



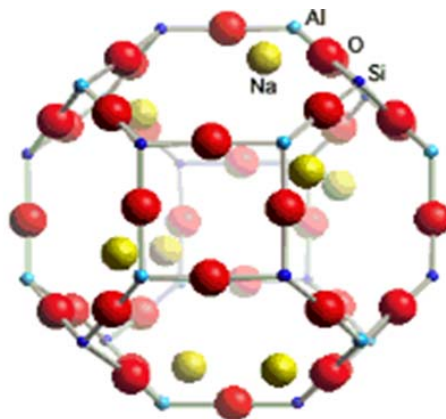
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ



Αδαμαντία Λάζου

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2017

Αυτή η σελίδα είναι σκόπιμα λευκή



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

Αδαμαντία Λάζου

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις/...../ 2017

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής (Υπογραφή)

Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια (Υπογραφή)

Ταξιάρχου Μαρία, Επικ. Καθηγήτρια (Υπογραφή)

Αθήνα, Ιούλιος 2017

Ευχαριστίες:

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου κατά τη χρονική περίοδο Οκτώβρης 2016 – Ιούνιος 2017.

Επιβλέπων ήταν ο Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας, ενώ στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή συμμετείχαν επιπλέον η Καθηγήτρια Αθηνά Τσετσέκου και η Επίκουρος Καθηγήτρια Μαρία Ταξιάρχου, όλοι μέλη ΔΕΠ της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Για την πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας καταλυτική ήταν η συμβολή ορισμένων ανθρώπων.

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου Δρ. Δ. Πάνια για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση της εργασίας μου, για τις πολύτιμες συμβουλές του αλλά και συνολικότερα για την έμπνευση που μου προκάλεσε απέναντι στο επιστημονικό μας αντικείμενο.

Έπειτα θέλω να ευχαριστήσω τους καθηγητές της σχολής Δρ. Α. Ξενίδη, Δρ. Σ. Αγατζίνη, Δρ. Κ. Τσακαλάκη, Δρ. Ν. Παπασιώπη για τη συμβολή τους και τον πολύτιμο ρόλο που έχουν στην Σχολή των Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών, για την έγνοια που έχουν να μας διδάξουν με όσες περισσότερες γνώσεις μπορούν και για το ενδιαφέρον που μου καλλιέργησαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω την τριμελή εξεταστική επιτροπή για την κατανόηση τους και την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Οφείλω να εκφράσω θερμές ευχαριστίες στην Δρ. Ιωάννα Γιαννοπούλου για τη στήριξη που μου έδειξε καθ' όλη την διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας, για το ενδιαφέρον που μου καλλιέργησε, για τις πολύτιμες γνώσεις που με δίδαξε, για την υπομονή, την θέληση, την επιστημονική ανησυχία και συγκρότηση που με βοήθησε να αποκτήσω . Η συμβολή της στην έρευνα και στην Σχολή έχει τεράστια αξία.

Ακόμα ευχαριστώ τους Υποψήφιους Διδάκτορες Μάργη Τσαούση και Ντίνο Σάκκα για την βοήθεια τους, καθώς και τους υπόλοιπους ερευνητές και το προσωπικό του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π, για την προθυμία τους να βοηθήσουν όλους τους τελειόφοιτους φοιτητές.

Ευχαριστώ θερμά τον Βαγγέλης Πουλάκης, Υ.Δ., τους καθηγητές Ν. Παπαγιαννάκος και Κ. Φιλιππόπουλος από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών για την συνεργασία τους και την βοήθεια τους.

Ακόμα, ευχαριστώ τις φίλες μου Ίλια, Βίκυ, Μαρίνα, Ιόλη και Μάρα που έμειναν στο πλευρό μου και μου έδιναν δύναμη.

Πολλές ευχαριστίες στην οικογένεια που με στήριξε όλα αυτά τα χρόνια και συνεχίζει να με στηρίζει. Για την υπομονή και κατανόηση που μου έδειξαν κατά την εκπόνηση της Διπλωματικής μου Εργασίας. Χωρίς την μητέρα μου και τον πατέρα μου δεν θα είχα φτάσει μέχρι εδώ. Ιδιαίτερα, θέλω να ευχαριστήσω την αδερφή μου Μαριάνθη καθώς αποτελεί έναν ξεχωριστό άνθρωπο για εμένα.

Αφιερώνω αυτή την εργασία στην
μητέρα μου, στον πατέρα μου, στην αγαπημένη μου αδερφή Μαριάνθη
και στην Δρ. Ιωάννα Γιαννοπούλου....

Περίληψη:

Οι καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των αέριων ρύπων που παράγονται κατά την καύση της βενζίνης, σε αβλαβή για το περιβάλλον και τον άνθρωπο αέρια. Αποτελούνται από τρία κυρίως μέρη. Το βασικότερο από αυτά είναι ο κεραμικός ή μεταλλικός μονόλιθος (υπόστρωμα) που έχει κυψελοειδή δομή και αποτελείται από έναν πολύ μεγάλο αριθμό παράλληλων καναλιών μικρής διαμέτρου. Πάνω στα τοιχώματα των καναλιών αυτών, αποτίθεται ένα ειδικό, λεπτό στρώμα με μεγάλη ειδική επιφάνεια, το οποίο ονομάζεται επίστρωμα (washcoat, support ή carrier) και αποτελείται κυρίως από γ-αλουμίνα, αλλά και από άλλα ανόργανα οξειδία (CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , BaO). Το στρώμα αυτό, φέρει τα ενεργά καταλυτικά κέντρα (catalytic active centers), τα οποία αποτελούν τα μέταλλα Pt, Pd και Rh και επιτυγχάνουν την μετατροπή των ρύπων.

Οι πολύ συγκεκριμένες ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα καταλυτικό επίστρωμα συνεπάγονται ακριβές πρώτες ύλες και πολύπλοκες διαδικασίες για την παραγωγή του, αυξάνοντας σημαντικά το κόστος του. Παράλληλα όμως καθιστούν ενδιαφέρουσα την ανάπτυξη υλικών ικανών να το αντικαταστήσουν.

Τα τελευταία 20 χρόνια εκτεταμένη έρευνα λαμβάνει χώρα σε τομείς που αφορούν τη σύνθεση και τη δημιουργία υλικών, ικανών να αντικαταστήσουν σημερινά υλικά, μέσα από έναν καινοτόμο, πιο οικονομικό, φιλικό προς το περιβάλλον και σύγχρονο τρόπο.

Τα γεωπολυμερή αποτελούν κομμάτι των παραπάνω ερευνών. Ως πρώτες ύλες για την σύνθεση των γεωπολυμερών αξιοποιούνται φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά (καολίνης-μετακαολίνης, κ.ά), αλλά και απόβλητα βιομηχανικών δραστηριοτήτων (μεταλλουργικές σκωρίες, ιπτάμενη τέφρα, κλπ.), τα οποία δίνουν προστιθέμενη αξία στα τελικά προϊόντα. Λόγω των χαρακτηριστικών τους ιδιοτήτων (μεγάλη αντοχή, προσροφητική ικανότητα, μικρό πορώδες, χαμηλό κόστος σύνθεσης κ.ά.), τα γεωπολυμερή θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν σε ευρείς εφαρμογές όπως στη σύνθεση τιμέντων και δομικών υλικών, στην διαχείριση των τοξικών αποβλήτων, στην αυτοκινητοβιομηχανία ως υλικά πυροπροστασίας κ.ά.

Στόχος της Διπλωματικής Εργασίας είναι να διερευνήσει τη δυνατότητα των γεωπολυμερών υλικών από μετακαολίνη να αποτελέσουν το καταλυτικό επίστρωμα για τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων. Επίκεντρο του πειραματικού μέρους αποτέλεσε η μελέτη των βασικών παραγόντων του γεωπολυμερισμού που επιδρούν στην σταθερότητα της δομής και στην ειδική επιφάνεια των γεωπολυμερών αλλά και οι βασικοί παράγοντες που επιδρούν στην ικανότητά τους να φορτίζονται με μέταλλα (Cu, Co και Ni).

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, τα γεωπολυμερή καταλυτικά επιστρώματα από μετακαολίνη μπορούν να αποτελέσουν αντικαταστάτες των καταλυτικών επιστρωμάτων που χρησιμοποιούνται σήμερα στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων. Γενικά, παρουσιάζουν ικανοποιητική ειδική επιφάνεια, της τάξης των 60 – 65 m^2/g , ενώ έχουν υψηλό δυναμικό φόρτισης με μέταλλα. Επιπλέον, μετά τη φόρτιση των καταλυτικών επιστρωμάτων με χαλκό, ο έλεγχος της καταλυτικής ενεργότητας των παραγόμενων υλικών έδειξε ικανοποιητική συμπεριφορά των υλικών, ως προς την οξειδωση των ρύπων CO και C_3H_6 .

Abstract

Automotive catalytic converters consist mainly of three parts. The ceramic or metallic monolith (substrate) from which the gaseous pollutants pass through and be converted to harmless gases for the human health and the environment. The monolith comprises of a large number of parallel channels and has a honeycomb structure. The walls of these channels are coated with a special thin layer of inorganic oxides (mainly of gamma-alumina, but also CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 and BaO) with a large specific surface area, which is called washcoat or carrier. The washcoat carries the active catalytic materials, which are the precious metals Pt, Pd and Rh that achieve the gasses conversion. The complexity and the manufacturing cost of the washcoat, were and remain the reasons for developing a new material capable to replace the current catalytic washcoat.

The evolution of technology had led over the past 20 years in the development of research in the fields of synthesis and production of materials capable to replace today's materials in an innovative, more economic, environmental friendly and modern way.

Geopolymers are part of the above research. As raw materials for the synthesis of geopolymers, natural aluminosilicate materials are utilized (kaolin-metakaolin, etc.), but also wastes from different industrial activities, like metallurgical slags, fly ash, etc., which add value to the final products. Their characteristic properties (high strength, adsorption capacity, low porosity, low cost of synthesis, etc.) make them materials that are capable of being used in a wide range of applications, for example in the composition of cements and building materials, in the management of toxic wastes and others.

The research topic of the Diploma Thesis is to investigate the ability of geopolymers from metakaolin to engage the role of the catalytic washcoat in the automotive catalytic converters. The main parameters of geopolymerization that affect the structural stability and the specific surface area of geopolymers, as well as their ability to be charged with metals (Cu, Co and Ni), were the main objects of the experimental process of the research

According to the experimental results of this investigation, the metakaolin-based geopolymeric catalytic supports could replace the washcoat used in the automotive catalytic converters today. Generally, it concerns for materials with a satisfied specific surface area, in the range of 60 – 65 m^2/g , that also present a high potential for metals' loading. Moreover, the catalytic activity testing of the geopolymeric washcoats, after the loading with copper, revealed very good behavior in oxidation of the pollutants CO and C_3H_6 .

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα στον τομέα των γεωπολυμερών κατευθύνεται όλο και περισσότερο στην ανάπτυξη σύνθετων, καινοτόμων υλικών για περίπλοκες και εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως θερμομονωτικά και πυρίμαχα υλικά, ροφητές επικίνδυνων ουσιών από υγρά απόβλητα, φίλτρα για τον καθαρισμό αερίων ρύπων, καταλυτικά επιστρώματα, κλπ. Η ανάπτυξη τέτοιων υλικών βασίζεται στις μοναδικές ιδιότητες που προσδίδει στα γεωπολυμερή το χαρακτηριστικό δομικό στοιχείο τους, το γεωπολυμερές πλέγμα. Αποτελεί δε, τεράστια πρόκληση για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, καθώς τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν σημαντικά και μοναδικά πλεονεκτήματα που συνδέονται με τις χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή τους και τον φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα τους. Τα γεωπολυμερή, βασίζονται σε ένα ευρύ φάσμα αργιλοπυριτικών στερεών πρώτων υλών χαμηλού κόστους, όπως είναι πολλά φυσικά ορυκτά, αλλά και βιομηχανικά απορρίμματα / παραπροϊόντα και μορφοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, περιβάλλοντος ή ελαφρά υψηλότερες και σε ατμοσφαιρική πίεση.

Η έρευνα που πραγματοποιείται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία βασίζεται στη δυνατότητα που παρουσιάζει το γεωπολυμερές πλέγμα να ενσωματώνει μεταλλικά κατιόντα. Η δυνατότητα αυτή λαμβάνεται υπόψη για την ανάπτυξη καινοτόμων γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων που θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων. **Στόχος** της Διπλωματικής Εργασίας είναι να διερευνήσει την δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού για την ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών επιστρωμάτων από μετακαολίνη. Πιο συγκεκριμένα, η Διπλωματική Εργασία έχει σαν **αντικείμενο** την πειραματική μελέτη (α) της επίδρασης βασικών παραμέτρων του γεωπολυμερισμού στις χαρακτηριστικές ιδιότητες των καταλυτικών επιστρωμάτων και (β) της φόρτισης των γεωπολυμερών επιστρωμάτων με ενεργά καταλυτικά κέντρα (μέταλλα ή μεταλλικές φάσεις).

Η πειραματική μελέτη έγινε σε τρία επίπεδα που πραγματοποιήθηκαν παράλληλα:

- Στο πρώτο επίπεδο, μελετήθηκε η επίδραση των βασικών παραμέτρων σύνθεσης και ωρίμανσης των γεωπολυμερών υλικών στην ανάπτυξη ειδικής επιφάνειας και στην ιονανταλλακτική τους ικανότητα. Οι ιδιότητες αυτές τέθηκαν ως κριτήρια αξιολόγησης για την καταλληλότητα των γεωπολυμερών υλικών ως καταλυτικά επιστρώματα.
- Στο δεύτερο επίπεδο, μελετήθηκε η φόρτιση των γεωπολυμερών επιστρωμάτων με ενεργά καταλυτικά κέντρα, μέταλλα ή μεταλλικές φάσεις, χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα αλάτων (νιτρικών ή θεικών) των αντίστοιχων μετάλλων, ενώ ελέγχθηκε η καταλυτική ενεργότητα επιλεγμένων καταλυτικών επιστρωμάτων φορτισμένων με μεταλλικές φάσεις χαλκού.
- Στο τρίτο επίπεδο, αναλύθηκε και μελετήθηκε η δομή των γεωπολυμερών επιστρωμάτων πριν και μετά τη φόρτισή τους με καταλύτες, μέσω κατάλληλων τεχνικών (XRD, BET, PSD, FTIR, TG/DTA και SEM), σε μια προσπάθεια να κατανοηθούν οι μηχανισμοί που ελέγχουν την ανάπτυξη των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων και τη φόρτισή τους με καταλύτες.

Με βάση τα **αποτελέσματα** της πειραματικής έρευνας που έγινε σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία, η ειδική επιφάνεια και η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων του μετακαολίνη φαίνεται να μην επηρεάζεται ουσιαστικά από τους χαρακτηριστικούς λόγους του γεωπολυμερισμού Si/Al και Na/Al, όπως επίσης και από

την αναλογία στερεών / υγρών (λόγος S/L) στη σύνθεση των υλικών αυτών και τη θερμοκρασία ωρίμανσης τους. Όσον αφορά στη φόρτιση των γεωπολυμερών επιστρωμάτων με καταλυτικές μεταλλικές φάσεις, αυτή είναι εφικτή και μάλιστα, πρόκειται για μια διεργασία σχετικά γρήγορη που δείχνει να επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του μετάλλου σε χαμηλές συγκεντρώσεις και από το είδος του μεταλλικού κατιόντος στο αρχικό διάλυμα, καθώς επίσης και από το pH και την πυκνότητα του πολφού που σχηματίζεται κατά τη διεργασία της φόρτισης.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει την ακόλουθη **δομή**:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο **Κεφάλαιο 1** γίνεται μια συνοπτική βιβλιογραφική επισκόπηση (α) της έρευνας που έχει διεξαχθεί μέχρι σήμερα σχετικά με τη διεργασία του γεωπολυμερισμού και τις κύριες ιδιότητες και εφαρμογές των γεωπολυμερών υλικών, (β) των βασικών χαρακτηριστικών του μετακαολίνη και της χρήσης του στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού και (γ) των βασικών συστατικών των καταλυτικών μετατροπέων αυτοκινήτων, με ιδιαίτερη έμφαση στα καταλυτικά επιστρώματα. Τέλος, γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στις ερευνητικές προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα για την ανάπτυξη γεωπολυμερών καταλυτικών υποστρωμάτων και επιστρωμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ

Το **Κεφάλαιο 2.1** περιλαμβάνει: (α) τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του μετακαολίνη και των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των γεωπολυμερών επιστρωμάτων, (β) την αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη σύνθεσή τους και των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό τους και (γ) τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης για την ανάπτυξη των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων από μετακαολίνη.

ΦΟΡΤΙΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ

Στο **Κεφάλαιο 2.3** παρουσιάζονται (α) η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη των παραγόντων της φόρτισης των καταλυτών στα γεωπολυμερή επιστρώματα από μετακαολίνη, (β) ο χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων και (γ) η μελέτη της φόρτισης των επιστρωμάτων αυτών με χαλκό και ο έλεγχος της καταλυτικής ενεργότητας των παραγομένων καταλυτών. Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα φόρτισης των γεωπολυμερών με διαφορετικά μέταλλα (**Κεφάλαιο 2.4**).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το **Κεφάλαιο 3** περιλαμβάνει τα συμπεράσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που σημειώνονται στο κείμενο της Διπλωματικής Εργασίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο Παράρτημα, περιγράφονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των μεθόδων και τεχνικών που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό του μετακαολίνη και των παραγομένων γεωπολυμερών.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ	2
Ιστορική Αναδρομή	2
Δομή των γεωπολυμερών	3
Χημεία του Γεωπολυμερισμού	6
Σύνθεση Γεωπολυερών-Παράγοντες επίδρασης	9
Ιδιότητες και εφαρμογές γεωπολυμερών	12
1.2 ΚΑΟΛΙΝΗΣ – ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ	15
Δομή Καολινίτη	15
Σχηματισμός του μετακαολίνη	17
Ιδιότητες και εφαρμογές Καολίνη και του Μετακαολίνη	17
1.3 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ	19
Ιστορική αναδρομή	19
Εξέλιξη καταλυτών αυτοκινήτων	20
Δομή καταλυτικών μετατροπέων και λειτουργία καταλύτη	21
Τύποι καταλυτών :	24
Καινοτόμα καταλυτικά γεωπολυμερή επιστρώματα	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.	30
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	30
2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	31
Πρώτες ύλες - Χαρακτηρισμός	31
Χημική Ανάλυση	31
Θερμοβαρυντική ανάλυση και διαφορική θερμική ανάλυση	33
Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)	35
Κοκκομετρική ανάλυση	35
Διαλυτοποίηση ΜΚC σε αλκαλικά διαλύματα	36
2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	39
Σύνθεση Καταλυτικών Επιστρωμάτων	39
Χαρακτηρισμός Γεωπολυμερών Καταλυτικών Επιστρωμάτων	42
Ιδιότητες των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων	46
Προσδιορισμός πυκνότητας και ειδικής επιφάνειας	46
Εκχυλισιμότητα Al και Si	48
Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (Cation Exchange Capacity, CEC)	49
2.3 ΦΟΡΤΙΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ	54
Πρώτες ύλες και πειραματική μεθοδολογία	54
Επίδραση της θερμικής κατεργασίας στη φόρτιση των μετάλλων	54
Μελέτη παραμέτρων φόρτισης	55
Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών επιστρωμάτων φορτισμένων με Cu	60
Καταλυτική Ενεργότητα (Catalytic Activity) γεωπολυμερών καταλυτών	67
2.4 ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:	76
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	76
ΑΝΑΦΟΡΕΣ:	89

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Γεωπολυμερές πλέγμα Si-O-Al	4
Σχήμα 1.2: Κατηγορίες polysialates.....	5
Σχήμα 1.3: Γεωπολυμερικό πλέγμα	6
Σχήμα 1.4: Εφαρμογές γεωπολυμερών, με βάση το λόγο Si/Al	13
Σχήμα 1.5: Δομή Καολινίτη	16
Σχήμα 1.6: Εναλλαγή τετραέδρων και οκταέδρων.	16
Σχήμα 1.7: Απεικόνιση του πλέγματος του καολίνη.....	17
Σχήμα 1.8: Τριοδικός Καταλυτικός μετατροπέας.....	23
Σχήμα 1.9: Ο ρόλος των πολύτιμων μετάλλων στις καταλυτικές αντιδράσεις	24
Σχήμα 1.10: Καταλυτική δράση (α) καταλύτη Pt(/Pd) και (β) καταλύτη Pt/Rh.	27
Σχήμα 2.1: Ανάλυση TG-DTA για τον KC και MKC.....	33
Σχήμα 2.2: Ορυκτολογική Ανάλυση KC και MKC.....	35
Σχήμα 2.3: Διάγραμμα Κοκκομετρικής Ανάλυσης KC, MKC.....	36
Σχήμα 2.4: Διάλυση Al και Si σε διάλυμα NaOH και KOH	38
Σχήμα 2.5: Διάγραμμα ροής για τη σύνθεση των γεωπολυμερών επιστρωμάτων.....	40
Σχήμα 2.6: Σύνολο συνθέσεων και κωδικοποίηση γεωπολυμερών υλικών.....	41
Σχήμα 2.7: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διεργασίας για τη παρασκευή των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων.....	42
Σχήμα 2.8: Ορυκτολογική Ανάλυση γεωπολυμερών NaG1F-NaG4F	43
Σχήμα 2.9: Ορυκτολογική Ανάλυση των γεωπολυμερών NaG1C-NaG4C.....	43
Σχήμα 2.10: Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης του MKC και των NaG1-F και NaG1-C	44
Σχήμα 2.11: Ανάλυση TG του δείγματος NaG4-F.....	44
Σχήμα 2.12: Φάσματα FTIR του μετακαολίνη και του γεωπολυμερούς NaG4-F.....	45
Σχήμα 2.13: Φάσματα FTIR των δειγμάτων NaG4-F και NaG4-C.....	45
Σχήμα 2.14: Εκχυλισιμότητα (%κ.β.) Al και Si από τα γεωπολυμερή	49
Σχήμα 2.15: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας για τη μελέτη της ανταλλαγής ιόντων	51
Σχήμα 2.16: Φόρτιση Cu (% κ.β.) συναρτήσει του χρόνου	56
Σχήμα 2.17: % Cu κ.β. συναρτήσει του pH	57

Σχήμα 2.18: % Cu κ.β συναρτήσει της συγκέντρωσης	58
Σχήμα 2.19: % κ.β Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού	59
Σχήμα 2.20: Ορυκτολογική Ανάλυση γεωπολυμερούς πριν και μετά απο την κατεργασία του με διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	60
Σχήμα 2.21: Ανάλυση FTIR του γεωπολυμερούς μετά απο την κατεργασία του με $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	62
Σχήμα 2.22: Ανάλυση TG του γεωπολυμερούς πριν και μετά από τη φόρτιση του με Cu.....	63
Σχήμα 2.23: DTA ανάλυση γεωπολυμερούς μετά από την κατεργασία του με Cu	64
Σχήμα 2.24: Ορυκτολογική Ανάλυση NaG4F πριν και μετά απο την κατεργασία με Cu και μετά από πύρωση στους 550o C για 3h.....	65
Σχήμα 2.25: Ανάλυση FTIR τους γεωπολυμερούς με Cu πριν και μετά την θερμική κατεργασία (550° C, 3h).	67
Σχήμα 2.26: Καταλυτική Ενεργότητα τριών γεωπολυερών δειγμάτων και εμπορικού καταλύτη.	68
Σχήμα 2.27: % κ.β. φόρτιση γεωπολυμερών με διάφορα μέταλλα.....	71
Σχήμα 2.28: Ορυκτολογική ανάλυση γεωπολυμερούς μετά απο φόρτιση με CuSO_4	71
Σχήμα 2.29: Ορυκτολογική Ανάλυση Γεωπολυμερούς μετά απο φόρτιση με NiSO_4	72
Σχήμα 2.30: Ορυκτολογική Ανάλυση Γεωπολυμερούς μετά από φόρτιση με $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	72
Σχήμα 2.31: FTIR ανάλυση για το $\text{NaG-Co}(\text{NO}_3)_2$, NaG-CuSO_4 , NaG-NiSO_4	73

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Βασικά αέρια προϊόντα ατελούς καύσης της βενζίνης	19
Πίνακας 1.2: Συνθήκες λειτουργίας καταλύτη αυτοκινήτου	28
Πίνακας 2.1: Χημική Ανάλυση Καολίνη (ΚC) και Μετακαολίνη (ΜΚC).....	31
Πίνακας 2.2: Ανάλυση TG για ΚC και ΜΚC.....	34
Πίνακας 2.3: Κοκκομετρική Ανάλυση ΚC, ΜΚC.....	36
Πίνακας 2.4: Διάλυση (% κ.β.) ΑΙ και Si από τον μετακαολίνη σε διαλύματα NaOH και ΚΟΗ	37
Πίνακας 2.5: Συνθέσεις γεωπολυμερών επιστρωμάτων	39
Πίνακας 2.6: Χαρακτηριστικοί λόγοι γεωπολυμερών επιστρωμάτων.....	39
Πίνακας 2.7: Πυκνότητα γεωπολυμερών επιστρωμάτων.....	47
Πίνακας 2.8: Ειδική επιφάνεια γεωπολυμερών επιστρωμάτων	48
Πίνακας 2.9: Εκχυλισιμότητα (%κ.β.) ΑΙ και Si από τα γεωπολυμερή	49
Πίνακας 2.10: Αποτελέσματα τιτλοδοτήσεων	52
Πίνακας 2.11: % κ.β. φόρτιση σε Cu.....	55
Πίνακας 2.12: % κ.β. Cu συναρτήσει του χρόνου	56
Πίνακας 2.13: Χημικές αναλύσεις Si, ΑΙ, Na των τελικών δειγμάτων	57
Πίνακας 2.14: % κ.β. Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cu	58
Πίνακας 2.15: % κ.β. Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού.....	59
Πίνακας 2.16:Στοιχειακή ανάλυση EDS.....	61
Πίνακας 2.17: pH πολφών και διαλυμάτων των διαφόρων μετάλλων	70
Πίνακας 2.18: % φόρτιση κ.β των διαφόρων μετάλλων.....	71

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Βασικά μέρη καταλυτικού μετατροπέα	21
Εικόνα 1.2: Pellets-type καταλυτικοί μετατροπείς	22
Εικόνα 1.3: Κεραμικός (α) και μεταλλικός (β) μονόλιθος	22
Εικόνα 1.4: Επίσρωμα (washcoat).....	25
Εικόνα 2.1: Ανάλυση EDS (α) NaG4F, (β) NaG4F-Cu	61
Εικόνα 2.2: Ανάλυση EDS του NaG4-Cu	62
Εικόνα 2.3: Ανάλυση SEM (α) NaG4F-Cu και (β) NaG4-Cu μετά απο την πύρωση στους 550οC	65
Εικόνα 2.4: EDS ανάλυση NaG4-Cu-550.....	66
Εικόνα 2.5: EDS ανάλυση μετά από κατεργασία με (α) CuSO ₄ , (β)NiSO ₄ , (γ) Co(NO ₃) ₂	75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

Ιστορική Αναδρομή

Η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε ο όρος «Γεωπολυμερή» (geopolymers) ήταν το 1979 από τον Joseph Davidovits, για μία ομάδα αργυλοπυριτικών συνδετικών υλικών (binders) που παρασκεύασε ο ίδιος με αλκαλική ενεργοποίηση φυσικών αργυλοπυριτικών ορυκτών και πιο συγκεκριμένα, του καολίνη [1]. Παρόμοια υλικά όμως, είχαν ήδη αναπτυχθεί και από άλλους ερευνητές, όπως από τους Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko το 1957 στη Σοβιετική Ένωση, οι οποίοι τα ονόμασαν «soil silicates». Σκοπός των μελετών τους ήταν να ερευνηθούν τα αίτια της μεγαλύτερης αντοχής που παρουσίαζαν τα αρχαία κτίρια, συγκριτικά με τα κτίρια της σύγχρονης εποχής. Συγκεκριμένα, οι δύο αυτοί ερευνητές ανέπτυξαν αλκαλικά ενεργοποιούμενα συστήματα που περιείχαν αργυλοπυριτικές και ένυδρες ασβεσταργιλικές ενώσεις, για την παραγωγή ενός είδους τσιμέντου, με το οποίο κατασκεύασαν ένα κτίριο στην Ουκρανία [2].

Σύμφωνα με τον Davidovits, τα γεωπολυμερή ήταν το αποτέλεσμα μιας εκτεταμένης έρευνας για την ανάπτυξη ενός πυριάντοχου, μη εύφλεκτου ανόργανου πολυμερούς υλικού, μετά από πλήθος καταστροφικών πυρκαγιών που συνέβησαν σε υπόγειες οδικές σήραγγες στη Γαλλία, μεταξύ 1970-1973.

Το πρώτο γεωπολυμερές παρασκευάστηκε από την ανάμιξη καολινίτη και λειοτριβημένου χαλαζία με διάλυμα NaOH. Το μίγμα που προέκυψε στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία 150° C, σχηματίζοντας έναν μονόλιθο ανόργανου πολυμερούς [3].

Μεταγενέστερα υλικά που βασίστηκαν σε αυτή τη σύνθεση, αναπτύχθηκαν προκειμένου να βρουν εφαρμογή ως υλικά επικάλυψης για πυροπροστασία σε πλοία, ως ρητίνες σε υψηλής θερμοκρασίας ανθρακοΐνες, ως συγκολλητικό θερμομονωτικό υλικό, ως μονολιθικά πυρίμαχα υλικά και ως υλικά σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές [4].

Με τον όρο «γεωπολυμερή» ο Davidovits θέλησε να περιγράψει τα καινοτόμα αυτά υλικά. Η πληθώρα των ονομάτων που χρησιμοποιείται πλέον σήμερα για να περιγράψει τις δομές αυτές (ανόργανα πολυμερή, αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά ή τσιμέντα, υδροκεραμικά, κ.ά.) δημιουργεί σύγχυση, παρά το γεγονός ότι όλοι οι όροι που χρησιμοποιούνται βασίζονται στη διεργασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο [5].

Από τις αρχές της δεκαετίας του '80, ο Davidovits επεσήμανε ότι οι πυραμίδες και οι ναοί του αρχαίου βασιλείου της Αιγύπτου κατασκευάστηκαν από διάφορους τύπους ασβεστόλιθων. Όπως υποστήριξε ο Davidovits, οι αρχαίοι Αιγύπτιοι επεξεργάζονταν τον ασβεστόλιθο με νερό και ζεολιθικά υλικά. Ο πολφός που σχηματιζόταν μεταφερόταν σε κάδους, χυτευόταν σε καλούπια από ξύλο ή πέτρα και στη συνέχεια, εναποθέτονταν στην περιοχή των πυραμίδων. Μέσω γεωχημικών αντιδράσεων, τα στερεοποιημένα προϊόντα αποκτούσαν ικανοποιητική συνοχή και θεωρήθηκαν ως ένα είδος γεωπολυμερικού τσιμέντου (geopolymer cement) [8].

Από το 1996 και μετά, σε συνέχεια των ερευνών σε θέματα γεωπολυμερισμού, η ομάδα του Αυστραλού καθηγητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά, αλλά και βιομηχανικά αργίλο-πυριτικά υλικά, μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα αργίλο-πυριτικά ζελατινώδη υλικά (gel) ή γεωπολυμερή. Η διαδικασία αυτή, λαμβάνει χώρα μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης με υδατικά αλκαλικά διαλύματα, πλούσια σε διαλυτό πυρίτιο, χωρίς να απαιτείται επιπλέον προκατεργασία των χρησιμοποιούμενων στερεών. Τα τελικά προϊόντα αποκτούν πολύ καλές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Ακολούθως, οι έρευνες στον τομέα των γεωπολυμερών εντατικοποιήθηκαν σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων (ιπτάμενη τέφρα, μεταλλουργικές σκωρίες κ.λπ.) με στόχο την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, τα οποία θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό κυρίως, αλλά και σε άλλους τομείς [10,12].

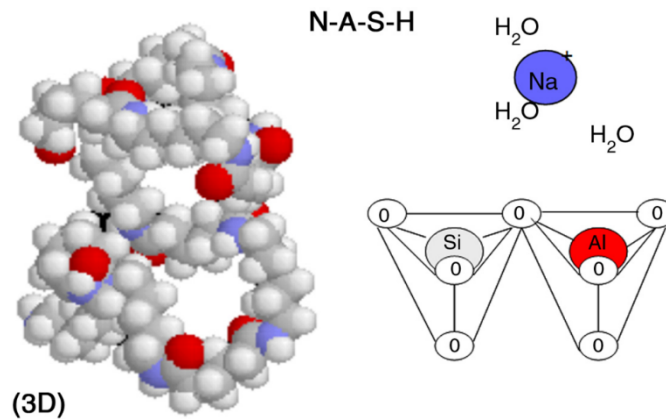
Οι δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τις παραπάνω έρευνες καλύπτουν ερευνητικά αντικείμενα που αφορούν στον γεωπολυμερισμό φυσικών ορυκτών, ιπτάμενης τέφρας και άλλων βιομηχανικών και μεταλλουργικών αποβλήτων / παραπροϊόντων, καθώς και στη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων σε γεωπολυμερείς δομές από ιπτάμενη τέφρα [9]. Παρά τα μέχρι σήμερα ερευνητικά επιτεύγματα, οι εφαρμογές των γεωπολυμερών στη βιομηχανία είναι περιορισμένες, επειδή αρκετά ζητήματα που αφορούν τη δομή, τη χημική σύσταση, τον μηχανισμό σύνθεσης και τη μακροχρόνια ανθεκτικότητά τους, χρίζουν περαιτέρω διερεύνησης. Επιπλέον, οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων, δεν ευνοούν την ευρεία εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα [2].

Δομή των γεωπολυμερών

Η διερεύνηση της δομής των γεωπολυμερών αποτελεί ένα επίσης πολύπλοκο αντικείμενο, για το οποίο η έρευνα έχει εντατικοποιηθεί τα τελευταία 20 χρόνια, περίπου.

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού βασίζεται στην ετερογενή χημική αντίδραση που συμβαίνει μεταξύ στερεών υλικών πλουσίων σε άμορφες φάσεις του πυριτίου και του αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι η δημιουργία άμορφων ή ημι-κρυσταλλικών τρισδιάστατων πολυμερών δομών (γεωπολυμερές πλέγμα) που συνίσταται από μακρομοριακές αλυσίδες του τύπου $(\text{Si-O-M-O-Si})_n$, όπου το M υποδηλώνει άτομα κυρίως Si και δευτερευόντως Al [8,10].

Για τον χαρακτηρισμό των γεωπολυμερών που παράγονται από αργίλο-πυριτικής σύστασης υλικά, εισάχθηκε αρχικά ο όρος «poly(sialate)». Ο όρος **sialate** αποτελεί συντομογραφία του όρου **silicon-oxo-aluminate**. Το πλέγμα **Si-O-Al** (silicon-oxo-aluminate) των γεωπολυμερών αποτελείται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 που συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ, με κοινά άτομα οξυγόνου. Θετικά ιόντα όπως Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , κ.ά είναι απαραίτητο να παρουσιάζονται στο πλέγμα που δημιουργείται, έτσι ώστε να ισορροπείται το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από το Al^{3+} το οποίο αναλύεται στη συνέχεια, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Γεωπολυμερές πλέγμα Si-O-Al

Ο εμπειρικός τύπος των polysialates είναι:

$$M_n \{-(SiO_2)_z - AlO_2\}_n \cdot wH_2O$$

Όπου,

M: ένα κατιόν όπως κάλιο, νάτριο ή ασβέστιο

n: ο αριθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate

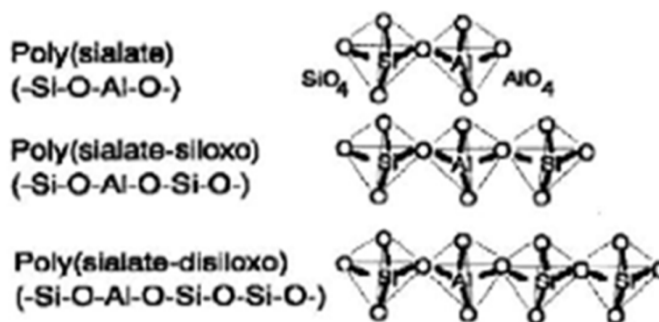
z: ο λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate και παίρνει τιμές 1, 2 ή 3

w: ≤ 3

Το μέγεθος του ιόντος του αργιλίου του επιτρέπει να εισέρχεται σε θέσεις τετραεδρικές και οκταεδρικές και η ιδιότητα αυτή, συνεισφέρει σημαντικά στην ποικιλία των πυριτικών δομών, καθώς το τρισθενές Al^{3+} υποκαθιστά το τετραθενές Si^{4+} . Η αναλογία μεταξύ των ιόντων αλουμινίου και πυριτίου οδηγεί στον σχηματισμό διαφορετικών αλυσίδων.

Έτσι, τα ανόργανα πολυμερή υλικά που χαρακτηρίζονται από τρισδιάστατες πολυμερικές δομές διακρίνονται ανάλογα με τη βασική δομική μονάδα, καθώς και σύμφωνα με το μοριακό λόγο Si/Al, στις παρακάτω τρεις κατηγορίες. Οι κατηγορίες των polysialates απεικονίζονται στο Σχήμα 1.2.

- Sialate, poly(sialate) (**PS**): με βασική δομική μονάδα (-Si-O-Al-O) και λόγο Si:Al = 1:1
- Sialate-sixolo, poly(sialate-sixolo) (**PSS**): με βασική δομική μονάδα (-Si-O-Al-O-Si-O-) και λόγο Si:Al = 2:1
- Sialate-disiloxo, poly(sialate-disiloxo) (**PSDS**): με βασική δομική μονάδα (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O) και λόγο Si:Al = 3:1



Σχήμα 1.2: Κατηγορίες polysialates

Οι παραπάνω δομές είναι άμορφες έως ημι-κρυσταλλικές, και αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες κρυστάλλωσης των προϊόντων. Τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100° C) είναι πάντα άμορφα, έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των συνηθισμένων δομών PS, PSS και PSDS. Κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στερεοποίησης (π.χ. θερμοκρασία 150 - 180° C και πίεση 5-10 MPa) παρατηρείται εντός των άμορφων δομών η παρουσία καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων [4].

Μέσα από πειραματικές μελέτες ο Davidovits απέδειξε ότι τα φυσικώς απαντώμενα αργιλοπυριτικά ορυκτά (όπως ο καολινίτης) μετασχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε εξαιρετικά μικρό χρόνο σε τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές. Αυτός ο τρόπος σύνθεσης που μοιάζει με την «γεωσύνθεση», τον τρόπο δηλαδή που σχηματίζονται στη φύση τα ορυκτά, βασίζεται σύμφωνα με τον Davidovits στην ικανότητα των ιόντων του Al (με αριθμό συναρμογής 4 ή 6) να εντάσσονται στη βασική πυριτική δομή που σχηματίζουν τα SiO₂, επιφέροντας κρυσταλλογραφικές και χημικές μεταβολές. Επιπλέον λαμβάνοντας υπ' όψη τη σκλήρυνση των υλικών με τη χρήση της θερμότητας, παρομοιάζει την διαδικασία σύνθεσης τους με την σύνθεση των περισσότερων φυσικών πετρωμάτων που απαντώνται στο στερεό φλοιό της γης [13].

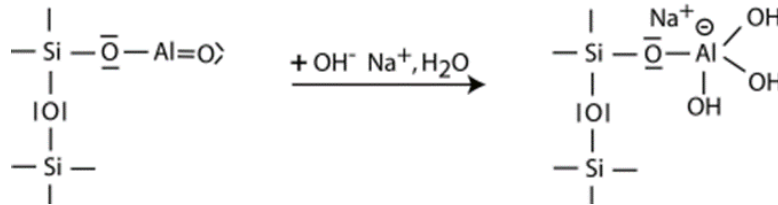
Η βασική μονάδα των γεωπολυμερών είναι το τετράεδρο του πυριτίου, το οποίο αποτελείται από ένα ιόν Si που περιβάλλεται και συνδέεται από τέσσερα ιόντα οξυγόνο και κάθε άτομο οξυγόνου συνδέεται κατά συνέπεια με δύο άτομα πυριτίου.

Για να επιτευχθεί η σύνδεση μεταξύ των διάφορων ατόμων (Si, O, Al, Na) και να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία σε ένα σύστημα, θα πρέπει να γίνει 'μεταφορά' ηλεκτρονίων από τις εξωτερικές στοιβάδες των ατόμων. Η εξωτερική στοιβάδα συμπληρώνεται είτε με αποβολή είτε με πρόσληψη ηλεκτρονίων και για τα άτομα Si, O, Al, Na έχει ως εξής:

Το Si έχει 4 ηλεκτρόνια (τετρασθενές), είναι δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων, **το O** είναι εξασθενές και είναι δέκτης, **το Al** λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων σε όξινο περιβάλλον (τρισθενές) και ως δέκτης σε αλκαλικό περιβάλλον (τετρασθενές), τέλος **το Na** είναι μονοσθενές και είναι δότης ηλεκτρονίων.

