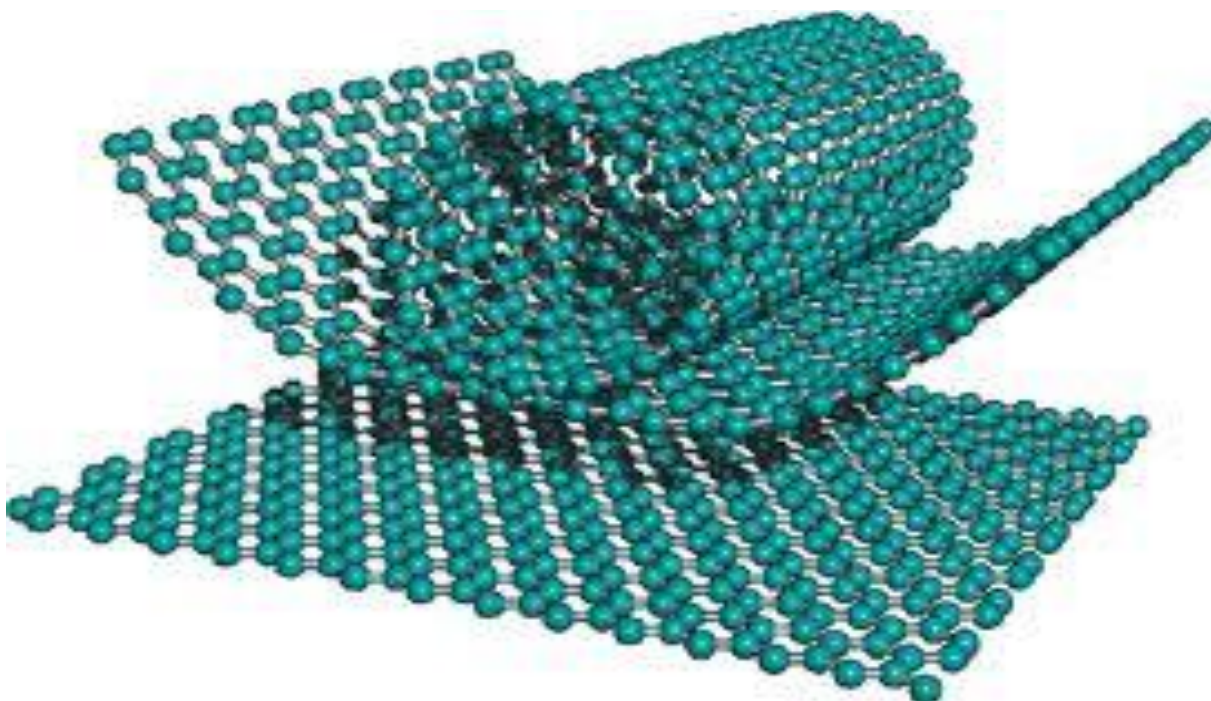




**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ»**

**Κατασκευή νανοσωλήνων TiO_2 και μελέτη των
παραμέτρων που επηρεάζουν την γεωμετρία τους**



**Αρβανιτά Ευγενία (Α.Μ. 158)
Επιβλέπων καθηγητής: Γεώργιος Παπανικολάου**

ΠΑΤΡΑ

2013



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ »**

**Κατασκευή νανοσωλήνων TiO_2 και μελέτη
των παραμέτρων που επηρεάζουν την
γεωμετρία τους**

**Αρβανιτά Ευγενία (Α.Μ. 158)
Επιβλέπων καθηγητής: Γεώργιος Παπανικολάου**

ΠΑΤΡΑ

2013

Στην μνήμη της μητέρας μου...

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους με βοήθησαν καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας Γεώργιο Παπανικολάου Καθηγητή του τμήματος Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών , για τις πολύτιμες γνώσεις του και την αμέριστη συμπαράσταση αλλά και την καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα Diana Portan για την ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα και όλα τα μέλη του εργαστηρίου διδακτορικούς, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές, για την άριστη συνεργασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στηρίζει σε όλες μου τις προσπάθειες.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	9
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	9
1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΝΑΝΟΥΪΔΙΚΩΝ.....	14
1.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ.....	19
1.3.1 ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΑ	20
1.3.2 ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ (SOLAR CELLS).....	23
1.3.3 ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΙΚΗ.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	27
2.1 Ανοδίωση.....	27
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	28
2.3 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	37
2.3.1 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ	37
2.3.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟ ΔΟΧΕΙΟ	39
2.3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	43
3.1 ΓΕΝΙΚΑ	43
3.2 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....	55
3.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	56
3.3.1 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	57
3.4 ΜΕΘΟΔΟ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	60

4.1 ΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ Η GAUSS ΚΑΤΑΝΟΜΗ (GAUSSIAN DISTRIBUTION)	60
4.2 ΚΑΤΑΝΟΜΗ WEIBULL.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	71
5.1 Πειραματική διαδικασία και υλικά	71
5.2 Πειραματική διάταξη.....	76
5.3 Στιβάδα διάχυσης του Nerst.....	78
5.4 Νόμοι του Fick.....	79
5.5 Χημικές αντιδράσεις και μέθοδοι ενέργειας που εμπλέκονται στην ανοδίωση. Μηχανισμός TNTs.....	85
5.5.1 Χημικές αντιδράσεις.....	85
5.5.2 Ενεργειακές διεργασίες.....	86
5.6 Σχολιασμός των διαγραμμάτων.....	88
5.6.1 Στατιστικά αποτελέσματα.....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο	109
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	111

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε ο τρόπος κατασκευής νανοσωλήνων TiO_2 . Επίσης ερευνήθηκαν κάποιοι παράμετροι που επηρεάζουν την γεωμετρία τους όπως είναι η τάση, ο χρόνος και οι ηλεκτρολύτες.

Αρχικά στο πρώτο κεφάλαιο αναλύθηκε εκτενέστερα η νανοτεχνολογία η οποία σχετίζεται με την κατανόηση και τον έλεγχο της ύλης, σε διαστάσεις 1 έως 100 nm. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια πλήρη ταξινόμηση των νανοϋλικών καθώς και η εφαρμογή τους στην αεροναυπηγική στην ιατρική και ως ηλιακές κυψελίδες.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην ηλεκτροχημική ανοδίσωση, μια από τις πιο γνωστές μεθόδους για την σύνδεση και παραγωγή νανοσωλήνων, αλλά και για την κατασκευή νανο-επιφανειών. Επιπλέον αναφέρονται όλα τα συστατικά που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αυτή αλλά και όσα πρέπει να γνωρίζουμε για τους ηλεκτρολύτες.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία το υλικό με το οποίο ασχοληθήκαμε, μελετήσαμε και επεξεργαστήκαμε ήταν το τιτάνιο, το οποίο αναλύεται στο τρίτο κεφάλαιο. Το Τιτάνιο είναι ένα παραδοσιακό μέταλλο με πολύ καλές ιδιότητες μηχανικές αλλά και φυσικές έχοντας αρκετές εφαρμογές σε πάρα πολλούς τομείς όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην ιατρική, στη χημική βιομηχανία και στη ναυπηγική.

Έπειτα στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις κατανομές που χρησιμοποιήσαμε στην διπλωματική αυτή όπως είναι η κανονική κατανομή ή κατανομή Gauss και στην Weibull κατανομή. Οι κατανομές αυτές ήταν το εργαλείο για να μπορέσουμε να ερμηνεύσουμε αλλά και να κατανοήσουμε πλήρως τα αποτελέσματα μας.

Στο κεφάλαιο πέντε παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων μας, αλλά και πλήρης ανάλυση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Τέλος στο κεφάλαιο έξι αναλύονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα για την παρούσα διπλωματική εργασία.

SUMMARY

In the present master thesis the construction route of TiO_2 nanotubes were studied. A variety of parameters, that affect their geometry such as voltage, time and electrolytes. was investigated.

In the first Chapter become report in the nanotechnology which is related to the conception and control of material in dimension 1 to 100nm. Then, a complete categorization of nano-materials is carried out. Also we talked about the applications of these to the field of aeronautical, medicine and solar cells.

In the second chapter we analysed in detail the electrochemical anodizing, one of the most well-known procedures for the connection and production of nanotubes but also for the construction of nano-surfaces. Furthermore, all the materials used for this method are mentioned as well as everything we need to know about electrolytes.

In the present master thesis the material which we worked on, studied and processed was titanium which is analyzed in the third chapter. Titanium is a traditional metal having excellent mechanical and physical properties that make it useful in many applications such as car industry, medicine, chemical industry and shipbuilding.

In the fourth chapter there is a reference to the master thesis used during the dissertation such as the *normal distribution* or *Gaussian distribution* and *Weibull distribution*. These distributions were considered the tool that enabled us to explain and fully understand our results.

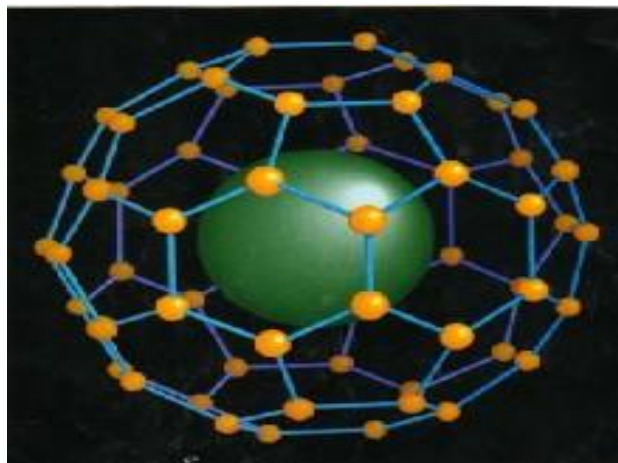
Chapter five presents the analytical procedure to conduct our experiments and thorough analysis and discussion of our results. Finally, in chapter six the results derived from the experiments in the present master thesis are analyzed.

Κεφάλαιο 1^ο

Νανοτεχνολογία

1.1 Γενικά

Αν και η ιδέα ότι όλη η ύλη φτιάχνεται τελικά από πολύ μικρά και αδιαίρετα άτομα, είχε ξεκινήσει από τον αρχαίο φιλόσοφο Δημόκριτο, εντούτοις ο John Dalton ήταν αυτός που έδειξε ότι τα άτομα πρέπει να υπάρχουν όταν στις 21 Οκτωβρίου του 1803 σε μία συνεδρίαση της Φιλοσοφικής Εταιρίας του Μάντσεστερ, ανακοίνωσε την ατομική του Θεωρία ξεκινώντας μία επανάσταση. Ο Dalton με την θεωρία του, υποστήριξε ότι η ύλη φτιάχνεται από άτομα τα οποία είναι όμοια σε κάθε στοιχείο, έχουν ξεχωριστές μάζες και ιδιότητες, είναι αδιαίρετα και ακατάλυτα και συνδυάζονται σε ακέραιους αριθμούς. Ουσιαστικά ο Dalton επέστρεψε όχι μόνο στην θεωρία του Δημόκριτου αλλά χρησιμοποίησε και το ίδιο όνομα με αυτόν για το μικρότερο σωματίδιο της ύλης «άτομο» (Εικόνα 1.1). Μόνο που η θεωρία του Δημόκριτου βασιζόταν σε υποθέσεις, ενώ ο Dalton βασίστηκε σε 150 χρόνια παρατηρήσεων. Η ύπαρξη του ατόμου αποδείχθηκε 100 χρόνια αργότερα το 1908 από τον Γάλλο φυσικό Jean Perrin. Ακόμη και σήμερα, ο ορισμός που διδάσκεται στα σχολεία της μέσης εκπαίδευσης, είναι εκείνος που αναφέρεται από τον Dalton το 1808. *"Διάλεξα τη λέξη άτομο για να αποδώσω τα ελάχιστα σωματίδια, αντί για τις αντίστοιχες λέξεις σωματίδιο, μόριο ή οτιδήποτε άλλο, επειδή πιστεύω πως αυτή είναι πιο εκφραστική, αφού εμπεριέχει την έννοια της αδιαιρετότητας την οποία οι άλλες δεν εμπεριέχουν. Μπορεί να φανεί ότι επεκτείνω αρκετά τον ορισμό όταν μιλάω για σύνθετα άτομα. Ονομάζω το στοιχειώδες σωματίδιο του ανθρακικού οξέος ως σύνθετο άτομο. Αυτό το άτομο, μπορεί φυσικά να διαιρεθεί, αλλά τότε παύει να είναι πλέον άτομο ανθρακικού οξέος, αφού έχει διασπαστεί σε άνθρακα και οξυγόνο "* [1].



Εικόνα 1.1 Δομή του ατόμου

(<http://www.crystalmaker.com/support/tutorials/crystalmaker/cages/index.html>)

Η Νανοτεχνολογία σχετίζεται με την κατανόηση και τον έλεγχο της ύλης σε διαστάσεις από 1 έως 100 nm, όπου φυσικά φαινόμενα επιτρέπουν πρωτότυπες εφαρμογές. Αν και ακούγεται περισσότερο ως τεχνικός όρος, εντούτοις έχει επικρατήσει να περιλαμβάνει την Επιστήμη, τη Μηχανική και την Τεχνολογία της Νανοκλίμακας και εμπλέκει τη φαντασία, τη μέτρηση, την προσομοίωση και τον χειρισμό της ύλης σε αυτές τις διαστάσεις. Στη νανοκλίμακα, οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των υλικών διαφέρουν αρκετά, ανάλογα με τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο. Η Νανοτεχνολογία έχει στόχο την κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων αλλά και τη δημιουργία νέων, βελτιωμένων υλικών, συσκευών και συστημάτων έχοντας ως γνώμονα αυτές. Ένας από τους σημαντικότερους λόγους για τους οποίους η Νανοτεχνολογία έχει βρεθεί στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος είναι ότι μας βοηθά να καλύψουμε ένα μεγάλο κενό που έχουμε στην κατανόηση της ύλης. Μέχρι τώρα, γνωρίζουμε αρκετά πράγματα για τα υποατομικά σωματίδια αλλά και τη συμπεριφορά μεμονωμένων ατόμων και μορίων με τη συμβολή της Φυσικής και της Χημείας. Επίσης έχουμε μάθει πολλά για τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο. Η Νανοτεχνολογία μας έδωσε την δυνατότητα να μελετήσουμε εκτενώς την ύλη σε αυτές τις διαστάσεις με αποτέλεσμα να «γεννιούνται» μεγάλες προσδοκίες για εκπληκτικές εφαρμογές [2, 3, 4, 5].

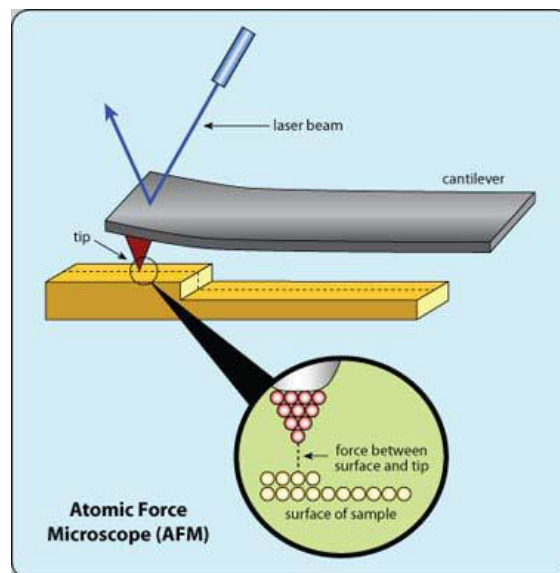
Μεγάλοι σταθμοί στην ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας ήταν το 1981 η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) (Εικόνα 1.2) [6,7,8], αλλά και η πρώτη δημοσίευση που έκανε λόγο για μοριακή μηχανική με ακρίβεια ατόμου από τον Eric Drexler. Το 1985 η ανακάλυψη των φουλερενίων και το 1986 η ανακάλυψη του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM) [9,10,11] έδωσαν μεγάλη δυναμική (Εικόνα 1.3), που επιβεβαιώνεται με την δημοσίευση πολλών ερευνητικών προσπαθειών για την νανοκλίμακα και την έκδοση πολλών νέων επιστημονικών περιοδικών που αφορούν αποκλειστικά τις νανοδιαστάσεις.



Εικόνα 1.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, SEM

(http://www.quasi-s.com.sg/products.php?catID=8&sub_catID=44&prodID=55)

Σταδιακά η Νανοτεχνολογία άρχισε να εμπλέκεται με πολλά επιστημονικά πεδία, όπως η Ιατρική, η Βιολογία, η Επιστήμη Υλικών, η Χημική Μηχανική και άλλα. Ως φυσικό επακόλουθο δημιουργήθηκαν και τα Νάνο-υλικά.

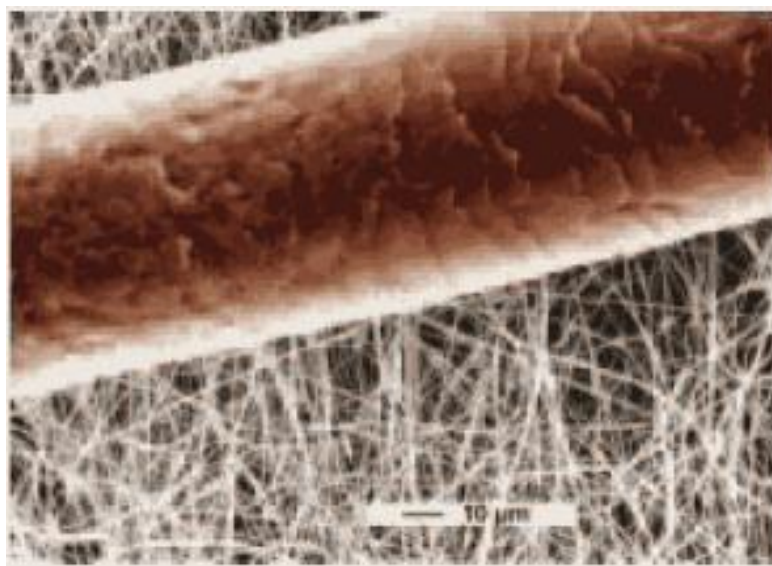


Εικόνα 1.3 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης, AFM.

(<http://www.physics4u.gr/faq/forcemicroscope.html>)

Τα τελευταία 20 χρόνια, παράλληλα με την εξέλιξη της νανοτεχνολογίας βαδίζει και η ανάπτυξη των νανοςύνθετων υλικών. Ο ορισμός της νανοτεχνολογίας γίνεται για πρώτη φορά το 1973 σε δημοσίευση του Norio Taniguchi [12,13] από το Tokyo Science University. Παρ' όλα αυτά, μπορούμε να πούμε ότι η νανοτεχνολογία εφαρμόζεται εδώ και χιλιάδες χρόνια στην παραγωγή χάλυβα, στον βουλκανισμό και στη βαφή πορσελάνης, με την εισαγωγή μορίων άνθρακα, θείου και χρυσού σε ένα άλλο υλικό που μπορεί να θεωρηθεί ως μήτρα.

Στην Εικόνα 1.4 απεικονίζονται νανοϊνίδια, τα οποία είναι 10 έως 100 φορές μικρότερης διαμέτρου από τις συμβατικές υφαντικές ίνες. Σε σύγκριση με μια ανθρώπινη τρίχα που έχει διάμετρο 80.000 (nm), τα νανοϊνίδια είναι 1.000 φορές μικρότερα σε διάμετρο. Όταν το χαρακτηριστικό μέγεθος μιας δομής είναι από 1 μέχρι 100 (nm), τότε εμπεριέχεται σε κλίμακα ιδιαίτερων φυσικών φαινομένων, όπου το μέγεθος και το σχήμα την επηρεάζουν σημαντικά στην συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μοναδικές ιδιότητες και τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν τέτοιου είδους νανοδομημένα υλικά σε καινοτόμες εφαρμογές και συσκευές. Τα φαινόμενα αυτής της κλίμακας βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος φυσικών, χημικών, βιολόγων, ηλεκτρολόγων και μηχανολόγων μηχανικών και επιστημόνων πληροφορικής, παράγοντας έρευνα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας.

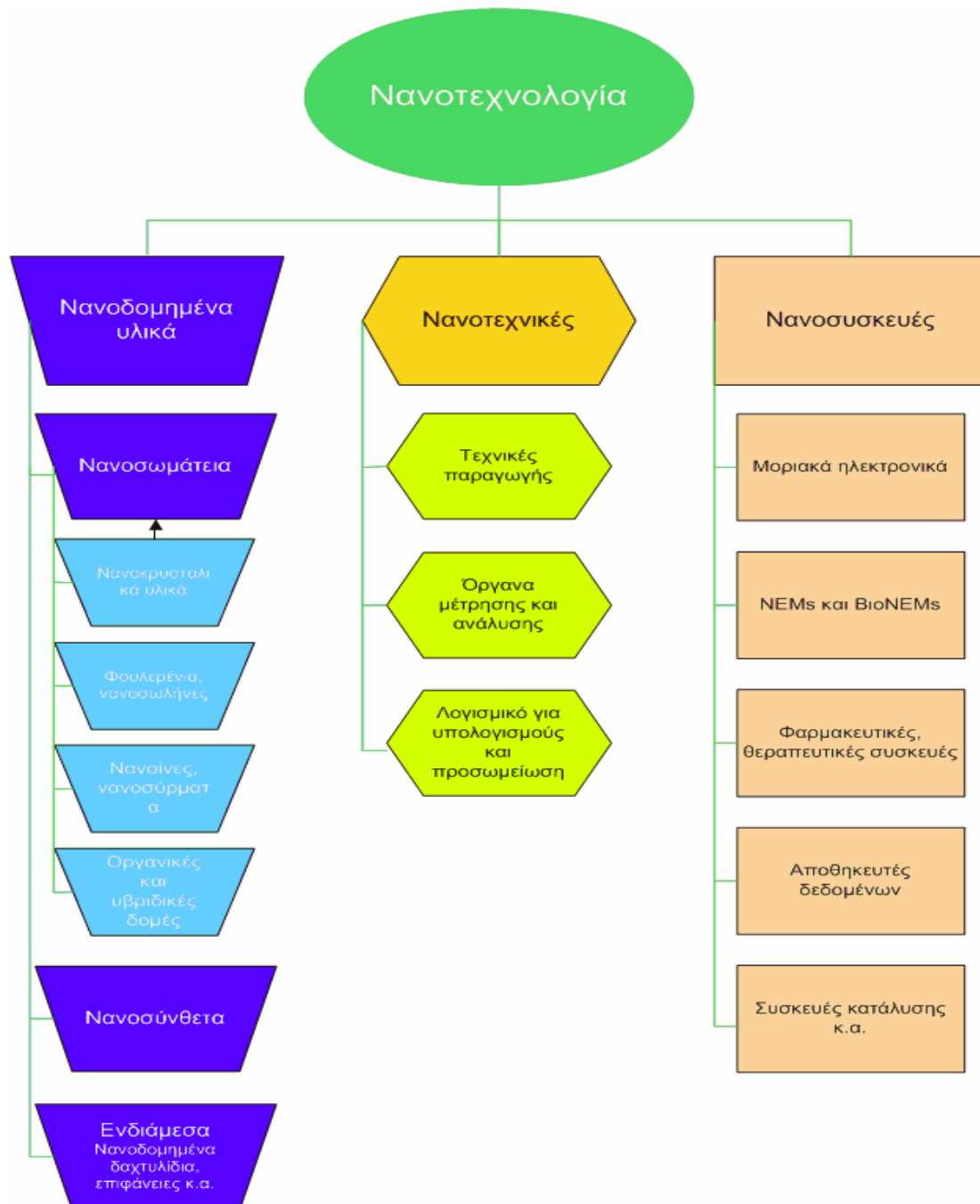


Εικόνα 1.4 Απεικόνιση νανοϊνιδίων σε σύγκριση με την ανθρώπινη τρίχα

(<http://e-cynical.blogspot.com/2010/08/nano.html>)

Κατά την παρακολούθηση της εξέλιξης της νανοτεχνολογίας, δεν έχει σημασία ποια είναι τα κέρδη της συγκεκριμένης αγοράς στο εγγύς μέλλον ή μακροπρόθεσμα, αφού οι νανοεπιστήμες δύσκολα θα γίνουν μια βιομηχανία με αυτοδύναμη δυναμική, αλλά

θα αποτελούν μια επιστήμη πληθώρας εφαρμογών, με δυνατότητα να μπορούν να επαναπροσδιορίσουν ακόμα και την κατεύθυνση πολλών διαφορετικών βιομηχανιών.



Εικόνα1.5 Σχηματική απεικόνιση του κόσμου της νανοτεχνολογίας

(<http://physicsgg.blogspot.com/2010/12/higgs.html>)

Το γεγονός αυτό επιτρέπει σε κάποιον να αναγνωρίσει ότι η νανοτεχνολογία δεν είναι μία τεχνολογία, αλλά «ένα σύνολο τεχνολογιών», που παράγουν μια σειρά από τεχνικά επιτεύγματα. Μέσα σε ένα τέτοιο πλαίσιο, ο κόσμος της νανοτεχνολογίας θα μπορούσε να χωριστεί σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: τα νανοδομημένα υλικά, τις νανοτεχνικές, και στις νανοδομημένες συσκευές. Οι διάφορες υποκατηγορίες των προαναφερθέντων παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 1.5.

1.2 Ταξινόμηση νανοϋλικών

Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως προς τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους ώστε να καλούνται συχνά ως «υλικά του μέλλοντος» και η νανοτεχνολογία ως «τεχνολογία του μέλλοντος» [14,15,16,17]. Ορισμένες ιδιότητες των νανοϋλικών παραμένουν άγνωστες μέχρι και σήμερα ενώ άλλες, ότι δεν είναι εύκολο να προβλεφθούν. Τα υλικά σε μικροσκοπική κλίμακα παρουσιάζουν τις ίδιες ιδιότητες, όπως και σε μακροσκοπική κλίμακα (λ.χ ίνες γυαλιού ή χάλυβα). Σε αντίθεση, με τα νανοϋλικά, τα οποία έχουν διαφορετικές ιδιότητες σε μακροσκοπική κλίμακα. Ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες των νανοϋλικών οφείλονται στους εξής παράγοντες:

- ✓ Στο μεγάλο ποσοστό ατόμων στην επιφάνεια του υλικού
- ✓ Στη μεγάλη επιφανειακή ενέργεια
- ✓ Στη μικρή πιθανότητα εμφάνισης ατελειών
- ✓ Στη διασπορά

Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να κυμαίνονται μέσα σε ένα εύρος τιμών μεταβάλλοντας το μέγεθος, το σχήμα ή το βαθμό συσσωμάτωσης. Μερικές από τις ξεχωριστές ιδιότητες των νανοϋλικών παρουσιάζονται παρακάτω:

- (1) Τα νανοϋλικά έχουν σημαντικά μικρότερο σημείο τήξης ή θερμοκρασία μετάβασης λόγω του πολύ μεγάλου ποσοστού των επιφανειακών ατόμων στο σύνολο των ατόμων τους.
- (2) Από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων μπορούν να φτάσουν τιμές θεωρητικής αντοχής και μέτρου τα οποία είναι 1 ή 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές για τους μονοκρυστάλλους σε μακροσκοπική κλίμακα.
- (3) Οι οπτικές ιδιότητες, επίσης, είναι δυνατό να διαφέρουν σημαντικά. Χαρακτηριστικό είναι ότι το χρώμα των μεταλλικών νανοδομημένων διαφέρει ανάλογα με τις διαστάσεις τους.

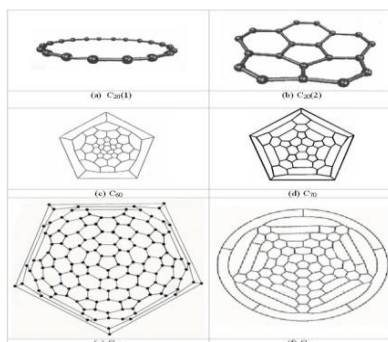
(4) Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών μειώνεται με τη μείωση των διαστάσεων τους λόγω διασποράς του ηλεκτρικού φορτίου από τις επιφάνειες. Βέβαια η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοϋλικών μπορεί να αυξηθεί αισθητά λόγω της τάξης που υπάρχει στη μικροδομή τους όπως συμβαίνει στα πολυμερικά ινίδια (polymer fibrils).

(5) Οι μαγνητικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοϋλικά είναι και αυτές πολύ διαφορετικές από έναν κρύσταλλο μεγαλύτερης κλίμακας. Ο σιδηρομαγνητισμός ενός υλικού σε μακροσκοπική κλίμακα μετατρέπεται σε υπερμαγνητισμό στην κλίμακα του νανομέτρου, λόγω της τεράστιας επιφανειακής ενέργειας [18].

Στη νανοτεχνολογία η διάμετρος των νανოსωματιδίων είναι μικρότερη από τα 100 nm. Κυρίως τα υλικά που κατασκευάζονται με την βοήθεια της νανοτεχνολογίας, εφαρμόζονται στον τομέα της μηχανικής. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από πολύ μικρά μόρια, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα γνωρίσματα, με αποτέλεσμα να επιδεικνύουν αλλαγές στη φυσική, χημική, και βιολογική συμπεριφορά τους. Αυτά τα νανοςωματίδια μπορούν να λαμβάνουν διάφορες μορφές ως προς το σχήμα και την διάταξή τους στο χώρο όπως: σωληνοειδή, σφαιρικά ή ακανόνιστα. Τα νανοςωματίδια ή nanoparticles (NPs) δεν είναι καινοφανή στην επιστήμη, είναι υποπροϊόντα των πυρκαγιών, των ηφαιστειακών εκρήξεων, και άλλων φυσικών διαδικασιών. Τα νανοςωματίδια είναι φυσικά συστατικά των στοιχείων διαβίωσης: πρωτεΐνες, ένζυμα, και τα RNA/DNA πληρούν τα κριτήρια για να ανήκουν στα NPs. Τα υλικά NPs προϋπάρχουν σε διάφορα προϊόντα που έχουν ευρεία κατανάλωση όπως: το οξείδιο τιτανίου και το οξείδιο ψευδαργύρου, αποτελούν συστατικά καλλυντικών. Όπως το διοξείδιο του τιτανίου έτσι και το διοξείδιο του ψευδαργύρου είναι απόλυτα υποαλλεργικό και ασφαλές στη χρήση του. Τα μόρια του συστατικού δεν απορροφώνται από την επιδερμίδα και κατά συνέπεια δεν επηρεάζουν τον ανθρώπινο οργανισμό. Οι μελλοντικές εφαρμογές των NPs είναι πολλά υποσχόμενη στην προώθηση του τομέα της ιατρικής περίθαλψης και στη τεχνολογία περιβάλλοντος.

Η κύριες κατηγορίες νανοςωματιδίων (Nanoparticles) είναι οι εξής:

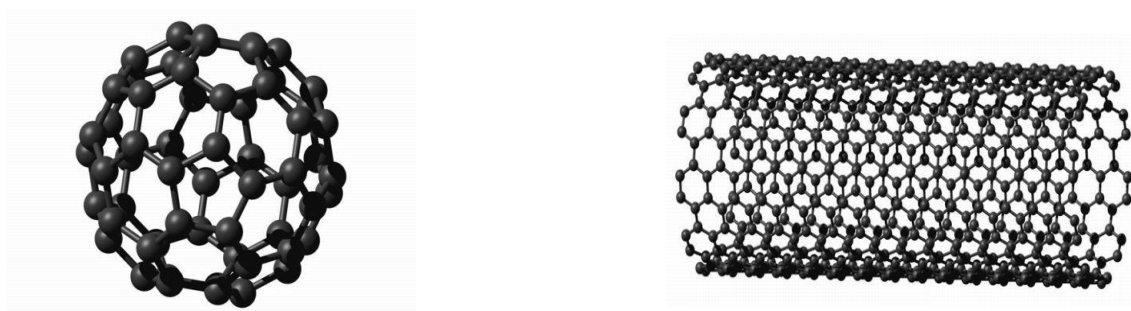
(1) Φουλερένια (Fullerenes): Ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του '80, αποτελούνται εξ ολοκλήρου από άνθρακα και έχουν τη μορφή κοίλων σφαιρών ή σωλήνων όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.6 [19,20,21,22].



Εικόνα 1.6 Μορφή φουλερενίων

(http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png)

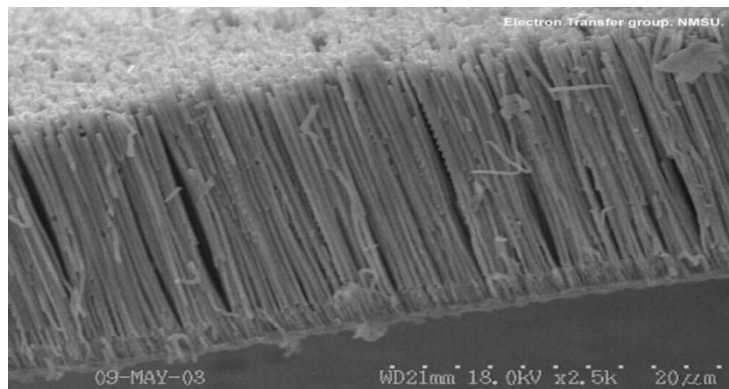
Ο κοινός γραφίτης αποτελείται από φύλλα ατόμων άνθρακα, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας ένα εξαγωνικό πλέγμα (γραφένιο). Οι δομές του άνθρακα όταν έχουν σφαιρικό σχήμα είναι γνωστές ως φουλερένια (fullerenes). Η πιο απλή δομή ενός φουλερενίου επιτυγχάνεται εφόσον αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα, και είναι γνωστό ως C_{60} όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.7(α). Υπάρχει πληθώρα φουλερενίων διαφορετικών μορφών και μεγεθών, όπως C_{70} , C_{82} κ.λπ. Οι νανοσωλήνες και τα φουλερένια βρίσκονται εκ φύσεως στην αιθάλη, η οποία χαρακτηρίζεται ως σκόνη άνθρακα και περιλαμβάνει ένα μίγμα άμορφου άνθρακα, φουλερένια και νανοσωλήνες. Ένα παράδειγμα ενός νανοσωλήνα παρουσιάζεται παρακάτω στην Εικόνα 1.7(β). Συνήθως οι άκρες ενός νανοσωλήνα αποτελούνται από ένα ημισφαίριο, ακριβώς όπως είναι το μισό φουλερένιο.



Εικόνα 1.7 (α) Ένα μοντέλο από ένα μόριο C_{60} και **(β)** ένα παράδειγμα ενός νανοσωλήνα

(<http://blogs.sch.gr/labos/files/2010/11/νανοσωληνες-φουλερένια.jpg>)

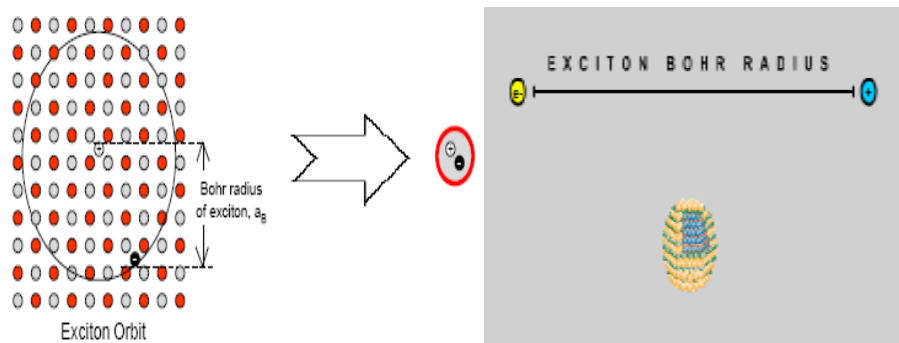
(2) Νανοσύρματα (Nanowires): Είναι μικροσκοπικά διασυνδεδετικά καλώδια κρυσταλλικής δομής που κατασκευάζονται με παρόμοια διάταξη όπως οι πρότυποι ημιαγωγοί όπως φαίνονται και στην Εικόνα 1.8 [23,24,25,26]. Τα νανοσύρματα καρβιδίου του τιτανίου είναι μη οξειδωτικά κεραμικά υλικά που έχουν υψηλό σημείο τήξης, σκληρότητα και αντίσταση στη διάβρωση, με αποτέλεσμα να έχουν πολλές εφαρμογές όπως τα μικροηλεκτρονικά και η αποθήκευση υδρογόνου. Οι μέθοδοι για την σύνθεση των νανοσυρμάτων περιλαμβάνουν τη χρησιμοποίηση άλλων νανοσωλήνων ως πρότυπα αντιδραστήρια που καταλύονται από νανοσωματίδια. Αυτές όμως δεν παρέχουν καλό έλεγχο για την καθαρότητα, το σχήμα, το μέγεθος, την αναλογία των διαστάσεων, τον κρυσταλλικό προσανατολισμό και την κρυσταλλική δομή των νανοσυρμάτων που παράγονται [27].



Εικόνα 1.8 Τα νανοσύρματα

(<http://www.intomobile.com/2007/04/10/toss-out-your-cell-phones-battery-nanowires-capture-vibration-energy-for-power/>)

(3) Κβαντικές τελείες (quantum dots): [28,29,30] Οι κβαντικές τελείες είναι ανόργανοι ημιαγωγιμοί νανοκρύσταλλοι κατασκευασμένοι από ανόργανα υλικά όπου το μήκος τους κυμαίνεται από 2 nm έως 10 nm. Το μέγεθος τους είναι μικρότερο από το μήκος της εξιτονικής ακτίνας του Bohr, όπου είναι η απόσταση μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίου και οπής σε έναν ημιαγωγό. Το πιο συνηθισμένο σχήμα τους είναι το σφαιρικό, στο οποίο υπολογίζεται πιο εύκολα η εξίσωση του Schrodinger επειδή μοιάζουν σαν πραγματικά άτομα (Εικόνα 1.9). Οι κβαντικές τελείες μπορούν να παράγουν ηλεκτρόνια ή ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών τα οποία, λόγω του μικρού μεγέθους των τελειών, περιορίζονται σε μηδενικές διαστάσεις.



