



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ & ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

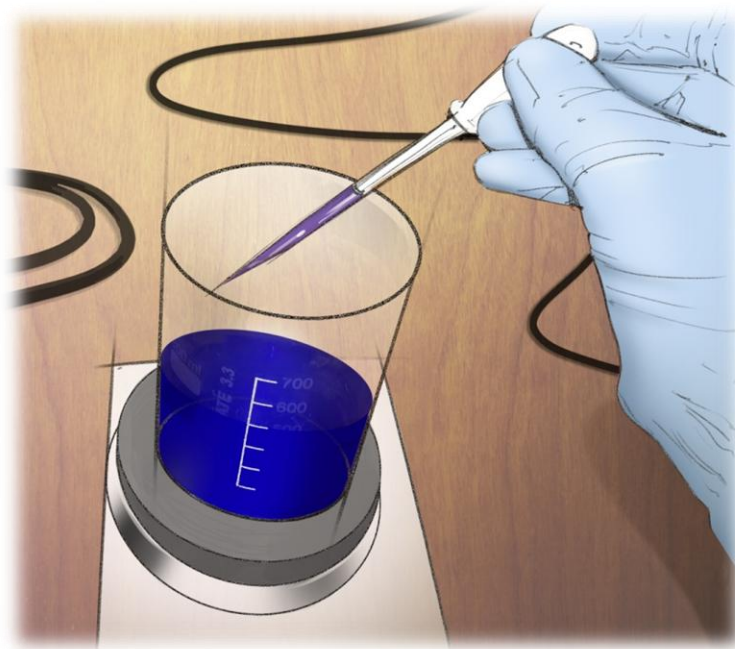
**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ**  
**ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ**

**ΜΕΜΟΣ Δ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**

Επιβλέπουσα:

κα. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ ΑΘΗΝΑ – Αναπληρώτρια καθηγήτρια



ΑΘΗΝΑ  
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ & ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ  
ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ**

**ΜΕΜΟΣ Δ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**

Επιβλέπουσα:

κα. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ Αθηνά – Αναπληρώτρια καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή την : 21/10/2015

**Η τριμελής επιτροπή:**

ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ Χ., Αναπληρωτής Καθηγητής : .....

ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ Α., Αναπληρώτρια Καθηγήτρια : .....

ΧΑΛΙΚΙΑ Η., Καθηγήτρια : .....

ΑΘΗΝΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015

Copyright © ΜΕΜΟΣ Παναγιώτης, 2015  
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε στον Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αντικείμενο της εν λόγω εργασίας αποτελεί η παρασκευή σύνθετων νανοκόνεων βαιμίτη/μπαγερίτη με εγκλείσματα οξειδίων χαλκού ή νικελίου κατά περίπτωση. Για την παρασκευή έκαστης νανοκόνεως, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές στηριζόμενες στην υβριδική μέθοδο Sol-Gel με τη χρήση υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, την πολυαιθυλενιμίνη (PEI).

Ιδιαίτερες ευχαριστίες, στην επιβλέπουσα αναπληρώτρια καθηγήτρια κα Τσετσέκου Αθηνά για την εμπιστοσύνη της στο πρόσωπό μου κατά την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και την υποστήριξή της. Στην υποψήφια διδάκτορα κα Πετρακλή Φωτεινή για την πολύτιμη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής αυτής εργασίας. Στον κ. Τσιούρβα Δημήτριο και το εργαστήριο φυσικοχημείας από το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για τις αναλύσεις δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Στον κ. Ουσταδάκη Πασχάλη από το εργαστήριο υδρομεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών για τη βοήθεια κατά την εξέταση των τελικών νανοκόνεων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (AAS) και στον κ. Τσακιρίδη Πέτρο για τη βοήθεια κατά την εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM). Τέλος, στην οικογένειά μου για την αδιάλειπτη ηθική και υλική υποστήριξη σε όλη την ακαδημαϊκή μου πορεία.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

|   |    |
|---|----|
| <b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....   | 1  |
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....   | 4  |
| <b>Abstract</b> .....   | 5  |
| <b>I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....   | 7  |
| I.1 Σύνθετα Υλικά .....   | 7  |
| I.1.1. Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών.....   | 11 |
| I.1.1.1 Αυτοκινητοβιομηχανία.....   | 11 |
| I.1.1.2 Αεροναυπηγική .....   | 12 |
| I.1.1.3 Ναυπηγική.....  | 12 |
| I.1.1.4 Ιατρική .....   | 13 |
| I.1.1.5 Πυροσυσσωμάτωση .....   | 14 |
| I.2 Σύνθετα Υλικά Κεραμικής Μήτρας – Ceramic Matrix Composites (CMCs).....          | 14 |
| I.3 Παραγωγή σύνθετων νανοκόνεων κεραμικής μήτρας .....                             | 19 |
| I.3.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης.....   | 19 |
| I.3.2 Μέθοδος Sol–Gel .....   | 20 |
| I.3.2.1 Υβριδική μέθοδος Sol – Gel .....  | 23 |
| I.3.3 ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ – Χαρακτηρισμός αιωρημάτων.....                                     | 26 |
| I.3.4 Διασπορά κεραμικών κόνεων - θεωρία DLVO.....                                  | 27 |
| I.3.5 Διασπορές – Μηχανισμοί Σταθεροποίησης .....                                   | 32 |
| I.3.5.1 Διασπορέας : DARVAN C.....  | 36 |
| I.3.5.2 Η Πολυαιθυλενιμίνη (PEI).....   | 40 |
| <b>II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....  | 43 |
| II.1 Πρώτη τεχνική παραγωγής σύνθετου .....   | 43 |
| II.1.1 Παρασκευή σύνθετου νανο-βαιμίτη με εγκλείσματα οξειδίου του χαλκού/νικελίου  | 43 |
| II.2 Δεύτερη τεχνική παραγωγής σύνθετου.....  | 45 |
| II.2.1 Παρασκευή σύνθετου νανο-βαιμίτη με εγκλείσματα οξειδίου του χαλκού/νικελίου  | 45 |
| II.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού .....   | 47 |
| II.3.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....                                   | 47 |
| II.3.2 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....   | 49 |
| II.3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) .....   | 52 |
| II.3.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM).....                        | 55 |
| II.3.5 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (AAS) .....                      | 57 |
| <b>III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b> .....  | 60 |
| III.1 Σκόνη Βαιμίτη – οξειδίου του χαλκού με την α' τεχνική παραγωγής σύνθετου..... | 60 |

|  |    |
|--|----|
| III.1.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) .....                                  | 60 |
| III.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR          | 61 |
| III.1.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) .....                     | 62 |
| III.1.4 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM) .....          | 63 |
| III.2 Σκόνη βαιμίτη – οξειδίου του νικελίου με την α' τεχνική παραγωγής σύνθετου ..... | 64 |
| III.2.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) .....                                  | 64 |
| III.2.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR .        | 65 |
| III.2.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....                      | 66 |
| III.2.4 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) .....          | 68 |
| III.3 Σκόνη Μπαγερίτη – οξειδίου του χαλκού με τη β' τεχνική παραγωγής σύνθετου .....  | 69 |
| III.3.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) .....                                  | 69 |
| III.3.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR          | 70 |
| III.3.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....                      | 71 |
| III.3.4 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) .....          | 72 |
| III.4 Σκόνη Μπαγερίτη – οξειδίου του νικελίου με τη β' τεχνική παραγωγής σύνθετου..... | 73 |
| III.4.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) .....                                  | 73 |
| III.4.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR          | 74 |
| III.4.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....                      | 75 |
| III.4.4 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) .....          | 77 |
| <b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....  | 78 |
| <b>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</b> .....   | 80 |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....  | 81 |

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η παρασκευή σύνθετων νανοκόνεων βαιμίτη ή μπαγερίτη με εγκλείσματα οξειδίου του χαλκού ή νικελίου αντίστοιχα, σε συνδυασμό με ελεγχόμενο βαθμό συσσωμάτωσης. Η παρασκευή αυτών επετεύχθη με την εφαρμογή μιας υβριδικής, τροποποιημένης, μεθόδου Sol – Gel. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, χρησιμοποιήθηκε το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές δενδριτικής δομής, η πολυαιθυλενιμίνη (PEI), ως καταλύτης για την κατεύθυνση της πυρήνωσης και για την αύξηση της τιμής pH των εκάστοτε διαλυμάτων ή αιωρημάτων. Καθοριστικό ρόλο κατά τη διαδικασία σύνθεσης όλων των σύνθετων νανοκόνεων διαδραματίζει η παρουσία-προσθήκη τόσο του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (PEI) όσο και του διασπορέα με την εμπορική ονομασία DARVAN C (πολυμεθακρυλικό αμμώνιο με μέσο MB 10000). Τα εν λόγω αντιδραστήρια λειτουργούν ως διασπορείς, αποτρέποντας την έντονη ανάπτυξη των δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων και ως εκ τούτου την αύξηση του βαθμού της συσσωμάτωσης, γεγονός που αποτελεί το κύριο πρόβλημα κατά την μετέπειτα έψηση του υλικού όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) και η αύξηση του μεγέθους των κόκκων (grain growth).

Η σύνθεση εκάστης νανοκόνεως πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές τεχνικές, με σκοπό την ανάδειξη της αποτελεσματικότερης, βάσει των αποτελεσμάτων, τεχνικής, με κριτήριο την τελική επιθυμητή νανοδομή. Η εξέταση της φυσικοχημικής δομής των τελικών νανοκόνεων, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), με περίθλαση ακτίνων X (XRD), με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) καθώς επίσης και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) για περαιτέρω εξέταση της μορφολογικής δομής. Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των νανοκόνεων, εφαρμόστηκε τόσο στοιχειομετρική ανάλυση (EDS) από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όσο και εξέταση με ατομική απορρόφηση με φλόγα (AAS) αφού προηγουμένως κάθε δείγμα υπέστη σύντηξη με βασιλικό νερό. Η χημική ανάλυση έδειξε την παρουσία Cu στη σύνθετη νανοσκόνη σε περιεκτικότητα 4 – 4,5 % κ.β., ανάλογα με τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, ενώ στη σύνθετη σκόνη με νικέλιο μετρήθηκαν αντίστοιχα περιεκτικότητες σε Ni 2,5 - 3% κ.β.



## Abstract

The present dissertation examines the production of Boehmite / Bayerite composite nanopowder reinforced with copper (Cu) /nickel (Ni) oxides in conjunction with a controlled aggregation practice, which would ultimately result after the shaping and sintering processing in components of improved mechanical properties. The above composite powders have been produced through a hydrid Sol-Gel method performed in the presence of a hyper-branched dendritic polymer, polyethylenimine (PEI), which initially acts by directing the reactions, and, additionally, at the final stages, as dispersing agent. As the main aim was the development of a powder with the minimum level of agglomeration, the dispersion possibilities in water and the stabilization of its aqueous slurries was further investigated by the synergistic addition of a well known and effective dispersant of alumina, namely DARVAN C (polymethyl ammonium with mean MW 10000).

For this purpose two different synthesis ways were investigated in order to identify the most effective methodology in producing a de-agglomerated powder that could lead after processing to a nanostructured component. The powders were characterized in terms of their structural and morphological properties by Scanning Electron Microscopy (SEM) combined with Energy - Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray diffraction analysis. Further the chemical composition of the as-produced composite powders was examined by Atomic Absorption Spectroscopy. Finally, it was measured that the as-produced composite nanopowders contain 4.5-4 % wt Cu or 2.5-3 % wt Ni.



# I. ΘΕΩΡΗΡΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## I.1 Σύνθετα Υλικά

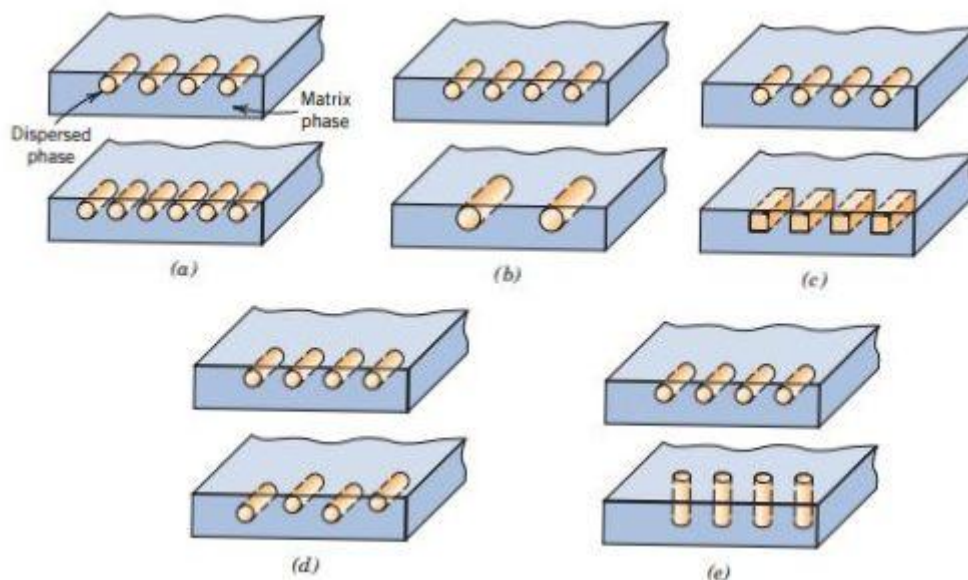
Πολλές από τις τεχνολογίες του σήμερα, απαιτούν τη χρήση υλικών τα οποία χαρακτηρίζονται από συνδυασμό ιδιοτήτων οι οποίες δεν απαντώνται στα συμβατικά μεταλλικά κράματα, στα κεραμικά και τα πολυμερή υλικά. Ο συνδυασμός αυτός καθώς και το εύρος των ιδιοτήτων των υλικών, επεκτείνονται με την εξέλιξη και χρήση των σύνθετων υλικών.<sup>[1]</sup>

Ως σύνθετο, ορίζεται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο επιδεικνύει κατά μεγάλο ποσοστό, τις ιδιότητες και των δύο επιμέρους φάσεων του, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους. Βάσει της εν λόγω αρχής της συνδυασμένης δράσης, ο βέλτιστος συνδυασμός ιδιοτήτων, λαμβάνει χώρα με τον επιλεκτικό συνδυασμό δύο ή περισσότερων διακριτών υλικών. Τα σύνθετα υλικά παρασκευάζονται τεχνητά από χημικά ανόμοιες συνιστώμενες φάσεις – συστατικά, διαχωριζόμενες από μία διακριτή επιφάνεια. Η χρήση των σύνθετων υλικών, αφορά στη βελτιστοποίηση των μηχανικών χαρακτηριστικών των υλικών, όπως η δυσκαμψία, η δυσθραυστότητα, η πυριμαχικότητα αλλά και η συμπεριφορά των σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.<sup>[1,2]</sup>

Τα σύνθετα υλικά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών των νέων τεχνολογιών αιχμής στις κατασκευές και έχουν μεταβάλει σημαντικά τις ακολουθούμενες διαδικασίες σχεδίασης, παραγωγής, ελέγχου και συντήρησης. Η μεγάλη ποικιλία ινών και ρητινών, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι κατασκευής παρέχουν στο σχεδιαστή τη δυνατότητα να επιλέξει το καταλληλότερο σύστημα υλικών που καλύπτει τις απαιτήσεις του, σύστημα που έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που πολλές φορές μπορεί να είναι και μοναδικά. Το μικρό βάρος, η υψηλή αντοχή, η εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση, σε κρούση και στη διάδοση ρωγμών, οι σχετικά εύκολες διαδικασίες παραγωγής και το μικρό κόστος συντήρησης αποτελούν μερικούς από τους παράγοντες εκείνους που έχουν οδηγήσει τα σύνθετα υλικά στην πρώτη θέση μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών.<sup>[1,2]</sup>

Όπως προαναφέρθηκε, τα σύνθετα υλικά συνίστανται από δύο φάσεις. Η πρώτη εξ αυτών χαρακτηρίζεται ως μήτρα (matrix phase) και η έτερη διεσπαρμένη φάση (dispersed phase). Η μήτρα είναι συνεχής περιβάλλοντας τη διεσπαρμένη φάση η

οποία λειτουργεί ως πληρωτικό υλικό ή υλικό ενίσχυσης. Η γεωμετρία της διεσπαρμένης φάσης (λ.χ. κοκκομετρία, κατανομή και προσανατολισμός κόκκων) επιδρά στις τελικές ιδιότητες του προκύπτοντος σύνθετου υλικού. (Εικόνα 1.1)



**Εικόνα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων γεωμετρικών και διαστατικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης και επιρροή αυτών: a) στη συγκέντρωση b) στο μέγεθος c) στο σχήμα d) στην κατανομή και e) στον προσανατολισμό του σύνθετου υλικού <sup>[1]</sup>

Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών, αναφέρεται σε τρεις (3) κατηγορίες:

Στα κοκκώδη σύνθετα (Particle reinforced) με ενίσχυση σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας. Η κατηγορία αυτή αναφέρεται σε σύνθετα υλικά αποτελούμενα από τη μητρική φάση, εντός της οποίας βρίσκονται διεσπαρμένα σωματίδια άλλου υλικού. Το σχήμα και η μορφή των σωματιδίων ποικίλει (σφαιρικό σχήμα, νιφάδες κ.α.). Η μήτρα όπως και τα σωματίδια, ενδέχεται να είναι μεταλλικά ή μη μεταλλικά υλικά σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς. <sup>[1,2,3]</sup>

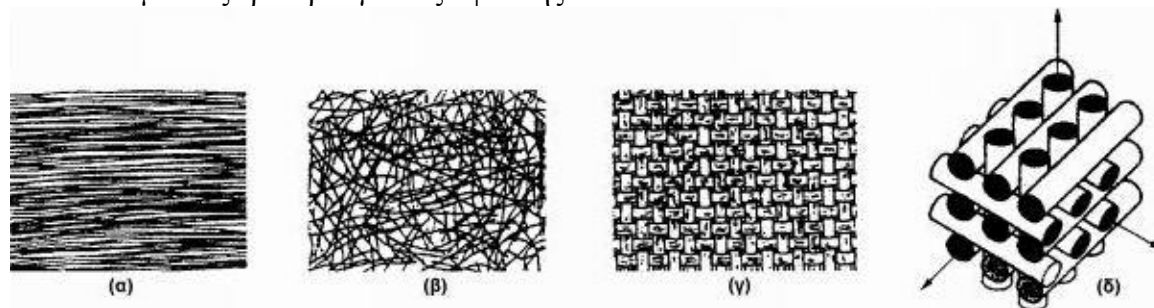
Στα ινώδη σύνθετα (Fiber reinforced) όπου η διεσπαρμένη φάση παρουσιάζει τη μορφή ίνας. Οι ίνες αποτελούνται από υλικά όπως το γυαλί, ο άνθρακας, ο γραφίτης, ενώ διαθέτουν μεγάλη αντοχή σε διαμήκη εφελκυσμό, καθορίζοντας τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Η μήτρα είναι συνήθως πολυμερικής φύσεως και λειτουργεί ως συνδετικό και προστατευτικό μέσο των ινών, ο προσανατολισμός των οποίων είναι είτε τυχαίος, είτε συγκεκριμένης διεύθυνσεως.

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών εντός της μήτρας σε:

- Μονοδιευθυντικά σύνθετα, με συγκεκριμένη διεύθυνση των ινών
- Πολυδιευθυντικά σύνθετα, με ποικιλότροπης διευθύνσεως ίνες

Η ιδιότητα αυτή οδηγεί άμεσα σε ταξινόμηση των πολυδιευθυντικών συνθέτων στις ακόλουθες υπο-ομάδες:

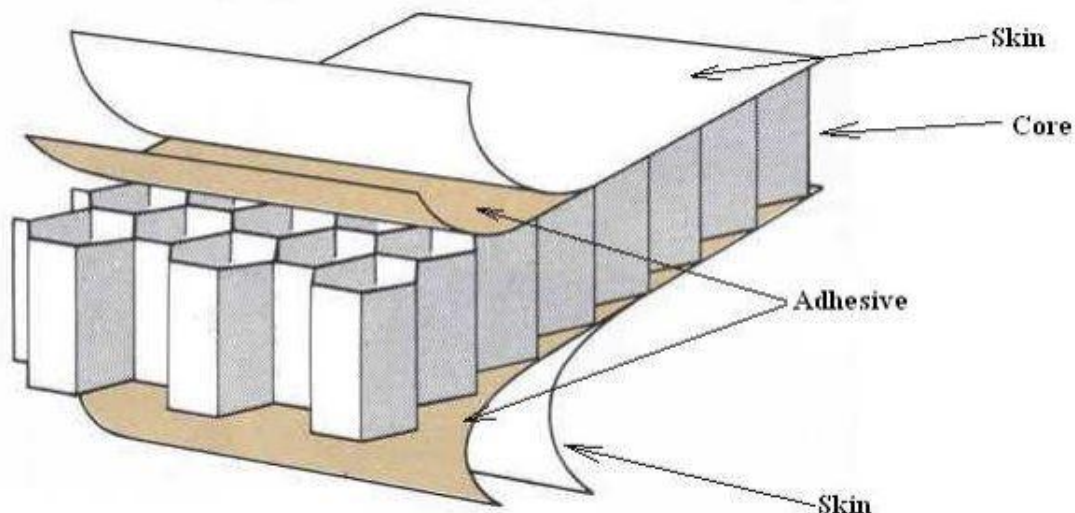
- Σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης
- Σύνθετα με ίνες σε πλέξη ύφανσης
- Σύνθετα με ίνες τρισσορθογώνιας ύφανσης



**Εικόνα 1.2:** Τύποι διάταξης των ινών: (α) μονοδιευθυντικές ίνες, (β) ίνες τυχαίου προσανατολισμού, (γ) ίνες με πλέξη ύφανσης και (δ) ίνες σε τρισσορθογώνια πλέξη <sup>[2]</sup>

Τρίτη κατηγορία σύνθετων υλικών, αποτελούν τα στρωματικά σύνθετα (laminated composites), αποτελούμενα, από επάλληλες στρώσεις υλικών. Τα υλικά αυτά, αποτελούνται από δύο ή περισσότερες στρώσεις υλικών συνδεδεμένων μεταξύ τους. Η κατασκευή τους αποσκοπεί στη δημιουργία σύνθετου υλικού το οποίο εμφανίζει το συνδυασμό των βέλτιστων ιδιοτήτων που χαρακτηρίζει την εκάστοτε στρώση. Κάθε στρώση συνίσταται από ένα λεπτού πάχους επίπεδο ινώδες σύνθετο υλικό, με ίνες συγκεκριμένου προσανατολισμού, εγκάρσιας διάταξης στη διεύθυνση του πάχους. Ο συγκεκριμένος τύπος σύνθετων υλικών (τα οποία καλούνται και υλικά τύπου «σάντουιτς»), χαρακτηρίζεται από μεγάλη απορρόφηση ενέργειας με αποτέλεσμα να αποσβαίνουν τις μηχανικές ταλαντώσεις ή ακόμη και κρουστικά φορτία, ενώ παράλληλα δύνανται να χρησιμοποιηθούν και σαν ηχομονωτικά υλικά. Εφαρμογή βρίσκουν επίσης σε βέλτιστες αεροδυναμικές επιφάνειες που χαρακτηρίζονται από τη διατήρηση του σχήματός τους ακόμα και κάτω από την επίδραση υψηλών φορτίων. Η δομή τους όπως φαίνεται και στο σχήμα είναι το εξωτερικό περίβλημα πάνω και

κάτω που καλείται επιδερμίδα (skin) και το εσωτερικό του είναι ο πυρήνας (core) που μπορεί να είναι πολυμερικός αφρός, μια κυψελωτή δομή ή μία δομή που μπορεί να αποσβέσει κρουστικά φορτία. <sup>[2,3]</sup>



**Εικόνα 1.3:** Σχηματική απεικόνιση στρωματικού σύνθετου υλικού τύπου «σάντουιτς» <sup>[3]</sup>

Τα τελευταία χρόνια, έχουν κατασκευασθεί σύγχρονα υβριδικά υλικά τα οποία αποτελούνται από διαδοχικές στρώσεις μεταλλικών πλακών και στρώσεις ενισχυμένων με ίνες σύνθετων υλικών εναλλασσόμενων μεταξύ τους. Οι στρώσεις αυτές, συγκολλημένες, αποτελούν το υβριδικό πολύστρωτο. Τα υβριδικά σύνθετα υλικά της νέας κατηγορίας καλούνται ινώδη-μεταλλικά πολύστρωτα (fiber-metal laminates).

Μία υποκατηγορία των σύνθετων υλικών καλείται «Φυσικά σύνθετα»: Πρόκειται για σύνθετα υλικά τα οποία απαντώνται στη φύση, των οποίων τόσο η δομή όσο και η συμπεριφορά, παρουσιάζουν ομοιότητες με τα υπόλοιπα σύνθετα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών συνθέτων υλικών αποτελεί το ξύλο, τα οστά, το μπαμπού, οι μύες και διάφοροι άλλοι ιστοί του ανθρώπινου σώματος. Όσον αφορά τα οστά αυτά αποτελούνται από επάλληλες στοιβάδες, την εξωτερική, ονόματι περίοστεο αποτελούμενη από συνδετικό ιστό, την οστεΐνη, που είναι ουσία οργανική, συμπαγής, σκληρή και στο εσωτερικό της σπογγώδης και, τέλος, τον μυελό των οστών. Η σύσταση των οστών είναι κατά 69% περίπου ανόργανες ουσίες (κυρίως φώσφορο-ασβεστούχες) και 31% οργανικές (οστεΐνη και ελαστίνη). <sup>[3]</sup>

### 1.1.1. Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών

Η αλματώδης και συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας, συμβάλλει στην περαιτέρω αντικατάσταση των κοινών υλικών από τα σύνθετα με ταχύ ρυθμό σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών και τομέων. Τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογές στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων σε βαθμό που ο μέσος άνθρωπος δεν έχει αναλογιστεί.

#### 1.1.1.1 Αυτοκινητοβιομηχανία

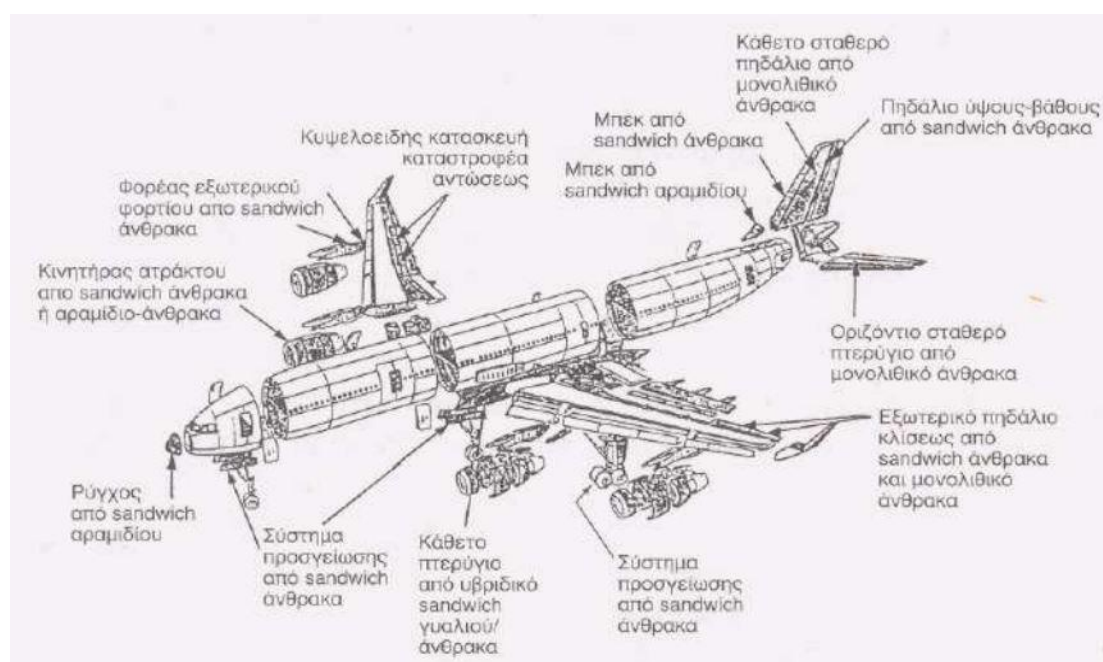
Πρωτοπόρος στη χρήση σύνθετων υλικών είναι ο μηχανοκίνητος αθλητισμός. Στη Formula 1, όπου τα οχήματα κινούνται στα όρια των δυνατοτήτων τους, γεγονός που καθιστά την παθητική αλλά και την ενεργητική ασφάλεια εξίσου σημαντικές, τα σύνθετα υλικά κατέχουν ηγετική θέση όσον αφορά την εφαρμογή. Το αμάξωμα και οι αεροτομές κατασκευάζονται από υφαντά ινών άνθρακα με ρητίνη (CFRP), με αποτέλεσμα τη δημιουργία σύνθετου υλικού χαμηλού βάρους και συνάμα εξαιρετικής αντοχής αντέχει στις πολύ υψηλές μηχανικές φορτίσεις στις οποίες υπόκειται κατά την επιβράδυνση, την αντίσταση του αέρα κ.α. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση του συνδυασμού κεραμικών-σύνθετων υλικών στα δισκόφρενα του μονοθέσιου ένεκα αντοχής αυτών στις εξαιρετικά υψηλές αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες και της αποτελεσματικότητάς τους. Η αποκτηθείσα από τον αγωνιστικό χώρο τεχνογνωσία, επεκτείνεται και στην ευρεία παραγωγή με τη χρήση σύνθετων υλικών για την κατασκευή προφυλακτήρων αυτοκινήτων, φρένων ακόμη και αυτοκινήτου εξ ολοκλήρου κατασκευασμένου από σύνθετα υλικά, όπως στην περίπτωση του ηλεκτρικού μοντέλου « i3 » της BMW, αυτοκίνητο, με τον πρώτο κλωβό καμπίνας μαζικής παραγωγής κατασκευασμένο από ανθρακονήματα (CFRP).