Έτσι το Si, δίνει 4 ηλεκτρόνια σε 4 άτομα οξυγόνου και μετατρέπεται σε κατιόν Si⁴⁺. Για να επιτευχθεί ισορροπία κάθε άτομο O χρειάζεται ένα όγδοο ηλεκτρόνιο το οποίο του προσφέρεται είτε από ένα μέταλλο (Na, K, Fe κλπ) είτε από ένα άλλο άτομο Si, έτσι σχηματίζονται επαναλαμβανόμενες δομές Si-O-Si. Όσο τα ηλεκτρόνια μοιράζονται μεταξύ των ατόμων Si και O τόσο η πολυσυμπήκνωση της παραπάνω δομής λαμβάνει χώρα. Το μόριο (SiO₄)⁴⁻ απαιτεί μεταλλικά ιόντα δότες ηλεκτρονίων. Ο σχηματισμός μορίων Si-O-Al με ομοιοπολικό δεσμό συμβαίνει σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Η ύπαρξη θετικών ιόντων στο

σχηματιζόμενο πλέγμα είναι απαραίτητη, ώστε να εξισορροπηθεί το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από το Al^{3+} το οποίο βρίσκεται σε αριθμό συναρμογής τέσσερα, έπειτα από την αφυδροξυλίωση του καολίνη, με τα περιβάλλοντα οξυγόνα, με αποτέλεσμα την περίσσεια αρνητικού φορτίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3 [14]. Με τον τρόπο αυτό διατηρείται η ηλεκτροστατική ουδετερότητα στις γεωπολυμερείς δομές.



Σχήμα 1.3: Γεωπολυμερικό πλέγμα

Χημεία του Γεωπολυμερισμού

Σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές, από την αλκαλική ενεργοποίηση της πρώτης ύλης προκύπτει ο σχηματισμός ολιγομερών (διμερή και τριμερή). Οι ολιγομερείς δομικές μονάδες που προκύπτουν πολυσυμπυκνώνονται και σχηματίζουν τις πραγματικές τρισδιάστατες μακρομοριακές δομές. Η αντίδραση του γεωπολυμερισμού θεωρείται εξώθερμη [14].

Ο χημικός μηχανισμός που αναπτύσσεται κατά τον γεωπολυμερισμό δίνεται λεπτομερώς στις παρακάτω παραγράφους:

Οι τρισδιάστατες πολυμερικές δομές που δημιουργούνται στα γεωπολυμερικά υλικά είναι αποτέλεσμα της πολυσυμπύκνωσης ολιγομερών του τύπου $-Si-O-Al-O-$. Τα ολιγομερή αυτά, αναπτύσσονται αμέσως μόλις τα στερεά αργιλοπυριτικά υλικά αναμειχθούν με την ισχυρά αλκαλική, υδατική πυριτική φάση. Η ανάμειξη των δύο φάσεων αυτών οδηγεί στον σχηματισμό ενός ιξώδους πολφού (gel) που μορφοποιείται εύκολα, ώστε να αποδοθεί στο τελικό προϊόν το επιθυμητό σχήμα. Τα μορφοποιημένα προϊόντα υφίστανται ωρίμανση σε θερμοκρασία μικρότερη από $100^\circ C$ συνήθως και μετατρέπονται σε συμπαγή ανθεκτικά υλικά με εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Ο χρόνος που απαιτείται για την αντίδραση του γεωπολυμερισμού είναι εκπληκτικά μικρός [28].

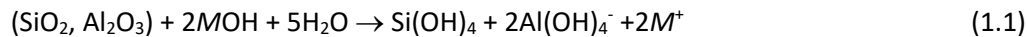
Παρ' όλη την εκτεταμένη έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη που έχει σημειωθεί τις τελευταίες δεκαετίες στον τομέα των γεωπολυμερών, η χημεία και ο μηχανισμός του γεωπολυμερισμού δεν είναι μέχρι σήμερα απόλυτα γνωστός και κατανοητός. Σύμφωνα με τους περισσότερους ερευνητές [15, 16, 17, 18], ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τέσσερα βασικά στάδια, τα οποία συμβαίνουν παράλληλα και συνεπώς, είναι δύσκολο να τα διαχωρίσει κανείς πλήρως. Τα στάδια αυτά είναι τα ακόλουθα:

1. Διάλυση πυριτίου και αργιλίου από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό μέσα στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό περιβάλλον

Όταν ένα στερεό αργιλοπυριτικό υλικό βρεθεί σε ένα υδατικό περιβάλλον, τότε τα επιφανειακά ιόντα των οξειδίων πυριτίου και αργιλίου είναι δυνατόν να αντιδράσουν με μόρια νερού δημιουργώντας επιφανειακά υδροξυλιομένες θέσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως ομάδες Silanol ($>Si-OH$) και Aluminiol ($>Al-OH$) [19]. Αυτές οι ομάδες, αποτελούν τις επιφανειακές ενεργές θέσεις, πάνω στις οποίες δρουν χημικά τα ιόντα υδροξυλίου του αλκαλικού διαλύματος, σχηματίζοντας επιφανειακά χημικά είδη (species). Στη συνέχεια, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού, άτομα Si και Al μεταφέρονται από τα επιφανειακά

χημικά είδη στο διάλυμα, όπου σχηματίζουν πυριτικά και αργιλικά μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα χημικά είδη, ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διάλυσης.

Η χημική αντίδραση της διάλυση Si και Al από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό δίνεται από την Εξίσωση (1.1).

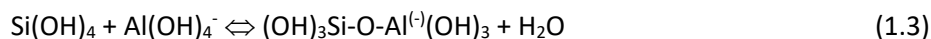
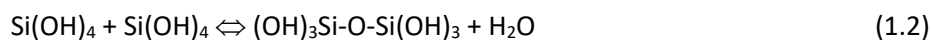


όπου M είναι Na^+ ή K^+

Η διάλυση Si και Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών και γενικά των αργιλοπυριτικών φάσεων στα υδατικά διαλύματα, ευνοείται τόσο στην όξινη, όσο και στην αλκαλική περιοχή τιμών pH, με αποτέλεσμα η ταχύτητα διάλυσής τους σε αυτές τις περιοχές τιμών pH, ιδιαίτερα στην ισχυρά αλκαλική, να είναι εξαιρετικά υψηλές [15, 19]. Επιπλέον, η ταχύτητα διάλυσης Si και Al από τα αργιλοπυριτικά στερεά υλικά σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του στερεού και την ειδική του επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης [15].

II. Σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών στην υδατική φάση – Έναρξη του πολυμερισμού

Καθώς αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωση πυριτίου και αργιλίου στην υδατική φάση, τα μονοπυρηνικά υδροξυσύμπλοκα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν μεταξύ τους οδηγώντας στο σχηματισμό πρόδρομων χημικών ειδών (geopolymeric precursors). Τα χημικά αυτά είδη είναι ολιγομερή (πολυπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα) που αποτελούνται από δεσμούς του τύπου Si-O-Si και Si-O-Al, όπως περιγράφεται από τις χημικές Εξισώσεις (1.2 – 1.4).



Ο σχηματισμός πρόδρομων χημικών ειδών προάγεται από την προσθήκη εν διαλύσει πυριτίου στην αρχική ισχυρά αλκαλική, υδατική φάση του γεωπολυμερούς συστήματος. Η προσθήκη αυτή γίνεται συνήθως μέσω διαλύματος πυριτικού νατρίου (υδρύαλος νατρίου) και συνεπάγεται την ουσιαστική αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Si στο σύστημα. Η αυξημένη συγκέντρωση Si, ωθεί κυρίως την αντίδραση (1.2) και δευτερευόντως τις αντιδράσεις (1.3) και (1.4) προς τα δεξιά ευνοώντας το σχηματισμό των ολιγομερών χημικών ειδών. Συνεπώς, η προσθήκη πυριτικού διαλύματος από την αρχή στη σύνθεση των γεωπολυμερών, εξασφαλίζει στο γεωπολυμερές σύστημα τη δημιουργία των απαραίτητων βασικών δομικών μονάδων για την ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος [21].

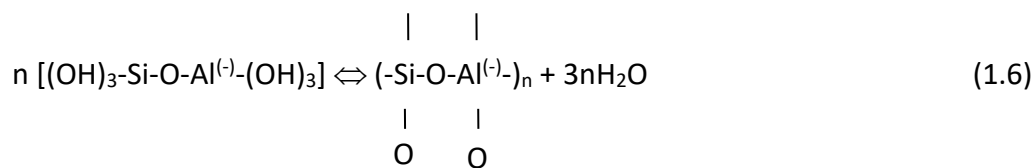
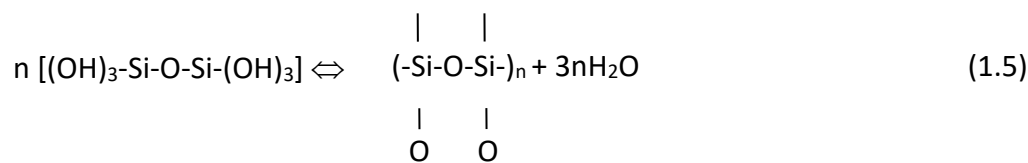
Η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα μεταξύ των αργιλικών και των πυριτικών ενώσεων ή μόνο μεταξύ των πυριτικών ενώσεων, ανάλογα με τη συγκέντρωση του πυριτίου στο σύστημα. Σε μείγματα με μικρό λόγο πυρίτιο προς αργίλιο (~ 1), η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα κυρίως μεταξύ αργιλικών και πυριτικών ενώσεων με αποτέλεσμα να σχηματίζονται poly(sialate) πολυμερικές δομές.

Όταν ο λόγος Si / Al αυξάνεται (>1), οι πυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται από την υδρόλυση του SiO_2 τείνουν να συμπυκνωθούν μεταξύ τους ώστε να σχηματιστούν

ολιγομερείς πυριτικές ενώσεις. Οι ολιγομερείς αυτές ενώσεις με τη σειρά τους συμπυκνώνονται με τα ιόντα $Al(OH)_4^-$.

III. Πολυσυμπύκνωση ολιγομερών προς το σχηματισμό του τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος

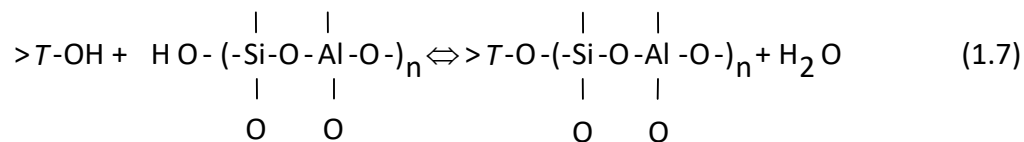
Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγομερών χημικών ειδών Si και Al στην υδατική φάση του γεωπολυμερούς συστήματος, συνεπάγεται την πολυσυμπύκνωσή τους, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν οι Εξισώσεις (1.5) – (1.6). Η πολυσυμπύκνωση των πρόδρομων χημικών ειδών οδηγεί βαθμιαία στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου πυριτικού ή/και αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα κυρίως SiO_4 αλλά και AlO_4 που εναλλάσσονται ενωμένα μεταξύ τους μέσω κοινών ιόντων οξυγόνου. Η πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών συμβαίνει με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού (Εξισώσεις 1.5 και 1.6), διεργασία η οποία είναι ευρύτερα γνωστή με τον όρο «πολυμερισμός».



Τα ολιγομερή χημικά είδη, είναι δυνατόν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιωμένη θέση σχηματίζοντας αρχικά μακρομοριακές αλυσίδες ή δακτυλίους και εν συνεχεία, τρισδιάστατα πλέγματα. Η υποκατάσταση ατόμων πυριτίου (Si^{4+}) από άτομα αλουμινίου (Al^{3+}) καθ' όλη τη διεργασία σχηματισμού του γεωπολυμερούς πλέγματος (Εξισώσεις 1.3, 1.4 και 1.6), δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στις θέσεις όπου απαντώνται τα ιόντα Al διαταράσσοντας την ισορροπία ηλεκτρικού φορτίου. Προκειμένου να επιτευχθεί ηλεκτροουδετερότητα και να εξισορροπηθεί το πλεόνασμα του αρνητικού φορτίου στο πολυμερές πλέγμα, διάφορα κατιόντα που είναι δυνατόν να υπάρχουν εν διαλύσει στην υδατική φάση (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^+ , Ba^+ , NH_4^+ , H_3O^+ κ.λ.π.) ροφώνται στις κοιλότητες του πολυμερικού πλέγματος, πλησίον των θέσεων που βρίσκονται τα ιόντα του αργιλίου [8], όπως συμβαίνει σχεδόν σε όλα τα αργιλοπυριτικά ορυκτά.

III. Δέσμευση αδιάλυτων κόκκων του στερεού – Σκλήρυνση του συστήματος

Καθώς αναπτύσσεται το γεωπολυμερές πλέγμα τρισδιάστατα, συναντά τις ενεργές επιφανειακές θέσεις των αδιάλυτων κόκκων του στερεού αργιλοπυριτικού υλικού. Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να συμβεί η χημική αντίδραση που περιγράφει η Εξίσωση (1.7) και να τερματιστεί τοπικά η ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος, δεσμεύοντας τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού στην τελική γεωπολυμερή δομή που σχηματίζεται.



όπου T δηλώνει Si ή Al.

Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, οι οποίες παριστάνονται με $>T-OH$ στην Εξίσωση (1.7), δεν είναι άλλες από τις ομάδες Silanol ($>Si-OH$) και Aluminol ($>Al-OH$). Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να αντιδράσουν χημικά οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού με τις πολυμερείς αλυσίδες και δακτυλίους δημιουργώντας δεσμούς του τύπου $>Si-O-Si$ και $>Al-O-Si$. Με τον τρόπο αυτό, οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού δένονται ισχυρά με το πολυμερές πλέγμα, οδηγώντας στην τελική γεωπολυμερή δομή. Στη συνέχεια, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και η απομάκρυνση του ελεύθερου νερού που λαμβάνουν χώρα κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, οδηγούν αναπόφευκτα στη σκλήρυνση και τη δημιουργία συμπαγών και ανθεκτικών τελικών υλικών.

Σύνθεση Γεωπολυερών-Παράγοντες επίδρασης

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών, οι στερεές πρώτες ύλες είναι απαραίτητο να αναμειχθούν με διαλύματα ενεργοποίησης, ενώ για τη στερεοποίησή τους, θα πρέπει να ωριμάσουν για κάποιο χρονικό διάστημα σε μια θερμοκρασία. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά ή βιομηχανικά απορρίμματα / παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης, ενώ κατά περίπτωση προσθέτονται σε αυτά και κάποια άλλα στερεά υλικά, κυρίως καολίνης ή μετακαολίνης, που χρησιμοποιούνται κυρίως για την διάθεση ιόντων Al^{3+} στις σχηματιζόμενες γεωπολυμερείς δομές. Τα διαλύματα ενεργοποίησης αποτελούνται από υδατικά διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (κυρίως Na ή K) και υδατικού διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου. Η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης των γεωπολυμερών καθορίζουν στην ταχύτητα απομάκρυνσης του νερού από τη μάζα των υλικών. Τόσο η σύσταση των πρώτων υλών, όσο και οι συνθήκες ωρίμανσης, επηρεάζουν τη δομή και συνεπώς, τις τελικές ιδιότητες των γεωπολυμερών υλικών.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά ο ρόλος των βασικών παραγόντων που επηρεάζουν την δομή και τις ιδιότητες των γεωπολυμερών.

(α) Ο λόγος Si/Al:

Ο λόγος Si/Al καθορίζει τις τελικές μηχανικές αντοχές των προϊόντων και τις εφαρμογές τους. Η αναλογία των ιόντων Si και Al στη δομή των γεωπολυμερών συνδέεται με την αναλογία των ιόντων Si και Al στο αργιλοπυριτικό gel που δημιουργείται και με την αναλογία των Si και Al της πρώτης ύλης και του αλκαλικού ενεργοποιητή [31]. Πειραματικά, έχει παρατηρηθεί πως η αύξηση του λόγου Si/Al (μέχρι ένα όριο), συνεπάγεται αύξηση της μηχανικής αντοχής των υλικών. Η πιο πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού, είναι η δημιουργία Si-O-Si δεσμών, οι οποίοι είναι πιο ισχυροί σε σύγκριση με τους δεσμούς Si-O-Al και Al-O-Al. Συνήθως, οι καλύτερες ιδιότητες, σε ότι αφορά την αντοχή των γεωπολυμερών από μετακαολίνη, παρατηρούνται σε υλικά με λόγους Si / Al μεταξύ 3.4 και 3.8 και λόγο Na / Al περίπου 1. Φυσικά, οι παραπάνω λόγοι είναι ενδεικτικοί καθώς η μηχανική αντοχή των υλικών θα πρέπει να συνδυαστεί και με άλλες ιδιότητες που αφορούν στη χρήση των διαφόρων υλικών (πορώδες, αντοχή στη φωτιά και σε υψηλές θερμοκρασίες, κλπ) [11].

Έτσι, σύμφωνα με άλλους ερευνητές, στα γεωπολυμερή που συνθέτονται με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη, ο λόγος Si/Al θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1.15 και 2.15. Σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές [19,20], γεωπολυμερή με λόγο ≤ 1.40 παρουσιάζουν αυξημένο πορώδες, ενώ γεωπολυμερή με λόγο ≥ 1.65 παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια και καλύτερες μηχανικές αντοχές. Τέλος γεωπολυμερή με λόγο Si/Al = 1.90 παρουσιάζουν μείωση των αντοχών τους. Επιπλέον, η ποσότητα του μετακαολίνη που δεν αντιδρά αυξάνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al, προκαλώντας μείωση των μηχανικών αντοχών των υλικών [19, 20].

Τέλος η περιεκτικότητα του αργιλίου στα γεωπολυμερή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο στερεοποίησής τους, ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al. Σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές η ενσωμάτωση του Al στη γεωπολυμερική δομή βελτιώνει την υδρολυτική σταθερότητα των προϊόντων [21].

(β) Ο ρόλος των αλκαλίων:

Το είδος του αλκαλικού κατιόντος, Na ή K, δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών. Οι διαφορές που παρατηρούνται στις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών, είτε περιέχουν Na είτε K, είναι ελάχιστες. Η παρουσία αλκαλίων συνδέεται με το πορώδες των υλικών και την απορρόφηση της υγρασίας, καθώς επίσης και με ιδιότητες των γεωπολυμερών όπως η ειδική αντίσταση και οι διηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό που αξίζει να τονισθεί είναι πως όταν το Na είναι σε τέτοια αναλογία, ώστε να μπορεί να εξασφαλίσει την ηλεκτρική ουδετερότητα των υλικών, επιτυγχάνονται οι βέλτιστες ιδιότητες [14].

Ο μοριακός λόγος SiO₂/Na₂O επιδρά ουσιαστικά στο γεωπολυμερισμό των υλικών. Αν στο διάλυμα ενεργοποίησης ο μοριακός λόγος SiO₂/Na₂O είναι χαμηλός, τότε οι στερεές πρώτες ύλες τείνουν να γεωπολυμεριστούν λιγότερο, σε σχέση με τα διαλύματα ενεργοποίησης με μεγαλύτερο λόγο SiO₂/Na₂O. Ο λόγος SiO₂/Na₂O καθορίζει την αστάθεια των ειδών του σχηματιζόμενου gel. Η αστάθεια αυτών των χημικών ειδών είναι κρίσιμος παράγοντας στην διαμόρφωση της μικροδομής των τελικών προϊόντων. Μικρότερα και λιγότερο σταθερά είδη σχηματίζονται σε γεωπολυμερή με χαμηλό λόγο SiO₂/Na₂O (SiQ² και SiQ¹). Αντιθέτως σε γεωπολυμερή με υψηλότερο λόγο SiO₂/Na₂O σχηματίζονται είδη πιο σταθερά που προσδίδουν στα τελικά προϊόντα μεγαλύτερη σκληρότητα και καλύτερες αντοχές (SiQ³ και SiQ⁴), (όπου Q υποδηλώνει τον αριθμό των ατόμων του Si) [20, 21].

(γ) Ο ρόλος του νερού:

Το νερό είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για τον γεωπολυμερισμό, όσον αφορά στη δομή των τελικών προϊόντων. Το προστιθέμενο νερό βελτιώνει την πλαστικότητα του μίγματος και συμβάλλει στην υδρόλυση των ιόντων Al³⁺ και Si⁴⁺.

Το νερό που συμμετέχει στις αντιδράσεις σχηματισμού του γεωπολυμερούς πλέγματος, μπορεί να είναι: (α) φυσικώς ροφημένο στις Silanol ομάδες (<Si-OH), (β) χημικώς ροφημένο στις ίδιες ομάδες και (γ) με τη μορφή επιφανειακά ενωμένων υδροξυλίων, OH⁻. Κατά την θέρμανση του γεωπολυμερούς από του 20-500° C, το φυσικώς ροφημένο νερό απομακρύνεται μέχρι τους 100°C, προκαλώντας μικρή συρρίκνωση. Μεταξύ 100 και 300° C απομακρύνεται το χημικώς ροφημένο νερό και αυτή η απώλεια συνοδεύεται από μια ενδόθερμη αντίδραση. Η συρρίκνωση που συμβαίνει σε αυτή τη φάση είναι μέχρι 50% της συνολικής συρρίκνωσης που παθαίνει το γεωπολυμερές. Τέλος πάνω από τους 300° C και μέχρι τους 500° C λαμβάνει χώρα η αφυδροξυλίωση των OH⁻ ομάδων που συνεπάγεται τη

πολυσυμπύκνωση σε Si-O-Si δεσμούς και τη δημιουργία του γεωπολυμερούς πλέγματος. Σε αυτή τη φάση, η συρρίκνωση που συμβαίνει φτάνει το 80% της συνολικής. Η απομάκρυνση του νερού κατά το σχηματισμό του γεωπολυμερούς πλέγματος αφήνει κενό χώρο εντός της γεωπολυμερούς μήτρας, καθορίζοντας έτσι το μικροπορώδες των τελικών υλικών [14, 21].

Η κατάλληλη ποσότητα νερού, είναι αυτή η οποία εξασφαλίζει οριακά καλή ανάμειξη και ομοιογένεια του πολφού που δημιουργείται.

δ) Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης:

Έχει διαπιστωθεί από διάφορους ερευνητές πως η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης, αποτελούν πολύ σημαντικούς παράγοντες για τις τελικές ιδιότητες των υλικών, όπως είναι η μηχανική αντοχή, το πορώδες και η ειδική επιφάνεια. Οι πλέον επικρατούσες συνθήκες ωρίμανσης των γεωπολυμερών που προτείνονται σύμφωνα με διάφορους ερευνητές, αφορούν σε θερμοκρασίες από 40 έως 80° C και για χρόνο 4 – 48 h. Γενικά, έπειτα από ωρίμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες, παράγονται σταθερά γεωπολυμερή υλικά με καλές μηχανικές αντοχές, παρόλο που η επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στις τελικές αντοχές είναι ακόμα ασαφής. Οι κατάλληλες συνθήκες θέρμανσης και χρόνου πρέπει να επιλεγθούν με βάση την πρώτη ύλη, τις επιθυμητές ιδιότητες και με τέτοιο τρόπο ώστε η θέρμανση και η απώλεια νερού να μην είναι ταχεία, διότι μπορεί να προκληθεί μείωση των αντοχών, αλλά ούτε και πολύ αργή, ώστε με την απομάκρυνση του νερού να σχηματιστούν πόροι που θα επιφέρουν αύξηση της ειδικής επιφάνειας [2, 32].

Ιδιότητες και εφαρμογές γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία, ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι εξαιρετικά απλός. Ανάλογα με την σύσταση των πρώτων υλών και τις παραμέτρους σύνθεσης των γεωπολυμερών, μπορεί να συντεθούν υλικά με αρκετό μεγάλο εύρος ιδιοτήτων.

Γενικώς τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από χαμηλό φαινόμενο πορώδες ή νανοπορώδες, ο χρόνος στερεοποίησης τους είναι αρκετά σύντομος, έχουν χαμηλή διαπερατότητα και υψηλή προσροφητική ικανότητα, γι' αυτό και μελετάται η αξιοποίησή τους στην συγκράτηση βαρέων και τοξικών μετάλλων από υγρά απόβλητα [14, 32, 18, 31].

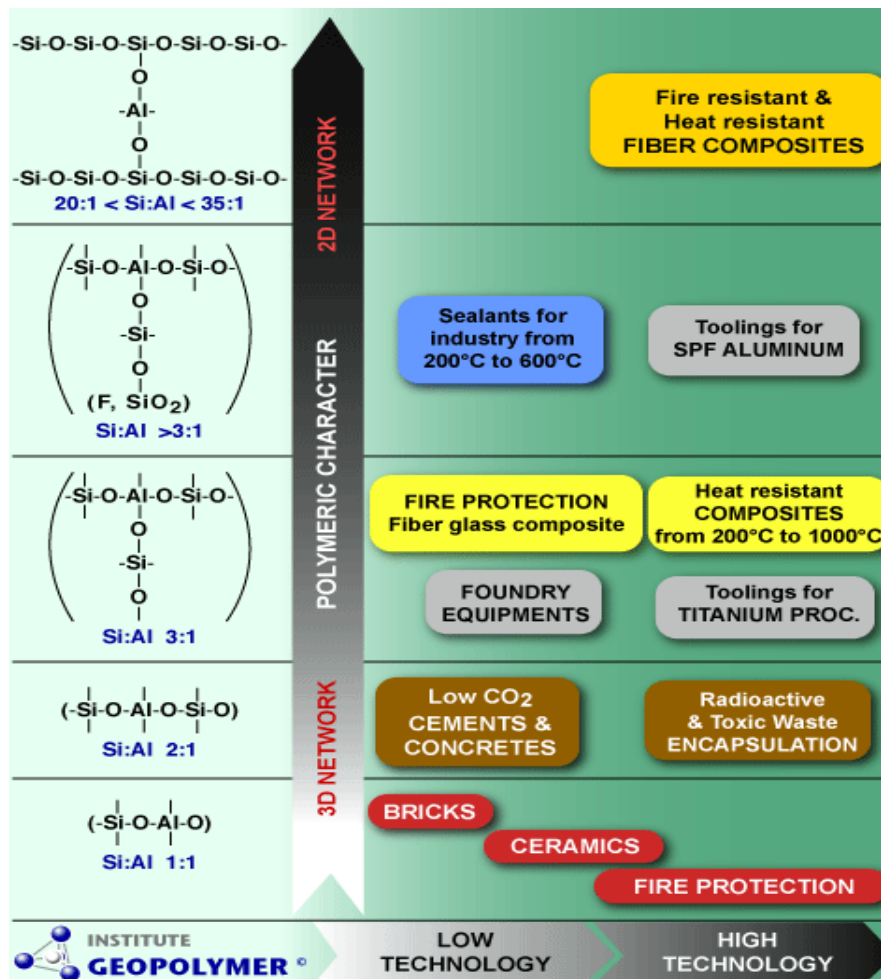
Είναι ανθεκτικά σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης- θέρμανσης και παρουσιάζουν σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1200-1400° C), έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, αμελητέα συρρίκνωση μάζας και μεγάλη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα (όξινα και βασικά), χωρίς να αλλοιώνεται η επιφάνεια τους ή να υπάρχει ιδιαίτερη απώλεια μάζας. Η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται στο νανοπορώδες, το οποίο επιτρέπει το φυσικά και χημικά συνδεδεμένο νερό να μετακινείται και να εξατμίζεται χωρίς να καταστρέφει το υλικό.

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν καλή συνάφεια με άλλα υλικά. Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al =2 παρουσιάζουν συνάφεια με φυσικά πετρώματα και με λόγο Si/Al>20 με μέταλλα. Η ιδιότητα αυτή τα καθιστά ιδανικά σε εφαρμογές που δεν είναι θεμιτή η αποκόλληση των υλικών σε θερμοκρασιακές μεταβολές. Η υψηλή αλκαλικότητα ευνοεί περισσότερο το βαθμό της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού και διατηρεί την πυκνότητα της μήτρας.

Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα γεωπολυμερή εφάμιλλα των αντίστοιχων συμβατικών υλικών και ανοίγουν το πεδίο εφαρμογής τους σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως της παραγωγής δομικών υλικών και υλικών οδοποιίας, της παραγωγής πυρίμαχων υλικών, της μεταλλουργίας, της χύτευσης μετάλλων, της αεροναυπηγικής κλπ.

Επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως για τη σύνθεση των γεωπολυμερών αξιοποιούνται αρκετά βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης, όπως οι μεταλλουργικές σκωρίες, η ιπτάμενη τέφρα της καύσης του λιγνίτη, υπερκείμενα της εκμετάλλευσης αργιλοπυριτικών ορυκτών, κλπ. Το γεγονός αυτό, αποτελεί ένα σημαντικό βήμα για την ορθή αξιοποίηση των βιομηχανικών αποβλήτων / παραπροϊόντων με φιλική αντιμετώπιση προς το περιβάλλον.

Όπως προαναφέρθηκε, οι εφαρμογές των γεωπολυμερών εξαρτώνται από τις ιδιότητες τους και κυρίως, από τον λόγο Si/Al, όπως φαίνεται παραστατικά στο παρακάτω Σχήμα 1.4:



Σχήμα 1.4: Εφαρμογές γεωπολυμερών, με βάση το λόγο Si/Al

Από το Σχήμα 1.4 είναι φανερό ότι, η αύξηση του λόγου Si/Al συνεπάγεται σύνθετες δομές και υλικά με δυνατότητες εφαρμογής σε τομείς υψηλής τεχνολογίας. Έτσι, τα γεωπολυμερή με λόγο Si/Al = 1 – 2 είναι κατάλληλα για δομικά υλικά ευρείας κατανάλωσης, όπως τούβλα, πλακίδια κλπ. και τσιμέντα, ενώ τα γεωπολυμερή με λόγο Si/Al = 3 παρουσιάζουν επιπλέον, θερμομονωτικές και πυρίμαχες ιδιότητες που τα κάνουν κατάλληλα για εφαρμογές χυτηρίων. Περεταίρω αύξηση του λόγου Si/Al δημιουργεί σύνθετα υλικά για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως στεγνωτικά υλικά υψηλών θερμοκρασιών, ίνες, κλπ. Ενδεικτικά, τα γεωπολυμερή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν: [32]

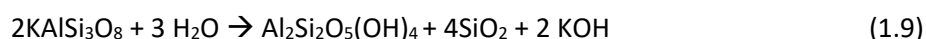
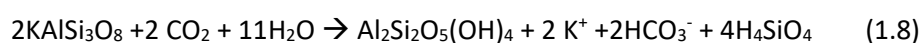
- Στην δημιουργία ειδικών υποστρωμάτων που εμποδίζουν την εκχύλιση τοξικών αποβλήτων.
- Για την επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, ώστε να δημιουργηθεί ένα ασφαλές κάλυμμα που να αποτρέπει την εκχύλιση τοξικών και βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα.
- Στην κατασκευή φραγμάτων, διότι μειώνουν την διαπερατότητα των εδαφών.
- Στην λιθογόμωση υπογείων εξοφλημένων μεταλλευτικών χώρων, όπου επιβάλλεται γρήγορη στερεοποίηση και απόκτηση αντοχής της τελικής μάζας.

- Στην αεροπορική βιομηχανία και αυτοκινητοβιομηχανία και στις εγκαταστάσεις εργοστασίων πυρηνικής ενέργειας χρησιμοποιούνται σε επενδύσεις πυροπροστασίας.
- Στον κατασκευαστικό τομέα ως δομικά υλικά (τούβλα, κεραμικά πλακίδια).
- Στην γλυπτική για την δημιουργία διακοσμητικών εσωτερικού χώρου.
- Ως ενισχυτικό για την σταθεροποίηση του τσιμέντου.
- Για κατασκευές που αφορούν οδικά δίκτυα.
- Για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών από τοξικά απόβλητα.

1.2 ΚΑΟΛΙΝΗΣ – ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ

Ο καολίνης είναι ένα πέτρωμα λευκού χρώματος, ειδικούς βάρους 2.2-2.6 g/cm³ με κύριο ορυκτό τον καολινίτη Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O. Όταν ο καολινίτης περιέχει Fe ή Mn, τότε ο καολίνης λαμβάνει μια ελαφρά κίτρινη ή φαιά απόχρωση.

Τα κοιτάσματα του καολίνη διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα κοιτάσματα αυτά, σχηματίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 300° C, σε χαμηλή πίεση και pH 3-5 (ευνοείται ο σχηματισμός τους σε όξινα περιβάλλοντα). Τα μητρικά πετρώματα του καολίνη είναι γρανίτες και ρυόλιθοι. Κατά τη διαδικασία της καολινιτίωσης οι άστριοι και ο μοσχοβίτης αυτών των πετρωμάτων αλλοιώνονται και δίνουν καολίνη και χαλαζία [31]. Η εξαλλοίωση των πετρωμάτων πλούσιων σε άστριους γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στην Ελλάδα, τα κοιτάσματα του καολίνη προέρχονται από την υδροθερμική και ατμιδική εξαλλοίωση των αστρικών ηφαιστειακών, κυρίως από τα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη και Μυτιλήνη. Τα αποθέματα καολίνη της Ελλάδας είναι αρκετά εκατομμύρια τόνοι και αποτελούν σημαντικό τομέα του ορυκτού πλούτου της χώρας.

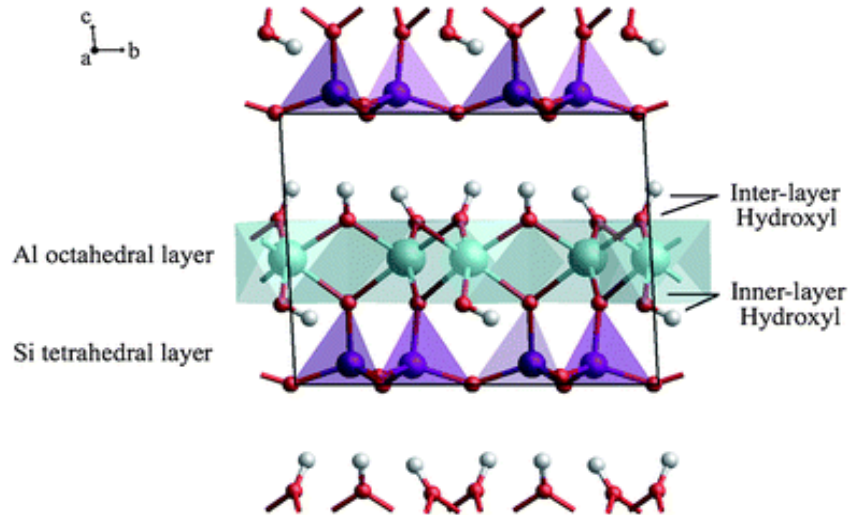
Εκτός από το ορυκτό καολινίτης, στους καολίνες είναι δυνατόν να συνυπάρχουν, ανάλογα τον τόπο προέλευσης και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζία, χριστοβαλίτης, μαρμαρυγίες (micas) άστριοι, ιλλίτης, μοσχοβίτης, μοντμοριλλονίτης, σμεκτίτης, αλουνίτης, γκαιτίτης, αιματίτης, πυρίτης, ανατάσης, ρουτίλιο, ιλμενίτης, και ίχνη τουρμαλίνη, κυανίτη, ζirkονίου κλπ.

Η θεωρητική χημική σύστασή του καολίνη είναι : [26]

SiO₂: 46.54%, Al₂O₃: 39.50% και H₂O: 13.96%

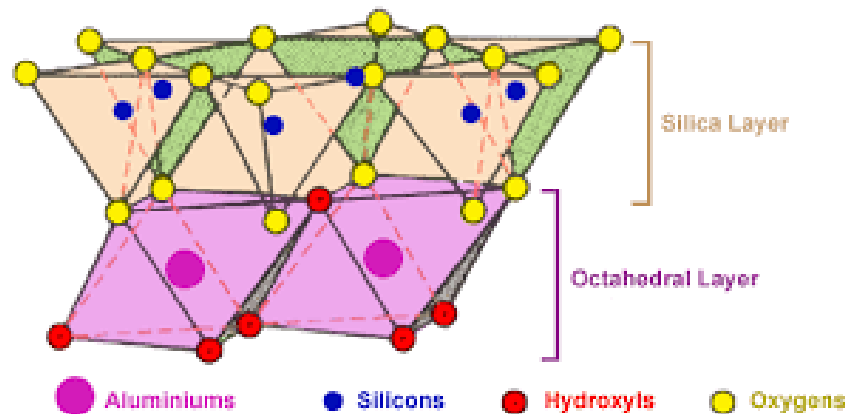
Δομή Καολινίτη

Ο καολινίτης είναι φυλλοπυριτικό ορυκτό του Al, με δομή 1:1. Ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών, στα οποία η βασική μονάδα είναι το τετράεδρο πυριτίου [SiO₄]⁴⁻. Κάθε τετράεδρο σχηματίζεται από ένα κατιόν Si⁴⁺ το οποίο καταλαμβάνει το κέντρο, και τέσσερα ανιόντα τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Έξι όμοια τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους, δημιουργώντας εξαμελείς δακτυλίους, οι οποίοι με τη σειρά τους αναπτύσσονται δημιουργώντας πυριτικά φύλλα (Σχήμα 1.5). Η σύνδεση των τετραέδρων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς.



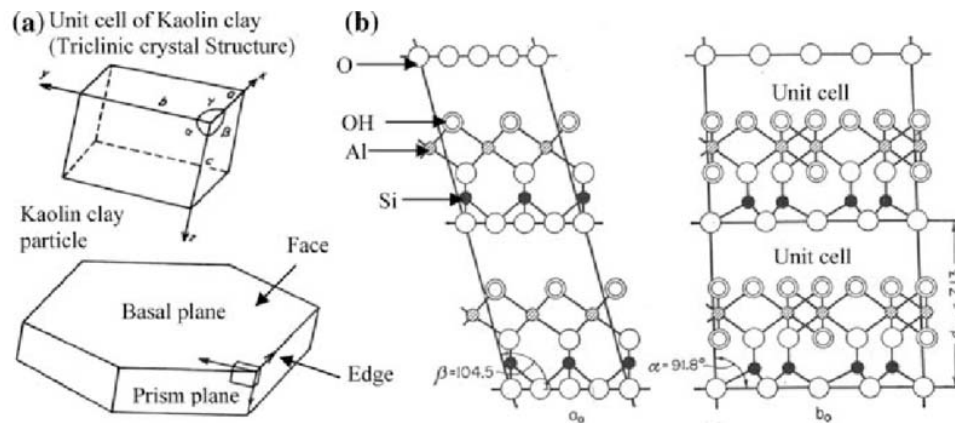
Σχήμα 1.5: Δομή Καολινίτη

Με τη διάταξη αυτή που προκύπτει από το σχηματισμό των φύλλων τετραέδρων δημιουργούνται τρία οκταεδρικά κενά/θέσεις, το κέντρο των οποίων καταλαμβάνεται, συνήθως, από Al^{+3} (ή Mg^{+2} ή Fe^{+2}) ενώ οι κορυφές τους καταλαμβάνονται από οξυγόνα ή υδροξύλια. Η ένωση των οκταέδρων Al^{+3} (ή Mg^{+2} ή Fe^{+2}) μεταξύ τους έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φύλλων οκταέδρων Al^{+3} (ή Mg^{+2} ή Fe^{+2}) [31]. Δηλαδή ένα φύλλο τετραέδρων πυριτίου εναλλάσσεται με ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου, Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: Εναλλαγή τετραέδρων και οκταέδρων.

Στη δομή του καολίνη υπάρχει εξισορρόπηση φορτίου. Η δομή αυτή οδηγεί σε μια μορφολογία σχήματος πλάκας, Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7: Απεικόνιση του πλέγματος του καολίνη

Σχηματισμός του μετακαολίνη

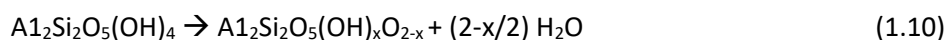
Κατά τη θέρμανση του καολίνη σε θερμοκρασίες από 400°-950° C προκύπτει ο μετακαολίνης. Κατά τη θερμική αποσύνθεση του καολινίτη (βασικό συστατικό του καολίνη), η οποία συμβαίνει μεταξύ των 500°-950° C, καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή του καολινίτη και απομακρύνονται τα υδροξύλια. Έτσι σχηματίζεται ο μετακαολίνης. Ο προσανατολισμός του Al^{3+} μετά την καταστροφή του πλέγματος του καολινίτη παύει να είναι οκταεδρικός και γίνεται κυρίως τετραεδρικός $Al(IV)$.

