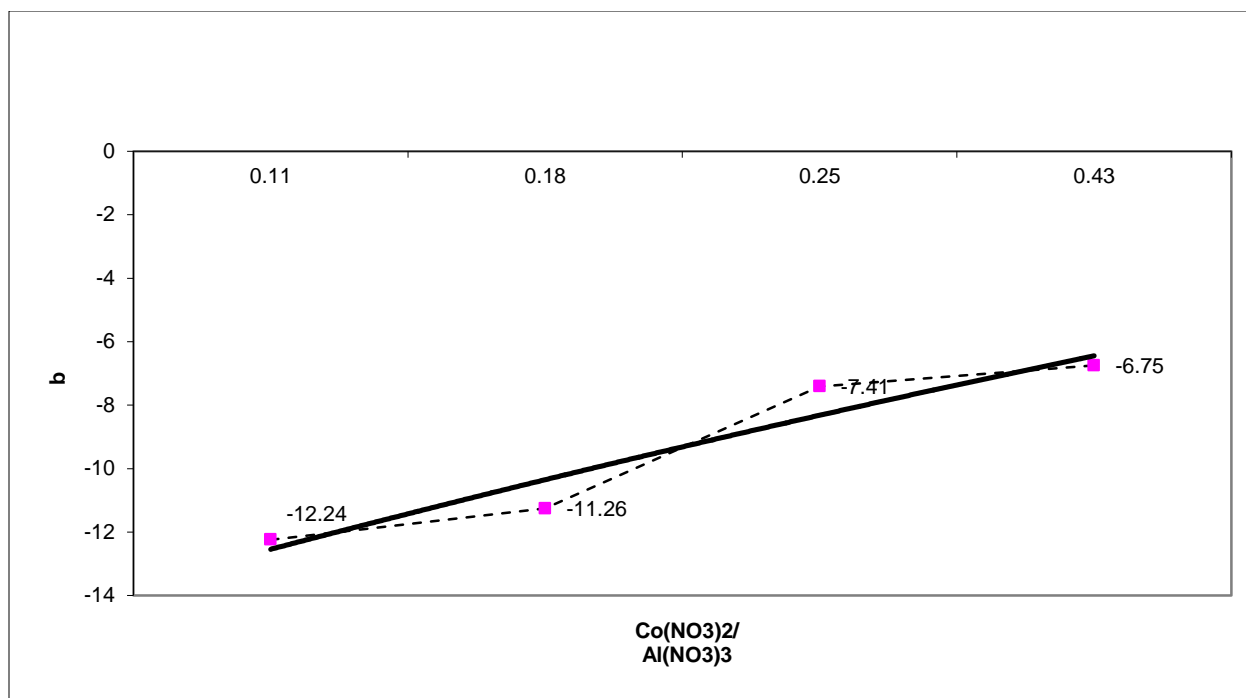
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τον χαρακτηρισμό των χρωμάτων των χρωστικών Co-Al-B-O, που εξαρτώνται από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος.



Διάγρ. 4.1: Εξάρτηση του παράγοντα a από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (60% ουρία, 15% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$).

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων, όταν η τιμή της παραμέτρου a είναι θετική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το κόκκινο. Ακόμη, όσο αυξάνει η τιμή της παραμέτρου a τόσο πιο κόκκινο είναι το χρώμα.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα όσο αυξάνεται η αναλογία των κύριων συστατικών τόσο μειώνεται η τιμή της παραμέτρου a . Παρατηρείται, ωστόσο, ότι όλες οι τιμές της παραμέτρου a είναι θετικές και μάλιστα αρκετά πιο πάνω από το μηδέν, οπότε εξάγεται το συμπέρασμα ότι υπάρχει αρκετό κόκκινο χρώμα σε όλες τις εξεταζόμενες χρωστικές του συστήματος Co-Al-B-O.

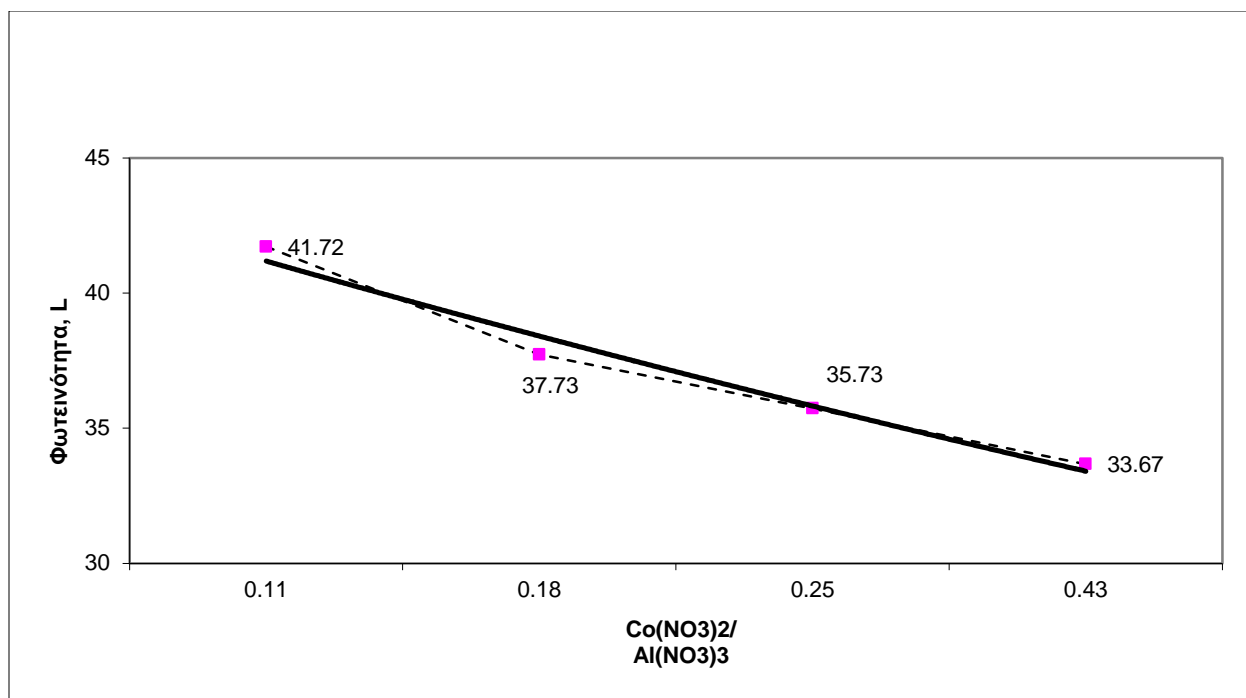


Διάγρ. 4.2: Εξάρτηση του παράγοντα b από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (60% ουρία, 15% H_3BO_3 , $Co(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$).

Σύμφωνα με τη θεωρία των αντίθετων χρωμάτων, όταν η τιμή της παραμέτρου b είναι αρνητική τότε το χρώμα κυμαίνεται προς το μπλε. Ακόμη, όσο μειώνεται είναι η τιμή της παραμέτρου b τόσο πιο έντονο είναι το μπλε χρώμα.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα όσο αυξάνεται η αναλογία των κύριων συστατικών τόσο αυξάνει η τιμή της παραμέτρου b κι επομένως τόσο λιγότερο είναι το μπλε χρώμα που περιέχεται στη χρωστική. Βέβαια, όλες οι τιμές της παραμέτρου b είναι αρκετά κάτω του μηδενός, οπότε διεξάγεται το συμπέρασμα ότι υπάρχει αρκετό μπλε στις χρωστικές του συστήματος Co-Al-B-O.