Εικόνα 1.9 Απεικόνιση κβαντικών τελειών αλλά και το μέγεθος τους σε σύγκριση με την εξιτονική ακτίνα του Bohr

(<http://nanopedia.case.edu/NWPage.php?page=quantum.dots>)

Οι κβαντικές τελείες μπορούν να παρασκευαστούν είτε με φυσικές είτε με χημικές μεθόδους :

✓ **Φυσικές μέθοδοι**

- (1) Χάραξη
- (2) Διαμορφωμένο ηλεκτρικό πεδίο
- (3) Διάχυση ανάμεσα στο φράγμα και στο κβαντικό πηγάδι
- (4) Επιλεκτική ανάπτυξη
- (5) Αυτό-οργανομένη ανάπτυξη

✓ **Χημικές μέθοδοι**

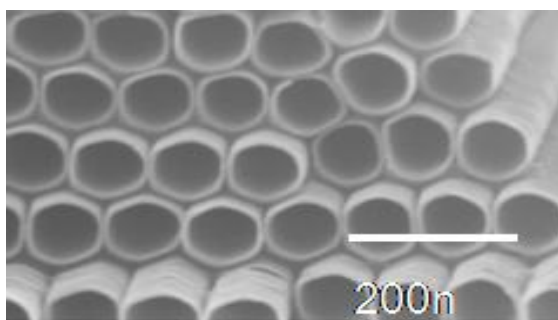
- (1) Καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων από ομογενές διάλυμα
- (2) Τεχνική sol-gel [31,32,33,34]

(4) Νανοσωλήνες (Nanotubes) : Αυτή η κατηγορία αποτελείται από φουλερένια και από μόρια άνθρακα τα οποία έχουν επιμηκυνθεί για να διαμορφώσουν τις σωληνοειδείς δομές και έχουν διάμετρο από 1 (nm) έως 100 (nm) [35,36,37,38]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό, της τάξεως που είναι ίση ή και 100 φορές μεγαλύτερη από τη δύναμη εφελκυσμού του χάλυβα. Οι νανοσωλήνες επίσης διατηρούνε πολύ

χαμηλό βάρος σε σύγκριση με το χάλυβα και τα άλλα δομικά υλικά. Επιπλέον ιδιότητες που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες είναι :

- ✓ Υψηλή αγωγιμότητα
- ✓ Αυξημένη σκληρότητα
- ✓ Μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες
- ✓ Οπτικές ιδιότητες

Η ηλεκτροχημική αυτοοργάνωση για την κατασκευή διατεταγμένων νανοσωλήνων οξειδίου του τιτανίου έχει προκαλέσει, τα τελευταία χρόνια, μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστήμη και στην τεχνολογία. Η μέθοδος για την κατασκευή αλλά και τον πλήρη προσανατολισμό των νανοσωλήνων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, όπως για παράδειγμα στο τιτάνιο, είναι η βελτιστοποιημένη και ελεγχόμενη υποβολή σε ανοδική οξειδωση του τιτανίου από τα ιόντα φθορίου που περιέχονται μέσα στον ηλεκτρολύτη. Επιτυγχάνοντας τον καλύτερο συνδυασμό των ηλεκτροχημικών παραμέτρων έχουμε την πλήρη διαμόρφωση και προσανατολισμό ή καλά διατεταγμένων νανοσωλήνων μέσα σε ένα στρώμα TiO_2 , όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.10. Οι διάμετροι των νανοσωλήνων αυτών κυμαίνονται από 20 nm έως 200 nm με τα χαρακτηριστικά πάχη των τοιχωμάτων τους να κυμαίνονται από 10 nm έως 20 nm. Το οξείδιο τιτανίου είναι ένα υλικό με μεγάλη λειτουργικότητα το οποίο έχει, παραδείγματος χάριν, ημιαγωγικές ή καταλυτικές ιδιότητες επιφάνειας και επομένως υψηλή δυνατότητα τεχνολογικής εκμετάλλευσης.



Εικόνα 1.10 Εικόνα από το SEM ενός ευθυγραμμισμένου στρώματος νανοσωλήνων TiO_2

(<http://www.deas.harvard.edu/matsci/people/aziz/research/nanoporous-materials-by-electrochem/TiO2-nanotube-SEM1.html>)

1.3 Εφαρμογές των νανοσωλήνων

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και των επενδυτών σε παγκόσμιο επίπεδο, λόγω των πολυάριθμων εφαρμογών τους.

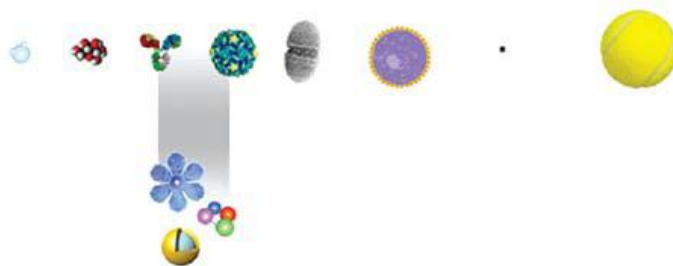
Ενδεικτικά αναφέρονται οι κυριότερες πιθανές εφαρμογές τους την προσεχή 20ετία [39,40,41]:

- ✓ Τρανζίστορ, αντικατάσταση του πυριτίου, δίοδοι, νανοπυκνωτές
- ✓ Κβαντικοί υπολογιστές
- ✓ Επίπεδες οργανικές οθόνες
- ✓ Ενίσχυση σήματος σε συσκευές με κεραία για κινητά τηλέφωνα (και όχι μόνο)
- ✓ Αντικατάσταση οπτικών ινών και ηλεκτρικών καλωδίων
- ✓ Νανοαισθητήρες εξαιρετικής ευαισθησίας
- ✓ Ενίσχυση υλικών: ισχυρότερα κράματα και πολυμερή, σε οχήματα (διαστημόπλοια, αεροπλάνα, αυτοκίνητα), σε αλεξίσφαιρα, εργαλεία, κ.ά.
- ✓ Κυψέλες αποθήκευσης υπερσυμπυκνωμένου υδρογόνου
- ✓ Τεχνητοί μύες

Οι εφαρμογές αυτές είναι πολύ σημαντικές. Τα κυριότερα εμπόδια στην προώθησή τους είναι η περιορισμένη δυνατότητα παραγωγής νανοσωλήνων στη μονάδα του χρόνου, καθώς και η δυσκολία συνένωσής τους σε μακροδομές (νήματα) που θα διατηρούν τις ιδιότητές τους. Τελευταίες έρευνες και πειράματα δείχνουν πως αυτά τα εμπόδια είναι εφικτό να ξεπεραστούν [42].

1.3.1 Εμφυτεύματα

Τα τελευταία χρόνια, οι περιοχές της νανοτεχνολογίας και των νανοεπιστημών αποτελούν διεθνώς έναν πυρήνα έντονων δραστηριοτήτων με αναρίθμητες εφαρμογές, στις οποίες επικεντρώνεται ένα πλήθος ερευνητικών προγραμμάτων και βιομηχανικών επενδύσεων. Οι επιπτώσεις γίνονται ήδη αντιληπτές στον οικονομικό στίβο, επηρεάζοντας τις διεθνείς βιομηχανίες και οικονομίες, αλλά και στον κοινωνικό τομέα, βελτιώνοντας το επίπεδο της ζωής μας. Το πρόθεμα «νανο-» υποδηλώνει την επιστήμη και την τεχνολογία της τάξης μεγέθους του νανομέτρου (nm), διαστάσεις που αγγίζουν τη μοριακή δομή της ύλης και απαιτούν νέες πειραματικές και τεχνολογικές προσεγγίσεις. Η επιστήμη αυτή απευθύνεται σε υψηλής ακρίβειας επεμβάσεις στην κλίμακα του νανομέτρου (1-100 nm) που είναι το σημείο απ' όπου ξεκινάει η φύση να χτίζει τον οργανισμό μας. Το νανόμετρο είναι το ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου (10^{-9} m), 60.000 φορές μικρότερο από το πάχος μιας τρίχας, και αναφερόμαστε σ' αυτήν ακριβώς τη κλίμακα μεγεθών όπου φαίνεται ξεκάθαρα στην Εικόνα 1.11, όπου τα βιολογικά μόρια και δομές εκτελούν τις λειτουργίες τους μέσα στο κύτταρο .



Εικόνα 1.11 Σκάλα μεγεθών μέσα στο κύτταρο

(http://sfrang.blogspot.com/2007_10_01_archive.html)

Η νανοβιοτεχνολογία προέρχεται από τη συνάντηση της νανοτεχνολογίας με τη σύγχρονη βιολογία και αντίστοιχα, η νανοϊατρική προκύπτει από την εφαρμογή της νανοβιοτεχνολογίας στην παραδοσιακή ιατρική. Η νανοϊατρική, η οποία είναι ένα βιοτεχνολογικό παρακλάδι της νανοτεχνολογίας, αναφέρεται κυρίως, στην παρακολούθηση, στην ανίχνευση, στην αποκατάσταση και στον έλεγχο των βιολογικών συστημάτων του ανθρώπου σε μοριακό επίπεδο, με υψηλή ακρίβεια κατασκευής και χρήση νανοδομών και νανοδιατάξεων. Η ανάπτυξη της έρευνας στο χώρο αυτό βασίζεται στα επιτεύγματα κι ανακαλύψεις των βασικών επιστημών και ιδιαίτερα της φυσικής, της χημείας και της βιολογίας (επιστήμες που έχουν θεμελιώσει τη μελέτη της ύλης στο μοριακό επίπεδο), ενώ απαιτεί μια διεπιστημονική προσέγγιση με τη συνεργασία ιατρών, χημικών μηχανικών, προγραμματιστών Η/Υ, επιστημόνων των υλικών και άλλων ειδικών.

Οι ιδιότητες της ύλης στο μοριακό επίπεδο διαφέρουν σημαντικά από αυτές των μακροσκοπικών υλικών. Με τρόπο ανάλογο, η νανοϊατρική διαφέρει ουσιαστικά από τη συμβατική ιατρική σε πολλές πτυχές της. Η διαγνωστική προσέγγιση της παραδοσιακής ιατρικής πραγματοποιείται σε επίπεδο ιστού, με την έκφραση των συμπτωμάτων μίας ασθένειας, η οποία μπορεί να βρίσκεται ήδη σε προχωρημένο στάδιο. Στη νανοϊατρική, αντίθετα, έχουμε τη δυνατότητα ανίχνευσης αλλαγών και προβλημάτων σε μοριακό επίπεδο και άμεσης αντιμετώπισής τους, προτού ακόμα παρατηρηθούν κάποιες ενοχλήσεις ή εμφανείς αλλοιώσεις. Η πρόωπη αυτή διαγνωστική και θεραπευτική αντιμετώπιση μπορεί να οδηγήσει σε εντυπωσιακή βελτίωση της πρόγνωσης των ασθενειών. Η κλασική ιατρική μελετάται και σχεδιάζεται με σημείο αναφοράς κάποιες ομάδες ατόμων που παρουσιάζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά (φυσιολογικά και παθολογικά κριτήρια). Αντίθετα, η νανοϊατρική απευθύνεται σε συγκεκριμένους κυτταρικούς πληθυσμούς του ασθενή, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα στοχευμένης θεραπείας, με αποτελεσματικότερη δράση και παράλληλα μείωση της δόσης και των παρενεργειών στον υπόλοιπο οργανισμό. Στα πλεονεκτήματα της νανοϊατρικής συμπεριλαμβάνονται, επίσης, οι νέες δυνατότητες που παρέχουν για την κατασκευή μικρών φορητών ή εμφυτεύσιμων βιοσυμβατών συστημάτων που χρησιμοποιούνται και στον κλάδο της οδοντιατρικής,

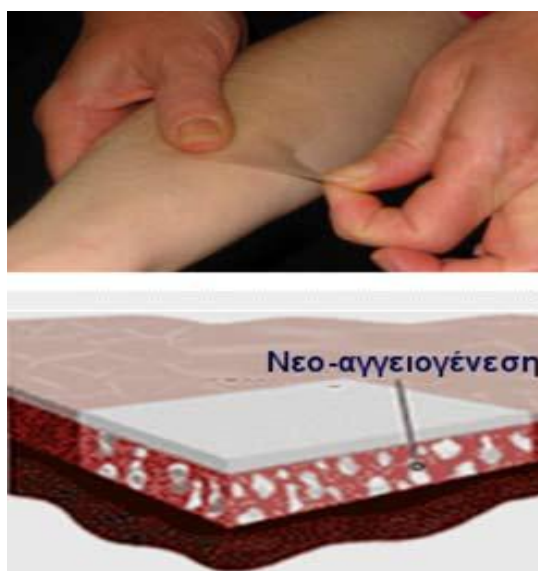
προσφέροντας παράλληλα ευκολία στο χειρισμό αλλά και μείωση του κόστους. Στην Εικόνα 1.12 παρατηρούνται βιομηχανικά εμφυτεύματα από Ti τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν στο μέλλον από αντίστοιχα εμφυτεύματα νανοσωλήνων TiO_2 .



Εικόνα 1.12 Εμφύτευμα που χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική

(<http://dentalimplantscare.com/el/dental-implants/information-on-dental-implant-center/>)

Η νανοϊατρική τεχνολογία βασίζεται σε πολύ εξειδικευμένες μεθόδους και όργανα υψηλότερης ακρίβειας, όπως είναι τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα όργανα νανομετρολογίας, οι θάλαμοι υψηλού κενού, η νανολιθογραφία, η θεωρητική και υπολογιστική μοντελοποίηση στη νανοκλίμακα και πολλά άλλα. Η χρήση των παραπάνω συστημάτων και μεθόδων οδηγεί στη νανοτεχνολογική ανάπτυξη και εξέλιξη μίας πολύ μεγάλης γκάμας υλικών και διατάξεων. Η έρευνα για τις μελλοντικές εφαρμογές που μπορούν να προκύψουν από τη χρήση της νανοϊατρικής τεχνολογίας καλύπτει πολλά διαφορετικά πεδία, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για ορισμένες ειδικότητες, όπως είναι η καρδιολογία, η νεφρολογία, η οφθαλμολογία, η ενδοκρινολογία, η ορθοπεδική, η νευρολογία, η ογκολογία και η δερματολογία όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.13.



Εικόνα 1.13 Τεχνητό δέρμα, το επίθεμα περιέχει ουσίες που βοηθούν στην ανάπτυξη νέων αγγείων και πρωτεϊνών και στην ανάπλαση του δέρματος

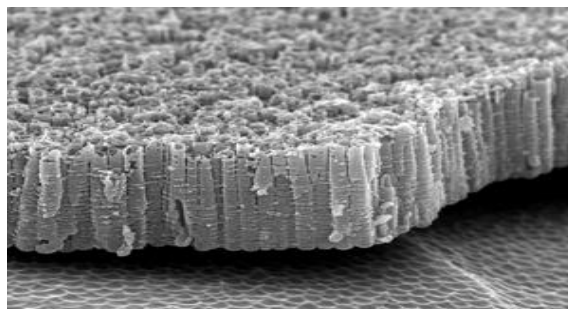
(<http://images.sciencedaily.com/2008/12/081209100838-large.jpg>)

1.3.2 Ηλιακές Κυψέλες (Solar Cells)

Η αρχή λειτουργίας μιας ηλιακής κυψέλης βασίζεται στη μετατροπή της ενέργειας του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Όταν το φως του ήλιου προσπίπτει στην επιφάνεια των ημιαγώγιμων κυψελών, ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων του πυριτίου. Τα ηλεκτρόνια που έχουν πλέον μεταβεί σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, έχουν την απαραίτητη ενέργεια που τους επιτρέπει να ρέουν ελεύθερα στη μάζα του ημιαγωγού. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί ροή των ελεύθερων ηλεκτρονίων προς μία κατεύθυνση, δημιουργώντας ένα ρεύμα που εξέρχεται από την κυψέλη μέσω ενός αγωγίμου σύρματος.

Οι πιο αποδοτικές εμπορικές κυψελίδες πυριτίου μετατρέπουν το ηλιακό φως σε ένα ποσοστό της τάξεως 14-16 %. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι ένας από τους κυριότερους παράγοντες που περιορίζουν την ευρεία χρήση των ηλιακών κυψελών είναι το υψηλό κόστος του πυριτίου. Παράλληλα όμως, για την κατασκευή ημιαγωγών πυριτίου και κυψελών χρειάζονται μεγάλα ποσά ενέργειας, τα οποία παράγονται από την καύση του άνθρακα. Επομένως η χρήση ηλιακών κυττάρων δε μπορεί να θεωρηθεί οικονομικά συμφέρουσα λύση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Γι' αυτό οι ερευνητές τα τελευταία χρόνια, έχουν στραφεί στην έρευνα για φθηνότερα υλικά για τα ηλιακά κύτταρα. Ένα υλικό για το οποίο υπάρχουν πολύ καλές προοπτικές για την αποδοτική του χρήση σε ηλιακές κυψέλες είναι το οξείδιο του τιτανίου όπου πληροί αρκετές από τις προδιαγραφές που έχει θέσει η επιστημονική κοινότητα. Το τιτάνιο είναι ένα μέταλλο που υπάρχει σε αφθονία στο φλοιό της Γης. Με την έκθεσή του στο οξυγόνο, αντιδρά παράγοντας οξείδιο του τιτανίου, μια λευκή σκόνη που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα κυρίως ως λευκαντικό.

Για τις ηλιακές κυψέλες, η συμβατική προσέγγιση τους είναι η χρησιμοποίησή τους ως μια κόλλα που αποτελείται από νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου. Τα νανοσωματίδια αυτά, δημιουργούν μια μεγάλη επιφάνεια, η οποία απορροφά όλο και περισσότερο φως [43,44,45,46].



Εικόνα 1.14 Σάρωση ηλεκτρονίων (SEM) του οξειδίου του τιτανίου, διατεταγμένοι νανοσωλήνες

(http://sensor.ing.unibs.it/?page_id=71)

Για να φτιαχτεί μία ηλιακή κυψελίδα, ερευνητές πήραν ένα κομμάτι αγωγίμου γυαλιού και επίστρωσαν πάνω του ένα στρώμα τιτανίου, όπου στην συνέχεια το βύθισαν σε όξινο διάλυμα, φορτίζοντας το με μικρής έντασης ηλεκτρικό ρεύμα. Ο συνδυασμός οξέος και οξυγόνου οξειδώνει το μέταλλο προκαλώντας κοιλώματα στην επιφάνεια του. Στην συνέχεια πάνω σε αυτά τα κοιλώματα αναπτύσσονται πλήρως προσανατολισμένοι νανοσωλήνες. Έπειτα οι νανοσωλήνες θερμαίνονται με παρουσία οξυγόνου μέχρι να κρυσταλλωθούν και να γίνουν διαφανείς. Επικαλυμμένοι με μία χρωστική ουσία που απορροφά το φως, η διαφανής συστοιχία των νανοσωλήνων γίνεται το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης. Όταν το φως του ήλιου λάμπει μέσα από το γυαλί, η ενέργεια πέφτει στα μόρια της χρωστικής ουσίας και τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται. Πριν αποκτήσουν την ευκαιρία να επανασυνδεθούν, η δομή του σωλήνα του οξειδίου του τιτανίου τα μεταφέρει απευθείας στο αγωγίμο σύρμα.

Σε δημοσίευση του περιοδικού Nano Letters τον Ιανουάριο του 2006, οι ερευνητές ανέφεραν το ποσοστό της τάξεως του 3 % στη μετατροπή φωτός χρησιμοποιώντας νανοσωλήνες οι οποίοι είχαν ύψους 360 νανομέτρων, τους ψηλότερους που είχαν ανατηχθεί μέχρι τότε. Το πρώτο αυτό αποτέλεσμα ήταν αρκετό για να δημιουργήσει μια αναταραχή στον τομέα της ηλιακής ενέργειας. Η απόδοση της μετατροπής είναι ανάλογη με το μήκος των σωλήνων. Όσο ψηλότερος ο σωλήνας, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του φωτός που απορροφάται και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται. Η επίτευξη απόδοσης ύψους του 3% με σωλήνες μικρού μήκους αποδεικνύει ότι η τεχνολογία έχει πραγματικές δυνατότητες.

Αναφέρθηκε πρόσφατα μια αύξηση της αποδοτικότητας στο 7,2%, αλλά, για περαιτέρω αύξηση, θα χρειαστούν νανοσωλήνες με μεγαλύτερο μήκος, κάτι το οποίο σημαίνει ότι χρειάζεται μεγαλύτερο απόθεμα τιτανίου. Παρόλο που οι ερευνητές έχουν παράγει πανομοιότυπες διατάξεις νανοσωλήνων, ύψους πάνω από έξι μικρόμετρα (6.000 νανόμετρα) από φύλλα τιτανίου τα οποία είναι προσκολλημένα πάνω σε ένα υπόστρωμα γυαλιού μίας ηλιακής κυψέλης [47].

1.3.3 Αεροναυπηγική

Στην αεροναυπηγική χρησιμοποιούνται κυρίως σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας αλλά και κεραμικά υλικά με στόχο τη κατασκευή αεροσκαφών χαμηλότερου βάρους. Τέτοια υλικά είναι το αλουμίνιο και τα κράματα αλουμινίου (επίδραση των κύριων κραματικών στοιχείων στις ιδιότητες, μεταλλουργικές φάσεις στα κράματα αλουμινίου, μηχανισμοί σκλήρυνσης της μικροδομής, κωδικοποίηση των κραμάτων αλουμινίου, τεχνολογικές και μηχανικές ιδιότητες) [31,48].



Εικόνα 1.15 Απεικόνιση αεροσκάφους από σύνθετα υλικά

(http://www.inews.gr/t/sas_sas.htm)

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροπορική βιομηχανία. Εικόνες 1.15 και 1.16, αλλά και στην αυτοκινητοβιομηχανία κυρίως λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Την τελευταία πενταετία, η αεροπορική βιομηχανία επικέντρωσε τις ερευνητικές προσπάθειες της στην παραγωγή νέων, καινοτόμων, σύνθετων υλικών αλλά και νέων υβριδικών υλικών. Τα καινοτόμα, σύνθετα υλικά αναπτύσσονται κυρίως με κριτήριο τη μείωση του βάρους της κατασκευής μέσω των αυξημένων μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Τα υβριδικά υλικά εξυπηρετούν παραπάνω από μια λειτουργική ανάγκη ενός στοιχείου κατασκευής, τα οποία με την ασφαλή μεταφορά φορτίων λειτουργούν και ως αισθητήρια για την ταυτόχρονη παρακολούθηση της δομικής ακεραιότητας του στοιχείου κατασκευής.

Η παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes – CNTs) έδωσαν ώθηση στην παραγωγή «τροποποιημένων» συνθέτων υλικών, τα οποία θα μπορούν να εκτελούν παραπάνω από μία λειτουργία. Χρησιμοποιώντας την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως προσθήκη σε μη αγωγίμα σύνθετα υλικά, όπως είναι τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες υάλου (GFRP), για την παρακολούθηση της δομικής τους ακεραιότητας χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ηλεκτρικής αντίστασης. Η βιβλιογραφία καθώς και πειραματικές δοκιμές στο Τμήμα Έρευνας και Ανάπτυξης της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας (ΕΑΒ) έδειξε ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και την διάδοση της βλάβης της μήτρας του υλικού [31].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει σαφείς στόχους για την αεροναυπηγική: τα αεροσκάφη θα πρέπει να είναι φιλικά προς το περιβάλλον, δηλαδή πρέπει να καταναλώνουν λιγότερα καύσιμα και να ρυπαίνουν ελάχιστα. Επιπρόσθετα, από τους κύριους στόχους είναι και η κατασκευή του "έξυπνου" αεροπλάνου, το οποίο θα καταλαβαίνει κατά την διάρκεια της πτήσης εάν έχει πραγματοποιηθεί κάποια βλάβη στα δομικά κατασκευαστικά στοιχεία του και θα ειδοποιεί τους τεχνικούς για επιδιόρθωση μόλις προσγειωθεί. Τα σύνθετα υλικά καταλαμβάνουν ποσοστό περί το 40% επί των υλικών που χρησιμοποιούνται στα πολιτικά αεροσκάφη ενώ στα μαχητικά αεροσκάφη το ποσοστό τους ξεπερνά το 90%. Σε ερευνητικές εργασίες την

τελευταία δεκαετία, αποδείχτηκε ότι η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα σε ρητίνες τους καθιστά ηλεκτρικά αγωγίμους. Η χρήση αυτών των προ-εμποτισμένων ρητινών με νανοσωλήνες άνθρακα ως υλικό για την μήτρα των συνθέτων υλικών, επιτρέπει την μέτρηση της αγωγιμότητάς τους και την καταγραφή της μεταβολής τους με την ταυτόχρονη μεταβολή του μηχανικού φορτίου. Χρησιμοποιώντας απ' ευθείας συσχέτιση μεταξύ του μηχανικού φορτίου με την αγωγιμότητα του υλικού, είναι δυνατή η εκτίμηση του μηχανικού φορτίου στα δομικά κατασκευαστικά του αεροσκάφους κατά την διάρκεια της πτήσης [48,49].



Εικόνα 1.16 Νέου τύπου αεροσκάφος

(http://www.inews.gr/t/sas_sas.htm)

Κεφάλαιο 2^ο

Ανοδίωση

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την σύνθεση και παραγωγή νανοϋλικών αλλά και κατασκευή νανο-επιφανειών είναι η ηλεκτροχημική μέθοδος της ανοδίωσης. Ανοδίωση είναι μια διαδικασία που επιταχύνει τον σχηματισμό οξειδίων πάνω στην επιφάνεια ενός μετάλλου, το οποίο είναι βυθισμένο μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη. Η εξωτερική τάση που εφαρμόζεται έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ροής ηλεκτρικού ρεύματος, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτό τη προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Ο τύπος ανοδίωσης όπου εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με την χρήση απλών ηλεκτροχημικών στοιχείων όπως, την χρήση ηλεκτρολυτών, ηλεκτροδίων και ενός δοχείου.

2.1 Ανοδίωση

Ανοδίωση καλείται η διαδικασία σχηματισμού οξειδίων πάνω στην επιφάνεια μετάλλων ή γενικά ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων, τα οποία είναι βυθισμένα σε υγρό ηλεκτρολύτη. Η τεχνική συνίσταται στη ροή ηλεκτρικού ρεύματος λόγω εφαρμογής εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης και ονομάζεται έτσι, γιατί το ηλεκτρόδιο που οξειδώνεται αποτελεί την άνοδο (θετικός πόλος) του ηλεκτροχημικού στοιχείου σε αυτή την ηλεκτρολυτική, μη αυθόρμητη, διαδικασία. Η ανοδίωση χρησιμοποιείται ευρέως στην οξείδωση πολλών μετάλλων όπως το νιόβιο, ο χαλκός, το ταντάλιο, το βολφράμιο, το άφνιο, το ζirkόνιο, το τιτάνιο, το ύτριο, ο κασσίτερος, το αργίλιο κ.α. Το χαμηλό κόστος της απαιτούμενης συσκευής και των διάφορων αντιδραστηρίων, η ευκολία κατά την εφαρμογή της και η έλλειψη ειδικών πειραματικών συνθηκών έχουν συμβάλλει σημαντικά στην ευρεία χρήση της μεθόδου. Με τον ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων σε κάθε πείραμα είναι δυνατή η ανάπτυξη οξειδίων με διαφορετικές μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές, δομικές, χημικές ή μαγνητικές ιδιότητες. Η επιλογή του ηλεκτρολύτη, ο χρόνος οξείδωσης, η πυκνότητα ρεύματος, ο τρόπος εφαρμογής της τάσης στο ηλεκτρικό κύκλωμα, η παροχή ή μη αερίου στην κυψελίδα και γενικότερα ο έλεγχος των πειραματικών συνθηκών μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό στιβάδων διαφορετικού πάχους (nm ή μm) και τραχύτητας με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες (κρυσταλλικότητα, διηλεκτρική συμπεριφορά), οι οποίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον [7].

Τα περισσότερα από τα μέταλλα που υφίστανται ανοδίσωση οξειδώνονται εύκολα από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα να βρίσκονται πάντα καλυμμένα από μια λεπτή στρώση του αντίστοιχου οξειδίου (παθητικό υμένιο, passive film) όπου χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή στη διάβρωση. Παραδείγματα τέτοιων μετάλλων αποτελούν το άφνιο, το ταντάλιο, το τιτάνιο, το νιόβιο κ.α., ενώ το πάχος και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του οξειδίου ποικίλλουν ανάλογα με το μέταλλο [51,52].

2.2 Ηλεκτροχημικά στοιχεία

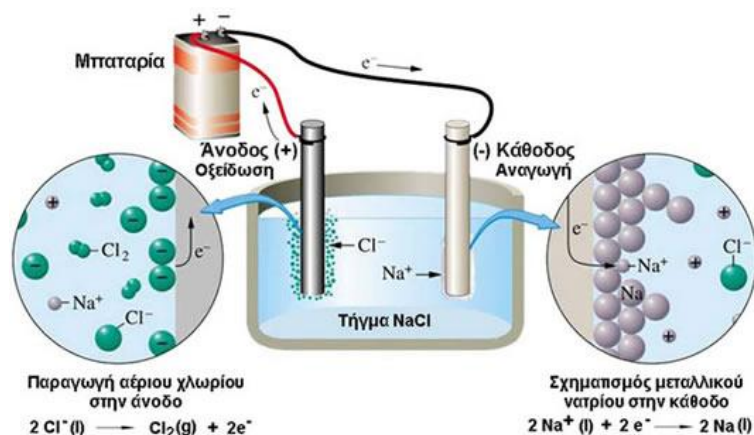
Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντίστροφα. Κατά τη φόρτιση μιας μπαταρίας ή κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό ενός μετάλλου, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική, ενώ κατά τη λειτουργία μιας μπαταρίας, η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Ένα στοιχείο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια βυθισμένα σ' ένα ηλεκτρολύτη, ενώ μια μπαταρία από δύο ή περισσότερα στοιχεία συνδέονται παράλληλα ή σε σειρά. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη μη αυθόρμητων χημικών αντιδράσεων, ονομάζονται *γαλβανικά στοιχεία*, ενώ όταν χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση αυθόρμητων αντιδράσεων και συνεπώς την παραγωγή χημικών ουσιών, με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας, αναφέρονται ως *ηλεκτρολυτικά κελιά*. Υπάρχουν δύο κυρίως λόγοι για τους οποίους η μελέτη των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι θεμελιώδης στη φυσικοχημεία. **α)** Επειδή το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση των ιόντων, που βρίσκονται σε ισορροπία με αυτό, οι ηλεκτρικές μετρήσεις των στοιχείων δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την ιοντική ισορροπία των διαλυμάτων. **β)** Από ηλεκτρικές μετρήσεις είναι δυνατόν επίσης να υπολογίσουμε με μεγάλη ακρίβεια τις ενεργειακές μεταβολές, που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα στοιχείο [53].

Στη διάρκεια της λειτουργίας των ηλεκτροχημικών στοιχείων, στις διφασικές περιοχές μετάλλου (ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη) λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, κατά τις οποίες ηλεκτρόνια ή ιόντα μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο ή αντίστροφα. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα τη δίοδο στοιχειώδους ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου της διαχωριστικής επιφάνειας. Το ρεύμα αυτό λέγεται ανοδικό όταν ηλεκτρόνια κινούνται από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο (οξείδωση) και καθοδικό, όταν τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στον ηλεκτρολύτη (αναγωγή) [54].

2.2.1 Ηλεκτρόλυση

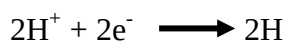
Η ροή του ηλεκτρισμού διαμέσου ενός αγωγού περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα σημείο υψηλού αρνητικού δυναμικού σε ένα άλλο σημείο με χαμηλότερο δυναμικό. Ο μηχανισμός όμως με τον οποίο επιτυγχάνεται αυτή η μεταφορά δεν είναι ο ίδιος για όλους τους αγωγούς. Στους ηλεκτρονικούς αγωγούς, όπως είναι τα στερεά και τα τήγματα μετάλλων καθώς και ορισμένα στερεά άλατα, η αγωγή λαμβάνει χώρα με άμεση μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του αγωγού, με την επίδραση του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Τα άτομα ή ιόντα που συνιστούν τον αγωγό δεν λαμβάνουν μέρος σε αυτή την διεργασία. Στους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς, όπως είναι τα διαλύματα των ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών, τα τηγμένα άλατα και μερικά στερεά άλατα, όπως το NaCl και ο AgNO_3 , η αγωγή λαμβάνει χώρα με την μετακίνηση των ιόντων (θετικών και αρνητικών) προς τα ηλεκτρόδια, που είναι βυθισμένα στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Ο τελευταίος τύπος της ιοντικής μετακίνησης περιλαμβάνει όχι μόνο την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, αλλά και μεταφορά ύλης από το ένα μέρος του αγωγού στο άλλο. Επιπλέον η ροή του ρεύματος στους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς συνοδεύεται πάντοτε από χημικές μεταβολές στα ηλεκτρόδια, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των ουσιών, που συνιστούν τους αγωγούς και τα ηλεκτρόδια. Τέλος, ενώ στους ηλεκτρονικούς αγωγούς η αντίσταση αυξάνεται με τη θερμοκρασία, στους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς η αντίσταση ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου μέσω ιόντων εντός ηλεκτρολυτικού διαλύματος με όλες τις επακόλουθες χημικές μεταβολές, ονομάζεται *ηλεκτρόλυση*. Ο μηχανισμός της ηλεκτρόλυσης θα γίνει ευκολότερα κατανοητός με το παρακάτω χαρακτηριστικό παράδειγμα. Θεωρούμε ένα δοχείο που περιέχει υδατικό διάλυμα NaCl , μέσα στο οποίο είναι βυθισμένα δύο αδρανή ηλεκτρόδια όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1, τα οποία είναι συνδεδεμένα με μια πηγή ρεύματος (μπαταρία). Το ηλεκτρόδιο του Na συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής ρεύματος και ονομάζεται *κάθοδος*, ενώ το ηλεκτρόδιο όπου εναποτίθενται τα αρνητικά ιόντα Cl συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής και ονομάζεται *άνοδος* [55,56].



Εικόνα 2.1 Απεικόνιση του ηλεκτροχημικού στοιχείου

Η κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο εκείνο διαμέσου του οποίου τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρικής πηγής (μπαταρία), εισέρχονται στο διάλυμα, ενώ η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο εκείνο διαμέσου του οποίου τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν το διάλυμα και επιστρέφουν στην ηλεκτρική πηγή. Στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα Na^+ και Cl^- , καθώς και μερικά ιόντα H^+ και OH^- , που οφείλονται στον ασθενή ιονισμό του νερού. Όταν το κύκλωμα είναι κλειστό και διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα διαμέσου του διαλύματος, τότε αέριο χλώριο διαφεύγει στην άνοδο και υδρογόνο στην κάθοδο, ενώ σχηματίζεται υδροξείδιο του νατρίου στο διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με την κάθοδο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο είναι:



Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν το διάλυμα διαμέσου της ανόδου και επιστρέφουν στην πηγή, συντελούν στη μετατροπή των ιόντων Cl^- σε ουδέτερα άτομα χλωρίου. Δύο άτομα χλωρίου ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα μόριο χλωρίου, που διαφεύγει ως αέριο στην άνοδο. Οι αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο είναι:



Οι συνολικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο, δείχνουν ότι δύο ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν την κάθοδο για να σχηματίσουν ένα μόριο υδρογόνου και ταυτόχρονα δύο ηλεκτρόνια επιστρέφουν στην άνοδο για να σχηματίσουν ένα μόριο χλωρίου. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η μεταφορά δύο ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την άνοδο. Όταν το κύκλωμα είναι κλειστό, τα αρνητικά ιόντα ή ανιόντα μετακινούνται προς την άνοδο, ενώ τα θετικά ιόντα ή κατιόντα προς την κάθοδο. Επειδή τα σωματίδια αυτά είναι φορτισμένα, η προσανατολισμένη κίνησή τους συνιστά ένα ηλεκτρικό ρεύμα. Τα ιόντα μετακινούνται προς την άνοδο και συνεπώς ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την κάθοδο προς την άνοδο. Επειδή η μεταφορά θετικού ηλεκτρισμού προς τα αριστερά, μπορεί να θεωρηθεί ως ροή αρνητικού ηλεκτρισμού προς τα δεξιά, η μετακίνηση των κατιόντων προς την κάθοδο είναι ισοδύναμη με την ροή ηλεκτρονίων προς την αντίθετη κατεύθυνση. Συνεπώς, το τελικό αποτέλεσμα της μετακίνησης είναι η ροή ηλεκτρονίων διαμέσου του διαλύματος κατά την διεύθυνση του ρεύματος, με κάθε ιόν να μεταφέρει μέρος του ρεύματος και συνεπώς να συνεισφέρει το μερίδιό του στη μεταφορά του ηλεκτρισμού διαμέσου του διαλύματος [57,58,59,60].

Ως κάθοδος, εκτός από τον γραφίτη που γνωρίζουμε, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα υλικά που είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας όπως η πλατίνα ή ακόμα και το τιτάνιο όπως θα διαπιστώσουμε στη συνέχεια:

- ✓ **Γραφίτης :** είναι ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.2. Το όνομά του προέρχεται από το αρχαίο ελληνικό “γράφειν”, λόγω της ιδιότητάς του να αποβάφει όταν τρίβεται σε μαλακή επιφάνεια. Τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν επίπεδα “φύλλα”, με δεσμούς πολύ ισχυρούς μεταξύ των ατόμων του ίδιου φύλλου. Όμως οι δεσμοί μεταξύ των φύλλων είναι ασθενείς.



