



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH
DYSCYPLINA NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tlenek glinu jako nośnik katalizatora

Autor: mgr inż. Izabela Anna Rutkowska

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz
Drugi promotor: prof. dr hab. Joanna Profic-Paczkowska

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w
Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Kraków, 2025



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

FIELD OF NATURAL SCIENCES
SCIENTIFIC DISCIPLINE CHEMICAL SCIENCES

DOCTORAL DISSERTATION

Aluminum oxide as catalyst carrier

Author: mgr inż. Izabela Anna Rutkowska

First supervisor: prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz
Second supervisor: prof. dr hab. Joanna Profic-Paczkowska

Completed at: AGH University of Krakow, Faculty of Materials Science and
Ceramics

Kraków, 2025

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI.....	3
PODZIĘKOWANIA.....	6
STRUKTURA PRACY	7
INDEKS SKRÓTÓW	8
STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	10
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	11
CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	12
1. TLENEK GLINU	12
1.1. Odmiany polimorficzne tlenku glinu	13
1.2. Odmiana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – właściwości, struktura, metody otrzymywania, zastosowanie jako nośnik katalizatora	14
2. ZOL-ŻEL JAKO METODA OTRZYMYWANIA TLENKU GLINU	17
2.1. Fenomen metody zol-żel	17
2.2. Zol-żel Al_2O_3	20
3. TECHNIKI DEPOZYCJI POWŁOK Z MATERIAŁÓW OTRZYMANYCH METODĄ ZOL-ŻEL	21
3.1. Elektroforetyczne osadzanie – EPD	21
3.2. Dip-coating	24
4. WYTWARZANIE PRZYROSTOWE – Druk 3D	26
4.1. Materiały ceramiczne w druku 3D (definicja druk 3D, korzyści, ograniczenia)	26
4.2. Metoda Digital Light Processing	27
5. KONTEKST PODJĘTYCH BADAŃ	33
5.1. Reaktory strukturalne do procesów katalitycznych	33
5.2. Piany metaliczne jako wypełnienie reaktorów strukturalnych	33
5.3. Wykorzystanie wytwarzania addytywnego w reaktorach strukturalnych	35
TEZA, CEL ORAZ ZAKRES PRACY	36
CZĘŚĆ BADAWCZA	37
1. PLAN EKSPERYMENTALNY	37
2. MATERIAŁY	38
2.1. Zole glinowe	38
2.2. Procedura przygotowania proszków	40
2.3. Podłoża stalowe	41
3. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA POWŁOK	42
3.1. EPD	42
3.2. Technika dip-coating	44
4. PROCEDURA WYTWARZANIA PRZYROSTOWEGO STRUKTUR 3D	44
5. SYNTEZA KATALIZATORA (IMPREGNACJA PALLADEM)	45

5.1.	<i>Przygotowanie roztworów Pd(acac)₂</i>	45
5.2.	<i>Preparatyka katalizatorów</i>	46
6.	METODY BADAWCZE	47
WYNIKI BADAŃ.....		50
1.	WYNIKI BADAŃ ZOLI	50
1.1.	<i>Potencjał zeta</i>	50
1.2.	<i>Lepkość zoli</i>	51
1.3.	<i>Analiza strukturalna zoli</i>	53
2.	WYNIKI BADAŃ PROSZKÓW	55
2.1.	<i>Analiza termiczna zoli</i>	55
2.2.	<i>Analiza strukturalna proszków</i>	57
2.3.	<i>Analiza mikrostrukturalna proszków</i>	71
2.4.	<i>Analiza właściwości fizyko-chemicznych proszków</i>	73
2.5.	<i>Podsumowanie charakterystyki właściwości zoli i proszków</i>	74
3.	WYNIKI BADAŃ POWŁOK NA BLASZKACH METALOWYCH	75
3.1.	<i>Analiza mikrostrukturalna powłok na podłożu stalowym</i>	76
3.2.	<i>Analiza tekstury powłok</i>	97
3.3.	<i>Analiza strukturalna powłok na blaszkach stalowym</i>	103
3.4.	<i>Analiza właściwości fizyko-chemicznych powłok</i>	105
3.5.	<i>Podsumowanie wyników powłok na blaszkach</i>	115
4.	WYNIKI BADAŃ POWŁOK NA PIANACH METALOWYCH	117
4.1.	<i>Analiza mikrostrukturalna powłok na pianach</i>	118
4.2.	<i>Analiza strukturalna powłok na pianach metalicznych</i>	125
4.3.	<i>Analiza tekstury pian metalicznych</i>	127
4.4.	<i>Podsumowanie powłoki na pianach metalicznych</i>	129
5.	WYNIKI BADAŃ PRÓBY DRUKU 3D	130
5.1.	<i>Kontekst oraz kryteria próby druku 3D</i>	130
5.2.	<i>Próby fotoutwardzania dla materiałów wyjściowych na bazie zoli S1, S2 i S3</i>	131
5.3.	<i>Optymalizacja składu materiału wyjściowego do druku 3D</i>	135
6.	WYNIKI BADAŃ DRUKU 3D DLA OPRACOWANEGO MATERIAŁU WYJŚCIOWEGO.	146
6.1.	<i>Optymalizacja parametrów druku w drukarce Lumen X</i>	146
6.2.	<i>Obróbka termiczna otrzymanych struktur 3D na bazie zoli S1</i>	150
6.3.	<i>Analiza strukturalna materiału 3D</i>	153
6.4.	<i>Właściwości fizyko-chemiczne</i>	154
6.5.	<i>Podsumowanie wyników prób druku 3D</i>	154
7.	AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA OPRACOWANYCH MATERIAŁÓW	155
7.1.	<i>Synteza katalizatora (impregnacja palladem)</i>	155
7.1.2.	<i>Zawartość palladu w katalizatorach</i>	156
7.2.	<i>Procedura testów katalitycznych</i>	157
7.3.	<i>Obliczenia szybkości reakcji</i>	158

7.4. Wyniki testów katalitycznych próbek.....	160
DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ	164
1. OTRZYMYWANIE I ANALIZA ZOLI GLINOWYCH (PROSZKÓW)	164
2. DEPOZYCJA POWŁOK ZOLI GLINOWYCH NA BLASZKACH METALICZNYCH PRZY WYKORZYSTANIU TECHNIKI DIP-COATING ORAZ EPD	165
3. DEPOZYCJA POWŁOK ZOLI GLINOWYCH NA PIANACH METALICZNYCH PRZY WYKORZYSTANIU TECHNIKI DIP-COATING ORAZ EPD	167
4. PRÓBY WYTWARZANIA PRZYROSTOWEGO STRUKTUR 3D NA BAZIE OPRACOWANYCH ZOLI GLINOWYCH	169
5. AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA OPRACOWANYCH W PRACY MATERIAŁÓW Z TLENKU GLINU	172
WNIOSKI.....	173
PROPONOWANE OBSZARY DALSZYCH BADAŃ NAUKOWYCH.....	174
SPIS GRAFIK.....	176
SPIS TABEL	181
LITERATURA.....	184

PODZIĘKOWANIA

Na samym początku pragnę podziękować moim promotorom – Panu **Prof. dr hab. inż. Maciejowi Sitarzowi** za wieloletnią współpracę, wsparcie merytoryczne oraz dzielenie się doświadczeniem, które umożliwiło mi zdobycie wiedzy i rozwój naukowy w przyjaznej i sprzyjającej atmosferze, a także **Pani Prof. dr hab. Joannie Profic-Paczkowskiej** za opiekę naukową, cenne wskazówki, motywację oraz czas poświęcony podczas konsultacji.

Dziękuję również całemu zespołowi **Katedry Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych** za współpracę, okazaną pomoc oraz wspólne działania. Szczególnie wdzięczna jestem **Panu dr inż. Jakubowi Marchewce** za wsparcie, konsultacje merytoryczne i inspirujące dyskusje naukowe.