Η μετατροπή του καολίνη σε μετακαολίνη περιγράφεται μέσα από τα εξής στάδια:

T: <100° C: απομάκρυνση προσροφημένου νερού από τους πόρους, τις επιφάνειες κλπ.

T: ~100–400° C: απομάκρυνση επιφανειακών -OH και αναδιοργάνωση του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη

T: ~400–650° C: Αφυδροξυλίωση και διάσπαση κρυσταλλικού πλέγματος καολινίτη και σχηματισμός μετακαολινίτη σύμφωνα με την αντίδραση 1.10:



Το x παίρνει χαμηλές τιμές, με το 10% περίπου των OH του καολινίτη να παραμένει συνδεδεμένο. [25]

Από τους 650° C και πάνω απομακρύνονται και τα υπόλοιπα υδροξύλια του μετακαολίνη και σχηματίζονται : άμορφη πυριτία, $\gamma-Al_2O_3$, σπινελίος Al-Si, και ορισμένοι κρύσταλλοι μουλίτη.

Ιδιότητες και εφαρμογές Καολίνη και του Μετακαολίνη

Ο καολίνης εμφανίζει **σχισμό** τέλειο κατά (001), διότι μεταξύ των δύο διαδοχικών κυψελίδων δε μεσολαβεί συνδετικό στρώμα κατιόντων. Είναι **εύθρυπτο** υλικό και έχει λάμψη **μαργαριτώδη**. Η **σκληρότητά** του είναι από 2-2,5 στην κλίμακα Mohs και η **πυκνότητά** του ~ 2,6 g/cm³. Το τετραεδρικό και οκταεδρικό φύλλο συγχωνεύονται σε μία στιβάδα, επομένως ανήκει στα **φυλλοπυριτικά** ορυκτά με κρυσταλλικό πλέγμα. Οι στιβάδες έχουν απόσταση $d_{(001)} = 7.37$ Å. Οι ελεύθερες μονάδες σθένους δεσμεύονται με ιόντα υδροξυλίου (OH)⁻, οπότε το κρυσταλλικό του πλέγμα είναι **ουδέτερο**. Η **ικανότητα ανταλλαγής ιόντων** (Cation Exchange Capacity, C.E.C) είναι πολύ μικρή [28].

Ο καολινίτης αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών και πορσελάνης, ενώ χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων, στα ελαστικά και πλαστικά δεδομένου ότι είναι σχετικά αδρανής και ανθεκτικός. Η μεγαλύτερη ζήτηση καολινίτη παρουσιάζεται στη βιομηχανία χάρτου για την παραγωγή γυαλιστερού χαρτιού.

Ο μετακαολίνης έχει πιο περιορισμένες εφαρμογές. Χρησιμοποιείται κυρίως για μπετό υψηλών αποδόσεων, υψηλών αντοχών και χαμηλού βάρους, μπετό ενισχυμένο με ίνες υάλου, προϊόντα από σιδηρο-τσιμέντο και τσιμέντο ινών, ως στόκος και ασβεστοκονίαμα, προκατασκευασμένο και χυμένο σε εκμαγείο μπετό και για πάγκους εργασίας και για γλυπτά.

Ο καολίνης και ο μετακαολίνης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits ως πηγές αργιλοπυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Κατά το γεωπολυμερισμό ο προσανατολισμός του Si και του Al είναι τετραεδρικός και για το λόγο αυτό προτιμάται η χρήση του μετακαολίνης. Η χρήση μετακαολινίτη σε γεωπολυμερή αποδεικνύεται ευεργετική σε εφαρμογές όπως τα συγκολλητικά υλικά, τα στρώματα επικάλυψης και τα υδροκεραμικά. Τέλος τα γεωπολυμερή από μετακαολίνη παρουσιάζουν μεγαλύτερο πορώδες.

1.3 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ

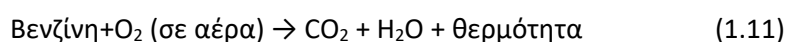
Ιστορική αναδρομή

Ο όρος «κατάλυση» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Σουηδό χημικό Jöns Jacob Berzelius το 1836, για να περιγράψει αντιδράσεις μετατροπής και διάσπασης που προκαλούνται από συγκεκριμένες ουσίες. Στον κλάδο της χημείας, ως καταλύτης ορίζεται η χημική ουσία εκείνη που αλλάζει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς όμως να μεταβάλλεται η ίδια.

Σήμερα, ο όρος «καταλύτης» χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία αυτοκινήτων για να περιγράψει τον καταλυτικό μετατροπέα, τη διάταξη που περιέχει τον καταλύτη με τη μορφή των μετάλλων Pt, Pd και Rh και χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των καυσαερίων της μηχανής του αυτοκινήτου, πριν αυτά εξέλθουν στην ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση αυτή, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα παρουσία των καταλυτών είναι η οξειδωση και η αναγωγή των προϊόντων της ατελούς καύσης που γίνεται στο θάλαμο καύσης της μηχανής του αυτοκινήτου (CO / υδρογονάνθρακες και NO_x, αντίστοιχα).

Η μαζική χρήση αυτοκινήτων εφοδιασμένων με κινητήρες εσωτερικής καύσης βενζίνης, παρά το ότι προσφέρει τη δυνατότητα μετακίνησης στον άνθρωπο, παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Το κυριότερο ίσως πρόβλημα που παρουσιάζει η χρήση κινητήρων εσωτερικής καύσης είναι η ρύπανση της ατμόσφαιρας, λόγω της εκπομπής αερίων ρύπων. Μακροπρόθεσμα, η εκπομπή αυτή προκαλεί μόλυνση του περιβάλλοντος και της ατμόσφαιρας και επιβάρυνση της υγείας των ανθρώπων και των ζώντων οργανισμών.

Η πλειοψηφία των επιβατικών οχημάτων χρησιμοποιεί κινητήρες ανάφλεξης βενζίνης. Η βενζίνη είναι ένα μείγμα παραφινών και αρωματικών υδρογονανθράκων που καίγεται, με μεγάλη απόδοση, παρουσία αέρα. Η αντίδραση που περιγράφει την πλήρη καύση της βενζίνης παρουσιάζεται παρακάτω:



Εξαιτίας όμως της ατελούς καύσης της βενζίνης στον κινητήρα, παράγεται μια ποσότητα αερίων που είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Τα κυριότερα από αυτά δίνονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Βασικά αέρια προϊόντα ατελούς καύσης της βενζίνης

Όνομα ουσίας	Χημικός τύπος	Συγκέντρωση
Μονοξείδιο του άνθρακα	CO	0.5 vol %
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	HC _s (HC έως C ₆)	350 ppm
Οξείδια του αζώτου	NO _x	900 ppm

Πρακτικά, τα καυσαέρια των αυτοκινήτων αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρατμούς, άζωτο (N₂), οξυγόνο (O₂), άκαυστους υδρογονάνθρακες (C_mH_n), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), και οξείδια του αζώτου (NO, NO₂). Από αυτά σχετικά αδρανή,

δηλαδή μη τοξικά, είναι το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδρατμοί, το οξυγόνο και το άζωτο, ενώ τα υπόλοιπα δημιουργούν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και στο περιβάλλον. Το μονοξείδιο του άνθρακα και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες προκύπτουν, καθώς η αντίδραση καύσης της βενζίνης έχει απόδοση μικρότερη από 100%. Αντίστοιχα, η παρουσία των οξειδίων του αζώτου οφείλεται στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την καύση (>1500°C), η οποία πραγματοποιείται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα (78% N₂, 21% O₂, 1% άλλα), με αποτέλεσμα τη θερμική σταθεροποίηση του αζώτου στον αέρα και στη συνέχεια το σχηματισμό των παραπάνω οξειδίων. Πιθανός είναι και ο σχηματισμός επικίνδυνων θειούχων ενώσεων στα καυσαέρια των αυτοκινήτων, λόγω της ύπαρξης θείου (S) στα καύσιμα των οχημάτων.

Η χρόνια έκθεση στο **CO** μπορεί να προκαλέσει θάνατο.

Οι **άκαυστοι υδρογονάνθρακες** προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα, διάφορες μορφές καρκίνου και εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου .

Ενώ από τα **NO_x** προκαλούνται αναπνευστικές ασθένειες, όξινη βροχή, το φωτοχημικό νέφος και τη καταστροφή του όζοντος .

Τα προβλήματα της περιβαλλοντικής ρύπανσης στα τέλη της δεκαετίας του 1960 οδήγησαν την αμερικανική κυβέρνηση στην εφαρμογή μια σειράς αυστηρών μέτρων για την αντιμετώπιση του προβλήματος, στα πλαίσια της νομοθεσίας Clean Air Act του 1970. Ο βασικός στόχος των μέτρων ήταν ο περιορισμός των παραπάνω τριών βασικών ρύπων.

Στα πλαίσια της προσπάθειας να περιορισθούν και να ελαττωθούν οι εκπομπές αυτές πάρθηκαν τόσο νομοθετικά όσο και τεχνικά μέτρα, έτσι δημιουργήθηκαν οι **καταλυτικοί μετατροπέες αυτοκινήτων** (automotive catalytic converter), οι οποίοι μετατρέπουν τους επικίνδυνους αέριους ρύπους σε λιγότερο επικίνδυνα αέρια για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Μέσα στον καταλυτικό μετατροπέα των αυτοκινήτων υπάρχει ένα πορώδες κεραμικό υλικό με πολύ μεγάλη επιφάνεια που φέρει τα καταλυτικά ενεργά μεταλλικά κέντρα. Καθώς τα καυσαέρια περνάνε από τον καταλυτικό μετατροπέα, συμβαίνουν οι αντιδράσεις (1.12) – (1.14) που παρατίθενται παρακάτω, μετατρέποντας τους επιβλαβείς αέριους ρύπους σε αέρια μη ρυπογόνα.

Εξέλιξη καταλυτών αυτοκινήτων

Η **πρώτη γενιά καταλυτών** εμφανίστηκε στις Η.Π.Α. το 1976-79 και ήταν οξειδωτικοί, μειώνοντας μόνο τους εκπεμπόμενους άκαυστους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα. Στην αρχή χρησιμοποιήθηκαν σαν καταλυτικά στοιχεία χαλκός, χρώμιο και νικέλιο, τα οποία σύντομα αντικαταστάθηκαν από την πλατίνα και το παλλάδιο. Τα μέταλλα αυτά, αποδείχτηκαν πιο αποδοτικά και πιο ανθεκτικά. Με το τέλος της δεκαετίας του 1970 λύθηκε το βασικό πρόβλημα των καταλυτών (η καταστροφή τους από το μόλυβδο) με την εμφάνιση της αμόλυβδης βενζίνης.

Η **δεύτερη γενιά καταλυτών** εμφανίστηκε το 1979-86. Πρόκειται για τους τριοδικούς καταλύτες, οι οποίοι όχι μόνο οξειδώναν τους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά επιπλέον κατάφερναν να μειώσουν και τα οξείδια του αζώτου σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση του καταλύτη, ο κινητήρας λειτουργεί με αναλογία αέρα/καυσίμου πολύ κοντά στη στοιχειομετρική. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται οι αισθητήρες «λ» ή οξυγόνου παράλληλα με ηλεκτρονικό σύστημα διαχείρισης του κινητήρα.

Στους τριοδικούς καταλύτες, εμφανίζεται επίσης για πρώτη φορά το ρόδιο (αντί για το παλλάδιο), το οποίο είναι πολύ αποτελεσματικό στη μείωση των οξειδίων του αζώτου, αλλά και του μονοξειδίου του άνθρακα.

Η **τρίτη γενιά καταλυτών** εμφανίστηκε το 1986 και περιλαμβάνει καταλυτικούς μετατροπείς, που στόχο είχαν τη μείωση των απωλειών και τη βελτίωση της οικονομίας του καυσίμου στις μεγάλες ταχύτητες.

Στη **σημερινή τέταρτη γενιά των καταλυτών**, από το 1995 και μετά, οι σχεδιαστές επιχειρούν να μειώσουν το κόστος, με την αύξηση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας παλλάδιου (το οποίο είναι το πιο φθηνό), σε συνδυασμό με πλατίνα ή ρόδιο, ενώ παράλληλα γίνονται προσπάθειες μείωσης της περιεκτικότητας σε ρόδιο (το οποίο είναι ιδιαίτερα ακριβό). Η θέση του καταλύτη είναι πλέον πιο κοντά στην εξαγωγή των καυσαερίων. Υπάρχουν πλέον και καταλύτες, οι οποίοι περιλαμβάνουν και τα τρία μέταλλα, με ιδιαίτερα μεγάλη απόδοση και αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες, χάρη στη χημική σταθερότητα που παρουσιάζει το παλλάδιο στις θερμοκρασίες αυτές.

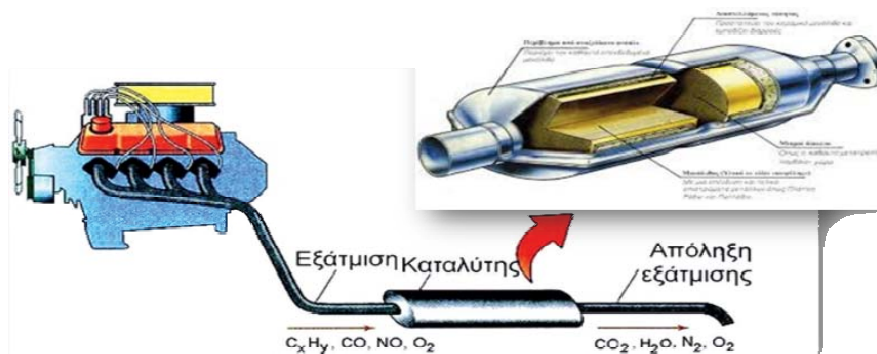
Δομή καταλυτικών μετατροπέων και λειτουργία καταλύτη

Κατά τη μετατροπή των αέριων ρύπων λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις που περιγράφονται παραπάνω είναι ετερογενείς και λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Επομένως, για να επιτευχθεί η μετατροπή των καυσαερίων σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό, απαιτείται ένας καλά σχεδιασμένος καταλυτικός μετατροπέας που θα παρέχει τη μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια για την έκθεση των αέριων ρύπων [29].

Ουσιαστικά, ο καταλύτης χωρίζει τα μόρια των καυσαερίων σε άτομα, τα οποία εν συνεχεία, συνδυάζονται σε μόρια λιγότερων βλαπτικών ουσιών και έπειτα εξάγονται από την εξάτμιση του αυτοκινήτου. Οι καταλυτικοί μετατροπείς τοποθετούνται κοντά στην έξοδο του συστήματος εξαγωγής των καυσαερίων και περιλαμβάνουν, εκτός από τον μονόλιθο (κεραμικό ή μεταλλικό), το εσωτερικό περίβλημα του μονόλιθου (θερμομονωτικό υλικό) και το εξωτερικό μεταλλικό περίβλημα (Εικόνα 1.2).



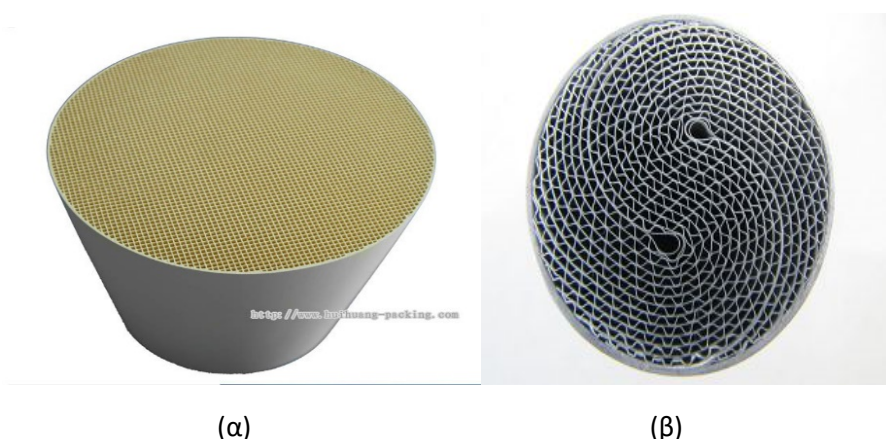
Εικόνα 1.1: Βασικά μέρη καταλυτικού μετατροπέα

Στα πρώτα καταλυτικά αυτοκίνητα, οι καταλυτικοί μετατροπείς αποτελούνταν από αντικαθιστώμενα σφαιρίδια τύπου pellets (Εικόνα 1.2), τα οποία στη συνέχεια πήραν την μορφή μονόλιθου (monolith) με κυψελοειδή δομή (honeycomb structure). Οι σημερινοί καταλυτικοί μετατροπείς βασίζονται σε μονόλιθους που κατασκευάζονται από κεραμικό ή μεταλλικό υλικό, για αυτό και ονομάζονται κεραμικοί ή μεταλλικοί μονόλιθοι (Εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.2: Pellets-type καταλυτικοί μετατροπείς

Οι καταλυτικοί μετατροπείς περιλαμβάνουν τρία βασικά δομικά συστατικά: το υπόστρωμα (substrate) που είναι βασικά, ένας μονόλιθος (monolith), το επίστρωμα ή φορέας (washcoat ή carrier) που φέρει τον καταλύτη και τα ενεργά καταλυτικά κέντρα (active catalytic centers) που είναι ουσιαστικά, τα πολύτιμα μέταλλα Pt, Pd και Rh που προάγουν τις καταλυτικές αντιδράσεις. Ο μονόλιθος συνίσταται από ένα κυψελωτό διαπερατό πλέγμα παράλληλων αγωγών για την ανεμπόδιση ροή των καυσαερίων, το οποίο του προσδίδει επιπλέον μεγάλη επιφάνεια για την εναπόθεση του καταλυτικού επιστρώματος. Οι πρώτοι κεραμικοί καταλύτες είχαν αγωγούς διέλευσης τριγωνικής μορφής, ενώ στους σύγχρονους τριοδικούς καταλύτες, οι αγωγοί είναι τετραγωνικής μορφής.



Εικόνα 1.3: Κεραμικός (α) και μεταλλικός (β) μονόλιθος

Πάνω στα τοιχώματα των αγωγών του κεραμικού ή μεταλλικού υποστρώματος (μονόλιθου), επιστρώνεται ένα υλικό που αποτελείται συνήθως από γ-αλούμινα και οξείδια διαφόρων μετάλλων όπως:

- του ζirkονίου (ZrO_2),

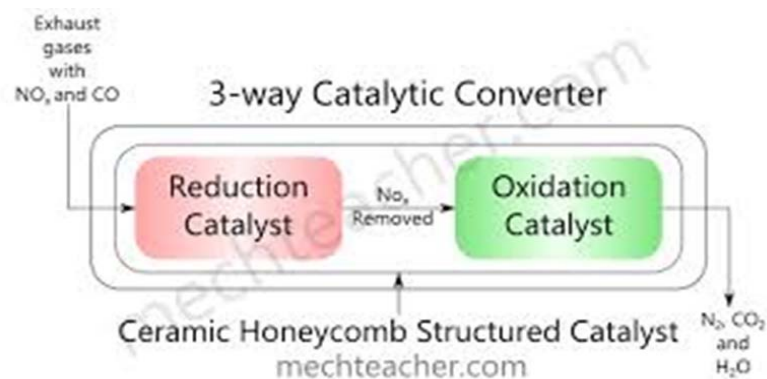
- του λανθανίου (La_2O_3),
- του δημητρίου (CeO_2) και
- του τιτανίου (TiO_2) [29, 30].

Σκοπός του επιστρώματος είναι η αύξηση της επιφάνειας του φορέα των καταλυτικών κέντρων. Πάνω στο επίστρωμα φέρεται ο καταλύτης που είναι ουσιαστικά, τα σωματίδια των πολύτιμων μετάλλων, τα οποία παρέχουν την καταλυτική δράση στη μετατροπή των αερίων ρύπων.

Καθώς τα καυσαέρια εισέρχονται στους αγωγούς του καταλυτικού μετατροπέα, σε μία θερμοκρασία 300-350° C, θέτουν σε λειτουργία τα σωματίδια των πολύτιμων μετάλλων και έτσι:

- Οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και υδρατμούς (H_2O), καθώς έρχονται σε επαφή με την πλατίνα (Pt) και το παλλάδιο (Pd) (Εξισώσεις 1.12 και 1.13). Το οξυγόνο που παραμένει στην εξάτμιση βοηθάει σε αυτή την αντίδραση.
- Όταν τα οξείδια του αζώτου (NO_x) έρχονται σε επαφή με το ρόδιο (Rh) και την πλατίνα, ανάγονται σε αέριο άζωτο. Τα πολύτιμα αυτά μέταλλα συγκρατούν στην επιφάνεια του επιστρώματος τα σωματίδια του αζώτου και απελευθερώνουν το οξυγόνο ως O_2 . Καθώς τα καυσαέρια συνεχίζουν να περνούν η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και τα 'συγκρατημένα' άτομα αζώτου συνενώνονται προς σχηματισμό N_2 .

Ουσιαστικά, υπάρχουν δύο διαφορετικοί «καταλυτικοί μηχανισμοί» που λαμβάνουν χώρα μέσα σε έναν καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινήτου, ο οξειδωτικός και ο αναγωγικός (Σχήμα 1.10). Πρακτικά, συμβαίνουν ταυτόχρονα τρεις διαφορετικές αντιδράσεις, για αυτό και οι σημερινοί καταλυτικοί μετατροπέες αυτοκινήτων ονομάζονται τριοδικοί (three way catalytic converters- TWC).

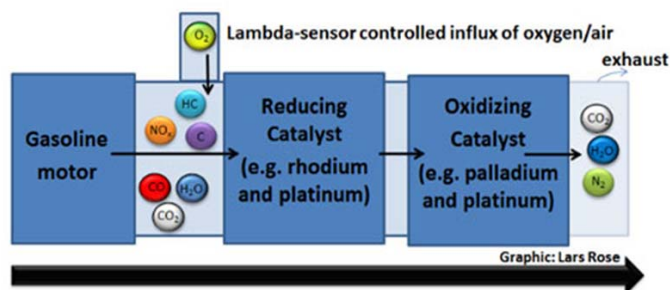


Σχήμα 1.8: Τριοδικός Καταλυτικός μετατροπέας.

Τύποι καταλυτών :

Ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας, τους οι καταλύτες διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- 1) Οξειδωτικός καταλύτης: βασίζεται στην πλατίνα και το παλλάδιο για την οξείδωση του CO και των HC. Αντίθετα, τα οξείδια του αζώτου μένουν ανεπηρέαστα. Επειδή επιτυγχάνεται μετατροπή των δύο από τους τρεις ρύπους των καυσαερίων, ο οξειδωτικός καταλύτης αναφέρεται ως διοδικός.
- 2) Αναγωγικός καταλύτης: φέρει μόνο ρόδιο, μιας και το ρόδιο έχει την ικανότητα να εγκλωβίζει με ευκολία το οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια του και με αυτό τον τρόπο να προκαλεί την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (NOx). Αυτό το είδος καταλύτη δεν χρησιμοποιείται σε καμία εφαρμογή μόνο του.
- 3) Καταλύτες διπλής κλίνης: Ο καθαρισμός των αερίων γίνεται σε δύο καταλυτικά στρώματα. Στο ένα στρώμα γίνεται η αναγωγή (αναγωγικός καταλύτης) και στο δεύτερο η οξείδωση (οξειδωτικός καταλύτης). Ουσιαστικά, ο καταλύτης αυτός πετυχαίνει μετατροπή και των τριών ρύπων των καυσαερίων.
- 4) Τριοδικοί καταλύτες με ή χωρίς αισθητήρα. Είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες, λόγω της καλής συμπεριφοράς τους και της υψηλής τους απόδοσης (99% μετατροπή). Είναι μονής κλίνης και αποτελούνται από συνδυασμό πολύτιμων μετάλλων. Επειδή η μετατροπή των βλαβερών συστατικών γίνεται σε ένα καταλυτικό στρώμα, απαιτείται ακριβής έλεγχος της συγκέντρωσης των οξειδίων στα αέρια της εξάτμισης. Η ρύθμιση του οξυγόνου γίνεται μέσω του αισθητήρα οξυγόνου («αισθητήρας λ»), ο οποίος κρατάει μια σταθερή σχέση αναλογίας μίγματος αέρας-βενζίνη (Σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9: Ο ρόλος των πολύτιμων μετάλλων στις καταλυτικές αντιδράσεις

Ακολουθεί περιγραφή των βασικών συστατικών του καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτων.

(α) Υπόστρωμα

Πρόκειται ουσιαστικά για τον μονόλιθο, κεραμικό είτε μεταλλικό.

Κεραμικό υπόστρωμα:

Τα κεραμικά υποστρώματα (Εικόνα 1.3α) αποτελούνται από συνθετικό κορδιερίτη, με χημικό τύπο $2MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$. Το υλικό αυτό παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα που το καθιστούν κατάλληλο για αυτή τη χρήση. Αρχικά, έχει υψηλό σημείο τήξης ($1400^\circ C$) που εξασφαλίζει αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και δεύτερον, μικρή θερμική διαστολή με αποτέλεσμα να αντέχει σε θερμικά σοκ. Είναι πορώδες υλικό, προσδίδοντας μεγάλη

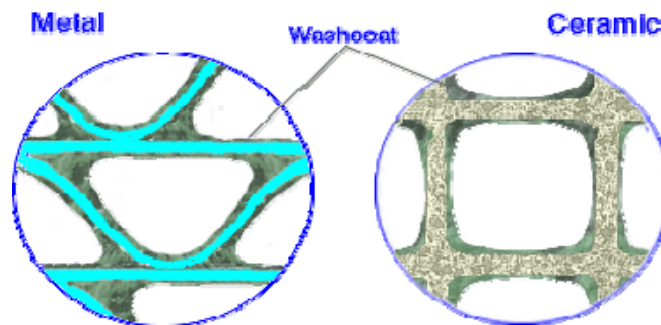
επιφάνεια για την μετατροπή των ρύπων, μέσω των λεπτών αγωγών που έχουν δημιουργηθεί στη μάζα του.

Μεταλλικό υπόστρωμα:

Τα τελευταία χρόνια γίνεται η χρήση του μεταλλικού υποστρώματος (Εικόνα 1.3β), λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει έναντι του κεραμικού. Οι μεταλλικοί μονόλιθοι πετυχαίνουν μεγαλύτερη μείωση των ρύπων, μεγαλύτερη σταθερότητα, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Έχουν επίσης λεπτότερα τοιχώματα και παρουσιάζουν μικρή αντίσταση στη ροή των καυσαερίων. Τέλος θερμαίνονται πιο γρήγορα κατά την εκκίνηση του κινητήρα. Κατασκευάζονται συνήθως από φερριτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, κραματοποιημένους με χρώμιο, αλουμίνιο ή σπάνιες γαίες.

(β) Επίστρωμα (washcoat)

Πάνω στα τοιχώματα των αγωγών του μονόλιθου, κεραμικού ή μεταλλικού, επιστρώνεται ένα λεπτό στρώμα από γ-αλουμίνα με μεγάλη ειδική επιφάνεια (Εικόνα 1.4), που ενισχύει την ειδική επιφάνεια του μονόλιθου για τη μετατροπή των ρύπων και φέρει το ενεργό καταλυτικό υλικό.



Εικόνα 1.4: Επίστρωμα (washcoat)

Η γ-αλουμίνα επιτυγχάνει πολύ καλή διασπορά των ενεργών καταλυτικών υλικών στο μονόλιθο. Η γ- Al_2O_3 επιδεικνύει μεγάλη ειδική επιφάνεια, της τάξης των 150 – 200 m^2/g και θερμική σταθερότητα μέχρι 950° C. Το πορώδες της και η κατανομή των πόρων καθορίζουν την πρόσβαση των αντιδρώντων στις ενεργές καταλυτικές θέσεις καθώς και την καταλυτική σταθερότητα, την αντίσταση στο φράξιμο των διαύλων, στη μεταφορά της θερμότητας και στην ευκολία του εμποτισμού του υποστρώματος με το καταλυτικό επίστρωμα. Από τους 1000° C και πάνω, η γ- Al_2O_3 μετασχηματίζεται σε α- Al_2O_3 . Ο μετασχηματισμός αυτός είναι ανεπιθύμητος, μιας και επιφέρει δραματική μείωση την ειδικής επιφάνειας του καταλυτικού επιστρώματος, αφού η ειδική επιφάνεια της α-αλουμίνας κυμαίνεται μέχρι 10 m^2/g . Προκειμένου να σταθεροποιηθεί η γ-αλουμίνα και να αυξηθεί το σημείο τήξεως του καταλυτικού επιστρώματος (μέχρι 1200° C), χρησιμοποιούνται οξειδία των Ba, La, Zr, Ce κ.ά., τα οποία αναφέρονται ως σταθεροποιητές.

Πέρα από τα οξειδία – σταθεροποιητές, χρησιμοποιούνται στο επίστρωμα και οξειδία με βάση το δημήτριο (Ce), τα οποία ονομάζονται προωθητές και ο ρόλος τους είναι να διευκολύνουν την μετατροπή των βλαπτικών ουσιών των καυσαερίων [33].

Το δημήτριο είναι ένα στοιχείο το οποίο ανήκει στις σπάνιες γαίες και έχει την ιδιότητα να έλκει και να δεσμεύει άτομα οξυγόνου από το περιβάλλον του.

Η ικανότητα του να μεταβαίνει με ευκολία από την +4 στην +3 οξειδωτική κατάσταση και αντίστροφα, με αποτέλεσμα να ελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες, αντίστοιχα, το καθιστά ένα εξαιρετικά σημαντικό στοιχείο κατά την τριοδική κατάλυση. Οι ιδιότητες που το καθιστούν ιδανικό για την κατάλυση περιγράφονται παρακάτω:

- ενισχύει την αποτελεσματικότητα των ευγενών μετάλλων κάτω από οξειδοαναγωγικές συνθήκες
- δρα συνεργατικά με τα ευγενή μέταλλα του καταλύτη για την δημιουργία ενεργών κέντρων στην διεπιφάνεια μετάλλου- CeO_2 τα οποία θα προωθήσουν ταυτόχρονα την οξείδωση του CO και την αναγωγή του NO.
- Στο δυναμικό περιβάλλον της τριοδικής κατάλυσης, όπου ο λόγος αέρα/καυσίμου αλλάζει με γρήγορους ρυθμούς, το CeO_2 έχει την ικανότητα να προσφέρει οξυγόνο για την αναγωγή του CO και των υδρογονανθράκων κατά το φτωχό σε οξυγόνο στάδιο του κύκλου, ενώ απορρόφα και αποθηκεύει οξυγόνο κατά το πλούσιο σε οξυγόνο στάδιο του κύκλου.
- ενίσχυση της διασποράς των μετάλλων, αύξηση του ρυθμού ανταλλαγής οξυγόνου μεταξύ των αντιδρώντων στην αέρια φάση και ενίσχυση της δραστηριότητας της καταλυτικής επιφάνειας.
- προωθεί τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό (Steam Reforming) και μετατόπισης του CO με ατμό (Water Gas Shift) [33].

Η ικανότητά του CeO_2 να αποθηκεύει και να απελευθερώνει οξυγόνο, επιτρέπει τη διατήρηση της αναλογίας αερίου / καυσίμου κοντά στην στοιχειομετρική τιμή, όπου επιτυγχάνονται οι υψηλότερες μετατροπές όλων των ρύπων.

Για την κατασκευή του μονόλιθου συνήθως ακολουθείται η εξής διαδικασία: ο μονόλιθος βυθίζεται σε έναν πολφό από βοεμίτη, ψευδο-βοεμίτη ή γ -αλούμινα, έπειτα ξηραίνεται ή πυρώνεται (στην περίπτωση ένυδρης επικάλυψης) για τον μετασχηματισμό σε γ -αλούμινα.

Οι μέθοδοι παρασκευής που προτιμώνται είναι οι υγρές χημικές μέθοδοι όπως αυτή της συγκαταβύθισης και της διάλυσης – ζελατινοποίησης (sol – gel).

Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης ευδιάλυτα σύμπλοκα που περιέχουν τα επιθυμητά οξείδια μετάλλων, διαλύονται σε κοινό διαλύτη και εν συνεχεία καταβυθίζονται με τη χρήση κατάλληλου αντιδραστηρίου.

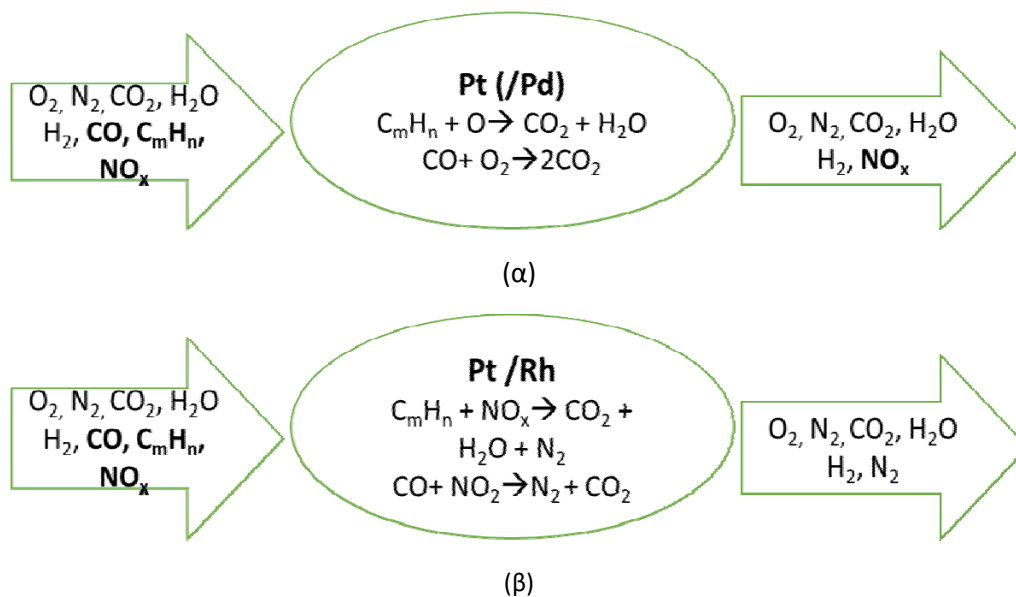
Η σύνθεση με τη μέθοδο διάλυσης – ζελατινοποίησης βασίζεται στην υδρόλυση πρόδρομων υλικών (οργανικών ή ανόργανων), που περιέχουν τα επιθυμητά στοιχεία (μέταλλα ή αμέταλλα), από αλκοολικά ή υδατικά διαλύματα και στη συμπύκνωση – πολυμερισμό που οδηγεί στη δημιουργία ενός μεγαλομορίου.

Σκόνες που παράγονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης στη συνέχεια μετατρέπονται σε αιωρήματα για την εμφάνιση των κεραμικών μονόλιθων. Διαφορετικά με την μέθοδο sol – gel ο εμποτισμός των καταλυτικών υποστρωμάτων μπορεί να γίνει κατευθείαν από το διάλυμα και κατόπιν με ξήρανση και θερμική κατεργασία να σχηματιστεί η επικάλυψη στα τοιχώματα του μονόλιθου.

(γ) Ενεργά καταλυτικά κέντρα - Πολύτιμα μέταλλα

Στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, χρησιμοποιούνται σαν ενεργά καταλυτικά κέντρα τα μέταλλα πλατίνα ή λευκόχρυσος (Pt), ρόδιο (Rh) και παλλάδιο (Pd), τα οποία ανήκουν στην ομάδα του λευκόχρυσου (Platinum Group Metals PGMs). Η **ανθεκτικότητά** τους στους ρύπους, η ικανοποιητική **καταλυτική** τους ικανότητα και η ιδιότητα τους να **μην πυροσυσσωματώνονται** μετά από την έκθεσή τους σε υψηλή θερμοκρασία, είναι οι ιδιότητες για τις οποίες επιλέγονται να χρησιμοποιηθούν σαν καταλύτες.

Η **πλατίνα** αποτελεί το στοιχείο εκείνο το οποίο οξειδώνει το CO και τους άκαυστους υδρογονάνθρακες των καυσαερίων (Σχήμα 1.10α). Παρουσιάζει όμως αδυναμία στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε N₂. Είναι ανθεκτικό στην προσβολή από τις διάφορες προσμίξεις των καυσίμων όπως το S. Το **παλλάδιο**, δρα και αυτό ως καταλύτης οξείδωσης για το CO και τους υδρογονάνθρακες. Η αναγωγική του ικανότητα δεν είναι τόσο περιορισμένη όπως της πλατίνας, όμως δεν είναι επαρκής για να πραγματοποιηθεί αναγωγή των NO_x (Σχήμα 1.10α). Παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στη γήρανση που προκαλείται λόγω υψηλών θερμοκρασιών και υψηλή μετατροπή κατά την εκκίνηση του κινητήρα. Τέλος, το παλλάδιο δηλητηριάζεται εύκολα από τις ενώσεις του S.



Σχήμα 1.10: Καταλυτική δράση (α) καταλύτη Pt(/Pd) και (β) καταλύτη Pt/Rh.

Το **ρόδιο** αποτελεί το συστατικό το οποίο προκαλεί την αναγωγή των NO_x. Έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής διασπαστικής ρόφησης του NO, εμφανίζοντας έτσι ισχυρή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα που προσεγγίζει το 100%. Ωστόσο είναι πολύ σπανιότερο (περίπου 1:15) των άλλων ευγενών μετάλλων (Pt, Pd), με αποτέλεσμα να έχει και αυξημένο κόστος.

Λόγω του υψηλού κόστους και της σπανιότητάς του μετάλλου, τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτεταμένη έρευνα για την αντικατάστασή του. Αυτό που έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές είναι πως η χρήση αλκαλίων ως προωθητές των μετάλλων Pt, Pd επιφέρει

μεγάλη βελτίωση στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των μετάλλων στις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου από το μονοξείδιο του άνθρακα και τους υδρογονάνθρακες.

Η συνήθης μέθοδος προσθήκης των καταλυτών στο επίστρωμα είναι η μέθοδος του υγρού εμποτισμού που συνίσταται στον εμποτισμό της κεραμικής σκόνης του επιστρώματος σε υδατικό διάλυμα που περιέχει πρόδρομη ένωση του μετάλλου, συνήθως (νιτρικό) άλας αυτού. Μετά τη δημιουργία του αιωρήματος, ακολουθεί ξήρανση, θερμική κατεργασία σε αέρα για τη διάσπαση του άλατος του ευγενούς μετάλλου και την δημιουργία οξειδίου και τέλος αναγωγική κατεργασία σε ατμόσφαιρα H_2 , παρουσία N_2 ή Ar για την ανάκτηση της καταλυτικής φάσης σε μεταλλική μορφή.

Ο επόμενος Πίνακας 1.2 συνοψίζει τις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας ενός καταλύτη αυτοκινήτου.

Πίνακας 1.2: Συνθήκες λειτουργίας καταλύτη αυτοκινήτου

Χαρακτηριστικό λειτουργίας	Τιμή
Θερμοκρασία	256-260 °C
Αναλογία Pt:Pd	2,5:1 ή 5:1
Βάρος πολύτιμων μετάλλων στον καταλύτη	1,55-3,1 g
Σταθεροποιητές	CeO_2 ή La_2O_3
Αναλογία Rh:Pt	1:5

Καινοτόμα καταλυτικά γεωπολυμερή επιστρώματα

Η πολυπλοκότητα και το κόστος σύνθεσης των σημερινών επιστρωμάτων των καταλυτικών μετατροπέων αυτοκινήτων έχει οδηγήσει πολλούς επιστήμονες και βιομηχανίες στην αναζήτηση νέων υλικών που να μπορούν να αντικαταστήσουν το καταλυτικό επίστρωμα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της σύνθεσης γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων από μετακαολίνη.

Η μελέτη αυτή αποτελεί ένα καινοτόμο βήμα στην επιστήμη της κατάλυσης και των γεωπολυμερών. Στοχεύει στην σύνθεση υλικών που να έχουν τα χαρακτηριστικά της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ που χρησιμοποιείται ως επίστρωμα / φορέας για τους σημερινούς τριοδικούς καταλύτες. Τα χαρακτηριστικά αυτά, είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ικανότητα φόρτισης με μέταλλα.

Αποτελούν καινοτόμο λύση, καθώς δεν υπάρχουν στην αγορά παρόμοια υλικά και ο τρόπος σύνθεσης τους είναι απλός, πιο οικονομικός και φιλικός προς το περιβάλλον, σε σύγκριση με την διαδικασία παρασκευής των επιστρωμάτων γ -αλούμινας.

