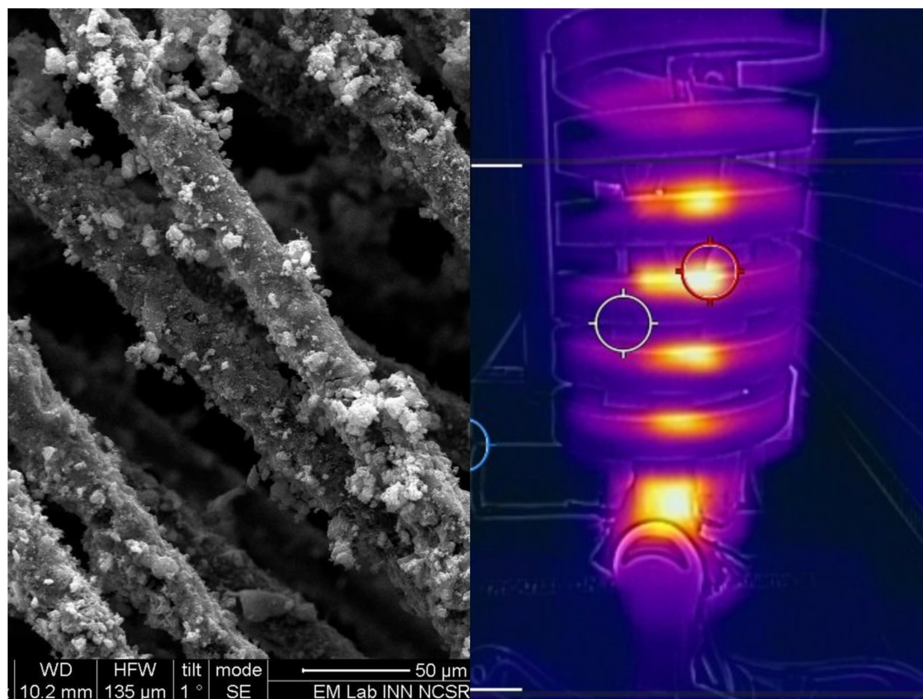




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ»
ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΣΥΝΘΕΤΩΝ,
ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Χρήση μαγνητικών νανოსωματιδίων σε θερμοπλαστικά πολυμερή για βελτίωση της ανακυκλωσιμότητάς τους και πρόσδοση πολυλειτουργικότητας



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:
ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΑΓΓΕΛΙΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

Πρόλογος

Η συγκεκριμένη εργασία εκπονήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα «Προηγμένων, συνθέτων, νανοϋλικών και νανοτεχνολογίας» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου στα πλαίσια των προπτυχιακών σπουδών μου σε αυτήν.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους με βοήθησαν στην εκπόνηση της εργασίας μου τους μήνες που πέρασα στο εργαστήριο της Σχολής. Συγκεκριμένα, θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη που μου εμπιστεύτηκε το θέμα και είχε την ευθύνη ως επιβλέπων μου το διάστημα που εκπονούσα τη διπλωματική. Επιπλέον, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στις ερευνήτριες κ. Τάνια Κοσάνοβιτς και Νικολίνα Χρονοπούλου, οι οποίες σε κάθε φάση της εκπόνησης ήταν δίπλα μου και με βοήθησαν με τις γνώσεις και τις συμβουλές τους με το θέμα μου και με τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Διονύση Σεμιτέκολο για τις συμβουλές του σχετικά με το θέμα της επιφανειακής κατεργασίας των ινών άνθρακα. Τέλος, οφείλω να πω ότι ήταν πολύτιμη η συμβολή των συναδέλφων ερευνητών και υποψηφίων διδασκόντων οι οποίοι βοήθησαν με τον χειρισμό του εργαστηριακού εξοπλισμού και με τη λήψη των αντιστοιχών μετρήσεων που απαιτήθηκαν από τη διπλωματική εργασία.

Συνολικά, το καλό κλίμα που επικρατούσε και η άψογη συνεργασία με όλο το προσωπικό και τους φοιτητές του εργαστηρίου ήταν καθοριστικά στο να ολοκληρώσω τη διπλωματική εργασία μου όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Γιώργος Αγγελίνας

Περίληψη

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση ινών άνθρακα έχουν πολύ διαδεδομένη χρήση στη βιομηχανία και τις κατασκευές εξαιτίας των πολύ υψηλών μηχανικών αντοχών και της μικρής πυκνότητάς τους. Εξαιτίας του υψηλού κόστους της παραγωγής αλλά και των υπάρχοντων μεθόδων διάθεσης των απορριμάτων των ινών άνθρακα στο τέλος της ζωής τους, υπάρχει ανάγκη για την εύρεση οικονομικότερων και πιο ποιοτικών μεθόδων ανακύκλωσης των προαναφερθέντων συνθέτων, με κύριο στόχο τη διατήρηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της βελτίωσης της ανακυκλωσιμότητας των ινών άνθρακα μέσω της επικάλυψης της επιφάνειάς τους με μαγνητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 μέσω ηλεκτροφορητικής απόθεσης. Στόχος είναι στο τέλος να παρασκευαστεί σύνθετο δείγμα πολυπροπυλενίου-ινών άνθρακα στο οποίο όταν εφαρμοστεί εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο χαμηλής συχνότητας, η θερμοκρασία τοπικά γύρω από τις ίνες να αυξάνεται, μέσω της επαγωγικής θέρμανσης, πάνω από το σημείο τήξης του πολυπροπυλενίου ($170^{\circ}C$). Η τοπική τήξη λόγω της κατανομής της παραγόμενης θερμότητας στη μήτρα του πολυμερούς, επιτρέπει την εύκολη αποκόλληση των ινών άνθρακα από την μήτρα πολυπροπυλενίου. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των μαγνητικών νανοσωματιδίων που λειτουργούν ως υποδοχείς ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, μετατρέπουν την ενέργεια του πεδίου και παράγουν θερμότητα μέσω του μηχανισμού της υστέρησης.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η τεχνική επιφανειακής προκατεργασίας των ινών άνθρακα, ο αριθμός των κύκλων ηλεκτροαπόθεσης που πραγματοποιούνταν ανά δείγμα ινών, ο αριθμός των στρώσεων των ινών ανά δείγμα, η μέθοδος ανάδευσης του λουτρού μεταξύ των κύκλων ηλεκτροαπόθεσης, καθώς και οι συγκεντρώσεις του λουτρού ακετόνης σε ιώδιο και νανοσωματίδια. Για την μελέτη και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις SEM/EDX, Raman, XRD, αλλά και μέτρηση των αναπτυσσόμενων θερμοκρασιών με χρήση θερμικής κάμερας.

Abstract

Composite materials of polymeric matrix with carbon fiber reinforcement have shown a widespread use in industrial and construction applications due to their high mechanical properties and low density. Due to the high cost of production as well as the existing methods of disposal of carbon fiber waste at the end of their life, there is a high need of finding recycling methods, which are more economical and preservative over mechanical properties, for these composite materials.

The aim of this work is the investigation of the improvement of recyclability of carbon fibers due to the use of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as coating by applying an electrophoretic deposition process. The final goal is to produce a polypropylene/carbon fibers composite sample in which, when a low-frequency alternating magnetic field is applied the temperature around the fibers locally increases, through induction heating, above the melting point of polypropylene (170°C). Local melting due to the distribution of the generated heat in the polymeric matrix, allows the carbon fibers to be easily detached. This happens because of the magnetic nanoparticles that act as electromagnetic field receptors, convert the energy of the field and generate heat through the hysteresis mechanism

The parameters that have been tested in this work are: the surface pre-treatment process, the number of the EPD cycles for each sample, the number of the fibers' layers in each sample, the stirring method between the EPD cycles, as well as the concentrations of iodine and nanoparticles in the EPD acetone bath. SEM/EDX measurements, Raman and XRD spectrometry as well as thermal camera measurements were used for the comparison of the results of the above process.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	2
Περίληψη	3
Abstract	4
Πίνακας Περιεχομένων	5
1.Θεωρητικό μέρος	7
1.1 Ίνες Άνθρακα.....	7
1.1.1 Ορισμός και εισαγωγικές πληροφορίες	7
1.1.2 Η δομή και οι ιδιότητες των ινών άνθρακα	8
1.1.3 Παραγωγή ινών άνθρακα από PAN	9
1.2 Σύνθετα υλικά	9
1.2.1 Ορισμός.....	9
1.2.2 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers)	10
1.2.3 Ανακύκλωση των CFRPs	11
1.3 Οξείδια σιδήρου	12
1.3.1 Εισαγωγικές πληροφορίες.....	12
1.3.2 Τα νανοσωματίδια οξειδίων σιδήρου και οι ιδιότητές τους.....	12
1.4 Προκατεργασία της επιφάνειας των ινών	14
1.4.1 Ανοδική οξείδωση	14
1.4.2 Κυκλική Βολταμετρία.....	16
1.5 Ηλεκτροφορητική απόθεση των νανοσωματιδίων στις ίνες.....	16
1.6 Τεχνικές ανάλυσης	17
1.6.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	17
1.6.2 Φασματομετρία με ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	19
2. Σκοπός.....	22
3. Πειραματικό Μέρος	23
3.1 Προετοιμασία δοκιμών εργασίας από CFs	23
3.2 Προκατεργασία της επιφάνειας των ινών	24
3.2.1 Ανοδική οξείδωση	24
3.2.2 Κυκλική Βολταμετρία.....	25
3.3 Διαδικασία ηλεκτροφορητικής απόθεσης (EPD process).....	27
3.4 Μελέτη της επιφάνειας με τις μεθόδους XRD, Raman και SEM/EDX.....	28
3.5 Προετοιμασία δειγμάτων σύνθετου υλικού	29
3.6 Επιβολή μαγνητικού πεδίου στη γεννήτρια	30
4. Συζήτηση και αποτελέσματα	32
4.1 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman και μικροσκοπίας SEM στα δείγματα νανοσωματιδίων.....	32

4.1.1 Αποτελέσματα μικροσκοπίας SEM.....	32
4.1.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman	34
4.2 Επιλογή μεθόδου προκατεργασίας των ινών άνθρακα	36
4.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της ηλεκτροαπόθεσης μέσω SEM/EDX και XRD και βελτιστοποίηση παραμέτρων	38
4.3.1 Μελέτη επίδρασης κύκλων ηλεκτροαπόθεσης	38
4.3.2 Μελέτη της επίδρασης του αριθμού στρώσεων των ινών	42
4.3.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με δείγματα παρασκευασμένα σε λουτρό διπλάσιας συγκέντρωσης ιωδίου.....	46
4.3.4 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με δείγματα παρασκευασμένα με χρήση υπερήχων στο λουτρό μεταξύ των κύκλων ηλεκτροαπόθεσης.....	47
4.3.5 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο λουτρό	49
4.4 Σύγκριση των μετρήσεων της θερμοκάμερας από λήψεις των δειγμάτων στη γεννήτρια μαγνητικού πεδίου	49
5. Συμπεράσματα	53
6. Μελλοντική έρευνα.....	54
7. Βιβλιογραφία.....	56
8. Βιβλιογραφία Εικόνων.....	60

1.Θεωρητικό μέρος

1.1 Ίνες Άνθρακα

1.1.1 Ορισμός και εισαγωγικές πληροφορίες

Για πρώτη φορά ίνες άνθρακα παρασκευάστηκαν από τον Thomas Edison το 1879 με πυρόλυση ινών κυτταρίνης, ωστόσο αυτές οι ίνες είχαν πολύ μικρή μηχανική αντοχή. Χρησιμοποιήθηκαν σαν νήματα πυρακτώσεως σε ηλεκτρικούς λαμπτήρες. [1]

Ως ίνες άνθρακα (Carbon fibers, CFs) ορίζονται ως οι ίνες που περιέχουν τουλάχιστον 92% κατά βάρος περιεκτικότητα σε άνθρακα και παράγονται από πολυμερικές πρόδρομες ενώσεις είτε από αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, όπως το γραφένιο, οι νανοϊνες και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Μάλιστα όταν οι ίνες άνθρακα προέρχονται από τις αλλοτροπικές μορφές φτάνουν να έχουν μέχρι και 100% περιεκτικότητα σε άνθρακα.

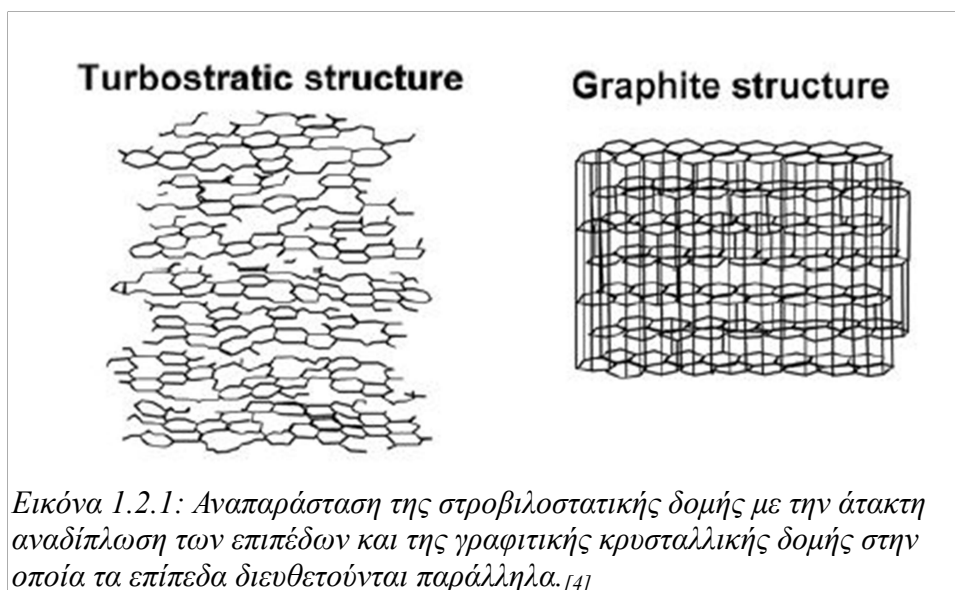
Οι ίνες άνθρακα εμφανίζουν μεγάλη εφελκυστική αντοχή έως και 7 GPa, με μεγάλη αντοχή σε ερπυσμό, χαμηλή πυκνότητα ($\rho=1.7-2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) και μέτρο ελαστικότητας έως και 900 GPa. Ωστόσο, δεν είναι ανθεκτικές σε οξειδωτικούς παράγοντες όπως αέρια υψηλών θερμοκρασιών και φλόγες, ενώ είναι σταθερές στα υπόλοιπα χημικά οξειδωτικά μέσα. Εξαιτίας των καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σαν ενισχυτικά μέσα σε σύνθετα υλικά, συνήθως με τη μορφή πλέγματος ινών άνθρακα, αλλά και ως συνεχών ινών ή τεμαχιδίων (chops). Η χρήση τους είναι ευρέως διαδεδομένη στην αεροναυπηγική, στην αυτοκίνηση, στις κατασκευές, στην παραγωγή αμυντικών συστημάτων, στην ιατρική και σε αθλητικά είδη. Η πιο συχνή πρόδρομη πολυμερική ένωση από την οποία παράγονται οι ίνες άνθρακα είναι το πολυακριλονιτρίλιο (PAN). [2]



Εικόνα 1.1.1.1: Χρήση των ινών άνθρακα σε μορφή συνθέτων με πολυμερή στην κατασκευή αυτοκινήτων [1], την αεροναυπηγική [2] και την ιατρική [3].

1.1.2 Η δομή και οι ιδιότητες των ινών άνθρακα

Η ατομική δομή των ινών άνθρακα είναι παρόμοια με αυτή του γραφίτη. Συγκεκριμένα, αποτελείται από ανθρακικά ατομικά επίπεδα με διατεταγμένα σε κανονική εξαγωνική δομή (φύλλα γραφενίου) και αναλόγως με την πρόδρομη ένωση των CFs τα επίπεδα αυτά μπορεί να έχουν στροβιλοστατική (turbostatic), γραφιτική ή υβριδική δομή (Εικόνα 1.2.1). Στις γραφιτικές περιοχές τα επίπεδα είναι διατεταγμένα παράλληλα μεταξύ τους. Σε κάθε επίπεδο, τα άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα επίπεδα γραφενίου συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals και οι απόσταση των επιπέδων είναι ίση με 0.335 nm. Επιπλέον, τα επίπεδα του γραφενίου περιστρέφονται στο χώρο. Ωστόσο, η γραφιτική δομή παρατηρείται συνήθως στις CFs οι οποίες έχουν παραχθεί από μεσοφασική πίσσα (mesophase pitch) ή με την τεχνική της ανάπτυξης από ατμούς. Οι ίνες οι οποίες έχουν παραχθεί με βάση το PAN, που αποτελούν και τη συντριπτική πλειοψηφία των ινών, εμφανίζουν την στροβιλοστατική δομή, δηλαδή ατάκτως διπλωμένα επίπεδα. Κατά τη γραφιτοποίηση των σταθεροποιημένων PAN-based ινών, οι κρυσταλλίτες μεγαλώνουν είτε συμπεριλαμβάνοντας γειτονικούς μικρότερους κρυσταλλίτες, είτε ενσωματώνοντας αποδιοργανωμένα άτομα άνθρακα. Συνολικά, ωστόσο, αυτές οι κρυσταλλικές δομές δεν είναι διευρυμένες και η δομή των ινών παραμένει στροβιλοστατική.[3]



Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τη μικροδομή των ινών. Εξαιτίας της ύπαρξης πολλών π-ηλεκτρονίων και της παραλληλίας των επιπέδων γραφενίου κατά μήκος του άξονα της ίνας, οι CFs εμφανίζουν καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα στην αξονική διεύθυνση. Συνήθως, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας των ινών άνθρακα έχει τιμή από 21 έως 125 $Wm^{-1} K^{-1}$. Επιπλέον, οι ίνες από μεσοφασική πίσσα (MP) εξαιτίας της μεγάλης κρυσταλλικότητάς τους, εμφανίζουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητά σε σύγκριση με

τις παρασκευασμένες από PAN, ενώ η θερμική τους αγωγιμότητα μπορεί να φτάσει έως και τα $500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Ακόμη είναι άξιο αναφοράς το γεγονός ότι οι ίνες άνθρακα έχουν μικρό, αλλά αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής στην αξονική διεύθυνση (-0.5 έως $-2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), εξαιτίας του υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας. Ο αρνητικός συντελεστής μπορεί να έχει σαν συνέπεια την πρόκληση τάσεων στη διεπιφάνεια σε ένα σύνθετο υλικό ενισχυμένο με ίνες άνθρακα.

Αν και η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα ευνοούνται με την άνοδο της κρυσταλλικότητας, δε συμβαίνει το ίδιο και με την αντοχή. Οι ίνες από MP συνήθως έχουν υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας αλλά χαμηλότερη εφελκυστική αντοχή σε σχέση με αυτές από PAN. Αυτό συμβαίνει διότι οι μεγάλοι κρύσταλλοι δημιουργούν μεγαλύτερη συγκέντρωση τάσεων στις συνοριακές περιοχές τους και επίσης είναι πιο επιρρεπείς σε ατέλειες σε αντίθεση με τις ίνες, οι οποίες έχουν στροβυλοστατική δομή.

Η θλιπτική αντοχή των CFs είναι σχετικά μικρή εξαιτίας των ασθενών δεσμών Van der Waals μεταξύ των επιπέδων γραφενίου. Η αντοχή σε στρέψη των ινών από MP είναι επίσης μικρή σε σύγκριση με αυτές από PAN, καθώς ο τυχαίος προσανατολισμός των επιπέδων των δεύτερων δημιουργεί σταυροδεσμούς που την παρεμποδίζουν.

1.1.3 Παραγωγή ινών άνθρακα από PAN

Η παραγωγή CFs από PAN σαν πρόδρομη ένωση αφορά περίπου στο 90% της παραγωγής των ινών άνθρακα. Είναι μια περίπλοκη διαδικασία, που αποτελείται από διαφορετικά στάδια θερμικής κατεργασίας με την κατάλληλη ατμόσφαιρα και με απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τρία βασικά στάδια αυτής της διαδικασίας. Το πρώτο στάδιο είναι η οξειδωτική σταθεροποίηση που γίνεται σε θερμοκρασία $200-300 \text{ }^\circ\text{C}$. Το δεύτερο στάδιο είναι αυτό της ανθρακοποίησης του PAN που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία $\approx 1700^\circ\text{C}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου. Κατά το στάδιο αυτό εκλύονται αέρια N_2 , H_2 , H_2O , NH_3 και HCN και σχηματίζεται η στροβυλοστατική δομή, δηλαδή τυχαία αναδιπλωμένα ανθρακικά φύλλα. Το τρίτο στάδιο γίνεται σε θερμοκρασίες έως 2200°C και βελτιώνει τον προσανατολισμό των βασικών επιπέδων των ινών όπως και την δυσκαμψία αυτών.^[4]

1.2 Σύνθετα υλικά

1.2.1 Ορισμός

Σύνθετα ονομάζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά τα οποία σχηματίζουν περιοχές αρκετά μεγάλες για να θεωρηθούν συνεχείς και συνήθως συνδέονται ισχυρά στη μεταξύ τους διεπιφάνεια. Οι ιδιότητές που προκύπτουν είναι συνδυασμός των ιδιοτήτων των ξεχωριστών υλικών που τα συναποτελούν, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα σε σχέση με τα συμβατικά υλικά.

Ένας μεγάλος αριθμός φυσικών και τεχνητών υλικών ανήκουν στην κατηγορία των συνθέτων, όπως είναι η ενισχυμένη γόμα, τα κονιάματα και το τσιμέντο, τα κράματα, σύνθετα με γραμμικές ή τεμαχισμένες ίνες και άλλα. Σε ένα σύνθετο υλικό, παρατηρούνται τρεις κυρίως φάσεις: η μήτρα, το μέσο ενίσχυσης και η μεταξύ τους διεπιφάνεια.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες συνθέτων, αυτά που περιέχουν διασπορά σωματιδίων και είναι ιστροπικά και αυτά που περιέχουν ίνες και είναι έντονα ανισότροπα. Σε αυτά τα σύνθετα, οι ίνες παραλαμβάνουν τα μεγαλύτερα φορτία και έχουν την εντονότερη συμμετοχή στην αντοχή και στην ακαμψία. Η μήτρα παίζει το ρόλο του διαμοιρασμού των φορτίων μεταξύ των ινών και της συγκράτησης των ινών μεταξύ τους. Ένα πολύ συνηθισμένο μέσο ενίσχυσης είναι τα ανθρακονήματα για τους λόγους που περιγράφηκαν παραπάνω, σε μήτρες ποικίλης φύσεως όπως εποξειδικές ρητίνες, θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοπλαστικά πολυμερή^{[5],[6]}, ενώ άλλα συνήθη μέσα ενίσχυσης είναι τα υαλονήματα.

1.2.2 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers)

Η χρήση των CFRPs δίνει απάντηση στην ανάγκη για ελαφροβαρείς κατασκευές με υψηλές αντοχές και ικανότητα να φέρουν μεγάλα φορτία. Οι εξαιρετικές ιδιότητες των CFRPs, όπως οι υψηλή αντοχή τους στη χημική διάβρωση, οι υψηλές μηχανικές αντοχές τους με χαμηλή πυκνότητα, σε συνδυασμό με το συνεχώς μειούμενο κόστος των πρώτων υλών και της παραγωγής τους, έχουν συμβάλει στη διευρυμένη διάδοση της χρήσης τους, ειδικά στη βιομηχανία που απαιτεί υψηλή ενεργειακή απόδοση (π.χ. βιομηχανία μεταφορών) και σε μεγάλες κατασκευές που απαιτούν υψηλές μηχανικές αντοχές και μικρό βάρος (π.χ. κατασκευή ανεμογεννητριών).