Εικόνα 1.4: Κλωβός επιβατών της BMWi3 κατασκευασμένος εξ ολοκλήρου από ανθρακονήματα

### 1.1.1.2 Αεροναυπηγική

Η σχεδίαση και κατασκευή της πτητικής μηχανής, προϋποθέτει τη λύση σειράς προβλημάτων στους τομείς της αεροδυναμικής, της μηχανικής πτήσης, της δομικής ανάλυσης αλλά πρωτίστως της επιλογής των κατάλληλων υλικών η αξιοπιστία και η αναλογία αντοχής προς βάρος των οποίων, να τα καθιστά ικανά να χαρακτηριστούν ως αεροπορικά υλικά για την κατασκευή της πτητικής μηχανής. Η καθιέρωση των ελαφρών μεταλλικών κραμάτων (αλουμινίου, τιτανίου κ.α.) δε σταμάτησε την έρευνα για ανεύρεση υλικών που θα επέτρεπαν την αναγκαία εξοικονόμηση βάρους. <sup>[4,5]</sup>



Εικόνα 1.5: Τμήματα αεροσκάφους κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά <sup>[4]</sup>

Αποτέλεσμα της έρευνας ήταν η δημιουργία σύνθετων υλικών συνδυασμού υαλονημάτων, ανθρακονημάτων, θερμοπλαστικών, εποξειδικών ρητινών, πολυστερινών αλλά και κεραμικών με τεχνικά χαρακτηριστικά όπως αντοχή στα στατικά ή δυναμικά φορτία, ανθεκτικότητα στη διάβρωση και τις καιρικές συνθήκες, ειδικό βάρος, κατά πολύ καλύτερα των μεμονωμένων υλικών που τα συνθέτουν. Τα συνηθέστερα λοιπόν σύνθετα αεροπορικά υλικά, είναι τα διάφορα υαλοϋφάσματα (Kevlar, τύπου S, τύπου E) ή νήματα εμποτισμένα με ρητίνες και τα στρωματοειδή («σάντουιτς») σύνθετα. <sup>[4,5]</sup>

### 1.1.1.3 Ναυπηγική

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως και στη ναυπηγική. Εδώ και αρκετά χρόνια η χρήση ξύλου, έχει αντικατασταθεί από σύνθετα υλικά και συγκεκριμένα από πολλές στρώσεις υφαντών, από ίνες γυαλιού, με πολυεστέρα. Πολλά κομμάτια



εμπορικών πλοίων και σκαφών αναψυχής κατασκευάζονται από σύνθετα προκειμένου να είναι ελαφρύτερα ούτως ώστε να μπορούν να κινηθούν με υψηλότερες ταχύτητες μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος κατανάλωσης σε καύσιμα. Το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται στο κατά πόσο όλο και μεγαλύτερα μέρη πλοίων θα αντικαθίστανται από σύνθετα, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν, όπως η αντίσταση στη διάβρωση, από την επίδραση του θαλασσινού νερού, η συμπεριφορά σε σύνθετες καταπονήσεις και κρουστικά φορτία αλλά και γενικότερα η σταθερότητα των ιδιοτήτων των κατασκευών στο βάθος του χρόνου καθώς παράγοντες όπως υγραθερμική κόπωση συνήθως υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών.

#### **1.1.1.4 Ιατρική**

Ίσως ο σημαντικότερος τομέας εφαρμογής των σύνθετων υλικών είναι αυτός της ιατρικής. Η κατασκευή υλικών κατάλληλων για χρήση στο ανθρώπινο σώμα, οδήγησε στην ανάπτυξη της βιοτεχνολογίας ένα μέρος της οποίας αποτελεί και η επιστήμη των βιοϋλικών. Έτσι λοιπόν η χρήση των σύνθετων υλικών, ως βιοϋλικά, εντοπίζεται στην αποκατάσταση αρθρώσεων, κλειδώσεων κτλ., σε τεχνητούς συνδέσμους και τένοντες, σε οδοντιατρικά εμφυτεύματα, σε τεχνητά αιμοφόρα αγγεία, σε καρδιακές βαλβίδες, στην αποκατάσταση του δέρματος κ.α.



**Εικόνα 1.6:** Οδοντιατρικό Εμφύτευμα σύνθετου υλικού

### 1.1.1.5 Πυροσυσσωμάτωση

Ως πυροσυσσωμάτωση (sintering) ορίζεται η διαδικασία με τη οποία ένα μίγμα από σκόνες - σύνθετο υλικό μετατρέπεται σε ένα δυνατό και πυκνό κεραμικό σώμα. Αποτελεί περίπλοκο φαινόμενο κατά το οποίο λαμβάνουν χώρα αρκετές διαδικασίες ταυτόχρονα. Η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να συμβεί με ή χωρίς την παρουσία υγρής φάσης. Στην πρώτη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης (liquid phase sintering) κατά την οποία οι συστάσεις και οι θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας διαλέγονται ώστε τελικώς κατά τη διαδικασία να σχηματιστεί κάποιο υγρό. Η εν λόγω διαδικασία έχει μεγάλη τεχνολογική σημασία και επιλέγεται συχνά για την παραγωγή κεραμικών υλικών.<sup>[6]</sup>

**Πίνακας 1.1:** Παραδείγματα επιθυμητών μικροδομών για τη βελτιστοποίηση ιδιοτήτων κεραμικών υλικών<sup>[6]</sup>

| Ιδιότητα                     | Επιθυμητή μικροδομή   |
|------------------------------|---|
| Υψηλή Ισχύς                  | Απουσία ρωγμών  |
| Υψηλή Σκληρότητα             | Duplex μικροδομομή με υψηλές αναλογίες  |
| Υψηλή αντίσταση στον ερπυσμό | Μεγάλο μέγεθος κόκκων και απουσία άμορφων φάσεων στα όρια των κόκκων  |
| Οπτική διαπερατότητα         | Απουσία πορώδους και μέγεθος κόκκων μικρότερο είτε μεγαλύτερο του μήκους κύματος του φωτός που διαπερνά τη δομή |
| Χαμηλή διηλεκτρική απώλεια   | Μικροί, ενιαίοι κόκκοι  |
| Καταλύτης                    | Πολύ μεγάλη επιφανειακή περιοχή   |

Η περίπτωση πυροσυσσωμάτωσης η οποία πραγματοποιείται απουσία υγρής φάσης, χαρακτηρίζεται ως πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης (solid state sintering). Η μακροσκοπική κινητήριος δύναμη κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, είναι η μείωση της περίσσειας ενέργειας που σχετίζεται με τις επιφάνειες. Αυτό επιτυγχάνεται με την εξάλειψη στερεών ή αέριων διεπιφανειών και τη δημιουργία περιοχών κόκκων η οποία συνοδεύεται από ανάπτυξη μικροδομών που οδηγεί στη συμπύκνωση (grain growth). Κατά τη διαδικασία grain growth, παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κόκκων και μείωση του μεγέθους των πόρων με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταθερού υλικού ομοιόμορφης διασποράς με μικρότερο πορώδες.<sup>[6]</sup>

## 1.2 Σύνθετα Υλικά Κεραμικής Μήτρας – Ceramic Matrix Composites (CMCs)

Η μήτρα ενός σύνθετου υλικού, ενδέχεται να είναι μεταλλική, κεραμική, είτε πολυμερική, ενώ το αυτό μπορεί να ισχύει για τις ίνες και τα σωματίδια. Βάσει του

υλικού της μήτρας τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται στις ακόλουθες ομάδες αντίστοιχα:

**MMCs:** Metal Matrix Composites

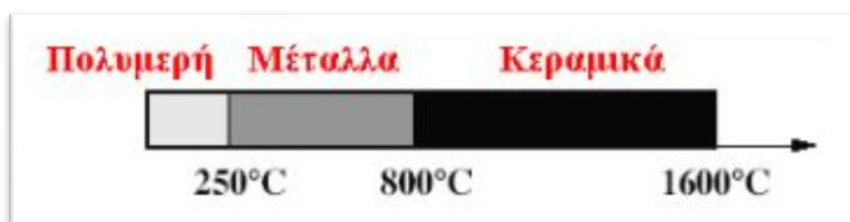
**CMCs:** Ceramic Matrix Composites

**PMCs:** Polymer Matrix Composites

Ο ρόλος της μήτρας αναφέρεται στη συγκράτηση των ινών μεταξύ τους, στην προστασία των ινών από περιβαλλοντικές φθορές και προσβολές, στη μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες και τέλος στην ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών, που ξεκινούν από θραύση των ινών. Προκειμένου να επιτυγχάνονται τα παραπάνω, η μήτρα θα πρέπει να παρουσιάζει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Ολκιμότητα.
- Ανθεκτικότητα.
- Σχετική ευκαμψία και
- Σημείο τήξης μεγαλύτερο της μέγιστης θερμοκρασίας λειτουργίας του συνθέτου υλικού

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι οι ιδιότητες αυτές πρέπει επίσης να παρουσιάζουν συμβατότητα με τις αντίστοιχες ιδιότητες των ενισχυτικών ινών. Βασικό κριτήριο επιλογής του υλικού της εκάστοτε μήτρας, αποτελεί η θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου. Τα θερμοκρασιακά όρια κάθε ομάδας σύνθετων παρουσιάζονται ακολούθως ως εξής:



**Εικόνα 1.7:** Θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών <sup>[2]</sup>

Τα κεραμικά αποτελούν υλικά σκληρά, δύστηκτα, μεγάλης στιβαρότητας και αντοχής στη διάβρωση, τη χημική προσβολή και την υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ενδεικτικά, οι τιμές δυσθραυστότητας των κεραμικών υλικών, κυμαίνονται από 1 έως 5 Μρα $\sqrt{m}$ . Η αναγκαιότητα βελτίωσης της δυσθραυστότητας των κεραμικών υλικών,

οδήγησε στην ανάπτυξη μίας νέας γενιάς σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας (ΣΥΚΜ) – Ceramic Matrix Composites (CMCs), με κόκκους, ίνες ή βελόνες ενός μετάλλου (ή κεραμικού υλικού) ενσωματωμένων εντός της μήτρας ενός κεραμικού. Τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας, χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο εύρος δυσθραυστότητας, μεταξύ 6 και  $20\text{Mpa}\sqrt{m}$  σε σύγκριση με τα κεραμικά υλικά. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά έναντι των ιδιοτήτων της θραύσης, είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αναπτυσσόμενων ρωγμών και των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης. Η έναρξη της ρωγμής, λαμβάνει συνήθως χώρα εντός της μητρικής φάσης, ενώ η διάδοσή της, παρεμποδίζεται ή δυσχεραίνεται από τα εκάστοτε εμπεριεχόμενα σωματίδια, ίνες ή βελόνες. Η ολκιμότητα και το ποσοστό των ινών επιδρούν ευνοϊκά στη βελτίωση της αντοχής της μήτρας. Οι κεραμικές μήτρες, δεν προσδίδουν στο σύνθετο υλικό μόνο ακαμψία και σταθερότητα στη διεσπαρμένη φάση (σωματίδια, ίνες κτλ.), αλλά προστατεύουν την τελευταία από μηχανική ή οξειδωτική φθορά. Παράλληλα ο ρόλος τους επεκτείνεται στην εξασφάλιση της αναγκαίας θερμομηχανικής ισορροπίας στη διεσπαρμένη φάση, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται τόσο ο έλεγχος των διεπιφανειακών ιδιοτήτων, όσο και η ενίσχυση της μηχανικής συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού, υπό καθεστώς φόρτισης. Το σημαντικότερο πρόβλημα στη χρήση σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας, εντοπίζεται στη συνάφεια ινών-μήτρας καθώς επίσης και στη μεγάλη διαφορά μεταξύ των συντελεστών γραμμικής διαστολής της κεραμικής μήτρας και των συνήθων ενισχυτικών ινών. <sup>[1,7-9]</sup>

Η καλή συνάφεια ινών-μήτρας είναι καθοριστική για την εύρυθμη λειτουργία του συνθέτου. Ως διεπιφάνεια ίνας-μήτρας, ορίζεται η κοινή επιφάνεια μεταξύ των δύο συστατικών υλικών, καθώς και η περιοχή στα σύνορα αυτής της επιφάνειας. Οι αναπτυσσόμενοι δεσμοί στη διεπιφάνεια ίνας-μήτρας πρέπει να είναι αρκετά ισχυροί, ώστε να εξασφαλίζεται η μεταφορά των τάσεων μεταξύ των δύο συστατικών του σύνθετου. Γενικότερα οι ασθενείς διεπιφάνειες ίνας-μήτρας προσδίδουν στο σύνθετο χαμηλή αντοχή και δυσκαμψία, αλλά υψηλή δυσθραυστότητα, ενώ ισχυρές διεπιφάνειες έχουν ως αποτέλεσμα ένα ανθεκτικό και δύσκαμπτο αλλά ψαθυρό υλικό. Αξίζει να σημειωθεί το ότι ο βαθμός πρόσφυσης μεταξύ της ίνας και μήτρας εξαρτάται από το μηχανισμό μεταφοράς τάσεων.<sup>[7]</sup>

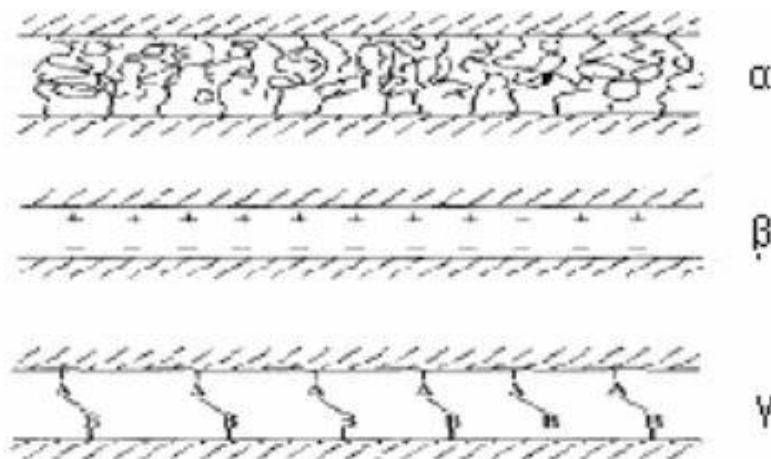
Οι καταγεγραμμένοι τρόποι - μηχανισμοί πρόσφυσης, μεταξύ των δύο φάσεων του σύνθετου υλικού, αναφέρονται ως:

Ενδοδιάχυση (interdiffusion): Δεσμός ο οποίος σχηματίζεται κατά τη διάχυση ατόμων ή των μορίων κατά μήκος της διεπιφάνειας. Πρόκειται για την εισροή των μορίων της μίας φάσης, εντός του μοριακού επιπέδου της έτερης. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της ενδοδιάχυσης, είναι η ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στα δύο συστατικά.

Ηλεκτροστατική έλξη (electrostatic attraction): Η εν λόγω σύνδεση, αφορά δυνάμεις έλξης οι οποίες λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δύο επιφανειών κατά την ύπαρξη αντίθετων ηλεκτρικών φορτίων. Η ισχύς της διεπιφάνειας, είναι συνάρτηση της πυκνότητας του φορτίου. Παρόλο που η ηλεκτροστατική έλξη δύσκολα συνεισφέρει αξιοσημείωτα στην ισχύ του δεσμού ίνας – μήτρας, συμβάλει στη σύνδεση των συστατικών του σύνθετου υλικού.

Χημικός Δεσμός (Chemical Bonding): Ο μηχανισμός αυτός, αφορά τη δημιουργία δεσμού, μεταξύ μίας χημικής ομάδας στην επιφάνεια της ίνας και μία αντίστοιχη συζυγή ομάδα στην επιφάνεια της μήτρας μέσω χημικής αντίδρασης. Ένεκα των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας από αυτές των συστατικών του σύνθετου υλικού, το πάχος της διεπιφάνειας, θεωρείται αμελητέο, έως αμελητέο. Κατά την κατασκευή ενός σύνθετου υλικού μία σεβαστή έκταση της επιφάνειας των ινών ενίσχυσης, τρέπεται σε διεπιφάνεια για τη δημιουργία διεπιφανειακού δεσμού, ο ρόλος του οποίου, έγκειται στη μεταφορά δυνάμεων από τη μήτρα, στο ενισχυτικό μέσο.<sup>[7-9]</sup>

Στην εν λόγω διαδικασία, επιδρούν, ποικίλοι παράγοντες, ώστε τοπικά, να μεταβάλλονται οι ιδιότητες αμοτέρων των επιφανειών των συστατικών, λόγω απορρόφησης χημικών αντιδράσεων και διαφόρων θερμικών φαινομένων. Οι φυσικοχημικές δράσεις αυτές, εκτείνονται σε βάθος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία μίας μεσόφασης (διεπιφάνεια πεπερασμένου μεγέθους) μεταξύ μήτρας και ίνας.



**Εικόνα 1.8:** Μηχανισμοί πρόσφυσης μεταξύ των επιμέρους φάσεων του σύνθετου υλικού:  
 α) Ενδοδιάχυση β) Ηλεκτροστατική Έλξη και γ) Χημικός Δεσμός <sup>[7]</sup>

Η κακή συνάφεια ινών – μήτρας, έχει ως αποτέλεσμα την εκρίζωση (pull out) των ινών από τη μήτρα, γεγονός που οδηγεί σε ταχύτερη αστοχία του υλικού. Για το λόγο αυτό, κατά το σχεδιασμό του σύνθετου υλικού, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι συντελεστές θερμικής διαστολής μήτρας και ίνας, καθώς επίσης και η αναγκαιότητα επικάλυψης των ινών με κάποιο συνδετικό υλικό. Ενδεικτικά:

- Οι ίνες γυαλιού επενδύονται με ουσίες που εξασφαλίζουν τη συνάφεια με τη μήτρα και την αντίσταση του συνθέτου στην υγρασία
- Οι ίνες άνθρακα επικαλύπτονται με οργανικές ουσίες, για αύξηση της συνάφειάς τους με τη μήτρα ή με Ni, όταν χρησιμοποιούνται με μεταλλικές μήτρες (Ag, Al)
- Οι ίνες βορίου επικαλύπτονται με BN ή SiC, όταν συνδυάζονται με μήτρα αλουμινίου. Οι ίνες B με επικάλυψη SiC αναφέρονται ως Borsic

**Πίνακας 1.2:** Χαρακτηριστικά παραδείγματα σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας και εφαρμογές <sup>[4]</sup>

| ΜΗΤΡΑ   | ΙΝΕΣ                                 | ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ  |
|---|--------------------------------------|--|
| Άνθρακα   | Άνθρακα                              | Αεροναυπηγική:<br>Μέρη Αεροσκαφών και διαστημοπλοίων υψηλών προδιαγραφών (μέγιστο επιτρεπόμενο θερμοκρασιακό όριο 3000°C ) |
|   |                                      | Αυτοκινητοβιομηχανία:<br>Δισκόφρενα αυτοκινήτων  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> & κεραμικά γυαλιά | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & SiC | Αγωγοί εναλλακτών θερμότητας, συστήματα θερμομόνωσης, εργαλεία κοπής   |

### 1.3 Παραγωγή σύνθετων νανοκόνεων κεραμικής μήτρας

Η παραγωγή των σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας (CMCs) υπό μορφή νανοκόνεων, καθίσταται εφικτή με τη χρήση υγρών χημικών μεθόδων όπως αυτή της συγκαταβύθισης και της διάλυσης –ζελατινοποίησης (sol – gel). Ο όρος «νανοϋλικά», αναφέρονται σε σωματίδια μεγέθους μικρότερου των 100 nm. Τα εν λόγω υλικά, χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας και ιδιαίτερη μορφολογία. Μεγάλη ειδική επιφάνεια συνεπάγεται και μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων σε διεπιφάνειες και όρια κόκκων, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής ενεργότητας. Οι εξαιρετικές καταλυτικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των νανοϋλικών, ένεκα του μικρού τους μεγέθους, τα καθιστούν απαραίτητο κομμάτι της σύγχρονης τεχνολογίας. Η έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων ευνοείται από τις υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο, την τάση για ελάττωση της διεπιφανειακής ενέργειας, τις δυνάμεις Van der Waals αλλά και τις επιφανειακές δυνάμεις προσρόφησης. <sup>[10,11]</sup> Η ευρεία εφαρμογή των προαναφερθέντων μεθόδων παραγωγής νανοκόνεων, έγκειται στην ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα των, όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης κόνεως από πλευράς ομοιογένειας, σύνθεσης, χημικής καθαρότητας και κοκκομετρίας. Ο μηχανισμός λειτουργίας των μεθόδων αυτών, στηρίζεται στη μοριακή ανάμιξη των εμπεριεχόμενων εντός των υγρών αντιδραστηρίων, στοιχείων (μέταλλα και αμέταλλα), προς σύνθεση της κεραμικής κόνεως. Η διαδικασία της σύνθεσης κατά την υγρή φάση, χαρακτηρίζεται από αυξημένη ομοιογένεια, η οποία διατηρείται και στο τελικό προϊόν, καθώς επίσης και από τη δυνατότητα χημικής αντίδρασης των συστατικών.

Βασικό πλεονέκτημα των υγρών χημικών μεθόδων, αποτελεί η δυνατότητα σύνθεσης προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας, η εύκολη και καλά ελεγχόμενη ενσωμάτωση άλλων συστατικών, όπως η προσθήκη διασπορέων, αλλά και η δυνατότητα ρύθμισης του πορώδους του τελικού παραγόμενου προϊόντος.

#### 1.3.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης

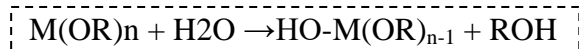
Κατά τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (Coprecipitation), σύμπλοκα τα οποία περιέχουν τα επιθυμητά μεταλλικά οξείδια (π.χ. οξείδια Cu, Ni) διαλύονται σε κοινό διαλύτη. Εν συνεχεία, με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας κάποιου μέσου εξουδετέρωσης όπως, συμπλοκοποιητές, βάσεις, άλατα κ.α., σημειώνεται μεταβολή της τιμής του Ph του διαλύματος και λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός μη διαλυτών

ενώσεων. Η αύξηση της συγκέντρωσης τους, προκαλεί τη δημιουργία υπέρκορου διαλύματος με αποτέλεσμα την καταβύθιση αυτών των ενώσεων. Η επιτυχία της εν λόγω μεθόδου, είναι άμεση συνάρτηση της τιμής pH, της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου μέσου συγκαταβύθισης, οι τιμές της οποίας, πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να εξασφαλίζεται ο υψηλότερος βαθμός υπερκορεσμού για όλα τα διαλυμένα μέταλλα ταυτόχρονα, της θερμοκρασίας και τέλος του χρόνου αντίδρασης. Επιπρόσθετα, υπογραμμίζεται η ιδιαίτερη σημασία της πλήρους ανάμειξης πρόδρομων διαλυμάτων και μέσου εξουδετέρωσης για την επίτευξη επιθυμητού αποτελέσματος. <sup>[12,13]</sup>

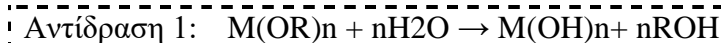
### 1.3.2 Μέθοδος Sol–Gel

Η σύνθεση κεραμικών κόνεων μέσω της μεθόδου sol – gel (solution – gelation), αναφέρεται στη διάλυση πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων εντός οργανικών διαλυτών (αλκοόλη) ή ανόργανων ενώσεων (συνήθως αλάτων) εντός απιονισμένου νερού. Κατά την παραγωγή αλούμινας ( $Al_2O_3$ ), για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται είτε οργανικά ( $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ ) είτε ανόργανα αντιδραστήρια ( $Al(NO_3)_3$ ).

Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται η υδρόλυση των πρόδρομων υλικών, που περιλαμβάνει την ένωση του ατόμου του μετάλλου με ένα υδροξυλικό ανιόν, βάσει της ακόλουθης αντίδρασης υδρόλυσης:

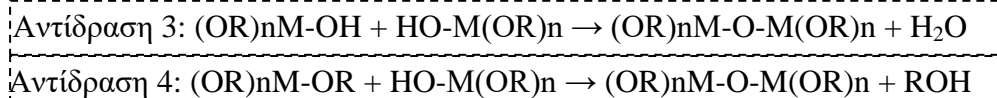


Όπου  $M(OR)_n$ : τα μεταλλικά αλκοξειδία, αποτελούμενα από μέταλλο M και αλκύλιο R. Η απόδοση της υδρόλυσης είναι εξαρτώμενη της ποσότητας νερού και της παρουσίας (ή μη) καταλύτη. Έτσι ενδέχεται να λάβει χώρα αντικατάσταση όλης της ομάδος των  $-OR$  από την ομάδα  $-OH$ , περίπτωση πλήρους υδρόλυσης (αντίδραση 1) ή μερική (αντίδραση 2)





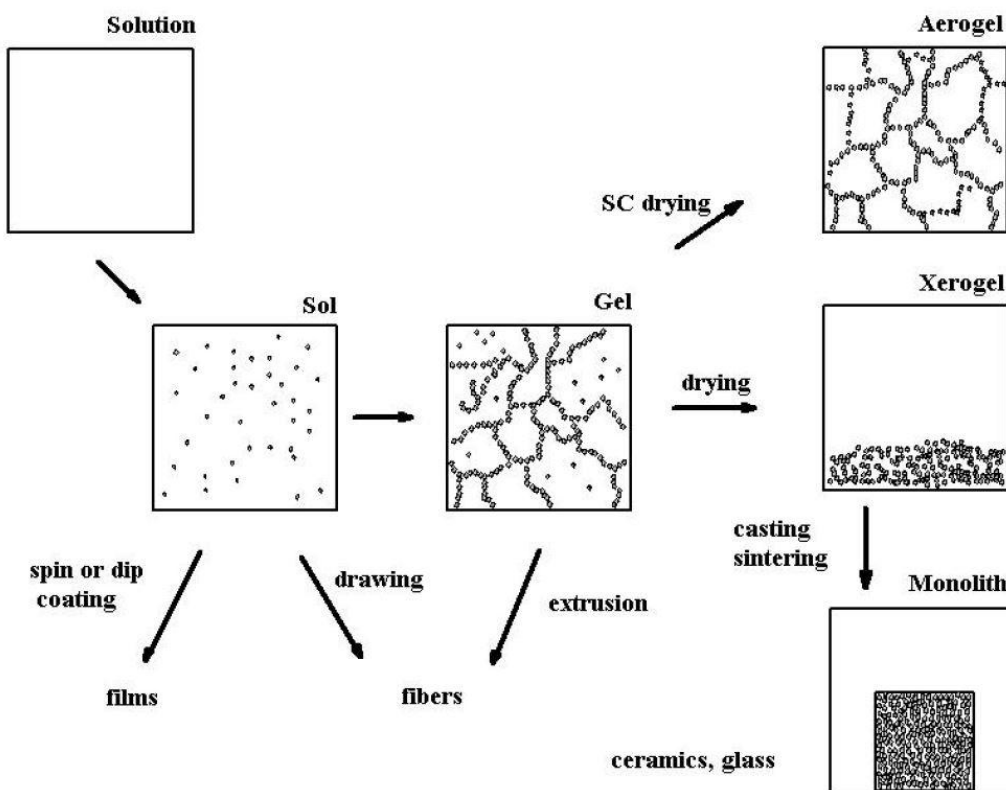
Τα μερικώς υδρολυμένα είναι δυνατό να ενωθούν με αντιδράσεις συμπύκνωσης, ως ακολούθως:



Η παραπάνω αντιδράσεις, συνοδεύονται, από τη δημιουργία ενός μορίου νερού ή αλκοόλης και λαμβάνουν χώρα παρουσία κάποιου οξέος ή βάσης, που δρα ως καταλυτικό μέσο. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού που πραγματοποιούνται, οδηγούν σταδιακά στη δημιουργία ενός μεγάλο μορίου που εκτείνεται σε όλο το χώρο του αρχικού διαλύματος. Το σημείο που παρατηρείται ο σχηματισμός του μεγαλομορίου αυτού, χαρακτηρίζεται ως σημείο ζελατινοποίησης σχηματισμού αυτού του τελικού μεγαλομορίου ορίζεται ως το σημείο ζελατινοποίησης, το οποίο κατόπιν οδηγεί στην δημιουργία ενός πηκτώματος (gel), δηλαδή ενός συνεχούς στερεού σκελετού που εγκλείει μια επίσης συνεχή υγρή φάση. Το προαναφερθέν πηκτωμα κατά την έψηση μετασχηματίζεται στο τελικό κεραμικό προϊόν. Οι ιδιότητες των παραγόμενων με τη μέθοδο sol – gel προϊόντων, σχετίζονται με τις παραμέτρους που με τη σειρά τους επηρεάζουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης, συμπύκνωσης και πολυμερισμού. Οι παράμετροι αυτοί αναφέρονται στη συγκέντρωση του διαλύτη, το pH, τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις, το χρόνο αντίδρασης, τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη, τη θερμοκρασία έψησης και τέλος την αναλογία  $H_2O/M$  (r)<sup>[13-16]</sup>. Για τον έλεγχο της δομής των πόρων του τελικού προϊόντος η συχνότερα ρυθμιζόμενη πειραματική παράμετρος είναι το pH. Επιπρόσθετα, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι παρουσία όξινου περιβάλλοντος, η υδρόλυση πραγματοποιείται με υψηλότερο ρυθμό από ό,τι η συμπύκνωση και το τελικό πηκτωμα είναι ελαφρά διακλαδισμένο. Αντίθετα, παρουσία βασικού περιβάλλοντος το προκύπτουν προϊόν είναι ισχυρά διακλαδισμένο. Ένεκα της προαναφερθείσας διαφοράς στο βαθμό διακλάδωσης, τα όξινα καταλυόμενα πηκτώματα, χαρακτηρίζονται από την από την ύπαρξη μικροπόρων, σε αντιδιαστολή με τα βασικά, στα οποία παρατηρούνται μεσοπόροι. Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος παίζει επίσης το είδος της πρόδρομης ένωσης, το οποίο καθορίζει τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν. Όσο μεγαλύτερο είναι το αλκύλιο της πρόδρομης ένωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η

ελάττωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων, γεγονός που οδηγεί σε τελικό προϊόν πιο χονδρόκοκκης δομής. <sup>[16]</sup>

Το δημιουργηθέν πήκτωμα, εμπεριέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση. Οι συνθήκες ξήρανσης του πηκτώματος επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν, καθώς ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες επιφέρει την ανάπτυξη τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου εντός των σχηματιζόμενων πόρων. Απόρροια αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός του ξηροπηκτώματος (xerogel), με αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι επιθυμητό, εφαρμόζεται ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες που οδηγεί στο σχηματισμό αεροπηκτωμάτων (aerogel). Τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες, υψηλά πορώδη και χαμηλές πυκνότητες, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά τις εφαρμογές των υλικών αυτών στην κατάλυση. Το πήκτωμα κατά τη διάρκεια της γήρανσης δεν είναι στατικό, καθώς οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να πραγματοποιούνται. Κατά το στάδιο της συρρίκνωσής του, πραγματοποιείται αποβολή του διαλύτη και ωρίμανση του πηκτώματος. Κατά την ωρίμανση σημειώνεται αύξηση του όγκου των πόρων και ελάττωση της επιφάνειας λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται με χαμηλό ρυθμό. Τελικώς σημειώνεται διαχωρισμός φάσεων ή κρυστάλλωση του υλικού. <sup>[16]</sup>



Εικόνα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου Sol - Gel

### 1.3.2.1 Υβριδική μεθόδος Sol – Gel

Τα κεραμικά υλικά αλούμινας κυριαρχούν σε τομείς υψηλής τεχνολογίας ένεκα του χαμηλού κόστους και των εξαιρετικών τους φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όπως: η υψηλή μηχανική αντοχή, η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, η αντίσταση στις εκάστοτε χημικές και περιβαλλοντικές μεταβολές, το χαμηλό βάρος και το υψηλό σημείο τήξεως. Παρόλα αυτά η ζήτηση αυτών σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς και εφαρμογές (λ.χ. εργαλεία κοπής, αυτοκινητοβιομηχανία, αεροναυπηγική) παρουσιάζει μείωση εξαιτίας της εγγενούς δυσθραυστότητάς τους, γενεσιουργός αιτία της οποίας, προβάλλει η τάση σχηματισμού και διάδοσης ρωγμών που παρουσιάζουν, κατά το στάδιο κατασκευής των. Η λύση στο εν λόγω πρόβλημα, μπορεί να εντοπιστεί στην ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών Αλούμινας που θα εμφανίζουν βέλτιστες ιδιότητες και απόδοση, όντας κατά πολύ τεχνολογικά ανώτερα από τα υπάρχοντα συμβατικά υλικά.<sup>[16-17]</sup> Πράγματι, τα νανοκρυσταλλικά υλικά, συνδυάζουν τα βέλτιστα χαρακτηριστικά των σύνθετων υλικών παρασκευασθέντων από χονδρόκοκκα υλικά, με τις μοναδικές και ασυνήθιστες ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών, όπως η υπερπλαστικότητα, η αντοχή στη φθορά, η μαγνητική αντίσταση και τέλος οι υπερπαραμαγνητικές και οπτικές τους ιδιότητες. Ως εκ τούτου, ένεκα των χαρακτηριστικών νανοδομών που παρουσιάζουν και της αυξημένης δυνατότητας για εφαρμογή σε λειτουργικά υλικά η ανάπτυξη των νανοσύνθετων κεραμικών Αλούμινας, έχει λάβει μεγάλες διαστάσεις τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο παρά την αυξημένη διαθεσιμότητα των εμπορικών νανοκόνεων, μία σειρά προκλήσεων χρίζει αντιμετώπισης για τη δημιουργία νανοσύνθετου υψηλής πυκνότητας. Τόσο η μεγάλη τάση των νανοσωματιδίων για συσσωμάτωση, όσο και η υψηλή δραστηριότητα των ατόμων στα όρια των κόκκων, επιφέρει πολλά προβλήματα στην ενοποίηση των νανοσκόνεων σε ομοιογενή υλικά υψηλής πυκνότητας, γεγονός που έχει αρνητικό αντίκτυπο για τη διαδικασία πύκνωσης κατά τη διάρκεια της συσσωμάτωσης. Επιπλέον, το αρχικό πολύ μικρό μέγεθος κόκκων, αλλά και οι μικρές αποστάσεις διάχυσης οδηγούν στο φαινόμενο της μεγέθυνσης κόκκων (grain growth). Έτσι, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι η διατήρηση της νανοδομής για το τελικό προϊόν είναι ένα εξαιρετικά δύσκολο έργο. Γίνεται λοιπόν αντιληπτή η σπουδαιότητα και η δυσκολία διατήρησης της νανοδομής κατά το τελικό προϊόν.<sup>[16-17]</sup>

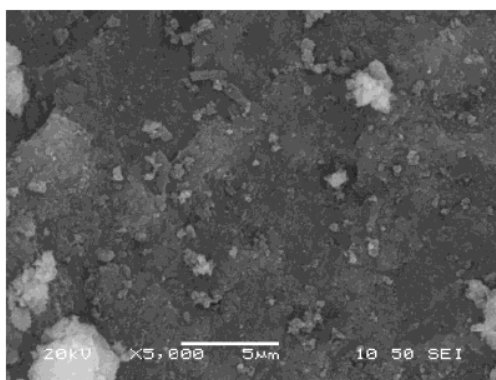
Η διαμόρφωση και επιτυχής εφαρμογή της μεθόδου, είναι άμεση συνάρτηση της συμπεριφοράς των σωματιδίων κατά το στάδιο της από-συσσωμάτωσής τους. Ο έλεγχος και η ελαχιστοποίηση των συσσωματωμάτων, καθίσταται εφικτός με

κατάλληλες φυσικές ή χημικές μεθόδους. Οι τελευταίες, περιλαμβάνουν την παρασκευή σταθερών αιωρημάτων κolloειδούς μορφής με τελική μορφή νανοκόνεως, με την εφαρμογή κατάλληλων χημικών προσθέτων όπως διαλύτες, διασπορείς, συνδέτες.

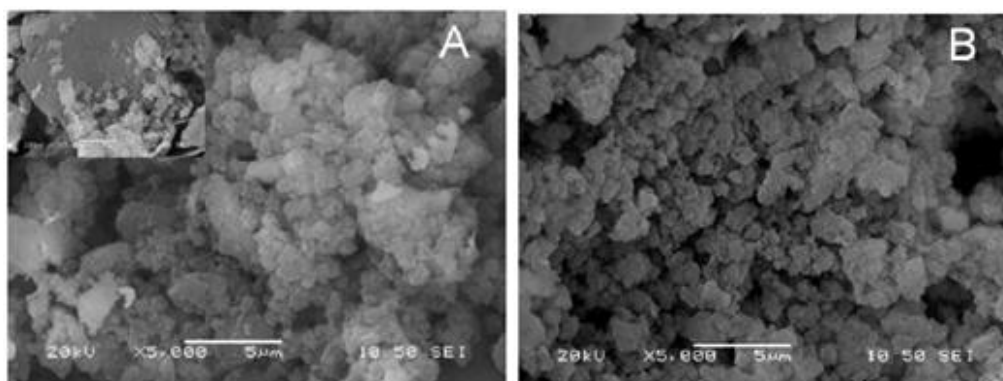
Σκοπός της υβριδικής μεθόδου sol-gel, (η οποία αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας) είναι η σύνθεση νανοκόνεων καθορισμένης μορφολογίας σε συνδυασμό με ελεγχόμενου βαθμό συσσωμάτωσης και ως εκ τούτου βελτιωμένων ρεολογικών χαρακτηριστικών. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται πολυμερή υλικά δενδριτικής δομής ως βιομημητικά πρότυπα (templates) και υποστρώματα για την βιομημητική σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων πολυμερούς/αλουμίνας υπό φιλικές προς το περιβάλλον συνθήκες στο νερό και σε φυσιολογικές συνθήκες θερμοκρασίας και pH. Μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι περιλαμβάνει όλα τα αναγκαία μέτρα για τη σύνθεση και επεξεργασία των νανοκόνεων σε ένα, επιτυγχάνοντας αξιοσημείωτη εξοικονόμηση ενέργειας και χρόνου. Τα δενδριτικά πολυμερή (δενδριμερή και υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή) είναι μακρομόρια μεγέθους νανοδιαστάσεων και υψηλού βαθμού διακλαδώσεως. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή προσελκύουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον ένεκα της πολυλειτουργικότητας και της ποικιλομορφίας τους, που προκύπτουν από την χαρακτηριστική μοριακή αρχιτεκτονική τους, αλλά και εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους και την υψηλή διαθεσιμότητα που τα χαρακτηρίζει. Τα δενδριμερή πολυμερή, έχουν συγκεκριμένο μοριακό βάρος και απόλυτα συμμετρική αρχιτεκτονική ενώ τα υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή είναι παρόμοιας δομής όντας ασύμμετρα, εμφανίζοντας πολυδιασπορά. Αμφότερα τα πολυμερή συνίστανται από τρία διακριτά τμήματα: τον κεντρικό πυρήνα, τις επαναλαμβανόμενες μονάδες που συνιστούν τους κλάδους της δενδριτικής δομής και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Ο πυρήνας μαζί με τις εσωτερικές μονάδες καθορίζουν το περιβάλλον του εσωτερικού του πολυμερούς και με τη σειρά τους τις ιδιότητες διαλυτοποίησης/αλληλεπίδρασης με μικρά μόρια, ενώ η φύση και ο αριθμός των εξωτερικών ομάδων χαρακτηρίζουν τη διαλυτότητα τους, τη χημική αλλά και τη βιολογική τους συμπεριφορά. Η αρχιτεκτονική αυτή δίνει την δυνατότητα σχεδιασμού και ανάπτυξης δενδριτικών πολυμερικών συστημάτων ώστε να επιδεικνύουν συγκεκριμένη συμπεριφορά και λειτουργικότητα. Επί παραδείγματι είναι δυνατόν να εγκλεισθούν στο εσωτερικό τους συγκεκριμένης χημικής δομής ενώσεις ή ιόντα ενώ οι επιφανειακές ομάδες μπορεί να τροποποιηθούν κατάλληλα

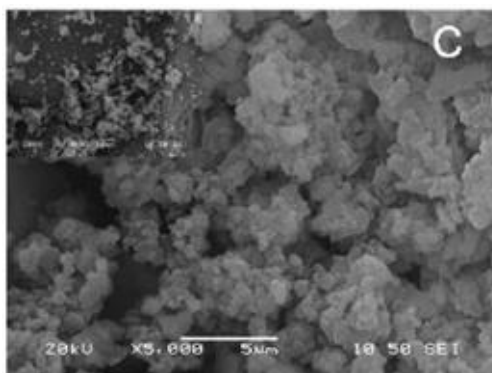
ώστε να αποτελέσουν την μήτρα (template) για επιλεκτική αλληλεπίδραση με μόρια ή ιόντα του άμεσου περιβάλλοντός τους. Τα δένδριτικά πολυμερή λοιπόν παρουσιάζουν μοναδική φυσική και χημική συμπεριφορά ικανή να τα ξεχωρίσει από τα λοιπά είδη πολυμερών.<sup>[17]</sup> Στην εν λόγω υβριδική μέθοδο, ως πρότυπο υπερδιακλαδισμένο πολυμερές για την παραγωγή νανοκόνεων, χρησιμοποιείται η «πολυαιθυλενιμίνη (PEI)» (§1.3.5.2). Η προσθήκη και η ποσότητα του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) στην προκειμένη περίπτωση, είναι καταλυτικής σημασίας για την τελική διαμόρφωση της προκύπτουσας νανοκόνεως, όσον αφορά τη μορφολογία και πιο συγκεκριμένα του βαθμού συσσωμάτωσης που ενδέχεται να παρουσιάζει. Αύξηση της συγκέντρωσης της πολυαιθυλενιμίνης, οδηγεί σε περισσότερο στρόγγυλο σχήματος εμπεριεχόμενα στις νανοκόνεις συσσωματώματα, «στενότερης» κατανομής μεγέθους (Εικόνες 1.11 – 1.13). Ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων αλούμινας, αποδίδεται στην εξουδετέρωση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων αλουμίνης, από την πρωτονιωμένη πολυαιθυλενιμίνη.<sup>[17]</sup>

Ενδεικτικά παρατίθενται αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης νανοκόνεως αλούμινας παρασκευασθείσας με την αναφερόμενη υβριδική μέθοδο sol – gel.



**Εικόνα 1.10:** Δείγμα αναφοράς όπου παρατηρείται υψηλός βαθμός συσσωμάτωσης

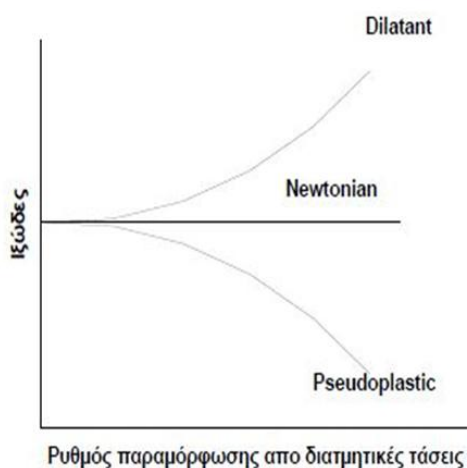




**Εικόνες 1.11 – 1.13:** Δείγματα νανοκόνεων αλούμινας εμπεριεχομένων πολυαιθυλενιμίνης, τα συσσωματώματα των οποίων παρουσιάζουν ομαλότερο σχήμα και κατανομή <sup>[17]</sup>

### 1.3.3 ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ – Χαρακτηρισμός αιωρημάτων

Ο πολφός συνιστά τη δομική μονάδα τόσο της υγρής χύτευσης, όσο και της ξήρανσης δια ψεκασμού (spray drying) για την παραγωγή κόνεων. Γίνεται λοιπόν αντιληπτή η άμεση σχέση και εξάρτηση των ιδιοτήτων και της ποιότητας των παραγόμενων από τις συγκεκριμένες διεργασίες προϊόντων, με τις αντίστοιχες ιδιότητες των πολφών, καθώς οι τελευταίες καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη μορφολογία του τελικού προϊόντος. Στις ιδιαίτερης λοιπόν σημασίας για τις προαναφερθέντες κεραμικές διεργασίες ιδιότητες, απαντώνται πρωτίστως, το ιξώδες του πολφού αλλά και η συμπεριφορά αυτού σε συνάρτηση με το ρυθμό επιβολής μια διατμητικής τάσης και με το χρόνο. Η σχέση ιξώδους – χρόνου, δίνει βασικές πληροφορίες για την ποιότητα του πολφού, η οποία αποτελεί κριτήριο για το χαρακτηρισμό του ως αξιοποιήσιμο ή μη. Η σχέση ιξώδους - διάτμησης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 1. <sup>[18]</sup>



**Διάγραμμα 1 :**

Μεταβολή ιξώδους ως προς το βαθμό διάτμησης και χαρακτηρισμός πολφού

Η σταθερότητα του πολφού, η ικανότητα διατήρησης δηλαδή των εν αιωρήσει σωματιδίων της σκόνης για χρονικό διάστημα ικανό, ώστε να πραγματοποιηθεί η εργασία για την οποία προορίζεται, αποτελεί μία ακόμη αξιοσημείωτη ιδιότητα. Τέλος, στις εν λόγω βασικές ιδιότητες του πολφού, θα πρέπει να συμπεριληφθεί, η περιεκτικότητα αυτού σε στερεά. Στην περίπτωση πολφού, χαμηλής περιεκτικότητας σε στερεά πολφός, απαιτείται η αποβολή μεγαλύτερης ποσότητας νερού κατά την ξήρανση και συνεπώς υπάρχει μεγαλύτερο κόστος. Τελικώς επιδιώκεται η χρησιμοποίηση πολφών υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά με όσο το δυνατόν μικρότερο ιξώδες, γεγονός που καθιστά τον πολφό εύχρηστο. <sup>[18]</sup>

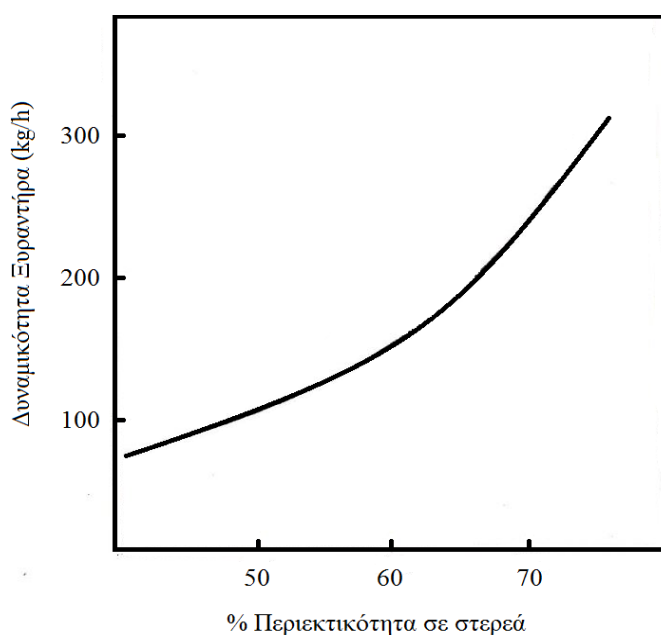
### **I.3.4 Διασπορά κεραμικών κόνεων - θεωρία DLVO**

Το πρώτο βήμα στην παρασκευή του πολφού είναι η διασπορά της κεραμικής κόνεως. Η διασπορά των κόνεων σε υγρό αποτελεί μια σημαντική διαδικασία στην κεραμική βιομηχανία. Η καλή διασπορά των στερεών σωματιδίων υψηλής πυκνότητας, είναι μία απαραίτητη προϋπόθεση για τη λήψη προϊόντος με το βέλτιστο τρόπο διάταξης των σωματιδίων, γεγονός το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει την ικανότητα συσσωμάτωσης αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Ως εκ τούτου, η παρακολούθηση της κατάστασης της διασποράς - συσσωμάτωσης, είναι σημαντικό βήμα για την επεξεργασία των κεραμικών κολλοειδούς μορφής. Ωστόσο, στην πράξη, τα εμπεριεχόμενα σωματίδια παρουσιάζουν μία φυσική τάση προς συσσωμάτωση, κατά τη διασπορά τους σε υδατικό μέσο. Ο βαθμός της συσσωμάτωσης αυτής, διέπεται συνήθως, από τη χημεία της διεπαφής μεταξύ των στερεών σωματιδίων και του ρευστού μέσου αιώρησης. Προκειμένου λοιπόν να ελεγχθεί η υγρή διεργασία σχηματισμού αυτών των κόνεων, είναι σημαντική η πρόγνωση της συμπεριφοράς των σωματιδίων σε εναιώρημα αλλά και του μεγέθους της προσρόφησης και της κατανομή των φάσεων στη διεπαφή αυτών, η οποία μπορεί να μεταβάλλει την συμπεριφορά και τη μικροδομή του τελικού προϊόντος. <sup>[16,17]</sup> Η Αλληλεπίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων με το γύρω περιβάλλον, συνήθως οδηγεί σε προσρόφηση των ελεύθερων ιόντων επί της επιφανείας τους, δημιουργώντας τοπικό επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο, που οδηγεί σε διασπορά μέσα από διαφορετικούς τύπους δυνάμεων. Η μέτρηση και ο έλεγχος του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να ενισχυθεί η ικανότητα διασποράς των σωματιδίων στα υδατικό μέσο. Ως εκ

τούτου, το φορτίο της επιφάνειας αποτελεί μία σημαντική παράμετρο πρόβλεψης της συμπεριφοράς διασποράς.

Η επιτυχία της εκάστοτε εφαρμοζόμενης υγρής χημικής μεθόδου, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή του κατάλληλου μέσου διασποράς προκειμένου να ληφθεί ένα καλώς διασπαρμένο, εξαιρετικά ομοιογενές και συμπτυκνωμένο κεραμικό αιώρημα. Πρακτικά, η επιλογή των διασπορέων γίνεται συνήθως εμπειρικά, αξιολογώντας τα πολυάριθμα διαθέσιμα προϊόντα για την επίτευξη της επιθυμητής απόδοσης. Εκτός από την επιλογή του διασπορέα, ζωτικό ρόλο, παίζει επίσης και η αλληλεπίδραση της κεραμικής κόνεως με το διασπορέα και πρέπει να έχει χαρακτηριστεί ώστε να προβλεφθεί η συμπεριφορά διασποράς. Συνήθως, οι συμβατικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών διασποράς, σχετίζονται με τις μακροσκοπικές ιδιότητες των εναιωρημάτων, όπως η καθίζηση και η συμπεριφορά του ιξώδους, ενώ αντιθέτως, λιγότερα είναι γνωστά για την διεπιφανειακή συμπεριφορά διασπορέων με τα κεραμικά σωματίδια σε μοριακό επίπεδο.<sup>[18]</sup>

Στην περίπτωση λοιπόν της ύπαρξης, συσσωματωμάτων, πραγματοποιείται λειοτρίβηση για την εξάλειψη αυτών. Για οικονομοτεχνικούς λόγους απαιτούνται πολφοί υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά. Έτσι για παράδειγμα στην ξήρανση διαψεκασμού, καθώς οι δυναμικότητες των ξηραντήρων καθορίζονται από την ποσότητα νερού που μπορούν να εξατμίσουν ανά ώρα, πολφοί υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά συντελούν σε αυξημένη παραγωγή κόνεως (Διάγραμμα 2):



**Διάγραμμα 2:**

Δυναμικότητα εξαγόμενης σκόνης, ως προς την % κ.β. περιεκτικότητα σε στερεά του πολφού τροφοδοσίας. Η δυναμικότητα εξαίτησης του ξηραντήρα, είναι 100 kg/ώρα απόδοσης 100% <sup>[18]</sup>



Για παράδειγμα αύξηση της περιεκτικότητας του πολφού σε στερεά από 50% σε 75% θα τριπλασιάσει την παραγωγή κόνεως (με την προϋπόθεση ότι δεν δημιουργούνται προβλήματα λειτουργίας από την αύξηση των στερεών). Συνήθως ένα αρκετά μεγάλο μέρος των κόνεων που χρησιμοποιούνται παρουσιάζει μέγεθος σωματιδίων της τάξης του 1 μm, και συνεπώς ο πολφός μπορεί να θεωρηθεί μια κολλοειδής διασπορά. Τα κολλοειδή αυτά σωματίδια έχουν την τάση να κροκιδώνονται, δηλαδή να δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία στην συνέχεια καταβυθίζονται με αποτέλεσμα τελικά την αποσταθεροποίηση του πολφού. Προκειμένου να υπάρχουν καλές ρεολογικές ιδιότητες σε πολφούς υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά, απαιτείται αποκροκίδωση του συστήματος.

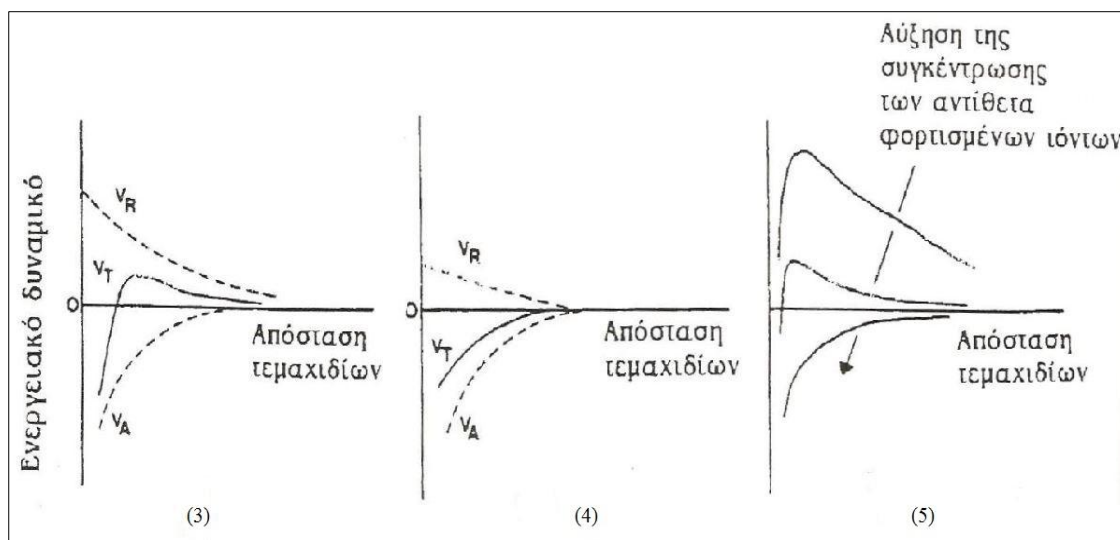
Η θεωρία της σταθερότητας των κολλοειδών αναπτύχθηκε τη δεκαετία του '40 από τους Derjaguin και Landau στη Ρωσία και τους Verwey και Overbeek στην Ολλανδία. Η συγκεκριμένη θεωρία, (DLVO) βασίζεται στην αρχή ότι η συνολική δύναμη που εξασκείται σε ένα σωματίδιο εν αιωρήσει είναι το άθροισμα δύο ειδών δυνάμεων: ελκτικές δυνάμεις Van der Waals και απωστικές ηλεκτρικές. Δημιουργία συσσωματωμάτων καθώς και κροκίδωση θα συμβεί όταν θερμική ή μηχανική ενέργεια φέρει τα σωματίδια το ένα κοντά στο άλλο παρουσία ελκτικών δυνάμεων. Οι απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των τεμαχιδίων οφείλονται στον σχηματισμό γύρω από κάθε σωματίδιο της λεγόμενης διπλής στοιβάδας (double layer). Καθώς τα κολλοειδή σωματίδια έχουν κάποιο ηλεκτρικό φορτίο, όταν διαλυθούν στην υγρή φάση προσελκύουν γύρω τους ιόντα αντιθέτου φορτίου που βρίσκονται στο διάλυμα. Κάποια από αυτά τα ιόντα προσκολλώνται στην επιφάνεια του σωματιδίου και σχηματίζουν μια στοιβάδα που είναι στέρα προσδεσμένη στο σωματίδιο (στοιβάδα Stern). Γύρω από αυτή την στοιβάδα συνεχίζουν να προσελκύονται ιόντα αντιθέτου φορτίου από το σωματίδιο, αλλά με πιο ασθενείς δυνάμεις, καθώς τώρα απωθούνται από τα ήδη προσκολλημένα ιόντα της στοιβάδας Stern. Έτσι υπάρχει μια δυναμική ισορροπία που καταλήγει στον σχηματισμό μιας στοιβάδας διάχυσης (diffuse layer) που έχει μεγάλη συγκέντρωση ιόντων κοντά στο σωματίδιο η οποία μειώνεται βαθμιαία καθώς η απόσταση από το σωματίδιο αυξάνει. Αυτή η στοιβάδα διάχυσης είναι ουσιαστικά μια «ατμόσφαιρα» ιόντων που περιβάλλει το σωματίδιο. Οι δύο στοιβάδες, η στοιβάδα Stern (ισχυρώς προσκολλημένα ιόντα) και η στοιβάδα διάχυσης (ασθενώς προσκολλημένα ιόντα) αποτελούν τη λεγόμενη διπλοστοιβάδα (double layer).<sup>[18]</sup>

Ένα διάλυμα έχει την τάση να κροκιδώνεται ή όχι ανάλογα με την συνολική δυναμική ενέργεια αλληλεπιδράσεων ( $V_t$ ) η οποία είναι συνάρτηση της απόστασης των σωματιδίων. Η ενέργεια αυτή ( $V_t$ ) σε κάθε απόσταση είναι απλά το άθροισμα της ενέργειας έλξης ( $V_A$ ) και άπωσης ( $V_R$ ). Ένας πολφός λέγεται αποκροκιδωμένος όταν το μέγιστο της δυναμικής ενέργειας ( $V_t$ ) είναι θετικό (σχήμα 16Α). Ένας πολφός λέγεται κροκιδωμένος όταν η  $V_t$  είναι συνέχεια αρνητική (σχήμα 16Β). Η  $V_A$  είναι δεδομένη για συγκεκριμένο διάλυμα, και συνεπώς η μορφή της καμπύλης της συνολικής αλληλεπίδρασης καθορίζεται από την  $V_R$ . Άρα η σταθερότητα του συστήματος εξαρτάται από τους παράγοντες που ελέγχουν την  $V_R$ . Αυτοί είναι, η επιφανειακή φόρτιση του σωματιδίου και το πάχος της διπλό-στοιβάδας.

