



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ»
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ & ΣΥΝΘΕΤΑ
ΥΛΙΚΑ»

«ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ – ΑΜΟΡΦΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΚΕΛΛΑΣ ΕΜΜ. ΠΙΖΑΝΙΑ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ

Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, άρθρο 202).

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά» του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και πραγματοποιείται την κατασκευή, την μελέτη των ιδιοτήτων, την διερεύνηση των κατευθύνσεων εφαρμογών των σύνθετων υλικών ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα και άμορφου άνθρακα.

Εντάσσεται στα πλαίσια της ευρύτερης μελέτης για τα σύνθετα υλικά του άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν σπουδαία τεχνολογική σημασία, ως υλικά της σύγχρονης τεχνολογίας. Από αυτή την ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιήθηκε υπό την καθοδήγηση του κ. Ι. Σμιτζή, Ομότιμου Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, προέκυψαν αξιόλογα αποτελέσματα, τα οποία έχουν ανακοινωθεί σε συνέδρια και δημοσιευθεί σε ένα επιστημονικό περιοδικό.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς τον κ. Ι. Σμιτζή, Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, επιβλέποντα της Διδακτορικής Διατριβής, για την επιλογή και ανάθεση του θέματος, τις πολύτιμες συμβουλές του, την καθοδήγηση του, καθώς και για το συνεχές ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της διδακτορικής διατριβής μου. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει όλα τα χρόνια που συνεργαζόμαστε, αλλά και γιατί ως μέλος της ερευνητικής του ομάδας θεωρώ ότι έχω αποκομίσει πολύτιμες γνώσεις για την μετέπειτα επιστημονική και ερευνητική μου πορεία.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται και στα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου, κ. Α. Ζουμπουλάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για την εγκάρδια ενθάρρυνση, τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις που προσέφερε σε όλα τα στάδια αυτής της εργασίας και για την πολύ καλή συνεργασία στα πλαίσια των διδακτικών και ερευνητικών δραστηριοτήτων του Εργαστηρίου, καθώς και στον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., κ. Θ. Θεοδώρου, για την θετική συνεργασία. Ευχαριστίες εκφράζονται και προς όλα τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής μου, κ. Α. Ανδρεόπουλο, κ. Α. Μοροπούλου, κ. Γ. Μπατή και κ. Κ. Χαριτίδη, Καθηγητές της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται προς τον κ. Η. Χατζηθεοδωρίδη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. για την πολύωρη παραχώρηση του φασματόμετρου Raman και για τη συμβολή του στις μετρήσεις που ελήφθησαν.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς όλους τους συνεργάτες στο Εργαστήριο, παρόντες τώρα αλλά και απόντες, διπλωματικούς, μεταπτυχιακούς φοιτητές και διδάκτορες πια, για την άριστη συνεργασία που είχαμε όλα τα χρόνια της διδακτορικής διατριβής στα πλαίσια των διδακτικών και ερευνητικών δραστηριοτήτων του Εργαστηρίου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στη Δρ. Παντελίτσα Γεωργίου, για την βοήθειά της στην εκμάθηση και στο χειρισμό της διάταξης της κυκλικής βολταμετρίας, αλλά και την γενικότερη στήριξή της.

Ευχαριστίες εκφράζονται προς το Πρόγραμμα Ηράκλειτος ΙΙ, για την σημαντική οικονομική βοήθεια, καθώς η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό

Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου και ιδιαίτερα στην κ. Υ. Καραγκιοζοπούλου και κ. Εμμ. Τσίμα, για την άψογη συνεργασία στο πλαίσιο του Προγράμματος.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου, Εμμανουήλ και Γεωργία, χωρίς την καταλυτική βοήθεια της οποίας δεν θα ήταν εφικτή η ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, καθώς και την αδερφή μου, Ελένη, για την αγάπη τους και την ηθική και όχι μόνο συμπαράσταση που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Ε.Μ.Π., καθώς και τον σύζυγό μου, Άρη και τον γιο μου, Δημήτρη, για την κατανόηση, την υπομονή και την αγάπη τους.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Μαρκέλλα Εμμ. Πιζάνια

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ
ABSTRACT

i
iv

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΝΘΡΑΚΑΣ: ΩΣ ΧΗΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΚΑΙ ΩΣ ΥΛΙΚΟ	1
1.1. Γενικά	1
1.2. Κρυσταλλική δομή του χημικού στοιχείου άνθρακα	1
1.3. Δομή ανθρακούχων υλικών	4
1.31. Βασική διάκριση ανθρακούχων υλικών	4
1.32. Μικροδομή – Μακροδομή	5
1.33. Χαρακτηριστικά των ανθρακούχων επιφανειών	6
1.4. Ταξινόμηση ανθρακούχων υλικών	8
1.41. Συνοπτική περιγραφή	8
1.42. Άμορφοι άνθρακες	10
1.43. Γραφίτης: Φυσικός – Συνθετικός	12
1.44. Νεότερες μορφές άνθρακα: Φουλλερένια – Νανοσωλήνες άνθρακα – νανοδομημένοι άνθρακες	14
1.441. Γενικά	14
1.442. Φουλλερένια	16
1.443. Νανοσωλήνες άνθρακα	17
1.45. Ίνες άνθρακα	19
1.451. Γενικά	19
1.452. Παραγωγή	24
1.453. Δομή	26
1.454. Ιδιότητες	31
1.455. Εφαρμογές	34
1.46. Κοκκώδης άνθρακας	38
1.5. Εφαρμογές ανθρακούχων υλικών	42
1.51. Συνοπτικά	42
1.52. Ηλεκτροχημικές εφαρμογές	42
1.53. Λοιπές εφαρμογές (βιοϋλικά κ.λπ.)	46
1.6. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1	47
2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΜΕΣΟ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΊΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	48
2.1. Γενικά στοιχεία περί συνθέτων υλικών	48
2.2. Οικονομικά στοιχεία συνθέτων υλικών	51
2.3. Κατηγορίες συνθέτων υλικών	53
2.4. Σύνθετα υλικά με μεταλλική και κεραμική μήτρα	59
2.5. Μέσα ενίσχυσης	60
2.51. Ανόργανες Ίνες	60
2.52. Συνήθεις οργανικές ίνες και ίνες προηγμένης τεχνολογίας	63
2.53. Σύγκριση των διαφόρων ινών	64
2.54. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας	64
2.6. Συνηθέστερες πολυμερικές μήτρες	67
2.61. Ρητίνες φορμαλδεϋδης	67
2.62. Πολυεστερικές ρητίνες (Ακόρεστοι πολυεστέρες)	70
2.63. Πολυεποξείδια (Εποξειδικές ρητίνες)	71

2.7.	Κατασκευαστικές μέθοδοι συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας	74
2.8.	Σύγκριση συνθέτων υλικών με άλλα υλικά και εφαρμογές τους	76
2.9.	Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2	78
3.	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	79
3.1.	Γενική θεώρηση	79
3.2.	Διεργασίες παραγωγής ανθρακούχων υλικών : πυρόλυση / ανθρακοποίηση και γραφίτοποίηση	80
3.21.	Πυρόλυση / Ανθρακοποίηση	80
3.22.	Καταλυτική ανθρακοποίηση	83
3.23.	Καταλυτική σύνθεση μεσοφασικής πίσσας	83
3.24.	Γραφίτοποίηση	85
3.3.	Ηλεκτροχημική οξειδωτική επεξεργασία ινών άνθρακα	86
3.4.	Ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε ανθρακούχα υλικά	87
3.5.	Χημική εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση σε ανθρακούχα υλικά	90
3.6.	Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3	92
4.	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΑΝΘΡΑΚΑ	96
4.1.	Γενικά	96
4.2.	Κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα και επεξεργασίες τους	98
4.21.	Πρόδρομα υλικά	98
4.22.	Τεχνική της υγρής διαπότισης	102
4.23.	Τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD)	103
4.24.	Προστασία του συνθέτου υλικού από την οξείδωση	106
4.241.	Αναγκαιότητα και πρώτες προσεγγίσεις	106
4.242.	Νεότερα μέτρα προστασίας	109
4.3.	Μικροδομή των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα	122
4.31.	Μικροδομή των ινών άνθρακα	122
4.32.	Μικροδομή της μήτρας άνθρακα	122
4.4.	Ιδιότητες των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα	116
4.41.	Μηχανικές ιδιότητες	116
4.42.	Θερμική αγωγιμότητα	120
4.43.	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	121
4.44.	Θερμική διαστολή	121
4.5.	Εφαρμογές και κόστος των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα	123
4.6.	Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4	125
5.	ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	129
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
6.	ΠΥΡΟΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	134

ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

6.1. Εμπορικές ίνες άνθρακα και ίνες άνθρακα από πυρόλυση εμπορικών ιών άνθρακα	134
6.11. Εμπορικές ίνες άνθρακα: Προβληματική για την προϊστορία τους	134
6.12. Διεργασία πυρόλυσης	134
6.121. Πειραματική διαδικασία	135
6.122. Αποτελέσματα και υπολογισμοί	136
6.2. Ηλεκτροχημική επεξεργασία εμπορικών ιών άνθρακα	137
6.21. Πειραματική διαδικασία	137
6.22. Αποτελέσματα	140
6.221. Στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w	141
6.222. Ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w	142
6.23. Συζήτηση αποτελεσμάτων	144
6.3. Ηλεκτροχημική επεξεργασία πυρολυμένων ιών άνθρακα	146
6.31. Πειραματική διαδικασία	146
6.32. Αποτελέσματα	147
6.321. Στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w	147
6.322. Ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w	148
6.323. Ενδιάμεση περιοχή σάρωσης δυναμικού σε πυκνό διάλυμα θειικού οξέος 96 % w/w	149
6.33. Συζήτηση αποτελεσμάτων	151
6.4. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 6	152
7. ΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	153
7.1. Σχεδιασμός πειραμάτων αποθέσεως νικελίου	153
7.2. Απόθεση νικελίου σε εμπορικές ίνες άνθρακα	157
7.21. Πειραματική διαδικασία	157
7.22. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων	157
7.3. Απόθεση νικελίου σε πυρολυμένες ίνες άνθρακα	161
7.31. Πειραματική διαδικασία	161
7.32. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων	161
7.4. Απόθεση νικελίου σε σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα	165
7.41. Πειραματική διαδικασία	165
7.42. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων	165
7.5. Έλεγχος πυρολυτικής σταθερότητας ιών άνθρακα διαφορετικής επεξεργασίας	167
7.6. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 7	168
8. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΑΝΘΡΑΚΑ	169
8.1. Κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας με ίνες	169

άνθρακα - νανοσωλήνες άνθρακα - περλίτη	
8.11. Πειραματική διαδικασία	169
8.12. Αποτελέσματα και υπολογισμοί	174
8.2. Κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα	177
8.21. Πειραματική διαδικασία	177
8.22. Αποτελέσματα και υπολογισμοί	180
8.23. Συζήτηση αποτελεσμάτων	185
9. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ	
ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ (CVD) ΠΑΝΩ ΣΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ Ή	
ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΑΝΘΡΑΚΑ	186
9.1. Πρώτες ύλες – Πειραματική διάταξη	186
9.2. Πειραματική διαδικασία	190
9.3. Αποτελέσματα	191
9.31. Προκαταρκτική μελέτη: Διεργασία χημικής εναπόθεσης	
άνθρακα από αέρια φάση σε σκόνη και έλασμα νικελίου	192
9.32. Διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση	
πάνω σε ίνες άνθρακα	197
9.33. Διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση	
πάνω σε σύνθετα υλικά άνθρακα - άνθρακα	201
9.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων	202
9.5. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 9	203
10. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ	
ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	204
10.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και	
Μικροανάλυση ακτίνων X (EDAX)	204
10.11. Μέθοδος	204
10.12. Πειραματική διαδικασία	205
10.13. Αποτελέσματα και σχολιασμός	205
10.131. Γενική περιγραφή της εφαρμογής του SEM στις ίνες	
άνθρακα	205
10.132. Συγκεντρωτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων	
της στοιχειακής ανάλυσης EDAX των ινών άνθρακα	211
10.133. Συγκριτική παράθεση φωτογραφιών SEM των	
επεξεργασμένων ινών άνθρακα	214
10.134. Παράθεση φωτογραφιών SEM των συνθέτων	
υλικών	229
10.135. Αποτελέσματα SEM/EDAX για ίνες άνθρακα μετά	
από CVD και σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και	235
μετά από CVD	
10.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	254
10.21. Μέθοδος	254
10.22. Πειραματική διαδικασία	255
10.23. Αποτελέσματα και σχολιασμός	255
10.3. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)	267
10.31. Μέθοδος	267
10.32. Πειραματική διαδικασία	275
10.33. Αποτελέσματα και σχολιασμός	275
10.4. Φασματοσκοπία Raman	286

10.41. Μέθοδος	286
10.42. Πειραματική διαδικασία	289
10.43. Αποτελέσματα και σχολιασμός/υπολογισμοί	289
10.431. Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων	289
10.432. Υπολογιστική μελέτη των καμπυλών των φασμάτων Raman	303
10.5. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 10	313
11. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	314
11.1. Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών	314
11.11. Μέθοδος	314
11.12. Αποτελέσματα και σχολιασμός	315
11.2. Ηλεκτρικές ιδιότητες συνθέτων υλικών	324
11.21. Μέθοδος	324
11.22. Αποτελέσματα και σχολιασμός	324
11.3. Θερμικές ιδιότητες συνθέτων υλικών	326
11.31. Μέθοδος	326
11.32. Αποτελέσματα και σχολιασμός	327
11.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 11	329
12. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ	330
12.1. Συζήτηση αποτελεσμάτων των φασμάτων Raman	330
12.2. Κατευθύνσεις εφαρμογών των συνθέτων υλικών ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα – άμορφου άνθρακα	333
12.3. Αριστοποίηση	334
12.4. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 12	336
13. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	337
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	342
ΣΥΝΟΠΤΙΚΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ανθρακούχα υλικά αποτελούν μια μεγάλη οικογένεια υλικών και εμφανίζουν όχι μόνο μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, αλλά και καλύπτουν ένα μεγάλο πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ανθρακούχα υλικά βασίζονται στον άνθρακα, ο οποίος παρουσιάζεται με διαφορετικές αλλοτροπικές μορφές (γραφίτης, αδάμαντας, φουλλερένια, νανοσωλήνες), με διαφορετικές μικροδομές (περισσότερο ή λιγότερο διατεταγμένες), με ποικιλία διαστάσεων από 0 έως 3D και με δυνατότητα πολλών μακροσκοπικών μορφών (από σκόνες έως ίνες, αφρούς, υφάσματα, σύνθετα υλικά κ.λπ.).

Σκοπός:

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η κατασκευή νέων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από την κατασκευή και την πυρόλυση πρόδρομων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας (δηλαδή ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης) με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου χωρίς ή με εργαστηριακή πυρόλυσή τους, μαζί με νανοσωλήνες άνθρακα. Κατά συνέπεια, η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει ανθρακούχα υλικά με αντίστοιχα πρόδρομα υλικά, απαραίτητα για την δημιουργία τους, δηλαδή: I. σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, ως νέα πολυμερικά υλικά, και II. σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και τροποποιημένες ίνες άνθρακα, ως νέα ανθρακούχα υλικά.

I. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ως πρόδρομων υλικών:

Κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης ή με εποξειδική ρητίνη και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου μίας διευθύνσεως (15 % κ.ό.), καθώς και με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά με νεολάκη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και περλίτη ως πρόσθετο. Οι κατηγορίες αυτές των συνθέτων υλικών μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητές τους. Με κριτήριο την επιλογή συνθέτου υλικού, που να συνδυάζει καλές μηχανικές ιδιότητες με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (ημιαγωγού), επιλέγεται το σύνθετο υλικό εποξειδικής μήτρας με 15% v/v ίνες άνθρακα και 5% w/w νανοσωλήνες άνθρακα. Με κριτήριο την επιλογή συνθέτου υλικού, που να συνδυάζει καλές μηχανικές ιδιότητες με καλές θερμομονωτικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (200 °C) επιλέγεται το σύνθετο υλικό νεολάκης – ινών άνθρακα – περλίτη σε ποσοστό 10% w/w.

II. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και τροποποιημένες ίνες άνθρακα για ηλεκτροαπόθεση νικελίου και εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD):

Κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από πυρόλυση στους 1000 °C κατάλληλων πρόδρομων συνθέτων υλικών, δηλαδή συνθέτων υλικών νεολάκης με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα (15% κ.ό.) χωρίς ή με νανοσωλήνες άνθρακα. Μετά την πρώτη πυρόλυση ακολουθεί ένας κύκλος εμποτισμού – πυρόλυσης, δηλαδή εμποτισμός του πυρολυμένου συνθέτου υλικού από διάλυμα ρητίνης και δεύτερη πυρόλυση. Η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά την 1^η πυρόλυση, ως προς το αρχικό σύνθετο υλικό, είναι 71.22 % w/w, ενώ μετά την 2^η πυρόλυση είναι 81.42 % w/w.

Οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα μετά την δεύτερη πυρόλυση, σε σχέση με αυτές μετά την πρώτη πυρόλυση, είναι υψηλότερες κατά 15% για την αντοχή σε διάτμηση και κατά 3.6 % για την αντοχή σε κάμψη, πράγμα που αποδίδεται στην ευνοϊκή επίδραση της διεργασίας του εμποτισμού. Η

αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από αυτές των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω των επιπλέον διεπιφανειών των τελευταίων υλικών.

Ακολούθησε απόθεση νικελίου στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Το νικέλιο που αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια του συνθέτου υλικού δρα ως καταλύτης για την Χημική Εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση, δηλ. μεθάνιο (Chemical Vapour Deposition, CVD), με την μορφή νανοδομημένου άνθρακα.

Πέραν των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, οι ίνες άνθρακα του εμπορίου που χρησιμοποιούνται στη διατριβή, λόγω της άγνωστης προέστωρίας τους, θεωρήθηκε αναγκαίο να υποστούν εργαστηριακή πυρόλυση, ώστε να προκύψουν χαρακτηρισμένες ίνες άνθρακα. Συνεπώς προέκυψαν δύο διακριτές κατηγορίες ινών άνθρακα: Ομάδα Ι: ίνες άνθρακα εμπορίου (U), Ομάδα ΙΙ: ίνες άνθρακα πυρολυμένες (P).

Για κάθε μία από τις δύο αυτές κατηγορίες ινών άνθρακα έγινε ηλεκτροχημική (οξειδωτική) επεξεργασία τους μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Κατόπιν έγινε απόθεση νικελίου στις μη επεξεργασμένες ή στις οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Ακολούθως έγινε Χημική Εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση στις ίνες άνθρακα που περιείχαν νικέλιο.

Οι παράγραφοι, που ακολουθούν, σχετίζονται με την αξιολόγηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την απόθεση νικελίου, καθώς και των παραμέτρων που επηρεάζουν την εναπόθεση άνθρακα, ως νανοδομημένου άνθρακα. Η αξιολόγηση αυτών των υλικών βασίζεται στις μεθόδους SEM/EDAX, XRD, XPS και Φασματοσκοπία Raman.

Ανάλυση της δομής της διατριβής:

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από δύο μέρη: Ι. Θεωρητικό μέρος, όπου γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των επιμέρους αντικειμένων που αφορούν την διατριβή και ΙΙ. Πειραματικό μέρος, όπου συστηματικά μελετώνται τα υλικά ως προς τη σύνθεση/ κατασκευή και τον χαρακτηρισμό τους.

Στο Θεωρητικό μέρος (Κεφάλαια 1 – 4) συνοψίζονται τα δεδομένα της βιβλιογραφίας με την εξής σειρά: Στο Κεφάλαιο 1 αναλύεται η κρυσταλλική δομή του άνθρακα, ως χημικό στοιχείο, που εμφανίζει τις ενδιαφέρουσες αλλοτροπικές μορφές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Γίνεται αναφορά στην δομή των ανθρακούχων υλικών και στην ταξινόμησή τους με βάση την μακροσκοπική μορφή τους. Στα ανθρακούχα υλικά περιλαμβάνονται και οι ίνες άνθρακα, οι οποίες έχουν κεντρικό ρόλο στην παρούσα διδακτορική διατριβή, αλλά και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Αναφέρονται, τέλος, ενδεικτικές εφαρμογές των ανθρακούχων υλικών. Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναφορά στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα. Παρατίθενται οικονομικά στοιχεία για τα σύνθετα υλικά, αναφέρονται οι κατηγορίες τους, καθώς και τα σύνθετα υλικά μη πολυμερικής μήτρας, που δεν αποτελούν αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής. Τα μέσα ενίσχυσης, συμπεριλαμβανομένων και των ινών άνθρακα αποτελούν μέρος του Κεφαλαίου 2 και, τέλος, αναλύονται τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας, με ειδική αναφορά στις κατασκευαστικές μεθόδους τους και επιχειρείται σύγκρισή τους με άλλα υλικά και αναφέρονται εφαρμογές τους. Στο Κεφάλαιο 3 αναφέρονται στοιχεία σχετικά με τη διεργασία πυρόλυσης/ ανθρακοποίησης, καθώς και για τις διεργασίες της ηλεκτροχημικής οξειδωτικής επεξεργασίας των ινών άνθρακα, της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου σε ανθρακούχα υλικά και της χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση σε ανθρακούχα υλικά. Στο τελευταίο κεφάλαιο του Θεωρητικού μέρους της

διδασκαλικής διατριβής, περιγράφονται στοιχεία για τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα, ειδικότερα αναλύονται οι τεχνικές κατασκευής τους, η μικροδομή τους και οι σημαντικές ιδιότητές τους, όπως οι μηχανικές ιδιότητες, η θερμική και ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Τέλος παρατίθενται στοιχεία για τις εφαρμογές και το κόστος των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται ο σκοπός της διδακτορικής διατριβής, όπου παρατίθενται και τα διαγράμματα ροής των διεργασιών και των μεθόδων χαρακτηρισμού των παραγόμενων υλικών.

Στα επόμενα Κεφάλαια του Πειραματικού μέρους (Κεφάλαια 6 – 13), παρουσιάζονται οι μέθοδοι που ακολουθούνται και τα πειραματικά αποτελέσματα τους. Συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 6 και στο Κεφάλαιο 7 δίνεται η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας σάρωσης, στο μεν 6^ο κεφάλαιο για την ηλεκτροχημική επεξεργασία (οξειδωση) των ιών άνθρακα και στο δε 7^ο κεφάλαιο για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου πάνω στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα, καθώς και των σύνθετων υλικών άνθρακα – άνθρακα. Επίσης στο Κεφάλαιο 6 αναφέρεται η σημασία της εργαστηριακής επεξεργασίας, με τη διεργασία της πυρόλυσης, των ιών άνθρακα του εμπορίου, λόγω της άγνωστης προϊστορίας τους. Στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζεται η κατασκευή τριών ομάδων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας: α) σύνθετο μήτρας ρητίνης νεολάκη – ιών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα του εμπορίου, β) σύνθετα μήτρας ρητίνης νεολάκης – ιών άνθρακα – περλίτη και γ) σύνθετα εποξειδικής ρητίνης ιών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα του εμπορίου. Από την (α) ομάδα των συνθέτων υλικών προκύπτουν τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα, με πυρόλυση σε ειδικό φούρνο στους 1000^ο C. Ακολουθώντας στο Κεφάλαιο 9 αναλύεται η διεργασία της Χημικής Εναπόθεσης άνθρακα μέσω αέριας φάσης (Chemical Vapor Deposition, CVD), σε εργαστηριακή διάταξη, όπου ως υποστρώματα χρησιμοποιούνται σκόνη νικελίου, έλασμα νικελίου, ίνες άνθρακα με αποθεωμένο νικέλιο στην επιφάνειά τους μέσω ηλεκτροαπόθεσης (με ή χωρίς προηγούμενη οξειδωτική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας) και σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα, με ή χωρίς αποθεωμένο νικέλιο. Στο Κεφάλαιο 10 παρουσιάζονται όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό της δομής των μέσων ενίσχυσης και των συνθέτων υλικών (SEM-EDAX, XRD, XPS και Raman). Στο Κεφάλαιο 11 παρατίθενται οι μέθοδοι και τα αποτελέσματα για την μέτρηση της αντοχής σε κάμψη και διάτμηση των συνθέτων υλικών τόσο πολυμερικής μήτρας όσο και των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, καθώς και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Ειδικά για τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας νεολάκης με περλίτη και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα προσδιορίζεται ο συντελεστής θερμικής τους αγωγιμότητας και μελετάται η θερμική τους σταθερότητα. Στο Κεφάλαιο 12 γίνεται συσχέτιση των αποτελεσμάτων προκειμένου να αριστοποιηθούν οι συνθήκες παραγωγής των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα. Με βάση τις εφαρμογές συγκεκριμένων μορφών άνθρακα (άμορφοι άνθρακες: επικαλύψεις μαγνητικών σκληρών δίσκων, βιοϊατρικές επικαλύψεις, γραφίτικός άνθρακας και επίσης νανοσωλήνες άνθρακα: για μπαταρίες, δομικά και αγωγή σύνθετα, φωτονικές διατάξεις κλπ), προτείνονται κατευθύνσεις εφαρμογών των συγκεκριμένων νέων υλικών. Τέλος, στο Κεφάλαιο 13 παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διδακτορική διατριβή.

Τα συγκεκριμένα νέα υλικά που προέκυψαν, τόσο οι τροποποιημένες ίνες άνθρακα (ηλεκ/κά οξειδωμένες και με απόθεση Ni), καθώς και τα σύνθετα υλικά C-C με απόθεση Ni αποτελούν κατάλληλα υποστρώματα για την εναπόθεση νανοδομημένου άνθρακα. Οι εφαρμογές τους μπορεί να είναι συνδυαστικές στα πεδία που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

ABSTRACT

Carbon-based materials constitute a large family of materials, attracting both great scientific interest and exhibiting a wide range of technological applications. This is due to the fact that carbonaceous materials are based on carbon, which comes in different allotropes (graphite, diamond, fullerenes, nanotubes), in different microstructures (more or less ordered), in a variety of dimensions from 0 to 3D and in many macroscopic forms (from powder to fibres, foam, cloths, composite materials etc.).

Scope:

The scope of this doctoral thesis is the manufacture of new carbon – carbon composites (C-C), after the manufacture and pyrolysis of precursor composites consisting of polymeric matrix (i.e. phenol - formaldehyde resin, novolac category), commercial carbon fibres, as a reinforcing agent, with or without laboratory-based pyrolysis, alongside with carbon nanotubes. As a result, this doctoral thesis includes carbonaceous materials with respective precursor materials, mandatory for their manufacture, that is: I. polymeric matrix composites, as new polymer materials, and II. carbon-carbon composites and treated carbon fibres, as new carbonaceous materials.

I. Polymer matrix composites as precursor materials:

New composites of polymer matrices were manufactured with phenol - formaldehyde resin, novolac category, or with epoxy resin and commercial unidirectional carbon fibres (15 % v/v) as reinforcement, as well as with the addition of carbon nanotubes. New composites were also manufactured consisting of novolac resin, carbon fibres reinforcement and with perlite as an additive. These composites categories were studied regarding their mechanical, electrical and thermal properties. Having as a criterion the selection of a composite material that can combine good mechanical properties together with good electrical conductivity (semiconductor), the composite of epoxy matrix of 15% v/v carbon fibres and 5% w/w carbon nanotubes is chosen. Having as a criterion the selection of a composite that can combine good mechanical properties together with good thermal insulating properties as well as thermal stability in a fairly high temperature (200 °C) the composite of novolac – carbon fibres – perlite in the percentage of 10% w/w is chosen.

II. Carbon-carbon composites and treated carbon fibres for the electrodeposition of nickel and the Chemical Vapour Deposition of carbon (CVD):

New carbon – carbon composites were manufactured, after pyrolysis at 1000 °C of proper precursor composites, that is of composites of novolac resin having as reinforcement carbon fibres (15% v/v), with or without carbon nanotubes. Following the first pyrolysis there is a round of impregnation – pyrolysis, i.e. impregnation of the pyrolysed composite by resin solution and a subsequent second pyrolysis. Carbon yield (C) after the 1st pyrolysis, as to the initial composite, is 71.22 % w/w, whereas after the 2nd pyrolysis it is 81.42 % w/w.

The mechanical properties of the carbon – carbon composites after the second pyrolysis, compared to those after the first pyrolysis, are 15% higher regarding the shear strength and 3.6 % higher regarding the flexural strength, with this being attributed to the beneficial impact of the impregnation process. The shear strength and flexural strength of the carbon – carbon composite without carbon nanotubes is

slightly higher than those of the carbon – carbon composites with carbon nanotubes, due to the extra interphases of the latter materials.

The following process is nickel deposition on carbon – carbon composites by cyclic voltammetry. The nickel that is deposited on the surface of the composite acts as a catalyst for the Chemical Vapour Deposition (CVD), using methane, of carbon in the form of nanostructured carbon.

Apart from the carbon – carbon composites, the commercial carbon fibres used in this doctoral thesis, because of their unknown industrial history, were pyrolysed in the laboratory, in order to acquire better characterized carbon fibres. Therefore, two distinct categories of carbon fibres are presented: Group I: commercial carbon fibres (U), Group II: pyrolysed carbon fibres (P).

Electrochemical (oxidative) pretreatment via cyclic voltammetry was performed for each of the two above mentioned carbon fibres categories.

Then there was nickel deposition on the untreated or the oxidative-treated carbon fibres by cyclic voltammetry. Subsequently, Chemical Vapour Deposition was performed using as support carbon fibres having nickel.

The following paragraphs are about the evaluation of the parameters affecting the nickel deposition, as well as the parameters affecting the carbon deposition, in the form of nanostructured carbon. The evaluation of these materials is based on the SEM/EDAX, XRD, XPS methods and Raman Spectroscopy.

Doctoral thesis structure analysis:

The doctoral thesis consists of two sections: I. Theoretical section that deals with systematic literature survey and II. Experimental section, in which the materials are systematically studied as for their synthesis/ manufacture and characterization.

In the Theoretical section (Chapters 1 – 4) the data of the literature are summarized in the following order: In Chapter 1, the structure of carbon is analyzed, as a chemical element having the interesting aforementioned allotropes. There is reference to the carbonaceous materials structure and to their classification based on their macroscopic structure. Within the carbonaceous materials we have the carbon fibres, which play a central part in this doctoral thesis, and the same applies to the carbon nanotubes. Indicative applications for carbonaceous materials are also referred to.

In Chapter 2 composite materials consisting of polymer matrix using carbon fibres as reinforcement are referred to. Financial data for the composites are given, their categories are given, as well as the non-polymer matrix composites, which do not form a part for this doctoral thesis. The reinforcement materials, including the carbon fibres are part of Chapter 2 and, finally, the polymer matrix composites are analysed, with special reference to their manufacture methods, with an attempted comparison between them and other materials, while some of their applications are also referred to.

In Chapter 3 data on the pyrolysis/ carbonization process, as well as on the following processes of electrochemical oxidative treatment of carbon fibers, of nickel electrodeposition on carbonaceous materials and of chemical vapour deposition of carbon on carbonaceous materials are referred to. In the last chapter of the Theoretical section of this doctoral thesis, data on carbon – carbon composites, and specifically their manufacture techniques, their microstructure and their basic properties, such as the mechanical properties, their thermal and electrical conductivity are described. Concluding, data on the applications and the cost of carbon – carbon composites are referred to. In Chapter 5 the scope of this doctoral thesis is presented,

with the flow charts of the processes and the methods of characterization of the produced materials given.

In the following Chapters of Experimental section (Chapters 6 – 13), the methods used and their experimental results are presented. Particularly, in Chapter 6 and in Chapter 7 the cyclic voltammetry technique is given, for the electrochemical treatment (oxidation) of carbon fibres in Chapter 6 and for the nickel electrodeposition on the surface of carbon fibres, as well as of the carbon – carbon composites in the 7th Chapter. Also in Chapter 6 the importance of laboratory process of the commercial carbon fibres, due to their unknown history, via pyrolysis, is referred to. In Chapter 8 the manufacture of three groups of polymer matrix composites is presented: a) composites consisting of novolac resin matrix – carbon fibres – commercial carbon nanotubes, b) composites consisting of novolac resin matrix – carbon fibres – perlite and c) composites consisting of epoxy resin matrix – carbon fibres – commercial carbon nanotubes. Group (a) composites are used as precursors for carbon – carbon composites, via pyrolysis in a suitable furnace at 1000° C. Subsequently in Chapter 9 the Chemical Vapour Deposition (CVD) process is analysed, where nickel powder, nickel foil, carbon fibres with deposited nickel on their surface through electrodeposition (with or without prior oxidative treatment by cyclic voltammetry) and a carbon – carbon composite, with or without deposited nickel on its surface, are used as supports for the catalytic deposition of carbon. In Chapter 10 all methods (SEM-EDAX, XRD, XPS και Raman) used for the characterization of the structure of the reinforcement and the composites are presented. In Chapter 11 the methods and results for the measurement of shear and flexural strength of the composites both those of polymer matrix and those of carbon – carbon composites, as well as their electrical conductivity are referred to. Especially for the composites of polymer matrix (novolac) with perlite and carbon fibres as reinforcing agent their thermal conductivity coefficient is defined and their thermal stability is studied. In Chapter 12 there is a correlation of the results to optimize the conditions of the manufacture of carbon – carbon composites. Based on the applications of specific carbon forms (amorphous carbons: magnetic hard disk coatings, biomedical coatings, graphitic carbon and, also, carbon nanotubes: for batteries, structural and conductive composites, photonic devices etc.), directions for the applications of these new materials are suggested. Concluding, in Chapter 13 all the final conclusions for this doctoral thesis are presented.

The new manufactured materials, both the modified carbon fibres (electrically oxidized and with Ni deposition), and the C-C composites, with Ni deposited on them, are suitable supports for the deposition of nanostructured carbon. These materials can be applied in all and every of the aforementioned fields.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΝΘΡΑΚΑΣ: ΩΣ ΧΗΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΚΑΙ ΩΣ ΥΛΙΚΟ

1.1. Γενικά

Ο άνθρακας λόγω των διαφορετικών αλλοτροπικών του μορφών (γραφίτης, αδάμαντας, φουλλερένια, νανοσωλήνες) και λόγω των διαφόρων μικροδομών (περισσότερο ή λιγότερο διατεταγμένων), της πλούσιας ποικιλίας διαστάσεων από 0 έως 3D και της δυνατότητας να υπάρχει σε πολλές μακροσκοπικές μορφές (από σκόνες έως ίνες, αφρούς, υφάσματα, σύνθετα κ.λπ.) συνιστά μια μεγάλη ποικιλία ανθρακούχων υλικών. Η σημασία των παραδοσιακών, αλλά και νέων παραγόμενων ανθρακούχων υλικών δεν περιορίζεται μόνο στο επιστημονικό ενδιαφέρον που αυτά παρουσιάζουν, αλλά πολύ περισσότερο αφορά την τεχνολογική εφαρμογή τους σε μια μεγάλη ποικιλία περιοχών. Οι απαιτήσεις που τίθενται για το υλικό σε κάθε μία από αυτές τις εφαρμογές είναι διαφορετικές. Αυτό σημαίνει ότι στο κάθε πεδίο εφαρμογής απαιτείται ένας διαφορετικός συνδυασμός ιδιοτήτων του υλικού, που με τη σειρά του σημαίνει μια διαφορετική δομή και μία διαφορετική τεχνολογία παραγωγής ή διαφορετική αριστοποίηση των παραμέτρων της παραγωγής του αντίστοιχου υλικού [1].

Ακολούθως περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του χημικού στοιχείου άνθρακα, η δομή των ανθρακούχων υλικών, γίνεται ταξινόμηση βασικών ανθρακούχων υλικών και τέλος παρουσιάζονται σημαντικές εφαρμογές των ανθρακούχων υλικών.

1.2. Κρυσταλλική δομή του χημικού στοιχείου άνθρακα

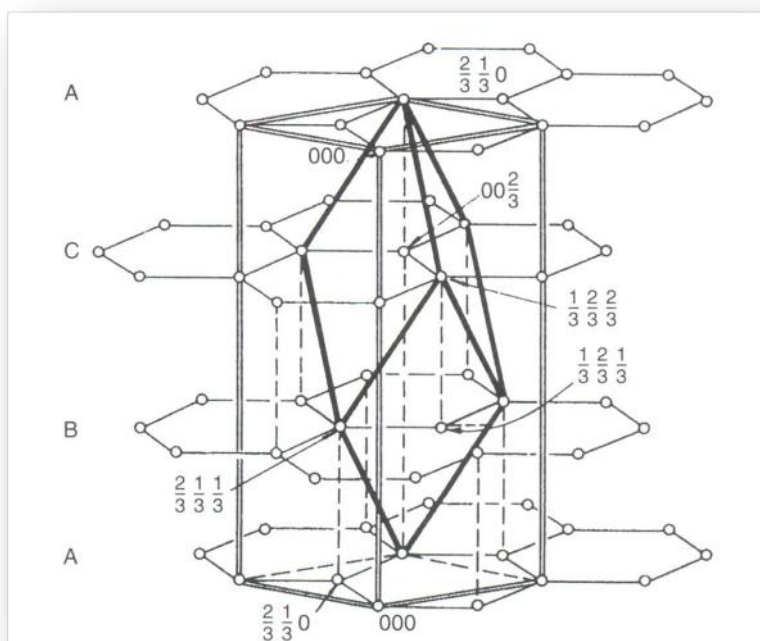
Ο άνθρακας είναι στοιχείο που μπορεί να υπάρχει σε διάφορες στερεές αλλοτροπικές μορφές. Η πιο μαλακή μορφή που απαντάται στη φύση είναι αυτή του γραφίτη, η οποία υπάρχει συνήθως σε εξαγωνική και ενίοτε σε ρομβοεδρική μορφή, ενώ η πιο σκληρή μορφή είναι αυτή του αδάμαντα. Στον γραφίτη, τα άτομα είναι διευθετημένα σε δυο διαστάσεις, μορφής φύλλων, με πολυμερική δομή. Κάθε φύλλο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα τηγμένο σύστημα εξαγώνων. Τα παράλληλα επίπεδα των εξαγώνων είναι συνδεδεμένα με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals και η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών φύλλων είναι περίπου 0.335 nm. Μόνο τρία από τα ηλεκτρόνια σθένους στα άτομα άνθρακα συμμετέχουν στο σχηματισμό sp^2 υβριδικών δεσμών και αυτό σημαίνει ότι το τέταρτο ηλεκτρόνιο σχηματίζει ένα π -δεσμό με το αντίστοιχο ηλεκτρόνιο ενός γειτονικού ατόμου άνθρακα. Δεδομένου ότι το ζεύγος των π -ηλεκτρονίων μπορεί να αποσυνδεθεί εύκολα με χαμηλή ενέργεια, ο γραφίτης είναι καλός ηλεκτρικός αγωγός, το οποίο είναι σημαντικό χαρακτηριστικό για εφαρμογές σε κελία καυσίμου. Τα π -ηλεκτρόνια στον γραφίτη μπορούν να επιδράσουν σε άτομα άλλων στοιχείων χωρίς να διαρρηγνύεται η δομή των επιπέδων. Ορισμένα αντιδρώντα άτομα, μόρια ή ιόντα μπορούν να παρεμβληθούν μεταξύ των επιπέδων και να προκαλέσουν είτε αύξηση είτε μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [2].

Το στοιχείο άνθρακας βρίσκεται στην τέταρτη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Το στοιχείο έχει ατομικό αριθμό 6, ενώ παρουσιάζει πυκνότητα που εξαρτάται από την κρυσταλλική κατάστασή του. Η μάζα του ισοτόπου ^{12}C προσδιορίστηκε το 1962 ως το πρότυπο για τον προσδιορισμό της ατομικής μάζας και των υπολοίπων στοιχείων. Ο άνθρακας, πέραν από τη μορφή του αδάμαντα και του γραφίτη,

βρίσκεται και υπό άλλες μορφές ως αιθάλη, κωκ, ενεργός άνθρακας, ίνες, φουλλερένια, νανοσωλήνες, κ.ά.

Παρακάτω ταξινομούνται οι τύποι εμφάνισης του άνθρακα ως γραφίτη και ως αδάμαντα [3].

Ο **γραφίτης** (graphite) είναι μια αλλοτροπική μορφή του στοιχείου άνθρακας που αποτελείται από επίπεδα εξαγωνικά με διατεταγμένα άτομα άνθρακα σε ένα επίπεδο, συμπυκνωμένου συστήματος δακτυλίων. Τα επίπεδα βρίσκονται στοιβαγμένα το ένα παράλληλο στο άλλο. Υπάρχουν δυο αλλοτροπικές μορφές με διαφορετικές στοιβαγμένες διατάξεις: εξαγωνική και ρομβοεδρική. Οι χημικοί δεσμοί μέσα σε κάθε επίπεδο είναι ομοιοπολικοί με sp^2 υβριδοποίηση. Οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των επιπέδων είναι τύπου Wan der Waals, δηλαδή ασθενείς δευτερεύουσες δυνάμεις. Ο όρος γραφίτης χρησιμοποιείται επίσης κοινώς, αλλά εσφαλμένα, για να περιγράψει υλικά γραφίτη, π.χ. υλικά που αποτελούνται από γραφιτικό άνθρακα και παρασκευάζονται από οργανικά υλικά με κατεργασίες σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 2500 K, αν και μια τέλεια δομή γραφίτη δεν είναι παρούσα [4]. Η δομή του τέλειου κρυστάλλου του γραφίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 1/1. Λόγω της δομής στοιβάδων που παρουσιάζει ο γραφίτης, με σύνδεση των στοιβάδων μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, τα επίπεδα των στοιβάδων μπορούν εύκολα να παραμορφωθούν (υποστούν στρέβλωση) με εξάσκηση διατμητικών δυνάμεων. Ως εκ τούτου, εκτός από την τυπική εξαγωνική μορφή του γραφίτη υπάρχουν διάφορες μορφές προσομοιάζουσες με τον γραφίτη λόγω στρέβλωσης των επιπέδων.



Σχήμα 1/1. Ρομβοεδρική δομή μοναδιαίας κυψελίδας του γραφίτη [5]

Ο **εξαγωνικός γραφίτης** (hexagonal graphite) είναι η θερμοδυναμικά σταθερή μορφή γραφίτη με μια ακολουθία στοιβάξης ABAB των επιπέδων. Ο εξαγωνικός γραφίτης είναι θερμοδυναμικά σταθερός κάτω από 2600 K και 60 kbar. Η χρήση του όρου γραφίτης αντί για τον πιο ακριβή όρο εξαγωνικός γραφίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί από την άποψη ότι ο ρομβοεδρικός γραφίτης απαντάται σε μικρό ποσοστό [4].

Ο **ρομβοεδρικός γραφίτης** (rhombohedral graphite) είναι θερμοδυναμικά ασταθής μορφή του γραφίτη με μια ακολουθία ABCABC των επιπέδων. Η δομή του ρομβοεδρικού γραφίτη μπορεί να θεωρηθεί καλύτερα ως μια ελαττωματική στοίβαξη του εξαγωνικού γραφίτη. Ο ρομβοεδρικός γραφίτης δεν μπορεί να απομονωθεί σε καθαρή μορφή (ο φυσικός γραφίτης και οι εργαστηριακά προερχόμενοι περιέχουν μικρότερο ποσοστό από 40% ρομβοεδρικής μορφής, σε συνδυασμό με εξαγωνική μορφή). Παρασκευάζεται από διατμητικό αποσχηματισμό του εξαγωνικού γραφίτη και μετασχηματίζεται προοδευτικά στην εξαγωνική μορφή (ABAB) με θέρμανση πάνω από τους 1600 έως τους 1900 °C [4].

Ο **αδάμαντας** ή το **διαμάντι** (diamond) είναι μια αλλοτροπική μορφή του στοιχείου άνθρακα με κυβική δομή, το οποίο είναι θερμοδυναμικά σταθερό σε πιέσεις πάνω από 60 kbar σε θερμοκρασία δωματίου, μετασταθές σε ατμοσφαιρική πίεση και σε χαμηλές πιέσεις μετατρέπεται σε γραφίτη ταχέως σε θερμοκρασίες πάνω από 1900 K. Ο χημικός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι ομοιοπολικός με sp^3 υβριδοποίηση [4]. Ο αδάμαντας αποτελείται από άτομα άνθρακα σε τετραεδρική κατάσταση με διευθέτηση χωρίς στρέβλωση σχηματίζοντας τυπικό κυβικό πλέγμα. Δεδομένου ότι στο πλέγμα του αδάμαντα όλοι οι δεσμοί είναι εξίσου ισχυροί και άκαμπτοι, είναι δύσκολο να εμφανιστεί στρέβλωση. Είναι βέβαια δυνατόν να συμβαίνουν ορισμένες μετακινήσεις και πλαστική ροή σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά η δομή του αδάμαντα δεν επιτρέπει τον υψηλό βαθμό στρέβλωσης που παρατηρείται στη δομή του γραφίτη. Κατά συνέπεια, ο αδάμαντας βρίσκεται μόνο στην κρυσταλλική κατάσταση και οι σταθερές του πλέγματος ποτέ δεν διαφέρουν. Λόγω των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών, οι οποίοι εμποδίζουν εύκολη διολίσθηση σε όλα τα δυνατά επίπεδα, ο αδάμαντας είναι σκληρός και ψαθυρός (όταν θραύεται) [1].

Οι δύο μορφές του γραφίτη και του αδάμαντα διαφέρουν στις φυσικές και χημικές ιδιότητες λόγω της διαφορετικής δομής τους, δηλαδή λόγω της διαφορετικής διατάξεως των ατόμων και των διαφορετικών δεσμών μεταξύ ατόμων. Ο αδάμαντας ($\rho=3,515 \text{ g/cm}^3$) έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από τον γραφίτη ($\rho=2,266 \text{ g/cm}^3$). Ο γραφίτης όμως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 1 bar είναι σταθερότερος κατά 2,887 KJ/mol. Από τις πυκνότητες συμπεραίνεται ότι για την μετατροπή του γραφίτη σε αδάμαντα πρέπει να εξασκηθεί πίεση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες πρέπει να εξασκηθούν πολύ υψηλές πιέσεις για να οδηγήσουν σε μετατροπή γραφίτη προς αδάμαντα [1].

1.3. Δομή ανθρακούχων υλικών

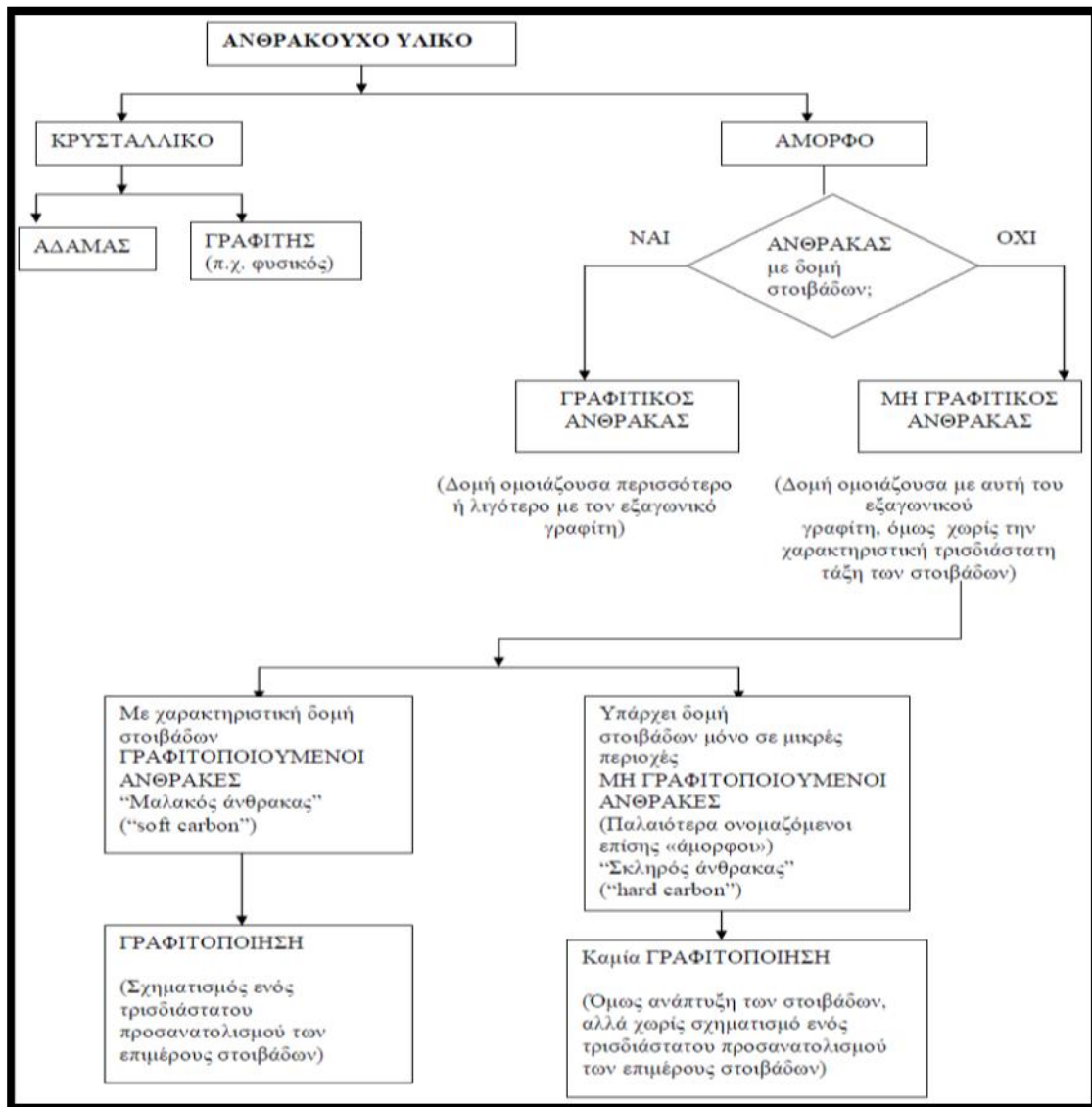
1.31. Βασική διάκριση ανθρακούχων υλικών

Η διάκριση των ανθρακούχων υλικών με βάση το είδος της δομής τους και τη διεργασία γραφίτιοποίησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1/2. Αυτή η κατάταξη περιλαμβάνει τις κρυσταλλικές και τις άμορφες δομές και την κατάταξη ανάλογα με τις δομές των στοιβάδων και τον προσανατολισμό τους.

Προκειμένου για την γραφίτιοποίηση, αυτή ορίζεται ως η δημιουργία μιας κανονικής στοιβάξεως των γραφίτικών στοιβάδων. Η γραφίτιοποίηση δεν εμφανίζεται ούτε στους γραφίτιοποιούμενους άνθρακες πριν αυτοί θερμανθούν (απουσία οξυγόνου) πάνω από 2.500 °C. Η θερμοκρασιακή περιοχή συνήθως από 2.500 έως 3.000 °C ονομάζεται θερμοκρασιακή περιοχή γραφίτιοποίησης. Σε αυτήν την θερμοκρασία υποτίθεται ότι κενοί χώροι που υπάρχουν στη γραφίτική στοιβάδα αποκτούν έμμεσα αρκετή κινητικότητα για να απομακρύνουν ελαττωματικές θέσεις. Οι γραφίτιοποιούμενοι άνθρακες γίνονται μαλακοί, καθ' όσον ελαττώνεται η συνοχή μεταξύ των στοιβάδων και άγουν πολύ έντονα τόσο την θερμότητα όσο και τον ηλεκτρισμό, διότι έχουν απομακρυνθεί οι θέσεις παγιδεύσεως των ηλεκτρονίων ή της θερμότητας [1].

Οι πολυμερείς άνθρακες υποτίθεται ότι είναι μια μεγάλης στρεβλώσεως μορφή του γραφίτικού κρυστάλλου, που περιέχουν περισσότερο ταινίες παρά στοιβάδες. Στους πολυμερείς άνθρακες υπάρχουν δηλαδή πολυαρωματικές στοιβάδες σε παράλληλες θέσεις, αλλά χωρίς να σχηματίζεται ένα ορισμένο τρισδιάστατο πλέγμα. Οι πολυαρωματικές στοιβάδες αυτές καθ' εαυτές έχουν ατέλειες. Υπάρχει μια ισχυρή σύνδεση μεταξύ στοιβάδων και μερικές φορές υπάρχουν διασταυρώσεις μεταξύ των ταινιών ή των πλακών, που οφείλονται στο τρόπο τοποθέτησεως των πολυαρωματικών στοιβάδων. Γι' αυτό ο πολυμερής άνθρακας δεν μπορεί να μετατραπεί στη γραφίτική δομή με θερμική επεξεργασία πάνω από 2.600 °C, καθ' όσον δεν μπορεί να καταστραφεί η προηγούμενη μορφολογία των ελαττωματικών θέσεων και των συνδέσεων/διασταυρώσεων των στοιβάδων που συνεπάγονται μεγάλη συνοχή μεταξύ τους. Έτσι ο πολυμερής άνθρακας χαρακτηρίζεται ως μη γραφίτιοποιούμενος άνθρακας [1].

Συνήθως η πυρόλυση ενός πολυμερούς που διεξάγεται σε στερεά φάση οδηγεί σε τόσο υπερβολική κρυσταλλική αταξία, ώστε ακόμη και μια διεργασία γραφίτιοποίησης στους 3.300 °C δεν ελαττώνει ουσιαστικά αυτή την αταξία [1]. Πέραν της κατάταξης των ανθρακούχων υλικών με βάση το είδος της δομής τους και τη διεργασία γραφίτιοποίησης (Σχήμα 1/2), στο Κεφάλαιο 1.4 παρατίθεται αναλυτικότερα η ταξινόμηση των ανθρακούχων υλικών και ειδικότερα στο 1.42 τα σχετικά με τους άμορφους άνθρακες.



Σχήμα 1/2. Κατάταξη ανθρακούχων υλικών με βάση το είδος της δομής τους και τη διεργασία γραφίτιοποίησης [1]

1.32. Μικροδομή – Μακροδομή

Ως **μικροδομή** χαρακτηρίζεται το είδος της τάξεως των ατόμων σε συνθετικά ανθρακούχα (και γραφίτικα) υλικά. Αυτή προσδιορίζεται κυρίως από περίθλαση ακτίνων X στο συγκεκριμένο υλικό. Με βάση την μικροδομή μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ γραφίτικης και μη γραφίτικης μορφής των ανθρακούχων υλικών (που αποτελούνται από το χημικό στοιχείο άνθρακα).

Αυτό σημαίνει ότι γίνεται διάκριση μεταξύ υλικών, στα οποία οι στοιβάδες άνθρακα διευθετούνται τρισδιάστατα με περιοδικότητα, όπως είναι η περίπτωση του εξαγωνικού γραφίτη και υλικών, στα οποία τα άτομα άνθρακα πράγματι σχηματίζουν παράλληλες στοιβάδες τοποθετημένες η μια πάνω στην άλλη, χωρίς όμως να διατηρείται μια ορισμένη τάξη "στοιβάξεως" μεταξύ των στοιβάδων [1].

Πέραν από την μικροδομή των ανθρακούχων υλικών υπάρχει και η **μακροδομή** τους. Η τελευταία περιγράφεται κυρίως από την κοκκομετρία (δηλαδή το μέγεθος, την κατανομή μεγέθους και την διάταξη των αρχικών ανθρακούχων συστατικών που

χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του τελικού μορφοποιημένου σώματος), την ανισοτροπία (οφειλομένη στη περισσότερο ή λιγότερο υπάρχουσα γραφική δομή) και το πορώδες (δηλαδή ο συνολικός όγκος πόρων, το μέγεθος των πόρων, η κατανομή των πόρων και η μορφή τους) [1]. Ακολούθως περιγράφονται συνοπτικά το **πορώδες και η πορώδης δομή των ανθρακούχων υλικών**.

Σύμφωνα με την IUPAC, οι πόροι μπορούν να διακριθούν σε μικροπόρους (διάμετρος πόρου < 2 nm), μεσοπόρους (2 nm ≤ διάμετρος πόρου < 50 nm) και μακροπόρους (διάμετρος πόρου > 50 nm). Έρευνες έχουν δείξει ότι οι μικροπόροι συμβάλλουν μεγιστοποιώντας χώρους για την αποθήκευση ιόντων και σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου κατά την διαδικασία φόρτισης – εκφόρτισης. Οι μεσοπόροι παρέχουν μονοπάτια γρήγορης μεταφοράς μάζας στην εσωτερική επιφάνεια, ενώ οι μακροπόροι μπορούν να δρουν ως αποθηκευτικοί ρυθμιστικοί χώροι ιόντων (ion-buffer reservoirs) προς ελαχιστοποίηση των αποστάσεων διάχυσης. Σε πολλές περιπτώσεις «ενός τρόπου» (ομοιόμορφου) (unimodal) μικρο-, μεσο- και μακροπορώδους ανθρακούχου υλικού δεν μπορούν να ικανοποιηθούν οι υψηλές απαιτούμενες επιδόσεις εφαρμογών (high performance applications). Έτσι ιεραρχημένου πορώδους άνθρακες [hierarchical porous carbons (HPCs)] που ταυτόχρονα κατέχουν ορθολογικά «πολλαπλών τρόπων» (multimodal) κατανομές μεγέθους πόρων από μικρο-, μεσο- ή /και μακρο- πόρους, προτείνονται ως υποσχόμενα υποψήφια υλικά ηλεκτροδίων σε διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σχεδόν όλα τα πορώδη ανθρακούχα υλικά περιέχουν πολλούς ή λίγους μικροπόρους. Λίγοι μικροπόροι δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης, κατά την οποία απομακρύνονται τα ετεροάτομα, όπως O, N, H, και ουσίες που περιέχουν άνθρακα στα πρόδρομα πολυμερή. Πολλοί μικροπόροι δημιουργούνται λόγω μερικής καύσης (burn-off) κατά τη διάρκεια της διεργασίας ενεργοποίησης (activation process) π.χ. με αντίδραση με υδρατμό ή διοξείδιο του άνθρακα [6].

Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη νέας γενιάς διατάξεων, για «πράσινη» αποθήκευση ενέργειας, όπως οι υπερπυκνωτές, οι μπαταρίες ιόντος λιθίου και τα κελία καυσίμου, έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Οι πορώδεις άνθρακες είναι ιδανικά υποψήφια υλικά για τέτοιες διατάξεις [6, 7]. Οι πορώδεις άνθρακες μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δυο κατηγορίες:

- α) στους αφρούς άνθρακα με επιθυμητή αρχιτεκτονική πόρων για δομικές και θερμικές εφαρμογές, που πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί ως οδηγοί αντιγραφής (templates) στην παραγωγή κεραμικών [8] και
- β) στους ενεργοποιημένους άνθρακες (activated carbons) που αποτελούνται από πορώδεις άνθρακες με πρόσθετα επιφανειακά ενεργές χημικές ομάδες. Οι πορώδεις άνθρακες, ειδικά οι ενεργοποιημένοι άνθρακες αποτελούν έναν από τους πιο σημαντικούς τύπους βιομηχανικών ανθράκων και έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και πολλά χρόνια [9].

1.33. Χαρακτηριστικά των ανθρακούχων επιφανειών

Συνοπτική αναφορά των χαρακτηριστικών των ανθρακούχων επιφανειών:

- 1) Η ανθρακούχα δομή είναι ανθεκτική σε όξινα ή βασικά μέσα.
- 2) Η δομή είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η θερμική σταθερότητα του γραφίτη άνθρακα ανέρχεται σε 2500 K.
- 3) Η πορώδης δομή μπορεί να αξιοποιηθεί, ώστε να ληφθεί κατανομή πόρων απαιτούμενη για μια δεδομένη αντίδραση.

- 4) Οι πορώδεις άνθρακες μπορούν να παραχθούν σε διαφορετικές μορφές (κόκκοι, δισκία, υφάσματα, ίνες κ.λπ.).
- 5) Αν και ο άνθρακας είναι συνήθως υδρόφοβος, η χημική φύση μιας επιφάνειας μπορεί να τροποποιηθεί για να αυξηθεί η υδροφιλικότητα και ακόμα μπορούν να παραχθούν και άνθρακες με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων.
- 6) Η ενεργή φάση μπορεί να ανακτηθεί εύκολα από τους χρησιμοποιημένους καταλύτες καίγοντας το ανθρακούχο υπόστρωμα (γεγονός πολύ σημαντικό, όταν η ενεργή φάση είναι πολύτιμο μέταλλο).
- 7) Το κόστος του ανθρακούχου υποστρώματος είναι συνήθως χαμηλότερο από τα συμβατικά υποστρώματα, όπως είναι η αλούμινα και η πυριτία.

Για μεγάλο διάστημα, ένα μειονέκτημα των ενεργοποιημένων ανθράκων, ως καταλυτικών υποστρωμάτων, ήταν η παρουσία ανόργανου υλικού, προερχόμενου είτε από το πρόδρομο υλικό είτε από εισαγωγή του κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής [10].

Το φάσμα των ανθρακούχων υλικών κυμαίνεται από έλαια (που τυπικά εντάσσονται στα οργανικά υλικά) έως τον γραφίτη, ενώ οι πίσσες και οι μεσοφασικές πίσσες είναι τα ενδιάμεσα υλικά [11].

Στη θερμική κατεργασία, το πρώτο παρατηρούμενο στάδιο είναι η απελευθέρωση των οξυγονωμένων ομάδων και έπειτα περιλαμβάνονται τα πηκτώδη υπολείμματα, τα οποία μπορεί να συνοδεύονται από μαλακοποίηση του προϊόντος. Πάνω από τους 500 °C το υλικό στερεοποιείται και ελευθερώνονται μόνο αέρια, όπως μεθάνιο και υδρογόνο. Καθαρός άνθρακας παράγεται μόνο πάνω από τους 1000 °C. Πρακτικά πάντως το τελευταίο στοιχείο, πλην του άνθρακα, που απομακρύνεται, είναι το υδρογόνο, με πρακτικά πλήρη απομάκρυνσή του στους 1700 °C. Από τη στιγμή που το οργανικό υλικό μειώνεται με μετατροπή του προς καθαρό άνθρακα, σχηματίζονται προηγούμενως αρωματικές δομές, οι οποίες επεκτείνονται σε όλο το στερεό. Αρωματικά μόρια εμφανίζονται στα πρώτα στάδια της ανθρακοποίησης [12].

Μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης, τα υλικά μπορούν ή όχι να γραφίτοποιηθούν, εάν θερμανθούν περαιτέρω [13]. Η ικανότητα γραφίτοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την ταξινόμηση των υλικών, όπως π.χ. για τα βαριά πετρελαϊκά προϊόντα [12].

1.4. Ταξινόμηση ανθρακούχων υλικών

1.41. Συνοπτική περιγραφή

Ο όρος **στερεός άνθρακας** (solid carbon) καλύπτει όλες τις φυσικές και συνθετικές ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από άτομα του στοιχείου άνθρακα και με δομή γραφίτη ή τουλάχιστον επίπεδα με τάξη σε δυο διαστάσεις των ατόμων άνθρακα. Ο όρος στερεός άνθρακας πρέπει να χρησιμοποιείται για όλα τα υλικά αντί του κοινώς χρησιμοποιούμενου συντμημένου όρου «άνθρακας» για να διακρίνεται η διαφορά μεταξύ του στοιχείου άνθρακας και των στερεών υλικών που αποτελούνται κυρίως από άτομα του στοιχείου άνθρακα. Ο όρος στερεός άνθρακας καλύπτει όλη την ποικιλία των υλικών άνθρακα (που αποτελούνται από μη – γραφιτικό άνθρακα), καθώς επίσης και των υλικών γραφίτη (που αποτελούνται από γραφιτικό άνθρακα) [4].

Το **ανθρακούχο υλικό** (carbon material or carbonaceous material) είναι ένα υλικό που αποτελείται κυρίως από μη – γραφιτικό άνθρακα (non – graphitic carbon). Η χρήση του όρου «άνθρακας», ως συντμημένος όρος για το υλικό που αποτελείται από μη – γραφιτικό άνθρακα, είναι λάθος. Ο όρος «άνθρακας» (carbon) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλα ουσιαστικά ή διευκρινιστικά επίθετα για ειδικούς τύπους υλικά άνθρακα. Η χρήση του όρου «άνθρακας» χωρίς δεύτερο ουσιαστικό ή διευκρινιστικό επίθετο πρέπει να περιορίζεται στο χημικό στοιχείο άνθρακας [4].

Στον Πίνακα 1/1 γίνεται κατάταξη των ανθρακούχων υλικών με κριτήριο την ομοιογένεια ή ετερογένεια της μάζας τους και στον Πίνακα 1/2 παρουσιάζονται ποικίλα ανθρακούχα – γραφιτικά υλικά βιομηχανικής παραγωγής.

Πίνακας 1/1. Κατάταξη των ανθρακούχων υλικών με κριτήριο την ομοιογένεια ή ετερογένεια της μάζας τους, λαμβάνοντας υπόψιν τρεις βασικές παραμέτρους: α) προτιμώμενος προσανατολισμός, β) όγκος και χαρακτήρας του πορώδους και γ) βαθμός και τύπος της κρυσταλλικής αταξίας [31].

	Μονολιθικός άνθρακας			Ετερογενής άνθρακας		
	Άμορφος	Πυρολυτικός	Ινες άνθρακα	Σύνθετα C/C	Πολυκοκκώδης άνθρακας	
					Τύπου πολύ λεπτόκοκκος Χονδροειδών κόκκων βελονοειδούς τύπου	
Προτιμώμενος προσανατολισμός	Ελάχιστος	Μέγιστος επίπεδος Μπορεί μερικώς να τροποποιηθεί	Μέγιστος κυλινδρικός Μπορεί μερικώς να τροποποιηθεί	Μπορεί να τροποποιηθεί στο μέγιστο	Ελάχιστος Σχεδόν ιστροπικός	Περιορισμένος προτιμώμενος προσανατολισμός από τη δομή των κόκκων
Πορώδες (όλοι οι τύποι των κενών που ξεπερνούν τις ατέλειες πλέγματος (>1nm))	Ελάχιστο μόνο μικροπόροι				Δεν είναι δυνατόν να αποφευχθεί, αλλά μεταβαλλόμενο σε όγκο και χαρακτηριστικά πόρων	
Κρυσταλλική αταξία (συγκέντρωση ατελειών)	Μέγιστη Μόνο διδιάστατη τάξη Δεν μπορεί να διαφοροποιηθεί	Ελάχιστη λαμβανόμενη Διαφοροποιείται με τις παραμέτρους εναπόθεσης	Μέτρια Κυρίως διδιάστατη τάξη		Χαμηλή πιθανή αταξία Διαφοροποιείται με το πρόδρομο υλικό	

Πίνακας 1/2. Ποικίλα ανθρακούχα – γραφιτικά υλικά βιομηχανικής παραγωγής [1].

Κατηγορία	1.Ανθρακες	Κοκκώδεις Ανθρακες		Μονολιθικοί άνθρακες	
Προϊόν	λεπτής διασποράς ↓ carbon black	Χονδρόκοκκοι ↓ Ηλεκτρόδια	Λεπτόκοκκοι ↓ προϊόντα χύτευσης	Πυρολυτικοί Άνθρακες	πολυμερείς άνθρακες ↓ Υαλώδης άνθρακας ↓ ίνες άνθρακα
Χρήσιμη ιδιότητα	Ιδιότητες επιφανείας	Ιδιότητες μάζας (bulk)			Ιδιότητες επιφανείας

Ο **μονολιθικός άνθρακας** (monolithic carbon) είναι ένα μονοκοκκώδες υλικό ή μη κοκκώδες υλικό άνθρακα με ομοιογενή μικροδομή, στο οποίο δεν μπορούν να διακριθούν κάποια δομικά συστατικά με μέσα οπτικής μικροσκοπίας. Ο παραπάνω ορισμός της ομοιογενούς μικροδομής δεν αφορά πόρους και δομικά συστατικά που μπορεί να είναι ορατά από τις διαφοροποιήσεις αντίθεσης στην οπτική μικροσκοπία με πολωμένο φως. Ως συνέπεια, ο υαλώδης άνθρακας με ορατούς πόρους είναι ένας ακόμα μονολιθικός άνθρακας. Το ίδιο ισχύει για τον πυρολυτικό άνθρακα με προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως κωνικές ή λεπιδοειδείς δομές, ορατές στην οπτική μικροσκοπία. Η χρήση του όρου μονολιθικός άνθρακας δεν περιορίζεται σε υλικά που στη μάζα τους είναι ενός ελάχιστου μεγέθους. Μόνο ο **σωματιδιακός άνθρακας** (particulate carbon) θα πρέπει να εξαιρεθεί, ακόμα και αν τα απομονωμένα σωματίδια επιδεικνύουν μια ομοιογενή μορφή [4].

Ο **πυρολυτικός άνθρακας** (pyrolytic carbon) είναι ένα μονολιθικό υλικό άνθρακα που παραλαμβάνεται με χημική απόθεση ατμών (chemical vapour deposition) σε κατάλληλα υποστρώματα (υλικά άνθρακα, μέταλλα, κεραμικά), από πτητικές ενώσεις υδρογονανθράκων σε θερμοκρασίες από 1000 έως 2100 K.

Μια ευρεία κλίμακα μικροδομών, ισοτροπικές, φυλλιδωτές (lamellar), μπορούν να σχηματιστούν, εξαρτώμενες από τις συνθήκες απόθεσης (θερμοκρασία, συγκέντρωση και ρυθμό ροής των αερίων, επιφάνεια υποστρώματος κ.α.).

Ο **πυροάνθρακας** (pyrocarbon), ο οποίος είναι συνώνυμος με τον πυρολυτικό άνθρακα, εισήχθη ως εμπορικός τύπος και δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ως όρος. Ο όρος πυρολυτικός άνθρακας δεν περιγράφει την μεγάλη ποικιλία των υλικών άνθρακα που λαμβάνονται με θερμική αποδόμηση (θερμόλυση, πυρόλυση) των οργανικών ενώσεων όταν δεν σχηματίζονται με χημική απόθεση ατμού (CVD). Επίσης, τα υλικά άνθρακα, που παραλαμβάνονται με φυσική απόθεση ατμού (Physical vapour deposition), δεν καλύπτονται από τον όρο πυρολυτικός άνθρακας [4].

Οι **πυροάνθρακες** (pyrocarbons, Pcs), έχουν τροφοδοτήσει τη βιβλιογραφία για περισσότερο από 50 χρόνια με ένα τεράστιο αριθμό ερευνών, λόγω του ενδιαφέροντος για βιομηχανικές εφαρμογές [18, 19].

Η μεγάλη βιομηχανική σημασία των πυροανθράκων έγκειται στον προσδιορισμό των ποιοτικών κριτηρίων τα οποία βασίζονται στην πυκνότητα, στις μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες των συνθέτων:

- Η πυκνότητα είναι χαμηλότερη από αυτήν του γραφίτη, λόγω του εναπομένου πορώδους, τυρβοστρατικής δομής κτλ.

- Για Pcs σύνθετα, το μέτρο ελαστικότητας Young είναι 12-14 GPa, η αντοχή σε εφελκυσμό είναι 75-80 MPa.

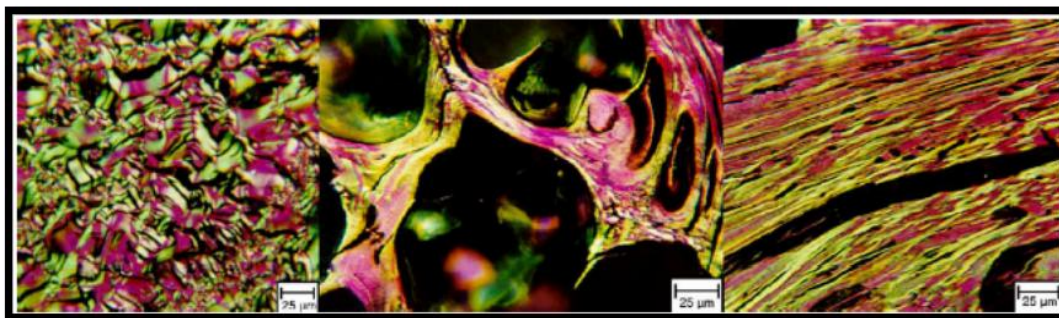
Οι ηλεκτρικές αγωγιμότητες είναι της κλίμακας των $800-1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, και οι θερμικές αγωγιμότητες είναι της κλίμακας των $0.4 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από το εναπόθεμα που λαμβάνεται και που καθορίζεται από τις χημικές αντιδράσεις στο πρόδρομο αέριο και την απόθεση του σχηματιζόμενου στοιχειακού άνθρακα στο υπόστρωμα [18].

Μονολιθικός άνθρακας με την μορφή πυρολυτικού γραφίτη (pyrolytic graphite) μπορεί να παραχθεί με χημική απόθεση από αέρια φάση (π.χ. από διάσπαση αερίων υδρογονανθράκων και απόθεση ως στοιχειακού άνθρακα). Στους μονολιθικούς άνθρακες ανήκει επίσης ο **υαλώδης άνθρακας** (glassy or vitreous carbon) που είναι ισοτροπικό υλικό, παραγόμενο από ήπια ανθρακοποίηση φαινολικών ρητινών ή πολυ(φουρφουρολικής αλκοόλης) και που εμφανίζει μηδενική διαπερατότητα σε όλα τα αέρια και ανθεκτικότητα σε χημικές προσβολές και υψηλές θερμοκρασίες. Μονολιθικός άνθρακας, όμως με προτιμώμενο προσανατολισμό των επιπέδων των μακρομορίων, είναι οι **ίνες άνθρακα**, με πολύ υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Μια άλλη κατηγορία μονολιθικού άνθρακα αποτελούν οι **ενεργοί άνθρακες**, που έχουν σημαντική βιομηχανική εφαρμογή σε τομείς καθαρισμού υγρών ή αερίων αποβλήτων, ανακτάσεως διαλυτών κ.λπ. [1]. Ακολούθως, περιγράφονται λεπτομερέστερα οι άμορφοι άνθρακες, ο γραφίτης, οι νεότερες μορφές άνθρακα, οι ίνες άνθρακα και ο κοκκώδης άνθρακας.

1.42. Άμορφοι άνθρακες

Οι άμορφοι άνθρακες αποτελούνται γενικά από επίπεδα γραφενίων, όπου οι αποστάσεις μεταξύ δυο διαδοχικών επιπέδων διαφέρουν σημαντικά από την απόσταση των 0.335nm που αφορά το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη. Επίσης παρουσιάζουν πολλές ατέλειες στη δομή τους, όπως περιορισμένη ή έλλειψη παράλληλης διευθετήσεως μεταξύ τους, αλληλοδιεισδύσεις των επιπέδων, καθώς και ατέλειες στη δομή των εξαγώνων. Ο χαρακτηρισμός των ανθρακούχων υλικών ως «άμορφοι άνθρακες» (βλ. Σχήμα 1/2) αφορούσε την «παραδοσιακή» κατάταξη των ανθρακούχων υλικών ως γραφίτη, αδάμαντα και άμορφους άνθρακες (όπου για τους τελευταίους εθεωρείτο ότι δεν υπάρχει καμία τάξη στη δομή τους). Αργότερα διαπιστώθηκε πως και οι άμορφοι άνθρακες, οι οποίοι έχουν δομή ομοιάζουσα με του εξαγωνικού γραφίτη, διαθέτουν τοπική τάξη, χωρίς την χαρακτηριστική τάξη των στοιβάδων. Γι' αυτό τον λόγο, συχνά στη νεότερη βιβλιογραφία, αντί της εννοίας «άμορφοι άνθρακες» χρησιμοποιείται η έκφραση «διαταραγμένης δομής άνθρακες» (disordered ή ενίοτε αναφερόμενοι ως unstructured carbons). Η τελευταία κατηγορία των ανθράκων περιλαμβάνει τους εξής τύπους:

- Οι **πετρελαϊκοί άνθρακες/κωκ** (petroleum coke) που προκύπτουν από βαριά κλάσματα που απομένουν από το τέλος της διαδικασίας δύλισης του πετρελαίου. Ανάλογα με την καθαρότητά τους και τις συνθήκες ανθρακοποίησης, τυπικοί αντιπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι οι:
 - **Βελονοειδείς άνθρακες/κωκ (needle coke)** που αποτελούνται από δομημένα επίπεδα γραφενίων.
 - **Τακτικοί άνθρακες/κωκ (regular coke)** με ασύμμετρα προσανατολισμένα επίπεδα γραφενίων.
 - **Σπογγοειδείς άνθρακες/κωκ (sponge coke)** με υψηλού πορώδους δομή [3].



Τακτικός άνθρακας *Σπογγώδης άνθρακας* *Βελονοειδής άνθρακας*
Σχήμα 1/3. Κατηγορίες πετρελαϊκών ανθράκων

- Οι **μη – γραφιτικοί άνθρακες** (non – graphitic carbon) είναι διαφοροποιήσεις ενώσεων που αποτελούνται κυρίως από το στοιχείο άνθρακα με μεγάλης κλίμακας τάξη των ατόμων άνθρακα στις δυο διαστάσεις σε επίπεδα εξαγωνικά δίκτυα, αλλά χωρίς καμιά μετρήσιμη κρυσταλλογραφική τάξη στην τρίτη διάσταση (c- διεύθυνση), εκτός από περισσότερη ή λιγότερη παράλληλη στοιβαξη. Με θερμική κατεργασία ορισμένες ποικιλίες μη – γραφιτικών ανθράκων μετατρέπονται σε γραφιτικούς άνθρακες (γραφιτοποιούμενοι άνθρακες) (graphitizable carbon) αλλά κάποιες άλλες όχι (non – graphitizable carbon) [4].
- Ο **μη γραφιτοποιούμενος άνθρακας** (non – graphitizable carbon) είναι ένας μη γραφτικός άνθρακας, ο οποίος δεν μπορεί να μετατραπεί σε γραφικό άνθρακα με θερμική επεξεργασία έως τους 3300 K υπό ατμοσφαιρική ή χαμηλότερη πίεση. Ο όρος «μη γραφιτοποιούμενος άνθρακας» περιορίζεται στο αποτέλεσμα της θερμικής επεξεργασίας χωρίς καμία επιπρόσθετη επιρροή από ξένα σώματα ή ακτινοβολία με νετρόνια. Ο μη γραφιτοποιούμενος άνθρακας μπορεί να μετατραπεί σε γραφικό άνθρακα με μια διεργασία υψηλής θερμοκρασίας μέσω ενδιάμεσης διάλυσης σε ξένο υλικό και ανακαταβύθισης ή με φθορά με ακτινοβολία [4].
- Ο **άμορφος άνθρακας** (amorphous carbon) είναι ένα υλικό άνθρακα χωρίς μεγάλης κλίμακας κρυσταλλική τάξη. Η απόκλιση των ενδοατομικών αποστάσεων C-C από τις ενδοατομικές αποστάσεις στο γραφίτη, συμπεριλαμβανομένων και αυτών του βασικού επιπέδου, είναι μεγαλύτερη από 5%. Η άμορφη κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί με μια απόκλιση μεγαλύτερη του 5% της ενδοατομικής απόστασης χ , από την ενδοατομική απόσταση χ_0 του κρυσταλλικού πλέγματος ($\Delta\chi/\chi_0 > 0.05$). Όταν αυτός ο ορισμός εφαρμόζεται σε υλικά άνθρακα με αναφορά στο πλέγμα του εξαγωνικού γραφίτη, πρέπει να ληφθούν υπόψη και η α-διεύθυνση και η c- διεύθυνση. Όλα τα υπολείμματα της πυρόλυσης του υγρών και των στερεών ενώσεων άνθρακα περιέχουν πολυαρωματικά επίπεδα με μια σχεδόν ιδανική ενδοατομική απόσταση $a = 142$ pm, δηλαδή περιέχουν δυο διαστάσεων δομικά στοιχεία με τάξη σε βαθμό μεγαλύτερο από 1nm. Ο χαρακτηρισμός της άμορφης κατάστασης από την αναλογία $\Delta\chi/\chi_0 > 0.05$ δικαιολογείται με τον πλήρη εντοπισμό θέσης των φορέων σε τέτοιες αποστάσεις [4].
- Οι **πισσώδεις άνθρακες/κωκ** (pitch coke) είναι το στερεό υπόλειμμα που παράγεται από την ανθρακοποίηση πισσών. Τα κωκ που παράγονται χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία ηλεκτροδίων γραφίτη ή ως καύσιμα. Αυτά τα κωκ δεν είναι τα πλέον κατάλληλα για ηλεκτροχημικές εφαρμογές,

χρησιμοποιούνται ωστόσο στην κατασκευή συνθετικών γραφιτικών κόνεων για συστήματα μπαταριών [3].

- **Οι σκληροί άνθρακες** (hard carbons) αποτελούνται από υψηλού προσανατολισμού επίπεδα γραφενίων. Τα πρόδρομα υλικά είναι ρητίνες ή παρόμοια υλικά, τα οποία πυρολύονται. Οι σκληροί άνθρακες χρησιμοποιούνταν στις πρώτες μπαταρίες ιόντων λιθίου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο ως υποδοχείς για το ιόν λιθίου. Σήμερα, οι γραφιτικοί άνθρακες προτιμούνται λόγω της υψηλής χωρητικότητάς τους [3].

1.43. Γραφίτης: Φυσικός – Συνθετικός

Ο γραφίτης διαθέτει μοναδικές ιδιότητες που το καθιστούν το πιο σημαντικό υλικό άνθρακα στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Ο γραφίτης είναι η μορφή άνθρακα με τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, εκτός από τον αδάμαντα και τα φουλλερένια. Ο γραφίτης επιδεικνύει τις ιδιότητες των μετάλλων, όπως την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και των αμετάλλων, όπως την (χημική) αδράνεια, την υψηλή θερμική αντίσταση και την ικανότητα περιορισμού τριβών.

Ο γραφίτης αποτελείται, εκτός από ορισμένες εξαιρέσεις, από πολυκρυσταλλικά σωματίδια ή από μικρά τεμάχια ανεξαρτήτως αν είναι συνθετικός ή φυσικός. Εν ολίγοις κάθε σωματίδιο είναι μια σύνθεση από έναν αριθμό μεμονωμένων κρυστάλλων. Στην περίπτωση του φυσικού γραφίτη αυτοί οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι σε μια προτιμώμενη διεύθυνση, ενώ στην περίπτωση του συνθετικού αυτός ο προσανατολισμός είναι περισσότερο τυχαίος. Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη μπορεί να περιγραφεί ως παράλληλα επίπεδα ή εξαγωνικούς δακτυλίους. Τα επίπεδα είναι διευθετημένα επί το πλείστον σε εξαγωνική δομή, με αλληλουχία στοιβαξης ABAB.

Ένας ρομβοεδρικός σχηματισμός με αλληλουχία επιπέδων ABCABC, λαμβάνει χώρα σε μικρό ποσοστό στο φυσικό γραφίτη με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας ή μετά από έντονη άλεση σε μύλους άλεσης. Εκ πρώτης όψεως ο γραφίτης φαίνεται να είναι ένα ομοιογενές υλικό. Εν τούτοις η πραγματικότητα είναι διαφορετική. Διαφορετικές μορφές γραφίτη (άμορφος, συνθετικός, κ.α.) επιδεικνύουν διαφορετικές ιδιότητες [3].

Φυσικός γραφίτης:

Ο φυσικός γραφίτης είναι ένα ορυκτό που απαντάται στη φύση. Αποτελείται από γραφιτικό άνθρακα. Επί του παρόντος, η Κίνα είναι ο κύριος παραγωγός φυσικού γραφίτη και παρέχει 40 % των παγκόσμιων εξαγωγών. Άλλοι παραγωγοί βρίσκονται στην Βραζιλία, στην Ινδία, στην Κορέα, στον Καναδά και στη Σρι Λάνκα. Ο φυσικός γραφίτης μπορεί να υποδιαιρεθεί στη μικροκρυσταλλική και στη μακροκρυσταλλική μορφή, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Ο μικροκρυσταλλικός ή άμορφος γραφίτης εξάγεται και κατεργάζεται στην Κίνα,



Σχήμα 1/4. Φλέβα γραφίτη

στην Κορέα και στο Μεξικό. Εφόσον η καθαρότητά του και η κρυσταλλικότητά του είναι χαμηλή, η αγωγιμότητά του και οι λιπαντικές του ιδιότητες είναι μέτριες. Αυτός ο γραφίτης επομένως δεν είναι ο καταλληλότερος για ηλεκτροχημικές εφαρμογές.

Όσον αφορά στον μακροκρυσταλλικό γραφίτη δυο μορφές μπορούν να διακριθούν:

- Ο γραφίτης με μορφή αγγείων (vein graphite) που απαντάται κυρίως στη Σρι Λάνκα. Βρίσκεται με τη μορφή μεγάλων κρυστάλλων που συμπυκνώνονται σε μάζες. Αν και διαθέτει εξαιρετικά χαρακτηριστικά όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ικανότητα περιορισμού τριβών και υψηλή καθαρότητα, αυτό το προϊόν σπάνια χρησιμοποιείται σε ηλεκτροχημικά συστήματα. Ο λόγος είναι ότι μόνο δυο μεταλλεία εκμετάλλευσης στη Σρι Λάνκα παράγουν εμπορικώς διαθέσιμο προϊόν και η δυναμικότητά τους είναι περιορισμένη [3].
- Η άλλη μορφή είναι ο γραφίτης σε μορφή νιφάδων (flake graphite), ο οποίος βρίσκεται σε μεγάλο βαθμό στην Κίνα και επίσης στη Βραζιλία, στον Καναδά, στην Αφρική και αλλού. Αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους, οι οποίοι ομοιόμορφα προσανατολίζονται σε φολιωτά τμήματα. Το ποσοστό γραφίτη στο ορυκτό, από το οποίο λαμβάνεται το υλικό, κυμαίνεται μεταξύ 5 και 40 % κ.β. Υψηλής καθαρότητας αυτού του είδους γραφίτες χρησιμοποιούνται σε συστήματα μπαταριών. Η κύρια εφαρμογή τους είναι ως αγώγιμο πρόσθετο σε πρωτογενείς αλκαλικές μπαταρίες.
- Ο διεσταλμένος γραφίτης (expanded graphite) είναι μια ειδική μορφή αυτού του είδους γραφίτων που παράγεται από εμφωλιασμό (intercalation) ισχυρών όξινων ανιόντων. Με άμεση έκθεση σε θερμοκρασίες έως 800 °C, τα ανιόντα εξατμίζονται και σπάνε τους κρυστάλλους σε πολύ λεπτά φύλλα, πάχους 100 nm ή ακόμα λιγότερο. Ο γραφίτης διαστέλλεται κατά έναν παράγοντα 300 ή ακόμα περισσότερο. Η άλεση του διεσταλμένου γραφίτη σε λεπτές σκόνες τις καθιστά κατάλληλες για χρήση σε συστήματα μπαταριών [3].



Σχήμα 1/5. Διεσταλμένος γραφίτης

Συνθετικός γραφίτης:

Οι συνθετικοί γραφίτες βασικά παράγονται από τη θέρμανση μη δομημένων ανθράκων σε θερμοκρασίες άνω των 2500 °C. Αυτή η θερμική κατεργασία προσανατολίζει τα χωρίς τάξη επίπεδα στην γραφιτική δομή. Ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται και τη θερμική κατεργασία, τα χαρακτηριστικά του συνθετικού γραφίτη διαφέρουν. Οι πρωτοβάθμιες συνθετικές γραφιτικές σκόνες παράγονται από διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών υπό αυστηρώς ελεγχόμενες συνθήκες, έτσι ώστε να επιτευχθούν ιδιότητες με συνέπεια και προβλεψιμότητα [3].

Οι **γραφιτικοί άνθρακες** (graphitic carbon) είναι όλοι διαφοροποιήσεις ενώσεων του στοιχείου άνθρακα στην αλλοτροπική μορφή του γραφίτη χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η παρουσία δομικών ατελειών.

Η χρήση του όρου «γραφιτικός άνθρακας» δικαιολογείται, αν ανιχνεύεται τριών διαστάσεων μεγάλης κλίμακας κρυσταλλική τάξη (three – dimensional crystalline long range order) στο υλικό με μεθόδους περίθλασης, ανεξάρτητα από το κλάσμα όγκου και την ομοιογένεια της κατανομής αυτών των κρυσταλλικών περιοχών. Σε

άλλη περίπτωση, πρέπει να χρησιμοποιείται ο όρος «μη γραφитικός άνθρακας» (“non-graphitic carbon”) [4].

Ο **γραφιτοποιούμενος άνθρακας** (graphitizable carbon) είναι ένας μη γραφитικός άνθρακας, ο οποίος κατόπιν θερμικής επεξεργασίας μετατρέπεται σε γραφитικό άνθρακα. Για να οριστεί το χαρακτηριζόμενο υλικό με βάση τη συμπεριφορά του κατά τη διάρκεια της μετέπειτα επεξεργασίας του μπορεί να θεωρηθεί ισχύων ο όρος «προγραφитικός άνθρακας» (“pregraphitic carbon”) [4].

Ο **γραφιτοποιημένος άνθρακας** (graphitized carbon) είναι ένας γραφитικός άνθρακας με περισσότερο ή λιγότερο τέλεια κρυσταλλική τάξη τριών διαστάσεων που παραλαμβάνεται από μη – γραφитικό άνθρακα με θερμική επεξεργασία γραφιτοποίησης (graphitization).

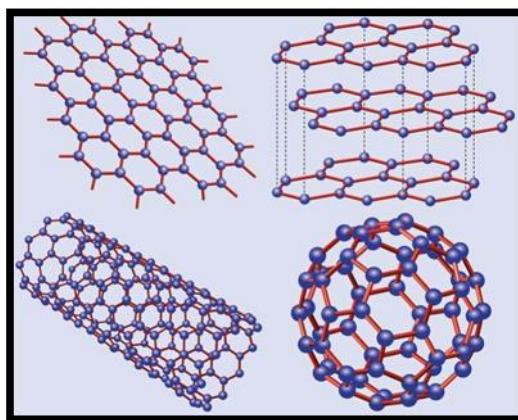
Οι μη – γραφιτοποιούμενοι άνθρακες, αν επεξεργαστούν θερμικά σε θερμοκρασίες πάνω από 2500 K, δεν μετατρέπονται σε γραφитικούς άνθρακες και έτσι δεν είναι γραφιτοποιημένοι άνθρακες [4].

1.44. Νεότερες μορφές άνθρακα: Φουλλερένια – Νανοσωλήνες άνθρακα – νανοδομημένοι άνθρακες

1.441. Γενικά

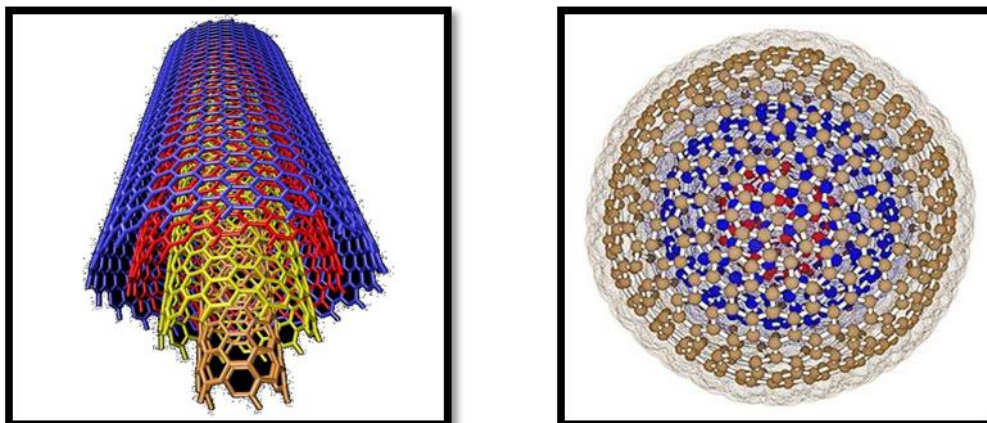
Οι νανοδομές του άνθρακα εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες για τον λόγο αυτόν και είναι από τα πλέον μελετημένα νανοϋλικά. Οι φυσικές ιδιότητες των υλικών αυτών επηρεάζονται έντονα από τη γεωμετρική δομή τους καθώς και ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Τα υλικά του άνθρακα συντίθενται από φυλλίδια (flakes), φύλλα (sheets) ή σωματίδια (particulates) που στοιβάζονται, συστρέφονται και διπλώνονται, έτσι ώστε να αποκτήσουν διάφορες μορφολογίες. Ο τρόπος, με τον οποίο τα άτομα του άνθρακα συνδέονται το ένα με το άλλο, επηρεάζει τις ενδεχόμενες φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών που θα σχηματιστούν. Η κατάσταση υβριδοποίησης των ατόμων άνθρακα επηρεάζει τον τύπο των υλικών που σχηματίζονται. Έτσι, όταν κυριαρχεί η sp^3 υβριδοποίηση σχηματίζονται δομές ομοιάζουσες με αυτές του αδάμαντα. Παρομοίως, όταν η sp υβριδοποίηση κυριαρχεί, σχηματίζονται γραμμικές δομές. Αντιθέτως, όταν τα άτομα άνθρακα συνενώνονται με sp^2 υβριδοποίηση, μια ευρεία κλίμακα σχημάτων που βασίζονται σε φύλλα γραφενίων είναι δυνατόν να επιτευχθεί. Τα ανθρακούχα υλικά που βασίζονται πάνω σε sp^2 συνδέσεις περιέχουν δακτυλίους C_6 .

Τα **φουλλερένια** και οι **νανοσωλήνες άνθρακα** είναι από τις πιο ενδιαφέρουσες και δημοφιλείς νανοδομές. Για την απόκτηση τέτοιων δομών, είναι αναγκαία η δημιουργία μία ή περισσότερων τοπολογικών ανωμαλιών (π.χ. πεντάγωνα ή επτάγωνα) στο εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου, ή παραμορφώσεων του όπως για παράδειγμα διπλώνοντας το πλέγμα (Σχήμα 1/6). Οι τοπολογικές ατέλειες προκαλούν αλλαγές στη γεωμετρία των νανοδομών του άνθρακα που μπορεί να εμφανίζουν ισχυρή επίδραση στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες.



Σχήμα 1/6. Νανοδομές άνθρακα

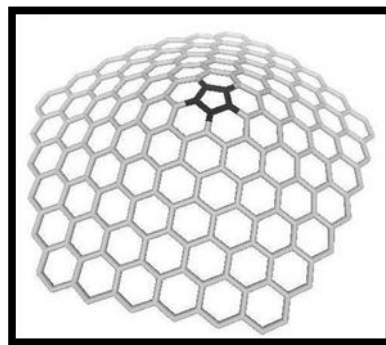
Ενδιαφέρουσες ιδιότητες βρίσκονται επίσης σε νανοσωλήνες και φουλλερένια (Σχήμα 1/7), στα οποία το εξωτερικό στρώμα είναι φορτισμένο θετικά και το εσωτερικό στρώμα αρνητικά, ως αποτέλεσμα των διαφορετικών επιπέδων Fermi σε ξεχωριστές νανοδομές, καθώς επίσης και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επιμέρους στρώσεων.



(α) (β)
Σχήμα 1/7. (α) Νανοσωλήνας άνθρακα, (β) Φουλλερένιο

Οι **νανοϊνες άνθρακα** (carbon nanofibers) αποτελούνται από επίπεδα γραφενίων, τα οποία είναι στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο [20]. Οι νανοϊνες άνθρακα (3 – 100 nm εύρος διαμέτρων, εύρος μήκους 0.1 – 1000 μm) συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον για αυτά τα γραφίτικα υλικά, λόγω του δυναμικού τους για ασυνήθιστες εφαρμογές και για τη χημική τους ομοιότητα με τα φουλλερένια και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η ιστορία των νανοϊνών άνθρακα ξεκινάει περισσότερο από έναν αιώνα πίσω, όταν σε μια ευρεσιτεχνία, το 1889 [23], δημοσιεύθηκε ότι ινίδια άνθρακα αναπτύσσονται από αέρια που περιέχουν άνθρακα χρησιμοποιώντας μεταλλικό χωνευτήριο. Ο Robertson ήταν ανάμεσα στους πρώτους, που αναγνώρισε ότι η αλληλεπίδραση του μεθανίου με μεταλλικές επιφάνειες οδηγούσε στο σχηματισμό γραφίτικού άνθρακα, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [24]. Τα πιο σημαντικά μέταλλα για την κατάλυση της ανάπτυξης των γραφίτικών νανοϊνών άνθρακα είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο και επίσης έχουν μελετηθεί το χρώμιο, το βανάδιο και το μολυβδαίνιο [25]. Τα μέταλλα έχουν χρησιμοποιηθεί ως όγκος σωματιδίων (με μέγεθος τυπικά 100 nm) ή ως υποστηριζόμενα σωματίδια (10-50 nm). Το μεθάνιο, το μονοξειδίο του άνθρακα, αέριο σύνθεσης (H_2/CO), το αιθυλένιο σε θερμοκρασιακή περιοχή 700 – 1200 K, έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές ατόμων άνθρακα [26]. Ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοϊνών άνθρακα πάντα περιλαμβάνει την αποικοδόμηση του αερίου στις μεταλλικές επιφάνειες, ακολουθούμενος από διάλυση του άνθρακα στη μάζα και διάχυση στην επιφάνεια του σωματιδίου, όπου ο γραφίτης ιζηματοποιείται. Ο αριθμός των εφαρμογών των καταλυτικά παραγόμενων νανοϊνών άνθρακα μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις μεγάλες περιοχές: στα ηλεκτρονικά μέρη, στα πολυμερικά πρόσθετα, στην αποθήκευση αερίων και στα καταλυτικά υποστρώματα [26].

Οι **νανοδομές άνθρακα** (carbon nanostructures) έχουν μελετηθεί ευρέως λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους και της πιθανής χρήσης τους σε διάφορες εφαρμογές. Οι **νανοκώννοι άνθρακα** (nanocones) ανακαλύφθηκαν το 1994 [97] και είναι το πιο απλό παράδειγμα νανοδομημένου άνθρακα. Παράγονται με συμπύκνωση άνθρακα σε ένα υπόστρωμα γραφίτη και με πυρόλυση του heavy oil [98]. Μία άλλη μέθοδος σχηματισμού τους είναι εκτομή με λέιζερ σε γραφιτικό στόχο [99].

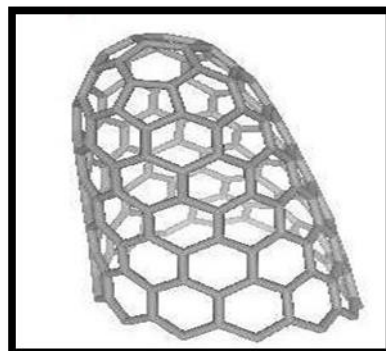


Σχήμα 1/8. Νανοκώννος άνθρακα

Υπάρχει επίσης μια ειδική κατηγορία νανοκώννων, που ονομάζεται "**nanohorn**". Μπορεί να παραχθεί με μέθοδο παρόμοια με των νανοκώννων, με τη χρήση λέιζερ εκτομής.

Τέτοιες δομές με καλές ιδιότητες εκπομπής ηλεκτρονίων είναι εύκολο να παραχθούν και είναι αρκετά σταθερές. Και οι δύο δομές (nanohorns και nanocones) πιστεύεται ότι έχουν καλές ιδιότητες εκπομπής πεδίου (πεδίο εκπομπής ηλεκτρονίων).

Επίσης, ενδιαφέρον έχει η μελέτη ανθρακούχων υλικών με ελικοειδείς μορφολογίες, λόγω των μοναδικών χημικών, μηχανικών, ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Έτσι αυτά τα υλικά θα μπορούσαν να γίνουν ιδανικά υποψήφια υλικά για ενσωμάτωση σε πολλές εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Ωστόσο, για να επιτευχθούν αυτές οι επιδιώξεις, είναι απαραίτητη μια κατανόηση στο μηχανισμό ανάπτυξης και στις στρατηγικές σύνθεσης [27].

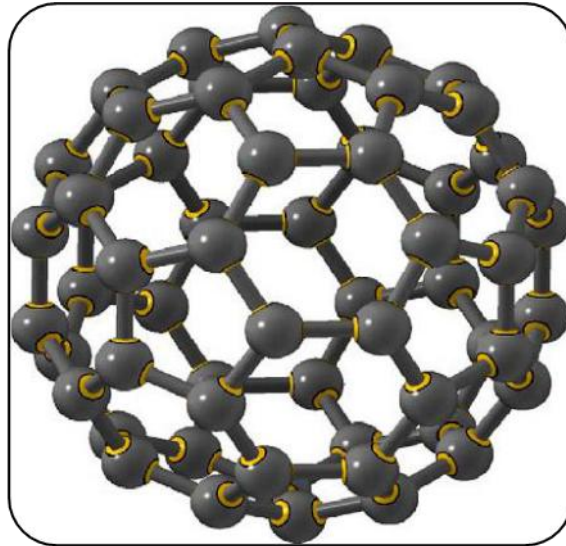


Σχήμα 1/9. Nanohorn

1.442. Φουλλερένια

Τα φουλλερένια (fullerenes) ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Harold Kroto, James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl και Richard Smalley. Οι Kroto, Curl και Smalley βραβεύτηκαν με το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996 για την ανακάλυψη αυτής της οικογένειας ενώσεων. Το πιο σταθερό φουλλερένιο είναι αυτό, το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (60 C) (Σχήμα 1/10) και έχει σχεδόν σφαιρική δομή. Ωστόσο, φουλλερένια με 70, 76 ή 84 άτομα άνθρακα είναι εξίσου κοινά. Το όνομα τους «φουλλερένια» προέρχεται από το όνομα του αρχιτέκτονα Richard Buckminster Fuller, ο οποίος κατέστησε γνωστό το γεωδαιτικό θόλο, από τον οποίο εμπνεύστηκαν οι προηγούμενοι ερευνητές, έτσι ώστε αποδίδοντας αυτό το σχήμα για το αντίστοιχο μόριο επέτυχαν να ερμηνεύσουν τα πειραματικά αποτελέσματά τους.

Τα φουλλερένια είναι εξαιρετικά ελαστικά και σταθερά μόρια και απαιτούν θερμοκρασίες της τάξεως των 1000 °C και άνω για να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων, από τους οποίους αποτελούνται. Ανάλυση με ακτίνες X ή σκέδαση νετρονίων ενός μοριακού κρυστάλλου 60 C μπορεί να φανερώσει τη σφαιρική δομή του μορίου, καθώς και τη διάμετρο του. Επιπλέον, η φασματοσκοπία NMR δίνει ένα φάσμα μίας μόνο κορυφής, υποδεικνύοντας πως όλα τα άτομα άνθρακα του μορίου είναι ισοδύναμα, γεγονός το οποίο επίσης παραπέμπει σε σφαιρική δομή.



Σχήμα 1/10 Φουλλερένιο C60 [3]

Τρία ηλεκτρόνια από κάθε άνθρακα συμμετέχοντας σε sp^2 υβριδικά ενώνουν τους άνθρακες μεταξύ τους με σ δεσμούς. Υπάρχουν δύο είδη δεσμών στο μόριο, ένας μεταξύ ανθράκων στην κοινή ακμή μιας πενταγωνικής και μιας εξαγωνικής έδρας, καθώς και ένας στην κοινή ακμή δύο εξαγωνικών εδρών. Η σκέδαση με νετρόνια δίνει μήκη δεσμών 0.1455 nm και 0.1391 nm αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα άτομα άνθρακα σε ένα φύλλο γραφίτη χαρακτηρίζονται επίσης από ίδιου τύπου υβριδικά (sp^2), όπως το φουλλερένιο. Αυτού του είδους υβριδικά δίνουν τρεις ισχυρούς σ δεσμούς πάνω στο ίδιο επίπεδο και έναν ασθενή π σε κάθετη διεύθυνση. Καθώς οι σ δεσμοί είναι κορεσμένοι, ο γραφίτης θεωρείται χημικά αδρανής. Στην περίπτωση του φουλλερενίου ωστόσο, λόγω της κυρτότητας του μορίου, οι σ δεσμοί παύουν να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ επίσης το νέφος των π ηλεκτρονίων παραμορφώνεται κάνοντας το φουλλερένιο περισσότερο χημικά ενεργό.

Τα φουλλερένια C60 μπορούν να ομαδοποιηθούν σε σιδηρομαγνητικά υλικά όπως ο σίδηρος ή το κοβάλτιο, ή κράμα σιδήρου-κοβαλτίου, που μπορεί να κάνει λεπτές μεμβράνες με τις απαιτούμενες μαγνητικές ιδιότητες. Μερικές ενώσεις φουλλερενίου δείχνουν υπεραγωγιμα χαρακτηριστικά. Τα καθαρά φουλλερένια δεν είναι ηλεκτρικά αγωγιμα, ωστόσο όταν ντοπάρονται με μέταλλα η αγωγιμότητά τους γίνεται τόσο υψηλή όσο των μετάλλων. Τα φουλλερένια μπορεί να ανοίξουν νέους δρόμους στο μέλλον όσον αφορά στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές.

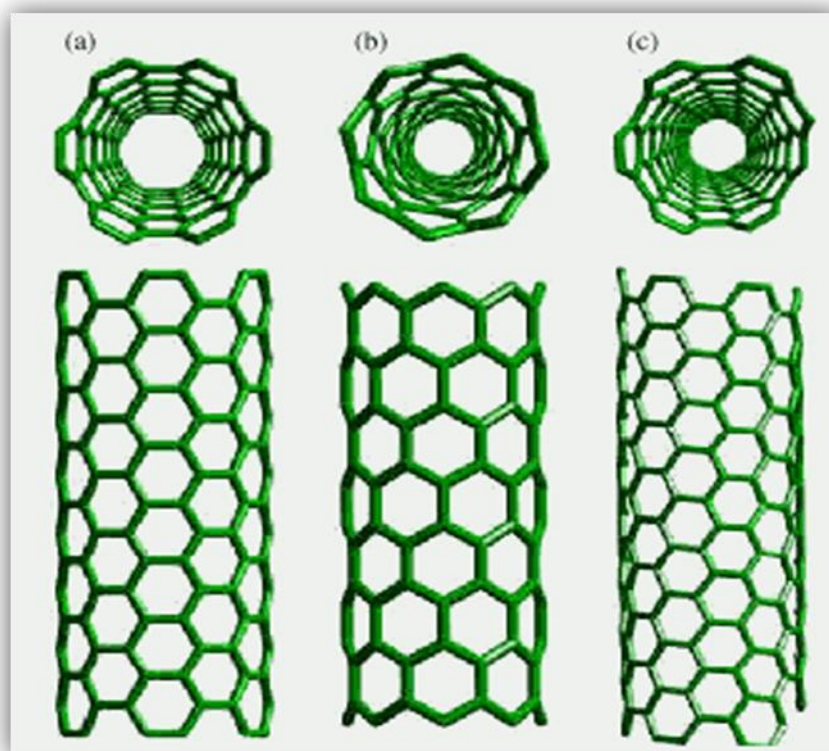
Τέλος, το μοριακό υλικό, που προκύπτει με βάση το φουλλερένιο, ονομάζεται φουλλερίτης (fullerite) και έχει εδροκεντρωμένη δομή. Επιπλέον, με προσθήκη ατόμων, ιόντων, μορίων ή ριζών στα διαμοριακά κενά του κρυστάλλου του φουλλερίτη προκύπτει το λεγόμενο φουλλερίδιο (fulleride) [28].

1.443. Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι **νανοσωλήνες άνθρακα** (carbon nanotubes: CNTs) περιγράφονται ως επίπεδα γραφενίων, που τυλίγονται γύρω από έναν συγκεκριμένο άξονα, ώστε να προκύψουν νανοσωλήνες ενός ή πολλαπλών τοιχωμάτων. Απομονώθηκαν για πρώτη φορά από τον Iijima το 1991. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (~ 1 nm σε διάμετρο)

αποτελούν ένα από τα πιο ενδιαφέροντα νανοδομημένα υλικά μιας και είναι 100 φορές ισχυρότερο από το ατσάλι.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single – walled carbon nanotubes: SWCNTs) αποτελούνται από έναν κυλινδρικό σωλήνα και προβλέπεται να είναι είτε ημιαγωγοί είτε μεταλλικοί, ανάλογα με την διάμετρό τους και τη χειρομορφία (chirality) του νανοσωλήνα. Μια από τις περιοχές ενδιαφέροντος για τους νανοσωλήνες αφορά τις ελαστικές ιδιότητές τους, ειδικά το εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας κατά Young. Οι εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα είναι συνεχώς αναπτυσσόμενες και αναμένεται ότι οι φυσικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με εμφωλιασμό, για παράδειγμα με μέσα ντοπαρίσματος αλκαλικά μέταλλα [21]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι μονού τοιχώματος ή πολλαπλών τοιχωμάτων (Multiwalled nanotubes: MWNTs). Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος έχουν ένα μόνο επίπεδο κυλίνδρου γραφενίων, ενώ οι MWNTs έχουν πολλά επίπεδα (προσεγγιστικά 50). Γενικά, οι μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα είναι 1) η τεχνική εκκένωσης τόξου (arc – discharge) 2) η τεχνική απόσπασης με λέιζερ (laser – ablation) και 3) η χημική απόθεση ατμών (chemical vapor deposition: CVD). Οι εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα περιλαμβάνουν την αποθήκευση ενέργειας και διατάξεις μετατροπής ενέργειας, τα σύνθετα υψηλής αντοχής, τους νανοαισθητήρες, ηλεκτρονικές διατάξεις, τους μετατροπείς σήματος, παραγωγή νανοράβδων (nanorods), την κατάλυση, την αποθήκευση υδρογόνου κ.λπ. [22].



Σχήμα 1/11. Μερικοί τύποι νανοσωλήνων: (a) armchair, (b) zigzag, (c) chiral tubes [100]

1.45. Ίνες άνθρακα

1.451. Γενικά

Ίνες άνθρακα παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 1879 από τον T. Edison με πυρόλυση κυτταρινικών ινών. Αυτές οι ίνες όμως είχαν πολύ μικρή μηχανική αντοχή, αλλά χρησιμοποιήθηκαν ως νήματα πυρακτώσεως σε ηλεκτρικούς λαμπτήρες. Πολύ μικρή ομοιότητα με αυτές τις ίνες έχουν οι ίνες άνθρακα της σύγχρονης τεχνολογίας, οι οποίες εμφανίζουν πολύ υψηλή μηχανική αντοχή και πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ταυτόχρονα χαμηλή πυκνότητα. [56]

Για πρώτη φορά παρασκευάστηκαν εύκαμπτες ίνες άνθρακα το 1959 πάλι με βάση την κυτταρίνη (στη μορφή rayon). Το 1961 ο A. Shindo παρασκεύασε ίνες άνθρακα με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο, ανοίγοντας έτσι πρακτικά τον δρόμο για την ανάπτυξη ενός νέου υλικού τεχνολογικής σημασίας. Την ανάπτυξη αυτή διευκόλυνε γύρω στα 1960 η ανάγκη για νέα υλικά της αεροναυπηγικής και της διαστημικής βιομηχανίας, όπου είχε διαπιστωθεί ότι οι ίνες υάλου (που από το 1941 εφαρμόζοντο σε άλλους τομείς ως “ενισχυμένος πολυεστέρας με ίνες υάλου”) δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ουσιαστικά σε αυτές τις βιομηχανίες λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητάς τους, παρά την υψηλή μηχανική αντοχή τους. Αυτό συνετέλεσε στην εντατικοποίηση της έρευνας σχετικά με νέα υλικά, καρπός της οποίας υπήρξε η ανάπτυξη των υψηλού μέτρου ελαστικότητας ινών βορίου και ινών άνθρακα. Έτσι έγινε ένα σημαντικό βήμα για την εφαρμογή πολυμερών ενισχυμένων με ίνες για την κατασκευή σημαντικά ελαφρότερων και ανθεκτικότερων αντικειμένων, τα οποία υφίστανται έντονες και ποικίλες απαιτήσεις καταπονήσεων [56].

Οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγομένων ινών άνθρακα (περισσότερο από το 70 % της παγκόσμιας παραγωγής). Στην δεκαετία του 1970 προτάθηκε η παραγωγή ινών άνθρακα από πίσσα και εισήλθαν στην παραγωγή τέτοιου είδους ίνες άνθρακα, οι οποίες εκτιμάτο ότι για λόγους φθηνής πρώτης ύλης θα αντικαθιστούσαν τελικά πλήρως το PAN. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες ίνες δεν έχουν καταφέρει να ανταγωνιστούν τις ίνες άνθρακα από PAN σε επίπεδο αντοχής σε εφελκυσμό (αν και έχουν γενικά μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας), ενώ και στο επίπεδο κόστους η διαφορά τους είναι μικρή (και μάλιστα, οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν αρκετά μεγαλύτερο κόστος από τις ίνες άνθρακα από PAN, με τυπικά κόστη 90 \$/ kg και 60 \$/ kg, αντίστοιχα [57]) με αποτέλεσμα οι ίνες άνθρακα από πίσσα να δρουν συμπληρωματικά στις ίνες άνθρακα από PAN και όχι ανταγωνιστικά [56 – 61].

Γενικά οι ίνες άνθρακα είναι ένα από τα σπουδαιότερα υλικά που χρησιμοποιούνται σε τομείς υψηλής τεχνολογίας, χάρις στον συνδυασμό πάρα πολύ καλών ιδιοτήτων, όπως χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή, καλή αντίσταση σε χημικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες και ικανότητα να αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μέσο ενίσχυσης με χαμηλής πυκνότητας μήτρες, αλλά οι εφαρμογές τους είναι στην πραγματικότητα πολύ ευρύτερες και τα πεδία εφαρμογών τους ολοένα και διευρύνονται [62].

Ίνες πολυακρυλονιτρίλιου (PAN):

Σε σχέση με όλα τα άλλα πρόδρομα υλικά, το PAN αποδείχτηκε το πιο κατάλληλο για την παραγωγή ινών άνθρακα από πλευράς συνολικού περιεχόμενου άνθρακα (67 %), υψηλότερης απόδοσης σε άνθρακα (~54 %, περισσότερο από το 80 % με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα), κατεργασίας, δομής, ιδιοτήτων και κόστους.

Ως αποτέλεσμα, όπως ήδη αναφέρθηκε, οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN αποτελούν σήμερα περισσότερο από το 70 % της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ινών και χρησιμοποιούνται στην πλειοψηφία των υψηλής τεχνολογίας συνθέτων υλικών [59].

Η θερμική σταθερότητα των ινών PAN αναγνωρίστηκε αμέσως μετά την ανάπτυξή τους στην δεκαετία του 1940. Εκείνη την περίοδο, οι μόνες γνωστές ίνες που δεν τήκονταν κάτω από τις θερμοκρασίες εξανθράκωσης, οπότε μπορούσαν να διατηρήσουν τον ινώδη χαρακτήρα σε αυτές τις θερμοκρασίες, ήταν οι ίνες ομοπολυμερούς PAN και οι κυτταρινικές ίνες. Η πρώτη αναφορά στην βιβλιογραφία ότι οι ίνες PAN μπορούν να καταστούν αντιπυρικές με θερμική επεξεργασία στους 200 °C, σε αδρανή ατμόσφαιρα ή αέρα, έγινε το 1950. Λίγο αργότερα εισήχθησαν στην αγορά αντιπυρικά υφάσματα με βάση τις ίνες PAN, με την κοινή ονομασία «μαύρο ορλόν». Η πρώτη εκτεταμένη μελέτη στην ανθρακοποίηση και γραφίτοποίηση του PAN έγινε από τον Shindo στην Ιαπωνία το 1959, όπου αμέσως φάνηκε η αξία της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας πριν την ανθρακοποίηση. Αν και οι μηχανικές ιδιότητες των πρώτων ινών άνθρακα από PAN ήταν πολύ καλύτερες από τις αντίστοιχες ίνες άνθρακα από rayon εκείνης της εποχής, με τα σημερινά δεδομένα δεν μπορούν να θεωρηθούν ούτε υψηλής αντοχής, αλλά ούτε υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Ένα από τα προβλήματα ήταν, ότι δεν υπήρχαν εκείνη την εποχή κατάλληλες πύοδρομες ίνες PAN για μετατροπή σε ίνες άνθρακα. Είτε περιείχαν λάθος συμμοномерές, είτε η δομή τους ήταν ακατάλληλη, είτε είχαν πάρα πολλές ατέλειες και ακαθαρσίες. Η κατάλληλη ίνα υπήρχε στην Βρετανία και η μελέτη της από την ομάδα των Watt, Johnson et al. στο Royal Aircraft Establishment (RAE) αποτέλεσε την βάση για την ανάπτυξη ινών άνθρακα υψηλής ποιότητας. Το 1965 αυτή η ομάδα ερευνητών έδειξε, ότι για την παραγωγή ινών άνθρακα μεγάλης αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας είναι απαραίτητος ο τανυσμός των ακρυλικών ινών κατά την σταθεροποίηση. Η ίδια ομάδα ανακάλυψε, ότι εκτός από την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου με επεξεργασία στους 2500 °C (που τις ονόμασαν τύπου I), με θερμική επεξεργασία στην περιοχή 1000 - 1500 °C παράγονται ίνες άνθρακα με πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό, ίνες που ονόμασαν τύπου II [59, 63, 64].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στις ιδιότητες των ινών άνθρακα από PAN μεγάλο ρόλο παίζουν οι ιδιότητες των πύοδρομων ινών PAN, που με την σειρά τους εξαρτώνται από το αρχικό πολυμερές και τις συνθήκες ινοποίησης. Το PAN που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής ή υψηλού μέτρου ελαστικότητας είναι συμπολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους (μέσο μοριακό βάρος $\sim 2.6 \cdot 10^5$), όπου τουλάχιστον 90 % του περιεχομένου είναι δομικές μονάδες ακρυλονιτριλίου. Συνήθη συμμοномерή είναι ο ακρυλικός μεθυλεστερας, το ιτακονικό οξύ, το μεθακρυλικό οξύ, η ακρυλαμίδα, τα άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου ή αμίνης ή συνδυασμός κάποιων από τα παραπάνω. Σχετικά με τις συνθήκες ινοποίησης έχει βρεθεί, ότι ακρυλικές ίνες προερχόμενες από ινοποίηση μέσω διαλυμάτων ανόργανων αλάτων αποτελούν, από πολλές πλευρές, καλύτερο πύοδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα. Το τρισδιάστατο πλέγμα των ινιδίων που υπάρχει στις ίνες PAN, το οποίο είναι γενικά παράλληλα διευθετημένο ως προς τον άξονα της ίνας, φαίνεται ότι είναι ο πύοδρομος του γραφενικού (graphene) πλέγματος που αναπτύσσεται με την ανθρακοποίηση. Για την παραγωγή ινών άνθρακα χρησιμοποιούνται ακρυλικές ίνες από υγρή, ξηρά και ινοποίηση τήγματος, αν και πλέον οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ινών άνθρακα χρησιμοποιούν ως μέθοδο ινοποίησης του PAN τον ξηρό ψεκασμό/ υγρά κλώση, που οδηγεί σε βελτιωμένες ίνες άνθρακα. Οι συνθήκες ινοποίησης επιδρούν και αυτές στις ιδιότητες των τελικών ινών. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί, πως για βελτίωση των παραγόμενων ινών άνθρακα

είναι απαραίτητο η ινοποίηση να γίνει σε συνθήκες καθαρού δωματίου. Για την παραγωγή υψηλής ποιότητας ινών άνθρακα είναι απαραίτητη η χρήση πρόδρομων ινών PAN με μικρή διάμετρο (0.7 - 1.2 denier), καλύτερο δυνατόν προσανατολισμό, μεγαλύτερο κατά το δυνατόν κρυσταλλικό περιεχόμενο και μικρή ενέργεια ενεργοποίησης για την κυκλοποίηση. Για αυτούς τους λόγους, οι ίνες PAN που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες για την παραγωγή ινών άνθρακα παράγονται κάτω από ειδικές ελεγχόμενες συνθήκες και ονομάζονται διεθνώς SAF (special acrylic fibers) [59, 63, 65]. Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι η μορφολογία που αναπτύσσεται κατά την ινοποίηση μπορεί να είναι πολύ διαφορετική, ανάλογα με τις συνθήκες αυτής της διεργασίας. Οι πρόδρομες ίνες με διαφορετικές μορφολογίες, πάρα την ίδια χημική σύσταση και το ίδιο ντενιέ, μπορεί να χρειάζονται αρκετά διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης προκειμένου να παράγουν ίνες άνθρακα με καλές μηχανικές ιδιότητες [66].

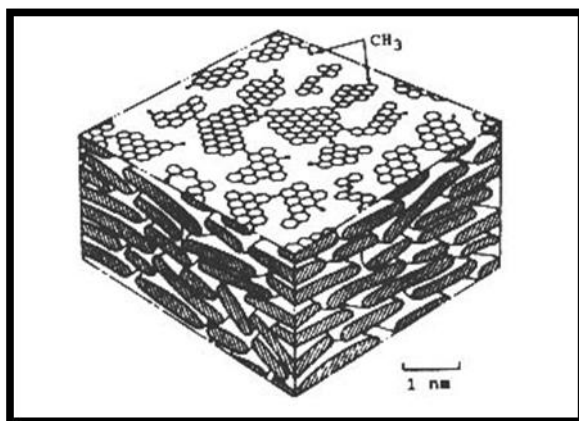
Μεγάλο ρόλο στην παραγωγή ινών άνθρακα παίζει και η επεξεργασία μετά την ινοποίηση των πρόδρομων ακρυλικών ινών. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί, ότι η τροποποίηση με υπερμαγγανικό κάλιο οδηγεί σε πλήρη γραφίτοποίηση σε θερμοκρασία χαμηλότερη κατά 200 °C. Η επεξεργασία των τροποποιημένων ινών σε θερμοκρασίες άνω των 2000 °C δίνει ίνες με μεγαλύτερη πυκνότητα, καλύτερο προτιμώμενο προσανατολισμό (preferred orientation), μικρότερο βαθμό τυχαιοποίησης (degree of randomness), μεγαλύτερο μέγεθος στοίβαξης (stacking size), μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας (βελτίωση της τάξης 20 - 40 % σε κάθε περίπτωση), αλλά όμως μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό. Η πιθανότερη εξήγηση για τα παραπάνω είναι, ότι το μαγγάνιο δρα ως καταλύτης για την γραφίτοποίηση και στο τελικό προϊόν το μαγγάνιο είναι τοποθετημένο στα όρια των κρυσταλλικών επιπέδων, οπότε και δημιουργεί ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τα π-βενζενικά συμπλέγματα του άνθρακα ανάμεσα σε δύο γραφίτικά στρώματα (δίνοντας ένα σύνθετο τύπου σάντουιτς) [67].

Πίσσα:

Η διεργασία της παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα στηρίζεται στην παρατήρηση που έκανε ο Otani το 1963, δηλαδή ότι κάποιες πίσσες είναι ινοποιήσιμες και μπορούν να μετατραπούν σε ίνες άνθρακα. Η εισαγωγή τέτοιων ινών άνθρακα στην αγορά, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των ινών χαμηλού μέτρου ελαστικότητας, έγινε το 1970. Το 1976 κατασκευάστηκαν οι πρώτες ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας με βάση την μεσοφασική πίσσα [64]. Οι πίσσες αποτελούν μια ευρεία κατηγορία πολυαρωματικών και κυκλοαλειφατικών υδρογονανθράκων (με 3-8 συγκολλημένους δακτυλίους) που περιέχουν γραμμικές αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1/12. Προέρχονται από την διύλιση του πετρελαίου, την καταστροφική απόσταξη του γαιάνθρακα ή των φυσικών ασφάλτων, από την πυρόλυση του PVC, ή από την πυρόλυση ενός αριθμού καθαρών ενώσεων, όπως το ναφθαλένιο, τα μεθυλοναφθαλένια, τα ανθρακένια κλπ. Πίσσα μπορεί να παραχθεί ακόμα και από αζωτούχες πρώτες ύλες, δηλαδή και από το PAN.

Η πίσσα από PAN προκύπτει με θέρμανση μέχρι τους 300 °C σε ατμόσφαιρα αργού. Σε μια τέτοια περίπτωση, δημιουργούνται αρωματικές δομές πυριδινικού τύπου, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετατρέπονται σταδιακά σε τετραεδρικό άζωτο. Όταν γίνεται οξείδωση μετά την πυρόλυση της πίσσας του PAN, τα πυριδινικά άζωτα μετατρέπονται σε πυριδονικά [68]. Τα μοριακά βάρη των πολυαρωματικών είναι μεταξύ 200 και 1000 και εξαιτίας τις μεγάλης διασποράς στο μέγεθος που εμφανίζουν οι φυσικές πίσσες (προερχόμενες πχ. από ορυκτό άνθρακα ή

πετρέλαιο), η τήξη τους γίνεται σε ευρεία περιοχή. Η παρατεταμένη θέρμανση στους 400 - 500 °C μιας ισοτροπικής πίσσας με υψηλό αρωματικό περιεχόμενο (διεργασία που αναφέρεται ως θερμικός πολυμερισμός), παράγει ένα ανισότροπο, υγροκρυσταλλικό υλικό, χαρακτηριζόμενο ως μεσοφασική πίσσα, αποτελούμενο από πολυαρωματικές δομές. Η αντίδραση διαμόρφωσης, όπως και ο βαθμός μετατροπής της μεσοφασικής πίσσας εξαρτάται από τον λόγο υδρογόνου προς άνθρακα των αρωματικών πισσών και την θερμοκρασία της κατεργασίας. Εκτός από τον θερμικό πολυμερισμό, μεσοφασική πίσσα μπορεί να παραχθεί και με άλλες τεχνικές, όπως εκχύλιση με διαλύτη, υπερκρίσιμη εκχύλιση, ή καταλυτικό πολυμερισμό [59, 60].



Σχήμα 1/12. Δομή μεσοφασικής πίσσας [60]

Η πίσσα ινοποιείται μέσω τήγματος. Όμως, παρ' ότι η ινοποίηση μέσω τήγματος είναι - φαινομενικά - πιο απλή διεργασία σε σχέση με την ινοποίηση μέσω διαλύματος του PAN, οι τεχνικές δυσκολίες που δημιουργεί η πρώτη ύλη είναι πάρα πολύ μεγάλες. Οι πίσσες που χρησιμοποιούνται τήκονται σε υψηλές θερμοκρασίες (αναφέρονται θερμοκρασίες της τάξης των 360 °C), ενώ αν το χρησιμοποιούμενο υλικό είναι μίγμα ισοτροπικής και ανισοτροπικής πίσσας, τότε ελλοχεύει ο κίνδυνος να γίνει διαχωρισμός φάσεων κατά την ινοποίηση. Η ρεολογική συμπεριφορά των πισσών χαρακτηρίζεται ως αυτή των ψευδοπλαστικών υγρών με θιξοτροπικό χαρακτήρα. Χαρακτηριστική είναι η πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης ροής των πισσών (100 - 200 kJ/mol, την στιγμή που ο πολυεστέρας έχει 54 kJ/mol), κάτι που καθιστά την ρεολογική τους συμπεριφορά εξαιρετικά ευαίσθητη στην θερμοκρασία [59, 60, 63].

Η διάμετρος της ίνας ελέγχεται από τις τεχνικές παραμέτρους της ινοποίησης (όπως την ταχύτητα περιτύλιξης), αλλά το πιο σημαντικό είναι, ότι είναι δυνατόν να μεταβληθεί η μορφολογία της διατομής της ίνας αλλάζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ροής και της φιλιέρας. Μάλιστα, σε αυτό το επίπεδο έχουν προταθεί και θεωρητικά μοντέλα για την πρόβλεψη της διατομής ινών άνθρακα από πίσσα, χρησιμοποιώντας θεωρίες για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά νηματικών υγρών κρυστάλλων σε συνδυασμό με την γεωμετρική (θεώρηση εισαγωγής ατελειών δομής στην διατομή της ίνας). Τα αποτελέσματα δείχνουν, ότι μπορεί να προβλεφθεί η δημιουργία δύο δομών: της επίπεδης ακτινικής (planar radial) και της επίπεδης πολικής (planar polar). Η πρώτη δομή (επίπεδη ακτινική) προτιμάται στις χαμηλές θερμοκρασίες και με παχύτερες ίνες, ενώ η δημιουργία της δεύτερης δομής προωθείται από την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών και λεπτότερων ινών [59, 60, 63, 69].

Προκειμένου οι ίνες πίσσας να μην τακούν ή συγκολληθούν μεταξύ τους κατά την θερμική επεξεργασία υψηλών θερμοκρασιών, είναι απαραίτητη η σταθεροποίησή τους. Κατ' αναλογία με τις ίνες PAN, η σταθεροποίηση γίνεται με θέρμανση για 2-3 h γύρω στους 250 °C, σε ατμόσφαιρα αέρα, αν και σε αυτή την περίπτωση ο τανυσμός των ινών δεν είναι απαραίτητος. Η σταθεροποίηση εξαρτάται από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της πίσσας: οι πίσσες με υψηλό T_g σταθεροποιούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου η διάχυση του οξυγόνου γίνεται ταχύτερα και άρα απαιτείται μικρότερος χρόνος κατεργασίας. Αν η σταθεροποίηση γίνει σε ανεπαρκή χρόνο, δημιουργείται βαθμίδα συγκέντρωσης οξυγόνου κατά την ακτίνα της ίνας και μπορεί να δημιουργηθεί φαινόμενο επιδερμίδας - πυρήνα [56, 60, 61].

Κυτταρίνη:

Οι ίνες άνθρακα από αναγεννημένη κυτταρίνη (rayon) ήταν οι πρώτες που παρήχθησαν εμπορικά και παρέμειναν κυρίαρχες μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1970. Αν και πλέον η πλειοψηφία των παραγόμενων ινών άνθρακα προέρχεται είτε από ίνες PAN είτε από μεσοφασική πίσσα, η πυρόλυση των κυτταρινικών ινών και η ανάπτυξη ινών άνθρακα με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας από αυτές είναι σημαντική από την πλευρά της βασικής χημείας της ανθρακοποίησης. Για την παραγωγή ινών άνθρακα χρησιμοποιείται μια ειδική, υψηλής κρυσταλλικότητας ίνα, η οποία δεν πρέπει να περιέχει ατέλειες ή εγκλείσματα. Στην αρχή γίνεται θερμοκρασιακή επεξεργασία χαμηλής θερμοκρασίας (200 - 400 °C), κατά προτίμηση σε ατμόσφαιρα αέρα για να σταθεροποιηθούν οι ίνες, ακολουθούμενη από πυρόλυση στους 1000 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα. Κατά τα αρχικά στάδια της διάσπασης της λευογλυκοζάνης υπάρχει έκλυση H_2O , CO , CO_2 , CH_4 κλπ. αερίων, ενώ στην συνέχεια γίνεται επαναδιάταξη των επιπέδων. Η έκλυση αυτών των αερίων σημαδεύει τον τραυματισμό του βασικού κορμού της ίνας και προκαλούν την απώλεια μεγάλης ποσότητας άνθρακα από την ίνα, για αυτό και η τελική απόδοση σε εξανθράκωμα της κυτταρίνης είναι μόλις 10 - 15%. Αυτά είναι τα πιο σπουδαία στάδια της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη. Η υψηλή κρυσταλλική τάξη του πρόδρομου υλικού χάνεται εξαιτίας της διάσπασης των γλυκοζιδικών δεσμών κατά την πυρόλυση, με αποτέλεσμα γραμμική συρρίκνωση της τάξης του 20 - 25 % και μείωση της διατομής κατά 40 - 60 %. Οι ίνες άνθρακα από κυτταρίνη είναι μικρής πυκνότητας ($1.6 - 1.7 \text{ g/cm}^3$), μικρής αντοχής σε εφελκυσμό (400 - 600 GPa) και με μέτρο ελαστικότητας 30 - 50 GPa. Τέτοιου είδους ίνες είναι καλές μόνο για μη κατασκευαστικές εφαρμογές, όπως ως ενεργοποιημένες ίνες άνθρακα. Η κατεργασία των πρόδρομων υλικών με οξέα κατά Lewis ή αμμωνία περιορίζει την αποικοδόμηση της λευογλυκοζάνης, μειώνει την δημιουργία πίσσας και αυξάνει την απόδοση σε εξανθράκωμα. Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα από κυτταρίνη βελτιώνονται με περαιτέρω θερμική κατεργασία στους 2500 - 3000 °C, ιδιαίτερα, όταν η θερμική κατεργασία γίνει υπό τάση (γραφίτοποίηση υπό τάση). Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή οι ίνες εμφανίζουν πλαστικότητα και έτσι, με την εφαρμογή τάσης, είναι δυνατός ο προσανατολισμός των γραφιτικών επιπέδων. Αν και τέτοιες ίνες έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, είναι όμως εξαιρετικά ακριβές [59, 60, 65, 70].

Άλλα πρόδρομα υλικά:

Εκτός των προαναφερθέντων υλικών, οι ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν και από την ανθρακοποίηση υλικών, όπως ίνες πολυ(βινυλικής αλκοόλης), βουταδιένιο, φαινολικές ρητίνες, πολυαμίδια, πολυφαινυλένιο, πολυβενζιμιδαζόλες, πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και πολυβινυλοχλωρίδιο. Επίσης, ένας άλλος τρόπος παραγωγής ινών άνθρακα είναι η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών

(ανεπτυγμένες από ατμούς ίνες άνθρακα, vapor grown carbon fibers - VGCF), κατά την οποία γίνεται καταλυτική διάσπαση ενός υδρογονάνθρακα όπως το βενζόλιο, το μεθάνιο ή το προπάνιο στους 100 - 1500 °C παρουσία καταλύτη (μέταλλο μετάπτωσης - Fe, Ni ή Co - ή οργανομεταλλική ένωση - π.χ. φερροκένιο) [59].

Για την παραγωγή γενικής χρήσεως ινών άνθρακα έχει προταθεί η χρήση λιγνίνης. Οι αναφερόμενες στην βιβλιογραφία μέθοδοι χρησιμοποιούν μη εμπορικούς τύπους λιγνίνης, αλλά ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η επιλογή λιγνίνης από εμπορικά διαθέσιμους τύπους της. Σε ένα σχετικό άρθρο, προτάθηκε μια βελτιωμένη μέθοδος και εξετάστηκε, κατά πόσο είναι δυνατή η παραγωγή ινών από kraft - λιγνίνη μαλακού ξύλου (softwood kraft lignin - SWKL) και σκληρού ξύλου (hardwood kraft lignin - HWKL) και λιγνίνη τύπου Alcell. Η λιγνίνη μαλακού ξύλου δεν είναι δυνατόν να νηματοποιηθεί, γι' αυτό και δεν μπορεί να δώσει ίνες άνθρακα. Οι άλλοι δύο τύποι είναι δυνατόν να νηματοποιηθούν, ειδικότερα δε με την προσθήκη πολυαιθυλενοξειδίου - PEO διευκολύνεται η θερμική ινοποίηση. Όμως, τα μίγματα HWKL/ PEO με περιεκτικότητα σε PEO πάνω από 5 % και όλα τα μίγματα Alcell/ PEO είναι θερμικά ασταθή και παρουσιάζουν συγκόλληση των ινιδίων κατά την περαιτέρω ανθρακοποίηση. Πριν την ινοποίηση, οι λιγνίνες υφίστανται θερμική προκατεργασία, προκειμένου εν πρώτοις να απομακρυνθούν οι πτητικές ακαθαρσίες που θα διατάρασσαν την συνοχή της ίνας στην επακόλουθη ινοποίηση και κατά δεύτερον να μειωθεί η περιεκτικότητα σε υδροξύλια και οι συνεπαγόμενες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, συμπυκνώνοντας το μόριο της λιγνίνης. Η ινοποίηση με την ακόλουθη σταθεροποίηση (στους 250 °C για 1 h) προκαλεί αλλαγή του χαρακτήρα των λιγνινών, από αυτή του θερμοπλαστικού σε αυτόν του θερμοσκληρυσμένου. Αυτό επιτρέπει στις ίνες με βάση την λιγνίνη να διατηρούν την ινώδη μορφή και κατά την διάρκεια της ανθρακοποίησης. Η συνολική απόδοση των ινών άνθρακα με βάση την λιγνίνη είναι 40 % για την λιγνίνη τύπου Alcell και 45 % για την kraft λιγνίνη, μεγαλύτερη από την απόδοση της πετρελαϊκής πίσσας (33.4 %). Οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης είναι χαρακτηριστικοί για ισοφασικές πίσσες χαμηλού σημείου τήξεως. Οι μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες των ινών από λιγνίνη είναι ίσες ή και ανώτερες σε σχέση με τις τιμές μηχανικών ιδιοτήτων για τις αναφερόμενες στην βιβλιογραφία ίνες άνθρακα, παραγόμενες από μη εμπορικούς τύπους λιγνίνης [71].

1.452. Παραγωγή

Η ανθρακοποίηση των σταθεροποιημένων ινών γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 1000 °C σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (συνήθως άζωτο), ενώ για την παραγωγή ινών άνθρακα πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας γίνεται και γραφίτοποίηση, δηλ. θερμική επεξεργασία πάνω από τους 2000 °C, μέχρι και τους 3000 °C, σε ατμόσφαιρα αργού ή κενό. Το άζωτο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αδρανές αέριο πάνω από τους 2000 °C γιατί αντιδρά με τον άνθρακα προς παραγωγή κυανογενίου (cyanogen) [56, 60, 61].

Κατά την ανθρακοποίηση, οι σταθεροποιημένες ίνες χάνουν το σύνολο του μη ανθρακικού περιεχομένου τους με την μορφή πτητικών αερίων. Τα εκλυόμενα αέρια είναι [61, 66, 70]:

- 1) Με βάση το άζωτο: υδροκυάνιο (HCN, κυρίως μεταξύ 600 και 900 °C), αμμωνία (NH₃, κυρίως μεταξύ 350 και 700 °C) και άζωτο (N₂, κυρίως πάνω από τους 1100 °C).

- 2) Με βάση το οξυγόνο: διοξείδιο του άνθρακα (CO_2 , κυρίως μεταξύ 300 και 400 °C), μονοξείδιο του άνθρακα (CO , κυρίως πάνω από τους 700 °C) και νερό (H_2O , κυρίως μεταξύ 300 και 500 °C).
- 3) Αλλά απαέρια: μεθάνιο (CH_4 , μεταξύ 500 και 600 °C) και υδρογόνο (H_2 , κυρίως πάνω από τους 700 °C).

Η ανθρακοποίηση πρέπει να γίνεται με ελεγχόμενο χαμηλό ρυθμό, έτσι ώστε τα εκλυόμενα αέρια να μην δημιουργήσουν ατέλειες στις παραγόμενες ίνες. Όμως, στις ίνες υψηλής αντοχής είναι απαραίτητο να διατηρηθεί ένα ποσοστό αζώτου στην δομή, προκειμένου να υπάρχει μεγαλύτερη μοριακή κινητικότητα, για αυτό και σε αυτού του τύπου τις ίνες άνθρακα η ανθρακοποίηση γίνεται με γρήγορο ρυθμό [60].

Η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών κατά την ανθρακοποίηση συσχετίζεται με την απομάκρυνση του αζώτου. Συγκεκριμένα, με την ανθρακοποίηση οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 °C και 2500 °C, βρέθηκε ότι η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει μέχρι τους 1700 °C και μετά μειώνεται, ενώ υπάρχει και μια ελαφρά καθυστέρηση της αύξησης στην περιοχή 700 - 800 °C. Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας μεγαλώνει συνεχώς, η συρρίκνωση μήκους σταματά στους 1000 °C και η συρρίκνωση της διαμέτρου στους 1700 °C. Εμφανίζονται δύο περιοχές απότομης απώλειας μάζας, η πρώτη στην περιοχή 350 - 800 °C και η δεύτερη στην περιοχή 900 - 1000 °C. Η δεύτερη περιοχή συνδέεται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης με την απότομη απομάκρυνση του αζώτου). Η ανάλυση της κορυφής N1s του XPS δείχνει την μεταβολή των δεσμών του αζώτου, ξεκινώντας από την αρχική κορυφή των νιτριλίων ($\equiv\text{N}$) για την αρχική ίνα, στην κορυφή του δευτεροταγούς αζώτου ($=\text{N}-$) για τις πλήρως σταθεροποιημένες, στην σταδιακή δημιουργία της κορυφής τριτοταγούς αζώτου $-\text{N}<$ (το οποίο δείχνει την δημιουργία δομής αποτελούμενης από τρία πλευρικά εξάγωνα συνδεδεμένα με άζωτο), όπως και την εμφάνιση μικρής κορυφής οφειλόμενης σε οξυγονούχες ενώσεις του αζώτου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η σύγκριση του ατομικού λόγου (atomic ratio) αζώτου προς άνθρακα που υπολογίζεται από το XPS και τον αντίστοιχο που υπολογίζεται από την στοιχειακή ανάλυση, δεδομένου ότι ο πρώτος εκφράζει την επιφάνεια και ο δεύτερος την συνολική μάζα. Στην περιοχή 700 - 900°C, το άζωτο είναι πολύ λιγότερο ως προς τον άνθρακα στην επιφάνεια σε σχέση με την κύρια μάζα, ενώ θεωρείται ότι και η χημική δέσμευση του αζώτου είναι διαφορετική στην επιφάνεια (όπου επικρατεί το τριτοταγές άζωτο) από ότι στην κύρια μάζα (θεωρείται ότι εκεί το άζωτο θα είναι δευτεροταγές) - αν και αυτό το συμπέρασμα δεν μπορεί να επαληθευτεί. Σε αυτές τις διαφορές του αζώτου μεταξύ επιφάνειας και μάζας, οι οποίες δημιουργούν τάσεις στο εσωτερικό της ίνας, αποδίδεται η καθυστέρηση της αύξησης της αντοχής σε εφελκυσμό στην περιοχή 700 - 800 °C [62, 72].

Η συνηθισμένη πρακτική για την ανθρακοποίηση είναι να περνούν οι σταθεροποιημένες ίνες από ένα αυξανόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, δίνοντας χρόνους παραμονής μερικών λεπτών. Για την βελτίωση των παραγόμενων ινών άνθρακα, έχουν προταθεί διάφορες βελτιώσεις ή προσθήκες στην διεξαγωγή της ανθρακοποίησης. Μια τέτοια πρόταση είναι η ανθρακοποίηση να πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Η ανθρακοποίηση ινών PAN σε δυο διαδοχικούς συνεχόμενους φούρνους ανθρακοποίησης, σε θερμοκρασίες 800 °C και 1200 °C αντίστοιχα, έδειξε ότι για κάθε ταχύτητα διέλευσης στον δεύτερο φούρνο εμφανίζεται μέγιστο αντοχής σε εφελκυσμό σε κάποια ταχύτητα του πρώτου φούρνου. Όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα διέλευσης στο πρώτο στάδιο ανθρακοποίησης, σε τόσο μικρότερη ταχύτητα διέλευσης στο δεύτερο στάδιο θα εμφανιστεί το μέγιστο. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζει και στο μέτρο ελαστικότητας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πολύ στενή σχέση των δομών που υπάρχουν στους 800 °C (ενδιάμεση δομή ανθρακοποίησης) με

αυτών στους 1200°C (τελική δομή ανθρακοποίησης) [73]. Η πρακτική αυτή είναι που έχει υιοθετηθεί πλέον από τους περισσότερους κατασκευαστές ινών άνθρακα από PAN. Στο πρώτο στάδιο η θέρμανση μέχρι τους 600 °C περίπου γίνεται αργά (ταχύτητα θέρμανσης μικρότερη από 5 °C/min), διότι σε αυτή την περιοχή γίνεται η έκλυση των περισσότερων αερίων (HCN, N₂, H₂ κλπ) τα οποία, αν εκλυθούν απότομα, θα δημιουργήσουν μεγάλο αριθμό ατελειών. Στο δεύτερο στάδιο, μεταξύ 600 °C και 1500 °C, η θέρμανση μπορεί να γίνει με ταχύτερους ρυθμούς, διότι η πιθανότητα η ίνα να υποστεί ζημιά είναι μικρή [63, 74].

Μια άλλη τροποποίηση που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον είναι η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης σταθεροποιημένων ακρυλικών ινών. Με ανθρακοποίηση πρόδρομης ίνας στους 1455 K σε ατμόσφαιρα αργού, παρουσία μαγνητικού πεδίου της τάξης των 5 T και στην συνέχεια γραφίτοποίηση στους 2273 K, αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό κατά 14 %. Από την ανάλυση κατανομής Weibull επιβεβαιώνεται ότι το μαγνητικό πεδίο εξαφανίζει τις επιφανειακές ατέλειες που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα [75].

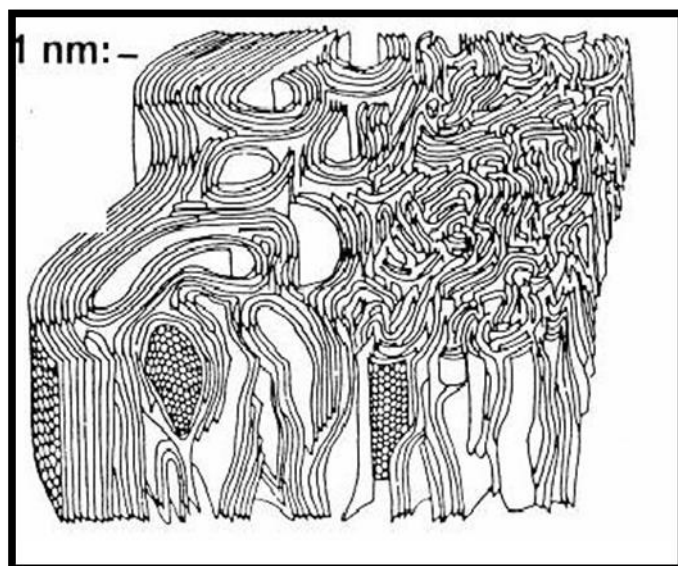
Για την καταγραφή καλής ποιότητας φασμάτων υλικών που σχετίζονται με την παραγωγή των ινών άνθρακα, όπως και τον μη καταστροφικό έλεγχο των δομικών μεταβολών κατά τα διάφορα στάδια παραγωγή ινών άνθρακα, χρησιμοποιείται και η πρόσφατα ανεπτυγμένη μέθοδος της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με αντικατοπτρισμό (mirage - FTIR, M-FTIR). Το σημαντικό με αυτή την μέθοδο είναι, ότι μπορεί να μετρήσει άμεσα (δηλαδή όχι με κάποια αραιώση, όπως στην μέθοδο παστίλιας KBr) τα φάσματα των σκουρόχρωμων -και ισχυρά απορροφητικών στο υπέρυθρο - ινών άνθρακα. Σε δοκιμή που έγινε, με οξειδωτική θερμική επεξεργασία, προ-, μερική - και πλήρη - ανθρακοποίηση, με την μέθοδο του M-FTIR έγινε δυνατό να παρατηρηθούν οι μεταβολές της δομής σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας [76].

Ένα εξαιρετικό αναλυτικό εργαλείο για την μελέτη των αντιδράσεων της πυρόλυσης και της ανθρακοποίησης του PAN είναι το *in situ* ¹H NMR. Μέσω αυτής της μεθόδου έγινε δυνατό, στην ανθρακοποίηση χαμηλών θερμοκρασιών, να κατηγοριοποιηθούν η σταθερότητα και η αντίσταση στην δημιουργία εξανθρακώματος (char resistance) δειγμάτων προθερμασμένων σε αέρα, καθώς και η επίδραση των αντιδράσεων κυκλοποίησης που προκύπτουν από τέτοιες επεξεργασίες [77].

1.453. Δομή

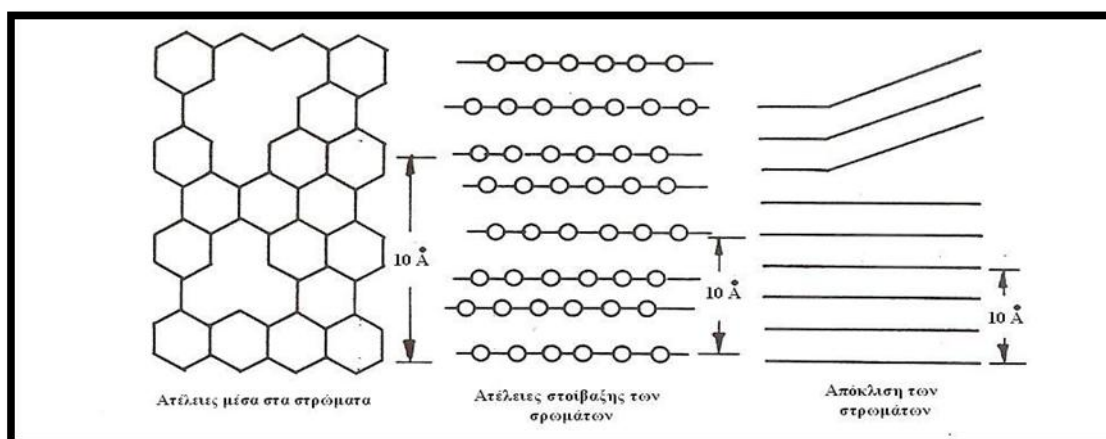
Για την μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ινών άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί πάρα πολλές πειραματικές μέθοδοι, στις οποίες διακρίνονται μέθοδοι ανάλυσης ακτίνων X, περίθλασης ηλεκτρονίων, οπτικοί χαρακτηρισμοί, διάφορες μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες [78, 79].

Οι ίνες άνθρακα από PAN έχουν μακροσκοπικά ινώδη δομή, παρόμοια με αυτή της πρόδρομης ίνας, αλλά αποτελούμενη από στρώματα άνθρακα, ενώ από την κρυσταλλική δομή των ινών άνθρακα απουσιάζει τρισδιάστατη τάξη, έτσι χαρακτηρίζονται ως «τυρβοστατικό γραφίτη» (turbostatic graphite), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1/13 [59, 66].



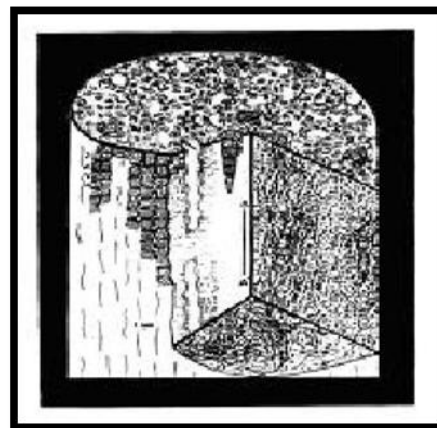
Σχήμα 1/13. Μοντέλο δομής ιών άνθρακα κατά Johnson, όπου διακρίνονται τα τυρβοστατικά επίπεδα του γραφίτη [79]

Οι ατέλειες πλέγματος (lattice defects) στην γραφιτική δομή αυξάνουν την αντοχή σε κάμψη των ιών άνθρακα σε σχέση με τον κρυσταλλικό γραφίτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1/14, υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι ατελειών, συγκεκριμένα ατέλειες μέσα στα στρώματα (defects within the layer), ατέλειες ανάμεσα στα στρώματα, (κυρίως ελαττώματα στοίβαξης των στρωμάτων / stacking faults, που αυξάνουν τις αποστάσεις πλέγματος) και απόκλιση των στρωμάτων (disclinations). Τα δύο πρώτα είδη ατελειών είναι συνήθως συνδυασμένα, δηλαδή οι ατέλειες μέσα στα γραφιτικά στρώματα προκαλούν ελαττώματα στοίβαξης και μεγαλύτερες αποστάσεις πλέγματος. Με αυτές τις ατέλειες προκαλείται ατελής αποεντοπισμός (delocalization) των π -ηλεκτρονίων και παρεμποδίζεται η διαμητική παραμόρφωση (shear deformation) στην διεύθυνση των στρωμάτων. Στην περίπτωση της απόκλισης των στρωμάτων η διάτμηση παρεμποδίζεται λόγω της γεωμετρίας. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει οι αποκλίσεις να συνδυάζονται επίσης με ατέλειες μέσα στα στρώματα και ελαττώματα στοίβαξης, αλλιώς μπορεί να ενεργήσουν ως σημεία έναρξης ρωγμών (crack initiators) [61].



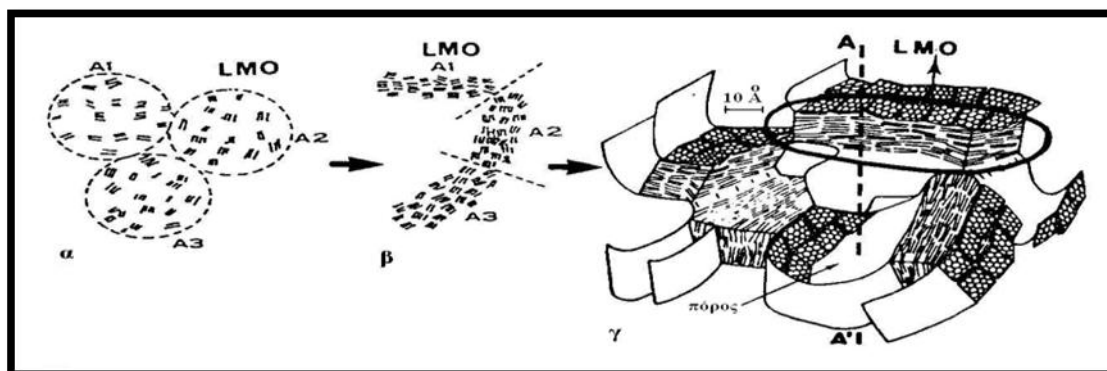
Σχήμα 1/14. Ατέλειες πλεγμάτων που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα (σηματικά) [61]

Η πλήρης περιγραφή της μικροσκοπικής δομής των ινών άνθρακα από PAN προκύπτει από συνδυασμό μεθόδων όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy, TEM) στις διάφορες διαμορφώσεις της και η μικροσκοπία σάρωσης σπηραγισμού (scanning tunneling microscopy, STM). Πρώτα προσδιορίστηκε η δομή των ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό, διότι από αυτές προκύπτουν και οι ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Στο Σχήμα 1/15 φαίνεται η δομή των ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε

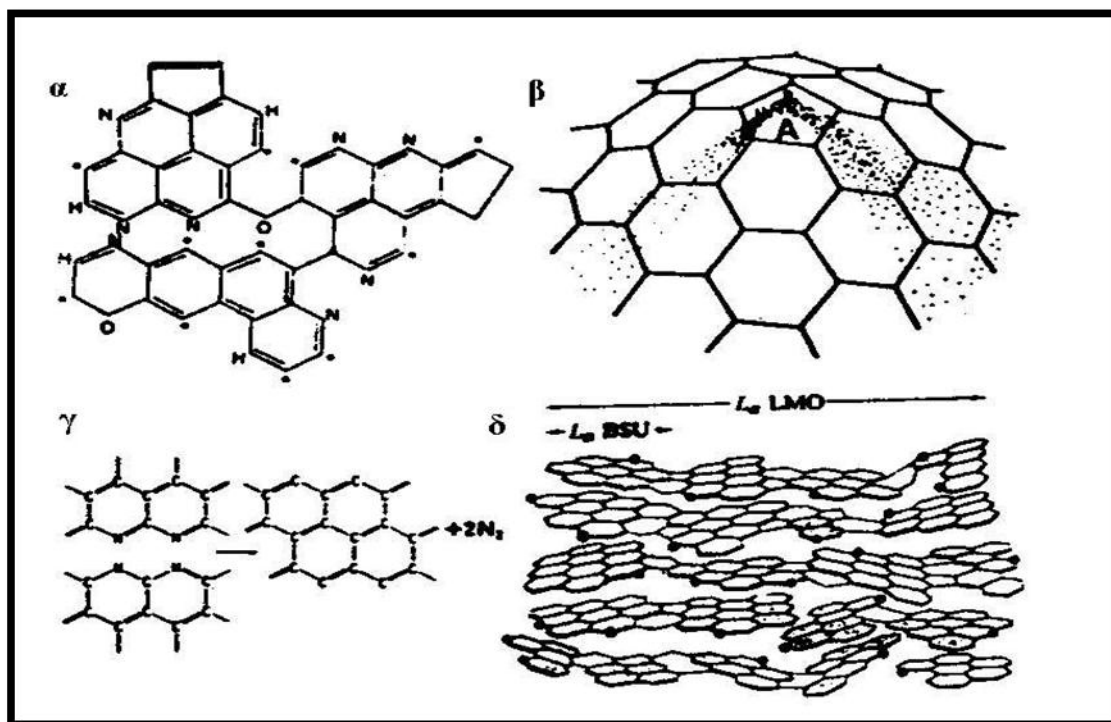


Σχήμα 1/15. Δομή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό [79]

εφελκυσμό. Έχει λοιπόν βρεθεί, ότι στο βασικότερο επίπεδο οργάνωσης, οι ίνες άνθρακα από PAN αποτελούνται από βασικές δομικές μονάδες (basic structural units, BSU), οι οποίες έχουν δομή καμπυλωμένων πολυαρωματικών ανθρακικών στρωμάτων και μέγεθος 1 nm ή και μικρότερο. Στο πιο υψηλό επίπεδο οργάνωσης, τα BSU οργανώνονται στις τρεις διαστάσεις με αζιμουθιακή αταξία, σε περιοχές τοπικού μοριακού προσανατολισμού (local molecular orientation, LMO), οι οποίες τείνουν να διατάσσονται παράλληλα προς τον άξονα της ίνας σε συστραμμένα, διπλωμένα ή περιπλεγμένα φύλλα. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται επιμήκεις πόροι παράλληλοι προς τον άξονα της ίνας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1/16. Δεδομένου ότι τα BSU είναι τυρβοστατικά και, επίσης, δεν είναι συνεκτικά στα LMO, διότι η διεύθυνση του κύριου άξονά τους είναι τυχαία, οι ίνες άνθρακα είναι τυρβοστατικές. Τα γειτονικά φύλλα, όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους με αζωτούχες εξέχουσες ακμές (μη προσανατολισμένα BSU), συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους όταν απομακρύνεται το άζωτο (με τον μηχανισμό που έχει προτείνει ο Watt), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1/16. Όμως, το άζωτο που απομένει εξασφαλίζει την ευκινησία των LMO. Από την πλευρική συνοχή προέρχεται η υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ από την ευκινησία των LMO προέρχεται το μικρό μέτρο ελαστικότητας [79].



Σχήμα 1/16. Αναδιατάξεις των βασικών δομικών μονάδων (BSU) μέσα στις περιοχές τοπικού μοριακού προσανατολισμού (LMO) κατά την διάρκεια της ανθρακοποίησης (α) δημιουργία LMO ως απλά σύνολα BSU (A1, A2, A3), (β) διάταξη των BSU μέσα στις LMO (οργάνωση των συνόλων σε προσανατολισμένες μονάδες), (γ) δημιουργία πόρων με σύνδεση των LMO [79].



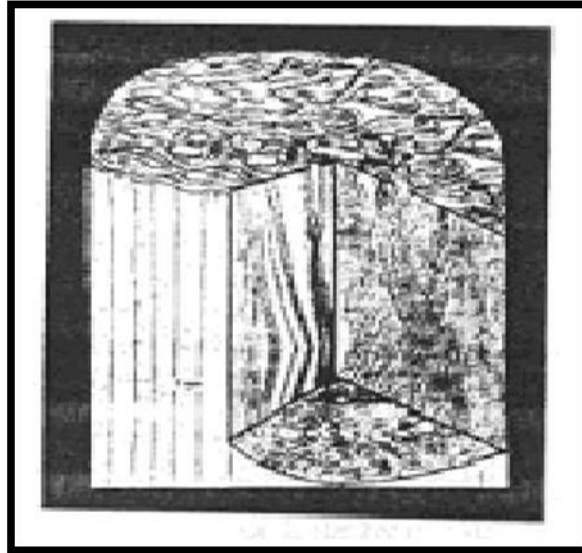
Σχήμα 1/17. (α) Πιθανό μοντέλο αφυδρογόνωσης οξειδωμένων ινών PAN, (β) δημιουργία καμπυλότητας από ένα πεντάγωνο, (γ) μηχανισμός έκλυσης αζώτου κατά Watt, (δ) σχέδιο μιας μικρής LMO που περιέχει BSU με αζωτούχες ακμές (με τελείες σημειώνονται τα άτομα του αζώτου) [79].

Στην περίπτωση των ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές της δομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1/18. Αυτό που γίνεται, είναι ότι τα BSU συγχωνεύονται σε διαταραγμένες, αλλά συνεχείς, ομάδες στρωμάτων, έχοντας κρατήσει περίπου το ίδιο μέγεθος των LMO. Τα διαπλεγμένα φύλλα αποτελούνται από ξεχωριστές ομάδες, ισομετρικές μα διπλωμένες και πλεγμένες, παράλληλες προς τον άξονα της ίνας. Τα φύλλα έχουν τυχαίο προσανατολισμό στον πυρήνα της ίνας, αλλά προχωρώντας προς την επιδερμίδα αποχτούν την τάση να δημιουργήσουν ομόκεντρες επιφάνειες. Επίσης, η επιφάνεια των ινών έχει κυματιστή μορφή, με περίοδο 1.5 - 3 nm. Όμως, υπάρχουν ακόμα οι σταθερές αποκλίσεις που εξασφαλίζουν την μόνιμη καμπύλωση των στρωμάτων και εμποδίζουν την γραφίτοποίηση. Δεδομένου ότι τα φύλλα είναι καλύτερα οργανωμένα, έχουν λιγότερες ελαττωματικές περιοχές και έτσι λιγότερες περιπτώσεις πλευρικής δέσμευσης, για αυτό η αντοχή σε εφελκυσμό συχνά μειώνεται. Για τον ίδιο λόγο, η αύξηση της διαμέτρου των ομάδων αυξάνει πάρα πολύ το μέτρο ελαστικότητας, ενώ στην αύξηση συνεισφέρει και ο βελτιωμένος προσανατολισμός των ινιδίων [79, 80]. Παλαιότερα για τις ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας είχε προταθεί το μοντέλο ταινιών (ribbon model, Σχήμα 1/19) [81], το οποίο όμως πλέον δεν θεωρείται ότι περιγράφει την πραγματικότητα [61, 79].

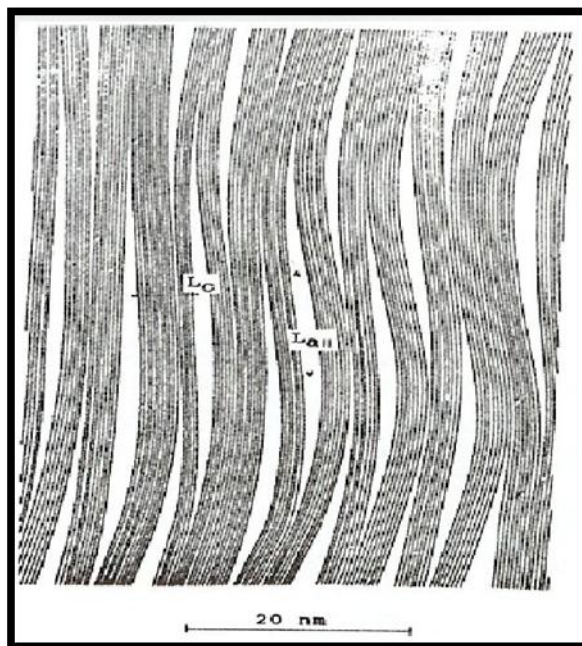
Στις ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας, οι μέσες αποστάσεις ανάμεσα στα στρώματα είναι 0.34 - 0.37 nm, αρκετά μεγαλύτερες από αυτή του καθαρού γραφίτη και οι διαστάσεις των κρυσταλλιτών είναι $L_a \sim 16-23$ nm και $L_c \sim 6.2-7.0$ nm, πολύ μικρότερες από αυτές του καθαρού γραφίτη [59].

Γενικά, η μέση απόσταση ανάμεσα στα στρώματα (συμβολισμός: $\bar{c}/2$) είναι συνάρτηση της πρώτης ύλης και της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης. Για παράδειγμα, σε ίνες άνθρακα προερχόμενες από ίνες PAN ανθρακοποιημένες στους 1300 °C είναι

0.357 nm και μειώνεται στην τιμή των 0.345 nm όταν η τελική θερμοκρασία επεξεργασίας φτάνει τους 3000 °C, ενώ για ίνες άνθρακα προερχόμενες από πίσσα είναι 0.358 nm για ανθρακοποίηση στους 1500 °C και μειώνεται στην τιμή των 0.339 nm για επεξεργασία μέχρι τους 3000 °C. Σημειώνεται, ότι για τον κανονικό γραφίτη είναι: $(\bar{c}/2) = 0.335 \text{ nm}$ [61].



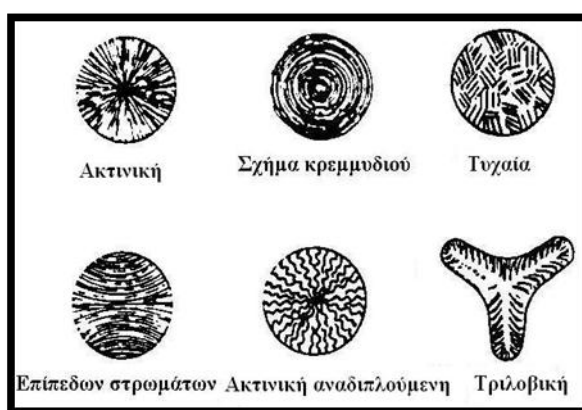
Σχήμα 1/18. Δομή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας [79]



Σχήμα 1/19. Δομικό μοντέλο ταινιών (ribbon model) [61, 79]

Οι ίνες άνθρακα από πίσσα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από αξονικά προσανατολισμένα γραφενικά (graphene) επίπεδα στρώματα, τα οποία έχουν διαφορετικές εγκάρσιες μορφολογίες (transverse microstructures). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1/20, η δομή της διατομής μπορεί να είναι είτε τυχαία, είτε πολυστρωματική (σχήμα κρεμμυδιού), επίπεδη, ακτινική ή ακτινική αναδιπλούμενη. Οι μορφολογίες αυτές αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της ινοποίησης της πίσσας και διατηρούνται

και στα επόμενα στάδια της παραγωγής. Όπως ήδη αναφέρθηκε, διαφορετικές διατομές μπορούν να δημιουργηθούν μεταβάλλοντας τις συνθήκες ροής, την θερμοκρασία και την γεωμετρία της φιλιάρας. Η δομή των ινών άνθρακα από μεσοφασική πίσσα αποτελείται από στρώματα αποτελούμενα από γραφενικά επίπεδα προσανατολισμένα υπό γωνία ως προς τον άξονα της ίνας (μεταξύ 2-15°). Τα στρώματα μπορεί να είναι είτε επίπεδα, είτε διπλωμένα. Οι κρυσταλλικές διαστάσεις των στρωμάτων (L_a και L_c) είναι 54 - 87 nm και 13 - 30 nm, ενώ η διαστρωματική απόσταση (d_{002}) είναι 0.338 - 0.340 nm. Η στρωματική δομή κάνει τις ίνες πιο ευαίσθητες σε ατέλειες. Οι ίνες άνθρακα με τυχαία ή αξονική μορφολογία διατομής έχουν υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση, ενώ αυτές με πολυστρωματική διατομή διακρίνονται για το μέτρο ελαστικότητας, την θερμική και την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους [4].



Σχήμα 1/20. Διατομές ινών άνθρακα προερχόμενων από πίσσα [59]

1.454. Ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα μεταβάλλονται ανάλογα με την τελική θερμοκρασία ανθρακοποίησης και το είδος της πρώτης ύλης. Στις ίνες PAN η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει μέχρι μια θερμοκρασία επεξεργασίας (χοντρικά τους 1500 °C, αν και η θερμοκρασία εξαρτάται από το αρχικό πολυμερές), πέραν από την οποία μειώνεται. Αντίθετα, στις ίνες από πίσσα, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης, αν και παραμένει πάντοτε μικρότερη της αντίστοιχης των ινών από PAN. Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει σε σχέση με την θερμοκρασία ανθρακοποίησης και για τα δύο είδη πρόδρομων ινών. Συγκεκριμένα για τις ίνες άνθρακα από PAN, στην θερμοκρασία των 600 °C το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει ένα σημείο καμπής (πριν από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι σταδιακή, ενώ μετά από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση είναι ραγδαία) [60, 82].

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα εξαρτώνται και από το πρόδρομο υλικό. Ήδη αναφέρθηκε, ότι η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών άνθρακα έχει γραμμική εξάρτηση με την ποσότητα $\sigma^* \epsilon^{1/2}$ των πρόδρομων ινών PAN (σ : αντοχή σε εφελκυσμό, ϵ : επιμήκυνση) [83]. Έχει βρεθεί επίσης, ότι για επεξεργασία διαφορετικών ινών PAN σε ίδια τελική θερμοκρασία, σχεδιάζοντας το μέτρο ελαστικότητας της ίνας άνθρακα ως προς το μέτρο ελαστικότητας της πρόδρομης ίνας PAN, προέκυψε ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων. Η κλίση της καμπύλης είναι περίπου 20 [84]. Οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα που αποτελούνται από πυκνά δομημένες γραφενικές στοιβάδες, έχουν υψηλή πυκνότητα (>2.0 g/cm³) και μέτρο ελαστικότητας κοντά σε αυτό του τέλειου γραφίτη (600 - 700

GPa), μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας των ινών άνθρακα από PAN [60]. Η σύγκριση της διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες PAN και ίνες μεσοφασικής πίσσης και έγινε αναφορά στις εξελίξεις που έχουν προκύψει από την έρευνα στα δύο πρόδρομα υλικά, έδειξε ότι το στάδιο που επιδρά ιδιαίτερα στις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι αυτό της παραγωγής των πρόδρομων ινών. Θεωρείται, ότι η εκτεταμένη μελέτη της διαδικασίας ινοποίησης στις ίνες άνθρακα με πρόδρομο υλικό τη μεσοφασική πίσσα, έκανε δυνατό τον καλύτερο έλεγχο της δομής των παραγομένων ινών, με αλλαγές στον μοριακό προσανατολισμό των παραγομένων ινών. Αυτό δεν έχει γίνει στις ίνες άνθρακα παραγόμενες από PAN, όπου έχουν μελετηθεί εκτεταμένα το θέμα της σταθεροποίησης και της ανθρακοποίησης, αλλά όχι όσο πρέπει η διαδικασία ινοποίησης. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν βελτιωθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια και μπορεί να ελεγχθεί η παραγωγή τους με τρόπο που να παράγονται ίνες με συγκεκριμένες ιδιότητες, ενώ οι ίνες άνθρακα από PAN, εκτός της μεγαλύτερης ευκολίας παραγωγής, υπερέχουν σε θέματα αντοχής σε εφελκυσμό [85].

Εκτός από τις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν και μια σειρά από άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι πιο σημαντικές είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα (που, μάλιστα, στην περίπτωση των ινών άνθρακα από αέρια φάση φτάνει τα $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), η καλή διαστατική σταθερότητα (λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής), η χημική αδράνεια, η πολύ μεγάλη αντοχή έναντι διαβρωτικών παραγόντων, η βιοσυμβατότητα και η υψηλή διαπερατότητα στις ακτίνες X. Επίσης, ενδιαφέρον έχει η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας των ινών άνθρακα, η οποία πρόσφατα περιγράφηκε χρησιμοποιώντας ετερογενές μοντέλο ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τροποποιημένο έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη την ιδιαίτερη δομή των ινιδίων της ίνας άνθρακα. Η αρχική προσέγγιση για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας (μοντέλο Kaiser - Graham) θεωρεί την ύπαρξη δύο φάσεων, μιας μακριάς ημι - μεταλλικής και μιας κοντύτερης διαταραγμένης, που είναι δομημένα κατά την αξονική διεύθυνση, με εναλλαγή περιοχών των δύο φάσεων, σε ημι - ινίδια (quasi - fibrils). Η τροποποίηση γίνεται με την παραδοχή ότι οι ημι - μεταλλικές περιοχές χωρίζονται με παρεμβολή της διαταραγμένης φάσης και στην διεύθυνση της διατομής. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν ημι - ινίδια αποτελούμενα μόνο από διαταραγμένο υλικό. Η προσαρμογή των δεδομένων της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας γίνεται με χρήση εξισώσεων, που θεωρούν είτε μονοδιάστατες, είτε τρισδιάστατες μεταφορές φορτίων σε στερεά. Όλες οι καμπύλες που προκύπτουν έχουν πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα. Θεωρείται ότι, η εξαφάνιση κάποιων χαρακτηριστικών της καμπύλης θερμοκρασιακής εξάρτησης αγωγιμότητας, που συμβαίνει με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής των ινών άνθρακα, μπορεί να εξηγηθεί από το ετερογενές μοντέλο που προτείνεται. Η ειδική θερμοκρασιακή συμπεριφορά της αγωγιμότητας της ίνας άνθρακα εξαρτάται από την δημιουργία ή/ και καταστροφή των διαφορετικών φάσεων της ίνας συναρτήσει της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής [60, 86, 87].

Με πυρόλυση του PAN παράγεται σιδηρομαγνητική φάση, αν και η ποσότητα του μαγνητικώς ενεργού πυρολυμένου υλικού είναι μικρή, περίπου 1 % (w/w). Στο φάσμα IR των πυρολυμένων υλικών εμφανίζονται συγκεκριμένες κορυφές που μπορούν να αποδοθούν σε αρωματικές πολυκυκλικές δομές ή σε οργανικές δραστικές ομάδες. Οι μαγνητικές ιδιότητες φαίνεται να συσχετίζονται με την ύπαρξη ριζών, όπως ρίζες νιτροξειδίου και ρίζες εμφωλιασμένες ανάμεσα στα άτομα άνθρακα των δομών γραφιτικού τύπου [88].

Ένας τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν να χωριστούν σε κατηγορίες οι ίνες άνθρακα, είναι ανάλογα με το είδος του πρόδρομου υλικού. Έτσι υπάρχουν οι ίνες άνθρακα προερχόμενες από PAN, από μεσοφασική ή ισοτροπική πίσσα, από κυτταρίνη ή από άλλες πρώτες ύλες, ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί ίνες άνθρακα από αντίδραση αερίων (γνωστές ως ίνες άνθρακα από αέρια φάση - vapor grown carbon fibers). Η πρώτη ύλη είναι και αυτή που καθορίζει και σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες της τελικής ίνας άνθρακα. Για παράδειγμα, οι ίνες από μεσοφασική πίσσα έχουν πολύ υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις αντίστοιχες από ισοτροπική πίσσα, με τις τελευταίες όμως να είναι πιο φτηνές από τις πρώτες. Εκτός αυτού του διαχωρισμού, οι ίνες άνθρακα κατηγοριοποιούνται και βάσει άλλων στοιχείων. Διαχωρισμός γίνεται μεταξύ των ινών άνθρακα που παράγονται σε θερμοκρασίες 1000 - 1500 °C και αυτών που θερμαίνονται πάνω από τους 2000 °C, που αναφέρονται συνήθως ως γραφιτικές ίνες, αν και αυτή η κατηγοριοποίηση δεν είναι αποδεκτή από όλους. Επίσης, για τις ίνες άνθρακα από ίνες PAN διακρίνονται οι τύποι I, II και III, με τον τύπο I να περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες μέχρι 1200 °C, τον τύπο II αποτελούμενο από ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1000 °C και μέχρι τους 1700 °C, ενώ ο τύπος III περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1500 °C και μέχρι τους 2800 °C [56, 57, 60]. Στις ΗΠΑ οι ίνες άνθρακα χωρίζονται σε δύο ευρείες κατηγορίες: υψηλών επιδόσεων (HP) και γενικής επίδοσης (GP). Επιπλέον, οι ίνες HP διακρίνονται σε υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό (HT) και υψηλού μέτρου ελαστικότητας (HM) [89].

Παλαιότερα είχε προταθεί να κατηγοριοποιηθούν οι ίνες άνθρακα με βάση την μέγιστη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας. Με βάση μια τέτοια κατάταξη οι κατηγορίες των ινών άνθρακα ήταν:

- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία μέχρι 1400 °C: χαμηλής θερμικής επεξεργασίας, lht (low heat treated).
- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία ξεκινώντας από τους 1300 °C μέχρι 2000 °C: μέσης θερμικής επεξεργασίας, iht (intermediate heat treated).
- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία πάνω από 2000 °C: υψηλής θερμικής επεξεργασίας, hht (highly heat treated) [61].

Αν και η ονοματολογία αυτή έχει υιοθετηθεί από την IUPAC, οι κατηγορίες αυτές δεν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα και η κατάταξη με βάση την θερμοκρασία επεξεργασίας δεν έχει τύχει ευρείας αποδοχής.

Η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση των ινών άνθρακα γίνεται με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες. Ειδικότερα, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- Υπερ-υψηλού μέτρου ελαστικότητας (ultra - high modulus, UHM, μέτρο ελαστικότητας >450 GPa)
- Υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus, HM, μέτρο ελαστικότητας 350 - 450 GPa)
- Μέσου μέτρου ελαστικότητας (intermediate modulus, IM, μέτρο ελαστικότητας 200 - 350 GPa)
- Χαμηλού μέτρου, υψηλής αντοχής (high tensile, HT, μέτρο ελαστικότητας <100 GPa, αντοχή σε εφελκυσμό > 3.0 GPa)
- Υπερ-υψηλής αντοχής (super - high tensile, SHT, αντοχή σ' εφελκυσμό >4.5 GPa) [56, 57, 60, 86].

Όπως φαίνεται από τους ορισμούς, υπάρχει αλληλοεπικάλυψη ανάμεσα στις κατηγορίες IM και HT [57].

Μια άλλη κατηγορία ινών άνθρακα είναι οι ημι-άνθρακικές ίνες (quasi - carbon fiber), δηλαδή μερικώς ανθρακοποιημένες ίνες PAN, που παράγονται με ισοθερμοκρασιακή πυρόλυση οξειδωμένων ινών PAN σε διάφορες θερμοκρασίες,

στην περιοχή 400 - 950 °C. Η αντίσταση στην οξείδωση των ημι - ανθρακικών ινών αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η οξειδωτική συμπεριφορά των ημι - ανθρακικών ινών ακολουθεί δύο διαφορετικούς μηχανισμούς, ανάλογα της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Οι υπολογιζόμενες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για την οξείδωση των ημι - ανθρακικών ινών είναι μεταξύ 115.5 - 161.5 kJ mol⁻¹, φανερώνοντας ότι η οξείδωση είναι ελεγχόμενη από την χημική αντίδραση και όχι από την διάχυση [90].

1.455. Εφαρμογές

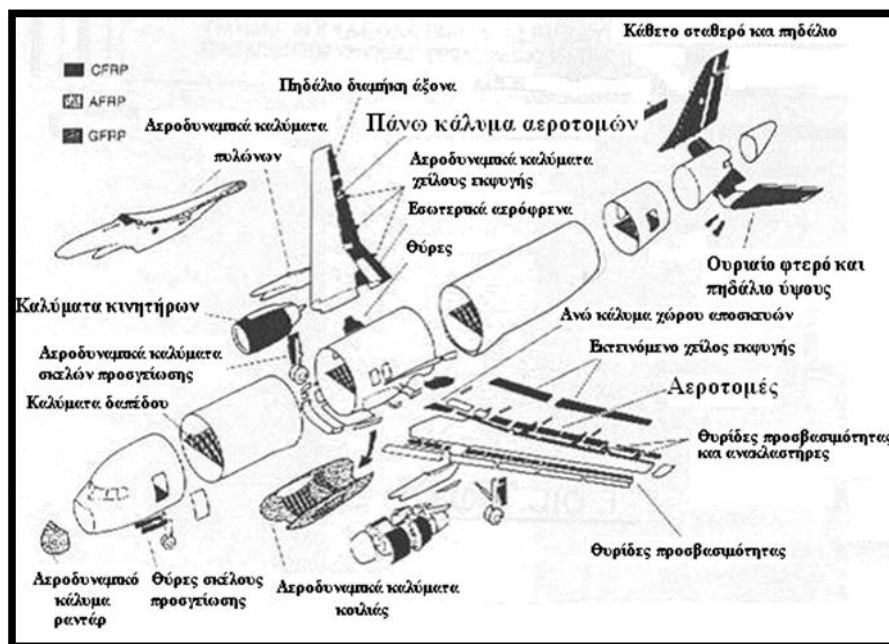
Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά. Μπορούν να συνδυαστούν με σχεδόν κάθε είδους μήτρα, δηλαδή με πολυμερή, κεραμικά, ανθρακικά, τσιμέντα και μέταλλα, για την παραγωγή συνθέτων υλικών με διαφορετικές τελικές εφαρμογές. Οι περισσότερες εφαρμογές είναι με πολυμερικές μήτρες, όπου, για καλύτερη συνάφεια μεταξύ ίνας και μήτρας, οι ίνες υφίστανται ειδικές επιφανειακές κατεργασίες [59, 60, 62].