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών, όπως είναι η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, η αμελητέα συρρίκνωση της μάζας τους, το καλό πορώδες τους και η υψηλή αλκαλικότητα τους μπορούν να υποσχεθούν καλές επιδόσεις στην κατάλυση, πετυχαίνοντας μετατροπή των ρύπων χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητών και προωθητών, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε, το ρόλο των προωθητών μπορούν να το παίξουν τα αλκάλια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Πρώτες ύλες - Χαρακτηρισμός

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων ήταν :

- **Μετακαολίνης.** Ο μετακαολίνης (MKC) προέκυψε από πύρωση καολίνη (KC) υψηλής καθαρότητας της εταιρίας Sigma Aldrich, στους 650° C για 2 h. Οι συνθήκες πύρωσης του καολίνη επιλέγηκαν, έπειτα από σχετικές δοκιμές και παρουσιάζονται παρακάτω.
- **Καυστικό νάτριο (NaOH).** Χρησιμοποιήθηκαν pellets καυστικού νατρίου υψηλής καθαρότητας, της εταιρίας MERCK.
- **Πυριτικό διάλυμα νατρίου (sodium silicate solution).** Χρησιμοποιήθηκε υψηλής καθαρότητας διάλυμα της εταιρίας MERCK, πυκνότητας 1,346g/mL με περιεκτικότητα SiO₂ = 27 wt.% , Na₂O= 8 wt.% H₂O= 65 wt.%.
- **Απιονισμένο νερό (D.I water)**

Χημική Ανάλυση

Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του μετακαολίνης (MKC) που έγιναν με τις μεθόδους της διαλυτοποίησης (χώνευσης) με 4 οξέα (4-acids digestion) και του φθορισμού με ακτίνες X (X-Ray Fluorescence, XRF). Με τις ίδιες μεθόδους, έγινε και η χημική ανάλυση του καολίνης (KC) που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του μετακαολίνης. Η χημική ανάλυση του καολίνης δίνεται στον Πίνακα 2.1, επίσης. Για τη χημική ανάλυση με τη μέθοδο της διαλυτοποίησης έγιναν σε κάθε υλικό δύο επαναλήψεις, ενώ για τη χημική ανάλυση με τη μέθοδο XRF έγιναν σε κάθε υλικό τρεις επαναλήψεις.

Πίνακας 2.1: Χημική Ανάλυση Καολίνης (KC) και Μετακαολίνης (MKC).

	KC	MKC
Οξείδια	% κ.β.	
SiO ₂	44.35	52.42
Al ₂ O ₃	38.85	42.90
Fe ₂ O ₃	0.66	0.74
TiO ₂	1.67	1.81
Na ₂ O	0.43	0.57
K ₂ O	0.13	0.20
MgO	0.07	0.09
LoI	13.85	1.27
TOTAL	100.00	100.00

Για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των στερεών, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα που είχαν παραμείνει για ξήρανση σε εργαστηριακό φούρνο στους 104° C, για τουλάχιστον 48h, πριν από την πραγματοποίηση κάθε ανάλυσης.

Η χημική ανάλυση με τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF) έγινε στο αναλυτικό όργανο της εταιρείας SPECTRO που βρίσκεται στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Για την διεξαγωγή της ανάλυσης παρασκευάστηκαν ξηρές ταμπλέτες, σύμφωνα με την εξής διαδικασία: αρχικά, ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό ποσότητα ξηρού δείγματος ίση με 4 g, η οποία στη συνέχεια αναμειχθηκε με 1 g συνδετικού υλικού (flux) για την συνένωση των κόκκων του δείγματος. Αφού το μείγμα ομογενοποιήθηκε, τοποθετήθηκε σε χαλύβδινη μήτρα και με άσκηση πίεσης ~10 bar μετατράπηκε σε ταμπλέτα. Η ταμπλέτα τοποθετήθηκε στον αναλυτή του οργάνου και προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα του μετακαολίνη σε οξείδια μετάλλων. Οι αναλύσεις με τη μέθοδο XRF έγιναν εις τριπλούν και η περιεκτικότητα κάθε μετάλλου θεωρήθηκε ως ο μέσος όρος των αντίστοιχων τιμών των τριών αναλύσεων.

Η μέθοδος XRF στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Στο φάσμα ακτινών X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην παραπάνω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).

Η μέθοδος της χώνευσης με 4 οξέα (4-acids digestion) χρησιμοποιεί μίγμα από τα 4 οξέα HClO_4 , HF, HNO_3 και HCl, με σκοπό την πλήρη διάλυση στερεών υλικών με μεγάλη περιεκτικότητα σε πυριτικές ενώσεις και τη μεταφορά των περιεχόμενων μετάλλων στην υγρή φάση. Οι πυριτικές ενώσεις είναι γενικά ανθεκτικές στην προσβολή με οξέα. Η προσβολή με HF εν θερμώ, έχει σαν συνέπεια την αποδόμηση του πυριτικού πλέγματος των αντίστοιχων κρυσταλλικών φάσεων και το σχηματισμό φθοριδίων του πυριτίου που είναι πτητικές ενώσεις, ελευθερώνοντας τα μέταλλα που βρίσκονται σε αυτό και μεταφέροντάς τα στην υγρή φάση. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την εφαρμογή της μεθόδου ήταν η εξής: αρχικά ζυγίζονται ~0.25 g ξηρού δείγματος MKC και τοποθετούνται σε ποτήρι Teflon, στο οποίο προστίθενται 10 mL HClO_4 (70-75%), 2 mL HNO_3 (65%) και 20 mL HF (40%) Το σχηματιζόμενο μίγμα θερμαίνεται σε εργαστηριακή θερμαντική πλάκα, μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια, ξεπλένονται τα τοιχώματα του ποτηριού με απιονισμένο νερό, προστίθενται 4mL HCl (37%) και το δημιουργούμενο διάλυμα θερμαίνεται σχεδόν μέχρι ξηρού. Οι πλύσεις επαναλαμβάνονται άλλες δυο φορές. Το τελικό διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Στο διάλυμα που προκύπτει γίνεται προσδιορισμός των μετάλλων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Adsorption Spectroscopy – AAS).

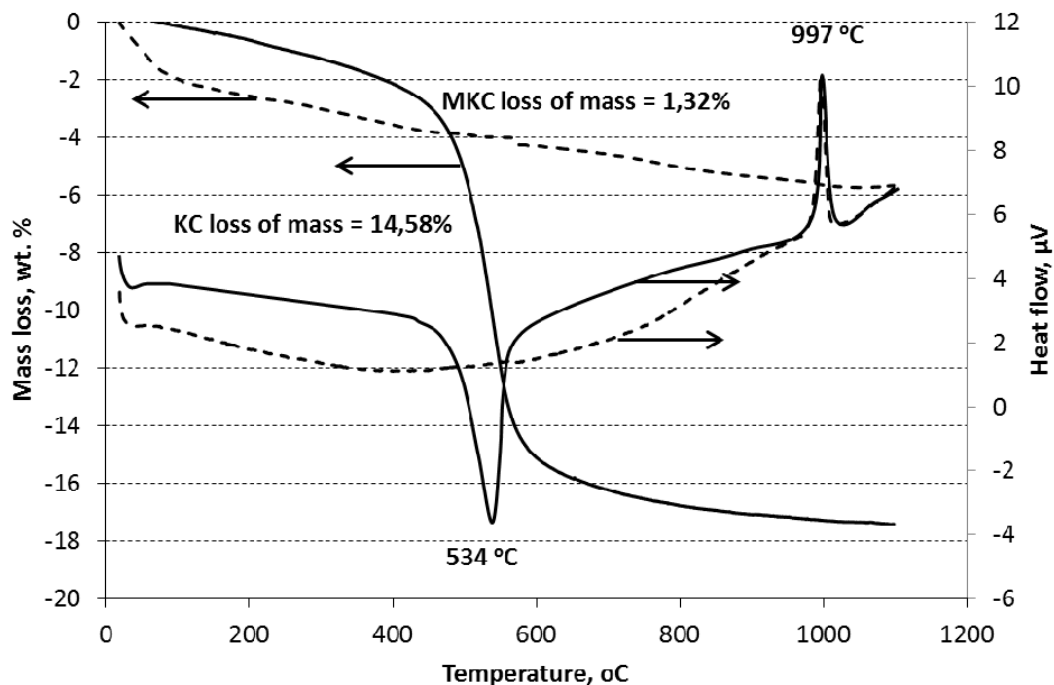
Από τη χημική ανάλυση του μετακαολίνη (Πίνακας 2.1), φαίνεται πως είναι ένα υλικό πλούσιο σε οξείδια του πυριτίου και του αλουμινίου. Πρόκειται δηλαδή για ένα αργιλοπυριτικό υλικό. Σε σύγκριση με την χημική ανάλυση του καολίνη (KC), παρατηρούμε αύξηση στις περιεκτικότητες των οξειδίων στον μετακαολίνη που οφείλεται στην αφυδροξυλίωση (απομάκρυνση κρυσταλλικού νερού και OH) του καολινίτη. Την παραπάνω διαπίστωση επιβεβαίωσε η ανάλυση που έγινε για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης (L.O.I) (Πίνακας 2.1) και η θερμοβαρυτική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG-DTA) που παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 2.1).

Η απώλεια κατά την πύρωση (Loss on Ignition, L.o.I) ενός στερεού δίνει την περιεκτικότητα του ολικού «χημικά ενωμένου» H_2O στο υλικό. Η διαδικασία για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης είναι η εξής: αρχικά πυρώνονται σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών

θερμοκρασιών (1000° C) 4 καθαρά χωνευτήρια (κάψες πορσελάνης) για 45 min. Στη συνέχεια, ψύχονται σε ξηραντήρα για 30 min και ζυγίζονται με ακρίβεια (W_0). Στο κάθε χωνευτήριο προστίθεται ~1 g στερεού δείγματος (ΚC ή ΜΚC) που ζυγίζεται επί ξηρού και σε εργαστηριακό αναλυτικό ζυγό ακριβείας (m_s). Τα χωνευτήρια με τα δείγματα τοποθετούνται στον εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και παραμένουν στους 1000° C για 45min. Τέλος, τα χωνευτήρια ψύχονται σε ξηραντήρα για 30 min και ζυγίζονται εκ νέου (W_f). Η διαφορά των βαρών W_f και ($W_0 + m_s$) ισούται με την απώλεια πύρωσης, η οποία δίνεται στον Πίνακα 2.1, ως ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος ξηρού δείγματος του κάθε στερεού (ΚC και ΜΚC). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1, η απώλεια πύρωσης του καολίνη είναι περίπου 14% κ.β., ενώ του μετακαολίνη, μόνο 1.3% περίπου.

Θερμοβαρυντική ανάλυση και διαφορική θερμική ανάλυση

Η θερμοβαρυντική ανάλυση και η διαφορική θερμική ανάλυση ανήκουν στις θερμικές μεθόδους ανάλυσης και πραγματοποιούνται συνήθως ταυτόχρονα, στο αναλυτικό όργανο που ονομάζεται θερμοζυγός. Κατά τη θερμοβαρυντική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA) μιας ουσίας, καταγράφονται οι μεταβολές της μάζας της ουσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, καθώς η θερμοκρασία της ουσίας αυξάνεται με σταθερό ρυθμό. Κατά τη διαφορική θερμική ανάλυση μιας ουσίας, καταγράφεται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της ουσίας και ενός υλικού αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της ουσίας με σταθερό ρυθμό. Η ανάλυση TGA – DTA του καολίνη και του μετακαολίνη έγινε στο θερμοζυγό της εταιρείας SETARAM που βρίσκεται στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, με ρυθμό 10° C/min. Στο Σχήμα 2.1 δίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης.



Σχήμα 2.1: Ανάλυση TG-DTA για τον ΚC και ΜΚC

Η καμπύλη TG μας πληροφορεί για τη μεταβολή του βάρους που συμβαίνει, λόγω κάποιας μεταβολής στη δομή του υλικού, σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Η **καμπύλη DTA** μας πληροφορεί, κατά πόσον συμβαίνουν φυσικές ή χημικές μεταβολές που συνοδεύονται από έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας, δεν δίνει όμως κάποια πληροφορία για τυχόν μεταβολή του βάρους του υλικού.

Από τις καμπύλες TGA του Σχήματος 2.1:

Για τον καολίνη (συνεχής γραμμή) βλέπουμε πως μέχρι τους 240° C υπάρχει μια πολύ μικρή απώλεια μάζας, της τάξης του 2 % κ.β., η οποία συνδέεται με την απομάκρυνση του φυσικώς και χημικώς ροφημένου νερού στην επιφάνεια του υλικού. Μεταξύ 300° C και 700 ° C παρατηρείται μια συνολική απώλεια μάζας 13.5% κ.β. περίπου που σηματοδοτεί την αφυδροξυλίωση του καολινίτη.

Για τον μετακαολίνη (διακεκομμένη γραμμή), η συνολική απώλεια μάζας που παρατηρήθηκε είναι μικρή, της τάξης του 6% κ.β.

Από τις καμπύλες DTA του Σχήματος 2.1:

Για τον καολίνη (συνεχής γραμμή), παρατηρούμε πως η καμπύλη DTA σχηματίζει μια κορυφή στη θερμοκρασία 535° C περίπου που αφορά σε μια ενδόθερμη αντίδραση και αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη που συμβαίνει σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Περίπου στους 1000° C παρατηρείται μια κορυφή που χαρακτηρίζει μια εξώθερμη μεταβολή και αποδίδεται στο σχηματισμό μουλίτη.

Για τον μετακαολίνη (διακεκομμένη γραμμή), η ενδόθερμη κορυφή στους 550ο C δεν σχηματίζεται, γεγονός που σημαίνει ότι δεν υπάρχει πιά το ορυκτό καολινίτης, ενώ παρατηρείται η κορυφή στους 1000° C που αποδίδεται στο σχηματισμό του μουλίτη.

Τα αποτελέσματα από την TG ανάλυσης των δύο στερεών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Ανάλυση TG για ΚC και ΜΚC

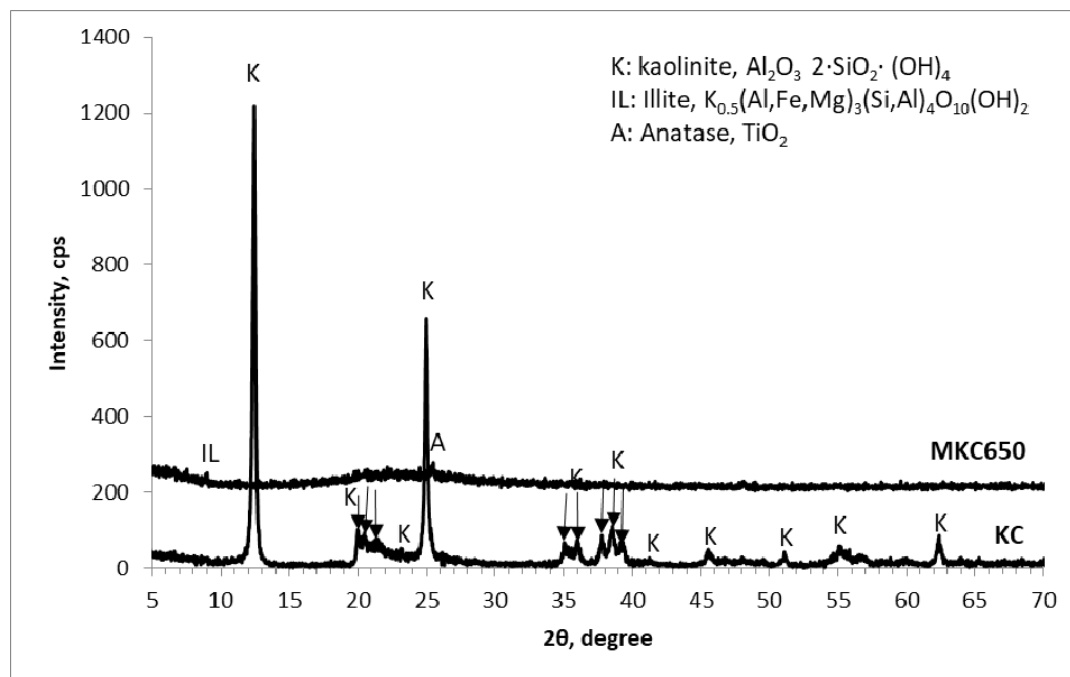
Δείγμα	Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	Καμπύλη TGA	Καμπύλη DTA	Αιτία
Καολίνης (ΚC)	0-240	~ 2% απώλεια μάζας	-	απομάκρυνση φυσικά / χημικά ροφημένου νερού
	300-700	~ 13.5% απώλεια μάζας	ενδόθερμη αντίδραση (535 °C)	αφυδροξυλίωση καολινίτη
	1000	-	εξώθερμη αντίδραση	σχηματισμός μουλίτη
Μετακαολίνης (ΜΚC)	0-1000	ελάχιστη απώλεια μάζας	εξώθερμη αντίδραση (1000° C)	σχηματισμός μουλίτη

Με βάση την παραπάνω ανάλυση, παρατηρείται ότι ο καολινίτης αφυδροξυλιώνεται πλήρως στους 650° C και για το λόγο αυτόν, επιλέχθηκε αυτή η θερμοκρασία για την πύρωση του καολίνη, προκειμένου να μετασχηματιστεί σε μετακαολίνη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι απώλειες μάζας του καολίνη που παρατηρούνται είναι ελάχιστες [34].

Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)

Οι παραπάνω παρατηρήσεις που συμβαίνουν στην δομή του υλικού καθώς μετασχηματίζεται από καολίνη σε μετακαολίνη, επιβεβαιώνονται από την ορυκτολογική ανάλυση των δύο υλικών.

Η ορυκτολογική ανάλυση του καολίνη και του μετακαολίνη έγινε με το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (X-Ray Diffractometer) SIEMENS D5000 που είναι εγκατεστημένο στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών, ΕΜΠ. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες λειτουργίας 40kV και 30mA και τα στερεά δείγματα σαρώθηκαν με ταχύτητα 2° C/min και περιοχή 2θ από 5° έως 60°. Στο επόμενο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης.



Σχήμα 2.2: Ορυκτολογική Ανάλυση KC και MKC

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.2, στον καολίνη απαντάται πρωτίστως το ορυκτό **καολινίτης** ($Al_2O_3 \cdot 2 \cdot SiO_2 \cdot (OH)_4$) και δευτερευόντως ο **ανατάσης**, TiO_2 .

Στο διάγραμμα XRD του μετακαολίνη (MKC650) παρατηρούμε πως οι κορυφές που αποδίδονται στον καολινίτη έχουν εξαφανιστεί, ενώ έχει σχηματιστεί μια άμορφη φάση, η οποία παρουσιάζεται με μια διευρυμένη κορυφή (broad peak) που εκτείνεται μεταξύ $2\theta = 18^\circ$ και 25° . Η φάση αυτή αποδίδεται στη διαταραγμένη αργιλοπυριτική κρυσταλλική δομή που είχε σαν αποτέλεσμα η αφυδροξυλίωση του καολινίτη. Παρατηρούμε επίσης, πως εντοπίζονται με ελάχιστη συμβολή οι φάσεις του **ιλλίτη** ($K_{0.5}(Al,Fe,Mg)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$) και **ανατάση** (TiO_2), οι οποίες υπήρχαν και στον καολίνη, όμως δεν ήταν φανερές λόγω της έντασης των κορυφών του καολινίτη.

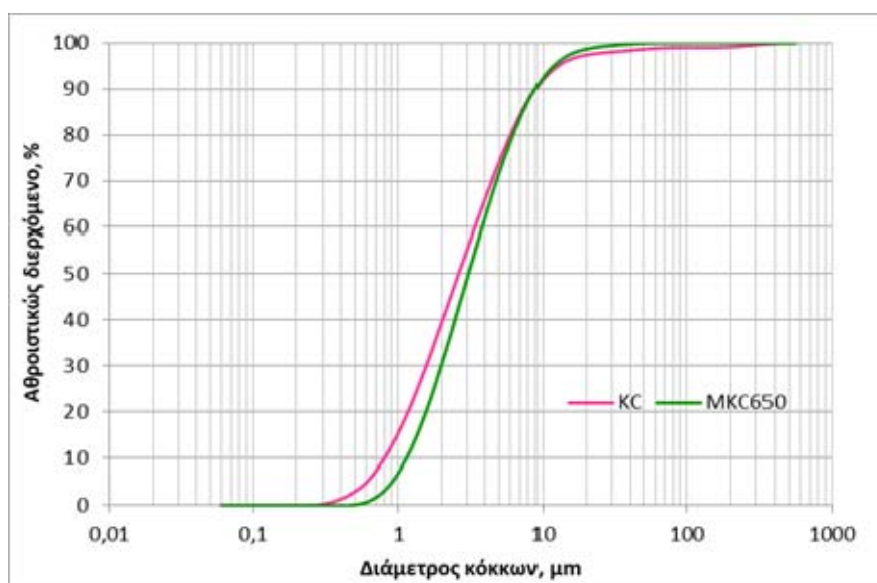
Κοκκομετρική ανάλυση

Για την κατανομή του μεγέθους των κόκκων (particle size distribution) των δειγμάτων του καολίνη και μετακαολίνη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (Low Angle Laser Light Scattering- LALLS), στον αναλυτή MALVERN-MASTERSIZER 500, που είναι εγκατεστημένος στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Η μέθοδος αυτή

είναι μια οπτική μέθοδος μέτρησης της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, η οποία στηρίζεται στην τεχνική σκέδασης του φωτός στα σωματίδια. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 2.3 και στο Σχήμα 2.3.

Πίνακας 2.3: Κοκκομετρική Ανάλυση ΚC, ΜΚC

Δείγμα	Μέση διάμετρος			
	d ₁₀ , μm	d ₅₀ , μm	d ₉₀ , μm	d ₁₀₀ , μm
ΚC	0.68	2.18	4.49	300
ΜΚC	1.14	3.07	8.87	56



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα Κοκκομετρικής Ανάλυσης ΚC, ΜΚC

Από την κοκκομετρική ανάλυση (Πίνακας 2.3 και Σχήμα 2.3), βλέπουμε πως όλοι οι κόκκοι του καολίνη έχει διάμετρο μικρότερη από 300 μm, ενώ η μέση διάμετρος κόκκων (d₅₀) είναι 2.18 μm. Το 10% των κόκκων έχει διάμετρο μικρότερη από 0.7 μm ενώ το 90% έχει διάμετρο μικρότερη από 6.5 μm. Ο μετακαολίνης έχει διάμετρο κόκκων μικρότερη από 56 μm, ενώ η μέση διάμετρος (d₅₀) είναι 3.07 μm. Το 10% των κόκκων έχει διάμετρο μικρότερη από 1.14 μm ενώ το 90% έχει διάμετρο μικρότερη από 8.87 μm.

Διαλυτοποίηση ΜΚC σε αλκαλικά διαλύματα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η σύνθεση των γεωπολυμερών βασίζεται στην αντίδραση που συμβαίνει μεταξύ της πρώτης ύλης, του μετακαολίνη στην προκειμένη περίπτωση και ενός αλκαλικού πυριτικού διαλύματος, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Το πρώτο βήμα του γεωπολυμερισμού βασίζεται στην ύπαρξη πυριτίου και αργιλίου εν διαλύσει μέσα σε αλκαλικό διάλυμα, ώστε να συμβεί η έναρξη του πολυμερισμού και ο σχηματισμός oligομερών μονάδων που στη συνέχεια θα μας δώσουν το πολυμερικό τρισδιάστατο πλέγμα. Επομένως, η διάλυση Si και Al από τη στερεά πρώτη ύλη είναι επιθυμητή, καθώς προάγει το γεωπολυμερισμό [18].

Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε δοκιμή διάλυσης των Si και Al από τον μετακαολίνη σε διαλύματα NaOH και KOH, ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα Al και Si που διαλύονται. Για

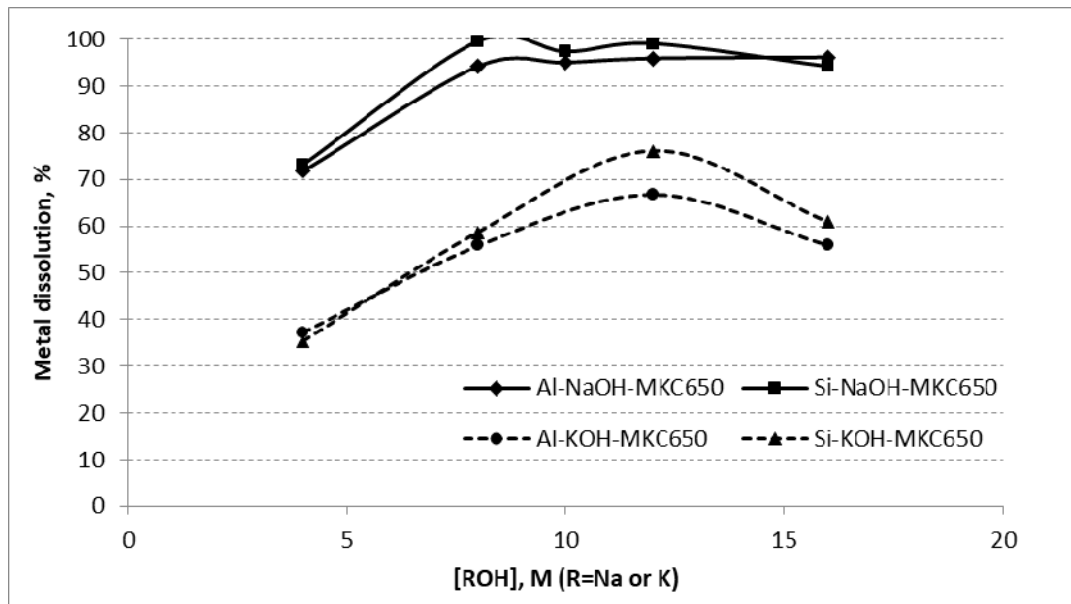
την εν λόγω δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα NaOH και KOH με συγκέντρωση 4, 8, 10, 12 και 16 M (mol/L), τα οποία παρασκευάστηκαν με διάλυση των NaOH και KOH σε μορφή pellets (MERCCK) σε απιονισμένο νερό. Και τα δύο αντιδραστήρια κατά τη διάλυση τους σε νερό απελευθερώνουν σημαντικά ποσά θερμότητας (εξώθερμες αντιδράσεις). Επίσης, είναι και τα δύο υγροσκοπικά και γι' αυτό χρειάζεται προσοχή ώστε να μην απορροφήσουν υγρασία κατά την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα.

Για τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν κωνικές φιάλες των 100 mL. Αρχικά, ζυγίζονται σε κάθε φιάλη ~ 0.5 g δείγματος επί ξηρού. Στη συνέχεια, με σιφώνιο ακριβείας προσθέτουμε σε κάθε φιάλη 50 mL διαλύματος NaOH ή KOH, συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Τα δείγματα αφήνονται υπό ανάδευση (170 rpm) για 24h. Μετά το πέρας των 24h, ακολουθεί διήθηση υπό κενό του σχηματιζόμενου πολφού, με σκοπό τον διαχωρισμό της υγρής από τη στερεή φάση. Το διάλυμα που προκύπτει μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό, μέχρι όγκου 100 mL. Στο διάλυμα αυτό γίνεται προσδιορισμός των στοιχείων Si και Al με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Adsorption Spectroscopy – AAS). Στον Πίνακα 2.4 δίνονται οι ποσότητες Al και Si που εκχυλίζονται από τον μετακαολίνη με τα διάφορα αλκαλικά διαλύματα, ως ποσοστό % κ.β., ενώ στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται τα ποσοστά αυτά Al και Si που εκχυλίζονται, ως συνάρτηση του είδους του αλκαλίου που χρησιμοποιήθηκε (Na ή K) και της συγκέντρωσης του αλκαλίου στο διάλυμα.

Πίνακας 2.4: Διάλυση (% κ.β.) Al και Si από τον μετακαολίνη σε διαλύματα NaOH και KOH

	Al	Si		Al	Si
[NaOH], M	Διάλυση, % κ.β.		[KOH], M	Διάλυση, % κ.β.	
4	71.25	72.67	4	36.97	35.06
8	93.55	98.86	8	55.45	58.23
10	94.37	96.69	12	66.39	75.57
12	95.24	98.38	16	55.52	60.42
16	95.49	93.55			

Αυτό που παρατηρείται στον Πίνακα 2.4 είναι πως το NaOH εκχυλίζει μεγαλύτερες ποσότητες Al και Si, ακόμα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις, σε σχέση με το KOH. Για παράδειγμα, σε συγκέντρωση 4M το NaOH εκχυλίζει ~ 72% Al και Si ενώ το KOH μόλις 36%, περίπου. Επομένως, **τα ιόντα Si και Al εκχυλίζονται περισσότερο στα διαλύματα του NaOH**. Ο βαθμός διαλυτοποίησης των υλικών αυτών αυξάνεται χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH, σύμφωνα και με άλλους ερευνητές [36]. Επίσης, η διάλυση των Al και Si από το μετακαολίνη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH και KOH στο διάλυμα (Σχήμα 2.4), παρουσιάζοντας μέγιστο στην περίπτωση του NaOH στη συγκέντρωση 8 M και στην περίπτωση του KOH, στη συγκέντρωση 12 M.



Σχήμα 2.4: Διάλυση Al και Si σε διάλυμα NaOH και KOH

2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Σύνθεση Καταλυτικών Επιστρωμάτων

Τα γεωπολυμερή επιστρώματα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα Διπλωματική Εργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5, όπου αναγράφονται οι ποσότητες των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες ωρίμανσης που εφαρμόστηκαν για το κάθε γεωπολυμερές.

Πίνακας 2.5: Συνθέσεις γεωπολυμερών επιστρωμάτων

Κωδικός	Πρώτες Ύλες				Συνθήκες Ωρίμανσης	
	MKC, g	NaOH, g	H ₂ O, mL	Na ₂ SiO ₃ ·nH ₂ O, mL	T, oC	time, h
NaG1	10	2.40	0.00	10.50	70	48
NaG2	20	3.78	6.00	21.00	70	48
NaG3	20	2.45	3.60	18.60	70	48
NaG4	20	4.01	8.00	20.00	70	48
NaG4-1-50	10	1.97	7.00	10.02	50	48 (*)
NaG4-1.75-50	10	1.97	0.10	10.02	50	48 (*)
NaG4-1-70	10	1.97	7.00	10.02	70	48 (*)
NaG4-1.75-70	10	1.97	0.10	10.02	70	48 (*)

(*) 24 h ανοιχτό καλούπι και 24 h κλειστό.

Με βάση τις παραπάνω ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τις συνθέσεις των γεωπολυμερών επιστρωμάτων διαμορφώθηκαν και οι ατομικοί λόγοι Si/Al, Na/Al, ο λόγος H₂O/Na₂O ή [NaOH] και ο λόγος στερεών προς υγρά (S/L), οι οποίοι διαμορφώνουν και καθορίζουν τις τελικές ιδιότητες των υλικών. Οι λόγοι αυτοί, δίνονται στον Πίνακα 2.6.

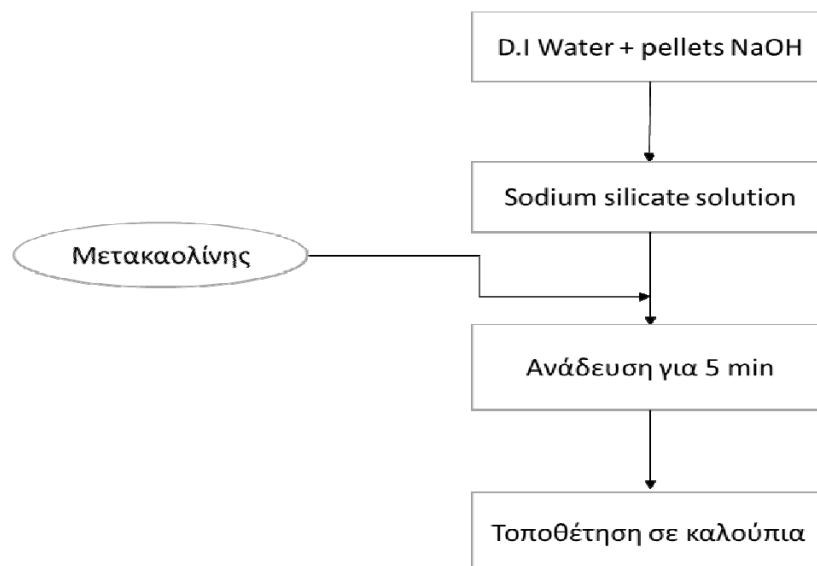
Πίνακας 2.6: Χαρακτηριστικοί λόγοι γεωπολυμερών επιστρωμάτων.

Κωδικός	Χαρακτηριστικοί λόγοι γεωπολυμερών			
	S/L	Si/Al	Na/Al	H ₂ O/Na ₂ O
NaG1	1.73	1.79	1.15	10.58
NaG2	1.30	1.79	1.00	16.18
NaG3	1.50	1.71	0.75	17.56
NaG4	1.23	1.76	1.00	16.69
NaG4-1-50	1.00	1.76	1.00	20.82
NaG4-1.75-50	1.75	1.76	1.00	11.71
NaG4-1-70	1.00	1.76	1.00	20.82
NaG4-1.75-70	1.75	1.76	1.00	11.71

Κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών επιστρωμάτων, ο μετακαολίνης αποτελεί την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, το διάλυμα NaOH αποτελεί τον αλκαλικό ενεργοποιητή, το πυριτικό διάλυμα νατρίου χρησιμοποιείται για την διάθεση διαλυτού πυριτίου και το απιονισμένο νερό, για την εργασιμότητα του μείγματος και την διάλυση των pellets του καυστικού νατρίου.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των γεωπολυμερών επιστρωμάτων είναι η εξής: αρχικά σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως προσθέτουμε την απαιτούμενη ποσότητα απιονισμένου νερού, εντός της οποίας προσθέτουμε τα pellets του NaOH και ακολουθεί χειροκίνητη ανάδευση, έως ότου τα pellets του NaOH διαλυτοποιηθούν στο απιονισμένο νερό. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι εξώθερμη, με αποτέλεσμα το διάλυμα που σχηματίζεται να είναι θερμό. Στο διάλυμα προστίθεται στη συνέχεια, η απαιτούμενη ποσότητα από το πυριτικό διάλυμα νατρίου, με έναν πλαστικό ογκομετρικό σωλήνα. Η υγρή φάση που σχηματίζεται αναδεύεται μηχανικά με ταχύτητα 200 rpm και τότε ξεκινάει η σταδιακή προσθήκη του μετακαολίνης (στερεή φάση). Μετά την προσθήκη του μετακαολίνης σχηματίζεται ένας πολφός που αναδεύεται με υψηλότερη ταχύτητα (800 rpm) για 5 min (ή έως ότου επέλθει η ομογενοποίηση του).

Οι πολφοί που δημιουργούνται μετά το πέρας της ανάδευσης χυτεύονται σε πλαστικά καλούπια-μήτρες για να μορφοποιηθούν. Τα καλούπια δονούνται προσεκτικά, ώστε να απομακρυνθεί ο τυχόν εγκλωβισμένος αέρας από το εσωτερικό του γεωπολυμερούς. Έπειτα ακολουθεί η ωρίμανση τους. Τα καλούπια μαζί με τα γεωπολυμερή τοποθετούνται σε εργαστηριακό φούρνο στη θερμοκρασία ωρίμανσης, για προκαθορισμένο χρόνο. Στο Σχήμα 2.5 συνοψίζεται η πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα ροής για τη σύνθεση των γεωπολυμερών επιστρωμάτων

Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 1 της Διπλωματικής Εργασίας (Ενότητα 1.4), ο ρόλος του νερού στα γεωπολυμερή υλικά αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα, καθώς επηρεάζει την τελική δομή των υλικών. Το νερό που αποβάλλεται κατά την ωρίμανση των υλικών καθορίζει τη μικροδομή και το μικροπορώδες των υλικών. Η ταχύτητα με την οποία αποβάλλεται το νερό κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, ο οποίος καθορίζεται από τις συνθήκες ωρίμανσης, θερμοκρασία και χρόνο, επιδρά επίσης τις τελικές ιδιότητες των υλικών όπως η αντοχή, η ειδική επιφάνεια και το πορώδες. Με άλλα λόγια, η ποσότητα του νερού αλλά και ο τρόπος με τον οποίο θα απελευθερωθεί από τα γεωπολυμερή, παίζουν συνεργατικό ρόλο στην διαμόρφωση της δομής, του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας των τελικών υλικών.

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία:

Οι συνθήκες ωρίμανσης που επιλέχθηκαν, βασίστηκαν σε βιβλιογραφικές αναφορές, καθώς προκύπτει πως σε θερμοκρασία 70° C για 48h, τα γεωπολυμερή αναπτύσσουν καλύτερες αντοχές και επίσης ευνοείται ο σχηματισμός άμορφης φάσης με αυξημένο βαθμό υποκατάστασης του Si από το Al [36].

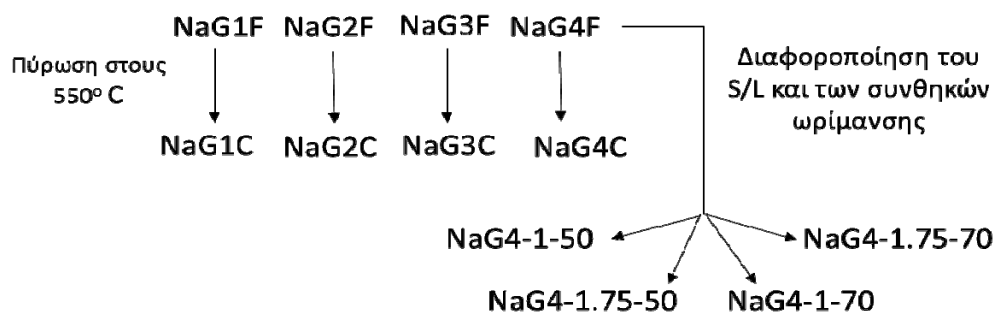
Τα υλικά με κωδικούς NaG1 - NaG4 ωρίμασαν σε εργαστηριακό φούρνο, όπου παρέμειναν για 48h σε θερμοκρασία 70° C, ώστε να υπάρξει σταδιακή απομάκρυνση του νερού. Μετά το πέρας των 48 h τα υλικά αφαιρούνται από το φούρνο και αφήνονται σε συνθήκες περιβάλλοντος για μία ακόμα τουλάχιστον μέρα, πριν λειοτριβηθούν.

Τα υλικά με κωδικούς NaG4-1-50, NaG4-1.75-50, NaG4-1-70 και NaG4-1.75-70 διατηρούν όλα τα χαρακτηριστικά του υλικού NaG4, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.5, εκτός από το περιεχόμενο νερό (λόγος S/L) και τις συνθήκες ωρίμανσης. Όπου οι αριθμοί 1 και 1,75 στην κωδικοποίηση των υλικών σηματοδοτούν τον λόγο S/L στη σύνθεσή τους, ενώ όπου οι αριθμοί 50 και 70, σηματοδοτούν τη θερμοκρασία ωρίμανσης. Τα υλικά με κωδικούς **NaG4-1-50 και NaG4-1.75-50** ωρίμασαν σε θερμοκρασία 50° C, ενώ τα δοκίμια **NaG4-1-70 και NaG4-1.75-70**, σε θερμοκρασία 70° C. Κατά την ωρίμανση των τεσσάρων αυτών υλικών, τα δοκίμια καλύπτονται από πλαστικό περίβλημα ανθεκτικό στη θερμοκρασία, για το πρώτο 24h. Μετά από τις 24h, το περίβλημα αφαιρείται και τα υλικά παραμένουν ακόμα ένα 24h στο φούρνο, στην ίδια θερμοκρασία.

Μετά από την ωρίμανση των γεωπολυμερών, τα δοκίμια οδηγούνται σε σφαιρόμυλο (pulverizer), ώστε να ελαττωθεί το μέγεθος των κόκκων τους κάτω από 45 μm, καθώς το μέγεθος κόκκων αυτό προτείνεται βιβλιογραφικά για τη χρήση τους στη τεχνολογία των καταλυτικών επιστρωμάτων [35]. Το επιθυμητό μέγεθος κόκκων επιτυγχάνεται με τη χρήση κόσκινου που έχει άνοιγμα βροχίδας 45 μm.

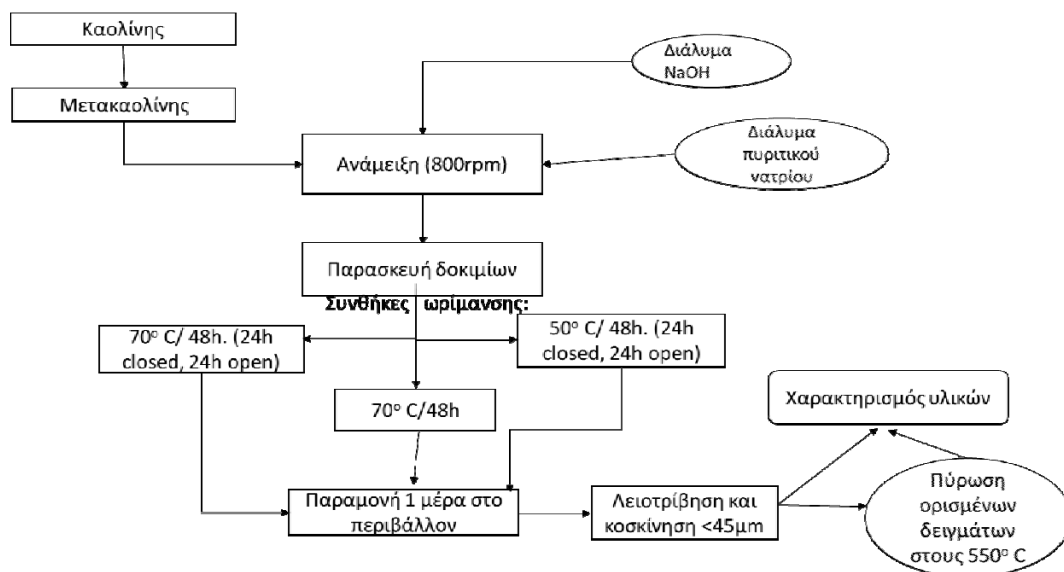
Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της θερμικής προκατεργασίας - πύρωσης (calcination) στις ιδιότητες των γεωπολυμερών επιστρωμάτων, μια ποσότητα ίση με 5 g από κάθε ένα από τα υλικά NaG1, NaG2, NaG3 και NaG4 πυρώθηκε σε θερμοκρασία 550o C για 8h, στην εργαστηριακή κάμινο υψηλών θερμοκρασιών Thermawatt που είναι εγκατεστημένη στο εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας του ΕΜΠ.

