



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ, ΤΟΥ
ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ
ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΝΑΝΟ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΚΑΥΣΗΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟΥ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (SCS)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΖΑΒΕΛΛΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Επιβλέποντες: Δρ. Γκαλίνα Ξανθοπούλου, Ερευνητής Β', ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
Καθ. Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Ε.Μ.Π

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση της Δρ. Γκαλίνας Ξανθοπούλου σε συνεργασία με τον καθηγητή του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Κωνσταντίνο Χαριτίδη τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την συνεργασία και την ευκαιρία που μου έδωσαν.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Βεκίνη ο οποίος, ως υπεύθυνος του εργαστηρίου, μου παραχώρησε τον χώρο, τις συσκευές και τα υλικά για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Χωρίς την αμέριστη υποστήριξή του και ιδίως της Δρ. Ξανθοπούλου η εκπόνηση της εργασίας μου δεν θα ήταν δυνατή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Όλγα Θώδα η οποία με την συνεχή υποστήριξή της, την υπομονή της και το σύνολο των γνώσεων που μου μετέδωσε συνέβαλε τα μέγιστα στην εκπόνηση αυτής της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μεταλλικών νανοϋλικών με τη μέθοδο καύσης διαλύματος (Solution Combustion Synthesis). Η SCS είναι μία απλή και οικονομική μέθοδος που βασίζεται στην αυτοπροωθούμενη αντίδραση μεταξύ ενός ή και περισσοτέρων οξειδωτικών μέσων και ενός καυσίμου σε υδαρές διάλυμα. Τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι ενώσεις νιτρικών μετάλλων και ως καύσιμα χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις. Συγκεκριμένα σε αυτή την εργασία τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ και τα καύσιμα ήταν γλυκίνη, ουρία, 4-αμινοβενζοϊκό οξύ και 1,3 διαμινουρία. Ενώ αρκετές μελέτες έχουν αναφερθεί για την παραγωγή νανοϋλικών (και κυρίως σπινελίων και οξειδίων μετάλλων) με τη μέθοδο SCS, είναι λίγες αυτές οι οποίες αναφέρονται στους παράγοντες που επηρεάζουν την δομή των προϊόντων. Οι παράγοντες που εξετάζονται στη παρούσα εργασία είναι η θερμοκρασία προθέρμανσης, η ποσότητα και το είδος του καυσίμου, ώστε να αποσαφηνιστεί η επίδρασή τους στην απόδοση της σύνθεσης μεταλλικών νανοϋλικών. Τα συστήματα που εξετάστηκαν είναι 3: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{καύσιμο}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{καύσιμο}$ και $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{καύσιμο}$. Τα αντιδρώντα διαλυτοποιούνται και ακολουθεί η προθέρμανσή τους σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών με θερμοκρασία προθέρμανσης από 350 °C έως 650 °C όπου παρέχεται η αρχική απαιτούμενη ενέργεια για να ενεργοποιηθεί η αυτοπροωθούμενη SCS. Τα τελικά προϊόντα των δοκιμών αναλύθηκαν με τις μεθόδους XRD, SEM/EDAX και BET. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι με τη χρήση της SCS είναι δυνατό να παραχθούν καθαρό Cu, καθαρό Ni, κράμα Ni-Al και κράμα Fe-Ni σε νανοδιαστάσεις με προκαθορισμένες ιδιότητες, εξοικονομώντας χρόνο ενέργεια και πόρους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ	6
1.1. Εισαγωγή.....	6
1.2. Σύνθεση νανοϋλικών.....	7
1.2.1. Τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών.....	7
1.2.2. Σύνθεση με καύση	11
1.2.3. Τεχνικές χαρακτηρισμού νανοϋλικών	30
1.2.4. Ανάπτυξη κόκκων.....	37
1.3. Σκοπός Εργασίας.....	38
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	39
2.1. Συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν	39
2.2. Πρώτες ύλες	39
2.3. Παρασκευή δειγμάτων	40
2.3.1. Σύστημα Cu	42
2.3.2. Σύστημα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /Γλυκίνη	42
2.3.3. Σύστημα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /Ουρία	43
2.3.4. Σύστημα Ni/Al.....	43
2.3.5. Σύστημα Ni/Fe.....	48
2.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού τελικών προϊόντων	52
2.4.1. Περίθλαση ακτινών-X (XRD)	52
2.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, SEM	55
2.4.3 Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους με συσκευή ανάλυσης επιφάνειας (BET).....	57

3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ	60
3.1. Νανοϋλικά με βάση το σύστημα Ni/Al.....	60
3.1.1. Επίδραση καυσίμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών.....	60
3.1.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών	88
3.2. Νανοϋλικά με βάση το σύστημα Fe/Ni.....	119
3.2.1. Επίδραση καυσίμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών.....	119
3.2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών	136
3.3. Νανοϋλικά με βάση το σύστημα Cu	156
3.3.1. Επίδραση καυσίμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών.....	156
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	169
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	172

1. ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ

1.1. Εισαγωγή

Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για να περιγράψει την δημιουργία και την εκμετάλλευση των υλικών με δομικά χαρακτηριστικά που κυμαίνονται μεταξύ των χαρακτηριστικών των ατόμων και των συμπαγών υλικών, με τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή νανομέτρου ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Στον Πίνακα 1.1, παραθέτουμε τυπικά νανοϋλικά διαφορετικών διαστάσεων. Οι ιδιότητες των υλικών των νανομετρικών διαστάσεων είναι σημαντικά διαφορετικές από εκείνες των ατόμων καθώς και εκείνων των συμπαγών υλικών. Ο κατάλληλος έλεγχος των ιδιοτήτων των νανοδομών μπορεί να οδηγήσει σε νέες επιστήμες καθώς και σε νέες συσκευές και τεχνολογίες. Η σημασία της νανοτεχνολογίας επισημάνθηκε από τον Feynman ήδη από το 1959, στην συχνά αναφερόμενη διάλεξή του με τίτλο "Υπάρχει άφθονος χώρος στο κάτω μέρος". Η πρόκληση είναι να νικήσουμε το νόμο του Moore, σύμφωνα με τον οποίο το μέγεθος των μικροηλεκτρονικών συσκευών συρρικνώνεται κατά το ήμισυ κάθε τέσσερα χρόνια. Αυτό σημαίνει ότι μέχρι το 2020 το μέγεθος θα είναι στην κλίμακα nm και θα πρέπει να είμαστε σε θέση να φιλοξενήσουμε 1000 CD σε ρολόι χειρός, όπως προέβλεψε ο G. Whitesides. (A.S Edelstein, R.C Cammaratra 1998)

	<i>Size (approx.)</i>	<i>Materials</i>
Nanocrystals and clusters (quantum dots)	diam. 1–10 nm	Metals, semiconductors, magnetic materials
Other nanoparticles	diam. 1–100 nm	Ceramic oxides
Nanowires	diam. 1–100 nm	Metals, semiconductors, oxides, sulfides, nitrides
Nanotubes	diam. 1–100 nm	Carbon, layered metal chalcogenides
Nanoporous solids	pore diam. 0.5–10 nm	Zeolites, phosphates etc.
2-Dimensional arrays (of nano particles)	several nm ² –μm ²	Metals, semiconductors, magnetic materials
Surfaces and thin films	thickness 1–1000 nm	A variety of materials
3-Dimensional structures (superlattices)	Several nm in the three dimensions	Metals, semiconductors, magnetic materials

Πίνακας 1.1 Παραδείγματα νανοϋλικών

Υπήρξε μια εκρηκτική ανάπτυξη της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω της διαθεσιμότητας νέων στρατηγικών για τη σύνθεση των νανοϋλικών και νέων εργαλείων για τον χαρακτηρισμό και τον χειρισμό τους. (A.S Edelstein, R.C Cammaratra 1998)

1.2. Σύνθεση νανοϋλικών

Η σύνθεση των νανοϋλικών και η συναρμολόγηση των νανοδομών σε συμπλέγματα για να καταστούν λειτουργικά είναι μία από τις πιο κρίσιμες πτυχές της νανοεπιστήμης. Τα υλικά/δομές περιλαμβάνουν νανοσωματίδια, νανοσωλήνες, νανοκάψουλες, νανοδομημένα κράματα και πολυμερή, νανοπορώδη στερεά και μικροδομές DNA. Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι οι χημικοί συνθέτουν μοριακές οντότητες νανομετρικών διαστάσεων. (Χαριτίδης 2015) (A.S Edelstein, R.C Cammaratra 1998)

Προϋποθέσεις της σύνθεσης νανοϋλικών είναι η έρευνα των ιδιοτήτων τους αλλά και οι πρακτικές εφαρμογές που μπορεί να έχουν. Έτσι είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν αξιόπιστες μέθοδοι οι οποίες θα έχουν την δυνατότητα να παράγουν με ακρίβεια νανοδομές με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά όπως η μορφολογία, η στοιχειομετρία και την καθαρότητα των φάσεων. Προς αυτή τη κατεύθυνση πολλές μέθοδοι σύνθεσης έχουν διερευνηθεί διεξοδικά ώστε να προετοιμάζουν μονοδιάστατες νανοδομές με καλή αξιοπιστία, καλή αναπαραγωγιμότητα και σχετικά λογικό κόστος.

Μονοδιάστατες νανοδομές με τριμερή κράμματα μετάλλων έχουν προταθεί ως μία αποτελεσματική στρατηγική στην διαμόρφωση ενεργειακών ζωνών. Οι ενεργειακές ζώνες διαμορφώνονται αλλάζοντας την σύσταση συγκεκριμένων κραμμάτων ημιαγωγών. (Junpeng Lu 2018).

1.2.1. Τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών

Νέες τεχνικές ανάπτυξης και χαρακτηρισμού έχουν ανακαλυφθεί πρόσφατα οι οποίες επιτρέπουν στους ερευνητές να παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες νανοϋλικών και να χαρακτηρίζουν καλύτερα τα νέα υλικά. Κάθε τεχνική έχει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της. Κατά κύριο λόγο η γενική αρχή είναι η παραγωγή καθαρών και με μικρή κατανομή μεγέθους νανοϋλικών.

Δύο γενικές προσεγγίσεις υπάρχουν για την παραγωγή νανοϋλικών σε βιομηχανικό και εργαστηριακό επίπεδο, η μέθοδος «Bottom up» «από κάτω προς τα πάνω» και «top-down» «από πάνω προς τα κάτω». Στις μεθόδους που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία τα νανοϋλικά παρασκευάζονται από το μοριακό ή το ατομικό επίπεδο ενώ οι μέθοδοι που απαρτίζουν την δεύτερη κατηγορία στοχεύουν στην μείωση του μεγέθους συμπαγών υλικών σε μέγεθος νανοκλίμακας

1.2.1.1. Top - down τεχνικές

1.2.1.1.1. Μηχανική κραματοποίηση

Η μηχανική κραματοποίησης είναι μία τεχνική επεξεργασίας κόνεων η ανάμειξη των οποίων περιλαμβάνει την επαναλαμβανόμενη συγκόλληση και θραύση των σωματιδίων τους σε έναν μύλο υψηλής ενέργειας με σφαίρες. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή σκόνης όπου η σύστασή της είναι ίδια με αυτήν της αρχικής με σημαντική μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της.

1.2.1.1.2. Διεργασίες υψηλής πλαστικής παραμόρφωσης.

Σε αυτές τις τεχνικές το αρχικό μέταλλο δέχεται πολύ μεγάλη πλαστική παραμόρφωση με αποτέλεσμα την παραγωγή λεπτόκοκκου μετάλλου. Υπάρχουν δύο διεργασίες υψηλής πλαστικής παραμόρφωσης οι οποίες χρησιμοποιούνται περισσότερο, η στρέψη με υψηλή πίεση και η γωνιακή μετατόπιση ίσου καναλιού. Κατά τη πρώτη διεργασία μικρά δείγματα υποβάλλονται ταυτόχρονα σε υψηλές πιέσεις και ισχυρές στρεπτικές παραμορφώσεις ενώ στη δεύτερη, το μέταλλο αναγκάζεται να διέλθει ανάμεσα σε δύο κανάλια συνδεόμενα με γωνία με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις.

1.2.1.1.3. Λιθογραφία

Η λιθογραφία είναι η διαδικασία κατά την οποία μεταφέρεται μία γεωμετρική δομή πάνω σε ένα φιλμ πολυμερούς το οποίο αργότερα θα χρησιμοποιηθεί για να αναπαραχθεί αυτή η γεωμετρική δομή σε ένα υποκείμενο λεπτό φιλμ. Πολλές λιθογραφικές τεχνικές έχουν αναπτυχθεί που διαφέρουν κυρίως στο οπτικό μέρος του συστήματος και την ακτινοβολία έκθεσης που χρησιμοποιείται όπως φωτόνια, ακτίνες X, ηλεκτρόνια, ιόντα και ουδέτερα άτομα. Οι λιθογραφικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί στον τομέα των ηλεκτρονικών και μικροσυστημάτων. Η φωτολιθογραφία είναι η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στην μικροηλεκτρονική και κυρίως στην μαζική παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

1.2.1.2. Bottom-up τεχνικές

1.2.1.2.1. Τεχνικές εναπόθεσης υμενίων φυσικών ατμών

Η φυσική εναπόθεση ατμών είναι μια διεργασία μεταφοράς υλικού από μία επιφάνεια-στόχο και εναπόθεσής του σε ένα υπόστρωμα ώστε να αναπτυχθεί ένα υμένιο. Το πάχος του υλικού μπορεί να κυμαίνεται από άγκιστρομ μέχρι χιλιοστόμετρα. Οι τεχνική εναπόθεσης υμενίων φυσικών ατμών χωρίζονται σε 2 κατηγορίες, εξάχνωση ή ιοντοβολή, ανάλογα με τον τρόπο

που αφαιρείται από την επιφάνεια -στόχο το υλικό. Στην εξάχνωση το υλικό αφαιρείται με θερμικές μεθόδους ενώ στην ιοντοβολή, άτομα ή μόρια απομακρύνονται από την στερεή επιφάνεια με την χρήση πλάσματος. Η εναπόθεση του λεπτού υμενίου με εξάχνωση γίνεται σε χαμηλές πιέσεις (10^{-3} - 10^{-10} torr), συνεπώς, τα άτομα και τα μόρια στην αέρια φάση δεν συγκρούονται μεταξύ τους πριν να φτάσουν στο υπόστρωμα αφού η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι πολύ μεγάλη συγκρινόμενη στην απόσταση της επιφάνειας στόχου - υποστρώματος. Έτσι η ποιότητα του υμενίου δεν είναι καλή. Η χρήση παλμικών λέιζερ μπορεί να μειώσει το πρόβλημα μέχρι ένα βαθμό.

Στην περίπτωση ιοντοβολής τα άτομα από την επιφάνεια στόχο εκτοξεύονται με την πρόσκρουση ιόντων, έτσι με τη διεργασία ιοντοβολής δίνεται η δυνατότητα της εναπόθεσης υλικών με υψηλό σημείο τήξης όπως μέταλλα και κεραμικά, τα οποία είναι δύσκολο να μετατραπούν σε νανοϋλικά με εξάχνωση.

1.2.1.2.2. Επίταξη με μοριακές δέσμες

Η επίταξη με μοριακές δέσμες είναι μία ιδιαίτερη τεχνική επιταξιακής ανάπτυξης υπό εξαιρετικά υψηλό κενό στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η ανάπτυξη προκύπτει από την αλληλεπίδραση των μοριακών δεσμών από δύο ή και περισσότερες πηγές στο υπόστρωμα. Κυρίως χρησιμοποιείται στην εναπόθεση στοιχειακών ή σύνθετων κβαντικών κουκίδων, κβαντικών πηγαδιών ή κβαντικού σύρματος σε μία πολύ καλά ελεγχόμενη εξάχνωση μιας πλειάδας πηγών σε εξαιρετικά υψηλό κενό.

1.2.1.2.3. Τεχνική εναπόθεσης υμενίων χημικών ατμών

Η χημική εναπόθεση υμενίων είναι η διεργασία χημικής αντίδρασης ενός πτητικού, προς απόθεση υλικού, με άλλα αέρια ώστε να παραχθεί ένα μη πτητικό στερεό το οποίο εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η εναπόθεση μπορεί να σχηματιστεί με αντίδραση μεταξύ αντιδρώντων (ή πρόδρομων) ατμών στην αέρια φάση ή με αντίδραση μεταξύ των ατμών και της επιφάνειας του υποστρώματος. Χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία λόγω της απλής οργανολογίας, της ευκολίας επεξεργασίας και της δυνατότητας εναπόθεσης διαφορετικών υλικών σε χαμηλό κόστος. Η εναπόθεση υμενίων χημικών ατμών γίνεται σε αντιδραστήρες ή σε θαλάμους αντίδρασης με τυπική πίεση της τάξης των 10^4 Pa και θέρμανση με ηλεκτρική ενέργεια. Συνήθως ένα φέρον αέριο (αργό ή άζωτο) χρησιμοποιείται για τη μεταφορά των αντιδρώντων ατμών προς το υπόστρωμα.

1.2.1.2.4. Υγρές χημικές διεργασίες

Τα κολλοειδή είναι μορφή δείγματος με διεσπαρμένα σωματίδια τα οποία μπορεί να είναι σφαιρικά, ράβδοι σωλήνες ή πλάκες. Αυτά τα σωματίδια μπορεί να είναι από μέταλλο, κράμα μετάλλων, ημιαγωγούς οι οποίοι έχουν συντεθεί σε υδατικό ή μη υδατικό διάλυμα. Τα σωματίδια αυτά σταθεροποιούνται στο διάλυμα με ηλεκτροστατική άπωση, με επιφανειοδραστικές ενώσεις ή παθητικοποίηση ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική ανάπτυξη των νανοϋλικών. Στην ανάπτυξη μεταλλικών νανοϋλικών πολλά υλικά, αναγωγικά αντιδραστήρια και άλλα χημικά έχουν χρησιμοποιηθεί στον έλεγχο των αναγωγικών αντιδράσεων, την αρχική πυρηνοποίηση και την μετέπειτα ανάπτυξη των αρχικών πυρήνων. Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα υλικά είναι το νικέλιο, το κοβάλτιο, το τετραχλωροχρυσικό οξύ και το υδροχλωρικό οξύ λευκόχρυσου.

1.2.1.2.5. Τεχνική κολλοειδούς γέλης

Η τεχνική sol-gel είναι μία από τις πιο ελκυστικές και ευέλικτες μεθόδους σύνθεσης νανοϋλικών σε χαμηλή θερμοκρασία και μικρό κόστος. Αρχικά ένα μονομερές διάλυμα μετατρέπεται σε ένα κολλοειδές με σταθερή διασπορά κολλοειδών σωματιδίων ή πολυμερών το οποίο ονομάζεται Sol όπου τα σωματίδια έχουν μέγεθος 1-1000nm. Η γέλη (gel) αποτελείται από ένα τρισδιάστατο συνεχές δίκτυο ή διακριτά σωματίδια τα οποία εγκλωβίζουν την υγρή φάση. Πολύ συχνά χρησιμοποιούνται αλκοξειδία με γενικό τύπο $M(RO)_n$.

1.2.1.2.6. Τεχνικές καύσης

Η σύνθεση με καύση (combustion synthesis, CS) αποτελείται κυρίως από δύο τεχνικές, την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (SHS) και την σύνθεση μέσω καύσης διαλύματος (SCS). Οι τεχνικές καύσης είναι πολύ αποτελεσματικές και χαμηλού κόστους μέθοδοι για την παραγωγή μιας πληθώρας βιομηχανικά χρήσιμων υλικών: κεραμικών, καταλυτών, κραμάτων, ενδομεταλλικών ενώσεων και νανοϋλικών (K. C. Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram 1997). Μερικά από τα αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα της σύνθεσης με καύση είναι τα εξής: (K. C. Patil, S. T. Aruna and T. Mimani 2002)

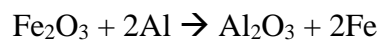
- Υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης με σχετικά χαμηλή θερμοκρασία προθέρμανσης
- Υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης
- Σύντομοι χρόνοι αντίδρασης
- Χρήση σχετικά απλού εξοπλισμού

- Σχηματισμός προϊόντων υψηλής καθαρότητας
- Σχηματισμός σχεδόν οποιουδήποτε μεγέθους και μορφής προϊόντων

Στη παρούσα εργασία η παραγωγή νανοϋλικών έγινε με μέθοδο σύνθεσης με καύση (CS) και ειδικότερα με τη μέθοδο σύνθεσης καύσης διαλύματος (SCS). Κρίνεται σκόπιμο οι τεχνικές καύσης να αναλυθούν εκτενέστερα σε ξεχωριστό κεφάλαιο .

1.2.2. Σύνθεση με καύση

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



η οποία καινοτομήθηκε από τον Goldschmidt (1898) χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία μετάλλων και κραμάτων (Carlson 1973). Οι Walton και Poulos (1959) συνέθεσαν έναν αριθμό πυρίμαχων κεραμομεταλλουργικών: οξειδίο-βορίδιο, οξειδίο- καρβίδιο και οξειδίο-πυριτίδιο. Πιο πρόσφατα, ο Merzhanov χρησιμοποίησε την εξώθερμη αντίδραση μεταξύ των στοιχείων (μέταλλο-καύσιμο, αμέταλλο-οξειδωτικό) για να παράγει ένα πλήθος υλικών: οξειδία, καρβίδια, καρβονιτρίδια, κεραμομεταλλουργικές συνθέσεις, υδρίδια, νιτρίδια, οξειδία και πυριτίδια (1993). Η διαδικασία αυτή, ευρέως γνωστή ως αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλής θερμοκρασίας (self-propagating high- temperature synthesis, SHS), καλείται ακόμη «χωρίς φούρνο» ή σύνθεση με φωτιά. (Merzhanov, Combustion Processes that synthesise Materials 1996)

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

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

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

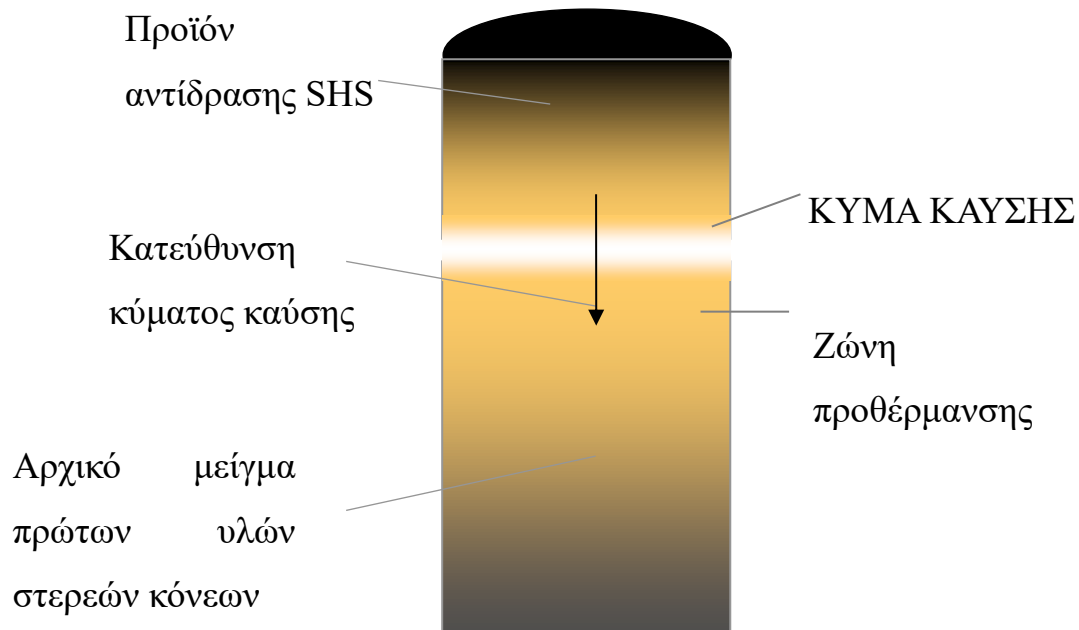
Εδώ, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μίας τροποποιημένης διαδικασίας καύσης (έναρξη σε χαμηλή θερμοκρασία, αυτοπροωθούμενη, εξώθερμη αντίδραση) για τη σύνθεση κεραμικών με χρήση οξειδοαναγωγικών χημικών ενώσεων και μιγμάτων. Ο όρος καύση καλύπτει με χαμηλή φλόγα (ετερογενής), φλεγόμενη (ομογενής αέρια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

1.2.2.1.Αυτοπροωθούμενη Σύνθεση Υψηλών Θερμοκρασιών (Self-propagating High temperature Synthesis, SHS)

Η αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (Self-propagating High Temperature Synthesis, SHS) βασίζεται σε εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ στερεών ενώσεων και είναι μία μέθοδος παραγωγής προηγμένων υλικών. Η SHS βασίζεται στη μεταφορά θερμότητας και

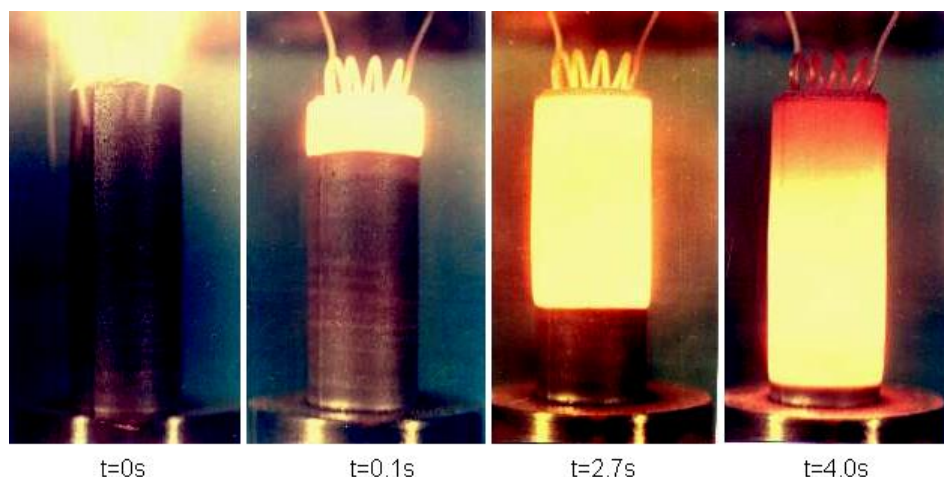
μάζας κατά την ανάπτυξη, εξέλιξη και μετατροπή των δομών και την αναλογία μεταξύ των ταχυτήτων των διαφόρων αντιδράσεων.

Στη μέθοδο SHS αξιοποιείται η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τις εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων στερεών υλικών. Χαρακτηρίζεται ως φαινόμενο αυτοπροωθούμενου κύματος καύσης μεταξύ στερεών ενώσεων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1



Εικόνα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας SHS

Κατά την SHS αξιοποιείται η θερμότητα που απελευθερώνεται από τις εξώθερμες χημικές αντιδράσεις για την επίτευξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών σε πολύ μικρό χρόνο, ώστε να μπορεί να περιοριστεί αρκετά, αν όχι να μηδενιστεί, η εξωτερική προσφορά ενέργειας. Μεταβάλλοντας το ρυθμό μεταφοράς της θερμότητας ελέγχεται η παραγωγή προϊόντων με συγκεκριμένη, επιθυμητή, σύνθεση και δομή. Η τελική μικροδομή των προϊόντων εξαρτάται και από τις συνθήκες ψύξης του προϊόντος (θερμοκρασία περιβάλλοντος, ειδικές ατμόσφαιρες κ.α. (Merzhanov, Combustion Processes that synthesise Materials 1996). Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζονται τα στάδια της έναρξης, του κύματος διάδοσης και της ολοκλήρωσης της διαδικασίας SHS.



Εικόνα 1.2 Φωτογραφίες δείγματος κατά το στάδιο της έναρξης SHS (αριστερά), της πορείας του κύματος και της ολοκλήρωσής της(δεξιά).

Κατά την αντίδραση διάδοσης, τα αντιδραστήρια αναφλέγονται τοπικά και ακολουθεί κύμα καύσης. Η μέγιστη θερμοκρασία της καύσης μπορεί να φτάσει τους 2300-3800 K με ρυθμό θέρμανσης 10^3 - 10^6 K/s. Ο ρυθμός διάδοσης του κύματος κυμαίνεται μεταξύ 0.1-20 cm/s και η διάρκεια της έναρξης μπορεί να είναι 0.2-1.2 s, όπου η έντασή της από 10 μπορεί να φτάνει τα 200 Cal/(cm²s). Τέλος το πάχος της ζώνης σύνθεσης βρίσκεται μεταξύ των ορίων 0.1-5 mm (Arvind Varma, Jean-Pascal Lebrat 1992), Στην SHS, η καύση ξεκινά από την επιφάνεια του άνω μέρους του δείγματος με κατεύθυνση προς τα κάτω. Η έναρξη της αντίδρασης μπορεί να προκληθεί με προθέρμανση του δείγματος, τη χρήση σύρματος πυράκτωσης, με ηλεκτρική σπίθα ή με δέσμη φωτός (laser) υψηλής ενέργειας (Filimonov 1989). Εφόσον ολοκληρωθεί ο χρόνος προθέρμανσης, η αντίδραση αυτοπροωθείται ως κύμα καύσης πλέον. Η αντίδραση παράγει ένα ποσό θερμότητας ικανό να θερμάνει το υλικό που βρίσκεται μπροστά από το κύμα καύσης, ενώ το υλικό που έχει διαπεραστεί από το κύμα ψύχεται με μεγάλους ρυθμούς καύσης. (J. J. Moore and H. Feng 1995)

Για την μέθοδο SHS ο τύπος των αρχικών αντιδραστηρίων είναι σχεδόν ασήμαντος. Σημασία έχει το είδος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση και παράμετροι αυτών, όπως οι ρυθμοί απελευθέρωσης και απωλειών θερμότητας, η κινητική των μετασχηματισμών φάσεων-δομής κ.α. (Merzhanov, History and Recent Developments in SHS 1995)

Οι περισσότερες αρχικές ενώσεις αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες (ως οξειδωτικά ή ως αναγωγικά μέσα) και κάποια είναι αδρανή και χρησιμοποιούνται ως μέσα αραίωσης. Στα περισσότερα συστήματα SHS, το αρχικό μίγμα κόνεων περιλαμβάνει τουλάχιστον ένα στοιχείο που είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Μέχρι σήμερα, έχουν παρασκευαστεί μερικές εκατοντάδες διαφορετικές ενώσεις με τη μέθοδο SHS: πυρίμαχες ενώσεις, οξείδια και

οξειδωτικά άλατα, ενδομεταλλικές ενώσεις, σουλφίδια, φωσφίδια, υδρίδια και άλλα ((A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, 1979)

Τα προϊόντα στην SHS έχουν μακροσκοπικά τη μορφή αφρών, συσσωματωμάτων, κόνεων, συμπαγούς μάζας, φιλμ, ράβδων, νημάτων, κρυστάλλων, ιών κ.α. Το βάρος των προϊόντων εξαρτάται από τα αντιδρώντα και τον τύπο της διεργασίας. Εάν τα υλικά του αρχικού συστήματος αναμιχθούν καλά, το προϊόν έχει ομοιόμορφη δομή. Γενικά, ο τύπος της μεθόδου που ακολουθείται προσδιορίζει τη μορφή των προϊόντων. Σε πολυστρωματικά υλικά, η δομή είναι σκόπιμα ανομοιόμορφη.

Όσον αφορά στη μικροσκοπική δομή, τα προϊόντα στην SHS έχουν πολυκρυσταλλική δομή με κόκκους μεγέθους της τάξεως των 1-5 μm. Μπορούν όμως να προκύψουν και προϊόντα με διαστάσεις της τάξεως του nano. Γενικά το μέγεθος των κόκκων καθορίζεται από παράγοντες όπως ο ρυθμός ψύξης, η κινητική της κρυστάλλωσης και της επανακρυστάλλωσης. (Merzhanov, History and Recent Developments in SHS 1995) Το πορώδες των προϊόντων ποικίλει, αφού μπορούν να προκύψουν προϊόντα με πορώδες από μηδέν (συμπαγή υλικά) έως πορώδες 95% (αφρώδη υλικά) με μέγεθος πόρων 5-250 μm.

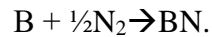
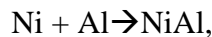
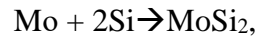
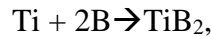
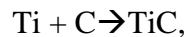
Προϊόντα της SHS που ήδη βρίσκουν εφαρμογή είναι ανόργανα σύνθετα υλικά (όπως κεραμικά, σύνθετα υλικά, κλπ.) λεπτά φιλμ, πολυμερή, οργανικά σύνθετα υλικά, σκόνες για κεραμική επεξεργασία, λιπαντικά υψηλών θερμοκρασιών, κράματα υψηλών αντοχών, νανοϋλικά κ.α. (Guanghua Liu, Jiangtao Li, Kexin Chen Journal of Refractory Metals and Hard Materials 39 2013). Συγκεκριμένα τα νανοϋλικά δεν είναι εύκολο να παραχθούν με την συμβατική μέθοδο του SHS, όπου η διασπορά των σωματιδίων είναι της τάξεως των 10-100 μm. Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (> 1500°C), καθιστά δύσκολο να συντεθούν νανοδομές με μεγάλη επιφάνεια. Ωστόσο, αρκετές μέθοδοι που προτείνονται για τη σύνθεση των νανοϋλικών χρησιμοποιώντας τη σύνθεση SHS (Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan, 2008) (C.W. Won 2010). Αξίζει να σημειωθεί πως η σύσταση και οι εμφανιζόμενες φάσεις των προϊόντων εξαρτώνται από την αρχική σύσταση, τον βαθμό μετατροπής και τις συνθήκες ψύξης των αντιδρώντων. Βέβαια, η μόλυνση ενός προϊόντος δεν εξαρτάται μόνο από την καθαρότητα των αρχικών αντιδρώντων αλλά και από το βαθμό που αυτοκαθαρίζονται, αφού κατά την καύση οι πτητικοί ρυπαντές διαφεύγουν από το σύστημα. (Zuhair A. Munir, Umberto Anselmi-Tamburini, 1989)

Η SHS εφαρμόζεται εκτεταμένα στη βιομηχανία, αφού οι διεργασίες της έχουν μοντελοποιηθεί και βελτιστοποιηθεί σημαντικά. Βρίσκει εφαρμογές σε τομείς της μηχανικής, όπως η

αεροδιαστημική (π.χ. κεραμικά υλικά), ιατρική (π.χ. εμφυτεύματα), η μεταλλουργία (π.χ. ράβδοι, πυρίμαχα υλικά), βιομηχανία (π.χ. καταλύτες) κ.α. Έτσι παράγεται ένας μεγάλος αριθμός νανοφασικών και σύνθετων κόνεων ενώ, παράλληλα, έχει επιτευχθεί έλεγχος των επιθυμητών δομών και των φάσεων κατά την SHS. Οι τελευταίες μελέτες με τη μέθοδο SHS αναφέρονται στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών με υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα, σε νανοδομημένες ενώσεις με υψηλή δραστικότητα, σε επιφανειακές επιστρώσεις κ.α. Επίσης γίνεται πολύ εκτεταμένη προσπάθεια ανάπτυξης μεθόδων εφαρμογής SHS για επίστρωση κυλίνδρων, σωλήνων και άλλων προϊόντων με προστατευτικά υλικά (G. Xanthopoulou, G. Vekinis, 2001)

Η πιο σημαντική πτυχή της μεθόδου SHS είναι η μετατροπή ενός απλού μεταλλικού συστατικού σε ένα πολύ χρήσιμο κεραμικό με επιθυμητές ιδιότητες. Η SHS που βασίζεται σε εξώθερμες οξειδωτικές αντιδράσεις έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως την αξιοποίηση της θερμότητας της αντίδρασης που παράγεται κατά την αντίδραση, αντί για την ύπαρξη εξωτερικής ενέργειας, (Merzhanov, Self-propagating high-temperature synthesis. In (Physical Chemistry, Modern Problems) 1983) τη χαμηλή ενεργειακή χωρητικότητα από τον εξοπλισμό εξαιτίας της απουσίας εξωτερικών πηγών ενέργειας, την υψηλή παραγωγικότητα εξαιτίας της υψηλής ταχύτητας καύσης της αντίδρασης, τη χρήση απλών αντιδραστηρίων με λιγότερα στάδια λειτουργίας και υψηλή θερμοκρασία καύσης, τον εξ' αποστάσεως χειρισμό της διεργασίας, τις μικρές ποσότητες απορριμμάτων της διεργασίας, την υψηλή καθαρότητα των προϊόντων (B. Manley, J.B. Holt, Z.A. Munir, 1984), την σταθεροποίηση σταθερών φάσεων, την δυνατότητα σχηματισμού κάθε μεγέθους και σχήματος των προϊόντων, τον απλό και φθινό εξοπλισμό, τη δυνατότητα σχηματισμού νέων νανοϋλικών λόγω της ταχείας απόσβεσης των αντιδρώντων (J.C. Toniolo, M.D.Lima, A.S.Takimi, C.P.Bergmann, 2005) και την ύπαρξη πολλών αντιδράσεων που επιφέρουν άγνωστα μέχρι στιγμής προϊόντα με μοναδικές ιδιότητες. Η στοιχειακή αντίδραση είναι μία απλή αντίδραση σύνθεσης υλικών καθώς περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μεταξύ μόνο στοιχείων. Ένας από τους βασικούς στόχους της έρευνας της σύνθεσης καύσης είναι να ληφθεί μία πληρέστερη κατανόηση του μηχανισμού της ελεγχόμενης αντίδρασης προκειμένου να εφαρμοστεί για την παραγωγή προηγμένων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες. Δεδομένου ότι το στοιχειακό σύστημα αντιδράσεων είναι το πιο κατανοητό, η αρχική μοντελοποίηση των αντιδράσεων SHS διεξήχθη χρησιμοποιώντας το κατά προσέγγιση. Για το λόγο αυτό, έρευνες SHS έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς για την άμεση σύνθεση των διαφόρων πυρίμαχων ενώσεων από τα

στοιχεία τους. Παραδείγματα αυτών των συστημάτων αντίδρασης περιλαμβάνουν (John J. Moore, H. J. Feng 1995)



Κατά τις στοιχειακές αντιδράσεις και κυρίως σε αντιδράσεις μετάλλου-μέταλλου, η εξώθερμη θερμότητα εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των υλικών. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα παράγουν σχετικά χαμηλή θερμότητα. Έτσι μερικές φορές χρειάζονται συμπληρωματική θερμότητα, όπως προθέρμανση, για την σταθεροποίηση της καύσης, όπως συμβαίνει και στο σύστημα Ni-Al (Tomohiro Akiyama, Hiromichi Isogai, Jun-Tohiro Yagi, 1988).

Η σύνθεση καύσης έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως τη δυνατότητα της δημιουργίας υλικών για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, όπως είναι οι ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl, Ni₃Al, τα διαφασικά κράματα NiAl + Ni₃Al, με μία ταχεία διαδικασία σύνθεσης.

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

- Σύνθεση με SHS ακολουθούμενη από έντονη άλεση
- SHS και μηχανική ενεργοποίηση
- Σύνθεση με SHS και στη συνέχεια χημική διασπορά
- SHS με πρόσθετα
- Σύνθεση με καύση άνθρακα (carbon combustion synthesis) (Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan, 2008)

1.2.2.2.Σύνθεση με καύση διαλύματος (Solution Combustion Synthesis, SCS)

Η SCS είναι μία πολύπλευρη, απλή και γρήγορη διεργασία, η οποία επιτρέπει την αποτελεσματική σύνθεση μίας πληθώρας νανοϋλικών. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει μία αυτοσυντηρούμενη αντίδραση σε ένα ομογενές διάλυμα διαφορετικών οξειδωτικών (π.χ. νιτρικά μέταλλα) και καύσιμη ύλη (π.χ. ουρία, γλυκίνη, υδραζίδια). Ανάλογα με το είδος των προδρόμων όπως και των συνθηκών που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία οργάνωσης, η SCS μπορεί να λάβει χώρα ως ογκική ή «στρώμα σε στρώμα» προωθούμενη καύση. Η διεργασία αυτή όχι μόνο αποδίδει νανομεγέθους οξείδια, αλλά κι επιτρέπει την ομογενή ένταξη πολύ μικρών ποσοτήτων ιόντων από σπάνιες γαίες στο πλέγμα του κρυστάλλου σε ένα μόνο βήμα. Οι τελευταίες εξελίξεις στην τεχνική SCS συζητούνται με βάση την εφαρμογή τους στα υλικά (Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan, 2008).

Πολλές δημοσιεύσεις εστιάζονται στην παραγωγή μέσω SCS υλικών με χρήση σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) (B. Liu 2008) (S. Saha 2006) (H. Mohebbi 2008,) (R. Nair 2008,) και κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFC) (A. Lan 2007) (C. Agrafiotis 2005) όπως επίσης εφαρμογές στην ανάπτυξη υπερ-πυκνωτών (M. Jayalakshmi 2008), μπαταριών (Y. X. Wen 2008) και φωτοευαίσθητων ηλιακών κυττάρων με χρωστική ουσία (171C. M. Wang 2007).

Επίσης πολλά υλικά με βάση τον φώσφορο έχουν παραχθεί με την ίδια μέθοδο τα οποία χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές όπως στον εντοπισμό ιοντίζουσας ακτινοβολίας (R. E. Muenchausen n.d.), στις λάμπες φθορισμού, τον έγχρωμο φωτισμό, και πολλές άλλες οπτικό-ηλεκτρονικές συσκευές (X. M. Lou 2008,).

Τα περισσότερα από τα δυαδικά, τριμερή ή ακόμα πιο περίπλοκα οξείδια έχουν παραχθεί με την SCS. Ενθαρρυντικά, αναφέρεται ότι πολλά φωσφορικά μπορούν να ληφθούν με την SCS ακολουθούμενη από μία θερμική κατεργασία, παρουσία επιπρόσθετης $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ή $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. (Tas 2000) (S. Gallini, J. R. Jurado, and M. T. Colomer 2005) (M.T.Colomer, S.Gallini, J.R.Jurado 2007) (IM Nagpure, KN Shinde, Vinay Kumar, OM Ntwaeaborwa, SJ Dhoble, HC Swart 2010) (Bote Zhao,Xing Yu,Rui Cai,Ran Ran,Huanting Wangb, Zongping Shao 2012). Οι ενώσεις $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ (M. Pardha Saradhi,U. V. Varadaraju 2006) και $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (Mohammed Dahbi,Sigita Urbonaite, Torbjörn Gustafsson 2012) παρασκευάζονται επίσης με την SCS και μια επακόλουθη θερμική επεξεργασία, στην οποία το SiO_2 χρησιμεύει ως πηγή πυριτίας. Οι Wang et al. παρασκεύασαν συνθετοποιημένο $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ με πρόσμιξη χαλκού με SCS και επακόλουθη θερμική επεξεργασία, χρησιμοποιώντας H_3BO_3 ως πηγή βορίου (Deyin

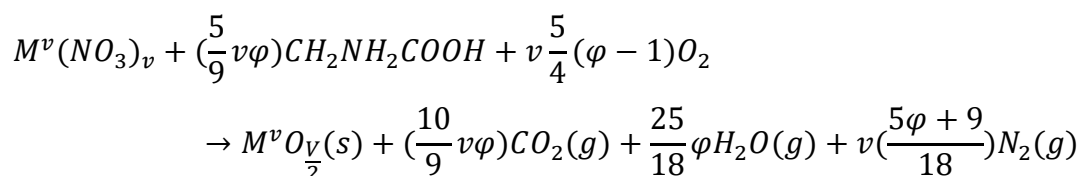
Wang, Brandon A. Doull, Luiz C. Oliveira, Eduardo G. Yukihiro 2013) Πρόσφατα, τα σουλφίδια μετάλλων, τα καθαρά μέταλλα και τα κράματα έχουν συντεθεί μέσω της SCS με κατάλληλη επιλογή καυσίμων, με την αλλαγή του λόγου καυσίμου προς οξειδωτικό και ελέγχοντας την ατμόσφαιρα της αντίδρασης (Wei Wena, Jin-Ming Wu 2014)

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται κάποια από τα νανοϋλικά που παράχθηκαν με την μέθοδο SCS καθώς και το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε.

Υλικό	Καύσιμο
LaMnO ₃	Ουρία + NH ₄ NO ₃
NiO-MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	Ουρία
Co ₃ O ₄ / γ-Al ₂ O ₃	Ουρία, κιτρικό οξύ, γλυκίνη ή γλυκερίνη
LaFeO ₃ και LaMnO ₃	Γλυκίνη ή αιθυλενογλυκόλη
LaMnO ₃ -MeO (Me=Mg, Ce, Zn, Zr)	Γλυκίνη, αλανίνη ή γλυκερόλη
CoCr ₂ O ₄ , CuCo ₂ O ₄ και σπινέλλιο/CeO ₂ (ή ZrO ₂)	Γλυκίνη ή γλυκερόλη
CuO-ZnO-ZrO ₂	Γλυκίνη ή ουρία
(La, Sr, Ce, Ba) (Ce, Fe, Y)O _{3-λ}	Κιτρικό οξύ
5mol.% Mn/CeO ₂	Ουρία, γλυκίνη ή πολυαιθυλενογλυκόλη

Πίνακας 1.2 Διάφορα SCS υλικά κι οι χρησιμοποιούμενες καύσιμες ύλες (Sergio L.González-Cortés, Freddy E.Imbert 2013)

Η αντίδραση καύσεως στοιχειομετρικής ισορροπίας (π.χ. χρησιμοποιώντας νιτρικό μέταλλο ως οξειδωτικό και γλυκίνη ως καύσιμο) μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη ευρέως αποδεκτή αντίδραση:



Αντίδραση 1.1

όπου Mv είναι v-σθενές μέταλλο και φ είναι ο λόγος καυσίμου/οξειδωτή. Το φ = 1 υποδηλώνει ότι το αρχικό μείγμα δεν απαιτεί ατμοσφαιρικό οξυγόνο για πλήρη οξείδωση του καυσίμου,

ενώ $\phi > 1$ σημαίνει πλούσιες σε καύσιμη ύλη συνθήκες (Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan, 2008)

Υπάρχουν ορισμένα χαρακτηριστικά της SCS που συμβάλλουν στις μοναδικές ιδιότητες των παραχθέντων προϊόντων. Πρώτα απ' όλα, η αρχική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υδατική φάση επιτρέποντας την ανάμιξη των αντιδραστηρίων σε μοριακό επίπεδο, επιτρέποντας έτσι τον σχηματισμό της επιθυμητής σύνθεσης στην νανοκλίμακα. Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης συμβάλλει στην υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητα των παραγόμενων κόνεων. Αυτό το χαρακτηριστικό διαδραματίζει βασικό ρόλο στην παράκαμψη της πυροσυσσωμάτωσης των προϊόντων σε υψηλή θερμοκρασία που είναι ένα επιπλέον βήμα και ακολουθεί συνήθως τις συμβατικές προσεγγίσεις για να επιτευχθεί η επιθυμητή σύνθεση φάσης. Τέλος, η σύντομη διάρκεια της διαδικασίας και η παραγωγή πολλών αέριων προϊόντων κατά τη διάρκεια της SCS αναστέλλουν την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων ωφελώντας τη σύνθεση κόνεων νανο-μεγέθους με υψηλή ειδική επιφάνεια (A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, 2007) (K. Deshpande, A.S. Mukasyan, A. Varma 2004)

Όταν το δείγμα θερμαίνεται ομοιόμορφα, υπάρχουν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που βασίζονται στον τρόπο έναρξης της διαδικασίας καύσης:

- **Ανεξέλεγκτη θερμική επεξεργασία (μη ελεγχόμενη SCS):** Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται ταχέως μέχρι τη θερμοκρασία καύσης, η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία ανάφλεξης του μείγματος οξειδοαναγωγής. Αυτό προκαλεί βίαιη χημική αντίδραση λόγω του σχηματισμού μεγάλης ποσότητας αερίων σε πολύ σύντομο χρόνο αντίδρασης (συνήθως λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα). Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την παρασκευή όχι μόνο κόνεων νανοκρυσταλλικών μεταλλικών οξειδίων και οξειδίων μεικτών μετάλλων, αλλά και καταλυτών υποστηριζόμενων και μη. (K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, S. T. Aruna 2008) (A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia 2009) (J. E. Tasca, C. E. Quincoces, A. Lavat, A. M. Alvarez, M. G. González 2011) (G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Ioannides 2009)
- **Ελεγχόμενη θερμική επεξεργασία (ελεγχόμενη SCS):** Σε αυτό το τρόπο σύνθεσης η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται σταδιακά με σχετικά χαμηλή ταχύτητα

θέρμανσης ($1-25^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) μέχρι την θερμοκρασία ανάφλεξης του μείγματος οξειδοαναγωγής ή ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε αυτόν τον τρόπο, τα καύσιμα και οι πρόδρομοι μετάλλων υποβάλλονται σε τήξη, αφυδάτωση και τελικά αποσύνθεση μέσω ενός συνόλου παράλληλων ή/και αλυσιδωτών αντιδράσεων. Αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την παρασκευή των υποστηριζόμενων καταλυτών, καθώς μπορεί να μειώσει σημαντικά τον σχηματισμό λεπτών σωματιδίων κατά την αντίδραση καύσης λόγω των ρυθμιζόμενων εξώθερμων φαινομένων. Παρουσία ενός υποστρώματος στο διάλυμα σε συνδυασμό με βραδεία θέρμανση οδηγεί σε ελεγχόμενη SCS, καθώς ο τρόπος θέρμανσης αλλάζει σε ήπιο και οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην αδρανή επιφάνεια του υποστρώματος με ανταλλαγή θερμότητας. Επιπλέον, οι συνθήκες αυτές εξαλείφουν την πιθανότητα εκρηκτικού τύπου καύσης. (P.Dinka, A.S.Mukasyan 2005) (Sergio L.González-Cortés, Freddy E.Imbert 2013)

1.2.2.2.1. Επίδραση του καυσίμου και του λόγου καυσίμου / οξειδωτικού στην SCS

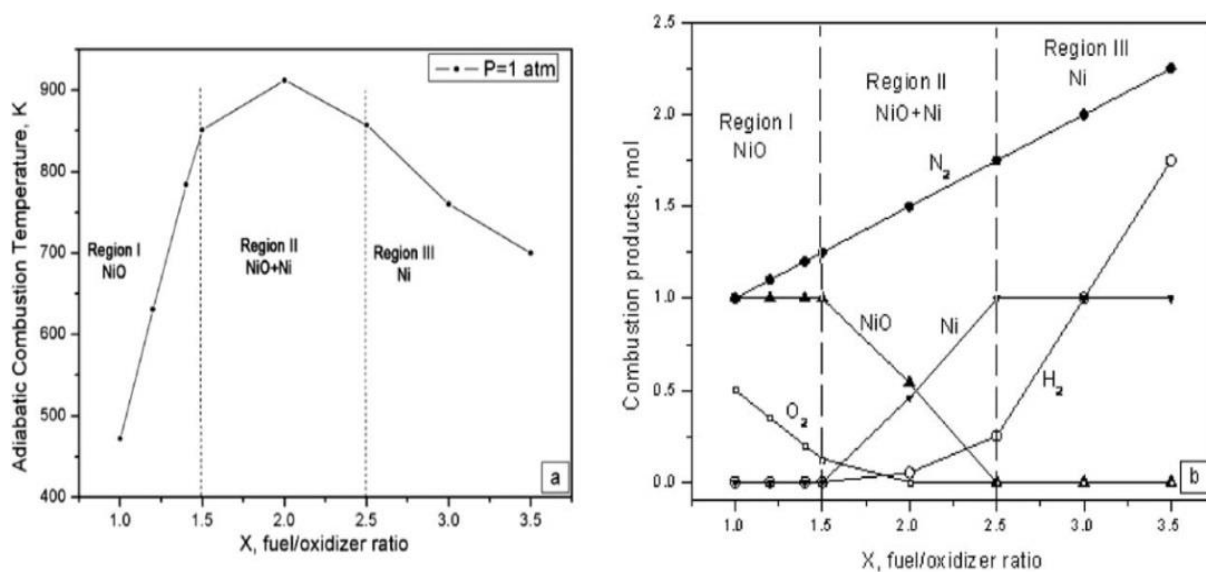
Η δομή καθώς και οι επιφανειακές ιδιότητες του τελικού προϊόντος SCS επηρεάζονται όχι μόνο από τη φύση ή τον τύπο καυσίμου αλλά και από τον λόγο καυσίμου προς οξειδωτικό. Σύμφωνα με τους Patil *et al.*, η καύση μπορεί να πραγματοποιηθεί με την ύπαρξη ή μη φλόγας. Οι αντιδράσεις με φλόγα μπορούν να αιτιολογηθούν από το σχηματισμό αερίων προϊόντων όπως τα οξείδια του αζώτου, το NH_3 , το CO , το CO_2 κλπ. Η φύση του οργανικού καυσίμου φαίνεται να είναι συγκεκριμένη για το μέταλλο που χρησιμοποιείται για την SCS ή/και τον τύπο του σχηματιζόμενου μικτού μεταλλικού οξειδίου. Η οργανική ουσία που χρησιμοποιείται ως καύσιμο για νανοϋλικά που έχουν συντεθεί με SCS πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Διαλυτό σε νερό. Ωστόσο, κάποιος οργανικός διαλύτης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της διαλυτότητας του καυσίμου.
- Να ενεργεί ως μέσον διασποράς μετάλλων που σε ορισμένες περιπτώσεις διευκολύνει το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ καυσίμων και μεταλλικών ειδών.
- Το σημείο τήξης πρέπει να είναι κάτω από 250°C και η θερμοκρασία ανάφλεξης να είναι κάτω από τους 500°C .
- Να είναι πλήρως αποσυντιθέμενο. Κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης του καυσίμου σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες αερίων που μπορούν να βελτιώσουν τις

μορφολογικές ιδιότητες των προϊόντων. (Sergio L.González-Cortés, Freddy E.Imbert 2013)

Η ουρία και η γλυκίνη είναι γνωστό ότι είναι από τα πιο δημοφιλή καύσιμα για τη σύνθεση εξαιρετικά ομοιόμορφων κεραμικών σκονών οξειδίου. Περαιτέρω, διερευνήθηκε η χρήση διαφόρων οργανικών ενώσεων ως αναγωγικών όπως αλανίνη, ασπαραγίνη, σερίνη, μεθυλοκυτταρίνη, οξικό αμμώνιο, κιτρικό αμμώνιο και τρυγικό αμμώνιο. Ακόμη, έχει διερευνηθεί η επιλογή της χρήσης συνδυασμού διαφορετικών καυσίμων όπως το κιτρικό και το ηλεκτρικό οξύ, το κιτρικό οξύ και η γλυκίνη, η ουρία, η μονοετιλοϊαμίνη και η αλανίνη, κλπ. Παρά το γεγονός ότι τα πολύπλοκα καύσιμα ευνοούν το σχηματισμό νανοσωματιδίων, απαιτείται μερικές φορές περαιτέρω επεξεργασία με πυρόλυση για να απομακρυνθούν τα οργανικά υπολείμματα. (Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan, 2008)

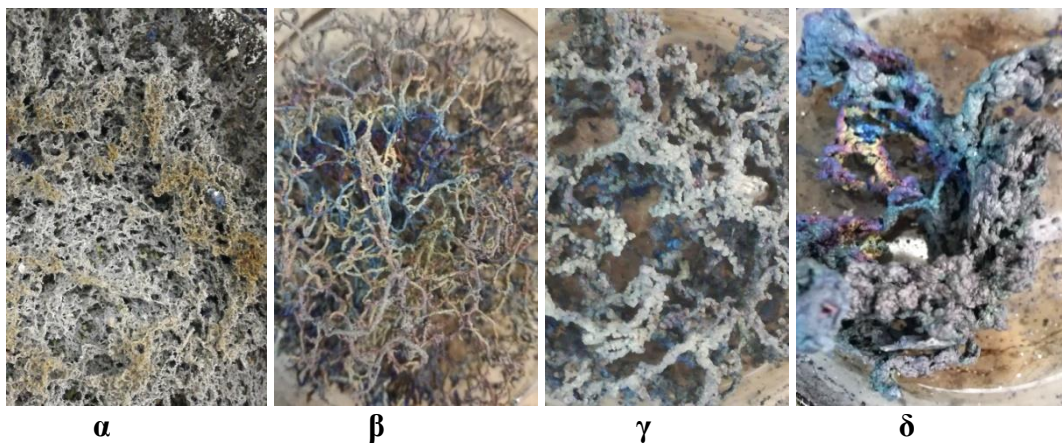
Ο Kumar και οι συνεργάτες του διερεύνησαν τις οδούς αντίδρασης της SCS χρησιμοποιώντας νιτρικό νικέλιο ως οξειδωτικό και γλυκίνη ως καύσιμο. Υποστήριξαν ότι η περίσσεια γλυκίνης (καύσιμο) παρέχει ατμόσφαιρα αναγωγής με υδρογόνο στο μέτωπο της αντίδρασης, οδηγώντας στον σχηματισμό καθαρού μετάλλου στη ζώνη μετά την καύση. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό καθαρών μετάλλων μέσω SCS στο σύστημα οξειδωτή-γλυκίνης είναι η ιδιότητα του οξειδωτικού μέσου (π.χ. νιτρικού μετάλλου) να αποσυντεθεί με τον σχηματισμό νιτρικού οξέως (HNO_3) που προκύπτει από την αποσύνθεση των νιτρικών. (A.Kumar,E.E.Wolf, A.S.Mukasyan 2011)



Σχήμα 1.1 Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του συστήματος HNO_3 : $x\text{-NH}_3$: $5.5\text{-H}_2\text{O}$: NiO : (a)αδιαβατική θερμοκρασία καύσης. (b) προϊόντα ισορροπίας. (A.Kumar,E.E.Wolf, A.S.Mukasyan 2011)

Ο ρόλος της αναλογίας καυσίμου/οξειδωτικού στην σύνθεση καύσης διαλύματος τιτανίας (TiO_2) και η επίδρασή του στην φωτοκατάλυση ερευνήθηκε πρόσφατα από τους S. Challagulla και S.Roy. Η νανο-τιτανία συντέθηκε με τη μέθοδο καύσης διαλύματος χρησιμοποιώντας γλυκίνη, ουρία και οξαλλοδιυδραζίδιο ως αναγωγικά μέσα. Ο λόγος οξειδωτικού/καυσίμου από πτωχό σε πλούσιο περιβάλλον διαδραμάτισε επίσης καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό της πολυμορφικό ποσοστό συγκέντρωσης στις συντιθέμενες κόνες TiO_2 . Ωστόσο, οι φασματοσκοπικές μελέτες δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των προϊόντων. Η παρουσία διαφόρων μορφών TiO_2 που προκύπτουν από τη διαφορά των καυσίμων κατά τη διάρκεια της καύσης, ελέγχει τη φωτοκαταλυτική δράση των καταλυτών προς την αποικοδόμηση του κυανού του μεθυλενίου και την παραγωγή υδρογόνου. (Swarna Challagulla, Sounak Roy 2017)

Η δομή, η σύνθεση και η επιφάνεια και προϊόντων της SCS βρέθηκε να επηρεάζονται από τη συγκέντρωση γλυκίνης στο αρχικό διάλυμα. Οι Xanthopoulou *et al.* παρασκεύασαν τέσσερις τύπους δειγμάτων με διάφορες ποσότητες νιτρικού νικελίου και γλυκίνης, προκειμένου να επιτευχθεί ο γραμμομοριακός λόγος $\varphi = 2,78, 2,08, 1,74$ και $1,4$ για την παραγωγή νανοϋλικών Ni-NiO, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής αποκάλυψαν ένα τρισδιάστατο δίκτυο δενδριτών ιεραρχικής δομής με βάση νανο-δομημένα οξείδια μετάλλων και μέταλλα που συντίθενται κατά τη διάρκεια της SCS. (G. Xanthopoulou, O. Thoda, S. Roslyakov, A. Steinman, E. Levashov, D. Kovalev, G. Vekinis, A. Sytschev, A. Chroneos, 2017)



Εικόνα 1.3 Επίδραση της μοριακής αναλογίας φ (γλυκίνης / νιτρικού) στη δομή του προϊόντος SCS: α) $\varphi = 1,4$ β) $\varphi = 1,74$ γ) $\varphi = 2,08$ δ) $\varphi = 2,78$. (G. Xanthopoulou, O. Thoda, S. Roslyakov, A. Steinman, E. Levashov, D. Kovalev, G. Vekinis, A. Sytschev, A. Chroneos, 2017)

1.2.2.2.2. Επίδραση του αρχικού διαλύματος

Η σχετική ποσότητα νερού στο αρχικό διάλυμα της SCS θεωρείται γενικά ότι έχει μικρή σημασία για το τελικό προϊόν. Ωστόσο, οι Xanthoroulou et al διαπίστωσαν για πρώτη φορά ότι η αρχική συγκέντρωση νιτρικών στο υδατικό διάλυμα επηρεάζει τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των νανοϋλικών με βάση το νικέλιο, συμπεριλαμβανομένης της τελικής τους σύνθεσης, του μεγέθους των κρυσταλλιτών και των παραμέτρων του κρυσταλλικού πλέγματος, τη κατανομή του μεγέθους των πόρων και την επιφάνεια. Η δομή και οι ιδιότητες των υδριτών στο αρχικό υδατικό διάλυμα με διαφορετικές συγκεντρώσεις εξαρτώνται από την υποκατάσταση ιόντων και τη μέθοδο σχηματισμού των υδριτών και άλλων συμπλοκών ιόντων, με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη επίδραση της ποσότητας νερού στην δομή του τελικού προϊόντος. Ο μηχανισμός για το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται να είναι η καθυστερημένη αποσύνθεση των συμπλόκων που σχηματίζονται κατά τα πρώτα στάδια προθέρμανσης της SCS μεταξύ των νιτρικών, του καυσίμου και του νερού. Αυτή η εργασία έδειξε ότι οι ενώσεις, όπως οι ένυδρες μορφές που σχηματίζονται σε διάλυμα, φαίνεται να παραμένουν ακόμη και αφού όλο το νερό εξατμιστεί και επηρεάσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων που σχηματίζονται κατά τα μεταγενέστερα στάδια. Αυτό το "φαινόμενο μνήμης" διατηρείται ακόμη και κατά τα τελευταία στάδια της σύντηξης και μπορεί να εξηγήσει πολλές από τις δυσκολίες που αναφέρθηκαν στα επαναλαμβανόμενα αποτελέσματα σύνθεσης, αφού η επίδραση του αρχικού υδατικού διαλύματος γενικά δεν λαμβάνεται υπόψη κατά την ανάλυση της διαδικασίας σύνθεσης.

1.2.2.2.3. Παραγωγή μεταλλικών νανοϋλικών με SCS

Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να παραχθεί ένα ευρύ φάσμα χρήσιμων οξειδίων με διαφορετικές μηχανικές ηλεκτρικές, μαγνητικές οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες (K. C. Patil 2002). Επίσης φερίτες περοβσκίτες σπινέλλια φωσφίδια μέταλλα και κράμματα μετάλλων έχουν παραχθεί με την SCS. Οι ιδιότητες και η μικροδομή των υλικών είναι αποτέλεσμα της δυνατότητας μέσω του ελέγχου της SCS να διαμορφώνεται το επιθυμητό σχήμα και η επιθυμητή δομή στα νανοϋλικά που παράγονται.

Τα νανοϋλικά που συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον είναι τα μεταλλικά νανοϋλικά στην μοντέρνα φυσική και χημεία, επειδή βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς την ηλεκτρονική, οπτική, φωτοχημεία, την κατάλυση κλπ. Ο Podbolotov μελέτησε την επίδραση της φύσης του καυσίμου σε πούδρες χαλκού κάνοντας μία νέα προσέγγιση της μεθόδου κατέληξε στο συμπέρασμα πως αυτή είναι μία πολύ αποδοτική εναλλακτική μέθοδος.

Επιπρόσθετα αποδείχθηκε πως η προ-επεξεργασία του αρχικού μείγματος με μικροκύματα επιταχύνει την απομάκρυνση του νερού, την αποσύνθεση του καυσίμου, την πυρήνωση του χαλκού και της αναγωγής του κατά τη διάρκεια της καύσης λόγω του ότι μειώνεται η έκθεση του αντιδρώντος μίγματος στο μίγμα καυσαερίων. (K.B.Podbolotov 2017,)

Τα καύσιμα στην SCS λειτουργούν ως αναγωγικοί παράγοντες. Ως εκ τούτου, είναι δυνατόν να αναχθούν περαιτέρω τα οξειδία μετάλλων που παράγονται στην SCS από το παραμένον καύσιμο. Οι Rao et al. παρήγαγαν μεταλλικά κράματα Cu, Ni και CuNi με SCS χρησιμοποιώντας N-τριτοταγές βουτοξυ-καρβονυλοπιπεραζίνη ($C_9H_{18}N_2O_2$) ως καύσιμο. (G.R. Rao, B.G. Mishra, H.R. Sahu 2004) Αργότερα, οι Jung et al. συνέθεσαν σε ένα βήμα σωματίδια νικελίου - μέσω υποβοηθούμενης από μικροκύματα SCS - με πλούσια σε καύσιμο σύνθεση σε ατμόσφαιρα αέρα χωρίς περαιτέρω κατεργασία πυροσυσσωμάτωσης. (Choong-Hwan Jung, Sahil Jalota, Sarit B Bhaduri 2005) Οι Erri et al. επέλεξαν μια κατάλληλη αναλογία καυσίμου / οξειδωτή για να ελέγξουν την ταχύτητα καύσης και έτσι παράχθηκε αφρός νικελίου ως τελικό προϊόν της SCS. Η πλούσια σε καύσιμο αναλογία χρησιμοποιήθηκε για να παράσχει μια αναγωγική ατμόσφαιρα με σκοπό το σχηματισμό νικελίου (Peter Erri, Jose Nader, Arvid Varma 2008)

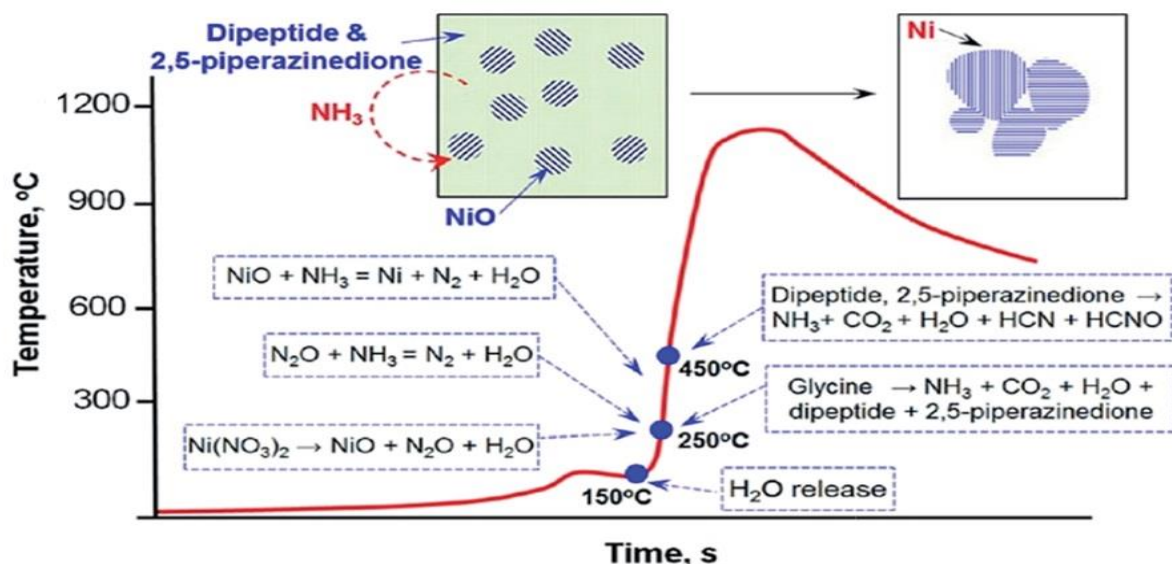
Οι Jiang et al. χρησιμοποίησαν επίσης την SCS για την παρασκευή διαφόρων νανοσωματιδίων μετάλλου και κράματος Ni, Co, Cu, Ag, Bi, $Ni^{0.5}Co_{0.5}$ σε αδρανή ατμόσφαιρα. Τα αέρια H_2 , H_2O , CH_4 , NO, CO_2 , NH_3 και NO_2 ανιχνεύθηκαν κοντά τη θερμοκρασία καύσης. Μεταξύ αυτών, τα H_2 και CH_4 παρέχουν την δυνατότητα αναγωγής με στόχο τη λήψη μετάλλων από τα αντίστοιχα οξειδία μετάλλων. Η κατάλληλη αναλογία καυσίμου / οξειδωτικού είναι κρίσιμη για τη σύνθεση μετάλλων από την SCS. Μία χαμηλή αναλογία καυσίμου / οξειδωτικού περιορίζει την αντίδραση αναγωγής. Ωστόσο, όταν ο λόγος είναι πολύ υψηλός, μειώνεται η θερμοκρασία καύσης, η οποία αναστέλλει επίσης την αναγωγή των μεταλλικών οξειδίων (Jiang Y, Yang S, Hua Z, Huang H. 2009)

Η ομάδα του Mukasyan διερεύνησε τις οδούς αντίδρασης μεταλλικών νανοσωματιδίων στην SCS τόσο σε πειράματα όσο και σε θερμοδυναμική ανάλυση, λαμβάνοντας νικέλιο (A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan 2010) και χαλκό (A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan 2010) αντίστοιχα. Ο σχηματισμός οξειδίου του νικελίου πραγματοποιήθηκε στο αρχικό στάδιο (στο μέτωπο της αντίδρασης), ακολουθούμενο από μια αναγωγή σε νικέλιο στη ζώνη μετά την καύση. Το αναγωγικό περιβάλλον επιτεύχθηκε σε πλούσιες σε καύσιμα συνθήκες. (A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan 2010). Παρόμοιες οδοί αντίδρασης παρατηρήθηκαν επίσης σε ένα

σύστημα νιτρικού χαλκού - γλυκίνης (A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan 2010). Πρόσφατα, χρησιμοποίησαν επιπλέον αρκετές in situ τεχνικές και ηλεκτρονική μικροσκοπία για να μελετήσουν τον μηχανισμό της αντίδρασης καύσης ενός συστήματος νιτρικού νικελίου - γλυκίνης. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι τα οξειδία μετάλλων σχηματίστηκαν στο αρχικό στάδιο από την αποσύνθεση του νιτρικού μετάλλου, τα οποία κατόπιν ανάχθηκαν στα αντίστοιχα μέταλλα από τα αναγωγικά αέρια που απελευθερώθηκαν στη διαδικασία καύσης, σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμα (Khachatur V. Manukyan, Allison Cross, Sergey Roslyakov, Sergei Rouvimov, Alexander S. Rogachev, Eduardo E. Wolf, and Alexander S. Mukasyan 2013)

Στο σύστημα νιτρικού νικελίου-γλυκίνης, η πηγή ενέργειας για αυτοσυντηρούμενη αντίδραση ήταν η εξώθερμη αντίδραση μεταξύ των HNO_3 και NH_3 από την αποσύνθεση του νιτρικού νικελίου και της γλυκίνης. Η περίσσεια αερίου NH_3 που παράγεται σε πλούσιες σε καύσιμα συνθήκες ανάγει το οξείδιο του νικελίου νικέλιο στο μέτωπο της αντίδρασης. Ο μηχανισμός της σύνθεσης με καύση του Ni σε σύστημα νιτρικού νικελίου-γλυκίνης συνοψίζεται στο

Σχήμα 1.2 Δεν είναι ευνοϊκό να ληφθεί μεταλλικός σίδηρος στο σύστημα νιτρικού σιδήρου-γλυκίνης επειδή το οξείδιο του σιδήρου (II) δεν μπορεί να αναχθεί σε σίδηρο με NH_3 (ή H_2) ακόμα και στους 1500°C , όπως φάνηκε από έναν θερμοδυναμικό υπολογισμό. (Khachatur V. Manukyan, Allison Cross, Sergey Roslyakov, Sergei Rouvimov, Alexander S. Rogachev, Eduardo E. Wolf, and Alexander S. Mukasyan 2013)



Σχήμα 1.2 Μία σχηματική απεικόνιση που δείχνει τον μηχανισμό της μορφής Ni-κατά τη διάρκεια αυτοσυντηρούμενων αντιδράσεων καύσης των πηκτών νιτρικού νικελίου-γλυκίνης

Ο καθαρός σίδηρος παρασκευάστηκε πρόσφατα με καύση ενός συστήματος νιτρικού σιδήρου - κιτρικού οξέος σε ατμόσφαιρα αζώτου, χρησιμοποιώντας το μίγμα αιθανόλης και απιονισμένου νερού ως διαλύτη. Είναι αξιοσημείωτο ότι το Fe_3C ελήφθη επίσης με την περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του κιτρικού οξέος (καύσιμο). (Hua Z, Deng Y, Li K, Yang S. 2012) Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η πιο ολοκληρωμένη αναγωγή των κραμάτων $Ni_{1-x}Co_x$ μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων αιθανόλης, γεγονός που βελτιώνει την μαγνήτιση κορεσμού.⁷⁶ Το πρόσθετο μιας κατάλληλης ποσότητας αιθανόλης υποτίθεται ότι αυξάνει την ικανότητα μείωσης του διαλύματος - διαδικασία καύσης με πήκτωμα (Hua Z, Deng Y, Li K, Yang S. 2012) (Zhenghe Hua, Zongwei Cao, Yu Deng, Yuwen Jiang, Shaoguang Yang 2011) Τα μέταλλα και τα κράματα που λαμβάνονται με την SCS, συμπεριλαμβανομένων των κραμάτων Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Bi, Ni-Co, κράματα Ni-Cu και κράματα Ni-Cu-Fe συνοψίζονται στον

Μέταλλα/κράματα μετάλλων	Καύσιμο	Αναλογία καυσίμου/οξειδωτικού	Ατμόσφαιρα	Διάλυμα
Ni, Cu, Ni-Cu	N-τεταρτοταγής βουτοξυ-καρβονυλική πιπεραζίνη	1	Αέρας	Νερό
Ni	Γλυκίνη	2.44	Αέρας	Νερό
Ni, Cu, Co, Ni-Cu, Ni-Co	Γλυκίνη	1.4 (Ni), 2.8 (Cu) and 1.7 (Ni _{0.9} Cu _{0.1})	Αέρας	Νερό
Co, Ni, Cu, Ag, Bi, Ni-Co	Κιτρικό οξύ	0.8-1.2 for Ni	Άζωτο	Νερό
Ni	Γλυκίνη	1.4	Αέρας	Νερό
Cu, Cu-Ni	Γλυκίνη	3.3 (Cu) and 1.9 (Cu-Ni)	Αέρας	Νερό
Fe	Κιτρικό οξύ	1.25	Άζωτο	Νερό+αιθανόλη
Ni-Co	Κιτρικό οξύ	1	Άζωτο	Νερό+αιθανόλη
Cu, Ag, Ni	Γλυκίνη	2.0 for Ni	Αέρας	Νερό
Ni-Cu-Fe	Γλυκίνη	1.9	Αέρας	Νερό

Πίνακας 1.3 Διάφορα μέταλλα και κράματα που παράχθηκαν με SCS (Wei Wena, Jin-Ming Wu 2014)

Η σύνθεση με καύση διαλύματος έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή οξειδίου του χαλκού, καθαρού χαλκού και κραμάτων νικελίου χαλκού. Πούδρες κραμμάτων χαλκού-νικελίου έχουν παραχθεί απευθείας από διαλύματα νιτρικών μετάλλων μέσω καύσης διαλύματος. Η ανάλυση XRD έδειξε ότι τα άτομα χαλκού και νικελίου έχουν αναμειχθεί τέλεια. Στις πούδρες νικελίου αλλουμινίου που παράχθηκαν με καύση το κράμμα εντοπίστηκε στη μορφή κοίλης σφαίρας η

οποία αποτελούνταν από σωματίδια νανο-μεγέθους ή σωματίδια τα οποία είχαν συσσωματωθεί ελαφρώς. (Bhaduri 2003) .