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

$$\frac{1}{K} = \left( \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot RT}{4\pi F^2 \sum C_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

Όπου:  $\epsilon_0$  = διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $\epsilon_r$  = διηλεκτρική σταθερά του μέσου διασποράς,  $R$  = σταθερά των αερίων,  $T$  = απόλυτη θερμοκρασία,  $F$  = σταθερά του Faraday,  $C_i$  και  $Z_i$  είναι η συγκέντρωση και το φορτίο αντίστοιχα των αντίθετα φορτισμένων ιόντων (σε σχέση με το φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων) του μέσου διασποράς. Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα είναι τα ιόντα του μέσου διασποράς, με αντίθετο φορτίο από αυτό της επιφάνειας των διεσπαρμένων σωματιδίων. Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι το πάχος της διπλοστοιβάδας είναι αντιστρόφως ανάλογο του σθένους αυτών των αντίθετα φορτισμένων ιόντων και της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσής τους.<sup>[18]</sup> Η θεωρία DLVO προβλέπει ότι συμπίεση της διπλοστοιβάδας έχει σαν αποτέλεσμα μείωση του ενεργειακού φράγματος κροκίδωσης, οπότε ένας πολφός για να μην κροκιδώνεται απαιτεί η συγκέντρωση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων του διαλύματος, να είναι μικρή όπως επίσης και το σθένος του. Κροκίδωση μπορεί να συμβεί λόγω της τυχαίας προσθήκης διαλυτών ιονισμένων συστατικών (Διαγράμματα 3, 4 & 5).



**Διαγράμματα 3, 4 & 5 :** Καμπύλες ενεργειακού δυναμικού των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals και των απωστικών ηλεκτρικών δυνάμεων μεταξύ τεμαχιδίων διεσπαρμένων εντός υδατικού μέσου <sup>[18]</sup>

Στο Διάγραμμα 3, παρουσιάζεται αποκροκιδωμένο σύστημα το οποίο εμφανίζει θετικό μέγιστο ενεργειακού δυναμικού ως προς τη μέση απόσταση των τεμαχιδίων. Στο τέταρτο διάγραμμα, γίνεται απεικόνιση κροκιδωμένου συστήματος με ελκτικές δυνάμεις για κάθε απόσταση και τέλος στο πέμπτο διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των αντίθετα φορτισμένων ιόντων στην συνολική δυναμική ενέργεια αλληλεπιδράσεων  $V_T$  εντός συστήματος φορτισμένων τεμαχιδίων, διαλελυμένων σε υδατικό μέσο.

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

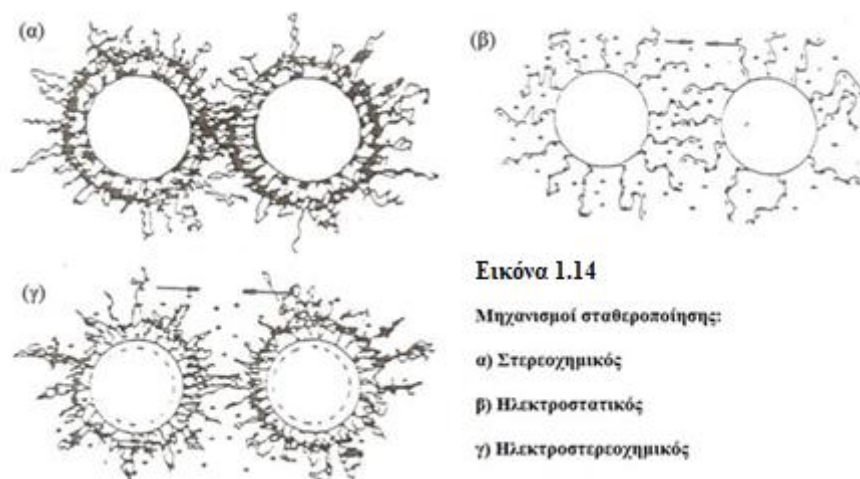
Μια άλλη περίπτωση που μπορεί να οδηγήσει σε κροκίδωση είναι όταν μετά από πύρωση των αρχικών κόλλων έχει σχηματιστεί μια μικρή ποσότητα πολύ ευδιάλυτης φάσης. Επειδή αυτή η φάση υπάρχει σε πολύ μικρό ποσοστό, δεν είναι προσδιορίσιμη από την περίθλαση με ακτίνες X, εντούτοις μπορεί να συνεισφέρει στο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

### 1.3.5 Διασπορείς – Μηχανισμοί Σταθεροποίησης

Οι κόνεις των πρώτων υλών έχουν την τάση κατά την παρασκευή των πολφών να δημιουργούν συσσωματώματα λόγω της επιφανειακής προσρόφησης υγρασίας και των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων (Van der Waals). Το φαινόμενο αυτό αποφεύγεται στην πράξη με την προσθήκη χημικών ουσιών οι οποίες καλούνται διασπορείς. Η λειτουργία ενός συστήματος διασπορέα είναι α) να διαβρέξει τις οξειδωμένες επιφάνειες έτσι ώστε οι ελκτικές δυνάμεις να υπερνικηθούν και β) να μεταβάλλει τις επιφανειακές ιδιότητες έτσι ώστε οι απωστικές δυνάμεις να διατηρούνται μεγαλύτερες από τις ελκτικές και τα σωματίδια να μην συσσωματώνονται. Στην πράξη οι διασπορείς προστίθενται σε μικρά ποσοστά στην μάζα του πολφού. Υπάρχουν κάποιου τύπου αντιδραστήρια που έχουν παρόμοια δράση με τους διασπορείς και ονομάζονται αποκροκιδιοποιητές. Έτσι σε μία σκόνη που έχει διαβραχεί πλήρως και βρίσκεται σε διασπορά αυτοί δρουν ως μέσο ώστε να εμποδίσουν την επανασυσσώματωση των σωματιδίων. Η διαφορά μεταξύ του όρου διασπορέα και αποκροκιδιοποιητή δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως στην πανεπιστημιακή κοινότητα αν και ο όρος διασπορέας δίδεται για οργανικά μακρομόρια, ενώ ο όρος απόκροκιδιοποιητής αναφέρεται περισσότερο σε απλούς μη οργανικούς πολυηλεκτρολύτες. <sup>[18]</sup>

Αν και δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως ο τρόπος με τον οποίο δρουν οι διασπορείς, πολλές μελέτες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι οι μηχανισμοί με τους οποίους σταθεροποιούν ένα αιώρημα οι διασπορείς είναι τρεις: ο ηλεκτροστατικός, ο στερεοχημικός και ο ηλεκτροστερεοχημικός (μικτός). Ο ηλεκτροστατικός μηχανισμός δρα ως εξής: Ο διασπορέας προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων και τα φορτίζει ομώνυμα με αποτέλεσμα μεταξύ τους να ασκούνται απωστικές δυνάμεις και τελικά να παραμένουν σε διασπορά. Ο στερεοχημικός μηχανισμός συνίσταται στην προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των σωματιδίων και την δημιουργία ενός προστατευτικού καλύμματος το οποίο εμποδίζει την συσσωμάτωση των σωματιδίων. Τέλος ο ηλεκτροστερεοχημικός μηχανισμός είναι ο συνδυασμός των δυο προηγούμενων.

Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών σταθεροποίησης (Εικόνα 1.14):



Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι οι διασπορείς κατατάσσονται ανάλογα με το μηχανισμό σταθεροποίησης τον οποίο χρησιμοποιούν. Έτσι υπάρχουν οι διασπορείς που δρουν βάσει του ηλεκτροστατικού μηχανισμού και είναι μόρια τα οποία αποτελούνται από μία υδρογονανθρακική αλυσίδα και ένα πολικό ιονικό κομμάτι.

Το υδρογονανθρακικό κομμάτι είναι υδρόφοβο ενώ το πολικό ή ιονικό κομμάτι είναι του υδρόφιλο το οποίο είναι και ευδιάλυτο στο νερό. Τα πιο κοινά υδροφιλικά κομμάτια είναι τα  $\text{OH}^-$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  κλπ.

Ειδικότερα οι διασπορείς μπορούν να διαχωριστούν σε μη ιονικούς, ανιονικούς, κατιονικούς και επαμφοτερίζοντες που έχουν και τα δύο φορτία (θετικό και αρνητικό). Οι στερεοχημικοί διασπορείς δρουν βάσει του στερεοχημικού μηχανισμού σταθεροποίησης. Ο στερεοχημικός μηχανισμός είναι πολύ πιο συνήθης σε οργανικούς διαλύτες όπως έχει αποδειχθεί από πολλές μελέτες και γι' αυτόν το λόγο πλέον έχουν ονομαστεί στερεοχημικοί όλοι οι μη υδατικοί διασπορείς.

Τέλος υπάρχουν και οι διασπορείς που δρουν με βάση τον ηλεκτροστερεοχημικό μηχανισμό σταθεροποίησης. Τέτοιοι διασπορείς είναι οι πολυηλεκτρολύτες. Η χρήση αυτών των διασπορέων στην κοινή πρακτική αποσκοπεί στη σταθεροποίηση υδατικών κεραμικών αιωρημάτων για υγρή χύτευση. Οι πιο ευρέως γνωστοί οργανικοί πολυηλεκτρολύτες είναι άλατα οργανικών τανικών οξέων, χουμικών και πολυκαρβονικών οξέων. <sup>[18]</sup>

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η αξιολόγηση ενός διασπορέα γίνεται βάσει κάποιων κριτηρίων που είναι τα εξής:

- το κατά πόσο είναι ευδιάλυτος εντός του συστήματος συνδέτη-διαλύτη

- η ικανότητα του να παρουσιάζει μέγιστη προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων ανάλογα με τον τύπο που θα χρησιμοποιηθεί (ανιονικός, κατιονικός ή μη ιονικός) για την κάθε επιφάνεια
- το εάν προσδίδει το ελάχιστο ιξώδες σε μεγάλες περιεκτικότητες στερεών (60-70% κ.β.)
- να εξασφαλίζει ελάχιστα ποσοστά καταβύθισης

Στην περίπτωση που όλα τα παραπάνω έχουν εξασφαλιστεί, ελέγχεται η συμβατότητα του διασπορέα με των συνδετών. <sup>[18]</sup>

Οι συνδέτες προστίθενται στους πολφούς για να προσδώσουν αντοχή στα ωμά δοκίμια που παράγονται με τις υγρές μεθόδους μορφοποίησης, έτσι ώστε να καταστεί εύκολος ο χειρισμός και η αποθήκευσή τους. Ακόμη προσδίδουν στην προς μορφοποίηση μάζα τις απαιτούμενες ελαστικές ιδιότητες ώστε να υποβοηθηθεί η σχηματοποίηση. Ο συνδέτης παραμένει στο ωμό δοκίμιο ακόμα και όταν ο διαλύτης έχει εξατμιστεί. Η προσθήκη του στον πολφό, συνοδεύεται από μια σειρά αλλαγών στην μορφή του πολφού. Έτσι με την προσθήκη του αυξάνεται η ικανότητα διαβροχής των σωματιδίων, καθυστερείται η καταβύθιση τους ενώ σημειώνεται και αυξάνεται του ιξώδους του πολφού.

Οι προϋποθέσεις για την σωστή επιλογή του συνδέτη βασίζονται στις παρακάτω παρατηρήσεις:

- Πρέπει το κόστος του να είναι τέτοιο ώστε να είναι συμφέρουσα η προσθήκη του για την παραγωγή κάποιου συγκεκριμένου προϊόντος.
- Επίσης πρέπει να είναι γνωστές οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες που προσδίδει ο συγκεκριμένος συνδέτης για να κριθεί αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην δεδομένη μέθοδο μορφοποίησης.
- Ακόμη είναι αναγκαία η γνώση της περιοχής θερμοκρασιών που μπορεί να δουλέψει ο συγκεκριμένος συνδέτης.
- Τέλος πρέπει να ερευνηθεί η συμβατότητα του με την συγκεκριμένη σκόνη που θα αναμιχθεί ώστε να ληφθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα στο τελικό προϊόν.

Οι συνδέτες, χαρακτηρίζονται από χημικής πλευράς ως μη ιονικές ενώσεις και απαντώνται σε πολλούς διαφορετικούς τύπους, προς χρήση σε κεραμικά συστήματα. Δύναται να είναι είτε φυσικοί είτε συνθετικοί, όπως δεξτρίνες, αλκοόλες, κυτταρίνες κ.ά.. Συνηθέστερα όμως, είναι πολυμερή μόρια τα οποία διαχέονται μεταξύ των

σωματιδίων της σκόνης δημιουργώντας ένα πλέγμα το οποίο τα συγκρατεί εμποδίζοντας τη μεταξύ τους επαφή. Βάσει των ιδιοτήτων και τις συνθήκες του αιωρήματος παρατηρείται ευεργετική ή ανταγωνιστική συνέργεια μεταξύ διασπορέα και συνδέτη επί της διεπιφάνειας υγρού – στερεού. Για παράδειγμα, η ισόθερμος προσρόφηση ενός ανιονικού διασπορέα χαρακτηρίζεται τυπικά από τέσσερις περιοχές:

- i. σε χαμηλές συγκεντρώσεις του διασπορέα στο διάλυμα ή αιώρημα, η πυκνότητα προσρόφησης αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσής του λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στην τερματική ομάδα και το αντίθετα φορισμένο στερεό σωματίδιο
- ii. στη συνέχεια με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διασπορέα, η πυκνότητα προσρόφησης αυξάνει απότομα με τις ομάδες του διασπορέα να συσσωματώνονται, σχηματίζοντας επιφανειακά κολλοειδή (solloids: surface colloids), εξαιτίας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων γεγονός που προσδίδει μια επιπλέον ωθούσα δύναμη στην προσρόφηση πέραν της ηλεκτροστατικής
- iii. Καθώς η συγκέντρωση του διασπορέα αυξάνει ακόμη περισσότερο, η κλίση της καμπύλης προσρόφησης, στη συνέχεια, μειώνεται λόγω του ότι το επιφανειακό φορτίο του στερεού, ελαττώνεται προοδευτικά, με αποτέλεσμα, τελικά, η ωθούσα δύναμη να προέρχεται μόνο από τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων και
- iv. τέλος η καμπύλη προσρόφησης σταθεροποιείται σε μια συγκέντρωση κορεσμού πάνω από μια κρίσιμη συγκέντρωση του διασπορέα. Στις τελευταίες δύο περιοχές, τα μόρια του διασπορέα προσροφώνται με αντίστροφο προσανατολισμό (με τις τερματικές ομάδες να βλέπουν προς το διάλυμα) μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την υδροφοβικότητα των σωματιδίων.

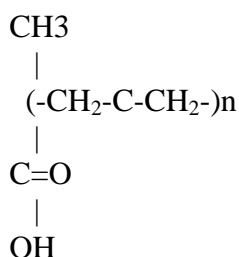
Υπογραμμίζεται επίσης, ότι σε πολλές περιπτώσεις, παρουσία ενός μη ιονικού διασπορέα (π.χ.συνδέτη), η προσρόφηση ενός ανιονικού διασπορέα μπορεί να προωθηθεί σημαντικά στην περιοχή αμέσως πριν τη συγκέντρωση κορεσμού εξαιτίας της δημιουργίας μικτών συσσωματωμάτων των διασπορέων (mixed solloidal aggregates) και της μείωσης των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στις τερματικές ανιονικές ομάδες λόγω της ύπαρξης του μη ιονικού διασπορέα.

Ωστόσο, αντίθετα, στην περιοχή κορεσμού μπορεί να δημιουργηθεί ανταγωνιστική δράση. <sup>[18]</sup>

### 1.3.5.1 Διασπορέας : DARVAN C

Ο διασπορέας με την εμπορική ονομασία ‘DARVAN C’, αποτελεί προϊόν της εταιρείας Vanderbilt και χρησιμοποιείται στο πειραματικό μέρος της παρούσης διπλωματική εργασία, προς σταθεροποίηση των παραγόμενων πολφών. Πρόκειται για αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος.

Το τελευταίο απαντάται στον εξής χημικό τύπο:



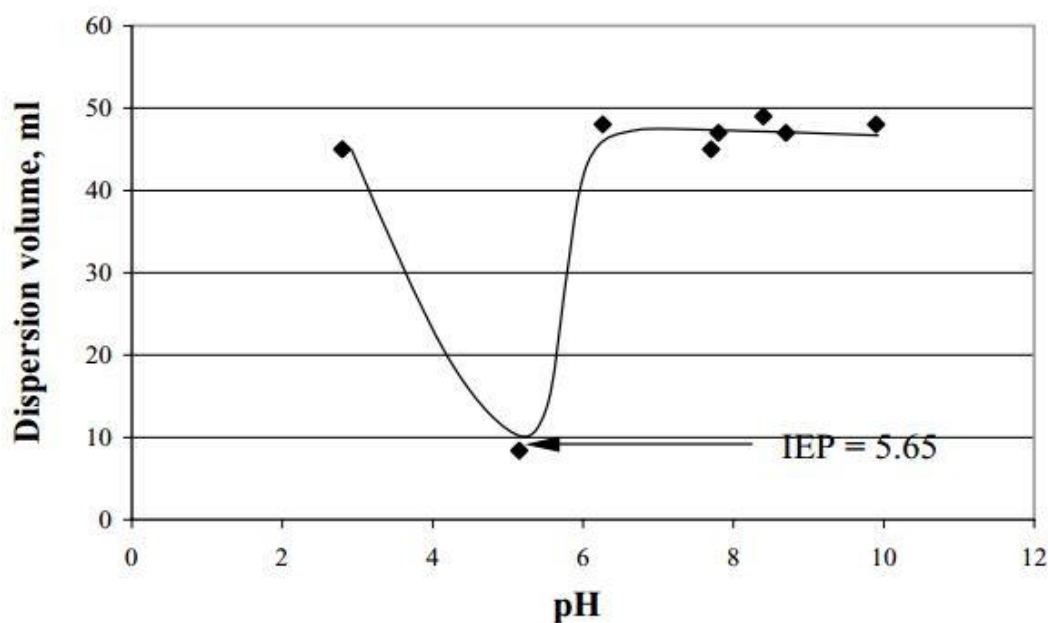
Το μοριακό του βάρος κυμαίνεται από 10.000 έως 16.000. Παρουσιάζει μικρή τάση προς αφρισμό και μικρό ιξώδες. Είναι πλήρως διαλυτό στο νερό και οι τιμές pH του καλύπτουν το εύρος τιμών από 7.5 έως 9. Κατά την προσθήκη του σε νερό, δίσταται προς αμμωνιακό κατιόν και ένα πολυανιόν. Το τελευταίο προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων φορτίζοντάς τα ομώνυμα ώστε να απωθούνται και να παραμένουν σε διασπορά, προς αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων όπως έχει προλεχθεί. <sup>[19]</sup>

Το DARVAN C συνιστά, ένα πολύ αποτελεσματικό μέσο διασποράς για οξειδωτικό σύστημα. Κατά την προσθήκη του σε υδατικό διάλυμα Αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), παρατηρείται μια σημαντική μετατόπιση του ισοηλεκτρικού σημείου (Isoelectric Point–IEP). Αποτέλεσμα της προσθήκης του διασπορέα DARVAN C, είναι η αρνητική επιφανειακή φόρτιση των σωματιδίων σε μία ευρεία περιοχή του pH πάνω από την τιμή που αντιστοιχεί στο ισοηλεκτρικό σημείο. Κατόπιν, η αρνητικώς φορτισμένη καρβοξυλική ομάδα που έχει διαχωριστεί από το Darvan, προσροφάται εύκολα από τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια της αλούμινας μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να καθίστανται περισσότερο αρνητικά φορτισμένα. Η περισσότερο αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, απαιτεί περισσότερα  $\text{H}^+$  ώστε να αποκτήσει ουδέτερο επιφανειακό φορτίο. Απόρροια αυτού, είναι η μετατόπιση του ισοηλεκτρικού σημείου (IEP) εντός όξινης περιοχής pH. Τα αποτελέσματα των δοκιμών καθίζησης (sedimentation) υπό την παρουσία των



βέλτιστων δοσολογιών του DARVAN C σε διάφορες τιμές pH, δείχνουν σαφώς ότι κοντά στο IEP παρατηρείται ο ελάχιστος όγκος διασποράς των σωματιδίων, ένεκα μερικής συσσωμάτωσης αυτών, ενώ αντίθετα τόσο στο όξινο, όσο και στο αλκαλικό (στο εύρος τιμών μεγαλύτερων της τιμής pH του IEP) περιβάλλον, εκατέρωθεν του IEP, παρατηρείται μεγαλύτερη (έως βέλτιστη) διασπορά (Διάγραμμα 6). Η καλύτερη ποιότητα διασποράς στην αλκαλική περιοχή του pH, είναι απόρροια του γεγονότος, ότι τα σωματίδια της Αλούμινας είναι ιδιαίτερος αρνητικά φορτισμένα παρουσία DARVAN C. Το τελευταίο, δίσταται πλήρως σε υψηλό αλκαλικό pH, γεγονός που επάγει την αμοιβαία απόθεση των σωματιδίων της Αλούμινας, με αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των. Η άπωση των σωματιδίων λόγω της διπλής στοιβάδας (double layer) είναι μικρής έντασης, κοντά στο IEP και ως εκ τούτου, ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, προκαλούν συσσωμάτωματα.

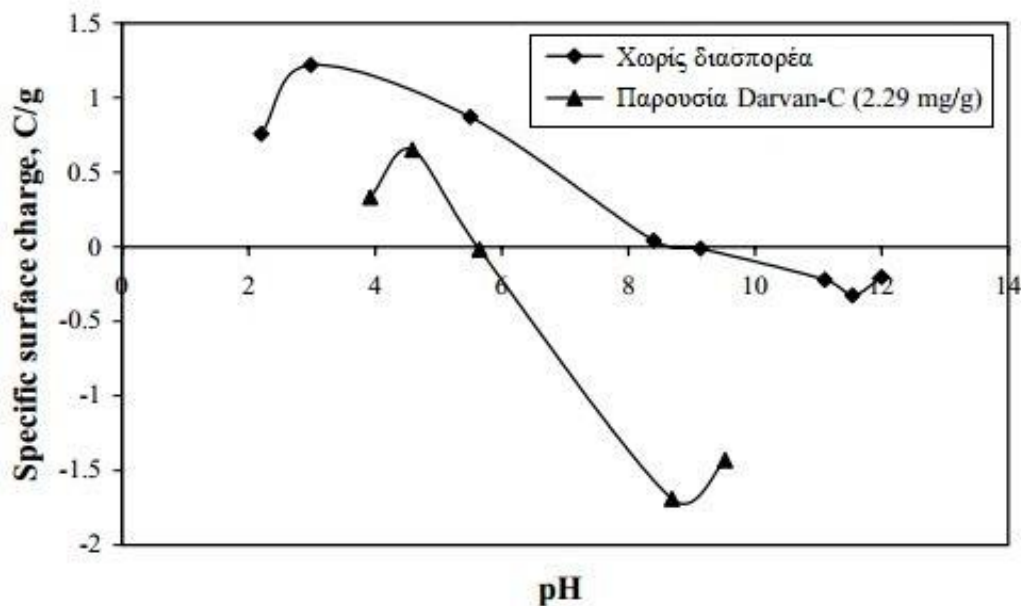
Σε περιοχές pH μακρύτερες του ισοηλεκτρικού σημείου, το υψηλό αρνητικό επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων, δημιουργεί ηλεκτροστατική άπωση, διατηρώντας τα σωματίδια διαχωρισμένα μεταξύ τους.<sup>[19]</sup>



**Διάγραμμα 6:** Έλεγχος συγκαταβύθισης (sedimentation test) των σωματιδίων Αλούμινας σε υδατικό διάλυμα παρουσία DARVAN C, για 48 ώρες, σε διαφορετικά pH<sup>[19]</sup>

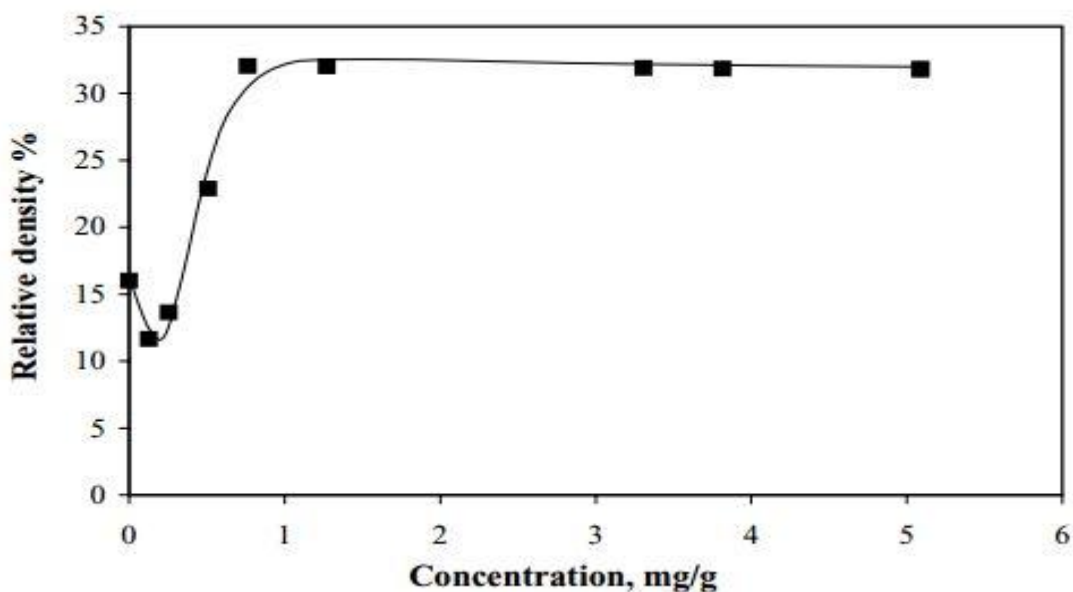
Η σταθερότητα του πολφού της αλούμινας, σχετίζεται άμεσα με τις επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων της κατά το στάδιο του υδατικού διαλύματος. Ένας καλά διεσπαρμένος πολφός, μπορεί να ληφθεί με επαρκώς υψηλή πυκνότητα επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, ώστε να δημιουργηθεί έντονα απωστική δύναμη ένεκα της διπλής στοιβάδας (double layer). Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 7),

παρουσιάζεται η επίδραση του pH στο επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων  $Al_2O_3$  παρουσία και μη διασπορέα DARVAN C. Το ισοηλεκτρικό σημείο πριν την προσθήκη του διασπορέα εντοπίζεται την τιμή pH 9.14 και η αλούμινα περιέχει αρνητικό επιφανειακό φορτίο στο εύρος τιμών pH, μεγαλύτερων του IEP. Αντιθέτως, στην περιοχή πριν του IEP (αριστερά του διαγράμματος), η αλούμινα παρουσιάζει θετικό ηλεκτρικό φορτίο. Με την προσθήκη του διασπορέα (στην εν λόγω περίπτωση ποσότητα των 2.29mg/g), σημειώνεται μετατόπιση του ισοηλεκτρικού σημείου από την τιμή pH 9.14 στην τιμή 5.65 λόγω της αντίδρασης αυτού με τα σωματίδια Αλούμινας και τελικά την προσρόφηση του από αυτά. Παράλληλα η Αλούμινα αποκτά περισσότερο αρνητικό επιφανειακό φορτίο σε σχέση με αυτό πριν της προσθήκης διασπορέα. Η αύξηση του μεγέθους του αρνητικού επιφανειακού φορτίου είναι αποτέλεσμα της διάσπασης του DARVAN C σε ομάδες  $COO^-$  οι οποίες προσροφούνται από τα σωματίδια της Αλούμινας, αυξάνοντας έτσι το αρνητικό επιφανειακό φορτίο, γεγονός που οδηγεί στη μεταξύ τους άπωση.<sup>[19]</sup> Στο IEP το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι μηδενικό, μειώνοντας έτσι την ηλεκτροστατική άπωση των σωματιδίων στο ελάχιστο και ως εκ τούτου, καθίσταται εύκολη η συσσωμάτωσή τους. Από το διάγραμμα είναι φανερό ότι σε ισχυρά όξινες συνθήκες (pH < 3) αλλά και σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες (pH > 11.5), το απόλυτο μέγεθος του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων μειώνεται, γεγονός που εξηγείται βάσει της θεωρίας DLVO η οποία έχει αναλυθεί προηγουμένως. Υπό τέτοιες ακραίες, απαιτούνται όλο και περισσότερα ιόντα HCl και NaOH ώστε να ρυθμιστεί κατάλληλα το pH, τα οποία αυξάνουν ιοντική ισχύ του αιωρήματος, με αποτέλεσμα, συμπιέζοντας το πάχος της διπλής στοιβάδας, με απόρροια τη μείωση του επιφανειακού φορτίου στη διεπιφάνεια των σωματιδίων και τελικώς τη μειωμένη σταθερότητα του πολφού.<sup>[19]</sup>



**Διάγραμμα 7 :** Επίδραση του pH στο ειδικό επιφανειακό φορτίο αιωρήματος Αλούμινας (5% W/V) με και άνευ παρουσίας DARVAN C <sup>[19]</sup>

Ένα καλώς διεσπαρμένο αιώρημα, χαρακτηρίζεται από αργή καταβύθιση των εμπεριεχομένων σωματιδίων, την ύπαρξη θολού υπερκείμενου υγρού και υψηλή πυκνότητα ιζήματος. Το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 7), εκθέτει την πυκνότητα αιωρήματος Αλούμινας σε σχέση με τη συγκέντρωση του διασπορέα DARVAN C.<sup>[19]</sup>



**Διάγραμμα 8:** Έλεγχος συγκαταβύθισης (sedimentation test) των σωματιδίων Αλούμινας σε υδατικό διάλυμα σε ποικίλες συγκεντρώσεις DARVANC, μετά από 48 ώρες

Αύξηση της συγκέντρωσης του DARVAN C, επιφέρει αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας του αιωρήματος μέχρι το μέγιστο σημείο των τριάντα δύο ποσοστιαίων μονάδων (32%) με την ποσότητα του διασπορέα να είναι αυτή της τάξεως των 1.2 mg/g. Συμπερασματικά λοιπόν από τα προλεχθέντα, η πυκνότητα έχει άμεση συσχέτιση με τη σταθερότητα ενός πολφού.