Οι τελικές ιδιότητες των CFRPs καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο των CFs που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό μέσο, από το πολυμερικό υλικό της μήτρας, όπως και από τη μέθοδο μορφοποίησης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των CFRPs, καθώς υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων μερικές από τις οποίες είναι η επίστρωση με το χέρι ή με ψεκασμό, η μορφοποίηση με σακούλα κενού ή με σακούλα πίεσης, η μορφοποίηση σε θερμαινόμενο θάλαμο πίεσης, η μέθοδος έγχυσης σε καλούπι κ.ά. Επιπλέον, κατά το στάδιο της σκλήρυνσης δημιουργούνται παραμένουσες τάσεις οι οποίες επηρεάζουν τελικά την αντοχή του συνθέτου σε φορτίο και σε κόπωση. Οι παραμένουσες τάσεις προκαλούνται είτε λόγω της συρρίκνωσης των ινών, είτε λόγω των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής των ινών και της μήτρας, οι οποίοι κατά την ισχυρά εξώθερμη σκλήρυνση μπορούν να προκαλέσουν ισχυρές παραμορφώσεις εξαιτίας των διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια ινών-μήτρας. Τέλος, επειδή είναι ιδιαίτερα δύσκολος ο εντοπισμός των αστοχιών στα CFRPs, γίνεται έρευνα στην ανάπτυξη συστημάτων αίσθησης και αυτοϊασης του συνθέτου.^[7]

1.2.3 Ανακύκλωση των CFRPs

Εξαιτίας μελλοντικών αλλαγών των ευρωπαϊκών οδηγιών για τη διαχείριση αποβλήτων CFRPs, που πλέον θα απαγορεύουν την ταφή και την αποτέφρωση, είναι απαραίτητη η μελέτη γύρω από την κυκλική χρήση τέτοιων υλικών, και κατ' επέκταση την ανακύκλωση των CFRPs και την πρόσδοση πολυλειτουργικότητας σε αυτά. Η χρήση των CFRPs σε ελαφροβαρείς κατασκευές καθιστά την ανακύκλωση δύσκολη εξαιτίας της αναγκαιότητας να διαχωριστούν τα υλικά ανάλογα με τον τύπο της μήτρας και των ινών. Στο μέλλον, πρέπει να δοθεί έμφαση στην μείωση της απαιτούμενης ενέργειας για την ανακύκλωση και στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των εν δυνάμει ανακυκλωμένων ινών άνθρακα (rCF).

Η κατασκευή πιλοτικών μονάδων ανακύκλωσης CFRPs από την αντίστοιχη βιομηχανία είναι στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος, καθώς στην αγορά οι rCF διατίθενται σε υψηλές τιμές και επιπλέον έχει επιτευχθεί η μείωση στο ενεργειακό κόστος για την ανάκτησή τους, επομένως και το προβλεπόμενο κέρδος είναι αρκετά υψηλό. Οι δύο κύριοι βιομηχανικοί κλάδοι που προσανατολίζονται στην πολυλειτουργικότητα των CFs είναι αυτοί της αυτοκινητοβιομηχανίας και των κατασκευών. Ο πρώτος εξαιτίας των νέων κανονισμών της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την απόρριψη των ινών άνθρακα, και ο δεύτερος εξαιτίας της πρόβλεψης για διεύρυνση της αγοράς προϊόντων ενισχυμένων με CFs στον κλάδο αυτό κατά 20% μετά το 2020. [8]

Οι πιο αναπτυγμένες μέθοδοι ανακύκλωσης των CFRPs μέχρι τώρα είναι η πυρόλυση (pyrolysis) και η διαλυτόλυση (solvolysis). Η παραγωγή rCF υψηλών προδιαγραφών γίνεται διατηρώντας την προηγούμενη δομή της ύφανσης και ιδιότητες των ινών που είναι πολύ κοντά με αυτές των μη ανακυκλωμένων. Τα διαλυτοποιημένα συστατικά της μήτρας ανακυκλώνονται αρχικά ως ακατέργαστα υλικά και στη συνέχεια με χημικές διεργασίες γίνεται η αναγέννησή τους. Ο συνδυασμός πυρόλυσης και διαλυτόλυσης μπορεί να αποδίδει συνολική ανακύκλωση, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μέθοδοι εξοικονόμησης (πχ. η περίσσεια θερμότητας από την πυρόλυση να χρησιμοποιείται για τη διαλυτόλυση). Ωστόσο, τόσο η πυρόλυση όσο και η διαλυτόλυση παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα. Οι ανακυκλωμένες ίνες από πυρόλυση εμφανίζουν μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους από 4 έως 20% και οι ιδιότητες αυτές είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στις παραμέτρους της διεργασίας ανακύκλωσης όπως η θερμοκρασία και η ατμόσφαιρα στην οποία γίνεται η πυρόλυση. Από την άλλη, ενώ οι ίνες που προέρχονται από τη διαλυτόλυση έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες που προσιδιάζουν αυτές των μη ανακυκλωμένων ινών, κατά τη διαλυτόλυση χρησιμοποιούνται διαλύτες που μπορούν να γίνουν βλαβεροί για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. [9]

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν προκύπτει η ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών μεθόδων ανακύκλωσης των CFRPs με τρόπο που να μην χάνουν οι ίνες άνθρακα τις ιδιότητές τους, αλλά και να μην επιβαρύνεται το περιβάλλον.

1.3 Οξειδία σιδήρου

1.3.1 Εισαγωγικές πληροφορίες

Τα οξείδια του σιδήρου είναι από τα πιο άφθονα σε ποσότητα μεταλλικά οξείδια που απαντώνται σε εδάφη, σε διαφορετικές ορυκτολογικές μορφές και συγκεντρώσεις.

Η βασική δομική μονάδα για όλα τα οξείδια του σιδήρου είναι το οκτάεδρο στο οποίο το άτομο του σιδήρου περιτριγυρίζεται είτε από έξι ιόντα οξυγόνου, είτε από ιόντα οξυγόνου και υδροξειδίου. Επομένως, τα διαφορετικά οξείδια του σιδήρου διαφέρουν στη διεύθυνση αυτών των οκταέδρων. Τα ιόντα του οξυγόνου και του υδροξειδίου σχηματίζουν επίπεδα είτε εξαγωνικά υψηλής συγκέντρωσης (her), που ονομάζονται a-phases, είτε κυβικά υψηλής συγκέντρωσης (ccp), που ονομάζονται γ-phases. Τόσο στη her όσο και στην ccp δομή, μεταξύ τριών ιόντων οξυγόνου ή υδροξειδίου υπάρχουν τετραεδρικά διάκενα μεταξύ δύο γειτονικών επιπέδων. Στον μαγνητίτη ή τον μαγκεμίτη υπάρχουν ιόντα σιδήρου σε αυτά τα διάκενα.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι χαρακτηριστικός για τα οξείδια του σιδήρου, ποικίλλει και κυρίως οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κρυστάλλων. Η μεγάλη ποικιλία στην κρυσταλλικότητα αντικατοπτρίζει τις διαφορετικές συνθήκες δημιουργίας των κρυσταλλιτών οξειδίων του σιδήρου.

Επιπλέον, τα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στο χρώμα, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά ορυκτά τα οποία συνθέτουν, αλλά για κάθε ορυκτό υπάρχει ένα συγκεκριμένο εύρος αποχρώσεων.

Τέλος, τα διαφορετικά οξείδια διαφέρουν στις μαγνητικές ιδιότητές τους. Ο τρισθενής σίδηρος διαθέτει πέντε 3d ηλεκτρόνια και έτσι είναι παραμαγνητικό ιόν. Τα οξειδιά του συνήθως βρίσκονται σε κατάσταση υψηλού spin, με συνολική μαγνητική ροπή ίση με 5μB. Τα spin στα μαγνητικά οξείδια διευθετούνται παράλληλα (ferromagnetic) ή αντιπαράλληλα (antiferromagnetic εάν αλληλοαναιρούνται ή ferrimagnetic εάν η αλληλοαναιρέση δεν είναι πλήρης). Η θερμοκρασία μαγνητικής τάξης (magnetic ordering temperature) των καθαρών οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου κυμαίνονται μεταξύ 955K (αιματίτης) και 77K (λεπιδοκροκίτης) και μπορούν να μειωθούν δραστικά από την υποκατάσταση του Fe^{3+} από Al^{3+} ή από την χαμηλή κρυσταλλικότητα (υπερπαραμαγνητισμός).^[10]

1.3.2 Τα νανοσωματίδια οξειδίων σιδήρου και οι ιδιότητές τους

Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 εξαρτώνται έντονα από τη διάμετρο τους. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει εάν αυτά αποτελούν μία ή περισσότερες μαγνητικές δομικές μονάδες (single domain και multi domain σωματίδια). Ανήκουν στην πρώτη κατηγορία εάν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από το μέγεθος της δομικής μονάδας και τότε εμφανίζουν υψηλή απομαγνητότητα (coercivity). Το όριο μεταξύ ενός single domain και ενός multi domain σωματιδίου είναι η κρίσιμη διάμετρος (D_c), η οποία υπολογίζεται από τον τύπο:

$$D_c = \frac{9\delta_\omega}{2\pi M_s^2} \quad [11]$$

Όπου δ_ω είναι η wall energy ανά μονάδα επιφάνειας και M_s ο μαγνητισμός κορεσμού (saturation magnetization). Το δ_ω μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης:

$$\delta_\omega = \sqrt{\frac{2T_c k_B |K_1|}{a}} \quad [11]$$

Όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzman, T_c η θερμοκρασία Curie, K_1 η σταθερά μαγνητικής ανισοτροπίας και a η σταθερά μοναδιαίας κυψελίδας.

Η απομαγνητότητα καθορίζεται από το μέγεθος των σωματιδίων εξαιτίας των διαφοροποιήσεων που προκύπτουν στη διαδικασία του μαγνητισμού. Για μεγάλα μεγέθη σωματιδίων ο μαγνητισμός προκύπτει κυρίως από τις μετακινήσεις των domain walls. Ο υπολογισμός της απομαγνητότητας γίνεται μέσω του τύπου:

$$H_{ci} = \frac{a+b}{D}, \text{ όπου } a \text{ και } b \text{ είναι σταθερές.} \quad [11]$$

Για μικρότερες διαμέτρους, στην κρίσιμη διάμετρο η απομαγνητότητα ενισχύεται στο μέγιστο εξαιτίας της μαγνητικής περιστροφής των spin. Όσο η διάμετρος μικραίνει μειώνεται και η coercivity καθώς ξεκινούν και επιδρούν θερμικά φαινόμενα. Ο υπολογισμός γίνεται μέσω του τύπου:

$$H_{ci} = g + \frac{h}{\sqrt{D^3}}, \text{ όπου } g \text{ και } h \text{ σταθερές.} \quad [11]$$

Σε ακόμη μικρότερες διαστάσεις κάτω από ένα άλλο κρίσιμο μέγεθος, το D_p , η coercivity γίνεται μηδέν εξαιτίας της κυριαρχίας των θερμικών φαινομένων σε βάρος των φαινομένων μαγνητισμού, οπότε και τα σωματίδια ονομάζονται υπερπαραμαγνητικά. Κατά τους K. Osouli-Bostanabad et al. η κρίσιμη διάμετρος (D_c) υπολογίστηκε στα 34.5 nm [11] και κατά τους Movassagh-Alanagh et al. η D_p στα 13nm [12].

Βέβαια, όπως αναφέρεται χαρακτηριστικά από τους Li et al., εξαιτίας της δυσκολίας του ελέγχου της διαμέτρου των νανοσωματιδίων, χρειάζεται πολλή ακόμη μελέτη γύρω από τη μαγνητική δομή αυτών ούτως ώστε να συστηματοποιηθεί η εφαρμογή τους. [13]

Το φαινόμενο απώλειας ισχύος από ένα μαγνητικό πεδίο εναλλασσόμενου ρεύματος με αντίστοιχη παραγωγή θερμότητας στα νανοσωματίδια του οξειδίου του σιδήρου ονομάζεται απώλεια υστέρησης (hysteresis loss) και καθορίζεται από την εξίσωση Rosensweig, σύμφωνα με την οποία:

$$P = \pi \mu_0 \chi_0 H^2 f \frac{2\pi f \tau}{1+(2\pi f \tau)^2} \quad [14]$$

όπου P η παραγωγή ισχύος στα νανοσωματίδια, μ_0 η σταθερά διαπερατότητας του κενού ($4\pi \cdot 10^{-7}$ T-m/A), χ_0 είναι η μαγνητική ευαισθησία των νανοσωματιδίων, H

είναι η ένταση του μαγνητικού πεδίου, f η συχνότητα του πεδίου, και τ είναι ο χρόνος της μαγνητικής χαλάρωσης είτε εξαιτίας της κίνησης των νανοσωματιδίων (Brownian relaxation), είτε λόγω της χαλάρωσης των spin (Néel relaxation). Για τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια, η μαγνητική υπερθερμία καθορίζεται από τις Néel και Brownian relaxations και όχι τόσο από την απώλεια υστέρησης που προκαλείται από την μετακίνηση των domain walls (ferromagnetic NPs-σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια).^[14]

1.4 Προκατεργασία της επιφάνειας των ινών

Η επιφάνεια των ινών άνθρακα αποτελεί παράμετρο κλειδί για τις μηχανικές ιδιότητες των CFRPs. Ο χημικός δεσμός μεταξύ των δραστικών ομάδων στην επιφάνεια των CF και των ενεργών κέντρων στην πολυμερική μήτρα είναι απαραίτητος για την επίτευξη ισχυρής πρόσφυσης ίνας-μήτρας. Το ίδιο ισχύει και για την προσκόλληση των νανοσωματιδίων πάνω στις ίνες.^[11] Έτσι προκειμένου η επιφάνεια των CFs να γίνει πιο «τραχειά» και να αποκτήσει κάποιες φορτισμένες χαρακτηριστικές ομάδες ώστε στη συνέχεια τα νανοσωματίδια να προσδεθούν πιο ισχυρά πάνω στις ίνες, αλλά και να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή συνάφεια ίνας-μήτρας, είναι απαραίτητη μια επιφανειακή προκατεργασία των ινών. Μελετήθηκαν δύο μέθοδοι: αυτή της ανοδικής οξείδωσης και αυτή της κυκλικής βολταμετρίας. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι πέρα από τις δύο ηλεκτροχημικές μεθόδους που μελετήθηκαν, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι επιφανειακής προκατεργασίας των CFs, οι οποίες κατηγοριοποιούνται σε χημικές “υγρές” με οξέα ή άλατα, χημικές “ξηρές” με οξείδωση σε αέρα, οξυγόνο, όζον, κατεργασία με πλάσμα, με θέρμανση, με μικροκύματα. Ακόμη υπάρχουν επικαλύψεις όπως ο ηλεκτροπολυμερισμός, πυρόλυση γραφίτη, επικάλυψη με μεταλλικά οξείδια.^[15]

1.4.1 Ανοδική οξείδωση

Μετά την ανθρακοποίηση του PAN η επιφάνεια των ινών είναι χημικά αδρανής. Για να γίνει χημικά ενεργή υπόκειται σε ανοδική οξείδωση. Η ανοδική οξείδωση των ινών άνθρακα μπορεί να γίνει είτε σε βασικό είτε σε όξινο περιβάλλον. Υπάρχει η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί είτε ασυνεχώς σε ένα δεδομένο δείγμα CF είτε σε μια συνεχή διεργασία για μεγάλο μήκος ινών. Και για τα δυο περιβάλλοντα οξείδωσης μπορεί να επιτευχθεί ο ίδιος βαθμός οξείδωσης, αλλά για το καθένα πραγματοποιούνται διαφορετικές τροποποιήσεις στην επιφάνεια των ινών. Ο βαθμός οξείδωσης της επιφάνειας των ινών μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) και επιπλέον με τη μέθοδο της παραγωγοποίησης αέριας φάσης (gas-phase derivatization) στην επιφάνεια της ίνας μπορούν να ποσοτικοποιηθούν οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των υδροξυλομάδων και των καρβοξυλομάδων. Το στοιχειακό οξυγόνο που προκύπτει από την παραπάνω μέθοδο πρέπει να συμφωνεί με αυτό που προκύπτει από την XPS.

Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος ο βαθμός

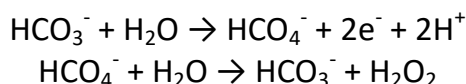
οξειδωσης της επιφάνειας των ινών είναι μεγαλύτερος αν αυτή γίνει σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον με χρήση αραιού θειικού οξέος. Για παράδειγμα για ίνες που αρχικά είχαν στην επιφάνειά τους ποσοστό οξυγόνου της τάξης του 1.8%, έπειτα από την ανοδική οξείδωση εντοπίστηκε οξυγόνο 10% και 21% για το αλκαλικό και το όξινο περιβάλλον, αντίστοιχα.

Επιπλέον προτείνονται αρκετοί μηχανισμοί για την πραγματοποίηση της οξείδωσης της επιφάνειας των CFs. Για παράδειγμα, για το αλκαλικό περιβάλλον ο μηχανισμός οξείδωσης να περιλαμβάνει την προσβολή από ρίζες OH, ενώ στο όξινο περιβάλλον να περιλαμβάνει μια αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

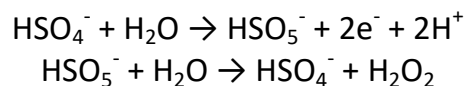
Στις περισσότερες περιπτώσεις, λαμβάνεται υπόψη και η ηλεκτρόλυση του νερού που παράγει οξυγόνο σαν οξειδωτικό παράγοντα, ενώ υπάρχει και μια σειρά μηχανισμών που προτείνονται και περιγράφουν την μετατροπή των υδροξυλομάδων σε κετονομάδες και καρβοξυλομάδες και διοξείδιο του άνθρακα. Επειδή σε όξινο περιβάλλον το ηλεκτροχημικό δυναμικό του O₂ είναι μεγαλύτερο από ότι σε αλκαλικό περιβάλλον, αυτό εξηγεί το μεγαλύτερο ποσοστό οξείδωσης της επιφάνειας των CFs στο πρώτο.^[16]

Ένας άλλος μηχανισμός που εξηγεί τη μεγαλύτερη οξείδωση σε όξινο περιβάλλον είναι ο ακόλουθος:

Στα υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα, η ροή του ρεύματος καθορίζεται από τη μεταφορά των ιόντων, τα οποία δεν μπορούν να αγνοηθούν κατά τη διαδικασία της οξείδωσης στην άνοδο. Για παράδειγμα, στο υδατικό διάλυμα του δισανθρακικού αμμωνίου τα ιόντα μπορούν να οξειδωθούν σε υπεροξυανθρακικά, τα οποία στη συνέχεια με το νερό σχηματίζουν υπεροξείδιο του υδρογόνου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στο αραιό θειικό οξύ, τα ιόντα μπορούν να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά προς υπεροξυθειικά. Η αντίδραση με το νερό οδηγεί επίσης στο σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας. Το ηλεκτροχημικό δυναμικό του σε όξινο περιβάλλον είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με αυτό σε αλκαλικό, επομένως εξηγείται γιατί ενώ σε αλκαλικό και σε όξινο περιβάλλον παράγεται ο ίδιος αριθμός μορίων υπεροξειδίων του υδρογόνου, στο όξινο περιβάλλον παρατηρείται μεγαλύτερος βαθμός οξείδωσης. Έτσι, μπορεί να οξειδώσει την γραφική επιφάνεια των ινών δημιουργώντας εποξικές ομάδες. Ακόμη μπορεί να λάβει χώρα η δημιουργία ριζών OH από το υπεροξείδιο του υδρογόνου και συνεπώς η υδροξυλίωση των ινών.

Με την πάροδο της οξείδωσης οι εποξικές ομάδες μετατρέπονται σε διόλες, σε αλδεΐδες και κετόνες και οι κετόνες στη συνέχεια σε καρβοξυλικές ομάδες, ενώ αντίστοιχα τα υδροξύλια σε κετόνες.^[16]

1.4.2 Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία (CV) επιτρέπει την ελεγχόμενη οξείδωση της επιφάνειας των CFs. Είναι μια ηλεκτροαναλυτική μέθοδος ταυτόχρονης ενεργοποίησης των επιφανειακών μορίων των CFs μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων και παρατήρησης των συντελούμενων χημικών αντιδράσεων. Ειδικότερα, η καμπύλη ανταπόκρισης της CV παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό των συντελούμενων αντιδράσεων, την κινητική και τη θερμοδυναμική της μεταφοράς ηλεκτρονίων, τα παράγωγα της μεταφοράς ηλεκτρονίων, όπως το σχηματισμό δραστικών ομάδων και επιπλέον επιτρέπει την ταυτοποίηση των παραπροϊόντων και των τελικών προϊόντων των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Οι ανοδικές κορυφές αποδίδονται στην οξείδωση και οι καθοδικές κορυφές σε φαινόμενα αναγωγής της επιφάνειας των CFs. Το ελάχιστο δυναμικό για την ανάπτυξη οξυγόνου εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το pH, τον τύπο και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος καθώς και τον τύπο του ηλεκτροδίου.^[15]

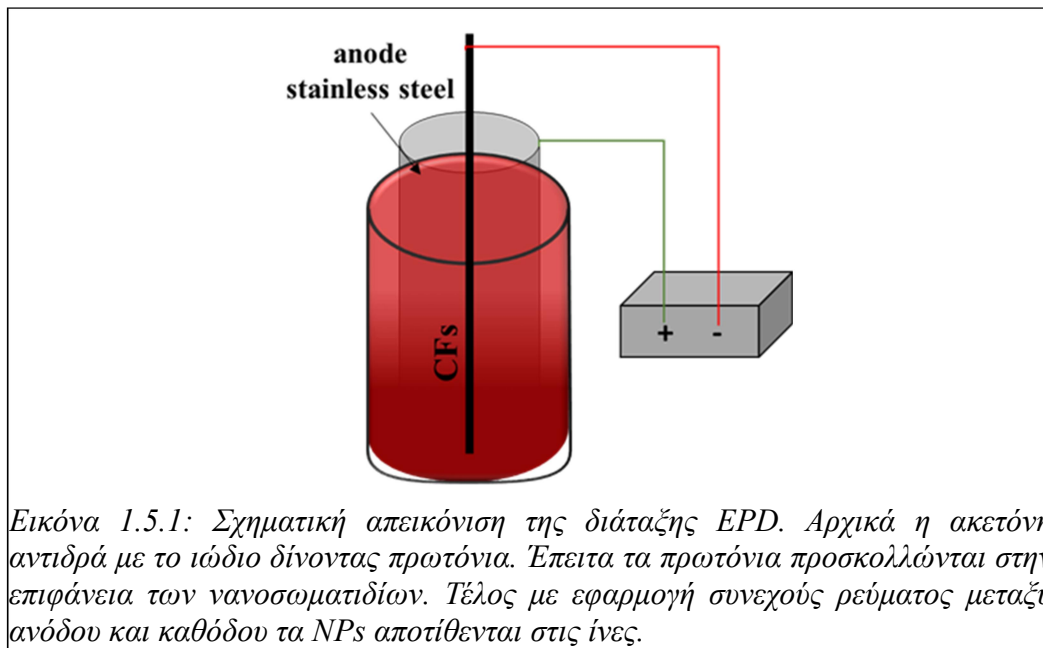
1.5 Ηλεκτροφορητική απόθεση των νανοσωματιδίων στις ίνες

Υπάρχουν πολλές τεχνικές με τις οποίες μπορούν να παραχθούν σύνθετα υλικά βασισμένα στον άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων υγρών χημικών μεθόδων όπως η μέθοδος sol-gel, η χημική απόθεση ατμών (CVD), οι υδροθερμικές διεργασίες και η ηλεκτροφορητική απόθεση (EPD). Επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη εργασία η μέθοδος EPD επειδή είναι απλή, έχει χαμηλό κόστος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα ευρύ φάσμα μεταλλικών και κεραμικών σωματιδίων. Στην EPD, το πάχος του αποτιθέμενου στρώματος μπορεί να ελεγχθεί προσαρμόζοντας την εφαρμοζόμενη τάση και το χρόνο της απόθεσης. Με τη χρήση μιας επιφανειοδραστικής ουσίας, η επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να φορτιστεί ηλεκτρικά, έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα αιώρημα των σωματιδίων στο υγρό μέσο. Κατόπιν, με εφαρμογή σταθερού ρεύματος μεταξύ δύο ηλεκτροδίων τα σωματίδια μπορούν να αποτεθούν είτε στην άνοδο είτε στην κάθοδο ανάλογα με το είδος της φόρτισής τους.^[17]

Το λουτρό που περιέχει το αιώρημα των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροαπόθεση, αποτελείται από ακετόνη και διαλυμένο ιώδιο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει αναφορά στην αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ του ιωδίου και της ακετόνης σύμφωνα με την εξίσωση:



Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι η παραγωγή πρωτονίων, τα οποία προσδένονται στα σωματίδια του Fe_3O_4 φορτίζοντάς τα θετικά. Στη συνέχεια τα νανοσωματίδια με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εναποτίθενται στην κάθοδο, δηλαδή στις CFs.^[18]



1.6 Τεχνικές ανάλυσης

1.6.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) προέκυψε εξαιτίας της ανάγκης για παρατήρηση δειγμάτων τα οποία απαιτούν μεγαλύτερες μεγεθύνσεις από αυτές του οπτικού μικροσκοπίου. Είναι μία από τις πιο σύγχρονες ποιοτικές και ημιποσοτικές τεχνικές ανάλυσης της επιφάνειας ενός υλικού. Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης βασίζεται στην εστίαση μιας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια του δείγματος και στην ερμηνεία της αλληλεπίδρασής της δέσμης με αυτήν. Από αυτήν την αλληλεπίδραση παράγονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες Χ, συνεπώς η καταγραφή των παραγώγων αυτών οδηγεί σε συμπεράσματα για τον ατομικό αριθμό και την επιφάνεια του δείγματος. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη σύσταση και τη μορφολογία της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία υλικών όπως βιολογικά υλικά, μεμβράνες, φιλμ, ίνες, ρητίνες, τέφρες, χρώματα, τσιμέντα και μεταλλικές επιφάνειες. Ακόμη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της διάβρωσης, αλλά και της επικάλυψης επιφανειών, όπως στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε για να ταυτοποιηθούν τα μαγνητικά νανοσωματίδια στην επιφάνεια των ινών άνθρακα, μετά τη διαδικασία της ηλεκτροφορητικής απόθεσης.