Εικόνα 2.2 Η όψη του γραφίτη

(http://www.geo.auth.gr/106/1_elements/graphite.htm)

Κατά συνέπεια, ο γραφίτης εμφανίζεται μαλακός και κόβεται σε φυλλάκια (νιφάδες) πολύ εύκολα, ενώ οι συνήθεις σχηματισμοί του στη φύση είναι επίσης επίπεδης μορφής. Εμφανίζεται, όμως, και σε στηλοειδείς, ακτινωτές και ακανόνιστες συμπαγείς μάζες. Ανευρίσκεται σε ζώνες καθολικής μεταμόρφωσης ή μεταμόρφωσης

επαφής εντός γνευσίων, σχιστολίθων (κρυσταλλοσχιστώδη) αλλά και μεταμορφωμένων ασβεστολίθων. Ανευρίσκεται, επίσης, σε υδροθερμικές φλέβες και σε μερικούς σιδηρομετεωρίτες καθώς και σε ορισμένες περιφερειακές ζώνες ανθρακωρυχείων, προερχόμενος από άλλες μορφές ορυκτού άνθρακα, ενώ έχει ανευρεθεί και ως συστατικό πυριγενών πετρωμάτων. Συνδέεται με χαλαζία, ασβεστίτη, μαρμαρυγίες και ορυκτά της ομάδας του τουρμαλίνη. Μολονότι χημικά ως προς τη σύσταση του είναι όμοιος με το διαμάντι, οι διαφορές τους είναι αξιοσημείωτες και οφείλονται στην διαφορετική διάταξη των ατόμων του άνθρακα. Εκτός από την χημική σκληρότητα, ο γραφίτης είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, αδιαφανής, και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε λιπαντικά.

Επίσης, ο γραφίτης χρησιμοποιείται υπό μορφή παχέων πλακών στους πυρηνικούς αντιδραστήρες ως επιβραδυντής νετρονίων. Επιπλέον είναι το βασικό συστατικό για την κατασκευή των κοινών μολυβίων. Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές του είναι στην κατασκευή ηλεκτροδίων, στην βιομηχανία χάλυβα και ορειχάλκου, στην κατασκευή μπαταριών (οι κοινές μπαταρίες έχουν ηλεκτρόδιο ανόδου από γραφίτη) και στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών [61,62].

- ✓ **Πλατίνα:** Το χημικό στοιχείο λευκόχρυσος, (κοινό όνομα: πλατίνα, αγγλικά: platinum) είναι σπάνιο, βαρύ, πολύ δύστηκτο, αργυρόλευκο, ελατό και όλκιμο μέταλλο με ισχυρή μεταλλική λάμψη έχοντας ατομικό αριθμό 78 και σχετική ατομική μάζα 195,084. Στην Εικόνα 2.3 απεικονίζεται η ακατέργαστη μορφή. Το χημικό του σύμβολο είναι "Pt" και ανήκει στην ομάδα 10 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 6 και στο d-block. Έχει θερμοκρασία τήξης 1768,3°C και σημείο βρασμού 3825°C [63,64].



Εικόνα 2.3 Η όψη της Πλατίνας
(<http://www.ru.all.biz/el/g413199/>)

- ✓ **Τιτάνιο:** Το χημικό στοιχείο Τιτάνιο (αγγλικά: Titanium) έχει χρώμα αργυρόλευκο, είναι πολύ ανθεκτικό, όλκιμο μέταλλο μικρής πυκνότητας (Εικόνα 2.4). Ο ατομικός αριθμός του είναι 22 και η σχετική ατομική μάζα του 47,867. Το χημικό του σύμβολο είναι "Ti" και ανήκει στην ομάδα 4 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 4 και στο d-block. Έχει θερμοκρασία τήξης 1668°C και θερμοκρασία βρασμού 3287 C [65].



Εικόνα 2.4 Απεικόνιση τιτανίου

(<http://edu.glogster.com/media/4/22/99/25/22992527.jpg>)

Τα οξείδια μετάλλων παρουσιάζουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των χαρακτηριστικών τους όπως η μηχανική αντοχή, οι ημιαγώγιμες ή μονωτικές ιδιότητες, η υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, οι φωτοηλεκτροχημικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες αλλά και η χαμηλή τοξικότητα που παρουσιάζουν. Υλικά σαν και αυτά είναι κυρίως, το οξείδιο του βολφραμίου (WO_3) με κύρια εφαρμογή στις ανόδους ηλιακών φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων και στην κατασκευή οθονών.

Τα οξείδια του Τιτανίου, κυρίως ως TiO_2 , χρησιμοποιούνται κυρίως:

- ✓ Στην αεροναυπηγική
- ✓ Στη χημική βιομηχανία
- ✓ Στην κατάλυση φωτοχημικών αντιδράσεων
- ✓ Στην κατασκευή αισθητήρων
- ✓ Στην ιατρική - οδοντιατρική

Ωστόσο και το οξείδιο του κασσιτέρου (SnO ή SnO_2) παρουσιάζει μια ευρεία γκάμα εφαρμογών:

- ✓ Στην τεχνολογία οπτικών ειδών
- ✓ Στους αισθητήρες αερίων
- ✓ Στα φωτοβολταϊκά στοιχεία
- ✓ Στα τρανζίστορς

Επιπλέον το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) σε διάφορες σημαντικές εφαρμογές κυρίως όπως:

- ✓ προστασία από τη διάβρωση σε αυτοκίνητα και αεροδιαστημικές κατασκευές
- ✓ αρχιτεκτονικά φινιρίσματα
- ✓ ηλεκτρική μόνωση

Το οξείδιο του νιόβιου (Nb_2O_5) που εφαρμόζεται κυρίως ως:

- ✓ φωτογραφικούς φακούς
- ✓ χημικούς αισθητήρες
- ✓ οθόνες υπολογιστών
- ✓ κεραμικούς πυκνωτές

Το οξείδιο του τανταλίου (Ta_2O_5) με βασική εμπορική και τεχνολογική σημασία ως διηλεκτρικό πυκνωτών.

Το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) που χρησιμοποιείται στα χωνευτήρια πύρωσης, ως επένδυση σε φούρνους και σαν διαθλαστικό υλικό στη βιομηχανία υαλικών και κεραμικών.

Το οξείδιο του αφνίου (HfO_2) που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ημιαγωγών και σε χειρουργικά εμφυτεύματα κ.α.

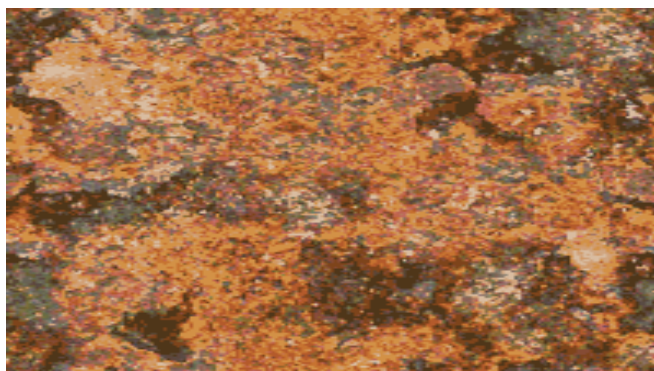
✓ **Μέταλλα και διάβρωση μετάλλων**

Τα μέταλλα είναι μια μεγάλη κατηγορία χημικών στοιχείων που εμφανίζουν ορισμένες κοινές ιδιότητες, όπως είναι η λάμψη, η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η δυνατότητα σχηματισμού ελασμάτων (ελατά) και συρμάτων (όλκιμα). Τα περισσότερα, αν όχι όλα, έχουν μεγάλη πυκνότητα και είναι σκληρά και ανθεκτικά. Διακρίνονται από τα αμέταλλα, που αποτελούν επίσης τη δεύτερη μεγάλη κατηγορία των στοιχείων, τόσο από τις φυσικές όσο, κυρίως, από τις χημικές τους ιδιότητες. Χαρακτηριστικά μέταλλα είναι ο σίδηρος, ο χαλκός, το αργίλιο (αλουμίνιο), το νάτριο, το ασβέστιο, ο ψευδάργυρος, το μαγνήσιο, το τιτάνιο και το ουράνιο. Στην Εικόνα 2.5 φαίνεται η θέση που καταλαμβάνουν τα μέταλλα αυτά μέσα στον περιοδικό πίνακα. Με εξαίρεση τον υδράργυρο όλα τα μέταλλα σε θερμοκρασία δωματίου (20°C) είναι στερεά. Έχουν επίσης το χαρακτηριστικό αργυρόλευκο χρώμα, με εξαίρεση τον χαλκό (ερυθρός) και τον χρυσό (κίτρινος). Ο κλάδος που μελετά τις τεχνικές με τις οποίες εξάγονται τα μέταλλα από τα μεταλλεύματα καθώς και ο καθαρισμός τους όπως επίσης και όλες τις απαραίτητες εργασίες λήψης καθαρών μετάλλων ή κραμάτων ή άλλων ενώσεων αυτών ονομάζεται μεταλλουργία.

διαβρώσει σιγά-σιγά ένα μαρμάρινο άγαλμα. Αυτό οφείλεται στις διάφορες μικροποσότητες οξέων που περιέχονται στο νερό της βροχής, οι οποίες αντιδρούν με ενώσεις του μαρμάρου σχηματίζοντας νέες ενώσεις, γεγονός που οδηγεί στην φθορά. Η πιο συνηθισμένη και γνωστή μορφή διάβρωσης είναι το σκούριασμα του σιδήρου, που είναι αποτέλεσμα αντίδρασης του σιδήρου με το οξυγόνο του αέρα με την βοήθεια και της βροχής. Η σκουριά παίρνει γρήγορα τη μορφή σκόνης.

Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του, που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του συστήματος που αυτό αποτελεί τμήμα του. Δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, όσο ευγενές ή παθητικό είναι αυτό, που να μην υφίσταται διάβρωση στην πράξη. Ο Wagner απέδειξε ότι ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Στο μέταλλο αυτό πραγματοποιούνται οξειδώσεις. Αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή την άνοδό του, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο του, την κάθοδο. Η κύρια και βασική δράση που αφορά στα μέταλλα και τα κράματα είναι η οξείδωση με την έννοια της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από το μέταλλο ή κράμα. Επομένως, διάβρωση είναι η διάλυση του μετάλλου. Δηλαδή, το μέταλλο οξειδώνεται και το διαβρωτικό μέσο ανάγεται. Χάρη σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν παρατηρούνται τα παρακάτω είδη διάβρωσης ανάλογα με την αιτία και τη μορφή της. Στην Εικόνα 2.6 διακρίνεται ένα από τα είδη αυτά σε επιφάνεια του χάλυβα [66,67,68]:

- ✓ Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση
- ✓ Διάβρωση με βελονισμούς (pitting)
- ✓ Ψαθυρή θραύση λόγω διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση.
- ✓ Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση



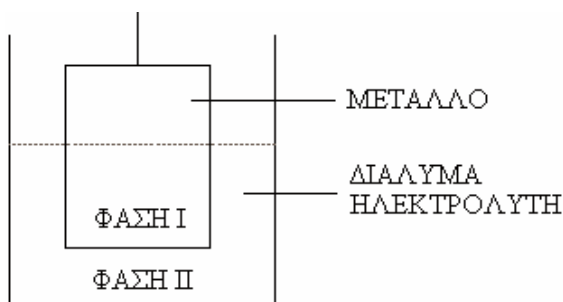
Εικόνα 2.6 Διάβρωση χάλυβα

(http://gr.freepik.com/free-photo/rusted-metal-texture-corroded_526262.htm)

2.3 Συστατικά

2.3.1 Ηλεκτρόδια

Όταν βυθίζεται μια μεταλλική πλάκα μέσα σε διάλυμα ηλεκτρολύτη δημιουργείται ένα σύστημα δύο φάσεων τα οποία βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.7.



Εικόνα 2.7 Ηλεκτρόδιο στην ηλεκτροχημεία (απλουστευμένο)

(<http://users.sch.gr/xbalasi/electrochem/sect04/page449.html>)

Ηλεκτρικά η μία φάση είναι αγωγός ηλεκτρονίων, ενώ η άλλη είναι αγωγή μέσω των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Το σύστημα αυτό χαρακτηρίζεται ως *ηλεκτρόδιο*. Συνήθως με τον όρο ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται μόνο ο ηλεκτρικός αγωγός που βυθίζεται σε ένα διάλυμα.

Ο ακριβής ηλεκτροχημικός ορισμός του ηλεκτροδίου είναι ο εξής:

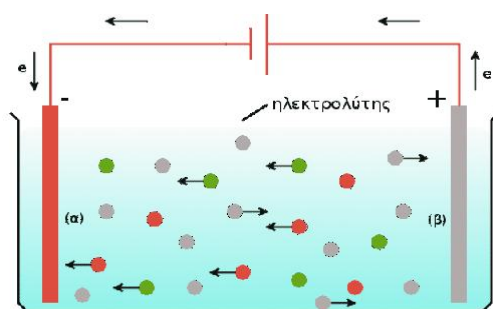
Ηλεκτρόδιο είναι ένα σύστημα ηλεκτρικά αγωγικών φάσεων όπου στη μία τουλάχιστον φάση υπάρχουν ιόντα. Ηλεκτρολύτης είναι οποιαδήποτε ουσία ή ένωση (οξύ, βάση, άλας) που περιέχει ελεύθερα θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα) όπου συμπεριφέρονται ως μέσο αγωγής ηλεκτρισμού. Στο διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη ο αριθμός των κατιόντων ισοδυναμεί, ως προς το φορτίο, με τον αριθμό των ανιόντων (αρχή ηλεκτρο-ουδετερότητας). Διακρίνονται δύο χαρακτηριστικοί τύποι ηλεκτρολυτών. Στον πρώτο όπως π.χ. το NaCl τα φορτισμένα σωματίδια υπάρχουν ήδη στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης και με την επίδραση του νερού λόγω της μεγάλης του διηλεκτρικής σταθεράς ϵ καταστρέφεται το πλέγμα και ελευθερώνονται τα ιόντα στο διάλυμα.

Σε ένα διάλυμα του αιθανικού οξέος υπάρχουν σωματίδια $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ και H^+ , ενώ στο διάλυμα HCl υπάρχουν μόνο H^+ και Cl^- . Είναι προφανές ότι σε δύο διαλύματα ένα αιθανικού και ένα υδροχλωρικού οξέος της ίδιας συγκέντρωσης, το

περισσότερο όξινο θα είναι το HCl και το λιγότερο όξινο το CH₃COOH ή το pH του HCl θα είναι μικρότερο από το pH του CH₃COOH. Τέλος το pH των αλάτων άλλοτε είναι 7 (ουδέτερο διάλυμα) όπως π.χ. του NaCl ή όξινο π.χ. NH₄Cl (pH<7) ή αλκαλικό π.χ. CH₃COONa (pH>7) εξαιτίας του φαινομένου της υδρόλυσης. Η γνώση της συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτών είναι χρήσιμη στη μελέτη της διάβρωσης, γιατί από το είδος του ηλεκτρολύτη εξαρτάται το pH και η αγωγιμότητα (δηλαδή η ευκολία μεταφοράς του ηλεκτρικού ρεύματος) του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [69,70].

Η διεργασία της ηλεκτροδιάβρωσης συμβαίνει μέσα σε ένα μέσο που συνήθως είναι ένα διηλεκτρικό υγρό όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.8. Ο κύριος ρόλος του διηλεκτρικού αυτού είναι:

- ✓ Η δημιουργία διαλύματος ορισμένης διηλεκτρικής σταθεράς
- ✓ Η απομάκρυνση από το διάκενο των αφαιρούμενων μεταλλικών τεμαχιδίων
- ✓ Η ψύξη της περιοχής κατεργασίας για την απαγωγή της αναπτυσσόμενης θερμότητας από τις αλληπάλληλες διασπάσεις.



Εικόνα2.8 Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτρολυτικού κελιού. (α) Κάθοδος και (β) Άνοδος. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχει ιόντα από την κάθοδο (κόκκινες σφαίρες), ιόντα H^+ (πράσινες σφαίρες), και ιόντα από την άνοδο (γκρι σφαίρες)

(<http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/notes2011-v6/notes2011-v6.html>)

Τα κατάλληλα διηλεκτρικά υγρά είναι, συνήθως, ενώσεις υδρογονανθράκων (βενζίνη, πετρέλαιο, έλαια μετασχηματιστών, ειδικά ορυκτέλαια, κηροζίνη κλπ). Γενικά, κάθε υλικό που είναι αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ηλεκτροδίων. Η πράξη όμως έχει αποδείξει ότι για να επιτευχθούν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα, επιβάλλεται να επιλέγονται υλικά ως ηλεκτρόδια λαμβάνοντας υπ' όψιν κάθε φορά τα παρακάτω:

- ✓ Το υλικό στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η κατεργασία
- ✓ Το είδος της κατεργασίας που πρόκειται να γίνει
- ✓ Τον τύπο της γεννήτριας που διαθέτει η εργαλειομηχανή
- ✓ Την αντίσταση του υλικού σε φθορά
- ✓ Το κόστος πρώτων υλών αλλά και της κατασκευής

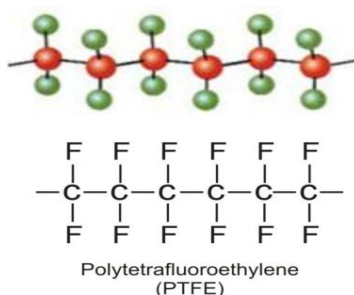
Τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται είτε με κατεργασία σε συνήθεις εργαλειομηχανές, είτε με χύτευση, είτε με ηλεκτροδιάβρωση σύρματος στην περίπτωση του χαλκού κυρίως. Για κατεργασία κομματιών πολύ μεγάλων διαστάσεων γίνεται ψυχρή διαμόρφωση ελασμάτων χαλκού, κατά την οποία το σχήμα που δίνεται στο χάλκινο έλασμα ενισχύεται εσωτερικά με μεταλλικές νευρώσεις, για να έχει μεγαλύτερη αντοχή στις μηχανικές και υδροδυναμικές καταπονήσεις [71].

Οι προϋποθέσεις για την χρήση ενός υλικού ως ηλεκτροδίου, συνοψίζονται παρακάτω [72]:

- ✓ Ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα.
- ✓ Υψηλή ηλεκτρική (και κατά προτίμηση ιοντική) αγωγιμότητα.
- ✓ Χημική σταθερότητα και συμβατότητα.
- ✓ Πορώδης μικροδομή ώστε να επιτρέπεται η μεταφορά του αέριου καυσίμου προς τα σημεία της αντίδρασης.
- ✓ Υψηλή σταθερότητα μικροδομής
- ✓ Μηχανική συμβατότητα με τα υπόλοιπα δομικά στοιχεία του κελιού
- ✓ Χαμηλό κόστος.

2.3.2 Πολυμερικό δοχείο

(α) Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE): Το τεφλόν, κοινή ονομασία του πολυτετραφθοροαιθυλενίου (συντομογραφικά PTFE) είναι ένα εν δυνάμει τοξικό οργανικό πολυμερές που χρησιμοποιείται κυρίως ως επικάλυψη αντικειμένων και συστατικό πλαστικών αντικειμένων. Το πολυτετραφθοροαιθυλένιο είναι ένα πλήρως φθοριωμένο πολυμερές που συντίθεται μέσω πολυμερισμού ελευθέρων ριζών από το αέριο μονομερές τετραφθοροαιθυλένιο. Το PTFE είναι ένα σκληρό, ανθεκτικό και θερμοπλαστικό πολυμερές που επιδεικνύει μεγάλη αντοχή στα χημικά διαλύματα, κυρίως λόγω των δεσμών C–F και η μοριακή του δομή απεικονίζεται στην Εικόνα 2.9. Παρουσιάζει θερμική σταθερότητα (σημείο τήξης : 620 C°).



Εικόνα 2.9 Μοριακή Δομή PTFE

(<http://www.anticopumps.co.in/blog/wp-content/uploads/2010/05/PTFE1.jpg>)

Οι τεχνικές επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για αυτό το υλικό είναι συναφείς με εκείνες των μετάλλων και των κεραμικών, σε αντίθεση με τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται στα θερμοπλαστικά λόγω του υψηλού ιξώδους τους. Οι μηχανικές ιδιότητες του PTFE είναι παρόμοιες με εκείνες του PE μέσης πυκνότητας, με μέτρια ελαστικότητα και μικρή αντοχή σε εφέλκυσμό. Το PTFE απορροφά περιορισμένη ποσότητα νερού (<0,05 % σε 24 ώρες). Ένα είδος PTFE είναι το τεφλόν που είναι ευρέως γνωστό στο εμπόριο και η πιο συνηθισμένη μορφή του απεικονίζεται στην Εικόνα 2.10. Το PTFE χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς του, όπως χαμηλή επιφανειακή τάση και χαμηλό συντελεστή τριβής. Παρά την εξαιρετική αντοχή του στα χημικά διαλύματα, η χρήση του σε ενδοουρολογικές εφαρμογές είναι περιορισμένη κυρίως, λόγω της δυσκαμψίας των καθετήρων από PTFE [73,74].



Εικόνα 2.10 Τεφλόν

(http://www.bikudo.com/product_search/details/87576/rf_connector_parts_teflon_peek_derlin_pctfe_torlon_ppo.html)

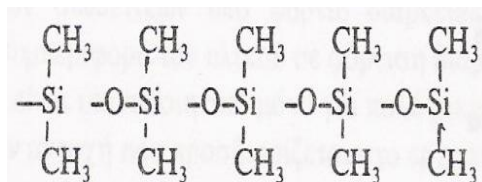
(β) Σιλικόνες: Οι σιλικόνες ανήκουν στις πολυμερείς ενώσεις του πυριτίου και ονομάζονται αλλιώς και πολυσιλοξάνες. Στην Εικόνα 2.11 φαίνεται ξεκάθαρα η μορφή της σιλικόνης που χρησιμοποιείται στην ιατρική ως εμφύτευμα.



Εικόνα 2.11 Η μορφή της σιλικόνης ως εμφυτεύματα

(<http://www.axortagos.gr/varkari-emfitevma-periptosi.html>)

Οι σιλικόνες αποτελούν μία ενδιάμεση βαθμίδα, μεταξύ των ανόργανων πυριτικών ενώσεων και των οργανικών υδρογονανθράκων. Τα μακρομόρια σχηματίζονται από τις αλυσίδες των ατόμων πυριτίου-οξυγόνου, όπου τα υπόλοιπα δύο ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου, εξουδετερώνονται από τα μόρια υδρογονανθράκων (κυρίως μεθυλίου) όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.12:



Εικόνα 2.12 Χημικός τύπος της σιλικόνης

(http://www.territorioscuola.com/wikipedia/el.wikipedia.php?title=%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:Sodium_Hyaluronate.JPG)

Τα κυριότερα προϊόντα πολυμερών ενώσεων του πυριτίου, είναι το συνθετικό καουτσούκ πυριτίου, η συνθετική ρητίνη πυριτίου και τα έλαια πυριτίου.

2.3.3 Ηλεκτρολύτες

Οι ουσίες που διαλύονται στο νερό μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε *ηλεκτρολύτες* και *μη ηλεκτρολύτες*. Ηλεκτρολύτης είναι η ουσία η οποία διαλυόμενη στο νερό δίνει διάλυμα ηλεκτρικά αγωγίμο. Το χλωρίδιο του νατρίου, το κοινό αλάτι, είναι ένα παράδειγμα ηλεκτρολύτη. Κατά τη διάλυση περισσότερων ιοντικών ενώσεων στο νερό, τα ιόντα που κατείχαν σταθερές θέσεις στο κρυσταλλικό στερεό, εισέρχονται στο περιβάλλον υδατικό διάλυμα, μέσα στο οποίο κινούνται ελεύθερα. Το διάλυμα που προκύπτει είναι αγωγίμο, επειδή τα κινούμενα ιόντα σχηματίζουν ένα ηλεκτρικό ρεύμα. Γενικά λοιπόν, τα ιοντικά στερεά που διαλύονται στο νερό είναι ηλεκτρολύτες. Μη ηλεκτρολύτης είναι η ουσία η οποία διαλυόμενη στο νερό δίνει μη αγωγίμο ή πολύ ασθενώς αγωγίμο διάλυμα. Κοινό παράδειγμα είναι η ζάχαρη.

Οι ηλεκτρολύτες είναι επίσης γνωστά σαν ιοντικά διαλύματα. Υπάρχουν όμως πέρα από τα υγρά διαλύματα, λιωμένοι ηλεκτρολύτες και στερεοί ηλεκτρολύτες. Επίσης, ορισμένα αέρια μπορούν να δράσουν ως ηλεκτρολύτες σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ή χαμηλής πίεσης. Ηλεκτρολυτικά διαλύματα μπορούν επίσης να προκύψουν από την διάλυση μερικών βιολογικών (DNA) και συνθετικών πολυμερών

(πολυστερίνη), πολυηλεκτρολυτών, που περιέχουν φορτισμένες χαρακτηριστικές ομάδες. Ηλεκτρολυτικά διαλύματα παράγονται, όταν διαλύεται άλας σε μια διαλυτική ουσία, όπως είναι το νερό, και τα ξεχωριστά τμήματα διαχωρίζονται λόγω θερμοδυναμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της διαλυτικής ουσίας και της διαλυμένης ουσίας, κατά τη διάλυση.

Είναι επίσης δυνατό κάποιες ουσίες να αντιδρούν με το νερό, όταν προστίθενται σε υδατικό διάλυμα (Εικόνα 2.13) παράγοντας ιόντα. Για παράδειγμα το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται στο νερό και παράγει ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα υδροξυλίου, υδράνθρακα και ανθρακίτη. Ως ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα λειωμένα άλατα όπως είναι για παράδειγμα το χλωριούχο νάτριο (μαγειρικό αλάτι) [76].



Εικόνα 2.13 Υδατικά διαλύματα

(<http://apokoumpi.blogspot.com/2011/02/13.html>)

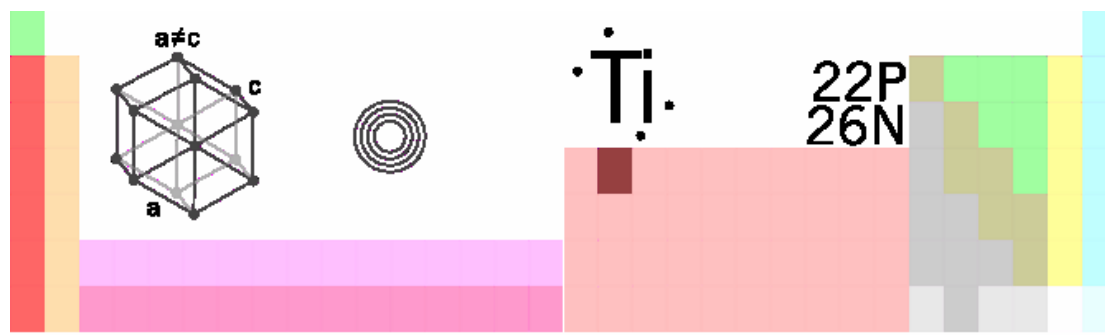
Κεφάλαιο 3^ο

Τιτάνιο

Το υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το Τιτάνιο. Το Τιτάνιο κατατάσσεται στα παραδοσιακά μέταλλα και βρίσκεται σε αφθονία στο στερεό φλοιό της γης. Χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά καλές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Το χαρακτηριστικό αυτό προσδίδει στο Τιτάνιο πληθώρα εφαρμογών στον τομέα της μηχανικής, της ιατρικής, στον κατασκευαστικό τομέα αλλά και στον κλάδο της αισθητικής.

3.1 Γενικά

Το χημικό στοιχείο Τιτάνιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 22 και ατομικό βάρος 47,90. Έχει θερμοκρασία τήξης 1660°C και θερμοκρασία βρασμού 3287°C. Το σύμβολό του είναι Ti όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1 και ανακαλύφθηκε το 1791 από τον Gregor. Το όνομα "Τιτάνιο" του αποδόθηκε από τον Γερμανό χημικό Klaproth το 1794 και προέρχεται από το ελληνικό όνομα της μυθολογίας "Τιτάν".



Εικόνα 3.1 Απεικόνιση του στοιχείου Ti στον Περιοδικό Πίνακα

(<http://el.wikipedia.org/wiki/Τιτάνιο>)

Το Τιτάνιο το συναντάμε στη φύση έχοντας τη μορφή διάφορων ορυκτών. Το χρώμα του είναι αργυρόλευκο και όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα της ατμόσφαιρας τότε δημιουργείται στην επιφάνεια του ένα στρώμα οξειδίου όπου το καλύπτει ολοκληρωτικά. Παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στη χημική διάβρωση αλλά και σε όλα τα χημικά αντιδραστήρια. Χημικά Προσβάλλεται από το φθόριο, το υδροχλωρικό οξύ, από το θειώδες, καθώς και από το νιτρικό οξύ. Τα πιο δημοφιλή ορυκτά του Τιτανίου είναι το ρουτίλιο, ο βρουτίτης (TiO_2 και για τα δύο ορυκτά), ο ιλμενίτης (FeTiO_3), ο περοβσκίτης (CaTiO_3), ο τιτανίτης (CaTiSiO_5) κ.ά. . Καθώς το Τιτάνιο ενώνεται χημικά με αλογόνα παράγεται το τετραφθοριούχο τιτάνιο (TiF_4), το διχλωριούχο τιτάνιο (TiCl_2), το τριχλωριούχο τιτάνιο (TiCl_3) και το τετραχλωριούχο τιτάνιο (TiCl_4), που χρησιμοποιείται στην υαλουργία, δημιουργώντας διάφορα ιριδίσματα στο γυαλί, στην κεραμική, καθώς και στην κατασκευή καπνογόνων, επειδή αναδίδει καπνό όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Επιπλέον, όταν το Τιτάνιο αντιδρά με το οξυγόνο, οι ενώσεις που παράγονται είναι το διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2), το οποίο χρησιμοποιείται στην παρασκευή καλλυντικών, στη χαρτοποιία, στη σαπωνοποιία κ.ά. καθώς και το τριοξείδιο του τιτανίου (TiO_3), το οποίο χρησιμοποιείται στην κατασκευή πορσελάνης, τσιμέντου αλλά και σε υλικά που χρησιμοποιούνται στον τομέα της οδοντιατρικής.

Το Τιτάνιο άρχισε να χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή κραμάτων αλλά και ανοξείδωτου χάλυβα κατά την δεκαετία του 40. Η μηχανική του αντοχή στη διάβρωση κάτω από την επίδραση θαλασσινού νερού αλλά και διαφόρων χημικών αντιδραστηρίων, του δίνει την δυνατότητα εφαρμογής στον τομέα της ναυπηγικής, αλλά και στην κατασκευή μηχανημάτων για την χημική βιομηχανία. Το Τιτάνιο παρουσιάζει 60% μεγαλύτερη πυκνότητα συγκριτικά με την πυκνότητα του αργιλίου. Καθώς είναι δύο φορές πιο ανθεκτικό από αυτό, σε αντίθεση με τον χάλυβα που είναι το ίδιο ανθεκτικός, αλλά η κύρια διαφορά τους, είναι ότι το τιτάνιο είναι πιο ελαφρύ [77,78,79].

Καθαρό Τιτάνιο, περιεκτικότητας 99.9%, παρήχθη το 1910 από τον Matthew A. Hunter, θερμαίνοντας τετραχλωρίδιο του Τιτανίου (TiCl_4) με νάτριο (Na) μέσα σε ένα χαλύβδινο δοχείο, στους 700-800°C υπό πίεση. Η διαδικασία αυτή, έγινε γνωστή ως η *μέθοδος Hunter*. Το Τιτάνιο μέχρι και το 1946, είχε χρησιμοποιηθεί μόνο για ερευνητικούς σκοπούς ώσπου, το 1946 ο William Justin Kroll απέδειξε ότι, το καθαρό Τιτάνιο μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και για εμπορικούς σκοπούς, εφόσον γίνει ανάμειξη του τετραχλωριδίου του Τιτανίου (TiCl_4) με το μαγνήσιο (Mg). Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή μέχρι και στις μέρες ως *μέθοδο Kroll*. Στην Εικόνα 3.2 απεικονίζεται μια κρυσταλλική ράβδος από Τιτάνιο, η οποία έχει παραχθεί με την μέθοδο Kroll [80].



Εικόνα 3.2 Κρυσταλλική ράβδος τιτανίου, η οποία παρήχθη με τη μέθοδο Kroll
(http://el.wikipedia.org/wiki/Titan-crystal_bar.JPG)

Το Τιτάνιο θεωρείται ένα νέο υλικό για τον τομέα της μηχανικής, διότι ανακαλύφθηκε αργότερα από τα υπόλοιπα μέταλλα. Το Τιτάνιο είναι το ένατο στοιχείο σε αφθονία που μπορεί να βρεθεί πάνω στην επιφάνεια της γης (0,6 % κατά βάρος) και το έβδομο μέταλλο που βρίσκεται σε αφθονία. Το συναντάμε κυρίως σε πυριγενείς βράχους και στα ιζήματα που προέρχονται από αυτούς, όπως και στους φυσικούς οργανισμούς του νερού. Εμφανίζεται στα μεταλλεύματα όπως είναι ο ανατάσης, ο μπρουκίτης, ο ιλμενίτης, ο περοβισκίτης, ο τιτανίτης και ακόμα σε πολλά μεταλλεύματα του σιδήρου.

✓ Φυσικά χαρακτηριστικά

Το Τιτάνιο έχει στιλπνή όψη, με χρώμα άσπρο-αργυροειδές. Στον περιοδικό πίνακα συμβολίζεται με Ti και έχει ατομικό αριθμό 22 (Πίνακας 3.1). Είναι ελαφρύ, ισχυρό μέταλλο με χαμηλή πυκνότητα και παρουσιάζει πολύ καλή ολκιμότητα.

Πίνακας 3.1 Γενικά χαρακτηριστικά

<i>Γενικά χαρακτηριστικά</i>	
Όνομα, Σύμβολο, Ατομικός αριθμός	Τιτάνιο, Ti, 22
Χημική σειρά	Μεταβατικό μέταλλο
Ομάδα, Περίοδος, Τμήμα	4,4,d
Εμφάνιση	Άσπρο- Αργυρό χρώμα
Ατομικό Βάρος	47,867 g mol^{-1}
Ηλεκτρόνια ανά Κυψελίδα	2,8,10,2

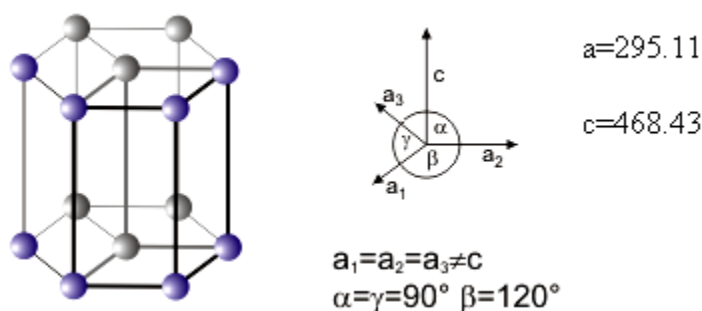
Το καθαρό Τιτάνιο σε ποσοστό 99,2 %, έχει μεγάλη αντοχή στη μηχανική από 345 έως 540 MPa σε σύγκριση με την αντοχή στη μηχανική του κοινού χάλυβα, η οποία κυμαίνεται στα 210 MPa.

Ορισμένα κράματα Τιτανίου παρουσιάζουν μηχανική αντοχή που ξεπερνά τα 1000 MPa. Επίσης, το τιτάνιο είναι κατά 60% βαρύτερο από το αλουμίνιο, αλλά είναι δύο φορές πιο ισχυρό από το σύνηθες κράμα αλουμινίου 6061-T6. Παρόλα αυτά, το Τιτάνιο εμφανίζει μικρή αντοχή όταν θερμανθεί πάνω από τους 430 °C. Επιπλέον, έχει χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα $21.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ συγκριτικά με την θερμική αγωγιμότητα του χάλυβα που είναι περίπου στα $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, καθιστώντας το ως ένα εξαιρετικά δυσκατέργαστο υλικό.

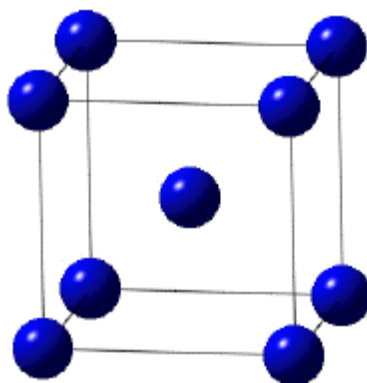
Τα βασικά κρυσταλλικά πλέγματα (Εικόνα 3.3 και Εικόνα 3.4), με βάση τα οποία κρυσταλλώνεται το Τιτάνιο αλλά και ένα μεγάλο ποσοστό μετάλλων είναι:

- ✓ Εξαγωνικό μέγιστης πυκνότητας
- ✓ Κυβικό χωροκεντρομένο

Το Τιτάνιο συναντάτε στη φύση ως μίγμα πέντε σταθερών μορφών του, τα οποία είναι: 46Ti (7,95%), 47Ti (7,75%), 48Ti (73,45%), 49Ti (5,51%), 50Ti (5,34%). Είναι επίσης γνωστός και ένας σημαντικός αριθμός τεχνητών ραδιοϊσοτόπων του [80,81].



Εικόνα 3.3 Εξαγωνική μορφή μέγιστης πυκνότητας του τιτανίου
(<http://el.wikipedia.org/wiki>)



Εικόνα 3.4 Χωροκεντρομένη μορφή του Τιτανίου

(<http://stocksteelrecycling.com/eng/page/metal-scrap>)

Στον Πίνακα 3.2 καταγράφονται οι πιο σημαντικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το Τιτάνιο.