Έτσι, συνολικά παρασκευάστηκαν **12 γεωπολυμερή καταλυτικά επιστρώματα**. Τα γεωπολυμερή NaG1 - NaG4 που δεν υποβλήθηκαν σε θερμική προκατεργασία ονομάζονται «Fresh» και κωδικοποιούνται με «F», ενώ τα γεωπολυμερή που πυρώθηκαν στους 550° C για 8 h ονομάζονται Calcined και κωδικοποιούνται με «C». Τα υλικά που παρασκευάστηκαν φαίνονται παραστατικά στο παρακάτω Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6: Σύνολο συνθέσεων και κωδικοποίηση γεωπολυμερών υλικών

Στο επόμενο Σχήμα 2.7, συνοψίζεται η συνολική πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων.



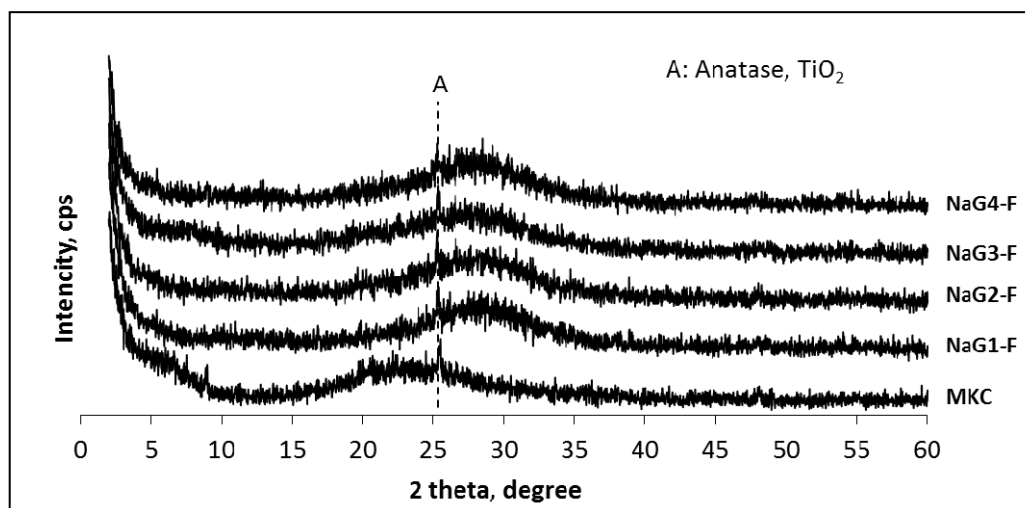
Σχήμα 2.7: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διεργασίας για τη παρασκευή των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων

Χαρακτηρισμός Γεωπολυμερών Καταλυτικών Επιστρωμάτων

Τα γεωπολυμερή υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν σύμφωνα με τις ακόλουθες αναλύσεις και μεθόδους:

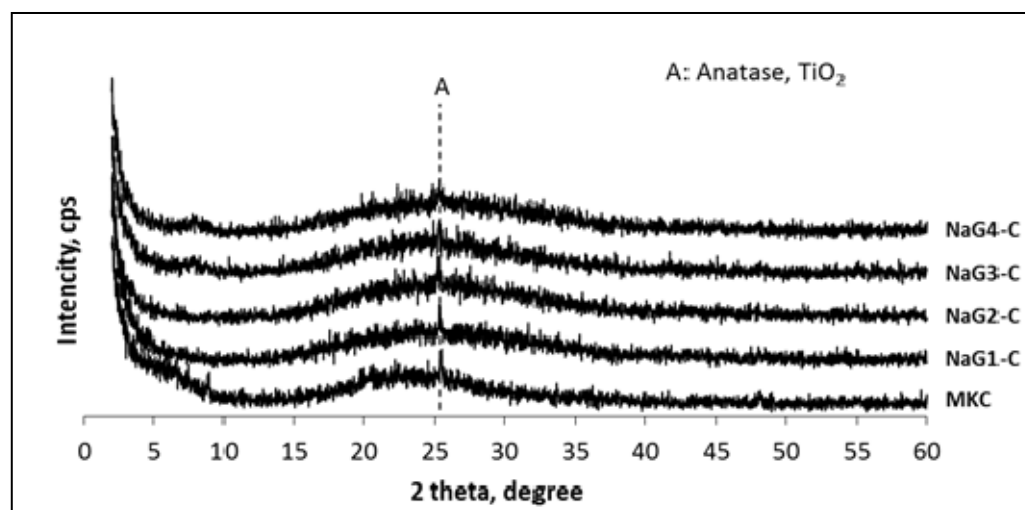
- Ορυκτολογική Ανάλυση
- Θερμοβαρυντική ανάλυση και διαφορική θερμική ανάλυση (TG-DTA)
- Φασματοσκοπία υπεράυθρου (FTIR)
- Μετρήσεις πυκνότητας και ειδικής επιφάνειας
- Εκχυλισιμότητα Al και Si
- Ικανότητα Ανταλλαγής Ιόντων

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των γεωπολυμερών που δεν έχουν υποστεί θερμική προκατεργασία, NaG1F - NaG4F



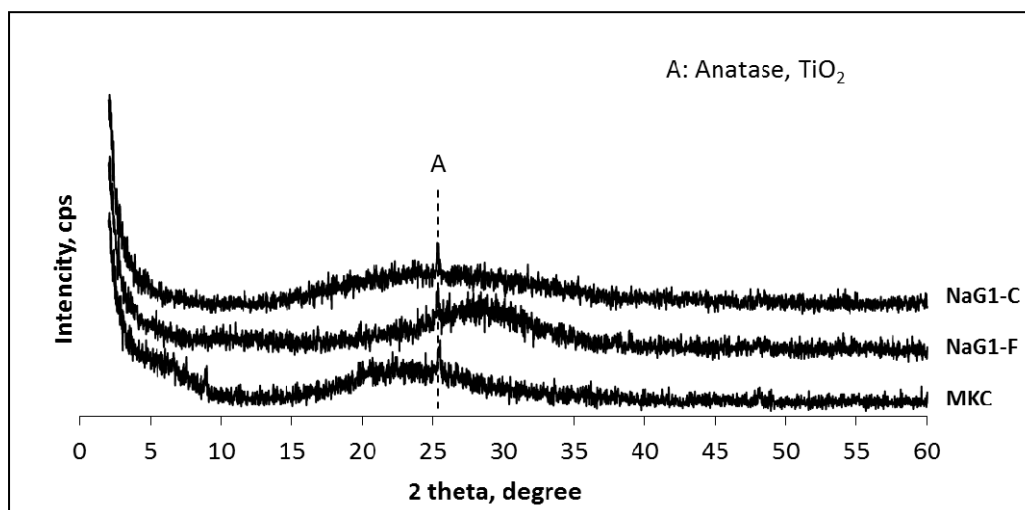
Σχήμα 2.8: Ορυκτολογική Ανάλυση γεωπολυμερών NaG1F-NaG4F

Στο Σχήμα 2.9 που ακολουθεί παρατίθενται τα διαγράμματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των γεωπολυμερών που έχουν υποστεί θερμική προκατεργασία, NaG1C - NaG4C, μαζί με το διάγραμμα XRD του μετακαολίνης.



Σχήμα 2.9: Ορυκτολογική Ανάλυση των γεωπολυμερών NaG1C-NaG4C

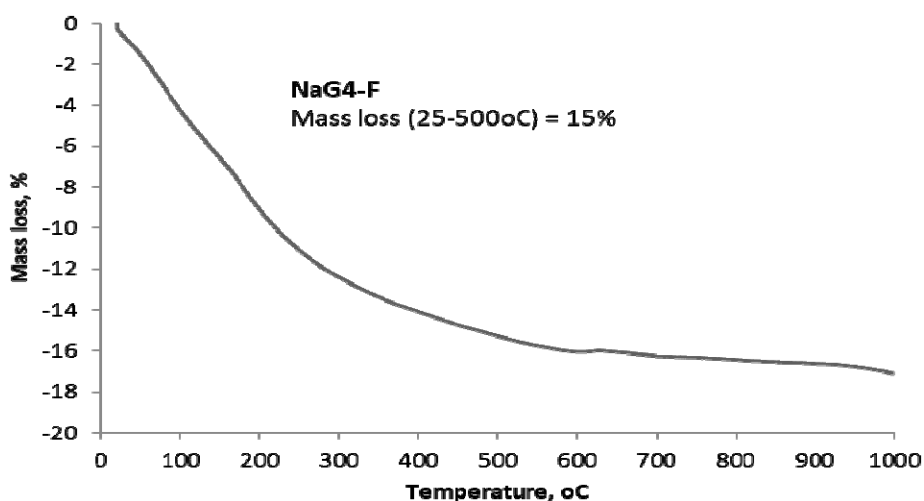
Στα διαγράμματα XRD του Σχήματος 2.8 παρατηρούμε ότι η διευρυμένη κορυφή που αποτελεί χαρακτηριστικό της άμορφης δομής του μετακαολίνης, μετατοπίζεται στα δείγματα NaG1F - NaG4F (που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία) προς τα δεξιά στον άξονα 2θ , από την περιοχή $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ στην περιοχή $2\theta = 27^\circ - 35^\circ$, όπου απαντάται η χαρακτηριστική κορυφή της άμορφης γεωπολυμερούς φάσης σε αυτού του είδους τα υλικά. Αντιθέτως, στα δείγματα που έχουν υποστεί πύρωση (NaG1C - NaG4C), η χαρακτηριστική διευρυμένη κορυφή των γεωπολυμερών μετατοπίζεται και πάλι προς τα αριστερά και απαντάται στην ίδια περιοχή 2θ του μετακαολίνης, $20^\circ - 30^\circ$. Δηλαδή, η πύρωση των γεωπολυμερών μετατοπίζει την χαρακτηριστική διευρυμένη κορυφή τους από το εύρος $2\theta = 27^\circ - 35^\circ$ σε $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$. Οι προαναφερόμενες παρατηρήσεις φαίνονται παραστατικά και στο Σχήμα 2.10, όπου γίνεται σύγκριση της ορυκτολογικής ανάλυσης του MKC και των γεωπολυμερών NaG1F και NaG1C.



Σχήμα 2.10: Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης του MKC και των NaG1-F και NaG1-C

Η μετατόπιση της διευρυμένης κορυφής (hump) του μετακαολίνη (άμορφη Al-Si φάση) από $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ σε $2\theta = 27^\circ - 35^\circ$ (άμορφη γεωπολυμερής φάση) στα γεωπολυμερή «F», οφείλεται σε δομικές μεταβολές που συμβαίνουν με τη δημιουργία του άμορφου γεωπολυμερούς πλέγματος, καθώς γεωπολυμερίζεται ο μετακαολίνης. Αυτή η δομική μεταβολή επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση FTIR που παρουσιάζεται παρακάτω στο Σχήμα 2.12. Καθώς τα γεωπολυμερή υλικά θερμαίνονται στους 550°C , απομακρύνεται το «γεωπολυμερές» νερό από τη δομή τους, προκαλώντας εκ νέου μετατόπιση προς τα αριστερά του hump στο φάσμα XRD (Σχήμα 2.10). Συμπερασματικά λοιπόν, η απομάκρυνση «γεωπολυμερούς» νερού είναι αυτή που μετατοπίζει το hump αριστερότερα, σε συμφωνία και με την FTIR ανάλυση που δίνεται παρακάτω (Σχήμα 2.13).

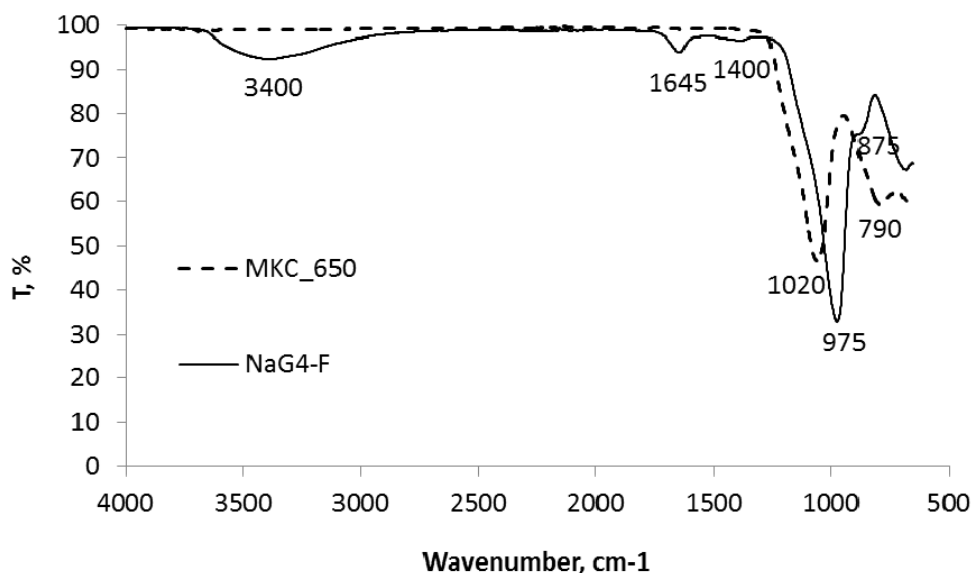
Τις παρατηρήσεις αυτές, έρχεται να επιβεβαιώσει η θερμοβαρυτική ανάλυση των γεωπολυμερών. Στο Σχήμα 2.11 που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη της απώλειας βάρους του δείγματος NaG4F, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



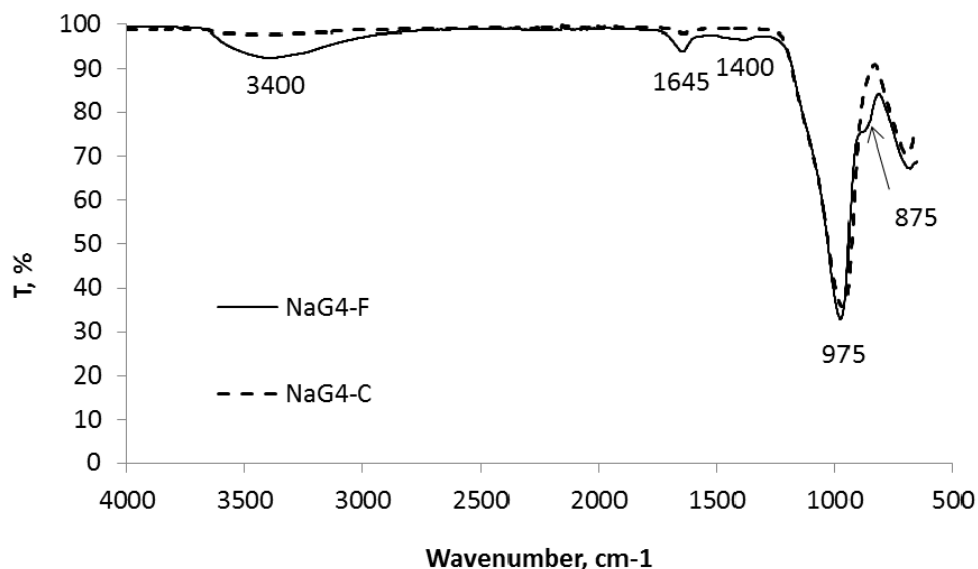
Σχήμα 2.11: Ανάλυση TG του δείγματος NaG4-F

Σύμφωνα με την ανάλυση TG του NaG4-F, η απώλεια μάζας που συμβαίνει κατά τη θέρμανση του γεωπολυμερούς έχει ολοκληρωθεί μέχρι τους 600°C και είναι ίση με 16% κ.β., περίπου. Αυτό το δεδομένο επιβεβαιώνει έμμεσα την απομάκρυνση νερού και

υδροξυλιόντων από τη γεωπολυμερική δομή που συμβαίνει με την πύρωση των γεωπολυμερών στους 550° C. Η ανάλυση TG δεν μπορεί να μας δώσει περισσότερες πληροφορίες για τις δομικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά το γεωπολυμερισμό του μετακαολίνης, καθώς και κατά τη θερμική κατεργασία του γεωπολυμερούς, κάτι που επιτυγχάνει η ανάλυση φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) των υλικών (Σχήματα 2.12 και 2.13).



Σχήμα 2.12: Φάσματα FTIR του μετακαολίνης και του γεωπολυμερούς NaG4-F



Σχήμα 2.13: Φάσματα FTIR των δειγμάτων NaG4-F και NaG4-C

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.12, στο φάσμα FTIR του μετακαολίνης παρατηρούνται μόνο δύο κορυφές: η πρώτη από αυτές εμφανίζεται στον κυματαριθμό 1020 cm^{-1} και συνδέεται με τις δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O και η δεύτερη στον κυματαριθμό 790 cm^{-1} και συνδέεται με δονήσεις των δεσμών του τετραέδρου AlO_4 .

Κατά τον γεωπολυμερισμό του μετακαολίνης (Σχήμα 2.12):

(α) διαλύεται ο μετακαολίνης με συνέπεια την εξαφάνιση των κορυφών στα 1020 cm^{-1} & 790 cm^{-1} (Σχήμα 2.12),

(β) επαναδομούνται τα τετράεδρα Si και Al δίνοντας πολυμερικές δομές του τύπου $(\text{Si-O-Al})_n$, γεγονός που αποδεικνύεται με την εμφάνιση της κορυφής στα 975 cm^{-1} στο φάσμα του γεωπολυμερούς NaG4-F. Η κορυφή αυτή αποτελεί το «δομικό αποτύπωμα» των γεωπολυμερών υλικών και αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-T (T = Si ή Al) που συνθέτουν το γεωπολυμερές πλέγμα [18],

(γ) δημιουργούνται υδροξυλιωμένες θέσεις που δεν μπορούν να αφυδροξυλιωθούν κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών σε πολύ ήπιες συνθήκες (70°C), όπως η κορυφή στα 875 cm^{-1} στο φάσμα του γεωπολυμερούς NaG4-F που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Al-OH,

(δ) δημιουργούνται θέσεις με παραμένον «γεωπολυμερές» νερό, όπως η ευρεία κορυφή στην περιοχή κυματαριθμών 3400 cm^{-1} και μία δεύτερη στον κυματαριθμό 1645 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις τάσης (O-H) και δονήσεις κάμψης (O-H-O), στα μόρια του νερού που βρίσκονται ροφημένα στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς,

Στο φάσμα του γεωπολυμερούς NaG4-F παρατηρείται επίσης, μία μικρής έντασης ευρεία κορυφή στην περιοχή κυματαριθμών 1400 cm^{-1} που αποδίδεται στους δεσμούς C-O-C και υποδηλώνει την μικρής έκτασης ενανθράκωση του Na στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς (Na_2CO_3), λόγω της έκθεσης του στην ατμόσφαιρα.

Μετά την θερμική κατεργασία των γεωπολυμερών στους 550°C (Σχήμα 2.13), παραμένει η κορυφή στα 975 cm^{-1} στο φάσμα FTIR που σημαίνει ότι οι πολυμερικές δομές δεν μεταβάλλονται, ενώ όλες οι άλλες κορυφές που συνδέονται με τις υδροξυλιωμένες θέσεις και τους δεσμούς C-O-C εξαφανίζονται.

Ιδιότητες των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων

Προσδιορισμός πυκνότητας και ειδικής επιφάνειας

Η μέτρηση της πυκνότητας των γεωπολυμερών υλικών έγινε με εργαστηριακό πυκνόμετρο (λήκυθο). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: αρχικά η λήκυθος γεμίζεται με απιονισμένο νερό και καταγράφεται το βάρος της, (\mathbf{W}_a). Στη συνέχεια ζυγίζεται ποσότητα από την κάθε δείγμα $\sim 0,5\text{ g}$ επί ξηρού (\mathbf{W}_o). Στο επόμενο βήμα, αποβάλλεται από τη λήκυθο αρκετή ποσότητα απιονισμένου νερού και προστίθεται η ποσότητα του γεωπολυμερούς που έχει ζυγιστεί, προστίθεται εκ νέου νερό έως ότου γεμίσει ξανά η λήκυθος. Η λήκυθος ανακινείται ώστε να απελευθερώσει τον εγκλωβισμένο αέρα και η μέτρηση να είναι ακριβής. Τέλος ζυγίζεται το βάρος της ληκύθου (\mathbf{W}_b).

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 3 φορές για το κάθε υλικό και λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Η πυκνότητα των υλικών υπολογίζεται από τον τύπο :

$$d = \frac{W_a}{W_o + W_a - W_b}, \text{ g/cm}^3$$

Όπου :

W_a = βάρος της ληκύθου γεμισμένη με απιονισμένο νερό

W_o = βάρος υλικού (g)

W_b = βάρος της ληκύθου γεμισμένη με το υλικό και απιονισμένο νερό

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πυκνότητας φαίνονται στον Πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7: Πυκνότητα γεωπολυμερών επιστρωμάτων

Κωδικός	Πυκνότητα, g/cm^3
NaG1F	2.17
NaG2F	2.16
NaG3F	2.05
NaG4F	1.95
NaG1C	2.04
NaG2C	2.25
NaG3C	2.30
NaG4C	2.24
NaG4-1-50	1.76
NaG4-1.75-50	1.72
NaG4-1-70	1.74
NaG4-1.75-70	1.78

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε πως η θερμική προκατεργασία δεν προκαλεί σημαντικές μεταβολές στην πυκνότητα των δειγμάτων. Πρακτικά, παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση στα δείγματα 2, 3 και 4 που οφείλεται πιθανόν στην ύπαρξη περισσότερου νερού, το οποίο με την πύρωση αποβάλλεται και προκαλεί συμπίκνωση της δομής των γεωπολυμερών και αύξηση της πυκνότητας.

Συγκρίνοντας τα δείγματα που διαφοροποιούνται ως προς τον λόγο S/L και τη θερμοκρασία ωρίμανσης, παρατηρούμε πως δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφορά στην πυκνότητα των υλικών.

Για την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής NOVA 1200 της εταιρίας QuantaChrome που είναι εγκατεστημένος στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα ήταν η BET (Brunauer - Emmett - Teller). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε 5 διαφορετικές διαφορές πίεσεως (P/Po) (μέτρηση την 5 σημείων). Στον Πίνακα 2.8 δίνονται τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων.

Ως βέλτιστες συνθήκες απαέρωσης (degassing) των υλικών επιλέχθηκαν, η θερμοκρασία 150° C και ο χρόνος 2h.

Πίνακας 2.8: Ειδική επιφάνεια γεωπολυμερών επιστρωμάτων

Κωδικός δείγματος	Ειδική επιφάνεια (m²/g)
MKC	62.24
NaG4-F	67.28
NaG4-C	58.87
NaG3-F	51.40
NaG4-70-1	51.37
NaG4-70-1.75	45.52
NaG4-50-1.75	48.51

Από τον Πίνακα 2.8 γίνεται φανερό ότι γενικά, η ειδική επιφάνεια των γεωπολυμερών δεν διαφοροποιείται σημαντικά από αυτήν του μετακαολίνη. Επίσης, η θερμική προκατεργασία μεταβάλλει ελάχιστα την ειδική επιφάνεια των υλικών, ενώ η θερμοκρασία ωρίμανσης δεν φαίνεται να επιδρά καθόλου στην ειδική επιφάνεια των γεωπολυμερών.

Εκχυλισιμότητα Al και Si

Για να μπορέσουμε να αξιολογήσουμε την σταθερότητα της δομής των γεωπολυμερών στο νερό (προσομοίωση σε υδροθερμικές συνθήκες) πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις των γεωπολυμερών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία με απιονισμένο νερό.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν κωνικές φιάλες των 100 mL, σιφώνιο ακριβείας των 50 mL και μηχανικός αναδευτήρας (shaker) για την ανάδευση των μειγμάτων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον έλεγχο της διαλυτοποίησης των στοιχείων ήταν η εξής: αρχικά ζυγίστηκε ποσότητα ~ 0,5 g επί ξηρού σε αναλυτικό ζυγό από την κάθε γεωπολυμερές, στη συνέχεια η ποσότητα των δειγμάτων τοποθετήθηκε στις κωνικές φιάλες και με τη βοήθεια του σιφωνίου ακριβείας προστέθηκαν 50mL απιονισμένου νερού. Οι κωνικές φιάλες κλείστηκαν με parafilm και τοποθετήθηκαν στον μηχανικό αναδευτήρα, όπου παρέμειναν υπό ανάδευση για 24h, ώστε να επέλθει ισορροπία στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

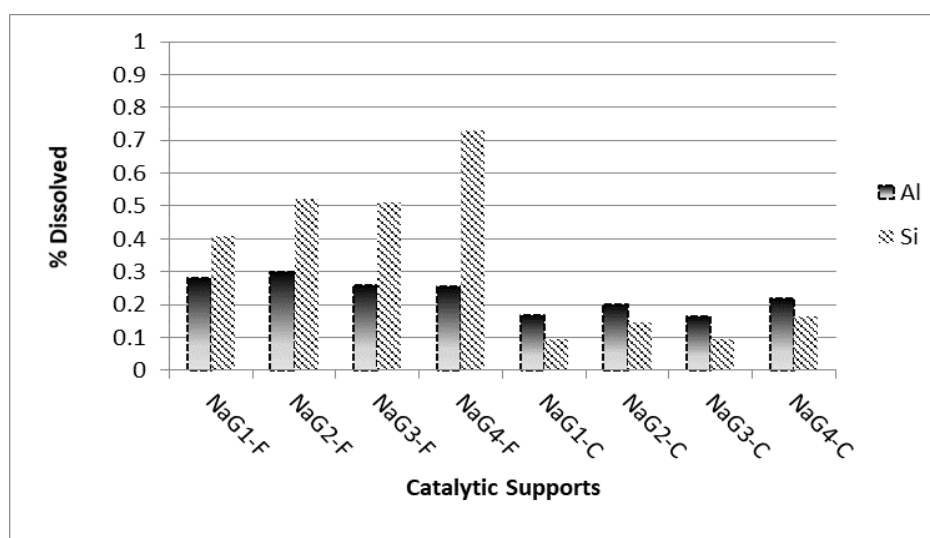
Η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 25° C και η πυκνότητα πολφού ήταν 1% για όλα τα δείγματα. Μετά το πέρας των 24h ακολούθησε διήθηση υπό κενό του σχηματιζόμενου πολφού, σε κωνική φιάλη με χωνί πορσελάνης Buchner στο οποίο έχουν τοποθετηθεί χάρτινα φίλτρα μικροδιήθησης (διάμετρος πόρων 45μm), για το διαχωρισμό της υγρής από τη στερεή φάση. Το στερεό που παραμένει στο φίλτρο ξεπλένεται αρκετές φορές με απιονισμένο νερό.

Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100mL και συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή. Στο διάλυμα αυτό έγινε προσδιορισμός των στοιχείων Si και Al με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Η εκχυλισιμότητα των στοιχείων αυτών από τα γεωπολυμερή στο νερό δίνονται στον Πίνακα 2.9, ως ποσοστό % κ.β. και στο Σχήμα 2.14.

Πίνακας 2.9: Εκχυλισιμότητα (%κ.β.) Al και Si από τα γεωπολυμερή

Όνομα σύνθεσης	% εκχυλισιμότητα	
	% Al	% Si
NaG1F	0.28	0.41
NaG2F	0.30	0.52
NaG3F	0.26	0.51
NaG4F	0.25	0.73
NaG1C	0.17	0.10
NaG2C	0.20	0.14
NaG3C	0.16	0.10
NaG4C	0.22	0.16

Από τα παραπάνω αποτελέσματα (Πίνακας 2.9) παρατηρούμε πως η εκχυλισιμότητα Si και Al από όλα τα γεωπολυμερή είναι πάρα πολύ μικρή.



Σχήμα 2.14: Εκχυλισιμότητα (%κ.β.) Al και Si από τα γεωπολυμερή

Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (Cation Exchange Capacity, CEC)

Για να μπορέσουν τα γεωπολυμερή υλικά να αντικαταστήσουν τα σημερινά καταλυτικά επιστρώματα, είναι απαραίτητη η φόρτιση τους με ενεργές μεταλλικές φάσεις. Για το λόγο αυτό, έγινε εκτεταμένη μελέτη της ικανότητας των εν λόγω υλικών να ανταλλάσσουν ιόντα, ώστε να μπορέσουν να εντάξουν στη δομή τους μεταλλικά ιόντα που θα παίξουν το ρόλο των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Αφορμή για τη μελέτη αυτή υπήρξε η ομοιότητα που παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή με τους ζεόλιθους, οι οποίοι έχουν μεγάλη ιονανταλλακτική ικανότητα.

Η ιονανταλλαγή έχει καθιερωθεί σαν μια βασική χημική διεργασία, το πεδίο εφαρμογής της είναι εξαιρετικά ευρύ και περιλαμβάνει από την απομάκρυνση μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα μέχρι το διαχωρισμό σπάνιων γαιών. Η σημαντικότερη εφαρμογή, παραμένει ο καθαρισμός και η αποσκλήρυνση του νερού [42].

Οι ανταλλάκτες ιόντων είναι αδιάλυτα στερεά υλικά, τα οποία μεταφέρουν ανταλλάξιμα κατιόντα ή ανιόντα. Αυτά τα ιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν σε στοιχειομετρικά ισοδύναμη ποσότητα με άλλα ιόντα με το ίδιο είδος φορτίου, όταν ο ιονανταλλάκτης έρθει σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Τα θετικά ή αρνητικά ιόντα που φεύγουν από τον

στερεό ιονανταλλάκτη προς το υδατικό διάλυμα εξισορροπούνται από ιόντα του αντίθετου φορτίου που βρίσκονται στο διάλυμα.

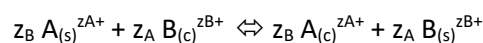
Η ανταλλαγή ιόντων είναι αντιστρέψιμο φαινόμενο και είναι ένα φαινόμενο που ελέγχεται από τη διάχυση και ελάχιστα επηρεάζεται από την κινητική της αντίδρασης [41].

Ως ιονανταλλάκτες λειτουργούν διάφορα αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως οι ζεόλιθοι, ο μοντμοριλλονίτης κ.ά. και διάφορα συνθετικά υλικά, όπως οι ρητίνες. Ως ιονανταλλάκτες θεωρούνται κυρίως τα ορυκτά εκείνα που έχουν δομή 2:1, δηλαδή αποτελούνται από ένα φύλλο οκταέδρων πυριτίου- αργιλίου- υδροξυλίων που βρίσκεται ανάμεσα σε δυο φύλλα τετραέδρων. Το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από την αντικατάσταση του Al^{3+} από δισθενή κατιόντα δίνει την τάση στο υλικό να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα. Τα κατιόντα δεν καταλαμβάνουν θέσεις στο πλέγμα του ιονανταλλάκτη αντιθέτως, προσροφώνται και συγκρατούνται στο εσωτερικό των πόρων του στερεού [42,43].

Οι θέσεις αυτές στα αργιλοπυριτικά ορυκτά βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο που μεσολαβεί μεταξύ των φύλλων πυριτίου-αργιλίου. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ενδοστρωματικός χώρος τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανταλλακτική ικανότητα των υλικών [43].

Τα σύνδρομα ορυκτά που απαντώνται στα φυσικά υλικά μειώνουν κατά ένα ποσοστό την απόδοση του ιονανταλλάκτη.

Σε μια διμερή αντίδραση ιοντοεναλλαγής η εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση μεταξύ των ιόντων A και B είναι η εξής



όπου:

Z_A και Z_B τα σθένη των ιόντων A και B

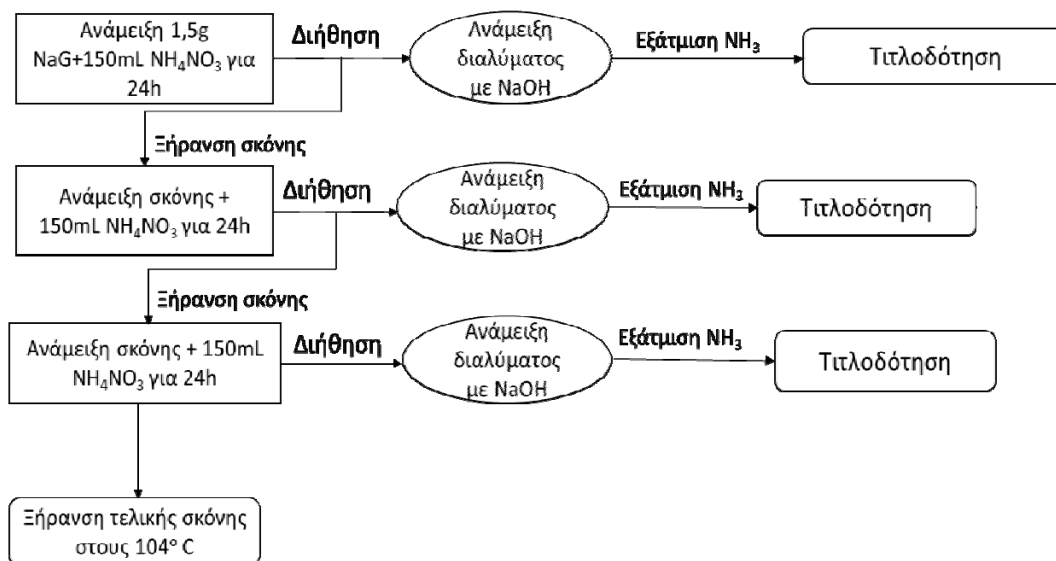
«C» και «S» αναφέρονται στο διάλυμα και στη στερεή φάση, αντίστοιχα.

Η ιονανταλλακτική ικανότητα των υλικών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, το μέγεθος των κόκκων και η φύση των κατιόντων.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών ως προς την ανταλλαγή κατιόντων, εξετάστηκε ως προς το ιόν του αμμωνίου, καθώς το ιόν αυτό είναι ένα από τα πιο ευκίνητα κατιόντα και η επιλεκτικότητα των ιοναταλλακτών σε γενικές γραμμές ως προς το ιόν αυτό είναι σχετικά μεγάλη. Το ιόν του αμμωνίου μπορεί και αντικαθιστά άλλα μονοσθενή ιόντα και κυρίως το νάτριο, έτσι λοιπόν έγινε μελέτη της δυνατότητας των γεωπολυμερών να ανταλλάξουν το ιόν Na^+ με το NH_4^+ και να μετατραπούν από υλικά Na-form σε NH_4 -form. Η μελέτη αυτή περιελάμβανε στη συνέχεια, τη διερεύνηση της ανταλλαγής του ιόντος του NH_4^+ με τα ιόντα μετάλλων που θα αποτελέσουν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα στα γεωπολυμερή επιστρώματα.

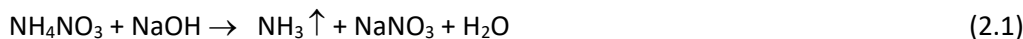
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: αρχικά ζυγίζονται 1.5 g γεωπολυμερούς υλικού επί ξηρού και τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 250 mL. Με ένα σιφώνιο ακριβείας προστίθενται 150 mL διαλύματος NH_4NO_3 κανονικότητας 0.5 M. Οι κωνικές φιάλες τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης και παραμένουν υπό ανάδευση (170 rpm) για 24 h. Μετά το πέρας των 24 h, ο σχηματιζόμενος πολφός διηθείται. Το διάλυμα

τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL. Η διαδικασία αυτή, επαναλαμβάνεται τρεις φορές, για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ανταλλαγή ιόντων (Σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.15: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας για τη μελέτη της ανταλλαγής ιόντων

Στα διαλύματα που προκύπτουν μετά τη διαδικασία της ανταλλαγής των κατιόντων, έγινε προσδιορισμός του αμμωνιακού ιόντος με τη μέθοδο της τιτλοδότησης. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε συγκεκριμένο όγκο του προς ανάλυση διαλύματος προστίθεται περίσσεια πρότυπου διαλύματος **NaOH**, γνωστής κανονικότητας. Με την προσθήκη του NaOH λαμβάνει χώρα η χημική αντίδραση που δίνεται από την Εξίσωση (2.1). Το NaOH που δεν αντιδρά τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα **HCl**. Από την τιτλοδότηση αυτή υπολογίζεται η συγκέντρωση $[NH_4^+]$ στο προς ανάλυση διάλυμα.



Σε κωνικές φιάλες των 100 mL μεταφέρονται 10 mL από τα διαλύματα που προέκυψαν από την διαδικασία της ιονανταλλαγής μεταξύ των γεωπολυμερών και του διαλύματος NH_4NO_3 . Έπειτα, προστίθενται 10 mL διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 1N. Μετά από την προσθήκη του NaOH, τα διαλύματα φέρονται σε βρασμό για να απομακρυνθεί με εξάτμιση η αμμωνία που σχηματίζεται από την αντίδραση (2.1). Τα διαλύματα αφήνονται σε βρασμό για 2 min. Αφού τα διαλύματα έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προστίθενται λίγες σταγόνες από τον δείκτη methyl-orange και τα διαλύματα χρωματίζονται κίτρινα.

Στη συνέχεια, τα διαλύματα τιτλοδοτούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0.5 N, μέχρι να δούμε αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος, από κίτρινο σε κόκκινο και καταγράφεται ο όγκος του διαλύματος HCl που χρησιμοποιήθηκε. Η αλλαγή του χρώματος σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης και την αλλαγή του pH του διαλύματος από βασικό σε όξινο. Η συγκέντρωση της αμμωνίας που εξατμίστηκε δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$[NH_3] \text{ (N, eq/L)} = (V_{HCl} * N_{HCl}) / V_{\text{δείγματος}}$$

Η αμμωνία που εξατμίστηκε είναι ισοδύναμη με τα ιόντα αμμωνίου στο διάλυμα, μετά τη διεργασία της ιονανταλλαγής. Έτσι, από τη συγκέντρωση της αμμωνίας, υπολογίζονται έμμεσα τα ιόντα NH_4^+ που έχουν ανταλλαχθεί με ιόντα Na^+ στο γεωπολυμερές.

Η διαδικασία της τιτλοδότησης επαναλαμβάνεται 2 φορές για κάθε διάλυμα και θεωρείται ο μέσος όρος της κατανάλωσης του HCl ως ο όγκος του οξέος. Τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων δίνονται στον Πίνακα 2.10.

Πίνακας 2.10: Αποτελέσματα τιτλοδοτήσεων

Δείγμα	Μάζα, g	Χρόνος	Όγκος δείγματος, mL	Όγκος NaOH 1N, mL	Όγκος HCl 0.5N, mL	[NH ₃], N
NaG1-F	1.5	24h	10	10	15.5	0.775
		48h	10	10	15.55	0.778
		72h	10	10	15.4	0.770
NaG2-F	1.5	24h	10	10	15	0.750
		48h	10	10	15.4	0.770
		72h	10	10	15.525	0.776
NaG3-F	1.5	24h	10	10	15.2	0.760
		48h	10	10	16.4	0.820
		72h	10	10	15.175	0.759
NaG4-F	1.5	24h	10	10	15.4	0.770
		48h	10	10	16.25	0.812
		72h	10	10	15.6	0.780
NaG1-C	1.5003	24h	10	10	15.65	0.783
		48h	10	10	15.7	0.785
		72h	10	10	15.5	0.775
NaG2-C	1.5008	24h	10	10	14.85	0.742
		48h	10	10	15.725	0.786
		72h	10	10	15.7	0.785
NaG3-C	1.5009	24h	10	10	15.5	0.775
		48h	10	10	16.075	0.804
		72h	10	10	15.625	0.781
NaG4-C	1.5004	24h	10	10	15.325	0.766
		48h	10	10	16.125	0.806
		72h	10	10	15.9	0.795

Με βάση την ίδια μέθοδο, υπολογίστηκε και η συγκέντρωση [NH₄⁺] του αρχικού διαλύματος NH₄NO₃ που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της ικανότητας ιονανταλλαγής των γεωπολυμερών. Η συγκέντρωση αυτή βρέθηκε ίση με 0.59 N, κατά μέσον όρο. Συγκρίνοντας λοιπόν τα αποτελέσματα του Πίνακα 2.10 με τη συγκέντρωση αυτή, γίνεται φανερό ότι τα διαλύματα που παίρνουμε μετά την διαδικασία της ιονανταλλαγής έχουν υψηλότερη συγκέντρωση [NH₄⁺] από το αρχικό διάλυμα. Εφόσον δε, ο όγκος των διαλυμάτων μετά την διαδικασία είναι μεγαλύτερος (250 mL έναντι 150 mL του αρχικού διαλύματος), προκύπτει ότι η ποσότητα των ισοδυνάμων NH₄⁺ μετά το πέρας της διαδικασίας είναι μεγαλύτερος. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι, αντί να ανταλλάσσονται NH₄⁺ από το διάλυμα στο γεωπολυμερές, μεταφέρονται NH₄⁺ από το γεωπολυμερές στο διάλυμα, πράγμα που είναι αδύνατον.