Przed wszystkim chciałbym podziękować mojemu **Tacie – Włodzimierzowi Rutkowskiemu**, który zaszczerpił we mnie pomysł podjęcia studiów doktorskich. Od samego początku we mnie wierzył i nieustannie dodawał odwagi. Jego konsekwentne wsparcie, cierpliwość i pewność, że się uda, były dla mnie ogromnym źródłem motywacji.

Dziękuję także **całej mojej rodzinie** za obecność, troskę i wyrozumiałość – dzięki nim mogłam skupić się na pisaniu pracy, wiedząc, że zawsze mogę liczyć na ich pomoc i dobre słowo.

Szczególne podziękowania chciałabym skierować dla mojego partnera **Maksymiliana**. Jego cierpliwość, zrozumienie, nieoceniona pomoc i codzienne wsparcie sprawiły, że jestem tutaj!

Struktura pracy

Niniejsza rozprawa doktorska została podzielona na dwie zasadnicze części: część teoretyczną oraz część badawczą. Część teoretyczna stanowi przegląd aktualnego stanu wiedzy w zakresie materiałów na bazie tlenku glinu, ze szczególnym uwzględnieniem procesów ich syntezy, właściwości fizykochemicznych oraz zastosowań w obszarze reaktorów katalitycznych. Przedstawiona literatura służy ugruntowaniu podstaw merytorycznych prowadzonych badań oraz sformułowaniu ich założeń.

Część badawcza rozprawy obejmuje kompleksowy opis planu eksperymentalnego, metodologii badań oraz analiz uzyskanych wyników. Prace eksperymentalne koncentrują się na materiałach z tlenku glinu otrzymywanych w różnych postaciach wykorzystując metodę zol-żel.

Pierwszy etap badań poświęcono syntezie oraz charakterystyce zoli glinowych, których celem jest uzyskanie zoli, które w wyniku obróbki termicznej prowadzą do uzyskania tlenku glinu. Przeprowadzono szczegółową analizę strukturalną i mikrostrukturalną dla materiałów na różnym etapie obróbki termicznej.

W drugim etapie prac badawczych skupiono się na wytwarzaniu cienkich warstw (powłok) z wcześniej zsyntezowanych zoli glinowych, nanoszonych na metaliczne podłoża w postaci gładkich blaszek oraz pian metalicznych. Powłoki poddano wieloaspektowej charakterystyce mikrostrukturalnej oraz strukturalnej.

Końcowy etap badań obejmuje modyfikację opracowanych wcześniej zoli w celu ich zastosowania w druku 3D, a dokładniej w metodzie DLP (Digital Light Processing). Przedstawiono charakterystykę strukturalną tak zmodyfikowanych zoli oraz uzyskanych z nich trójwymiarowych struktur po procesie obróbki termicznej.

Dla wszystkich opracowanych materiałów przeprowadzono testy katalityczne w celu określenia ich potencjału aplikacyjnego jako nośników katalizatorów.

Każdy z etapów badawczych zakończony jest szczegółową dyskusją wyników oraz sformułowaniem wniosków cząstkowych. Podsumowaniem całej pracy jest rozdział zawierający zbiorcze wnioski końcowe oraz syntetyczne omówienie efektów przeprowadzonych badań.

Rozprawa zamknięta jest rozdziałem przedstawiającym proponowane kierunki dalszych badań naukowych, wynikające z uzyskanych rezultatów oraz zidentyfikowanych perspektyw rozwoju materiałów glinowych w kontekście ich przyszłych zastosowań technologicznych.

Indeks skrótów

- a-Al₂O₃ – tlenek glinu o amorficznej strukturze
- Al(acac)₃ – acetyloacetonian glinu
- AlOOH – bemit, boehmit
- At. % – procent atomowy
- ATR – Attenuated Total Reflectance – technika wewnętrznego odbicia,
- ATSB – Al(O-sec-Bu)₃ - Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃ – Aluminum-tri-sec-butoxide
- CDC – Constant Direct Current – ciągły prąd stały
- CFD – Computational Fluid Dynamics - obliczeniowa dynamika płynów
- DRIFT – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform – Spektroskopia w podczerwieni z wykorzystaniem transformaty Fouriera opartej na odbiciu rozproszonym
- DSC – Differential Scanning Calorimetry – różnicowa kalorymetria skanignowa
- DTA – Differential Thermal Analysis – różnicowa analiza termiczna
- EDMAB – 4-(dimetyloamino)benzoesan etylu
- EDS – Energy Dispersive Spectroscopy – spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
- EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy – spektroskopia impedancyjna
- EPD – Electrophoretic Deposition – depozycja powłok przy zastosowaniu elektroforezy
- FEM – Finite Element Method – metoda elementów skończonych
- FTIR – Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera
- LZO – lotne związki organiczne
- MAS NMR – Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance – magnetyczny rezonans jądrowy z wirowaniem pod kątem magicznym
- MIR – middle infrared – środkowa podczerwień
- NMR – Nuclear Magnetic Resonance – magnetyczny rezonans jądrowy
- PDC – Pulsed Direct Current – impulsowy prąd stały
- Pd(acac)₂ – acetyloacetonian palladu (II)
- PEGDA – diakrylan poli(glikoluetylenowego)
- PPD – 1-fenyl-1,2-propanodionu
- PPI – Pores Per Inch – pory na cal
- Ra – średnie asymetryczne chropowatości
- Rz – wysokość nierówności profilu
- Rt – maksymalna wysokość profilu
- r – szybkość reakcji dla reaktora rurkowego
- r_A – szybkość reakcji przeliczona na jednostkę powierzchni właściwej katalizatora

r_{mkat} – szybkość reakcji przeliczona do masy katalizatora
 r_{Pd} – szybkość reakcji przeliczona do ułamka masowego Pd
SEM – Scanning Electron Microscopy – skaningowa mikroskopia elektronowa
TG – analiza termograwimetryczna
TPO-Li – fenylo(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfinian litu
 T_{ON} – okres czasu w procesie EPD w którym przez układ przepływa prąd
 T_{OFF} – okres czasu w procesie EPD w którym przez układ nie przepływa prąd
TOF – turn over frequency – miara liczby częstotliwości cykli reakcyjnych
Wag. % – procent wagowy
XRD – X-ray powder diffraction – dyfrakcja rentgenowska
XRF – X-ray fluorescence -Spektroskopia Fluorescencji Rentgenowskiej
ZP – potencjał zeta

Opis symboli używanych w analizie FTIR:

δ_{as} – drgania asymetryczne zginające
 δ_{s} – drgania symetryczne zginające
 ν_{as} – drgania asymetryczne rozciągające
 ν_{s} – drgania symetryczne rozciągające

Streszczenie w języku polskim

Tlenek glinu, a szczególnie jego odmiana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, znajduje szerokie zastosowanie w katalizie heterogenicznej ze względu na korzystne właściwości fizykochemiczne, takie jak wysoka powierzchnia właściwa, stabilność termiczna oraz obecność centrów aktywnych sprzyjających osadzaniu i dyspersji faz katalitycznych.

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest opracowaniu materiałów opartych na tlenku glinu otrzymywanych metodą zol-żel, przeznaczonych do zastosowań jako nośniki katalizatorów w reaktorach strukturalnych. Głównym celem pracy było wytworzenie i charakterystyka materiałów w różnych formach – proszków, powłok na podłożach metalicznych oraz trójwymiarowych struktur ceramicznych otrzymywanych przy zastosowaniu druku 3D.

Realizacja celu badawczego obejmowała trzy główne etapy:

1. Opracowanie materiałów zol-żel na bazie organicznych prekursorów glinu, umożliwiających uzyskanie tlenku glinu.
2. Optymalizację metod nanoszenia warstw Al_2O_3 na podłoża metaliczne, zarówno w formie płaskich blaszek, jak i pian metalicznych, z wykorzystaniem technik dip-coating oraz elektroforetycznego osadzania (EPD).
3. Opracowanie materiału wyjściowego do druku 3D na bazie zolu glinowego do wytwarzania trójwymiarowych struktur ceramicznych dedykowanych zastosowaniom katalitycznym.