Πίνακας 3.2 Φυσικές ιδιότητες του Τιτανίου

Φυσικές ιδιότητες	
Φύση	Στερεό
Πυκνότητα	4.506 g•cm⁻³
Πίεση Υγρού σε m.p	4.11 g•cm⁻³
Σημείο τήξης	1941 K (1668o C, 3034o F)
Σημείο βρασμού	3560 K (3287 o C, 5949 o C)
Θερμότητα τήξης	14.15 kJ•mol⁻¹
Θερμότητα εξάτμισης	425 kJ•mol⁻¹
Θερμοχωρητικότητα	(25 o C) 25.060 J•mol⁻¹•K⁻¹
Μαγνητική Ικανότητα	Παραμαγνητικό
Ειδική Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	(20 oC) 0.420 μΩ
Θερμική αγωγιμότητα	(300 K) 21,9 W m⁻¹ K⁻¹
Μέτρο Ελαστικότητας	116 GPa
Μέτρο Διάτμησης	44 GPa
Λόγος Poisson	0,32
Σκληρότητα κατά Mohs	6.0
Σκληρότητα κατά Vickers	970 MPa
Σκληρότητα κατά Brinell	716 MPa

✓ *Μηχανικά χαρακτηριστικά*

Η μηχανική συμπεριφορά των κραμάτων του Τιτανίου συσχετίζεται άμεσα με τη σύνθεση τους και κυρίως, με την θερμό-μηχανική επεξεργασία. Η αντοχή των κραμάτων του τιτανίου μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη επιπλέον στοιχείων, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία μιας σταθερής και στερεάς δομής. Επίσης, με τη χρησιμοποίηση των διάφορων διαδικασιών γήρανσης του υλικού, ασταθείς δομές που προέκυψαν από την γρήγορη ψύξη μπορεί να προκαλέσουν ιζήματα, τα οποία αυξάνουν αρκετά την μηχανική αντοχή του.

Τα κράματα του Τιτανίου παρουσιάζουν πολύ καλή αναλογία μηχανικής αντοχής και βάρους. Η αναλογία αυτή είναι υψηλότερη από ότι στους περισσότερους χάλυβες. Ενώ το καθαρό Τιτάνιο έχει αντοχή μεταξύ 170 και 530 MPa, τα κράματα του Τιτανίου μπορούν να παρουσιάσουν τιμές υψηλότερες από 1500 MPa.

Ο βαθμός ελαστικής συμπεριφοράς αντιστοιχεί στην δυσκαμψία ενός υλικού και συνδέεται με τον τρόπο που αναπτύσσονται οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων και οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων των στοιχείων στη

κρυσταλλική δομή. Μια σύγκριση μεταξύ των δύο κρυσταλλικών δομών του Τιτανίου έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας (hcp) παρουσιάζει υψηλότερες τιμές του βαθμού ελαστικής συμπεριφοράς από την χωροκεντρομένη κυβικού πλέγματος δομή (bcc).

✓ *Εφαρμογές του Τιτανίου*

Το Τιτάνιο είναι ένα μη μαγνητικό υλικό, εξαιρετικά χρήσιμο έχοντας πολλές εφαρμογές. Προτιμάται περισσότερο από τις βιομηχανίες, διότι παρουσιάζει καλύτερη μηχανική αντοχή και παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση και στα οξειδωτικά.

Το Τιτάνιο βρίσκει εφαρμογές:

- ✓ Στη αεροναυπηγική
- ✓ Στη βιομηχανία πετρελαίου
- ✓ Στις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας
- ✓ Στη χημική βιομηχανία
- ✓ Στην αυτοκινητοβιομηχανία.
- ✓ Στην ναυπηγική
- ✓ Στην κατασκευή αθλητικού εξοπλισμού

Το Τιτάνιο μπορεί να κατεργαστεί με τις πιο γνωστές μεθόδους μηχανικής κατεργασίας όπως :

- ✓ Λείανση
- ✓ Κάμψη
- ✓ Σφράγιση
- ✓ Συγκόλληση
- ✓ Χύτευση
- ✓ Σφυρηλάτηση

✓ *Στην αυτοκινητοβιομηχανία*

Η αυτοκινητοβιομηχανία έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσει το Τιτάνιο και τα κράματα του, κατασκευάζοντας διάφορα εξαρτήματα όπως :

- ✓ Ελατήρια αναρτήσεων

- ✓ Διάφορα μέρη του σκελετού
- ✓ Στροφές στο σύστημα πέδησης
- ✓ Ενισχύσεις στους προφυλακτήρες κ.α.



Εικόνα 3.5 (α) Ζάντες αυτοκινήτου από τιτάνιο και (β) στροβιλοφόρος συμπιεστής.[17]

(<http://www.tsakalosteam.gr/category.php?c=3&l=1>)

Επιπλέον το Τιτάνιο αποδεικνύεται ένα αξιόπιστο υλικό και για τα μέρη που απαρτίζουν τη μηχανή ενός αυτοκινήτου. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή τροχού σε στροβιλοσυμπιεστές στις βαλβίδες εισαγωγής-εξαγωγής αέρα-καυσίμου όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5(α) και 3.5(β), σε συνδέσμους στις κεφαλές των εμβόλων των μηχανών, στους βραχίονες παλινδρόμησης σε εκκεντροφόρους άξονες και σε ελατήρια βαλβίδων [82].

✓ Στην αεροναυπηγική

Στα εμπορικά αεροσκάφη ένας πολύ σημαντικός παράγοντας είναι το βάρος αλλά και η εξοικονόμηση βάρους στην κατασκευή αυτού έτσι ώστε να το κερδίζει στους επιβάτες και στο φορτίο που μπορούν να μεταφέρουν. Το νέο airbus A380 όπου μπήκε σε λειτουργία το 2006 έπρεπε να έχει ένα μέγιστο βάρος απογείωσης 560 τόνων. Αυτό επετεύχθητε αντικαθιστώντας τον χάλυβα με το Τιτάνιο όπου χρησιμοποιήθηκαν 75 τόνοι Τιτανίου. Όπου το Boeing 777 από το 1990 χρησιμοποιεί 58 τόνους Τιτανίου. Οι εμπειρογνώμονες πιστεύουν ότι η χρήση του Τιτανίου συνεχώς θα αυξάνεται σε αντίθεση με του χάλυβα και του αλουμινίου που μειώνεται συνεχώς.

Όσον αφορά τις μηχανές των αεροσκαφών, το Τιτάνιο είναι το μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο για να κατασκευάσουν τους έλικες του κινητήρα, όπως απεικονίζεται και στην Εικόνα 3.6. Λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο μέγεθος αλλά και τη σχετική ορμή όταν περιστρέφεται η μηχανή, το βάρος αυτών των πτερυγίων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Για το λόγο αυτό κατασκευάζονται από Ti-6Al-4V που είναι ένα από τα κράματα του Τιτανίου και είναι εξαιρετικά ελαφρύ.



Εικόνα 3.6 Εφαρμογές του τιτανίου σε κινητήρες αεροσκαφών

(<http://www.newsnow.gr/article/74760/H-Minoan-Air-eftase-to-protos-aeroskafos-sto-irakleio.html>)

✓ **Ναυπηγική**

Το Τιτάνιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή ατράκτων για την κίνηση προπελών, εναλλακτών θερμότητας, μονάδων αφαλάτωσης, για την παρασκευή περιβλημάτων σε διάφορες κατασκευές που βρίσκονται μέσα σε ωκεανούς, όπως το υποβρύχιο που φαίνεται στην Εικόνα 3.7 [80].



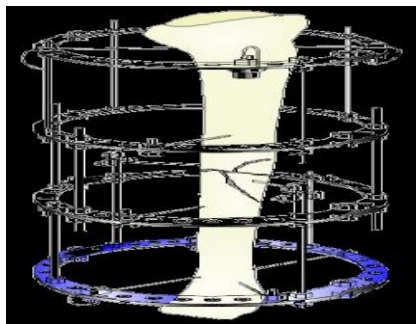
Εικόνα 3.7 Εφαρμογή στην ναυπηγική

(http://klasikoperiptosi.blogspot.com/2009/01/blog-post_4731.html)

✓ Στην ιατρική

Οι ιδιότητες του Τιτανίου στον τομέα της ιατρικής είναι, η βιοσυμβατότητα, η αντοχή, η διάβρωση, η καλή μηχανική συμπεριφορά, η διαθεσιμότητα αλλά και η δυνατότητα επεξεργασίας του. Το Τιτάνιο όπως και τα κράματα του χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διάφορων μηχανισμών για την αποκατάσταση καταγμάτων στον ιατρικό τομέα. Οι θεραπείες μπορούν να είναι χειρουργικές ή μη χειρουργικές. Στις θεραπείες που απαιτείται εσωτερική σταθεροποίηση του κατάγματος χρησιμοποιούνται για την συγκρότηση του κατάγματος βίδες, πλάκες ή και ενδομυελικές συσκευές [83,84].

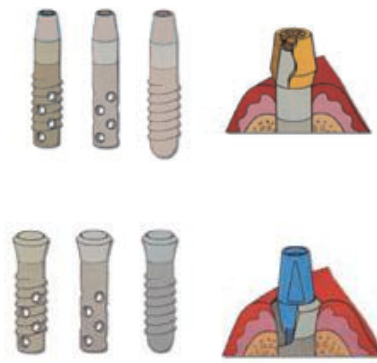
- **Χειρουργικά σύρματα:** Είναι σύρματα που χρησιμοποιούνται για να προσαρτήσουν μεγάλα θραύσματα του κοκάλου (Εικόνα 3.8). Επιπλέον χρησιμοποιούνται για να προσφέρουν σταθερότητα σε οστά με μεγάλο μήκος ή σε μορφή σπирάλ κατάγματα, σε μεγάλα οστά που έχουν σταθεροποιηθεί ήδη με άλλα μέσα. Ακόμα χρησιμοποιούνται για να συγκρατούν τα θραύσματα των οστών ενωμένα προσωρινά ή μόνιμα αλλά και για να οδηγούν τις βίδες κατά την εισαγωγή τους.



Εικόνα 3.8 Χρήση των χειρουργικών συρμάτων

(<http://www.epsilon-vk.gr/internalgrm.php?cmdmenu=18&cmdlang=Greek>)

- **Βίδες :** Οι βίδες είναι οι πιο διαδεδομένες συσκευές για την σταθεροποίηση ενός κατάγματος. Υπάρχουν δύο είδη ιατρικών βιδών που χρησιμοποιούνται στα οστά όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.9:
 - (1) Οι φλοιώδεις βίδες οστών οι οποίες έχουν μικρό σπείρωμα.
 - (2) Οι πορώδεις βίδες οι οποίες έχουν μεγάλο σπείρωμα για να έχουν μεγάλη επαφή με το οστό



Εικόνα 3.9 Χειρουργικές βίδες

(http://www.ododo.gr/product.php?product_id=321)

- **Πλάκες:** Οι πλάκες χαρακτηρίζονται για την σταθεροποίηση των θραυσμάτων των οστών, οι οποίες κυμαίνονται από πολύ άκαμπτες μέχρι αρκετά εύκαμπτες (Εικόνα 3.10).



Εικόνα 3.10 Ιατρικά εργαλεία

(http://news.kathimerini.gr/4Dcgi/4Dcgi/_w_articles_civ_12_14/07/2002_31350)

- **Οδοντικά μοσχεύματα:** Περισσότερο από 20 χρόνια, το Τιτάνιο χρησιμοποιείται στον τομέα της ιατρικής για εμφυτεύματα και για τεχνητές αρθρώσεις. Παρουσιάζει πολλά θετικά χαρακτηριστικά, είναι βιοσυμβατό και δεν προκαλεί αλλεργίες. Ασθενείς που έχουν αντιδράσει αλλεργικά σε διάφορα άλλα μέταλλα στο παρελθόν, με την χρήση του Τιτανίου δεν εμφάνισαν καμία αντίδραση. Το Τιτάνιο μπορεί εύκολα να συγκριθεί με τον καθαρό Χρυσό, ο οποίος είναι μαλακότερος από το καθαρό Τιτάνιο. Ενώ ο

Χρυσός στον τομέα της οδοντοτεχνικής μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα, σαν κράμα, σε αντίθεση με το Τιτάνιο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καθαρό μέταλλο [85].



Εικόνα 3.11 Εμφύτευμα στο δόντι

(<http://www.eurodentica.gr/implantsbrochure.asp>)

Το Τιτάνιο δεν έχει καθόλου γεύση, έτσι αποφεύγεται η δυσάρεστη αίσθηση του μετάλλου στο στόμα. Επιπλέον, δεν είναι καλός αγωγός της θερμότητας το οποίο σημαίνει ότι η αίσθηση του ζεστού και του κρύου δεν ενοχλεί καθόλου και έτσι δεν δημιουργεί κανένα πρόβλημα σε κάτι υπερβολικά ζεστό ή απολύτως παγωμένο. Η πλειοψηφία των οδοντικών εμφυτευμάτων σαν και αυτά που απεικονίζονται και στην Εικόνα 3.11 κατασκευάζονται από εμπορικώς καθαρό Τιτάνιο. Το κράμα του Τιτανίου, Ti- 6AL-4V, που περιέχει 6% Αλουμίνιο και 4% Βανάδιο θεωρείται ότι προσφέρει παρόμοια επίπεδα σύνδεσης με το οστό όπως το εμπορικό διαθέσιμο καθαρό Τιτάνιο και επιπλέον έχει μεγαλύτερη αντοχή σε θραύση [85,86].

✓ Χημική βιομηχανία

Το Τιτάνιο χρησιμοποιείται στην χημική βιομηχανία σε μορφή διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) για την παρασκευή πολλών προϊόντων ευρείας χρήσης όπως χρώματα, χαρτί, πλαστικά, τσιμέντο για έντονη λευκότητα, οδοντόκρεμες και διάφορα άλλα είδη σαν και αυτά που απεικονίζονται στην Εικόνα 3.12 [12].



Εικόνα 3.12 Χρήσεις τιτανίου στην χημική βιομηχανία

(<http://technologiein.pathfinder.gr/antimicrobial-yarns>)

✓ Καθημερινότητα

Χρησιμοποιείται για την κατασκευή κάθε λογής αντικειμένων, όπως λ.χ. κοσμήματα, σκεύη μαγειρικής, ρολόγια και πολλά άλλα (Εικόνα 3.13).



Εικόνα 3.13 Το τιτάνιο στην καθημερινότητα μας

(<http://www.tapadera.herobo.com/1666/minerales-de-titanio-en.html>)

3.2 Οξείδωση Τιτανίου

Η ανάγκη να χρησιμοποιηθούν οξυγονούχα στρώματα και σε άλλα μέταλλα εκτός του χάλυβα και του αλουμινίου, που οι μηχανικές ιδιότητές τους δεν επιτρέπουν τη δημιουργία με ανοδική οξείδωση στρωμάτων, οδήγησαν τον Edeleanu στην επινόηση μιας μεθόδου που θα προστατεύει την επιφάνεια του μετάλλου, η μέθοδος αυτή ονομάστηκε «ανοδική προστασία» ή «προστασία με ανοδίωση». Τα περισσότερα μέταλλα διαβρώνονται μεταξύ μίας περιοχής δυναμικού ηλεκτρικού διαλύματος ή ενός διαλύματος με όξινο pH ($\text{pH} < 7$). Η ανοδική προστασία εφαρμόζεται κυρίως με θεικό οξύ (H_2SO_4) και με άλλα καυστικά υγρά, όπου συχνά επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν κράματα χαμηλών προσμείξεων αντί για μέταλλα που είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και αυτό για να μειωθεί το συνολικό κόστος. Τα περισσότερα μέταλλα που εκτίθενται σε ένα υγρό διαβρωτικό περιβάλλον, μπορούν να προστατευτούν από την διάβρωση χρησιμοποιώντας μία ηλεκτροχημική τεχνική παρεμπόδισης, την καθοδική και την ανοδική προστασία. Η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου (καθοδικής ή ανοδικής προστασίας) εξαρτάται αρχικά από τη φύση του μετάλλου και από τα χαρακτηριστικά του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Όταν μία επιφάνεια από χάλυβα διαβρώνεται και το δυναμικό του διαλύματος μεταφέρεται σε ηλεκτραρνητικότερη περιοχή όπως στην περίπτωση της καθοδικής προστασίας τότε η διάβρωση μπορεί να αποφευχθεί. Αντιθέτως, υπάρχουν κάποια μέταλλα τα οποία εμφανίζουν ενεργό-παθητική συμπεριφορά σε μερικές περιπτώσεις. Μερικά από αυτά τα μέταλλα-κράματα είναι: ο χάλυβας (ανοξειδωτος χάλυβας), το Νικέλιο και το Τιτάνιο. Το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων αυτών μπορεί να μεταφερθεί σε ηλεκτροθετικότερες περιοχές και να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας επιφανειακής στρώσης διάβρωσης και κατά συνέπεια μεγάλη μείωση του ρυθμού διάβρωσης.

Η περιοχή του δυναμικού για την δημιουργία αυτής της στρώσης και η απαιτούμενη πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται από:

- ✓ τον τύπο του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη
- ✓ την τιμή του pH
- ✓ την θερμοκρασία
- ✓ το βαθμό οξείδωσης κ.α.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι απαραίτητο για να μετράει την τιμή του δυναμικού του ηλεκτρολύτη, όπου στη συνέχεια συγκρίνεται με το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Ο τύπος του ηλεκτροδίου αναφοράς που χρησιμοποιείται διαφοροποιείται ανάλογα με την συμβατότητά του που έχει με οποιοδήποτε υγρό μέσο.

Τυπικά ηλεκτρόδια αναφοράς κατασκευάζονται από:

- ✓ πλατίνα
- ✓ άργυρο / χλωριούχο άργυρο (Ag / AgCl)
- ✓ υδράργυρο / θειικό υδράργυρο ($\text{Hg} / \text{HgSO}_4$)
- ✓ ανοξείδωτο χάλυβα (stainless steel - SS)

Τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδος επιλέγονται με βάση την ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν σε οποιαδήποτε χημικό στοιχείο, διότι η κάθοδος μπορεί εύκολα να διαβρωθεί. Συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται ως κάθοδος είναι ο χάλυβας, ο χάλυβας με προσμείξεις νικελίου και χρωμίου, ο ορείχαλκος με επένδυση πλατίνας, ο γραφίτης και οποιοδήποτε άλλο υλικό που έχει την ικανότητα να αντιστέκεται στη διάβρωση [87,88].

3.3 Επιπτώσεις του Τιτανίου στην Υγεία

Το Τιτάνιο σε πολύ μικρό ποσοστό υπάρχει στο ανθρώπινο σώμα και έχει υπολογιστεί ότι λαμβάνουμε περίπου 0.8 mg/μέρα, αλλά η μεγαλύτερη ποσότητα αυτού περνάει μέσω του σώματός μας χωρίς να απορροφάται. Επισημαίνεται, ότι το Τιτάνιο δεν είναι δηλητηριώδες μέταλλο και το ανθρώπινο σώμα μπορεί να αντέξει μεγάλες δόσεις Τιτανίου. Το Τιτάνιο ως χημικό στοιχείο όπως και το διοξείδιο του τιτανίου έχει μικρό ποσοστό οξειδίων. Πειραματόζωα, τα οποία εκτέθηκαν σε διοξείδιο του τιτανίου μέσω της εισπνοής ανέπτυξαν σκουρόχρωμες κηλίδες λόγω απόθεσης σκόνης στους πνεύμονες. Η υπερβολική έκθεση σε διοξείδιο του τιτανίου στους ανθρώπους μπορεί να οδηγήσει σε μικρές αλλαγές στους πνεύμονες.

Η εισπνοή σκόνης Τιτανίου σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει σφίξιμο και πόνο στο στήθος, βήχα, και δυσκολία στην αναπνοή. Η επαφή με το δέρμα ή τα μάτια μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό. Η σκόνη Τιτανίου μπορεί να εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα με την εισπνοή, με την επαφή της με το δέρμα και μέσω των ματιών.

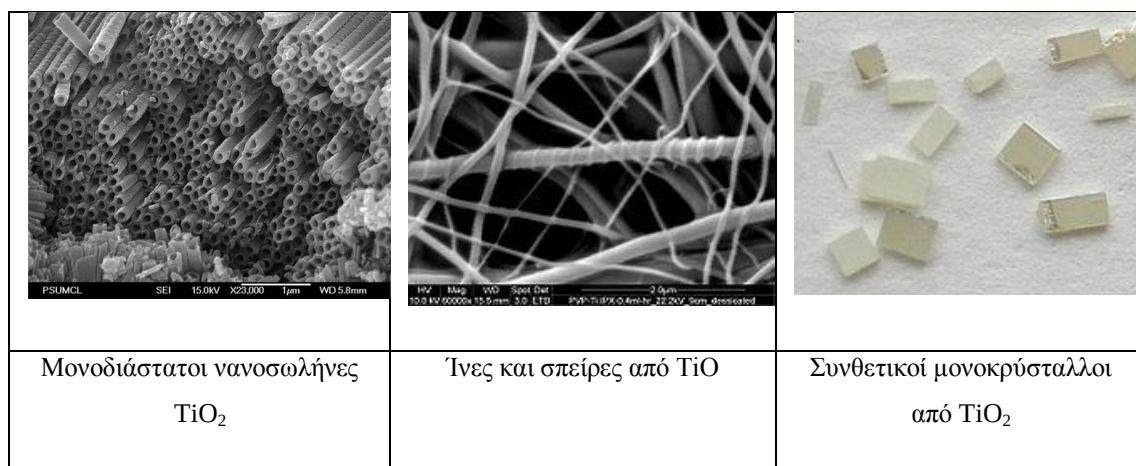
Τα στοιχεία των πειραμάτων στα ζώα δείχνουν ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις χρωστικού και η πολύ λεπτόκοκκη σκόνη διοξειδίου του Τιτανίου μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο των αναπνευστικών οδών σε αρουραίους που εκτίθενται σε εισπνοή αυτού. Το πολύ λεπτόκοκκο διοξείδιο του τιτανίου αύξησε τους όγκους στους πνεύμονες με πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις έκθεσης από ότι απαιτείται με τα μεγαλύτερα μεγέθους σωματίδια άλλων χρωστικών ουσιών. Τα αποτελέσματα συσχετίζονται περισσότερο με την επιβάρυνση των πνευμόνων στην επιφανειακή περιοχή παρά στη μάζα των σωματιδίων. Η σειρά των βιολογικών γεγονότων ή των βημάτων που οδηγούν στον καρκίνο των πνευμόνων στους αρουραίους έχουν παρατηρηθεί και στους ανθρώπους που εργάζονται σε περιβάλλον με σκόνη διοξειδίου του τιτανίου [89,90].

3.3.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του Τιτανίου

Το Τιτάνιο γενικά θεωρείται ένα μέταλλο που παρουσιάζει αρκετά χαμηλή τοξικότητα. Όταν βρίσκεται σε μια μεταλλική κονιοποιημένη μορφή, το τιτανίου αποτελεί έναν σημαντικό κίνδυνο πυρκαγιάς και όταν θερμαίνεται στον αέρα παρουσιάζει κίνδυνο έκρηξης. Τέλος, καμία περιβαλλοντική επίπτωση δεν έχει αναφερθεί για το Τιτάνιο, και τα παράγωγά του.

3.4 Μέθοδο παρασκευής νανοσωλήνων τιτανίου

Τα νανοϋλικά κυρίως τα τελευταία χρόνια έχουν τραβήξει την προσοχή όλων των ερευνητών, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που τα χαρακτηρίζουν αλλά και των ποικίλων εφαρμογών που παρουσιάζουν. Οι μονοδιάστατες νανοδομές τους σαν και αυτές που φαίνονται στην Εικόνα 3.14, όπως είναι οι νανοκουκίδες, οι νανοσωλήνες, οι νανοϊνες, οι νανοκορδέλες και τα νανοςύρματα, αναμένεται να παίξουν σημαντικό ρόλο στην κατασκευή λειτουργικών νανosuσκευών. Στις μέρες μας παρουσιάζεται έντονο ενδιαφέρον στις νανοδομές από TiO_2 , οι οποίες έχουν πολλές εφαρμογές όπως σε αισθητήρες αερίων, σε βιοσυμβατά υλικά, φωτοβολταϊκά, και φωτοκαταλυτικά υλικά.



Εικόνα 3.14 Μονοδιάστατες νανοδομές

(http://nrdisaster.blogspot.com/2009/05/blog-post_2656.html)

Γενικά, υπάρχουν τρεις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νανοσωλήνων TiO_2 :

1) Σύνθεση προτύπου

Συνήθως, η σύνθεση ενός προτύπου περιλαμβάνει την κατασκευή ενός νανοπορώδους προτύπου, την επιχρωμίσωση του με ουσίες TiO_2 και στη συνέχεια, την αφαίρεση του προτύπου για να παραχθούν οι νανοδομές. Όμως, αυτές οι διαδικασίες είναι περίπλοκες. Η πλήρης διεύθυνση των ουσιών, οι καλά σχηματισμένοι νανოსωλήνες TiO_2 , αλλά και ο πλήρης προσανατολισμός τους είναι πάντα δύσκολο να επιτευχθούν.

2) Υδροθερμικές μέθοδοι

Η υδροθερμική μέθοδος είναι ένας απλός τρόπος παρασκευής νανοςωλήνων όπου η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να εξασφαλίσει την πλήρη ευθυγράμμιση τους. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή παράγει μόνο πρωτονιωμένους νανοςωλήνες τιτανίου ($\text{H}_{2m}\text{TiO}_{2n+m}$) και όχι TiO_2 . Τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη μέθοδο αυτή, περιορίζουν τις περεταίρω ηλεκτρικές εφαρμογές σε νανosuσκευές. Το 1999 αναφέρθηκε ότι πορώδης νανοδομές TiO_2 θα μπορούσαν να κατασκευαστούν με ηλεκτροχημική ανοδίωση ενός φύλλου Ti από έναν όξινο ηλεκτρολύτη που περιέχει ένα μικρό ποσό υδροφθορικού οξέος (HF). Από τότε, πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν δώσει ιδιαίτερη προσοχή σε αυτόν τον τομέα, γιατί η ανοδίωση βοηθάει στην εύκολη παρασκευή αλλά και άνογιη κατακόρυφη ευθυγράμμιση των νανοςωλήνων.

3) Ηλεκτροχημική σύνθεση (ανοδίωση ενός φύλλου Ti, ATO)

Μέχρι στιγμής, υπάρχουν τρεις γενιές νανοςωλήνων διοξειδίου του τιτανίου και έχουν παραχθεί με την μέθοδο της ανοδίωσης (ATO). Στην *πρώτη γενιά*, οι νανοςωλήνες TiO_2 έχουν κατασκευαστεί σε υδατικά διαλύματα υδροφθορικού οξέος. Κάποια άλλα ανόργανα οξέα και ενώσεις φθορίου, όπως τα H_3PO_4 / NaF , $\text{NH}_4\text{F}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, και $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$, έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατα του δηλητηριώδους HF. Λόγω του ταχύτατου ρυθμού χημικής διάλυσης, το μήκος των νανοςωλήνων που λαμβάνονται περιοριζόταν στα 500 nm. Οι χαμηλές αποδόσεις των σωλήνων δεν θα μπορούσαν να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις για σύγχρονες εφαρμογές. Προσαρμόζοντας το pH των διάφορων ηλεκτρολυτών, κατασκευάστηκε η *δεύτερη γενιά* νανοςωλήνων (ATO) με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί μια σχετική αύξηση του μήκους των σωλήνων της τάξης των μερικών μικρομέτρων. Για την εύκολη παρασκευή δεκάδων ακόμα και εκατοντάδων *τρίτης γενιάς* νανοςωλήνων μήκους μερικών μικρομέτρων, χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρολύτες πολύ μικρής περιεκτικότητας σε νερό, όπως για παράδειγμα η παχύρρευστη γλυκερίνη ή ηλεκτρολύτες αιθυλενογλυκόλης. Ωστόσο, οι νανοςωλήνες αυτοί αναπτύσσονταν

μέσα σε ένα υπόστρωμα TiO_2 που έχει δημιουργηθεί πάνω στην επιφάνεια του Τιτανίου. Πρόσφατα, πολλές ομάδες προσπάθησαν να παρασκευάσουν καλά οργανωμένους νανοσωλήνες TiO_2 αλλά ελεύθερης διάταξης. Πρώτος ο Jan M. Macak και οι συνεργάτες του κατασκεύασαν νανοσωλήνες μέσα σε ένα στρώμα TiO_2 με επιλεκτική διάλυση του υποστρώματος Ti, ασκώντας μια ροή συνεχούς τάσης όπου στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία ως φωτοκαταλυτικά μικροαντιδραστήρια. Αυτή η μέθοδος δεν ήταν μόνο μια επίπονη διαδικασία, η οποία λάμβανε περισσότερες από 10 ώρες, αλλά γίνονταν χρήση ενός τοξικού διαλύματος μεθανόλης με βρώμιο. Στη συνέχεια, ο Wang et al. βελτιστοποίησε το διάλυμα αυτό χρησιμοποιώντας καθαρή μεθανόλη για να αποφυλλώσει το στρώμα μεταξύ της μεμβράνης και του φύλλου Ti.

Ο Paulose et al. περιέγραψε μια διαδικασία στην οποία συμπεριέλαβε μία πολύ σημαντική μέθοδο ξήρανσης με την οποία, τα διάφορα υμένα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων να μπορούν να μετατραπούν σε μεμβράνες. Αυτή η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον έλεγχο της διάχυσης της κόκκινης φαινόλης. Πιο πρόσφατα, ο Park et al. ανέφερε την προετοιμασία της μεμβράνης αυτής, βυθίζοντας ένα φύλλο Ti σένα υδατικό διάλυμα για περίπου μια ώρα.

Ωστόσο, τα στρώματα αυτά που αναπτύσσονταν πάνω στην επιφάνεια του πάντα καλύπτονταν από συστάδες νανοσωλήνων ή νανοσυρμάτων TiO_2 . Σε διάφορους άλλους τρόπους κατεργασίας, όπως η κατεργασία με υπερήχους ή η άλεση Al_2O_3 , χρειάζονται αρκετές επαναλήψεις για να διασφαλιστεί η πλήρης απομάκρυνση της επιφανειακής στιβάδας στα νανοςύρματα. Αυτές οι διαδικασίες μπορεί να οδηγήσουν στο ράγισμα της μεμβράνης. Έτσι, για να καταλήξουν με μεμβράνες όπου αποτελούνταν από μία καθαρή επιφάνεια νανοσωλήνων σε επιθυμητά μήκη, ο Meng et al, εισήγαγε μια απλή και ασφαλή μέθοδο για την επίτευξη μεγάλης κλίμακας, αυτο-οργανωμένων, ελεύθερης διάταξης και ελεγχόμενου μήκους μεμβρανών νανοσωλήνων ATO, με τη χρήση υποστρώματος. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, πολλές διεργασίες ανοδίωσης πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα 0,3%κ.β. $\text{NH}_4\text{F}/2 \text{ v\% H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ σε 50V. Μεγάλης κλίμακας μεμβράνες από νανοσωλήνες ATO ελήφθησαν με τη χρήση πλάκας ηλεκτροδίων γραφίτη αντί ενός σύρματος ηλεκτροδίου από Pt υπο σταθερή τάση. Χρησιμοποιώντας 30 nm πάχος στρώσης ως διαμορφωμένο υπόστρωμα τιτανίου που λαμβάνεται μετά την αφαίρεση του στρώματος ATO, έδωσε στις μεμβράνες TiO_2 μια καθαρή επιφάνεια. Με αυτή τη μέθοδο ανακύκλωσης, θα μπορούσαμε να πάρουμε το επιθυμητό μήκος, ως συνάρτηση του χρόνου ανοδίωσης, των μεμβρανών νανοσωλήνων οξειδίου του τιτανίου με καθαρές επιφάνειες.[47,91].

Κεφάλαιο 4^ο

Κατανομές

Με τη βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης και κυρίως με την χρήση των κατανομών όπως την κανονική κατανομή και την κατανομή Weibull, μπορέσαμε να ερμηνεύσουμε και να αναλύσουμε τα αποτελέσματά μας με μεγαλύτερη ευκολία. Έτσι καταφέραμε να επεξεργαστούμε όλα τα δεδομένα που πήραμε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και να καταλήξουμε στα τελικά μας συμπεράσματα.

4.1 Κανονική Κατανομή ή Gauss Κατανομή (Gaussian distribution)

Η κανονική κατανομή αναπτύχθηκε γύρω στο 1720 από τον Abraham De Moivre στην προσπάθειά του να διαμορφώσει Μαθηματικά στην εφαρμοσμένη στατιστική ανάλυση. Το 1870, ο Βέλγος Μαθηματικός Adolph Quetelet είχε την ιδέα να χρησιμοποιήσει την καμπύλη της κανονικής κατανομής ως ένα ιδανικό ιστόγραμμα με το οποίο θα μπορούσαν να συγκριθούν άλλα ιστογράμματα.

Από την εμφάνισή της, η κανονική κατανομή απαντάται με διαφορετικές ονομασίες σε διάφορες εφαρμογές, όπως : ο νόμος του σφάλματος, ο δεύτερος νόμος του Laplace, ο νόμος του Gauss, κ.λπ. Από το τέλος του 18ου αιώνα ορισμένοι συγγραφείς είχαν αρχίσει να χρησιμοποιούν την ονομασία κανονική κατανομή, όπου η λέξη κανονική χρησιμοποιείτο ως επίθετο. Ο όρος προερχόταν από το γεγονός ότι η κατανομή αυτή θεωρείτο ως τυπική. Στην αρχή του 20ου αιώνα ο Καρλ Πίρσον (Karl Pearson) έκανε δημοφιλή τον όρο κανονική σαν προσδιορισμό για την κατανομή αυτή. Επιπλέον, ο Πίρσον (Pearson) ήταν αυτός που πρώτος έγραψε την κατανομή σε όρους τυπικής απόκλισης σ όπως στη σύγχρονη σημειογραφία. Το έτος 1915, ο Ρόναλντ Φίσερ (Ronald Fisher) προσέθεσε την παράμετρο της τοποθεσίας στην εξίσωση για την κανονική κατανομή, εκφράζοντάς την με τον τρόπο που γράφεται ακόμα και σήμερα:

$$\text{---} = \text{---} \quad (4.1)$$

Όπου μ και σ είναι σταθερές ίσες αντίστοιχα με τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση. Η αντίστοιχη συνάρτηση κατανομής είναι :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.2)$$

Σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι η τυχαία μεταβλητή x είναι κανονική ή κανονικά κατανεμημένη με μέση τιμή μ και διασπορά σ^2 .

Η κανονική κατανομή (normal distribution) θεωρείται η σπουδαιότερη κατανομή της Θεωρίας των Πιθανοτήτων και της Στατιστικής. Οι λόγοι που εξηγούν την εξέχουσα θέση της, είναι δύο:

- ✓ Πολλές τυχαίες μεταβλητές περιγράφονται ικανοποιητικά από την κανονική κατανομή ή περιγράφονται από κατανομές που μπορούν να προσεγγισθούν από την κανονική κατανομή.
- ✓ Οι ιδιότητες της κανονικής κατανομής αξιοποιούνται στη Στατιστική Ανάλυση. Ουσιαστικά, η κανονική κατανομή, αποτελεί το θεμέλιο της Στατιστικής.

Μια από τις πρώτες εφαρμογές της κανονικής κατανομής, έγινε το 1809 από το μεγάλο Γερμανό Μαθηματικό *Carl F. Gauss* ο οποίος διαπίστωσε ότι τα σφάλματα που γίνονται σε αστρονομικές παρατηρήσεις μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά από την κανονική κατανομή. Στη συνέχεια, διαπιστώθηκε επίσης, ότι τα τυχαία σφάλματα (όχι τα συστηματικά) που εμφανίζονται σε διάφορες μετρήσεις ακολουθούν με ικανοποιητική προσέγγιση κανονική κατανομή [92,93,94]. Στην Εικόνα 4.1 απεικονίζεται ένα χαρτονόμισμα στο οποίο είναι ζωγραφισμένη η μορφή του Carl F. Gauss αλλά και η καμπύλη της κανονικής κατανομής.



Εικόνα 4.1 Απεικόνιση της καμπύλης της κανονικής κατανομής ή της καμπύλης του Gauss

(http://pl.wikipedia.org/wiki/Marka_niemiecka)

✓ Ιδιότητες

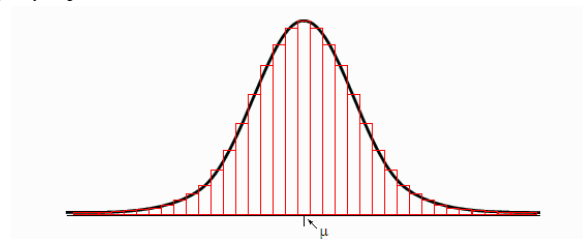
Η κανονική κατανομή, προκύπτει ως οριακή προσέγγιση του ιστογράμματος συχνοτήτων συναρτήσει των τιμών μιας συνεχούς μεταβλητής. Αυξάνοντας, δηλαδή, το μέγεθος του δείγματος και κατασκευάζοντας το ιστόγραμμα με ολοένα και μικρότερο πλάτος, το προκύπτον ιστόγραμμα προσεγγίζει μια ομαλή, λεία καμπύλη.



Εικόνα 4.2 Κανονική κατανομή

(http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%BA%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CE%BC%CE%AE)

Η κανονική καμπύλη έχει κωδωνοειδή μορφή, έχει δηλαδή την μορφή καμπάνας (Εικόνα 4.2), είναι συμμετρική και τα άκρα της πλησιάζουν τον οριζόντιο άξονα ομαλά, ασυμπτωτικά όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3. Η μέση τιμή της κατανομής αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης το οποίο ανήκει στον κατακόρυφο άξονα συμμετρίας. Έτσι, η περιοχή που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη πυκνότητα πιθανότητας, βρίσκεται και αυτή στο μέσο της κατανομής. Δηλαδή, όταν οι τιμές μιας μεταβλητής είναι κανονικά κατανεμημένες, τότε γύρω από τη μέση τιμή είναι συγκεντρωμένος ο μεγαλύτερος όγκος των τιμών, ενώ πέρα από την μέση τιμή υπάρχουν λιγότερες τιμές.