Αν λάβουμε υπόψη ότι (i) τα γεωπολυμερή είναι υλικά πολύ αλκαλικά, με συνέπεια την αύξηση του pH στο νερό και εν γένει, στα διαλύματα στα οποία προστίθεται (αύξηση συγκέντρωσης [OH⁻]) και (ii) ο υπολογισμός της συγκέντρωσης [NH₄⁺] με τη μέθοδο της τιτλοδότησης γίνεται έμμεσα, από τον προσδιορισμό της ποσότητας των OH⁻ του NaOH που

δεν αντέδρασε και η οποία, λόγω της αλκαλικότητας των γεωπολυμερών παρουσιάζεται αυξημένη στα διαλύματα, μπορούμε να εξηγήσουμε την αυξημένη συγκέντρωση $[\text{NH}_4^+]$ στα διαλύματα, μετά τη διαδικασία της ιονανταλλαγής. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι, η αλκαλικότητα των γεωπολυμερών εμποδίζει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων αμμωνίου στο γεωπολυμερές με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, καθιστώντας τη συγκεκριμένη μεθοδολογία μη ενδεδειγμένη για τον υπολογισμό της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων στα γεωπολυμερή υλικά.

Η αύξηση των OH^- στο διάλυμα του NH_4NO_3 μετά την προσθήκη των γεωπολυμερών υλικών διερευνήθηκε πειραματικά ως εξής:

- (1) Αρχικά, σε 25 mL διαλύματος NH_4NO_3 0.5 M με $\text{pH} = 6$, προστέθηκαν 0.2516 g γεωπολυμερούς (πυκνότητα πολφού = 1%) και το pH του πολφού που σχηματίστηκε μετρήθηκε ίσο με 7.15. Μετά από 72 h συνεχούς ανάδευσης, το pH του πολφού παρέμεινε σταθερό και ίσο με 7.14.
- (2) Ποσότητα γεωπολυμερούς που πήραμε μετά από τρεις διαδοχικές κατεργασίες με NH_4NO_3 , προστέθηκε σε απιονισμένο νερό (πυκνότητα πολφού 1 g/ 100 mL) και το pH του πολφού που σχηματίστηκε ήταν ίσο με 8.4. Μετά από 72 h συνεχούς ανάδευσης, το pH του πολφού ήταν αμετάβλητο και μετρήθηκε ίσο με 8.29.
- (3) Η μόνη περίπτωση κατά την οποία δεν αυξήθηκε το pH πολφού ήταν όταν προσθέσαμε σε διάλυμα NH_4NO_3 το γεωπολυμερές που είχαμε πάρει μετά από τρεις διαδοχικές κατεργασίες με διάλυμα NH_4NO_3 0.5M. Μάλιστα, το pH του πολφού που σχηματίστηκε από αυτή την προσθήκη ήταν μικρότερο από το pH του διαλύματος (5.38, έναντι 6, αντίστοιχα). Μετά από παραμονή του πολφού σε ανάδευση για 72 h, το pH πολφού παρέμεινε αμετάβλητο.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι δεν μπορούμε να καταλήξουμε για την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα γεωπολυμερή υλικά. Όπως θα δείξουμε στη συνέχεια της Διπλωματικής Εργασίας, κατά την πειραματική μελέτη της φόρτισης των γεωπολυμερών με ένα μέταλλο, πραγματοποιείται μεταφορά μεταλλικών κατιόντων από το υδατικό διάλυμα του μετάλλου στο γεωπολυμερές.

2.3 ΦΟΡΤΙΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ

Πρώτες ύλες και πειραματική μεθοδολογία

Για την διερεύνηση των παραμέτρων της διεργασίας της φόρτισης των γεωπολυμερών επιστρωμάτων με μεταλλικές καταλυτικές φάσεις χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού χαλκού. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα αλάτων του χαλκού, του κοβαλτίου και του νικελίου, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του μεταλλικού ιόντος, αλλά και του ανιόντος, στη φόρτιση των γεωπολυμερών επιστρωμάτων.

Το νιτρικό άλας του χαλκού είναι το $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ της εταιρίας Sharlau. Για την παρασκευή του διαλύματος συγκέντρωσης 0.05 M, διαλυτοποιήθηκε η απαιτούμενη ποσότητα από το στερεό αντιδραστήριο σε απιονισμένο νερό.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής : αρχικά ζυγίζεται **~0.5 g** από τα γεωπολυμερή υλικά, οι ποσότητες αυτές τοποθετούνται σε κωνικές φιάλες των 100 mL. Με σιφώνιο ακριβείας προθέτονται 50 mL διαλύματος **$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05M**. Οι κωνικές φιάλες κλείνονται με parafilm για να μην υπάρξουν απώλειες κατά την ανάδευση και τα διαλύματα τοποθετούνται σε **ανάδευση για 24h** .

Μετά το πέρας των 24 h, ο πολφός διηθείται σε κωνική φιάλη με πορσελάνινο χωνί Buhner, στο οποίο έχει τοποθετηθεί χάρτινο φίλτρο μικροδιήθησης (διάμετρος πόρων 45 μm), για το διαχωρισμό της υγρής από τη στερεή φάση. Το στερεό που παραμένει στο φίλτρο ξεπλένεται αρκετές φορές με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια, τοποθετείται σε ύαλο ωρολογίου και ξηραίνεται στους 104ο C για τουλάχιστον 24h.

Το διάλυμα που προκύπτει από την διήθηση, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, και συμπληρώνεται απιονισμένο νερό. Έπειτα, πραγματοποιούνται οι απαραίτητες αραιώσεις με αραιό διάλυμα HNO_3 (1%) και τα διαλύματα οδηγούνται για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cu (και κατά περίπτωση, Co και Ni) με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Μέσα από τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cu στο διάλυμα θα μπορέσουμε να προσδιορίσουμε πόση ποσότητα χαλκού έχει μεταφερθεί στο γεωπολυμερές, εφόσον γνωρίζουμε την αρχική συγκέντρωση Cu στο διάλυμα.

Όλα τα δείγματα γεωπολυμερών μετά από τη φόρτιση τους με χαλκό, θερμάνθηκαν στους 550° C για 3h. Σκοπός της θερμικής κατεργασίας ήταν η προετοιμασία των δειγμάτων για τον έλεγχο της καταλυτικής τους ενεργότητας, για την οποία θα γίνει λόγος παρακάτω.

Επίδραση της θερμικής κατεργασίας στη φόρτιση των μετάλλων

Οι πρώτες δοκιμές που έγιναν για την μελέτη της φόρτισης των γεωπολυμερών καταλυτικών επιστρωμάτων εξέτασαν την επίδραση της θερμικής προκατεργασίας που έχει γίνει αμέσως μετά από τη σύνθεση των γεωπολυμερών, στην δυνατότητα των υλικών να φορτιστούν με ενεργά μεταλλικά κέντρα, τα αποτελέσματα που έδωσαν δίνονται παρακάτω, η % φόρτιση σε χαλκό δίνεται στον Πίνακα 2.11.

Πίνακας 2.11: % κ.β. φόρτιση σε Cu

Δείγμα	Αρχικά g Cu	% κ.β Cu
NaG1_F	2.95	6.09
NaG2_F	2.91	6.89
NaG3_F	3.18	1.5
NaG4_F	2.87	7.69
NaG1_C	3.02	4.7
NaG2_C	2.97	5.7
NaG3_C	3.04	4.3
NaG4_C	2.97	5.69

Από τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούμε να συμπεράνουμε πως τα γεωπολυμερή έχουν φορτιστεί με ~ 5-6% κ.β σε Cu. Επίσης παρατηρούμε πως η θερμική κατεργασία των γεωπολυμερών δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την φόρτιση των υλικών με μέταλλο.

Μελέτη παραμέτρων φόρτισης

Με σκοπό, αφ' ενός να αυξηθεί η συγκέντρωση του μετάλλου που φορτίζεται πάνω στο γεωπολυμερές και αφετέρου να μελετηθούν οι παράγοντες που επιδρούν στον μηχανισμό φόρτισης, μελετήθηκαν οι ακόλουθοι παράγοντες:

- A) Χρόνος επαφής διαλύματος και γεωπολυμερούς
- B) pH πολφού
- Γ) συγκέντρωση μεταλλοφόρου διαλύματος
- Δ) Πυκνότητα πολφού.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των εν λόγω πειραμάτων είναι η εξής: Αρχικά ζυγίζονται τα απαιτούμενα g επί ξηρού δείγματος του γεωπολυμερούς και τοποθετούνται σε κωνικές φιάλες των 100mL. Με σιφώνιο ακριβείας προθέτονται τα απαραίτητα mL διαλύματος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05M. Μετά από την προσθήκη του διαλύματος στις φιάλες μετρίεται το pH των σχηματιζόμενων πολφών. Οι κωνικές φιάλες κλείνονται αεροστεγώς με parafilm ώστε να μην υπάρξουν απώλειες και οδηγούνται σε ανάδευση για προκαθορισμένη ώρα.

Μετά το πέρας της κάθε ώρας, ακολουθεί η διήθηση των διαλυμάτων. Το στερεό ξηραίνεται στους 104°C .

Τα διαλύματα που προκύπτουν από τη διήθηση μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100mL και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι ο μηνίσκος του διαλύματος να εφάπτεται στη χαραγή της φιάλης. Τα διαλύματα έπειτα αραιώνονται με HNO_3 (1%) για τη ρύθμιση του pH και ακολουθεί η ανάλυση του με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS), ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του χαλκού στα διαλύματα.

A) Χρόνος επαφής διαλύματος και γεωπολυμερούς

Για την μελέτη του παράγοντα «χρόνος» χρησιμοποιήθηκε το γεωπολυμερές NaG4-F και διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,05M το οποίο παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφετε

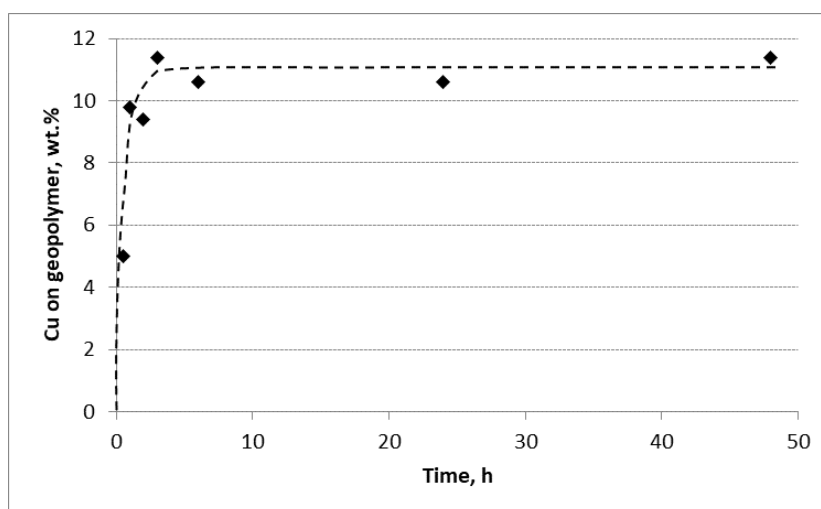
στην προηγούμενη παράγραφο. Το pH του διαλύματος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ήταν 4.16. Μετά από την προσθήκη του διαλύματος στο γεωπολυμερές το pH του πολφού έγινε ίσο με ~ 4.9 .

Η ανάδευση πραγματοποιείται για 0.5h, 1h, 2h, 3h, 6h, 24h και 48h. Η πυκνότητα του πολφού είναι 0.5% (0.25g γεωπολυμερούς/50 mL διαλύματος). Μετά το πέρας συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων, το διάλυμα διηθείται υπό κενό. Το διάλυμα οδηγείται για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cu και το στερεό που λαμβάνεται ξηραίνεται στους 104°C για τουλάχιστον 24 h. Από τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του Cu στα διαλύματα αυτά και γνωρίζοντας την αρχική συγκέντρωση Cu, υπολογίζεται η επί της εκατό κατά βάρος (% κ.β.) συγκέντρωση χαλκού στο NaG4-F. Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα 2.12.

Πίνακας 2.12: % κ.β. Cu συναρτήσει του χρόνου

Time (h)	[Cu], % κ.β
0.5	4.99
1	9.78
2	9.39
3	11.39
6	10.60
24	10.59
48	11.38

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, ένα πρώτο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι πως η αντίδραση που συμβαίνει μεταξύ του γεωπολυμερούς και του διαλύματος είναι ταχύτατη και σχεδόν ολοκληρώνεται μετά από την πρώτη ώρα. Μετά από τις 3 h φαίνεται πως στο σύστημα επέρχεται ισορροπία και τα γεωπολυμερή δεν φορτίζονται με επιπλέον μέταλλο. Στο Σχήμα 2.16 φαίνεται το διάγραμμα της φόρτισης Cu συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 2.16: Φόρτιση Cu (% κ.β.) συναρτήσει του χρόνου

Β) Πειράματα με διαφορετικό pH πολφού

Στο κομμάτι αυτό των πειραμάτων θα μελετηθεί η επίδραση του pH του πολφού στον μηχανισμό της φόρτισης του γεωπολυμερούς με χαλκό.

Τα πειράματα με διαφορετικό pH πολφού διεξάχθηκαν ως εξής: το pH του αρχικού διαλύματος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05M είναι ίσο 4.16. Μετά την προσθήκη του γεωπολυμερούς μετρήθηκε το pH των σχηματιζόμενων πολφών (pH = 4.9) και στη συνέχεια έγινε οξύνιση των πολφών ώστε να ληφθούν πολφοί με **pH 1, 2 και 3**. Πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις για κάθε διαφορετικό pH πολφού, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα σφάλματος.

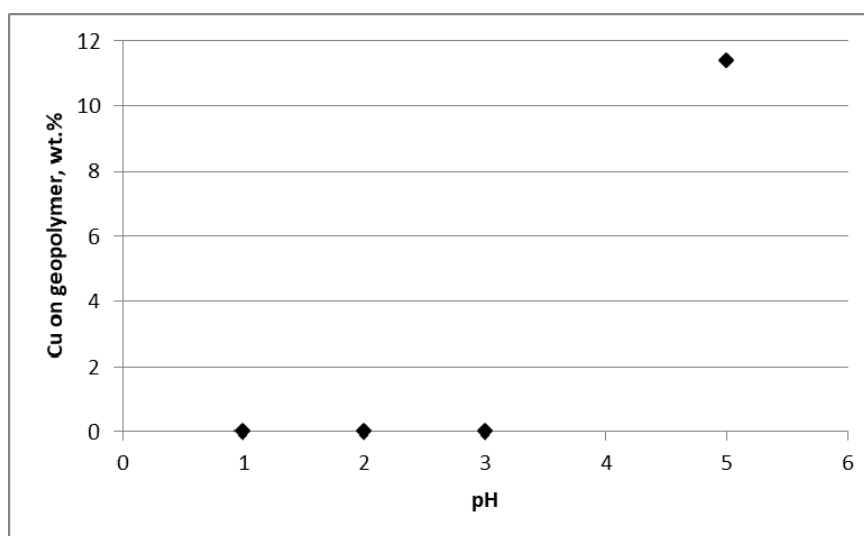
Οι σχηματιζόμενοι πολφοί οδηγήθηκαν σε ανάδευση για 3 h. Στη συνέχεια έγινε προσδιορισμός του περιεχόμενου Cu. Εκτός από τη περιεκτικότητα του χαλκού μετρήθηκε και η συγκέντρωση των διαλυμάτων σε Al, Si και Na ώστε να μελετήσουμε παράλληλα πως επιδρά το pH στην εκχύλιση και αυτών των μετάλλων από τα γεωπολυμερή. Για να μπορέσει να προσδιοριστεί με τη μέθοδο της AAS η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε αλκάλια (Na), προστέθηκε κατά την αραιώση των διαλυμάτων 1% κ.ο. Cs. Ως αποτέλεσμα της συγκέντρωσης των μετάλλων σημειώθηκε ο μέσος όρος των δύο επαναλήψεων που πραγματοποιήθηκαν για κάθε διαφορετικό pH πολφού (Πίνακας 2.13).

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα τελικά διαλύματα και γνωρίζοντας την αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων σε Cu, προσδιορίζεται η συγκέντρωση χαλκού στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς. Τα αποτελέσματα δίνονται παραστατικά στο Σχήμα 2.17, όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε πως σε pH πολφού 1-3, ουσιαστικά τα γεωπολυμερή δεν φορτίζονται με χαλκό.

Πίνακας 2.13: Χημικές αναλύσεις Si, Al, Na των τελικών δειγμάτων

	Al	Si	Na
pH πολφού	ppm		
1	477	924	548
2	500	1020	584
3	308	427;	568
5	bdl*	8.5	

*bdl: below detection limit. Για το Al, < 1.3 ppm.



Σχήμα 2.17% Cu κ.β. συναρτήσει του pH

Γ) Συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα φόρτισης

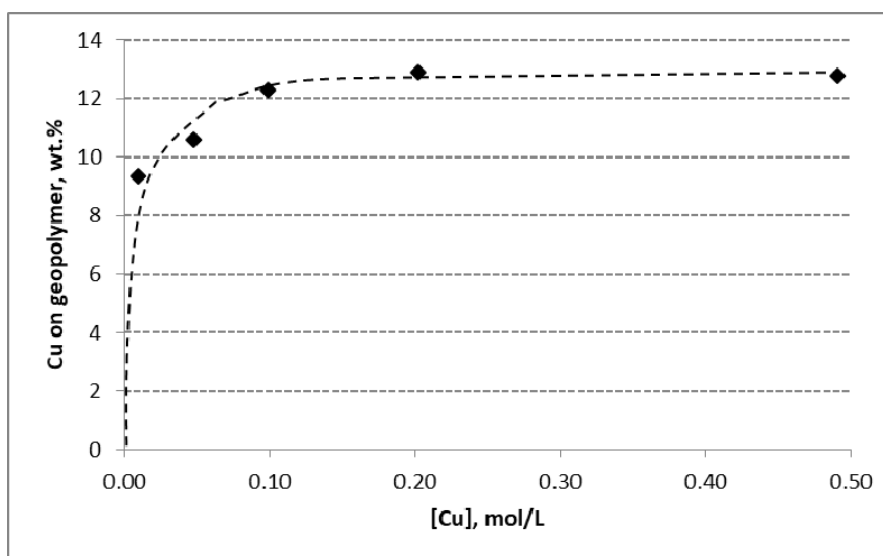
Στα συγκεκριμένα πειράματα μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του Cu στην επί τοις εκατό φόρτιση του γεωπολυμερούς. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με την διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω με τη μόνη διαφορά ότι εδώ χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων. Οι συγκεντρώσεις χαλκού που μελετήθηκαν ήταν : **0.01 M, 0.1 M, 0.2M, 0.5M.**

Η πυκνότητα των σχηματιζόμενων πολφών ήταν 0.5% και οι κωνικές φιάλες αναδεύτηκαν (170 rpm) για 24 h. Γνωρίζοντας την αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων σε Cu, υπολογίζουμε την επί τοις εκατό φόρτιση σε Cu. Τα τελικά αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 2.14.

Πίνακας 2.14: % κ.β. Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cu

[Cu], M	% Cu κ.β
0.01	9.33
0.05	10.59
0.1	12.28
0.2	12.89
0.5	12.78

Από την παραπάνω ανάλυση παρατηρούμε πως για συγκεντρώσεις χαλκού 0.1, 0.2 και 0.5 M η φόρτιση του γεωπολυμερούς σε χαλκό ουσιαστικά παραμένει σταθερή. Στο Σχήμα 2.18 δίνεται το διάγραμμα του % Cu κ.β. συναρτήσει της συγκέντρωσης.



Σχήμα 2.18: % Cu κ.β. συναρτήσει της συγκέντρωσης

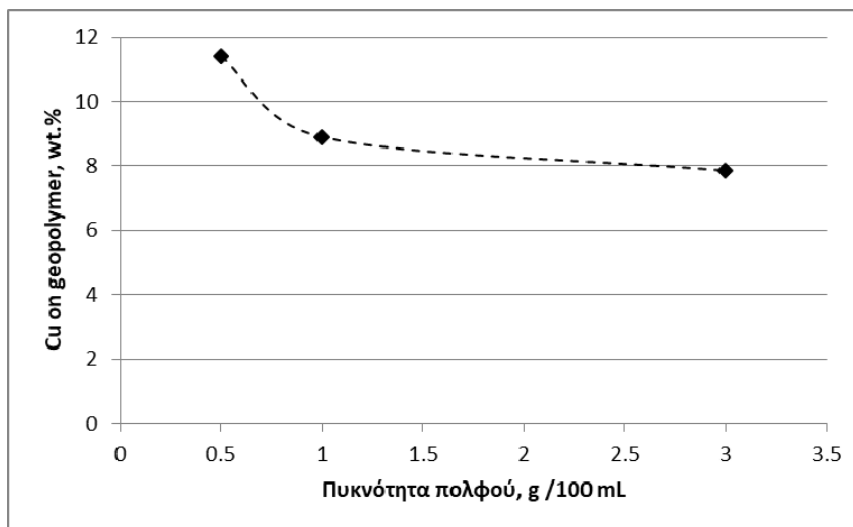
Δ) Πυκνότητα πολφού:

Στην εν λόγω πειραματική σειρά μελετήθηκε η επίδραση της πυκνότητας του πολφού, στην ικανότητα των γεωπολυμερών να φορτιστούν με μέταλλα ή μεταλλικές φάσεις. Οι πυκνότητες πολφού που εξετάστηκαν ήταν 0.5% , 1% και 3% (g/100mL). Το pH του πολφού για πυκνότητα πολφού 0.5% είναι 4.9, του για πυκνότητα πολφού 1% είναι 4.97 και για πυκνότητα πολφού 3%, 5.21. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 3 h. Τα αποτελέσματα, δίνονται στον Πίνακα 2.15 και στο Σχήμα 2.19.

Πίνακας 2.15: % κ.β. Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού

πυκνότητα πολφού	% Cu κ.β
0.5	11.39
1.00	8.89
3.00	7.87

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται πως καθώς η πυκνότητα του πολφού αυξάνεται, η συγκέντρωση χαλκού στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς παραμένει πρακτικά σταθερή. Όσο αυξάνεται η μάζα του γεωπολυμερούς στους σχηματιζόμενους πολφούς (αύξηση S/L), οι πολφοί γίνονται όλο και πιο αλκαλικοί με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται μεγαλύτερη ποσότητα χαλκού που όμως διασπείρεται σε μεγαλύτερη μάζα στερεού. Συμπερασματικά, σχεδόν ίδια ποσότητα χαλκού εναποτίθεται σε πολλαπλάσια ποσότητα στερεού (Σχήμα 2.19).

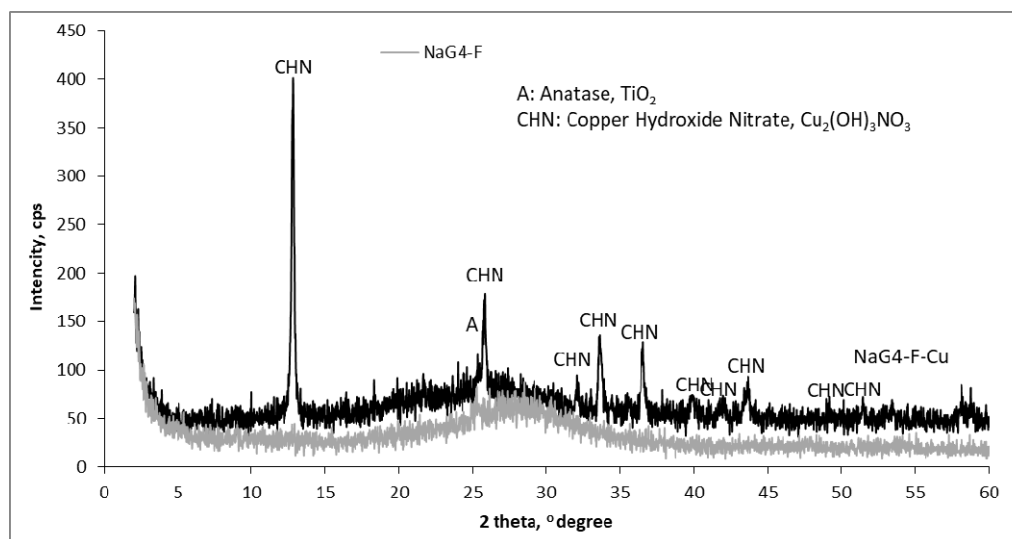
**Σχήμα 2.19: % κ.β Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού**

Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών επιστρωμάτων φορτισμένων με Cu

Η φόρτιση των γεωπολυμερών επιστρωμάτων με ενεργές μεταλλικές φάσεις έγινε με το υδατικό διάλυμα του νιτρικού χαλκού στις ακόλουθες συνθήκες: συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα = 0.05 M, πυκνότητα πολφού = 1% (1 g / 100 mL), pH πολφού = 5 και διάρκεια ανάδευσης (170 rpm) = 24 h. Η φόρτιση αφορούσε δύο δείγματα γεωπολυμερών, ένα πριν την θερμική προκατεργασία (NaG4F) και ένα μετά την θερμική προκατεργασία (NaG4C).

Μετά από τη φόρτισή τους με χαλκό και τα δύο γεωπολυμερή κατεργάστηκαν θερμικά σε θερμοκρασία 550 °C για 3 h. Αυτή η θερμική προκατεργασία συνηθίζεται στα καταλυτικά επιστρώματα, πριν από τον έλεγχο της καταλυτικής τους ενεργότητας. Οι συνθήκες αυτής της κατεργασίας είναι συνήθως θερμοκρασία μεταξύ 500 και 600 °C και χρόνος μεταξύ 2 και 3 h [30, 32].

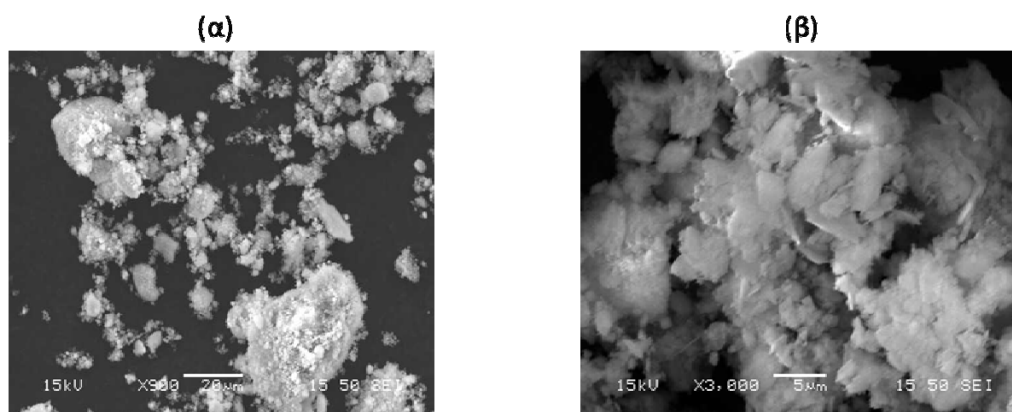
Στο Σχήμα 2.20 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα διάγραμμα της ορυκτολογικής ανάλυσης του γεωπολυμερούς NaG4-F πριν και μετά τη φόρτισή του με χαλκό.



Σχήμα 2.20: Ορυκτολογική Ανάλυση γεωπολυμερούς πριν και μετά απο την κατεργασία του με διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Από το Σχήμα 2.20 φαίνεται πως έχει σχηματιστεί η κρυσταλλική φάση $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ που ονομάζεται υδροξυ-νιτρικός χαλκός (copper hydroxide nitrate). Η φάση αυτή αποτελεί ένα σύμπλοκο άλας του χαλκού, το οποίο είναι δυσδιάλυτο [37]. Ο σχηματισμός αυτή της φάσης διαφοροποιεί την άμορφη δομή του γεωπολυμερούς. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές το σύμπλοκο άλας του χαλκού, σχηματίζεται σε pH = 5 [37], όπως συμβαίνει και στην δική μας περίπτωση.

Ο σχηματισμός αυτής της φάσης επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση SEM που πραγματοποιήθηκε για το γεωπολυμερές πριν και μετά από την κατεργασία του με το διάλυμα του χαλκού (Εικόνα 2.1).



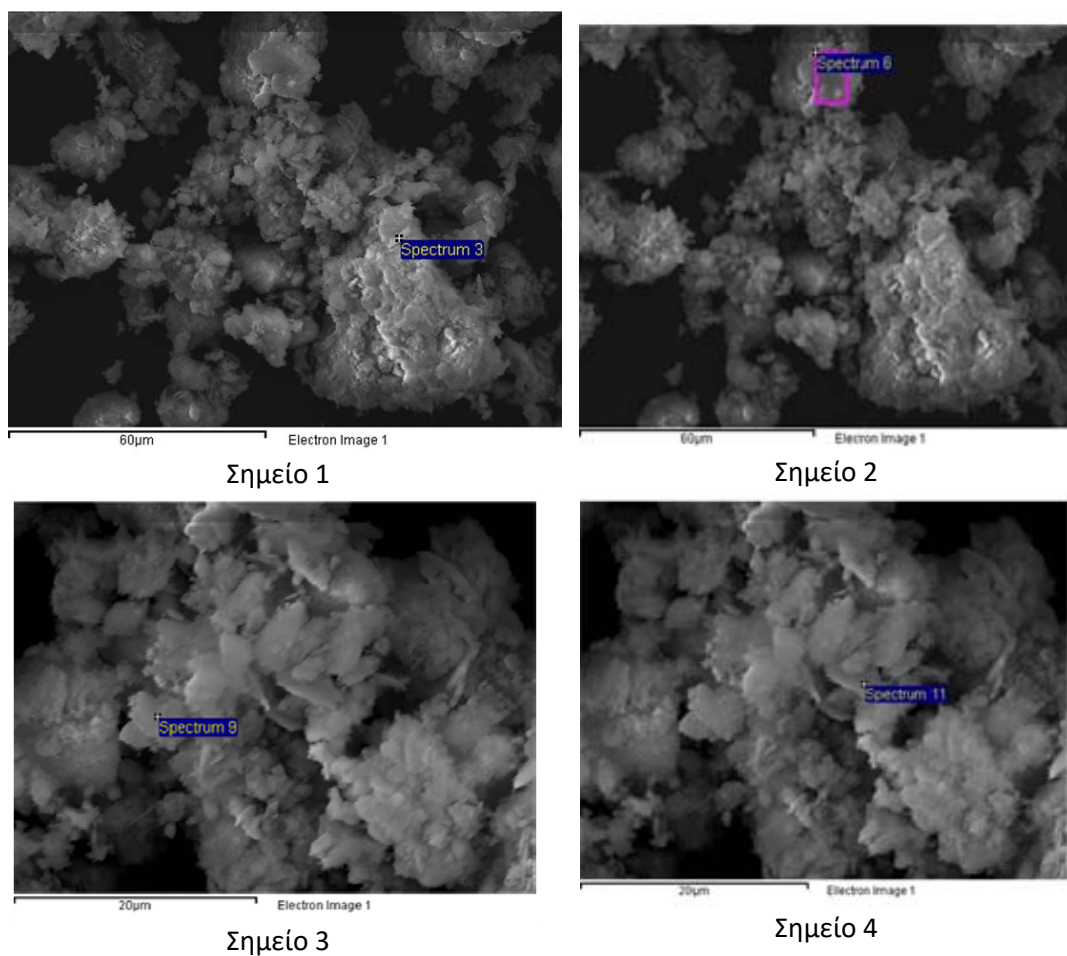
Εικόνα 2.1: Ανάλυση EDS (α) NaG4F, (β) NaG4F-Cu

Συγκρίνοντας τις δύο φωτογραφίες της Εικόνας 2.1, παρατηρούμε πως στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς που έχει φορτιστεί με χαλκό (Εικόνα 2.1β) έχουν σχηματιστεί «νιφάδες» (flakes). Η παραπάνω παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με τη κρυσταλλική φάση που εντοπίστηκε από την ορυκτολογική ανάλυση, καθώς σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές το σύμπλοκο άλας $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ σχηματίζει flakes [37]. Ο σχηματισμός αυτού του άλατος στη επιφάνεια του γεωπολυμερούς ενισχύει την άποψη ότι ίσως ο μηχανισμός με τον οποίο μεταφέρεται ο χαλκός στο γεωπολυμερές να είναι αυτός της **επιφανειακής καταβύθισης**. Από την EDS ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, παρατηρείται πως ο χαλκός συγκεντρώνεται στα flakes, επιβεβαιώνοντας την παραπάνω παρατήρηση (Εικόνα 2.2).

Στον Πίνακα 2.16 που ακολουθεί δίνεται η στοιχειακή ανάλυση EDS των συγκεκριμένων σημείων που δείχνουμε στις φωτογραφίες SEM της Εικόνας 2.2.

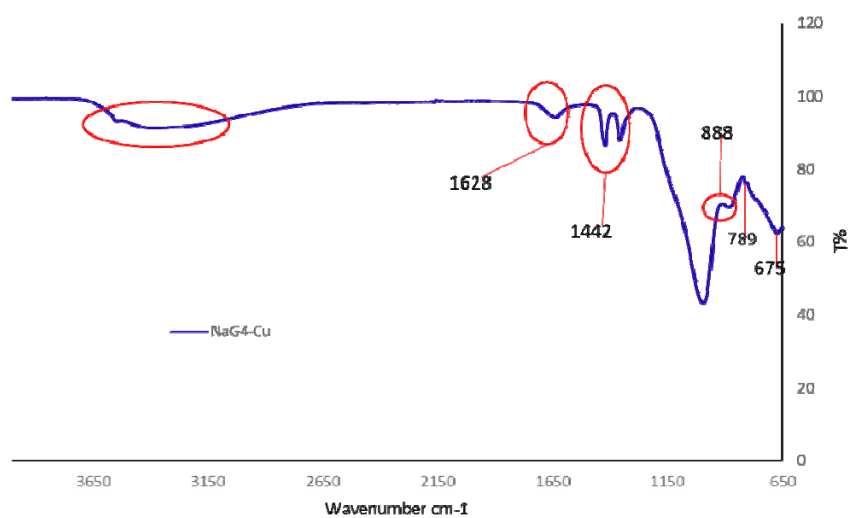
Πίνακας 2.16: Στοιχειακή ανάλυση EDS

Στοιχείο	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3		Σημείο 4	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O	47.30	72.22	56.55	71.14	52.45	70.64	50.37	70.20
Al	5.65	5.12	12.43	9.28	10.41	8.31	9.60	7.93
Si	9.44	8.21	24.41	17.50	19.74	15.14	17.65	14.01
Cu	37.62	14.46	6.60	2.09	17.41	5.90	22.38	7.85



Εικόνα 2.2: Ανάλυση EDS του NaG4-Cu

Το σχηματισμό του συμπλόκου άλατος του χαλκού στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς επιβεβαιώνει περαιτέρω η ανάλυση φασματοσκοπίας υπεράυθρου (FTIR) που δίνεται στο Σχήμα 2.21.

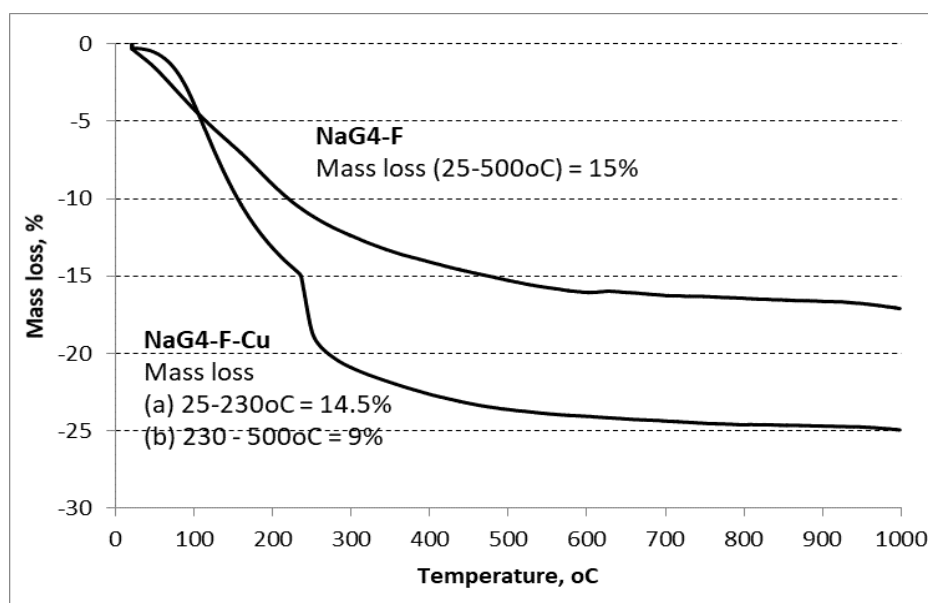


Σχήμα 2.21: Ανάλυση FTIR του γεωπολυμερούς μετά από την κατεργασία του με $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.21, στο φάσμα FTIR του γεωπολυμερούς φορτισμένο με χαλκό παρατηρούνται οι εξής κορυφές:

- (i) μία ευρεία κορυφή στην περιοχή κυματαριθμών 3400 cm^{-1} και μία δεύτερη στον κυματαριθμό 1628 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις τάσης (O-H) και δονήσεις κάμψης (O-H-O), αντίστοιχα, των δεσμών στα μόρια του νερού που βρίσκονται ροφημένα στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς.
- (ii) μία κορυφή στα 975 cm^{-1} που αποτελεί το «δομικό αποτύπωμα» των γεωπολυμερών υλικών και αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-T (T = Si ή Al) που συνθέτουν το γεωπολυμερές πλέγμα [18].
- (iii) οι κορυφές στην περιοχή κυματαριθμών 1423 και 1353 cm^{-1} αποδίδονται σε ασύμμετρες και συμμετρικές, αντίστοιχα, τάσεις δόνησης των δεσμών O-NO₂ και υποδηλώνει την ύπαρξη του συμπλόκου άλατος στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς.
- (iv) τέλος, στο φάσμα του γεωπολυμερούς οι κορυφές στους κυματαριθμούς 888 , 789 και 675 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού Cu-O-H, οι διαφορετικές συχνότητες απορρόφησης αποδίδονται στη διαφορετική ένταση δημιουργίας δεσμών υδρογόνου (degree of hydrogen bonding) [37,38].

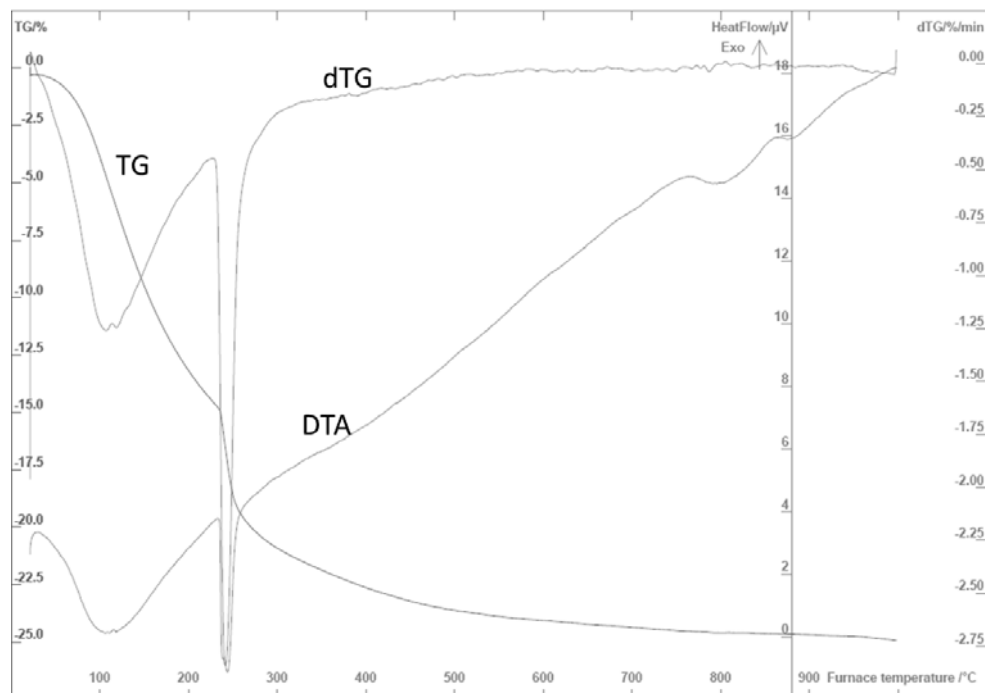
Ο σχηματισμός του υδροξυ-νιτρικού χαλκού στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς επιβεβαιώνεται έμμεσα και από την θερμοβαρυντική ανάλυση TGA (Σχήμα 2.22). Από τις μεταβολές βάρους που συμβαίνουν στο υλικό κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται πως μετά τη φόρτιση με χαλκό (δείγμα **NaG4-F-Cu**), το γεωπολυμερές παρουσιάζει μεγαλύτερη απώλεια βάρους και μάλιστα, απότομη στην περιοχή $230\text{-}300^\circ\text{C}$. Αυτή η απώλεια βάρους αποδίδεται στην ένωση $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, η οποία διασπάται θερμικά μεταξύ 210 και 300°C σε CuO και αέρια H_2O , NO_2 και O_2 [37].