Το βάθος διείσδυσης της δέσμης των ηλεκτρονίων εξαρτάται από τους εξής παράγοντες και κυρίως τους δύο τελευταίους: το πλήθος των ηλεκτρονίων της δέσμης (emission current), το εύρος της δέσμης (spot size), τον λόγο ταχύτητα/ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης (accelerating voltage) και το είδος του υλικού του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός δείγματος).

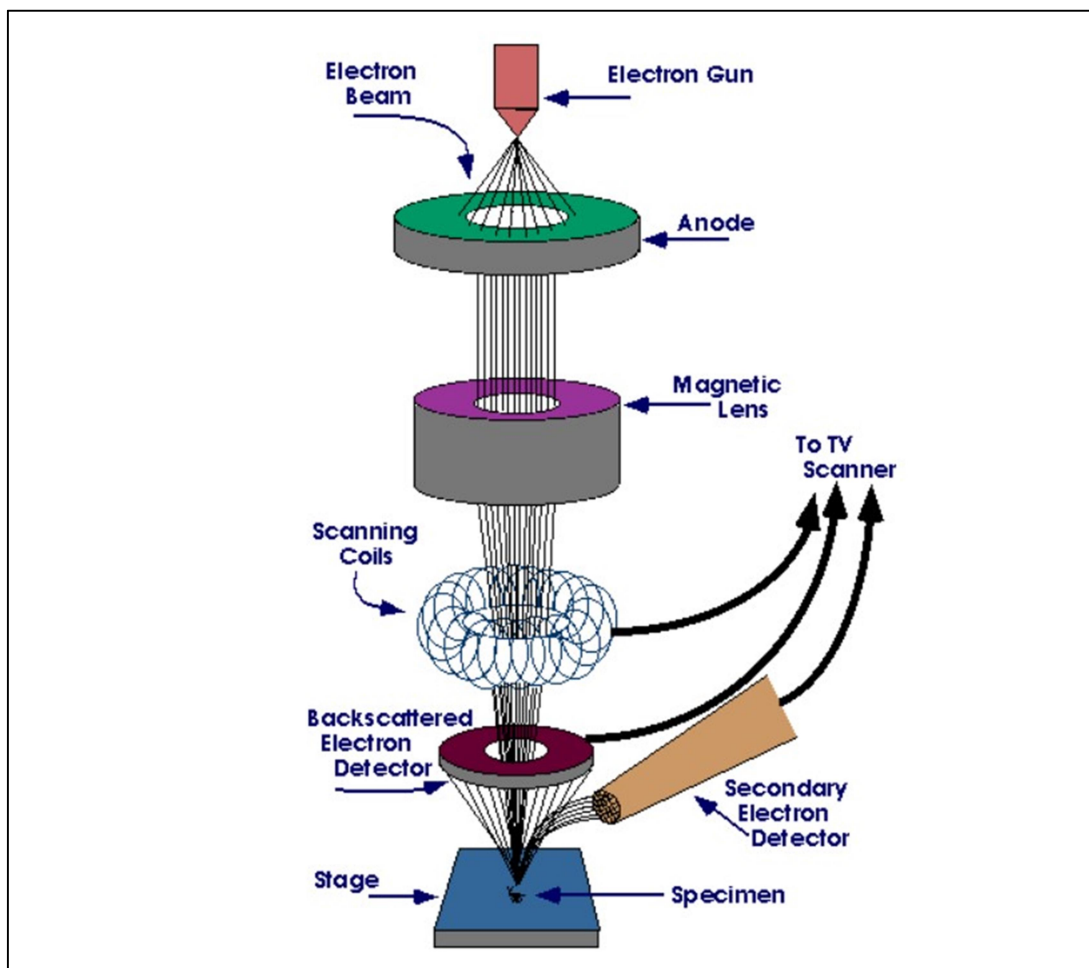
Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα αυτή διεισδύει στο εσωτερικό του δείγματος αναλόγως και με τον ατομικό αριθμό αυτού. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν στο εσωτερικό του δείγματος και συγκρούονται ελαστικά με τα άτομα του οπότε διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους. Αυτά που η μεταβολή στην κατεύθυνση κίνησής τους είναι 180° ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE). Υπάρχει διαφοροποίηση στο ποσοστό των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ανάλογα με τον μέσο ατομικό αριθμό του δείγματος. Για ελαφρύτερα άτομα είναι περίπου 6%, ενώ για βαρύτερα περίπου 50%, επομένως από τη διαφοροποίηση αυτή μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη σύσταση του δείγματος, καθώς οι βαρύτερες φάσεις εμφανίζονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται όταν προσκρούουν σε έναν ανιχνευτή σε σχήμα donut.

Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει σε ηλεκτρόνια που έλκονται χαλαρά από τον πυρήνα του ατόμου του δείγματος, τότε αυτά μπορούν να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως επί το πλείστον κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, διότι όσα παράγονται στο εσωτερικό της μάζας του δείγματος απορροφούνται από αυτήν. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται είτε κατά την είσοδο της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος, είτε κατά την έξοδό της από αυτή με πιθανότερη τη δεύτερη περίπτωση. Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται από ένα θετικά φορτισμένο πλέγμα, το οποίο είναι τοποθετημένο μπροστά από τον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, επομένως καθορίζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται συνθέτωντας την εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

Στην περίπτωση που η δέσμη ηλεκτρονίων συγκρουστεί με ένα ηλεκτρόνιο κάποιας στάθμης χαμηλής ενέργειας τότε αυτό ξεφεύγει από την επίδραση του πυρήνα του ατόμου. Τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη στάθμη καλύπτει το κενό που δημιουργείται εκπέμποντας τη διαφορά ενέργειας ως ακτίνες X οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του ατόμου, συνθέτοντας έτσι το γραμμικό φάσμα των ακτίνων X αυτού. Ο ανιχνευτής των ακτίνων X διαθέτει έναν κρύσταλλο πυριτίου με λίθιο, η αντίσταση του οποίου αλλάζει αναλόγως με την απορρόφηση ενέργειας από τις ακτίνες X. Έτσι, καταγράφει την ενέργεια των ακτίνων σε eV, αλλά παράλληλα μπορεί να συνθέτει έναν «χάρτη» της προέλευσης των ακτίνων.

Η δέσμη ηλεκτρονίων δημιουργείται μέσω ενός νήματος-καθόδου από βολφράμιο το οποίο διαρρέεται από ρεύμα. Τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς την θετικά

φορτισμένη άνοδο. Καθορίζοντας τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, ελέγχεται η επιτάχυνση της δέσμης των ηλεκτρονίων, επομένως και η ενέργειά τους. Η στήλη του SEM βρίσκεται υπό κενό προκειμένου να διατηρείται η ενέργεια των ηλεκτρονίων λόγω της επιβράδυνσης που θα είχαν από τις συγκρούσεις με τα άτομα του αέρα. Το κενό αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλιών και φτάνει τα $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.^[19]



Εικόνα 2.6.1: Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης του SEM στο οποίο διακρίνεται η κάθοδος και η άνοδος, το πλέγμα και ο ανιχνευτής των δευτερογενών ηλεκτρονίων, ο ανιχνευτής των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ο δειγματοφορέας.^[5]

1.6.2 Φασματομετρία με ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η φασματομετρία ακτίνων X βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη. Οι ακτίνες X παράγονται, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.6.1, με βομβαρδισμό των στοιχείων με δέσμη ηλεκτρονίων υπό κενό. Ακτίνες X ονομάζεται το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα με μήκος κύματος μεταξύ 0.1 και 25Å.

Ευρεία εφαρμογή στην ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση έχει η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF), ενώ για τη διαλεύκανση της δομής κρυσταλλικών ενώσεων χρησιμοποιείται ευρέως η

ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD). Με αυτήν τη μη καταστρεπτική μέθοδο μελετάται η κρυσταλλική δομή των υλικών και χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με άλλες μεθόδους στοιχειακής ανάλυσης. Για παράδειγμα, αν από τη στοιχειακή ανάλυση ενός υλικού προκύψει ότι αυτό αποτελείται από άνθρακα, τότε δεν διευκρινίζεται αν πρόκειται για διαμάντι, γραφίτη ή άμορφο άνθρακα παρά το γεγονός ότι η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του άνθρακα καθορίζει τις ιδιότητες του υλικού.

Η ανάλυση XRD χρησιμοποιείται για τη διαπίστωση των κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, την ποσοτική ανάλυση για μια δεδομένη κρυσταλλική φάση, τη μελέτη της μετατροπής τους για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, καθώς και της κρυσταλλογραφίας διαφόρων φυσικών και μη προϊόντων όπως βιταμινών, στεροειδών, αντιβιοτικών, μετάλλων, πετρωμάτων, χημικών αντιδραστηρίων, δομικών υλικών, πιγμέντων, πολυμερών, σωματιδίων της ατμόσφαιρας, εγκληματολογικών ευρημάτων, κ.ά. Η μέθοδος XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας γνωστού μήκους κύματος λ πάνω στα κρυσταλλικά επίπεδα της προς μελέτη ένωσης, και στον προσδιορισμό της απόστασης d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων, μετρώντας τη γωνία περίθλασης θ με βάση τον νόμο του Bragg:

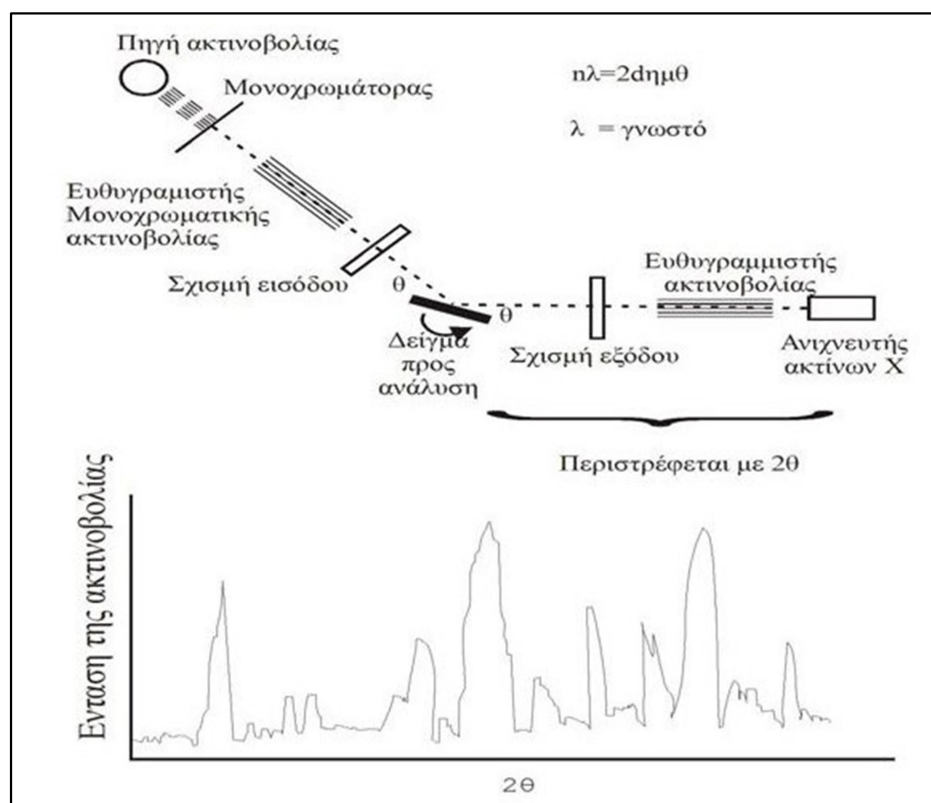
$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Από τον προσδιορισμό της απόστασης d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων, που είναι χαρακτηριστική για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της προς εξέταση ουσίας και μέσω της μέτρησης της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας για δεδομένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Υπάρχουν δύο τεχνικές ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ: Η πρώτη είναι η ανάλυση σε μεμονωμένους κρυστάλλους, η οποία δε χρησιμοποιείται ευρέως από τα σύγχρονα αναλυτικά όργανα. Η δεύτερη τεχνική είναι η ανάλυση σε σκόνη η πολυκρυσταλλίτες κατά την οποία το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κόκκους μεγέθους 0.5-5 μm . Η διάταξη του περιθλασιμέτρου αποτελείται από μια πηγή ακτίνων Χ (συνήθως λυχνία Cu), η ακτινοβολία της οποίας διέρχεται στην αρχή από έναν μονοχρωμάτορα, και στη συνέχεια από κάποιες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης. Στη συνέχεια η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα, του οποίου ο δειγματοφορέας έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται. Η περιθλώμενη ακτινοβολία αφού διέλθει εκ νέου από διάταξη ευθυγράμμισης πέφτει πάνω στον ανιχνευτή ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ .

Τα ακτινογραφήματα που προκύπτουν από την ανάλυση XRD στην τετμημένη εμφανίζουν τη γωνία 2θ του γωνιομέτρου και στην τεταγμένη την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο, ενώ σε κάθε κορυφή καταγράφεται αυτόματα η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων d . Επίσης γίνεται

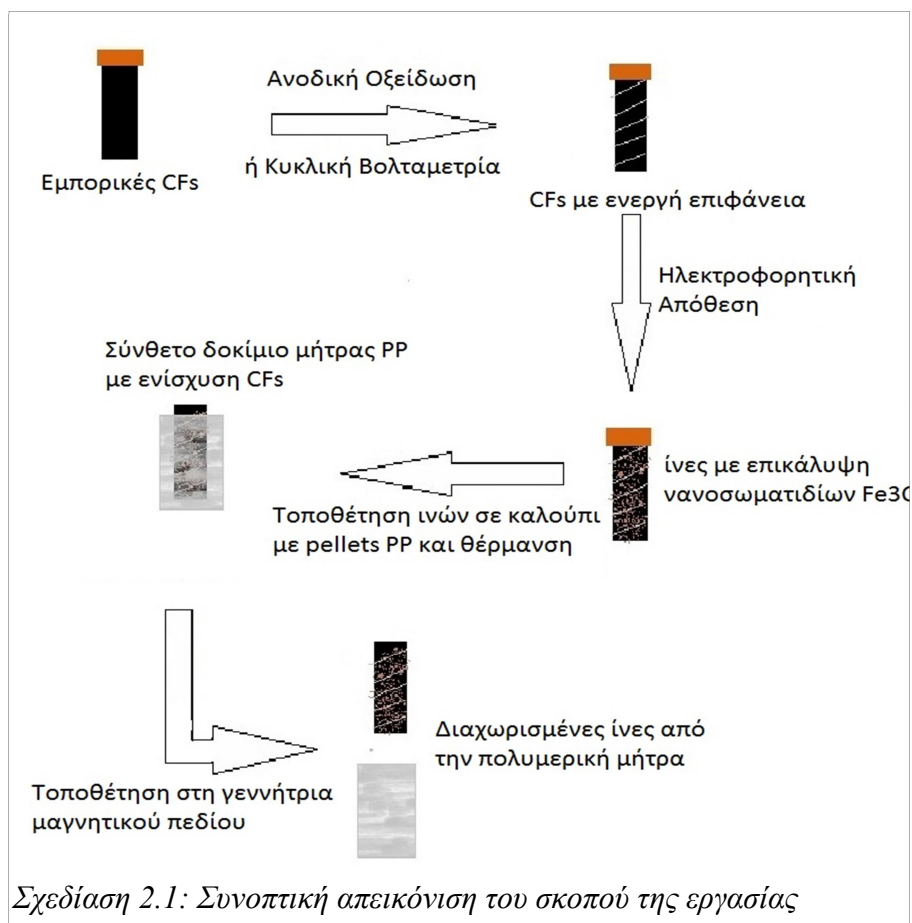
κανονικοποίηση των κορυφών ως προς την υψηλότερη κορυφή. Η ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού όπου συγκρίνονται οι μετρούμενες κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων. Η ποσοτική ανάλυση γίνεται με την μέθοδο της προσθήκης αναλύτη στο δείγμα. Για μια προκαθορισμένη γωνία 2θ , η οποία είναι συνήθως η μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή, μετρώνται οι παλμοί πριν και μετά την προσθήκη του αναλύτη. Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να προσδιοριστούν πλέον με σύγχρονους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης είναι της τάξης του 0.1% στο δείγμα.^[20]



Εικόνα 1.7.1: Η οργανολογία και το ακτινογράφημα του XRD^[6]

2. Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση, με βάση και το κεφάλαιο 1.2.3, μίας εναλλακτικής μεθόδου βελτίωσης της ανακυκλωσιμότητας των CFs από θερμοπλαστικές μήτρες σύνθετων υλικών. Συγκεκριμένα, η μέθοδος αφορά στην επιφανειακή επικάλυψη των ινών με μαγνητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 μέσω ηλεκτροαπόθεσης (EPD) και στη δημιουργία συνθέτων δοκιμίων με θερμοπλαστική μήτρα πολυπροπυλενίου. Για να καταστεί δυνατή η ηλεκτροαπόθεση πρέπει οι ίνες να υποστούν προηγουμένως μια επιφανειακή προκατεργασία, ώστε να τους αφαιρεθεί η επικάλυψη (sizing) με την οποία διατίθενται και να γίνει η επιφάνειά τους καταλληλότερη για να προσκολληθούν τα νανοσωματίδια. Μετά την ηλεκτροαπόθεση των νανοσωματιδίων στις ίνες, παρασκευάζονται σύνθετα δοκίμια θερμοπλαστικής μήτρας ενισχυμένα με τις επικαλυμμένες ίνες άνθρακα. Κατόπιν, πραγματοποιούνται δοκιμές σε γεννήτρια μαγνητικού πεδίου όπου αναμένεται η άνοδος της θερμοκρασίας των CFs και τοπικά στην γύρω περιοχή του δοκιμίου εξαιτίας της απορρόφησης ενέργειας που παράγεται με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου από τα μαγνητικά νανοσωματίδια. Το ζητούμενο της μελέτης είναι η άνοδος της θερμοκρασίας τοπικά, γύρω από τις ίνες, σε τέτοιο βαθμό ώστε αυτή να ξεπεράσει το σημείο τήξης του πολυπροπυλενίου και συνεπώς να καταστεί δυνατή η απομάκρυνση των ινών από τη θερμοπλαστική μήτρα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται συνοπτικά στο παρακάτω σχήμα:



3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Προετοιμασία δοκιμών εργασίας από CFs

Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε χρησιμοποιήθηκαν δέσμες PAN-based ιών άνθρακα, οι οποίες είχαν μονοδιάστατη πλέξη. Πιο αναλυτικά, αποτελούνται από 12,000 μονοϊνίδια άνθρακα τοποθετημένα παράλληλα μεταξύ τους, ενωμένα με την κατάλληλη επίστρωση σε μορφή μικρής ταινίας πλάτους περίπου ενός εκατοστού και τυλιγμένα σε καρούλι. Από αυτά κόβονταν τεμάχια περίπου 12 εκατοστών. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν τέτοια τεμάχια μονής, διπλής και τριπλής στρώσης, δηλαδή δύο ή τρία μονά πανομοιότυπα τεμάχια συγκρατημένα μεταξύ τους. Στην κορυφή των δοκιμών τοποθετούταν μικρό έλασμα από φύλλο χαλκού με τρόπο τέτοιο ώστε να καλύπτει όλη την πάνω άκρη του δοκιμίου. Αυτό το έλασμα αποτελούσε την αγωγίμη υποδοχή όπου τοποθετούταν το καλώδιο ώστε το δοκίμιο να γίνει το ηλεκτρόδιο εργασίας των διεργασιών που θα πραγματοποιούνταν στη συνέχεια. Στο άλλο άκρο των δοκιμών τοποθετούταν μικρό κομμάτι από κολλητική ταινία ούτως ώστε να συγκρατεί τις ίνες μεταξύ τους καθώς παρατηρήθηκε ότι όταν η δέσμη των ιών διαρρεόταν από ρεύμα μέσα στο λουτρό, αυτές είχαν την τάση να αποχωρίζονται η μία την άλλη δημιουργώντας έναν κώνο που δυσκόλευε τη διαδικασία και τη διαχείριση του δοκιμίου στη συνέχεια.



Εικόνα 3.1.1: Τα δοκίμια εργασίας μίας στρώσης που περιγράφονται στην Παράγραφο 3.1.

3.2 Προκατεργασία της επιφάνειας των ινών

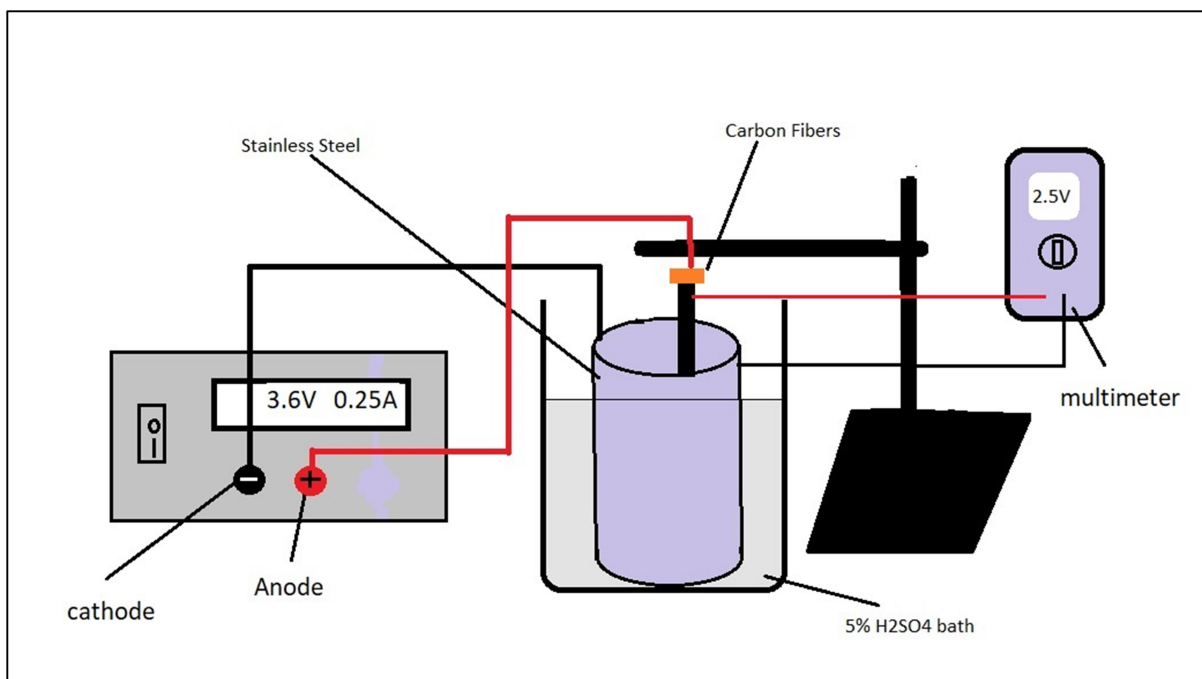
3.2.1 Ανοδική οξείδωση

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της ανοδικής οξείδωσης ως μέθοδος επιφανειακής προκατεργασίας των ινών. Πραγματοποιήθηκε σε όξινο περιβάλλον, με χρήση λουτρού αραιού υδατικού διαλύματος θειικού οξέος συγκέντρωσης 5% κατ' όγκο. Η διάταξη αποτελούταν από μια πηγή σταθερού ρεύματος, ένα πολύμετρο, ένα μακρόστενο ποτήρι ζέσεως των 200 mL και έναν κύλινδρο από ανοξείδωτο χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος. Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι απαιτούνται περίπου 2.5 V τάσης για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση στον απαιτούμενο βαθμό. Η πηγή πρέπει να ρυθμιστεί σε μεγαλύτερη ονομαστική τάση, καθώς λόγω απωλειών η πραγματική τάση που εφαρμόζεται στο λουτρό είναι μικρότερη. Ως χρόνος παραμονής ορίζονται τα 12min.

Πίνακας 3.2.1.1: Σύνοψη των παραμέτρων της ανοδικής οξείδωσης.