Dla wszystkich opracowanych materiałów tj. zoli, proszków pozyskanych z zoli, powłok na podłożach metalicznych oraz struktur drukowanych 3D przeprowadzono kompleksowe badania mikrostruktury, składu fazowego i właściwości fizykochemicznych. Dodatkowo, wykonano testy katalityczne, które potwierdziły przydatność materiałów w zastosowaniach związanych z katalizą heterogeniczną.

Wyniki badań dowodzą, że otrzymane materiały cechują się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi oraz wysokim potencjałem aplikacyjnym, niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania. Powłoki uzyskane metodą EPD wykazywały bardzo dobrą adhezję, wysoką stabilność mechaniczną oraz obecność fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ po wypaleniu, zarówno w przypadku podłoży w postaci blaszek, jak i pian metalicznych. Z kolei zastosowanie zmodyfikowanego zolu glinowego w procesie druku DLP pozwoliło na uzyskanie struktur o wysokiej dokładności odwzorowania, które po wypaleniu zachowały fazę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i powierzchnię właściwą przekraczającą $360 \text{ m}^2/\text{g}$.

Uzyskane wyniki oraz sformułowane wnioski jednoznacznie potwierdzają realizację założonych celów badawczych. Opracowane materiały stanowią wartościowy wkład w rozwój nośników katalitycznych, a także wykazują potencjał do dalszego wykorzystania, w szczególności w kontekście rozwoju technologii druku 3D dedykowanej zastosowaniom w katalizie.

Streszczenie w języku angielskim

Aluminium oxide, particularly its $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ polymorph, is widely applied in heterogeneous catalysis owing to its advantageous physicochemical properties, including high specific surface area, thermal stability, and the presence of active sites that facilitate the deposition and dispersion of catalytic phases.

This doctoral dissertation focuses on the development of alumina-based materials synthesized via the sol–gel method for application as catalyst supports in structured reactors. The primary aim of the research was the fabrication and comprehensive characterization of alumina in various forms: powders, coatings on metallic substrates, and three-dimensional ceramic structures produced through 3D printing.

The research was carried out in three stages:

1. Development of sol–gel materials based on organic aluminum precursors enabling the formation of alumina.
2. Optimization of methods for depositing Al_2O_3 coatings on metallic substrates, both on metallic plates and foams, using dip-coating and electrophoretic deposition (EPD).
3. Development of alumina-based materials suitable for 3D printing to obtain ceramic structures dedicated to catalytic applications.

For all materials developed in this work – sols, powders derived from sols, coatings on metallic substrates, and 3D-printed structures – microstructure, structure, and physicochemical properties studies were performed both with catalytic performance tests, which confirmed their suitability for heterogeneous catalysis.

The results demonstrate that the obtained materials exhibit favourable physicochemical characteristics and significant application potential, regardless of the fabrication method employed. Coatings produced by EPD showed excellent adhesion, high mechanical stability, and the presence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ after thermal treatment, both on metallic plates and foams. Furthermore, the use of a modified alumina sol in the DLP 3D printing process enabled the production of ceramic structures, which, after thermal treatment provide $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase and exhibited a specific surface area exceeding $360\text{ m}^2/\text{g}$.

The results and conclusions of the dissertation confirm the successful achievement of the research objectives. The developed materials represent a valuable contribution to the advancement of catalyst supports and hold strong potential for further application, particularly in the development of 3D printing technologies dedicated to catalytic systems.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Tlenek glinu

Tlenek glinu (Al_2O_3) występuje w kilku odmianach polimorficznych, różniących się strukturą oraz właściwościami fizyko-chemicznymi, a co za tym idzie również możliwościami różnorodnych zastosowań. Ze względu na unikalne właściwości fizyko-chemiczne tj. przede wszystkim: odporność na agresywne środowiska chemiczne, odporność termiczną, wysoką twardość (9 w skali Mohsa) oraz wysoką temperaturę wrzenia i topnienia, tlenek glinu stał się jednym z najważniejszych materiałów inżynierskich końca XX wieku. Choć lata świetności jako nowy materiał miał kilkadziesiąt lat temu, nadal stanowi jedną z najważniejszych ceramiek technicznych i stale znajduje niezwykle szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, wszędzie tam gdzie wymagana jest wysoka twardość w połączeniu z wysoką odpornością na agresywne środowiska fizyko-chemiczne i/lub temperaturę [1].

Dzięki wspomnianym zaletom oraz dodatkowo niewielkiej gęstości tlenek glinu jest kluczowy w produkcji cywilnego i wojskowego sprzętu ochronnego. Szczególne znaczenie ma w produkcji opancerzenia samolotów, różnorodnych pojazdów, kamizelek kuloodpornych, balistyki obiektów nieruchomych i okien kuloodpornych.

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy [2, 3] najistotniejsze jest wszechstronne zastosowanie tlenku glinu w szeroko rozumianej katalizie jako nośniki lub konwertery katalizatorów. Poza kluczowymi z punktu widzenia katalizy własnościami, takimi jak stabilność termiczna i chemiczna, tlenek glinu charakteryzuje się także korzystną teksturą – dużą powierzchnią właściwą ($135\text{--}190\text{ m}^2/\text{g}$) [4, 5], odpowiednią wielkością i rozkładem porów, obecnością centrów kwasowo-zasadowych oraz wyraźną kwasowością powierzchniową [6]. Niemniej istotnym czynnikiem, z punktu widzenia praktycznego wykorzystania tlenku glinu, jest jego umiarkowana cena, co czyni go jeszcze bardziej atrakcyjnym materiałem [7].

Tlenek glinu należy do najczęściej wykorzystywanych materiałów katalitycznych i nośnikowych w przemyśle chemicznym. Ze względu na wysoką powierzchnię właściwą, odporność termiczną oraz stabilność chemiczną, znajduje on szerokie zastosowanie w procesach katalitycznych o różnorodnym charakterze. Jednym z klasycznych przykładów jest jego użycie w procesie Clausa, realizowanym w rafineriach i zakładach petrochemicznych, w którym gazy odlotowe zawierające siarkowodór są przekształcane w siarkę elementarną [8]. Tlenek glinu stosowany jest również w reakcjach odwadniania alkoholi do alkenów, gdzie pełni rolę aktywnego katalizatora. Jedną z jego kluczowych funkcji jest rola nośnika katalitycznego, zapewniającego stabilizację i wysoką dyspersję aktywnych faz metali lub tlenków metali. Dzięki temu Al_2O_3 stanowi podstawę licznych układów katalizatorów przemysłowych, w tym katalizatorów Zieglera–Natta stosowanych w polimeryzacji olefin [9], a także katalizatorów procesów hydroodsiarczania (HDS), odgrywających szczególną rolę w usuwaniu związków siarki z frakcji ropy naftowej. Al_2O_3 odgrywa również istotną rolę w ochronie środowiska. Jest szeroko stosowany jako warstwa pośrednia typu washcoat w katalizatorach przeznaczonych do usuwania lotnych związków organicznych (LZO) oraz metanu [10–13]. Ponadto stanowi kluczowy składnik trójfunkcyjnych konwerterów katalitycznych, które umożliwiają jednoczesne utlenianie tlenku węgla i węglowodorów oraz redukcję tlenków azotu w spalinach silników o zapłonie iskrowym [14].

1.1. Odmiany polimorficzne tlenku glinu

Jak już wspomniano tlenek glinu występuje w kilku odmianach polimorficznych. Poszczególne odmiany polimorficzne mają ten sam skład chemiczny, ale różnią się budową przestrzenną tj. rozmieszczeniem atomów, co skutkuje różnymi właściwościami fizykochemicznymi.

Główne cechy mikrostruktury Al_2O_3 są zwykle podawane dla tlenku otrzymywanego w wyniku termicznego odwodnienia (kalcynacji) wodorotlenków i tlenowodorotlenków glinu [15]. Jednakże należy pamiętać, że właściwości tlenku glinu w dużej mierze zależą również od metody jego otrzymywania [16].