Η περιεκτικότητα του καυσίμου στο αρχικό μίγμα είναι πολύ κρίσιμος παράγοντας ο οποίος καθορίζει την παραγωγή οξειδίου του χαλκού και των μεταλλικών σωματιδίων. Μεταβάλλοντας το καύσιμο στην αρχική σύσταση του μίγματος έχει παρατηρηθεί πως η αντίδραση οδηγείται στο να παραχθεί χαλκός αναμειγμένος με οξείδιά του στα προϊόντα. Σε μικρές αναλογίες καυσίμου/οξειδωτικού σχηματίζεται και μία φάση νιτρικού υδροξειδίου του χαλκού στο προϊόν. Επίσης έχει αναφερθεί η σύνθεση νικελίου, καθαρού χαλκού και κράματος χαλκού νικελίου με τη χρήση (ν-τεταρτοταγήςβουτοξυκαρβονυλιπεδιρίνη $C_{11}H_{22}N_2O_2$) (G.R. Rao, B.G. Mishra, H.R. Sahu 2004)

Επίσης NiTi με ιδανικά χαρακτηριστικά πορώδους και υψηλή αντοχή για χρήση σε εμφυτεύματα σκληρού ιστού έχει παραχθεί με σύνθεση καύσης SHS. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν πως η θερμοκρασία καύσης του συστήματος Ni+Ti χρησιμοποιώντας μια τεχνική βελτιωμένης ανάφλεξης μπορούσε να φτάσει ως τους 1310 °C από μία θερμοκρασία προθέρμανσης της τάξης των 350 °C. Τα επιθυμητά προϊόντα, το κυβικό B2, κράμα NiTi και ορθορομβικό B19 κράμα NiTi, είναι οι κυρίαρχες φάσεις που παραλαμβάνονται από την αντίδραση. Επιπλέον κατά τη διεργασία παράχθηκαν επίσης άλλες δευτερεύουσες φάσεις όπως Ti_2Ni και Ni_4Ti_3 . Η εμφάνιση του Ti_2Ni γίνεται σε διακριτές αποθέσεις στα όρια του κόκκου NiTi. Η ποσότητα του μετασταθούς Ni_4Ti_3 μειώθηκε αρκετά μετά τη θερμική επεξεργασία, ενώ το ανεπιθύμητο Ti_2Ni που σχηματίστηκε κατά τη διεργασία δεν μπορεί να εξαλειφθεί με επεξεργασία στο αρχικό μίγμα. (C.LChu 2004)

Τέλος καταλυτικά ενεργές νανοδομές οι οποίες περιέχουν νικέλιο, οξείδιο του νικελίου και κράματα νικελίου αλουμινίου έχουν παρασκευαστεί με σύνθεση καύσης διαλύματος. (O. Thoda 2018)

1.2.3. Τεχνικές χαρακτηρισμού νανοϋλικών

Υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι στον προσδιορισμό του μεγέθους, της κατανομής, της μορφολογίας και της σύνθεσης των σωματιδίων. Οι άμεσες και οι έμμεσες. Οι άμεσες μέθοδοι εντοπίζουν τα σωματίδια και κάνουν πραγματικές μετρήσεις στις διαστάσεις τους ενώ οι έμμεσες καθορίζουν την σχέση μεταξύ κάποιας «συμπεριφοράς» του δείγματος σε συνάρτηση με το μέγεθος του.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούν οι σημαντικότερες τεχνικές χαρακτηρισμού νανοϋλικών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία θα αναλυθούν εκτενώς στη μεθοδολογία.

1.2.3.1. Περίθλαση ακτίνων X

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη έμμεση μέθοδος χαρακτηρισμού νανοϋλικών. Με αυτή τη τεχνική μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος του κρυστάλλου, η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων και η κρυσταλλική δομή των υλικών. Παρουσιάζεται εκτενώς στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας η οργανολογία και οι αρχές λειτουργίας της μεθόδου.

1.2.3.2. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman μετρά τη ανελαστική σκέδαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα δείγμα. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο φαινόμενο κατά το οποίο όταν ένα υλικό ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία, η ανακλώμενη ακτινοβολία σκεδάζεται σε διάφορες κατευθύνσεις και περιέχει νέες φασματικές περιοχές.

Σε ένα φάσμα σκέδασης Raman διακρίνονται: η ζώνη ελαστικής σκέδασης και οι πλευρικές ζώνες μικρότερης έντασης οι οποίες εμφανίζονται σε συχνότητες υψηλότερες και χαμηλότερες από την συχνότητα διέγερσης. Οι πλευρικές ζώνες σε χαμηλότερες συχνότητες σκέδασης έχουν μεγαλύτερη ένταση από αυτές στις υψηλότερες συχνότητες και ονομάζονται ζώνες anti-stokes ενώ αυτές στις υψηλότερες συχνότητες, stokes. Εμφανίζονται σε δυάδες με ίσες αποστάσεις από την συχνότητα που διεγείρεται το δείγμα. Οι πλευρικές ζώνες μπορεί να οφείλονται σε μονοσωματιδιακές ή από συλλογικές κινήσεις όπως ταλαντώσεις πλάσματος και πλεγματικές ταλαντώσεις.

Το αποτέλεσμα είναι η λήψη φασμάτων που περιέχουν τις πληροφορίες για τα δονητικά επίπεδα του μορίου με κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του μορίου και επιτρέπουν την αναγνώρισή του.

1.2.3.3.Φασματοσκοπία Υπεριώδους/Ορατού (UV/Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιείται ευρέως για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ναουλικών. Βασίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας εξ αιτίας της διέγερσης των ηλεκτρονίων στο δείγμα.

Σύμφωνα με τον νόμο του Beer η απορρόφηση A μπορεί να προσδιοριστεί από τη διαπερατότητα I_0/I , τη συγκέντρωση του διαλύματος c , της οπτικής διαδρομής της κυψελίδας b και του συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας ϵ .

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

Εξίσωση 1.1

Η φασματοσκοπία UV/Vis είναι από τις πιο απλές και χρήσιμες μεθόδους για να εξεταστούν οι οπτικές ιδιότητες των ναουλικών. Σύμφωνα με την Εξίσωση 1.1 η απορρόφηση του διαλύματος είναι ανάλογη της οπτικής διαδρομής και της συγκέντρωσης. Έτσι με δεδομένο b καθορίζεται η συγκέντρωση του απορροφητή. Η ακτινοβολία πρώτα χωρίζεται και κατευθύνεται η μία στο προς ανάλυση δείγμα και η άλλη στο δείγμα αναφοράς. Έπειτα αυτές οι δύο συλλέγονται από τον αναλυτή και συγκρίνονται. Το αποτέλεσμα είναι ο λόγος I_0/I . Επίσης πρέπει να είναι γνωστό το πώς μεταβάλλεται η απορρόφηση με τη συγκέντρωση που καθορίζεται από καμπύλες βαθμονόμησης/αναφοράς

1.2.3.4.Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL)

Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας είναι ένα πολύ ευαίσθητο εργαλείο στη διερεύνηση των ηλεκτρονιακών καταστάσεων στο εύρος των ενεργειακών ζωνών των ημιαγωγών. Περιλαμβάνει την οπτική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, χρησιμοποιώντας φωτόνια υψηλότερης ενέργειας από το ενεργειακό χάσμα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανασυνδιάζονται απελευθερώνοντας ενέργεια με τη μορφή φωτός. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται είναι μεγαλύτερο από της προσπίπτουσας.

Με την PL μπορούν να χαρακτηριστούν τόσο οργανικά όσο και ανόργανα υλικά σχεδόν οποιοδήποτε μεγέθους, σε στερεή, υγρή ή και αέρια κατάσταση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί UV ή και ορατό φως. Οι ιδιότητες της εκπομπής ενός δείγματος χαρακτηρίζονται από το μήκος

κύματος εκπομπής, την ένταση, το εύρος της ζώνης της μέγιστης εκπομπής και την σταθερότητα εκπομπής.

Όσο μειώνεται το μέγεθος του ημιαγωγού αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα την εκπομπή μικρότερου μήκος κύματος. (Goyal 2018)

Η διεργασία της φωτοφωταύγειας χρησιμοποιεί μία σχετικά απλή διάταξη η οποία αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας και έναν μετρητή οπτικής ισχύος ή φασματομέτρο.

1.2.3.5.Φασματοσκοπία Υπέρυθρου

Η FT-IR χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην ανίχνευση λειτουργικών ομάδων σε καθαρές ενώσεις και μίγματα. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου συνδέεται με την ενέργεια δόνησης ατόμων ή ομάδες ατόμων του υλικού. Η πιθανότητα δύο ενώσεων να έχουν το ίδιο φάσμα είναι σχεδόν μηδενική. Επομένως ένα FT-IR φάσμα μπορούμε να το ονομάσουμε ως το αποτύπωμα ενός μορίου. Το φάσμα των νανοσωματιδίων διαφέρει από τα υπόλοιπα εξαιτίας της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας-όγκου που έχουν αυτά. Επίσης ο μεγάλος αριθμός των ατόμων που αποτελούν την επιφάνεια των νανοϋλικών μπορεί να επηρεάσουν τα δονητικά φάσματα και να παρουσιάσουν διακεκριμένα χαρακτηριστικά από αυτά των συμπαγών υλικών.

Όταν ένα δείγμα αλληλοεπιδρά με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, αυτό απορροφά την ενέργεια στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Αυτό αναγκάζει τα μόρια να διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Έτσι μέρος της ενέργειας της ακτινοβολίας απορροφάται με συνέπεια να ελαττώνεται η ανιχνεύσιμη έντασή της. Επίσης η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν έχει την απαιτούμενη ενέργεια για την διέγερση των ηλεκτρονίων.

Είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την ανίχνευση του σχήματος των υλικών μεγέθους νανοκλίμακας. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται, το πλάτος της κορυφής μειώνεται και αυξάνεται η ένταση. Η μείωση στο πλάτος των κορυφών καταδεικνύει αλλαγή στον μετασχηματισμό φάσης και αύξηση της κρυσταλλικότητας. Επίσης χρησιμοποιείται για να εξεταστεί η φύση των επιφανειακών προσροφητικών ουσιών στα νανοσωματίδια. (Goyal 2018)

Σε ένα φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης υπάρχει μία πηγή η οποία διαχωρίζεται και οδηγείται στο δείγμα και την αναφορά. Έπειτα οι δύο αυτές δέσμες συλλέγονται στο σύστημα εναλλαγής ακτινοβολίας δείγματος- αναφοράς, προς τα οπτικά συστήματα ευθυγράμμισης και συγκέντρωσης της ακτινοβολίας και έπειτα στο φράγμα τον ανιχνευτή και τον καταγραφέα.

1.2.3.6.Μέτρηση ειδικής επιφάνειας με μέθοδο BET

Η μέτρηση ειδικής επιφάνειας στην παρούσα εργασία έγινε με τη μέθοδο BET. Η μέθοδος και η οργανολογία παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας.

1.2.3.7.Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ανάλυση μέσω ακτίνων X (EDX) χρησιμοποιήθηκε για τον επιφανειακό προσδιορισμό των νανοϋλικών. Η βασική αρχή λειτουργίας είναι η ακτινοβολήση του δείγματος με δέσμη ηλεκτρονίων και η αλληλεπίδρασή τους με το υλικό. Με αυτή τη μέθοδο λήφθηκαν εικόνες από τα δείγματα καθώς επίσης έγινε ποιοτική ανάλυση μέσω EDX. Και αυτή η μέθοδος με την οργανολογία του μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης αναλύεται στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας.

1.2.3.8.Μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης TEM

Το TEM χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για να παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία τη σύνθεση και τη κρυσταλλικότητα του δείγματος. Οι εικόνες του TEM παράγονται με την εστίαση μιας δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα πολύ λεπτό δείγμα. Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα μερικά από τα ηλεκτρόνια το διαπερνούν ενώ άλλα σκεδάζονται. Η σκέδαση μπορεί να είναι ελαστική ή ανελαστική.

Ένας αντικειμενικός φακός μετά το δείγμα σχηματίζει την εικόνα περίθλασης του δείγματος που αποτελεί τον μετασχηματισμό Fourier των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του και παρέχονται πληροφορίες για τις αποστάσεις πλεγματικών επιπέδων και τη μορφή της κυψελίδας. Έπειτα η απεικόνιση του αντικειμένου προβάλλεται σε φθορίζουσα οθόνη για παρατήρηση ή φωτογράφιση.

1.2.3.9.Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας STM

Το STM είναι το πρώτο μικροσκόπιο με ακίδα που κατασκευάστηκε. Η κύρια ιδέα λειτουργίας των μικροσκοπίων με ακίδα είναι η αλληλεπίδρασή της με την επιφάνεια του δείγματος. Το φαινόμενο στο οποίο βασίζεται η λειτουργία του μικροσκοπίου σάρωσης με ακίδα είναι το φαινόμενο σήραγγας, σύμφωνα με το οποίο αν δύο άτομα πλησιάσουν τότε υπάρχει πιθανότητα να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα που χωρίζει τα δύο άτομα και να βρεθούν κοντά το ένα με το άλλο. Έτσι τα ηλεκτρόνια υπερνικούν αυτό το φράγμα μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας του υλικού και ανάλογα με την αλληλεπίδραση που υπάρχει μεταξύ της

επιφάνειας και της ακίδας καθορίζεται το ρεύμα σήραγγας. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται ή μειώνεται ανάλογα με το αν η ακίδα βρίσκεται σε λόφους ή κοιλάδες.

Ένας μηχανισμός καταγράφει το ρεύμα που ρέει στην ακίδα και ρυθμίζει έτσι το ύψος της ακίδας ώστε να διατηρείται σταθερό το ρεύμα σήραγγας. Υπάρχουν δύο τρόποι λειτουργίας του μικροσκοπίου. Σταθερού ύψους και σταθερού ρεύματος.

Σε κατάσταση σταθερού ύψους το άκρο μετακινείται σε οριζόντιο επίπεδο πάνω από το δείγμα και μετράται το επαγωγικό ρεύμα σήραγγας ανάλογα με την τοπογραφία και τις τοπικές επιφανειακές ιδιότητες του δείγματος, το οποίο αποτελεί και την εικόνα STM.

Σε κατάσταση σταθερού ρεύματος το ύψος της ακίδας ρυθμίζεται από συστήματα ανάδρασης ώστε να διατηρείται σταθερό το ρεύμα σήραγγας κατά τη διάρκεια της σάρωσης και η μεταβολή του ύψους της ακίδας αποτελεί την εικόνα STM

Η κίνηση της ακίδας γίνεται από πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους οι οποίοι συμπιέζονται ή εκτείνονται όταν μία διαφορά δυναμικού αναπτύσσεται στα άκρα τους.

Προς το παρόν η ανάλυση του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας φτάνει το μισό άγκστρομ κάθετα και αρκετά κάτω από τα δύο άγκστρομ πλευρικά. Η εφαρμογή της μεθόδου περιορίζεται σε αγωγιμα δείγματα. Το STM επιτρέπει την απεικόνιση ατομικών δομών απευθείας σε πραγματικό χώρο συμπεριλαμβανομένων των ανωμαλιών στο ατομικό επίπεδο.

1.2.3.10.Μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης λειτουργεί μετρώντας τις ελκυστικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ της ακίδας μεγέθους της τάξης νανόμετρων και του δείγματος. Οι δυνάμεις αυτές ποικίλουν ανάλογα με την απόσταση της ακίδας και του δείγματος και προκαλούν την εκτροπή του προβόλου όταν αυτό σαρώνει το δείγμα. Η επιφανειακή τοπογραφία παράγεται μετρώντας την κάμψη του προβόλου. Ως ακίδα χρησιμοποιείται πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου.

Καθώς το άκρο έρχεται σε πολύ κοντινή απόσταση με την επιφάνεια του δείγματος οι δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ τους οδηγούν σε εκτροπή του προβόλου. Η δύναμη μετράται είτε καταγράφοντας την κάμψη του προβόλου που είναι τοποθετημένη η ακίδα μέθοδος επαφής (contact mode) ή με τη μέθοδο Tapping όπου η τοπογραφία της επιφάνειας εμφανίζεται μετρώντας την αλλαγή των δονήσεων λόγω της εμφανιζόμενης δύναμης. Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει σχήματα νανοδομών με τυπική ανάλυση μερικών νανόμετρων πλευρικά και αρκετών άγκστρομ κάθετα. Για δύο

ηλεκτρικά ουδέτερα και μη μαγνητικά σώματα που βρίσκονται σε απόσταση από ένα έως δεκάδες νανόμετρα οι δυνάμεις vdW συνήθως κυριαρχούν ως δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.

Οι δυνάμεις vdW είναι συνήθως ελκτικές και αυξάνονται γρήγορα όσο τα άτομα, τα μόρια ή τα σώματα προσεγγίζουν το ένα το άλλο. Ως πρώτη ανάγνωση η δύναμη μπορεί να παριστάνεται με την ακόλουθη Εξίσωση 1.2:

$$F = \frac{-H * R}{(6 * d^2)}$$

Εξίσωση 1.2 (Goyal 2018)

Όπου το H είναι η σταθερά Hamaker, R είναι η ακτίνα της ακίδας και d η απόσταση μεταξύ ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος. Οι δυνάμεις προκύπτουν από την εκτροπή Δz του προβόλου (ή του ελατηρίου). Σύμφωνα με τον κανόνα του Hooke η δύναμη προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση :

$$F = c\Delta z$$

$$(c = \frac{E * w * t^3}{4l})$$

Εξίσωση 1.3

Όπου E είναι το μέτρο ελαστικότητας Young και τα w, t και l είναι αντίστοιχα το πλάτος το πάχος και το μήκος του προβόλου. Για παράδειγμα αν ο πρόβολος είναι ένα φύλλο αλουμινίου με μήκος 4mm, πλάτος 1mm και πάχος 10μm τότε θα έχει σταθερά c ίση με περίπου 1N/m. Έτσι ο πρόβολος μπορεί να μετρήσει μία δύναμη της τάξης των 10^{-10} N που μεταφράζεται σε εκτροπή μεγέθους 0,1 nm.

Σε αντίθεση με την STM η AFM μπορεί να αναλύσει δείγματα χωρίς ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα προς ανάλυση δείγματα δεν θέλουν μεγάλη προετοιμασία. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι πως μελετά μόνο τις δομές της επιφάνειας. Για παράδειγμα σε περίπτωση μίας οξειδωμένης επιφάνειας ενός ημιαγωγού η εικόνα που θα παραληφθεί από το AFM θα είναι αυτή του οξειδίου.

1.2.3.11.Φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)

Η φασματοσκοπία ακτίνων X είναι ένα αναλυτικό όργανο που χρησιμοποιείται για την εύρεση της χημικής σύνθεσης, της εμπειρικής φόρμουλας, της χημικής και ηλεκτρονιακής κατάστασης της επιφάνειας του δείγματος το οποίο είναι τοποθετημένο σε υψηλό κενό. Στηρίζεται στη

μέτρηση της κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων που παράγονται όταν το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X. Η αλληλεπίδραση των ακτίνων X με το πάνω στρώμα της επιφάνειας (πάχους μερικών νανόμετρων) διεγείρει τα ηλεκτρόνια του δείγματος. Μερικά από τα ηλεκτρόνια από το ανώτερο στρώμα (~5nm) εκπέμπονται από το δείγμα και μπορούν να εντοπιστούν. Εφόσον η ενέργεια της ακτινοβολίας X ($h\nu$) είναι γνωστή και η κινητική ενέργεια E_k μετράται από τον αναλυτή, τότε η δεσμική ενέργεια μπορεί να προσδιοριστεί από την :

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi$$

Εξίσωση 1.4

Όπου Φ είναι το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων του υλικού. Η δεσμική ενέργεια των ηλεκτρονίων που εκτοξεύονται δίνουν την πληροφορία των ατόμων που ανήκαν. Η καταγραφή και η ανίχνευση όλων των κορυφών του φάσματος που καταγράφεται δίνει μια πλήρη εικόνα για τα άτομα των συστατικών του δείγματος.

1.2.3.12.Θερμοβαρυμετρική ανάλυση TG

Κατά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση νανοϋλικών προσδιορίζονται οι περιοχές θερμοκρασίας κατά τις οποίες καίγονται οι επιφανειοδραστικές ενώσεις, τα βιομόρια και μόρια φαρμάκων καθώς επίσης προσδιορίζεται και η θερμοκρασιακή σταθερότητα και η ποσότητα των ανόργανων συστατικών τα οποία παραμένουν λόγω της υψηλής θερμικής αντοχής τους. Μπορεί επίσης να καθοριστεί το επίπεδο της υγρασίας ή οργανικών πτητικών στο υλικό.

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιεί ζυγαριά υψηλής ακριβείας για τον προσδιορισμό των μεταβολών του βάρους καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται.

Συνήθως τα γραφήματα TGA δείχνουν την απώλεια βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή τον χρόνο. Οι θερμοκρασίες που μπορούν να διακριθούν είναι για την απώλεια υγρασίας και προσροφημένων οργανικών ενώσεων οι 150°C και η αποσύνθεση των οργανικών μεταξύ 300 °C και 500 °C. Γενικά η θερμοβαρυμετρική ανάλυση διεξάγεται με αδρανές αέριο ή αέρα.

Η μέθοδος είναι καταστρεπτική για τα νανοσωματίδια καθώς μπορεί να συντελεστούν αλλαγές στη δομή και να συσσωματωθούν. Επίσης τα συμβατικά TGA καταναλώνουν αρκετά χιλιοστόγραμμα του υλικού επομένως η μέτρηση μικρών δειγμάτων και λεπτών φιλμ είναι εκτός ορίων λειτουργίας αυτών.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η θερμοκρασία τήξης, οξείδωσης, διάσπασης και υαλώδους μετάπτωσης. Είναι μία τεχνική που συγκρίνει τη

διαφορά της ροής θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του δείγματος αναφοράς ενώ υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμικό πρόγραμμα υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η βασική αρχή είναι πως όταν το δείγμα που αναλύεται υφίσταται μία αλλαγή στη φάση ή θερμική διάσπαση απαιτείται περισσότερη ή λιγότερη θερμότητα σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς για να διατηρηθεί στην ίδια θερμοκρασία. Το κέρδος ή η απώλεια θερμότητας από το δείγμα εξαρτάται από το αν η διεργασία είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. Για παράδειγμα τα σημεία τήξης των στερεών απαιτούν περισσότερη ροή θερμότητας στο δείγμα συνεπώς είναι ενδοθερμικές διεργασίες ενώ η θερμική αποσύνθεση είναι ως επί το πλείστον εξώθερμη διεργασία. Ένα ενδοθερμικό ή εξώθερμικό συμβάν οδηγεί σε απόκλιση των δύο θερμοκρασιών, της αναφοράς και του δείγματος, με συνέπεια να εμφανίζεται μία κορυφή στη καμπύλη της DSC.

Το DSC ορίζει τη ροή της θερμότητας στο δείγμα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Από την καμπύλη της μέτρησης μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την ποσότητα της ενέργειας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια τέτοιων μεταβολών.

1.2.4. Ανάπτυξη κόκκων

Η ανάπτυξη κόκκων στα νανοκρυσταλλικά υλικά φαίνεται να ακολουθεί τους παραδοσιακούς φαινομενολογικούς νόμους. Ένας αριθμός ερευνητών επιβεβαίωσαν ότι η γενική σχέση

$$G^N - G_0^N = kt$$

Εξίσωση 1.5

Βρίσκει εφαρμογή για τα νανοκρυσταλλικά μέταλλα και κεραμικά. Στην εξίσωση, G είναι το στιγμιαίο μέγεθος κόκκων, G_0 το αρχικό μέγεθος κόκκων, N ο εκθέτης μεγέθους κόκκου (κυμαίνεται μεταξύ 2 και 4), k η σταθερά ρυθμού και t ο χρόνος. Η σταθερά ταχύτητας, k , είναι γενικά ανάλογη της διάχυσης, $D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, και αυτό δίνει την εξάρτηση της ανάπτυξης των κόκκων από την θερμοκρασία. Η ακριβής τιμή του k , ωστόσο, είναι ευαίσθητη στις επιδράσεις οπισθέλκουσας των διαλυμένων ουσιών, των πόρων ή των δευτερευουσών φάσεων που εντοπίζονται στα όρια των κόκκων. Το k μπορεί επομένως να είναι ουσιαστικά μικρότερο από αυτό που θα προβλεπόταν με βάση τη διάχυση των κυρίαρχων χημικών ειδών. Η Εξίσωση 1.5 δείχνει ότι, στην ιδανική περίπτωση, η ανάπτυξη κόκκων εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο και όχι από άλλες παραμέτρους μικροδομής, όπως το μέγεθος του πορώδους.

1.3. Σκοπός Εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να εξεταστούν κάποιοι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύσταση και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων της SCS. Ειδικότερα, επιδιώκεται η μελέτη της επίδρασης αυτών των παραμέτρων στο μηχανισμό σύνθεσης και τα χαρακτηριστικά των μεταλλικών νανοϋλικών και οξειδίων μετάλλων και κραμάτων. Οι εξεταζόμενες παράμετροι είναι η φύση και η συγκέντρωση του καυσίμου αλλά και η θερμοκρασία προθέρμανσης του αρχικού μείγματος. Οι ιδιότητες που εξετάζονται είναι η σύσταση του τελικού προϊόντος, το μέγεθος του κρυστάλλου, το οποίο επηρεάζει την ειδική επιφάνεια, η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων και τα χαρακτηριστικά του πορώδους. Τα μέταλλα όπως και τα κράματα είναι ευρέως γνωστά για την καταλυτική τους δράση σε ποικίλες αντιδράσεις. Στη βιβλιογραφία ωστόσο δεν υπάρχει συστηματική μελέτη της επίδρασης του καυσίμου και της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μηχανισμό σύνθεσης των τελικών SCS προϊόντων.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1. Συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν

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

- 1) Ζυγός ακρίβειάς δυο δεκαδικών ψηφίων (Mettler Toledo PB 3002)
- 2) Υδραυλική πρέσα λαδιού (POWERTEAM 25tn)
- 3) Προγραμματιζόμενος φούρνος υψηλών θερμοκρασιών τύπου A30 (Carbonate furnaces RHF 1600)
- 4) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, FDi: Quanta Inspect)
- 5) Συσκευή επιχρύσωσης (Polaron E5100 Sputter Coater)
- 6) Συσκευή μέτρησης ειδικής επιφάνειας (*V-Sorb 2800S BET*)
- 7) Συσκευή ανάλυσης με περίθλαση ακτινών X (XRD, Siemens D 500)
- 8) Ηλεκτρονικός υπολογιστής για την καταγραφή και ανάλυση των δεδομένων.

2.2. Πρώτες ύλες

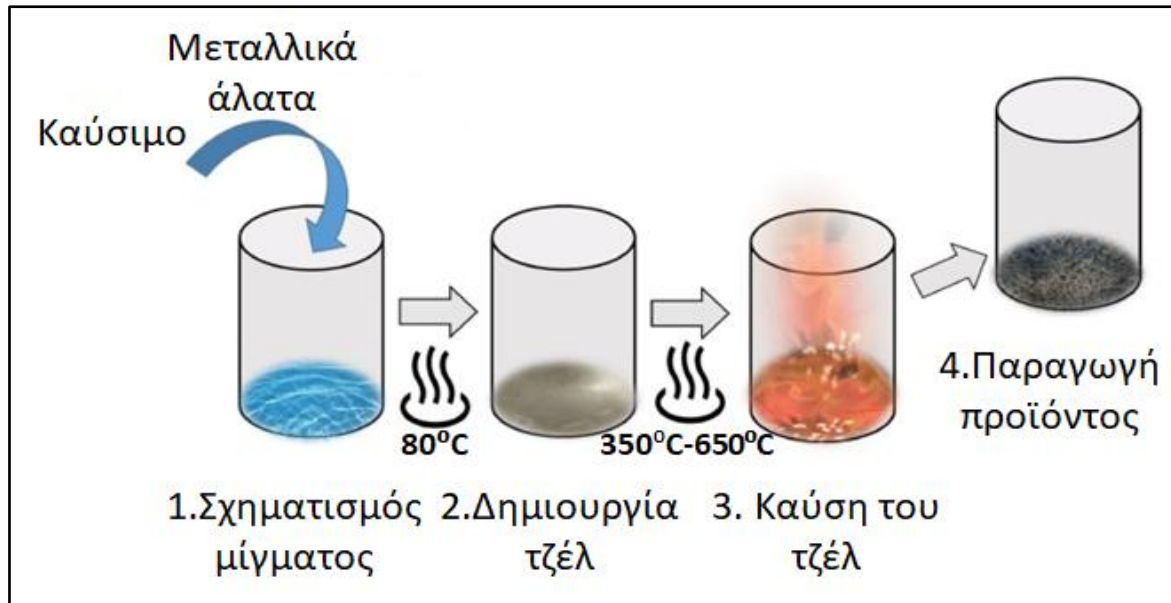
Για την παρασκευή των νανοϋλικών χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρια τα εξής: νιτρικό αλουμίνιο $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, νιτρικό νικέλιο $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, νιτρικός χαλκός $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, νιτρικός σίδηρος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, αλουμίνιο Al, και ως καύσιμα χρησιμοποιήθηκαν: ουρία, γλυκίνη, 4-αμινοβενζοϊκό οξύ και 1,3-διαμινουρία. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η εταιρία παραγωγής καθώς και η καθαρότητα των ενώσεων. Τέλος, ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό.

Όνομα	Χημικός τύπος	Εταιρία	Καθαρότητα
Νιτρικό αλουμίνιο	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Carlo Erba	99%
Νιτρικό νικέλιο	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	99%
Νιτρικός χαλκός	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Sigma Aldrich	99%
Νιτρικός σίδηρος	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Panreac	99,95%
Αλουμίνιο	Al 50-90μm	Merck	90%
Ουρία	CH_4N_2O	Sigma-Aldrich	98%
Γλυκίνη	$C_2H_5NO_2$	Panreac	99%
1,3 Διαμινουρία	CH_6N_4O	Sigma-Aldrich	98%
4-Αμινοβενζοϊκό οξύ	$C_7H_7NO_2$	Sigma-Aldrich	>99%

Πίνακας 2.1 Αντιδραστήρια

2.3. Παρασκευή δειγμάτων

Στη παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν μίγματα προς εξέταση, τα οποία αποτελούνται από δύο οξειδωτικά μέσα (μεταλλικά άλατα) και ένα αναγωγικό (καύσιμο). Συγκεκριμένα ως οξειδωτικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται τα $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ενώ ως αναγωγικοί, η ουρία, η γλυκίνη, το 4-αμινοβενζοϊκό οξύ και η 1-3 διαμινουρία. Η βασική SCS αποτελείται από κυρίως 3 βήματα. Πρώτα σχηματίζεται το αντιδρών μίγμα με τα συστατικά που αναφέρθηκαν, ο σχηματισμός του τζέλ και η καύση του τζέλ. Μία γραφική απεικόνιση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. Τα μεταλλικά άλατα αναμειγνύονται σε ένα ποτήρι ζέσεως μαζί με το οργανικό καύσιμο και απεσταγμένο νερό για την διαλυτοποίησή τους και την καλύτερή τους ανάμειξη. Έπειτα ακολουθεί η δημιουργία του τζέλ αφυδατώνοντας το μίγμα στους 80 βαθμούς και τέλος, η διεργασία της καύσης που λαμβάνει χώρα σε έναν φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, όπου με τη προθέρμανση του μίγματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία προκαλείται η ανάφλεξη του (τα νιτρικά ανιόντα των μεταλλικών αλάτων λειτουργούν επίσης σαν οξειδωτικά). Η καύση του μίγματος ιδανικά πρέπει να συμβαίνει σε ένα στάδιο για να εξασφαλιστεί η δημιουργία του επιθυμητού προϊόντος. Έπειτα από κάποια λεπτά σχηματίζεται το επιθυμητό προϊόν το οποίο εξαρτάται από τις παραμέτρους σύνθεσης που επιλέχθηκαν και εξετάζονται στη παρούσα εργασία δηλαδή ο τύπος του καυσίμου, η αναλογία αναγωγικού/οξειδωτικού μέσου και η θερμοκρασία προθέρμανσης.



Σχήμα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των 3 βημάτων της SCS (Francesca Deganello, 2018)

2.3.1. Σύστημα Cu

Κατά την παρασκευή των δειγμάτων στο σύστημα Cu χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο ο νιτρικός χαλκός και ως καύσιμο υλικό η γλυκίνη και η ουρία. Τα αντιδρώντα διαλυτοποιήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως με απεσταγμένο νερό. Έπειτα, για την ομογενοποίηση του διαλύματος, τα αντιδρώντα αναδεύτηκαν μέχρι την θερμοκρασία των 80°C. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο μέχρι την ολοκλήρωση των αντιδράσεων της SCS. Μετά το πέρας της διεργασίας τα προϊόντα αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

2.3.2. Σύστημα Cu(NO₃)₂/Γλυκίνη

Σε αυτό το σύστημα (Σειρά 1) χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο η γλυκίνη σε διαφορετικές αναλογίες με το οξειδωτικό και θερμοκρασία προθέρμανσης του κλίβανου στους 500 °C. Στον κάτωθι πίνακα εμφανίζονται όλες οι παράμετροι της Σειράς 1 όπως η ποσοστιαία αναλογία οξειδωτικού/γλυκίνης, ο όγκος του διαλυτικού μέσου, ο χρόνος προθέρμανσης μέχρι την ανάφλεξη του καυσίμου και τέλος τα αρχικά γραμμάρια των αντιδρώντων και τα γραμμάρια των προϊόντων μετά το πέρας της αντίδρασης.

Σειρά 1								
Πείραμα	Γλυκίνη, %	Cu(NO ₃) ₂ , %	H ₂ O, ml	t, min	T°C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
1	72	28	50	10	500	20	7.3	14.6/73%
2	90	10	50	10	500	20	12.55	7.45/37.25%
3	50	50	50	10	500	20	4.3	15.7/78.5%
4	30	70	50	10	500	20		explosion
5	20	80	50	10	500	20		explosion
6	90	10	50	10	500	5	1.26	
8	30	70	50	10	500	5		explosion
9	20	80	50	10	500	5	-	explosion

Πίνακας 2.2 Ποσοστιαία αναλογία των αντιδραστηρίων, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος Cu(NO₃)₂/20%,30%,50%,72%,90% γλυκίνη

Η αύξηση της συγκέντρωσης του νιτρικού χαλκού στο μίγμα με το καύσιμο οδηγεί στην αύξηση του εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης που οδηγεί στην έκρηξη Από την εκρηκτική SCS το προϊόντα της αντίδρασης διασκορπίζονται σε όλο τον κλίβανο και καθιστά αδύνατη τη συλλογή τους. (πειράματα 4,5,8,9).

2.3.3. Σύστημα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /Ουρία

Σε αυτό το σύστημα έχει αλλάξει το καύσιμο από γλυκίνη σε ουρία, ενώ το οξειδωτικό $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ παρέμεινε το ίδιο. Οι διαφορές με την προηγούμενη σειρά δεν είναι μόνο στο καύσιμο αλλά έχει αλλάξει και η θερμοκρασία προθέρμανσης του κλίβανου. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3 οι αναλογίες οξειδωτικού/καυσίμου παρέμειναν σταθερές με την προηγούμενη σειρά αν και η ποσότητα των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα πρώτα πειράματα της Σειράς 1. Αυτό έγινε για να μειωθεί η εκλυόμενη ενέργεια της αντίδρασης ώστε να μην προκύψει εκρηκτική SCS.

Σειρά 2								
Πείραμα	Ουρία,%	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,%	H_2O ,ml	t ,min	T°C	Αντιδρώντα .g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
7	72	28	50	(-)	25-500	10	0.87	9.13/91.3%
10	90	10	50	(-)	25-500	10	0.32	9.68/96.8%
11	50	50	50	(-)	25-500	10	1.29	8.71/87.1%
12	30	70	50	(-)	25-500	10	0.97	9.03/90.03%
13	20	80	50	(-)	25-500	10	1	9/90%

Πίνακας 2.3 Ποσοστιαία αναλογία των αντιδραστηρίων, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /20%,30%,50%,72%,90%, ουρία

Τέλος το σημείο έναρξης της SCS είναι φανερό με την έναρξη της φλόγας και ταυτόχρονη έκλυση κίτρινου καπνού.

2.3.4. Σύστημα Ni/Al

Σε αντίθεση με τις προηγούμενες σειρές πειραμάτων εδώ χρησιμοποιούνται δύο οξειδωτικά και ένα καύσιμο. Όλα τα συστήματα από εδώ και πέρα ακολουθούν αυτό το σύστημα. Με τη χρήση δύο οξειδωτικών είναι δυνατή η παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων κατά την SCS. Όπως και προηγουμένως οι συνθήκες που έχουν εξεταστεί σε κάθε διαφορετικό σύστημα καυσίμου-οξειδωτικού είναι η αναλογία καυσίμου/οξειδωτικού καθώς επίσης και η θερμοκρασία προθέρμανσης των αντιδρώντων.

2.3.4.1. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /Γλυκίνη

Αρχικά ο παράγοντας που εξετάστηκε είναι το καύσιμο και συγκεκριμένα η γλυκίνη. Τα οξειδωτικά έχουν αναμειχθεί σε στοιχειομετρική αναλογία και το καύσιμο προστίθεται σε ποσοστιαία αναλογία σε σύγκριση με τα οξειδωτικά $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Η θερμοκρασία προθέρμανσης είναι σταθερή και ίση με 550°C όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4. Η συνολική ποσότητα των οξειδωτικών είναι 10 γραμμάρια και η ποσοστιαία αναλογία του καυσίμου είναι επι αυτού του ποσού. Τέλος όπως έχει ήδη αναφερθεί η διαλυτοποίηση σε κάθε δείγμα γίνεται με απεσταγμένο νερό του οποίου η ποσότητα παραμένει σταθερή και ίση με 75 ml.

Σειρά 3									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, %	Γλυκίνη, %	H_2O , ml	t, min	$T^\circ\text{C}$	Αντιδρώντα, g	Προϊόντα, g	Απώλεια μάζας, g/%
14	43.6	56.4	20	75	(-)	550	12	1.9	10.1/84.17%
19	43.6	56.4	40	75	(-)	550	14	1.76	12.24/87.42%
15	43.6	56.4	60	75	(-)	550	16	1.9	15.1/94.375
16	43.6	56.4	80	75	(-)	550	18	2.01	15.9/88.33%

Πίνακας 2.4 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / 20%,40%,60%,80%, γλυκίνη

Στο ίδιο σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ εκτός από τη μεταβολή του ποσοστού του καυσίμου μελετήθηκε και η μεταβολή της θερμοκρασίας προθέρμανσης (Πίνακας 2.5). Το ποσοστό του καυσίμου στην περίπτωση αυτή παρέμεινε σταθερό στο 40% ενώ μεταβλήθηκε η θερμοκρασία προθέρμανσης από τους 350°C έως τους 650°C ανά 100°C . Όλες οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν σταθερές.

Σειρά 4									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, %	Γλυκίνη, %	H_2O , ml	t, min	$T^\circ\text{C}$	Αντιδρώντα, g	Προϊόντα, g	Απώλεια μάζας, g/%
17	43.6	56.4	40	75	(-)	350	14	1.76	12.24/87.42%
18	43.6	56.4	40	75	(-)	450	14	1.68	12.32/87.98%
19	43.6	56.4	40	75	(-)	550	14	1.76	12.24/87.41%
20	43.6	56.4	40	75	(-)	650	14	1.71	12.29/87.77%

Πίνακας 2.5 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / 40% γλυκίνη/ 350°C , 450°C , 550°C , 650°C

2.3.4.2. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{Ουρία}$

Στο ίδιο σύστημα Ni-Al με τις προηγούμενες σειρές, κρατώντας σταθερές τις αναλογίες και την ποσότητα των οξειδωτικών $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ αλλάζει μόνο η ποσότητα του καυσίμου. Τα ποσοστά της ουρίας όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.6 είναι ίδια με αυτά της γλυκίνης. Όπως και στα προηγούμενα όλες οι άλλες παράμετροι της SCS και η θερμοκρασία προθέρμανσης του κλίβανου παραμένουν σταθερές.

Σειρά 5									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \%$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, \%$	Ουρία, %	$\text{H}_2\text{O}, \text{ml}$	t, min	T°C	Αντιδρώντα, g	Προϊόντα, g	Απώλεια μάζας, g/%
25	43.6	56.4	20	75	(-)	550	12	1.9	10.1/84.16%
23	43.6	56.4	40	75	(-)	550	14	1.16	12.84/91.71%
26	43.6	56.4	60	75	(-)	550	16	1.46	14.54/90.88%
27	43.6	56.4	80	75	(-)	550	18	1.71	16.29/90.5%

Πίνακας 2.6 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3/20\%,40\%,60\%,80\%$, ουρία

Επίσης με καύσιμο την ουρία εξετάζεται και η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης των δειγμάτων. Η θερμοκρασία μεταβάλλεται από τους 350°C έως τους 650°C. Σε αυτή την περίπτωση σταθερή και ίση με 40% του ποσού των αντιδρώντων παραμένει η ποσότητα του καυσίμου καθώς επίσης και οι υπόλοιπες παράμετροι.

Σειρά 6									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \%$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, \%$	Ουρία, %	$\text{H}_2\text{O}, \text{ml}$	t, min	T°C	Αντιδρώντα, g	Προϊόντα, g	Απώλεια μάζας, g/%
21	43.6	56.4	40	75	(-)	350	14	1.8	12.2/87.13%
22	43.6	56.4	40	75	(-)	450	14	1.8	12.2/87.13%
23	43.6	56.4	40	75	(-)	550	14	1.16	12.84/91.71%
24	43.6	56.4	40	75	(-)	650	14	1.4	12.6/89.98%

Πίνακας 2.7 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3/40\%$ ουρία/350°C, 450 °C, 550°C, 650°C

2.3.4.3. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /Αμινοβενζοϊκό οξύ

Εκτός από την ουρία και τη γλυκίνη ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε και το αμινοβενζοϊκό οξύ. Στην Σειρά 7 (Πίνακας 2.8) εξετάστηκε η επίδραση του ποσοστού του καυσίμου διατηρώντας τις άλλες παραμέτρους σταθερές, ενώ στην Σειρά 8 (Πίνακας 2.9) εξετάστηκε η επίδραση των διαφορετικών θερμοκρασιών με 40% 4-αμινοβενζοϊκό οξύ και τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές.

Σειρά 7								
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, %	Αμινοβενζοϊκό οξύ, %	H_2O , ml	T °C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
28	43.6	56.4	20	75	550	12	1.9	10.1/84.16%
29	43.6	56.4	40	75	550	14	1.46	12.54/89.57%
30	43.6	56.4	60	75	550	16	1.71	14.29/89.31%
31	43.6	56.4	80	75	550	18	1.8	16.2/90%

Πίνακας 2.8 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /20%,40%,60%,80%, 4-αμινοβενζοϊκό οξύ

Σειρά 8								
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, %	Αμινοβενζοϊκό οξύ, %	H_2O , ml	T °C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
32	43.6	56.4	40	75	350	14	2.9	11.1/79.27%
33	43.6	56.4	40	75	450	14	2.12	11.88/84.85%
29	43.6	56.4	40	75	550	14	1.46	12.54/89.56%
34	43.6	56.4	40	75	650	14	1.52	12.48/89.13%

Πίνακας 2.9 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / 40% 4-αμινοβενζοϊκό οξύ/350°C, 450 °C,550°C,650°C

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων με αμινοβενζοϊκό οξύ στις σειρές 7 και 8 η ομογενοποίηση του αρχικού διαλύματος πραγματοποιήθηκε με ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση έως τους 80°C , καθώς το καύσιμο ήταν αρκετά δυσδιάλυτο και πιθανότατα θα μπορούσε να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης.

2.3.4.4. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /Διαμινουρία

Το τελευταίο καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε για το σύστημα Ni-Al είναι η 1,3 -διαμινουρία (carbohydrazide). Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων παρέμειναν ίδιες με τις προηγούμενες σειρές. Στη σειρά 15 μεταβάλλεται το ποσοστό του καυσίμου με τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές και αντίστοιχα στην σειρά 16 μεταβάλλεται η θερμοκρασία προθέρμανσης του κλίβανου με σταθερό ποσοστό καυσίμου στο 20%.

Σειρά 15									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, %	Διαμινουρία, %	H_2O , ml	t, min	T°C	Αντιδρώντα, g	Προϊόντα, g	Απώλεια μάζας, g/%
58	43.6	56.4	20	75	13:30	550	12	1.7	10.3/85.83%
59	43.6	56.4	40	75	13:26	550	14	1.14	12.86/91.88%
60	43.6	56.4	60	75	14:40	550	16	0.03	15.97/99.81%

Πίνακας 2.10 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / 20%,40%,60%,1,3 -διαμινουρία

Σειρά 16									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, %	Διαμινουρία, %	H_2O , ml	t, min	T°C	Αντιδρώντα, g	Προϊόντα, g	Απώλεια μάζας, g/%
61	43.6	56.4	20	75	7:30	650	12	1.72	10.28/86.66%
58	43.6	56.4	20	75	13:30	550	12	1.7	10.3/85.83%
62	43.6	56.4	20	75	16:37	450	12	1.68	10.32/85.96%
63	43.6	56.4	20	75	19:58	350	12	1.85	10.15/84.54%

Πίνακας 2.11 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες SCS και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / 20%, 1,3 -διαμινουρία/350°C, 450 °C,550°C,650°C

Σε σύγκριση με τις προηγούμενες σειρές πειραμάτων στο σύστημα Ni-Al, το ποσοστό κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων για την εξέταση της επίδρασης του καυσίμου είναι μικρότερο. Τα μεγαλύτερα ποσοστά καυσίμου οδηγούσαν σε εκρηκτική SCS. Έτσι όπως, φαίνεται στους πίνακες, κατά τη διεξαγωγή της σειράς 15 το μέγιστο ποσοστό καυσίμου σε αντίθεση με τις προηγούμενες σειρές είναι 60% και όχι 80%. Επίσης κατά τη διεξαγωγή της σειράς 16 το ποσοστό της διαμινουρίας κατά την εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας προθέρμανσης δεν ήταν 40% όπως των προηγούμενων σειρών αλλά 20%.

2.3.4.5. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 1\text{g}$ κόνις Al (50 μm -90 μm)/Γλυκίνη

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων το καύσιμο και οι αναλογίες των οξειδωτικών/καυσίμου είναι ίδιες με αυτές της Σειράς 4. Εδώ η παράμετρος που εξετάστηκε είναι μόνο η θερμοκρασία. Το θερμοκρασιακό εύρος κυμάνθηκε από τους 500°C έως τους 650°C ανά 50°C. Η διαφοροποίηση με τη Σειρά 4 είναι πως στα δείγματα προστέθηκε 1 γραμμάριο κόνις αλουμινίου και δεν χρησιμοποιήθηκε νερό για τη διαλυτοποίηση των αντιδρώντων. Νερό προστέθηκε μόνο στο πρώτα (και διερευνητικό) πείραμα όπου διαπιστώθηκε πως το νερό οδηγούσε κατά την θερμική επεξεργασία του δείγματος σε απώλεια αντιδρώντων από το ποτήρι ζέσεως λόγω του βρασμού.

Σειρά S4										
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, %	Al , g	Γλυκίνη, %	H_2O , ml	t, min	T °C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
S4i	43.6	56.4	1	40	75	10	550	15	0.25	14.75/98.33
S4ii	43.6	56.4	1	40	0	10	550	15	2.53	12.47/83.05
S4iii	43.6	56.4	1	40	0	10	500	15	2.49	12.51/83.31
S4iv	43.6	56.4	1	40	0	10	600	15	2.78	12.22/81.38
S4v	43.6	56.4	1	40	0	10	650	15	2.77	12.23/81.45

Πίνακας 2.12 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al} / 40\%$ γλυκίνη/500°C, 550 °C, 600°C, 650°C

2.3.5. Σύστημα Ni/Fe

Σε αυτό το σύστημα τα οξειδωτικά μέσα είναι $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Και σε αυτή τη περίπτωση τα οξειδωτικά έχουν προστεθεί σε στοιχειομετρική αναλογία. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είναι παρόμοια με αυτή του συστήματος Ni/Al δηλαδή οι παράμετροι που έχουν εξεταστεί είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας και η μεταβολή της συγκέντρωσης του εκάστοτε καυσίμου.

2.3.5.1. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / Γλυκίνη

Στην περίπτωση αυτή, σαν καύσιμο έχει χρησιμοποιηθεί η γλυκίνη. Η Σειρά 9 μελετά την επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκίνης στα προϊόντα κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες όπως την αναλογία των αντιδρώντων, την ποσότητα του νερού και τη θερμοκρασία προθέρμανσης των δειγμάτων.

Σειρά 9									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, %	Γλυκίνη, %	H_2O , ml	t, min	T, °C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
35	41.8	58.2	20	75	(-)	550	12	1.42	10.58/88.16
36	41.8	58.2	40	75	(-)	550	14	0.5	13.5/95.42
37	41.8	58.2	60	75	(-)	550	16	2	14/87.5
38	41.8	58.2	80	75	(-)	550	18	1.83	16.1/89.44

Πίνακας 2.13 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / 20%,40%,60%,80%γλυκίνη

Αντιθέτως στη Σειρά 12 μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας της προθέρμανσης των δειγμάτων με σταθερή την αναλογία οξειδωτικών/καυσίμου. Η συγκέντρωση της γλυκίνης παρέμεινε σταθερή στο 40% ενώ η μεταβολή της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε σε εύρος 300 °C, από τους 350 °C έως τους 650 °C με ρυθμό 100 °C ανά δείγμα.

Σειρά 12									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, %	Γλυκίνη, %	H_2O , ml	t, min	T, °C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
47	41.8	58.2	40	75	(-)	650	14	1.93	12.07/86.21
48	41.8	58.2	40	75	(-)	550	14	1.93	12.07/86.2
49	41.8	58.2	40	75	(-)	450	14	1.78	12.22/87.28
50	41.8	58.2	40	75	(-)	350	14	1.9	12.1/86.41

Πίνακας 2.14 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /40% γλυκίνη/350°C, 450 °C,550°C,650°C

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 2.14 με τον Πίνακα 2.5 φαίνεται πως διατηρήθηκαν σταθερά τα αρχικά γραμμάρια των οξειδωτικών και ο όγκος του νερού που προστίθεται στο αρχικό μίγμα, σε σχέση με το σύστημα Ni/Al.

2.3.5.2. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / Ουρία

Το καύσιμο που προστίθεται σε αυτές τις σειρές πειραμάτων είναι η ουρία. Στη Σειρά 10 (Πίνακας 2.15) εξετάζεται η επίδραση της αναλογίας του καυσίμου/οξειδωτικού ενώ στην Σειρά 13 (Πίνακας 2.16) η θερμοκρασία προθέρμανσης του κλίβανου.

Σειρά 10									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, %	Ουρία, %	H_2O , ml	t, min	T, °C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
39	41.8	58.2	20	75	(-)	550	12	1.55	10.45/87.01
40	41.8	58.2	40	75	(-)	550	14	1.1	12.9/92.2
41	41.8	58.2	60	75	(-)	550	16	1.67	14.33/89.6
42	41.8	58.2	80	75	(-)	550	18	1.48	16.52/91.8

Πίνακας 2.15 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /20%,40%,60%,80% Ουρία

Σειρά 13									
Πείραμα	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, %	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, %	Ουρία, %	H_2O , ml	t, min	T, °C	Αντιδρώντα ,g	Προϊόντα,g	Απώλεια μάζας,g/%
51	41.8	58.2	40	75	(-)	650	14	1.54	12.46/88.98
52	41.8	58.2	40	75	(-)	550	14	1.26	12.74/90.98
53	41.8	58.2	40	75	(-)	450	14	1.96	12.04/85.98
54	41.8	58.2	40	75	(-)	350	14	2.16	11.84/84.56

Πίνακας 2.16 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / 40% Ουρία/350°C, 450 °C,550°C,650°C

2.3.5.3. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / Αμινοβενζοϊκό οξύ

Τέλος, στην Σειρά 11 (Πίνακας 2.17) και στην Σειρά 14 (Πίνακας 2.18) το καύσιμο που προστίθεται στα δείγματα είναι το 4-αμινοβενζοϊκό οξύ. Στη σειρά 11 διερευνάται η επίδραση της συγκέντρωσης του καυσίμου στα τελικά προϊόντα, ενώ στη Σειρά 14 η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης του κλίβανου.

Σειρά 11								
Πείραμα	Ni(NO ₃) ₂ , %	Fe(NO ₃) ₃ , %	4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, %	H ₂ O, ml	T, °C	Αντιδρώντα .g	Προϊόντα.g	Απώλεια μάζας,g/%
43	41.8	58.2	20	75	550	12	1.87	10.13/84.41
44	41.8	58.2	40	75	550	14	1.11	12.89/92.07
45	41.8	58.2	60	75	550	16	0.53	15.47/96.68
46	41.8	58.2	80	75	550	18	1.16	16.84/93.55

Πίνακας 2.17 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος Ni(NO₃)₂ + Fe(NO₃)₃/ 20%,40%,60%,80% 4- Αμινοβενζοϊκό οξύ

Σειρά 14								
Πείραμα	Ni(NO ₃) ₂ , %	Fe(NO ₃) ₃ , %	4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, %	H ₂ O, ml	T, °C	Αντιδρώντα .g	Προϊόντα.g	Απώλεια μάζας,g/%
55	41.8	58.2	40	75	350	14	2.16	11.84/84.56
56	41.8	58.2	40	75	450	14	2.0	12.0/85.7
45	41.8	58.2	40	75	550	14	0.53	13.47/96.2
57	41.8	58.2	40	75	650	14	1.53	12.47/89.06

Πίνακας 2.18 Ποσοστιαία αναλογία συστατικών, συνθήκες σύνθεσης και απώλεια μάζας του συστήματος Ni(NO₃)₂ + Fe(NO₃)₃/40% 4- Αμινοβενζοϊκό οξύ// 350°C, 450 °C,550°C,650°C

2.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού τελικών προϊόντων

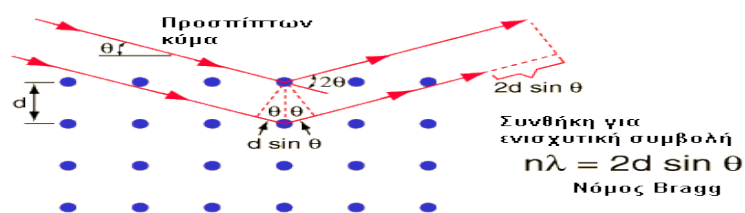
2.4.1. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων είναι η περίθλαση ακτίνων-X (Σχήμα 2.2). Η περίθλαση ακτίνων-X είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος η οποία μας επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών.



Σχήμα 2.2 Μηχάνημα περίθλασης ακτίνων-X

Οι ακτίνες-X είναι μία ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας με μικρά μήκη κύματος, συγκρίσιμα με τις αποστάσεις των ατόμων στα στερεά. Μία δέσμη ακτίνων-X διεισδύει στα στερεά και σκεδάζεται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων και των ιόντων που βρίσκονται στη πορεία της, σύμφωνα με το σχήμα 2. 2



Σχήμα 2.3 Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X

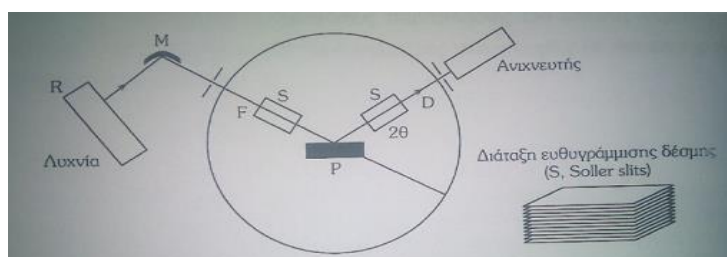
Η μέθοδος XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών-X γνωστού μήκους κύματος λ επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων υλικών και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της γωνίας θ της περιθλώμενης της ακτινοβολίας, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Στο νόμο του Bragg το n είναι ένας ακέραιος αριθμός και ονομάζεται τάξη περίθλασης και μπορεί να είναι οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός αρκεί το ημίτονο να είναι μικρότερο της μονάδας. Στην περίπτωση μη ικανοποίησης της πιο πάνω εξίσωσης η περιθλώμενη ακτινοβολία θα είναι χαμηλής έντασης.

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

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

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

Ο ανιχνευτής (Σχήμα 2.3), που στην πραγματικότητα είναι ο αποδέκτης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και η διάταξή του περιλαμβάνει και φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του σήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα (P) και ο ανιχνευτής έχουν μία σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 δηλαδή την ώρα που το δείγμα περιστρέφεται κατά μία γωνία θ , ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά μία γωνία 2θ . (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006)



Σχήμα 2.4 Απεικόνιση των βασικών τμημάτων του περιθλασίμετρου ακτινών X

Κατά την ανάλυση των δοκιμίων με περίθλαση ακτινών X μελετήθηκε η αλλαγή στη σύσταση των τελικών παραγόμενων προϊόντων ανάλογα με τη μεταβολή της σύστασης του αρχικού μίγματος, της θερμοκρασία προθέρμανσης και το διαφορετικό καύσιμο.

Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή Siemens D500 X-ray (Σχήμα 2.2), το οποίο είναι ικανό να μετρήσει μονοκρυσταλλους, λεπτά υμένα και κόνεις με διάφορες πηγές. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται μόνο για την δομή των υλικών αλλά και για την σύνθεσή τους. Για τη μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu μήκους κύματος ακτινών-X $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ) από 5° έως 100° , με βήμα $0.03^\circ/\text{sec}$. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με την βοήθεια του λογισμικού Crystallographica και της βάσης δεδομένων JCPDS. Η ανάπτυξη των διαφόρων νανοϋλικών παρακολούθηθηκε με υπολογισμό της αναλογίας των εντάσεων κορυφής συγκεκριμένων κορυφών. Η ανάπτυξη των διαφόρων νανοϋλικών παρακολούθηθηκε με υπολογισμό της αναλογίας των εντάσεων κορυφής συγκεκριμένων κορυφών. Οι κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν για το σύστημα Ni/Al ανήκουν στα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: για NiO, (hkl): (012), για Ni, (hkl): (200), για NiAl_2O_4 , (hkl): (400), για Ni, (hkl): (011), για Al_3Ni_2 , (hkl): (102). Για το σύστημα Ni/Fe οι κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στα πλεγματικά επίπεδα των: Fe_2O_3 , (hkl): (-420), FeNi_3 , (hkl): (111), NiFe_2O_4 , (hkl): (311). Τέλος οι κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν για το σύστημα Cu είναι οι εξής: CuO, (hkl): (200), για Cu, (hkl): (111) Οι κορυφές αυτές επιλέχθηκαν διότι ήταν μοναδικές για την κάθε ένωση στο φάσμα του XRD και δεν συμπίπτουν με άλλες ενώσεις.

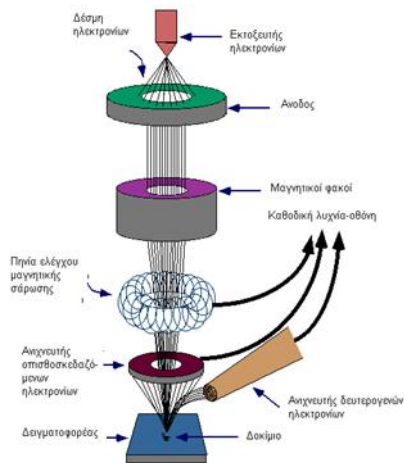
2.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 2.5) λειτουργεί παρόμοια με ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά πως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, με σκοπό να εξετάζει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια από τα φωτεινά κύματα. Η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται από την δέσμη ηλεκτρονίων με την οποία αλληλοεπιδρά και προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα του εξεταζόμενου δείγματος. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του εξεταζόμενου δείγματος έτσι οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας του υλικού.



Σχήμα 2.5 Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) στηρίζεται όπως προαναφέρθηκε στην αλληλεπίδραση του εξεταζόμενου δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι κύριες διατάξεις (Σχήμα 2.6) που υπάρχουν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος και κατευθύνονται στην άνοδο όπου εφαρμόζεται δυναμικό 1-30kV. Έπειτα τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από έναν ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπίκνωσης που τα μετατρέπει σε δέσμη. Κατά τη λειτουργία του SEM η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να αποφευχθεί η σύγκρουση των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα και απορροφηθούν. Αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης επιτρέπουν την μείωση της πίεσης στα 10^{-4} torr και χαμηλότερα.



Σχήμα 2.6 Σχηματικό διάγραμμα ενός SEM

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να επιτρέπεται η ταχεία αλλαγή δείγματος. Η δυνατότητα περιστροφής και ρύθμισης του ύψους του εδράνου επιτρέπουν να μελετηθεί η επιφάνεια σχεδόν από όλες τις γωνίες παρατήρησης.

Για μη αγώγιμα υλικά, όπως τα κεραμικά, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της επικάλυψης του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, με επιμετάλλωση ή εξάχνωση μετάλλου υπό κενό.

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξετάστηκε η επίδραση της αλλαγής της σύστασης, της θερμοκρασίας προθέρμανσης και η επιρροή του καυσίμου στη δομή των προϊόντων καθώς επίσης και η χημική αναγνώριση των στοιχείων του κάθε δείγματος.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων είναι το Quanta Inspect της εταιρίας FEI Inspect system (Σχήμα 2.5) και η ανάλυση των επιλεγμένων φάσεων πραγματοποιήθηκε από τα παραγόμενα διαγράμματα EDS με τη βοήθεια της διάταξης του μηχανήματος EDAX.

Η μέθοδος αυτή θέτει κάποιους περιορισμούς σχετικά με τα δείγματα τα οποία πρέπει να μελετηθούν. Έτσι αυτά θα πρέπει να αντέχουν στο υψηλό κενό, να αντέχουν στον βομβαρδισμό ηλεκτρονίων και να είναι αγώγιμα. Για μη αγώγιμα υλικά απαιτείται χρήση κατάλληλου αιχνευτή σε περιβάλλον χαμηλού κενού ή επικάλυψη με αγώγιμο «επικαλυπτικό» στρώμα. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό, ώστε να μην καλυφθούν οι λεπτομέρειες και αρκετά παχύ, ώστε να δημιουργείται αγώγιμο μονοπάτι. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο. (Μ.Κουή)

2.4.3 Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους με συσκευή ανάλυσης επιφάνειας (BET)

Η επιφάνεια κονιοποιημένων στερεών και πορωδών υλικών μετράται με τη μέθοδο προσρόφησης αζώτου, προσδιορίζοντας τη ποσότητα του αερίου που προσροφάται σαν μονοστιβάδα στο δείγμα του στερεού με τη συσκευή ανάλυσης επιφάνειας (Σχήμα 2.7). Η ρόφηση συμβαίνει κοντά ή στο σημείο βρασμού του προσροφημένου αερίου. Καθώς το εμβαδό της επιφάνειας που καλύπτει το κάθε μόριο του προσροφημένου αερίου είναι γνωστό, η επιφάνεια του υλικού μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από τον αριθμό των προσροφημένων μορίων, δηλαδή, από τη ποσότητα του προσροφημένου αερίου στις συγκεκριμένες συνθήκες της προσρόφησης.



Σχήμα 2.7 Συσκευή μέτρησης BET

Η εύρεση της ειδικής επιφάνειας (ανά μονάδα όγκου), του όγκου των πόρων και της κατανομής μεγέθους στερεών (m^2/g) πραγματοποιείται με προσρόφηση αζώτου στους 77K. Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση BET (Εξίσωση 2.1).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0}$$

Εξίσωση 2.1

Όπου V είναι ο όγκος που απορροφάται, V_m είναι ο όγκος του μονατομικού στρώματος, p είναι η πίεση του δείγματος, p_0 είναι η πίεση κορεσμού και c είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ενθαλπία της απορρόφησης (σταθερά BET). Η ειδική επιφάνεια (SBET) υπολογίζεται στη συνέχεια από τον όγκο V_m μέσω της Εξίσωσης 2.2:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot n_a \cdot a_m}{m \cdot V_L}$$

Εξίσωση 2.2

όπου n_a είναι η σταθερά Avogadro και a_m η εγκάρσια επιφάνεια που είναι κατειλημμένη από μόρια αζώτου.

Το προσροφητικό υλικό υποβάλλεται σε προεργασία με εφαρμογή κενού και θερμότητας για την απομάκρυνση προσροφημένων μορίων από την επιφάνεια, όπως μόρια νερού και άλλων αερίων. Στη συνέχεια το υλικό περνάει στη φάση της ανάλυσης και ψύχεται υπό την επίδραση κενού σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) με ελεγχόμενη πίεση. Το ποσό του αζώτου που θα προσροφήσει εξαρτάται από το μέγεθος της επιφάνειας και την μερική πίεση του αζώτου στο μείγμα. Αυξάνοντας την μερική πίεση του αζώτου, αυξάνει και η ποσότητα του αζώτου η οποία προσροφάται μέχρι να καλυφθεί όλη η επιφάνεια από ένα στρώμα αζώτου (μονοστρωματική κάλυψη). Μια περαιτέρω αύξηση της μερικής πίεσης οδηγεί στο σχηματισμό πολυστρωμάτων. Η πολυστρωματική προσρόφηση εξηγεί την απότομη αύξηση του προσροφημένου όγκου στην περιοχή τιμών P/P_0 από 0.35 έως 1. Όταν η πίεση του αζώτου στο μείγμα φτάσει κοντά στην τάση ατμών του υγρού αζώτου ($P/P_0=1$) τότε το άζωτο υγροποιείται στους πόρους της επιφάνειας.

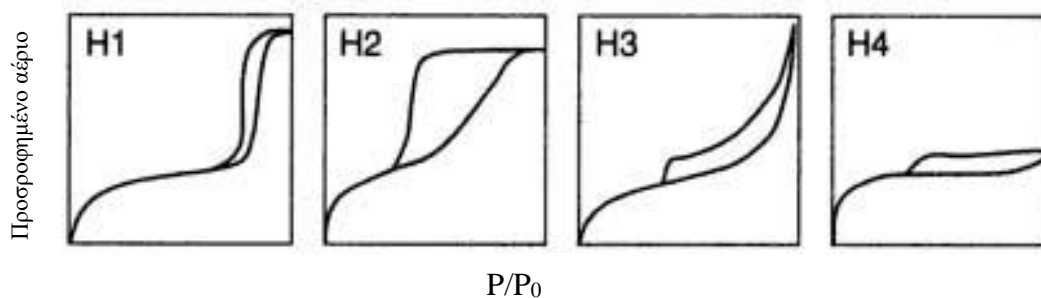
Η θεωρία BET αναπτύχθηκε από τους Brunauer-Emmet-Teller και μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις διάφορες μορφές ισόθερων προσρόφησης που έχουν παρατηρηθεί. Η θεωρία αυτή αναγνωρίζει την ύπαρξη περισσότερων του ενός ροφημένων στιβάδων κατά τη προσρόφηση αερίων σε πορώδη υλικά.

Ως προσρόφηση ορίζεται η συγκέντρωση μορίων αερίου κοντά στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού. Το στερεό υλικό λέγεται προσροφητής. Η προσρόφηση μπορεί να είναι ένα χημικό ή φυσικό φαινόμενο. Η φυσική προσρόφηση είναι ένα φυσικό φαινόμενο το οποίο λαμβάνει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μετρήσιμη και οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις (Van den Waals) που δρούν μεταξύ της εκτεθειμένης επιφάνειας του υλικού και των μορίων του αερίου.