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται γενικά ως σύνθετο υλικό μαζί με κάποιο φέρον υλικό (matrix). Συνήθως το τελευταίο είναι κάποια ρητίνη, οπότε το σύνθετο υλικό ονομάζεται « ενισχυμένο πολυμερές με ίνες άνθρακα» (carbon fibre reinforced polymers, CFRP). Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη τεχνολογία, π.χ. σε πολλά κατασκευαστικά τμήματα των υπερηχητικών αεροπλάνων, διαστημικών οχημάτων, δορυφόρων κλπ, όπου εξοικονόμηση βάρους οδηγεί σε μεγαλύτερες διαδρομές και μεγαλύτερο ωφέλιμο φορτίο. Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για τον σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα κλπ, ακόμα και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Περισσότερο από 50 kg ινών άνθρακα υπολογίζεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή κάθε αυτοκινήτου με σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας όχι μόνο κατά την κατασκευή του αυτοκινήτου, αλλά ακόμα περισσότερο κατά την χρήση του λόγω μικρότερης καταναλώσεως πετρελαίου, εφόσον τέτοια υλικά αντικαταστήσουν αντίστοιχα μεταλλικά τμήματα. Άλλες εφαρμογές αφορούν τον τομέα των σπορ, την κατασκευή δεξαμενών υψηλών πιέσεων για αέρια, για προστατευτικούς σωλήνες στην εξόρυξη πετρελαίου από τη θάλασσα, την κατασκευή περιοδικά κινούμενων τμημάτων (π.χ. διαφόρων μηχανών) κλπ. Επίσης στην ανθρώπινη χειρουργική οι ίνες άνθρακα με τη μορφή των ενισχυμένων πολυμερών θα έχουν στο μέλλον ένα σημαντικό ρόλο. Ένα παράδειγμα αποτελούν πλάκες οστών στην οστεοσύνθεση λόγω της δυνατότητας να προσαρμοστούν οι μηχανικές ιδιότητες του CFRP στις ειδικές ανάγκες ελαστικής συμπεριφοράς των οστών. Ακόμα CFRP υλικά χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά εργαλεία, όπου επίσης αξιοποιείται το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι ούτε ο άνθρακας, ούτε το πολυμερές απορροφούν την X - ακτινοβολία και έτσι μπορούν να ληφθούν βελτιωμένες φωτογραφίες X - ακτινοβολίας 'in situ' κατά τη διάρκεια της εγχειρήσεως [56].

Οι τρεις κύριοι, βέβαιοι, τομείς που εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα είναι ο τομέας εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας. Σε αυτό τον τομέα περιλαμβάνεται εκτός των άλλων η αεροδιαστημική τεχνολογία, η οποία είναι και αυτή που έχει επωφεληθεί περισσότερο από τις ίνες άνθρακα. Το καλύτερο παράδειγμα είναι το διαστημικό λεωφορείο. Αν και σχεδιάστηκε την δεκαετία του 1970 με βάση ουσιαστικά τα συμβατικά υλικά, δεν θα είχε κατασκευαστεί ποτέ χωρίς τις θύρες του θαλάμου φορτίου από σύνθετα υλικά ινών άνθρακα [64]. Άλλοι τομείς που εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα είναι η πυρηνική τεχνολογία, ο τομέας των εφαρμογών γενικής μηχανικής και μεταφορών, που περιλαμβάνει μηχανολογικό εξοπλισμό όπως

ρουλεμάν, έλικες και σασί αυτοκινήτων, ο τομέας των αθλητικών ειδών, που περιλαμβάνει μαστούνια του γκολφ, ρακέτες τένις, ποδήλατα κλπ. Στον Πίνακα 1/3 φαίνονται αναλυτικά πως εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα σε σχέση με τις ιδιότητες τους [87].

Το 1993 η ζήτηση ινών άνθρακα στις ΗΠΑ ήταν $2.8 \cdot 10^3$ tn, από τους οποίους το μισό περίπου πήγε σε εφαρμογές αεροδιαστημικής και το 23 % για αθλητικά είδη. Σε κάθε ένα από αυτούς τους τομείς, οι απαιτήσεις για τις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι θεμελιωδώς διαφορετικές. Για παράδειγμα, η μεγάλης κλίμακας χρήση των ινών άνθρακα για αεροπλάνα (Σχήμα 1/21) και διαστημικά οχήματα προέρχεται από τις επιδόσεις του υλικού και την μικρότερη κατανάλωση καυσίμου που επιφέρει η χρήση τους, ενώ ο παράγοντας κόστος του υλικού δεν είναι πρώτης προτεραιότητας. Αντίθετα, οι εφαρμογές γενικής μηχανικής και μεταφορών κυριαρχούνται από περιορισμούς κόστους του υλικού και την ανάγκη παραγωγής με υψηλούς ρυθμούς, ενώ οι απαιτήσεις για επιδόσεις δεν είναι τόσο υψηλές [87].



Σχήμα 1/21. Τα μέρη ενός αεροσκάφους που αποτελούνται από σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα. CFRP: πλαστικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, AFRP: πλαστικά ενισχυμένα με αραμιδικές ίνες, GFRP: πλαστικά ενισχυμένα με ίνες υάλου.

Ένα άλλος τομέας εφαρμογών των ινών άνθρακα στηρίζεται στην εξαιρετική θερμοανθεκτικότητά τους. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται οι εφαρμογές σε φρένα αεροπλάνων και μεγάλων οχημάτων (όπου λόγω της τριβής αναπτύσσονται θερμοκρασίες πάνω από $2000\text{ }^\circ\text{C}$, στις οποίες αντέχουν μόνο τα σύνθετα υλικά τύπου ίνες άνθρακα/ ανθρακοποιημένη μήτρα), σε τμήματα οργάνων ακριβείας όπως τηλεσκόπια και κεραίες ραντάρ (όπου λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής τα τμήματα διατηρούν επακριβώς τις διαστάσεις τους ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες), όπως επίσης και σε θερμικές ασπίδες στους κώνους επανείσοδου των πυραύλων (όπου το φορτίο πρέπει να προστατευτεί κατά την επανείσοδο του στην ατμόσφαιρα από τις υψηλές θερμοκρασίες και τις δυσμενείς αεροδυναμικές συνθήκες) [87].

Τα σύνθετα υλικά των ινών άνθρακα έχουν βρει εφαρμογές και στην τεχνολογία χαμηλών θερμοκρασιών. Η καταλληλότητα των ινών άνθρακα για

κρυογενικές εφαρμογές στηρίζεται στο γεγονός, ότι τα σύνθετα υλικά τους διατηρούν αμετάβλητες μέχρι και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τις τιμές αντοχής που έχουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μάλιστα, η διεπιφανειακή τάση διάτμησης (interlaminar shear stress, ILSS) βελτιώνεται, όταν η θερμοκρασία μειώνεται. Επιπλέον, οι ίνες άνθρακα έχουν πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Κατά ένα παράδοξο τρόπο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες οι ιδιότητες αυτές σχεδόν εξαφανίζονται, επειδή η συνεισφορά των ηλεκτρονίων σχεδόν μηδενίζεται. Αυτές οι ιδιότητες προσφέρουν δυνατότητες εφαρμογής σε παλμικούς υπεραγωγίσιμους ηλεκτρομαγνήτες [61].

Πίνακας 1/3. Εφαρμογές και χαρακτηριστικά συνθέτων υλικών ινών άνθρακα στην βιομηχανία [61, 87].

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΥΝ
Αεροδιαστημική, οδικές, σιδηροδρομικές και ναυτικές μεταφορές, αθλητικά είδη	Υψηλή αντοχή και ειδική αντοχή, χαμηλή πυκνότητα
Πύραυλοι, φρένα αεροπλάνων και αεροδιαστημικές κεραίες	Μεγάλη διαστατική σταθερότητα, μικρός συντελεστής θερμικής διαστολής, μεγάλη αντίσταση στην φθορά
Ηχητικές εγκαταστάσεις, ηχεία υψηλής πιστότητας, ρομποτικοί βραχίονες	Καλή αντικραδασμική συμπεριφορά, αντοχή, ανθεκτικότητα
Κουκούλες αυτοκινήτων, καλούπια και βάσεις για ηλεκτρονικό εξοπλισμό, βελόνες για πικαπ	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
Χειρουργικά εργαλεία και εξοπλισμός για ακτινογραφικά μηχανήματα X, εμφυτεύματα, εφαρμογές προσθετικής χειρουργικής	Βιολογική αδράνεια και υψηλή διαπερατότητα ακτίνων X
Μηχανές υφαντουργίας, γενική μηχανική	Αντοχή στην κόπωση, αυτο - λίπανση, καλή αντικραδασμική συμπεριφορά
Χημική βιομηχανία, πυρηνικές εφαρμογές, βαλβίδες, στρόφιγγες	Χημική αδράνεια, υψηλή αντίσταση στην διάβρωση
Κρυογενικές εφαρμογές	Διατήρηση μηχανικών ιδιοτήτων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα
Δακτύλιοι συγκράτησης μεγάλων γεννητριών, ραδιολογικός εξοπλισμός	Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες

Στον τομέα των δομικών κατασκευών, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό του τσιμέντου σε κατασκευές με υψηλές απαιτήσεις αντοχής και ειδικά σε σεισμογενείς περιοχές. Προκειμένου να μπορούν να αναμειχθούν καλύτερα με το τσιμέντο, οι ίνες άνθρακα για αυτές τις εφαρμογές είναι κομμένες ως κοντές ίνες (short fibers, μήκους περίπου 5 mm) και όχι συνεχείς (continuous). Τα σύνθετα μήτρας τσιμέντου ενισχυμένης με κοντές ίνες άνθρακα (short carbon fiber cement-matrix composites), εμφανίζουν ελκυστικές ιδιότητες στον εφελκυσμό και στην κάμψη (attractive tensile and flexural properties), μικρή συρρίκνωση κατά την ξήρανση (drying shrinkage), υψηλή ειδική θερμότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα,

υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντίσταση στην διάβρωση και ασθενή θερμοηλεκτρική συμπεριφορά (thermoelectric behavior). Επιπλέον, διευκολύνουν την καθοδική προστασία των ατσάλινων ράβδων ενίσχυσης του τσιμέντου και έχουν την ικανότητα να αισθάνονται την δικιά τους επιμήκυνση (strain), φθορά και θερμοκρασία [91, 92].

Μια άλλη εφαρμογή των συνθέτων υλικών ινών άνθρακα είναι ως υλικά για ασπίδες προστασίας από τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες (electromagnetic interference shielding, EMI shielding), για την προστασία ψηφιακών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και τον περιορισμό των βλαβερών ηλεκτρομαγνητικών εκπομπών. Σε αυτή την εφαρμογή οι ίνες άνθρακα είναι κυρίαρχες, λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας, του υψηλού μέτρου ελαστικότητας, της υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό και της υψηλής διαθεσιμότητάς τους. Σε σχέση με τις ίνες υάλου που αποτελούν την εναλλακτική λύση, οι ίνες άνθρακα είναι πιο ελκυστικές λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, η οποία συνδέεται με την ικανότητα προστασίας από τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες [93, 94].

Λόγω της μεγάλης τους ανθεκτικότητας σε χημικούς παράγοντες και παράγοντες διάβρωσης, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά υλικά στην χημική βιομηχανία, για παράδειγμα στην κατασκευή αγωγών μεταφοράς πυκνών οξέων που δεν παραμορφώνονται από το βάρος τους ή στην κατασκευή φυγοκέντρων αερίων που χρησιμοποιούνται στον εμπλουτισμό του ουρανίου. Πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι η πραγματικά μεγάλη αντίσταση των ινών άνθρακα σε διαβρωτικούς παράγοντες δεν έχει γίνει πλήρως εκμεταλλεύσιμη, λόγω του ότι οι μήτρες ενίσχυσης συνήθως δεν είναι αδρανείς. Επίσης, λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την προστασία από ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες, για επιφάνειες αεροπλάνων ανθεκτικές στους κεραυνούς και για αγωγίμες μεγάλες επιφάνειες διαστημικών κατασκευών. Τέλος, εξαιτίας της βιολογικής τους αδράνειας (οι ίνες άνθρακα έχουν την καλύτερη βιοσυμβατότητα από όλα τα μέχρι τώρα γνωστά υλικά), χρησιμοποιούνται στην ιατρική, ως υποκατάστατα τενόντων, στα τεχνητά μέλη, στην οστεοσυνθετική και ενδοπροσθετική χειρουργική. Επίσης, λόγω της χαμηλής απορροφητικότητας των ινών άνθρακα στην ακτινοβολία X, έχουν χρησιμοποιηθεί σε όργανα και διατάξεις ακτινογραφίας και τομογραφίας του ανθρώπινου σώματος, όπως στην κατασκευή κρεβατιών για τους ασθενείς σε ηλεκτρονικούς τομογράφους [59, 60, 87].

Εκτός από τις προαναφερόμενες ίνες άνθρακα, υπάρχει και η κατηγορία των ενεργοποιημένων ινών άνθρακα (activated carbon fibers, ACF), στις οποίες συνδυάζονται χαρακτηριστικά όπως υψηλή ειδική επιφάνεια και μικροπορώδη δομή με στενή κατανομή μεγέθους πόρων, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος (πχ. στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από απόβλητα κλπ.). Στις ενεργοποιημένες ίνες άνθρακα, η σπουδαιότερη ιδιότητα είναι η ειδική επιφάνειά τους. Παράγονται από κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη (rayon), φαινολικές ρητίνες, PAN και πίσσα, με θερμική επεξεργασία σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και με ενεργοποίηση των ανθρακοποιημένων ινών με κάποιο υγρό ή αέριο αντιδραστήριο [95].

Τέλος, σε ένα άλλο επίπεδο, με συνδυασμό τεχνικής παραγωγής ινών άνθρακα και τεχνικής επιστρώσεως (templating) σε υπόστρωμα πυριτίου, έγινε δυνατή η παραγωγή καθαρά μεσοπορώδους άνθρακα [96].

1.46. Κοκκώδης άνθρακας

Ο όρος **κοκκώδης άνθρακας** (granular carbon) είναι ισοδύναμος με το **χονδροειδή σωματιδιακό άνθρακα** (coarse particulate carbon). Αυτός είναι ένα υλικό άνθρακα που αποτελείται από ξεχωριστά σωματίδια ή κόκκους, τα οποία είναι μονολιθικά, κατά μέσο όρο μεγαλύτερα από 100 μm και μικρότερα από περίπου 1 cm.

Αν και τα όρια μεγέθους δεν μπορούν επακριβώς να προσδιοριστούν, οι κόκκοι του κωκ που προέρχονται από κοκκοποίηση ανήκουν στο χονδροειδή σωματιδιακό άνθρακα για μέγεθος κόκκων πάνω από 100 μm, και στον **λεπτόκοκκο σωματιδιακό άνθρακα** (fine particulate carbon) για μέγεθος κόκκων κάτω από 100 μm. Ο **κολλοειδής γραφίτης** (colloidal graphite) που προέρχεται από την κοκκοποίηση του φυσικού γραφίτη είναι ένας τυπικός λεπτόκοκκος σωματιδιακός άνθρακας. Τα βιομηχανικά υλικά άνθρακα (όπως τα ηλεκτρόδια) κατασκευάζονται από πληρωτικά που συντίθενται από χονδροειδή σωματιδιακό άνθρακα (κόκκοι κωκ) και λεπτόκοκκο σωματιδιακό άνθρακα και σε ορισμένες περιπτώσεις κολλοειδή άνθρακα (αιθάλες). Έτσι αποτελούν πολυκοκκώδη υλικά [4].

Ο **σωματιδιακός άνθρακας** (particulate carbon) είναι ένα υλικό άνθρακα (carbon material) που αποτελείται από ξεχωριστά μονολιθικά σωματίδια. Μπορεί να γίνει ο διαχωρισμός μεταξύ χονδροειδούς άνθρακα ή κοκκώδους άνθρακα (μεγαλύτερου από 100 μm αλλά μικρότερου από 1 cm κατά μέσο όρο σε μέγεθος), λεπτόκοκκου σωματιδιακού άνθρακα (fine particulate carbon) ή σκόνης (powder) (μεταξύ 1 μm και 100 μm κατά μέσο όρο σε μέγεθος) και κολλοειδούς άνθρακα (colloidal carbon) (κάτω από 1 μm σε μέγεθος, σε τουλάχιστον μια διεύθυνση) π.χ. αιθάλες (carbon blacks) και κολλοειδής γραφίτης (colloidal graphite).

Ο **κολλοειδής άνθρακας** (colloidal carbon) είναι ένας σωματιδιακός άνθρακας με μέγεθος κάτω από 1000 nm σε τουλάχιστον μια διεύθυνση. Ο κολλοειδής άνθρακας υπάρχει σε ορισμένες μορφολογικές διακριτές μορφές.

Ο **σωματιδιακός άνθρακας περιέχων ανόργανο στερεό** (soot) είναι ένα τυχαίως σχηματιζόμενο υλικό σωματιδιακού άνθρακα και μπορεί να είναι χονδροκόκκο, λεπτόκοκκο ή / και κολλοειδές σε ποσοστά που εξαρτώνται από την προέλευσή του. Οι σωματιδιακοί άνθρακες, που περιέχουν ανόργανο στερεό αποτελούνται από διάφορες συγκεντρώσεις ανθρακούχων και ανόργανων στερεών μαζί με προσροφημένες ρητίνες και απορροφημένα πισσώδη υπολείμματα (tars) και ρητίνες [4]. Ο σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανο στερεό (soot), γενικά σχηματίζεται ως μη επιθυμητό παραπροϊόν από την ατελή καύση ή από την πυρόλυση. Ο σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανο στερεό που δημιουργείται από τη φλόγα καύσιμης ύλης αποτελείται βασικά από συσσωματώματα σφαιρών άνθρακα. Ο σωματιδιακός άνθρακας περιέχων ανόργανο στερεό που βρίσκεται σε οικιακές καπνοδόχους τζακιών περιέχει ορισμένα συσσωματώματα, αλλά μπορεί να περιέχει ουσιαστικής σημασίας σωματιδιακά ποσά από κλάσματα κωκ ή εξανθρακωμάτων (chars). Ο σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανα στερεά από μηχανές Diesel αποτελείται ουσιαστικά από συσσωματώματα μαζί με πισσώδη υπολείμματα (tars) και ρητίνες. Για ιστορικούς λόγους, ο όρος σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανα στερεά (soot) χρησιμοποιείται λανθασμένα για τις αιθάλες (carbon blacks). Θα πρέπει να αποφεύγεται η παραπλανητική χρήση του όρου [4].

Ο **πολυκοκκώδης γραφίτης** (polygranular graphite) είναι ένα υλικό γραφίτη που συντίθεται από κόκκους, οι οποίοι μπορούν ξεκάθαρα να διακριθούν μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Όσον αφορά στην κρυσταλλικότητα, ένας πολυκοκκώδης

γραφίτης είναι πάντα ένας πολυκρυσταλλικός γραφίτης αλλά δεν ισχύει το αντίστροφο. Οι περισσότεροι βιομηχανικοί γραφίτες είναι πολυκοκκώδεις. Τα μονοκοκκώδη ή μη κοκκώδη υλικά αποτελούνται κυρίως από μη γραφιτικό άνθρακα (non – graphitic carbon) και αυτά τα υλικά ονομάζονται μονολιθικοί άνθρακες (monolithic carbons).

Ο **πολυκοκκώδης άνθρακας** (polygranular carbon) είναι ένα υλικό άνθρακα που αποτελείται από κόκκους, οι οποίοι μπορούν ξεκάθαρα να διακριθούν μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Τα βιομηχανικά υλικά άνθρακα (όπως τα ηλεκτρόδια) είναι κυρίως πολυκοκκώδη, αλλά κάποια είναι μονοκοκκώδη ή μη κοκκώδη, όπως ο υαλώδης άνθρακας (glass – like carbon), οι ίνες άνθρακα (carbon fibres) και ο πυρολυτικός άνθρακας (pyrolytic carbon). Αυτά τα υλικά καλύπτονται από τον όρο μονολιθικός άνθρακας (monolithic carbon) [4].

Το **συνδεδετικό κωκ** (binder coke) είναι ένα συστατικό ενός άνθρακα (ή κεραμικού) που είναι αποτέλεσμα της ανθρακοποίησης του ανθρακούχου συνδεδετικού κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας. Οι συνδεδετικές πίσσες (binder pitches) χρησιμοποιούνται κυρίως ως συνδεδετικά για κωκ. Ο όρος όμως συνδεδετικό πρέπει να περιλαμβάνει κάθε ανθρακούχο συνδεδετικό υλικό, όπως για παράδειγμα θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, π.χ. πολύ (φουρφουρική αλκοόλη) ή οι φαινολικές και παρόμοιες ενώσεις, οι οποίες μπορεί να σχηματίζονται από ένα εξανθράκωμα (char) κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης [4].

Το **πληρωτικό κωκ** (filler coke) είναι το κύριο συστατικό ενός τεχνητού άνθρακα, που εισάγεται ως στερεό συστατικό (κατά προτίμηση σε μορφή σωματιδιακού άνθρακα (particulate carbon) μέσα στο μίγμα άνθρακα, από το οποίο παραλαμβάνονται με θερμική κατεργασία πολυκοκκώδης άνθρακας ή υλικά γραφίτη. Το πληρωτικό κωκ δεν είναι απαραίτητα το μόνο αλλά κοινώς το πιο σημαντικό πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιείται σε ένα «μίγμα άνθρακα», το οποίο αποτελείται από το πληρωτικό και το συνδεδετικό μέσο [4].

Οι περισσότεροι πολυκοκκώδεις γραφίτες παρασκευάζονται από πληρωτικά σωματίδια πυρωμένου κωκ (calcined coke) και συνδεδετικά πηκτών, τα οποία αναμιγνύονται και μετά εκβάλλονται ή μορφοποιούνται σε καλούπι σε ένα «πράσινο σώμα» (green body). Αυτό το σώμα μετατρέπεται σε πολυκοκκώδη άνθρακα με θερμική επεξεργασία σε ~1000 °C και σε γραφίτη με περαιτέρω θερμική επεξεργασία σε 2500 - 3000°C. Η συμπύκνωση επιτυγχάνεται με κύκλους θερμικής επεξεργασίας – εμποτισμού χρησιμοποιώντας πίσσες ή ρητίνες ως μέσα εμποτισμού. Σε πολλούς πολυκοκκώδεις γραφίτες το πληρωτικό που χρησιμοποιείται είναι ένα βελονοειδές κωκ, το οποίο έχει μια υψηλή αναλογία διαστάσεων, έτσι ώστε ο προτιμώμενος προσανατολισμός των πληρωτικών σωματιδίων να είναι παράλληλος στην διεύθυνση εκβολής ή κάθετος στη διεύθυνση μορφοποίησης. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυκοκκωδών ανθράκων και γραφιτών εξαρτώνται από τις μεταβλητές της παρασκευής, όπως το μέγεθος κόκκων, ο προσανατολισμός τους και οι συνθήκες σχηματισμού [29].

Οι πολυκοκκώδεις γραφίτες, όπως προαναφέρθηκε, είναι υλικά μεγάλης πυκνότητας που βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς, στους οποίους απαιτούνται υλικά με προηγμένες ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες (μέρη πυρηνικών αντιδραστήρων, έμβολα, κ.ά.) Αυτοί οι τύποι γραφίτη μπορούν να ληφθούν από μια διαδικασία παρόμοια με αυτήν που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια γραφίτη, χρησιμοποιώντας κονιοποιημένο κωκ, ως πληρωτικό υλικό και πίσσα ως συνδεδετικό υλικό. Αυτή η διαδικασία εμφανίζει σοβαρά μειονεκτήματα. Πρώτον πολλαπλοί κύκλοι συμπύκνωσης απαιτούνται για να επιτευχθεί η επιθυμητή πυκνότητα και οι ηλεκτρικές / μηχανικές ιδιότητες. Κατά δεύτερον, η ανθρακοποίηση / γραφίτοποίηση

πρέπει να διεξαχθεί σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης. Συνεπώς, η διεργασία έχει μεγάλο κόστος και απαιτούνται μεγάλοι περίοδοι χρόνου. Αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να ξεπεραστούν με τη χρήση ανθρακούχου μεσοφάσης ως πρόδρομου γραφίτη. Η μεσοφάση είναι ικανή να συσσωματώνεται χωρίς κάποιο εξωτερικό συνδετικό υλικό. Επιπλέον, η υψηλή ικανότητα συσσωμάτωσης κατά την διαδικασία ανθρακοποίησης / γραφίτοποίησης έχει ως προϊόν ένα υλικό υψηλής πυκνότητας, το οποίο δεν απαιτεί περαιτέρω συμπύκνωση. Αυτό οδηγεί σε μια απλοποίηση της διαδικασίας και μια σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους. Επιπροσθέτως, είναι αποδεδειγμένο ότι οι γραφίτες που προέρχονται από μεσοφάση έχουν καλύτερες ιδιότητες από τους πολυκοκκώδεις γραφίτες που προέρχονται από τις παραδοσιακές διεργασίες [30].

Οι πιο ισχυροί χημικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων των στοιχείων είναι ομοιοπολικής φύσης και ονομάζονται σ-δεσμοί. Ο άνθρακας είναι ένα από τα στοιχεία τα οποία σχηματίζουν τέτοιους σ- δεσμούς, κατά βάση στις ενώσεις του όπως και στις στερεές μορφές στοιχειακού άνθρακα. Ωστόσο, η ισχύς αυτών των χημικών δεσμών είναι μερικώς χρησιμοποιούμενη στα συνήθη πολυκρυσταλλικά και πολυκοκκώδη υλικά, όπως και στα γραφίτικα υλικά. Υπάρχουν τρεις παράγοντες που ελέγχουν την επίδραση των χημικών δεσμών των ατόμων του άνθρακα στις ιδιότητες της μάζας του υλικού:

- α) ο προτιμώμενος προσανατολισμός,
- β) ο όγκος και ο χαρακτήρας του πορώδους και
- γ) το ποσοστό και ο τύπος της κρυσταλλικής αταξίας.

Τα ανωτέρω παρουσιάζονται στον Πίνακα 1/1 [31].

Γενικά, τα κοκκώδη υλικά είναι συσσωματώματα ενός μεγάλου αριθμού διακριτών μακροσκοπικών σωματιδίων, τα οποία μπορούν να κινούνται ανεξάρτητα και να αλληλεπιδρούν μόνο στα σημεία επαφής. Η εγγενής μη γραμμική φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων οδηγεί σε μια ευρεία κλίμακα φαινομένων, όπως τα δίκτυα δυνάμεων, διαφορετικά είδη ασταθειών, συσσωματώσεις κ.ά. Όταν εξωτερικοί παράγοντες εφαρμόζονται, ένα πυκνό κοκκώδες σύστημα σχηματίζει ανομοιογενείς αλυσίδες δικτύων δυνάμεων, όπου οι δυνάμεις μεταφέρονται μόνον από ένα μικρό κλάσμα του συνολικού αριθμού των σωματιδίων. Η κατανόηση, των χαρακτηριστικών των εσωτερικών – σωματιδίων δικτύων επαφής και η χωρική κατανομή τους, είναι σημαντική για την κατανόηση της συμπεριφοράς του κοκκώδους υλικού. Αυτή η γνώση είναι σημαντική σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές [32].

Τα κοκκώδη υλικά έχουν μεγάλη σημασία στην τεχνολογία. Πολλά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως κοκκώδη ή ημικοκκώδη λόγω του ότι μπορεί να οριστεί η κλίμακα μέσα στην οποία εμφανίζεται η κοκκώδης μικροδομή. Αυτή η κλίμακα συνήθως ονομάζεται μικροσκοπική κλίμακα. Η μικροδομή συντίθεται από μια συσώρευση στοιχειωδών σωματιδίων, η οποία κατά μια πρώτη προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί άκαμπτη (rigid). Στη μακροσκοπική κλίμακα, αυτά τα υλικά συμπεριφέρονται ως συνεχή μέσα με μια αποδεχτή προσέγγιση: σε ένα δείγμα που περιέχει ένα ικανοποιητικό αριθμό σωματιδίων, η κοκκώδης δομή δεν μπορεί να είναι πλέον ορατή, ακόμα και αν συνεχίζει να έχει ένα σημαντικό ρόλο στη μακροσκοπική μηχανική συμπεριφορά. Βέβαια υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες η κοκκώδης δομή συνεχίζει να εμφανίζεται και σε μακροσκοπικές κλίμακες. Η βασική ιδιότητα των κοκκωδών υλικών βασίζεται στην μικροσκοπική κλίμακα, η οποία είναι μικρή σε σχέση με την μακροσκοπική κλίμακα, αλλά μεγάλη σε σύγκριση με τις ατομικές διαστάσεις. Αυτό δεν συμβαίνει με τα περισσότερα ρευστά υλικά, όπου η μικροσκοπική κλίμακα είναι παρόμοια με την μοριακή κλίμακα. Στα κοκκώδη υλικά

οι αλληλεπιδράσεις επαφής λαμβάνουν χώρα μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο περίπλοκες. Από την άλλη μεριά, η γεωμετρική δομή ορίζεται από τα τοπικά βρισκόμενα σωματίδια και κυριαρχεί με μια περίπλοκη συνολική συμπεριφορά. Μπορεί να παρατηρηθούν ισχυρές γεωμετρικές ασυνέχειες στο υλικό [33].

1.5. Εφαρμογές ανθρακούχων υλικών

1.51. Συνοπτικά

Οι εφαρμογές του άνθρακα εκτείνονται από την τεχνολογική χρησιμοποίηση του γραφίτη στην πυρηνική τεχνολογία (ως επιβραδυντής / τροποποιητής ή φορέας των καυσίμων στοιχείων), την κατασκευή ακροφυσίων πυραύλων, την κατασκευή θερμικών ασπίδων (περιβλημάτων) της διαστημικής τεχνολογίας, της ευρείας κλίμακας χρησιμοποίηση των ηλεκτροδίων γραφίτη σε «ultra – high – power» υψικαμίους μέχρι την χρησιμοποίηση εξαρτημάτων από γραφίτη ως βιοϋλικά στη μοντέρνα ανθρώπινη χειρουργική [1].

Τα γραφίτικα υλικά ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες, στους φυσικούς και στους συνθετικούς γραφίτες. Οι φυσικοί γραφίτες είναι ένα φθηνό υλικό, αλλά οι ιδιότητές τους (εκτός από την υψηλή χωρητικότητα) δεν είναι ικανοποιητικές, αν και έχουν χρησιμοποιηθεί για εμπορικούς σκοπούς. Οι συνθετικοί γραφίτες όπως οι γραφίτοποιημένες μεσοφασικές μικροσφαίρες (graphitized mesocarbon microbeads) (g – MCMB) και οι γραφίτοποιημένες ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα (graphitized mesophase pitch based carbon fibers (g-MCF), που έχουν επίσης εμπορευματοποιηθεί, παράγονται από διάφορα ανισοτροπικά πρόδρομα υλικά με γραφίτοποίηση πάνω από τους 2800 °C. Τέτοιες διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών θεωρούνται ως ο κύριος παράγοντας υψηλού κόστους σε μαζική παραγωγή [34].

Ακολούθως γίνεται συνοπτική περιγραφή ορισμένων εφαρμογών των ανθρακούχων υλικών.

1.52. Ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Ο άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί για ηλεκτροχημικές εφαρμογές και ειδικότερα για αποθήκευση ενέργειας. Το ηλεκτρόδιο άνθρακα μπορεί καλά να πολωθεί (well polarizable), ωστόσο η ηλεκτρική αγωγιμότητά του εξαρτάται έντονα από τη θερμική επεξεργασία, τη μικροδομή, την υβριδοποίηση και το περιεχόμενο σε ετεροάτομα.

Επιπλέον, ο αμφοτερικός χαρακτήρας του άνθρακα επιτρέπει τη χρήση των πολύ καλών ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων αυτού του στοιχείου από την κατάσταση του δότη έως αυτή του δέκτη. Εκτός από τα παραπάνω, τα ανθρακούχα υλικά είναι φιλικά προς το περιβάλλον [35].

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών μεγάλο ενδιαφέρον έχει συγκεντρωθεί στην εφαρμογή των ανθράκων ως υλικά ηλεκτροδίων λόγω της προσβασιμότητάς τους, της εύκολης διαχείρισής τους και του σχετικά χαμηλού κόστους τους. Είναι χημικά σταθερά σε διαφορετικά διαλύματα (από ισχυρά όξινα έως ισχυρά βασικά) και ικανά να αποδίδουν σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών [35].

Τα ανθρακούχα υλικά χρησιμοποιούνται ως υλικά στα αρνητικά ηλεκτρόδια στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου λόγω της υψηλής τους τάσης και της πυκνότητας ενέργειας. Η εφαρμογή των μπαταριών λιθίου επεκτείνεται από τον τομέα των μεταφορών, όπου θεωρούνται ως βάση για την παραγωγή ενέργειας σε συνδυασμό με τα κελία καυσίμων και τους υπερπυκνωτές. Έτσι, τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη μεγάλου αριθμού δυνατοτήτων και σχετικά φθηνών ηλεκτροενεργών υλικών έχει επιστήσει την προσοχή πολλών ερευνητών. Οι γραφίτικοί άνθρακες έχουν θεωρητική χωρητικότητα 372 m A h g^{-1} , η οποία είναι ένα δέκατο από αυτή του μεταλλικού λιθίου [36].

Ο γραφίτης και ο άνθρακας έχουν εκτεταμένα ερευνηθεί ως υλικά ανόδων μπαταριών λιθίου, ώστε να επιτευχθεί υψηλή χωρητικότητα, μεγάλος κύκλος ζωής (λειτουργίας) και ασφάλεια [37, 38].

Τελευταία, νέοι νανοάνθρακες όπως οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) και οι νανοϊνες με υψηλού βαθμού γραφιτικές ιδιότητες έχουν παραχθεί από την καταλυτική αποικοδόμηση ορισμένων υδρογονανθράκων και χρησιμοποιούνται ως ανοδικά υλικά στις μπαταρίες λιθίου [39]. Έως τώρα οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) έχουν μελετηθεί για εφαρμογές στην ηλεκτροχημική αποθήκευση ενέργειας, ειδικά σε δευτερογενείς μπαταρίες ιόντος λιθίου [40, 41, 42, 43, 44].

Οι νανοάνθρακες, όπως οι νανοϊνες αποτελούν πολλά υποσχόμενα ανοδικά υλικά εξαιτίας της υψηλής γραφιτοποίησής τους [45].

Οι όλο και αυξανόμενες απαιτήσεις για υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας και υψηλότερη χωρητικότητα ενέργειας για τις δευτερογενείς μπαταρίες ιόντος – Li έχει οδηγήσει την έρευνα σε υλικά ηλεκτροδίων, των οποίων οι χωρητικότητες και η απόδοση είναι καλύτερη από τα υλικά που είναι διαθέσιμα μέχρι σήμερα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), λόγω της μοναδικής 1D σωληνοειδούς δομής τους, της υψηλής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητά τους και της υπερβολικά μεγάλης ειδικής επιφάνειά τους, θεωρούνται ως ιδανικά πρόσθετα υλικά για τη βελτίωση των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των ανόδων και καθόδων των μπαταριών ιόντος – Li με εξαιρετικά ενισχυμένη μετατροπή ενέργειας και αποθηκευτικές χωρητικότητες [46].

Η πρόσφατη ταχεία ανάπτυξη στην παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου οφείλεται στην ανάπτυξη των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών. Έτσι, έχουν προχωρήσει οι έρευνες προς την ανάπτυξη μπαταριών με καλύτερη απόδοση. Μέχρι τώρα μια ποικιλία ανθράκων από διαφορετικά αρχικά υλικά και από διάφορες διαδικασίες ανθρακοποίησης έχουν δοκιμαστεί, ώστε να βρεθεί η καλύτερη άνοδος για μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι άνθρακες επιδεικνύουν διαφορετικές επιδόσεις ανάλογα με τις δομές και τις ιδιότητές τους. Ο γραφίτης και οι σκληροί άνθρακες έχουν πρωταρχικό ρόλο ως υλικά ανόδων στις μπαταρίες ιόντων λιθίου [47].

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, τα υλικά των ηλεκτροδίων για τους **ηλεκτροχημικούς πυκνωτές** (Electrochemical capacitors (EC)) έχουν αναπτυχθεί εκτενώς λόγω της αυξανόμενης ζήτησης για νέου είδους συσσωρευτές ηλεκτρικής ενέργειας με υψηλή ειδική ενέργεια πάνω από 10kWh/kg και μεγάλη αντοχή στη χρήση (πάνω από 10⁶ κύκλους). Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διάταξης αποθήκευσης είναι η ικανότητα υψηλής δυναμικής διάδοσης φορτίου (μικρής διάρκειας παλμός) που μπορεί να είναι χρήσιμη σε υβριδικές πηγές ενέργειας για ηλεκτρικά οχήματα, ψηφιακά συστήματα τηλεπικοινωνιών και τροφοδοτικά αδιάκοπης παροχής (uninterruptible power supply) (UPS) για υπολογιστές και τεχνικές παλμικού λείζερ. Τα άλλα πλεονεκτήματα των EC είναι η δυνατότητα πλήρους εκφόρτισης, ενώ επίσης ένα μικρό κύκλωμα μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων είναι μη ζημιογόνο [35].

Οι υπερπυκνωτές και οι ηλεκτροχημικοί διπλού στρώματος πυκνωτές (electrochemical double layer capacitors EDLCs) χρησιμοποιούνται για τα ιδίου τύπου ηλεκτρικά τμήματα χωρητικότητας που φτάνουν έως χιλιάδες Farads. Οι υπερπυκνωτές συγκρινόμενοι με τις μπαταρίες που χρησιμοποιούνται ως συνηθισμένα μέσα αποθήκευσης ενέργειας παρουσιάζουν μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα. Ένα κύριο μειονέκτημα των υπερπυκνωτών είναι η μικρότερη ειδική αποθηκευμένη ενέργεια.

Σήμερα, η κατασκευή των εμπορικών υπερπυκνωτών βασίζεται στα ανθρακούχα υλικά για τα ηλεκτρόδιά τους. Οι υπερπυκνωτές που βασίζονται σε μεταλλικά οξειδία ή αγώγιμα πολυμερή είναι ακόμη στη φάση της έρευνας. Τα πορώδη ηλεκτρόδια των εμπορικών υπερπυκνωτών συνήθως κατασκευάζονται από πορώδη άνθρακα ή ενεργοποιημένο άνθρακα, ένα διαθέσιμο και σχετικά φθινό υλικό. Διάφορα πρόδρομα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για να ληφθεί ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό. Για παράδειγμα, από πετρελαϊκό κωκ έχουν παρασκευαστεί άνθρακες με διαφορετικά πορώδη (porosities) με KOH και αντίδραση ατμού (vapor etching) με κατάλυση FeCl₃. Η ηλεκτροχημική επίδοση των ηλεκτροδίων άνθρακα και πυκνωτών που παρασκευάζονται από αυτό το υλικό επιδεικνύουν ειδική χωρητικότητα 160 F/g. Πολλές έρευνες προσπαθούν να βελτιώσουν την απόδοση των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών τροποποιώντας το ηλεκτρόδιο ή τον ηλεκτρολύτη [48, 49].

Οι υπερπυκνωτές γεφυρώνουν το κενό που υπάρχει μεταξύ μπαταριών και συμβατικών πυκνωτών, καθώς είναι ικανοί να αποθηκεύουν και να αποδίδουν ενέργεια σε υψηλούς ρυθμούς. Μεταξύ των τύπων των ενεργών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια στους υπεραγωγούς, τα ανθρακούχα υλικά είναι αυτά που χρησιμοποιούνται κοινώς εξαιτίας του χαμηλού κόστους του, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, των μεγάλων τιμών χωρητικότητας και της χημικής και θερμοκρασιακής τους σταθερότητας. Στους υπερπυκνωτές από ανθρακούχα υλικά το ηλεκτρικό φορτίο αποθηκεύεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο συντίθεται από ένα συλλέκτη ρεύματος, ο οποίος είναι σε επαφή με το ενεργό υλικό. Ο συλλέκτης πρέπει να είναι χημικά σταθερός στον ηλεκτρολύτη και στο παράθυρο δυναμικού που χρησιμοποιείται. Το ενεργό υλικό είναι συνήθως ένας ενεργοποιημένος άνθρακας κονιοποιημένος. Για να συνδεθούν τα ανθρακούχα σωματίδια προς συμπαγή ηλεκτρόδια είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ένα συνδετικό υλικό (συνήθως PVDF, PVDC, PTFE). Αυτά τα ηλεκτρόδια απαιτούν κάποια μηχανική αντοχή για εύκολο χειρισμό και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες (π.χ. ηλεκτρική αγωγιμότητα).

Ωστόσο έχει αναφερθεί, ότι η προσθήκη του πολυμερούς έχει μια αρνητική επίδραση στις ιδιότητες του ενεργού υλικού σε όρους μείωσης της ειδικής επιφάνειας και αύξησης της ηλεκτρικής αντίστασης. Έτσι, ένα υπερβολικό ποσό συνδετικού υλικού θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης του ηλεκτροδίου και χαμηλότερη ειδική χωρητικότητα εξαιτίας της έλλειψης πρόσβασης στο δίκτυο των πόρων [50].

Η επιλογή του κατάλληλου ανθρακούχου προδρόμου υλικού και η μεταβλητή ενεργοποίησης είναι πρωταρχικής σημασίας για την περαιτέρω ανάπτυξη των συστημάτων των ηλεκτροχημικών πυκνωτών διπλού στρώματος (ECDLs). Η ενεργοποίηση των πετρελαϊκών κωκ με υδροξείδιο του καλίου είχε αναγνωριστεί τα προηγούμενα χρόνια ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για την παραγωγή μικροπορώδων ενεργοποιημένων ανθράκων με εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια. Προσφάτως έχει αναπτυχθεί μια σειρά πορώδων ανθράκων παραγόμενων από μεσοφασική πίσσα με ενεργοποίηση με KOH ως ηλεκτροδίων στους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος [51].

Στους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές, το ηλεκτρικό φορτίο συσσωρεύεται στη διπλοστοιβάδα κυρίως από ηλεκτρικές δυνάμεις χωρίς μετασχηματισμό φάσης στα υλικά του ηλεκτροδίου. Η αποθηκευμένη ηλεκτρική ενέργεια βασίζεται στο διαχωρισμό των φορτισμένων ειδών σε μια ηλεκτρική διπλοστοιβάδα κατά μήκος της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου / διαλύματος. Η μέγιστη πυκνότητα φορτίου συσσωρεύεται στο εξωτερικό του επιπέδου Helmholtz, δηλαδή στο κέντρο των ηλεκτροστατικά

προσελκόμενων διαλυτωμένων ιόντων. Ο ηλεκτροχημικός πυκνωτής περιέχει ένα θετικό ηλεκτρόδιο με έλλειψη ηλεκτρονίων και ένα δεύτερο αρνητικό ηλεκτρόδιο με περίσσεια ηλεκτρονίων, όπου και τα δυο είναι από το ίδιο υλικό. Το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας W που συσσωρεύεται σε τέτοιους πυκνωτές είναι ανάλογο της χωρητικότητας C και του δυναμικού U σύμφωνα με τη σχέση:

$$W = C \cdot U^2 / 2 \quad (1)$$

Σε ένα τυπικό συσσωρευτή ένα πλατό φόρτισης / εκφόρτισης παρατηρείται για την $U=f(t)$, ενώ σε έναν ηλεκτροχημικό συσσωρευτή υπάρχει σχεδόν μια γραμμική απόσβεση του δυναμικού σε σχέση με το χρόνο. Ως συνέπεια, η ενέργεια που αποθηκεύεται σε έναν πυκνωτή ($1/2 qU$) είναι μισή από αυτήν για ένα ισοδύναμο κελί μπαταρίας (qU) [35].

Τα υλικά του ηλεκτροδίου σε όλο το δυναμικό της εργασίας του πυκνωτή πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά αδρανή. Η σταθερότητα του ηλεκτρολυτικού μέσου πρέπει να ληφθεί υπόψη, ειδικά σε υδατικά διαλύματα, όπου το μέγιστο δυναμικό περιορίζεται σε 1V λόγω του θερμοδυναμικού ηλεκτροχημικού παραθύρου του νερού (1.23 V). Το δυναμικό λειτουργίας του πυκνωτή προσδιορίζεται από το δυναμικό αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη.

Έτσι, η ηλεκτρική ενέργεια που συσσωρεύεται σε έναν EC μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά από την επιλογή ενός απρωτικού μέσου (aprotic medium), όπου το δυναμικό αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη διαφέρει από 3V έως 5V. Δυστυχώς, λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας ενός τέτοιου διαλύματος το πλεονέκτημα, που αναφέρθηκε προηγουμένως, μπορεί να είναι αρκετά επισφαλές στην περίπτωση που απαιτείται πολύ μεγάλη ειδική ενέργεια. Επιπροσθέτως, για πρακτικές εφαρμογές η χρήση ενός απρωτικού μέσου μπορεί να συναντήσει ορισμένα τεχνολογικά, οικονομικά όρια και όρια ασφαλείας. Ωστόσο, η δυνατότητα να επιτευχθεί η τιμή των 3V ή ακόμα περισσότερων, είναι ακόμα πολύ ελκυστική και αρκετή έρευνα διεξάγεται ειδικά για εφαρμογές, όπου απαιτείται χαμηλή ειδική ενέργεια [35].

Ο κονιοποιημένος άνθρακας χρησιμοποιείται συχνά ως η αγωγίμη φάση σε σύνθετα ηλεκτρόδια λόγω της χημικής αδράνειάς του, της ευρείας περιοχής δυναμικών εργασίας, της χαμηλής ηλεκτρικής αντίστασης και μιας κρυσταλλικής δομής υπεύθυνης για χαμηλά εναπομένοντα ρεύματα. Μια ιδιότητα κλειδί για τον πολυκρυσταλλικό γραφίτη είναι το πορώδες (porosity) [52].

Η αιθάλη (carbon black, channel black, furnace black, lamp black, thermal black, acetylene black) προέρχεται από την αποικοδόμηση υγρών ή αερίων υδρογονάνθρακων σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία μειωμένου οξυγόνου. Σήμερα, ο πιο σημαντικός τύπος αιθάλης είναι ο τύπος αιθάλης καμίνου (furnace black), στον οποίο οι υδρογονάνθρακες μερικώς καίγονται και αμέσως ψύχονται με νερό. Τα πρωταρχικά σωματίδια αποτελούνται από μερικά επίπεδα γραφενίων, τα οποία συνδυάζονται για να σχηματίσουν σφαιρικά ή ωειδή σωματίδια. Η διάμετρος των σωματιδίων μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες διεργασίας και γενικά κυμαίνεται από 5 έως 100 nm.

Τα αρχικά σωματίδια συνδυάζονται για να σχηματίσουν συσσωματώματα διαφορετικού μεγέθους και δομής. Οι ακόλουθοι τέσσερις βασικοί τύποι συσσωματωμένων δομών μπορούν να προσδιοριστούν σε όρους αυξανόμενου βαθμού συσσωμάτωσης:

- Σφαιρικής
- Γραμμικής
- Ελλειπτικής
- Διακλαδωμένης

Στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές δυο τύποι αιθάλης είναι μεγάλης σημασίας, κυρίως η αιθάλη τύπου acetylene black και η τύπου PUREBLACK® Carbon.

Η αιθάλη τύπου acetylene black παράγεται από τη μερική οξείδωση του αέριου ακετυλενίου σε υψηλή θερμοκρασία. Λόγω των συνθηκών κατεργασίας, αυτού του τύπου, η αιθάλη επιδεικνύει δομή υψηλού βαθμού συσσωμάτωσης και προσανατολισμού κρυστάλλωσης. Ο συνδυασμός αυτών των δυο χαρακτηριστικών την καθιστά πολύτιμη ως ηλεκτρικό αγωγό και ως ηλεκτρολυτικό απορροφητή σε συστήματα μπαταριών.

Η αιθάλη τύπου PUREBLACK® Carbon αντιπροσωπεύει μια νέα γενιά αιθαλών. Η αιθάλη καμίνου (furnace black) γραφίτοποιείται σε ένα δεύτερο στάδιο με μια συνεχή διαδικασία γραφίτοποιήσεως σε μια ρευστοποιημένη κλίνη. Η γραφίτοποίηση οργανώνει τα επίπεδα γραφενίων σε μια γραφίτική δομή και τα καθιστά υψηλά αγωγίμα και υπερκαθαρά. Επιπροσθέτως, η υγρασία είναι περιορισμένη και η απορρόφηση του διαλύτη μικρή. Αυτά τα χαρακτηριστικά δημιουργούν ένα προϊόν που χρησιμοποιείται ως αγωγίμο πρόσθετο σε μπαταρίες λιθίου και άλλα ηλεκτροχημικά συστήματα [3].

1.53. Λοιπές εφαρμογές (βιοϋλικά κ.λπ.)

Κάποια μικρά ποσοστά αιθάλης χρησιμοποιούνται σε μελάνια, χρώματα και σε πλαστικά. Οι αιθάλες χρησιμοποιούνται ως χρωστικές και ως ενισχύσεις σε ελαστικά, κυρίως σε λάστιχα και άλλα προϊόντα της αυτοκινητοβιομηχανίας και σε πλαστικά προϊόντα. Οι μαύρες χρωστικές που παράγονται από την ατελή καύση του φυσικού αερίου και ελαίων χρησιμοποιούνται ευρέως ως πληρωτικά, ιδίως στην βιομηχανία ελαστικών. Επίσης, επειδή διαθέτουν χρήσιμες προστατευτικές ιδιότητες σε υπεριώδη ακτινοβολία, χρησιμοποιούνται ευρέως στις ενώσεις πολυαιθυλενίου για τέτοιες εφαρμογές και δρουν ως σταθεροποιητές UV στα πλαστικά [55].

Τα ανθρακούχα υλικά, όπως ο υαλώδης άνθρακας και ο πυρολυτικός γραφίτης είναι οι πιο δημοφιλείς επιλογές για ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημική ανάγνωση του DNA (βιοαισθητήρες). Τα σύνθετα ανθρακούχα υλικά που προκύπτουν από το συνδυασμό του άνθρακα με άλλα υλικά, απαιτούν την επιλογή των καταλλήλων επιμέρους υλικών, όπως του συνδετικού και της πολυμερικής μήτρας, ώστε να προκύψει καλύτερη αναλογία σήματος / θορύβου και βελτιωμένες ηλεκτροχημικές ιδιότητες [52].

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα έχει το δυναμικό να φέρει σημαντικές εξελίξεις στην βιοϊατρική έρευνα, καθώς αυτοί επιδεικνύουν υψηλή επίδοση λόγω των εντυπωσιακών δομικών, μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους, όπως μικρό μέγεθος και μάζα, υψηλή αντοχή, υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κ.λπ. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιοϊατρική ως αισθητήρες, δηλαδή ως διατάξεις ανίχνευσης αλλαγής μιας φυσικής ποσότητας ή φαινομένου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ερευνηθεί ως αισθητήρες πίεσης, ροής, θερμότητας, αερίων και για χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες. Επίσης, έχουν μελετηθεί ως μια μήτρα ακινητοποίησης αμπερομετρικών αισθητήρων. Οι νανοαισθητήρες που βασίζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση DNA ακολουθιών στο σώμα. Αυτά τα όργανα ανιχνεύουν ένα πολύ συγκεκριμένο μέρος του DNA που μπορεί να σχετίζεται με μια συγκεκριμένη ασθένεια. Συνοπτικά, τα πλεονεκτήματα των αισθητήρων που βασίζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα, είναι ότι αυτοί είναι πιο ευαίσθητοι σε διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο τους καθιστά ικανούς να αποδίδουν καλύτερα σε πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές [22].

1.6. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

1. I. X. Σμιτζής, «Θερμοναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών», Αθήνα, Φεβρουάριος 2004, 7-45.
2. A. L. Dicks, *Journal of Power Sources* 156, 2006, 128.
3. M. Wissler, *Journal of Power Sources*, 156, 2006, 142.
4. K.-H. Köchling, B. McEnaney, F. Rozploch, E. Fitzer, *Carbon* 20 No 5, 1982, 445-449.
5. P. Morgan, “Carbon Fibers and their Composites”, CRC Press, Taylor & Francis Group, LCC, 2005, p. 29.
6. Fu Ruo-wen, Li Zheng-hui, Liang Ye-ru, Li Feng, Xu Fei, Wu Ding-cai, *New Carbon Materials*, 2011, 26(3),171–179.
7. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources* 157, 2006, 11–27.
8. Kake Zhu, Junming Sun, He Zhang, JunLiu, Yong Wang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 21, 2012, 215–232.
9. Satish, M. Manocha, *Sadhana* 28, Parts 1 & 2, 2003, 335–348.
10. F. Rodriguez- Reinoso, *Carbon* 36, No 3, 1998, 159-175.
11. B. Rand, *Fuel* 66, 1987, 1491-1503.
12. M. Monthieux, M. Oberlin, A. Oberlin, and X. Bourrat and R. Boulet, *Carbo* 20, No.3, 167-176, 1982.
13. A. Oberlin, *Carbon* 22, No 6., 1984, 521-541.
14. F. J. Derbyshire, V.H.J. De Beer, G.M.K. Abotsi, A.W. Scaroni, J.M. Solar, D.J. Skrovanek, *Applied Catalysis* 27, 1986, 117-131.
15. C. Prado - Burguete, A. Linares - Solano, F. Rodriguez - Reinoso, C. Salinas - Martinez de Lecea, *Journal of Catalysis* 115, 1989, 98-106.
16. C. Prado - Burguete, A. Linares - Solano, F. Rodriguez - Reinoso, C. Salinas - Martinez de Lecea, *Journal of Catalysis* 128, 1991, 397-404.
17. E. Auer et al., *Applied Catalysis A: General* 173,1998, 259.
18. Agnès Oberlin, *Carbon* 40 (2002) 7–24.
19. E. Fitzer, *Carbon* 25(2), 1987, 163–90.
20. A. Shaikjee, N. J. Coville, *Carbon* 50 (2012) 3376-3398.
21. M.S. Dresselhaus, “Carbon – based nanostructures”, WTEC Hyper Librarian, 1998, : www.wtec.org/loyola/nano/us_r_n_d/09_02.htm.
22. N. Sinha, J. T.-W. Yeow, *IEEE Transactions on nanobioscience*, Vol.4, No 2, 2005, 180 – 195.
23. T.V. Hughes and C.R. Chambers, U.S. Patent 405, 1889, 480.
24. S. D. Robertson, *Nature*, 221, 1969, 1044.
25. N.M. Rodriguez, *J. Matter. Res.* 8, 1993, 3233.
26. K. P. De Jong and J. W. Geus, *Catal. Rev. – SCI. ENG.*, 42(4), 2000, 481 – 510.
27. A. Shaikjee, N. J. Coville, *Journal of Advanced Research*, 2012, 3, 195–223.
28. Κ. Κορδάτος Λέκτ. ΕΜΠ, «Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Φουλερένια, Νανοσωλήνες άνθρακα, Δεκέμβριος 2006, 1-65, ΕΜΠ Αθήνα.
29. B. Mc Enaney, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, Elsevier Science Ltd., 967-975.
30. F. Fanjul, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, *Journal of Materials Science* 38, 2003, 427-435, F. Fanjul, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, *Carbon* 41, 2003, 413-422.
31. E. Fitzer, W. Hüttner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 14, 1981, 347-371.
32. D.Wang, Y. Zhou, *Particuology* 8, 2010, 133-140.
33. F. Nicot, F. Darve, *Mechanics of Materials* 37, 2005, 980- 1006.

34. S.-H. Yoon, C.-W Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R.T.K. Baker, N. M. Rodriguez, *Carbon* 42, 2004, 21–32.
35. E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon* 39, 2001, 937-950.
36. Y. J. Hwang, S.K. Jeong, J.S. Shin, K. S. Nahm, A. M. Stephan, *Journal of Alloys and Compounds* 448, 2008, 141.
37. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2003, 42, 4203 –4206.
38. Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, *Journal of Power Sources* 114, 2003, 228-236.
39. C. Kang et al., *Journal of Power Sources* 219, 2012,364-370.
40. Nalimova VA, Sklovsky DE, Bondarenko GN, Alvergnat Gaucher H, Bonnamy S, Beguin F., *Synthet Met* 1997, 88(2):89–93.
41. Wu GT, Wang CS, Zhang XB, Yang HS, Qi ZF, Li WZ., *J Power Sources*, 1998, 75(1):175–9.
42. Y. Zhang et al., *Applied Surface Science* 258, 2012, pp. 4729-4732.
43. Leroux F, Metenier K, Gautier S, Frackowiak E, Bonnamy S, Beguin F., *J Power Sources* 1999;81:317–22.
44. J. Oh et al., *Journal of Power Sources* 185, 2008, pp. 886-891.
45. S.-H. Yoon, C.-W Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R.T.K. Baker, N. M. Rodriguez, *Carbon* 42, 2004, 21–32.
46. X. - M. Liu, Z. D. Huang, S. W. Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, M. M.F. Yuen, J.-K. Kim, *Composites Science and Technology* 72, 2012, 121–144.
47. T. P. Kumar, T.S.D. Kumari, A. M. Stephan, *Journal of the Indian Institute of Science*, 89(4), 2009, p. 393.
48. V. Obreja, *Physica E* 40, 2008, 2596.
49. M Jayalakshmi, K Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 2008, 1196.
50. V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 618, 2008, 17.
51. K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Electrochimica Acta* 49, 2004, 515.
52. M. I. Pividori, S. Alegret, *Comprehensive Analytical Chemistry* 49, 2007, 439.
53. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *Journal of Power Sources* 155, 2006, 95.
54. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, Properties, Processing and Applications*, H.O. Pierson, 1993, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
55. http://www.nanodic.com/Carbon/Carbon_Black.htm
56. Σμιτζής, Ι.; *Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών (σημειώσεις)*, Αθήνα, 2002, σελ. 16-24.
57. Chung, D.D.L.; *Carbon fiber composites*, Butterworth - Heinmann, Boston, 1994, 3-78.
58. Venner J. G.; *Carbon and Graphite fibers*, in Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley, New York, 2004, από την σελίδα του Διαδικτύου:
<http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk/articles/carbvenn.a01/sect6.html>
59. Manocha, L.M.; *Carbon fibers*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, 906-916.
60. Peebles, I.H.; *Carbon fibers. Formation, structure and properties*, CRC Press, Boca Raton, 1995, 3-94.
61. Fitzer, E.; *Carbon fibres and their composites*, Springer Verlag, Berlin, 1985, pp.4-45, 62-77.

62. Σ. Σούλης, “Οξειδωτική Σταθεροποίηση Ακρυλικών Ινών για την Παραγωγή Ινών Άνθρακα”, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005
63. Bahl, O.P.; Shen, Z.; Gerard Lavin, J.; Ross, R.A.; Manufacture of carbon fibers, in Carbon fibers (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 1-84.
64. Fitzer, E.; Kleinholz, R.; Tiesler, H.; Hugh Stacey, M.; DeBruyne, R.; Lefever, I.; Heine, M.; Fibers, 5. Synthetic Inorganic in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, J. Wiley, New York, 2002, από την σελίδα του Διαδικτύου:
http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a11_001/frame.html
65. Rajalingam, P.; Radhakrishnan, G.; Polyacrylonitrile precursor for carbon fibers, J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys., C31 (1991), 301-310.
66. Jain, M.J.; Abhiraman, A.S.; Conversion of acrylonitrile - based precursor fibres to carbon fibres Part 1 A review of the physical and morphological aspects, J. Mater. Sci., 22 (1987), 278 - 300.
67. Ko, T.-S.; Liau, S.-C.; Lin, M.-F.; Preparation of graphite fibres from a modified PAN precursor, J. Mater. Sci., 27 (1992), 6071 - 6078.
68. Pels, J.R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Zhu, Q.; Thomas, K.M.; Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, Carbon, 33 (1995), 1641 - 1653.
69. Yan, J.; Rey, A.D.; Theory and simulation of texture formation in mesophase carbon fibers, Carbon, 40 (2002), 2647 - 2660.
70. Henrici-Olive, G.; Olive, S.; The chemistry of carbon fiber formation from polyacrylonitrile, Adv. Polym. Sci., 51 (1983), 1-60.
71. Kadla, J.F. ; Kudo, S. ; Venditti, R.A. ; Gilbert, R.D. ; Compere, A.L. ; Griffith, W.; Lignin - based carbon fibers for composite fiber applications, Carbon, 40 (2002), 2913 - 2920.
72. Mittal, J.; Konno, H.; Inagaki, M.; Bahl, O.P.; Denitrogenation behavior and tensile strength increase during carbonization of stabilized PAN fibers, Carbon, 36 (1998), 1327 - 1330.
73. Tsai, J.-S.; Relationship between two-stage carbonization speeds for polyacrylonitrile based carbon fibre, J. Mater. Sci. Lett., 15 (1996), 835 - 836.
74. Balasubramanian, M.; Jain, M.J.; Bhattacharya, S.K.; Abhiraman, A.S.; Conversion of acrylonitrile - based precursor fibres to carbon fibres Part 3 Thermooxidative stabilization and continuous, low temperature carbonization, J. Mater. Sci., 22 (1987), 3864 - 3872.
75. Sung, M.G.; Sassa, K.; Tagawa, T.; Miyata, T.; Ogawa, H.; Doyama, M.; Yamada, S.; Asai, S.; Application of high magnetic field in the carbonization process to increase the strength of carbon fibers, Carbon, 40 (2002), 2013 - 2020.
76. Boccara, A.C.; Fournier, D.; Kumar, A.; Pandey, G.C.; Non-destructive evaluation of carbon fiber by mirage - FTIR spectroscopy, J. Appl. Polym. Sci., 63 (1997), 1785 - 1791.
77. Martin, S.C.; Liggat, J.J.; Snape, C.E.; In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN, Polym. Deg. Stabil., 74 (2001), 407 - 412.
78. Morita, K.; Murata, Y.; Ishitani, A.; Murayama, K.; Ono, T.; Nakajima, A.; Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile) - based carbon fibers, Pure & Appl. Chem, 58 (1986), 455 - 468.

79. Oberlin, A.; Bonnamy, S.; Lafdi, K.; Structure and texture of carbon fibers, in Carbon fibers (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 85-159.
80. Huang, Y.; Young, R.J.; Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN - and pitch - based carbon fibres, Carbon, 33 (1995), 97 - 107.
81. Perret, R.; Ruland, W.; Microstructure of PAN-base [polyacrylonitrile-base] carbon fibers, J. Appl. Cryst., 3 (1970), 525 - 532.
82. Liu, J.; Wang, P.H.; Li, R.Y.; Continuous carbonization of polyacrylonitrile - based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure, J. Appl. Polym. Sci., 52 (1994), 945 - 950.
83. Serkov, A.T.; Zlatoustova, L.A.; Properties and use of chemical fibres. Strength of a carbon fibre as a function of the physicomaterial properties of the initial polyacrylonitrile fibre, Fibre Chemistry, 32 (2002), 279 - 281.
84. Chen, J.C.; Harrison, I.R.; Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post - spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF), Carbon, 40 (2002), 25 - 45.
85. Edie, D.D.; The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, Carbon, 36 (1998), 345 - 362.
86. Misurkin, I.A.; Titov, S.V.; Dejev, M.M.; Zhuravleva, T.S.; Temperature dependence of conductivity in polyacrylonitrile - based carbon fibrils: heterogeneous model, Mater. Chem. Phys., 64 (2000), 37 - 40.
87. Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.; Donnet, J.-B.; Ryu, S-K.; Carbon fiber applications, in Carbon fibers (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 463-541.
88. Sentescu, R.; Jipa, S.; Sentescu, T.; Kappel, W.; Kobayashi, S.; Osawa, Z.; IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile, Carbon, 37 (1999), 1 - 6.
89. Newell, J.A.; Carbon fibers, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, J. Wiley, New York, 2004, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/epst/articles/pst039/frame.html>
90. Zhao, L.R.; Jang, B.Z.; The oxidation behavior of low - temperature heat - treated carbon fibers, J. Mater. Sci., 32 (1997), 2811 - 2819.
91. Chung, D.D.L.; Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material, Composites Part B: Engineering, 31 (2000), 511-526.
92. Deng Z.; The fracture and fatigue performance in flexure of carbon fiber reinforced concrete, Cem. Concr. Compos., 27 (2005), 131-140.
93. Chung, D.D.L.; Materials for electromagnetic interference shielding, J. Mater. Eng. Perform., 9 (2000), 350-354.
94. Wu, J.; Chung, D. D. L.; Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer-matrix composite by using activated carbon fibers, Carbon, 40 (2002), 445 - 447.
95. Wang, P.H.; Liu, J.; Zho, J.; Xu, C.Y.; Effect of heat treatment on surface properties of polyacrylonitrile - based activated carbon fibers, J. Mater. Sci. Lett., 16 (1997), 187 - 189.
96. Li, Z.; Jaroniec, M.; Silica gel - templated mesoporous carbons prepared from mesophase pitch and polyacrylonitrile, Carbon, 39 (2001), 2080 - 2082.
97. Ge M. And Sattler K., Chem. Phys. Lett. (1994), 192 - 220.
98. Krishnan A. et al., Nature (1997), 388 - 451.
99. Ijima S. et al., Chem Phys. Lett. (1999), 309 - 165.
100. Terrones H. and Terrones M., New Journ. Phys. 5 (2003), 126.1.

2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΜΕΣΟ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1. Γενικά στοιχεία περί συνθέτων υλικών

Γενικά ως σύνθετο υλικό χαρακτηρίζεται το υλικό που προκύπτει από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων άλλων υλικών, τα οποία διαφέρουν ως προς την σύνθεση, την μορφή και τις ιδιότητες τους και που βρίσκονται ως διασπορά μακροσκοπικής κλίμακας. Όπως συνήθως συμβαίνει με τους ορισμούς «φυσικών» εννοιών υπάρχει δυσκολία σαφούς οριοθέτησής τους. Έτσι, π.χ. ένα μείγμα πολυμερών δεν χαρακτηρίζεται ως σύνθετο υλικό, αλλά ως πολυμείγμα. Τα κράματα των μετάλλων δεν χαρακτηρίζονται ως σύνθετα υλικά, αν και αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά, όμως αυτά είναι αναμειγμένα σε μικροσκοπική κλίμακα (κάτω του 0.1 mm). Μείγμα ενός πολυμερούς με ένα αέριο χαρακτηρίζεται ως αφρώδες υλικό, ενώ μείγμα πολυμερούς με πλαστικοποιητή χαρακτηρίζεται ως πλαστικοποιημένο πολυμερές. Όταν το πολυμερές περιέχει πρόσθετο μορφής πληρωτικού μέσου (π.χ. άσβεστο, τάλκη, καολίνη, ξυλάλευρο, αιθάλη) χαρακτηρίζεται ως πολυμερές με πληρωτικό μέσο. Από την άλλη μεριά, μείγμα πολυμερούς με ινώδες υλικό χαρακτηρίζεται ως ενισχυμένο πολυμερές, μείγμα πολυμερούς με ύφασμα χαρακτηρίζεται ως πολύστρωμα, ενώ μπορεί επίσης το πρόσθετο υλικό να έχει μακροσκοπικά τρισδιάστατη μορφή, π.χ. κυψελλοειδή μορφή. Πάντως και οι τρεις τελευταίες περιπτώσεις εντάσσονται στα σύνθετα υλικά [1].

Ένα τυπικό σύνθετο υλικό αποτελείται από μία συνεχή μήτρα (ή φέρων υλικό) του ενός συστατικού, μέσα στην οποία είναι διεσπαρμένο το δεύτερο συστατικό με την μορφή σωματιδίων ή ινών. Ανάλογα με την φύση της μήτρας τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε σύνθετα υλικά με μήτρα μέταλλο, κεραμικό ή πολυμερές. Η τελευταία περίπτωση είναι και η συνηθέστερη. Συνήθως και το ενισχυτικό μέσο είναι επίσης πολυμερές, όπως π.χ. αραμιδικές ίνες, ίνες άνθρακα.

Οι συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις της σύγχρονης τεχνολογίας σε πολλές περιπτώσεις δεν μπορούν να ικανοποιηθούν από τα γνωστά ισότροπα υλικά, γεγονός που οδήγησε στην ανάπτυξη νέων κατηγοριών υλικών, όπως είναι τα σύνθετα υλικά. Με συνδυασμό και ειδική διάταξη διαφόρων συστατικών επιτυγχάνεται η δημιουργία νέων υλικών, τα οποία εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες ή ένα συνδυασμό ιδιοτήτων ως προς τα αρχικά συστατικά τους. Ιδιαίτερα πλεονεκτικές ιδιότητες παρουσιάζουν τα σύνθετα υλικά που ενισχύονται με ίνες οπλισμού. Τα υλικά αυτά δημιουργούνται με συνδυασμό υλικού από ίνες υψηλών αντοχών που χρησιμεύει ως φορέας της αντοχής και ενός φέροντος υλικού ή μήτρας. Το τελευταίο μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί και χρησιμεύει για την προστασία και συγκράτηση των ινών, ενώ μπορεί να μεταδίδει τις εμφανιζόμενες καταπονήσεις των ινών προς τις ίνες οπλισμού [1].

Η ενίσχυση υλικών με ίνες οπλισμού προς βελτίωση των ιδιοτήτων τους για μία καλύτερη χρησιμοποίησή τους στη πράξη ήταν ήδη προ πολλού γνωστή (π.χ. πλίνθοι ενισχυμένοι με άχυρα, οπλισμένο σκυρόδεμα κλπ). Όμως η ανάπτυξη συνθέτων υλικών που να εμφανίζουν υψηλές αντοχές και σχετικά χαμηλό ειδικό βάρος άρχισε περί την δεκαετία του 1940. Πριν από αυτή την χρονολογία είχαν εφευρεθεί βασικές ρητίνες (που μπορούσαν μετέπειτα να αποτελέσουν την μήτρα του συνθέτου υλικού) και ίνες. Έτσι το 1910 εφευρέθηκε η φαινολική ρητίνη βακελίτης (Bakelite), το 1924 κατασκευάστηκαν από αυτές μαζί με ξυλώδη υλικά πρεσαρισμένες πλάκες "Formica". Το 1935 εφευρέθηκαν οι ίνες υάλου, το 1938 οι εποξειδικές ρητίνες, καθώς επίσης και οι ίνες nylon. Το 1956 κατασκευάστηκαν δεξαμενές καυσίμου σε πυραύλους με την

τεχνική της περιτυλίξεως ινών, καθώς και θαλάσσια σκάφη από ενισχυμένο πολυμερές με ίνες υάλου. Το 1960 χρησιμοποιήθηκαν σύνθετα υλικά στην κατασκευή του αεροπλάνου Boeing 727. Το 1961 εφευρέθηκαν στην Ιαπωνία και στην Αγγλία οι ίνες άνθρακα από πρόδρομο υλικό ίνες πολυακρυλονιτριλίου. Το 1965 εφευρέθηκαν οι αραμιδικές ίνες με την εμπορική ονομασία Kevlar. Τα σύνθετα υλικά που βασίζονται στις προηγούμενες ίνες (κυρίως άνθρακα και αραμιδικές) χρησιμοποιούνται πλέον συστηματικά σε δομικά στοιχεία των διαφόρων τύπων αεροπλάνων [2-10, 25, 34].

Περί το 1950 άρχισε μία ευρεία τεχνική εφαρμογή των ενισχυμένων πολυμερών με ίνες υάλου. Έτσι δημιουργείται ένα νέο δομικό υλικό με συνδυασμό ινών υάλου, οι οποίες έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού μαζί με εποξειδική ρητίνη ως φέρον υλικό. Το νέο αυτό υλικό συνδυάζει προσθετικά τις ιδιότητες αμφοτέρων των συστατικών από τα οποία προέρχεται. Λόγω και του χαμηλότερου ειδικού βάρους του αυτό το υλικό αποτελεί υποψήφιο υλικό για την αντικατάσταση μετάλλων σε ελαφριές κατασκευές. Οι ίνες υάλου εμφανίζουν πράγματι υψηλή αντοχή εφελκυσμού, αλλά όμως το μέτρο ελαστικότητάς τους είναι πολύ χαμηλό, περίπου 3 φορές χαμηλότερο από το μέτρο ελαστικότητας του χάλυβα, γεγονός που εμποδίζει την χρησιμοποίησή τους σε ελαφριές κατασκευές μεγάλων ανοιγμάτων. Σε αντίθεση με τις ίνες υάλου, οι ίνες άνθρακα και οι αραμιδικές ίνες, πέραν από την υψηλή αντοχή τους, έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Γενικότερα τέτοιες ίνες αποτελούνται κυρίως από ελαφριά στοιχεία, όπως βόριο, άνθρακα και βηρύλλιο, καθώς επίσης από καρβίδια, νιτρίδια, πυριτίδια και οξειδία. Επίσης αυτές οι ίνες εμφανίζουν και ανθεκτικότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες έναντι των ινών υάλου, οι οποίες αντιθέτως δεν πρέπει να καταπονούνται σε θερμοκρασία υψηλότερες από 400 °C [38, 39, 46].

Το φέρον υλικό, το οποίο αρχικά ήταν θερμοπλαστικό, παρουσιάζει ομοίως περιορισμούς κατά την χρησιμοποίηση του στη πράξη, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνήθεις πολυεστερικές ρητίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα μόνο μέχρι τους 100 °C, ενώ εποξειδικές ρητίνες "υψηλών θερμοκρασιών" μόνο μέχρι περίπου τους 200 °C. Μεταγενέστερα αναπτυχθείσες ρητίνες είναι κατάλληλες μέχρι τους 400 °C για μικρό χρονικό διάστημα και μέχρι τους 300°C για μακροχρόνια χρήση. Για υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται ως φέροντα υλικά, τόσο ελαφρά μέταλλα, όπως αλουμίνιο, καθώς επίσης κράματα ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες και κεραμικά υλικά, όπως καρβίδιο του πυριτίου, άνθρακας κλπ.

Τα σύνθετα υλικά που έχουν ως ίνες οπλισμού ίνες άνθρακα και αραμιδικές χρησιμοποιούνται από ετών σε μεγάλη τεχνική κλίμακα. Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες υάλου χρησιμοποιούνται σε πολλές κατασκευές που απαιτούν ένα υλικό κυρίως με υψηλή αντοχή και συγχρόνως με χαμηλό ειδικό βάρος και καλή ανθεκτικότητα σε μία περιοχή μετρίων θερμοκρασιών, χωρίς να είναι αναγκαίο ένα υψηλό μέτρο ελαστικότητας (πχ. για την κατασκευή δεξαμενών, μικρών πλοίων κλπ). Στην αεροναυπηγική και την αεροδιαστημική, όπου ενδιαφέρει όχι μόνο η μείωση του βάρους, αλλά επίσης και η μεγάλη ακαμψία της κατασκευής. Επίσης, ίνες άνθρακα με θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή βρίσκουν ήδη τεχνολογική εφαρμογή (κατασκευή αεροπλάνων, ελικοπτέρων, είδη σπορ όπως σκι, ρακέτες τένις κλπ). Όσον αφορά το κόστος των συνθέτων υλικών με ίνες, οι φθηνότερες όλων των ινών είναι οι ίνες υάλου. Σε περιπτώσεις όπου απαιτείται ιδιαίτερος υψηλή ακαμψία ή ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται οι ίνες άνθρακα και οι αραμιδικές ίνες αντί των ινών υάλου [1, 9-15, 33, 48]. Οι ίνες άνθρακα εμφανίζουν τις ίδιες περίπου μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε εφελκυσμό και μέτρο ελαστικότητας) με τις ίνες βορίου, όπου όμως οι τελευταίες είναι σαφώς ακριβότερες.

Τα πλεονεκτήματα των προηγμένων συνθέτων υλικών με ίνες σε σχέση με μεταλλικά υλικά είναι:

- υψηλή αντοχή και ακαμψία με ταυτόχρονα χαμηλή πυκνότητα
- πολύ καλή σταθερότητα έναντι διαβρώσεως
- καλή συμπεριφορά αποσβέσεως
- υψηλή σταθερότητα μορφής
- η δυνατότητα κατασκευής πολύπλοκων τμημάτων ως ένα τεμάχιο (αντικείμενο), ή τουλάχιστον από λίγα επί μέρους τμήματα

2.2. Οικονομικά στοιχεία συνθέτων υλικών

Η παραγωγή συνθέτων υλικών που βασίζονται σε πολυμερή στην Ευρώπη είναι της τάξεως των 1.200.000 τόνων ετησίως. Στην παραγωγή αυτή συμμετέχουν και σύνθετα υλικά που βασίζονται σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (θερμοσκληρυνόμενη μήτρα) κατά περίπου 1.6 φορές περισσότερο σε σχέση με αυτά που βασίζονται σε θερμοπλαστικά. Τα θερμοπλαστικά επεξεργάζονται ευκολότερα σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα και μπορούν να ανακυκλωθούν σχετικά ευκολότερα. Από την άλλη μεριά, τα θερμοσκληρυνόμενα παρουσιάζουν μερικά πλεονεκτήματα έναντι των θερμοπλαστικών, όπως μικρότερο ερπυσμό, καλύτερη επιφανειακή σκληρότητα, ικανότητα να υποστούν βαφή και να μπορούν να επισκευασθούν [1, 25-29].

Η γνώση της συμπεριφοράς των συνθέτων υλικών (ιδιαίτερα των προηγμένων συνθέτων υλικών με ίνες ενισχύσεως), η τεχνολογία για την παραγωγή τους και ο σχεδιασμός και η κατασκευή αντικειμένων με αυτά στη διαστημική και στην αεροναυπηγική, δεν έχουν γενικά μέχρι σήμερα οδηγήσει σε εκτεταμένη χρήση τέτοιων υλικών σε συμβατικές εφαρμογές. Μάλιστα, σε τεχνολογικά προηγμένες χώρες έχουν ιδρυθεί ειδικά κέντρα μέσα σε πανεπιστήμια, ως κέντρα επιδείξεως συνθέτων υλικών με ίνες ενισχύσεως, με σκοπό την μεταφορά τεχνολογίας προς τις επιχειρήσεις, επίδειξη των τεχνολογιών επεξεργασίας συνθέτων υλικών, συμβουλή για την ανάπτυξη κατασκευαστικών αντικειμένων ή τμημάτων τους και βοήθεια για τον έλεγχό τους.

Τα ενισχυμένα πολυμερή με ίνες, σε χώρες όπως η Γερμανία, κατανέμονται σχετικά ομοιόμορφα στην αυτοκινητοβιομηχανία (33%), στην ηλεκτροτεχνία (25%), στη βιομηχανία και γεωργία (20%) και στην οικοδομική (14%), ενώ πολύ μικρότερη συμμετοχή έχουν ο τομέας της αναψυχής (σπορ) (3%), ο τομέας των καταναλωτικών προϊόντων (4%) και διάφορα (2%), όπου τα αναφερόμενα ποσοστά αποτελούν ενδεικτικές τιμές.

Προκειμένου για προηγμένα σύνθετα υλικά, η χρησιμοποίησή τους στον τομέα της αεροδιαστημικής δικαιολογείται πλήρως από οικονομικούς λόγους. Λόγω του υψηλού ενεργειακού κόστους για την εκτόξευση φορτίων σε τροχιά, δαπανούνται μέχρι 25,500 € ανά kg εξοικονομούμενου βάρους. Το αντίστοιχο ποσό για την αεροναυπηγική είναι 255 - 765 € ανά kg, ενώ στην αυτοκινητοβιομηχανία είναι μόνο 0 - 2.55 € ανά kg. Εξάλλου, επειδή τα σύνθετα υλικά είναι γενικά πιο ακριβά από τα συμπαγή υλικά και έχουν υψηλότερες απαιτήσεις για τον σχεδιασμό κατασκευαστικών τμημάτων και την τεχνολογία επεξεργασίας, δεν υπήρχε μέχρι πρότινος έντονο κίνητρο για την χρησιμοποίησή τους στη συνήθη αυτοκινητοβιομηχανία, αντίθετα προς την διαστημική και την αεροναυπηγική [26, 29, 31, 37].

Σπουδαίοι παράγοντες για την δυσκολία επεκτάσεως των συνθέτων υλικών π.χ. για την κατασκευή μηχανών αποτελούν η σχετικά μικρή γνώση για αυτή την κατηγορία υλικών και ο σχετικά χαμηλός βαθμός εκπαίδευσής των χρηστών. Τα συνηθισμένα τμήματα της παραγωγής και της αναπτύξεως προϊόντων μιας βιομηχανίας είναι τακτοποιημένα για τα τυπικά υλικά. Τα ενισχυμένα πολυμερή με ίνες για να χρησιμοποιηθούν με άριστο τρόπο απαιτούν άλλες κατασκευαστικές αρχές. Έτσι ώστε αυτά συχνά δεν μπορούν να παραχθούν με οικονομικά αποδεκτό τρόπο με απλή υποκατάσταση των τυπικών κατασκευαστικών αντικειμένων στη γραμμή παραγωγής. Τμήματα παραγωγής για σύνθετα υλικά απαιτούν υψηλό κόστος αναπτύξεως, ειδικά μέτρα προστασίας περιβάλλοντος και εξοπλισμό, κυρίως συνεργεία επισκευών. Από την πλευρά των βιομηχανιών που ήδη κατασκευάζουν

ενισχυμένα πολυμερή με ίνες ή αυτών που σχεδιάζουν να τα κατασκευάσουν, ως σπουδαία πλεονεκτήματα έναντι άλλων υλικών θεωρούνται οι παρακάτω ιδιότητες: η μηχανική αντοχή, το χαμηλό βάρος και έπονται η σταθερότητα έναντι χημικών μέσων και η ακαμψία (υψηλό μέτρο ελαστικότητας), η δυνατότητα απλής κατασκευής αντικειμένων σύνθετης γεωμετρίας, η μικρή θερμική διαστολή, η θερμική σταθερότητα, η ανισοτροπία τους, η ηλεκτρική μονωτική ικανότητα, η αντοχή σε τριβή και η διάρκεια ζωής του τελικού κατασκευαστικού αντικειμένου [5-13].

Ένα ουσιαστικό πρόβλημα για την ανάπτυξη κατασκευαστικών αντικειμένων από ενισχυμένα πολυμερή με ίνες στον τομέα της κατασκευής μηχανών, οφείλεται στο γεγονός ότι πρέπει να δίνεται βαρύτητα και στο υλικό για τον σχεδιασμό και την διεξαγωγή της παραγωγής του ενώ στην τυπική διαδικασία για την ανάπτυξη κατασκευαστικών αντικειμένων από άλλα υλικά δίνεται μικρή μόνο βαρύτητα στο υλικό. Ένα δεύτερο και ενδεχομένως το σημαντικότερο κριτήριο, αφορά την συμπεριφορά φθοράς και αστοχίας των ενισχυμένων πολυμερών με ίνες, καθώς και των αντικειμένων που κατασκευάζονται από αυτά. Φαινόμενα φθοράς μπορούν να μεταβάλλουν αποφασιστικά τις προϋποθέσεις για τα φαινόμενα εισαγωγής (διοχετεύσεως) των δυνάμεων και της μεταφοράς τους, χωρίς να συμβαίνει άμεση, καταστροφική άρνηση του υλικού, καθώς επίσης θέτουν πλήρως υπό αμφισβήτηση τις παραδοχές για τον υπολογισμό και τον σχεδιασμό του αντικειμένου [1].

2.3. Κατηγορίες συνθέτων υλικών

Τα συνήθη τεχνικά υλικά μπορούν προσεγγιστικά να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες με βάση τις ιδιότητες τους (Πίνακας 2/1).

Πίνακας 2/1. Μηχανικές ιδιότητες συμπαγών υλικών

ΟΜΑΔΑ	ΥΛΙΚΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ρ (g/cm ³)	ΑΝΤΟΧΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ σ (MPa)	ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ E (MPa)
I	Ξύλο πεύκης	0.6	78	10000
	Συνθετικές ρητίνες	0.9 - 1.5	40 - 100	3000 - 5000
II	Al ₂ O ₃	3.9	260	360000
	SiC	3.2	110	490000
III	Τιτάνιο	4.5	500 - 900	112000
	Χάλυβας	7.8	400 - 1400	210000

Τα υλικά της ομάδας I, όπως για παράδειγμα συνθετικές ρητίνες, είναι θερμικά ασταθή που κατεργάζονται εύκολα, είναι ελαφριά, συνεκτικά, όχι ευαίσθητα σε κρούση και είναι υλικά μικρής αντοχής. Λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητάς τους είναι μόνο λίγο άκαμπτα και δεν είναι κατάλληλα για κατασκευές, οι οποίες καταπονούνται με μεγάλα φέροντα στοιχεία. Στην ομάδα II κατατάσσονται κεραμικά υλικά, όπως Al₂O₃ ή SiC και είναι σχετικά ελαφρά, θερμικά σταθερά, έχουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ως εκ τούτου είναι πολύ άκαμπτα, αλλά επίσης και πολύ ψαθυρά, ευαίσθητα σε κρούση και μικρής αντοχής υλικά. Χρησιμοποιούμενα μόνα τους είναι επίσης ελάχιστα κατάλληλα ως κατασκευαστικά υλικά. Η τρίτη ομάδα υλικών, η οποία εντός ορισμένων ορίων συνδυάζει τις καλές ιδιότητες των δύο άλλων ομάδων (ακαμψία, αντοχή, συνεκτικότητα, θερμική σταθερότητα) είναι τα στερεά μέταλλα. Παρουσιάζουν όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα, δηλαδή είναι πολύ βαριά εκτός λίγων εξαιρέσεων [1, 16, 17].

Σε μία ιδανική περίπτωση λοιπόν θα ήταν δυνατόν να συνδυασθούν οι επιθυμητές ιδιότητες των ομάδων I και II. Αυτό μπορεί να συμβεί με ένα σύνθετο υλικό, στο οποίο ίνες από ένα υλικό της ομάδας II τοποθετούνται σε ένα φέρον υλικό (μήτρα) της ομάδας I, όπου πρέπει να προσεχθεί, ώστε μεταξύ ίνας και φέροντος υλικού να υπάρχει καλή συνάφεια και να μπορεί να λάβει χώρα μία μετάδοση δυνάμεων (που οφείλονται σε τυχόν καταπονήσεις του υλικού) δια μέσου του φέροντος υλικού προς την ίνα οπλισμού. Βεβαίως, είναι δυνατοί και άλλοι συνδυασμοί, όπως αυτό μπορεί να διαπιστωθεί από το διάγραμμα τάσεων - επιμηκύνσεων (Σχήμα 2/1).

Αν θεωρηθεί ένα σύνθετο υλικό V ενισχυμένο με ίνες μεγάλου μήκους. Για μία αξονική καταπόνηση, κατά την διεύθυνση των ινών μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τόσο το φέρον υλικό M, όσον και η ίνα οπλισμού F εκτείνονται κατά το ίδιο μέτρο, δηλαδή:

$$\varepsilon_V = \varepsilon_F = \varepsilon_M \quad (1)$$

Η αντοχή εφελκυσμού του συνθέτου υλικού σν προσδιορίζεται από την σχέση:

$$\sigma_V = X_F * \sigma_F + X_M * \sigma_M \quad (2)$$

όπου:

σ_F : αντοχή εφελκυσμού ίνας

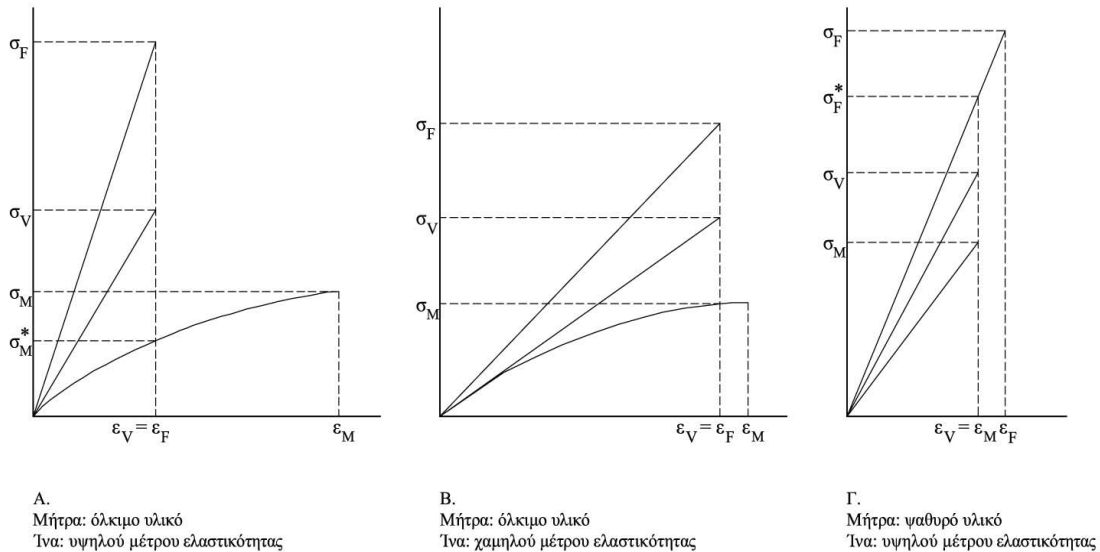
σ_M : αντοχή εφελκυσμού φέροντος υλικού

X_F : όγκος της ίνας στο σύνθετο υλικό

X_M : όγκος του φέροντος υλικού στο σύνθετο υλικό

Όμοια, για το μέτρο ελαστικότητας ισχύει:

$$E_V = X_F * E_F + X_M * E_M \quad (3)$$



Σχήμα 2/1. Διαγράμματα τάσεως - επιμηκύνσεως για διαφόρους συνδυασμούς ίνας - φέροντος υλικού (μήτρας)

Έστω καταρχάς η περίπτωση ενός όλκιμου φέροντος υλικού ενισχυμένου με ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας και έστω 50% η κατ' όγκον συμμετοχή της ίνας μέσα στο σύνθετο υλικό.

Κατά την καταπόνηση του σύνθετου υλικού με εφελκυσμό μέχρι μία επιμήκυνση ϵ_V (Σχήμα 2/1 A) η ίνα με το υψηλό μέτρο ελαστικότητας επιβαρύνεται με το μεγαλύτερο μέρος της τάσεως σ_F , ενώ το φέρον υλικό λόγω του χαμηλότερου μέτρου ελαστικότητάς του μόνο με την μικρότερη τάση σ_M και έχει ως αποστολή να συγκρατεί τις ίνες και να μεταδίδει τις τάσεις προς τις ίνες. Κατά την θραύση της ίνας (θέση ϵ_F), θα θραυσθεί επίσης και το φέρον υλικό, καθόσον δεν μπορεί να παραλάβει όλο το φορτίο. Η αντοχή όμως της ίνας με αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιήθηκε πλήρως και η παραμόρφωση του φέροντος υλικού μέχρι την θέση θραύσεως ήταν ελαστική. Για τον υπολογισμό του σν πρέπει να τεθούν τα σ_F και σ_M^* στην εξίσωση 2. Τέτοια συμπεριφορά επιδεικνύουν κυρίως τα ενισχυμένα πολυμερή με ίνες οπλισμού, αλλά επίσης και όλκιμα υλικά (όπως το αργίλιο) ενισχυμένα με ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας.

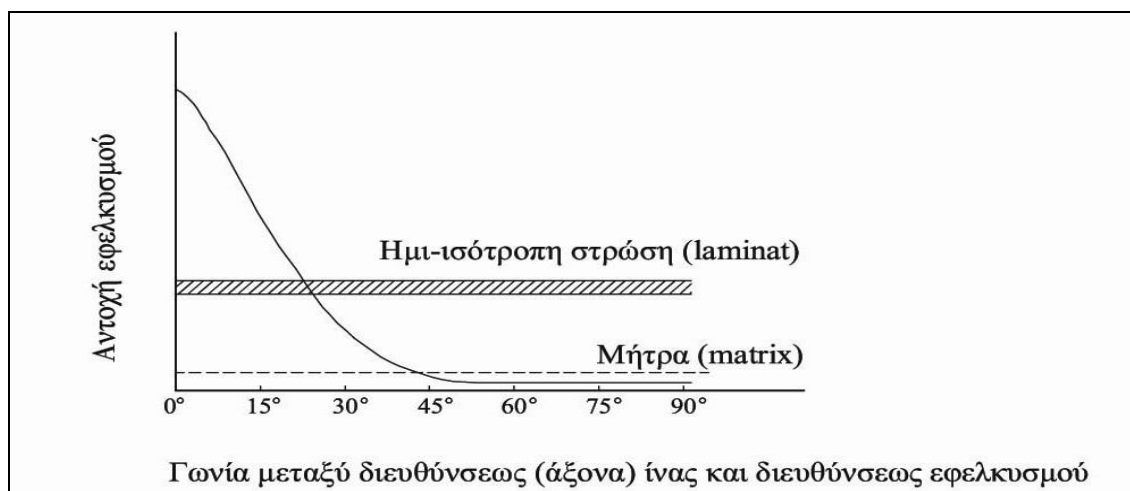
Ένας άλλος συνδυασμός ίνας - φέροντος υλικού παρατηρείται όταν η ίνα έχει μία σημαντικά υψηλότερη αντοχή, αλλά όμως μόνο λίγο υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας από αυτό του φέροντος υλικού (Σχήμα 2/1 Β). Ομοίως και σε αυτή την περίπτωση κατά την θραύση θα χρησιμοποιηθεί πλήρως η αντοχή των ινών, ταυτόχρονα όμως το φέρον υλικό πριν από την θραύση του θα υποστεί σημαντικής εκτάσεως παραμόρφωση. Εάν μία τέτοια παραμόρφωση του φέροντος υλικού δεν είναι δυνατή, τότε δεν μπορεί να υπάρξει κανένα αξιόλογο αποτέλεσμα ενισχύσεως του υλικού με τις ίνες οπλισμού. Ο συνδυασμός αυτός, μιας ελαστικής ίνας σε ένα πλαστικό φέρον υλικό χρησιμοποιείται συχνά, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις μετάλλων ενισχυμένων με ίνες [1].

Μία τρίτη περίπτωση (Σχήμα 2/1 Γ), αφορά ένα ψαθυρό φέρον υλικό με μικρή επιμήκυνση θραύσεως. Ενίσχυση μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν το μέτρο ελαστικότητας της ίνας είναι όπως αυτό που φαίνεται στο σχήμα, δηλαδή μεγαλύτερο από αυτό του φέροντος υλικού. Η πλήρης όμως αντοχή της ίνας χρησιμοποιείται μόνον όταν η επιμήκυνση θραύσεως της ίνας είναι μικρότερη από αυτή του φέροντος υλικού, ενώ αντίθετα στην προκειμένη περίπτωση θραύεται κατά πρώτον το φέρον υλικό. Στην εξίσωση 2 πρέπει να τεθεί στη θέση του σ_F το σ_F^* .

Τυπικά προβλήματα στα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες αποτελούν οι ακόλουθες περιπτώσεις:

- Σύνθετα υλικά μιας διεύθυνσης ενίσχυσης μπορούν να καταπονηθούν με διαφορετικό τρόπο. Ανάλογα με το εάν η καταπόνηση γίνεται κατά την διεύθυνση της ίνας, κάθετα προς αυτήν ή υπό μία άλλη οποιαδήποτε γωνία, προκύπτει μία διαφορετική ενισχυτική δράση.
- Μόνο στο 50% των δυνατών διευθύνσεων καταπονήσεως ενισχύεται μία μήτρα πολυμερούς με την προσθήκη ινών υψηλής αντοχής. Αντίθετα στο 50% των περιπτώσεων εμφανίζεται μία εξασθένηση. Εάν τοποθετείτο η ίδια ποσότητα ίνας στο επίπεδο, έτσι ώστε οι ιδιότητες αυτής της στρώσεως να είναι ίδιες σε όλες τις διευθύνσεις, τότε μόνο σε περίπου το Η των δυνατών διευθύνσεων καταπονήσεως προκύπτει ένα πλεονέκτημα με μία μονοδιάστατη διευθέτηση των ινών [1].

Στο Σχήμα 2/2 φαίνεται η εξάρτηση της αντοχής εφελκυσμού συνθέτων υλικών, που έχουν κατασκευασθεί με τοποθέτηση των ινών σε διάφορες γωνίες, από τον προσανατολισμό των ινών.



Σχήμα 2/2. Εξάρτηση της αντοχής εφελκυσμού συνθέτου υλικού από τον προσανατολισμό των ινών του

Υλικά με την μορφή ίνας χρησιμοποιούνται μόνον σε λίγες περιπτώσεις κατασκευαστικών αντικειμένων. Αντίθετα, όταν αυτές ενσωματωθούν σε ένα σύνθετο υλικό, τότε προκύπτει μία νέα κατηγορία υλικών με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες και εφαρμογές. Τα σύνθετα υλικά πολυμερών ενισχυμένων με ίνες αποτελούνται αφενός από ίνες με υψηλή τιμή της ανοιγμένης ως προς το βάρος αντοχής και του αντίστοιχου ανοιγμένου μέτρου ελαστικότητας και αφετέρου από μία μήτρα που μπορεί να μορφοποιηθεί, ώστε να προκύπτει η επιθυμητή μορφή του τελικού συνθέτου υλικού [1, 36-44].

Ως ίνες χρησιμοποιούνται μεμονωμένες ίνες (που αποτελούνται από πολλά λεπτά μονοϊνίδια) ή νήματα από πολλές ίνες με περιορισμένο μήκος μέχρι πρακτικά απεριόριστο μήκος, ενώ και στις δύο περιπτώσεις η διάμετρος της ίνας είναι περίπου 5 έως 50 μm . Οι ίνες ενώνονται και συνδέονται με την μάζα της μήτρας με τέτοιο τρόπο, ώστε το φορτίο που εξασκείται στο σύνθετο υλικό να μπορεί να μεταφέρεται με κατάλληλο τρόπο στην ίνα.

Πίνακας 2/2. Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών ρητινών - ινών άνθρακα ίδιας παρασκευής και άλλων υλικών. (Ειδική αντοχή εφελκυσμού: αντοχή εφελκ./ειδικό βάρος, Ειδικό μέτρο ελαστικ.: μέτρο ελαστ./ειδ. βάρος)

Α/Α	Συμβολισμός	Όνομασία Υλικού	Σύνθετο Υλικό		Πυκνότητα Υλικού g/cm ³	Αντοχή σε Εφελκυσμό ΜΡα	Μέτρο Ελαστικότητας ΜΡα	Ειδική αντοχή εφελκυσμού 10 ⁵ m	Ειδικό μέτρο ελαστικότητας 10 ⁷ m
			Μήτρα	Ίνα % v/v					
1	N - 1	Σύνθετο Υλικό	Νεολάκη	Ίνα άνθρακα 15	1.5	325	95200	0.22	0.63
2	N - 3	Σύνθετο Υλικό	Νεολάκη	Ίνα άνθρακα 45	1.5	663	120700	0.45	0.80
3	E - 1	Σύνθετο Υλικό	Εποξειδική	Ίνα άνθρακα 45	1.5	540	98100	0.36	0.65
4		Σύνθετο Υλικό	Εποξειδική	Ίνες γυαλιού 80	1.8	500	50000	0.28	0.28
5		Χάλυβας	-	-	7.8	1000	210000	0.13	0.27
6		Αλουμίνιο	-	-	2.7	250	70000	0.092	0.26
7		Τιτάνιο	-	-	4.5	940	110000	0.21	0.24

Οι ίνες είναι ραβδόμορφα σώματα που έχουν συνήθως κυκλική διατομή και έχουν ένα πολύ μεγάλο λόγο μήκος/πάχος ($\geq 1000/1$). Στην περίπτωση μιας "κανονικής" ίνας γυαλιού με διάμετρο $d = 10 \mu\text{m}$, ανάλογα με τα πεδία εφαρμογών του τελικού συνθέτου υλικού, διαμορφώνονται διάφορα μήκη της ίνας γυαλιού:

- ίνες μικρού μήκους για την ενίσχυση θερμοπλαστικών: μήκος ίνας $L = 0.1 - 0.5 \text{ mm}$, όπου $(L/D) > 10$
- ίνες μεγάλου μήκους για την ενίσχυση θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών: μήκος ίνας $L > 10 \text{ mm}$, όπου $(L/D) > 10$.

2.4. Σύνθετα υλικά με μεταλλική και κεραμική μήτρα

Προκειμένου οι ίνες (ιδιαίτερα οι ανόργανες) να χρησιμοποιηθούν σε τεχνολογικές εφαρμογές απαιτείται και ένα φέρον υλικό, με το οποίο μαζί θα αποτελέσουν ένα σύνθετο υλικό. Συνεπώς είναι αποφασιστικής σημασίας η γνώση των ιδιοτήτων τόσο του φέροντος υλικού, όσο και του συνθέτου υλικού. Γενικά παρατηρείται μία πτώση των μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου υλικού σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες των ινών, όταν αυτές ευρίσκονται εκτός του συνθέτου υλικού. Αυτό φανερώνει, ότι πέρα από την συνεχή βελτίωση των ινών είναι εντελώς απαραίτητη η βελτίωση των υπαρχόντων φερόντων υλικών ή η αναζήτηση νέων φερόντων υλικών, ώστε οι πολύ καλές ιδιότητες αυτών των ινών να μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλήρως εντός του συνθέτου υλικού [46, 49].

Προκειμένου για την θερμοκρασία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς σύνθετα υλικά, αυτές είναι μέχρι 150 – 200 °C για ίνες υάλου με φέροντα υλικά εποξειδικές ρητίνες και ρητίνες ακόρεστων πολυεστέρων. Ιδιαίτερα οι τελευταίες ρητίνες επεξεργάζονται (μορφοποιούνται) εύκολα χωρίς να απαιτούνται υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, πράγμα που καθιστά αυτά τα φέροντα υλικά πολύ οικονομικά σε σχέση με άλλα φέροντα υλικά. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, π.χ. μέχρι 350 °C μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φέροντα υλικά άλλα (π.χ. πολυϊμίδια) που αναπτύχθηκαν μετά το 1980. Μέχρι λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες, περίπου μέχρι 450 °C, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κράματα ελαφρών μετάλλων, όπως αλουμίνιο, ως φέροντα υλικά, ενώ κράματα τιτανίου μέχρι 700 °C. Πάνω από αυτή την θερμοκρασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν κράματα που περιέχουν νικέλιο ή κοβάλτιο ή μέταλλα υψηλού σημείου τήξεως. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν κεραμικά υλικά ως φέροντα υλικά (που παρουσιάζουν όμως κάποια μειονεκτήματα, όπως «θερμοσόκ» δηλαδή θραύση με απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας). Γενικά, πάνω από 400 °C υπάρχει ένα μεγάλο κενό, το οποίο είναι πιθανόν να καλυφθεί μελλοντικά με περαιτέρω τεχνολογική ανάπτυξη συνθέτων υλικών, όπως π.χ. των συνθέτων υλικών άνθρακα - άνθρακα. Τα τελευταία αποτελούνται από μήτρα άνθρακα που δημιουργείται κατά την πυρόλυση συνθέτου υλικού ινών άνθρακα με φέρον υλικό ρητίνη φαινόλης - φορμαλδεΰδης, η οποία έτσι μετατρέπεται σε πολυμερή άνθρακα [6, 19, 45].

Για τα σύνθετα υλικά άνθρακα - άνθρακα θα αναφερθούμε σε επόμενο κεφάλαιο.

Συμπερασματικά, για τις ίνες οπλισμού μπορούν να διακριθούν τρεις ομάδες λαμβάνοντας ως κριτήριο την εμφάνιση τιμών ίδιας τάξης μεγέθους για την ειδική αντοχή και αντίστοιχα για το ειδικό μέτρο ελαστικότητας:

- Ίνες υάλου, ίνες μετάλλων και Whiskers μετάλλων με ειδική αντοχή $\sigma/\rho = 50-300$ km και ειδικό μέτρο ελαστικότητας $E/\rho = 2000-13000$ km.
- Ίνες άνθρακα και πολυφασικές ίνες, όπως B/W, B/C, SiC/W και κεραμικές ίνες γενικά με ειδική αντοχή 50-300 km και ειδικό μέτρο ελαστικότητας 13000-30000 km.
- Whiskers κεραμικών υλικών με ειδική αντοχή πάνω από 300 km και ειδικό μέτρο ελαστικότητας πάνω από 10000 km.

2.5. Μέσα ενίσχυσης

Ως μέσα ενίσχυσεως των συνθέτων υλικών χρησιμοποιούνται, εκτός από τις ίνες άνθρακα οι οποίες αναπτύχθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, κάποια άλλα ήδη ινών όπως ίνες υάλου, μετάλλων, αραμιδικές ίνες και Whiskers κεραμικών υλικών και μετάλλων [14, 35].

Οι ίνες, είτε είναι φυσικές είτε συνθετικές, καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μερίδιο στον βιομηχανικό κόσμο. Ταξινομούνται συνήθως σύμφωνα με την προέλευσή τους ως ανόργανες ή οργανικές. Οι οργανικές (ή κλωστοϋφαντουργικές) ίνες είναι διαθέσιμες σε μεγάλη ποικιλία όπως βαμβακερές, μάλλινες, τεχνητού μεταξιού (rayon) και πολλές άλλες. Οι ανόργανες περιλαμβάνουν το δομικό γυαλί, κεραμικά, βόριο, άνθρακα και άλλα.

2.5.1. Ανόργανες Ίνες

Οι ίνες ανόργανων υλικών μπορούν να καταταγούν ανάλογα με τη δομή τους σε τρεις βασικές κατηγορίες: άμορφες, μονοκρυσταλλικές και πολυκρυσταλλικές ίνες.

Στις άμορφες ίνες ανήκουν οι ίνες υάλου, χαλαζία, πυριτιούχου αργιλίου και «υαλώδους» άνθρακα, όπου οι τελευταίες δεν έχουν υποστεί γραφίτιοποίηση ή γενικά δεν παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα.

Οι μονοκρυσταλλικές ίνες αντιπροσωπεύονται από τα ονομαζόμενα Whiskers και είναι Si_3N_4 , SiC , B_4C , Al_2O_3 , BeO και μετάλλων.

Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει όλες τις υπόλοιπες ανόργανες ίνες, οι οποίες εξ' ολοκλήρου ή στο μεγαλύτερο μέρος τους αποτελούνται από πολυάριθμους, μικρούς, σταθερά ενωμένους μεταξύ τους κρυσταλλίτες. Οι πολυκρυσταλλικές ανόργανες ίνες διακρίνονται σε μονοφασικές και πολυφασικές, ανάλογα με το εάν αποτελούνται από μία ή περισσότερες φάσεις. Στις μονοφασικές ανήκουν οι ίνες μετάλλων (Fe, Be, W, Mo), οι ονομαζόμενες ίνες γραφίτη, οι ίνες BN, B_4C , ZrO_2 , Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Οι πολυφασικές ίνες περιέχουν ή ένα πυρήνα ή ένα περίβλημα ενός άλλου υλικού. Έτσι για παράδειγμα, πάνω σε ένα βολφραμίου ως πυρήνα αποτίθενται B, B_4C , SiC , TiB_2 σχηματιζόμενης μιας νέας ίνας ή πάνω σε πυρήνα ίνας άνθρακα ή ίνας SiO_2 αποτίθεται βόριο, σχηματιζόμενων ινών βορίου [1, 45, 50].

Η παρασκευή μονοκρυσταλλικών ινών (Whiskers) γίνεται κυρίως με αποχωρισμό από την αέρια φάση με αναγωγή μετάλλων ή με ηλεκτρολυτικό αποχωρισμό. Προκειμένου για κεραμικά Whiskers προτιμάται η πρώτη μέθοδος, ενώ η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιείται για Whiskers μετάλλων.

Οι κεραμικές ίνες χρησιμοποιούνταν συνήθως μέχρι σήμερα, ως μονωτικά υλικά για υψηλές θερμοκρασίες. Πρόσφατες βελτιώσεις στην τεχνολογία κατασκευής έχουν ανοίξει ένα πεδίο νέων εφαρμογών, ειδικά στα προηγμένα σύνθετα, μονώσεις και χημικές εφαρμογές. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των ινών είναι γενικά οι καλές αντοχές σε εφελκυσμό και ειδικά για τις ίνες οξειδίων, είναι καλή η αντοχή τους στην οξείδωση και η διατήρηση των αντοχών εφελκυσμού μέχρι και τους 1200 °C. Από αυτήν τη σκοπιά οι ίνες οξειδίων είναι καλύτερες από τις ίνες άνθρακα. Οι περισσότερες κεραμικές ίνες παραμένουν αρκετά ακριβές [50].

Οι ίνες βορίου και καρβιδίων του πυριτίου (SiC) έχουν υψηλές αντοχές αλλά μικρή αντίσταση στην οξείδωση και μεγάλο κόστος. Παρασκευάζονται με εναπόθεση χημικού ατμού (CVD) και με τη μέθοδο sol-gel.

Ίνες Υάλου:

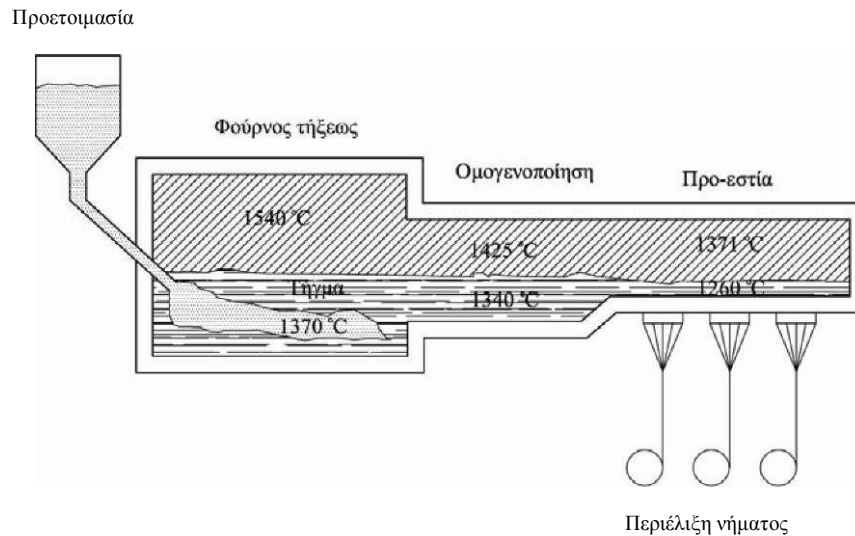
Οι ίνες γυαλιού παράγονται κυρίως από E-γυαλί ελεύθερου αλκαλίων, καθώς επίσης και από R- και C-γυαλί προκειμένου για ειδικές εφαρμογές. Η σύσταση αυτών των τύπων γυαλιού φαίνεται στον Πίνακα 2/3.

Πίνακας 2/3. Σύσταση των διαφόρων τύπων γυαλιού

Συστατικό	Σύσταση (%)		
	E-γυαλί	R-γυαλί	C-γυαλί
SiO	51 - 55	60	65
Al ₂ O ₃	13 - 15	25	4
CaO	20 - 24	14	9
MgO	20 - 24	3	6
B ₂ O ₃	6 - 9	-	5
K ₂ O	<1	-	8
Na ₂ O	<1	-	8

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή αυτών των γυαλιών χρησιμοποιούνται χαλαζιακή άμμος (SiO₂), ασβεστόλιθος (CaCO₃), καολινίτης (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), δολομίτης (CaMg(CO₃)₂), οξείδιο βορίου (B₂O₃) και φθοριούχο ασβέστιο (CaF₂). Κατάλληλες ποσότητες από αυτά τα υλικά αναμειγνύονται και μεταφέρονται σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (Σχήμα 2/3), όπου τήκονται, π.χ. στους 1.400 °C προκειμένου για την παραγωγή E- γυαλιού, καθαρίζονται επί αρκετές ημέρες και κατόπιν σε ρευστή μορφή διοχετεύονται μέσα από κανάλια, τα οποία ονομάζονται προεστίες (δηλ. έχουν μορφή τζακιού) και καταλήγουν στα ακροφύσια ινοποιήσεως (φιλιέρες). Τα τελευταία είναι κατασκευασμένα από ένα κράμα λευκοχρύσου και περιλαμβάνουν περίπου 200 ή και περισσότερες μικρές οπές. ενώ θερμαίνονται σε τόσο υψηλή θερμοκρασία, ώστε το γυαλί να ρέει αργά μέσα από αυτά και εξερχόμενο να αποψύχεται με την μορφή νήματος, πάχους περίπου 2 mm.

Ακολουθώντας αυτά τα νήματα που είναι ρευστά υψηλού ιξώδους, επιμηκύνονται με την βοήθεια πολύ γρήγορων περιστροφικών συσκευών περιελίξεως (γραμμική ταχύτητα περίπου 150 km/h). Έτσι τα νήματα επιμηκύνονται μέχρι 40.000 φορές ως προς το αρχικό μήκος τους και αποκτούν την επιθυμητή διάμετρο, μεγέθους π.χ. 10 ή 14 μm. Από κάθε οπή της φιλιέρας εξέρχεται ένα μονοϊνίδιο, ενώ όλα μαζί τα παράλληλα μονοϊνίδια σχηματίζουν μία δεσμίδα μονοϊνιδίων [1, 14-21, 46,48].



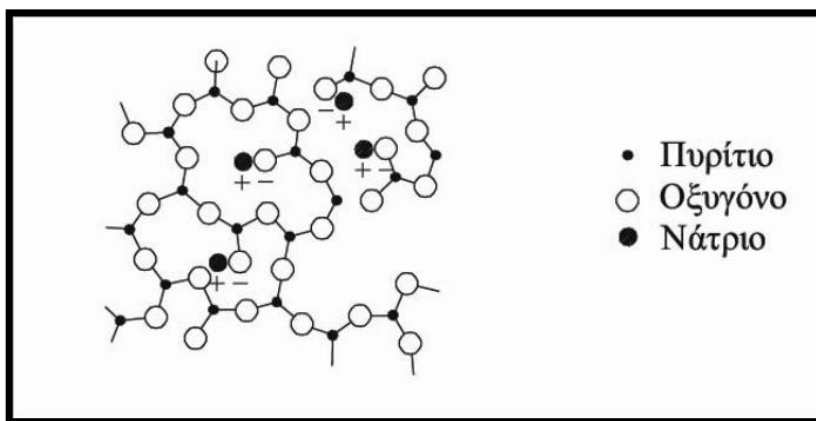
Σχήμα 2/3. Παραγωγή ινών γυαλιού με την μέθοδο της διέλευσης από ακροφύσια και επιμήκυνσής τους

Οι προηγούμενες ίνες γυαλιού είναι ινοποιήσιμες /κλωστοϋφαντουργικές ίνες, έχουν απεριόριστο μήκος και αποτελούνται από μονοϊνίδια. Με διαφορετική μέθοδο παράγεται μία δεύτερη κατηγορία ινοποιήσιμων ινών γυαλιού που έχουν περιορισμένο μήκος και χαρακτηρίζονται ως «στοίβα/σωρός ινών γυαλιού». Πέρα από την κατηγορία των ινοποιήσιμων / κλωστοϋφαντουργικών ινών υπάρχει και η κατηγορία των μη ινοποιήσιμων ινών γυαλιού, π.χ. γυάλινο μαλλί, γυάλινη βάτα. Οι ίνες γυαλιού αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται ως θερμομονωτικά υλικά, όμως δεν είναι κατάλληλες για την ενίσχυση των πολυμερών.

Οι ινοποιήσιμες / κλωστοϋφαντουργικές ίνες γυαλιού, μόλις αποκτήσουν την τελική τους μορφή κατά την παραγωγική διαδικασία υφίστανται μία επεξεργασία επικάλυψης από υδατικό γαλάκτωμα που περιέχει συνήθως ένα ή περισσότερα πολυμερή, όπως π.χ. οξικό βινύλιο, πολυεστερική ρητίνη. Η επικάλυψη αποσκοπεί στην συγκόλληση των μονοϊνιδίων, στην προστασία της ευαίσθητης επιφάνειας των ψαθυρών μονοϊνιδίων, καθώς και στη βελτίωση της συνάφειας μεταξύ της οργανικής ρητίνης που θα χρησιμοποιηθεί ως μήτρα στο σύνθετο υλικό και της ανόργανης ίνας δηλαδή της ίνας γυαλιού [1,32].

Η σχετικά υψηλή αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο ελαστικότητας των ινών γυαλιού (τύπου E, R, C) είναι αποτέλεσμα των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου στο τρισδιάστατο πλέγμα του γυαλιού (βλ. επίπεδη παράσταση στο Σχήμα 2/4). Η δομή του πλέγματος και η ένταση των επί μέρους δεσμών εξαρτώνται όμως επίσης από το είδος των επί μέρους μεταλλικών οξειδίων. Οι ίνες γυαλιού λόγω της άμορφου δομής τους είναι ισοτροπικές. σε αντίθεση με τις ίνες άνθρακα και τις αραμιδικές ίνες.

Οι ινοποιήσιμες / κλωστοϋφαντουργικές ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση θερμοσκληρυνόμενων, θερμοπλαστικών και αφρωδών πολυμερών, καθώς επίσης για την κατασκευή δέρματος, χαρτιού κ.τ.λ.



Σχήμα 2/4. Δομή ινών γυαλιού σε επίπεδη παράσταση (πλέγμα SiO_2)

2.52. Συνήθειες οργανικές ίνες και ίνες προηγμένης τεχνολογίας

Οι ίνες κατατάσσονται επίσης σε φυσικές και τεχνητές. Οι φυσικές ίνες μπορούν να έχουν προέλευση φυτική, ζωική ή ορυκτολογική. Οι χρησιμοποιούμενες φυτικές ίνες προέρχονται από σπόρους (όπως βαμβάκι), από καλάμια (όπως λίνο, γιούτα, κάνναβις, ραμί) και από φύλλα (όπως σιζάλ) και αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη. Οι ζωικές ίνες προέρχονται από μέταξα ή μετάξι (που παράγεται από τον μεταξοσκώληκα), από έριο (δηλαδή το τρίχωμα του προβάτου) και από ζωικές οικογένειες, κυρίως από το τρίχωμα της οικογένειας αιγών (μοχαί, κασμήρ) και της οικογένειας καμήλων (καμηλό, λάμα, αλπακά, βικούνα, γκουανάκο). Οι ίνες των δύο τελευταίων κατηγοριών αναφέρονται και ως μαλλί με την ευρύτερη έννοια και αποτελούνται από μια κατηγορία πρωτεϊνών, τις κερατίνες. Οι τεχνητές ίνες διακρίνονται σε ίνες προερχόμενες από φυσικά οργανικά πολυμερή, από συνθετικά οργανικά πολυμερή και από ανόργανα υλικά. Κατά μια άλλη κατάταξη αντί της έννοιας τεχνητές ίνες, χρησιμοποιείται η έννοια χημικές ίνες. Αυτές περιλαμβάνουν τις ίνες που προέρχονται από φυσικά οργανικά πολυμερή ή από συνθετικά οργανικά πολυμερή [1, 33].

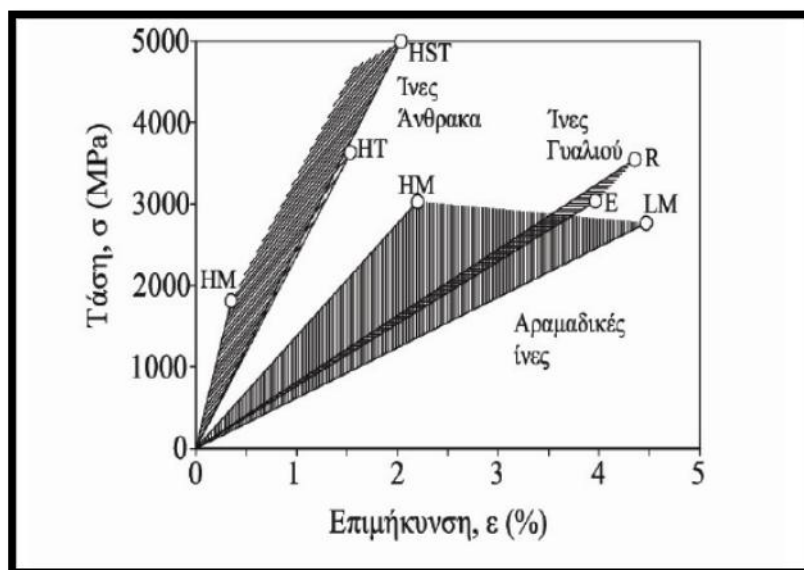
Οι φυσικές ίνες έχουν χρησιμοποιηθεί από αρχαιότατους χρόνους, ενώ οι συνθετικές ίνες πρωτοεμφανίστηκαν πριν από περίπου 100 χρόνια με την ανακάλυψη της τεχνητής μετάξας. Αρχικά οι συνθετικές ίνες απέβλεπαν κυρίως σε απομίμηση ή σε εναλλακτική δυνατότητα σε σχέση με τις φυσικές ίνες. Ο στόχος όμως αυτός άλλαξε στις ίνες τρίτης γενιάς. Οι ίνες αυτές αποτελούν νέα υλικά υψηλών αποδόσεων και λειτουργιών που παίζουν σημαντικό ρόλο στα διάφορα πεδία της υψηλής τεχνολογίας. Ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλών αντοχών, όπως αραμιδικές ίνες και ίνες άνθρακα, μπορούν σήμερα να παράγονται από συνθετικά πολυμερή χαμηλού βάρους. Προοδευτικά αναπτύσσονται ποικίλες ίνες με διαφορετικές αποδόσεις και λειτουργίες που διανοίγουν νέο πεδίο, των ινών τέταρτης γενιάς. Τέτοιες ίνες εμφανίζουν αντοχή εφελκυσμού μεγαλύτερη από 2.5 GPa, ενώ το μέτρο ελαστικότητας είναι μεγαλύτερο από 55 GPa. Οι ίνες τρίτης γενιάς χρησιμοποιούνται ήδη σε τομείς όπου απαιτούνται υψηλές αντοχές με χαμηλό βάρος, πράγμα που οδηγεί σε εξοικονόμηση ενέργειας, όπως στον τομέα των μεταφορών (συμβατικά ή διαστημικά μεταφορικά μέσα) ή των σπορ καθώς επίσης και σε άλλους τομείς, όπως της ηλεκτρονικής, μηχανολογίας, ιατρικής, πυρηνικής ενέργειας κ.τ.λ.. Τις επόμενες δεκαετίες αναμένεται μεγαλύτερη υποκατάσταση μετάλλων από υπάρχουσες ή νέες συνθετικές ίνες λόγω μεγαλύτερης αντοχής και μέτρου

ελαστικότητας των τελευταίων σε σχέση μάλιστα και με το χαμηλότερο βάρος τους, της μη διαβρώσεώς τους κ.τ.λ. [1, 6-10].

2.53. Σύγκριση των διαφόρων ινών

Οι διάφορες ίνες χαρακτηρίζονται κυρίως με βάση το διάγραμμα τάσεων - επιμηκύνσεων κατά τη διεύθυνση της ίνας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2/5. Από αυτό το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι οι ίνες άνθρακα έχουν την υψηλότερη αντοχή εφελκυσμού και το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας.

Οι αραμιδικές ίνες παρουσιάζουν μια ινόμορφη δομή, σε μία διάσταση ενώ χαρακτηρίζονται από ανισοτροπία και είναι πάρα πολύ προσανατολισμένες. Οι ίνες άνθρακα χαρακτηρίζονται από υψηλό προσανατολισμό, ανισοτροπία και δομή σε μορφή στοιβάδων σε δύο διαστάσεις. Τέλος, οι ίνες γυαλιού δεν είναι προσανατολισμένες, ενώ έχουν ισοτροπική τρισδιάστατη δομή [1].



Σχήμα 2/5. Διάγραμμα τάσεων - επιμηκύνσεων διαφόρων ινών (Συμβολισμοί: HM-υψηλό μέτρο ελαστικότητας, HST-υψηλή επιμήκυνση, HT-υψηλή αντοχή, LM-χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, E: E-γυαλί, R: R-γυαλί)

2.54. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Ο ρόλος της μήτρας του συνθέτου υλικού συνίσταται:

- στην μεταφορά των δυνάμεων που ασκούνται στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες
- στην μεταφορά των δυνάμεων από ίνα προς ίνα
- στην εξασφάλιση της γεωμετρικής θέσεως των ινών και της εξωτερικής μορφής του κατασκευαστικού αντικειμένου
- στην προστασία των ινών από τις επιδράσεις του περιβάλλοντος

Ως μήτρες χρησιμοποιούνται θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά πολυμερή. Από τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή συνήθως χρησιμοποιούνται ακόρεστος πολυεστέρας και εποξειδικές ρητίνες. Αυτά είναι χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή, έχουν χαμηλό ιξώδες και μπορούν να υποστούν εύκολα επεξεργασία, ενώ αποκτούν τις τελικές ιδιότητες τους με σκλήρυνση (πολυμερισμός, με τον οποίον από τα γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια του πολυμερούς σχηματίζονται διασταυρώσεις πλέγματος / σταυροδεσμοί). Τα θερμοπλαστικά

παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως μήτρες συνθέτων υλικών για διαφόρους λόγους, όπως γιατί κατά την επεξεργασία τους δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση. Θερμοπλαστικά ενισχυμένα με ίνες μικρού μήκους υφίστανται επεξεργασία όπως τα μη ενισχυμένα θερμοπλαστικά. Μία ενδιαφέρουσα κατηγορία αποτελούν τα θερμοπλαστικά ενισχυμένα με ίνες (ή υφάσματα) γυαλιού, στα οποία η μορφοποίηση γίνεται με πίεση. Από την άλλη μεριά, η χρησιμοποίηση ενισχυμένων θερμοπλαστικών σε σύνθετα υλικά υψηλών αποδόσεων, λόγω των υψηλών απαιτήσεων για την θερμοκρασία χρησιμοποιήσεως και την θερμική σταθερότητα του τελικού αντικειμένου, περιορίζεται σε μια σχετικά μικρή κατηγορία αρωματικής δομής θερμοπλαστικών, ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες [1, 8].

Τέτοια θερμοπλαστικά είναι για παράδειγμα η πολυσουλφόνη (PSU), η πολυαιθεροσουλφόνη (PES), ο πολυφαινυλενοαιθέρας (PPE), το πολυφαινυλενοσουλφίδιο (PPS), η πολυαιθεροκετόνη (PEEK και PEK) και τα πολυϊμίδια (PI). Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών τήξεως αυτών των πολυμερών και του υψηλού ιξώδους τήγματός τους υπάρχουν σημαντικά προβλήματα κατά την επεξεργασία συνθέτων υλικών με τέτοιες μήτρες για την κατασκευή αντικειμένων μεγάλων επιφανειών.

Στον Πίνακα 2/4 παρουσιάζονται βασικές ιδιότητες για συνήθεις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες ως μήτρες συνθέτων υλικών.

Πίνακας 2/4. Συγκριτική παρουσίαση ορισμένων θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών

Ιδιότητα	Εποξειδική ρητίνη	Πολυεστερική ρητίνη (ακόρεστος πολυεστέρας)	Φαινολική ρητίνη
Ανθεκτικότητα σε οξέα	Γενικά δεν επηρεάζεται, εκτός από υψηλές συγκεντρώσεις και αέρια, όπως χλώριο και διοξείδιο του θείου	Καλή αντοχή, εκτός από υψηλές συγκεντρώσεις	Προσβάλλεται από ισχυρά οξέα
Ανθεκτικότητα σε αλκάλια	Δεν επηρεάζεται εκτός από υγρή αμμωνία, καυστικό	Προσβάλλεται	Καταστρέφεται από ισχυρά αλκάλια. Μπορεί να προσβληθεί από ασθενή αλκάλια
Ανθεκτικότητα σε διαλύτες	Δεν επηρεάζεται από αλκοόλες και παραφίνες. Προσβάλλεται από χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και κετόνες	Προσβάλλεται	
Απορρόφηση νερού (ισορροπία)	0.1 %	0.2 % Παγίζει στους 100°C	0.1%
Όριο θερμοκρασίας χρήσης	Μπορεί να φθάσει μέχρι 250°C με συνδυασμό της π.χ. με νεολάκη	50-100°C	250°C για μερικούς τύπους

Αναφλεξιμότητα	Μέτρια για αυτοσβενύμενο. Μπορούν να προστεθούν επιβραδυντικά φωτιάς, όμως με μείωση της μηχανικής αντοχής της	Χαμηλή, εκτός εάν προστεθούν επιβραδυντικά φωτιάς, όμως με μείωση της μηχανικής αντοχής της	Καλή αντίσταση
----------------	--	---	----------------

Ως θερμοπλαστική μήτρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνήθη θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο κ.λπ. Θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι κυρίως οι εποξειδικές, οι πολυεστερικές και οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης. Ρητίνες υψηλών αποδόσεων (όπως π.χ. πολυιμίδια) χρησιμοποιούνται για περιπτώσεις που το τελικό αντικείμενο θα πρέπει να ικανοποιεί ακόμη υψηλότερες απαιτήσεις, όπως για παράδειγμα να αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

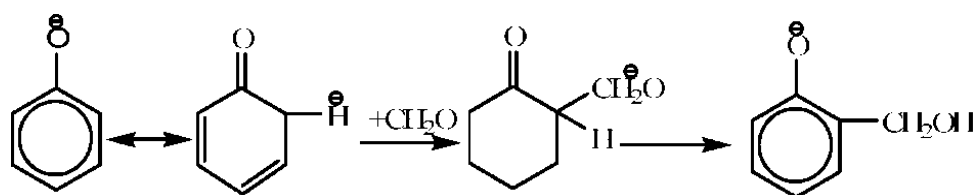
2.6. Συνηθέστερες πολυμερικές μήτρες

2.6.1. Ρητίνες φορμαλδεΐδης

Στις αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως μεταξύ φορμαλδεΐδης και φαινόλης ή ουρίας χρησιμοποιούνται ως καταλύτες οξέα ή βάσεις. Οι παραγόμενες ρητίνες, όπως φέρονται στο εμπόριο, είναι γενικά διαλυτές και μπορούν να τήκονται. Κατά την παραπέρα επεξεργασία τους με ή χωρίς πρόσθετα υφίστανται την κυρίως σκλήρυνση. Κατά τη σκλήρυνση, τα μόρια της ρητίνης με παραπέρα συμπύκνωση σχηματίζουν διασταυρώσεις και έτσι το τελικό προϊόν είναι θερμοσκληρυνόμενο [50].

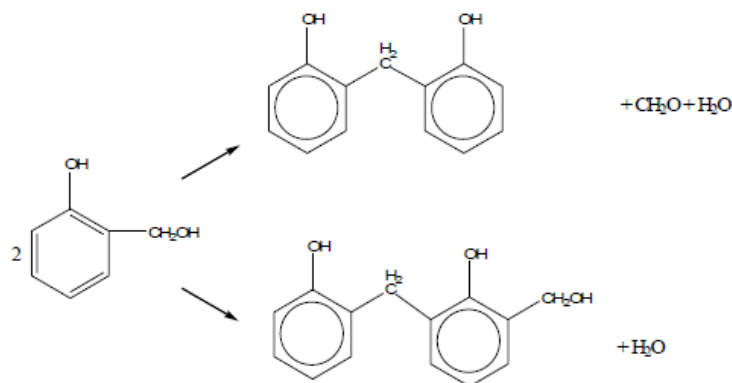
Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη βρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και παρουσία οξέος ονομάζονται νεολάκες (novolac). Αντίστοιχα με υπερστοιχειομετρική αναλογία της φορμαλδεΐδης παρουσία βάσεως, τα προϊόντα ονομάζονται ρεζόλες (resole) (Α' βαθμίδα συμπυκνώσεως), ρεζιτόλες (resitole) (Β' βαθμίδα συμπυκνώσεως) και ρεζίτες (resite) (Γ' βαθμίδα συμπυκνώσεως, όπου στο πολυμερές υπάρχουν ανεπτυγμένες διασταυρώσεις πλέγματος). Η πορεία της αντιδράσεως στην περίπτωση φαινόλης-φορμαλδεΐδης έχει σε γενικές γραμμές ως εξής:

Σε αλκαλικό μέσο (π.χ. NaOH) η φαινόλη βρίσκεται ως φαινολοανιόν, που είναι ικανό να προσλάβει φορμαλδεΐδη με ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση:



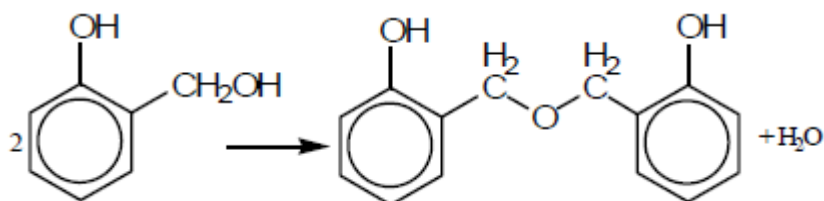
Κατ' αυτήν την αντίδραση (υδροξυμεθυλίωση) η φαινολική υδροξυλική ομάδα κατευθύνει τους μεθυλο-υποκαταστάσεις σε θέσεις ortho και para. Όταν υπάρχει μία περίσσεια φορμαλδεΐδης σχηματίζονται 2, 6- και 2, 4- διμεθυλοφαινόλη, καθώς και 2, 4, 6- τριμεθυλοφαινόλη, οι οποίες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων είναι διαλυτές και μπορούν να απομονωθούν (ρητίνες Α' βαθμίδας). Οι ρητίνες Β' βαθμίδας είναι προϊόντα παραπέρα αντιδράσεως, σχηματιζόμενων γραμμικών μακρομορίων, στα οποία υπάρχουν ελάχιστες ή καθόλου διασταυρούμενες συνδέσεις [1, 34, 50].

Με θέρμανση συμπυκνώνονται οι μεθυλοφαινόλες με σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου. Μία μεθυλοφαινόλη αντιδρά ταχύτερα με ένα δεύτερο μόριο μεθυλοφαινόλης παρά με ένα μόριο φαινόλης.

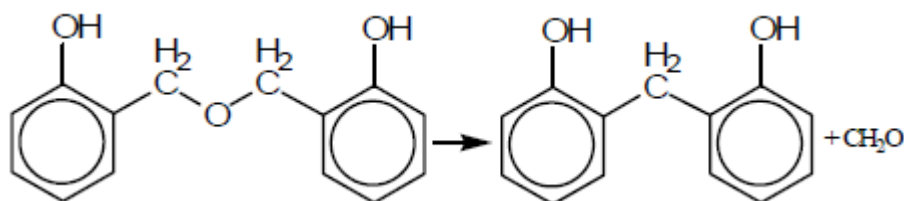


Ακολούθως, η αντίδραση οδηγεί σε σχηματισμό πολλαπλών πυρήνων υδροξυμεθυλοφαινόλης. Η αντίδραση μπορεί να διακοπεί με προσθήκη οξέος. Η παραγόμενη ρεζιτόλη που είναι μείγμα ενός ή πολλών πυρήνων μεθυλοφαινολών δεν είναι σταθερή προς αποθήκευση για μεγάλο χρονικό διάστημα, διότι η συμπύκνωση προχωρεί, με μικρή ταχύτητα, λόγω των μεθυλομάδων. Οι ρεζιτόλες είναι αδιάλυτες σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων.


Η σκλήρυνση των ρεζιτολών γίνεται με θέρμανση περίπου στους 150 °C. Η δομή των παραγόμενων ρεζιτών εξαρτάται από την θερμοκρασία διεξαγωγής της αντιδράσεως. Στους 130 °C η αντίδραση μεταξύ των μεθυλοφαινολών οδηγεί στην δημιουργία αιθερικών γεφυρών και στην παραγωγή νερού:



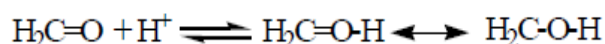
Στους 150 °C η αντίδραση οδηγεί στο σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου μεταξύ των αρωματικών πυρήνων και στην παραγωγή φορμαλδεΐδης:



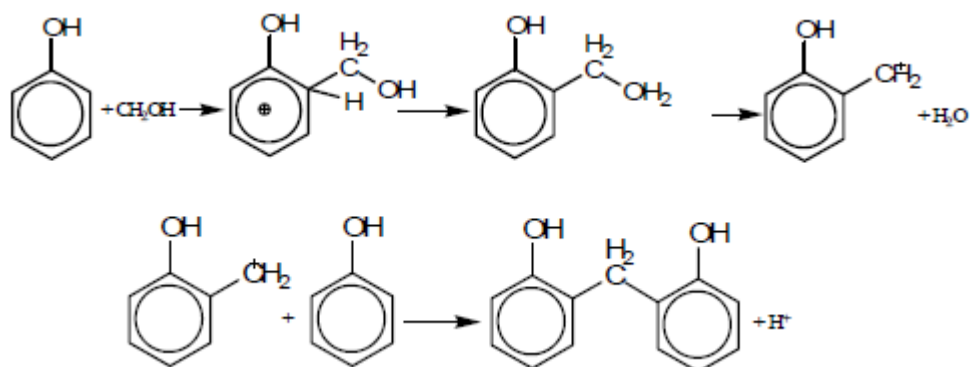
Τελικά σχηματίζεται ένα πολυμερές πλέγματος, διότι οι συνδέσεις των γεφυρών στους αρωματικούς πυρήνες γίνονται συγχρόνως στις θέσεις 2, 6 και 4. Επειδή σε αυτές τις αντιδράσεις η φαινόλη αντιδρά ως τριδραστική και η φορμαλδεΐδη ως διδραστική, η μέση δραστηριότητα των αντιδρώντων ουσιών υπερβαίνει την τιμή 2. Εάν αντί φαινόλης χρησιμοποιηθεί ο- ή ρ- κρεζόλη αυτή αντιδρά μόνο ως διδραστική με συνέπεια να ελαττωθεί η μέση δραστηριότητα των αντιδρώντων. Έτσι μερική αντικατάσταση της φαινόλης με ο- ή ρ- κρεζόλη συντελεί στη ρύθμιση της

πυκνότητας των διασταυρώσεων των ρεζιτών (ο κρεζόλη ).

Σε όξινο μέσο, τα λαμβανόμενα πολυμερή ονομάζονται νεολάκες. Σε όξινο υδατικό διάλυμα (π.χ. με HCl ή οξαλικό οξύ) το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως, και σχηματίζεται ένα μεσομερές κατιόν:



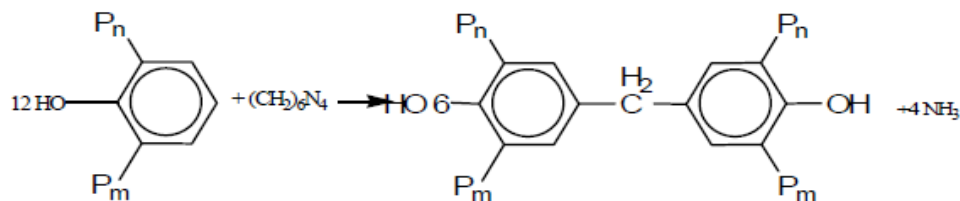
Ακολούθως το καρβένιο - κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο, το οποίο μετατρέπεται σε μια σ - ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλοφαινόλη σε όξινο διάλυμα ευρίσκεται ως οξόνιο - ιόν, που με απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζολίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου:



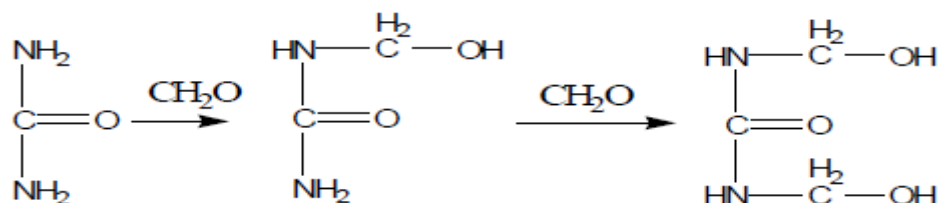
Επειδή τα ιόντα καρβενίου και οξωνίου είναι πολύ δραστικά γίνεται γρήγορα και μη αντιστρεπτά η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου. Έτσι σε αντίθεση προς την αλκαλική συμπύκνωση στην προκειμένη περίπτωση δεν είναι απομονώσιμο κανένα σταθερό ενδιάμεσο προϊόν.

Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται παραπέρα με φορμαλδεΰδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχής σε διασταυρωμένα μακρομόρια τίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης- φορμαλδεΰδης μια περίσσεια φαινόλης. Η παραγόμενη νεολάκη, λόγω της περίσσειας φαινόλης, έχει φαινολικές ακραίες ομάδες. Έτσι, σε αντίθεση με τις ρεζιτόλες, η νεολάκη είναι σταθερή κατά την αποθήκευση για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα [50].

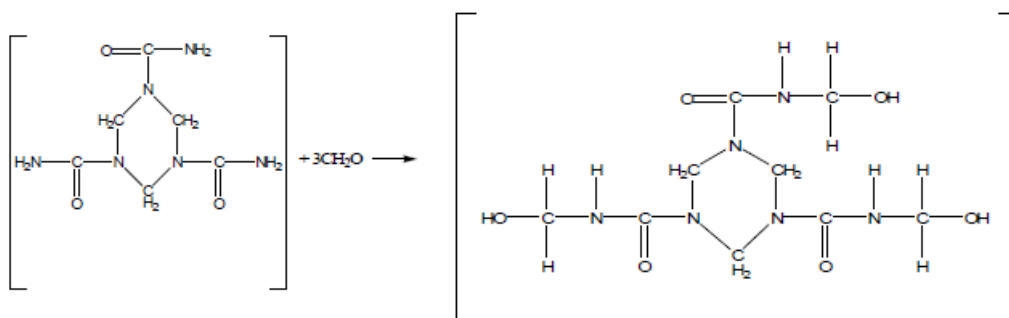
Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης με σκοπό να συνδεθούν οι αρωματικοί δακτύλιοι της νεολάκης μέσω γεφυρών μεθυλενίου. Αυτές οι συνδέσεις γίνονται κατά προτίμηση στη θέση - 4 του φαινολικού συγκροτήματος με απομάκρυνση αμμωνίας:



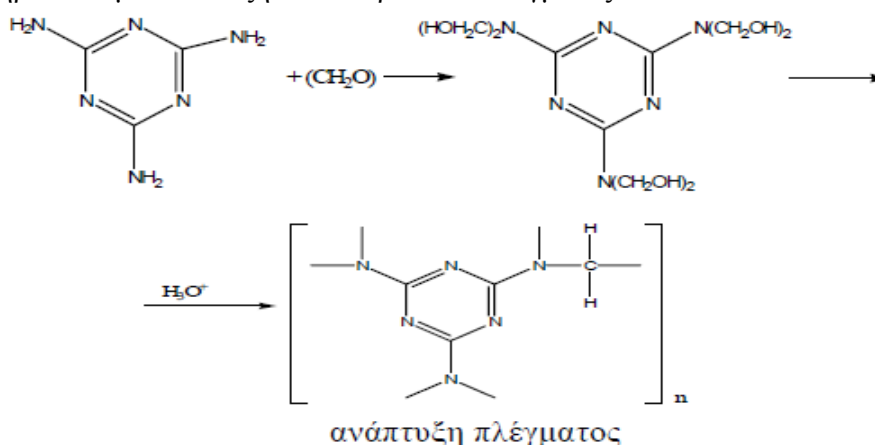
Στην περίπτωση της χρησιμοποίησως ουρίας αντί φαινόλης η πρώτη φάση της αντιδράσεως είναι όμοια, σχηματιζόμενης μονο- ή δι - μεθυλο - ουρίας:



Όταν η σκλήρυνση της ουρίας - φορμαλδεΰδης γίνεται παρουσία οξέος, μετά από διάφορες φάσεις γίνεται κυκλοποίηση και αναπτύσσονται διασταυρώσεις πλέγματος.



Επίσης και στην περίπτωση μελαμίνης-φορμαλδεΐδης η πρώτη φάση της αντιδράσεως οδηγεί στο σχηματισμό μεθυλο-παραγώγου (εξα-μεθυλο-μελαμίνη), που με οξύ σκληρύνεται με ανάπτυξη διασταυρώσεων πλέγματος:



Οι ρητίνες φαινόλης έχουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην επίδραση υγρασίας και καιρικών συνθηκών, ενώ οι ρητίνες ουρίας προτιμώνται για την κατασκευή ελαφρά χρωματισμένων αντικειμένων. Οι ρητίνες μελαμίνης έχουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη θέρμανση και στην υγρασία από τις ρητίνες ουρίας και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διακοσμητικών επιφανειών. Στο Σχήμα 2/6 παριστάνεται ένα διάγραμμα ροής βιομηχανικής παραγωγής φαινολικών ρητινών (πολυμερών) [50].

2.62. Πολυεστερικές ρητίνες (Ακόρεστοι πολυεστέρες)

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται με αντίδραση στοιχειομετρικών ποσοτήτων ακόρεστων οξέων ή ανυδριτών τους με γλυκόλες, με ή χωρίς παρουσία ισχυρά όξινο καταλύτη σε θερμοκρασίες 200 °C ή και υψηλότερες, με ανάδευση και παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας. Το παραγόμενο νερό απομακρύνεται με κατάλληλη κυκλοφοριακή απόσταξη, ενώ στο τέλος της αντιδράσεως εφαρμόζεται κενό προς πλήρη απομάκρυνσή του.

Η σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα γίνεται στην εφαρμογή προς παραγωγή του τελικού αντικειμένου με αλυσωτό πολυμερισμό μηχανισμού ελευθέρων ριζών των διπλών δεσμών c=c της αλυσίδας του μακρομορίου.

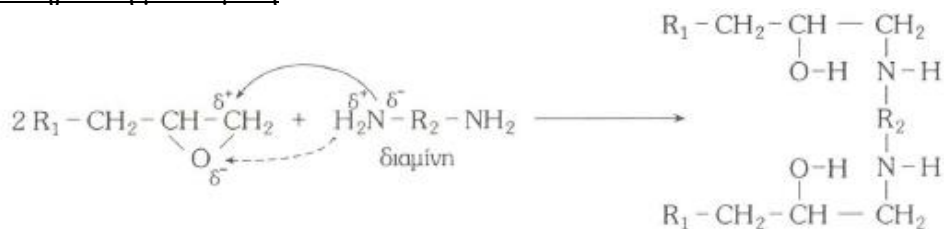
Δεδομένου όμως ότι ο εμπορικός ακόρεστος πολυεστέρας φέρεται διαλυμένος σε κάποιο βινυλικό μονομερές (στυρένιο), κατά τη σκλήρυνσή του γίνεται συμπολυμερισμός των διπλών δεσμών c=c του ακόρεστου πολυεστέρα και του διπλού δεσμού του βινυλικού μονομερούς. Ο ακόρεστος πολυεστέρας χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενισχυμένων πλαστικών με ίνες, ως επικαλυπτικό, κ.τ.λ. [50].

2.63. Πολυεποξείδια (Εποξειδικές ρητίνες)

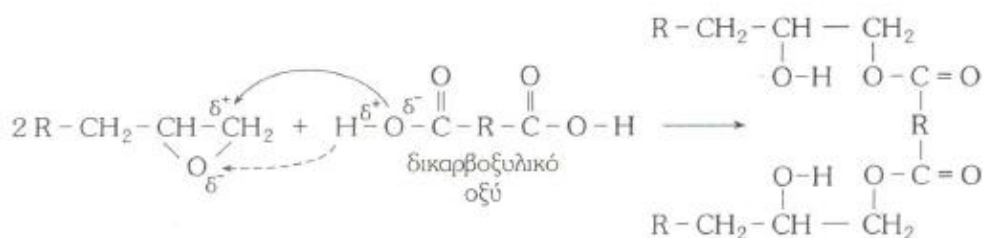
Αρχικά παρασκευάζεται προπολυμερές (δηλαδή πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους) από επιχλωρυδίνη με αλειφατικές ή αρωματικές διόλες, συνήθως διφαινόλη Α με τη βοήθεια αλκαλίων ως καταλυτών. Πρόκειται για ένα μηχανισμό προσθήκης - απόσπασης. Έτσι παρασκευάζονται προπολυμερή εποξειδικών ρητινών με βαθμό πολυμερισμού μικρότερο από 10. Όταν ο βαθμός πολυμερισμού είναι 1 τα προϊόντα είναι υγρά, για τιμές 2 - 4 τα προϊόντα είναι χαμηλού σημείου τήξεως και για τιμές μεγαλύτερες από 4 τα προϊόντα είναι υψηλού σημείου τήξεως. Τα προϊόντα αυτά, που συχνά περιέχουν και πρόσθετα, φέρονται στο εμπόριο με διάφορες εμπορικές ονομασίες. Στο Σχήμα 2/7 παριστάνεται ένα διάγραμμα ροής βιομηχανικής παραγωγής εποξειδικών ρητινών [50].

Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν από τον καταναλωτή πρέπει να υποστούν σκλήρυνση. Με άλλα λόγια πρέπει από τα γραμμικά μόρια της εποξειδικής ρητίνης να δημιουργηθούν διασταυρώσεις, δηλαδή να γίνει ένα πολυμερές πλέγματος (θερμοσκληρυνόμενο). Αυτό γίνεται στην πράξη με την αντίδραση των ακραίων εποξειδικών ομάδων με διάφορους σκληρυντές [1, 5, 19, 45, 50].

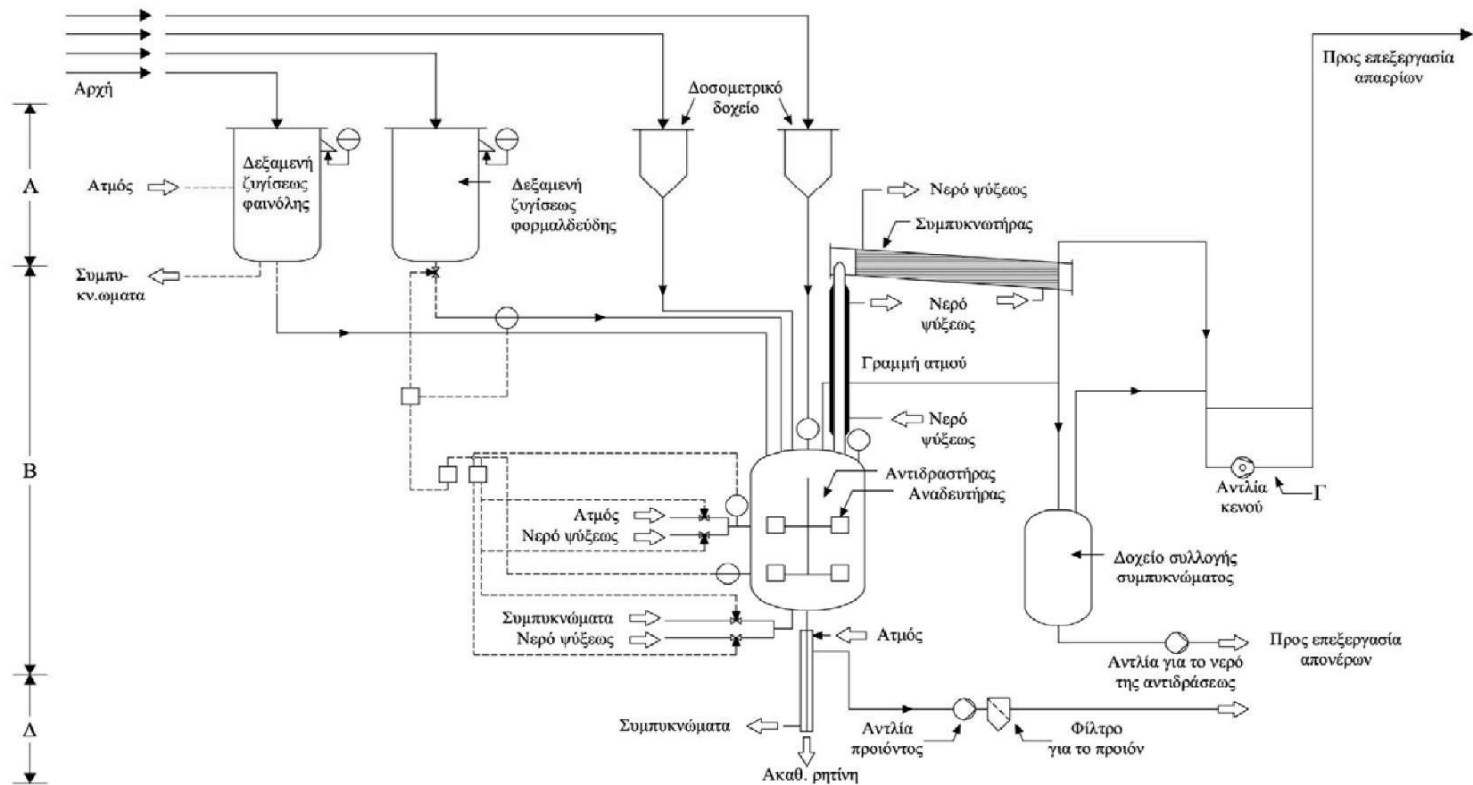
α. σκλήρυνση με διαμίνη



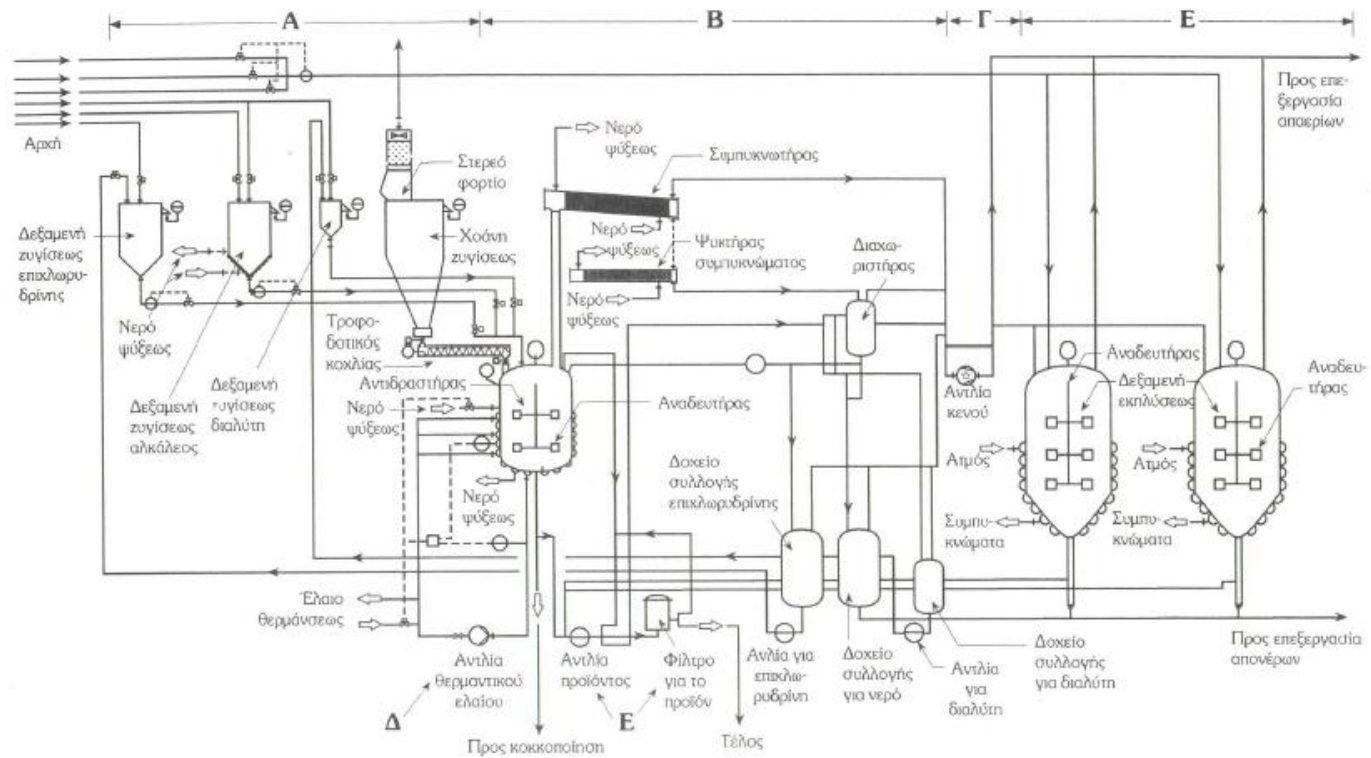
β. σκλήρυνση με δικαρβοξυλικό οξύ



Εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως μήτρες για την κατασκευή σύνθετων υλικών με αυξημένες μηχανικές ιδιότητες.



Σχήμα 2/6. Διάγραμμα ροής βιομηχανικής παραγωγής φαινολικής ρητίνης (A: Δοσομετρικές συσκευές, B: Συσκευή πολυμερισμού, Γ: Συσκευή κενού, Δ: Διηθητική συσκευή)



Σχήμα 2/7. Διάγραμμα ροής βιομηχανικής παραγωγής εποξειδικών ρητινών.

2.7. Κατασκευαστικές μέθοδοι συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας

Η κατασκευή συνθέτου υλικού ακολουθεί μεθόδους χαμηλών πιέσεων, υψηλής πίεσως ή και άλλες όπως περιτύλιξη κτλ.. Προκειμένου για πολυμερές ως φέρον υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο και ελαστομερές. Ανάλογα με το εκάστοτε πολυμερές ακολουθούνται μέθοδοι που προσομοιάζουν με αυτές της μορφοποίησης των απλών πολυμερών, αλλά και άλλων υλικών (όπως η μέθοδος της χυτεύσεως) [1, 29-31].

Γενικά η κατασκευή χυτών αντικειμένων από σύνθετο υλικό με μήτρα από θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές περιλαμβάνει την επιλογή της ρητίνης, την διαπότιση της ίνας οπλισμού με αυτή και την μορφοποίηση με ταυτόχρονη σκλήρυνση, καθώς επίσης και ενδεχόμενη μετεπεξεργασία (π.χ. μετασκλήρυνση). Οι διάφορες μέθοδοι διαφέρουν κυρίως στην τεχνική των συσκευών/διατάξεων για την διαπότιση της ίνας οπλισμού και την μορφοποίηση του τελικού αντικειμένου. Ο κατασκευαστής έχει την δυνατότητα προκειμένου για μεμονωμένα ή μικρού αριθμού αντικείμενα να χρησιμοποιεί απλές συσκευές που όμως η συνολική επεξεργασία συνοδεύεται από μεγάλο χρονικό και εργατικό κόστος. Προκειμένου για μαζική παραγωγή χρησιμοποιούνται ακριβές μηχανές, ενώ η συνολική επεξεργασία γίνεται με ελάχιστο χρονικό και εργατικό κόστος και εξαιρετική και αναπαραγωγίσιμη ποιότητα προϊόντος. Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες υάλου κατασκευάζονται:

- α) με πολύστρωση δια χειρός
- β) με ψεκασμό ινών - ρητίνης
- γ) με χαμηλή πίεση
- δ) με μεθόδους υψηλών πιέσεων (με ή χωρίς θέρμανση)
- ε) με μεθόδους περιτυλίξεως
- στ) με μεθόδους περιστροφικής μορφοποίησης
- ζ) με διαμόρφωση κατατομής (profil) και
- η) με συνεχή πολυστρωμάτωση.

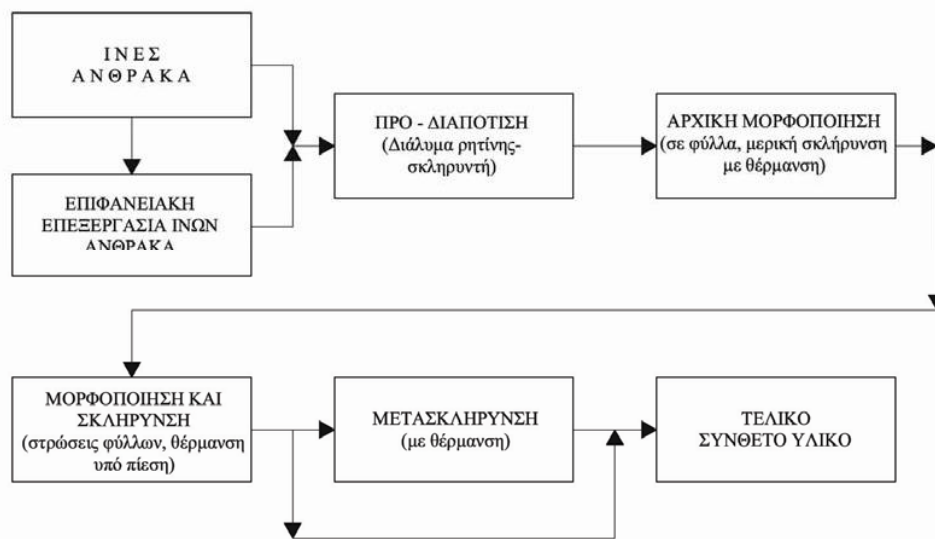
Η κατασκευή συνθέτων υλικών υψηλών αποδόσεων (High Performance Composites) δεν διαφέρει βασικά από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν για τα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες υάλου. Λόγω της κατασκευής τέτοιων συνθέτων υλικών κυρίως ως μιας ή δύο διευθύνσεων των στρωμάτων από τα οποία αποτελούνται με υψηλό ποσοστό της ίνας οπλισμού (περίπου ή πάνω από 50%), καθώς και λόγω των χρησιμοποιούμενων κυρίως ρητινών υψηλής αποδόσεως προτιμούνται οι ακόλουθες τεχνικές πολυστρώσεως:

- α) υγρό θερμοπρεσσάρισμα (για ρητίνες χαμηλού ιξώδους χωρίς χρησιμοποίηση διαλύτη, όπως στις εποξειδικές ρητίνες)
- β) ξηρό θερμοπρεσσάρισμα των "prepreg" και
- γ) περιτύλιξη ινών

Γενικά στα μέταλλα η μορφή της πλάκας (στην οποία καταλήγει η επεξεργασία τους μετά από μία σειρά βημάτων αρχίζοντας από το ορυκτό) θεωρείται το πραγματικά αρχικό κατασκευαστικό υλικό. Στη περίπτωση των ινών άνθρακα μία κατά κάποιο τρόπο ανάλογη επεξεργασία δεν γίνεται για λόγους πρακτικής αναγκαιότητας όπως στα μέταλλα, αλλά κυρίως για λόγους ευκολότερου χειρισμού των ευαίσθητων ινών άνθρακα. Η επεξεργασία αυτή αφορά μία προδιαπότιση "preimpregnation" των ινών με μία ρητίνη. Ο όρος "pre-preg" (που προέρχεται από σύντμηση της προηγούμενης αγγλικής ονομασίας) χρησιμοποιείται για να περιγραφεί αυτή η επεξεργασία. Το "pre-preg" μπορεί να ορισθεί ως ένας «προ-μηχανικά έτοιμος

προς χύτευση» συνδυασμός ινών και ρητίνης που είναι διαθέσιμο με μορφή ταινιών ή φύλλων [1, 35, 40].

Οι ίνες διατίθενται σε μία ποικιλία μηκών από 1 m έως 1000 m (για μεγάλα μήκη χαρακτηρίζονται επίσης και ως «απεριορίστου μήκους») σε δεσμίδες ινιδίων (filament bundles) που αποκαλούνται σχοινιά (tows). Επίσης διατίθενται και οι ίνες μικρού μήκους (chopped fibres) που συνήθως προέρχονται από απομένοντα τμήματα ινών κατά την παραγωγή συνεχών (απεριορίστου) μήκους ινών. Οι ίνες αυτές έχουν μήκος μερικών χιλιοστών (γύρω στα 2mm) και χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα ή μέσα ενισχύσεως θερμοπλαστικών. Φύλλα "pre-preg" κατασκευάζονται από μικρού μήκους ίνες, ενώ συνεχείς ταινίες "pre-preg" κατασκευάζονται από μεγάλου μήκους ίνες. Το δεύτερο είδος υλικού είναι σημαντικά ακριβότερο από το πρώτο. Στο Σχήμα 2/8 φαίνονται οι φάσεις παραγωγής συνθέτου υλικού ινών άνθρακα - θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης με, βάση την μέθοδο της «προ-διαπότισης».



Σχήμα 2/8. Φάσεις παραγωγής συνθέτου υλικού ινών άνθρακα – θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης

2.8. Σύγκριση συνθέτων υλικών με άλλα υλικά και εφαρμογές τους

Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού και μήτρα πολυμερές (συνήθως ρητίνη ακόρεστου πολυεστέρα) χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές της συμβατικής τεχνολογίας, ενώ τα σύνθετα υλικά με αραμιδικές ίνες ή ίνες άνθρακα και μήτρα συνήθως εποξειδική ρητίνη χρησιμοποιούνται κυρίως στην διαστημική τεχνολογία και στην αεροναυπηγική. Πάντως οι εφαρμογές και των δύο τελευταίων κατηγοριών συνθέτων υλικών (τα οποία είναι πολύ ακριβότερα από αυτά με ίνες γυαλιού), ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, επεκτείνονται συνεχώς και σε τομείς της συμβατικής τεχνολογίας (π.χ. στον οικοδομικό τομέα). Τα σύνθετα υλικά με ανόργανες ίνες, όπως ίνες βορίου, είναι σαφώς ακριβότερα από όλες τις προηγούμενες κατηγορίες συνθέτων υλικών με αποτέλεσμα τον περιορισμό των εφαρμογών τους μόνον για ειδικές κατασκευές [1, 23-28]. Γενικά οι τεχνολογικές εφαρμογές των συνθέτων υλικών με ανόργανες ίνες (ίνες άνθρακα, ίνες βορίου) γίνονται προς δύο κατευθύνσεις: για πολύ ελαφρές κατασκευές (όπου χρησιμοποιούνται επίσης και αραμιδικές ίνες) και για υψηλές θερμοκρασίες. Κριτήρια για την επιλογή της ίνας ενισχύσεως του συνθέτου υλικού δεν αποτελεί μόνον η τιμή της, η οποία δίδει σημαντικότατο προβάδισμα στις ίνες γυαλιού, αλλά και οι τιμές των ειδικών μηχανικών αντοχών τους. Μεγάλη ακαμψία (υψηλό μέτρο ελαστικότητας) και υψηλή αντοχή με μικρό βάρος (χαμηλή πυκνότητα) συνηγορούν υπέρ των ινών άνθρακα και των ινών βορίου. Εάν απαιτείται μόνο υψηλή αντοχή με μικρό βάρος, τότε μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και ίνες γυαλιού. Προκειμένου για την γεωμετρία της κατασκευής, για τις ίνες βορίου απαιτείται μία ακτίνα κάμψεως τουλάχιστον 7 mm, ενώ για τις ίνες άνθρακα έως 0.5 mm και για τις ίνες γυαλιού έως 0.2 mm [45].

Γενικά οι ίνες μετάλλων, παρά την υψηλή αντοχή και το υψηλό μέτρο ελαστικότητας τους, καθώς και την καλή θερμική σταθερότητα τους, παρουσιάζουν περιορισμένη πρακτική εφαρμογή λόγω της μεγάλης πυκνότητάς τους και ως εκ τούτου των σχετικά χαμηλών ειδικών μηχανικών ιδιοτήτων τους (αντοχή εφελκυσμού ή μέτρο ελαστικότητας ανοιγμένα προς την πυκνότητα). Τα Whiskers, παρά τις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες τους δεν έχουν ακόμη βρει σπουδαία τεχνολογική εφαρμογή, πράγμα που οφείλεται στο πολύ υψηλό κόστος παραγωγής και στις δυσκολίες επεξεργασίας κατά την χρησιμοποίησή τους. Από τα διάφορα είδη Whiskers ευνοϊκότερες προοπτικές, λόγω και της σχετικά χαμηλότερης τιμής τους, εμφανίζουν τα Whiskers SiC [1, 50].

Συμπληρωματικά με τα προηγούμενα αναφέρονται ορισμένες ακόμη τεχνολογικές εφαρμογές συνθέτων υλικών. Στον τομέα των μεταφορικών μέσων, πέραν από τον τομέα της αεροναυπηγικής, σύνθετα υλικά, κυρίως αυτά με ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται στην κατασκευή σιδηροδρόμων, πλοίων (λόγω και της σταθερότητας τους έναντι διαβρώσεως) και αυτοκινήτων. Προκειμένου για αγωνιστικά αυτοκίνητα χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα για την ενίσχυση τμημάτων, που καταπονούνται έντονα. Στην οικοδομική μόνο οι ίνες γυαλιού βρίσκουν ήδη σημαντική εφαρμογή, όπως σε πλάκες φωτισμού, θόλους φωτισμού, σε ψυκτικούς χώρους (όπου κατασκευάζονται ολόκληροι τοίχοι από σύνθετο υλικό ινών γυαλιού και πολυμερούς λόγω των καλών θερμομονωτικών ιδιοτήτων τους), σε πισίνες και σε χώρους μεγάλης υγρασίας του αέρα (λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητας τους σε διάβρωση). Σύνθετα υλικά, βασιζόμενα σε πολυμερείς ίνες (π.χ. αραμιδικές ίνες, ίνες άνθρακα) και κεραμικά, μπορούν να εφαρμοστούν σε έργα όπως γέφυρες και υδατοφράγματα. Δομικά στοιχεία τέτοιων υλικών ή σε συνδυασμό τους με μπετόν οδηγούν σε ανθεκτικότερες κατασκευές κτιρίων, που ασφαλώς είναι και ανθεκτικότερες έναντι σεισμών [1, 33].

Στην κατασκευή μηχανών αναμένεται μία ανάπτυξη αυτολιπαινόμενων τμημάτων κατασκευαζόμενων με χρησιμοποίηση συνθέτου υλικού ινών άνθρακα σε μήτρα πολυμερούς, τα οποία έχουν πολύ καλές ιδιότητες ολισθήσεως ακόμη και για έντονες καταπονήσεις. Έντονα επιταχυνόμενα τμήματα κινητήρων όπως έμβολα, είναι δυνατόν να κατασκευαστούν με χρήση συνθέτου υλικού ινών βορίου με φέρον υλικό αλουμίνιο.

Στη χημική βιομηχανία χρησιμοποιούνται ήδη δοχεία, σωλήνες και σιλό από σύνθετα υλικά ινών γυαλιού και πολυμερών. Υφάσματα από πολυκρυσταλλικές ίνες ανόργανων οξειδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διηθήσεως για θερμά διαβρωτικά αέρια, υγρά ή τήγματα μετάλλων. Σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα μπορούν να βρουν ευρεία πρακτική εφαρμογή στη κατασκευή συσκευών, καθόσον τοποθετούμενα ως επιφανειακές επικαλύψεις είναι πολύ ανθεκτικά έναντι ισχυρών οξέων και βάσεων. Μία μελλοντική χρησιμοποίηση τους ως «επιφανειακών υλικών» θα ήταν για παράδειγμα στην κατασκευή αντιδραστήρων, οι οποίοι θα μπορούν να θερμαίνονται απευθείας λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του επιφανειακού υλικού, πράγμα το οποίον τεχνικά είναι δυνατό, όμως δυσχεραίνεται η πρακτική εφαρμογή λόγω του υψηλού κόστους του συνθέτου υλικού. Στην ηλεκτροτεχνία αναμένεται τεχνολογική εφαρμογή των ινών άνθρακα σε σύνθετα υλικά όπως στις μοντέρνες γεννήτριες εναλλασσόμενου ρεύματος, όπου λόγω ελαττώσεως του βάρους των ρωτόρων μπορεί να αυξηθεί ο αριθμός των στροφών και η ισχύς. Επίσης οι ίνες BN είναι κατάλληλες για ηλεκτρική μόνωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ένας άλλος τομέας εφαρμογών των συνθέτων υλικών με χρήση αραμιδικών ινών και ινών άνθρακα, πέραν των ινών γυαλιού, είναι ο τομέας των σπορ (κατασκευή σκι, λέμβων, θαλασσιών σκαφών κ.τ.λ.) [15, 23-28].

Συμπερασματικά, τα σύνθετα υλικά έχουν ήδη σημαντικό «παρόν» και αναμένεται να εμφανίσουν σημαντικότερο «μέλλον». Πολλοί θεωρούν ότι τα υλικά του μέλλοντος θα είναι σύνθετα υλικά λόγω των απεριόριστων δυνατοτήτων που εμφανίζονται από τον συνδυασμό ιδιοτήτων άλλων υλικών στο σύνθετο. Προϋπόθεση για μία ευρύτερη ανάπτυξη και εφαρμογή τους αποτελεί όχι μόνον η μείωση του κόστους, ιδιαίτερα για τα σύνθετα υλικά υψηλών αποδόσεων (όπως αυτά με ίνες άνθρακα), αλλά και η βελτίωση της τεχνολογίας κατασκευής τους.

2.9. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2

1. I. Σμιτζής, «Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2002.
2. Carbon Fibers, Filaments and Composites (J. L. Figueiredo, et al., eds.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989.
3. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, I. L., and Goldberg, H. A., Graphite Fibers and Filaments, Springer Verlag, Berlin, 1988.
4. Stover, D., Advanced Composites, 30-40 (Sept./Ott. 1991) Ko, F. K., Ceramic Bulletin, 68(2), 1989, 401-414.
5. Taylor, A. H., Davis, T. S., Ransone, P. O., and Drews, M. J., Proc. of the 74th. NASA/DOD Conf., NASA Conf. Publ. 3097, 1990, 2:455.
6. Reeker, H. G., et al., SAMPE Quaterly, 46-51 (Oct. 1989)
7. Gerteisen, S. R., Proc. 43rd SPE Annual Conf, 1985, 1149-1 151.
8. Electrafil Electrically Conductive Thermoplastics, Bulletin of Akzo Engineering Plastics Inc., Evansville, IN, 1989.
9. Donnet, J. B. and Bansal, R. C., Carbon Fibers, Marcel Dekker Inc., New York, 1984.
10. Boehm, H. P., Advances in Catalysis, (D. D. Eley, et al., eds.), Vol. 16, Academic Press, New York, 1966.
11. Fitzer, E. and Heine, M., in Fibre Reinforcements for Composite Materials (A. R. Bunsell, ed.), Elsevier, 1988.
12. Donnet, J. B. and Guilpain, G., Carbon, 27(5), 1989, 749-757.
13. Whang, W. T. and Liu, W. L., SAMPE Quarterly, 3-9, 1990.
14. Thornel Carbon Fibers and Composites, Bulletin of Amoco Performance Products, Atlanta, GA, 1991.
15. Blair, C. and Zakrzewski, J., SAMPE Quarterly, 3-7, 1991.
16. Stevens, T., "Materials Engineering", 35-38, 1990.
17. Buckley, J. D., Ceramic Bulletin, 67(2), 1988, 364-368.
18. Fitzer, E., Carbon, 25(2), 1987, 163-190.
19. Pierson, H. O., Advanced Techniques for Material Investigation, SAMPE 14 II-4B-2, 1968.
20. Granoff, B., Pierson, H. O., and Schuster, D. M., Carbon, 11, 1973 177-1 87.
21. Manocha, L. M., Bahl, O. P., and Singh, Y. K., Carbon, 29(3), 1991, 351-360.
22. Manocha, L. M. and Bahl, O. P., Carbon, 26(1), 1988, 13-21.
23. Oh, S. M. and Lee, J. Y., Carbon, 26(6), 1988, 769-776.
24. Manocha, L. M., Yasuda, E., Tanabe, Y., and Kimura, S., Carbon, 26(3), 1988, 333-337.
25. Zaldivar, R. J., Kobayashi, R. W., and Rellick, G. S., Carbon, 29(8), 1145-1153, 1991.
26. Economy, J., Yung, H., and Gogeva, T., Carbon, 30(1), 1992, 81-85.
27. Weiss Haus H., Kenig, S., Kastner, E., and Siegman, A., Carbon, 28(1), 1990, 125- 135.
28. Marshall, D., Advanced Composites Engineering, 1991, 14-1 6.
29. Awasthi, S. and Wood, J. L., Ceram. Eng. Sci. Proc., 9(7-8), 1988, 553-560.
30. Pierson, H. O., Handbook of Chemical Vapor Deposition, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992.
31. Lackey, W. J., Ceram. Eng. Sci. Proc., 10(7-8), 1989, 577-584.

32. Starr, T. L., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9(7-8), 1988, 803-812.
33. Stover, E. R. and Price, R. J., *Proc. of the 14th. NASA/DOD Conf.*, NASA Conf. Publ. 3097, 2, 1990, 345-358.
34. Taylor, A. and Ransone, P., *Proc. of the 13th. NASA/DOD Cork*, NASA Conf. Publ. 3054, 1, 1989, 451-455.
35. *Advanced Reinforced Composite Materials*, Semicarb, Bulletin from BP Chemicals (Hitco) Inc., Gardena, CA, 1992.
36. Binegar, G. A., et al., *Proc. of the 73th. NASA/DOD Cork*, NASA Conf. Publ. 3054, 1:281, 1989.
37. Strife, J. R. and Sheehan, J. E., *Ceramic Bulletin*, 67(2), 1988, 369-374.
38. Lewis, S. F., *Materials Engineering*, 1989, 27-31.
39. Ash, B. A. and Bourdeau, R., *Proc. TMS Annual Meeting, High Performance Copper Materials Session*, New Orleans, LA, 1991.
40. Upadhyaya, K., *Journal of Metals*, 1992, 15-18.
41. Okumura, M. et al., *SAMPE Quarter/y*, 1990, 56-63.
42. Evans, R. E., Hall, D. E., and Luxon, B.A., *Proc. 37st. Int. SAMPE Symposium*, 177-190, 1986.
43. Zweben, C., *Journal of Metals*, 1992, 15-23
44. Doychak, J., *Journal of Metals*, 1992, 46-51
45. Luthra, K., and Park, H. D., *J. Am. Ceramic Soc.*, 75(7), 1992, 1889-1898.
46. Kmetz, M. A., Laliberte, J. M., and Suib, S. L., *Ceramic Eng. and Sci. Proc.*, 76th. Annual Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials, 743-751, Am. Ceramic Soc., 1992.
47. Hamling, P. D., *Ceramic Bulletin*, 67(7), 1988, 1186-1189.
48. Plellisch, R., "Advanced Composites", 1992, 37-41.
49. Hunt, M., "Materials Engineering", 1990, 25-28.
50. Ι. Σιμιτζής, Α. Μοροπούλου, «Υλικά», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2003.

3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3.1. Γενική θεώρηση

Χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη οργανικά πολυμερή, αλλά και άλλες πρώτες ύλες όπως την πίσσα, κατόπιν κατάλληλης παραγωγικής διαδικασίας και συγκεκριμένα κατόπιν κατάλληλης πυρολυτικής μεθόδου, επιτυγχάνεται η ελεγχόμενη αποικοδόμηση και η δημιουργία νέου υλικού, που έχει διαφορετική δομή και ιδιότητες σε σχέση με το αρχικό υλικό. Η σημασία των νέων παραγόμενων υλικών δεν περιορίζεται μόνο στο επιστημονικό ενδιαφέρον που αυτά παρουσιάζουν, αλλά πολύ περισσότερο αφορά στην τεχνολογική εφαρμογή τους σε ένα μεγάλο εύρος περιοχών [1].

Από οργανικά πολυμερή με **πυρόλυση** (pyrolysis) σε θερμοκρασία κάτω από 1000 °C παράγονται ανθρακούχα πολυμερή που εκτός από άτομα άνθρακα εξακολουθούν να περιέχουν και άτομα υδρογόνου ή και άλλων στοιχείων που περιέχονταν στο αρχικό πολυμερές. Τα παραγόμενα αυτά οργανικά πολυμερή ονομάζονται επίσης και **πυροπολυμερή** [1]. Εάν η πυρόλυση εξακολουθήσει και πάνω από 1000 °C, τότε απομακρύνονται τα άτομα των υπολοίπων στοιχείων πέρα του άνθρακα και το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως **ανθρακούχο υλικό**. Ο όρος ανθρακούχο υλικό χρησιμοποιείται και ευρύτερα για το παραγόμενο υλικό, άσχετα με τη θερμοκρασία της θερμικής του επεξεργασίας (κάτω ή από πάνω από 1000 °C). Αυτή η θερμική αποικοδόμηση ονομάζεται και **ανθρακοποίηση (carbonization)** [1]. Η ανθρακοποίηση είναι μια διεργασία σχηματισμού υλικού με αυξημένο ποσοστό άνθρακα από οργανικό υλικό, συνήθως με πυρόλυσή του, που καταλήγει σε ένα σχεδόν καθαρό υπόλειμμα άνθρακα σε θερμοκρασίες στους περίπου 1600 K.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τα ανθρακούχα υλικά: ίνες άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα και άμορφο άνθρακα. Όλα αυτά τα υλικά παράγονται από πυρόλυση/ ανθρακοποίηση οργανικών υλικών. Λεπτομερέστερα η θερμική αποικοδόμηση οργανικών υλικών που οδηγεί στην παραγωγή ανθρακούχων υλικών περιγράφεται λεπτομερέστερα στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Πέραν της διεργασίας της πυρόλυσης/ ανθρακοποίησης, η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει και την ηλεκτροχημική οξειδωτική επεξεργασία ινών άνθρακα, την ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε ανθρακούχα υλικά και την χημική εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση σε ανθρακούχα υλικά. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται στα αντίστοιχα επιμέρους υποκεφάλαια.