W trakcie obróbki termicznej (schemat reakcyjny poniżej) wodorotlenki glinu lub tleno wodorotlenko glinu przekształcają się w amorficzny tlenek glinu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), który w wyniku dalszej obróbki termicznej przechodzi kolejno w odmianę γ -, δ -, θ - i ostatecznie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17]. Szczegółową charakterystykę wszystkich znanych odmian polimorficznych Al_2O_3 przedstawiono w tabeli 1.

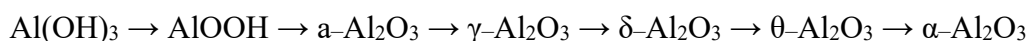


Tabela 1. Zestawienie odmian polimorficznych tlenku glinu oraz ich właściwości.

Odmiana polimorficzna	Koordinacja atomu glinu	Układ krystalograficzny	Rozwinięcie powierzchni (m^2/g)	Stabilność termodynamiczna	Inne cechy charakterystyczne
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Przeważnie oktaedryczna (Al^{VI})	heksagonalny (korund)	$\sim 1\text{--}10 \text{ m}^2/\text{g}$	stabilna w wysokich temperaturach	Wysoka temperatura topnienia ($\sim 2050^\circ\text{C}$), odporny na spiekanie [18]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	tetraedryczna (Al^{IV}) i oktaedryczna (Al^{VI})	regularny spinelowy (zdefektowany)	$135\text{--}400 \text{ m}^2/\text{g}$	stabilna $350\text{--}1200^\circ\text{C}$	Duże rozwinięcie powierzchni, wysoka porowatość, stosowany w katalizie [15]
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	przeważnie oktaedryczna	regularny lub tetragonalny	$30\text{--}80 \text{ m}^2/\text{g}$	metastabilna, przechodzi w $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Faza przejściowa, często stosowana jako faza pośrednia [19]
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	oktaedryczna (Al^{VI})	tetragonalny	$\sim 40\text{--}100 \text{ m}^2/\text{g}$	stabilna powyżej 900°C	Faza pośrednia [19]
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	tetraedryczna (Al^{IV}) i oktaedryczna (Al^{VI})	jednoskośny	$\sim 5\text{--}20 \text{ m}^2/\text{g}$	najmniej stabilna odmiana, przechodzi w $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Wysoce metastabilny, często spotykany jedynie w stadiach pośrednich [20]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	tetraedryczna (Al^{IV}) i oktaedryczna (Al^{VI}) i pentaedryczna (Al^{V})	brak uporządkowania	$100\text{--}>400 \text{ m}^2/\text{g}$	stabilna termicznie	Faza amorficzna, duże rozwinięcie powierzchni [21]

Spośród wszystkich odmian polimorficznych, wysokotemperaturowa odmiana α - Al_2O_3 jest najbardziej stabilną i powszechną formą tlenku glinu. Występuje dość powszechnie naturalnie jako tzw. korund, a jego odpowiednio zabarwione (śladowe domieszki metali), dobrze wykształcone kryształy są cenionymi kamieniami szlachetnymi (szafiry, rubiny).

Odmiana α - Al_2O_3 charakteryzuje się heksagonalną, gęsto upakowaną siecią tlenową z jonami Al^{3+} zajmującymi dwie trzecie oktaedrycznych przestrzeni międzycząsteczkowych. Komórka elementarna przyjmuje romboedryczny układ krystaliczny. Gęsta, pozbawiona defektów struktura skutkuje niską powierzchnią właściwą ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$) i wyjątkową stabilnością termiczną oraz mechaniczną, dzięki czemu α - Al_2O_3 jest używany jako materiał do zastosowań wysokotemperaturowych np. wymurówek pieców [22].

Odmiana γ - Al_2O_3 jest przedmiotem niniejszej rozprawy, dlatego jej charakterystyka została szczegółowo przedstawiona w osobnym podrozdziale 1.2. Podczas termicznej transformacji γ - Al_2O_3 do α - Al_2O_3 występuje kilka pośrednich odmian polimorficznych, których uporządkowanie strukturalne zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, a ich powierzchnia właściwa odpowiednio się zmniejsza.

δ - Al_2O_3 pojawia się w temperaturze 700–850 °C podczas transformacji $\gamma \rightarrow \alpha$. Trwają badania nad identyfikacją podtypów (δ_1 , δ_2 , δ_3) o różnej symetrii [19]. Charakteryzuje się umiarkowaną powierzchnią właściwą oraz słabo uporządkowaną strukturą, gdzie atomy Al występują przeważnie w koordynacji oktaedrycznej.

W temperaturze ok. 900–1000 °C powstaje θ - Al_2O_3 , charakteryzująca się tetragonalnym układem krystalograficznym. Jony Al^{3+} występują głównie w koordynacji oktaedrycznej. Jest to faza pośrednia między δ i α o umiarkowanym rozwinięciu powierzchni 40–100 m^2/g .

χ - Al_2O_3 jest najmniej scharakteryzowaną odmianą [20]. Powstaje w szczególnych przypadkach podczas niskotemperaturowej kalcynacji żeli lub wodorotlenków glinu. Jest niestabilna i bardzo słabo powtarzalna w procesie otrzymywania.

Pojęcie amorficznego tlenku glinu jest od niedawna używane w literaturze. Strukturę α - Al_2O_3 można zdefiniować jako brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Jest on zbudowany z wielościanów $[\text{AlO}_4]$ i $[\text{AlO}_5]$ z niewielkim udziałem $[\text{AlO}_6]$ [23]. Tlen jest często potrójnie skoordynowany, zaangażowany w sieci dzielące narożniki lub krawędzie. Badania ^{27}Al MAS NMR cienkich warstw α - Al_2O_3 osadzanych metodą parowania wskazują, że dominują cztero- i pięciokoordynacyjne formy glinu ($[\text{AlO}_4]$ i $[\text{AlO}_5]$), stanowiące około 95% wszystkich miejsc Al [21,24,25]. Zawartość Al^{IV} jest silnie skorelowana z właściwościami materiału – wysoka koncentracja tej formy wskazuje na dużą powierzchnię właściwą, słabą krystaliczność oraz obecność porów o niewielkich rozmiarach.

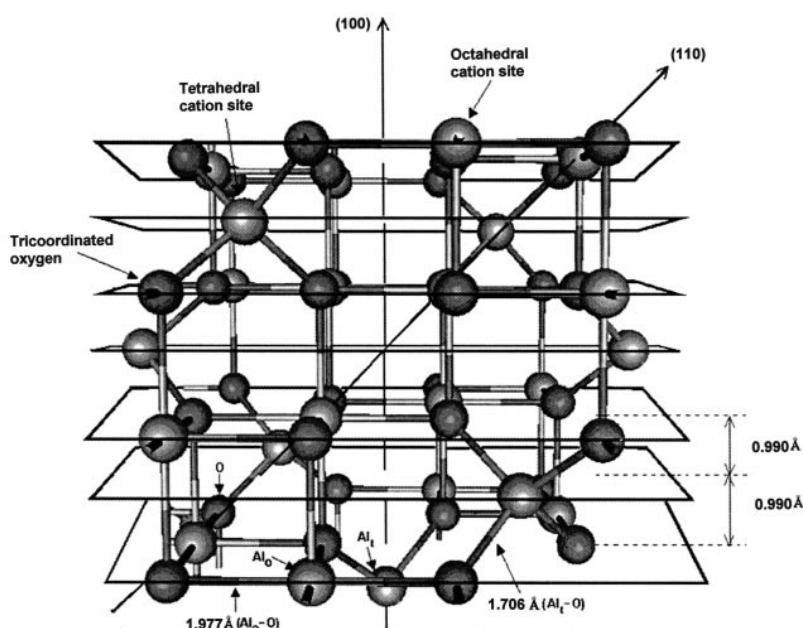
1.2. Odmiana γ - Al_2O_3 – właściwości, struktura, metody otrzymywania, zastosowanie jako nośnik katalizatora

Spośród wszystkich znanych odmian polimorficznych tlenku glinu, γ - Al_2O_3 jest najważniejszą odmianą z punktu widzenia różnorodnych procesów katalitycznych [26–27], [28]. Jego użyteczność wynika z korzystnego połączenia parametrów teksturalnych, obejmujących wysoką powierzchnię właściwą, objętość porów i rozkład wielkości porów, a także właściwości strukturalnych przejawiających się obecnością centrów kwasowo-zasadowych. Niemniej jednak stabilność chemiczna i hydrotermalna γ - Al_2O_3 nadal stanowi punkt krytyczny w zastosowaniach katalitycznych.