Μελετώντας περαιτέρω το μηχανισμό αντίδρασης του συστήματος DARVAN C - Αλούμινας, ο υπολογισμός της ειδικής ενέργειας προσρόφησης του προαναφερθέντος συστήματος, ο οποίος στηρίζεται στην ειδική σχέση μεταξύ της χαρακτηριστικής μετατόπισης του ισοηλεκτρικού σημείου και της συγκέντρωσης της επιφανειακά προσροφούμενης ποσότητας του διασπορέα από τα σωματίδια της Αλούμινας, καθίσταται εφικτός, από την ακόλουθη μαθηματική σχέση:

$$\Delta \text{pH}_{\text{iep}} = 1.0396 C_0 \exp \left( \frac{-\Delta G_{\text{SP}}^{\circ}}{RT} \right)$$

όπου:  $\Delta \text{pH}_{\text{iep}}$  η μετατόπιση του ισοηλεκτρικού σημείου,  $C_0$  η συγκέντρωση του διασπορέα,  $\Delta G_{\text{SP}}^{\circ}$  αντίστοιχη ειδική ενέργεια μεταξύ της επιφάνειας της κεραμικής κόνεως και του διασπορέα και τέλος τα  $R$  και  $T$  η τυπική σταθερά των αερίων και η θερμοκρασία κατ' αντιστοιχία σε βαθμούς Kelvin.

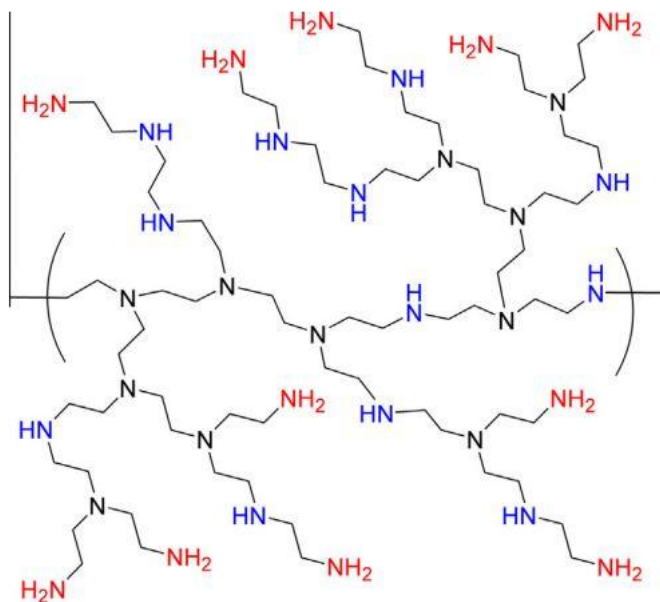
Η ειδική ενέργεια ( $\Delta G_{\text{SP}}^{\circ}$ ) είναι δηλωτική του μεγέθους της προσρόφησης του διασπορέα από την κεραμική σκόνη γεγονός το οποίο αντιπροσωπεύει την ισχυρή αλληλεπίδραση των προαναφερθέντων. Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι όσο υψηλότερη είναι η τιμή της ειδικής ενέργειας ( $\Delta G_{\text{SP}}^{\circ}$ ) για δεδομένο σύστημα, τόσο μεγαλύτερη είναι η αναπτυσσόμενη άπωση των σωματιδίων στη διπλή στοιβάδα (double layer).<sup>[19]</sup>

### 1.3.5.2 Η Πολυαιθυλενιμίνη (PEI)

Η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) αποτελεί ένα εξαιρετικά διακλαδισμένο κατιονικό πολυμερές, που είναι φθινό και εύκολα διαθέσιμο σε ποικίλα μοριακά βάρη και το οποίο συγκαταλέγεται στην κατηγορία των δενδριτικών πολυμερών υλικών.<sup>[19]</sup> Πρόκειται για υλικά που χαρακτηρίζονται από μια υψηλής διακλάδωσης μακρομοριακή δομή και μια τρισδιάστατη δενδριτική αρχιτεκτονική. Τα δενδριτικά πολυμερή, εξαιτίας της περιπλοκότητας της δομής τους, καταφέρνουν να συνδυάζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Ένεκα του μεγάλου αριθμού των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινομάδων στις άκρες του μορίου (End groups) τα εν λόγω υλικά, χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά ενεργά (functional). Παράλληλα, ο

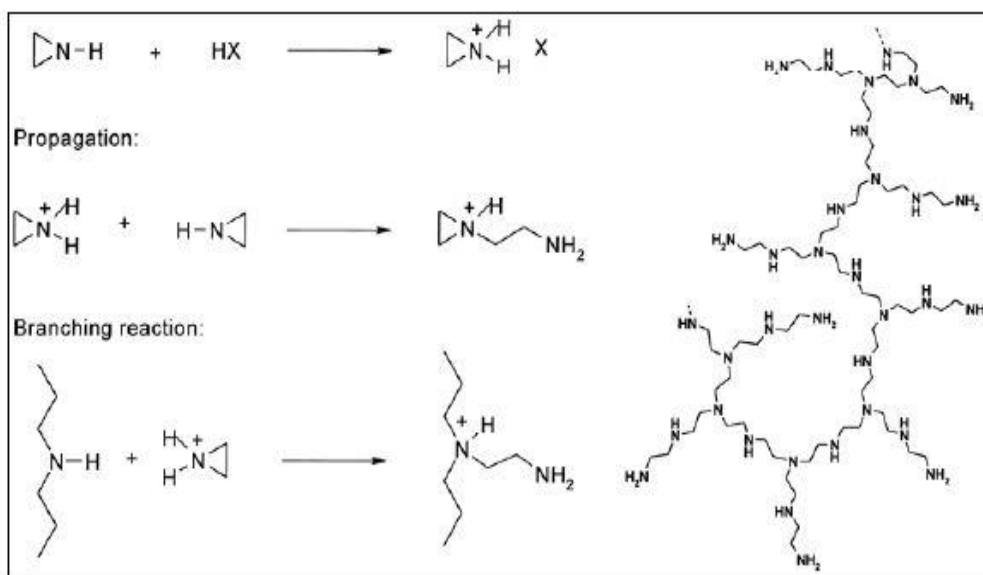
υψηλός βαθμός διακλαδώσεων τους εμποδίζει την ίδια στιγμή την κρυστάλλωσή τους.

Τα υλικά αυτά είναι ευδιάλυτα σε ένα μεγάλο αριθμό οργανικών διαλυτών. Επιπρόσθετα, ο μεγάλος αριθμός διακλαδώσεων καθιστά σχεδόν αδύνατη την σύμπλεξη αυτών των πολυμερών παρέχοντας χαμηλού ιξώδους διαλύματα. [20-22]



Εικόνα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση της χημικής δομής της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) [19]

Τα υπερδιακλαδισμένα υλικά παρουσιάζουν ένα μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων, μη ομαλά κατανομημένων. Γι' αυτό τον λόγο μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια πορεία ενός σταδίου. [20-22]



Εικόνα 1.16: Σειρά αντιδράσεων προς σχηματισμό της πολυαιθυλενιμίνης (PEI)

Η υπερδιακλαδιζόμενη δενδριτική πολυαιθυλενιμίνη (PEI) αποτελεί μια υψηλής ενεργότητας (highly functional) αλειφατική πολυαμίνη με σφαιροειδή δομή παρουσιάζει βαθμό διακλαδώσεων μεταξύ 65-75% και μια σχετικώς στενή πολυδιασπορά (polydispersities) (της τάξης του 1.3 για την PEI5-Mn = 5.000 και 2.5 για την PEI 25 – Mn = 25.000). Χαρακτηρίζεται ως διαφανές, άχρωμο, ημίρρευστο (viscous) υγρό με χαμηλό εσωτερικό ιξώδες σε διάλυμα. <sup>[23-26]</sup>

## II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που έλαβε χώρα κατά τη σύνθεση των σύνθετων νανοκόνεων βαιμίτη με οξειδία των μετάλλων Cu και Ni. Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης, ωστόσο εντάσσονται και οι δύο στις υγρές χημικές μεθόδους σύνθεσης κεραμικών. Καθοριστικό ρόλο κατά τη διαδικασία σύνθεσης όλων των σύνθετων νανοκόνεων διαδραματίζει η παρουσία-προσθήκη τόσο του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (PEI) όσο και του DARVAN C (§I.3.5.1). Τα εν λόγω αντιδραστήρια λειτουργούν ως διασπορείς, αποτρέποντας την έντονη ανάπτυξη των δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των μορίων και ως εκ τούτου την αύξηση του βαθμού της συσσωμάτωσης.

### II.1 Πρώτη τεχνική παραγωγής σύνθετου

#### II.1.1 Παρασκευή σύνθετου νανο-βαιμίτη με εγκλείσματα οξειδίου του χαλκού/νικελίου

Για την παρασκευή των σύνθετων νανοκόνεων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , PEI MW: 25.000,  $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Darvan C και απιονισμένο νερό.

Αρχικά, παρασκευάζεται διάλυμα  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  με μοριακή αναλογία 0.02:6.94 mol, για την ακρίβεια 8,3g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  διαλύονται σε 125ml απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$ . Ταυτοχρόνως 20g του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (PEI), διαλύονται σε 40 ml απιονισμένου νερού, ενώ το τρίτο κατά σειρά διάλυμα αποτελεί το διάλυμα των πρόδρομων αντιδραστηρίων των μετάλλων,  $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  κατά περίπτωση, με συγκέντρωση  $C=0.5\text{M}$ . Εν συνεχεία, το διάλυμα με τα περιεχόμενα ιόντα του μετάλλου ( $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) προστίθεται στάγδην στο διάλυμα του πολυμερούς όπου τα ιόντα του μετάλλου δεσμεύονται άμεσα από τις αλυσίδες του πολυμερούς. Το τελικό διάλυμα του πολυμερούς μετά την προσθήκη των ιόντων του μετάλλου αφήνεται υπό ανάδευση για μερικά λεπτά. Εν συνεχεία, το παραπάνω διάλυμα προστίθεται επίσης στάγδην στο διάλυμα του  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Εικόνα 2.1 και 2.2) το οποίο έχει πια υδρολυθεί και με την προσθήκη του διαλύματος του πολυμερούς πραγματοποιούνται κατά σειρά οι αντιδράσεις, συμπλοκοποίησης, καταβύθισης και τέλος η συμπύκνωση και ο πολυμερισμός. Στο σημείο όπου αρχίζει να λαμβάνει χώρα η συμπύκνωση (στο σημείο  $\text{pH}=6$ )

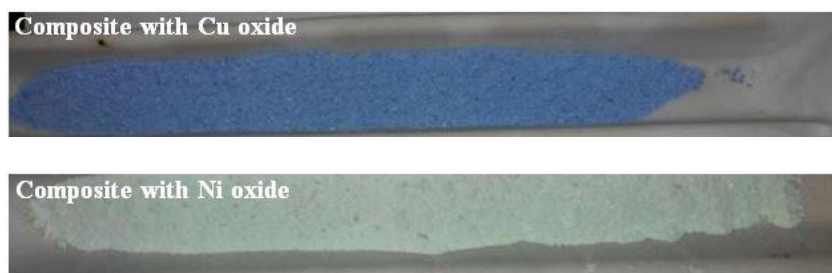
προστίθεται 2% επί των στερεών ο διασπορέας DARVAN C. Το τελικό pH του αιωρήματος αγγίζει την τιμή 7.5. Στο σημείο αυτό το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για είκοσι τέσσερις (24) ώρες. Όλη η πειραματική εξελίσσεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας των είκοσι τεσσάρων ωρών, το χρήσιμο υλικό συλλέγεται ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται για ξήρανση στο πυριαντήριο στους 40°C για σαράντα οκτώ (48) ώρες (Εικόνα 2.3). Τέλος, πραγματοποιείται φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των νανοκόνεων.



**Εικόνα 2.1:** Υγρή χημική μέθοδος παρασκευής συνθέτου με οξειδίο του χαλκού



**Εικόνα 2.2:** Υγρή χημική μέθοδος παρασκευής σύνθετου με οξειδίου του νικελίου



**Εικόνα 2.3:** Τελικό σύνθετο υλικό με Οξειδίου του χαλκού και Οξειδίου του νικελίου αντίστοιχα



## II.2 Δεύτερη τεχνική παραγωγής σύνθετου

### II.2.1 Παρασκευή σύνθετου νανο-βαιμίτη με εγκλείσματα οξειδίου του χαλκού/νικελίου

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω τεχνική για την παρασκευή των σύνθετων νανοκόνεων είναι τα εξής:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , PEI MW: 25.000,  $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , DARVAN C,  $\text{NH}_3$  25% και απιονισμένο νερό.

Η διαδικασία άρχεται με την παρασκευή διαλύματος  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  μοριακής αναλογίας 0.02:6.94mol, με διάλυση 8,3g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  σε 125ml απιονισμένου νερού και αφήνεται υπό ανάδευση ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση της υδρόλυσης (Εικόνα 2.4a). Ταυτοχρόνως διαλύονται 20g του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (PEI) σε 40 ml απιονισμένου νερού και προκύπτει το δεύτερο διάλυμα (Εικόνα 2.4b), το οποίο ομοίως αφήνεται υπό ανάδευση.



**Εικόνα 2.4:** Πειραματική διαδικασία παρασκευής νανοκόνεων. Αριστερό ποτήρι ζέσεως (a) – διάλυμα  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , δεξί ποτήρι ζέσεως (b) – διάλυμα PEI

Εν συνεχεία, τα 23 ml του διαλύματος της πολυαιθυλενιμίνης προστίθενται στάγδην στο διάλυμα του  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  με παράλληλη παρακολούθηση της τιμής pH υπό συνεχή ανάδευση. Κατόπιν, πριν την πραγματοποίηση του πολυμερισμού (στο σημείο  $\text{pH}=6$ ) προστίθεται σε ποσοστό 2% επί των στερεών ο διασπορέας DARVAN C, για την αποφυγή της αύξησης του βαθμού συσσωμάτωσης. Η αύξηση του pH στην τελική τιμή δέκα (10) πραγματοποιείται με την προσθήκη αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) 25%. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας το τελικό πλέον αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για είκοσι τέσσερις ώρες.

Μετά το πέρας των είκοσι τεσσάρων (24) ωρών, το τελικό υλικό συλλέγεται με τη διαδικασία της φυγοκέντρωσης και αφήνεται για ξήρανση στο πυριαντήριο στους  $40^\circ\text{C}$  για περίπου σαράντα οκτώ (48) ώρες (Εικόνα 2.5). Τέλος ακολουθεί η

διαδικασία προσθήκης οξειδίων των μετάλλων με τη μέθοδο της επιφανειακής προσρόφησης.



**Εικόνα 2.5:** Τελική νανοσκόνη μετά από ξήρανση

Η παραπάνω νανοσκόνη, χωρίς προηγουμένως να έχει υποστεί καμία θερμική επεξεργασία, εισάγεται σε διάλυμα  $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $C=0,5\text{M}$  ή  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $C=0,5\text{M}$  κατά περίπτωση αντίστοιχα και αφήνεται υπό ανάδευση για δύο ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας των δύο ωρών, το τελικό υλικό συλλέγεται με τη διαδικασία της φυγοκέντρησης και αφήνεται για ξήρανση στο πυριαντήριο στους  $40^\circ\text{C}$ .

Για τον ακριβή προσδιορισμό του ποσοστού του μετάλλου, η τελική νανοσκόνη, υπέστη σύντηξη με βασιλικό νερό (υδροχλωρικού και νιτρικού οξύ σε αναλογία 3:1) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ανίχνευσης του χαλκού με τη χρήση της Ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS). Το ποσοστό του μετάλλου (Cu) που προέκυψε από τη μέθοδο αυτή ανέρχεται στο 4.0% και του Ni 2.5% για τη νανοσκόνες παραχθείσες με τη δεύτερη τεχνική, ενώ 4.5% Cu και 3% Ni για τις παραχθείσες με την πρώτη τεχνική νανοσκόνες.



**Εικόνα 2.6:** Τελικές σύνθετες νανοσκόνες με εγκλείσματα οξειδίου του νικελίου και οξειδίου του χαλκού κατά αντίστοιχη σειρά

## II.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η φυσικοχημική μελέτη των τελικών σύνθετων νανοκόνεων, πραγματοποιήθηκε με τα ακόλουθα όργανα:

### II.3.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Ο εν λόγω τύπος μικροσκοπίου (Scanning Electron Microscopy – SEM), συνδυάζοντας κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (Electron Probe Microanalysis - EPMA) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών, παρέχοντας τη δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης συγκεκριμένων περιοχών της υπό εξέτασης επιφάνειας-εικόνας. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συνίσταται από τα ακόλουθα μέρη:

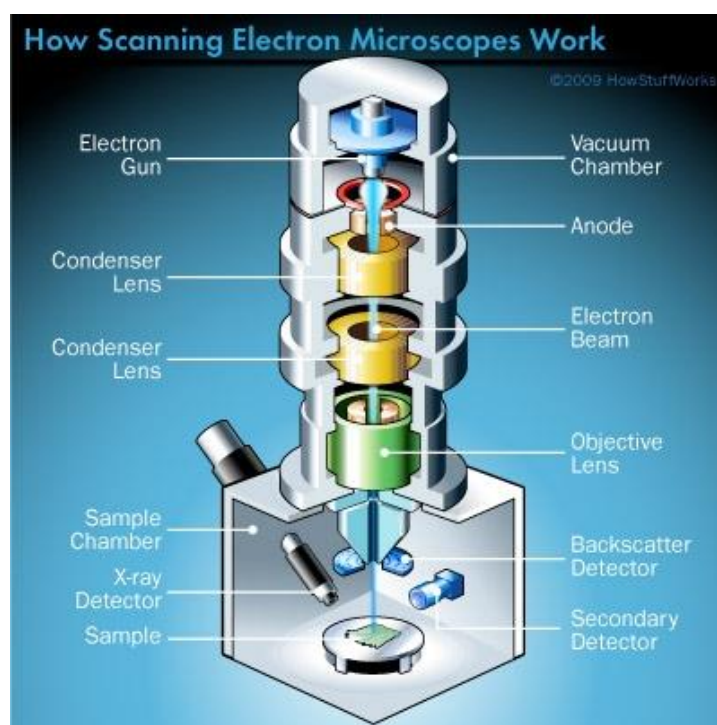
- τη στήλη (κολώνα) (Electron Column)
- το θάλαμο του δοκιμίου (Specimen Chamber)
- το σύστημα δημιουργίας κενού (Vacuum Pumping System)
- το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (Electronic Control) και
- το σύστημα εικόνας (Imaging System)



**Εικόνα 2.7:** Το μικροσκόπιο JEOL JSM-6380LV το οποίο χρησιμοποιήθηκε

Βασική αρχή λειτουργίας του αποτελεί η σάρωση (scan) μιας ορθογώνιας περιοχής της επιφάνειας του δοκιμίου (raster) από μία ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου, ταυτοχρόνως με τη σάρωση μίας αντίστοιχης επιφάνειας φθορίζουσας οθόνης η οποία είναι τοποθετημένη στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα (Cathode Ray Tube - CRT). Η πρόσπτωση της ηλεκτρονιακής δέσμης στην επιφάνεια του δοκιμίου, προκαλεί τη διέγερση μίας μικρής μάζας γύρω από το σημείο της σύγκρουσης, προκαλώντας την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons - ηλεκτρόνια χαμηλής

ενέργειας). Η ένταση εκπομπής των δευτερογενών ηλεκτρονίων σχετίζεται άμεσα με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτή (detector) ενώ η παραγόμενη τάση ενισχύεται και εν συνεχεία διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα.<sup>[26]</sup> Η ένταση της προσπίπτουσας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα δέσμης, είναι ηλεκτρονικά μεταβαλλόμενη, βάσει της έντασης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο σχηματισμός ανάγλυφης εικόνας της επιφάνειας του δοκιμίου που σαρώνεται πάνω στη φθορίζουσα οθόνη. Στην περίπτωση αργής σάρωσης εμφανίζεται μία φωτεινή «κηλίδα» μεταβλητής έντασης να σαρώνει την οθόνη, ενώ αντιθέτως κατά τη γρήγορη σάρωση εμφανίζεται η εικόνα. Η εικόνα δύναται να φωτογραφηθεί με την προϋπόθεση της αργής σάρωσης ούτως ώστε το φιλμ να προσβάλλεται σε ικανοποιητικό βαθμό από τη δέσμη.<sup>[27]</sup>



**Εικόνα 2.8:** Σχηματική αναπαράσταση τρόπου λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι απαραίτητη προϋπόθεση εκπομπής της δέσμης των ηλεκτρονίων, αποτελεί η ύπαρξη υψηλού κενού εντός της κολώνας αλλά και εντός του θαλάμου δοκιμίων του μικροσκοπίου. Στον περιβάλλοντα αέρα, καθίσταται αδύνατη η εκπομπή δέσμης ηλεκτρονίων και η διατήρηση της σταθερότητάς της διότι παρατηρούνται συγκρούσεις των μορίων του αερίου με τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα τις ενεργειακές ανταλλαγές αυτών, το οποίο μεταφράζεται σε ιονισμό του αερίου, την εμφάνιση «σπινθήρων» αλλά και την άτακτη διάχυση των ηλεκτρονίων προς όλες τις κατευθύνσεις. Επιπρόσθετα τα προερχόμενα από την κολώνα ή το παρασκεύασμα

μόρια θα παρεμπόδιζαν την ελεύθερη δίοδο των ηλεκτρονίων, αντιδρώντας προς σχηματισμό προϊόντων που θα συμπυκνώνονταν στην επιφάνεια του παρασκευάσματος προξενώντας «σκίαση» των λεπτομερειών του.

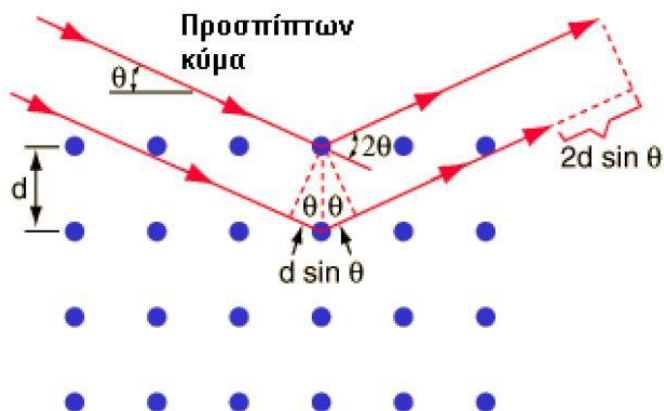
Το δημιουργηθέν λοιπόν υψηλό κενό εντός της κολώνας κρίνεται απαραίτητο και διατηρείται με συμπληρωματική άντληση. Κατά την εκτέλεση των πειραματικών διαδικασιών, της παρούσας εργασίας, ο διαθέσιμος εξοπλισμός ήταν το μικροσκόπιο τύπου JEOL JSM-6380LV και η στήλη Oxford Instruments INCA x – sight.

Πριν από την παρατήρηση των δημιουργηθέντων κόνεων, τα δείγματα χρειάστηκε να προετοιμαστούν με τη διαδικασία της επιχρύσωσης. Κατά τη διαδικασία αυτή λοιπόν, δημιουργείται στο δείγμα μια πολύ λεπτή επικάλυψη χρυσού, καθώς η αλούμινα είναι μη ηλεκτρικά αγωγίμο υλικό, συνεπώς δεν είναι διαπερατή από τα ηλεκτρόνια δέσμης του μικροσκοπίου. Με αυτή την πολύ λεπτή επικάλυψη, η επιφάνεια του υλικού αποκτά αγωγιμότητα και καθίσταται δυνατή η παρατήρησή της.<sup>[27]</sup>

### II.3.2 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση με ακτίνες X (X Ray Diffraction – XRD), αποτελεί μία τεχνική ανάλυσης με πληθώρα εφαρμογών στη μελέτη κρυσταλλικών υλικών, όπως κεραμικών, μετάλλων, γεωλογικών υλικών, ηλεκτρονικών υλικών, οργανικών και πολυμερών. Οι ακτίνες X είναι μία μορφή υψηλής ενέργειας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας οποία ανακαλύφθηκε εν έτη 1895 από το γερμανό φυσικό W. Röntgen ενώ η χρήση αυτών για μελέτη της κρυσταλλικής δομής, εισήχθη από το Max Laue το 1912 και αναπτύχθηκε από τους W. και L. Bragg. Όταν οι ακτίνες X διέρχονται από ένα κρύσταλλο, τότε μέρος της ενέργειάς τους απορροφάται από αυτόν. Η συγκεκριμένη ενέργεια εκπέμπεται με τη σειρά της από τον κρύσταλλο εφόσον οι δομικές του μονάδες καθίστανται δευτερογενείς πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το εν λόγω φαινόμενο καλείται περίθλαση ακτίνων X.<sup>[28]</sup> Οι δευτερογενείς ακτίνες X, που οφείλονται στην περίθλαση της πρωτογενούς ακτινοβολίας, είτε βρίσκονται σε φάση συμβάλλοντας δημιουργικά στην ενίσχυση της ακτινοβολίας, είτε βρίσκονται σε αντίθετη φάση συντελώντας στην απόσβεση αυτής. Ένεκα συμμετρίας, το κρυσταλλικό πλέγμα συνίσταται από παράλληλα επίπεδα (στρώματα), τα κρυσταλλικά επίπεδα, που εμπεριέχουν το ίδιο είδος δομικών μονάδων και εντός του κρυστάλλου συναντώνται πολλές ομάδες αυτών. Η απόσταση  $d$  μεταξύ δύο διαδοχικών παράλληλων επιπέδων, αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της κάθε ομάδας. Στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X από τον κρύσταλλο,

ενδέχεται να συμβεί ενίσχυση ή απόσβεση των δευτερογενών κυμάνσεων, ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης ως προς μία ομάδα παράλληλων επιπέδων.



Εικόνα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X

Η διαδρομή της ακτινοβολίας X που προσπίπτει στο πρώτο στρώμα των δομικών μονάδων είναι μικρότερη της διαδρομής που διασχίζει η προσπίπτουσα στο δεύτερο στρώμα ακτινοβολία. Προκειμένου να επιτευχθεί φάση μεταξύ των δευτερογενών ακτινοβολιών που εκπέμπονται από τον κρύσταλλο, θα πρέπει η διαφορά των διαδρομών τους να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Θα πρέπει δηλαδή να ισχύει η παρακάτω σχέση:

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

όπου:

n : 1,2,3... η τάξη περίθλασης

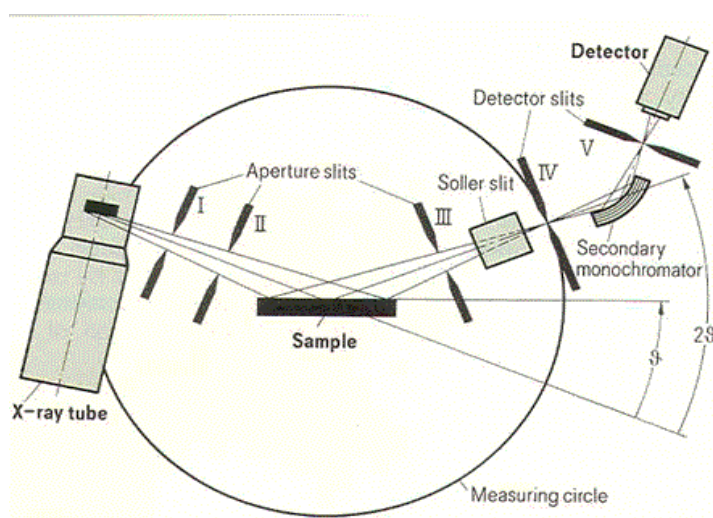
λ: μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας και

d: η απόσταση των ατομικών επιπέδων

Σημειώνεται πως οι αποστάσεις d μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων, συνιστούν χαρακτηριστικές σταθερές βάσει των οποίων καθίσταται εφικτή η ταυτοποίηση του κρυστάλλου.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε στην εργαστηριακή διαδικασία αποτελείται από το περιθλασίμετρο το οποίο συνδέεται με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή και αυτός με έναν εκτυπωτή. Ο υπολογιστής χρησιμεύει στην αποθήκευση των δεδομένων, στην επεξεργασία τους και την ερμηνεία των εξαγόμενων από το περιθλασίμετρο διαγραμμάτων μέσω της βάσης δεδομένων με την οποία εφοδιάζεται. Η ψύξη του περιθλασίμετρου εξασφαλίζεται από ψυκτικό μηχάνημα. Στο περιθλασίμετρο η πηγή

της ακτινοβολίας X είναι μία καθοδική λυχνία συνοδευόμενη από φίλτρο ώστε να είναι αυστηρά μονοχρωματική. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να αποφεύγεται το φαινόμενο του φθορισμού. Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα ο οποίος έχει την ευχέρεια περιστροφής. Η ακτινοβολία, αφού διέλθει από το μονοχρώματα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στην κρυσταλλική ουσία. Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία καταλήγει στον ανιχνευτή, διερχόμενη από μία σειρά σχισμών. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας γίνεται αντιληπτή με καταγραφή υψηλής έντασης από τον ανιχνευτή. <sup>[28]</sup>



Τελικώς, σε ένα διάγραμμα έντασης – γωνίας πρόσπτωσης ακτινοβολίας, στη γωνία  $\theta$  για την οποία η περιθλώμενη ακτινοβολία ενισχύεται, δημιουργείται μία κορυφή. Από την τιμή της γωνίας  $\theta$  και βάσει της εξίσωσης Bragg, υπολογίζεται η απόσταση  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων. Περαιτέρω υπολογισμοί, επιτρέπουν τον ακριβή καθορισμό των θέσεων των δομικών μονάδων του κρυσταλλικού πλέγματος.