3.2. Διεργασίες παραγωγής ανθρακούχων υλικών: πυρόλυση / ανθρακοποίηση και γραφίτιοποίηση

3.21. Πυρόλυση / Ανθρακοποίηση

Ο όρος *πυρόλυση* αναφέρεται σε θέρμανση ενός οργανικού υλικού απουσία οξυγόνου, όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αποικοδομήσεως, αλλά και συνθέσεως. Η έννοια *ανθρακοποίηση* αναφέρεται στο τελικό προϊόν της πυρόλυσεως σε υψηλές θερμοκρασίες, που είναι άνθρακας με δομή που προσομοιάζει με γραφιτικές στοιβάδες.

Η πυρόλυση αποτελεί θέρμανση ενός οργανικού υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, απουσία οξυγόνου. Η πυρόλυση (υπό συνθήκες μερικής καύσης), η οποία συνοδεύεται από την καύση οργανικού υλικού υπό συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου, παράγει ένα ευρύ φάσμα υλικών εμπλουτισμένων σε άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, το περιεχόμενο σε άνθρακα (C) αυξάνεται, ενώ το περιεχόμενο σε οξυγόνο (O) και υδρογόνο (H) μειώνεται, καθώς οι λιγνοκυτταρινικές δομές και τα άλλα συστατικά αποικοδομούνται, οδηγώντας στο σχηματισμό χημικά σταθερών αρωματικών δακτυλίων. Καθώς η θερμοκρασία της πυρόλυσης αυξάνεται, αυτοί οι αρωματικοί δακτύλιοι συμπυκνώνονται προς πολυαρωματικούς σχηματισμούς και σχηματίζουν μικροκρυσταλλικές περιοχές με τάξη, προσδίδοντας ακόμα υψηλότερη χημική σταθερότητα στο ανθρακούχο υλικό [7].

Όπως σε όλες τις διεργασίες πυρόλυσης, η ανθρακοποίηση είναι μια περίπλοκη διεργασία κατά την οποία πολλές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, όπως η αφυδρογόνωση, η συμπύκνωση, η μεταφορά -H και ο ισομερισμός. Διαφέρει από την ενανθράκωση (coalification) στο ότι ο ρυθμός (ταχύτητα) αντίδρασης κατά την ανθρακοποίηση είναι κατά τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος. Η τελική θερμοκρασία πυρόλυσης που εφαρμόζεται, ελέγχει το βαθμό ανθρακοποίησης και το υπολειμματικό περιεχόμενο σε ξένα στοιχεία (για T~1200 K το περιεχόμενο σε άνθρακα του υπολείμματος ξεπερνά το 90 % κ. β., ενώ για T~1600 K, αυτό ανέρχεται σε 99% κ.β.) [2].

Η πυρόλυση ορισμένων πολυμερών, όπως του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) / εμπορική ονομασία Plexiglas, οδηγεί σε πλήρη αποικοδόμηση του υλικού, χωρίς σχηματισμό στερεού υπολείμματος. Πολλά οργανικά πολυμερή, κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης μετατρέπονται κατευθείαν σε άνθρακα που ειδικότερα χαρακτηρίζεται ως **εξανθράκωμα** (char), χωρίς να διέλθουν από μια ενδιάμεση υγρή φάση (δηλαδή δεν τήκονται). Τέτοιος άνθρακας είναι και ο **πολυμερής άνθρακας** (polymeric carbon) που αποτελεί μια περίπτωση ανθρακούχου υλικού [1]. Εάν το οργανικό υλικό κατά την προηγούμενη θερμική επεξεργασία διέρχεται από μια υγρή ή πηκτώδη κατάσταση, δηλαδή διέρχεται από μια μεσοφάση (υγρό-κρυσταλλική κατάσταση) πριν από τη μετατροπή του σε άνθρακα, τότε ο τελικά παραγόμενος άνθρακας χαρακτηρίζεται ως **κωκ** (coke) [1].

Το περισσότερο γνωστό εξανθράκωμα (char) είναι ο **ενεργός άνθρακας** (charcoal), ο οποίος είναι άνθρακας παραγόμενος με ανθρακοποίηση ξύλου, όπου το τελευταίο αποτελείται κυρίως από πολυμερείς ίνες (κυταρρίνη) ενωμένη με λιγνίνη.

Επίσης, μια άλλη μορφή πολυμερούς άνθρακα είναι οι **ίνες άνθρακα** (carbon fibers or carbon fibres). Οι πολυμερείς άνθρακες υποτίθεται ότι είναι μια μεγάλης στρέβλωσης μορφή του γραφιτικού κρυστάλλου, που περιέχει περισσότερο ταινίες παρά στοιβάδες. Στους πολυμερείς άνθρακες υπάρχουν δηλαδή πολυαρωματικές στοιβάδες σε παράλληλες θέσεις, αλλά χωρίς να σχηματίζεται ένα ορισμένο

τριδιάστατο πλέγμα. Οι πολυαρωματικές στοιβάδες αυτές καθ' αυτές έχουν ατέλειες. Υπάρχει μια ισχυρή σύνδεση μεταξύ στοιβάδων και μερικές φορές υπάρχουν διασταυρώσεις μεταξύ των ταινιών ή των πλακών, που οφείλονται στον τρόπο τοποθέτησης των πολυαρωματικών στοιβάδων. Γι' αυτό ο πολυμερής άνθρακας δεν μπορεί να μετατραπεί στη γραφική δομή με θερμική επεξεργασία πάνω από 2600 °C, καθ' όσον δεν μπορεί να καταστραφεί η προηγούμενη μορφολογία των ελαττωματικών θέσεων και των συνδέσεων/ διασταυρώσεων των στοιβάδων που συνεπάγονται μεγάλη συνοχή μεταξύ τους. Έτσι ο πολυμερής άνθρακας χαρακτηρίζεται ως μη γραφίτιοποιούμενος άνθρακας [1].

Τα οργανικά υλικά ανθρακοποιούνται, όταν πυρολύονται σε αδρανή ατμόσφαιρα με σταθερό ρυθμό θέρμανσης, καταλήγοντας σε στερεή κατάσταση κατευθείαν (περίπτωση εξανθράκωματος) ή αφού προηγουμένως διέλθουν από μια πλαστική, ιξωδοελαστική κατάσταση (περίπτωση κωκ). Όλα αυτά τα πρόδρομα οργανικά υλικά (precursor materials) συντίθενται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο και σε μερικές περιπτώσεις θείο και άζωτο. Όλα αυτά τα υλικά δείχνουν μια παρόμοια τάση:

- Αρχικά οι οξυγονούχες δραστικές ομάδες ελευθερώνονται και οι ισοδύναμες τους με θείο και άζωτο, σχηματίζοντας CO₂, H₂O, H₂S, κτλ.
- Στη συνέχεια οι αλειφατικές ομάδες CH απομακρύνονται σχηματίζοντας πίσσες (tars). Αυτές οι δυο διεργασίες σχηματίζουν ημι-κωκ, μετά το οποίο σχηματίζεται κωκ που χαρακτηρίζεται από υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα.

Μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης, τα υλικά μπορούν ή όχι να γραφίτιοποιηθούν αν θερμανθούν περαιτέρω [3]. Όλα τα φυσικά οργανικά υλικά, όπως το ξύλο, ο φλοιός και ο πυρήνας διαφόρων καρπών μετατρέπονται με πυρόλυση (θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα στους 800 °C περίπου) σε πισσώδη υλικά και άνθρακες. Οι προκύπτουσες ανθρακούχες δομές είναι παραμορφωμένα αντίγραφα της δομής του αρχικού οργανικού υλικού. Τέτοιοι άνθρακες είναι οι ισοτροπικοί άνθρακες. Για τους γραφίτιοποιούμενους, ανισοτροπικούς άνθρακες η κατάσταση είναι τελείως διαφορετική. Τα αρχικά υλικά είναι πετρελαϊκές πίσσες, λιθανθρακόπισσες, λιθάνθρακας και πολυαρωματικές χημικές ενώσεις, όπως το ναφθαλένιο. Κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης αυτά τα αρχικά υλικά περνούν από μια υγρή φάση, το ιξώδες μειώνεται ταχέως με την αύξηση της θερμοκρασίας ώσπου τελείως ξαφνικά το σύστημα στερεοποιείται σε ένα κωκ, ανισοτροπικό σε δομή, με παραλληλισμό στα γραφίτικα επίπεδα που διασφαλίζει την γραφίτιοποίηση όταν λάβει χώρα περαιτέρω θερμική κατεργασία πάνω από τους 2000 °C. Οι άνθρακες που απαιτούνται για υψηλής απόδοσης ηλεκτρόδια είναι εκείνοι που ονομάζονται βελονοειδείς (needle-like), και οι οποίοι έχουν όχι μόνο καλή κρυσταλλικότητα αλλά και πολύ καλά προσανατολισμένη δομή [4, 5].

Η ανθρακοποίηση των αρωματικών H/C καταλύομενη από αλκαλικά μέταλλα προσδιορίζει τον τύπο του κωκ που θα σχηματιστεί. Η ανθρακοποίηση με προσθήκη AlCl₃ ή ενώσεων του αζώτου και του χλωρίου έχει αναφερθεί ότι επιταχύνει το σχηματισμό διαφόρων τύπων κωκ. Αυτά τα πρόσθετα εκτός από το AlCl₃ δίνουν σκληρούς άνθρακες [6]. Χρησιμοποιώντας AlCl₃ ως καταλύτη, οι πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε άνθρακες με διαφορετικές δομές κάθε φορά ανάλογα με την αρχική ένωση που χρησιμοποιείται [4].

Το υλικό που παράγεται από την πυρόλυση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, χαρακτηρίζεται ως εξανθράκωμα ή ως κωκ. Επίσης το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης μπορεί να αναφέρεται με διάφορες ονομασίες, όπως: εξανθράκωμα ορυκτού άνθρακα (charcoal), μικροεξανθράκωμα ορυκτού άνθρακα (micro-charcoal), ανθρακούχα σφαιρίδια (carbonaceous spherules), στοιχειακός άνθρακας

(elemental carbon), μικροκρυσταλλικός γραφίτης (microcrystalline graphite), αιθάλη (carbon black), γραφιτική αιθάλη (graphitic carbon black) κ.λ.π. Η ποικιλία των ονομασιών του υλικού που παράγεται από την πυρόλυση δεν αντανακλά μόνο την πολυπλοκότητα της σύστασής του, αλλά και το εύρος των μεθοδολογιών για την ανάλυση του υλικού και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η ονομασία πυρογενής άνθρακας (pyrogenic carbon) χρησιμοποιείται συχνά για να δηλώσει υλικό εμπλουτισμένο σε άνθρακα που έχει παραχθεί από κάθε είδους μερική καύση ή πυρόλυση φυσικά ή από ανθρωπογενή παράγοντα [7]. Οι διάφορες μορφές του στερεού άνθρακα περιγράφονται λεπτομερέστερα στο Κεφάλαιο 1.

Η πυρόλυση, είναι η θερμική μετατροπή υλικών όπως του κάρβουνου, του βαρύ πετρελαίου, του πισσούχου σχιστόλιθου, κατά την οποία παράγεται ένα μίγμα προϊόντος ρεύματος αερίων, υγρών και στερεών. Οι αποδόσεις και οι συνθέσεις εξαρτώνται άμεσα από τη σύνθεση της πρώτης ύλης. Χημικά θεωρούμενη, η πυρόλυση συνίσταται στον αποπολυμερισμό και παράλληλα στην θερμική αποικοδόμηση των δραστικών ομάδων [8].

Η πυρόλυση των πολυμερών εφαρμόζεται είτε για αναλυτικούς σκοπούς είτε για την παραγωγή χρήσιμων υλικών. Η αναλυτική πυρόλυση στοχεύει στο να συλλεχθούν πληροφορίες για τα μακρομόρια ταυτοποιώντας τα προϊόντα της θερμικής αποικοδόμησης. Η παραγωγή αναβαθμισμένων υλικών (ινών άνθρακα κ.α.) από πολυμερικά πρόδρομα υλικά ή η ανακύκλωση των πολυμερών μέσω αποπολυμερισμού, είναι ο στόχος της εφαρμοσμένης πυρόλυσης. Τόσο στην αναλυτική όσο και στην εφαρμοσμένη πυρόλυση η γνώση των χημικών διεργασιών είναι βασική [9, 10].

Η πυρόλυση, όπως αναλύεται και παρακάτω, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή πολύτιμων προϊόντων, όπως υγρών υδρογονανθράκων. Επιπλέον, η πυρόλυση μπορεί να δώσει σημαντικές ενδείξεις και συμπεράσματα για τη δομή του μητρικού υλικού και έτσι να έχει αξία ως αναλυτική μέθοδος. Επιπρόσθετα, η πυρόλυση είναι το πρώτο βήμα για τις διαδικασίες της καύσης και της αεριοποίησης, κατά τις οποίες το προκύπτον εξανθράκωμα στη συνέχεια αντιδρά με οξυγόνο, ατμούς, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, η γνώση της κινητικής της πυρόλυσης και της κατανομής του προϊόντος είναι μεγάλης σημασίας [8].

Η πυρόλυση του λιθάνθρακα και της βιομάζας έχει εκτεταμένα διερευνηθεί από τα τέλη της δεκαετίας του 1970, ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση σε υγρό προϊόν για να βρεθεί ένα υποκατάστατο του πετρελαίου ή ώστε να παραχθούν χημικές ενώσεις. Για τη βιομάζα προκύπτει μια ευρεία γκάμα υγρών προϊόντων [8].

Οι τεχνολογίες επεξεργασίας ασφάλτου, πετρελαίου και ασφαλτούχου άμμου μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός υψηλού σημείου ζέσεως υπολείμματος ή πίσσας [8].

Η πίσσα κοινώς χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα υγρό υδρογονάνθρακα, ο οποίος έχει σημείο ζέσεως πάνω από 524 °C και ο οποίος προκύπτει ως παραπροϊόν από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου ή της ασφάλτου [8]. Η σχετικά υψηλή της αναλογία σε H/C (περίπου 1,0 σε σύγκριση με 0,5 του κωκ και 0,3 - 0,9 για κάρβουνο) υποδεικνύει ότι θα ήταν δυνατό να παραχθούν υγρά προϊόντα από επιπρόσθετη κατεργασία. Ωστόσο η γνώση της πυρόλυσης της πίσσας είναι περιορισμένη [8].

Η παραγωγή υδρογόνου ή η παραγωγή αερίου καυσίμου μέσω αεριοποίησης είναι ένας άλλος πιθανός δρόμος για τη χρησιμοποίηση της πίσσας. Όταν οι πίσσες θερμαίνονται πριν την αεριοποίηση το μεγάλο πτητικό τους περιεχόμενο απελευθερώνεται, αφήνοντας ένα ανθρακούχο στερεό υπόλειμμα. Έτσι, οι

πληροφορίες για την απόδοση των πτητικών και τη σύνθεση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της ατμόσφαιρας και του τύπου της πίσσας είναι χρήσιμες [8].

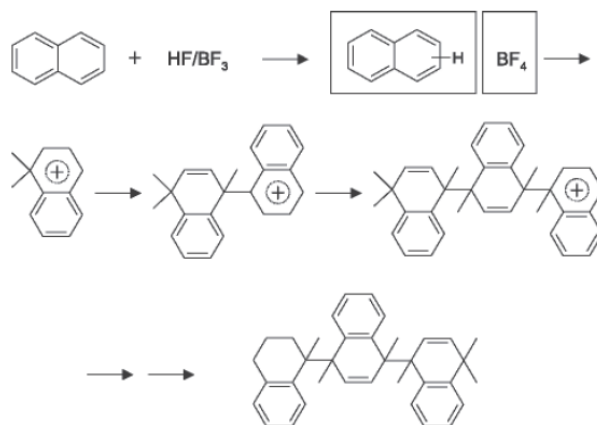
3.22. Καταλυτική ανθρακοποίηση

Οι καταλύτες κυριαρχούν και ελέγχουν τις αντιδράσεις και τη χημεία που σχετίζεται με την ανθρακοποίηση. Οι καταλύτες στην ανθρακοποίηση μπορεί να είναι όξινοι, βασικοί, υδρογονωτικοί, ή αφυδρογονωτικοί ώστε να καταλύουν τις αντιδράσεις συμπύκνωσης / διάσπασης, υδρογόνωσης / αφυδρογόνωσης, οξειδωσης / οξυγόνωσης των προδρόμων υλικών και των ενδιάμεσων και να επηρεάζουν την απόδοση, το ρυθμό και τη φάση της ανθρακοποίησης καθορίζοντας την τελική ανθρακούχα δομή. Μεγάλος χρόνος παραμονής των προδρόμων υλικών και των ενδιάμεσων οδηγεί στην παραγωγή άνθρακα πάνω στους στερεούς καταλύτες, που αποτελεί την κύρια δηλητηρίαση των βιομηχανικών καταλυτών. Μια σειρά από οξέα Lewis όπως FeCl_3 ή AlCl_3 έχουν εξεταστεί για την ανθρακοποίηση. Ο AlCl_3 έχει αναγνωριστεί ως εξαιρετός καταλύτης, ώστε να παράγεται ανισοτροπικός άνθρακας από αρωματικούς υδρογονάνθρακες, εκτός από βενζόλιο, με πολύ μεγάλη απόδοση. Αυτός ο καταλύτης απομακρύνει τις ομάδες αλκυλίων και θείου κατά τις αντιδράσεις διάσπασης. Σε αντίθεση, η ενεργότητα αφυδρογόνωσης, κυρίως με οξέα κατά Lewis αλάτων μετάλλων μετάπτωσης και βάσεις αλκαλίων οδηγεί σε γρήγορη στερεοποίηση, εμποδίζοντας την ανάπτυξη της υγροκρυσταλλικής βαθμίδας προς ισοτροπικούς λιγότερο γραφιτικούς άνθρακες. Τέτοιοι καταλύτες είναι πολύ δύσκολο να ανακυκλωθούν. Τα υπολείμμά τους εμποδίζουν την παραγωγή καθαρού άνθρακα και έτσι η επίδρασή τους στην γραφίτιοποίηση πρέπει να ληφθεί υπόψη [11].

3.23. Καταλυτική σύνθεση μεσοφασικής πίσσας

Η μεσοφασική πίσσα διακρίνεται σε ισοτροπική και ανισοτροπική πίσσα. Κυρίως η ανισοτροπική πίσσα έχει αναγνωριστεί ως πρόδρομο υλικό για υψηλού μέτρου ελαστικότητας ίνες άνθρακα μέσω των σταδίων της σταθεροποίησης, ανθρακοποίησης και γραφίτιοποίησης. Η ισοτροπική πίσσα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομο υλικό για ίνες άνθρακα μέσω αντίστοιχων σταδίων. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δυο προδρόμων είναι ότι η μοριακή διεύθυνση των αρωματικών στοιβάξεων, η οποία διατηρείται κατά την παραγωγή της ίνας, κυριαρχεί στην γραφίτιο δομή κατά μήκος του άξονα της ίνας. Η μεσοφασική πίσσα μπορεί να ικανοποιεί και την μοριακή διεύθυνση και την ικανότητα ινοποίησής (spinnability) της ίνας σε ικανοποιητικό ιξώδες τήγματος. Οι ναφθενικές και οι αλκυλικές ομάδες αποτελούν βασικές ομάδες μεταξύ των αρωματικών μορίων. Τα μοριακά είδη που σχηματίζουν τη μεσοφασική πίσσα ονομάζονται μεσογενή, ενώ τα είδη που εμποδίζουν τη δισκοειδή υγροκρυσταλλική κατάσταση είναι τα μη - μεσογενή. Ορισμένες διεργασίες έχουν προταθεί για την παραγωγή της μεσοφασικής πίσσας. Οι θερμικές διεργασίες έχουν χαμηλή απόδοση και δίνουν την ελάχιστη ποικιλία μεσοφασικών πισσών. Έχουν αναφερθεί καταλυτικές διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί από ερευνητές και η Mitsubishi Gas Chemical Co. ανέπτυξε μια καταλυτική διεργασία σύνθεσης μεσοφασικής πίσσας από αρωματικά είδη, όπως καθαρό ναφθαλένιο, μεθυλοναφθαλένιο και άλλα μίγματα χρησιμοποιώντας HF/BF_3 , έναν ισχυρό Friedel-Craft καταλύτη για αρωματική συμπύκνωση. Ο HF/BF_3 είναι ένας μοναδικός όξινος καταλύτης που επιτρέπει την πλήρη απομάκρυνσή του από το προϊόν και την επαναλαμβανόμενη χρήση λόγω των χαμηλών σημείων ζέσεως και των δυο συστατικών [11]. Το παρακάτω σχήμα περιγράφει την

σχηματική αντίδραση της αρωματικής συμπύκνωσης για την παραγωγή μεσοφασικής πίσσας. Ένας σημαντικός παράγοντας στην παραγωγή μεσοφασικής πίσσας είναι τα δομικά χαρακτηριστικά των αρχικών μορίων, τα οποία «επιβιώνουν» στην παραγόμενη πίσσα και προσδίδουν τις μοριακές διαφοροποιήσεις [11].



Ένα από τα αξιοπρόσεκτα χαρακτηριστικά είναι, ότι η επίπεδη στοιβάξη των μεσογενών μορίων επηρεάζεται έντονα από τους αλκυλικούς υποκαταστάτες στο αρωματικό επίπεδο. Η στοιβάξη είναι επίσης συνάρτηση της θερμοκρασίας και είναι θερμικά αντιστρεπτή ή ανακτήσιμη με ανόπτηση. Η στοιβάξη των μεσογενών φαίνεται να διαδέχεται τα χαρακτηριστικά της στοιβάξης και του προσανατολισμού των εξαγωνικών επιπέδων και οδηγεί σε υψηλού βαθμού ικανότητα γραφίτοποίησης [11].

Σχηματισμός μεσοφάσης:

Οι τεχνικές της οπτικής και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που έχουν εφαρμοστεί σε οργανικά υλικά σε διάφορα στάδια της πυρόλυσης έχουν ρίξει φως στους μηχανισμούς που κάνουν ένα υλικό γραφίτοποιούμενο. Αν και η χημεία της υγρής φάσης είναι περίπλοκη, τα προβλήματα στη κατανόηση του σχηματισμού της μικροδομής σε κωκ και σε γραφίτες, απλοποιήθηκαν από την αναγνώριση που έγινε από τους Brooks και Taylor [5] σχετικά με το μετασχηματισμό της μεσοφάσης, η οποία συμβαίνει στα γραφίτοποιούμενα οργανικά υλικά κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης σε θερμοκρασίες μεταξύ 350 °C και 550 °C. Σε αυτόν το μετασχηματισμό, τα μεγάλα φυλλωτά μόρια που έχουν σχηματιστεί από τις αντιδράσεις της θερμικής αποικοδόμησης και του πολυμερισμού, είναι στοιχισμένα παράλληλα έτσι ώστε να σχηματίσουν έναν οπτικά ανισοτροπικό υγρό κρύσταλλο, γνωστό ως μεσοφάση. Αν και η διάρκεια ζωής της μεσοφάσης είναι περιορισμένη από την μετατροπή της σε ημικωκ, η νηματική στοίχιση των φυλλωτών μορίων που επιτυγχάνεται στο μετασχηματισμό της μεσοφάσης είναι σημαντική για τη θερμική γραφίτοποίηση του πυρολυμένου προϊόντος [12].

Στα πρώτα στάδια της πυρήνωσης και της ανάπτυξης, η μεσοφάση εμφανίζεται ως μικρές σφαίρες, οι οποίες είναι διασπαρμένες στην οπτικώς ισοτροπική μήτρα. Καθώς η πυρόλυση συνεχίζεται, οι σφαίρες μεγαλώνουν και αρχίζουν να βουλιάζουν μέσα στη λιγότερο πυκνή μήτρα. Όταν οι σφαίρες συναντιούνται, μπορεί να συμβεί συσσωμάτωση, ώστε να παραχθούν μεγάλες σταγόνες, οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό της μεσοφάσης [12].

Όταν συνεχιστεί η πυρόλυση της συσσωματωμένης μεσοφάσης, τότε η πλαστική παραμόρφωση παράγει δύο τύπους δομής: Την ινώδη και την μωσαϊκού τύπου δομή. Αυτός ο μετασχηματισμός της μεσοφάσης είναι σημαντικός για το

σχηματισμό προδρόμου υλικού που θα ανθρακοποιηθεί ή θα γραφίτοποιηθεί και η ινώδης δομή είναι σημαντική σε σχέση με την ικανότητα γραφίτοποίησης [12].

Για πολλά χρόνια επιστεύετο ότι η μεσοφάση ήταν αδιάλυτη στους περισσότερους διαλύτες και κυρίως στην κινολίνη, η οποία χρησιμοποιείτο για το διαχωρισμό της από το ισοτροπικό μέσο. Ωστόσο πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι η διαλυτότητα της μεσοφάσης ποικίλλει ανάλογα με το διαλύτη, ενώ η ικανότητα της μεσοφάσης προς τήξη ποικίλλει ανάλογα με την διαδικασία θέρμανσης και εξαρτάται από το πρωτογενές υλικό από το οποίο σχηματίζεται [12].

Ο μετασχηματισμός της μεσοφάσης έχει παρατηρηθεί σε μια ευρεία κλίμακα γραφίτοποιούμενων υλικών όπως:

- Σε λιθάνθρακες, λιθανθρακόπισσες
- Πετρελαϊκές πίσσες, ασφάλτους και υπολείμματα πετρελαίου
- Σε φυσικά βιτουμένα , όπως ο γκιλσονίτης
- Σε πολυμερή, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο
- Σε καθαρές οργανικές ουσίες, όπως το ανθρακένιο, το ναφθαλένιο κ. α. [13].

3.24. Γραφίτοποίηση

Μετά την ανθρακοποίηση, ορισμένα ανθρακούχα υλικά μπορούν να μετατραπούν σε γραφίτικα υλικά (συνθετικός γραφίτης), αποκτώντας δομή που προσομοιάζει πολύ στη δομή του τυπικού γραφίτη (όπως είναι ο φυσικός γραφίτης).

Ως **γραφίτοποίηση** (graphitization) ορίζεται η δημιουργία μιας κανονικής στοιβάξεως των γραφίτικών στοιβάδων. Η γραφίτοποίηση δεν εμφανίζεται ούτε στους γραφίτοποιημένους άνθρακες πριν αυτοί θερμανθούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από 2500 °C. Η θερμοκρασιακή περιοχή πάνω από 2500 °C έως 3000 °C ονομάζεται θερμοκρασιακή περιοχή γραφίτοποίησης. Σε αυτήν τη θερμοκρασία υποτίθεται ότι κενοί χώροι που υπάρχουν στη γραφίτική στοιβάδα αποκτούν έμμεσα αρκετή κινητικότητα για να απομακρύνουν ελαττωματικές θέσεις. Οι γραφίτοποιούμενοι άνθρακες γίνονται μαλακοί, καθώς ελαττώνεται η συνοχή μεταξύ των στοιβάδων και άγουν πολύ έντονα τόσο τη θερμότητα όσο και τον ηλεκτρισμό, διότι έχουν απομακρυνθεί οι θέσεις παγιδεύσεως των ηλεκτρονίων ή της θερμότητας [1]. Θεωρείται ότι η γραφίτοποίηση είναι ο μετασχηματισμός στερεής κατάστασης του θερμοδυναμικά ασταθούς μη - γραφίτικού άνθρακα σε γραφίτη με θερμική ενεργοποίηση. Η γραφίτοποίηση χρησιμοποιείται επίσης για το μετασχηματισμό του μετασταθούς διαμαντιού σε γραφίτη με θερμική επεξεργασία, όπως επίσης και στη μεταλλουργία για το σχηματισμό του γραφίτη από θερμοδυναμικά ασταθή καρβίδια με θερμική αποικοδόμηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέτοιες χρήσεις του όρου γραφίτοποίηση είναι σε συμφωνία με τον παραπάνω ορισμό. Η χρήση του όρου γραφίτοποίηση για την ένδειξη μιας θερμικής επεξεργασίας των υλικών άνθρακα σε θερμοκρασίες $T > 2500 \text{ K}$, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η προκύπτουσα κρυσταλλικότητα είναι λανθασμένη [2].

3.3. Ηλεκτροχημική οξειδωτική επεξεργασία ινών άνθρακα

Η οξείδωση των ινών άνθρακα με χρήση οξειδωτικών διαλυμάτων, όπως νιτρικό οξύ σε θερμοκρασία περίπου 110 °C, όξινο υπερμαγγανικό κάλιο, όξινο διχρωμικό κάλιο, υπεροξείδιο του υδρογόνου και υπερθειικό κάλιο είναι αρκετά αποτελεσματική μέθοδος και βελτιώνει τις διατμητικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών ίνας/ ρητίνης. Αυτές οι οξειδωτικές επεξεργασίες υγρής φάσης είναι ηπιότερες συγκριτικά με τις οξειδωτικές επεξεργασίες αέριας φάσης (ενδεικτικά αναφέρονται η οξειδωτική επεξεργασία σε αέρα ή οξυγόνο, η οξειδωτική επεξεργασία σε αέρια που περιέχουν οξυγόνο, η καταλυτική οξείδωση) και γενικότερα δεν προκαλούν εκτεταμένη διάβρωση και αποικοδόμηση της ίνας άνθρακα [14, 15, 16].

Η οξείδωση των ινών άνθρακα σε ηλεκτρολυτικά λουτρά όξινων και αλκαλικών υδατικών διαλυμάτων είναι περισσότερο ελεγχόμενη οξείδωση και προτιμάται ως διεργασία στη βιομηχανία. Η οξείδωση αυτή μπορεί να διεξαχθεί γαλβανοστατικά και ποτενσιοστατικά. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι υδατικά διαλύματα NaOH, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, KNO₃, NaOCl και διάφορα αμμωνιακά άλατα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [14] η επεξεργασία των ινών σε βασικούς ηλεκτρολύτες οδήγησε σε βελτίωση της εγκάρσιας αντοχής κάμψης (transverse flexural strength) και της διαστρωματικής διατμητικής αντοχής (interlaminar shear strength) των συνθέτων υλικών, εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των επιφανειακών χαρακτηριστικών ομάδων στις ίνες, ενώ η επεξεργασία των ινών σε όξινους ηλεκτρολύτες οδήγησε σε αύξηση της διαστρωματικής διατμητικής αντοχής και ελάττωση της εγκάρσιας αντοχής κάμψης των συνθέτων υλικών, εξαιτίας το μεγάλου επιφανειακού περιεχομένου σε οξυγονούχες ομάδες. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν και τα ανοδικά (οξειδωτικά) δυναμικά στα οποία λαμβάνει χώρα η οξείδωση, για παράδειγμα σε χαμηλά δυναμικά οξείδωσης (χαμηλότερα από 2 V) δημιουργούνται κυρίως υδροξυλικού και καρβονυλικού τύπου χαρακτηριστικές ομάδες στην επιφάνεια της ίνας, ενώ όταν το δυναμικό είναι πάνω από 2.5 V ο βαθμός οξείδωσης επιταχύνεται πολύ και οι ίνες οξειδώνονται επίσης πολύ. Εκτός όμως από την οξείδωση της επιφάνειας των ινών, συχνά παρατηρείται και οξείδωση του εσωτερικού των ινών με το σχηματισμό «οξειδίων μάζας», όταν η ηλεκτροχημική οξείδωση γίνει σε διαλύματα ισχυρών οξέων, κυρίως H₂SO₄ και HClO₄ με μικρή περιεκτικότητα σε H₂O, οξείδια τα οποία εξακολουθούν να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, με ειδική αγωγιμότητα των τροποποιημένων ινών περίπου ίση με εκείνη των αρχικών ινών [17]. Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο υδατικό διάλυμα πρέπει να είναι αρκετή ώστε να είναι δυνατή η ηλεκτρολυτική διεργασία και επίσης, επιπλέον ηλεκτρολύτης θα πρέπει να συμπληρώνεται κατά την πειραματική διαδικασία εξαιτίας της κατανάλωσής του από την ίνα [15]. Η ηλεκτροχημική επεξεργασία των ινών άνθρακα αποτελεί ένα βασικό τμήμα της διδακτορικής διατριβής και αναφέρονται συμπληρωματικά ειδικά βιβλιογραφικά δεδομένα στο Κεφάλαιο 6.

3.4. Ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε ανθρακούχα υλικά

Η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων είναι μια ευέλικτη και οικονομικά συμφέρουσα τεχνική που επιτρέπει τη σύνθεση μετάλλων σε διάφορες μορφολογίες και κατασκευές, συμπεριλαμβανομένου συνεχών μεταλλικών ταινιών και νανοσωματιδίων, και 3D υποστρώματων. Η ηλεκτροαπόθεση μεταλλικών συστάδων (clusters) έχει μια σειρά από υποψήφιες εφαρμογές αιχμής, όπως την καταλυτική ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα (CNT) σε διεργασίες CVD [18-20]. Προκειμένου να ληφθεί μια αξιόπιστη καταλυτική επιφάνεια για CNT και γενικά για την ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα (CNS), όπως νανο-ίνες (nanofibres) ή νανοτοιχώματα (nanowalls), μια ιδιότητα κλειδί είναι η πρόσφυση των συστάδων στο υπόστρωμα. Η πολύ καλή πρόσφυση είναι υποχρεωτική σε καταλυτικές αντιδράσεις, ώστε να αποφευχθεί η συσσώματωση συστάδων κατά τη διάρκεια της θερμικά υποβοηθούμενης διεργασίας. Ωστόσο, κατά την ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα που καταλύεται από μέταλλα, είναι πολύ επιθυμητές οι ιδιότητες των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ υποστρώματος και μεταλλικού καταλύτη, ταυτόχρονα με την ελαχιστοποίηση της κινητικότητας των σωματιδίων του καταλύτη στην επιφάνεια. Καλά προσκολλημένες μεταλλικές επιστρώσεις μπορούν να παραχθούν με ηλεκτροαπόθεση, όταν βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι της επιμετάλλωσης, η επεξεργασία του υποστρώματος και η σύνθεση του ηλεκτρολυτικού λουτρού [21-23]. Από προηγούμενες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι είναι δυνατόν να ληφθούν καλά προσκολλημένες και ομοιόμορφα κατανεμημένες συστάδες νικελίου (Ni) επί ινών άνθρακα προερχόμενων από PAN και πάνω σε χαρτί άνθρακα (carbon paper/εμπορική ονομασία "Paryex") [18, 19]. Η καλή πρόσφυση των ηλεκτρολυτικών συστάδων Ni έχει δοκιμαστεί σε διάφορα πειράματα, μέσω εμβάπτισης, μαγνητικής ανάδευσης, φυγοκέντρισης και υπερήχων σε διαφορετικά υγρά (όπως απιονισμένο νερό, αιθανόλη, ακετόνη, n-βουτανόλη). Παρόλα αυτά, δοκιμές νανο-εγκράαξης (nano-scratch) πραγματοποιήθηκαν σε υποστρώματα επικαλυμμένα με Ni μέσω Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM), με αιχμή από διαμάντι: οι μεταλλικές συστάδες «γδάρθηκαν» (moulted), αλλά δεν αποκολλήθηκαν από την αιχμή του διαμαντιού [19].

Είναι γνωστό ότι ο άνθρακας και το νικέλιο δεν σχηματίζουν σταθερά καρβίδια [24], έτσι ώστε ένας αποδεδειγμένος ισχυρός δεσμός μεταξύ ηλεκτροαποτεθειμένου Ni και υποστρώματος άνθρακα δεν έχει ακόμα καθοριστεί.

Η προσοχή έχει στραφεί στο νικέλιο και τον άνθρακα, επειδή η κοινή χρήση τους είναι ιδιαίτερα ελκυστική. Στην πραγματικότητα, η αξιοσημείωτη καταλυτική δραστηριότητα του Ni και των αμφοτερικών ιδιοτήτων του C, τα καθιστούν ικανά να χρησιμοποιηθούν ευρέως σε καταλυόμενες αντιδράσεις μετάλλου, ως καταλύτη και υλικό υποστρώματος, αντίστοιχα. Παρ' όλα αυτά, η φύση του δεσμού μεταξύ διεπιφανείας μετάλλου / άνθρακα ή μετάλλου / πολυμερούς, έχει ευρέως αξιοποιηθεί σε διάφορες τεχνολογίες, π.χ. μικροηλεκτρονική, σύνθετα υλικά, συγκολλήσεις και τη συσκευασία. Ειδικότερα, μεγάλη ερευνητική προσπάθεια έχει αφιερωθεί στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διεπιφανειακών υλικών με βάση τον άνθρακα, ειδικά του υψηλού προσανατολισμού πυρολυτικού γραφίτη (HOPG), και τις αποθέσεις του μετάλλου [25-28].

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο πιο κατάλληλος όρος για την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης σε ανθρακούχο υπόστρωμα είναι η «ηλεκτροκρυστάλλωση» (electrocrystallisation), που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις διεργασίες στο ηλεκτρόδιο που περιλαμβάνουν τον σχηματισμό στερεής κατάστασης, ως αποτέλεσμα την αναγωγή ιόντων από το διάλυμα, όπως στην περίπτωση της

απόθεσης μετάλλου. Η ηλεκτροκρυστάλλωση αποτελείται από: (i) διάχυση των ιόντων στο διάλυμα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, (ii) σχηματισμό των ροφημένων ατόμων, (iii) σχηματισμό συστάδων των ροφημένων ατόμων, ώστε να σχηματιστεί ένας κρίσιμος πυρήνας απόθεσης και (iv) ενσωμάτωση των ροφημένων ατόμων σε θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (lattice site). Μετά την ηλεκτροκρυστάλλωση, το δεύτερο στάδιο προκύπτει μέσω μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου (charge-transfer reaction), η οποία οδηγεί σε έναν ισχυρό χημικό δεσμό μεταξύ υποστρώματος και αποθεμένου μετάλλου [19].

Απόθεση νικελίου με λουτρό Watts:

Οι επικαλύψεις νικελίου ήταν από τις πρώτες εμπορικά ηλεκτροαποτιθέμενες λεπτές μεταλλικές μεμβράνες [29,30]. Το πρώτο λουτρό νικελίου διατυπώθηκε από τον Watts το 1916 [31], και αυτό το λουτρό χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα, λόγω της απλότητας και του χαμηλού κόστους.

Επικαλύψεις νικελίου που λαμβάνονται μέσω ηλεκτροαπόθεσης χρησιμοποιούνται συνήθως σε βιομηχανικό επίπεδο. Παρέχουν προστασία έναντι της διάβρωσης και αντίσταση στη φθορά μέσω μιας σχετικά οικονομικότερης διαδικασίας. Οι ιδιότητες αυτών των επιστρώσεων, όπως η σκληρότητα, η αντίσταση στη διάβρωση και στη φθορά, καθορίζονται από τη μορφολογία τους (μικροδομή) το περιεχόμενο μεταλλικών προσμίξεων, το μέγεθος κόκκων και το πορώδες [32], τα χαρακτηριστικά που εξαρτώνται από τη σύνθεση του λουτρού ηλεκτρολύτη [33], την πυκνότητα του ρεύματος [34], το pH [35,36], τη θερμοκρασία [37,38] και τα πρόσθετα [39,40].

Σήμερα, πολλά διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση του νικελίου, συμπεριλαμβανομένων των θεικών [33,41], χλωριούχων [36] και σουλφαμικών ηλεκτρολυτών [42]. (Σουλφαμικό οξύ: sulfamic acid or amidosulfonic acid or amidosulfuric acid or aminosulfonic acid.)

Στους ηλεκτρολύτες των λουτρών Watts και τους χλωριούχους ηλεκτρολύτες, οι συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης Ni διαφέρουν στην σύνθεση του ρυθμιστικού διαλύματος, το δυναμικό ηλεκτροαπόθεσης, κ.λπ. [39]. Στους χλωριούχους ηλεκτρολύτες, η ενεργότητα (activity) των ιόντων του Ni^{2+} είναι μεγαλύτερη και το δυναμικό εναπόθεσης μετάλλου είναι χαμηλότερο σε σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες θεικού. Οι ηλεκτροαποθέσεις που λαμβάνονται από χλωριούχους ηλεκτρολύτες σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου έχουν διαφορετική υφή και υψηλότερη εσωτερική (μηχανική) τάση [43] από εκείνα που λαμβάνονται σε Watts ηλεκτρολύτες.

Ο μηχανισμός της αναγωγής Ni^{2+} από διάλυμα θεικού οξέος έχει μελετηθεί εκτενώς από τους Wiart et al. [44-46] χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτες Watts. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η ηλεκτροκρυστάλλωση του ιόντος Ni^{2+} εμφανίζεται σε διάφορα στάδια, και έχουν προταθεί δύο διαδοχικές φαρανταϊκές αντιδράσεις. Η πρώτη περιλαμβάνει το σχηματισμό ιόντων, και η δεύτερη αντιστοιχεί σε μία επακόλουθη αναγωγή σε Ni. Ωστόσο, με την παρουσία του προσφάτως αποθεμένου νικελίου, το ιόν H^+ ανάγεται σε ροφημένο υδρογόνο, H_{ads} , το οποίο συνδέεται έντονα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αναστέλλει την περαιτέρω αναγωγή του μετάλλου [33].

Άλλες τεχνικές αποθέσεως νικελίου:

Εκτός από τις «κλασικές» αποθέσεις νικελίου, ποτενσιοστατικά ή με κυκλική βολταμετρία, πάνω σε ανθρακούχα υποστρώματα, όπως είναι ο υαλώδης άνθρακας [47, 48], ο συμπιεσμένος γραφίτης και οι ίνες άνθρακα προερχόμενες από ίνες PAN [19, 48] που έχουν μελετηθεί, αναφέρεται σε πρόσφατη βιβλιογραφία [49], η

απόθεση νικελίου πάνω σε ένα σχηματισμένη από νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), καθώς και η απόθεση νικελίου σε σπογγώδη άνθρακα (Ni@ carbon sponge) [50]. Προκύπτει ένα νέο τρισδιάστατο πορώδες υλικό, με μικρό κόστος, που παράγεται με ανθρακοποίηση ακολουθούμενη από απευθείας ηλεκτροαπόθεση νικελίου ποτενσιοστατικά. Το υλικό αυτό υπερτερεί λόγω του μεγάλου δικτύου πόρων και επιδεικνύει πολύ καλή ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά, σταθερότητα και αντοχή σε ηλεκτρο-οξείδωση ουρίας, κατατάσσοντάς το ως πιθανό υλικό για εφαρμογή σε κελία καυσίμων [50].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπάρχει και για την «διακόσμηση» (decoration) των νανοσωλήνων άνθρακα και των νανο-διαμαντιών με μεταλλικά νανοσωματίδια. Σε αντίστοιχες έρευνες, μελετάται το σχήμα και το μέγεθος των μεταλλικών κόκκων, αλλά και τα χαρακτηριστικά της επικάλυψης, αξιολογώντας την πυκνότητα των σωματιδίων και τον βαθμό επικάλυψης της ανθρακούχας φάσης. Το πλήθος αυτών των παραμέτρων που μπορούν να μεταβληθούν οδηγεί σε παραγωγή υβριδικών συστημάτων με διαφορετικές χημικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες [51-55]. Ειδικά, έχουν μελετηθεί μακροσκοπικά ευθυγραμμισμένες ίνες από νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), οι οποίες παράγονται από υγρή ινοποίηση υγρού κρυστάλλου με βάση τους SWCNT [56,57] και που έχουν «ντοπαρισθεί» με θείο [58] και έχουν επικαλυφθεί με μέταλλο [59], καθώς και η επίδραση αυτών των διεργασιών στις ιδιότητες αυτών των ινών. Για την δυνατότητα χρήσης αυτών των ινών ως υποστρώματα ηλεκτροδίων, αξιολογούνται οι ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες, καθώς και η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα των ινών αυτών προσεγγίζει αυτή των μεταλλικών συρμάτων. Είναι γνωστό, ότι η βάση μίας ηλεκτροχημικής δράσης είναι η αντίδραση πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία επηρεάζει την απόδοση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ως εκ τούτου, η γνώση των ιδιοτήτων της επιφάνειας είναι μέγιστης σημασίας για την ανάπτυξη νέων ηλεκτροδίων για μπαταρίες, υπερπυκνωτές, αισθητήρες κτλ, βασισμένων σε συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα. Η ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε αυτά τα συστήματα ινών SWCNT γίνονται ποτενσιοστατικά [49].

3.5. Χημική εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση σε ανθρακούχα υλικά

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν μέσω μιας ποικιλίας μεθόδων, η πιο διαδεδομένη από τις οποίες είναι η Θερμική Χημική Εναπόθεση Ατμού (Thermal CVD) [60]. Μέσω CVD και με την χρήση κατάλληλων υποστρωμάτων (με ή χωρίς καταλύτη), μπορεί να παραχθεί άμορφος άνθρακας, πυροάνθρακας, καθώς και μονοτοιχωματικοί, αλλά και πολλαπλών τοιχωμάτων CNTs [61,62]. Για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω CVD είναι απαραίτητη η ύπαρξη καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης, π.χ. Fe, Ni [63,64], που μπορεί να αποτελούν το υπόστρωμα [65] ή μπορεί να έχουν εναποτεθεί πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα (πχ. ενεργό άνθρακα) [66].

Τα νανοϋλικά άνθρακα έλκουν την προσοχή τόσο της επιστημονικής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας, από την ανακάλυψη του φουλερενίου, των νανοϊνών άνθρακα και των νανοσωλήνων άνθρακα στην δεκαετία του '80 και μετέπειτα. Πρόσφατα το ενδιαφέρον αυτό ανανεώθηκε, με στόχο την νέα υποσχόμενη ομάδα νανοϋλικών, εξαιτίας της ανακάλυψης του γραφενίου και του νανο-διαμαντιού. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα των νανο-ανθράκων είναι περιορισμένη ακόμα, κυρίως λόγω της δυσκολίας χειρισμού τους, η οποία καθυστερεί την τεχνολογία αυτών των αξιόλογων υλικών. Μια πιθανή λύση του προβλήματος αυτού μπορεί να αποτελέσει ο συνδυασμός των νανοϋλικών άνθρακα με άλλο αντίστοιχο υλικό άνθρακα ή με διαφορετικά χημικά είδη, ώστε να σχηματιστούν συμπλέγματα ή/ και υβρίδια, που μπορεί να ενσωματωθούν σε πρακτικές εφαρμογές. Παγκόσμια γίνονται ενδιαφέρουσες έρευνες, ώστε να αναλυθεί το συνεργιστικό αποτέλεσμα του συνδυασμού διαφόρων νανοδομών άνθρακα ή του συνδυασμού νανο-ανθράκων με οργανικές και ανόργανες μήτρες σε σύνθετα υλικά. Τα πεδία εφαρμογών για τα συστήματα αυτά ποικίλλουν και κυμαίνονται από τον τομέα ηλεκτρονικής, αποθήκευσης και μετατροπής της ενέργειας, αισθητήρων μέχρι και στον τομέα της βιο-ιατρικής. Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιες εφαρμογές των συστημάτων που βασίζονται στα νανοϋλικά άνθρακα: ως υλικά για προστασία από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία [67-69], ενεργοποιητές [70-72], φωτοβολταϊκά κελιά [73-74], υπερπυκνωτές [75-77], στην κατάλυση [78,79], ως αισθητήρες [80-82], φορείς φαρμάκων και ως ικριώματα για αναγέννηση ιστών [83,84]. Έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες για τον συνδυασμό sp^2 και sp^3 άνθρακα σε αρχιτεκτονική συμπλέγματος υβριδίων [85-89] ή με δομές με πυρίτιο χρησιμοποιώντας τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών [90-91], ενώ οργανικά – ανόργανα σύνθετα έχουν ληφθεί με συνθέσεις χημικές ή/ και ηλεκτροχημικές [92-98].

Η καταλυτική αποικοδόμηση μορίων που περιέχουν άνθρακα, με χρήση μεθανίου, ακετυλενίου, αιθυλενίου, προπυλενίου, βενζολίου, τολουολίου, εξανίου, αλκοόλης και ακετόνης [99, 100] ως πηγή άνθρακα, έχει μελετηθεί, με σκοπό την καθιέρωση μιας συνεχούς διεργασίας που να οδηγεί σε παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα χαμηλού κόστους. Η χρήση του αερίου μεθανίου στη διεργασία καταλυτικής αποικοδόμησης έχει αναφερθεί ως η πιο κατάλληλη σχετικά με τα προαναφερθέντα μόρια, λόγω του γεγονότος ότι το μεθάνιο είναι μία φθηνή πηγή άνθρακα [101], που παράγει λίγο ή πρακτικά καθόλου άμορφο άνθρακα και λόγω του γεγονότος ότι το μεθάνιο έχει μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, αποφεύγοντας την αυτο-πυρόλυσή του (self-pyrolysis) [101,102].

Βάσει ερευνών για το μέσο ρυθμό ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα με καταλύτες σίδηρο, κοβάλτιο και νικέλιο, οι καταλύτες νικελίου έχουν δείξει τους υψηλότερους ρυθμούς [103]. Οι σταθερές διάχυσης του εναποτιθέμενου άνθρακα στη

μάζα των μετάλλων Fe, Co, και Ni δίνονται: 1.1×10^{-7} , 8×10^{-8} και $1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ στους $950 \text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Ο ρυθμός διάχυσης του άνθρακα ακολουθεί την σειρά $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co}$, επειδή είναι συνήθως ανάλογος με τις προαναφερθείσες σταθερές διάχυσης στη μάζα του μετάλλου [104].

3.6. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

1. I.X. Σμιτζής, “Θερμοναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών” (Σημειώσεις για το ΔΠΜΣ του ΕΜΠ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»), Αθήνα, Φεβρουάριος 2004, σελ. 7, 18.
2. K.-H. Köchling, B. McEnaney, F. Rozploch, E. Fitzer, Carbon 20, No 5, 1982, 445-449.
3. A. Oberlin, Carbon 22, No 6, 1984, 521-541.
4. H. Marsh, M. M. Escandell, F. R.Reinoso, Carbon 37, 1999, 363.
5. J. D. Brooks, G. H. Taylor, Carbon 3, 1965, 185-193.
6. R. J. Diefendorf, Comprehensive Composite Materials, 2003, Chapter 1.02, 35-83, Clemson University, SC, USA.
7. M. I. Bird, P. L. Ascough, Organic Geochemistry, 2010.
8. C. Yue, A. P. Watkinson, Fuel 77, 1998, 695-711.
9. M. Blazsó, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 39, 1997, 1-25.
10. Thomas P. Wampler, Applied pyrolysis handbook, Marcel Dekker, Inc, New York, Basel, Hong Kong.
11. I. Mochida, S. –H. Yoon W. Qiao, J. Braz. Chem. Soc., Vol.17, No. 6, 2006, 1059.
12. Hidemasa Honda, Carbon 26, 1988, 139-156.
13. Yozo Korai, Isao Mochida, Carbon 30, 1992, 1019-1024.
14. J.C.M Peng, J.B. Donnet, T.K. Wang and S. Rebouillat, “Carbon Fibers”, Ed. J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng and S. Rebouillat, 3rd ed. Marcel Dekker Inc. 1998, Ch.3, p.161-229.
15. P. Morgan, “Carbon Fibers and their Composites”, Taylor & Francis group, LLC, 2005, Ch.9, p. 347-376.
16. C.A. Frysz and D.D.L. Chung, Carbon 35, 8, 1997, 1111-1127.
17. Δ.Α. Γιαννακουδάκης, «Ηλεκτροχημικές Εφαρμογές», Θεσσαλονίκη 1986-1987, Π. Ζήτη & Σια Ο.Ε., Κεφ.4, σελ. 63-77.
18. T. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, L. Pilloni, E. Salernitano, M.F. De Riccardis, D. Carbone, Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. 13, 2005, 383.
19. M.F. De Riccardis, D. Carbone, Appl. Surf. Sci. 252, 2006, 5403.
20. M.F. De Riccardis, D. Carbone, Th. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano, Carbon 44, 2005, 671.
21. C.M. Reddy, R.S. Gaston, C.M. Weikart, H.K. Yasuda, Prog. Org. Coat. 33, 1998, 225.
22. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry by Southampton Electrochemistry Group, John Wiley & Sons, New York, 1985.
23. J.O.’M. Bockris, Modern Electrochemistry, vols. 1–2, Plenum Press, New York, 1998.
24. T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1990.
25. P. Marcus, C. Hinnen, Surf. Sci. 392, 1997, 134.
26. D.Q. Yang, E. Sacher, J. Phys. Chem. B 109, 2005, 19329.
27. P. Bebin, R.E. Prud’Homme, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 40, 2002, 82.
28. R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, V.E. Curtis, Carbon 39, 2001, 2277.
29. W.H. Remington, U.S. Patent 82, 1868, 877.
30. I. Adams, U.S. Patent 93, 1869, 157.
31. O.P. Watts, Trans. Am. Electrochem. Soc. 23, 1916, 395.

32. Jack W. Dini, *Electrodeposition - The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
33. K.N. Njau, L.J.J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995), 982.
34. A.M. Rashidi, A. Amadeh, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2008), 3772-3776
35. W.G. Proud, E. Gomez, E. Sarret, E. Valles, C. Muller, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995), 770-775.
36. J. Ji, W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, E. Peters, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995), 642.
37. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta* 51 (2006), 2678.
38. M. Holm, T.J. O'Keefe, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000), 1125.
39. D. Mockute, R. Butkiene, O. Nivinskiene, *Russian J. Electrochem.* 37 (2001), 376.
40. T. Mimani, S.M. Mayanna, N. Munichandraiah, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993), 339.
41. K.D. Song, K.B. Kim, S.H. Han, H.K. Lee, *Electrochem. Communications* 5 (2003), 460-466
42. M. Saitou and R. Hashiguchi, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 9404.
43. M. Money, M.E. Baumgartner, O. Leobich, Ch.I. Raub, *Metalloberflaeche* 45 (1991), 77.
44. F. Chassaing, M. Jousselein, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981), 61.
45. F. Chassaing, M. Jousselein, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 157 (1983), 75.
46. R. Wiart, *Electrochim. Acta* 35 (1990), 1587.
47. M. Fleischmann, A. Saraby-Reintjes, *Elect. Acta*, 29, 1984, p. 69-75.
48. M.F. De Riccardis, D. Carbone, V. Martina, M. Rea, B. Bozzini, L. D'Urzo, *Applied Surface Science*, 255, 2009, 4309-4315.
49. E. Tamburri, M. Angjellari, M. Tomellini, S. Gay, G. Reina, T. Lavecchia, P. Barbini, M. Pasquali, S. Orlanducci, *Electrochimica Acta* 157, 2015, 115-124.
50. K. Ye et al., *Journal of Power Sources* 283, 2015, 408-415.
51. S. Orlanducci, I. Cianchetta, E. Tamburri, M.L. Terranova, M.C. Cassania, R. Matassa, M. Rossi, Gold nanoparticles on nanodiamond for nanophotonic applications, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1452, 2012, 13.
52. S. Orlanducci, I. Cianchetta, E. Tamburri, V. Guglielmotti, M.L. Terranova, *Chem. Phys. Lett.* 549, 2012, 51.
53. S. Orlanducci, D. Sordi, E. Tamburri, M.L. Terranova, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 2011, 4882.
54. S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, F. Toschi, M.L. Terranova, M. Lucci, I. Ottaviani, M. Salvato, M. Cirillo, *Nanotechnol.* 10, 2011, 764.
55. E. Tamburri, F. Toschi, V. Guglielmotti, E. Scatena, S. Orlanducci, M.L. Terranova, *J. Nanopart. Res.* 11, 2009, 1311.
56. L.M. Ericson, et al., *Science* 30, 2004, 1447.
57. V. Guglielmotti, E. Tamburri, S. Orlanducci, M.L. Terranova, M. Rossi, M. Notarianni, S.B. Fairchild, B. Maruyama, N. Behabtu, C.C. Young, M. Pasquali, *Carbon* 52, 2013, 356.
58. M. Salvato, M. Lucci, I. Ottaviani, M. Cirillo, E. Tamburri, I. Cianchetta, V. Guglielmotti, S. Orlanducci, M.L. Terranova, M. Pasquali, *Physical Review B* 84, 2011, 233406.
59. M. Salvato, M. Lucci, I. Ottaviani, M. Cirillo, E. Tamburri, S. Orlanducci, M.L. Terranova, M. Notarianni, C.C. Young, N. Behabtu, M. Pasquali, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 86, 2012, 115117.
60. M. Seifi, D.K. Ross, A. Gianasi, *Carbon*, 45, 2007, 1871-1879.

61. H. Kind, J.-M. Bonard, L. Forro, K. Kern, K. Hernadi, L.-O. Nilsson, L. Schlapbach, *Langmuir*, 16, 2000, 6877-6883.
62. L. Delzeit, B. Chen, A. Cassell, R. Stevens, C. Nguyen, M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.*, 348, 2001, 368-374.
63. M. Meyyappan, Growth: CVD and PECVD, in *Carbon Nanotubes- Science and Applications* (ed. M. Meyyappan), CRC, Boca Raton, 2005, pp.100-110.
64. N.K. Reddy, J.-L. Meunier, S. Coulombe, *Mater. Lett.*, 60, 2006, 3761-3765.
65. H. Li, N. Zhao, C. He, C. Shi, X. Du, J. Li, Q. Cui, *Mater. Sci. Eng. A*, 476, 2008, 230-233.
66. Q. Zhang, J. Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur, *Comp. Sci. Tech.*, 69, 2009, 594-601.
67. V.J. Gokhale, O.A. Shenderova, G.E. McGuire, M.L. Rais-Zadeh, *J. Microelectromech. Syst.* 23, 2014, 191.
68. L. Liu, A. Das, C.M. Megaridis, *Carbon* 69, 2014, 1.
69. F. Qin, C. Brosseau, *J. Appl. Phys.* 111, 2012, 61301.
70. L. Kong, W. Chen, *Adv. Mater.* 26, 2014, 1025.
71. U. Kosidlo, M. Omastová, M. Micusik, G. Ciri_c-Marjanovi_c, H. Randriamahazaka, T. Wallmersperger, A. Aabloo, I. Kolaric, T. Bauernhansl, *Smart Mater. Struct.* 22, 2013, 104022.
72. C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* 68, 2008, 1227.
73. W. Sun, T. Peng, Y. Liu, N. Huang, S. Guo, X. Zhao, *Carbon* 77, 2014, 18.
74. V.C. Tung, J.H. Huang, J. Kim, A.J. Smith, C.W. Chu, J. Huang, *Energy Environ. Sci.* 5, 2012, 7810.
75. T. Chen, L.W. Dai, *J. Mater. Chem. A* 2, 2014, 10756.
76. Q. Meng, H. Wu, Y. Meng, K. Xie, Z. Wei, Z. Guo, *Adv. Mater.* 26, 2014, 4100.
77. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 2009, 4889.
78. H. Liu, J. Diao, Q. Wang, S. Gu, T. Chen, C. Miao, W. Yang, D. Su, *Chem. Commun.* 50, 2014, 7810.
79. D.E. Resasco, *Chin. J. Catal.* 35, 2014, 798.
80. E. Prabakaran, K. Pandian, *Food Chem.* 166, 2015, 198.
81. C. Marich, N. Pinna, *Coord. Chem. Rev.* 257, 2013, 3232.
82. E. Llobet, *Sens. Actuators, B* 179, 2013, 32.
83. O. Shenderova, S. Hens, I. Vlasov, J.M. Rosenholm, *Eur. Cell. Mater.* 26 (2013) 97 (SUPPL. 6).
84. P.A. Tran, L. Zhang, T.J. Webster, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 61, 2009, 1097.
85. R. Matassa, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, D. Sordi, M.L. Terranova, D. Passeri, M. Rossi, *J. Appl. Cryst.* 47, 2014, 222.
86. V. Guglielmotti, S. Orlanducci, E. Tamburri, I. Cianchetta, S. Gay, T. Lavecchia, G. Reina, D. Passeri, M. Rossi, M.L. Terranova, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. C*, 3, 2013, 3.
87. V. Guglielmotti, S. Chieppa, S. Orlanducci, E. Tamburri, F. Toschi, M.L. Terranova, M. Rossi, *Appl. Phys. Lett.* 95, 2009, 222113.
88. S. Orlanducci, E. Tamburri, M.L. Terranova, M. Rossi, *Chem. Vap. Deposition* 14 (7-8), 2008, 241.
89. A. Fiori, S. Orlanducci, V. Sessa, E. Tamburri, F. Toschi, M.L. Terranova, A. Ciorba, M. Rossi, M. Lucci, A.S. Barnard, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 2008, 1989.

90. S. Orlanducci, F. Toschi, V. Guglielmotti, I. Cianchetta, C. Magni, E. Tamburri, M. L. Terranova, *Cryst. Growth Des.* 12, 2012, 4473.
91. F. Toschi, S. Orlanducci, V. Guglielmotti, I. Cianchetta, C. Magni, M.L. Terranova, M. Pasquali, E. Tamburri, R. Matassa, M. Rossi, *Chem. Phys. Lett.*, 539–540, 2012, 94.
92. E. Tamburri, V. Guglielmotti, R. Matassa, S. Orlanducci, S. Gay, G. Reina, M.L. Terranova, D. Passeri, M. Rossi, *J. Mater. Chem. C* 2, 2014, 3703.
93. D. Passeri, A. Biagioni, M. Rossi, E. Tamburri, M.L. Terranova, *Eur. Polym. J.* 49, 2013, 991.
94. E. Tamburri, V. Guglielmotti, S. Orlanducci, M.L. Terranova, D. Passeri, M. Rossi, D. Sordi, Nanodiamond triggered organization in fibers of PANI nanocomposites produced by chemical and electrochemical routes: structural features and functional characterizations, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1452, 2012, 26.
95. E. Tamburri, V. Guglielmotti, S. Orlanducci, M.L. Terranova, D. Sordi, D. Passeri, R. Matassa, M. Rossi, *Polymer* 53, 2012, 4045.
96. E. Tamburri, S. Orlanducci, V. Guglielmotti, G. Reina, M. Rossi, M.L. Terranova, *Polymer* 52, 2011, 5001.
97. D. Sordi, S. Orlanducci, E. Tamburri, D. Passeri, M. Lucci, M.L. Terranova, *Carbon* 49, 2011, 2227.
98. F. Toschi, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, M.L. Terranova, A. Di Carlo, A. Reale, C. Falessi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 2010, 8336.
99. K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Sisha, J. Kiricsi, *Appl. Catal. A*, 199, 200, 245.
100. M.A. Ermakova, P.Y. Ermakov, *Catal. Today*, 77, 2002, 225.
101. B.C. Liu, S.C. Lyu, T.J. Lee, S.K. Choi, S.J. Eum, C.W. Yang, C.Y. Park, C.J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 373, 2003, 475.
102. J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, 292, 1998, 567.
103. C.J. Lee, J. Park, J.A. Yu, *Chem. Phys. Lett.* 360, 2002, 250–255.
104. R. Baker, M. Barber, P. Harris, F. Feates, R. Waite, *J. Catal.* 26, 1972, 51–62.

4. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΑΝΘΡΑΚΑ

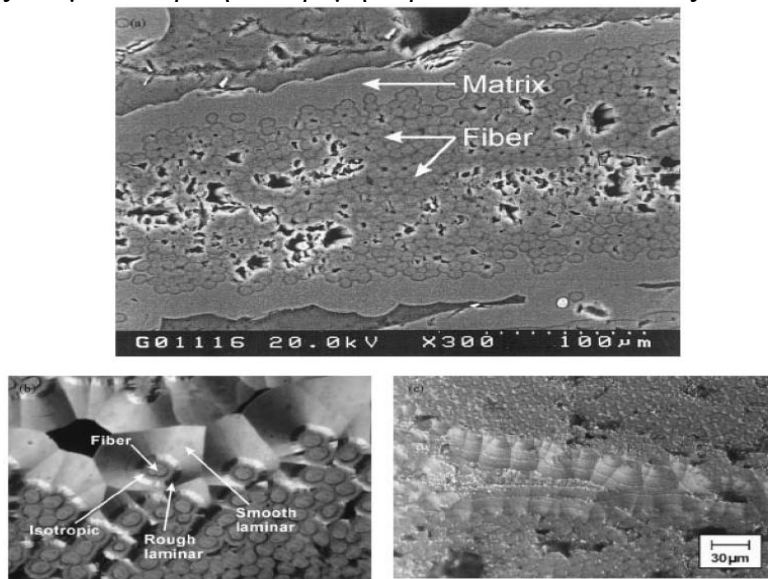
4.1. Γενικά

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα (“C–C”) ή σύνθετα υλικά άνθρακα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, αποτελούνται από συνθετικό καθαρό στοιχειακό άνθρακα. Ο άνθρακας είναι η μοναδική στερεά ουσία, που μπορεί να επιδείξει το μεγαλύτερο εύρος διαφορετικών δομών και ιδιοτήτων, ακόμα και αντιφατικών μεταξύ τους. Ορισμένα ανθρακούχα υλικά μπορεί να είναι εξαιρετικά ισχυρά (υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό), σκληρά και άκαμπτα (υψηλό μέτρο ελαστικότητας), ενώ άλλοι τύποι ανθρακούχων υλικών μπορεί να είναι μαλακά και όλκιμα υλικά. Πολλά ανθρακούχα υλικά έχουν υψηλό πορώδες, εμφανίζουν μεγάλη επιφάνεια, ενώ άλλα είναι αδιαπέραστα από υγρά και αέρια [1]. Τα σύνθετα υλικά C–C μπορούν να ταξινομηθούν ως ενδιάμεση κατηγορία ανάμεσα αφενός στα συμβατικά συνθετικά γραφίτικα υλικά, π.χ. κοκκώδης ηλεκτροδιακός άνθρακας ή πυρολυτικός άνθρακας και αφετέρου στα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα πολυμερή, που χρησιμοποιούνται ως υλικά της αεροναυπηγικής τεχνολογίας. Επειδή τα σύνθετα υλικά C–C μπορούν να περιγραφούν ως ενδιάμεσα υλικά, επιδεικνύουν ιδιότητες που λαμβάνουν τιμές από τις ακραίες ιδιότητες καθεμίας ομάδας υλικών και παρομοίως η τεχνολογία κατασκευής τους προέρχεται από τον συνδυασμό τεχνολογιών κατασκευής της κάθε επιμέρους ομάδας [1–3]. Τα σύνθετα υλικά C–C είναι τα κατ’ εξοχήν υλικά υψηλών θερμοκρασιών, καθώς έχουν θερμική σταθερότητα, υψηλή αντίσταση στο θερμικό σοκ και υψηλή αντοχή και ακαμψία σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών [1, 4, 5]. Τα σύνθετα υλικά C–C ευρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως σε φρένα και συμπλέκτες για αγωνιστικά αυτοκίνητα, ηλεκτρόδια, θερμικές επίπεδες επιφάνειες για ηλεκτρονικές πλακέτες, ιονεναλλάκτες, βιοϊατρικά υλικά, σε αεροναυπηγικές και διαστημικές εφαρμογές [1, 2, 4–8]. Η βιομηχανική παραγωγή των συνθέτων υλικών C–C απαιτεί πολλαπλά στάδια εμποτισμού – ανθρακοποίησης, ενώ για τους πολυκοκκώδεις άνθρακες απαιτούνται δύο μόνο κύκλοι [1, 4]. Επειδή κατά την κατασκευή των συνθέτων υλικών C–C γίνεται πυρόλυση του συνθέτου πολυμερικής μήτρας, είναι απαραίτητο η μήτρα να έχει μεγάλη απόδοση σε άνθρακα. Η νεολάκη, λόγω της αρωματικής δομής της, πληροί την παραπάνω απαίτηση, ενώ επίσης παρουσιάζει και το πλεονέκτημα ότι η θερμική της αποικοδόμηση είναι ελεγχόμενη. Οι φαινολικές ρητίνες όταν ανθρακοποιηθούν, μετατρέπονται σε ένα ισοτροπικό, αδιαπέραστο μαύρο υαλώδη άνθρακα με μεγάλη σκληρότητα και ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες [6, 7, 9, 10]. Τα μέσα ενίσχυσης στα σύνθετα υλικά C–C είναι κυρίως οι ίνες άνθρακα, προερχόμενες από οξειδωτική επεξεργασία ινών πολυακρυλονιτριλίου (PAN) και επακόλουθη πυρόλυση [11]. Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα και υψηλή αντοχή εφελκυσμού και υψηλό μέτρο ελαστικότητας, ιδιότητες που τις καθιστούν ιδανικό μέσο ενίσχυσης [4, 5].

Για πολλές εφαρμογές το ιδανικό δομικό υλικό θα είχε υψηλή αντοχή και ακαμψία, καθώς και χαμηλή πυκνότητα. Για τις εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, το υλικό πρέπει επίσης να διατηρεί τις μηχανικές ιδιότητές του στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες, να είναι ανθεκτικό στα θερμικά σοκ (δηλαδή τις απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας) και να είναι ανθεκτικό στον ερπυσμό. Ίσως καλύτερα από οποιοδήποτε άλλο υλικό, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα ικανοποιούν αυτές τις απαιτήσεις [12,13]. Αυτά τα υλικά είναι τα πιο αναπτυγμένα κεραμικά σύνθετα και περιλαμβάνουν ίνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης μιας μήτρας άνθρακα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4/1. Οι ίνες άνθρακα και η μήτρα είναι εμφανή στο μικροσκόπιο

σάρωσης ηλεκτρονίων και οι κωνικές περιοχές της μήτρας φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο.

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα χρησιμοποιούνται ως υλικά τριβής στα φρένα αεροσκαφών, τις κωνικές αιχμές των βαλλιστικών βλημάτων, τις αιχμές στα υψηλής απόδοσης αεροδιαστημικά οχήματα και ως στροφείς τουρμπινών και σε άλλα, υψηλής θερμοκρασίας, τμήματα μηχανών και πυραύλων [12, 13]. Το εύρος των εφαρμογών έχει διευρυνθεί για να περιλάβει τη θερμική διαχείριση σε ηλεκτρονικά στοιχεία και αγωγούς θερμότητας όπου η πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα ορισμένων σύνθετων άνθρακα – άνθρακα είναι πλεονεκτική. Οι συνέπειες της διεργασίας κατασκευής στη μικροδομή και οι ιδιότητες των συνθέτων αυτών καθώς και μια ιστορική αναδρομή παρατίθενται ακολούθως.



Σχήμα 4/1. Φωτογραφίες από (α) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, (β) οπτικό πολωμένο φως, και (γ) οπτικό μικροσκόπιο για ένα σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα

Ο γραφίτης, δηλαδή η μορφή άνθρακα που έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή, είναι ένα ελκυστικό υλικό για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες σε αδρανή ατμόσφαιρα, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας εξάχνωσής του, της διατήρησης της αντοχής του με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και της χημικής αδράνειάς του. Εντούτοις, η αντοχή και η ανθεκτικότητα του γραφίτη είναι μικρότερες από αυτές που επιδιώκονται σε πολλές δομικές εφαρμογές. Η ενίσχυση με τις ανθεκτικές ίνες άνθρακα, οι οποίες έγιναν διαθέσιμες από τα τέλη της δεκαετίας του '50, βελτιώνει σημαντικά και τη αντοχή και την ανθεκτικότητα.

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα αναπτύχθηκαν αρχικά για τα διαστημικά αεροπλάνα της Πολεμικής Αεροπορίας των Η.Π.Α. και τα προγράμματα Apollo της NASA και έτσι δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση σε αυτά τα υλικά [14]. Μετά από αυτήν την επιτυχία, πραγματοποιήθηκε εκτενής εργασία πάνω στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα στις ΗΠΑ και την Ευρώπη στις αρχές της δεκαετίας του '70, κυρίως για στρατιωτικές εφαρμογές [15-24]. Τα αρχικά σύνθετα υλικά άνθρακα χρησιμοποιούσαν ως πρόδρομο υλικό ίνες τεχνητής μέταξας (rayon) υπό τη μορφή υφασμάτων, με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Η μήτρα προερχόταν είτε από την πυρόλυση φαινολικών και φουρανικών ρητινών, είτε από χημική διαπύκνωση από ατμό (CVI) [17,25]. Από τη δεκαετία του '70 σημαντικές εξελίξεις έχουν πραγματοποιηθεί στην παραγωγή ινών από πίσσα και PAN με υψηλό μέτρο ελαστικότητας για χρήση ως μέσα ενίσχυσης [14,26,27].

4.2. Κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα και επεξεργασίες τους

4.21. Πρόδρομα υλικά

Το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα είναι ένα υλικό μήτρας άνθρακα με ενίσχυση ινών άνθρακα, όπου η φάση της μήτρας άνθρακα σχηματίζεται με πυρόλυση στερεού, υγρού ή αέριου πρόδρομου οργανικού υλικού. Η μήτρα μπορεί να είναι γραφίτοποιημένος ή μη γραφίτοποιημένος άνθρακας, ενώ η ανθρακούχα ενίσχυση είναι σε ινώδη μορφή. Το σύνθετο περιέχει πιθανόν και άλλα συστατικά σε μορφή σωματιδίων ή ινών [7].

Ως ίνες άνθρακα για ενίσχυση της μήτρας άνθρακα κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται ίνες άνθρακα προερχόμενες από οξειδωμένες ίνες πολυακρυλονιτριλίου ή από πίσσα. Το πρόδρομο υλικό για την μήτρα μπορεί να είναι ένας αέριος υδρογονάνθρακας, μία θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη, όπως οι φαινολικές ή φουρανικές ρητίνες, ή μία θερμοπλαστική ρητίνη, όπως η πίσσα ή ένα θερμοπλαστικό πολυμερές [7].

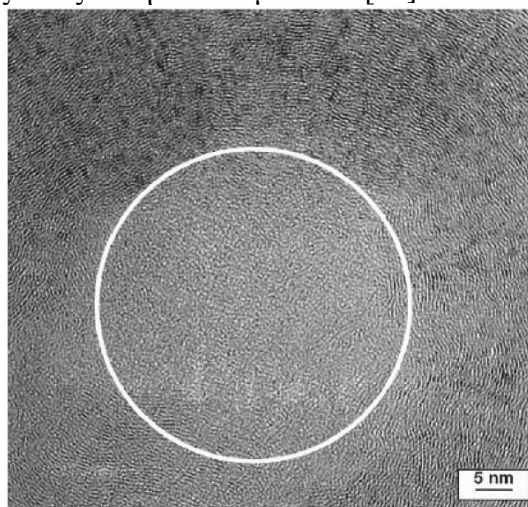
Ίνες άνθρακα:

Για λόγους κυρίως ευκολότερου χειρισμού των ευαίσθητων ινών άνθρακα, οι ίνες άνθρακα, γίνεται προηγουμένως μια κατάλληλη επεξεργασία. Αυτή αφορά μία προδιαπότιση (preimpregnation) των ινών με μία ρητίνη. Ο όρος “pre-preg” (που προέρχεται από σύντμηση της προηγούμενης αγγλικής ονομασίας) χρησιμοποιείται για να περιγραφεί αυτή η επεξεργασία. Το “pre-preg” μπορεί να οριστεί ως ένας «προ-μηχανικά έτοιμος προς χύτευση συνδυασμός» (pre-engineered-ready-to-mould combination) ινών και ρητίνης που είναι διαθέσιμο με μορφή ταινιών (tapes) ή φύλλων (sheets).

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα κατασκευάζονται αρχίζοντας από ίνες άνθρακα προδιαποτισμένες (μορφή “pre-preg”). Οι ίνες άνθρακα συνήθως αποτελούν περίπου το μισό του προ-διαμορφούμενου όγκου. Ο υπόλοιπος χώρος είναι κενός έως ότου διαμορφωθεί η μήτρα άνθρακα, αρχίζοντας είτε με υγρή διαπότιση είτε με την διεργασία αέριου εμποτισμού (ενώ μετέπειτα ακολουθεί πυρόλυση). Η αρχική μήτρα συγκρατεί τις σειρές των ινών μαζί και μεταφέρει τις μηχανικές καταπονήσεις του υλικού στις ίνες.

Πολλοί διαφορετικοί τύποι ινών άνθρακα είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο, για χρήση ως μέσο ενίσχυσης στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα [14, 36]. Οι μηχανικές ιδιότητες, όπως η αντοχή σε εφελκυσμό, και οι φυσικές ιδιότητες, όπως η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, διαφέρουν από τον ένα τύπο ίνας στον άλλο. Για παράδειγμα, οι ίνες από PAN και πίσσα είναι πολύ ανθεκτικότερες και έχουν υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας, σε σχέση με τις ίνες που παράγονται από τεχνητή μέταξα. Ακόμη και για έναν δεδομένο τύπο ινών, οι ιδιότητες και το κόστος εξαρτώνται έντονα από την υψηλότερη θερμοκρασία την οποία υφίστανται οι ίνες κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Οι υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν, σε ένα μεγαλύτερο ποσοστό των γραφίτικών κρυστάλλων της ίνας να προσανατολιστούν με τον κρυσταλλογραφικό c- άξονά τους κατά τον επιμήκη άξονα της ίνας. Δεδομένου ότι οι κρύσταλλοι είναι ιδιαίτερα ανισότροποι, οι ιδιότητες της ίνας ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες επεξεργασίας. Ο αυξημένος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών συνήθως αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας, καθώς επίσης και την ανισοτροπία της ίνας. Οι διάμετροι των ινών είναι συνήθως 7 - 10 μm αλλά οι πολύ μικρότερες ασυνεχείς ίνες, που αποκαλούνται “whiskers”, μπορούν να έχουν

διάμετρο μικρότερη από 1 μm . Τα whiskers άνθρακα που παράγονται από την εταιρεία Applied Sciences, Inc., Cedarville, Ohio έχουν εξαιρετική κρυσταλλική διαύγεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 4/2. Αυτά τα whiskers έχουν πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, πλησιάζοντας αυτή του διαμαντιού [31].



Σχήμα 4/2. Whisker άνθρακα υψηλής κρυσταλλικότητας με τα βασικά επίπεδα να οριοθετούνται παράλληλα στην επιφάνεια, σε σχέση με μια λιγότερο κρυσταλλική περιοχή στο κέντρο.

Τα προ-διαμορφώματα (preforms) συνήθως αποτελούνται από ίνες άνθρακα είτε με συνεχή είτε με τεμαχισμένη μορφή. Οι ίνες είναι συχνά πλεγμένες ως ύφασμα και τα προ-διαμορφώματα κατασκευάζονται εύκολα με την κοπή και την στοίβαξη των στρώματων υφασμάτων. Τα διαδοχικά στρώματα μπορεί να στρέφονται κατά 30° ή 45° μεταξύ τους, έτσι ώστε οι ίνες να προσανατολίζονται σε διάφορες κατευθύνσεις, αν και συνήθως χρησιμοποιούνται οι προσανατολισμοί $0 - 90^\circ$. Τέτοια δισδιάστατα προ-διαμορφώματα παράγουν σύνθετα υλικά που έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού, μέτρο ελαστικότητας και αγωγιμότητα στο επίπεδο που είναι παράλληλο προς στα στρώματα υφασμάτων. Οι ιδιότητες κατά τον κάθετο άξονα ως προς αυτά τα επίπεδα έχουν πολύ χαμηλότερες τιμές. Η τρισδιάστατη ύφανση και άλλες διεργασίες ύφανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσανατολίσουν κάποιες ίνες στην εγκάρσια κατεύθυνση, εάν η εφαρμογή για την οποία προορίζονται απαιτεί σχεδόν ισοτροπικές ιδιότητες. Η τρισδιάστατη ύφανση όμως παρουσιάζει το μειονέκτημα της δυσκολότερης διαπότισης με ρητίνη από τήγμα ή από διάλυμά της.

Τα προ-διαμορφώματα επίσης, γίνονται συνήθως με τις διαδικασίες συμπίεσης και μορφοποίησης πηλού. Οι ίνες ή τα whiskers σε τέτοια προ-διαμορφώματα δεν βρίσκονται όλα μέσα σε ένα επίπεδο και έτσι τα προ-διαμορφώματα δεν είναι τόσο ανισότροπα όσο τα δισδιάστατα. Παλαιότερα, τα προ-διαμορφώματα για τα φρένα κατασκευάζονταν με την τοποθέτηση του υφάσματος των ινών από πάνω, αλλά οι εκτιμήσεις και η επιθυμία για βελτιωμένες ιδιότητες στην εγκάρσια διεύθυνση οδήγησε στη χρήση προ-διαμορφωμάτων χωρίς υφάσματα. Τα τελευταία περιέχουν συνήθως χαμηλότερο ποσοστό ινών από τα υφάσματα επικαλύψεων που μπορεί να είναι τόσο υψηλό όσο 60 vol.% [14, 27].

Πρόδρομες πολυμερικές μήτρες:

Η επιλογή κατάλληλης πρόδρομης μήτρας για το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα είναι πολύ σημαντική και οι ακόλουθοι παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπ' όψιν:

1. Η απόδοση σε άνθρακα πρέπει να είναι υψηλή, με συνεπακόλουθη χαμηλή απώλεια βάρους κατά την ανθρακοποίηση.
2. Το πρόδρομο υλικό, υγρό ή από τήγμα, πρέπει να έχει χαμηλό ιξώδες για να διευκολύνεται η εισχώρηση μέσα στην μήτρα.
3. Το πρόδρομο υλικό, υγρό ή από τήγμα, πρέπει να διαβρέχει εύκολα τις ίνες άνθρακα, που αποτελούν το μέσο ενίσχυσης.
4. Η ανθρακοποίηση της μήτρας πρέπει να παράγει κατά προτίμηση μικροδομή κωκ. [7]

Απόδοση σε άνθρακα των πολυμερών:

Η απόδοση σε άνθρακα μπορεί να υπολογισθεί εύκολα με ζύγιση ενός πολυμερούς πριν και μετά από θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα, μέχρι π.χ. 1000 °C. Με αυτόν τον τρόπο, υπολογίζεται η απόδοση σε άνθρακα ως ο λόγος βάρους του ανθρακούχου υπολείμματος προς το αρχικό βάρος του πρόδρομου πολυμερούς. Στον Πίνακα 4/1 εμφανίζονται τυπικά παραδείγματα για διάφορες πρόδρομες πολυμερικές ενώσεις.

Πίνακας 4/1. Αποδόσεις σε άνθρακα διαφόρων πολυμερικών προδρόμων υλικών [12].

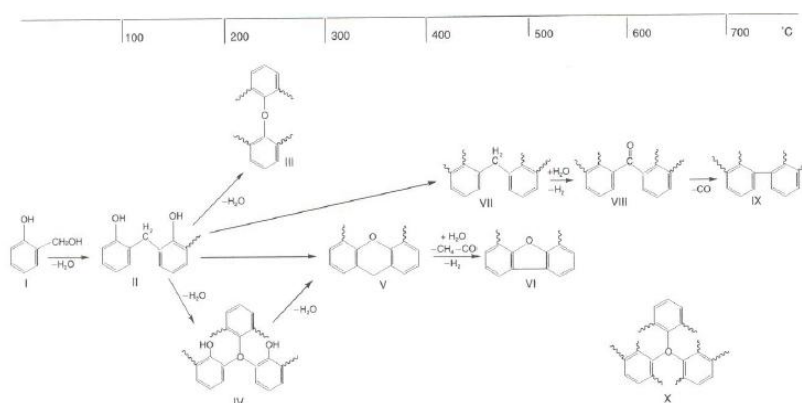
Πρόδρομα πολυμερή	Απόδοση σε άνθρακα (% κ.β.)	Σχόλια
Λιθανθρακόπισσα (coal tar pitches)	50	Υψηλή απόδοση σε κωκ (coke)
Πετρελαϊκά κλάσματα	<i>ποικίλλει</i>	
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	42	
Ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΰδης	52	Υψηλή απόδοση σε εξανθράκωμα (char)
Εποξειδωμένη ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΰδης	50	
Ρητίνη φαινόλης - βενζαλδεΰδης	37	
Οξειδωμένο πολυστυρένιο	55	
Πολυ(φουρφουρλική αλκοόλη)/ ρητίνη	50	
Πολυ(βινυλική αλκοόλη)	50	
Πολυακρυλονιτρίλιο	44	
Κυτταρίνη (cellulose)	20	
Ελαστομερές πολυβουτυλενίου	10	Μέτρια απόδοση σε εξανθράκωμα
Οξική κυτταρίνη (cellulose acetate)		
Ρητίνη μελαμίνης – φορμαλδεΰδης		
Πολυ(οξικό βινύλιο)		Αμελητέες αποδόσεις
Τυπική εποξειδική ρητίνη		

Πολυστυρένιο	5	
Πολυαμιδία		
Πολυαιθυλένιο		
Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο		

Η απόδοση σε άνθρακα δεν επηρεάζεται από το αν το πολυμερές είναι θερμοπλαστικό ή θερμοσκληρυνόμενο, γραμμικό ή διασταυρωμένο, αλλά από την ικανότητά του να γίνονται κυκλοποιήσεις, σύντηξη δακτυλίου ή συνενώσεις αλυσίδων στην έναρξη της ανθρακοποίησης. Γενικά, οι ρητίνες πρέπει να έχουν υψηλό βαθμό αρωματικών δακτυλίων (high degree of aromaticity) και υψηλό μοριακό βάρος. Δεν πρέπει να περιέχεται παραπάνω από ένα άτομο άνθρακα ανάμεσα στους αρωματικούς δακτυλίους, καθώς οι σχάσεις των αλυσίδων που λαμβάνουν χώρα θα οδηγούν σε πτητικά προϊόντα των τμημάτων που διασπάστηκαν, πράγμα το οποίο συμβαίνει με τη χαμηλή απόδοση σε άνθρακα του πολυ-p-ξυλενίου [12]. Επίσης το άτομο του αζώτου πρέπει να περιέχεται στην δομή δακτυλίου και όχι στην αλυσίδα του πολυμερούς. Άλλα στοιχεία, όπως το θείο, δεν επηρεάζουν την σταθερότητα του πολυμερούς, αλλά οδηγούν σε χαμηλότερες αποδόσεις σε εξανθράκωμα.

Οι περισσότερες υποσχόμενες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες είναι τα συστήματα φουρφοουρλικής αλκοόλης και φαινολικής ρητίνης [7,12]. Η ρητίνη φουρανίου έχει απόδοση 50-60 % σε άνθρακα, με πυρόλυση στους 950 °C και γραμμική συρρίκνωση περίπου 20 %. Για τη φαινολική ρητίνη χρησιμοποιείται ως σκληρυντής συνήθως εξαμίνη, με αντίδραση συμπύκνωσης. Τα προϊόντα της αντίδρασης εξαρτώνται από τον αρχικό βαθμό διασταυρώσεων πλέγματος. Στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-350 °C εκλύονται υλικά χαμηλού μοριακού βάρους και νερό, ενώ τα CO και CH₄ ελευθερώνονται σε θερμοκρασία πάνω από 500 °C. Βιβλιογραφικά [28] έχει αναφερθεί ότι οι καλύτερες ιδιότητες προκύπτουν με αργή πυρόλυση μέχρι τους 1000 °C, με απόδοση σε άνθρακα 54 % με πυκνότητα άνθρακα 1.45 g/cm³ και γραμμική συρρίκνωση 20%.

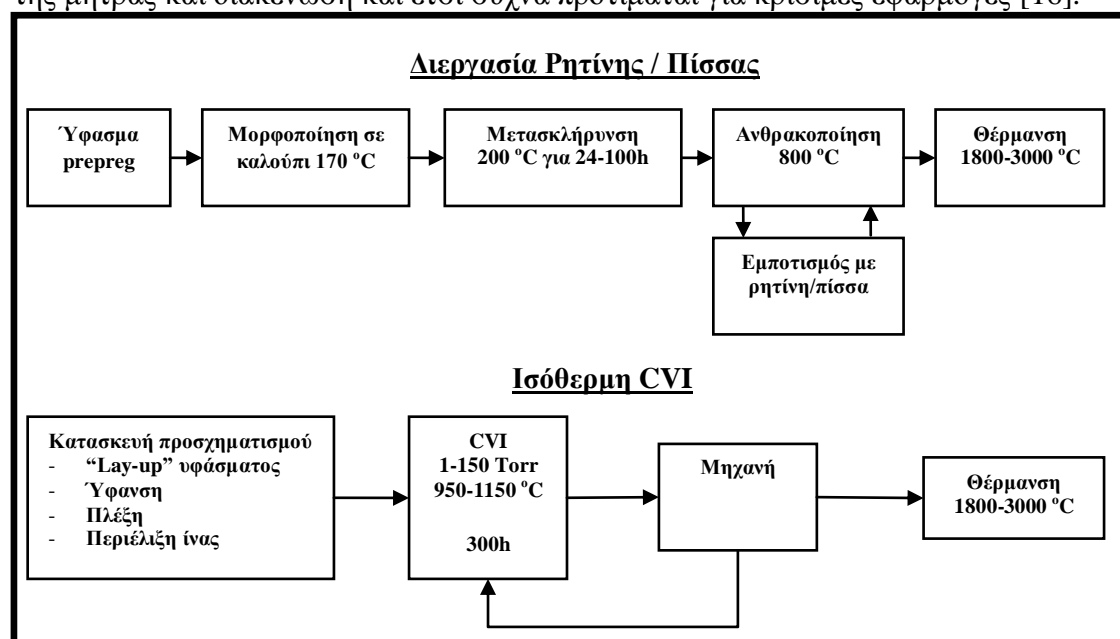
Η χημεία της πυρόλυσης της ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης, ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσεως, παρουσιάζεται παρακάτω [7,29,30]:



Όσον αφορά, τις θερμοπλαστικές μήτρες που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υλικά για την τελική δημιουργία μήτρας άνθρακα, αξίζει να σημειωθεί ότι η πίσσα, η οποία δίνει υψηλότερη απόδοση σε άνθρακα από τη φαινολική ρητίνη, είναι φθηνότερη και όταν γραφίτοποιείται δίνει άνθρακα με υψηλότερη πυκνότητα (περίπου 1.9 g/cm³), αλλά εμφανίζει το μειονέκτημα ότι απαιτείται υψηλή πίεση για τη διεργασία της ανθρακοποίησης [7].

4.22. Τεχνική της υγρής διαπότισης

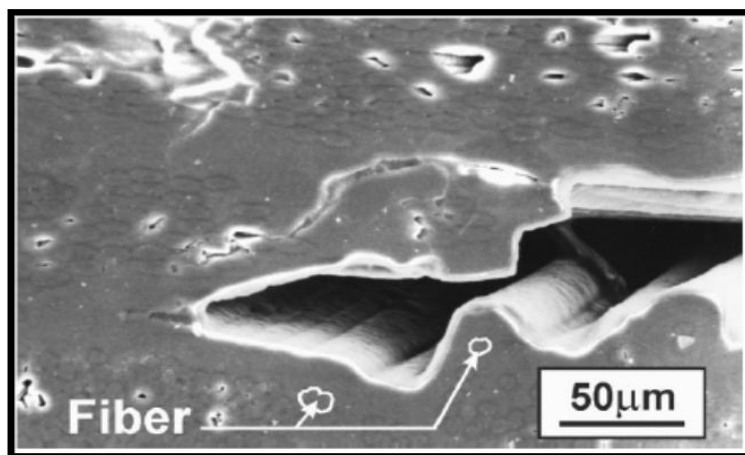
Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας είτε τη μέθοδο υγρής διαπότισης, είτε τη μέθοδο χημικής διαπότισης από ατμό (Chemical Vapour Infiltration, CVI). Στην πρώτη, το προ-διαμόρφωμα (preform) διαποτίζεται με μια πολυμερική ρητίνη ή πίσσα άνθρακα ή πίσσα πετρελαίου, η οποία στη συνέχεια πυρολύεται θερμαινόμενη απουσία οξυγόνου έτσι ώστε να ατμοποιηθούν όλα τα στοιχεία (υδρογόνο, άζωτο, κ.τ.λ.) εκτός από τον άνθρακα (ανθρακοποίηση). Η απομάκρυνση των αερίων και η άσκηση πίεσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βοηθήσουν τη εισροή του υγρού στο προ-διαμόρφωμα. Η ανθρακοποίηση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί σε υψηλή πίεση, όπως γίνεται σε ένα αυτόκλειστο. Ένα επόμενο βήμα θερμικής επεξεργασίας σε υψηλότερη θερμοκρασία, καλούμενο ως γραφίτιοποίηση, το οποίο πραγματοποιείται σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 1500 – 3000 °C μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βοηθήσει την μήτρα άνθρακα να πλησιάσει την κρυσταλλική δομή του γραφίτη. Ένα διάγραμμα ροής στο οποίο φαίνονται τα βήματα που περιλαμβάνονται στη διεργασία αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4/3. Η ρητίνη και η πίσσα συρρικνώνονται κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης, κάτι που απαιτεί πολυάριθμους κύκλους διαποτίσεων και πυρολύσεων προκειμένου να ληφθεί πυκνό (δηλαδή με χαμηλό πορώδες) σύνθετο υλικό. Μερικές φορές τα συστατικά συμπυκνώνονται αρχικά χρησιμοποιώντας τη διαδικασία της υγρής διαπότισης και στη συνέχεια χρησιμοποιείται η τεχνική χημικής διαπότισης από ατμό (CVI) για να μειωθεί περαιτέρω το πορώδες της μήτρας. Οι μήτρες άνθρακα που προέρχονται από πίσσα γραφίτιοποιούνται ευκολότερα σε σχέση με τις μήτρες από ρητίνη και τα έτσι παραγόμενα σύνθετα από πίσσα χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένες εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες και σε εφαρμογές που απαιτούν διαχείριση και έλεγχο της θερμότητας. Αυτό γίνεται διότι σε τέτοιες εφαρμογές η θερμική σταθερότητα και η υψηλή θερμική αγωγιμότητα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Η τεχνική CVI μπορεί επίσης να παράγει μια μήτρα που γραφίτιοποιείται εύκολα. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που παρασκευάζονται με την τεχνική CVI, έχουν καλύτερα δομικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες από τα υλικά που παρασκευάζονται μετά από πολλούς κύκλους διαποτίσεων και πυρολύσεων, διότι δεν εμφανίζεται συρρίκνωση της μήτρας και διακένωση και έτσι συχνά προτιμάται για κρίσιμες εφαρμογές [16].



Σχήμα 4/3. Διεργασίες κατασκευής συνθέτων υλικών C-C.

4.23. Τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD)

Η τεχνική CVI για παρασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα ξεκινά με την τοποθέτηση του προ-διαμορφώματος των ινών άνθρακα σε έναν φούρνο [25]. Τα αέρια αντιδραστήρια χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD) που ρέουν μέσα στο φούρνο διαπερνούν τους πόρους του προ-διαμορφώματος και εναποθέτουν ένα επίστρωμα στερεού άνθρακα επάνω στις ίνες. Το ενεργό αέριο μπορεί να είναι μεθάνιο, προπάνιο, ή άλλοι υδρογονάνθρακες, συμπεριλαμβανομένων και μιγμάτων. Οι αέριοι διαλύτες μπορεί να είναι υδρογόνο, άζωτο, ή αργό. Καθώς συνεχίζεται η διεργασία εναπόθεσης, οι ίνες άνθρακα γίνονται μεγαλύτερες και συνεπώς τα διαστήματα μεταξύ των ινών γίνονται μικρότερα. Τελικά, τα επίστρωματα των ινών συμπλέκονται και οι ίνες άνθρακα συγκρατούνται μαζί από την επίστρωση. Το επίστρωμα άνθρακα είναι η μήτρα που, μαζί με τις ίνες άνθρακα, αποτελούν το σύνθετο. Η φωτογραφία από μικροσκόπιο που φαίνεται στο Σχήμα 4/4 δείχνει πως επιδρά αυτή η διαδικασία στην μικροδομή του σύνθετου υλικού άνθρακα – άνθρακα. Το περίγραμμα των ινών οι οποίες έχουν επικαλυφθεί με άνθρακα είναι ορατό στην επιφάνεια του πόρου. Οι αρχικές διατομές διαφόρων ινών σκιαγραφούνται με λευκό χρώμα.



Σχήμα 4/4. Φωτογραφία από μικροσκόπιο συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα παρασκευασμένου με την τεχνική CVI.

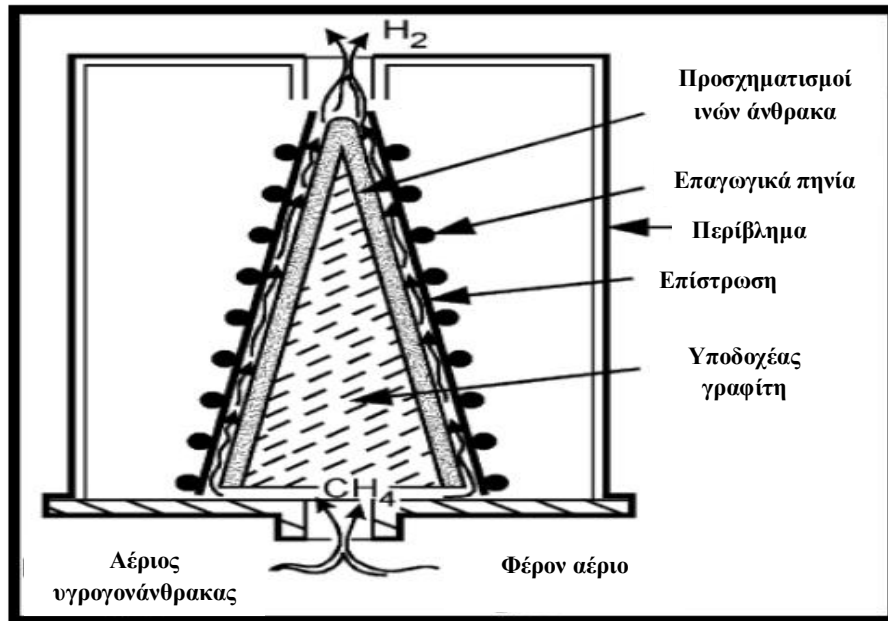
Οι Lackey και Starr έχουν δώσει μια συνοπτική ιστορική αναδρομή για την τεχνική CVI. Η τεχνική αυτή για την εναπόθεση του άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να αυξήσει την πυκνότητα του γραφίτη. Παρόμοια διεργασία με την τεχνική CVI χρησιμοποιείται για να παρασκευαστούν τα καλύτερης ποιότητας σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα. Υπάρχουν οκτώ παραλλαγές της τεχνικής CVI, οι οποίες εξαρτώνται από το εάν: (I) τα αντιδραστήρια συντήκονται ή αναγκάζονται σε ροή μέσω του προ-διαμορφώματος, (II) το προ-διαμόρφωμα υφίσταται μια ισόθερμη κατεργασία ή εκτίθεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών και (III) η πίεση των αερίων είναι ομοιόμορφη ή μεταβαλλόμενη από την κυκλική εκκένωση. Επιπλέον, το προ-διαμόρφωμα μπορεί να θερμανθεί με κάποιον από διάφορους τρόπους όπως με αντιστάσεις, με ακτινοβολία και με επαγωγή.

Από τις οκτώ βασικές διαδικασίες, τρεις κυρίως έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα. Βιομηχανικά, μεγάλες ποσότητες συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα για εφαρμογές τριβής παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας την ισοθερμοκρασιακή διεργασία διάχυσης χωρίς παλμό. Αυτή η διεργασία αναφέρεται συχνά ως «ισόθερμη CVI».

Βιομηχανικά, αρκετές χιλιάδες μέρη φρένων τοποθετούνται σε έναν φούρνο που έχει μια διάμετρο της τάξης των 3 m. Αέριοι υδρογονάνθρακες ρέουν συνεχώς μέσα από το φούρνο, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασίες της τάξης των 950 – 1150 °C και πιέσεις 0.1 – 20 kPa [17]. Τυπικές τιμές αυτών των παραμέτρων θερμοκρασίας και πίεσης είναι 1100 °C και 0.6 – 6 kPa αντίστοιχα. Βέβαια οι ακριβείς λεπτομέρειες της παρασκευαστικής διαδικασίας, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου επεξεργασίας, θεωρούνται απόρρητα δεδομένα των εταιριών παραγωγής.

Με την ισόθερμη CVI διαδικασία, η εναπόθεση πραγματοποιείται κατά προτίμηση επάνω σε ίνες άνθρακα που βρίσκονται πάνω ή κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του προ-διαμορφώματος. Κατά συνέπεια, η πυκνότητα του ολοκληρωμένου συστατικού είναι μικρότερη στο κέντρο του προ-διαμορφώματος. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η κλίση πυκνότητας (πορώδες) μέσω του πάχους του συστατικού, οι μεταβλητές της διαδικασίας επιλέγονται έτσι ώστε να καθυστερήσει η κινητική της εναπόθεσης του άνθρακα σε σχέση με τη διάχυση του αντιδραστήριου. Μεγαλύτερη ομοιομορφία επιτυγχάνεται με την χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών, πιέσεων, και συγκέντρωσης αντιδραστηρίων ακόμα κι αν οι χρόνοι επεξεργασίας μεγαλώνουν. Ο χρόνος εμποτισμού μπορεί να είναι ακόμα και τρεις εβδομάδες. Δεδομένου ότι η εναπόθεση γίνεται κυρίως στην επιφάνεια, σχηματίζονται πυκνές μορφές που εμποδίζουν τη διάχυση των αντιδραστηρίων στην κυρίως μάζα. Συνήθως, η διαδικασία εμποτισμού διακόπτεται μετά από μια ή δύο εβδομάδες για να επιτραπεί η αφαίρεση της πυκνής περιοχής στην επιφάνεια μηχανικά. Εναλλακτικά, μερικοί κατασκευαστές επιλέγουν να ρυθμίσουν τις μεταβλητές της διεργασίας για να μειώσουν περαιτέρω την ταχύτητα των αντιδράσεων εναπόθεσης του άνθρακα. Αυτό αυξάνει το χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί ο εμποτισμός, αλλά επιτρέπει την παράληψη ενός από τα βήματα των μηχανικών κατεργασιών του υλικού. Όταν η διαδικασία εμποτισμού ολοκληρωθεί, η εξωτερική πυκνότερη περιοχή του υλικού μπορεί επίσης να επεξεργαστεί μηχανικά και να απομακρυνθεί προκειμένου να παραχθεί ένα υλικό που έχει ελάχιστες μεταβολές στην πυκνότητα σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια (πάχος) του υλικού. Η πυκνότητα των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που χρησιμοποιούνται στα φρένα αεροσκαφών είναι της τάξης των 1.70 – 1.85 g/cm³ [32].

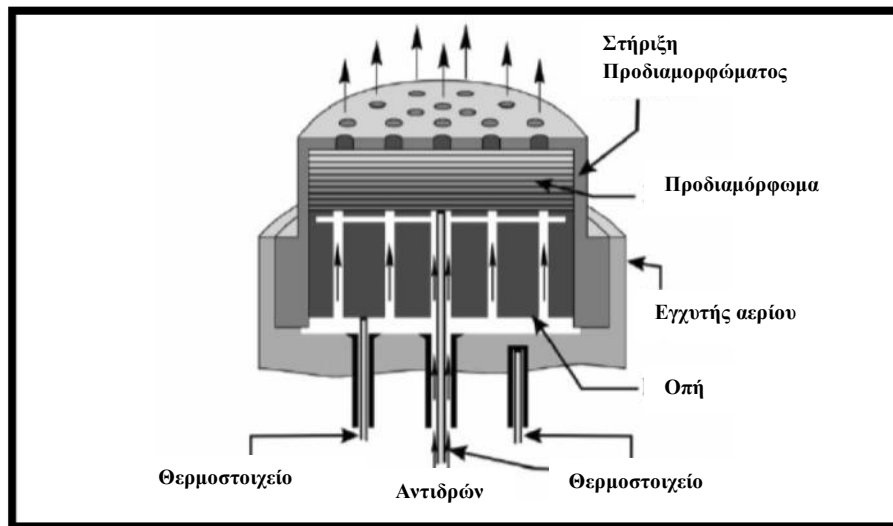
Ένας άλλος τύπος CVI διαδικασίας που χρησιμοποιείται αρκετά χρόνια για την παραγωγή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα για τις κωνικές αιχμές των βαλλιστικών πυραύλων και βλημάτων, χρησιμοποιεί επίσης τη διάχυση του αντιδραστήριου, αλλά μια απότομη θερμική μεταβολή είναι παρούσα σε συνάρτηση με το πάχος του προ-διαμορφώματος [16]. Μια επιφάνεια ενός προ-διαμορφώματος ινών άνθρακα, για παράδειγμα η εσωτερική επιφάνεια ενός κώνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 4/5, βρίσκεται σε επαφή με ένα αισθητήρα από γραφίτη ο οποίος θερμαίνεται επαγωγικά. Οι υδρογονάνθρακες που ρέουν μέσω του αντιδραστήρα διαχέονται από την ψυχρότερη εξωτερική επιφάνεια του προ-διαμορφώματος προς την θερμότερη εσωτερική επιφάνεια. Όταν αυτά τα αέρια αντιδραστήρια φθάσουν σε κατάλληλη θερμοκρασία, αποσυντίθενται, διαμορφώνοντας μια επίστρωση άνθρακα πάνω στις ίνες. Αυτό πυκνώνει το εσωτερικό κομμάτι του κώνου και αυξάνει τη θερμική του αγωγιμότητα έτσι ώστε η θερμοκρασία κατά το πάχος του κώνου να αλλάζει αργά με το χρόνο. Προοδευτικά, για μία περίοδο δεκάδων ωρών, το μπροστινό άκρο της εναπόθεσης μετακινείται προς την εξωτερική επιφάνεια του προ-διαμορφώματος [17, 21]. Αυτή η από μέσα προς τα έξω διαδικασία εναπόθεσης αποτρέπει το σχηματισμό ενός πυκνού στρώματος στην επιφάνεια και τα διάφορα τμήματα μπορούν να παρασκευαστούν γρηγορότερα και χωρίς διακοπή για μηχανική κατεργασία τους.



Σχήμα 4/5. Προ-διαμόρφωμα κωνικού σχήματος που διαμορφώνεται με τεχνική CVI.

Μια τρίτη διαδικασία CVI χρησιμοποιεί εξαναγκασμένη ροή του αντιδραστήριου σε συνδυασμό με μια θερμική μεταβολή και αναφέρονται ως διαδικασία CVI αναγκασμένης ροής και θερμοκρασίας (FCVI) [25, 33].

Προκειμένου να αναγκαστεί το αντιδραστήριο σε ροή μέσω του προ-διαμορφώματος, απαιτείται μια ειδική διάταξη συγκράτησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 4/6 [34]. Η διαδικασία αναπτύσσεται και χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για δίσκους και σωλήνες. Σε κάθε περίπτωση, η διάταξη συγκράτησης επιτρέπει επίσης την ψύξη μιας επιφάνειας και τη θέρμανση της άλλης. Το ρεύμα των αντιδραστηρίων έρχεται σε επαφή πρώτα με την πιο ψυχρή επιφάνεια και βγαίνει από τη θερμότερη επιφάνεια. Οι αντιτιθέμενοι παράγοντες επιτρέπουν στη συμπίκνωση να προχωρήσει ομοιόμορφα σε όλο το πάχος του υλικού. Η πιο αργή ταχύτητα εναπόθεσης στην ψυχρότερη επιφάνεια ευνοεί μικρότερη εναπόθεση απ' ό,τι στη θερμή επιφάνεια, αλλά αυτό εξισορροπείται από το γεγονός ότι η υψηλότερη συγκέντρωση αντιδραστηρίων στην ψυχρή επιφάνεια ευνοεί την εναπόθεση. Με άλλα λόγια, μερικοί από τους υδρογονάνθρακες καταναλώνονται καθώς το ρεύμα των αντιδραστηρίων περνά μέσα από το προ-διαμόρφωμα προς τη θερμότερη επιφάνεια. Με την εκτέλεση πειραμάτων και τη μοντελοποίηση της διεργασίας, είναι δυνατό να επιλεγούν οι θερμοκρασίες, ο ρυθμός θέρμανσης, η πίεση, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και ο ρυθμός ροής τους έτσι ώστε να κατασκευάζονται υλικά με ελάχιστες διαφοροποιήσεις στη πυκνότητα και σε λιγότερο από πέντε ώρες [35-37].



Σχήμα 4/6. Διάταξη για εφαρμογή της τεχνικής CVI με εξαναγκασμένη ροή.

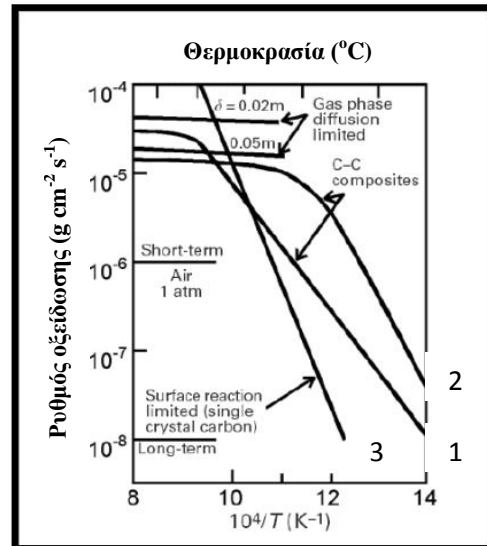
Οι τρεις κύριες διαδικασίες παρασκευής συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα έχουν διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η ισόθερμη CVI διαδικασία υπερέρχει στο ότι ένας μεγάλος αριθμός μερών με περίπλοκα σχήματα μπορεί να τοποθετηθεί σε έναν ενιαίο μεγάλο φούρνο. Ακόμα και το γεγονός ότι ο χρόνος επεξεργασίας είναι πολύ μεγάλος, το κόστος ανά κομμάτι είναι ανταγωνιστικό. Όσον αφορά τη διαδικασία FCVI, ένα μειονέκτημα είναι η ειδική διάταξη που απαιτείται για κάθε μέρος έτσι ώστε να κατευθύνει το ρεύμα ροής των αντιδραστηρίων μέσω του προ-διαμορφώματος. Ο σύντομος χρόνος επεξεργασίας είναι ένα πλεονέκτημα και υπάρχει περισσότερη ελευθερία στην επιλογή των συνθηκών της διεργασίας (θερμοκρασία, πίεση και συγκέντρωση αντιδραστηρίων) που παράγουν την επιθυμητή μικροδομή και επομένως τις επιθυμητές ιδιότητες της εναποθεμένης μήτρας. Η από μέσα προς τα έξω διαδικασία είναι πιο περιορισμένη, συγκρινόμενη με την ισόθερμη CVI διαδικασία και την διαδικασία FCVI.

4.24. Προστασία των συνθέτων υλικών από την οξείδωση

4.241. Αναγκαιότητα και πρώτες προσεγγίσεις

Ο άνθρακας αρχίζει να οξειδώνεται με μετρήσιμο ρυθμό στον αέρα στους 370 °C και ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται γρήγορα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση, το οξυγόνο πρέπει να διαχυθεί στο εσωτερικό του ανθρακούχου υλικού μέσα από το οριακό αέριο στρώμα που το περιβάλλει και το προϊόν της αντίδρασης (CO ή CO₂) πρέπει να διαχυθεί προς το εξωτερικό μέρος του υλικού. Κατά συνέπεια, οι ταχύτητες διάχυσης ή αντίδρασης στην διεπιφάνεια μπορεί να αποτελούν το ελέγχον στάδιο στο ρυθμό της οξείδωσης. Έχει πραγματοποιηθεί σύγκριση ανάμεσα στους παρατηρημένους και μετρημένους ρυθμούς οξείδωσης σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα χωρίς επίστρωση από τον Luthra [38].

Στο Σχήμα 4/7 παριστάνεται ο ρυθμός οξείδωσης συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα ως προς το $10^4/T$, δηλαδή την αντίστροφη θερμοκρασία. Η τιμή 10 της κλίμακας $10^4/T$ αντιστοιχεί σε 727°C , ενώ η κλίμακα της θερμοκρασίας αυξάνει προς τα αριστερά. Τα πειραματικά αποτελέσματα για τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα παριστάνονται από τις καμπύλες 1 και 2, οι οποίες για χαμηλές θερμοκρασίες περιλαμβάνουν ευθύγραμμο τμήμα και σε υψηλές θερμοκρασίες οριζόντιο τμήμα. Η ευθεία 3 αφορά υπολογιζόμενο ρυθμό οξείδωσης για μεγάλο χρόνο παραμονής στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες, ενώ τα δύο



οριζόντια τμήματα με $\delta = 0.02$ m και $\delta = 0.05$ m, αντίστοιχα, αφορούν υπολογιζόμενο ρυθμό οξείδωσης για μικρό χρόνο παραμονής στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

Από αυτό το Σχήμα διαπιστώνεται ότι για θερμοκρασίες πάνω από 700°C οι υπολογιζόμενες τιμές για την ελεγχόμενη διάχυση αέριας φάσης πλησιάζουν πολύ τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (δηλ. προς τα δεξιά της κλίμακας Θερμοκρασία- $^\circ\text{C}$), τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα είναι παρόμοια με τους ρυθμούς που υπολογίζονται από την ελεγχόμενη επιφανειακή αντίδραση. Δεδομένου ότι ο ρυθμός οξείδωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες ελέγχεται από την διάχυση της αέριας φάσης, το πάχος του οριακού στρώματος επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της οξείδωσης. Το πάχος του οριακού στρώματος (δ), υπαγορεύεται από τη δοκιμή (πειραματικά) ή την υδροδυναμική (υπολογιστικά). Τα μάλλον παχιά οριακά στρώματα (0.02 m και 0.05 m) που φαίνονται στο Σχήμα 4/7 είναι από δοκίμια που περιέχονται σε ένα χωνευτήρι. Η ροή μέσα από ένα πτερύγιο στροβίλου θα οδηγούσε σε ένα πολύ λεπτότερο οριακό στρώμα. Για μια λεπίδα στροβίλου, ο Luthra (1988) υπέθεσε ένα πάχος οριακού στρώματος 0.1 mm και υπολόγισε ένα ρυθμό οξείδωσης περίπου 10^{-2} g.cm⁻².s⁻¹. Δεδομένου ότι οι αποδεκτοί ρυθμοί είναι περίπου 10^{-6} g cm⁻²s⁻¹ και 10^{-8} g cm⁻²s⁻¹ για βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες εκθέσεις, είναι σαφές ότι κάποια μέσα για την επιβράδυνση της οξείδωσης των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι απαραίτητα για τις εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών σε οξειδωτικό περιβάλλον. Αυτή είναι μια σημαντική πτυχή της επιστήμης και τεχνολογίας των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, δεδομένου ότι η αποτυχία των τμημάτων τέτοιων συνθέτων είναι συχνά το αποτέλεσμα της οξείδωσης της μήτρας, των ινών ή και των δυο.

Το 1934 η National Carbon Company κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας μια διεργασία για στοιχεία άνθρακα βασισμένα σε ένα εσωτερικό στρώμα SiC και ένα εξωτερικό γυαλί που περιείχε B₂O₃ [39]. Γυάλινες επιστρώσεις πλούσιες σε P₂O₃ και SiO₂ αναφέρθηκαν επίσης στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Πολλά ήδη υπάρχοντα

Σχήμα 4/7. Πειραματικός και υπολογιζόμενος ρυθμός οξείδωσης συνθέτων υλικών C-C σε ατμόσφαιρα αέρα.

[Long term: μακράς διάρκειας (μεγάλος χρόνος παραμονής στη συγκεκριμένη θερμοκρασία)

Surface reaction limited (single crystal carbon): ελεγχόμενο από την επιφανειακή αντίδραση (απλός κρύσταλλος άνθρακα)

Air: αέρας

Short term: μικρής διάρκειας (μικρός χρόνος παραμονής στη συγκεκριμένη θερμοκρασία)

Gas phase diffusion limited: ελεγχόμενο από διάχυση αέριας φάσεως

C-C composites: σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα]

διπλώματα ευρεσιτεχνίας είναι βασισμένα σε παραλλαγές πάνω σε αυτό το σημαντικό θέμα. Καθ' όλη τη διάρκεια της δεκαετίας του '40 και του '50, η προστασία από την οξείδωση επιδιώχθηκε για τον πολυκρυσταλλικό γραφίτη για να χρησιμοποιηθεί κυρίως ως ηλεκτρόδιο για την τήξη μετάλλων ή για στοιχεία θέρμανσης φούρνων. Στην δεκαετία του '60 αναπτύχθηκαν γραφίτες ανθεκτικοί στην οξείδωση και την διάβρωση για εφαρμογές προώθησης και επανεισόδου των πυραύλων [40–43]. Αυτοί οι γραφίτες περιέχουν βόριο, πυρίτιο, ζιρκόνιο και άφνιο υπό μορφή μη οξυγονούχων κεραμικών, π.χ. καρβίδιο βορίου. Η οξείδωση παράγει ένα επίστρωμα γυαλιού βορικών αλάτων που είναι προστατευτικό για μια χρονική διάρκεια αρκετών ωρών σε 1700 °C. Αν και η κύρια προστασία από υάλους βορικών αλάτων αναμένεται να έχουν περιορισμένη διάρκεια επάνω από ~1100 °C λόγω της αεριοποίησης του B₂O₃, αυτή η πρώιμη εργασία έδειξε ότι η ενσωμάτωση του βορίου στα στοιχεία άνθρακα ήταν μια χρήσιμη μέθοδος για να παρέχει αντίσταση στην οξείδωση.

Η πρώτη προσπάθεια να προστατευθούν τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα από την οξείδωση πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70 για μέρη που χρησιμοποιήθηκαν στα αμερικανικά διαστημόπλοια. Αυτά τα μέρη παρασκευάστηκαν από τα χαμηλών επιδόσεων σύνθετα βασισμένα στην τεχνητή μέταξα (rayon) [44–46]. Το σύστημα επιστρώσεων αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα ανθρακοπυριτίου (SiC) και ένα εξωτερικό επίστρωμα πυριτικών αλάτων που περιέχει σκόνη SiC. Μια διαδικασία στην οποία η επιφάνεια του υποστρώματος αντιδρά με το πυρίτιο και τους ατμούς SiO χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει το στρώμα SiC. Έτσι λαμβάνεται μια επίστρωση πλούσια σε πυρίτιο, με τα σωματίδια πυριτίου να είναι επιμελώς διασκορπισμένα. Τα πάχη των επιστρώσεων συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 0.4 mm και 0.8 mm. Παχύτερα επιστρώματα οδηγούν σε μειωμένη προσκόλληση επίστρωσης και υποστρώματος και τα επιστρώματα με πάχος άνω των 2.5 mm είναι ευαίσθητα στο θρυμματισμό κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η τοποθέτηση υαλωδών επιστρωμάτων πραγματοποιείται με ένα εμπορικό υγρό πυριτικού άλατος και οι ρωγμές γεμίζονται με αιθοξείδιο του πυριτίου [46]. Η προστασία των χαμηλής αντοχής σε εφελκυσμό, χαμηλού μέτρου ελαστικότητας συνθέτων παραγόμενων από τεχνητή μέταξα είναι ευκολότερη από την προστασία των συνθέτων υψηλών επιδόσεων, επειδή η θερμική διαστολή του υλικού από rayon είναι περίπου διπλάσια από αυτήν των υψηλής απόδοσης συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα. Κατά συνέπεια, η διαφορά της θερμικής διαστολής δεν είναι τόσο σοβαρή. Πλέον όμως έχουν αναπτυχθεί παραλλαγές αυτού του συστήματος επικαλύψεων που περιέχουν βόριο για τα υψηλών επιδόσεων σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα [47].

Έχουν αναπτυχθεί πολλοί τύποι επιστρωμάτων, εκτός από τα γυαλιά ή τους διαμορφωτές γυαλιού, για την προστασία των υλικών άνθρακα από την οξείδωση. Από το 1963 ερευνήθηκαν τα επιστρώματα SiC που παρασκευάστηκαν και από χημική εναπόθεση ατμού (CVD) και από την αντίδραση της επιφάνειας των υποστρωμάτων με το πυρίτιο, καθώς επίσης και διάφορα επιστρώματα καρβιδίων (π.χ. ZrC) και βοριδίων (π.χ. ZrB₂) που παρασκευάστηκαν με αντιδράσεις σύντηξης [43]. Αυτά τα αποτελέσματα έκαναν εμφανή τη δυνατότητα εναπόθεσης SiC μέσω CVD για προστασία από την οξείδωση μέχρι ~1700 °C, ενώ τα ZrC και ZrB₂ παρέχουν προστασία για μικρή χρονική διάρκεια ακόμη και στους 2200 °C.

Στα μέσα της δεκαετίας του '60 ερευνήθηκε η χρήση επιστρωμάτων ιριδίου για την προστασία του γραφίτη. Από πρώιμες έρευνες φάνηκε η άριστη προστασία που παρείχαν για μικρά χρονικά διαστήματα σε θερμοκρασίες 2000 – 2100 °C. Το ιρίδιο έχει σημείο τήξης 2440 °C, είναι μάλλον αδιαπέραστο από το οξυγόνο μέχρι τους

2100 °C, δεν αντιδρά με τον άνθρακα κάτω από τους 2280 °C και αποτελεί ένα αποτελεσματικό εμπόδιο στη διάχυση του άνθρακα [48]. Τα μειονεκτήματα του ιριδίου είναι η υπερβολική διάβρωσή του λόγω του σχηματισμού πτητικών οξειδίων, η πιθανή έλλειψη προσκόλλησης στο σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα και ο σχετικά υψηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, ενώ είναι επίσης ακριβό.

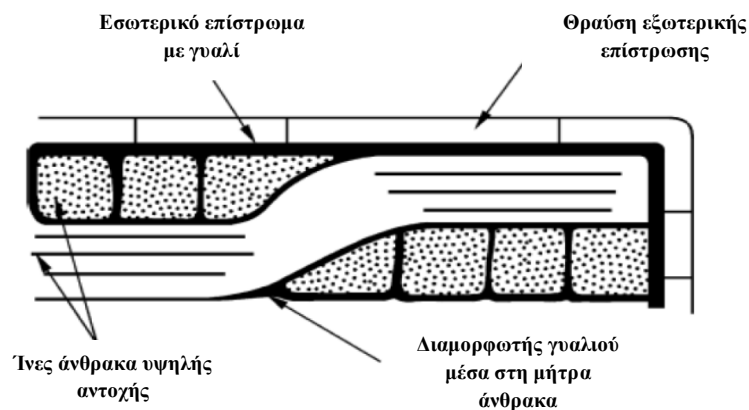
4.242. Νεότερα μέτρα προστασίας

Τρεις είναι οι βασικές προσεγγίσεις για την προστασία των ανθρακούχων υλικών από την οξείδωση οι οποίες έχουν εξελιχθεί:

- Επίστρωση με ένα στερεό υλικό, π.χ. SiC, ιρίδιο, κ.τ.λ.
- Επίστρωση από ύαλο.
- Προσθήκη συστατικών που εμποδίζουν ουσιαστικά τη χημική αντίδραση του άνθρακα με το οξυγόνο, ή αντιδρούν και δημιουργούν υαλώδεις σχηματισμούς που καθυστερούν την διείσδυση του οξειδωτικού.

Στην πράξη και οι τρεις προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται συχνά ταυτόχρονα, δεδομένου ότι κάθε μια από μόνη της δεν είναι ικανοποιητική εκτός από τις χαμηλές θερμοκρασίες. Οι πιο πολλοί, όπως αποκαλούνται, παρεμποδιστές ενεργούν με το σχηματισμό ενός υαλώδους στρώματος πάνω από τις εξωτερικές και εσωτερικές επιφάνειες και δεν παρεμποδίζουν ουσιαστικά την αντίδραση μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου. Το βόριο θεωρείται πως έχει πραγματική παρεμποδιστική δράση στην αντίδραση του άνθρακα και του οξυγόνου, ενώ το B₂O₅ είναι ένας σχηματιστής γυαλιού. Κατά συνέπεια οι παρεμποδιστές βασισμένοι στο βόριο μπορούν να καθυστερήσουν την οξείδωση και με τους δύο μηχανισμούς. Επιπλέον, μερικοί αναστολείς καθυστερούν την οξείδωση απλά λόγω της δράσης τους ως δεσμευτές οξυγόνου.

Ενώ οι αμερικανικοί διαστημικοί πύραυλοι κατασκευασμένοι με σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα από γαγον προστατεύονται από ένα στρώμα γυαλιού που εφαρμόζεται πάνω σε ένα στρώμα SiC, η προσέγγιση για την προστασία των υλικών άνθρακα – άνθρακα υψηλών αντοχών αντιστρέφει τη σειρά των επιστρωμάτων, δηλαδή πρώτα εφαρμόζεται ένα στρώμα γυαλιού και αυτό καλύπτεται με ένα εξωτερικό επίστρωμα που είναι συνήθως SiC αλλά μπορεί να είναι και Si₃N₄ ή κάποιο άλλο υλικό. Αυτή η προσέγγιση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4/8. Το εξωτερικό στρώμα (π.χ. SiC) παρέχει το βασικό εμπόδιο στο οξυγόνο, αλλά κατά την ψύξη από τις υψηλές θερμοκρασίες, αυτό το στρώμα ραγίζει λόγω των εκτατών πιέσεων που παράγονται από τον κακό συνδυασμό των διαστολών και συστολών του με το υπόστρωμα. Το επίστρωμα συστέλλεται περισσότερο από τις κύριες επιφάνειες ενός δισδιάστατου σύνθετου υλικού άνθρακα – άνθρακα.



Σχήμα 4/8. Τεχνική προστασίας προηγμένων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα από την οξειδωση.

Ο σκοπός του στρώματος γυαλιού που βρίσκεται μεταξύ του εξωτερικού επιστρώματος και του υποστρώματος είναι να παρασχεθεί ένα γυαλί με ικανοποιητική ρευστότητα για να γεμίσει τις ρηγματώσεις στο εξωτερικό επίστρωμα. Το γυαλί επίσης επικαλύπτει τις ίνες άνθρακα και τη μήτρα του συνθέτου προκειμένου να παρασχεθεί κάποια σε βάθος προστασία από την οξείδωση. Ο περιορισμός των χημικών αντιδράσεων (σχηματισμός γυαλιού) μεταξύ του στρώματος γυαλιού και των εξωτερικών τμημάτων των επιστρωμάτων ή οξειδίων (π.χ. SiO_2) που διαμορφώνεται στο εξωτερικό επίστρωμα είναι πολύ σημαντικός. Το εξωτερικό επίστρωμα δεν πρέπει να αποτελεί επιθετικά και το γυαλί που προκύπτει πρέπει να έχει το κατάλληλο ιξώδες για να επιτρέψει το αποτελεσματικό σφράγισμα των ρωγμών. Εάν το ιξώδες είναι πάρα πολύ χαμηλό, το γυαλί μπορεί να απομακρυνθεί από το σύνθετο λόγω των υδροδυναμικών δυνάμεων που εμφανίζονται στις περισσότερες αεροδιαστημικές εφαρμογές και σε κινητήρες. Ο σχηματισμός ενώσεων με υψηλή τάση ατμών είναι ανεπιθύμητος, δεδομένου ότι οδηγεί στην απώλεια του επιστρώματος.

Ιδανικά, το εξωτερικό επίστρωμα πρέπει να καθυστερεί την είσοδο του οξυγόνου, δηλαδή, πρέπει να μην είναι πορώδες, να είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και να έχει μικρό συντελεστή διάχυσης για το οξυγόνο και άλλα οξειδωτικά. Περαιτέρω, το επίστρωμα πρέπει να έχει έναν συντελεστή θερμικής διαστολής που να είναι κοντά σε αυτόν του σύνθετου υλικού C-C. Δυστυχώς, τα περισσότερα κεραμικά και μέταλλα έχουν συντελεστές διαστολής που υπερβαίνουν κατά πολύ αυτούς των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα [48]. Υποθέτοντας ότι το εξωτερικό επίστρωμα δεν είναι ένα οξείδιο, θα οξειδωθεί βαθμιαία. Είναι επιθυμητή η δημιουργία μιας προστατευτικής βαθμίδας οξειδίων και πρέπει να έχει μια χαμηλή τιμή διάχυσης για το οξυγόνο ή τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης. Οι βαθμίδες Al_2O_3 , Cr_2O_3 , και SiO_2 είναι αδιαπέρατες από το οξυγόνο. Αν και το MgO είναι ιδιαίτερα αδιαπέρατο από το οξυγόνο, ο μεγάλος συντελεστής θερμικής διαστολής και το γεγονός ότι η τάση ατμών του υπερβαίνει αυτής του SiO_2 για θερμοκρασίες κάτω από 1850°C το καθιστά μη ελκυστικό. Η ευαισθησία του στο νερό είναι επίσης ανεπιθύμητη.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα του BeO είναι η τοξικότητά του. Οι χαμηλοί συντελεστές θερμικής διαστολής σε συνδυασμό με την καλή αντίσταση στην οξείδωση έχουν οδηγήσει στην εκτενή χρήση κεραμικών βασισμένων στο πυρίτιο (SiC και Si_3N_4) για το εξωτερικό επίστρωμα. Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι οι επιστρώσεις SiO έχουν χαμηλούς συντελεστές διάχυσης οξυγόνου και μπορούν να

τροποποιηθούν με άλλα οξείδια για να ελέγξουν το ιξώδες του γυαλιού. Διάφορα οξείδια, νιτρίδια, καρβίδια και βορίδια έχουν μελετηθεί ως προστατευτικά επιστρώματα. Έχουν επίσης μελετηθεί επιστρώματα που περιέχουν πολλαπλές φάσεις. Ο κακός συνδυασμός της θερμικής διαστολής των επιστρωμάτων και του υποστρώματος αποδεικνύεται συχνά ότι αποτελεί μεγάλο πρόβλημα. Επιστρώματα για την προστασία των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα για αρκετές χιλιάδες ώρες σε θερμοκρασίες πάνω από 1300 °C είναι ακόμα υπό μελέτη.

4.3. Μικροδομή των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Η μικροδομή τόσο των ινών όσο και της μήτρας των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι σημαντική, δεδομένου ότι επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Τόσο οι ίνες άνθρακα όσο και η μήτρα μπορούν να έχουν ένα ευρύ φάσμα δομών. Οι δομές ποικίλλουν από άμορφες ως ιδιαίτερα κρυσταλλικές, ανάλογα με την πηγή του υλικού και την διαδικασία της επεξεργασίας, ειδικά από τη μέγιστη θερμοκρασία της επεξεργασίας. Τα σημαντικά μικροδομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα περιλαμβάνουν το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη διαστρωματική απόσταση, το μέγεθος του κρυσταλλίτη, την έκταση του προτιμώμενου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, όπως επίσης και την ποσότητα, την μορφή και το προσανατολισμό των πόρων. Εκτενείς μελέτες έχουν δημιουργήσει ένα μεγάλο αρχείο πληροφοριών για τις αλληλεξαρτήσεις των διεργασιών – μικροδομής για τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα [14, 26, 27, 49, 50].

4.31. Μικροδομή των ινών άνθρακα

Η μικροδομή, και επομένως οι ιδιότητες, των ινών άνθρακα ποικίλλει εμφανώς ανάλογα με το εάν το πρόδρομο υλικό τους είναι η τεχνητή μέταξα, η πίσσα, το πολυακρυλονιτρίλιο, αντιδραστήρια CVD και τις λεπτομέρειες της επεξεργασίας. Ένα σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό είναι ο τύπος και η έκταση του προτιμώμενου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των βασικών επιπέδων των γραφιτικών κρυσταλλιτών. Σε πολλούς τύπους ινών, υπάρχει προτίμηση το βασικό επίπεδο να είναι παράλληλο στον επιμήκη άξονα της ίνας με το c-άξονα προσανατολισμένο εφαπτομενικά, ακτινικά ή τυχαία [14]. Τα βασικά επίπεδα είναι συχνά διπλωμένα ή τσαλακωμένα και συχνά παρατηρούνται στρώματα όπου η δομή ποικίλλει από το εξωτερικό προς το εσωτερικό μιας δεδομένης ίνας. Οι ίνες άνθρακα με ένα μεγάλο μέρος των βασικών επιπέδων να βρίσκονται παράλληλα προς τον επιμήκη άξονά τους έχουν υψηλές τιμές για το συντελεστή Young στην κατεύθυνση του βασικού άξονα της ίνας, δεδομένου ότι οι δεσμοί είναι ισχυροί μέσα στα βασικά επίπεδα.

Το μέγεθος του κρυσταλλίτη παράλληλα στον c-άξονα (L_c) και κάθετα σε αυτόν (L_a) αυξάνεται χαρακτηριστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας. Οι χαρακτηριστικές τιμές για την πυκνότητα των ινών κυμαίνονται από 2 – 20 nm. Η πυκνότητα της ίνας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας ως αποτέλεσμα και της μείωσης του πορώδους και της μείωσης των αποστάσεων μεταξύ των βασικών επιπέδων (d_{002}). Η δομή της ίνας δεν επηρεάζει μόνο τις ιδιότητές της αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει τις ιδιότητες του συνθέτου άνθρακα – άνθρακα διότι επηρεάζει την προσκόλληση μεταξύ της ίνας και της μήτρας καθώς επίσης και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό της μήτρας, ειδικά στις περιοχές κοντά στην ίνα.

4.32. Μικροδομή της μήτρας άνθρακα

Όπως με τις ίνες άνθρακα, η προέλευση της μήτρας (πίσσα, ρητίνη, CVI) και οι λεπτομέρειες της επεξεργασίας ελέγχουν τη μικροδομή της μήτρας η οποία, πάλι όπως στις ίνες άνθρακα, μπορεί να ποικίλει από άμορφους μέχρι ιδιαίτερα προσανατολισμένους γραφιτικούς κρυσταλλίτες διαφόρων πυκνοτήτων. Οι μήτρες που λαμβάνονται από τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες όπως πολυ(φουρφοουρική

αλκοόλη) και φαινολικές ενώσεις έχουν ελάχιστη κρυσταλλικότητα η οποία δεν ενισχύεται σημαντικά με τη θέρμανση στις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες γραφίτοποίησης.

Οι θερμοπλαστικές πίσσες αποκτούν το ελάχιστο ιξώδες τους σε θερμοκρασίες 100 – 150 °C, πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τους. Το χαμηλό ιξώδες πλεονεκτεί για τον εμποτισμό του προ-διαμορφώματος των ινών. Με περαιτέρω θέρμανση, η ατμοποίηση των χημικών ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους εμφανίζεται (μαζί με τον πολυμερισμό) η δομική ταξινόμηση των επίπεδων αρωματικών μορίων. Αυτή η υγροκρυσταλλική κατάσταση καλείται μεσόφαση. Οι σφαίρες μεσόφασης με διάμετρο περίπου 0.1 μm διαμορφώνονται και συγχωνεύονται στη συνέχεια με περαιτέρω θέρμανση. Στην περίπτωση μιας μήτρας από πίσσα, η κρυσταλλικότητα στον τελικό, στερεό άνθρακα παράγεται στη μεσόφαση [27]. Οι σφαίρες της μεσόφασης παραμορφώνονται και τα μόρια των υγρών κρυστάλλων (δίσκοι) τείνουν να ευθυγραμμιστούν παράλληλα με τις επιφάνειες των ινών και των πληρωτικών υλικών. Αυτό οδηγεί στον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κοντά στην ίνα και το πληρωτικό υλικό. Μέσα σε μια δέσμη ινών, αυτός ο μηχανισμός έχει σημαντική επιρροή στην καθιέρωση της μικροδομής της μήτρας. Πιο μακριά από την επιφάνεια των ινών, η επίδραση μειώνεται. Η ανθρακική φύση της μεσόφασης καθυστερείται από την παρουσία σωματιδίων γνωστά ως αδιάλυτες κινολίνες. Αυτά τα αδιάλυτα συστατικά βρίσκονται στις πίσσες άνθρακα αλλά όχι στις πίσσες πετρελαίου. Επομένως, οι πετρελαϊκές πίσσες παράγουν ανθρακικές μήτρες υψηλότερης κρυσταλλικότητας. Η πίεση και η θερμοκρασία ανθρακοποίησης επηρεάζουν και αυτές με τη σειρά τους τον βαθμό κρυσταλλικότητας.

Περαιτέρω, ο ρυθμός θέρμανσης είναι σημαντικός διότι καθορίζει εάν τα αναδυόμενα αέρια έχουν τον απαραίτητο χρόνο να απομακρυνθούν ή εάν θα δημιουργήσουν φυσαλίδες, οι οποίες θα οδηγήσουν τελικά στην δημιουργία πορώδους στο πυρολυμένο προϊόν. Η συρρίκνωση, που συνοδεύει την ανθρακοποίηση και την γραφίτοποίηση, αναγκάζει τη στερεά μήτρα άνθρακα να ραγίσει. Ο σχηματισμός κλειστών πόρων, που δεν μπορούν να γεμίσουν κατά τα επόμενα βήματα του υγρού ή αέριου εμποτισμού, είναι ανεπιθύμητος εάν επιδιώκεται η παρασκευή ενός υψηλής πυκνότητας προϊόντος. Τα πολλά βήματα εμποτισμού – πυρόλυσης – γραφίτοποίησης αλλάζουν σαφώς τη μικροδομή των μητρών όπως τα βήματα οξειδωσης και σταθεροποίησης. Πιο περίπλοκα γίνονται τα πράγματα όταν χρησιμοποιούνται και θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες και πίσσες μαζί για την παραγωγή μητρών. Οι ρωγμές και οι πόροι, που το μέγεθός τους κυμαίνεται από τη μακροσκοπική κλίμακα ως τη μικροσκοπική, έχει γενικά μια καταστρεπτική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες [27].

Μια μήτρα άνθρακα που προέρχεται από ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές μεταφέρει, ως ένα ορισμένο βαθμό, τη δομή του πολυμερούς αυτού. Τέτοιοι άνθρακες έχουν χαμηλή πυκνότητα ($1.4 - 1.6 \text{ g cm}^{-3}$) και δεν είναι πολύ εύκολο να γραφίτοποιηθούν ακόμη και στους 3000 °C. Έχουν σε ελάχιστο βαθμό κρυσταλλική δομή, που αποτελείται από πολύ μικρές περιοχές, παράλληλων γραφίτικών στρωμάτων που είναι ιδιαίτερα ζαρωμένα. Αυτοί οι άνθρακες είναι ισοτροπικοί λόγω της έλλειψης συγκεκριμένου προσανατολισμού. Η παρουσία μηχανικής πίεσης κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης μπορεί να αλλάξει το βαθμό κρυσταλλικότητας. Οι παραλλαγές στη σύνδεση ιών – μήτρας που προκαλείται από τα διαφορετικά χαρακτηριστικά επιφάνειας των ινών μπορούν να αλλάξουν την πίεση στη μήτρα κοντά στη διεπιφάνεια με την ίνα και να αλλάξουν έτσι την κρυσταλλικότητα των μητρών. Κατά συνέπεια, η μήτρα κοντά στην ίνα μπορεί να αποτελείται από

ευθυγραμμισμένα γραφικά στρώματα ενώ μακριά από την ίνα η μήτρα μπορεί να είναι ισοτροπική. Ακριβώς όπως στις ίνες άνθρακα, αυτά τα γραφικά επίπεδα μπορούν να στραφούν. Η παρουσία πληρωτικών υλικών υπό τη μορφή σωματιδίων μπορεί επίσης να επηρεάσει την μικροδομή της μήτρας [27].

Η μήτρα του συνθέτου άνθρακα – άνθρακα που παράγεται χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε από τις CVI διαδικασίες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις λεπτομέρειες της διαδικασίας και περιγράφεται συχνά ως αποτελούμενη από άνθρακα που έχει μια τραχιά ελασματική, ομαλή ελασματική, ή ισοτροπική μικροδομή. Ο όρος τραχύς ελασματικός άνθρακας (RL) χρησιμοποιείται για να δηλώσει άνθρακα που είναι πολύ ανισότροπος, δηλαδή με υψηλό βαθμό προσανατολισμού των βασικών επιπέδων, ο οποίος γραφίτοποιείται εύκολα. Θεωρείται ότι εμφανίζεται όταν ο ρυθμός ανάπτυξης είναι χαμηλός [49]. Το υλικό είναι πυκνό και έχει καλά προσδιορισμένα χαρακτηριστικά κατά την ανάπτυξη.

Ο ομαλός ελασματικός άνθρακας (SL) κατέχει λιγότερο συγκεκριμένο προσανατολισμό από τον RL και είναι λιγότερο γραφίτοποιήσιμος. Ο ισοτροπικός άνθρακας (ISO), είναι ακόμα λιγότερο προσανατολισμένος και ο δυσκολότερος να γραφίτοποιηθεί. Όπως μπορεί να αναμένεται για ένα ιδιαίτερα προσανατολισμένο, ανισότροπο υλικό, ο άνθρακας RL έχει την υψηλότερη πυκνότητα, θερμική αγωγιμότητα, και μέτρο ελαστικότητας [51]. Τεχνικές που περιλαμβάνουν την μικροσκοπία πολωμένου φωτός έχουν αναπτυχθεί για να προσδιορίζουν γρήγορα τους τρεις τύπους υλικών ανάλογα με το μέγεθος της γωνίας εξάλειψης [52].

Οι διάφορες πηγές είναι αντιφατικές σχετικά με την αναγνώριση των όρων των διεργασιών που παράγουν τις εναποθέσεις άνθρακα SL, RL, και ISO και έτσι δεν είναι δυνατό να γενικεύσει κανείς επακριβώς το συγκεκριμένο θέμα [49, 27]. Για παράδειγμα, υπάρχει ιδιαίτερη διαφωνία ως προς το εάν οι χαμηλές, ενδιάμεσες, ή υψηλές θερμοκρασίες συμβάλλουν θετικά στην απόθεση της μιας ή της άλλης μικροδομής. Η διαφωνία είναι πιθανό να είναι το αποτέλεσμα σύνθετων αλληλεπιδράσεων που περιλαμβάνουν τις μεταβλητές επεξεργασίας, δηλαδή η επιρροή στη μικροδομή μιας μεταβλητής της διαδικασίας (για παράδειγμα η θερμοκρασία) εξαρτάται από τα επίπεδα των άλλων μεταβλητών της διεργασίας, όπως η πίεση, ο ρυθμός ροής, η επιφάνεια, κ.τ.λ. [53].

Οι μεταβλητές επεξεργασίας του τύπου των υδρογονανθράκων, της συγκέντρωσης, του ρυθμού ροής, της θερμοκρασίας, της πίεσης και η αρχιτεκτονική των προ-διαμορφωμάτων ελέγχουν κατά ένα σύνθετο τρόπο τη φύση και το χρόνο παραμονής πολυάριθμων χημικών ειδών που διαμορφώνονται στην αέρια φάση, η οποία στη συνέχεια, καθορίζει τη μικροδομή της εναποθεμένης μήτρας άνθρακα. Οι εντοπισμένες παραλλαγές στη δομή μπορούν επίσης να εμφανιστούν ως αποτέλεσμα της επίδρασης της επιφάνειας των ινών. Επίσης, σκόπιμες ή αναπόφευκτες αλλαγές στις συνθήκες επεξεργασίας κατά τη διάρκεια του εμποτισμού μπορεί να αλλάξουν τη δομή της μήτρας. Ένα θερμοδυναμικό μοντέλο μικροδομής που έχει προταθεί, προβλέπει τη μικροδομή του εναποθεμένου άνθρακα, κάτι το οποίο έχει υποστηριχθεί από πειραματικά δεδομένα πολλών διαφορετικών μελετών χρησιμοποιώντας την ισόθερμη και θερμική βαθμίδα CVI [54–57]. Το μοντέλο έχει αποδειχθεί επίσης ότι είναι ακριβές για τη διαδικασία FCVI [58]. Το μοντέλο απαιτεί γνώση της τοπικής θερμοκρασίας, πίεσης και τη αναλογίας άνθρακα – υδρογόνου και είναι βασισμένο στην υπόθεση συνθηκών ισορροπίας στην αέρια φάση πριν την εναπόθεση του στερεού άνθρακα. Ανεξάρτητα από τον αρχικό υδρογονάνθρακα, οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι σε συνθήκες ισορροπίας στην αέρια φάση, το μεθάνιο (CH_4), το υδρογόνο (H_2O), το βενζόλιο (C_6H_6), και το ακετυλένιο (C_2H_2) είναι συνήθως τα αφθονότερα αέρια [59]. Τα αποτελέσματα της αέριας

χρωματογραφίας επαληθεύουν τους υπολογισμούς για τη θερμική CVI [57]. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όταν εισάγονται μεθάνιο και υδρογόνο σε έναν φούρνο, αυξάνεται αρχικά η συγκέντρωση του ακετυλενίου, ακολουθούμενη από μια αύξηση στη συγκέντρωση βενζολίου. Η εναπόθεση άνθρακα θεωρείται ότι προκύπτει από την αποσύνθεση και του βενζολίου και του ακετυλενίου, αν και κυρίως από το βενζόλιο. Το μοντέλο Lieberman δεν προσπαθεί να προσδιορίσει τον ακριβή μηχανισμό αντίδρασης για την εναπόθεση. Χρησιμοποιεί απλά την υπόθεση ότι το ακετυλένιο και το βενζόλιο παίζουν σημαντικό ρόλο και ότι οι σχετικές συγκεντρώσεις τους καθορίζουν τη μικροδομή του εναποθέματος. Το μέγεθος το οποίο αξιολογείται για τις συνθήκες εναπόθεσης και χρησιμοποιείται για να προβλέψει την προκύπτουσα μικροδομή είναι η μοριακή αναλογία της αέριας φάσης (R) το οποίο είναι απλά η αναλογία ισορροπίας C_2H_2/C_6H_6 . Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι όσο αυξάνεται το R, η μικροδομή αλλάζει από το SL στο RL και από εκεί στο ISO. Αυτή η άποψη ενισχύεται από την παρατήρηση ότι ο εναποθεμένος άνθρακας SL δεν βρίσκεται ποτέ ακριβώς δίπλα στον άνθρακα ISO και ότι μια δομή RL βρίσκεται πάντα μεταξύ τους. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι όταν το R είναι κάτω από 5, λαμβάνεται η μικροδομή SL. Όταν το R είναι επάνω από 70, λαμβάνεται η μικροδομή KO και ο άνθρακας RL εναποτίθεται όταν το R λαμβάνει ενδιάμεσες τιμές [54, 55]. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι η τιμή του R έχει μια ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία, την πίεση και τις αναλογίες C/H και ίσως ευθύνεται για την μεγάλη και σύνθετη επιρροή που έχουν αυτές οι μεταβλητές διαδικασίας στη μικροδομή του εναποθέματος. Αυτό το μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει ότι πρέπει να είναι δυνατή η χρήση της διαδικασίας FCVI για την κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα τα οποία να έχουν τη συνήθως επιθυμητή τραχιά ελασματική μήτρα σε όλο το προ-διαμόρφωμα [58]. Εν προκειμένω, η διαδικασία FCVI προσφέρει αξιόλογη προσαρμοστικότητα στον έλεγχο της μικροδομής των μητρών.

4.4. Ιδιότητες συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Τα χαρακτηριστικά των ινών, η αρχιτεκτονική των προ-διαμορφωμάτων, η διεπιφάνεια επαφής μεταξύ μήτρας και ίνας, η μακρο- και μικρο- δομή των μητρών ελέγχουν τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα. Η προσθήκη πληρωτικών υλικών, ανασταλτικών παραγόντων οξειδωσης, εσωτερικά ή και ως επικαλύψεις, επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Προφανώς, περιλαμβάνεται ένα πλήθος υλικών και διεργασιών, επομένως, απαιτείται μεγάλη προσοχή στην επιλογή του κατάλληλου συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα για μια συγκεκριμένη εφαρμογή.

4.41. Μηχανικές ιδιότητες

Οι περισσότερες από τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα εξαρτώνται από τη δομή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για την αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή στην θραύση. Κατά συνέπεια, δεν είναι δυνατό να απαριθμηθούν απλά οι αξιόπιστες τιμές για αυτές τις ιδιότητες. Αντ' αυτού, οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται από το εάν χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των ινών τεχνητή μέταξα, πίσσα, ή PAN και εάν χρησιμοποιείται ρητίνη, πίσσα, ή CVI διαδικασίες για τη διαμόρφωση της μήτρας. Ακόμα κι αν ένα από τα παραπάνω καθορίζει τον τύπο του και τη διεργασία σταθεροποίησης του πρόδρομου υλικού, οι ιδιότητες μπορούν ακόμα να ποικίλουν σε ένα ευρύ φάσμα ανάλογα με τις λεπτομέρειες της επεξεργασίας των ινών και των μητρών, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής επεξεργασίας μετά την σταθεροποίηση και της φύσης των προστατευτικών επιστρωμάτων οξειδωσης. Δυστυχώς, ακόμα και αν καθοριστούν όλες αυτές οι λεπτομέρειες, καθημερινές ανατροπές στην μακριά σειρά των βημάτων επεξεργασίας μπορεί να αλλάξει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες. Αυτή η μεταβλητότητα καθιστά απαραίτητη την εξέταση ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων προκειμένου να ληφθεί μια αξιόπιστη τιμή του μέσου όρου και της κατανομής των μηχανικών ιδιοτήτων. Αυτή η έλλειψη δυνατότητας αναπαραγωγής, σε συνδυασμό με τις αντοχές στα άκρα και την αντίσταση στην οξείδωση, καθιστά συχνά τους σχεδιαστές διστακτικούς στο να καθορίσουν ένα σύνθετο υλικό C-C για δομικές εφαρμογές σε οξειδωτικό περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών.

Η δύναμη εφελκυσμού, το μέτρο ελαστικότητας, και η αντοχή στην θραύση του άνθρακα βελτιώνονται με την ενίσχυση με ίνες άνθρακα. Όπως ήταν αναμενόμενο, η βελτίωση εξαρτάται από το μέρος του όγκου των ινών που προσανατολίζονται στην κατεύθυνση δοκιμής. Κατά συνέπεια, οι ιδιότητες, παραδείγματος χάριν, ενός δισδιάστατου σύνθετου υλικού C-C είναι ιδιαίτερα ανισότροπες με τις υψηλότερες τιμές ιδιοτήτων να εμφανίζονται στο επίπεδο προσανατολισμού των ινών, δηλαδή το επίπεδο x-y. Οι ιδιότητες στην εγκάρσια κατεύθυνση (z – άξονας) έχουν πολύ μικρότερες τιμές.

Για ένα μονοδιάστατο σύνθετο όπου όλες οι ίνες άνθρακα είναι προσανατολισμένες σε μια ενιαία κατεύθυνση, η μέγιστη πιθανή δύναμη εφελκυσμού μπορεί να υπολογιστεί από τον κανόνα των μιγμάτων υποθέτοντας ότι οι ίνες και η μήτρα συνδέονται ισχυρά:

$$\sigma_c = \sigma_f * V_f + \sigma_m * V_m$$

όπου σ_c είναι η αντοχή εφελκυσμού του σύνθετου στην κατεύθυνση του επιμήκη άξονα των ινών, σ_f είναι η αντοχή εφελκυσμού των ινών, V_f είναι το μέρος

όγκου των ινών, και σ_m είναι η αντοχή εφελκυσμού της μήτρας [60]. Οι ίνες άνθρακα είναι συνήθως τόσο ισχυρές που η συμβολή της μήτρας στην αντοχή του σύνθετου μπορεί να παραμεληθεί, δηλ., η αντοχή του σύνθετου είναι ανάλογη με τις περιεχόμενες ίνες. Η δύναμη που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση υπερβαίνει αυτήν των πραγματικών σύνθετων κατά έναν παράγοντα που οφείλεται στις ατέλειες των ινών, την ελλiptή μεταφορά του φορτίου στις ίνες άνθρακα, τις παραμένουσες τάσεις, κ.τ.λ. [50].

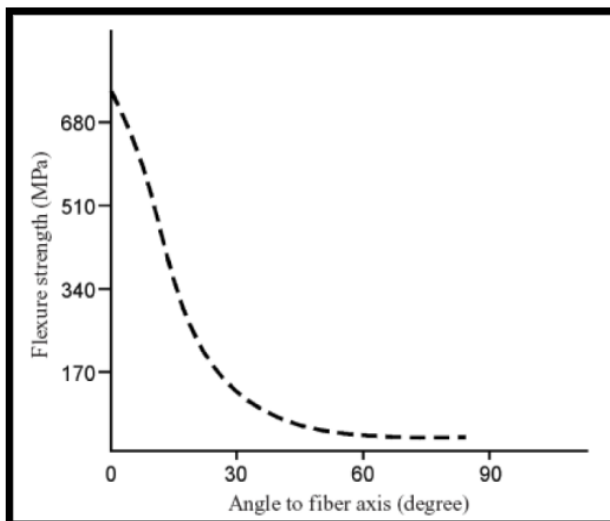
Το Σχήμα 4/9 δείχνει ότι σε ένα μονοδιάστατο σύνθετο υλικό C-C η δύναμη μειώνεται εμφανώς όταν αυξάνεται η γωνία μεταξύ του εφαρμοσμένου φορτίου και του άξονα της ίνας.

Η δύναμη δισδιάστατων και τα τρισδιάστατων συνθέτων μπορούν να υπολογιστούν λαμβάνοντας υπόψη τις τάσεις που υφίσταται η ίνα στην κατεύθυνση που ενδιαφέρει. Όπως ειπώθηκε πιο πάνω, η πραγματική δύναμη είναι αρκετά χαμηλότερη από το θεωρητικό μέγιστο. Εδώ μια επιπρόσθετη αιτία είναι οι μη ευθυγραμμισμένες ίνες άνθρακα λόγω των πτυχώσεων που προκαλούνται κατά τη διαδικασία ύφανσης.

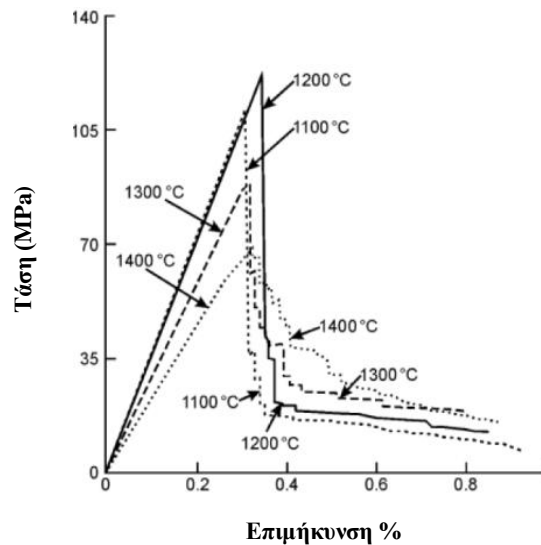
Πάλι, για ένα μονοδιάστατο σύνθετο, ο συντελεστής Young του σύνθετου μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{cl} = E_f * V_f + E_m * V_m$$

όπου E_{cl} είναι ο συντελεστής Young του σύνθετου κατά τον επιμήκη άξονα, τα E_f και E_m είναι οι συντελεστές Young των ινών και της μήτρας αντίστοιχα, και V_f και το V_m είναι το μέρος του όγκου των ινών και της μήτρας αντίστοιχα [44]. Οι παραπάνω εξισώσεις προκύπτουν υποθέτοντας ότι οι ίνες άνθρακα και η μήτρα συνδέονται άκαμπτα, κάτι το οποίο δεν είναι καθόλου ακριβές. Στην πραγματικότητα, είναι ευρέως γνωστό ότι στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και σε άλλα σύνθετα κεραμικών μητρών, εάν ο δεσμός είναι ισχυρός, το σύνθετο θα είναι πολύ εύθραυστο. Επομένως, ιδιαίτερη προσπάθεια καταβάλλεται στην επίτευξη ενός δεσμού μεταξύ μήτρας και ινών με μικρές έως ενδιάμεσες αντοχές. Αυτό συμβάλλει στη ρήξη των δεσμών μεταξύ των ινών και της μήτρας, στην αποφυγή ρωγμών και στην αφαίρεση των ινών, κάτι που μαζί με το ράγισμα της μήτρας, αποτελούν σημαντικά φαινόμενα τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών [60 – 62].



Σχήμα 4/9. Επίδραση της γωνίας μεταξύ του άξονα της ίνας και της διεύθυνσης φόρτισης, στην αντοχή ενός μονοδιάστατου σύνθετου υλικού C-C (όπου Flexure strength: αντοχή σε κάμψη και Angle to fiber axis: Γωνία προς τον άξονα των ινών)



Σχήμα 4/10. Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για δύο δισδιάστατα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα παρασκευασμένων μέσω τεχνικής CVI.

Το Σχήμα 4/10 παρουσιάζει τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για μια σειρά δισδιάστατων σύνθετων άνθρακα – άνθρακα που παρήχθησαν μέσω CVI χρησιμοποιώντας προπάνιο 10% σε θερμοκρασίες μεταξύ 1100 °C και 1400 °C [63]. Οι διαφοροποιήσεις στις αντοχές, το μέτρο ελαστικότητας και την ενέργεια θραύσης (fracture energy) με τη θερμοκρασία εμποτισμού θα μπορούσαν να προκληθούν από τις αλλαγές της δύναμης του δεσμού μεταξύ μήτρας και ινών και τις παραλλαγές στην μικροδομή της μήτρας και στην πυκνότητα του συνθέτου. Άλλες μεταβλητές, όπως ο τύπος των υδρογονανθράκων και το ποσοστό του υδρογονάνθρακα (δηλαδή το ποσοστό του διαλύτη), μπορούν να έχουν παρόμοια αποτελέσματα [50]. Στον Πίνακα 4/2 παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες για σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με ίνες από πίσσα, PAN και τεχνητή μέταξα. Επίσης παρατίθενται για σύγκριση στοιχεία για ένα γραφίτη.

Πίνακας 4/2. Μηχανικές ιδιότητες τριών συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα (A,B,C) και ενός γραφίτη (G)

Ιδιότητα	Θερμοκρασία (°C)	A ^a	B ^b	C ^c	G
Πυκνότητα (g/cm ³)		1.68	1.77	1.57	1.76
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)		13.5	26.3	17.0	10.5
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	RT*	35.7	55.4	68	28
	800	43.4	65.4	88	30
	1600	42.0	50.4	102	37
	2400	62.7	83.0	111	44
Αντοχή σε θραύση (MPa.m)	RT*	2.96	3.44	4.0	0.8
	800	2.82	3.58	5.5	0.8
	1600	4.64	6.75	6.1	1.0
	2400	5.30	12.9	7.0	1.9
Συντελεστής Θερμικής διάχυσης (mm ² /s)		62.4	56.6		48.0

Πηγή: Sato et. al. (1989)

* RT: θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στον Πίνακα 4/3 συγκρίνονται οι μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών βασισμένων σε ρητίνη με ένα άλλο σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα με μήτρα που έχει προκύψει από διεργασία CVI.

Πίνακας 4/3. Πυκνότητα, πορώδες και αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα διαφόρων τύπων, πριν και μετά τη γραφίτιποίηση.

Ιδιότητα	Πολυμερική μήτρα (ρητίνη)		
	Με επιφανειακά κατεργασμένη ίνα	Χωρίς επιφανειακά κατεργασμένη ίνα	Με τεχνική CVI
Ανθρακοποιημένη			
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.55		1.79
Πορώδες %	4.5	7.0	13.0
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	150	900	520
Γραφίτιποιημένη			
Πορώδες %	4.5	10.5	12
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	600	350	500
<i>Πηγή: Kimura et. al. (1989)</i>			

Η έντονη επίδραση των ινών στην αντοχή σε εφέλκυσμό των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα φαίνεται από τα στοιχεία που παρατίθενται στον Πίνακα 4/4. Η αντοχή σε εφέλκυσμό εξαρτάται από την ποσότητα των ινών που βρίσκονται παράλληλα στην κατεύθυνση φόρτισης. Επίσης, στην εγκάρσια κατεύθυνση η τιμή της δύναμης είναι πολύ μικρότερη. Σε σύγκριση με τα άλλα δύο το τρισδιάστατο σύνθετο είναι αρκετά πιο ισοτροπικό. Επίσης θα ήταν αναμενόμενο να είχαν αυξηθεί οι αντοχές σε θλίψη, όμως παρατηρείται ότι οι μέγιστες τιμές των αντοχών μειώνονται.

Πρέπει να γίνει σαφές ότι οι τιμές των ιδιοτήτων που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4/2–4/4 είναι μόνο αντιπροσωπευτικές και πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή δεδομένου ότι οι λεπτομέρειες της επεξεργασίας αλλάζουν σημαντικά τις τιμές αυτές. Για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, τα πολλαπλάσια κομμάτια του υλικού που αγοράζονται από έναν ή περισσότερους προμηθευτές πρέπει να εξεταστούν σε μία προσπάθεια να καθοριστεί εάν οι ιδιότητες είναι κατάλληλες για την επιθυμητή μηχανική καταπόνηση, συμπεριλαμβανομένου και του περιβάλλοντος. Όταν υλικά όπως ο γραφίτης και τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα επιλέγονται για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, αυτό γίνεται συχνά λόγω του γεγονότος ότι αυτά τα υλικά διατηρούν ένα σημαντικό μέρος της αντοχής και της ακαμψίας τους σε υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες (~2500 °C) οι οποίες είναι αρκετά παραπάνω από τις μέγιστες θερμοκρασίες χρήσης άλλων υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των κεραμικών. Η αντίσταση στον ερπυσμό στις υψηλές θερμοκρασίες είναι άριστη. Πάλι, η ακριβής επιρροή της θερμοκρασίας στις μηχανικές ιδιότητες εξαρτάται από τις λεπτομέρειες της παραγωγικής διαδικασίας. Εντούτοις, μερικά σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα εμφανίζουν μια σαφή αύξηση στην αντοχή και την ακαμψία καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους 2000 °C περίπου [49]. Αυτό μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της θερμικής διαστολής που προκαλεί το κλείσιμο προϋπαρχόντων ρωγμών ή μπορεί να εμφανιστεί επειδή οι αντοχές κάποιων ινών άνθρακα μπορεί να αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Άλλα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν μια ελάχιστη αντοχή σε ~1000 °C με τις υψηλότερες αντοχές να παρατηρούνται σε χαμηλότερες και υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4/4. Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa) μονοδιάστατων, δισδιάστατων και τρισδιάστατων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Τύπος συνθέτου	x- άξονας	y- άξονας	z- άξονας
Μονοδιάστατες στρώσεις ινών (άξονας x)	770	25	25
Δισδιάστατες στρώσεις ινών (επίπεδο x – y)	330	330	25
Τρισδιάστατες στρώσεις ινών (x:y:z = 2:2:3)	175	175	250

Πηγή: Thomas 1993

4.42. Θερμική αγωγιμότητα

Μερικά σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα έχουν πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Δεδομένου ότι η χαμηλή πυκνότητα είναι σημαντική για μερικές εφαρμογές διαχείρισης θερμότητας, ένα μέτρο, που ορίζεται ως το πηλίκο της θερμικής αγωγιμότητας διαιρεμένης με την πυκνότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ταξινομήσει τα υλικά. Ο Πίνακας 4/5 παρουσιάζει μια τέτοια ταξινόμηση και είναι προφανές ότι τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα είναι καταλληλότερα από τα παραδοσιακά μέταλλα για πολλές αεροδιαστημικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Whiskers άνθρακα με θερμικές αγωγιμότητες να φτάνουν τα $2500 \text{ W} * \text{m}^{-1} * \text{K}^{-1}$ έχουν παραχθεί από τις τεχνικές ανάπτυξης από ατμό [31]. Πρέπει να τονισθεί ότι ο ιδιαίτερα προσανατολισμένος άνθρακας που προέκυψε με διαδικασία CVD είναι ικανός να έχει θερμική αγωγιμότητα πολύ κοντά με αυτήν του διαμαντιού. Ένα σύνθετο υλικό C-C που περιέχει τέτοιες ίνες σε μια υψηλής αγωγιμότητας μήτρας άνθρακας από CVI, προσφέρει τη δυνατότητα ενός χαμηλού βάρους και υψηλής θερμικής αγωγιμότητας υλικού. Η θερμική αγωγιμότητα θα αποκτά ένα μέγιστο στην διεύθυνση των whiskers. Έχει παρασκευαστεί σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα με θερμική αγωγιμότητα $1000 \text{ W} * \text{m}^{-1} * \text{K}^{-1}$ από τους Lake et al. το 1990 [64]. Η μικροδομή ενός whisker με υψηλή αγωγιμότητα, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4/2. Και η θερμική και ηλεκτρική αγωγή σε ένα υλικό που έχει την εξαγωνική δομή κρυστάλλου όπως ο γραφίτης είναι ιδιαίτερα ανισότροπη δεδομένου ότι η αγωγή μέσα στο βασικό επίπεδο είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από ότι στο κάθετο σε αυτό επίπεδο. Μια ιδιαίτερα κρυσταλλική ίνα ή μήτρα άνθρακα που έχει εκτενή τον προτιμώμενο προσανατολισμό των βασικών αεροπλάνων θα έχει υψηλή αγωγιμότητα μέσα σε αυτό το επίπεδο. Το Σχήμα 4/2 δείχνει ότι τα βασικά επίπεδα στις ίνες άνθρακα από αέρια φάση είναι προσανατολισμένα παράλληλα στον επιμήκη άξονα της ίνας και έτσι η αγωγιμότητα είναι πολύ υψηλή κατά μήκος της ίνας. Η θερμική αγωγιμότητα των κρυσταλλικών ανθράκων, συμπεριλαμβανομένων και των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, αυξάνεται με μια αύξηση της θερμοκρασίας από το απόλυτο μηδέν, φθάνει σε μια μέγιστη αγωγιμότητα μεταξύ $0 \text{ }^\circ\text{C}$ και $500 \text{ }^\circ\text{C}$, ανάλογα με το βαθμό κρυσταλλικότητας και μειώνεται με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας [50]. Υψηλότερες θερμοκρασίες γραφίτιοποίησης αυξάνουν σαφώς τη θερμική αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού. Η ευκολότερα γραφίτιοποιημένη δομή μητρών άνθρακα RL έχει υψηλότερες αγωγιμότητες από τις SL ή ISO μήτρες. Οι μήτρες παραγόμενες από πίσσα και CVI έχουν υψηλότερες αγωγιμότητες από τις

λιγότερο κρυστάλλικες μήτρες που προέρχονται από τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες.

Πίνακας 4/5. Θερμική αγωγιμότητα και πυκνότητα υλικών στους 273 K.

Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα K (W/m.K)	Πυκνότητα ρ (g/cm ³)	Λόγος K/ρ
Σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα	~ 500	2.0	250
Διαμάντι	2620	3.51	746
Άνθρακας CVD	2500	2.2	1136
Αλουμίνιο	236	2.70	87
Χαλκός	403	8.91	45
Χρυσός	319	19.31	17
Άργυρος	429	10.5	41

4.43. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η επίδραση της επεξεργασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε προηγουμένως για τη θερμική αγωγιμότητα. Δηλαδή ένα σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που περιέχει υψηλής κρυσταλλικότητας ίνες άνθρακα και μήτρα έχει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και έτσι υψηλές θερμοκρασίες γραφίτοποίησης και η χρήση μητρών από πίσσα ή με CVI ενισχύει την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Μετά από μια αρχική αύξηση, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται με την αυξανόμενη θερμοκρασία. Σαν σημείο αναφοράς μόνο, δίνονται οι ακόλουθες τιμές για την ειδική ηλεκτρική αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου ενός δισδιάστατου συνθέτου άνθρακα – άνθρακα. Παράλληλα στις ίνες άνθρακα, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ήταν περίπου 35 μΩm και 10 μΩm για θερμοκρασίες επεξεργασίας 1200 °C και 2800 °C, αντίστοιχα, ενώ κάθετες στο φύλλο οι αντίστοιχες τιμές ήταν 106 μΩ*m και 70 μΩ*m [65].

4.44. Θερμική διαστολή

Η θερμική διαστολή των γραφίτων και των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι πολύ ανισότροπη λόγω των μεγάλων διαφορών στη θερμική διαστολή για τις παράλληλες και τις κάθετες κατευθύνσεις στα βασικά επίπεδα της εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής. Κατά τη θέρμανση από τη θερμοκρασία δωματίου, υπάρχει επιμήκυνση στην διεύθυνση του c-άξονα, δηλ. κάθετη στα βασικά επίπεδα, ενώ στην διεύθυνση του a-άξονα (δηλ. μέσα στα βασικά επίπεδα) εμφανίζεται συστολή. Δεδομένου ότι τόσο οι ίνες άνθρακα, όσο και οι περισσότερες μήτρες άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν ως προτιμώμενο προσανατολισμό αυτό των βασικών επιπέδων, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν εκτενή ανισοτροπία θερμικής διαστολής. Για το εύρος θερμοκρασιών 25 – 1200 °C, μια ίνα άνθρακα (τύπος Amoco T- 300) έχει μέσους συντελεστές θερμικής διαστολής $8.85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ και $0.93 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ για τις ακτινικές και αξονικές διεθύνσεις, αντίστοιχα [66]. Η αξονική τιμή είναι περίπου το ένα δέκατο από την τιμή μιας τυπικής κεραμικής ίνας όπως η αλούμινα. Αυτή η χαμηλή τιμή αξονικής θερμικής διαστολής είναι ένας σημαντικός λόγος που τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα έχουν χαμηλούς συντελεστές θερμικής διαστολής μέσα στο επίπεδο των φύλλων πλαστικού, δηλ., στο

επίπεδο των ινών ενός μονοδιάστατου ή δισδιάστατου σύνθετου υλικού. Σε αυτήν την κατεύθυνση, ο συντελεστής θερμικής διαστολής του συνθέτου άνθρακα – άνθρακα που περιέχει ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας βρίσκεται στο εύρος από $0-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Στην εγκάρσια διεύθυνση, η τιμή είναι περίπου $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [49]. Η χαμηλή διαστολή στο επίπεδο του φύλλου πλαστικού περιπλέκει σοβαρά την εφαρμογή ενός εξωτερικού επιστρώματος.

4.5. Εφαρμογές και κόστος των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Οι εφαρμογές των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα περιλαμβάνουν τα φρένα στρατιωτικών και εμπορικών αεροσκαφών, τα υλικά τριβής στους συμπλέκτες και τους συγχρονιστές, τα ρύγχη των υπερηχητικών αεροσκαφών και των διαστημικών οχημάτων επανεισόδου στην ατμόσφαιρα της γης και των διηπειρωτικών βαλλιστικών βλημάτων, στη διαχείριση θερμότητας στις ηλεκτρονικές συσκευές, τους σωλήνες θερμότητας, τις διαστημικές δομές σταθερών διαστάσεων, τα καλούπια για την διαμόρφωση μετάλλων και γυαλιού σε υψηλές θερμοκρασίες, τα ακροφύσια πυραύλων, τους στροβίλους, άλλα τμήματα μηχανών θερμότητας όπως τα έμβολα και τα πτερύγια στις εξατμίσεις των jet, στους αντιδραστήρες πυρηνικής τήξης ως πρώτα τοιχώματα, τα αντιδιαβρωτικά εμπορευματοκιβώτια και σε διάφορες βιοϊατρικές προσθήκες συμπεριλαμβανομένου του ισχίου και των ενώσεων των δακτύλων [12,13].

Η ευρύτερη εφαρμογή είναι στα φρένα αεροσκαφών. Υπάρχουν περίπου 500 kg φρένων από σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα σε ένα τυπικό εμπορικό επιβατικό αεροσκάφος. Το χαμηλό βάρος, η ικανότητα χρήσης σε υψηλή θερμοκρασία, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα και οι επιθυμητές τριβολογικές ιδιότητες είναι σημαντικά στοιχεία. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα έχουν επίσης υψηλή εσωτερική τριβή, δηλαδή οι δόνησεις, εκτονώνονται εύκολα ως αποτέλεσμα της παρουσίας ρωγμών και πορώδους. Η δόνηση, που υποβαθμίζει την απόδοση και μπορεί να προκαλέσει αποτυχία λόγω θραύσης, είναι μια σημαντική παράμετρος για τα φρένα των αεροσκαφών.

Ο συντελεστής τριβής είναι μια άλλη σημαντική ιδιότητα. Ποικίλλει από πάνω από 0,4 σε ταχύτητες τροχοδρόμησης, σε λιγότερο από 0,1 για μια ματαιωμένη απογείωση. Η υγρασία που απορροφάται από τον αέρα και τα προϊόντα οξείδωσης που διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια της χρήσης μπορεί επίσης να επηρεάσουν τον συντελεστή τριβής. Για την κατασκευή φρένων χρησιμοποιούνται ίνες άνθρακα από πίσσα, είτε από PAN. Μια μεγάλη ποικιλία τύπων προ-διαμορφωμάτων χρησιμοποιείται, συμπεριλαμβανομένων των υφασμένων υφασμάτων, των νημάτων κοντού μήκους, των τεμαχισμένων υφασμάτων και πλεγμένων τρισδιάστατων δομών [32].

Το κόστος είναι ένα σημαντικό ζήτημα για τα φρένα των εμπορικών αεροσκαφών. Το ανταγωνιστικό υλικό είναι πρώτιστα χάλυβας. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα έχουν μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα, θερμική αγωγιμότητα και είναι ελαφρύτερα. Εντούτοις, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα είναι ακριβά. Ο Fitzer (1994) υπολόγισε το κόστος ενός τέτοιου σύνθετου υλικού στα 200 \$/kg. Περαιτέρω υπολόγισε ότι λίγο παραπάνω από το 10% συνδέεται με το κόστος των πρώτων υλών για τις ίνες άνθρακα και τις μήτρες. Οι υπόλοιπες δαπάνες οφείλονται στην επεξεργασία και πιθανώς το χαρακτηρισμό [67]. Ο Savage (1993) δηλώνει ότι λόγω του όγκου, τα υλικά για τα φρένα των αεροσκαφών είναι το φθηνότερο σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα. Αναφέρει μια τιμή 120 £/kg για το υλικό των φρένων, ενώ ένα υψηλής πυκνότητας, τρισδιάστατο ρύγχος πυραύλου μπορεί να κοστίσει παραπάνω από 1000 £/kg. Για ένα μέσου κόστους σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα (300 £/kg), παραθέτει την κατανομή του κόστους που φαίνεται στον Πίνακα 4/6 [50].

Πίνακας 4/6. Κόστη συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Υλικά – Διεργασίες	Ποσοστό κόστους
Ίνα άνθρακα	17
Ύφανση	17
Πρόδρομο υλικό μήτρας	2
Κατασκευή	40
Προστατευτική επίστρωση	12
Κέρδος προ φόρων	12
Πηγή: Savage(1993)	

4.6. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4

1. E. Fitzer, Carbon, 25 (1987), 163-190.
2. T. Windhorst, G. Blount, Mater. & Design, 1 (1997), 11-15.
3. M. Paradise, T. Goswami, Mater. & Design, 28 (2007), 1477-1489.
4. C. Vix-Guterl, S. Shah, J. Dentzer, P. Ehrburger, L.M. Manocha, M. Patel, S. Manocha, Carbon, 39 (2001), 673-683.
5. B. Chen, L.-T. Zhang, L.-F. Cheng, X.-G. Luan, Carbon, 47 (2009), 1474-1479.
6. L. Zoumpoulakis, J. Simitzis, Pol. Intern., 50 (2001), 277-283.
7. P. Morgan, Carbon Fibers and their Composites, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005, p. 551-560.
8. L.J. Lantice-Diaz, Y. Tanabe, T. Enami, K. Nakamura, M. Endo, E. Yasuda, Carbon, 47 (2009), 974-980
9. J. Simitzis, J. Sfyraakis, J. Anal. & Appl. Pyrolysis, 26 (1993), 37-52.
10. J. Simitzis, J. Anal. & Appl. Pyrolysis, 30, (1994), 161-171.
11. S. Soulis, J. Simitzis, Pol. Intern., 54 (2005), p. 1474-1483.
12. G.M. Jenkins, K. Kawamura, "Polymeric carbons – carbon fibre, glass and char", Cambridge University Press, Cambridge, 1976, p.14-16 και 157-160
13. [13] M. Langley, "Carbon fibres in engineering", McGraw Hill, London, 1973, p.43-44.
14. Buckley J. D., Edie D. D., "Carbon–Carbon Materials and Composites", Noyes, Park Ridge, NJ, 1993.
15. Warren J. W., Williams R. M., 1972, Isothermal CVD processing, In: 4th Nat. SAMPE Tech. Conf. Exhibition, Palo Alto, CA, p. 623–633.
16. Kotlensky W. V., 1971, A review of CVD carbon infiltration of porous substrates. In: Materials '71, 16th Nat. SAMPE Symp. Exhibition., Vol. 16, p. 257–265.
17. Kotlensky W. V., Deposition of pyrolytic carbon in porous solid. Chem. Phys. Carbon 9, 1973, 173–262.
18. Pierson H. O., Development and properties of pyrolytic carbon felt composites, SC–DR–67–2969, Sandia National Laboratories, 1967.
19. Pierson H. O., Theis J. D., Smatana J. F., 1968, Effects of deposition temperature on properties of carbon–carbon felt composites, SC–DR–68–264, Sandia National Laboratories.
20. Granoff B., Pierson H. O., Schuster D. M., The effect of chemical vapor deposition conditions on properties of carbon–carbon composites, Carbon 11, 1973, 177–187.
21. Theis Jr. J. D., 1972, The process development and mechanical testing of a carbon–carbon composite fabricated by chemical vapor infiltration of a filament wound substrate, In: Glaski FA (ed.) Proc. 3rd Int. Conf. on CVD, American Nuclear Society, Hinsdale, IL, 561–573.
22. McAllister L. E., Taverna A. R., 1972, Development and evaluation of Mod–3 carbon–carbon composites. In: Proc. 17th Nat. SAMPE Symp., Vol. III–A–3.
23. Fitzer E. W., Geigl K. H., Huttner W., 1978, Studies on matrix precursor materials for carbon–carbon composites. In: Proc. 5th Int. Carbon and Graphite Conf. Society of Chemical Industry, London, Vol. 1, p. 493–506.
24. Girard H., 1978, The preparation of high density carbon–carbon composites. In: Proc. 5th Int. Carbon and Graphite Conf. Society of Chemical Industry, London, Vol. 1, p. 483–492.

25. Lackey W. J., Starr T. L., 1990, Fabrication of fiber-reinforced ceramic composites by chemical vapor infiltration: processing, structure and properties. In: Mazdiyasi K S (ed.) Fiber Reinforced Ceramic Composites. Noyes, Park Ridge, NJ, p. 397–450.
26. Chung D. D. L., “Carbon Fiber Composites”, Butterworth–Heinemann, Newton, MA, 1994.
27. Fitzer E., Manocha L.M., “Carbon Reinforcements and Carbon – Carbon Composites”, Springer, Berlin, 1998.
28. R.W. Siebold, 1975, Carbonization of phenolic resins, SAMPE National Symposium, San Diego, California, 20, 327.
29. E. Fitzer, W. Schafer, S. Yamada, Carbon, 7, 643, 1969.
30. E. Fitzer, W. Schafer, Carbon, 8, 597, 1970.
31. Ting J., Guth J. R., Lake M. L., Light weight, highly thermally conductive composites for space radiators. Ceram. Eng. Sci. Proc. 16 (4), 1995, 279–288.
32. Tatarzycki E. M., Webb R. T., Friction and wear of aircraft brakes. In: Friction, Lubrication and Wear Technology. ASM International, Materials Park, OH, Vol. 18, 1992, pp. 582–587.
33. Lackey W. J., Caputo A. J., Process for the preparation of fiber reinforced composites by chemical vapor deposition, US Pat. 4580524, 1986.
34. Lackey W. J., Structural materials, In: Rees Jr. W S (ed.) CVD of Nonmetals. VCH, New York, 1996, p. 321–366.
35. Lackey W. J., Vaidyaraman S., Fabrication of carbon–carbon composites by forced flow–thermal gradient chemical vapor in infiltration, US Pat. 5916633, 1999.
36. Vaidyaraman S., Lackey W. J., Agrawal P. K., Carbon–carbon processing by forced flow–thermal gradient chemical vapor infiltration (FCVI) using propane. Carbon 34 (5), 1996a, 609–617.
37. Vaidyaraman S., Lackey W. J., Agrawal P. K., Starr T. L., 1–D model for forced flow–thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon. Carbon 34 (9), 1996b, 1123–1133.
38. Luthra K. L., Oxidation of carbon–carbon composites: a theoretical analysis. Carbon 26 (2), 1988, 217–224.
39. Johnson H. V., Oxidation resisting carbon article, US Pat. 1 948382, 1934.
40. Zeitsch K. J., Oxidation–resistant graphite–base composites. In: Hove J E, Riley W C (eds.) Modern Ceramics. Wiley, New York, 1967, 314.
41. Bortz S. A., Testing of graphite composites in air at high temperatures. In: Kriegel W W, Palmour H (eds.) Ceramics in Severe Environments, Plenum, New York, 1971, 49.
42. Goldstein E. M., Carter E. W., Kluz S., The improvement of the oxidation resistance of graphite by composite technique, Carbon 4, 1966, 273–279.
43. Chown J., Deacon R. F., Singer N., White A. E. S., Refractory coatings on graphite, with some comments on the ultimate oxidation of coated graphite. In: Popper P (ed.) Special Ceramics, Academic Press, New York, 1963, 81.
44. Rogers D. C., Shuford D. M., Mueller J. I., Formation mechanism of a silicon carbide coating for a reinforced carbon–carbon composite. In: Proc. 7th Nat. SAMPE Tech. Conf, 1975, 319–336.
45. Rogers D. C., Scott R. O., Shuford D. M., Material development aspects of an oxidation protection system for a reinforced carbon–carbon composite. In: Proc. 8th Nat. SAMPE Tech. Conf, 1976, 308–337.