Odmiana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest najczęściej otrzymywana poprzez dehydratację termiczną boehmitu (AlOOH) w temperaturze przekraczającej 400–500 °C. Tak otrzymany materiał charakteryzuje się rozwinięciem powierzchni rzędu 250 m²/g oraz objętością porów poniżej 0,50 cm³/g. W literaturze można odnaleźć również otrzymany w wyniku modyfikacji i prowadzenia wieloetapowej syntezy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ osiągających powierzchnię właściwą rzędu 300–350 m²/g oraz objętość porów w zakresie 0,45–0,75 cm³/g [29–30].

1.2.1. Struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pojawia się w temperaturach od 350 do 1000 °C. Może powstawać zarówno z prekursorów krystalicznych jak i amorficznych i jest stabilny w temperaturach sięgających nawet 1200 °C. W literaturze struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ definiowana jest jako typ spinelowy z defektem sześciennym [31–33], przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1. Eksperymentalna komórka elementarna typu spinelu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15].

Zdefektowany charakter wynika z obecności w strukturze spinelowej wyłącznie trójwartościowych kationów Al zajmujących pozycje oktaedryczne i tetraedryczne. Podsić tlenowa zbudowana jest z sześciennego, ciasno upakowanego ułożenia warstw tlenu. W celu spełnienia stechiometrii część pozycji kationowych sieci pozostaje pusta (wakaty) [28], [34]. Ta zdefektowana struktura prowadzi do wysokiej porowatości i dużej powierzchni właściwej, co czyni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tak ważnym materiałem do zastosowań w katalizie.

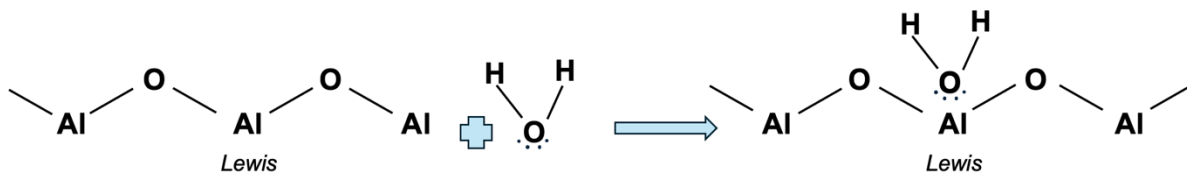
Badania strukturalne prowadzone metodą XRD [34], spektroskopii NMR [35] i TEM [36] wykazały preferencję dla wakatów w miejscach oktaedrycznych, gdy kation Al znajduje się w pozycjach tetraedrycznych Al^{IV}, podczas gdy inni autorzy popierają przeciwny wniosek, tj. że wakaty mają tendencję do występowania w pozycjach tetraedrycznych gdy glin ma koordynację oktaedryczną Al^{VI}.

Dodatkowo badania strukturalne wskazały, iż natura materiału z którego tlenek glinu jest otrzymywany warunkuje koordynację jonów glinu. Zaobserwowano sieć heksagonalną dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ otrzymanego z bemitu (AlOOH), natomiast $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ otrzymany na bazie $\text{Al}(\text{OH})_3$ wykazuje skłonność do tworzenia struktury tetragonalnej.

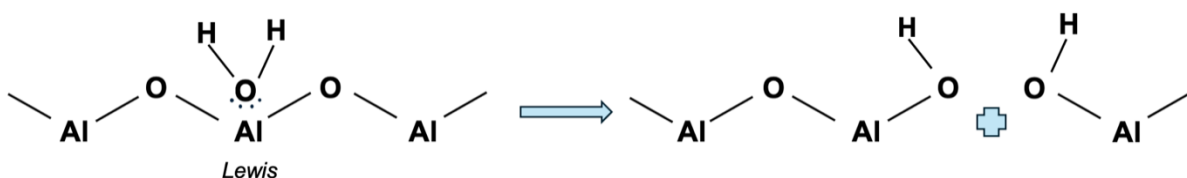
1.2.2. Właściwości

Na powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stwierdzono obecność centrów kwasowych Lewisa oraz centrów zasadowych [37]. Poprzez oddziaływanie z cząsteczkami wody, ich obecność umożliwia jego ponowną hydroksylację (rehydratację). W wyniku takiej interakcji część kationów i anionów zostaje przekształcona w powierzchniowe grupy hydroksylowe, a taki proces opisuje się poprzez dwuetapowy mechanizm:

- 1) niedysocjacyjna adsorpcja cząsteczek wody na miejscach kwasowych Lewisa, polegająca na transferze gęstości elektronowej na centrum kwasowe, przedstawiona równaniem:



- 2) dysocjacyjna chemisorpcja cząsteczek H_2O , która prowadzi do zmiany koordynacji atomu Al poprzez przyłączenie grupy hydroksylowej, przedstawiona równaniem:



Rehydratacja $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powoduje zmniejszenie liczby powierzchniowych kationów glinu o koordynacji tetraedrycznej, przy jednoczesnym wzroście liczby kationów Al w konfiguracji oktaedrycznej. Miejsca kwasowe Lewisa, charakteryzujące się niewysyconymi kationami glinu, działają jako akceptory par elektronowych od reagentów, natomiast miejsca zasadowe, związane głównie z anionami tlenkowymi, pełnią funkcję donorów elektronów. Tego typu oddziaływania modyfikują strukturę elektronową cząsteczek reagentów, zwiększając ich reaktywność i kontrolując przebieg ścieżki reakcji [38].

Obecność miejsc kwasowych i zasadowych Lewisa na powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ma istotny wpływ na procesy katalityczne, ponieważ pełnią one rolę aktywnych centrów, które mogą adsorbować cząsteczki reagentów, ułatwiać przebieg reakcji chemicznych oraz sprzyjać powstawaniu pożądaných produktów [39].

1.2.3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako nośnik katalizatora

Dzięki swoim korzystnym właściwościom teksturalnym, termicznym i chemicznym $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pozostaje jednym z najbardziej wszechstronnych i ekonomicznych materiałów stosowanych we współczesnej katalizie heterogenicznej. Obecność miejsc kwasowych i zasadowych na powierzchni, wysokie rozwinięcie powierzchni właściwej oraz mezoporowata tekstruktura zapewniają dużą liczbę aktywnych centrów oraz sprzyjają równomiernemu rozproszeniu nanocząstek metali, co jest kluczowe dla utrzymania wysokiej aktywności i stabilności katalizatora.

Ponadto wyjątkowa odporność termiczna i mechaniczna γ - Al_2O_3 pozwala na stosowanie katalizatorów opartych na tym materiale w wymagających warunkach przemysłowych, takich jak wysokie temperatury i podwyższone ciśnienia, bez istotnej degradacji. Dodatkowym atutem są również niskie koszty uzyskania i skalowalności do wykorzystania w przemyśle.