Λόγω των ασθενών δυνάμεων μεταξύ επιφάνειας στερεού και αερίου η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Με τη μέθοδο BET μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια των νανοϋλικών που συντέθηκαν με SCS. Μελετάται, λοιπόν, η επίδραση της αλλαγής του καυσίμου, της θερμοκρασίας προθέρμανσης και της αναλογίας καυσίμου/οξειδωτικού στην ειδική επιφάνεια των τελικών παραγόμενων προϊόντων.

Στη φυσική ρόφηση καθοριστικό ρόλο παίζουν οι ισόθερμες ρόφησης. Πρόκειται για ημιεμπειρικές συναρτήσεις οι οποίες συνδέουν το ποσό της προσροφόμενης ουσίας με την πίεση του προς ρόφηση αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Εδώ θα αναφερθούν μόνο ισόθερμες ρόφησης οι οποίες παρουσιάζουν βρόγχους υστέρησης (διαφορά μεταξύ ισόθερμης προσρόφησης και ισόθερμης εκρόφησης) οι οποίες μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για την πορώδη δομή του υλικού. Κατά IUPAC υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τύποι υστέρησης μέσω των οποίων μπορεί να καθοριστεί ο τύπος του πορώδους του υλικού που προσροφητή. Τα είδη υστέρησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.8 και είναι τα εξής:



Σχήμα 2.8 Τύποι υστέρησης στις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης κατά IUPAC

Κάθε είδος σχετίζεται με το γενικό σχήμα των πόρων σε κάθε στερεό. Συγκεκριμένα στη υστέρηση τύπου H1 και τύπου H2 παρατηρείται σε πολλά πορώδη υλικά με κυλινδρικού πόρων με ομοιόμορφη ή μη καλά καθορισμένη κατανομή μεγέθους και σχήματος πόρων αντίστοιχα. Ο τύπος H4 εντοπίζεται σε υλικά με σχισμοειδείς πόρους με ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους και σχήματος και τέλος ο τύπος H3 εντοπίζεται σε στερεά με σχισμοειδείς πόρους αλλά ανομοιόμορφο σχήμα και μέγεθος. (SING, 1985)

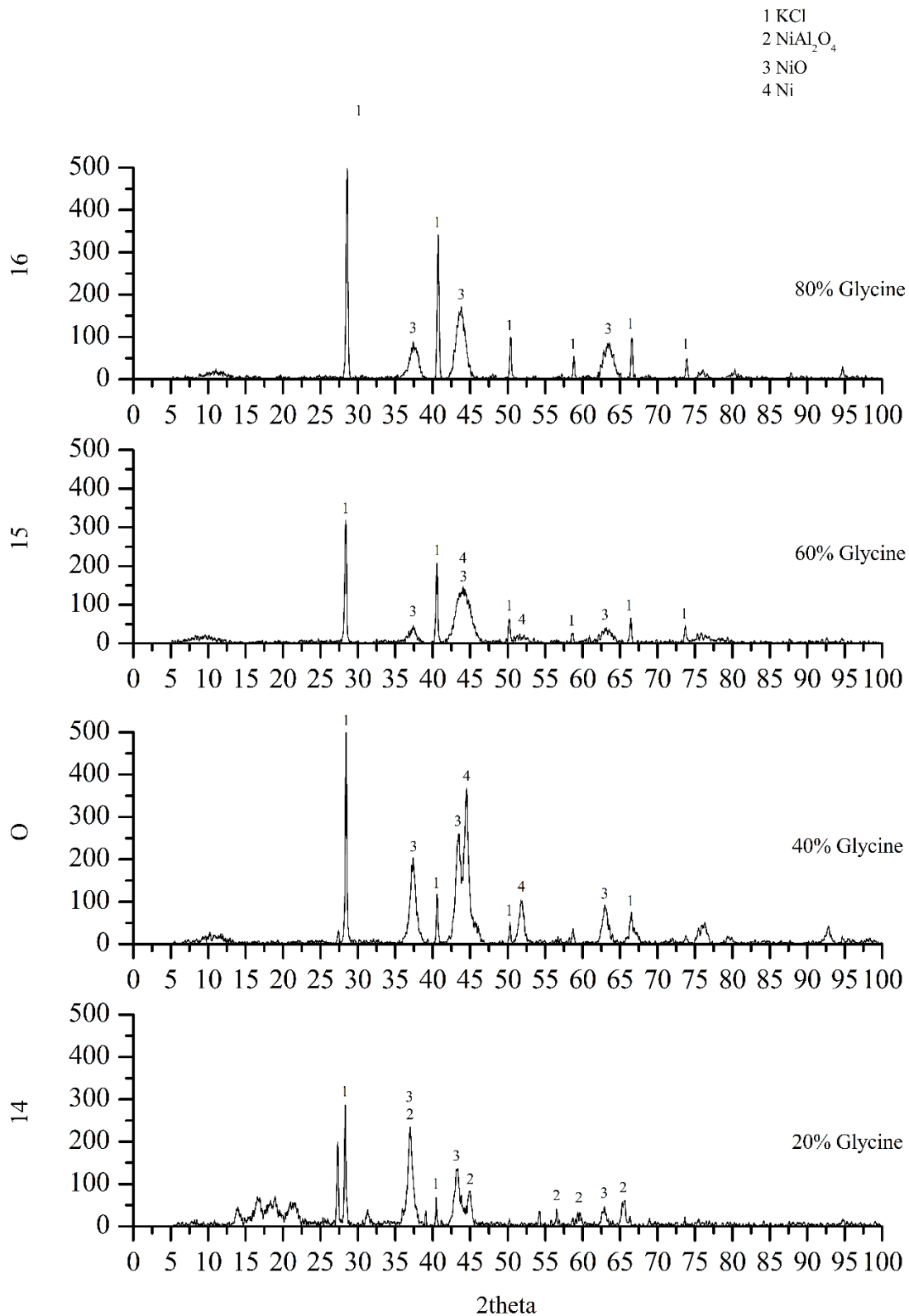
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ

3.1. Νανοϋλικά με βάση το σύστημα Ni/Al

3.1.1. Επίδραση καυσίμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών

3.1.1.1. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Γλυκίνη}$

Στο σύστημα νιτρικού νικελίου, νιτρικού αλουμινίου και γλυκίνης μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καυσίμου στη σύσταση και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Παρασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά αρχικά μίγματα, στα οποία διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση των νιτρικών, η ποσότητα του νερού στο αρχικό μίγμα και η θερμοκρασία προθέρμανσης του κλιβάνου έψησης των δειγμάτων. Η μοναδική μεταβαλλόμενη παράμετρος είναι η συγκέντρωση της γλυκίνης στο αρχικό μίγμα. Ως εκ τούτου παράχθηκαν τέσσερα αρχικά μίγματα στα οποία το ποσοστό της γλυκίνης άλλαζε από 20 σε 80% με βήμα 20% κάθε φορά. Η ανάπτυξη των διαφόρων φάσεων στα παραγόμενα υλικά SCS φαίνεται στη σειρά των φασμάτων XRD που παρουσιάζονται παρακάτω Σχήμα 3.1



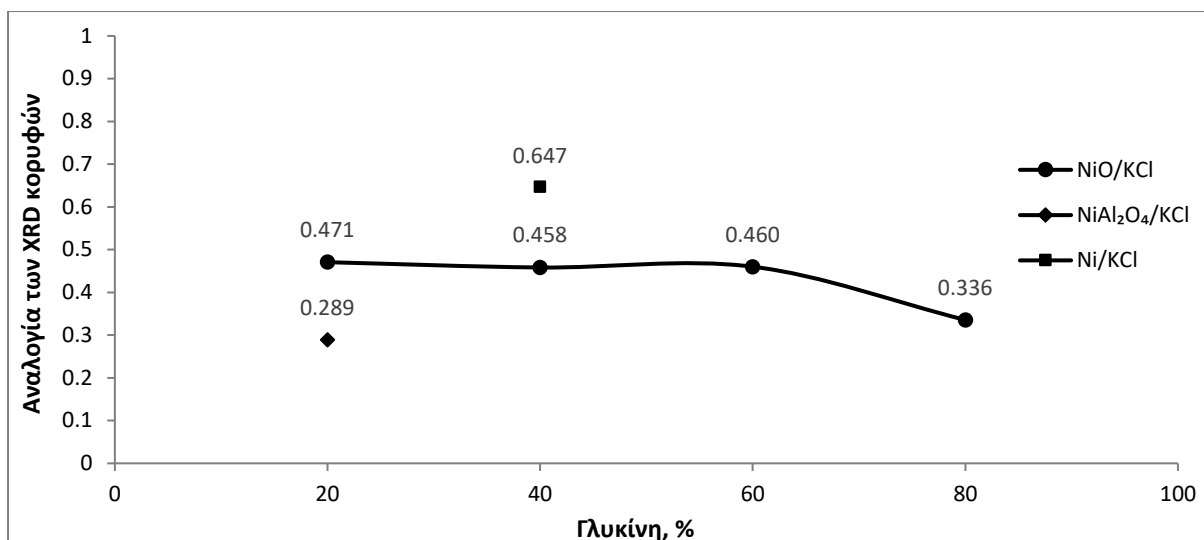
Σχήμα 3.1 Φάσματα XRD Σειράς 3: Επίδραση του ποσοστού του καυσίμου στα τελικά προϊόντα [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃, T=550°C].

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD που παραλήφθηκαν από την ανάλυση των τελικών προϊόντων της Σειράς 3. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν στα φάσματα είναι οξείδιο του νικελίου NiO, νικέλιο Ni και ο σπινέλλιος NiAl₂O₄. Ο σχηματισμός των φάσεων ερμηνεύεται με τις ακόλουθες θερμοδυναμικά εφικτές χημικές αντιδράσεις:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + \frac{29}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{2}\text{O}_2$
4. $6\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow [\text{CH}_2\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
12. $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
13. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$
14. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NiO} \rightarrow 2\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Για να παραχθεί νικέλιο πρέπει να υπάρξει αναγωγική ατμόσφαιρα παρουσία υδρογόνου ώστε το οξείδιο του νικελίου να αναχθεί κατά την αντίδραση 9. Το απαιτούμενο υδρογόνο για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του νικελίου παρέχεται από τις αντιδράσεις 7 και 8. Η αντίστοιχη αντίδραση για τη σύνθεση αλουμινίου είναι θερμοδυναμικά αδύνατη, οπότε το οξείδιο του αλουμινίου αντιδρά με το οξείδιο του νικελίου προς τον σχηματισμό του σπινελίου NiAl₂O₄ όπως περιγράφεται στις αντιδράσεις 13 και 14.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η αναλογία των κορυφών XRD των τελικών προϊόντων με το χλωριούχο κάλιο καθώς η ποσότητα της γλυκίνης στο αρχικό μείγμα αυξάνεται.

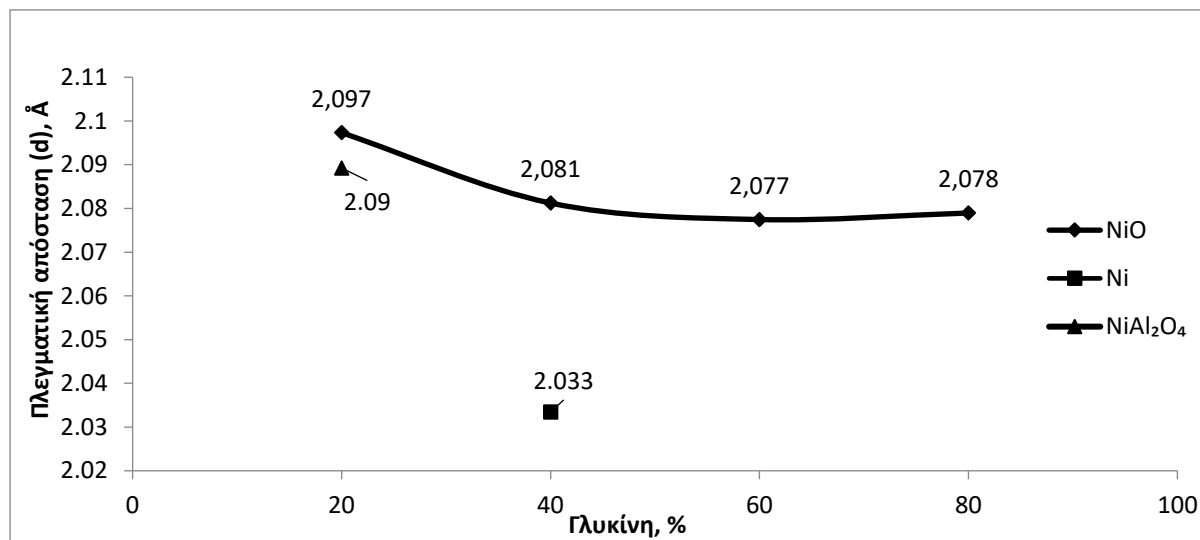


Σχήμα 3.2 Ημιοσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.2, καθώς η συγκέντρωση της γλυκίνης στο αρχικό μείγμα αυξάνεται, η ποσότητα του οξειδίου του νικελίου παραμένει σταθερή, ενώ παρατηρείται μία μικρή μείωση της συγκέντρωσής του στο δείγμα που παράχθηκε με 80% γλυκίνη. Γίνεται σαφές πώς μόνο στην περίπτωση που η αρχική συγκέντρωση της γλυκίνης είναι 40% σχηματίζεται κρυσταλλωμένο νικέλιο στα τελικά προϊόντα, αφού μόνο σε αυτό το φάσμα το νικέλιο εμφανίζει πλήρως διαχωρισμένες κορυφές. Είναι πιθανό ότι στην περίπτωση του δείγματος αυτού, η αναλογία μεταξύ της αμμωνίας και του νιτρικού οξέως, που προέρχονται σαν προϊόντα της διάσπασης του καυσίμου και του οξειδωτικού αντίστοιχα, είναι η βέλτιστη, με αποτέλεσμα την παραγωγή επαρκούς ποσότητας υδρογόνου για την πραγματοποίηση της αντίδρασης αναγωγής του οξειδίου του νικελίου προς τη σύνθεση νικελίου. Ακόμα, η σύνθεση του σπινελίου NiAl₂O₄ πραγματοποιείται εκεί που η συγκέντρωση της γλυκίνης είναι η ελάχιστη, καθώς δεν υπάρχει αρκετή ενέργεια στο σύστημα για την πραγματοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης αναγωγής του οξειδίου του νικελίου σε καθαρό νικέλιο.

Παρά την προσθήκη σημαντικής ποσότητας νιτρικού αλουμινίου στο αρχικό μείγμα, το αλουμίνιο εμφανίζεται μόνο στο σπινέλλιο. Πιθανολογείται ότι το υπόλοιπο εξατμίστηκε υπό μορφή αερίου Al₂O κατά τη διάρκεια της καύσης. Το οξείδιο (I) του αλουμινίου παράγεται από τη θέρμανση του αλουμινίου και του οξειδίου (II) του αλουμινίου (Al₂O₃) με την παρουσία άνθρακα ή/και υδρογόνου. Η παρουσία του αλουμινίου στην αντίδραση πιθανόν να προέρχεται από την μερική αναγωγή του οξειδίου (II) του αλουμινίου (Al₂O₃) το οποίο δεν έχει κρυσταλλωθεί πλήρως. (Braaten, 2000)

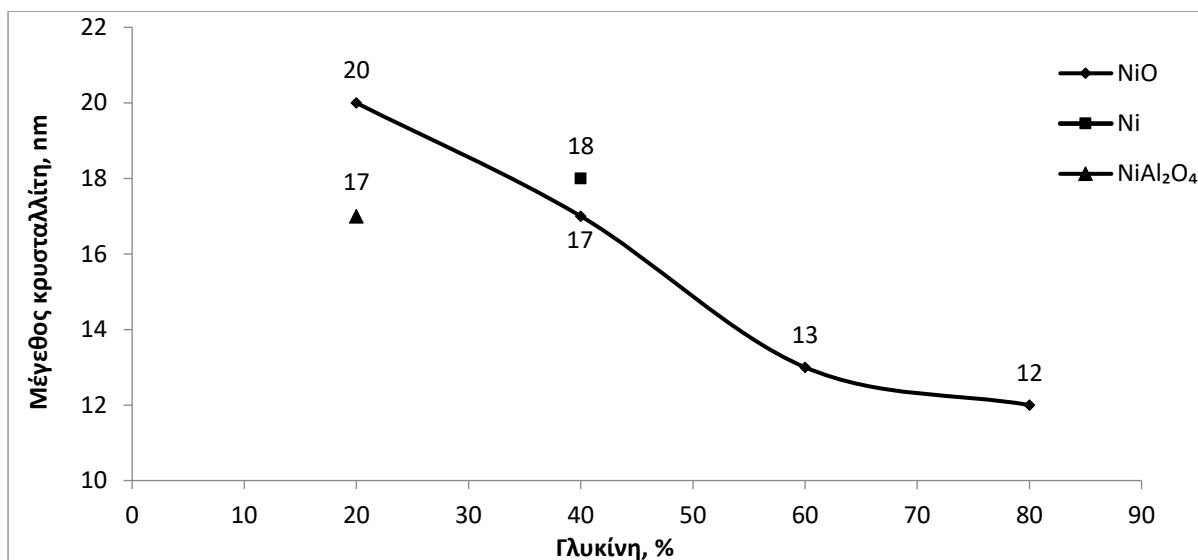
Οι γνωστές μαθηματικές φόρμουλες που αναπτύχθηκαν από τους Bragg και Scherrer χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της απόστασης των πλεγματικών επιπέδων και του μεγέθους των κρυσταλλιτών αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στα σχήματα 3.3 και 3.4 που ακολουθούν.



Σχήμα 3.3 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

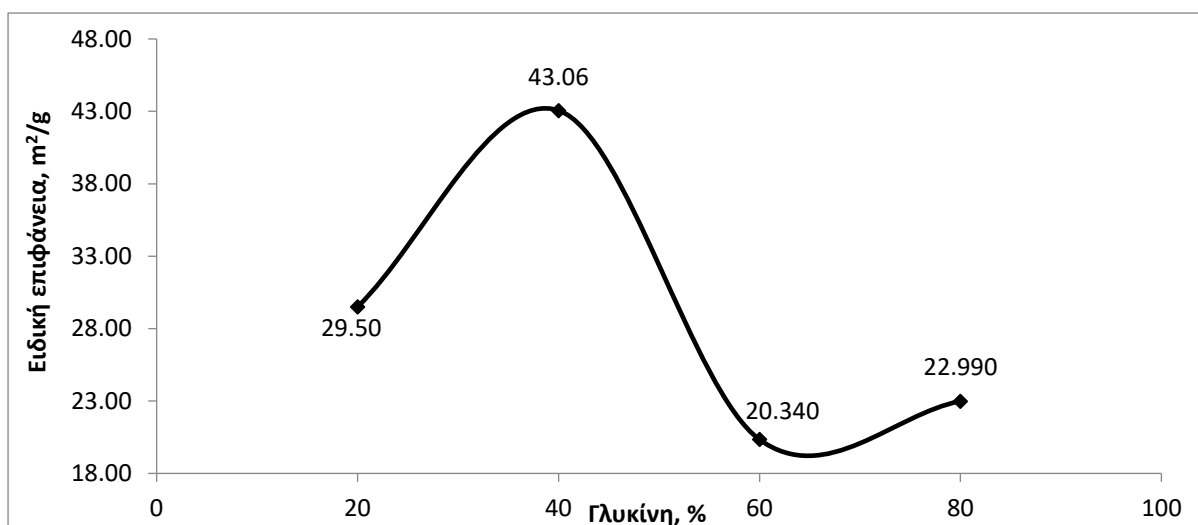
Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται η μεταβολή στην απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων που σχηματίστηκαν. Η αύξηση της γλυκίνης στο αρχικό διάλυμα SCS έχει ως αποτέλεσμα μικρές αλλαγές στις αποστάσεις των κρυστάλλων του NiO που αντανακλούν τις συνθήκες εμπυρήνωσης που έλαβαν χώρα. Επιπροσθέτως η μείωση της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων του NiO καταδεικνύει την επίσης μείωση των εμφανιζόμενων αταξιών στον κρύσταλλο. Η απόσταση πλεγματικών επιπέδων για το νικέλιο μετρήθηκε μόνο για το δείγμα που περιείχε 40% γλυκίνη στο αρχικό μίγμα, καθώς μόνο σε αυτή την περίπτωση υπάρχει καθαρή κορυφή νικελίου προς μελέτη.

Η επίδραση της αρχικής σύνθεσης στο μέγεθος των κρυσταλλιτών των Ni και NiO φαίνεται στο Σχήμα 3.4



Σχήμα 3.4 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στο μέγεθος του κρυστάλλου των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Για 20% γλυκίνη το μέγεθος του κρυσταλλίτη για το οξείδιο του νικελίου είναι μέγιστο. Γενικά οι μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες έχουν λιγότερη επιφανειακή ενέργεια, οπότε τείνουν να συσσωματώνονται λιγότερο. Το εύρος της συσσωμάτωσης των κρυσταλλιτών είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ειδική επιφάνεια των προϊόντων.



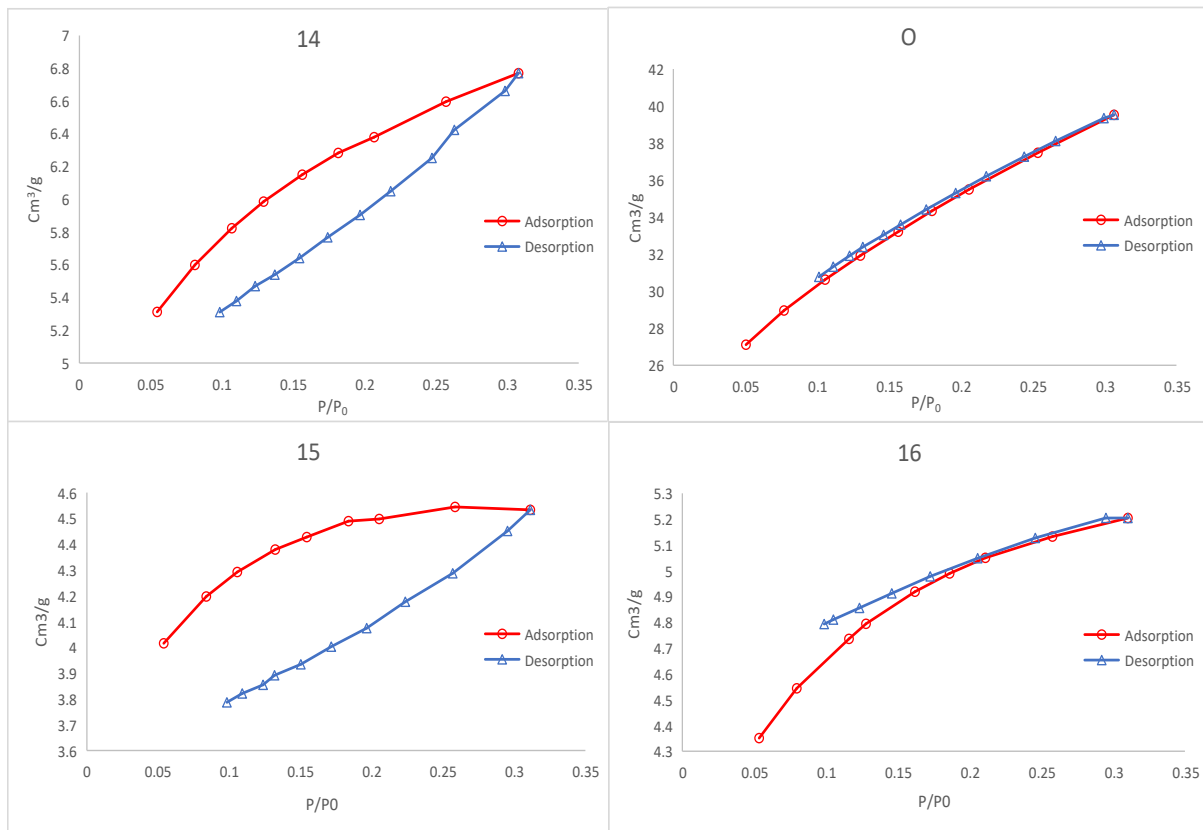
Σχήμα 3.5 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει του ποσοστού της γλυκίνης στο αρχικό διάλυμα.

Η μέγιστη ειδική επιφάνεια παρατηρείται στο δείγμα με 40% γλυκίνη. Στο ίδιο δείγμα, με βάση τα προηγούμενα διαγράμματα της σειράς, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κρυσταλλωμένου νικελίου. Συμπερασματικά, η βέλτιστη αρχική συγκέντρωση για τη γλυκίνη (με σκοπό τη

βέλτιστη σύνθεση νικελίου) στο αρχικό διάλυμα είναι 40%, καθώς παράγεται κρυσταλλωμένο νικέλιο με οργανωμένη δομή.

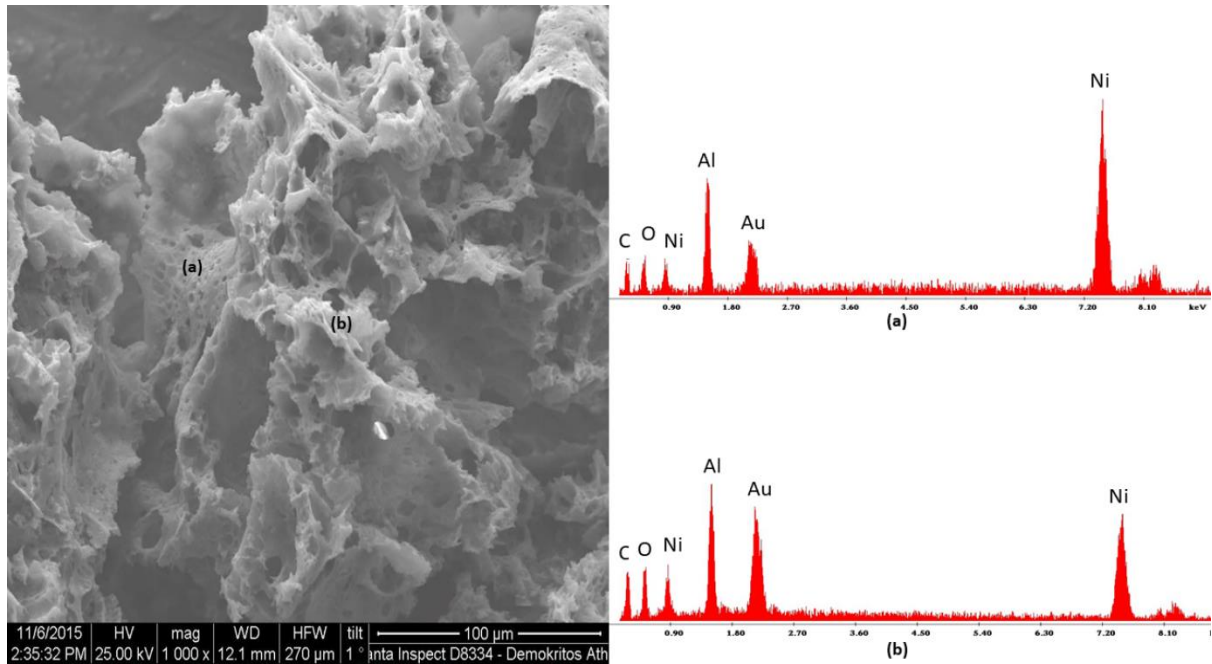
Στην παρακάτω Εικόνα 3.1 παρατάσσονται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης (καμπύλες υστέρησης) οι οποίες προέκυψαν μετά το πέρας της ανάλυσης ειδικής επιφάνειας. Όπως έχει αναφερθεί, ανάλογα με αυτές τις καμπύλες ταυτοποιείται το διαφορετικό σχήμα των πόρων του κάθε υλικού



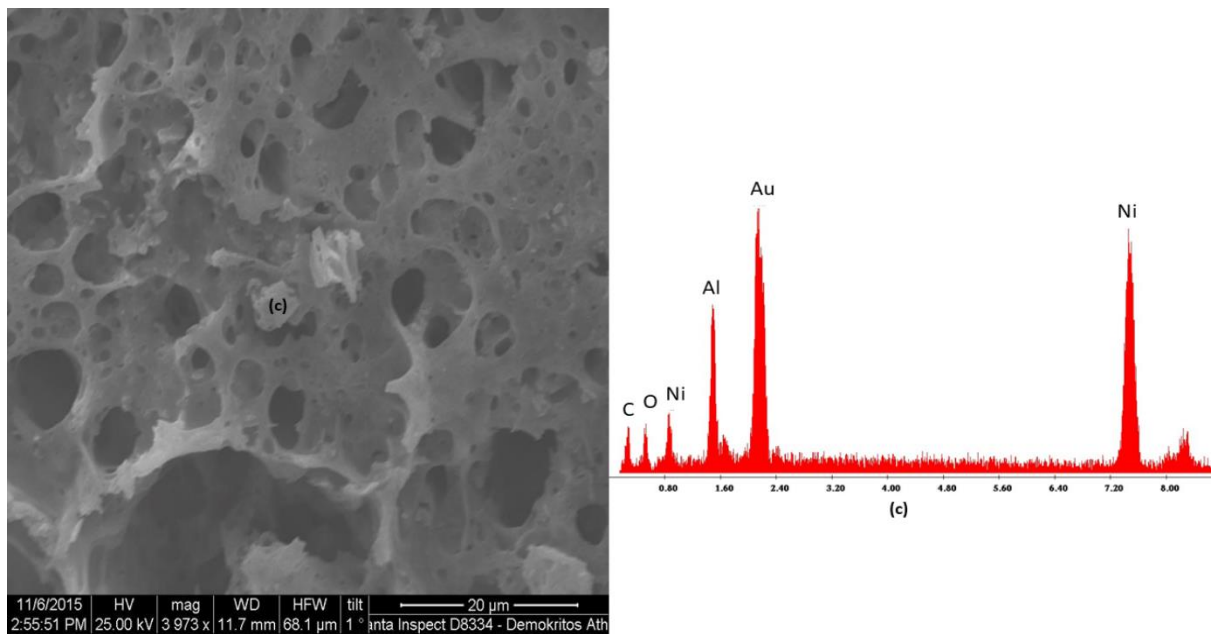
Εικόνα 3.1 Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων με 20-40-60-80% γλυκίνη στο αρχικό μίγμα [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% $Ni(NO_3)_2$, 56,4% $Al(NO_3)_3$]

Το δείγμα με 40% γλυκίνη στο αρχικό μείγμα προσρόφησε τη μέγιστη ποσότητα αζώτου, υποδεικνύοντας υψηλό μικροπορώδες στον όγκο του. Επίσης τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με ποσοστό γλυκίνης 40% και 80% δεν επέδειξαν υστέρηση στην καμπύλη ρόφησης εκρόφησης υποδεικνύοντας την ύπαρξη πολλών κλειστών ή εν μέρη κλειστών πόρων, όπως οι κυλινδρικοί ή τραπεζοειδείς πόροι. Από την άλλη μεριά τα δείγματα με 20 και 60% γλυκίνη στο αρχικό δείγμα διαθέτουν μια ξεκάθαρη καμπύλη υστέρησης που υποδηλώνει ότι η εξάτμιση από τους πόρους είναι μια εντελώς διαφορετική διεργασία από την συμύκνωση σε αυτούς.

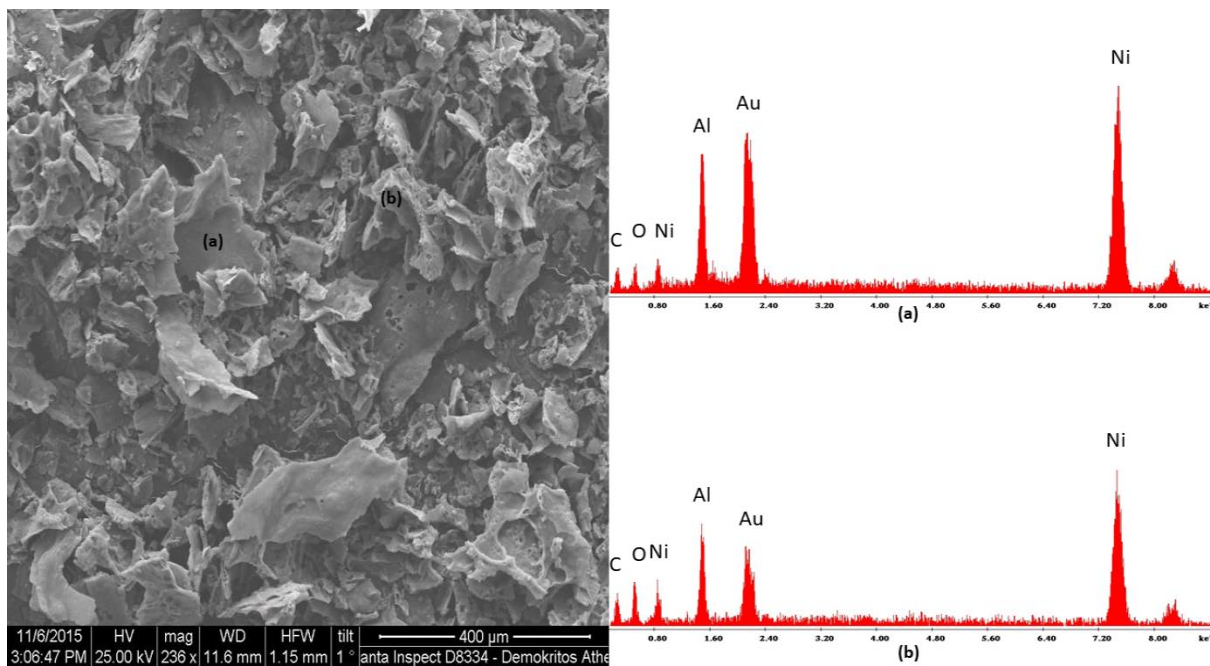
Ακολουθούν φωτογραφίες και στοιχειακές αναλύσεις που ελήφθησαν με την SEM/EDAX ανάλυση των δειγμάτων με 20 και 80% γλυκίνη στο αρχικό μείγμα.



Εικόνα 3.2 Δείγμα 14. Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση : 20 % Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]



Εικόνα 3.3 Δείγμα 14. Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 20 % Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]



Εικόνα 3.4 Δείγμα 14. Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 80 % Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

Η ποιοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με EDAX ανέδειξε την παρουσία ενώσεων του αλουμινίου στο τελικό προϊόν. Ειδικότερα στην περίπτωση του δείγματος που παρασκευάστηκε με 80% γλυκίνη, στην ανάλυση με XRD δεν εντοπίστηκε καμία ένωση του αλουμινίου, ενώ το EDAX επιβεβαίωσε την παρουσία τους. Η ανάλυση με XRD δεν εντόπισε τις ενώσεις αυτές, καθώς πιθανολογείται ότι δεν εντοπίζονται στην επιφάνεια του δείγματος αλλά στο εσωτερικό του και ενδεχομένως περιβάλλονται από το οξείδιο του νικελίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιβεβαίωση της παρουσίας του αλουμινίου στο τελικό προϊόν αναδεικνύει τη δυνατότητα σύνθεσης αλουμινίου από την αναγωγή του οξειδίου (II) του αλουμινίου (Al_2O_3).

3.1.1.2. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ουρία}$

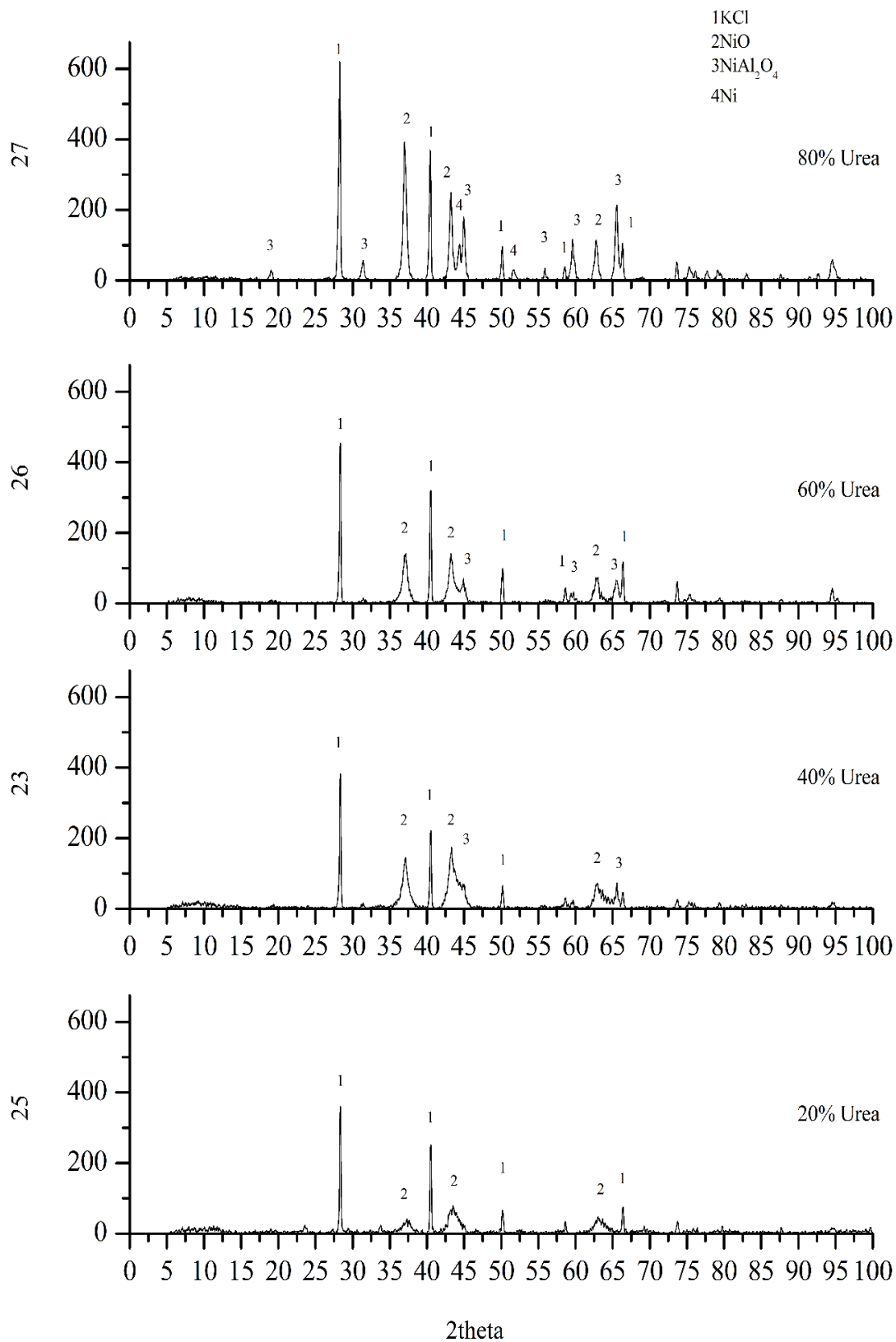
Σε συνέχεια της εξέτασης του καυσίμου στο σύστημα νιτρικού νικελίου, νιτρικού αλουμινίου μελετήθηκε η επίδραση της ουρίας στη σύσταση και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Παρασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά αρχικά μίγματα, στα οποία διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση των νιτρικών, η ποσότητα του νερού στο αρχικό μίγμα και η θερμοκρασία προθέρμανσης του κλιβάνου έψησης των δειγμάτων. Η μοναδική μεταβαλλόμενη παράμετρος ήταν η συγκέντρωση της ουρίας στο αρχικό μίγμα. Ως εκ τούτου παράχθηκαν τέσσερα αρχικά μίγματα στα οποία το ποσοστό της ουρίας άλλαζε από 20 σε 80% με βήμα 20% τη φορά. Η ανάπτυξη των διαφόρων φάσεων στα παραγόμενα υλικά SCS φαίνεται στη σειρά των φασμάτων XRD που παρουσιάζονται παρακάτω:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 3\text{NO} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
4. $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
12. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO} + \text{NO}_2$
13. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + 4\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
14. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow 2\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Αντίστοιχα με το προηγούμενο σύστημα έτσι και σε αυτό, για την παραγωγή νικελίου πρέπει να υπάρξει αναγωγική ατμόσφαιρα παρουσία υδρογόνου ώστε το οξειδίο του νικελίου να αναχθεί κατά την αντίδραση 9. Το απαιτούμενο υδρογόνο για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του νικελίου παρέχεται από τις αντιδράσεις 7 και 8. Η διαφοροποίηση με την προηγούμενη σειρά είναι τα προϊόντα της θερμική διάσπασης της ουρίας ενώ ο

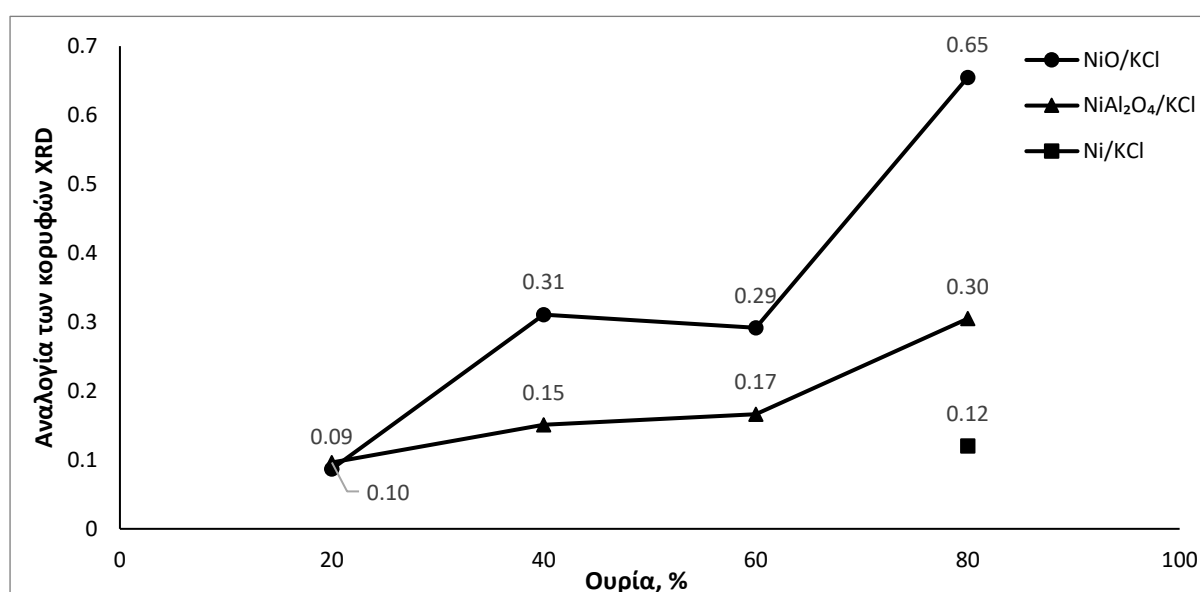
μηχανισμός της SCS παραμένει ο ίδιος. Από την ανάγνωση των φασμάτων παρατηρείται πως παραγωγή νικελίου υπήρξε μόνο στο πείραμα που διεξήχθη με την μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου.

Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD που έδωσαν τα πειράματα της Σειράς 6. Η θερμοκρασία προθέρμανσης ήταν σταθερή και ίση με 550°C. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν στα φάσματα είναι Ni, NiO και NiAl₂O₄. Φαίνεται κατά την ανάλυση των φασμάτων πως η αντίδραση ήταν πλήρης καθώς έχουν αντιδράσει όλα τα αρχικά συστατικά.



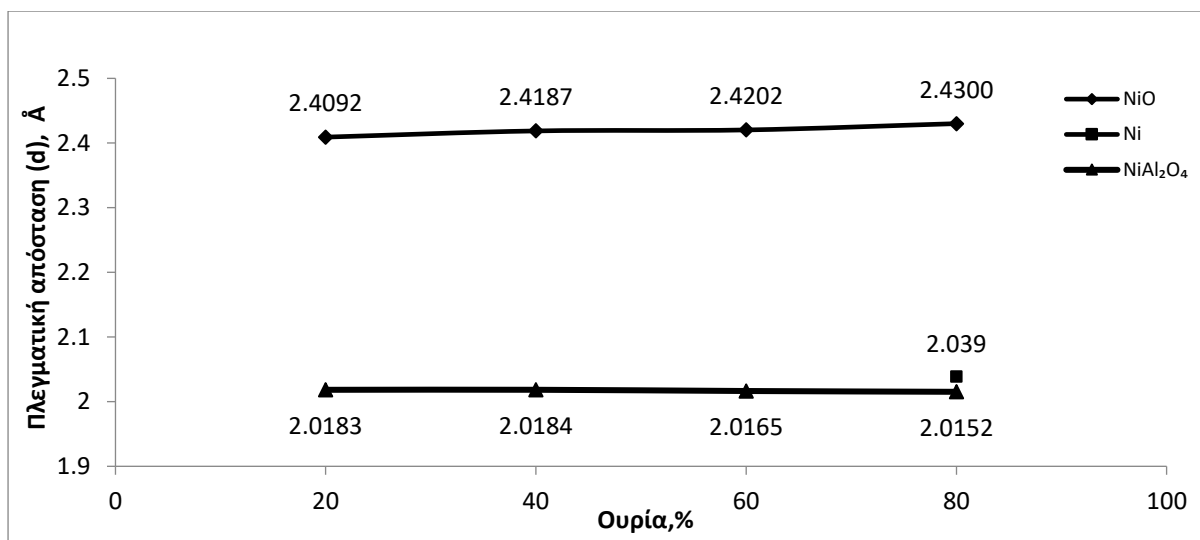
Σχήμα 3.6 Φάσμα XRD Σειράς 6. Επίδραση ποσοστού καυσίμου στα προϊόντα. [Αρχική σύσταση: Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃, T=550°C]

Στο Σχήμα 3.7 που ακολουθεί παρουσιάζεται η αναλογία των κορυφών XRD των τελικών προϊόντων με το χλωριούχο κάλιο, που προστίθεται κατά την ανάλυση XRD ως φάση αναφοράς. Καθώς η ποσότητα της ουρίας στο αρχικό μείγμα αυξάνεται έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα των προϊόντων. Στα δείγματα με 40% και 60% δεν παρατηρείται μεγάλη αλλαγή σε αντίθεση με το τελευταίο δείγμα που οι 2 φάσεις εμφανίζονται σε διπλάσια σχεδόν ποσότητα από τα προηγούμενα. Η παραγωγή του Ni ευνοείται μόνο στο τελευταίο δείγμα, καθώς φαίνεται να υπάρχει επαρκής ποσότητα υδρογόνου για να αναχθεί το οξείδιο του νικελίου. Ακόμη, το γεγονός ότι το νικέλιο παράχθηκε μόνο στις συνθήκες μεγάλης ποσότητας καυσίμου, αναδεικνύει την πιθανότητα σύνθεσής του και από την αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του νικελίου από τον άνθρακα. ($\text{NiO} + \text{C} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}$)



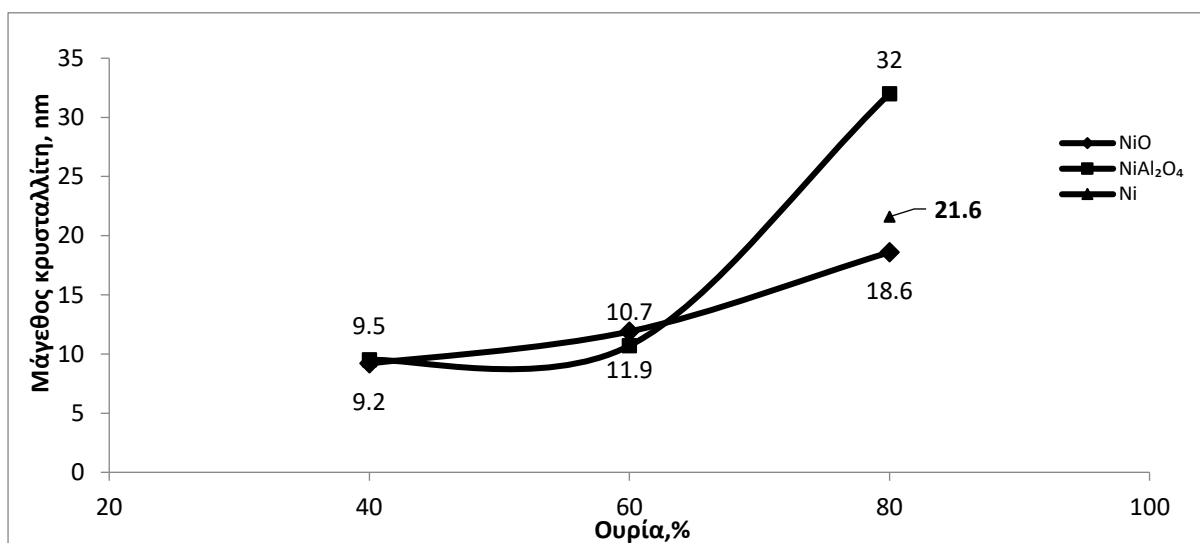
Σχήμα 3.7 Ημιοσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

Σχήμα 3.8 φαίνεται η μεταβολή στην απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος σε συνάρτηση με τη ποσότητα της ουρίας στο κάθε δείγμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του καυσίμου δεν φαίνεται να έχει κάποια επίδραση στην απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων στον κρύσταλλο του οξειδίου του νικελίου αλλά και στον κρύσταλλο του σπινελίου. Κατά συνέπεια το επίπεδο οργάνωσης των κρυσταλλιτών στη σειρά αυτή είναι περίπου το ίδιο. Ενδεικτικά προστίθεται και η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων του νικελίου αν και δεν μπορεί να μελετηθεί η διακύμανσή της λόγω εμφάνισης αυτού μόνο στο τελευταίο δείγμα.



Σχήμα 3.8 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: Ουρία 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

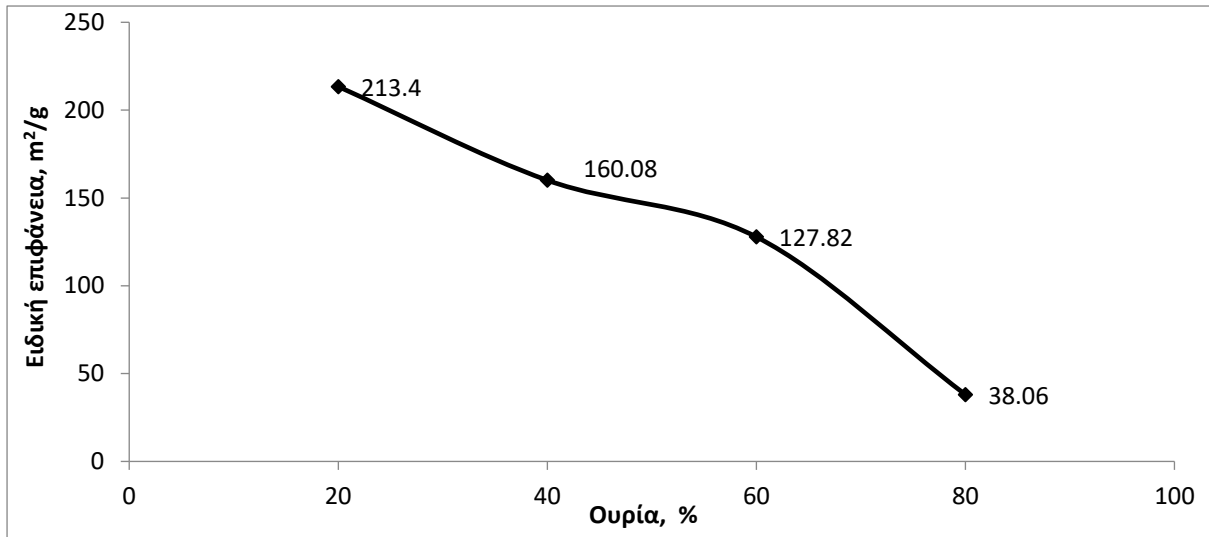
Στο Σχήμα 3.9 εξετάζεται η επίδραση της ποσόστωσης της ουρίας σε κάθε δείγμα στο μέγεθος των κρυστάλλων των προϊόντων της αντίδρασης. Δεν μπόρεσαν να εξαχθούν ασφαλή δεδομένα για το δείγμα με περιεκτικότητα 20% σε καύσιμο γιατί το φάσμα δεν έχει διακριτές κορυφές ώστε να επεξεργαστούν.



Σχήμα 3.9 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στο μέγεθος κρυστάλλου των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: Ουρία 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

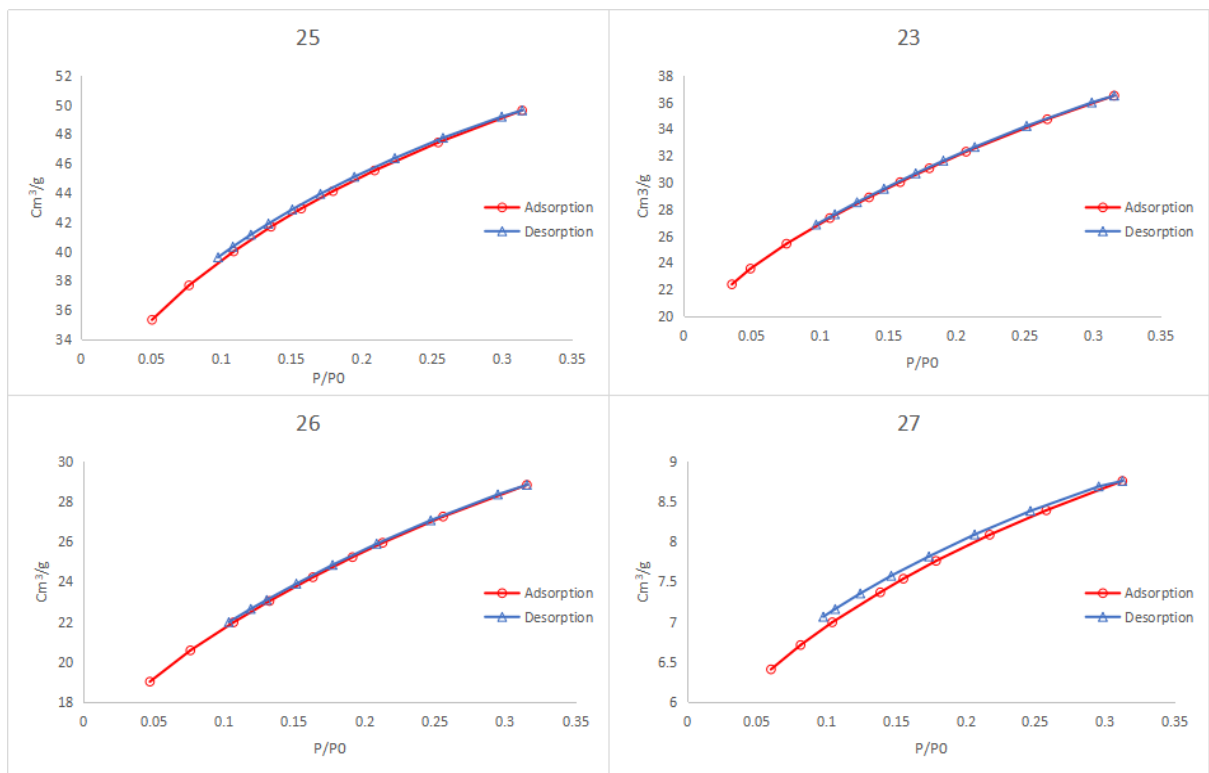
Παρατηρείται αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου με τη ταυτόχρονη αύξηση του καυσίμου στο αρχικό διάλυμα. Η αύξηση της ποσότητας του καυσίμου οδήγησε στην αύξηση της θερμοκρασίας της καύσης κι επομένως, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης εντάθηκε, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου. Τέλος, παραγωγή Ni γίνεται μόνο στο τελευταίο δείγμα της σειράς, έτσι δεν υπάρχουν στοιχεία για τη διακύμανση του μεγέθους του κρυστάλλου και της απόστασης των πλεγματικών επιπέδων του Ni.

Το Σχήμα 3.10 δείχνει την επίδραση του ποσοστού της ουρίας στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων που παράχθηκαν. Παρατηρείται πως με την αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου η ειδική επιφάνεια ελαττώνεται, με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια να παρουσιάζεται με 20% ουρίας στο δείγμα. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας μπορεί να αιτιολογηθεί από την αύξηση που παρατηρήθηκε στο μέγεθος των κρυστάλλων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.10 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: Ουρία 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]

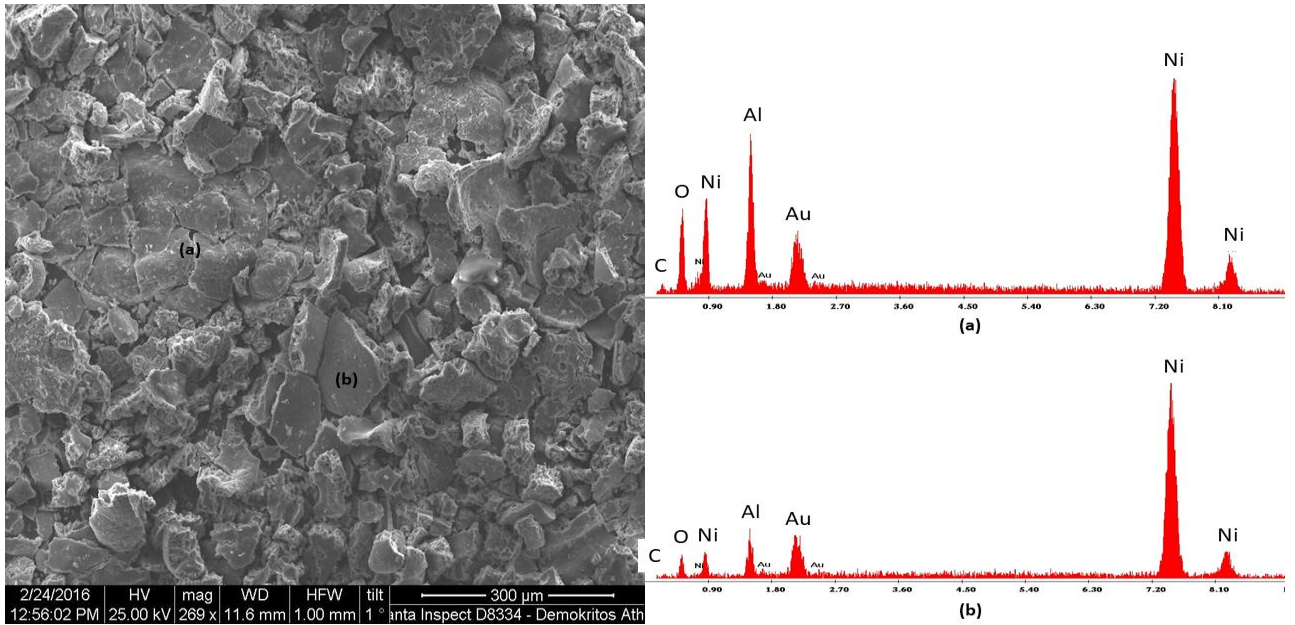
Στην Εικόνα 3.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρόφησης- εκρόφησης των δειγμάτων της σειράς



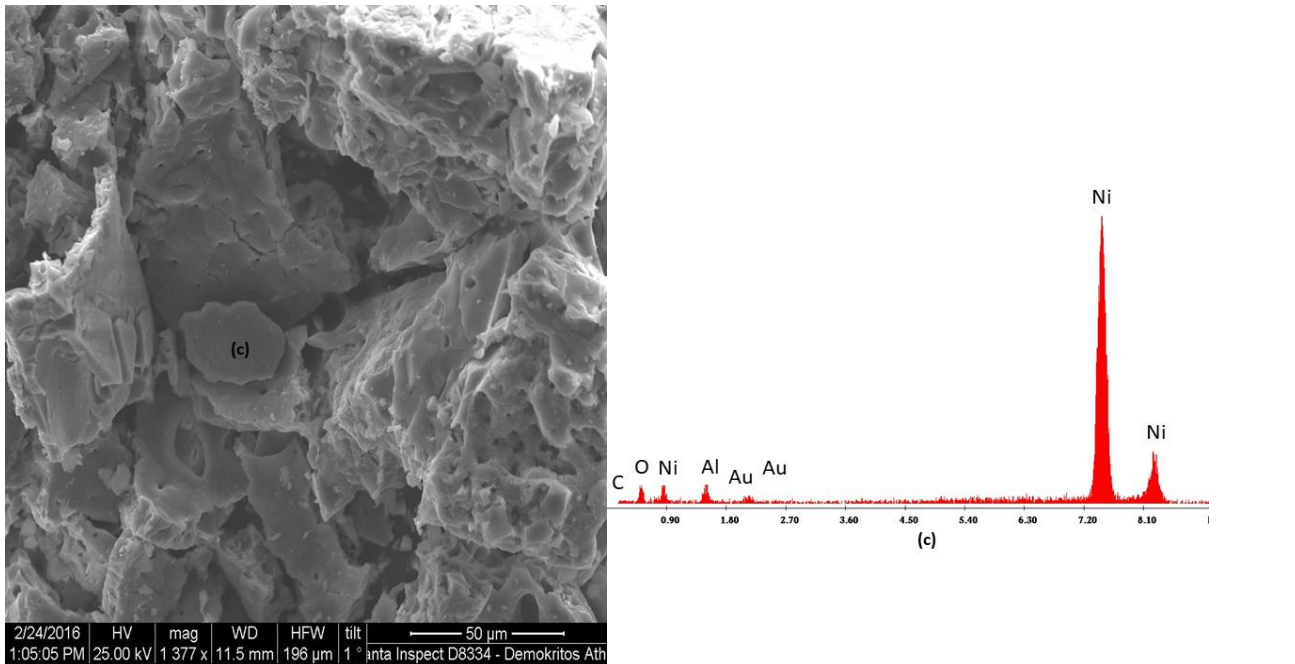
Εικόνα 3.5 Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων με 20 40 60 80% ουρία στο αρχικό μίγμα [Αρχική σύσταση: Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]

Το δείγμα που προσρόφησε τη μέγιστη ποσότητα αζώτου, υποδεικνύοντας υψηλό μικροπορώδες στον όγκο του είναι το 25 με αρχική περιεκτικότητα σε ουρία ίση με 20%. Επίσης τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με ποσοστό γλυκίνης 40% και 60% δεν επέδειξαν υστέρηση στην καμπύλη ρόφησης εκρόφησης υποδεικνύοντας την ύπαρξη πολλών κλειστών ή εν μέρη κλειστών πόρων, όπως οι κυλινδρικοί ή τραπεζοειδείς πόροι. Από την άλλη μεριά τα δείγματα με 20 και 80% γλυκίνη στο αρχικό δείγμα διαθέτουν μια μικρή καμπύλη υστέρησης που υποδηλώνει ότι η εξάτμιση από τους πόρους είναι μια εντελώς διαφορετική διεργασία από την συμπίκνωση σε αυτούς. Παρατηρείται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες καύσης (όπου η αναλογία καυσίμου/οξειδωτικού είναι περίπου στοιχειομετρική) το πορώδες του τελικού προϊόντος είναι κατά ένα μεγάλο ποσοστό φραγμένο εξαιτίας την διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα εντονότερα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης.

Η ποιοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με EDAX ανέδειξε την παρουσία σπινελλίου και νικελίου. Το δείγμα που εξετάστηκε είναι αυτό με 40% ουρία. Στην ανάλυση με XRD δεν εντοπίστηκε νικέλιο, ενώ εντοπίστηκε στο EDAX. Η ανάλυση με XRD δεν εντόπισε τις ενώσεις αυτές, καθώς πιθανολογείται ότι δεν βρίσκονται στην επιφάνεια του δείγματος αλλά στο εσωτερικό του και ενδεχομένως περιβάλλονται από το οξείδιο του νικελίου το οποίο όπως φαίνεται στα φάσματα XRD και μετέπειτα κατά την ημιποσοτική ανάλυση υπάρχει σε μεγαλύτερη ποσότητα στα δείγματα. Ακόμη, είναι πιθανό η ευαισθησία του XRD που χρησιμοποιήθηκε να μην ήταν αρκετή ώστε να εντοπιστούν τα σωματίδια νικελίου, εάν τα σωματίδια είναι πολύ μικρού μεγέθους.



Εικόνα 3.6 Δείγμα 14. Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 40 % Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]



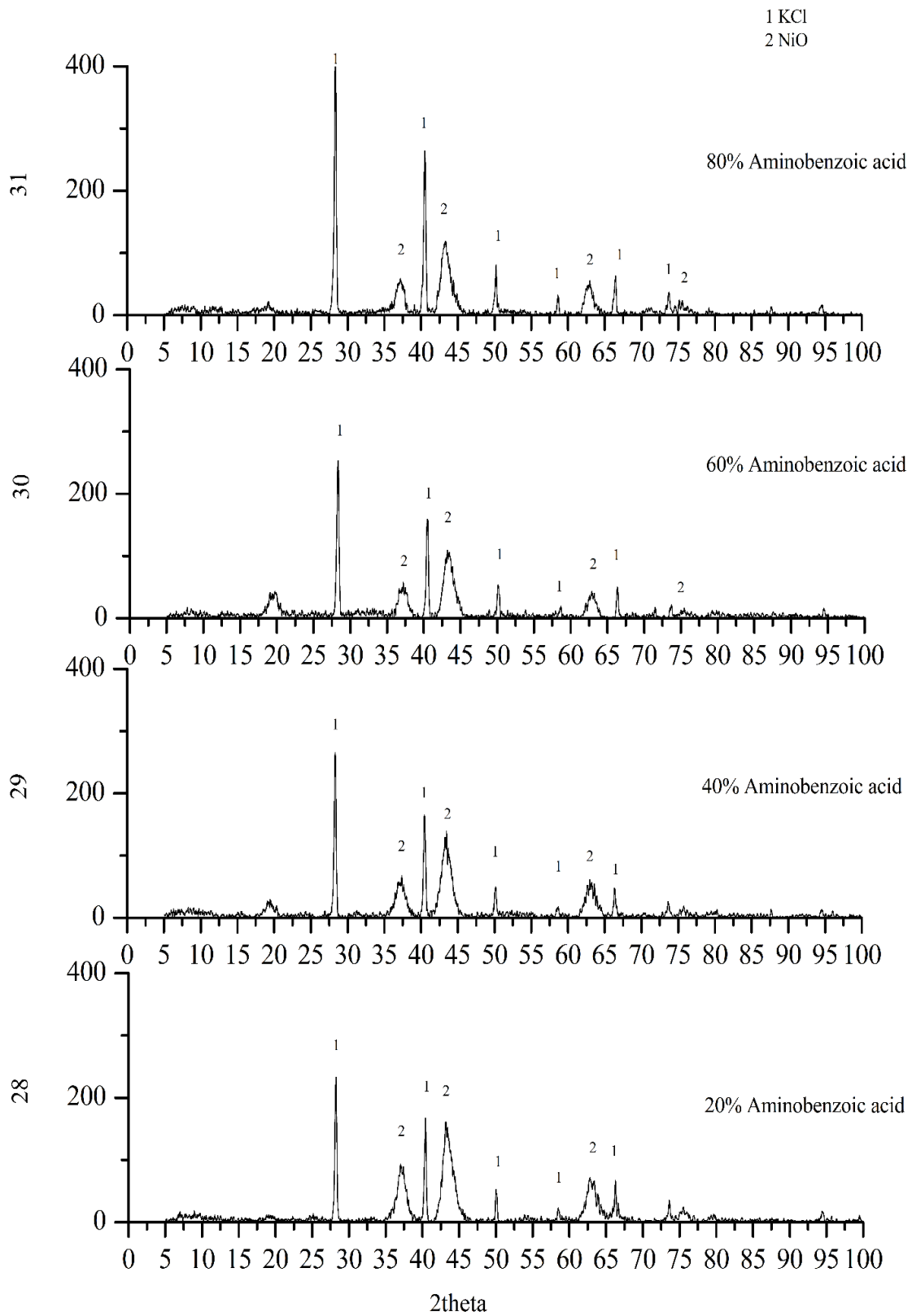
Εικόνα 3.7 Δείγμα 14. Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 40 % Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

3.1.1.3. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{-Αμινοβενζοϊκό οξύ}$

Σε αυτό το σύστημα εξετάστηκε η επίδραση της ποσότητας του αμινοβενζοϊκού οξέως στα προϊόντα του αρχικού συστήματος νιτρικού νικελίου και νιτρικού αλουμινίου. Ακολουθείται ίδια διαδικασία και ανάλυση με τις προηγούμενες σειρές. Αρχικά παρατίθενται οι αντιδράσεις οι οποίες είναι θερμοδυναμικά δυνατές για την παραγωγή των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRD και ακολούθως η ημιποσοτική ανάλυση που δίνει μια αρχική εικόνα για την πορεία των αντιδράσεων που έλαβαν χώρα. Οι αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $4\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + 2\text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + 3\text{N}_2 + 7\text{CO}_2 + \frac{55}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{4}\text{O}_2$
4. $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{N}_2 + 14\text{CO}_2 + 43\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
11. $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow 14\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 2\text{NO}_2$
12. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{7}{4}\text{O}_2 \rightarrow 6\text{C} + \text{CO} + \text{NO} + \frac{7}{2}\text{H}_2\text{O}$
13. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow 2\text{NiAl}_2\text{O}_4$

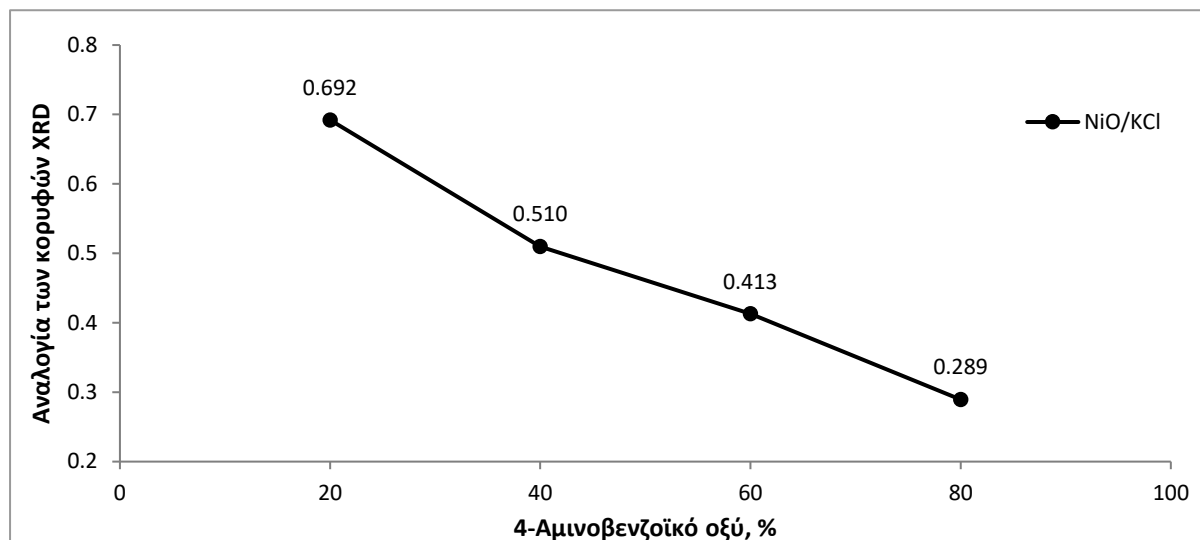
Στο Σχήμα 3.11 όπου ακολουθεί, έχει γίνει η ταυτοποίηση των προϊόντων από τα δείγματα της σειράς 7. Το καύσιμο που εξετάζεται είναι το 4-αμινοβενζοϊκό οξύ και η θερμοκρασία προθέρμανσης είναι 550°C . Το νιτρικό νικέλιο διασπάστηκε σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3 και 5 σχηματίζοντας οξειδία του νικελίου καθώς επίσης το νιτρικό αλουμίνιο αντέδρασε σύμφωνα με την αντίδραση 4 και παράχθηκαν οξειδία του αλουμινίου. Τέλος ο σπινέλλιος σχηματίστηκε μέσω των αντιδράσεων 11 και 12.