	Λουτρό	Ονομαστική τάση	Πραγματική Τάση	Χρόνος	Άνοδος	Κάθοδος
Ανοδική Οξείδωση	200 mL 5% H ₂ SO ₄ κατ' όγκο	3.6V	2.5 V	12 min	Ίνες άνθρακα	Ανοξείδωτος χάλυβας

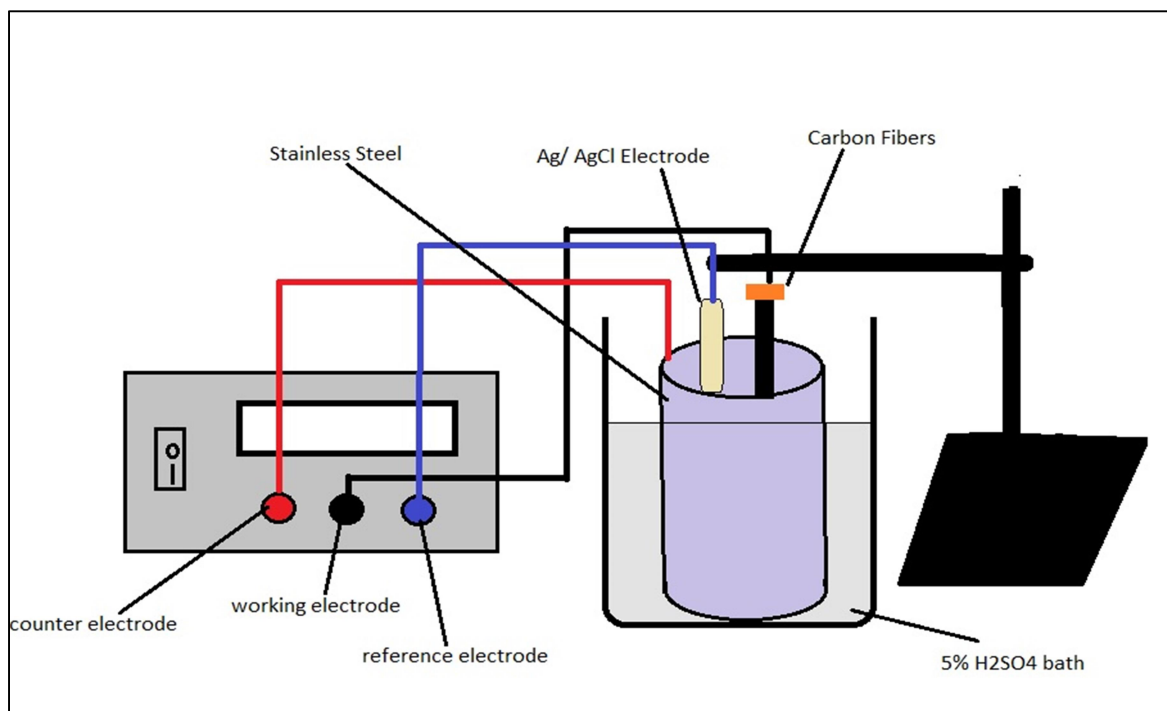
Η συνδεσμολογία που χρησιμοποιείται είναι η εξής: Οι ίνες άνθρακα συνδέονται με την πηγή ως άνοδος και στερεώνονται με ένα στατό και σφιγκτήρες μέσα στο ποτήρι ζέσεως που περιέχει 200 mL από το αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Στο ποτήρι ζέσεως και γύρω από τις ίνες είναι τοποθετημένη επίσης η κάθοδος που συνδέεται επίσης με την πηγή. Το πολύμετρο είναι έτσι τοποθετημένο ώστε να μετρά την τάση που εφαρμόζεται στις ίνες. Η πηγή ρυθμίζεται πρώτα σε χαμηλή τάση και στην ψηλότερη δυνατή ρύθμιση για το ρεύμα. Όταν ενεργοποιηθεί η πηγή, διαβάζοντας την ένδειξη του πολύμετρου ρυθμίζεται η τάση της πηγής τόσο ώστε να δίνει 2.5 V στις ίνες. Αυτή η τιμή εν τέλει είναι περίπου τα 3.6 V ονομαστικής τάσης στην πηγή που για κάθε δείγμα ινών σήμαινε ρεύμα περίπου 0.25-0.50 A.



Σχεδίαση 3.2.1.1: Η διάταξη για την επιφανειακή κατεργασία της ανοδικής οξείδωσης.

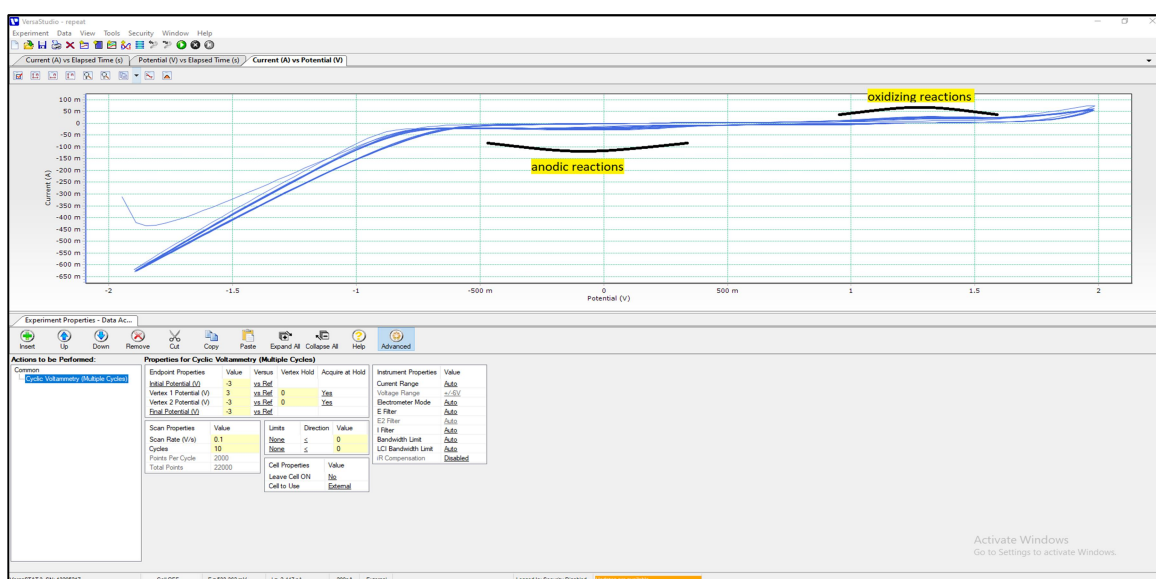
3.2.2 Κυκλική Βολταμετρία

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της κυκλικής βολταμετρίας (Cyclic Voltametry, CV) ως μέθοδος της επιφανειακής προκατεργασίας. Χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης με καταγραφικό λογισμικό ηλεκτρονικού υπολογιστή (Princeton Applied Research/ AMETEK VersaSTAT 3). Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν αραιό διάλυμα θεικού οξέος συγκέντρωσης 5% κατ' όγκο. Χρησιμοποιήθηκε ακόμη ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl ενώ η άνοδος ήταν κυλινδρικού σχήματος από ανοξείδωτο χάλυβα (counter electrode).



Σχεδίαση 4.2.2.1: Η διάταξη στην οποία έγινε η προκατεργασία των ινών με κυκλική βολταμετρία (CV). Το ποτήρι ζέσεως περιέχει τον κύλινδρο από ανοξείδωτο χάλυβα που λειτουργεί ως άνοδος (counter electrode). Στο κέντρο του είναι τοποθετημένο το ηλεκτρόδιο εργασίας, δηλαδή η δέσμη των ινών, καθώς και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Σε μακρόστενο ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκαν 200 mL από το αραιό διάλυμα θειικού οξέος, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς και ο χαλύβδινος κύλινδρος. Ακόμη στο κέντρο του κυλίνδρου στερεώθηκε με σφιγκτήρες το ηλεκτρόδιο εργασίας, δηλαδή το δοκίμιο ινών άνθρακα. Το ελάχιστο δυναμικό ορίστηκε στον ποτενσιοστάτη στα -3 V και το μέγιστο τα 3V. Ο ρυθμός μεταβολής της τάσης στα 0.1 V/s και η διεργασία γινόταν σε δέκα κύκλους, διαρκούσε δηλαδή συνολικά 10min. Το βολταμογράφημα που προέκυψε ήταν το παρακάτω:



Εικόνα 3.2.2.1: Το βολταμογράφημα που προέκυψε από την επιφανειακή κατεργασία των ινών με κυκλική βολταμετρία. Επισημαίνονται οι περιοχές των οξειδωτικών και αναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν τόπο.

3.3 Διαδικασία ηλεκτροφορητικής απόθεσης (EPD process)

Για τους σκοπούς της εργασίας μελετήθηκαν διαφορετικές τιμές σε παραμέτρους της διαδικασίας EPD, με σκοπό να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη επικάλυψη νανοσωματιδίων στις ίνες άνθρακα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, καθώς και ιωδίου. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών τιμών του επιβαλλόμενου ρεύματος, ο αριθμός των βημάτων της ηλεκτροαπόθεσης, ο χρόνος απόθεσης σε κάθε βήμα, η τεχνική διασποράς των σωματιδίων στο λουτρό καθώς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η επίδραση της μεθόδου προκατεργασίας της επιφάνειας στο λουτρό. Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την EPD αποτελείται από 200 mL ακετόνης, ιώδιο και τα σωματίδια. Μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων τόσο των σωματιδίων όσο και ιωδίου. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.3.1:

Πίνακας 3.3.1: Οι συγκεντρώσεις των λουτρών με διαλύτη την ακετόνη που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας

<i>Λουτρό</i>	<i>NP's</i>	<i>iodine</i>
<i>1</i>	<i>1 g/L</i>	<i>0,4 g/L</i>
<i>2</i>	<i>1 g/L</i>	<i>0,8 g/L</i>
<i>3</i>	<i>2 g/L</i>	<i>0,8 g/L</i>

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε ότι το λουτρό μπορεί να επαναχρησιμοποιείται περιορισμένα καθώς, μετά από έναν ορισμένο αριθμό χρήσεων - το πολύ μέχρι τρεις - παρατηρείται να χάνει το καφέ-ιώδες χρώμα του, να γίνεται διαυγές και τα νανοσωματίδια να καθιζάνουν στον πυθμένα του δοχείου. Πριν συμβεί αυτό είναι απαραίτητη η αντικατάστασή του, καθώς οδηγεί σε χαμηλά ποσοστά απόθεσης νανοσωματιδίων στις ίνες.

Για την ηλεκτροφορητική απόθεση χρησιμοποιήθηκε πηγή συνεχούς ρεύματος (ΤΤi CPX400A 60V 20A Dual) ρυθμισμένη στη μέγιστη ένταση και αναλόγως με το δείγμα σε τάση 25 ή 30 V. Η άνοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν κυλινδρική από ανοξείδωτο χάλυβα και ως κάθοδος τα δείγματα ινών άνθρακα οι οποίες προηγουμένως είχαν υποστεί επιφανειακή προκατεργασία. Οι ίνες στερεώθηκαν στο κέντρο της ανόδου μέσα στο λουτρό με τη βοήθεια ενός στατό και των κατάλληλων σφιγκτήρων.

Η διεργασία EPD πραγματοποιήθηκε σε τρία ή τέσσερα βήματα για να επιτευχθεί η καλύτερη επικάλυψη των ινών με νανοσωματίδια. Μεταξύ των βημάτων πραγματοποιούταν έκπλυση των ινών για την απομάκρυνση της περίσσειας των σωματιδίων που είχαν προσκολληθεί χαλαρά πάνω στις ίνες. Η έκπλυση πραγματοποιούταν πρώτα με απιονισμένο νερό και μετά με ακετόνη. Επιπλέον, μεταξύ των βημάτων της ηλεκτροαπόθεσης πραγματοποιούταν ανάδευση του λουτρού είτε μηχανικά με μια γυάλινη ράβδο, είτε μέσω υπερήχων (Hielscher UP200St ultrasonic processor), ώστε να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη αιώρηση των NPs στο λουτρό, καθώς αυτά έτειναν να καθιζάνουν στον πυθμένα του δοχείου. Οι παράμετροι υπερήχων που επιλέχθηκαν ήταν C=50% (παλμός) και A=70% (ισχύς

παλμού).

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προκύπτει ότι, ο βαθμός της διασποράς των νανοσωματιδίων καθορίζεται τόσο από τα χαρακτηριστικά των NPs, όσο και από τη μέθοδο της διασποράς. Η μέθοδος διασποράς με υπερήχους δείχνει να επιδρά στο πώς τα σωματίδια κατανέμονται, συσσωματώνονται και αλληλεπιδρούν με το μέσο διασποράς τους.^[14]

Η επιβολή υπερήχων προκαλεί την ακουστική σπηλαιώση (acoustic cavitation), δηλαδή τη δημιουργία, ανάπτυξη και κατάρρευση φυσαλίδων διαμέτρου περίπου 150 μm. Ταυτόχρονα, παράγεται ένα κρουστικό κύμα που διαδίδεται σφαιρικά αν το μέσο είναι ομογενές υγρό ή ένα κύμα που διαδίδεται σε μικροπίδακες αν το μέσο διάδοσης είναι ετερογενές (υγρο-στερεό). Τα αιωρήματα νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου επιδρούν ως συνεχές μέσο, καθώς η διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι μικρότερη από αυτή των φυσαλίδων πριν την κατάρρευσή τους. Αποδεικνύεται πειραματικά ότι για pH από 3 έως 5 (υψηλό ζήτα δυναμικό) η διασπορά των νανοσωματιδίων είναι σταθερή, ενώ για άνω του 5 δεν είναι, οπότε τα σωματίδια καθιζάνουν. Ακόμη για χαμηλό pH η επίδραση των υπερήχων οδηγεί σε πολύ λιγότερο βαθμό σε συσσωμάτωση των σωματιδίων και καθίζησή τους.^[21]

Επομένως, αποδεικνύεται ότι για το λουτρό της προς μελέτη εργασίας, το οποίο μετρήθηκε ότι καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης έχει pH ίσο με 5, θα παρατηρείται μερική καθίζηση μετά την εφαρμογή των υπερήχων. Για το λόγο αυτόν τα λουτρά στα οποία γινόταν ανάδευση με υπερήχους, χρησιμοποιούνταν μόνο για ένα δείγμα και μετά απορρίπτονταν καθώς έχαναν τις ιδιότητές τους.

3.4 Μελέτη της επιφάνειας με τις μεθόδους XRD, Raman και SEM/EDX

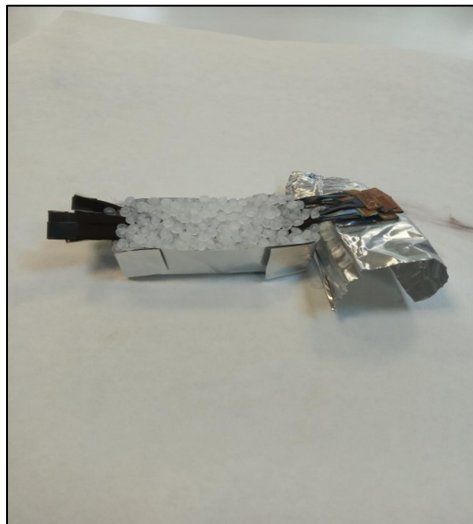
Μετά την ηλεκτροφορητική απόθεση και αφού στεγνώσουν τα δείγματα των ινών άνθρακα λαμβάνεται τμήμα από αυτές για να πραγματοποιηθούν δοκιμές που θα επιβεβαιώσουν ότι έχουν αποτεθεί επαρκώς τα νανοσωματίδια του Fe₃O₄ πάνω στις ίνες. Αρχικά, λαμβάνονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), όπου παρατηρείται ο βαθμός της επικάλυψης στις ίνες, το ομοιόμορφο της κατανομής των NPs σε αυτές, καθώς και εάν έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα. Στη συνέχεια γίνεται στοιχειακή ανάλυση EDX για να ταυτοποιηθεί η ύπαρξη οξειδίου του σιδήρου στις ίνες και να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της επιτυχίας της απόθεσης.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται με περίθλαση ακτίνων X (XRD) η ταυτοποίηση του Fe₃O₄ στις ίνες, μέσω της μελέτης των εξαγόμενων φασμάτων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν κάποιες δοκιμές SEM και φασματοσκοπίας Raman αρχικά στα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν στην EPD και στη συνέχεια στα νανοσωματίδια που περιείχε το λουτρό μετά την EPD, προκειμένου να μελετηθεί η φύση αυτών πριν και μετά τη διεργασία. Για να επιτευχθεί αυτό, το λουτρό αφέθηκε σε ξηραντήρα για 48h και στη συνέχεια συλλέχθηκε σε δειγματοφορέα το στερεό υπόλειμμα νανοσωματιδίων.

3.5 Προετοιμασία δειγμάτων σύνθετου υλικού

Για την προετοιμασία των δειγμάτων συνθέτου παρασκευάστηκαν καλούπια από φύλλο αλουμινίου διαστάσεων περίπου 2x4x7 cm. Για τη μήτρα του συνθέτου χρησιμοποιήθηκαν pellets πολυπροπυλενίου (PP) τα οποία τοποθετήθηκαν στο καλούπι. Στο κέντρο του καλουπιού τοποθετούνταν οι σύνθετες ίνες άνθρακα. Τα δείγματα ινών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πανομοιότυπα κάθε φορά μεταξύ τους και αποτελούνταν είτε από δύο δείγματα τριών στρώσεων ινών, είτε από δέκα δείγματα μιας στρώσης. Το καλούπι με τα pellets PP και τις ίνες τοποθετούνταν σε προ-θερμασμένο φούρνο (Ecocell MMM Medcenter Einrichtungen GmbH) στους 200 °C για μία ώρα, με σκοπό την ομοιόμορφη τήξη των pellets.



Εικόνα 3.5.1: Ένα δείγμα που προορίζεται για σύνθετο υλικό. Διακρίνεται το καλούπι αλουμινίου, καθώς και τα pellets PP και οι δέκα κατεργασμένες δέσμες ινών άνθρακα τοποθετημένες η μία πάνω στην άλλη μέσα στο πολυπροπυλένιο.

Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία το τέλεια ισοακτικό πολυπροπυλένιο έχει σημείο τήξης τους 171 °C, ενώ το ευρέως χρησιμοποιούμενο homo-polymer πολυπροπυλένιο (HPP), το οποίο αποτελείται από δύο φάσεις, την κρυσταλλική και τη μη κρυσταλλική, έχει από 160-166 °C.^[22]

Αφού το δείγμα αφηθεί να ψυχθεί, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του καλουπιού από αυτό και η κατεργασία του με ταινία λείανσης για την απομάκρυνση τυχόν εξογκωμάτων του δείγματος και υπολειμμάτων αλουμινίου του καλουπιού που παραμένουν εγκλωβισμένα στη μήτρα και θα παρεμβάλλονταν στο μαγνητικό πεδίο που θα εφαρμοστεί στο δείγμα στη συνέχεια.



Εικόνα 3.5.2: Το τελικό παραλληλεπίπεδο δείγμα συνθέτου αφού αφαιρεθεί από το καλούπι.

3.6 Επιβολή μαγνητικού πεδίου στη γεννήτρια

Η γεννήτρια μαγνητικού πεδίου (TrueHeat HF 5010 TRUMPF) ρυθμίζεται σε ρεύμα 31.2 A, σε συχνότητα 575 kHz και στη μέγιστη ισχύ της, η οποία είναι στα 6 kW. Το δείγμα του συνθέτου στερεώνεται σε κατακόρυφη θέση στο κέντρο του πηνίου. Με τη χρήση μίας θερμοκάμερας (FLIR) γίνεται λήψη φωτογραφιών από τη στιγμή της έναρξης της γεννήτριας και κάθε 15 sec, με σκοπό την καταγραφή της θερμοκρασίας ως προς το χρόνο εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου. Σκοπός της διαδικασίας είναι η άνοδος της θερμοκρασίας τοπικά, στο πολυμερές γύρω από τις ίνες άνθρακα σε σημείο πάνω από το σημείο τήξης του πολυπροπυλενίου, δηλαδή περίπου στους 170 °C. Σε αυτό το σημείο προκαλείται τήξη του πολυμερούς και γίνεται εφικτός ο εφελευσμός των ινών από τη μήτρα πολυπροπυλενίου.

Πίνακας 3.6.1: Οι παράμετροι στους οποίους ρυθμίστηκε η γεννήτρια μαγνητικού πεδίου

	Ρεύμα	Συχνότητα	Ισχύς	Χρόνος Λήψης	Σημείο Τήξης PP
Επιβολή Μαγνητικού πεδίου	32.2 A	575 kHz	6 kW	15 s	170 °C



Εικόνα 3.6.1: Η γεννήτρια μαγνητικού πεδίου TrueHeat HF 5010 TRUMPF. Μέσα στο πηνίο είναι στερεωμένο το δείγμα του συνθέτου

4. Συζήτηση και αποτελέσματα

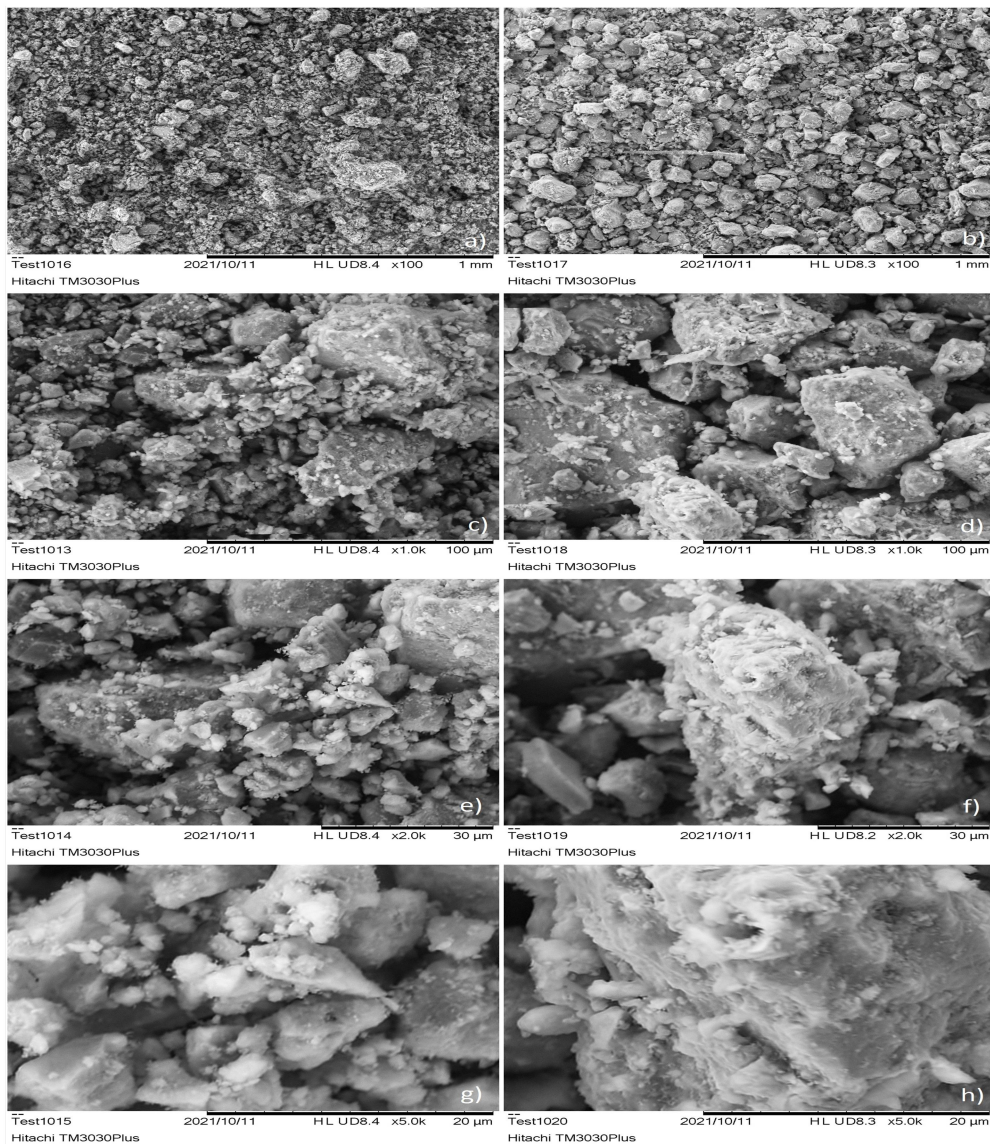
4.1 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman και μικροσκοπίας SEM στα δείγματα νανοσωματιδίων

Προκειμένου να ταυτοποιηθεί ότι τόσο πριν τη διεργασία της ηλεκτροφορητικής απόθεσης όσο και μετά από αυτήν ότι τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν δεν έχουν υποστεί κάποια χημική ή φυσικοχημική μεταβολή πραγματοποιήθηκαν δοκιμές SEM/EDX και φασματοσκοπίας Raman σε δείγματα των νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, μετά από την πειραματική διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, το λουτρό διηθήθηκε και τα σωματίδια παρέμειναν σε ξηραντήρα για τουλάχιστον 48 h.