46. Shuford D. M., Enhancement coating and process for carbonaceous substrates. US Pat. 4471023, 1984a.
47. Shuford D. M., Composition and method for forming a protective coating on carbon-carbon substrates. US Pat. 4465777, 1984b.
48. Strife J. R., Sheehan J. E., Ceramic coatings for carbon-carbon composites. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 (1), 1988, 369-374.
49. Thomas C. R., *Essentials of Carbon-Carbon Composites*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1993.
50. Savage G., "Carbon-Carbon Composites", Chapman and Hall, New York, 1993.
51. Rellick G., Structure-property relationships in carbon-carbon composites. In: Wright M A, Palmer K R (eds.) *Research Into Structural Carbons*,. Southern Illinois University, Carbondale, IL, 1994, 313-338.
52. Dupel P., Bourrat X., Paillet R., Structure of pyrocarbon infiltrated by pure CVI. *Carbon* 33 (9), 1995, 1193-1204.
53. Fisher R., Manufacturing considerations for carbon-carbon. In: Thomas C R (ed.) *Essentials of Carbon-Carbon Composites*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1993, 103-117.
54. Lieberman M. L., Chemical vapor deposition of carbon: a model to relate gas phase conditions to structure of deposits. In: Glaski F A (ed.) *Proc. 3rd Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition*. American Nuclear Society, Hinsdale, IL, 1972, 95-119.
55. Pierson H. O., Lieberman M. L., Smatana J. F., Report SLA 73-208, Sandia Labs, Albuquerque, NM, 1973.
56. Pierson H. O., Lieberman M. L., The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers. *Carbon* 13, 1975, 159-166.
57. Lieberman M. L., Noles G. T., CONF 731017-3, Sandia Labs, Albuquerque, NM, 1973.
58. Lewis J. S., Lackey W. J., Vaidyaraman S., Model for prediction of matrix microstructure for carbon-carbon composites prepared by forced flow-thermal gradient CVI, *Carbon* 35 (1), 1997, 103-112.
59. Lieberman M. L., Mark J. L., Report SC-DR-72 0775, Sandia Labs, Albuquerque, NM, 1972.
60. Chawla K. K., *Ceramic Matrix Composites*. Chapman and Hall, New York, 1993.
61. Reddy J. N., *Mechanics of Laminated Composite Plates: Theory and Analysis*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
62. Agarwal B. D., Broutman L. J., *Analysis and Performance of Fiber Composites*, Wiley, New York, 1990.
63. Oh S M, Lee J Y, Effects of matrix structure on mechanical properties of carbon-carbon composites. *Carbon* 26 (6), 1988, 769-776.
64. Lake M. L., Hickok J. K., Brit K. K., Begg L. L., 1990, *Advanced Materials: Challenge Next Decade*. Proc. Int. SAMPE Symp. Exhibition, Vol. 35, p. 960-969.
65. Huettner W., 1990, Potential of carbon-carbon composites as structural materials. In: Figueiredo J. L., Bernardo C. A., Baker R. T. K., Huttinger W (eds.) *Carbon Fibers, Filaments and Composites*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 275-300.
66. Ellenburg M. G., Hanigofsky J. A., Lackey W. J., Thermal stress analysis for coated fibers. *J. Mater. Res.* 9 (3), 1994, 789-796.

67. Fitzer E., 1994, The future of carbon–carbon composites, In: Wright M. A., Palmer K. R. (eds.) *Research Into Structural Carbons*, Southern Illinois University, Carbondale, IL, 523–563.

5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η κατασκευή νέων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από την κατασκευή και την πυρόλυση πρόδρομων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας (δηλαδή ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης) με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου χωρίς ή με εργαστηριακή πυρόλυσή τους («απείρου» / «συνεχούς» μήκους ή κοντόινες), μαζί με νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) του εμπορίου. Κατά συνέπεια, η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει ανθρακούχα υλικά με αντίστοιχα πρόδρομα υλικά, απαραίτητα για την δημιουργία τους, δηλαδή: I. σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, ως νέα πολυμερικά υλικά, και II. σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και τροποποιημένες ίνες άνθρακα, ως νέα ανθρακούχα υλικά.

I. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ως πρόδρομων υλικών:

Όπως αναφέρθηκε στο Θεωρητικό μέρος, Κεφάλαιο 2.6, από τις συνηθέστερες πολυμερικές μήτρες για την κατασκευή συνθέτων υλικών είναι οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης και οι εποξειδικές ρητίνες. Πέραν αυτών, για την κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4.21, η ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης έχει υψηλή απόδοση σε εξανθράκωμα, δηλαδή υψηλή απόδοση σε άνθρακα, 52 % κ.β., σε αντίθεση με την τυπική εποξειδική ρητίνη που έχει πολύ χαμηλή απόδοση σε άνθρακα. Κατά συνέπεια, επιλέγονται και οι δύο ρητίνες για την κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας, ενώ για την μετέπειτα κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα επιλέγεται ως μήτρα μόνο η ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης.

Κατασκευάζονται νέα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης ή με εποξειδική ρητίνη και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου μίας διευθύνσεως (15 % κ.ό.), καθώς και με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης κατασκευάζονται νέα σύνθετα υλικά με νεολάκη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και περλίτη ως πρόσθετο. Οι κατηγορίες αυτές των συνθέτων υλικών μελετώνται ως προς τις μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητές τους. Τα σύνθετα υλικά θα αξιολογηθούν με κριτήριο τον συνδυασμό καλών μηχανικών ιδιοτήτων με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και με κριτήριο τον συνδυασμό καλών μηχανικών ιδιοτήτων με καλές θερμομονωτικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα.

II. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και τροποποιημένες ίνες άνθρακα για ηλεκτροαπόθεση νικελίου και εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD):

Κατασκευάζονται νέα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από πυρόλυση στους 1000 °C κατάλληλων πρόδρομων συνθέτων υλικών, δηλαδή συνθέτων υλικών νεολάκης με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα (15% κ.ό.) χωρίς ή με νανοσωλήνες άνθρακα. Μετά την πρώτη πυρόλυση, κατά την οποία η ρητίνη μετατρέπεται σε άμορφο άνθρακα, ακολουθεί ένας κύκλος εμποτισμού – πυρόλυσης, δηλαδή εμποτισμός του πυρολυμένου συνθέτου υλικού από διάλυμα ρητίνης και δεύτερη πυρόλυση. Μελετώνται οι μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση) των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, μετά την πρώτη πυρόλυση και μετά την δεύτερη πυρόλυση.

Ακολουθεί απόθεση νικελίου στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Το νικέλιο που αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια του

συνθέτου υλικού δρα ως καταλύτης για την Χημική Εναπόθεση από αέρια φάση*, δηλ. μεθάνιο (Chemical Vapour Deposition, CVD) in situ.

Πέραν των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, οι ίνες άνθρακα του εμπορίου που χρησιμοποιούνται στη διατριβή, λόγω της άγνωστης προϊστορίας τους, θεωρείται αναγκαίο να υποστούν εργαστηριακή πυρόλυση, ώστε να προκύψουν χαρακτηρισμένες ίνες άνθρακα. Συνεπώς προκύπτουν δύο διακριτές κατηγορίες ινών άνθρακα:

- ✓ Ομάδα I: ίνες άνθρακα εμπορίου (U).
- ✓ Ομάδα II: ίνες άνθρακα πυρολυμένες (P).

Για κάθε μία από τις δύο αυτές κατηγορίες ινών άνθρακα γίνεται ηλεκτροχημική (οξειδωτική) επεξεργασία τους μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Κατόπιν γίνεται ηλεκτροαπόθεση νικελίου στις μη επεξεργασμένες ή στις οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Ακολούθως γίνεται Χημική Εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση στις ίνες άνθρακα που περιέχουν νικέλιο. Γενικά, με το CVD αναμένεται να σχηματίζεται νανοδομημένος άνθρακας πάνω σε ίνες άνθρακα ή στη μάζα των ενδιάμεσων συνθέτων υλικών.

Η αξιολόγηση των διαφόρων υλικών της διατριβής βασίζεται στις μεθόδους Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Μικροανάλυσης ακτίνων X (EDAX), Περίθλασης ακτίνων X (XRD), Φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) και Φασματοσκοπίας Raman. Στην παρούσα διατριβή μελετώνται οι παράμετροι που αφορούν την κατασκευή των προηγούμενων συνθέτων υλικών, ενδιάμεσων και τελικών, καθώς και των νανοδομών άνθρακα που αναμένεται να αναπτυχθούν πάνω στις ίνες άνθρακα ή στη μάζα των ενδιάμεσων συνθέτων υλικών. Μελετώνται η δομή και οι ιδιότητες αυτών των υλικών και θα γίνει συσχέτιση των παραμέτρων παραγωγής με την δομή τους. Με βάση τα αποτελέσματα όλης της έρευνας θα προταθούν οι κατευθύνσεις εφαρμογών για αυτά τα υλικά.

Η μεθοδολογία που θα ακολουθηθεί έχει ως εξής:

1^η φάση: Κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας, δηλαδή με νεολάκη εργαστηριακής συνθέσεως, και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα «συνεχούς» μήκους (continuous carbon fibres), σε συνδυασμό τους με νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) του εμπορίου, καθώς και νανοδομημένο άνθρακα. Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα «συνεχούς» μήκους θα εφαρμοσθεί η μέθοδος “pre-preg”. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, οι ίνες άνθρακα, αφού διαποτισθούν σε διάλυμα οργανικού διαλύτη - νεολάκης/σκληρυντή, περιτυλίγονται σε περιστρεφόμενη πλάκα, ως παράλληλες ίνες, υφίστανται μερική σκλήρυνση σε πυριαντήριο και αποκόπτονται ως φύλλα. Με τοποθέτηση των τελευταίων σε κατάλληλο καλούπι και προσθήκη ρητίνης, κατασκευάζεται με θερμομόρφωση σε θερμοπρέσσα το σύνθετο υλικό μίας διευθύνσεως ινών άνθρακα και πολυμερικής μήτρας. Σχετικά με τον νανοδομημένο άνθρακα, αυτό αφορά την κατασκευή συνθέτων υλικών με χρησιμοποίηση τροποποιημένων, με νανοδομές άνθρακα, ινών άνθρακα, που θα έχει προηγηθεί με βάση την διαδικασία που περιγράφεται στην 3^η φάση.

* Η καθιερωμένη ονομασία, ως τυπική μετάφραση της αγγλικής έννοιας, είναι Χημική εναπόθεση ατμού. Η έννοια «ατμός» αναφέρεται σε χρησιμοποίηση υγρού μέσου, το οποίο κατά αυτή τη διεργασία ατμοποιείται. Δεδομένου όμως ότι στο Πειραματικό μέρος της διατριβής χρησιμοποιείται αέριο (μεθάνιο) κρίνεται ως καταλληλότερη η απόδοση αυτής της διεργασίας ως χημική εναπόθεση από αέρια φάση.

2^η φάση: Κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα (carbon – carbon composites, “σύνθετο C-C”), κατόπιν πυρόλυσεως των προηγούμενων συνθέτων υλικών. Τα προηγούμενα υλικά πυρολύονται σε θερμοκρασίες 1000 μέχρι 1100 °C, σε αδρανή ατμόσφαιρα, έτσι ώστε, μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, η πολυμερική μήτρα μετατρέπεται σε άμορφο άνθρακα, “σύνθετο C-C”. Ταυτόχρονα δημιουργούνται πόροι στη μάζα του άνθρακα. Ακολουθεί διαπότιση του “συνθέτου C-C” με διάλυμα οργανικού διαλύτη - νεολάκης/σκληρυντή με κατάλληλη διαδικασία και διάταξη και το προκύπτον υλικό θα επαναπυρολυθεί και θα προκύψει σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα, “σύνθετο C-C-I”, δηλαδή μετά τον 1ο κύκλο «διαπότιση – πυρόλυση».

3^η φάση: Σχηματισμός νανοδομημένου άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης Ατμού πάνω σε ίνες άνθρακα «συνεχούς» μήκους και σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα: “σύνθετο C-C” Η διεργασία αυτή θα πραγματοποιηθεί σε κατάλληλη εργαστηριακή διάταξη, σε θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C, με διοχέτευση μεθανίου (σε συνδυασμό του με αδρανές αέριο) πάνω στο υλικό, το οποίο θα περιέχει κατάλληλο καταλύτη, έτσι ώστε να εναποτεθεί άνθρακας που θα περιλαμβάνει και νανοδομές. Η εναπόθεση του καταλύτη πάνω στο υλικό θα έχει γίνει ηλεκτροχημικά από αντίστοιχο διάλυμα.

Τα βασικά ερωτήματα της διδακτορικής διατριβής και της συγκεκριμένης έρευνας γενικότερα που θα απαντηθούν είναι τα εξής:

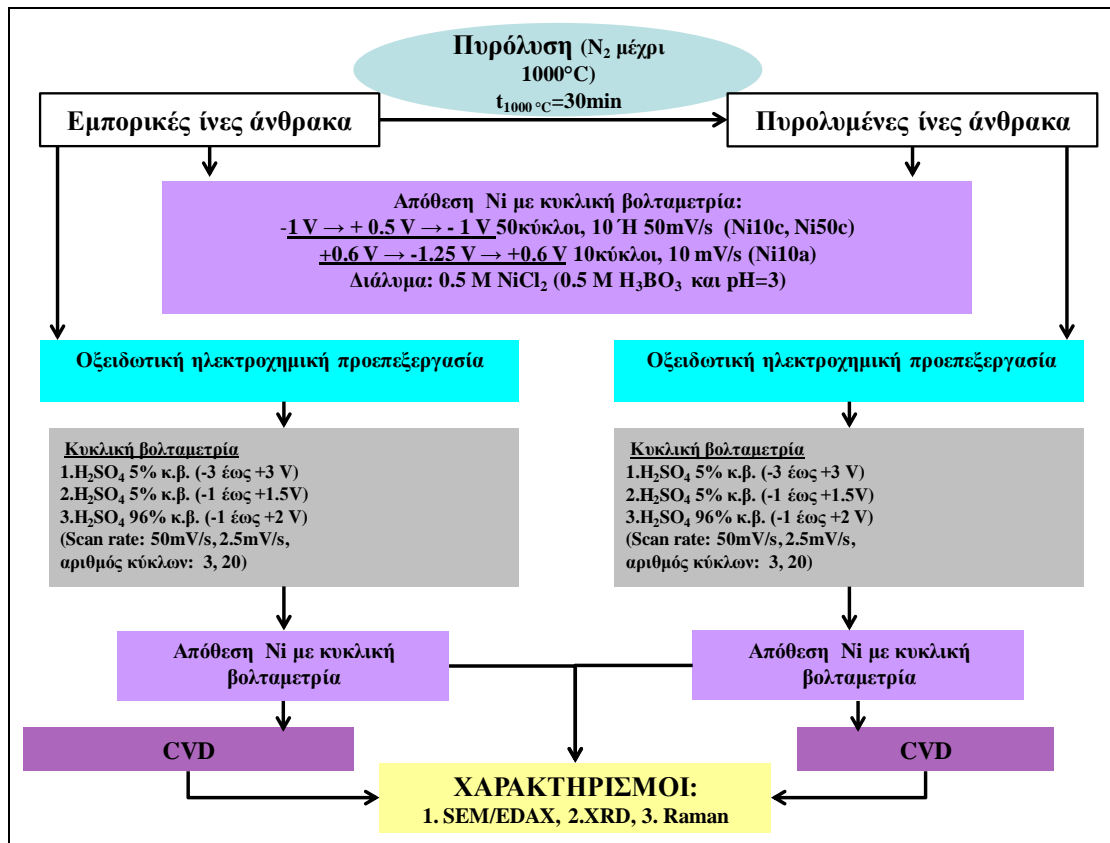
1. Οι εμπορικές ίνες πρέπει να υποστούν την διεργασία της πυρόλυσης;
2. Είναι απαραίτητη η ηλεκτροχημική οξείδωση των ινών άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας;
3. Είναι απαραίτητη η ηλεκτροχημική απόθεση νικελίου των ινών άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας;
4. Ποια είναι η σημασία των παραμέτρων που επηρεάζουν την Χημική εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD)? (ποσότητα, μορφή, κατανομή αποτιθέμενου άνθρακα);

Εν συνεχεία, παρουσιάζονται τα Διαγράμματα Ροής για τα υλικά ανά κατηγορία:

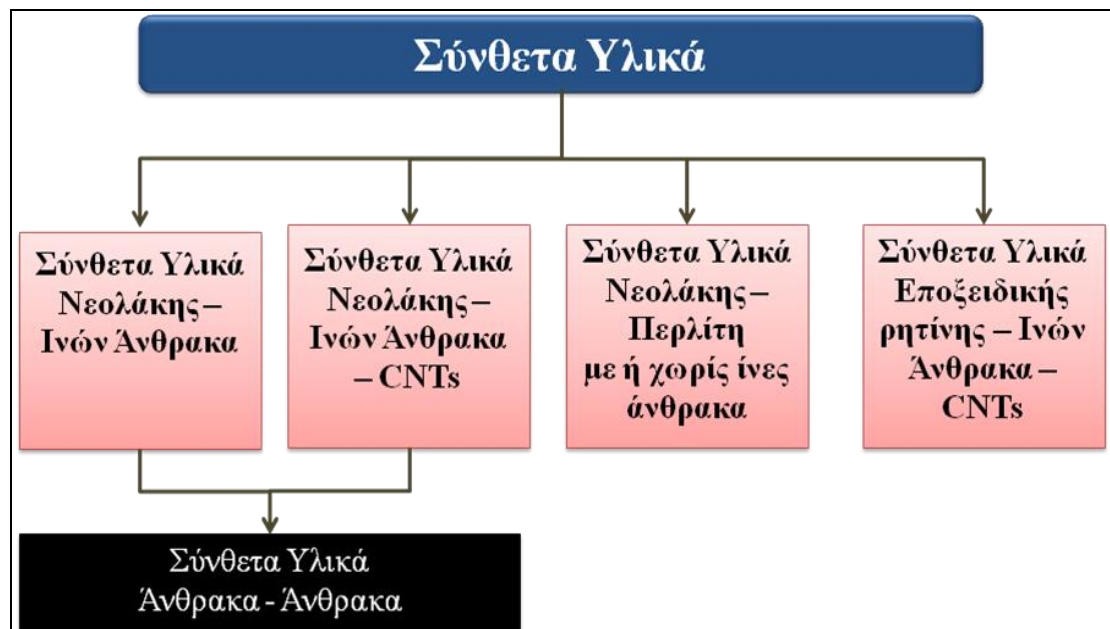
Σχήμα 5/1: Διάγραμμα ροής για την επεξεργασία των ινών άνθρακα και την χρήση τους ως υποστρώματα για την διεργασία εναπόθεσης άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης από αέρια φάση (CVD).

Σχήμα 5/2: Διάγραμμα ροής για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας και σύνθετα άνθρακα – άνθρακα που κατασκευάζονται

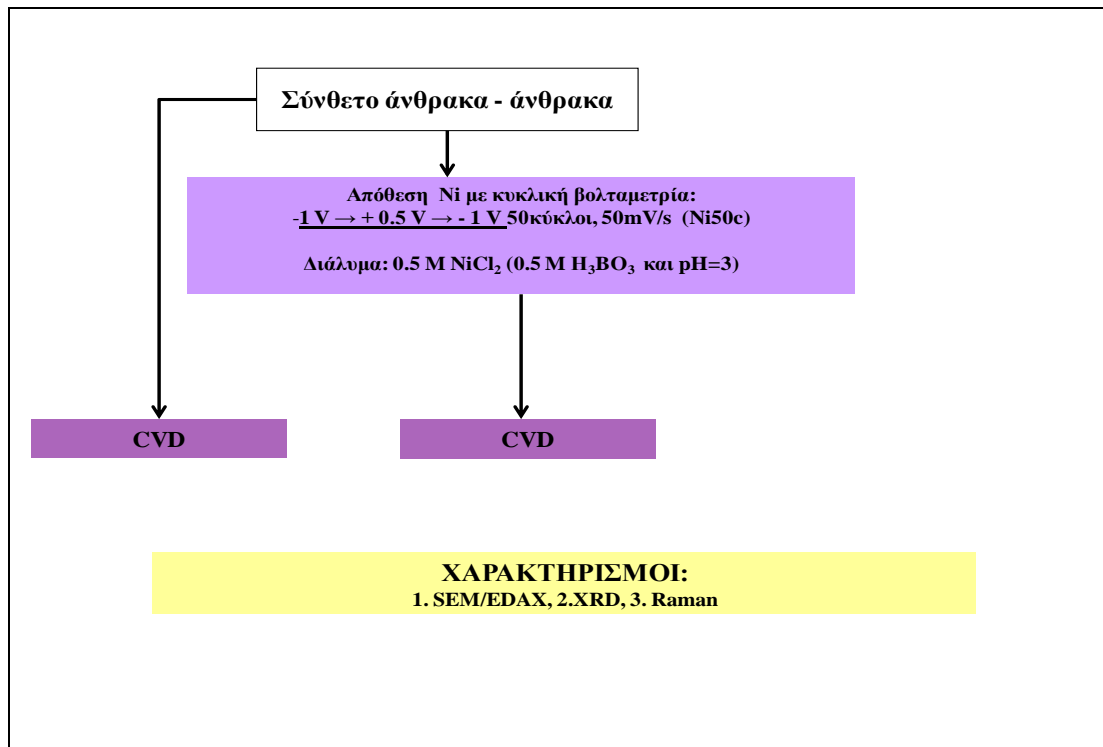
Σχήμα 5/3: Διάγραμμα ροής για την επεξεργασία των συνθέτων υλικών άνθρακα - άνθρακα και την χρήση τους ως υποστρώματα για την διεργασία εναπόθεσης άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης από αέρια φάση (CVD).



Σχήμα 5/1. Διάγραμμα ροής για την επεξεργασία των ινών άνθρακα και την χρήση τους ως υποστρώματα για την διεργασία εναπόθεσης άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης από αέρια φάση (CVD).



Σχήμα 5/2. Διάγραμμα ροής για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας και σύνθετα άνθρακα - άνθρακα που κατασκευάζονται



Σχήμα 5/3. Διάγραμμα ροής για την επεξεργασία των συνθέτων υλικών άνθρακα - άνθρακα και την χρήση τους ως υποστρώματα για την διεργασία εναπόθεσης άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης από αέρια φάση (CVD).

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΠΥΡΟΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

6.1. Εμπορικές ίνες άνθρακα και ίνες άνθρακα από πυρόλυση εμπορικών ινών άνθρακα

6.11. Εμπορικές ίνες άνθρακα: Προβληματική για την προϊστορία τους

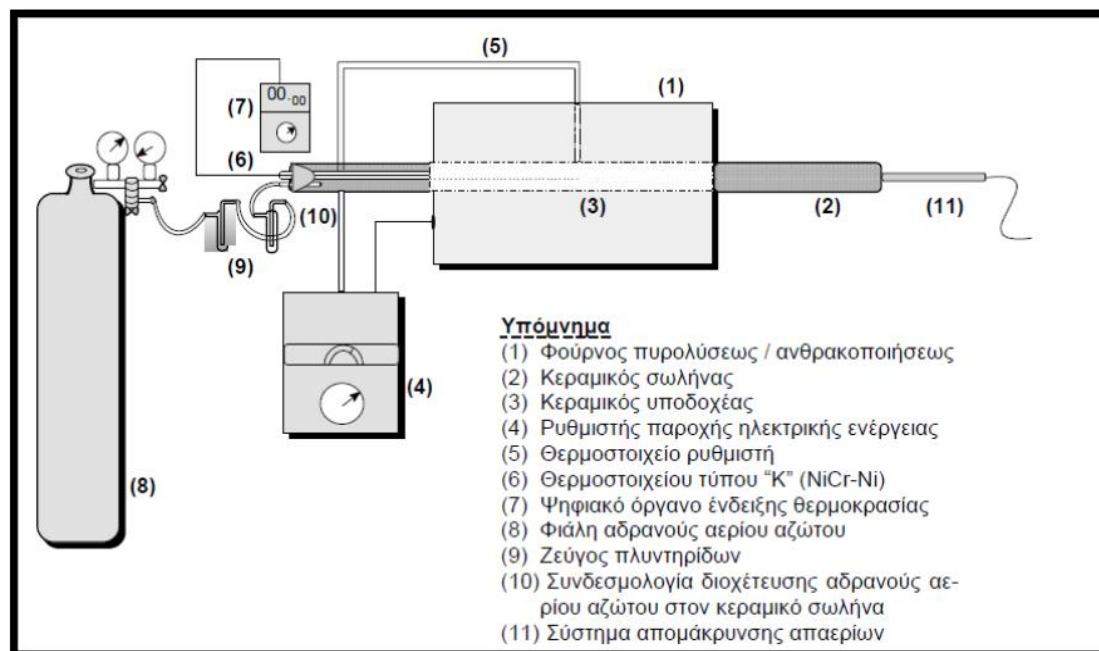
Οι εμπορικές ίνες άνθρακα έχουν υποστεί συνήθως φινίρισμα/κολλάρισμα (sizing) στη βιομηχανία, διεργασία που συνηθίζεται διότι διευκολύνει το χειρισμό τους. Επίσης δεν είναι γνωστή η θερμική τους «προϊστορία». Το κολλάρισμα όμως δυσχεραίνει την έρευνα ειδικότερα όσον αφορά στην μελέτη εναπόθεσης ετεροατόμων στην επιφάνειά τους. Προκειμένου να προκύψει αρχικό υλικό χωρίς επιφανειακές δραστικές ομάδες, οι ίνες άνθρακα πυρολύθηκαν μέχρι τους 1000 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, με χρόνο παραμονής 30 min σε αυτήν τη θερμοκρασία, υπό ροή αζώτου.

Με βάση τα ανωτέρω, έγινε σχεδιασμός του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής ώστε να περιλαμβάνει τη μελέτη τόσο των εμπορικών ινών άνθρακα, όσο και πυρολυμένων εμπορικών ινών, για να αποκτηθεί μια πλήρης εικόνα για τον τρόπο οξειδωσης των ινών κατά την οξειδοαναγωγική επεξεργασία τους με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας και να αποδειχθεί η αναγκαιότητα ή μη της διεργασίας της πυρόλυσης για την εναπόθεση νικελίου πάνω στις ίνες άνθρακα.

6.12. Διεργασία πυρόλυσης

Το βασικό μέρος της διάταξης πυρόλυσεως / ανθρακοποίησησεως είναι ένας σωληνωτός οριζόντιος φούρνος. Ο φούρνος αποτελείται από κεραμικό σωλήνα μήκους 40 cm, εξωτερικής διαμέτρου 40 mm και εσωτερικής 32 mm, εντός του οποίου τοποθετείται κεραμικός σωλήνας μήκους 80 cm, εξωτερικής διαμέτρου 28 mm και εσωτερικής 22 mm, όπου και τοποθετείται το υλικό προς πυρόλυση / ανθρακοποίηση. Επίσης, η διάταξη περιλαμβάνει σύστημα παρακολούθησης και καταγραφής της θερμοκρασίας, μέσω ενός θερμοστοιχείου τύπου “K” (NiCr-Ni), το οποίο προσαρμόζεται σε προστατευτικό κεραμικό σωλήνα (κλειστού ενός άκρου) στην είσοδο του φούρνου και συνδέεται με ψηφιακό όργανο ένδειξης της θερμοκρασίας, για την ένδειξη της θερμοκρασίας στη θέση του δείγματος προς πυρόλυση. Ο φούρνος συνδέεται με κατάλληλο ρυθμιστή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, ο οποίος φέρει θερμοστοιχείο το οποίο τοποθετείται σε κατάλληλη υποδοχή για την μέτρηση της θερμοκρασίας στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού σωλήνα του φούρνου. Το θερμοστοιχείο αυτό λειτουργεί και ως θερμοστάτης κατά τη θέρμανση του φούρνου. Το «ενεργό μήκος» που λαμβάνει τη μέγιστη θερμοκρασία είναι 10 cm στο κέντρο του φούρνου. Επίσης, η διάταξη περιλαμβάνει κατάλληλη συνδεσμολογία διοχέτευσης αδρανούς αερίου στο φούρνο, που περιλαμβάνει ζεύγος πλυντηρίδων, εκ των οποίων η μία είναι κενή (αποτρέπει τυχόν αναρρόφηση πυρογαλλόλης πίσω στη φιάλη) και η άλλη περιέχει αλκαλικό διάλυμα πυρογαλλόλης για τη δέσμευση ιχνών οξυγόνου που ενδεχομένως υπάρχουν στο ρεύμα αζώτου. Τέλος, συμπεριλαμβάνεται και σύστημα ελέγχου της στεγανότητας της συσκευής με κατάλληλο υδραργυρικό μανόμετρο και σύστημα απομάκρυνσης των απαερίων. Για την τοποθέτηση του υλικού προς πυρόλυση /

ανθρακοποίηση χρησιμοποιείται κατάλληλος κεραμικός υποδοχέας, μήκους 9 cm, για την εισαγωγή των ινών στο φούρνο. Η διάταξη απεικονίζεται στο Σχήμα 6/1.



Σχήμα 6/1. Διάταξη πυρολύσεως / ανθρακοποιήσεως

6.121. Πειραματική διαδικασία

Εμπορικές ίνες άνθρακα τεμαχίζονται σε μήκος 7 ± 0.2 cm, ζυγίζονται, τοποθετούνται σε κεραμικό υποδοχέα και μεταφέρονται στο μέσο του κεραμικού σωλήνα του φούρνου πυρολύσεως. Στη συνέχεια ο κεραμικός σωλήνας σφραγίζεται από τη μια πλευρά με πώμα στο οποίο βρίσκεται ενσωματωμένος ο κεραμικός σωλήνας υποδοχέας του θερμοστοιχείου και ο σωλήνας για την διοχέτευση του αδρανούς αερίου. Από την άλλη πλευρά ο κεραμικός σωλήνας σφραγίζεται με πώμα στο οποίο είναι ενσωματωμένο κεραμικό σωληνάκι, στο οποίο εφαρμόζεται αρχικά λάστιχο σιλικόνης ανθεκτικό σε θερμοκρασίες έως και $180 - 200$ °C και έπειτα απλό λάστιχο για την απομάκρυνση των απαερίων και μονώνεται με ταινία teflon στις συνδέσεις.

Πριν τεθεί ο φούρνος σε λειτουργία, τοποθετείται το θερμοστοιχείο τύπου "Κ" NiCr-Ni μέσω του κεραμικού κυλίνδρου εντός του φούρνου μέχρι το μέσο του κεραμικού σωλήνα που τοποθετείται το υλικό και συνδέεται με το όργανο μέτρησης της θερμοκρασίας. Ρυθμίζεται η παροχή αερίου αζώτου καθαρότητας 99.999% και μέσω του συστήματος του ζεύγους πλυντηρίδων διοχετεύεται εντός του κεραμικού σωλήνα του φούρνου που τοποθετείται το υλικό. Για την εξασφάλιση αδρανούς ατμόσφαιρας εντός του φούρνου, η ροή του αερίου αζώτου αφήνεται για δέκα λεπτά πριν την εκκίνηση της θέρμανσης.

Στη συνέχεια ο φούρνος τίθεται σε λειτουργία μέσω του κατάλληλου ρυθμιστή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, ο οποίος ρυθμίζεται στην επιθυμητή θερμοκρασία κάθε φορά για την εξασφάλιση ρυθμού θέρμανσης περίπου 10 °C/min. Ανά πέντε λεπτά λαμβάνεται μέτρηση της θερμοκρασίας τόσο στο εσωτερικό μέσο του κεραμικού σωλήνα από την ένδειξη του θερμοστοιχείου εντός του φούρνου, όσο και από το εξωτερικό μέσο του κεραμικού σωλήνα από την ένδειξη του θερμοστοιχείου του ρυθμιστή και παράλληλα ο ρυθμιστής ρυθμίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Όταν η θερμοκρασία εντός του φούρνου φθάσει τους 1000 °C διατηρείται μεταξύ 1000 -1020 °C για 30 min. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι πρέπει να γίνεται συνεχής έλεγχος της ροής του αζώτου για να διασφαλιστεί η αδρανής ατμόσφαιρα μέσα στο φούρνο, καθόσον ίχνη οξυγόνου μπορούν να οξειδώσουν τις ίνες σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες.

Μετά το τέλος της πυρόλυσης, μέρος του κεραμικού σωλήνα σύρεται προς τα έξω έως το κέντρο του (δηλ. στο σημείο που είναι τοποθετημένος ο κεραμικός υποδοχέας με τις ίνες), υπό συνεχή ροή αερίου αζώτου, ώστε να ελαττωθεί ο χρόνος ψύξης των ινών άνθρακα μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποκλείοντας πιθανή οξείδωσή τους μετά από επαφή τους με ατμοσφαιρικό οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Όταν τόσο ο φούρνος, όσο και ο κεραμικός σωλήνας αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, αφαιρούνται οι ίνες άνθρακα, ζυγίζονται και μετρείται το μήκος τους, ώστε να υπολογιστεί η απώλεια βάρους και η κατά μήκος συρρίκνωσή τους μετά την πυρόλυση.

Οι συνθήκες/ παράμετροι πυρόλυσης εμπορικών ινών άνθρακα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6/1.

Πίνακας 6/1. Συνθήκες / παράμετροι πυρόλυσης εμπορικών ινών άνθρακα.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΙΝΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ		
	Ρυθμός Προγράμματος Θέρμανσης	Μέγιστη Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής στη Μέγιστη Θερμοκρασία
(σύμβολο : P)	(°C / min)	(°C)	(min)
P	10	1000	30

6.122. Αποτελέσματα και υπολογισμοί

Η απώλεια βάρους των ινών άνθρακα κατά την πυρόλυση προσδιορίστηκε μέσω του τύπου:

$$\% \text{ μεταβολή βάρους} = \frac{m_{\text{τελ}} - m_o}{m_o} * 100$$

Αναφέρεται το αποτέλεσμα της απώλειας βάρους κατά την πυρόλυση εμπορικών ινών άνθρακα μέχρι 1000 °C, το οποίο είναι της τάξεως 1.3 %.

Η απώλεια βάρους για τις ίνες άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική (οξειδωτική) επεξεργασία, καθώς και μετά την ακόλουθη ηλεκτροχημική απόθεση νικελίου προσδιορίστηκε και δίνεται στην παράγραφο 7.3.

6.2. Ηλεκτροχημική επεξεργασία εμπορικών ινών άνθρακα

6.21. Πειραματική διαδικασία

Η διάταξη που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροχημική επεξεργασία των ινών άνθρακα απεικονίζεται στο Σχήμα 6/2.



Σχήμα 6/2. Διάταξη ηλεκτροχημικής επεξεργασίας ινών άνθρακα.

Αποτελείται από ένα υάλινο ηλεκτρολυτικό κελί ιδιοκατασκευής του εργαστηρίου, το οποίο αποτελείται από τρεις χώρους:

Ο κεντρικός χώρος συμπληρώνεται με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και μέσω κατάλληλου υποδοχέα που εφαρμόζει στο ανώτερο τμήμα του κεντρικού χώρου και ο οποίος καταλήγει σε ένα διάτρητο σε όλο το μήκος του σωλήνα εμβαπτισμένο στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, στηρίζεται κάθετα η ίνα άνθρακα μέσα στο σωλήνα διατηρώντας τη μορφή της. Η ίνα άνθρακα που βρίσκεται εμβαπτισμένη πλέον στον κεντρικό χώρο του κελιού κατά βέλτιστο μήκος περίπου 5 – 5.5 cm αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode), στην επιφάνεια του οποίου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές δράσεις. Το σήμα λαμβάνεται από την κορυφή του σωλήνα του ηλεκτροδίου, μέσω ενός σύρματος χαλκού που έρχεται σε συνεχή και σταθερή επαφή με την ίνα, χωρίς να βρίσκεται εμβαπτισμένο στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Ο δεύτερος χώρος αποτελεί το χώρο του βοηθητικού ή αντίθετου ηλεκτροδίου (counter electrode), ο οποίος συμπληρώνεται με το ίδιο διάλυμα και τοποθετείται κάθετα ως προς τον κεντρικό χώρο σε κατάλληλη υποδοχή. Το βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο αποτελείται από μια πλάκα από πλατίνα κυκλικής διατομής (2 cm²), η οποία έχει μεγαλύτερη επιφάνεια από το ηλεκτρόδιο εργασίας (για την εύκολη και κανονική ροή του ηλεκτρικού ρεύματος) και είναι κατάλληλα προσαρμοσμένη ούτως ώστε κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης να απέχει μικρή απόσταση από το ηλεκτρόδιο εργασίας και να διαχωρίζεται από τον κεντρικό χώρο μέσω πορώδους

διαφράγματος. Στο βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται πάντα οι αντίθετες δράσεις από τις αντίστοιχες του ηλεκτροδίου εργασίας, δηλ. όταν στο ηλεκτρόδιο εργασίας πραγματοποιούνται δράσεις οξειδωσης, στο βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται δράσεις αναγωγής, και αντίστροφα. Το σήμα λαμβάνεται από το άλλο άκρο του σωλήνα του ηλεκτροδίου, μέσω ενός σύρματος πλατίνας που είναι συνδεδεμένο με την πλάκα από πλατίνα.

Ο τρίτος χώρος αποτελεί το χώρο του ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode), ο οποίος συμπληρώνεται με το ίδιο διάλυμα και τοποθετείται κάθετα ως προς τον κεντρικό χώρο σε κατάλληλη υποδοχή μέσω του τριχοειδούς Luggin (Luggin capillary system). Με την προσαρμογή του τριχοειδούς Luggin, του οποίου η κορυφή φτάνει στην άμεση γειτονιά του ηλεκτροδίου εργασίας, παρεμβάλλεται μικρή ποσότητα διαλύματος μεταξύ ηλεκτροδίου αναφοράς και ηλεκτροδίου εργασίας, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται μεγάλη πτώση τάσης λόγω ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη. Στο χώρο αυτό προσαρμόζεται το ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Hg_2Cl_2) κεκορεσμένου διαλύματος KCl (saturated calomel electrode, SCE), με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Οι μεταβολές της έντασης ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελί προσδιορίζονται με τη βοήθεια της μέτρησης της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Η επικοινωνία των χώρων γίνεται μέσω πορωδών διαφραγμάτων, όπως και στην περίπτωση του βοηθητικού ή αντίθετου ηλεκτροδίου.

Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των ιών άνθρακα παρασκευάζεται με κατάλληλη επιθυμητή αραίωση του καθαρού αντιδραστηρίου H_2SO_4 95-97% κ.β. της εταιρείας MERCK.

Το ηλεκτρολυτικό κελί συνδέεται με ποτενσιοστάτη τύπου POTENTIOSCAN WENKING POS 88, της εταιρείας Bank Elektronik (Σχήμα 6/3), μέσω ειδικού καλωδίου με πέντε ακροδέκτες: ένα για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα για το βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο, δύο για το ηλεκτρόδιο εργασίας (ένα για τη μέτρηση της εφαρμοζόμενης τάσης και ένα για την καταγραφή του διερχόμενου από το κελί ρεύματος) και ένα για τη γείωση. Μέσω κατάλληλων κομβίων στον ποτενσιοστάτη επιτρέπεται ο έλεγχος της σάρωσης του δυναμικού. Είναι δυνατόν να γίνουν γραμμικές ή κυκλικές σαρώσεις δυναμικού από λίγα κλάσματα mV έως και $\pm 10\text{V}$, με ταχύτητες σάρωσης από λίγα mV/s μέχρι και 10^6 V/s. Τα σήματα που συλλέγονται από το κελί μέσω του ποτενσιοστάτη αφού υποστούν κατάλληλη τροποποίηση, είναι δυνατό να καταγραφούν μέσω δύο ζευγών ακροδεκτών, όπου το ένα ζεύγος είναι η έξοδος του σήματος του δυναμικού και το άλλο του σήματος του διερχόμενου ρεύματος.

Τα σήματα καταγράφονται σε υπολογιστή υπό μορφή τιμών δυναμικού και ρεύματος μεταβαλλόμενων με το χρόνο, και με επεξεργασία τους προκύπτουν τα αντίστοιχα βολταμογραφήματα.



Σχήμα 6/3. Ποτενσιοστάτης τύπου POTENTIOSCAN WENKING POS 88 της διάταξης ηλεκτροχημικής επεξεργασίας ινών άνθρακα.

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται είτε εργαστηριακά πυρολυμένη, είτε εμπορική ίνα άνθρακα, η οποία αποτελείται από δέσμη συγκεκριμένου αριθμού παράλληλων μονοϊνών (bundle) όπως αποκόπτεται από καρούλι εμπορικής ίνας άνθρακα. Οι ίνες άνθρακα είναι τύπου HTS 40, της εταιρείας Toho Tenax, με βασικά χαρακτηριστικά: 1600 tex, πυκνότητα 1.77 g/cm^3 , 24000 μονοϊνίδια και διάμετρο μονοϊνιδίου $7 \mu\text{m}$.

Πριν από κάθε πείραμα μετρείται το μήκος της εμβαπτισμένης ίνας στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και ρυθμίζεται στον ποτενσιοστάτη η πολικότητα και το αρχικό δυναμικό, E_i , η ακτίνα σάρωσης E_R , η ταχύτητα σάρωσης V και το είδος σάρωσης του δυναμικού, καθώς επίσης δηλώνεται στο λογισμικό καταγραφής του ηλεκτρονικού υπολογιστή η συχνότητα καταγραφής των σημάτων καθώς και το πλήθος των σημείων σήματος προς καταγραφή για την ολοκλήρωση του επιθυμητού αριθμού κύκλων σάρωσης του δυναμικού. Στην περίπτωση των εμπορικών ινών άνθρακα ως ηλεκτροδίου εργασίας χρησιμοποιείται δέσμη συγκεκριμένου αριθμού παράλληλων μονοϊνών (bundle) όπως αποκόπτεται από καρούλι ίνας άνθρακα.

Τα αποτελέσματα λαμβάνονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή τόσο υπό τη μορφή ψηφιακού σήματος όσο και υπό την μορφή βολταμογραφήματος.

Λαμβάνοντας υπόψη τα δυναμικά έκλυσης H_2 και O_2 που έχουν προσδιορισθεί σε προηγούμενη έρευνα [1] στη διεπιφάνεια ίνας άνθρακα – διαλύματος H_2SO_4 σε συγκεντρώσεις 5 % κ.β., επιλέγονται δύο περιοχές σάρωσης δυναμικού για την ηλεκτροχημική επεξεργασία ινών άνθρακα προς τροποποίηση της επιφάνειάς τους με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας:

- i) $-1\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ (Narrow – N / στενή περιοχή δυναμικού), δηλ. σε δυναμικά, όπου δεν παρατηρείται διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς H_2 και O_2
- ii) $-3\text{ V} \rightarrow +3\text{ V} \rightarrow -3\text{ V}$, (Wide – W / ευρεία περιοχή δυναμικού), δηλ. σε δυναμικά, όπου παρατηρείται διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς H_2 και O_2 .

Επιλέγονται 20 κύκλοι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας ιών άνθρακα στη στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού, καθόσον πέραν των 20 κύκλων οι μεταβολές των κορυφών των βολταμογραφημάτων είναι ασήμαντες [1]. Όσον αφορά την ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού, επιλέγονται πάλι 20 κύκλοι επεξεργασίας, καθόσον μετά τους 40 κύκλους επεξεργασίας η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται [1], ενώ στους 20 κύκλους επεξεργασίας η ίνα εκτίθεται ήδη αρκετή ώρα (80 min) σε περιβάλλον παρουσίας O_2 .

6.22. Αποτελέσματα

Ακολουθείται η διαδικασία ηλεκτροχημικής επεξεργασίας όπως περιγράφηκε στην παράγραφο §6.21. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται εμπορική ίνα άνθρακα, η οποία αποτελείται από δέσμη συγκεκριμένου αριθμού παράλληλων μονοϊών (bundle) όπως αποκόπτεται από καρούλι εμπορικής ίνας άνθρακα.

Οι συνθήκες/ παράμετροι της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των εμπορικών ιών άνθρακα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 6/2.

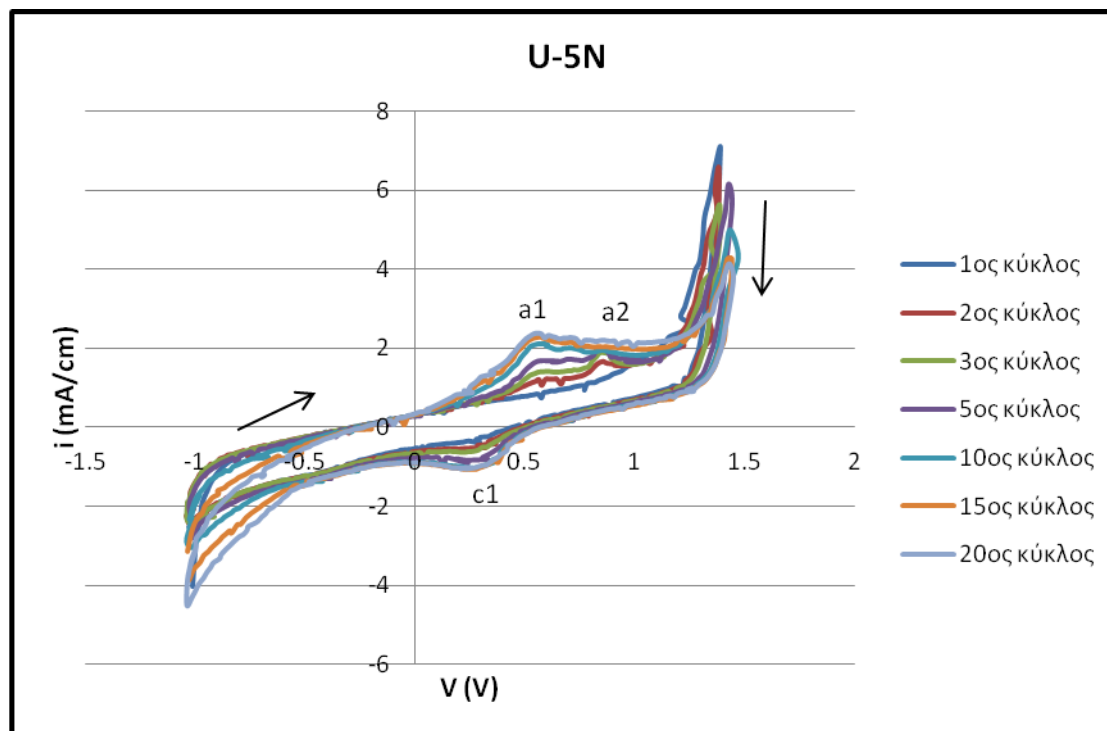
Πίνακας 6/2. Συνθήκες / παράμετροι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας εμπορικών ιών άνθρακα

Κωδικός ιών άνθρακα	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ				
	Συγκέντρωση H_2SO_4 (% κ.β.)	Πεδίο Σάρωσης Δυναμικού αναφορικά με το Ηλεκτρόδιο Καλομέλινα (Scanning Sweep Range vs. SCE) (V)	Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού (Scanning Sweep Rate) (mV / s)	Αριθμός Κύκλων Σάρωσης	Συνολικός Χρόνος (min)
Σύμβολο: U	5	N ή W			
U	—	—	—	—	—
U-5N	5	$-1 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1$ (N)	50	20	33.3
U-5W	5	$-3 \rightarrow +3 \rightarrow -3$ (W)	50	20	80

Η ερμηνεία των καμπυλών των κυκλικών βολταμογραφημάτων που προκύπτουν για τις διάφορες επεξεργασίες των ιών άνθρακα (βλ. παρακάτω) βασίζονται σε μεγάλο βαθμό σε προηγούμενη έρευνα της ερευνητικής ομάδας [1, 19, 20].

6.221. Στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w

Στο Σχήμα 6/4 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό κυκλικό βολταμογράφημα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας εμπορικών ινών άνθρακα στη στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού $-1 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow -1 \text{ V}$ για 20 κύκλους σε διάλυμα ηλεκτρολύτη H_2SO_4 5% κ.β., με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s.



Σχήμα 6/4. Κυκλικά βολταμογραφήματα επεξεργασίας εμπορικών ινών άνθρακα σε H_2SO_4 5% κ.β., σε στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού $-1 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow -1 \text{ V}$ για τον 1^ο, 2^ο, 3^ο, 5^ο, 10^ο, 15^ο και 20^ο κύκλο επεξεργασίας, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s (κωδικός U-5N).

Εκκινώντας την κυκλική σάρωση του δυναμικού από -1 V και ακολουθώντας την πορεία του βέλους από αριστερά προς δεξιά, δηλ. από καθοδικά προς ανοδικά δυναμικά μέχρι $+1.5 \text{ V}$, δεν εμφανίζεται ανοδική κορυφή στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας (εσωτερική καμπύλη, Σχ.6/4), στο 2^ο κύκλο εμφανίζεται μόνο μία μικρή ανοδική κορυφή περίπου στα 0.8 V (a2), ενώ αντίθετα στον 3^ο κύκλο εμφανίζονται δύο ανοδικές κορυφές a1, a2 σε θετικές τιμές δυναμικού, από τις οποίες η πρώτη αντιστοιχεί στο σχηματισμό ‘επιφανειακών οξειδίων’, τύπου κινουειδών οξειδίων (quinone-like oxides) στην περιοχή των $+0.4 \text{ V}$ [2-6] και η δεύτερη αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό των φαινολικών αρχικά ομάδων σε καρβονυλικές σε δυναμικά $0.6 \text{ V} < 1.2 \text{ V vs. SCE}$ [3]. Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας (3^{ος} έως 15^{ος}) η ανοδική κορυφή a1 μετατοπίζεται προς τα αριστερά (λιγότερο θετικές τιμές δυναμικού) και αυξάνεται προοδευτικά η έντασή της (αύξηση πυκνότητας ρεύματος), ενώ η ανοδική κορυφή a2 μετατοπίζεται ελαφρώς προς τα δεξιά (περισσότερο θετικές τιμές δυναμικού) και παράλληλα ελαττώνεται προοδευτικά η έντασή της (ελάττωση πυκνότητας ρεύματος). Σαρώνοντας από τον 15^ο στον 20^ο κύκλο επεξεργασίας εμφανίζεται μόνο η ανοδική κορυφή a1 με πολύ μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά, χωρίς ουσιαστική μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος. Κατά την αντίστροφη σάρωση

του δυναμικού μέχρι την αρχική τιμή του δηλ. από +1.5 V έως -1 V εμφανίζεται μια πεπλατυσμένη καθοδική κορυφή c1 σε θετική τιμή δυναμικού σχεδόν για όλους τους κύκλους επεξεργασίας ($2^{0^{\circ}}$ έως $20^{0^{\circ}}$) που αντιστοιχεί στην αναγωγή των κινουμένων ομάδων προς δομές υδροκινονών [5, 6]. Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας η κορυφή αυτή εμφανίζει μια μικρή μετατόπιση προς τα δεξιά (περισσότερο θετικές τιμές δυναμικού) και η πυκνότητα ρεύματος της αυξάνεται κατά αλγεβρική τιμή μεταβαίνοντας από τον 2° στον 10° κύκλο επεξεργασίας και ακολούθως σαρώνοντας μέχρι τον 20° κύκλο επεξεργασίας παραμένει σχεδόν σταθερή.

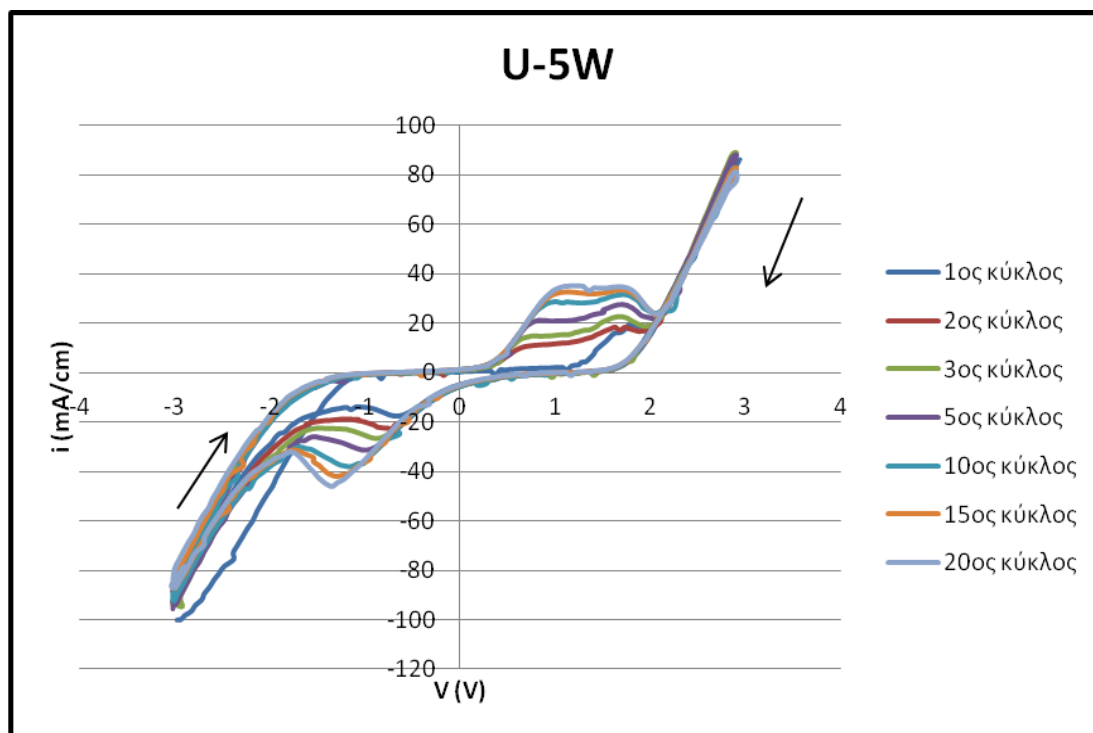
6.222. Ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w

Στο Σχήμα 6/5 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα κατά την επεξεργασία εμπορικών ινών άνθρακα σε διάλυμα H_2SO_4 5% κ.β., στην ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού $-3 V \rightarrow +3 V \rightarrow -3 V$ για 20 κύκλους, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s.

Εκκινώντας την κυκλική σάρωση του δυναμικού από -3 V και ακολουθώντας την πορεία του βέλους από αριστερά προς δεξιά, δηλ. από καθοδικά προς ανοδικά δυναμικά μέχρι +3 V, εμφανίζεται μια ανοδική κορυφή σε θετική τιμή δυναμικού στον 1° κύκλο επεξεργασίας που αντιστοιχεί στην κορυφή στα +1.5 V που αντιστοιχεί σε περαιτέρω οξειδωση προς το μερικώς ομοιοπολικό γραφιτικό οξείδιο 'GO' [7,8]. Είναι δυνατόν να υπάρξουν τρία βήματα για τον ηλεκτροχημικό σχηματισμό ενός γραφιτικού οξειδίου 'GO': (i) σχηματισμός του stage II ή I όξινου θειικού (bisulfate) GIC [9], (ii) ηλεκτρο-οξειδωση του σχηματιζόμενου GIC από την περαιτέρω φόρτιση και (iii) υδρόλυση του σχηματιζόμενου GIC και απώλεια των μορίων θειικού οξέος [9]. Σχετικά με το γραφιτικό οξείδιο 'GO', υπάρχει μια διαφορά μεταξύ των επιφανειακών οξειδίων και των GO ή EGO (ηλεκτροχημικά γραφιτικά οξείδια). Στη βιβλιογραφία ο όρος GO τυπικά δείχνει τα χημικώς σχηματιζόμενα γραφιτικά οξείδια, όμως πολύ συχνά δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των GO και EGO, πράγμα το οποίο ισχύει και στη διατριβή αυτή. Τα GO είναι οξείδια μάζας (bulk oxides) που έχουν τις χαρακτηριστικές οξυγονούχες ομάδες μεταξύ των επιπέδων του άνθρακα. Αντιθέτως, τα επιφανειακά οξείδια, κυρίως ομάδες $-COOH$ και $\equiv COH$ [10] βρίσκονται μόνο στις άκρες των επιπέδων, που είναι πιο δραστικές, ή σε ελαττωματικές θέσεις του πλέγματος στα βασικά επίπεδα, σε αντίθεση με τα βασικά επίπεδα καθεαυτά τα οποία εμφανίζουν σχετικά σταθερό π-ηλεκτρονικό σύστημα [11, 12]. Η εκτεταμένη οξειδωση του γραφίτη οδηγεί στην απομάκρυνση ηλεκτρονίων από το αρωματικό π-σύστημα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό αλειφατικών δεσμών στο γραφιτικό επίπεδο [13].

Η κορυφή αυτή στον 2° κύκλο επεξεργασίας μετατοπίζεται και ταυτόχρονα διευρύνεται προς τα αριστερά (λιγότερο θετικές τιμές δυναμικού) αποκτώντας μια πεπλατυσμένη μορφή που διατηρείται και στους υπόλοιπους κύκλους επεξεργασίας και αντιστοιχεί στις τρεις κορυφές: a2, περίπου στα +1 V (που έχει αναφερθεί στην παράγραφο 6.221), στην κορυφή a3, περίπου στα +1.2 V, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό των καλούμενων 'οξειδίων ατελειών' ('defect oxides') που προέρχονται από ελαττωματικές θέσεις της γραφιτικής δομής [7] και στην κορυφή a4, περίπου στα +1.5 V, η οποία αναφέρθηκε προηγουμένως. Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας η ανοδική κορυφή μετατοπίζεται ελαφρώς προς τα δεξιά (περισσότερο θετικές τιμές δυναμικού). Η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής αυξάνεται αισθητά με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας από τον 2° μέχρι τον 20° κύκλο. Σε ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού, η απότομη αύξηση της

πυκνότητας του ρεύματος αντιστοιχεί σε έκλυση οξυγόνου ως το κύριο προϊόν, εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση. Επιπρόσθετα δημιουργούνται τα παραπροϊόντα CO και CO₂ από αποικοδόμηση των οξυγονούχων ομάδων των ινών άνθρακα εξαιτίας υπέρ-οξειδωσής τους [14].



Σχήμα 6/5. Κυκλικά βολταμογραφήματα επεξεργασίας εμπορικών ινών άνθρακα σε H₂SO₄ 5% κ.β., σε ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού -3 V → +3 V → -3 V για τον 1^ο, 2^ο, 3^ο, 5^ο, 10^ο, 15^ο και 20^ο κύκλο επεξεργασίας, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s (κωδικός U-5W).

Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού μέχρι την αρχική τιμή του δηλ. από +3 V έως -3 V εμφανίζεται μια λιγότερο πεπλατυσμένη καθοδική κορυφή σε αρνητική τιμή δυναμικού στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας, η οποία με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά (περισσότερο αρνητικές τιμές δυναμικού). Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στην αναγωγή των ‘επιφανειακών οξειδίων’ (‘surface oxides’), των ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) και των ‘μερικώς αναγόμενων GO’ (‘partially reduced GO’) [11,19]. Τα ‘οξειδία ατελειών’ (‘defect oxides’) εμφανίζονται κατά το σχηματισμό του γραφιτικού οξειδίου ‘GO’, ανοδική κορυφή στα + 1.5 V (κορυφή a4) που περιγράφηκε παραπάνω, ως παράπλευρη αντίδραση, καταστρέφοντας τα επίπεδα άνθρακα και αφήνοντας ενεργές θέσεις C [7]. Κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία στην περιοχή αυτής της ανοδικής κορυφής συμβαίνει ανοδική οξείδωση του κύριου σώματος του γραφίτη ‘bulk’ προς το μερικώς ομοιοπολικό γραφιτικό οξείδιο ‘GO’, το οποίο κατά την επακόλουθη καθοδική αναγωγή αφήνει τον άνθρακα με ένα μεγάλο κλάσμα της τάξεως 5-15% από “sp³ θέσεις” στα αρχικά επίπεδα άνθρακα [8]. Ένα αντίστοιχο κλάσμα υπολειπόμενων ομάδων συνδεδεμένων με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίες μπορεί να εξυπηρετούν ως ‘ομάδες πρόσδεσης’ (“anchor groups”) [11] παραμένουν μετά από ατελή καθοδική αναγωγή των ‘GO’. Ακόμη και στο δυναμικό ηλεκτροδίου του υδρογόνου (≈ -0.25 V vs. SCE) αυτές οι υπολειπόμενες ομάδες (‘residual GO’) δεν ανάγονται προς άνθρακα, καθόσον η πλήρης αναγωγή απαιτεί περίπου -0.75 V vs.

SCE [8]. Ως ‘υπολειπόμενο GO’, rGO (‘residual GO’, ‘rGO’) χαρακτηρίζεται το ‘μερικώς αναγόμενο GO’ ‘partially reduced GO’, το οποίο λαμβάνει πολλές όξινες χαρακτηριστικές ομάδες με ισχυρές ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες [11]. Η πυκνότητα ρεύματος της καθοδικής κορυφής αυξάνονται κατά αλγεβρική τιμή με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας από τον 1^ο μέχρι τον 20^ο κύκλο. Σε ηλεκτροαρνητικότερες τιμές δυναμικού η απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος αντιστοιχεί σε έκλυση υδρογόνου εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση.

6.23. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στην περίπτωση της στενής περιοχής σάρωσης δυναμικού, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s και για επεξεργασία των εμπορικών ινών άνθρακα με διάλυμα H₂SO₄ 5% κ.β. για 20 κύκλους δεν διαπιστώθηκε ανοδική κορυφή στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας. Αντίθετα, από το 2^ο κύκλο εμφανίζονται δύο ανοδικές κορυφές, όπου η πρώτη αντιστοιχεί στο σχηματισμό κινουειδών οξειδίων και η δεύτερη στο μετασχηματισμό των φαινολικών αρχικά ομάδων σε καρβονυλικές. Σαρώνοντας από το 15^ο στον 20^ο κύκλο επεξεργασίας εμφανίζεται μόνο η πρώτη ανοδική κορυφή με πολύ μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά, χωρίς ουσιαστική μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος. Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού εμφανίζεται η καθοδική κορυφή αναγωγής των κινουειδών ομάδων προς δομές υδροκινονών, η οποία με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μετατοπίζεται λίγο προς τα δεξιά και η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται κατά αλγεβρική τιμή μεταβαίνοντας από τον 1^ο στο 15^ο κύκλο επεξεργασίας και ακολούθως σαρώνοντας μέχρι τον 20^ο κύκλο παραμένει σχεδόν σταθερή.

Στην περίπτωση της ευρείας περιοχής σάρωσης δυναμικού, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s και για επεξεργασία των εμπορικών ινών άνθρακα με διάλυμα H₂SO₄ 5% κ.β. για 20 κύκλους διαπιστώθηκε η ύπαρξη στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας μιας ανοδικής κορυφής, η οποία στον 2^ο κύκλο επεξεργασίας μετατοπίζεται και ταυτόχρονα διευρύνεται προς τα αριστερά αποκτώντας μια πεπλατυσμένη μορφή που διατηρείται και στους υπόλοιπους κύκλους επεξεργασίας και αντιστοιχεί σε τρεις κορυφές. Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας από το 2^ο μέχρι τον 20^ο η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής αυξάνεται. Σε ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού παρατηρείται έκλυση οξυγόνου ως το κύριο προϊόν διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση. Επιπρόσθετα δημιουργούνται τα παραπροϊόντα CO και CO₂. Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού εμφανίζεται μια λιγότερο πεπλατυσμένη καθοδική κορυφή στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας, η οποία με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Η πυκνότητα ρεύματος της καθοδικής κορυφής αυξάνεται κατά αλγεβρική τιμή με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας από τον 1^ο μέχρι τον 20^ο κύκλο. Σε ηλεκτροαρνητικότερες τιμές δυναμικού παρατηρείται έκλυση υδρογόνου εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση.

Συγκρίνοντας, λοιπόν την στενή και την ευρεία περιοχή δυναμικού, κατά την επεξεργασία των εμπορικών ινών άνθρακα στην περιοχή δυναμικού -1 V → +1.5 V → -1 V σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη θεικού οξέος 5% κ.β. (Σχήμα 6/4), στους αρχικούς κύκλους επεξεργασίας εμφανίζονται δύο ανοδικές κορυφές που αντιστοιχούν στην δημιουργία κινουειδών ομάδων, καθώς και στο μετασχηματισμό φαινολικών ομάδων σε καρβονυλικές, σε περισσότερους κύκλους εμφανίζεται μόνο η ανοδική κορυφή δημιουργίας κινουειδών ομάδων, ενώ με τη διεύρυνση της περιοχής σάρωσης του δυναμικού δηλ. -3 V → +3 V → -3 V (Σχήμα 6/5) εμφανίζονται ευρείες

κορυφές, που συμπεριλαμβάνουν τις κορυφές a3 και a4, που αντιστοιχούν στο σχηματισμό των καλούμενων ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) που προέρχονται από ελαττωματικές θέσεις της γραφιτικής δομής και στην αναγωγή των ‘επιφανειακών οξειδίων’ (‘surface oxides’), των ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) και των ‘μερικώς αναγόμενων GO’ (‘partially reduced GO’) αντίστοιχα. Επίσης, στη διευρυμένη περιοχή δυναμικού, για όλες τις συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, παρατηρείται διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς έκλυση οξυγόνου στην επιφάνεια των ιών άνθρακα, επομένως αυτό οδηγεί σε δραστική αλλαγή της ‘χημείας’ της επιφάνειας.

Όσον αφορά στις καθοδικές κορυφές, κατά την επεξεργασία των ιών άνθρακα στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη θεικού οξέος 5% κ.β. (Σχήμα 6/4), εμφανίζεται ως επί το πλείστον μια καθοδική κορυφή, αυτή της αναγωγής κινουιδών ομάδων προς δομές υδροκινονών, ενώ με τη διεύρυνση της περιοχής σάρωσης του δυναμικού δηλ. $-3\text{ V} \rightarrow +3\text{ V} \rightarrow -3\text{ V}$ στην ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (Σχήμα 6/5) εμφανίζεται μόνο μια ευρεία κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή των ‘επιφανειακών’ (‘surface oxides’), των ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) και των ‘μερικώς αναγόμενων GO’. Επίσης, στη διευρυμένη περιοχή δυναμικού, παρατηρείται διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς έκλυση υδρογόνου στην επιφάνεια των ιών άνθρακα.

Συμπέρασμα: Στην περιοχή σάρωσης δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι αυτές της δημιουργίας κινουιδών ομάδων και της οξείδωσης φαινολικών ομάδων προς καρβονυλικές στην άνοδο και της αναγωγής των κινουιδών ομάδων προς δομές υδροκινονών στην κάθοδο. Αντιθέτως, στην περιοχή σάρωσης δυναμικού $-3\text{ V} \rightarrow +3\text{ V} \rightarrow -3\text{ V}$ οι οξειδοαναγωγικές δράσεις είναι πιο έντονες, με την παρουσία οξυγόνου και υδρογόνου από τη διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, και οδηγούν σε ευρείες ανοδικές κορυφές που περιλαμβάνουν εκτός από τις ενώσεις εμφωλιασμού (a2 και a3) και τη δημιουργία ‘γραφιτικών οξειδίων’ (a4), οδηγούν επίσης σε ευρείες καθοδικές κορυφές αναγωγής ‘επιφανειακών’ (‘surface oxides’), ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) και ‘μερικώς αναγόμενων GO’. Επίσης, στη διευρυμένη περιοχή δυναμικού σημειώνονται μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος των ανοδικών και καθοδικών κορυφών.

6.3. Ηλεκτροχημική επεξεργασία πυρολυμένων ινών άνθρακα

6.31. Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία της ηλεκτροχημικής οξειδωσης ακολουθείται όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 6.21. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται εργαστηριακά πυρολυμένη ίνα άνθρακα, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 6.12.

Λαμβάνοντας υπόψη τα δυναμικά έκλυσης H_2 και O_2 που προσδιορίστηκαν σε προηγούμενη έρευνα [1] στη διεπιφάνεια ίνας άνθρακα – διαλύματος H_2SO_4 σε συγκεντρώσεις 5 και 96% κ.β., επιλέγονται τρεις περιοχές σάρωσης δυναμικού για την ηλεκτροχημική επεξεργασία ινών άνθρακα προς τροποποίηση της επιφάνειάς τους με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας :

i) $-1\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ (Narrow – N / στενή περιοχή δυναμικού), δηλ. σε δυναμικά, όπου δεν παρατηρείται διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς H_2 και O_2

ii) $-3\text{ V} \rightarrow +3\text{ V} \rightarrow -3\text{ V}$, (Wide – W / ευρεία περιοχή δυναμικού), δηλ. σε δυναμικά, όπου παρατηρείται διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς H_2 και O_2

iii) $-1\text{ V} \rightarrow +2\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, (Medium – M / ενδιάμεση περιοχή δυναμικού), σε συγκέντρωση 96 % κ.β. H_2SO_4 .

Επιλέγονται 20 κύκλοι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας ινών άνθρακα στη στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού, καθόσον πέραν των 20 κύκλων οι μεταβολές των κορυφών των βολταμογραφημάτων είναι ασήμαντες [1]. Όσον αφορά την ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού, επιλέγονται πάλι 20 κύκλοι επεξεργασίας, καθόσον μετά τους 40 κύκλους επεξεργασίας η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται [1], ενώ στους 20 κύκλους επεξεργασίας η ίνα εκτίθεται ήδη αρκετή ώρα (80 min) σε περιβάλλον παρουσίας O_2 . Αντίθετα στην ενδιάμεση περιοχή δυναμικού επιλέγονται οι 3 κύκλοι επεξεργασίας [1].

Οι συνθήκες/ παράμετροι της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των εμπορικών ινών άνθρακα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 6/3.

Πίνακας 6/3. Συνθήκες/ παράμετροι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας πυρολυμένων ινών άνθρακα

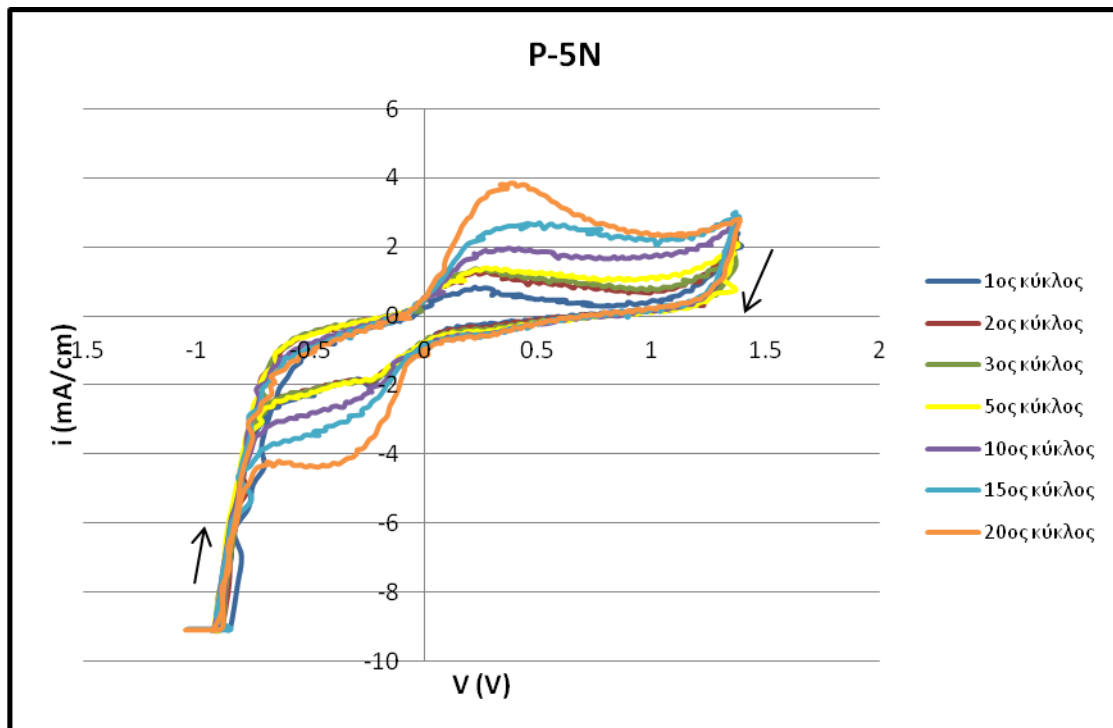
Κωδικός ινών άνθρακα	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΩΝ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ				
	Συγκέντρωση H_2SO_4 (% κ.β.)	Πεδίο Σάρωσης Δυναμικού αναφορικά με το Ηλεκτρόδιο Καλομέλινα (Scanning Sweep Range vs. SCE) (V)	Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού (Scanning Sweep Rate) (mV / s)	Αριθμός Κύκλων Σάρωσης	Συνολικός Χρόνος (min)
Σύμβολο : P	5 ή 96	N ή W ή M			
P	—	—	—	—	—

P-5N	5	-1 → +1.5 → -1 (N)	50	20	33.3
P-5W	5	-3 → +3 → -3 (W)	50	20	80
P-96M	96	-1 → +2 → -1 (M)	2.5	3	120

6.32. Αποτελέσματα

6.321. Στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w

Στο Σχήμα 6/6 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό κυκλικό βολταμογράφημα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας πυρολυμένων ινών άνθρακα στη στενή περιοχή σάρωσης δυναμικού $-1 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow -1 \text{ V}$ για 20 κύκλους σε διάλυμα ηλεκτρολύτη H_2SO_4 5% κ.β., με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s.



Σχήμα 6/6. Κυκλικά βολταμογραφήματα επεξεργασίας πυρολυμένων ινών άνθρακα σε H_2SO_4 5% κ.β., σε ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού $-1 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow -1 \text{ V}$ για τον 1^ο, 2^ο, 3^ο, 5^ο, 10^ο, 15^ο και 20^ο κύκλο επεξεργασίας, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s (κωδικός P-5N).

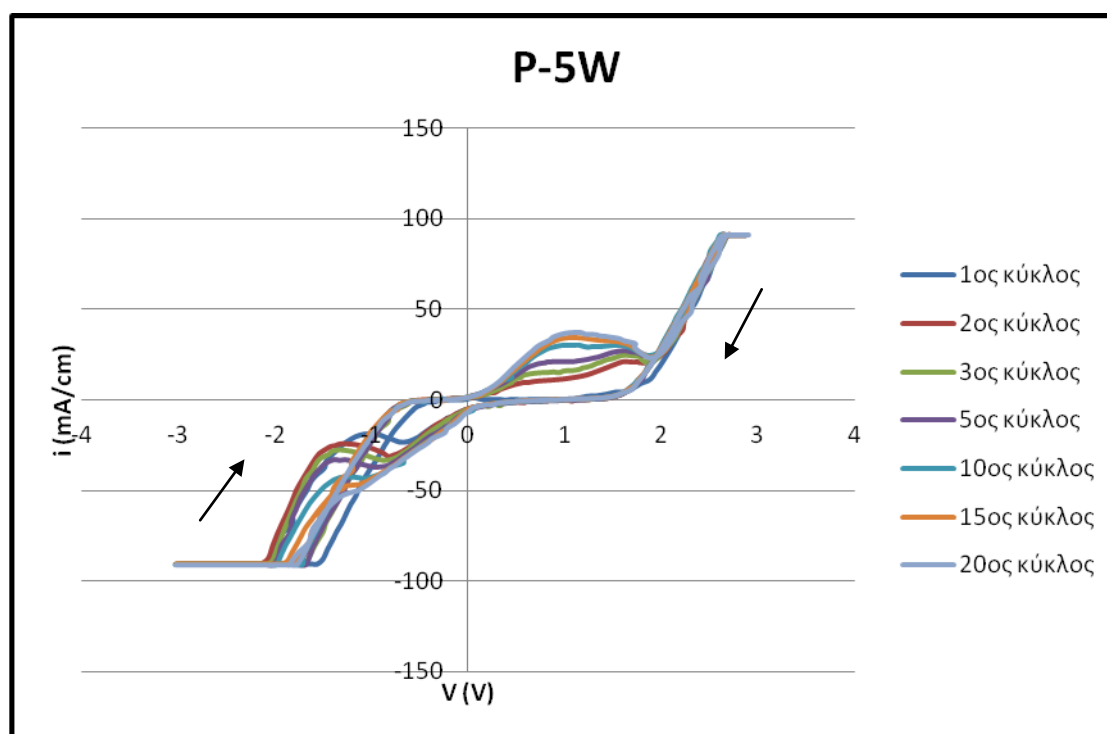
Εκκινώντας την κυκλική σάρωση του δυναμικού από -1 V και ακολουθώντας την πορεία του βέλους από αριστερά προς δεξιά, δηλ. από καθοδικά προς ανοδικά δυναμικά μέχρι $+1.5 \text{ V}$, στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας εμφανίζεται μια ανοδική κορυφή σε θετική τιμή δυναμικού $+0.2 \text{ V}$, η οποία αποδίδεται σε αντιδράσεις οξείδωσης προσροφημένου υδρογόνου ($\text{carbon-H}_{\text{ads}} - \text{e}^- \rightarrow \text{carbon} + \text{H}^+$) [15] ή άλλων αερίων που εκλύονται κατά την πυρόλυση [16, 17]. Επίσης, η κορυφή αυτή αποδίδεται και στην προσρόφηση οξυγόνου από το διάλυμα πάνω στη γραφίτική επιφάνεια κατά την ανοδική επεξεργασία, το οποίο επομένως είναι διαθέσιμο για να οξειδώσει τον άνθρακα σε ενεργές θέσεις [14] κατά τους επόμενους κύκλους επεξεργασίας. Από το 2^ο μέχρι και τον 20^ο κύκλο, η ανοδική κορυφή μετατοπίζεται ελαφρώς σε

περισσότερο θετικές τιμές δυναμικού (περίπου στα +0.4 V), οδηγώντας στη δημιουργία ‘επιφανειακών οξειδίων’ (‘surface oxides’) τύπου κινονοειδών οξειδίων (quinone-like oxides) [2]. Η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής αυξάνεται με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας από τον 2^ο μέχρι τον 20^ο κύκλο.

Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού μέχρι την αρχική τιμή του δηλ. από +1.5 V έως -1 V εμφανίζεται μια πεπλατυσμένη καθοδική κορυφή σε αρνητικές τιμές δυναμικού, η οποία με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά (περισσότερο αρνητικές τιμές δυναμικού), που αποδίδεται στην αναγωγή των κινονοειδών ομάδων προς δομές υδροκινονών [6, 18] και γενικά αποδίδεται στην αναγωγή ‘επιφανειακών οξειδίων’ (‘surface oxides’) και ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) [19]. Η πυκνότητα ρεύματος της καθοδικής κορυφής αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας, από τον 5^ο έως τον 20^ο κύκλο.

6.322. Ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού σε διάλυμα θειικού οξέος 5 % w/w

Στο Σχήμα 6/7 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό κυκλικό βολταμογράφημα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας πυρολυμένων ιών στην ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού -3 V → +3 V → -3 V για 20 κύκλους σε διάλυμα ηλεκτρολύτη H₂SO₄ 5% κ.β., με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s.



Σχήμα 6/7. Κυκλικά βολταμογραφήματα επεξεργασίας πυρολυμένων ιών άνθρακα σε H₂SO₄ 5% κ.β., σε ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού -3 V → +3 V → -3 V για τον 1^ο, 2^ο, 3^ο, 5^ο, 10^ο, 15^ο και 20^ο κύκλο επεξεργασίας, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s (κωδικός P-5W).

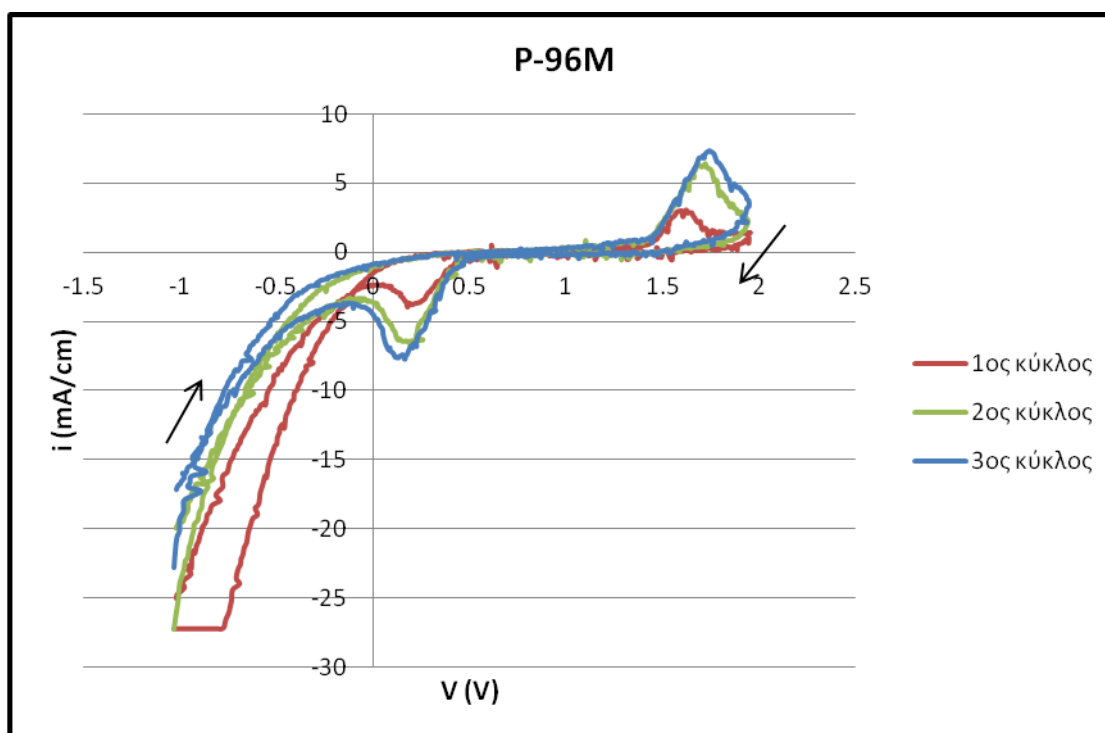
Εκκινώντας την κυκλική σάρωση του δυναμικού από -3 V και ακολουθώντας την πορεία του βέλους από αριστερά προς δεξιά, δηλ. από καθοδικά προς ανοδικά δυναμικά μέχρι +3 V, δεν εμφανίζεται ανοδική κορυφή στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας. Στον 2^ο κύκλο επεξεργασίας εμφανίζεται μια μικρή ανοδική κορυφή (a1) σε θετική

τιμή δυναμικού (περίπου +0.6 V), η οποία αποδίδεται σε αντιδράσεις οξειδωσης προσροφημένου υδρογόνου ($\text{carbon-Hads} - e^- \rightarrow \text{carbon} + \text{H}^+$) [15] ή άλλων αερίων που εκλύονται κατά την πυρόλυση [16, 17]. Επίσης, η κορυφή αυτή αποδίδεται στην προσρόφηση οξυγόνου από το διάλυμα πάνω στη γραφιτική επιφάνεια κατά την ανοδική επεξεργασία, το οποίο επομένως είναι διαθέσιμο για να οξειδώσει τον άνθρακα σε ενεργές θέσεις [14] κατά τους επόμενους κύκλους επεξεργασίας, καθώς επίσης και στη δημιουργία ‘επιφανειακών οξειδίων’ (‘surface oxides’), όπως σχηματισμό κινονοειδών οξειδίων (quinone-like oxides). Επίσης εμφανίζεται στον 2^ο κύκλο επεξεργασίας μια δεύτερη ανοδική κορυφή (a4) που αντιστοιχεί στην κορυφή στα +1.5 V που αντιστοιχεί σε περαιτέρω οξείδωση προς το μερικώς ομοιοπολικό γραφιτικό οξείδιο ‘GO’ [7,8]. Η πρώτη κορυφή στον 3^ο και 5^ο κύκλο επεξεργασίας μετατοπίζεται και ταυτόχρονα διευρύνεται προς τα δεξιά (πιο θετικές τιμές δυναμικού), ενώ ταυτόχρονα η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται επίσης πιο διευρυμένη, αποκτώντας έτσι, ιδιαίτερα μετά τον 10^ο κύκλο, μια πεπλατυσμένη μορφή και αντιστοιχεί στις τρεις κορυφές: a2, περίπου στα + 1 V (που έχει αναφερθεί στην παράγραφο 6.221), στην κορυφή a3, περίπου στα + 1.2 V, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό των καλούμενων ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) που προέρχονται από ελαττωματικές θέσεις της γραφιτικής δομής [7] και στην κορυφή a4, περίπου στα + 1.5 V, η οποία αναφέρθηκε προηγουμένως. Η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής αυξάνεται αισθητά με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας από τον 2^ο μέχρι τον 20^ο κύκλο. Σε ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού, η απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος αντιστοιχεί σε έκλυση οξυγόνου ως το κύριο προϊόν, εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση. Επιπρόσθετα δημιουργούνται τα παραπροϊόντα CO και CO₂ από αποικοδόμηση των οξυγονούχων ομάδων των ινών άνθρακα εξαιτίας υπέρ-οξειδωσής τους [14].

Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού μέχρι την αρχική τιμή του δηλ. από +3 V έως -3 V εμφανίζεται μια λιγότερο πεπλατυσμένη καθοδική κορυφή σε αρνητική τιμή δυναμικού στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας, η οποία με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μετατοπίζεται και ταυτόχρονα διευρύνεται αισθητά προς τα αριστερά (περισσότερο αρνητικές τιμές δυναμικού) και αντιστοιχεί στην αναγωγή των ‘επιφανειακών οξειδίων’ (‘surface oxides’), των ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) και των ‘μερικώς αναγόμενων GO’ (‘partially reduced GO’) [11,19]. Τα ‘οξείδια ατελειών’ (‘defect oxides’) εμφανίζονται κατά το σχηματισμό του γραφιτικού οξειδίου ‘GO’, ανοδική κορυφή στα + 1.5 V (κορυφή a4) που περιγράφηκε παραπάνω, ως παράπλευρη αντίδραση, καταστρέφοντας τα επίπεδα άνθρακα και αφήνοντας ενεργές θέσεις C [7]. Η πυκνότητα ρεύματος της καθοδικής κορυφής αυξάνεται κατά αλγεβρική τιμή με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας από τον 1^ο μέχρι τον 20^ο κύκλο. Σε ηλεκτροαρνητικότερες τιμές δυναμικού, η απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος αντιστοιχεί σε έκλυση υδρογόνου εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση.

6.323. Ενδιάμεση περιοχή σάρωσης δυναμικού σε πυκνό διάλυμα θεικού οξέος 96 % w/w

Στο Σχήμα 6/8 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα κατά την επεξεργασία πυρολυμένων εμπορικών ινών άνθρακα σε διάλυμα H₂SO₄ 96% κ.β., στην περιοχή σάρωσης δυναμικού -1 V → +2 V → -1 V για 3 κύκλους, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 2.5 mV/s.



Σχήμα 6/8. Κυκλικά βολταμογραφήματα επεξεργασίας πυρολυμένων ιών άνθρακα σε H_2SO_4 96% κ.β., σε ευρεία περιοχή σάρωσης δυναμικού $-1 \text{ V} \rightarrow +2 \text{ V} \rightarrow -1 \text{ V}$ για τους 3 κύκλους επεξεργασίας, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 2.5 mV/s (κωδικός P-96M).

Εκκινώντας την κυκλική σάρωση του δυναμικού από -1 V και ακολουθώντας την πορεία του βέλους από αριστερά προς δεξιά, δηλ. από καθοδικά προς ανοδικά δυναμικά μέχρι $+2 \text{ V}$, παρατηρείται μια ανοδική κορυφή. Με αύξηση των κύκλων επεξεργασίας η ανοδική αυτή κορυφή μετατοπίζεται σε περισσότερο θετικές τιμές δυναμικού. Η κορυφή αυτή περίπου στα $+1.6 \text{ V}$ αντιστοιχεί σε περαιτέρω οξείδωση προς το μερικώς ομοιοπολικό γραφιτικό οξείδιο “GO” [1, 7, 8]. Είναι δυνατόν να υπάρξουν τρία βήματα για τον ηλεκτροχημικό σχηματισμό ενός γραφιτικού οξειδίου “GO” (i) σχηματισμός του stage II ή I όξινου θεικού (bisulphate) GIC [9] (κορυφές περίπου στα $+1.0 \text{ V}$ και στο $+1.2 \text{ V}$ αντίστοιχα), (ii) ηλεκτρο-οξείδωση του σχηματιζόμενου GIC από την περαιτέρω φόρτιση και (iii) υδρόλυση του σχηματιζόμενου GIC και απώλεια των μορίων θεικού οξέος [1] (για τα βήματα (ii) και (iii) βλ. κορυφή στα $+1.5 \text{ V}$). Η πυκνότητα ρεύματος αυτής της ανοδικής κορυφής αυξάνει, καθώς αυξάνουν οι κύκλοι επεξεργασίας.

Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού, από $+2 \text{ V}$ έως -1 V , εμφανίζεται μία καθοδική κορυφή σε θετικές τιμές δυναμικού. Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας (2^ο και 3^ο κύκλο) η καθοδική κορυφή μετατοπίζεται προς τα αριστερά (λιγότερο θετικές τιμές δυναμικού). Η πυκνότητα ρεύματος της καθοδικής κορυφής αυξάνεται ελαφρώς κατά αλγεβρική τιμή μεταβαίνοντας από τον 1^ο στον 3^ο κύκλο. Η κορυφή αντιστοιχεί σε αναγωγή των γραφιτικών οξειδίων ‘GO’ και σε αντιδράσεις απο-εμφωλιασμού [1]. Όταν η γραφιτική εμφωλιασμένη ένωση ανάγεται, σχηματίζεται ο αρχικός γραφίτης μέσω αντιστρεπτών οξειδοαναγωγικών δράσεων. Καθώς οι γραφιτικές εμφωλιασμένες ενώσεις του H_2SO_4 οξειδώνονται περαιτέρω επιβάλλοντας υψηλότερο ανοδικό δυναμικό παρουσία πυκνού διαλύματος H_2SO_4 , οι

οξειδωτικές δράσεις είναι μη αντιστρεπτές και το αναγόμενο προϊόν είναι αρκετά διαφορετικό από τον αρχικό γραφίτη [13].

6.33. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Για τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα, στην περιοχή σάρωσης δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι αυτές της δημιουργίας κινουειδών ομάδων στην άνοδο και της αναγωγής των κινουειδών ομάδων προς δομές υδροκινονών στην κάθοδο. Αντιθέτως, στην περιοχή σάρωσης δυναμικού $-3\text{ V} \rightarrow +3\text{ V} \rightarrow -3\text{ V}$ οι οξειδοαναγωγικές δράσεις είναι πιο έντονες, με την παρουσία οξυγόνου και υδρογόνου από τη διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, και οδηγούν σε ευρείες ανοδικές κορυφές που περιλαμβάνουν εκτός από τις ενώσεις εμφωλιασμού και τη δημιουργία ‘γραφιτικών οξειδίων’, καθώς επίσης οδηγούν και σε ευρείες καθοδικές κορυφές αναγωγής ‘επιφανειακών’ (‘surface oxides’), ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) και ‘μερικώς αναγόμενων GO’. Επίσης, στη διευρυμένη περιοχή σάρωσης δυναμικού σημειώνονται μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος των ανοδικών και καθοδικών κορυφών. Η επεξεργασία των ινών άνθρακα σε έντονες συνθήκες δηλ. σε συγκέντρωση ηλεκτρολυτικού διαλύματος H_2SO_4 96% κ.β. οδηγεί γραφιτικά οξείδια και ενώσεις εμφωλιασμού.

6.4. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 6

1. Π. Γεωργίου, Διδακτορική Διατριβή: «Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ινών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και χαρακτηρισμός – συσχέτιση με τη δομή τους», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2011.
2. F. Nakao, Y. Takenaka and H. Asai, *Composites* 23, 5, 1992, 365-372
3. Y. Yang and Z.G. Lin, *J. Appl. Electrochem.* 25, 1995, 259-266.
4. H.P. Dai and K.K. Shiu, *Electrochim. Acta*, Short Communication 43, 18, 1998, 2709-2715.
5. E. Frackowiak, W. Kaiser, H. Krohn and F. Beck, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 244, 1994, 221-226.
6. E. Theodoridou, J.O. Besenhard and H.P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* 122, 1981, 67-71.
7. J.O. Besenhard, E. Theodoridou, H. Möhwald and J.J. Nickl, *Synthetic Met.* 4, 1982, 211-223.
8. F. Kang, T.Y. Zhang and Y. Leng, *Carbon* 35, 8, 1997, 1167-1173.
9. J.O. Besenhard, J. Jakob, P. Möller and R.F. Sauter, *Synthetic Met.* 34, 1989, 719-724.
10. J.O. Besenhard and H.P. Fritz, *Angew. Chem. Inr. Ed. Engl.* 22, 1983, 950-975.
11. M. Noel and R. Santhanam, Review, *J. Power Sources* 72, 1998, 53-65.
12. M. Miyake, "Electrochemical Functions" in "Carbon Alloys / Novel Concepts to develop Carbon Science and Technology", Eds. E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya and Y. Tanabe, Elsevier Science Ltd, UK, 2003, Ch.26, 435-445.
13. A. Guenbour, H. Iken, N. Kebkab, A. Bellaouchou, R. Boulif and A.B. Bachir, *Appl. Surf. Sci.* 252, 2006, 8710-8715.
14. M.M. Hernandez and M.E. Rincon, *J. Solid State Electr.* 9, 2005, 646-652.
15. I. Lombardi, M. Bestetti, C. Mazzocchia, P.L. Cavallotti and U. Ducati, *Electrochem. Solid. St.* 7, 5, 2004, A115-A118.
16. L.D. Burke and M.E.G. Lyons, "Electrochemistry of Hydrrous Oxide Films" in "Modern Aspects of Electrochemistry No. 18", Eds. R.E. White, J.O'M. Bockris and B.E. Conway, Plenum Press, New York, 1986, Ch.4., 191-198.
17. A. Swiatkowski, M. Pakula and S. Biniak, *Electrochim. Acta* 42, 9, 1997, 1441-1447.
18. A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, E. Theodoridou and J.O. Besenhard, *Journal of Applied Electrochemistry* 20, 1990, 619-624.
19. Georgiou, P., Walton, J., Simitzis, J., *Electrochimica Acta* 55, 2010, 1207-1216.
20. J. Chr. Simitzis, P. Chr. Georgiou, *J Mater Sci* (2015) 50, 4547-4564.

7. ΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

7.1. Σχεδιασμός πειραμάτων αποθέσεως νικελίου

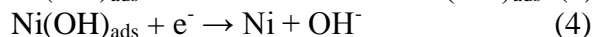
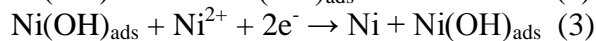
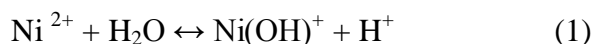
Η ηλεκτροαπόθεση αποτελεί μία ευέλικτη και φθηνή τεχνική που επιτρέπει την σύνθεση μετάλλων σε ποικίλες μορφολογίες και δομές, συμπεριλαμβανομένων συνεχών μεταλλικών υμενίων και νανοσωματιδίων, όπως και πάνω σε 3D υποστρώματα. Η ηλεκτροαπόθεση μεταλλικών σωματιδίων (clusters) βρίσκεται εφαρμογή σε τεχνολογίες αιχμής, όπως η καταλυτική ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα στη διεργασία CVD. Σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ σημαντική ιδιότητα η πρόσφυση των σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα για ανάπτυξη νανοδομών. Είναι γνωστό ότι ο άνθρακας και το νικέλιο δεν σχηματίζουν σταθερά καρβίδια, για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό να παραχθούν δομές νικελίου καλά προσδεμένες σε ανθρακούχα υποστρώματα [1].

Η ηλεκτροαπόθεση νικελίου πάνω στις ίνες άνθρακα, πυρολυμένες ή μη, θα πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας (κυκλική σάρωση δυναμικού), χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα 0.5 M NiCl₂ · 6H₂O ως πηγή ιόντων νικελίου, με σάρωση του δυναμικού σε δύο περιοχές σάρωσης δυναμικού, αναφορικά με το ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Scanning Sweep Range vs SCE):

- - 1 V → + 0.5 V → - 1 V (συμβολισμός: p.r. 1, όπου p.r.: potential range)
- +0.6 V → -1.25 V → +0.6 V (συμβολισμός: p.r. 2)

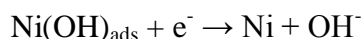
Αυτές οι περιοχές σάρωσης δυναμικού επιλέχθηκαν σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία [2].

Με βάση τη βιβλιογραφία [3], η απόθεση Ni περιλαμβάνει τις ακόλουθες επιμέρους αντιδράσεις:



όπου το Ni(OH)_{ads} αντιπροσωπεύει το δραστικό ενδιάμεσο, που μπορεί να είναι επίσης και χλωριούχο σύμπλοκο. (Το σύμβολο “ads” υποδηλώνει προσρόφηση).

Το εύρος δυναμικού p.r. 2 επιλέχθηκε έτσι ώστε το τέλος της σάρωσης να συμβαίνει σε ανοδικές τιμές δυναμικού που παρατηρείται και η κορυφή απογύμνωσης. Κατά την εμπρόσθια σάρωση του δυναμικού (-1 V → + 0.5 V) η ανοδική κορυφή που παρατηρείται μεταξύ -0.05 έως + 0.1V αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping reaction):



Για την μεν πρώτη περιοχή σάρωσης δυναμικού για την απόθεση του νικελίου επιλέχθηκε ρυθμός σάρωσης δυναμικού (Scanning Sweep Rate) 10 ή 50 mV/s, για 50 κύκλους σάρωσης. Για τη δε δεύτερη περιοχή δυναμικού χρησιμοποιήθηκε ταχύτητα 10 mV/s για 10 κύκλους. Υπολογίστηκε ο χρόνος που αντιστοιχεί στη διεργασία ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας και παρουσιάζεται στον Πίνακα 7/1. Επίσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα βορικού οξέος 0.5 M και ρυθμίστηκε το pH=3 με χρήση διαλύματος HCl 2M.

Στον Πίνακα 7/1, οι ίνες άνθρακα ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την πυρολυτική ή μη επεξεργασία τους, την ηλεκτροχημική ή μη επεξεργασία τους και τις συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου. Παρακάτω δίνεται η επεξήγηση των συμβολισμών των ινών άνθρακα με βάση την επεξεργασία τους.

Όσον αφορά στην πυρολυτική επεξεργασία τους οι εμπορικές ίνες άνθρακα χαρακτηρίζονται ως **U** (untreated carbon fibers) όταν δεν πυρολύονται και χρησιμοποιούνται ως έχουν και ως **P** όταν πυρολύονται, σύμφωνα με όσα έχουν περιγραφεί στο Κεφάλαιο 6.1. Όσον αφορά στην ηλεκτροχημική τους επεξεργασία με θειικό οξύ, χαρακτηρίζονται ανάλογα την συγκέντρωση του θειικού οξέος: τα οξέα που χρησιμοποιούνται είναι H_2SO_4 5% κ.β. που συμβολίζεται ως **5**, ενώ το πυκνό οξύ που χρησιμοποιείται είναι H_2SO_4 96% κ.β. που συμβολίζεται με τον κωδικό **96**. Επιπλέον οι ίνες ταξινομούνται ανάλογα με τις συνθήκες της κυκλικής βολταμετρίας στις οποίες έχουν προεπεξεργαστεί, όπως αναφέρθηκε ήδη στο Κεφάλαιο 6. Αυτές οι συνθήκες είναι αφενός ευρέος δυναμικού και συμβολίζονται με **W** και αφενός στενού δυναμικού και συμβολίζονται με **N**. Το πεδίο δυναμικού που χαρακτηρίζεται ως ευρύ είναι από -3 έως +3V και το πεδίο δυναμικού που χαρακτηρίζεται ως στενά είναι από -1V έως +1.5 V, ενώ η σάρωση στην περιοχή από -1 έως +2V που εφαρμόζεται στο πυκνό οξύ H_2SO_4 96% κ.β. χαρακτηρίζεται ως ενδιάμεσο δυναμικό και συμβολίζεται ως **M**.

Όσον αφορά στην απόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας, οι ίνες άνθρακα κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης δυναμικού: **Ni10** στην περίπτωση ταχύτητας 10 mV/s και **Ni50** για ρυθμό 50 mV/s, ενώ μετά τον συμβολισμό της ταχύτητας σάρωσης δυναμικού, χρησιμοποιούνται τα γράμματα **a** ή **c**, ανάλογα με την περιοχή δυναμικού:

- - 1 V \rightarrow + 0.5 V \rightarrow - 1 V (συμβολισμός: **c**, cathodic)
- +0.6 V \rightarrow -1.25 V \rightarrow +0.6 V (συμβολισμός: **a**, anodic).

Πίνακας 7/1. Κωδικοποίηση εμπορικών και πυρολυμένων ινών άνθρακα ανά επεξεργασία (χωρίς ή με ηλεκτροχημική επεξεργασία σε θειικό οξύ και ηλεκτροχημική απόθεση νικελίου)

Ομάδα ινών άνθρακα (CF: ίνες άνθρακα)	Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	Πυρόλυση ινών άνθρακα	Ηλεκτροχημική επεξεργασία ινών άνθρακα με θειικό οξύ, διαφορετικών συγκεντρώσεων, μέσω κυκλικής βολταμετρίας			Ηλεκτροαπόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας							
				H ₂ SO ₄ 5% w/w (Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού: 50 mV/s και αριθμός κύκλων σάρωσης: 20)			H ₂ SO ₄ 96% w/w (Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού : 2.5 mV/s και αριθμός κύκλων σάρωσης: 3)			potential range (p.r.): p.r.1: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V p.r.2:+0.6 V → -1.25 V → +0.6 V			Τελείωμα: c: καθοδικό a: ανοδικό	
				Στενό πεδίο δυναμικού (V) -1→+1.5 → -1	Ευρύ πεδίο δυναμικού (V) -3→+3 → -3	Ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού (V) -1→+2 → -1	Συνολικός χρόνος (min)	p.r.1 (c) αριθμός κύκλων σάρωσης: 50		p.r.2(a) αριθμός κύκλων σάρωσης: 10		Συνολικός Χρόνος (min)		
								Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού (mV/s) 10	Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού (mV/s) 50	Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού (mV/s) 10				
Συμβολισμός→	Μη πυρόλυση: U Πυρόλυση: P	5N	5W	96M	Ni10c	Ni50c	Ni10a							
Ομάδα I: Μη πυρολυμένες CF	I/1 (μη πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	α. U	—	—	—	—	—	—	—	—				
		β1. U-Ni10c	—	—	—	—	X	—	—	250				
		β2. U-Ni50c	—	—	—	—	—	X	—	50				
		β3. U-Ni10a	—	—	—	—	—	—	X	60				
	I/2 (μη πυρολυμένες και	α. U-5N	—	X	—	—	33.3	—	—	—	—			
		β1. U-5N-Ni10c	—	X	—	—	33.3	X	—	—	250			

	οξειδωμένες σε <u>στενό</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	β2. U-5N-Ni50c	—	X	—	—	33.3	—	X	—	50
		β3. U-5N-Ni10a	—	X	—	—	33.3	—	—	X	60
	I/3 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>ευρύ</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. U-5W	—	—	X	—	80	—	—	—	—
		β1. U-5W-Ni10c	—	—	X	—	80	X	—	—	250
		β2. U-5W-Ni50c	—	—	X	—	80	—	X	—	50
	Ομάδα II: Πυρολυμένες CF	II/1 (πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	α. P	X	—	—	—	—	—	—	—
β1. P-Ni10c			X	—	—	—	—	X	—	—	250
β2. P-Ni50c			X	—	—	—	—	—	X	—	50
β3. P-Ni10a			X	—	—	—	—	—	—	X	60
II/2 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>στενό</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)		α. P-5N	X	X	—	—	33.3	—	—	—	—
		β1. P-5N-Ni10c	X	X	—	—	33.3	X	—	—	250
		β2. P-5N-Ni50c	X	X	—	—	33.3	—	X	—	50
		β3. P-5N-Ni10a	X	X	—	—	33.3	—	—	X	60
II/3 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>ευρύ</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)		α. P-5W	X	—	X	—	80	—	—	—	—
		β1. P-5W-Ni10c	X	—	X	—	80	X	—	—	250
		β2. P-5W-Ni50c	X	—	X	—	80	—	X	—	50
		β3. P-5W-Ni10a	X	—	X	—	80	—	—	X	60
II/4 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>ενδιάμεσο</u> πεδίο δυναμικού) (με 96% w/w θειικό οξύ)		α. P-96M	X	—	—	X	120	—	—	—	—
		β1. P-96M-Ni10c	X	—	—	X	120	X	—	—	250
		β3. P-96M-Ni10a	X	—	—	X	120	—	—	X	60

7.2. Απόθεση νικελίου σε εμπορικές ίνες άνθρακα

7.21. Πειραματική διαδικασία

Εμπορικές ίνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία αρχική επεξεργασία ως ηλεκτρόδια εργασίας για την ηλεκτραπόθεση του νικελίου. Οι ίνες άνθρακα έχουν τα εξής χαρακτηριστικά: συστοιχία από 24000 μονοϊνίδια, 50-55 mm εμβαπτιζόμενο ύψος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, διάμετρο μονοϊνιδίου περίπου 7 μm , μέσο όρο εγκάρσιας διατομής μονοϊνιδίου περίπου 38.5 μm^2 .

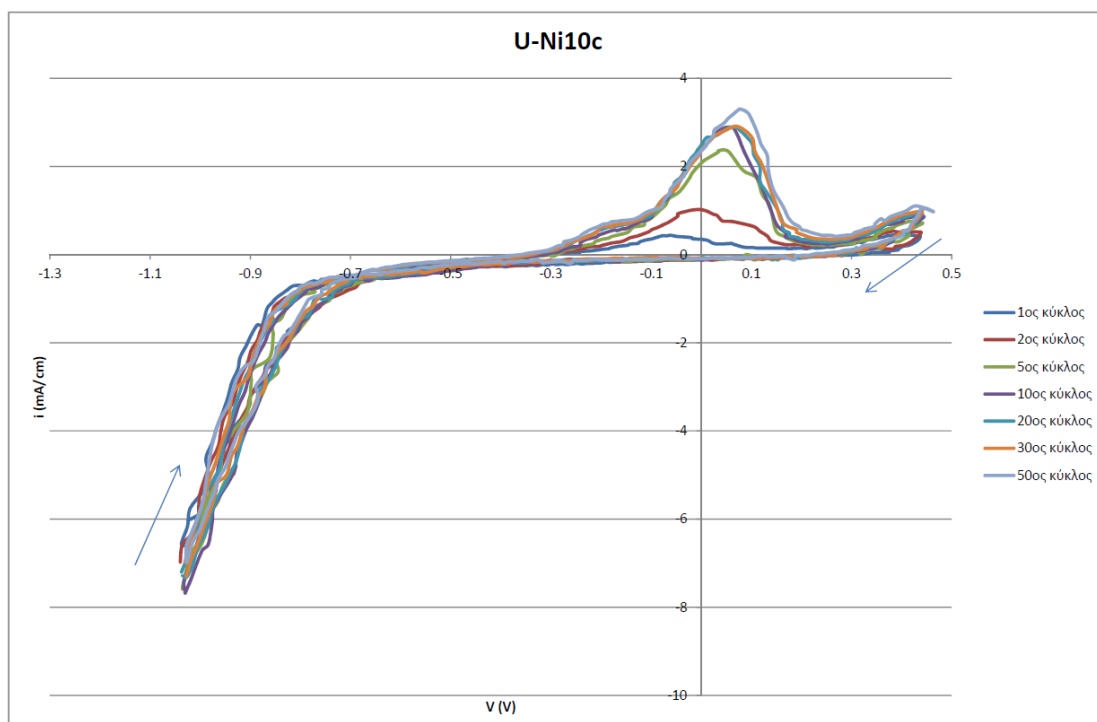
Τα ηλεκτροχημικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτροχημικό κελίο τριών χώρων, όπως έχει ήδη περιγραφεί στην παράγραφο 6.21. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE) (με δυναμικό +0.241 V ως προς το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, RHE) συνδεδεμένο στο κελίο μέσω τριχοειδούς Luggin, το βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο αποτελείται από μια πλάκα λευκόχρυσου κυκλικής διατομής, ενώ ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται εμπορική ίνα άνθρακα, η οποία αποτελείται από δέσμη συγκεκριμένου αριθμού παράλληλων μονοϊνών (bundle) όπως αποκόπτεται από καρούλι εμπορικής ίνας άνθρακα ή εργαστηριακά πυρολυμένη ίνα άνθρακα (ακολουθεί στο υποκεφάλαιο §7.3).

Η ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο εργασίας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας (κυκλική σάρωση δυναμικού), χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα 0.5 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή ιόντων νικελίου, με σάρωση του δυναμικού σε δύο περιοχές σάρωσης δυναμικού, αναφορικά με το ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Scanning Sweep Range vs SCE):

- - 1 V \rightarrow + 0.5 V \rightarrow - 1 V (συμβολισμός: p.r. 1, όπου p.r. : potential range)
- +0.6 V \rightarrow -1.25 V \rightarrow +0.6 V (συμβολισμός: p.r. 2)

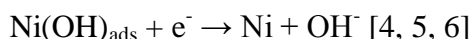
7.22. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

Στο Σχήμα 7/1 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα για ίνα άνθρακα εμπορίου, χωρίς επεξεργασία σε θειικό οξύ, για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή δυναμικού - 1 V \rightarrow + 0.5 V \rightarrow - 1 V με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 50 κύκλους.



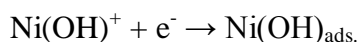
Σχήμα 7/1. Κυκλικό βολταμογράφημα για τον 1^ο, 2^ο, 5^ο, 10^ο, 20^ο, 30^ο και 50^ο κύκλο της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, σε μη πυρολυμένη ίνα άνθρακα, χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία, σε εύρος δυναμικού: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 50 κύκλους (U-Ni10c).

Με βάση το Σχήμα 7/1 κατά την εμπρόσθια σάρωση του δυναμικού (-1 V → + 0.5 V) η ανοδική κορυφή που παρατηρείται μεταξύ -0.05 έως + 0.1 V αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping reaction):



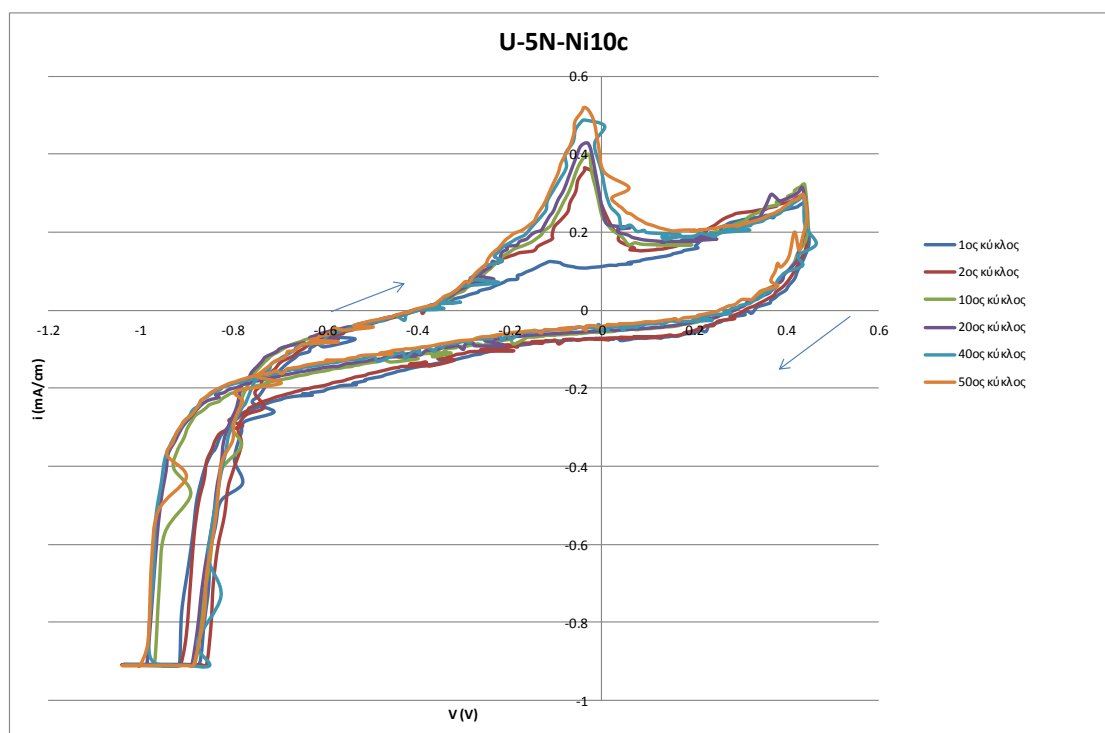
Παρατηρείται ότι η ένταση της ανοδικής κορυφής απογύμνωσης αυξάνεται με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας και συνεπώς αυξάνεται και η απόθεση Ni.

Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού (+0.5 V → - 1 V) η ένταση του ρεύματος ελαττώνεται απότομα στα -0.8 V. Με βάση τη βιβλιογραφία [4] η απόθεση νικελίου παρατηρείται στα -0.78 V, η οποία συμβαίνει μέσω του αρχικού σχηματισμού ενός προσροφημένου ενδιάμεσου Ni(I), σύμφωνα με την αντίδραση:



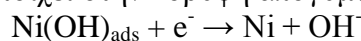
Επίσης, η καθοδική περιοχή από -1 V έως -0.8 V μπορεί να αποδοθεί και στην έκλυση H₂ από την ηλεκτρολυτική διάσπαση του ηλεκτρολύτη (υδατικό διάλυμα χλωριούχου νικελίου) που ενδεχομένως να συμβαίνει. Η παρουσία όμως του βορικού οξέος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα [6-8] είναι απαραίτητη διότι δρα ως καταλύτης της ηλεκτροχημικής δράσης απόθεσης νικελίου, πιθανόν παρεμποδίζοντας την πλήρη παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου από πιθανό σχηματισμό H_{ads} / H₂ παράλληλα με την απόθεση νικελίου. Μπορεί επίσης να δρα ως ρυθμιστής pH παρεμποδίζοντας την αύξηση του pH προς αλκαλικές τιμές στη γειτονία του ηλεκτροδίου εξαιτίας της έκλυσης H₂.

Στο Σχήμα 7/2 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα για ένα άνθρακα εμπορίου, με ηλεκτροχημική επεξεργασία σε στενό πεδίου δυναμικού σε θεϊκό οξύ και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 50 κύκλους.



Σχήμα 7/2. Κυκλικό βολταμογράφημα για τον 1^ο, 2^ο, 10^ο, 20^ο, 30^ο, 40^ο και 50^ο κύκλο της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, σε μη πυρολυμένη ένα άνθρακα, ηλεκτροχημικά οξειδωμένη σε στενό πεδίου δυναμικού, σε εύρος δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 50 κύκλους (U-5N-Ni10c).

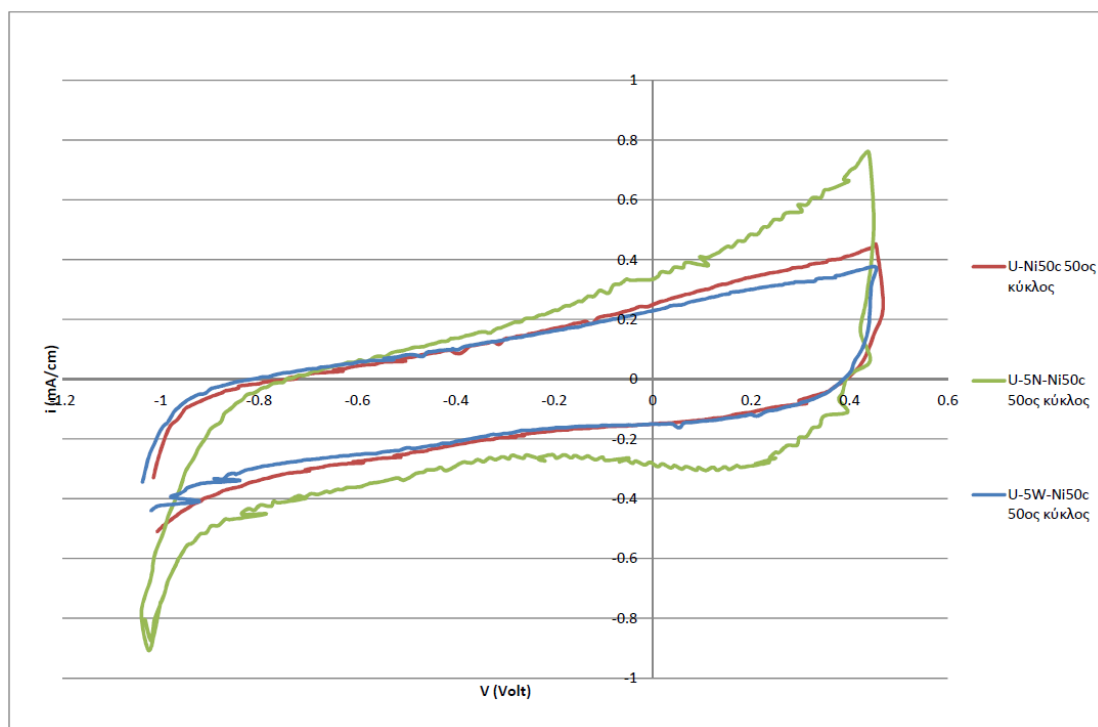
Στο Σχήμα 7/2 παρατηρούνται, όπως στο Σχήμα 7/1, μια ανοδική κορυφή, περίπου στα -0.05 V , που αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping reaction):



Η ένταση της ανοδικής κορυφής απογύμνωσης αυξάνεται με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας και συνεπώς αυξάνεται και η απόθεση Ni.

Ακόμα, παρατηρείται η απότομη ελάττωση της έντασης του ρεύματος στα -0.8 V , κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού ($+0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$), πράγμα το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ενός προσροφημένου ενδιάμεσου $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}$.

Στο Σχήμα 7/3 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα για μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία σε θεϊκό οξύ, για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s για 50 κύκλους.



Σχήμα 7/3. Κυκλικά βολταμογραφήματα για τον τελευταίο κύκλο (50^ο κύκλο) της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, σε μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία, σε εύρος δυναμικού: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s για 50 κύκλους (**Ni50c**).

Στα κυκλικά βολταμογραφήματα του Σχήματος 7/3, όπου η απόθεση Ni στις εμπορικές ίνες άνθρακα πραγματοποιήθηκε με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s απουσιάζει η καθοδική περιοχή απόθεσης Ni, καθώς επίσης απουσιάζει και η ανοδική κορυφή απογύμνωσης. Η προεπεξεργασία των συγκεκριμένων ιών άνθρακα σε στενή (N/ μη έκλυση O₂) και ευρεία (W/ έκλυση O₂) περιοχή σάρωσης δυναμικού δεν ευνόησε την απόθεση Ni.

Συμπερασματικά, προκειμένου για τις εμπορικές ίνες άνθρακα:

α) για χαμηλή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού (10 mV/s), η απόθεση νικελίου ευνοείται τόσο χωρίς οξείδωση, όσο και με οξείδωση των ιών άνθρακα στην στενή περιοχή δυναμικού. Επιπλέον παρατηρείται ότι η κορυφή στην περίπτωση του Σχήματος 7/1 είναι στην περιοχή +0.08 V, ενώ στο Σχήμα 7/2 είναι στην περιοχή - 0.05 V. Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν σε κορυφές απογύμνωσης των φάσεων β-Ni και α-Ni, αντίστοιχα [4]. Επίσης η απότομη ελάττωση του ρεύματος μετά τα -0.8 V μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ενός προσροφημένου ενδιάμεσου Ni(OH)_{ads}.

β) για υψηλή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού (50 mV/s), δεν ευνοείται η απόθεση νικελίου στην ίνα άνθρακα, τόσο χωρίς οξείδωση, όσο και με οξείδωση στη στενή ή στην ευρεία περιοχή δυναμικού.

7.3. Απόθεση νικελίου σε πυρολυμένες ίνες άνθρακα

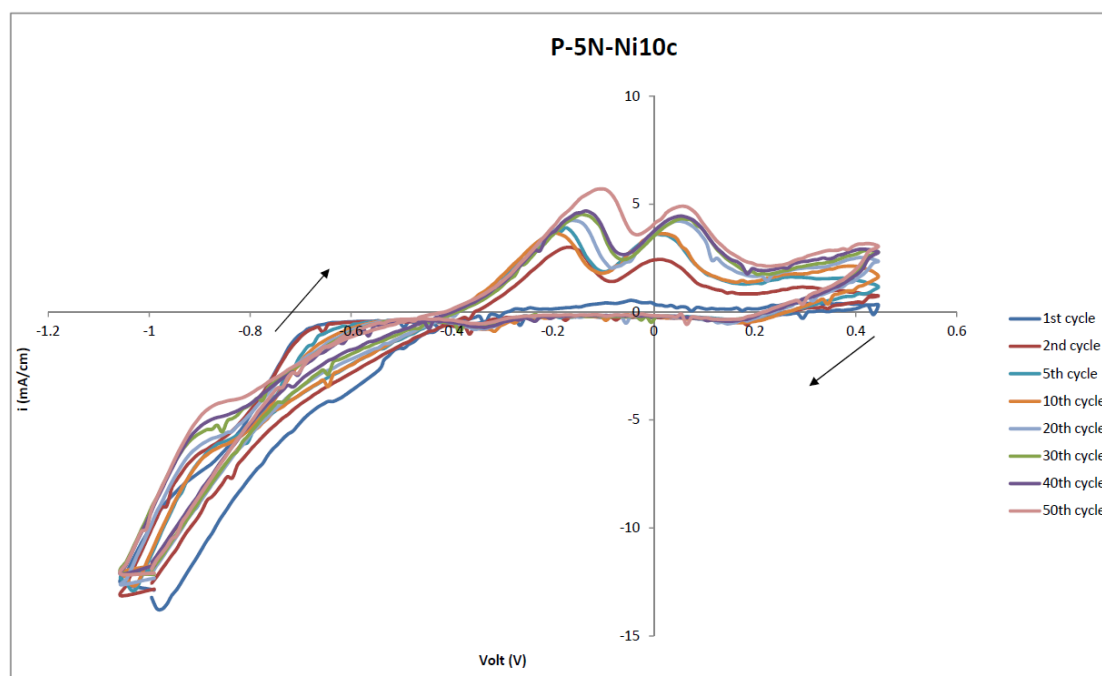
7.31. Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις πυρολυμένες εμπορικές ίνες άνθρακα είναι η ίδια, όπως στην παράγραφο 7.21.

Οι διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας και ηλεκτροαπόθεσης νικελίου πάνω στις πυρολυμένες ίνες άνθρακα παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 7/1 (Ομάδα II).

7.32. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

Στο Σχήμα 7/4 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό κυκλικό βολταμογράφημα για πυρολυμένη ίνα άνθρακα, η οποία έχει προεπεξεργασθεί στο στενό πεδίο δυναμικού και ακολούθως γίνεται ηλεκτροαπόθεση στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 50 κύκλους.

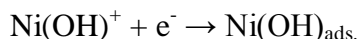


Σχήμα 7/4. Κυκλικά βολταμογραφήματα για τον 1^ο, 2^ο, 5^ο, 10^ο, 20^ο, 30^ο, 40^ο και 50^ο κύκλο της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, σε πυρολυμένη ίνα άνθρακα, μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία στο στενό πεδίο δυναμικού (5N), σε εύρος δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 50 κύκλους (P-5N-Ni10c).

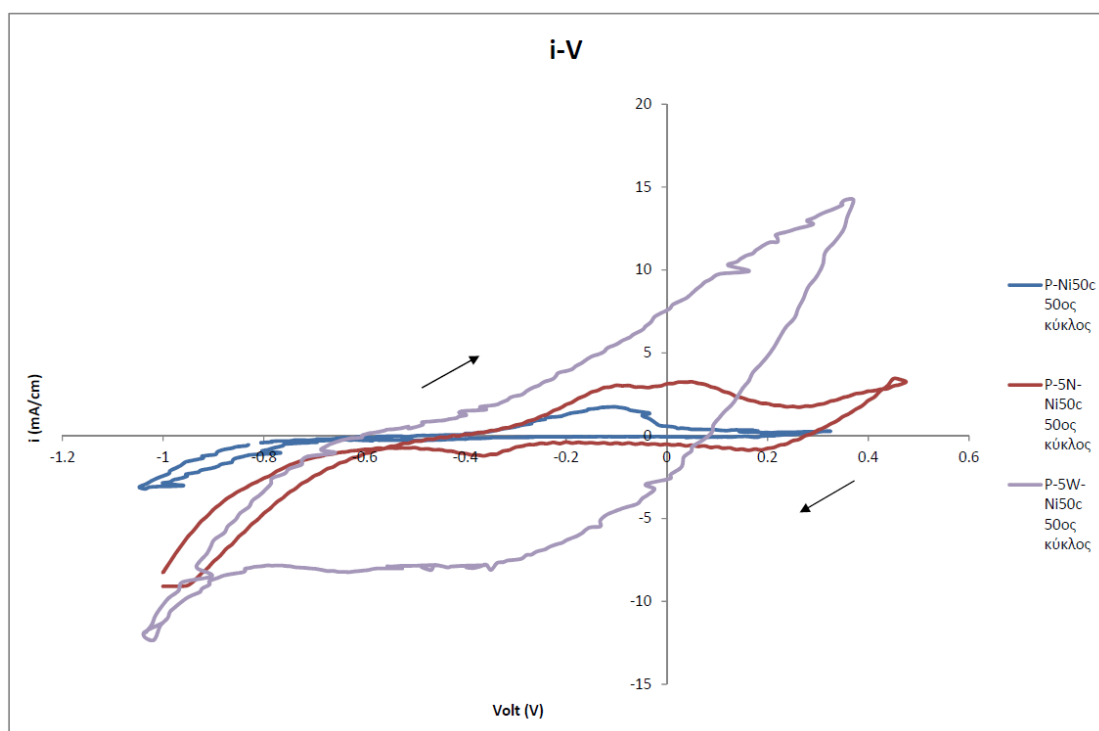
Με βάση το Σχήμα 7/4 κατά την εμπρόσθια σάρωση του δυναμικού ($-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V}$) παρατηρούνται δύο διακριτές ανοδικές κορυφές. Η 1^η μεταξύ -0.2 έως -0.1 V και η 2^η μεταξύ $+0.01$ έως $+0.04\text{ V}$, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε κορυφές απογύμνωσης των φάσεων $\alpha\text{-Ni}$ και $\beta\text{-Ni}$ [4]. Παρατηρείται ότι η ένταση των δύο ανοδικών κορυφών απογύμνωσης αυξάνεται με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας και συνεπώς αναμένεται να αυξάνεται και η απόθεση Ni.

Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού ($+0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$) η ένταση του ρεύματος ελαττώνεται απότομα από τα -0.5 V και αντιστοιχεί, σύμφωνα με τα

παραπάνω στην απόθεση νικελίου μέσω του αρχικού σχηματισμού ενός προσροφημένου ενδιάμεσου Ni(I), σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο Σχήμα 7/5 παρουσιάζεται ένα κυκλικό βολταμογράφημα της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου στην περιοχή δυναμικού $-1 \text{ V} \rightarrow +0.5 \text{ V} \rightarrow -1 \text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s για 50 κύκλους, για πυρολυμένες ίνες άνθρακα, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία σε θειικό οξύ.

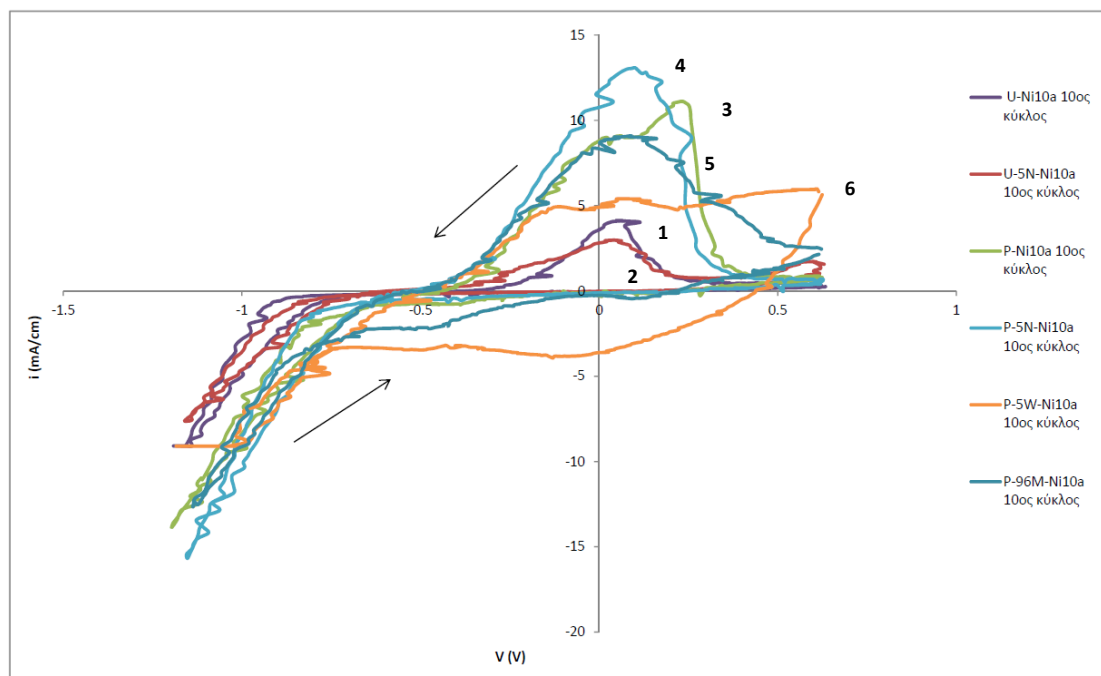


Σχήμα 7/5. Κυκλικά βολταμογραφήματα για τον τελευταίο κύκλο (50° κύκλο) της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου σε πυρολυμένες ίνες άνθρακα, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία, σε εύρος δυναμικού: $-1 \text{ V} \rightarrow +0.5 \text{ V} \rightarrow -1 \text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s για 50 κύκλους (**Ni50c**).

Όπως παρατηρείται στα κυκλικά βολταμογραφήματα του Σχήματος 7/5 για την απόθεση Ni σε πυρολυμένες ίνες άνθρακα με ταχύτητα 50 mV/s , η καθοδική περιοχή απόθεσης Ni καθώς και η κορυφή απογύμνωσης εμφανίζουν μικρή ένταση. Η προ-επεξεργασία (με θειικό οξύ $5\% \text{ w/w}$) στη στενή περιοχή δυναμικού που οδηγεί στην δημιουργία κινουμένων ομάδων και ομάδων υδροκινόνης στις ίνες άνθρακα φαίνεται να ευνοεί την απόθεση Ni (P-5N-Ni50c) συγκριτικά με την μη προ-επεξεργασμένη πυρολυμένη ίνα άνθρακα (P-Ni50c), ενώ η αντίστοιχη που επεξεργάστηκε στην ευρεία περιοχή δυναμικού (P-5W-Ni50c) και εμφανίζει πληθώρα και ποικίλων οξυγονούχων ομάδων ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) δεν εμφανίζει διακριτή κορυφή απογύμνωσης.

Γενικά, η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού δείχνει να επηρεάζει σημαντικά την απόθεση Ni και έτσι η μικρότερη ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (10 mV/s) να δίνει μεγαλύτερη απόθεση Ni από την ταχύτητα των 50 mV/s . Αυτό εξηγείται διότι στη μεγάλη ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού δεν προλαβαίνει να ολοκληρωθεί η αντίδραση της απόθεσης.

Στο Σχήμα 7/6 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό κυκλικό βολταμογράφημα για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή δυναμικού $+0.6\text{ V} \rightarrow -1.25\text{ V} \rightarrow +0.6\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 10 κύκλους, για πυρολυμένες ή μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία σε θειικό οξύ.



Σχήμα 7/6. Κυκλικά βολταμογραφήματα για τον τελευταίο κύκλο (10° κύκλος) της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, σε μη πυρολυμένες και πυρολυμένες ίνες άνθρακα, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία, σε εύρος δυναμικού: $+0.6\text{ V} \rightarrow -1.25\text{ V} \rightarrow +0.6\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 10 κύκλους (**Ni10a**).

Με βάση τα κυκλικά βολταμογραφήματα του Σχήματος 7/6, οι εμπορικές προεπεξεργασμένες και μη ίνες άνθρακα (U-Ni10a, U-5N-Ni10a) δεν εμφανίζουν μεγάλη διαφορά στην απόθεση Ni, καθώς η κορυφή απογύμνωσης εμφανίζει συγκρίσιμη ένταση. Στην περίπτωση των πυρολυμένων εμπορικών ινών άνθρακα, παρατηρείται αυξημένη ένταση της καθοδικής περιοχής απόθεσης Ni, καθώς και της κορυφής απογύμνωσης και ως εκ τούτου υπερέχουν έναντι των εμπορικών ινών στην απόθεση Ni. Η μεγαλύτερη απόθεση Ni παρατηρείται στην ίνα άνθρακα με κωδικό: P-5N-Ni10a, δηλ. στην πυρολυμένη ίνα και προ-επεξεργασμένη (με θειικό οξύ 5% w/w) στη στενή περιοχή δυναμικού (ύπαρξη κινουσιδών ομάδων και ομάδων υδροκινόνης). Η προ-επεξεργασία των ινών (με θειικό οξύ 5% w/w) στην ευρεία περιοχή δυναμικού (ίνα P-5W-Ni10a) όπου οδηγεί σε σχηματισμό πληθώρας και ποικίλων οξυγονούχων ομάδων (-COOH, OH) δεν δείχνει να ευνοεί ιδιαίτερα την απόθεση Ni, καθώς η κορυφή απογύμνωσης εμφανίζει μέτρια ένταση, ενώ η μη προ-επεξεργασμένη εμφανίζει μεγαλύτερη ένταση της ίδιας κορυφής (P-Ni10a). Η προεπεξεργασία των ινών σε πυκνό διάλυμα θειικού οξέος (95-97% w/w), η οποία οδηγεί σε γραφίτικα οξειδία (οξειδία εντός των γραφενίων του άνθρακα) εμφανίζει παρόμοιας έντασης κορυφή απογύμνωσης με την αντίστοιχη μη επεξεργασμένη ίνα.

Συμπερασματικά, προκειμένου για τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα:

α) για χαμηλή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού (10 mV/s), παρατηρούνται δύο διακριτές ανοδικές κορυφές, η 1^η μεταξύ -0.2 έως -0.1 V και η 2^η μεταξύ +0.01 έως +0.04 V, οι οποίες αποδίδονται ως κορυφές απογύμνωσης των φάσεων α -Ni και β -Ni, αντίστοιχα [4]. Η ένταση αυτών των κορυφών αυξάνεται με αυξανόμενους κύκλους επεξεργασίας. Επίσης η απότομη ελάττωση του ρεύματος μετά τα -0.5 V μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ενός προσροφημένου ενδιάμεσου Ni(OH)_{ads}.

β) για υψηλή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού (50 mV/s), η απόθεση νικελίου ευνοείται στις ίνες άνθρακα τόσο χωρίς οξείδωση, όσο και με οξείδωσή τους στη στενή περιοχή δυναμικού. Η προ-επεξεργασία (με θειικό οξύ 5% w/w) στη στενή περιοχή δυναμικού, η οποία οδηγεί στην δημιουργία κινουειδών ομάδων και ομάδων υδροκινόνης στις ίνες άνθρακα, φαίνεται να ευνοεί την απόθεση Ni συγκριτικά με την μη προ-επεξεργασμένη πυρολυμένη ίνα άνθρακα, καθώς και με την πυρολυμένη επεξεργασμένη στην ευρεία περιοχή δυναμικού, η οποία δεν εμφανίζει διακριτή κορυφή απογύμνωσης.

γ) Στην περιοχή σάρωσης δυναμικού με ανοδικό τελείωμα (+0.6 V → -1.25 V → +0.6 V), οι πυρολυμένες ίνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερη απόθεση νικελίου, σε σχέση με τις αντίστοιχες εμπορικές. Επίσης, η προ-επεξεργασία (με θειικό οξύ 5% w/w) στη στενή περιοχή δυναμικού που οδηγεί στην δημιουργία κινουειδών ομάδων και ομάδων υδροκινόνης στις ίνες άνθρακα φαίνεται να ευνοεί την απόθεση Ni συγκριτικά με την μη προ-επεξεργασμένη πυρολυμένη ίνα άνθρακα. Στην τελευταία ίνα άνθρακα επίσης εμφανίζεται ανοδική κορυφή απόθεσης νικελίου, με μικρότερη ένταση. Στην πυρολυμένη και επεξεργασμένη στην ευρεία περιοχή δυναμικού ίνα άνθρακα εμφανίζονται δύο διακριτές ανοδικές κορυφές.

δ) Η μικρότερη ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (10mV/s) ευνοεί την απόθεση Ni σε σχέση με τη μεγαλύτερη ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (50mV/s).

7.4. Απόθεση νικελίου σε σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα

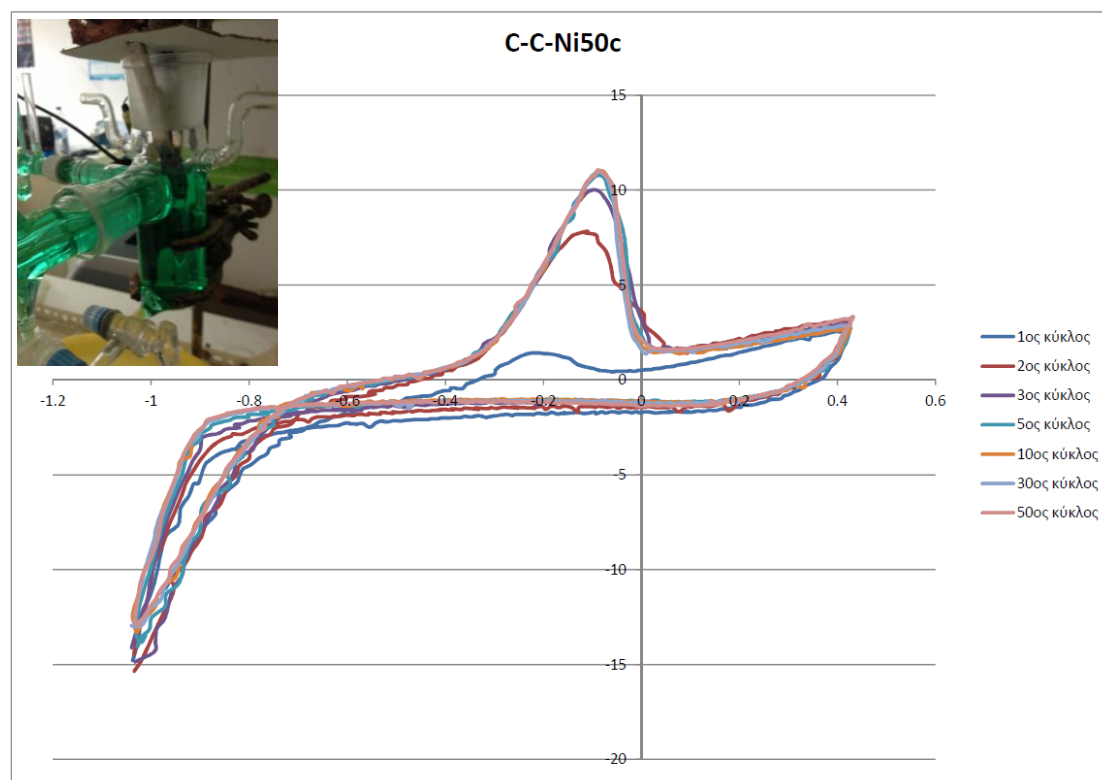
7.41. Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για το σύνθετο άνθρακα – άνθρακα είναι η ίδια, όπως στην παράγραφο 7.21.

Η ηλεκτροαπόθεση του νικελίου πραγματοποιείται στο ίδιο κελί τριών χώρων, που έχει ήδη περιγραφεί και ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται ένα κομμάτι μικρών διαστάσεων από το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα. Η κυκλική βολταμετρία πραγματοποιήθηκε με σάρωση δυναμικού σε εύρος: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s για 50 κύκλους.

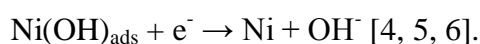
7.42. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

Στο Σχήμα 7/7 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα για το σύνθετο υλικά άνθρακα – άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην επιφάνειά του.



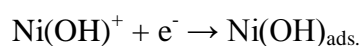
Σχήμα 7/7. Κυκλικό βολταμογράφημα για τον 1^ο, 2^ο, 3^ο, 5^ο, 10^ο, 30^ο και 50^ο κύκλο της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου σε σύνθετο C-C σε εύρος δυναμικού: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s για 50 κύκλους (**Ni50c**).

Με βάση το Σχήμα 7/7 κατά την εμπρόσθια σάρωση του δυναμικού (-1 V → + 0.5 V) παρατηρείται ανοδική κορυφή μεταξύ -0.2 έως -0.1 V που αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping reaction):



Παρατηρείται ότι η ένταση της ανοδικής κορυφής απογύμνωσης αυξάνεται με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας και συνεπώς αυξάνεται και η απόθεση Ni. Η ανοδική κορυφή εμφανίζεται στα -0.2 V , αποδίδεται λοιπόν στην κορυφή απογύμνωσης της φάσης $\alpha\text{-Ni}$ [4].

Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού ($+0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$) η ένταση του ρεύματος ελαττώνεται απότομα στα -0.7 V και αντιστοιχεί στην απόθεση νικελίου μέσω του αρχικού σχηματισμού ενός προσροφημένου ενδιάμεσου Ni(I) , σύμφωνα με την αντίδραση:



Επομένως, στο σύνθετο υλικό C-C η απόθεση Ni μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα και με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s , σε αντίθεση με την περίπτωση των ιών άνθρακα.

7.5. Έλεγχος πυρολυτικής σταθερότητας ινών άνθρακα διαφορετικής επεξεργασίας

Σε συνέχεια του κεφαλαίου 6.122 «Αποτελέσματα και υπολογισμοί» από την διεργασία πυρόλυσης μέχρι 1000 °C, όπου αναφέρθηκε η απώλεια βάρους κατά την πυρόλυση εμπορικών ινών άνθρακα, εξετάζονται σε αυτή τη θέση συγκεντρωτικά ίνες άνθρακα διαφόρων επεξεργασιών:

α) Απώλεια βάρους εμπορικών ινών άνθρακα, κατά βάρος: 1.4 %. Αυτή η απώλεια πρέπει να αποδοθεί στην απομάκρυνση του κολλαρίσματος (sizing) και στην απομάκρυνση οξυγονούχων ομάδων από ενδεχόμενη οξειδωτική προεπεξεργασία των εμπορικών ινών άνθρακα.

β) Απώλεια βάρους εμπορικών ινών άνθρακα οι οποίες έχουν υποστεί ηλεκτροχημική (οξειδωτική) επεξεργασία, για το υλικό U-5N, κατά βάρος: 2 %. Η επιπλέον απώλεια βάρους ως προς την α) περίπτωση, η οποία είναι 0.6 % πρέπει να αποδοθεί στις επιπλέον οξυγονούχες ομάδες, οι οποίες δημιουργήθηκαν κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία των ινών άνθρακα και που απομακρύνθηκαν κατά την πυρόλυση.

γ) Απώλεια βάρους των προηγούμενων επεξεργασμένων ινών άνθρακα με ακόλουθη ηλεκτροχημική απόθεση νικελίου, για το υλικό U-5N-Ni50c, κατά βάρος: 1.9 %. Η απώλεια βάρους είναι παραπλήσια του 2 % (εντός πλαισίου σφάλματος της μεθόδου), πράγμα που υποδηλώνει ότι το νικέλιο παραμένει κατά την πυρόλυση μέχρι 1000 °C.

7.6. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 7

1. M.F. De Riccardis, D. Carbone, Th. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano, *Carbon* 44, 2006.
2. M.F. De Riccardis et al. / *Applied Surface Science* 255 (2009) 4309–4315.
3. C.Q. Cui, J.Y. Lee, *Electrochimica Acta* 40, 1995, 1653.
4. G. Malpass, M. Kalaji, E. Venancio, A. Motheo, *Electrochimica Acta* 49, 2009, 4933.
5. R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, M. Galova, R. Smith, *J. of Applied Electrochemistry* 36, 2006, 957.
6. J.P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 133, 1986, 2491.

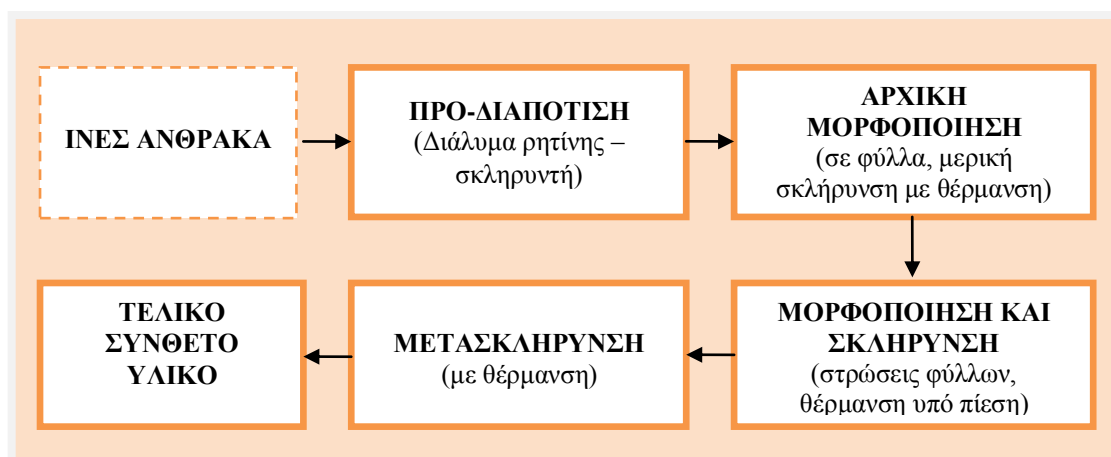
8. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΑΝΘΡΑΚΑ

8.1. Κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας με ίνες άνθρακα - νανοσωλήνες άνθρακα - περλίτη

8.11. Πειραματική διαδικασία

Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα συνεχούς μήκους εφαρμόζεται η μέθοδος της προδιαπότισης (pre-impregnation, “pre-preg”). Η κατασκευή του συνθέτου υλικού πραγματοποιείται μέσω παράλληλης τοποθέτησης των παραγόμενων πολυστρωμάτων (laminates) με ενδιάμεση προσθήκη ρητίνης και μορφοποίησή τους σε θερμοπρέσα. Ως θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη χρησιμοποιήθηκε ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΰδης (νεολάκη) εργαστηριακής συνθέσεως ή εποξειδική ρητίνη εμπορίου. Ως μέσο ενίσχυσης επιλέχθηκαν οι ίνες άνθρακα «συνεχούς» μήκους ή/και νανοσωλήνες άνθρακα. Μελετήθηκε ακόμα ως πρόσθετο ο περλίτης, λόγω των θερμομονωτικών του ιδιοτήτων.

Στο Σχήμα 8/1 φαίνονται οι φάσεις παραγωγής συνθέτου υλικού ινών άνθρακα – θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης με βάση τη μέθοδο της προδιαπότισης.



Σχήμα 8/1. Φάσεις παραγωγής συνθέτου υλικού ινών άνθρακα – θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης με τη μέθοδο της προδιαπότισης

Για λόγους διευκόλυνσης, κατηγοριοποιούνται τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν σε τρεις ομάδες:

- Σύνθετα υλικά μήτρας νεολάκης με ίνες άνθρακα, με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.
- Σύνθετα υλικά μήτρας εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα, με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.
- Σύνθετα υλικά μήτρας νεολάκης με πρόσθετο περλίτη με ή χωρίς ίνες άνθρακα.

A) Σύνθετα υλικά φαινολικής ρητίνης (νεολάκης) με ίνες άνθρακα – νανοσωλήνες άνθρακα – περλίτη:

Σε αυτή την παράγραφο ομαδοποιούνται οι δύο κατηγορίες συνθέτων υλικών που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθώς ακολουθείται η ίδια πειραματική διαδικασία, λόγω της κοινής μήτρας νεολάκης.

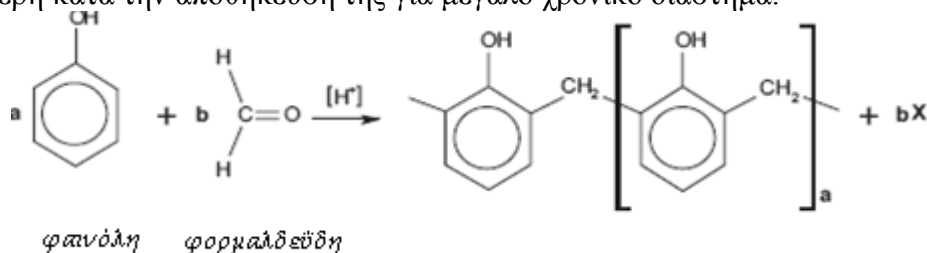
Για την κατασκευή συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα του εμπορίου, τύπου HTS 40, της εταιρείας Toho Tenax (με βασικά χαρακτηριστικά: 1600 tex, πυκνότητα 1.77 g/cm³, 24000 μονοϊνίδια, διάμετρος μονοϊνιδίου 7 μm). Παρακάτω δίνονται τα τεχνικά τους χαρακτηριστικά όπως αυτά δίνονται από τον κατασκευαστή:

- Αντοχή σε εφελκυσμό: 4300MPa
- Μέτρο ελαστικότητας: 240GPa
- Επιμήκυνση θραύσης: 1.8 %

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολλαπλών τοιχωμάτων (multi – walled carbon nanotubes, Aldrich), με εξωτερική διάμετρος (O.D.) 10-15nm, εσωτερική διάμετρος (I.D) 2-6nm και μήκος (length) 0.1-10μm.

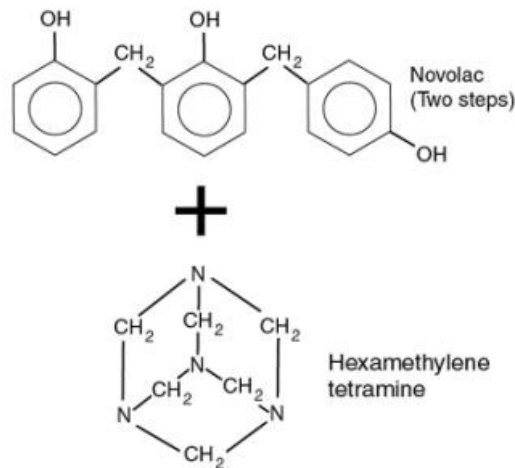
Η νεολάκη που χρησιμοποιήθηκε είναι εργαστηριακής συνθέσεως. Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και παρουσία οξέως ονομάζονται νεολάκες. Σε όξινο υδατικό διάλυμα το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως και σχηματίζει ένα μεσομερές κατιόν. Έπειτα το καρβено-κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο το οποίο μετατρέπεται μια σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλολοφαινόλη σε όξινο διάλυμα ευρίσκεται ως οξόνιο-ίον, που απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου.

Επειδή τα ιόντα καρβενίου και οξωνίου είναι πολύ δραστικά, η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου γίνεται γρήγορα. Έτσι δεν είναι απομονώσιμο κανένα ενδιάμεσο προϊόν. Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται παραπέρα με φορμαλδεΐδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχής σε διασταυρωμένα μακρομόρια, τίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΐδης μια περίσσεια φαινόλης. Έτσι, η παραγόμενη νεολάκη έχει φαινολικές ακραίες ομάδες και, σε αντίθεση με τις ρεζόλες, είναι σταθερή κατά την αποθήκευση της για μεγάλο χρονικό διάστημα.



Σκλήρυνση νεολάκης:

Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης (για λόγους συντομίας αναφέρεται ως hexa), με σκοπό να συνδεθούν οι αρωματικοί δακτύλιοι της νεολάκης μέσω γεφυρών μεθυλενίου. Αυτές οι συνδέσεις γίνονται κατά προτίμηση στη θέση 4 του φαινολικού συγκροτήματος με απομάκρυνση της αμμωνίας. Η εξαμεθυλενοτετραμίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Sigma Aldrich (C₆H₁₂N₄).



Μέθοδος προδιαπότισης ινών “Pre – preg”:

Η μέθοδος προδιαπότισης ινών “Pre – preg” είναι μέχρι σήμερα η πιο διαδεδομένη μέθοδος προετοιμασίας των ινών για την μορφοποίηση των ινωδών σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει αρχικά την εμφύσηση των ινών, που θα προστεθούν έπειτα στο σύνθετο υλικό, σε λουτρό που περιέχει το υλικό της μήτρας. Επομένως αφού τοποθετηθεί ένας αριθμός παράλληλων ινών στην διάταξη της προδιαπότισης (βλ. Σχήμα 8/2), μέσω ενός συστήματος τροχαλιών εμβαπτίζονται σε ένα διάλυμα που περιέχει την θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη, τον σκληρυντή και έναν διαλύτη. Έπειτα μέσω τροχαλιών πάλι τοποθετούνται σε μία πλάκα προκαθορισμένης γεωμετρίας, όπου τυλίγονται χωρίς να έρχονται τα στρώματα των ινών σε επαφή μεταξύ τους. Για να μπορέσουμε να ρυθμίσουμε την απόσταση που θα έχουν μεταξύ τους οι ίνες πάνω στην πλάκα χρησιμοποιούμε μια τροχαλία με σταθερό βήμα περιτύλιξης. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, η πλάκα με τις προδιαποτισμένες ίνες οδηγείται σε φούρνο όπου με την διαδικασία της θέρμανσης απομακρύνεται ο διαλύτης. Ως αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η μορφή των ινών που βρίσκονται μαζί με την ρητίνη σε κατάσταση μερικής σκλήρυνσης σαν ημιάκαμπα φύλλα και πλέον είναι ευκολότερη η χρήση τους για την μορφοποίηση του σύνθετου.

Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται μεγάλες διατάξεις προδιαπότισης όπου τοποθετούνται φύλλα ινών σε πρέσα αρχικά, ώστε να έχουν ομοιόμορφο πάχος. Έπειτα η προδιαπότισή τους στο διάλυμα ρητίνης – σκληρυντή γίνεται είτε μέσω λουτρού είτε μέσω ψεκαστικού συστήματος. Παράλληλα με την όλη διαδικασία γίνεται και η θέρμανση τους για την σκλήρυνση. Έτσι μέσω ενός και μόνο μηχανήματος μετατρέπονται τα φύλλα των ινών σε ημιάκαμπα φύλλα έτοιμα για την μορφοποίηση του σύνθετου υλικού.

Για την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν για την προδιαπότιση ινών άνθρακα διάλυμα νεολάκης – hexa σε αναλογία 14/1 έπειτα και σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη και νερό σε αναλογία 4/1. Το τελικό διάλυμα είχε περιεκτικότητα 20% w/v νεολάκη – hexa σε διαλύτη μεθανόλη – νερό. Η διάταξη της προδιαπότισης, πιο συγκεκριμένα, αποτελείται από:

- α) Έναν άξονα ώστε να τοποθετείται το ρολό που περιέχει τις εμπορικές ίνες άνθρακα, που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό να κινείται ελεύθερα κατά την διάρκεια της διαδικασίας.
- β) Λουτρό διαβροχής που τοποθετείται το διάλυμα ρητίνης – σκληρυντή – διαλύτη.
- γ) Μεταλλική πλάκα περιτύλιξης με μήκος 20cm πλάτος 22cm και πάχος 0.8cm.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της περιτύλιξης, προστίθεται στην πλάκα με τις προδιαποτισμένες ίνες άνθρακα επιπλέον σκόνη νεολάκης – εξαμεθυλενοτετραμίνης σε ίδια αναλογία και οδηγείται στον φούρνο σε θερμοκρασία 60° C για 30 λεπτά, ώστε να γίνει μερική σκλήρυνση των ινών άνθρακα. Έπειτα επαναλαμβάνεται η διαδικασία αυτή και για την άλλη πλευρά των ινών και τοποθετείται πάλι στο φούρνο για το ίδιο διάστημα.



Σχήμα 8/2.: Εργαστηριακή διάταξη για προδιαπότιση των ινών άνθρακα

Διαδικασία Πρεσαρίσματος:

Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα συνεχούς μήκους (σε ποσοστό σταθερά 15 % v/v) ακολουθεί η κατασκευή του συνθέτου υλικού μέσω επάλληλης τοποθέτησης των παραγόμενων πολυστρωμάτων (laminates) με ενδιάμεση προσθήκη ρητίνης νεολάκης με τον σκληρυντή της σε αναλογία (7:2) και μορφοποίησή τους σε θερμοπρέσα (της εταιρείας Carver Inc., Model 3856CE, Σχήμα 8/3(α)).

Για την κατασκευή συνθέτων υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα συνεχούς μήκους, ενσωματώνονται CNTs στην ρητίνη. Αντίστοιχα στην περίπτωση συνθέτων υλικών με πρόσθετο περλίτη, αναμειγνύεται ο περλίτης στο μείγμα νεολάκης - εξαμεθυλενοτετραμίνης. Η εργαστηριακά παρασκευασμένη νεολάκη κονιοποιείται έως ότου το μέγεθος των κόκκων να γίνει μικρότερο από 300 μm. Το ίδιο πραγματοποιείται και για τον σκληρυντή (hexa). Η σκλήρυνση πραγματοποιήθηκε με ταυτόχρονη μορφοποίηση σε ειδικό καλούπι, με κατάλληλο θερμικό πρόγραμμα, με παραμονή σε θερμοκρασία 175 °C για 40 min με σταθερή πίεση 13 MPa. Η πίεση ρυθμίζεται μέσω υδραυλικού συστήματος. Η πρέσα διαθέτει δύο οριζόντιες μεταλλικές πλάκες οι οποίες έρχονται σε επαφή με το μεταλλικό καλούπι, ασκούν την πίεση ενώ παράλληλα επειδή είναι θερμαινόμενες μεταφέρουν θερμότητα με συναγωγή στο καλούπι και κατά συνέπεια στο υλικό (Σχήμα 8/3(α)). Η επιθυμητή θερμοκρασία και η διατήρησή της επιτυγχάνεται μέσω ρυθμιστή θερμότητας που διαθέτει η συσκευή.

Μετά το πέρας της χρονικής διάρκειας, σταματάει η θέρμανση ενώ η πίεση συνεχίζει να ασκείται και το καλούπι αφήνεται να ψυχθεί τουλάχιστον για 2 h. Στη συνέχεια αφαιρείται το καλούπι και παραλαμβάνονται τα σύνθετα υλικά

Το καλούπι που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεταλλικό και είχε τέσσερις θέσεις, οι δύο εκ των οποίων είχαν μήκος 21 cm και πλάτος 1 cm και οι άλλες δύο είχαν μήκος 21 cm και πλάτος 1.7 cm. Το πάχος του τελικού προϊόντος μετά το πρεσάρισμα ήταν

σταθερό και καθορίζονται με ειδικά ελάσματα αλουμινίου με πάχος 3 mm. Το καλούπι (Σχήμα 8/3(β)) ήταν ανοιχτό στα δύο άκρα, ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια της ρητίνης, η οποία τηγμένη κατά την θέρμανση εξέρχεται λόγω της άσκησης πίεσης.



(α) (β)
Σχήμα 8/3. (α) Θερμοπρέσα μορφοποίησης (β) Καλούπι (διακρίνεται και το σύνθετο υλικό μετά τη διαδικασία πρεσαρίσματος)

Υπολογισμός του απαιτούμενου αριθμού ινών άνθρακα για τα σύνθετα υλικά:

Για την κατασκευή συνθέτων υλικών με 15 % v/v ίνες άνθρακα, πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί έτσι ώστε να βρεθεί ο αριθμός των ινών ανά δοκίμιο. Σημειώνεται, ότι η πυκνότητα των ινών άνθρακα είναι $\rho_c=1.77 \text{ g/cm}^3$. Μία ίνα άνθρακα μήκους 21 cm ζυγίζει 0.3408 g. Το μήκος του καλούπιού, επομένως και των δοκιμίων είναι 21 cm, ενώ το πλάτος τους είναι 1.7 cm ή 1 cm (καθώς το καλούπι είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια διαφορετικού πλάτους, δύο με πλάτος 1.7 cm και άλλα δύο με 1 cm). Το πάχος των δοκιμίων καθορίζεται από τα ελάσματα αλουμινίου που τοποθετούνται στο καλούπι κατά τη μορφοποίηση στη θερμοπρέσα, στα 0.3 cm. ο υπολογισμός του αριθμού των στρωμάτων των ινών πραγματοποιείται ως εξής:

Όγκος των δοκιμίων:

- Μικρό δοκίμιο: $1 \text{ cm} \times 21 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm} = 6.30 \text{ cm}^3$
- Μεγάλο δοκίμιο: $1.7 \text{ cm} \times 21 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm} = 10.71 \text{ cm}^3$

Μάζα ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15 % v/v:

- Μικρό δοκίμιο: $6.30 \times 15 \% \times \rho_c = 6.30 \text{ cm}^3 \times 0.15 \times 1.77 \text{ g/cm}^3 = 1.673 \text{ g}$
- Μεγάλο δοκίμιο: $10.71 \times 15 \% \times \rho_c = 10.71 \text{ cm}^3 \times 0.15 \times 1.77 \text{ g/cm}^3 = 2.844 \text{ g}$

Αριθμός ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15 % v/v:

- Μικρό δοκίμιο: $1.673 \text{ g/μάζα ίνας } 21 \text{ cm} = 1.673 \text{ g} / 0.3408 \text{ g} = 4.91 \approx 5 \text{ ίνες}$
- Μεγάλο δοκίμιο: $2.844 \text{ g} / 0.3408 \text{ g} = 8.35 \approx 8 \text{ ίνες}$

Με αυτό τον τρόπο υπολογίστηκε ο απαιτούμενος αριθμός ινών για την κατασκευή συνθέτου υλικού με 15 % v/v ίνες άνθρακα.

B) Σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα – νανοσωλήνες άνθρακα:

Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα συνεχούς μήκους (15 % v/v) εφαρμόζεται η μέθοδος της προδιαπότισης, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Ακολουθεί η κατασκευή του συνθέτου υλικού μέσω επάλληλης τοποθέτησης των παραγόμενων πολυστρωμάτων (laminates) με ενδιάμεση προσθήκη εποξειδικής ρητίνης και μορφοποίησή τους σε θερμοπρέσα. Για την κατασκευή συνθέτων υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα συνεχούς μήκους, ενσωματώνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα του εμπορίου στην εποξειδική ρητίνη. Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε λεπτόρρευστη εποξειδική ρητίνη (Epoxyol 2004 A, Neotex) με αργό σκληρυντή (Epoxyol 2004 B slow), σε αναλογία 2 / 1 w/w. Η σκλήρυνση πραγματοποιήθηκε με ταυτόχρονη μορφοποίηση σε ειδικό καλούπι, με κατάλληλο θερμικό πρόγραμμα, με παραμονή στους 60 °C για 30 min, με σταθερή πίεση 13 MPa.

8.12. Αποτελέσματα και υπολογισμοί

Για την διευκόλυνση της κατηγοριοποίησης τους, αλλά και για λόγους συντομογραφίας προτιμήθηκε η χρήση κωδικού για κάθε σύνθετο υλικό που κατασκευάστηκε. Ο κωδικός περιλαμβάνει δύο ή τρία μέρη που διαχωρίζονται μεταξύ τους με παύλα. Αρχικά αναφέρεται η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε στα σύνθετα υλικά. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το γράμμα **N**, από τον όρο νεολάκη και το γράμμα **E** για την εποξειδική ρητίνη. Έπειτα, το επόμενο μέρος του κωδικού περιγράφει το πρόσθετο στη πολυμερική μήτρα, εφόσον χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή **P** για τον περλίτη και **CNT** για τους νανοσωλήνες άνθρακα, η περιεκτικότητα κατά βάρος ως προς το σύνολο της μήτρας (νεολάκη-σκλήρυντής και πρόσθετο). Για τις ίνες άνθρακα επιλέχθηκε η συντομογραφία **CF** από το Carbon Fibers και στη συνέχεια η περιεκτικότητα κατ' όγκο, η οποία είναι σταθερή στα 15 % v/v, ενώ στην περίπτωση των νανοσωλήνων η συντομογραφία **CNT** από το αγγλικό Carbon Nanotubes και στη συνέχεια η περιεκτικότητα κατά βάρος. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούνται και τα δύο μέσα ενίσχυσης αναγράφεται πρώτη η συντομογραφία των νανοσωλήνων και στη συνέχεια των ινών άνθρακα.

Κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη, με ίνες άνθρακα (15 % v/v) χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο νανοσωλήνες άνθρακα σε περιεκτικότητες 0.5, 1, 2.5, 5 και 7.5 % w/w.

Κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με μήτρα εποξειδική ρητίνη, με ίνες άνθρακα (15 % v/v) χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο νανοσωλήνες άνθρακα σε περιεκτικότητες 0.5, 1, 2.5, 5 και 7.5 % w/w.

Στον Πίνακα 8/1 παρουσιάζονται οι συγκεκριμένες περιπτώσεις των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν.

Πίνακας 8/1. Σύνθετα υλικά πολυμερικής ρητίνης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα ή περλίτη.

ΟΜΑΔΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ	ΜΗΤΡΑ Ρητίνη Νεολάκης / Hexa (N) ----- Εποξειδική ρητίνη (E) (% w/w)	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNT) (% w/w)	ΠΕΡΛΙΤΗΣ (P) (% w/w)	ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CF) (% v/v)
ΟΜΑΔΑ I	N-CF15	100	0	0	15
	N-CNT0.5-CF15	99.5	0.5	0	15
	N-CNT1-CF15	99	1	0	15
	N-CNT2.5-CF15	97.5	2.5	0	15
	N-CNT5-CF15	95	5	0	15
	N-CNT7.5-CF15	92.5	7.5	0	15
	N-CNT10-CF15	90	10	0	15
ΟΜΑΔΑ II	E-CF15	100	0	0	15
	E-CNT0.5-CF15	99.5	0.5	0	15
	E-CNT1-CF15	99	1	0	15
	E-CNT2.5-CF15	97.5	2.5	0	15
	E-CNT5-CF15	95	5	0	15
	E-CNT7.5-CF15	92.5	7.5	0	15
ΟΜΑΔΑ III	N-P10	90	0	10	0
	N-P10-CF15	90	0	10	15
	N-P15-CF15	85	0	15	15
	N-P20-CF15	80	0	20	15

Η μορφολογία των συνθέτων υλικών μελετήθηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (συσκευή SEM / Fei Quanta 200) (βλ. Κεφ.10.1), οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών που κατασκευάστηκαν, προσδιορίστηκαν με βάση το πρότυπο ASTM-NORMA.D 2344-65 T για την αντοχή σε διάτμηση και το πρότυπο ASTM D 790-71 για την αντοχή σε κάμψη (βλ. Κεφ.11).

Αντιπροσωπευτικά δοκίμια από τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν φαίνονται στα Σχήματα 8/4 και 8/5.



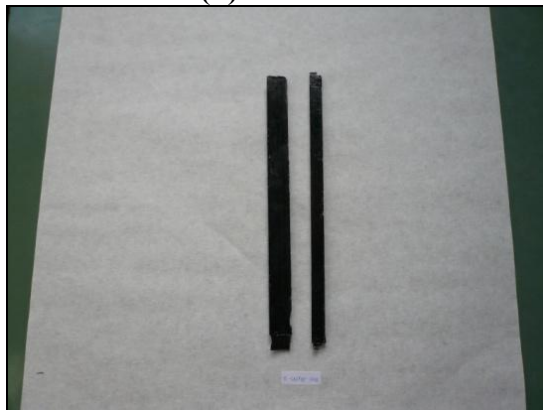
Σχήμα 8/4. Σύνθετα υλικά ρητίνης νεολάκης με ίνες άνθρακα (15 % v/v).



(α) E-CF15



(β) E-CNT0.5-CF15



(γ) E-CNT2.5-CF15



(δ) E-CNT5-CF15

Σχήμα 8/5. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες των κατασκευασμένων συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα και νανοσωλήνες άνθρακα.

8.2. Κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Για την παρασκευή του τελικού συνθέτου άνθρακα – άνθρακα το σύνθετο υλικό ρητίνης νεολάκης – ινών άνθρακα (με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα) πυρολύεται με στόχο την ανθρακοποίηση της πολυμερικής μήτρας στο φούρνο που φαίνεται στο Σχήμα 8/6. Ο φούρνος διαθέτει τέσσερις ζώνες θέρμανσης, η θερμοκρασία των οποίων ελέγχεται και μεταβάλλεται ή διατηρείται σταθερή μέσω ρυθμιστών θερμότητας. Ο φούρνος είναι μονωμένος εξωτερικά, ενώ το δείγμα διέρχεται μέσω των τεσσάρων ζωνών θέρμανσης κινούμενο κατά μήκος ενός μεταλλικού σωλήνα, με σταθερή ταχύτητα η οποία ελέγχεται από ένα ρυθμιστή ταχύτητας.



(α)



(β)

Σχήμα 8/6. (α) Φούρνος πυρόλυσεων (β) Ρυθμιστής θερμοκρασιών και ελέγχου των τεσσάρων ζωνών

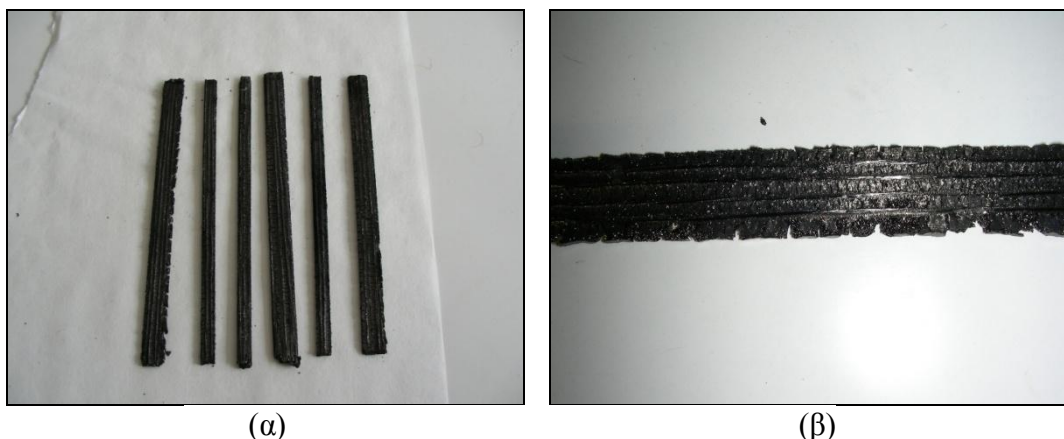
8.2.1. Πειραματική διαδικασία

Τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου χαρακτηρίζονται, ως γνωστόν, οργανικά πολυμερή. Ως ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται όλα τα πολυμερή που στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δεν φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου (περίπτωση π.χ. γραφίτη).

Από τα οργανικά πολυμερή με θερμική αποικοδόμησή τους απουσία οξυγόνου (πυρόλυση) σε θερμοκρασία κάτω από 1000 °C παράγονται ανθρακούχα πολυμερή που εκτός από άτομα άνθρακα εξακολουθούν να περιέχουν και άτομα υδρογόνου ή και άλλων στοιχείων που περιέχονταν στο αρχικό πολυμερές. Τα παραγόμενα αυτά οργανικά πολυμερή ονομάζονται επίσης και πυροπολυμερή. Εάν η θερμική επεξεργασία του υλικού εξακολουθήσει και πάνω από τους 1000 °C, τότε απομακρύνονται τα άτομα των υπόλοιπων στοιχείων πέραν του άνθρακα και το υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί γενικά ως *ανθρακούχο πολυμερές*. Ο τελευταίος όρος χρησιμοποιείται και ευρύτερα για το παραγόμενο υλικό, άσχετα με τη θερμοκρασία (κάτω ή πάνω από 1000 °C) της θερμικής επεξεργασίας του. Αυτή η θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση) ονομάζεται και ανθρακοποίηση, λόγω της μετατροπής του υλικού σε «άνθρακα».

Τα δείγματα (ανά δύο συνήθως) τοποθετούνται σε υποδοχέα μεταλλικού κράματος και τοποθετούνται μέσα στο φούρνο πυρόλυσεως. Ο υποδοχέας με τα δείγματα μπορεί να κινείται κατά μήκος του φούρνου με τη βοήθεια μηχανισμού με τον οποίο μπορεί να ρυθμιστεί και η ταχύτητά του. Η πυρόλυση γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, διότι καθ' όλη τη διάρκειά της ρέει αέριο άζωτο, το οποίο συμπαρασύρει τον αέρα που τυχόν υπάρχει μέσα στο σωλήνα του φούρνου αλλά και τα απαέρια της πυρόλυσης. Εφόσον ο φούρνος αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία για κάθε ζώνη (επιθυμητή η θερμοκρασία των 1000 °C περίπου στην τελευταία ζώνη του φούρνου), ρυθμίζεται η ταχύτητα των δοκιμίων μέσα στο φούρνο στα 1.7 cm/min. Ο φούρνος χρειάζεται 4h και 20min προκειμένου οι ζώνες να αποκτήσουν τις επιθυμητές θερμοκρασίες και τα δοκίμια για να διανύσουν την απόσταση των 207 cm (μήκος σωλήνα), περνώντας μέσα από τις 4 ζώνες με την επιλεχθείσα ταχύτητα, χρειάζονται 2h και 40min.

Μετά το πέρας της προβλεπόμενης χρονικής διάρκειας, σταματάει η θέρμανση ενώ συνεχίζει για ένα μικρό χρονικό διάστημα η ροή του αζώτου. Τα δοκίμια παραμένουν μέσα στο φούρνο έως ότου αυτός ψυχθεί σε θερμοκρασία κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος. Οι πυρόλυσεις συνεχίζονται για όλα τα δοκίμια.

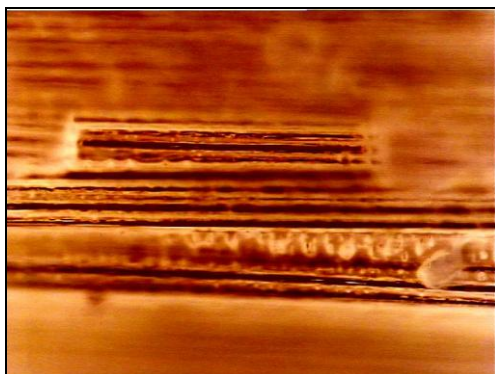


Σχήμα 8/7. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα μετά την πρώτη πυρόλυση (α) γενική άποψη, (β) λεπτομέρεια, όπου φαίνονται οι ρωγμές από την απομάκρυνση αερίων κατά την πυρόλυση

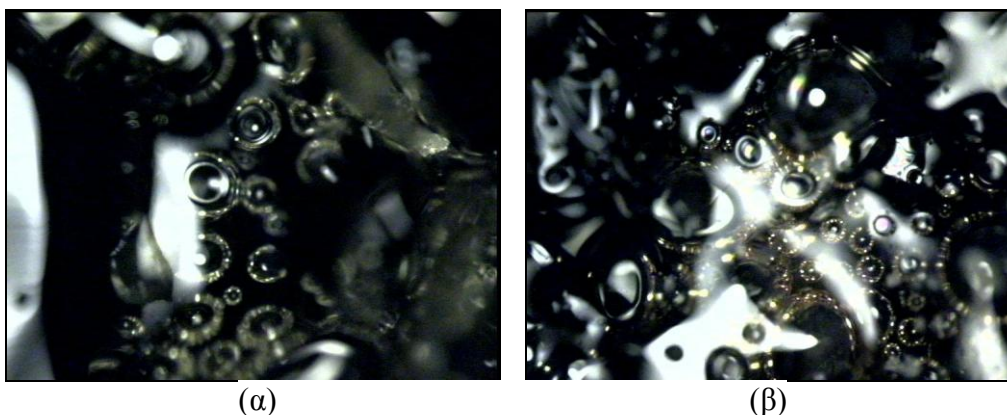
Μετά το τέλος των πυρόλυσεων, παρασκευάζεται το διάλυμα εμποτισμού, το οποίο αποτελείται από μίγμα διαλυτών μεθανόλης – νερού και από μίγμα νεολάκης – Hexa ίδιας σύστασης και αναλογιών με το διάλυμα διαβροχής των ινών. Επιλέχθηκε αυτή η σύσταση διότι με μεγαλύτερη αναλογία νεολάκης – Hexa (π.χ. 7:2 w/w) το διάλυμα που προκύπτει είναι πολύ πυκνό και δεν εισχωρεί στο σύνθετο υλικό χωρίς άσκηση πίεσης μεγαλύτερης της υπάρχουσας ατμοσφαιρικής. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα τοποθετούνται στο λουτρό εμποτισμού και παραμένουν για 1 h. Στη συνέχεια εισάγονται στο πυραντήριο για απομάκρυνση των διαλυτών και σκλήρυνση του πολυμερούς της μήτρας. Κατόπιν τοποθετούνται πάλι στο λουτρό εμποτισμού για ίδια χρονική διάρκεια, όπως προηγουμένως. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές. Μετά το τέλος των εμποτισμών τα δοκίμια οδηγούνται πάλι προς πυρόλυση.

Μετά από κάθε διεργασία (πυρόλυση ή εμποτισμό), γίνεται μέτρηση του βάρους των δοκιμίων και των διαστάσεών τους, ενώ κάποια δείγματα από κάθε στάδιο οδηγούνται προς μέτρηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων (αντοχή σε κάμψη

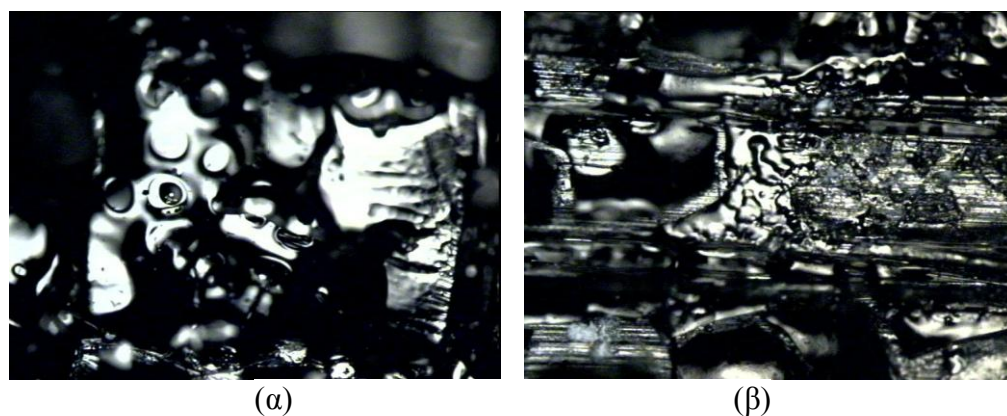
και διάτμηση), ενώ γίνεται επίσης και ένας ποιοτικός τους χαρακτηρισμός με οπτικό μικροσκόπιο, όπως φαίνεται ενδεικτικά στα Σχήματα 8/8 έως 8/10.



Σχήμα 8/8. Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο αρχικού συνθέτου υλικού μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα (N-CF15).



Σχήμα 8/9. (α) και (β): Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα μετά από τον εμποτισμό με διάλυμα ρητίνης – σκληρυντή.



Σχήμα 8/10. Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα μετά από: (α) πρώτη πυρόλυση και (β) δεύτερη πυρόλυση (μετά από εμποτισμό).