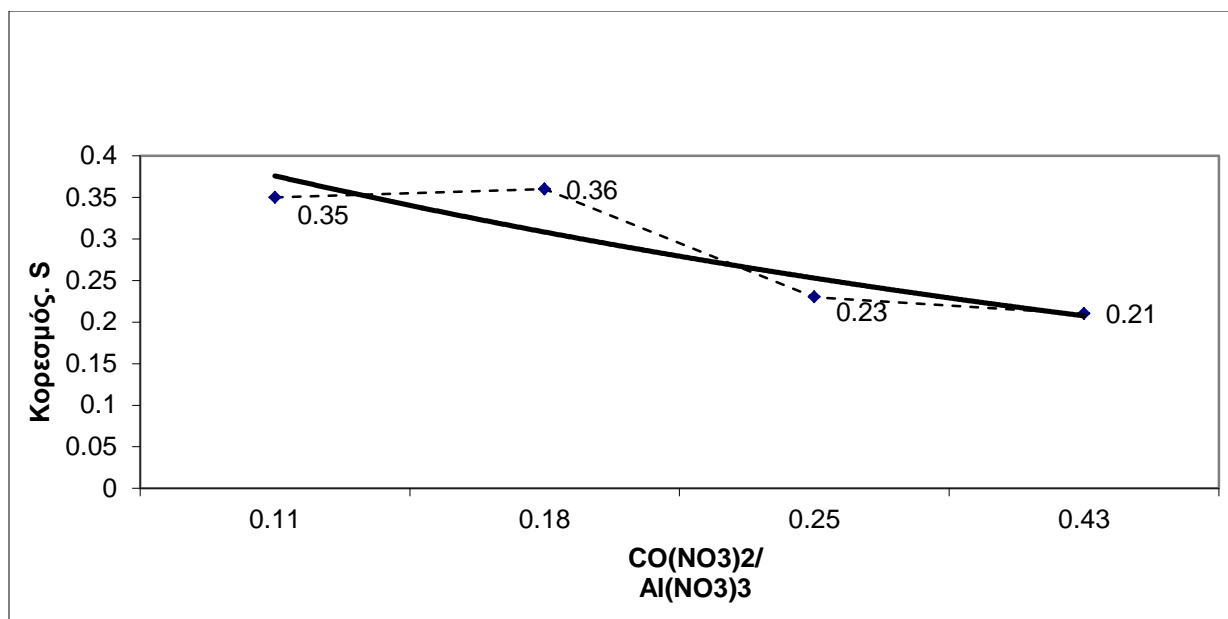
Στο διάγραμμα που ακολουθεί (διαγρ. 4.3) παρουσιάζεται η εξάρτηση της φωτεινότητας του χρώματος των παραχθέντων χρωστικών σε εξάρτηση από την αναλογία των δύο κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.



Διάγρ. 4.3: Εξάρτηση της φωτεινότητας από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (60% ουρία, 15% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Al(NO₃)₃).

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα με αύξηση της αναλογίας των δύο κύριων συστατικών Co(NO₃)₂/ Zn(NO₃)₂ έχουμε μείωση της φωτεινότητας του χρώματος. Αυτό επιβεβαιώνεται κι από τον πίνακα χρωμάτων που προηγήθηκε. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του νιτρικού κοβαλτίου τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των ενώσεων που περιέχουν κοβάλτιο κι οι οποίες είναι υπεύθυνες για το χρώμα της ένωσης. Οπότε όσο περισσότερο κοβάλτιο υπάρχει στο σύστημα τόσο πιο σκούρο είναι το χρώμα, κι επομένως τόσο μικρότερη και η φωτεινότητα.

Τέλος, ακολουθεί διάγραμμα (διαγρ. 4.4) που δείχνει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα.



Διάγρ. 4.4: Εξάρτηση του κορεσμού από τη σύνθεση του αρχικού μίγματος (60% ουρία, 15% H₃BO₃, Co(NO₃)₂, Al(NO₃)₃).

Το παραπάνω διάγραμμα εκφράζει τη μεταβολή του κορεσμού σε σχέση με την αναλογία των δύο κύριων συστατικών. Ένα χρώμα 100% κορεσμένο σημαίνει ότι είναι εντελώς καθαρό χρώμα χωρίς άλλες προσμίξεις χρωμάτων, ενώ 0% κορεσμός υποδηλώνει την μη ύπαρξη χρώματος (γκρίζο). Στα μίγματα το ποσοστό του κορεσμού κυμαίνεται κάπου ενδιάμεσα. Επομένως, με βάση το παραπάνω διάγραμμα, συμπεραίνεται ότι με αύξηση της αναλογίας των κύριων συστατικών έχουμε μείωση του κορεσμού, δηλαδή μείωση της καθαρότητας του χρώματος της χρωστικής. Εφόσον η ποσότητα του νιτρικού κοβαλτίου αυξάνεται η συγκέντρωση των ενώσεων που δίνουν χρώμα (CoAl₂O₄ και Co-B-O), αυξάνεται λοιπόν η μίξη των δύο χρωμάτων κι επομένως ο κορεσμός μειώνεται.

Έτσι λοιπόν, με τη μέθοδο solution combustion παράχθηκαν επιτυχώς χρωστικές χρώματος μωβ σε διαφορετικές αποχρώσεις με βάση το σύστημα Co-Al-B-O. Η σύνθεση και τα χαρακτηριστικά των χρωμάτων αυτών των χρωστικών μελετήθηκαν και προτάθηκαν μηχανισμοί των αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης με solution combustion. Η σύνθεση με solution combustion προσέφερε μία γρήγορη (λίγα λεπτά σύνθεσης) και οικονομική (χρησιμοποιείται η ενέργεια της εξώθερμης αντίδρασης) μέθοδο για την παραγωγή χρωστικών σε νανο κλίμακα σε ένα μόνο στάδιο.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η παραγωγή χρωστικών με βάση το κοβάλτιο με τις μεθόδους σύνθεσης καύσης. Παρασκευάστηκαν τέσσερις σειρές μιγμάτων από τις οποίες κάθε μία περιείχε $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ και μία εκ των ενώσεων: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Ακόμη, κάθε μίγμα περιείχε βορικό οξύ κι ουρία ως καύσιμο. Για τη σειρά μιγμάτων με $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ παρασκευάστηκαν δείγματα με διάφορες αναλογίες των δύο κύριων συστατικών [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$] που κυμαίνονται από 5-70% περιεκτικότητα σε νιτρικό κοβάλτιο στο αρχικό μίγμα. Για τη σειρά μιγμάτων με $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ παρασκευάστηκαν δείγματα, τα οποία χωρίστηκαν σε τρεις υποκατηγορίες ανάλογα με την παράμετρο που μεταβαλλόταν και κάθε σειρά αποτελείται από τέσσερα δείγματα. Η πρώτη σειρά πειραμάτων συστάθηκε με βάση τη μεταβολή στη θερμοκρασία έψησης που κυμαινόταν από 350-650 °C. Στη δεύτερη σειρά μεταβάλλεται το ποσοστό της ουρίας στο αρχικό μίγμα από 24-40%, ενώ στην Τρίτη σειρά μελετάται η επίδραση της μεταβολής του ποσοστού των δύο κύριων συστατικών στο αρχικό μίγμα που κυμαίνεται από 2.5-15% νιτρικού κοβαλτίου στο αρχικό μίγμα. Επίσης, στη σειρά δειγμάτων με $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ παρασκευάστηκαν δείγματα σε αναλογίες από 5-20% νιτρικό κοβάλτιο στο αρχικό μίγμα. Τέλος, στη σειρά με $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ παρασκευάστηκαν δείγματα σε αναλογίες από 10-30% νιτρικό κοβάλτιο στο αρχικό μίγμα.

Για την παρασκευή των χρωστικών χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνικές. Για τον κύριο όγκο των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε η τεχνική solution combustion synthesis (SCS) κι επιπλέον, παρασκευάστηκαν και κάποια δείγματα με τη μέθοδο self-propagating high temperature synthesis (SHS) που χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση των δύο μεθόδων.

Συμπερασματικά, το χρώμα από τη μέθοδο solution combustion μπορεί να ρυθμιστεί όχι μόνο από τη συγκέντρωση του κάθε συστατικού, αλλά κι από τις συνθήκες σύνθεσης όπως η θερμοκρασία και η ποσότητα του καυσίμου. Αυτές οι συνθήκες επηρεάζουν την τελική σύσταση και τη δομή της χρωστικής. Στο σύστημα Co-Ba-B-O υπάρχουν πολλές ανταγωνιστικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της solution combustion synthesis και το χρώμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ενώσεων που δίνουν χρώμα, αλλά κι από τη δομή αυτών. Έτσι, αλλάζοντας την απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (d) μπορεί να αλλάξει και το χρώμα της κάθε ένωσης.

Με βάση το σύστημα Co-Mg-B-O διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία κι η ουρία δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στα τελικά προϊόντα από τα οποία καθορίζεται το χρώμα της χρωστικής αλλά αυτό ίσως συμβαίνει γιατί το κοβάλτιο είναι μόνο 5%.

Γενικά, η μέθοδος solution combustion είναι μία πολύ ευαίσθητη τεχνική κι εξαρτάται πολύ από τη θερμοκρασία. Μία πολύ μικρή αλλαγή θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή του μηχανισμού αντίδρασης. Αυτή είναι μία πιθανή ερμηνεία για να απαντηθεί το ερώτημα του γιατί η αντίδραση ακολούθησε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς στο σύστημα Co-Zn-B-O κι είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή τριών δειγμάτων σε αποχρώσεις του μωβ κι ενός δείγματος σε χρώμα πράσινο.