Σχήμα 3.11 Φάσμα XRD Σειράς 7. Επίδραση ποσοστού καυσίμου στα προϊόντα [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃, T=550°C]

Από τις αντιδράσεις αυτού του συστήματος φαίνεται πως κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με 4-αμινοβενζοϊκό οξύ δεν δημιουργήθηκε αναγωγική ατμόσφαιρα για να παραχθεί καθαρό μέταλλο από αναγωγή του οξειδίου του νικελίου.

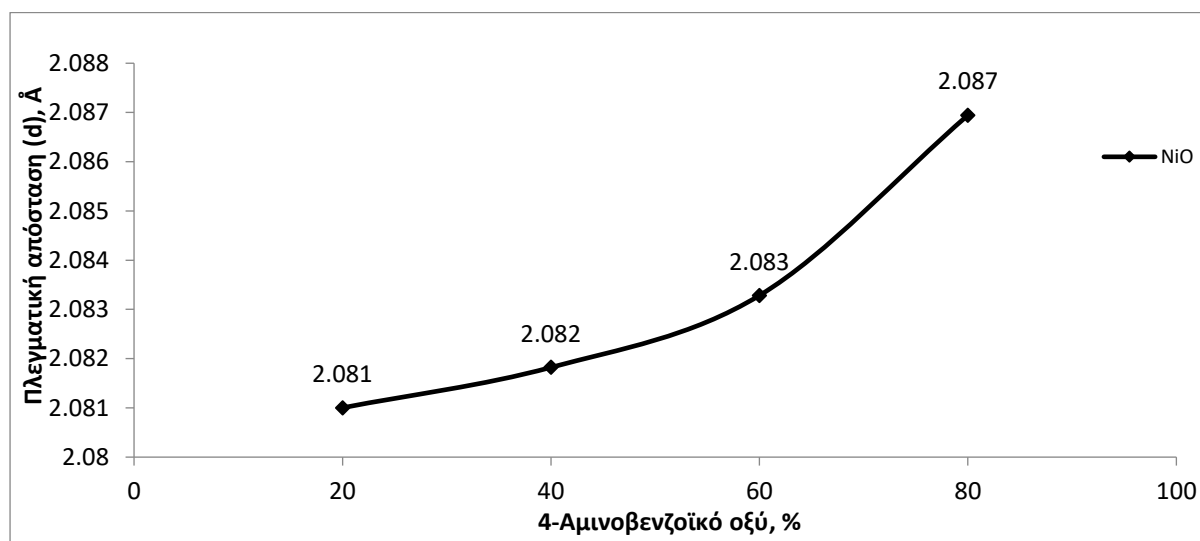
Στο Σχήμα 3.12 γίνεται η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που αναγνωρίστηκαν από την ανάλυση των φασμάτων XRD.



Σχήμα 3.12 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

Σε αυτή τη σειρά έχει αναγνωριστεί μόνο το NiO . Πιθανολογείται ότι υπάρχουν και άλλες ενώσεις στο τελικό προϊόν, όπως νικέλιο, που δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν από το XRD καθώς το τελικό προϊόν δεν είναι πλήρως κρυσταλλωμένο. Στην ανάλυση SEM/EDAX που ακολουθεί στο τέλος του κεφαλαίου ταυτοποιούνται και τα υπόλοιπα προϊόντα που σχηματίζονται μετά το πέρας της αντίδρασης. Επιβεβαιώνεται η παρουσία αλουμινίου και πιθανόν σπινελίου. Παρά την προσθήκη σημαντικής ποσότητας νιτρικού αλουμινίου στο αρχικό μείγμα, το αλουμίνιο εμφανίζεται μόνο στο σπινέλλιο. Πιθανολογείται ότι το υπόλοιπο εξατμίστηκε υπό μορφή αερίου Al_2O κατά τη διάρκεια της καύσης. Το οξείδιο (I) του αλουμινίου παράγεται από τη θέρμανση του αλουμινίου και του οξειδίου (II) του αλουμινίου (Al_2O_3) με την παρουσία άνθρακα ή/και υδρογόνου. Η παρουσία του αλουμινίου στην αντίδραση πιθανόν να προέρχεται από την μερική αναγωγή του οξειδίου (II) του αλουμινίου (Al_2O_3) το οποίο δεν έχει κρυσταλλωθεί πλήρως. (Braaten, 2000)

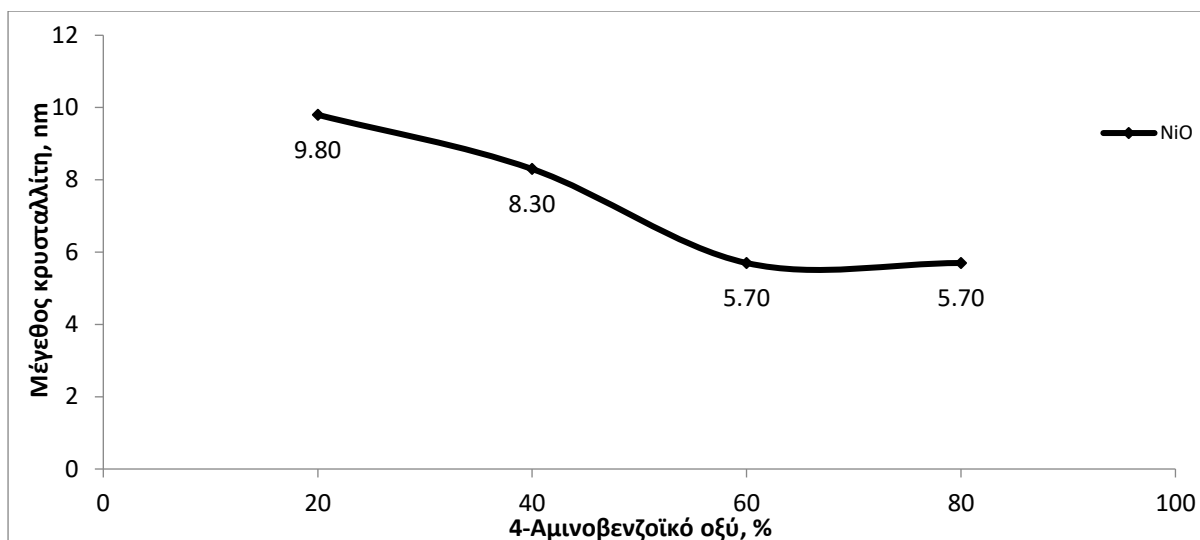
Στο Σχήμα 3.13 εξετάζεται η επίδραση της ποσόστωσης του 4-αμινοβενζοϊκού οξέως ως καυσίμο στην απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος του NiO.



Σχήμα 3.13 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

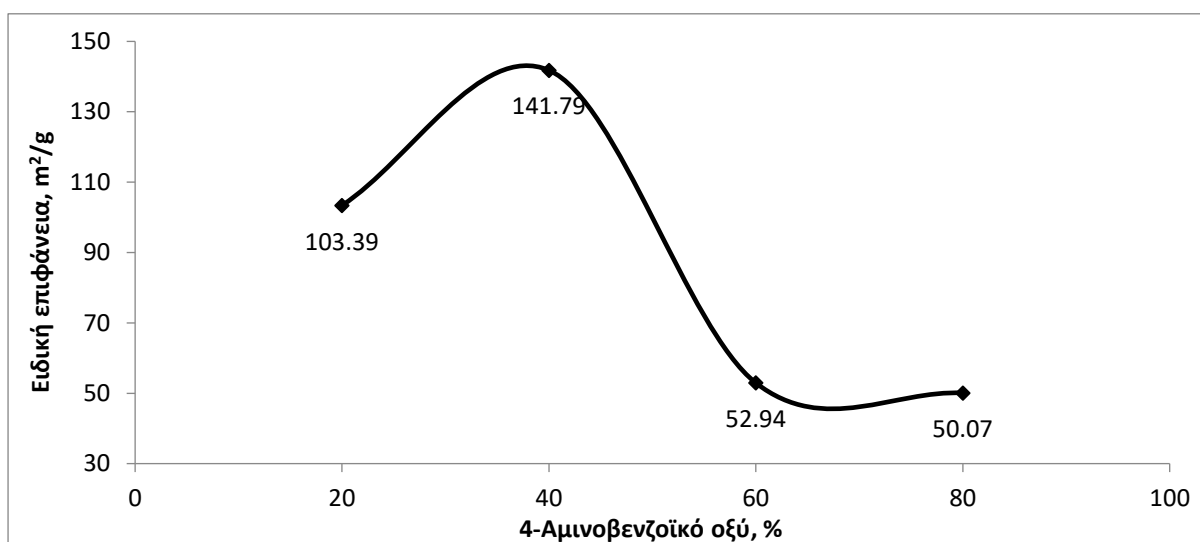
Παρατηρείται αύξηση στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του καυσίμου οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή καυσαερίων τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα την γρήγορη ψύξη των προϊόντων. Η απότομη ψύξη δεν δίνει τον απαραίτητο χρόνο στην οργάνωση του κρυστάλλου του NiO σε υψηλή θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 3.14 μελετάται η επίδραση του καυσίμου στο μέγεθος του κρυστάλλου του NiO. Παρατηρείται πως το μέγεθος μικραίνει όσο η ποσόστωση του καυσίμου αυξάνεται και ελαχιστοποιείται όταν το ποσοστό του 4-αμινοβενζοϊκού οξέως είναι 60% και 80%. Γι' αυτόν τον λόγο το Σχήμα 3.12 δείχνει μείωση της συγκέντρωσης καθώς το XRD δεν μπορεί να εντοπίσει μέρος του οξειδίου του νικελίου ή επίσης να υπάρχει νικέλιο το οποίο δεν μπορεί να προσδιορίσει το XRD λόγω μεγέθους.



Σχήμα 3.14 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στο μέγεθος κρυστάλλου των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ στο μέγεθος κρυστάλλου του NiO]

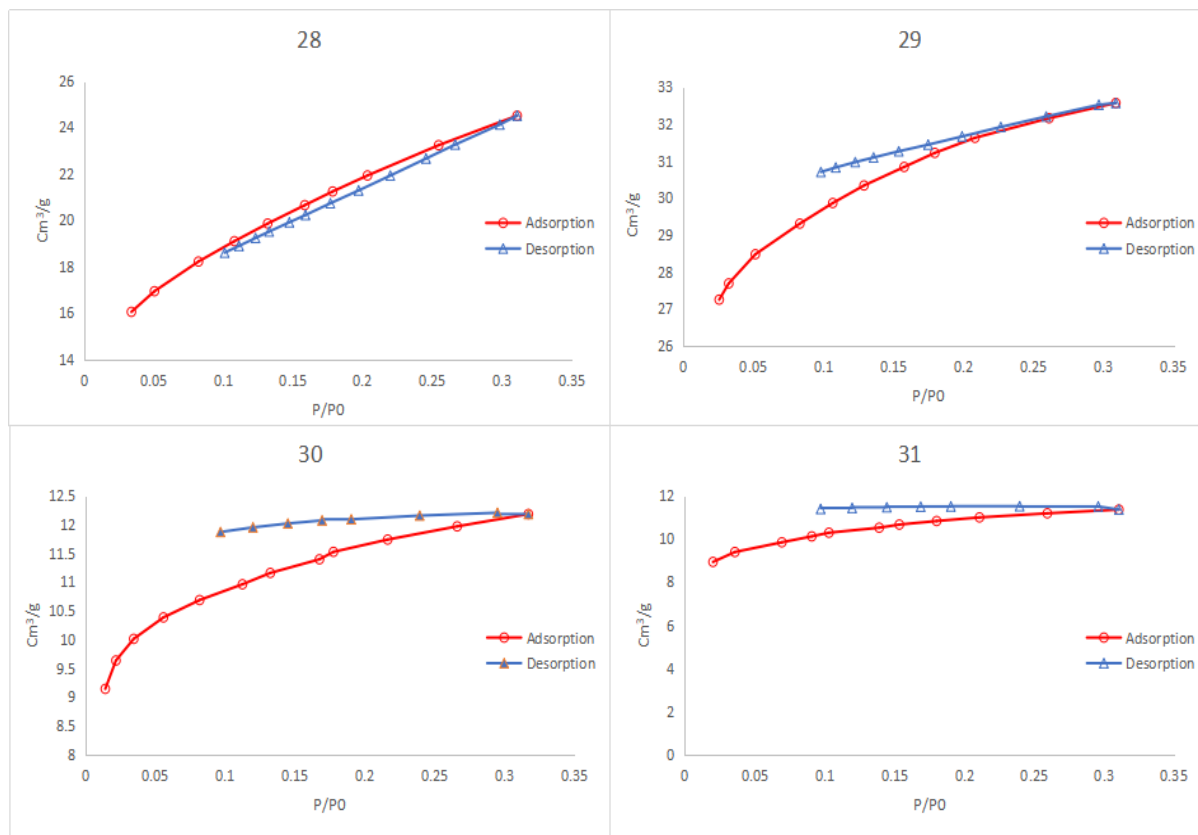
Στο Σχήμα 3.15 φαίνεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της ποσότητας του καυσίμου.



Σχήμα 3.15 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$]

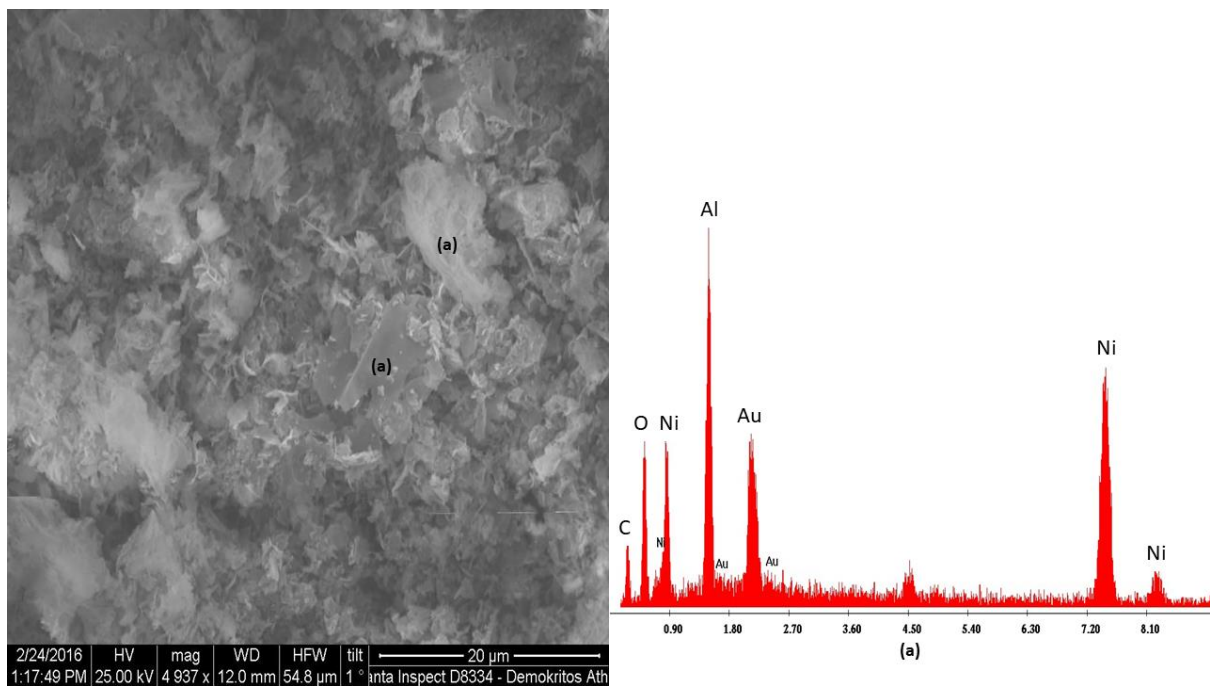
Η μέγιστη ειδική επιφάνεια εμφανίζεται όταν η ποσότητα του καυσίμου είναι 40% και έπειτα όσο αυξάνει το καύσιμο αυτή μειώνεται. Παρατηρείται πως η ειδική επιφάνεια παρουσιάζει μέγιστο ενώ η αναμενόμενη συμπεριφορά θα ήταν να αυξάνεται με την ταυτόχρονη μείωση του μεγέθους του κρυστάλλου που φαίνεται στο Σχήμα 3.14. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι στο δείγμα υπάρχουν και άλλα προϊόντα τα οποία δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω της ανάλυσης XRD, έτσι δεν υπάρχει πλήρης εικόνα της συμπεριφοράς του μεγέθους του κρυστάλλου σε όλα τα προϊόντα και η συσχέτισή του με την ειδική επιφάνεια.

Ακολουθούν στην Εικόνα 3.8 οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης σύμφωνα με τις οποίες καθορίζεται το σχήμα του πορώδους των προϊόντων.

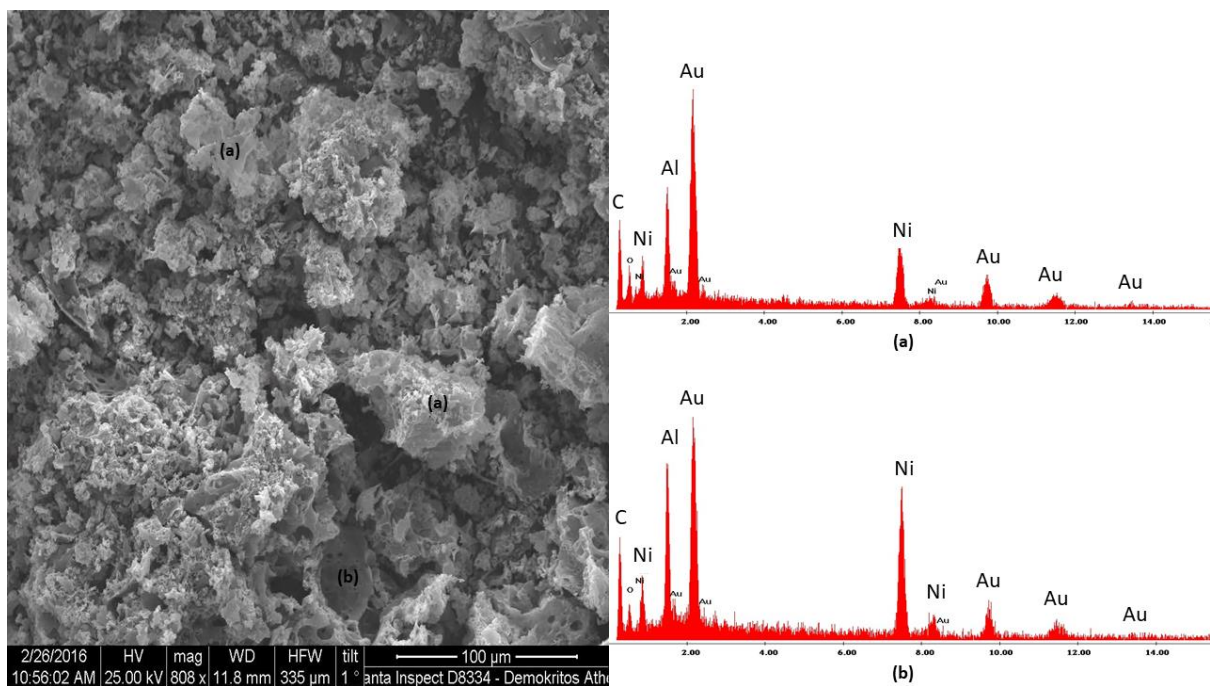


Εικόνα 3.8 Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων 20 40 60 80% της Σειράς 7 [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, Ni(NO₃)₂, Al(NO₃)₃]

Σε αυτή τη σειρά το δείγμα που προσρόφησε τη μέγιστη ποσότητα αζώτου, είναι το 29 με αρχική σύσταση 40% σε καύσιμο. Με εξαίρεση το πρώτο δείγμα που παρατηρείται μια μικρή καμπύλη υστέρησης υποδηλώνοντας την ύπαρξη κυρίως σφηνοειδών ή κυλινδρικών κλειστών πόρων, η αύξηση του καυσίμου στην αρχική σύσταση των δειγμάτων οδήγησε σε μεγαλύτερη υστέρηση κατά την εξάτμιση του αζώτου από το πορώδες τους. Η μορφή των καμπυλών υστέρησης δείχνουν την ύπαρξη σχισμοειδούς πορώδους. Η μεγαλύτερη υστέρηση παρατηρείται στο δείγμα με 60% σε καύσιμο.



Εικόνα 3.9 Δείγμα 28. Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 20 % 4-αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]



Εικόνα 3.10 Δείγμα 28. Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 80 % 4-αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]

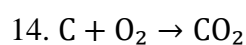
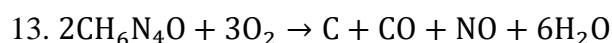
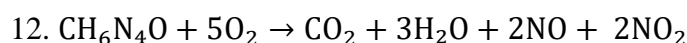
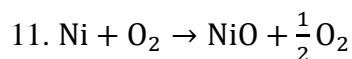
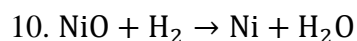
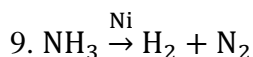
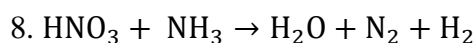
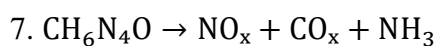
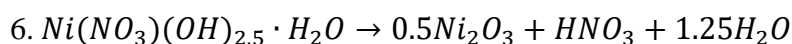
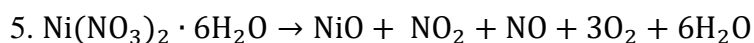
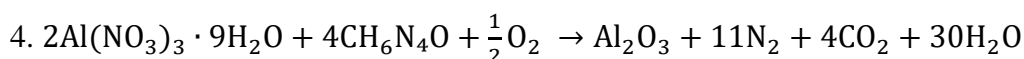
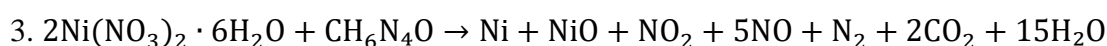
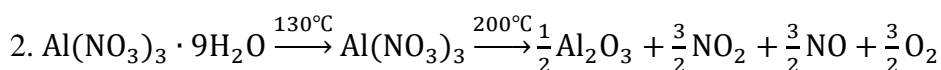
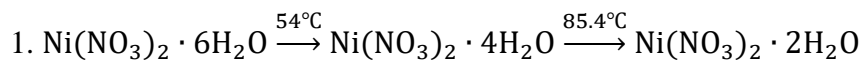
Όπως αναφέρθηκε μέσω SEM/EDAX ταυτοποιήθηκε η παρουσία αλουμινίου στα τελικά προϊόντα. Παρατηρείται επίσης η αύξηση του άνθρακα με την ταυτόχρονη αύξηση του καυσίμου στην αρχική σύσταση του δείγματος. Αυτό επαληθεύεται αρχικά μέσω της ανάλυσης XRD αλλά και από το EDAX στο τέλος της παραγράφου όπου δεν ταυτοποιείται κάπου καθαρό νικέλιο παρά μόνο σπινέλλιος. Επίσης αλουμίνιο ταυτοποιείται μόνο μέσω EDAX στη

μορφή του σπινελίου ή και οξειδίου του αλουμινίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των προϊόντων του αλουμινίου είναι πολύ μικρό και κατά την ανάλυση των XRD δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν ή σχηματίστηκαν οξείδια του αλουμινίου τα οποία «δραπέτευσαν» από το δείγμα σε μορφή καυσαερίων κατά την ολοκλήρωση της SCS.

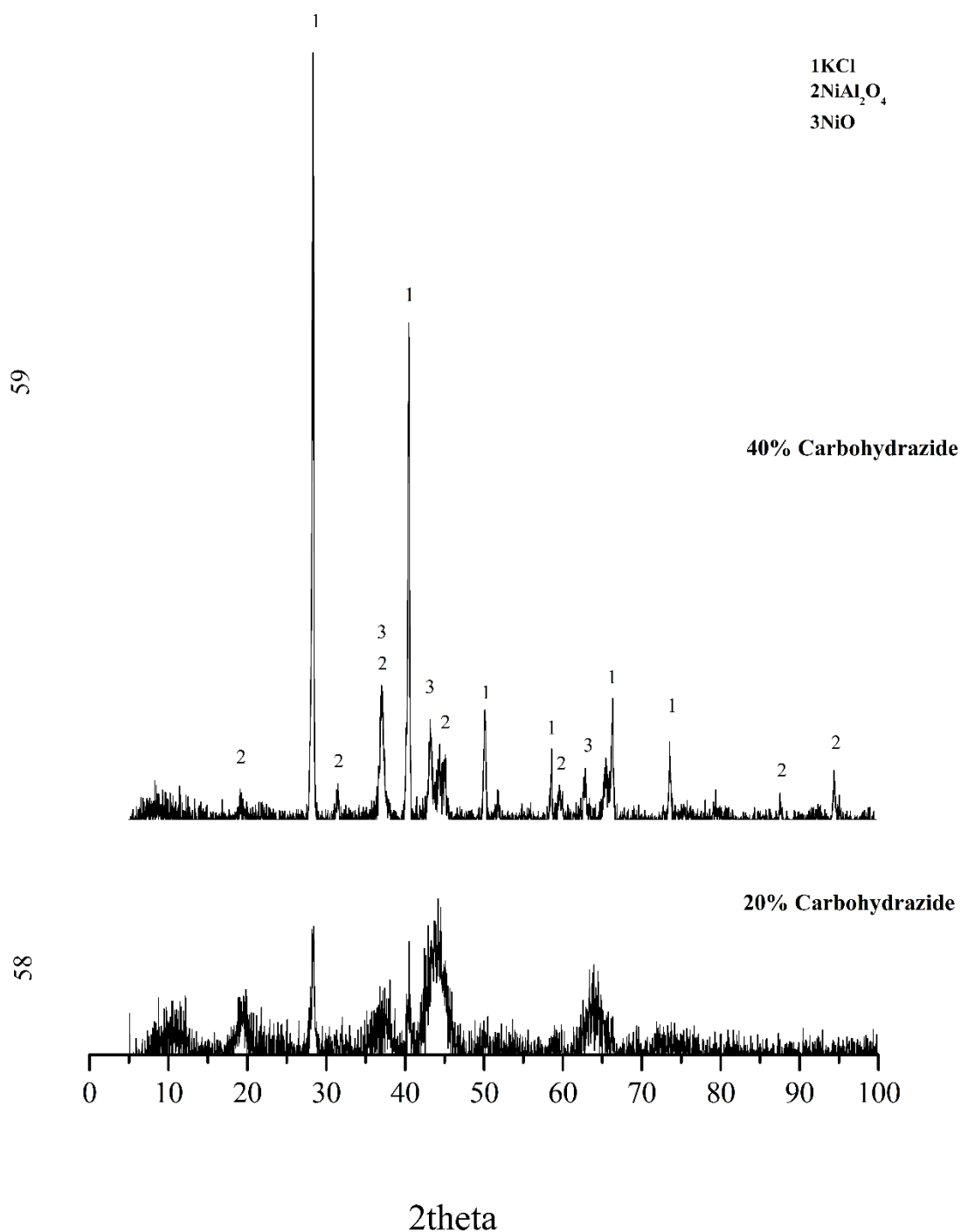
Ενδιαφέρον σημειώνει το γεγονός ότι για 20% καύσιμο η ανάλυση με EDAX έδειξε μεγάλη ποσότητα των στοιχείων οξυγόνου και νικελίου, ενώ αντίθετα μικρή ποσότητα για 80% καύσιμο. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση άνθρακα (για 80% καύσιμο) κατά τη διάρκεια της καύσης που προέρχεται από τη μεγάλη συγκέντρωση καυσίμου που φαίνεται και από τη σύγκριση των κορυφών άνθρακα. Επομένως πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του νικελίου προς το σχηματισμό νικελίου σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο, και γι' αυτό υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης του οξειδίου του νικελίου στο Σχήμα 3.12. Το νικέλιο υπάρχει στα προϊόντα, αλλά δεν έγινε δυνατή η ταυτοποίησή του επειδή δεν είναι κρυσταλλικό.

3.1.1.4. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 1,3$ διαμινουρία

Σε αυτό το σύστημα εξετάστηκε η επίδραση της 1,3-διαμινουρίας ως καύσιμο στη δομή και τις ιδιότητες των προϊόντων. Η αλληλουχία των αντιδράσεων δείχνει την πορεία των σχηματισμού των προϊόντων.



Σε αυτή τη σειρά, η οποία αποτελείται από λιγότερα δείγματα από τις προηγούμενες, δεν υπάρχει εμφάνιση καθαρού μετάλλου στα προϊόντα παρά μόνο οξείδιο του νικελίου και σπινέλλιος όπως φαίνεται στα φάσματα XRD που ακολουθούν. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως οφείλεται στη αντίδραση του οξειδίου του νικελίου και του οξειδίου του αλουμινίου.



Σχήμα 3.16 Φάσμα XRD Σειράς 15. Επίδραση ποσοστού καυσίμου στα προϊόντα [Αρχική σύσταση: 1.3 διαμινουρία , 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃, T=550°C]

Στο Σχήμα 3.16 που φαίνεται παραπάνω, έχει γίνει η ταυτοποίηση των ενώσεων που παράχθηκαν μετά το πέρας της αντίδρασης. Τα ποσοστά καυσίμου είναι 20% και 40% καθώς οι μεγαλύτερες ποσοστώσεις οδηγούσαν σε μία μη ελεγχόμενη αντίδραση η οποία στο

κεφάλαιο 2 έχει χαρακτηριστεί ως explosive SCS. Κατά τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων ήταν αδύνατη η συλλογή των προϊόντων. Το φάσμα του δείγματος με 20% καύσιμο (το δείγμα 58) δεν είναι εύκολο να χαρακτηριστεί καθώς η τελική πούδρα είναι μη κρυσταλλική. Σε αντίθεση με το δείγμα με 40% καύσιμο (το δείγμα 58) έχει κρυσταλλική δομή με συνέπεια στο φάσμα XRD να είναι δυνατή η ταυτοποίηση των προϊόντων. Καθώς η ποσότητα του καυσίμου αυξάνεται, η παραγόμενη ενέργεια από την εξώθερμη αντίδραση είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα η μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται κατά την αντίδραση να είναι επίσης μεγαλύτερη. Μετά το πέρας της καύσης ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει η τελική πούδρα σε θερμοκρασία δωματίου είναι μεγαλύτερος, δίνοντας περισσότερο χρόνο στη διαμόρφωση και στη κρυστάλλωση των τελικών ενώσεων. Το νιτρικό νικέλιο διασπάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση 3 και σχημάτισε NiO. Έπειτα το οξείδιο του νικελίου αντέδρασε με υδρογόνο και παράχθηκε Ni σύμφωνα με την αντίδραση 10. Το NiAl₂O₄ σχηματίστηκε σύμφωνα με την αντίδραση 7 όπου τα οξείδια του αλουμινίου αντίδραση 16 και του νικελίου αντιδρούν και παράγουν σπινέλλιο.

3.1.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών

3.1.2.1. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Γλυκίνη}$

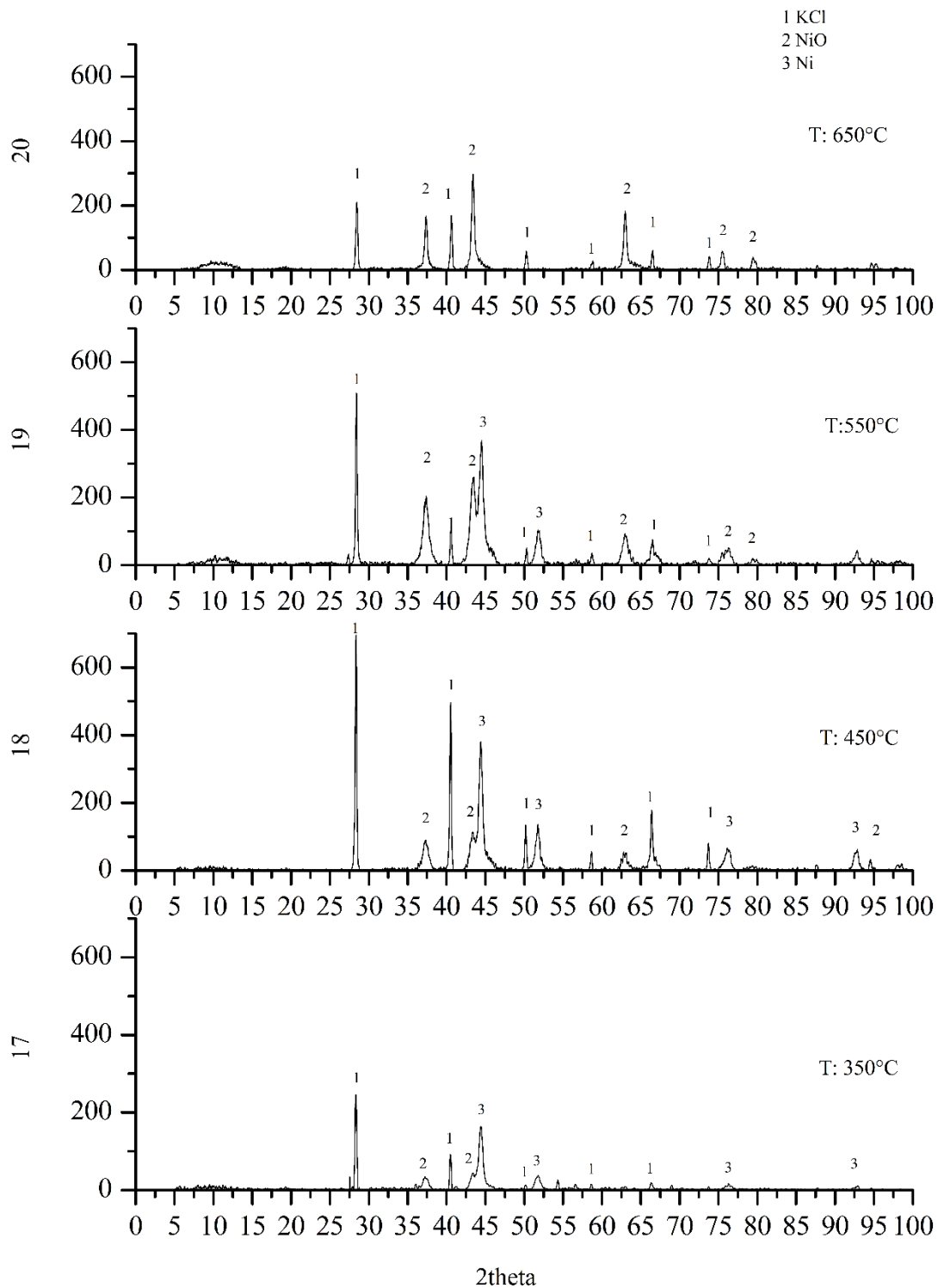
Σε αντίθεση με τα προηγούμενα συστήματα νιτρικού νικελίου και νιτρικού αλουμινίου που εξετάστηκε η επίδραση της ποσόστωσης του καυσίμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων, σε αυτό και τα επόμενα συστήματα θα εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα, κρατώντας σταθερή τη ποσόστωση του καυσίμου σε 40% αναλογία με τα προϊόντα.

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + \frac{29}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{2}\text{O}_2$
4. $6\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow [\text{CH}_2\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
12. $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
13. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$
14. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow 2\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Προφανώς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι παρόμοιες με το αντίστοιχο σύστημα που εξετάστηκε προηγουμένως. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων έχουμε παραγωγή Ni στις θερμοκρασίες προθέρμανσης 350°C και 650°C.

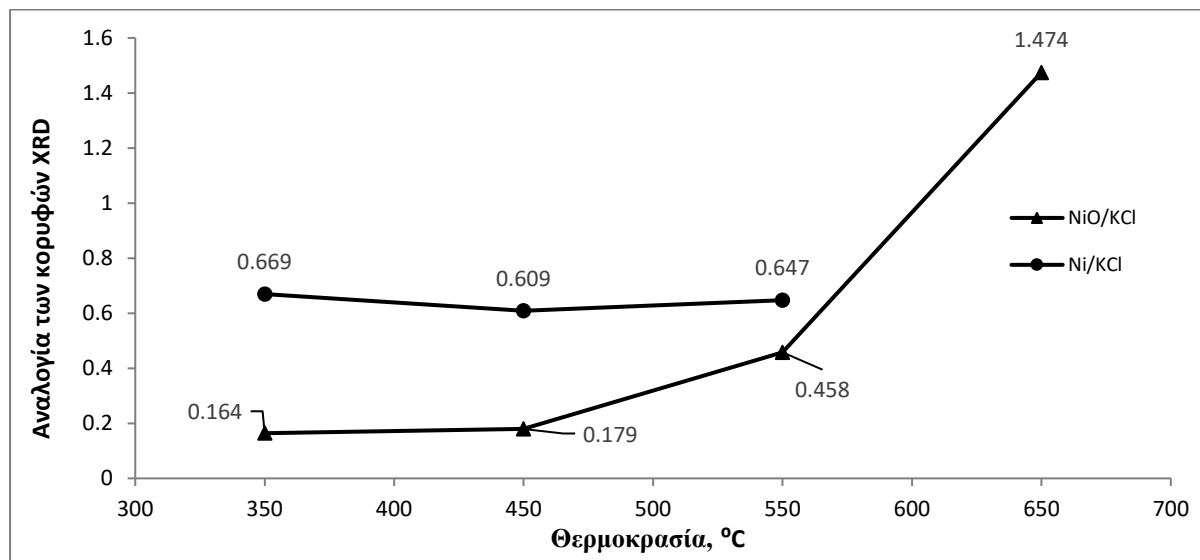
Στο σχήμα που ακολουθεί έχουν ταυτοποιηθεί τα φάσματα που έδωσαν τα πειράματα της σειράς 4. Η ποσόστωση του καυσίμου είναι σταθερή 40%. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν στα φάσματα είναι Ni, και NiO. Φαίνεται κατά την ανάλυση των φασμάτων πως η αντίδραση ήταν πλήρης καθώς έχουν αντιδράσει όλα τα αρχικά συστατικά. Το νιτρικό νικέλιο διασπάστηκε

σύμφωνα με αποτέλεσμα τον σχηματισμό Ni και NiO. Έπειτα το οξείδιο του νικελίου αντέδρασε με υδρογόνο και παρήχθη Ni σύμφωνα με την αντίδραση $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$.



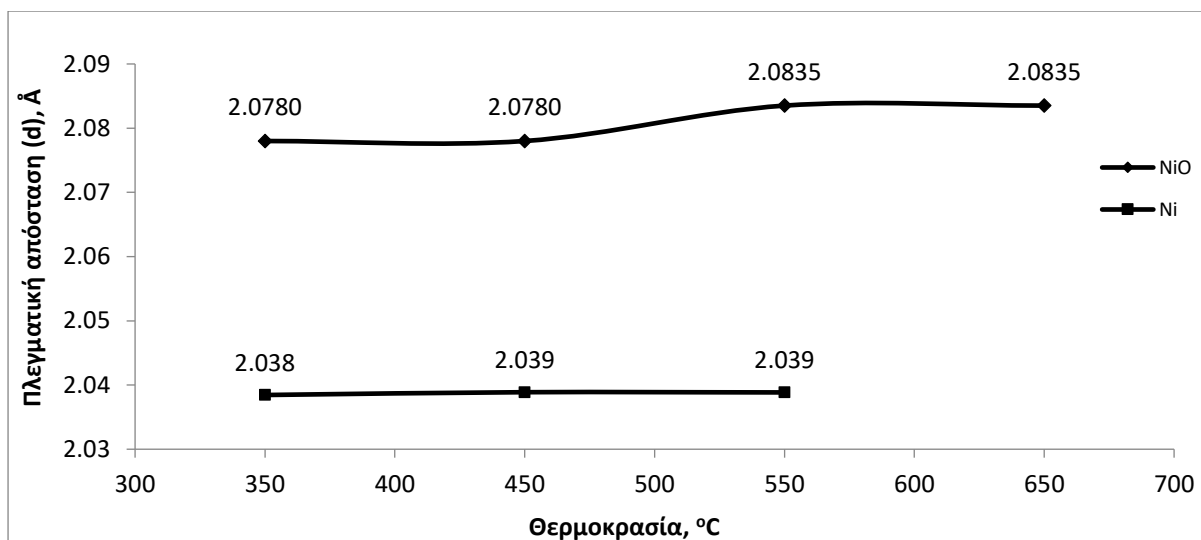
Σχήμα 3.17 Φάσμα XRD Σειράς 4. Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

Στο Σχήμα 3.18 που ακολουθεί γίνεται η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που αναγνωρίστηκαν από την ανάλυση των φασμάτων XRD.



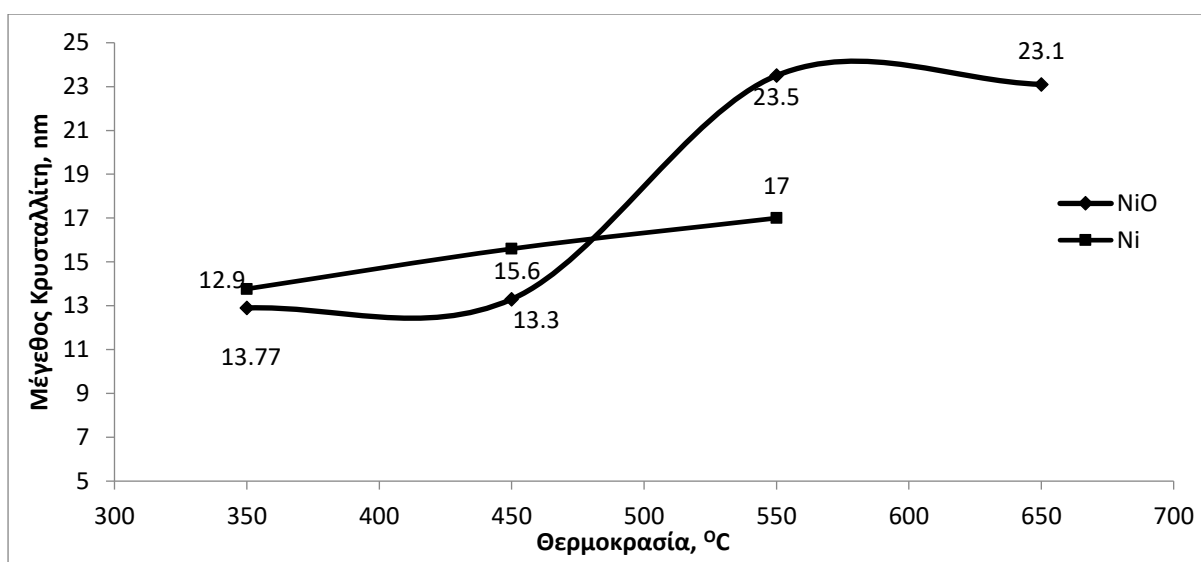
Σχήμα 3.18 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, /350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C]

Για τις θερμοκρασίες 350 και 550°C, η συγκέντρωση του οξειδίου του νικελίου είναι ελάχιστη καθώς λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής με το υδρογόνο και παράγεται νικέλιο. Η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδίου του νικελίου δηλώνει μείωση της συγκέντρωσης του νικελίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται ότι χαμηλότερες θερμοκρασίες (350-550°C) είναι καταλληλότερες για την παραγωγή υδρογόνου στο σύστημα και τη δημιουργία αναγωγικής ατμόσφαιρας για το σχηματισμό του νικελίου. Έπειτα, στους 650°C, αυξάνεται ο σχηματισμός του άνθρακα με αποτέλεσμα την αύξηση του νικελίου και τη μείωση της συγκέντρωσης του οξειδίου του νικελίου μέσω της αντίδρασης $\text{NiO} + \text{C} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}$. Το νικέλιο που παράγεται στη μεγαλύτερες θερμοκρασία προθέρμανσης είναι πιθανώς άμορφο και γι' αυτό δεν φαίνεται στα φάσματα XRD.



Σχήμα 3.19 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

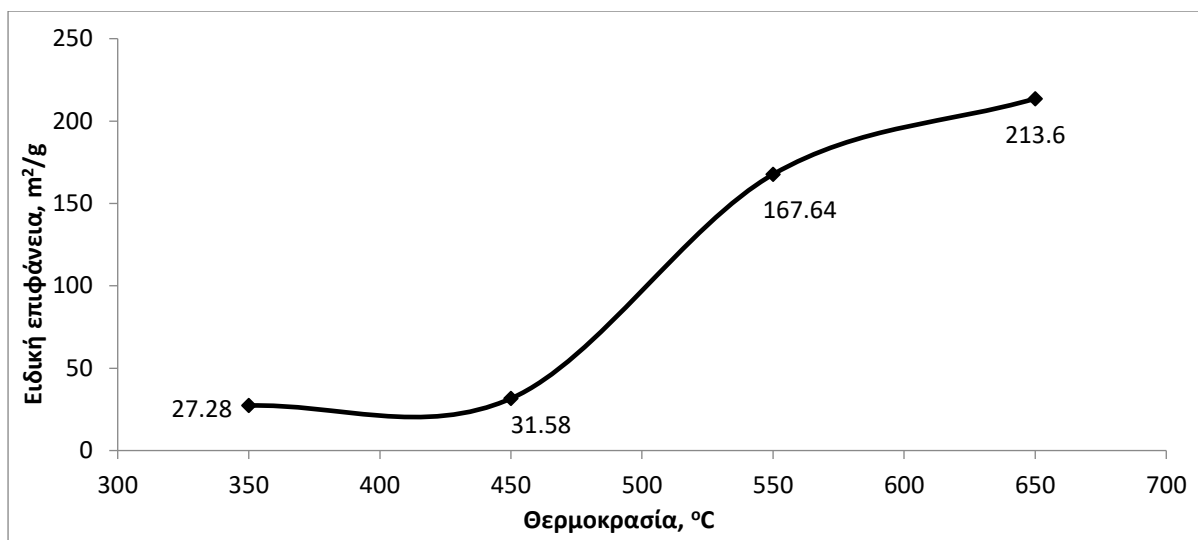
Παρατηρείται πως η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων του NiO αυξάνεται ενώ του Ni παραμένει σταθερή.



Σχήμα 3.20 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος του κρυστάλλου των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Το μέγεθος κρυστάλλου του NiO αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας καθώς επίσης το μέγεθος κρυστάλλου του Ni (σε θερμοκρασία προθέρμανσης 350 έως 550°C που συντέθηκε) αυξάνεται από τα 13 στα 17nm. Η αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης προκάλεσε αύξηση στο βαθμό πυροσυσσωμάτωσης, με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων.

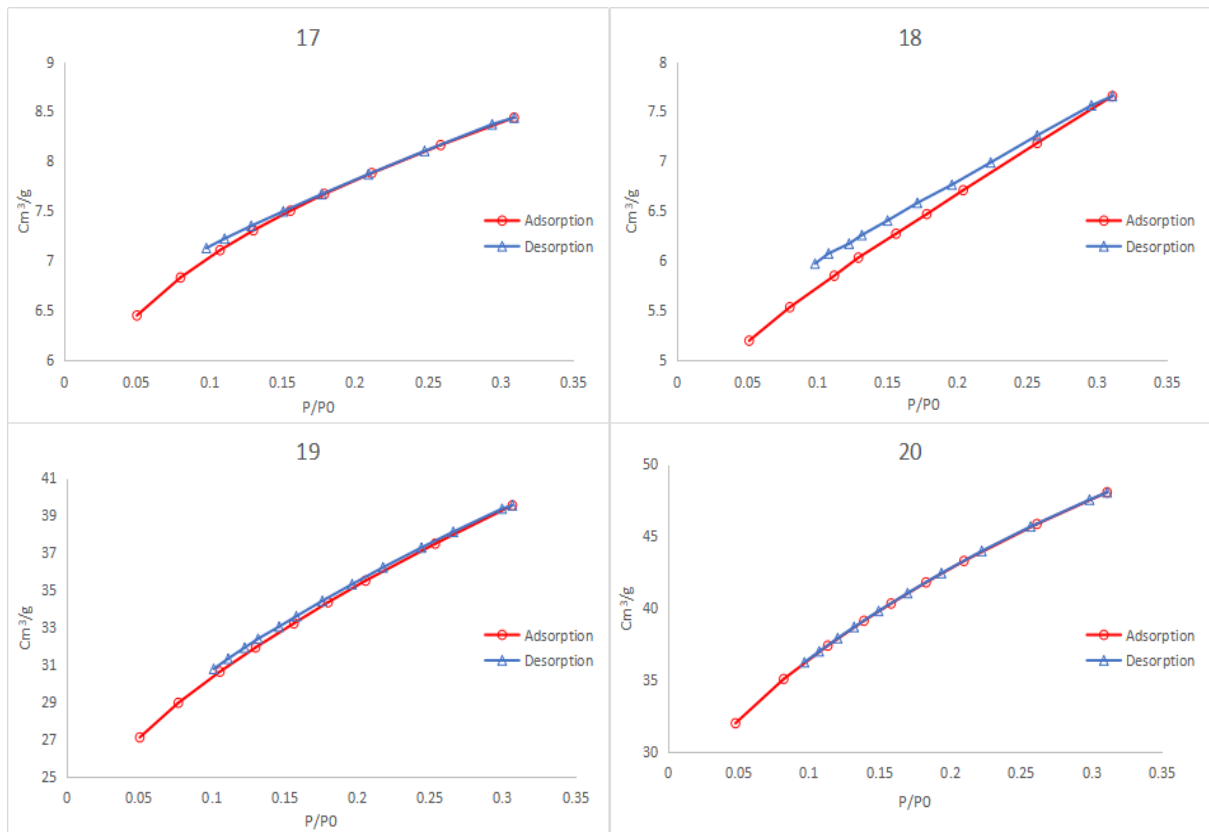
Στο Σχήμα 3.21 φαίνεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας προθέρμανσης.



Σχήμα 3.21 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην ειδική επιφάνεια [Αρχική σύσταση: 40%, Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

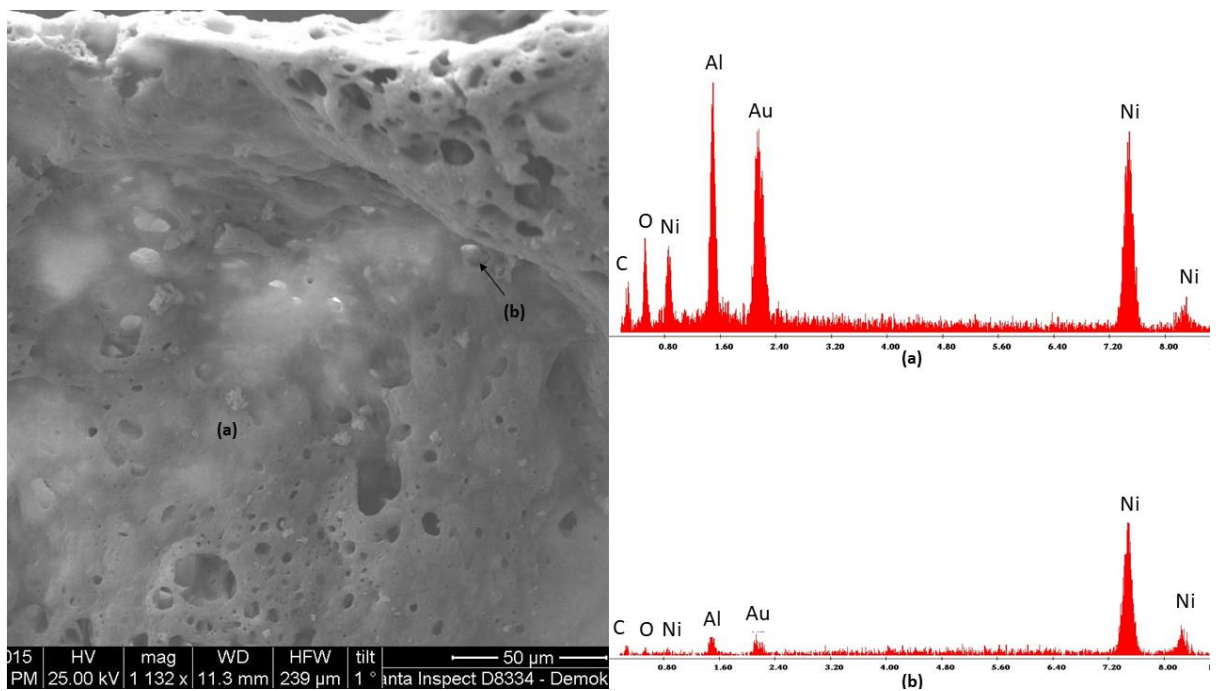
Παρατηρείται πως η ειδική επιφάνεια αυξάνεται κατά την αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης και φτάνει τη μέγιστη τιμή της στους 650°C. Ακολουθεί επίσης η ανάλυση με SEM/EDAX όπου παρατηρείται η ύπαρξη σπινελίου ή/και οξειδίου του αλουμινίου. Έτσι, η αύξηση στην ειδική επιφάνεια μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη αυτών των φάσεων στα προϊόντα.

Στην Εικόνα 3.11 που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων της σειράς 4. Φαίνεται πως οι καμπύλες δεν παρουσιάζουν μεγάλη υστέρηση. Η αντίστοιχη με τις προηγούμενες σειρές ανάλυση υποδηλώνει την ύπαρξη πολλών κλειστών ή εν μέρη κλειστών πόρων, όπως οι κυλινδρικοί ή τραπεζοειδείς πόροι.

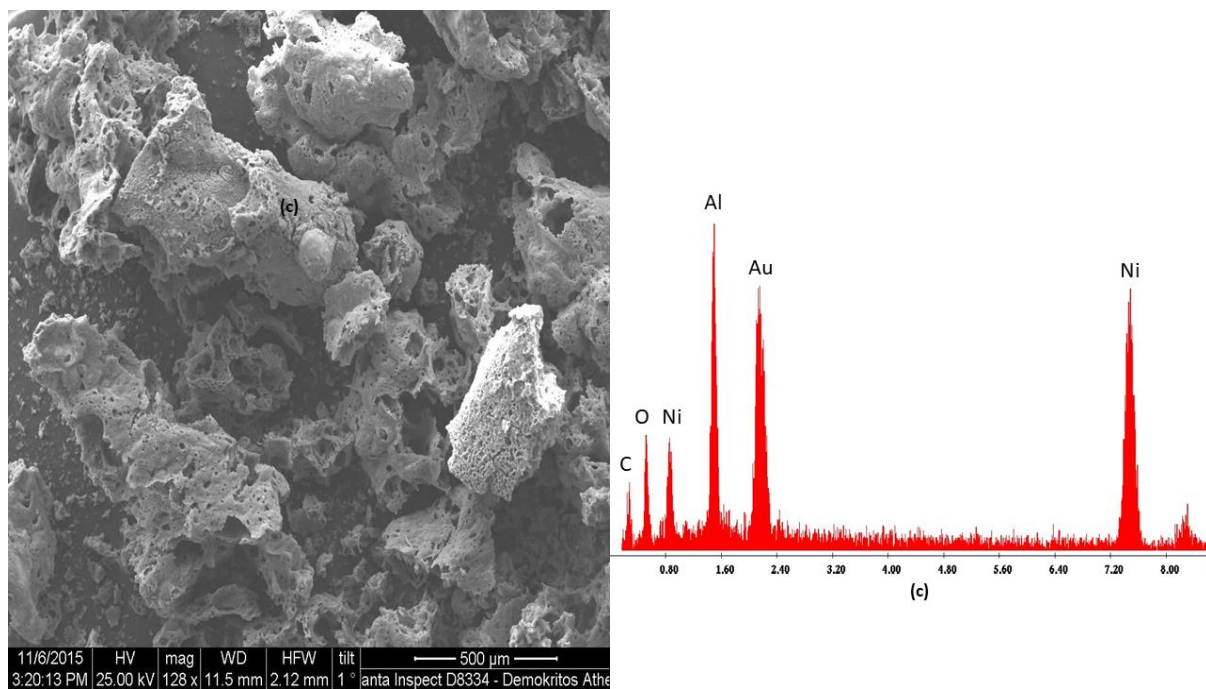


Εικόνα 3.11 Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων με θ . προθέρμανσης 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C αντίστοιχα, της σειράς 4. [Αρχική σύσταση: 40%, Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56.4% Al(NO₃)₃]

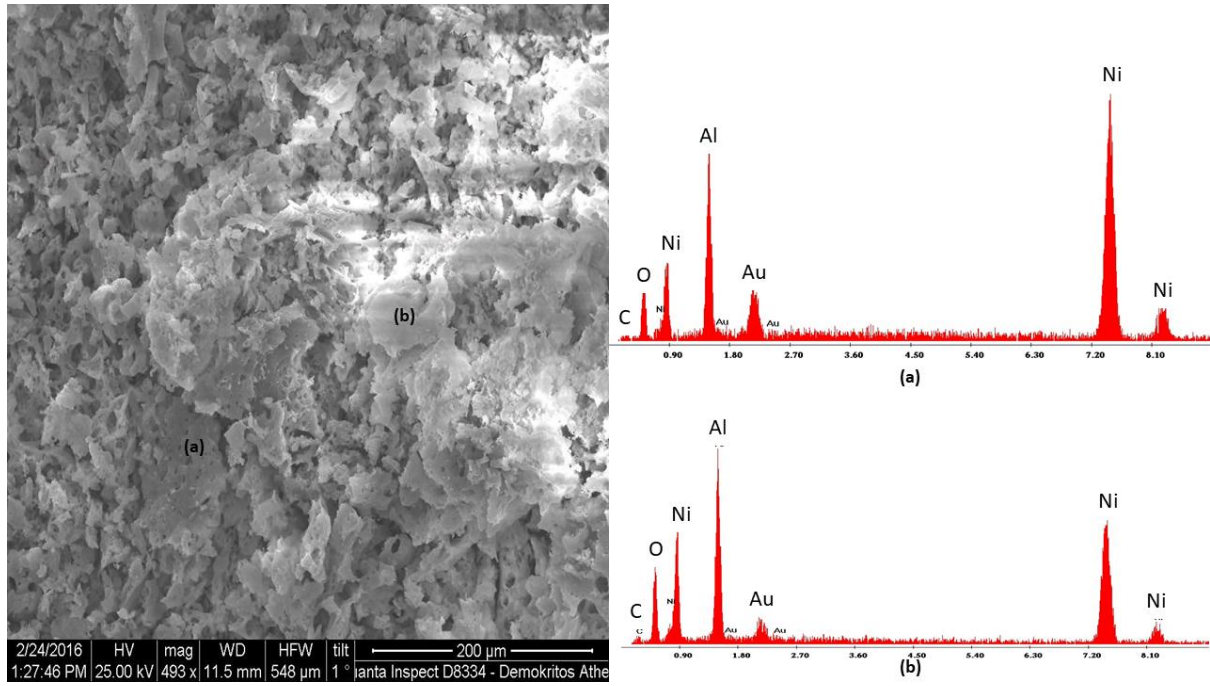
Η ποιοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με EDAX ανέδειξε την παρουσία ενώσεων του αλουμινίου στο τελικό προϊόν. Σε κανένα από τα φάσματα μέσω της ανάλυσης XRD δεν υπήρξε η ένδειξη παρουσίας αλουμινίου. Στις επόμενες εικόνες το EDAX επιβεβαίωσε την παρουσία τους και στα 2 δείγματα που εξετάστηκαν με θερμοκρασίες προθέρμανσης 350°C και 450°C. Η ανάλυση με XRD δεν εντόπισε τις ενώσεις αυτές, καθώς πιθανολογείται ότι δεν εντοπίζονται στην επιφάνεια του δείγματος αλλά στο εσωτερικό του και ενδεχομένως περιβάλλονται από το οξείδιο του νικελίου. Επίσης επαληθεύτηκε η ύπαρξη καθαρού νικελίου στο δείγμα 17 όπως είχε ταυτοποιηθεί στην ανάλυση XRD στην αρχή του κεφαλαίου.



Εικόνα 3.12 Δείγμα 17. Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C, Αρχική σύσταση :40% γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]



Εικόνα 3.13 Δείγμα 17. Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. Αρχική σύσταση: 40% γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]



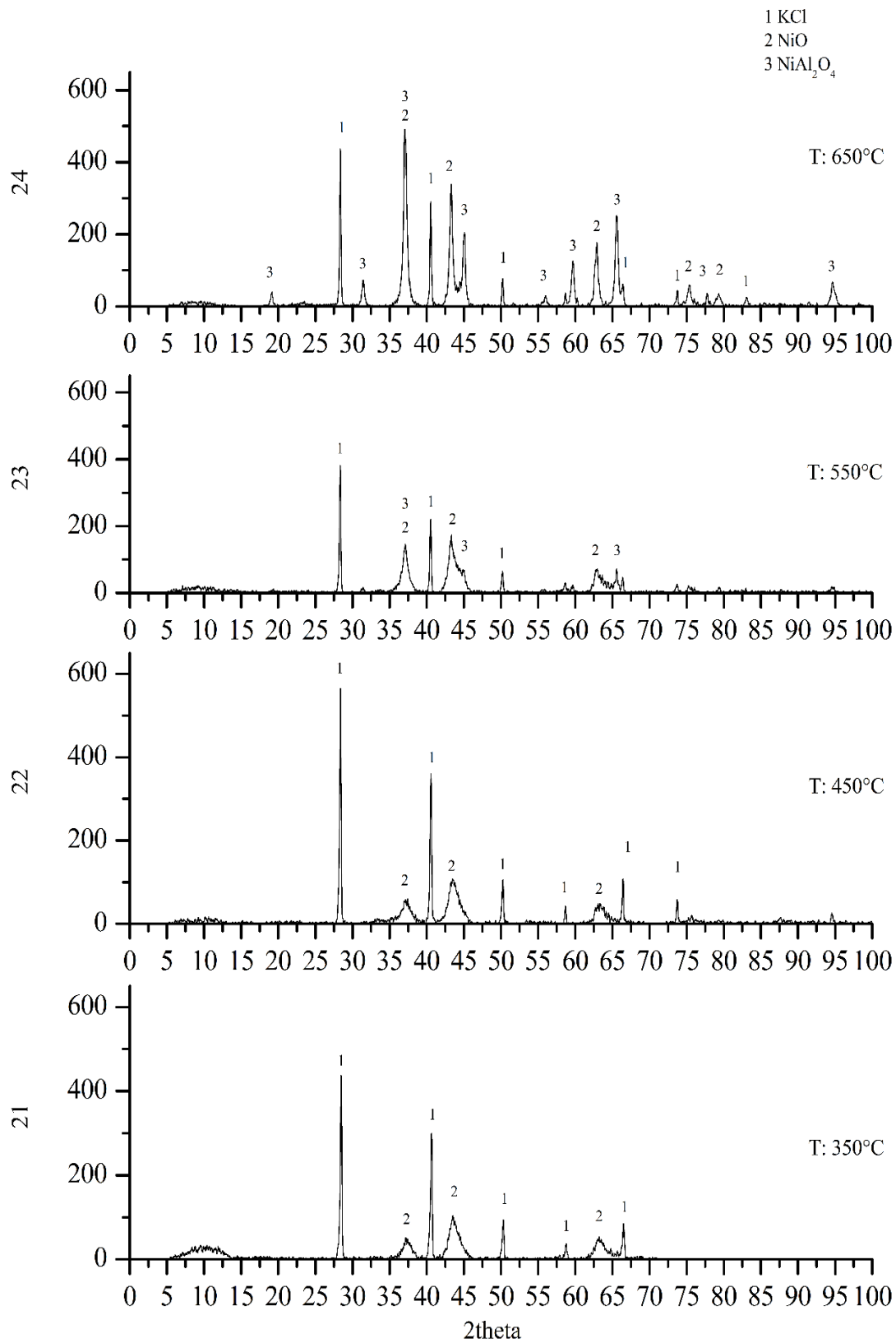
Εικόνα 3.14 Δείγμα 18. Θερμοκρασία προθέρμανσης 450°C, Αρχική σύσταση: 40% γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

3.1.2.2. Σύστημα: Ni(NO₃)₂ + Al(NO₃)₃ + Ουρία

Η εξεταζόμενη παράμετρος και σε αυτό το σύστημα είναι η θερμοκρασία προθέρμανσης. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

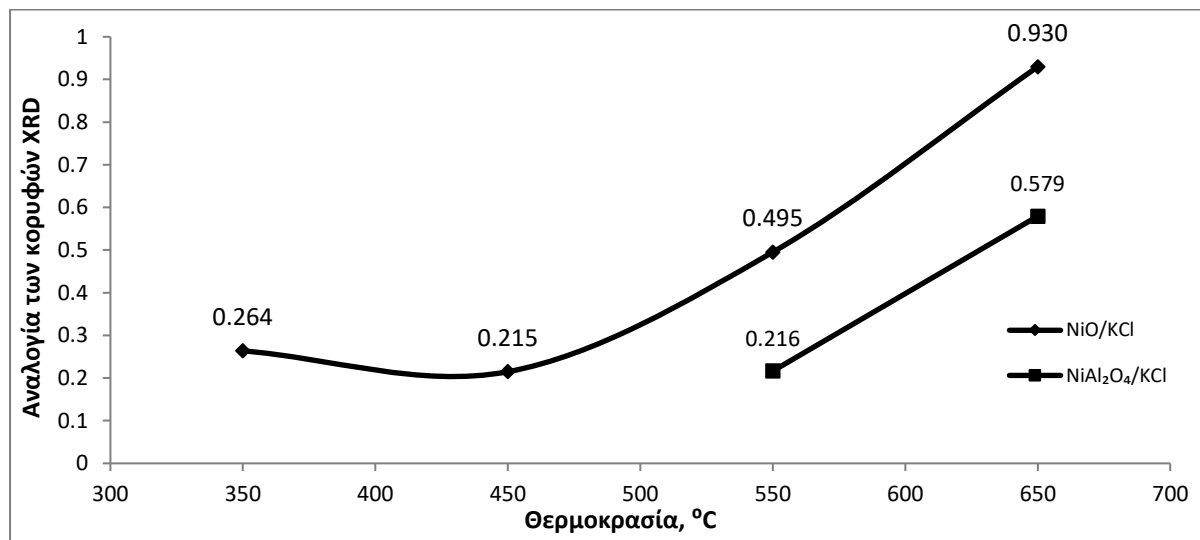
1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 3\text{NO} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
4. $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
12. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO} + \text{NO}_2$
13. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + 4\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
14. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow 2\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Σε αυτό το σύστημα δεν παράγεται Ni. Οι παραγόμενες ενώσεις είναι οξείδιο του νικελίου και σπινέλλιο. Στο σχήμα που ακολουθεί γίνεται η αναγνώριση των προϊόντων που προέκυψαν από τις αντιδράσεις των δειγμάτων. Το καύσιμο που εξετάζεται είναι ουρία σε σταθερή συγκέντρωση 40%. Το νιτρικό νικέλιο διασπάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση 3 και σχημάτισε NiO και Ni που οξειδώθηκε σε NiO σύμφωνα με την αντίδραση 9 καθώς επίσης το νιτρικό αλουμίνιο αντέδρασε σύμφωνα με την 4 και παράχθηκε οξείδιο του αλουμινίου. Τέλος σύμφωνα με τις αντιδράσεις 12 και 13 τα οξείδια του νικελίου και του αλουμινίου αντιδρούν και σχηματίζουν σπινέλλιο.



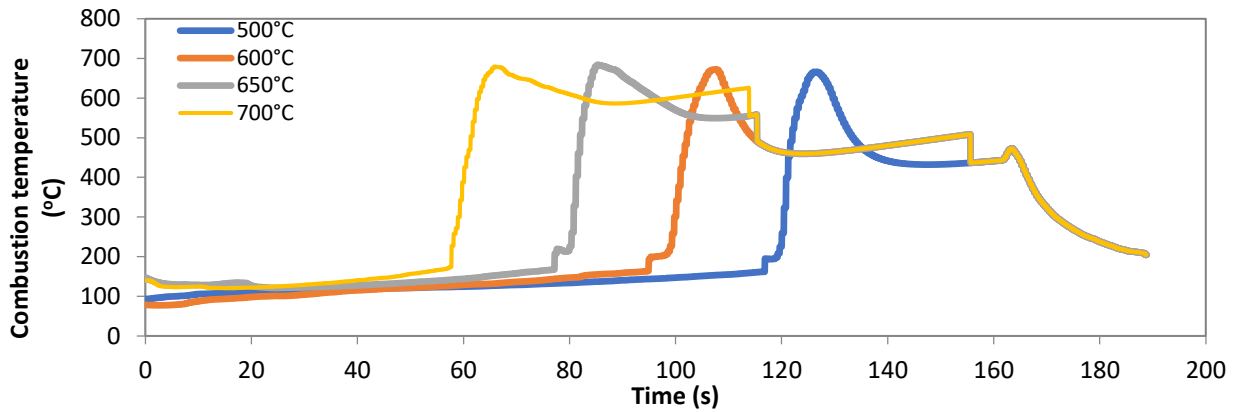
**Σχήμα 3.22 Φάσμα XRD Σειράς 5. Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα.
[Αρχική σύσταση :40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]**

Στο Σχήμα 3.23 παρουσιάζεται η αναλογία των κορυφών XRD των τελικών προϊόντων με το χλωριούχο κάλιο, που προστίθεται κατά την ανάλυση XRD ως φάση αναφοράς.

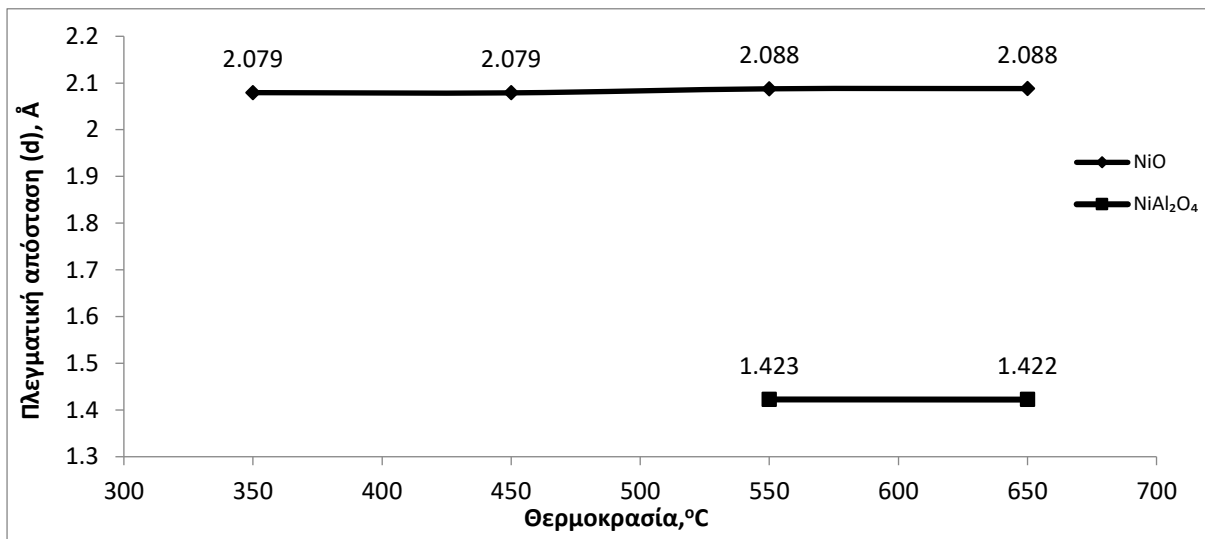


Σχήμα 3.23 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση : 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56.4% Al(NO₃)₃]

Καθώς η θερμοκρασία προθέρμανσης αυξάνεται έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των προϊόντων. Στα δείγματα με θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C και 450°C δεν παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στην παραγωγή οξειδίου του νικελίου. Στα επόμενα 2 δείγματα εμφανίζεται σπινέλλιο. Και σε αυτή τη περίπτωση το αλουμίνιο εμφανίζεται μόνο στο σπινέλλιο. Το οξείδιο (I) του αλουμινίου παράγεται από τη θέρμανση του αλουμινίου και του οξειδίου (II) του αλουμινίου (Al₂O₃) με την παρουσία άνθρακα ή/και υδρογόνου. Η παρουσία του αλουμινίου στην αντίδραση πιθανόν να προέρχεται από την μερική αναγωγή του οξειδίου (II) του αλουμινίου (Al₂O₃) το οποίο δεν έχει κρυσταλλωθεί πλήρως. (Braaten, 2000). Παρατηρείται η ταυτόχρονη αύξηση της ποσότητας και των δύο προϊόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το σπινέλλιο δημιουργείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες γιατί τότε υπάρχει αρκετός χρόνος αντίδρασης για την δημιουργία των οξειδίων του νικελίου και του αλουμινίου προς τον σχηματισμό του σπινελλίου. Επίσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες προθέρμανσης αυξάνεται ο χρόνος ψύξης οπότε υπάρχει και η κατάλληλη υψηλή θερμοκρασία για την αντίδραση των οξειδίων, τη δημιουργία και την κρυστάλλωση του σπινελλίου. Είναι πιθανό ότι στις μικρότερες θερμοκρασίες προθέρμανσης υπάρχει ένα μικρό ποσοστό σπινελλίου κρυσταλλωμένου ή μη. Σε περίπτωση μη ύπαρξης σπινελλίου, στο τελικό μίγμα υπάρχει οξείδιο του αλουμινίου μη κρυσταλλωμένο ή σε σημείο του πορώδους που δεν μπορεί να εισχωρήσει η ακτίνα ανάλυσης του XRD. Η παραγωγή του Ni ταυτοποιείται στο τέλος της παραγράφου με τη στοιχειακή ανάλυση και στα δύο δείγματα που εξετάστηκαν.