8.22. Αποτελέσματα και υπολογισμοί

Με βάση την προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία λαμβάνονται τα αποτελέσματα για τις διαστάσεις και τα βάρη των παρασκευασθέντων συνθέτων άνθρακα – άνθρακα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 8/2. Οι διαστάσεις των συνθέτων υλικών δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές. Στον Πίνακα αυτόν φαίνονται και οι επί τοις εκατό μεταβολές των βαρών των δοκιμίων σε κάθε στάδιο επεξεργασίας. Οι μεταβολές των βαρών υπολογίζονται με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι ως προς το βάρος του αρχικού συνθέτου και ορίζεται ως εξής:

$$\% \Delta m_{initial} = \frac{m - m_{initial}}{m_{initial}} \cdot 100\%$$

Ο δεύτερος είναι θεωρώντας ως αρχικό βάρος το βάρος του δοκιμίου κατά το προηγούμενο στάδιο. Είναι δηλαδή:

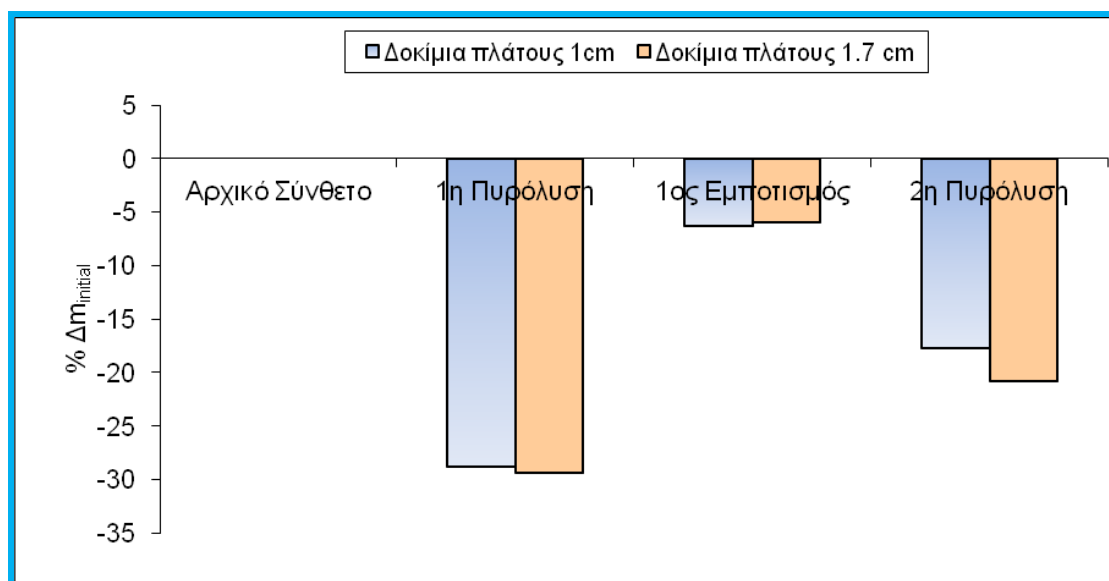
$$\% \Delta m = \frac{m - m_{previous}}{m_{previous}} \cdot 100\%$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα αποτελέσματα στους πίνακες είναι μέσοι όροι τεσσάρων μετρήσεων για κάθε μέγεθος που παρουσιάζεται, ώστε να προκύπτει μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα για τα δοκίμια.

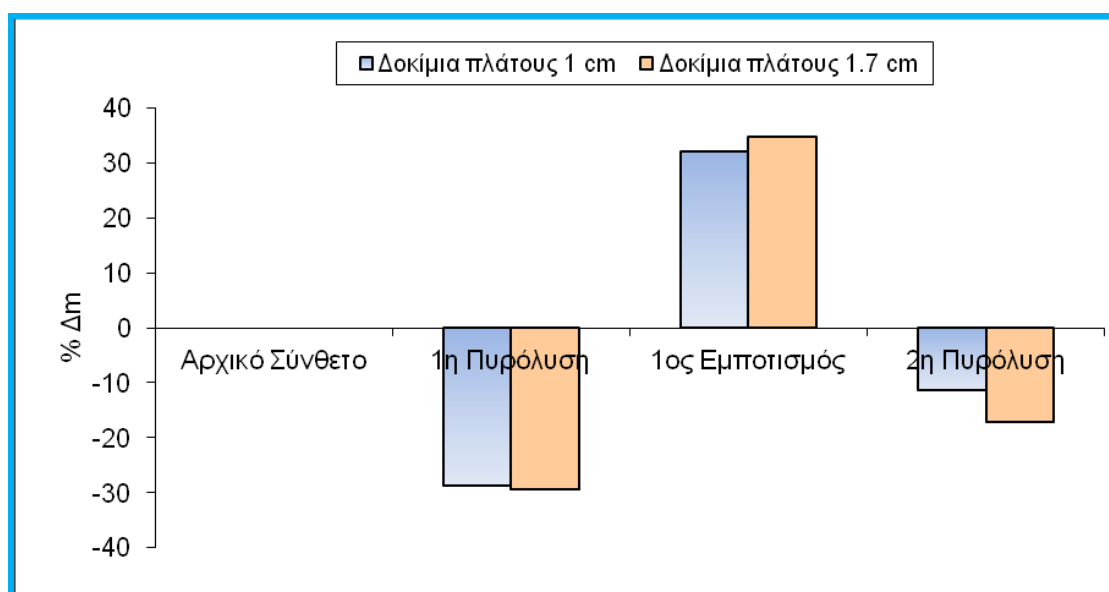
Πίνακας 8/2. Αποτελέσματα και υπολογισμοί για την μεταβολή βάρους των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, κατά την πρώτη πυρόλυση και κατά τον εμποτισμό και την δεύτερη πυρόλυση.

Δοκίμια συνθέτων υλικών	Α/Α	Αρχικό σύνθετο		1η Πυρόλυση			1ος Εμποτισμός			2η Πυρόλυση		
		Βάρος	Πάχος	Βάρος	% Διαφορά Βάρους	%Διαφορά βάρους με βάση την προηγούμενη μέτρηση	Βάρος	% Διαφορά Βάρους	%Διαφορά βάρους με βάση την προηγούμενη μέτρηση	Βάρος	% Διαφορά Βάρους	%Διαφορά βάρους με βάση την προηγούμενη μέτρηση
Μικρά	1	5.3457	0.300	4.1055	-23.20	-23.20	-	-	-	-	-	-
	2	5.5437	0.300	3.8024	-31.41	-31.41	-	-	-	-	-	-
	3	5.5681	0.300	3.8973	-30.01	-30.01	5.1494	-7.52	32.13	-	-	-
	4	4.7501	0.300	3.3587	-29.29	-29.29	4.7366	-0.28	41.02	-	-	-
	5	5.3769	0.300	3.8456	-28.48	-28.48	4.9945	-7.11	29.88	4.4193	-17.81	-11.52
	6	4.5993	0.300	3.5375	-23.09	-23.09	4.8848	6.21	38.09	4.2555	-7.48	-12.88
	7	5.5673	0.300	3.6495	-34.45	-34.45	4.8167	-13.48	31.98	4.3911	-21.13	-8.84
	8	4.6103	0.300	3.3148	-28.10	-28.10	5.2570	14.03	58.59	4.5311	-1.72	-13.81
	9	5.5972	0.300	4.2145	-24.70	-24.70	4.4467	-20.55	5.51	4.0399	-27.82	-9.15
	10	5.7231	0.300	3.7938	-33.71	-33.71	4.9564	-13.40	30.64	4.4096	-22.95	-11.03
	11	5.4989	0.300	3.8438	-30.10	-30.10	4.6869	-14.77	21.93	4.0972	-25.49	-12.58
Μέσοι όροι		5.2891	0.300	3.7603	-28.78	-28.78	4.8810	-6.32	32.20	4.3062	-17.77	-11.40
S. Dev		0.4225	0	0.2798	3.84	3.84	0.2458	11.10	14.29	0.1819	9.68	1.88
Μεγάλα	1	8.2998	0.300	6.1861	-25.47	-25.47	-	-	-	-	-	-
	2	9.1503	0.300	5.8358	-36.22	-36.22	8.1091	-11.38	38.95	-	-	-
	3	8.9091	0.300	6.2635	-29.70	-29.70	8.0692	-9.43	28.83	6.7233	-24.53	-16.68
	4	8.2576	0.300	5.8716	-28.89	-28.89	7.5265	-8.85	28.18	6.1739	-25.23	-17.97
	5	8.1031	0.300	5.9035	-27.15	-27.15	8.1412	0.47	37.90	6.7764	-16.37	-16.76
	6	8.0985	0.300	5.7628	-28.84	-28.84	8.0483	-0.62	39.66	6.7014	-17.25	-16.74
Μέσοι όροι		8.4697	0.300	5.9706	-29.38	-29.38	7.9789	-5.96	34.71	6.5938	-20.85	-17.04
S. Dev		0.4477	0	0.2039	-	-	0.2554	-	-	0.2817	-	-
Συνολικός Μέσος Όρος		6.4117	0.300	4.5404	-28.99	-28.99	5.9874	-6.19	33.09	5.1381	-18.89	-13.45
S. Dev total		1.6214	0	1.1168	-	-	1.56	-	-	1.17	-	-

Με βάση τις μετρήσεις και τους υπολογισμούς που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8/2, κατασκευάζονται τα διαγράμματα των μεταβολών του βάρους σε συνάρτηση με τις φάσεις επεξεργασίας (πυρόλυση – εμποτισμός – πυρόλυση), τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 8/11 και 8/12.



Σχήμα 8/11. Ποσοστιαία μεταβολή του βάρους δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα στις διάφορες επεξεργασίες σε σχέση με το βάρος του αρχικού συνθέτου υλικού.



Σχήμα 8/12. Ποσοστιαία μεταβολή του βάρους των δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα ανά στάδιο επεξεργασίας, σε σχέση με την προηγούμενη διαδικασία.

Από τα Σχήματα 8/11 και 8/12, διαπιστώνεται πως η απώλεια βάρους κατά την πυρόλυση του συνθέτου υλικού πολυμερικής μήτρας – ινών άνθρακα είναι περίπου 30 %, ενώ μετά τον εμποτισμό προστίθεται ρητίνη και σκληρυντής στον σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα και έτσι διαπιστώνεται μια αύξηση βάρους, περίπου 32 % (Σχήμα 8/12). Όμως αυτή η αύξηση βάρους δεν αντιστοιχεί σε καθαρή πρόσληψη

ρητίνης νεολάκης και σκληρυντή από το ανθρακοποιημένο σύνθετο, καθώς περιέχεται και διαλύτης από το διάλυμα εμποτισμού. Μετά την δεύτερη πυρόλυση, η απώλεια βάρους από την ανθρακοποίηση της επιπλέον ρητίνης, που είχε εισέλθει στο πρώτο ανθρακοποιημένο σύνθετο υλικό μετά τον εμποτισμό, προσδιορίζεται περίπου 17 %.

Με βάση τον Πίνακα 8/2, μπορεί να υπολογισθεί η απόδοση σε άνθρακα μετά την 1^η πυρόλυση, καθώς και η αντίστοιχη μετά την 2^η πυρόλυση.

Συγκεκριμένα: η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά την 1^η πυρόλυση, ως προς το αρχικό σύνθετο υλικό, είναι: $100 - 28.78 = 71.22 \%$ w/w,

η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά τον κύκλο εμποτισμού – 2^{ης} πυρόλυσης, ως προς το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα (δηλ. ως προς το στερεό υπόλειμμα της 1^{ης} πυρόλυσεως) είναι:

$$\frac{4.3062 - 3.760}{3.760} * 100\% = 14.53 \%,$$

η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά την 2^η πυρόλυση, ως προς ως προς το αρχικό σύνθετο υλικό, είναι:

$$100 - \left(\frac{4.3062 - 5.2891}{5.2891} * 100 \right) \% = 100 - 18.58 \% = 81.42 \%.$$

η απόδοση σε άνθρακα (C) τον κύκλο εμποτισμού – 2^{ης} πυρόλυσης, ως προς το αρχικό σύνθετο υλικό, είναι: $81.42 - 71.22 = 10.2 \%$ w/w.

Συνοψίζοντας, υπολογίζεται η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά την 1^η πυρόλυση, ως προς το αρχικό σύνθετο υλικό, είναι 71.22 % w/w, ενώ μετά την 2^η πυρόλυση είναι 81.42 % w/w. Με τον εμποτισμό, προφανώς το σύνθετο υλικό εμπλουτίζεται σε άνθρακα.

Συμπληρωματικά, πυρολύθηκαν και σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα – ινών άνθρακα, με κωδικό N-CF15, N-CNT0.5-CF15, N-CNT2-CF15 και N-CNT2.5- CF15. Η απώλεια βάρους κατά την πυρόλυση για τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά παρουσιάζονται στους Πίνακες 8/3 και 8/4.

Πίνακας 8/3. Απώλεια μάζας για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα – ινών άνθρακα πλάτους 1 cm κατά την πυρόλυση.

ΔΟΚΙΜΙΑ ΠΛΑΤΟΥΣ 1cm			
ΚΩΔΙΚΟΣ	Αρχικό Βάρος(g)	Τελικό Βάρος(g)	Ποσοστιαία Μεταβολή
N-CF15	6.47	4.16	35.70%
N-CNT0.5-CF15	9.1	5.92	34.90%
N-CNT2-CF15	6.3	4.2	33%
N-CNT2.5-CF15	8.6	5.91	31%

Πίνακας 8/4. Απώλεια μάζας για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα – ινών άνθρακα πλάτους 1.7 cm κατά την πυρόλυση.

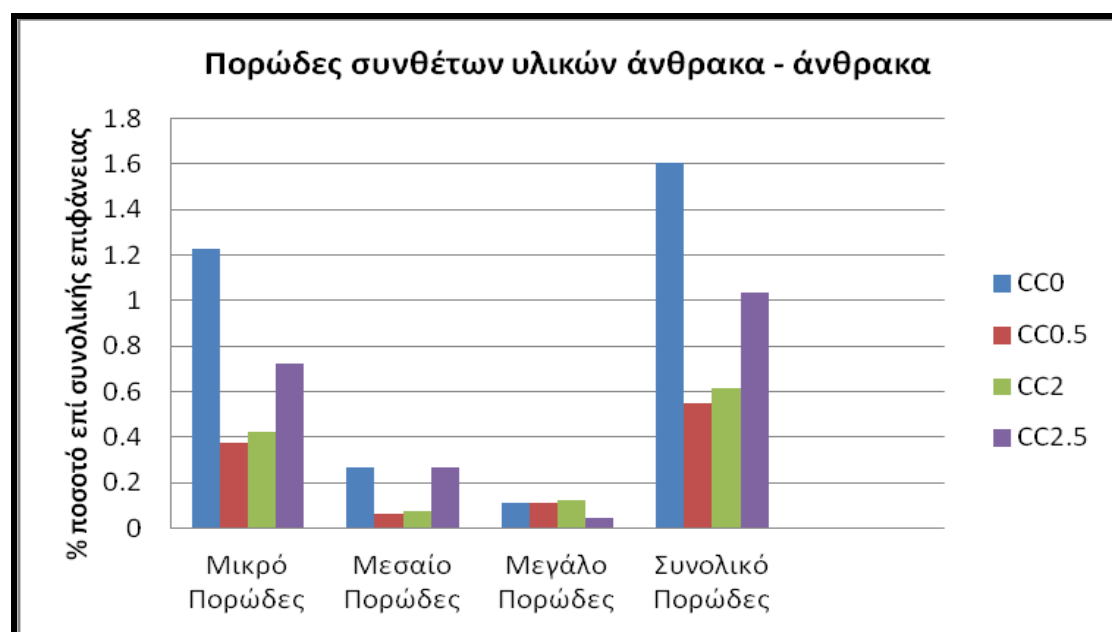
ΔΟΚΙΜΙΑ ΠΛΑΤΟΥΣ 1.7cm			
ΚΩΔΙΚΟΣ	Αρχικό Βάρος(g)	Τελικό Βάρος(g)	Ποσοστιαία Μεταβολή
N-CF15	11.27	7.36	34.70%

N-CNT0.5-CF15	15.35	10.11	34.10%
N-CNT2-CF15	12.5	8.32	33.40%
N-CNT2.5-CF15	14.3	9.71	32.10%

Από τους παραπάνω Πίνακες εξάγεται το συμπέρασμα πως μετά την πυρόλυση παρατηρείται μείωση του βάρους των δοκιμών της τάξεως του 30%. Αυτό προφανώς οφείλεται στην απομάκρυνση των πτητικών συστατικών της μήτρας κατά την ανθρακοποίησή της.

Επιπλέον, όσο αυξάνονται τα ποσοστά περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, τόσο μειώνεται η απώλεια του βάρους λόγω της πυρόλυσης. Αυτό οφείλεται στο ότι καθώς το ποσοστό της πολυμερικής μήτρας (νεολάκη – σκληρυντής) στο σύνθετο μειώνεται και αυξάνεται αυτό των νανοσωλήνων, οι τελευταίοι ως θερμικά σταθερό υλικό δεν αποικοδομούνται στην θερμοκρασία που πραγματοποιείται η πυρόλυση.

Με βάση τις φωτογραφίες SEM των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που περιείχαν εξαρχής 15 % κ.ό. ίνες άνθρακα και διάφορα ποσοστά % κ.β. νανοσωλήνων άνθρακα, προσδιορίστηκε το πορώδες, χαρακτηριζόμενο ως μικρό, μεσαίο και μεγάλο μεγέθους πορώδες, καθώς και το συνολικό πορώδες. Η κατανομή των πόρων στα σύνθετα υλικά αυτά φαίνεται στο Σχήμα 8/13.



Σχήμα 8/13. Κατανομή πορώδους των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προκύπτουν μετά την πυρόλυση συνθέτων υλικών νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8/13, το συνολικό πορώδες κυμαίνεται από 0.5 έως 1.6 % της συνολικής επιφάνειας του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που εξαρχής περιείχαν νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.5 και 2 % κ.β. παρουσιάζουν μικρότερο πορώδες από αυτό που δεν περιείχε καθόλου νανοσωλήνες άνθρακα. Αυτό υποδηλώνει τον σταθεροποιητικό ρόλο των νανοσωλήνων άνθρακα κατά την πυρόλυση, καθόσον αυτοί δεν αποικοδομούνται. Αντίθετα, για ποσοστό 2.5 % κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα στο αρχικό σύνθετο υλικό, παρατηρείται μεγαλύτερο συνολικό πορώδες από αυτό των συνθέτων υλικών με 0.5 και 2 % κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα. Αυτό υποδηλώνει ότι

μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο αριθμό διεπιφανειών που σχηματίζονται με αυτό το ποσοστό μέσα στη ρητίνη νεολάκη. Συνολικά, τόσο το πορώδες, όσο και η απώλεια βάρους για τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που προκύπτουν από τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα είναι μικρότερα από το πορώδες και την απώλεια βάρους κατά την πυρόλυση των συνθέτων υλικών χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.

8.23. Συζήτηση αποτελεσμάτων

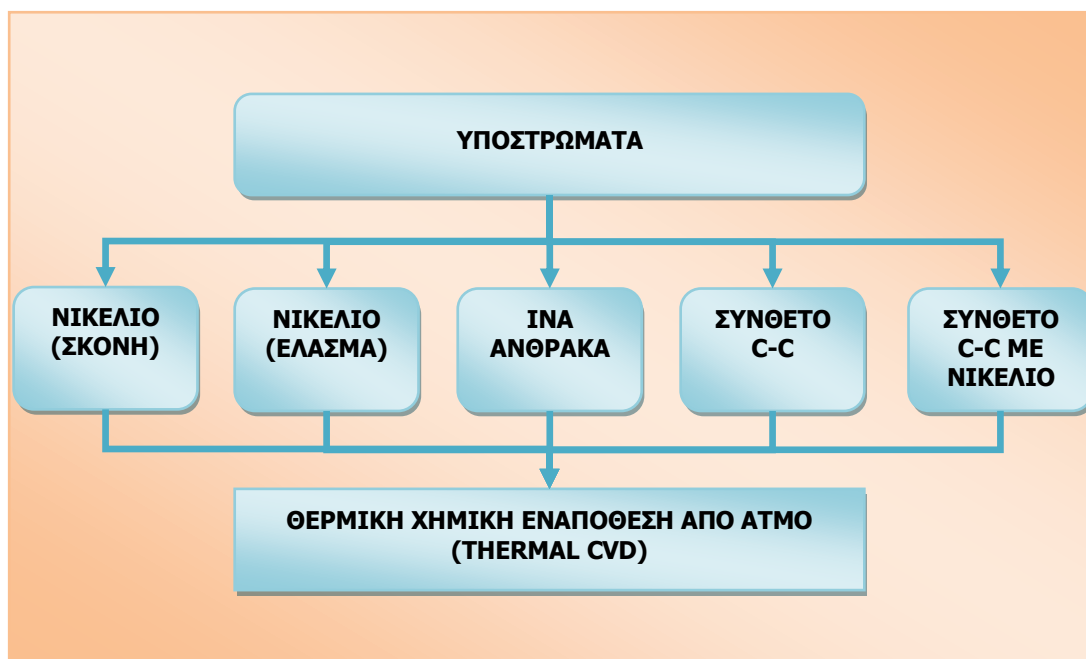
Κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από πυρόλυση στους 1000 °C κατάλληλων πρόδρομων συνθέτων υλικών, δηλαδή συνθέτων υλικών νεολάκης με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα (15% κ.ό.) χωρίς ή με νανοσωλήνες άνθρακα. Μετά την πρώτη πυρόλυση ακολουθεί ένας κύκλος εμποτισμού – πυρόλυσης, δηλαδή εμποτισμός του πυρολυμένου συνθέτου υλικού από διάλυμα ρητίνης και δεύτερη πυρόλυση. Η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά την 1^η πυρόλυση, ως προς το αρχικό σύνθετο υλικό, είναι 71.22 % w/w, ενώ μετά την 2^η πυρόλυση είναι 81.42 % w/w. Ο εμποτισμός του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα μετά την πρώτη πυρόλυση με διάλυμα ρητίνης εμπλουτίζει σε άνθρακα το τελικό σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που προκύπτει μετά την δεύτερη πυρόλυση. Όσον αφορά τις διαστάσεις των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, αυτές δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές για όλα τα στάδια της επεξεργασίας των συνθέτων. Το συνολικό πορώδες των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προέκυψαν μετά από πυρόλυση συνθέτων υλικών νεολάκης – ινών άνθρακα με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα κυμαίνεται από 0.5 έως 1.6 % της συνολικής επιφάνειας του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα. Επίσης, από την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα στα πρόδρομα υλικά πολυμερικής μήτρας, προκύπτουν σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με μειωμένη απώλεια βάρους και μειωμένο συνολικό πορώδες, σε σχέση με αυτά που προκύπτουν από σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα, χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα λειτουργούν σταθεροποιητικά.

9. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ (CVD) ΠΑΝΩ ΣΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ Ή ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΑΝΘΡΑΚΑ

9.1. Πρώτες ύλες – Πειραματική διάταξη

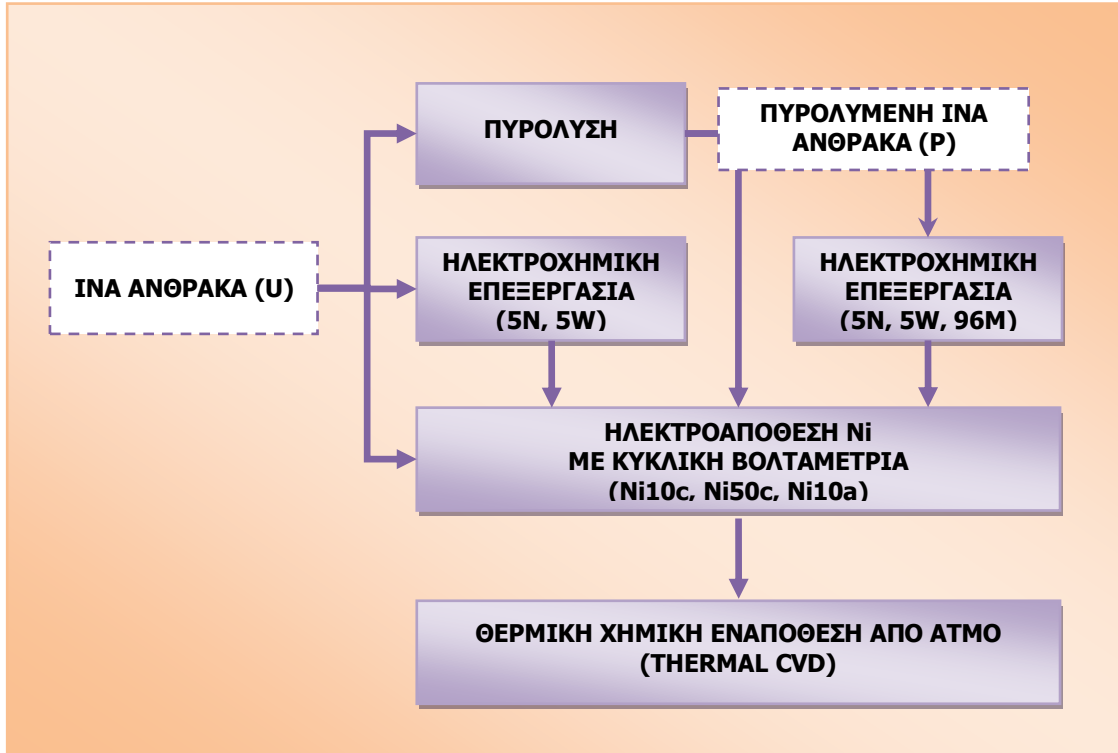
Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν μέσω μιας ποικιλίας μεθόδων, η πιο διαδεδομένη από τις οποίες είναι η Θερμική Χημική Απόθεση Ατμού (Thermal CVD) [1]. Μέσω CVD και με την χρήση κατάλληλων υποστρωμάτων (με ή χωρίς καταλύτη), μπορεί να παραχθεί άμορφος άνθρακας, πυροάνθρακας, καθώς και μονοτοιχωματικοί, αλλά και πολλαπλών τοιχωμάτων CNTs [2,3]. Για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω CVD είναι απαραίτητη η ύπαρξη καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης, π.χ. Fe, Ni [4,5], που μπορεί να αποτελούν το υπόστρωμα [6] ή μπορεί να έχουν εναποτεθεί πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα (πχ. ενεργό άνθρακα) [7].

Κατά τη σύνθεση νανοδομών άνθρακα από μεθάνιο μέσω της θερμικής χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση (thermal CVD), χρησιμοποιήθηκαν διάφορα υποστρώματα και συγκεκριμένα σκόνη ή έλασμα νικελίου, ως προκαταρκτικά πειράματα, εν συνεχεία ίνα άνθρακα, πάνω στην οποία έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας, καθώς και σύνθετο υλικό άνθρακα - άνθρακα (carbon – carbon, C-C composites). Κατά τη διάρκεια της θερμικής χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση πραγματοποιήθηκε απόθεση άνθρακα στα παραπάνω υποστρώματα, η οποία στη συνέχεια χαρακτηρίστηκε ως προς την μορφολογία της και τη χημική της σύσταση (ποιοτικά και ποσοτικά). Στο Σχήμα 9/1 παρουσιάζονται τα επιλεγμένα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των νανοδομών άνθρακα.



Σχήμα 9/1. Επιλεγμένα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των νανοδομών άνθρακα.

Ειδικά στην περίπτωση των ινών άνθρακα πριν από τη διεργασία CVD, προηγούνται η διεργασία της πυρόλυσης, της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των ινών άνθρακα μέσω της κυκλικής βολταμετρίας με θειικό οξύ και η διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Σχηματικά η ακολουθία αυτών των διεργασιών απεικονίζεται στο Σχήμα 9/2.



Σχήμα 9/2. Διάγραμμα ροής επεξεργασίας ινών άνθρακα πριν από τη θερμική χημική εναπόθεση από αέρια φάση.

Σκόνη νικελίου:

Μέταλλα όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο και το μολυβδαίνιο χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες για την ανάπτυξη νανοσωληνών άνθρακα μέσω της θερμικής χημικής απόθεσης από αέρια φάση. Αρκετές μελέτες συνδέουν το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη με τη διάμετρο των σχηματιζόμενων νανοσωληνών [8]. Στην παρούσα περίπτωση χρησιμοποιήθηκε νικέλιο της εταιρίας Merck, με μορφή σκόνης με κοκκομετρία μεγαλύτερη των 10 μm και καθαρότητας 99.5%, η οποία λειτουργεί ταυτόχρονα και ως υπόστρωμα αλλά και ως καταλύτης.

Έλασμα νικελίου:

Το έλασμα νικελίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Alfa Aesar, καθαρότητας 99.99% και πάχους 0.5 mm.

Ίνες άνθρακα:

Η απόθεση άνθρακα ή πυρολυτικού άνθρακα πάνω σε ένα υπόστρωμα από άνθρακα ή στο εσωτερικό των πόρων ενός σύνθετου υλικού από άνθρακα είναι μία πολύ σημαντική διαδικασία [9]. Οι ίνες άνθρακα έχουν τις ιδιότητες μικρής ενεργής ειδικής επιφανειακής περιοχής, χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και επιφανειακή λιποφοβικότητα. Συνεπώς, η επιφανειακή τροποποίηση των ινών άνθρακα αυξάνει την ισχύ των διεπιφανειακών δεσμών η οποία διατηρείται για μεγάλο διάστημα [10].

Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα του εμπορίου, τύπου HTS 40, της εταιρείας Toho Tenax (με βασικά χαρακτηριστικά: 1600 tex, πυκνότητα 1.77 g/cm^3 , 24000 μονοϊνίδια, διάμετρος μονοϊνιδίου 7 μm), καθώς και ίνες άνθρακα μετά από πυρόλυση. Τόσο οι εμπορικές όσο και οι πυρολυμένες ίνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου (βλ. Κεφάλαιο 7), με ή χωρίς προηγούμενη ηλεκτροχημική επεξεργασία τους με διάλυμα H_2SO_4 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και σε διαφορετικό πεδίο σάρωσης δυναμικού (5N, 5W, 96M), όπως έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 6.

Σύνθετο υλικό άνθρακα-άνθρακα (carbon-carbon):

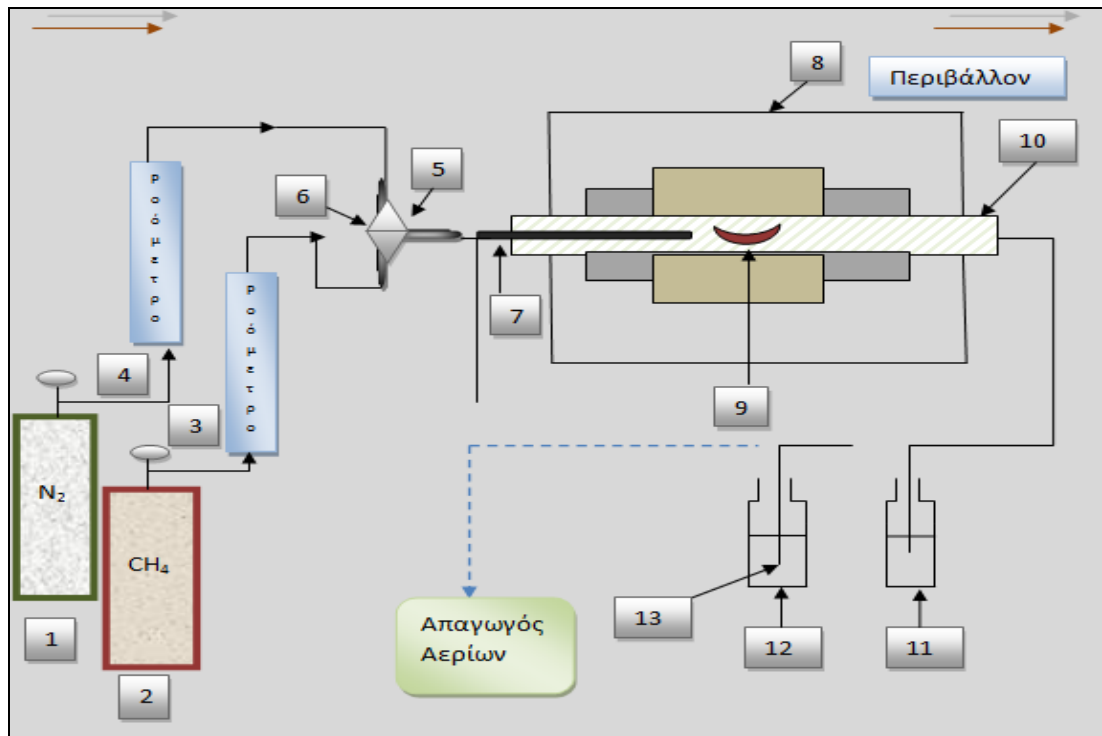
Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε επίσης σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που είχε κατασκευασθεί εργαστηριακά (Κεφάλαιο 8.2). Για την κατασκευή του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομο υλικό σύνθετο υλικό ρητίνης νεολάκης και ινών άνθρακα ως μέσου ενίσχυσης, το οποίο υπέστη πυρόλυση υπό αδρανή ατμόσφαιρα.

Σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα με νικέλιο:

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε επίσης σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που είχε κατασκευασθεί εργαστηριακά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αλλά εν συνεχεία έγινε απόθεση νικελίου πάνω στην επιφάνειά του με κυκλική βολταμετρία (βλ. Κεφάλαιο 7.4).

Πειραματική διάταξη:

Η τεχνική της θερμικής χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση εφαρμόζεται σε κατάλληλη εργαστηριακή διάταξη CVD που είναι τοποθετημένη πάνω σε κινούμενο φορέα και απεικονίζεται στα Σχήματα 9/3 και 9/4. Η διάταξη αποτελείται από ένα φούρνο εντός του οποίου τοποθετείται, κατά μήκος του οριζόντιου άξονα του, ένας κεραμικός σωληνωτός αντιδραστήρας μήκους 80 cm, εξωτερικής διαμέτρου 3 cm και εσωτερικής 4 cm εντός του οποίου πραγματοποιείται η εναπόθεση νανοδομημένου ανθρακούχου υλικού. Η διάταξη επίσης περιλαμβάνει σύστημα παρακολούθησης και καταγραφής της θερμοκρασίας μέσω θερμοστοιχείου NiCr-Ni. Συγκεκριμένα το θερμοστοιχείο έχει προσαρμοστεί μέσα σε προστατευτικό κεραμικό σωλήνα στην είσοδο του φούρνου, προκειμένου να αποφευχθεί τυχόν επαφή με το δοκίμιο. Επιπλέον, αυτό συνδέεται με έναν καταγραφέα θερμοκρασίας, ώστε να ελέγχεται η θερμοκρασία στη θέση που συμβαίνει η απόθεση ανθρακούχου υλικού στο δοκίμιο. Ο φούρνος επίσης διαθέτει κατάλληλο σύστημα ρύθμισης και μέτρησης της θερμοκρασία του. Η διάταξη περιλαμβάνει επίσης κατάλληλη συνδεσμολογία διοχέτευσης αερίου μεθανίου και αδρανούς αερίου αζώτου, η ροή των οποίων ελέγχεται από κατάλληλα ροόμετρα μεθανίου και αζώτου, αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό καθορίζεται και μετράται η ροή των παραπάνω αερίων καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Ακόμη, στο όλο σύστημα υπάρχει ένα ζεύγος πλυντρίδων που έχουν πληρωθεί με νερό και οι οποίες βρίσκονται στην έξοδο του φούρνου (για λόγους ασφαλείας) και ένα σύστημα απομάκρυνσης των αερίων. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν στενόμακροι κεραμικοί υποδοχείς, μήκους 8 cm. Ο υποδοχέας τοποθετούνταν εντός του φούρνου κατά τέτοιο τρόπο ώστε το κέντρο του καθενός να βρίσκεται ακριβώς στο κέντρο του φούρνου. Η ροή του μίγματος των αερίων γινόταν από αριστερά προς τα δεξιά. Πριν την έναρξη κάθε πειράματος ελέγχεται η στεγανότητα της διάταξης μέσω κατάλληλου μανομέτρου.



Σχήμα 9/3.: Διάταξη φούρνου χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση, όπου: **1:**φιάλη αζώτου, **2:** φιάλη μεθανίου, **3:** ροόμετρο μεθανίου, **4:** ροόμετρο αζώτου, **5:** τριόδη βάνα, **6:** στρόφιγγα, **7:** θερμοστοιχείο (NiCr-Ni), **8:** φούρνος, **9:** κεραμικός υποδοχέας, **10:** κεραμικός σωλήνας, **11,12:** πλυντηρίδες, **13:** νερό (H₂O).



Σχήμα 9/4. Εργαστηριακή διάταξη χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση (CVD).

9.2. Πειραματική διαδικασία

Η διάταξη της θερμικής χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση απεικονίζεται στο Σχήμα 9/3 και αποτελείται από μία φιάλη αζώτου (αρ.1), η οποία είναι συνδεδεμένη με κατάλληλο ροόμετρο αζώτου (αρ.4) και από μία φιάλη μεθανίου (αρ.2), η οποία είναι συνδεδεμένη με κατάλληλο ροόμετρο μεθανίου (αρ.3). Το άζωτο και το μεθάνιο αφού διέλθουν από το παραπάνω σύστημα, διοχετεύονται, με συγκεκριμένη ροή το κάθε ένα, μέσω τρίοδης βάνας (αρ.5) εντός του οριζόντιου σωληνωτού αντιδραστήρα (αρ.10). Στο αριστερό άκρο του κεραμικού σωλήνα έχει προσαρμοσθεί θερμοστοιχείο (NiCr-Ni) (αρ.7) συνδεδεμένο με ψηφιακό όργανο μέτρησης της θερμοκρασίας. Εντός του κεραμικού σωλήνα βρίσκεται κατάλληλος κεραμικός υποδοχέας (αρ.9). Η όλη διάταξη συνδέεται με μια συνδεσμολογία δύο πλυντριδών νερού (αρ.11, 12). Τέλος, τα εκλούμενα απαέρια διοχετεύονται σε απαγωγό αερίων. Ο κεραμικός υποδοχέας που χρησιμοποιήθηκε είχε μήκος 8 cm. Τοποθετείται, έτσι ώστε το κέντρο του να βρίσκεται ακριβώς στο κέντρο του φούρνου. Η ροή του μείγματος των αερίων (άζωτο και μεθάνιο) γινόταν από αριστερά προς τα δεξιά.

Πριν την έναρξη κάθε πειράματος, ζυγίζεται ο στερεός καταλύτης / υπόστρωμα σε αναλυτικό ζυγό και καταγράφεται η μάζα του. Κατόπιν, τοποθετείται εντός του κεραμικού σωλήνα μέσα στον κεραμικό υποδοχέα. Στη συνέχεια, το θερμοστοιχείο (NiCr- Ni) προσαρμόζεται εντός του προστατευτικού κεραμικού σωλήνα, ο οποίος είναι συνδεδεμένος στο πώμα του σωλήνα και σφραγίζεται, προς αποφυγή διαρροών. Ελέγχεται η στεγανότητα της διάταξης και στη συνέχεια διοχετεύεται το αδρανές αέριο άζωτο υπό ροή 200 mL/min μέχρι η θερμοκρασία εντός του σωληνωτού αντιδραστήρα να φθάσει την επιθυμητή δηλ. 920-960 °C. Αμέσως μετά η ροή του αζώτου ρυθμίζεται σε 40 mL/min και ξεκινά η διοχέτευση μεθανίου CH₄ με ρύθμιση της ροής του ~210 mL/min ώστε να διατηρείται αναλογία μείγματος CH₄ / N₂ ίση με ~ 5 / 1. Η διοχέτευση του μεθανίου στον αντιδραστήρα διαρκεί περίπου 30 min. Μετά το πέρας των 30 min, διακόπτεται η παροχή μεθανίου και αυξάνεται αυτή του αζώτου στα αρχικά της επίπεδα μέχρι να αποψυχθεί σταδιακά ο αντιδραστήρας. Η ροή αζώτου διακόπτεται όταν η θερμοκρασία εντός του κεραμικού σωλήνα είναι ~100 °C, ώστε η ανθρακούχα απόθεση να μην οξειδωθεί με παρουσία αέρα. Την επόμενη μέρα ο φούρνος αποσφραγίζεται και το κάθε υποστρώματα ζυγίζεται και φυλάσσεται σε κατάλληλο μέρος προς περαιτέρω επεξεργασία και χαρακτηρισμό.

Οι ποσοστιαίες αποδόσεις σε ανθρακούχο υλικό κατά την θερμική χημική εναπόθεση από αέρια φάση παρουσιάζονται στον Πίνακα 9/1.

9.3. Αποτελέσματα

Για την περαιτέρω μελέτη των τελικών προϊόντων της θερμικής χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση προσδιορίζεται η αύξηση βάρους του κάθε υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε. Ουσιαστικά, η αύξηση βάρους αποτελεί την εναπόθεση άνθρακα πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και εκφράζεται ως ποσοστιαία μεταβολή. Για τον υπολογισμό της αύξησης του βάρους χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\% \text{ αύξηση βάρους} = \frac{m_{\text{τελ}} - m_o}{m_o} * 100$$

όπου,

m_o : αρχικό βάρος υποστρώματος

$m_{\text{τελ}}$: τελικό βάρος υποστρώματος.

Στον ακόλουθο Πίνακα 9/1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των αποδόσεων στα υποστρώματα.

Πίνακας 9/1. Ποσοστό εναπόθεσης άνθρακα πάνω στα διάφορα υποστρώματα.

Υπόστρωμα	Αύξηση βάρους (%)
Νικέλιο (σκόνη)	47
Νικέλιο (έλασμα)	0.3
Ίνα άνθρακα U-Ni10c	2.7
Ίνα άνθρακα U-Ni50c	3.3
Ίνα άνθρακα U-5N-Ni10c	4.2
Ίνα άνθρακα U-5N-Ni50c	5.0
Ίνα άνθρακα U-5N-Ni10a	2.6
Ίνα άνθρακα P-Ni10c	5.1
Ίνα άνθρακα P-5N-Ni10c	5.7
Ίνα άνθρακα P-5N-Ni50c	3.6
Ίνα άνθρακα P-5W-Ni10c	4.5
Σύνθετο C-C	1.0
Σύνθετο C-C-Ni50c	1.5

Τα υλικά που προέκυψαν μετά από τη διεργασία CVD χαρακτηρίστηκαν μέσω Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM/EDAX). Ειδικά στην περίπτωση των ινών άνθρακα ως υπόστρωμα, μελετήθηκαν μετά το CVD και με Φασματοσκοπία Raman και Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS) (Κεφάλαιο 10).

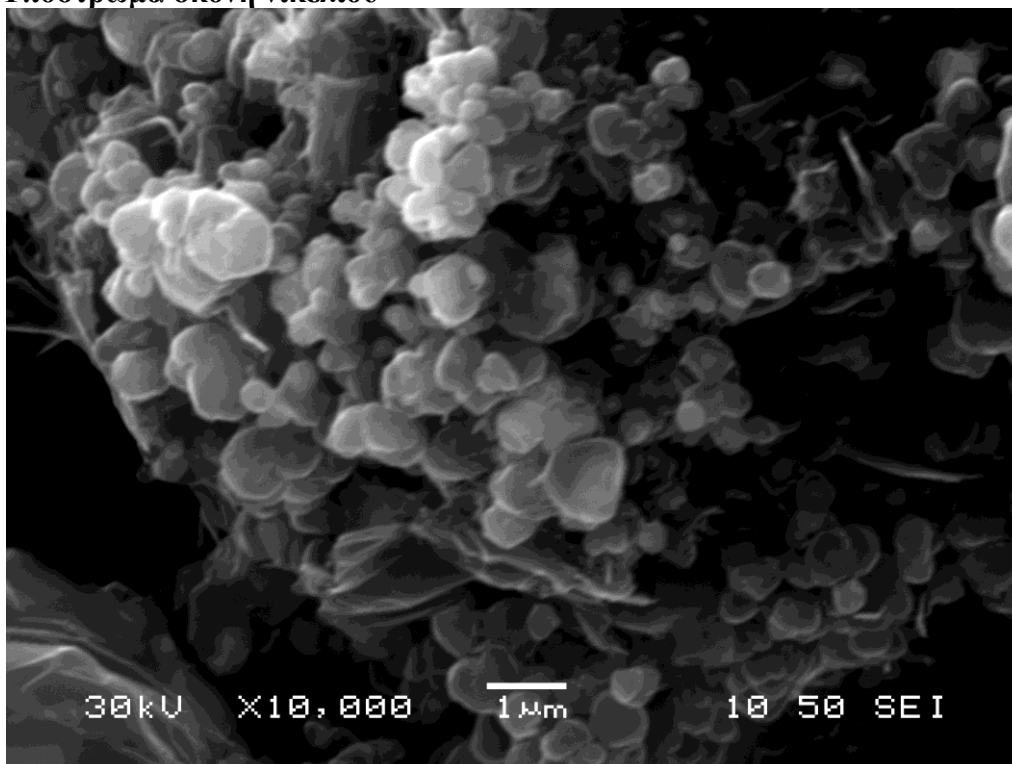
9.31. Προκαταρκτική μελέτη: Διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση σε σκόνη και έλασμα νικελίου

Πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα για να πιστοποιηθεί εργαστηριακά η χρήση του νικελίου ως καταλύτης για την παραγωγή νανοδομών άνθρακα. Η αύξηση βάρους κατά την εναπόθεση σε υπόστρωμα σκόνη νικελίου ή σε υπόστρωμα έλασμα νικελίου υπολογίστηκε για μεν την σκόνη νικελίου σε αύξηση κατά 47 %, ενώ στο έλασμα πρακτικά δεν παρατηρήθηκε αύξηση βάρους μετά τη διαδικασία του CVD (αύξηση βάρους περίπου ~ 0.3%), γεγονός που πιστοποιείται και από τα αποτελέσματα του EDAX, άρα δεν έχει γίνει εναπόθεση άνθρακα πάνω στο έλασμα. Για τον λόγο αυτό, παρατίθενται στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο τα αποτελέσματα από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και τη Μικροανάλυση Ακτίνων X (EDAX) για αυτά τα προκαταρκτικά πειράματα.

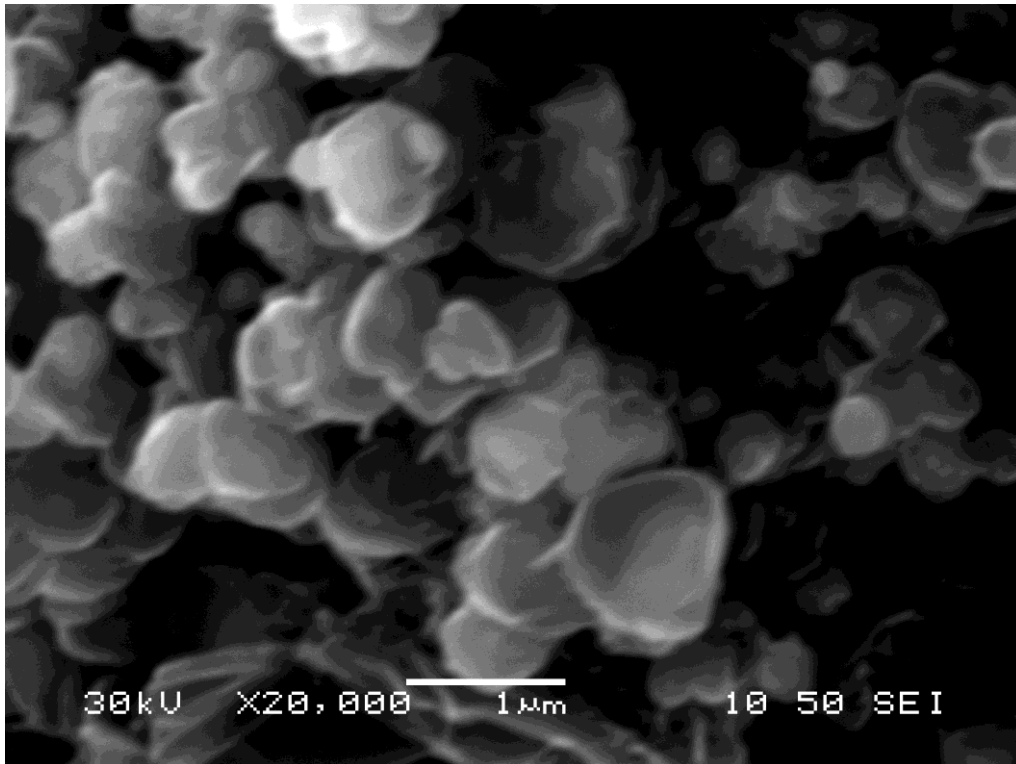
Χαρακτηρισμοί μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης:

Οι μορφές του νανοδομημένου άνθρακα που συνετέθησαν σε υπόστρωμα νικελίου (σκόνη ή έλασμα) μέσω CVD μελετήθηκαν ως προς τη μορφολογία τους μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και έγινε στοιχειακή ανάλυση μέσω EDAX. Ακολούθως, στα Σχήματα 9/5 έως 9/8 παρατίθενται χαρακτηριστικές εικόνες του υποστρώματος νικελίου με τη μορφή σκόνης μετά τη διεργασία της εναπόθεσης άνθρακα μέσω CVD.

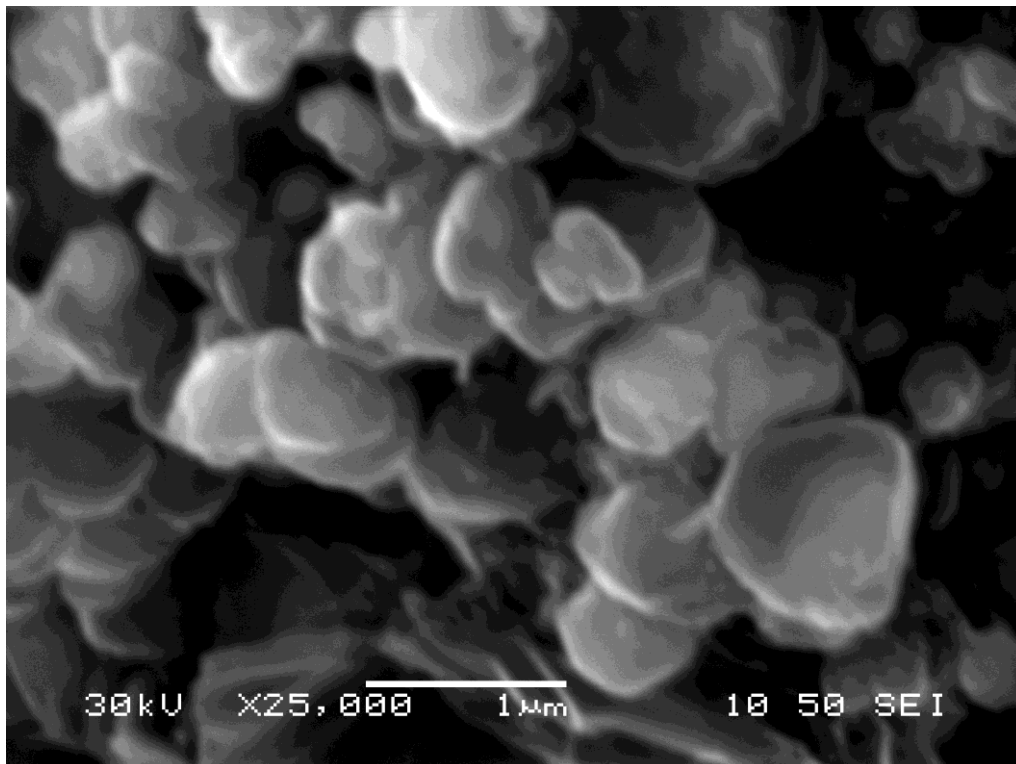
A) Υπόστρωμα σκόνη νικελίου



Σχήμα 9/5. Εικόνα SEM των εναποθέσεων άνθρακα που συνετέθησαν σε υπόστρωμα σκόνης νικελίου (μεγέθυνση x10 000)

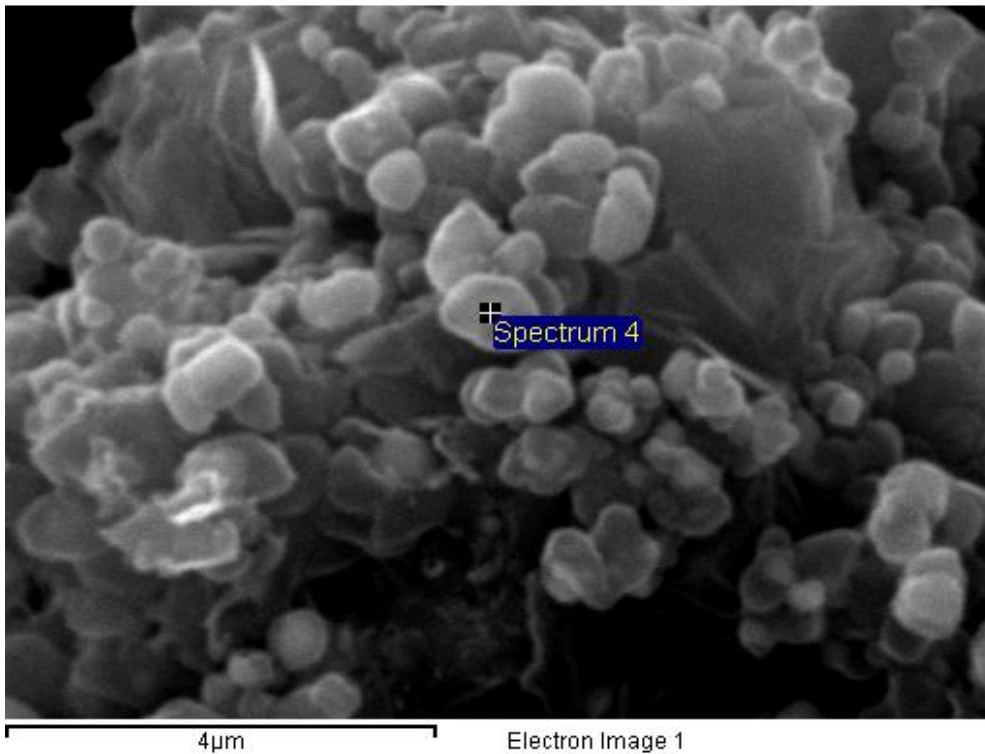


Σχήμα 9/6. Εικόνα SEM των εναποθέσεων άνθρακα που συνετέθησαν σε υπόστρωμα σκόνης νικελίου (μεγέθυνση x20 000)

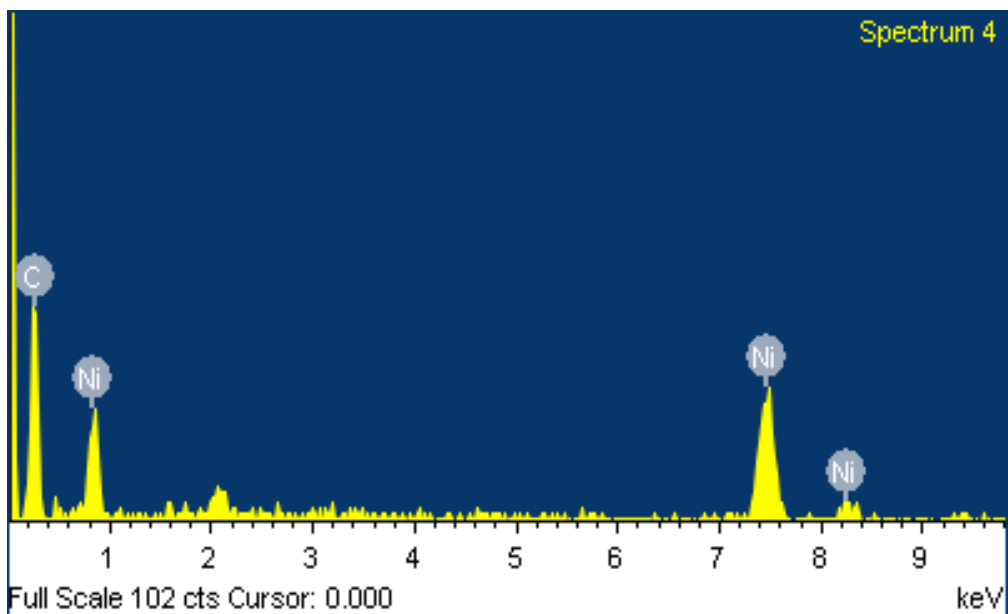


Σχήμα 9/7. Εικόνα SEM των εναποθέσεων άνθρακα που συνετέθησαν σε υπόστρωμα σκόνης νικελίου (μεγέθυνση x25 000)

Τα αποτελέσματα από την στοιχειακή ανάλυση EDAX του δείγματος, μετά από εναπόθεση άνθρακα πάνω σε σκόνη νικελίου, απεικονίζονται στο Σχήμα 9/8 (α και β) και στον Πίνακα 9/2.



Σχήμα 9/8α. Σημείο του δείγματος, μετά από εναπόθεση άνθρακα πάνω σε σκόνη νικελίου, στο οποίο έγινε η στοιχειακή ανάλυση EDAX.



Σχήμα 9/8β. Διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος μετά από εναπόθεση άνθρακα πάνω σε σκόνη νικελίου.

Πίνακας 9/2. Στοιχειακή ανάλυση EDAX δείγματος σκόνης νικελίου μετά από εναπόθεση άνθρακα μέσω CVD.

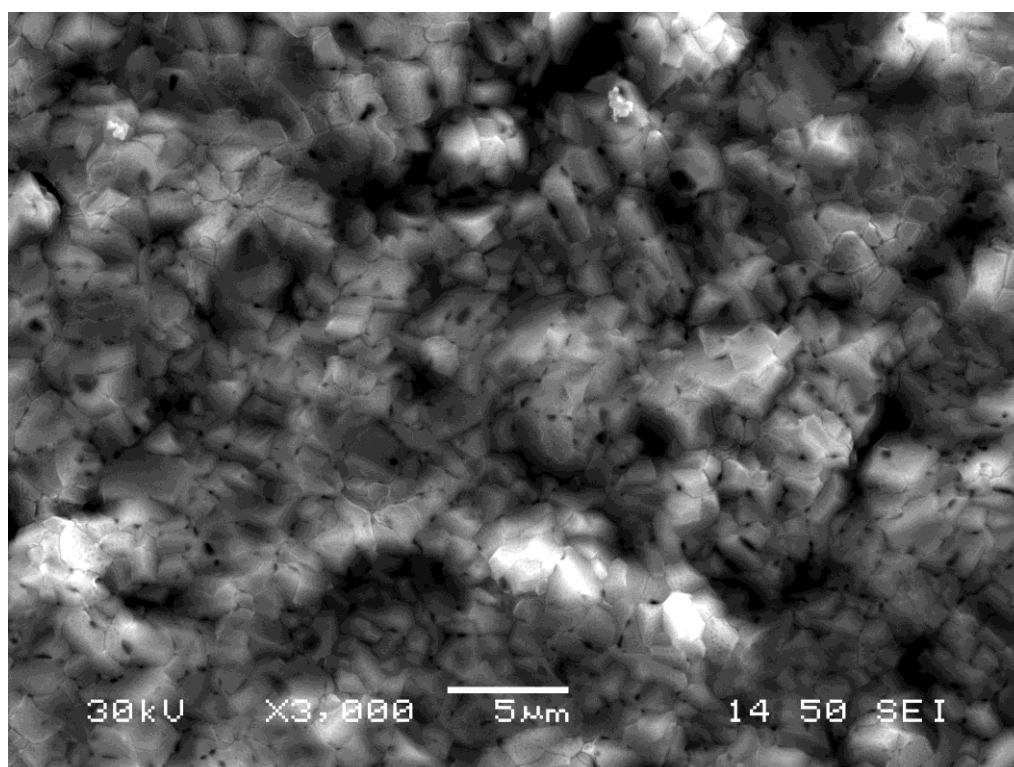
Στοιχείο	Wt %	At %
C	80.75	95.35
Ni	19.25	4.65
ΣΥΝΟΛΟ	100.00	100.00

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει ότι έγινε ικανοποιητική απόθεση άνθρακα σε υπόστρωμα σκόνης νικελίου.

Από τις σχετικές φωτογραφίες από το SEM (Σχήματα 9/5 με 9/8α) προκύπτει η ύπαρξη νανοδομημένων μορφών (μικρότερων των 300 nm), ορισμένες από τις οποίες εμφανίζουν καμπυλότητα (σωληνωτή μορφή) που παραπέμπει σε νανοσωλήνες άνθρακα.

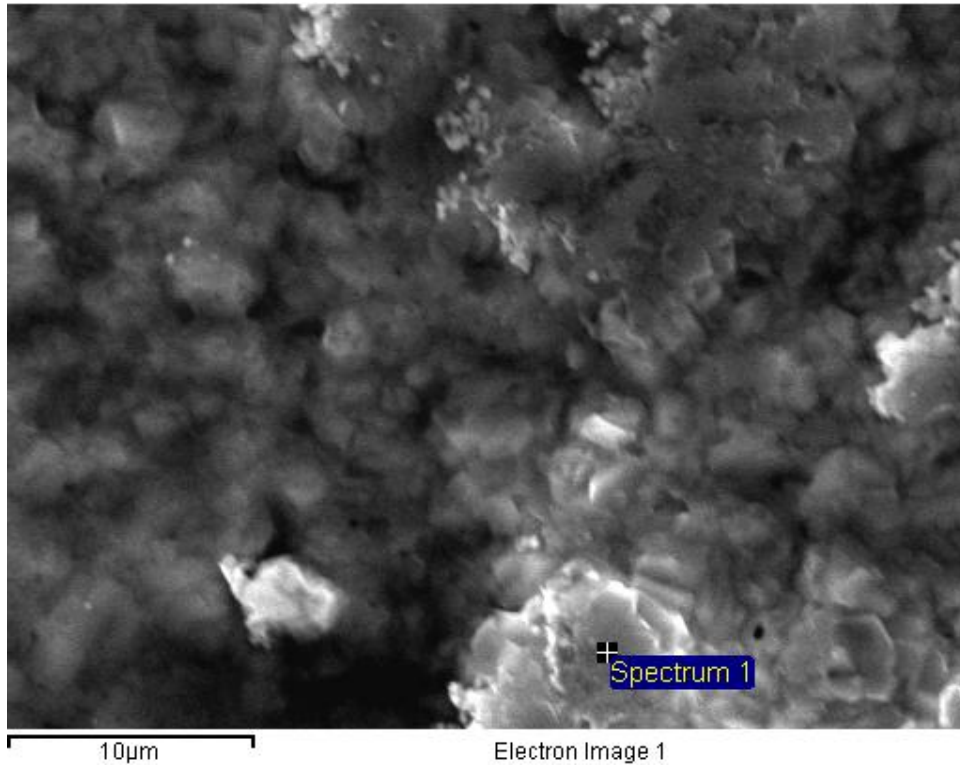
B) Υπόστρωμα έλασμα νικελίου

Στα Σχήματα 9/9 και 9/10α παρατίθενται χαρακτηριστικές εικόνες μέσω SEM του υποστρώματος νικελίου με τη μορφή ελάσματος μετά τη διεργασία της εναπόθεσης άνθρακα μέσω CVD.

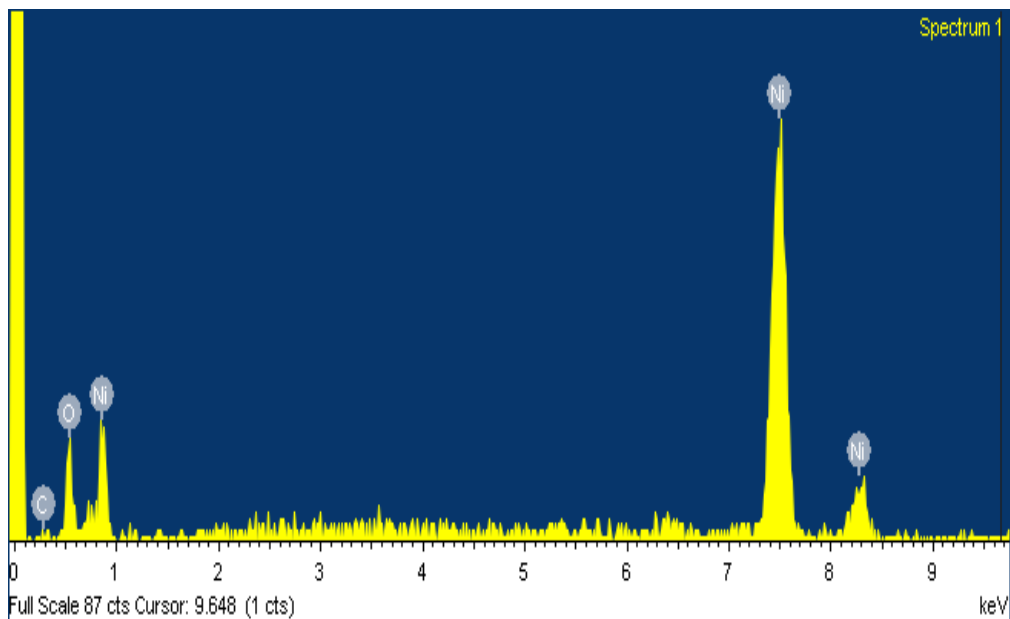


Σχήμα 9/9. Εικόνα SEM του ελάσματος νικελίου μετά από χημική εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (μεγέθυνση x3000).

Τα αποτελέσματα από την στοιχειακή ανάλυση EDAX του δείγματος, μετά από εναπόθεση άνθρακα πάνω σε έλασμα νικελίου, απεικονίζονται στο Σχήμα 9/10 (α και β).



Σχήμα 9/10α. Σημείο του δείγματος, μετά από εναπόθεση άνθρακα πάνω σε έλασμα νικελίου, στο οποίο έγινε η στοιχειακή ανάλυση EDAX.



Σχήμα 9/10β. Διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDAX δείγματος μετά από εναπόθεση άνθρακα πάνω σε έλασμα νικελίου.

Στο έλασμα νικελίου δεν παρατηρήθηκε απόθεση νανοδομημένου άνθρακα, όπως αυτό αναμένετο και από την βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό πιστοποιείται από το σχετικό διάγραμμα EDAX, από το οποίο απουσιάζουν εντελώς οι κορυφές του άνθρακα.

9.32. Διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση πάνω σε ίνες άνθρακα

Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν: οι εμπορικές ίνες άνθρακα χωρίς οξειδωση (Ομάδα I/1) με ηλεκτροαπόθεση Ni στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ και ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 ή 50 mV/s για 50 κύκλους (κωδικός: **U-Ni10c**, **U-Ni50c**).

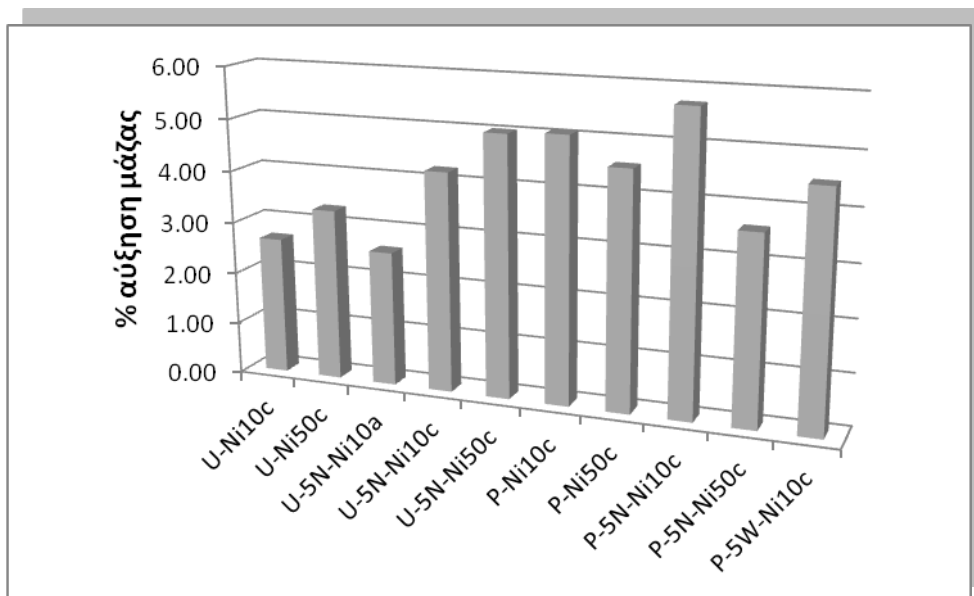
Επίσης, από την Ομάδα I/2 χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα που είχαν υποστεί ηλεκτροχημική επεξεργασία με διάλυμα H_2SO_4 5% w/w στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s και αριθμό κύκλων σάρωσης 20 (5N) και κατόπιν ηλεκτροαπόθεση Ni στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ και ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 ή 50 mV/s για 50 κύκλους (κωδικός: **U-5N-Ni10c**, **U-5N-Ni50c**), καθώς και ηλεκτροαπόθεση Ni στην περιοχή δυναμικού $+0.6\text{ V} \rightarrow -1.25\text{ V} \rightarrow +0.6\text{ V}$ και ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 10 κύκλους (κωδικός: **U-5N-Ni10a**).

Από την υποομάδα ομάδα II/1 των πυρολυμένων ινών (P) χρησιμοποιήθηκε η ίνα άνθρακα που είχε υποστεί ηλεκτροαπόθεση Ni στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ 10 ή 50 mV/s για 50 κύκλους (κωδικός: **P-Ni10c**). Αντίστοιχα, από την υποομάδα II/2 των πυρολυμένων ινών (P) χρησιμοποιήθηκαν οι ίνες που είχαν υποστεί ηλεκτροχημική επεξεργασία με διάλυμα H_2SO_4 5% w/w στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s και αριθμό κύκλων σάρωσης 20 (5N) και κατόπιν ηλεκτροαπόθεση Ni στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ και ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 ή 50 mV/s για 50 κύκλους (κωδικός: **P-5N-Ni10c**, **P-5N-Ni50c**).

Τέλος, από την υποομάδα III/3 των πυρολυμένων ινών (P) χρησιμοποιήθηκαν οι ίνες που είχαν υποστεί ηλεκτροχημική επεξεργασία με διάλυμα H_2SO_4 5% w/w μέσω κυκλικής βολταμετρίας στην περιοχή δυναμικού $-3\text{ V} \rightarrow +3\text{ V} \rightarrow -3\text{ V}$ με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 50 mV/s και αριθμό κύκλων σάρωσης 20 (5W), καθώς και ηλεκτροαπόθεση Ni μέσω κυκλικής βολταμετρίας στην περιοχή δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ και ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 50 κύκλους (κωδικός: **P-5W-Ni10c**).

Παρατίθεται παρακάτω ο Πίνακας 9/3 των ινών άνθρακα που συνοψίζει τις περιπτώσεις αυτές.

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 9/2 για την % αύξηση βάρους κατά την εναπόθεση άνθρακα μέσω CVD πάνω σε ίνες άνθρακα ως υπόστρωμα παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 9/11.



Σχήμα 9/11. Αύξηση μάζας κατά την χημική εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD) με υπόστρωμα ίνες άνθρακα.

Οι ίνες άνθρακα, λοιπόν, ανεξάρτητα αν έχουν επεξεργαστεί ηλεκτροχημικά και με ποιες συνθήκες έχει γίνει η ηλεκτροαπόθεση του νικελίου πάνω σε αυτές, παρουσιάζουν όλες ανεξαιρέτως αύξηση μάζας κατά την εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση. Σχετικά με όλες τις ίνες άνθρακα, η πυρολυμένη ίνα άνθρακα P-5N-Ni10c παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση βάρους από την εναπόθεση άνθρακα (5.7 %), ενώ οι ίνες άνθρακα εμπορίου (χωρίς πυρόλυση) U-Ni10c και U-5N-Ni10a παρουσιάζουν την μικρότερη αύξηση βάρους (2.7 και 2.6 % αντίστοιχα).

Τα αποτελέσματα της εναπόθεσης άνθρακα μέσω CVD πιστοποιούνται με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) (Κεφάλαιο 10.1).

Πίνακας 9/3. Ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα στη Χημική Εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD).

Ομάδα ινών άνθρακα (CF: ίνες άνθρακα)	Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	Πυρόλυση ινών άνθρακα	Ηλεκτροχημική επεξεργασία ινών άνθρακα με θειικό οξύ, διαφορετικών συγκεντρώσεων, μέσω κυκλικής βολταμετρίας			Ηλεκτροαπόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας			Χημική εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD)		
				H ₂ SO ₄ 5% w/w (Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού: 50 mV/s και αριθμός κύκλων σάρωσης: 20)		H ₂ SO ₄ 96% w/w (Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού: 2.5 mV/s και αριθμός κύκλων σάρωσης: 3)	potential range (p.r.): p.r.1: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V p.r.2:+0.6 V → -1.25 V → +0.6		Τελείωμα: c: καθοδικό a: ανοδικό		Συνολικός Χρόνος (min)	
				Στενό πεδίο δυναμικού (V) -1→+1.5 → -1	Ευρύ πεδίο δυναμικού (V) -3→+3 → -3		Ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού (V) -1→+2 → -1	αριθμός κύκλων σάρωσης: 50	p.r.2(a) αριθμός κύκλων σάρωσης: 10			Ταχύτητα Σάρωσης Δυναμικού (mV/s) 10
		Συμβολισμός→	Μη πυρόλυση: U Πυρόλυση: P	5N	5W	96M	Συνολικός χρόνος (min)	Ni10c	Ni50c	Ni10a		CVD
Ομάδα I: Μη πυρολυμένες CF	I/1 (μη πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	γ1. U-Ni10c-CVD	—	—	—	—	—	X	—	—	250	X
		γ2. U-Ni50c-CVD	—	—	—	—	—	—	X	—	50	X
	I/2 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες)	γ1. U-5N-Ni10c-CVD	—	X	—	—	33.3	X	—	—	250	X
		γ2. U-5N-Ni50c-	—	X	—	—	33.3	—	X	—	50	X

	σε στενό πεδίο δυναμικού (με 5% w/w θειικό οξύ)	CVD											
		γ3. U-5N-Ni10a-CVD	—	X	—	—	33.3	—	—	X	60	X	
Ομάδα II: Πυρολυμένες CF	II/1 (πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	γ1. P-Ni10c-CVD	X	—	—	—	—	X	—	—	250	X	
	II/2 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού (με 5% w/w θειικό οξύ))	γ1. P-5N-Ni10c-CVD	X	X	—	—	33.3	X	—	—	250	X	
		γ2. P-5N-Ni50c-CVD	X	X	—	—	33.3	—	X	—	50	X	
	II/3 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού (με 5% w/w θειικό οξύ))	γ1. P-5W-Ni10c-CVD	X	—	X	—	80	X	—	—	250	X	

9.33. Διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση πάνω σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 5, σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η εναπόθεση νανοδομημένου άνθρακα, εκτός από το μέσο ενίσχυσης συνθέτων υλικών, δηλαδή πάνω στις ίνες άνθρακα, και σε σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα, που είχε κατασκευασθεί εργαστηριακά. Για την κατασκευή αυτού του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα (C-C) χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομο υλικό σύνθετο υλικό ρητίνης νεολάκης – ινών άνθρακα, το οποίο υπέστη πυρόλυση/ ανθρακοποίηση υπό αδρανή ατμόσφαιρα, όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 8.2. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα με νικέλιο (C-C-Ni50c). Στο σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα, το οποίο είχε κατασκευασθεί εργαστηριακά όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, έγινε απόθεση νικελίου πάνω στην επιφάνειά του με κυκλική βολταμετρία (Κεφάλαιο 7.4).

Και στις δύο περιπτώσεις συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, η αύξηση βάρους του συνθέτου υλικού μετά τη διεργασία CVD ήταν της τάξης του 1%. Η μορφολογία των εναποθέσεων άνθρακα, που μελετάται μέσω SEM, παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 10.1.

9.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Από την αύξηση μάζας που μετρήθηκε κατά τη διεργασία της Χημικής Εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση, πιστοποιήθηκε ότι η σκόνη νικελίου είναι εξαιρετικό υπόστρωμα για την απόθεση νανοδομημένου άνθρακα, όπως πιστοποιήθηκε από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και την στοιχειακή ανάλυση μέσω EDAX. Επίσης, δεν διαπιστώθηκε εναπόθεση άνθρακα πάνω στο έλασμα νικελίου. Επιβεβαιώθηκε, λοιπόν, το βιβλιογραφικό δεδομένο που αναφέρει ότι παίζει καθοριστικό ρόλο η μορφή του υποστρώματος, ειδικά η κοκκομετρία σκόνης του υποστρώματος, για την τελική μορφή του νανοδομημένου άνθρακα.

Όσον αφορά τις ίνες άνθρακα παρουσιάζουν όλες ανεξαιρέτως αύξηση βάρους κατά την εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση. Σημειώνεται ότι οι πυρολυμένες ίνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση βάρους. Έχει διαπιστωθεί όμως ότι οι εμπορικές ίνες, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία και με ή χωρίς ηλεκτροαπόθεση νικελίου, παρουσιάζουν μία απώλεια μάζας κατά την πυρόλυση στους 1000° C της τάξεως του 2% (Κεφάλαιο 7.5). Οπότε λογικά εμφανίζεται μικρότερη η αύξηση της μάζας τους κατά τη διεργασία CVD, καθώς και αυτή η διεργασία εμπεριέχει τη διεργασία της πυρόλυσης. Συνοψίζοντας, όσον αφορά τις ίνες άνθρακα, ανεξάρτητα αν έχουν επεξεργαστεί ηλεκτροχημικά και με ποιες συνθήκες έχει γίνει η ηλεκτροαπόθεση του νικελίου πάνω σε αυτές, παρουσιάζουν όλες ανεξαιρέτως αύξηση μάζας κατά την εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση. Σχετικά με όλες τις ίνες άνθρακα, η πυρολυμένη ίνα άνθρακα P-5N-Ni10c παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση βάρους από την εναπόθεση άνθρακα (5.7 %), ενώ οι ίνες άνθρακα εμπορίου (χωρίς πυρόλυση) U-Ni10c και U-5N-Ni10a παρουσιάζουν την μικρότερη αύξηση βάρους (2.7 και 2.6 %).

Στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα, το σύνθετο C-C (χωρίς προηγούμενη απόθεση νικελίου) παρουσιάζει αύξηση βάρους κατά 1 %, ενώ το σύνθετο υλικό C-C-Ni50c παρουσιάζει αύξηση βάρους κατά 1.5 %. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα, τόσο μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου πάνω τους, όσο και χωρίς αυτήν, εμφανίζουν αποθέσεις άνθρακα μέσω CVD, που θα σχολιαστούν στο κεφάλαιο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Κεφ. 10.1).

9.5. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 9

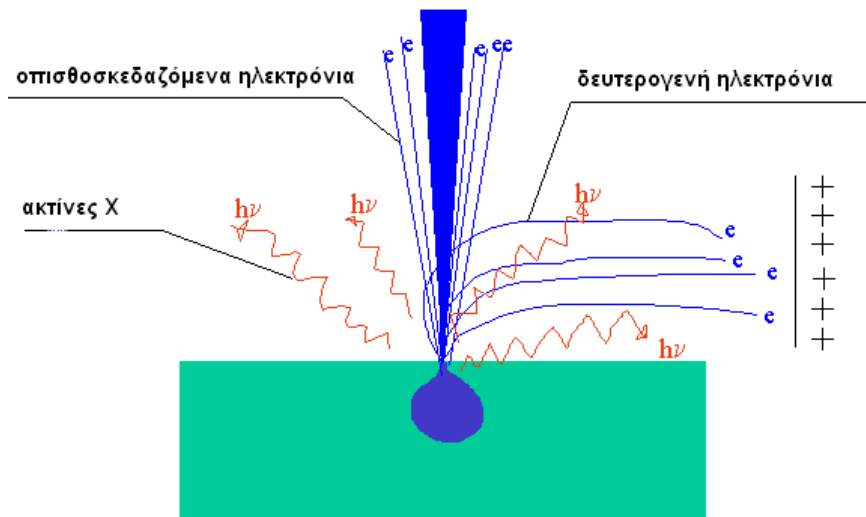
1. M. Seifi, D.K. Ross, A. Gianasi, *Carbon*, 45, 2007, 1871-1879.
2. H. Kind, J.-M. Bonard, L. Forro, K. Kern, K. Hernadi, L.-O. Nilsson, L. Schlapbach, *Langmuir*, 16, 2000, 6877-6883.
3. L. Delzeit, B. Chen, A. Cassell, R. Stevens, C. Nguyen, M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.*, 348, 2001, 368-374.
4. M. Meyyappan, Growth: CVD and PECVD, in *Carbon Nanotubes - Science and Applications* (ed. M. Meyyappan), CRC, Boca Raton, 2005, pp.100-110.
5. N.K. Reddy, J.-L. Meunier, S. Coulombe, *Mater. Lett.*, 60, 2006, 3761-3765.
6. H. Li, N. Zhao, C. He, C. Shi, X. Du, J. Li, Q. Cui, *Mater. Sci. Eng. A*, 476, 2008, 230-233.
7. Q. Zhang, J. Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur, *Comp. Sci. Tech.*, 69, 2009, 594-601.
8. M.P. Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzon, A.G. Runz and I.R. Ramos, *J. Catal.* 224, 2004, 197.
9. Q. Weizhong, L. Tang, W. Zhanwen, W. Fei L. Zhifei, L. Guohua, L. Yongdan, *General* 260, 2004, p. 223–228.
10. C.M. Chen, Y.M. Dai, J.G. Huang, J.M. Jehng *Carbon* 44, 2006, p. 1808–1820.

10. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

10.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Μικροανάλυση ακτίνων X (EDAX)

10.11. Μέθοδος

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, (SEM) η επιφάνεια ενός στερεού υλικού σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και λαμβάνεται μια ποικιλία σημάτων, η ανίχνευση των οποίων παράγει μια εικόνα ή μια στοιχειακή σύσταση του υλικού. Τα σήματα αυτά που παράγονται αποτελούν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και τις ακτίνες X [1] όπως φαίνονται στο Σχήμα 10/1.



Σχήμα 10/1. Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου / ύλης [1]

Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μια δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους, και τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους, ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος [1,2,3].

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια της πρωτογενούς δέσμης που «ανακλώνται» από άτομα του υλικού υπό γωνία 180° (ελαστική σκέδαση). Η αντίθεση φωτεινού – σκούρου στη λαμβανόμενη εικόνα καθορίζεται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων του υλικού και επομένως η εικόνα δείχνει την κατανομή διαφορετικών χημικών φάσεων στο υλικό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες και επομένως λαμβάνουμε πληροφορίες για τη σύσταση του υλικού που εξετάζεται. Επειδή αυτά τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από ένα βάθος στο υλικό (π.χ. μέχρι μερικά $1.5 \mu\text{m}$ ή και παραπάνω) και ορισμένα χάνοντας ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις παραμένουν στο στερεό, η ανάλυση της εικόνας δεν είναι τόσο καλή όσο αυτή που παράγουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV (μη ελαστική σκέδαση). Επειδή, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται από τα άτομα που καταλαμβάνουν την ανώτερη επιφάνεια του στερεού (50-500 Å) και παράγουν μια εύκολα ερμηνεύσιμη εικόνα της επιφάνειας. Η αντίθεση φωτεινού – σκούρου στην λαμβανόμενη εικόνα καθορίζεται από τη μορφολογία του υλικού. Εξαιτίας της μικρής διαμέτρου της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων μπορεί να ληφθεί μια εικόνα υψηλής ανάλυσης.

Η αλληλεπίδραση της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού προκαλεί μεταπτώσεις των ηλεκτρονιακών στοιβάδων, οι οποίες οδηγούν στην εκπομπή ακτίνων X (μη ελαστική σκέδαση). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X έχουν ενέργεια χαρακτηριστική του μητρικού στοιχείου. Η ανίχνευση και η μέτρηση της ενέργειας αυτής επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ή EDAX/ EDS). Η στοιχειακή ανάλυση EDS μπορεί να δώσει ταχεία ποιοτική, ή με επαρκή πρότυπα, ποσοτική ανάλυση της στοιχειακής σύστασης σε βάθος δειγματοληψίας (sampling depth) 1-2 μm.

Ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το υλικό ακτίνες X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στοιβάδα κατά την έξοδό τους από το υλικό [1,2,4].

10.12. Πειραματική διαδικασία

Οι ίνες άνθρακα κολλήθηκαν κατά τη διαμήκη διεύθυνσή τους σε κατάλληλο υποδοχέα με ταινία άνθρακα και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της εταιρίας FEI, μοντέλο Quanta 200, σε συνθήκες υψηλού κενού και υψηλής τάσης (ως επί το πλείστον 25 KV). Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων μέσω Μικροανάλυσης Ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), χρησιμοποιώντας το λογισμικό: XT Microscope Control, 2.11, 2001 FEI Company.

10.13. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

10.131. Γενική περιγραφή της εφαρμογής του SEM στις ίνες άνθρακα

Κατά την μελέτη των ινών άνθρακα με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης των ινών άνθρακα, επιδιώχθηκε να αξιολογηθεί η ομοιομορφία της απόθεσης του νικελίου, καθώς επίσης να προσδιορισθεί η μορφολογία των αποθέσεων πάνω στην ίνα. Για τον λόγο αυτό, για όλες τις ίνες άνθρακα, οι οποίες είχαν υποστεί διαφορετική επεξεργασία (ηλεκτροχημική επεξεργασία ή/και ηλεκτροαπόθεση νικελίου), ελήφθη ικανός αριθμός φωτογραφιών, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Επιδιώχθηκε να γίνεται πλήρης σάρωση ολόκληρης της επιφάνειας της εξεταζόμενης ίνας (δοκιμίου), ώστε να εκτιμηθεί ποιοτικά η ομοιομορφία της απόθεσης του νικελίου.

Πέραν των φωτογραφιών που ελήφθησαν για διάφορες μεγεθύνσεις για τις εξεταζόμενες ίνες άνθρακα, έγινε και ποσοτικός προσδιορισμός, δηλαδή στοιχειακή ανάλυση μέσω Μικροανάλυσης Ακτίνων X (EDAX). Για συγκεκριμένη μεγέθυνση έγινε χαρτογράφηση μιας περιοχής της επιφάνειας των ινών άνθρακα (συμβολισμός: map) με την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυσή της. Επιπλέον, όπου κρινόταν αναγκαίο, ελήφθησαν και σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (συμβολισμός: spot), προκειμένου κυρίως να ταυτοποιηθούν τα φωτεινά σημεία της φωτογραφίας, τα οποία διαπιστώθηκε ότι συνήθως ήταν αποτεθειμένο νικέλιο.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσής τους, δίνεται σε % κατά βάρος (% κ. β., % wt.) και σε % κατά ατομικό βάρος (% ατ.β., % at.), όπου το τελευταίο μπορεί να συσχετισθεί με τα αποτελέσματα της μεθόδου Φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS).

Κατόπιν προκαταρκτικής μελέτης για διάφορες μεγεθύνσεις επελέγη η μεγέθυνση x400 ως αντιπροσωπευτική για την μελέτη της επιφάνειας των ινών άνθρακα. Ακολουθήθηκε συστηματικά η εξής ενιαία διαδικασία, για όλες τις περιπτώσεις των ινών άνθρακα και των συνθέτων υλικών: για κάθε ίνα άνθρακα (ή δοκίμιο συνθέτου υλικού) που μελετήθηκε μέσω SEM ελήφθησαν τουλάχιστον τέσσερις φωτογραφίες με μεγέθυνση x400, σε διαφορετικές περιοχές του προς εξέταση υλικού, όπου και έγινε ανάλυση map. Κατόπιν υπολογίστηκε η μέση τιμή του ποσοστού % wt και % at για τα στοιχεία που προέκυψαν από την ανάλυση EDAX. Από τις αναλύσεις EDAX υπολογίσθηκαν οι μέσες τιμές των ποσοστών % wt ή % at των στοιχείων, καθώς και η τυπική απόκλιση (standard deviation) της μέσης τιμής της εκατοστιαίας στοιχειακής ανάλυσης, η οποία υπολογίζεται από τον τύπο:

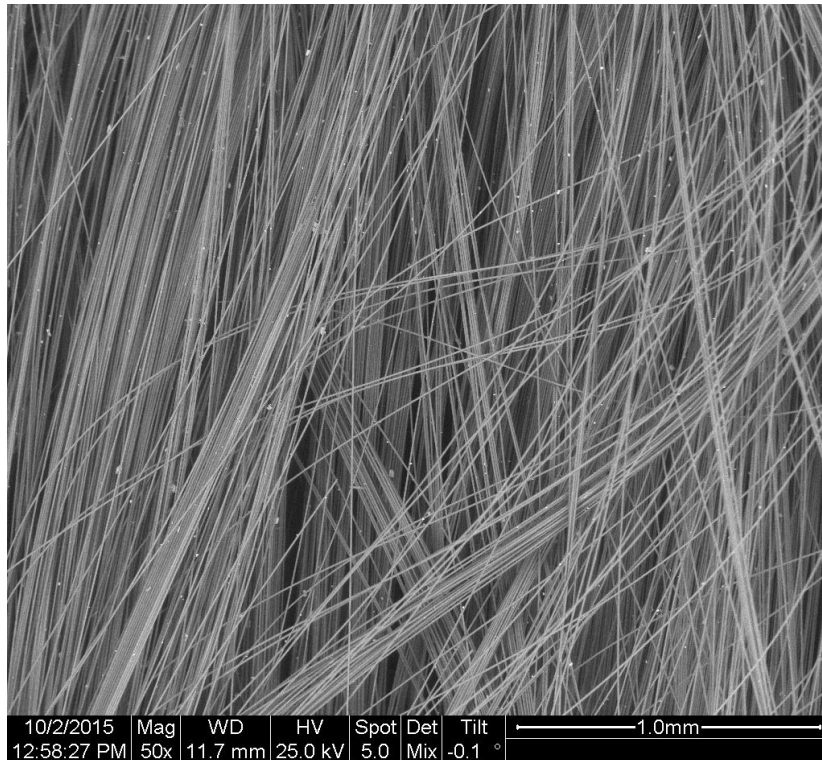
$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}.$$

όπου:

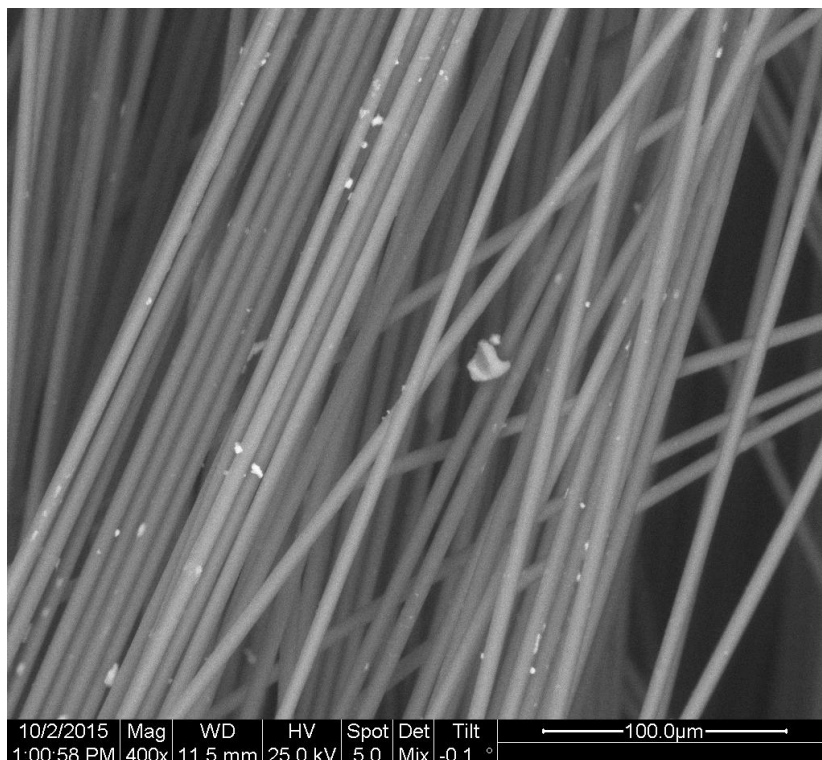
s: τυπική απόκλιση, N: πλήθος μετρήσεων, x_i : τιμή μέτρησης, \bar{x} : η μέση τιμή των μετρήσεων.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα Σχήματα 10.1/2 – 10.1/7, που αφορούν φωτογραφίες από το SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις μίας αντιπροσωπευτικής περίπτωσης ίνας άνθρακα. Συγκεκριμένα επιλέχθηκε η πυρολυμένη ίνα άνθρακα, χωρίς οξείδωση, στην οποία έχει γίνει απόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας, με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους στο εύρος δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V (κωδικός ίνας άνθρακα: P-Ni50c).

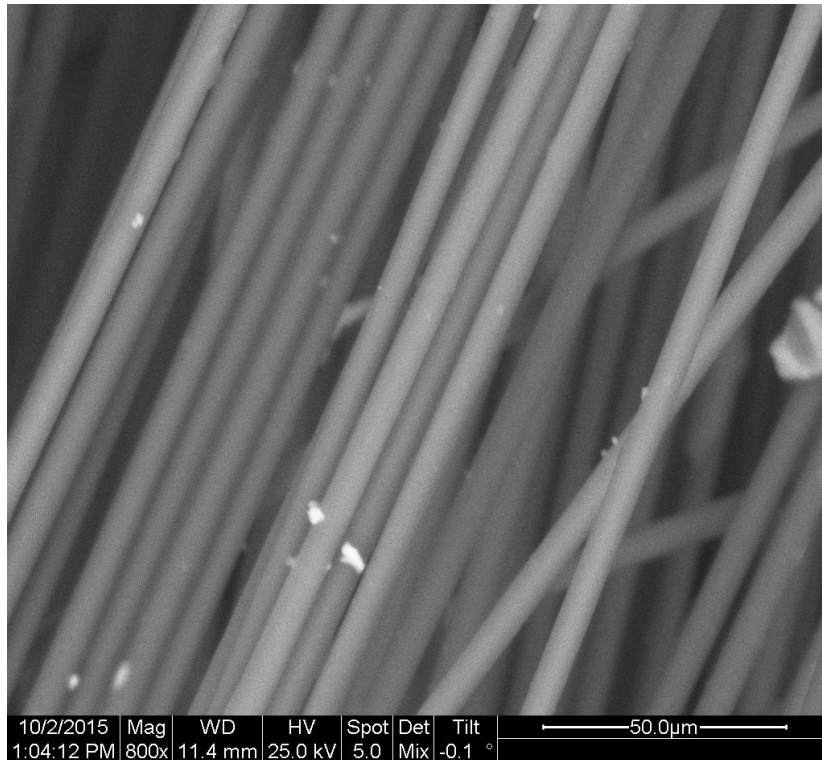
Ακολούθως παρατίθεται επίσης ο Πίνακας 10.1/1 με τις στοιχειακές αναλύσεις “map” σε διαφορετικές περιοχές της συγκεκριμένης ίνας άνθρακα, P-Ni50c.



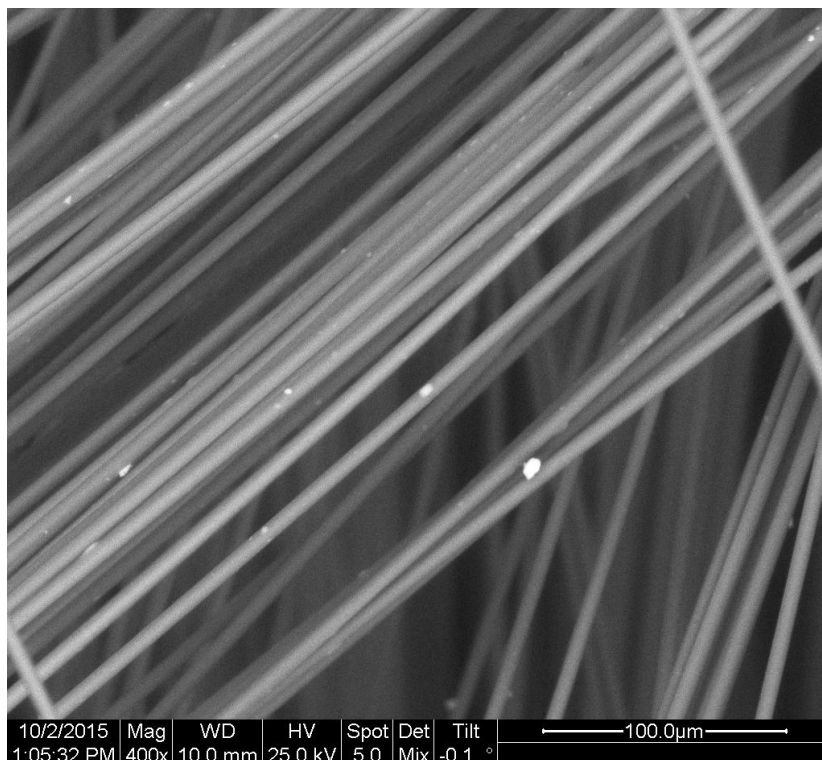
Σχήμα 10.1/2. Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση x50 της πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους (P-Ni50c).



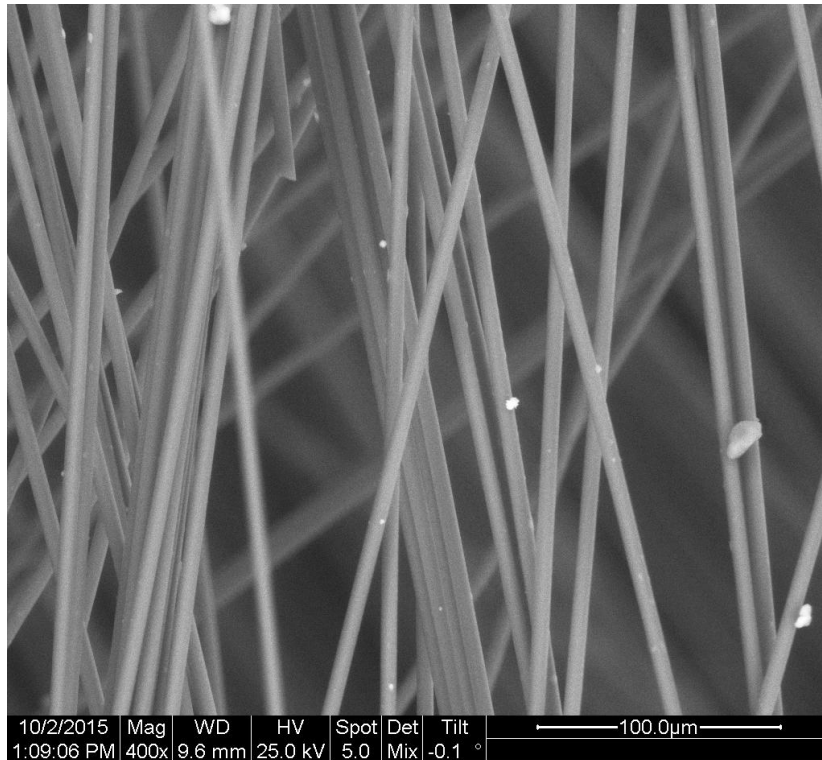
Σχήμα 10.1/3. Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση x400 της πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους (P-Ni50c).



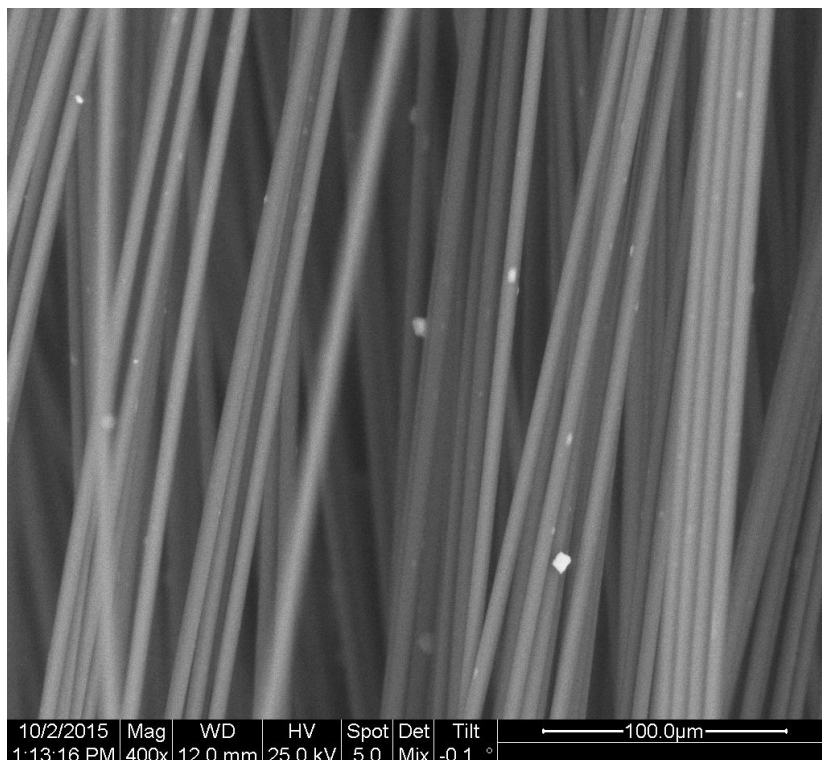
Σχήμα 10.1/4. Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση x800 της πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους (P-Ni50c).



Σχήμα 10.1/5. Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση x400 της πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους (P-Ni50c).



Σχήμα 10.1/6. Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση x400 της πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους (P-Ni50c).



Σχήμα 10.1/7. Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση x400 της πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους (P-Ni50c).

Από τις φωτογραφίες SEM παρατηρείται ότι η ίνα αποτελείται από μεγάλο αριθμό μονοϊνιδίων (monofilaments), μερικά από τα οποία έχουν χάσει τον προσανατολισμό τους (Σχ. 10.2), λόγω της επεξεργασίας μέσω διαλύματος κατά την κυκλική βολταμετρία για την απόθεση νικελίου. Με βάση την κλίμακα της φωτογραφίας, η διάμετρος του ινιδίου μπορεί να υπολογισθεί περίπου στα 7 μm, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στις φωτογραφίες SEM παρατηρούνται τα μονοϊνίδια, από τα οποία αποτελείται η ίνα άνθρακα.

Η μικρή μεγέθυνση (x50) (Σχήμα 10.1/2) είναι κατάλληλη ώστε να έχει κανείς μια γενικότερη εικόνα της επιφάνειας της ίνας άνθρακα, δηλαδή της επιφάνειας των μονοϊνιδίων, από τα οποία αποτελείται αυτή. Οι μεγαλύτερες μεγεθύνσεις είναι κατάλληλες για τη μελέτη των λεπτομερειών της επιφάνειας των ινών άνθρακα και των αποθέσεων νικελίου. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα φωτεινά σημεία είναι νικέλιο, με μέγεθος διαμέτρου κάτω από 2 μm (52%), ανάμεσα σε 2 μm και 5 μm (38%) και πάνω από 5 μm (10%) [από το Σχήμα 10.1/3]. Όσον αφορά στη μορφολογία του αποθεμένου νικελίου, αξίζει να σημειωθεί ότι πέραν των σφαιρικών υπάρχουν και ελλειψοειδείς αποθέσεις με μικρή απόκλιση από τα σφαιρικά.

Πίνακας 10.1/1. Στοιχειακή ανάλυση τεσσάρων περιοχών map της ίνας P-Ni50c και μέσες τιμές, με την τυπική απόκλιση τους σε παρένθεση.

Wt %					
Στοιχείο	map x400	map x400	map x400	map x400	Μέση τιμή
C	93.73	94.17	92.81	95.1	93.95 (± 0.95)
O	4.31	3.89	5.89	3.23	4.33 (± 1.13)
Cl	0.53	0.51	0.29	0.45	0.45 (± 0.10)
Ni	1.43	1.43	1.01	1.22	1.27 (± 0.20)
Σύνολο	100	100	100	100	100.00

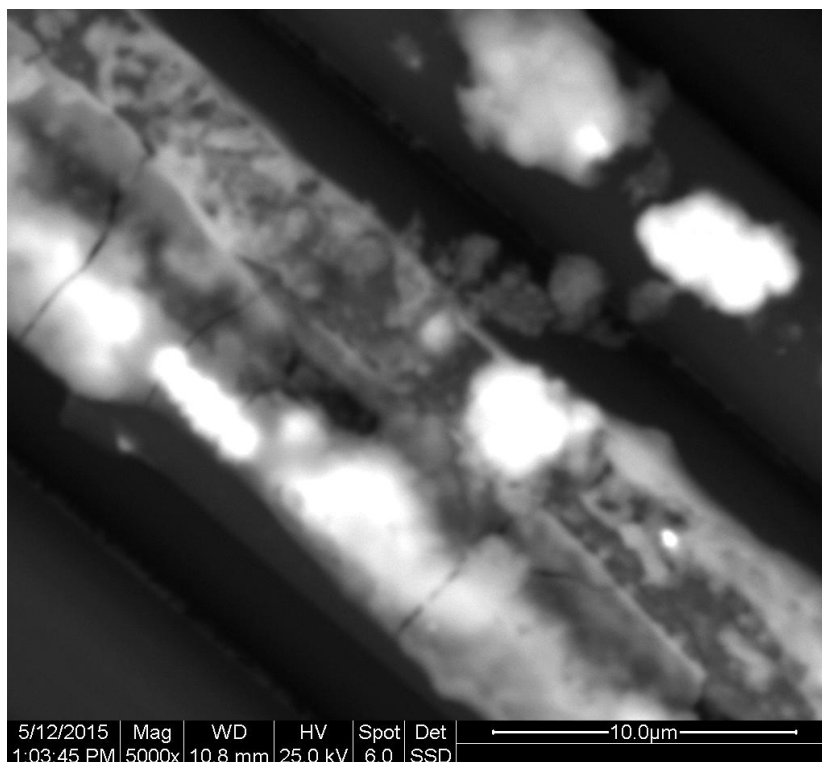
Από τη στοιχειακή ανάλυση (βλ. Πίνακας 10.1/1) αξίζει να σχολιαστεί:

Το οξυγόνο είναι της τάξεως του 4.5 % στην παρούσα ίνα άνθρακα. Οξυγόνο ανιχνεύεται και στην εμπορική ίνα άνθρακα (βλ. Πίνακα 10.1/3), αλλά παραμένει και μετά την πυρόλυση στην πυρολυμένη ίνα, γεγονός που αποδίδεται στην προσρόφηση οξυγόνου κατά την απομάκρυνσή τους από τον φούρνο πυρόλυσεως, αλλά και στο γεγονός ότι χρησιμοποιείται άζωτο βιομηχανικής καθαρότητας, όπως επίσης λόγω πιθανής απώλειας στεγανότητας στον φούρνο πυρόλυσης.

Το νικέλιο στην ίνα P-Ni50c είναι σε μικρό ποσοστό, το οποίο ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η συγκεκριμένη ίνα υπέστη ηλεκτροαπόθεση μέσω κυκλικής βολταμετρίας στο μικρότερο χρόνο (50 min, βλ. Πίνακας 7/1).

Το χλώριο ανιχνεύεται στην ανάλυση EDAX, δηλαδή συγκεντρώνεται ένα ποσοστό χλωρίου πάνω στις ίνες άνθρακα, προερχόμενο από τον ηλεκτρολύτη χλωριούχο νικέλιο, παρά τις εκπλύσεις μετά το πέρας της ηλεκτροαπόθεσης. Σημειώνεται ότι το ποσοστό νικελίου που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πολύ χαμηλό και πλησιάζει πολύ αυτό του χλωρίου, δεν αφορά τη μορφή του ιόντος ως NiCl₂. Επιπλέον στις περισσότερες περιπτώσεις (βλ. παρακάτω συγκεντρωτικός Πίνακας 10.1/3) των επεξεργασμένων ινών άνθρακα το ποσοστό χλωρίου είναι πολύ μικρό, ενώ το ποσοστό νικελίου είναι γενικώς μεγαλύτερο της συγκεκριμένης περιπτώσεως. Παρατίθεται για τον λόγο αυτό μια χαρακτηριστική φωτογραφία x5000 (Σχήμα 10.1/8) με την ανάλυση spot (Πίνακας 10.1/2) στο φωτεινό σημείο που εμφανίζεται πάνω στην ίνα άνθρακα με κωδικό ίνας άνθρακα: U-5N-Ni10a, όπου

γίνεται σαφές ότι το νικέλιο είναι σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από αυτό του χλωρίου.



Σχήμα 10.1/8. Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση x5000 της ίνας άνθρακα εμπορίου μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στην περιοχή +0.6 V → -1.25 V → +0.6 V με ταχύτητα 10 mV/s για 10 κύκλους (U-5N-Ni10a)

Πίνακας 10.1/2. Στοιχειακή ανάλυση EDAX σε σημείο spot (x5000, Σχήμα 10.1/8) της ίνας U-5N-Ni10a.

Στοιχείο	% wt.	% at.
C	52.20	82.41
O	0.66	0.78
Cl	7.01	3.75
Ca	0.62	0.29
Ni	39.52	12.77

Σημειώνεται επίσης ότι οι συγκρίσεις της αποθέσεως νικελίου με βάση το EDAX θα γίνουν για το % κ.β. για το αποτιθέμενο νικέλιο.

10.132. Συγκεντρωτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης EDAX των ινών άνθρακα

Θεωρείται σκόπιμο να παρατεθεί εξ αρχής ο συγκεντρωτικός πίνακας της στοιχειακής ανάλυσης (Πίνακας 10.1/3) για όλες τις ίνες άνθρακα ώστε να υπάρχει μια συνολική εκτίμηση της επιδράσεως των συνθηκών επεξεργασίας στο ποσοστό % αποθέσεως του νικελίου.

Πίνακας 10.1/3. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης των μη πυρολυμένων ή πυρολυμένων ιών άνθρακα, επεξεργασμένων και μη επεξεργασμένων ηλεκτροχημικά, με ηλεκτροαπόθεση νικελίου και / ή εναπόθεση άνθρακα με CVD (μέσες τιμές).

Ομάδα ιών άνθρακα / Υπο- ομάδα	Κωδικός ιών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX				
		% wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
I/1 (μη πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	α. U	94.58	5.42	-	-	-
	β1. U-Ni10c	91.38	5.45	1.27	1.91	-
	β2. U-Ni50c	92.88	5.42	0.70	1.00	-
	β3. U-Ni10a	92.94	5.42	0.53	0.99	Ca: 0.12
	γ1. U-Ni10c-CVD	88.21	6.03	0.04	5.71	-
	γ2. U-Ni50c-CVD	93.17	4.79	0.23	1.82	-
I/2 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. U-5N	94.46	5.54	-	-	-
	β1. U-5N-Ni10c	92.06	5.94	0	2.00	-
	β2. U-5N-Ni-50c	91.81	5.6	1.22	0.99	Cu: 0.38
	β3. U-5N-Ni10a	89.87	5.64	0.94	3.24	Ca: 0.30
	γ1. U-5N-Ni10c-CVD	94.22	4.75	0.02	1.01	-
	γ2. U-5N-Ni50c-CVD	-	-	-	-	-
I/3 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. U-5W	90.71	9.29	-	-	-
	β1. U-5W-Ni10c	82.37	9.75	2.69	5.19	-
	β2. U-5W-Ni50c	87.81	9.5	0.99	1.35	Cu: 0.35
II/1 (πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	α. P	95.76	4.25	-	-	-
	β1. P-Ni10c	4.59	4.5	2.62	88.29	-
	β2. P-Ni50c	93.95	4.33	0.45	1.27	-
	β3. P-Ni10a	91.85	4.5	1.21	1.22	K: 0.53, Ca: 0.69
	γ1. P-Ni10c-CVD	85.83	5.04	0	9.13	-

Π/2 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. P-5N	94.90	5.10	-	-	-
	β1. P-5N-Ni10c	4.25	5.78	1.35	88.62	-
	β2. P-5N-Ni50c	85.22	5.64	1.74	2.42	Cu: 4.98
	β3. P-5N-Ni10a	91.6	5.84	0.85	1.47	Si: 0.18, Ca: 0.06
	γ1. P-5N-Ni10c-CVD	94.47	3.06	0	2.48	-
	γ2. P-5N-Ni50c-CVD	-	-	-	-	-
Π/3 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. P-5W	90.99	9.01	-	-	-
	β1. P-5W-Ni10c	3.72	9.00	1.78	85.50	-
	β2. P-5W-Ni50c	74.67	9.40	3.73	4.09	Si 0.02, S 0.05, K 0.16, Cu 7.88
	β3. P-5W-Ni10a	84.91	9.12	3.87	1.94	Ca 0.16
	γ1. P-5W-Ni10c-CVD	95.04	2.03	0	2.93	-
Π/4 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού) (με 96% w/w θειικό οξύ)	α. P-96M	93.06	5.81	-	-	S: 1.13
	β1. P-96M-Ni10c	90.24	6.00	1.29	2.35	Ca 0.12
	β3. P-96M-Ni10a	90.07	5.89	1.82	2.22	-

Προκειμένου να απαντηθούν τα συγκεκριμένα ερωτήματα που ετέθησαν στον Σκοπό της διδακτορικής διατριβής γίνεται καταχώριση της επεξεργασίας των ιών με κριτήρια:

1. τη πυρόλυση ή μη,
2. την ηλεκτροχημική επεξεργασία (και συνθήκες) ή μη και
3. την απόθεση νικελίου.

Για τον λόγο αυτό οι ίνες άνθρακα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 10.1/3 και όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα Κεφάλαια της διατριβής, χωρίζονται κατ' αρχήν σε δύο ομάδες: Ομάδα I: ίνες άνθρακα εμπορίου (U), Ομάδα II: ίνες άνθρακα πυρολυμένες (P).

Κατόπιν σε περίπτωση μη επεξεργασίας των ιών άνθρακα με θειικό οξύ μέσω κυκλικής βολταμετρίας δημιουργείται η Υπο-ομάδα I/1 και II/1 για μη πυρολυμένες και πυρολυμένες αντίστοιχα. Όταν όμως οι ίνες άνθρακα επεξεργάζονται σε στενό πεδίο δυναμικού σε θειικό οξύ 5% κ.β., τότε οι ίνες ομαδοποιούνται στην Υπο-ομάδα I/2 και II/2 για μη πυρολυμένες και πυρολυμένες αντίστοιχα. Ομοίως για την ηλεκτροχημική επεξεργασία σε ευρύ πεδίο δυναμικού, δημιουργούνται οι Υπο-ομάδες I/3 και II/3 για μη πυρολυμένες και πυρολυμένες αντίστοιχα. Τέλος, για την επεξεργασία με πυκνό θειικό οξύ σε ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού η ομάδα αυτή των πυρολυμένων ιών άνθρακα εντάσσεται στην Υπο-ομάδα II/4.

Μέσα σε κάθε υπο-ομάδα, πλέον, παρατηρούνται τρεις βασικές διαφοροποιήσεις με βάση τις διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (Ni10c, Ni50c ή Ni10a, όπως έχει αναπτυχθεί στο Κεφάλαιο 7). Οι ίνες άνθρακα οι οποίες έχουν υποστεί την ηλεκτροαπόθεση νικελίου χαρακτηρίζονται με το γράμμα β και συγκεκριμένα β1. για τις συνθήκες απόθεσης νικελίου Ni10c, β2. για τις συνθήκες απόθεσης νικελίου Ni50c και β3. για τις συνθήκες απόθεσης νικελίου Ni10a. Οι προηγούμενες ίνες όταν υφίστανται την τελευταία διεργασία της Χημικής Εναπόθεσης άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση, χαρακτηρίζονται αντιστοίχως γ1, γ2 και γ3.

Ακολούθως η παράθεση των φωτογραφιών SEM γίνεται με βάση αυτή την καταχώριση σε ομάδες.

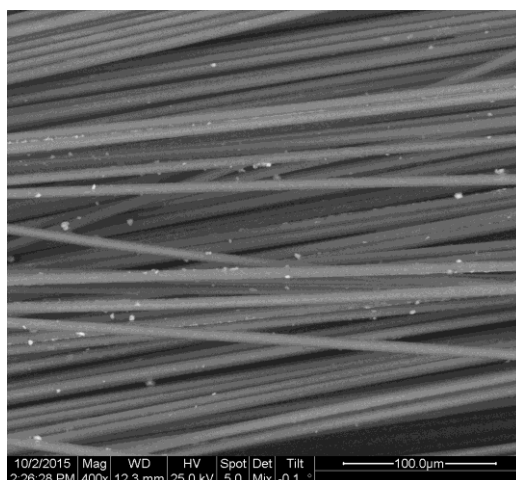
10.133. Συγκριτική παράθεση φωτογραφιών SEM των επεξεργασμένων ιών άνθρακα

Στα Σχήματα 10.1/19 με 10.1/28 παρατίθενται οι φωτογραφίες SEM με βάση την καταχώριση των ιών άνθρακα σε ομάδες της στοιχειακής ανάλυσης του Πίνακα 10.1/3.

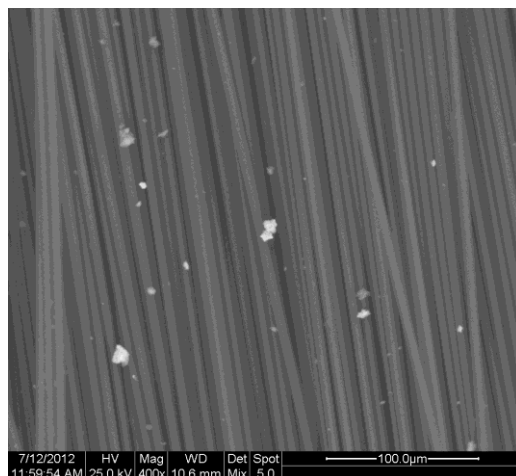
Η παράθεση των φωτογραφιών SEM εδώ αφορά μια μεγέθυνση (π.χ. x400) που επιλέγεται λόγω του μεγάλου αριθμού των φωτογραφιών, εκτός κάποιων περιπτώσεων που κρίνεται χρήσιμο να δοθεί μεγαλύτερη μεγέθυνση. Οι φωτογραφίες κάθε υπο-ομάδας ιών άνθρακα συνοδεύονται από έναν Πίνακα EDAX που αντιστοιχεί στις περιπτώσεις αυτές των ιών άνθρακα.

ΟΜΑΔΑ Ι: Μη πυρολυμένες CF

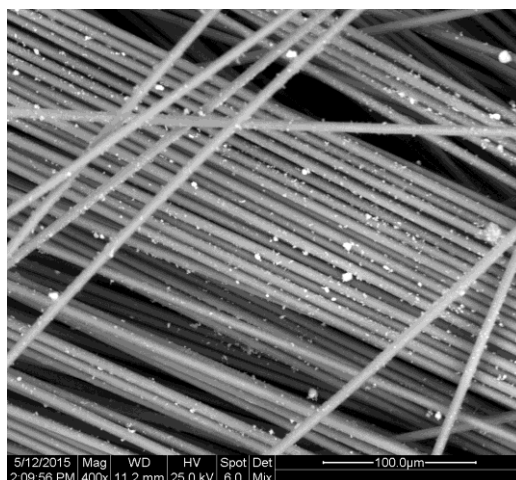
Υπο-ομάδα I/1:



Σχήμα 10.1/9. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα U-Ni10c.



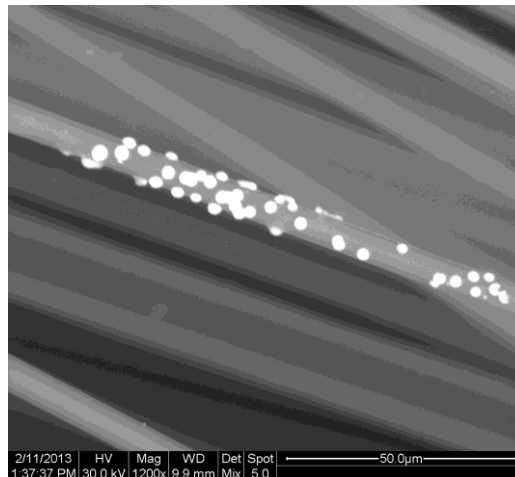
Σχήμα 10.1/10. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα U-Ni50c.



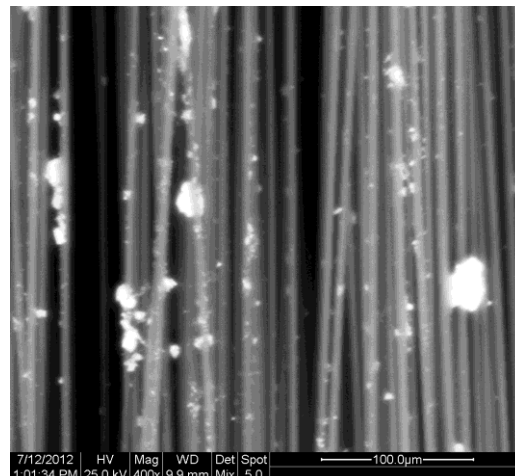
Σχήμα 10.1/11. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα U-Ni10a.

Ομάδα ινών άνθρακα / Υπο- ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX % wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
I/1 (μη πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	α. U	94.58	5.42	-	-	-
	β1. U-Ni10c	91.38	5.45	1.27	1.91	-
	β2. U-Ni50c	92.88	5.42	0.70	1.00	-
	β3. U-Ni10a	92.94	5.42	0.53	0.99	Ca: 0.12

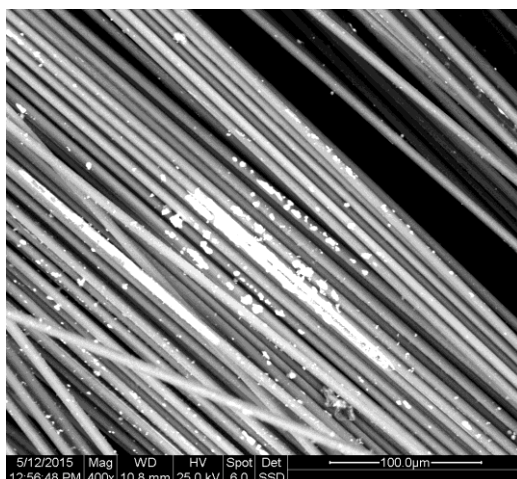
Υπο-ομάδα I/2:



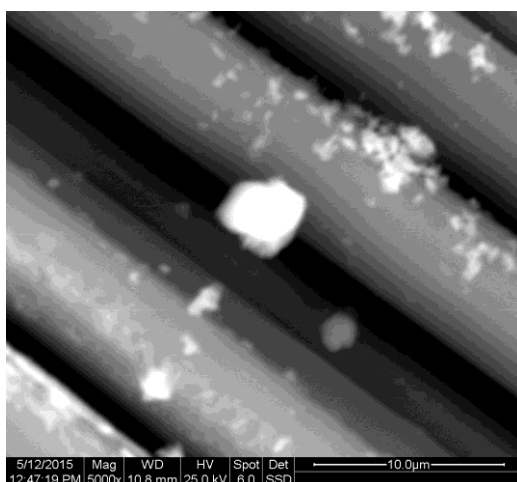
Σχήμα 10.1/12. Φωτογραφία SEM x1200 για την ίνα U-5N-Ni10c.



Σχήμα 10.1/13. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα U-5N-Ni50c.



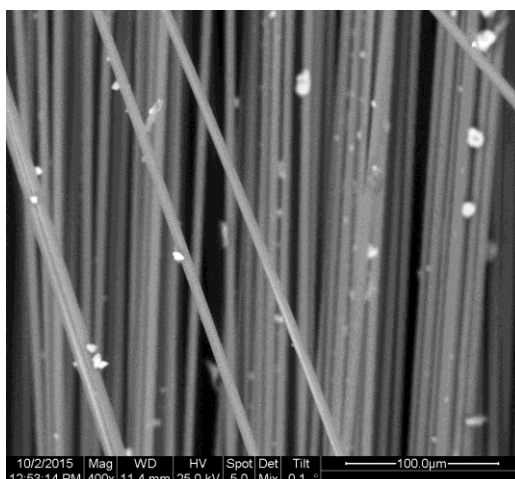
Σχήμα 10.1/14. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα U-5N-Ni10a.



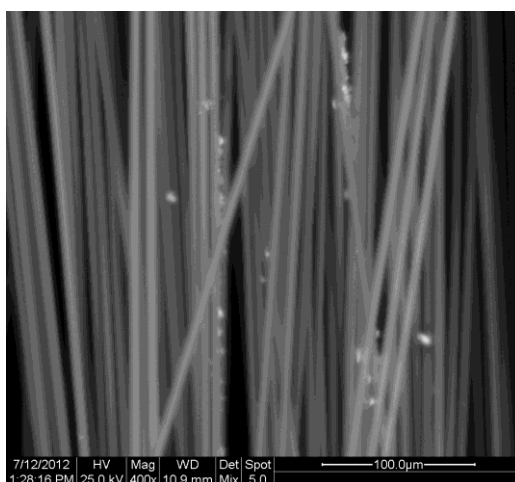
Σχήμα 10.1/15. Φωτογραφία SEM x5000 για την ίνα U-5N-Ni10a.

Ομάδα ιών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ιών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX % wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
I/2 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. U-5N	94.46	5.54	-	-	-
	β1. U-5N- Ni10c	92.06	5.94	0	2.00	-
	β2. U-5N-Ni- 50c	91.81	5.6	1.22	0.99	Cu: 0.38
	β3. U-5N- Ni10a	89.87	5.64	0.94	3.24	Ca: 0.30

Υπο-ομάδα I/3:



Σχήμα 10.1/16. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα U-5W-Ni10c.

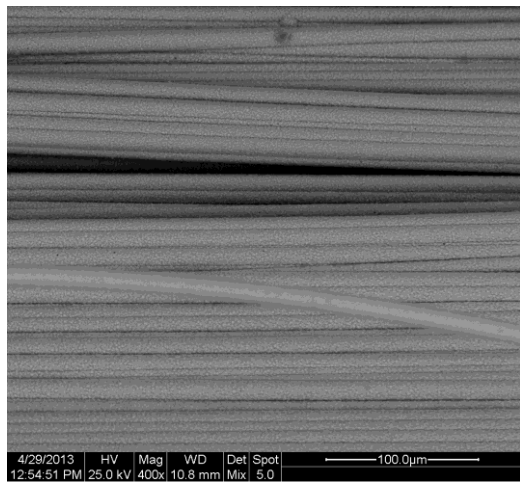


Σχήμα 10.1/17. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα U-5W-Ni50c.

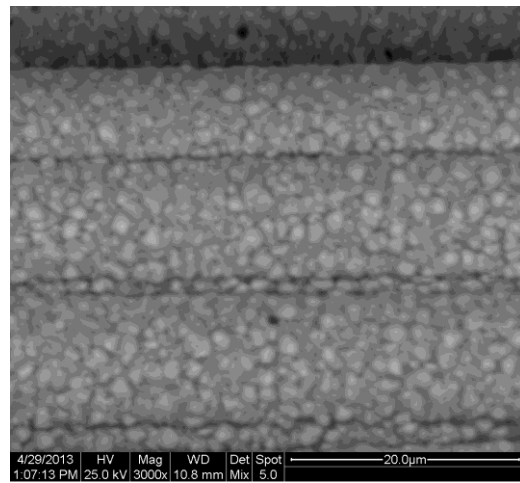
Ομάδα ινών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX % wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
I/3 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>ευρύ</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. U-5W	90.71	9.29	-	-	-
	β1. U-5W-Ni10c	82.37	9.75	2.69	5.19	-
	β2. U-5W-Ni50c	87.81	9.5	0.99	1.35	Cu: 0.35

ΟΜΑΔΑ II: Πυρολυμένες CF

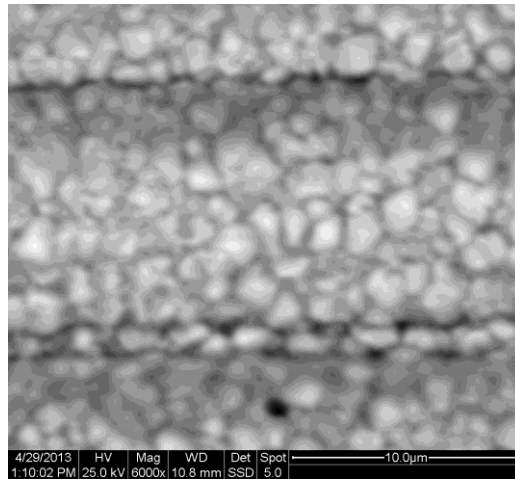
Υπο-ομάδα II/1:



(a)

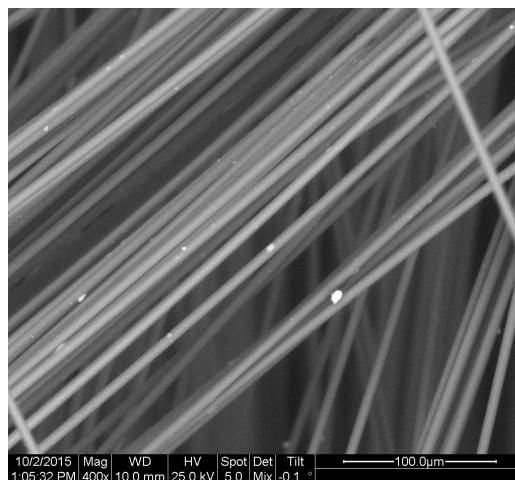


(b)

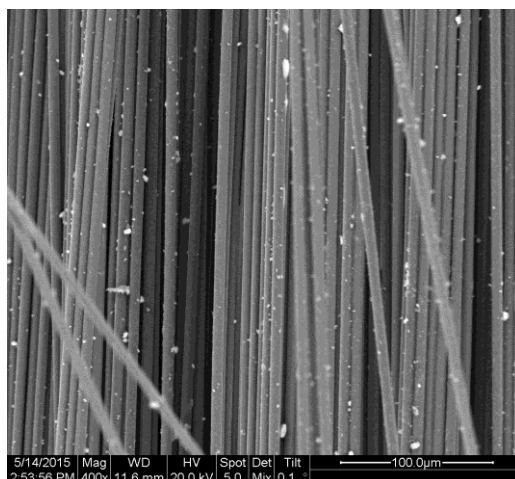


(c)

Σχήμα 10.1/18. Φωτογραφία SEM (a) x400, (b) x3000, (c) x6000 για την ίνα P-Ni10c.



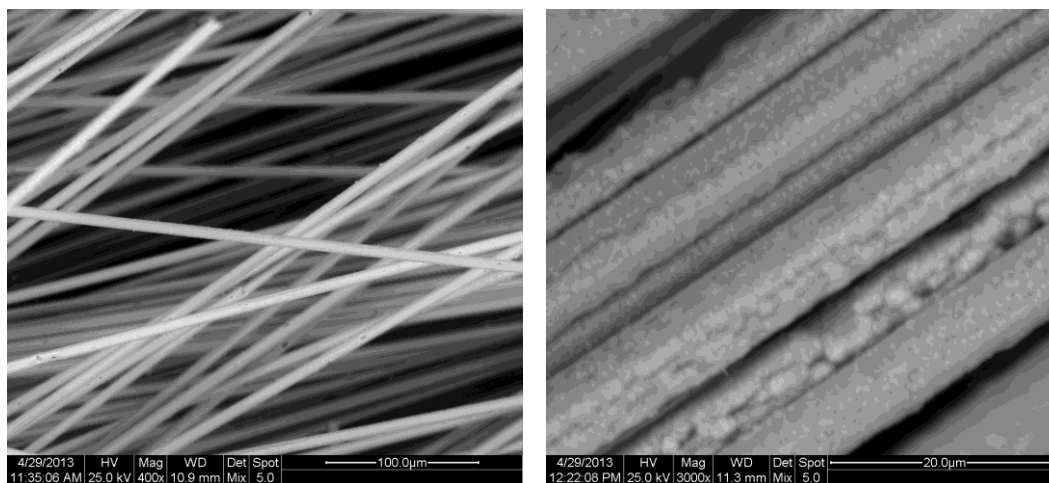
Σχήμα 10.1/19. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα P-Ni50c.



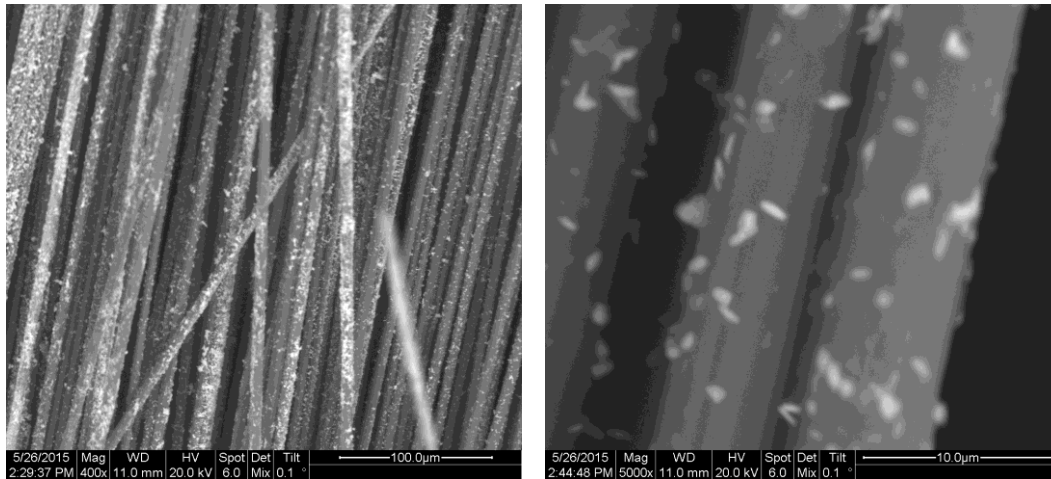
Σχήμα 10.1/20. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα P-Ni10a.

Ομάδα ινών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX % wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
Π/1 (πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	α. P	95.76	4.25	-	-	-
	β1. P-Ni10c	4.59	4.5	2.62	88.29	-
	β2. P-Ni50c	93.95	4.33	0.45	1.27	-
	β3. P-Ni10a	91.85	4.5	1.21	1.22	K: 0.53, Ca: 0.69

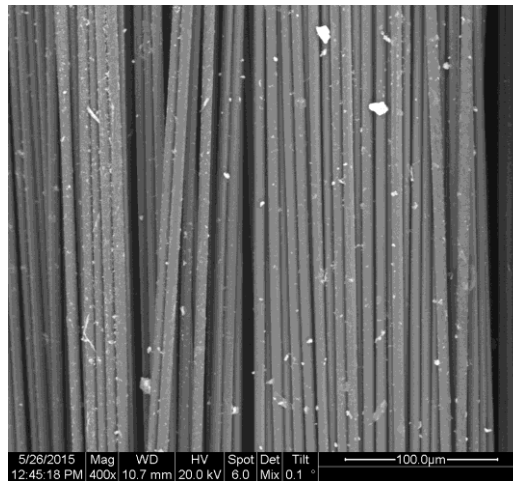
Υπο-ομάδα Π/2:



Σχήμα 10.1/21. Φωτογραφία SEM x400 και x3000 για την ίνα P-5N-Ni10c.



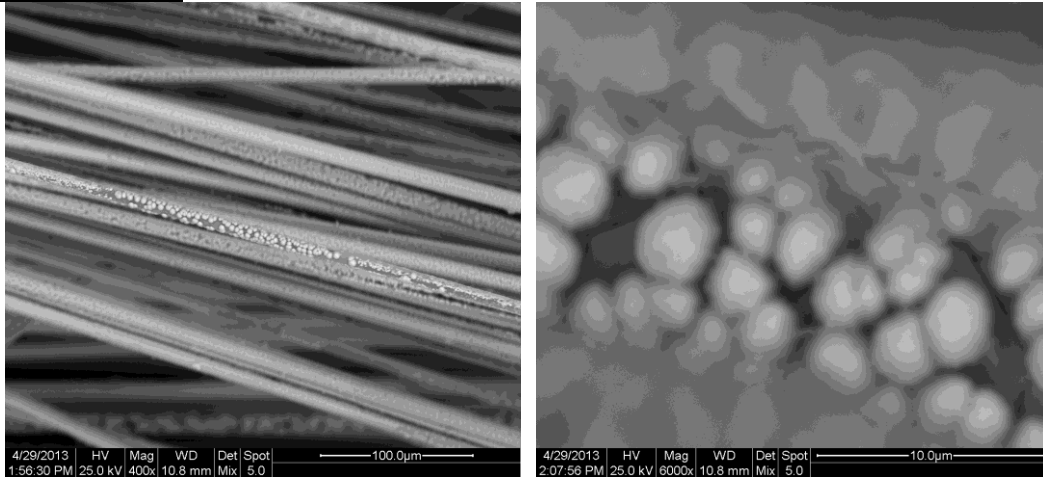
Σχήμα 10.1/22. Φωτογραφία SEM x400 και x5000 για την ίνα P-5N-Ni50c.



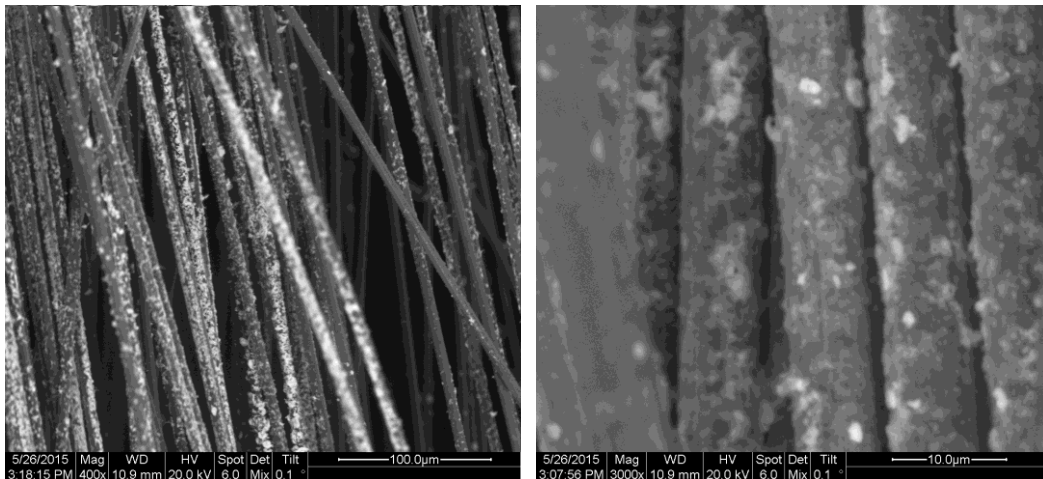
Σχήμα 10.1/23. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα P-5N-Ni10a.

Ομάδα ιών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ιών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX % wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
Π/2 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α. P-5N	94.90	5.10	-	-	-
	β1. P-5N-Ni10c	4.25	5.78	1.35	88.62	-
	β2. P-5N-Ni50c	85.22	5.64	1.74	2.42	Cu: 4.98
	β3. P-5N-Ni10a	91.6	5.84	0.85	1.47	Si: 0.18, Ca: 0.06

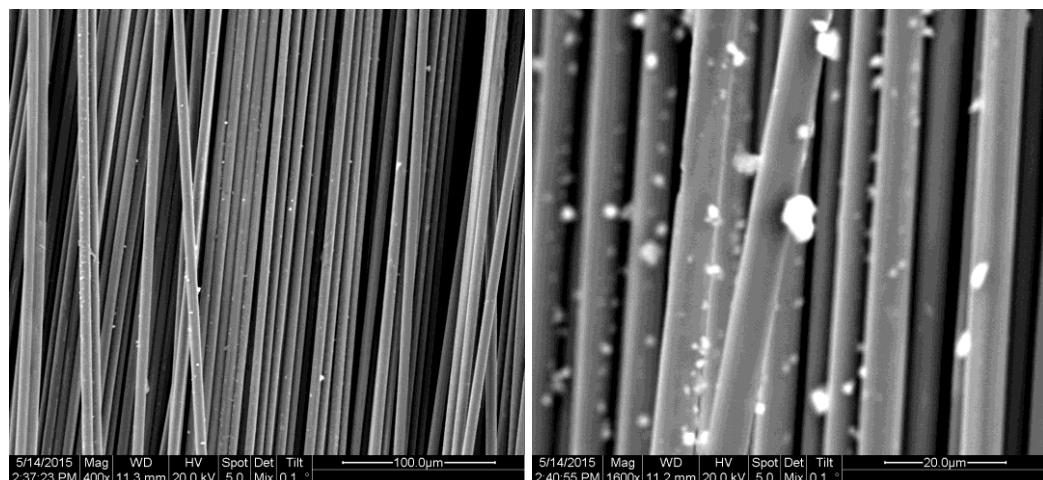
Υπο-ομάδα II/3:



Σχήμα 10.1/24. Φωτογραφία SEM x400 και x6000 για την ίνα P-5W-Ni10c.



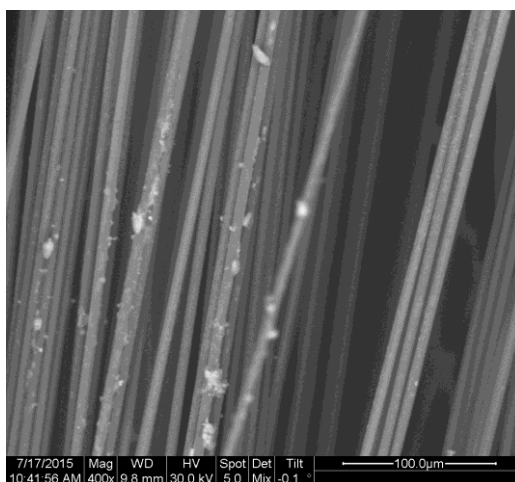
Σχήμα 10.1/25. Φωτογραφία SEM x400 και x3000 για την ίνα P-5W-Ni50c.



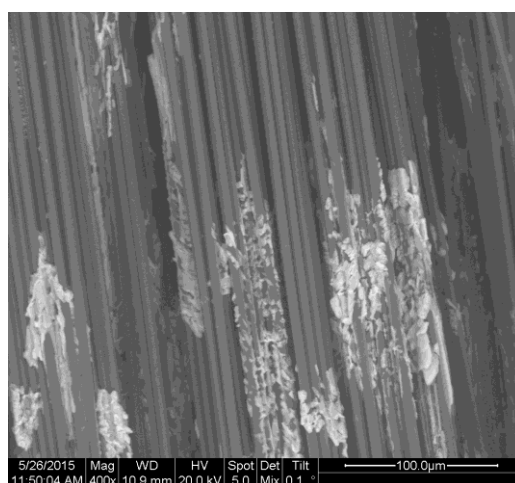
Σχήμα 10.1/26. Φωτογραφία SEM x400 και x16000 για την ίνα P-5W-Ni10a.

Ομάδα ιών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ιών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX % wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
Π/3 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	α P-5W	90.99	9.01	-	-	
	β1. P-5W- Ni10c	3.72	9.00	1.78	85.50	-
	β2. P-5W- Ni50c	74.67	9.40	3.73	4.09	Si 0.02, S 0.05, K 0.16, Cu 7.88
	β3. P-5W- Ni10a	84.91	9.12	3.87	1.94	Ca 0.16

Υπο-ομάδα Π/4:



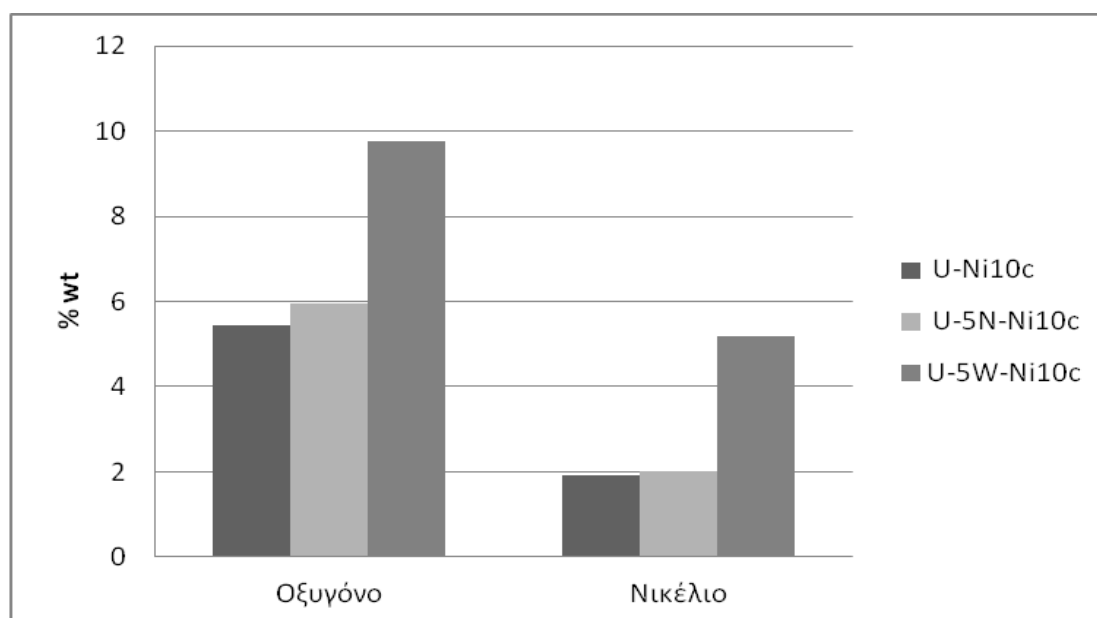
Σχήμα 10.1/27. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα P-96N-Ni10c.



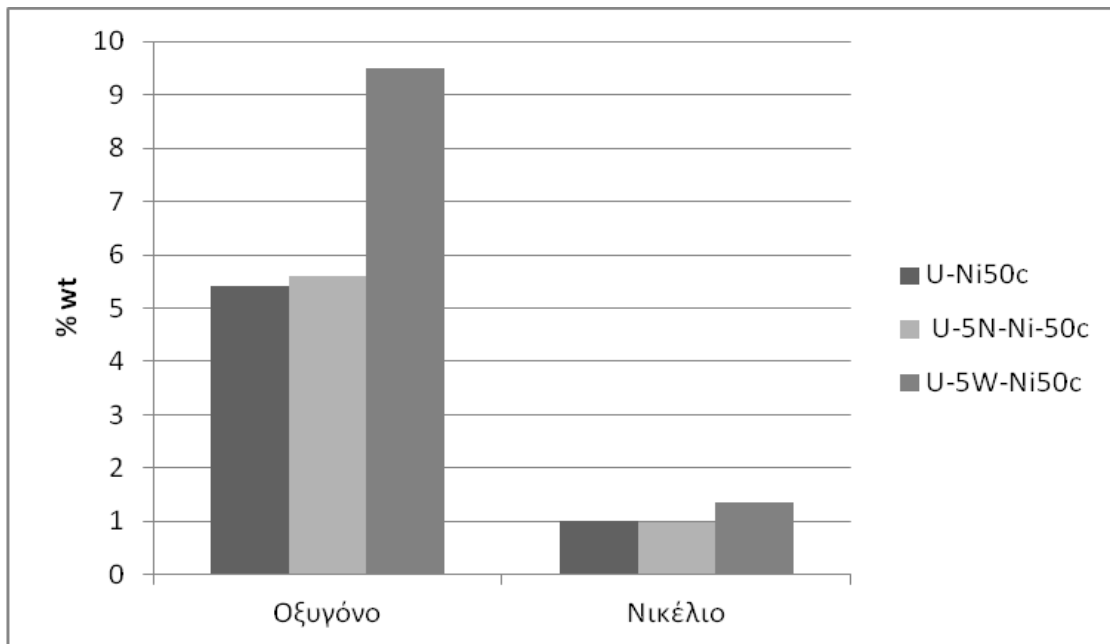
Σχήμα 10.1/28. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα P-96N-Ni10a.

Ομάδα ιών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ιών άνθρακα	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ SEM/EDAX				
		% wt.				
		C	O	Cl	Ni	Λοιπά στοιχεία
Π/4 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού) (με 96% w/w θειικό οξύ)	α. P-96M	93.06	5.81	-	-	S: 1.13
	β1. P-96M-Ni10c	90.24	6.00	1.29	2.35	Ca 0.12
	β3. P-96M-Ni10a	90.07	5.89	1.82	2.22	-

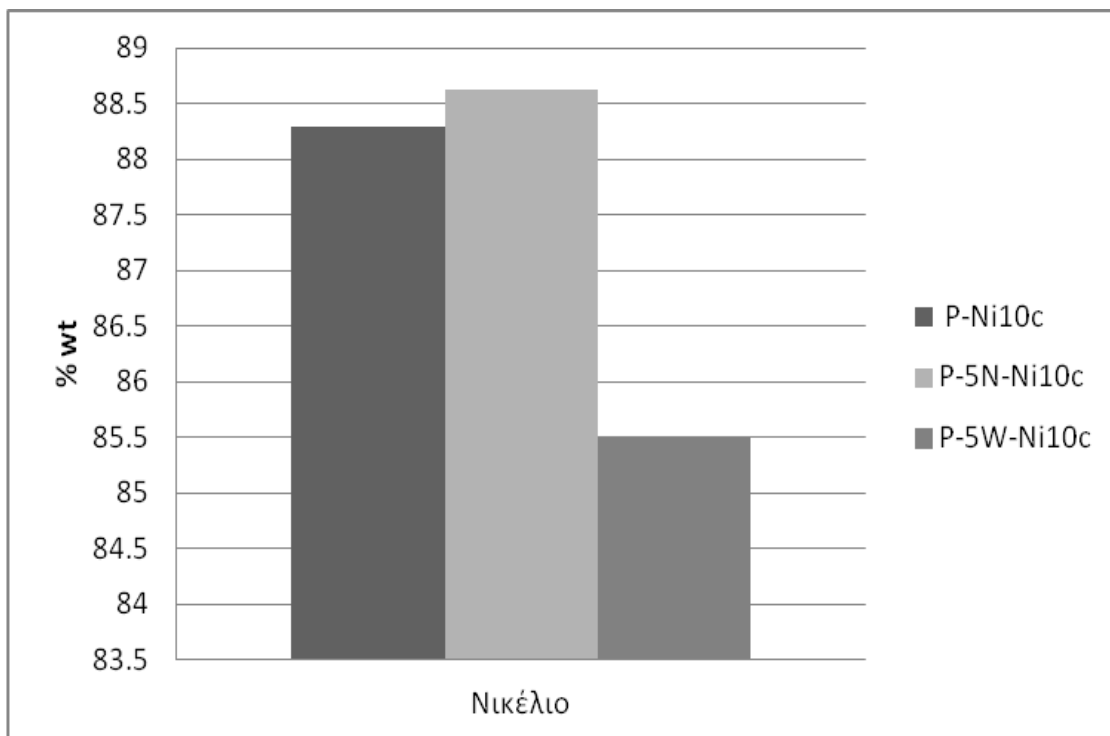
Συμπερασματικά, από τις φωτογραφίες SEM και την ανάλυση EDAX, προκύπτουν τα ακόλουθα Σχήματα, συγκρίνοντας τις μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα (Σχήματα 10.1/29 – 10.1/30) και τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα (Σχήματα 10.1/31–10.1/32). Στα Σχήματα αυτά γίνεται παρουσίαση του ποσοστού αποτεθειμένου νικελίου πάνω στις ίνες άνθρακα και γίνεται συσχέτιση με το ποσοστό οξυγόνου, που σχετίζεται με την ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία των ιών άνθρακα.



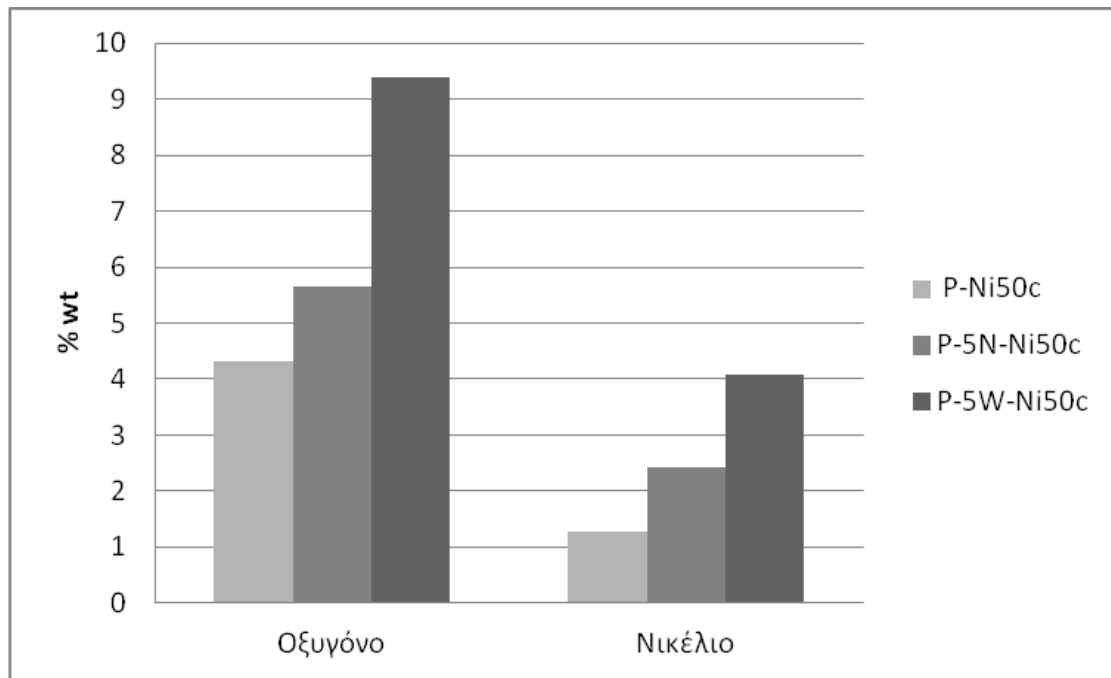
Σχήμα 10.1/29. Ιστόγραμμα σύγκρισης απόθεσης νικελίου και συσχέτιση με το οξυγόνο σε ίνες άνθρακα μη πυρολυμένες, με ή χωρίς οξειδωτική επεξεργασία και ίδιες συνθήκες απόθεσης νικελίου (Ni10c).



Σχήμα 10.1/30. Ιστόγραμμα σύγκρισης απόθεσης νικελίου και συσχέτιση με το οξυγόνο σε ίνες άνθρακα μη πυρολυμένες, με ή χωρίς οξειδωτική επεξεργασία και ίδιες συνθήκες απόθεσης νικελίου (Ni50c).



Σχήμα 10.1/31. Ιστόγραμμα σύγκρισης απόθεσης νικελίου σε ίνες άνθρακα πυρολυμένες, με ή χωρίς οξειδωτική επεξεργασία και ίδιες συνθήκες απόθεσης νικελίου (Ni10c).



Σχήμα 10.1/32. Ιστόγραμμα σύγκρισης απόθεσης νικελίου και συσχέτιση με το οξυγόνο σε ίνες άνθρακα πυρολυμένες, με ή χωρίς οξειδωτική επεξεργασία και ίδιες συνθήκες απόθεσης νικελίου (Ni50c).

Ο Πίνακας 10.1/4 παρακάτω αποτελείται από τρεις υποκατηγορίες μη πυρολυμένων ινών άνθρακα διαφορετικών επεξεργασιών, με κριτήριο τον συνολικό χρόνο της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου στην αντίστοιχη περιοχή δυναμικού. Το ποσοστό νικελίου % wt. σε κάθε ομάδα ακολουθεί την σειρά:

W (οξείδωση στην ευρεία περιοχή δυναμικού) > N (οξείδωση στην στενή περιοχή δυναμικού) > χωρίς οξείδωση

Ο Πίνακας 10.1/5 αποτελείται από τρεις υποκατηγορίες πυρολυμένων ινών άνθρακα διαφορετικών επεξεργασιών με θειικό οξύ 5 % w/w, με κριτήριο τον συνολικό χρόνο της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου στην αντίστοιχη περιοχή δυναμικού, καθώς και μια τέταρτη υποκατηγορία με επεξεργασία των ινών με θειικό οξύ 96 % w/w. Το ποσοστό νικελίου % wt στην πρώτη υποκατηγορία (βλ. και Σχήμα 10.1/31) είναι πάνω από 85 % wt., το οποίο υποδηλώνει σχεδόν πλήρη επικάλυψη των ινών άνθρακα με νικέλιο, όπως άλλωστε διαπιστώνεται και από τις φωτογραφίες SEM 10.1/18, 10.1/21 και 10.1/24. Το πολύ υψηλό ποσοστό του νικελίου αποδίδεται στην ηλεκτροχημική επεξεργασία αποθέσεως νικελίου για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για τις δύο επόμενες υποκατηγορίες το ποσοστό νικελίου % wt. ακολουθεί την σειρά:

W (οξείδωση στην ευρεία περιοχή δυναμικού) > N (οξείδωση στην στενή περιοχή δυναμικού) > χωρίς οξείδωση.

Στην τέταρτη υποκατηγορία το ποσοστό Ni είναι περίπου 2.2 % wt και δεν επηρεάζεται από τον συνολικό χρόνο ηλεκτροαπόθεσης. Η αντίθεση αυτή ως προς τα προηγούμενα υποδηλώνει διαφορετική επεξεργασία των ινών άνθρακα με το πυκνό θειικό οξύ, σε σχέση με το 5 % w/w.

Πίνακας 10.1/4. Συγκριτική μελέτη ινών άνθρακα μη πυρολυμένων, με διαφορετικές συνθήκες οξειδωτικής επεξεργασίας και αποθέσεως νικελίου (με βάση τον Πίνακα 10.1/3).

Ομάδα ινών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	Πυρόλυση	Ηλεκτροχημική οξείδωση ινών άνθρακα με H ₂ SO ₄ μέσω κυκλικής βολταμετρίας		Ηλεκτροαπόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας		
			Κωδικός οξείδωσης (5N/5W)	χρόνος	Κωδικός απόθεσης Ni (περιοχή δυναμικού p.r.1 ή p.r.2)	χρόνος	Ποσοστό Ni (% wt.)
I/1	β1. U-Ni10c	—	—	—	Ni10c (p.r.1)	250	1.91
I/2	β1. U-5N-Ni10c	—	5N	33.3	Ni10c (p.r.1)	250	2.00
I/3	β1. U-5W-Ni10c	—	5W	80	Ni10c (p.r.1)	250	5.19
I/1	β2. U-Ni50c	—	—	—	Ni50c (p.r.1)	50	1.00
I/2	β2. U-5N-Ni50c	—	5N	33.3	Ni50c (p.r.1)	50	0.99
I/3	β2. U-5W-Ni50c	—	5W	80	Ni50c (p.r.1)	50	1.35
I/1	β3. U-Ni10a	—	—	—	Ni10a (p.r.2)	60	0.99
I/2	β3. U-5N-Ni10a	—	5N	33.3	Ni10a (p.r.2)	60	3.24

Πίνακας 10.1/5. Συγκριτική μελέτη ινών άνθρακα πυρολυμένων, με διαφορετικές συνθήκες οξειδωτικής επεξεργασίας και αποθέσεως νικελίου (με βάση τον Πίνακα 10.1/3).

Ομάδα ινών άνθρακα / Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	Πυρόλυση	Ηλεκτροχημική οξείδωση ινών άνθρακα με H ₂ SO ₄ μέσω κυκλικής βολταμετρίας		Ηλεκτροαπόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας		
			Κωδικός οξείδωσης (5N/5W/96M)	χρόνος	Κωδικός απόθεσης Ni (περιοχή δυναμικού p.r.1 ή p.r.2)	χρόνος	Ποσοστό Ni (% wt.)
Π/1	β1. P-Ni10c	x	—	—	Ni10c (p.r.1)	250	88.29
Π/2	β1. P-5N-Ni10c	x	5N	33.3	Ni10c (p.r.1)	250	88.62
Π/3	β1. P-5W-Ni10c	x	5W	80	Ni10c (p.r.1)	250	85.50
Π/1	β2. P-Ni50c	x	—	—	Ni50c (p.r.1)	50	1.27
Π/2	β2. P-5N-Ni50c	x	5N	33.3	Ni50c (p.r.1)	50	2.42
Π/3	β2. P-5W-Ni50c	x	5W	80	Ni50c (p.r.1)	50	4.09
Π/1	β3. P-Ni10a	x	—	—	Ni10a (p.r.2)	60	1.22
Π/2	β3. P-5N-Ni10a	x	5N	33.3	Ni10a (p.r.2)	60	1.47
Π/3	β3. P-5W-Ni10a	x	5W	80	Ni10a (p.r.2)	60	1.94
Π/4	β1. P-96M-Ni10c	x	96M	120	Ni10c (p.r.1)	250	2.35
Π/4	β3. P-96M-Ni10a	x	96M	120	Ni10a (p.r.2)	60	2.22

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 6, η επεξεργασία με το πυκνό θειικό οξύ οδηγεί στην εισαγωγή ομάδων ενώ επιφέρει μια καταστροφή στην επιφάνεια. Από την άλλη μεριά η επεξεργασία των ινών άνθρακα με 5 % θειικό οξύ οδηγεί στην εισαγωγή πληθώρας επιφανειακών οξυγονούχων ομάδων (όπως καρβοξυλικές, λακτονικές, καρβονυλικές) στις ίνες άνθρακα.

Επομένως η παράμετρος της οξειδωτικής επεξεργασίας 5 W επιλέγεται ως πλέον κατάλληλη για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου.

Για τις ίδιες συνθήκες επεξεργασίας αποτίθεται περισσότερο νικέλιο στα πυρολυμένα, σε σχέση με τα μη πυρολυμένα.

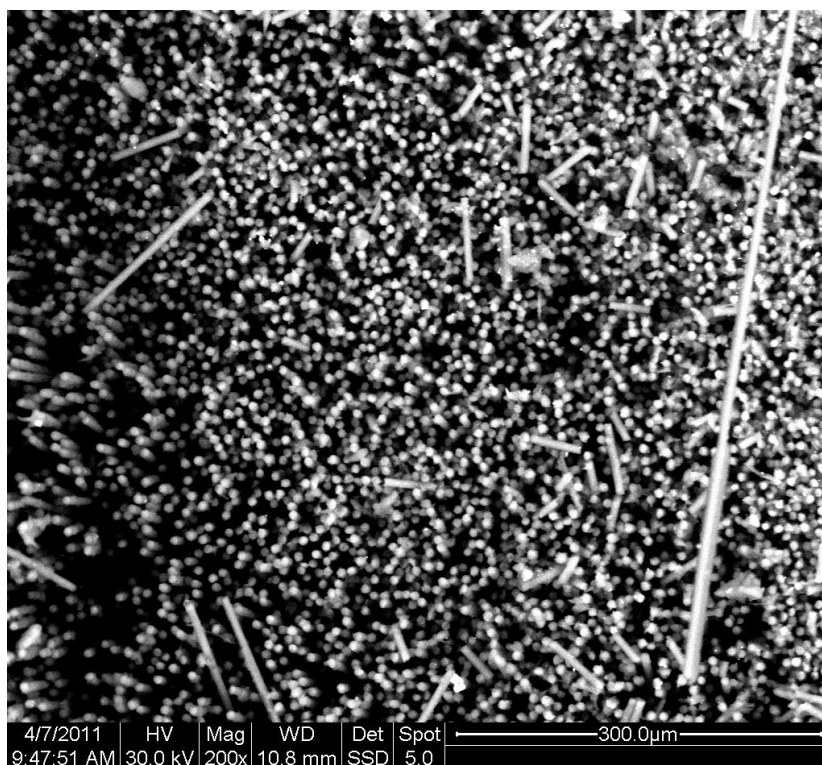
Κατά συνέπεια από τους δύο Πίνακες και τα αντίστοιχα σχόλια συμπεραίνεται ότι η σημασία των παραμέτρων επεξεργασίας ακολουθεί την εξής σειρά:

- 1^η παράμετρος: πυρόλυση έναντι μη πυρόλυσης
- 2^η παράμετρος επιλογή 5 % w/w θειικού οξέος
- 3^η παράμετρος: μεγάλος συνολικός χρόνος ηλεκτροαπόθεσης για πυρολυμένη ίνα οδηγεί σε σχεδόν πλήρη επικάλυψη με νικέλιο
- 4^η παράμετρος: εντονότερη οξειδωτική επεξεργασία (ευρεία περιοχή, W).

Σχετικά με τη μορφή της αποθέσεως του νικελίου, ως μεταλλικό νικέλιο ή ως οξειδία του νικελίου, εξετάζεται στο Κεφάλαιο 10.2 XRD.

10.134. Παράθεση φωτογραφιών SEM των συνθέτων υλικών

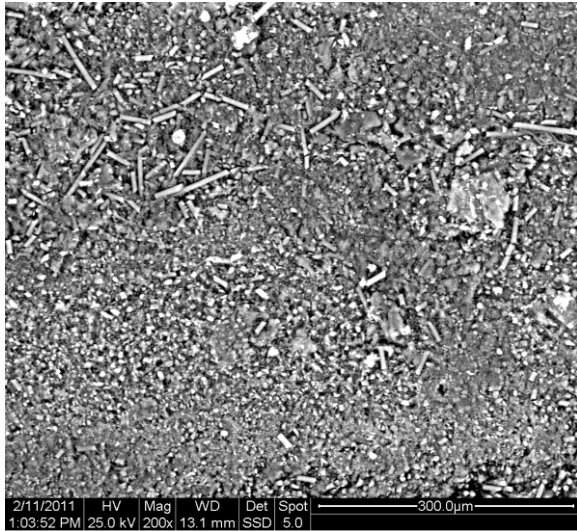
Παρακάτω παρατίθενται χαρακτηριστικές Φωτογραφίες SEM για σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Στο Σχήμα 10.1/32 η φωτογραφία έχει ληφθεί κάθετα στη διεύθυνση των ινών άνθρακα, από σημείο τομής, ώστε να αξιολογηθεί ο πρoσανατολισμός των ινών μέσα στο τελικό σύνθετο υλικό.



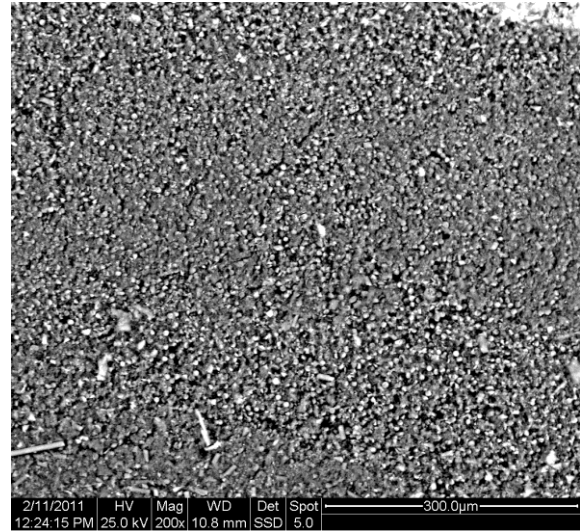
Σχήμα 10.1/32. Φωτογραφία SEM x200 για το σύνθετο νεολάκης με νανοσωλήνες άνθρακα (1% w/w) και ίνες άνθρακα συνεχούς μήκους (N-CNT1 CF15)

Αξιολογείται ότι ο προσανατολισμός των ινών άνθρακα μέσα στο σύνθετο υλικό είναι πολύ καλός.

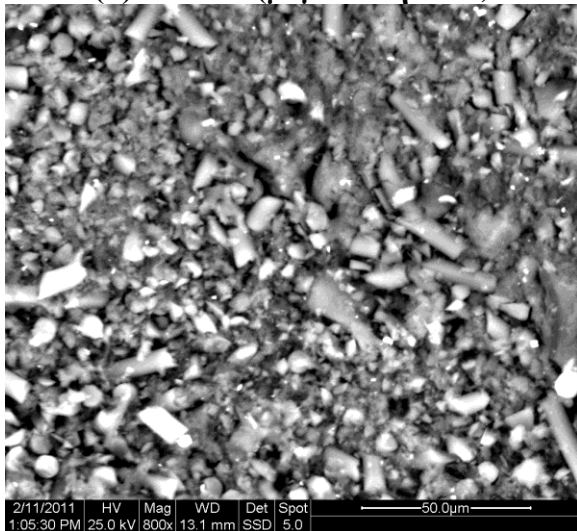
Στο Σχήμα 10.1/33 εμφανίζονται φωτογραφίες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο δύο περιπτώσεων συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης, συγκεκριμένα των E-CF15 και E-CNT1-CF15. Και στις δύο περιπτώσεις τα σύνθετα υλικά μελετήθηκαν σε σημείο τομής τους, κάθετα προς τη διεύθυνση των ινών.



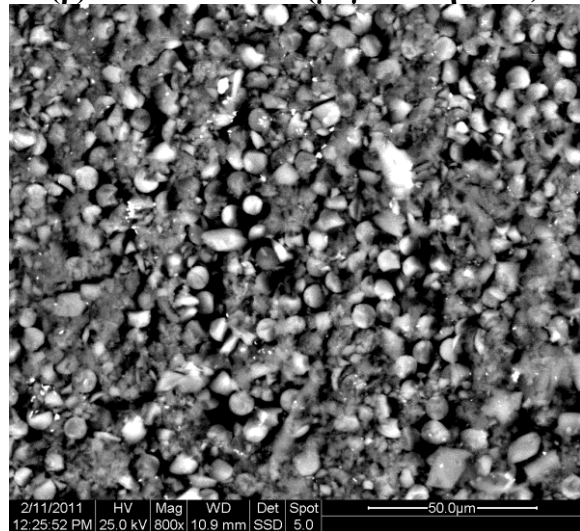
(α) E-CF15 (μεγέθυνση x200)



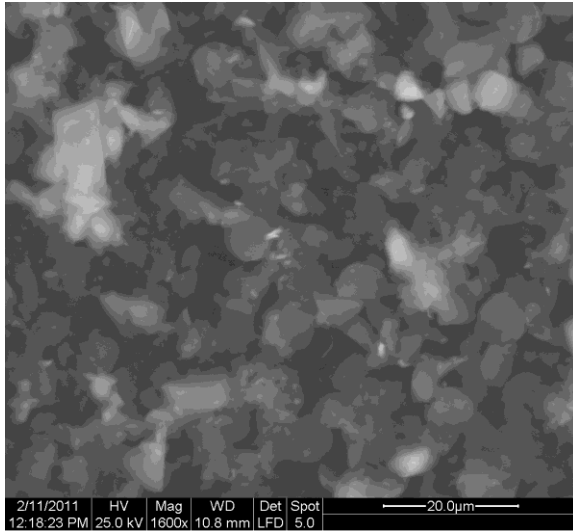
(β) E-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x200)



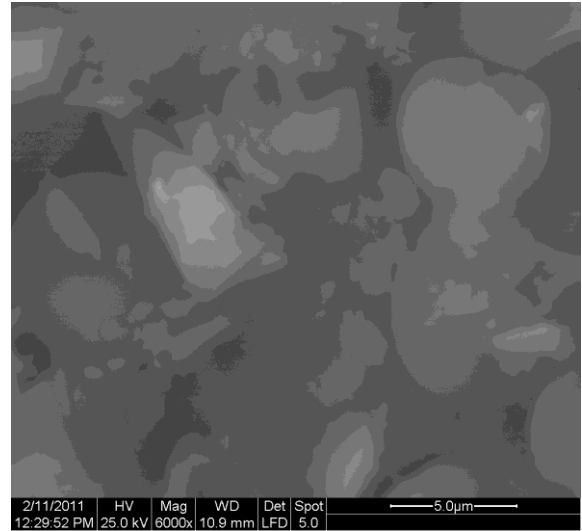
(γ) E-CF15 (μεγέθυνση x800)



(δ) E-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x800)



(ε) E-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x1600)



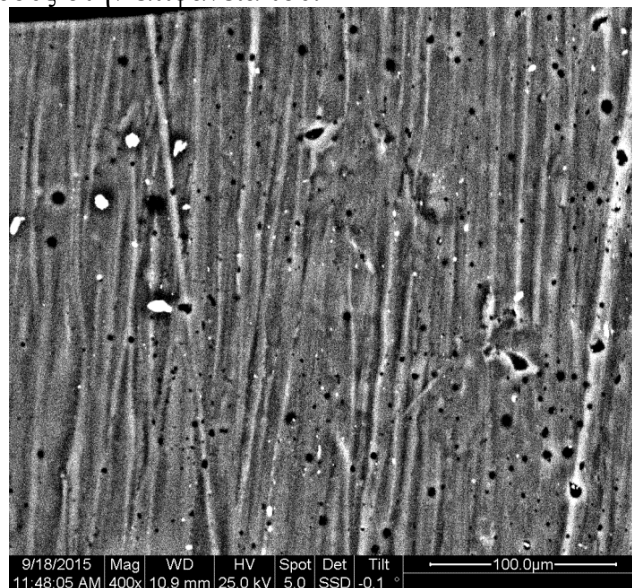
(στ) E-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x6000)

Σχήμα 10.1/33.(α-στ) Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης των συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης – ιών άνθρακα με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.

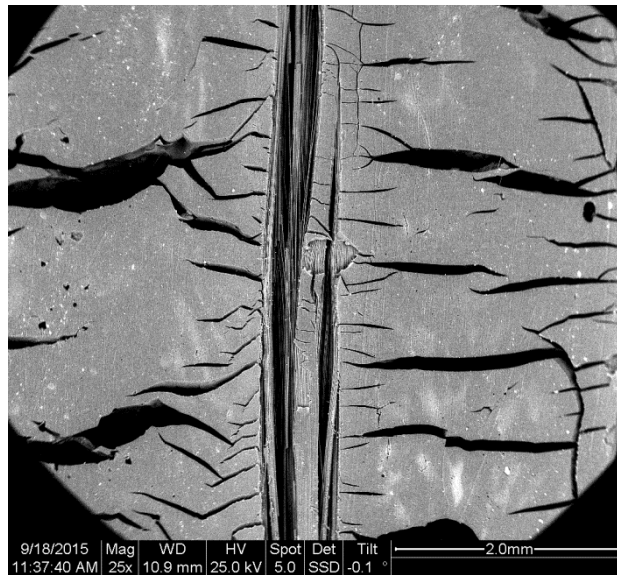
Από τις φωτογραφίες (α) και (β) του Σχήματος 10.1/33, διαπιστώνεται ότι οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν καλύτερο προσανατολισμό στην περίπτωση (β). Αυτό πρέπει να αποδοθεί στην παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι έχουν υψηλή ακαμψία, και διευκολύνουν τον προσανατολισμό των ιών άνθρακα. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από τη σύγκριση των φωτογραφιών (γ) και (δ), όπου απεικονίζονται τα σύνθετα υλικά σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Από τις φωτογραφίες (ε) και (στ) φαίνονται οι διατομές των ιών άνθρακα μέσα στο σύνθετο εποξειδικής ρητίνης και μάλιστα ξεχωρίζουν οι κυκλικές και νεφροειδείς διατομές τους.

Φωτογραφίες SEM για σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα:

Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που προκύπτουν μετά την πυρόλυση, παρουσιάζονται ενδεικτικές φωτογραφίες μετά την 1^η πυρόλυση, που καταδεικνύουν την πολύ έντονη μεταβολή της μήτρας του σύνθετου υλικού και την αύξηση του πορώδους στην επιφάνειά του.



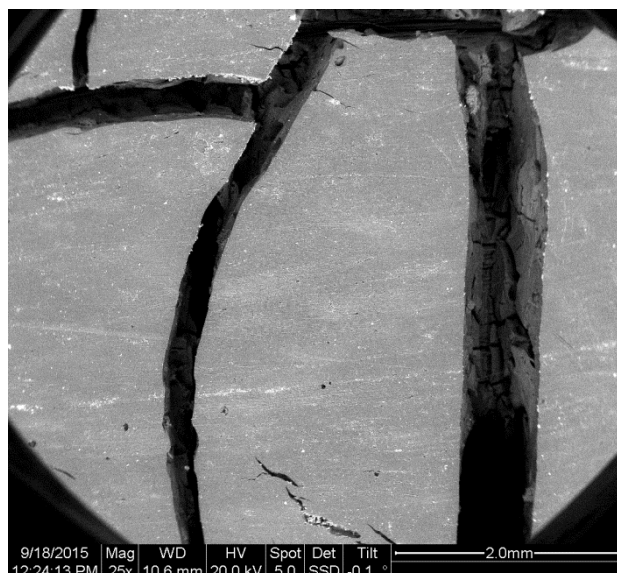
Σχήμα 10.1/34. Φωτογραφίες SEM x400 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CF15 (CC-0)



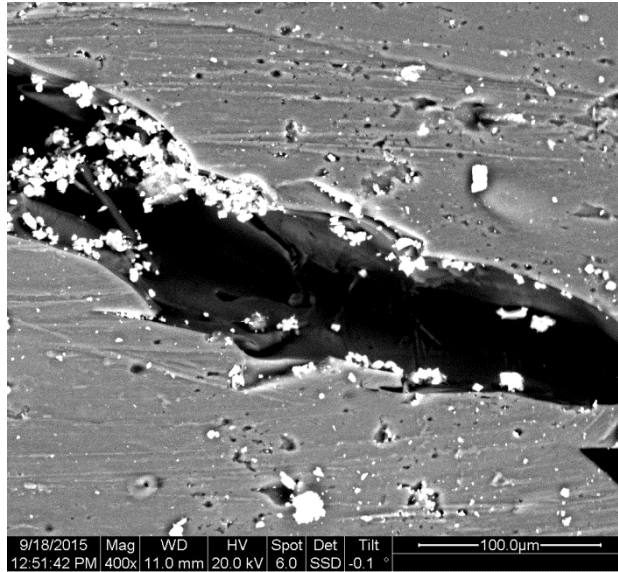
Σχήμα 10.1/35. Φωτογραφίες SEM x25 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CF15 (CC-0)

Από το Σχήμα 10.1/35 αξίζει να σημειωθεί ότι οι ρωγμές εμφανίζονται κάθετα στη διεύθυνση των ινών και η ρηγματώση ξεκινά από την διεπιφάνεια ρητίνης – ινών άνθρακα.

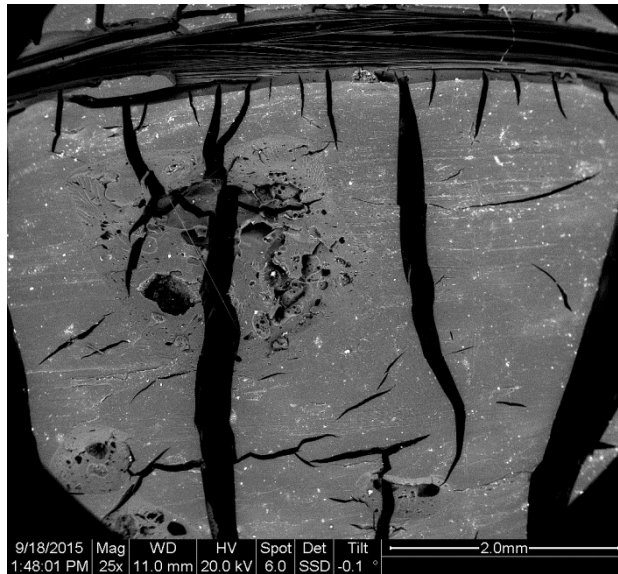
Ομοίως ελήφθησαν φωτογραφίες για σύνθετα άνθρακα – άνθρακα μετά από την 1^η πυρόλυση συνθέτων νεολάκης – ινών άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα (Σχήματα 10.1/36 έως 10.1/41).



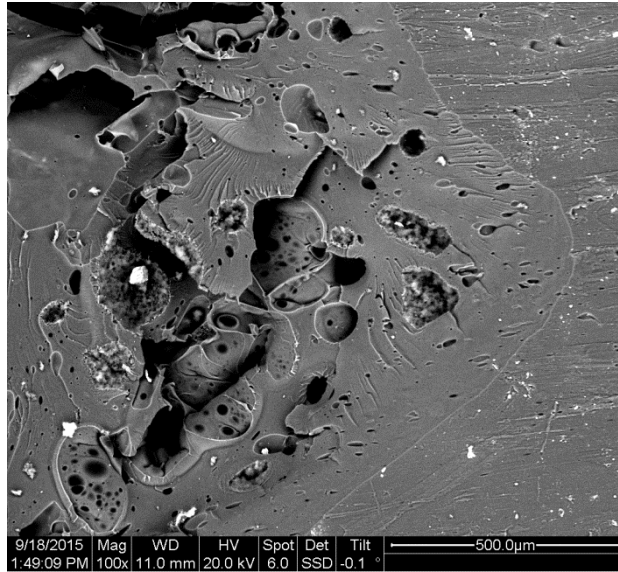
Σχήμα 10.1/36. Φωτογραφίες SEM x25 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CNT0.5-CF15 (CC-0.5)



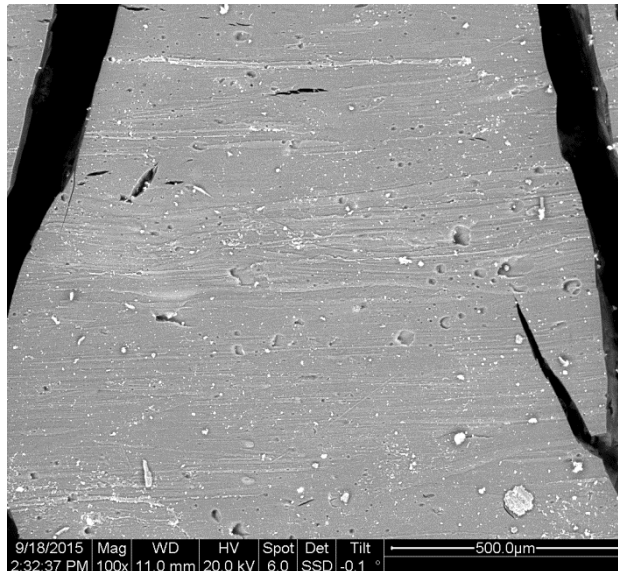
Σχήμα 10.1/37. Φωτογραφίες SEM x400 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CNT0.5-CF15 (CC-0.5)



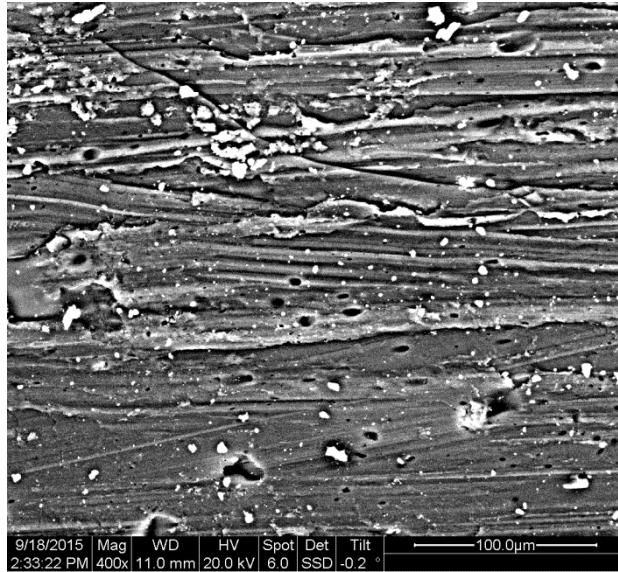
Σχήμα 10.1/38. Φωτογραφίες SEM x25 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CNT2-CF15 (CC-2).