Ακόμη, με τη μέθοδο solution combustion παράχθηκαν επιτυχώς χρωστικές χρώματος μωβ σε διαφορετικές αποχρώσεις με βάση το σύστημα Co-Al-B-O. Η σύνθεση και τα χαρακτηριστικά των χρωμάτων αυτών των χρωστικών μελετήθηκαν και προτάθηκαν μηχανισμοί των αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης με solution combustion. Η σύνθεση με solution combustion προσέφερε μία γρήγορη (λίγα λεπτά σύνθεσης) και οικονομική (χρησιμοποιείται η ενέργεια της εξώθερμης αντίδρασης) μέθοδο για την παραγωγή χρωστικών σε νανο κλίμακα σε ένα μόνο στάδιο.

Είναι η πρώτη φορά που γίνεται συστηματική μελέτη των ανόργανων χρωστικών με βάση το κοβάλτιο που παράχθηκαν με την τεχνική SCS. Βρέθηκε ότι με διαφορετικές συγκεντρώσεις συστατικών στο αρχικό μίγμα και με αλλαγή των συνθηκών της σύνθεσης είναι δυνατό να αλλάξει η σύσταση κι η δομή των χρωστικών. Ακόμη, βρέθηκαν «εργαλεία» ρύθμισης του χρώματος για κάθε χρωστική με βάση το κοβάλτιο στη διαδικασία αυτή. Η ανάπτυξη χρωστικών με βάση το κοβάλτιο με την SCS έχει προοπτική για βιομηχανική εφαρμογή, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές: σε κεραμικά και στην πορσελάνη, σε όλα τα είδη μπογιάς, σε χαρτί, σε πλαστικό κτλ.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΡΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Για χρωστικές με βάση το κοβάλτιο που παράγονται με τη μέθοδο SCS για βιομηχανική εφαρμογή, είναι σημαντικό να μελετηθεί η επίδραση αυτών των χρωστικών στις ιδιότητες του χαρτιού του γυαλιού, των πλαστικών κτλ. Ακόμη, θα ήταν χρήσιμο να μεταφερθούν τα δεδομένα της παρούσας έρευνας σε βιομηχανική κλίμακα και να μελετηθούν τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από την αναγωγή αυτή. Τέλος, θα παρουσιάζε προοπτικές η μελέτη των συνθηκών για το σχηματισμό του χρώματος κατά τη διάρκεια της SCS για άλλες χρωστικές με βάση στοιχεία μετάπτωσης, όπως Mn, Cr, Fe, Ni κτλ.

Γ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gunter Buxbaum, Gerhart Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, 3d edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004, p. 8.
2. Galina G. Xanthopoulou, www.ceramicbulletin.org, The American Ceramic Society Bulletin, July 1998.
3. S. G. Tumanov, Synthesis of ceramics paints, Moscow, 1956, p.200
4. Μεταλλειολογικά Μεταλλουργικά Χρονικά, Εκδόσεις Πανελληνίος Σύλλογος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Τόμος 7, Τεύχος 1, Ιαν-Δεκ. 1997.
5. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=weatherstab>
6. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=heatresist>
7. <http://www.handprint.com/HP/WLC/pigmt3.html#lightfastness>
8. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=transparency>
9. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=colorstrength>
10. <http://www.nwrenovation.com/17hidingpowerqualitypaint.com>
11. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=opacity>
12. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color/index.aspx?id=dispersion>
13. http://www.cad-red.com/mt/b_pig.html
14. <http://www.pra-world.com/technical/testingincanoiladsorption.htm>
15. <http://members.rediff.com/fcm/oilabsorption.htm>
16. <http://en.wikipedia.org/wiki/Whiteness>
17. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/manganese.html>

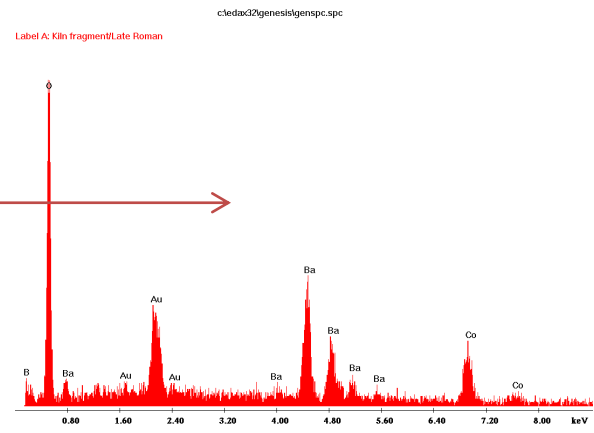
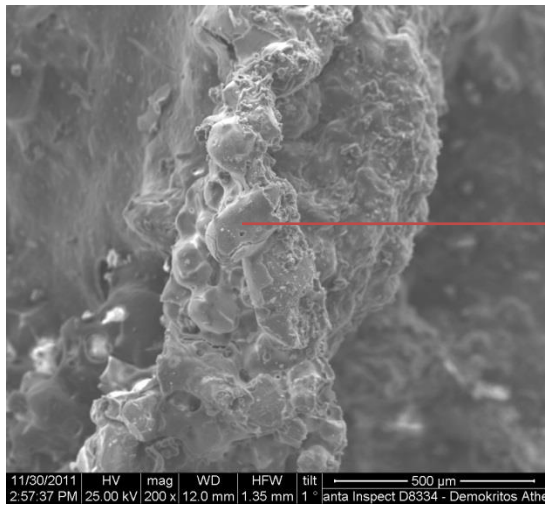
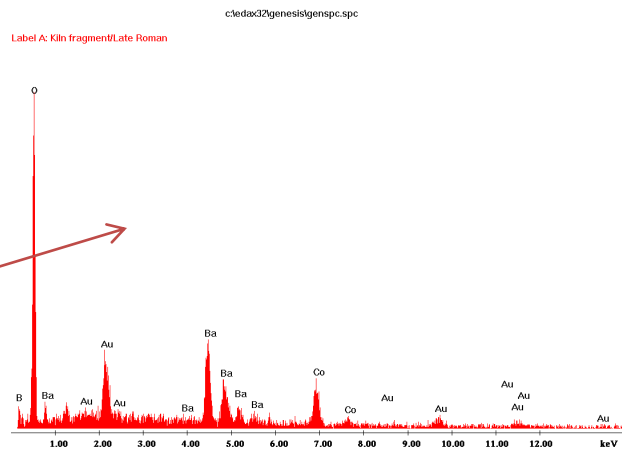
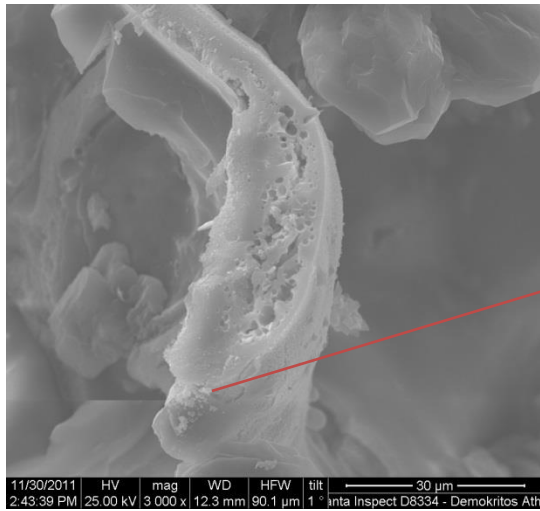
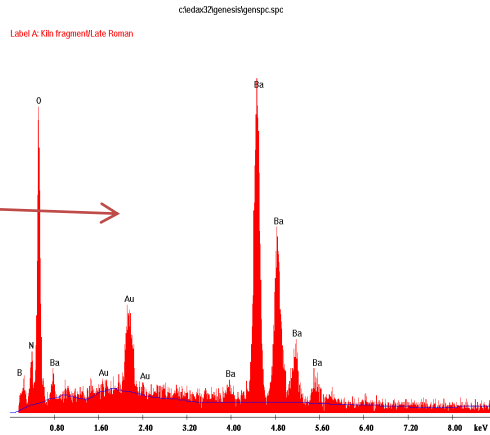
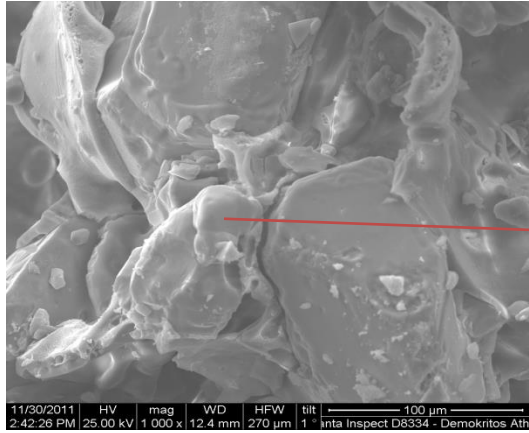
18. <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/inorganic/CHROME%20OXIDE.htm>
19. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/chromium.html>
20. <http://www.freshpatents.com/Presentation-of-chromium-oxide-pigment-with-reduced-chromium--vi--content-dt20060817ptan20060182698.php>
21. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/iron.html>
22. <http://www.freshpatents.com/Iron-oxide-pigments-dt20070308ptan20070051276.php>
23. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/cobalt.html>
24. <http://www.ias.ac.in/currsci/apr102000/researchcommunication1.pdf>
25. <http://www.aswers.com/topic/inorganic-pigments?cat=biz-fin>
26. <http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-3434500187.html>
27. http://www.harold-scholz.de/downloads/ATI/ATI_plastic_and_rubber.pdf
28. http://en.wikipedia.org/wiki/Pigment#Scientific_and_technical_issues
29. <http://eprints.iisc.ernet.in/14898/1/fulltext.pdf>
30. http://www.researchgate.net/profile/A_Mukasyan/publication/222412823_Cmbustion_synthesis_and_nanomaterials/file/3deec5280ce6fc774d.pdf
31. <http://eprints.iisc.ernet.in/1722/1/Combustion.pdf>
32. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748906000642>
33. http://www.galinax.com/xan/images/stories/pdf/pp18_Ceramic%20Bulleteden%20article.pdf
34. <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1012347200136>
35. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838804010916#>
36. A. I. Avgoustinik, Ceramic, Building Materials, Moscow 1957