Struktura oraz właściwości sprawiły, że γ - Al_2O_3 jest stosowany w procesach wielkoskalowych, m.in. w rafinacji ropy naftowej, katalizie środowiskowej oraz w procesach konwersji energii. Na przykład katalizatory $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wykazują wysoką aktywność i trwałość w syntezie Fischera–Tropscha, umożliwiając konwersję gazu syntezowego w ciekłe węglowodory. Systemy $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ są szeroko stosowane w reformingu parowym metanu i etanolu, prowadzącym do produkcji wodoru i gazu syntezowego [40]. Dodatkowo katalizatory $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cechują się doskonałą wydajnością w niskotemperaturowym procesie utleniania CO [41], a systemy oparte na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ odgrywają istotną rolę w magazynowaniu i utlenianiu tlenków azotu (NO_x) w ramach procesów oczyszczania środowiska.

2. Zol-żel jako metoda otrzymywania tlenku glinu

2.1. Fenomen metody zol-żel

W literaturze można znaleźć informację na temat otrzymywania tlenku glinu różnorodnymi metodami. Można go wytwarzać poprzez rozkład termiczny związków chemicznych lub soli glinu lub ekstrahować z minerałów. Obecnie najpowszechniej stosowaną metodą jest rozkład termiczny wodorotlenków i tlenowodorotlenków glinu [42]. Synteza tlenku glinu metodą zol-żel z organicznych lub nieorganicznych pochodnych była szeroko badana w ostatnich dziesięcioleciach przede wszystkim ze względu na wysoką czystość otrzymywanych materiałów oraz dużą elastyczność technik syntezy niskotemperaturowej [43–47].

Pomimo tego, że dostępnych jest wiele różnorodnych metod otrzymywania tlenku glinu, nadal dużym wyzwaniem jest uzyskanie materiału o pożądanych, z góry zaprojektowanych właściwościach. Stąd też, ze względu na wspomnianą elastyczność duże nadzieje, na wytwarzanie niestandardowych materiałów z tlenku glinu pokłada się w metodzie zol-żel. Nie bez znaczenia jest również fakt, że metoda zol-żel jest jedną z najbardziej znanych, konkurencyjnych kosztowo technik „bottom up” [48–50]. Największą jej zaletą jest możliwość syntezy materiałów ceramicznych z organicznych i nieorganicznych prekursorów w niskich temperaturach. Metoda ta jest szeroko stosowana do syntezy zarówno krystalicznych jak i amorficznych materiałów tlenkowych w różnorodnej postaci - proszki, powłoki, materiały sypkie itp. Możliwość wykorzystania różnych dróg syntezy, z wykorzystaniem różnych rodzajów prekursorów (zarówno organicznych, jak i nieorganicznych) stanowi o jej elastyczności i stale rosnącym zainteresowaniu.

W ogólnym ujęciu metoda zol-żel to proces chemiczny wytwarzania materiałów na bazie tlenków, rozpoczynający się od hydrolizy oraz kondensacji prekursorów. Prekursory te zwykle zawierają ligandy słabsze niż woda, takie jak halogenki, azotany, siarczany, alkoholany lub karboksylanowe. Zhydrolizowane prekursory następnie kondensują, tworząc małe koloidalne nanocząsteczki zawieszone w cieczy zwanej zolem. Dalsza polikondensacja cząstek zolu prowadzi do powstania rozszerzonej sieci polimerowych materiałów na bazie tlenków połączonych mostkami tlenowymi.

Żele otrzymane metodą zol-żel to materiały dwufazowe, które zawierają sieć żelu wraz ze znaczną ilością fazy ciekłej. Suszenie tych żeli, zarówno w warunkach otoczenia, jak i w

podwyższonej temperaturze, może prowadzić do usunięcia fazy rozpuszczalnika i utworzenia gęstych materiałów.

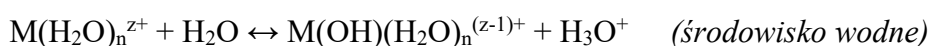
Zatem, metoda zol-żel polega na przygotowaniu roztworów koloidalnych (zoli) poprzez hydrolizę i kondensację prekursorów np. tlenków metali. Zaawansowany proces kondensacji, najczęściej połączony z odparowaniem rozpuszczalnika, prowadzi do powstania żeli, z których po obróbce termicznej można uzyskać materiał ceramiczny.

Mechanizm syntezy w procesie zol-żel zazwyczaj wymaga trzech etapów i jest to opisywane w następujący sposób [51]:

Etap I: Hydroliza prekursora

Pierwszy krok syntezy to połączenie w odpowiednio zaprojektowanych proporcjach prekursora, o wzorze ogólnym $M(OR)_n$, z rozpuszczalnikiem. Proces hydrolizy musi odbywać się w środowisku wodnym lub w obecności rozpuszczalnika organicznego. Pozwala to na kontrolę procesu poprzez dodawanie wody.

Proces hydrolizy przebiega różnorodnie w zależności od środowiska:



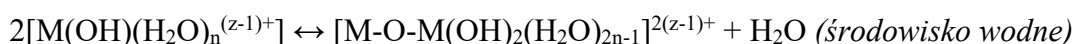
M- atom metalu (M= Al, Si, Ti, Zr, itd.)

R- grupy CH_3 lub C_2H_5 ,

n- wartościowość metalu.

Etap II: Utworzenie żelu w wyniku polikondensacji

Kolejnym etapem procesu zol-żel jest polikondensacja, podczas którego tworzy się żel. W miarę postępu polimeryzacji wzrasta masa cząstek i lepkość zolu, co powoduje koagulację cząstek koloidalnych. Tworzy się substancja o galaretowatej konsystencji i dużej lepkości – zwana żelem.



lub



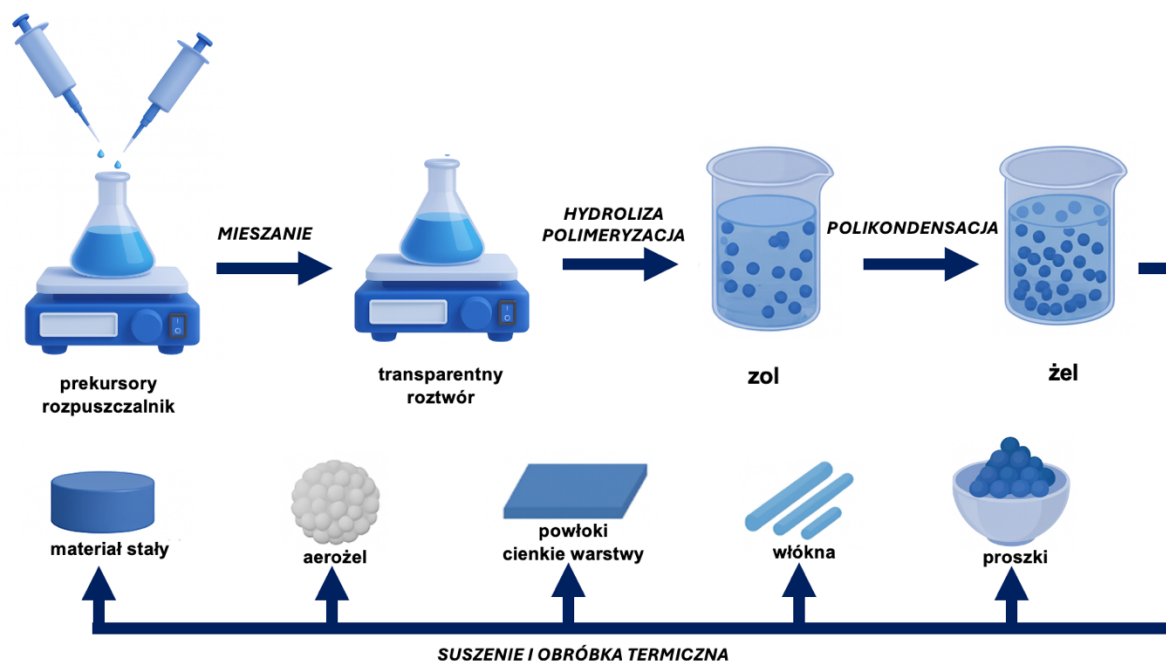
Proces żelowania, zwany przemianą zol-żel, zależy w głównej mierze od czasu, stężenia prekursora, ilości wody i pH środowiska. W końcowym etapie syntezy w celu usunięcia resztek wody i ewentualnie nieprzereagowanych prekursorów przeprowadza się proces suszenia i dojrzewania żelu.