Σχήμα 10.1/39. Φωτογραφίες SEM x100 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CNT2-CF15 (CC-2)



Σχήμα 10.1/40. Φωτογραφίες SEM x100 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CNT2.5-CF15 (CC-2.5)



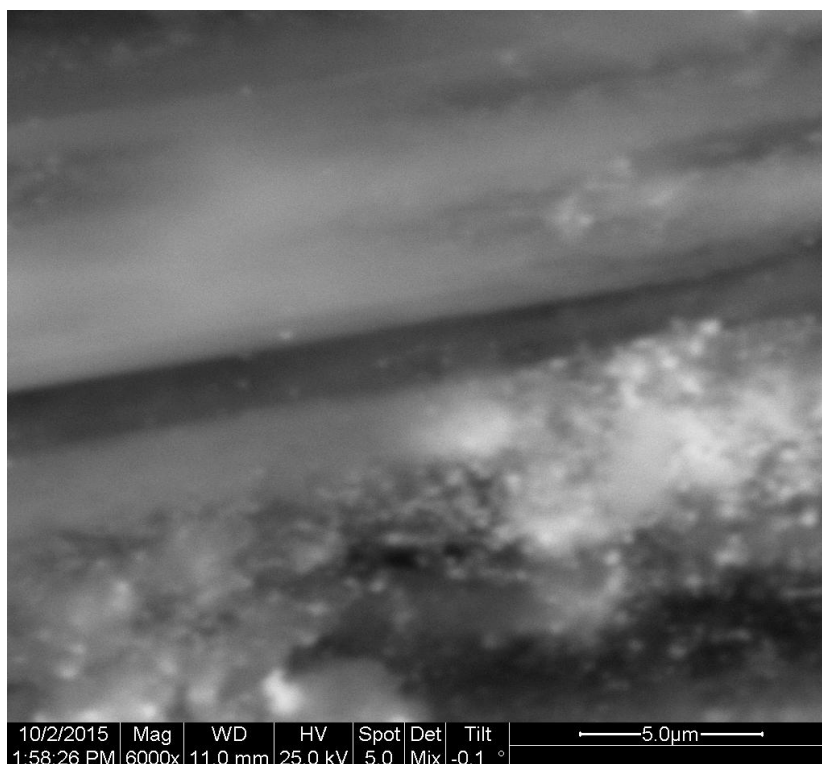
Σχήμα 10.1/41. Φωτογραφίες SEM x400 των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετο υλικό N-CNT2.5-CF15 (CC-2.5)

Από όλα τα Σχήματα που απεικονίζουν την επιφάνεια του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα συμπεραίνεται η αύξηση του πορώδους με τη διεργασία της πυρόλυσης/ ανθρακοποίησης. Η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα δεν φαίνεται να επηρεάζει την αύξηση αυτή του πορώδους, καθώς οι μεγάλες ρηγματώσεις εντοπίζονται να ξεκινούν από την διεπιφάνεια ρητίνης – ινών άνθρακα.

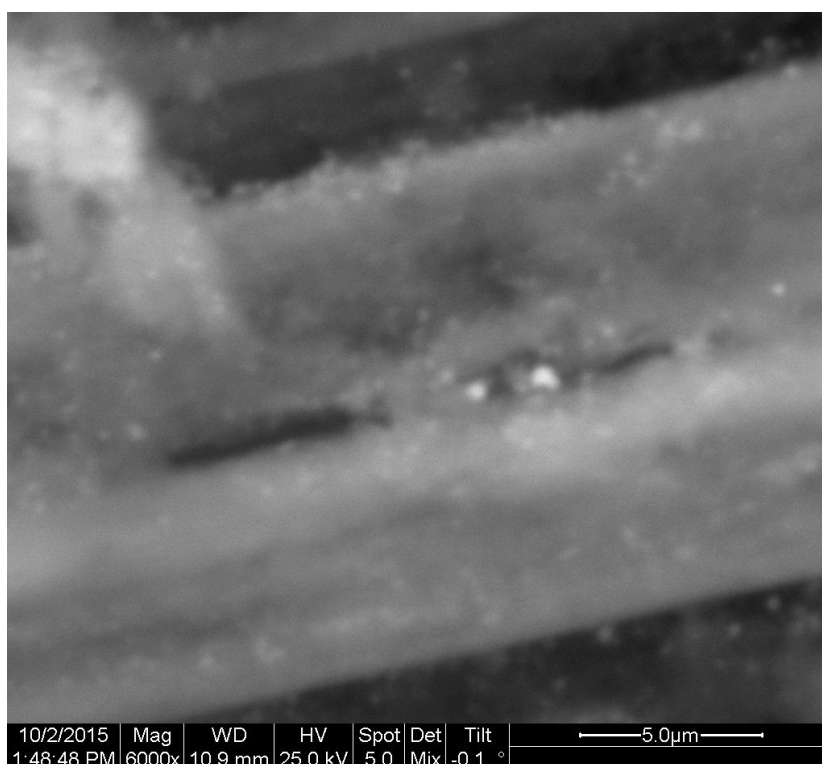
10.135. Αποτελέσματα SEM/EDAX για ίνες άνθρακα μετά από CVD και σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα μετά από CVD

Παρακάτω στα Σχήματα 10.1/42 έως 10.1/64 παρουσιάζονται ενδεικτικές φωτογραφίες SEM για τις ίνες άνθρακα μετά από CVD.

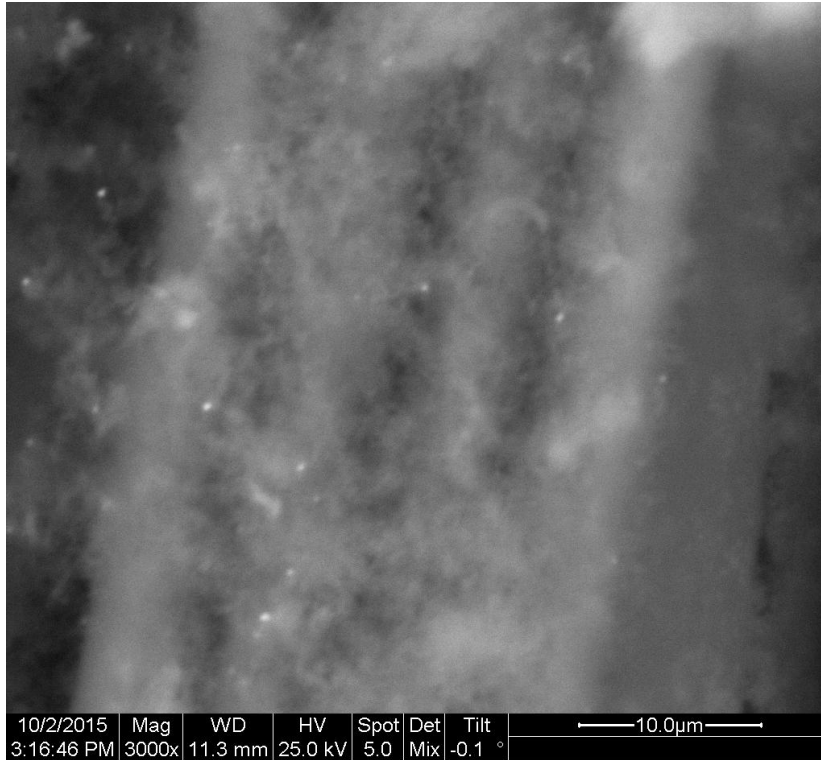
Υπο-ομάδα I/1:



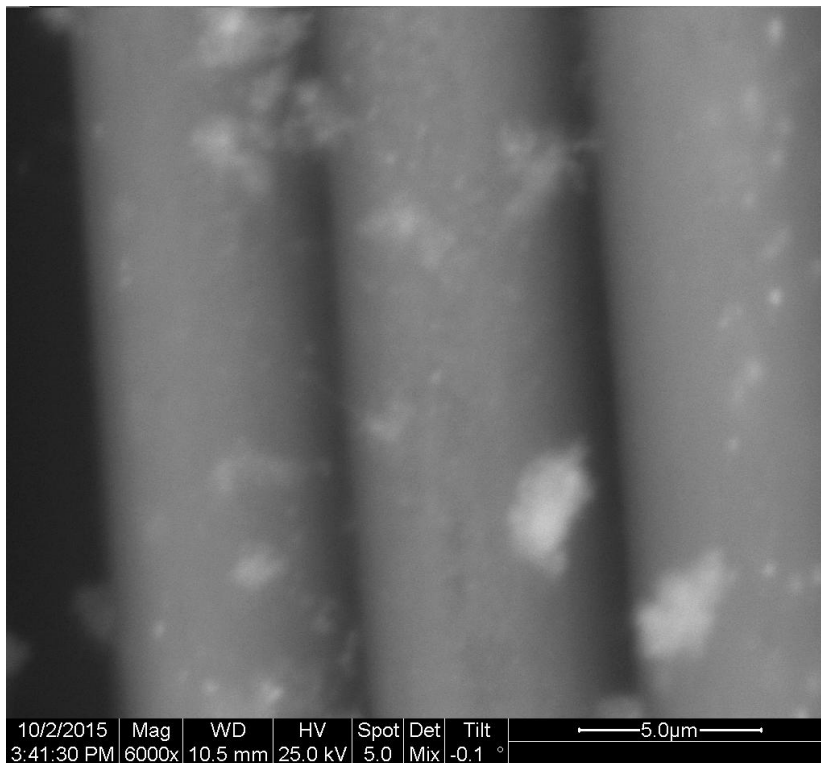
Σχήμα 10.1/42. Φωτογραφία SEM x6000 για την ίνα άνθρακα U-Ni10c-CVD



Σχήμα 10.1/43. Φωτογραφία SEM x6000 για την ίνα άνθρακα U-Ni10c-CVD

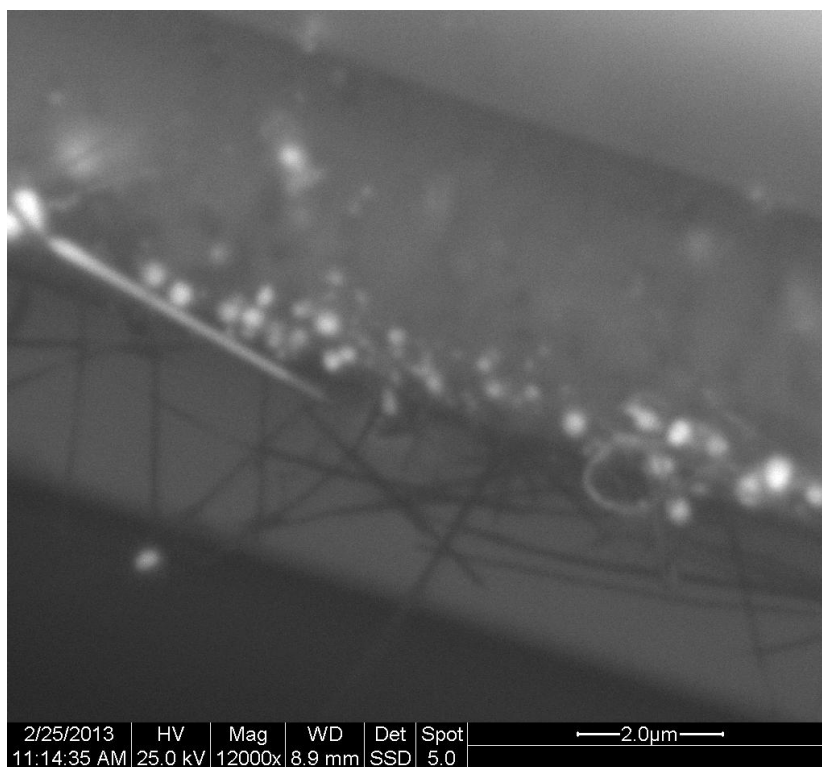


Σχήμα 10.1/44. Φωτογραφία SEM x3000 για την ίνα άνθρακα U-Ni50c-CVD

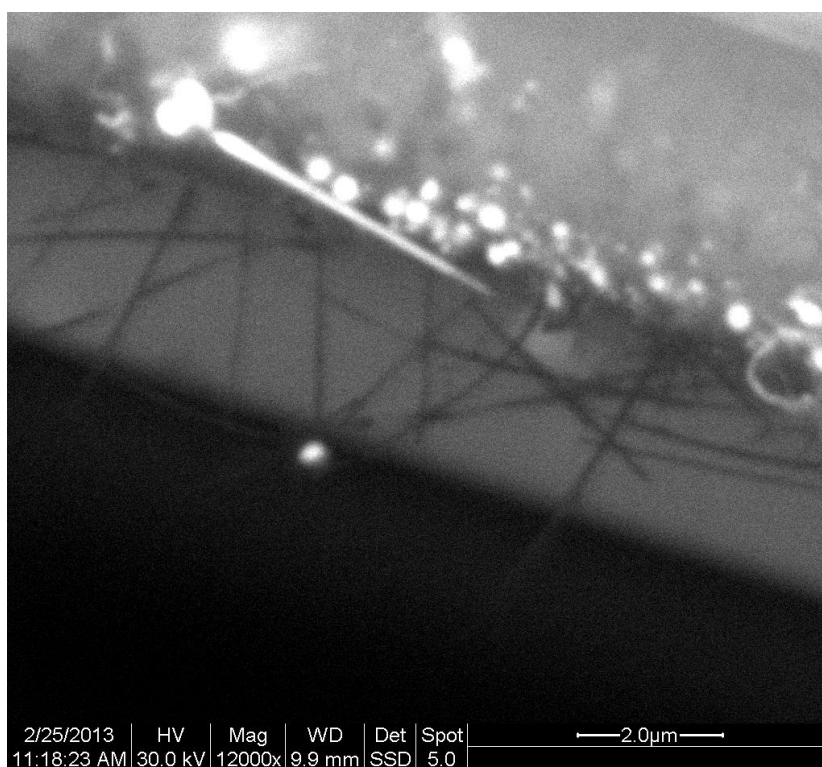


Σχήμα 10.1/45. Φωτογραφία SEM x3000 για την ίνα άνθρακα U-Ni50c-CVD

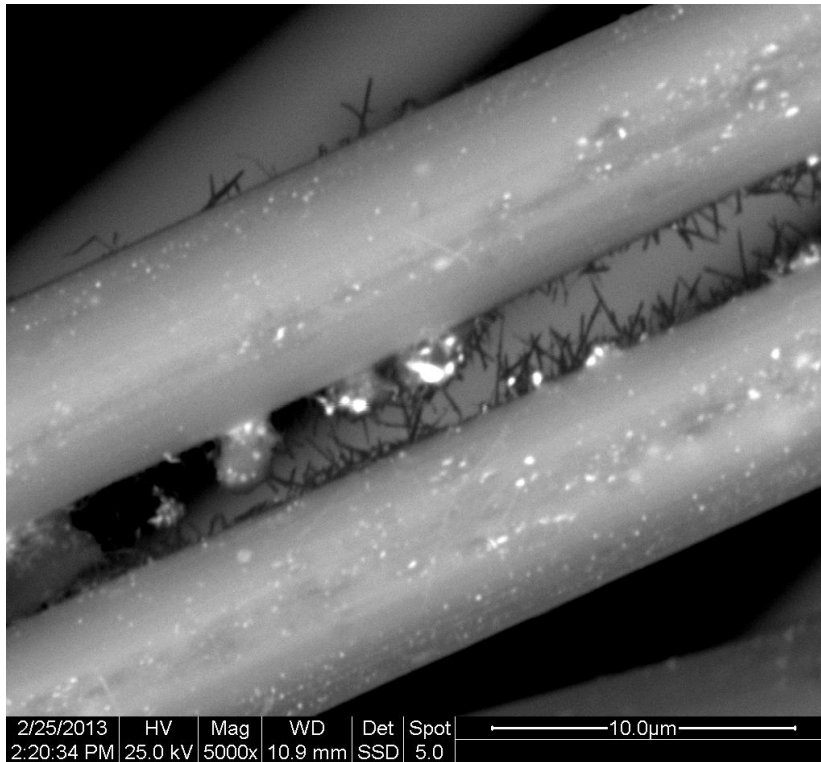
Υπο-ομάδα 1/2:



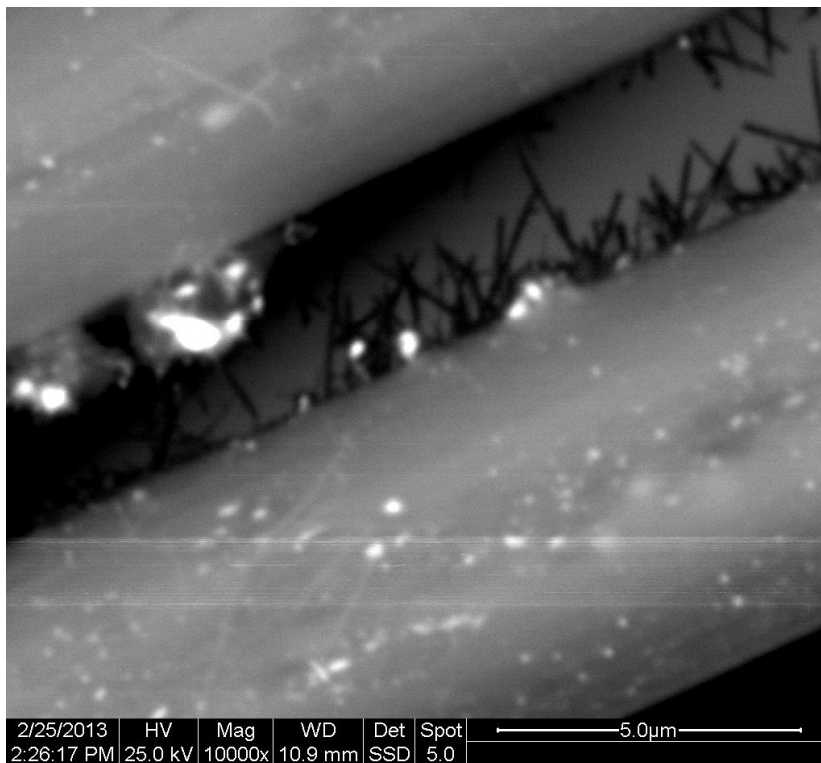
Σχήμα 10.1/46. Φωτογραφία SEM x12000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni10c-CVD



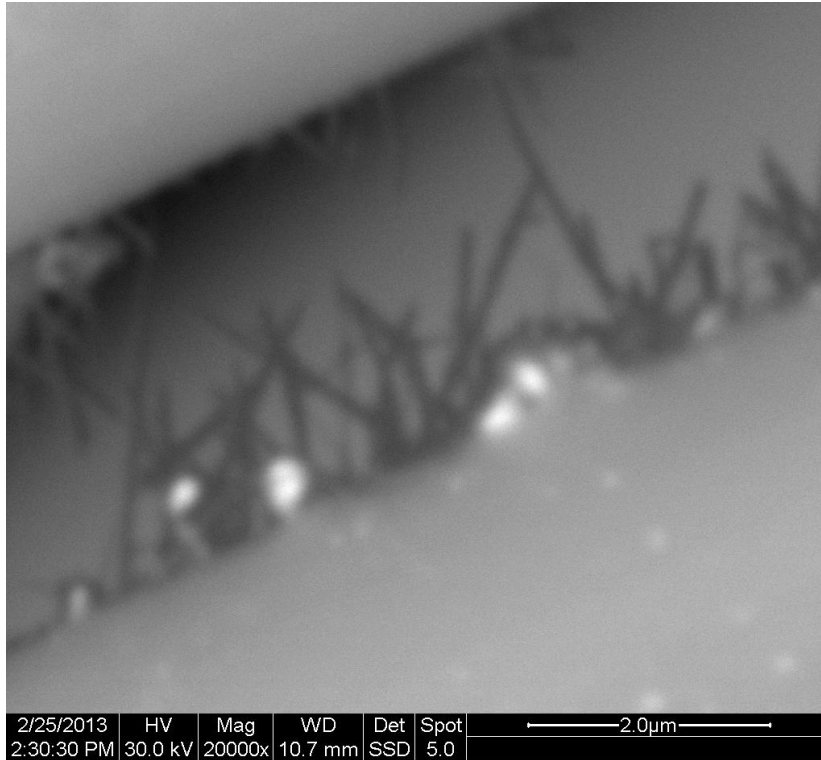
Σχήμα 10.1/47. Φωτογραφία SEM x12000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni10c-CVD



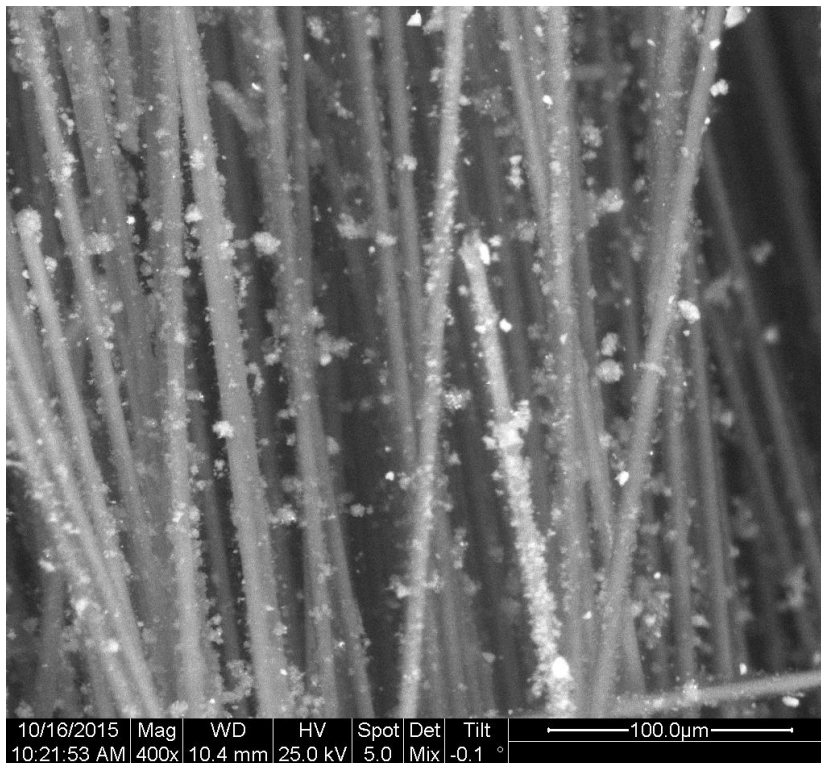
Σχήμα 10.1/48. Φωτογραφία SEM x5000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni50c-CVD



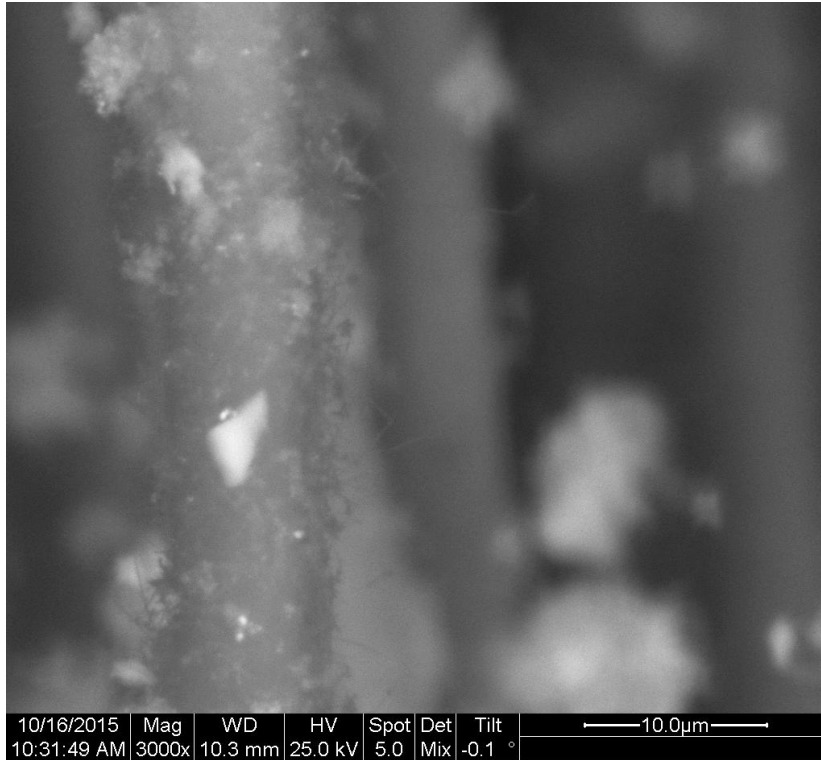
Σχήμα 10.1/49. Φωτογραφία SEM x12000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni50c-CVD



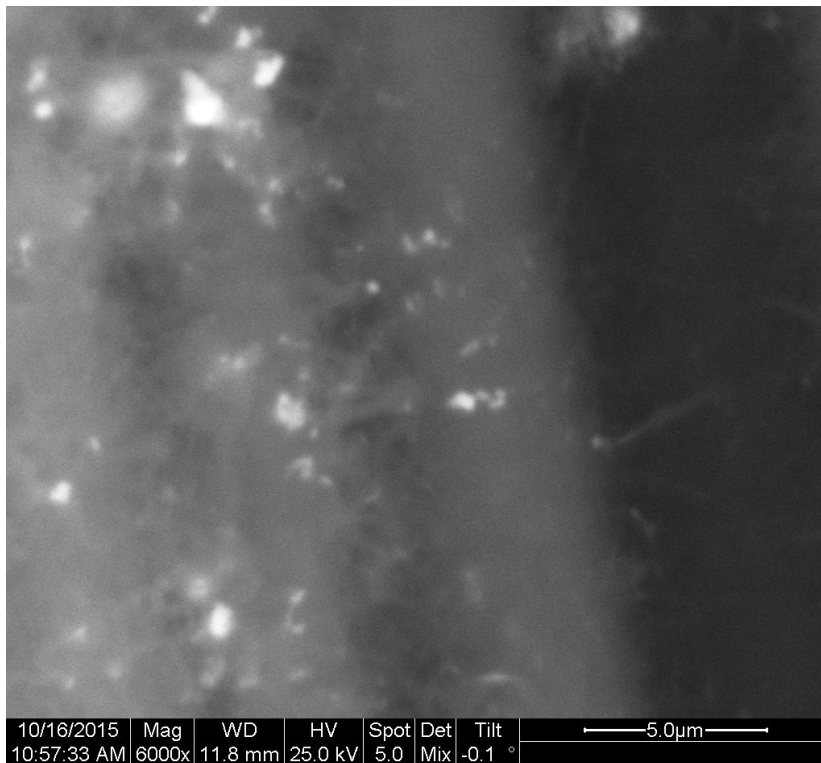
Σχήμα 10.1/50. Φωτογραφία SEM x20 000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni50c-CVD



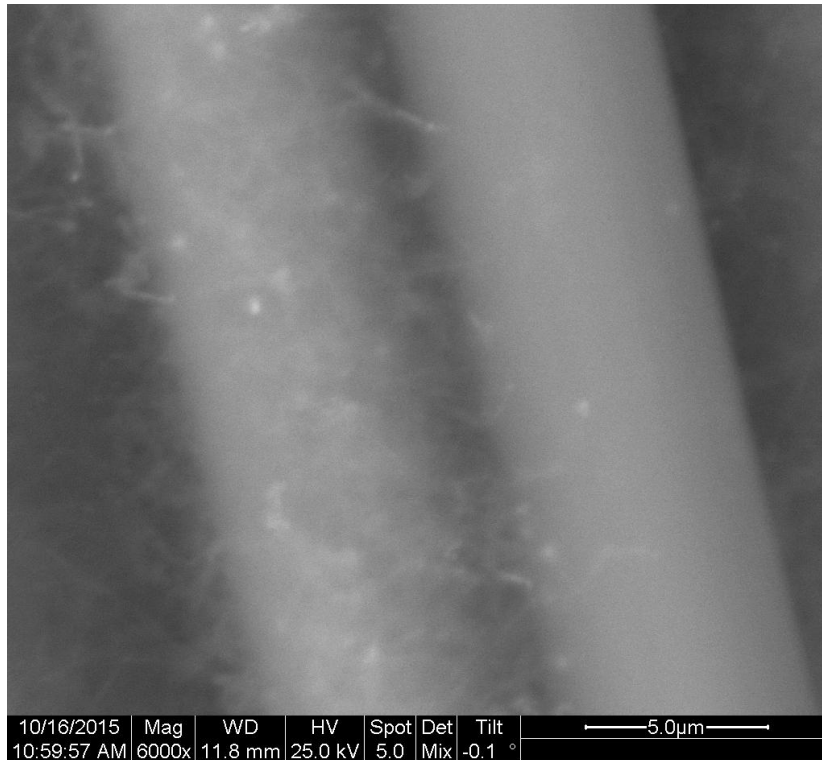
Σχήμα 10.1/51. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni10a-CVD



Σχήμα 10.1/52. Φωτογραφία SEM x3000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni10a-CVD

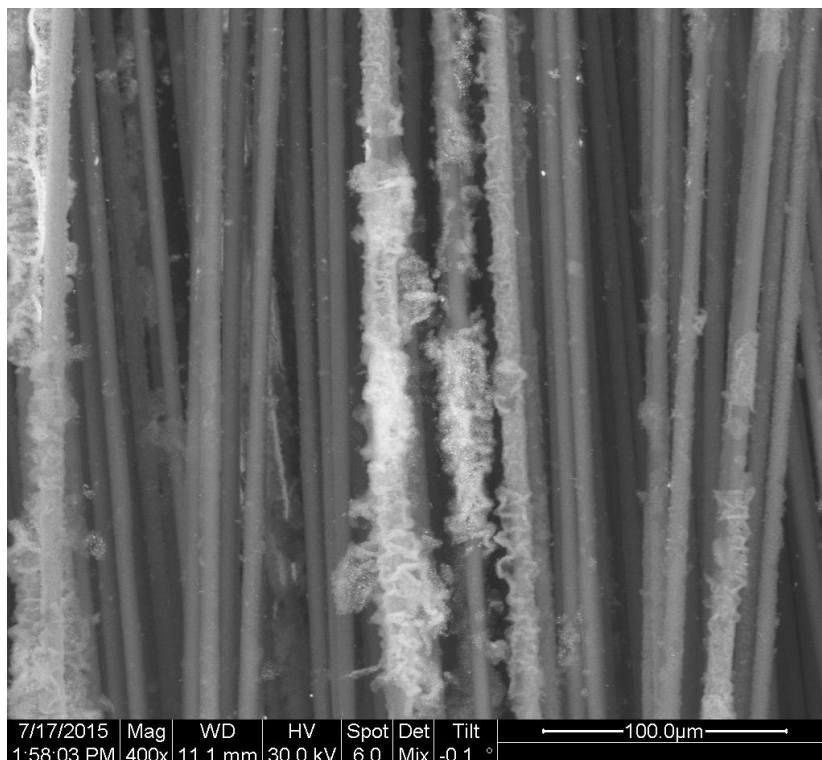


Σχήμα 10.1/53. Φωτογραφία SEM x6000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni10a-CVD

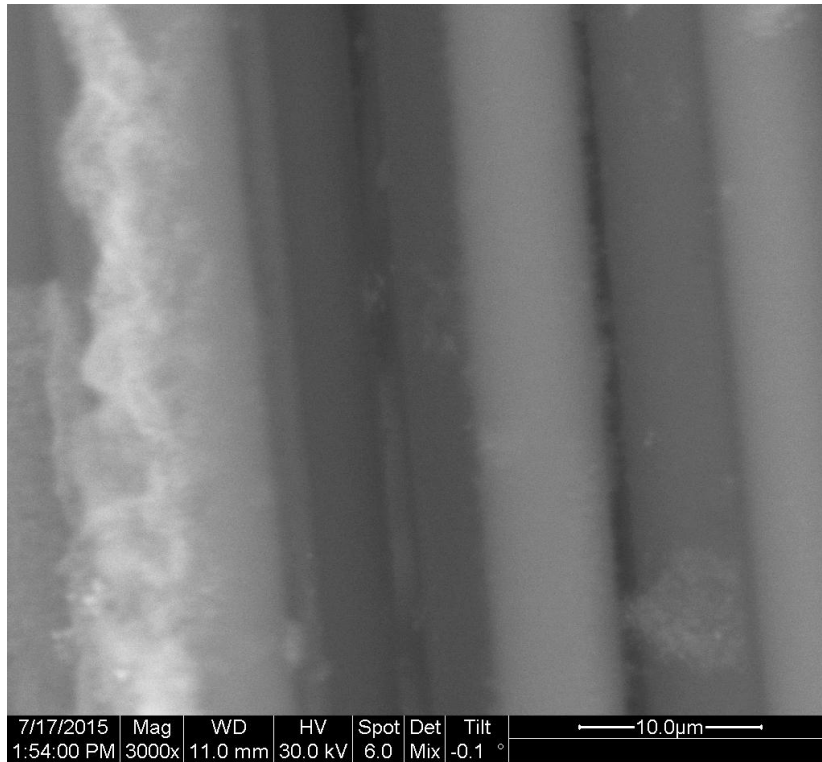


Σχήμα 10.1/54. Φωτογραφία SEM x6000 για την ίνα άνθρακα U-5N-Ni10a-CVD

Υπο-ομάδα II/1:

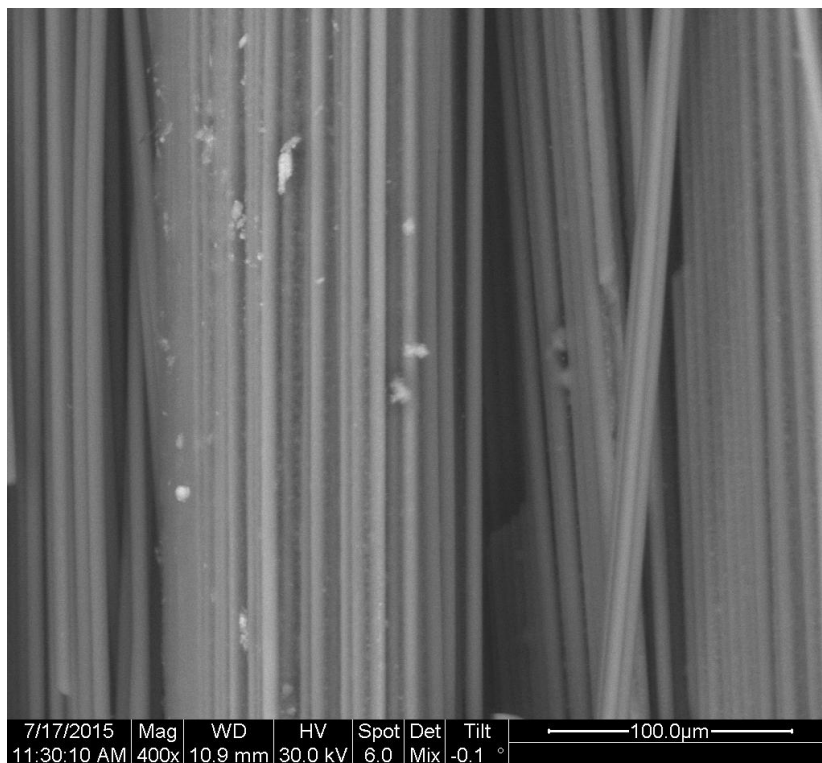


Σχήμα 10.1/55. Φωτογραφία SEM x1600 για την ίνα άνθρακα P-Ni10c-CVD

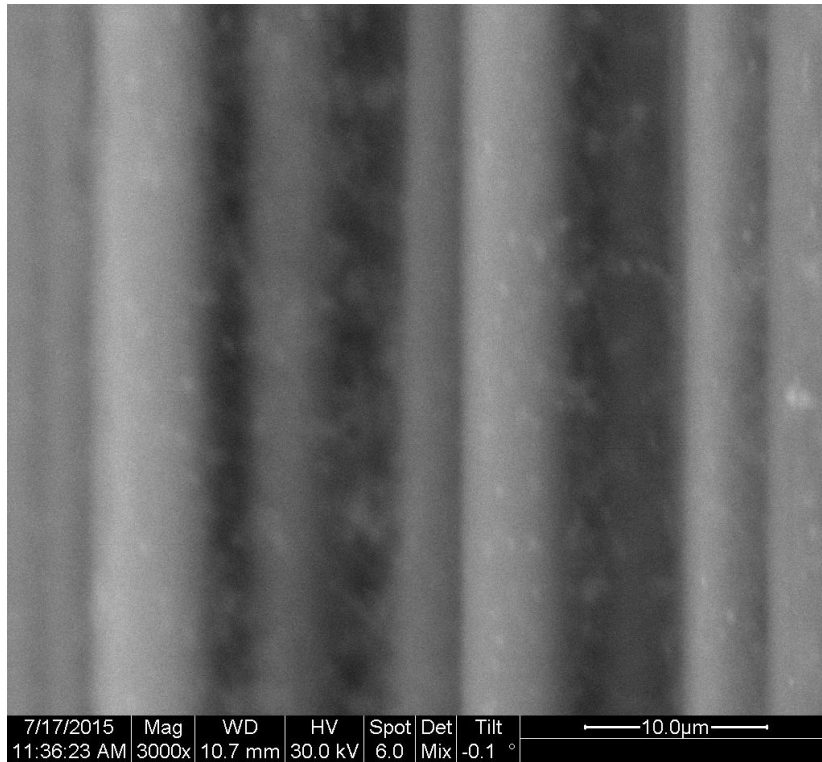


Σχήμα 10.1/56. Φωτογραφία SEM x3000 για την ίνα άνθρακα P-Ni10c-CVD

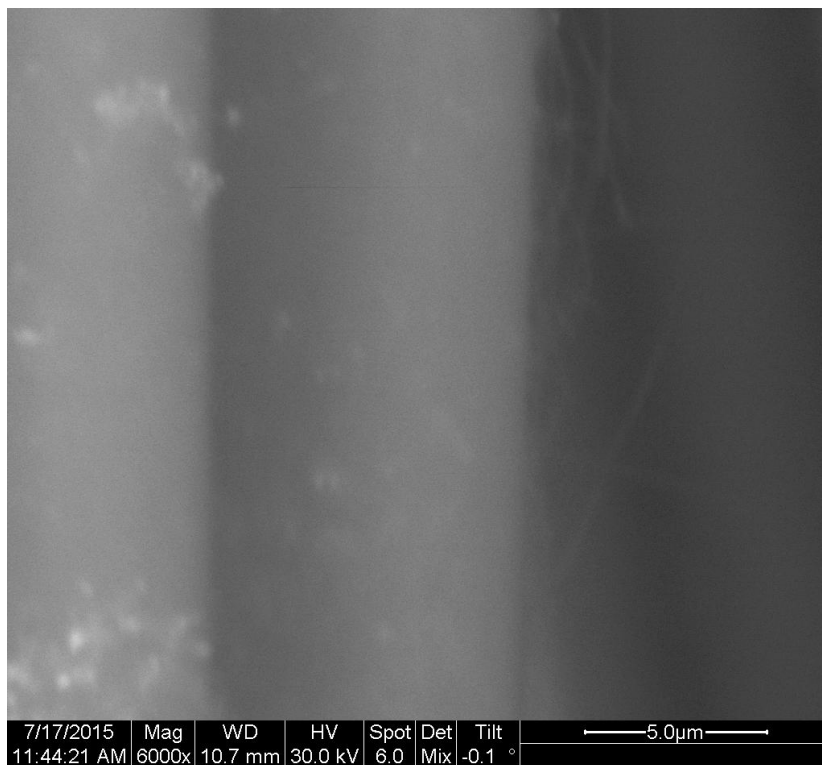
Υπο-ομάδα II/2:



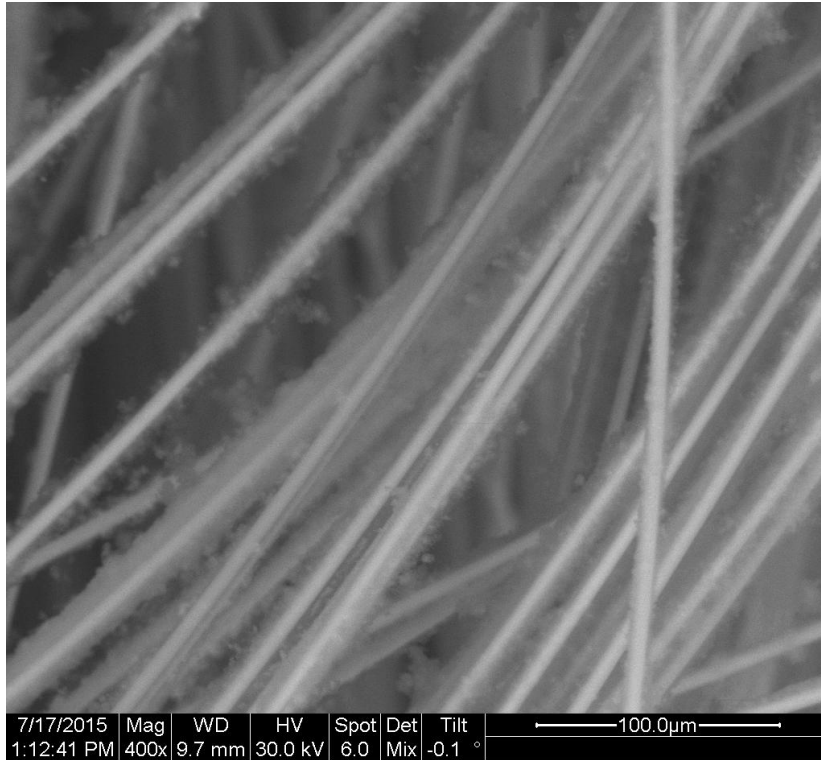
Σχήμα 10.1/57. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα άνθρακα P-5N-Ni10c-CVD



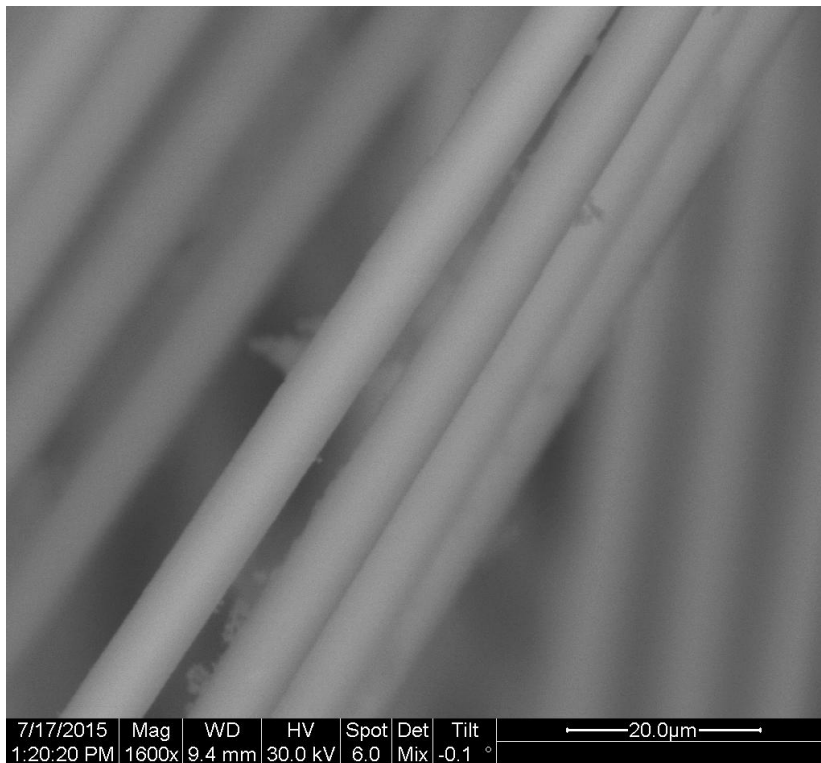
Σχήμα 10.1/58. Φωτογραφία SEM x3000 για την ίνα άνθρακα P-5N-Ni10c-CVD



Σχήμα 10.1/59. Φωτογραφία SEM x6000 για την ίνα άνθρακα P-5N-Ni10c-CVD

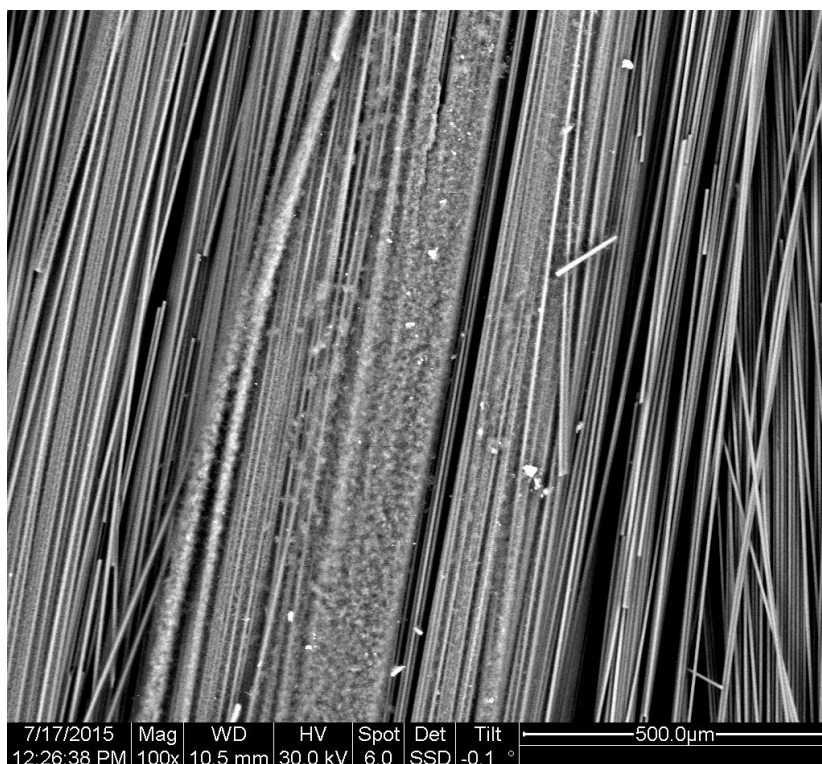


Σχήμα 10.1/60. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα άνθρακα P-5N-Ni50c-CVD

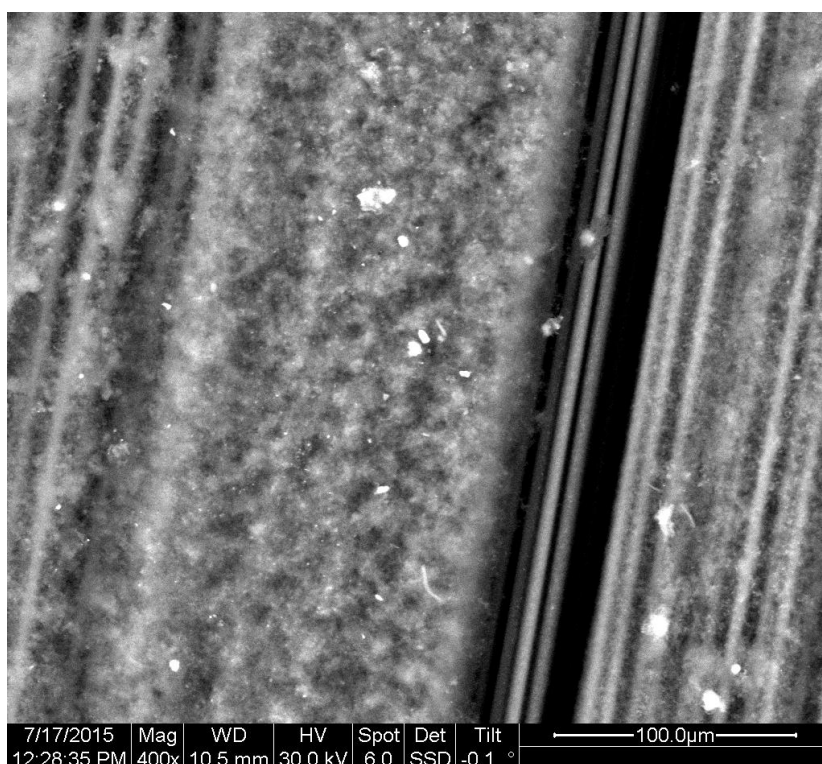


Σχήμα 10.1/61. Φωτογραφία SEM x1600 για την ίνα άνθρακα P-5N-Ni50c-CVD

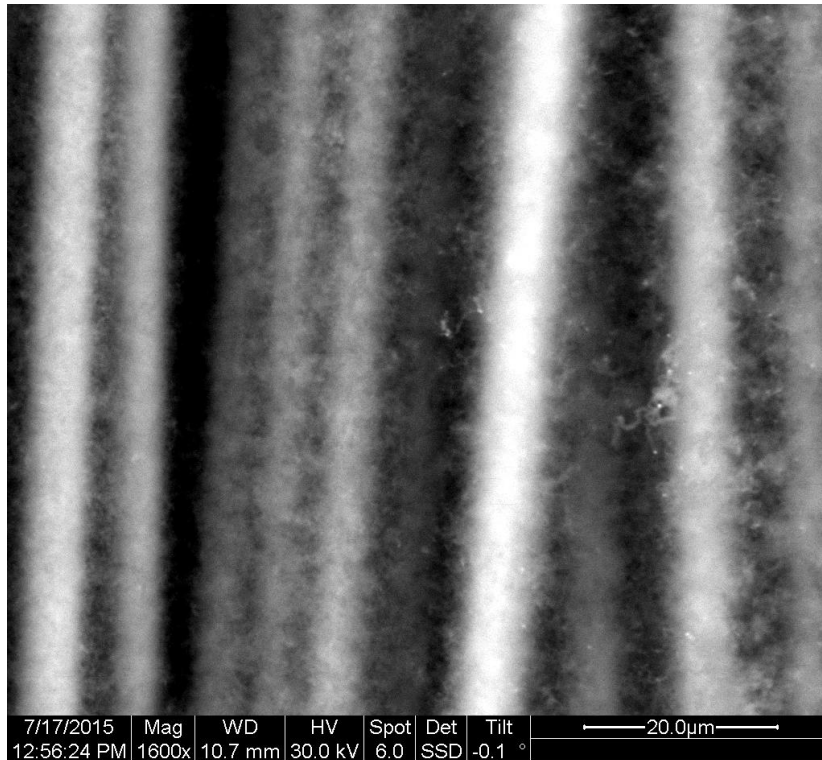
Υπο-ομάδα II/3:



Σχήμα 10.1/62. Φωτογραφία SEM x100 για την ίνα άνθρακα P-5W-Ni10c-CVD



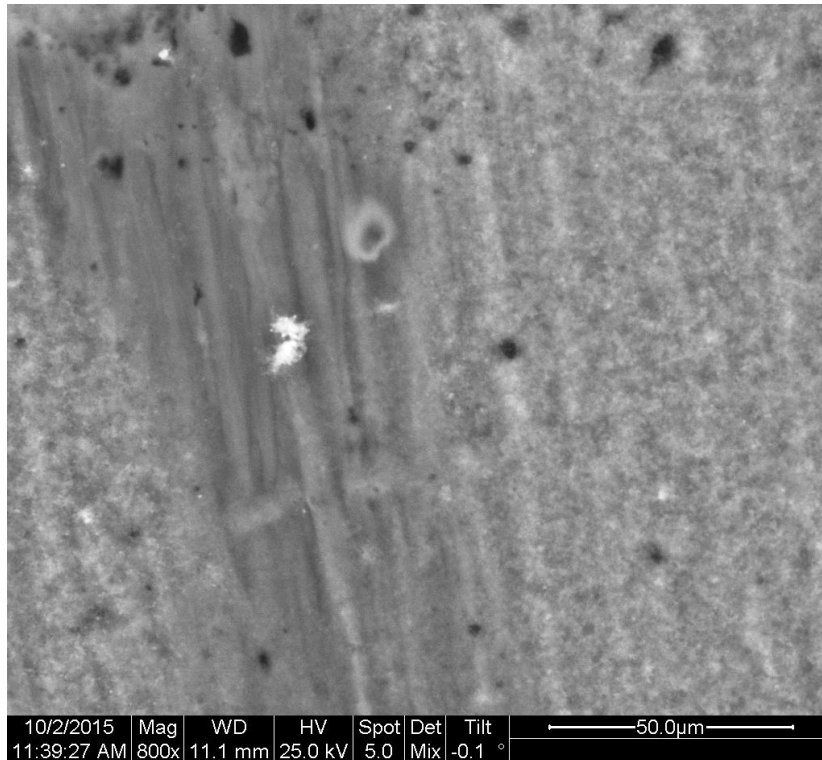
Σχήμα 10.1/63. Φωτογραφία SEM x400 για την ίνα άνθρακα P-5W-Ni10c-CVD



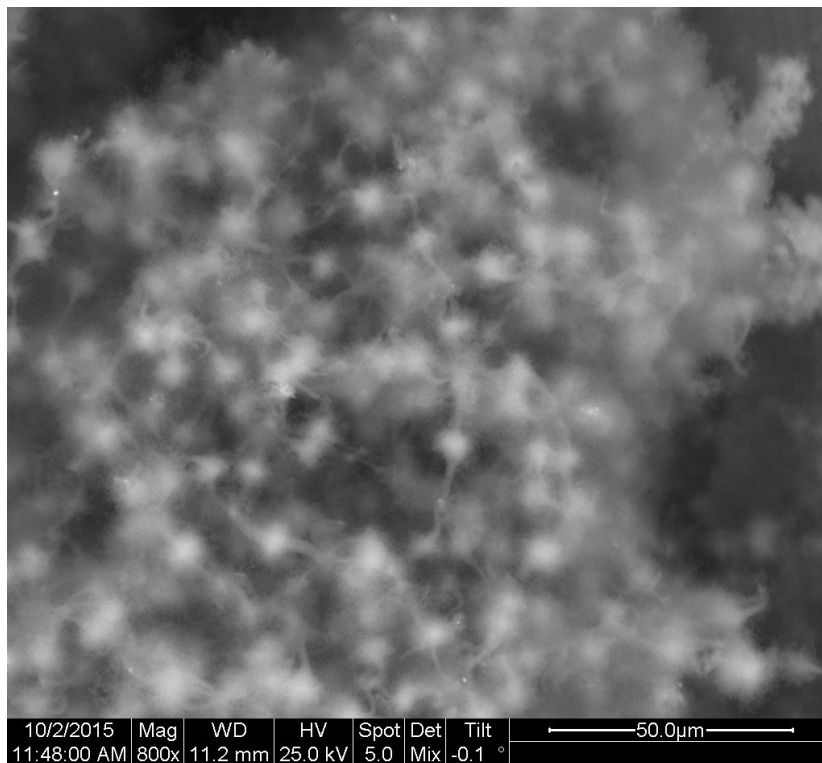
Σχήμα 10.1/64. Φωτογραφία SEM x1600 για την ίνα άνθρακα P-5W-Ni10c-CVD

Στον Πίνακα 10.1/6 δίνεται συγκεντρωτικά η στοιχειακή ανάλυση για οξυγόνο και νικέλιο, το ποσοστό εναπόθεσης άνθρακα και η περιγραφή φωτογραφιών και η αξιολόγησή τους για τις ίνες άνθρακα μετά από CVD.

Εν συνεχεία υπενθυμίζεται ότι εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση πραγματοποιείται και σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα. Το πρώτο σύνθετο που χρησιμοποιήθηκε ως CVD υπόστρωμα δεν είχε αποτεθειμένο νικέλιο (χαρακτηρίστηκε ως C-C-CVD), ενώ το δεύτερο είχε πρώτα υποστεί ηλεκτροαπόθεση νικελίου με κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα 50mV/s (σύνθετο C-C-Ni50c-CVD). Στα Σχήματα 10.1/65 έως 10.1/66 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM για το σύνθετο C-C-CVD.



Σχήμα 10.1/65. Φωτογραφία SEM x800 για το σύνθετο C-C-CVD



Σχήμα 10.1/66. Φωτογραφία SEM x800 για το σύνθετο C-C-CVD

Πίνακας 10.1/6. Ίνες άνθρακα μετά από CVD: Στοιχειακή ανάλυση για οξυγόνο και νικέλιο, ποσοστό εναπόθεσης άνθρακα και περιγραφή φωτογραφιών και αξιολόγησή τους.

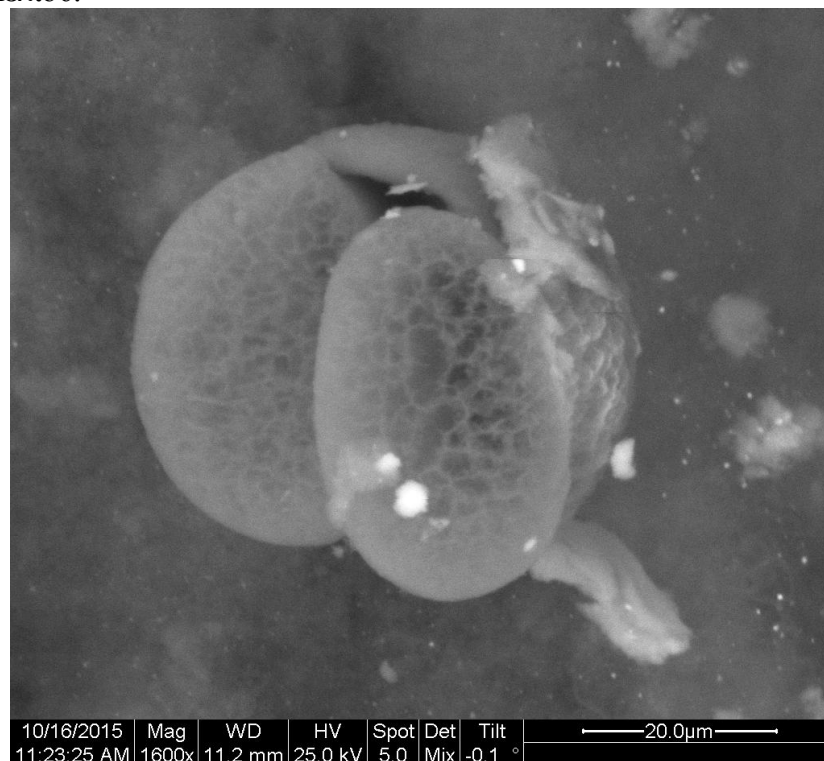
Ομάδα ινών άνθρακα (CF: ίνες άνθρακα)	Κωδικός	Στοιχειακή ανάλυση από EDAX				Εναπόθεση άνθρακα CVD % wt.	Περιγραφή φωτογραφιών SEM για διάφορες μεγεθύνσεις
		Προ CVD		Μετά CVD			
		Οξυγόνο % wt.	Νικέλιο % wt.	Οξυγόνο % wt.	Νικέλιο % wt.		
Ομάδα I: Μη πυρολυμένες CF	U-Ni10c-CVD	5.45	1.91	6.03	5.71	2.65	X50 δεν παρατηρούνται εναποθέσεις άνθρακα X6000: Παρατηρούνται πυκνές εναποθέσεις άνθρακα πάνω στην ίνα (με ακανόνιστες νανοδομές, όχι νανοϊνες) Σημ: Στις φωτογραφίες προ του CVD παρατηρούνται σφαιρίδια νικελίου, αλλά μη διακριτά μετά το CVD (έχουν επικαλυφθεί)
	U-Ni50c-CVD	5.42	1.00	4.79	1.82	3.31	x 50: Δεν διακρίνονται εναποθέσεις άνθρακα. x400: Παρατηρούνται περιοχές με εναποθέσεις άνθρακα, χωρίς ομοιόμορφη κατανομή τους στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα. x1600 και x3000 : «δίκτυο» εναποθέσεων άνθρακα x6000: αραιές εναποθέσεις άνθρακα- ακανόνιστου σχήματος Σημ: Στην ίδια ίνα άνθρακα προ CVD είχε διαπιστωθεί μέσω EDAX πολύ λίγο νικέλιο

	U-5N-Ni10c-CVD	5.94	2.00	4.75	1.01	4.23	X3000: παρατηρούνται ινώδεις εναποθέσεις άνθρακα πάνω σε φωτεινά σημεία (Ni) της ίνας άνθρακα. x8000 και κυρίως από x12000 έως x16000: πολλές και σαφείς διακριτές νανοϊνες άνθρακα με διάμετρο 90 έως 110 nm και μήκος 5,3 μm. Σημ: Τυχόν παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα δεν διαπιστώνεται από SEM, αλλά από TEM
	U-5N-Ni50c-CVD	5.6	0.99	-	-	5.01	X1600 : παρατηρούνται νανοϊνες άνθρακα X 5000 και x1000: μικρότερου μήκους (μορφή Whiskers)σε σχέση με την ίνα άνθρακα U-5N-Ni10c-CVD X 20000: μήκος νανοϊνών 2 μm, διάμετρος μερικά νανόμετρα. Σημ: Τα νανοϊνίδια παρατηρούνται κάθετα στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα και συγκεκριμένα ανάμεσα στα μονοϊνίδια
	U-5N-Ni10a-CVD	5.64	3.24	4.18	4.29	2.60	X 100 : διάσπαρτες φωτεινές αποθέσεις (νικελίου) X3000: νανοϊνες άνθρακα πάνω σε μονοϊνίδιο X6000: παρατηρούνται αποθέσεις αποθέσεις που επικαλύπτουν όλη την επιφάνεια του μονοϊνιδίου και δεν έχουν διακριτή μορφή. X6000: σε άλλη περιοχή, στα όρια των μονοϊνιδίων φαίνονται νανοϊνίδια X8000: θαμπή εικόνα με αποθέσεις με τη μορφή νανοϊνιδίων χωρίς διακριτή δομή

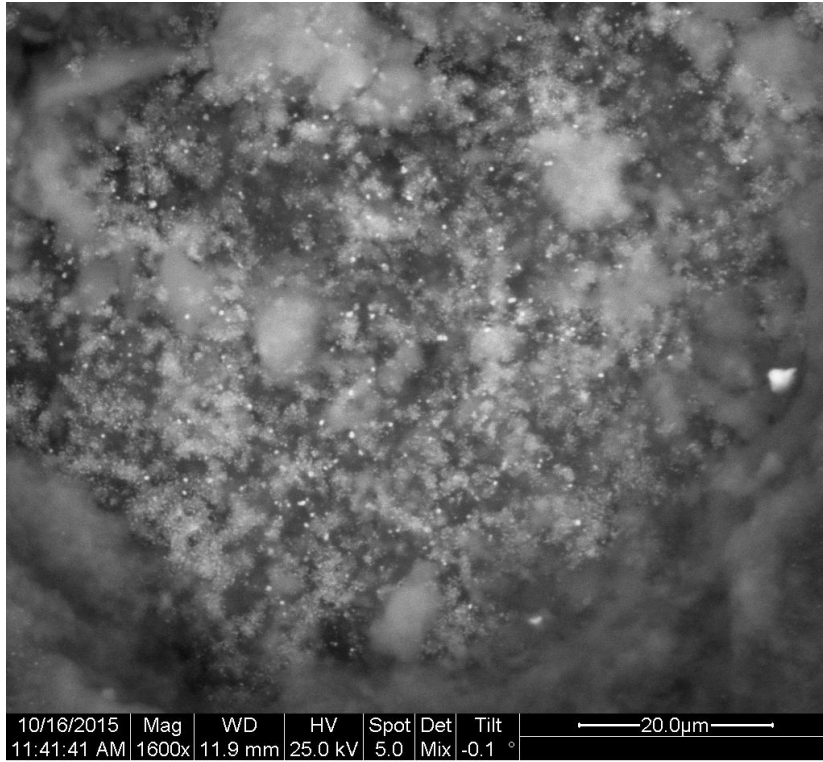
Ομάδα II: Πορολυμένες CF	P-Ni10c-CVD	4.50	88.29	5.04	9.13	4.8	X400 : ομοιόμορφες εναποθέσεις άνθρακα– με τη μορφή επικάλυψης X6000: Παρατηρούνται αποθέσεις άνθρακα πάνω στην ίνα (με ακανόνιστες νανοδομές, όχι νανοϊνες) Σημ: Στις φωτογραφίες προ του CVD παρατηρείται η πλήρης επικάλυψη νικελίου
	P-5N-Ni10c-CVD	5.78	88.62	3.06	2.48	5.7	X400: Παρατηρείται ομοιόμορφη εναπόθεση X1600: διακρίνονται εναποθέσεις άνθρακα ανάμεσα στα μονοϊνίδια, χωρίς να διακρίνεται σαφώς η δομή τους X3000 και x6000: διακρίνονται νανοϊνες άνθρακα πάνω στο μονοϊνίδιο
	P-5N-Ni50c-CVD	5.64	2.42	-		3.6	X400: διαπιστώνεται εκτεταμένη και ομοιόμορφη εναπόθεση άνθρακα πάνω στην ίνα άνθρακα. x1600:δεν διακρίνεται αν πρόκειται για ινώδεις μορφές)
	P-5W-Ni10c-CVD	9.00	85.50	2.03	2.93	4.5	X100: Διακρίνεται εκτεταμένη εναπόθεση άνθρακα ως «στρώμα» πάνω στα μονοϊνίδια. X400: Φαίνονται «πακτωμένα» τα μονοϊνίδια X1600: Εναποθέσεις άνθρακα μορφής ινιδίων κάθετα προς τα μονοϊνίδια της ίνας άνθρακα

Από το Σχήμα 10.1/65 δεν παρατηρούνται εναποθέσεις άνθρακα, ενώ στο Σχήμα 10.1/66 φαίνεται σε μια περιοχή του συνθέτου C-C-CVD εναπόθεση άνθρακα. Εντελώς άλλη εικόνα, με ίδιες μεγεθύνσεις, αποθεση φαίνεται ως δίκτυο – της ταξέως των λιγων μm. Οι πρώτες φωτογραφίες δείχνουν την περιοχή του δοκιμίου που ήταν τοποθετημένη στην αρχή του φούρνου CVD, οπότε το δοκίμιο που μάλλον δε φτάνει η θερμοκρασία, ώστε να γίνει εναπόθεση άνθρακα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση διαπιστώνεται ότι ο άνθρακας δεν δημιουργεί ινώδεις εναποθέσεις στο σύνθετο C-C.

Στα Σχήματα 10.1/67 και 10.1/68 φαίνονται τα σύνθετα C-C-Ni50c μετά από τη διεργασία CVD. Στο πρώτο σχήμα φαίνεται άνθρακας με μορφή κυψελοειδή που προσομοιάζει σε εξάγωνο. Στη δεύτερη φωτογραφία απεικονίζεται περιοχή με αποθέσεις νικελίου.



Σχήμα 10.1/67. Φωτογραφία SEM x1600 για το σύνθετο C-C-Ni50c-CVD



Σχήμα 10.1/67. Φωτογραφία SEM x1600 για το σύνθετο C-C-Ni50c-CVD

10.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

10.21. Μέθοδος

Για τα κρυσταλλικά υλικά η περίθλαση ακτινοβολίας αποτελεί μία από τις πλέον κατάλληλες μεθόδους χαρακτηρισμού της κρυσταλλικής δομής των υλικών και μπορεί να αποκαλύψει το μέγεθος των κρυστάλλων, μικροσκοπικές καταπονήσεις, καθώς και την ποσοτική ανάλυση των φάσεων. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του νόμου του Bragg [5,6,7]:

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

όπου,

n : ένας ακέραιος αριθμός που εκφράζει την τάξη περίθλασης

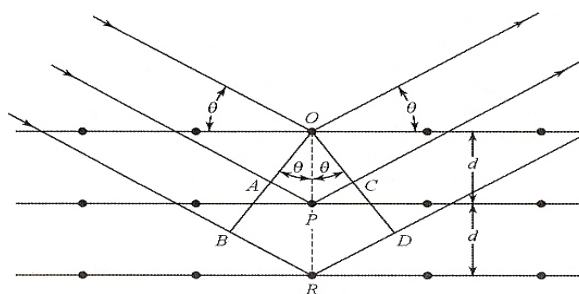
λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X σε angstroms

d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων σε angstroms

θ : η γωνία περίθλασης σε μοίρες

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα (Σχήμα 10.2/1) (η δέσμη ακτίνων X μπορεί να διεισδύσει σε βάθος της τάξης των 10 μm , που αντιστοιχεί σε περίπου 50000 πλεγματικές αποστάσεις). Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτίνων X είναι: (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στον χώρο με υψηλή κανονικότητα [6,7].

Οι αποστάσεις d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποιότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ [5,7].



Σχήμα 10.2/1. Περίθλαση των ακτίνων X από έναν

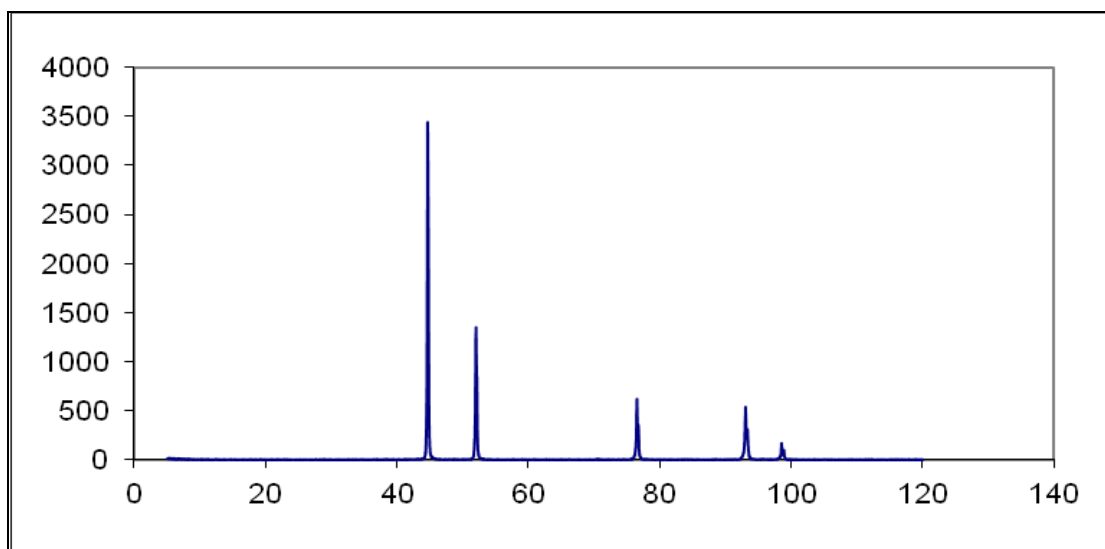
10.22. Πειραματική διαδικασία

Αρκετές ίνες άνθρακα της ίδιας επεξεργασίας τοποθετήθηκαν η μια δίπλα στην άλλη σε κατάλληλο πλαστικό υποδοχέα, ώστε να καλύπτουν τη συγκεκριμένη απαιτούμενη επιφάνειά του και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του περιθλασίμετρου ακτίνων X μοντέλου Siemens D5000 (1995). Η πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται παράγεται από λυχνία Cu-Kα1 με μονοχρωμάτωρα γραφίτη και έχει μήκος κύματος $\lambda=0.15405$ nm. Κατά τη διάρκεια όλων των μετρήσεων διατηρούνται σταθερές τόσο οι σχισμές εισόδου – διάχυσης (1°) όσο και το πλάτος (0.1 mm) της σχισμής ανάλυσης. Οι αποτυπώσεις ελήφθησαν στα 30 mA και 40 kV στην περιοχή γωνιών 2θ από $5 - 75^\circ$ (εύρος βήματος $\Delta\theta = 0,2^\circ$) με ταχύτητα σάρωσης $0,02^\circ/s$. Η λήψη και αξιολόγηση των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω H/Y χρησιμοποιώντας το λογισμικό DIFFRAC PLUS Search Program (SIEMENS) και τη βάση δεδομένων PDF-2.

10.23. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Αποτελέσματα XRD ινών άνθρακα μετά από τη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου

Στο Σχήμα 10.2/2. παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του νικελίου, το οποίο είναι χρήσιμο για την ταυτοποίηση αυτών των κορυφών στις ίνες άνθρακα μετά την ηλεκτροαπόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Δεδομένου ότι η λήψη των φασμάτων XRD έγινε στην περιοχή γωνιών 2θ από 5° έως 75° , οι κορυφές που ταυτοποιούνται είναι η κορυφή στις 44.6° που αντιστοιχεί στο επίπεδο Ni(111), η οποία είναι πολύ σαφής κορυφή με μέγιστη ένταση, η κορυφή στις 52° που αντιστοιχεί στο επίπεδο Ni(200) και η κορυφή στις 76° που αντιστοιχεί στο επίπεδο Ni(220).

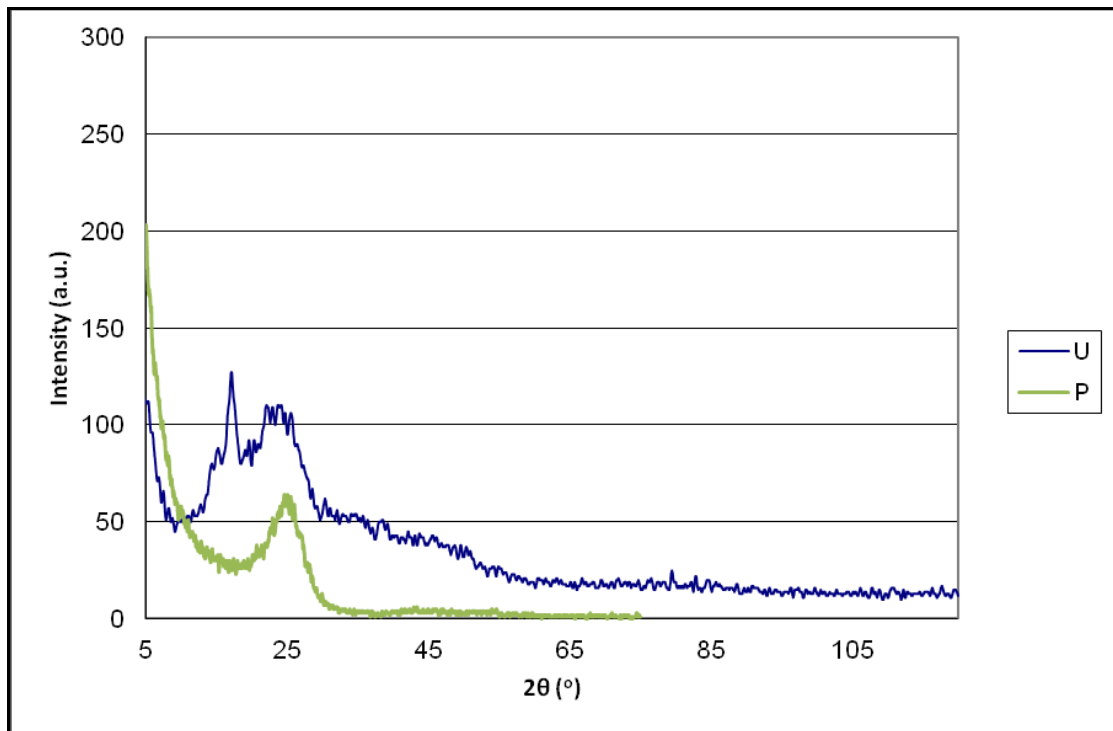


Σχήμα 10.2/2. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X νικελίου, υπό τη μορφή κόνεως.

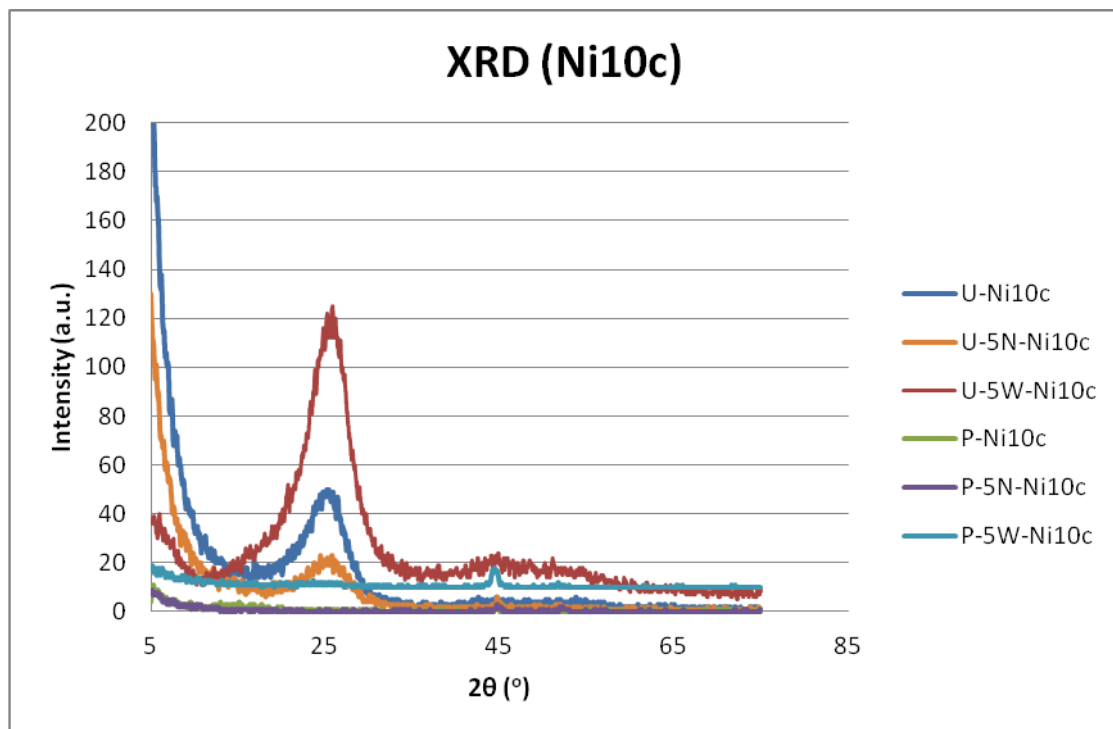
Σύμφωνα με το Σχήμα 10.2/3. η πυρολυμένη εμπορική ίνα άνθρακα εμφανίζει αρκετά διαφορετικό ακτινοδιάγραμμα συγκριτικά με την εμπορική ίνα άνθρακα. Συγκεκριμένα η κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) και οφείλεται στην τυρβοστρωματική δομή γραφίτη με παράλληλη στοιβάξη των εξαγώνων στις

περιοχές με μεγαλύτερη τάξη [4-6] είναι λίγο μετατοπισμένη προς τα δεξιά (2θ ίση με 25°), είναι εμφανώς μεγαλύτερης έντασης και περισσότερο οξεία από την αντίστοιχη που εμφανίζεται στην εμπορική ίνα άνθρακα. Η δεύτερη διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι δεν εμφανίζεται καθόλου η κορυφή σε γωνία 2θ ίση με ~17° που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (100) της ψευδοεξαγωνικής μονάδας ή επίσης σε ανακλάσεις ορθορομβικής δομής και οφείλεται σε περιοχές που εμφανίζουν τάξη (ή κρυσταλλικότητα), χαρακτηριστική των ινών ομοπολυμερούς κυρίως PAN. Η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται με μεγαλύτερη ένταση και είναι περισσότερο οξεία πριν τη θερμική οξειδωτική επεξεργασία των ινών PAN, η οποία με αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η έντασή της [4,5,11,12]. Οι διαφορές αυτές αποδίδονται στην πυρόλυση που υπέστησαν στο εργαστήριο οι εμπορικές ίνες άνθρακα, διεργασία η οποία επέφερε μεταβολή της αρχικής δομής τους δηλ. από περιοχές με μικρή τάξη «μετάβαση» σε περισσότερες περιοχές με μεγαλύτερη τάξη.

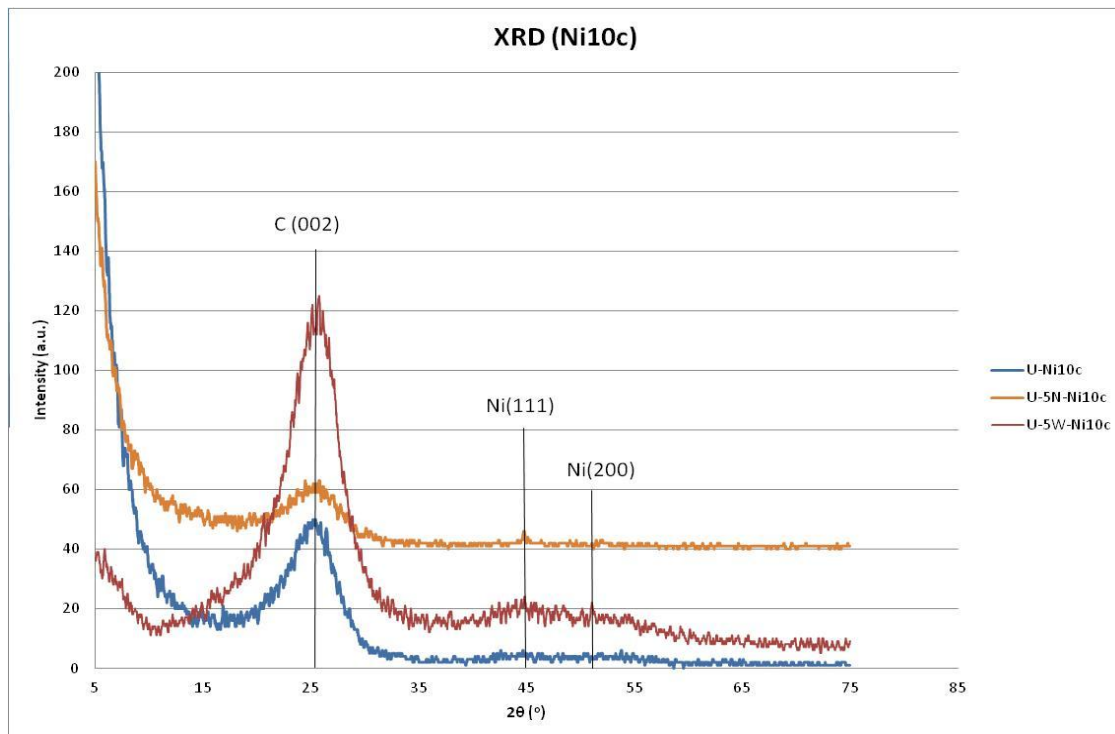
Στο Σχήμα 10.2/4 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD για τις μη πυρολυμένες και πυρολυμένες ίνες άνθρακα, στις οποίες έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s και 50 κύκλους. Στις μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα (κωδικοί: U-Ni10c, U-5N-Ni10c, U-5W-Ni10c) εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή (κώδωνας) σε γωνία 2θ ίση με ~25°, που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) και οφείλεται στην τυρβοστρωματική δομή γραφίτη με παράλληλη στοίβαξη των εξαγώνων στις περιοχές με μεγαλύτερη τάξη. Η συγκεκριμένη κορυφή είναι χαρακτηριστική των ανθρακούχων υλικών όπως των ενεργών ανθράκων [7] και ειδικότερα των ινών άνθρακα από πίσσα [7,8]. Στις τελευταίες, η κορυφή αυτή είναι περισσότερο οξεία με μεγαλύτερη ένταση διότι κατά την ανθρακοποίησή τους διέρχονται από την υγρή φάση (σχηματισμός κωκ/coke) και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη τάξη από τις ίνες PAN με πυρόλυσή τους σε ίδιες θερμοκρασίες [9,10]. Οι κορυφές του άνθρακα στις μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα (Ομάδα I) εμφανίζουν μεγάλη ένταση (κώδωνας άνθρακα) και αντίστοιχα οι κορυφές του Ni είναι μικρότερης έντασης. Για το λόγο αυτό παρατίθενται εκ νέου στο Σχήμα 10.2/5. Αντίθετα, επειδή στο Σχήμα 10.2/4 είναι δυσδιάκριτα τα διαγράμματα για τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα (P-Ni10c, P-5N-Ni10c και P-5W-Ni10c), επισυνάπτεται το παρακάτω Σχήμα 10.2/6 που αφορά μόνο τις συγκεκριμένες ίνες.



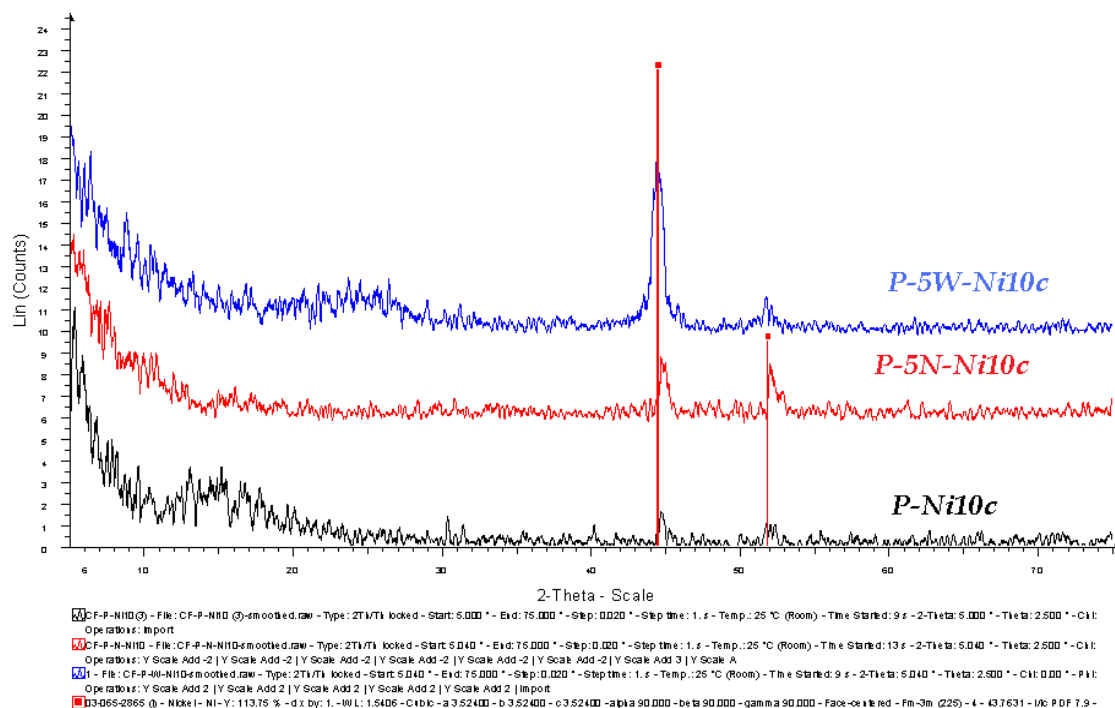
Σχήμα 10.2/3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της μη πυρολυμένης (U) και πυρολυμένης (P) εμπορικής ίνας άνθρακα.



Σχήμα 10.2/4. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των ινών άνθρακα, πυρολυμένων ή μη, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ρυθμό 10mV/s και 50 κύκλους (Ni10c).



Σχήμα 10.2/5. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των ινών άνθρακα, μη πυρολυμένων, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ρυθμό 10mV/s και 50 κύκλους (Ni10c).



Σχήμα 10.2/6. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πυρολυμένων ινών άνθρακα, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ρυθμό 10mV/s και 50 κύκλους (P-Ni10c, P-5N-Ni10c).

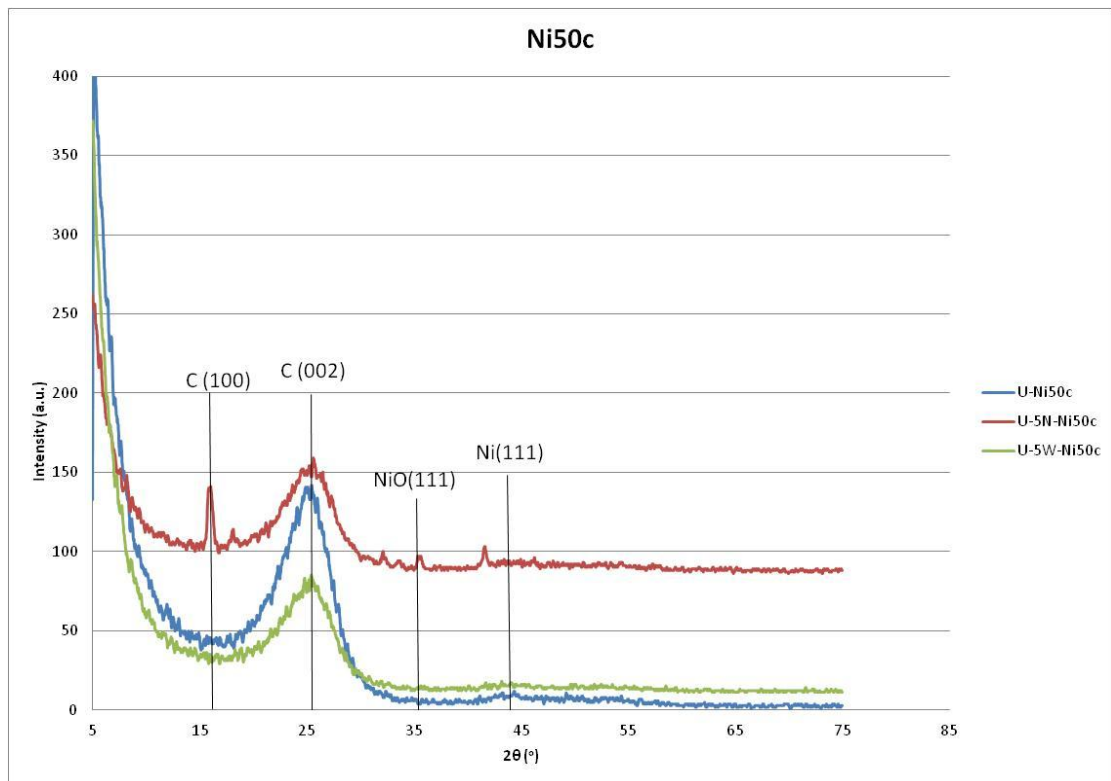
Στο Σχήμα 10.2/6 παρατηρείται ότι ο κώδωνας του άνθρακα δεν ανιχνεύεται στις ίνες P-Ni10c, P-5N-Ni10c και P-5W-Ni10c (Ομάδα II). Αυτό εξηγείται λόγω του μεγάλου ποσοστού νικελίου που εναποτέθηκε στις πυρολυμένες ίνες άνθρακα κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία τους. Αυτό επιβεβαιώθηκε στις φωτογραφίες SEM των συγκεκριμένων ινών και από την στοιχειακή ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε [Πίνακας 10.1/3, παράγραφος 10.1].

Επίσης, στις πυρολυμένες ίνες άνθρακα (Ομάδα II) παρατηρούνται οι κορυφές του νικελίου στα επίπεδα (111) και (200), γεγονός το οποίο έχει ήδη διαπιστωθεί από τις φωτογραφίες του SEM, όπου εμφανίζεται ομοιόμορφη επικάλυψη των ινών άνθρακα με νικέλιο και μέσω EDAX έχει υπολογισθεί ότι το νικέλιο είναι πάνω από 88 wt % της επιφάνειας των ινών άνθρακα.

Στην ίνα P-Ni10c εμφανίζεται κορυφή στις 17° , η οποία δεν είναι η τυπική του άνθρακα (002), η οποία εμφανίζεται επίσης στην εμπορική ίνα άνθρακα, αλλά όχι στην πυρολυμένη και οι δύο κορυφές του Ni είναι μικρής εντάσεως. Αντίθετα στις ίνες που έχουν προεπεξεργαστεί με θειικό οξύ μέσω κυκλικής βολταμετρίας, οι κορυφές νικελίου στα επίπεδα (111) και (200) είναι πιο διακριτές, με πιο έντονη την κορυφή του νικελίου που εμφανίζεται στην περίπτωση της προεπεξεργασμένης ίνας σε ευρύ πεδίο δυναμικού (P-5W-Ni10c).

Συμπερασματικά, από τα Σχήματα 10.2/4 - 10.2/6, προκύπτει ότι στις πυρολυμένες εμπορικές ίνες άνθρακα της Ομάδας II η απόθεση νικελίου μέσω κυκλικής βολταμετρίας έχει επιτευχθεί σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τις αντίστοιχες μη πυρολυμένες εμπορικές ίνες άνθρακα της Ομάδας I.

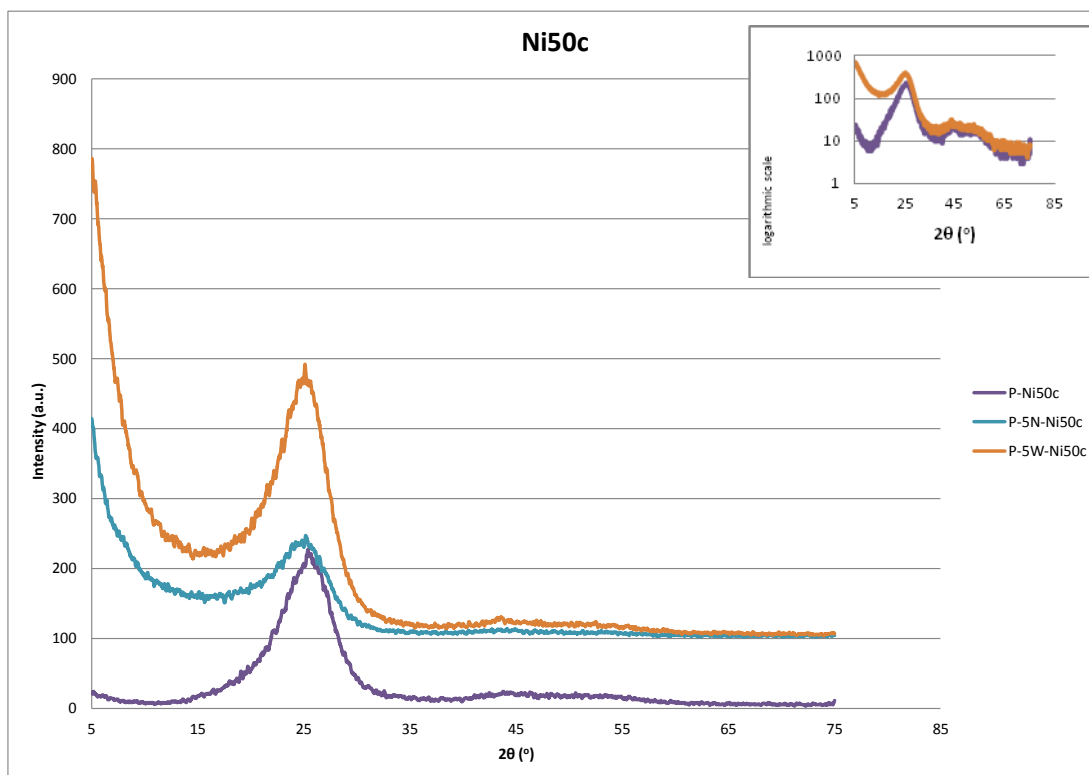
Παρακάτω γίνεται σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X των ινών άνθρακα, εμπορίου ή πυρολυμένων (Σχήμα 10.2/7 και 10.2/8 αντίστοιχα), οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου με ρυθμό **50 mV/s** και 50 κύκλους.



Σχήμα 10.2/7. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των ινών άνθρακα, μη πυρολυμένων, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ρυθμό 50mV/s και 50 κύκλους (Ni50c).

Στο Σχήμα 10.2/7 παρατηρείται ότι οι κορυφές του νικελίου δεν είναι διακριτές στις εμπορικές μη πυρολυμένες οξειδωμένες και μη ίνες άνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση οξειδωμένης ίνας στο στενό πεδίο δυναμικού (U-5N-Ni50c) εμφανίζεται κορυφή στις $\sim 37^\circ$ και στις 43° , οι οποίες αντιστοιχούν στις κορυφές του NiO. Στην ίδια ίνα άνθρακα εμφανίζεται και η κορυφή του άνθρακα (100), όπως εμφανίζεται και στην εμπορική ίνα.

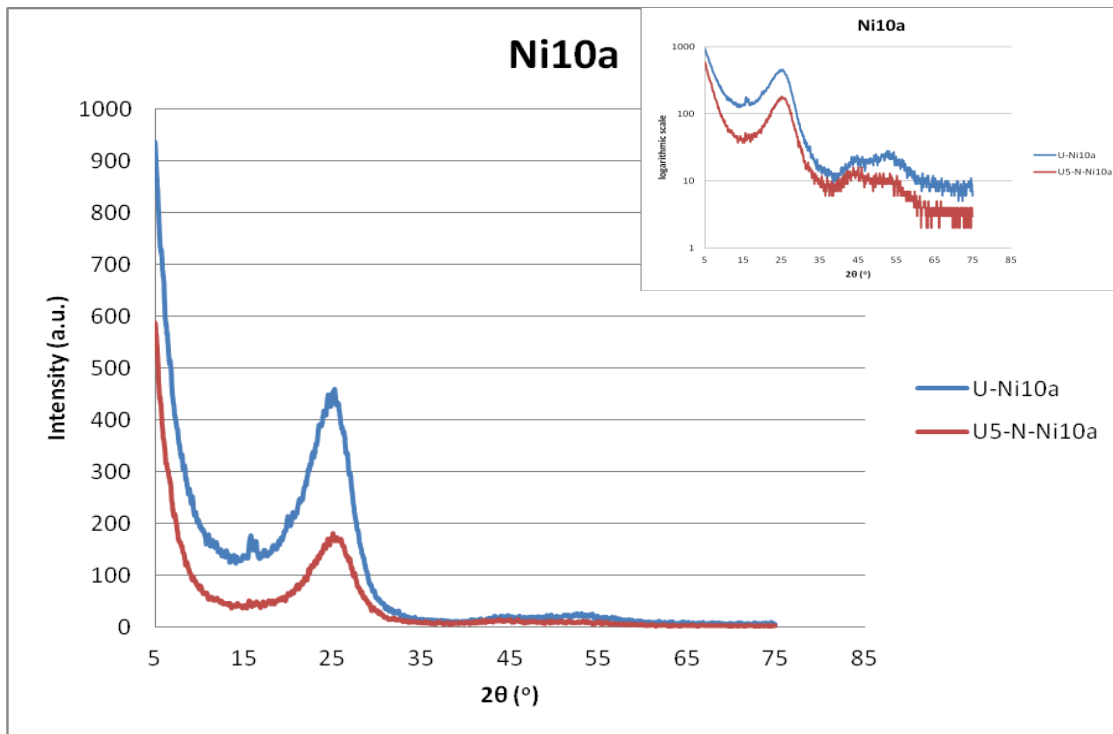
Ομοίως και για τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα με ηλεκτροαπόθεση νικελίου με ταχύτητα 50 mV/s , δεν είναι σαφείς οι κορυφές του νικελίου, καθώς είναι ιδιαίτερα έντονη η κορυφή του άνθρακα. Η ύπαρξη όμως της κορυφής του νικελίου καταδεικνύεται στο ένθετο σχήμα του Σχήματος 10.2/8, όπου ο άξονας της έντασης είναι σε λογαριθμική κλίμακα.



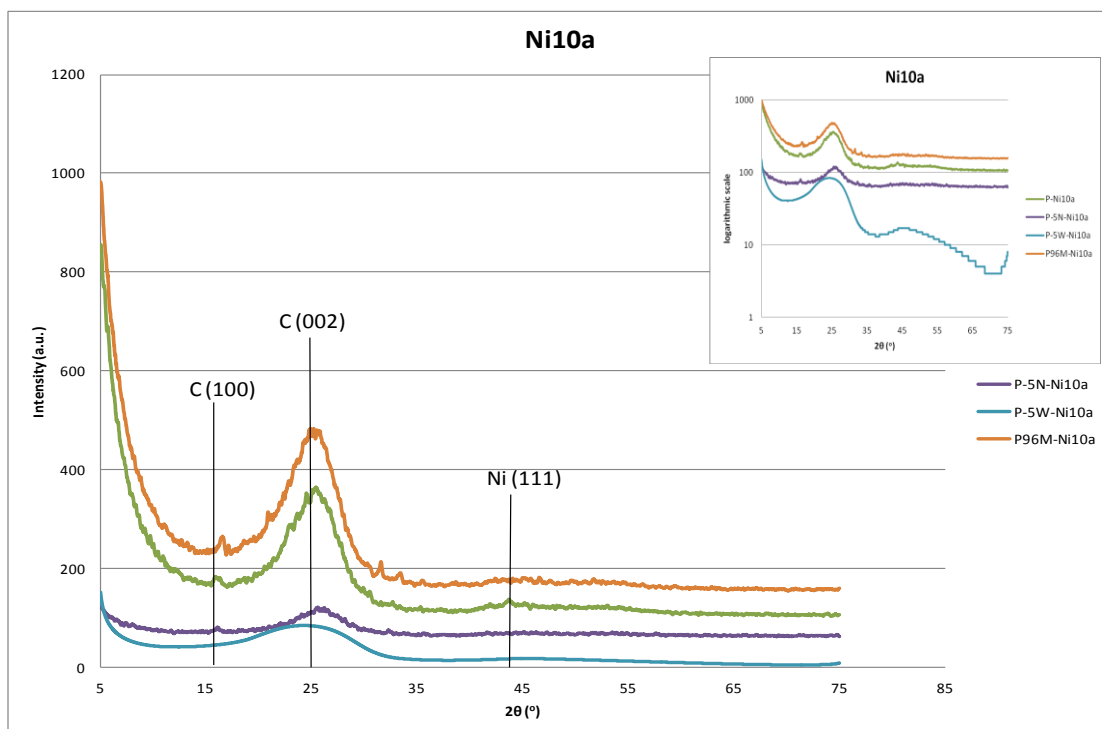
Σχήμα 10.2/8. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πυρολυμένων ινών άνθρακα, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ρυθμό 50 mV/s και 50 κύκλους (Ni50c).

Στα Σχήματα 10.2/9 και 10.2/10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τις μη πυρολυμένες και πυρολυμένες ίνες άνθρακα αντιστοίχως, προεπεξεργασμένες ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s στο πεδίο δυναμικού: $+0.6\text{ V} \rightarrow -1.25\text{ V} \rightarrow +0.6\text{ V}$ και 10 κύκλους (κωδικός ηλεκτροαπόθεσης: Ni10a). Το συγκεκριμένο εύρος δυναμικού επιλέχθηκε έτσι ώστε το τέλος της σάρωσης να συμβαίνει σε ανοδικές τιμές δυναμικού που παρατηρείται και η κορυφή απογύμνωσης (κεφ. 7). Στα Σχήματα αυτά δίνονται ένθετα τα ίδια διαγράμματα σε λογαριθμική κλίμακα, ώστε να φανούν οι κορυφές του νικελίου, οι οποίες είναι σαφώς λιγότερο έντονες από την κορυφή του άνθρακα στο επίπεδο (002) στις 26° . Επίσης στην ίνα U-Ni10a (Σχήμα 10.2/9), δηλαδή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία με θειικό οξύ, πριν την απόθεση νικελίου, εμφανίζεται η κορυφή του άνθρακα (100) στις 16° περίπου, καθώς και στις ίνες P-Ni10a, P-5N-Ni10a και P96M-Ni10a. Η κορυφή αυτή υποδηλώνει ότι η ήπια ηλεκτροχημική επεξεργασία (μη έκλυσης O_2) δεν καταστρέφει τη δομή των ινών, με αποτέλεσμα να διατηρούνται αναλλοίωτες οι περιοχές που εμφανίζουν τάξη (ή κρυσταλλικότητα), χαρακτηριστική των ινών ομοπολυμερούς κυρίως PAN.

Παρατηρώντας τα ένθετα διαγράμματα είναι σαφής η ύπαρξη των κορυφών Ni.



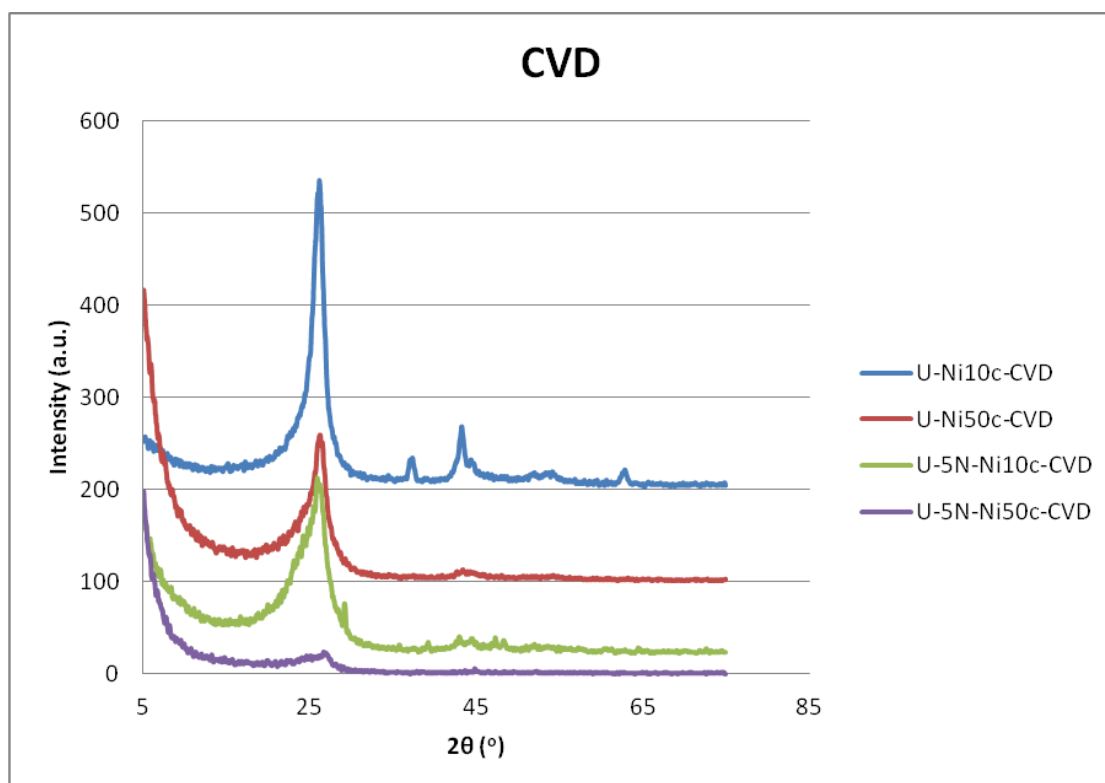
Σχήμα 10.2/9. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των ιών άνθρακα, μη πυρολυμένων, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $+0.6 \text{ V} \rightarrow -1.25 \text{ V} \rightarrow +0.6 \text{ V}$, με ρυθμό 10 mV/s και 10 κύκλους (Ni10a).



Σχήμα 10.2/10. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πυρολυμένων ιών άνθρακα, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $+0.6 \text{ V} \rightarrow -1.25 \text{ V} \rightarrow +0.6 \text{ V}$, με ρυθμό 10 mV/s και 10 κύκλους (Ni10a).

Αποτελέσματα XRD ιών άνθρακα μετά από τη διεργασία της εναπόθεσης άνθρακα μέσω CVD

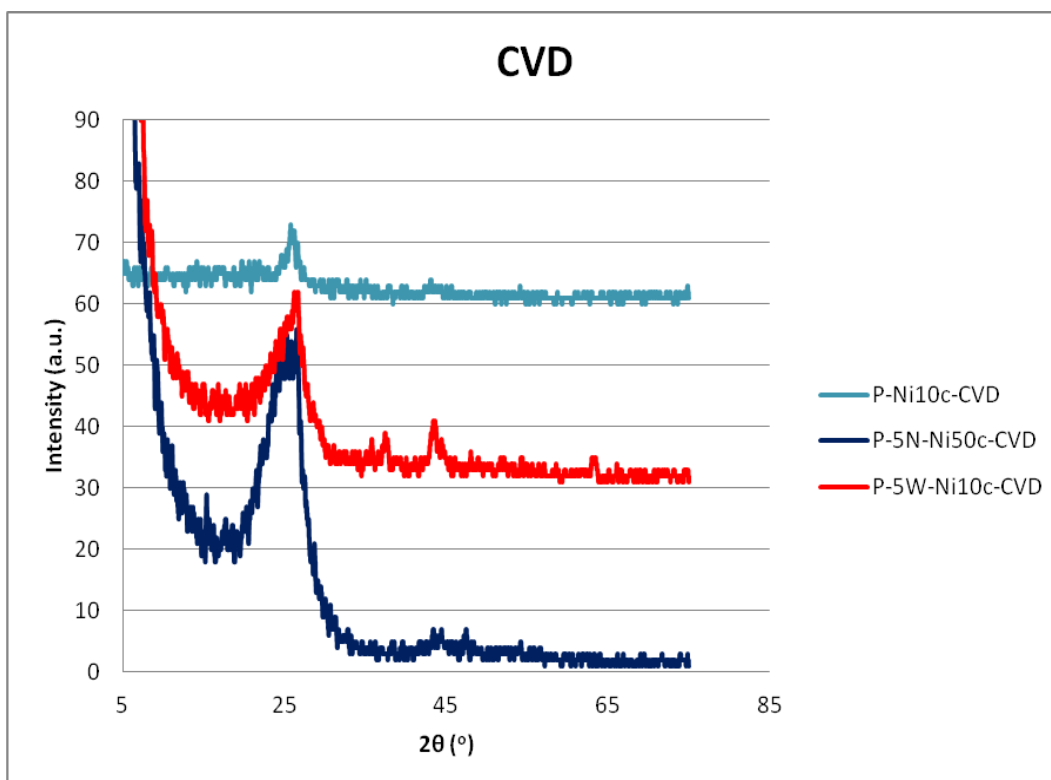
Στο Σχήμα 10.2/11 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των μη πυρολυμένων εμπορικών ιών άνθρακα μετά την διεργασία εναπόθεσης άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό (CVD). Επιλέγονται οι ίνες με απόθεση νικελίου στο ίδιο πεδίο δυναμικού (- 1 V → + 0.5 V → - 1 V) με διαφορετική ταχύτητα 10 mV/s ή 50 mV/s και με προεπεξεργασία στο στενό πεδίο δυναμικού ή χωρίς καθόλου ηλεκτροχημική προεπεξεργασία.



Σχήμα 10.2/11. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των μη πυρολυμένων ιών άνθρακα, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: - 1 V → + 0.5 V → - 1 V, με ρυθμό 10 mV/s ή 50 mV/s και 50 κύκλους, μετά από CVD.

Από το Σχήμα 10.2/11 παρατηρείται ότι η κορυφή του άνθρακα στο επίπεδο (002) στις 26° εμφανίζεται πολύ οξεία, εκτός της περίπτωσης U-5N-Ni50c-CVD. Επίσης είναι διακριτές και οι κορυφές του νικελίου Ni(100) στις 44° και Ni(200) στις 52°. Ιδιαίτερα πρέπει να τονισθεί ότι στο φάσμα της ίνας με κωδικό U-Ni10c-CVD συνυπάρχουν οι κορυφές του νικελίου και οι κορυφές του NiO (37°, μεσαίας έντασης, 43°, μέγιστη έντασης και 63°, μικρής έντασης).

Στο Σχήμα 10.2/12 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πυρολυμένων ιών μετά την διεργασία εναπόθεσης άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό (CVD). Επιλέγονται οι ίνες με απόθεση νικελίου στο ίδιο πεδίο δυναμικού (- 1 V → + 0.5 V → - 1 V) με διαφορετική ταχύτητα 10 mV/s ή 50 mV/s και με προεπεξεργασία στο στενό ή ευρύ πεδίο δυναμικού ή χωρίς καθόλου ηλεκτροχημική προεπεξεργασία.



Σχήμα 10.2/12. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πυρολυμένων ινών άνθρακα, οξειδωμένων ηλεκτροχημικά ή μη, που έχει γίνει ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού: $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$, με ρυθμό 10 mV/s ή 50 mV/s και 50 κύκλους, μετά από CVD.

Από το Σχήμα 10.2/12 παρατηρείται η ύπαρξη οξείας κορυφής του άνθρακα στο επίπεδο (002) στις ίνες άνθρακα μετά την απόθεση ανθρακούχου υλικού μέσω CVD. Η κορυφή του νικελίου Ni(100) στις 44° είναι εμφανής σε όλες τις περιπτώσεις ινών άνθρακα που μελετήθηκαν, αλλά είναι εντονότερη στην ίνα που έχει προεπεξεργαστεί ηλεκτροχημικά στο ευρύ πεδίο δυναμικού (P-5W-Ni10c-CVD).

Με βάση τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, χρησιμοποιώντας το λογισμικό DIFFRAC PLUS Search Programm (SIEMENS), προσδιορίστηκε η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων, d_{002} για κάθε ίνα άνθρακα. Επίσης, υπολογίστηκε το FWHM (πλάτος ημίσειος ύψους της κορυφής) από το πλάτος στο $1/2$ της εντάσεως της κορυφής του κρυσταλλικού επιπέδου (002).

Πίνακας 10.2/1. Χαρακτηριστικά της κορυφής άνθρακα του κρυσταλλικού επιπέδου (002) με βάση τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X.

Ομάδα ινών άνθρακα (CF: ίνες άνθρακα)	Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	Γωνία 2θ (^ο)	Απόσταση επιπέδων d_{002} (\AA)	FWHM (^ο)
Ομάδα I: Μη πυρολυμένες CF	I/1 (μη πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	β1. U-Ni10c	25,280	3,520	4,537
		β2. U-Ni50c	25,480	3,493	3,963
		β3. U-Ni10a	25,280	3,520	4,075
		γ1. U-Ni10c-CVD	26,160	3,404	1,363
		γ2. U-Ni50c-CVD	26,244	3,393	1,587
	I/2 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>στενό</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	β1. U-5N-Ni10c	25,802	3,450	2,756
		β2. U-5N-Ni-50c	25,620	3,474	3,504
		β3. U-5N-Ni10a	25,100	3,545	4,182
		γ1. U-5N-Ni10c-CVD	25,900	3,437	2,575
		γ2. U-5N-Ni50c-CVD	26,640	3,344	2,267
	I/3 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>επύ</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	β1. U-5W-Ni10c	25,780	3,453	4,291
		β2. U-5W-Ni50c	25,424	3,501	4,023
Ομάδα II: Πυρολυμένες CF	II/1 (πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	α. P	25,481	3,493	2,925
		β1. P-Ni10c	n	n	n
		β2. P-Ni50c	25,380	3,507	4,497
		β3. P-Ni10a	25,400	3,504	4,080
		γ1. P-Ni10c-CVD	25,776	3,454	1,178
	II/2 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>στενό</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	β1. P-5N-Ni10c	n	n	n
		β2. P-5N-Ni50c	25,160	3,537	3,714
		β3. P-5N-Ni10a	26,220	3,396	4,346
		γ2. P-5N-Ni50c-CVD	26,600	3,348	3,429
		II/3 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>επύ</u> πεδίο δυναμικού) (με 5% w/w θειικό οξύ)	β1. P-5W-Ni10c	n	n
	β2. P-5W-Ni50c		25,100	3,545	4,081
	β3. P-5W-Ni10a		26,000	3,424	4,129
	γ1. P-5W-Ni10c-CVD		26,700	3,336	2,764
	II/4 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε <u>ενδιάμεσο</u> πεδίο δυναμικού) (με 96% w/w θειικό οξύ)		β1. P-96M-Ni10c	25,980	3,427
		β3. P-96M-Ni10a	25,200	3,531	5,008

n: δεν ανιχνεύεται η κορυφή

Με βάση τον Πίνακα 10.2/1 οι τιμές των αποστάσεων των επιπέδων, d_{002} είναι μεγαλύτερες από την αντίστοιχη του τέλει γραφίτη κρυστάλλου (3.35 \AA), για τις ηλεκτροχημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα ή μη μετά από την απόθεση νικελίου. Μετά την διεργασία CVD οι τιμές όμως μειώνονται και πλησιάζουν την τιμή του τέλει γραφίτη κρυστάλλου. Τη μικρότερη τιμή εμφανίζει για την Ομάδα I η ίνα U-5N-Ni50c-CVD, ενώ για τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα (Ομάδα II) οι ίνες P-5N-Ni50c-CVD και P-5W-Ni10c-CVD (3,344, 3,348 και 3,336 \AA αντίστοιχα).

Με βάση τις τιμές του πλάτους ημίσεος ύψους, FWHM, της συγκεκριμένης κορυφής προκύπτει ότι σαφή κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002)

έχουν οι ίνες που εμφανίζουν μικρότερο πλάτος FWHM. Αυτές οι ίνες είναι, με σειρά αυξανόμενου πλάτους:

P-Ni10c-CVD (1.178), U-Ni10c-CVD (1.363), U-Ni50c-CVD (1.587),
U-5N-Ni50c-CVD (2.267), U-5N-Ni10c-CVD (2.575) και P-5W-Ni10c-CVD (2.764).

Οι περιπτώσεις U-5N-Ni50c-CVD και P-5W-Ni10c-CVD, όπως σημειώθηκε και παραπάνω, συνδυάζουν μικρή τιμή απόστασης επιπέδων d_{002} και μικρή τιμή εύρους FWHM.

Συμπερασματικά, λοιπόν, οι ίνες άνθρακα μετά την εναπόθεση άνθρακα CVD εμφανίζουν σαφέστερη κορυφή γραφιτικού επιπέδου.

10.3. Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)

Ιστορική αναδρομή της μεθόδου:

Η καταγωγή της ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας χημικής ανάλυσης (ESCA), επίσης γνωστή και ως φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS), ιχνηλατείται από το 1887 με την παρατήρηση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου από τον Hertz και την ερμηνεία του από τον Einstein το 1905. Το έργο αυτό περιγράφει τη διαδικασία με την οποία μια ακτίνα X απορροφάται από ένα άτομο που οδηγεί στην εκπομπή ενός ηλεκτρονίου. Αρχικές έρευνες από την ομάδα Robinson για το φωτοφαινόμενο των ακτίνων X έδειξαν ότι η εκπομπή επερχόταν από ηλεκτρόνια εσωτερικού ηλεκτρονιακού φλοιού και ότι η θέση του ορίου εκπομπής συσχετιζόταν με το στοιχείο και τον υποφλοιό από τον οποίο εκπεμπόταν. Στις αρχές της δεκαετίας του 1950, η ομάδα Steinhardt παρατήρησε επιφανειακά φαινόμενα στα φάσματά της και πρότεινε οι εντάσεις των φωτοηλεκτρονιακών κορυφών του πυρήνα να χρησιμοποιηθούν για ποσοτική ανάλυση. Κατά την περίοδο 1955 - 1970 το εκτεταμένο ερευνητικό έργο της ομάδας Siegbahn επιτάχυνε τις καθοριστικές εξελίξεις στη μέθοδο αυτή. Χρησιμοποιώντας ένα φωτόμετρο που αναπτύχθηκε αρχικά για την έρευνα της β-διάσπασης, μετρήθηκαν με υψηλότερη ανάλυση από ότι προηγουμένως τα φάσματα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από αέρια και στερεά. Έτσι ήταν παρατηρήσιμες ξεκάθαρες κορυφές που αντιπροσώπευαν μηδενική απώλεια ενέργειας. Η ομάδα Siegbahn ήταν η πρώτη που παρατήρησε τη χημική μετατόπιση (chemical shift), ή τις μεταβολές στην ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του φωτοηλεκτρονίου ως συνάρτηση του τοπικού περιβάλλοντος των δεσμών του στοιχείου και επινόησε τον όρο ESCA ως ακρωνύμιο αυτής της εμφανιζόμενης μεθόδου. Στον Siegbahn απονεμήθηκε το βραβείο Nobel στη Φυσική το 1983 για τη συνεισφορά του στο πεδίο αυτό. Οι εμπορικές διατάξεις άρχισαν να εμφανίζονται γύρω στο 1969 και σημειώθηκε ταχεία πρόοδος στη θεωρητική κατανόηση και τις εφαρμογές της μεθόδου. Η επακόλουθη εμπορευματοποίηση και ανάπτυξη της μεθόδου XPS και άλλων τεχνικών ανάλυσης της επιφάνειας οδήγησε στην εφαρμογή της μεθόδου σε πολλές κατευθύνσεις της τεχνολογικής και βιομηχανικής δραστηριότητας όπως η σύμφυση (συγκόλληση), η διάβρωση, τα επιφανειακά επικαλυπτικά, η κατασκευή ημιαγωγών και η ετερογενής κατάλυση [8,9].

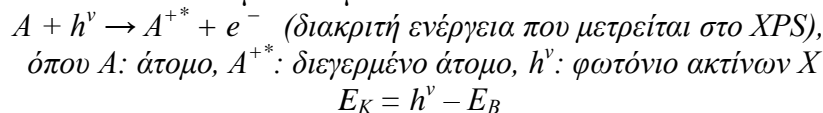
10.31. Μέθοδος

Βασικές αρχές:

A) Φωτοεκπομπή

Όταν ένα στερεό σώμα ακτινοβολείται με ροή φωτονίων (ακτίνες X) επαρκούς ενέργειας τότε υπάρχει πιθανότητα ένα φωτόνιο να απορροφηθεί από το άτομο, οδηγώντας στην εκτίναξη ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό του ατόμου σύμφωνα με τη διαδικασία που καλείται φωτοεκπομπή. Η κινητική ενέργεια E_K του ηλεκτρονίου δίνεται από τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας του φωτονίου ($h\nu$, όπου h : η σταθερά Planck, ν : η συχνότητα της διεγείρου σας ακτινοβολίας) και της ποσότητας της ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το τροχιακό του, που καλείται ενέργεια σύνδεσης (binding energy) E_B [9,10].

- Διαδικασία Φωτοϊοντισμού ατόμου A:



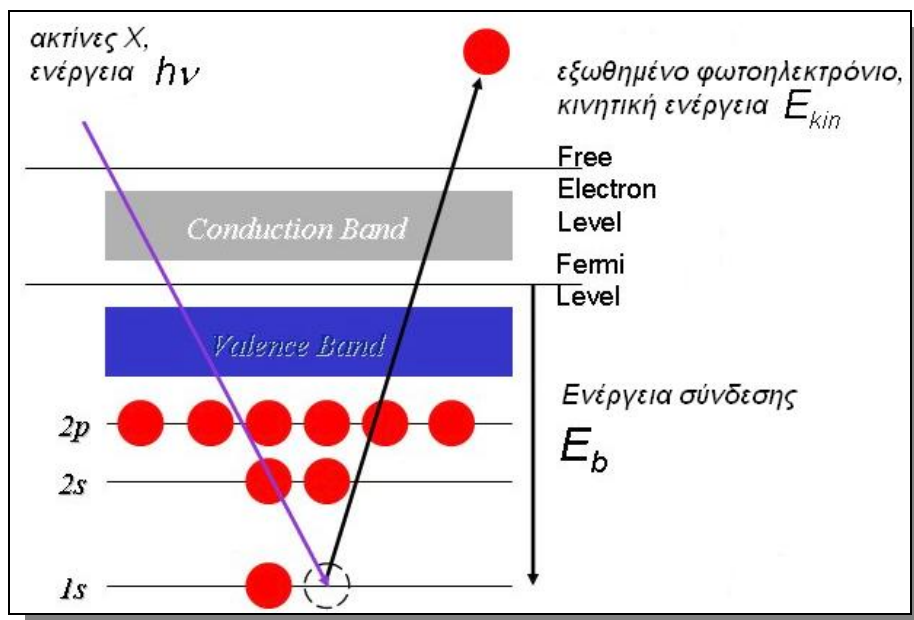
Στη φασματοσκοπία XPS η ενέργεια του φωτονίου είναι αρκετή ($h\nu > 1000 \text{ eV}$) ώστε να εξωθήσει ηλεκτρόνια από εντοπισμένες εσωτερικές στάθμες (localized core levels). Η γραφική αναπαράσταση της ροής φωτοηλεκτρονίων ως προς την μετρούμενη κινητική ενέργεια αποτελείται από μια σειρά κορυφών που αντιστοιχούν στην τροχιακή δομή του ατόμου.

Όμως, η ενέργεια σύνδεσης E_B του ηλεκτρονίου δεν είναι απλώς η αρχική ενέργεια της στάθμης από όπου αυτό προέρχεται (προσέγγιση κατά Koopman ή «παγωμένων τροχιακών») καθόσον τα ενεργειακά επίπεδα του διεγερμένου ιόντος κατά τη φωτοεκπομπή χαλαρώνουν ώστε να καλύψουν τη νέα εσωτερική οπή που δημιουργήθηκε, και η κινητική ενέργεια E_K είναι μεγαλύτερη από την τιμή κατά Koopman. Τελικά, η ενέργεια σύνδεσης E_B του ηλεκτρονίου εκφράζεται ως εξής:

$$E_B = E_i - E_f,$$

όπου E_i και E_f είναι οι ολικές ενέργειες της αρχικής (ουδέτερο άτομο στη βασική / θεμελιώδη του κατάσταση) και τελικής κατάστασης (διεγερμένο ιόν), αντίστοιχα [9].

Η αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας XPS απεικονίζεται στο Σχήμα 10.3/1.



Σχήμα 10.3/1. Αρχή λειτουργίας XPS

Conduction band: ζώνη αγωγιμότητας, *Valence band*: ζώνη σθένους,

Free electron level: στάθμη ελεύθερη από ηλεκτρόνια

Fermi level: επίπεδο Fermi, (όπου $E_B = 0$)

B) Φαινόμενα τελικής κατάστασης

Η δημιουργία μιας οπής σε ένα ατομικό τροχιακό κατά το φωτοϊοντισμό προκαλεί αναδιατάξεις (screening) της ηλεκτρονιακής δομής και οδηγεί στη δημιουργία διεγερμένων καταστάσεων. Τα φαινόμενα τελικής κατάστασης όπως ονομάζονται, μπορεί να οδηγήσουν σε ενεργειακές μετατοπίσεις, σε διαχωρισμό (splitting) των κορυφών ή σε εμφάνιση δορυφορικών κορυφών (satellites) στο φωτοηλεκτρονιακό φάσμα [9,11].

- Οι «δορυφορικές» κορυφές που ονομάζονται “shake-up” μπορούν να εμφανισθούν όταν το εξερχόμενο φωτοηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά ταυτόχρονα με ηλεκτρόνιο σθένους διεγείροντάς το προς υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Σε αυτή την περίπτωση η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου του πυρήνα

ελαττώνεται ελαφρώς δίνοντας μια δορυφορική δομή μερικά eV χαμηλότερα (ή υψηλότερα με βάση την ενέργεια σύνδεσης) από την θέση της στάθμης του πυρήνα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των κορυφών είναι τα φάσματα $2p$ της d-υποστοιβάδας των μετάλλων και η μετάπτωση του π μοριακού τροχιακού σε δεσμικό προς αντιδεσμικό ($\pi \rightarrow \pi^*$ transition) που προκαλείται από τα ηλεκτρόνια C 1s στις αρωματικές οργανικές ενώσεις. Στις ανόργανες ενώσεις η παρουσία αυτών των «δορυφορικών» κορυφών οφείλεται σε φαινόμενα τελικής κατάστασης όπως η αναδιάταξη (screening) της οπής του πυρήνα από ηλεκτρόνια σθένους, η χαλάρωση / αποδιέγερση (relaxation) των ηλεκτρονιακών τροχιακών και η πόλωση (polarization) των στοιχείων του περιβάλλοντος χώρου. Μια άλλη «δορυφορική» κορυφή που καλείται “shake-off” εμφανίζεται όταν το ηλεκτρόνιο σθένους εκτοπίζεται εντελώς από το ιόν. Αυτή σπάνια είναι διακριτή κορυφή στο φάσμα και συνήθως εμφανίζεται ως μια πεπλατυσμένη κορυφή της στάθμης του πυρήνα ή συνεισφέρει στο ανελαστικό υπόβαθρο.

- Πολλαπλός διαχωρισμός (multiplet splitting) της φωτοηλεκτρονιακής κορυφής (δηλ. εμφάνιση κορυφών με διαφορά μερικών eV στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα εκεί όπου αναμένεται μια κορυφή) μπορεί να εμφανισθεί σε κάποια ένωση που έχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους και προέρχεται από τις διαφορετικές κατανομές του spin των ηλεκτρονίων.
- Οι κορυφές που οφείλονται στα πλασμόνια (plasmons) προέρχονται όταν το εξερχόμενο ηλεκτρόνιο διεγείρει αθροιστικές ταλαντώσεις (collective oscillations) των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και επομένως υφίσταται διακριτή απώλεια ενέργειας.

Γ) Εξουδετέρωση εσωτερικής οπής

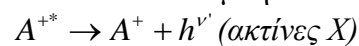
Όταν ένα ηλεκτρόνιο εξωθείται κατά την διαδικασία φωτοεκποπής, η προκύπτουσα

κατάσταση του ιόντος χαλαρώνει με ένα από τους δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς (Σχήμα 10.3/2). Ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης στάθμης πέφτει στην οπή και η ενέργεια που εκλύεται είναι ως φωτόνιο ακτίνων X (φθορισμός), με ενέργεια ίση με τη διαφορά μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών. Η άλλη μέθοδος χαλάρωσης / αποδιέγερσης είναι η εκπομπή ηλεκτρονίου Auger. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή, η ενέργεια που εκλύεται όταν η εσωτερική οπή καλύπτεται με ηλεκτρόνιο, μεταφέρεται σε τρίτο ηλεκτρόνιο, το οποίο εξωθείται από το άτομο με κινητική ενέργεια που προσδιορίζεται από τις τρεις εμπλεκόμενες ενεργειακές στάθμες:

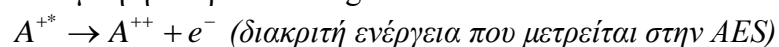
$$E_K = E_K - E_{L_1} - E_{L_3}$$

Οι κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger εμπίπτει μέσα στο εύρος μετρήσεων της μεθόδου XPS και επομένως συχνά συναντώνται στο φάσμα XPS [8,10].

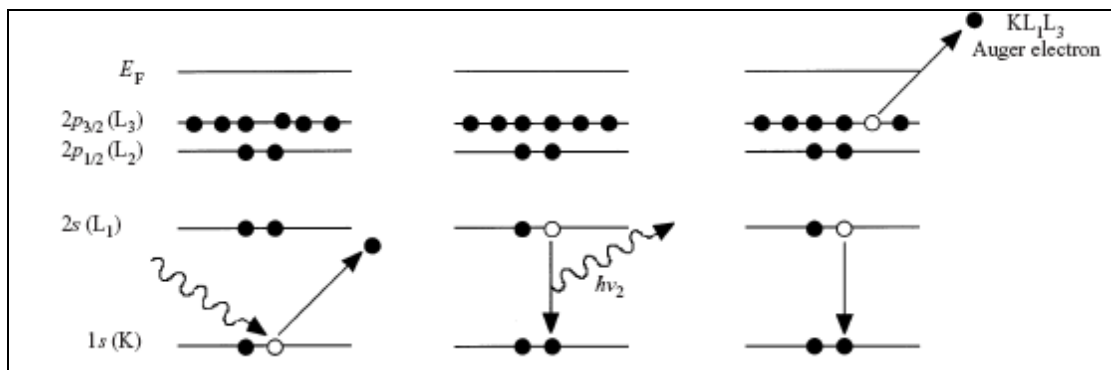
❖ Φωτοεκπομπή:



❖ Εκπομπή ηλεκτρονίων Auger:



όπου A^+ , A^{++} : ιόντα βασικής (θεμελιώδους) στάθμης



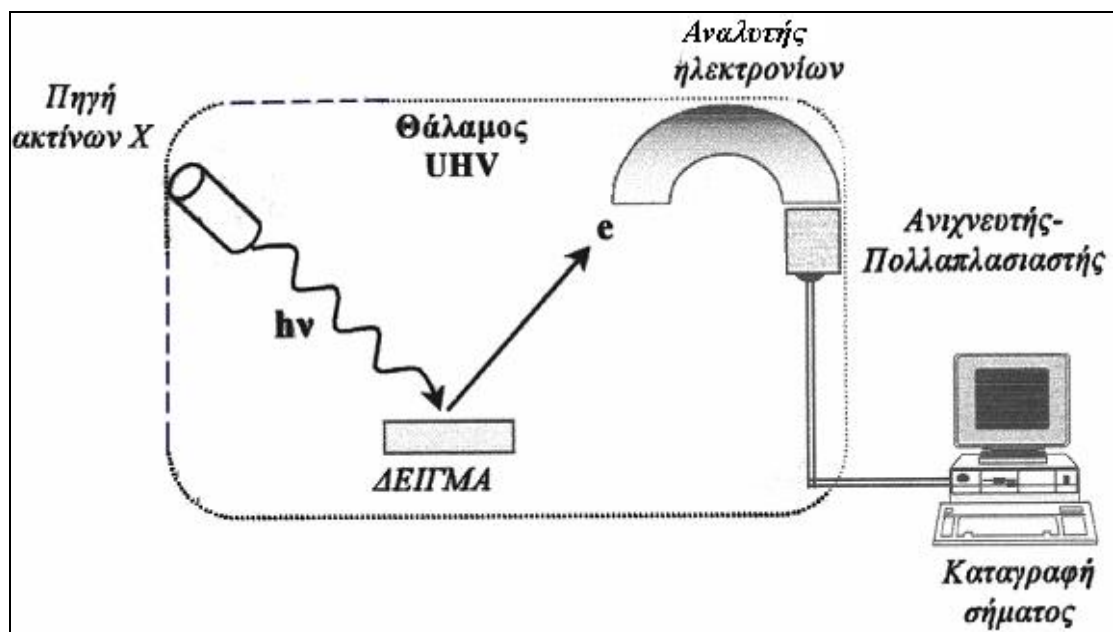
Σχήμα 10.3/2. Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακής στάθμης δημιουργίας μιας εσωτερικής οπής από φωτοεκπομπή και χαλάρωση / αποδιέγερση με φθορισμό ακτίνων X ή με εκπομπή ηλεκτρονίου Auger. Οι οπές απεικονίζονται με λευκό κύκλο.

Δ) Φόρτιση δείγματος

Η διαδικασία φωτοεκπομπής οδηγεί σε μείωση των ηλεκτρονίων της επιφάνειας και εάν αυτό δεν αντισταθμιστεί πλήρως από αγωγή ηλεκτρονίων από το εσωτερικό του υλικού ή με εξουδετέρωση από χαμηλής ενέργειας ηλεκτρόνια από την πηγή ακτίνων X, τότε αναπτύσσεται ένα θετικό επιφανειακό φορτίο, που οδηγεί σε μια φαινόμενη αύξηση όλων των ενεργειών σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων. Αυτό είναι ένα ιδιαίτερο πρόβλημα των μονωτικών υλικών, ιδιαίτερα σε διατάξεις που χρησιμοποιούνται μονοχρωματικές ακτινοβολίες όταν η πηγή της ακτινοβολίας X βρίσκεται μακριά από το δείγμα. Για την εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν «πυροβόλα» ροής ηλεκτρονίων (electron flood-guns), που παράγουν μια ροή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (1-10 eV) κοντά στην επιφάνεια και τα οποία σταθεροποιούν το επιφανειακό δυναμικό (σχεδόν πάντα χρησιμοποιούνται για την ανάλυση πολυμερών, γυαλιών κεραμικών και άλλων μονωτών). Πιο συχνά χρησιμοποιείται μια εσωτερική βαθμονόμηση η κορυφή φωτοεκπομπής C(1s) από τυχαία μόλυνση με άνθρακα, η οποία θεωρείται ότι έχει μια πρότυπη ενέργεια σύνδεσης (συνήθως 285.0 eV).

Διάταξη:

Η πειραματική διάταξη της φασματοσκοπίας XPS απεικονίζεται στο Σχήμα 10.3/4. Οι ακτίνες X παράγονται από φθορισμό κατάλληλου στόχου (συνήθως αλουμινίου / $h\nu = 1486.6$ eV ή μαγνησίου / $h\nu = 1253.6$ eV) που υποβάλλεται σε βομβαρδισμό ηλεκτρονίων. Με την ενσωμάτωση μονοχρωμάτορα ελαττώνεται η φασματική απόσταση (linewidth) της διεγείρουσας ακτινοβολίας και βελτιώνεται η ανάλυση του φωτοηλεκτρονιακού φάσματος ακτίνων X. Η κατανομή της κινητικής ενέργειας της ροής εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων μετρείται με τη βοήθεια αναλυτή ηλεκτροστατικής ηλεκτρονιακής ενέργειας, συνήθως ομόκεντρης ημισφαιρικής διάταξης. Η ανίχνευση ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός ή περισσότερων πολλαπλασιαστών ηλεκτρονίων. Τέλος, ο αριθμός των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας καταγράφεται από κατάλληλο λογισμικό που συνδέεται μέσω υπολογιστική στο σύστημα. Τα παραπάνω όργανα παραγωγής και μέτρησης των ηλεκτρονίων βρίσκονται εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV).



Σχήμα 10.3/4. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας ακτίνων X, [12].

Επιφανειακή ευαισθησία της μεθόδου:

Η μέθοδος XPS χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση της χημικής σύστασης επιφάνειας στερεών. Το δείγμα ακτινοβολείται με μαλακές ακτίνες X (1-3 keV) και με ανάλυση της ενέργειας των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων προκύπτει ένα φάσμα. Οι διακριτές κορυφές που παρατηρούνται αντιστοιχούν σε ιοντισμό από τα ηλεκτρονικά τροχιακά του πυρήνα των ατόμων στην εξωτερική επιφάνεια 10-50 Å [8].

Παρόλο που οι ακτίνες X διεισδύουν εντός στερεού υλικού σε βάθος πολλών μm, τα προκύπτοντα φωτοηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρά από το στερεό και μόνο όσα προέρχονται από τα επιφανειακά στρώματα διαφεύγουν χωρίς απώλεια ενέργειας. Αυτό εκφράζεται ποσοτικά από μια παράμετρο γνωστή ως ανελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των φωτοηλεκτρονίων (Inelastic Mean Free Path, IMFP) 'λ', που ορίζεται ως η απόσταση που διανύει το ηλεκτρόνιο με πιθανότητα 1/e να μην σκεδασθεί ανελαστικά. Εφόσον το 'λ' λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.5±2.5 nm, το παρατηρούμενο σήμα προέρχεται από τα περισσότερο εξωτερικά ατομικά στρώματα του στερεού. Το 'λ' εξαρτάται και από τη σύσταση του στερεού και από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Για $E_K > 100$ eV το 'λ' αυξάνει με την E_K ως $\lambda \propto E_K^n$, με $n=0.65 \pm 0.75$. Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συμβάλλουν σε ανύψωση του υποβάθρου κάτω από την πρωτογενή κορυφή φωτοεκπομπής [9,13].

Η ευαισθησία της μεθόδου είναι μεταξύ 0.1% και 1% μιας μονομοριακής στοιβάδας και εξαρτάται από το στοιχείο· γενικά είναι 1% της μονομοριακής στοιβάδας για ελαφριά υλικά και 0.1% για βαρέα στοιχεία [10].

Για την ανάλυση λεπτών υμενίων καθώς και «θαμμένων» διεπιφανειών χρησιμοποιείται «πυροβόλο» βομβαρδισμού ιόντων (ion sputter gun), το οποίο παρέχει δέσμη ενέργειας (1-5 keV) ιόντων αδρανούς αερίου (Ar^+ or Xe^+) κατευθυνόμενη στην επιφάνεια προς ανάλυση. Ο βομβαρδισμός αυτός της επιφάνειας οδηγεί στην ελεγχόμενη αφαίρεση των επιφανειακών στρωμάτων και με επαναλαμβανόμενους κύκλους βομβαρδισμού και ακόλουθη ανά λυση XPS επιτυγχάνεται ανάλυση κατανομής σύστασης εις βάθος (composition depth profile analysis) τέτοιων επιφανειών [8,10].

Στοιχειακή ανάλυση:

Η μέθοδος XPS εσωτερικής στάθμης μπορεί να ανιχνεύει όλα τα στοιχεία εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο, αν και υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις στην ευαισθησία. Συνήθως στα συστήματα είναι ενσωματωμένη μια βάση δεδομένων με τις ενέργειες σύνδεσης των στοιχείων για στοιχειακή ταυτοποίηση [9]. Σε ένα φάσμα ευρείας σάρωσης συνήθως στην περιοχή 0-1200 eV (wide scan spectrum) μπορεί να διακρίνει κανείς μια σειρά από κορυφές πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο. Το τελευταίο προκαλείται από ηλεκτρόνια που έχουν χάσει ενέργεια από ανελαστικές σκεδάσεις μέσα στο υλικό (δευτερογενή e^-). Οι κορυφές που διακρίνονται πάνω από το υπόβαθρο, χωρίζονται σε δύο τύπους που ο κάθε ένας οφείλεται σε διαφορετικό μηχανισμό εκπομπής ηλεκτρονίων, συγκεκριμένα διακρίνονται:

- a) Κορυφές φωτοηλεκτρονίων, είναι συνήθως οι στενότερες και εντονότερες κορυφές του φάσματος (XPS).
- b) Κορυφές Auger, προκύπτουν από εκπομπή ηλεκτρονίων Auger, η οποία προκαλείται από ακτίνες X (XAES). Το σχήμα των κορυφών είναι συνήθως πιο πολύπλοκο από τις κορυφές φωτοηλεκτρονίων και έχουν μεγαλύτερο εύρος. Οι κορυφές Auger είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο γιατί εμφανίζονται πάντα στην ίδια κινητική ενέργεια, ανεξάρτητα με τη διεγείρουσα ακτινοβολία.

Συνήθως τα φάσματα ευρείας σάρωσης λαμβάνονται για να εκτιμηθεί η γενική κατάσταση του δείγματος και στην συνέχεια οι επιμέρους κορυφές που ενδιαφέρουν εξετάζονται ξεχωριστά με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Τα κύρια χαρακτηριστικά μιας κορυφής XPS είναι το πλάτος ημίσειος ύψους (FWHM), το εμβαδόν ή το ύψος και η ενέργεια στο μέγιστο της κορυφής. Από το εμβαδόν (ή το ύψος) λαμβάνονται ποσοτικές πληροφορίες για τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου στην περιοχή ανάλυσης. Το μέγιστο της κορυφής αντιστοιχεί στην ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων που προέρχονται από το συγκεκριμένο τροχιακό και δεν έχουν υποστεί ανελαστικές σκεδάσεις. Τέλος, το πλάτος ημίσειος ύψους είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας της πειραματικής συσκευής και της ενεργειακής στάθμης από όπου προέρχεται το ηλεκτρόνιο.

Χημική μετατόπιση (chemical shift):

Μια από τις μεγαλύτερες δυνατότητες της μεθόδου XPS είναι η ικανότητά της να παρέχει πληροφορίες σχετικά με το χημικό περιβάλλον των ατόμων της επιφάνειας σε βάθος ανάλυσης τυπικά μερικών nm μέσω του φαινομένου της χημικής μετατόπισης. Η ακριβής ενέργεια σύνδεσης του εκπεμπόμενου φωτοηλεκτρονίου εξαρτάται από το εντοπισμένο (localized) φορτίο του ατόμου, το οποίο προσδιορίζεται από τον αριθμό και τη φύση των υποκαταστατών (ligands) με τους οποίους το άτομο ενώνεται με δεσμούς. Γενικά, η ενέργεια σύνδεσης ενός στοιχείου αυξάνει, αυξανομένης της οξειδωτικής του κατάστασης [9,10,13].

Ανελαστικό υπόβαθρο (inelastic background):

Τα φάσματα XPS εμφανίζουν χαρακτηριστικό «βαθμωτό» υπόβαθρο με μεγαλύτερη ένταση στις μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης της κορυφής φωτοεκπομπής σε σχέση με τις χαμηλότερες. Αυτό οφείλεται στις ανελαστικές διεργασίες που συμβαίνουν βαθύτερα στην επιφάνεια όπου τα ηλεκτρόνια που απομακρύνονται έχουν μειωμένη κινητική ενέργεια (αυξημένη ενέργεια σύνδεσης) και άλλα ηλεκτρόνια πολύ πιο βαθύτερα στην επιφάνεια χάνουν όλη την ενέργειά τους και δεν μπορούν να διαφύγουν. Ένα παράδειγμα είναι οι κορυφές απώλειας πλασμονίου στα φάσματα ορισμένων μετάλλων [8].

Ποσοτική ανάλυση – Εμπειρική προσέγγιση (Empirical Approach):

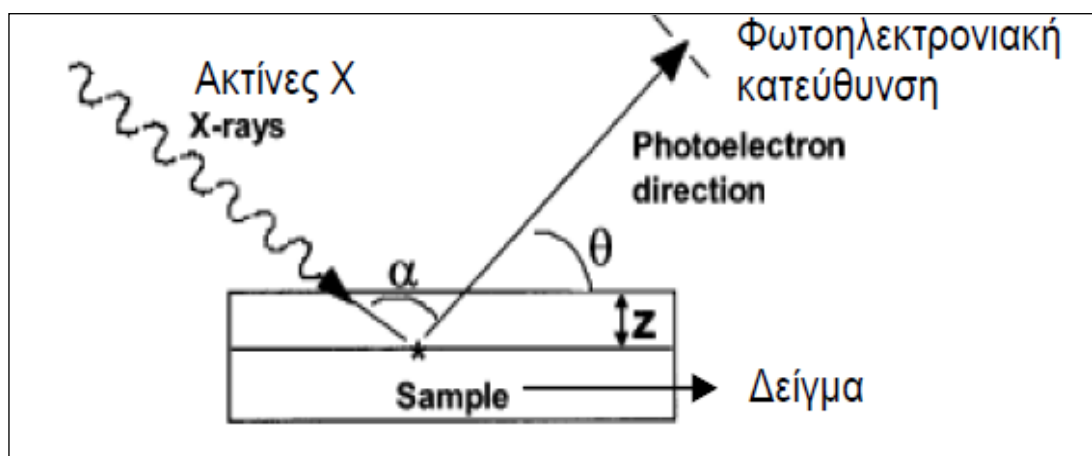
Η μέθοδος XPS είναι μια αναλυτική τεχνική ικανή προς ποσοτικοποίηση των σχετικών στοιχειακών συγκεντρώσεων από τα φάσματα. Η φωτοηλεκτρονιακή ένταση μπορεί να συσχετισθεί με τη συγκέντρωση, θεωρώντας ότι η παραγωγή φωτοηλεκτρονίων και η μεταφορά των ηλεκτρονίων διαμέσου της ύλης προς την επιφάνεια λαμβάνουν χώρα χωρίς απώλεια ενέργειας και ακολούθως ανιχνεύονται στο φασματομέτρο [8]. Με τον απλούστερο τρόπο, η επιφανειακή στοιχειακή συγκέντρωση μπορεί να προσδιορισθεί διαιρώντας το εμβαδό της φωτοηλεκτρονιακής κορυφής με ένα κατάλληλο συντελεστή ευαισθησίας και ακολούθως κανονικοποιώντας προς όλα τα παρόντα στοιχεία. Οι τρεις πιο κοινές διαδικασίες που ακολουθούνται για την ποσοτικοποίηση είναι η χρήση βάσεων δεδομένων εμπειρικών συντελεστών ευαισθησίας, η χρήση επιτόπου (in situ) συγκεκριμένων δειγμάτων αναφοράς, και η χρήση θεωρητικών συντελεστών ευαισθησίας, όπου η κάθε μια διαδικασία έχει τις δικές τις δυνατότητες και αδυναμίες. Για παράδειγμα, οι βάσεις δεδομένων εμπειρικών συντελεστών ευαισθησίας είναι εύχρηστες αλλά σπάνια δίδεται η συνάρτηση απόκρισης ένταση / ενέργεια του οργάνου από το οποίο προέκυψαν και επομένως οι συντελεστές ευαισθησίας δεν μεταβιβάζονται σε διαφορετικά όργανα. Οι συντελεστές ευαισθησίας μπορούν να προσδιορισθούν από επί τόπου δείγματα αναφοράς για συγκεκριμένες περιπτώσεις, αλλά ενώ μπορεί να επιτευχθεί καλή ακρίβεια συνήθως δεν είναι εφαρμόσιμοι και δεν μεταβιβάζονται.

Η χρήση συντελεστών ευαισθησίας που προσδιορίστηκαν από θεωρητικά υπολογισμένες ενεργές διατομές ιοντισμού (ionization cross sections) απαιτούν τον προσδιορισμό της συνάρτησης απόκρισης ένταση / ενέργεια του οργάνου και επομένως είναι μεταβιβάσιμοι σε άλλα όργανα. Πρόσφατα έχουν γίνει βελτιώσεις στον προσδιορισμό της ανελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων, στην αφαίρεση του υποβάθρου και στην επίδραση της ελαστικής σκέδασης στο μοντέλο. Η κατάσταση αυτή γίνεται πιο περίπλοκη από το γεγονός ότι πολλά όργανα XPS που είναι τώρα διαθέσιμα ορίζονται ως ποικιλότροπα στο γεγονός ότι οι συνθήκες λειτουργίας μπορούν να αλλάξουν ούτως ώστε η ανάλυση να προέρχεται από περιοχές διαφορετικού μεγέθους, με διαφορετικές ενέργειες διέλευσης και με διαφορετικές γωνίες «takeoff angles» με συνεπακόλουθη αλλαγή στη συνάρτηση απόκρισης ένταση / ενέργεια. Οι αλλαγές αυτές μπορούν να ληφθούν υπόψη απλώς συγκρίνοντας φάσματα που λήφθηκαν από δείγματα αναφοράς σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, όμως αυτό δεν καθιστά δυνατή τη σύγκριση της ποσοτικοποίησης που λήφθηκε από διαφορετικά όργανα, εκτός και αν τα φάσματα έχουν αναφορά σε μια ανιχνεύσιμη πηγή. Ακόμη ένα πλεονέκτημα της απομάκρυνσης εντελώς της απόκρισης του οργάνου είναι ότι μπορεί να εφαρμοσθεί μια διαδικασία αφαίρεσης του υποβάθρου τύπου Tougaard, η οποία επιτρέπει τη λήψη πληροφορίας εις βάθος. Τέλος, προσαρτώντας την συνάρτηση απόκρισης στα δεδομένα εξαλείφει όποιες αβεβαιότητες για την ορθή επιλογή βαθμονόμησης της έντασης αργότερα.

Για οποιονδήποτε εκπεμπόμενο φωτοηλεκτρόνιο από ένα στοιχείο A, η ανιχνεύσιμη ένταση ανά φωτόνιο προσπίπτουσας ακτινοβολίας δίδεται από την εξίσωση:

$$I_A = n_A \sigma_A \sec \alpha * N_A * Q_A(E_A) * \lambda_A(E_A) * T(E_A) * D(E_A) [1 + 0.5 \beta_A (1.5 \sin^2 \gamma - 1)] \cos \theta$$

όπου: $n_A \sigma_A$ είναι ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων στην υποστοιβάδα (subshell) και η πιθανότητα αντιστοίχου, α είναι η γωνία που έχουν οι προσπίπτουσες ακτίνες X με κάθετη την επιφάνεια, N_A είναι η ατομική πυκνότητα, $Q_A(E_A)$ είναι ένας όρος που περιγράφει την μείωση της πιθανότητας διαφυγής που προέρχεται από ελαστική σκέδαση, $\lambda_A(E_A)$ είναι η ανελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στο υλικό, οι όροι $T(E_A)$ και $D(E_A)$ ερμηνεύουν την συνάρτηση διέλευσης του οργάνου που περικλείει τη γωνία αποδοχής, την περιοχή ανάλυσης και την ικανότητα ανίχνευσης του αναλυτή, γ είναι η γωνία ανισοτροπίας δηλ. είναι η γωνία μεταξύ της πηγής ακτίνων X και των κατόπτρων, ο όρος β λαμβάνει υπόψη την γωνιακή κατανομή των φωτοηλεκτρονίων και περιλαμβάνει ένα όρο ανελαστικής σκέδασης, θ είναι η γωνία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από την κάθετη επιφάνεια [14], σύμφωνα



με το σχήμα [8]:

Για τους όρους n_A και σ_A χρησιμοποιούνται οι τιμές σύμφωνα με τον Scofield [15], για τον όρο β χρησιμοποιούνται οι τιμές του Reilman [16]. Εφαρμόζεται η μέθοδος βαθμονόμησης NPL (National Physical Laboratory (NPL) intensity calibration) [14] για τον προσδιορισμό της συνάρτησης απόκρισης ένταση / ενέργεια για τα $T(E_A)$ και $D(E_A)$. Για το συγκεκριμένο όργανο που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις οι γωνίες α και γ είναι 60° , και η θ είναι 0° . Η ανελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή θεωρήθηκε ανάλογη της κινητικής ενέργειας υψωμένης σε μια δύναμη, η τιμή της οποίας προσδιορίστηκε από δεδομένα με βάση τους Seah and Dench [17]. Τυχόν επιδράσεις ελαστικής σκέδασης αγνοήθηκαν και διορθώσεις της ανελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής καθώς και της γωνιακής ανισοτροπίας ενσωματώθηκαν στους στοιχειακούς συντελεστές ευαισθησίας.

Φάσματα ζώνης σθένους (valence band):

Τα ηλεκτρόνια του ηλεκτρονιακού φλοιού εμπλέκονται σε χημικούς δεσμούς ή σε σχηματισμούς ζωνών στα στερεά. Σχεδόν όλα τα στοιχεία εμφανίζουν κορυφές κάτω από 15 eV περίπου και επομένως αυτή η περιοχή του φάσματος δεν είναι χρήσιμη για στοιχειακή ταυτοποίηση. Παρόλο που η ένταση είναι γενικά ασθενής συγκριτικά με τις αντίστοιχες της εσωτερικής στάθμης, υπάρχουν περιπτώσεις όπου μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για τις δομές ζωνών στα στερεά (band structure of solids) ή τα μοριακά τροχιακά των ενώσεων.

Τα φάσματα της ζώνης σθένους μπορούν να θεωρηθούν επίσης ως «αποτύπωμα» για συγκεκριμένες οργανικές δομές αλλά η ερμηνεία τους απαιτεί σύγκριση με φάσμα αναφοράς [8].

Η σημασία της περιοχής ζώνης σθένους έγκειται στο γεγονός ότι πληροφορία που δεν μπορεί να ληφθεί στην περιοχή εσωτερικής στάθμης (core region) μπορεί συχνά να γίνει διαθέσιμη όταν διεξάγεται μια λεπτομερειακή ανάλυση της ζώνης σθένους. Η περιοχή αυτή επίσης εισχωρεί κάπως πιο βαθιά στην ίνα άνθρακα εξαιτίας της υψηλότερης κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων [18].

10.32. Πειραματική διαδικασία

Η ανάλυση των δειγμάτων με φασματοσκοπία από ακτίνες-X έγινε στο σύστημα LHS-10 της εταιρείας SPECS. Χρησιμοποιήθηκε άνοδος Al με γραμμή ακτίνων-X την AlKα (μη μονο-χρωματοποιημένη) με χαρακτηριστική ενέργεια 1486.6eV. Οι μετρήσεις XPS έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου στην περιοχή των 10^{-9} mbar. Στον ημισφαιρικό αναλύτη χρησιμοποιήθηκε ενέργεια διέλευσης 97 eV που δίνει πλάτος γραμμής 3d 5/2 του Ag 1.7 eV. Τα φάσματα O1s και C1s παρήχθησαν και με ενέργεια διέλευσης 36 eV που δίνει πλάτος γραμμής 3d 5/2 του Ag 0.9 eV. Η αναλυόμενη περιοχή ήταν ένα ορθογώνιο διαστάσεων 4.5x2.5mm². Η βαθμονόμηση της κλίμακας των κινητικών ενεργειών του αναλυτή έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-E 902-88. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φύλλο χαλκού.

10.33. Αποτελέσματα και υπολογισμοί

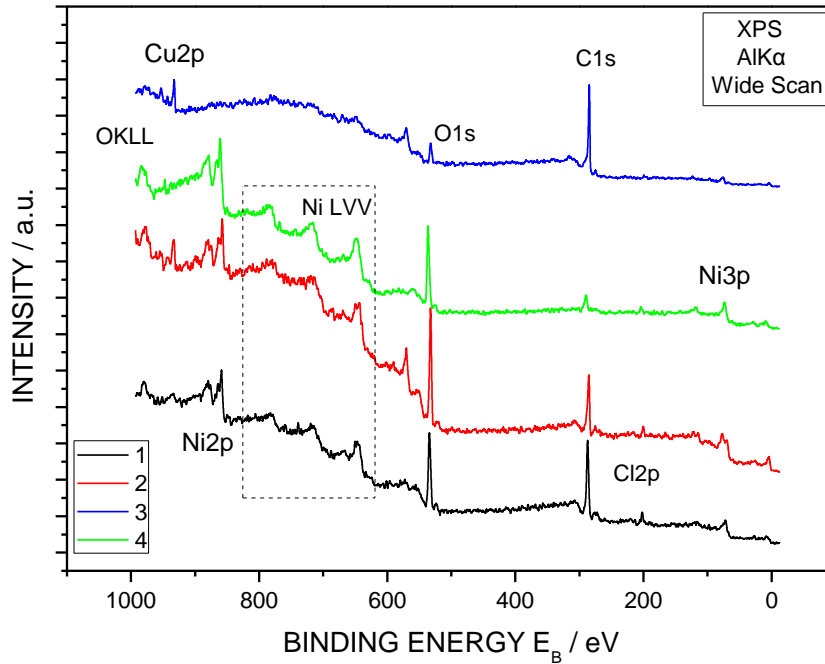
Σε κάθε φάσμα που παρουσιάζεται παρακάτω, έχει σημειωθεί η χημική κατάσταση που βρίσκεται κάθε στοιχείο. Για όλα τα δείγματα καταγράφηκαν και αρχή φάσματα ευρείας σάρωσης (wide scans) τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 10.3/5, ενώ στη συνέχεια έγιναν λεπτομερείς μετρήσεις των φωτοκορυφών των χημικών στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια.

Τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν σε κάθε δείγμα είναι C, O, Cl, Ni. Στα φάσματα ευρείας σάρωσης φαίνεται και χαλκός ο οποίος είναι από τον υποδοχέα. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δείγματα εξετάστηκε με λεπτομέρεια η περιοχή του θείου και δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα δείγμα.

Στο Σχήμα 10.3/6 φαίνονται οι κορυφές C1s αναλυμένες στις εξής συνιστώσες που αντιστοιχούν σε δεσμούς:

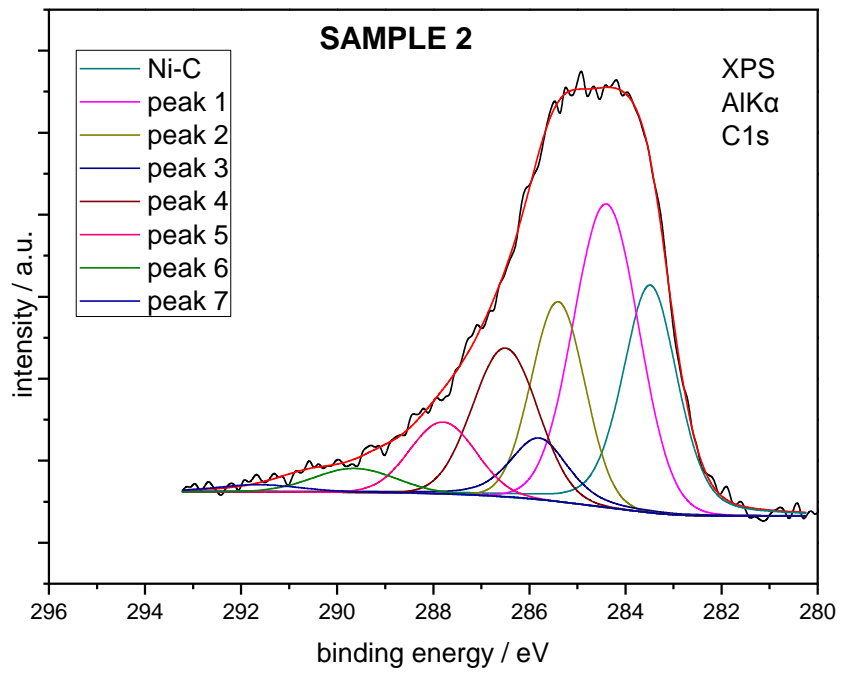
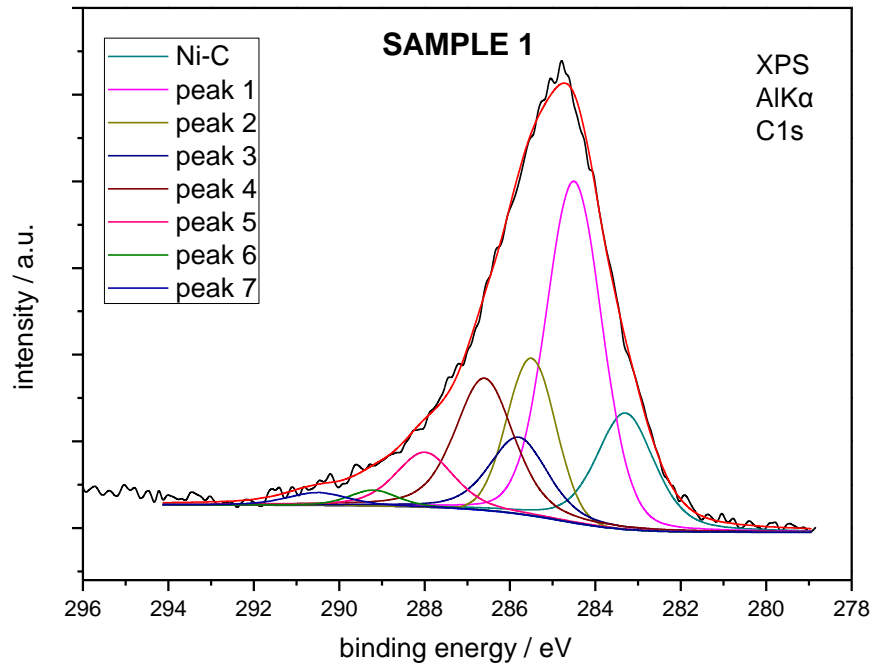
C1s	Peak 1: 284.4 eV (C=C)
	Peak 2: 285.45 (β-carbon)
	Peak 3: 285.6-286 (C-O)
	Peak 4: 286.7 (HBS: hydrogen bridge structure)
	Peak 5: 287.9 (C=O)
	Peak 6: 289.1 (COOH)
	Peak 7: 290.4-290.7 (π-π*)
	Peak 8: 292-296 (plasmons)

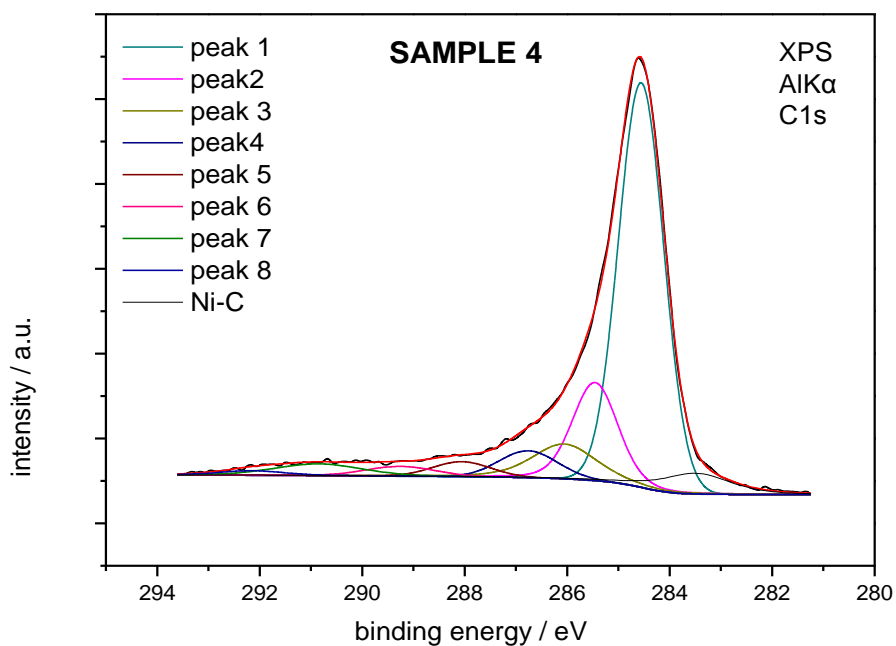
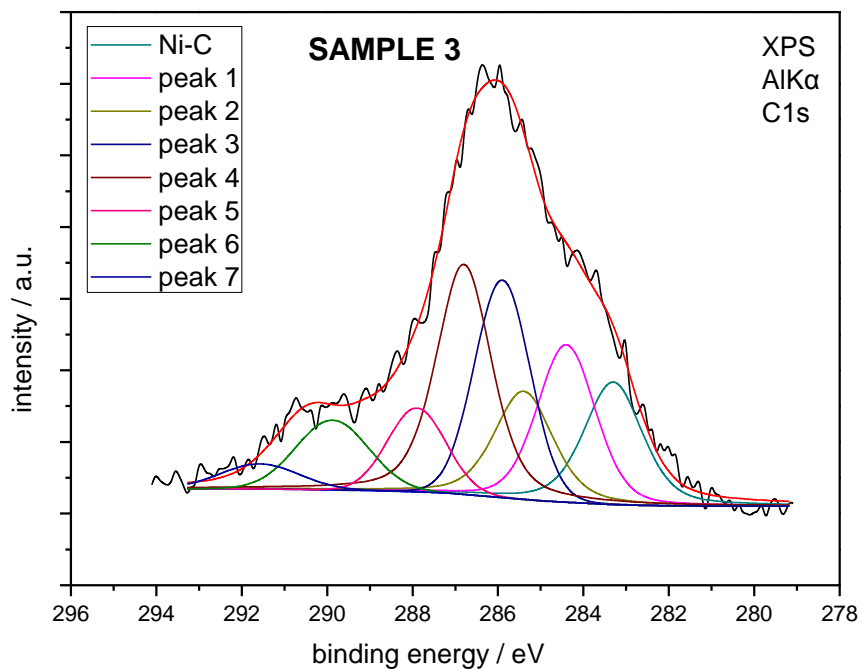
Επιπλέον από αυτούς τους δεσμούς, χρησιμοποιήθηκε μια επιπλέον συνιστώσα που αντιστοιχεί σε καρβίδιο του νικελίου με ενέργεια σύνδεσης 283.5eV που είναι η ενέργεια σύνδεσης για Ni₃C[19].



Σχήμα 10.3/5. Φάσματα ευρείας σάρωσης των δειγμάτων
 1: P-96M-Ni10c, 2: P-Ni10c, 3: P-5N-Ni10c-CVD, 4: P-5N-Ni10c.

Από το Σχήμα 10.3/5 παρατηρείται ότι οι ίνες που δεν έχουν υποστεί τη διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από CVD (1: P-96M-Ni10c, 2: P-Ni10c, 4: P-5N-Ni10c) εμφανίζουν φάσματα (1,2 και 4) παρόμοιας μορφής, αντίθετα με την ίνα 3: P-5N-Ni10c-CVD, όπου φαίνεται η περιοχή του νικελίου Ni εξασθενημένη, ενώ η κορυφή που αποδίδεται στον άνθρακα πολύ πιο έντονη.



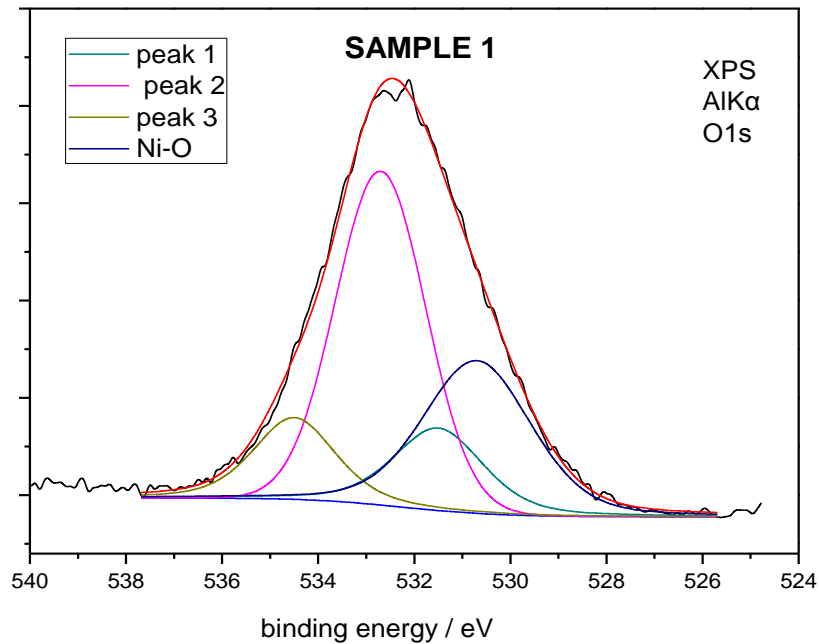


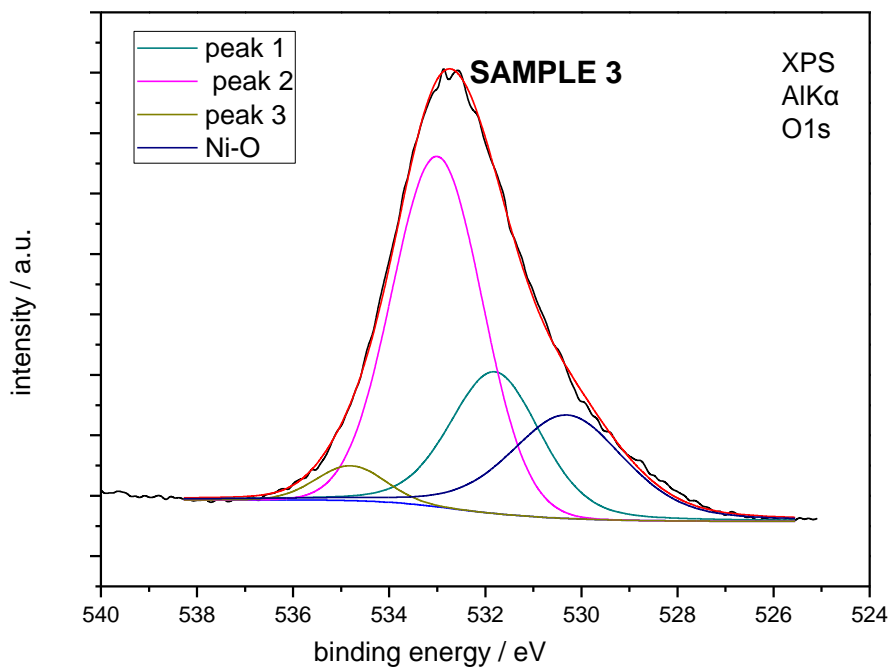
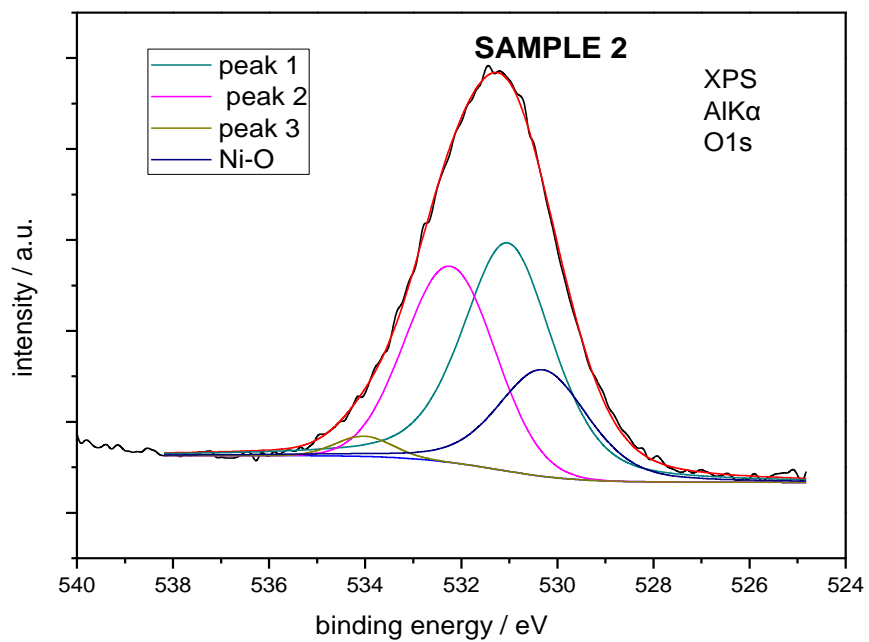
Σχήμα 10.3/6. Λεπτομερή φάσματα της κορυφής C1s α: αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 1 (P-96M-Ni10c), β: αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 2 (P-Ni10c), γ: αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 3 (P-5N-Ni10c), δ: αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 4 (P-5N-Ni10c-CVD)

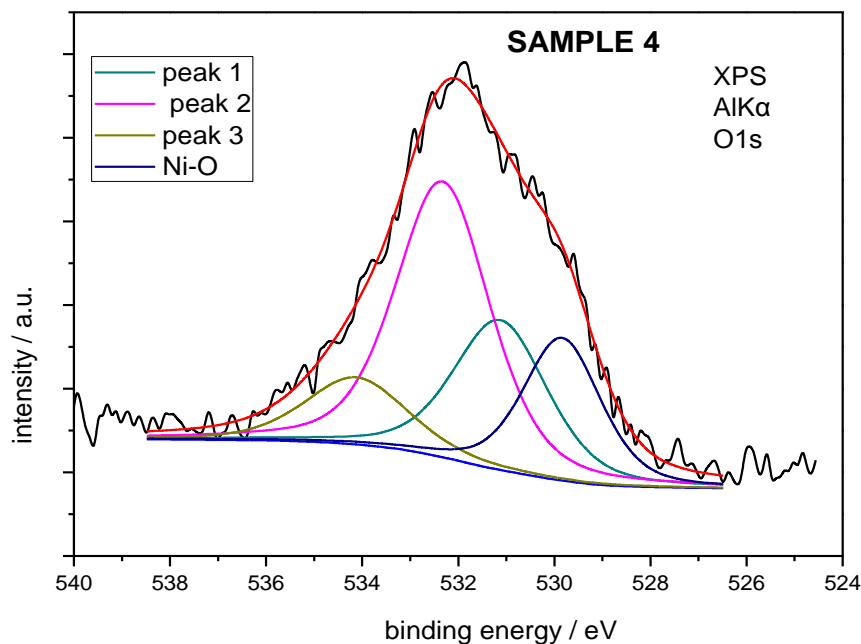
Στο Σχήμα 10.3/7 φαίνονται οι κορυφές O1s αναλυμένες στις εξής συνιστώσες που αντιστοιχούν σε δεσμούς:

- O1s Peak 1: 531,0-531.6 (O=C)
Peak 2: 532 (O-C)
Peak 3: 535 (adsorbed water)

Επιπλέον από αυτούς τους δεσμούς, χρησιμοποιήθηκε μια επιπλέον συνιστώσα που αντιστοιχεί σε οξείδιο του νικελίου με ενέργεια σύνδεσης που κυμαίνεται μεταξύ 529.9 eV (NiO) και 530.7eV (NiO^{δ+}, δ>1, ή/και Ni(OH)_x) [20].







Σχήμα 10.3/7. Λεπτομερή φάσματα της κορυφής O1s α: αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 1, β: αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 2, γ: αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 3 και δ: O1s αναλυμένα στις συνιστώσες του δείγματος 4 .

Στον παρακάτω Πίνακα 10.3/1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των κορυφών καθώς και τα % ποσοστά της κάθε συνιστώσας επί της συνολικής κορυφής (Πίνακας 10.3/2).

Πίνακας 10.3/1: Ενέργειες σύνδεσης και σε παρένθεση τα πλάτη (FWHM) των συνιστωσών των φωτοκορυφών C1s και O1s

C1s		O1s	
Binding energy ($\pm 0.1\text{eV}$) and FWHM ($\pm 0.2\text{eV}$)	assignment	Binding energy ($\pm 0.05\text{eV}$) and FWHM ($\pm 0.05\text{eV}$)	assignment
283.5 (1.40)	Ni ₃ C	531.1-531.6 (2.2)	C=O
284.4 (1.40)	C=C		
285.4 (1.40)	B-carbon		
285.7-285.9 (1.50)	C-O	532.3-532.8 (2.15)	C-O
286.5 (1.50)	HBS	529.8-530.7 (2.5)	(NiO ^{δ+} , δ>1, ή/και Ni(OH) _x)
287.9 (1.50))	O=C		
289.3 (1.60)	COOH		
290.4 (1.50)	P-P*		
292.5 (1.60))	PLASMONS		

Από το Σχήμα 10.3/6 και τον Πίνακα 10.3/1, όσον αφορά την ανάλυση της κορυφής C1s, η ίνα P-5N-Ni10c-CVD, λόγω αύξησης στην κορυφή 1 (peak 1) αποδίδεται σε δεσμό C=C, δηλαδή αυτό μαρτυρά βενζολικό δακτύλιο, ο οποίος επιβεβαιώνει την εναπόθεση άνθρακα (όχι με τη μορφή αλειφατικού άνθρακα). Στις ίνες P-5N-Ni10c

εμφανίζεται πιο έντονη η κορυφή “peak 4” (Πίνακας 10.3/2) που αποδίδεται στις ομάδες –OH (HBS), η οποία μετά μειώνεται απότομα, στην ίνα P-5N-Ni10c-CVD, δηλαδή μετά τη διεργασία CVD της ίδιας ίνας. Δηλαδή στην ίνα P-5N-Ni10c σχηματίστηκαν περισσότερες ομάδες –OH, οι οποίες έχουν εισέλθει στον β-carbon, οι οποίες μετά την εναπόθεση άνθρακα εξαφανίζονται. Η κορυφή που αποδίδεται στον β-carbon (peak 2, Πίνακας 10.3/2) παραμένει τόσο στην ίνα P-5N-Ni10c όσο και στην ίνα P-5N-Ni10c-CVD, στην ίδια ένταση. Στις δύο άλλες ίνες άνθρακα (1: P-96M-Ni10c, 2: P-Ni10c), οι κορυφές peak 1(C=C), peak 2 (β-carbon) και peak 4 (HBS: hydrogen bridge structure) δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές.

Πίνακας 10.3/2: Ποσοστά κάθε συνιστώσας της συνολικής κορυφής [curve fit concentration] (%) για τις κορυφές C1s και O1s.

C1s

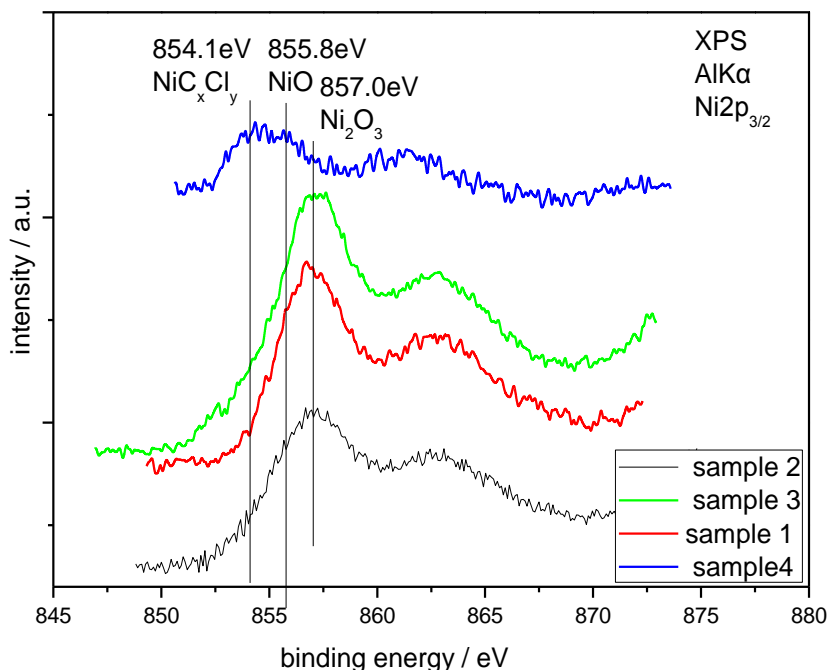
	Ni-C	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
1	14	36	14	9	17	7	1	2	0
2	21	30	16	5	14	9	2	3	0
3	11	19	16	11	25	6	3	9	0
4	5	58	15	8	5	4	2	3	1

O1s

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Ni-O
1	15	63	12	28
2	45	41	2	21
3	23	65	4	22
4	25	55	12	19

Στο Σχήμα 10.3/8 φαίνεται η κορυφή Ni2p_{3/2}.

Στο δείγμα 4 (P-5N-Ni10c-CVD) διαπιστώνεται πως η κορυφή έχει συνεισφορά από συνιστώσες που αντιστοιχούν σε δεσμούς Ni-C(H) με ενέργεια σύνδεσης 854.0 ±0.1eV[21,22] και Ni-O ή Ni(OH)₂ σε ενέργεια σύνδεσης 855.8 ±0.1eV[21,23]. Στα άλλα δείγματα φαίνεται πως η κορυφή αποτελείται κυρίως από μια κορυφή σε ενέργεια σύνδεσης 857.0 ±0.1eV που αντιστοιχεί σε δεσμούς Ni-O_x, x>1, πιθανότατα x=1.5 (Ni₂O₃) [21].