37. <http://nal-ir.nal/res/in611cs.pdf>
38. https://www.google.gr/search?q=%CE%BC%CE%B7%CF%87%CE%B1%CE%BD%CE%B7%CE%BC%CE%B1+xrd&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=FTOWUdaiKYWM4AT_n4DoDg&ved=0CacQ_AUoAQ&biw=1024&bih=499#imgrc=6jGnThQXQ-0bhM%3A%3BtdpAbITyUpYi0M%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.uq.edu.au%252Fnano%252Fimages%252Fequip%252FXRD.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fdspace.lib.ntua.gr%252Fbitstream%252F123456789%252F4861%252F1%252Fathanasakoun_pigment.pdf%3B800%3B1067
39. Μαρία Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006, σελ. 269-273.
40. <http://physics4u.wordpress.com/2012/06/20/100-%CF%87%CF%81%CF%8C%CE%BD%CE%B9%CE%B1-%CE%B1%CF%80%CF%8C-%CF%84%CE%B7%CE%BD-%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%BA%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%88%CE%B7-%CF%84%CE%BF%CF%85-%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%85-bragg-%CF%83/>
41. Μαρία Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Εργαστηριακές Ασκήσεις, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003, σελ.21-26.
42. https://www.google.gr/search?q=SEM&hl=el&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=eE-WUfn2OYGytAaX0oGYDQ&ved=0CacQ_AUoAQ&biw=1024&bih=499#imgrc=EI5yOEBEzxPs4M%3A%3BbqEU49UyK46F_M%3Bhttp%253A%252F%252Fimg.directindustry.com%252Fimages_di%252Fphoto-g%252Fanalytical-field-emission-scanning-electron-microscope-fe-sem-30506-2384007.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.directindustry.com%252Fprod%252Fhitachi-high-technologies-europe%252Fanalytical-field-emission-scanning-electron-microscopes-fe-sem-30506-237074.html%3B993%3B900
43. Scoog-Holler-Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκης, 2002.

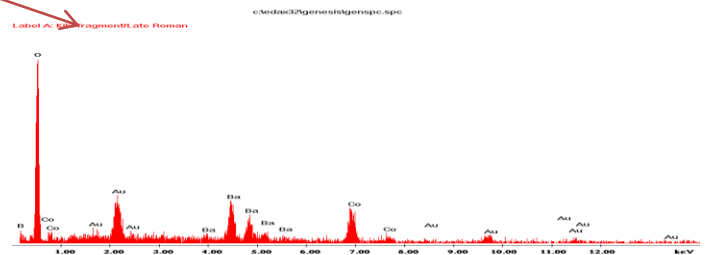
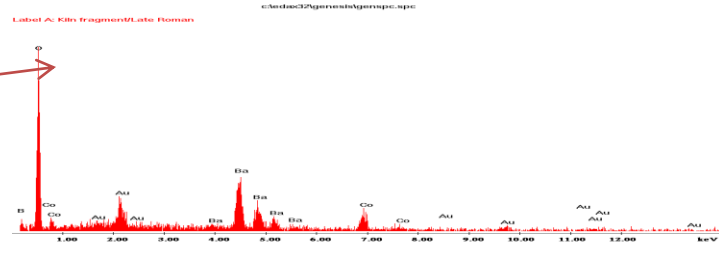
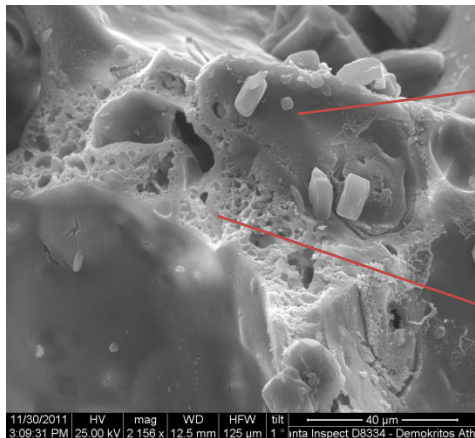
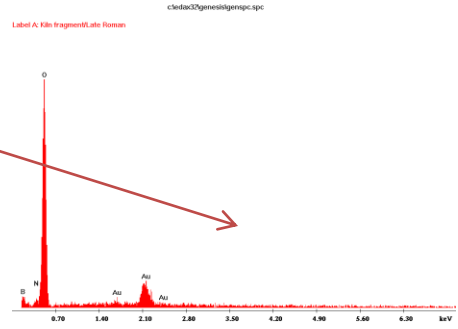
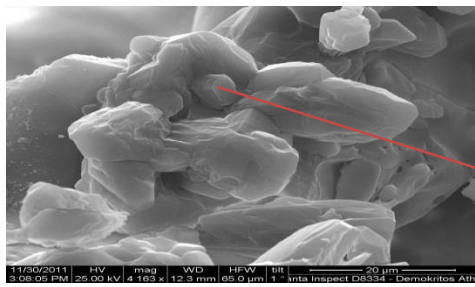
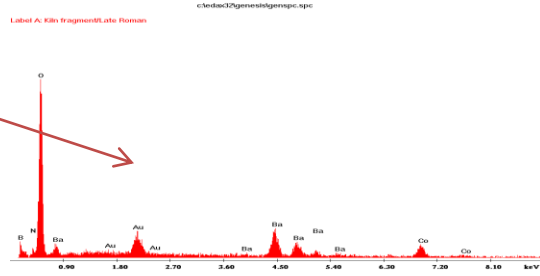
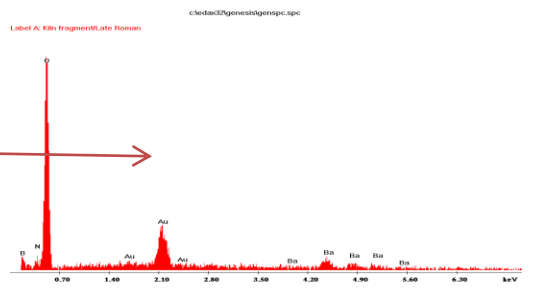
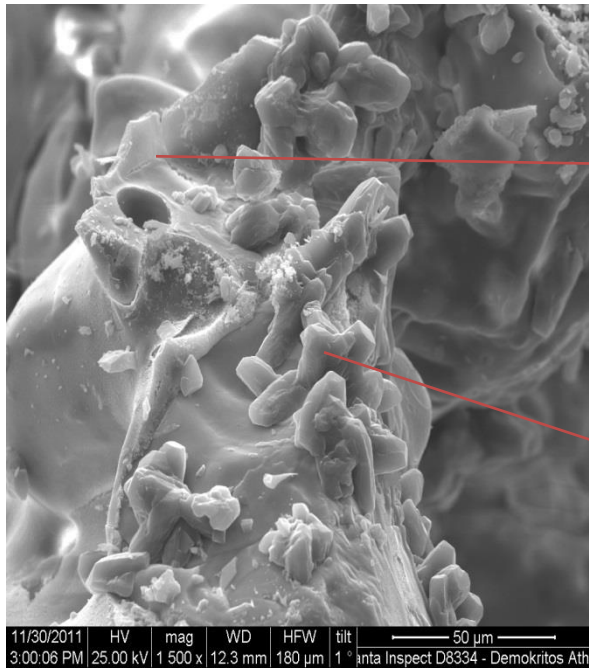
44. Ν. Τζαμτζής-Πιλάλης, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2000.
45. http://www.itc2000.co.kr/lange/images/spectro_color1.gif
46. http://www.gardco.com/pages/color/spectro_color.html
47. http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4.pdf
48. Short reference book for chemists, V.Nekrasov, Moscow 1954.
49. G. Remi, Inorganic course of chemistry, Moscow 1963, p.308.
50. Basics of color perception and measurement, powerpoint presentation, HunterLab, slights 61-63, 66.
51. <http://en.wikipedia.org/wiki/Colorfulness>
52. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884210002063>
53. . <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466604901000198>
54. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.ID=C57136&Mask=8>