Szybkość zachodzących podczas syntezy zol-żel przemian można stosunkowo łatwo kontrolować głównie poprzez zmianę pH. Proces zol-żel oparty na prekursorach metalorganicznych lub solach nieorganicznych zachodzi według mechanizmów silnie zależnych od pH środowiska reakcyjnego [52]. W warunkach kwaśnych dominującym mechanizmem jest addycja nukleofilowa, prowadząca do hydrolizy i następnie do kondensacji głównie typu alkoholowej, co skutkuje powstawaniem liniowych lub słabo rozgałęzionych struktur polimerycznych. Kwaśne środowisko sprzyja zatem formowaniu bardziej jednorodnych zoli i gęstszych, mniej porowatych żeli. Z kolei w środowisku zasadowym mechanizm kondensacji zachodzi szybciej, co prowadzi do silnie rozgałęzionych, trójwymiarowych sieci o większym stopniu porowatości i niejednorodności [53]. Zasadowe warunki sprzyjają więc szybkiemu żelowaniu i tworzeniu bardziej otwartych struktur. W związku z tym precyzyjna kontrola pH w procesach zol-żel jest kluczowa dla właściwego kształtowania morfologii i właściwości otrzymywanych materiałów.

Dodatkowo na przebieg procesu mogą mieć również wpływ parametry takie jak temperatura, wilgotność, prędkość mieszania, rozpuszczalność odczynników itp. Tak więc, jest wiele parametrów, które znacząco wpływają na przebieg i powtarzalność syntezy, co z kolei znajduje odzwierciedlenie w otrzymywaniu materiałów o różnych właściwościach fizykochemicznych. Jest to niewątpliwie duża zaleta metody (elastyczność) ale również poważna wada, gdyż niekiedy najmniejsze zmiany mogą rodzić poważne problemy z powtarzalnością.

W całym procesie, najistotniejszy wydaje się być stopień hydrolizy który determinuje lepkość oraz czas kondensacji/żelowania, a co za tym idzie strukturę finalnego produktu. Wykazano, że dodatek mniejszej ilości wody skutkuje wzrostem lepkości zolu oraz otrzymywaniem produktu o niskim stopniu usieciowania, natomiast większa ilość wody daje odwrotny efekt [50]. Niemniej istotny jest skład chemiczny prekursora oraz pH środowiska reakcji. Wykazano, że obecność kwasowego lub zasadowego katalizatora gwałtownie zwiększa szybkość polimeryzacji, co determinuje rozmiar cząsteczek zolu a tym samym szybkość procesu hydrolizy i polikondensacji.

Poza wspomnianymi wcześniej zaletami, metoda zol-żel została wybrana do wykorzystania w projekcie doktorskim ze względu na swoją dużą elastyczność oraz możliwość dość precyzyjnego kontrolowania parametrów strukturalnych i teksturalnych powstającego materiału. Proces ten umożliwia otrzymywanie tlenku glinu w różnych formach morfologicznych, takich jak proszki, włókna, powłoki cienkowarstwowe czy struktury porowate, które mogą być odpowiednio dostosowane do wymagań aplikacyjnych (Rysunek 2). Dzięki zastosowaniu kontrolowanego żelowania i starzenia zolu, możliwe jest formowanie materiałów o wysokiej powierzchni właściwej, zróżnicowanej objętości i rozkładzie porów, co ma kluczowe znaczenie dla dalszego wykorzystania $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako nośnika katalizatorów heterogenicznych.



Rys. 2. Schemat syntezy zol-żel oraz form otrzymywanych w wyniku syntezy materiałów [opracowanie własne].

2.2. Zol-żel Al_2O_3

Wodorotlenki i okso-wodorotlenki glinu są zazwyczaj używanymi prekursorami do otrzymania poszczególnych odmian polimorficznych tlenku glinu. Synteza może być prowadzona zarówno w roztworach wodnych, nieorganicznych, jak i roztworach niewodnych alkoholów metali. Wodorotlenek glinu pochodzący z hydrolizy alkoholu glinu daje struktury bajerytu lub gibbsytu, gdy temperatura reakcji jest niższa od $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gdy temperatura jest wyższa od $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ proces otrzymywania prowadzi do struktury bemitu. Z tych powodów starano się usystematyzować różne podejścia do syntezy tlenku glinu metodą zol-żel.

Pierwszy znormalizowany typ, opracowany przez B.E. Yoldasa [54–57] polega na hydrolizie alkoholów glinu przy nadmiarze wody, a następnie peptyzacji w roztworach kwaśnych.

Procedura alternatywna, wykorzystuje środki chelatujące, i ma na celu zwiększenie kontroli nad szybkością hydrolizy i kondensacji, a co za tym idzie kontroli nad właściwościami fizyko-chemicznymi otrzymywanych materiałów [58, 59]. Czynniki chelatujące (tu acetyloaceton), dobiera się w celu zmniejszenia złożoności reakcji, co pozwala na zwiększenie kontroli nad szybkością hydrolizy i kondensacji.

3. Techniki depozycji powłok z materiałów otrzymywanych metodą zol-żel

3.1. Elektroforetyczne osadzanie – EPD

Osadzanie elektroforetyczne (EPD) to metoda uzyskiwania cienkich warstw lub powłok na podłożu przewodzącym. Naładowane elektrycznie cząstki, rozproszone w zawieszynie koloidalnej, przemieszczają się w cieczy pod wpływem pola elektrycznego i osadzają się na elemencie o przeciwnym ładunku (Rys. 3).

Istnieją dwa rodzaje procesów EPD, w zależności od tego, na której z elektrod następuje osadzanie. W kateforezie cząstki o ładunku dodatnim osadzają się na katodzie (elektrodzie ujemnej), natomiast w anaforezie cząstki o ładunku ujemnym osadzają się na anodzie (elektrodzie dodatniej). Ładunek cząstek i ich ruchliwość w rozpuszczalniku w obecności pola elektrycznego są czynnikami napędowymi procesu EPD [60–62].

Metoda EPD ma wiele zalet, takich jak krótki czas formowania czy prosta aparatura. EPD umożliwia wytwarzanie jednorodnych powłok na złożonych geometriach, co czyni tę technologię bardzo atrakcyjną. Ponadto, EPD umożliwia łatwą kontrolę grubości i morfologii powłoki poprzez proste dostosowanie czasu osadzania i zastosowanego potencjału.

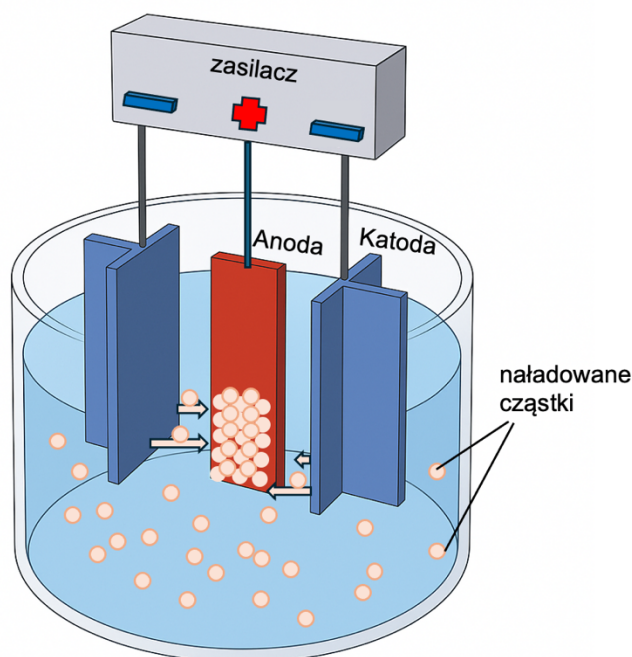
Jak wspomniano, istnieje kilka parametrów wpływających na proces EPD. Pierwszą grupę czynników stanowią parametry zawiesziny koloidalnej. Jeśli chodzi o rozmiar cząstek, najbardziej efektywny zakres podawany jest w przedziale 1–20 μm [63]. Im mniejsze i bardziej jednorodne są cząstki, tym bardziej jednorodna jest otrzymywana powłoka. Osadzanie zawieszin zawierających większe, rozproszone cząstki jest praktycznie niemożliwe ze względu na działanie siły grawitacji [64], co prowadzi do tworzenia się aglomeratów w zawieszynie, a w konsekwencji do ich sedymentacji. Rozmiar cząstek wpływa również na skłonność warstwy do pęknięcia podczas procesu obróbki cieplnej – im mniejsze cząstki, tym mniejsze prawdopodobieństwo powstawania pęknięć [65]. Ponadto stała dielektryczna zawiesziny, jej przewodność oraz wartość potencjału dzeta cząstek determinują wartość pola elektrycznego, które należy zastosować w trakcie procesu.