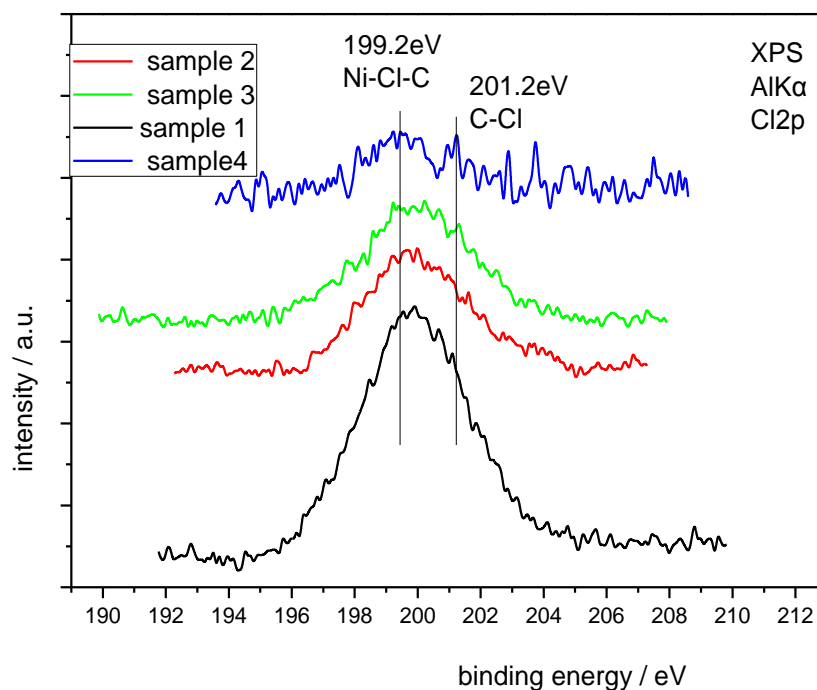


Σχήμα 10.3/8. Λεπτομερή φάσματα της κορυφής Ni2p_{3/2} των δειγμάτων 1: P-96M-Ni10c, 2: P-Ni10c, 3: P-5N-Ni10c, 4: P-5N-Ni10c-CVD.

Σημειώνεται ότι λαμβάνοντας υπόψη το εμβαδόν της κορυφής Ni2p_{3/2} και της συνιστώσας του οξυγόνου που αντιστοιχεί σε οξείδια του νικελίου η επιφανειακή ατομική αναλογία Ni:O είναι 1.9 για το δείγμα 1, 1.6 για τα δείγματα 2 και 3 και 1.1 για το δείγμα 4. Το σφάλμα στην παραπάνω αναλογία είναι 10%.

Από το Σχήμα 10.3/8, συμπεραίνεται ότι το δείγμα P-5N-Ni10c-CVD έχει την μικρότερη ατομική αναλογία Ni:O, γιατί φαίνεται ότι το νικέλιο είναι συνδεδεμένο με τον άνθρακα (Ni-C). Στις άλλες ίνες P-96M-Ni10c, P-Ni10c, P-5N-Ni10c φαίνεται πως η κορυφή του νικελίου αποτελείται κυρίως από μια κορυφή που αντιστοιχεί σε δεσμούς Ni-O_x, x>1, πιθανότατα x=1.5 (Ni₂O₃).

Στο Σχήμα 10.3/9 φαίνεται η κορυφή Cl2p. Για το δείγμα 4 (P-5N-Ni10c-CVD) φαίνεται πως η κορυφή αποτελείται από δύο συνιστώσες που αντιστοιχούν σε δεσμούς Cl-C(H) με ενέργεια σύνδεσης 201.2 ± 0.1 eV [20], και Ni-Cl με ενέργεια σύνδεσης 199.2 ± 0.2 eV [21]. Επίσης για την ίνα αυτή, που έχει υποστεί τη διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από CVD, η περιοχή του χλωρίου είναι μικρότερης έντασης από την αντίστοιχη στα φάσματα των ινών P-96M-Ni10c, P-Ni10c, P-5N-Ni10c.



Σχήμα 10.3/9. Λεπτομερή φάσματα της κορυφής Cl2p των δειγμάτων 1: P-96M-Ni10c, 2: P-Ni10c, 3: P-5N-Ni10c, 4: P-5N-Ni10c-CVD.

Στον παρακάτω Πίνακα 10.3/3 φαίνονται οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών Ni2p_{3/2}/Cl2p, C1s/Ni2p_{3/2} και O1s/C1s.

Πίνακας 10.3/3: Λόγοι των εντάσεων των κορυφών Ni2p_{3/2}/Cl2p, C1s/Ni2p_{3/2} και O1s/C1s

	Ni2p _{3/2} /Cl2p	Ni2p _{3/2} /C1s	O1s/C1s	Cl2p/C1s
1	5.39	0.99	0.97	0.19
2	9.98	1.95	1.97	0.20
3	16.92	5.67	3.98	0.33
4	7.2	0.092	0.23	0.013

Από τον παραπάνω Πίνακα, διαπιστώνεται πως το δείγμα 4 (ίνα P-5N-Ni10c-CVD) εμφανίζει τους μικρότερους λόγους εντάσεων κορυφών Ni/C, O/C και Cl/C, σε σχέση με τις ίνες άνθρακα στις οποίες δεν έχει εναποτεθεί άνθρακας μέσω CVD. Στην ίνα P-5N-Ni10c, που έχει οξειδωθεί στο στενό πεδίο δυναμικού με θειικό οξύ, εμφανίζεται ο μεγαλύτερος λόγος εντάσεων κορυφών Ni/C και Ni/Cl, όπως και O/C, καθώς και Cl/C. Αυτά τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εισαγωγή του νικελίου με αναπόφευκτη εισαγωγή ατόμων χλωρίου και οξυγόνου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ:

Οι ίνες που δεν έχουν υποστεί τη διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από CVD (P-96M-Ni10c, P-Ni10c, P-5N-Ni10c) εμφανίζουν φάσματα παρόμοιας μορφής, αντίθετα με την ίνα P-5N-Ni10c-CVD, όπου φαίνεται η περιοχή του νικελίου Ni εξασθενημένη, ενώ η κορυφή που αποδίδεται στον άνθρακα πολύ πιο έντονη.

Όσον αφορά την ανάλυση της κορυφής C1s, στο φάσμα της ίνας P-5N-Ni10c-CVD, λόγω αύξησης στην κορυφή που αποδίδεται σε δεσμό C=C, αποδεικνύεται η υπαρξη βενζολικού δακτυλίου, ο οποίος επιβεβαιώνει την εναπόθεση άνθρακα (όχι με τη μορφή αλειφατικού άνθρακα). Στις ίνες P-5N-Ni10c εμφανίζεται πιο έντονη η κορυφή που αποδίδεται στις ομάδες -OH (HBS), η οποία μειώνεται στην ίνα P-5N-Ni10c-CVD, δηλαδή μετά τη διεργασία CVD της ίδιας ίνας. Δηλαδή στην ίνα P-5N-Ni10c σχηματίστηκαν περισσότερες ομάδες -OH, οι οποίες έχουν εισέλθει στον β-carbon, οι οποίες μετά την εναπόθεση άνθρακα εξαφανίζονται. Η κορυφή που αποδίδεται στον β-carbon παραμένει τόσο στην ίνα P-5N-Ni10c όσο και στην ίνα P-5N-Ni10c-CVD, στην ίδια ένταση. Στις δύο άλλες ίνες άνθρακα (P-96M-Ni10c, P-Ni10c), οι κορυφές peak 1 (C=C), peak 2 (β-carbon) και peak 4 (HBS: hydrogen bridge structure) δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές.

Η ίνα P-5N-Ni10c-CVD έχει την μικρότερη ατομική αναλογία Ni:O, γιατί φαίνεται ότι το νικέλιο είναι συνδεδεμένο με τον άνθρακα (Ni-C). Στις άλλες ίνες P-96M-Ni10c, P-Ni10c, P-5N-Ni10c φαίνεται πως η κορυφή του νικελίου αποτελείται κυρίως από μια κορυφή που αντιστοιχεί σε δεσμούς Ni-O_x, x>1, πιθανότατα x=1.5 (Ni₂O₃).

Για την ίνα P-5N-Ni10c-CVD, που έχει υποστεί τη διεργασία χημικής εναπόθεσης άνθρακα από CVD, η περιοχή του χλωρίου είναι μικρότερης έντασης από την αντίστοιχη στα φάσματα των ινών P-96M-Ni10c, P-Ni10c, P-5N-Ni10c.

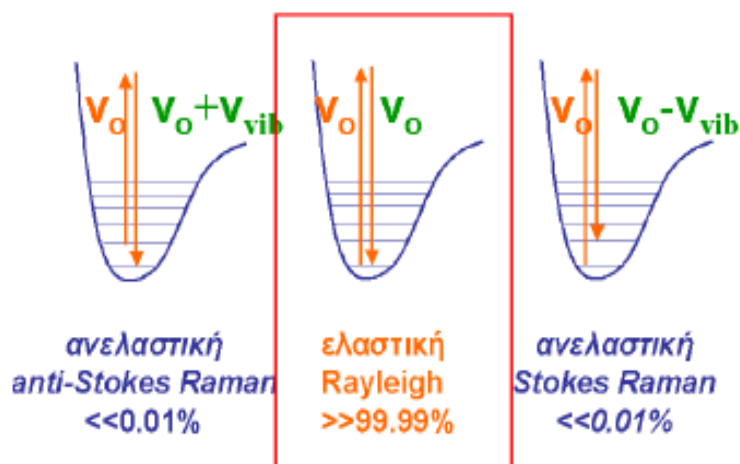
Η ίνα P-5N-Ni10c-CVD εμφανίζει τους μικρότερους λόγους εντάσεων κορυφών Ni/C, O/C και Cl/C, σε σχέση με τις ίνες άνθρακα στις οποίες δεν έχει εναποτεθεί άνθρακας μέσω CVD. Στην ίνα P-5N-Ni10c, που έχει οξειδωθεί στο στενό πεδίο δυναμικού με θειικό οξύ, εμφανίζεται ο μεγαλύτερος λόγος εντάσεων κορυφών Ni/C και Ni/Cl, όπως και O/C, καθώς και Cl/C. Αυτά τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εισαγωγή του νικελίου με αναπόφευκτη εισαγωγή ατόμων χλωρίου και οξυγόνου.

10.4. Φασματοσκοπία Raman

10.41. Μέθοδος

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στις αρχές της ανελαστικής σκέδασης φωτονίων, σε αντίθεση με την φασματοσκοπία υπερύθρου, που βασίζεται στο φαινόμενο του συντονισμού. Όταν ένα φωτόνιο, το οποίο έχει πολύ χαμηλή ενέργεια για να διεγείρει ηλεκτρονιακή μεταβολή, αλληλεπιδρά με ένα μόριο μπορεί να σκεδαστεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Μπορεί να σκεδαστεί ελαστικά δηλαδή στην ίδια συχνότητα ν_0 , διατηρώντας την αρχική του ενέργεια. Σ' αυτή τη περίπτωση έχουμε σκέδαση Rayleigh. Επίσης το φωτόνιο μπορεί να σκεδαστεί μη ελαστικά είτε δίνοντας ή κερδίζοντας ενέργεια από το μόριο, σε αντίστοιχα μικρότερες ($\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$) ή μεγαλύτερες συχνότητες ($\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$), όπου ν_{vib} οι συχνότητες των δονητικών μεταπτώσεων του υλικού (Σχήμα 10.4/1). Τα φωτόνια τα οποία υπόκεινται σε μη ελαστική απώλεια ενέργειας προκαλούν τη σκέδαση Stokes, ενώ τα φωτόνια που υπόκεινται σε μη ελαστική αύξηση ενέργειας προκαλούν τη σκέδαση anti-Stokes. Η ενέργεια που προέρχεται από το μόριο στη σκέδαση Stokes εμφανίζεται ως δονητική ενέργεια και όταν ένα μόριο έχει επιπλέον δονητική ενέργεια από αυτήν της θεμελιώδους κατάστασης, είναι η ενέργεια που χάνεται από τα φωτόνια που υπόκεινται σε σκέδαση anti-Stokes. Για θερμοκρασία δωματίου, οι περισσότερες μοριακές δονήσεις είναι σε θεμελιώδη κατάσταση, $\nu = 0$, οπότε η σκέδαση anti-Stokes είναι πιο δύσκολη να συμβεί από τη σκέδαση Stokes. Έτσι, η σκέδαση Raman-Stokes είναι πιο έντονη. Τα φάσματα των ανελαστικά σκεδαζόμενων φωτονίων ονομάζονται Stokes και anti-Stokes, αντίστοιχα και μαζί αποτελούν το φάσμα Raman. Επιπλέον, η σκέδαση Rayleigh έχει σημαντικά μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί από τη σκέδαση Raman, επειδή είναι πιθανότερη η μεταφορά ενέργειας σε μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση και επανεκπομπή της, λόγω της επιστροφής αυτών των μορίων στη θεμελιώδη κατάσταση.

Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί ότι ο λόγος των εντάσεων Stokes και anti-Stokes αυξάνεται με τη θερμοκρασία επειδή, κάτω από τις συνθήκες αυτές, ένα μεγαλύτερο τμήμα μορίων θα βρίσκεται στην πρώτη δονητική διεγερμένη κατάσταση [24,25].



Σχήμα 10.4/1. Αρχή της φασματοσκοπίας Raman. Ελαστική και ανελαστική σκέδαση φωτονίων.

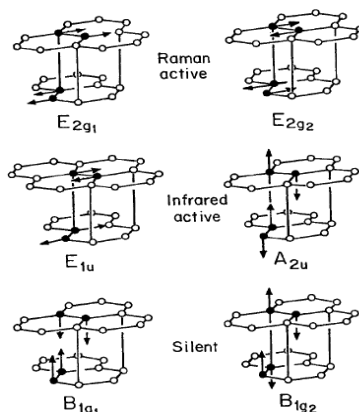
Η φασματοσκοπία Raman είναι συμπληρωματική των τεχνικών υπέρυθρου διότι διέπεται από διαφορετικούς κανόνες επιλογής. Μία δόνηση παρουσιάζει ενεργότητα στο φάσμα Raman όταν συνεπάγεται αλλαγή της πολωσιμότητας (δηλ. της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους) του ταλαντωτή. Για παράδειγμα, η έκταση του διπλού δεσμού C=C η οποία δεν είναι ορατή στο υπέρυθρο διότι δεν συνεπάγεται μεταβολή της διπολικής ροπής του ταλαντωτή, αντιστοιχεί σε έντονες ταινίες Raman. Για τον ίδιο λόγο, οι ταλαντώσεις του H₂O είναι ασθενείς στο φάσμα Raman και η μελέτη υδατικών συστημάτων είναι σχετικά απλή. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman είναι ασθενής, γεγονός που την καθιστά μη καταστροφική τεχνική χαρακτηρισμού αφού δεν απαιτεί την αραίωση του δείγματος. Παρά τη σχετικά απαιτητική οργανολογία, η φασματοσκοπία Raman βρήκε τη θέση της σε βιομηχανικές εφαρμογές πριν από τη φασματοσκοπία υπέρυθρου [24,25].

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μη καταστροφική τεχνική χαρακτηρισμού της επιφάνειας ανθρακούχων υλικών. Συνδυάζει σημαντική επιφανειακή επιλεκτικότητα (η ανάλυση βάθους υπολογίστηκε σε μερικές εκατοντάδες Å) με μια εξαιρετική ευαισθησία στο βαθμό της τάξης δομής. Εκτός από την κορυφή G, τυπική του γραφίτιου κρυστάλλου, τα ανθρακούχα υλικά γενικά (και οι ίνες άνθρακα ειδικότερα) εμφανίζουν μια δεύτερη κορυφή, την κορυφή D στο φάσμα πρώτης τάξεως Raman, ως συνέπεια της ύπαρξης δομικής αταξίας [26].

Το φάσμα Raman του διαμαντιού αποτελείται από μια κορυφή στα 1332 cm⁻¹ με τρόπο δόνησης T_{2g} (zone center mode). Τα φάσματα Raman του άτακτου γραφίτη εμφανίζουν δύο αρκετά οξείες κορυφές, την G περίπου στα 1580 – 1600 cm⁻¹ και την D κορυφή περίπου στα 1350 cm⁻¹, που αντιστοιχούν στα φωνόνια (zone center) της συμμετρίας E_{2g} και στα φωνόνια (K-point) της συμμετρίας A_{1g}, αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές, με μεταβλητή ένταση, θέση και πλάτος, εμφανίζονται στα φάσματα Raman νανοκρυσταλλικών και άμορφων ανθράκων, ακόμη και σε αυτά χωρίς εκτεταμένη γραφίτική τάξη [26].

Ο τρόπος δόνησης E_{2g2} παρατηρείται στα 1582±2 cm⁻¹ σε υψηλά διευθετημένο πυρολυτικό γραφίτη, με πλάτος ημίσειος ύψους ~14 cm⁻¹. Η δεύτερης τάξης (δύο φωνονίων) E_{2g2} παρατηρείται στα 3248 cm⁻¹ [27]. Η δόνηση που αντιστοιχεί στον τρόπο δόνησης (breathing mode) της συμμετρίας A_{1g} και περιλαμβάνει φωνόνια κοντά στο όριο της K ζώνης εμφανίζεται μόνο στην κορυφή D στα περίπου 1355 cm⁻¹. Ο τρόπος αυτός δόνησης είναι απαγορευτικός στον τέλει γραφίτη και καθίσταται ενεργός μόνο στην παρουσία αταξίας [28].

Παρακάτω στο Σχήμα 10.4/2 απεικονίζονται οι διάφοροι οπτικοί τρόποι δόνησης πλέγματος καθαρού γραφίτη.



Σχήμα 10.4/2. Οπτικοί τρόποι δόνησης πλέγματος καθαρού γραφίτη (zone-centre), Raman active (=ενεργοί στο Raman), Infrared active

Η παρουσία της κορυφής D στα ανθρακούχα γραφίτικα υλικά είναι συνδεδεμένη με την ύπαρξη ατελειών στον τέλειο γραφίτικο κρύσταλλο, του οποίου το φάσμα Raman εμφανίζει μόνο την κορυφή G, καθώς επίσης και με το μέγεθος του κρυσταλλίτη La. Είναι φανερό ότι ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G, $I_D/(I_D + I_G) \cdot 100$ (όπου $I_D + I_G = I_T$), δείχνει το βαθμό της τάξης της δομής συγκριτικά με την τέλεια γραφίτική δομή. Ο λόγος αυτός (αντί των I_D/I_G ή I_D/I_T) είναι περισσότερο ευαίσθητος για τη διάκριση των επιφανειακών χαρακτηριστικών των μετρίως δομικά οργανωμένων ανθρακούχων υλικών [26,30].

Η αύξηση της επιφανειακής διαταραχής (surface disorder) στα ανθρακούχα υλικά έχει αποδοθεί σε πολυάριθμους παράγοντες όπως: αύξηση της αναλογίας ακραίων / βασικών επιπέδων (edge / basal planes), στην ελάττωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, στην παρουσία άμορφου άνθρακα και/ή ντοπαρίσματος. Όλοι αυτοί οι παράγοντες θα οδηγήσουν τελικά στην αύξηση της έντασης της κορυφής D. Επίσης, το πλάτος ημίσεος ύψους της κορυφής G ακολουθεί τη συμπεριφορά του d_{002} δηλ. ελαττώνεται με αύξηση του μέτρου ελαστικότητας στην περίπτωση των ινών άνθρακα. Ουσιαστικά το πλάτος αυτό της κορυφής G δείχνει το βαθμό γραφίτοποίησης των πολύ καλά διευθετημένων ανθρακούχων υλικών [26].

Με βάση τη θεωρία του διπλού μαγνητικού συντονισμού (double resonance) [31] ερμηνεύεται ο ρόλος των ατελειών στη διεύρυνση της κορυφής D [32]. Λαμβάνοντας αυτό ως βάση, οι ατέλειες των γραφενίων προσδιορίζονται μετρώντας τη διεύρυνση της κορυφής D. Το πλάτος ημίσεος ύψους της συγκεκριμένης κορυφής είναι αντιστρόφως ανάλογο του χρόνου ζωής του φωτονίου, δηλ. όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των ατελειών τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος ζωής του φωτονίου [32].

Η ένταση της κορυφής D συνδέεται αποκλειστικά με την παρουσία των εξαγωνικών (sixfold) αρωματικών δακτυλίων και οφείλεται στους τρόπους δόνησής τους (breathing modes), ενώ αυτή της κορυφής G οφείλεται στη σχετική κίνηση (relative motion) των sp^2 υβριδοποιημένων ατομικών ζευγών [28,33]. Έχει αποδειχθεί ότι ο λόγος της έντασης της κορυφής D προς αυτή της κορυφής G για ένα γραφίτικο υλικό (σχέση Tuinstra and Koenig / TK) είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του επιφανειακού κρυστάλλου L_a :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (10.4/1)$$

όπου η σταθερά C για τιμή μήκους κύματος $\lambda = 515.5 \text{ nm}$ είναι : $C = 44 \text{ \AA}$

Επομένως, η αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου, L_a , υποδηλώνει μεγαλύτερη τάξη των γραφίτικών δομών [28,34,35].

Αντιθέτως, με βάση τη βιβλιογραφία [28,36], στην περίπτωση περισσότερο άτακτων ή άμορφων ανθράκων, τα γραφίτικά συμπλέγματα αρωματικών δακτυλίων ελαττώνονται σε αριθμό, γίνονται μικρότερα και περισσότερο παραμορφωμένα, μέχρι που ανοίγουν. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η κορυφή D προκύπτει από την ύπαρξη αρωματικών δακτυλίων, η έντασή της θα αρχίσει να μικραίνει σε σχέση με την ένταση της κορυφής G και δεν θα ισχύει η σχέση Tuinstra and Koenig / TK (που αναφέρθηκε παραπάνω για τον υπολογισμό του μεγέθους L_a), αλλά προτείνεται η:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C'(\lambda)}{L_a^2}, \quad (10.4/2)$$

όπου η σταθερά C' για τιμή μήκους κύματος $\lambda = 515.5 \text{ nm}$ είναι $C' \approx 0.0055$ [28].

Για μικρό L_a ($\leq 20\text{\AA}$), η κορυφή D είναι ανάλογη της πιθανότητας ύπαρξης εξαμελούς δακτυλίου στην περιοχή του συμπλέγματος. Επομένως, στους άμορφους άνθρακες η ανάπτυξη της κορυφής D υποδηλώνει τάξη, ακριβώς αντίθετα με ότι συμβαίνει στην περίπτωση του γραφίτη [28,36].

10.42. Πειραματική διαδικασία

Ο χειρισμός του δείγματος στη φασματοσκοπία Raman γίνεται ποικιλοτρόπως, ανάλογα της φύσης αυτού. Στην παρούσα περίπτωση το δείγμα είναι στερεό και τοποθετείται πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (silicon wafer), το οποίο εν συνεχεία τοποθετείται κάτω από το οπτικό μικροσκόπιο της συσκευής.

Τα φάσματα Raman ελήφθησαν με το μικροφασματομέτρο Renishaw Ramanscope RM1000 confocal με ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο Leica DMLM. Η δέσμη λέιζερ (He-Ne) που χρησιμοποιείται έχει μήκος κύματος 632.8 nm (κόκκινο χρώμα) και ισχύ 4 mW. Οι μεγεθύνσεις του οπτικού μικροσκοπίου είναι $\times 100$ με μέγεθος κηλίδας 1.5 microns. Τα φάσματα δίνονται ως διαγράμματα έντασης – κυματαριθμού για την περιοχή 150 – 4000 cm^{-1} . Πριν την κάθε σειρά μετρήσεων γινόταν μέτρηση του υποβάθρου του φάσματος (background). Ο έλεγχος των παραμέτρων της μέτρησης και η λήψη των μετρήσεων γινόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με τη συσκευή Raman.

10.43. Αποτελέσματα και σχολιασμός/υπολογισμοί

10.431. Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων

Τα φάσματα Raman των ινών άνθρακα, εμπορικών και πυρολυμένων, με ή χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία και με ηλεκτροαπόθεση νικελίου, αλλά και μετά από εναπόθεση άνθρακα μέσω Χημικής Εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση (CVD) παρουσιάζονται, όπως ελήφθησαν, στα Σχήματα 10.4/3- 10.4/18. Τα Σχήματα 10.4/3 και 10.4/5 παρουσιάζονται στο κύριο μέρος της διδακτορικής διατριβής, ενώ τα υπόλοιπα Σχήματα παρατίθενται στο Παράρτημα (Παράρτημα Κεφαλαίου 10.4).

Προ CVD:

Ακολούθως παρουσιάζεται μία τυπική περίπτωση ίνας άνθρακα μη πυρολυμένης μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V \rightarrow + 0.5 V \rightarrow - 1 V με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, προ CVD (κωδικός ίνας U-Ni10c). Στα Σχήματα 10.4/3α και 10.4/3β δίνεται το φάσμα σε δύο διαφορετικές περιοχές της ίδιας ίνας.

Από την συνολική εξέταση των φασμάτων (όπως τεκμηριώνεται παρακάτω), προέκυψε η ανάγκη της επεξεργασίας των κορυφών των φασμάτων Raman υπολογιστικά. Με βάση τη βιβλιογραφία [παραπομπές], χρησιμοποιούνται οι συναρτήσεις Breit-Wigner-Fano¹ (BWF, Fano), Gauss ή Lorentzian ή συνδυασμός

¹ Ασύμμετρη συνάρτηση Breit-Wigner-Fano (BWF):

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2} + (a+b\omega)$$

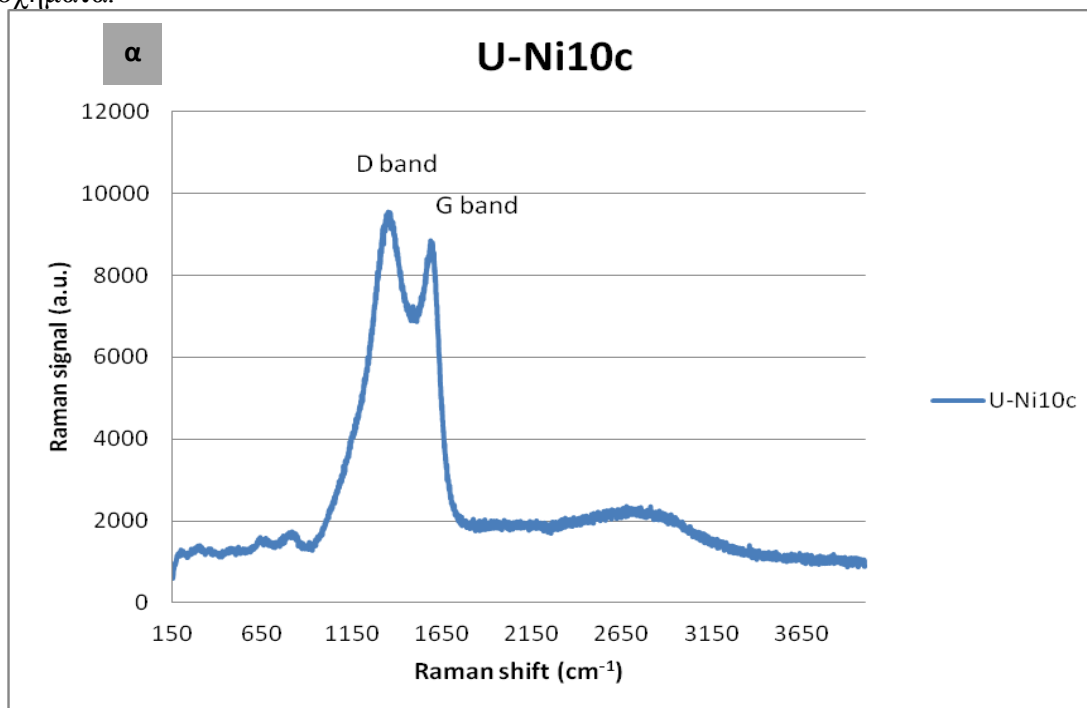
όπου, $I(\omega)$ η ένταση της σκέδασης Raman ως συνάρτηση της μετατόπισης ω , I_0 είναι η ένταση της κορυφής, ω_0 η θέση της κορυφής, Γ είναι το πλάτος ημίσειος ύψους της κορυφής (FWHM) και το Q είναι ο συντελεστής σύζευξης της συνάρτησης που ουσιαστικά μετράει την ασυμμετρία της κορυφής και a, b σταθερές

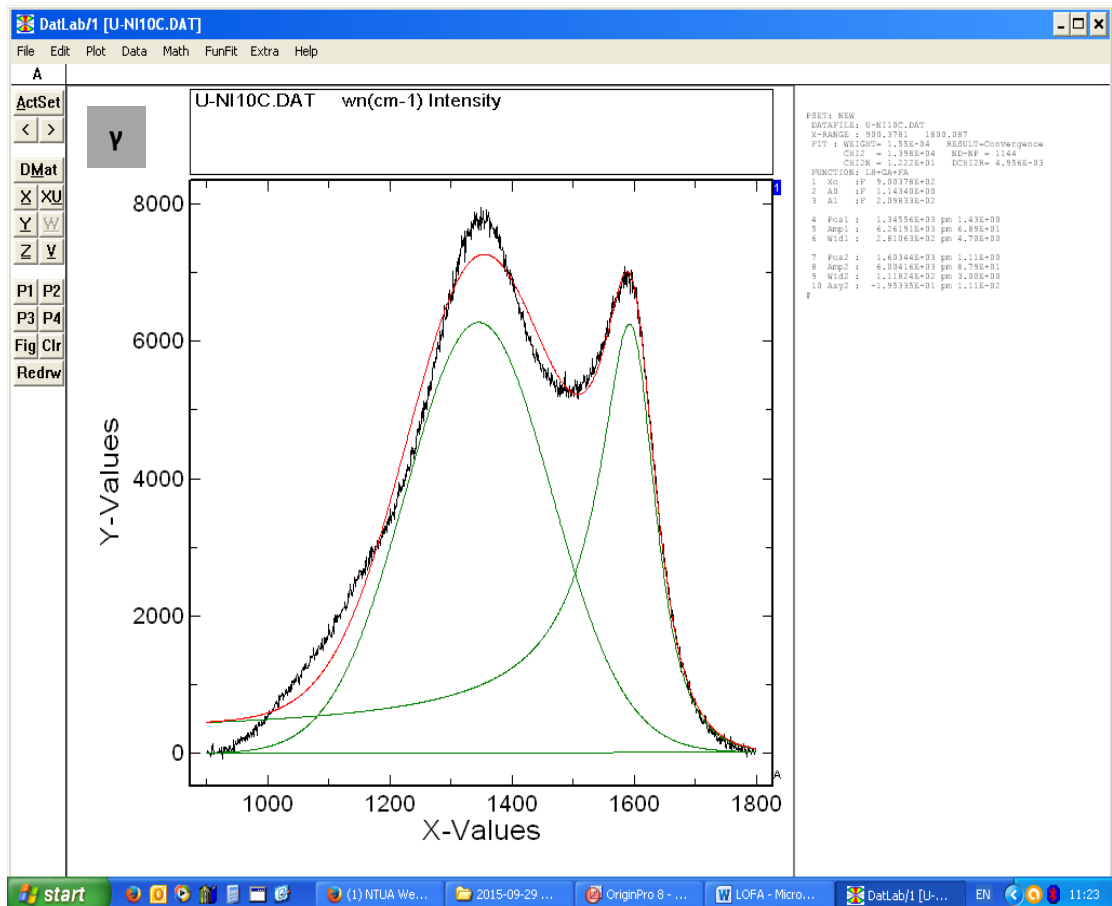
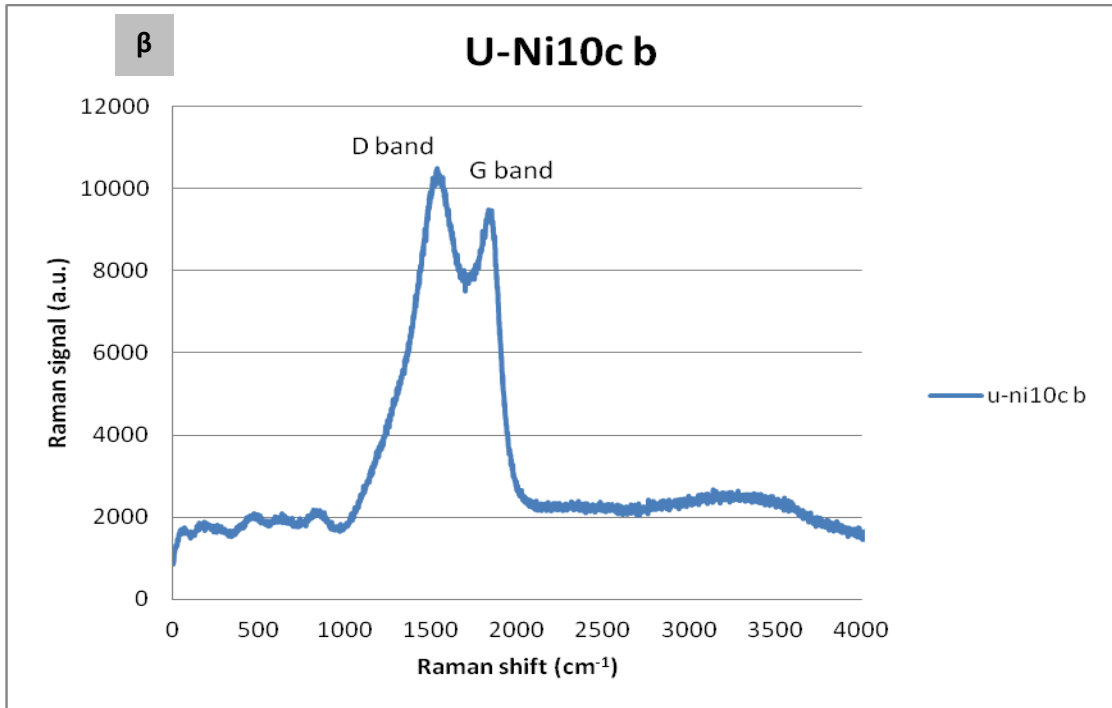
αυτών, ώστε να βρεθεί η βέλτιστη προσαρμογή στο αρχικό φάσμα για τις κορυφές G και D, θέτοντας γραμμικό υπόβαθρο [28,37].

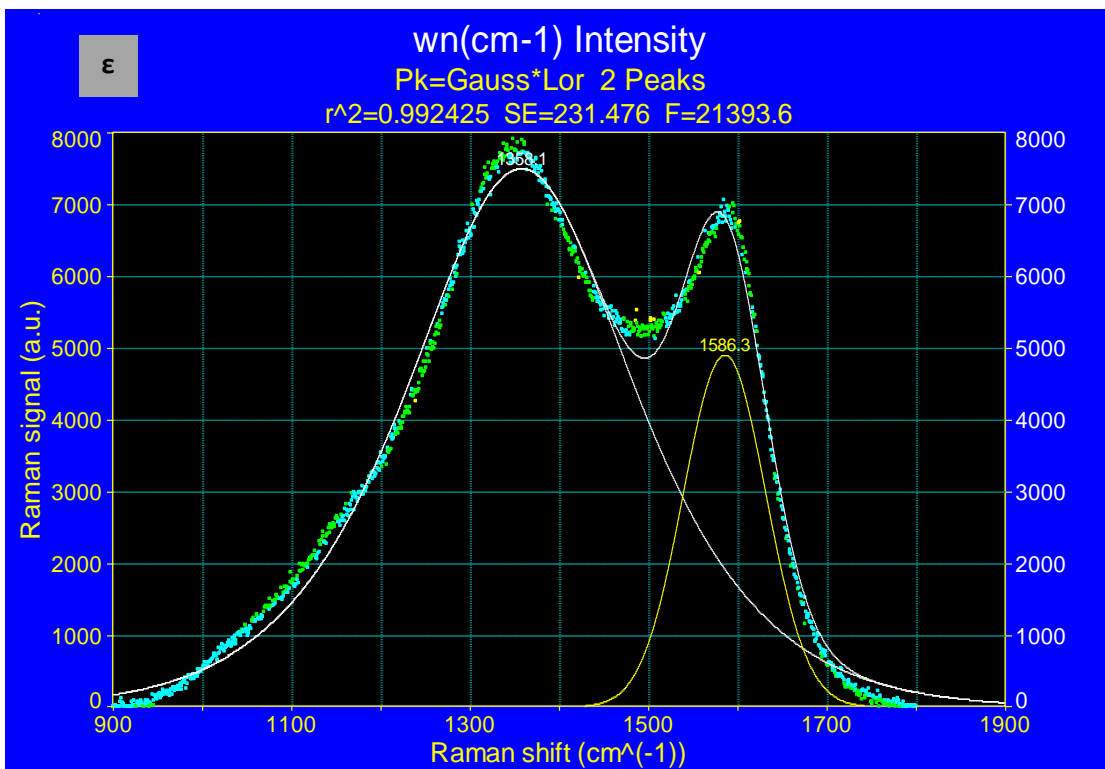
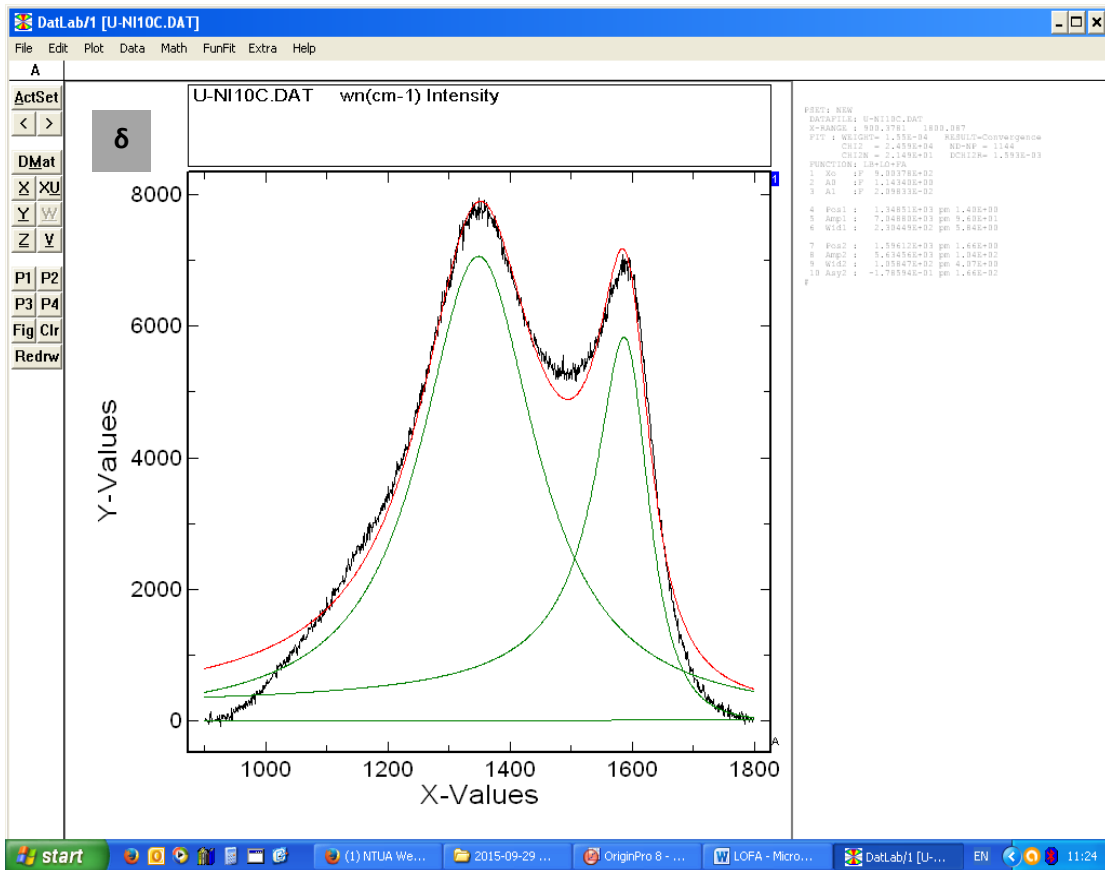
Αντιπροσωπευτικά παρουσιάζεται η προηγούμενη περίπτωση ίνας άνθρακα (κωδικός U-Ni10c), όπου δοκιμάζονται τρεις προσαρμογές στο ληφθέν φάσμα Raman. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 10.4/3γ εμφανίζεται η προσαρμογή με Gauss για την κορυφή D και τη συνάρτηση Fano για την κορυφή G, στο Σχήμα 10.4/3δ η προσαρμογή με Lorentzian (κορυφή D) και Fano (κορυφή G) και στο Σχήμα 10.4/3ε η προσαρμογή με Lorentzian και για τις δύο κορυφές.

Η διαδικασία αυτή έγινε για όλες τις περιπτώσεις ινών άνθρακα, που μελετήθηκαν μέσω Φασματοσκοπίας Raman και παρακάτω παρατίθεται η καμπύλη με τη βέλτιστη προσαρμογή σε κάθε περίπτωση ίνας άνθρακα που μελετήθηκε μέσω Raman. Κριτήριο αποτελεί κυρίως η προσαρμογή στην 2^η κορυφή, G band. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ίνας άνθρακα (κωδικός: U-Ni10c), επιλέγεται η προσαρμογή του Σχήματος 10.4/3ε ως καλύτερη

Στα Σχήματα 10.4/3γ – 10.4/18β παρουσιάζονται οι καμπύλες προσαρμογής των αντίστοιχων περιπτώσεων ινών άνθρακα. Στο κύριο σώμα της διδακτορικής διατριβής, δηλαδή στο «τρέχον» κείμενο, δίνονται μόνο τα Σχήματα 10.4/3γ-ε, όπως προαναφέρθηκε, ενώ στο Παράρτημα του Κεφαλαίου 10.4 δίνονται τα υπόλοιπα σχήματα.





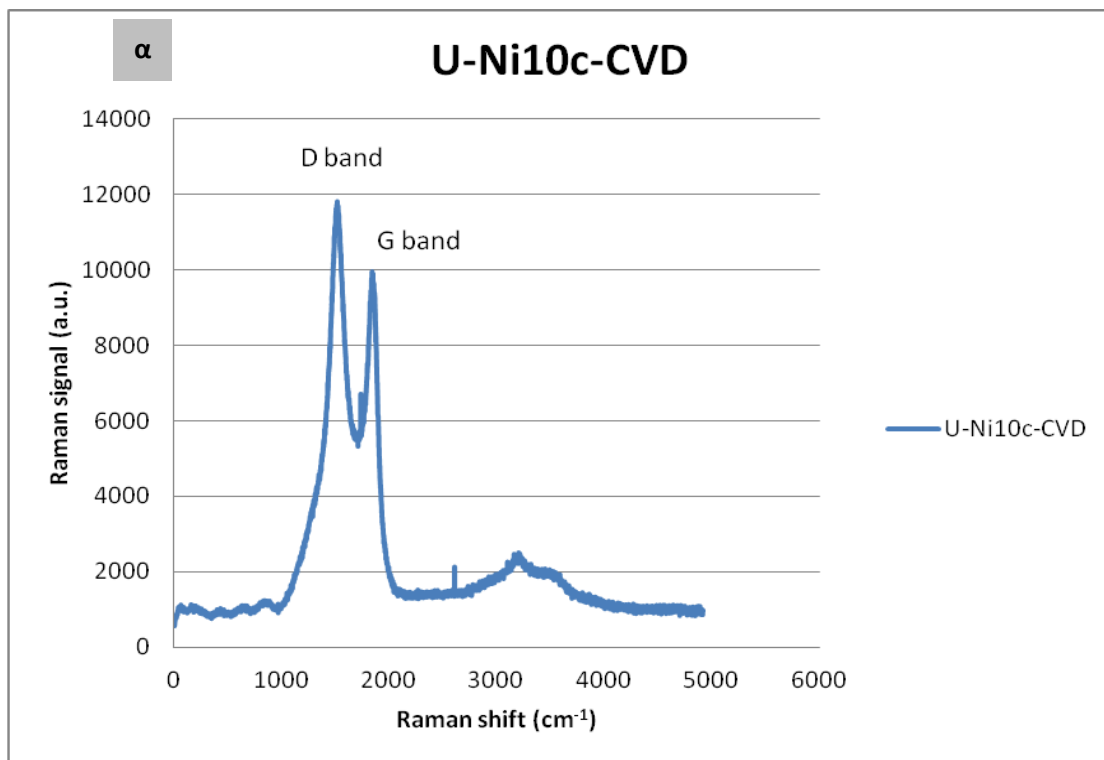


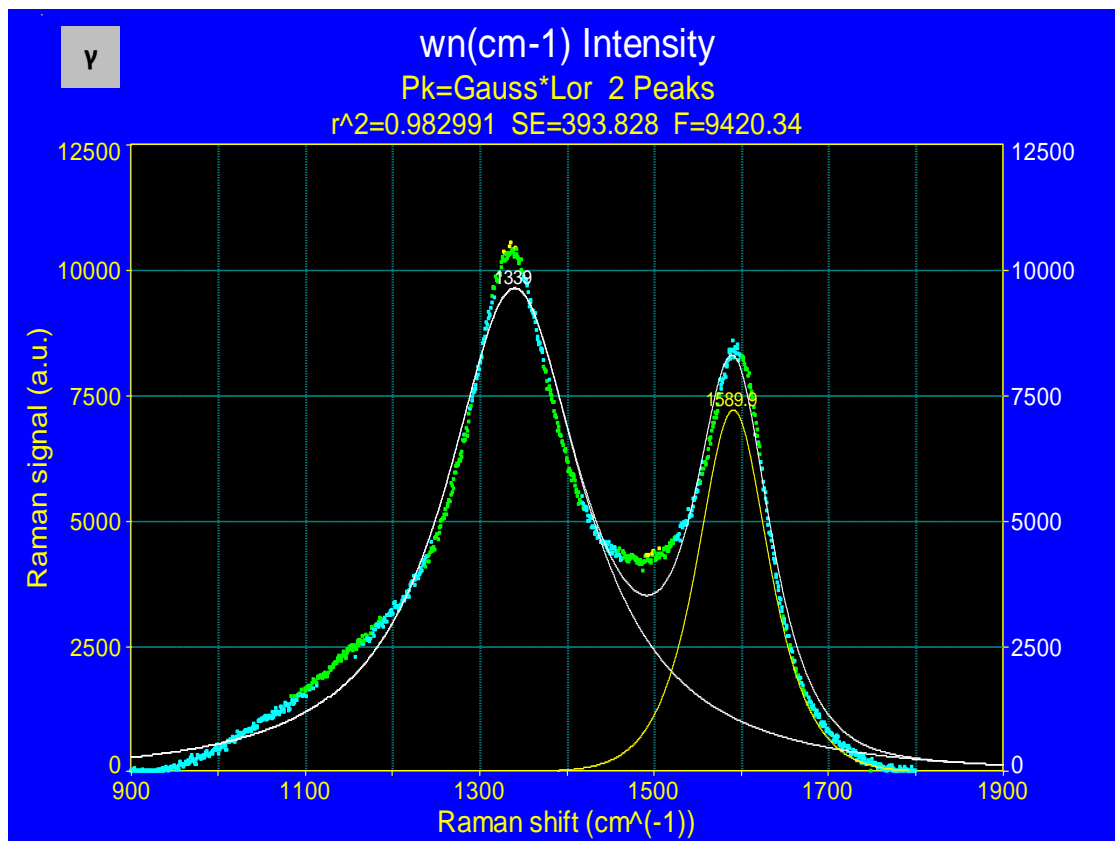
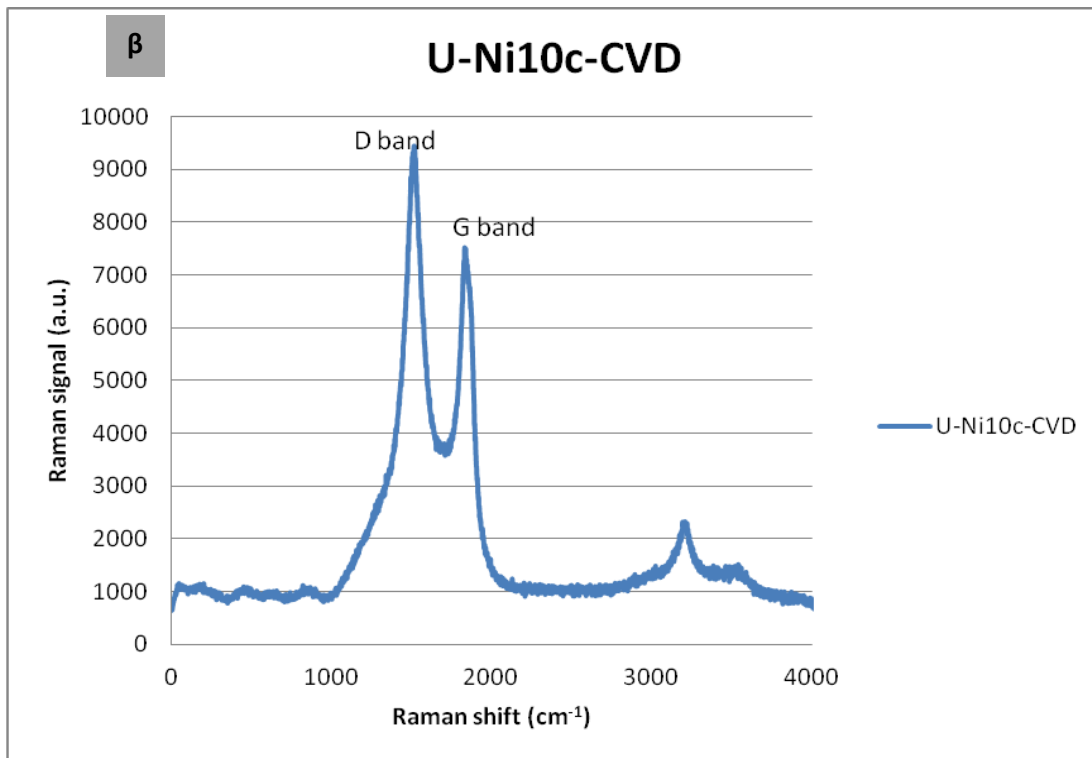
Σχήμα 10.4/3. Φάσμα Raman εμπορικής ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας U-Ni10c):

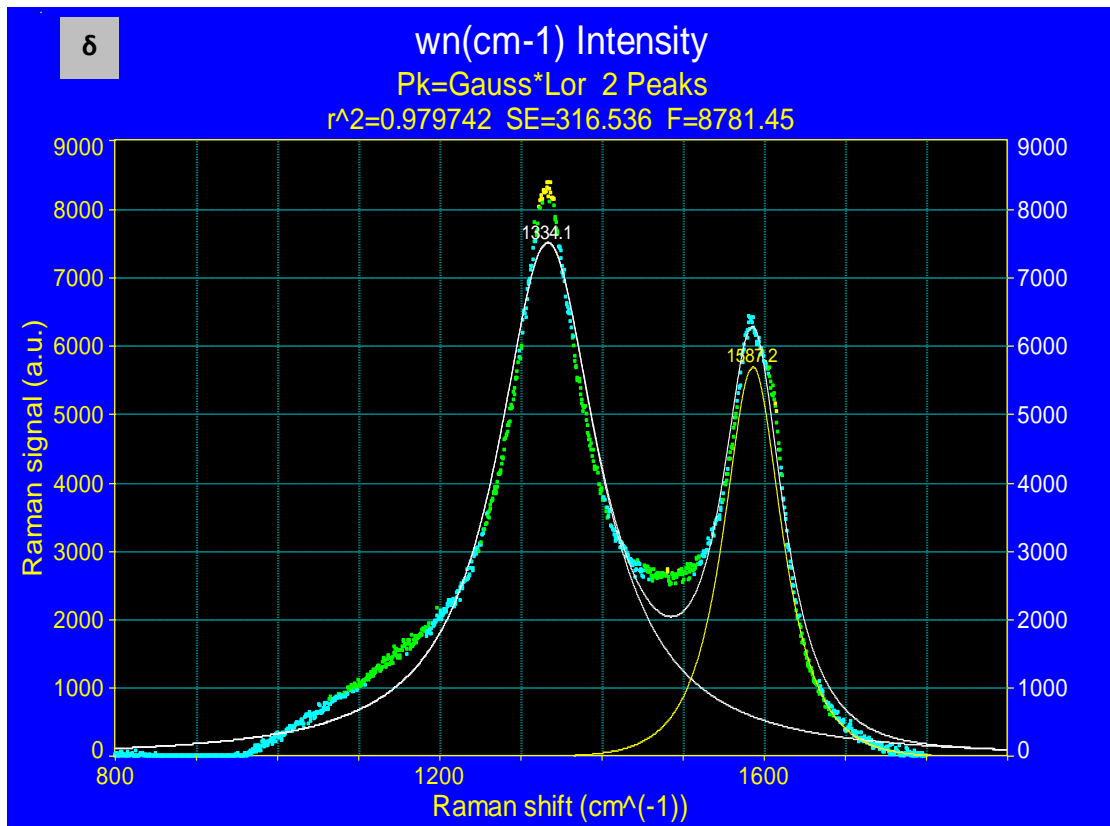
- α: φάσμα σε μία περιοχή της ίνας άνθρακα,
- β: φάσμα σε μια διαφορετική περιοχή της ίνας άνθρακα,
- γ: προσαρμογή με Gauss και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα),
- δ: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα) και
- ε: προσαρμογή με Lorentzian * Gauss (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα).

Μετά από CVD:

Επίσης δίδεται μία τυπική περίπτωση για ίνα άνθρακα μετά το CVD (δηλαδή η ίνα άνθρακα που περιγράφηκε προηγουμένως που έχει επιπλέον υποστεί διεργασία CVD). Συγκεκριμένα πρόκειται για ίνα άνθρακα μη πυρολυμένη μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, μετά από CVD (κωδικός ίνας U-Ni10c-CVD).







Σχήμα 10.4/5. Φάσμα Raman εμπορικής ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, μετά από CVD (κωδικός ίνας U-Ni10c-CVD):

- α: φάσμα σε μία περιοχή της ίνας άνθρακα,
- β: σε μια διαφορετική περιοχή της ίνας άνθρακα,
- γ: προσαρμογή με Lorentzian * Gauss. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα) και
- δ: προσαρμογή με Lorentzian * Gauss. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

Τα αντίστοιχα Σχήματα 10.4/4 και 10.4/6 έως 10.4/18 παρατίθενται στο Παράρτημα του Κεφαλαίου 10.4.

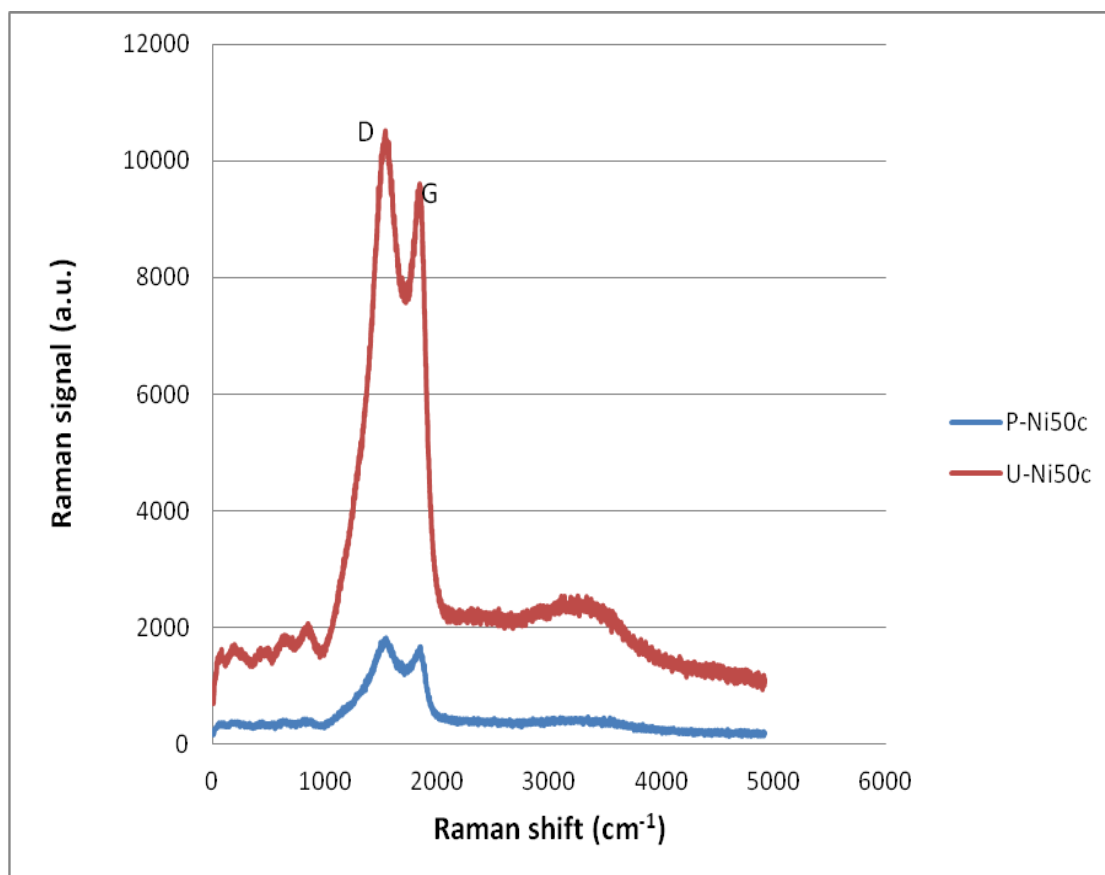
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ RAMAN ΓΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ:

Ακολουθώς παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα Raman, ώστε να αξιολογηθεί η απόθεση νικελίου:

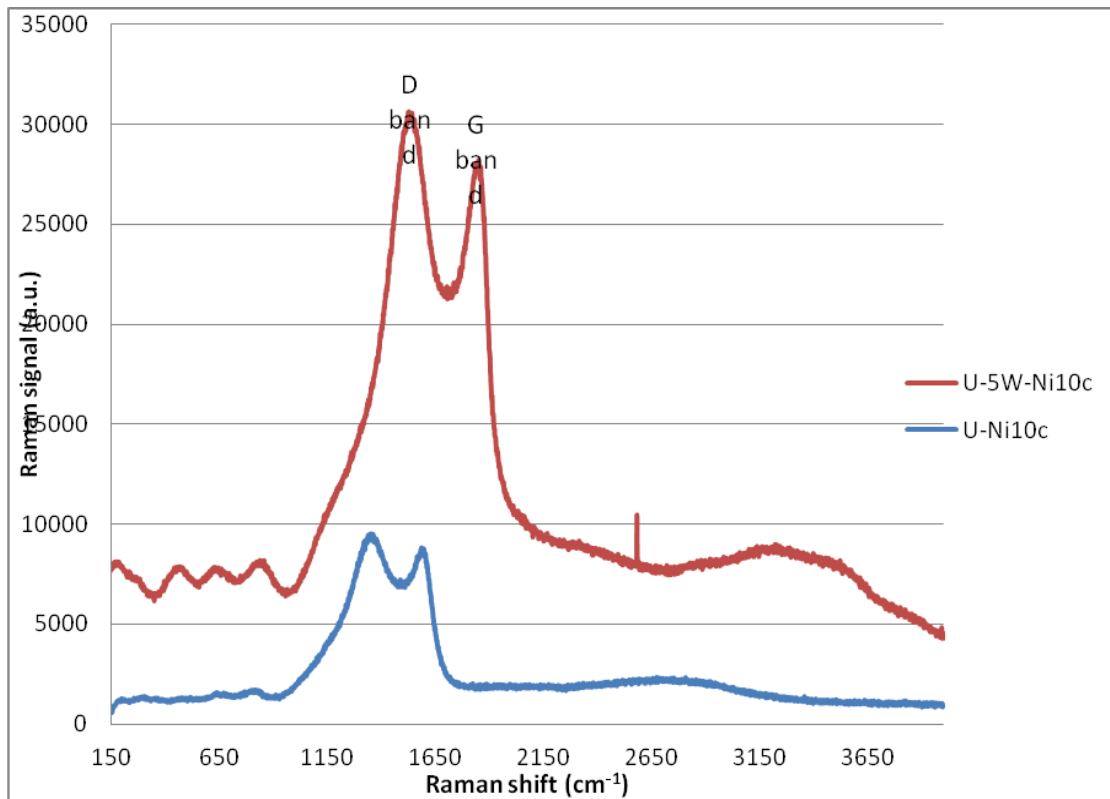
- α) με βάση το κριτήριο της πυρόλυσης (Σχήμα 10.4/19),
- β) με βάση το κριτήριο της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας (Σχήματα 10.4/20 έως 10.4/22) και
- γ) με βάση το κριτήριο των συνθηκών της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (Σχήματα 10.4/23 έως 10.4/24).

Επιπλέον, παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα Raman, ώστε να αξιολογηθεί η Χημική Εναπόθεση από αέρια φάση με βάση τις προηγούμενες: ηλεκτροχημική επεξεργασία και ηλεκτροαπόθεση νικελίου (Σχήματα 10.4/25 με 10.4/28). Μετά την παράσταση όλων αυτών των Σχημάτων ακολουθεί συνοπτικός σχολιασμός για τις αντίστοιχες καμπύλες που περιλαμβάνεται σε αυτά.

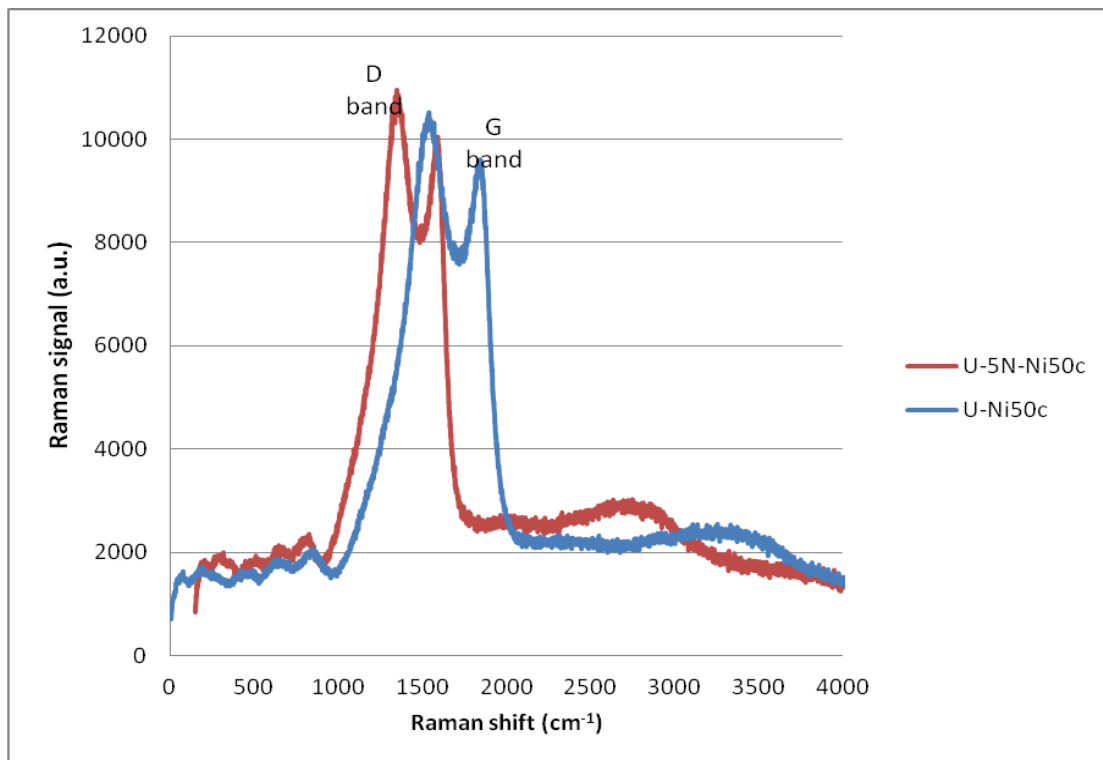
ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΡΟ CVD:



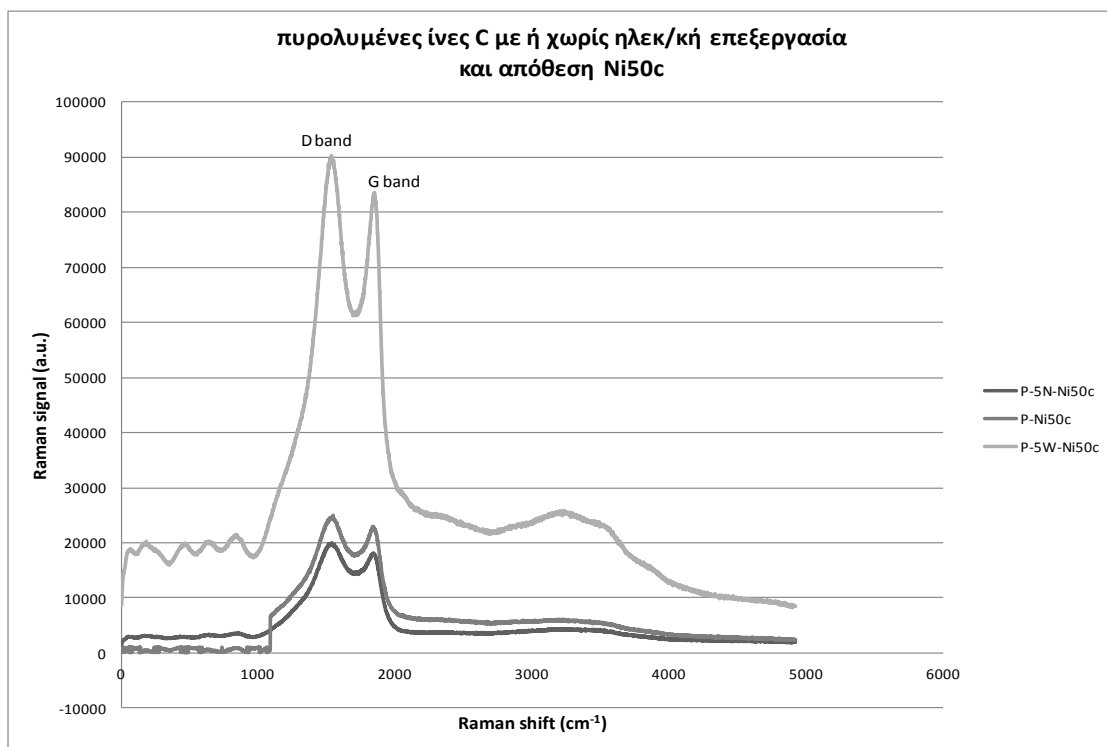
Σχήμα 10.4/19. Συγκριτική παράσταση μη πυρολυμένης και πυρολυμένης ίνας άνθρακα με τις ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (U-Ni50c, P-Ni50c).



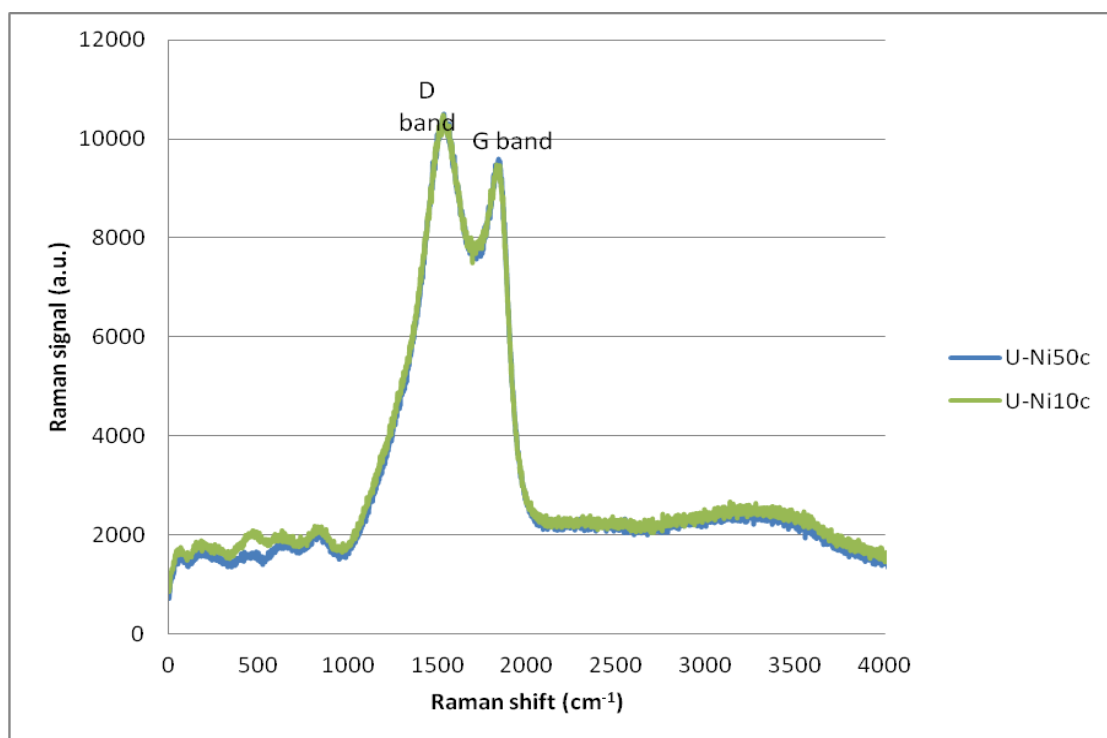
Σχήμα 10.4/20. Συγκριτική παράσταση μη πυρολυμένης ίνας άνθρακα με διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας και ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (U-Ni10c, U-5W-Ni10c).



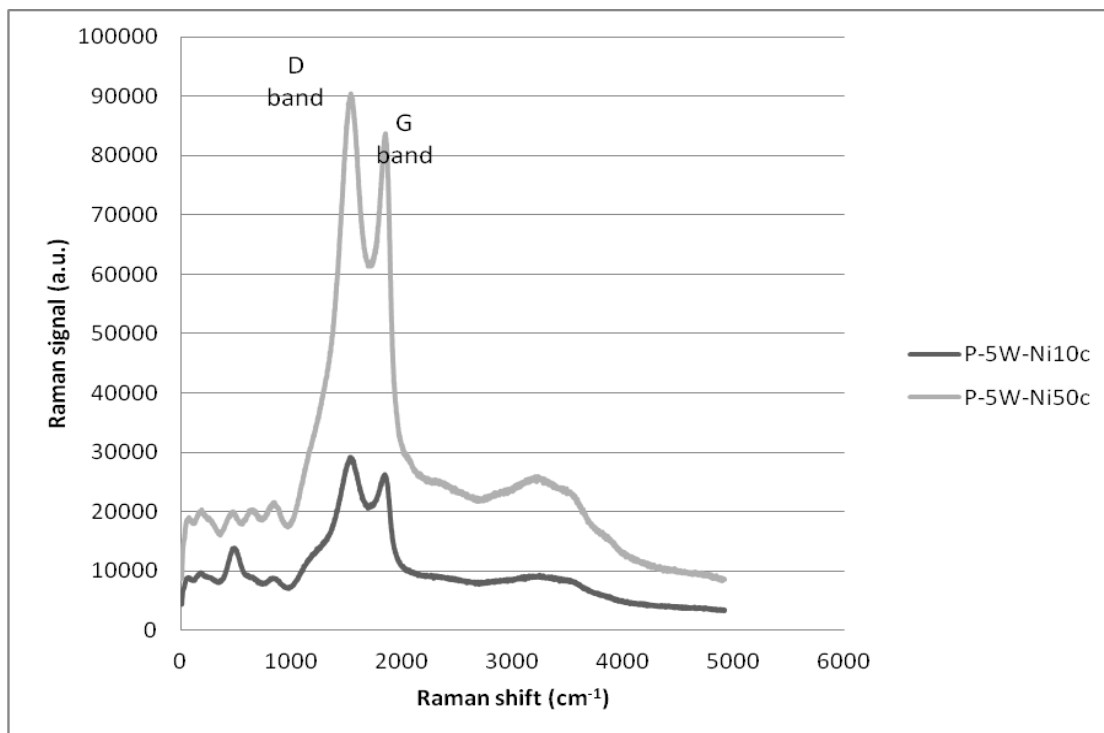
Σχήμα 10.4/21. Συγκριτική παράσταση μη πυρολυμένης ίνας άνθρακα με διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας και ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (U-Ni50c, U-5N-Ni50c).



Σχήμα 10.4/22. Συγκριτική παράσταση πυρολυμένης ίνας άνθρακα με διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας και ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (P-Ni50c, P-5N-Ni50c, P-5W-Ni50c).



Σχήμα 10.4/23. Συγκριτική παράσταση μη πυρολυμένης ίνας άνθρακα με διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (U-Ni10c, U-Ni50c).



Σχήμα 10.4/24. Συγκριτική παράσταση πυρολυμένης ίνας άνθρακα με ίδιες συνθήκες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας (5W) και διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (P-5W-Ni10c, P-5W-Ni50c).

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ RAMAN ΓΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ:

Προκειμένου για την αξιολόγηση της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, εξετάζεται κατά πόσο το ποσοστό νικελίου που αποτίθεται επηρεάζει την μορφή των φασμάτων Raman (όσον αφορά τον αριθμό των καμπυλών, τον κυματαριθμό της κορυφής τους και την ένταση- άξονας y).

Όπως τεκμηριώνεται στο κείμενο μετά την παράθεση όλων αυτών των Σχημάτων, γενικά δεν μπορούν να προκύψουν σαφή συμπεράσματα από την συγκριτική παράθεση των διαγραμμάτων. Επομένως θα χρειαστεί να γίνει υπολογιστική προσαρμογή των καμπυλών (όπως προαναφέρθηκε).

Παρόλα αυτά παρατίθενται τα επιμέρους συμπεράσματα από κάθε συγκριτική παράσταση.

α) Με βάση το κριτήριο της πυρόλυσης: από το Σχήμα 10.4/19 διαπιστώνεται ότι διαπιστώνεται ότι πέραν της D και G band η ύπαρξη μια ευρείας καμπύλης από τα 2800 περίπου μέχρι 4200 cm^{-1} για την μη πυρολυμένη ίνα άνθρακα U-Ni50c. Στην περίπτωση της πυρολυμένης ίνας P-Ni50c, οι εντάσεις των κορυφών είναι μικρότερες και η τελευταία καμπύλη είναι λιγότερο σαφής. Προκειμένου για το ποσοστό νικελίου που έχει αποτεθεί στις ίνες από τον Πίνακα 10.1/3 του SEM/EDAX αυτό είναι 1% για την ίνα άνθρακα U-Ni50c και 1.27 % για την P-Ni50c. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 10.41, εκτός από την κορυφή G, τυπική του γραφιτικού κρυστάλλου, τα ανθρακούχα υλικά γενικά (και οι ίνες άνθρακα ειδικότερα) εμφανίζουν μια δεύτερη κορυφή, την κορυφή D στο φάσμα πρώτης τάξεως Raman, ως συνέπεια της ύπαρξης δομικής αταξίας [26]. Προκειμένου για την τρίτη καμπύλη η οποία εμφανίζεται στην περιοχή περίπου 2800 μέχρι 4200 cm^{-1} , αυτή αποδίδεται με βάση τη βιβλιογραφία στο

$\nu(\text{OH})$ ή $n(\text{OH})$, που οφείλεται στην παρουσία του νικελίου με τη μορφή υδροξειδίου (Περιγράφεται λεπτομερέστερα στο κεφάλαιο 12).

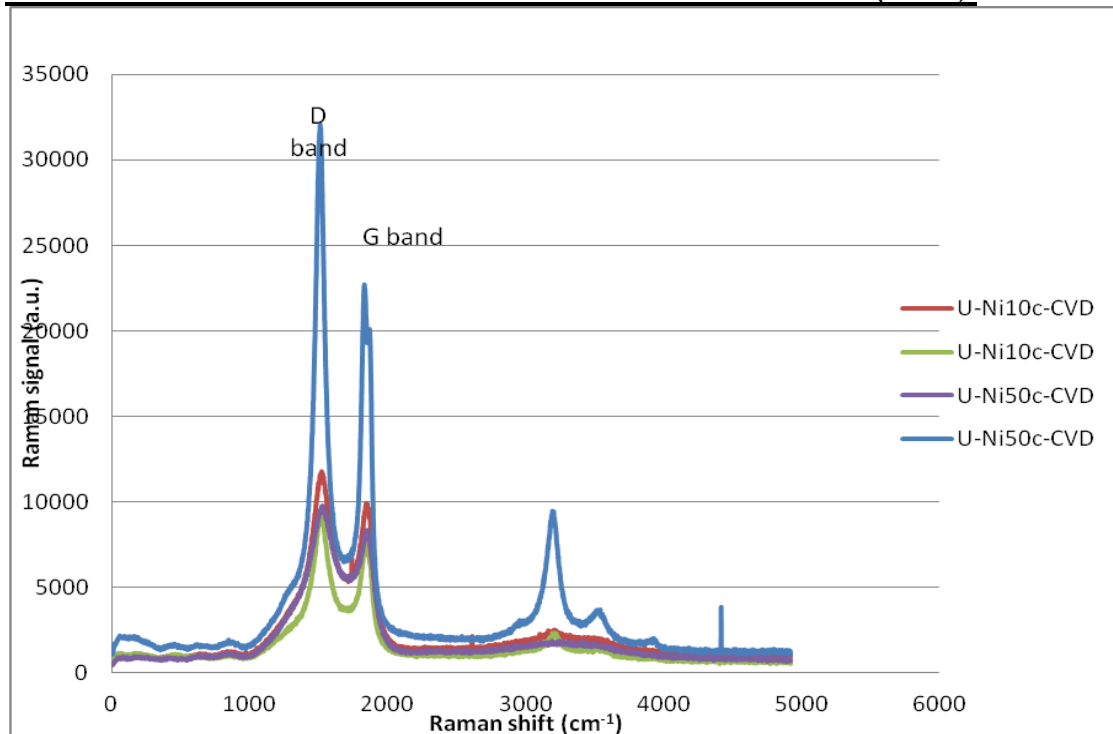
β) με βάση το κριτήριο της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας: Από το Σχήμα 10.4/20 διαπιστώνεται ότι πέραν της D και G band η ύπαρξη μιας ευρείας καμπύλης από τα 2800 περίπου μέχρι 4200 cm^{-1} για την μη πυρολυμένη ίνα άνθρακα U-5W-Ni10c. Στην περίπτωση της μη πυρολυμένης ίνας U-Ni10c, οι εντάσεις των κορυφών είναι μικρότερες και η τελευταία καμπύλη είναι λιγότερο σαφής. Προκειμένου για το ποσοστό νικελίου που έχει αποθεθεί στις ίνες από τον Πίνακα 10.1/3 του SEM/EDAX αυτό είναι 1.91% για την ίνα άνθρακα U-Ni10c και 5.19% για την U-5W-Ni10c. Στο Σχήμα 10.4/21, οι εντάσεις των κορυφών δεν διαφέρουν πολύ στα φάσματα των ινών U-Ni50c και U-5N-Ni50c. Από το EDAX επιβεβαιώνεται αυτό το αποτέλεσμα, καθώς στην ίνα U-Ni50c το ποσοστό νικελίου είναι 1 % και στην ίνα U-5N-Ni50c 0.99%. Τέλος, συγκρίνοντας στο Σχήμα 10.4/22 τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα P-Ni50c, P-5N-Ni50c και P-5W-Ni50c, η πυρολυμένη οξειδωμένη σε εντονότερες συνθήκες εμφανίζει σαφέστερες κορυφές σε σχέση με την μη οξειδωμένη και την οξειδωμένη σε ήπιες συνθήκες. Προκειμένου για το ποσοστό νικελίου που έχει αποθεθεί στις ίνες από τον Πίνακα 10.1/3 του SEM/EDAX αυτό είναι 1.27 % για το P-Ni50c, 2.42 % για το P-5N-Ni50c και 4.09 % για το P-5W-Ni50c. Από το δεύτερο αυτό κριτήριο εξάγεται το συμπέρασμα ότι με την οξείδωση στο ευρύ πεδίο δυναμικού είναι πιο έντονες οι κορυφές και αυτό αποτυπώνεται στα αποτελέσματα του SEM/EDAX.

γ) με βάση το κριτήριο των συνθηκών της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου: Από το Σχήμα 10.4/23 των μη πυρολυμένων ινών άνθρακα με διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, U-Ni10c και U-Ni50c, φαίνεται μια ταύτιση σχεδόν των δύο φασμάτων. Από τα αποτελέσματα όμως της Στοιχειακής Ανάλυσης EDAX καταγράφεται το ποσοστό του νικελίου αφενός στο U-Ni10c 1.91 %, αφετέρου στο U-Ni50c 1%. Δηλαδή η διαφορά στα ποσοστά wt % του νικελίου αποτυπώνεται πιο έντονα στο EDAX. Στο Σχήμα 10.4/24, η P-5W-Ni50c δείχνει εντονότερες κορυφές από την P-5W-Ni10c, ενώ το ποσοστό του νικελίου στην ίνα P-5W-Ni10c είναι 85.5 % και στην ίνα P-5W-Ni50c 4.09 %. Δεν αποτυπώνεται η απόθεση του νικελίου.

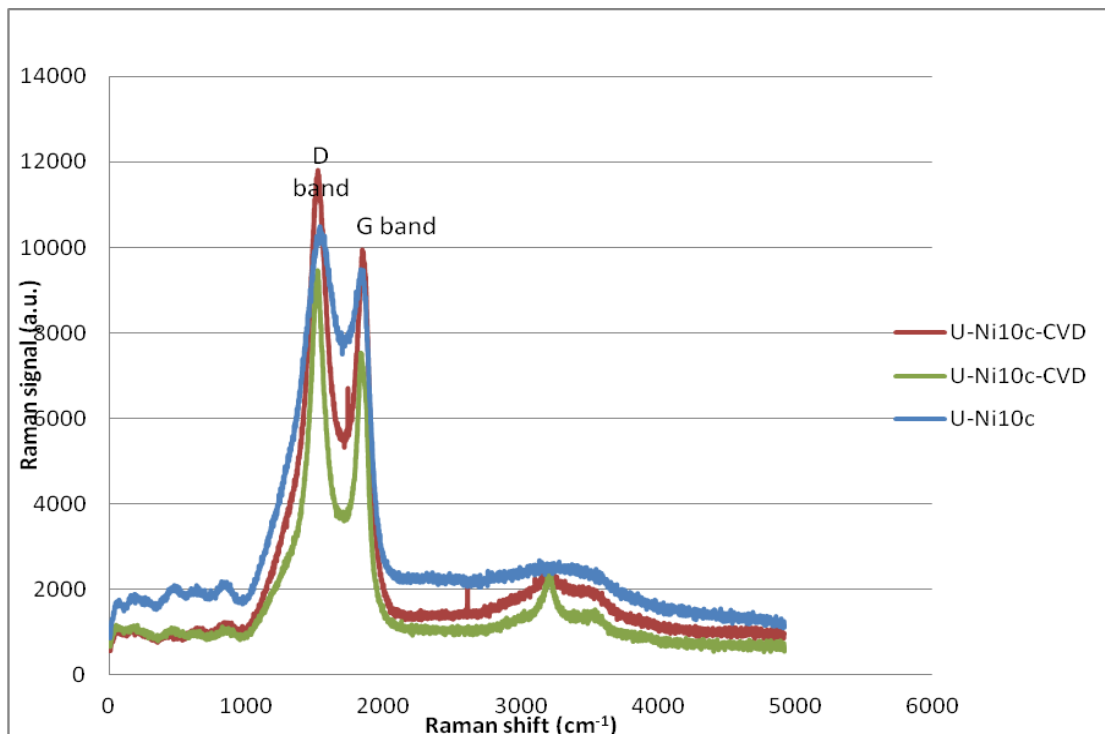
Συμπερασματικά διαπιστώνεται από την συγκριτική παράσταση των φασμάτων Raman των ινών άνθρακα των προηγούμενων Σχημάτων, ότι δεν προκύπτουν σαφή συμπεράσματα σε όλες τις περιπτώσεις.

Συμπεραίνεται επίσης ότι το φάσμα εξαρτάται από την περιοχή της ίνας άνθρακα που μελετάται, δηλαδή εξαρτάται από την ανομοιογένεια της ίνας άνθρακα σχετικά με την απόθεση νικελίου. Θεωρείται αναγκαία να γίνει και υπολογιστική μελέτη των καμπυλών, ώστε να εξαχθούν σαφέστερα συμπεράσματα.

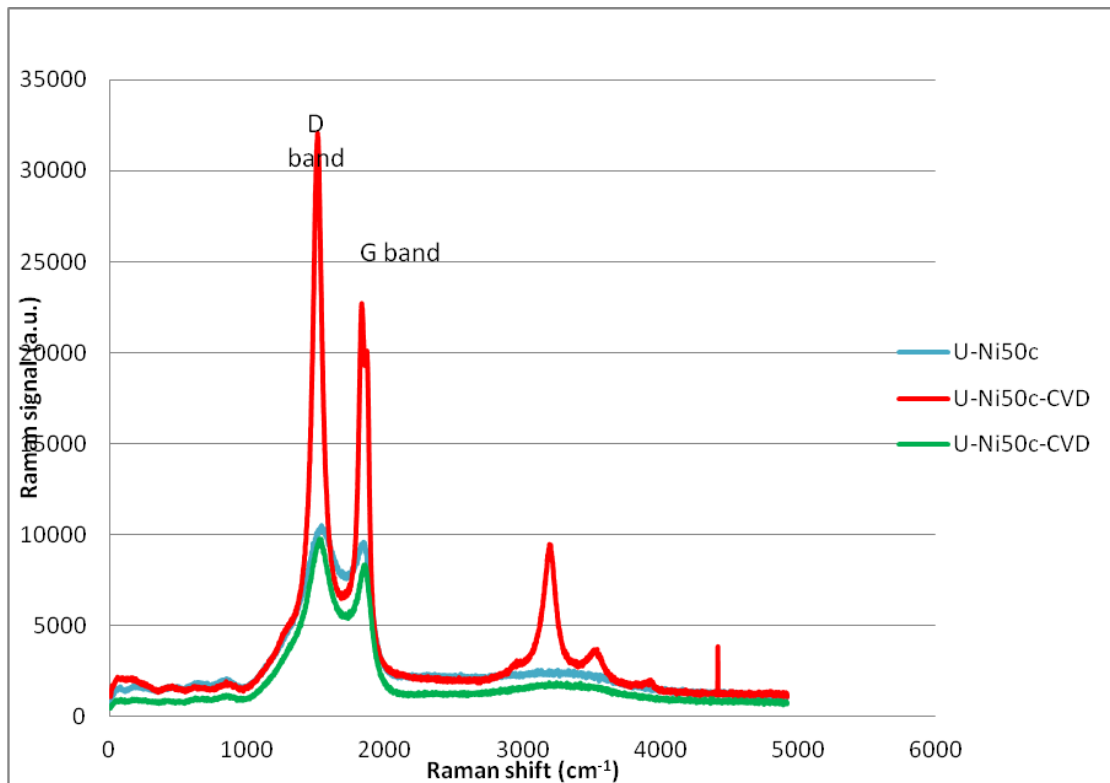
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ RAMAN ΓΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ (CVD):



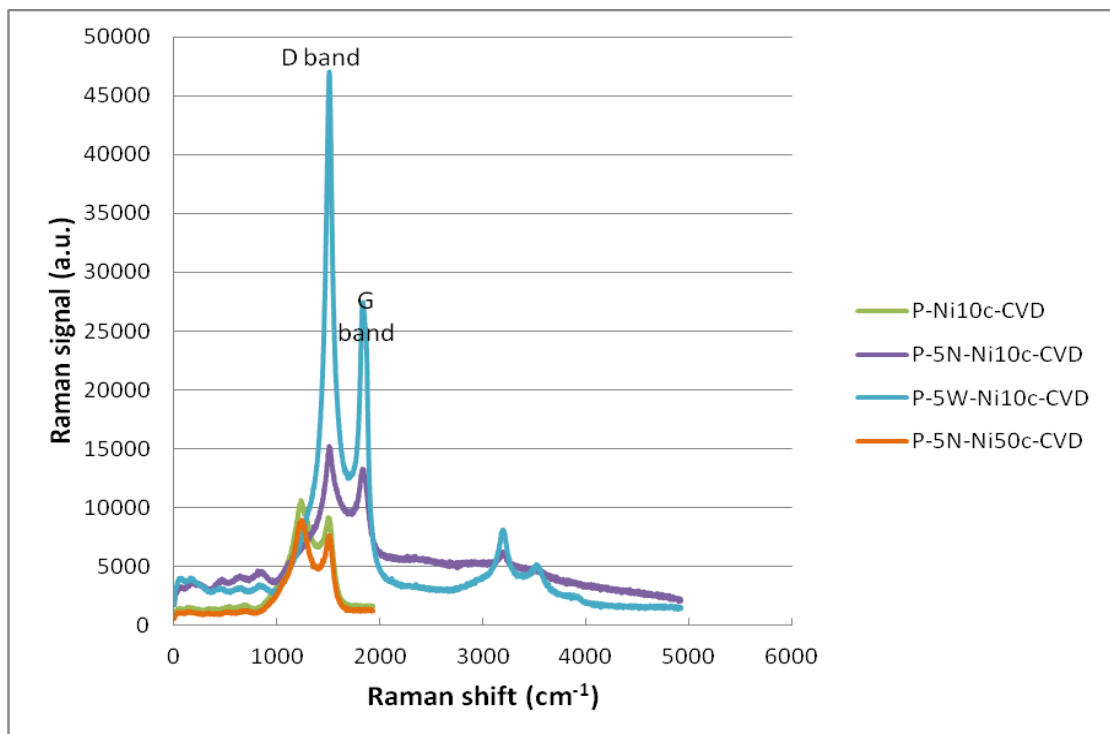
Σχήμα 10.4/25. Συγκριτική παράσταση μη πυρολυμένης ίνας άνθρακα, χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία, και διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου μετά από CVD (U-Ni10c-CVD, U-Ni50c-CVD).



Σχήμα 10.4/26. Συγκριτική παράσταση μη πυρολυμένης ίνας άνθρακα με ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (Ni10c) πριν και μετά το CVD (U-Ni10c, U-Ni10c-CVD).



Σχήμα 10.4/27. Συγκριτική παράσταση μη πυρολυμένης ίνας άνθρακα με ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου (Ni50c) πριν και μετά το CVD (U-Ni50c, U-Ni50c-CVD).



Σχήμα 10.4/28. Συγκριτική παράσταση πυρολυμένης ίνας άνθρακα, χωρίς ή με διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας και ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου μετά από CVD (P-Ni10c-CVD, P-5N-Ni10c-CVD, P-5W-Ni10c-CVD).

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ RAMAN ΓΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ:

Στο Σχήμα 10.4/25 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman μη πυρολυμένης ίνας άνθρακα, χωρίς ηλεκτροχημική επεξεργασία, με διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης νικελίου μετά από CVD (U-Ni10c-CVD, U-Ni50c-CVD). Για κάθε ίνα έχουν ληφθεί δύο φάσματα, σε διαφορετική περιοχή της ίδιας ίνας άνθρακα. Τα μεν φάσματα που δεν έχουν έντονες κορυφές στην περιοχή κυματαριθμού 3000- 4000 cm^{-1} αφορούν περιοχές της ίνας που δεν είχε γίνει εναπόθεση άνθρακα, στην άκρη του δοκιμίου, επομένως βρισκόταν σε χαμηλότερη θερμοκρασία πυρολύσεως (λόγω της θέσης του μέσα στην διάταξη του CVD), σχετικά με τα μεσαία σημεία. Αντίθετα στο φάσμα που απεικονίζεται με χρώμα πράσινο (U-Ni10c-CVD) και στο φάσμα με χρώμα μπλε (U-Ni50c-CVD) οι κορυφές είναι πιο έντονες για την D και G band, ενώ στην περιοχή κυματαριθμού μετά τα 3000 cm^{-1} εμφανίζονται έντονες κορυφές [1].

Στο Σχήμα 10.4/26 φαίνεται ότι το φάσμα της ίνας άνθρακα χωρίς CVD (U-Ni10c) παρουσιάζει μικρότερης εντάσεως και πλατύτερες καμπύλες, ειδικά στα 2800 - 3800 cm^{-1} , σε σχέση με το φάσμα της ίδιας ίνας μετά τη διεργασία CVD, όπου εμφανίζεται μετά το CVD σαφής κορυφή $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$.

Στο Σχήμα 10.4/27 φαίνεται πως η ίνα άνθρακα προ της διεργασίας της Χημικής Εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση (U-Ni50c) παρουσιάζει μικρά peak σε D και G περιοχή και μικρή καμπύλη στα 2800 περίπου μέχρι 3800 cm^{-1} . Το φάσμα της ίδιας ίνας άνθρακα μετά από το CVD δίνει παρόμοιο φάσμα Raman με το προηγούμενο (πράσινη καμπύλη). Αυτό υποδηλώνει ότι η περιοχή που σαρώθηκε ήταν περιοχή που δεν είχε γίνει εναπόθεση άνθρακα, στην άκρη του δοκιμίου, επομένως βρισκόταν σε χαμηλότερη θερμοκρασία πυρολύσεως (λόγω της θέσης του μέσα στην διάταξη του CVD), σχετικά με τα μεσαία σημεία. Πράγματι η καμπύλη με την κόκκινη σήμανση παρουσιάζει μεγαλύτερο αριθμό καμπυλών/ κορυφών, καθώς και στενότερες καμπύλες με πολύ υψηλή ένταση.

Το Σχήμα 10.4/28 αφορά τα φάσματα Raman πυρολυμένων ινών άνθρακα μετά από CVD. Οι ίνες άνθρακα P-5W-Ni10c-CVD και P-5N-Ni10c-CVD εμφανίζουν τις πιο έντονες κορυφές. Πέραν των κορυφών D και G εμφανίζεται καμπύλη στα 2800 - 3800 cm^{-1} με σαφή κορυφή στα 3200 cm^{-1} . Η ερμηνεία αυτής της καμπύλης περιγράφεται στο Κεφάλαιο 12. Τα άλλα φάσματα λήφθησαν μέχρι μόνο τα 2000 cm^{-1} .

10.432. Υπολογιστική μελέτη των καμπυλών των φασμάτων RAMAN

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ RAMAN:

Από τα φάσματα Raman που έχουν ληφθεί για τις ίνες άνθρακα, συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των κορυφών D και G του άνθρακα, στον Πίνακα 10.4/1.

Πίνακας 10.4/1 Χαρακτηριστικά κορυφών άνθρακα με βάση τα φάσματα Raman

Κωδικός ίνας άνθρακα	Κορυφή διαταραχής sp^2 (D band)		Γραφίτικη κορυφή sp^2 (G band)		$I_G/(I_G+I_D)*100$ (%)	$I_D/(I_G+I_D)*100$ (%)	I_D/I_G
	Κυματαριθμός (cm^{-1})	Μέγιστη ένταση I_D (a.u.)	Κυματαριθμός (cm^{-1})	Μέγιστη ένταση I_G (a.u.)			
U-Ni10c	1337	8070	1585	7165	47	53	1.13
U-Ni10c	1528	8726	1824	7713	46.9	53.1	1.13
U-Ni50c	1536	8817	1838	7774	46.9	53.1	1.13
U-Ni10c-CVD	1518	10758	1842	8737	44.8	55.2	1.23
	1514	8723	1832	6752	43.6	56.4	1.29
U-Ni50c-CVD	1520	8750	1845	7284	45.4	54.6	1.20
	1506	30533	1827	20939	40.7	59.3	1.46
U-5N-Ni50c	1348	8996	1591	7908	46.8	53.2	1.14
U-5W-Ni10c	1522	23182	1848	20202	46.6	53.4	1.15
	1536	3458	1840	3133	47.5	52.5	1.10
	1534	5126	1849	4672	47.7	52.3	1.10
P	1535	3623	1823	3261	47.4	52.6	1.11
P-Ni50c	1359	18584	1584	16416	46.9	53.1	1.13
P-Ni10c-CVD	1235	9167	1500	7614	45.4	54.6	1.20
P-5N-Ni50c	1352	16967	1586	14835	46.6	53.4	1.14
P-5N-Ni10c-CVD	1327	10693	1580	8267	43.6	56.4	1.29
P-5N-Ni50c-CVD	1334	7956	1592	6607	45.4	54.6	1.20
P-5W-Ni10c	1534	21556	1842	18112	45.7	54.3	1.19
P-5W-Ni50c	1350	69565	1588	60725	46.6	53.4	1.15
P-5W-Ni10c-CVD	1328	44296	1585	24037	35.2	64.8	1.84
P-96M-Ni10c	1339	15441	1584	13548	46.7	53.3	1.14

Καταγράφοντας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.4/1, για όλες τις περιπτώσεις ινών μετά την Εναπόθεση Άνθρακα μέσω CVD, τους κυματαριθμούς όπου εμφανίζονται οι καμπύλες D και G, παρατηρείται ότι για την μεν περιοχή D η τιμή του κυματαριθμού κυμαίνεται από 1235 έως 1520 cm^{-1} (διαφορά 285), ενώ για την περιοχή G είναι από 1500 έως 1845 cm^{-1} (διαφορά 345). Για τις ίνες άνθρακα, χωρίς CVD, οι τιμές ομοίως κυμαίνονται για την D band από 1337 έως 1536 cm^{-1} (διαφορά 199) και για την G περιοχή από 1584 έως 1849 cm^{-1} (διαφορά 265). Κατά συνέπεια, το εύρος των αντίστοιχων τιμών (δηλαδή οι διαφορές) είναι και για τις δύο κατηγορίες υλικών (πριν και μετά το CVD) πολύ μεγάλο (τριψήφιος αριθμός). Κρίνεται απαραίτητο, λοιπόν, να εξετάσουμε τι γίνεται με την προσαρμογή των φασμάτων του Raman με τις καμπύλες που προαναφέρθηκαν και την αποσυνέλιξη των κορυφών.

Στον Πίνακα 10.4/2 παρατίθενται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των κορυφών μετά την αποσυνέλιξη των φασμάτων Raman. Στον συγκεκριμένο Πίνακα παρουσιάζονται τα πλάτη ημίσειος ύψους (FWHM) για τις δύο κορυφές D και G.

Πίνακας 10.4/2. Χαρακτηριστικά των κορυφών μετά την αποσυνέλιξη των φασμάτων Raman (όπου δεν αναφέρεται κάτι διαφορετικό, η προσαρμογή έγινε με Lorentzian*Gauss).

Ομάδα ινών άνθρακα (CF: ίνες άνθρακα)	Υπο-ομάδα	Κωδικός ινών άνθρακα	Κορυφή D (D band) (cm ⁻¹)	FWHM για D band (cm ⁻¹)	Κορυφή G (G band) (cm ⁻¹)	FWHM για G band (cm ⁻¹)	Λοιπές κορυφές (cm ⁻¹)	FWHM για λοιπές κορυφές (cm ⁻¹)	Παρατηρήσεις για τα υλικά με CVD	
Ομάδα I: Μη πυρολυμένες CF	I/1 (μη πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)	β1. U-Ni10c	1358.1 1356.1	300.7 306.3	1586.3 1584.1	109 110.6				
		β2. U-Ni50c	1357.4	301.2	1585.4	110.5				
		γ1. U-Ni10c-CVD	1339 1334.1	189.1 150.5	1589.9 1587.2	96.4 84.6				
			γ2. U-Ni50c-CVD * ¹)	1392.3 1327.5	192.4 82	1599.9 1581	97.4 56.6	1612.3	19.5	* ³)
	I/2 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού)	β2. U-5N-Ni50c	1356	301.6	1584.2	110.3				
	I/3 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού)	β1. U-5W-Ni10c * ¹)	1343.9 1348.6 1348.8	208.1 215.9 220.2	1598.9 1598.4 1599.5	96.7 100.6 102.6				
	Ομάδα II: Πυρολυμένες CF	II/1 (πυρολυμένες χωρίς οξείδωση)	α. P	1357.7	301.4	1586.8	109.1			
			β2. P-Ni50c * ¹)	1344.9	225.2	1597.5	104.5			
			γ1. P-Ni10c-CVD * ¹)	1337.7 1341.4	206.9 210.3	1595 1598.2	103.5 101.8			
II/2 (πυρολυμένες		β2. P-5N-Ni50c		1355.9	293.5	1584.6	109.8			
γ1.		1331.9	174.2	1597.1	101					

	και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού)	P-5N-Ni10c-CVD * ²⁾							
		γ2. P-5N-Ni50c-CVD * ¹⁾	1332.2	192.1	1599	92.5			
	Π/3 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού)	β1. P-5W-Ni10c * ¹⁾	1343.2	215.7	1599.8	99.9			
		β2. P-5W-Ni50c * ¹⁾	1345.5	211.3	1599.5	98.5			
		γ1. P-5W-Ni10c-CVD	1329.9 1343.6	83.1 205.8	1583.6 1596.7	82.4 107.5	1789.3	141.8	* ⁴⁾
	Π/4 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού)	β1. P-96M-Ni10c	1355.4	293.6	1585.1	111.7			

*¹⁾ Καλύτερη προσαρμογή η καμπύλη Lorentzian-Fano.

*²⁾ Πολύ κακές προσαρμογές, καλύτερη η Lorentzian-Fano.

*³⁾ Τα χαρακτηριστικά της περιοχής του υλικού με τιμή κορυφής D 1392.3 cm⁻¹ (και λοιπά : FWHM/D, G, FWHM/G) ομοιάζουν με αυτά των υλικών χωρίς Εναπόθεση άνθρακα από CVD. Επομένως, αντιπροσωπευτική για την Εναπόθεση άνθρακα από CVD θεωρείται η επόμενη περιοχή του υλικού.

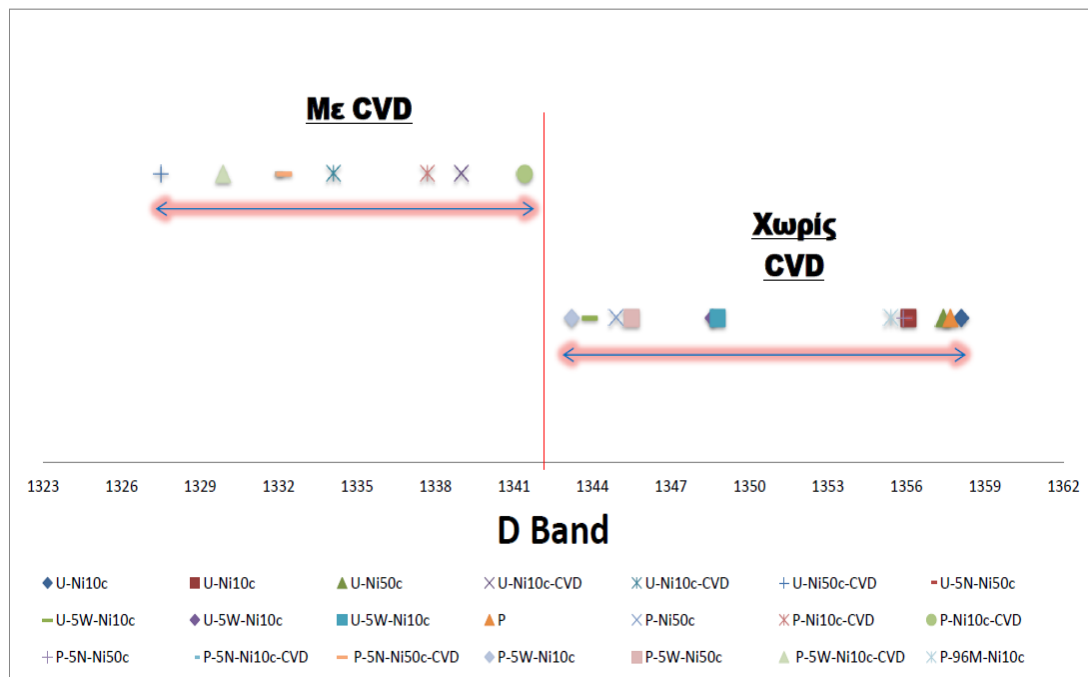
*⁴⁾ Τα χαρακτηριστικά της περιοχής του υλικού με τιμή κορυφής D 1343.6 cm⁻¹ (και λοιπά : FWHM/D, G, FWHM/G) ομοιάζουν με αυτά των υλικών χωρίς Εναπόθεση άνθρακα από CVD. Επομένως, αντιπροσωπευτική για την Εναπόθεση άνθρακα από CVD θεωρείται η άλλη περιοχή του υλικού. Σημειώνεται, επίσης, για αυτή την περιοχή ότι η εμφανιζόμενη κορυφή στα 1789.3 cm⁻¹(στήλη «Λοιπές κορυφές») αφορά καθαρά υπολογιστική προσαρμογή, ενώ δεν εμφανίζεται πρακτικά καμία κορυφή στην διαγραμματική παράσταση ένταση- κυματριθμός (Σχήμα 10.4/17 γ).

Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία αυτή για τον Πίνακα 10.4/2, οι τιμές για τις ίνες μετά από CVD κυμαίνονται από 1327 έως 1343 cm^{-1} (διαφορά 16) για την περιοχή D και από 1581 έως 1599 cm^{-1} διαφορά 18 για την περιοχή G. Για τις ίνες χωρίς CVD οι τιμές κυμαίνονται από 1343 έως 1358 cm^{-1} (διαφορά 15) για την περιοχή D και από 1584 έως 1599 cm^{-1} (διαφορά 15) για την περιοχή G. Κατά συνέπεια, το εύρος των αντίστοιχων τιμών (δηλαδή οι διαφορές) είναι και για τις δύο κατηγορίες υλικών (πριν και μετά το CVD) πολύ μικρό (διψήφιος αριθμός $\leq 18 \text{ cm}^{-1}$). Αυτό υποδηλώνει ότι είναι απαραίτητη η αποσυνέλιξη των κορυφών των φασμάτων και, επομένως, θα χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα από τον Πίνακα 10.4/2. Σημειώνεται όμως ότι τα αποτελέσματα του Πίνακα 10.4/1 σχετικά με τις εντάσεις των κορυφών αξιοποιούνται καταλλήλως (βλ παρακάτω).

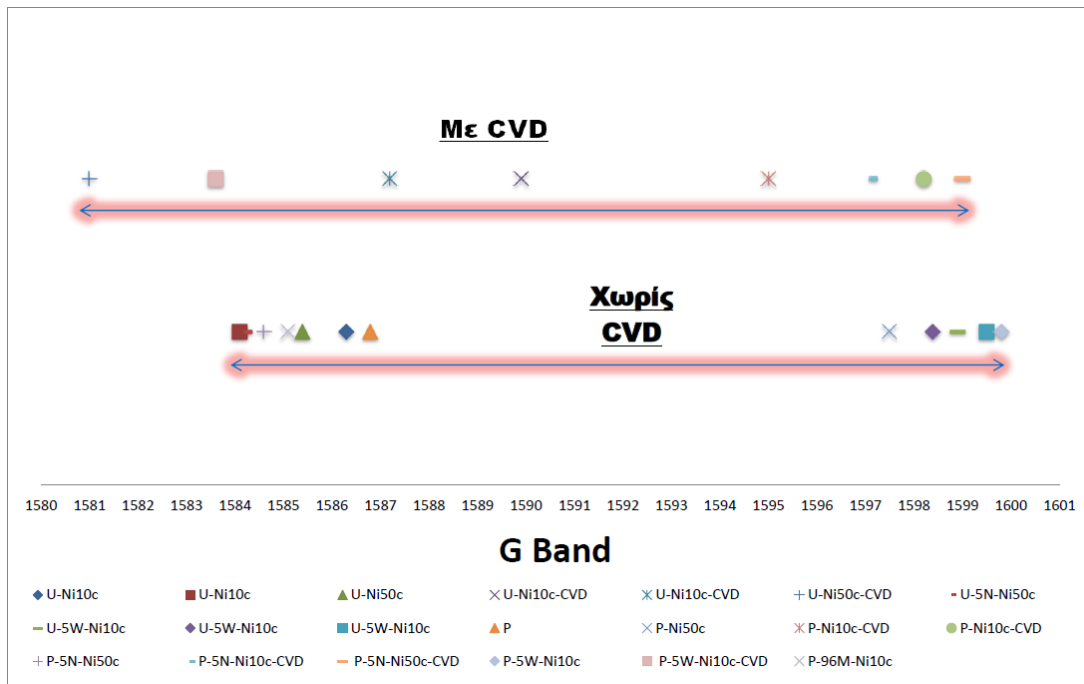
ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ: ΚΥΜΑΤΑΡΙΘΜΟΣ D BAND, ΚΥΜΑΤΑΡΙΘΜΟΣ G BAND, ΠΛΑΤΟΣ ΗΜΙΣΕΟΣ ΥΨΟΥΣ (FWHM) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ D BAND, ΠΛΑΤΟΣ ΗΜΙΣΕΟΣ ΥΨΟΥΣ (FWHM) ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ G BAND ΚΑΙ ΛΟΓΟΣ ΕΝΤΑΣΕΩΝ I_D/I_G :

Στα παρακάτω Σχήματα παριστάνεται η κατανομή των τιμών του κυματαριθμού της κορυφής D (Σχήμα 10.4/29), η κατανομή των τιμών του κυματαριθμού της κορυφής G (Σχήμα 10.4/30) και η συσχέτιση του κυματαριθμού της κορυφής D (cm^{-1}) σε συνάρτηση με τον κυματαριθμό της κορυφής G (cm^{-1}) (Σχήμα 10.4/31) .

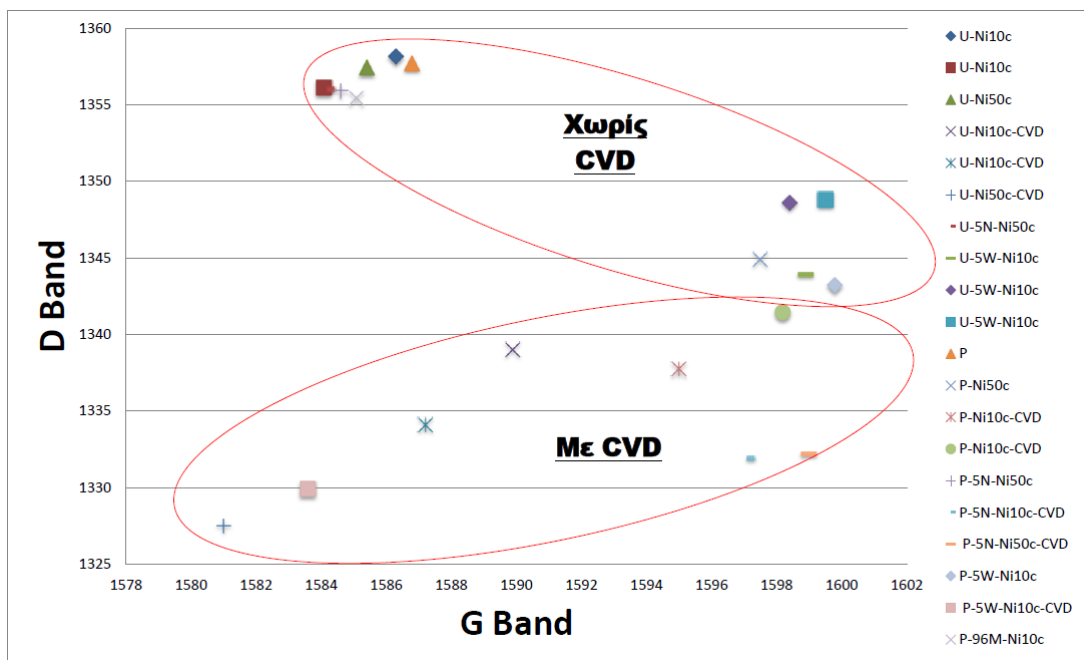
Από την σχηματική αναπαράσταση των τιμών του κυματαριθμού της κορυφής D διακρίνονται δύο σαφείς περιοχές για τα υλικά προ CVD και μετά CVD. Αντίθετα, από την σχηματική αναπαράσταση των τιμών του κυματαριθμού της κορυφής G υπάρχει επικάλυψη για τα υλικά προ CVD και μετά CVD. Από την άλλη μεριά, από την σχηματική αναπαράσταση με άξονες τον κυματαριθμό D band – G band υπάρχει σαφής διάκριση για τα υλικά προ CVD και μετά CVD.



Σχήμα 10.4/29. Κατανομή του κυματαριθμού της περιοχής D



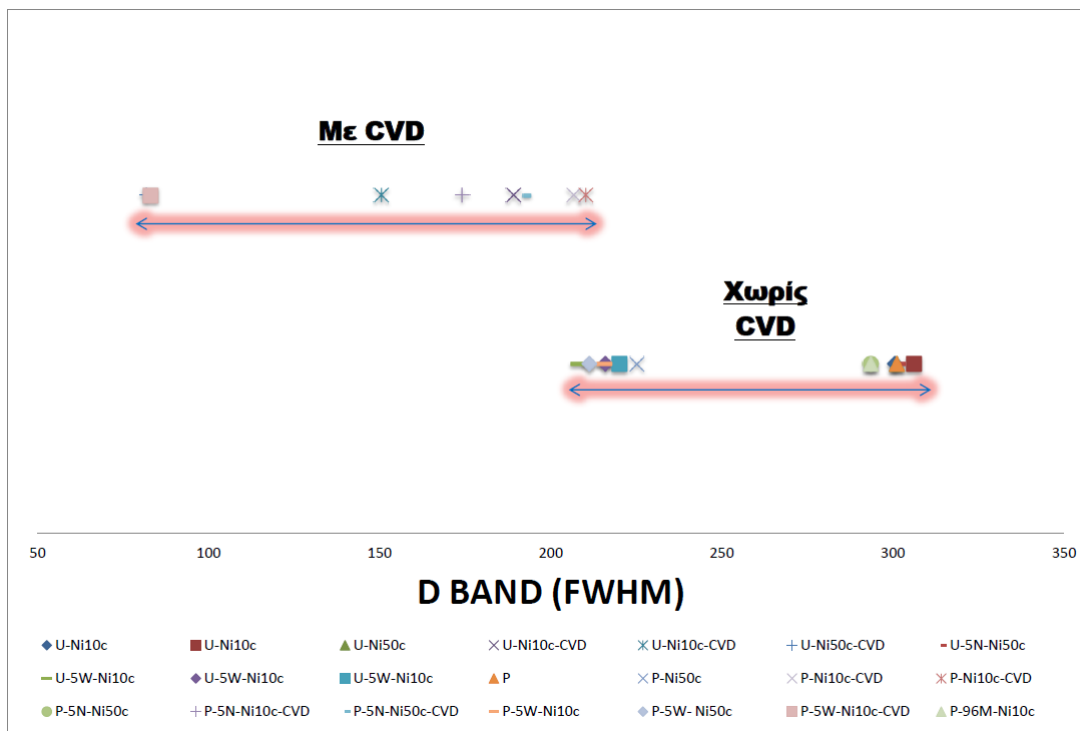
Σχήμα 10.4/30. Κατανομή του κυματαριθμού της περιοχής G



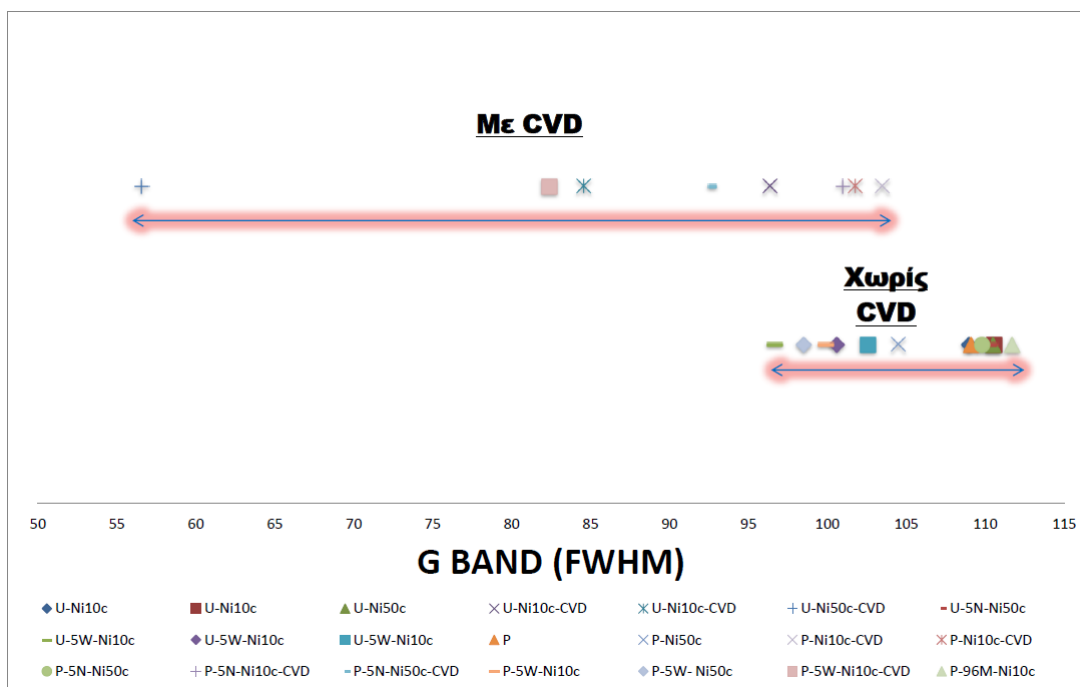
Σχήμα 10.4/31. Συσχέτιση του κυματαριθμού της κορυφής D (cm^{-1}) σε συνάρτηση με την μετατόπιση της κορυφής G (cm^{-1})

Αντίστοιχη παράσταση των αποτελεσμάτων του πλάτους ημίσεος ύψους (FWHM) για τις δύο κορυφές D και G, γίνεται στα Σχήματα 10.4/32 με 10.4/34. Η κατανομή των τιμών του FWHM για την D band εμφανίζεται στο Σχήμα 10.4/32 και φαίνεται πάλι σαφής διαχωρισμός των τιμών σε δύο εύρη για τα υλικά μετά το CVD και για αυτά προ CVD. Στο Σχήμα 10.4/33 εμφανίζεται η αντίστοιχη κατανομή για την κορυφή G. Στο Σχήμα 10.4/34 γίνεται συσχέτιση του FWHM της κορυφής D (cm^{-1}) σε συνάρτηση με το FWHM της κορυφής G (cm^{-1}).

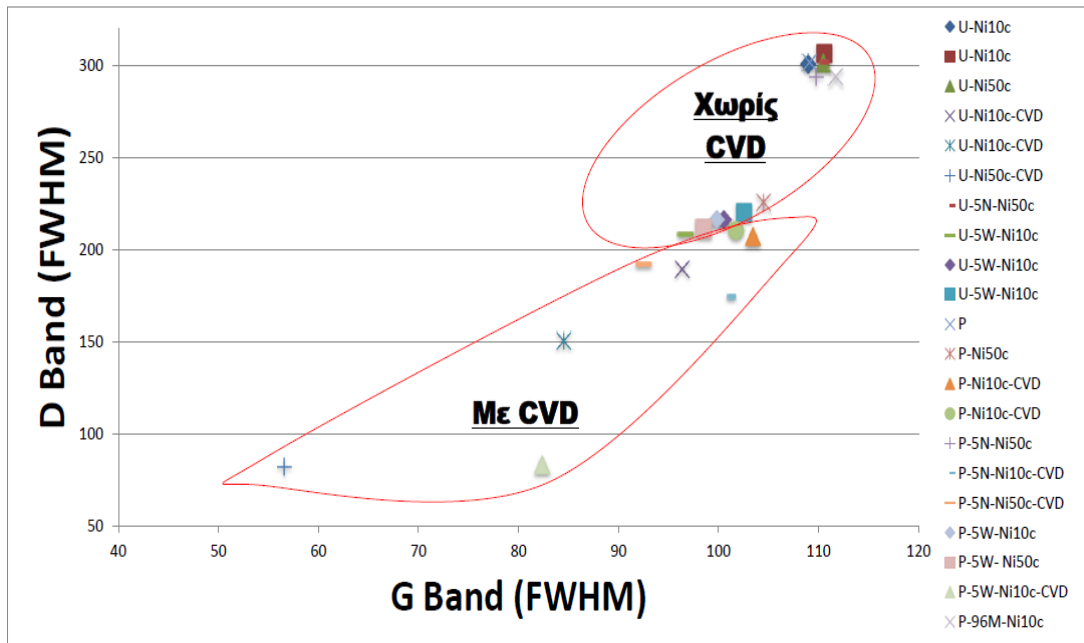
Από την σχηματική αναπαράσταση των τιμών του πλάτους ημίσειος ύψους (FWHM) της κορυφής D διακρίνονται δύο σαφείς περιοχές για τα υλικά προ CVD και μετά CVD. Αντίθετα, από την σχηματική αναπαράσταση των του πλάτους ημίσειος ύψους (FWHM) της κορυφής G υπάρχει επικάλυψη για τα υλικά προ CVD και μετά CVD. Από την άλλη μεριά, από την σχηματική αναπαράσταση με άξονες το FWHM της D band – FWHM της G band υπάρχει σαφής διάκριση για τα υλικά προ CVD και μετά CVD.



Σχήμα 10.4/32. Κατανομή του εύρους της κορυφής D (FWHM)

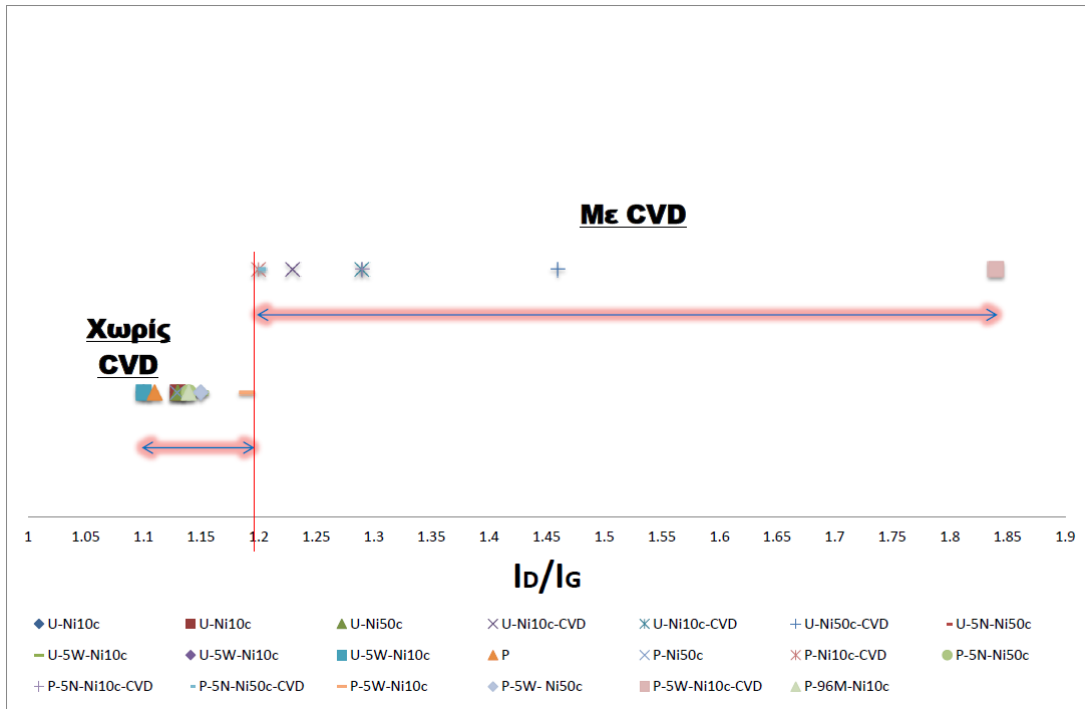


Σχήμα 10.4/33. Κατανομή του εύρους της κορυφής G (FWHM)

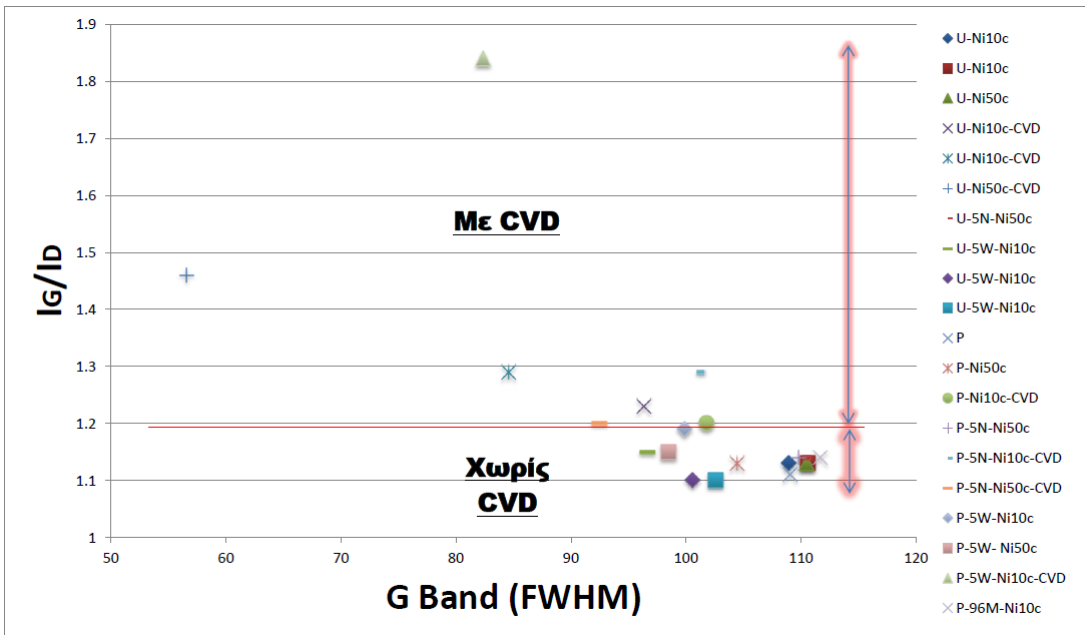


Σχήμα 10.4/34. Συσχέτιση του εύρους της κορυφής D (FWHM) σε συνάρτηση με το εύρος της κορυφής G (FWHM)

Τα Σχήματα 10.4/35 και 10.4/36 αφορούν παραστάσεις του λόγου I_D/I_G . Η κατανομή του λόγου αυτού στις δύο κατηγορίες υλικών απεικονίζεται στο Σχήμα 10.4/35, ενώ στο Σχήμα 10.4/36 παρουσιάζεται η συσχέτιση του λόγου I_D/I_G με το FWHM της κορυφής G (cm^{-1}). Οι τιμές της εντάσεως της D band (I_D) και της εντάσεως της G band (I_G) δεν παρέχονται από τις καμπύλες προσαρμογής και το αντίστοιχο λογισμικό. Μπορεί όμως να εξαχθούν αυτές από τις πειραματικές τιμές χωρίς προσαρμογή, οπότε προκύπτουν οι τιμές του Πίνακα 10.4/1, καθώς και ο λόγος τους (I_D/I_G). Οι τιμές αυτές κυμαίνονται σε πολύ στενή περιοχή και θεωρούνται αξιόπιστα τα αποτελέσματα. Η κατανομή του λόγου αυτού στις δύο κατηγορίες υλικών απεικονίζεται στο Σχήμα 10.4/5 και φαίνεται καθαρά ότι η τιμή του λόγου I_D/I_G για τα υλικά με CVD και χωρίς CVD ομαδοποιούνται σε δυο εύρη τιμών: για τις ίνες μετά το CVD οι τιμές κυμαίνονται σε εύρος 1.20 – 1.84 (διαφορά 0.64) και για τις ίνες χωρίς CVD από 1.10 – 1.19 (διαφορά 0.09).



Σχήμα 10.4/35. Κατανομή του λόγου των εντάσεων I_D/I_G



Σχήμα 10.4/36. Συσχέτιση του λόγου των εντάσεων (I_D/I_G) σε συνάρτηση με το εύρος της κορυφής G (FWHM)

Συμπεράσματα:

1. Πρέπει να γίνεται προσαρμογή των καμπυλών των φασμάτων Raman με χρήση των συναρτήσεων Lorentzian-Gauss ή Lorentzian-Fano, γιατί, χωρίς την προσαρμογή υπάρχουν πολύ μεγάλες διαφορές (τριψήφιοι αριθμοί) κατώτερης και ανώτερης τιμής του κυματαριθμού για τις περιοχές D και G, τόσο για τα υλικά μετά το CVD, όσο και για τα υλικά χωρίς CVD. Με την προσαρμογή οι διαφορές ανώτερης – κατώτερης τιμής και για τις δύο κατηγορίες υλικών είναι πολύ μικρές $\leq 18 \text{ cm}^{-1}$ στην περιοχή D και στην περιοχή G.
2. Για τον κυματαριθμό της κορυφής της D band προκύπτουν διακριτές (σαφείς) περιοχές, όπου χαμηλότερες τιμές εμφανίζουν τα υλικά μετά από CVD, σε σχέση με αυτά προ CVD.
3. Όσο αφορά το εύρος ημίσειος πλάτους, FWHM, τόσο στη D όσο και στην G κορυφή, οι τιμές για τα υλικά μετά το CVD είναι χαμηλότερες, πράγμα που υποδηλώνει ότι οι αντίστοιχες καμπύλες έχουν πιο στενή κατανομή, σε σχέση με αυτές των υλικών προ CVD.
4. Για τις τιμές του λόγου της εντάσεως κορυφής της D band προς την ένταση κορυφής της G band, I_D/I_G , για τα υλικά με CVD και χωρίς CVD προκύπτουν δύο διακριτές (σαφείς) περιοχές. Στην κλίμακα του λόγου I_D/I_G από 1 έως 2, τα υλικά προ CVD έχουν τιμές πολύ κοντά στο 1 (1.1-1.19), ενώ τα υλικά με εναπόθεση άνθρακα υψηλότερες από 1.2 έως 1.84. Αυτά υποδηλώνουν ότι η ένταση της κορυφής I_D μετά από την εναπόθεση άνθρακα μέσω CVD αυξάνεται σε σχέση με την ένταση I_G .

10.5 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 10

1. Μ.Ι. Καραγιάννης, Κ.Η. Ευσταθίου και Ν. Χανιωτάκης, «*Αρχές ενόργανης ανάλυσης*», (5η έκδ.), Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, 2002, Κεφ. 21, σελ.633-647 (Μετάφραση από: “*Principles of instrumental analysis*”, 5th ed. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, 1998).
2. Scanning electron microscope from the webpage: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
3. Μ. Κουή και Θ. Λυμπεροπούλου, Εργαστηριακή Άσκηση: «*Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ*».
4. Γ. Παπαδημητρίου και Λ. Μπούριθης, Εργαστηριακή Άσκηση: «*Μελέτη μικρογραφικής δομής με μικροσκοπικές μεθόδους / Η περίθλαση των ακτίνων Χ*».
5. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «*Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης / Οπτικές Μέθοδοι*», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997, σελ.69-76.
6. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «*Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης / Οπτικές Μέθοδοι*», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997, σελ.26-32.
7. The Royal Society of Chemistry / 92. Modern Chemical Techniques, Unilever, “4. *Ultraviolet / Visible Spectroscopy*”, from the website: <http://media.rsc.org/Modern%20chemical%20techniques/MCT4%20UV%20and%20visible%20spec.pdf>.
8. M.C. Burrell, “*Chemical Analysis, Electron Spectroscopy*”, in the Encyclopedia of Materials: Science and Technology, General Electric Company, Schenectady, Elsevier Science Ltd., New York, USA, 2001, p. 1142-1150.
9. A.F. Carley, “*Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, in the Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Cardiff University, Elsevier Science Ltd., UK, 2001, p. 8991-8996.
10. D.M. Hercules, “*Plenary Lecture: Surface Characterization using Electron Spectroscopy (ESCA)*” in Characterization of Metal and Polymer Surfaces, Ed. L.H. Lee, Academic Press, Inc. (London) Ltd., Vol.1, Part V, p. 399-430.
11. J.F. Watts, J. Wolstenholme, “*An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*”, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2003, Ch.3, p. 59-77.
12. Ζ. Ιωάννου, Διδακτορική διατριβή «*Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός ανθρακούχων μοριακών κόσκινων με αξιοποίηση γεωργικών παραπροϊόντων για χρήση τους ως προσροφητικών μέσων σε περιβαλλοντικές εφαρμογές*», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2011, σελ. 192.
13. K. Laszlo, K. Josepovits and E. Tombacz, *Analytical Sciences 2001*, 17, Supplement, i1741-i1744.
14. J. Walton and N. Fairley, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150*, 2006, p. 15-20.
15. J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 8, 1976, p. 129-137.
16. R.F. Reilman, A. Msezane and S.T. Manson, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 8, 1976, p. 389-394.
17. M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1, 1, 1979, p. 2-11.
18. Y.Q. Wang, H. Viswanathan, A.A. Audi and P.M.A. Sherwood, *Chem. Mater.* 2000, 12, p. 1100-1107.
19. Oleg N. Senkov, Daniel B. Miracle, Sergey A. Firstov, *Metallic Materials with High Structural Efficiency*, Springer, p. 108.
20. I. A. Arkhipushkin, L. I. Yesina, Yu. Ya. Andreev, L. P. Kazansky, Yu. I. Kuznetsov, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, 1, no. 2, p. 107–116.

21. C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moudler, G.E.Muilenberg, *Handbook of X-Ray photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1978.
22. Changgyu An, Masafumi Nakaya, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, *Synthesis of Nickel Compound Nanoparticles on Carbon and their Oxygen Reduction Reaction*.
23. L. Sygellou, S. Zafeiratos, N. Tsud, V. Matolin, S. Kennou and S. Ladas, *Surf. Interface Anal.* 2002; 34: p. 545.
24. Εργαστήριο Φασματοσκοπικών Εφαρμογών, Ινστιτούτο Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Τεχνική Αναφορά ΤΔ006.01, «Συνεστιακή (confocal) μικρο-σκοπία Raman, Βασικές Αρχές και Εφαρμογές».
25. Μ.Ι. Καραγιάννης, Κ.Η. Ευσταθίου και Ν. Χανιωτάκης, «*Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*», 5^η έκδ., Εκδόσεις Κωσταράκης, Κεφ.18, Αθήνα 2002, Κεφ.12, σελ.501-518 (Μετάφραση από: "Principles of instrumental analysis, 5th ed.", D.A. Skoog, F.J. Holler and T.A. Nieman, 1998).
26. M.A. Montes-Moran and R.J. Young, *Carbon* 40, 2002, p. 845-855.
27. D.L. Chung, Review Graphite, *Journal of Materials Science* 37, 2002, p. 1475-1489.
28. A.C. Ferrari and J. Robertson, *Physical Review B* 61, 20, 2000, p. 14095-14107.
29. M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advances in Physics* 51, 1, 2002, p. 1-186.
30. A. Cuesta, P. Dhamelincourt and J. Laureyns, *Carbon* 32, 8, 1994, p. 1523-1532.
31. R. Saito, A. Jorio, A.G.S. Filho, A. Grueneis, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physica B* 323, 2002, p. 100-106
32. X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon and G.L. Vignoles, *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 6, 2006, p. 1090-1095.
33. M. Bonelli, A. Miotello and P. Mosaner, *Journal of Applied Physics* 93, 2, 2003, p. 859-865.
34. L.B. Nohara, G.P. Filho, E.L. Nohara, M.U. Kleinke and M.C. Rezende, *Materials Research* 8, 3, 2005, p. 281-286.
35. G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik and O. Paris, *Carbon* 44, 2006, p. 3239-3246.
36. S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, L. Zoumpoulakis and J. Simitzis, *Diamond and Related Materials* 13, 2004, p. 371-375.
37. K.W.R. Gilkes, S. Praver, K.W. Nugent, J. Robertson, H.S. Sands Y. Lifshitz and X. Shi, *J. Appl. Phys.* 87, 10, 2000, p. 7283-7289.

11. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

11.1. Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών

11.1.1. Μέθοδος

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 8, κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΰδης, κατηγορία νεολάκης ή με εποξειδική ρητίνη και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου μίας διευθύνσεως (15 % κ.ό.), καθώς και με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά με νεολάκη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και περλίτη ως πρόσθετο. Στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας μετρώνται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση. Η αντοχή σε διάτμηση και κάμψη μετρήθηκαν και στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα.

Δοκιμή σε κάμψη:

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D 790-71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Όλα τα δοκίμια των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 21 cm, τα μεγάλα δοκίμια είχαν πλάτος 1.7 cm και 1 cm τα μικρά, ενώ το πάχος τους ήταν περίπου 0.3 cm. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τριών σημείων (Σχήμα 11/1), όπου το φορτίο P ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης L_s . Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν 10 cm. Η δύναμη μετράται με δυναμόμετρο ακριβείας 9.81 N και το βέλος της κάμψης με βελόμετρο ακριβείας εκατοστού του mm. Η αντοχή σε κάμψη, σ_B , σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma_B = \frac{3 \times P_{max} \times L_s}{2 \times b \times d}$$

όπου:

σ_B : αντοχή σε κάμψη (MPa)

P_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

L_s : απόσταση των σημείων στήριξης (mm)

b: πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: πάχος του δοκιμίου (mm)

Δοκιμή σε διάτμηση:

Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων των συνθέτων υλικών έγινε βάση της αντοχής σε κάμψη, με ελαττωμένη απόσταση των σημείων στήριξης ως προς το πάχος του δοκιμίου, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-NORM.D 2344-65 T (Σχήμα 11/1). Όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm (αφού στη δοκιμή σε διάτμηση χρησιμοποιούνται μόνο τα μεγάλα δοκίμια) και πάχος περίπου 0.3 cm. Έτσι, όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος αυτή αντιστοιχεί σε αυτήν της κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν πολύ μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, περίπου 10 mm. Και αυτή η δοκιμή πραγματοποιούνταν και στα τέσσερα δοκίμια από το κάθε σύνθετο υλικό που περιέχονταν στο καλούπι. Η αντοχή σε διάτμηση, τ_B , σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\tau_B = \frac{0.75 \times P_{max}}{b \times d}$$

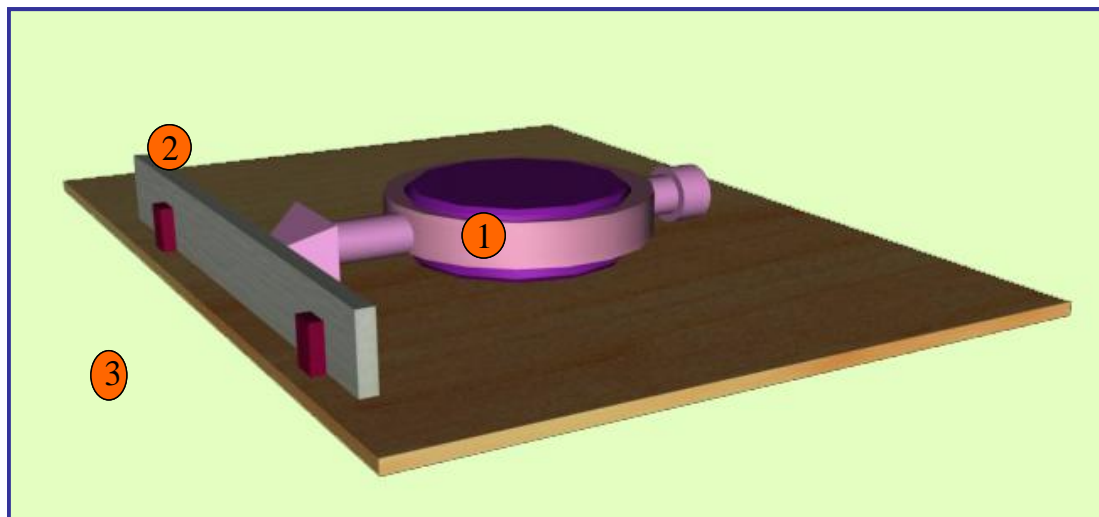
όπου:

τ_B : αντοχή σε διάτμηση (MPa)

P_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

b: πλάτος του δοκίμιου (mm)

d: πάχος του δοκίμιου (mm)



Σχήμα 11/1. Διάταξη μέτρησης δοκιμής σε κάμψη και διάτμηση, όπου:

(1) Αναλογικό- Μηχανικό βελόμετρο (επιμηκυνσιόμετρο)

(2) Δοκίμιο

(3) Μεταβλητή απόσταση σημείων στήριξης, όπου οι αποστάσεις είναι 100 mm προκειμένου για τη δοκιμή σε κάμψη και 10 mm για τη δοκιμή σε διάτμηση.

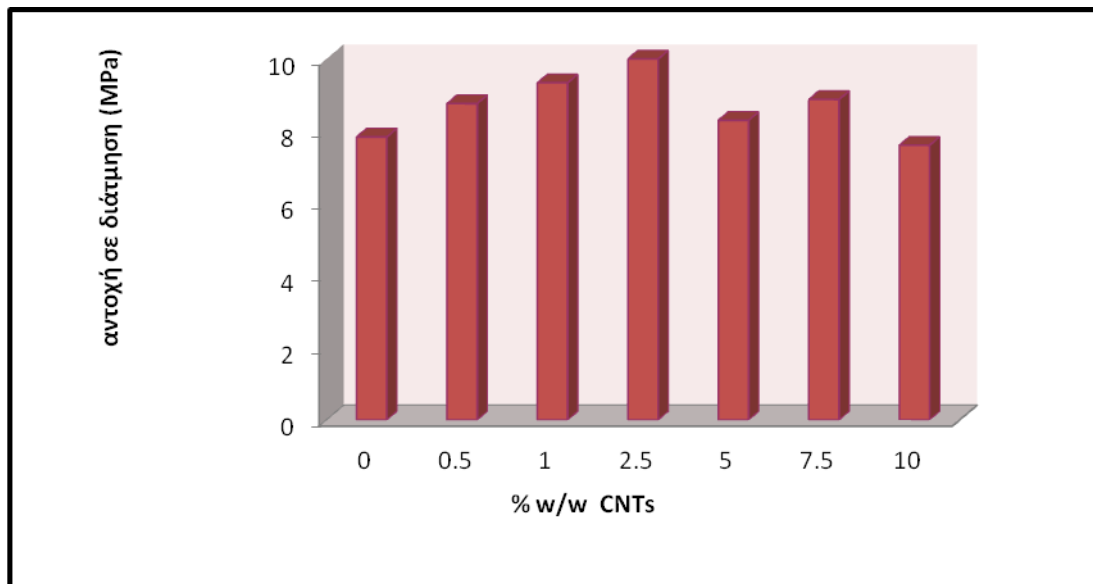
Σημειώνεται ότι για κάθε περίπτωση υλικού έγιναν τουλάχιστον πέντε μετρήσεις αντοχής σε διάτμηση και τέσσερις μετρήσεις αντοχής σε κάμψη. Η απόκλιση που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων υλικών είναι της τάξης του $\pm 7\%$, ενώ οι μετρήσεις αντοχής σε κάμψη παρουσίασαν ελαφρώς μεγαλύτερη απόκλιση ($\pm 8\%$).

11.12. Αποτελέσματα και σχολιασμός

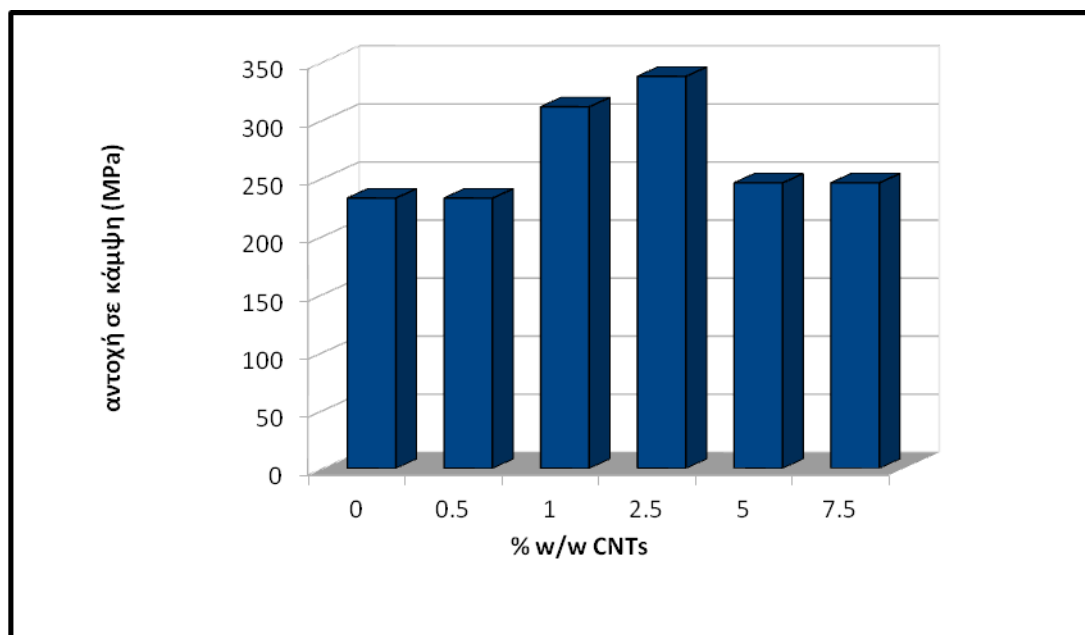
I. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας:

Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα:

Για τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν με μήτρα νεολάκη – ίνες άνθρακα με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε διάτμηση και κάμψη παρουσιάζονται στα Σχήματα 11/2 και 11/3 αντίστοιχα.



Σχήμα 11/2. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών μήτρας νεολάκης και ιών άνθρακα (15% v/v) με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα.

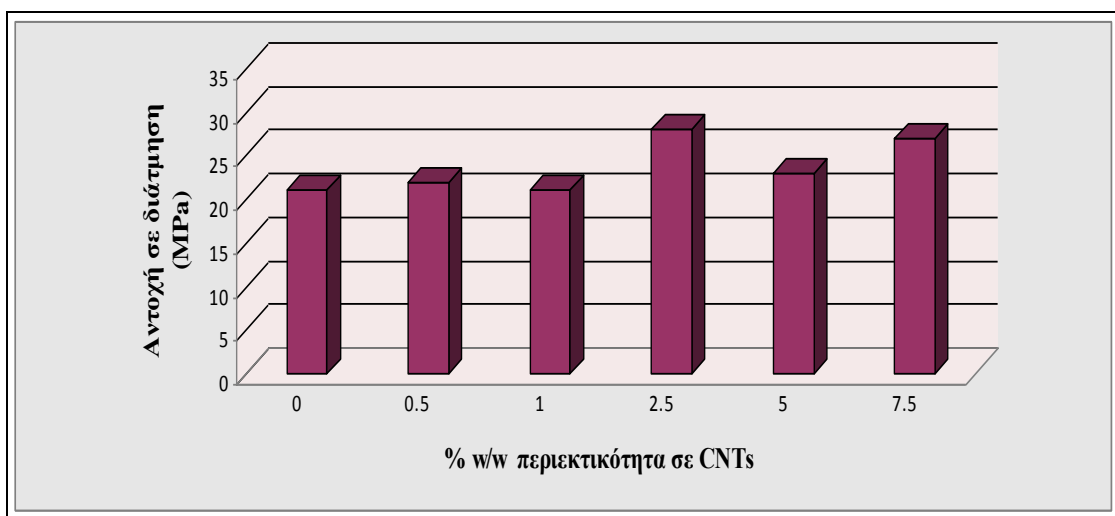


Σχήμα 11/3. Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών μήτρας νεολάκης και ιών άνθρακα (15% v/v) με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα.

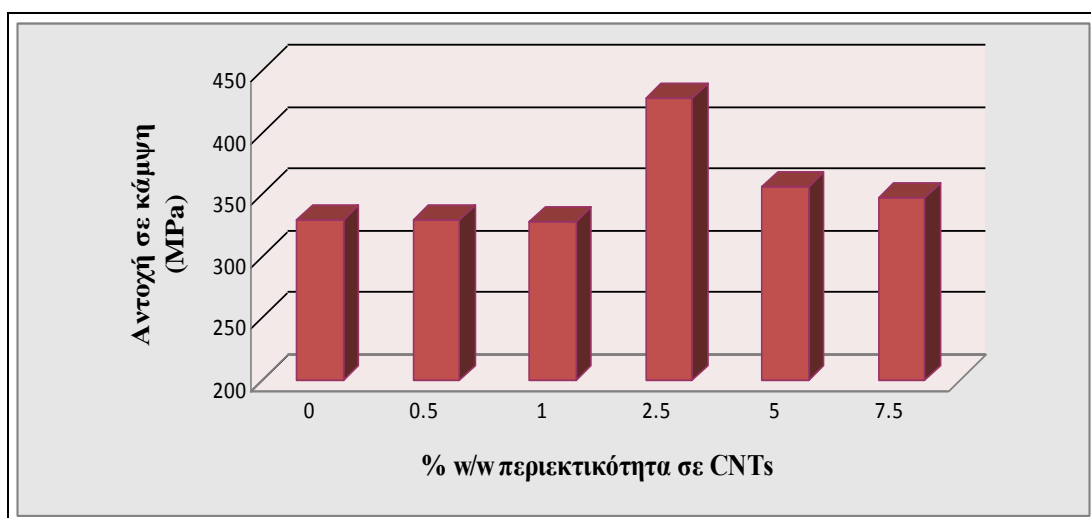
Από τα Σχήματα 11/2 και 11/3, διαπιστώνεται ότι η αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ιών άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα μέχρι 2.5 % w/w αυξάνονται, ενώ με μεγαλύτερα ποσοστά οι τιμές τους είναι παραπλήσιες με τις αντίστοιχες χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα. Συμπληρωματικά επισημαίνεται ότι η προσθήκη μικρού ποσοστού CNT στο σύνθετο υλικό, π.χ. 1% w/w, συντελεί σε έναν καλύτερο προσανατολισμό των ιών άνθρακα, όπως διαπιστώθηκε από τις φωτογραφίες του SEM (Κεφάλαιο 10.1) για το σύνθετο υλικό

εποξειδικής ρητίνης – ιών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα. Κατά συνέπεια, με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα σε χαμηλό ποσοστό, επιτυγχάνεται καλύτερος προσανατολισμός των ιών άνθρακα κατά τον άξονά τους, πράγμα γενικά ευνοϊκό για τις μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού. Από την άλλη μεριά, είναι γνωστό, ότι γενικά ένα διασπαστικό σύστημα (μήτρας – προσθέτου), που περιέχει πρόσθετα με μορφή κόκκων ή κόκκων (μορφή που έχουν οι CNT) παρουσιάζει διεπιφάνειες, οι οποίες γενικά μειώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού. Με μεγαλύτερο ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα οι επιπλέον δημιουργούμενες διεπιφάνειες αποτελούν προτιμώμενες θέσεις θραύσεως του υλικού.

Στα Σχήματα 11/4 και 11/5 εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα μη ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, και συγκεκριμένα η αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη αντιστοίχως.



Σχήμα 11/4. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης – ιών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα.



Σχήμα 11/5. Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης – ιών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Από τις μετρήσεις αντοχής σε διάτμηση και κάμψη για τα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα, διαπιστώνεται ενισχυτικό αποτέλεσμα για ποσοστό 2.5 % w/w νανοσωλήνων άνθρακα (σύνθετο υλικό E-CNT2.5-CF15), σε σχέση με το σύνθετο χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα. Η ερμηνεία είναι ανάλογη με αυτή που περιγράφηκε προηγουμένως για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα.

Κατά συνέπεια, το βέλτιστο ποσοστό προσθήκης νανοσωλήνων άνθρακα για τα σύνθετα υλικά με μήτρα τόσο νεολάκη όσο και εποξειδική ρητίνη είναι το 2.5 % w/w.

Συμπερασματικά, για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα:

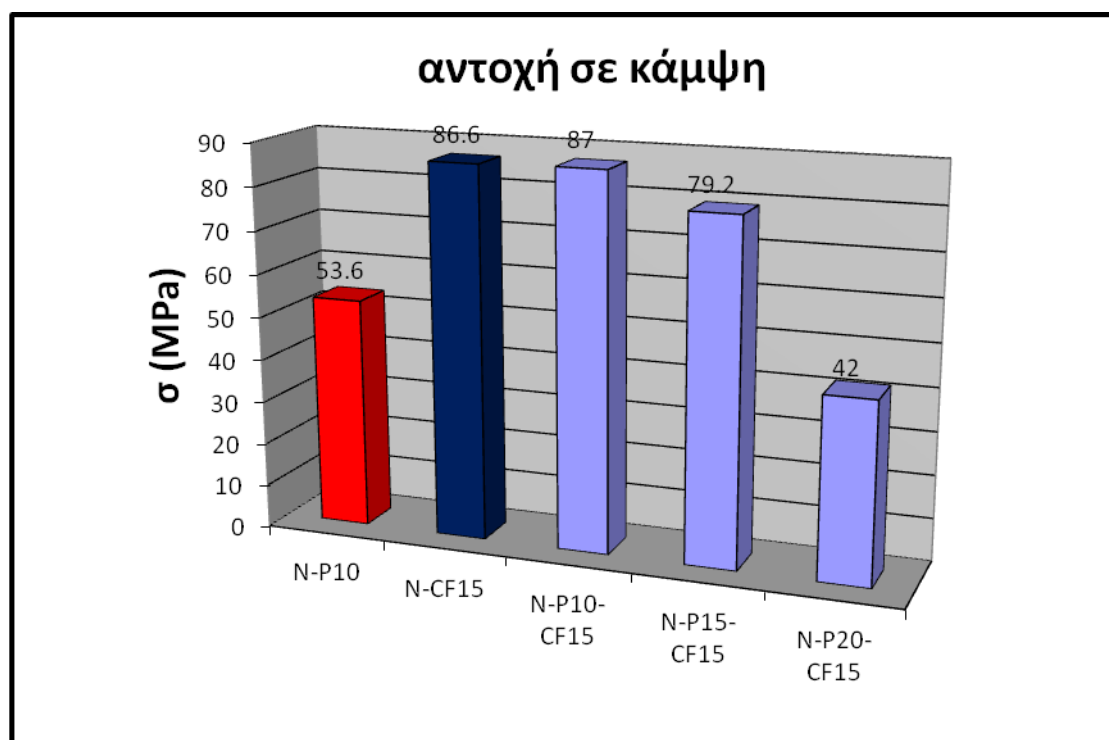
Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και με μήτρα εποξειδική ρητίνη, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η εποξειδική σαφώς υπερτερεί στις αντοχές σε κάμψη και διάτμηση.

Με βάση την αντοχή σε κάμψη και σε διάτμηση, τα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες συνθέτων υλικών:

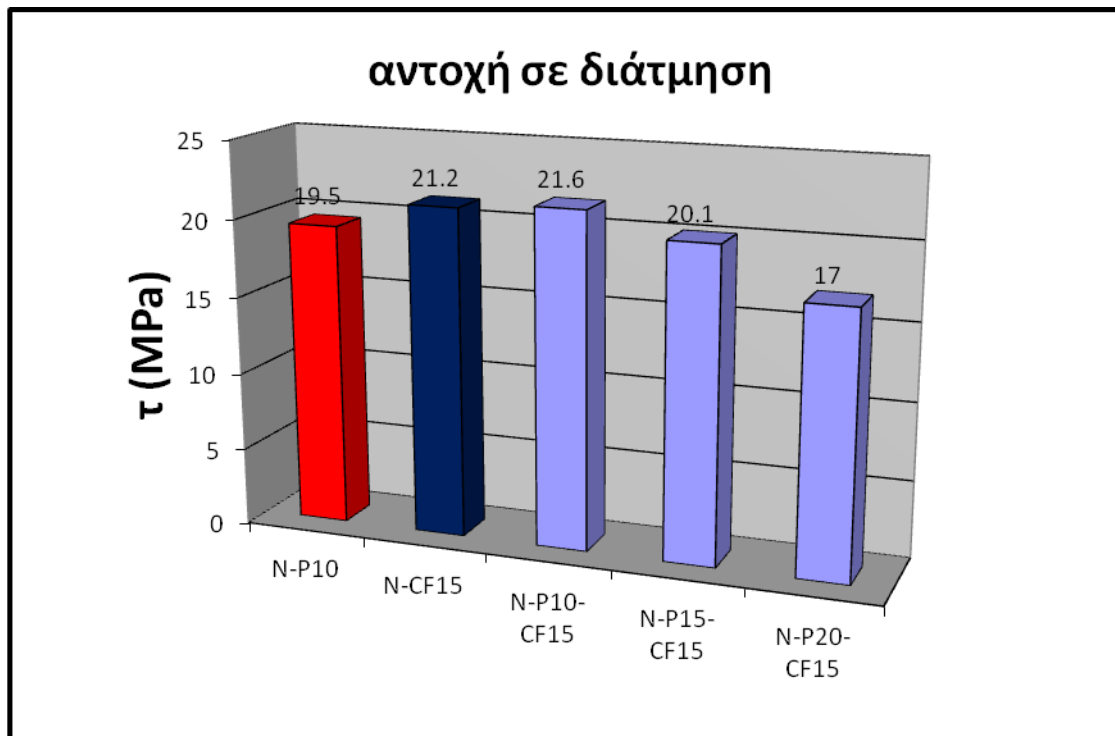
- 1^η ομάδα: σύνθετα υλικά ρητίνης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα (από 0 έως 1% w/w), για τα οποία οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες παραμένουν σχεδόν σταθερές και
- 2^η ομάδα: σύνθετα υλικά ρητίνης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα (από 2.5 έως 7.5 % w/w), τα οποία έχουν υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες.

Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας – ινών άνθρακα – περλίτη:

Στα Σχήματα 11/6 και 11/7 εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών ρητίνης νεολάκης με ίνες άνθρακα και περλίτη, και συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση αντιστοίχως.

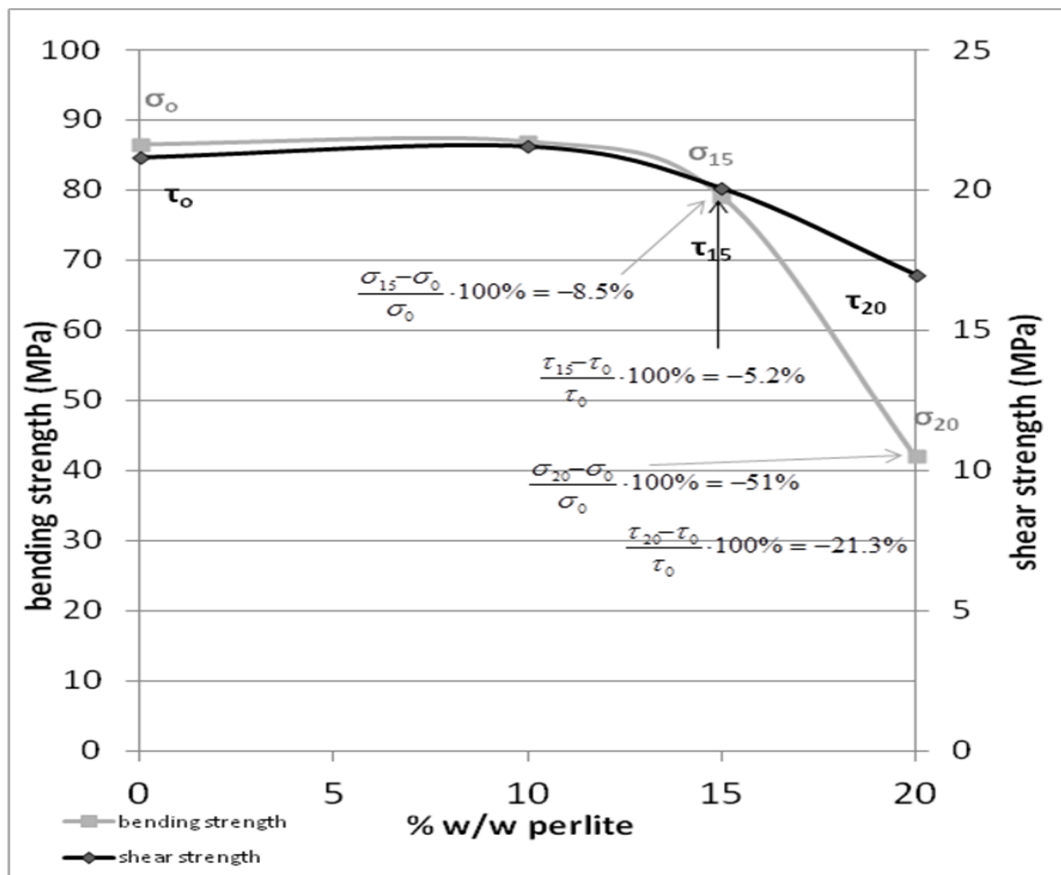


Σχήμα 11/6. Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών ρητίνης – ινών άνθρακα – περλίτη..



Σχήμα 11/7. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών ρητίνης νεολάκης – ιών άνθρακα – περλίτη.

Σε αυτή την κατηγορία συνθέτων υλικών διαπιστώνεται πως η ενσωμάτωση περλίτη σε ποσοστό μέχρι 10 % w/w σε σχέση με τη μήτρα, διατηρεί τις μηχανικές ιδιότητες του αρχικού συνθετού υλικού νεολάκης – ιών άνθρακα. Η προσθήκη όμως μεγαλύτερου ποσοστού οδηγεί σε μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου. Η επίδραση της % περιεκτικότητας του περλίτη στις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού αποτυπώνεται στο Σχήμα 11/8.

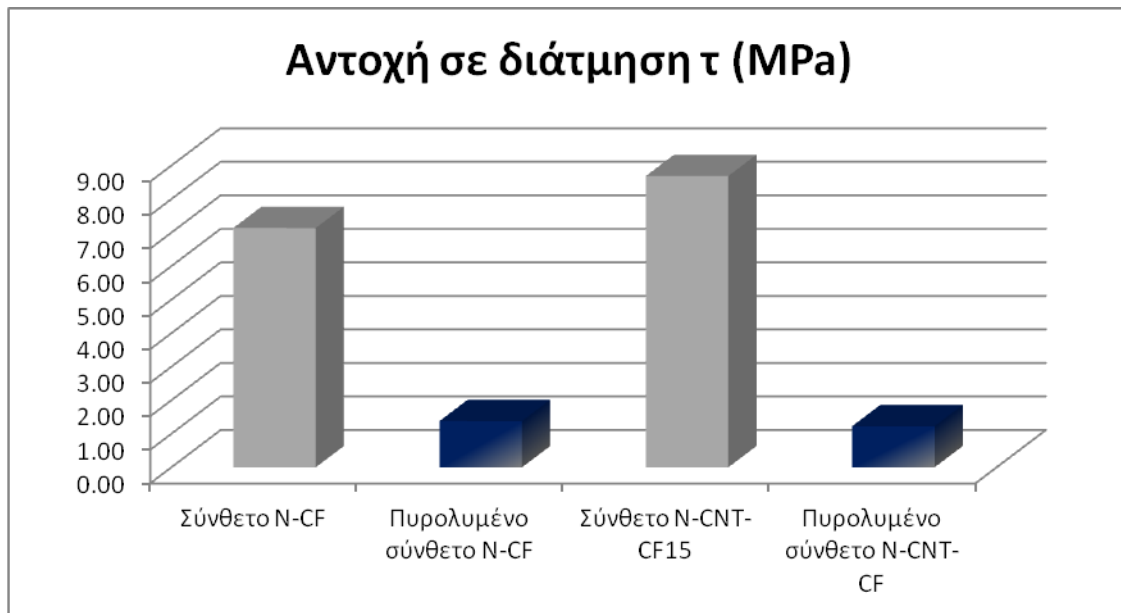


Σχήμα 11/8. Επίπτωση της % περιεκτικότητας του περλίτη στις μηχανικές αντοχές των συνθέτων υλικών ρητίνης νεολάκης – ιών άνθρακα – περλίτη.

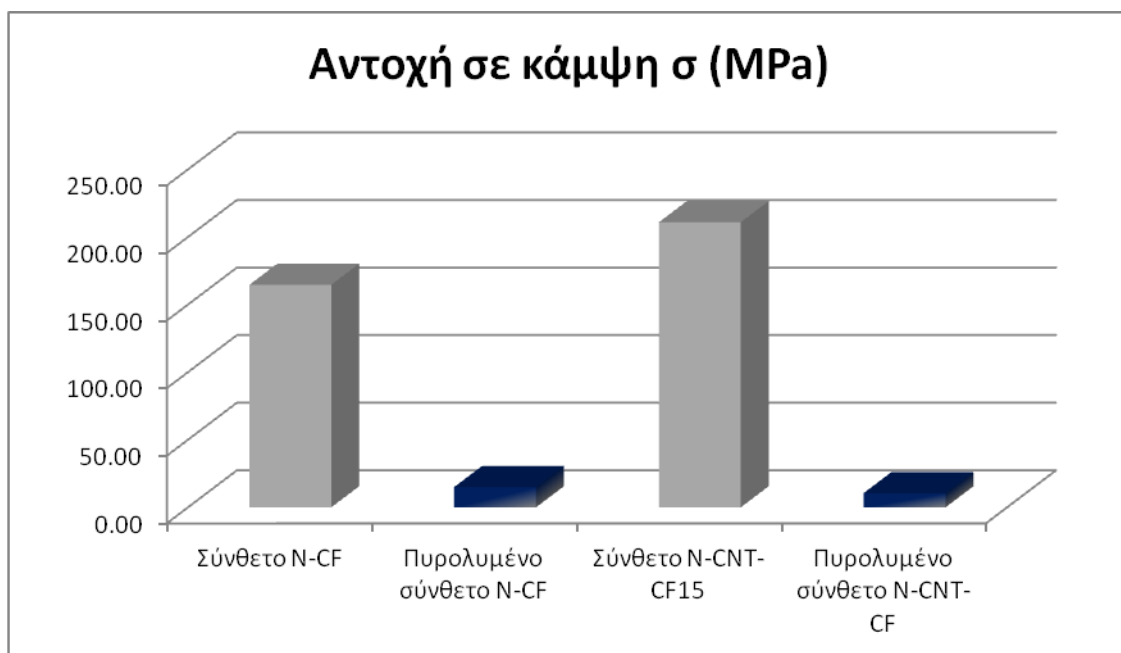
Π. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα:

Στα σύνθετα υλικά που προκύπτουν μετά την πυρόλυση των συνθέτων πολυμερικής μήτρας οι μηχανικές αντοχές είναι σαφώς μειωμένες. Αυτό απεικονίζεται στα Σχήματα 11/9 (αντοχή σε διάτμηση) και 11/10 (αντοχή σε κάμψη) για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ιών άνθρακα, πριν και μετά την ανθρακοποίησή τους και για σύνθετα υλικά νεολάκης – ιών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα, πριν και μετά την πυρόλυση.

Είναι χρήσιμο λοιπόν να δοθεί σημασία στο ρόλο των κύκλων διαπότισης και πυρόλυσης, ώστε να διαπιστωθεί τυχόν βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα. Στα Σχήματα 11/11 και 11/12 παρουσιάζονται συγκριτικά η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση μετά από την πρώτη πυρόλυση και μετά από τον πρώτο κύκλο διαπότισης – πυρόλυσης.



Σχήμα 11/9. Αντοχή σε διάτμηση των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα ή χωρίς, σε σύγκριση με τα αρχικά σύνθετα υλικά μήτρας νεολάκης.

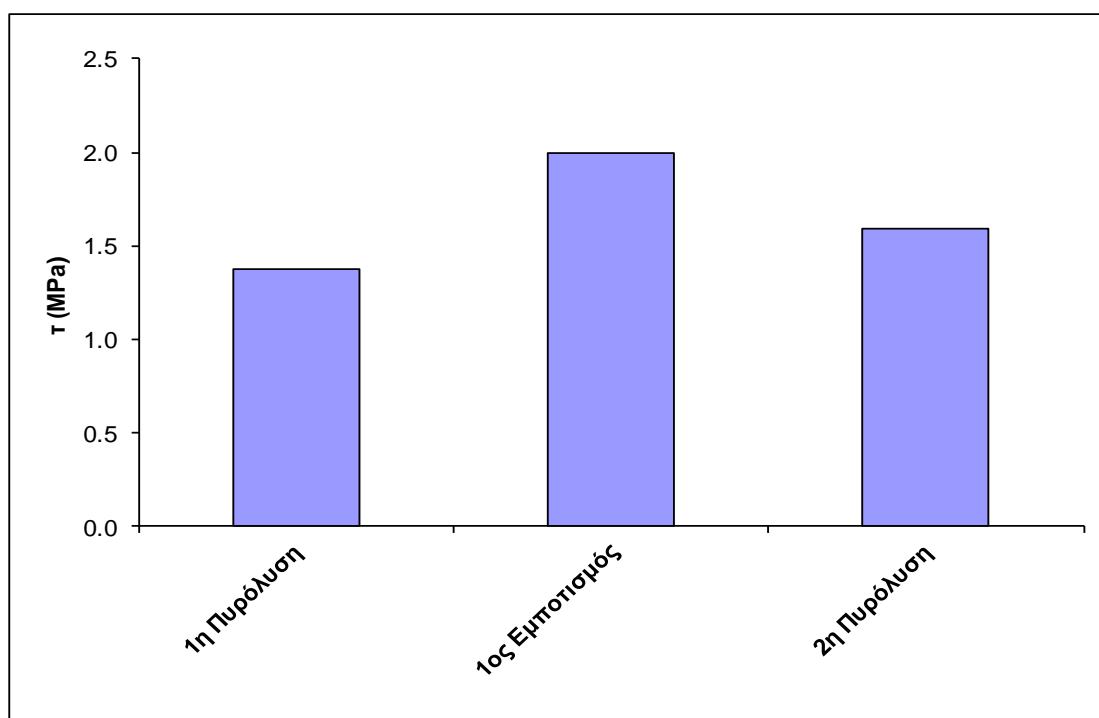


Σχήμα 11/10. Αντοχή σε κάμψη των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα ή χωρίς, σε σύγκριση με τα αρχικά σύνθετα υλικά μήτρας νεολάκης.

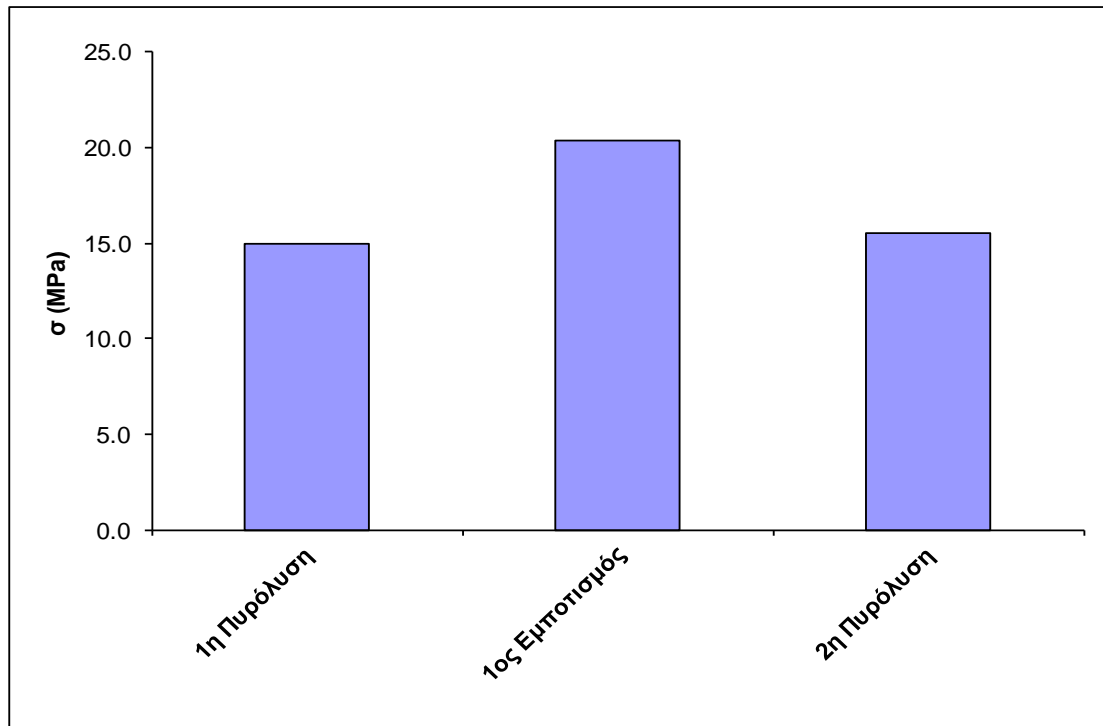
Με βάση τα Σχήματα 11/9 και 11/10, η αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη του συνθέτου υλικού νεολάκης – ιών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα (1% w/w) είναι υψηλότερες από αυτή του συνθέτου χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα κατά 21.7 % και 28.1 %, αντίστοιχα, όπως έχει διαπιστωθεί ήδη από τα Σχήματα 11/2 και 11/3 και τα αντίστοιχα σχόλια. Η αντοχή σε διάτμηση του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα (δηλ. μετά την 1^η πυρόλυση) χωρίς ή με νανοσωλήνες άνθρακα, σε σχέση με το σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας μειώνεται κατά 80.7 % ή 85.9 %, αντίστοιχα. Η αντοχή σε κάμψη του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα (δηλ. μετά

την 1^η πυρόλυση) χωρίς ή με νανοσωλήνες άνθρακα, σε σχέση με το σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας μειώνεται κατά 90.9 % ή 95 %, αντίστοιχα.

Η αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη του ανθρακούχου υλικού χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από αυτές του ανθρακούχου υλικού με νανοσωλήνες άνθρακα. Από το Σχήμα 10.1/35 (Κεφ. 10) διαπιστώνεται ότι για τα σύνθετα υλικά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζονται ρωγμές κάθετα προς τη διεύθυνση των μονοϊνιδίων της ίνας άνθρακα κατά την διάρκεια της πυρόλυσεως. Κατά την δοκιμή (test) διάτμησης ή κάμψης, η διάδοση της τάσεως εντός του υλικού διακόπτεται στα όρια των ρωγμών, οπότε το υλικό αντέχει χαμηλότερη τιμή τάσεως σε σχέση με υλικό χωρίς ρωγμές (όπως είναι το αρχικό σύνθετο υλικό πριν την πυρόλυση). Στα σύνθετα υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα, πέραν αυτών των ρωγμών, υπάρχουν και οι επιπλέον διεπιφάνειες, κυρίως μεταξύ των νανοσωλήνων και της μήτρας (και πολύ λιγότερο μεταξύ μονοϊνιδίου ίνας άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα). Αυτές οι διεπιφάνειες διακόπτουν επίσης την διάδοση των τάσεων εντός της μάζας του υλικού. Κατά συνέπεια, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χαμηλότερες τιμές αντοχής σε διάτμηση και αντοχής σε κάμψη, σε σχέση με αυτά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα. Επισημαίνεται επίσης ότι η βασική αιτία θραύσεως των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι οι δημιουργούμενες ρωγμές κατά την πυρόλυση, ενώ πολύ υποδεέστερη σημασία για την θραύση έχουν οι δημιουργούμενοι πόροι κατά την πυρόλυση. Το τελευταίο διαπιστώνεται από το σχετικά χαμηλό ποσοστό πόρων, όπου μάλιστα τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που δεν περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό πόρων (1.6 % έναντι 0.6 έως 1 % για αυτά με νανοσωλήνες άνθρακα).



Σχήμα 11/11. Αντοχή σε διάτμηση των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα μετά την πρώτη πυρόλυση και μετά τον πρώτο εμποτισμό και την δεύτερη πυρόλυση.



Σχήμα 11/12. Αντοχή σε κάμψη των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα μετά την πρώτη πυρόλυση και μετά τον πρώτο εμποτισμό και την δεύτερη πυρόλυση.

Από τα Σχήματα 11/11 και 11/12 διαπιστώνεται πως ο ένας κύκλος εμποτισμού του πυρολυμένου συνθέτου με διάλυμα ρητίνης και μετά εκ νέου πυρόλυση του συνθέτου υλικού, οδηγεί σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με βελτιωμένες αντοχές.

Οι μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση) των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι σαφώς υποβαθμισμένες σε σχέση με αυτές του πρόδρομου συνθέτου υλικού. Διαπιστώθηκε ότι ο ένας κύκλος εμποτισμού του πυρολυμένου συνθέτου υλικού από διάλυμα ρητίνης με εκ νέου πυρόλυση του συνθέτου υλικού, οδηγεί σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με βελτιωμένες αντοχές, σε σχέση με αυτά χωρίς εμποτισμό.

11.2. Ηλεκτρικές ιδιότητες συνθέτων υλικών

11.2.1. Μέθοδος

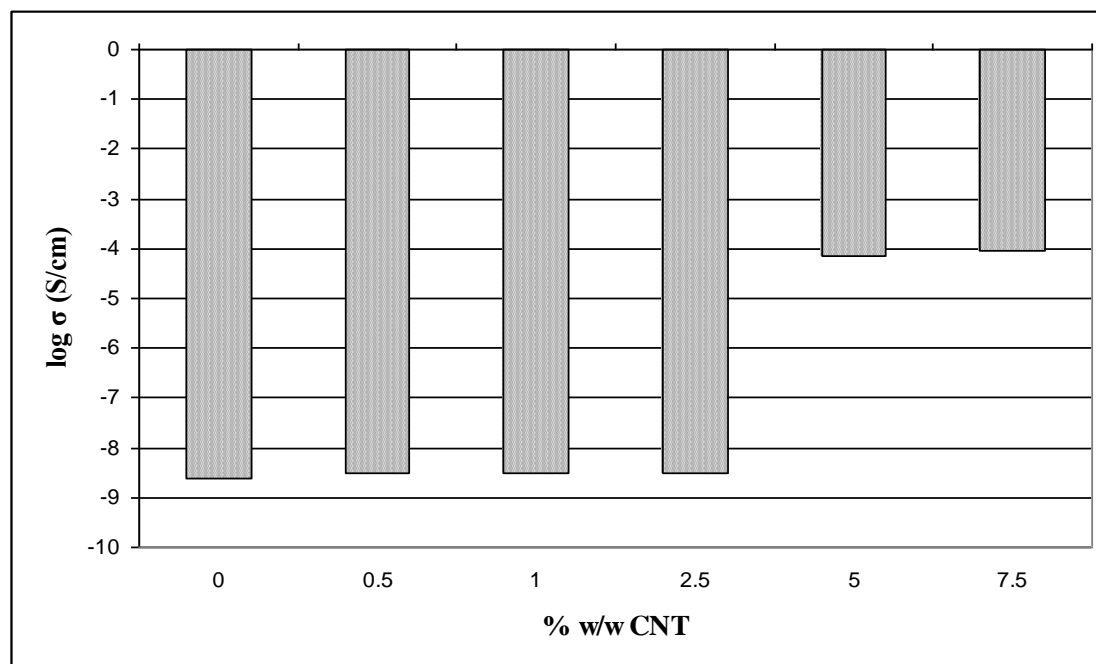
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα με συνεχές ρεύμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των δυο σημείων. Η αγωγιμότητα σ (S/cm) στο συνεχές ρεύμα υπολογίστηκε από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων μέσω της εξίσωσης (1):

$$\sigma = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

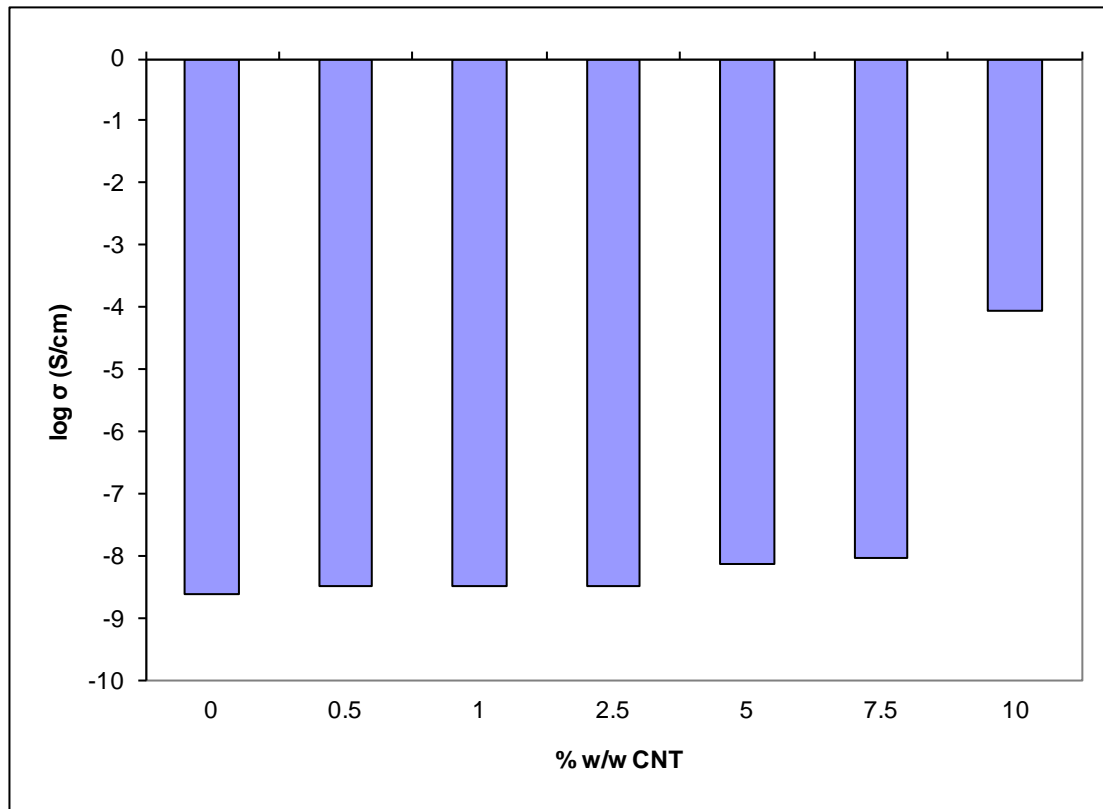
όπου d : το πάχος του δοκιμίου (cm) και A : η επιφάνεια του δοκιμίου (cm²).