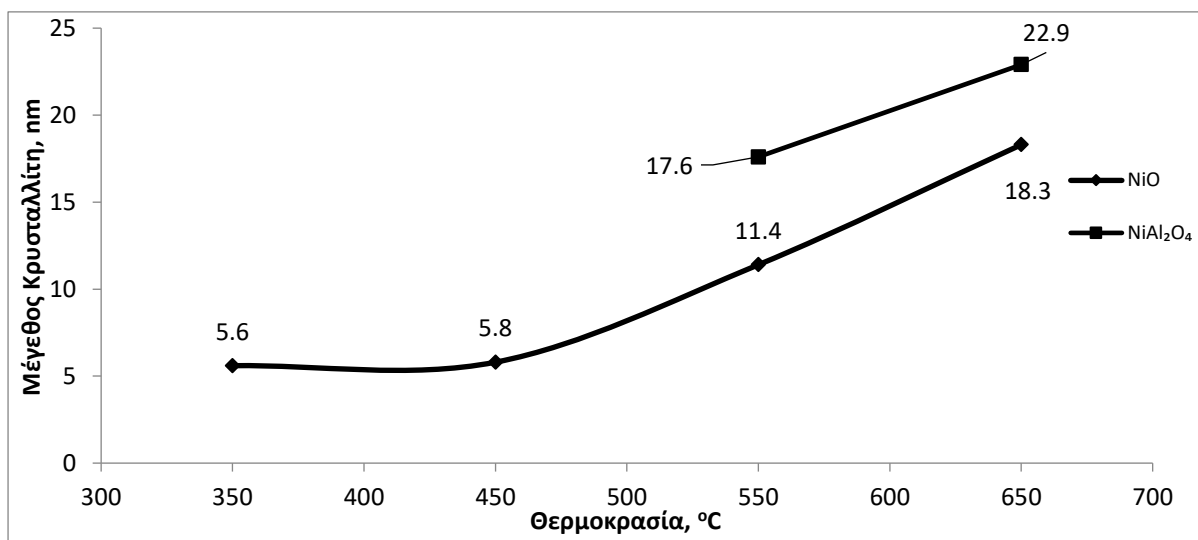
Εικόνα 3.15 Επίδρασης της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της SCS
Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων του NiO.



Σχήμα 3.24 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται τα άτομα στη δομή αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να φτάσουν σε ενεργειακά σταθερότερες θέσεις, με καλύτερη οργάνωση και αυτό εκφράζεται με την αύξηση στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων του οξειδίου του νικελίου. Από την άλλη πλευρά η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων για το σπινέλλιο κυμαίνεται στα 1,42 άγκστρομ, υποδεικνύοντας τη σταθερότητα στο επίπεδο της οργάνωσης του σπινελλίου

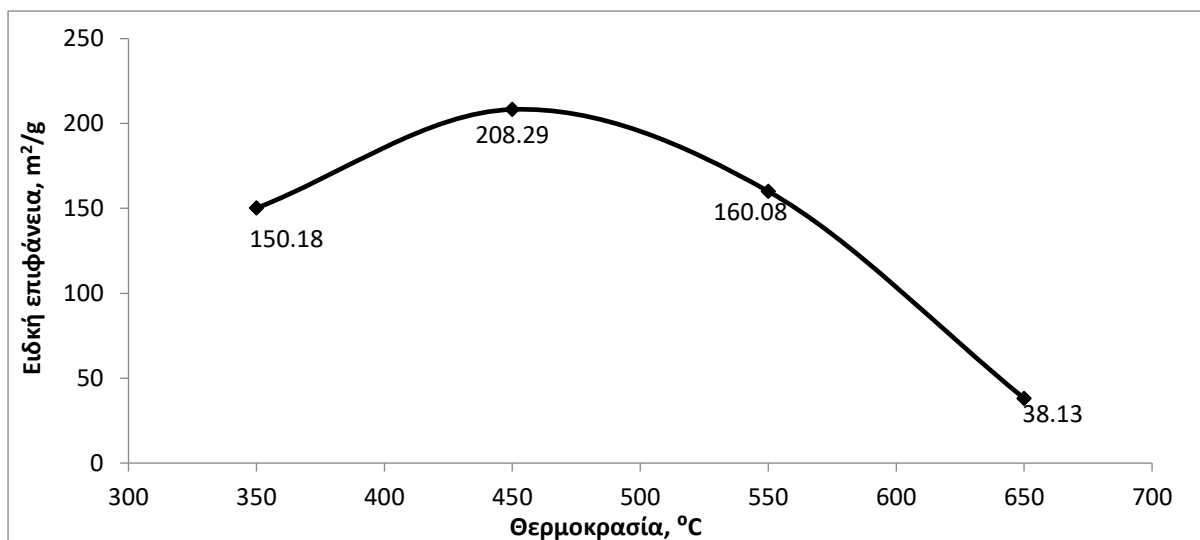
Στο κάτω Σχήμα 3.25 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος του κρυστάλλου του NiO.



Σχήμα 3.25 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος του κρυστάλλου των προϊόντων [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56.4% Al(NO₃)₃]

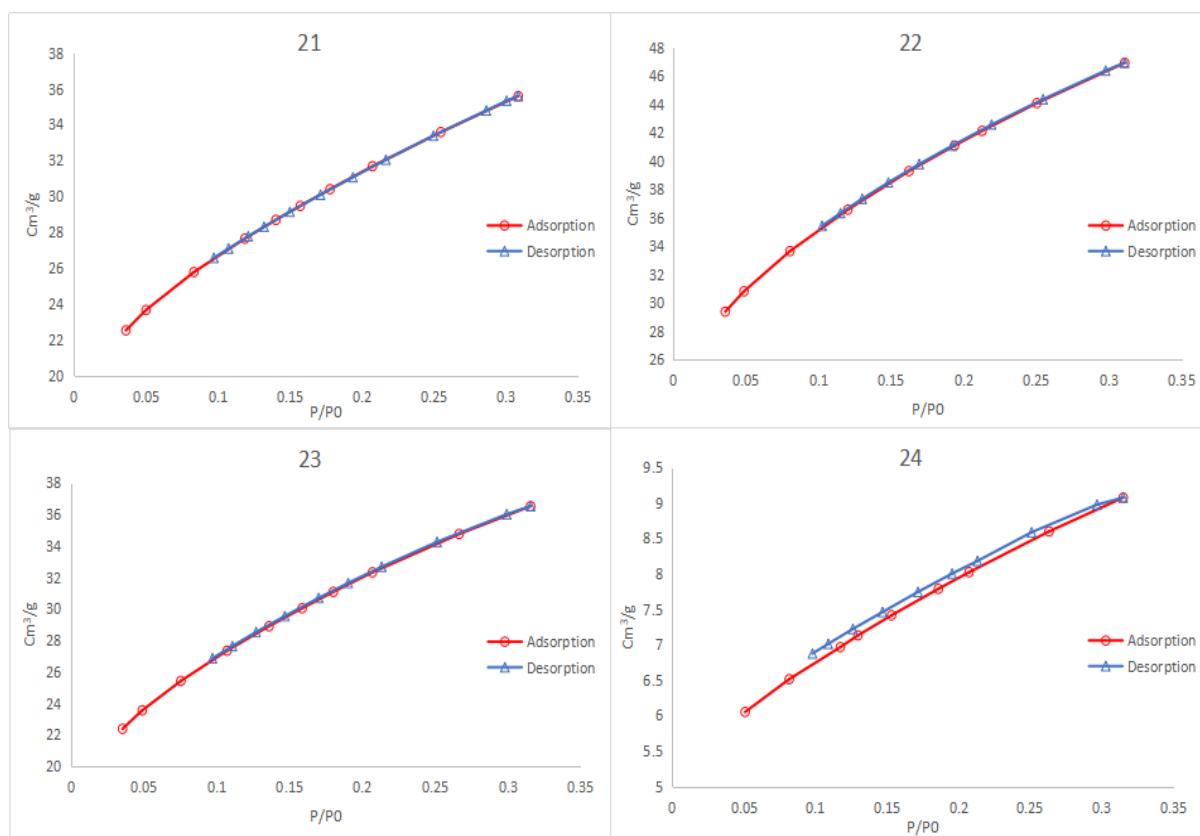
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.15 με την αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης τα δείγματα βρίσκονται σε υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος για μεγαλύτερη διάρκεια, έτσι ο χρόνος που χρειάζεται για την ψύξη τους είναι μεγαλύτερος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χρόνος για πυροσυσσώματωση των προϊόντων που οδηγεί σε μεγαλύτερους κρυσταλλίτες και μετέπειτα στην εμφάνιση μικρότερης επιφανειακής ενέργειας και αντίστοιχα μικρότερη ειδική επιφάνεια.

Στο Σχήμα 3.26 εξετάζεται η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία προθέρμανσης. παρατηρείται μέγιστη ειδική επιφάνεια ίση με 208,29 m² στους 450°C. Παρατηρείται πως με την εμφάνιση του σπινελίου στα δύο τελευταία δείγματα η ειδική επιφάνεια μειώνεται. Η ύπαρξη του μικρού πορώδους εξηγεί την μεγάλη ειδική επιφάνεια που επιδεικνύουν τα δείγματα στις θερμοκρασίες έως και 550 °C. Για το διάστημα 350°C έως 450°C η παρατηρούμενη αύξηση της ειδικής επιφάνειας είναι πιθανό να οφείλεται στις παραμέτρους των κρυσταλλιτών άλλων προϊόντων εκτός του οξειδίου του νικελίου.



Σχήμα 3.26 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην ειδική επιφάνεια [Αρχική σύσταση : 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56.4% Al(NO₃)₃]

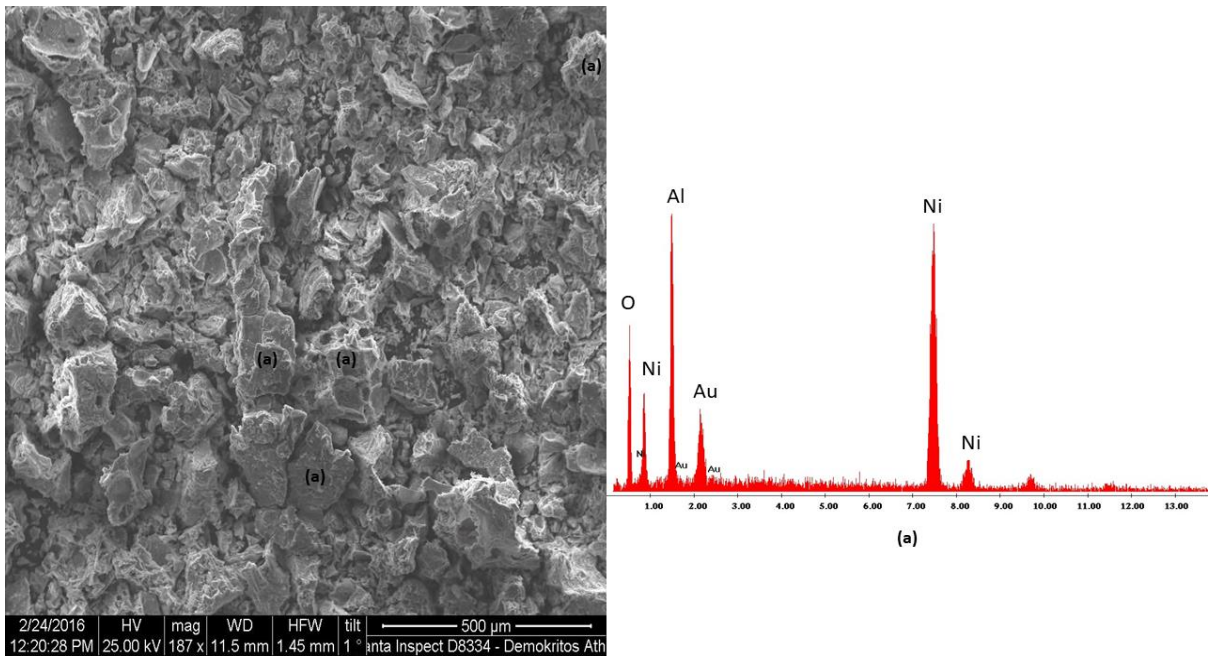
Στις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων που ακολουθούν στην Εικόνα 3.16 διακρίνεται η καμπύλη υστέρησης που εμφανίζεται κατά την εξέταση BET. Τα δείγματα παρουσιάζουν μικρή υστέρηση που υποδεικνύει κλειστούς-ημίκλειστους ή/και τραπεζοειδείς πόρους.



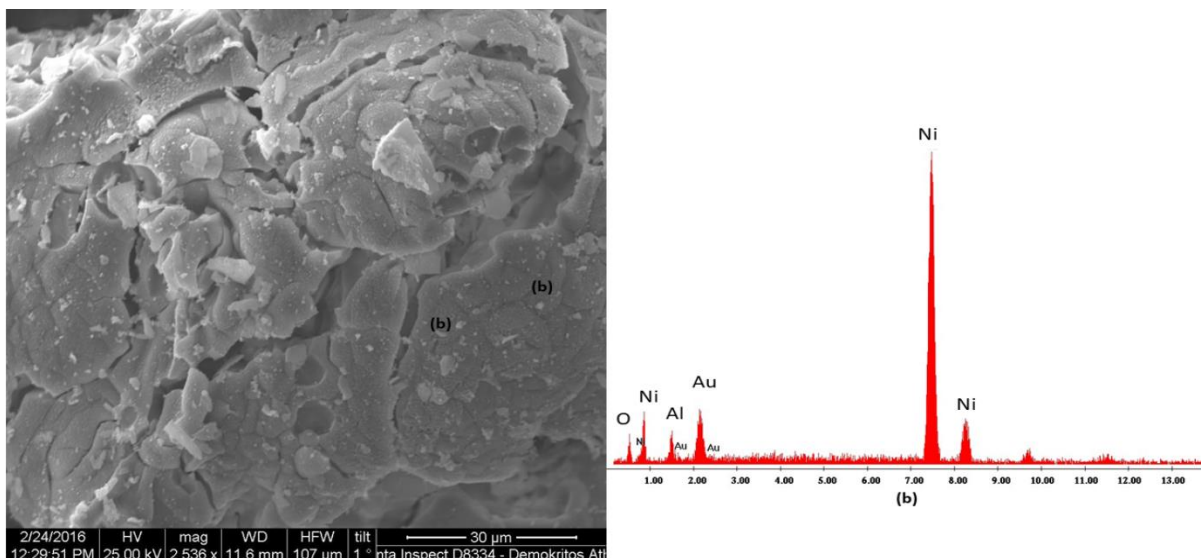
Εικόνα 3.16 Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων 350 °C ,450 °C,550 °C,650 °C της σειράς 5. [Αρχική σύσταση : 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56.4% Al(NO₃)₃]

Στο δείγμα με θερμοκρασία προθέρμανσης 650°C, η ποσότητα του N₂ που προσροφάται είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα και συνήθως αυτό οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλου ποσοστού κλειστών πόρων ή πόρων με μεγάλη πολυπλοκότητα στο σχήμα τους. Επίσης το ίδιο δείγμα εμφάνισε την μικρότερη ειδική επιφάνεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.26.

Ακολουθεί η ποιοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με EDAX. Οι Εικόνα 3.17 και Εικόνα 3.18 προέρχονται από την ανάλυση του δείγματος 21. Στη πρώτη εικόνα εντοπίζονται οξείδια του αλουμινίου και του νικελίου ή/και σπινέλλιος ενώ στη δεύτερη εντοπίζεται νικέλιο το οποίο δεν έχει ταυτοποιηθεί μέσω της ανάλυσης XRD

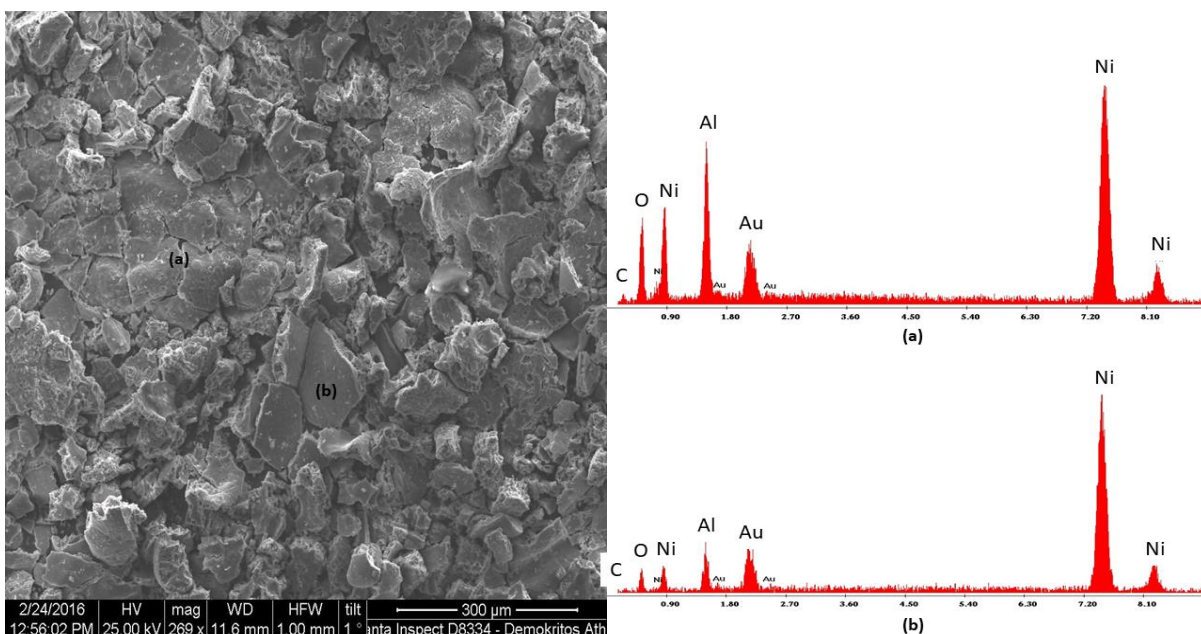


Εικόνα 3.17 Δείγμα 21. Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. [Αρχική σύσταση: 40% ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]

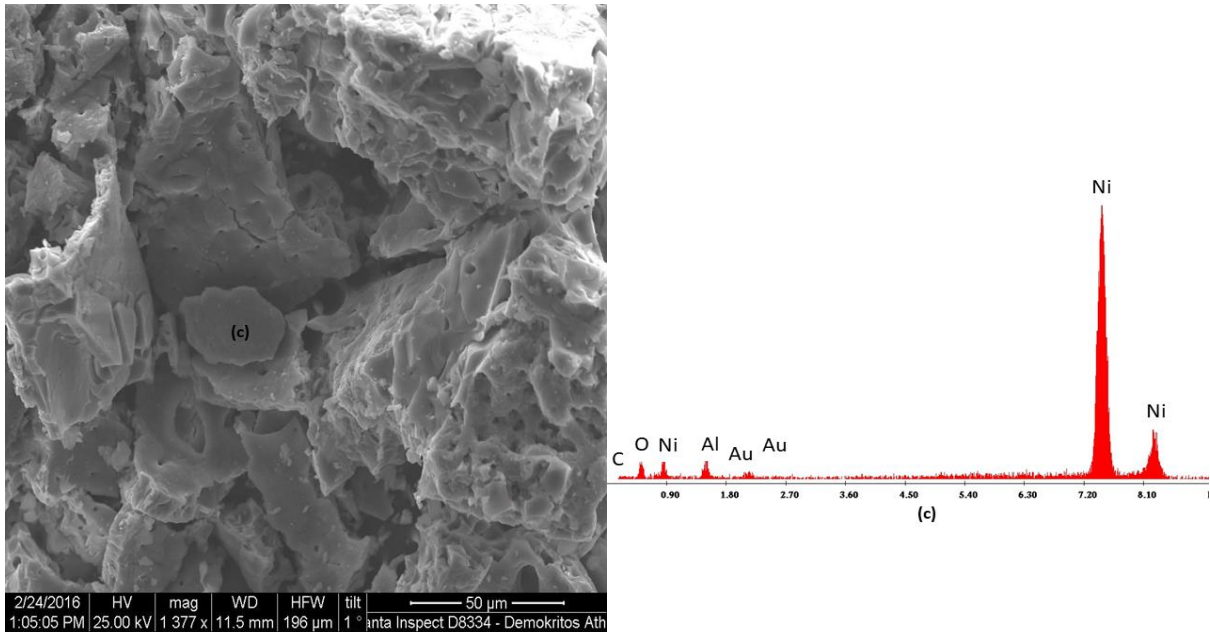


Εικόνα 3.18 Δείγμα 21. Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. [Αρχική σύσταση: 40% ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]

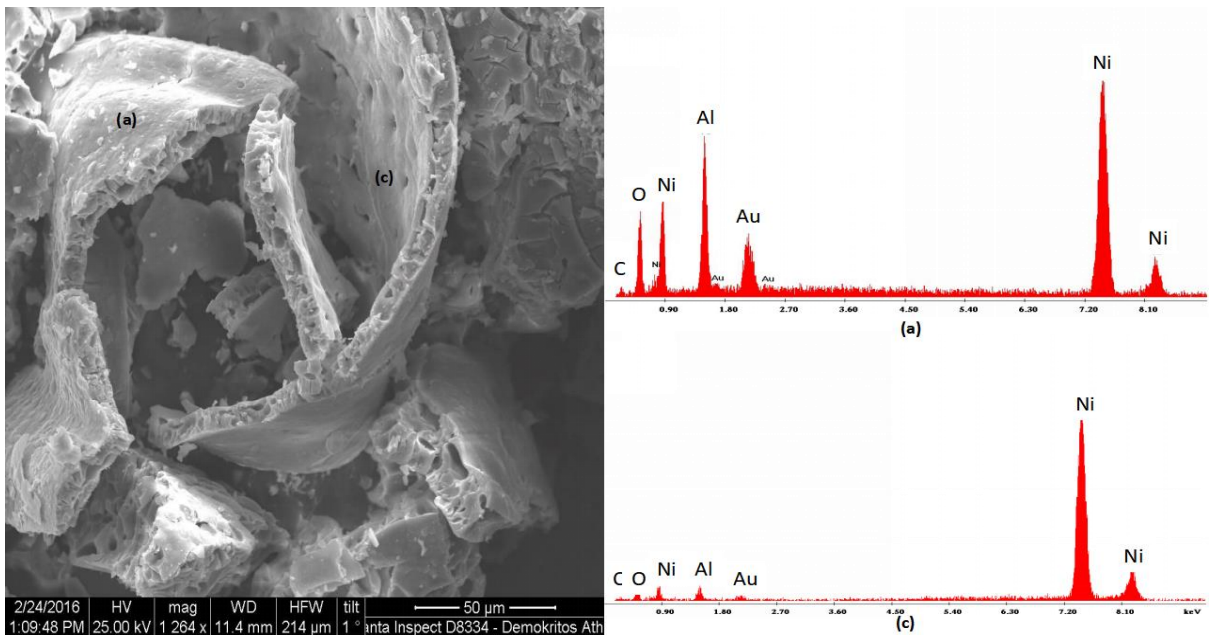
Έπειτα από την ανάλυση με SEM/EDAX του δείγματος 23 λήφθηκαν η Εικόνα 3.19, η Εικόνα 3.20 και η Εικόνα 3.21 όπου φαίνεται η μορφολογία του δείγματος και μέρος του πορώδους του. Επίσης ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη στοιχειακού νικελίου η μικροδομή του οποίου εμφανίζεται σαν φύλλο πάχους 5-7μm. Στην εξωτερική επιφάνεια του φύλλου. Επομένως πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του νικελίου προς το σχηματισμό νικελίου με αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης. Το μικρό μέγεθος ή και το γεγονός ότι δεν είναι κρυσταλλικό καθιστά δύσκολη την ταυτοποίησή του μέσω του XRD.



Εικόνα 3.19 Δείγμα 23, Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 40% ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂ , 56,4% Al(NO₃)₃]



Εικόνα 3.20 Δείγμα 23, Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 40% ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]



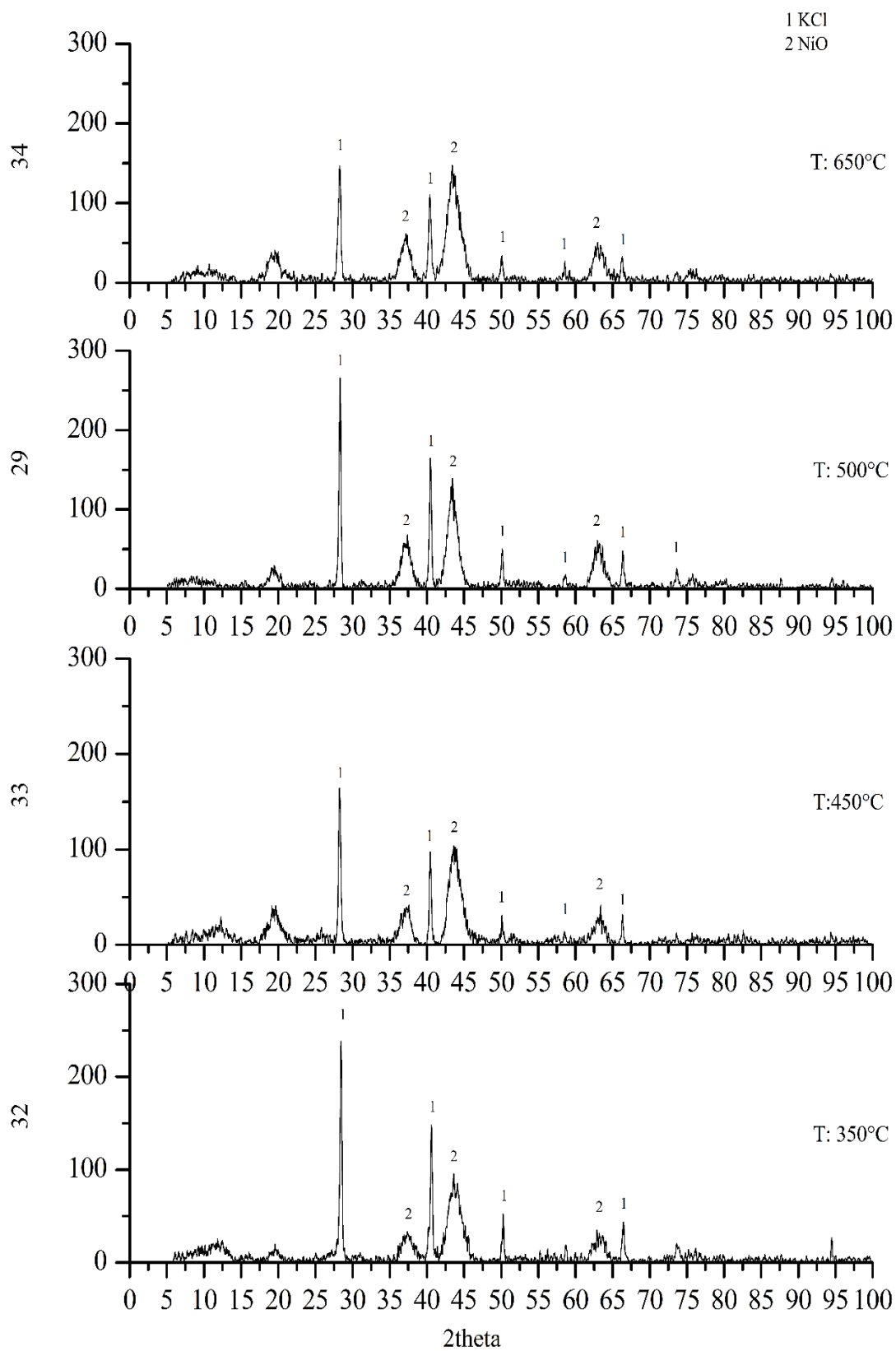
Εικόνα 3.21 Δείγμα 23, Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 40% ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

3.1.2.3. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{-Αμινοβενζοϊκό οξύ}$

Σε αυτό το σύστημα εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης με καύσιμο το 4-αμινοβενζοϊκό οξύ στα προϊόντα. Ακολουθεί η ανάλυση των φασμάτων XRD σύμφωνα με τα οποία έγινε η ταυτοποίηση των προϊόντων. Παρακάτω βλέπουμε ποιες χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο δείγμα:

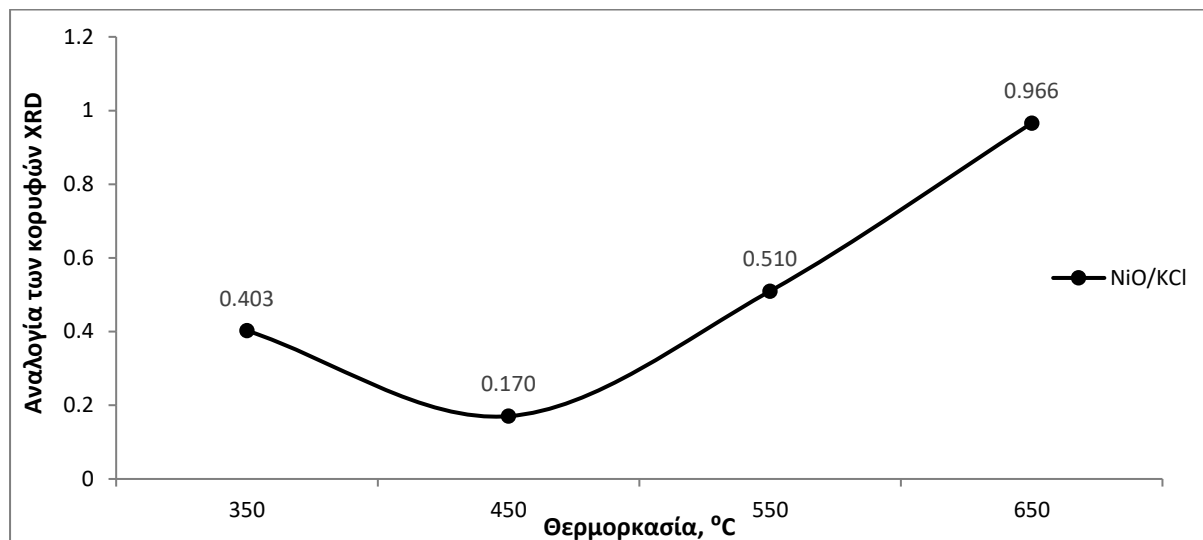
1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $4\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + 2\text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + 3\text{N}_2 + 7\text{CO}_2 + \frac{55}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{4}\text{O}_2$
4. $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{N}_2 + 14\text{CO}_2 + 43\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
11. $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow 14\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 2\text{NO}_2$
12. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{7}{4}\text{O}_2 \rightarrow 6\text{C} + \text{CO} + \text{NO} + \frac{7}{2}\text{H}_2\text{O}$
13. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$

Από την ανάλυση των δειγμάτων με XRD φαίνεται στο Σχήμα 3.27 πως κατά την αντίδραση με 4-αμινοβενζοϊκό οξύ δε παράχθηκε καθαρό μέταλλο που προέρχεται από την αναγωγή του οξειδίου του νικελίου. Επίσης δεν υπάρχει εμφάνιση αλουμινίου στην ανάλυση XRD ως οξείδιο αλλά ούτε σε μορφή σπινελίου. Ωστόσο η ύπαρξη αλουμινίου στα προϊόντα επιβεβαιώνεται στο τέλος της παραγράφου με την στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιείται μέσω EDAX. Το αλουμίνιο εμφανίζεται στη μορφή σπινελίου ή/και οξειδίου του αλουμινίου.



Σχήμα 3.27 Φάσμα XRD Σειράς 8. Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα.
[Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

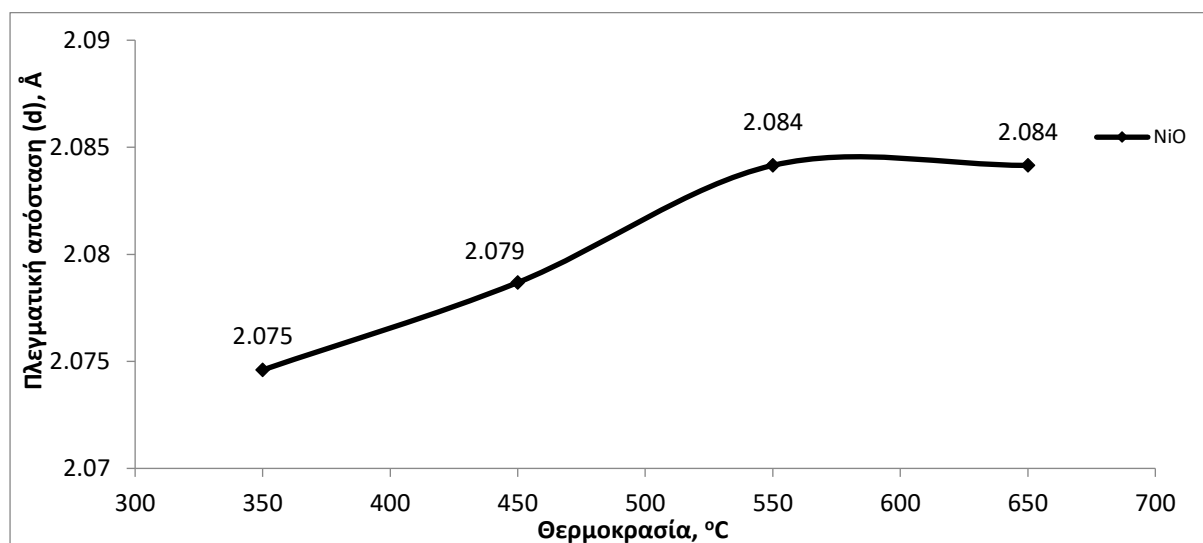
Στο Σχήμα 3.28 γίνεται η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που αναγνωρίστηκαν από την ανάλυση των φασμάτων XRD.



Σχήμα 3.28 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

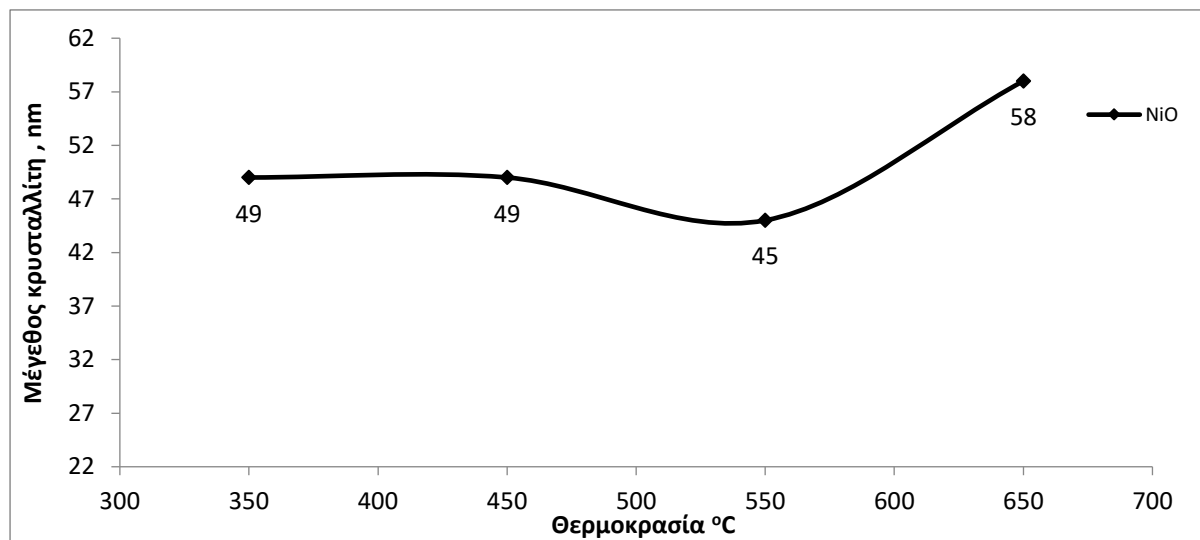
Σε αυτή τη σειρά όπως και στην αντίστοιχη του κεφαλαίου 3.1.1.3 έχει αναγνωριστεί μόνο το NiO στα προϊόντα. Ναι μεν εμφανίζεται αύξηση στη ποσότητα του οξειδίου του νικελίου με την αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά ελλείπει δεδομένων (κορυφών) για τα υπόλοιπα προϊόντα δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για την πορεία της αντίδρασης.

Στο σχήμα 3.29 εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης του δείγματος με σταθερή συγκέντρωση 4-αμινοβενζοϊκού οξέως ως καύσιμο στην απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος του NiO .



Σχήμα 3.29 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

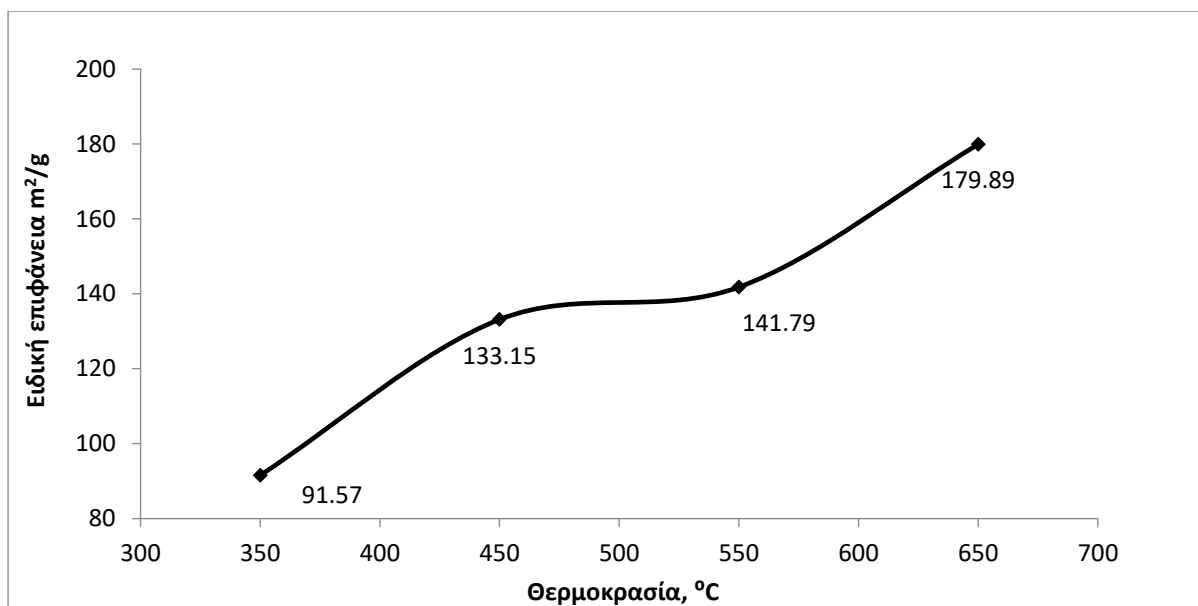
Παρατηρείται πως αυτή εμφανίζει μέγιστο στη θερμοκρασία των 650°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί τα άτομα σε ενεργειακά σταθερότερες θέσεις, με καλύτερη οργάνωση και αυτό εκφράζεται με την αύξηση στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων του οξειδίου του νικελίου.



Σχήμα 3.30 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος του κρυστάλλου των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Στο Σχήμα 3.30 μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος του κρυστάλλου του NiO. Με την αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης τα προϊόντα παραμένουν σε υψηλότερη θερμοκρασία για περισσότερο χρόνο, έτσι ο χρόνος απόψυξης των προϊόντων αυξάνεται με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλος διαθέσιμος χρόνος για πυροσυσσωμάτωση και αύξηση στο μέγεθος των κρυστάλλων. Μεγαλύτεροι κρύσταλλοι έχουν μικρότερη επιφανειακή ενέργεια και τείνουν να συσσωματώνονται λιγότερο, γεγονός που επηρεάζει την ειδική επιφάνεια όπως αυτό παρατηρείται στο ακόλουθο Σχήμα 3.31

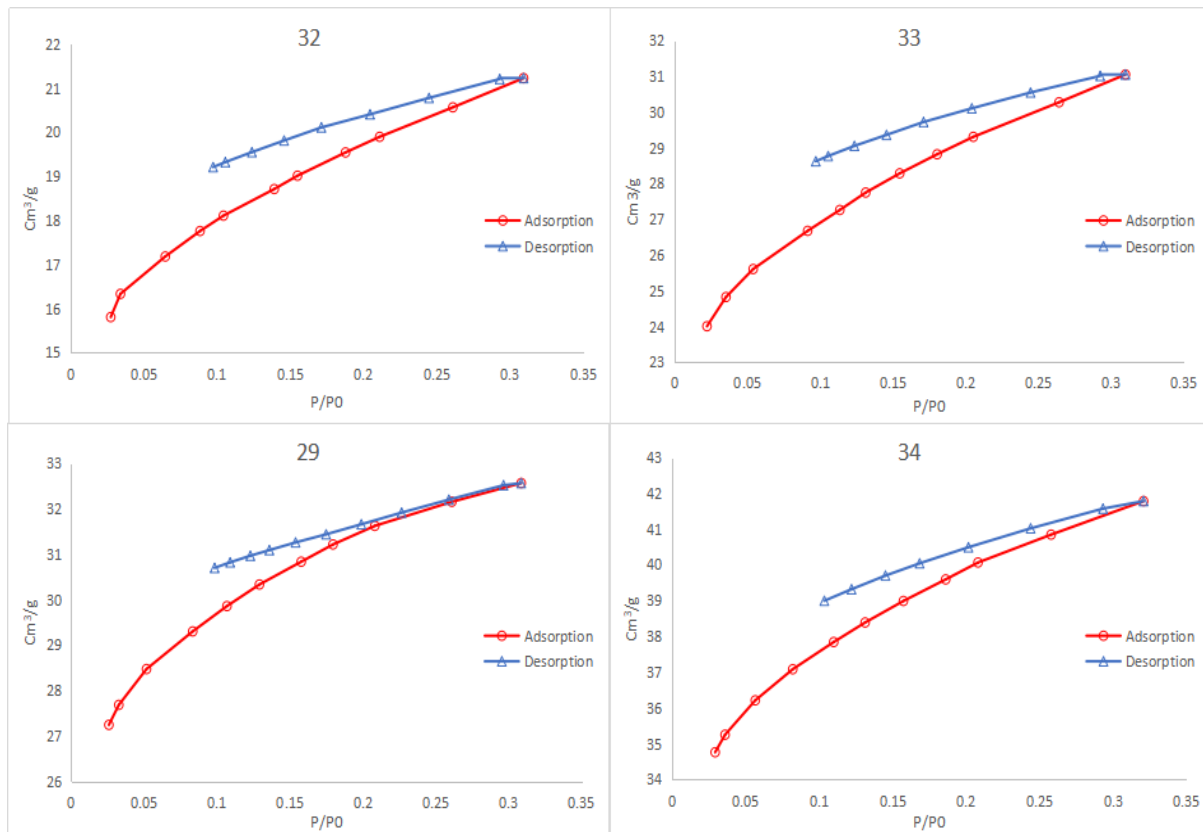
Στο Σχήμα 3.31 φαίνεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας προθέρμανσης του κάθε δείγματος.



Σχήμα 3.31 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων . [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56.4% Al(NO₃)₃]

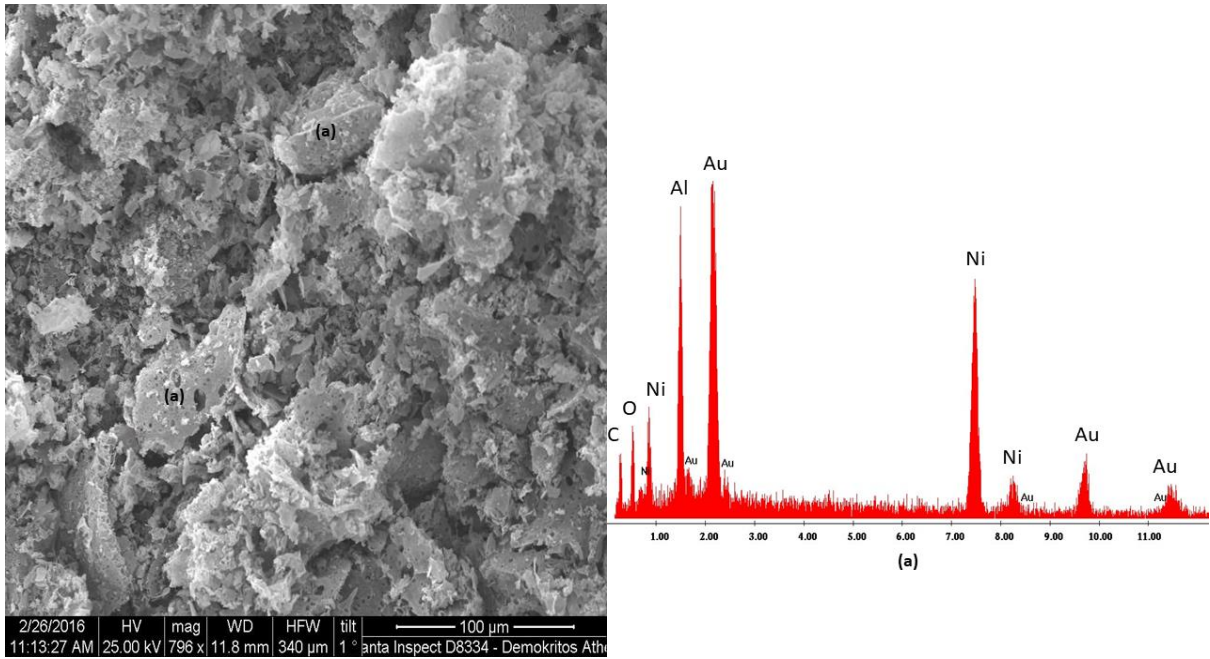
Η μέγιστη ειδική επιφάνεια εμφανίζεται σε θερμοκρασία προθέρμανσης ίση με 650°C ενώ η μικρότερη σε θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. Αυτό έρχεται σε αντιπαράθεση με το μέγεθος του κρυστάλλου που όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.30 αυξάνεται. Και πάλι η έλλειψη δεδομένων από την ανάλυση XRD για τα υπόλοιπα προϊόντα ίσως δίνει την εξήγηση στην μεγάλη αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Όπως φαίνεται μετέπειτα κατά την ανάλυση SEM/EDAX ταυτοποιήθηκαν και άλλες ενώσεις στις οποίες πιθανώς οφείλεται η διακύμανση της ειδικής επιφάνειας.

Στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης που λήφθηκαν κατά την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων της σειράς 8. Το δείγμα 33 είχε την μεγαλύτερη προσρόφηση σε άζωτο που δείχνει πως το δείγμα έχει ανοικτό πορώδες. Φαίνεται και στα τέσσερα δείγματα της σειράς πως υπάρχει υστέρηση μεταξύ ρόφησης και εκρόφησης. Η μορφολογία αυτών των ισόθερμων δείχνει πως το πορώδες πιθανόν να είναι σχισμοειδές όπως και στη σειρά του κεφαλαίου 3.1.1.3

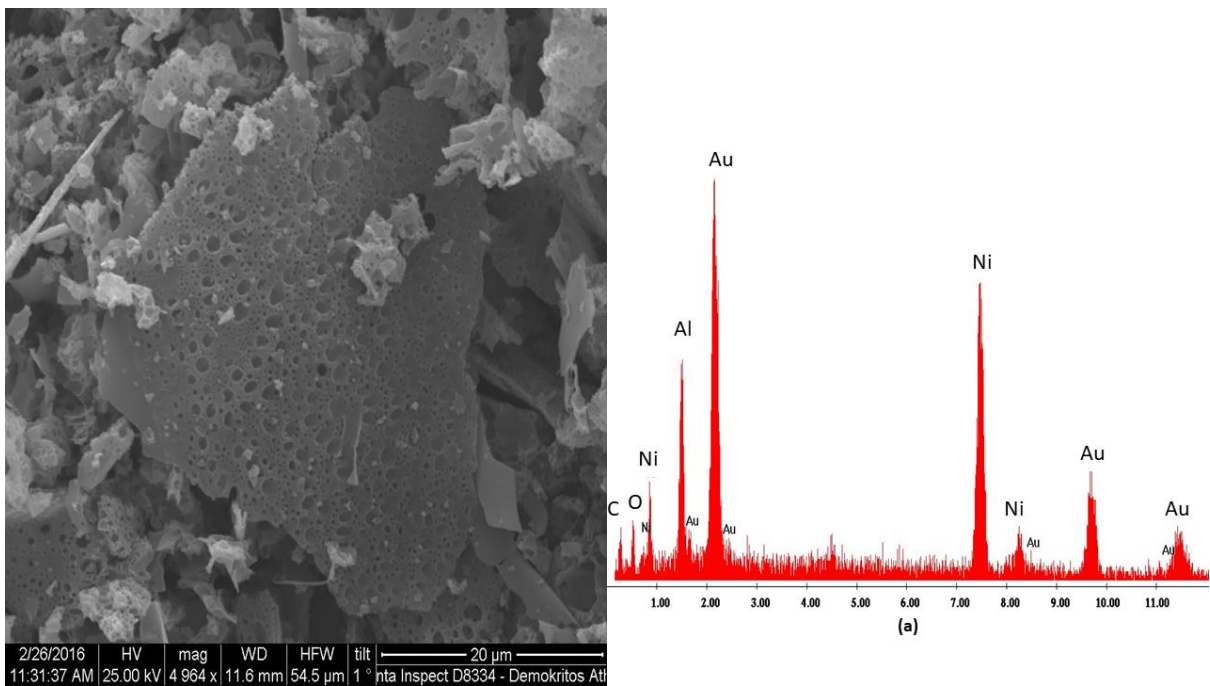


Εικόνα 3.22 Καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης των δειγμάτων με Θ. προθέρμανσης 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, της σειράς 8. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Η στοιχειακή ανάλυση που ακολουθεί συνέβαλλε στο να ταυτοποιηθούν τα προϊόντα που δεν εμφανίστηκαν στο XRD. Και εδώ επιβεβαιώνεται η παρουσία του αλουμινίου στα προϊόντα ως σπινέλλιος ή/και οξείδιο.



Εικόνα 3.23 Δείγμα 32. Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]



Εικόνα 3.24 Δείγμα 34. Θερμοκρασία προθέρμανσης 650°C. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

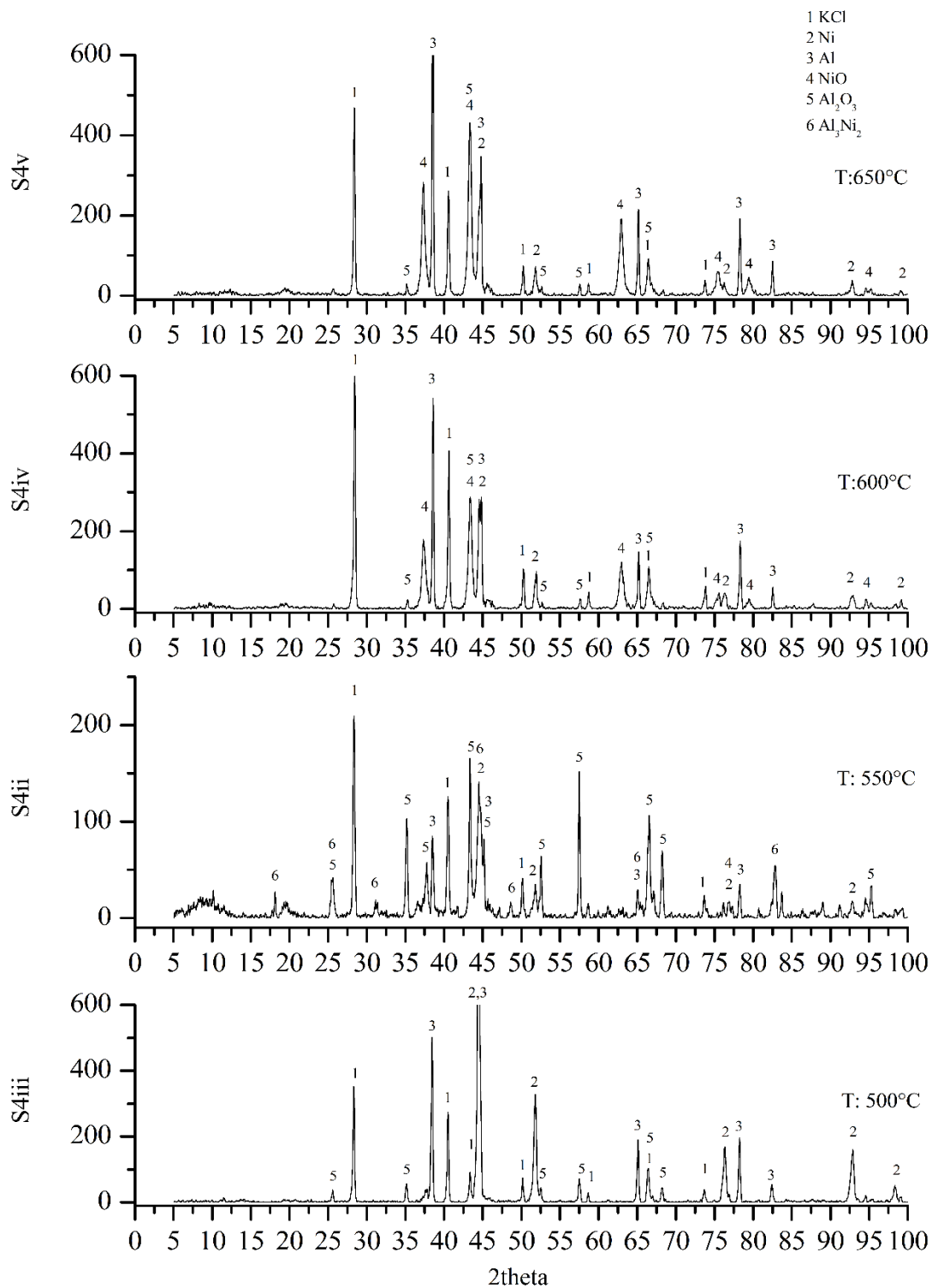
3.1.2.4. Σύστημα Ni(NO₃)₂ + Al(NO₃)₃ + Γλυκίνη+ κόνις Al

Σε αυτή τη σειρά η εξεταζόμενη παράμετρος είναι επίσης η θερμοκρασία προθέρμανσης, ωστόσο διαφοροποιείται η αρχική σύσταση των αντιδρώντων. Τα αντιδρώντα που προστίθεται είναι νιτρικό αλουμίνιο νιτρικό νικέλιο και το καύσιμο είναι γλυκίνη, ενώ πριν την αρχή της προθέρμανσης κόνις αλουμινίου 50-90nm, που διαφοροποιεί αυτή τη σειρά από αυτήν της παραγράφου 3.1.2.1. Οι αντιδράσεις που συντελούνται κατά την SCS είναι όμοιες με αυτές του συστήματος της παραγράφου 3.1.2.1, με περίσσεια αλουμινίου :

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + \frac{29}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{2}\text{O}_2$
4. $6\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow [\text{CH}_2\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
11. $2\text{Ni} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$
12. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
13. $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
14. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$

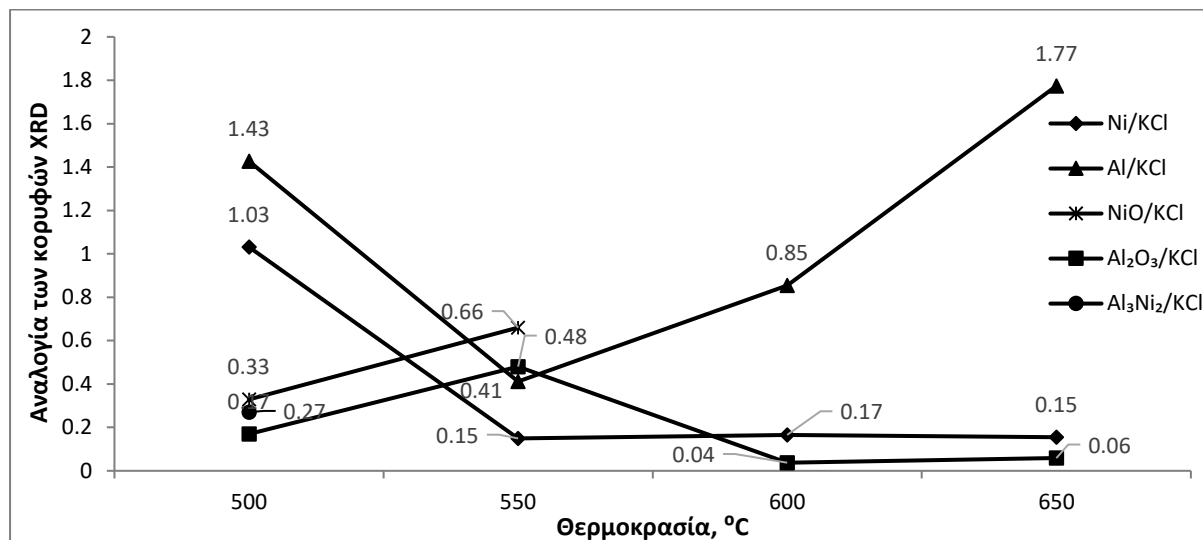
Στο Σχήμα 3.32 που ακολουθεί έχουν ταυτοποιηθεί τα φάσματα που έδωσαν τα πειράματα της σειράς S4. Η ποσότητα του καυσίμου είναι σταθερή και ίση με 40%wt. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν στα φάσματα XRD είναι οι ακόλουθες: Ni, NiO, Al₂O₃ και Al₃Ni₂. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η περίσσεια του αλουμινίου βοηθά στο να σχηματιστεί στα τελικά προϊόντα κράμα μετάλλου Al₃Ni₂ καθώς επίσης και οξείδιο του αλουμινίου. Επίσης η παρουσία καθαρού αλουμινίου στο τελικό προϊόν υποδηλώνει την μη αντίδραση ολόκληρης της προστιθέμενης ποσότητας αλουμινίου κατά την καύση. Το νιτρικό νικέλιο που περιέχεται στο αρχικό μείγμα αντέδρασε σύμφωνα με την αντίδραση 3 προς σχηματισμό NiO και Ni.

Έπειτα το οξείδιο του νικελίου αντέδρασε με υδρογόνο για τη παραγωγή Ni σύμφωνα με την αντίδραση 10. Το Al_3Ni_2 σχηματίστηκε σύμφωνα με την αντίδραση 11 και με τη βοήθεια της περίσσειας του αλουμινίου.



Σχήμα 3.32 Φάσματα XRD Σειράς S4: Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα. [Αρχική σύσταση: 40 % Γλυκίνη, κόκκις Al, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]

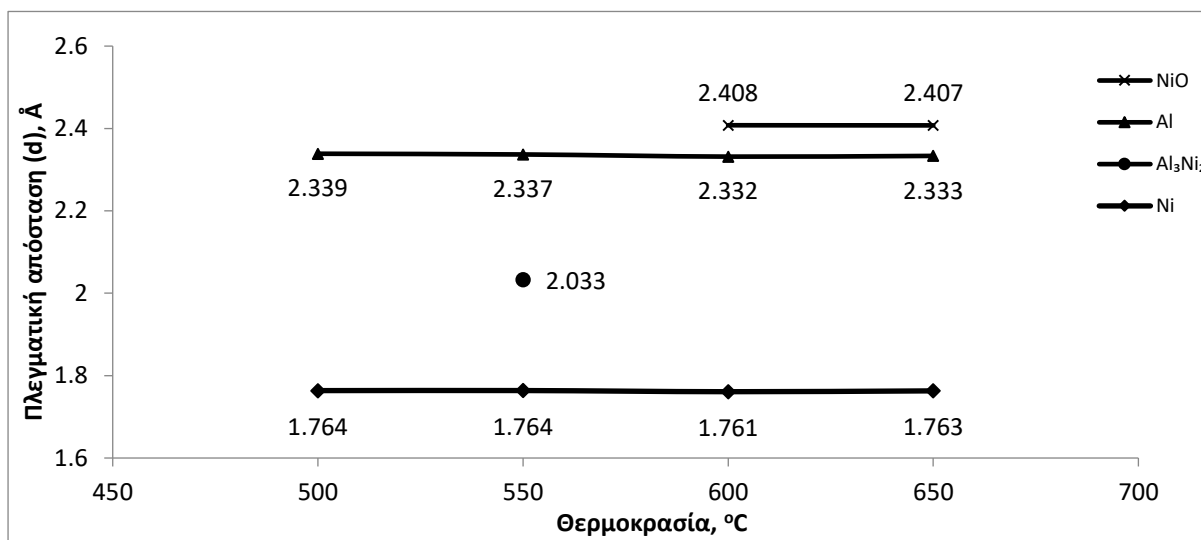
Στο Σχήμα 3.33 παρουσιάζεται η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που παράχθηκαν σε αυτή τη σειρά.



Σχήμα 3.33 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, κόνις Al, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Το κράμα νικελίου αλουμινίου παράχθηκε μόνο όταν η θερμοκρασία προθέρμανσης του αρχικού μίγματος ήταν ίση με 550°C. Η αντίδραση παραγωγής του κράματος νικελίου αλουμινίου είναι ενδόθερμη, επομένως στους 500°C η εισροή θερμότητας στο σύστημα δεν ήταν αρκετή για να παραχθεί το νικέλιο και στη συνέχεια να υπάρχει αρκετή διαθέσιμη ενέργεια για την αντίδραση σχηματισμού του κράματος. Από την άλλη μεριά, με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 550°C, η παραγόμενη από το σύστημα ενέργεια είναι μεν επαρκής για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, αλλά παίρνουν προτεραιότητα άλλες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το νικέλιο με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αρκετό διαθέσιμο για την αντίδραση σχηματισμού του κράματος. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι αντιδράσεις οξείδωσης των μετάλλων Ni και Al προς σχηματισμό των αντίστοιχων οξειδίων, που ευνοούνται λόγω της μεγαλύτερης εισροής θερμότητας στο σύστημα, η οποία λειτουργεί σαν θερμική κατεργασία των προϊόντων. Η θεώρηση αυτή επιβεβαιώνεται από την ύπαρξη του οξειδίου του νικελίου στα τελικά προϊόντα, όταν η θερμοκρασία προθέρμανσης είναι πάνω από τους 550°C. Τέλος, η συγκέντρωση του οξειδίου του αλουμινίου στα τελικά προϊόντα επηρεάζεται από το βαθμό οξείδωσης του αλουμινίου αλλά και από τη διάσπαση του νιτρικού αλουμινίου.

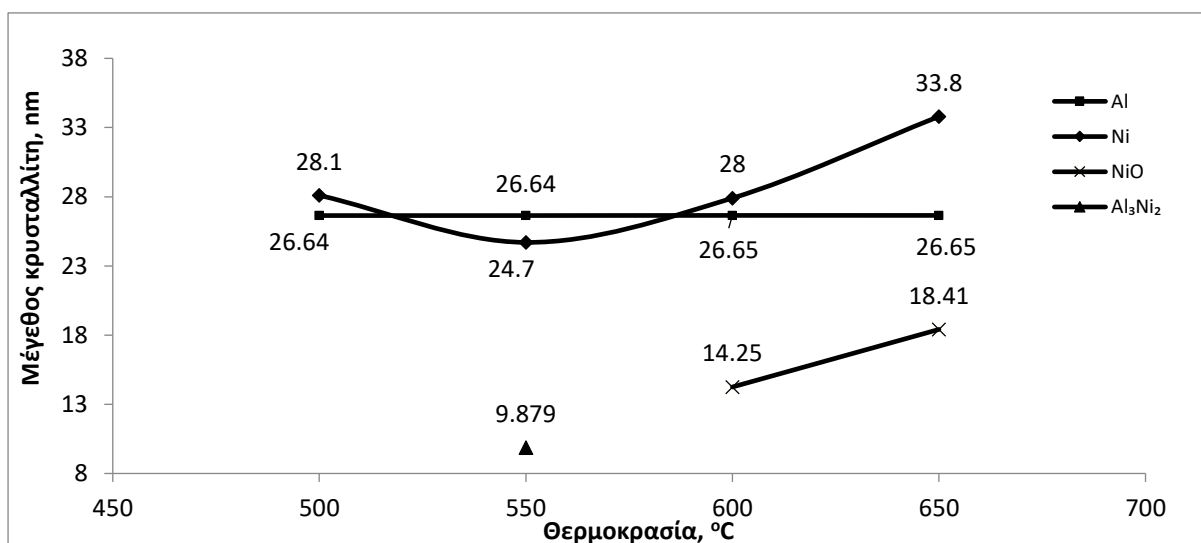
Στο Σχήμα 3.34 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση των ατομικών επιπέδων στα προϊόντα.



Σχήμα 3.34 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση πλεγματοικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, κόνις Al, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Όπως φαίνεται η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία προθέρμανσης καθώς δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή.

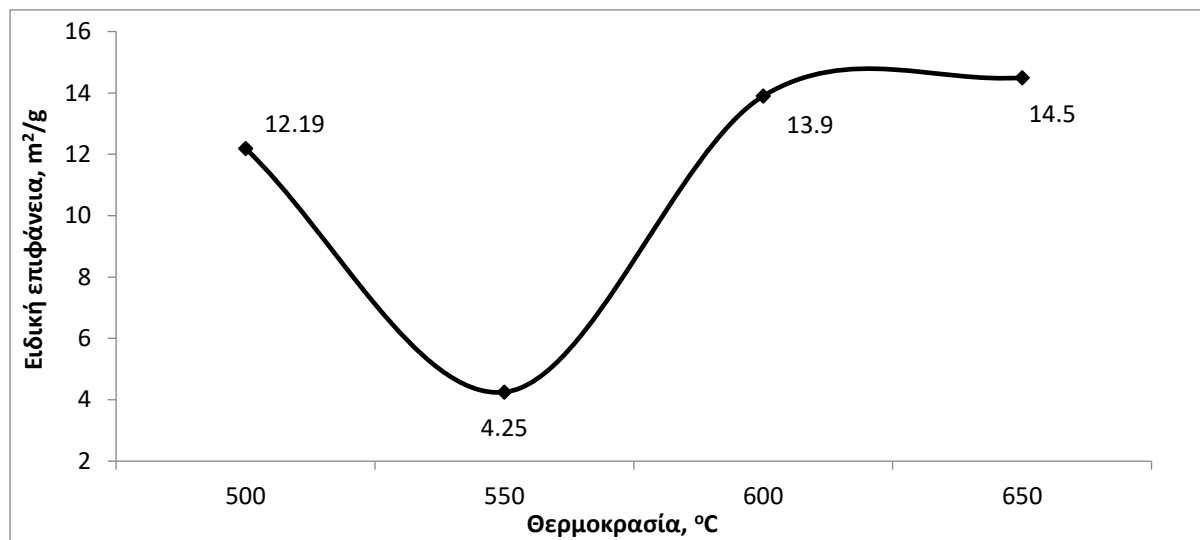
Στο Σχήμα 3.35 παρουσιάζεται η μεταβολή στο μέγεθος του κρυστάλλων των προϊόντων της σειράς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία προθέρμανσης.



Σχήμα 3.35 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος κρυστάλλου των προϊόντων [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, κόνις Al, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Η αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης έχει ως αποτέλεσμα την παραμονή των προϊόντων σε υψηλότερη θερμοκρασία και την πυροσυσσωμάτωση τους η οποία αντανακλάται στην αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου τους. Ωστόσο, η αλλαγή της θερμοκρασίας προθέρμανσης δε φαίνεται να έχει κάποια επίδραση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του αλουμινίου.

Τέλος, στο Σχήμα 3.36 φαίνεται η διακύμανση της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων του κάθε δείγματος.

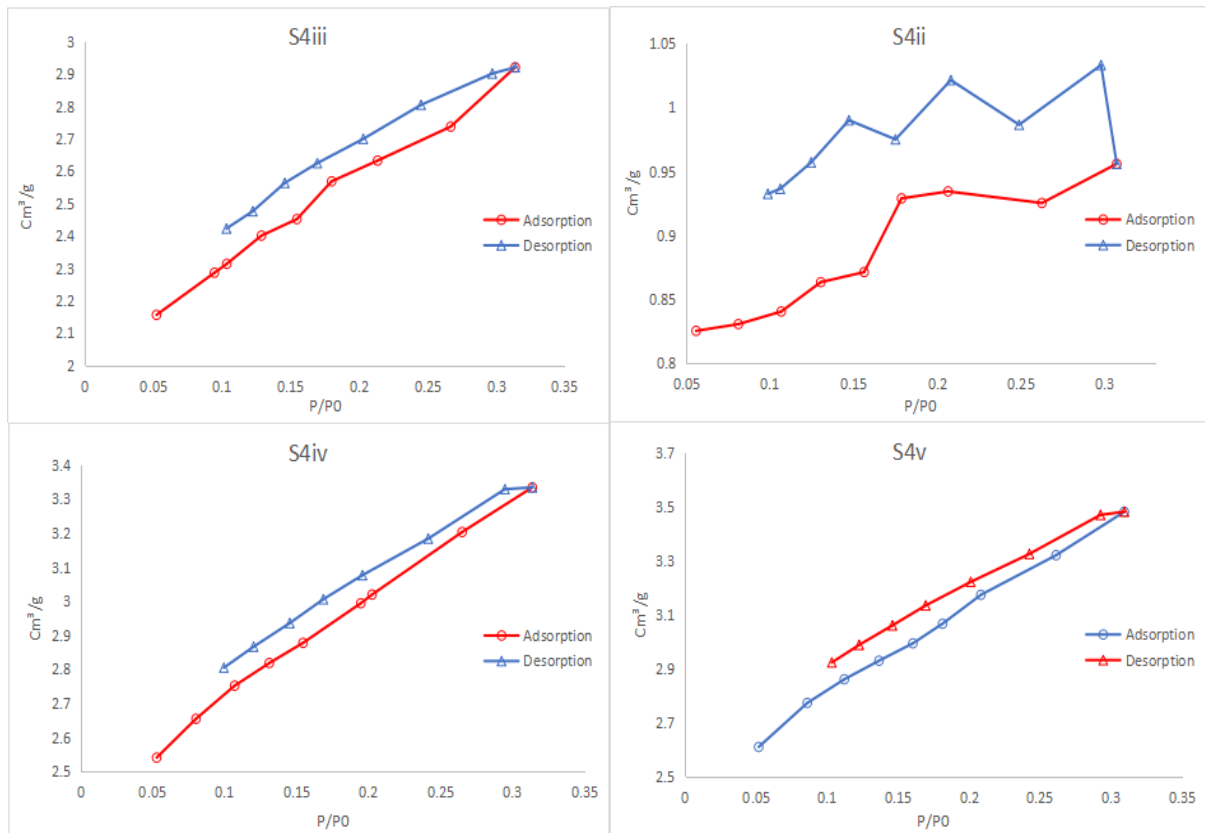


Σχήμα 3.36 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, κόνις Al, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Συγκριτικά με τις προηγούμενες σειρές η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων αυτής της σειράς κινείται σε μικρότερα μεγέθη ενώ το ελάχιστο παρουσιάζεται σε θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. Πιθανότατα η δημιουργία κράματος αλουμινίου νικελίου και η αντίστοιχη μείωση των στοιχειακών αλουμινίου και νικελίου επηρεάζει αρνητικά την ειδική επιφάνεια. Παρατηρείται πως η ειδική επιφάνεια αυξάνεται με την εμφάνιση του οξειδίου του νικελίου στα προϊόντα της αντίδρασης ενώ η ελάχιστη εμφανίζεται με την παραγωγή του κράματος στο δείγμα με θερμοκρασία προθέρμανσης 550 °C. Σε γενικές γραμμές οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των παραχθέντων προϊόντων κυμαίνονται μεταξύ ~12,2 και ~14,5. Μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειας παρατηρείται όταν η θερμοκρασία προθέρμανσης είναι ίση με 550°C. Η ειδική επιφάνεια επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των κρυσταλλιτών των ενώσεων που βρίσκονται στο τελικό προϊόν. Επομένως, το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών του κράματος σε συνδυασμό με το ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου παρουσιάζει ελάχιστο στη θερμοκρασία αυτή έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας των σωματιδίων με τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Έτσι οι κρυσταλλίτες αποκτούν μεγαλύτερη τάση για συσσωμάτωση με στόχο την επίτευξη της πιο σταθερής ενεργειακά κατάστασης. Το αποτέλεσμα του μεγαλύτερου βαθμού συσσωμάτωσης είναι η μείωση της ειδικής επιφάνειας του τελικού προϊόντος.