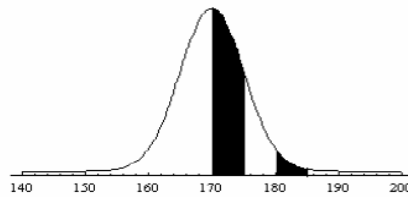
Εικόνα 4.3 Η μορφή που έχει η γραφική παράσταση της κανονικής κατανομής

(http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%BA%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CE%BC%CE%AE)

Το εμβαδόν του χωρίου που περικλείεται από την καμπύλη της συνάρτησης πυκνότητας και τον άξονα των τιμών X είναι ίσο με 1 και εκφράζει την πιθανότητα η X να πάρει κάποια τιμή μεταξύ $-\infty$ και $+\infty$.

Για παράδειγμα, αν το ύψος των ελλήνων, ηλικίας 18 έως 25 ετών, είναι κανονικά κατανεμημένο, με μέση τιμή 170 cm και τυπική απόκλιση 5 cm, τότε μεταξύ 170 cm

και 175 cm βρίσκονται περισσότερα άτομα από όσα βρίσκονται μεταξύ 180 cm και 185 cm. Επίσης, πολύ λίγα άτομα έχουν ύψος μεγαλύτερο από 185 cm ή μικρότερο από 155 cm (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.4 Απεικόνιση κανονικής κατανομής

(http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:Standard_deviation_diagram.svg)

Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί βλέπουμε συνοπτικά τις ιδιότητες που έχει η κανονική κατανομή.

Πίνακας 4.1 Ιδιότητες κανονικής κατανομής

Μέση τιμή	μ
Διασπορά	σ^2
Τυπική απόκλιση	σ
Συντελεστής συμμετρίας	$\alpha_3=0$
Συντελεστής κύρτωσης	$\alpha_4=3$

✓ Μέση τιμή

Η μέση τιμή συμβολίζεται με μ και έχει σημαντική θέση στη θεωρία των πιθανοτήτων ενώ στη στατιστική αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή μιας τυχαίας μεταβλητής. Για μια τυχαία μεταβλητή X με δυνατές τιμές $x_1, \dots, x_n$ η μέση τιμή ορίζεται με την ακόλουθη σχέση:

$$E X = x_1 P X = x_1 + \dots + x_n P X = x_n = \sum_{j=1}^n x_j P X = x_j \quad (4.3)$$

Αν θέσουμε $P X = x_j = f x_j$ τότε

$$E X = x_1 f x_1 + \dots + x_n f x_n = \sum_{j=1}^n x_j f x_j = \sum x f x \quad (4.4)$$

✓ Διασπορά και τυπική απόκλιση

Η μέση τιμή μιας τυχαίας μεταβλητής είναι μια παράμετρος θέσεως και συμβολίζεται με μ . Μια άλλη αξιοσημείωτη ποσότητα στη θεωρία των πιθανοτήτων και τη στατιστική είναι η διασπορά ή διακύμανση ή μεταβλητότητα που ορίζεται από τη σχέση :

$$\sigma^2 = \text{Var } X = E \left[X - \mu^2 \right] \quad (4.5)$$

Και δείχνει το εύρος της κατανομής. Προφανώς η διασπορά είναι ένας μη αρνητικός αριθμός. Η θετική τετραγωνική της ρίζα καλείται τυπική απόκλιση και είναι :

$$\sigma_x = \sqrt{\text{Var } x} = \sqrt{E \left[X - \mu^2 \right]} \quad (4.6)$$

Όταν δεν υπάρχει περίπτωση συγχύσεως, ή τυπική απόκλιση συμβολίζεται συχνά με σ αντί για σ_x και η διασπορά με σ^2 .

Εάν X είναι μια διακριτή τυχαία μεταβλητή με συνάρτηση πιθανότητας $f(x)$, τότε η διασπορά δίνεται από τη σχέση :

$$\sigma_x^2 = E \left[X - \mu^2 \right] = \sum_{j=1}^n (x_j - \mu)^2 f(x_j) = \sum (x - \mu)^2 f(x) \quad (4.7)$$

Εάν όλες οι πιθανότητες είναι ίσες, η σχέση αυτή γράφεται :

$$\sigma^2 = E \left[x_1 - \mu^2 + x_2 - \mu^2 + \dots + x_n - \mu^2 \right] / n \quad (4.8)$$

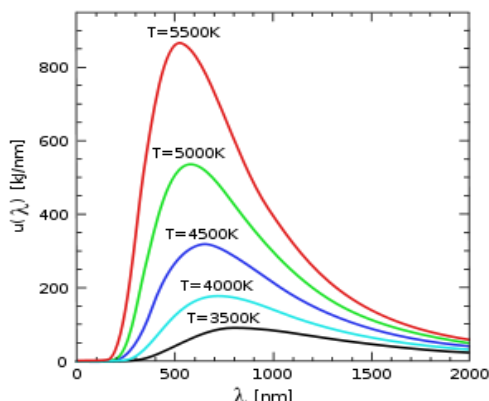
Που είναι η διασπορά των n αριθμών $x_1, \dots, x_n$.

Εάν X είναι μια συνεχής τυχαία μεταβλητή με συνάρτηση πυκνότητας $f(x)$, τότε η διασπορά είναι

$$\sigma_x^2 = E \left[X - \mu^2 \right] = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 f(x) dx \quad (4.9)$$

Η διασπορά ή η τυπική απόκλιση αποτελούν ένα μέτρο του εύρους των τιμών της τυχαίας μεταβλητής γύρω από μια μέση τιμή μ . Εάν οι διάφορες δυνατές τιμές είναι

συγκεντρωμένες κοντά στη μέση τιμή, η διασπορά είναι μικρή, ενώ εάν είναι διασπαρμένες, η διασπορά είναι μεγάλη (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της τυπικής απόκλισης

(http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:Normal_Distribution_PDF.svg)

✓ Ασυμμετρία

Συχνά μια κατανομή δεν είναι συμμετρική, δηλαδή, δεν υπάρχει τιμή της τυχαίας μεταβλητής ως προς την οποία η συνάρτηση πιθανότητας ή η πυκνότητα πιθανότητας να είναι συμμετρική. Σε τέτοιες περιπτώσεις η κατανομή παρουσιάζει συχνά μια «ουρά» προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά. Μια ποσότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέτρο της ασυμμετρίας, καλείται συντελεστής ασυμμετρίας ή ακόμα συντελεστής λοξότητας ή λοξότητα. Μια ποσότητα τέτοια είναι η α^3 , όπως είδαμε στον πίνακα 4.1, η οποία δεν έχει διαστάσεις. Η α^3 είναι θετική ή αρνητική για κατανομή ασύμμετρη προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά αντίστοιχα. Για συμμετρική κατανομή είναι $\alpha_3 = 0$:

$$\alpha_3 = \frac{E[X - \mu]^3}{\sigma^3} = \frac{\mu_3}{\sigma^3} \quad (4.10)$$

✓ Κύρτωση

Μια κατανομή μπορεί να είναι συγκεντρωμένη κοντά στη μέση τιμή, οπότε η καμπύλη που την παριστάνει παρουσιάζει μια έντονη κύρτωση (καμπύλωση), όπως η συνεχής καμπύλη. Μια ποσότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέτρο της κύρτωσης, καλείται συντελεστής κυρτώσεως ή απλά κύρτωση. Μια τέτοια ποσότητα είναι η :

$$\alpha_4 = \frac{[E - \mu^4]}{\sigma^4} = \frac{\mu_4}{\sigma^4} \quad (4.11)$$

που δεν έχει διαστάσεις. Η ποσότητα αυτή συγκρίνεται συνήθως με το 3, που είναι η αντίστοιχη ποσότητα για την κανονική κατανομή [95,96].

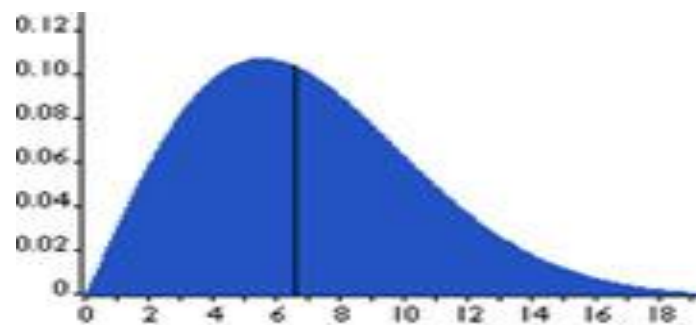
✓ Εφαρμογές της κανονικής κατανομής

Η κανονική κατανομή έχει μια ευρεία γκάμα εφαρμογών όπως :

- ✓ Στις θετικές επιστήμες
- ✓ Στην οικονομία
- ✓ Στην ιατρική
- ✓ Στην μηχανική

4.2 Κατανομή Weibull

Η κατανομή Weibull προτάθηκε από τον Waloddi Weibull το 1937, ο οποίος εργαζόταν στο Βασιλικό Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Σουηδίας, ενώ έγινε ευρέως γνωστή το 1951 και χρησιμοποιήθηκε εκείνη την εποχή για την εκτίμηση του χρόνου ζωής διαφόρων μηχανών. Σήμερα, η κατανομή Weibull είναι μακράν η πιο δημοφιλής κατανομή στις επιστήμες για τη διεξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων .



Εικόνα 4.6 Διάγραμμα κατανομής Weibull

(<http://www.reuk.co.uk/Wind-Speed-Distribution-Weibull.htm>)

Η κατανομή Weibull (Εικόνα 4.6) χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, στην μηχανική για παράδειγμα χρησιμοποιείται για να μετρήσουμε διάφορες διαμέτρους, για την αντοχή διάφορων υλικών κ.α. Επιπλέον η κατανομή αυτή χρησιμοποιείται για

να περιγράψει την κατανομή διάφορων διαμέτρων και αυτό κυρίως λόγω της ευελιξίας της και της σχετικής της απλότητας. Από τη δεκαετία του 80, η κατανομή αυτή χρησιμοποιείται επιτυχώς σε συστήματα ραντάρ για την μοντελοποίηση της διασποράς του σήματος που λαμβάνεται [97].

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας μιας τυχαίας μεταβλητής x , της κατανομής Weibull είναι:

$$f(x) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda} \right)^{k-1} \exp \left(- \left(\frac{x}{\lambda} \right)^k \right) \quad (4.12)$$

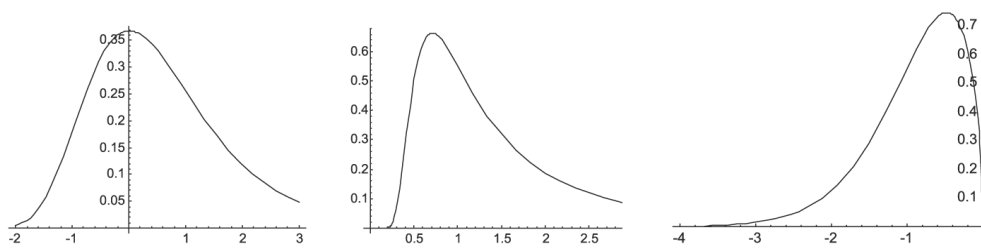
Όπου

$k > 0$ είναι η παράμετρος σχήματος και

$\lambda > 0$ είναι η παράμετρος κλίμακας της κατανομής

Η παράμετρος λ επηρεάζει κυρίως τη θέση του μέσου όρου, ενώ η παράμετρος k επηρεάζει κυρίως τη συμμετρία της κατανομής και σε μικρό βαθμό τη θέση της μέσης τιμής.

Ανάλογα με τις τιμές που παίρνει η παράμετρος σχήματος, το k , η κατανομή Weibull μπορεί να λάβει διάφορες μορφές. Πιο αναλυτικά, για ακραίες τιμές όπως για $k < 1$ και $k \rightarrow \infty$, τότε τείνει πιο πολύ στην κατανομή δ του Dirac. Για $k=1$ η κατανομή γίνεται εκθετική, ενώ για τιμές της παραμέτρου k μεταξύ, $1 < k < 3,6$, η γραφική παράσταση κατευθύνεται κυρίως προς τις μεγαλύτερες τιμές. Για $k=2$ τότε προκύπτει η κατανομή Rayleigh. Επιπλέον παρατηρούμε ότι για $k \approx 3,6$, προσεγγίζει περισσότερο την κανονική κατανομή, ενώ για $k > 3,6$, έχουμε μεγαλύτερο εύρος προς τις αρνητικές τιμές όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.7 [98,99].



Εικόνα 4.7 Αρχικά βλέπουμε μια γραφική παράσταση με την κατανομή Weibull. Στο επόμενο διάγραμμα βλέπουμε την κατανομή Weibull για $k < 3,6$ και το τελευταίο διαγραμμα για $k > 3,6$
<http://bitsearch.blogspot.com/2011/09/fitting-of-region-non-matches-to.html>

✓ **Συνάρτηση κατανομής**

Η αθροιστική συνάρτηση κατανομής για την κατανομή Weibull είναι

$$f_{\chi, \lambda, k} = 1 - e^{-\left(\frac{\chi}{\lambda}\right)^k} \quad (4.13)$$

Για $x \geq 0$ και $f(\chi, k, \lambda) = 0$ για $x < 0$.

✓ **Εφαρμογές της Weibull Κατανομής**

Η κατανομή Weibull έχει ένα αρκετά μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Μερικές από τις εφαρμογές της είναι:

- ✓ Στην ανάλυση του χρόνου ζωής
- ✓ Στη μηχανική αξιοπιστία και ανάλυση της αστοχίας
- ✓ Στη Εμβιομηχανική
- ✓ Στην πρόγνωση του καιρού
- ✓ Στην Μετεωρολογία
- ✓ Στα συστήματα ραντάρ
- ✓ Στην υδρολογία, η κατανομή Weibull εφαρμόζεται σε ακραία γεγονότα, όπως η μέγιστη τιμή της ετήσιας βροχόπτωσης [100].

Κεφάλαιο 5^ο

Πειραματικά Αποτελέσματα και Ανάλυση

Ηλεκτροχημική ανοδίωση είναι μια μέθοδος με ευρεία χρήση στην παραγωγή ανοδιομένου Τιτανίου όπως: νανοσωματίδια, νανοσκόνες ή νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου (TNTs). Δύο από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι το χαμηλό κόστος και ο απλός τρόπος εφαρμογής της. Με τη διαδικασία της ανοδίωσης, στην επιφάνεια του Τιτανίου δημιουργείται ένα στρώμα διοξειδίου του Τιτανίου, Μέσα στο στρώμα αυτό του TiO_2 αναπτύσσονται νανοσωλήνες οι οποίοι είναι πλήρως ευθυγραμμισμένοι μεταξύ τους. Με την σειρά τους, οι ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες ενισχύουν και επιταχύνουν την εναπόθεση υδροξυαπατίτη $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ενώ μπορούν να λειτουργήσουν και ως σύστημα χορήγησης φαρμάκων. Για να επιτευχθεί ο καλύτερος έλεγχος της μορφολογίας αλλά και της πυκνότητας των νανοσωλήνων, αρκεί να κατανοηθούν οι αρχές αλλά και ο τρόπος λειτουργίας της μεθόδου ανοδίωσης.

5.1 Πειραματική διαδικασία και υλικά

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία, αποτελείται από τα επιμέρους βήματα, τα οποία στην συνέχεια θα αναλυθούν λεπτομερώς. Τα βήματα αυτά είναι :

- ✓ Καθαρισμός δοκιμίων
- ✓ Ανοδίωση
- ✓ Χαρακτηρισμός δοκιμίων

✓ Καθαρισμός δοκιμίων

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής ανοδίωσης εφαρμόστηκε για την παραγωγή νανοσωλήνων διοξειδίου του τιτανίου TiO_2 σε δοκίμια από καθαρό τιτάνιο με καθαρότητα της τάξης του 99,7%. Οι πλάκες αυτές του τιτανίου, κατασκευάστηκαν από την Alfa Aesar (Alfa Aesar GmbH, Karlsruhe, Germany). Αρχικά, η πλάκα του Τιτανίου κόπηκε με ακρίβεια σε μικρότερα δοκίμια, με την βοήθεια ενός λείζερ στις διαστάσεις: 3cm x 3cm x 2 mm. Πριν από κάθε πείραμα ανοδίωσης τα δοκίμια που

επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν καθαρίζονταν και στις δύο επιφάνειες τους με μια σειρά από κατάλληλα γυαλόχαρτα καρβιδίου του πυριτίου με πυκνότητα αποξεστικών κόκκων 180, 320, 400/800, 600/1200, 1200 και τέλος 4000 ανά τετραγωνική ίντσα. Στη συνέχεια, αφού η επιφάνεια των δοκιμών είχε λειανθεί πλήρως με αποτέλεσμα η όψη τους να είναι αρκετά γυαλιστερή, ώστε να μπορεί να αντανakλά το φώς, τα δοκίμια ξεπλένονταν με αιθανόλη, ακετόνη και τέλος με καθαρό απιονισμένο νερό. Έπειτα για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από την επιφάνεια του Τιτανίου, καθαρίζονταν με την βοήθεια των υπερήχων (sonication), μέσα σε διάλυμα αναλογίας 50:50 αιθανόλη και απιονισμένο νερό για 1 λεπτό και με συχνότητα 20 kHz. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού με υπερήχους, τα δοκίμια ξεπλύθηκαν ξανά με καθαρό απιονισμένο νερό, πριν τοποθετηθούν στο ηλεκτροχημικό κελί για να ξεκινήσει η διαδικασία της ανοδίσωσης. Μετά την ολοκλήρωση της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης και τον πλήρη σχηματισμό των νανοσωλήνων TiO_2 τα δοκίμια καθαρίζονταν ξανά με την διαδικασία των υπερήχων. Ο καθαρισμός με υπερήχους περιλαμβάνει την χρήση υψηλής συχνότητας ηχητικών κυμάτων (πάνω από το ανώτερο όριο της ανθρώπινης ακοής ~ 18 kHz) για την αφαίρεση μιας ευρείας γκάμας ρυπογόνων και χημικών υπολειμμάτων που είναι βυθισμένα μέσα σε υγρούς ηλεκτρολύτες. Ο καθαρισμός με τους υπερήχους είναι αρκετά αποτελεσματικός για να αφαιρέσει τους επίμονους ρύπους και να μην προκαλέσει φθορά στο υπόστρωμα. Ο τρόπος λειτουργίας του είναι αρκετά απλός και εύκολος. Για τον καθαρισμό, χρησιμοποιείται μια ψηφιακή γεννήτρια που τροφοδοτεί το απιονισμένο νερό που είναι βυθισμένο μέσα στη δεξαμενή. Έτσι δημιουργούνται εκατομμύρια μικροσκοπικές φυσαλίδες που δονούνται με συχνότητα 40 Hz. Αυτή η επαναλαμβανόμενη διαδικασία σχηματισμού και καταστροφής φυσαλίδων αποτελεί έναν απλό τρόπο καθαρισμού της επιφάνειας του μετάλλου που έχει την ικανότητα να εισχωρεί στο εσωτερικό μέρος των διακένων που είναι δύσκολο να καθαριστούν. Η μέθοδος αυτή των υπερήχων δεν χαράζει, δεν φθείρει και δεν δημιουργεί κοιλότητες στα υπό καθαρισμό αντικείμενα, όπως θα μπορούσε να συμβεί με άλλες μεθόδους καθαρισμού [101].

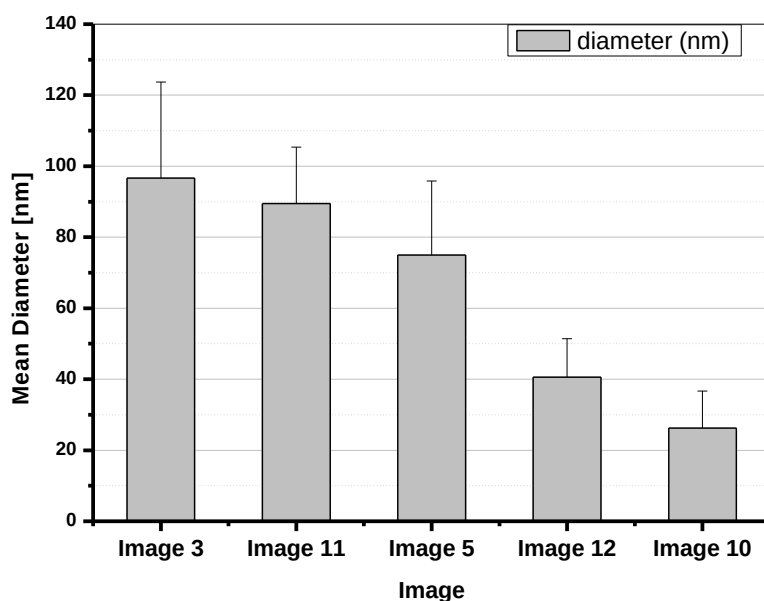
Η μέθοδος καθαρισμού με υπερήχους μπορεί να είναι και αρκετά επιβλαβής για το στρώμα των νανοσωλήνων που έχει δημιουργηθεί στην επιφάνεια του τιτανίου μετά την διαδικασία της ανοδίσωσης. Δύο από τους πιο σημαντικούς παράγοντες κατά την διάρκεια καθαρισμού με υπερήχους είναι ο χρόνος εφαρμογής του sonication αλλά και η συχνότητα εφαρμογής του. Αν εφαρμόσουμε 5 λεπτών παρήχηση και με συχνότητα 20 kHz ο χρόνος είναι μεγαλύτερος από ότι απαιτείται για τον καθαρισμό των δοκιμών, με αποτέλεσμα το στρώμα των νανοσωλήνων τιτανίου να μην διατηρεί την αρχική του μορφολογία. Αντίθετα, αν εφαρμόσουμε 1 με 2 λεπτά την μέθοδο καθαρισμού με υπερήχους ο χρόνος είναι αρκετός για να αφαιρεθούν τα ξένα σώματα από την επιφάνεια των TNTs αλλά όχι επαρκής για την αφαίρεση της συγκέντρωσης του φθορίου από το ανώτερο στρώμα των νανοσωλήνων. Ο κατάλληλος χρόνος εφαρμογής της μεθόδου καθαρισμού με υπερήχους (sonication), θα πρέπει να κυμαίνεται από 1 έως και 3 λεπτά κατά μέγιστο.

✓ *Ανοδίωση*

Μετά τον πλήρη καθαρισμό των δοκιμίων Τιτανίου, πριν ξεκινήσει η διαδικασία της ανοδίωσης, τα δοκίμια στεγνώθηκαν καλά, αρχικά με ένα απαλό πανάκι και στην συνέχεια έμειναν για αρκετή ώρα σε συνθήκες δωματίου για να είναι πλήρως στεγνή η επιφάνεια τους, πριν τοποθετηθούν μέσα σε κάποιο υγρό ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετούνταν μέσα σε υδατικό διάλυμα, όπου στην μια περίπτωση χρησιμοποιούνταν 0,5% HF- υδροφθόριο διαλυμένο σε νερό (H_2O) και στη συνέχεια στο υδατικό διάλυμα της γλυκερόλης-1% HF διαλυμένο μέσα (49.5%) σε Glycerol και (49.5%) νερό (H_2O). Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν διαφορετικοί χρόνοι ηλεκτρόλυσης (45 min, 2h, 4h, 8h και 24h) και διαφορετικές τάσεις (10V, 20V και 25V) με σκοπό να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός αυτών των παραμέτρων για να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα, δηλαδή, καλοσχηματισμένους και πλήρως ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες πάνω σε ένα υπόστρωμα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) που δημιουργούνται πάνω στην επιφάνεια του καθαρού τιτανίου, μετά την διαδικασία της ανοδίωσης. Η διαδικασία της ανοδίωσης θα εξεταστεί με λεπτομέρεια στην παράγραφο 5.2.

✓ *Χαρακτηρισμός δοκιμίων*

Τέλος για τον πλήρη χαρακτηρισμό και ανάλυση των δοκιμίων μετά τον σχηματισμό των νανοσωλήνων, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM σε συνδυασμό με EDX. Για κάθε δοκίμιο Τιτανίου ελήφθησαν 5 φωτογραφίες με την βοήθεια του SEM, σε διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του κάθε δοκιμίου. Η ανάλυση των εικόνων από το SEM ήταν της τάξης του 1μm και των 200 nm. Από κάθε φωτογραφία μετρήθηκαν 20 διαφορετικές διαμέτροι και έτσι από τις 5 φωτογραφίες του ενός δοκιμίου μετρήθηκαν συνολικά 100 διαμέτροι, έτσι ώστε να υπάρξει μια αντιπροσωπευτική δειγματοληψία. Η μέτρηση της διαμέτρου του κάθε νανοσωλήνα ξεχωριστά πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του προγράμματος Image Tool. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποτυπώθηκαν σε ένα ιστόγραμμα το οποίο δείχνει μια ποιοτική σχέση ανάμεσα στα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και στη μέση διάμετρο των νανοσωλήνων που αναπτύχθηκαν πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων.



***Γράφημα 5.1** Ιστόγραμμα όπου στον άξονα των X, είναι οι εικόνες που πήραμε από το SEM από διαφορετικά δείγματα με διαφορετικές συνθήκες ανοδίσωσης και στον άξονα του Y είναι η τιμή της μέσης διαμέτρου*

SEM: Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που συνιστούν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει

πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για την λήψη εικόνων υψηλού βαθμού διεύθυνσης [102].

EDX: Το τιτάνιο είναι από τα πιο γνωστά μέταλλα, που διακρίνεται για την πολύ καλή βιοσυμβατότητα που παρουσιάζει και το οποίο είναι κατάλληλο για χρήση στον τομέα της ιατρικής και κυρίως απαντάται στα οδοντιατρικά μοσχεύματα. Αντίθετα, σύμφωνα με κάποιες βιβλιογραφικές αναφορές, εμφυτεύματα από Τιτάνιο διαβρώνονται μέσα σε βιορευστά, με αποτέλεσμα να γίνονται αρκετά τοξικά για τους ιστούς. Όμως, άλλα μέταλλα παρουσιάζουν άλλου είδους επικινδυνότητες, και για αυτό τον λόγο δεν τα χρησιμοποιούν ως εμφυτεύματα. Μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί κάποιο βιοϋλικό με μεγαλύτερο αριθμό πλεονεκτημάτων και πολύ καλής βιοσυμβατότητας σε σύγκριση με το Τιτάνιο. Το εμφύτευμα Τιτανίου έχει παραμείνει μέσα σε ανθρώπινο οργανισμό έπειτα από κάποια χειρουργική επέμβαση, περισσότερο από 20 χρόνια χωρίς να δημιουργηθεί κάποιο πρόβλημα. Η κατασκευή των TNTs πάνω στην επιφάνεια του Τιτανίου αποτελεί μια καλή επιλογή για χρήση τους ως βιοϋλικό αρκεί να υπακούει στην εξής προϋπόθεση. Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο κίνδυνος της τοξικότητας και η επιφάνεια τους να είναι κατασκευασμένη με τέτοιες συνθήκες ώστε να παρουσιάζουν την καλύτερη πρόσφυση με τα κύτταρα.

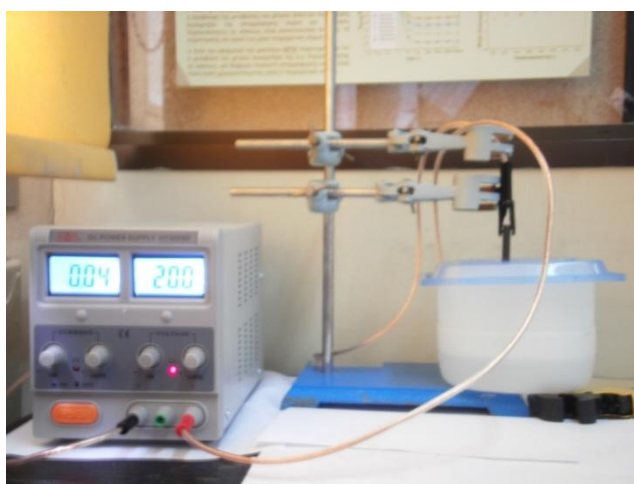
Ο χημικός χαρακτηρισμός της επιφανείας του Τιτανίου πραγματοποιήθηκε μέσω κάποιων τεχνικών ανάλυσης όπως το EDX το οποίο είναι άμεσα συνδεδεμένο με το SEM. Μετά την διαδικασία της ανοδίωσης και την κατασκευή του στρώματος των νανοσωλήνων μέσα σε ένα στρώμα διοξειδίου του Τιτανίου, η επιφάνεια αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα νέο υλικό αν και η μήτρα από το οποίο κατασκευάζονται οι νανοσωλήνες είναι από καθαρό Τιτάνιο. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί καθορίζοντας έτσι την αλληλεπίδραση των μετάλλων με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ως εκ τούτου τα στοιχεία που υπάρχουν στο ανώτερο στρώμα των νανοσωλήνων εκτός από το Τιτάνιο είναι και τα στοιχεία εκείνα που εμπεριέχονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το πρωταρχικό στάδιο για την δημιουργία του στρώματος του διοξειδίου του Τιτανίου είναι όταν το Τιτάνιο έρχεται σε επαφή με τα μόρια του νερού. Το στρώμα αυτό των νανοσωλήνων έχει διαφορετικό πάχος ανάλογα με τις παραμέτρους που εφαρμόζονται κατά την διεξαγωγή του πειράματος της ανοδίωσης. Το στρώμα αυτό που δημιουργείται είναι φωτοκαταλυτικό και για τον λόγο αυτό παρουσιάζει μεγάλη αντιμικροβιακή δράση. Αυτό αποτελεί ένα μεγάλο ιατρικό πλεονέκτημα [103].

5.2 Πειραματική διάταξη

Για την κατασκευή των νανοσωλήνων TiO_2 και τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την γεωμετρία τους, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από πειράματα, όπου μεταβάλλαμε τις εξής παραμέτρους: (i) τον χρόνο ανοδίωσης (ii) την εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση, και (iii) τον τύπο του ηλεκτρολύτη.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από:

- 1) Ένα ηλεκτροχημικό κελί
- 2) Την άνοδο και την κάθοδο που είναι συνδεδεμένα με τα άκρα της ηλεκτρικής πηγής
- 3) Δύο ηλεκτρόδια
- 4) Τον ηλεκτρολύτη και τους πόλους της ηλεκτρικής πηγής.



Εικόνα 5.1 Ηλεκτροχημική διάταξη

Αρχικά, μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί τοποθετείται ο αντίστοιχος ηλεκτρολύτης κάθε φορά, όπου αρχικά ήταν το υδατικό διάλυμα υδροφθορίου- 0,5% HF και στη συνέχεια το διάλυμα της γλυκερόλης - 1% HF διαλυμένο μέσα Glycerol (49.5%) και νερό (49.5%). Στην συνέχεια μέσα στον ηλεκτρολύτη έγινε η τοποθέτηση των αντίστοιχων ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το ένα από καθαρό γραφίτη, όπου είχε το ρόλο της καθόδου (-) και το δεύτερο ήταν το ίδιο το δείγμα του τιτανίου (Ti), όπου είχε το ρόλο της ανόδου (+), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.2. Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης πραγματοποιείται μετατροπή της ενέργειας από ηλεκτρική σε χημική. Εφαρμόζοντας την κατάλληλη τάση κάθε φορά, δηλαδή, 10V, 20V και 25V, δημιουργείται μια διαφορά τάσης στα άκρα αυτού του ηλεκτροχημικού κελιού, δηλαδή, στην άνοδο και στην κάθοδο και έτσι δημιουργείται

μια προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων προς μία κατεύθυνση και με αυτή την διαδικασία παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στους δύο πόλους έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας διαφοράς δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, με αποτέλεσμα την κίνηση των ιόντων μέσα στο διάλυμα αλλά και πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Αυτή η κίνηση των ιόντων στην πράξη αναγνωρίζεται από τις φυσαλίδες που παρατηρούνται μέσα στο διάλυμα και έτσι αρχίζει η διαδικασία της διάβρωσης πάνω στην επιφάνεια του Τιτανίου.



Εικόνα 5.2 Απεικόνιση των ηλεκτροδίων του γραφίτη και του δοκιμίου τιτανίου

Με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης δεν παράγεται αμέσως ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά όταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου να αποκτήσει την ελάχιστη τιμή ενέργειας που απαιτείται για την μετακίνηση των ιόντων του φθορίου μέσα στον ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα με την σειρά τους προσκολλούνται πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα από TiO_2 στην επιφάνεια του Τιτανίου. Η τάση κυρίως σε χαμηλές τιμές, είναι αυτή που επηρεάζει την διαδικασία κατασκευής των νανοσωλήνων μέσα στο στρώμα του TiO_2 .

Εν τούτοις, κατά τη διάρκεια του φαινομένου της ανοδίωνσης λαμβάνουν χώρα αρκετά περίπλοκα φαινόμενα. Τα φαινόμενα αυτά εξαρτώνται από την μετακίνηση των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη, λόγω (i) του ιξώδους που έχει ο κάθε ηλεκτρολύτης (ii) της τάσης η οποία εφαρμόζεται στο σύστημα αλλά και (iii) από αρκετούς ακόμα παράγοντες, οι ποιο σημαντικοί από τους οποίους αναφέρονται με αναλυτικό τρόπο στη συνέχεια.

Όπως προαναφέρθηκε, το δοκίμιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε, είναι τοποθετημένο μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί μαζί με τον ηλεκτρολύτη, παίζοντας τον ρόλο της ανόδου και το δεύτερο ηλεκτρόδιο, από γραφίτη, το οποίο είναι και αυτό τοποθετημένο μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί και παίζει τον ρόλο της καθόδου. Η

τυπική ηλεκτροχημική αντίδραση προϋποθέτει τη μετάβαση στοιχείων μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη. Λόγω της φύσης της διεπιφάνειας, επιτρέπεται η μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα στο διάλειμμα ηλεκτρολυτών, κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, έπειτα από μια σειρά διαδικασιών. Η μετακίνηση ενός ποσοστού της μάζας συνήθως επιτυγχάνεται μέσω (i) της μετανάστευσης (ii) της διάχυσης και (iii) της μεταγωγής. Μετανάστευση είναι η κίνηση των ιόντων στο διάλυμα, η οποία οφείλεται στην ηλεκτροστατική έλξη τους από το φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Διάχυση είναι η κίνηση των σωματιδίων λόγω βαθμιαίας μεταβολής της συγκέντρωσής τους. Μεταγωγή πραγματοποιείται με ανάδευση ή γενικά με εξαναγκασμένη ροή του διαλύματος προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

5.3 Στιβάδα διάχυσης του Nernst

Η στιβάδα διάχυσης του Nernst είναι ένα εικονικό στρώμα, εντός του οποίου η συγκέντρωση των ιόντων είναι σταθερή και ίση με την πραγματική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το πάχος της στιβάδας διάχυσης του Nernst μπορεί να υπολογιστεί από την γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων συναρτήσει της απόστασης των ηλεκτροδίων. Το πάχος της στιβάδας διάχυσης του Nernst ποικίλει εντός του εύρους 0.1-0.001 mm ανάλογα με την ένταση της μεταφοράς θερμότητας που προκαλείται από την αλληλεπίδραση των ιόντων μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη.

Σύμφωνα με τον νόμο του Nernst η συγκέντρωση της στιβάδας διάχυσης μπορεί να προσδιοριστεί ως εξής :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_0 - C_c}{\delta_c} \quad (5.1)$$

Όπου:

C_0 - συγκέντρωση των ιόντων μέσα στη μάζα του διαλύματος

C_c -συγκέντρωση των ιόντων στην επιφάνεια της καθόδου.

δ_c -πάχος του στρώματος του Nernst

Επομένως, η ροή των ιόντων προς την κάθοδο θα δίνεται από την σχέση:

$$J = D \frac{C_0 - C_c}{\delta_c} \quad (5.2)$$

Το κάθε ιόν έχει το δικό του ηλεκτρικό φορτίο. Η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος που σχηματίζεται από την κίνηση των ιόντων είναι:

$$j = zFJ = zFD \frac{C_0 - C_c}{\delta_c} \quad (5.3)$$

όπου:

F : Σταθερά Faraday (=96485 Coulombs)

z : αριθμός των στοιχειωδών φορτίων που μεταφέρει το κάθε ιόν..

Η μέγιστη τιμή της ροής των ιόντων μπορεί να επιτευχθεί όταν το $C_c=0$, επομένως η μέγιστη τιμή του ηλεκτρικού ρεύματος θα δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$j_L = zFD \frac{C_0}{\delta_c} \quad (5.4)$$

Η οριακή τιμή της πυκνότητας του ρεύματος μπορεί να αυξηθεί ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων C_0 στη μάζα του ηλεκτρολύτη.

5.4 Νόμοι του Fick

Διάχυση είναι ο μηχανισμός όπου τα συστατικά ενός μίγματος μεταφέρονται σε όλο το διάλυμα λόγω της τυχαίας κίνησης των μορίων (κίνηση Brown), ενώ διαπερατότητα είναι η ικανότητα των μορίων ενός διαχεόμενου ρευστού να διέλθει από ένα μέσο –και εξαρτάται από τον συντελεστή διάχυσης, D , αλλά και από τον συντελεστή διαλυτότητας, S , δηλαδή το συντελεστή διαπερατότητας που δίνεται από τον τύπο $P = DS$. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick η διάχυση των ιόντων, ελέγχει τη μεταφορά και τη συγκέντρωση των ιόντων αλλά και την ταχύτητα εναπόθεσης:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.5)$$

Όπου:

J - ροή των ιόντων στην κατεύθυνση του x

C - συγκέντρωση των ιόντων, σαν συνάρτηση του x (την απόσταση από την κάθοδο)

D – συντελεστής διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη .

Ο δεύτερος νόμος του Fick περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο η διάχυση προκαλεί αλλαγή της συγκέντρωσης των ιόντων με το πέρασμα του χρόνου. Συγκεκριμένα μας περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο η μεταβολή του ποσοστού της συγκέντρωσης, συνδέεται με την δεύτερη παράγωγο της συγκέντρωσης μέσω του συντελεστή διάχυσης.

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial C_x}{\partial x} \right] = D \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} \quad (5.6)$$

όπου:

C_x = η συγκέντρωση των ιόντων σε απόσταση x από το σημείο αναφοράς

t = χρόνος

Σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράψαμε, επιφάνειες του Ti που είναι πλήρεις οργανωμένων παράλληλα νανοσωλήνων TiO_2 προέκυψαν με την εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροχημικής ανοδίωσης.

Οι νανοσωλήνες δημιουργούνται μέσα στο στρώμα διοξειδίου του τιτανίου, το οποίο προκύπτει με την διαδικασία της ανοδίωσης, μέσα σε μια ηλεκτροχημική κυψελίδα. Η επιφάνεια του Τιτανίου παραμένει σχεδόν επίπεδη, όταν ένα μέρος των νανοσωλήνων αφαιρείται με την διαδικασία καθαρισμού με υπερήχους. Κατά την διάρκεια σχηματισμού των νανοσωλήνων, η συγκέντρωση των ιόντων μειώνεται μέσα στο καθοδικό στρώμα διάχυσης καθώς κινούμαστε προς την κάθοδο με έναν μη γραμμικό τρόπο. Αντίθετα, στην άνοδο, όπου η επιφάνεια του μετάλλου διαβρώνεται, έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων από ότι στον κυρίως όγκο του διαλύματος. Ως εκ τούτου, λόγω της οξείδωσης έχουμε τον σχηματισμό του στρώματος του διοξειδίου του τιτανίου πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου.

Η οξείδωση του Τιτανίου εξαρτάται από την συγκέντρωση αλλά και την διάχυση των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας σε αυτό το στάδιο είναι η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, η οποία με την σειρά της καθορίζει τον γρήγορο σχηματισμό διοξειδίου του τιτανίου αλλά και τον σχηματισμό μεγάλων πόρων όπου θεωρούνται πρόδρομοι των νανοσωλήνων Τιτανίου. Σε αυτή την περίπτωση, αν το πείραμα εκτελείται για μεγάλο χρονικό διάστημα και σε υψηλές τάσεις τότε παρατηρείται μια μείωση των νανοσωλήνων που υπάρχει στην επιφάνεια και αυτό οφείλεται σε μια συνεχή διαβρωτική δράση. Τα φαινόμενα διάβρωσης συνεχίζονται και μετά τον σχηματισμό ενός στρώματος διοξειδίου του τιτανίου πάνω στην επιφάνεια του Τιτανίου, όπου στην συνέχεια σχηματίζεται ένα στρώμα από νανοσωλήνες μέσα στο στρώμα TiO_2 που έχει ήδη σχηματιστεί. Στην συνέχεια η

διάβρωση αυτή δεν σταματάει, αλλά μεταφέρεται και αρχίζει την δραστηριότητά της στο ανώτερο στρώμα των νανοσωλήνων με αποτέλεσμα να επηρεάζεται το ύψος των νανοσωλήνων. Η ένταση του ρεύματος αλλά και ο χρόνος της ανοδίωσης δημιουργούν διάφορα κοιλώματα στο στρώμα του διοξειδίου του τιτανίου, χωρίς όμως να επηρεάζεται το μήκος των νανοσωλήνων, που δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια της ανοδίωσης.

Μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί, η ηλεκτρολυτική διάσπαση ξεκινά με την διάλυση της ουσίας και η οποία εξαρτάται από την ύπαρξη του ηλεκτρικού πεδίου το οποίο είναι υπεύθυνο για την έναρξη της ηλεκτρόλυσης. Κατά την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, η τάση εξαρτάται: (i) από την τρέχουσα πυκνότητα, (ii) από την αγωγιμότητα του υγρού ηλεκτρολύτη, (iii) από την εσωτερική απόσταση των ηλεκτροδίων μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί αλλά και (iv) από την επιφανειακή κατάσταση των ηλεκτροδίων. Κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση η ενέργεια που καταναλώνεται είναι απαραίτητη για την διεξαγωγή της διαδικασίας της ανοδίωσης. Για τον υπολογισμό της ενέργειας, η τάση η οποία έχει αναπτυχθεί μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί, όπου είναι απαραίτητη για την ηλεκτρόλυση μπορεί να διατηρηθεί ή να παραμείνει σταθερή διατηρώντας τα ηλεκτρόδια σε μια συγκριμένη απόσταση μεταξύ τους. Η διαφορετική μορφολογία του ηλεκτροαποτεθέντος μετάλλου μπορεί να εμφανίζεται σε διάφορα σημεία πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Η τοπική πυκνότητα ρεύματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης ενός μετάλλου, μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο σε μία επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό οφείλεται στους παρακάτω παράγοντες: στην γεωμετρία του συστήματος, στην αγωγιμότητα του διαλύματος και των ηλεκτροδίων, στην διάχυση αλλά και στην υδροδυναμική του συστήματος. Σε ένα ηλεκτρολυτικό αγωγό είναι τα ιόντα που κινούνται και μεταφέρουν το φορτίο. Η μετακίνηση των ιόντων μέσα στον αγωγό ηλεκτρολύτη έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία πιο λεπτών στρωμάτων στα ηλεκτρόδια όπου είναι και η μεγαλύτερη συγκέντρωση των ιόντων. Αυτή η μετακίνηση των ιόντων είναι η κινητήρια δύναμη για να μπορούν οι ηλεκτρολύτες να μετακινούνται μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί.

Η μετακίνηση των ιόντων μέσα στο διάλυμα αλλά και η συγκέντρωσή τους εξαρτάται άμεσα από την ταχύτητα των ιόντων. Αρχικά το εφαρμοζόμενο ρεύμα εξασκεί δυνάμεις που επιταχύνουν την ταχύτητα των ιόντων, με αποτέλεσμα την μετακίνηση τους. Με το πέρασμα του χρόνου λόγω της τριβής τα ιόντα έχουν μια σταθερή ταχύτητα η οποία ονομάζεται οριακή ταχύτητα και συμβολίζεται με v_{∞} που είναι ίση με " τ " (την κινητικότητα των ιόντων πολλαπλασιασμένη επί " E ", δηλαδή την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου). Την κρίσιμη στιγμή όπου το στρώμα της νανοδομής έχει καλυφτεί από τη διάβρωση που λαμβάνει χώρα από τη διαδικασία της ανοδίωσης, η μετακίνηση των ιόντων γίνεται πιο γρήγορη. Έτσι η ταχύτητα αυτή των ιόντων καθορίζει το σχηματισμό ενός στρώματος νανοσωλήνων.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα βοηθάει πολύ σε όλες τις ηλεκτροχημικές διαδικασίες. Έτσι, όταν έχουμε μια μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων μέσα στο υδατικό διάλυμα βοηθάει στην αύξηση των νανοσωλήνων που έχει δημιουργηθεί πάνω σε ένα στρώμα διοξειδίου του τιτανίου.

Κάθε ηλεκτροχημικό κύκλωμα τείνει να ολοκληρωθεί όταν επέλθει ισορροπία μεταξύ των θετικών και των αρνητικών φορτίων μέσα στο ηλεκτροχημικό διάλυμα. Αρχικά, όταν η κίνηση των ιόντων ξεκινήσει και στη συνέχεια αυξηθεί σε μηδενικό χρόνο λόγω του ηλεκτρικού ρεύματος που διοχετεύεται στο κύκλωμα, η ροή των ιόντων είναι μέγιστη. Ένας ανταγωνισμός μεταξύ των θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων ξεκινά προκειμένου να επέλθει κατάσταση ισορροπίας. Η ισορροπία αυτή επιτυγχάνεται όταν όλες οι διεργασίες σταθεροποιηθούν αλλά και η διάχυση όλων των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Σε όλο αυτό συμβάλει και ο ίδιος ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος αποτελείται από άτομα υδροφθορίου που άμεσα μετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του Τιτανίου. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο σε όλη αυτή τη διαδικασία έχει ο χρόνος. Με το πέρασμα του χρόνου η συγκέντρωση των ιόντων μεταβάλλεται ανάλογα με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα αλλά και την απόσταση που έχουν μεταξύ τους τα ηλεκτρόδια. Οι ενέργειες αυτές δεν έχουν συνεχώς την ίδια διάρκεια και έκταση μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη αλλά μειώνονται σταδιακά με το πέρασμα του χρόνου. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η δομή των νανοσωλήνων σχηματίζεται κατά την αρχική περίοδο της ανοδίσωσης δηλαδή όταν το σύστημα μετατοπίζεται από μία σταθερή σε μία ενεργή κατάσταση.

Κατά την διάρκεια της ανοδίσωσης, η συνεχής κίνηση των μορίων του ηλεκτρολύτη αλλά και των ιόντων που κινούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, δημιουργούν μία συνεχή κίνηση του συστήματος και καθορίζουν την μετατόπιση των ηλεκτροχημικών δραστηριοτήτων. Η διάβρωση αλλά και η ανάπτυξη των νανοσωλήνων δεν περιορίζονται σε μια συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος αλλά η θέση αυτή αλλάζει ανάλογα με τις δυνάμεις που εφαρμόζονται στις εσωτερικές πλευρές των δειγμάτων τιτανίου.

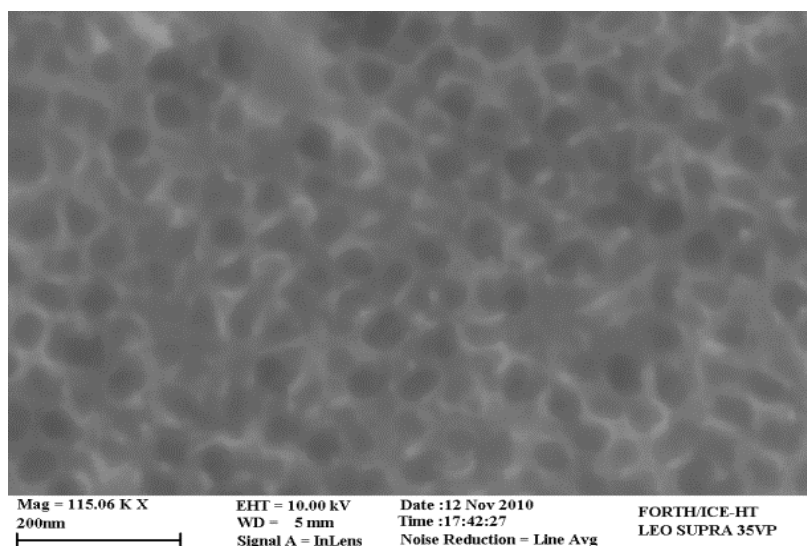
Εν κατακλείδι παράγοντες όπως η απελευθέρωση κατιόντων η μεταφορά των ιόντων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλά και οι δυνάμεις που αναπτύσσονται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία κατάλληλων ηλεκτροχημικών συνθηκών για τον σχηματισμό νανοσωλήνων TiO_2 .

Σύμφωνα με την θεωρία του Nerst, η τιμή της οριακής πυκνότητας ρεύματος εντός του ηλεκτροχημικού στοιχείου μπορεί να αυξηθεί, αυξάνοντας την συγκέντρωση των ιόντων.

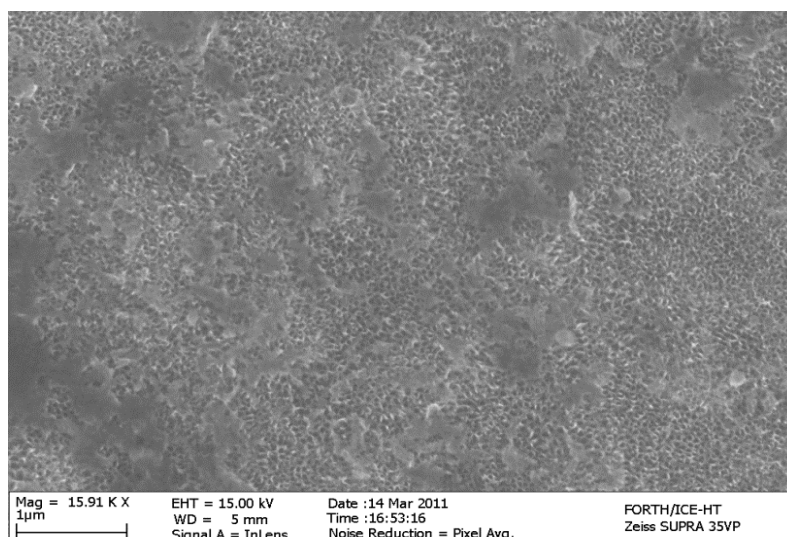
Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα για την σύνθεση πολυστρωματικών νανοσωλήνων TiO_2 με την συγκεκριμένη μέθοδο της ανοδίσωσης, είναι η διάχυση και

η μεταφορά υλικών μέσα στον ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί με βάση τον πρώτο και τον δεύτερο νόμο του Fick. Η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη αλλά και η ταχύτητα των ιόντων ευθύνονται για την ροή της μάζας μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί. Η μεταφορά και η εναλλαγή διαβρωτικών ουσιών καθώς και άλλα ηλεκτροχημικά φαινόμενα μαζί με την συνεχή κίνηση μορίων έχουν σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό των νανοσωλήνων TiO_2 .

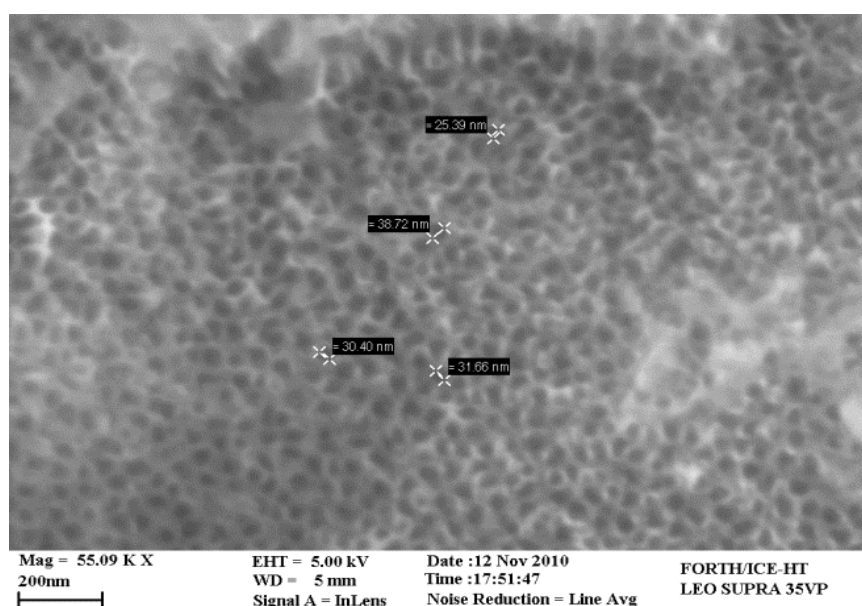
Εφαρμόζοντας χαμηλή τάση, παρατηρήθηκε αρχικά ο σχηματισμός κάποιων κοιλωμάτων και στην συνέχεια ο πλήρης σχηματισμός των πόρων από τους οποίους δημιουργούνται οι νανοσωλήνες TiO_2 . Με αυτήν την πειραματική διαδικασία στην ουσία επιταχύνεται η διαδικασία της οξείδωσης. Αντίθετα, εφαρμόζοντας μεγαλύτερες τάσεις παρατηρείται η ανάπτυξη των κοιλωμάτων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των νανοσωλήνων όπως βλέπουμε για παράδειγμα στις Εικόνες 5.3, 5.4 και 5.5 αντίστοιχα.



Εικόνα 5.3 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης HF(0,5 %), 10 V, 45 min



Εικόνα 5.4 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης HF 0,5% wt μέσα σε νερό, 10 V, 2h



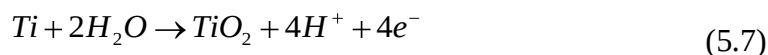
Εικόνα 5.5 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης HF 0,5% wt μέσα σε νερό, 10 V, 4h

5.5 Χημικές αντιδράσεις και μέθοδοι ενέργειας που εμπλέκονται στην ανοδίωση. Μηχανισμός TNTs

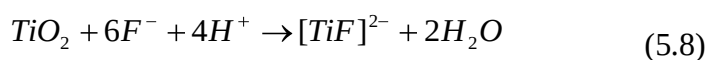
5.5.1 Χημικές αντιδράσεις

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να βοηθήσουν στην πλήρη κατασκευή των νανοσωλήνων μέσα σε ένα στρώμα διοξειδίου του τιτανίου αλλά και οι απαραίτητες διαδικασίες που απαιτούνται για να επιτευχθεί αυτή η νανοπορώδης δομή περιγράφονται στη συνέχεια:

- (1) Αρχικά επιτυγχάνεται ηλεκτροχημική διάβρωση. Κατά την διάρκεια του πειράματος της ανοδίωσης αρχίζει να δημιουργείται ένα στρώμα οξειδίου πάνω στην επιφάνεια του καθαρού τιτανίου. Για τον σχηματισμό αυτού του στρώματος ευθύνεται η ακόλουθη αντίδραση ανοδίωσης:



- (2) Στη συνέχεια γίνεται μια χημική διάλυση του στρώματος του οξειδίου του τιτανίου, το οποίο έχει σχηματιστεί κατά την διάρκεια της ανοδίωσης, με αποτέλεσμα να διαλύεται μέσα στον ηλεκτρολύτη ως σύμπλοκα του φθορίου. Το υδροφθόριο (HF) είναι το βασικό στοιχείο που κυριαρχεί σε ένα όξινο διάλυμα φθορίου. Με την παρουσία ενός όξινου διαλύματος φθορίου, το στρώμα οξειδίου διαλύεται τοπικά με αποτέλεσμα την έναρξη δημιουργίας μικρών κοιλωμάτων μέσα στο στρώμα οξειδίου, με απώτερο σκοπό την κατασκευή νανοσωλήνων. Τα κοιλώματα αυτά δημιουργούνται από τις ακόλουθες αντιδράσεις μεταξύ TiO_2 και HF:



Στην συνέχεια, μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί, όπου πραγματοποιείται αυτή η χημική διάλυση, γίνεται μια άμεση μεταφορά ιόντων Ti^{4+} που μετακινούνται μέσα στο στρώμα.



Η επιφανειακή διάβρωση που πραγματοποιείται λόγω της ηλεκτροχημείας αλλά και η χημική διάλυση, είναι οι δύο βασικές ενέργειες που απαιτούνται για τον καθορισμό της μορφολογίας που θα πρέπει να έχουν οι νανοσωλήνες πάνω στο στρώμα του οξειδίου που έχει σχηματιστεί. Η χημική διάλυση του TiO_2 πραγματοποιείται κατά μήκος των σωλήνων αυτών, με αποτέλεσμα μια σχετική μείωση του μήκους των νανοσωλήνων που έχουν αναπτυχθεί. Η μείωση αυτή του μήκους των νανοσωλήνων εξαρτάται και από την έκταση της διάχυσης.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η χημική διάλυση όπως επίσης και η ηλεκτροχημική διάβρωση, είναι αυτές που ευθύνονται για τον σχηματισμό των κοιλωμάτων στην επιφάνεια του τιτανίου. Στη συνέχεια, μία αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται στα άκρα της ηλεκτροχημικής διάταξης, έχει σαν αποτέλεσμα τη λέπτυνση του στρώματος του TiO_2 το οποίο έχει αναπτυχθεί πάνω στην επιφάνεια του τιτανίου. Μέσα από όλη αυτή τη διαδικασία αρχίζουν να σχηματίζονται οι πόροι που είχαν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του. Παρατηρήθηκε όμως ότι η χημική διάλυση αφαιρεί το ανώτερο στρώμα των πόρων που έχουν σχηματιστεί, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται το μη ανοδιωμένο μεταλλικό τμήμα μεταξύ των νανοσωλήνων, το οποίο είναι διαθέσιμο για την ηλεκτροχημική διάβρωση και τη χημική διάλυση. Οι διάλυτοι που δημιουργούνται στην επιφάνεια, διαχωρίζουν τους πόρους σχηματίζοντας τους νανοσωλήνες. Το μήκος των νανοσωλήνων αυξάνεται συνεχώς μέχρις ότου, η ταχύτητα της ηλεκτροχημικής διάβρωσης γίνει ίση με την ταχύτητα διάλυσης στο ανώτερο μέρος της επιφάνειας των νανοσωλήνων.

5.5.2 Ενεργειακές διεργασίες

Η επίδραση της ενέργειας είναι εξίσου σημαντική για τη σύνθεση των νανοσωλήνων. Το οριακό στρώμα (barrier layer) που δημιουργείται από την ανοδίωση του τιτανίου, χαρακτηρίζεται από μια αστάθεια που είναι αποτέλεσμα της ταυτόχρονης δράσης δύο ή περισσότερων ανταγωνιστικών διαδικασιών που χαρακτηρίζονται από αντίστοιχες ενέργειες. Η πρώτη επίδραση σχετίζεται με την επιφανειακή ενέργεια η οποία παίζει κυρίως σταθεροποιητικό ρόλο, ενώ η δεύτερη σχετίζεται με την αύξηση της ενέργειας παραμόρφωσης λόγω ηλεκτροπέδησης (electrostriction) και έχει αποσταθεροποιητική επίδραση. Αξίζει να σημειωθεί ότι με τον όρο *επιφανειακή ενέργεια*, εννοείται η ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η επιφάνεια ενός δοκιμίου κατά μία μονάδα, ενώ με τον όρο *ενέργεια παραμόρφωσης* λέμε την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό, όταν αυτό είναι σε συνθήκες μηχανικής έντασης.

Επιπλέον

$$\sigma_{er} = \gamma_{11} E B^2 \quad (5.4)$$

Όπου :

σ_{er} : τάση ηλεκτροπέδησης

E : μέτρο του Young

γ_{11} : ο συντελεστής ηλεκτροπέδησης στην κατεύθυνση του πεδίου

B : ένταση του ηλεκτρικού πεδίου

Το οριακό στρώμα που δημιουργείται από την ανοδίωση του Τιτανίου δεν είναι σιδηρομαγνητικό υλικό και επομένως η παραμόρφωση που αναπτύσσεται λόγω ηλεκτροπέδησης είναι αμελητέα. Η τάση ηλεκτροστατικής πέδησης που αναπτύσσεται δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma_{es} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon B^2 \quad (5.9)$$

Όπου :

σ_{er} : τάση ηλεκτροστατικής πέδησης (electrostriction stress)

ε_0 : διηλεκτρική σταθερά του ελεύθερου χώρου

ε : διηλεκτρική σταθερά του οριακού στρώματος

Τέλος, μετά τον σχηματισμό ενός στρώματος οξειδίου παρατηρείται μια αύξηση του όγκου με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται μια τάση συμπίεσης, η οποία είναι:

$$\sigma_{vol} = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial V}\right) E}{1-\nu} \frac{1-\nu}{1-2\nu} \quad (5.10)$$

Όπου :

E: μέτρο του Young's

V: ο λόγος Poisson

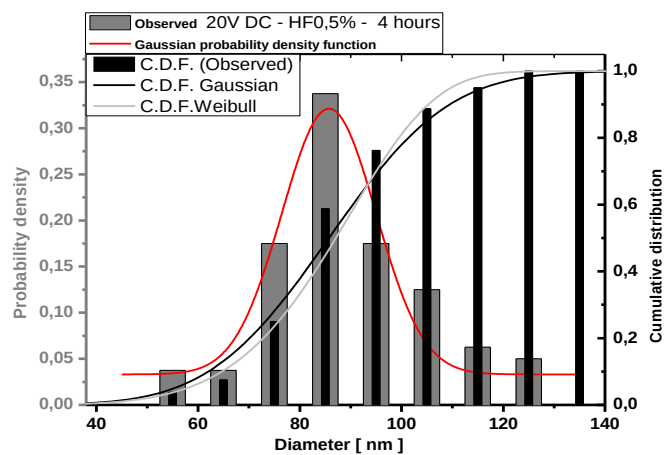
$\partial v / \partial V$: η μεταβολή του όγκου ανά μονάδα όγκου

5.6 Σχολιασμός των διαγραμμάτων

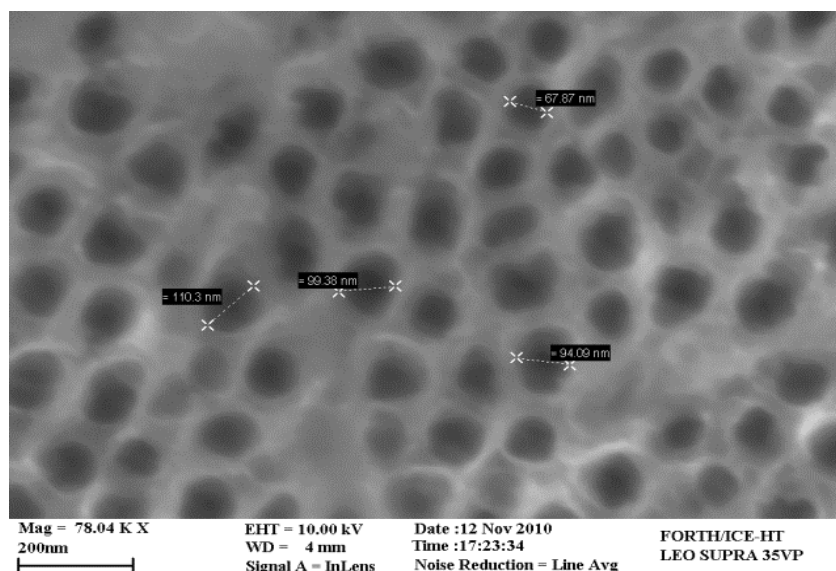
Μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί γίνεται ελεύθερη μετακίνηση των ιόντων φθορίου με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα στρώμα κοιλότητων, πάνω στη επιφάνεια του καθαρού Τιτανίου, το οποίο δημιουργείται λόγω του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ροή των ιόντων και η ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μιας στρώσης από νανοσωλήνες, όπου η διάχυση των ιόντων από τους ηλεκτρολύτες και το νερό γίνεται με μεγάλη ευκολία. Οι νανοσωλήνες αναπτύσσονται μέσα σε ένα μονοστρωματικό επίπεδο και παρουσιάζουν μια συγκεκριμένη διάμετρο η οποία εξαρτάται από τον συνδυασμό των παραμέτρων που επιλέξαμε κατά την ηλεκτροχημική ανοδίσωση. Οι παράμετροι αυτοί επηρεάζουν: (i) τη διάμετρο των νανοσωλήνων (ii) την απόσταση που έχουν οι νανοσωλήνες μεταξύ τους (iii) τον αριθμό των νανοσωλήνων που αναπτύσσονται ανά μονάδα επιφάνειας, την λεγόμενη επιφανειακή συχνότητα, καθώς και (iv) την τραχύτητα της επιφάνειας [104].

Ο σχηματισμός των νανοσωλήνων μέσα στο στρώμα του διοξειδίου του τιτανίου αλλάζει την τραχύτητα της επιφάνειας του μετάλλου με αποτέλεσμα να τροποποιούνται οι ιδιότητες πάνω στην επιφάνεια και οι οποίες είναι πολύ σημαντικές για τις βιοϊατρικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα στην πρόσφυση των κυττάρων του μυελού των οστών. Η πυκνότητα των νανοσωλήνων στην επιφάνεια του Τιτανίου προκαλεί έντονο ενδιαφέρον τόσο στη βιοϊατρική όσο και στην αεροναυπηγική. Συνεπώς η πυκνότητα του αριθμού των νανοσωλήνων στην επιφάνειά του, επηρεάζει άμεσα την αλληλεπίδραση του τιτανίου με άλλα υλικά όπως με ένα πολυμερές ή με έναν ζωντανό ιστό.

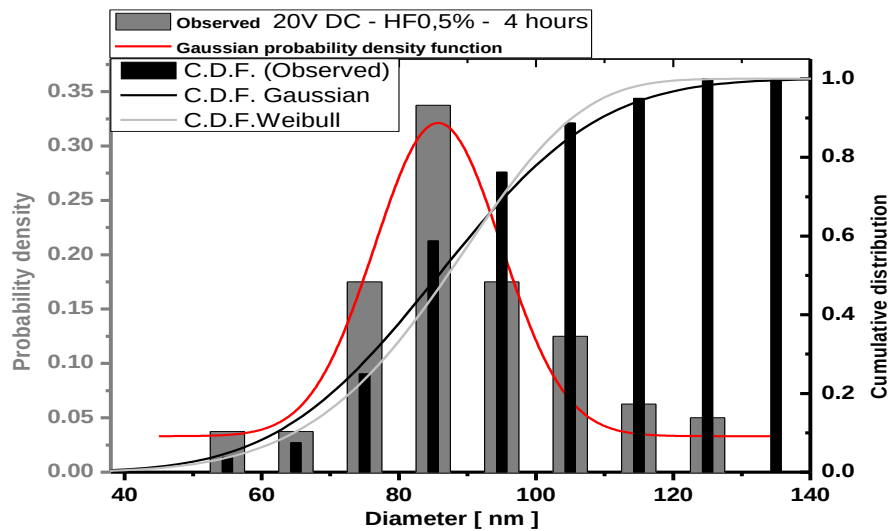
Ο τύπος του ηλεκτρολύτη επηρεάζει τη δομή των νανοσωλήνων λόγω διαφορετικής συγκέντρωσης των ιόντων μέσα σε αυτόν. Οι πιο οργανικοί ηλεκτρολύτες, όπως για παράδειγμα η γλυκερόλη, βοηθάνε στην σύνθεση πιο καλοσχηματισμένων νανοσωλήνων πάνω στο μονοστρωματικό στρώμα TiO_2 . Παρατηρούμε ότι η μείωση της περιεκτικότητας του υδατικού διαλύματος του ηλεκτρολύτη (glucosol) δημιουργεί καλοσχηματισμένους νανοσωλήνες έχοντας την ίδια μέση διάμετρο με αυτή που προκύπτει από τον ηλεκτρολύτη υδροφθορίου (HF) που έχει περισσότερη περιεκτικότητα σε νερό (Εικόνες 5.6, 5.7 και Γραφήματα 5.2 και 5.3). Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες έχουν πιο μεγάλο ιξώδες, πράγμα που οδηγεί σε μεγαλύτερη δυσκολία κίνησης των μακρομορίων μέσα στο διάλυμα με αποτέλεσμα όλη η ηλεκτροχημική διαδικασία να γίνεται με πιο αργούς ρυθμούς, σε αντίθεση με τα υδατικά διαλύματα όπου η περιεκτικότητά τους σε νερό είναι μεγαλύτερη και άρα είναι πιο αραιά και η κίνηση των μακρομορίων είναι πιο εύκολη.



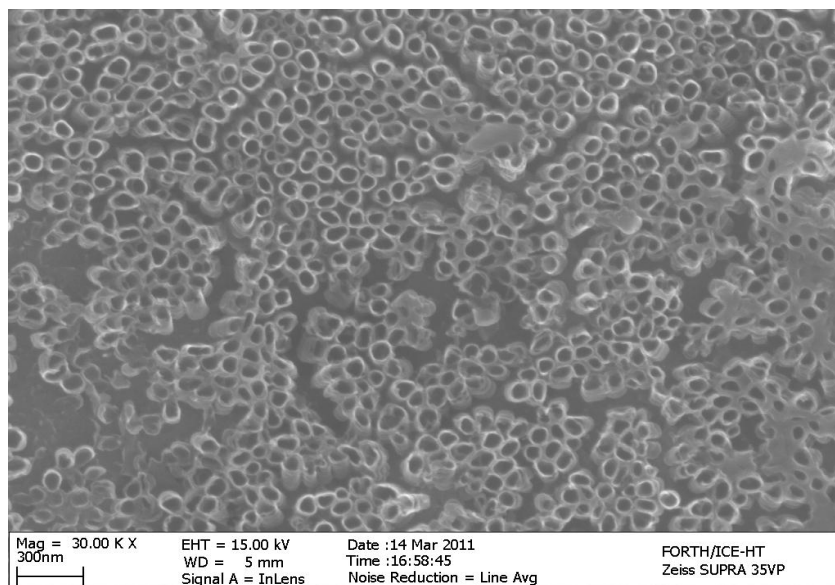
Γράφημα 5.2 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: 0,5% wt μέσα σε νερό, 20V DC, και 4h διάρκεια ανοδίωσης



Εικόνα 5.6 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: HF 0,5% wt μέσα σε νερό, 20 V, 4h



Γράφημα 5.3 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol- 1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 20V DC 4h ανοδίσωση



Εικόνα 5.7 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: Glycerol-1% HF wt μέσα σε νερό 50:50 , 20 V, 4h

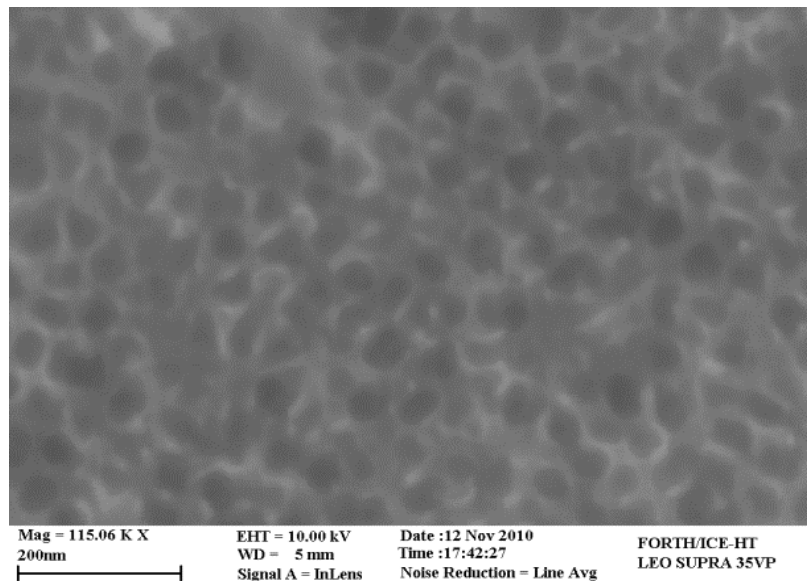
Τα κενά που παρατηρούνται στην Εικόνα 5.7 μειώνουν την ηλεκτροχημική εγχάραξη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην χαμηλή αγωγιμότητα των οργανικών ηλεκτρολυτών που οδηγεί στην πτώση τάσης στα ηλεκτρόδια. Μειώνοντας την τάση, μικρά κοιλώματα, όπως κάποιοι πόροι, αναπτύσσονται πάνω στο στρώμα TiO_2 που έχει δημιουργηθεί. Το μέγεθος των πόρων αυτών αναπτύσσεται πιο γρήγορα σε

μεγαλύτερες τιμές της τάσης, διότι γίνεται πιο γρήγορη η διάχυση-διάλυση του στρώματος TiO_2 . Στη συνέχεια, με την συνεχή αύξηση της τάσης οι πόροι αυτοί όλο και αυξάνονται με τελικό αποτέλεσμα να σχηματίζονται οι νανοσωλήνες όπως μπορούμε να δούμε στο συγκεντρωτικό Γράφημα 5.15, όπου η διάμετρος των νανοσωλήνων μεγαλώνει με την αύξηση της συνεχούς τάσης από τα 10V σε 25V. Με το πέρασμα του χρόνου η διάμετρος των νανοσωλήνων φτάνει σε μια τιμή όπου σταθεροποιείται γύρω στα 95 nm με 120 nm. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της συνεχούς τάσης πέραν από μία κρίσιμη τιμή, η οποία εξαρτάται βέβαια από την φύση του ηλεκτρολύτη, οδηγεί σε μια αντίστοιχη αύξηση των ηλεκτρονίων μέσω του οξειδίου του φθορίου και οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό η διάμετρος παραμένει σταθερή. Ωστόσο μια απόκλιση από αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί στην περίπτωση όπου ασκείται συνεχής τάση 10V. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πως ο χρόνος ανοδίωσης που έχει παρατηρηθεί είναι από μερικά λεπτά έως και εκατοντάδες ώρες. Όταν ο χρόνος αυτός της ανοδίωσης δεν είναι επαρκής για να ολοκληρωθεί η διαδικασία της ανοδίωσης, τότε οι πόροι που δημιουργούνται δεν είναι καλά σχηματισμένοι. Όταν όμως ο χρόνος ανοδίωσης είναι παρατεταμένος η δομή των νανοσωλήνων παρουσιάζουν σταδιακή βελτίωση καθώς ο χρόνος περνάει, δηλαδή, το μήκος και η διάμετρος των νανοσωλήνων διατηρούνε μια σταθερή τιμή [105].