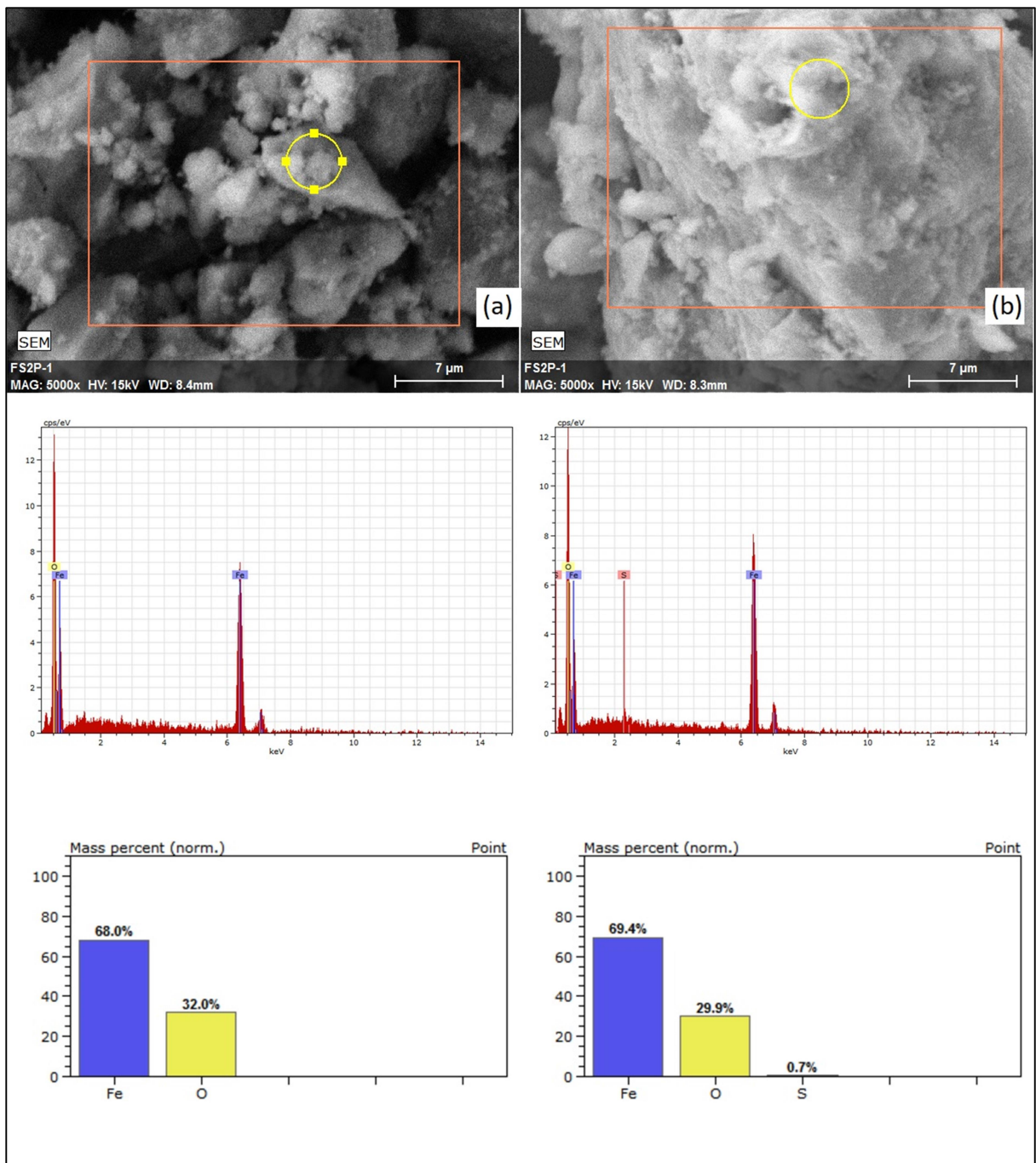
4.1.1 Αποτελέσματα μικροσκοπίας SEM

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1.1, από τις λήψεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δεν παρατηρείται καμία ουσιαστική διαφορά. Και στις δύο περιπτώσεις τα σωματίδια έχουν διαστάσεις που ποικίλουν από 150 nm έως 1 μm περίπου και ακανόνιστο σχήμα. Αυτό που γίνεται εύκολα διακριτό είναι ότι τα σωματίδια που μελετήθηκαν μετά τη διήθηση του λουτρού, έχουν κατά μέσο όρο μεγαλύτερες διαστάσεις. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι πάνω στις ίνες άνθρακα προσκολλώνται ισχυρά τα μικρότερα σωματίδια, ενώ τα μεγαλύτερα ή τα συσσωματώματα προσδένονται ασθενέστερα με αποτέλεσμα να παραμένουν στο λουτρό.

Αντίστοιχα, από τις στοιχειακές αναλύσεις EDX προκύπτουν παραπλήσια αποτελέσματα για τα δύο δείγματα. Εμφανίζονται έντονα οι κορυφές που αντιστοιχούν στο οξυγόνο και τον σίδηρο, η “ποσοτική” μέτρηση των οποίων δίνει και στις δύο περιπτώσεις 68-69% κατά μάζα σίδηρο και 30-32% κατά μάζα οξυγόνο. Μία διαφορά αποτελεί το γεγονός ότι στη μέτρηση μετά την EPD εμφανίζονται ελαφρώς οι κορυφές για το θείο, με ποσοστό 0.7% κατά μάζα. Αυτές έχουν προκύψει από υπολείμματα από την επιφανειακή κατεργασία των ινών, η οποία γινόταν σε αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στην εικόνα 4.1.1.2.



Εικόνα 4.1.1.1: a),c),e) και g) δείγμα νανοοματιδίων πριν την ηλεκτροαπόθεση, b),d),f) και h) μετά την ηλεκτροαπόθεση και για μεγεθύνσεις X100, X1000, X2000 και X5000 αντίστοιχα.

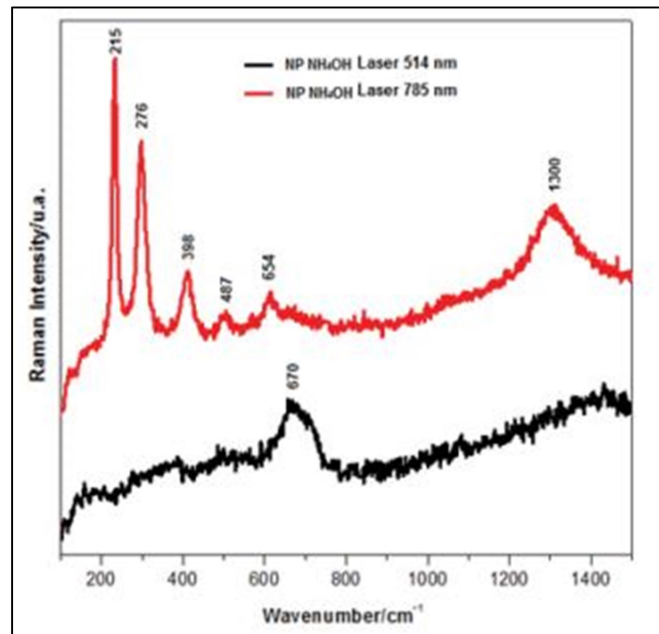


Εικόνα 4.1.1.2: (α) οι μετρήσεις για τα σωματίδια πριν την EPD και (β) οι μετρήσεις για τα σωματίδια μετά την EPD. Παρατηρούνται οι ισχυρές κορυφές που ταυτοποιούν το σίδηρο και το οξυγόνο στη δεξιά εικόνα η κορυφή του θείου.

4.1.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

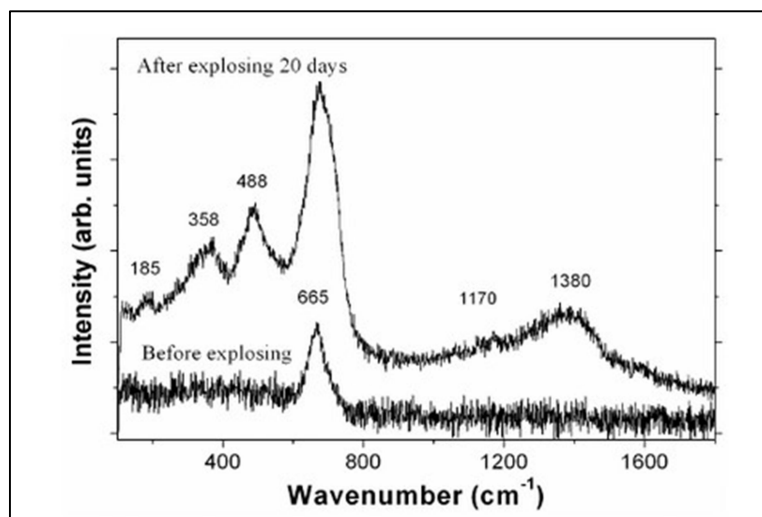
Είναι γνωστό ότι ο μαγνητίτης έχει μικρή διασπορά Raman ειδικά για λέιζερ χαμηλής ισχύος τα οποία προκαλούν αλλαγές στη φάση του μαγνητίτη. Η χαρακτηριστική κορυφή του μαγνητίτη (Fe_3O_4) είναι στους 670 cm^{-1} κυματαριθμούς, ωστόσο μελέτες δείχνουν ότι για ισχυρές δέσμες λέιζερ το φάσμα που προκύπτει περιέχει και τις κορυφές του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), εξαιτίας διαδικασιών μερικής οξείδωσης του υλικού που λαμβάνουν τόπο. Για παράδειγμα, ενώ για ένα λέιζερ 514 nm

(0.75mW) χαμηλής σχετικά ισχύος εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή στους 670 cm^{-1} κυματαριθμούς, για ένα πιο ισχυρό λέιζερ των 785 nm (1.2 mW) εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές στους 215, 276, 398, 487, 654 και 1300 cm^{-1} κυματαριθμούς. Δηλαδή η κορυφή των 670 cm^{-1} εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα αριστερά^[23], όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1.2.1.



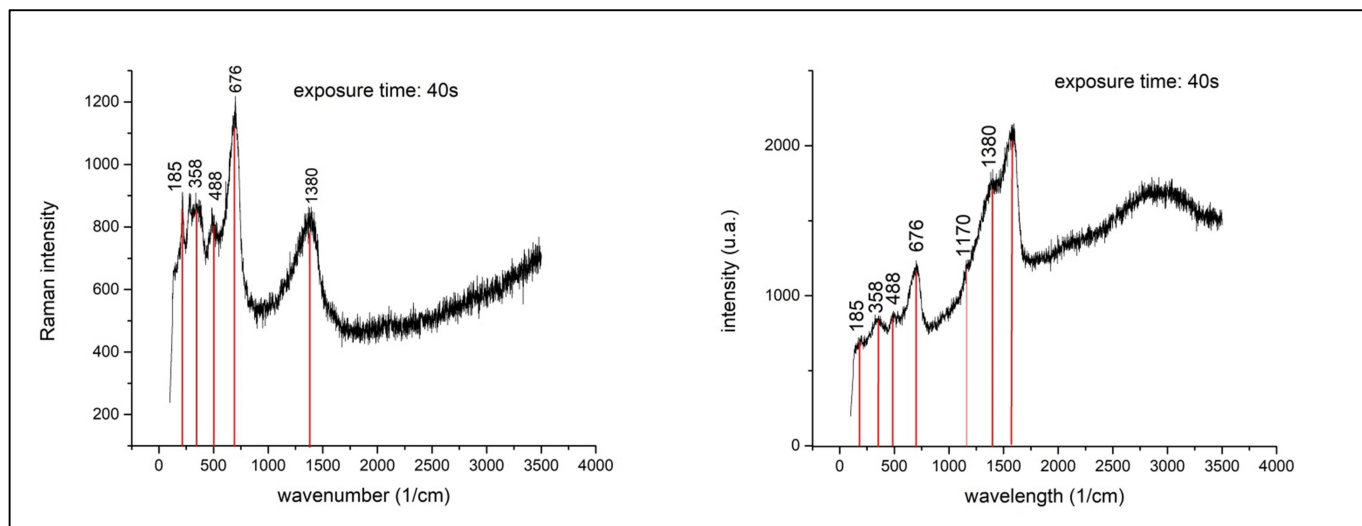
Εικόνα 4.1.2.1: Οι κορυφές που εμφανίζονται όταν τα νανοσωματίδια οξειδώνονται από ισχυρή δέσμη του φασματοσκοπίου Raman.^[7]

Σύμφωνα με άλλη μελέτη τα νανοσωματίδια του οξειδίου του σιδήρου οξειδώνονται περαιτέρω σε επαφή με το οξυγόνο σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον και κατά συνέπεια αν και ο μαγνητίτης εμφανίζει μία χαρακτηριστική κορυφή για κυματαριθμούς 665 cm^{-1} , τα νανοσωματίδια που έχουν εκτεθεί στον αέρα εμφανίζουν κορυφές στους κυματαριθμούς 185, 358, 488, 680, 1170 και 1380 cm^{-1} . Αυτές οι κορυφές οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 4.1.2.2, οφείλονται στη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ φάση του μαγκεμίτη.^[24]



Εικόνα 4.1.2.2: Οι κορυφές που εμφανίζονται όταν τα νανοσωματίδια εκτεθούν για 20 ημέρες στην ατμόσφαιρα. [18]

Πράγματι τα δύο δείγματα που υποβλήθηκαν στη φασματοσκοπία Raman εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές που αφορούν σε οξείδωση λόγω αντίδρασης με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ενώ η πρώτη ερμηνεία θεωρείται λιγότερο πιθανή, καθώς οι κορυφές είναι μετατοπισμένες σε σχέση με αυτές που αναφέρει η βιβλιογραφία και αφετέρου η δέσμη λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε ήταν των 514nm. Τα παρακάτω διαγράμματα είναι οι μετρήσεις που πάρθηκαν από τα δύο δείγματα.

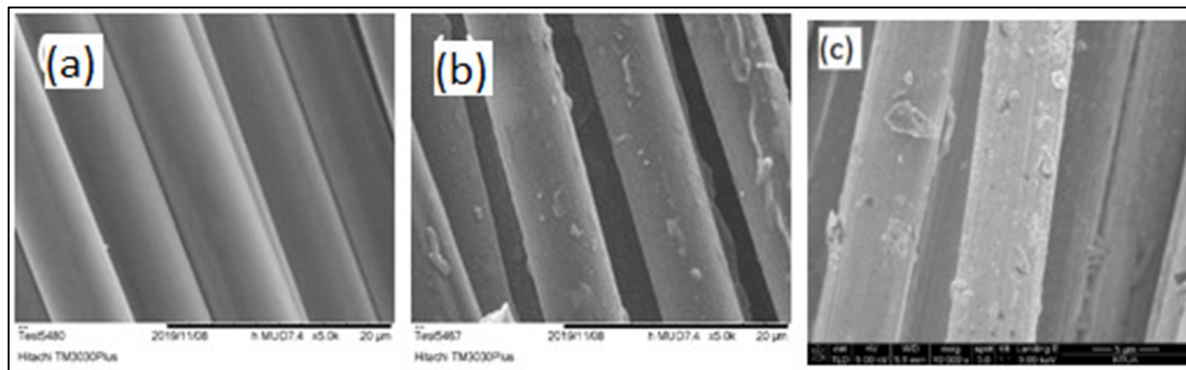


Εικόνα 4.1.2.3: Τα φάσματα Raman που πάρθηκαν από δείγμα νανοσωματιδίων πριν τη διαδικασία της ηλεκτροφορητικής απόθεσης (αριστερά), καθώς και στα νανοσωματίδια του λουτρού αυτής (δεξιά).

4.2 Επιλογή μεθόδου προκατεργασίας των ινών άνθρακα

Όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3.2 μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου προκατεργασίας των ινών στην αποτελεσματικότητα της ηλεκτροαπόθεσης. Οι δύο

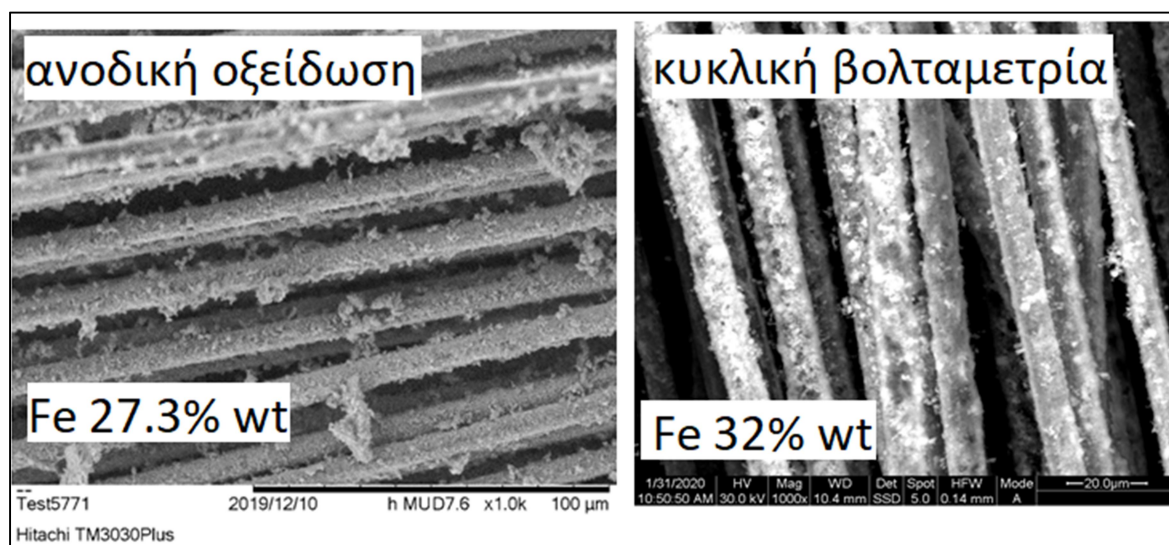
μέθοδοι που μελετήθηκαν είναι αυτή της ανοδικής οξείδωσης και αυτή της κυκλικής βολταμετρίας και οι παράμετροι των δύο διαδικασιών αναφέρονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.2. Στην Εικόνα 4.2.1 φαίνεται μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης η επίδραση των δύο μεθόδων προκατεργασίας στην επιφάνεια των ινών.



Εικόνα 4.2.1: (a) η επιφάνεια ινών άνθρακα χωρίς προκατεργασία, (b) ίνες που έχουν υποβληθεί σε ανοδική οξείδωση και (c) ίνες που έχουν υποβληθεί σε κυκλική βολταμετρία.

Όπως είναι φανερό από την Εικόνα 4.2.1 η επίδραση της κυκλικής βολταμετρίας στην επιφάνεια των ινών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή της ανοδικής οξείδωσης.

Σε δείγματα ινών άνθρακα τα οποία είχαν υποστεί τις δύο παραπάνω μεθόδους επιφανειακής προκατεργασίας πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της ηλεκτροφορητικής απόθεσης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 η οποία περιγράφεται στην Παράγραφο 3.3, στις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Το αποτέλεσμα της μικροσκοπίας SEM που προέκυψε για τα δύο δείγματα φαίνεται στην Εικόνα 4.2.2.



Εικόνα 4.2.2: Σύγκριση μικροσκοπίας SEM για τις δύο μεθόδους προκατεργασίας των ινών.

Φαίνεται ότι το δείγμα το οποίο υπέστη προκατεργασία με κυκλική βολταμετρία

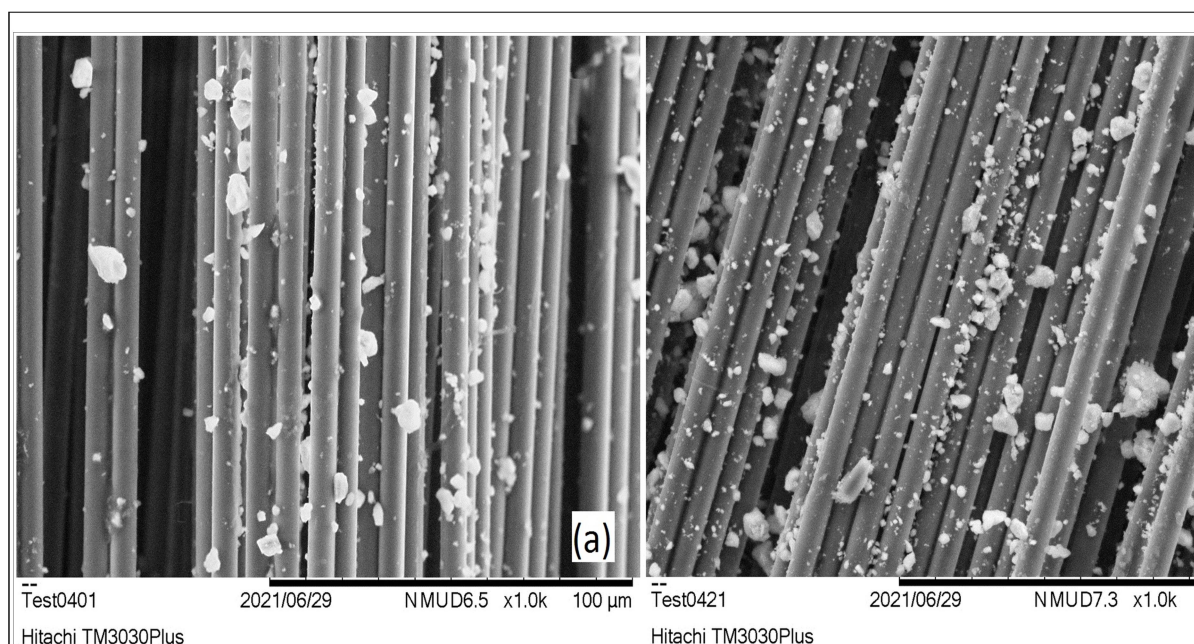
εμφανίζει υψηλότερο ποσοστό σιδήρου, γεγονός που υποδεικνύει την πιο αποτελεσματική διαδικασία ηλεκτροφορητικής απόθεσης. Επιπλέον, η επικάλυψη με νανοσωματίδια εμφανίζει λιγότερα συσσωματώματα και είναι πιο ομοιόμορφη σε σύγκριση με αυτή της ανοδικής οξειδωσης. Συνεπώς, επιλέχθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας για την προκατεργασία των ινών, ώστε να προετοιμάσει την επιφάνεια αυτών για την ηλεκτροαπόθεση με τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου.

4.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της ηλεκτροαπόθεσης μέσω SEM/EDX και XRD και βελτιστοποίηση παραμέτρων

4.3.1 Μελέτη επίδρασης κύκλων ηλεκτροαπόθεσης

Μία από τις υπό διερεύνηση παραμέτρους, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία της EPD και να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επικάλυψη των ινών άνθρακα με τα νανοσωματίδια, είναι ο χρόνος πραγματοποίησης της ηλεκτροαπόθεσης. Στα πρώτα λεπτά της ηλεκτροαπόθεσης γίνεται επικάλυψη των σωματιδίων στις ίνες, ενώ στη συνέχεια πάνω στο στρώμα των νανοσωματιδίων επικάθονται και σχηματίζονται συσσωματώματα σωματιδίων, των οποίων η σύνδεση με την επιφάνεια της ίνας είναι χαλαρή και απομακρύνονται με τις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ακετόνη. Συνεπώς, δε θα είχε ιδιαίτερη σημασία να παρατεθεί ο χρόνος απόθεσης του κάθε βήματος πέρα από τα 15min. Έτσι, μελετήθηκε η επίδραση ενός επιπλέον κύκλου ηλεκτροαπόθεσης προκειμένου να διερευνηθεί κατά πόσο αυτό συμβάλλει στο να δημιουργηθεί ένα επαρκές, ομοιόμορφο και συνεκτικό στρώμα NPs στην επιφάνεια των ινών.