Κατά την εργαστηριακή εκτέλεση, η εξέταση των κόνεων έγινε με περιθλασίμετρο ακτίνων – X τύπου D8 Focus Bruker με τις ακόλουθες λειτουργίες: ακτινοβολία (λάμπα παραγωγής ακτίνων X),  $\lambda=1.5405\text{\AA}$ , ένταση ρεύματος 40mA και τάση 40kV:



### II.3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR)

Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από το εκάστοτε δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Κάθε μόριο απορροφά ενέργεια  $\Delta E = h\nu$  από την πηγή IR, η οποία εκπέμπει ακτινοβολία έντασης «I», σε κάθε δονητική μετάβαση. Η διαπερατότητα T ορίζεται ως:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Η διέλευση μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ του 0 και του 1 και συχνά εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό (οπότε οι τιμές που μπορεί να πάρει βρίσκονται μεταξύ του 0 και του 100%). Η απορρόφηση και η διέλευση σχετίζονται επομένως ως εξής:

$$P = P_0 \text{Exp}[-a b]$$

Όπου:

P: Ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διέλευση δείγματος

P<sub>0</sub>: Ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

a: Σταθερά απορρόφησης

b: Πάχος δείγματος

Ενώ η σχέση Απορρόφησης A(%) –Σκέδασης S(%) – Διαπερατότητας T(%) – Ανάκλασης R(%) είναι:



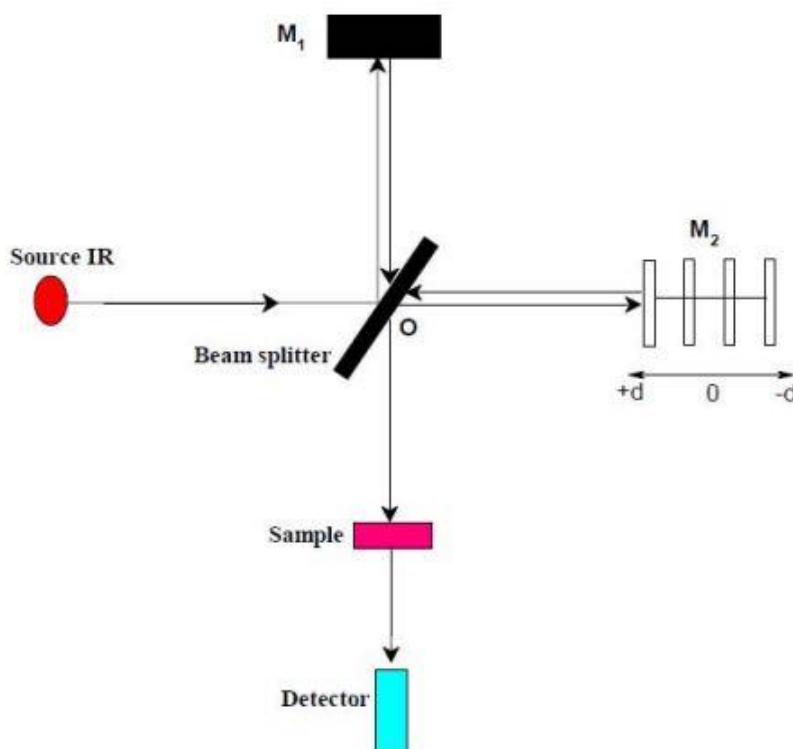
$$A(\%) + S(\%) + T(\%) + R(\%) = 100 (\%)$$

Η πλέον χρήσιμη σχέση στην φασματοφωτομετρία απορρόφησης προκύπτει από τον συνδυασμό του νόμου του Lambert (κάθε στρώμα, ίσης επιφάνειας, ενός απορροφητικού μέσου απορροφά ίσο ποσοστό της ακτινοβολίας που το διασχίζει) και του νόμου του Beer (η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι ανάλογη προς την συγκέντρωση της απορροφητικής ουσίας. Το φάσμα απορρόφησης και ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε μήκος κύματος  $\lambda$  είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν μοναδικά συγκεκριμένα μόρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για ποσοτικοποίηση, όσο και για χαρακτηρισμό δειγμάτων. <sup>[29]</sup>

Τα δονητικά φάσματα λοιπόν λαμβάνονται με ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR, η βάση λειτουργίας του οποίου, αποτελεί το συμβολόμετρο Michelson, που χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα. Η μαθηματική επεξεργασία του συμβολογραφήματος (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR. Το συμβολόμετρο (interferometer) δύο δεσμών, αρχικά σχεδίασε ο Michelson το 1891. Πολλά άλλα συμβολόμετρα δύο δεσμών έχουν σχεδιαστεί μετά απ' αυτό, τα οποία μπορεί να είναι χρήσιμα για μερικές ιδιαίτερες εφαρμογές. Ωστόσο, η αρχή λειτουργίας των συμβολόμετρων δύο δεσμών είναι παρόμοια.

Το συμβολόμετρο Michelson συνιστά μια διάταξη οπτικών που διαχωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές διαφορετικού μήκους κύματος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή. Όλα τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson. Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης ο οποίος συνίσταται από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr και το 50% αυτής ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή. Ο διαχωριστής είναι τοποθετημένος σε γωνία 45°, ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστες οι εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που ανακλάται, όσο και εκείνου που διαπερνά. Η ακτινοβολία που παράγεται από την IR πηγή προσπίπτει στον διαχωριστή δέσμης, ο οποίος διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το ένα τμήμα στο κάτοπτρο M1 (Εικόνα 2.10) και το άλλο μισό στο M2. Η ανακλώμενη ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο σταθερό καθρέπτη, ο οποίος βρίσκεται σε απόσταση L από το διαχωριστή. Η δέσμη ανακλάται και επιστρέφει στο διαχωριστή. Το δεύτερο κλάσμα της IR ακτινοβολίας που διαπερνά τον διαχωριστή,

αφού διανύσει απόσταση  $(L+d)$ , ανακλάται από τον κινούμενο καθρέπτη και επανέρχεται στον διαχωριστή. Έτσι, η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών είναι  $\delta=2d$ . Οι δύο ανακλώμενες δέσμες, όταν επιστρέψουν στο διαχωριστή, συμβάλουν έχοντας διανύσει διαφορετικό οπτικό δρόμο. Με την διαδικασία αυτή, δημιουργούνται οι κροσσοί συμβολής μέσω των οποίων γίνεται η κατάλληλη επιλογή των μηκών κύματος.<sup>[29]</sup>

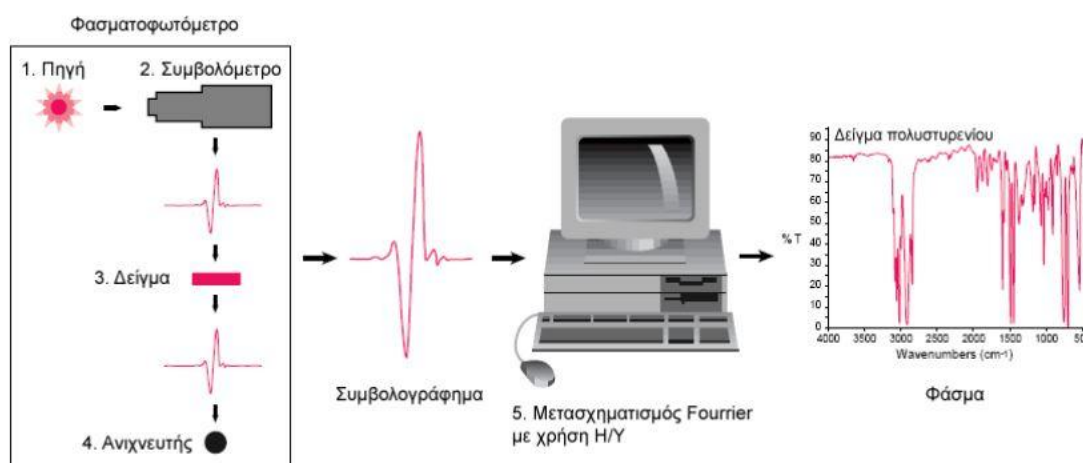


Εικόνα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση συμβολόμετρου Michelson <sup>[29]</sup>

Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα. Κατά την έξοδο από το συμβολόμετρο παρατηρείται επαλληλία των διαφόρων φασματικών συνιστωσών των επιμέρους δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους εντάσεων ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε κάθε φασματική περιοχή. Έτσι για μηδενική διαφορά οπτικού δρόμου όλες οι φασματικές συνιστώσες είναι σε φάση και η συνολική ένταση ακτινοβολίας είναι μέγιστη. Καθώς αυξάνεται η διαφορά οπτικού δρόμου  $\Delta L$  η επαλληλία για κάθε φασματική συνιστώσα οδηγεί σε μέγιστο η ελάχιστο ανάλογα με τον λόγο  $\Delta L/\lambda$ . Έτσι η συνολική ένταση μειώνεται ή αυξάνεται με όλο και μικρότερο πλάτος διαμόρφωσης. Μετά από μια μέγιστη διαφορά οπτικού δρόμου δεν υπάρχει πια κανένας συσχετισμός φάσης μεταξύ των διαφόρων φασματικών συνιστωσών και η συνολική ένταση είναι πια σταθερή και ανεξάρτητη από την διαφορά οπτικού δρόμου. Όπως

αποδεικνύεται το πλάτος διαμόρφωσης των πολυχρωματικών κροσσών συμβολής είναι συνάρτηση ως συνάρτηση του της διαφοράς οπτικού δρόμου σχετίζεται με τον μετασχηματισμό Fourier της φασματικής κατανομής της πηγής.

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα. Η χρήση υπολογιστή στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας. Επιπρόσθετα, καθίσταται δυνατή η αφαίρεση φασμάτων και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος. [29]



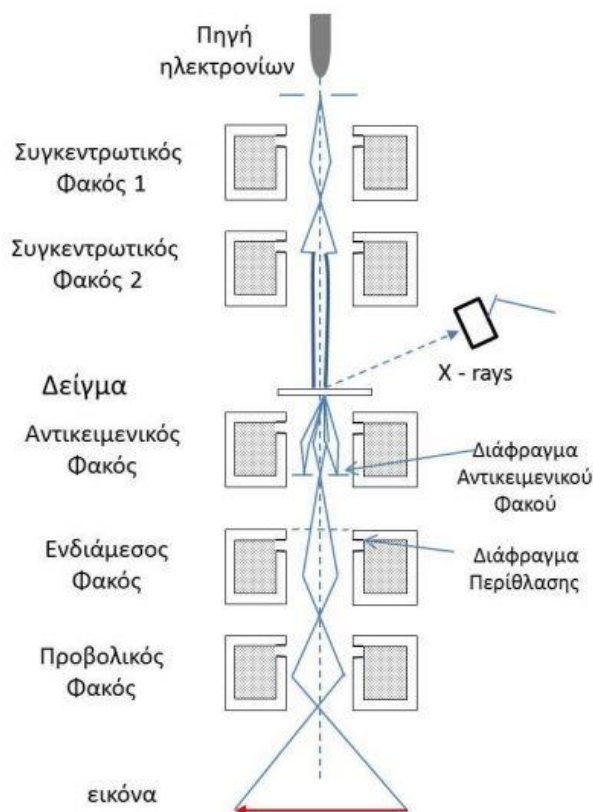
Εικόνα 2.11: Διαδικασία λειτουργίας φασματοφωτόμετρο [29]

### Π.3.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Σε ένα συμβατικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (Transmission Electron Microscope – TEM), ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό TEM είναι 80-200 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200 – 500 kV ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 5MeV. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμιονική εκπομπή είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου Στην συνέχεια, με την βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης.

Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με την βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (μαγνητικού τύπου), σε μία φθορίζουσα οθόνη. Λόγω της ελαστικής και μη

ελαστικής σκέδασης που υφίστανται τα ηλεκτρόνια κατά την αλληλεπίδρασή τους με το δείγμα, θα πρέπει να έχουμε πολύ λεπτό δείγμα (50-100nm για δέσμη ηλεκτρονίων έως 100kV). Στην εικόνα 2.12 παρουσιάζεται η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης, στο οποίο διακρίνονται τα βασικά του μέρη, η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών μαγνητικών φακών. <sup>[30]</sup>



**Εικόνα 2.12:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) & πορεία ηλεκτρονίων <sup>[30]</sup>

Όπως διακρίνεται παραπάνω, στο πάνω μέρος της στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων (electron gun), η οποία είναι είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (θερμιονική εκπομπή), είτε μία λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (εκπομπή πεδίου). Για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή ηλεκτρονίων, η πρώτη βαθμίδα βρίσκεται σε υπερυψηλό κενό (10<sup>-10</sup> mbar). Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με την βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV-MV). Στην συνέχεια ακολουθούν, δύο συγκεντρωτικοί φακοί μαγνητικού τύπου, με την βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξεως των 10<sup>-7</sup> έως 10<sup>-4</sup> mbar, ώστε με αυτόν τον τρόπο να ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια αέρα.

Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, σε μία περιοχή ελάχιστων τετραγωνικών μικρομέτρων (2μm) στο επίπεδο του αντικειμένου. Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται ακριβώς μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος η οποία αποτελεί τον μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Αυτό επιτρέπει την μελέτη της κρυσταλλικής δομής του αντικειμένου. Στην συνέχεια τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με την βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο αποτελεί μεγεθυμένη απεικόνιση του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (προβολικός φακός), προβάλλεται, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση. <sup>[30]</sup>

### II.3.5 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (AAS)

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy) με φλόγα, αποτελεί ακόμη την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον προσδιορισμό στοιχείων. Περίπου εβδομήντα (70) στοιχεία είναι δυνατό να προσδιοριστούν σε ποικίλα δείγματα με τη συγκεκριμένη τεχνική. Τα όρια ανίχνευσης στην AAS εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή και του χημικού υπόβαθρου του δείγματος. Γενικά, με τη χρήση των δύο τεχνικών ατομοποίησης, φούρνου γραφίτη και φλόγας, καλύπτεται ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από μικρότερες του 1μg/l για το φούρνο γραφίτη μέχρι μερικών δεκάδων mg/l για τη φλόγα. <sup>[31]</sup>

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα, βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστικά των απορροφούμενων ειδών. Έτσι η ακτινοβολία από την πηγή που παράγεται από τον ατμό του προς ανάλυση στοιχείου, απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος από τα άτομα του στοιχείου του ατομοποιητή. Σαν συνέπεια, η ένταση της ακτινοβολίας ελαττώνεται ανάλογα με την συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου στον ατομοποιητή. Η απορρόφηση (A), η ποσότητα που συνήθως μετριέται στην AAS, υπακούει στο ν νόμο του Lambert – Beer και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

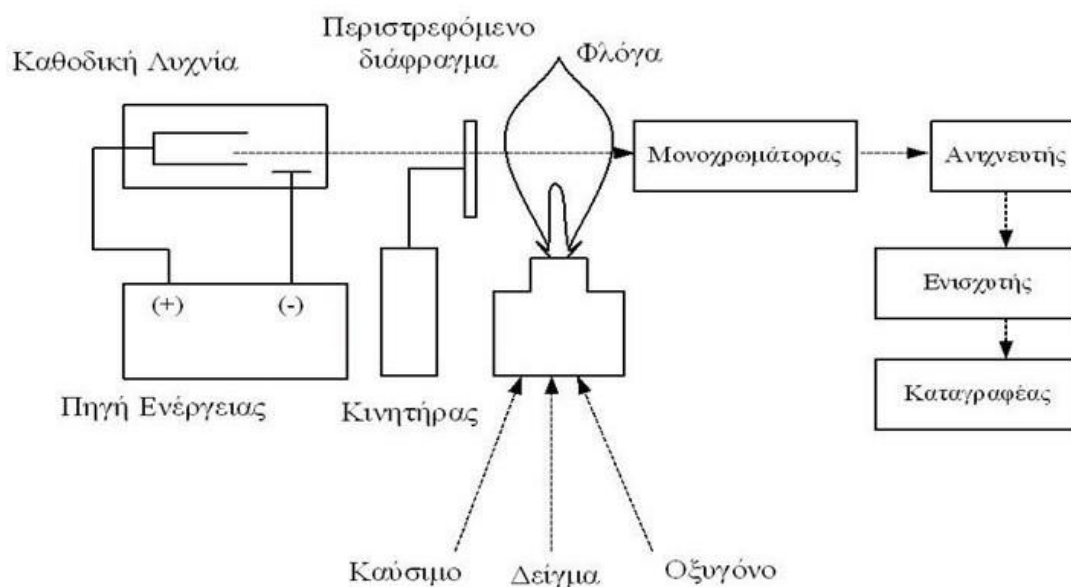
$$A = \log \frac{I_0}{I} = abC$$

Όπου το  $I_0$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων,  $I$  η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το νέφος των ατόμων,  $a$  μια σταθερά χαρακτηριστική του οργάνου,  $b$  το μήκος της οπτικής δέσμης (που μπορεί να διατηρηθεί σταθερό) και  $C$  η συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στην απορρόφηση και την συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Μεγαλύτερη επαναληψιμότητα επιτυγχάνεται στην μέση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης. Οι αποκλίσεις από το νόμο του Lambert – Beer, που προβλέπει η γραμμική σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης, οφείλονται τόσο στις ατέλειες των οργάνων όσο και στο χημικό σύστημα. Οι κυριότερες ατέλειες των οργάνων οφείλονται στο εύρος της μονοχρωματικής δέσμης και το διάχυτο φως. Η παραγωγή του νόμου του Lambert – Beer γίνεται με την προϋπόθεση ότι η δέσμη φωτός που διέρχεται από το διάλυμα είναι απόλυτα μονοχρωματική. Στην πράξη όμως είναι αδύνατο να επιτευχθεί απόλυτα μονοχρωματική δέσμη. Οι αποκλίσεις αυτού του είδους περιορίζονται με τη χρησιμοποίηση μονοχρωματικής δέσμης μικρού εύρους. Φυσικά απεριόριστη ελάττωση του εύρους δεν είναι δυνατή, επειδή η ένταση της δέσμης γίνεται πολύ μικρή, έτσι ώστε να μην μπορεί να μετρηθεί από τον φωτοανιχνευτή. Τα καλά φασματοφωτόμετρα πετυχαίνουν δέσμες εύρους 0,1 – 2 nm. Έτσι, όταν οι μετρήσεις γίνονται σε μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε ευρεία ταινία απορροφήσεως οι αποκλίσεις αυτού του είδους είναι αμελητέες. Στις μετρήσεις απορρόφησης, σαν διάχυτο φως θεωρείται το σύνολο των ακτινοβολιών που φτάνουν στον φωτοανιχνευτή, αλλά δεν ανήκουν στην μονοχρωματική δέσμη, ούτε και απορροφούνται από το διάλυμα. Οι αποκλίσεις που προέρχονται από το χημικό σύστημα οφείλονται στη συγκέντρωση των διαλυμάτων. Στα διαλύματα μεγάλων συγκεντρώσεων παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις των ατόμων με αποτέλεσμα τη δραστική συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου να μην είναι γραμμική εξάρτηση της ολικής συγκέντρωσης του. <sup>[31]</sup>

Ένα όργανο ατομικής απορρόφησης με φλόγα, αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- πηγή ακτινοβολίας
- σύστημα ατομοποίησης (φλόγα ή φούρνος γραφίτη)
- οπτικό σύστημα
- σύστημα μέτρησης και καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας

Τα φασματοφωτόμετρα διακρίνονται σε απλής και διπλής δέσμης. Στα απλής δέσμης φασματοφωτόμετρα όλες οι μετρήσεις βασίζονται στην μεταβολή της έντασης της μοναδικής δέσμης φωτός. Τα διπλής δέσμης φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούν επιπλέον οπτικά μέσα για τη διαίρεση του φωτός από την πηγή της ακτινοβολίας στην δέσμη του δείγματος (που διασχίζει το νέφος των ατόμων του δείγματος) και την δέσμη αναφοράς που διέρχεται έξω από το νέφος. Η δέσμη αναφοράς δρα ως όργανο παρακολούθησης της έντασης της λυχνίας και του κοινού ηλεκτρικού κυκλώματος γι' αυτό και η παρατηρούμενη απορρόφηση προσδιορίζεται από τον λόγο των αναγνώσεων των εντάσεων της δέσμης του δείγματος και της δέσμης αναφοράς. Με τον τρόπο αυτό αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά μεταβολές στην ένταση της πηγής ακτινοβολίας και άλλες ηλεκτρονικές ανωμαλίες που επηρεάζουν και τις δέσμες. <sup>[31]</sup>



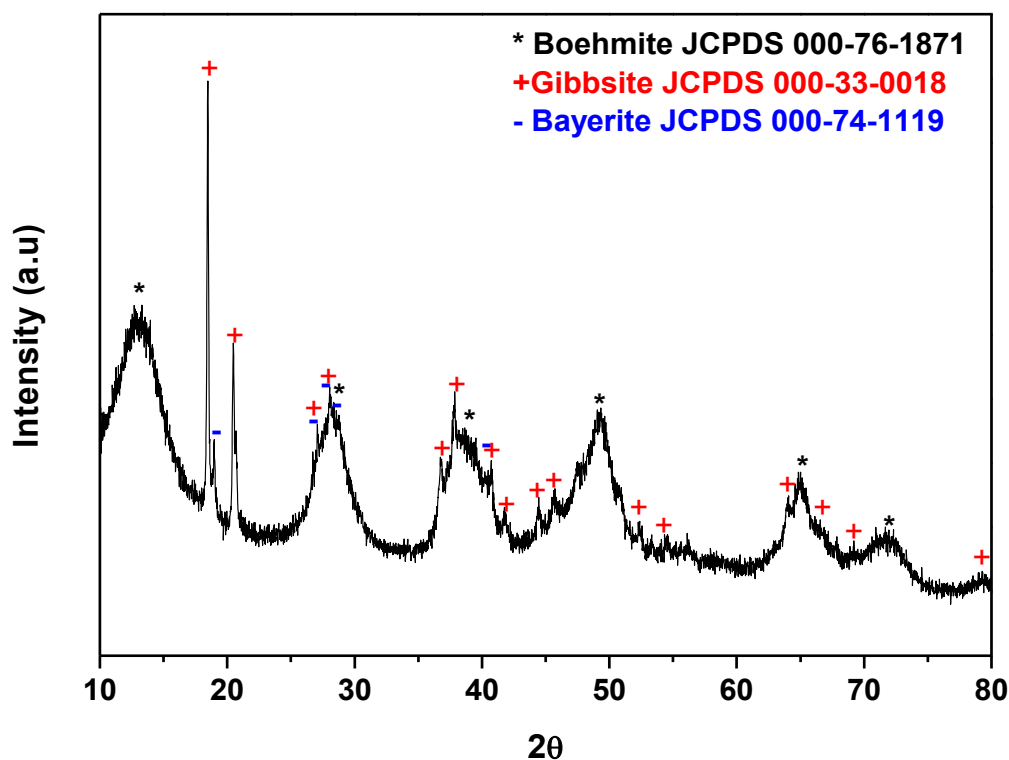
Εικόνα 2.13: Διάγραμμα ροής φασματομέτρου AAS <sup>[31]</sup>

### III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### III.1 Σκόνη Βαιμίτη – οξειδίου του χαλκού με την α' τεχνική παραγωγής σύνθετου

##### III.1.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

Στο παρακάτω φάσμα Περίθλασης Ακτίνων - X (XRD) (Εικόνα 3.1), παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των πρόδρομων φάσεων των οξειδίων της αλούμινας. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκαν οι φάσεις του βαιμίτη (JPDS 76-1871), του γυψίτη (JPDS 33-0018) και του μπαγερίτη (JPDS 74-1119) με τις χαρακτηριστικές κορυφές. Ωστόσο, δεν εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίων του χαλκού, αυτό πιθανότατα οφείλεται στο μικρό ποσοστό του μετάλλου εντός της μήτρας του σύνθετου υλικού σε συνδυασμό, πιθανόν, με μέγεθος κόκκων στη νανοκλίμακα, αλλά και στο χαμηλό όριο ανίχνευσης του οργάνου.

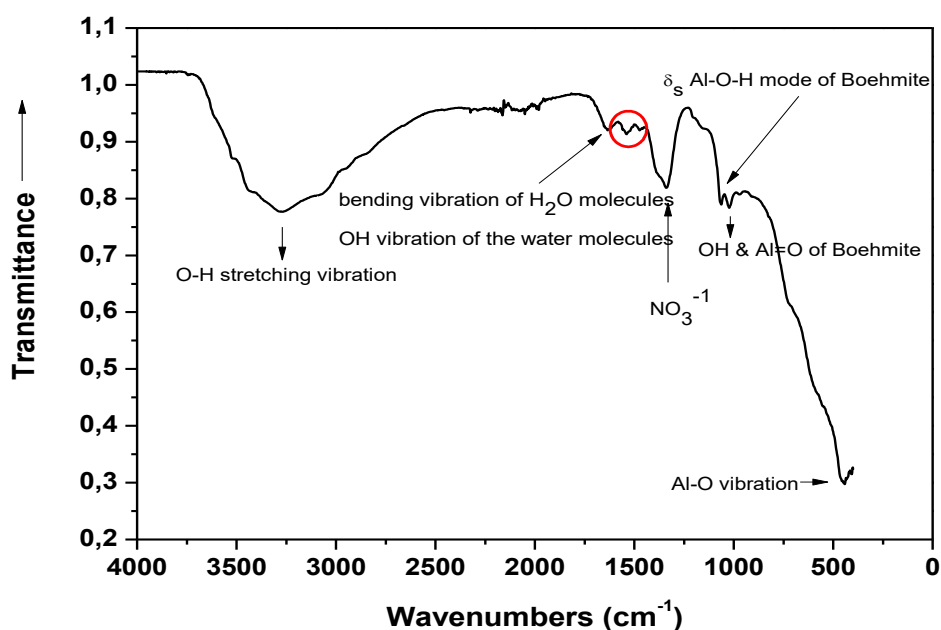


Εικόνα 3.1: Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων - X (XRD) του δείγματος βαιμίτη με προσθήκη οξειδίου του χαλκού



### III.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR

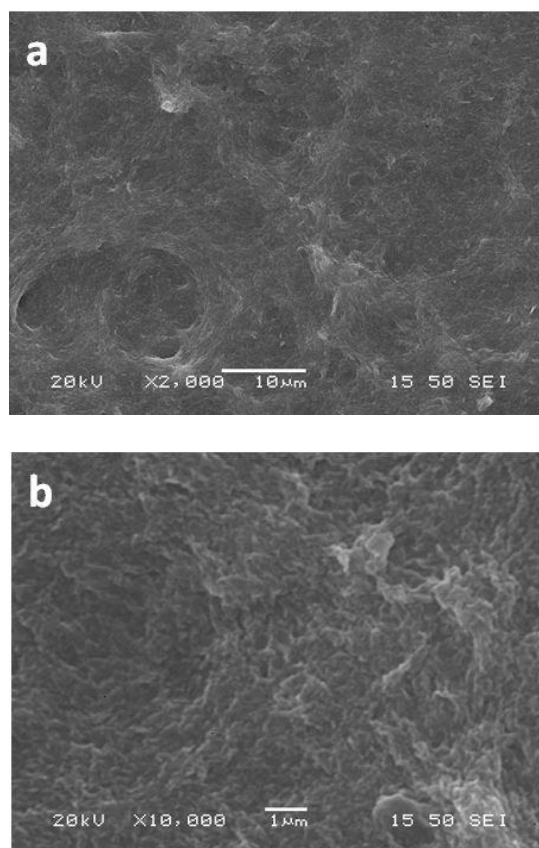
Από το φάσμα που προκύπτει από τη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Εικόνα 3.2), παρατηρούνται οι παρακάτω κύριες κορυφές στα:  $3276\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1539\text{ cm}^{-1}$ ,  $1339\text{ cm}^{-1}$ ,  $1473\text{ cm}^{-1}$ ,  $1063\text{ cm}^{-1}$ ,  $1052\text{ cm}^{-1}$  και  $442\text{ cm}^{-1}$ . Αρχικά η ευρεία κορυφή στα  $3276\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε εκτατικές δονήσεις μεταξύ O-H, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή αυτή του φάσματος είναι ένδειξη έντονης ύπαρξης υγρασίας.<sup>[32-34]</sup> Οι κορυφές στα  $1635\text{ cm}^{-1}$  και  $1539\text{ cm}^{-1}$  συνδέονται με την ύπαρξη νερού στο υλικό και πιο συγκεκριμένα αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης των μορίων του.<sup>[35]</sup> Η ύπαρξη αρκετών κορυφών που συνδέονται με το κρυσταλλικό νερό είναι γεγονός αναμενόμενο, μιας και το υλικό δεν έχει υποστεί καμία θερμική επεξεργασία. Λόγω του ότι το PEI αποτελεί δευτεροταγή αμινομάδα, παρουσιάζει κάποια σημεία προσρόφησης, όπως είναι η κορυφή στα  $1473\text{ cm}^{-1}$ , που συνδέονται με τις δονήσεις του δεσμού C-H<sub>2</sub>.<sup>[36]</sup> Η οξεία κορυφή στα  $1339\text{ cm}^{-1}$ , επιδεικνύει την ύπαρξη NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,<sup>[37]</sup> η οποία οφείλεται στην προσθήκη τόσο του νιτρικού αλουμινίου όσο και του νιτρικού χαλκού κατά την σύνθεση του υλικού. Εν συνεχεία, οι κορυφές στα  $1022\text{ cm}^{-1}$  και  $442\text{ cm}^{-1}$  αποδεικνύουν τον σχηματισμό βαιμίτη καθώς η πρώτη αντιστοιχεί σε δονήσεις των δεσμών O-H και Al=O ενώ η δεύτερη σε δονήσεις του δεσμού Al-O<sup>[35,38-39]</sup> (χαρακτηριστικές του βαιμίτη).