Στην Εικόνα 3.25 που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων της υπό μελέτης σειράς. Φαίνεται πως όλες οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των

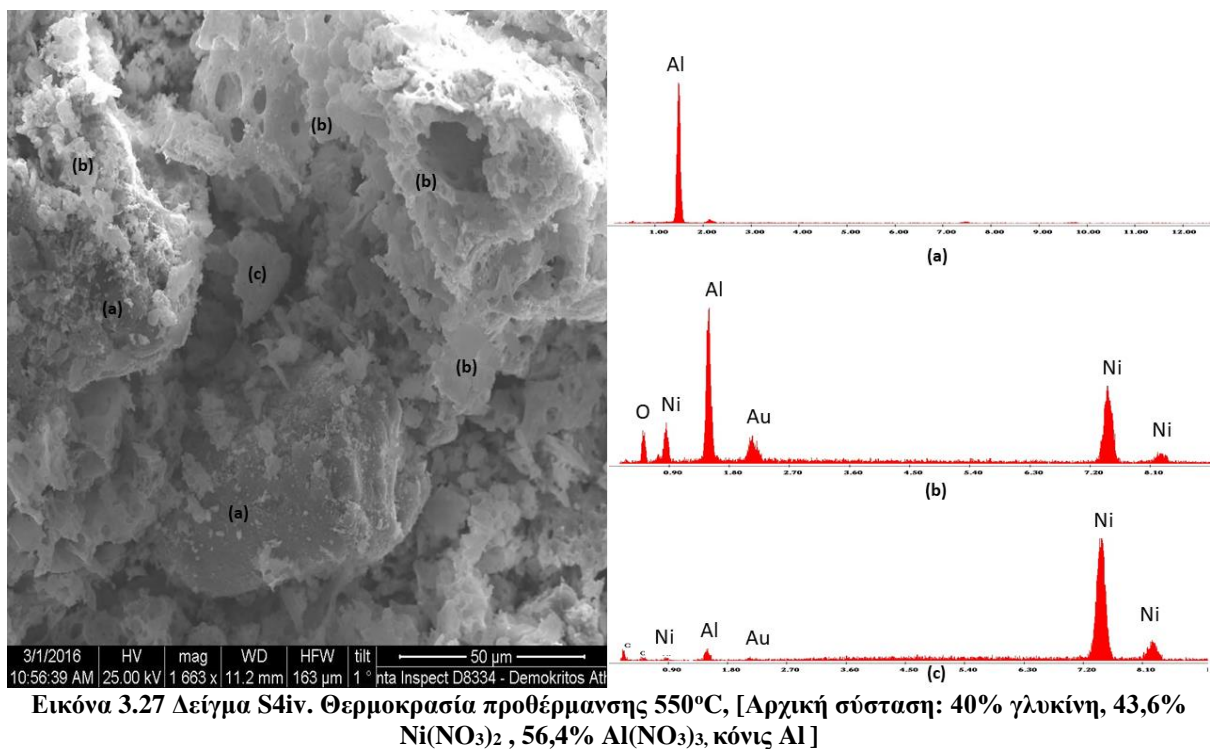
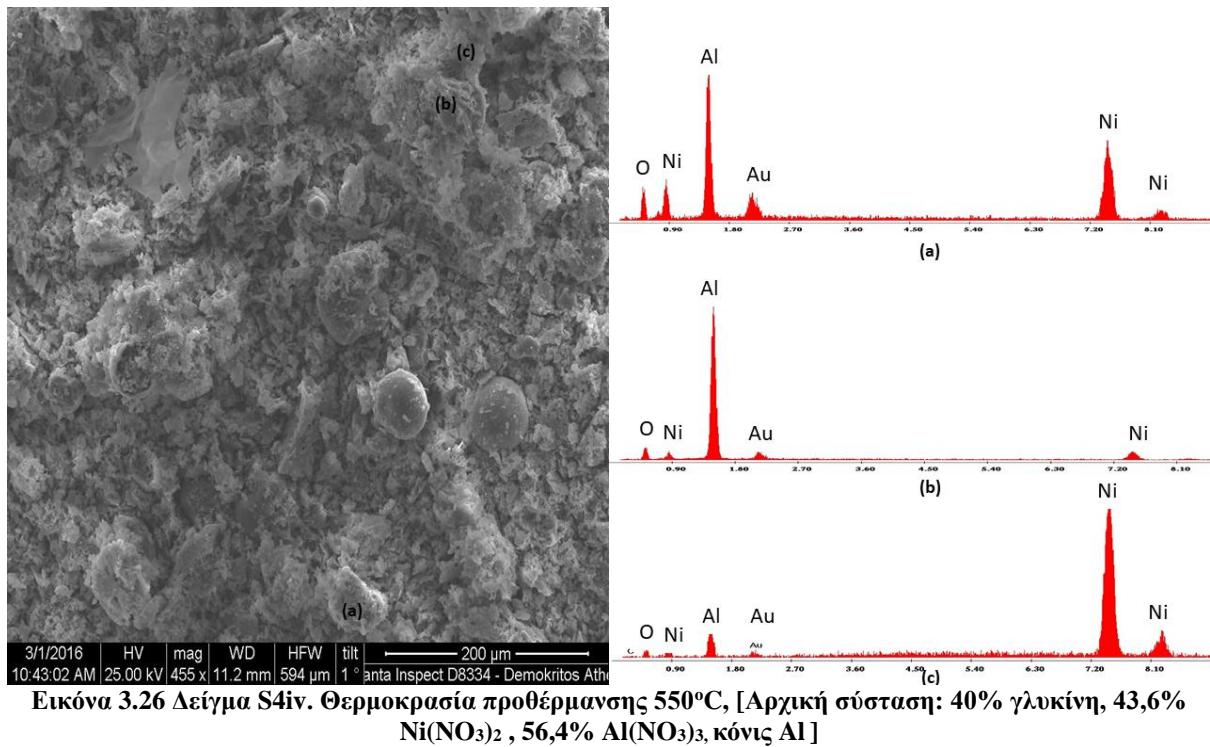
τελικών προϊόντων παρουσιάζουν υστέρηση. Η μορφολογία των καμπυλών υστέρησης υποδηλώνει την ύπαρξη πολλών κλειστών ή εν μέρη κλειστών πόρων, όπως οι κυλινδρικοί ή τραπεζοειδείς πόροι.



Εικόνα 3.25 Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, κόνις Al, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Al(NO₃)₃]

Το σχήμα της καμπύλης υστέρησης στο δείγμα με θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C υποδεικνύει την ύπαρξη πορώδους σε σχήμα φιάλης. Η υστέρηση πάνω από $P/P_0 = 0.5$ συνήθως προκαλείται από το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Ωστόσο η υστέρηση παρατηρείται και όταν η σχετική πίεση είναι περίπου 0,45. Αυτό ίσως αντανακλά την ύπαρξη την ύπαρξη σχισμοειδούς πορώδους. (Nie, 2015)

Η ανάλυση μέσω SEM/EDAX που ακολουθεί στις παρακάτω εικόνες επαληθεύει την ύπαρξη των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD.



Οι ενώσεις οι οποίες ταυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο SEM/EDAX είναι το μεταλλικό νικέλιο (Εικόνα 3.26c και Εικόνα 3.27c), το αλουμίνιο (Εικόνα 3.26a και Εικόνα 3.27a) καθώς και το κράμα νικελίου αλουμινίου. Το κράμα ανιχνεύθηκε στα φάσματα 3.25a και 3.26b. η ύπαρξη μικρής ποσότητας οξυγόνου στα φάσματα EDX υποδεικνύουν τη συνύπαρξη του κράματος με μικρή ποσότητα οξειδίου του αλουμινίου.

3.2. Νανοϋλικά με βάση το σύστημα Fe/Ni

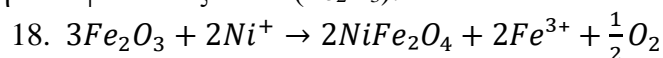
3.2.1. Επίδραση καυσίμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών

3.2.1.1. Σύστημα Ni(NO₃)₂ + Fe(NO₃)₃ + Γλυκίνη

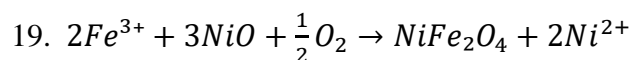
Στην πρώτη σειρά πειραμάτων του συστήματος Ni/Fe εξετάζεται η επίδραση της ποσόστωσης της γλυκίνης στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοϋλικών. Τα δείγματα του συστήματος αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα προϊόντα τους ερμηνεύονται με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + \frac{29}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{2}\text{O}_2$
4. $6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow [\text{CH}_2\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{NiO} + \text{C} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}$
13. $\text{NiO} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$
14. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
15. $\text{Fe} + 3\text{Ni} \rightarrow \text{FeNi}_3$
16. $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
17. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$

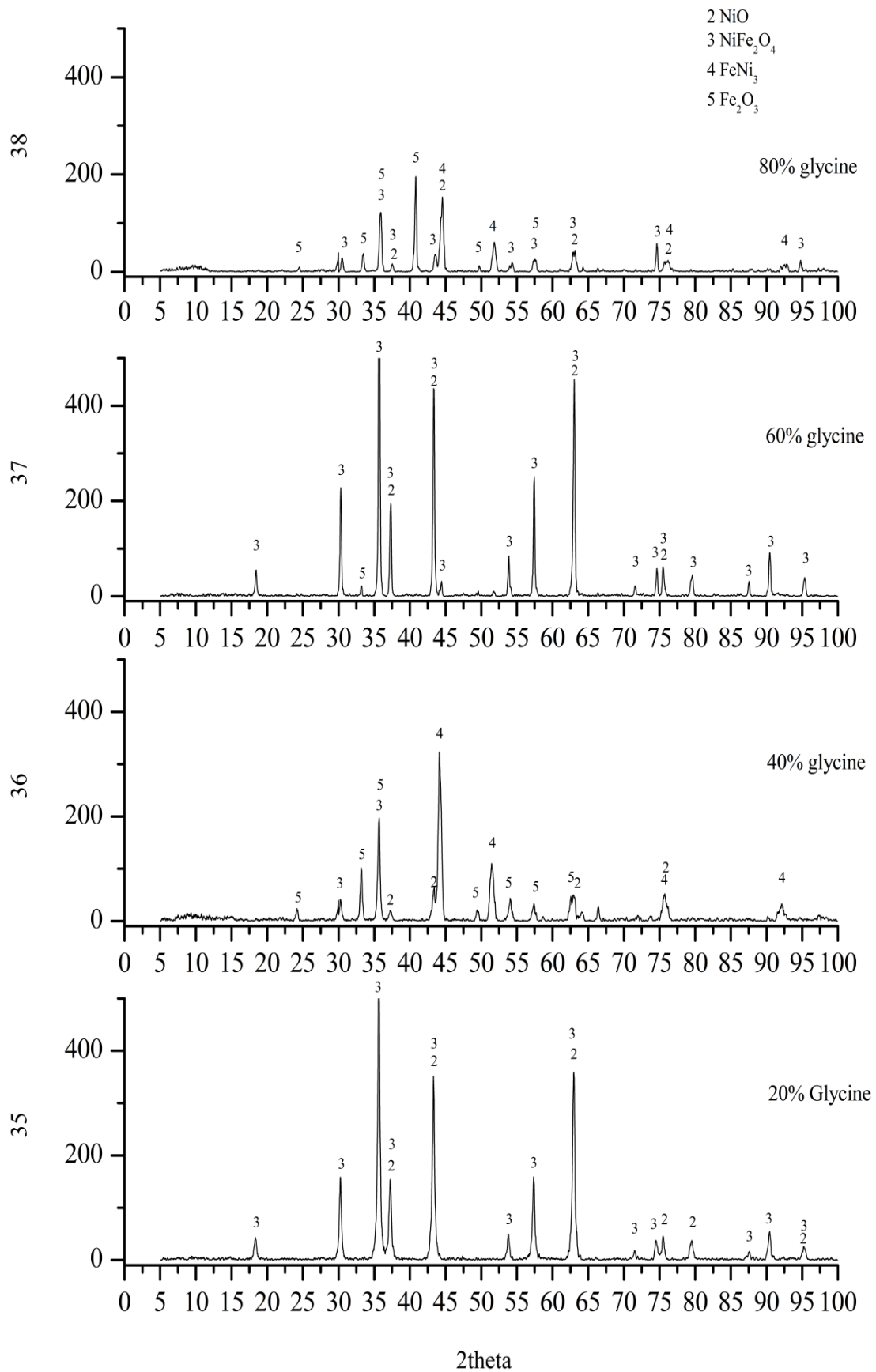
Στη διεπιφάνεια οξειδίου (Fe₂O₃):



Στη διεπιφάνεια του οξειδίου του νικελίου (NiO):



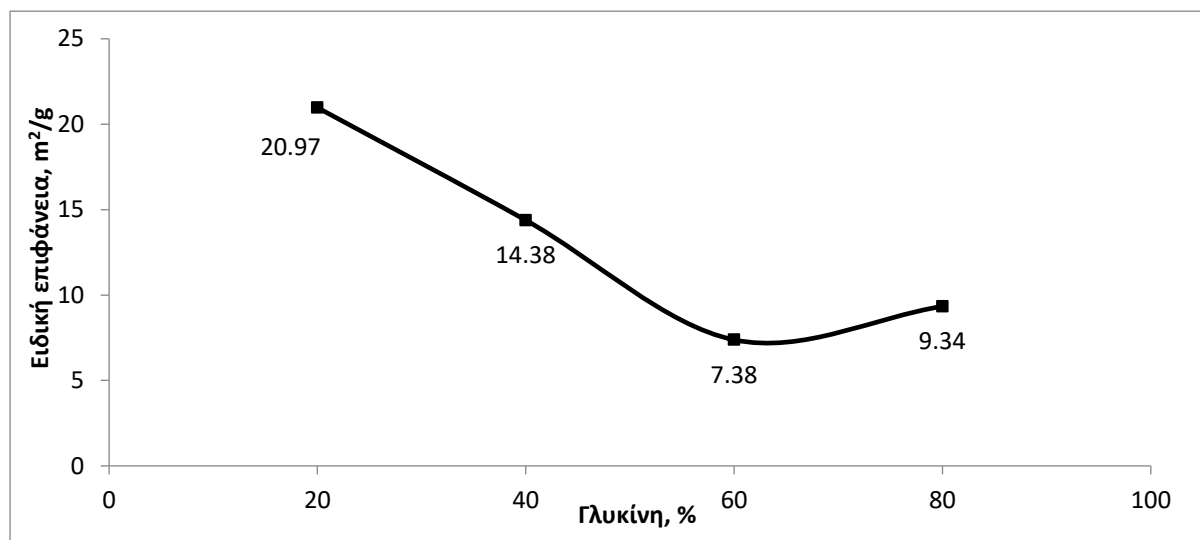
Στο Σχήμα 3.37 που ακολουθεί έχει γίνει η ταυτοποίηση των προϊόντων που έχουν παραχθεί στη Σειρά 9. Παρατηρείται πως σε αυτό το σύστημα παράγεται σπινέλλιο NiFe_2O_4 αλλά και κράμα μετάλλων Fe-Ni. Έτσι, NiO και Fe_2O_3 παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση 3, 4 και 5. Έπειτα λόγω της αναγωγικής ατμόσφαιρας τα NiO και Fe_2O_3 ανάγονται σε Ni και Fe σύμφωνα με τις αντιδράσεις 10 και 11 όπου η αντίδραση οδηγείται στη παραγωγή κράματος μετάλλων Fe-Ni σύμφωνα με την αντίδραση 13. Τέλος τα οξειδία των μετάλλων σχημάτισαν σπινέλλιο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 16 και 17.



Σχήμα 3.37 Φάσματα XRD Σειράς 9: Επίδραση του ποσοστού του καυσίμου στα τελικά προϊόντα. [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃, T=550°C]

Το κράμα FeNi_3 εντοπίστηκε στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με 40% και 80% γλυκίνη στο αρχικό μίγμα. Αυτό οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι για 40% γλυκίνη η αντίδραση είναι στοιχειομετρική, με αποτέλεσμα τη βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου που λειτουργεί σαν αναγωγικός παράγοντας για το σχηματισμό του μεταλλικού νικελίου για να συμμετάσχει στη συνέχεια στην αντίδραση σχηματισμού του κράματος FeNi_3 . Όταν η γλυκίνη φθάσει στη μέγιστη συγκέντρωση (80%), η συγκέντρωση του άνθρακα στο σύστημα είναι πολύ μεγάλη, με συνέπεια να υπάρχει περίσσειά του μετά την αντίδραση οξείδωσής του. Έτσι, ο υπολειπόμενος άνθρακας δρα ως αναγωγικό μέσο και αντιδρά με το οξείδιο του νικελίου προς σχηματισμό νικελίου και οξειδίου του άνθρακα. Το σύστημα λοιπόν περιέχει μεγάλη συγκέντρωση νικελίου, το οποίο συμμετέχει και στο σπινέλλιο αλλά και στο κράμα. Από την άλλη, η ύπαρξη του σπινελλίου εντοπίστηκε σε όλες τις συγκεντρώσεις γλυκίνης, καθώς μετά τη δημιουργία των πρόδρομων οξειδίων από τη διάσπαση των νιτρικών ευνοείται ο σχηματισμός του.

Στο Σχήμα 3.38 παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων της αντίδρασης.

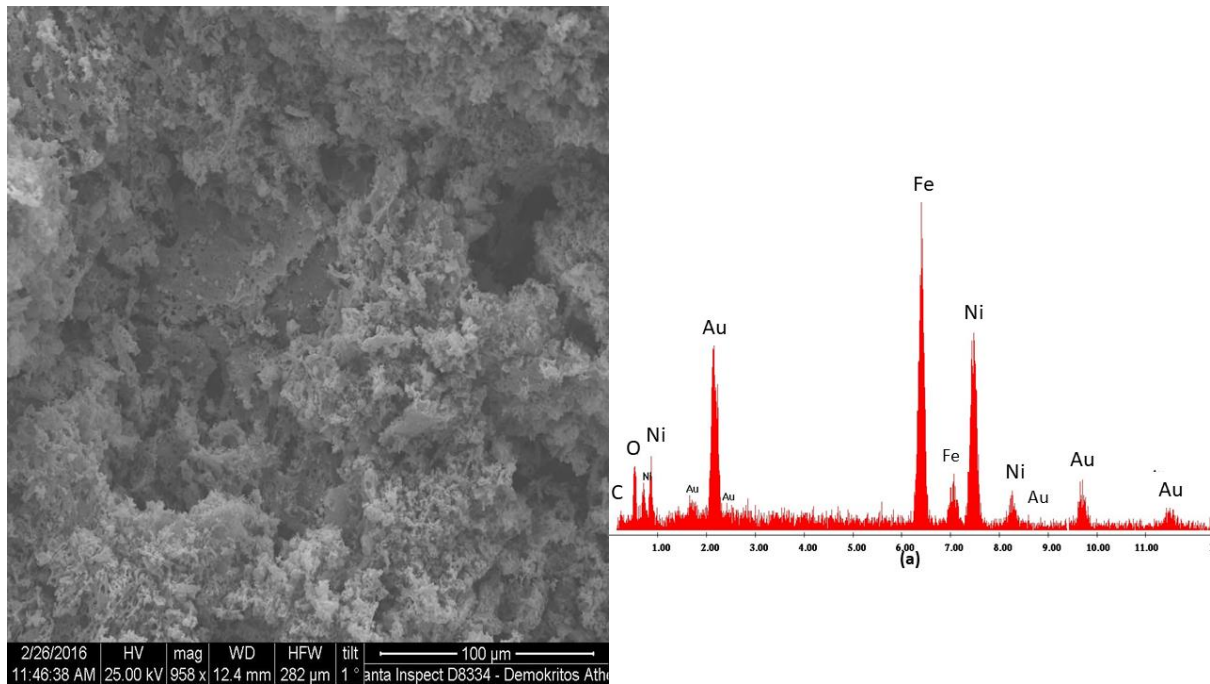


Σχήμα 3.38 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,]

Όπως φαίνεται η ειδική επιφάνεια μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκίνης μέχρι το 60% ενώ στο 80% παρουσιάζει μία μικρή άνοδο. Η ειδική επιφάνεια παρουσιάζει μέγιστο όταν το ποσοστό του καυσίμου που προστίθεται στο αρχικό σύστημα είναι η ελάχιστη (20%). Καθώς η συγκέντρωση της γλυκίνης αυξάνεται το ποσό του άνθρακα που υπάρχει διαθέσιμο στο σύστημα για οξείδωση είναι μεγαλύτερο. Αυτό σημαίνει ότι η θερμότητα που εκλύεται από την εξώθερμη αντίδραση της οξείδωσης του άνθρακα είναι περισσότερη και

οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των δημιουργούμενων κρυσταλλιτών λόγω αυξημένης πυροσυσσωμάτωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της μετρούμενης ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων καθώς η συγκέντρωση της γλυκίνης ελαττώνεται στο αρχικό διάλυμα. Η μικρή αύξηση που παρατηρείται όταν η συγκέντρωση της γλυκίνης είναι 80% μπορεί να οφείλεται σε αλλαγή του μηχανισμού αντίδρασης της SCS σε υψηλή συγκέντρωση καυσίμου, καθώς ευνοείται ο σχηματισμός του υδρογόνου

Στην Εικόνα 3.28 που ακολουθεί φαίνεται η ύπαρξη σπινελίου στα προϊόντα του δείγματος 35 (20% καυσίμου) μέσω της στοιχειακής ανάλυσης EDAX

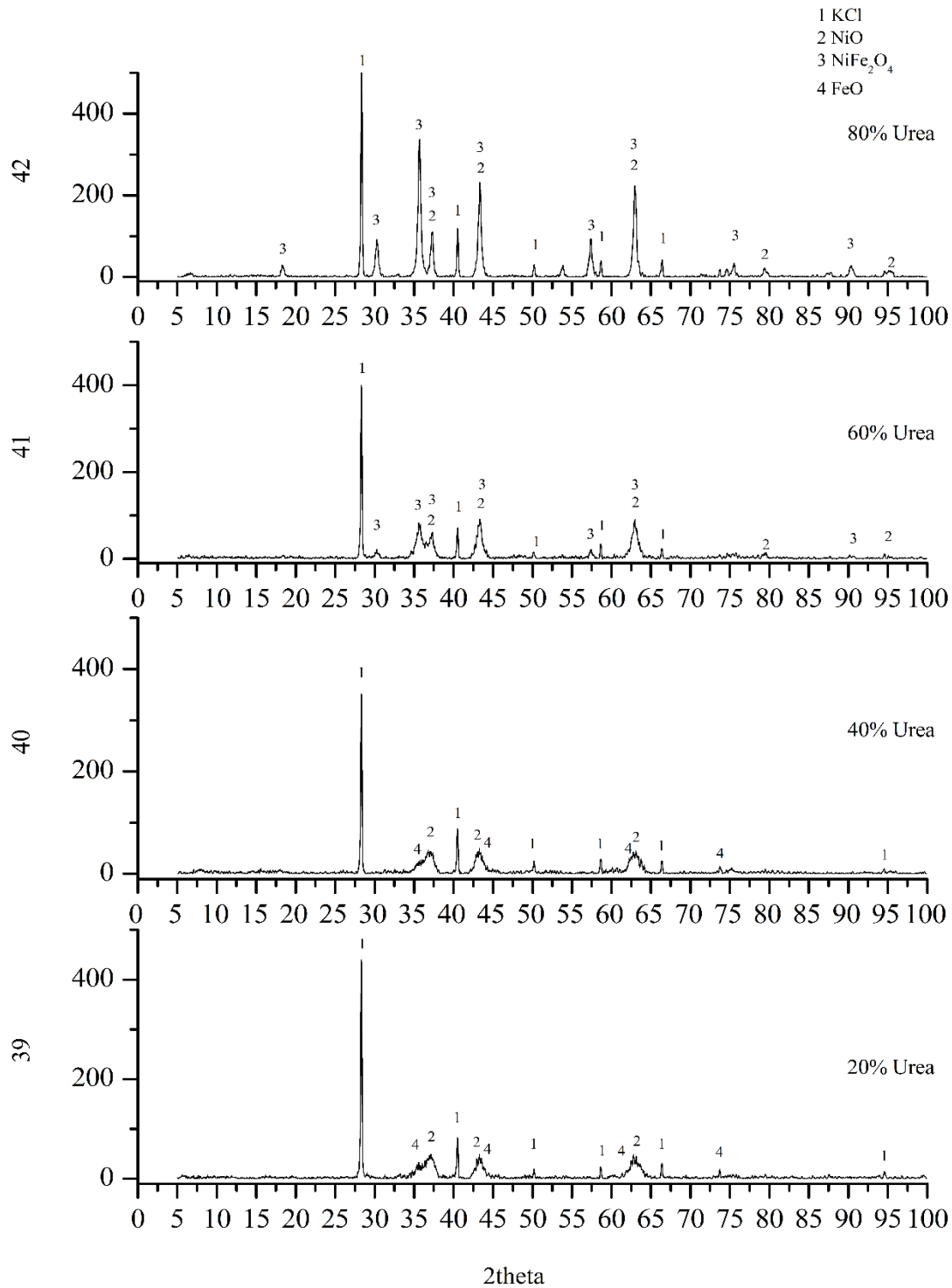


Εικόνα 3.28 Δείγμα 35: Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση : 20% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃,]

Η εικόνα SEM δείχνει την ομοιογένεια του παραχθέντος δείγματος τόσο οπτικά όσο και στοιχειακά, καθώς η ανάλυση με το EDAX ήταν ομοιογενής σε όλη την εξεταζόμενη επιφάνεια. Η ανάλυση του δείγματος με EDAX έδωσε ένα μείγμα των στοιχείων Ni, Fe και O που ίσως αποτυπώνει το σπινέλλιο NiFe₂O₄.

3.2.1.2. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ουρία}$

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα σε αυτό το σύστημα είναι βασισμένες στα προϊόντα που αναγνωρίστηκαν μέσω της ανάλυσης XRD:

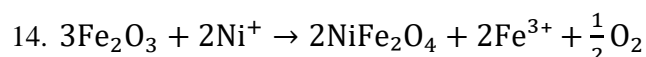


Σχήμα 3.39 Φάσμα XRD Σειράς 10. Επίδραση ποσοστού καυσίμου στα προϊόντα. [Αρχική σύσταση: Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $T=550\text{OC}$]

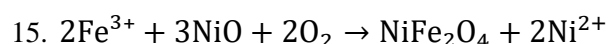
Οι αντιδράσεις δεν οδηγούν σε σχηματισμό μετάλλου. Στα προϊόντα εμφανίζεται NiO και NiFe₂O₄. Η παραγωγή αλουμινίου δεν ευνοείται καθώς άμεσα τα οξείδια νικελίου και αλουμινίου σχηματίζουν το παραγόμενο σπινέλλιο.

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 3\text{NO} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
4. $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
12. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO} + \text{NO}_2$
13. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + 4\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Στη διεπιφάνεια του οξειδίου (Fe₂O₃):

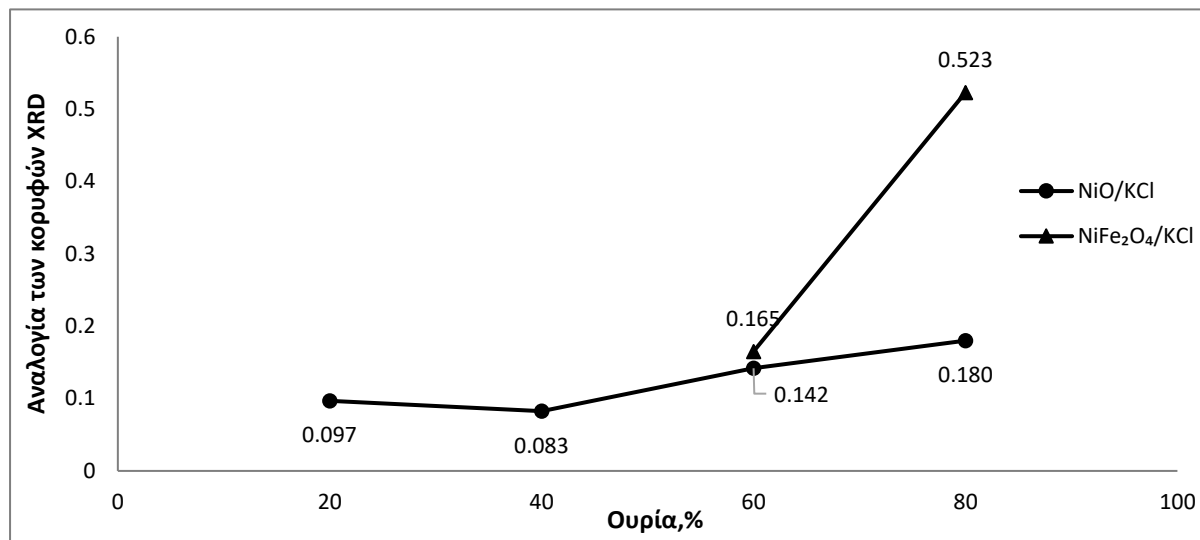


Στη διεπιφάνεια του οξειδίου του νικελίου (NiO):



Στο Εικόνα 3.39 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD που έδωσαν τα πειράματα της Σειράς 10. Η παράμετρος που εξετάστηκε σε αυτή τη σειρά είναι το ποσοστό του καυσίμου (ουρία) που προστέθηκε στα δείγματα. Η θερμοκρασία προθέρμανσης ήταν σταθερή και ίση με 550°C. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν στα φάσματα είναι NiO και NiFe₂O₄ και FeO. Φαίνεται κατά την ανάλυση των φασμάτων πως η αντίδραση ήταν πλήρης καθώς έχουν αντιδράσει όλα τα αρχικά συστατικά. Το νιτρικό νικέλιο διασπάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση 3 και σχημάτισε NiO. Έπειτα το οξείδιο του σιδήρου και το οξείδιο του νικελίου αντέδρασαν σύμφωνα με τις αντιδράσεις 13 και 14 για να παραχθεί σπινέλλιος.

Στο Σχήμα 3.40 που ακολουθεί παρουσιάζεται η αναλογία των κορυφών XRD των προϊόντων με το χλωριούχο κάλιο, που προστίθεται κατά την ανάλυση XRD ως φάση αναφοράς. Καθώς η ποσότητα της ουρίας στο αρχικό μείγμα αυξάνεται έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα των προϊόντων.

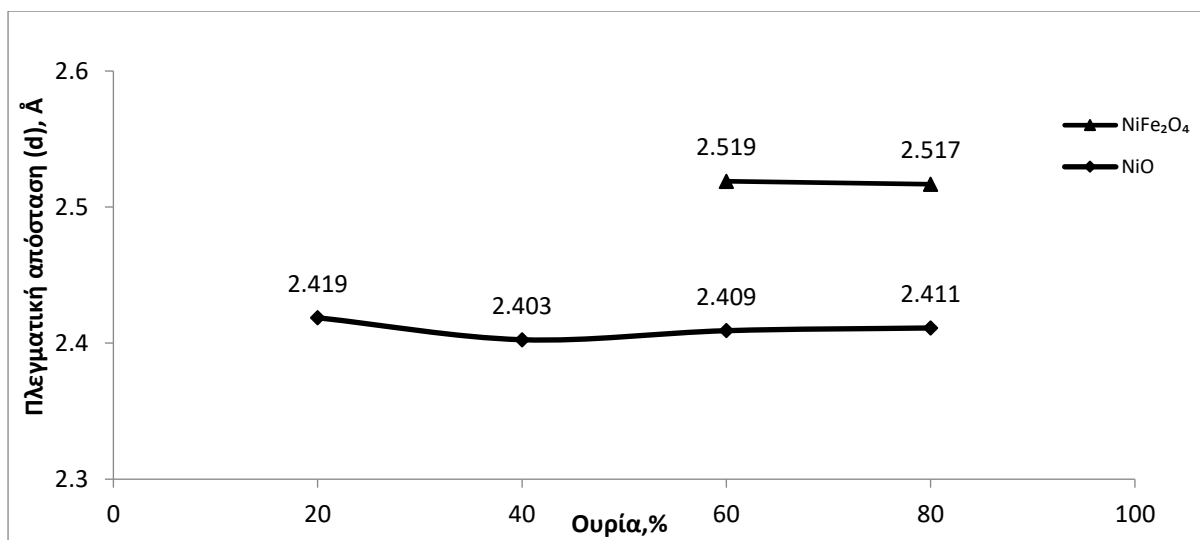


Σχήμα 3.40 Ημιοσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃,]

Στο Σχήμα 3.40 παρατηρείται η παραγωγή μόνο οξειδίου του νικελίου στα πρώτα 2 δείγματα ενώ με την αύξηση του καυσίμου στην αρχική σύσταση η αντίδραση οδηγείται στην παραγωγή και σπινελλίου. Στις μικρές συγκεντρώσεις καυσίμου (20 και 40%) η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα δεν επαρκεί για το σχηματισμό περαιτέρω ενώσεων, παρά μόνο για το σχηματισμό των οξειδίων του νικελίου και του σιδήρου. Με την περαιτέρω αύξηση του ποσού του καυσίμου, την δημιουργία των οξειδίων από τα νιτρικά ακολουθεί ο σχηματισμός του σπινελλίου NiFe₂O₄ καθώς πλέον η προσφερόμενη ενέργεια επαρκεί για το σχηματισμό του.

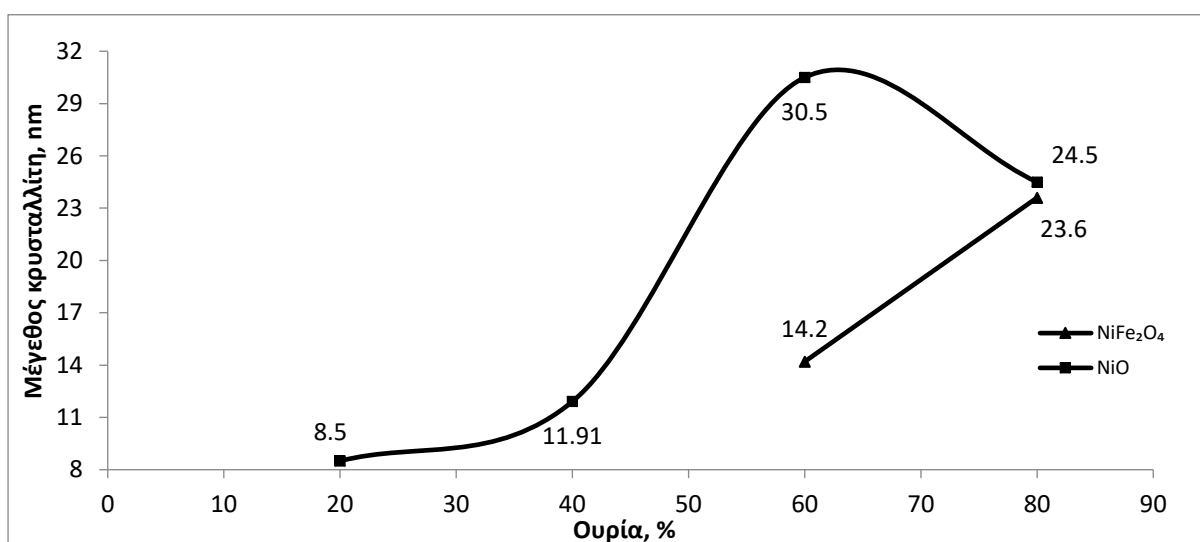
Στο Σχήμα 3.41, που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή της απόστασης των ατομικών επιπέδων στα προϊόντα των δειγμάτων.

Φαίνεται πως στις εξεταζόμενες ενώσεις υπάρχει μείωση της απόστασης των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματός τους λόγω των συνθηκών εμπυρήνωσης οι οποίες ευνοούνται με την αύξηση της ποσότητας του καυσίμου η οποία προκαλεί μεγαλύτερη προσφορά ενέργειας στο σύστημα.



Σχήμα 3.41 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων [Αρχική σύσταση: Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃,]

Στο Σχήμα 3.42 παρουσιάζεται η διακύμανση του μεγέθους του κρυστάλλου στις ενώσεις που εντοπίστηκαν μέσω XRD.



Σχήμα 3.42 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στο μέγεθος κρυστάλλου των προϊόντων [Αρχική σύσταση: Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃,]

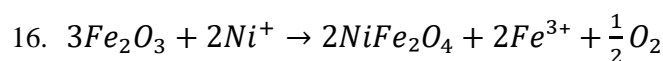
Εξετάζεται η επίδραση της αλλαγής της συγκέντρωσης της ουρίας σε κάθε δείγμα στο μέγεθος των κρυστάλλων των προϊόντων της αντίδρασης. Παρατηρείται η αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου του NiO και NiFe₂O₄ με την αύξηση του ποσοστού της ουρίας. Αυτό δικαιολογείται καθώς με την αύξηση της συγκέντρωσης του καυσίμου στο αρχικό μείγμα αυξάνεται και η συγκέντρωση του άνθρακα. Έτσι κατά την καύση του, υπάρχει μεγαλύτερη εισροή ενέργειας στο σύστημα, με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών λόγω αυξημένης πυροσυσσωμάτωσης.

3.2.1.3. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{-Αμινοβενζοϊκό οξύ}$

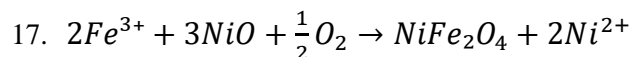
Τα δείγματα του συστήματος αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα προϊόντα τους ερμηνεύονται με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $4\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + 2\text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + 3\text{N}_2 + 7\text{CO}_2 + \frac{55}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{4}\text{O}_2$
4. $6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
12. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
13. $\text{Fe} + 3\text{Ni} \rightarrow \text{FeNi}_3$
14. $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow 14\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 2\text{NO}_2$
15. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{7}{4}\text{O}_2 \rightarrow 6\text{C} + \text{CO} + \text{NO} + \frac{7}{2}\text{H}_2\text{O}$

Στη διεπιφάνεια οξειδίου (Fe_2O_3):

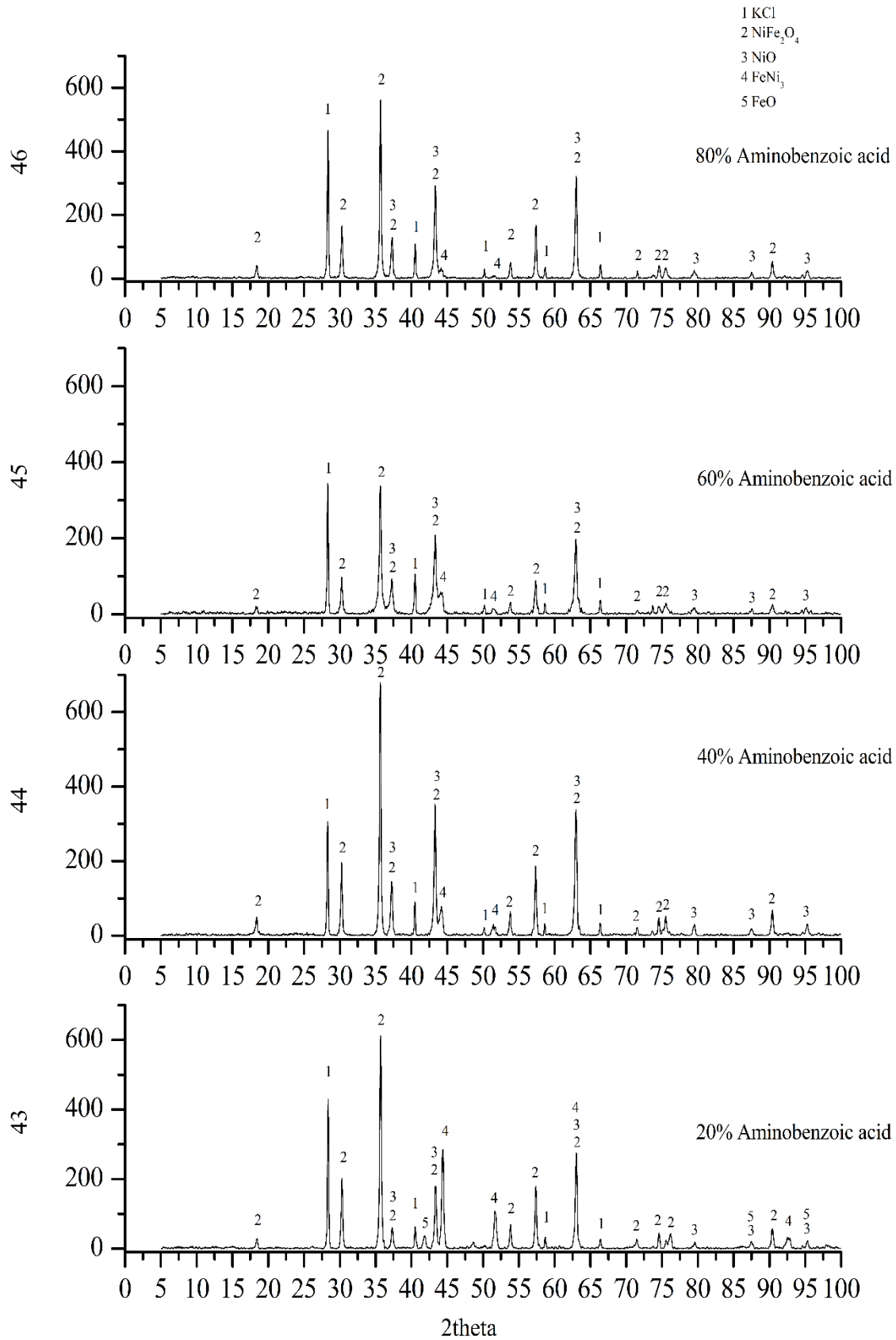


Στη διεπιφάνεια του οξειδίου του νικελίου (NiO):



Στην σειρά 11 πειραμάτων του συστήματος Ni/Fe εξετάζεται η επίδραση της ποσόστωσης του 4-αμινοβενζοϊκού οξέως στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοϋλικών.

Στο Σχήμα 3.43 που ακολουθεί έχει γίνει η ταυτοποίηση των προϊόντων που παράχθηκαν στην Σειρά 11.

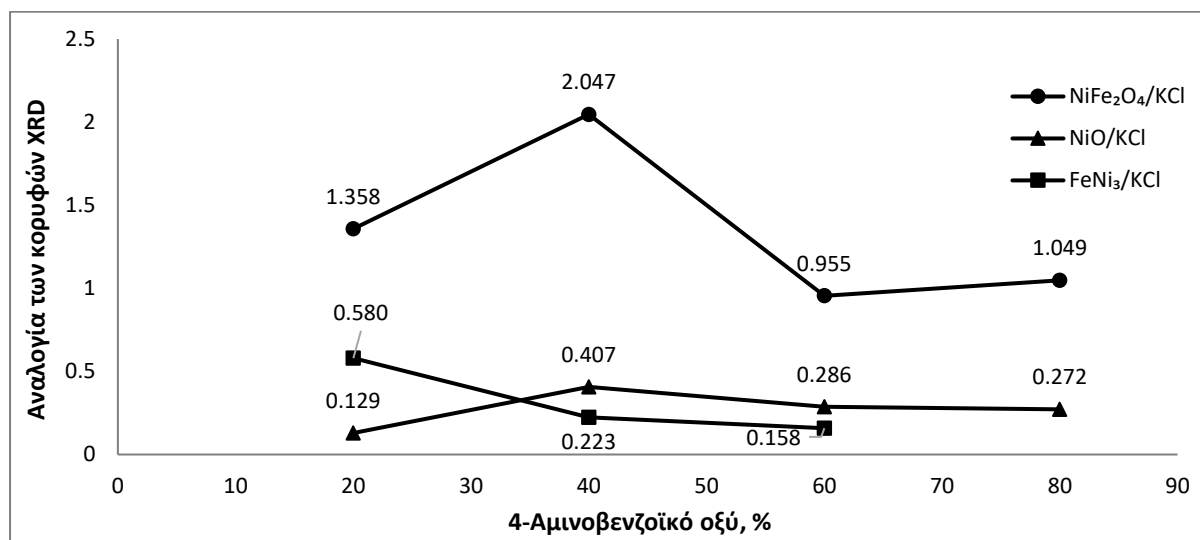


Σχήμα 3.43 Φάσμα XRD Σειράς 11. Επίδραση ποσοστού καυσίμου στα προϊόντα. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃, T=550°C]

Όπως φαίνεται από τα ληφθέντα φάσματα, η σύνθεση του κράματος NiFe₃ επιτεύχθηκε σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις καυσίμου, ενώ σε κανένα δείγμα δεν εντοπίστηκε η παρουσία μετάλλου

Τα οξείδια NiO και Fe₂O₃ παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση 5 και 6 αντίστοιχα. Έπειτα λόγω της αναγωγικής ατμόσφαιρας τα NiO και Fe₂O₃ ανάγονται σε Ni και Fe σύμφωνα με τις αντιδράσεις 7 και 8 όπου και η αντίδραση οδηγείται στη παραγωγή κράματος μετάλλων σύμφωνα με την αντίδραση 11. Τέλος τα οξείδια των μετάλλων αντιδρούν προς το σχηματισμό σπινελλίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις 14 και 15. Είναι πιθανό ότι όλη η ποσότητα νικελίου που παράχθηκε στο σύστημα καταναλώθηκε στην αντίδραση σχηματισμού του κράματος είτε οδηγήθηκε σε περαιτέρω οξείδωση σχηματίζοντας οξείδιο του νικελίου.

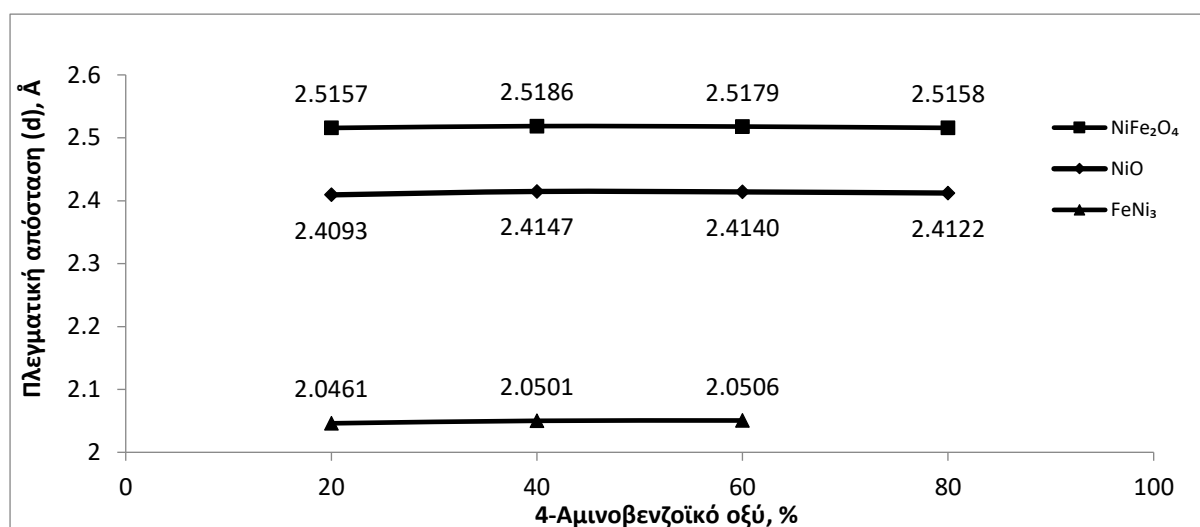
Στο κάτω Σχήμα 3.44 παρουσιάζεται η αναλογία κορυφών οι οποίες έχουν ταυτοποιηθεί μέσω της ανάλυσης XRD με το εσωτερικό πρότυπο KCl.



Σχήμα 3.44 Ημιοσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃,]

Με την αύξηση του καυσίμου στην αρχική συγκέντρωση των δειγμάτων η παραγωγή του κράματος του νικελίου και σιδήρου παρουσιάζει μείωση. Επομένως, όπως φαίνεται από το παραπάνω γράφημα η βέλτιστη ποσότητα αμινοβενζοϊκού οξέως είναι 20%wt. της συνολικής ποσότητας των νιτρικών στο αρχικό μείγμα. Η αυξανόμενη έκλυση ενέργειας στο σύστημα από το καύσιμο οδηγεί στην γρηγορότερη οξείδωση του νικελίου και του σιδήρου με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ο διαθέσιμος χρόνος για την μεταξύ τους αντίδραση προς σχηματισμό κράματος

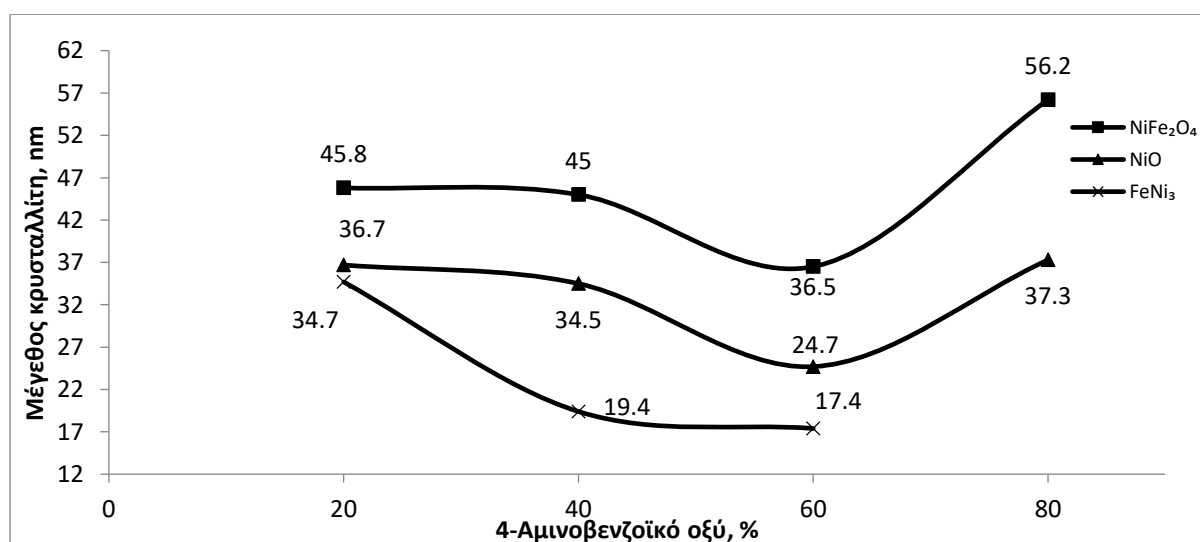
Στο Σχήμα 3.45 εξετάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του 4-αμινοβενζοϊκού οξέως στην απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων NiO, FeNi₃ NiFe₂O₄ στα τελικά προϊόντα.



Σχήμα 3.45 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων στους κρυστάλλους των ενώσεων των τελικών προϊόντων δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του καυσίμου στο πρόδρομο διάλυμα των αντιδρώντων.

Στο Σχήμα 3.46 μελετάται η επίδραση του καυσίμου στο μέγεθος του κρυστάλλου των προϊόντων. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών που παρουσιάζεται παρακάτω είναι ένας μέσος όρος για κάθε ένωση ενώ μπορεί σημειωτικά να υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις από τη μέση αυτή τιμή.



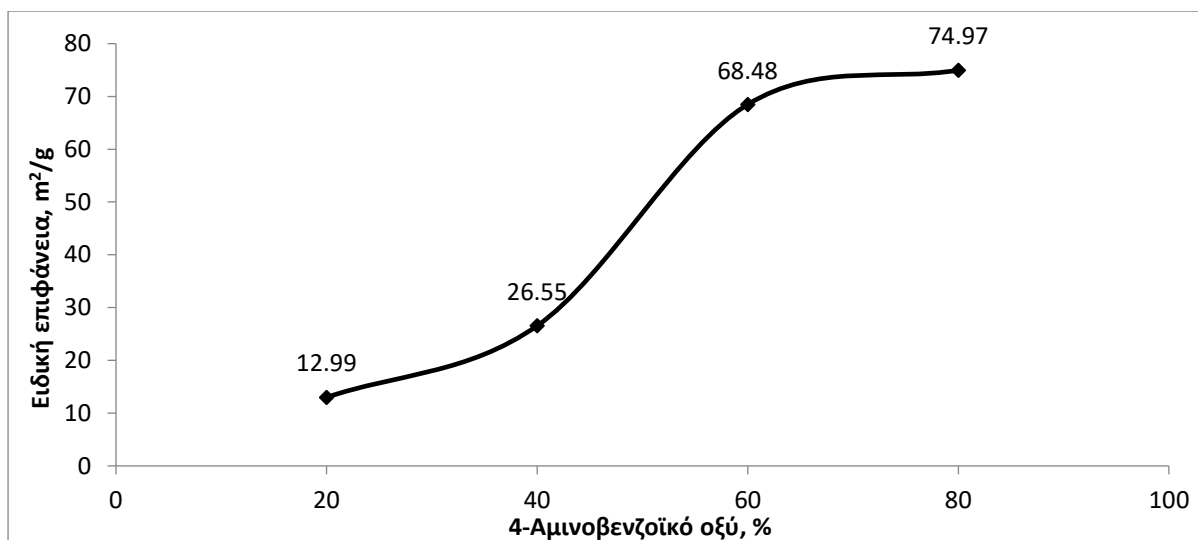
Σχήμα 3.46 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στο μέγεθος κρυστάλλου των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Παρατηρείται ότι με την αύξηση στην ποσότητα του καυσίμου το μέγεθος των κρυσταλλιτών μειώνεται. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την αύξηση των παραγόμενων αερίων (CO και CO_2), καθώς η ποσότητα του άνθρακα επίσης αυξάνεται, τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται σε γρηγορότερο ρυθμό ψύξης με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρότερων κρυσταλλιτών.

Επίσης η αύξηση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών μπορεί να εξηγηθεί με την περαιτέρω αύξηση του καυσίμου η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμότητα αντίδρασης λόγω πάλι της μεγάλης προσφοράς σε άνθρακα ο οποίος συμβάλλει σε αυτήν την αύξηση της θερμότητας. Έτσι στην μεγαλύτερη συγκέντρωση της γλυκίνης στο αρχικό διάλυμα εμφανίζεται μεγιστοποιείται επίσης το μέγεθος των κρυσταλλιτών των ενώσεων μετά το πέρας της αντίδρασης.

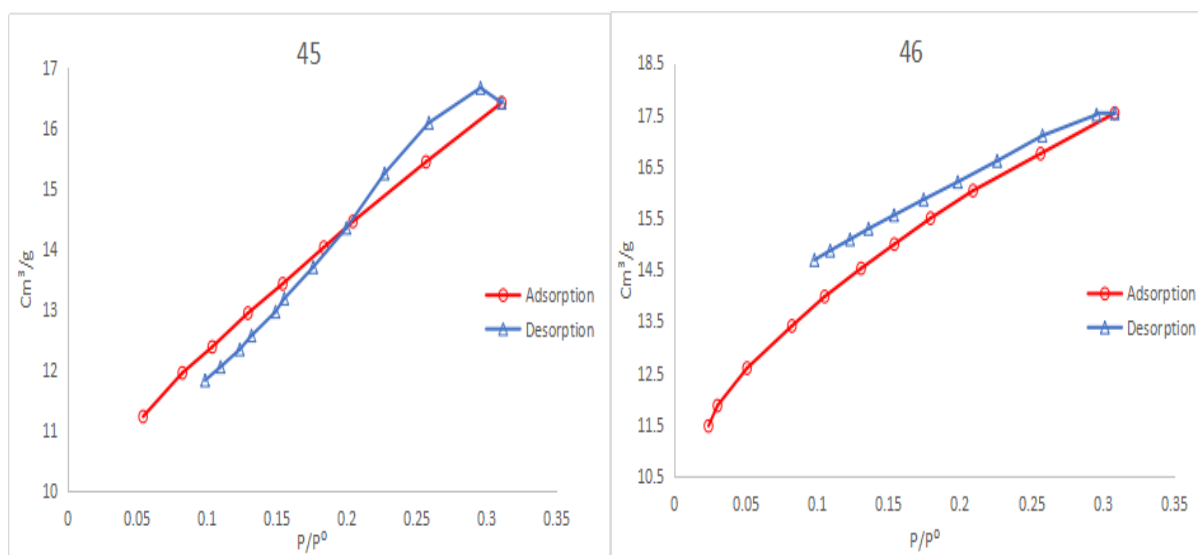
Η μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων των εξεταζόμενων ενώσεων στα τρία πρώτα δείγματα οδηγεί όπως αναμένεται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.47. Ωστόσο, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των ενώσεων NiO και NiFe_2O_4 αυξάνεται ενώ η ειδική επιφάνεια στο δείγμα αυτό αυξάνεται. Γενικά, μεγαλύτεροι κρυσταλλοί έχουν μικρότερη επιφανειακή ενέργεια και τείνουν να συσσωματώνονται λιγότερο, γεγονός που επηρεάζει αυξητικά την ειδική επιφάνεια. Στην περίπτωση της μέγιστης συγκέντρωσης καυσίμου στην αρχική σύσταση (80%) η ενέργεια που αποδίδεται στο σύστημα αυξάνεται. Έτσι τα προϊόντα παραμένουν σε υψηλότερη θερμοκρασία για περισσότερο χρόνο, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλος διαθέσιμος χρόνος για πυροσυσσωμάτωση και αύξηση στο μέγεθος των κρυστάλλων.

Η ειδική επιφάνεια είναι ένα παράμετρος που επηρεάζεται μεν από το μέγεθος των κρυσταλλιτών των ενώσεων, αλλά επηρεάζεται και από άλλες παραμέτρους όπως είναι το σχήμα του πορώδους και ο όγκος του νανοπορώδους που υπάρχει στο κάθε δείγμα. Όπως αναφέρθηκε ο διαθέσιμος χρόνος που υπάρχει μέχρι την ψύξη του συστήματος βοηθάει στο να αναπτυχθεί πλήρως το πορώδες το οποίο φαίνεται στο κάτω σχήμα με την ειδική επιφάνεια να αυξάνεται



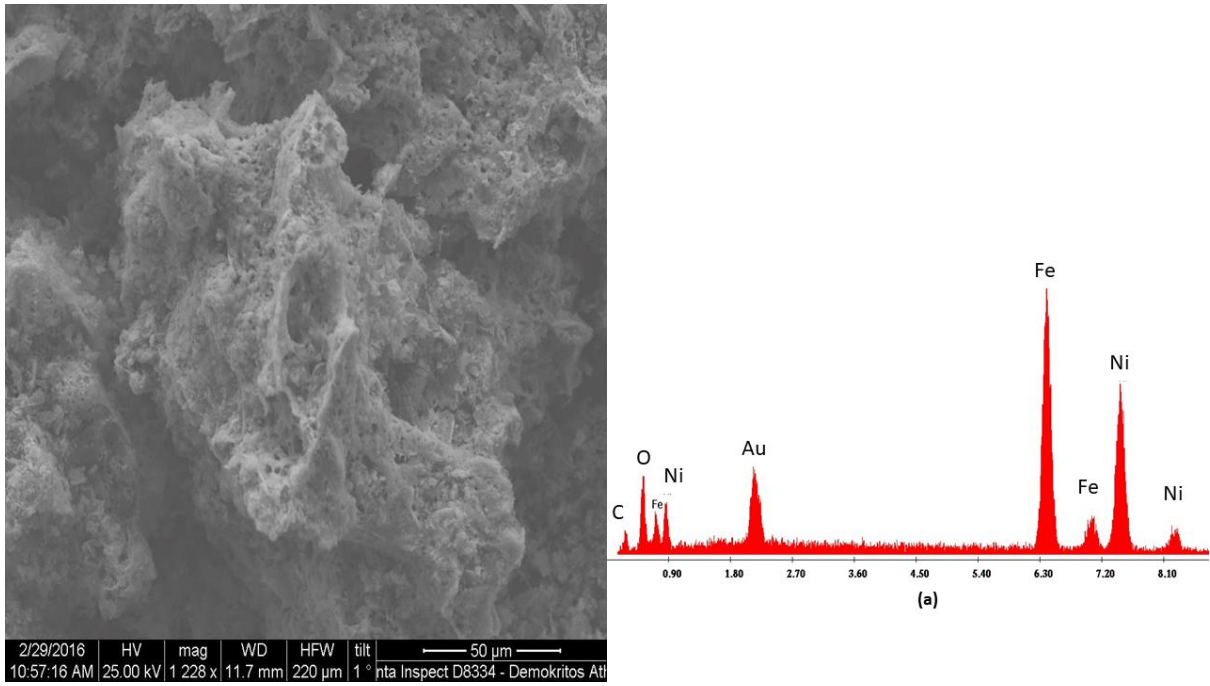
Σχήμα 3.47 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Στην Εικόνα 3.29 παρουσιάζονται οι διαθέσιμες για αυτήν την σειρά πειραμάτων. Αυτές είναι των δειγμάτων 45 και 46 με ποσοστωση καυσίμου 60 και 80% αντίστοιχα. Την μεγαλύτερη ποσότητα αερίου προσρόφησε το δείγμα 46. Οι ισόθερμες του δείγματος 45 δείχνουν την καμπύλη εκρόφησης μετά από ένα σημείο να βρίσκεται κάτω από αυτήν της προσρόφησης πράγμα που σημαίνει πως υπήρχε κάποια ποσότητα αερίου εγκλωβισμένη στους πόρους του υλικού πριν την έναρξη της μέτρησης. Η μορφή της καμπύλης υστέρησης του δείγματος 46 δείχνει την ύπαρξη σχισμοειδούς πορώδους.

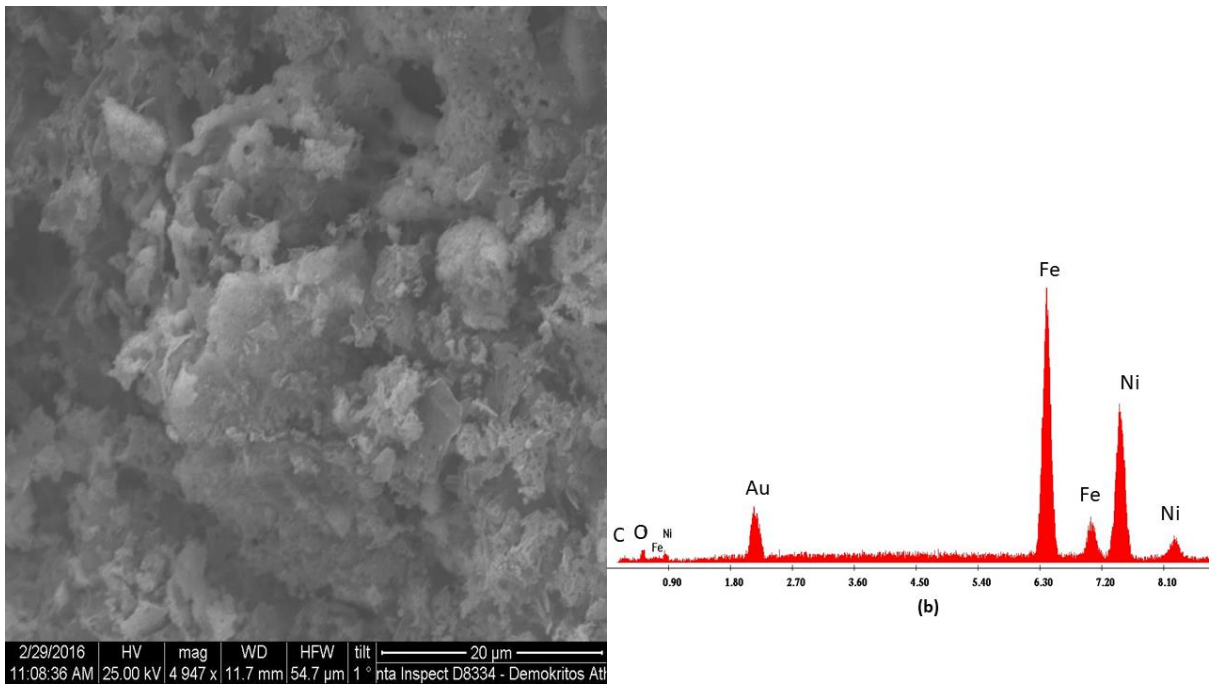


Εικόνα 3.29 Καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης των δειγμάτων 60%, 80% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ αντίστοιχα, της σειράς 11. [Αρχική σύσταση: 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

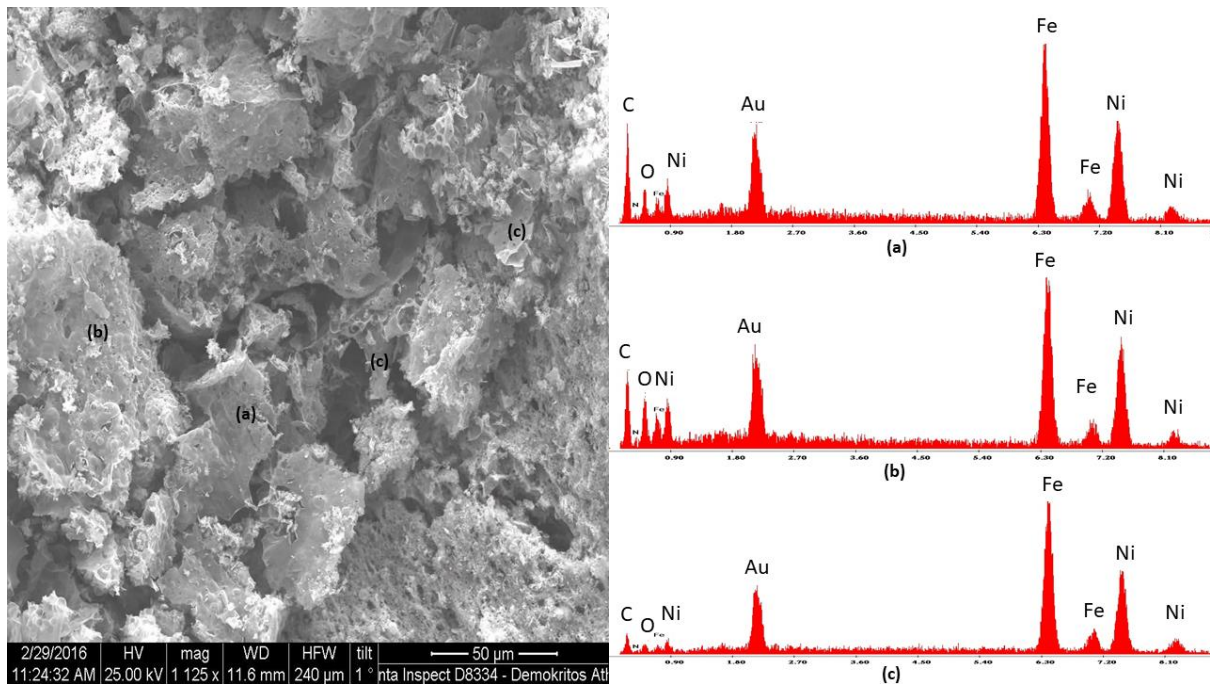
Οι ακόλουθες εικόνες SEM Εικόνα 3.30 Εικόνα 3.31 και Εικόνα 3.32 η στοιχειακή ανάλυση EDAX επιβεβαιώνουν την ύπαρξη κράματος μετάλλων.



Εικόνα 3.30 Δείγμα 44: Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]



Εικόνα 3.31 Δείγμα 45: Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση: 60% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]



Εικόνα 3.32 Δείγμα 45: Θερμοκρασία προθέρμανσης 550°C. [Αρχική σύσταση : 80% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Παρατηρείται πως η αύξηση του καυσίμου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αυξημένης ποσότητας άνθρακα. Επομένως πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του νικελίου προς το σχηματισμό νικελίου σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο, και γι' αυτό υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης του οξειδίου του νικελίου στο Εικόνα 3.47. Στα δείγματα των εικόνων 3.30 και 3.32 ανιχνεύθηκαν τα στοιχεία νικέλιο, σίδηρος, οξυγόνο και άνθρακας σε διαφορετικές αναλογίες, ενώ στο δείγμα με ποσοστό καυσίμου 60% (εικ.3.31) ανιχνεύθηκε και πιστοποιήθηκε η ύπαρξη του κράματος FeNi₃.