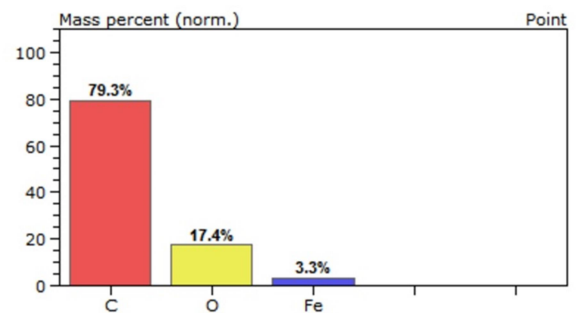
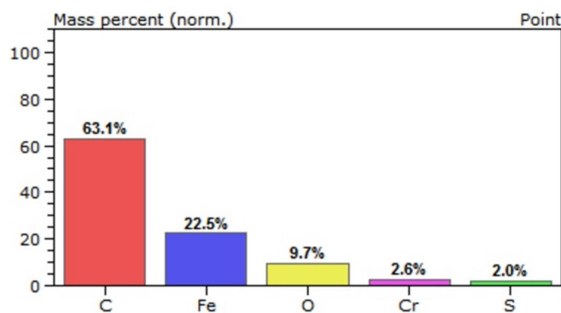
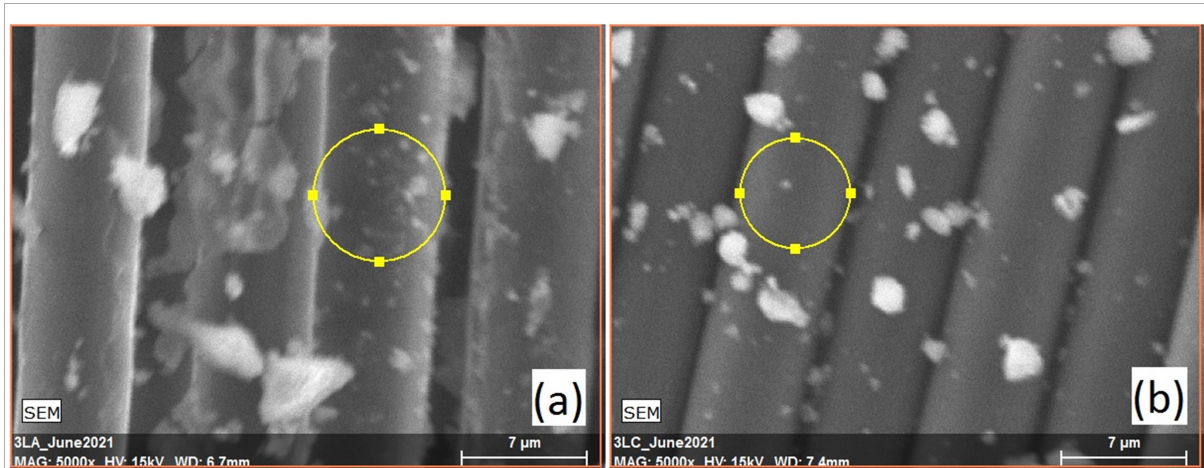
Με βάση τα παραπάνω, δημιουργήθηκαν δύο δείγματα ινών τριών στρώσεων, τα



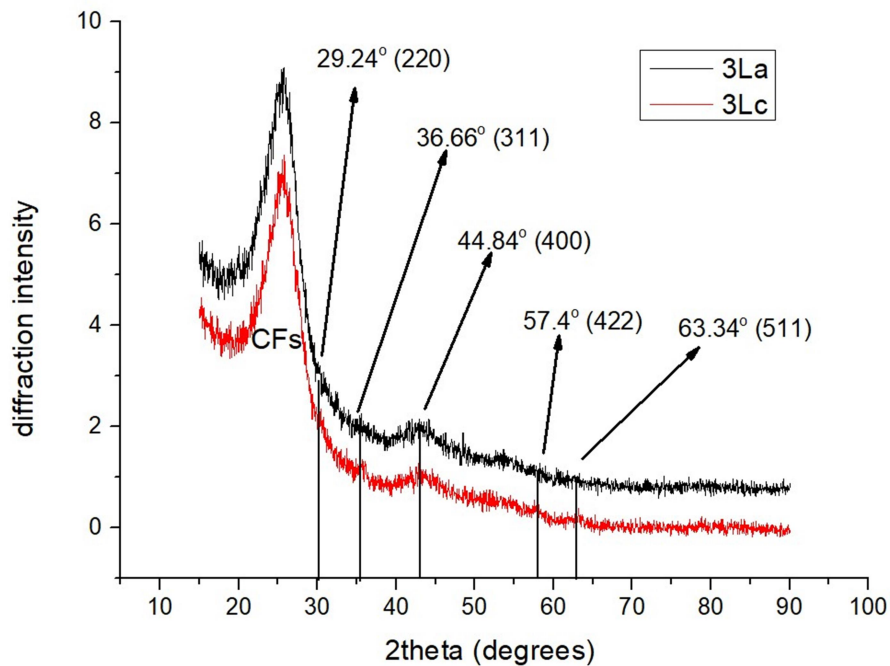
Εικόνα 4.3.1.1: Εικόνα SEM (a) δείγμα με τρία βήματα ηλεκτροαπόθεσης, ενώ στην (b) δείγμα με τέσσερα βήματα.

οποία υποβλήθηκαν στην ίδια διαδικασία επιφανειακής προεργασίας. Η ηλεκτροαπόθεσή έγινε υπό τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή με τάση τα 25 V, χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 1 (Πίνακας 3.3.1, 1g/L νανοσωματίδια – 0.4 g/L ιώδιο), με χρόνο διαρροής ρεύματος τα 15 min. Η διαφορά μεταξύ τους είναι ότι στο πρώτο δείγμα η EPD έγινε σε τρεις κύκλους, ενώ στο δεύτερο δείγμα έγινε σε τέσσερις . Στην εικόνα 4.3.1.1 φαίνονται τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας SEM στα δύο δείγματα. Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται ότι τα σωματίδια έχουν επικαλύψει σε πολύ μικρό βαθμό την επιφάνεια. Μάλιστα εμφανίζονται συσσωματώματα διαμέτρου έως και 10 μm περίπου. Το δείγμα των τεσσάρων κύκλων εμφανίζει μία μικρή βελτίωση της επικάλυψης, η οποία όμως δεν είναι τόσο έντονη ώστε να επιτραπεί η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, μιας και μπορεί να οφείλεται σε μια αυξημένη τοπικά εναπόθεση, καθώς αυτή δε γίνεται πάντοτε ομοιόμορφα. Ωστόσο, από τις μετρήσεις EDX φαίνεται ότι το δείγμα των τριών κύκλων εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό σιδήρου από αυτό των τεσσάρων (Εικόνα 4.3.1.2). Κάτι τέτοιο μπορεί να αποδοθεί στην περιοχή που μελετάται, όπως παρατηρείται στην Εικόνα 4.3.1.2(a).

Από τη μελέτη με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) που έγινε στα δύο δείγματα προκύπτουν πανομοιότυπα αποτελέσματα (Εικόνα 4.3.3). Οι κορυφές $2\theta = 15^\circ$ έως 25° οφείλονται στο υπόστρωμα των CF. Οι υπόλοιπες κορυφές μικρότερου μεγέθους οφείλονται στα νανοσωματίδια Fe_3O_4 τα οποία κρυσταλλώνονται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (FCC) με σταθερά πλέγματος $a = 8.391 \text{ \AA}$. Έτσι εμφανίζονται οι αμυδρές κορυφές για $2\theta = 29.24, 36.66, 44.84, 57.4$ και 63.34° οι



Εικόνα 4.3.1.2: (a) EDX στο δείγμα 3-steps και (b) EDX στο δείγμα 4-steps. Τα ποσοστά σε θείο και χρώμιο που εμφανίζονται στο δείγμα των τριών βημάτων οφείλονται στην επιφανειακή κατεργασία της ίνας, το πρώτο εξαιτίας της παρουσίας θειικού οξέος στο λουτρό και το δεύτερο λόγω της μεταφοράς ιόντων χρωμίου από το counter electrode ανοξειδωτού οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (220), (311), (400), (422) και (511). Επιπλέον θα έπρεπε να προκύπτουν κορυφές για $2\theta = 37.54$ και 53.92° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (222) και (422), αντίστοιχα, κάτι το οποίο δε διακρίνεται στα δείγματα. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στον χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, είτε στη μικρή περιεκτικότητά τους στο δείγμα.^[25]



Εικόνα 4.3.1.3: Διαγράμματα XRD για τα δείγματα 3La (3-steps, μαύρο) και 3Lc (4-steps, κόκκινο). Τα κρυσταλλικά επίπεδα (220), (311), (422) και (511) εμφανίζονται αμυδρά και κυρίως στο δείγμα των τεσσαρων βημάτων.

Στην πραγματικότητα ήταν αναμενόμενο το δείγμα με τους τέσσερις κύκλους επικάλυψης να μην εμφανίζει βέλτιστα αποτελέσματα, εάν παρατηρηθεί το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα κατά την ηλεκτροαπόθεση. Σε όλα τα δείγματα το ρεύμα στο πρώτο βήμα της EPD είναι αρχικά υψηλότερο και στη συνέχεια φθίνει (Πίνακας 4.3.1.1). Μετά την ολοκλήρωσή του και την έκπλυση της ίνας στο δεύτερο βήμα διαρρέεται αρχικά από ρεύμα χαμηλότερο του αρχικού της πρώτης, αλλά υψηλότερο του τελικού της. Στο τρίτο βήμα αντίστοιχα κ.ο.κ. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου τα NPs του λουτρού που αποτελούν το φορέα-αγωγό του ρεύματος στο λουτρό καθιζάνουν, οπότε με την ανάδευση μεταξύ των βημάτων, βρίσκονται και πάλι σε αιώρηση, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η αγωγιμότητά του. Ακόμη, στη μείωση των τιμών του ρεύματος, μπορεί να συντελούν τόσο η κατανάλωση των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της EPD, όσο και η επικάλυψη της ενεργούς αγωγίμης επιφάνειας των CFs από τα σωματίδια.

Πίνακας 4.3.1.1: Τα ρεύματα διαρροής του λουτρού των δειγμάτων με τρεις και με τέσσερις κύκλους ηλεκτροαπόθεσης κατά την έναρξη κάθε κύκλου και κατά τη λήξη του.

	3 steps			4 steps			
	Step 1	Step 2	Step 3	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4
Initial current (A)	0.07	0.04	0.02	0.08	0.05	0.03	0.02
Final current (A)	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02

Η ένδειξη της πηγής όταν μεταξύ των δύο πόλων της δεν παρεμβάλλεται κάποιο αγώγιμο υλικό (π.χ. όταν αυτοί είναι εκτεθειμένοι στον αέρα) είναι 0.02 A. Δηλαδή αυτή είναι η μικρότερη τιμή ρεύματος που μπορεί να μετρήσει η πηγή. Επομένως, όπως φαίνεται από τις τιμές του πίνακα 4.2.1.1, κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου της EPD, ο οποίος ξεκινάει και τερματίζει με ρεύμα 0.02 A, ουσιαστικά δεν πραγματοποιείται εναπόθεση των νανοσωματιδίων από το λουτρό στις CFs. Άρα η πραγματοποίηση της EPD σε τέσσερις κύκλους ηλεκτροαπόθεσης είναι περιττή και δεν προσδίδει κάποια βελτίωση στα αποτελέσματα.

4.3.2 Μελέτη της επίδρασης του αριθμού στρώσεων των ινών

Μία δεύτερη παράμετρος η οποία πρέπει να διερευνηθεί κατά πόσο επηρεάζει τη διαδικασία είναι η προς ηλεκτροαπόθεση επιφάνεια των ινών που βρίσκεται στο λουτρό, διαρρέεται από ρεύμα και αποτελεί την περιοχή-στόχο για τα NPs του λουτρού. Δηλαδή, να διερευνηθεί αν και κατά πόσο στην παραγωγή των συνθέτων έχει σημασία όχι το ρεύμα που διαρρέει τις ίνες αλλά η πυκνότητα του ρεύματος. Για το λόγο αυτό δοκιμάστηκε να παρασκευαστεί δείγμα, το οποίο θα αποτελούταν όχι από τρία, αλλά από δύο layers ινών. Δηλαδή το δείγμα αυτό είχε μικρότερη προς επικάλυψη επιφάνεια να εκτίθεται στο λουτρό.

Το δείγμα διαρρεόταν από παραπλήσιες τιμές ρεύματος σύμφωνα με τον πίνακα 4.3.1.1, ωστόσο η επιφάνεια του δείγματος ήταν μικρότερη από αυτή του 3Lc, επομένως η πυκνότητα ρεύματος ήταν μεγαλύτερη. Τα παραπάνω συμπεραίνονται θεωρώντας ότι η επιφάνεια των δύο ή τριών layers ινών είναι όλη εκτεθειμένη στο λουτρό και δεν παρεμποδίζει η μία την απόθεση της άλλης. Επίσης είναι σημαντικό ότι τα δείγματα είχαν το ίδιο μήκος και χρησιμοποιούταν το ίδιο δοχείο για να περιέχει το λουτρό ούτως ώστε το ύψος της στάθμης του λουτρού να καλύπτει το ίδιο τμήμα του δείγματος των ινών.

Πίνακας 4.3.2.1

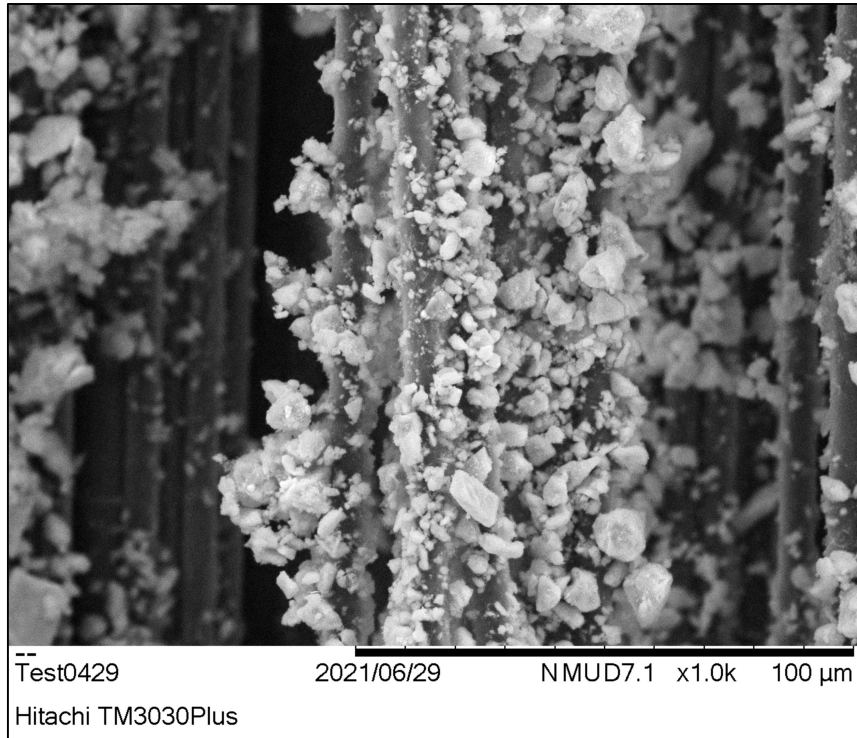
	2La		
	Step 1	Step 2	Step 3
Initial current (A)	0.08	0.05	0.03
Final current (A)	0.04	0.03	0.02

Τα αποτελέσματα SEM/EDX στο εν λόγω δείγμα παρουσιάζουν εμφανή βελτίωση στην επικάλυψη των ινών με τα νανοσωματίδια. Η απόθεση των νανοσωματιδίων είναι σχετικά ομοιόμορφη σε όλο το μήκος των ινών, ανεξαρτήτως του στρώματος στο οποίο ανήκουν, χωρίς να υπάρχει έντονη συσσωμάτωση. Επιπλέον, φαίνεται οι ίνες να είναι πλήρως επικαλυμμένες από νανοσωματίδια (Εικόνα 4.3.2.1). Ως εκ τούτου, από την ανάλυση EDX προκύπτουν χαμηλά ποσοστά άνθρακα και υψηλά ποσοστά σιδήρου και οξυγόνου (Εικόνα 4.3.2.2).

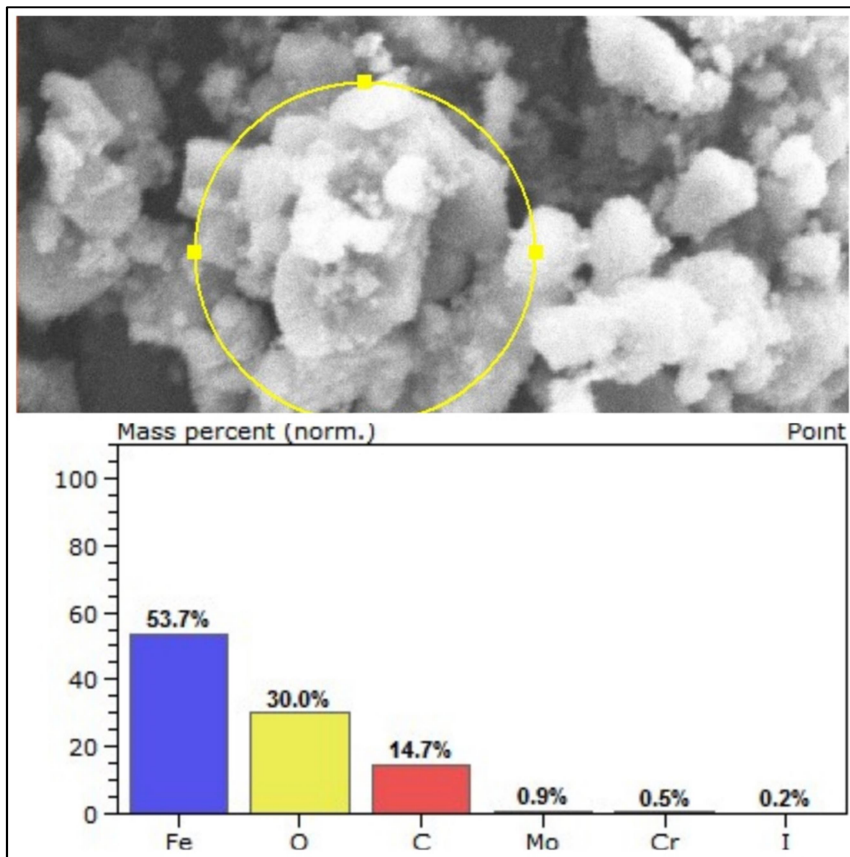
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD στο δείγμα εμφανίζουν ανάλογη εικόνα με τα

προηγούμενα δείγματα με τη διαφορά ότι οι κορυφές των κρυσταλλικών επιπέδων (400), (311) και (511) εμφανίζονται ελαφρώς πιο οξείες και με υψηλότερη ένταση, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στην ανίχνευση περισσότερων οξειδίων του σιδήρου (Εικόνα 4.2.2.3).

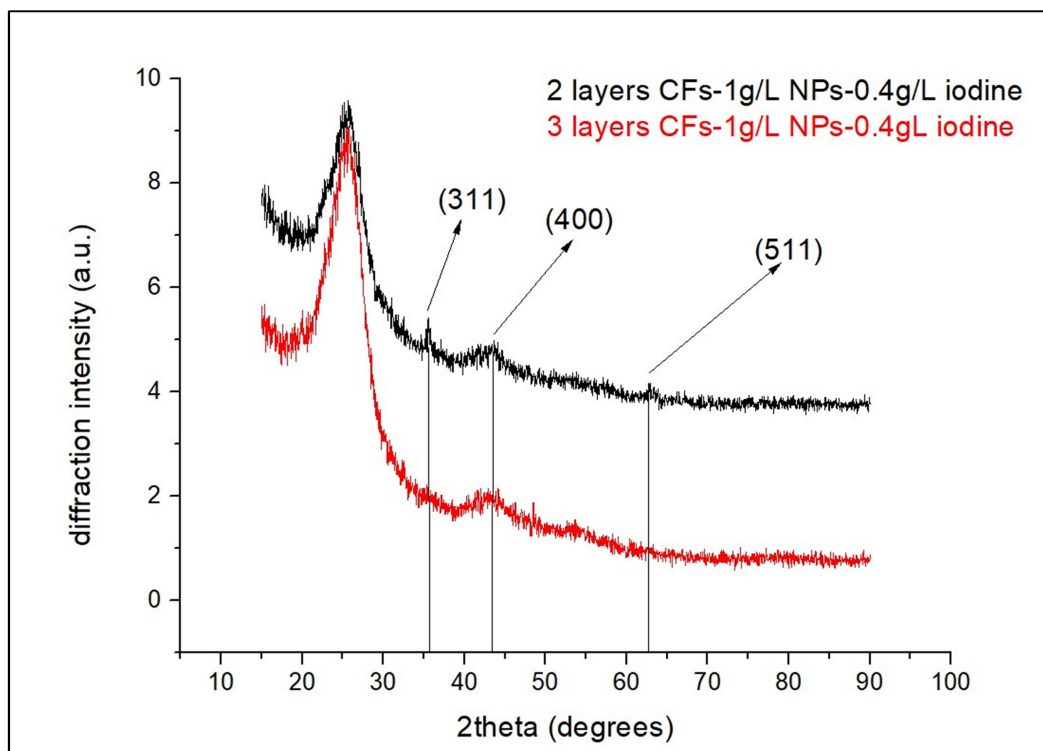
Συμπεραίνεται ότι η πυκνότητα του ρεύματος εναπόθεσης των ινών επηρεάζει σημαντικά τον βαθμό της επικάλυψης και μάλιστα αυτή βελτιώνεται όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος.



Εικόνα 4.2.2.1: Η απεικόνιση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για το δείγμα δυο στρώσεων. Είναι φανερή η βελτίωση της επικάλυψης των ινών σε σχέση με τα δείγματα προηγούμενα δείγματα τριών στρώσεων. Ωστόσο εμφανίζονται έντονα συσσωματώματα στις εναποθέσεις.



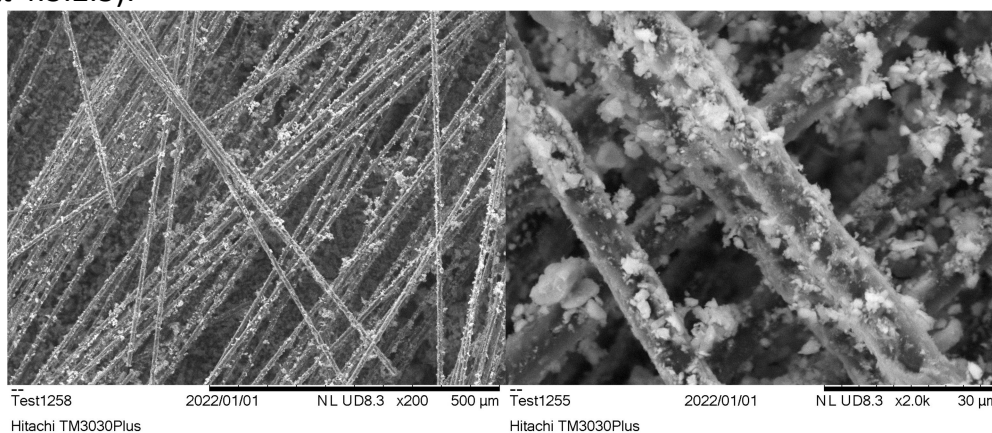
Εικόνα 4.3.2.2: Η ανάλυση EDX δίνει ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό σιδήρου σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα τριών στρώσεων, που έδιναν ποσοστό 22.5% και 3.3%, αντίστοιχα.



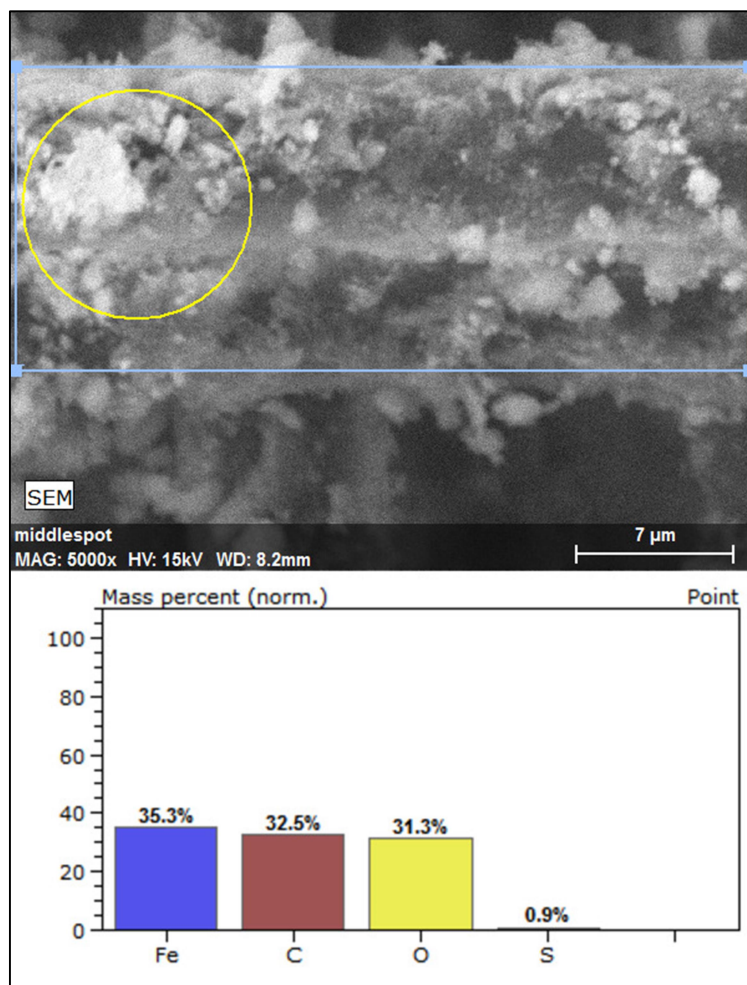
Εικόνα 4.3.2.3: Το ακτινογράφημα της ανάλυσης XRD για το δείγμα δύο στρώσεων το οποίο εμφανίζει ελαφρώς εντονότερες κορυφές σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα τριών στρώσεων.