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα FT-IR δείγματος βαιμίτη με προσθήκη οξειδίου του χαλκού

### III.1.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

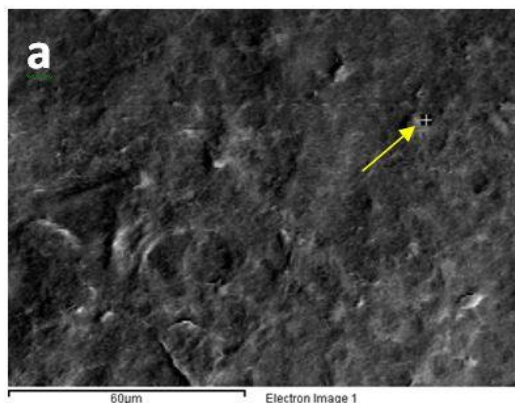
Παρατηρώντας τις Εικόνες 3.3 (a,b) που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), παρατηρείται ότι το σύνθετο υλικό δεν παρουσιάζει έντονο βαθμό συσσωμάτωσης, ενώ όσον αφορά στην μορφολογία των σωματιδίων του δεν είναι εφικτό να εξαχθεί κάποια αξιόπιστη πληροφορία. Για το λόγο αυτό, του πολύ μικρού δηλαδή μεγέθους των σωματιδίων του υλικού, το οποίο είναι της τάξεως μερικών νανομέτρων, η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) κρίνεται απαραίτητη.



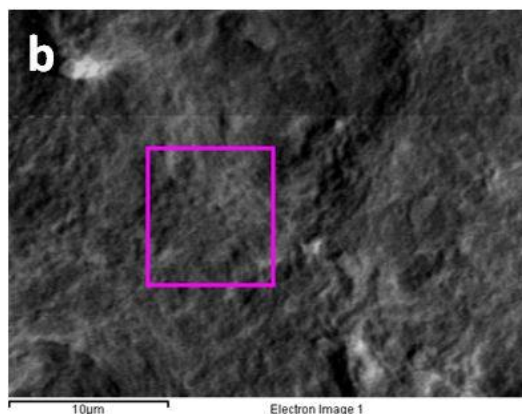
**Εικόνα 3.3:** Εικόνες SEM επιφάνειας νανο-σύνθετου βαιμίτη - οξειδίου του χαλκού

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του δείγματος, πραγματοποιήθηκε στοιχειομετρική ανάλυση (EDS). Όπως φαίνεται από τις Εικόνες 3.4 (a,b) αλλά και τους αντίστοιχους πίνακες αυτών, ανιχνεύεται σημαντική ποσότητα μετάλλου. Συνολικά σε όλη την επιφάνεια του δείγματος το ποσοστό αυτό δεν παρουσιάζει διαφορές, συμπεραίνεται έτσι ότι η διασπορά της δεύτερης φάσης βρίσκεται σε ικανοποιητικό επίπεδο. Ωστόσο, λόγω του ότι η στοιχειομετρική ανάλυση του συγκεκριμένου οργάνου δεν αποτελεί αξιόπιστο ποσοτικό παράγοντα, επιχειρήθηκε ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός του μετάλλου με μια μέθοδο μεγαλύτερης

ακριβείας. Ένεκα αυτού, η σύνθετη νανοσκόνη βαιμίτη - οξειδίου του χαλκού υπέστη σύντηξη με βασιλικό νερό (υδροχλωρικού και νιτρικού οξύ σε αναλογία 3:1) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ανίχνευσης του χαλκού με τη χρήση της Ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS). Το ποσοστό μετάλλου (Cu) που προέκυψε από τη μέθοδο αυτή ανέρχεται στο 4.5%.



| Element       | Weight %      |
|---------------|---------------|
| O             | 36.58         |
| Al            | 52.73         |
| <b>Cu</b>     | <b>10.69</b>  |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |



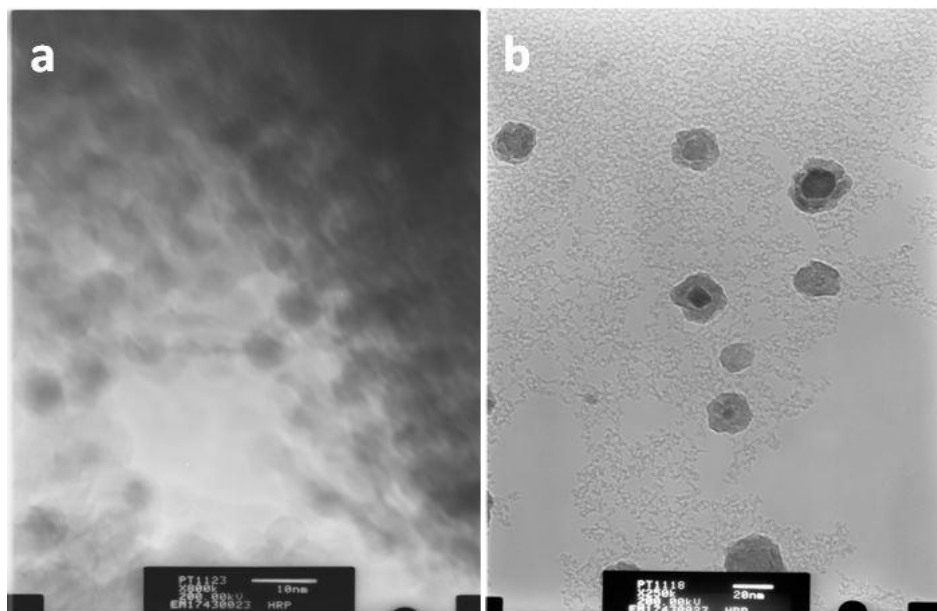
| Element       | Weight %      |
|---------------|---------------|
| O             | 41.58         |
| Al            | 51.03         |
| <b>Cu</b>     | <b>7.39</b>   |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |

**Εικόνες 3.4 :** Εικόνες (a,b) και πίνακες, στοιχειομετρικής ανάλυσης (EDS) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

### Π.1.4 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Για τη λεπτομερέστερη παρατήρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM). Από τις Εικόνες 3.5 (a,b) επιβεβαιώνεται η παραπάνω υπόθεση (από την παρατήρηση των εικόνων SEM) περί πολύ μικρού μεγέθους πρωτογενών σωματιδίων. Με τη βοήθεια του μικροσκοπίου εντοπίζονται πρωτογενή σωματίδια της τάξης των 5-20 nm ενώ δεν παρατηρείται συσσωμάτωση μεταξύ αυτών. Επίσης, παρατηρείται ομοιόμορφη διασπορά και κατανομή των

σωματιδίων του υλικού, ενώ φαίνεται να είναι συνδεδεμένα με ένα διάφανο «φιλμ» το οποίο αντιστοιχεί στην ύπαρξη του πολυμερούς (PEI) (Εικόνα 3.5a). Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 3.5b), διαφαίνεται η συνύπαρξη δύο διαφορετικών συστατικών στο κάθε σωματίδιο.

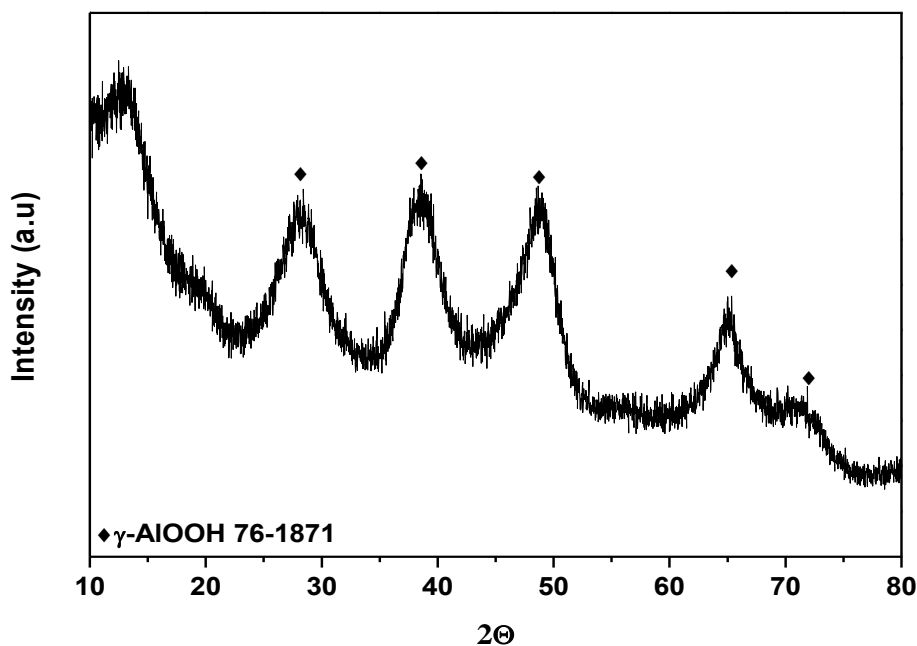


**Εικόνα 3.5:** Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM) νανοσύνθετου βαιμίτη-οξειδίου του χαλκού

## III.2 Σκόνη βαιμίτη – οξειδίου του νικελίου με την α' τεχνική παραγωγής σύνθετου

### III.2.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

Στο ακόλουθο διάγραμμα φάσματος Περίθλασης Ακτίνων - X (XRD), απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των πρόδρομων φάσεων των οξειδίων της αλούμινας (Εικόνα 3.6). Στην περίπτωση αυτή εντοπίστηκε η φάση του βαιμίτη (JPDS 76-1871) με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές. Ούτε στην παρούσα περίπτωση απεικονίζονται χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίων του μετάλλου (νικελίου), γεγονός που αποδίδεται και πάλι τόσο στο μικρό ποσοστό αυτού στη μήτρα του σύνθετου υλικού σε συνδυασμό με μέγεθος σωματιδίων στη νανοκλίμακα όσο και στο χαμηλό όριο ανίχνευσης του οργάνου.

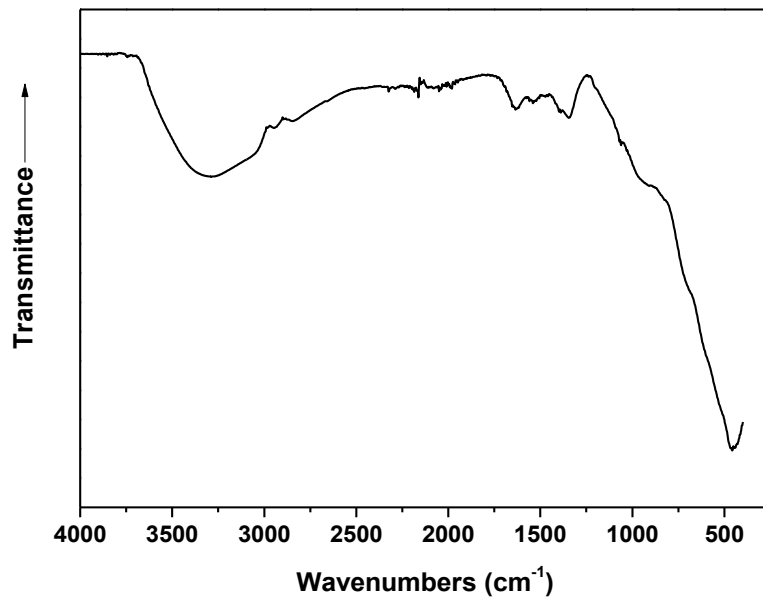


Εικόνα 3.6: Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων – X (XRD) του δείγματος βαιμίτη με προσθήκη οξειδίου του νικελίου

### III.2.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR

Από το φάσμα που προκύπτει από τη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Εικόνα 3.7), παρατηρούνται οι παρακάτω κύριες κορυφές στα:  $3286\text{ cm}^{-1}$ ,  $2947\text{ cm}^{-1}$ ,  $2846\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1539\text{ cm}^{-1}$ ,  $1345\text{ cm}^{-1}$  και  $457\text{ cm}^{-1}$ . Αρχικά η ευρεία κορυφή στα  $3286\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε εκτατικές δονήσεις μεταξύ O-H, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή αυτή του φάσματος είναι ένδειξη έντονης ύπαρξης υγρασίας.<sup>[32-34,40]</sup> Οι κορυφές στα  $2947\text{ cm}^{-1}$  και  $2846\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις μεσαίας έντασης των  $-\text{CH}_2$  του PEI.<sup>[36-37,41]</sup> Οι κορυφές στα  $1635\text{ cm}^{-1}$  και  $1539\text{ cm}^{-1}$  συνδέονται με την ύπαρξη νερού στο υλικό και πιο συγκεκριμένα αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης των μορίων του.<sup>[35]</sup> Η ύπαρξη αρκετών κορυφών που συνδέονται με το κρυσταλλικό νερό είναι κάτι αναμενόμενο μιας και το υλικό δεν έχει υποστεί καμία θερμική επεξεργασία. Η οξεία κορυφή στα  $1345\text{ cm}^{-1}$ , επιδεικνύει την ύπαρξη  $\text{NO}_3^-$ ,<sup>[37]</sup> η οποία οφείλεται στην προσθήκη του νιτρικού αλουμινίου κατά την σύνθεση του υλικού. Τέλος η κορυφή  $457\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με τον σχηματισμό βαιμίτη και αντιστοιχεί στις εκτατικές δονήσεις Al-O.

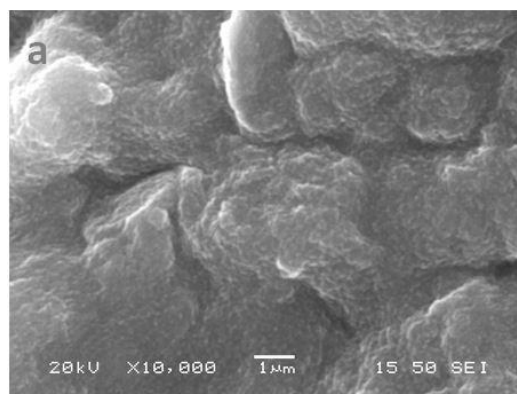
[35,38-39]

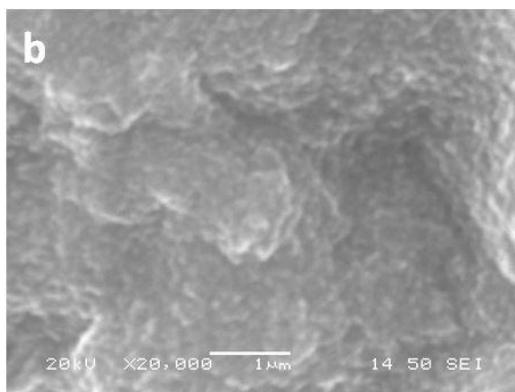


**Εικόνα 3.7:** Διάγραμμα Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Fourierδείγματος βαιμίτη με προσθήκη οξειδίου του νικελίου

### III.2.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

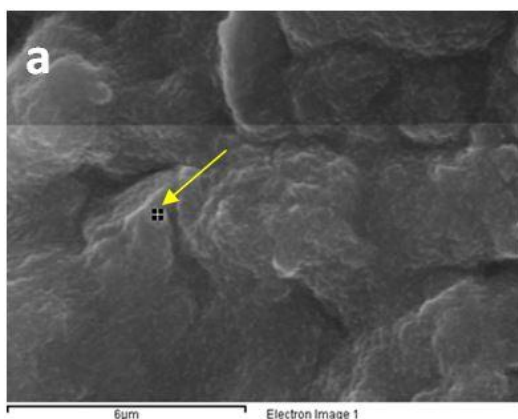
Από την παρατήρηση των Εικόνων 3.8 (a,b) γίνεται εύκολα αντιληπτός ο έντονος βαθμός συσσωμάτωσης των σωματιδίων του υλικού. Σε ότι αφορά το μέγεθος των σωματιδίων, συμπεραίνεται πως κυμαίνεται στην τάξη των νανομέτρων. Για περαιτέρω εξέταση (με μεγαλύτερη ακρίβεια) της μορφολογίας των σωματιδίων πραγματοποιείται εξέταση του υλικού με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM).



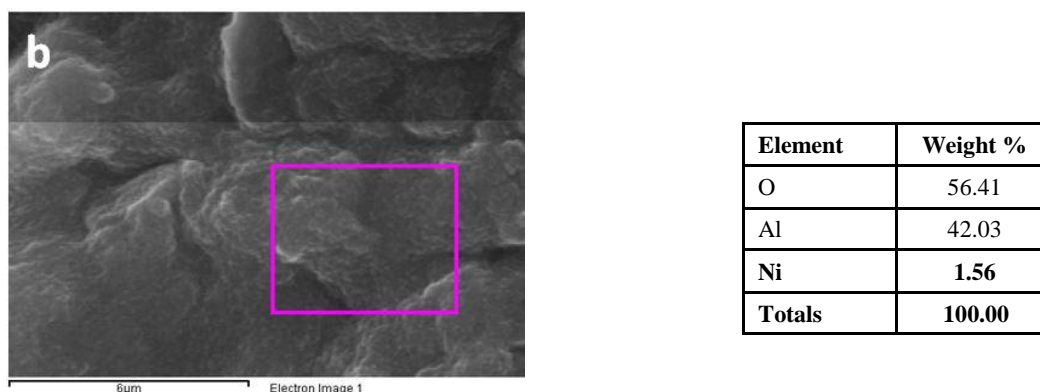


**Εικόνα 3.8:** Εικόνες SEM επιφάνειας νανο-σύνθετου βαιμίτη - οξειδίου του νικελίου

Η πρώτη εκτίμηση της χημικής σύστασης του δείγματος, πραγματοποιήθηκε με τη στοιχειομετρική ανάλυση (EDS). Από τις εικόνες 3.9 (a,b) και τους αντίστοιχους πίνακες, προκύπτει πως το ποσοστό του ανιχνεύσιμου μετάλλου δεν ξεπερνά το 3%, ωστόσο η τιμή αυτή είναι ενδεικτική. Το ποσοστό αυτό δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες διαφορές στη συνολική επιφάνεια του δείγματος. Συμπεραίνεται λοιπόν το ικανοποιητικό επίπεδο διασποράς της δεύτερης φάσης. Ωστόσο, λόγω του ότι η στοιχειομετρική ανάλυση του συγκεκριμένου οργάνου δε συνιστά αξιόπιστο ποσοτικό παράγοντα, επιχειρήθηκε ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός του μετάλλου με μια μέθοδο μεγαλύτερης ακριβείας. Για το λόγο αυτό, η σύνθετη νανοσκόνη βαιμίτη - οξειδίου του νικελίου υπέστη σύντηξη με βασιλικό νερό (υδροχλωρικού νιτρικού οξέως 3:1) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ανίχνευσης του νικελίου με τη χρήση της Ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS). Το ποσοστό μετάλλου (Ni) που προέκυψε από τη μέθοδο αυτή ανέρχεται σε τρεις ποσοστιαίες μονάδες (3%).



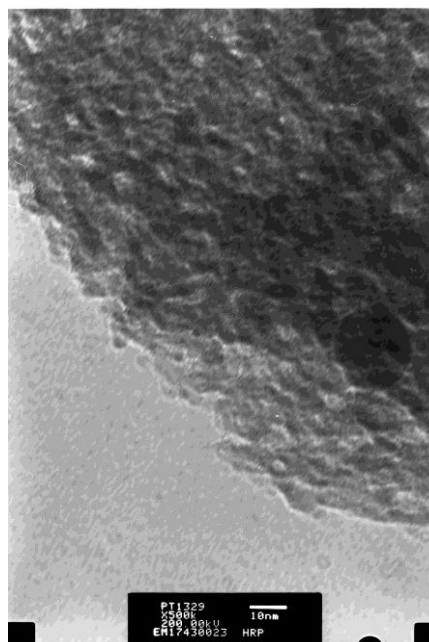
| Element       | Weight %      |
|---------------|---------------|
| O             | 58.89         |
| Al            | 38.62         |
| Ni            | 2.49          |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |



**Εικόνα 3.9:** Εικόνες (a,b) και πίνακες, στοιχειομετρικής ανάλυσης (EDS) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

### ΠΙ.2.4 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)

Στην Εικόνα 3.10, παρατηρώντας τα πρωτογενή σωματίδια εντοπίζεται μεταξύ αυτών μικρός βαθμός συσσωμάτωσης. Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 1 έως 5 nm. Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων δεν είναι ευκρινής. Παρατηρείται ομοιομορφία ως προς το μέγεθος αλλά και το σχήμα των σωματιδίων.



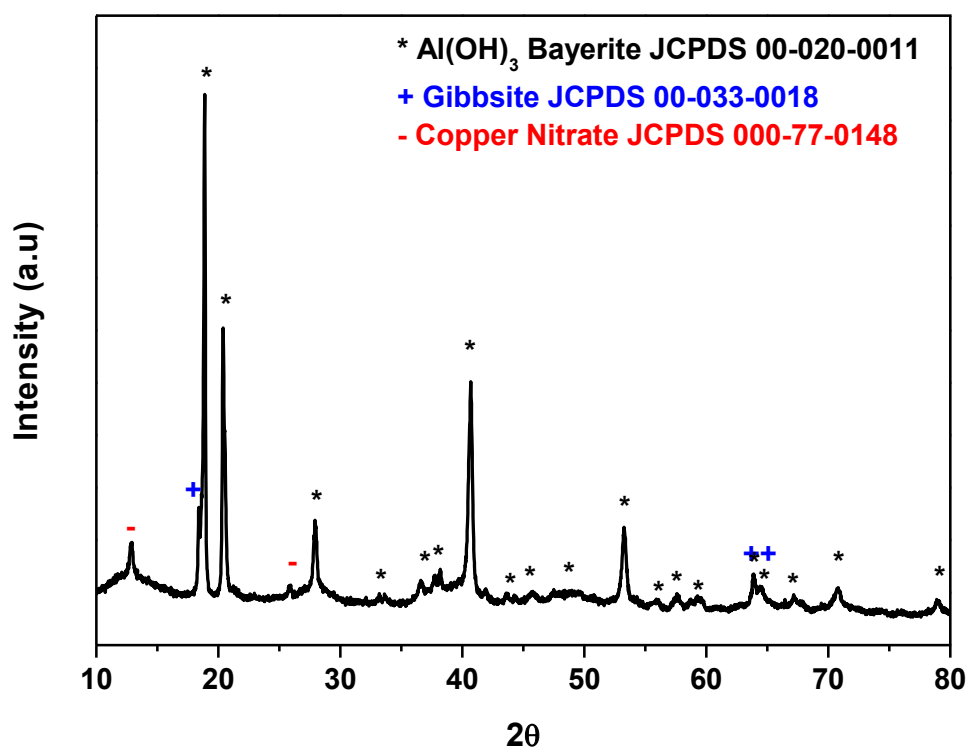
**Εικόνα 3.10:** Αποτέλεσμα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM) νανοσύνθετου βαμίτη - οξειδίου του νικελίου



### III.3 Σκόνη Μπαγερίτη – οξειδίου του χαλκού με τη β' τεχνική παραγωγής σύνθετου

#### III.3.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

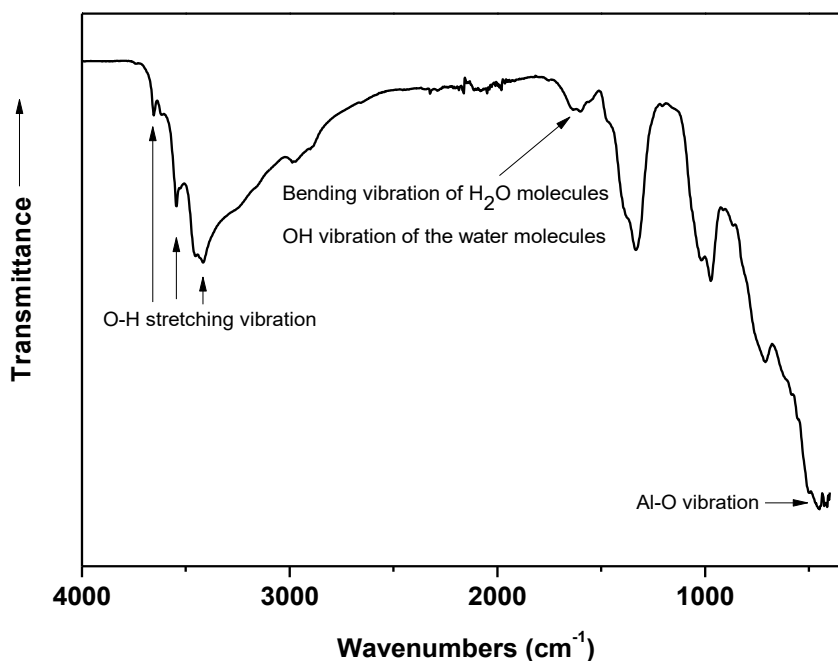
Στην Εικόνα 3.11, παρουσιάζεται το διαγράμμα φάσματος Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) με τις χαρακτηριστικές κορυφές των πρόδρομων φάσεων των οξειδίων της αλούμινας. Όπως φαίνεται και από την εικόνα στα παρακάτω φάσμα, εντοπίζονται οι φάσεις του μπαγερίτη (JPDS 20-0011), του γυψίτη (JPDS 33-0018) αλλά και του νιτρικού άλατος του χαλκού (JPDS 77-0148). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένα, η μη ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε κάποια ένωση του χαλκού υπό μορφή οξειδίου, στο φάσμα των ακτίνων X μπορεί να αποδοθεί τόσο στο μικρό ποσοστό του μετάλλου που καθιστά την ανίχνευσή του δύσκολη, σε συνδυασμό με το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών στη νανοκλίμακα.



**Εικόνα 3.11:** Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων – X (XRD) του δείγματος μπαγερίτη με προσθήκη οξειδίου του χαλκού

### III.3.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR

Στο φάσμα που προκύπτει από τη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Εικόνα 3.12) παρατηρούνται οι παρακάτω κύριες κορυφές στα:  $3654\text{ cm}^{-1}$ ,  $3545\text{ cm}^{-1}$ ,  $3416\text{ cm}^{-1}$ ,  $2987\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1333\text{ cm}^{-1}$ ,  $1017\text{ cm}^{-1}$  και  $449\text{ cm}^{-1}$ . Οι κορυφές στα  $3654\text{ cm}^{-1}$ ,  $3545\text{ cm}^{-1}$ ,  $3416\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε εκτατικές δονήσεις μεταξύ O-H, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή αυτή του φάσματος είναι ένδειξη έντονης ύπαρξης υγρασίας αλλά και κρυσταλλικού νερού.<sup>[32-34,40]</sup> Η κορυφή στα  $2987\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε εκτατικές δονήσεις  $-\text{CH}_2$  το οποίο συνδέεται με το πολυμερές PEI.<sup>[36-37,41]</sup> Η κορυφή στα  $1600\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με την ύπαρξη νερού στο υλικό και πιο συγκεκριμένα αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης των μορίων του.<sup>[35]</sup> Η ύπαρξη αρκετών κορυφών που συνδέονται με το κρυσταλλικό νερό είναι κάτι αναμενόμενο μιας και το υλικό δεν έχει υποστεί καμία θερμική επεξεργασία. Η κορυφή στα  $1333\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε  $\text{NO}_3^-$ , τα οποία εμφανίζονται λόγω της προσθήκης του νιτρικού αλουμινίου κατά την σύνθεση του υλικού.<sup>[37]</sup> Η κορυφή στα  $1017\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε εκτατικές δονήσεις των O-H και Al=O που συνδέονται με τη φύση της μήτρας.<sup>[42]</sup> Τέλος η κορυφή στα  $449\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις εκτατικές δονήσεις Al-O.<sup>[35,38-39]</sup>

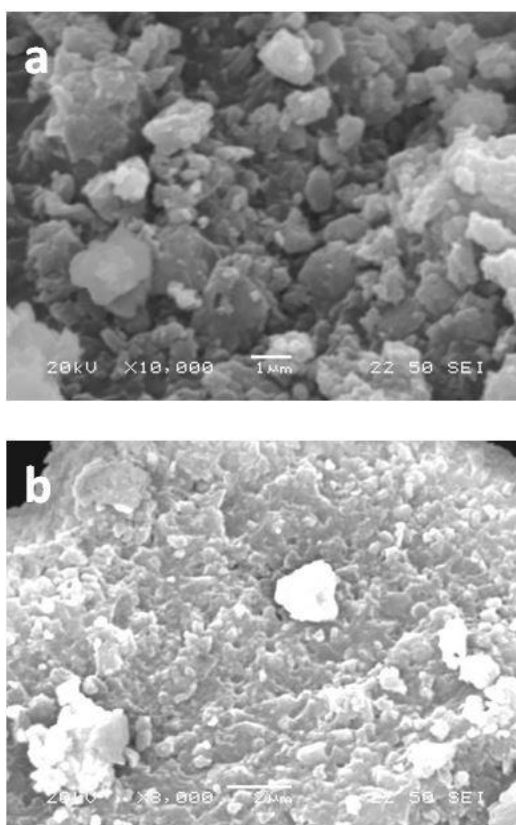


**Εικόνα 3.12:** Διάγραμμα Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Fourier μαγαερίτη με προσθήκη οξειδίου του χαλκού

### III.3.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Παρατηρώντας τις Εικόνες 3.13 (a,b) που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), παρατηρείται ότι το σύνθετο υλικό με τη δεύτερη τεχνική σύνθεσης, παρουσιάζει εντονότερο βαθμό συσσωμάτωσης σε σύγκριση με την πρώτη τεχνική για το ίδιο μεταλλοϊόν. Σε ό,τι αφορά στη μορφολογία των σωματιδίων του δεν είναι εφικτό να εξαχθεί κάποια αξιόπιστη πληροφορία λόγω του πολύ μικρού μεγέθους αυτών, το οποίο κυμαίνεται στην κλίμακα των νανομέτρων.

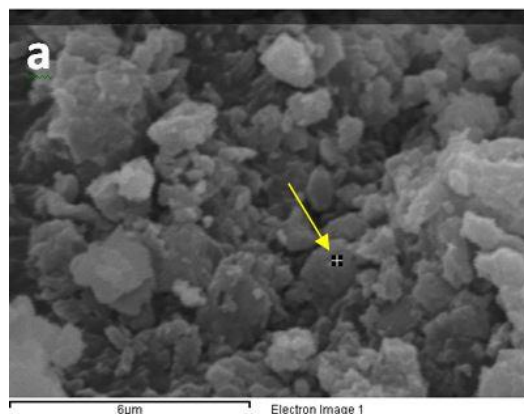
Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια το υλικό παρατηρείται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) για πιο λεπτομερή και ασφαλή συμπεράσματα.