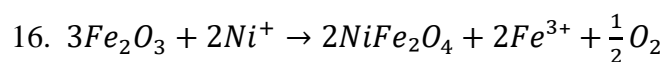
3.2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών

3.2.2.1. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Γλυκίνη}$

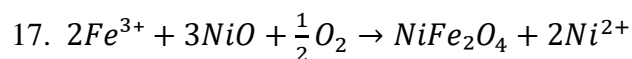
Τα δείγματα του συστήματος αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα προϊόντα τους ερμηνεύονται με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + \frac{29}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{2}\text{O}_2$
4. $6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow [\text{CH}_2\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
13. $\text{Fe} + 3\text{Ni} \rightarrow \text{FeNi}_3$
14. $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
15. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$

Στη διεπιφάνεια οξειδίου (Fe_2O_3):

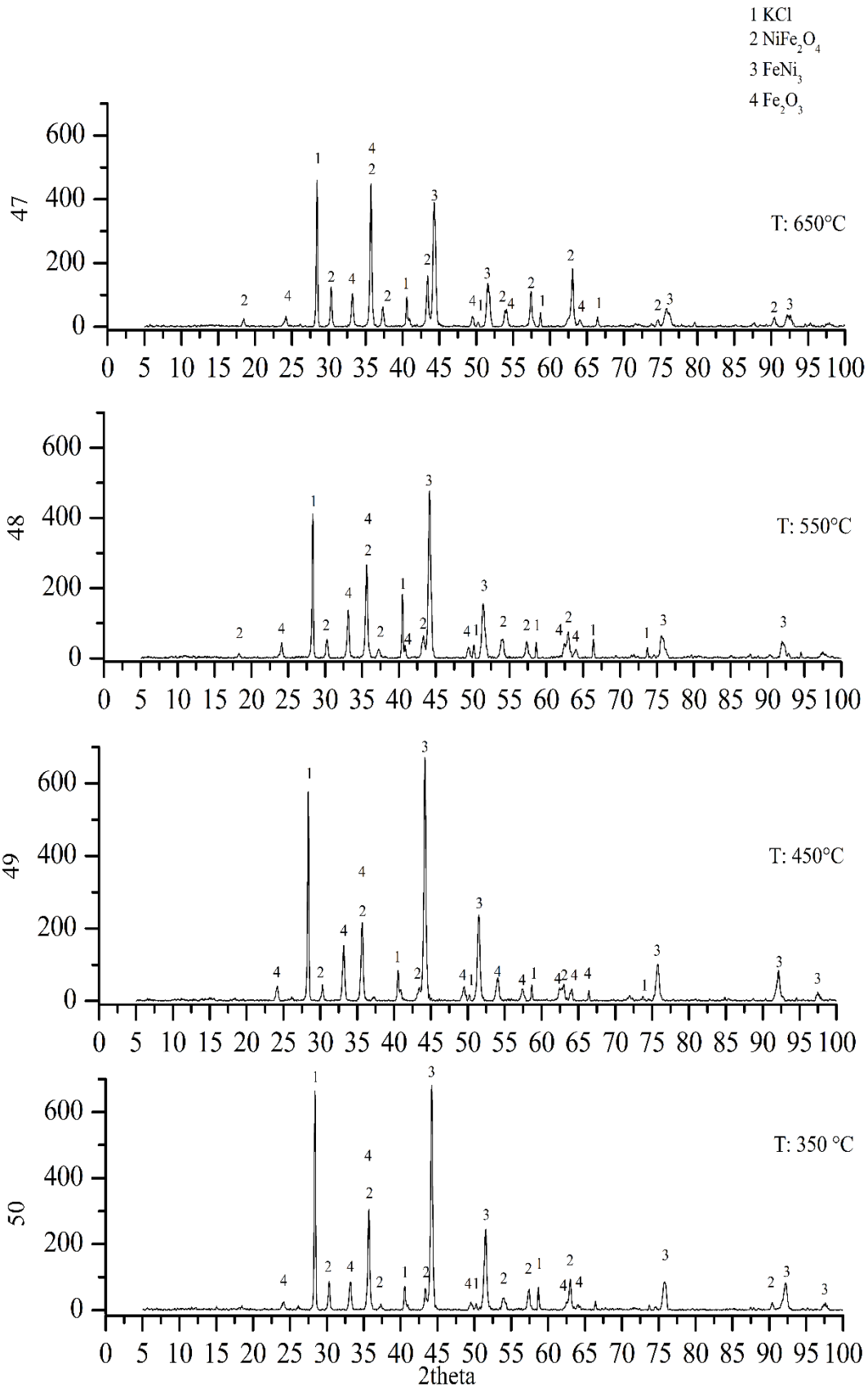


Στη διεπιφάνεια του οξειδίου του νικελίου (NiO):



Σε αυτό και τα επόμενα συστήματα θα εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα του συστήματος Ni/Fe κρατώντας σταθερή το ποσοστό του καυσίμου ίσο με 40%. Στο Σχήμα 3.48 ακολουθεί η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που έχουν

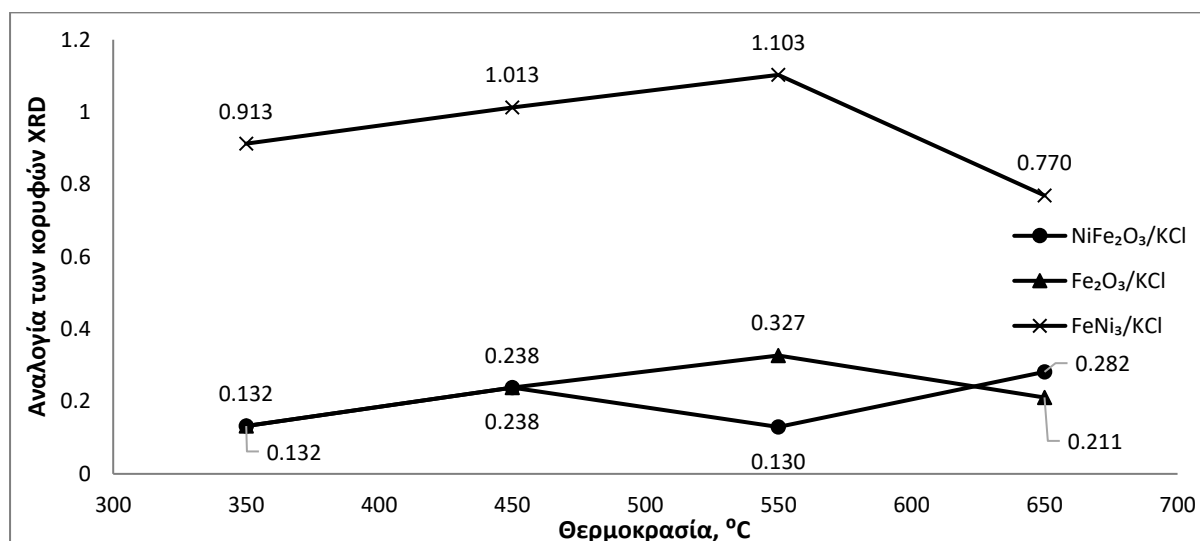
ταυτοποιηθεί από την ανάλυση των φασμάτων XRD. . Παρατηρείται πως σε αυτό το σύστημα παράγεται κράμα μετάλλων όπως στη σειρά 9 (με τα ίδια αντιδρώντα και καύσιμο) αλλά δεν ανιχνεύεται κατά την επεξεργασία των φασμάτων οξείδιο του νικελίου πιθανώς επειδή καταναλώνεται στην δημιουργία σπινελλίου , ενώ ανιχνεύεται οξείδιο του σιδήρου. Στο Σχήμα 3.48 που ακολουθεί έχει γίνει η ταυτοποίηση των προϊόντων που έχουν παραχθεί στη Σειρά 12. Έτσι, NiO και Fe₂O₃ παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση 3 και 4 αντίστοιχα. Έπειτα λόγω της αναγωγικής ατμόσφαιρας τα NiO και Fe₂O₃ ανάγονται σε Ni και Fe σύμφωνα με τις αντιδράσεις 10 και 11 όπου και η αντίδραση οδηγείται στη παραγωγή κράματος μετάλλων σύμφωνα με την αντίδραση 13. Τέλος τα οξείδια των μετάλλων σχημάτισαν σπινέλλιο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 16 και 17.



Σχήμα 3.48 Φάσμα XRD των δειγμάτων της Σειράς 12. Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα προϊόντα. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Όπως φαίνεται από τα ληφθέντα φάσματα, η σύνθεση του κράματος NiFe_3 επιτεύχθηκε σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις καυσίμου, ενώ σε κανένα δείγμα δεν εντοπίστηκε η παρουσία μετάλλου. Είναι πιθανό ότι όλη η ποσότητα νικελίου που παράχθηκε στο σύστημα καταναλώθηκε στην αντίδραση σχηματισμού του κράματος είτε οδηγήθηκε σε περαιτέρω οξειδωση σχηματίζοντας οξείδιο του νικελίου.

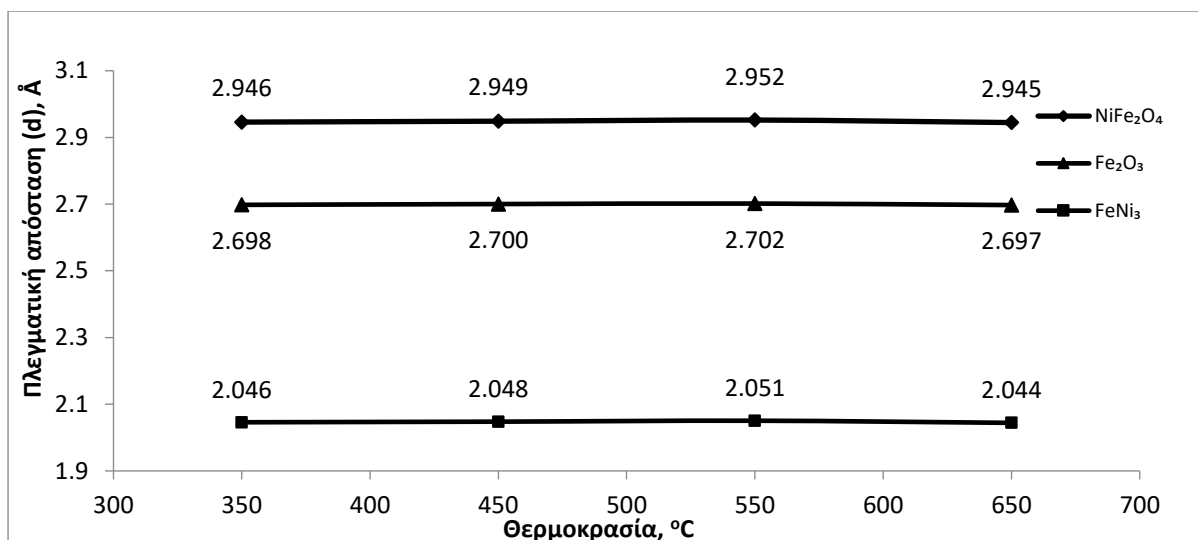
Στο Σχήμα 3.49 ακολουθεί η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων της σειράς 12



Σχήμα 3.49 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]

Στην ημιποσοτική ανάλυση φαίνεται πως η μειωμένη παραγωγή κράματος οδηγεί στην αύξηση της ποσότητας του οξειδίου του σιδήρου και του σπινελίου στους 550°C ενώ στους 650°C συμβαίνει το αντίστροφο, δηλαδή ο σίδηρος που δεσμεύεται από το κράμα μετάλλων συντελεί στην μειωμένη παραγωγή του σπινελίου και οξειδίου του σιδήρου. . Επομένως, η βέλτιστη θερμοκρασία προθέρμανσης για τη σύνθεση του κράματος FeNi_3 είναι οι 550°C.

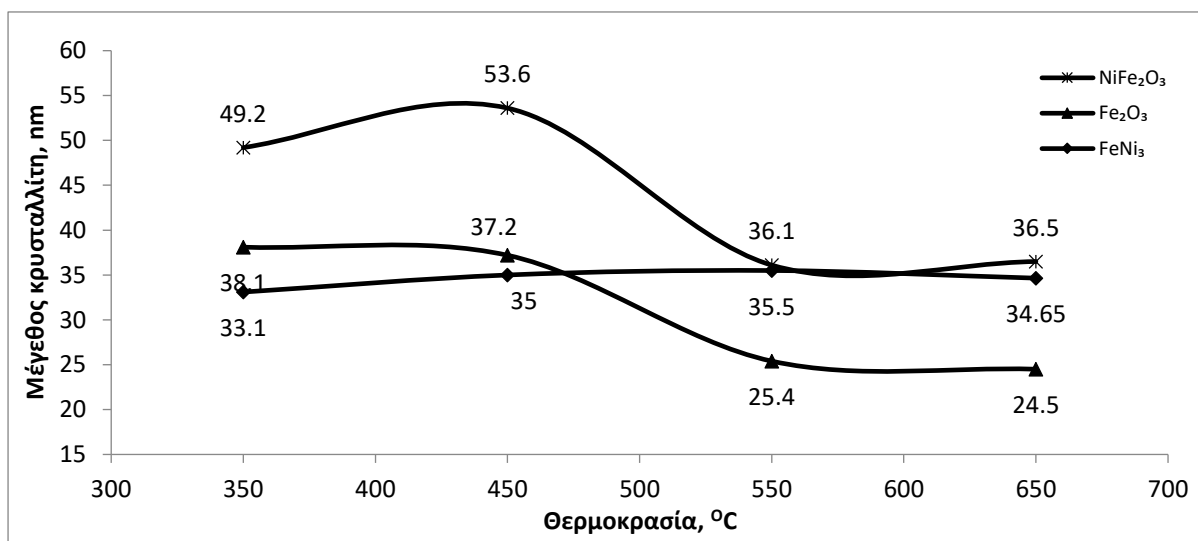
Στο Σχήμα 3.50 εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων των NiFe_2O_4 , FeNi_3 και Fe_2O_3 .



Σχήμα 3.50 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Παρατηρείται πως η θερμοκρασία προθέρμανσης δεν επηρεάζει σημαντικά την απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Αντιθέτως, η αλλαγή της θερμοκρασίας προθέρμανσης φαίνεται να προκαλεί αλλαγές στο μέγεθος των κρυσταλλιτών των ενώσεων NiFe₂O₄, FeNi₃ και Fe₂O₃ (Σχήμα 3.51).

Στο Σχήμα 3.51 μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος του κρυστάλλου των NiFe₂O₄, FeNi₃ και Fe₂O₃.

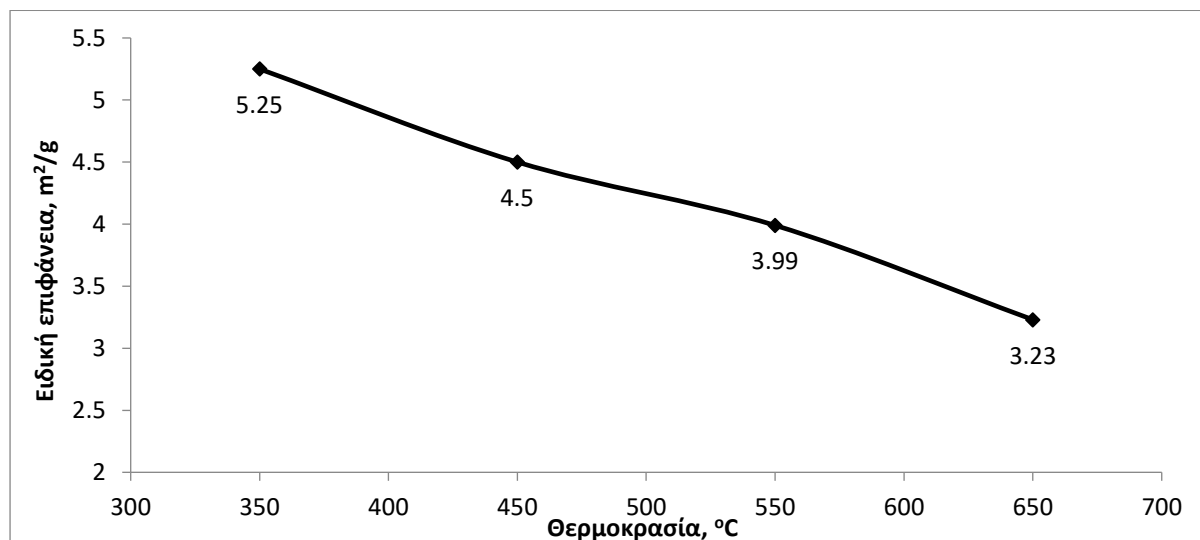


Σχήμα 3.51 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος κρυστάλλου των προϊόντων [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Η αλλαγή της θερμοκρασίας προθέρμανσης δεν προκαλεί κάποια αξιόλογη μεταβολή στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του κράματος. Από την άλλη μεριά από τους 450°C στους 550°C παρατηρείται μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του σπινελίου και του οξειδίου του σιδήρου. Αυτό πιθανώς να οφείλεται σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής των αερίων λόγω

αύξησης του ρυθμού της αντίδρασης, καθώς η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα τη μείωση των τοπικών ρυθμών ψύξης και τη δημιουργία κρυσταλλινών μικρότερου μεγέθους.

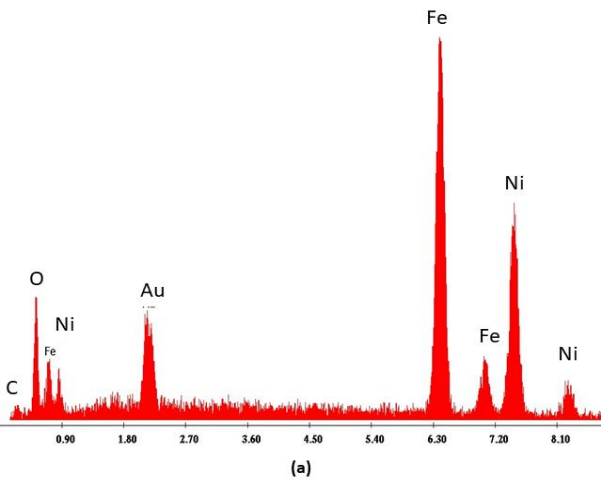
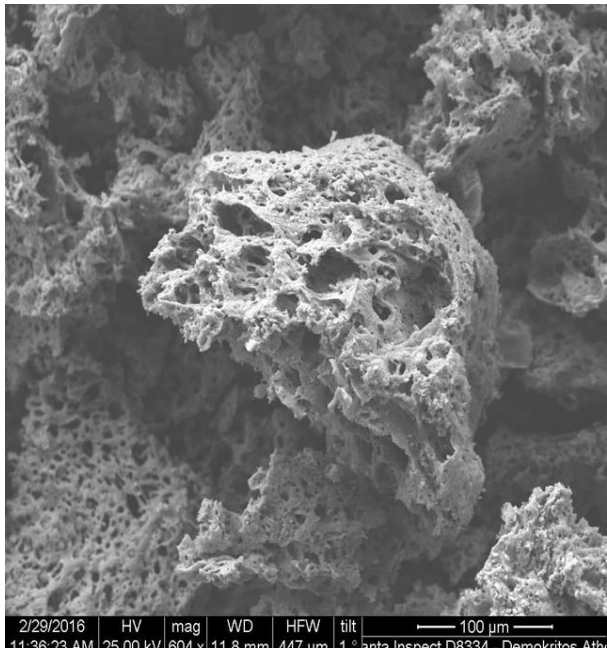
Στο Σχήμα 3.52 παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων της αντίδρασης.



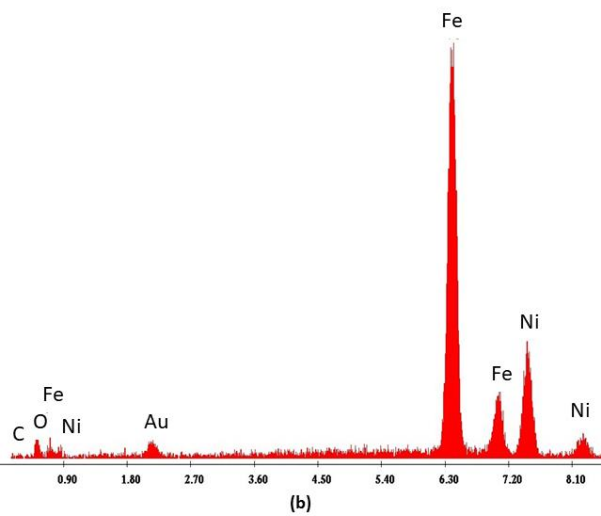
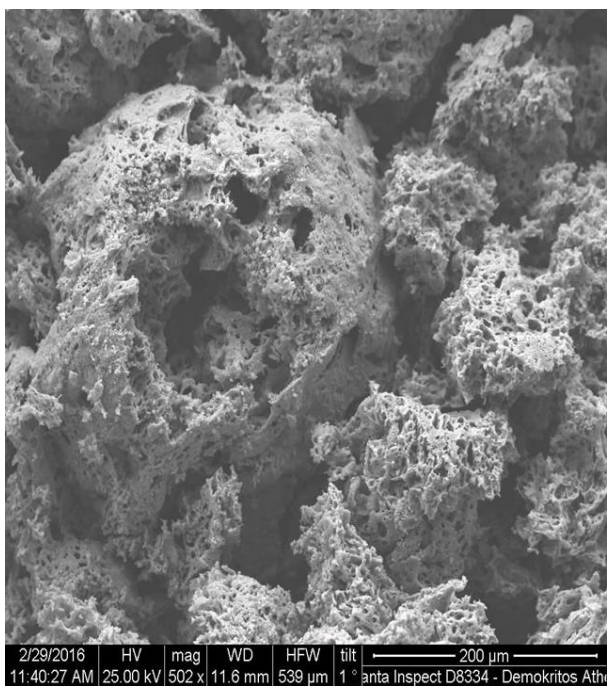
Σχήμα 3.52 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Η ειδική επιφάνεια δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την αλλαγή της θερμοκρασίας προθέρμανσης. Παρατηρείται μία μικρή μείωση στις μετρούμενες τιμές των δειγμάτων που ίσως οφείλεται σε μικρές αλλαγές στη μορφολογία των πόρων ή στην αναλογία της τάξης μεγέθους του πορώδους.

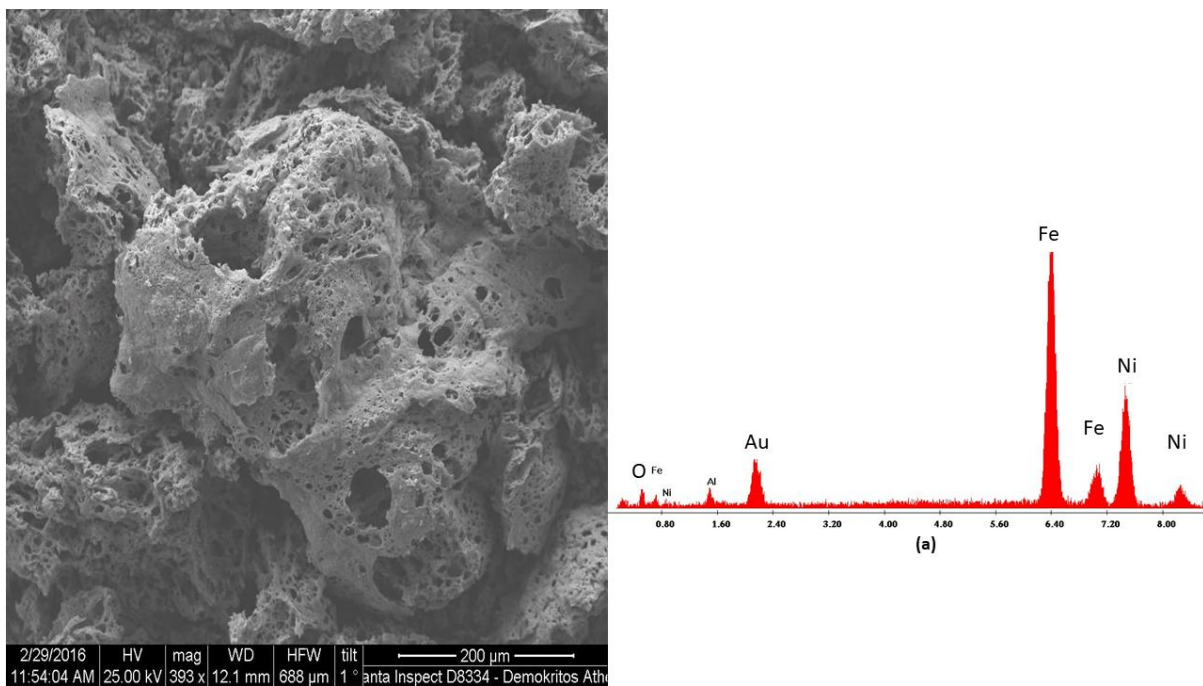
Ακολουθεί η ανάλυση με SEM/EDAX των προϊόντων που συλλέχθηκαν με το πέρας της αντίδρασης. Η ανάλυση αυτή επιβεβαιώνει την ύπαρξη του κράματος FeNi₃ στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία προθέρμανσης 450°C και 650°C.



Εικόνα 3.33 Δείγμα 47: Θερμοκρασία προθέρμανσης 650°C. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]



Εικόνα 3.34 Δείγμα 47: Θερμοκρασία προθέρμανσης 650°C. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]



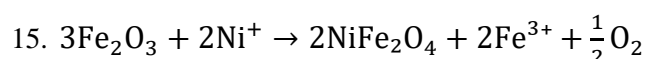
Εικόνα 3.35 Δείγμα 47: Θερμοκρασία προθέρμανσης 450°C. [Αρχική σύσταση: 40% Γλυκίνη, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

3.2.2.2. Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ουρία}$

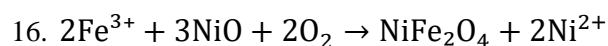
Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα σε αυτό το σύστημα είναι οι της με της σειράς 10. Οι αντιδράσεις είναι βασισμένες στα προϊόντα που αναγνωρίστηκαν μέσω της ανάλυσης XRD:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{NiO} + \text{NO}_2 + 3\text{NO} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{O}_2$
4. $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
10. $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
13. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO} + \text{NO}_2$
14. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + 4\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Στη διεπιφάνεια του οξειδίου (Fe_2O_3):

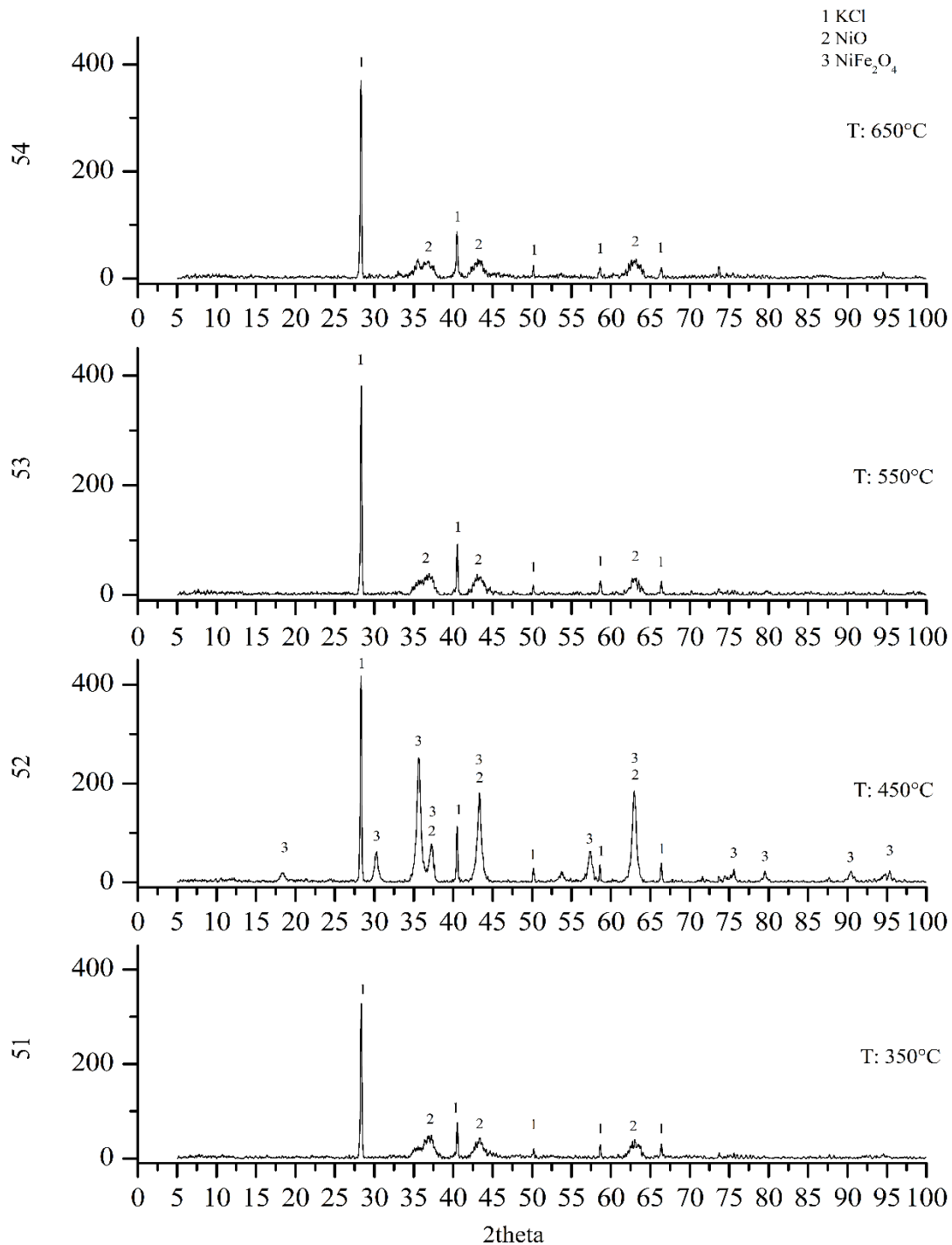


Στη διεπιφάνεια του οξειδίου του νικελίου (NiO):



Στο Σχήμα 3.53 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα XRD από τη Σειρά 13. Η παράμετρος που εξετάστηκε σε αυτή τη σειρά είναι η θερμοκρασία προθέρμανσης των δειγμάτων ενώ η ποσότητα της ουρίας παραμένει σταθερή, ίση με 40%. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν στα φάσματα είναι NiO και NiFe_2O_4 . Φαίνεται κατά την ανάλυση των φασμάτων πως η αντίδραση ήταν πλήρης καθώς έχουν αντιδράσει όλα τα αρχικά συστατικά. Το νιτρικό νικέλιο διασπάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση 3 για σχηματισμό NiO και Ni .

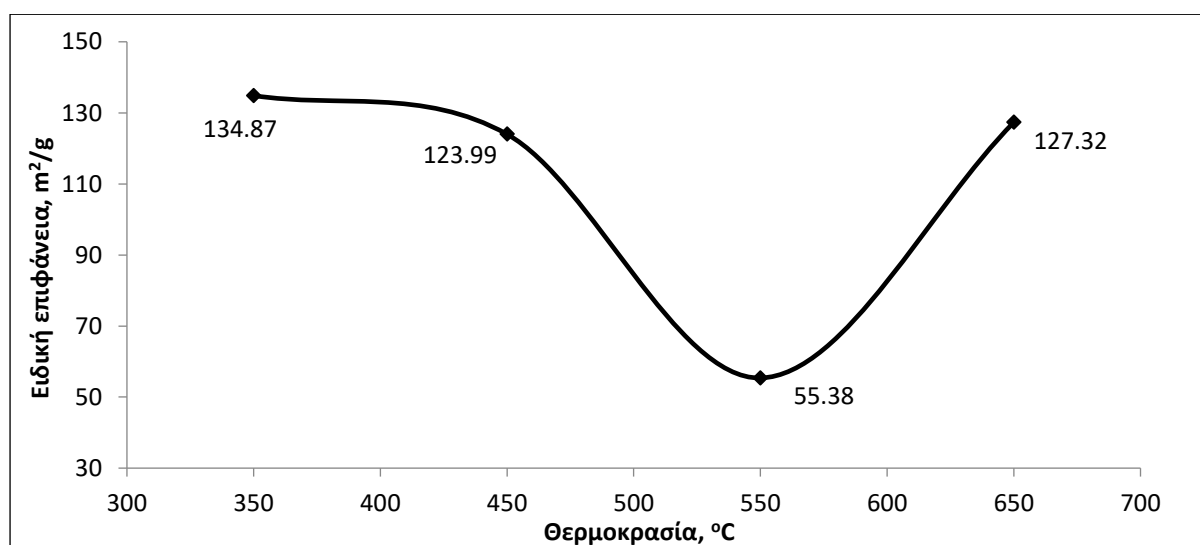
Δεν εντοπίζεται στοιχειακό Ni οπότε αυτό καταναλώθηκε της παραγωγή NiO και NiFe₂O₄. Στην ανάλυση που ακολουθεί από τα φάσματα XRD δεν εντοπίζεται κράμα μετάλλων ωστόσο στο τέλος της παραγράφου η στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνει την ύπαρξη αυτού στο δείγμα 51.



Σχήμα 3.53 Φάσμα XRD Σειράς 13. Επίδραση θερμοκρασίας προθέρμανσης στα προϊόντα. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

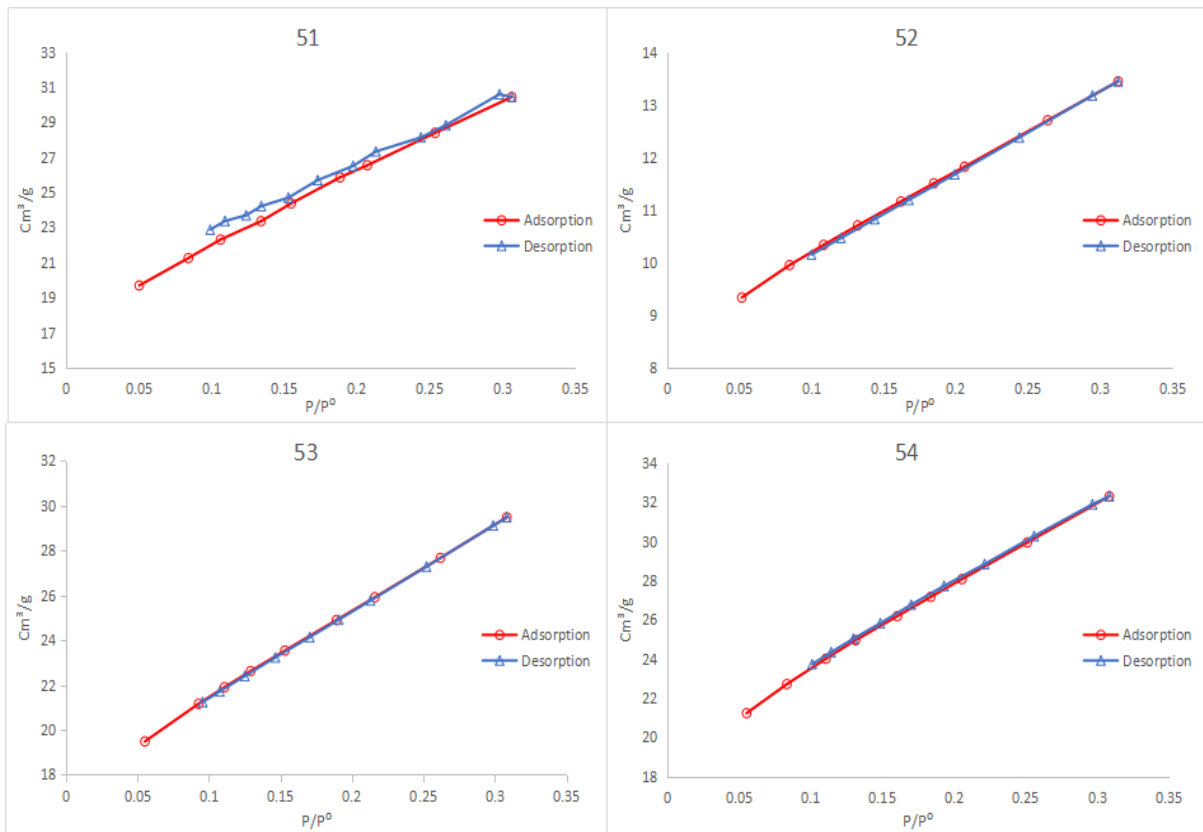
Το συμπέρασμα που εξάγεται από την ανάλυση των φασμάτων XRD είναι πως τα προϊόντα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία προθέρμανσης 350, 550 και 650°C έχουν μικρό βαθμό κρυστάλλωσης με αποτέλεσμα τη μη δυνατότητα διεξαγωγής μετρήσεων για την μεταβολή στο μέγεθος του κρυστάλλων και την διακύμανση στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων.

Η ανάλυση BET έδειξε μεγάλη ειδική επιφάνεια για την πλειονότητα των δειγμάτων με μέγιστη αυτή του δείγματος που προετοιμάστηκε με θερμοκρασία προθέρμανσης των ίση με 350°C.



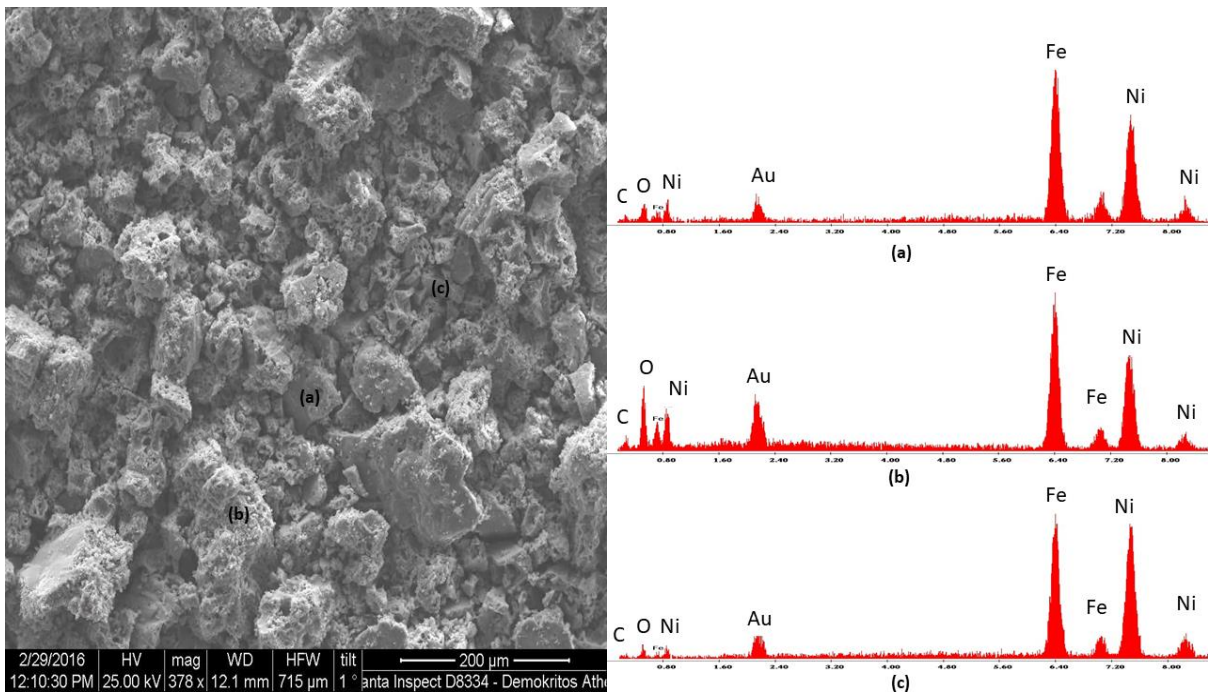
Σχήμα 3.54 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην ειδική επιφάνεια των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης που παρουσιάζονται στην κάτω Εικόνα 3.36 των δειγμάτων της σειράς 13 δεν παρουσιάζουν υστέρηση. Η μορφολογία των καμπυλών σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC δηλώνει την ύπαρξη μεσοπορώδους

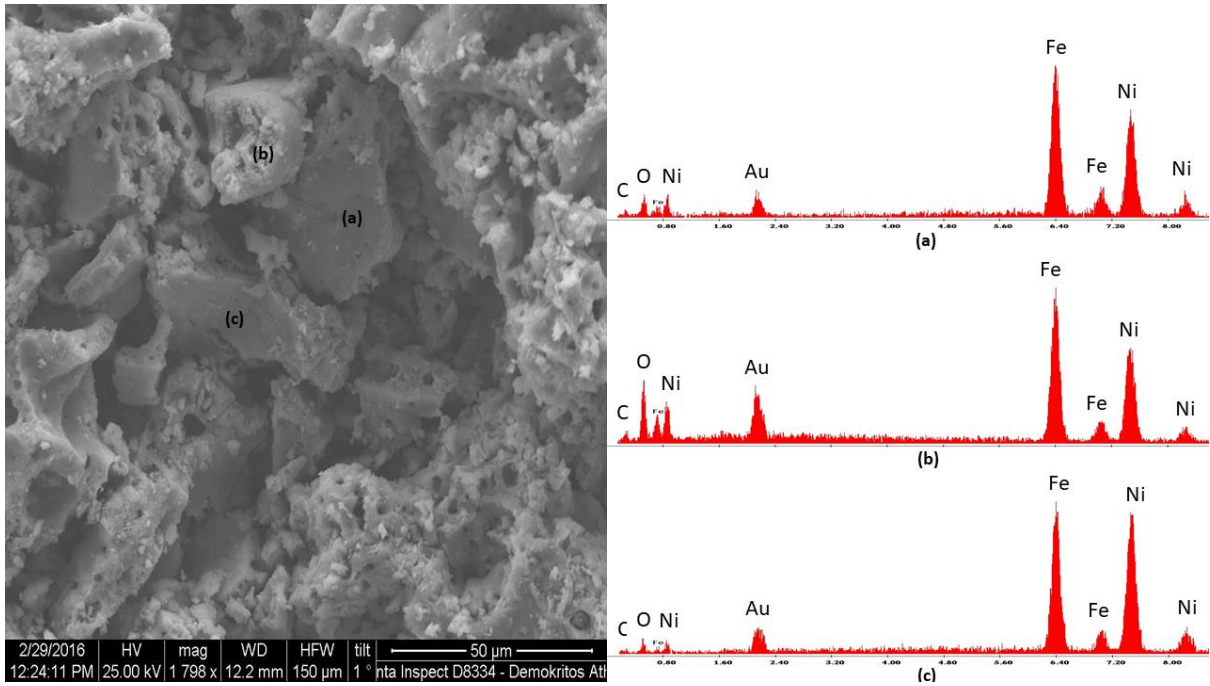


Εικόνα 3.36 Καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης των δειγμάτων 650°C, 550°C, 450°C, 350°C της σειράς 13. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

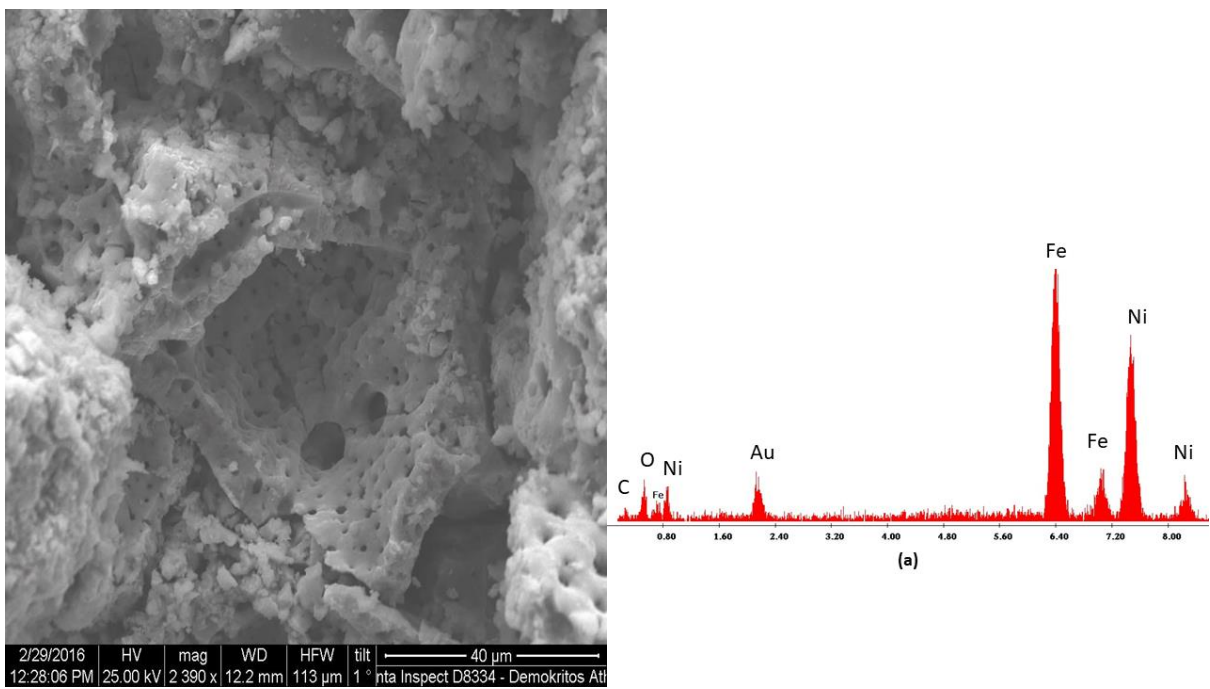
Παρακάτω ακολουθούν εικόνες που λήφθηκαν με SEM, αλλά και στοιχειακή ανάλυση διαφόρων σημείων που πραγματοποιήθηκε με ανάλυση με EDAX.



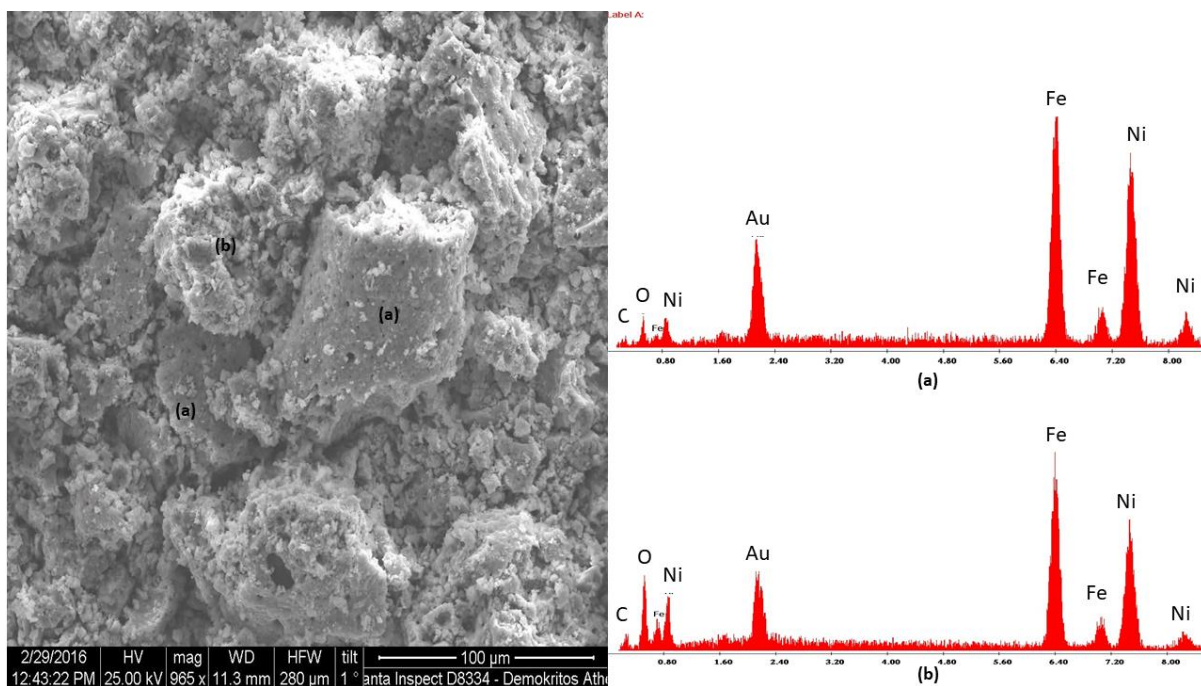
Εικόνα 3.37 Δείγμα 51 : Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]



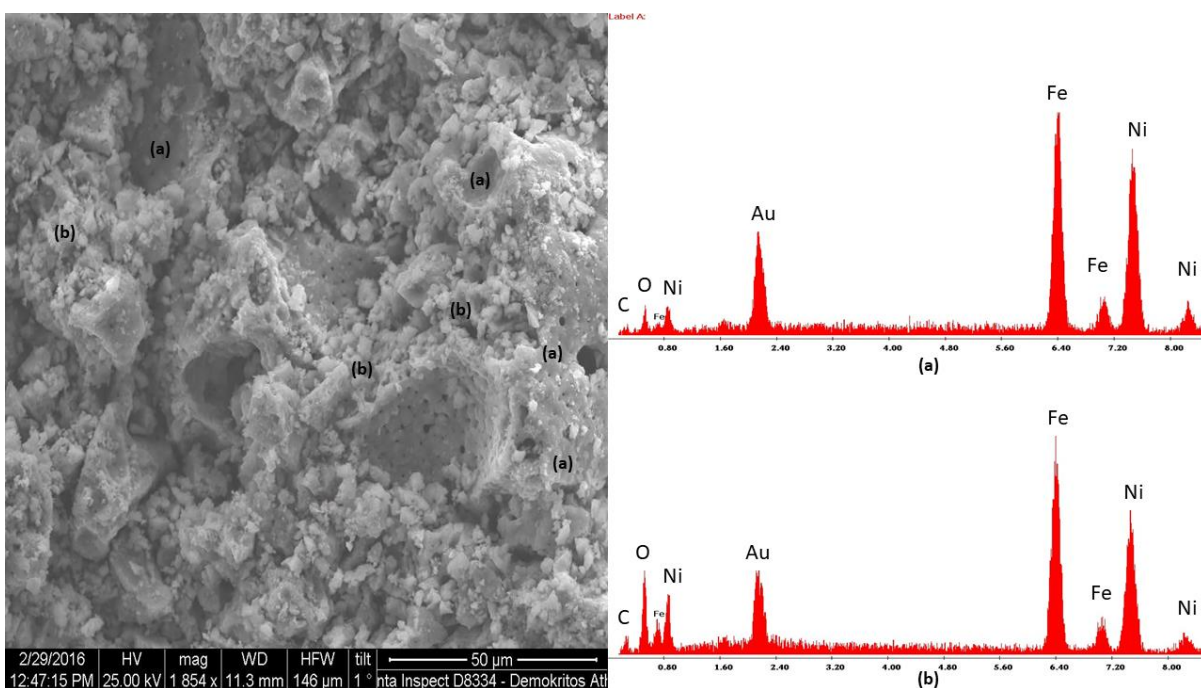
Εικόνα 3.38 Δείγμα 51 : Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]



Εικόνα 3.39 Δείγμα 51 : Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]



Εικόνα 3.40 Δείγμα 54 : Θερμοκρασία προθέρμανσης 650°C. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]



Εικόνα 3.41 Δείγμα 54 : Θερμοκρασία προθέρμανσης 650°C. [Αρχική σύσταση: 40% Ουρία, 43,6% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 56,4% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]

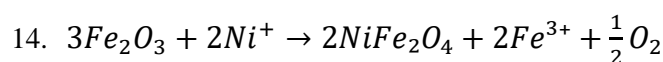
Η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος με θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C δείχνει τη πιθανή παρουσία στα προϊόντα σπινελλίου και κράματος μετάλλων νικελίου και σιδήρου και η ανάλυση του δείγματος με θερμοκρασία προθέρμανσης 650 °C δείχνει μόνο την παρουσία οξειδίων νικελίου και σιδήρου ή/και σπινελλίου.

3.2.2.3. Σύστημα Ni(NO₃)₂ + Fe(NO₃)₃ + 4-Αμινοβενζοϊκό Οξύ

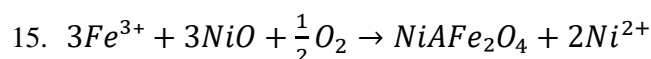
Τα δείγματα του συστήματος αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRD και τα προϊόντα τους ερμηνεύονται με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{54^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85.4^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$
3. $4\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + 2\text{NiO} + \text{NO}_2 + 2\text{NO} + 3\text{N}_2 + 7\text{CO}_2 + \frac{55}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{4}\text{O}_2$
4. $6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2 + 79\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{NO}_2 + \text{NO} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1.25\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
8. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
9. $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
10. $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2 + \text{N}_2$
11. $\text{Fe} + 3\text{Ni} \rightarrow \text{FeNi}_3$
12. $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow 14\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 2\text{NO}_2$
13. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{7}{4}\text{O}_2 \rightarrow 6\text{C} + \text{CO} + \text{NO} + \frac{7}{2}\text{H}_2\text{O}$

Στη διεπιφάνεια οξειδίου (Fe₂O₃):



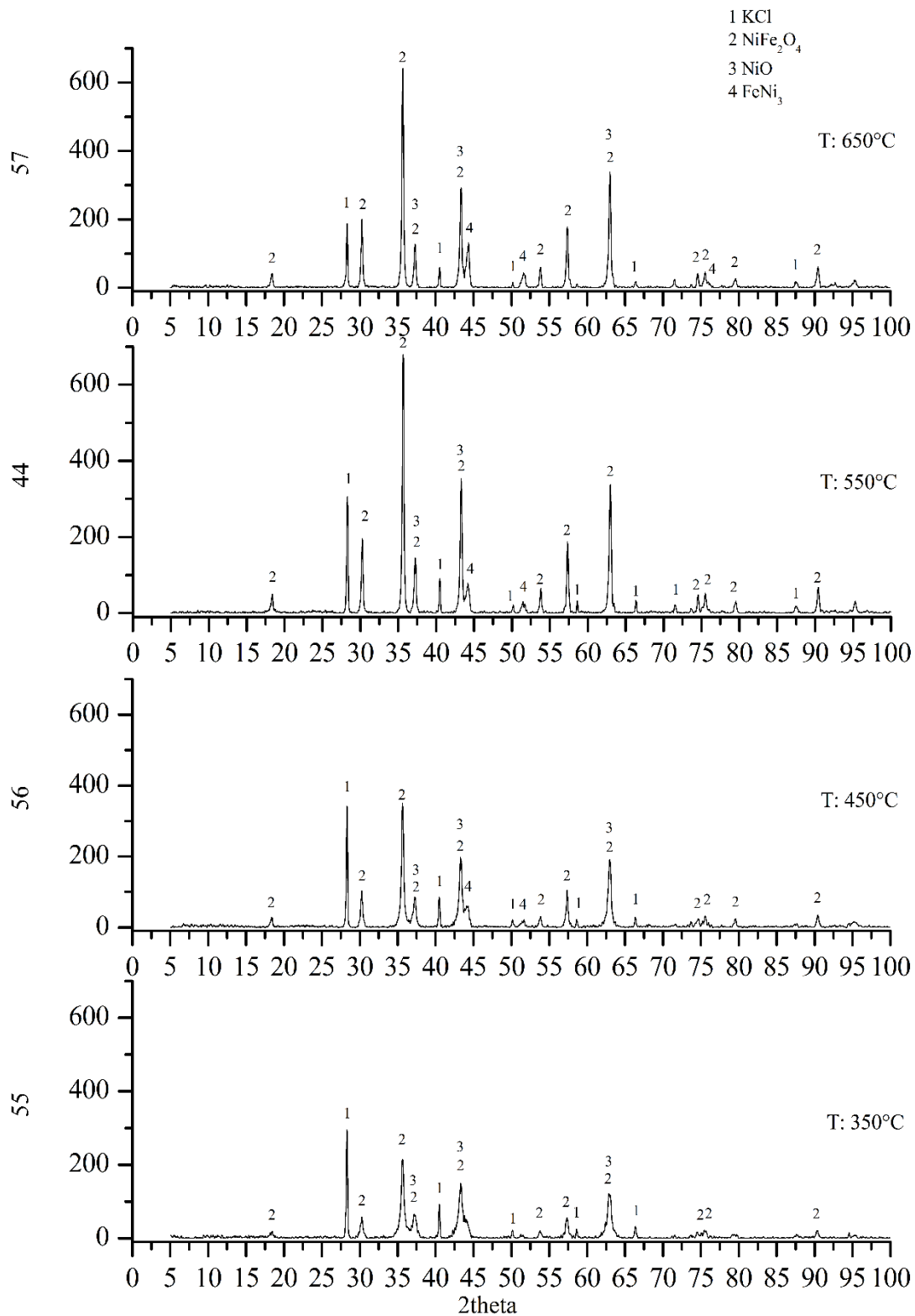
Στη διεπιφάνεια του οξειδίου του νικελίου (NiO):



Στην τελευταία σειρά πειραμάτων του συστήματος Ni/Fe με καύσιμο το 4-αμινοβενζοϊκού οξύ εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης του στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοϋλικών.

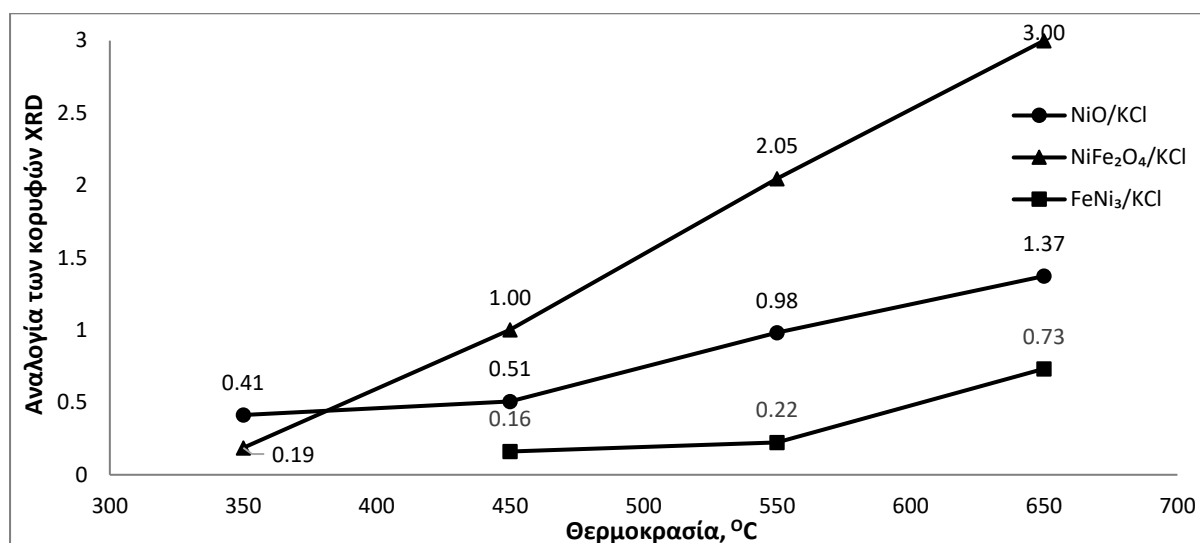
Στο Σχήμα 3.55 που ακολουθεί έχει γίνει η ταυτοποίηση των προϊόντων που εντοπίστηκαν στη Σειρά 14. Το NiO και Fe₂O₃ παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση 2 και 3. Έπειτα λόγω της αναγωγικής ατμόσφαιρας τα NiO και Fe₂O₃ ανάγονται σε Ni και Fe σύμφωνα με τις αντιδράσεις 7 και 8 όπου η αντίδραση οδηγείται στη παραγωγή κράματος μετάλλων σύμφωνα

με την αντίδραση 11. Τέλος τα οξειδία των μετάλλων σχημάτισαν σπινέλλιο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 14 και 15



Σχήμα 3.55 Φάσμα XRD των δειγμάτων της Σειράς 14. Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα: [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

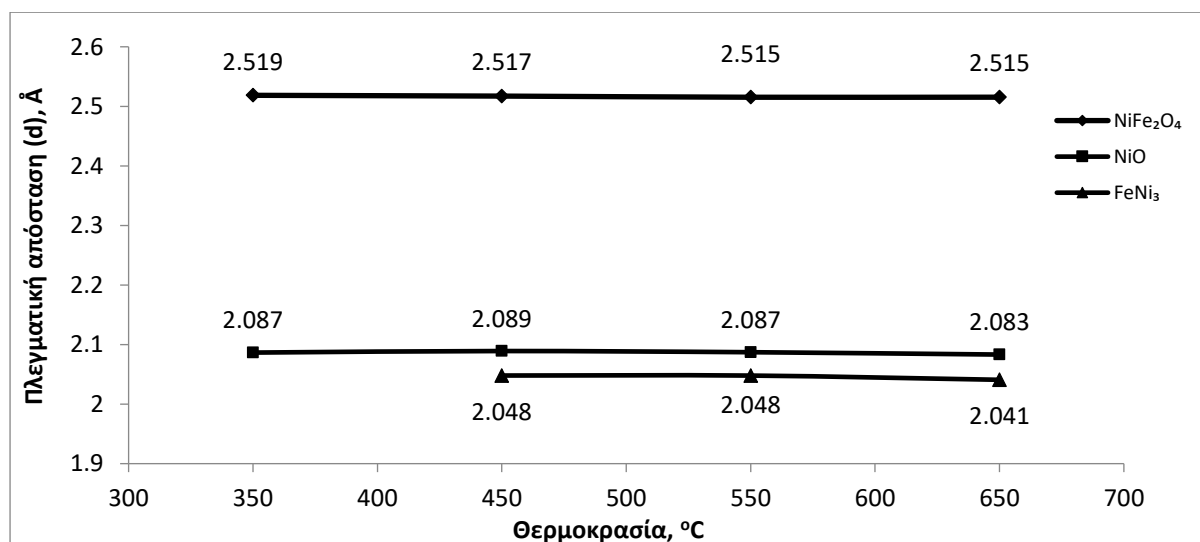
Στο παρακάτω Σχήμα 3.56 γίνεται η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων.



Σχήμα 3.56 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Καθώς η θερμοκρασία προθέρμανσης αυξάνεται έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα των προϊόντων. Η παραγωγή κράματος μετάλλων ευνοείται από θερμοκρασία προθέρμανσης 450°C και άνω καθώς δημιουργείται αναγωγική ατμόσφαιρα προς παραγωγή μετάλλων και μεταγενέστερα κραμάτων.

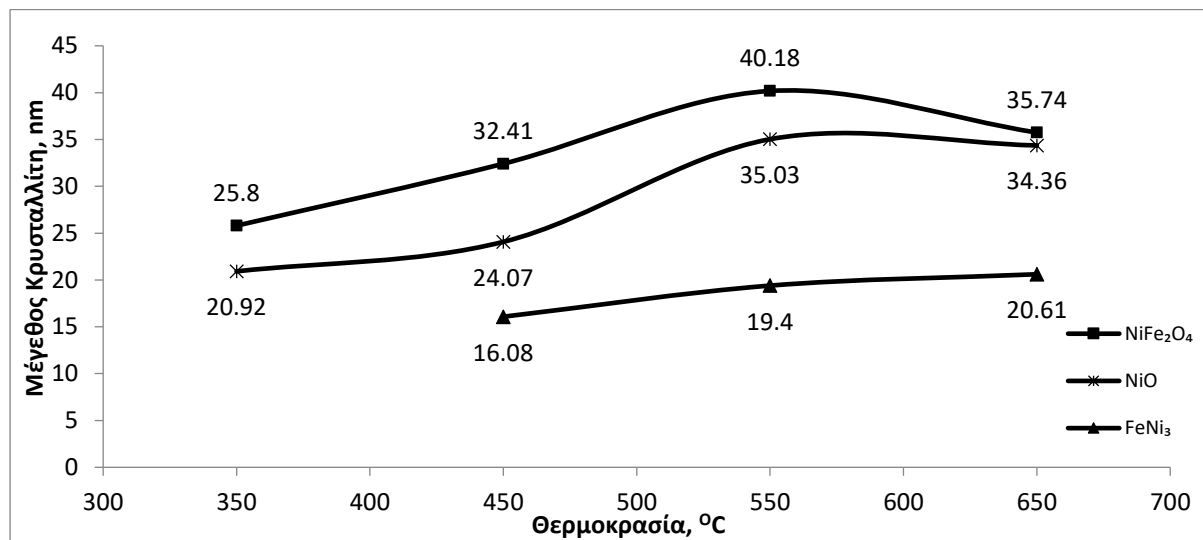
Στο Σχήμα 3.57 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση των ατομικών επιπέδων στα προϊόντα.



Σχήμα 3.57 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Όπως φαίνεται αυτή δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία προθέρμανσης καθώς δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή.

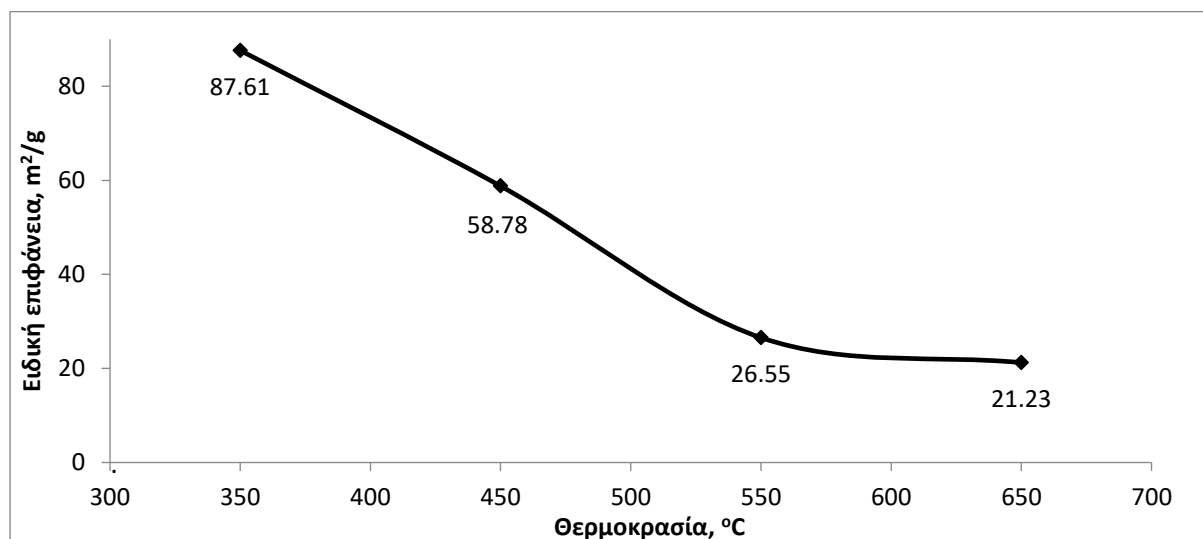
Στο Σχήμα 3.58 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέγεθος του κρυστάλλου των προϊόντων



Σχήμα 3.58 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στο μέγεθος κρυστάλλου των προϊόντων [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Οι υψηλότερες θερμοκρασίες προθέρμανσης αντιστοιχούν σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης, με αποτέλεσμα παραμονή των προϊόντων σε υψηλότερη θερμοκρασία για μεγαλύτερο διάστημα. Η θερμική αυτή επεξεργασία των προϊόντων ευνοεί την διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης. Που οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων για το σπινέλλιο, το οξείδιο αλλά και το κράμα.

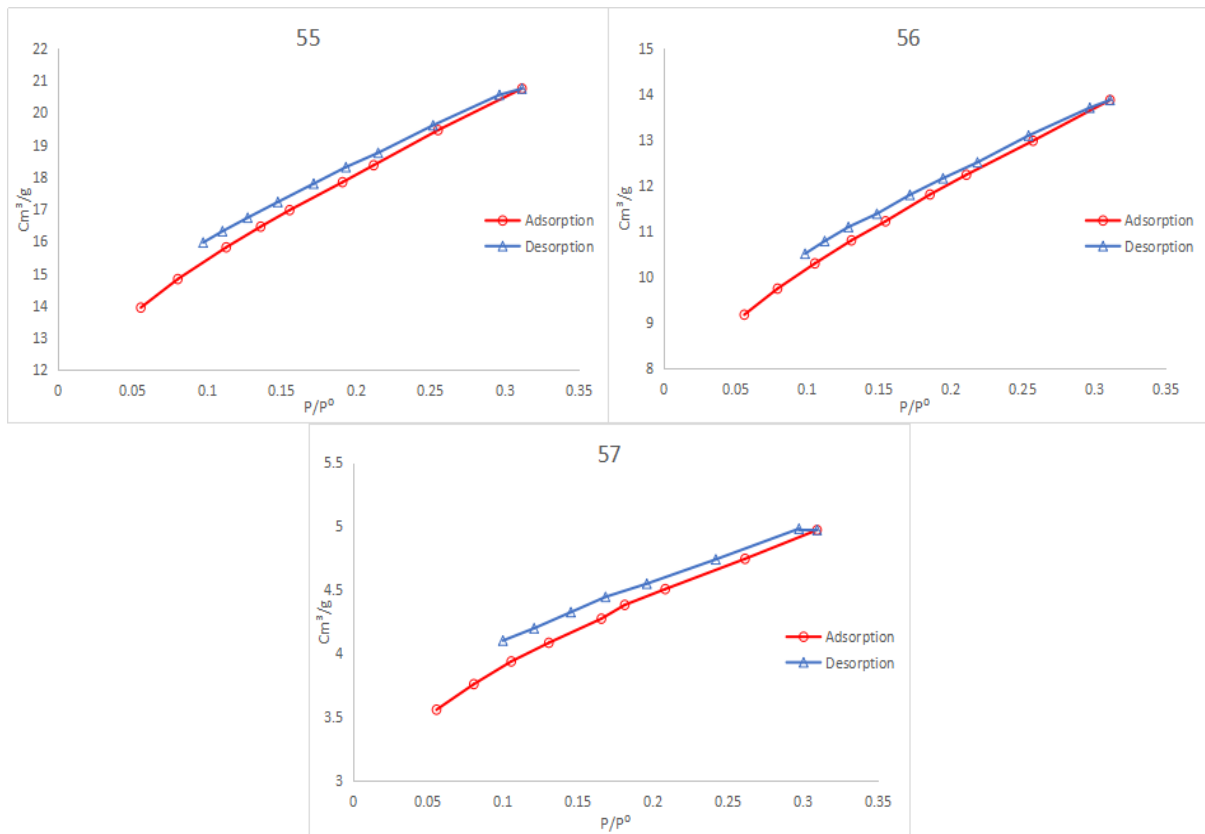
Στο Σχήμα 3.59 παρατηρείται πως η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων μειώνεται κατά την αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης .



Σχήμα 3.59 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην ειδική επιφάνεια των δειγμάτων. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

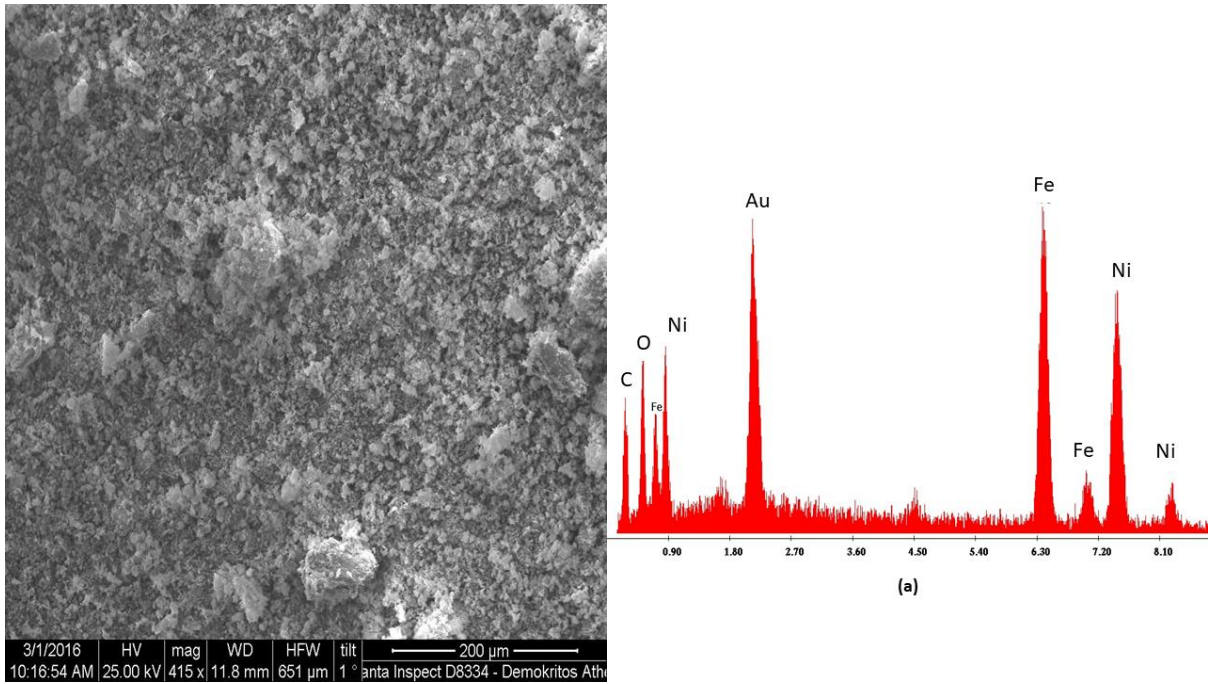
Η παρατηρούμενη μείωση της ειδικής επιφάνειας των παραχθέντων δειγμάτων συσχετίζεται πλήρως με την αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου για τις ενώσεις που εξετάστηκαν.

Στα κάτω σχήματα παρατάσσονται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης- εκρόφησης οι οποίες προέκυψαν μετά το πέρας της ανάλυσης ειδικής επιφάνειας. Η υστέρηση και η μορφολογία τους δείχνουν πως το πορώδες των δειγμάτων αποτελείται από κλειστούς-ημίκλειστους κυλινδρικούς ή και τραπεζοειδείς πόρους.