11.2.2. Αποτελέσματα και σχολιασμός

Στο Σχήμα 11/13 εμφανίζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα και στο Σχήμα 11/14 η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών ρητίνης νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα.



Σχήμα 11/13: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα.



Σχήμα 11/14: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σύνθετων υλικών ρητίνης νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Η πρώτη ομάδα συνθέτων υλικών από 0 έως 1 % w/w CNT, καθώς και το σύνθετο υλικό με ποσοστό 2.5 % w/w εμφανίζουν ίδια τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας (της τάξης του 10^{-9}). Αντίθετα, για τα σύνθετα υλικά με 5 % και 7.5 % w/w νανοσωλήνες άνθρακα, οι τιμές αγωγιμότητάς τους αυξάνονται απότομα. Στο ποσοστό 5 % και άνω συμπεραίνεται λοιπόν ότι δημιουργούνται αγώγιμοι δρόμοι μέσα στην μήτρα – μονωτή και το σύνθετο υλικό καθίσταται ημιαγωγός.

Συμπερασματικά, για κατασκευή συνθέτων υλικών, που να συνδυάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, επιλέγεται το σύνθετο υλικό εποξειδικής μήτρας με 15% v/v ίνες άνθρακα και 5% w/w νανοσωλήνες άνθρακα

11.3. Θερμικές ιδιότητες συνθέτων υλικών

11.31. Μέθοδος

Οι θερμομονωτικές ιδιότητες μπορούν να αξιολογηθούν μετρώντας τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, λ . Μια κατάλληλη συσκευή κατασκευάστηκε στο εργαστήριο για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, ενώ η αρχή της μέτρησης βασίζεται στην αντίστοιχη μέθοδο του DIN 52612. Η συσκευή αποτελείται από τρεις ίδιες μεταλλικές πλάκες. Η κεντρική παρέχει θερμότητα μέσω ενός εξωτερικού ρυθμιστή θέρμανσης. Μεταξύ των μεταλλικών πλακών εισήχθησαν δύο πανομοιότυπα σύνθετα. Η όλη συσκευή είναι επίσης καλά μονωμένη στο επάνω και το κάτω μέρος της. Τα σύνθετα που κατασκευάστηκαν χυτεύθηκαν σε μεγάλους δίσκους με διάμετρο 26 cm, ίση προς τη διάμετρο των μεταλλικών πλακών. Η αρχή κατασκευής της συσκευής φαίνεται στο Σχήμα 11/15. Οι μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, λ , υπολογίζεται από την Εξίσωση 11/1:

$$\lambda = \frac{\Phi \cdot S_m}{2A(\Theta_{wm} - \Theta_{km})} \quad (11/1)$$

όπου:

Φ : χωρητικότητα αντίστασης της πλάκας θέρμανσης, βλέπε Εξ. 11/2.

S_m : το μέσο πάχος των δύο δίσκων του σύνθετου, S_1 και S_2 , (σε cm), βλέπε Εξ. 11/3.

A : μέσος όρος επιφάνειας του δείγματος των δύο δίσκων του σύνθετου (cm^2)

Θ_{wm} : η μέση θερμοκρασία των θερμών επιφανειών των δύο συνθέτων ($^{\circ}\text{C}$), βλέπε Εξ. (11/4) και Σχήμα 11/15.

Θ_{km} : η μέση θερμοκρασία των ψυκτικών επιφανειών των δύο συνθέτων ($^{\circ}\text{C}$), βλέπε Εξ. (11/5) και Σχήμα 11/15.

$$\Phi = \frac{Q}{t} = P \cdot \frac{x}{y} \quad (11/2)$$

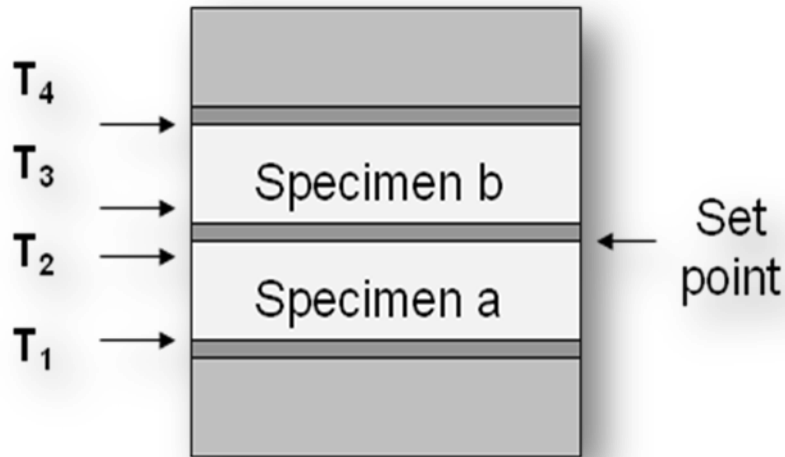
$$S_m = \frac{(S_1 + S_2)}{2} \quad (11/3)$$

$$\Theta_{wm} = \frac{T_2 + T_3}{2} \quad (11/4)$$

$$\Theta_{km} = \frac{T_1 + T_4}{2} \quad (11/5)$$

Οι παράμετροι της Εξ. 11/2 είναι:

- E / t είναι το ποσοστό της θερμότητας,
 - P είναι η αντίσταση δύναμη της πλάκας θέρμανσης ($= 2,128 \text{ W}$),
 - x είναι η διάρκεια θέρμανσης σε θερμοκρασία σταθερής κατάστασης, και
 - y είναι ο συνολικός χρόνος θέρμανσης (από την αρχή της θέρμανσης)
- Το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, λ , ήταν $\pm 5\%$.



Σχήμα 11/15: Η αρχή λειτουργίας της συσκευής για τη μέτρηση του συντελεστή λ:

- T_1, T_2, T_3, T_4 : οι θερμοκρασίες μετρούνται με αντίστοιχα θερμοστοιχεία.
- Set point: υποδεικνύει τη θέση θέρμανσης που εφαρμόζεται από εξωτερικό ρυθμιστή.

11.32. Αποτελέσματα και σχολιασμός

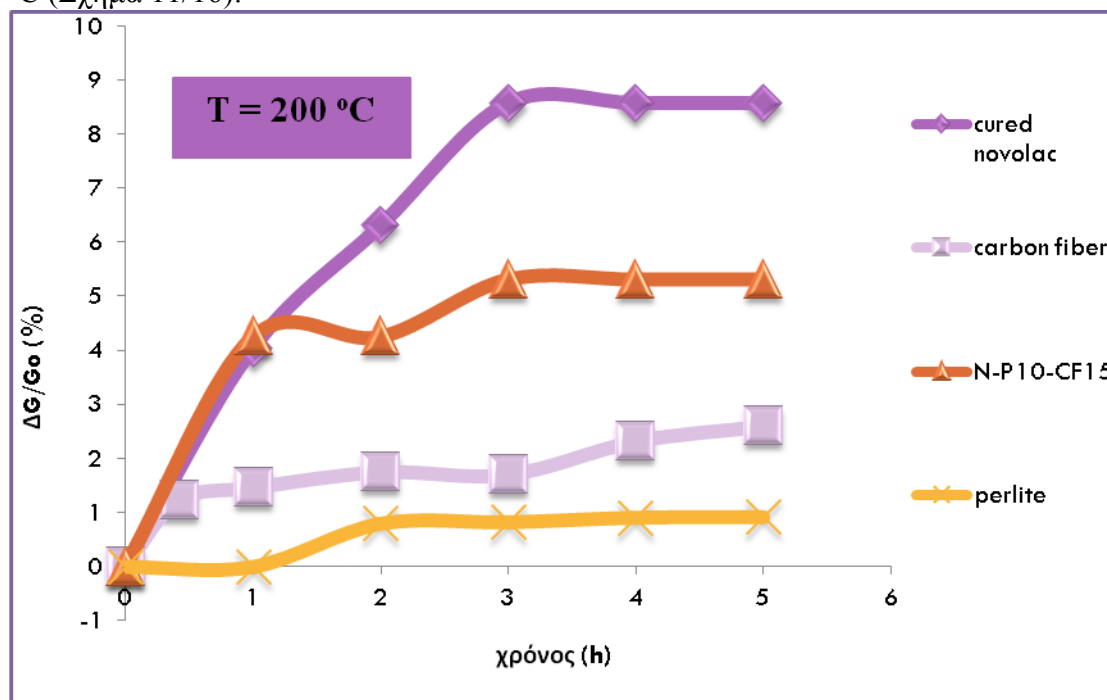
Προσδιορίστηκε ο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, λ για σύνθετα υλικά νεολάκης – περλίτη (N-P10) και νεολάκης – περλίτη – ινών άνθρακα (N-P10-CF4). Σημειώνεται ότι τα σύνθετα που κατασκευάστηκαν χυτεύθηκαν σε μεγάλους δίσκους με διάμετρο 26 cm, ίση προς τη διάμετρο των μεταλλικών πλακών και ως μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα στο συγκεκριμένο καλούπι χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα με τη μορφή «κοντόινων».

Σύνθετα	Συντελεστής λ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
N-P10	0.024
N- P10-CF4	0.020

Για λόγους σύγκρισης, δίνονται τιμές του συντελεστή λ για συνήθη μονωτικά υλικά του εμπορίου:

Μονωτικά υλικά του εμπορίου	Συντελεστής λ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Διογκωμένο πολυστυρένιο	0.035-0.050 (βιβλιογραφικά)
Πολυουρεθάνη (PU)	0.030-0.050 (βιβλιογραφικά)
Πολυουρεθάνη ενισχυμένη με κοντές CF	0.020-0.030 (βιβλιογραφικά και μετρημένο στο εργαστήριο)

Ελέγχεται επίσης για τα σύνθετα υλικά αυτά η θερμική τους σταθερότητα στους 200 °C (Σχήμα 11/16).



Σχήμα 11/16. Θερμική σταθερότητα του συνθέτου υλικού νεολάκης – περλίτη – ιών άνθρακα (N-P10-CF15) και των επιμέρους υλικών: της σκληρυμένης νεολάκης (cured novolac), της ίνας άνθρακα (carbon fiber) και του περλίτη (perlite).

Επομένως τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ιών άνθρακα – περλίτη σε ποσοστό 10% w/w στην πολυμερική μήτρα δίνουν νέα σύνθετα υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες και βασικά που προσφέρουν θερμομόνωση και θερμική σταθερότητα [14].

11.4. Βιβλιογραφία κεφαλαίου 11

1. Y.I. Tsai, E.J. Bosze, E. Barjasteh, S.R. Nutt, *Composites Science and Technology*, 2009, 69.
2. S.G. Prolongo, M. Campo, M.R. Gude, R. Chaos-Moran, A. Urena, *Composites Science and Technology*, 2009, 69.
3. Q. Zhand, J. Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur, *Composites Science and Technology*, 2009, 69.
4. G. Jiang, S.J. Pickering, E.H. Lester, T.A. Turner, K.H. Wong, N.A. Warrior, *Composites Science and Technology*, 2009, 69.
5. M.L. Minus, S. Kumar, “Carbon fibers”, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, J. Wiley, New York, 2004, Vol. 26, pp. 729-749
6. F. Rezaei, R. Yunus, N.A. Ibrahim, *Materials and Design*, 2009, 69.
7. M.B Polk, T.L.Vigo, A.F. Turbak, “High Performance Fibers”, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, J. Wiley, New York, 2004, Vol. 13, pp. 369-401
8. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, C. Roy, *Electrical conductivity of thermal carbon blacks. Influence of surface chemistry*, 2001, 39.
9. P.D. Bloom, K.G. Baikerikar, J.W. Anderegg, V.V. Sheares, *Materials and Engineering A*, 2003, 360.
10. R. Garvanska, K. Draganova, *Khimicheskie Volokna*, 1983, 6.
11. Chung D.D.L., *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann: Boston, 1994.
12. Huang, J.C., *Adv Polym Tech*, 2002, 21.
13. Pinto, G.; Maaroufi, A.K., *J Appl Polym Sci*, 2005, 96.
14. George Kallergis, Markella Pisania, Johannis Simitzis, “Manufacture and characterization of heat resistant and insulating new composites based on novolac resin – carbon fibers – perlite”, *Macromolecular Symposia*, Wiley, 2013, Vol. 331-332, p. 137–143.

12. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

12.1. Συζήτηση αποτελεσμάτων των φασμάτων Raman

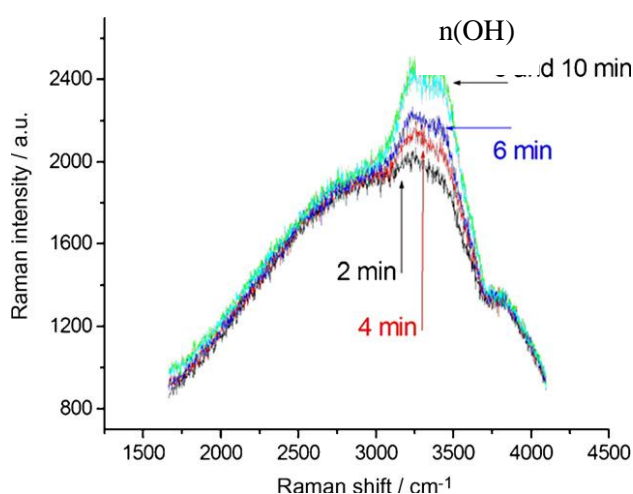
Μία βασική απαίτηση για την έρευνα του άνθρακα και τις εφαρμογές του είναι η ικανότητα να ταυτοποιούνται και να χαρακτηρίζονται όλα τα μέλη της οικογένειας του άνθρακα, τόσο αυτά σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο κι αυτά σε μαζική παραγωγή. Το εργαλείο χαρακτηρισμού για να είναι ελκυστικό πρέπει να είναι μη καταστρεπτικό, γρήγορο και με υψηλή ανάλυση και να δίνει το μέγιστο της πληροφορίας για τη δομή και την ηλεκτρονική. Η φασματοσκοπία Raman τα καλύπτει όλα αυτά. Αυτή αποτελεί τον βασικός άξονα της έρευνας σε τέτοια αμφιλεγόμενα πεδία, που κυμαίνονται από τη φυσική μέχρι τη μηχανική, τη χημεία και την βιολογία. Πράγματι, τα περισσότερα άρθρα που εκδίδονται κάθε χρόνο πάνω σε ανθρακούχα υλικά έχουν τουλάχιστον ένα φάσμα Raman [1].

Η φασματοσκοπία Raman μπορεί λοιπόν να γίνει η σταθερά στο ταχέως αναπτυσσόμενο πεδίο του γραφενίου. Υπενθυμίζεται ότι κατά την διεργασία παραγωγής γραφενίου, είτε από μηχανική «απόσπαση» (cleavage) [1,2], είτε από «επιταξιακή ανάπτυξη» [2,3], είτε από χημική εναπόθεση ατμών [3,4], είτε από χημική αποφλοιώση (exfoliation) [5], όλοι τα είδη άνθρακα μπορεί να προκύψουν, αντίστοιχα με ότι συμβαίνει κατά την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Ανεπιθύμητα παραπροϊόντα και δομικές αλλοιώσεις μπορεί να δημιουργηθούν επίσης κατά την μορφοποίηση του γραφενίου σε διατάξεις. Συστήνεται λοιπόν να υπάρχει μια δομική αναφορά, ελεγμένη π.χ. από το Raman, ως κοινός παρανομαστής για την σύγκριση των υλικών που χρησιμοποιούνται από διαφορετικές ομάδες. Αυτή είναι συνήθως πρακτική στο πεδίο των νανοσωλήνων άνθρακα και στον άμορφο και στον άνθρακα που ομοιάζει με διαμάντι. [1]. Το «αντίτιμο» για την ευκολία των μετρήσεων Raman πληρώνεται σε ότι αφορά την ερμηνεία των φασμάτων. Τα φάσματα Raman όλων των συστημάτων του άνθρακα δείχνουν μόνο λίγα αξιόλογα χαρακτηριστικά, ανεξάρτητα από την τελική δομή, είτε είναι συζευγμένο πολυμερές είτε ένα φουλλερένιο [1]. Τα φάσματα φαίνονται απατηλώς απλά: μόνο δύο πολύ έντονες καμπύλες (bands) στην περιοχή $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ και λίγες τροποποιήσεις/διακυμάνσεις (modulations) δεύτερης τάξης. Παρά ταύτα, το σχήμα και οι θέσεις μας βοηθούν να ξεχωρίσουμε έναν σκληρό άμορφο άνθρακα από ένα μεταλλικό νανοσωλήνα, δίνοντάς μας την ίδια πληροφορία με έναν συνδυασμό χρονοβόρων και καταστρεπτικών προσεγγίσεων [1]. Η ιδιαίτερη διασπορά των ηλεκτρονίων στο γραφένιο είναι ο βασικός λόγος για τον οποίο η φασματοσκοπία Raman είναι πάντα ενισχυτική και, γι' αυτό είναι ένα ισχυρό και επαρκές εργαλείο διερεύνησης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, όχι μόνο για τις δονήσεις τους. Έτσι εξηγείται γιατί η ερμηνεία των φασμάτων Raman των γραφιτικών υλικών διερευνάται για τουλάχιστον 40 χρόνια [1,6] και γιατί γίνεται μεγάλη προσπάθεια στην κατεύθυνση των μετρήσεων Raman σε δείγματα ολιγο-στρωματικού γραφίτη [7,8], χρόνια ακόμα πριν την ανακάλυψη του γραφενίου.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 10.43 «ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ RAMAN ΓΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ» και συγκεκριμένα, με **βάση το κριτήριο της πυρόλυσης**, εκτός από την κορυφή G, τυπική του γραφιτικού κρυστάλλου, τα ανθρακούχα υλικά γενικά (και οι ίνες άνθρακα ειδικότερα) εμφανίζουν μια δεύτερη κορυφή, την κορυφή D στο φάσμα πρώτης τάξεως Raman, ως συνέπεια της ύπαρξης δομικής αταξίας [6]. Προκειμένου για την τρίτη καμπύλη η οποία εμφανίζεται στην περιοχή περίπου 2800

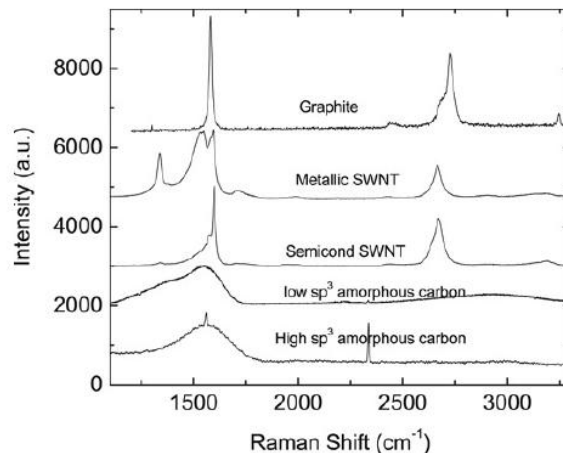
μέχρι 4200 cm^{-1} , αυτή αποδίδεται με βάση τη βιβλιογραφία στο $\nu(\text{OH})$ ή $\delta(\text{OH})$, που οφείλεται στην παρουσία του νικελίου με τη μορφή υδροξειδίου.

Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12/1 σε δυναμικά -0.85 V και πιο καθοδικά, μια περιοχή στο εύρος του $\nu(\text{OH})$, η οποία εκτείνεται από περίπου 3200 cm^{-1} μέχρι 3600 cm^{-1} , εμφανίζεται λίγα λεπτά αφότου ξεκινήσει η ηλεκτροαπόθεση και αυξάνεται σε ένταση, διατηρώντας μία ασυμπτωτική μορφή μετά από περίπου 8 min ηλεκτροαπόθεσης. [Σημειώνεται ότι πρόκειται για Φασματοσκοπία Raman in situ]. Οι συγγραφείς θεωρούν ότι ο σχηματισμός των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος (συναρτήσει του χρόνου) μπορεί να συσχετισθεί με κάποια μορφή σποραδικών διαλυτών κolloειδών σωματιδίων που περιέχουν Ni(II) που καταβυθίζονται στην κάθοδο, λόγω τοπικής αλκαλοποίησης, απουσία εκεί του διεπιφανειακού buffer, όπως είναι το H_3BO_3 (δηλαδή εμφανίζονται σε μεμονωμένες θέσεις πάνω στην ίνα). [10]



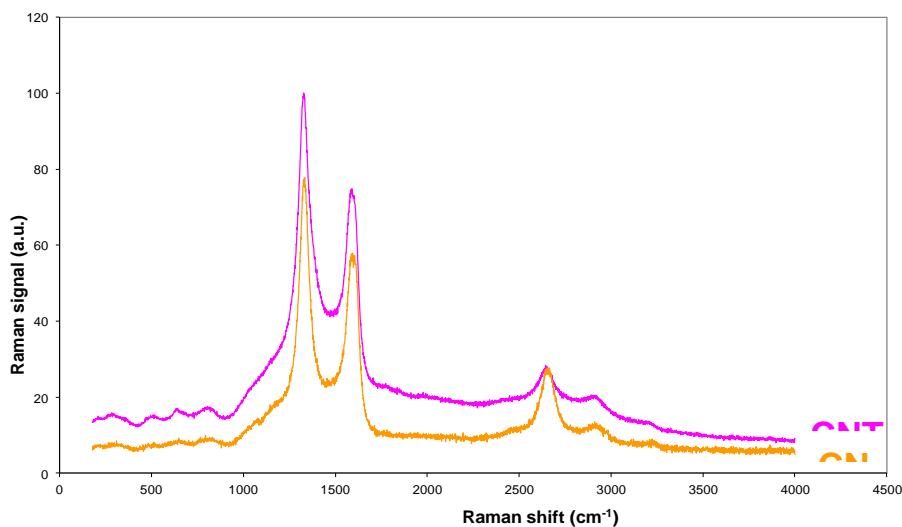
Σχήμα 12/1. Φάσματα χρονοεξαρτώμενης in situ Φασματοσκοπίας Raman, κατά την ηλεκτροαπόθεση νικελίου στα $-0.85\text{ V vs. Ag/AgCl}$. [10]

Προκειμένου για τον σχολιασμό των συγκριτικών διαγραμμάτων Raman για την αξιολόγηση της χημικής εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση διαπιστώνεται ότι υπάρχουν η κορυφή D και η κορυφή G, όπως διαπιστώθηκε στην παράγραφο 10.431 πέραν των κορυφών D και G εμφανίζεται καμπύλη στην περιοχή $2800 - 3800\text{ cm}^{-1}$ με σαφή κορυφή στα 3200 cm^{-1} . Η καμπύλη αυτή παρουσιάζει μία ή δύο σαφείς κορυφές, σε σχέση με την αντίστοιχη καμπύλη που περιγράφηκε προηγουμένως για τις ίνες άνθρακα μετά την απόθεση νικελίου (πριν από την εναπόθεση άνθρακα μέσω CVD). Δηλαδή από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι υπάρχει μια καμπύλη σε χαμηλότερο κυματαριθμό, και συγκεκριμένα περίπου στα 2600 cm^{-1} και η οποία αποδίδεται στην περιοχή G'.



Σχήμα 12/2. Φάσματα Raman του γραφίτη, μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωλήνων άνθρακα και άμορφου άνθρακα χαμηλού και υψηλού sp^3 . [9]

Επίσης, από τη δική μας έρευνα με επεξεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα εμπορίου με χημική τροποποίηση (κωδικός CNT-C) ή ηλεκτροχημική τροποποίηση (CNT-E) λαμβάνονται τα φάσματα Raman του Σχήματος 12/2. Από τα φάσματα αυτά διαπιστώνεται η ύπαρξη στενών καμπυλών για τη D και G band, καθώς και η ύπαρξη μίας κορυφής στα 2600 και μιας μικρότερης στα 2800 cm^{-1} . Η τρίτη αυτή κορυφή είναι αντίστοιχη με αυτή που αποδίδεται στο G' και αφορά νανοσωλήνες άνθρακα (βλ. Σχήμα 12/2) Με σύγκριση των εντάσεων των κορυφών του Σχήματος 12/3 με αυτές του Σχήματος 12/2 για τους νανοσωλήνες διαπιστώνεται ότι στους επεξεργασμένους τόσο χημικά όσο και ηλεκτροχημικά νανοσωλήνες άνθρακα μεγαλύτερη ένταση έχει η D περιοχή. Επομένως η μεγαλύτερη ένταση της D κορυφής εξακολουθεί να υποδηλώνει τάξη, σχετικά με τα γραφιτικά επίπεδα. Συμπληρωματικά, επισημαίνεται ότι σε όλα τα φάσματα Raman των ιών άνθρακα που μελετήθηκαν, τόσο προ CVD, όσο και μετά το CVD, μεγαλύτερης εντάσεως είναι η κορυφή D, βλέπε κεφάλαιο 10.4. Επιπλέον όλα αυτά τα φάσματα Raman εμφανίζουν τουλάχιστον αυτές τις δύο κορυφές (D και G band) και δεν εμφανίζουν το κοίλο του άμορφου άνθρακα, γύρω στα 1500 cm^{-1} (βλ. Σχήμα 12/2), που υποδηλώνει sp^3 υβριδοποίηση του άνθρακα (βλ. Σχήμα 12/2).



Σχήμα 12/3. Φάσματα Raman του νανοσωλήνων άνθρακα εμπορίου, μετά από χημική τροποποίηση (κωδικός CNT-C) ή ηλεκτροχημική τροποποίηση (CNT-E).

12.2 Κατευθύνσεις εφαρμογών των συνθέτων υλικών ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα – άμορφου άνθρακα

Γενικά, τα υλικά που βασίζονται στον άνθρακα παίζουν έναν κυρίαρχο ρόλο στη σύγχρονη επιστήμη και τεχνολογία και η ανακάλυψη του γραφενίου είναι η τελευταία από μία μακρά σειρά συνεχών προόδων στην επιστήμη του άνθρακα. Αυτές οι πρόοδοι περιλαμβάνουν, π.χ. την χημική εναπόθεση από ατμό για το διαμάντι [11], την ανακάλυψη των φουλλερενίων [12] και τους νανοσωλήνες άνθρακα [13,14,15], και τελειοποίησαν τις ιδιότητες των αμόρφων και των disordered ανθράκων [11,16,17,18], ώστε να επεκταθούν μέχρι σχεδόν όλο το εύρος από τον γραφίτη μέχρι το διαμάντι και τους πολυμερείς άνθρακες [11,19-24]. Πράγματι, ο άμορφος και ο άνθρακας που προσομοιάζει στο διαμάντι (diamond-like carbons, DLC) χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές της καθημερινής ζωής, όπως π.χ. επικαλύψεις μαγνητικών σκληρών δίσκων, προστατευτικές για την φθορά και αντιανακλαστικές επικαλύψεις για τριβολογικά εργαλεία, μέρη μηχανών, ξυριστικές λεπίδες και γυαλιά ηλίου, βιοϊατρικές επικαλύψεις (όπως ισχία ή stents) και μικροηλεκτρο-μηχανικά συστήματα [16,17]. Ο γραφιτικός άνθρακας και, σε ένα βαθμό, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης σε μπαταρίες [25]. Εφαρμογές σε απεικονίσεις εκπομπής πεδίου, ενισχυτές μικροκυμάτων, τρανζίστορ, υπερπυκνωτές, δομικά και αγωγή σύνθετα, φωτονικές διατάξεις, παρότι έχουν ξεπεράσει το στάδιο της απόδειξης της αρχής τους (proof-of-principle stage), απέχουν ακόμα από την είσοδό τους στην αγορά. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα του γραφενίου είναι η πιθανή άφιξη μιας «επιφανειακής/οριζόντιας» (planar) τεχνολογίας, συμβατής με τις υπάρχουσες διεργασίες κατασκευής [26].

12.3 Αριστοποίηση

Αριστοποίηση ως προς την κατασκευή συνθέτων υλικών

I. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ως πρόδρομων υλικών

Με κριτήριο την επιλογή συνθέτου υλικού, που να συνδυάζει καλές μηχανικές ιδιότητες με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (ημιαγωγού), επιλέγεται το σύνθετο υλικό εποξειδικής μήτρας με 15% v/v ίνες άνθρακα και 5% w/w νανοσωλήνες άνθρακα.

Με κριτήριο την επιλογή συνθέτου υλικού, που να συνδυάζει καλές μηχανικές ιδιότητες με καλές θερμομονωτικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (200 °C) επιλέγεται το σύνθετο υλικό νεολάκης – ινών άνθρακα – περιλίτη σε ποσοστό 10% w/w.

II. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και τροποποιημένες ίνες άνθρακα για ηλεκτροαπόθεση νικελίου και εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD)

Διαπιστώθηκε ότι ο ένας κύκλος εμποτισμού του πυρολυμένου συνθέτου υλικού από διάλυμα ρητίνης με εκ νέου πυρόλυση του συνθέτου υλικού, οδηγεί σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με βελτιωμένες αντοχές, σε σχέση με αυτά χωρίς εμποτισμό. Επίσης η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά την 2^η πυρόλυση είναι μεγαλύτερη.

Στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που προήλθαν από σύνθετα νεολάκης – ινών άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα, πέραν των ρωγμών που δημιουργούνται κατά την ανθρακοποίηση, υπάρχουν και οι επιπλέον διεπιφάνειες, κυρίως μεταξύ των νανοσωλήνων και της μήτρας (και πολύ λιγότερο μεταξύ μονοϊνιδίου ίνας άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα). Αυτές οι διεπιφάνειες διακόπτουν επίσης την διάδοση των τάσεων εντός της μάζας του υλικού. Κατά συνέπεια, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χαμηλότερες τιμές αντοχής σε διάτμηση και αντοχής σε κάμψη, σε σχέση με αυτά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα. Επισημαίνεται επίσης ότι η βασική αιτία θραύσεως των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι οι δημιουργούμενες ρωγμές κατά την πυρόλυση, ενώ πολύ υποδεέστερη σημασία για την θραύση έχουν οι δημιουργούμενοι πόροι κατά την πυρόλυση. Το τελευταίο διαπιστώνεται από το σχετικά χαμηλό ποσοστό πόρων, όπου μάλιστα τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που δεν περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό πόρων (1.6 % έναντι 0.6 έως 1 % για αυτά με νανοσωλήνες άνθρακα). Οπότε δεν συνίσταται η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα στο αρχικό σύνθετο υλικό που θα οδηγηθεί προς πυρόλυση.

Αριστοποίηση ως προς την ηλεκτροαπόθεση νικελίου πάνω σε ίνες άνθρακα:

Η ηλεκτροαπόθεση νικελίου με ταχύτητα 10 mV/s πάνω σε ίνες άνθρακα εμφανίζει τη μέγιστη απόθεση νικελίου. Το ποσοστό νικελίου % w/w είναι πάνω από 85 % w/w, ανεξάρτητα από την οξειδωση ή μη των ινών άνθρακα (P-Ni10c, P-5N-Ni10c, P-5W-Ni10c). Αυτό υποδηλώνει σχεδόν πλήρη επικάλυψη των ινών άνθρακα με νικέλιο. Το ποσοστό αυτό όμως εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση των πυρολυμένων ινών άνθρακα. Εδώ καταδεικνύεται η σημασία της διεργασίας της πυρόλυσης στις ίνες άνθρακα του εμπορίου.

Αριστοποίηση ως προς την εναπόθεση άνθρακα μέσω CVD πάνω σε ίνες άνθρακα:

Οι μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα U-5N-Ni10c-CVD και U-5N-Ni50c-CVD και οι πυρολυμένες ίνες P-5N-Ni10c-CVD και P-5W-Ni10c-CVD εμφανίζουν νανοίνες

άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί κάθετα στην επιφάνεια του μονοϊνιδίου, μετά από τη διεργασία CVD.

Με βάση την στοιχειακή ανάλυση EDAX οι ίνες αυτές που έχουν προεπεξεργασθεί ηλεκτροχημικά μέσω κυκλικής βολταμετρίας εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου. Επίσης από την ανάλυση με XRD και τον υπολογισμό των τιμών των αποστάσεων των επιπέδων, d_{002} , (Πίνακας 10.2/1) οι τιμές αυτές του d_{002} είναι μεγαλύτερες από την αντίστοιχη του τέλει γραφίτη κρυστάλλου (3.35 Å), για τις ηλεκτροχημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα ή μη μετά από την απόθεση νικελίου. Μετά την διεργασία CVD οι τιμές όμως μειώνονται και πλησιάζουν την τιμή του τέλει γραφίτη κρυστάλλου. Τη μικρότερη τιμή εμφανίζει για την Ομάδα I η ίνα U-5N-Ni50c-CVD, ενώ για τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα (Ομάδα II) η ίνα άνθρακα P-5W-Ni10c-CVD. Με βάση τις τιμές του πλάτους ημίσεος ύψους, FWHM, της συγκεκριμένης κορυφής προκύπτει ότι σαφή κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) έχουν οι ίνες που εμφανίζουν μικρότερο πλάτος FWHM. Αυτές οι ίνες είναι, με σειρά αυξανόμενου πλάτους:

P-Ni10c-CVD (1.178), U-Ni10c-CVD (1.363), U-Ni50c-CVD (1.587), U-5N-Ni50c-CVD (2.267), U-5N-Ni10c-CVD (2.575) και P-5W-Ni10c-CVD (2.764).

Άρα, οι περιπτώσεις U-5N-Ni50c-CVD και P-5W-Ni10c-CVD, όπως σημειώθηκε και παραπάνω, συνδυάζουν μικρή τιμή απόστασης επιπέδων d_{002} και μικρή τιμή εύρους FWHM.

Ιδιαίτερα με τη μέθοδο της **φασματοσκοπίας Raman** χαρακτηρίζονται σαφέστατα οι εναποθέσεις του άνθρακα μέσω CVD, σε σχέση με τα αντίστοιχα ανθρακούχα υλικά πάνω στα οποία γίνεται η εναπόθεση. Οι ίνες άνθρακα P-5W-Ni10c-CVD και P-5N-Ni10c-CVD εμφανίζουν τις πιο έντονες κορυφές D και G band.

12.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 12

1. A.C. Ferrari, J. Robertson (Eds.), Raman spectroscopy in carbons: From nanotubes to diamond. *Philos. Trans. R. Soc. Ser. A* 362, 2267–2565.
2. C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19912.
3. C. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys. C* 9 (1997) 1.
4. R. Rosei, S. Modesti, F. Sette, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3416.
5. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature* 442 (2006) 282.
6. F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
7. Y. Gogotsi, J.A. Libera, N. Kalashnikov, M. Yoshimura, *Science* 290 (2000) 317.
8. L.G. Cancado, M.A. Pimenta, B.R.A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, E. Toshiaki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. Fukui, M.S. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 047403.
9. A.C. Ferrari / *Solid State Communications* 143 (2007) 47–57.
10. M.F. De Riccardis et al. / *Applied Surface Science* 255 (2009) 4309–4315.
11. J.P. Sullivan, T.A. Friedmann, K. Hjort, *MRS Bull.* 26 (2001) 309.
12. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 167.
13. S. Iijima, *Nature* 354 (1999) 56.
14. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 335.
15. M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, *Carbon* 44 (2006) 1621.
16. C. Casiraghi, J. Robertson, A.C. Ferrari, *Mater. Today* 10 (2007) 42.
17. R. Hauert, *Trib. Int.* 37 (2004) 991.
18. A.C. Ferrari, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004) 190.
19. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.
20. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 075414.
21. C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 085401.
22. A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155306.
23. B. Racine, A.C. Ferrari, N.A. Morrison, I. Hutchings, W.I. Milne,
24. J. Robertson, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5002.
25. M. Endo, T. Hayashi, Y.A. Kim, H. Muramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 4883.
26. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.

13. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής ήταν η κατασκευή νέων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από την κατασκευή και την πυρόλυση πρόδρομων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας (δηλαδή ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης) με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου χωρίς ή με εργαστηριακή πυρόλυσή τους, μαζί με νανοσωλήνες άνθρακα. Κατά συνέπεια, η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει ανθρακούχα υλικά με αντίστοιχα πρόδρομα υλικά, απαραίτητα για την δημιουργία τους, δηλαδή: I. σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, ως νέα πολυμερικά υλικά, και II. σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και τροποποιημένες ίνες άνθρακα, ως νέα ανθρακούχα υλικά.

I. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ως πρόδρομων υλικών:

Κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης ή με εποξειδική ρητίνη και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου μίας διευθύνσεως (15 % κ.ό.), καθώς και με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά με νεολάκη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και περλίτη ως πρόσθετο. Οι κατηγορίες αυτές των νέων συνθέτων υλικών μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητές τους.

Τα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης παρουσιάζουν υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση), σε σχέση με τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη. Η προσθήκη 2.5 % κ.β. νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στη μήτρα με ίνες άνθρακα οδηγεί σε σύνθετα υλικά με τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες. Σύνθετα υλικά με μεγαλύτερο ποσοστό από αυτό παρουσιάζουν μειωμένες μηχανικές αντοχές, πράγμα που αποδίδεται στο μεγαλύτερο αριθμό διεπιφανειών που σχηματίζονται με το επιπλέον ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στη μήτρα. Τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα με προσθήκη 10 % κ.β. νανοσωλήνων άνθρακα αποκτούν ηλεκτρική αγωγιμότητα ημιαγωγού (10^{-4} S/cm), ενώ το ίδιο επιτυγχάνεται με ποσοστό 5 % κ.β. για τα αντίστοιχα με μήτρα εποξειδική ρητίνη. Για την κατασκευή συνθέτων υλικών, που να συνδυάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, επιλέγεται το σύνθετο υλικό εποξειδικής μήτρας με 15% v/v ίνες άνθρακα και 5% w/w νανοσωλήνες άνθρακα, καθώς με αυτό το ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα δημιουργούνται αγωγάμοι δρόμοι μέσα στην μήτρα – μονωτή και το σύνθετο υλικό καθίσταται ημιαγωγός.

Τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και πρόσθετο 10 % κ.β. περλίτη παρουσιάζουν τις ίδιες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση), σε σχέση με τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και ίνες άνθρακα χωρίς περλίτη. Αυτά τα σύνθετα υλικά με περλίτη, κατόπιν θέρμανσης στους 200 °C, παρουσιάζουν 5 % απώλεια μάζας για χρόνο 3 ώρες, ενώ ακολούθως παραμένουν σταθερά. Κατασκευάστηκε κατάλληλη διάταξη μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας και προσδιορίστηκε ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, λ, για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – περλίτη με ή χωρίς ίνες άνθρακα, που είναι παραπλήσιος με αυτόν θερμομονωτικών υλικών του εμπορίου (αφρώδες πολυστυρένιο και αφρώδης πολυουρεθάνη).

Συμπερασματικά:

Με κριτήριο την επιλογή συνθέτου υλικού, που να συνδυάζει καλές μηχανικές ιδιότητες με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (ημιαγωγού), επιλέγεται το σύνθετο υλικό εποξειδικής μήτρας με 15% v/v ίνες άνθρακα και 5% w/w νανοσωλήνες άνθρακα.

Με κριτήριο την επιλογή συνθέτου υλικού, που να συνδυάζει καλές μηχανικές ιδιότητες με καλές θερμομονωτικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (200 °C) επιλέγεται το σύνθετο υλικό νεολάκης – ινών άνθρακα – περιλίτη σε ποσοστό 10% w/w.

Π. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και τροποποιημένες ίνες άνθρακα για ηλεκτροαπόθεση νικελίου και εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση (CVD):

Κατασκευάστηκαν νέα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από πυρόλυση κατάλληλων πρόδρομων συνθέτων υλικών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ρητίνη νεολάκης παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό στερεού υπολείμματος μετά από πυρόλυση στους 1000 °C, σε σχέση με την εποξειδική ρητίνη και άλλες ρητίνες, επιλέχθηκαν ως πρόδρομα σύνθετα υλικά αυτά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα (15% κ.ό.) χωρίς ή με νανοσωλήνες άνθρακα. Οι μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση) των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι σαφώς υποβαθμισμένες σε σχέση με αυτές του πρόδρομου συνθέτου υλικού. Διαπιστώθηκε ότι ο ένας κύκλος εμποτισμού του πυρολυμένου συνθέτου υλικού από διάλυμα ρητίνης με εκ νέου πυρόλυση του συνθέτου υλικού, οδηγεί σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με βελτιωμένες αντοχές, σε σχέση με αυτά χωρίς εμποτισμό. Επίσης η απόδοση σε άνθρακα (C) μετά την 1^η πυρόλυση, ως προς το αρχικό σύνθετο υλικό, είναι 71.22 % w/w, ενώ μετά την 2^η πυρόλυση είναι 81.42 % w/w.

Ακολούθησε απόθεση νικελίου στα σύνθετα υλικά άνθρακα-άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Το νικέλιο που αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια του συνθέτου υλικού δρα ως καταλύτης για την Χημική Εναπόθεση άνθρακα μέσω Ατμού (Chemical Vapour Deposition, CVD), με την μορφή νανοδομημένου άνθρακα.

Πέραν των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, ίνες άνθρακα εμπορίου υπέστησαν εργαστηριακή πυρόλυση και συνεπώς προέκυψαν δύο διακριτές κατηγορίες ινών άνθρακα:

Ομάδα I: ίνες άνθρακα εμπορίου (U), Ομάδα II: ίνες άνθρακα πυρολυμένες (P).

Για κάθε μία από τις δύο αυτές κατηγορίες ινών άνθρακα έγινε ηλεκτροχημική (οξειδωτική) επεξεργασία τους μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Κατόπιν έγινε απόθεση νικελίου στις μη επεξεργασμένες ή στις οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Ακολούθως έγινε Χημική Εναπόθεση άνθρακα μέσω Ατμού στις ίνες άνθρακα που περιείχαν νικέλιο.

Οι παράγραφοι, που ακολουθούν, σχετίζονται με την αξιολόγηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την απόθεση νικελίου, καθώς και των παραμέτρων που επηρεάζουν την εναπόθεση άνθρακα, ως νανοδομημένου άνθρακα. Η αξιολόγηση αυτών των υλικών βασίζεται στις μεθόδους SEM/EDAX, XRD, XPS και Φασματοσκοπία Raman.

Συμπεράσματα από τη Διεργασία Χημικής Εναπόθεσης άνθρακα από αέρια φάση (CVD) πάνω σε ίνες άνθρακα ή σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα:

Όσον αφορά τις ίνες άνθρακα, ανεξάρτητα αν έχουν επεξεργαστεί ηλεκτροχημικά και με ποιες συνθήκες έχει γίνει η ηλεκτροαπόθεση του νικελίου πάνω σε αυτές, παρουσιάζουν όλες ανεξαιρέτως αύξηση μάζας κατά την εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση. Σχετικά με όλες τις ίνες άνθρακα, η πυρολυμένη ίνα άνθρακα P-5N-Ni10c παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση βάρους από την εναπόθεση άνθρακα (5.7 %), ενώ οι ίνες άνθρακα εμπορίου (χωρίς πυρόλυση) U-Ni10c και U-5N-Ni10a παρουσιάζουν την μικρότερη αύξηση βάρους (2.7 και 2.6 %).

Στα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα, το σύνθετο C-C (χωρίς προηγούμενη απόθεση νικελίου) παρουσιάζει αύξηση βάρους κατά 1 %, ενώ το σύνθετο υλικό C-C-Ni50c παρουσιάζει αύξηση βάρους κατά 1.5 %.

Η μορφή του εναποτιθέμενου άνθρακα τόσο πάνω στις ίνες άνθρακα όσο και πάνω στα σύνθετα υλικά σχολιάζεται σε επόμενη ενότητα.

Συμπεράσματα από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDAX):

A) Ηλεκτροαπόθεση νικελίου

Ομάδα I: ίνες άνθρακα εμπορίου (U)

Το ποσοστό νικελίου % w/w για ίδιο χρόνο/ ίδια ταχύτητα σάρωσης δυναμικού για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου ακολουθεί την σειρά:

W (οξειδωση στην ευρεία περιοχή δυναμικού) > **N** (οξειδωση στην στενή περιοχή δυναμικού) > **χωρίς οξειδωση**

Συγκεκριμένα:

για $t = 250 \text{ min/ Ni10c}$: U-5W-Ni10c > U-5N-Ni10c > U-Ni10c
 $t = 50 \text{ min/ Ni50c}$: U-5W-Ni50c > U-5N-Ni50c > U-Ni50c
 $t = 60 \text{ min/ Ni10a}$: U-5W-Ni10a > U-5N-Ni10a > U-Ni10a

Ομάδα II: ίνες άνθρακα πυρολυμένες (P)

Το ποσοστό νικελίου % w/w για ίδιο μικρό χρόνο/ ίδια ταχύτητα σάρωσης δυναμικού για την ηλεκτροαπόθεση νικελίου ακολουθεί την σειρά:

W (οξειδωση στην ευρεία περιοχή δυναμικού) > **N** (οξειδωση στην στενή περιοχή δυναμικού) > **χωρίς οξειδωση**

Συγκεκριμένα:

για $t = 50 \text{ min/ Ni50c}$: P-5W-Ni50c > P-5N-Ni50c > P-Ni50c
 $t = 60 \text{ min/ Ni10a}$: P-5W-Ni10a > P-5N-Ni10a > P-Ni10a

Από την άλλη μεριά για μεγάλο χρόνο ηλεκτροαπόθεσης, δηλαδή στην περίπτωση για $t = 250 \text{ min/ Ni10c}$, το ποσοστό νικελίου % w/w είναι πάνω από 85 % w/w, ανεξάρτητα από την οξειδωση ή μη των ινών άνθρακα (P-Ni10c, P-5N-Ni10c, P-5W-Ni10c). Αυτό υποδηλώνει σχεδόν πλήρη επικάλυψη των ινών άνθρακα με νικέλιο, όπως άλλωστε διαπιστώνεται και από τις φωτογραφίες SEM 10.1/18, 10.1/21 και 10.1/24.

Αντίθετα, το ποσοστό νικελίου % w/w, στην περίπτωση των ινών άνθρακα εμπορίου (U), ακόμα και για μεγάλο χρόνο ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, δεν υπερβαίνει το 5.19 % w/w (U-Ni10c, U-5N-Ni10c, U-5W-Ni10c).

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι:

- 1) στα φάσματα Raman η καμπύλη από 2800 cm^{-1} έως 4200 cm^{-1} , που αποδίδεται στην ομάδα ν(OH), εμφανίζεται τόσο στις ίνες άνθρακα εμπορίου (U), όσο και στις πυρολυμένες ίνες άνθρακα (P) με παραπλήσιες εντάσεις, πράγμα που υποδηλώνει την παρουσία αυτής της ομάδος σε όλες τις περιπτώσεις,
- 2) από τη στοιχειακή ανάλυση μέσω SEM/EDAX, το ποσοστό οξυγόνου στις αντιστοιχες περιπτώσεις ινών άνθρακα εμπορίου (U) και πυρολυμένων ινών άνθρακα (P) είναι παραπλήσιο, πράγμα που

υποδηλώνει ότι υπάρχουν οξυγονούχες ομάδες σε όλες τις περιπτώσεις,

η ερμηνεία για το πολύ υψηλό ποσοστό ηλεκτροαπόθεσης νικελίου στην περίπτωση των πυρολυμένων ινών άνθρακα για μεγάλο χρόνο ηλεκτροαπόθεσης, πέραν από τον δεσμό Ni-OH (που διαπιστώνεται έμμεσα μέσω των φασμάτων Raman και απευθείας ως Ni-O από το XPS για τις πυρολυμένες ίνες άνθρακα), πρέπει να αποδοθεί σε επιπλέον ενεργές θέσεις (π.χ. ως ατέλειες/ πόροι κλπ) στις πυρολυμένες ίνες άνθρακα, οι οποίες διευκολύνουν την περαιτέρω απόθεση νικελίου (πέραν από την μορφή ως Ni-OH).

Προκειμένου για την ηλεκτροχημική οξείδωση των πυρολυμένων ινών άνθρακα με πυκνό θεικό οξύ, το ποσοστό Ni είναι περίπου 2.2 % w/w και δεν επηρεάζεται από τον συνολικό χρόνο ηλεκτροαπόθεσης. Η αντίθεση αυτή ως προς τα προηγούμενα αποδίδεται στην πολύ εντονότερη οξειδωτική επεξεργασία των ινών άνθρακα με το πυκνό θεικό οξύ, σε σχέση με το 5 % w/w θεικό οξύ.

B) Ηλεκτροαπόθεση νικελίου

Από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) πιστοποιείται ο σχηματισμός νανοϊνών μετά από τη διεργασία CVD, κάθετα στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα. Αυτή η μορφή τις καθιστά εξαιρετικές ως μέσον ενίσχυσης σε σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας.

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα χωρίς απόθεση νικελίου πάνω τους δεν εδειξαν νανοδομές άνθρακα μετά την Χημική Εναπόθεση άνθρακα από αέρια φάση, ενώ στο σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα με νικέλιο παρατηρήθηκε αποθετιμένος άνθρακας με κυψελοειδή δομή, που προσομοιάζει σε εξαγωνική μορφή.

Ο ρόλος του οξυγόνου:

Τόσο στις πυρολυμένες ίνες άνθρακα, όσο και στις ίνες άνθρακα του εμπορίου, διαπιστώνεται ότι υπάρχει συσχέτιση του ποσοστού του οξυγόνου που εντοπίζεται στην ίνα άνθρακα με το ποσοστό του νικελίου που αποτίθεται τελικά σε αυτή. Αυτό το γεγονός ενισχύει το γεγονός πως η ηλεκτροχημική προ-οξείδωση ενισχύει την ηλεκτροαπόθεση νικελίου

Οξυγόνο περιέχει η ίνα άνθρακα του εμπορίου, αλλά και η πυρολυμένη ίνα άνθρακα, σε μικρότερο ποσοστό βέβαια, καθώς ο άνθρακας που απομένει μετά την πυρόλυση προσλαμβάνει οξυγόνο κατά την απομάκρυνση της ίνας από τον φούρνο πυρόλυσεως, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Από την μέθοδο XPS, διαπιστώθηκε η σύνδεσης του νικελίου με το οξυγόνο στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα.

Συμπεράσματα από την Περίθλαση ακτίνων X (XRD):

Από τις τιμές των αποστάσεων των επιπέδων της κορυφής άνθρακα, d_{002} , που υπολογίστηκαν για τις ηλεκτροχημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα ή μη μετά από την απόθεση νικελίου είναι μεγαλύτερες από την αντίστοιχη του τέλειου γραφιτικού κρυστάλλου (3.35 Å). Μετά την διεργασία CVD, οι τιμές όμως μειώνονται και πλησιάζουν την τιμή του τέλειου γραφιτικού κρυστάλλου. Για την συγκεκριμένη κορυφή οι τιμές του πλάτους ημίσειος ύψους, FWHM, μειώνονται επίσης για τις ίνες άνθρακα μετά την εναπόθεση άνθρακα. Συμπερασματικά, λοιπόν, οι ίνες άνθρακα μετά την εναπόθεση άνθρακα CVD εμφανίζουν σαφέστερη κορυφή γραφιτικού επιπέδου.

Συμπεράσματα Φασματοσκοπίας Raman:

1. Πρέπει να γίνεται προσαρμογή των καμπυλών των φασμάτων Raman με χρήση των συναρτήσεων Lorentzian-Gauss ή Lorentzian-Fano, γιατί, χωρίς την προσαρμογή υπάρχουν πολύ μεγάλες διαφορές (τριψήφιοι αριθμοί) κατώτερης και ανώτερης τιμής του κυματαριθμού για τις περιοχές D και G, τόσο για τα υλικά μετά το CVD, όσο και για τα υλικά χωρίς CVD. Με την προσαρμογή οι διαφορές ανώτερης – κατώτερης τιμής και για τις δύο κατηγορίες υλικών είναι πολύ μικρές $\leq 18 \text{ cm}^{-1}$ στην περιοχή D και στην περιοχή G.
2. Για τον κυματαριθμό της κορυφής της D band προκύπτουν διακριτές (σαφείς) περιοχές, όπου χαμηλότερες τιμές εμφανίζουν τα υλικά μετά από CVD, σε σχέση με αυτά προ CVD.
3. Όσο αφορά το εύρος ημίσειος πλάτους, FWHM, τόσο στη D όσο και στην G κορυφή, οι τιμές για τα υλικά μετά το CVD είναι χαμηλότερες, πράγμα που υποδηλώνει ότι οι αντίστοιχες καμπύλες έχουν πιο στενή κατανομή, σε σχέση με αυτές των υλικών προ CVD.
4. Για τις τιμές του λόγου της εντάσεως κορυφής της D band προς την ένταση κορυφής της G band, I_D/I_G , για τα υλικά με CVD και χωρίς CVD προκύπτουν δύο διακριτές (σαφείς) περιοχές. Στην κλίμακα του λόγου I_D/I_G από 1 έως 2, τα υλικά προ CVD έχουν τιμές πολύ κοντά στο 1 (1.1-1.19), ενώ τα υλικά με εναπόθεση άνθρακα υψηλότερες από 1.2 έως 1.84. Αυτά υποδηλώνουν ότι η ένταση της κορυφής I_D μετά από την εναπόθεση άνθρακα μέσω CVD αυξάνεται σε σχέση με την ένταση I_G .

Εναπόθεση άνθρακα μέσω CVD πάνω σε ίνες άνθρακα:

Από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πιστοποιείται ο σχηματισμός νανοϊνών μετά από τη διεργασία CVD. Οι μη πυρολυμένες ίνες άνθρακα U-5N-Ni10c-CVD και U-5N-Ni50c-CVD και οι πυρολυμένες ίνες P-5N-Ni10c-CVD και P-5W-Ni10c-CVD εμφανίζουν νανοΐνες άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί κάθετα στην επιφάνεια του μονοϊνιδίου, μετά από τη διεργασία CVD.

Συμπερασματικά:

- Επιδιώκεται διεθνώς η περαιτέρω έρευνα σχετικά με τους άμορφους και τους «διαταραγμένης τάξεως» (disordered) άνθρακες.
- Οι άμορφοι άνθρακες χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές της καθημερινής ζωής, όπως π.χ. επικαλύψεις μαγνητικών σκληρών δίσκων, προστατευτικές για την φθορά και αντιανακλαστικές επικαλύψεις για τριβολογικά εργαλεία, μέρη μηχανών, ξυριστικές λεπίδες και γυαλιά ηλίου, βιοϊατρικές επικαλύψεις (όπως ισχία ή stents) και μικροηλεκτρο-μηχανικά συστήματα.
- Ο γραφικός άνθρακας και, σε ένα βαθμό, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης σε μπαταρίες, εφαρμογές σε απεικονίσεις εκπομπής πεδίου, ενισχυτές μικροκυμάτων, τρανζίστορ, υπερπυκνωτές, δομικά και αγωγή σύνθετα, φωτονικές διατάξεις.
- **Τα συγκεκριμένα νέα υλικά** που προέκυψαν, τόσο οι τροποποιημένες ίνες άνθρακα (ηλεκ/κά οξειδωμένες και με απόθεση Ni), καθώς και τα σύνθετα υλικά C-C με απόθεση Ni αποτελούν κατάλληλα υποστρώματα για την εναπόθεση νανοδομημένου άνθρακα. Οι εφαρμογές τους μπορεί να είναι συνδυαστικές στα προηγούμενα πεδία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

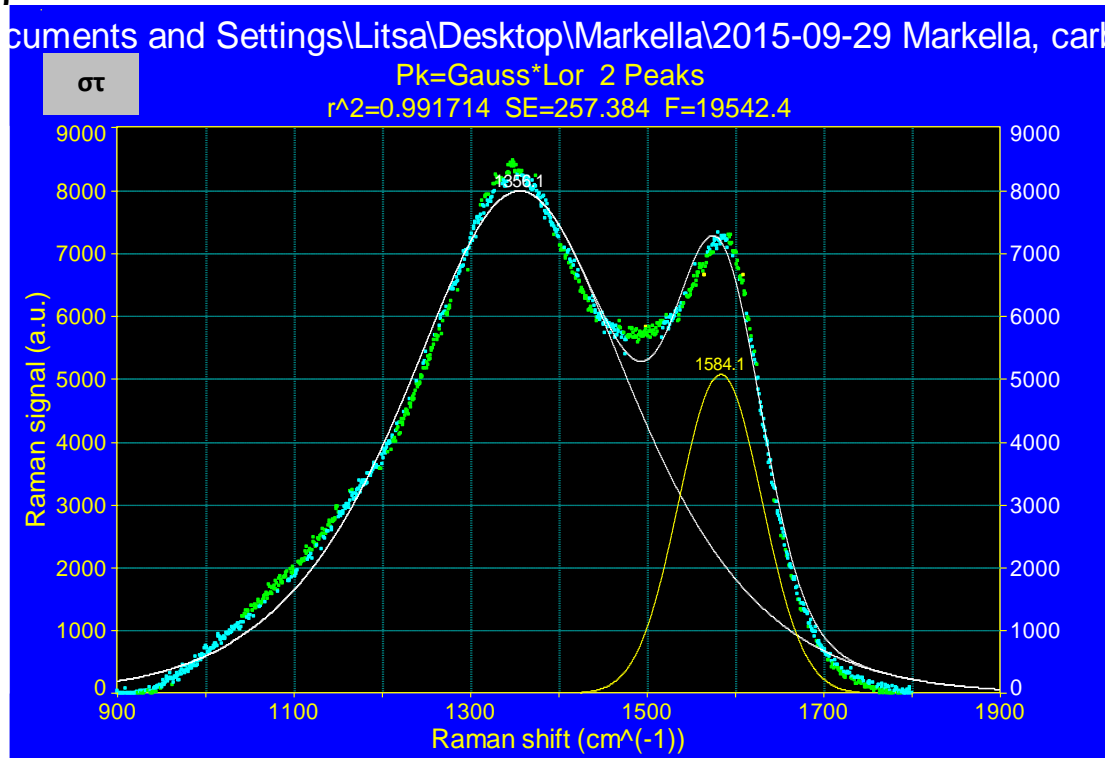
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 10.4

Αρχικά φάσματα Raman και Προσαρμογές (Σχήματα 10.4/4στ και 10.4/6 – 10.4/18)

ΟΜΑΔΑ Ι

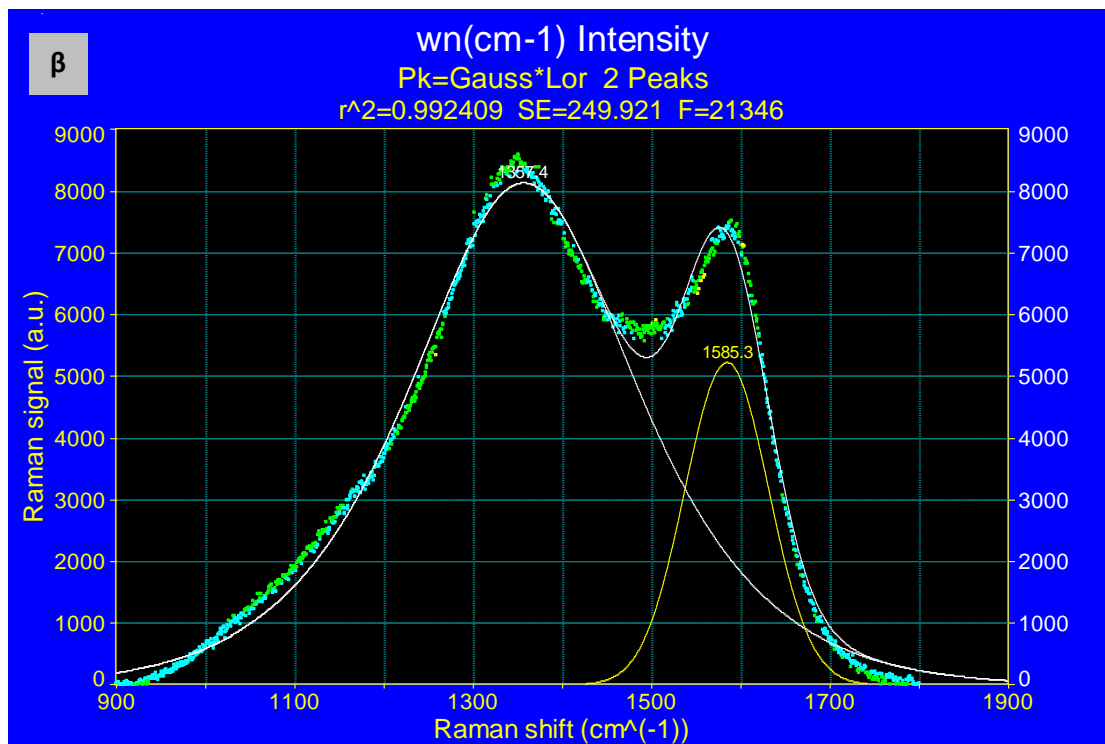
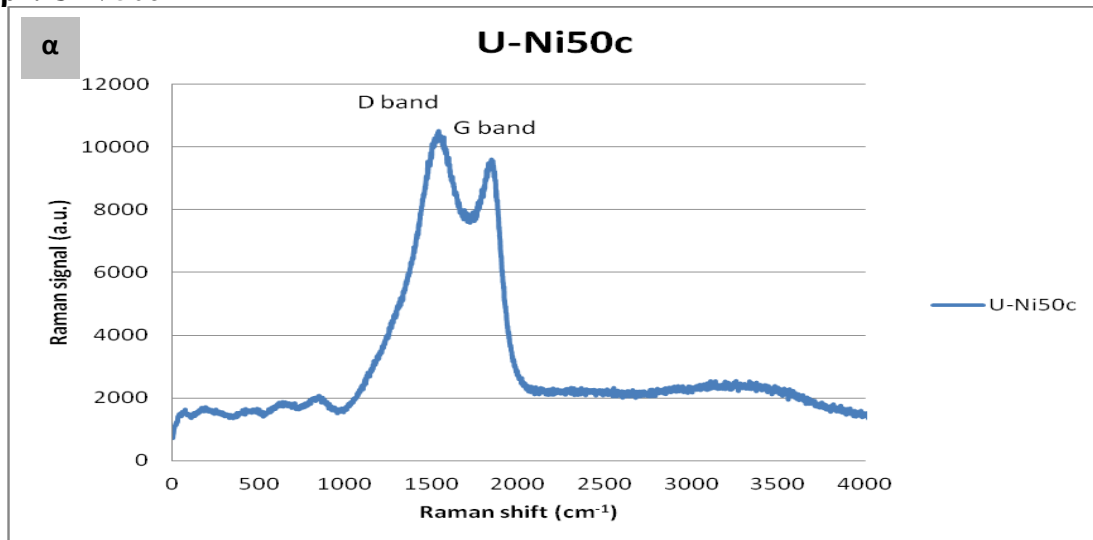
Υποομάδα I/1 (μη πυρολυμένες και μη οξειδωμένες)

β1. U-Ni10c



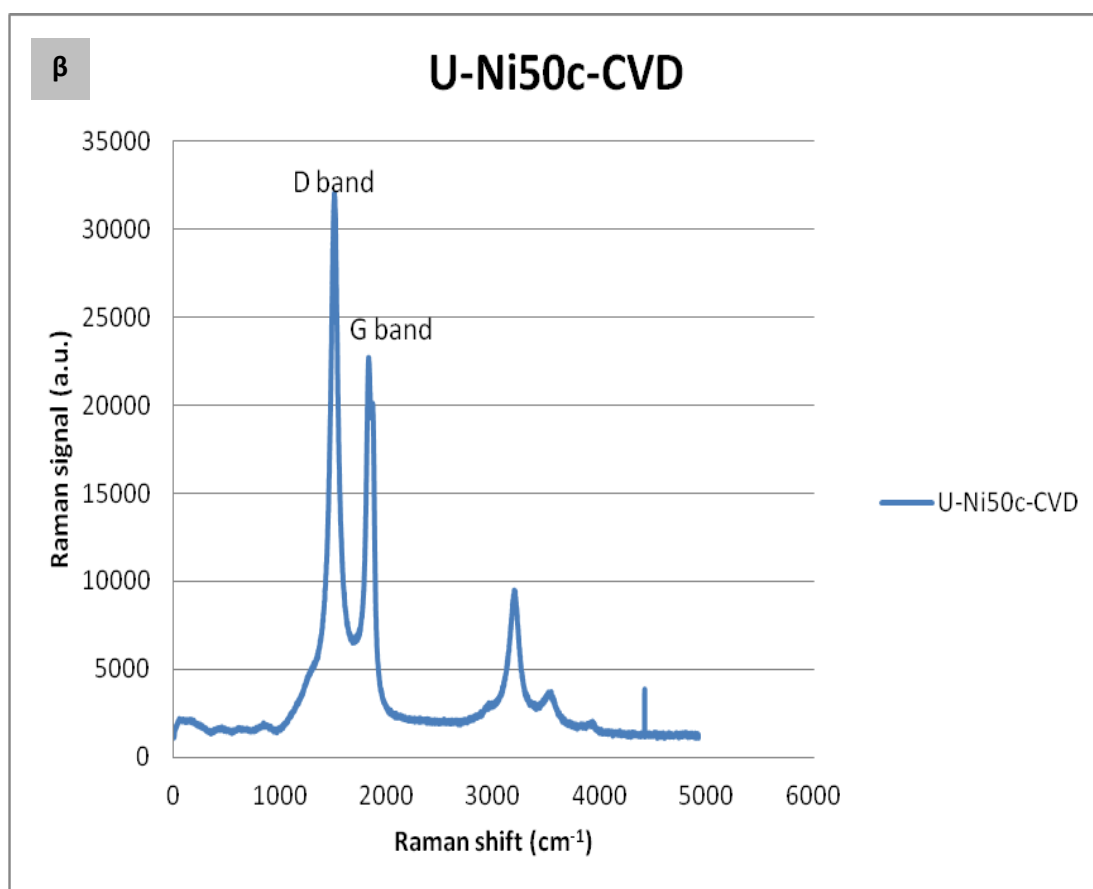
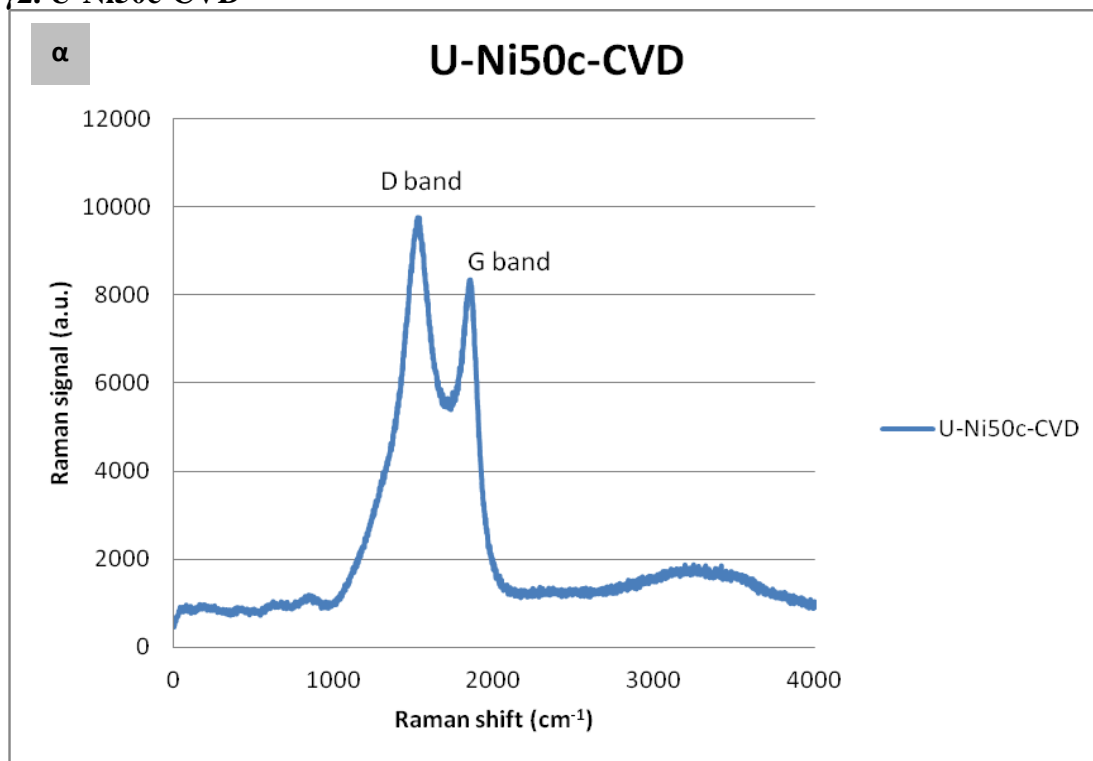
Σχήμα 10.4/3στ. Φάσμα Raman ίνας άνθρακα με κωδικό U-Ni10c, προσαρμογή με Lorentzian* Gauss. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα) (αντιστοιχεί στο Σχήμα 10.4/3β).

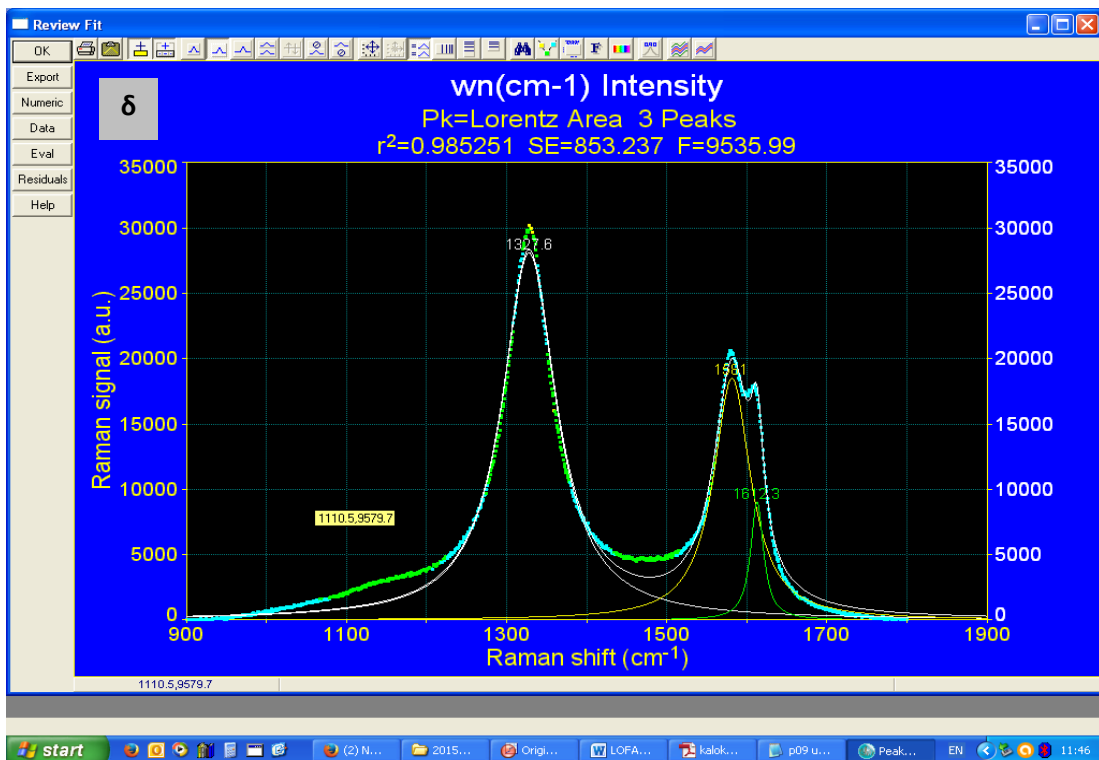
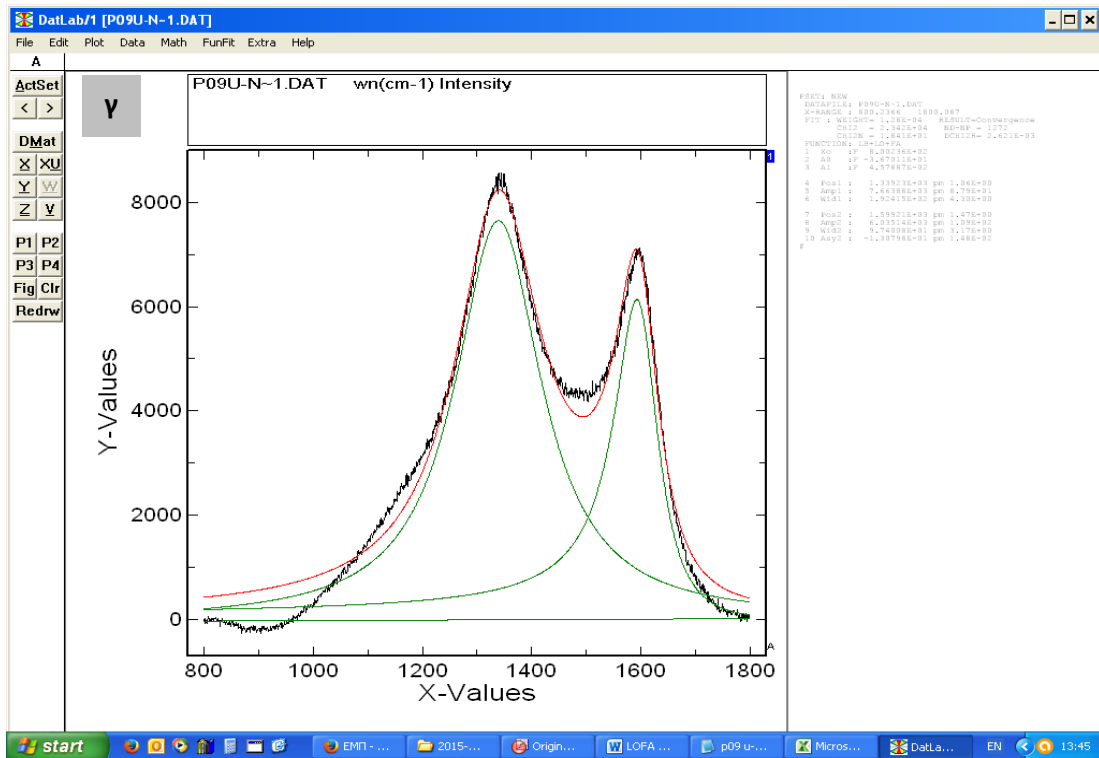
β2. U-Ni50c



Σχήμα 10.4/4α. Φάσμα Raman εμπορικής ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας U-Ni50c) και β. προσαρμογή με Lorentzian * Gauss. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

γ 2. U-Ni50c-CVD



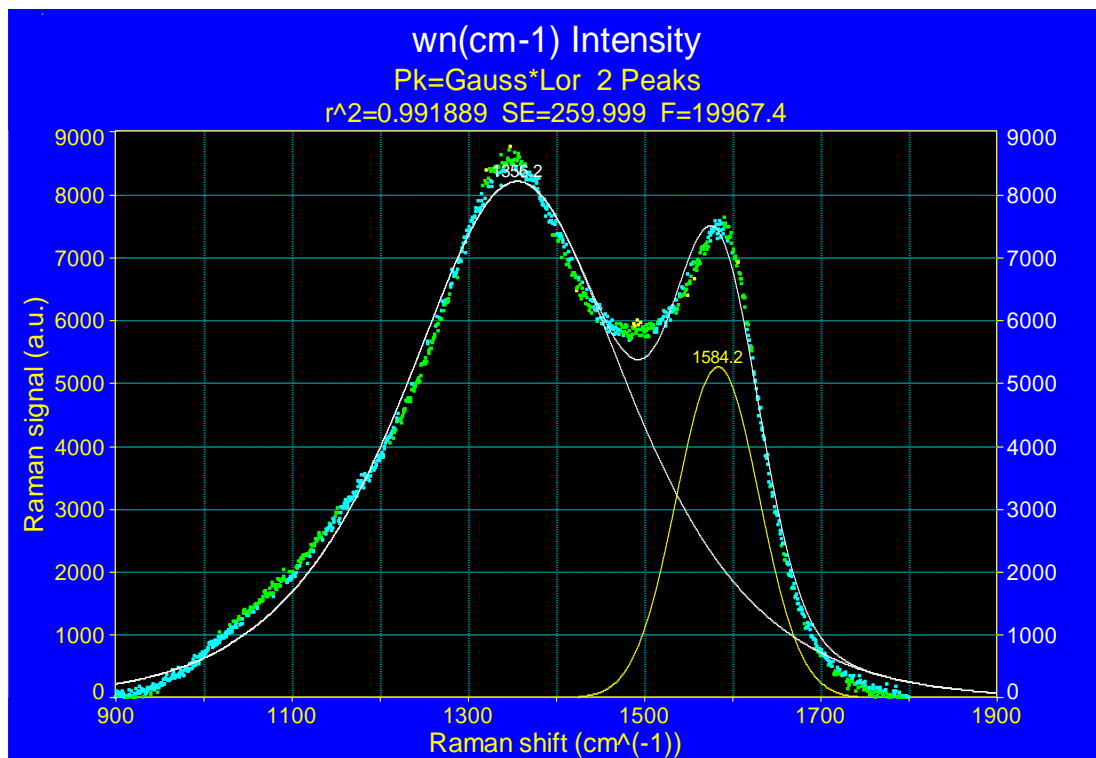
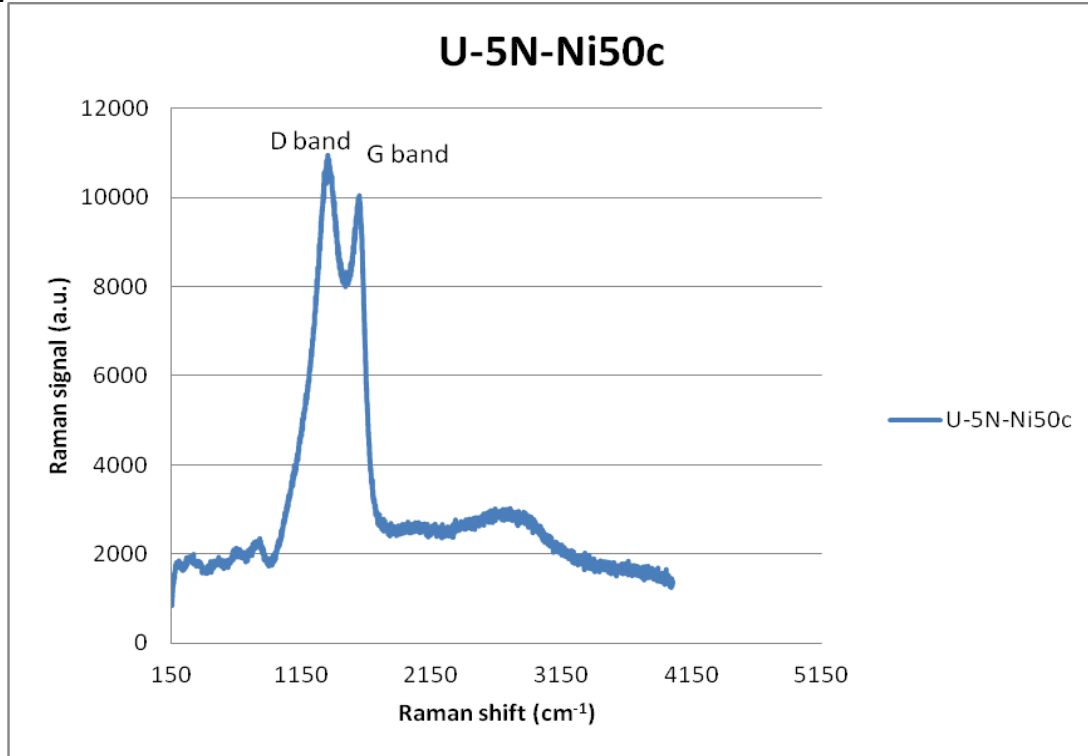


Σχήμα 10.4/6. Φάσμα Raman εμπορικής ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους, μετά από CVD (κωδικός ίνας U-Ni50c-CVD): α: φάσμα σε μία περιοχή της ίνας άνθρακα και β: σε μια διαφορετική περιοχή της ίνας άνθρακα, γ: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

και δ: προσαρμογή με Lorentzian * Gauss. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή, κίτρινη και πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, γαλάζια γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

Υποομάδα I/2 (μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού)

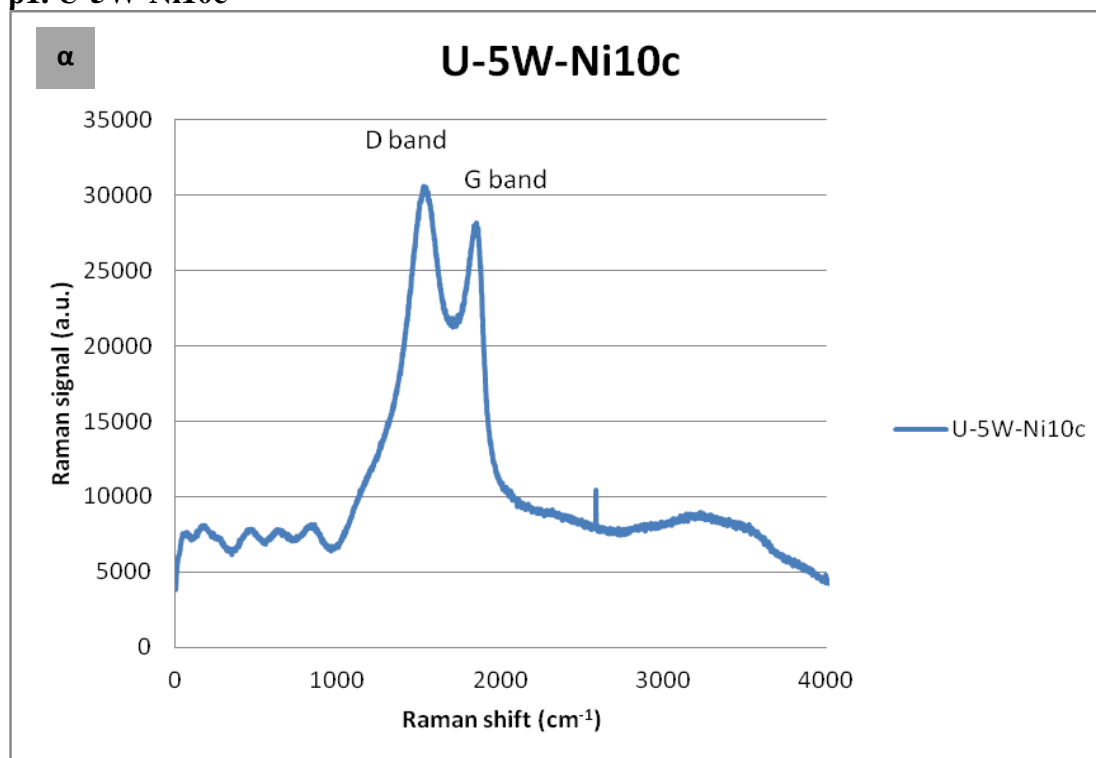
β2. U-5N-Ni50c

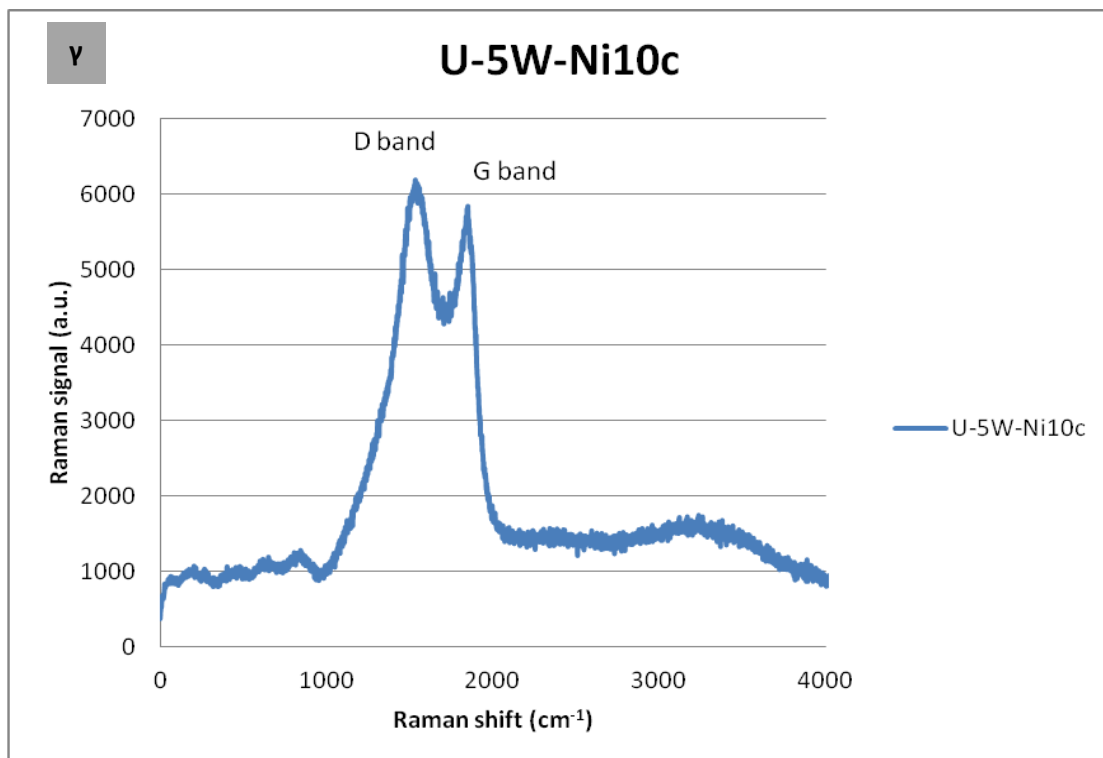
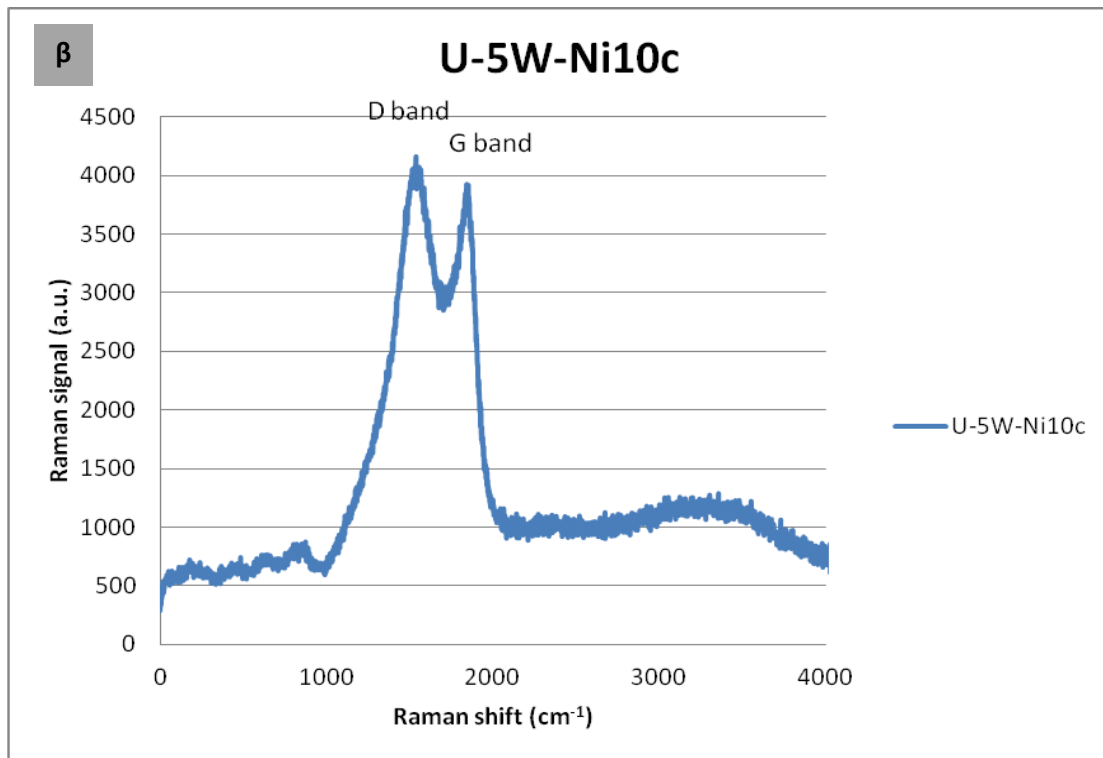


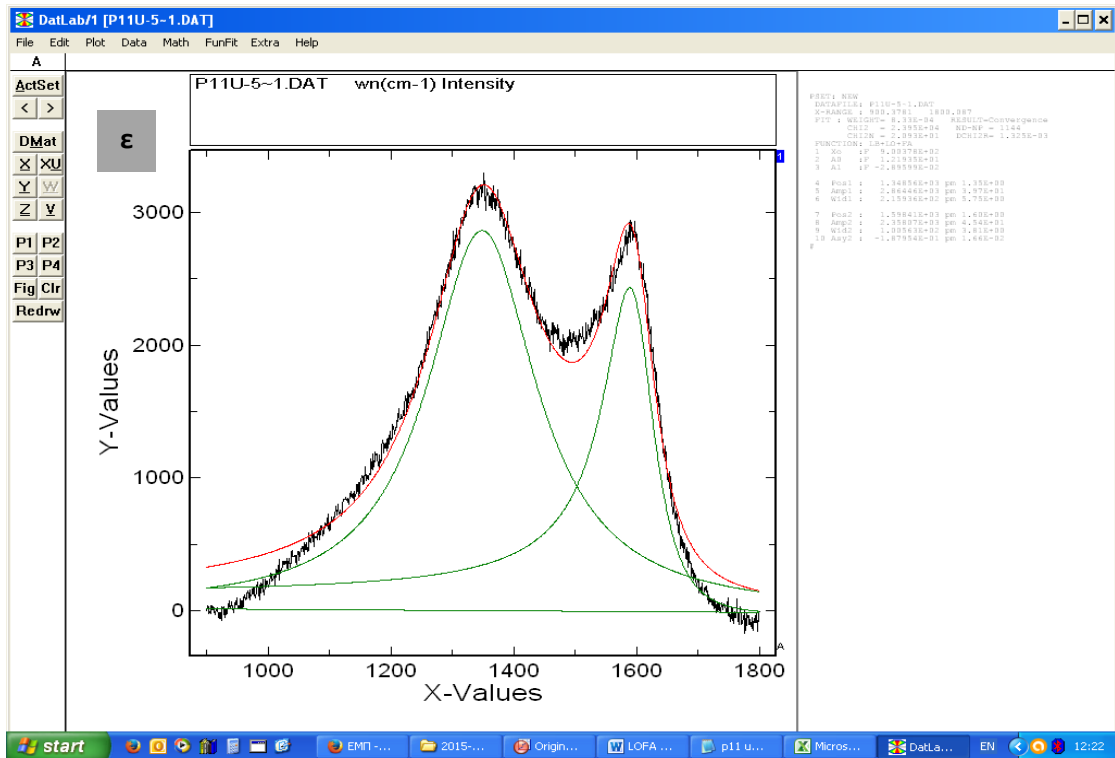
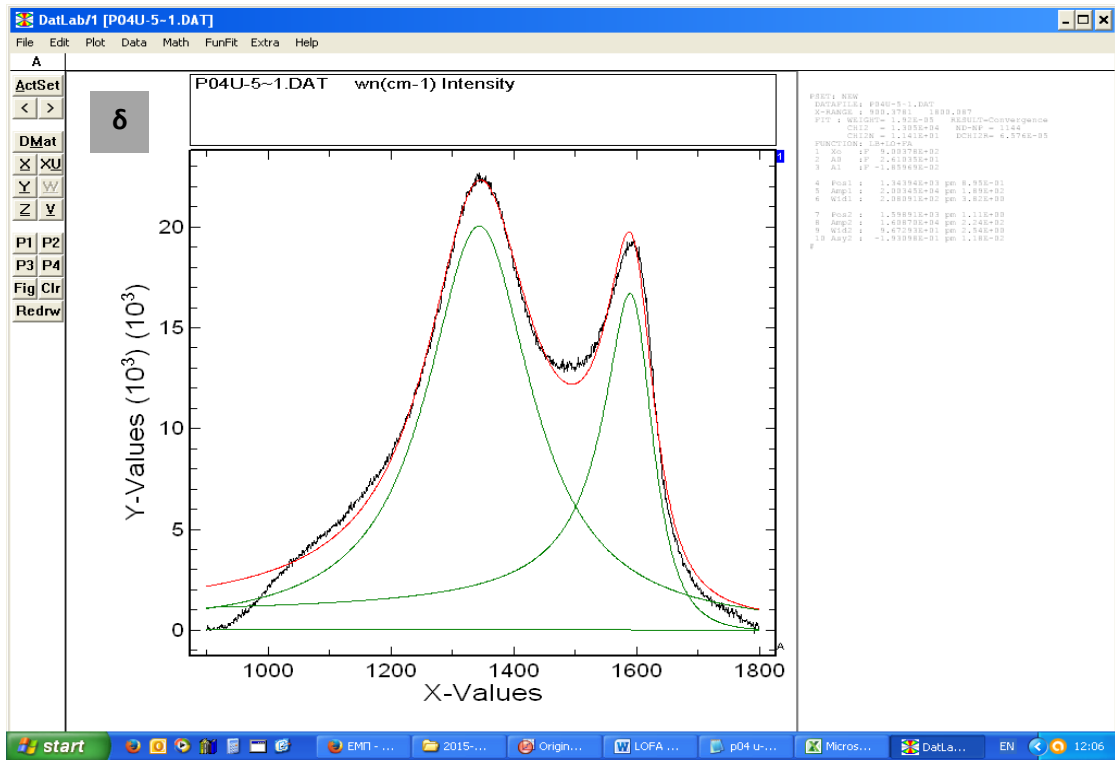
Σχήμα 10.4/7. α: Φάσμα Raman εμπορικής ίνας άνθρακα, μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε στενό πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας U-5N-Ni50c) και β: προσαρμογή με Lorentzian * Gauss. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

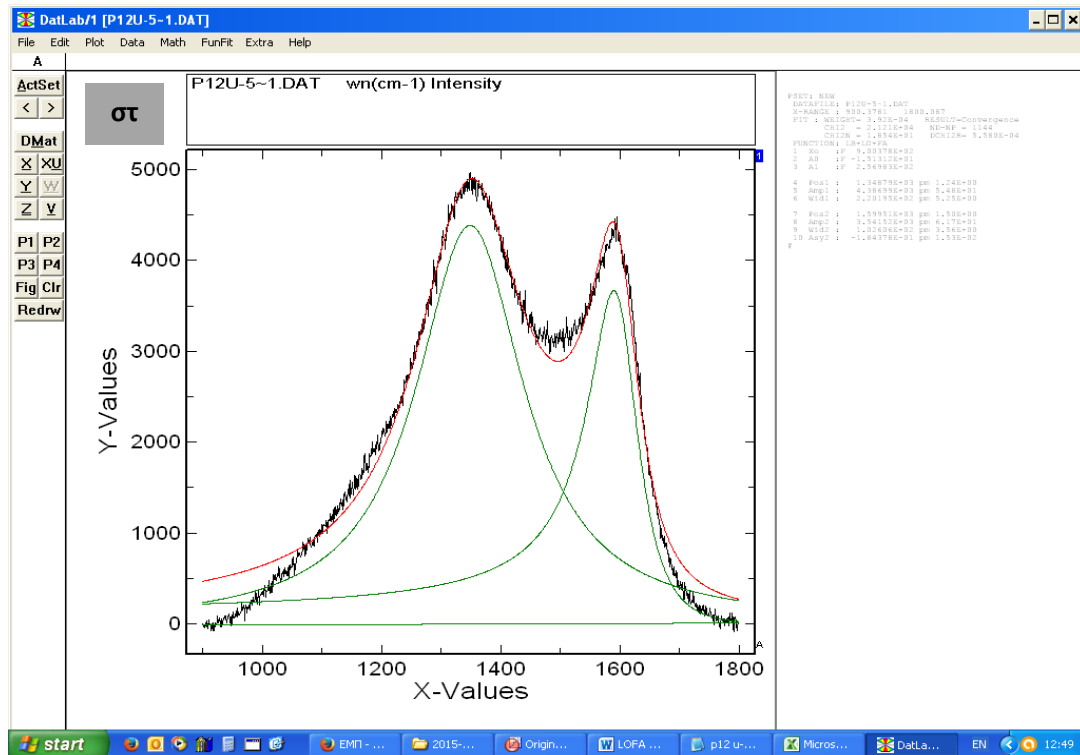
Υποομάδα I/3(μη πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού)

β1. U-5W-Ni10c





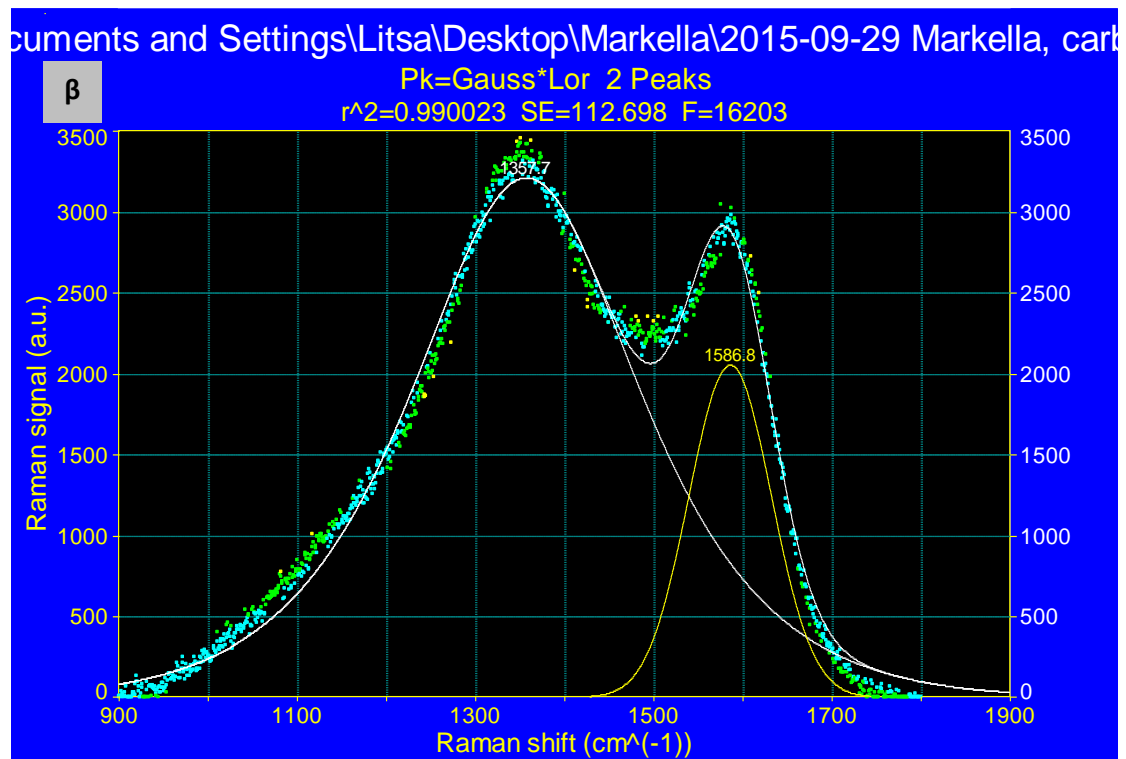
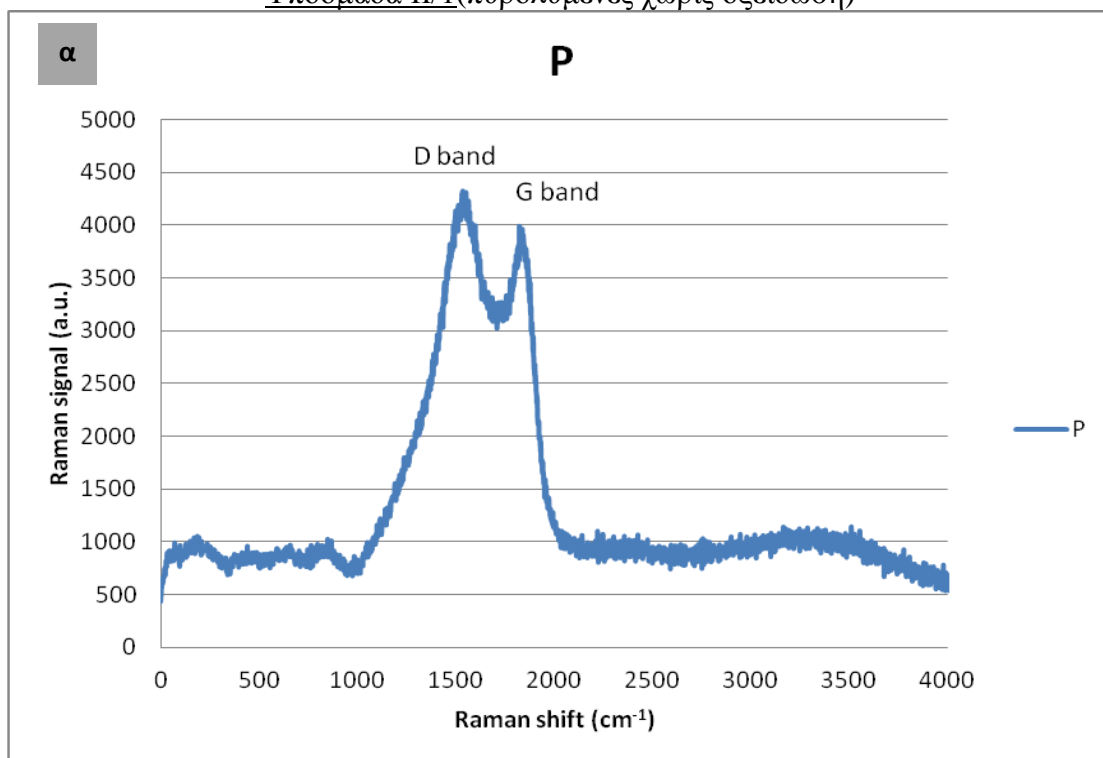




Σχήμα 10.4/8. Φάσμα Raman εμπορικής ίνας άνθρακα, μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε ευρύ πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας U-5W-Ni10c) α,β και γ: σε τρεις διαφορετικές περιοχές της ίδιας ίνας άνθρακα, δ: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα), ε: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα) και στ: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα).

ΟΜΑΔΑ ΙΙ

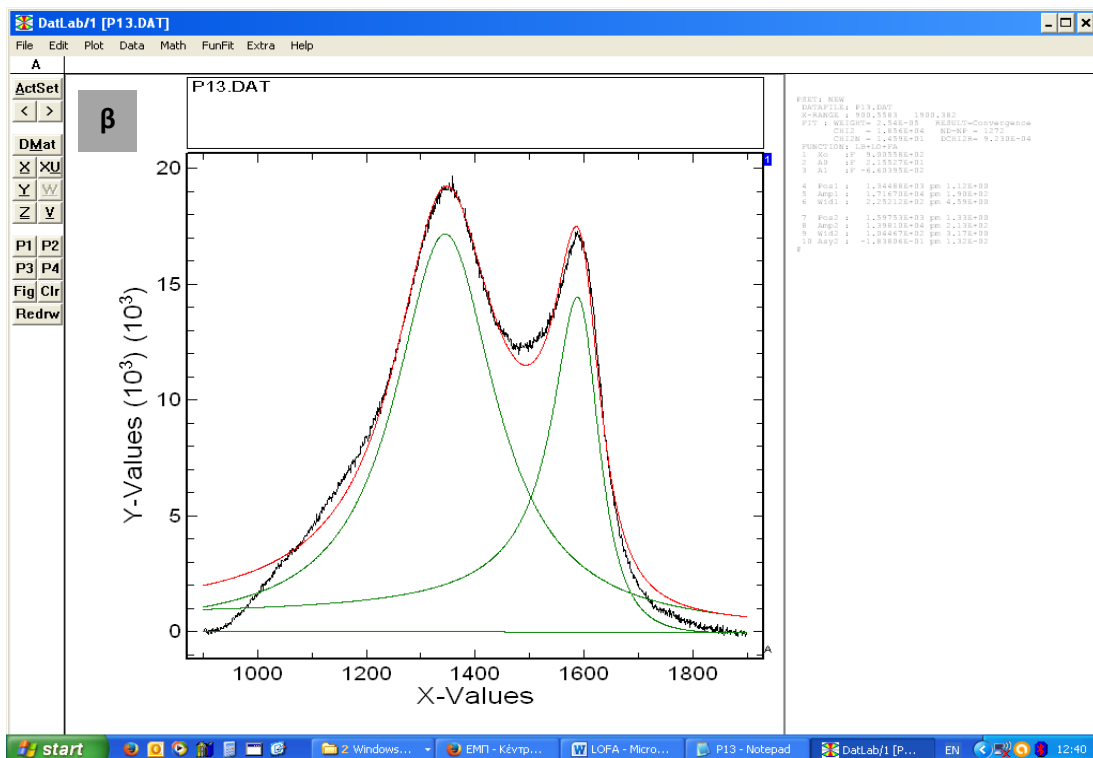
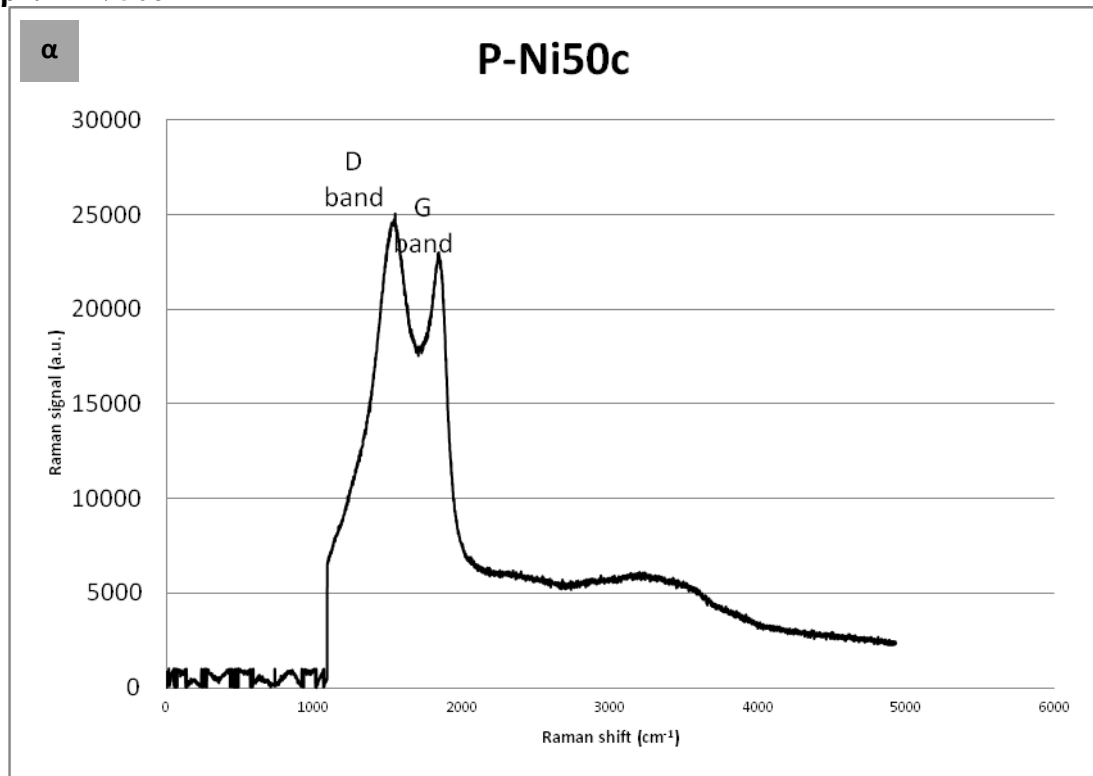
Υποομάδα ΙΙ/1(πυρολυμένες χωρίς οξείδωση)



Σχήμα 10.4/9. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα (κωδικός ίνας: P) και β: προσαρμογή με Lorentzian * Gauss. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή

γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

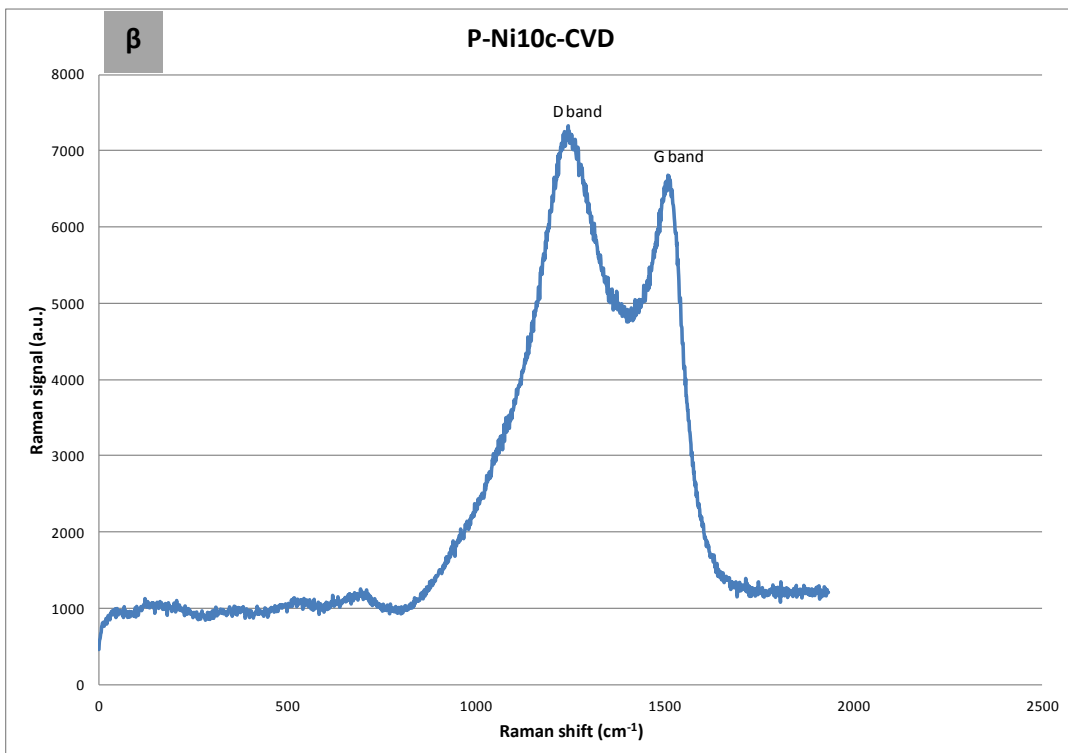
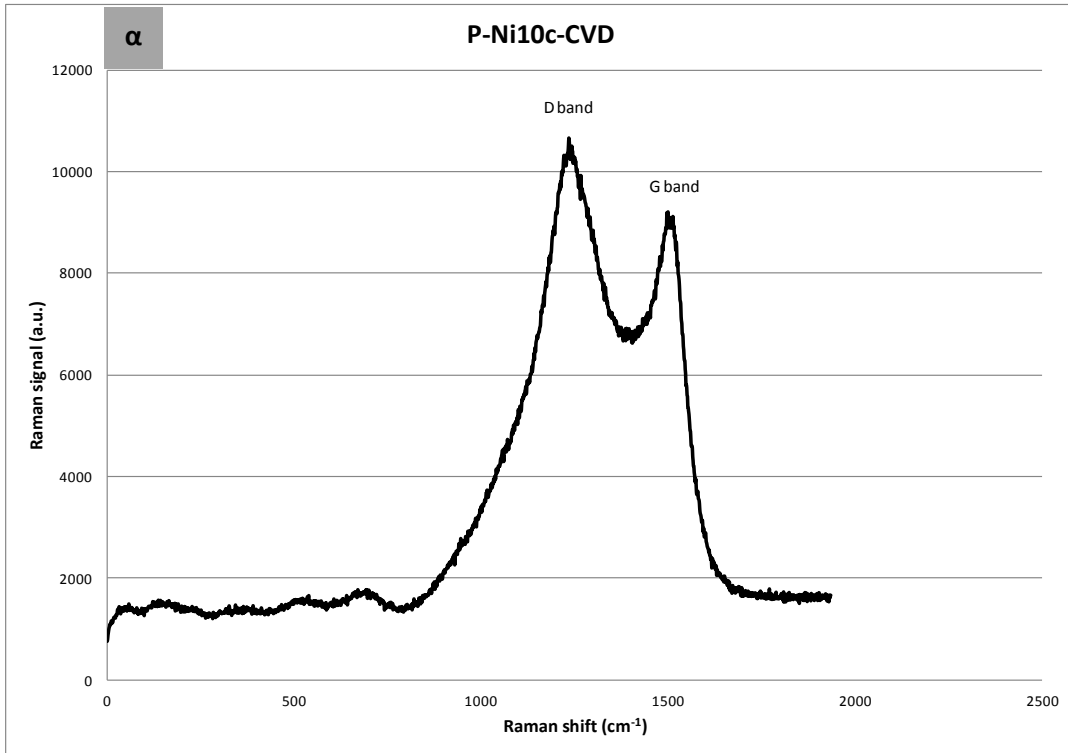
β2. P-Ni50c

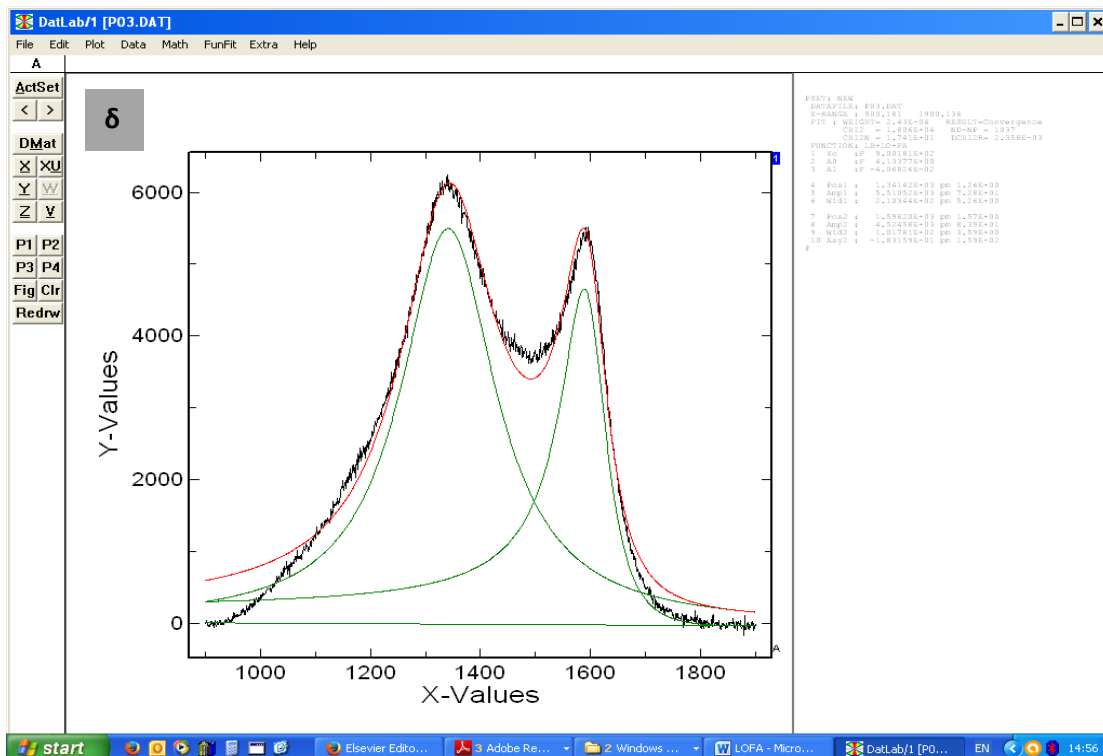
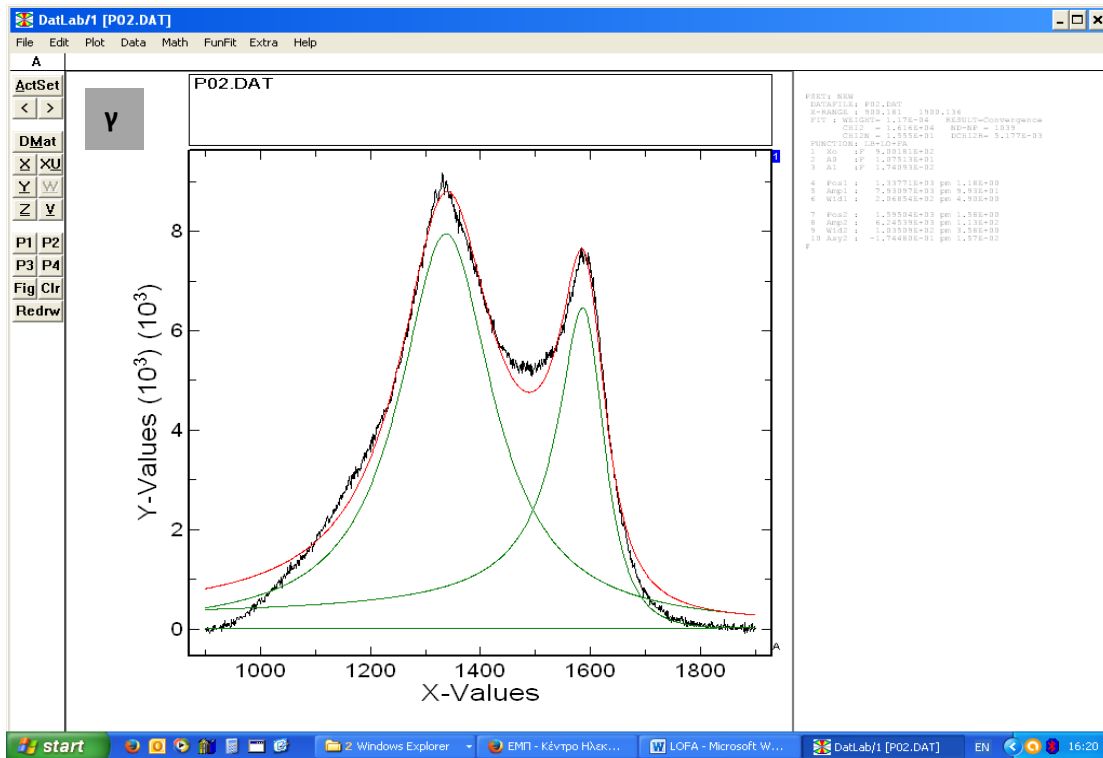


Σχήμα 10.4/10. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας P-Ni50c) και β: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη

γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα).

γ1. P-Ni10c-CVD



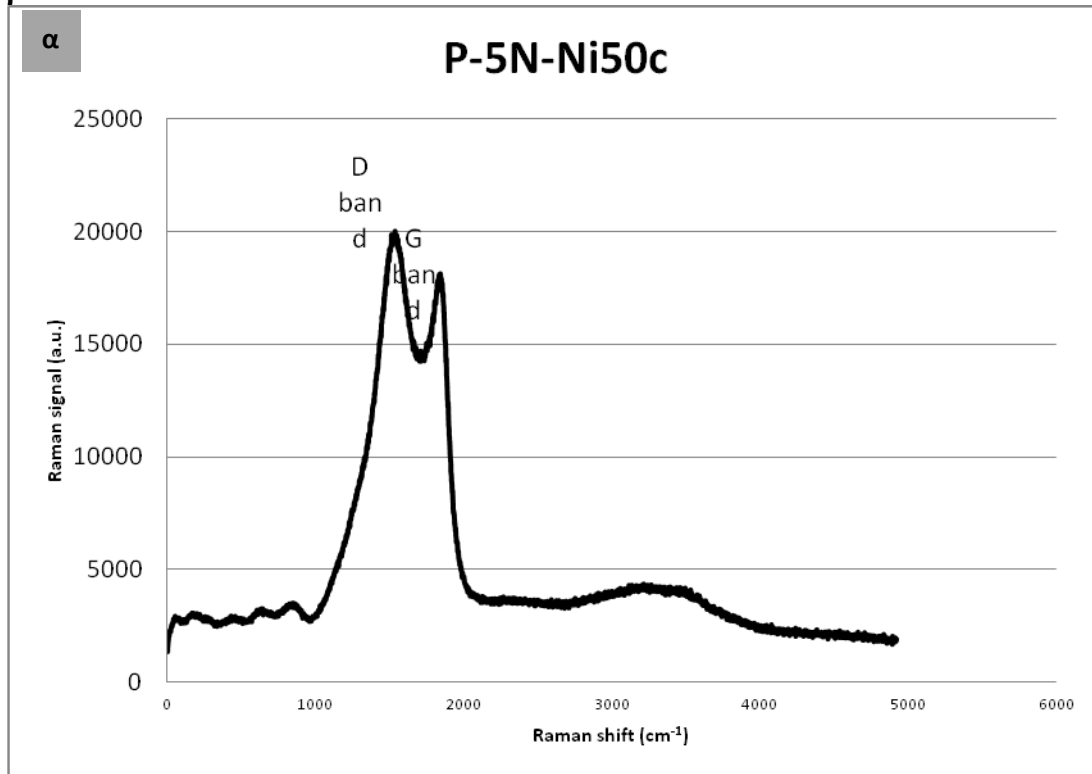


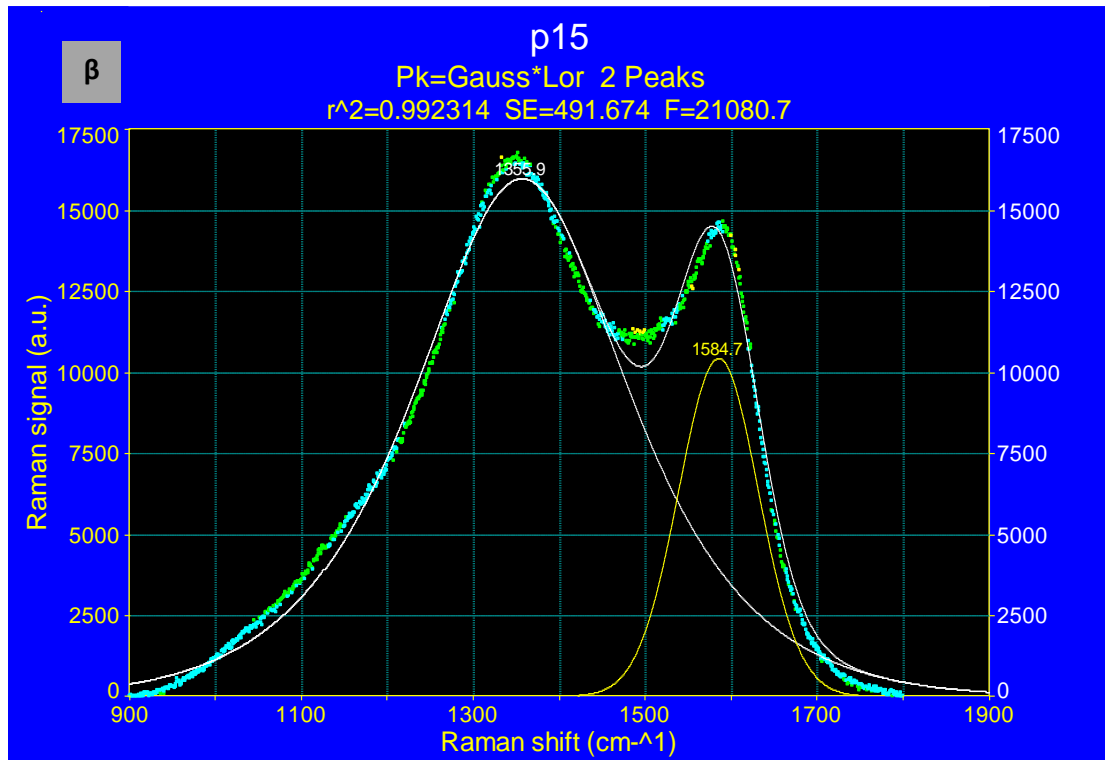
Σχήμα 10.4/11. Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, μετά από CVD (κωδικός ίνας P-Ni10c-CVD): α: φάσμα σε μία περιοχή της ίνας άνθρακα και β: σε μια διαφορετική περιοχή της ίνας άνθρακα, γ: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα) και δ: προσαρμογή με Lorentzian και Fano.

(Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

Υποομάδα II/2 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε στενό πεδίο δυναμικού)

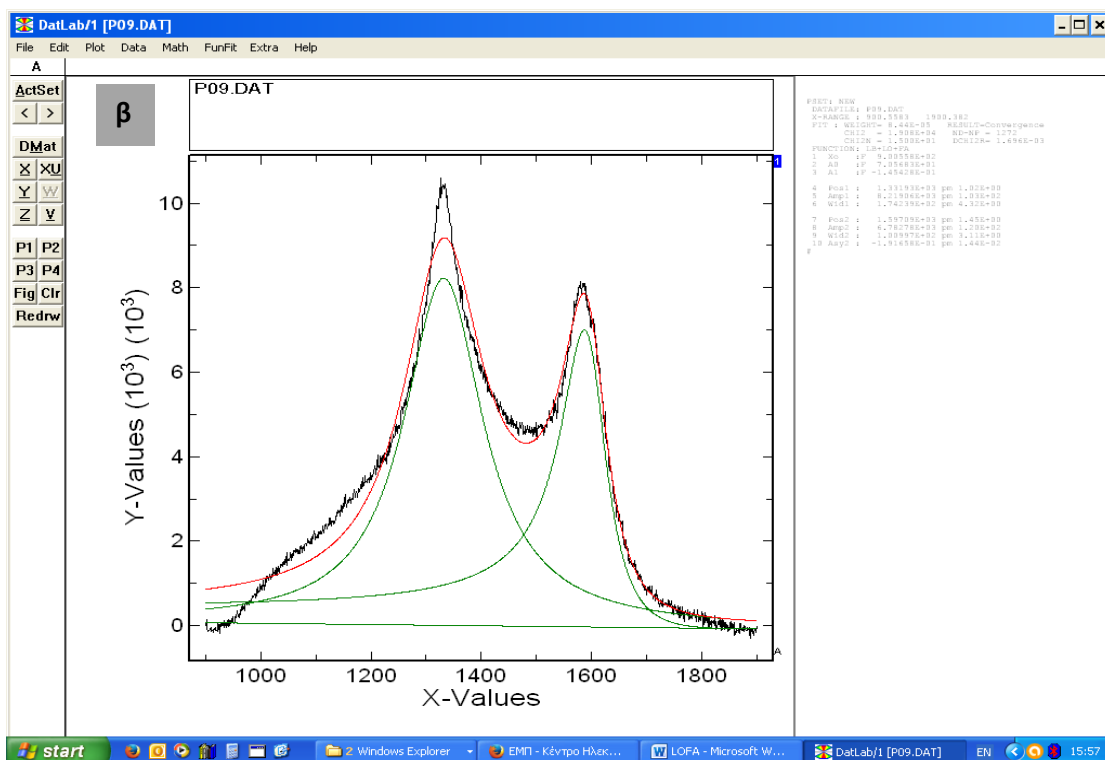
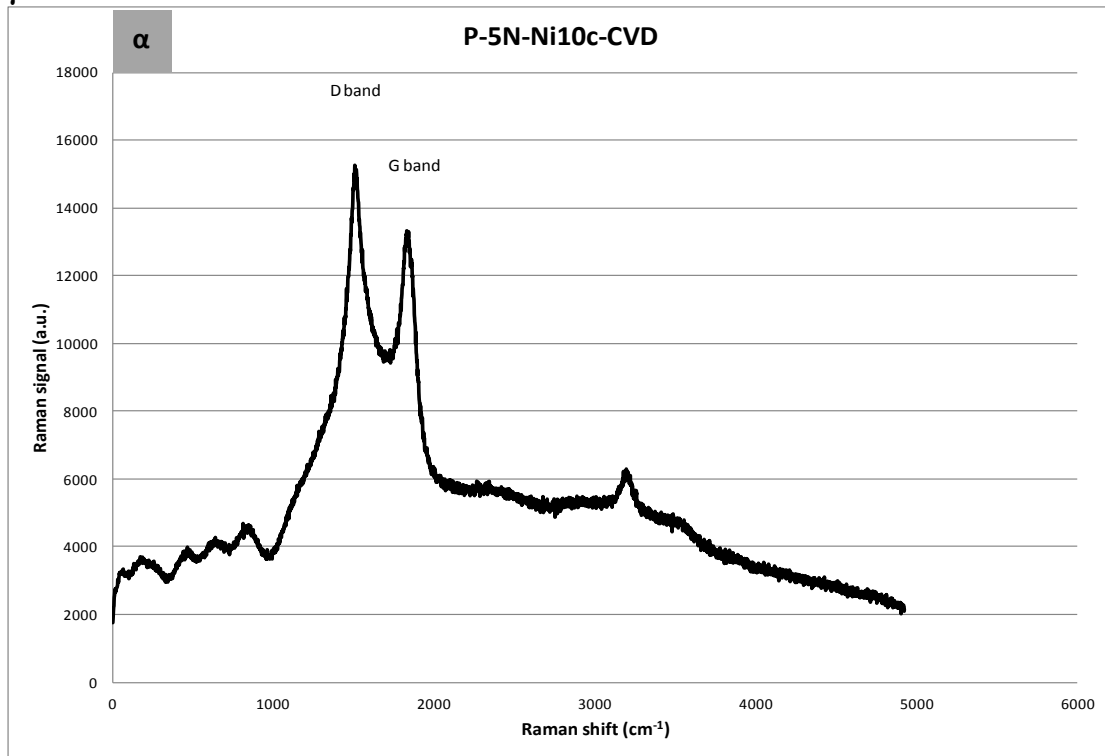
β2. P-5N-Ni50c





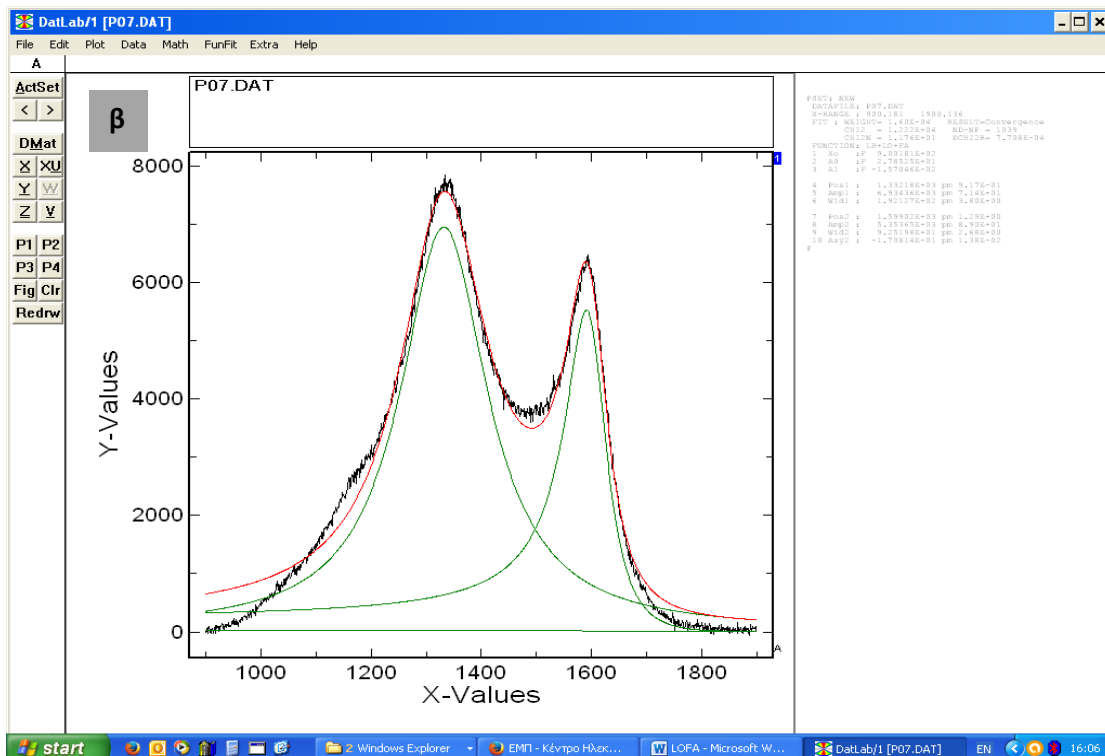
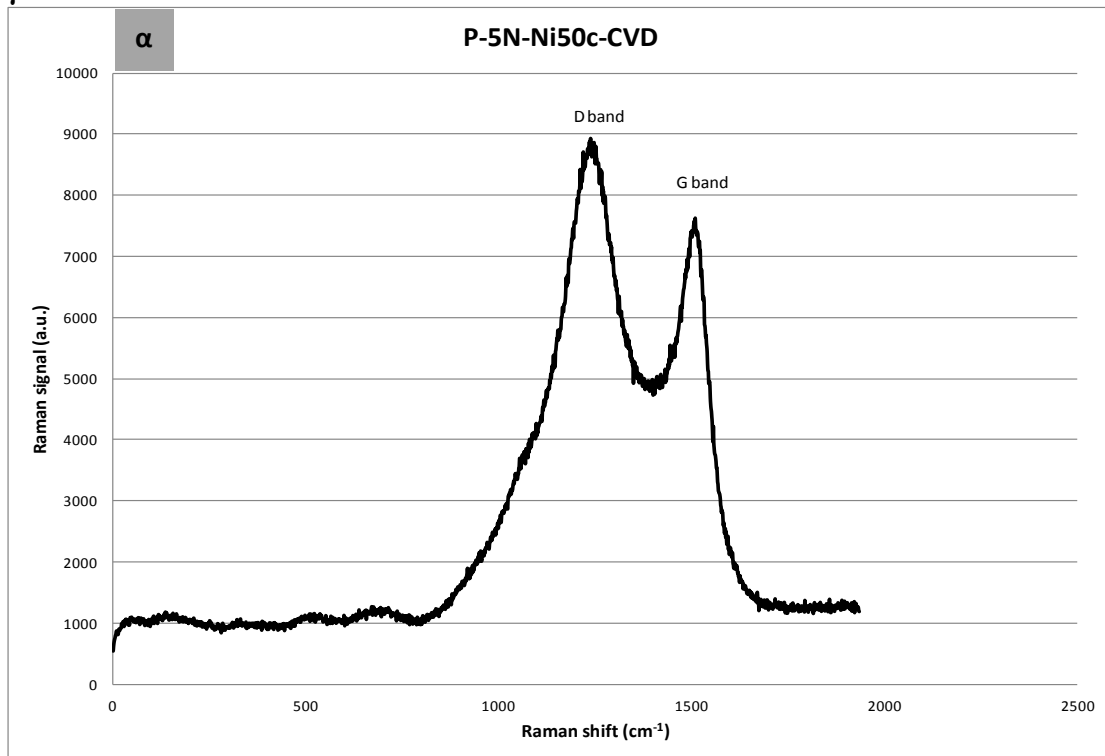
Σχήμα 10.4/12. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε στενό πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας P-5N-Ni50c) και β: προσαρμογή με Lorentzian. (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

γ1. P-5N-Ni10c-CVD



Σχήμα 10.4/13. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε στενό πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, μετά από CVD (κωδικός ίνας P-5N-Ni10c-CVD) και β: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση

κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)
γ2. P-5N-Ni50c-CVD

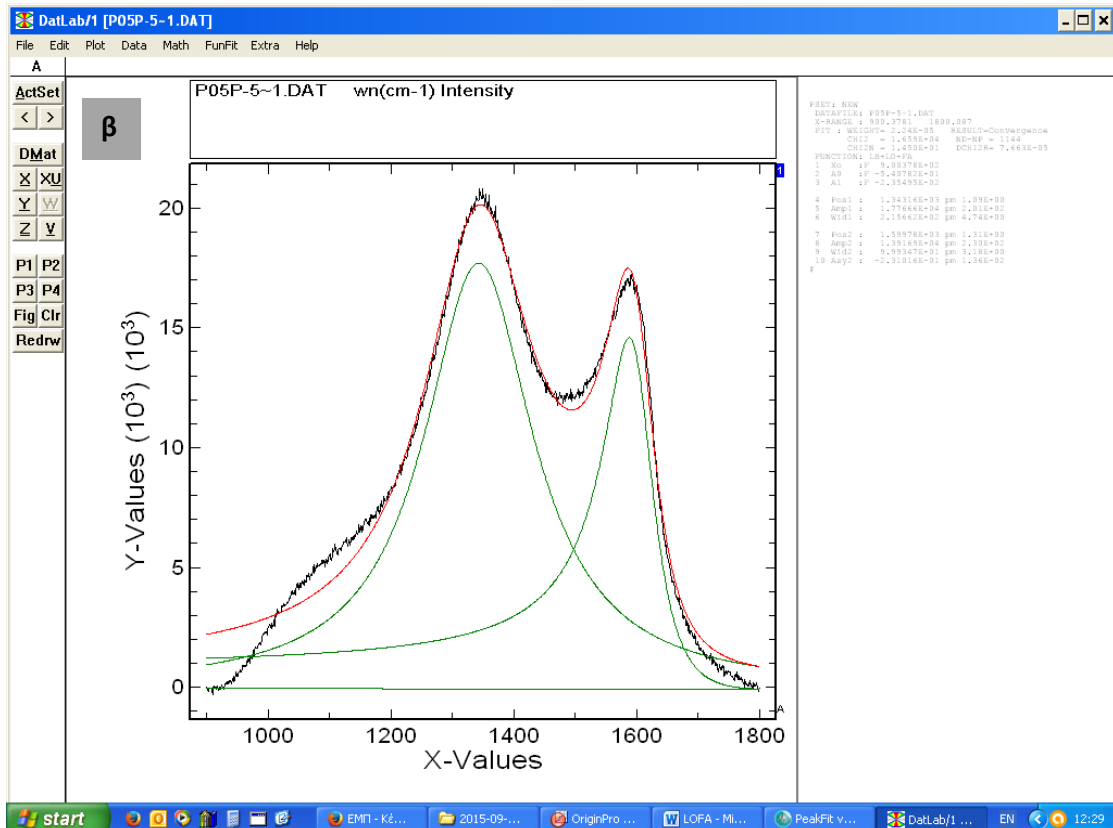
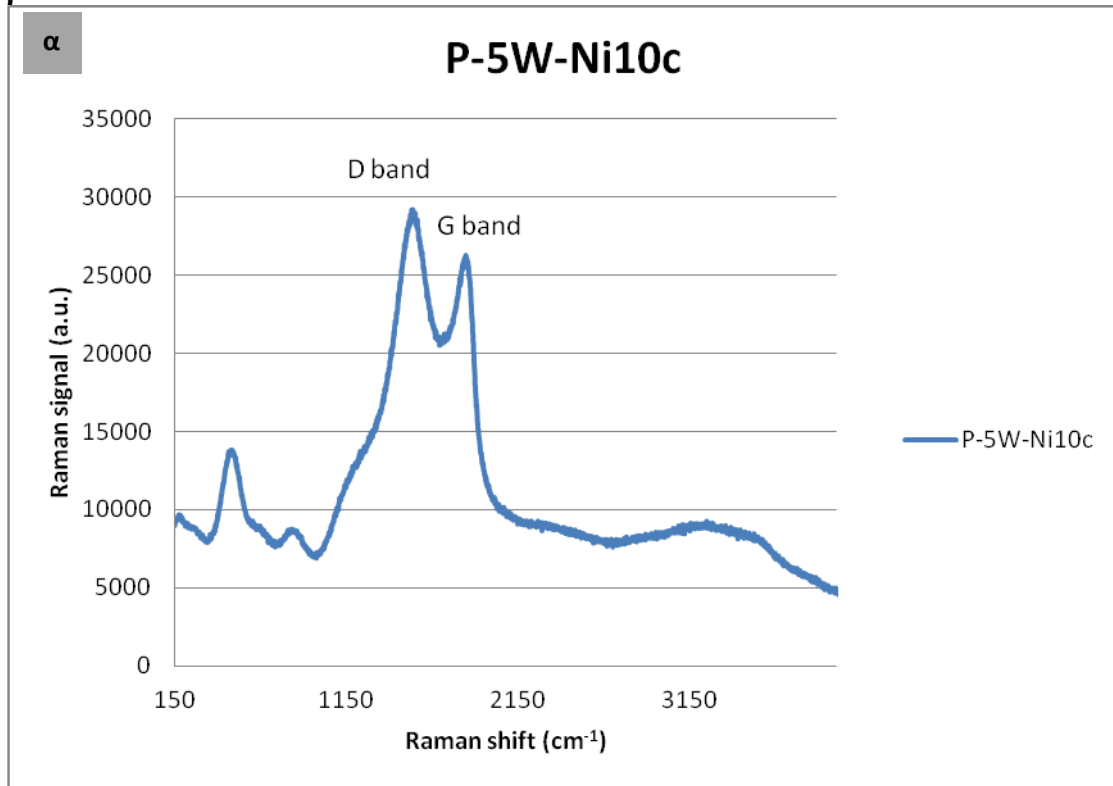


Σχήμα 10.4/14. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε στενό πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους, μετά από CVD (κωδικός ίνας P-5N-Ni10c-CVD) και β: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση

κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα).

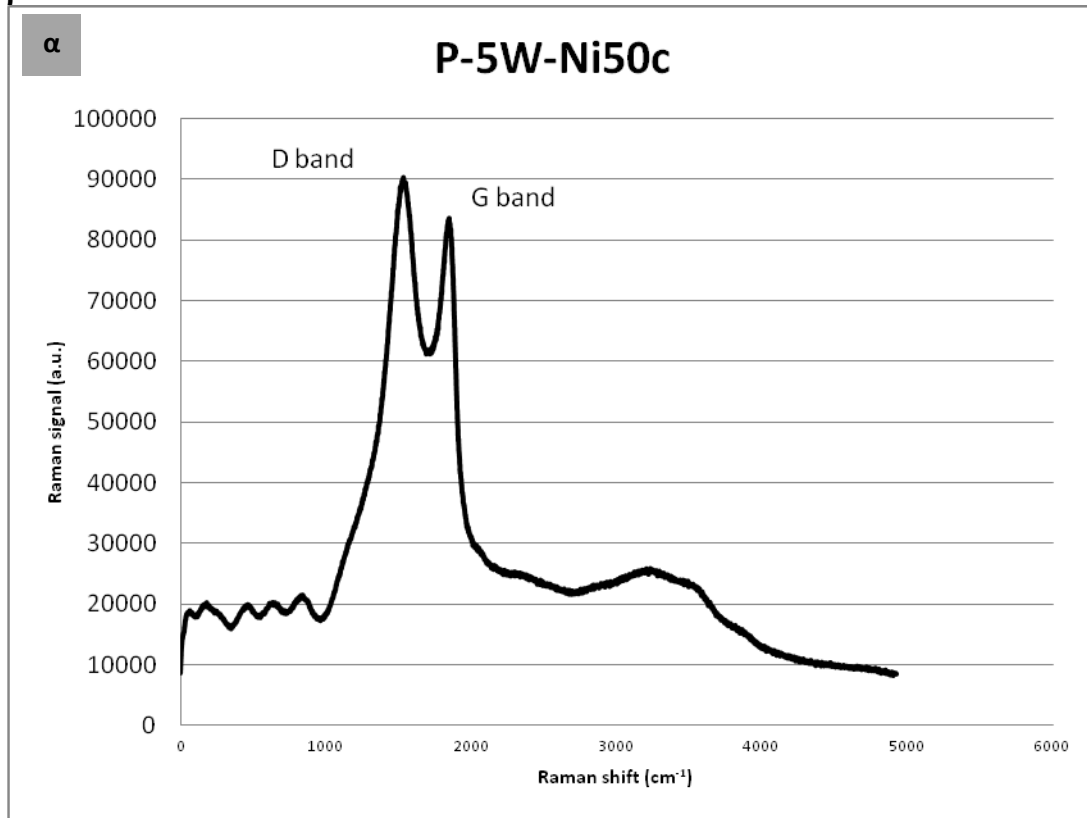
Υποομάδα II/3 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ευρύ πεδίο δυναμικού)

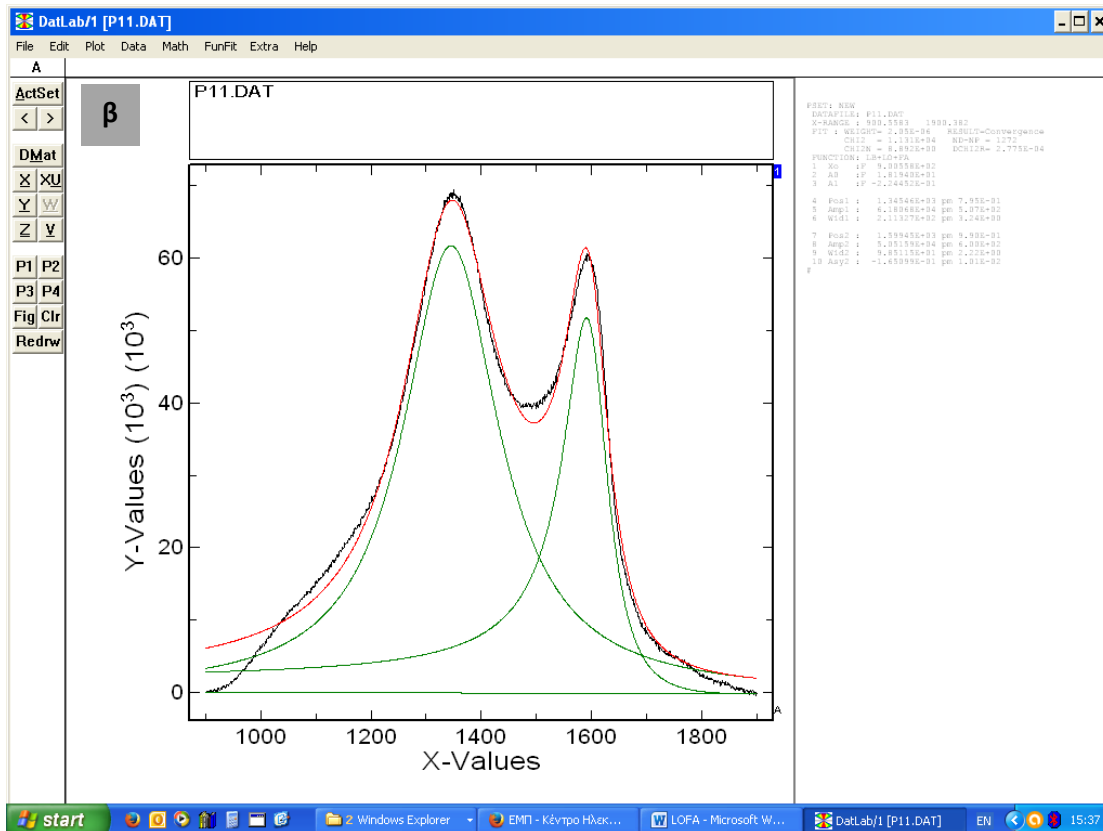
β1. P-5W-Ni10c



Σχήμα 10.4/15. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε ευρύ πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας P-5W-Ni10c) και β: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα).

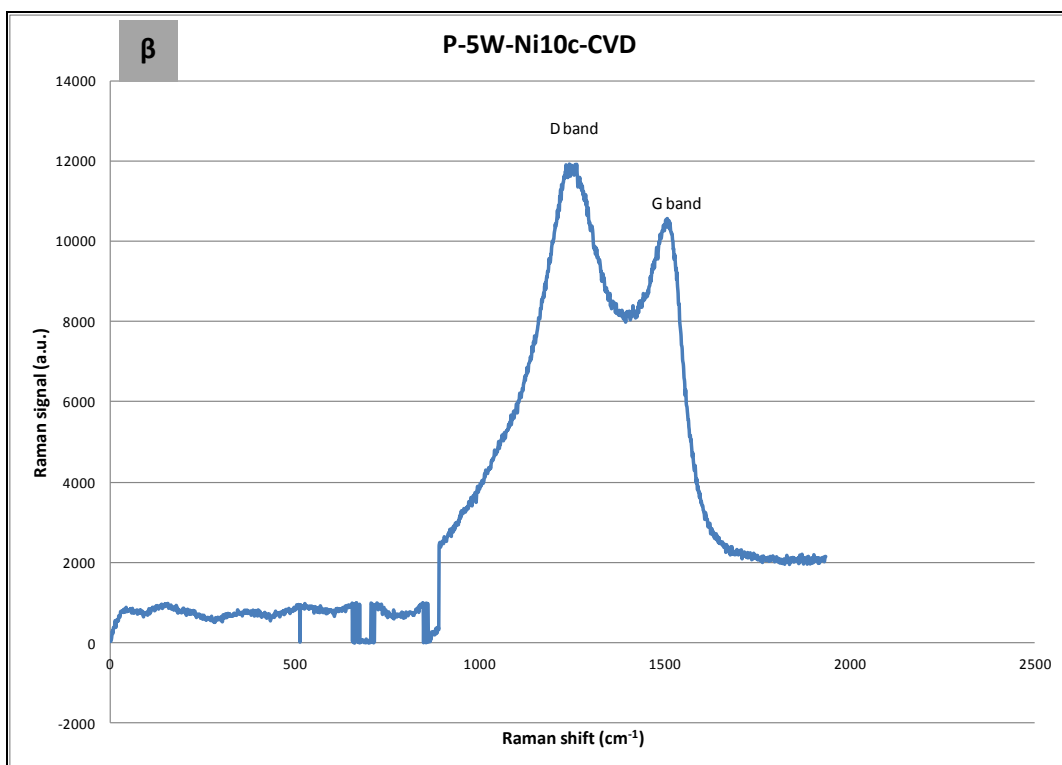
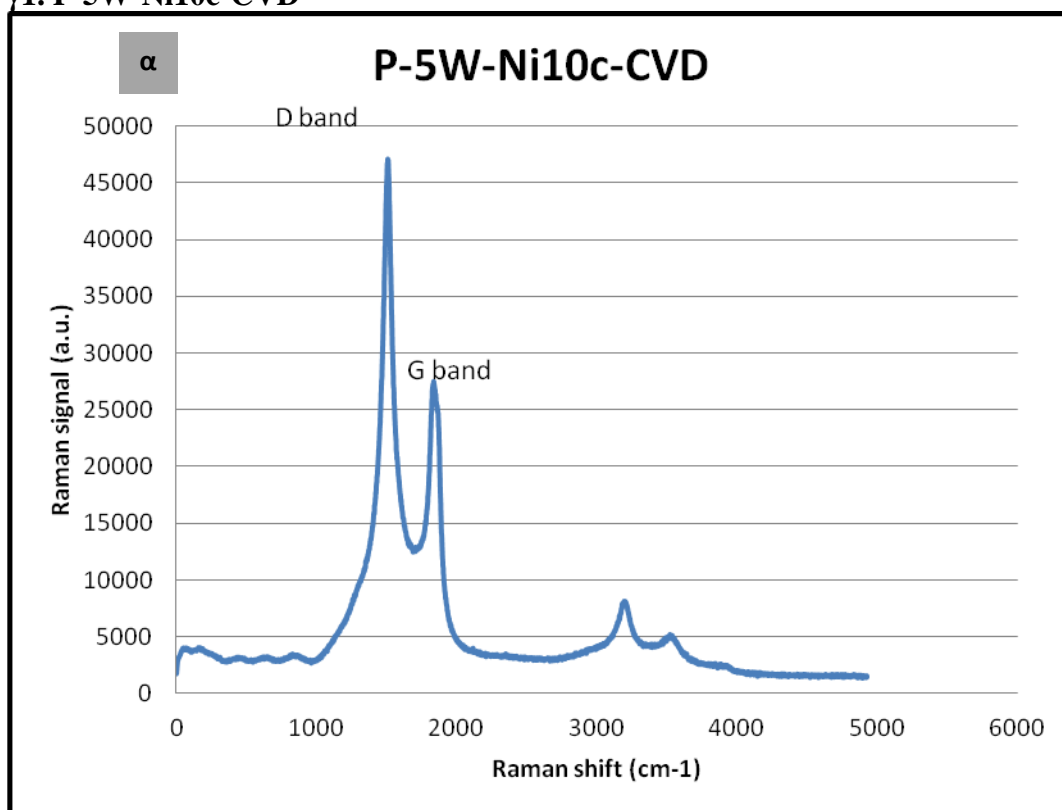
β2. P-5W-Ni50c

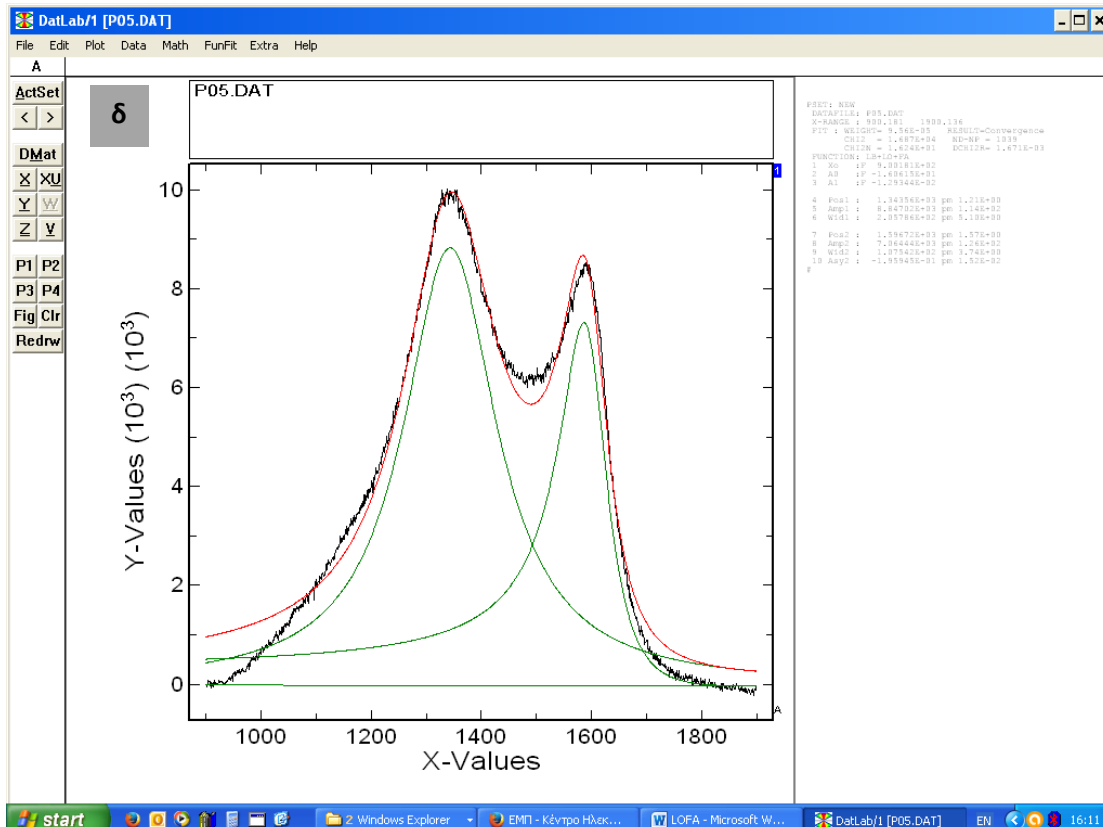
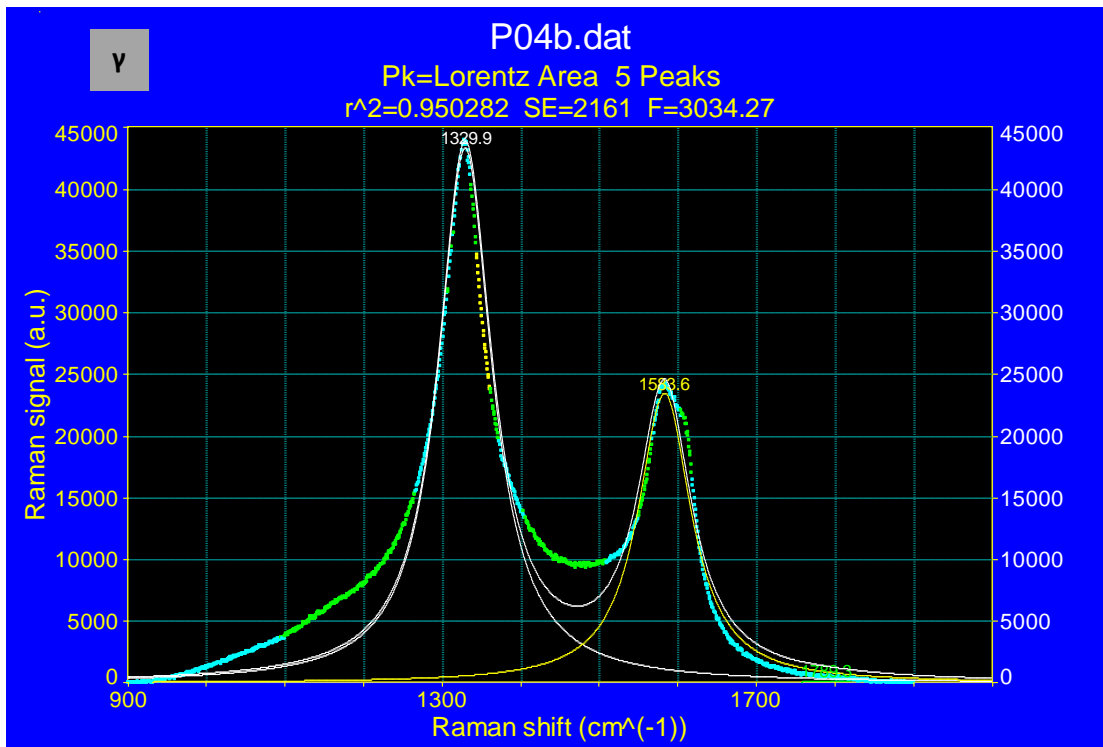




Σχήμα 10.4/16. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε ευρύ πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 50 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας P-5W-Ni50c) και β: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα)

γ1. P-5W-Ni10c-CVD



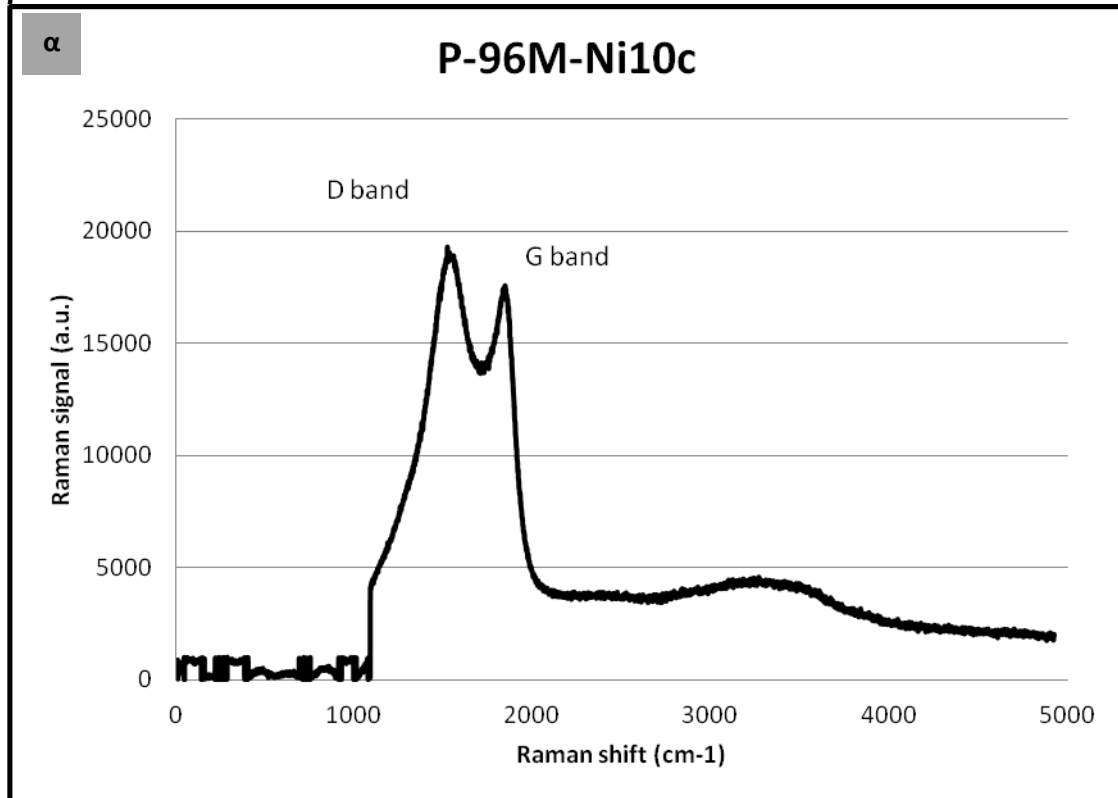


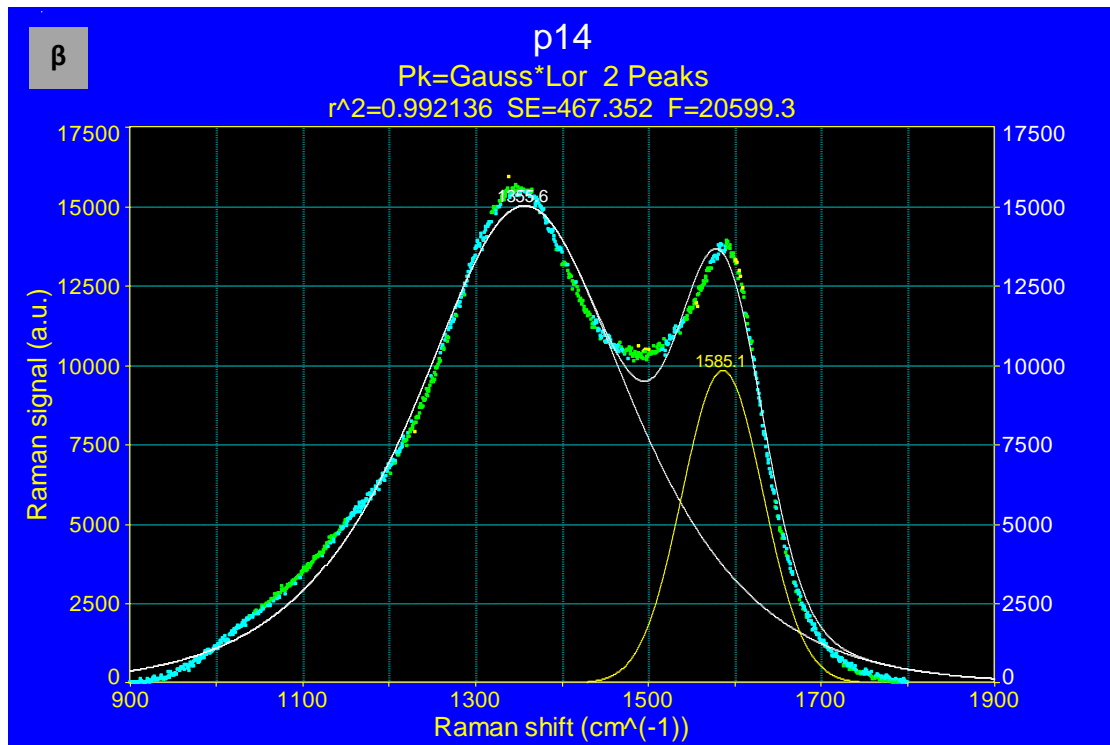
Σχήμα 10.4/17. Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε ευρύ πεδίο δυναμικού και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού $-1\text{ V} \rightarrow +0.5\text{ V} \rightarrow -1\text{ V}$ με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, μετά από CVD (κωδικός ίνας P-5W-Ni10c-CVD): α: φάσμα σε μία περιοχή της ίνας άνθρακα και β: σε μια διαφορετική περιοχή της ίνας άνθρακα, γ: προσαρμογή με Lorentzian * Gauss (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση

κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα) και δ: προσαρμογή με Lorentzian και Fano. (Μαύρη γραμμή: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, πράσινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, κόκκινη γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα).

Υποομάδα II/4 (πυρολυμένες και οξειδωμένες σε ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού)

β1. P-96M-Ni10c





Σχήμα 10.4/18. α: Φάσμα Raman πυρολυμένης ίνας άνθρακα μετά από ηλεκτροχημική επεξεργασία σε ενδιάμεσο πεδίο δυναμικού, με πυκνό θειικό οξύ 96%, και ηλεκτροαπόθεση νικελίου στο πεδίο δυναμικού - 1 V → + 0.5 V → - 1 V με ταχύτητα 10 mV/s για 50 κύκλους, χωρίς CVD (κωδικός ίνας P-96M-Ni10c) και β: προσαρμογή με Lorentzian. * Gauss (Σημεία: αρχικά λαμβανόμενο φάσμα, λευκή και κίτρινη γραμμή: διάκριση κορυφών μετά από αποσυνέλιξη του αρχικού, λευκή γραμμή: συνολική καμπύλη των κορυφών αποσυνέλιξης που εκφράζει τη σύγκλιση στο αρχικό φάσμα).

Λιεύθυνση:

Εθνικής Αντιστάσεως 29
Ν. Χαλκηδόνα, 143 43
Αττική

Στοιχεία Επικοινωνίας:

Τηλέφωνο: (+30) 210 77 16607
(+30) 694 463 7267
E-mail: pisania82@yahoo.gr

Πιζάνια Μαρκέλλα

Προσωπικές πληροφορίες:

- Ημερομηνία γέννησης: 27/8/1982
- Τόπος γέννησης: Χολαργός – Αθήνα
- Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμη, μητέρα ενός τέκνου
- Μέλος του Τ.Ε.Ε. με αριθμό μητρώου 106639 από 21/03/2006 και μέλος του Π.Σ.Χ.Μ. από το 2007.

Σπουδές:

- Απολυτήριο με βαθμό 19,1 / 20 από το Ενιαίο Πειραματικό Λύκειο Αγ. Αναργύρων (Ιούνιος 2000).
- Εισαγωγή στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ με σειρά επιτυχίας 18η και βαθμό πρόσβασης 19,2/20 (Οκτώβριος 2000).
- Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π. με βαθμό 7,41/10 (Οκτώβριος 2005).
- Διπλωματική εργασία στον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Ι. Σμιτζή του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών με θέμα «*Σύνθεση και Χαρακτηρισμός της Πολυδιμεθυλοσιλοζάνης*», με βαθμό 10/10 (Σεπτέμβριος 2005).
- Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (Μ.Δ.Ε.) στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του Ε.Μ.Π. με βαθμό 8,86/10 (Ιούλιος 2007).
- Μεταπτυχιακή εργασία στον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Ι. Σμιτζή του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών με θέμα «*Οξειδωτική Επεξεργασία Ομοπολυμερών Ακρυλικών Ινών*», με βαθμό 10/10 (Ιούλιος 2007).
- Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής με τίτλο «*Κατασκευή – Ιδιότητες – Κατευθύνσεις Εφαρμογών Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα – Νανοσωλήνων Άνθρακα – Άμορφου Άνθρακα*» στον Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών - στο γνωστικό αντικείμενο των Συνθέτων Υλικών (Νοέμβριος 2007 - σήμερα).

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά:

- George Kallergis, Markella Pisania, Johannis Simitzis, “*Manufacture and characterization of heat resistant and insulating new composites based on novolac resin – carbon fibers – perlite*”, Macromolecular Symposia, Wiley, 2013, Vol. 331-332, p. 137-143 (DOI: 10.1002/masy.201300073).

Ανακοινώσεις σε Συνέδρια:

1. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο «*Ηλεκτροχημική απόθεση νικελίου πάνω σε ηλεκτροχημικά οξειδωμένες ή μη ίνες άνθρακα ως προδρόμων υλικών για εναπόθεση νανοδομημένου άνθρακα με CVD*», στο 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23-25 Μαΐου 2013.
2. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “ *Electrochemical Modification of Carbon Fibers (CF), Deposition of Nickel and Chemical Vapour Deposition to Develop Carbon Nanostructures on the CF* ”, στο Διεθνές Συνέδριο “3rd International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials” (HYMA 2013), Sorrento, Italy, 3 – 7 Μαρτίου 2013.
3. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*Manufacture and characterization of heat resistant and insulating new composites based on novolac resin – carbon fibers – perlite*”, στο 9^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών (9th Hellenic Polymer Society Conference), Θεσσαλονίκη, 29 Νοεμβρίου – 1 Δεκεμβρίου 2012.
4. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*Manufacture, pyrolysis and impregnation of novolac resin – carbon fibers – carbon nanotubes composites as preliminary steps for the production of C/C-composites*”, στο 9^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών (9th Hellenic Polymer Society Conference), Θεσσαλονίκη, 29 Νοεμβρίου – 1 Δεκεμβρίου 2012.
5. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο «*Κατασκευή – μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα*», στο 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαΐου 2011.
6. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*COMPOSITE MATERIALS BASED ON NOVOLAC RESIN, CARBON NANOTUBES AND ORGANIC BIOMASS AS PRECURSORS FOR CARBONACEOUS MATERIALS* ”, στο 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών (8th Hellenic Polymer Society Symposium), Κρήτη, 24-29 Οκτωβρίου 2010.
7. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*STRUCTURAL CHANGES OF POLY(ETHYLENE TEREPHALATE) DURING PYROLYSIS AT LOW TEMPERATURES*”, στο 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών (8th Hellenic Polymer Society Symposium), Κρήτη, 24-29 Οκτωβρίου 2010.
8. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*MANUFACTURE OF COMPOSITE MATERIALS OF NOVOLAC RESIN - CARBON FIBRES - CARBON NANOTUBES AND THEIR MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES*”, στο 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών (8th Hellenic Polymer Society Symposium), Κρήτη, 24-29 Οκτωβρίου 2010.
9. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*Functionalized Carbon Nanotubes as Carbonaceous Electrode Materials*”, στο Διεθνές Συνέδριο “*Frontiers in Polymer Science- International Symposium Celebrating the 50th Anniversary of the Journal Polymer*”, Mainz, Γερμανία, 7- 9 Ιουνίου 2009.

10. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*Dynamic Mechanical and Tensile Properties of Thermally Oxidized Homopolymer PAN Fibers*”, στο 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, Ιωάννινα, 28 Σεπτεμβρίου – 1 Οκτωβρίου 2008.
11. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο “*Oxidative thermal treatment of polyacrylonitrile fibers and investigation of the chemical reactions progress by FTIR spectroscopy*”, στο Διεθνές Επιστημονικό Συνέδριο “20th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization- ISPAC 2007”, Κρήτη, 30 Σεπτεμβρίου – 3 Οκτωβρίου 2007.
12. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο «*Θερμοξειδωτική προεπεξεργασία και πυρόλυση ινών πολυακρυλονιτριλίου προς παραγωγή πυροπολυμερών*», με προφορική ομιλία στο 6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 31 Μαΐου – 2 Ιουνίου 2007.
13. Παρουσίαση της εργασίας με τίτλο «*Υδρόλυση και πολυμερισμός του διχλωροδιμεθυλοσιλανίου για την σύνθεση βουλκανισμένης πολυδιμεθυλοσιλοζάνης*», στο XXII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης των Υλικών, Πάτρα, 24-27 Σεπτεμβρίου 2006.

Διακρίσεις / Βραβεία:

- Υποτροφία από το Κληροδότημα Μιχαήλ και Ευγενίας Λαμπρινού για τους καλύτερους σε επίδοση στα μαθήματα μεταπτυχιακούς φοιτητές σε Διατμηματικά Προγράμματα του Ε.Μ.Π. για το ακαδημαϊκό έτος 2005 – 2006.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2006 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών για δημοσίευση εργασιών σε έγκριτο Επιστημονικό Περιοδικό ή σε Πρακτικά Επιστημονικού Συνεδρίου με σύστημα κριτών για προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές των Σχολών Ε.Μ.Π.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2007 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2008 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2009 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2010 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2011 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2012 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών.
- Θωμαΐδειο Βραβείο Έτους 2013 για την Πρόοδο Επιστημών και Τεχνών.

Εκπαιδευτική εμπειρία:

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π.:

A. Συμμετοχή στην προετοιμασία, διεξαγωγή και εξέταση των εργαστηριακών ασκήσεων:

1. Του μαθήματος «*Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών*» του 7^{ου} εξαμήνου της Σχολής Χημικών Μηχανικών κατά το ακαδημαϊκό έτος 2009 - 2010, 2010 - 2011, 2011 - 2012, 2012 - 2013 (Σύνολο εξαμήνων: 4).

2. Του μαθήματος «**Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά**» του 8^{ου} εξαμήνου της Σχολής Χημικών Μηχανικών κατά τα ακαδημαϊκό έτος 2008 – 2009, 2009 – 2010, 2010 – 2011, 2011 – 2012, 2012 – 2013 (Σύνολο εξαμήνων: 5).
3. Του μαθήματος «**Φυσικοχημεία ΙΙΙ (Χημική Κινητική – Ηλεκτροχημεία)**» του 4^{ου} εξαμήνου της Σχολής Χημικών Μηχανικών κατά το ακαδημαϊκό έτος 2010 – 2011, 2012 – 2013, 2013 – 2014 (Σύνολο εξαμήνων: 3).

B. Συνεπικουρία στην εκπόνηση των Διπλωματικών Εργασιών των φοιτητών της Σχολής Χημικών Μηχανικών:

1. Ανοικτομάτη Ελένη (2010): «*Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης θερμοπλαστικών σε ημιβιομηχανική κλίμακα για ενεργειακή αξιοποίηση αστικών απορριμμάτων*». Επιβλέπων: Ιωάννης Σμιτζής, Καθηγητής ΕΜΠ.
2. Ευαγγελόπουλος Παναγιώτης (2012): «*Σύνθετα υλικά ρητίνης νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα: κατασκευή, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες*». Επιβλέπων: Λουκάς Ζουμπουλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ.
3. Τσαγκαράκης Γιώργος (2013): «*Σύνθετα υλικά εμπορικού πολυεστέρα – ινών άνθρακα – μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου: κατασκευή, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες*». Επιβλέπων: Λουκάς Ζουμπουλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ.
4. Ηλίας Ευάγγελος (2013): «*Σύνθεση ακόρεστου πολυεστέρα βάσεως φουμαρικού οξέως και μελέτη αναπυρικών ιδιοτήτων*». Επιβλέπων: Λουκάς Ζουμπουλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ.
5. Σεμιτέκολος Διονύσιος (2015-σήμερα): «*Κατασκευή και μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών νεολάκης με ίνες άνθρακα και νανοσωλήνες άνθρακα ως προδρόμων υλικών για σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα*». Επιβλέπων: Λουκάς Ζουμπουλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ.

Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του Ε.Μ.Π.:

A. Συμμετοχή στην προετοιμασία, διεξαγωγή και εξέταση των εργαστηριακών ασκήσεων:

1. Του μαθήματος «**Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών**» του Α' τετραμήνου του Δ.Π.Μ.Σ. «**Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών**» του Ε.Μ.Π. κατά το ακαδημαϊκό έτος 2009 – 2010, 2010 – 2011, 2011 – 2012, 2012 – 2013 (Σύνολο εξαμήνων: 4).
2. Του μαθήματος «**Προχωρημένες Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών**» του Β' τετραμήνου του Δ.Π.Μ.Σ. «**Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών**» του Ε.Μ.Π. κατά τα ακαδημαϊκό έτος 2008 – 2009, 2009 – 2010, 2010 – 2011, 2011 – 2012, 2012 – 2013, 2013 – 2014 (Σύνολο εξαμήνων: 6).

B. Συνεπικουρία στην εκπόνηση των Μεταπτυχιακών Εργασιών των φοιτητών του Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»:

1. Γεώργιος Καλλέργης (2012): «*Κατασκευή Συνθέτων Θερμοανθεκτικών Υλικών από Μήτρα*

Ρητίνη Φαινόλης – Φορμαλδεΐδης με Μέσον Ενίσχυσης Ίνες Άνθρακα και Περίληψη – Προσδιορισμός Μηχανικών Ιδιοτήτων και Συντελεστή Θερμικής Αγωγιμότητας των Υλικών».

Επιβλέπων: Ιωάννης Σμιτζής, Καθηγητής ΕΜΠ.

ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ ΕΝΗΛΙΚΩΝ:

- **Οκτώβριος 2008 - Φεβρουάριος 2009:** Διδασκαλία του μαθήματος «Τεχνολογία Υλικών» Α' εξαμήνου, στην ειδικότητα «Τεχνικός Αερίων Καυσίμων», στο δημόσιο Ι.Ε.Κ. Χαλανδρίου.
- **Δεκέμβριος 2008:** Συμμετοχή στις εξετάσεις πιστοποίησης του Ο.Ε.Ε.Κ. ως επιτηρήτρια.
- **Φεβρουάριος 2009 - Ιούνιος 2009:** Διδασκαλία του μαθήματος «Τεχνολογία Υλικών» Β' εξαμήνου, στην ειδικότητα «Κομμοτής – Τεχνικός Περιποίησης Κόμης », στο δημόσιο Ι.Ε.Κ. Αγ. Αναργύρων.
- **Οκτώβριος 2009 - Φεβρουάριος 2010:** Διδασκαλία του μαθήματος «Τεχνολογία Υλικών» Γ' εξαμήνου, στην ειδικότητα «Κομμοτής – Τεχνικός Περιποίησης Κόμης », στο δημόσιο Ι.Ε.Κ. Αγ. Αναργύρων.

Εργασιακή εμπειρία:

- **Ιούλιος 2004 - Σεπτέμβριος 2004:** Δίμηνη πρακτική άσκηση στο Τμήμα Βιομηχανιών στη Διεύθυνση Ε.Α.Ρ.Θ., της Γενικής Διεύθυνσης Περιβάλλοντος του Υ.Π.Ε.ΧΩ.ΔΕ.
- **Απρίλιος 2005:** Συμμετοχή στην ερευνητική ομάδα που εκτελεί το Ερευνητικό Πρόγραμμα του Ε.Μ.Π. «Ανάπτυξη και εφαρμογή συστήματος ποιοτικού ελέγχου σε πρατήρια υγρών καυσίμων» του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.
- **Απρίλιος 2006:** Συμμετοχή στην ερευνητική ομάδα που εκτελεί το Ερευνητικό Πρόγραμμα του Ε.Μ.Π. «Ανάπτυξη και εφαρμογή συστήματος ποιοτικού ελέγχου σε πρατήρια υγρών καυσίμων» του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.
- **Οκτώβριος 2006 - Ιούλιος 2008:** Πέντε διαδοχικές συμβάσεις ανάθεσης έργου για το έργο «Αναμόρφωση Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», η τελευταία από τις οποίες (από 01/04/2008 έως 31/07/2008) αφορά στην εκτέλεση εργαστηριακών ασκήσεων του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών».
- **Αύγουστος 2008 - Οκτώβριος 2008:** Τρίμηνη σύμβαση έργου για το Ερευνητικό Πρόγραμμα “I-STONE: Re-engineering of natural stone production chain thought knowledge based processes, eco-innovation and new organisational paradigms” με αντικείμενο «Χημικές μελέτες – έρευνες & διαχείριση ερευνητικού προγράμματος». Το πρόγραμμα υλοποιήθηκε στα πλαίσια του 6ου Προγράμματος Πλαίσιο της Ε.Ε για την Έρευνα και την Τεχνολογική Ανάπτυξη 2002-2006 (FP6).
- **Δεκέμβριος 2009 – Αύγουστος 2010:** Συμμετοχή ως ερευνήτρια στο Πρόγραμμα Ενίσχυσης Βασικής Έρευνας (ΠΙΕΒΕ 2009) με τίτλο «Ανθρακούχα μορφοποιημένα υλικά με ή χωρίς

νανοσωλήνες άνθρακα και χημική τροποποίησή τους (σύνθεση- χαρακτηρισμός- ιδιότητες)» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

- **Σεπτέμβριος 2010 – σήμερα:** Ερευνητικό Έργο με τίτλο «Κατασκευή – Ιδιότητες – Κατευθύνσεις Εφαρμογών Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα – Νανοσωλήνων Άνθρακα – Άμορφου Άνθρακα» με κωδικό 68/1075 που υλοποιείται στο πλαίσιο της πράξης «Ηράκλειτος II- Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από Εθνικούς πόρους.
- **Νοέμβριος 2012 – σήμερα:** Συμμετοχή στην συγγραφή προτάσεων για συγχρηματοδοτούμενα ερευνητικά έργα της Ε.Ε.

Δεξιότητες πληροφορικής:

- Άριστη γνώση Η/Υ, Διαδικτύου (Internet) και ηλεκτρονικών εφαρμογών Windows, MS Office, Fortran 90, MathCAD 2001.

Γλωσσομάθεια:

Αγγλικά: άριστη γνώση (επίπεδο C2)

- Certificate of Proficiency in English - University of Cambridge (June 1998).
- Certificate of Proficiency in English - University of Michigan (March 1999).

Γαλλικά: πολύ καλή γνώση (επίπεδο C1)

- Diplôme d'Études en Langue Française D.E.L.F. 2nd Degré (A5, A6) (1998).

Γερμανικά: άριστη γνώση (επίπεδο C2)

- Kleines Deutsches Sprachdiplom- Goethe-Institut (Μάιος 2005).

Ασχολίες – Ενδιαφέροντα:

Χορός, Yoga, Μουσική, Ταξίδια.