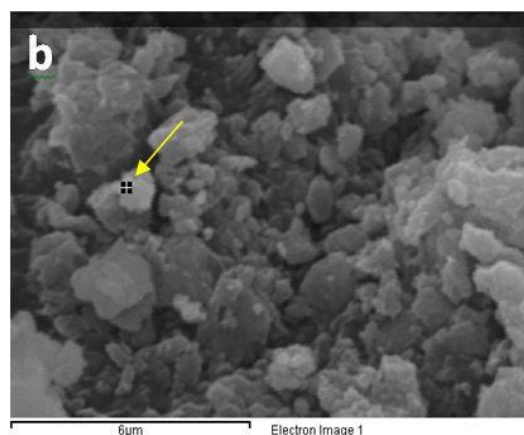
**Εικόνα 3.13:** Εικόνες SEM επιφάνειας νανο-σύνθετου μαγαρίτη - οξειδίου του χαλκού

Όπως φαίνεται από τις εικόνες 3.14 (a,b) αλλά και τους αντίστοιχους πίνακες που ελήφθησαν από τη στοιχειομετρική ανάλυση (EDS), το υλικό περιέχει οξείδια του χαλκού. Για παράδειγμα στην Εικόνα 3.14b το ποσοστό του ανιχνεύσιμου μετάλλου αγγίζει σημειακά το 17%. Πιθανόν σε αυτή την περίπτωση η ανάλυση έχει επικεντρωθεί κατά κύριο λόγο σε σωματίδιο οξειδίου του χαλκού (Cu). Συγκριτικά με τα δοκίμια που περιέχουν νικέλιο, στην περίπτωση αυτή ο χαλκός είναι πιο ευδιάκριτος σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Για την εξαγωγή του ακριβούς

ποσοστού χαλκού στο υλικό, πραγματοποιήθηκε μέτρηση αυτού με τη χρήση της Ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS), αφού προηγουμένως η σύνθετη νανοσκόνη μπαγερίτη - οξειδίου του χαλκού υπέστη σύντηξη με τη χρήση βασιλικού νερού. Το ποσοστό του χαλκού (Cu) που προέκυψε από τη μέθοδο αυτή ανέρχεται στο 4%.



| Element       | Weight %      |
|---------------|---------------|
| Al            | 25.92         |
| <b>Cu</b>     | <b>31.49</b>  |
| O             | 42.59         |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |

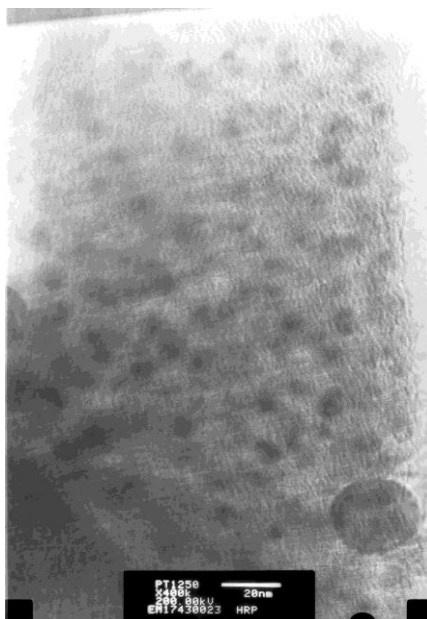


| Element       | Weight %      |
|---------------|---------------|
| Al            | 37.01         |
| <b>Cu</b>     | <b>14.45</b>  |
| O             | 48.54         |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |

**Εικόνα 3.14:** Εικόνες (a,b) και πίνακες, στοιχειομετρικής ανάλυσης (EDS) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

### III.3.4 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)

Από την παρατήρηση της Εικόνας 3.15 που ελήφθη από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης, επιβεβαιώνεται το πολύ μικρό μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων το οποίο κυμαίνεται από 1 έως 10 nm και το σφαιρικό σχήμα αυτών. Παρουσιάζεται επίσης πολύ καλή διασπορά των δύο φάσεων και ομοιομορφία κατανομής αυτών.

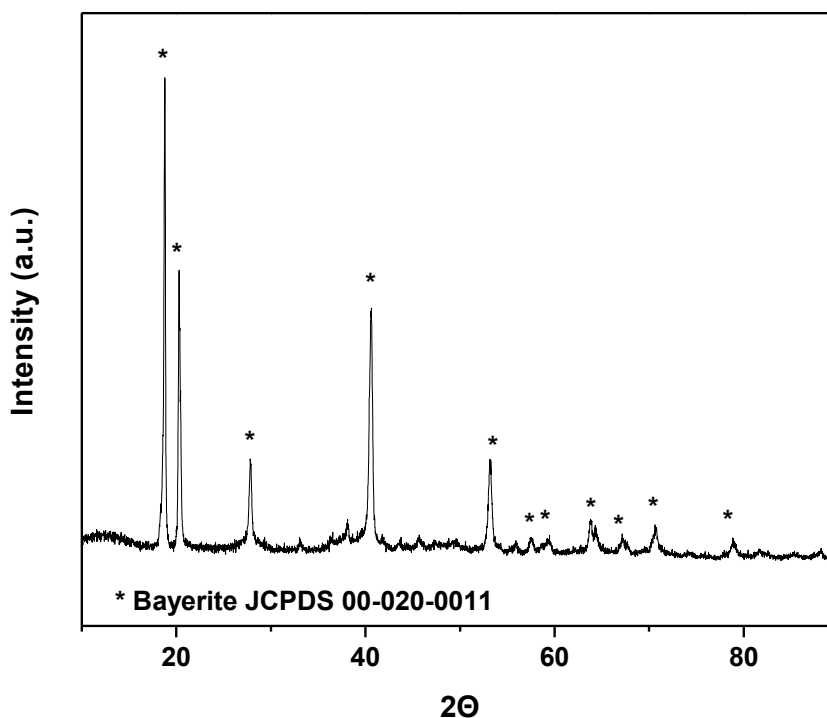


**Εικόνα 3.15:** Αποτέλεσμα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM) νανοσύνθετου μπαγερίτη - οξειδίου του χαλκού

### III.4 Σκόνη Μπαγερίτη – οξειδίου του νικελίου με τη β' τεχνική παραγωγής σύνθετου

#### III.4.1 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

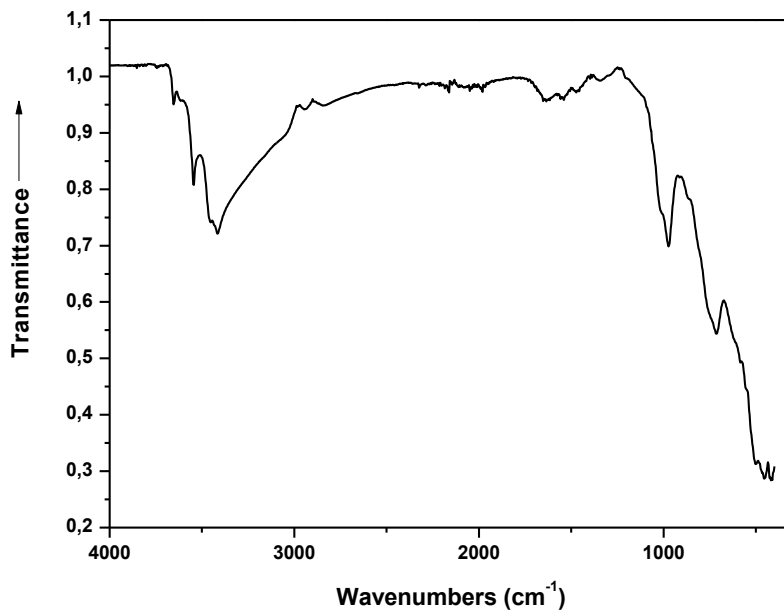
Στο παρακάτω φάσμα Περίθλασης Ακτίνων - X (XRD) (Εικόνα 3.16), παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των πρόδρομων φάσεων των οξειδίων της αλούμινας. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκε μπαγερίτης (JPDS 00-020-0011) με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές. Ωστόσο, δεν εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίων του χαλκού, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο μικρό ποσοστό του μετάλλου εντός της μήτρας του σύνθετου υλικού, στο πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, αλλά και στο χαμηλό όριο ανίχνευσης του οργάνου.



**Εικόνα 3.16:** Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων – X (XRD) του δείγματος μαγαερίτη με προσθήκη οξειδίου του νικελίου

### Π.4.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR

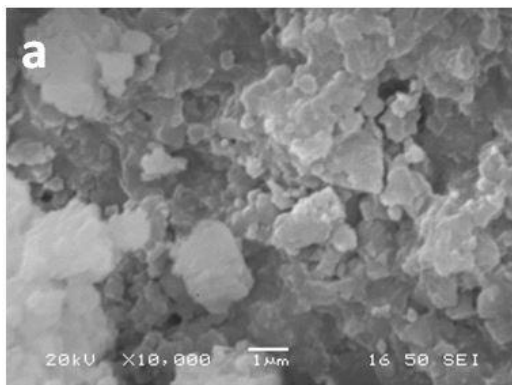
Από το φάσμα της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Εικόνα 3.17), προκύπτουν οι εξής κύριες κορυφές:  $3653\text{ cm}^{-1}$ ,  $3545\text{ cm}^{-1}$ ,  $3415\text{ cm}^{-1}$ ,  $2844\text{ cm}^{-1}$ ,  $1341\text{ cm}^{-1}$ ,  $972\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $454\text{ cm}^{-1}$  και  $418\text{ cm}^{-1}$ . Οι κορυφές στα  $3653\text{ cm}^{-1}$ ,  $3545\text{ cm}^{-1}$ ,  $3415\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε εκτατικές δονήσεις μεταξύ O-H, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή αυτή του φάσματος είναι ένδειξη έντονης ύπαρξης υγρασίας αλλά και κρυσταλλικού νερού.<sup>[32-34,40]</sup> Η κορυφή στα  $2844\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε εκτατικές δονήσεις  $-\text{CH}_2$  το οποίο συνδέεται με το πολυμερές PEI.<sup>[36-37,41]</sup> Η ύπαρξη αρκετών κορυφών που συνδέονται με το κρυσταλλικό νερό είναι κάτι αναμενόμενο μιας και το υλικό δεν έχει υποστεί καμία θερμική επεξεργασία. Η κορυφή στα  $1341\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε  $\text{NO}_3^-$  τα οποία εμφανίζονται λόγω της προσθήκης του νιτρικού αλουμινίου κατά την σύνθεση του υλικού.<sup>[37]</sup> Η κορυφή στα  $713\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δεσμούς δονήσεων οξειδίων των μετάλλων.<sup>[32]</sup> Η κορυφή στα  $972\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε εκτατικές δονήσεις των OH και Al=O που συνδέονται με τη φύση της μήτρας.<sup>[43]</sup> Τέλος οι κορυφές στα  $454\text{ cm}^{-1}$  και  $418\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στις εκτατικές δονήσεις Al-O.<sup>[35,38-39]</sup>

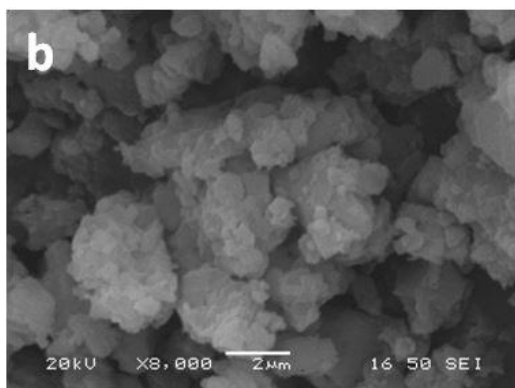


Εικόνα 3.17: Διάγραμμα FT-IR δείγματος μαγαρίτη με προσθήκη οξειδίου του νικελίου

### III.4.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

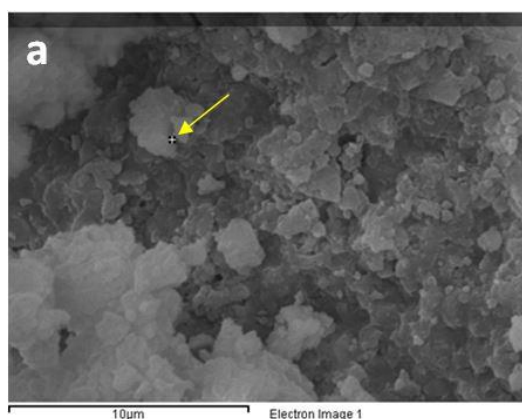
Παρατηρώντας τις Εικόνες 3.18 (a,b) που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), παρατηρείται ότι το σύνθετο υλικό με τη δεύτερη τεχνική σύνθεσης, παρουσιάζει έντονο βαθμό συσσωμάτωσης. Όσον αφορά στη μορφολογία των σωματιδίων του δεν είναι εφικτό να εξαχθεί κάποια αξιόπιστη πληροφορία λόγω του πολύ μικρού μεγέθους αυτών, το οποίο προσδιορίζεται στην κλίμακα των νανομέτρων. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια το υλικό παρατηρείται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) για πιο λεπτομερή και ασφαλή συμπεράσματα.





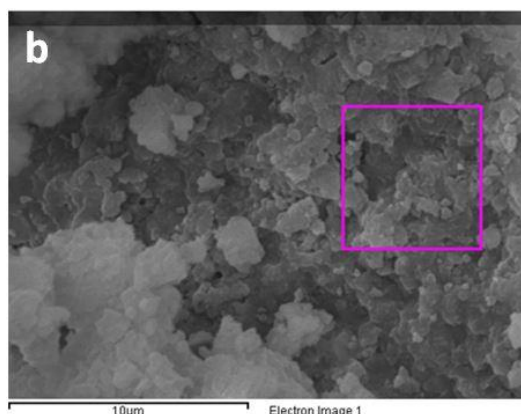
**Εικόνα 3.18:** Εικόνες (a και b) SEM επιφάνειας νανο-σύνθετου μπαγερίτη - οξειδίου του νικελίου

Όπως φαίνεται από τις εικόνες 3.19 (a,b) αλλά και τους αντίστοιχους πίνακες, που ελήφθησαν από τη στοιχειομετρική ανάλυση (EDS), για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του δείγματος, ανιχνεύεται σημαντική ποσότητα μετάλλου. Ωστόσο, λόγω του ότι η στοιχειομετρική ανάλυση του συγκεκριμένου οργάνου δεν αποτελεί αξιόπιστο ποσοτικό παράγοντα, επιχειρήθηκε ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός του μετάλλου με μια μέθοδο μεγαλύτερης ακριβείας. Έτσι, η σύνθετη νανοσκόνη μπαγερίτη - οξειδίου του νικελίου υπέστη σύντηξη με βασιλικό νερό (υδροχλωρικού νιτρικού οξέος 3:1) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ανίχνευσης του χαλκού με τη χρήση της Ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS). Το ποσοστό μετάλλου (Ni) που προέκυψε από τη μέθοδο αυτή ανέρχεται στο 2.5%.



| Element       | Weight %      |
|---------------|---------------|
| O             | 71.23         |
| Al            | 26.74         |
| Ni            | 2.03          |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |



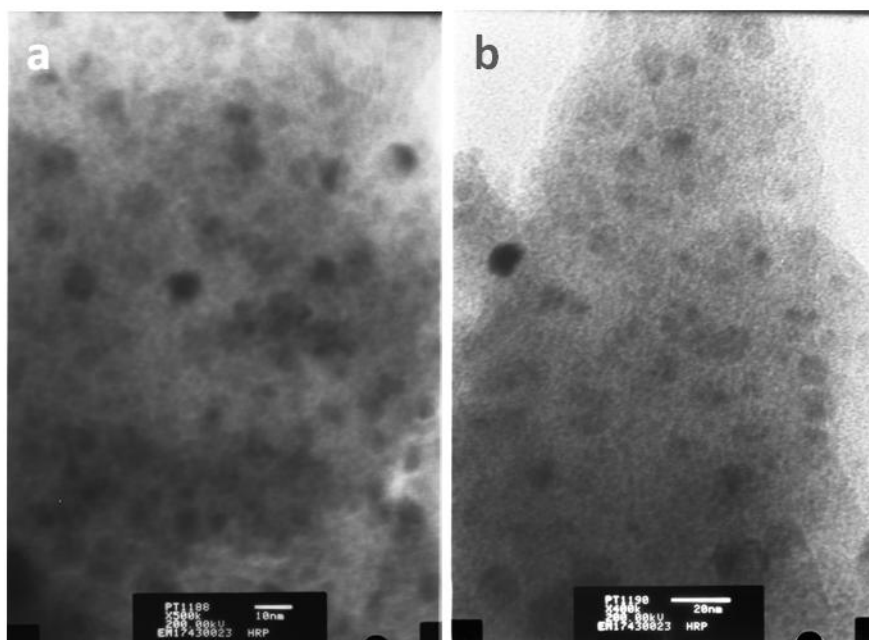


| Element | Weight % |
|---------|----------|
| O       | 52.55    |
| Al      | 37.93    |
| Cl      | 4.62     |
| Ni      | 4.90     |
| Totals  | 100.00   |

**Εικόνα 3.19:** Εικόνες (a και b) πίνακες - Αποτέλεσμα σημειακής στοιχειομετρικής ανάλυσης (EDS)

### III.4.4 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)

Από την παρατήρηση των Εικόνων 3.20 (a,b) που ελήφθη από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης, φαίνεται ότι το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων δεν ξεπερνά τα 10 nm ενώ το σχήμα τους είναι σφαιρικό. Το διάφανο φιλμ το οποίο φαίνεται να συγκρατεί τα σωματίδια αντιστοιχεί στο υπερδιακλαδισμένο πολυμερές της πολυαιθυλενιμίνης (PEI).



**Εικόνα 3.20:** Εικόνες (a και b), αποτέλεσμα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM) νανοσύνθετου μπαγερίτη - οξειδίου του νικελίου

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοκόνεων βαιμίτη/μπαγερίτη με εγκλείσματα οξειδίου του χαλκού / οξειδίου του νικελίου. Για την παρασκευή αυτών, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές, οι οποίες στηρίζονται σε μια υβριδική μέθοδο Sol–Gel με τη χρήση του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) το οποίο δρα κατευθύνοντας την πυρήνωση λειτουργώντας παράλληλα και ως διασπορέας. Για την ενίσχυση της διασποράς και τον καλύτερο έλεγχο του φαινομένου της συσσωμάτωσης των κόκκων χρησιμοποιήθηκε επίσης, ως διασπορέας, πολυμεθακρυλικό αμμώνιο με μέσο MB 10000, που φέρει την εμπορική ονομασία DARVAN C. Το ζητούμενο αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία κόνεων αποτελούμενων από σωματίδια με μέγεθος στην τάξη των νανομέτρων με ομοιόμορφη διασπορά των δύο φάσεων και όσο το δυνατόν χαμηλότερο βαθμό συσσωμάτωσης.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από την εξέταση των τελικών κόνεων με ακτίνες X (XRD) δεν προκύπτουν στα διαγράμματα χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίου μετάλλου, ένεκα του μικρού ποσοστού αυτού εντός του υλικού, το οποίο δε δύναται να ανιχνευθεί από το όργανο λόγω του μεγαλύτερου ορίου ανίχνευσης αυτού σε συνδυασμό με το πολύ μικρό μέγεθος σωματιδίων στη νανοκλίμακα. Αντίστοιχα από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) ομοίως δεν προκύπτουν δονήσεις που αντιστοιχούν σε δεσμούς με μέταλλο, λόγω αδυναμίας ανίχνευσης του οργάνου.

Για τη σκόνη βαιμίτη – οξειδίου του χαλκού, που παρήχθη με την πρώτη τεχνική, η ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) έδειξε πολύ μικρό βαθμό συσσωμάτωσης, γεγονός που αποτελεί την αρχική επιδίωξη. Από τη στοιχειομετρική ανάλυση (EDS) προκύπτει καλή διασπορά των δύο φάσεων, ενώ ανιχνεύεται σημαντική ποσότητα μετάλλου γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (AAS), όπου ανιχνεύεται Cu σε ποσοστό 4.5% κ.β. . Τα αποτελέσματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM) δείχνουν επίσης καλή διασπορά, απουσία συσσωμάτωσης και μέγεθος σωματιδίων κυμαινόμενο από 5 έως 20 nm.

Αντιθέτως, από τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τη σκόνη μπαγερίτη - οξειδίου του χαλκού, παραχθείσα με τη δεύτερη τεχνική,

προκύπτει έντονος βαθμός συσσωμάτωσης συγκριτικά με την αντίστοιχη σκόνη της πρώτης τεχνικής. Παρουσιάζεται ομοίως καλή διασπορά των δύο φάσεων. Τα αποτελέσματα της Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (AAS) αποδεικνύουν την ύπαρξη Cu σε ποσοστό της τάξεως του 4% κ.β., ελαφρώς μικρότερο του ποσοστού που ανιχνεύθηκε στην προηγούμενης σκόνη. Τέλος, από την εξέταση με το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης προκύπτει καλή διασπορά φάσεων και ομοιομορφία κατανομής αυτών με σωματίδια μεγέθους από 1 έως 10 nm σφαιρικού σχήματος.

Η σκόνη βαιμίτη – οξειδίου του νικελίου με την πρώτη τεχνική παρασκευής, παρουσιάζει, βάσει των αποτελεσμάτων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σωματίδια μεγέθους μερικών νανομέτρων, σχετικώς συσσωματωμένα. Εμφανίζεται ομοιόμορφη διασπορά των δύο φάσεων και από την εξέταση με την τεχνική της Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (AAS) προκύπτει ποσοστό Ni 3% κ.β. Από την εξέταση του δείγματος με το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης επιβεβαιώνεται το μέγεθος των σωματιδίων στην τάξη των νανομέτρων, το οποίο είναι ομοιόμορφο και προσδιορίζεται από 1 έως 5 nm. Τέλος παρουσιάζεται συσσωμάτωση μικρού βαθμού.

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της σκόνης μπαγερίτη – οξειδίου του νικελίου με τη δεύτερη τεχνική παρασκευής, δείχνουν συσσωμάτωση έντονου βαθμού. Το μέγεθος των σωματιδίων εκτιμάται σε μερικά νανόμετρα, ο ακριβής προσδιορισμός του οποίου γίνεται από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης, από το οποίο προκύπτει πως δεν ξεπερνά τα 10 nm, ενώ παράλληλα χαρακτηρίζονται ως σφαιρικού σχήματος. Η εξέταση με την τεχνική της Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (AAS) αποδεικνύει την ύπαρξη μετάλλου (Ni) σε ποσοστό 2.5% κ.β., μικρότερο σε σχέση με την αντίστοιχη σκόνη που παρήχθη με την πρώτη τεχνική.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα για τον προσδιορισμό της φυσικοχημικής δομής των τελικών νανοκόνων και συγκρίνοντάς τα, συμπεραίνεται πως η επιθυμητή δομή στο τελικό σύνθετο υλικό, επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της πρώτης τεχνικής. Με την εφαρμογή αυτής, επιτυγχάνεται τελικό σύνθετο υλικό μικρού βαθμού συσσωμάτωσης, με σημαντική ποσότητα προσροφημένου μετάλλου, ομοιόμορφης διασποράς και κατανομής φάσεων, αποτελούμενο από σωματίδια στη νανοκλίμακα.

## ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς των παραχθέντων ναοκόνεων αφού υποστούν μορφοποίηση, με εφαρμογή μονοαξονικής συμπίεσης και εν συνεχεία τεθούν σε συνθήκες έψησης όπου λαμβάνει η χώρα η πυροσυσσωμάτωση (sintering) και η αύξηση του μεγέθους των κόκκων (grain growth). Αναμένεται διατήρηση του μεγέθους της κοκκομετρίας στη ναοκλίμακα, λόγω των μεθόδων σύνθεσης που έχουν χρησιμοποιηθεί και του μικρού βαθμού συσσωμάτωσής των.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] William D. Callister, Jr., «Materials Science & Engineering – An Introduction» 7th ed. , John Wiley & Sons Inc., USA 2007
- [2] Μανωλάκος Δ., «Τεχνολογία & μηχανική σύνθετων υλικών», ΕΜΠ, Σχολή Μηχ. Μηχανικών 2010
- [3] Δρακόπουλος Ε., Δ.Π.Μ.Σ. «Κατασκευή – μοντελοποίηση και μελέτη της φυσικής και μηχανικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με νανοσωλήνες άνθρακα», ΠΑΤΡΑ 2007
- [4] «Τα σύνθετα υλικά στην αεροπορική βιομηχανία», Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε. 2013
- [5] ASTM Standards E1417 & E1135, 2014
- [6] M. W. Barsoum , «Fundamentals of Ceramic» , Taylor and Francis group, 2003
- [7] Galiotis G.,Koimtzoglou C. «The effect of interface on the fatigue performance of fibre composites in Fatigue in Composite Materials: A review of the Science and technology of the Fatigue response of Fibre-Reinforced Plastics» Woodhead publishing Ltd., 2003
- [8] Παπανικολάου Γ. «Εισαγωγή στα σύνθετα υλικά», τομέας εφαρμοσμένης μηχανικής, σχολή Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών μηχ., ΠΑΤΡΑ 1997
- [9] M. G. Bader «The Composites Market» in Comprehensive Composite Materials, 6.0, Elsevier Science Ltd.2000
- [10] J. R. Groza, R. J. Dowding, NanoStruct. Materials.,1996
- [11] P. Bowen, C. Carry, Powder Technology, 128 [2-3], 2002
- [12] F. Imoto, T. Nanataki, S. Kaneko, Ceram. Trans. 1 1988
- [13] C. K. Narula, L. P. Haack, W. Chun, H. W. Jen, G. W. Graham, J. Phys. Chem. 103, 1999
- [14] A. Kritikaki, A. Tsetsekou, J. Eur. Ceram. Soc. 29, 2009
- [15] Z. Li, Z. Li, A. Zhang, Y. Zhu, J. Eur. Ceram. Soc. 29, 2009
- [16] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, J. Eur. Ceram. Soc. 22, 2002
- [17] A. Tsetsekou and A. Papavasiliou, «Development of tailor-made alumina powders using environmentally friendly biomimetic water-based synthesis», Stockholm, Sweden 2011
- [18] Τσετσέκου Α., «ΚΕΡΑΜΙΚΑ» , Σημειώσεις μαθήματος 8<sup>ου</sup> Εξ. Μηχ. Μετ.Μετ. ΑΘΗΝΑ 2006
- [19] Bimal P. Singh, Sarama Bhattacharjee, Laxmidhar Besra, Dilip K. Sengupta, «Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C» , Orissa, India 2003
- [20] Tsiourvas D.,Tsetsekou A., Papavasiliou A., Arkas M., Boukos N. «A novel hybrid Sol – Gel method for the synthesis of highly porous silica employing hyperbranched poly(ethylenimine) as a reactive template», NTUA 2012

- [21] D. Mery, D. Astruc, «Coordination Chemistry Reviews 250» 1965–1979, 2006
- [22] C. Gao, D. Yan, «Prog. Polym. Sci.» 29 , 2004
- [23] A. V. Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, J. Controlled Release 69, 2000
- [24] M. Kramer, F. Stumbÿ, G. Grimm, B. Kaufmann, U. Kruger, M. Weber, R. Haag, «ChemBioChem», 2004
- [25] B. I. Voit, C. R. «Chimie 6», 821–832, 2003
- [26] Yueli Wena, Wei Huang, Bin Wang, «A novel method for the preparation of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite», China, 2011
- [27] Παπαδημητρίου Γ.Δ. «ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑ Ι, Εργαστηριακές Ασκήσεις» , ΑΘΗΝΑ 1999
- [28] Παπαδημητρίου Γ.Δ. «Μέθοδοι ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και μικροανάλυσης» , σημειώσεις μαθήματος ΑΘΗΝΑ 1999
- [29] Τσιάπα Ε., «Φασματοσκοπία Υπερύθρου και εφαρμογές της στην οφθαλμολογία» , Παν. Κρήτης Δ.Μ.Π.Σ. , 2008
- [30] Δρ. Βασίλειος Μπίνας, «Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία» Παν. Κρήτης, 2014
- [31] Κουιμτζή Θ., Φυτιάνου. Κ., Σαμαρά- Κωνσταντίνου.Κ., «Χημεία Περιβάλλοντος», University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 1998
- [32] GuidoBusca, «CatalysisToday», 226 (2014) 2-13
- [33] Samarshi Chakraborty, Manish Kumar, Kelothu Suresh, G. Pugazhenth, Powder Technology 256 (2014) 196–203
- [34] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) 289–294
- [35] Sandeep Badoga, Rajesh V. Sharma, Ajay K. Dalai, John Adjaye, Applied Catalysis A: General 489 (2015) 86–97
- [36] A.L. Ahmad, N.N.N. Mustafa, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2010 – 2021
- [37] A. Ananth, G. Arthanareeswaran, Huanting Wang, Desalination 287 (2012) 61–70
- [38] Preparation of continuous porous alumina nanofibers with hollow structure by single capillary electrospinning, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 436 (2013) 489– 494
- [39] J. Chandradass, M. Balasubramanian, Dong-sik Bae, Ki Hyeon Kim, Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) 363–367
- [40] Y. Adraider, Y.X. Pang, F. Nabhani, S.N. Hodgson, Z.Y. Zhang, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 5345–5349
- [41] Takeshi Tsuchida and Norio Ichikawa, Reactivity of Solids, 7 (1989) 207-217
- [42] Dharmendra Kumar Shukla, Subramanyam V. Kasisomayajula, Venkitanarayanan Parameswaran, Composites Science and Technology 68 (2008) 3055–3063
- [43] G. Ruhi, O.P. Modi, A.S.K. Sinha, I.B. Singh, Corrosion Science 50 (2008) 639–64