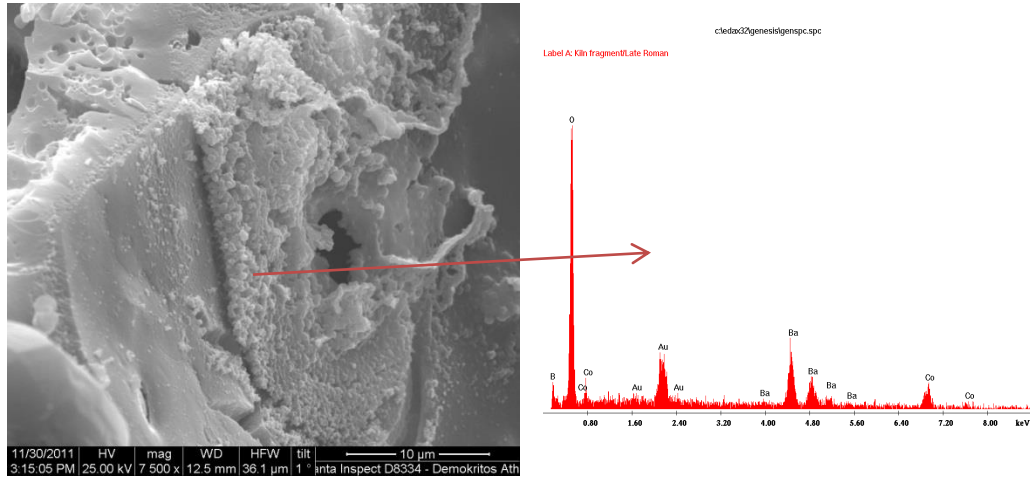
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΕΙΚΟΝΕΣ SEM/EDAX ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

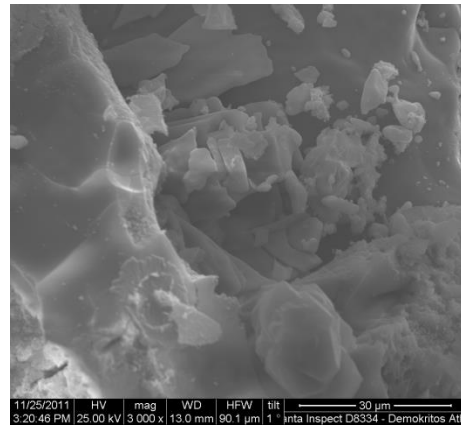
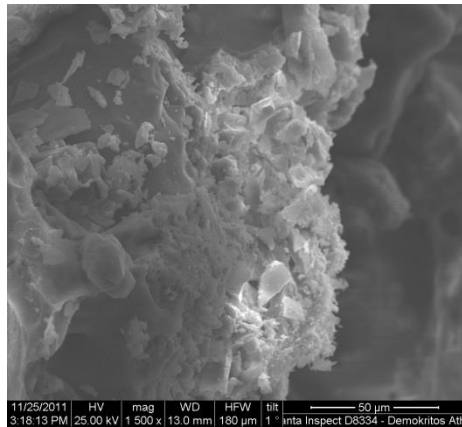


ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.24

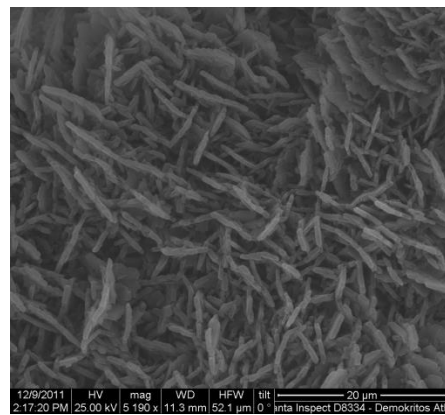
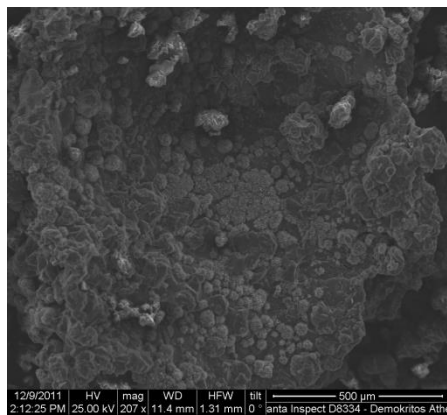




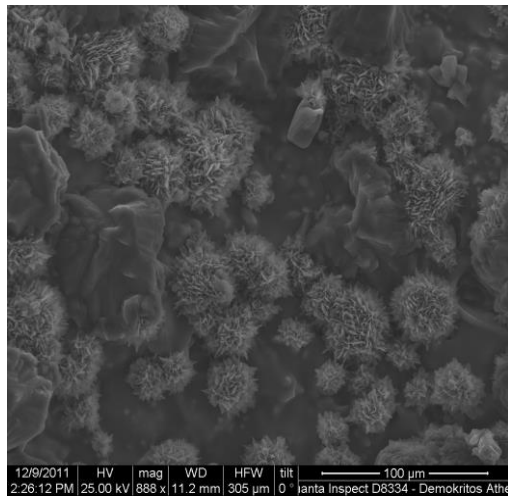
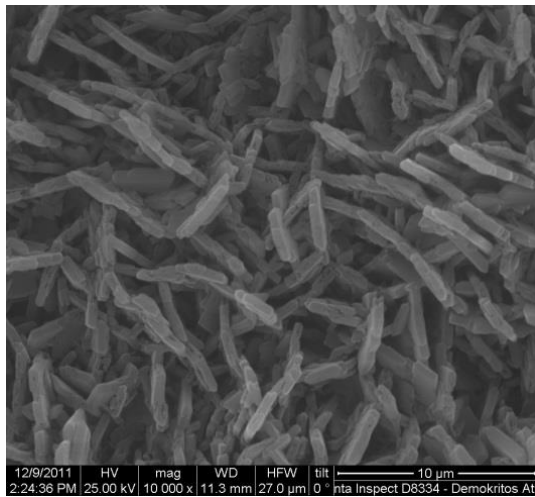
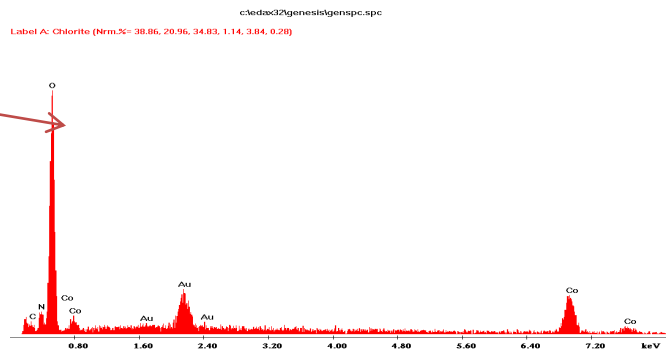
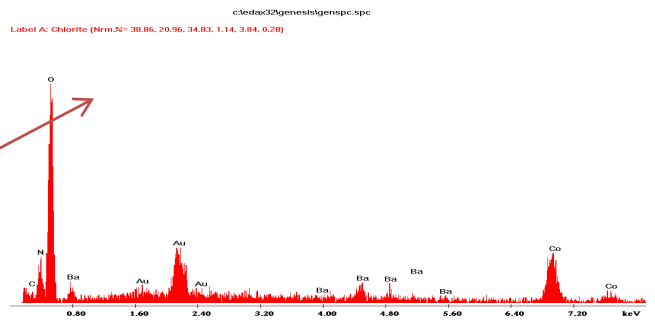
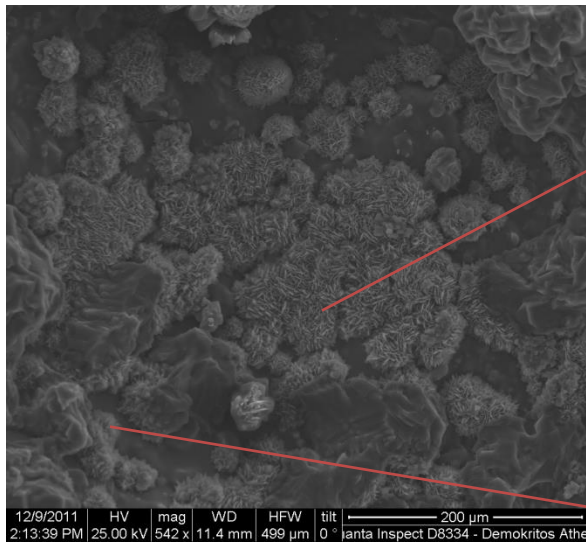
ΕΙΚΟΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.24



ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.26

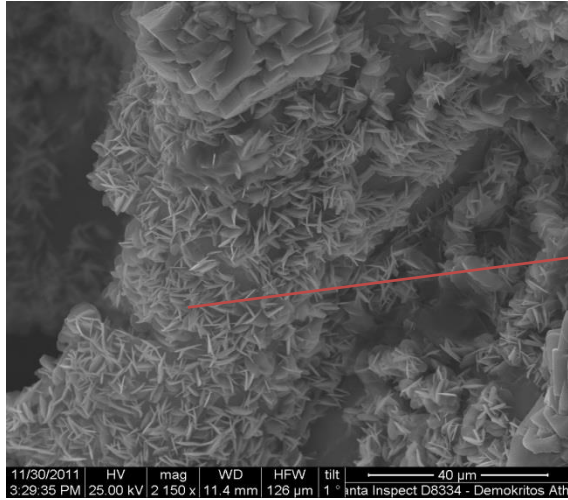


ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.27

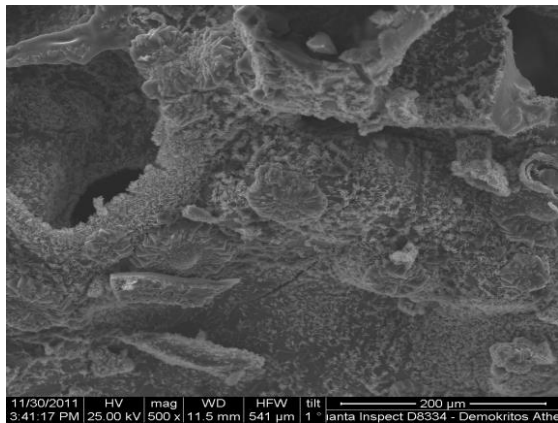
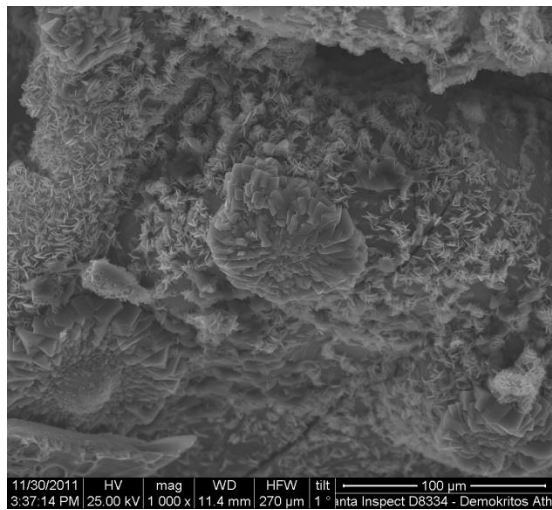
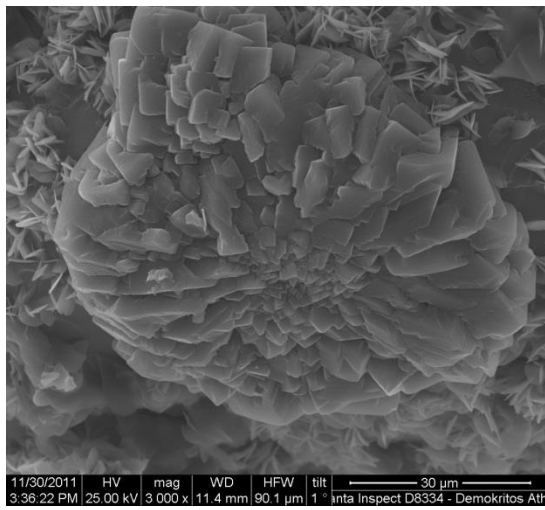
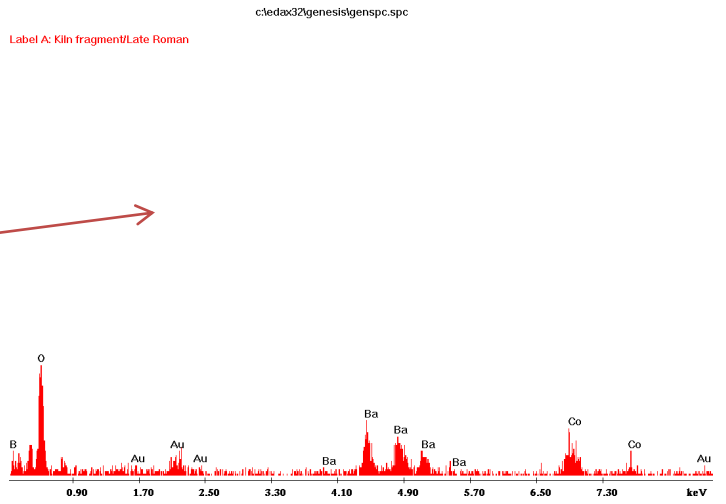


ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.27

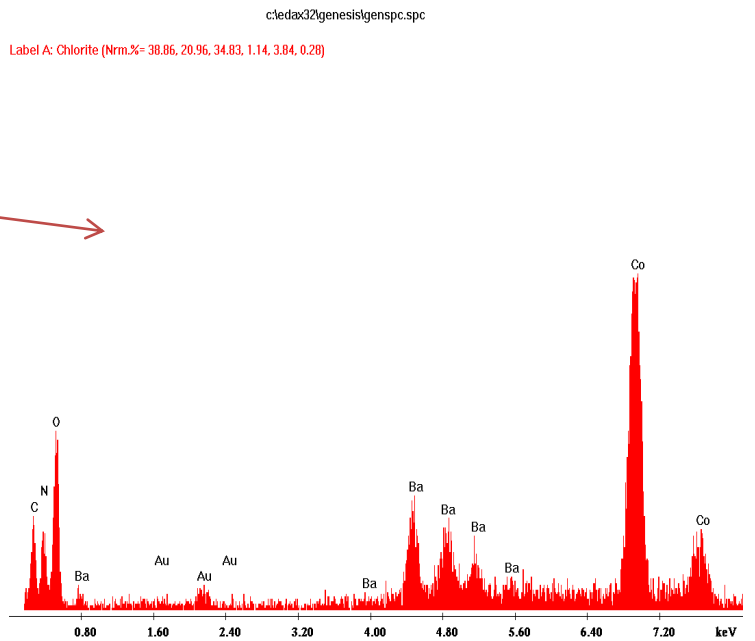
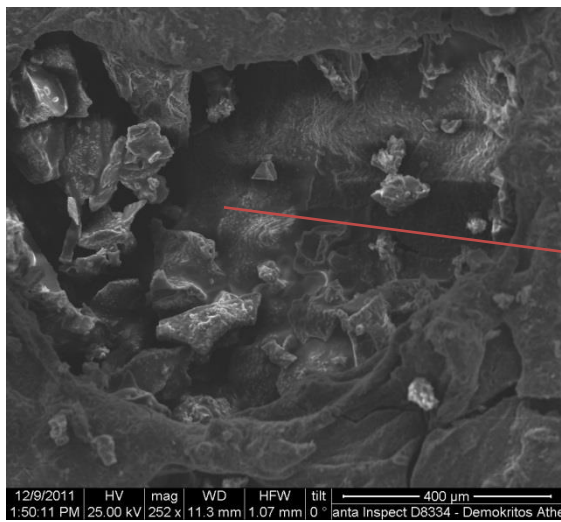
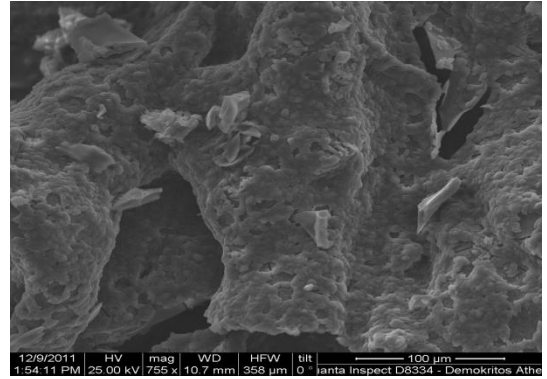
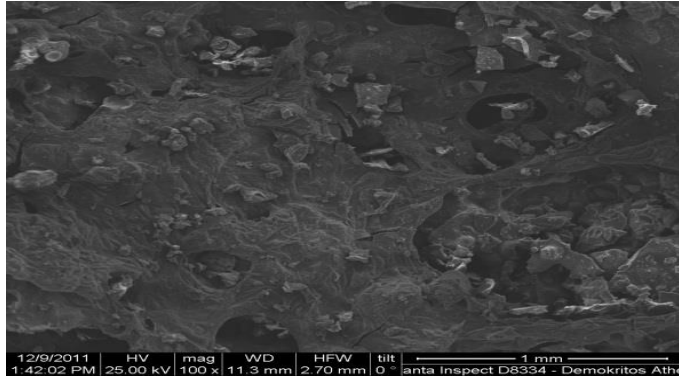
ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.27

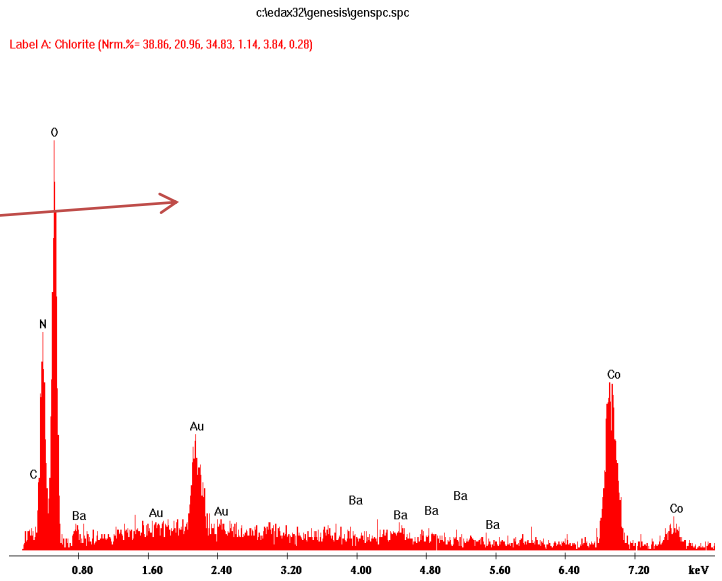
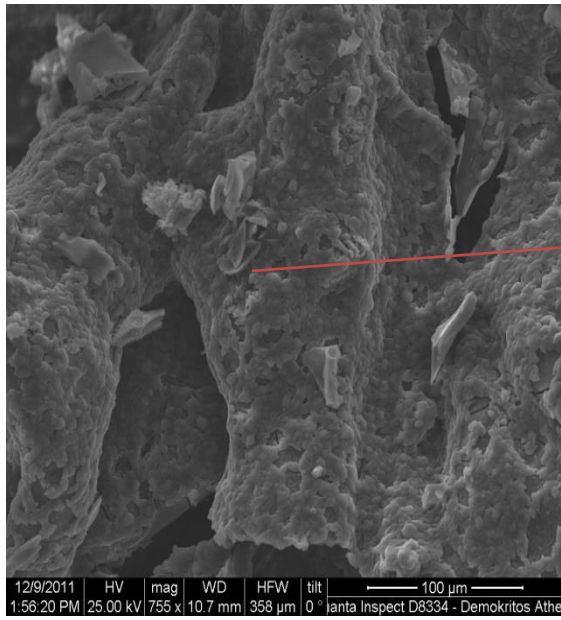


Label A: Kiln fragment/Late Roman

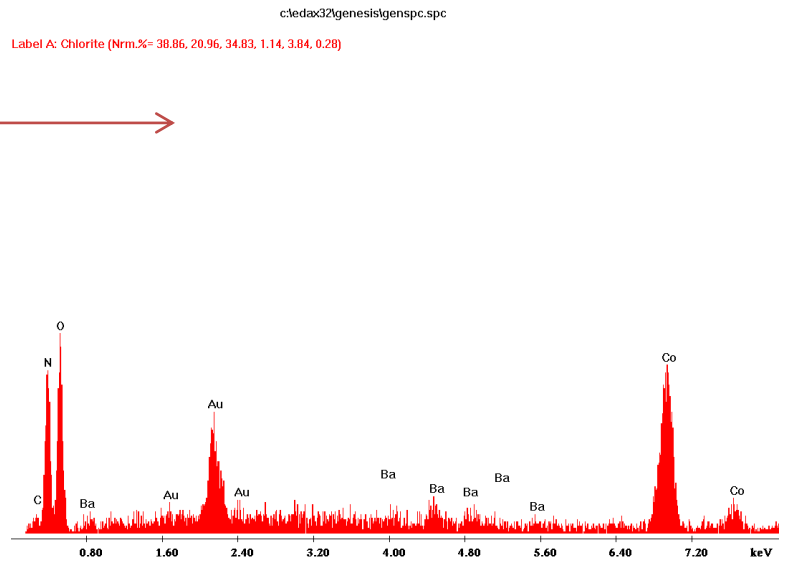
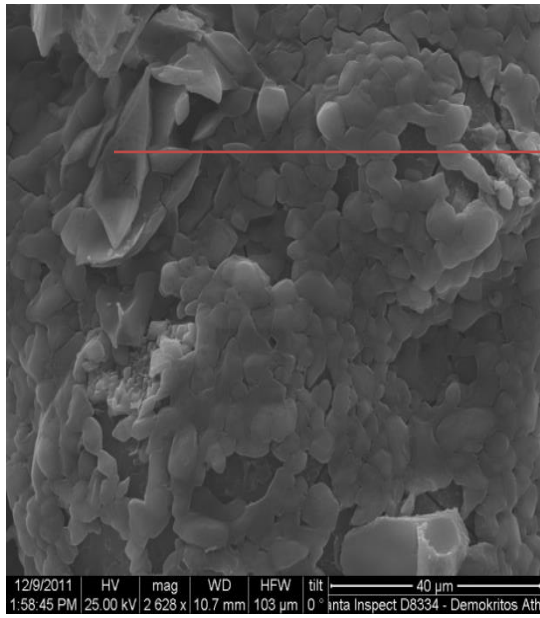