Εφόσον διαπιστώθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροαπόθεσης βελτιώνεται με την μείωση της επιφάνειας των ινών που εκτίθεται στο λουτρό στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ηλεκτροαπόθεση σε δείγματα τα οποία αποτελούνταν από ένα στρώμα ινών. Επιπλέον, με το συγκεκριμένο τρόπο αποφεύγεται και το ενδεχόμενο οι «εσωτερικές» επιφάνειες των στρώσεων να μην επικαλύπτονται επαρκώς ή και καθόλου επειδή δεν είναι εκτεθειμένες απευθείας στο λουτρό.

Ως εκ τούτου παρασκευάστηκαν 10 δείγματα ινών με τις ίδιες συνθήκες προκατεργασίας και ηλεκτροαπόθεσης με τα προηγούμενα δείγματα ώστε να ελεγχθεί εάν είναι επαρκής η επικάλυψη με νανοσωματίδια και αν επιτυγχάνεται η αρχική υπόθεση της εργασίας στη γεννήτρια μαγνητικού πεδίου. Πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις SEM/EDX (Εικόνες 4.3.2.4 και 4.3.2.5).



Εικόνα 4.3.2.4: Οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σε ένα από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν. Φαίνεται μια σχετικά ομοιόμορφη επικάλυψη των ινών με τα νανοσωματίδια και εμφανίζονται ορισμένα συσσωματώματα.

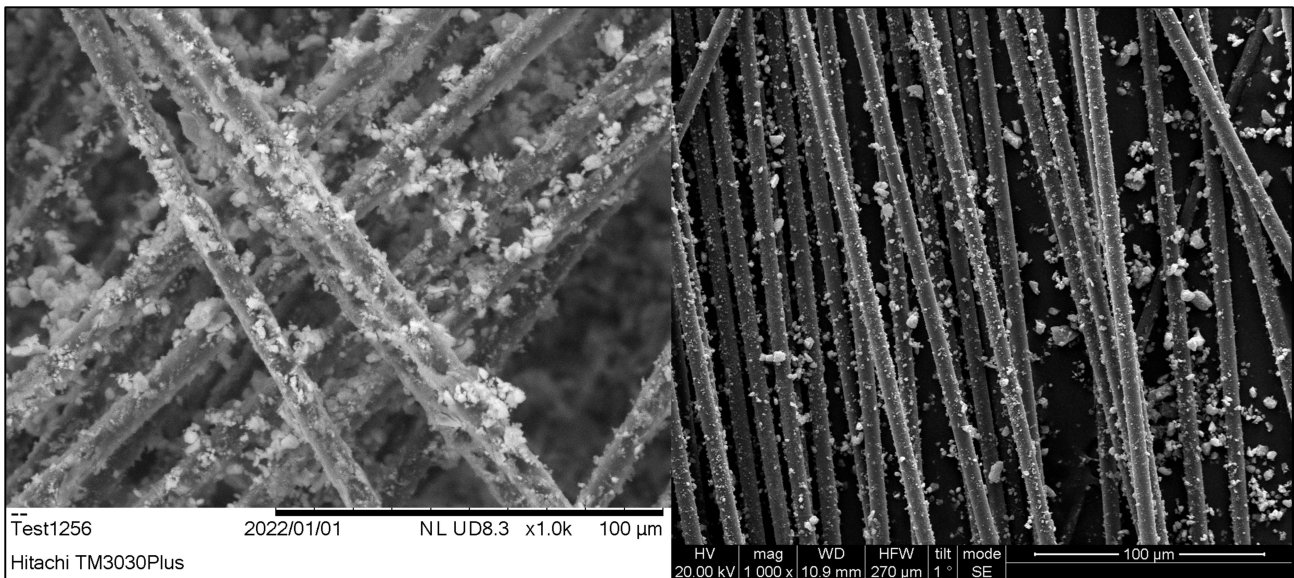


Εικόνα 4.3.2.5: Η ανάλυση EDX για ένα από τα δέκα μονής στρώσης δείγματα που παρασκευάστηκαν. Εμφανίζει σχετικά υψηλό ποσοστό σιδήρου και οξυγόνου γεγονός που επιβεβαιώνει την ικανοποιητική επικάλυψη των ινών.

4.3.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με δείγματα παρασκευασμένα σε λουτρό διπλάσιας συγκέντρωσης ιωδίου

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να βελτιωθεί ακόμη περισσότερο ο βαθμός επικάλυψης των ινών, αλλά και να απαλλαχθούν τα δείγματα από τα συσσωματώματα, για τα οποία έχει αναφερθεί ότι είναι ανεπιθύμητα εξαιτίας της χαλαρής συγκράτησής τους από την επιφάνεια των ινών.

Δοκιμάστηκε εάν η μεταβολή των συγκεντρώσεων του λουτρού επιδρά στον βαθμό εναπόθεσης των νανοσωματιδίων στις ίνες. Συγκεκριμένα, για να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του ιωδίου στο διάλυμα παρασκευάστηκαν δέκα δείγματα για τα οποία η διαδικασία της ηλεκτροφορητικής απόθεσης έγινε με τη χρήση λουτρού με διπλάσια συγκέντρωση ιωδίου (δηλαδή 0.8 g/L – Λουτρό 2, Πίνακας 3.3.1). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.3.3.1 δεν παρατηρείται κάποια βελτίωση στην απόθεση των νανοσωματιδίων. Αντιθέτως, τα νανοσωματίδια καλύπτουν μικρότερο ποσοστό της επιφάνειας των ινών.



Εικόνα 4.3.3.1: Στην αριστερή φωτογραφία φαίνεται δείγμα ινών παρασκευασμένες σε λουτρό με συγκεντρώσεις 1 g/L νανοσωματίδια και 0.4 g/L ιώδιο ενώ δεξιά φαίνεται δείγμα παρασκευασμένο με διπλάσια συγκέντρωση ιωδίου.

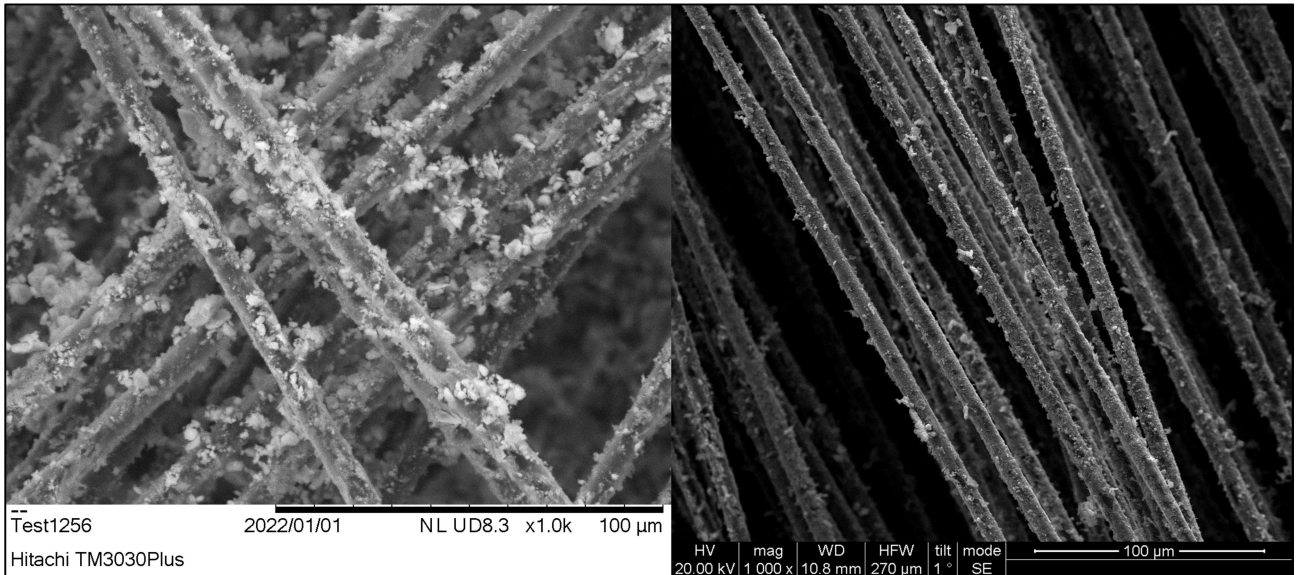
4.3.4 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με δείγματα παρασκευασμένα με χρήση υπερήχων στο λουτρό μεταξύ των κύκλων ηλεκτροαπόθεσης

Ακόμη διερευνήθηκε η χρήση υπερήχων σαν μέθοδος ανάδευσης των νανοσωματιδίων στο λουτρό πριν από κάθε βήμα ηλεκτροαπόθεσης. Όπως έχει αναφερθεί στην Παράγραφο 3.3 οι υπέρηχοι επηρεάζουν την κατανομή των σωματιδίων στο λουτρό. Επειδή είχε παρατηρηθεί η καθίζηση των νανοσωματιδίων στον πυθμένα του ποτηριού ζέσεως όπου γινόταν η ηλεκτροαπόθεση, κρίθηκε ότι η μηχανική ανάδευση με ράβδο δεν επαρκούσε για να επιτευχθεί η απαραίτητη διασπορά σε όλο τον όγκο του λουτρού. Η χρήση των υπερήχων, αν και συνέβαλε στην γρηγορότερη απώλεια των ιδιοτήτων του λουτρού, απέτρεπε τα νανοσωματίδια από το να καθιζάνουν στον πυθμένα. Ακόμη συμβάλλουν στην αποφυγή δημιουργίας συσσωματώσεων. Συνεπώς, η συγκεκριμένη μέθοδος ανάδευσης του λουτρού θα μπορούσε να δώσει απάντηση τόσο στο ζητούμενο της βελτίωσης του ποσοστού επικάλυψης, όσο και στη επίτευξη πιο λείων και ομοιόμορφων αποθέσεων.

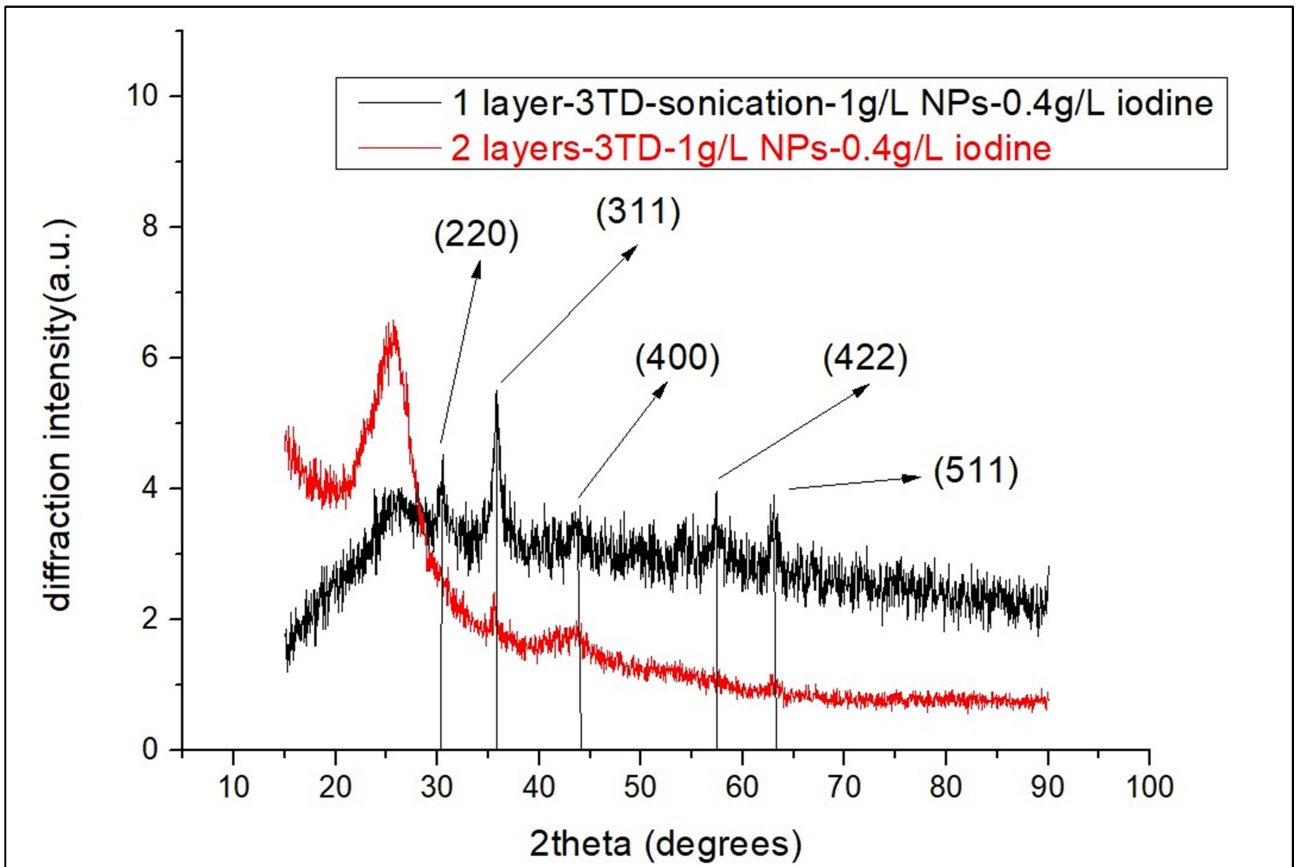
Στην Εικόνα 4.3.4.1 φαίνεται η σύγκριση δείγματος ινών παρασκευασμένων με χρήση υπερήχων στο λουτρό σε σχέση με ίνες που παρασκευάστηκαν χωρίς υπερήχους. Παρατηρείται ότι πράγματι η χρήση των υπερήχων συμβάλλει στην ελάττωση των συσσωματωμάτων στην εναπόθεση των νανοσωματιδίων στις ίνες. Επιπλέον, επιφάνεια των ινών καλύπτεται ομοιόμορφα από κόκκους νανοσωματιδίων μικρής διαμέτρου.

Η ανάλυση XRD που πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο δείγμα ινών εμφανίζει τις κορυφές των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.3.4.2. Το αποτέλεσμα παρατίθεται σε σχέση με το δείγμα δύο στρώσεων που αναφέρεται στην Παράγραφο 4.3.2. Από τη σύγκριση είναι φανερό πως οι κορυφές για το κρυσταλλικά επίπεδα (220),

(311), (400), (422) και (511) εμφανίζονται εντονότερα στο δείγμα που παρασκευάστηκε με την επιβολή υπερήχων, γεγονός που συνομολογεί σε βελτίωση της ηλεκτροαπόθεσης στις ίνες. Επιπλέον φαίνεται λιγότερο έντονα η κορυφή στις 25° , η οποία είναι η κορυφή που εμφανίζεται κατά την ανάλυση ινών άνθρακα, αφού η καλύτερη επικάλυψη παρεμποδίζει τις ακτίνες X από το να προσπέσουν στις ίνες.



Εικόνα 4.3.4.1: Στην αριστερά εικόνα φαίνεται δείγμα ινών παρασκευασμένων σε λουτρό με συγκεντρώσεις 1 g/L νανοσωματίδια και 0.4 g/L ιώδιο. Η δεξιά εικόνα πάρθηκε από δείγμα ινών παρασκευασμένων στο ίδιο λουτρό, αλλά στο οποίο έγινε χρήση υπερήχων.

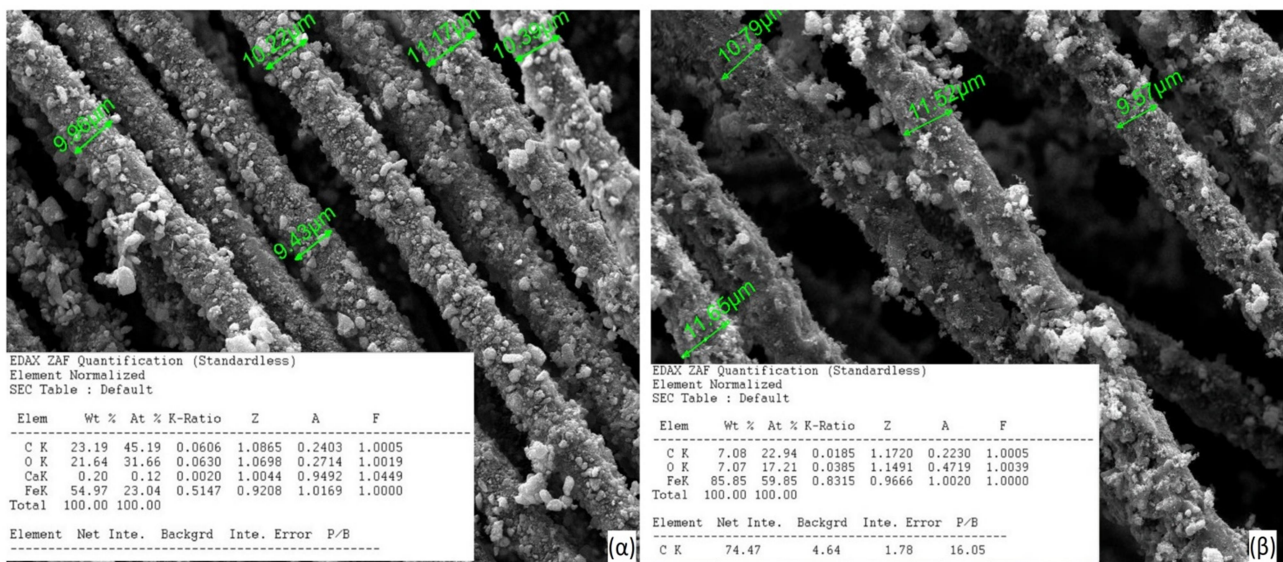


Εικόνα 4.3.4.2: Το συγκριτικό διάγραμμα XRD για το παρασκευασμένο δείγμα με υπερήχους στο λουτρό σε σχέση με το δείγμα δύο στρώσεων που αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.3.2.

4.3.5 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο λουτρό

Η ικανοποιητική βελτίωση της διαδικασίας με τη χρήση των υπερήχων στο λουτρό της ηλεκτροαπόθεσης υποδεικνύει την αναγκαιότητα υιοθέτησής της και στη συνέχεια. Τα επόμενα δείγματα παρασκευάστηκαν με ηλεκτροαπόθεση με χρήση υπερήχων στο λουτρό και τις εξής διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις του λουτρού: Στο πρώτο δείγμα χρησιμοποιήθηκε το λουτρό 3 (2g/L nanoparticles Fe_3O_4 και 0.8 g/L I_2) και στο δεύτερο δείγμα χρησιμοποιήθηκε το λουτρό 2 (2g/L nanoparticles Fe_3O_4 και 0.4 g/L I_2) του Πίνακα 3.3.1.

Οι αναλύσεις SEM/EDX που πραγματοποιήθηκαν για τα δύο δείγματα παρουσιάζονται στην εικόνα 4.3.5.1.



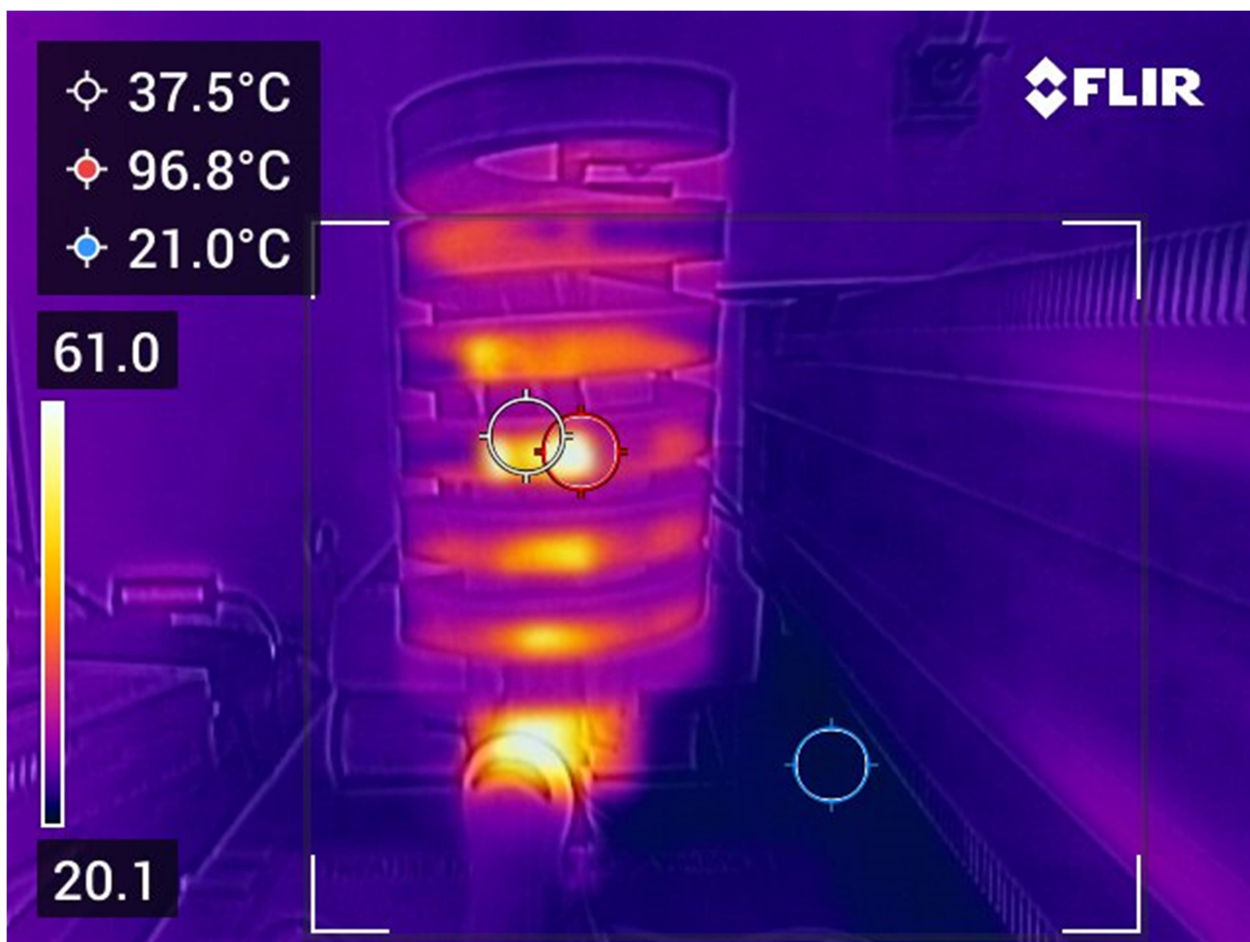
Εικόνα 4.3.5.1: (α) οι αναλύσεις SEM/EDX για το δείγμα με διπλάσιες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων και ιωδίου και (β) οι αναλύσεις για το δείγμα με διπλάσια συγκέντρωση νανοσωματιδίων. Αν και το δεύτερο δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά σιδήρου (85.9 wt%) σε σχέση με το πρώτο (55.0 wt%), η κατανομή των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των ινών είναι λιγότερο ομοιόμορφη και με περισσότερα συσσωματώματα.

Από τα δύο δείγματα τα βέλτιστα αποτελέσματα εμφανίζονται στο δείγμα με διπλάσιες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων και ιωδίου στο λουτρό, επομένως επιλέχθηκε να παρασκευαστούν δέκα όμοια δείγματα με αυτό για να πραγματοποιηθούν στη συνέχεια οι δοκιμές στη γεννήτρια μαγνητικού πεδίου.

4.4 Σύγκριση των μετρήσεων της θερμοκάμερας από λήψεις των δειγμάτων στη γεννήτρια μαγνητικού πεδίου

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να επιτευχθεί η ανάκτηση των ινών άνθρακα από τη θερμοπλαστική μήτρα

πολυπροπυλενίου. Η ηλεκτροαπόθεση των μαγνητικών νανοσωματιδίων στις ίνες είναι το μέσο επίτευξης αυτής της ανάκτησης, καθώς τα σύνθετα δείγματα όταν τοποθετηθούν σε μία γεννήτρια μαγνητικού πεδίου, στο κέντρο ενός πηνίου που διαρρέεται από ρεύμα, τότε αυξάνεται τοπικά γύρω από τις ίνες η θερμοκρασία. Ζητούμενο είναι η αύξηση της θερμοκρασίας να είναι τέτοια ώστε να ξεπεράσει το σημείο τήξης του πολυπροπυλενίου δηλαδή τους 170 °C. Η θερμοκρασία καταγράφεται με τη χρήση θερμοκάμερας.