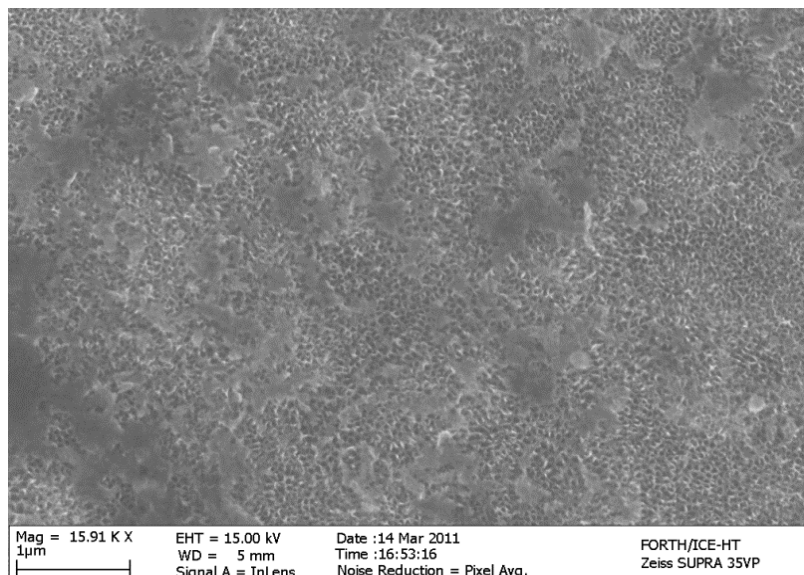
Στο συγκεκριμένο πείραμα ο χρόνος ανοδίωσης επηρεάζει την τιμή της διαμέτρου αλλά και τον τρόπο ανάπτυξης των νανοσωλήνων. Η αύξηση της διαμέτρου εξαρτάται από το πόσο διαρκούσε ο χρόνος ανοδίωσης, εκτός βέβαια στην περίπτωση που η τάση είναι πολύ μικρή της τάξης των 10V που εφαρμόστηκε στον υδατικό ηλεκτρολύτη υδροφθορίου HF. Ποιά συγκεκριμένα μετά την ολοκλήρωση του σχηματισμού των νανοσωλήνων η διαδικασία χάραξης σταματάει την δράση της ενώ αρχίζει να πραγματοποιείται η διάσπαση των σωλήνων στα ανώτερα στρώματα. Ο λόγος όπου το μήκος των νανοσωλήνων αρχίζει να μειώνεται είναι διότι το σχήμα τους είναι κωνικό και όχι κυλινδρικό. Η διαδικασία ανοδίωσης μπορεί να ανταπεξέλθει σε διάφορες συνθήκες. Για παράδειγμα, η χαμηλή τάση δεν έχει την ικανότητα να αυξήσει την ταχύτητα στις χημικές διαδικασίες. Ακόμα και έτσι η ηλεκτροχημική χάραξη είναι συνεχώς ενεργή κατά την διάρκεια του πειράματος, αλλά δεν είναι και τόσο διαβρωτική για να δημιουργήσει μεγάλο σε ύψος νανοσωλήνες μέσα στο στρώμα διοξειδίου του τιτανίου. Έτσι ο εκτεταμένος χρόνος σχηματισμού των νανοσωλήνων οδηγεί στην μείωση του ύψους τους προς το τέλος του πειράματος [106].

Οι παρακάτω εικόνες είναι μετά από ανάλυση με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) έπειτα από τη διαδικασία της ανοδίωσης, εφαρμόζοντας τάση 10 V σε διαφορετικούς χρόνους 45 min, 2h και 4h αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι στα 45 min και με τάση 10 V οι πόροι στην επιφάνεια του τιτανίου δεν είναι τόσο καλοσχηματισμένοι και δεν έχουν μεγάλη διάμετρο συγκριτικά με τις άλλες δύο εικόνες όπου η ανοδίωση διήρκεσε 2h και πιο πολύ σε αυτό με τις 4h. Στη

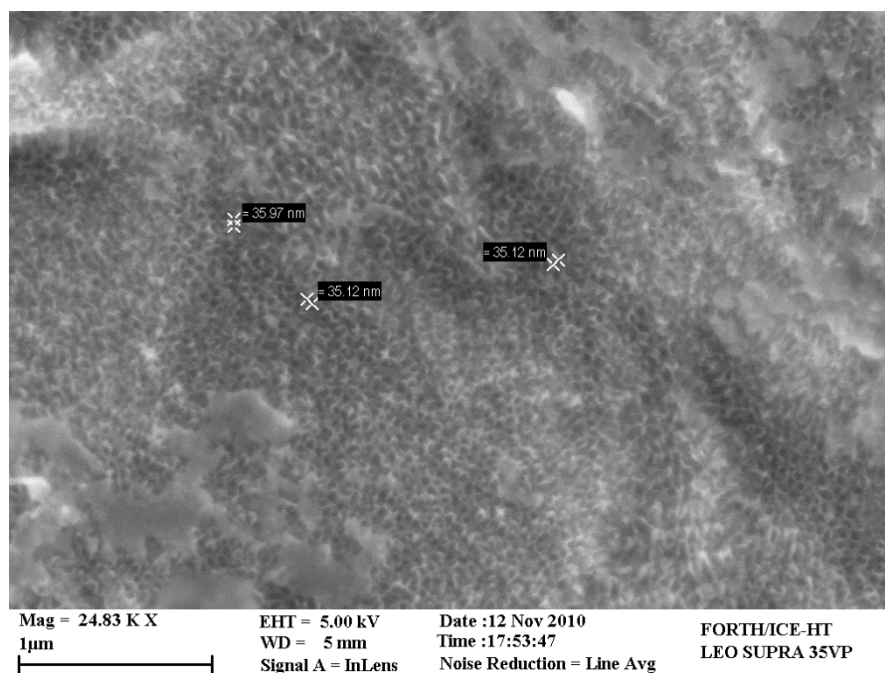
συνέχεια ακολουθούν οι Εικόνες 5.8, 5.9 και 5.10 όπου η εφαρμοζόμενη τάση είναι 10V για 45 min, 2h και 4h αντίστοιχα.



Εικόνα 5.8 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: HF 0.5% wt μέσα σε νερό, 10 V, 45min



Εικόνα 5.9 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: HF0.5% wt μέσα σε νερό, 10 V, 2h

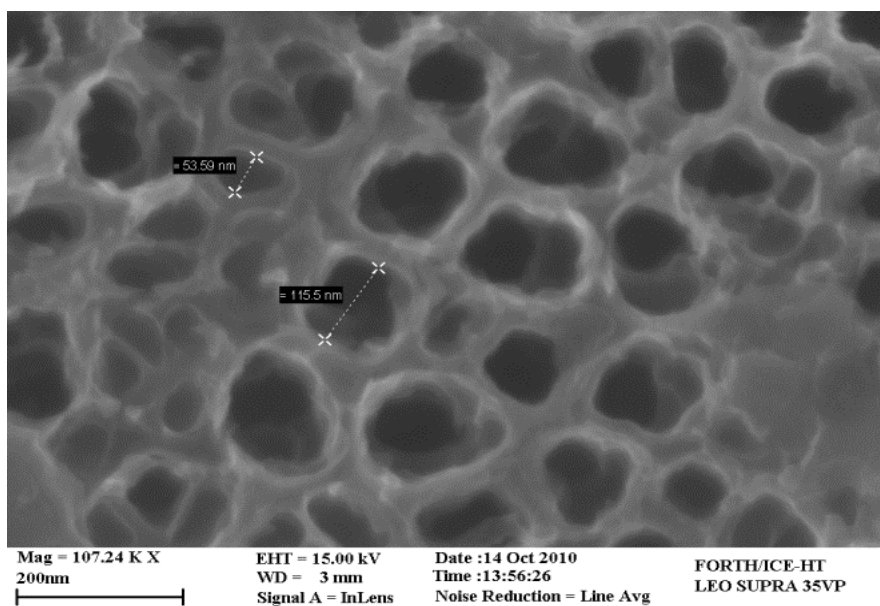


Εικόνα 5.10 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και

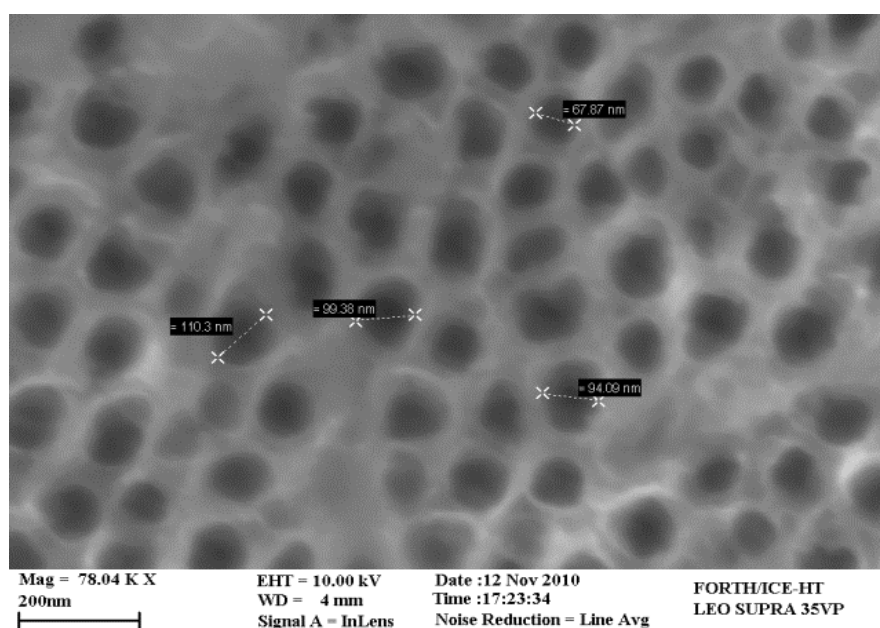
συνθήκες ανάπτυξης: HF 0.5% wt μέσα σε νερό, 10 V, 4h

Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι με τον HF ηλεκτρολύτη όπου είναι μόνο ένα μικρό ποσοστό της τάξης 0,5% διαλυμένο μέσα σε νερό, οι νανοσωλήνες που δημιουργούνται δεν είναι και τόσο καλά οργανωμένοι αλλά και σχηματισμένοι. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μεγάλη περιεκτικότητα νερού (H_2O) μέσα στον ηλεκτρολύτη, τον κάνει να είναι πιο αραιός με αποτέλεσμα να έχει μικρό ιξώδες. Το ιξώδες είναι η αντίσταση που παρουσιάζουν τα ρευστά και οφείλεται στις εσωτερικές τριβές των μορίων από τις δυνάμεις που συγκροτούν ενωμένα τα μόρια των ουσιών.

Ακόμα στην περίπτωση όπου έχουμε 10 V και 0,5% HF κατά βάρος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το ποσοστό της χημικής εγχάραξης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των μορίων στον ηλεκτρολύτη όπου ελέγχει ποια σωματίδια μέσα στον ηλεκτρολύτη αυξάνουν την συγκέντρωση του οξέος. Η συγκέντρωση του υδροφθορίου HF στους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν δεν είναι μεγάλη είναι από 0,5% μέχρι και 1% κατά βάρος αλλά αρκετό ώστε να επιτραπεί ο σχηματισμός των νανοσωλήνων όπως φαίνεται και στις Εικόνες 5.11 και 5.12 αντίστοιχα.



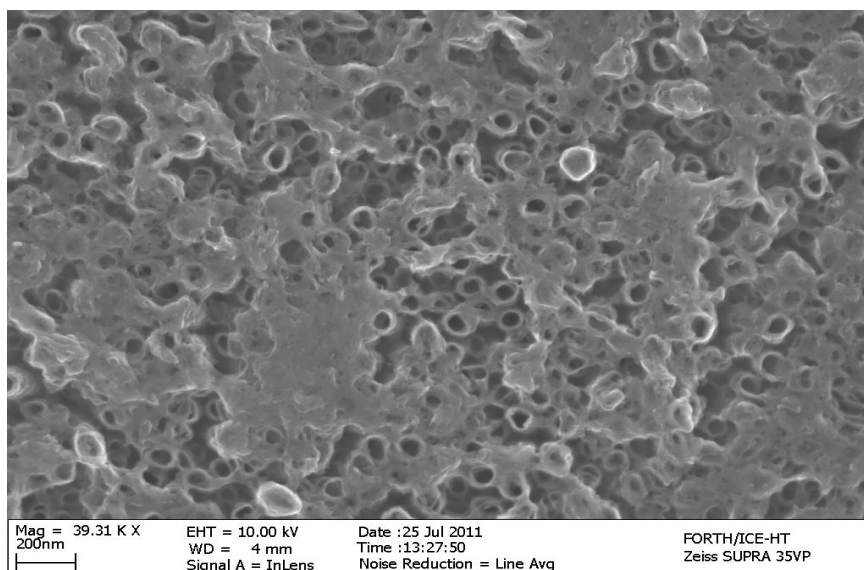
Εικόνα 5.11 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: HF 0,5 % wt μέσα σε νερό, 20 V, 2h



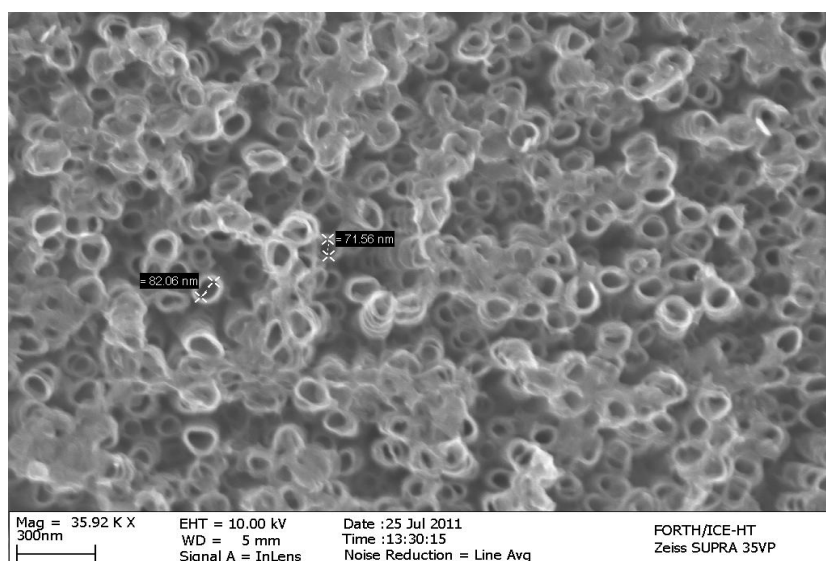
Εικόνα 5.12 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: HF 0,5 % wt μέσα σε νερό, 20 V, 4h

Στην συνέχεια, παρατίθενται οι Εικόνες 5.13 και 5.14 με διαφορετικό ηλεκτρολύτη, σε αυτή την περίπτωση είναι η γλυκερόλη, όπου είναι διαλυμένη σε 50% νερό και 1% HF. Επειδή σε αυτόν το ηλεκτρολύτη έχουμε μικρότερη περιεκτικότητα σε νερό και

γενικότερα από την φύση της η γλυκερόλη είναι παχύρευστη, παρατηρούμε ότι οι νανοσωλήνες είναι πιο καλά σχηματισμένοι και πιο καλά διατεταγμένοι.



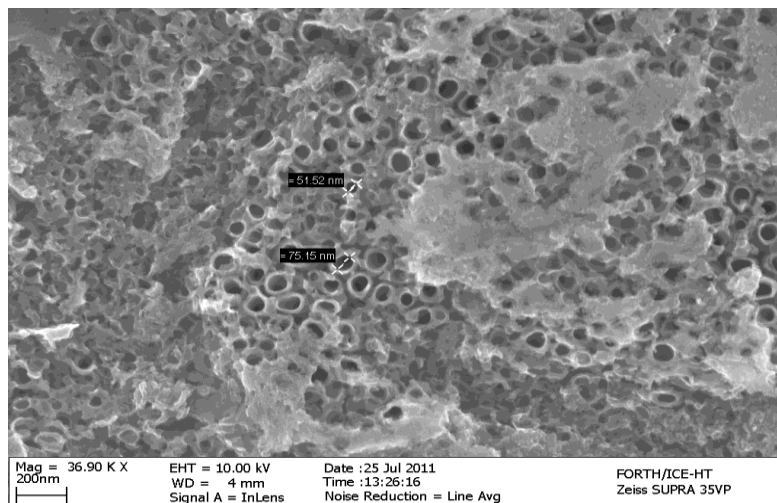
Εικόνα 5.13 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: Glycerol- 1% HF μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 20 V, 8h



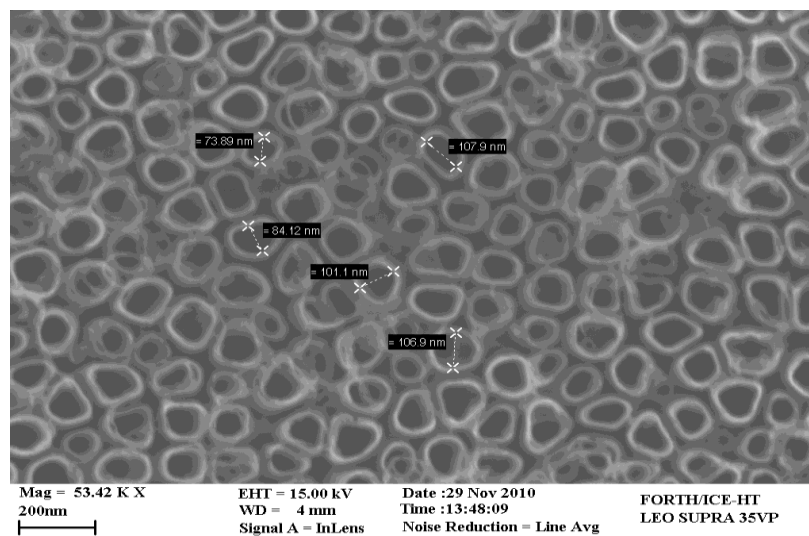
Εικόνα 5.14 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: Glycerol- 1% HF μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 20 V, 24h

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τώρα το ιζώδες είναι αρκετά μεγαλύτερο, άρα τα μακρομόρια μέσα στο διάλυμα κινούνται με μεγαλύτερες δυσκολίες. Επιπλέον βλέπουμε ότι καθώς αυξάνεται η τάση από 10V σε 20V και μετά σε 25V έχουμε και

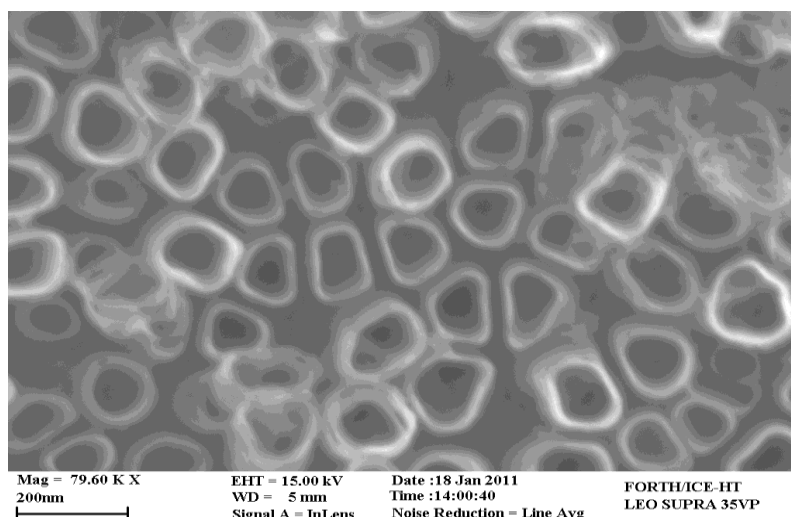
μια αύξηση της διαμέτρου των νανοσωλήνων, που παρατηρείται και στις παρακάτω Εικόνες 5.15, 5.16 και 5.17 αντίστοιχα.



Εικόνα 5.15 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: Glycerol -1% HF μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 25 V, 4h



Εικόνα 5.16 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης : Glycerol-1% HF μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 25 V, 8h



Εικόνα 5.17 Μικροφωτογραφία των νανοσωλήνων TiO_2 με SEM και συνθήκες ανάπτυξης: Glycerol-1% HF μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 25 V, 24h

Είναι σαφές ότι ο χρόνος της ανοδίωσης είναι αυτός που επηρεάζει κατά κύριο λόγο το μήκος των νανοσωλήνων και όχι την διάμετρο τους. Όταν η διάρκεια της ανοδίωσης υπερβεί ένα ορισμένο όριο έχει παρατηρηθεί ότι το μήκος των νανοσωλήνων μειώνεται και αυτό κατά πάσα πιθανότητα μπορεί να προέρχεται από την διάλυση τους.

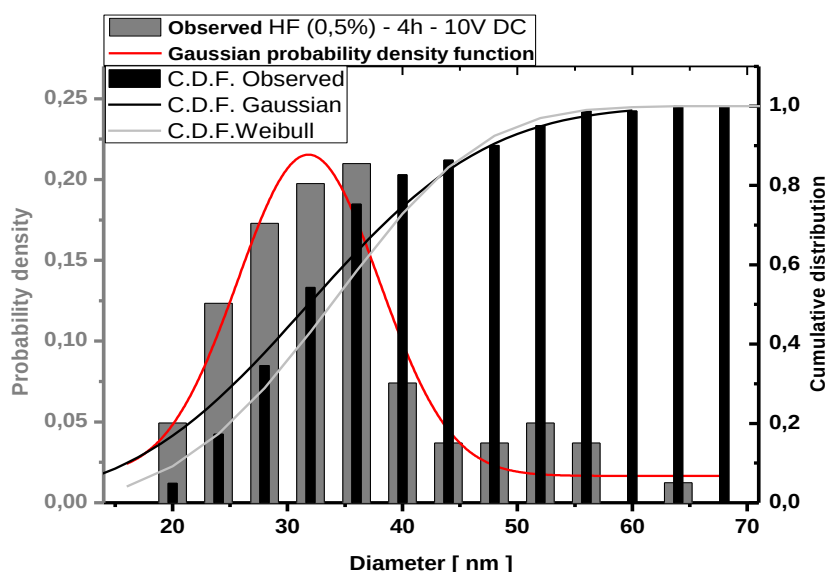
Παρακάτω βλέπουμε τον Πίνακα 5.1 όπου αναγράφονται αναλυτικά όλοι οι συνδυασμοί παραμέτρων που εφαρμόστηκαν κατά το πείραμα. Δηλαδή, τον τύπο και την περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε, τον χρόνο ανοδίωσης αλλά και την τάση που εφαρμόστηκε:

Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά δοκιμών

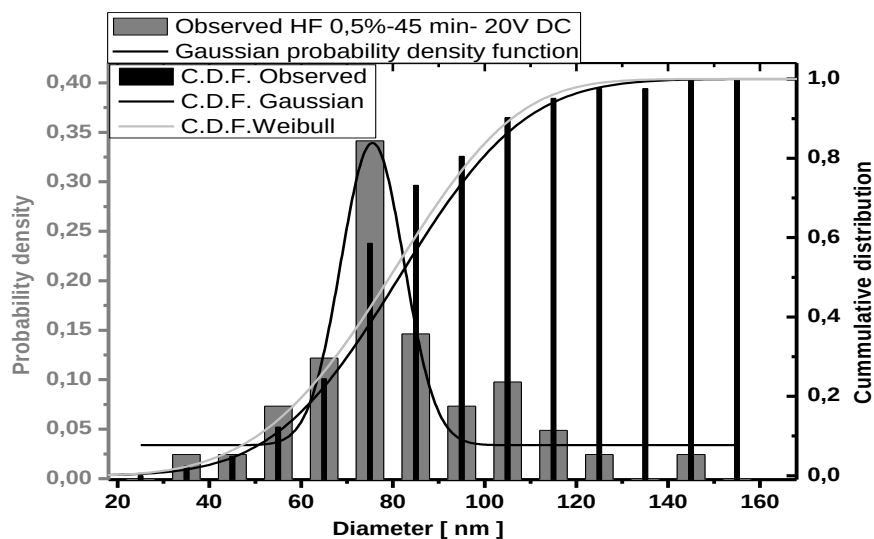
	A						B					
Ηλεκτρολύτες	HF (0,5%)						GLYCEROL					
Χρόνος	45(min)		2(h)		4(h)		4(h)		8(h)		24(h)	
Τάση	10	20	10	20	10	20	20	25	20	25	20	25

5.6.1 Στατιστικά αποτελέσματα

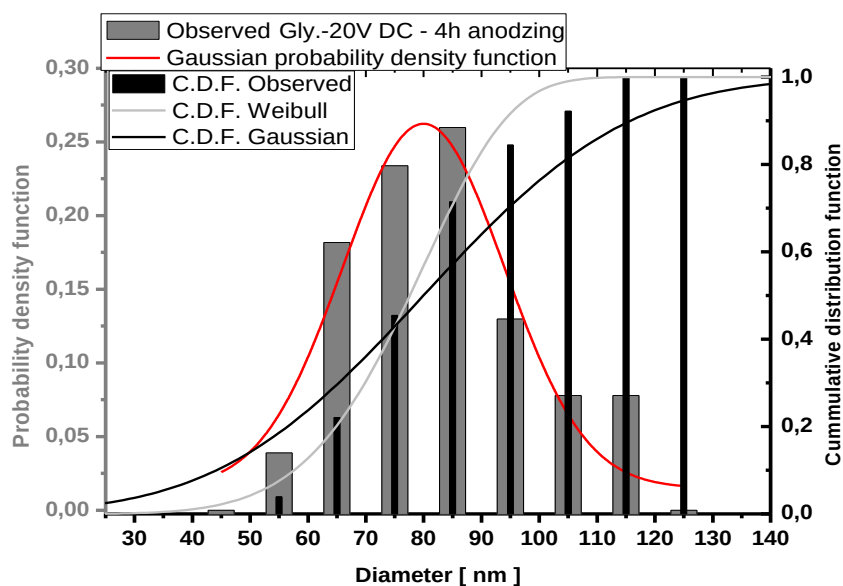
Η Weibull κατανομή ερμηνεύει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα από ότι η κανονική κατανομή. Η εφαρμογή της κατανομής αυτής στα πειραματικά αποτελέσματα δημιουργεί μια αρνητικά λοξή γραφική παράσταση της συνάρτησης πυκνότητας σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις. Όταν δηλαδή η παράμετρος σχήματος το k είναι $>3,6$. Αυτό δείχνει ότι δεν υπάρχει συμμετρική κατανομή της διαμέτρου σε χαμηλότερες τιμές, όπως αυτό φαίνεται στα Γραφήματα (5.4, 5.5, 5.6, 5.7) που παρουσιάζονται στην συνέχεια.



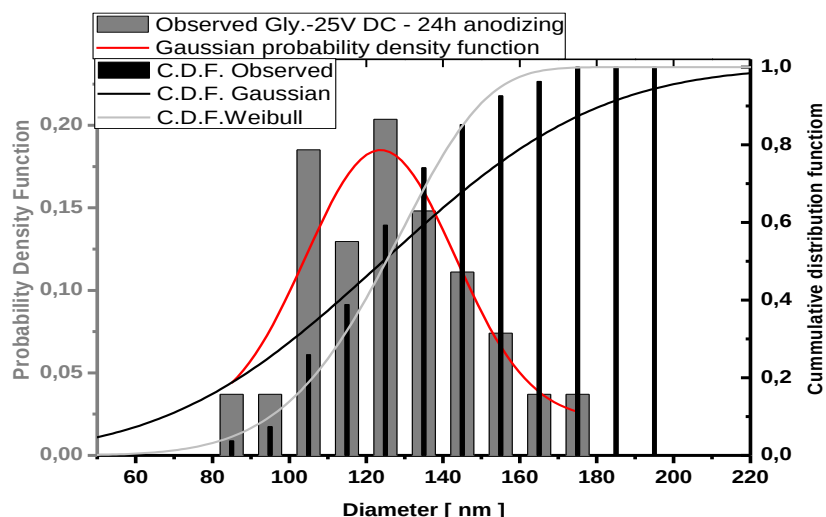
Γράφημα 5.4 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: -. HF 0.5% wt μέσα σε νερό, 10V DC, 4h ανοδίσωση



Γράφημα 5.5 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: HF 0.5% wt μέσα σε νερό, 20V DC 45 λεπτά ανοδίωση



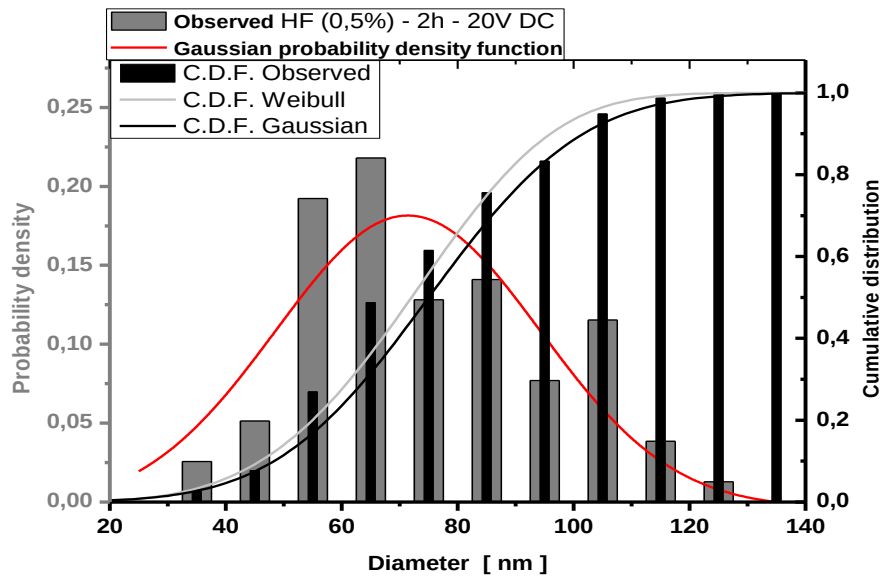
Γράφημα 5.6 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol-1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 20V DC 4h ανοδίωση



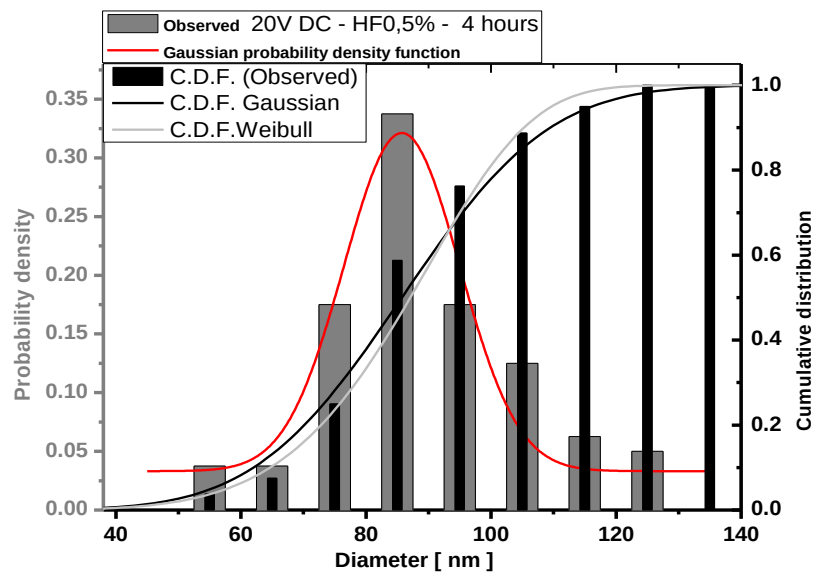
Γράφημα 5.7 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol- 1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 25V DC 24h ανοδίωση

Ο μέγιστος αριθμός των διαμέτρων που έχουν μετρηθεί στην Εικόνα 5.11 και 5.12 κυμαίνεται γύρω από μια μέση τιμή των 90nm. Ακόμα, στο ίδιο δείγμα υπάρχουν αρκετοί νανοσωλήνες που η διάμετρος τους κυμαίνεται από 40 nm έως 90 nm. Το εύρος των διαμέτρων που έχουν οι νανοσωλήνες είναι μεταξύ 90 nm με 130 nm , όπως αυτό παρατηρείται στην Εικόνα 5.15.

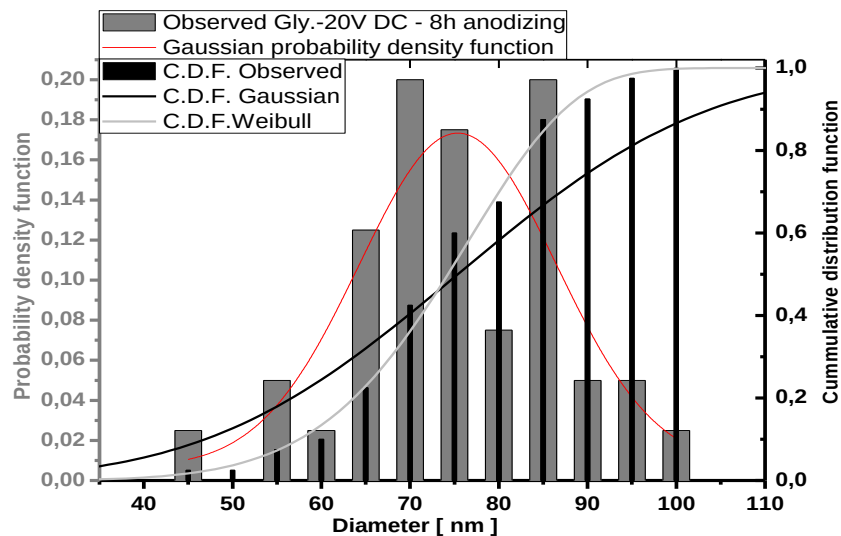
Σε υψηλότερες τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης 20 V με 25 V η διάμετρος αυξάνεται κατά τον σχηματισμό των νανοσωλήνων και κυμαίνεται μεταξύ 80nm με 130nm όπως αυτό φαίνεται στα Γραφήματα 5.8, 5.9, 5.10, 5.11. Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού είναι ότι σε υψηλές τάσεις σχηματίζονται μεγάλοι πόροι γρήγορα και σε σύντομο χρονικό διάστημα παίρνουν το σχήμα των νανοσωλήνων. Η υψηλή τάση σε συνδυασμό με τον μεγάλο χρόνο ανοδίωσης καταλήγει σε μία κατανομή της διαμέτρου των νανοσωλήνων η οποία δεν είναι ομοιόμορφη.



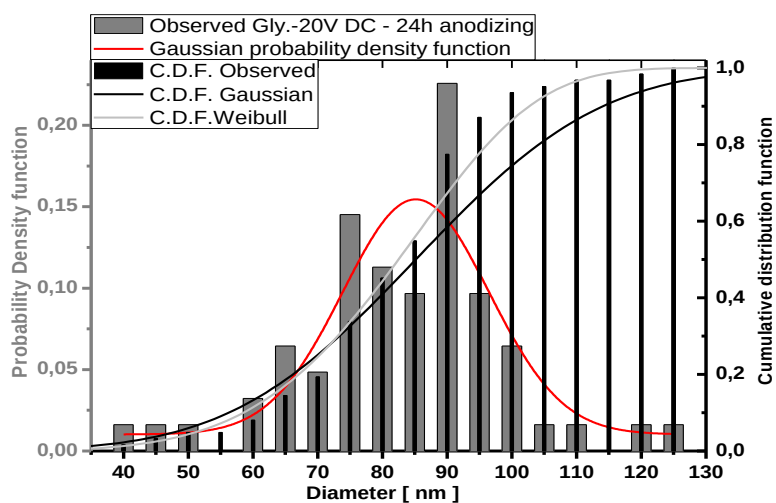
Γράφημα 5.8 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: HF 0.5% wt μέσα σε νερό, 20V DC 2h ανοδίωση



Γράφημα 5.9 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: HF 0.5% wt μέσα σε νερό, 20V DC 4h ανοδίωση

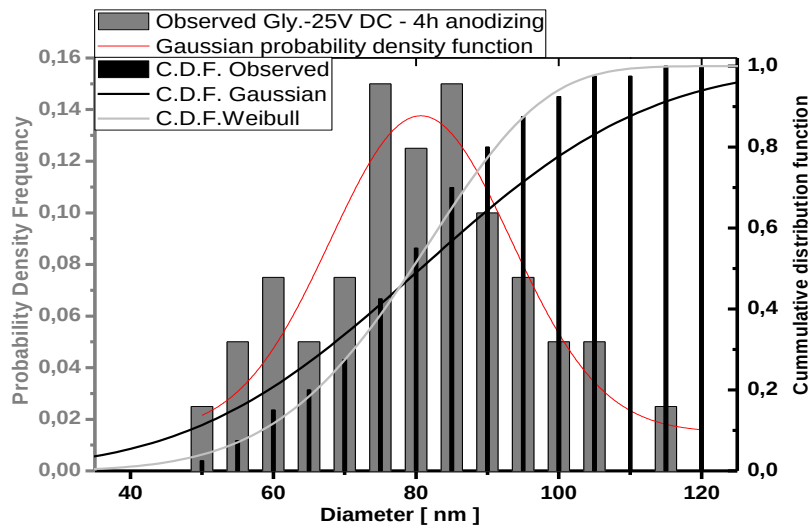


Γράφημα 5.10 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol-1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 20V DC 8h ανοδίωση

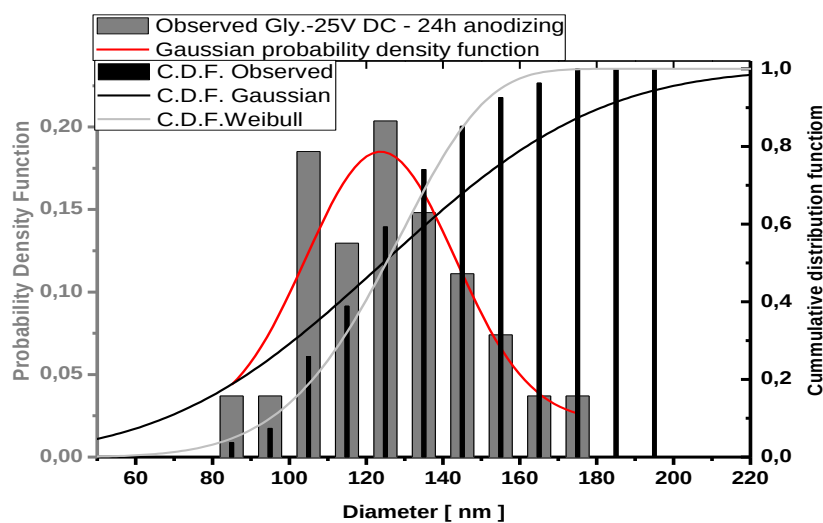


Γράφημα 5.11 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol- 1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 20V DC 24h ανοδίωση

Οι νανοσωλήνες που σχηματίστηκαν από τον ηλεκτρολύτη γλυκερόλης και σε υψηλή τάση 25 V έχουν αρκετά μεγάλη διάμετρο (περίπου στα 80 nm) όπως παρατηρούμε και στα Γραφήματα 5.12 και 5.13.