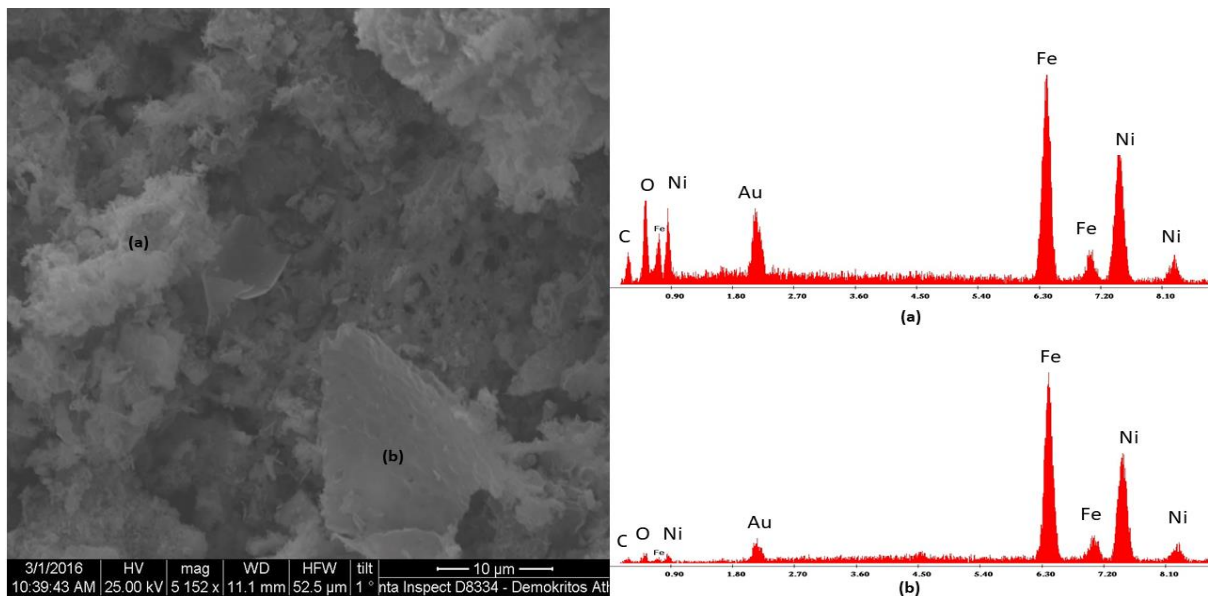


Εικόνα 3.42 Καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης των δειγμάτων 350°C, 450 °C, 650 °C, της σειράς 14.
[Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Ακολουθεί η ανάλυση με SEM/EDAX των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασίες προθέρμανσης 350 και 650°C.



Εικόνα 3.43 Δείγμα 55: Θερμοκρασία προθέρμανσης 350°C. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]



Εικόνα 3.44 Δείγμα 57: Θερμοκρασία προθέρμανσης 650°C. [Αρχική σύσταση: 40% 4-Αμινοβενζοϊκό οξύ 43,6% Ni(NO₃)₂, 56,4% Fe(NO₃)₃]

Η ποιοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με EDAX ανέδειξε την παρουσία σπινελλίου και κράματος μετάλλου στα τελικά προϊόντα. Με την ανάλυση με XRD εντοπίστηκαν αυτές οι ενώσεις και η στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνει την ύπαρξή τους.

3.3. Νανοϋλικά με βάση το σύστημα Cu

3.3.1. Επίδραση καυσίμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών

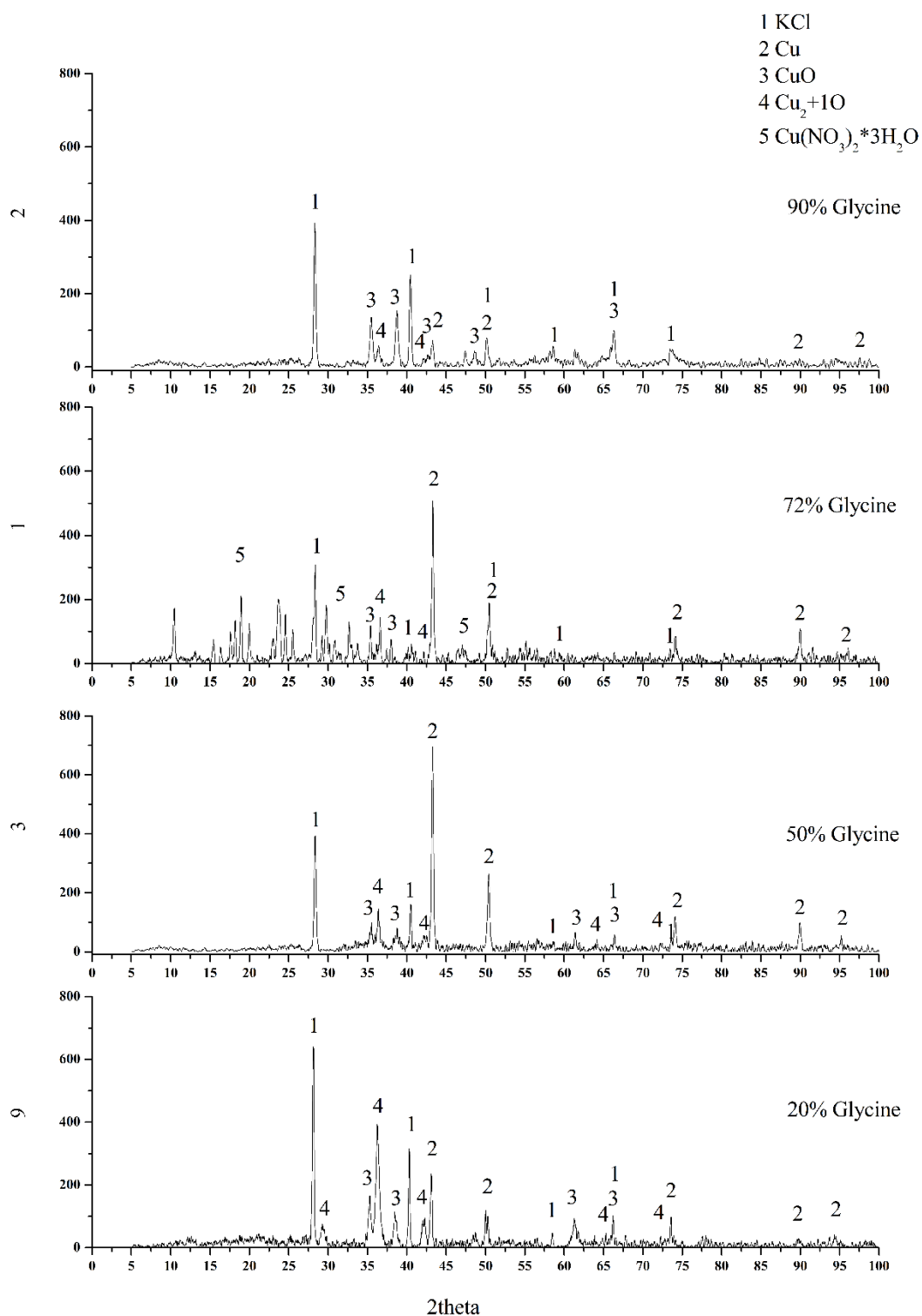
3.3.1.1. Σύστημα Cu(NO₃)₂ + Γλυκίνη

Στο σύστημα χαλκού και γλυκίνης μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καυσίμου στη σύσταση και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Παρασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά αρχικά μίγματα, στα οποία η συγκέντρωση του νιτρικού χαλκού είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης της γλυκίνης. Η ποσότητα του νερού στο αρχικό μίγμα και η θερμοκρασία προθέρμανσης του κλιβάνου έψησης των δειγμάτων κρατήθηκαν σταθερές. Η συγκέντρωση της γλυκίνης αυξάνεται από 20% σε 50%, 72% και τέλος 90% και ανάλογα μειώνεται η σύσταση του νιτρικού χαλκού στο αρχικό μίγμα. Η ιδιαιτερότητα αυτής και της επόμενης σειράς σε σύγκριση με τις προηγούμενες βρίσκεται στο ότι μεταβάλλονται οι συστάσεις και των 2 αντιδρώντων (καυσίμου/οξειδωτικού). Η ανάπτυξη των διαφόρων φάσεων στα παραγόμενα υλικά SCS φαίνεται στη σειρά των φασμάτων XRD που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.60

Ο σχηματισμός των φάσεων που αναγνωρίστηκαν ερμηνεύονται με τις αντιδράσεις που ακολουθούν (Kumar, 2011):

1. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{40-100^\circ\text{C}} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{110-160^\circ\text{C}} \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{HNO}_3$
3. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + 4 \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$
4. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$
6. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow [\text{CH}_2\text{COO}]^- + \text{NH}_3$
7. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
8. $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$
9. $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$

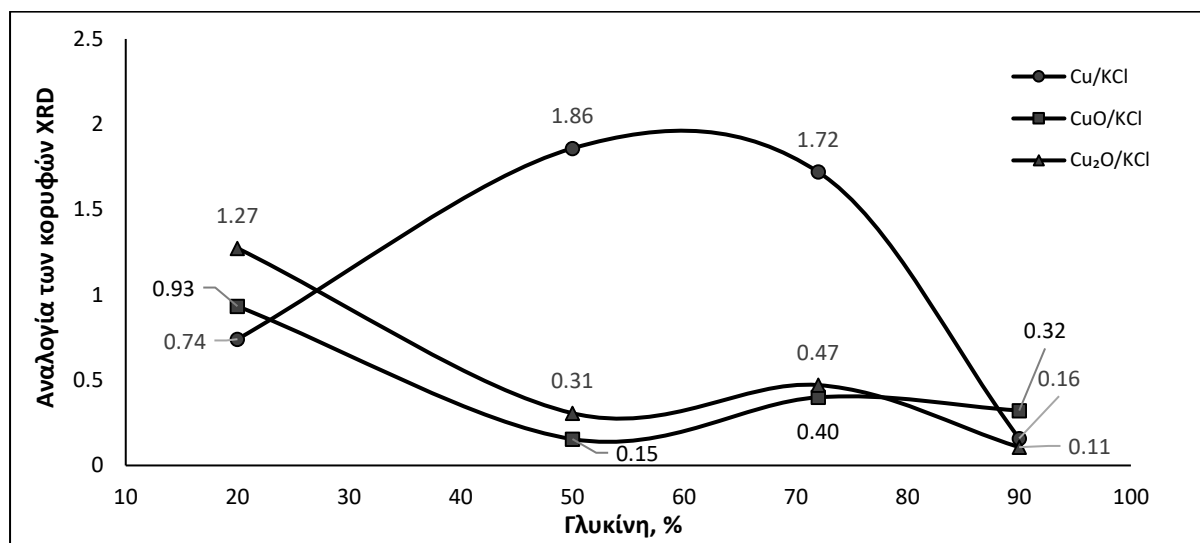
Σε αυτό το σύστημα η θερμική διάσπαση της γλυκίνης και του νιτρικού χαλκού οδηγεί στην δημιουργία CuO, HNO₃, NH₃ και CO₂. Η βίαια εξώθερμη αντίδραση μεταξύ HNO₃ και NH₃ λαμβάνει χώρα και δημιουργούνται οι συνθήκες σύνθεσης των προϊόντων.



Σχήμα 3.60 Φάσματα XRD Σειράς 1: Επίδραση του ποσοστού του καυσίμου στα τελικά προϊόντα. [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, Cu(NO₃)₂, T=500°C]

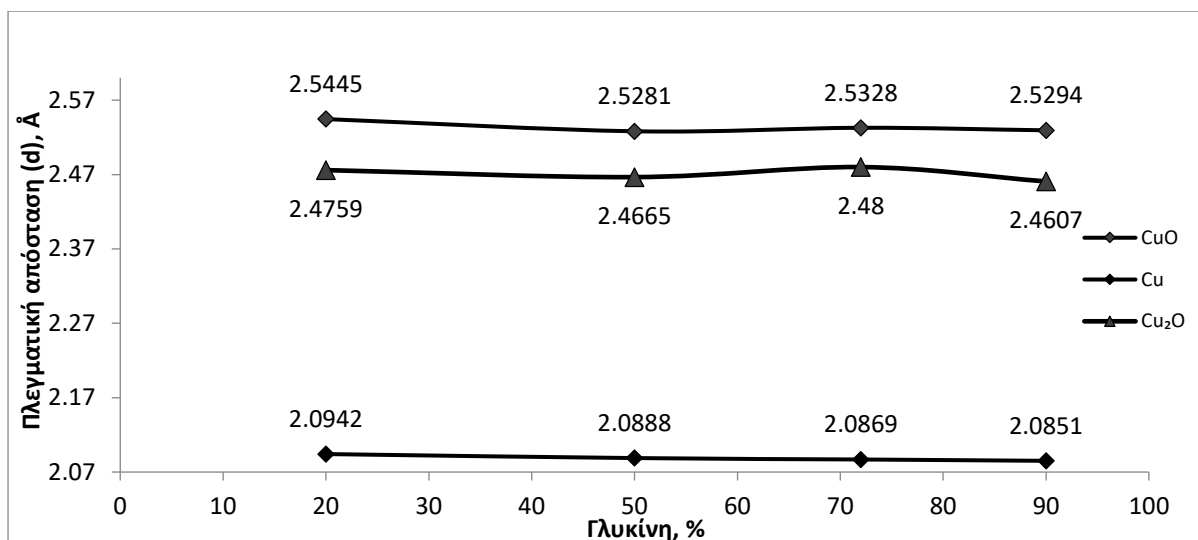
Από την ανάλυση των φασμάτων παρατηρείται η δημιουργία χαλκού στα προϊόντα κάθε δείγματος με την ταυτόχρονη παρουσία οξειδίων του χαλκού. Η αμμωνία αντιδρά με το οξείδιο του χαλκού που δημιουργείται από την θερμική διάσπαση του νιτρικού χαλκού και

δημιουργεί καθαρό χαλκό. Ωστόσο σε τόσο υψηλή θερμοκρασία ο χαλκός, ως αρκετά ασταθής σε υψηλές θερμοκρασίες, οδηγείται στην οξειδωσή του. Ωστόσο η έκλυση μεγάλου όγκου καυσαερίων οδηγεί το σύστημα σε σχετικά ταχεία ψύξη του, με αποτέλεσμα να μην οξειδώνεται όλη η ποσότητα του χαλκού. Στην εικόνα με τα φάσματα XRD αλλά και πιο παραστατικά στο κάτω Σχήμα 3.61 παρατηρείται η μειωμένη εμφάνιση καθαρού χαλκού στα προϊόντα για τον λόγο που αναλύθηκε πιο πάνω. Στο δείγμα με 72% γλυκίνη δεν αντέδρασε ολόκληρη η ποσότητα του νιτρικού χαλκού.



Σχήμα 3.61 Ημιοσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD. [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, Cu(NO₃)₂]

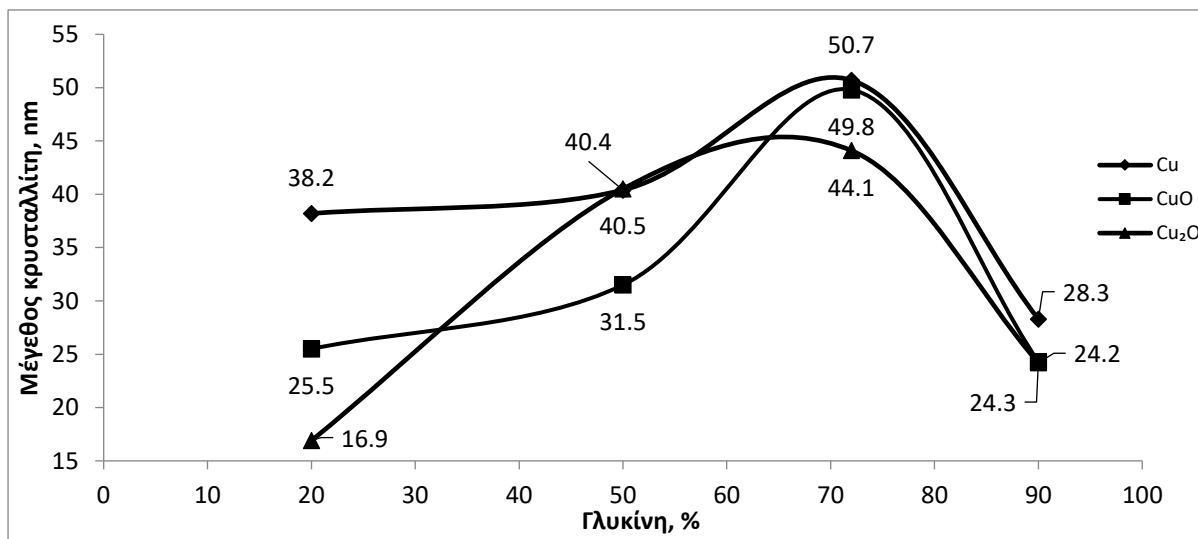
Η ημιοσοτική ανάλυση δείχνει πως η μεγαλύτερη ποσότητα χαλκού παράχθηκε στο δείγμα με 50% γλυκίνης και 50% νιτρικού χαλκού. Αυτό οφείλεται στην πιθανή στοιχειομετρική αναλογία που επιτεύχθηκε στο μίγμα των αρχικών αντιδρώντων. Όπως αναμενόταν, η αυξημένη ποσότητα παραγωγής χαλκού οδηγεί στην ελαττούμενη εμφάνιση των οξειδίων. Ακολουθεί το Σχήμα 3.62 που εξετάζεται η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων των προϊόντων.



Σχήμα 3.62 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων των CuO, Cu και Cu₂O. [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, Cu(NO₃)₂]

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.62 και έχει αναλυθεί στη παρούσα εργασία η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων μειώνεται καθώς η αυξανόμενη ποσότητα του καυσίμου οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση ενέργειας στο σύστημα, με αποτέλεσμα να λάβουν χώρα συνθήκες εμπυρήνωσης στον κρύσταλλο.

Στο παρακάτω Σχήμα 3.63 ακολουθεί η ανάλυση του μεγέθους του κρυστάλλου συναρτήσει του ποσοστού του καυσίμου.

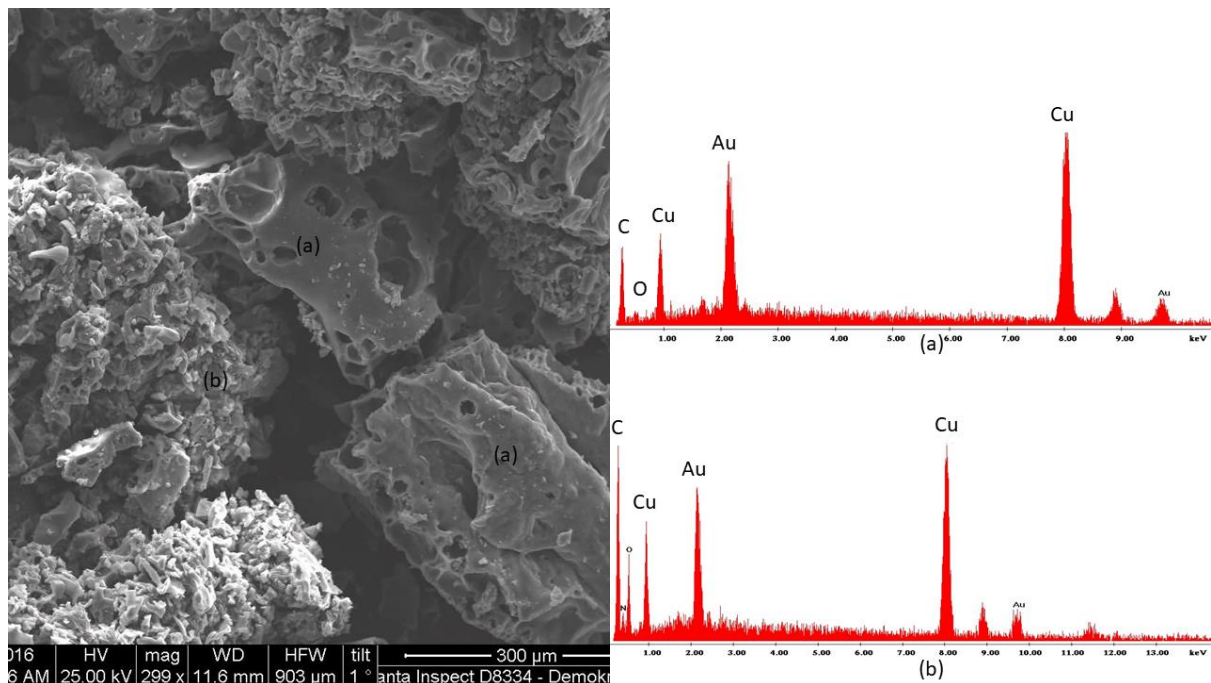


Σχήμα 3.63 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στο μέγεθος του κρυστάλλου των CuO, Cu και Cu₂O [Αρχική σύσταση: Γλυκίνη, Cu(NO₃)₂]

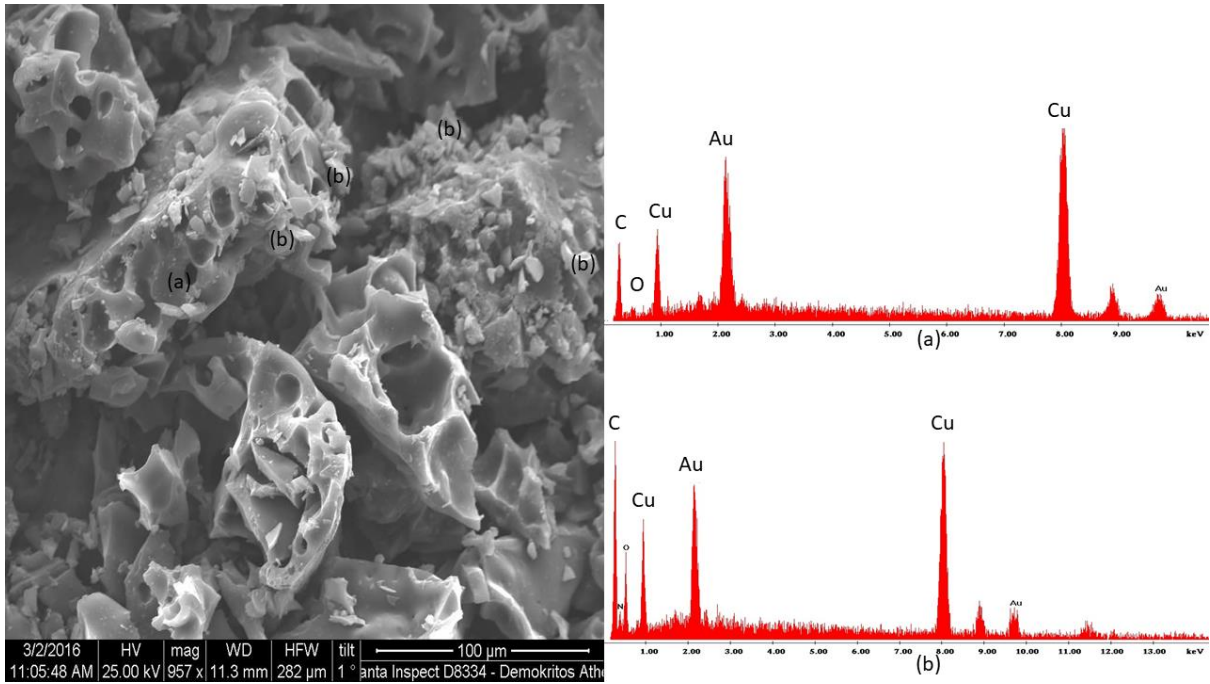
Παρατηρείται πως στην αύξηση του ποσοστού της γλυκίνης από 20 έως 72% υπάρχει αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην ενίσχυση του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης που προκαλείται από την αύξηση της προσφερόμενης θερμότητας στο σύστημα λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης του άνθρακα.

Με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καυσίμου στο 90% παρατηρείται σημαντική μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων των ενώσεων. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην σημαντική αύξηση των παραχθέντων αερίων λόγω της πολύ υψηλής συγκέντρωσης άνθρακα. Έτσι αυξάνονται πολύ οι ρυθμοί ψύξης τοπικά, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης.

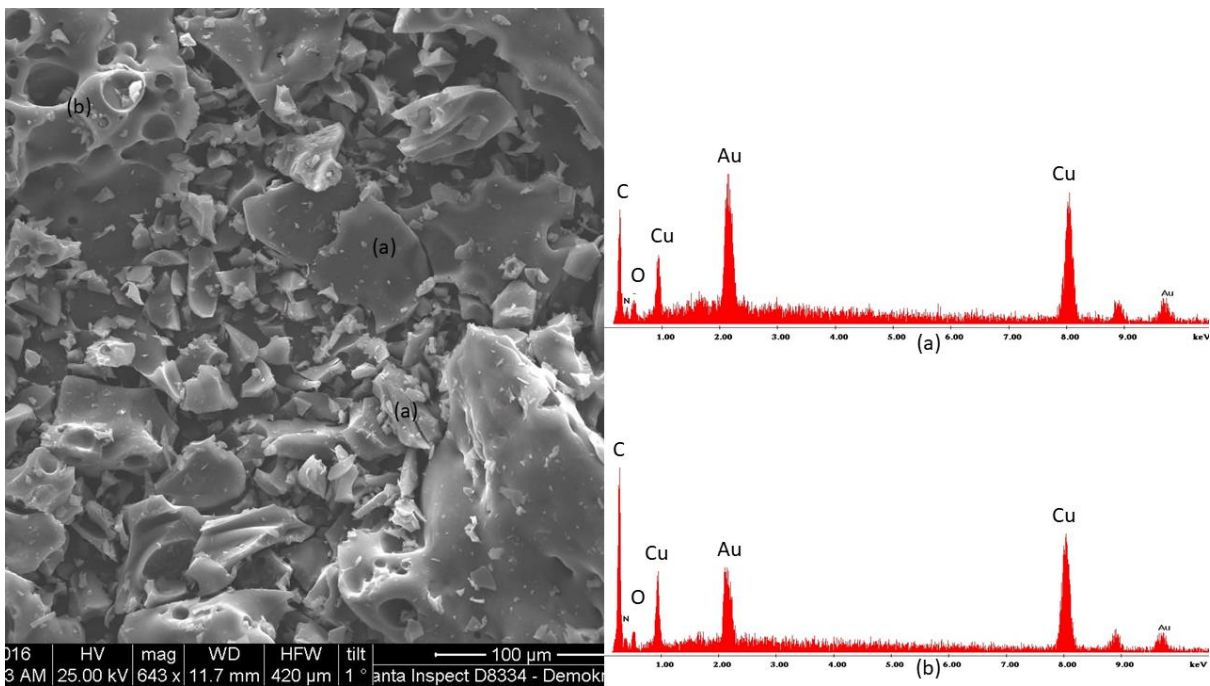
Ακολουθεί η ανάλυση με SEM/EDAX των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με 30 και 90% γλυκίνη στο αρχικό μείγμα των αντιδρώντων.



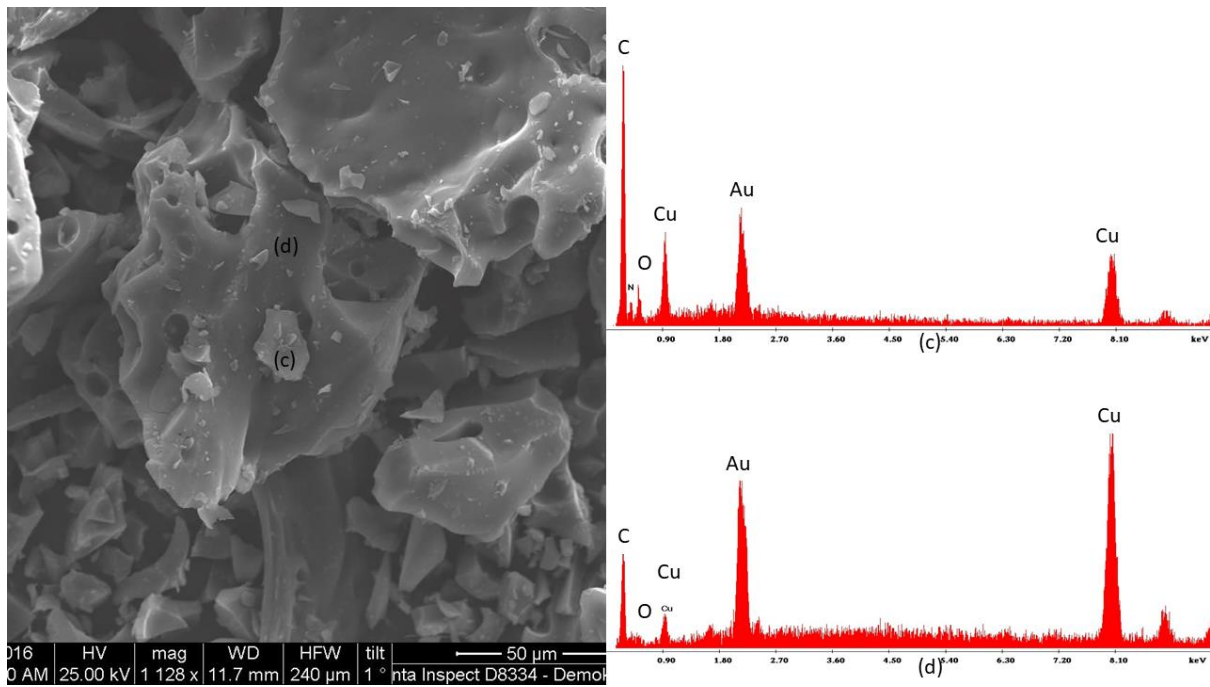
Εικόνα 3.45 Δείγμα 2. Θερμοκρασία προθέρμανσης 500°C. [Αρχική σύσταση: 90% γλυκίνη, 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$]



Εικόνα 3.46 Δείγμα 2. Θερμοκρασία προθέρμανσης 500°C. [Αρχική σύσταση: 90% γλυκίνη, 10% Cu(NO₃)₂]



Εικόνα 3.47 Δείγμα 4. Θερμοκρασία προθέρμανσης 500°C. [Αρχική σύσταση: 30% γλυκίνη, 70% Cu(NO₃)₂]



Εικόνα 3.48 Δείγμα 4. Θερμοκρασία προθέρμανσης 500°C.[Αρχική σύσταση: 30% γλυκίνη, 70% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$]

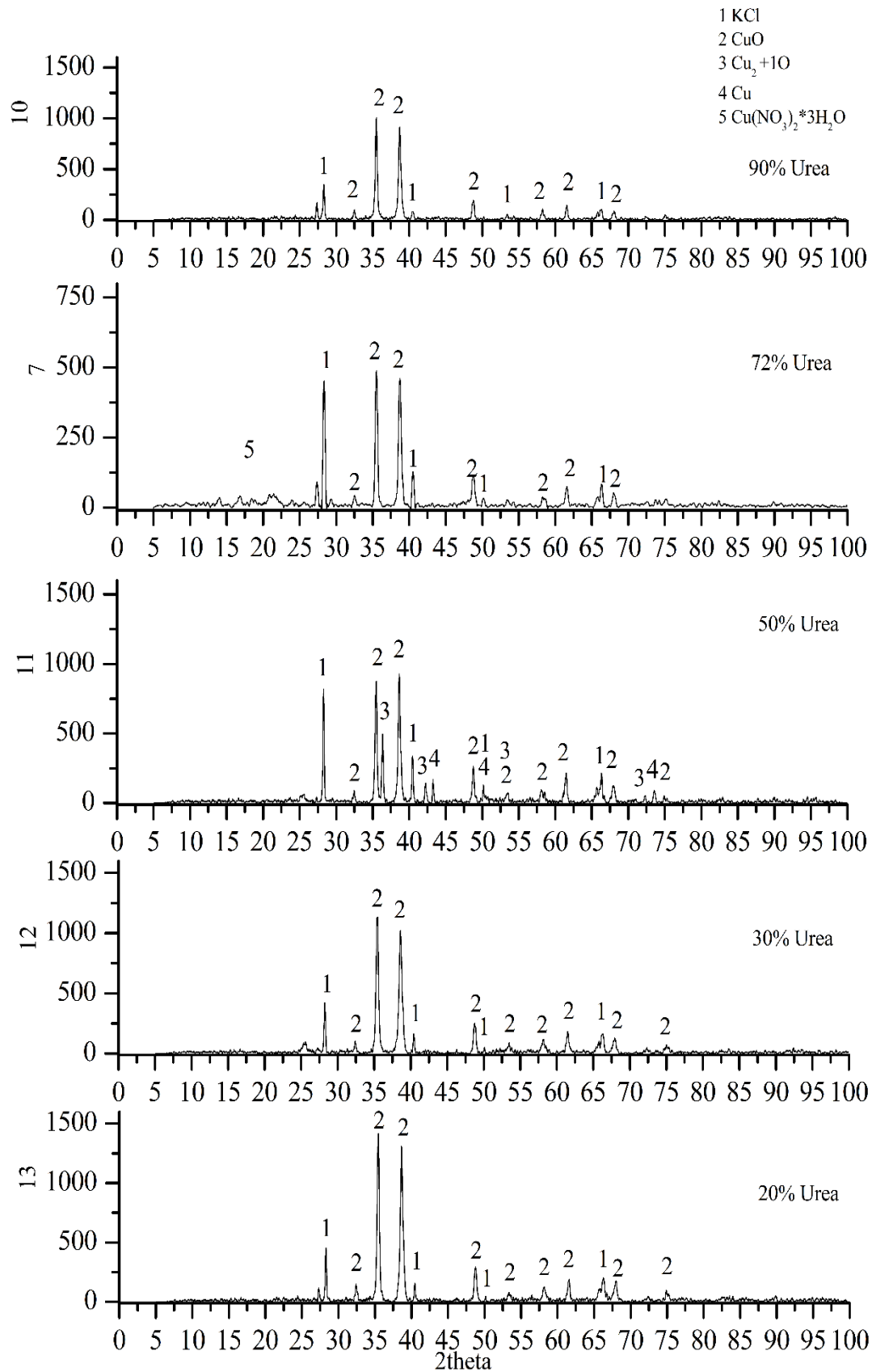
Οι εικόνες SEM καθώς και η στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνουν την ύπαρξη καθαρού χαλκού αλλά και οξειδίων στα δείγματα που αναλύθηκαν. Πρέπει επίσης να επισημανθεί η εμφάνιση άνθρακα στα τελικά προϊόντα με την αύξηση του καυσίμου στο αρχικό μείγμα αντιδρώντων.

3.3.1.2.Σύστημα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ουρία}$

Το τελευταίο σύστημα του χαλκού ακολουθεί τα πρότυπα του προηγούμενου συστήματος με αλλαγή του καυσίμου από γλυκίνη σε ουρία. Ωστόσο η θερμοκρασία του κλίβανου δεν είναι σταθερή αλλά αυξάνεται από τους 25°C μέχρι τους 500°C . Τα φάσματα που παραλήφθηκαν από την ανάλυση XRD παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.64. Παρατηρείται πως στα προϊόντα δεν εμφανίζεται χαλκός με την ίδια συχνότητα που εμφανίστηκε στο προηγούμενο σύστημα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα είναι οι εξής (Podbolotov, 2017):

1. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{40-100^\circ\text{C}} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{110-160^\circ\text{C}} \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{HNO}_3$
3. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + 3\text{CO}_2 + 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_3$
6. $\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
7. $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2$
8. $2 \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO} + \text{NO}_2$
9. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + 4\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Και εδώ η λειτουργία του συστήματος είναι η ίδια. Η θερμική διάσπαση της ουρίας και του νιτρικού χαλκού οδηγεί στην δημιουργία CuO , N_2O , NH_3 και CO_2 . Η βίαια εξώθερμη αντίδραση μεταξύ N_2O και NH_3 λαμβάνει χώρα και δημιουργούνται οι συνθήκες σύνθεσης των προϊόντων.



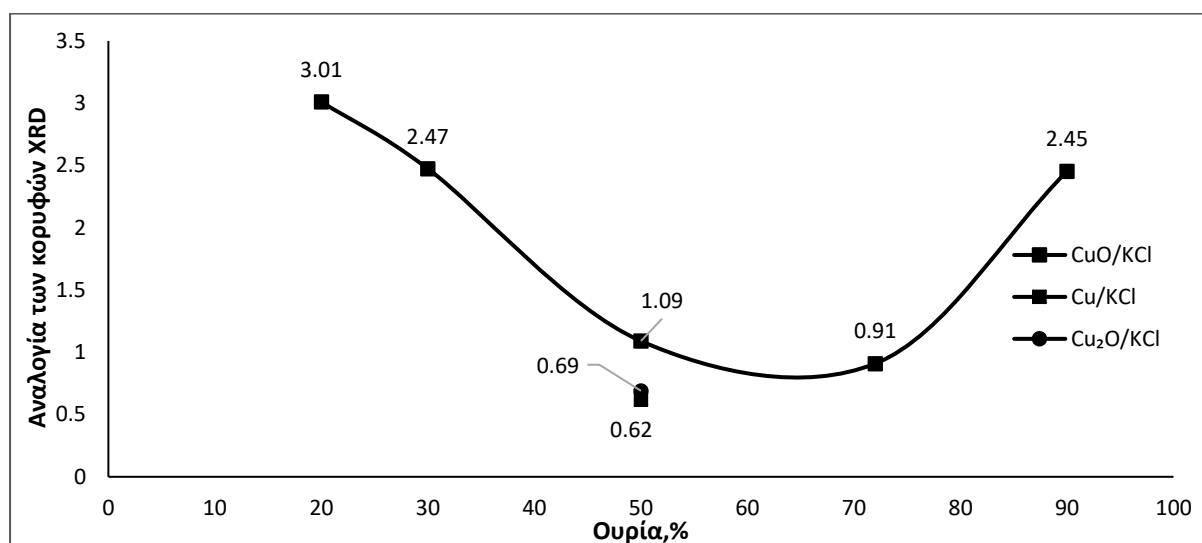
Σχήμα 3.64 Φάσματα XRD Σειράς 2: Επίδραση του ποσοστού του καυσίμου στα τελικά προϊόντα. [Αρχική σύσταση: Ουρία, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $T=25-500^\circ\text{C}$]

Όπως αναφέρθηκε στα δείγματα που αναλύθηκαν είναι έντονη η παρουσία των οξειδίων του χαλκού σε αντίθεση με το προηγούμενο σύστημα. Στη παράθεση των αντιδράσεων πιο πάνω φαίνεται πως η θερμική διάσπαση του νιτρικού χαλκού γίνεται στους 160 °C.

Επίσης η ουρία μεταξύ των 160 και 190 °C αρχίζει να αποσυντίθεται προς παραγωγή ισοκυανικού οξέως και αμμωνίας. Αυτό δημιουργεί το περιβάλλον για να αρχίσει η αντίδραση της καύσης διαλύματος η οποία παράγει τα αντίστοιχα προϊόντα πιθανόν και καθαρό χαλκό.

Η αυξανόμενη ποσότητα καυσίμου που σταδιακά προστίθεται στην σειρά των δειγμάτων οδηγεί στην έκλυση μεγαλύτερης ποσότητας αμμωνίας κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης. Η αμμωνία αντιδρά με το οξείδιο του μετάλλου που σχηματίζεται κατά τη θερμική διάσπαση του νιτρικού χαλκού που κανονικά θα έπρεπε να οδηγεί στην αυξημένη παραγωγή καθαρού μετάλλου μεγέθους νανοκλίμακας. Η μετέπειτα όμως θερμική επεξεργασία του δείγματος από το πέρας της αντίδρασης έως τους 500 °C του φούρνου οδηγεί σε οξείδωση της όποιας ποσότητας χαλκού είχε σχηματιστεί με αποτέλεσμα στα δείγματα να εμφανίζεται μόνο οξείδιο του χαλκού.

Στο Σχήμα 3.65 ακολουθεί η ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων της σειράς.

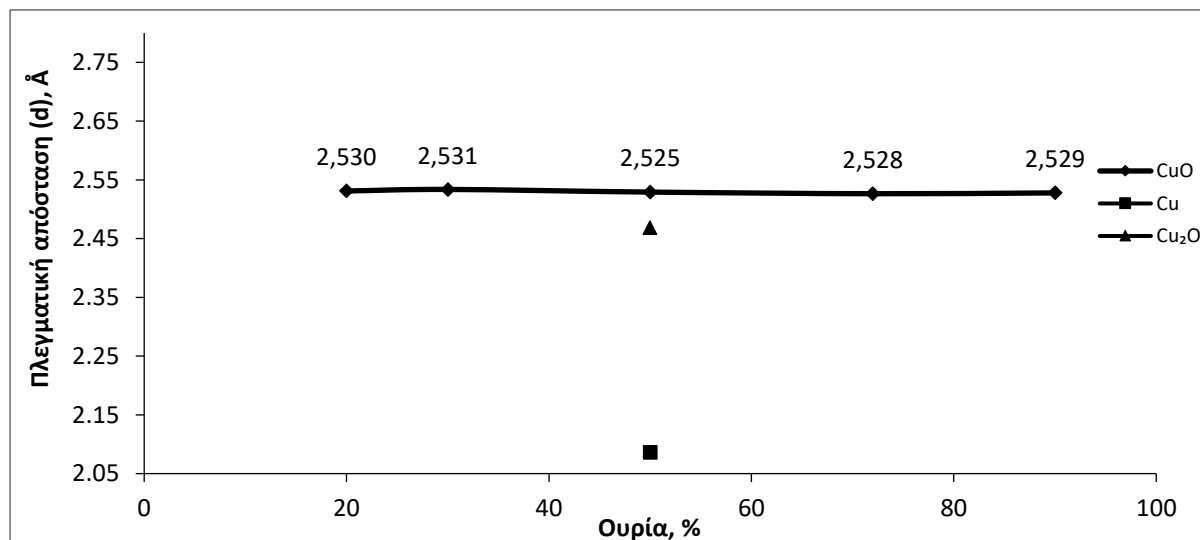


Σχήμα 3.65 Ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν μέσω της ανάλυσης XRD. [Αρχική σύσταση: Ουρία, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $T=25\text{-}500^\circ\text{C}$]

Η ημιποσοτική ανάλυση πως δείχνει παράχθηκε μικρή ποσότητα καθαρού χαλκού και διαφορετικού οξειδίου του χαλκού στο δείγμα με 50% ουρία στα αρχικά αντιδρώντα. Στην ανάλυση XRD στο δείγμα 7 εμφανίζονται κορυφές οι οποίες έχουν επισημανθεί με τον αριθμό 5. Αυτά είναι παράγωγα της θερμικής διάσπασης του χαλκού (αναφέρονται σαν $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ για χάριν συντομίας) που δεν έχουν αντιδράσει πλήρως προς παραγωγή

χαλκού και παραγώγων αυτού. Έτσι η αναλογία οξειδίου χαλκού προς το εσωτερικό πρότυπο είναι χαμηλή.

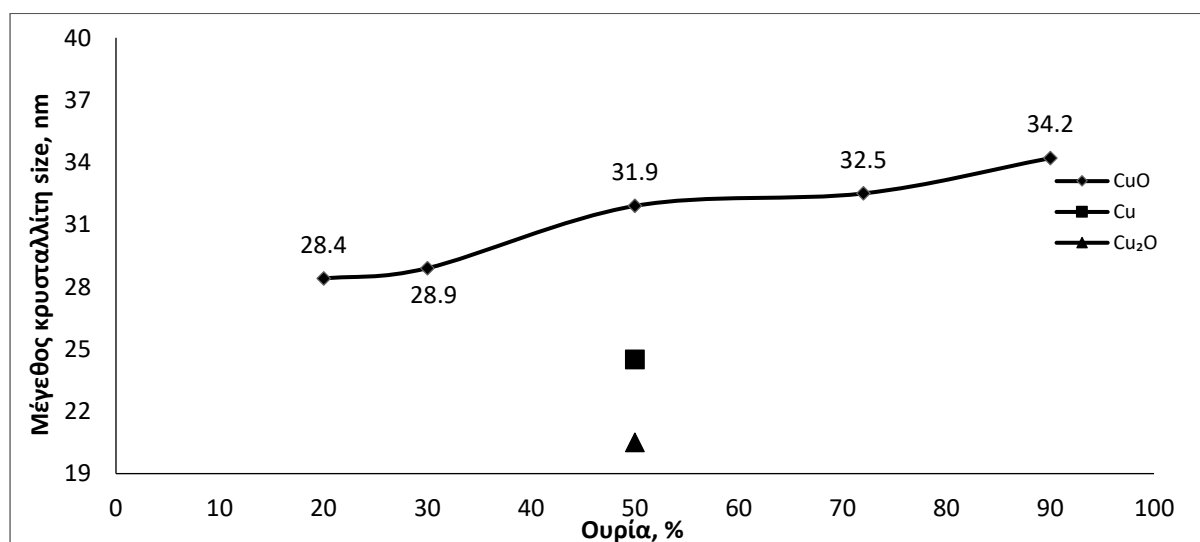
Η επίδραση του καυσίμου στην απόσταση των πλεγματικών επιπέδων στα προϊόντα του συστήματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.66



Σχήμα 3.66 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στην απόσταση πλεγματικών επιπέδων του CuO,Cu και Cu₂O [Αρχική σύσταση: Ουρία, Cu(NO₃)₂, T=25-500°C]

Η απόσταση στα πλεγματικά επίπεδα του CuO όπως είναι αναμενόμενο μειώνεται με την αύξηση του καυσίμου στα αρχικά αντιδρώντα.

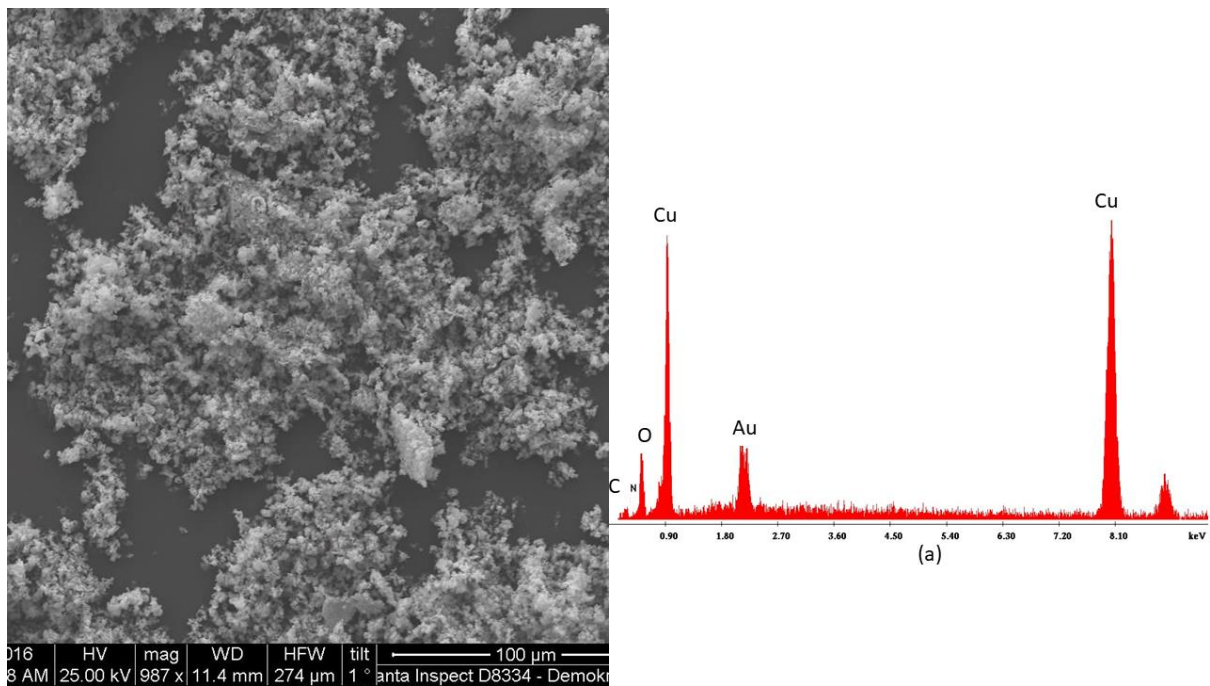
Ακολουθών το κάτω Σχήμα 3.67 εμφανίζεται η επίδραση του καυσίμου στο μέγεθος του κρυστάλλου



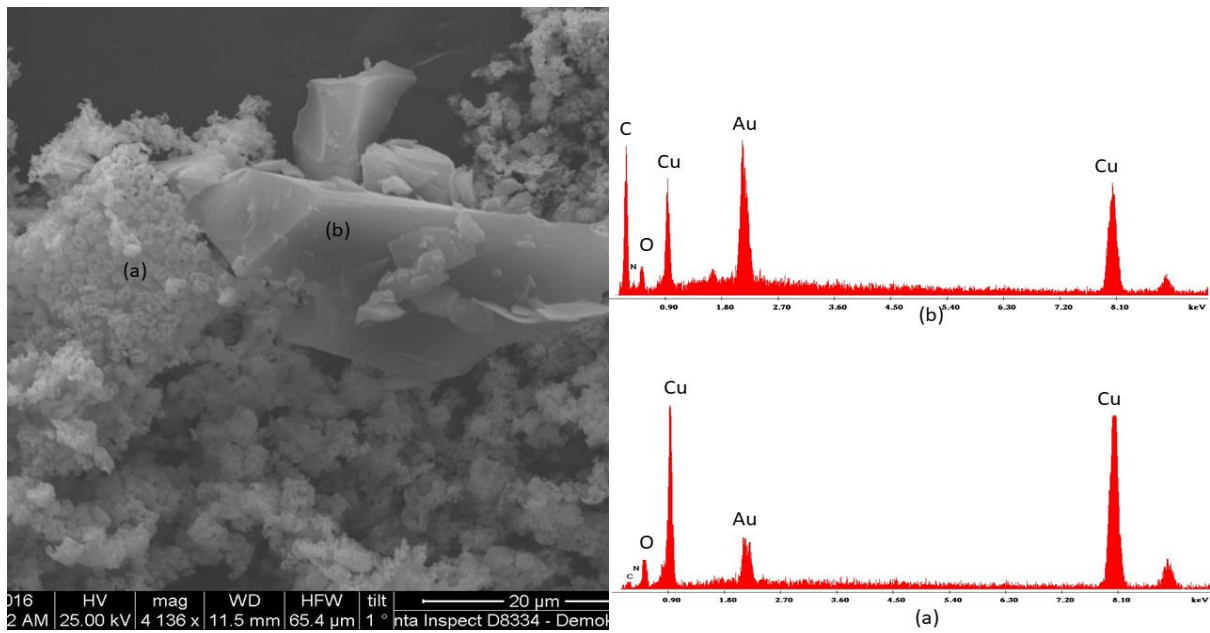
Σχήμα 3.67 Επίδραση του ποσοστού καυσίμου στο μέγεθος του κρυστάλλου των CuO,Cu και Cu₂O [Αρχική σύσταση: Ουρία, Cu(NO₃)₂, T=25-500°C]

Η θερμική κατεργασία σε συνδυασμό την αυξανόμενη ποσότητα του καυσίμου (μεγαλύτερη έκλυση θερμοκρασίας) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση το μεγέθους του κρυστάλλου. Η παραμονή του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα συμβάλλει στην πυροσυσσωμάτωση των παραχθέντων προϊόντων. Στο Σχήμα 3.67 φαίνεται η διακύμανση στο μέγεθος του κρυστάλλου του CuO και ενδεικτικά έχουν προστεθεί αυτά των Cu και Cu₂-1O τα οποία ταυτοποιούνται μόνο σε ένα δείγμα.

Η στοιχειακή ανάλυση που ακολουθεί δείχνει την ύπαρξη και των δύο διαφορετικών οξειδίων καθώς επίσης οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δείχνουν το πλήρως κρυσταλλωμένο οξείδιο του χαλκού αλλά και nanoflakes αυτού.



Εικόνα 3.49 Δείγμα 11. Θερμοκρασία προθέρμανσης 25-500°C.[Αρχική σύσταση: 72% ουρία, 28% Cu(NO₃)₂]



Εικόνα 3.50 Δείγμα 11. Θερμοκρασία προθέρμανσης 25-500°C. [Αρχική σύσταση: 72% ουρία, 28% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$]

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα δύο συστήματα που μελετήθηκαν είναι αυτό του νιτρικού νικελίου με νιτρικό αλουμίνιο και του νιτρικού νικελίου με νιτρικό σίδηρο.

Οι εξεταζόμενες παράμετροι είναι το ποσοστό του καυσίμου και η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά προϊόντα.

Ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός πίνακας στον οποίο αναφέρονται οι συγκεντρώσεις και οι θερμοκρασίες στις οποίες παράχθηκαν μέταλλα και κράματα μετάλλων.

	Παράμετρος	Πείραμα				
		20%	40%	60%	80%	
$Ni(NO_3)_2+Al(NO_3)_3$	Καύσιμο	20%	40%	60%	80%	T=550°C
	Γλυκίνη		Ni	Ni		
	Ουρία				Ni	
	Αμινοβενζοϊκό οξύ					
	Θερμοκρασία	350	450	550	650	40% Καύσιμο
	Γλυκίνη	Ni	Ni	Ni		
	Ουρία					
	Αμινοβενζοϊκό οξύ					
$Ni(NO_3)_2+Al(NO_3)_3+Al$	Θερμοκρασία	500	550	600	650	
Γλυκίνη	Ni	Ni, Al ₃ Ni ₂	Ni	Ni		
$Ni(NO_3)_2+Fe(NO_3)_3$	Καύσιμο	20%	40%	60%	80%	T=550°C
	Γλυκίνη		FeNi ₃		FeNi ₃	
	Ουρία					
	Αμινοβενζοϊκό οξύ	FeNi ₃	FeNi ₃	FeNi ₃	FeNi ₃	
	Θερμοκρασία	350	450	550	650	40% Καύσιμο
	Γλυκίνη	FeNi ₃	FeNi ₃	FeNi ₃	FeNi ₃	
	Ουρία					
	Αμινοβενζοϊκό οξύ		FeNi ₃	FeNi ₃	FeNi ₃	

Πίνακας 4.1 Συγκεντρωτικός πίνακας με παραγωγή μετάλλων συναρτήσει της θερμοκρασίας προθέρμανσης και του ποσοστού του καυσίμου

Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$:

-Η παραγωγή νικελίου ευνοήθηκε σε ποσοστό 40 και 60% γλυκίνης ενώ η σύνθεση νικελίου με καύσιμο ουρία συντελέστηκε σε ποσοστό 80%. Η συνεισφορά της γλυκίνης με 2 άτομα C στο μόριο της σε αντίθεση με το 1 άτομο άνθρακα στο μόριο της ουρίας στα αντιδρώντα, οδήγησε σε μεγαλύτερη έκλυση ενέργειας κατά την τέλεση της SCS που βοήθησε στη σύνθεση μετάλλου.

- Κατά την εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας με καύσιμο την γλυκίνη παρατηρήθηκε πως υπήρξε σύνθεση μετάλλου από τους 350 °C έως τους 550 °C και όχι στους 650 °C. Αυτό οφείλεται στον αυξημένο χρόνο ψύξης του συστήματος που επιτρέπει την περαιτέρω οξείδωση του νικελίου.

-Σε καμία συγκέντρωση ή θερμοκρασία δεν κατέστη δυνατό να ταυτοποιηθεί μέταλλο ή κράμα μετάλλου στα προϊόντα της αντίδρασης με καύσιμο το Αμινοβενζοϊκό οξύ. Τα 7 άτομα άνθρακα στο μόριό του οδήγησαν σε πολύ μεγαλύτερη προσφορά ενέργειας με αποτέλεσμα την μεγάλη παραγωγή καυσαερίων $\text{CO} + \text{CO}_2$ και αύξηση του ρυθμού ψύξης που διαμορφώνει μικρό μέγεθος κρυστάλλων. Ίσως εκεί οφείλεται και η μεγάλη ειδική επιφάνεια που έχουν τα δείγματα αυτά.

Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Γλυκίνη} + \text{κόνις Al}$

-Με την προσθήκη αλουμινίου στα αντιδρώντα παρατηρήθηκε η παραγωγή Ni αλλά και κράματος Ni-Al. Η αντίδραση παραγωγής του κράματος νικελίου αλουμινίου είναι ενδόθερμη, επομένως στους 500°C η εισροή θερμότητας στο σύστημα δεν ήταν αρκετή για να παραχθεί το νικέλιο και στη συνέχεια να υπάρχει αρκετή διαθέσιμη ενέργεια για την αντίδραση σχηματισμού του κράματος. Από την άλλη μεριά, με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 550°C, η παραγόμενη από το σύστημα ενέργεια είναι μεν επαρκής για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, αλλά παίρνουν προτεραιότητα άλλες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το νικέλιο με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αρκετό διαθέσιμο για την αντίδραση σχηματισμού του κράματος. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι αντιδράσεις οξείδωσης των μετάλλων Ni και Al προς σχηματισμό των αντίστοιχων οξειδίων. που ευνοούνται λόγω της μεγαλύτερης εισροής θερμότητας στο σύστημα, η οποία λειτουργεί σαν θερμική κατεργασία των προϊόντων. Η θεώρηση αυτή επιβεβαιώνεται από την ύπαρξη του οξειδίου του νικελίου στα τελικά προϊόντα, όταν η θερμοκρασία προθέρμανσης είναι πάνω από τους 550°C.

-Όταν στο αρχικό μίγμα δεν προστίθεται αλουμίνιο και η μόνη πηγή αλουμινίου είναι το νιτρικό αλουμίνιο αυτό διασπάται σε αλούμινα έτσι δεν είναι δυνατή η προσφορά αλουμινίου στην αντίδραση οπότε δυσχεραίνεται η σύνθεση κράματος Ni-Al

Σύστημα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

- Το κράμα FeNi_3 εντοπίστηκε στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με 40% και 80% γλυκίνη στο αρχικό μίγμα. Αυτό οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι για 40% γλυκίνη η αντίδραση είναι στοιχειομετρική, με αποτέλεσμα τη βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου που λειτουργεί σαν αναγωγικός παράγοντας για το σχηματισμό του μεταλλικού νικελίου για να συμμετάσχει στη συνέχεια στην αντίδραση σχηματισμού του κράματος FeNi_3 . Όταν η γλυκίνη φθάσει στη μέγιστη συγκέντρωση (80%), η συγκέντρωση του άνθρακα στο σύστημα είναι πολύ μεγάλη, με συνέπεια να υπάρχει περίσσειά του μετά την αντίδραση οξείδωσής του.

-Κράμα FeNi_3 παράχθηκε κατά την εξέταση του ποσοστού του Αμινοβενζοϊκού οξέως σε όλες τις συγκεντρώσεις. Η μέγιστη ποσότητα εμφανίστηκε με ποσοστό καυσίμου 20% και με την αύξηση του ποσοστού μειώνεται σε ίχνη που οφείλεται και πάλι στην μεγάλη προσφορά ενέργειας στο σύστημα που οδηγεί στην οξείδωση του νικελίου που είναι διαθέσιμο για παραγωγή κράματος.

-Κατά την εξέταση της θερμοκρασίας προθέρμανσης από 350°C έως 650°C υπήρξε παραγωγή κράματος με καύσιμο την γλυκίνη και το Αμινοβενζοϊκό οξύ. Η γλυκίνη έδωσε την δυνατότητα παραγωγής κράματος σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Εξετάζοντας τα καύσιμα από την πλευρά της θερμοκρασίας προθέρμανσης η γλυκίνη είναι το προτιμώμενο καύσιμο.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- J. E. Tasca, C. E. Quincoces, A. Lavat, A. M. Alvarez, M. G. González. 2011. «Preparation and characterization of CuFe₂O₄ bulk catalysts.» *Ceramics International* 37 803-812.
- 171C. M. Wang, S. L. Chung,. 2007. «Dye-sensitized solar cell using a TiO₂ nanocrystalline film electrode prepared by solution combustion synthesis.» *Technical proceedings of the 2007 Nanotechnology Conference and trade show Vol4*, 606–609.
- A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia. 2009. «Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion.» *5th International Workshop on Catalytic Combustion*. Seoul, Korea. 83-199.
- A. G. Merzhanov. 1973. *Theory of gasless combustion*,. Chernogolovka: Preprint Division Institute of Chemical Physics of the Academy of Sciences of the USSR.
- A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, . 1979. «Self-propagating high-temperature synthesis in the chemistry and technology of high heat compounds.»
- A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan. 2010. «Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Copper and copper/nickel alloys.» *AIChE* 12 3473-3479.
- A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan. 2010. «Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel—Reaction pathways.» *AIChE* 2207-2214.
- A. Lan, A. S. Mukasyan,. 2007. «Perovskite-based catalysts for direct methanol fuel, .» *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 9573-9582.
- A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, . 2007. «Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials.» *Proceedings of the Combustion Institute Vol31 no2* 1789.
- A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan. 2011. «Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel—Reaction pathways.» *AIChE* 57 2207.
- A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. 1998. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition*.
- A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. 1998. «Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition.» 39-42.
- Arvind Varma, Jean-Pascal Lebrat. 1992. «Combustion Synthesis of Advanced Materials.» *Chemical Engineering Science* 47 (9-11): 2179-2194.

- B. Liu, Y. Zhang, L. Zhang,. 2008. «Characteristics of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} composite cathode for solid oxide fuel cell .» *Journal of Power Sources* 175, 189-195.
- Bhaduri, Choong-Hwan Jung, Hee-Gyoun Lee, Chan-Joong Kim, S.B. 2003. «Synthesis of Cu–Ni Alloy Powder Directly from Metal Salts Solution.» *Journal of Nanoparticle Research*, August: 383–388.
- Bote Zhao, Xing Yu, Rui Cai, Ran Ran, Huanting Wang, Zongping Shao. 2012. «Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron (III) raw material .» *Materials Chemistry* 2900-2907.
- C. Agrafiotis, M. Roeb, A. G. Konstandopoulos, L. Nalbandian, V.T. Zaspalis, C. Sattler, et al., 2005. «Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors.» *Solar Energy* 79 409-421.
- C. N. R. Rao (Editor), Achim Müller (Editor) , Anthony K. Cheetham (Editor). $\chi\chi$. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, 2 Volume Set*.
- C.L.Chu, C.Y.Chung, P.H.Lin S.D.Wang. 2004. «Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis.» *Materials science and Engineering A* 114-119.
- C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, J.H. Lee,. 2010. «Refractory metal nanopowders: Synthesis and characterization.» *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 14 53-68.
- Choong-Hwan Jung, Sahil Jalota, Sarit B Bhaduri. 2005. «Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere.» *Materials Letters* 59 2426-2432.
- Deyin Wang, Brandon A. Doull, Luiz C. Oliveira, Eduardo G. Yukihara. 2013. «Controlled synthesis of Li₂B₄O₇:Cu for temperature sensing.» *RSC Advances* 26127-26131 .
- Filimonov, I. A. 1989. «Effect of radiative heat transfer on the combustion wave propagation in a model of heterogeneous system .» *Combustion explosion and shock waves* 311-318.

- G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Ioannides. 2009. «Hydrogen production from methanol over combustion-synthesized noble metal/ceria catalysts.» *Chemical Engineering* 154 274.
- G. Xanthopoulou, G. Vekinis, . 2001. «An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis .» *Advances in Environmental Research* 5 117-128.
- G. Xanthopoulou, O. Thoda, S. Roslyakov, A. Steinman, E. Levashov, D. Kovalev, G. Vekinis, A. Sytshev, A. Chroneos,. 2017. «Solution Combustion Synthesis of nano-catalysts with a hierarchical structure .» *Journal of Catalysis* .
- G.R. Rao, B.G. Mishra, H.R. Sahu. 2004. «Synthesis of CuO, Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbohydrazide and N-tertiarybutoxy-carbonylpiperazine fuels.» *Materials Letters* 3523–3527.
- Goyal, Rajendra Kumar. 2018. *Nanomaterials and Nanocomposites: Synthesis, Properties, Characterization Techniques and Applications*. Taylor & Francis, CRC Press,.
- Guanghua Liu, Jiangtao Li, Kexin Chen *Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 39. 2013. «Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review.» *Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 39 90-120.
- H. Mohebbi, T. Ebadzadeh, F.A. Hesari,. 2008,. «Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: the influence of pH of precursor solution, .» *Journal of Power Sources*, 178, 64-68.
- Hua Z, Deng Y, Li K, Yang S. 2012. «Low-density nanoporous iron foams synthesized by sol-gel autocombustion.» *Nanoscale Research Letters* 7 129.
- IM Nagpure, KN Shinde, Vinay Kumar, OM Ntwaeaborwa, SJ Dhoble, HC Swart. 2010. «Combustion synthesis and luminescence investigation of Na₃Al₂(PO₄)₃: RE (RE= Ce³⁺, Eu³⁺ and Mn²⁺) phosphor.» *Alloys and Compounds* 384-388.
- J. J. Moore and H. Feng. 1995. «Combustion synthesis of advanced materials .» *Progress in Materials* vol 39 243-273.
- J.C. Toniolo, M.D.Lima, A.S.Takimi, C.P.Bergmann,. 2005. « Synthesis of alumina powder by the glycine-nitrate combustion process.» *Materials Research Bulletin* 40 561-571.

- Jiang Y, Yang S, Hua Z, Huang H. 2009. «Sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys.» *Angewandte Chemie International Edition* 48 8529–8531.
- John J. Moore, H. J. Feng. 1995. «Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modelling,» *Progress in Materials Science Vol. 39* 275-316.
- Junpeng Lu, *a Hongwei Liu,*b Xinhai Zhangc and Chorng Haur Sowd. 2018. «One-dimensional nanostructures of II–VI ternary alloys: synthesis, optical properties, and applications.» *Nanoscale*, 05 September.
- K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, S. T. Aruna. 2008. *Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications*. London Uk: World Scientific.
- K. C. Patil, S. T. Aruna and T. Mimani. 2002. «Combustion synthesis: an update.» *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 507-512.
- K. C. Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram. 1997. «Current Opinion in Solid State and Materials Science.» *ELSEVIER* 158-165.
- K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani,. 2002. «Combustion synthesis: an update,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*,6, , 507-512.
- K. Deshpande, A.S. Mukasyan, A. Varma. 2004. «Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties.» *Chem. Mater.* 16(24) 4896-4904.
- K.B.Podbolotov, A. A. Khort, A. B. Tarasov, G. V. Trusov, S. I. Roslyakov, A. S. Mukasyan,. 2017,. «Solution combustion synthesis of copper nanopowders: The fuel effect, » *Combustion Science and Technology*, 189, , 1878-1890.
- Khachatur V. Manukyan, Allison Cross, Sergey Roslyakov, Sergei Rouvimov, Alexander S. Rogachev, Eduardo E. Wolf, and Alexander S. Mukasyan. 2013. «Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies.» *Physical Chemistry C* 117(46) 24417-24427.
- M. Jayalakshmi, M. Palaniappan, K. Balasubramanian,. 2008. «Single step solution combustion synthesis of ZnO/carbon composite and its electrochemical

- characterization for supercapacitor application, .» *International Journal of Electrochemical Science* 3 96.
- M. Pardha Saradhi, U. V. Varadaraju. 2006. «Photoluminescence Studies on Eu²⁺-Activated Li₂SrSiO₄ Potential Orange-Yellow Phosphor for Solid-State Lighting.» *Chemistry of Materials* 5267–5272.
- M.T.Colomer, S.Gallini, J.R.Jurado. 2007. «Synthesis and characterisation of a green NiO/La(Sr)PO₄-δ cermet anode for phosphate based solid oxide fuel cells.» *European Ceramic Society* 4237-4240.
- χ.χ. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics .
[<http://www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm>].
- Merzhanov, A.G. 1996. «Combustion Processes that synthesise Materials.» *Journal of Materials Processing Technology* 56 222-241.
- . 1995. «History and Recent Developments in SHS.» *Ceramics International* 21. 371-379.
- Merzhanov, A.G. 1983. «Self-propagating high-temperature synthesis. In (Physical Chemistry, Modern Problems).» 5-45.
- Mohammed Dahbi, Sigita Urbonaite, Torbjörn Gustafsson. 2012. «Combustion synthesis and electrochemical performance of Li₂FeSiO₄/C cathode material for lithium-ion batteries.» *Power Sources* 456-462.
- O. Thoda, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, A. Chroneos. 2018. «Parametric Optimisation of Solution Combustion Synthesis Catalysts and Their Application for the Aqueous Hydrogenation of Maleic Acid.» *Catalysis Letters* 764-778.
- P.Dinka, A.S.Mukasyan. 2005 . «In Situ Preparation of Oxide-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis.» *J. Phys. Chem. B* 109 (46) 21627-21633.
- Peter Erri, Jose Nader, Arvid Varma. 2008. «Controlling Combustions Wave Propagation for Transition Metal/Alloy/Cermet Foam Synthesis.» *Advanced Materials* 20 1243-1245.
- R. E. Muenchausen, E. A. McKigney, L. G. Jacobsohn, M. W. Blair, B. L. Bennett, D. W. Cooke., χ.χ. «Science and application of oxyorthosilicate nanophosphors, .» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 55, , 1532-1535.

- R. Nair, R. D. Purohit, A. K. Tyagi, P. K. Sinha, B. P. Sharma,. 2008, . «Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO₃, .» *Materials Research Bulletin*, 43, . 1572-1582.
- S. Gallini, J. R. Jurado, and M. T. Colomer. 2005. «Combustion Synthesis of Nanometric Powders of LaPO₄ and Sr-Substituted LaPO₄.» *hem Mater* 4154.
- S. Saha, S. J. Ghanawat, R. D. Purohit,. 2006. «Solution combustion synthesis of nanoparticle La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ powder by a unique oxidant-fuel combination and its characterization.» *Journal of Materials Science*, 41,, 1939-1943.
- Sergio L.González-Cortés, Freddy E.Imbert. 2013. «Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS).» *Applied Catalysis A: General Volume 452* 117-131.
- Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan,. 2008. «Combustion synthesis and nanomaterials.» *Solid State and Materials Science* 12 44-50.
- Swapna Challagulla, Sounak Roy . 2017. «The role of fuel to oxidizer ratio in solution combustion synthesis of TiO₂ and its influence on photocatalysis.» *Journal Of Materials Research* 2764-2772 .
- Tas, A.Cüneyt. 2000. «Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders.» *Journal of the European Ceramic Society* 2389-2394.
- Tomohiro Akiyama, Hiromichi Isogai, Jun-Tohiro Yagi, . 1988. «Reaction rate of combustion synthesis of an intermetallic compound.» *Powder Technology* 95 175-181.
- Wei Wena, Jin-Ming Wu. 2014. «Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability .» *RSC Advances* 58090-58100 .
- X. M. Lou, D. H. Chen,. 2008,. «Synthesis of CaWO₄: Eu³⁺ phosphor powders via a combustion process and its optical properties, .» *Materials Letters*, 62, , 1681-1684.
- Y. X. Wen, H. Xiao, Y. L. Gan, H.F. Su, F. Wang,. 2008. «Self-propagating high temperature synthesis of LiCoO₂ as cathode material for lithium ion batteries,» *Journal of Inorganic Materials*, 23, 286-290.
- Zhenghe Hua, Zongwei Cao, Yu Deng, Yuwen Jiang, Shaoguang Yang. 2011 . «Sol–gel autocombustion synthesis of Co–Ni alloy powder.» *Materials Chemistry and Physics* 126 (3) 542-545.

Zuhair A. Munir, Umberto Anselmi-Tamburini, . 1989. «Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion.» *Materials Science reports* 3 277-365.

B. Manley, J.B. Holt, Z.A. Munir,. 1984. «Sintering and Heterogeneous Catalysis,» Μοντάζ: A.E. Miller and G.A. Sargent S.C. Kuczynski. *Materials Science Research, Vol. 16* 303.

Χαριτίδης, Κ.Α. 2015. «Τεχνικές ανάπτυξης και χαρακτηρισμού νανοϋλικών.» *Σχολή Χημικών Μηχανικών*.

http://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1005/document/%D0%E1%F1%EF%F5%F3%E9%DC%F3%E5%E9%F2_pdf/Presentation_N%26N.pdf.