Σχήμα 2.22: Ανάλυση TG του γεωπολυμερούς πριν και μετά από τη φόρτιση του με Cu

Η απώλεια βάρους του NaG4-F (Σχήμα 2.22) αποδίδεται στο ροφημένο (φυσικά και χημικά) νερό που υπάρχει στο γεωπολυμερές (γεωπολυμερικό νερό), όπως έχει ήδη αναφερθεί (Σχήμα 2.11).

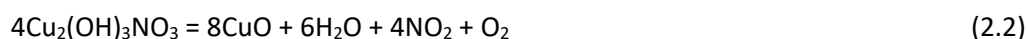
Το Σχήμα 2.23 επιβεβαιώνει την αντίδραση που συμβαίνει κατά την διάσπαση του συμπλόκου του Cu.



Σχήμα 2.23: DTA ανάλυση γεωπολυμερούς μετά από την κατεργασία του με Cu

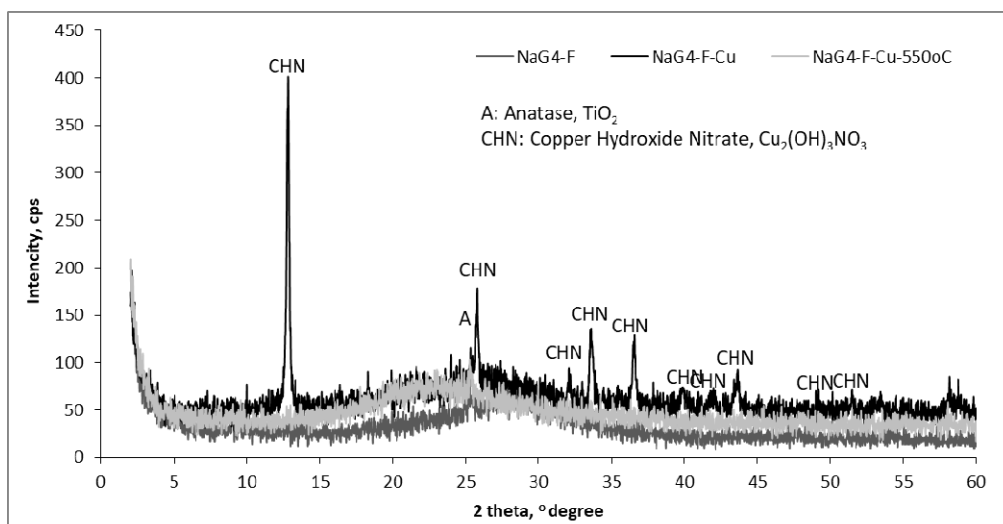
Από την διαφορική θερμική ανάλυση παρατηρούμε πως στο θερμοκρασιακό εύρος 0-230° C παρατηρείται απώλεια μάζας λόγω αποβολής του ροφημένου νερού, η οποία συνδέεται με μια ενδόθερμη αντίδραση.

Στην περιοχή από 230-310° C παρατηρείται απώλεια μάζας της τάξης των ~20% η οποία συνδέεται με μια ενδόθερμη αντίδραση. Η αντίδραση που συμβαίνει σε αυτή τη περιοχή είναι η θερμική διάσπαση του συμπλόκου άλατος του χαλκού που έχει δημιουργηθεί και περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



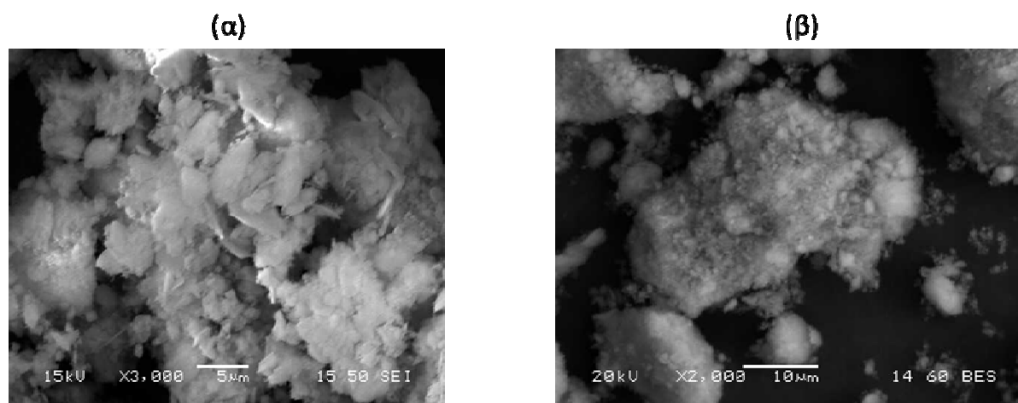
Το δεδομένο αυτό, για την μετατροπή του υδροξυ-νιτρικού χαλκού σε οξείδιο του χαλκού επιβεβαιώνεται και από βιβλιογραφικές πηγές [37].

Στο επόμενο Σχήμα 2.24 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση του NaG4F-Cu, μετά από την θερμική του κατεργασία στους 550° C για 3h. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.24, μετά τη θερμική κατεργασία του φορτισμένου γεωπολυμερούς εξαφανίζονται οι κορυφές που αποδίδονται στο άλας του χαλκού, επιβεβαιώνοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις.



Σχήμα 2.24: Ορυκτολογική Ανάλυση NaG4F πριν και μετά απο την κατεργασία με Cu και μετά από πύρωση στους 550ο C για 3h

Παρόλο που με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις η φάση $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ μετασχηματίζεται σε οξείδιο του χαλκού μετά την πύρωση, αυτό δεν εντοπίζεται από την ορυκτολογική ανάλυση. Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα του χαλκού είναι αρκετή (5 – 6% κ.β.) για να εντοπιστεί το CuO ως κρυσταλλική φάση στο XRD διάγραμμα, ο μη εντοπισμός του συνεπάγεται ότι σχηματίζεται πιθανόν άμορφο CuO . Αυτό θα μπορούσαμε να πούμε ότι επιβεβαιώνεται και από την μικροσκοπική παρατήρηση του γεωπολυμερούς πριν και μετά από την θερμική του κατεργασία (Εικόνα 2.3).

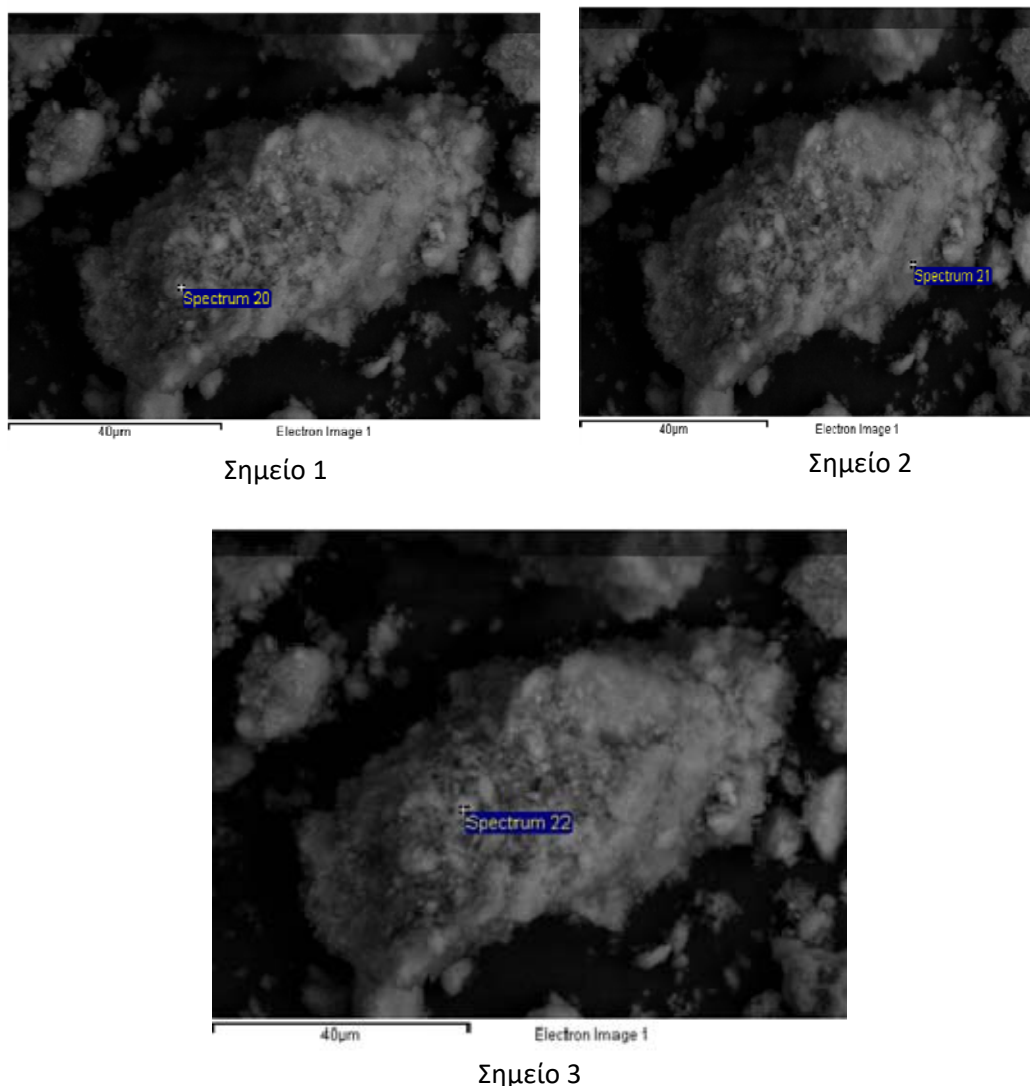


Εικόνα 2.3: Ανάλυση SEM (α) NaG4F-Cu και (β) NaG4-Cu μετά απο την πύρωση στους 550οC

Στην Εικόνα 2.3 φαίνεται πως τα σχηματιζόμενα flakes του $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ εξαφανίζονται μετά από την θερμική κατεργασία, που σημαίνει πως ο Cu έχει αλλάξει μορφή στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς και από νιτρικό άλας έχει μετασχηματιστεί σε μια άλλη φάση. Η φάση αυτή προσδιορίστηκε από την ανάλυση DTA (Σχήμα 2.23) ως το οξείδιο του χαλκού, CuO . Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε ότι η θερμική κατεργασία έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό άμορφου ή νανοκρυσταλλικού CuO που δεν εντοπίζεται κατά την XRD ανάλυση.

Από την EDS ανάλυση που έγινε, εστιάζοντας περισσότερο σε σημεία που παρατηρούμε το σχηματισμό κάποιων επιφανειακών σωματιδίων, φαίνεται ότι ο χαλκός έχει διασκορπιστεί στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς (Εικόνα 2.4). Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι μετά τη

Θερμική κατεργασία του φορτισμένου γεωπολυμερούς και τη θερμική διάσπαση του $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό CuO (αντίδραση 2.2), το οξείδιο μπορεί να σχηματίσει νανοσωματίδια [39].

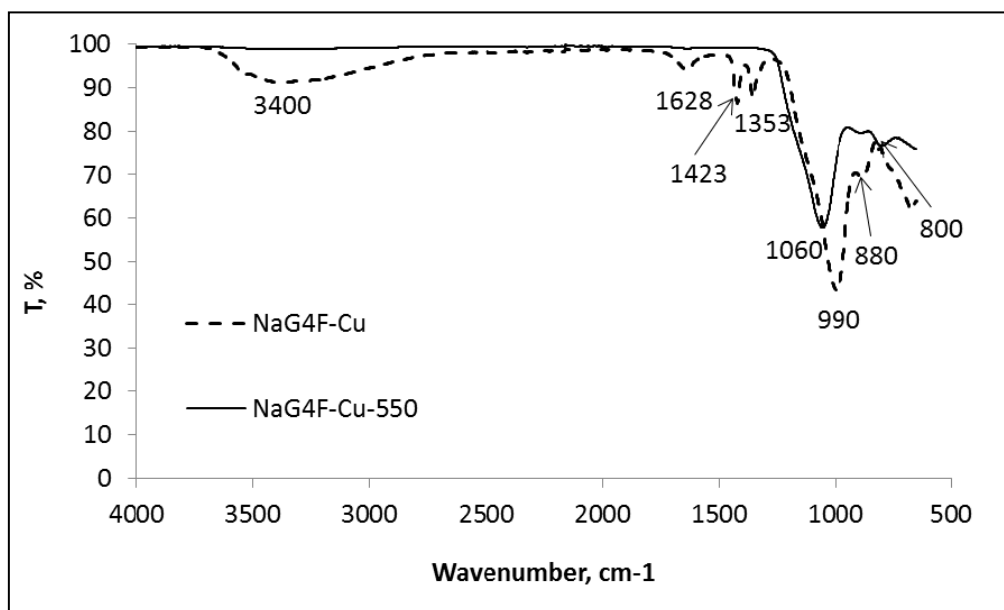


Στοιχείο	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O	55.67	70.15	63.06	75.72	46.61	62.45
Al	13.49	10.08	11.90	8.47	15.18	12.06
Si	24.92	17.89	21.58	14.76	29.58	22.58
Cu	5.92	1.88	3.46	1.05	8.64	2.91

Εικόνα 2.4: EDS ανάλυση NaG4-Cu-550

Η FTIR ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για το φορτισμένο με χαλκό γεωπολυμερές, πριν και μετά την θερμική του κατεργασία (Σχήμα 2.25), αποκαλύπτει ότι, εκτός από την θερμική διάσπαση του $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (παύουν να εμφανίζονται οι κορυφές στους κυματαριθμούς 3400 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} και 1353 cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών H-O και N-O) συμβαίνουν και δομικές μεταβολές στο γεωπολυμερές πλέγμα. Η κορυφή στα 990 cm^{-1} που αποτελεί το «αποτύπωμα» του γεωπολυμερισμού μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς (1060 cm^{-1}). Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι ο χαλκός δεσμεύεται στο γεωπολυμερές πλέγμα. Επίσης, η εμφάνιση μιας κορυφής στον

κυματαριθμό 800 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού Cu-O [38] υποδηλώνει το σχηματισμό του οξειδίου του χαλκού.



Σχήμα 2.25: Ανάλυση FTIR τους γεωπολυμερούς με Cu πριν και μετά την θερμική κατεργασία (550°C , 3h).

Στην συγκεκριμένη ανάλυση δεν εντοπίζονται άλλες κορυφές που να αποδίδονται σε δεσμούς του οξειδίου του Cu, καθώς μέσω βιβλιογραφικών πληροφοριών οι δονήσεις που υποδηλώνουν ύπαρξη δεσμών Cu-O εντοπίζονται σε κυματαριθμούς μικρότερους από 650 cm^{-1} , [39,40]. Η μέθοδος FTIR ανάλυσης (ATR) που επιλέγηκε στην Διπλωματική Εργασία δεν παρέχει αυτή τη δυνατότητα.

Καταλυτική Ενεργότητα (Catalytic Activity) γεωπολυμερών καταλυτών

Σε επιλεγμένα γεωπολυμερή επιστρώματα φορτισμένα με καταλύτες χαλκού έγινε έλεγχος της καταλυτικής τους ενεργότητας. Τα γεωπολυμερή αυτά ήταν τα NaG1-F-Cu, NaG4-F-Cu και NaG4-C-Cu, μετά τη θερμική κατεργασία στους 550°C για 3 h. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών της Σχολής των Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.

Οι συνθήκες που πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος της καταλυτικής ενεργότητας (Κ.Ε) ήταν οι εξής:

Το κάθε δείγμα τοποθετείται σε ένα αντιδραστήρα, μέσα από το οποίο διοχετεύεται μίγμα αερίων με παροχή 200 ml/min . Το μίγμα αυτό προσομοιάζει τα καυσαέρια του κινητήρα αυτοκινήτων. Τα καυσαέρια διοχετεύονται μέσω 2 γραμμών, η πρώτη περιέχει ατμοσφαιρικό αέρα, N_2 , CO_2 και η δεύτερη γραμμή περιέχει τους υδρογονάνθρακες και το CO. Επιπλέον, διοχετεύεται στο δείγμα υγρασία για να προσομοιάζει τις υδροθερμικές συνθήκες των καυσαερίων. Η συνολική παροχή των δύο γραμμών και της υγρασίας οδηγείται στο δείγμα του καταλύτη.

Η σύσταση των καυσαερίων είναι σε στοιχειομετρία $\lambda=1$, όπως και στα αυτοκίνητα. Η σύσταση των καυσαερίων είναι η ακόλουθη:

$\text{NO} = 1000\text{ ppm}$ (0.1%)

CO=7000 ppm (0.7 %)

Μεθάνιο= 225 ppm

Προπάνιο= 225 ppm

Προπένιο=450 ppm

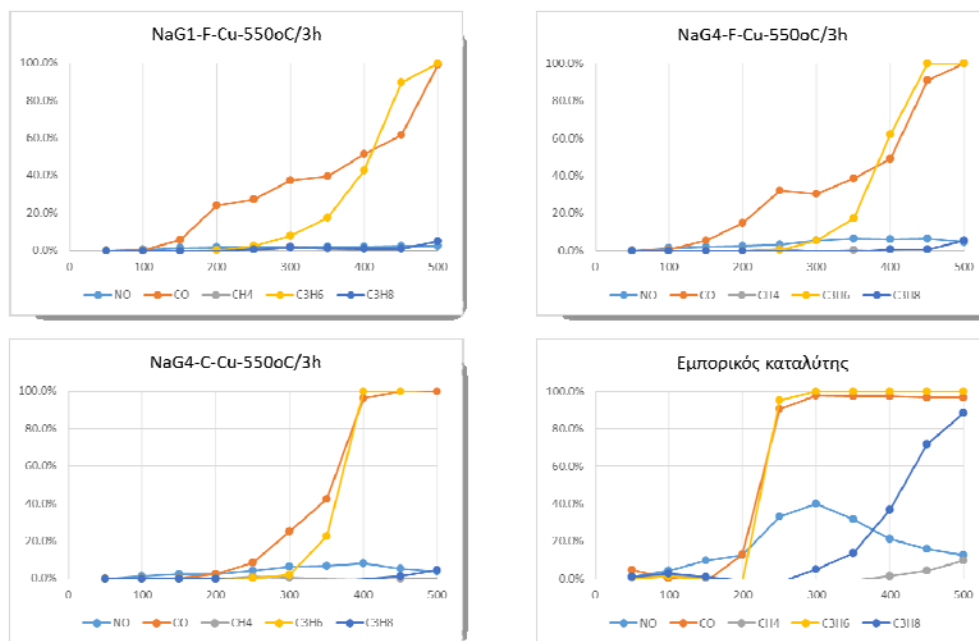
CO₂=15%

H₂O= 10%

H= 0.23%

N= 73.88%

Το μίγμα περνάει από τον αντιδραστήρα και τα αέρια που εξέρχονται αναλύονται, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των ρύπων που δεν αντέδρασαν. Ο έλεγχος της Κ.Ε. γίνεται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία ξεκινά από τους 50° C και φτάνει στους 500° C, με ρυθμό περίπου 3,3° C/min. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των καυσαερίων που εξέρχονται από τον καταλύτη για κάθε θερμοκρασία γίνεται αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία (μόνιμες συνθήκες μέτρησης / steady state). Τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτής δίνονται στο Σχήμα 2.26. Στο ίδιο Σχήμα παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης η καταλυτική ενεργότητα εμπορικού καταλύτη.



Σχήμα 2.26: Καταλυτική Ενεργότητα τριών γεωπολυμερών δειγμάτων και εμπορικού καταλύτη.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα βλέπουμε πως οι γεωπολυμερείς καταλύτες επιτυγχάνουν οξειδώσεις των CO και C₃H₆ (100% στους 400 – 450° C), αλλά όχι του CH₄ και του C₃H₈, καθώς και την αναγωγή του NO (max 6-8% στους 450° C), μέχρι τους 500° C που έγινε η δοκιμή.

Από τους τρεις γεωπολυμερείς καταλύτες που εξετάστηκαν, καλύτερη συμπεριφορά επέδειξε ο NaG4-C-Cu και χειρότερη ο NaG1-F-Cu. Σημειώνεται ότι ο καταλύτης NaG1-F-Cu

έχει λιγότερο 1 % κ.β Cu σε σχέση με τους άλλους δύο. Σε σύγκριση με τον εμπορικό καταλύτη, οι γεωπολυμερείς καταλύτες φαίνεται να μην υστερούν κατά πολύ σε ότι αφορά στην οξείδωση των CO και C₃H₆ και να αποδίδουν καλύτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Σε ότι αφορά στην αναγωγή του NO σε N₂, οι γεωπολυμερείς καταλύτες δεν ανταποκρίθηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν μόνο Cu ως ενεργό καταλύτη και όχι μέταλλα που προάγουν αυτού του είδους τις αντιδράσεις, π.χ. ρόδιο (Rh). Το μέταλλο αυτό είναι κατ' εξοχήν χρησιμοποιούμενο για αυτές τις αναγωγές, αυτός είναι εξάλλου και ο ρόλος του και στους σημερινούς καταλύτες αυτοκινήτων.

2.4 ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Προκειμένου να διερευνήσουμε τον τρόπο με τον οποίο τα διάφορα μέταλλα φορτίζονται στα γεωπολυμερή επιστρώματα, παρασκευάστηκαν 3 νέα διαλύματα με **νιτρικό κοβάλτιο**, **θειικό νικέλιο** και **θειικό χαλκό** (συγκέντρωση μετάλλου 0.05 M).

Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήσαμε το γεωπολυμερές NaG4-F. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με την κατεργασία που ακολουθήθηκε με το διάλυμα του νιτρικού χαλκού (πυκνότητα πολφού 1%, 24 h ανάδευση), όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στην Ενότητα 2.3.

Για την παρασκευή του διαλύματος του Co, διαλύθηκε ποσότητα από το αντιδραστήριο $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ της εταιρίας Alfa Aesar σε απιονισμένο νερό. Για την παρασκευή του διαλύματος του Ni, διαλύθηκε ποσότητα από το στερεό αντιδραστήριο $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ της εταιρίας Riedel- de Haen, σε απιονισμένο νερό. Τέλος για την παρασκευή του διαλύματος του Cu, διαλύθηκε ποσότητα από το στερεό αντιδραστήριο $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ της εταιρίας Merck, σε απιονισμένο νερό.

Πριν και μετά την προσθήκη του γεωπολυμερούς στα διαλύματα, μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων και των πολφών, αντίστοιχα (Πίνακας 2.17).

Πίνακας 2.17: pH πολφών και διαλυμάτων των διαφόρων μετάλλων

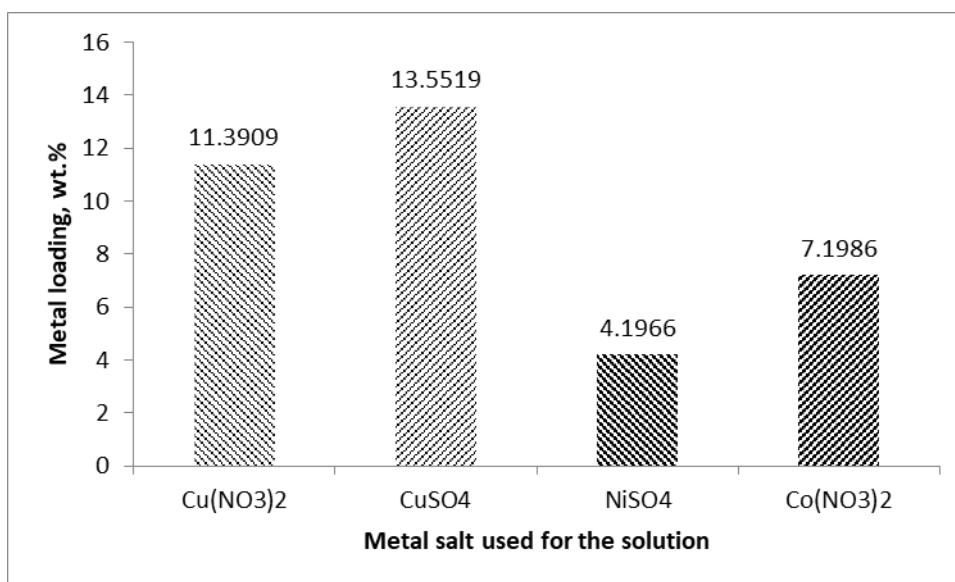
	pH διαλύματος	pH πολφού
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4.06	7.54
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	4.05	7.52
$\text{CuSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4.40	4.90
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	4.50	4.90

Αυτό που παρατηρούμε είναι πως όταν το γεωπολυμερές προστίθεται σε διάλυμα άλατος του χαλκού, το pH του πολφού που σχηματίζεται είναι ελάχιστα διαφορετικό από το pH του διαλύματος. Σε αντίθεση με τα διαλύματα του Co και Ni, όπου μετά την προσθήκη του γεωπολυμερούς το pH του πολφού αυξάνεται σημαντικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το γεωπολυμερές προσδίδει αλκαλικότητα στο διάλυμα, όπως έχει ήδη προαναφερθεί σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία. Γεγονός που σημαίνει πως τα μέταλλα Co και Ni υδρολύονται πιο δύσκολα σε σχέση με τον χαλκό.

Από την χημική ανάλυση των διαλυμάτων μετά τη φόρτιση του γεωπολυμερούς, βλέπουμε πως έχουμε φόρτιση του γεωπολυμερούς επιστρώματος σε κάθε περίπτωση, αλλά με διαφορετική συγκέντρωση για κάθε μέταλλο (Πίνακας 2.18 και Σχήμα 2.27).

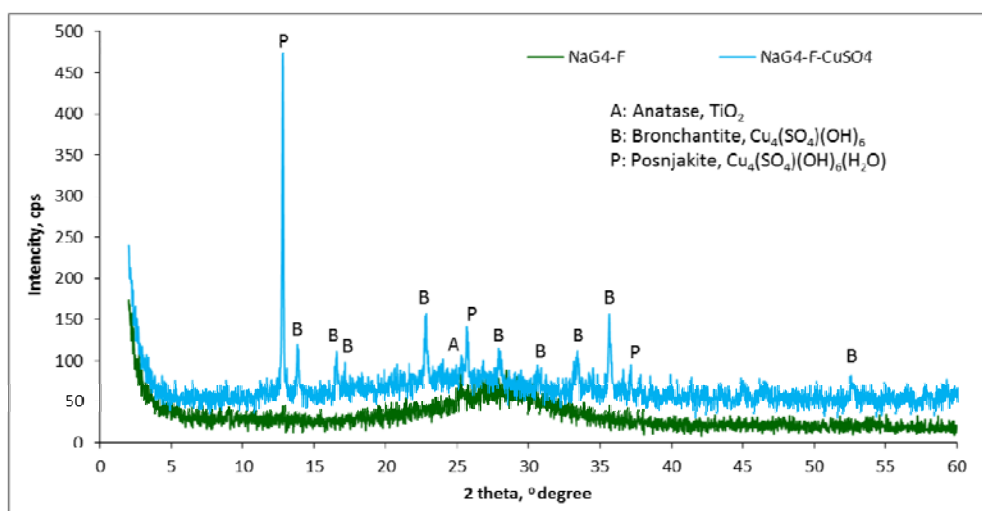
Πίνακας 2.18: % φόρτιση κ.β των διαφόρων μετάλλων

	% Μέταλλο κ.β
CuSO ₄	13.55
NiSO ₄	4.20
Co(NO ₃) ₂	7.20
Cu(NO ₃) ₂	11.39

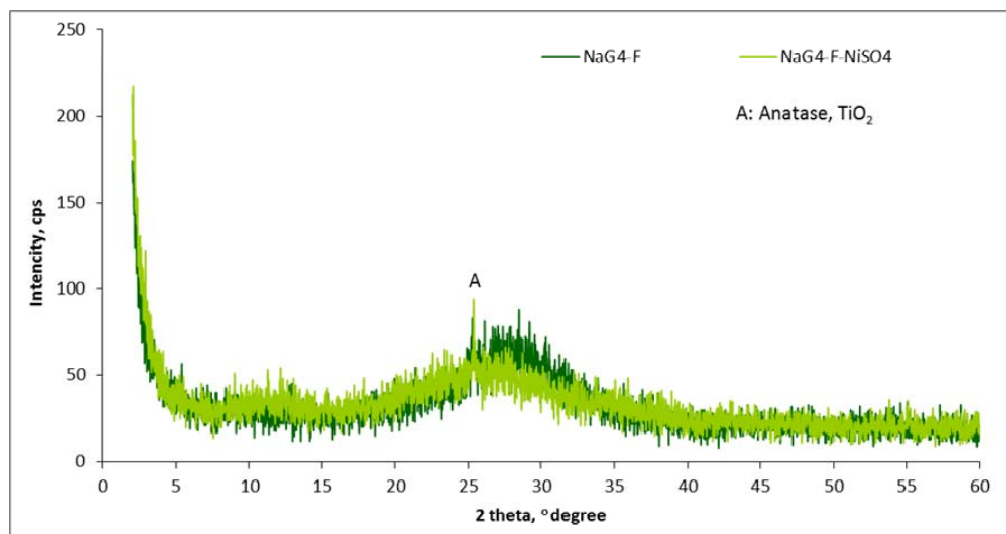


Σχήμα 2.27: % κ.β. φόρτιση γεωπολυμερών με διάφορα μέταλλα

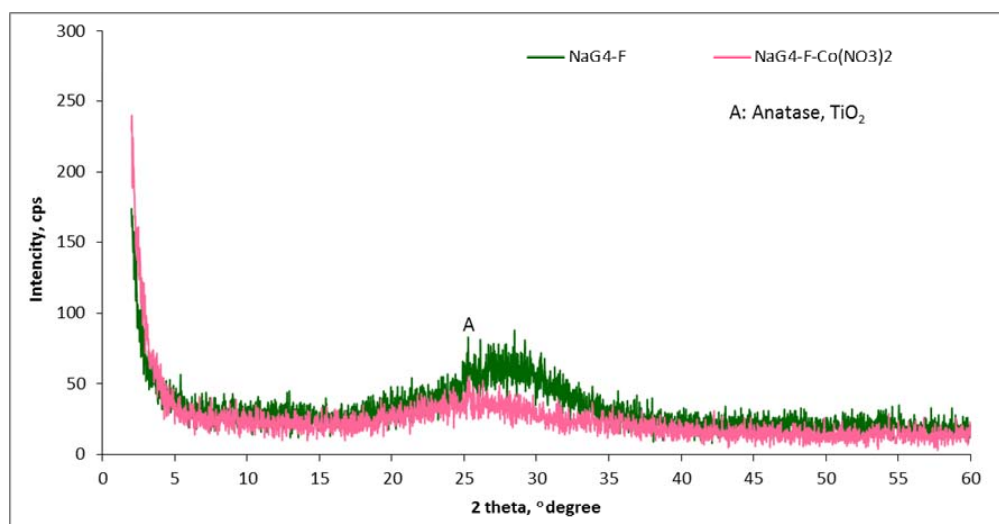
Από την ορυκτολογική ανάλυση του γεωπολυμερούς μετά τη φόρτισή του με τα τρία μέταλλα των τριών νέων διαλυμάτων (Σχήματα 2.28, 2.29 και 2.30), προκύπτει ότι:



Σχήμα 2.28: Ορυκτολογική ανάλυση γεωπολυμερούς μετά απο φόρτιση με CuSO₄



Σχήμα 2.29: Ορυκτολογική Ανάλυση Γεωπολυμερούς μετά απο φόρτιση με NiSO₄



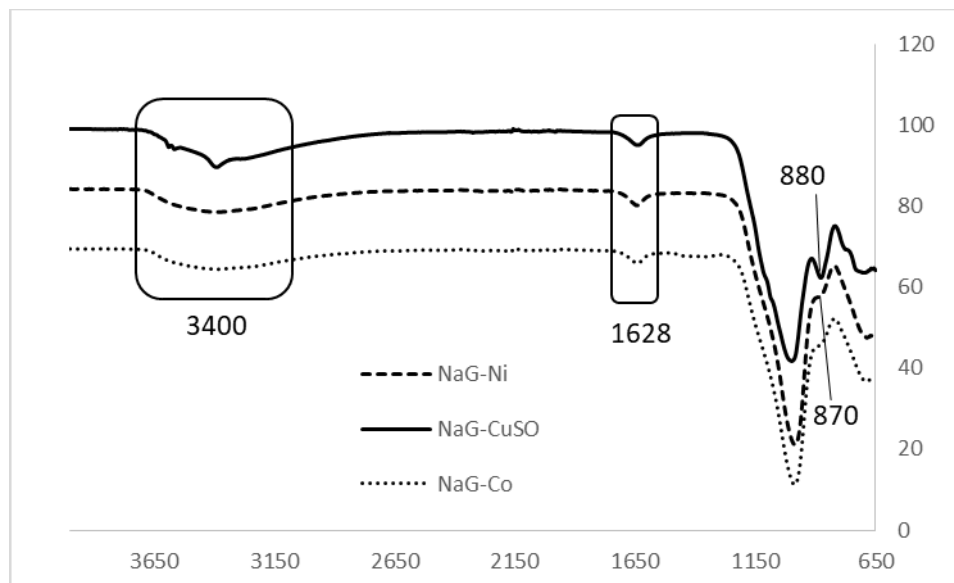
Σχήμα 2.30: Ορυκτολογική Ανάλυση Γεωπολυμερούς μετά από φόρτιση με Co(NO₃)₂

(α) στην περίπτωση του CuSO₄ σχηματίζονται ενώσεις του χαλκού παρόμοιες με αυτές που σχηματίστηκαν και στην περίπτωση του νιτρικού χαλκού (copper hydroxide sulfate).

(β) σε αντίθεση, η φόρτιση με το Ni και το Co συνεπάγεται το σχηματισμό άμορφων φάσεων.

Στο Σχήμα 2.31, δίνεται η FTIR ανάλυση των δειγμάτων και παρατηρείται πως τα φάσματα των φορτισμένων με Ni και Co γεωπολυμερών, φαίνεται να μοιάζουν με τα φάσματα των αρχικών γεωπολυμερών. Δηλαδή τα φάσματα των γεωπολυμερών μετά τη φόρτιση δεν παρουσιάζουν κάποιες κορυφές που να υποδηλώνουν κρυσταλλικούς δεσμούς των μετάλλων. Μια μικρή κορυφή που εμφανίζεται σε κυματαριθμούς ~870 cm⁻¹ οφείλεται σε

δονήσεις τάσης των δεσμών M-OH, όπου M: μέταλλο, γεγονός που επιβεβαιώνει την δημιουργία δεσμών των μετάλλων στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς με OH (Σχήμα 2.31).



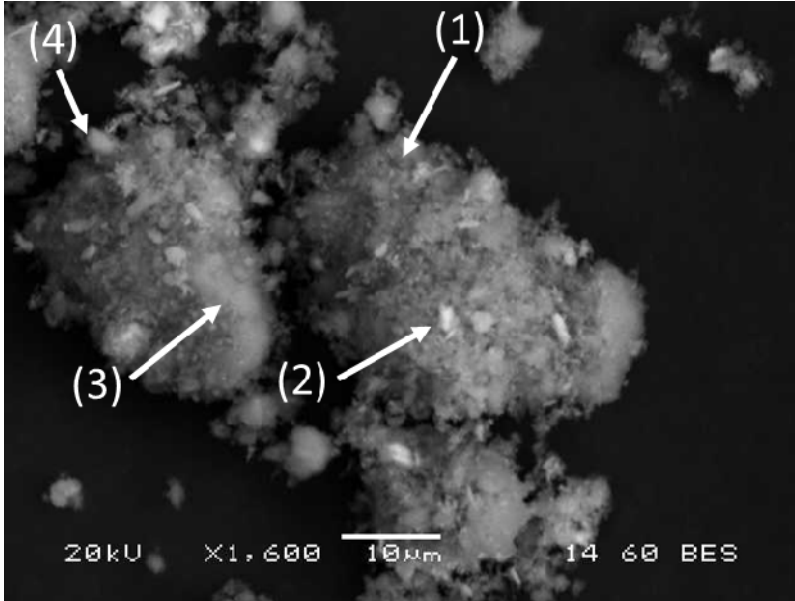
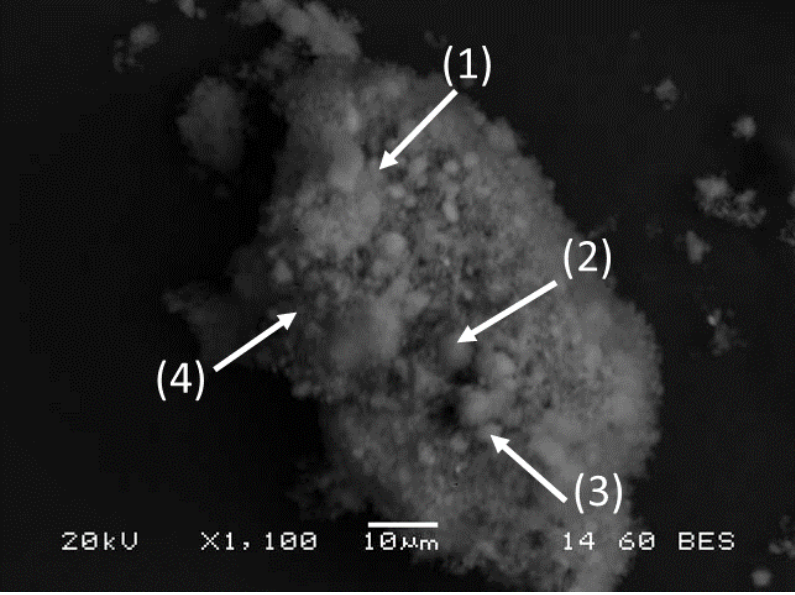
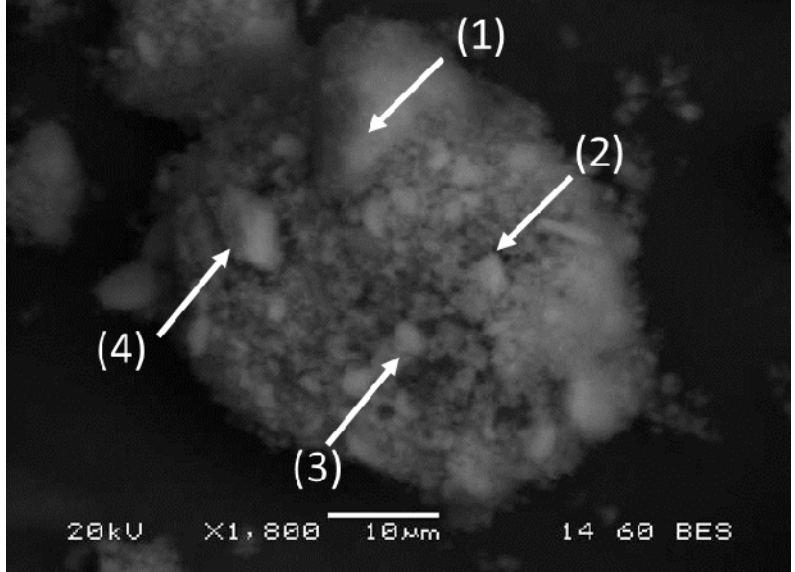
Σχήμα 2.31: FTIR ανάλυση για το $\text{NaG-Co(NO}_3)_2$, NaG-CuSO_4 , NaG-NiSO_4

Από την μικροσκοπική παρατήρηση των γεωπολυμερών μετά τη φόρτιση, επιβεβαιώνονται οι παραπάνω παρατηρήσεις καθώς φαίνεται στην περίπτωση των μετάλλων Ni και Co, πως δεν υπάρχει σχηματισμός flakes, αλλά αντίθετα αποθέσεις που θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως άμορφα σωματίδια (Εικόνα 2.5).