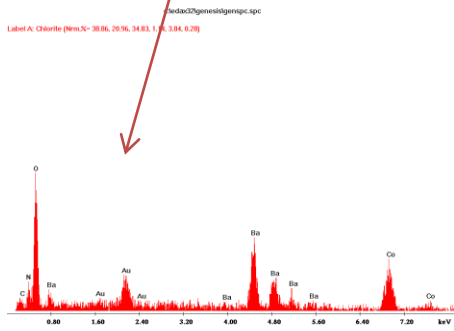
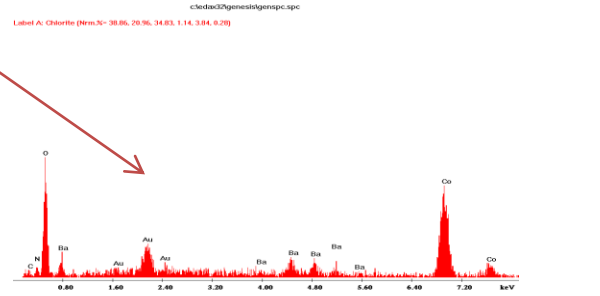
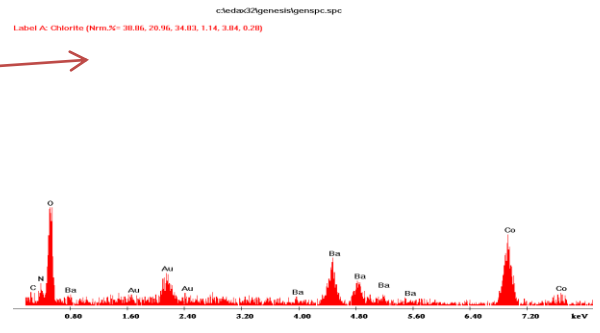
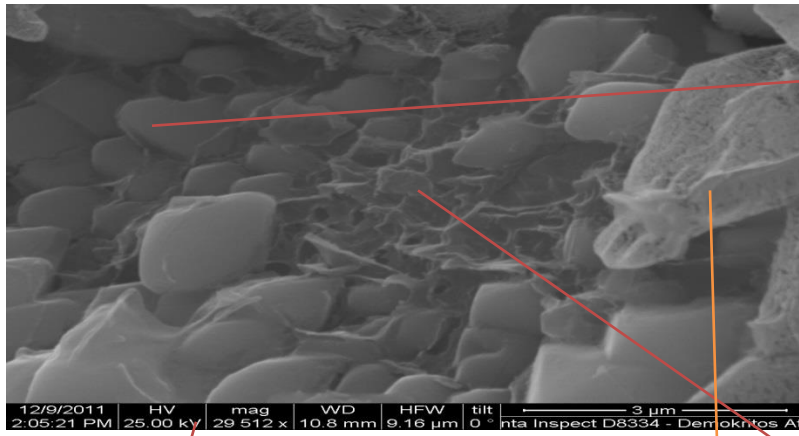
ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.29



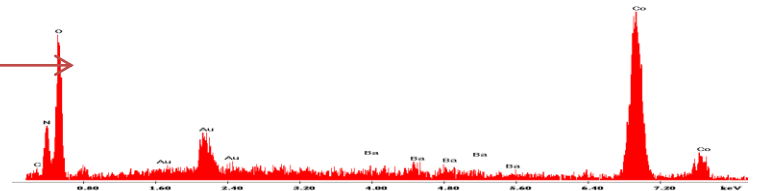
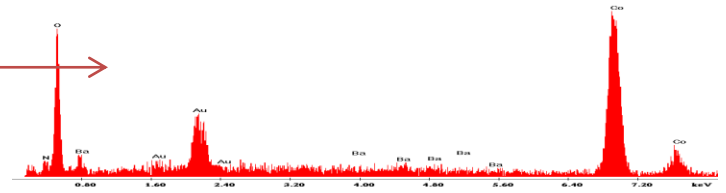
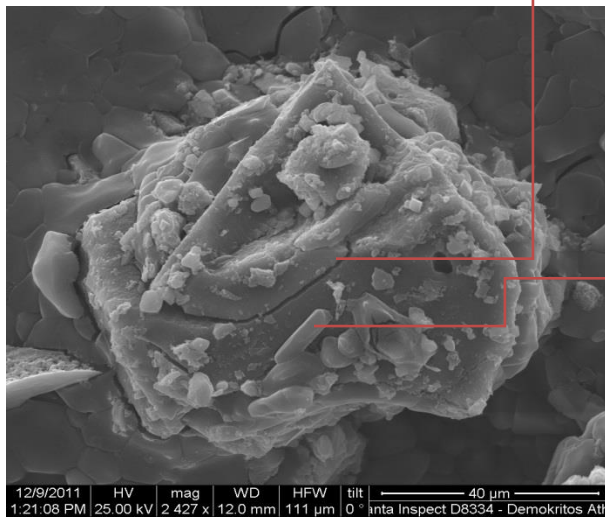
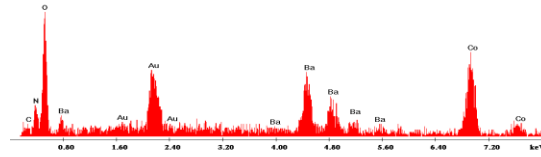


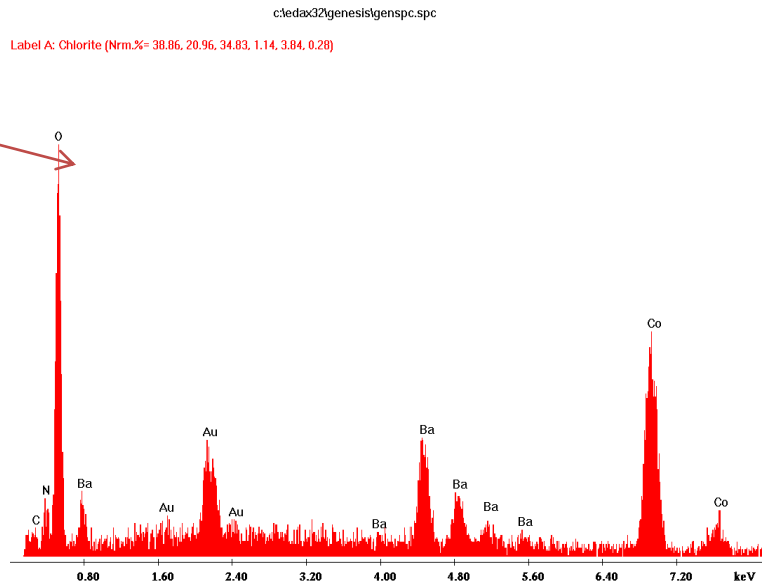
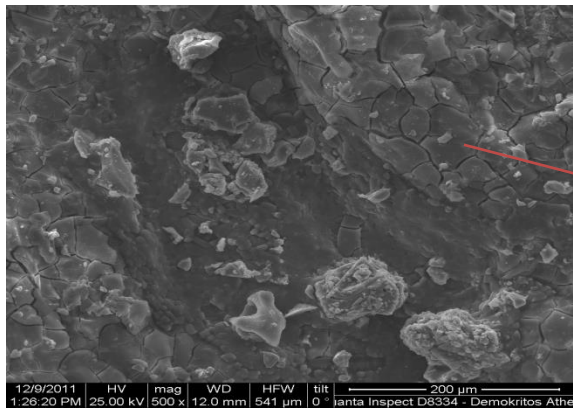
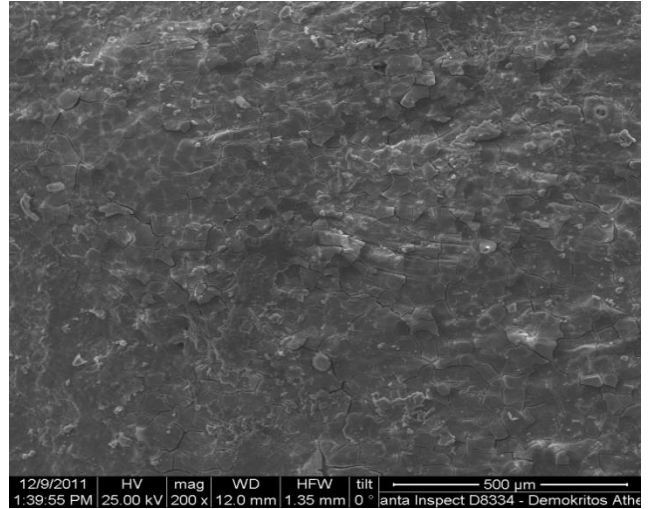
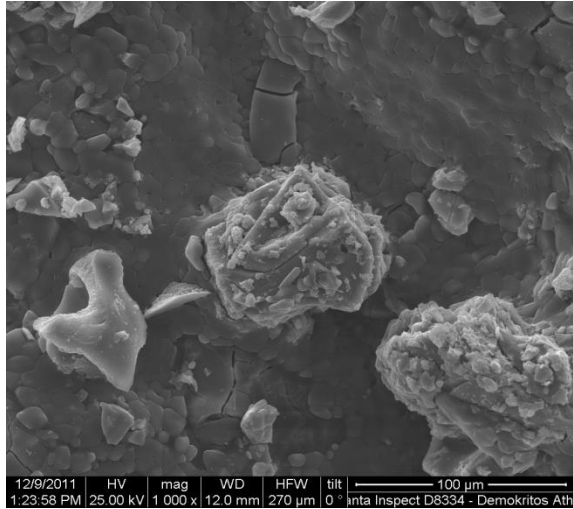
ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.30





ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.30





ΕΙΚΟΝΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ NO.31