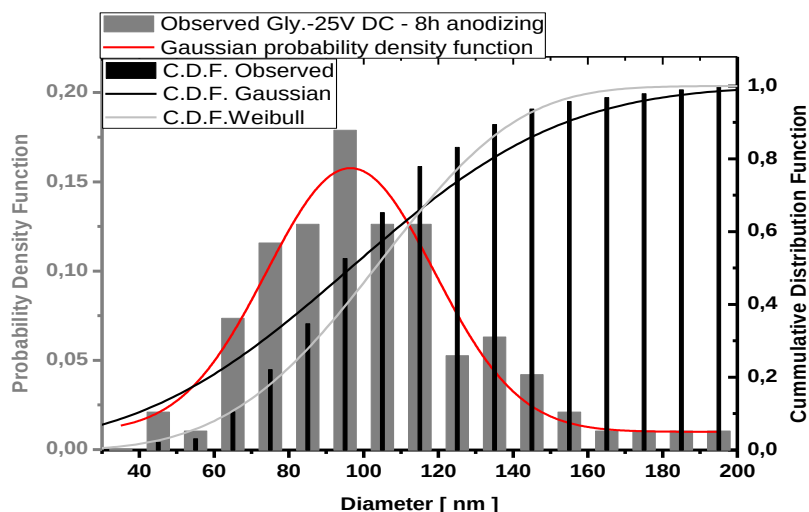
Γράφημα 5.12 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol- 1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 25V DC 4h ανοδίωση



Γράφημα 5.13 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol- 1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 25V DC 24h ανοδίωση

Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη συμμετρία της καμπύλης κατανομής η οποία επηρεάζεται, ανάλογα με την τιμή της παραμέτρου k . Για παράδειγμα, η τιμή $k=3,99$ αντιστοιχεί στην περίπτωση όπου ο χρόνος ανοδίωσης είναι 8h. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι οι ηλεκτρολύτες με βάση την γλυκερόλη συμβάλλουν στους καλά οργανωμένους νανοσωλήνες, με μεγάλη διάμετρο και ομοιόμορφη κατανομή, όπως

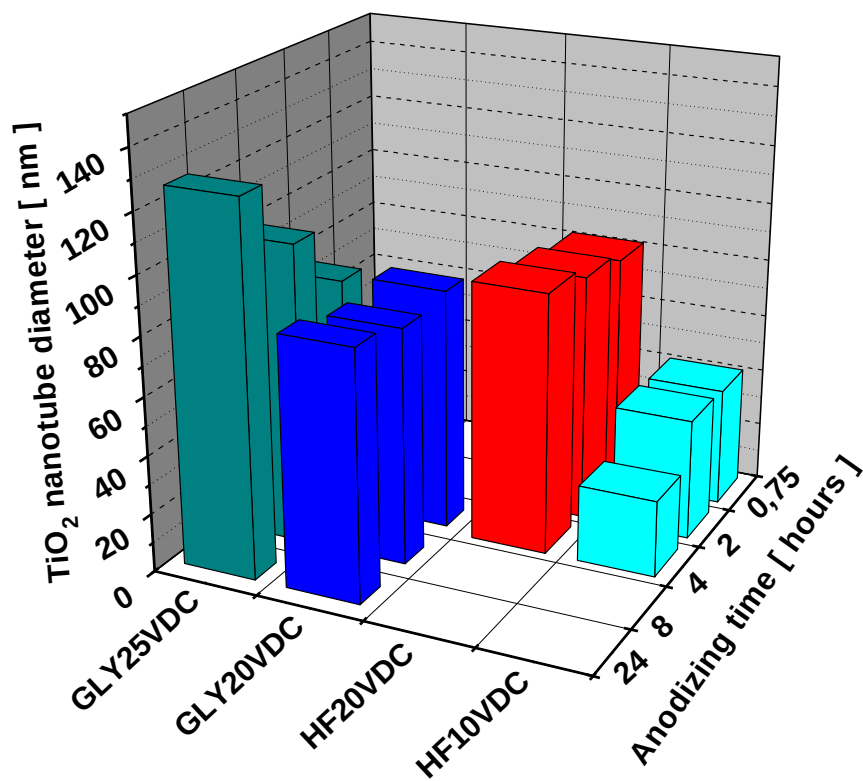
αυτό φαίνεται και στο Γράφημα 5.14. Αυτός ο συνδυασμός των παραμέτρων είναι: εφαρμοζόμενη τάση 25 V και χρόνος ανοδίωσης 8h.



Γράφημα 5.14 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: Glycerol- 1% HF wt μέσα σε διάλυμα νερού 50:50, 25V DC 8h ανοδίωση

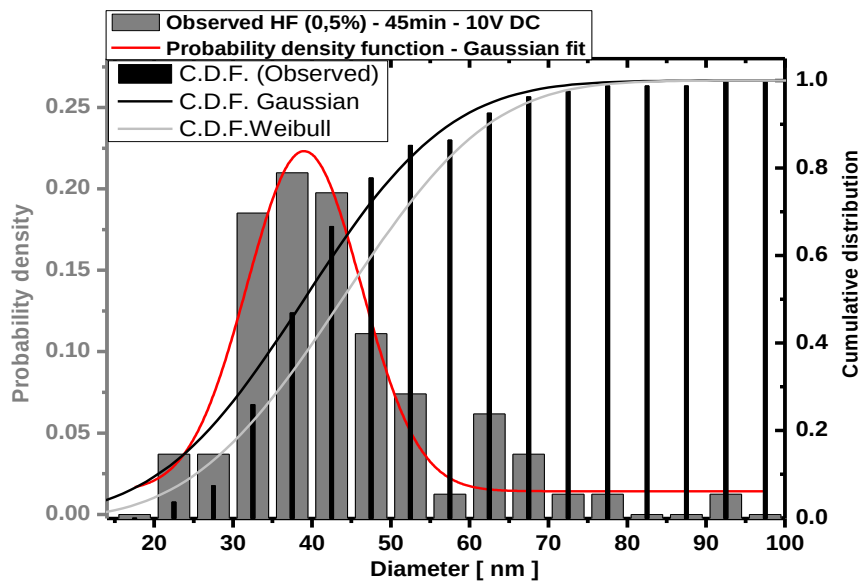
Το μήκος της διαμέτρου των νανοσωλήνων κυμαίνεται από 90-100 nm. Στις Εικόνες 5.3 και 5.4, απεικονίζονται νανοσωλήνες οι οποίοι δημιουργήθηκαν από ηλεκτρολύτες που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό. Οι περισσότεροι νανοσωλήνες έχουν διάμετρο περί τα 90nm ενώ το εύρος τους είναι μεταξύ 40nm με 130nm. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στις Εικόνες 5.13, 5.14 και 5.16, όπου ο κύριος όγκος των διαμέτρων κυμαίνεται μεταξύ 30-60nm και γενικότερα στα υπόλοιπα Γραφήματα διαπιστώνεται ότι η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 20 με 100nm. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη όλα τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι υπάρχει μια αύξηση της διαμέτρου των νανοσωλήνων από 65-70nm στα 130nm όταν χρησιμοποιούμε ως ηλεκτρολύτη την γλυκερόλη.

Όλα τα στατιστικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την αλληλεπίδραση των παραμέτρων ανοδίωσης σε όλες τις ηλεκτροχημικές και ενεργειακές διαδικασίες στην ηλεκτροχημική κυψελίδα κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής ανοδίωσης όπως παρατηρείται και στο Γράφημα 5.15. Στο συγκεντρωτικό τρισδιάστατο διάγραμμα όπου στον άξονα τον X απεικονίζεται ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε με την αντίστοιχη εφαρμοζόμενη τάση, στον άξονα τον Y είναι το μέγεθος της διαμέτρου και τέλος στον άξονα τον Z είναι οι χρόνοι της ανοδίωσης.

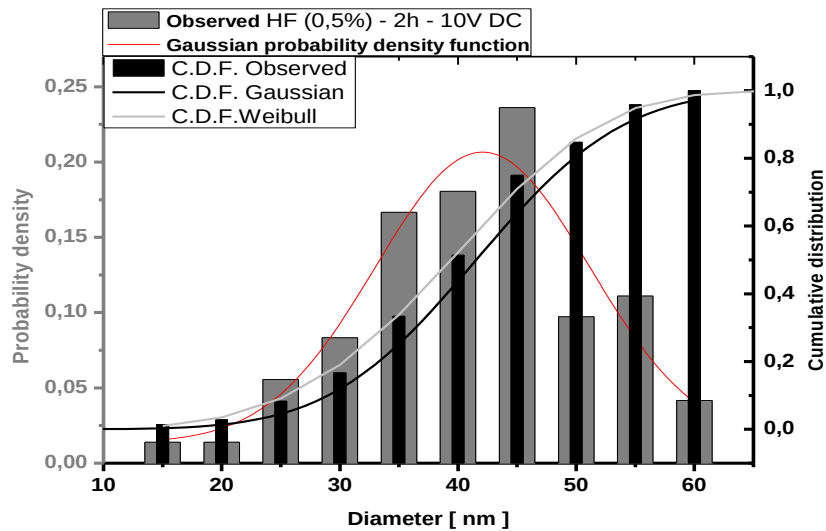


Γράφημα 5.15 Επίδραση των συνθηκών ανοδίωσης στη διάμετρο των νανοσωλήνων TiO₂.

Στην αρχή, έχοντας τον ηλεκτρολύτη του υδροφθορίου HF, αυξάνοντας το χρόνο αλλά και την τάση παρατηρείται πως η διάμετρος των νανοσωλήνων αυξάνεται και αυτό επιβεβαιώνεται και από τα Γραφήματα 5.16 και 5.17.



Γράφημα 5.16 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: HF 0.5% wt μέσα σε νερό, 10V DC 45 λεπτά ανοδίωση



Γράφημα 5.17 Πειραματικά στατιστικά αποτελέσματα κατανομής της διαμέτρου των νανοσωλήνων κατά Gauss και Weibull – Συνθήκες παραγωγής: HF 0.5% μέσα σε νερό, 10V DC 2h ανοδίωση

Οι παράμετροι ανοδίσωσης επιτρέπουν τον σχηματισμό των νανοσωλήνων με μέση εξωτερική διάμετρο να κυμαίνεται από 26 με 127 nm. Η επίδραση της κάθε παραμέτρου επηρεάζει την αρχιτεκτονική των νανοσωλήνων. Όμως διαπιστώνεται ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος έχοντας HF ως ηλεκτρολύτη και εφαρμόζοντας μικρή τάση 10V η διάμετρος των νανοσωλήνων μειώνεται αντί να αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει διότι μετά τον σχηματισμό των νανοσωλήνων η ηλεκτροχημική διάβρωση συνεχίζεται στην βάση του νανοσωλήνα με αποτέλεσμα να διαβρώνεται εντελώς το στρώμα του TiO_2 και επειδή η τάση που εφαρμόζεται είναι αρκετά μικρή δεν μπορεί να διαβρωθεί το στρώμα του τιτανίου. Έτσι η διάβρωση συνεχίζει να γίνεται στο πάνω μέρος του κωνικού νανοσωλήνα όπου υπάρχει ακόμα στρώμα TiO_2 , ενώ καθώς το στρώμα του TiO_2 διαβρώνεται και λόγω των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων η διάμετρος μειώνεται. Σε αντίθεση με τον άλλον ηλεκτρολύτη, την Glycerol, παρατηρείται ότι η διάμετρος αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος και η αντίστοιχη τάση από 20V σε 25V.

Συνοψίζοντας, όπως παρατηρείται στα Γραφήματα αλλά και για λόγους που αναφέρθηκαν και πιο πάνω για τον σχηματισμό των νανοσωλήνων σε μικρούς χρόνους ανοδίσωσης, σε μικρές συγκεντρώσεις αλλά και σε μικρές τάσεις συνεχούς ρεύματος (DC) σχηματίζονται νανοσωλήνες με σημαντικά χαμηλότερη μέση τιμή διαμέτρου, όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στην Εικόνα 5.13. Αυτό όμως αντιστρέφεται όταν ο ηλεκτρολύτης είναι σε μεγαλύτερη πυκνότητα 1% HF και σε μεγάλο χρόνο, δηλαδή σε 24 ώρες, και υψηλή εφαρμοζόμενη τάση 25 V συνεχούς ρεύματος (DC) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.5. Ο τύπος του ηλεκτρολύτη έχει πολύ καθοριστικό ρόλο για την κατασκευή των νανοσωλήνων, δηλαδή, ένας καλός ηλεκτρολύτης αλλά και ο χρόνος ανοδίσωσης καθορίζει επαρκώς τον σχηματισμό των νανοσωλήνων τιτανίου.

Τέλος στον πίνακα 5.2, φαίνεται η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, όπου διαπιστώνεται ότι η παράμετρος σχήματος k παίρνει την τιμή $k = 3,6$ όταν το συνεχές ρεύμα που εφαρμόζεται είναι 10 V. Αυτό σημαίνει ότι εφαρμόζοντας την χαμηλότερη τάση κατά την διάρκεια της ανοδίσωσης δημιουργείται μια συμμετρική διάταξη των πόρων. Αυτό συμβαίνει όταν η παράμετρος κλίμακας λ , έχει χαμηλή τιμή, περίπου στα 40, μόνο σε συγκεκριμένη περίπτωση, δηλαδή για τάση 10 V, τότε η μέση τιμή της διαμέτρου είναι της τάξης των 40 nm.

Πίνακας 5.2 Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων καθώς και η Weibull κατανομή όπου ταιριάζουν με τα πειραματικά δεδομένα.

Ηλεκτολύτης	Συνεχής τάση	Χρόνος ανοδíoωσης	Παράμετρος σχήματος k	Παράμετρος σχήματος Λ	Μέση Τιμή μ [nm]	Σταθερή Απόκλιση σ² [nm]
0,5%HF	10V	45 min	3,41	48,83	40,6 ^a	10,81
		2h	4,36	42,87	41,54 ^a	9,79
		4h	3,76	37,27	26,27 ^a	10,42
	20V	45 min	4,14	86,60	81,34 ^b	21,54
		2h	4,18	78,65	85,03 ^b	22,98
		4h	6,34	92,27	89,51 ^b	15,90
49%GLY + 1%HF	20V	4h	6,31	82,25	83,05 ^b	15,65
		8h	7,37	78,04	80,66 ^b	25,35
		24h	5,48	88,20	85,17 ^b	22,57
	25V	4h	6,11	84,36	80,66 ^b	25,35
		8h	3,99	113,20	102,58 ^b	29,13
		24h	6,84	132,12	126,67 ^b	21,52
Mean values with same superscript letters show no statistically significant difference (<i>p</i> <0,05)						

Κεφάλαιο 6^ο

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία εφαρμόσθηκε η μέθοδος της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης για την κατασκευή νανοσωλήνων TiO_2 σε επιφάνεια καθαρού τιτανίου. Παράμετροι όπως η τάση, ο χρόνος ανοδίσωσης και ο τύπος του ηλεκτρολύτη επιδρούν σημαντικά στην διάμετρο των νανοσωλήνων TiO_2 αλλά και στην κατανομή της επιφανειακής πυκνότητας τους. Η επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωλήνων ερμηνεύτηκε ικανοποιητικά από τις στατιστικές κατανομές Gauss και Weibull . Έτσι τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα ακόλουθα :

- ✓ Η μέθοδος της ανοδίσωσης του τιτανίου για την κατασκευή νανοσωλήνων TiO_2 είναι η πιο απλή και οικονομική μέθοδος. Η μέθοδος αυτή αποτελεί συνδυασμό μιας χημικής και μιας ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Οι παράμετροι που επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα σε σχέση με τα δομικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων είναι: ο χρόνος της ανοδίσωσης, η εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση και ο τύπος καθώς και η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη.
- ✓ Η κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων κατά την ανοδίσωση μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό νανοσωλήνων TiO_2 παράλληλων μεταξύ τους και σε διεύθυνση κάθετη σε σχέση με την επίπεδη επιφάνεια του τιτανίου, ενώ η μέση διάμετρος των παραγομένων νανοσωλήνων να κυμαίνεται από 26nm έως 127nm.
- ✓ Η διάμετρος των νανοσωλήνων TiO_2 έχει την τάση να αυξάνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης από 10V σε 25V ανεξάρτητα από τον χρόνο της ανοδίσωσης και τη φύση του ηλεκτρολύτη.

- ✓ Η όλη διαδικασία που εξετάστηκε περιγράφει τις τεχνικές και τους αντίστοιχους ηλεκτροχημικούς μηχανισμούς για την παραγωγή νανοσωλήνων TiO_2 πάνω στην καθαρή επιφάνεια του τιτανίου και αναλύει τις κύριες παραμέτρους που επηρεάζουν την γεωμετρία και την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωλήνων.
- ✓ Ο καθαρισμός των επιφανειών με υπερήχους (Sonication) συνιστάται για την κατασκευή νανοσωλήνων και κυρίως την πλήρη εξάλειψη των διαφόρων προσμίξεων που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του τιτανίου.
- ✓ Η μείωση της περιεκτικότητας στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη όπως για παράδειγμα στην περίπτωση της γλυκερόλης (Glycerol), οδηγεί στην παραγωγή πιο καλοσχηματισμένων νανοσωλήνων με πιο ομοιόμορφη κατανομή της διαμέτρου. Ο βέλτιστος συνδυασμός των παραμέτρων για τον οποίο έχουμε το καλύτερο αποτέλεσμα της μεθόδου παραγωγής (TNTs) βρέθηκε να είναι η χρήση ηλεκτρολύτη Glycerol με 1% HF μέσα σε 50: 50 H_2O μετά από 8h ανοδίσωσης και εφαρμογή συνεχούς τάσης 25V.
- ✓ Η ανάλυση με SEM μας δίνει πολλές πληροφορίες για τη δομή αλλά και τη χημική σύνθεση των νανοσωλήνων καθώς επίσης και για τις πιθανές βιοϊατρικές τους εφαρμογές που κρίνονται ως πολύ σημαντικές.
- ✓ Ο τύπος του ηλεκτρολύτη επηρεάζει τη δομή των νανοσωλήνων λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης των ιόντων μέσα στο υδατικό διάλυμα.
- ✓ Αν ο χρόνος υπερβεί ένα συγκεκριμένο όριο, τότε το μήκος των νανοσωλήνων μειώνεται με πιθανή αιτία την διάβρωση και διάλυση των άκρων τους..

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ξανθοπούλου Μαρία, Τιτάνιο τα κράματα και οι ενώσεις, Διατριβή πτυχιακής εργασίας.
- [2] Τρακάκης Γεώργιος Μηχανικές ιδιότητες ναυοσύνθετων υλικών, Διατριβή Μεταπτυχιακού διπλώματος, Πάτρα 2010.
- [3] Jennifer Sass (2007) Nanotechnology's Invisible Threat Small Science, Big Consequences, NRDC Issue Paper.
- [4] Mariam Salib (2007) Nanotechnology, Bibliotheca Alexandrina 070819.
- [5] M. Ellin Doyle (2006) Nanotechnology: A Brief Literature Review, FRI Briefings.
- [6] Van Riessen, A., et al., An analysis of SEM techniques used to profile chemical etching on the semiconductor Hg_{1-x}Cd_xTe. Micron, 1994. 25(6): p. 511-517.
- [7] Timoney, J.F., et al., Affects of N-terminal variation in the SEM protein of Streptococcus equi on antibody and fibrinogen binding. Vaccine. 28(6): p. 1522-1527.
- [8] Nakagawa, T., J.-L. Edouard, and J.-L. de Beaulieu, A scanning electron microscopy (SEM) study of sediments from Lake Cristol, southern French Alps, with special reference to the identification of Pinus cembra and other Alpine Pinus species based on SEM pollen morphology. Review of Palaeobotany and Palynology, 2000. 108(1β€“2): p. 1-15.
- [9] Gaczynska, M. and P.A. Osmulski, AFM of biological complexes: What can we learn? Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2008. 13(5): p. 351-367.
- [10] Hirata, Y., S. Yabuki, and F. Mizutani, Application of integrated SECM ultra-micro-electrode and AFM force probe to biosensor surfaces. Bioelectrochemistry, 2004. 63(1β€“2): p. 217-224.
- [11] Sujka, M. and J. Jamroz, Ξ±-Amylolysis of native potato and corn starches β€“ SEM, AFM, nitrogen and iodine sorption investigations. LWT - Food Science and Technology, 2009. 42(7): p. 1219-1224.
- [12] Ion beam fabrication of ultrafine patterns on cemented carbide chips with ultrafine grains: Miyamoto, Iwao; Taniguchi, Norio. CIRP Annals. 1993; 42(1): 239β€“242. Precision Engineering, 1994. 16(1): p. 73.
- [13] Komatsu, T., et al., Measuring Apparatus for Setting Errors of VTR Magnetic Heads. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 1984. 33(1): p. 383-386.
- [14] G, L., Potential applications of nanotechnologies to Parkinson's disease therapy. Parkinsonism & Related Disorders, 2008. 14(5): p. 383-392.

- [15] Artan, R. and A.e. Tepe, The initial values method for buckling of nonlocal bars with application in nanotechnology. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 2008. 27(3): p. 469-477.
- [16] Claudia Inˆs, C., Nanotechnology intellectual property in Brazil: Preliminary research note. *World Patent Information*, 2008. 30(2): p. 146-149.
- [17] Jain, A., S. Hallihosur, and L. Rangan, Dynamics of nanotechnology patenting: An Indian scenario. *Technology in Society*. 33(1β€“2): p. 137-144.
- [18] Παπαευθυμίου Κώστας, Κατασκευή και Μελέτη της Μηχανικής –Διεπιφανειακής και Βισκοελαστικής Συμπεριφοράς Πολυμερικών Νανοσύνθετων Υλικών, Διατριβή ειδίκευσης, Πάτρα 2008.
- [19] Sabirov, D.S. and R.G. Bulgakov, Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature. *Computational and Theoretical Chemistry*. 963(1): p. 185-190.
- [20] Benn, T.M., P. Westerhoff, and P. Herckes, Detection of fullerenes (C60 and C70) in commercial cosmetics. *Environmental Pollution*. 159(5): p. 1334-1342.
- [21] Peter R, B., Geological fullerenes: review and analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002. 203(3β€“4): p. 781-792.
- [22] Drabold, D.A., et al., Spectral properties of large fullerenes: From cluster to crystal. *Solid State Communications*, 1995. 96(11): p. 833-838
- [23] Rao, C.N.R., et al., 1.10 - Inorganic Nanowires, in *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Academic Press: Amsterdam. p. 289-314.
- [24] Mondal, S.P., A. Dhar, and S.K. Ray, Optical properties of CdS nanowires prepared by dc electrochemical deposition in porous alumina template. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2007. 10(4β€“5): p. 185-193.
- [25] Yu, H., J. Yu, and B. Cheng, Photocatalytic activity of the calcined H-titanate nanowires for photocatalytic oxidation of acetone in air. *Chemosphere*, 2007. 66(11): p. 2050-2057.
- [26] Wan, L., et al., Facile synthesis of ZnO/Zn2TiO4 core/shell nanowires for photocatalytic oxidation of acetone. *Journal of Hazardous Materials*. 184(1β€“3): p. 864-868.
- [27] Δρ. Ν. Αλεξόπουλος , Μηχανικών Οικονομίας Και Διοίκησης, Πανεπιστήμιο Αιγαίου 2009-2010.
- [28] Lagatsky, A.A., et al., Ultrashort-pulse lasers passively mode locked by quantum-dot-based saturable absorbers. *Progress in Quantum Electronics*. 34(1): p. 1-45.
- [29] Higuchi, Y., et al., Mannosylated semiconductor quantum dots for the labeling of macrophages. *Journal of Controlled Release*, 2008. 125(2): p. 131-136.

- [30] Bremner, S.P., et al., Use of Sb spray for improved performance of InAs/GaAs quantum dots for novel photovoltaic structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95(7): p. 1665-1670.
- [31] Μυστηρίδου Εμμανουέλα , Κβαντικές Τελίες, Διατριβή ειδίκευσης, Πάτρα 2010.
- [32] Gupta, R., S. Mozumdar, and N.K. Chaudhury, Fluorescence spectroscopic studies to characterize the internal environment of tetraethyl-orthosilicate derived sol-gel bulk and thin films with aging. *Biosensors and Bioelectronics*, 2005. 20(7): p. 1358-1365.
- [33] Gavalas, V.G., et al., Carbon nanotube aqueous sol-gel composites: enzyme-friendly platforms for the development of stable biosensors. *Analytical Biochemistry*, 2004. 329(2): p. 247-252.
- [34] Lechna, M., et al., Optical properties of sol-gel coatings for fiberoptic sensors. *Surface and Coatings Technology*, 2002. 151-152(0): p. 299-302.
- [35] Bernholc, J., C. Roland, and B.I. Yakobson, Nanotubes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1997. 2(6): p. 706-715.
- [36] Rahmat, M. and P. Hubert, Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*. 72(1): p. 72-84.
- [37] Spitalsky, Z., et al., Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 35(3): p. 357-401.
- [38] Valentin N, P., Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004. 43(3): p. 61-102.
- [39] Firme Iii, C.P. and P.R. Bandaru, Toxicity issues in the application of carbon nanotubes to biological systems. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 6(2): p. 245-256.
- [40] Shvedova, A.A., et al., Mechanisms of pulmonary toxicity and medical applications of carbon nanotubes: Two faces of Janus? *Pharmacology & Therapeutics*, 2009. 121(2): p. 192-204.
- [41] Chen, H., et al., Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 70(3-6): p. 63-91.
- [42] http://www.nano.gr/nanotechnology_history.asp
- [43] Ray, B., P.R. Nair, and M.A. Alam, Annealing dependent performance of organic bulk-heterojunction solar cells: A theoretical perspective. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95(12): p. 3287-3294.

- [44] Thrane, L., et al., Application of optical coherence tomography (OCT) as a 3-dimensional imaging technique for roll-to-roll coated polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 97(0): p. 181-185.
- [45] Dupont, S.R., et al., Interlayer adhesion in roll-to-roll processed flexible inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 97(0): p. 171-175.
- [46] Wilken, S., et al., ITO-free inverted polymer/fullerene solar cells: Interface effects and comparison of different semi-transparent front contacts. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 96(0): p. 141-147.
- [47] Diana Portan Hortentia, TiO₂ nanotubes elaboration and characterization.
- [48] Smith Jr, J.G., et al., Optical and thermo-optical properties of space durable polymer/carbon nanotube films: experimental results and empirical equations. *Polymer*, 2005. 46(7): p. 2276-2284.
- [49] Guo, X., J.B. Wang, and H.W. Zhang, Mechanical properties of single-walled carbon nanotubes based on higher order Cauchy-Born rule. *International Journal of Solids and Structures*, 2006. 43(5): p. 1276-1290.
- [50] http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CF%83%CF%89%CE%BB%CE%AE%CE%BD%CE%B1%CF%82_%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1.
- [51] Chiu, L.-H., C.-C. Chen, and C.-F. Yang, Improvement of corrosion properties in an aluminum-sprayed AZ31 magnesium alloy by a post-hot pressing and anodizing treatment. *Surface and Coatings Technology*, 2005. 191(2): p. 181-187.
- [52] Μάμαντος Ι. Προδρομίδης, Ανάπτυξη χημικών και βιοχημικών αισθητήρων , Ιωάννινα 2007.
- [53] DΓ-az, V., et al., New experimental evidence on the formation of platinum superactive sites in an electrochemical environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(8): p. 3519-3530.
- [54] Asghari, S., A. Mokmeli, and M. Samavati, Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35(17): p. 9283-9290.
- [55] Ning, Z.-h. and Y.-d. He, Rapid electroplating of Cu coatings by mechanical attrition method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008. 18(5): p. 1100-1106.
- [56] Cao, J.L., et al., Functional degradation of NiZnCu-based multilayer chip inductors during nickel electroplating. *Materials Letters*, 2002. 57(2): p. 386-391.
- [57] Ζώης Π. Σόμπολος, Παρασκευή μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων YSZ για την χρήση ως ηλεκτρολύτη σε κελία καυσίμου, Διατριβή διδακτορικού διπλώματος, Πάτρα 2009.

- [58] Acevedo-Morantes, M.a., G. Colf³n, and A. Realpe, Electrolytic removal of nitrate and potassium from wheat leachate using a four compartment electrolytic cell. *Desalination*. 278(1β€“3): p. 354-364.
- [59] Alexe-Ionescu, A.L., et al., Electrical response of electrolytic cells limited by different types of electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 669(0): p. 21-27.
- [60] Romerio, M.V. and M.A. SecrΓ©tan, Magnetohydrodynamics equilibrium in aluminium electrolytic cells. *Computer Physics Reports*, 1986. 3(6): p. 327-359.
- [61] M, I. and G. Editor-in-Chief: B B JΓ©rgen, SECONDARY BATTERIES β€“ LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS β€“ LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Graphite, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 198-208.
- [62] Fang, Y. and S.R. Al-Abed, Palladium-facilitated electrolytic dechlorination of 2-chlorobiphenyl using a granular-graphite electrode. *Chemosphere*, 2007. 66(2): p. 226-233.
- [63] Mortensen, B.T. and J. Bojsen, Evidence for growth inhibition by platinum electrodes at low current levels. *Journal of Biomedical Engineering*, 1982. 4(2): p. 103-106.
- [64] Abbaspour, A., et al., Carbon compositeβ€“PVC based membrane coated platinum electrode for chromium determination. *Journal of Hazardous Materials*. 184(1β€“3): p. 20-25.
- [65] SΓ“nchez, G., A. Rodrigo, and A.B. Alles, Titanium nitride pacing electrodes with high surface-to-area ratios. *Acta Materialia*, 2005. 53(15): p. 4079-4086.
- [66] Μπιθέλης Γιώργος, Μελέτη των συνθηκών που διέπουν την εναπόθεση κρυστάλλων σε ουρολογικές εναποθέσεις : Συσχετισμός της εναπόθεσης σε μοντέλα προσομοίωσης του ουροποιητικού με υπερκορεσμένα διαλύματα, Διατριβή διδακτορικού διπλώματος, Πάτρα 2006.
- [67] Hayward, D.S. and D.R. Jenke, Interactions between polymer containers and parenteral solutions: Correlating equilibrium polymer-water interaction constants with solute partition coefficients. *International Journal of Pharmaceutics*, 1990. 66(1β€“3): p. 87-96.
- [68] Randal M, H., Silicone surfactantsβ€“new developments. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002. 7(5β€“6): p. 255-261.
- [69] Oldershaw, P.J. and I.R. Cameron, The effects of long-standing hypertensive left ventricular hypertrophy on intracellular pH and intracellular electrolytes in rats. *International Journal of Cardiology*, 1988. 18(2): p. 143-149.
- [70] Porras, S.P. and E. Kenndler, Capillary zone electrophoresis in non-aqueous solutions: pH of the background electrolyte. *Journal of Chromatography A*, 2004. 1037(1β€“2): p. 455-465.
- [71] A, M.S., Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 2006. 42(1): p. 21-42.
- [72] Bayrak Pehlivan, Δ.Ι., et al., [PEIβ€“SiO₂]:[LiTFSI] nanocomposite polymer electrolytes: Ion conduction and optical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 98(0): p. 465-471.

- [73] Lin, C.-L., L.-S. Lee, and H.-C. Tseng, Thermodynamic behavior of electrolyte solutions: Part I. Activity coefficients and osmotic coefficients of binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 1993. 90(1): p. 57-79.
- [74] Andijani, I.N., S. Ahmad, and A.U. Malik, Corrosion behavior of titanium metal in the presence of inhibited sulfuric acid at 50B°C. *Desalination*, 2000. 129(1): p. 45-51.
- [75] A, B., Filiform corrosion in polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings*, 1996. 28(1): p. 49-58.
- [76] Szakalos, P., R. Pettersson, and S. Hertzman, An active corrosion mechanism for metal dusting on 304L stainless steel. *Corrosion Science*, 2002. 44(10): p. 2253-2270.
- [77] Alcisto, J., et al., The effect of thermal history on the color of oxide layers in titanium 6242 alloy. *Engineering Failure Analysis*, 2004. 11(6): p. 811-816.
- [78] W.J, K., A contribution to the history of ductile titanium and zirconium. *Journal of the Less Common Metals*, 1965. 8(6): p. 361-367.
- [79] Παπαλάμπρης Γιώργος, Παραγωγή και χαρακτηρισμός ημιαγωγικών υμενίων σεληνιούχου καδμίου για ηλεκτρικές εφαρμογές, Διατριβή διπλωματικής εργασίας, Αθήνα 2008.
- [80] Γιαννακόπουλου Δ. Ιωάννη, Κατασκευών κεφαλών εμφυτευμάτων μηριαίου οστού από κράμα τιτανίου Ti-6Al-4V και αριθμητική προσομοίωση της κατεργασίας με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, Διατριβή διπλωματικής εργασίας, Αθήνα 2010.
- [81] 34567890-="bvxcxsdfhk;"wqANBTsyganov, I., et al., Correlation between blood compatibility and physical surface properties of titanium-based coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2005. 200(1β€"4): p. 1041-1044.
- [82] Schutz, R.W. and H.B. Watkins, Recent developments in titanium alloy application in the energy industry. *Materials Science and Engineering: A*, 1998. 243(1β€"2): p. 305-315.
- [83] Kathy, W., The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, 1996. 213(1β€"2): p. 134-137.
- [84] Mitsuo, N., Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 1998. 243(1β€"2): p. 231-236.
- [85] <http://www.dentalart.gr/titanio2.htm>
- [86] http://diohellas.com/dio_hellas_patients_titanium_gr.htm
- [87] Shoesmith, D.W., J.J. NoΓ«l, and J.A.R. Editor-in-Chief: B B Tony, 3.10 - Corrosion of Titanium and its Alloys, in Shreir's Corrosion, Elsevier: Oxford. p. 2042-2052.
- [88] Brossia, C.S. and G.A. Cragolino, Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium. *Corrosion Science*, 2004. 46(7): p. 1693-1711.

- [89] Chen, C., J. Wang, and O.N. Editor-in-Chief: B B Jerome, Nanoscale Titanium Dioxide: Environmental Health and Ecotoxicological Effects, in Encyclopedia of Environmental Health, Elsevier: Burlington. p. 12-21.
- [90] Schimmelpfeng, J. and A. Seidel, In vitro effects of titanium dioxide (rutile and anatase) on bovine alveolar macrophages. Journal of Aerosol Science, 1990. 21, Supplement 1(0): p. S509-S512.
- [91] Chen, X., Synthesis and characterization of ATO/SiO₂ nanocomposite coating obtained by sol-gel method. Materials Letters, 2005. 59(10): p. 1239-1242.
- [92] J, T., et al., The Normal Distribution and its Applications, in International Encyclopedia of Education (Third Edition), Elsevier: Oxford. p. 467-473.
- [93] García, V.J., E. Gómez-Déniz, and F.J. Vázquez-Polo, A new skew generalization of the normal distribution: Properties and applications. Computational Statistics & Data Analysis. 54(8): p. 2021-2034.
- [94] Γ. Παπαδόπουλος, Εργαστήρια Μαθηματικών και Στατιστικής, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- [95] M, A., Some characteristic properties of normal distribution. Computational Statistics & Data Analysis, 1990. 10(2): p. 117-120.
- [96] Pardo, L., I.J. Taneja, and W.H. Peter, Information Energy and Its Applications, in Advances in Electronics and Electron Physics. 1991, Academic Press. p. 165-241.
- [97] Σάγιας Χ. Νικόλαος, , Μελέτη μοντέλου συσχετισμένων διαλείψεων Weibull και χαρακτηριστική λειτουργίας ψηφιακών δεκτών διαφορισμού, Διδακτορική διατριβή ειδίκευσης, Αθήνα 2005.
- [98] Hideo, H., Percentile point estimation in the three parameter Weibull distribution by the extended maximum likelihood estimate. Computational Statistics & Data Analysis, 1991. 11(3): p. 309-331.
- [99] Zhang, T. and M. Xie, On the upper truncated Weibull distribution and its reliability implications. Reliability Engineering & System Safety. 96(1): p. 194-200.
- [100] Wang, Y., et al., Application of Weibull distribution analysis to the dielectric failure of multilayer ceramic capacitors. Materials Science and Engineering: B, 1997. 47(3): p. 197-203.
- [101] Jamil, N.H. and S. Palaniandy, Acid medium sonication: A method for the preparation of low density talc nano-sheets. Powder Technology. 200(1-2): p. 87-90.
- [102] Van Riessen, A., et al., An analysis of SEM techniques used to profile chemical etching on the semiconductor Hg_{1-x}Cd_xTe. Micron, 1994. 25(6): p. 511-517.
- [103] Sturm, H., et al., SEM/EDX: Advanced investigation of structured fire residues and residue formation. Polymer Testing. 31(5): p. 606-619.

- [104] Jaroenworarluck A, Regonini D, Bowen CR, Stevens R, J Mater Sci Allsopp D 2007. 42:6729. doi:10.1007/s10853-006-1474-9.
- [105] Papanicolaou GC, Demetrescu I, Portan DV, Papaefthymiou KP, Compos Interfaces 2011.18:23. doi:10.1163/092764410X554021.
- [106] Elsanousi A, Zhang J, Fadlalla HMH, Zhang F, Wang H, Ding X, Huang Z, J Mater Sci Tang C 2008. 43:7219. doi:10.1007/s10853-008-2947.