Στην περίπτωση του χαλκού από το διάλυμα του CuSO_4 , δεν έχουμε σχηματισμό flakes, φαίνεται δηλαδή τα άλατα του χαλκού που σχηματίζονται (Σχήμα 2.31) να έχουν αποτεθεί στο γεωπολυμερές με διαφορετική μορφή από ότι το αντίστοιχο νιτρικό άλας. Στην περίπτωση του CuSO_4 διακρίνονται κάποιες μορφής πλακοειδείς κόκκοι.

Σύμφωνα με την EDS ανάλυση, και στις τρεις περιπτώσεις των μετάλλων, σε περιοχές που εντοπίζεται το μέταλλο, υπάρχει και ορισμένη ποσότητα Na. Επίσης από την ανάλυση EDS παρατηρείται η ύπαρξη S στο δείγμα με το NiSO_4 που σημαίνει πως πιθανά να υπάρχει επιφανειακή καταβύθιση των αλάτων του μετάλλου, στην επιφάνεια δηλαδή του γεωπολυμερούς, που εισχωρούν στη δομή του γεωπολυμερούς, χωρίς να εντοπίζεται ο σχηματισμός κρυσταλλικών δομών, με βάση και τις αναλύσεις FTIR και XRD που προηγήθηκαν.

Τέλος, ο λόγος Si/Al στο γεωπολυμερές παραμένει σταθερός και ίσος με τον λόγο των αρχικών συνθέσεων (~2). Ο λόγος Cu/Al κυμαίνεται μεταξύ 0.125 και 3, ο λόγος Ni/Al μεταξύ 1:4 και 1:6 και ο λόγος Co/Al κυμαίνεται από 0.16 έως 0.4.

	<p>(α)</p>
	<p>(β)</p>
	<p>(γ)</p>

CuSO ₄								
	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3		Σημείο 4	
Στοιχείο	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight%	Atomic%
O	62.16	74.71	62.16	74.71	50.81	72.23	62.16	74.71
Na	2.42	2.02	2.42	2.02			2.42	2.02
Al	11.40	8.13	11.40	8.13	7.11	5.99	11.40	8.13
Si	20.23	13.85	20.23	13.85	12.15	9.84	20.23	13.85
S	0.48	0.29	0.48	0.29	3.49	2.47	0.48	0.29
Cu	3.31	1.00	3.31	1.00	26.45	9.47	3.31	1.00
Co(NO ₃) ₂								
	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3		Σημείο 4	
Στοιχείο	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight%	Atomic%
O	57.39	70.47	57.79	71.01	51.63	66.18	59.98	72.29
Na	4.06	3.47	5.22	4.46	4.77	4.26	5.14	4.31
Al	13.47	9.81	11.80	8.59	12.76	9.70	11.99	8.57
Si	21.56	15.08	20.56	14.39	23.88	17.44	20.44	14.03
Co	3.51	1.17	4.64	1.55	6.96	2.42	2.46	0.81
NiSO ₄								
	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3		Σημείο 4	
Στοιχείο	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight%	Atomic%
O	58.25	71.34	20.17	14.08	45.87	60.40	58.95	72.15
Na	5.66	4.83	0.30	0.18	3.22	2.95	5.04	4.29
Al	11.11	8.07	4.51	1.51	17.33	13.53	11.30	8.20
Si	20.17	14.08	21.61	15.33	28.29	21.22	19.92	13.89
S	0.30	0.18	0.66	0.41			3.77	1.26
Ni	4.51	1.51	5.43	1.84	5.29	1.90	1.01	0.21

Εικόνα 2.5: EDS ανάλυση μετά από κατεργασία με (α) CuSO₄, (β) NiSO₄, (γ) Co(NO₃)₂

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της εν λόγω διπλωματικής εργασίας έγινε προσπάθεια να μελετηθεί η ικανότητα των καινοτόμων γεωπολυμερών υλικών να αντικαταστήσουν το επίστρωμα των σημερινών καταλυτικών επιστρωμάτων (washcoat). Αφορμή για την εξέταση του θέματος είναι από τη μία η πολυπλοκότητα και το κόστος της παρασκευής του σημερινού επιστρώματος και από την άλλη οι καλές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα εν λόγω υλικά ως προς την θερμική τους αντοχή.

Μετά από την μελέτη που αναλύθηκε στις προηγούμενες ενότητες, έχουν προκύψει ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα και παρατηρήσεις που ανοίγουν το δρόμο σε ένα ευρύ φάσμα έρευνας πάνω στα καινοτόμα καταλυτικά υλικά.

Τα πιο σημαντικά συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

1. Η παράμετρος της θερμικής κατεργασίας αμέσως μετά από τη σύνθεση των υλικών διαπιστώθηκε πως δεν επηρεάζει αλλά και δεν ευνοεί ιδιαίτερα τη συμπεριφορά τους όσον αφορά την ειδική επιφάνεια και τη φόρτιση των υλικών με ενεργά καταλυτικά κέντρα (μέταλλα). Ωστόσο φαίνεται ότι επηρεάζει θετικά την καταλυτική συμπεριφορά των επιστρωμάτων, μετά τη φόρτισή τους με ενεργά μέταλλα.
2. Η επίδραση του λόγου Si/Al και Na/Al φαίνεται να επηρεάζει έως ένα μικρό βαθμό την ειδική επιφάνεια των υλικών και τη δομή τους, κυριότερος όμως παράγοντας είναι ο λόγος S/L . Οι λόγοι αυτοί πρέπει να καθορίζονται με βάση την μετέπειτα χρήση των υλικών.
3. Οι συνθήκες ωρίμανσης φαίνεται να προκαλούν μεταβολές μονάχα στη μακροδομή των υλικών και όχι τόσο στην μικροδομή και το πορώδες τους.
4. Η εκχυλισιμότητα των γεωπολυμερών ως προς Si και Al είναι ελάχιστη, που σημαίνει πως τα γεωπολυμερή είναι σταθερά δομικά.
5. Τα υλικά αυτά δεν αποδεικνύεται ότι έχουν την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων με το Na^+ που περιέχεται στο γεωπολυμερές πλέγμα, τουλάχιστον με τις μεθόδους που εξετάστηκε αυτή η ιδιότητα στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.
6. Ο πιο σημαντικός παράγοντας στην διαδικασία της φόρτισης με μέταλλα είναι το pH του πολφού, καθώς καθορίζει τον τρόπο, την ποσότητα και τη μορφή με την οποία τα μέταλλα μεταφέρονται στα γεωπολυμερή.
7. Η φόρτιση του χαλκού στα γεωπολυμερή φαίνεται να γίνεται μέσω ενός μηχανισμού επιφανειακής καταβύθισης ως νιτρικό ή θειικό υδροξυσύμπλοκο άλας.
8. Τα γεωπολυμερή φαίνεται να αποβάλλουν αλκαλικότητα στα διαλύματα των αλάτων των μετάλλων που εξετάστηκαν, η οποία όμως εξουδετερώνεται από την υδρόλυση των κατιόντων και το σχηματισμό του ιζήματος που καταναλώνει τα

- υδροξύλια. Λόγω αυτού, συμβαίνει και η *επιφανειακή καταβύθιση*. Σε αντίθεση, μετά την προσθήκη των γεωπολυμερών στο νερό, όπου το pH αυξάνεται.
9. Τα γεωπολυμερή έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν και να δεσμεύουν τον χαλκό με τη μορφή συμπλόκων, μη υδατοδιαλυτών αλάτων, τα οποία κατά την θερμική κατεργασία των γεωπολυμερών φαίνεται πως μετασχηματίζονται σε CuO .
 10. Όσον αφορά τα μέταλλα Co και Ni , αυτά αποτίθενται στην επιφάνεια του γεωπολυμερούς, με τον ίδιο πιθανά μηχανισμό της επιφανειακής καταβύθισης, ωστόσο οι φάσεις που σχηματίζουν είναι άμορφες, με αποτέλεσμα να μην εντοπίζονται κατά την XRD ανάλυση. Τα μέταλλα Co και Ni υδρολύονται πιο δύσκολα σε σχέση με τον Cu και για αυτό το λόγο το pH του πολφού που σχηματίζεται κατά την προσθήκη του γεωπολυμερούς στα διαλύματά τους είναι μεγαλύτερο (~7.5).
 11. Ο μηχανισμός που ο χαλκός μεταφέρεται στα γεωπολυμερή επιστρώματα, ομοιάζει με τον μηχανισμό του *υγρού εμποτισμού* (wet impregnation) που ακολουθείται για την παρασκευή των σημερινών καταλυτών αυτοκινήτων.
 12. Από τον έλεγχο της *καταλυτικής ενεργότητας* των δειγμάτων που είναι φορτισμένα με Cu , διαπιστώνεται καλή καταλυτική συμπεριφορά, επιτυγχάνοντας μετατροπή (οξειδωση) των CO και C_3H_6 . Επίσης, φαίνεται οι καταλύτες που εξετάστηκαν να έχουν τη δυνατότητα λειτουργίας σε πιο υψηλές θερμοκρασίες, σε σχέση με τους εμπορικούς καταλύτες.
 13. Η αναγωγή του NO φαίνεται να είναι ασήμαντη (~6-8%) έως τους $500^\circ C$. Παρατηρείται όμως μια τάση για αύξηση της αναγωγής με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε σύγκριση με τον εμπορικό καταλύτη, ο οποίος ανάγει το NO σε μικρότερες θερμοκρασίες, αλλά με την αύξησή της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση του ποσοστού αναγωγής.

Προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας

Τα παραπάνω αποτελέσματα αλλά και οι παρατηρήσεις που σημειώθηκαν κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για την μελλοντική ανάπτυξη του θέματος, για την εμβάθυνση σε θέματα που προς στιγμήν δεν έχουν απαντηθεί αλλά και στην επέμβαση με σκοπό τη βελτίωση ορισμένων παραγόντων. Ορισμένες προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνα είναι: η επίδραση του Na στην αναγωγή των NO_x , η περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού φόρτισης των μετάλλων και η κατανόηση της χημείας που κρύβεται πίσω από αυτή, η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών φορτισμένα με PGM's, η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες κ.ά.

Τα αποτελέσματα δίνουν ελπίδες για την σύνθεση ενός υλικού ικανού να αντικαταστήσει το σημερινό επίστρωμα, μέσα από έναν πιο οικονομικό και καινοτόμο τρόπο.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

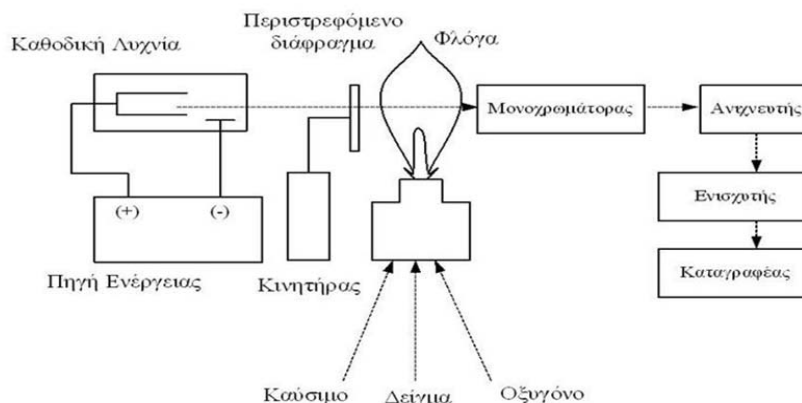
ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Φασματοσκοπία Ατομική Απορρόφηση (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης είναι μια μέθοδος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ατόμων σε ένα υδατικό διάλυμα. Βασίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος από τα άτομα των στοιχείων του δείγματος. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται ευρέως για τον προσδιορισμό στοιχείων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και σε μεγάλη ποικιλία δειγμάτων.

Ένας αναλυτική ατομικής απορρόφησης αποτελείται από : από το μηχανικό τμήμα της παραγωγής των ατόμων από το δείγμα και το οπτικό τμήμα, όπου γίνεται η ατομική απορρόφηση της εξωτερικής πηγής ακτινοβολίας.

Η γενική διάταξη δίνεται στο επόμενο Σχήμα :



Αρχικά το δείγμα υποβάλλεται σε ατομοποίηση, δηλαδή παίρνει τη μορφή ατόμων. Για να συμβεί αυτό, το υγρό δείγμα αναρροφάται στον εκνεφωτή και παίρνει τη μορφή λεπτότατων σταγόνων. Τα σταγονίδια μετά από μια σειρά εμποδίων και απωλειών εισέρχονται στη φλόγα. Τα άτομα που σχηματίζονται στη φλόγα, διαπερνούν την οπτική δέσμη μιας πηγής ακτινοβολίας και διεγείρονται. Η απορρόφηση τους καταγράφεται με τη βοήθεια ενός συστήματος μονοχρωμάτορα και ανιχνευτή. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της απορρόφησης.

Πηγές Ακτινοβολίας: Χρησιμοποιούνται γραμμικές πηγές ακτινοβολίας όπως οι λυχνίες κοίλης καθόδου, οι οποίες αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια σε γυάλινο σωλήνα. Ο σωλήνας είναι γεμάτος με ένα ευγενές αέριο υπό πίεση. Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το προς ανάλυση στοιχείο. Το αέριο ιονίζεται με εφαρμογή τάσης μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα θετικά ιόντα προσπίπτουν στην κάθοδο και προκαλούν εξάχνωση μέρους της καθόδου. Τα άτομα που παράγονται εκπέμπουν την επιθυμητή ακτινοβολία.

Φλόγα: Χρησιμοποιείται για την για τη δημιουργία ελεύθερων ατόμων, με τη βοήθεια της θερμότητας. Ο τρόπος ανάλυσης με φλόγα είναι ο πιο συνηθισμένος για τη ΦΑΑ παρόλο που τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι χωρίς φλόγα. Η φλόγα είναι μια χημική αντίδραση που γίνεται σε αέρια φάση. Η ιδανική φλόγα πρέπει να απελευθερώνει την απαιτούμενη ποσότητα θερμικής ενέργειας για τη διάσπαση των χημικών δεσμών του δείγματος. Διαφορετικά δείγματα απαιτούν διαφορετικά είδη φλόγας, τα οποία επιτυγχάνονται με κατάλληλους συνδυασμούς καυσίμων και οξειδωτικού.

Μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για την επιλογή και απομόνωση μιας στενής περιοχής από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία.

Ανιχνευτής για τη μέτρηση του ποσοστού ακτινοβολίας. Η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία αφού απομονωθεί από το μονοχρωμάτορα, πρέπει να μετατραπεί σε ηλεκτρικό σήμα, να ενισχυθεί και στη συνέχεια να μετρηθεί. Αυτή η μετατροπή στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης γίνεται σχεδόν αποκλειστικά σε φωτοπολλαπλασιαστές, διότι κανένας άλλος τύπος ανιχνευτή δεν παρέχει ανάλογη ευαισθησία στην περιοχή μήκους κύματος που γίνονται οι αναλύσεις ατομικής απορρόφησης.

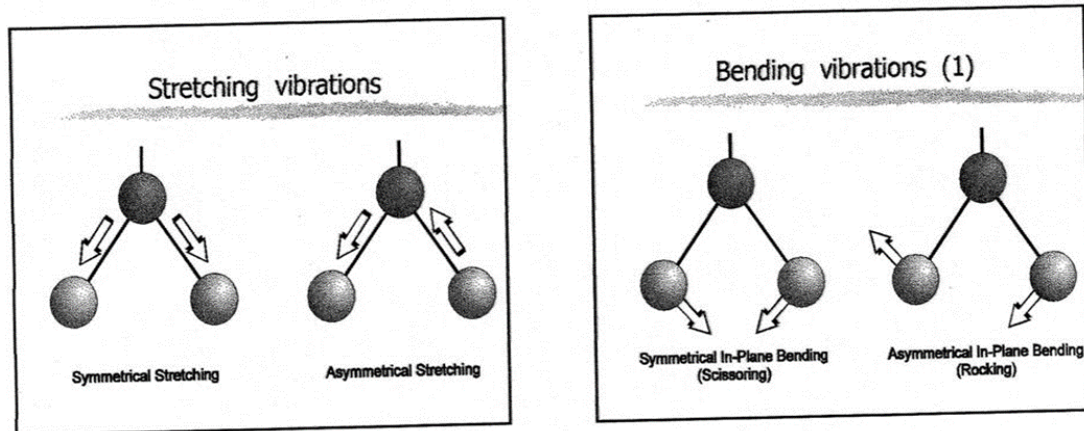
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X {XRF}:

Η τεχνική της φασματομετρίας ακτίνων - X φθορισμού (X - Ray Fluorescence) είναι μια ευρέως διαδεδομένη αναλυτική τεχνική. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλο σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z = 14 - 92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται μέχρι την περιοχή των ppm (mg/L). Κατά την ακτινοβόληση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να απομακρύνουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά. Όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από εσωτερική στοιβάδα του ατόμου, ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα, υψηλότερης ενέργειας μεταφέρεται στην στοιβάδα του απομακρυσμένου ηλεκτρονίου και καλύπτει το κενό. Η μετάβαση αυτή γίνεται σύμφωνα με τους κανόνες της κβαντικής θεωρίας και συνοδεύεται από εκπομπή χαρακτηριστικού ποσού ενέργειας. Από αυτήν τη δευτερογενώς εκπεμπόμενη ακτινοβολία γίνεται ο ποιοτικός και, εφόσον υπάρχουν τα κατάλληλα πρότυπα, ο ποσοτικός προσδιορισμός ενός δείγματος.

Οι πρωτογενείς ακτίνες-X1 που εκπέμπονται από την πηγή προξενούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων-X2 από το δείγμα (φθορισμός) των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων-X1 και εξαρτώνται από τα στοιχεία του δείγματος. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή, όπου και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, που στη συνέχεια ενισχύεται στον προενισχυτή και στον ενισχυτή του συστήματος. Στη συνέχεια το ενισχυμένο σήμα μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό στον ADC (Analog to Digital Converter) και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y). Από την ενέργειά τους προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση) και από την έντασή τους η σύσταση του δείγματος(ποσοτική ανάλυση).

Μελέτη μοριακής δομής- Ανάλυση FTIR :

Στη μέθοδο φασματοσκοπίας υπέρυθρου, μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα, στερεό ή υγρό, συναρτήσει της συχνότητας. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στη περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Προκειμένου ένα μόριο να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής του ροπής, ως αποτέλεσμα της δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του. Παραδείγματα δονήσεων του μορίου φαίνονται παρακάτω:

Δονήσεις τάσης/κάμψης

Το υπέρυθρο φάσμα αποτελείται από δύο κύρια μέρη:

A) Την περιοχή συχνότητας των ομάδων που βρίσκεται περίπου στα $3600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ όπου οι κύριες ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει. Αυτή η απλοποίηση αγνοεί το υπόλοιπο του μορίου.

B) Την περιοχή αποτύπωσης που εκτείνεται από $1200 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Οι ζώνες απορρόφησης που υπάρχουν στην περιοχή αυτή σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου. Κάθε άτομο ασκεί μια αμοιβαία επίδραση στα άλλα (ζώνες συνδυασμών). Οι τελικές ζώνες ανήκουν αποκλειστικά σε ένα μόριο, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίησή του.

Γενικά ένα όργανο φασματοσκοπίας υπέρυθρου αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Πηγή της ακτινοβολίας: Η υπέρυθρη ακτινοβολία μεταδίδεται από μια πηγή μαύρου σώματος. Η δέσμη περνά από ένα άνοιγμα το οποίο ελέγχει την ποσότητα της ενέργειας που θα δεχτεί το δείγμα και τελικά ο ανιχνευτής.

2. Συμβολόμετρο Michelson: Διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο και τις επανασυνθέτει αφού πρώτα διανύσουν ξεχωριστές διαδρομές διαφορετικού

μήκους. Η διαμορφωμένη λόγω συμβολής υπέρυθρη ακτινοβολία διέρχεται από την κυψελίδα του δείγματος και ανιχνεύεται.

3. Ο ανιχνευτής: Η δέσμη τελικά οδηγείται στον ανιχνευτή για τη τελική μέτρηση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικά σχεδιασμένοι για τη μέτρηση του ειδικού σήματος παρεμβολών.

4. Το δείγμα: Η δέσμη είτε διέρχεται από το δείγμα, είτε ανακλάται από την επιφάνειά του αναλόγως τη μέθοδο της ανάλυσης. Στο σημείο αυτό, χαρακτηριστικές συχνότητες ενέργειας, οι οποίες αποτελούν τη ταυτότητα του δείγματος, απορροφώνται από αυτό.

5. Ηλεκτρονικός υπολογιστής: Το σήμα που λαμβάνεται, ψηφοποιείται και αποστέλλεται στον υπολογιστή, όπου λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier. Το τελικό υπέρυθρο φάσμα παρουσιάζεται στο χειριστή για την ερμηνεία του.

Επειδή είναι απαραίτητη μια σχετική διαβάθμιση της έντασης της απορρόφησης, πρέπει να λαμβάνεται και ένα φάσμα χωρίς την ύπαρξη δείγματος στο όργανο (background), το οποίο αφαιρείται στη συνέχεια από το φάσμα του δείγματος για να καθοριστεί η επί τις εκατό διαπερατότητα. Αυτή η τεχνική οδηγεί σε ένα φάσμα το οποίο δεν περιέχει τα χαρακτηριστικά του οργάνου. Έτσι, όλα τα χαρακτηριστικά του φάσματος που παρουσιάζονται οφείλονται εξ' ολοκλήρου στο δείγμα.

Στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Spectrum 100 της Εταιρείας Perkin Elmer, η οποία βρίσκεται εγκατεστημένη στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ και το αντίστοιχο λογισμικό υπολογιστή για τη λήψη των φασμάτων και την παρακολούθηση των αποτελεσμάτων. Οι μετρήσεις έγιναν με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR).

Τα φάσματα αφορούν την περιοχή κυματαριθμών 4000 cm^{-1} έως 650 cm^{-1} . Για την ακριβέστερη λήψη του φάσματος, ορίστηκε μέσω του λογισμικού του οργάνου να πραγματοποιηθούν 16 επαναλήψεις για κάθε μέτρηση.

ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X {XRD}

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-X είναι μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας α) ίδιας συχνότητας όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και β) μικρότερης συχνότητας σε σχέση με την πρωτογενή ακτινοβολία, ως συνεπακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες.

Τα άτομα γίνονται έτσι σημεία από τα οποία εκπέμπονται κύματα, τα οποία στη περίπτωση της κλασσικής σκέδασης είναι σύμφωνα και κατά συνέπεια είναι δυνατόν να συμβάλλουν με αποτέλεσμα να προκύπτουν λόγω διαφορών φάσης, διαφορές των εντάσεων τους. Όταν η διάταξη των ατόμων είναι μια περιοδική κανονικά επαναλαμβανόμενη διάταξη, αποτέλεσμα της κλασσικής σκέδασης των ακτίνων-X στα άτομα, είναι το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X.

Τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά. Έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες Χ. Εφόσον τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης εκτός από αυτές όπου εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.

Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή δίνεται από τον νόμο του Bragg:

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

Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ από σκόνη βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασης (fraction pattern) των ακτίνων-Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως αν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του πρότυπου δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκευάσμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι ακτίνες Χ που εκπέμπονται από την άνοδο περνούν από ένα αυτόματο διάφραγμα απόκλισης, από τον κύριο ευθυγραμμιστή των ακτίνων και πέφτουν πάνω στο δείγμα το οποίο με τη βοήθεια του γωνιομέτρου μπορεί να περιστρέφεται δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης από το δευτερεύοντα ευθυγραμμιστή και καταλήγει σε ένα ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με το κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα της προς εξέτασης ουσίας.

Στην εν λόγω εργασία χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής SIEMENS D5000 της εταιρίας Bruker , με εγκατεστημένο λογισμικό EVA. Οι συνθήκες λειτουργίας που ακολουθήθηκαν ήταν kV, 30mA , ακτινοβολία CuKα ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) . Τα δείγματα σαρώθηκαν με ταχύτητα 2° C/min σε εύρος από $2-60^\circ$.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΟΥ (ΒΕΤ).

Η μέθοδος ΒΕΤ, σύμφωνα με τη θεωρία των Brunauer, Emmett και Teller (1938) (Β.Ε.Τ.), στηρίζεται στη ρόφηση αερίου σε στερεό. Συγκεκριμένα όταν ένα δείγμα στερεού περιβάλλεται με ένα ροφημένο στρώμα αερίου, με την κατάλληλη οργανολογία μπορεί να ανιχνευθεί η επιφανειακή τραχύτητα αλλά και η εσωτερική δομή των πόρων σε ατομικό επίπεδο. Επομένως το φαινόμενο της ρόφησης αερίου σε στερεές επιφάνειες είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για να πάρει κανείς πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία επιφανειών και τη μικροδομή των υλικών. Γενικά, ρόφηση, ως ένα βαθμό, πάντοτε συμβαίνει όταν μια καθαρή στερεή επιφάνεια έρχεται σε επαφή με ένα αέριο. Αυτό γίνεται αντιληπτό από τη μείωση της πίεσης του αερίου και την αύξηση του βάρους του στερεού. Μετρώντας τις μεταβολές αυτές, μετά την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ αερίου και στερεού, μπορεί να υπολογιστεί το ποσό του αερίου που ροφήθηκε το οποίο θα εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία T , την πίεση P , και το δυναμικό αλληλεπίδρασης E μεταξύ αερίου και στερεού. Η γραφική παράσταση του ποσού που ροφάται συναρτήσει της πίεσης P υπό σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμος ρόφησης για τη συγκεκριμένη διεπιφάνεια στερεού-αερίου. Το δυναμικό ρόφησης είναι εκείνο που κάνει την ισόθερμο ρόφησης χαρακτηριστική για το ζεύγος στερεού-αερίου, καθώς εξαρτάται από τις ιδιότητες τους αλλά και την έκταση της ρόφησης.

Τα στάδια της μέτρησης είναι τα εξής:

1. Degassing: Μια προζυγισμένη ποσότητα δείγματος ξηραίνεται με ταυτόχρονη διοχέτευση αζώτου και συνθήκες διαφοράς πίεσης. Η θερμοκρασία και ο χρόνος ξήρανσης εξαρτώνται από το είδος του δείγματος και πρέπει πάντα να είναι εκτός των περιοχών στις οποίες συμβαίνουν θερμικές διασπάσεις του προς μέτρηση στερεού.
2. Προσρόφηση/Εκρόφηση: Το δείγμα μετά από την ξήρανση διοχετεύεται στη θέση μέτρησης. Η μέτρηση γίνεται υπό διάφορες συνθήκες διαφοράς πίεσης P/P_0 και σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, για τον λόγο αυτό σε όλη την διάρκεια της μέτρησης ο δειγματοφορέας είναι εμβαπτισμένος σε δοχείο υγρού αζώτου. Στην θερμοκρασία υγρού αζώτου προσροφάται στο δείγμα μόνο το αέριο άζωτο. Μετά την αποπεράτωση της προσρόφησης (ισορροπία) του αζώτου, το δείγμα <<θερμαίνεται>> σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το προσροφηθέν άζωτο εκροφάται. Η ποσότητα του εκροφηθέντος αερίου αζώτου προσδιορίζεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης του αζώτου στο αέριο ρεύμα με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Από την ολοκλήρωση του σήματος προκύπτει η ποσότητα του προροφηθέντος/εκροφηθέντος αζώτου και στη συνέχεια με βάση την εξίσωση ΒΕΤ υπολογίζεται το εμβαδόν της επιφάνειας του δείγματος (surface area) σε m^2 . Τέλος με βάση το βάρος του δείγματος σε gr μπορεί να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια σε m^2/gr (specific surface area ή S.S.A).

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία έγινε στην συσκευή NOVA 1200 του οίκου Quantachrom. Οι συνθήκες degassing που ακολουθήθηκαν ήταν σε θερμοκρασία $150^\circ C$ για 2h. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε

5 διαφορετικές διαφορές πίεσεως (P/P_0) και το αποτέλεσμα ορίζεται ως επιφάνεια πολλαπλών σημείων.

Κοκκομετρική Ανάλυση με Χρήση Laser:

Η μέθοδος διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας είναι μια οπτική μέθοδος μέτρησης κατανομής μεγέθους σωματιδίων που στηρίζεται στη τεχνική σκέδασης του φωτός σε σωματίδια.

Η βασική συσκευή αποτελείται από έναν αναλυτή που περιέχει μι οπτική εγκατάσταση και στην οποία βρίσκονται μια χαμηλής ισχύος ορατού μήκους κύματος δέσμη laser και μια σειρά φωτοανιχνευτών, από ένα σύστημα κατάλληλης προετοιμασίας του προς ανάλυση δείγματος (αντλία, αναδευτήρα, ακροφύσιο παροχής υπερήχων) και μεταφοράς του μέσω της δέσμης laser και από έναν λήπτη και έναν ενισχυτή/αναλοψηφιακό μετατροπέα που είναι συνδεδεμένος με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Όταν μια ακτίνα φωτός πέσει επάνω σε ένα σωματίδιο, τότε κάποια ποσότητα φωτός απορροφάται, κάποια διαθλάται, κάποια παθαίνει περίθλαση και κάποια εκπέμπεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα παρεμβατικά φαινόμενα που συνεπάγονται την δημιουργία ίχνων διασκορπισμού με χαρακτηριστικά μέγιστα και ελάχιστα έντασης. Προκειμένου να περιγράψουμε πλήρως το ίχνος διασκορπισμού είναι απαραίτητο τα σωματίδια να είναι οπτικά ομογενή και σφαιρικά.

Το ίχνος διασκορπισμού αποδίδεται στην άγνωστη κατανομή μεγέθους σωματιδίων με βάση το μοντέλο Fraunhofer και τη θεωρία Mie.

Η laser particle analysis βασίζεται στις θεωρίες αυτές για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων. Το ακριβές αποτύπωμα του διασκορπισμού αποδίδεται σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων καθώς κάθε μέγεθος σωματιδίου έχει το δικό του χαρακτηριστικό αποτύπωμα διασκορπισμού.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) επιτρέπει την παρατήρηση επιφάνειας στερεών με υψηλή ευκρίνεια και σε συγκεκριμένα σημεία εστίασης με τη χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Για τη δημιουργία ειδώλου του προς εξέταση αντικειμένου σε μια οθόνη, το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Εκτός από την παρατήρηση του δείγματος σε μεγάλη μεγέθυνση, το SEM μπορεί να δώσει και στοιχειακή μικροανάλυση των συστατικών στο σημείο παρατήρησης, αφού συνδυαστεί με EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια προκαλεί τη διέγερση των ατόμων στην περιοχή εστίασης και την επακόλουθη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτίνων Χ που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Πιο συγκεκριμένα, αναλύει την ένταση και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, επιτρέποντας έτσι τη στοιχειακή ανάλυση στο εξεταζόμενο σημείο.

Το SEM αποτελείται από:

- α. την ηλεκτρονική οπτική κολόνα
- β. το θάλαμο δοκιμίων και ανιχνευτών.

Η ηλεκτρονική οπτική κολόνα περιέχει το θάλαμο ηλεκτρονικού πιστολιού (electron gun) όπου γεννιέται η δέσμη ηλεκτρονίων και από την περιοχή ηλεκτρομαγνητικών φακών, οι οποίοι εστιάζουν τη δέσμη σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο (beam spot, probe) με όσο το δυνατόν μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η εστιασμένη ηλεκτρονική δέσμη (probe) προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που δημιουργεί εκπομπές ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο πρόσπτωσης. Επίσης η δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου σε παράλληλες ευθείες γραμμές μέσα σε ένα πάρα πολύ μικρό τετράγωνο και προβάλλει την επιφάνεια αυτή στην οθόνη του υπολογιστή, δημιουργώντας έτσι μια μεγάλη μεγέθυνση. Βασική αρχή του SEM είναι λοιπόν, ο συγχρονισμός της σάρωσης της δέσμης με τη σάρωση μιας εξωτερικής οθόνης. Όσο μικρότερη είναι η επιφάνεια σάρωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η μεγέθυνση.

Τα δείγματα εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 5400 συνδεδεμένο με το σύστημα μικροανάλυσης EDS INCA ENERGY 300 της εταιρίας OXFORD στο εργαστήριο Φασματοσκοπίας- Περιθλασομετρίας ΕΜΠ.

Θερμοσταθμική Διαφορική Θερμική Ανάλυση TG-DTA:

Η θερμοσταθμική ανάλυση στηρίζεται στην παρακολούθηση της μεταβολής της μάζας μιας ουσίας όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία της. Η τεχνική αυτή ανάλυσης εφαρμόζεται σε αναλύσεις στερεών δειγμάτων, τα οποία κατά τη θέρμανση τους παρουσιάζουν μεταβολές βάρους λόγω φυσικών ή χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα.

Η θερμική ανάλυση γίνεται σε θερμοζυγό, ο οποίος αποτελείται από το φούρνο πύρωσης, το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου της λειτουργίας του φούρνου και το σύστημα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Ο φούρνος είναι μεγάλης ακρίβειας με μέγιστη θερμοκρασία ~1500° C. Το δείγμα εισάγεται στο φούρνο μέσω ενός υποδοχέα κατασκευασμένο από πλατίνα, ο οποίος συνδέεται με αναλυτικό ζυγό μεγάλης ευαισθησίας. Τα αέρια που εκλύονται από το δείγμα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης απομακρύνονται με ρεύμα αδρανούς αερίου π.χ He, Ar, N₂.

Το θερμογράφημα που τελικά προκύπτει μας υποδεικνύει τις περιοχές που έχουμε απώλειες βάρους. Η πρώτη παράγωγος της καμπύλης TG, dTG απεικονίζει το ρυθμό μείωσης ή αύξησης του βάρους.

Η διαφορική θερμική ανάλυση βασίζεται στην καταγραφή της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του προς ανάλυση δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς όταν το δείγμα και η ουσία θερμαίνονται ομοιόμορφα. Οι ενδόθερμες ή εξώθερμες μεταβολές που συμβαίνουν στο δείγμα καταγράφονται, ανεξάρτητα με το αν συνοδεύονται από μεταβολές βάρους ή όχι. Στο γράφημα που προκύπτει κάθε εξώθερμη μεταβολή έχει θετική κορυφή και κάθε ενδόθερμη, αρνητική κορυφή. Κάθε ουσία δίνει μια χαρακτηριστική καμπύλη DTA, μέσω της οποίας μπορεί να ταυτοποιηθεί.

Ο θερμοζυγός που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας SETARAM.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ:

- [1] V. Glukhovsky, *'Soil Silicates'*, Gossotroyizdat Ukrainy Publising, Kiev, 1959.
- [2] Κ. Κομνίτσας, Δ. Ζαχαράκη *'Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων'*, Τμήμα Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, 2009
- [3] J. Davidovits , *'Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: world-wide mitigation of carbon dioxide emission, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99'*, Saint Quentintin, France, 30 June-2 July, 111- 121, 1999a
- [4] J. Davidovits, *'Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials'*, J. Therm. Anal. 37, 1633-1656, 1991
- [5] John. L. Provis and Jannie. S.J van Deventer , *' Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications'*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2009
- [6] M. Brito, E. Case, W. M. Kriven, *'Developments in Porous, Biological, and Geopolymer Ceramics'*, Wiley, New Jersey, USA, 2008
- [7] Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Grieco T., Montagnaro F., Santoro L., *'Coal fly ash as a raw material for the manufacture of geopolymer-based products'*, Waste Manage., 28, 416-423 (2008)
- [8] Davidovits J., *'Chemistry of geopolymeric systems, Terminology, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99'*, Saint Quentintin, France, 30 June-2 July, 9-39, (1999b).
- [9] Xu H. , *'Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals'*, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia, (2001).
- [10] Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Luckey G.C., Palomo A. & Van Deventer J.S.J., *'Geopolymer technology: the current state of the art'*. Journal of Materials Science 42: 2917-2933, (2007).
- [11] Xu, H., Van Deventer, J.S.J., *'The geopolymerization of aluminosilicate minerals'*, International Journal of Minerals Processing 59, 247-266 (2000).
- [12] Lee W.K.W. & Van Deventer J. S. J., *'Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions'*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 211: 49-66, (2003).
- [13] Davidovits J., *'Geopolymer Chemistry and Sustainable Development Solutions'*, Saint-Quentin France, (2005).

- [14] Davidovits J., ***Geopolymers : Chemistry and Applications***, 2nd edition, Saint-Quentin, France, Julie (2008).
- [15] Xu, H., Van Deventer, J.S.J., ***The geopolymerization of aluminosilicate minerals***, International Journal of Minerals Processing 59, 247-266 (2000).
- [16] Swanepoel, J.C., Strydom, C.A.,. ***Utilization of fly ash in a geopolymeric material***. Applied Geochemistry 17, 1143-1148 (2002).
- [17] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., ***The effect of composition and temperature on the properties of the fly ash- and kaolinite-based geopolymers***. Chemical Engineering Journal 89 (1-3), 63-73 (2002).
- [18] Panias, D., Giannopoulou, I., Perraki, Th., ***Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers***. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 301 (1-3), 246-254 (2007).
- [19] P. Duxson, G.C Lukey, F. Separovic and J.S.J van Deventer, ***Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels***, Melbourne, (2005)
- [20] P. Duxson, J.L Provis, G.C Lukey, S.W Mallicoat, W.M Kriven, J.S.J van Denventer, ***Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties*** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects (269), 47-58, (2005).
- [21] D. Dimas, I. Giannopoulou, D. Panias, ***Polymerization in sodium silicate solutions : a fundamental process in geopolymerization technology***, J Mater Sci. , (44), 3719-3730, (2009).
- [22] Stumm, W., ***Aquatic Surface Chemistry – Chemical Processes at the Particle-Water Interface***. John Willey & Sons (Eds.), New York (1987).
- [23] Stumm W. ***Aquatic Chemical Kinetics – Reaction Rates of Processes in Natural Waters***, John Willey & Sons, New York (1990)
- [24] Phair J.W. & van Deventer ***Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers***, Int. J. of Minerals Processing, vol 66, pp 121-143 (2002).
- [25] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, ***Kinetics of geopolymerisation: Role of SiO₂ and Al₂O₃***, Cement and Concrete Research, (2007).
- [26] Α. Κατερινόπουλος, Μ. Σταματάκης, ***Εφαρμοσμένη πετρολογία- Βιομηχανικά Ορυκτά***, Τμήμα Γεωλογίας Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, 2005
- [27] Ε. Μπαδογιάννης, ***Αξιοποίηση καολινών στην τεχνολογία σκυροδέματος, Διδακτορική Διατριβή***, Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2002)
- [28] Θεοδωρίκας Σ. , ***Πετρολογία Ορυκτολογία***, 4^η έκδοση, Θεσσαλονίκη (2013).
- [29] Wathanyu Amatayakul, Olle Ramnas ***Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars***, Journal of Cleaner Production 9 (2001), 395–403 (2001).

- [30] Heck R. M., Frrauto R. J., **'Auto exhaust catalysis'**, Encyclopedia of catalysis, John Willey & Sons, New York, 2012, pp. 1-40
- [31] Τσιτούρας Α., **'Αξιοποίηση Ελληνικών Καολινών στην Τεχνολογία των Γεωπολυμερών'**, Διδακτορική Διατριβή σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα (2013)
- [32] Δέδε Κ., **'Επίδραση προσθέτων στη σύνθεση ανόργανων Πολυμερών'**, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2013).
- [33] Παπαβασιλείου Α., **'Μελέτη χημικής θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt'**, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Αθήνα (2009).
- [34] Biljana R. Ilić, Aleksandra A. Mitrović, Ljiljana R. Miličić, **'Thermal Treatment Of Kaolin Clay To Obtain Metakaolin'** Institute for Testing of Materials, Belgrade, Serbia, (2010).
- [35] Petr Sazama, Oleg Bortnovsky, Jiří Dědeček, Zdenka Tvarůžková, Zdeněk Sobalík, **'Geopolymer Based Catalysts-New Group of Catalytic Materials'**, Catalysis Today, (2010).
- [36] Γ. Κακάλη, Χ. Παναγιωτοπούλου, **"Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα"**, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα, (2009).
- [37] C. Henrist, K. Traina, C. Hubert, G. Toussaint, A. Rulmont, R. Cloots, **'Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis'**, Journal of Crystal Growth, Liege, Belgium, (2003).
- [38] Eda Keleş Güner and Abdulkadir Özer, **'Synthesis and characterization of copper hydroxynitrate and copper oxide by hydrothermal method'**, Journal of the Turkish Chemical Society, Turkey,(2017).
- [39] A. Asha Radhakrishnan, B. Baskaran Beena, **'Structural and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles'** Indian Journal of Advances in Chemical Science 2, India, (2014)
- [40] Kankanit Phiwadanga, Sineenart Suphankija, Wanichaya Mekprasarta and Wisanu Pecharapa, **'Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors'**, Energy Procedia, Thailand, (2012).
- [41] R.E. Traybal, **'Mass transfer operations'** 3rd edition, McGraw Hill Int. Editions, (1981).
- [42] Friedrich Helfferich, **'Ion exchange'**, Dover publications inc. N.Y, (1995).
- [43] D.W Breck, **'Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use'** Wiley and interscience publications, (1974).