Εικόνα 4.4.1: Μια εικόνα που ελήφθη μέσω θερμοκάμερας όπου απεικονίζεται το πηνίο της γεννήτριας μαγνητικού πεδίου που διαρρέεται από ρεύμα, μέσα στο οποίο είναι τοποθετημένο ένα δείγμα συνθέτου. Στο υπόμνημα πάνω αριστερά φαίνεται η ελάχιστη, η μέγιστη και η μέση θερμοκρασία.

Το πρώτο δείγμα συνθέτου που παρασκευάστηκε και δοκιμάστηκε στην γεννήτρια περιείχε τα δείγματα ινών οι οποίες είχαν υποστεί ηλεκτροφορητική απόθεση σε τέσσερις κύκλους. Ωστόσο η απόθεση των νανοσωματιδίων όπως αποδεικνύεται στην Παράγραφο 4.3.1 δεν ήταν επιτυχημένη με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να μην ανέβει παραπάνω από τους 30 °C. Με τη βελτίωση της ηλεκτροαπόθεσης που περιγράφηκε παραπάνω όμως τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά.

Το δεύτερο δείγμα που τέθηκε σε δοκιμή ήταν αυτό το οποίο περιείχε δέκα δέσμες ινών οι οποίες είχαν παρασκευαστεί με το Λουτρό 1. Σε χρόνο περίπου ενάμισι λεπτού η θερμοκρασία που μετρήθηκε ήταν 154 °C, δηλαδή δεν ξεπέρασε το σημείο τήξης με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εφέλκηση των ινών από τη μήτρα.

Το τρίτο δείγμα που δοκιμάστηκε περιείχε δέκα δέσμες ινών παρασκευασμένες με το Λουτρό 2, δηλαδή με μεγαλύτερη συγκέντρωση ιωδίου σε αυτό. Η άνοδος της θερμοκρασίας στο σύνθετο όταν εφαρμόστηκε το μαγνητικό πεδίο δεν ανήλθε παραπάνω από τους 110 °C, αν και η χρονική διάρκεια που του εφαρμόστηκε αυτό ήταν αρκετά μεγάλη, περί τα πέντε λεπτά.

Στη συνέχεια στη γεννήτρια μαγνητικού πεδίου τοποθετήθηκε δείγμα συνθέτου το οποίο περιείχε δέκα στρώσεις με ίνες παρασκευασμένες στο Λουτρό 1 αλλά με τη χρήση υπερήχων για τη διασπορά νανοσωματιδίων στο λουτρό. Η θερμοκρασία ξεπέρασε τους 160 °C μετά τα δύο λεπτά στο πεδίο, θερμοκρασία η οποία ήταν το όριο μέτρησης της θερμοκάμερας οπότε δεν ήταν δυνατό να ληφθεί ακριβής μέτρηση. Ωστόσο, το πολυμερές ρευστοποιήθηκε τοπικά γύρω από τις ίνες σε βαθμό που αυτές μπορούσαν να αναχθούν. Βέβαια, σε ορισμένα σημεία και κυρίως στη μέση του δείγματος όπου η δέσμες των ινών δεν ήταν συμπαγώς τοποθετημένες και το υλικό της μήτρας βρισκόταν σε περίσσεια φαίνεται πως το πολυμερές δεν έλιωσε επαρκώς οπότε αυτές δεν ήταν δυνατό να απομακρυνθούν από τη μήτρα πολυπροπυλενίου.



Εικόνα 4.4.2: Η απόπειρα εξαγωγής των ινών από το δείγμα. Αν και στις άκρες του δείγματος οι ίνες μπορούσαν να απομακρυνθούν δε συνέβη το ίδιο και στο κέντρο του.

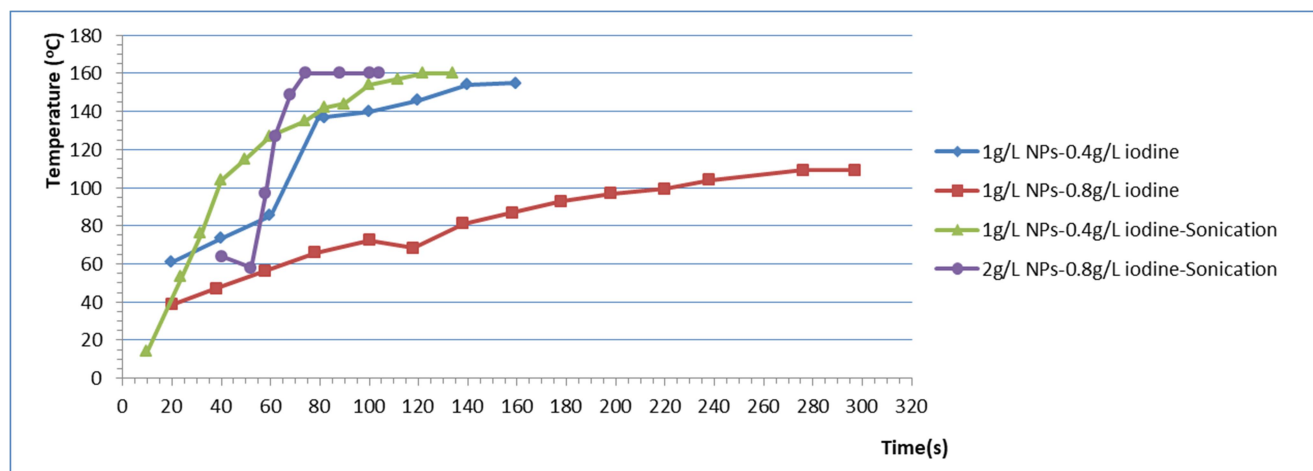
Τέλος παρασκευάστηκε το σύνθετο δείγμα το οποίο και περιείχε δέκα δέσμες ινών οι οποίες είχαν υποβληθεί σε ηλεκτροαπόθεση στο Λουτρό 3 με χρήση υπερήχων. Το δείγμα σε διάστημα ενός λεπτού ξεπέρασε τους 160 °C. Το αποτέλεσμα αυτό αναμενόταν αν ληφθεί υπόψη η ικανοποιητική ηλεκτροαπόθεση που πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο δείγμα όπως αναλύεται στην Παράγραφο 4.3.5. Η θερμοκρασία ήταν αρκετά υψηλότερη σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα καθώς σημαντικός όγκος του πολυμερούς ρευστοποιήθηκε κατά μήκος των ινών με αποτέλεσμα να γίνει δυνατή η απομάκρυνση των ινών από αυτό και συνεπώς να επιτευχθεί ο στόχος της εργασίας.



Εικόνα 4.4.3: Η επίτευξη της εξαγωγής των ινών από το δείγμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια διαφορά χρόνου από τη στιγμή που βγάζεις το δείγμα από τη γεννήτρια μέχρι τη στιγμή που επιχειρείται η εξαγωγή των ινών, συνεπώς το πολυμερές να στερεοποιείται ελαφρώς και να μην διευκολύνεται η διαδικασία.

Παρακάτω (Διάγραμμα 4.4.1), παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες που καταγράφηκαν για τα τέσσερα δείγματα σε σχέση με το χρόνο επιβολής του μαγνητικού πεδίου. Είναι σημαντικό να παρατηρηθεί τόσο η τελική θερμοκρασία που καταμετρήθηκε (λαμβάνοντας υπόψη ότι η ανώτερη δυνατή θερμοκρασία που μπορούσε να καταμετρηθεί είναι οι 160 °C) όσο και η κλίση της καμπύλης, υποδεικνύουν το πόσο γρήγορα θα επιτευχθεί η τελική θερμοκρασία.

Διάγραμμα 4.4.1 Ικανότητα θέρμανσης



5. Συμπεράσματα

- Η διαδικασία της ηλεκτροφορητικής απόθεσης των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου στις ίνες άνθρακα επιτεύχθηκε, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, υπό όλες τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.
- Η μέθοδος προκατεργασίας των ινών άνθρακα που δημιουργεί περισσότερες δραστικές ομάδες στην επιφάνεια των CFs και συνεπώς οδηγεί σε υψηλότερα ποσοστά ηλεκτροαπόθεσης νανοσωματιδίων είναι η κυκλική βολταμετρία. Το μέγιστο και το ελάχιστο δυναμικό στο οποίο αυτή πραγματοποιήθηκε ήταν τα 3 και τα -3V, αντίστοιχα, ο ρυθμός μεταβολής της τάσης τα 0.1V/s. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για δέκα κύκλους. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl και counter electrode από ανοξείδωτο χάλυβα. Το λουτρό στο οποίο έγινε η κατεργασία ήταν αραιό διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 5% κατ'όγκο.
- Φαίνεται ότι η απόθεση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των ινών έχει ένα όριο και παρεμποδίζεται τόσο από το στρώμα που δημιουργείται όσο και από την «υποβάθμιση» του λουτρού. Η πραγματοποίηση της διαδικασίας σε βήματα βοηθά στην επίτευξη περισσότερο ομοιόμορφης επικάλυψης νανοσωματιδίων. Τρεις κύκλοι ηλεκτροαπόθεσης των 15 λεπτών έκαστος είναι επαρκείς.
- Η επαρκής πυκνότητα ρεύματος στο λουτρό είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχημένη ηλεκτροαπόθεση. Επομένως για δεδομένες διαστάσεις του κελιού και της παρεχόμενης τάσης της πηγής είναι απαραίτητη η ηλεκτροαπόθεση σε δείγματα ινών με μικρή επιφάνεια.
- Η χρήση υπερήχων σαν μεθόδου ανάδευσης του λουτρού και παρεμπόδισης σχηματισμού συσσωματωμάτων οδηγεί σε βελτίωση της ηλεκτροαπόθεσης των ινών.
- Οι συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων και του ιωδίου στο λουτρό ακετόνης διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη αποτελεσματικότητα της ηλεκτροαπόθεσης. Η αυξημένη ποσότητα ιωδίου αποδείχθηκε ότι δεν εμφάνιζε βελτίωση των αποτελεσμάτων, σε αντίθεση με την αύξηση των συγκεντρώσεων και των δύο συστατικών του λουτρού. Συγκεκριμένα το λουτρό με συγκεντρώσεις 2g/L NPs και 0.8g/L I₂ απέφερε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με αυτό με συγκεντρώσεις 1g/L NPs και 0.4g/L I₂, ενώ αυτό με 1g/L NPs και 0.8g/L I₂ δεν παρουσίασε κάποια βελτίωση των αποτελεσμάτων.
- Η διαδικασία της ηλεκτροφορητικής απόθεσης προκαλεί αλλαγές στις φάσεις του οξειδίου του σιδήρου, γεγονός που ενδεχομένως επηρεάζει τη μαγνητική συμπεριφορά αυτών (οξείδωση του μαγνητίτη σε μαγκεμίτη).
- Η διάρκεια ζωής του ηλεκτρολύτη είναι περιορισμένη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως και για τρεις διαδικασίες ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης.
- Τέλος, το σπουδαιότερο συμπέρασμα της παρούσας εργασίας είναι η απόδειξη ότι είναι εφικτή η ανάκτηση ινών άνθρακα από θερμοπλαστικές μήτρες, αξιοποιώντας

τις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 της επιφανειακής επικάλυψής τους. Συνεπώς, υπάρχουν οι δυνατότητες για ένα νέο πεδίο έρευνας στην ανακύκλωση των ανθρακονημάτων, προκειμένου να προκύπτουν rCFs με αυξημένες μηχανικές ιδιότητες και χαμηλότερο ενεργειακό και περιβαλλοντικό κόστος.

6. Μελλοντική έρευνα

Αρχικά, είναι δυνατόν και πρέπει να γίνει μια ολοκληρωμένη και δομημένη διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση. Για παράδειγμα, να διερευνηθούν περισσότερες τιμές συγκεντρώσεων ώστε να μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τις βέλτιστες τιμές τους, να δοκιμαστούν και διαφορετικές τιμές τάσεων αλλά και χρόνων ηλεκτροαπόθεσης για κάθε βήμα, να διερευνηθεί το πώς επηρεάζει την σταθερότητα του λουτρού η ρύθμιση του pH σε ένα εύρος τιμών.

Επιπλέον, αντίστοιχη διερεύνηση θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και στο κομμάτι της εργασίας που αφορούσε το μαγνητικό πεδίο στο οποίο υποβάλλονται τα δείγματα των συνθέτων. Ενδεχομένως, για διαφορετικές τιμές ισχύος και συχνότητας του πεδίου να είναι δυνατό να προκύψουν βέλτιστα αποτελέσματα στην άνοδο της θερμοκρασίας των ινών για τα δεδομένα νανοσωματίδια.

Ακόμη, προς διερεύνηση είναι η επιλογή των κατάλληλων νανοσωματιδίων για την εν λόγω εφαρμογή. Θα είχε αξία να εξεταζόταν αν οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν θα ήταν οι ίδιες αν αυτά δεν είχαν υποστεί φυσικοχημικές αλλαγές κατά την επαφή τους με την ατμόσφαιρα. Επιπλέον, η επιλογή νανοσωματιδίων με πιο περιορισμένο εύρος διατομών, λιγότερο ακανόνιστο σχήμα ή ακόμη και η προσπάθεια επί τόπου σύνθεσης τέτοιων σωματιδίων πιθανων να βελτίωνε τα αποτελέσματα. Δεν πρέπει να παραληφθεί ότι πραγματοποιούνται έρευνες και με διαφορετικό τύπο σωματιδίων, όπως για παράδειγμα σύνθετων νανοσωματιδίων $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ [27], νανοσωματιδίων CoFe_2O_4 [28] και άλλων.

Επιπροσθέτως, είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθούν μελέτες που θα προσδιορίζουν το αν και κατά πόσο μπορούν να αναπτυχθούν ισχυροί δεσμοί στη διεπιφάνεια ίνας-μήτρας, όταν οι πρώτες έχουν υποστεί EPD με νανοσωματίδια, δοκιμές των μηχανικών αντοχών και του βαθμού της υποβάθμισης των ιδιοτήτων των rCFs που προκύπτουν μετά την εξαγωγή των ινών από τη θερμοπλαστική μήτρα, σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους ανακύκλωσης CFs.

Τέλος, θα μπορούσε να διερευνηθεί η δυνατότητα πραγματοποίησης της εν λόγω ηλεκτροαπόθεσης των νανοσωματιδίων στις ίνες άνθρακα σε συνεχή διεργασία και για μεγαλύτερα τεμάχια ινών, μερικών ίσως μέτρων, καθώς και μία ενεργειακή, περιβαλλοντική και οικονομική ίσως αποτίμηση της δυνατότητας ανάκτησης των ινών άνθρακα με τη μέθοδο της εφαρμογής μαγνητικού πεδίου που μελετάει η συγκεκριμένη εργασία, προκειμένου να προσδιοριστεί αν σε τελική ανάλυση μπορεί να αποτελέσει μια

προτιμώτερη μέθοδο ανακύκλωσης ανθρακονημάτων σε σχέση με τις γνωστές μεθόδους της πυρόλυσης, της διαλυτόλυσης και άλλων.

7. Βιβλιογραφία

[1] Δ. Σεμιτέκολος, *Κατασκευή και μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών νεολάκης με ίνες άνθρακα και νανοσωλήνες άνθρακα ως πρόδρομων υλικών για σύνθετα υλικά άνθρακα-άνθρακα*, Ερευνητική μονάδα προηγμένων, σύνθετων, νανο-υλικών και νανοτεχνολογίας, Τομέας III “Επιστήμης και τεχνικής των υλικών”, Σχολή χημικών μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Φεβρουάριος 2016.

[2] Dr. Erik Frank, Dipl.-Chem. Lisa M. Steudle, Dr. Denis Ingildeev, Dipl.-Chem. Johanna M. Spörl, Prof. Michael R Buchmeiser, *Carbon Fibers: Precursor* <https://doi.org/10.1021%2Fjp300581b>

[3] Xiaosong Huang, *Friction and properties of carbon fibers*, Materials, Vol 2, 2009, Pages 2369-2403.

<https://www.researchgate.net/publication/40755389> *Fabrication and Properties of Carbon Fibers*

[4] Yaodong Liu, Satish Kumar, *Recent Progress in fabrication, structure and properties of carbon fibers*, Polymer Reviews, Volume 52, Issue 3, 2012, Pages 234-258.

[5] Γ. Ζαβερδινός, *Υπολογιστική μελέτη αντοχής και δυσκαμψίας για βραχίονες (ψαλίδια) αγωνιστικού μονοθεσίου από ανθρακόνημα, με χρήση πεπερασμένων στοιχείων με το λογισμικό ANSYSTM*, Τομέας επιστήμης και τεχνικής των υλικών, Σχολή χημικών μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019.

[6] Z. Hashin, *Analysis of composite materials-A survey*, Journal of applied mechanics, September 1983, Vol. 50/505.

<http://vucoc.drbrriansullivan.com/wp-content/uploads/Hashin-Analysis-of-Composites-A-Survey-downloaded-original-1.pdf>

[7] Κοντιζά Άρτεμις, *Μελέτη διάδοσης ρωγμής και αυτοϊαση σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένων με ίνες άνθρακα και μικροεγκλείσματα*, Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών επιστήμη και τεχνολογία των υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2021.

[8] Elias P. Koumoulos, Aikaterini-Flora Trompeta, Raquel-Miriam Santos, Marta Martins, Claudio-Monterio dos Santos, Vanessa Iglesias, Robert Böhm, Guan Gong, Agustin Chiminelli, Ignaas Verpoest, Paul Kiekens, Costas A. Charitidis, *Research and development in carbon fibers and advanced high-performance composites supply chain in Europe: A roadmap for challenges and the industrial uptake*, Journal of composites science, Volume 3, Issue 3, 2019.

<https://doi.org/10.3390/jcs3030086>

[9] C. Morin, A. Loppinet-Serani, F. Cansell, C. Aymonier, *Near- and supercritical*

solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art, *The Journal of supercritical Fluids*, Volume 66 (2012), Pages 232-240.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.001> .

[10] U. Schwertmann, R. M. Taylor, *Iron Oxides*, Chapter 8, 1989.

<https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>

[11] Karim Osouli-Bostanabad, Hossein Aghajani, Ehssan Hosseinzade, Hossain Maleki-Ghaleh, Mohamadsadegh Shakeri, High Microwave Absorption of Nano-Fe₃O₄ Deposited Electrophoretically on Carbon Fiber, *Materials and Manufacturing Processes*, Volume 31, 2016, Pages 1351-1356.

<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090595>

[12] F. Movassagh-Alanagh, A. Bordbar Khiabani, H. Salimkhani, Improvement in magnetic and microwave absorption properties of nano-Fe₃O₄@CFs composites using a modified multi-step EPD process, *Applied Surface Science*, 420 (2017), Pages 726-739.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.207>.

[13] Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama, Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles, *Scientific Reports*, 7:9894 (2017), DOI:10.1038/s41598-017-09897-5.

[14] R. R. Shah, T. P. Davis, A. L. Glover, D. E. Nikles, C. S. Brazel, Impact on magnetic field parameters and iron oxide nanoparticle properties on heat generation for use in magnetic hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 387 (2015), Pages 96-106.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.085> .

[15] P. Georgiou, J. Walton, J. Simitzis, Surface modification of pyrolyzed carbon fibres by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption, *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 3, 2010, Pages 1207-1216, ISSN 0013-4686.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609012390>

[16] Matthias Bauer, Sergej Beratz, Klaus Ruhland, Siegfried Horn, Judith Moosburger-Will, *Anodic oxidation of carbon fibers in alkaline and acidic electrolyte: Quantification of surface functional groups by gas-phase derivatization*, *Applied Surface Science*, Volume 506, 2020, 144947, ISSN 0169-4332.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321933764X>

[17] Mahdi Gholampour, Farid Movassagh-Alanagh, Hamed Salimkhani, *Fabrication of nano-Fe₃O₄ 3D structure on carbon fibers as a microwave absorber and EMI shielding composite by modified EPD method*, *Solid State Sciences*, Volume 64, 2017, Pages 51-61.

[18] Karim Osouli-Bostanabad, Hossein Aghajani, Ehssan Hosseinzade, Hossain Maleki-Ghaleh, Mohamadsadegh Shakeri, *High Microwave Absorption of Nano-Fe₃O₄ Deposited Electrophoretically on Carbon Fiber*, Materials and Manufacturing Processes, Volume 31, 2016, Pages 1351-1356.

<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090595>

[19] Επιμέλεια Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Α. Παππά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Τομέας Χημικών Επιστημών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2009, Σελ. 189-208.

[20] Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2012, Σελ. 225-278.

[21] Bashiru Kayode Sodipo, Azlan Abdul Aziz, Effect of sonication on the colloidal stability of iron oxide nanoparticles, AIP Conference Proceedings, 1657, (2015).

<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4915167?journalCode=apc>

[22] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a promising plastic: a Review, American Journal of Polymer Science, 2016, 6(1), Pages 1-11.

https://www.researchgate.net/publication/290439450_Polypropylene_as_a_Promising_Plastic_A_Review

[23] Panta PC, Bergmann CP, Raman Spectroscopy of Iron Oxide of Nanoparticles (Fe₃O₄), Journal of Material Sciences and Engineering, Volume 5, Issue 1, (2015).

<https://www.hilarispublisher.com/open-access/raman-spectroscopy-of-iron-oxide-of-nanoparticles-fe3o4-2169-0022-1000216.pdf>

[24] N. H. Hai, N. D. Phu, N. H. Luong, N. Chau, Mechanism for sustainable magnetic nanoparticles under ambient conditions, Journal of the Korean physical society, Volume 52, No 5, 2008, Pages 1327-1331.

https://www.researchgate.net/publication/258318465_Mechanism_for_Sustainable_Magnetic_Nanoparticles_under_Ambient_Conditions

[25] Karim Osouli Bostanabad, Abbas Kianvash, Ali Akbar Entezami, Investigation on magnetic and microwave behaviour of magnetite nanoparticles coated carbon fibres composite, Journal of particle science and technology, (2015), Pages 85-90.

https://www.researchgate.net/figure/XRD-patterns-of-Fe3O4-nanoparticles-a-magnetite-coat-ed-carbon-fibers-prepared-at-80-o_fig1_271964928

[26] S. Pradhan, J. Hedberg, E. Blomberg, S. Wold, I. Odnevall Wallinder, *Effect of sonication on particle dispersion, administered dose and metal release of non-functionalized, non-inert metal nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research, Volume 18, Article No. 285 (2016).

<https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-016-3597-5#citeas>

[27] F. Movassagh-Alanagh, S. Jalilian, R. Shemshadi, A. Kavianpour, *Fabrication of microwave absorbing Fe_3O_4 /MWCNTs@CFs nanocomposite by means of an electrophoretic co-deposition process*, Synthetic metals, Volume 250, 2019, Pages 20-30.

[28] H. Salimkhani, A. B. Khiabani, A. Ranjpour, F. Movassagh-Alanagh, B. Abdolalipour, *Coating of Cobalt Ferrite nanoparticles on carbon fibers by electrophoretic deposition method for magnetic and microwave studies*, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, Voluem 5 Issue 6, 2016.

8. Βιβλιογραφία Εικόνων

[1]<https://www.dreamstime.com/royalty-free-stock-image-carbon-fiber-spoiler-image27641846>

[2]https://www.machining4.eu/Technology-Sheets/Machining_CFRP_GFRP_Composite_material

[3] <https://www.plasticstoday.com/medical/medtech-case-carbon-fiber-reinforced-plastics>

[4] Sonja Schimelpfennig, Bruna Glacer, *One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars*, Journal of Environmental Quality, Special Section, Environmental Benefits of biochar, 2011.

https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-turbostratic-and-graphitic-carbon-structures-Adapted-from_fig4_228102866

[5]<https://www.purdue.edu/epps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html#2>

[6] <https://slideplayer.gr/slide/2392755/>

[7] Panta PC, Bergmann CP, *Raman Spectroscopy of Iron Oxide of Nanoparticles (Fe_3O_4)*, Journal of Material Sciences and Engineering, Volume 5, Issue 1, (2015).

<https://www.hilarispublisher.com/open-access/raman-spectroscopy-of-iron-oxide-of-nanoparticles-fe3o4-2169-0022-1000216.pdf>

[8] N. H. Hai, N. D. Phu, N. H. Luong, N. Chau, Mechanism for sustainable magnetic nanoparticles under ambient conditions, Journal of the Korean physical society, Volume 52, No 5, 2008, Pages 1327-1331.

https://www.researchgate.net/publication/258318465_Mechanism_for_Sustainable_Magnetic_Nanoparticles_under_Ambient_Conditions