Drugą grupę parametrów stanowią czynniki związane z polem elektrycznym. Mają one bezpośredni wpływ na grubość osadzanej powłoki. Do tych parametrów zalicza się:

- Czas depozycji - w początkowej fazie procesu EPD zależność pomiędzy czasem osadzania a masą i grubością otrzymywanych warstw jest liniowa, aż do momentu, gdy warstwa staje się na tyle gruba, że zaczyna wprowadzać znaczący opór elektryczny w układzie. Wówczas natężenie prądu zaczyna maleć, a proces przebiega z mniejszą intensywnością. Wraz z wydłużaniem czasu osadzania, tempo depozycji cząstek na elektrodzie spada ze względu na tworzącą się izolującą warstwę ceramiczną [66].

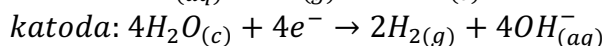
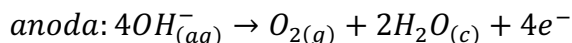
- Natężenie i napięcie prądu - wraz ze wzrostem potencjału zwiększa się ilość materiału osadzanego na elektrodzie. Jednak po przekroczeniu pewnej wartości napięcia jakość osadu może ulec pogorszeniu, ponieważ pod wpływem silnego pola elektrycznego cząstki zawiesziny przemieszczają się zbyt szybko, co skutkuje powstawaniem powłoki o niejednorodnej gęstości. Dopuszczalne napięcie, przy którym uzyskuje się zwartą i jednorodną powłokę, zależy od zastosowanego ośrodka dyspergującego [67].

- Przewodność materiału podłoża - lepiej przewodzące materiały umożliwiają otrzymanie gęstszych i bardziej jednorodnych warstw w porównaniu z powłokami osadzonymi na elektrodach wykonanych z materiałów o niższej przewodności [68].



Rys. 3. Schemat elektroforetycznego osadzania powłoki [opracowanie własne].

Pomimo wielu zalet metody EPD oraz możliwości kontrolowania licznych parametrów wpływających na przebieg procesu, wciąż występują pewne niepożądane zjawiska, których eliminacja stanowi istotne wyzwanie dla tej technologii [69, 70]. Zazwyczaj jako ośrodek dyspergujący stosuje się rozpuszczalniki organiczne, ponieważ wykorzystanie koloidów wodnych powoduje pewne utrudnienia w procesie elektroforetycznego osadzania. Głównym problemem jest elektroliza wody, która zachodzi już przy niskich wartościach napięcia, a jej przebieg można przedstawić za pomocą następujących równań:



W wyniku wydzielania się gazów podczas elektrolizy otrzymywana powłoka może być niejednorodna – mogą pojawiać się w niej mikropęknięcia i puste przestrzenie. Jest to szczególnie istotne w przypadku, gdy warstwa ma pełnić funkcję ochronną i stanowić barierę pomiędzy podłożem a środowiskiem zewnętrznym. Z tego powodu częściej stosuje się zawiesiny oparte na rozpuszczalnikach organicznych [71–73]. Jednak ich stosowanie wiąże się z pewnymi niedogodnościami, takimi jak konieczność użycia wyższych parametrów prądowych (napięcia, natężenia) oraz wyższymi kosztami i obciążeniem środowiska [74]. Ponad to wykorzystanie zawiesin na bazie wody umożliwia łatwiejszą kontrolę temperatury procesu, nie wymaga stosowania specjalnych środków ostrożności i pozwala na obniżenie kosztów [75, 76].

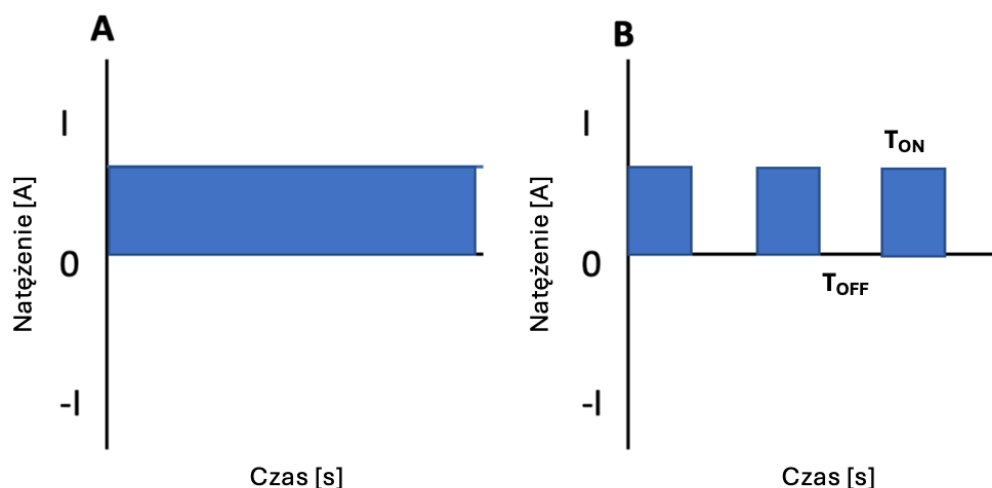
Prowadzono liczne próby optymalizacji procesu elektroforetycznego osadzania z użyciem wodnych zawiesin [77]. Jedną z metod jest prowadzenie EPD przy napięciach niższych niż 1,23 V - wartości, przy której zachodzi elektroliza wody w temperaturze 25 °C [78]. Niestety w takim przypadku szybkość osadzania jest stosunkowo niska, co wydłuża cały proces osadzania. Badano również możliwość zastosowania porowatego podłoża, którego zadaniem jest oddzielanie i eliminacja gazów powstających podczas depozycji [79], [80], ale metoda ta okazała się nieskuteczna i niepraktyczna. Stosowano również elektrody palladowe w celu absorpcji pęcherzyków wodoru [81].

Powłoki pozbawione defektów uzyskano dzięki zastosowaniu mikroporowatej membrany umieszczonej przed elektrodą, jednak uzyskana powłoka miała znacznie obniżoną gęstość, co prowadziło do jej kurczenia się podczas obróbki cieplnej [82]. W celu ograniczenia problemu elektrolizy wody opracowano także dwukomorową aparaturę EPD, wyposażoną w membranę stanowiącą fizyczną barierę uniemożliwiającą dyfuzję pęcherzyków gazu pomiędzy komorami i ich wbudowywanie w osadzaną powłokę. Jednak rozwiązanie to jest czasochłonne i kosztowne [83].

Jedną z najbardziej praktycznych metod umożliwiających kontrolę nad pojawiającymi się „kraterami” w mikrostrukturze powłoki osadzanej EPD jest zastosowanie impulsowego prądu stałego (PDC). Różnica pomiędzy klasycznym prądem stałym (CDC) a prądem impulsowym polega na tym, że w przypadku CDC prąd jest stały, natomiast w PDC przebieg sygnału ma charakter falowy [84–86]. Wykorzystanie PDC w metodzie EPD niesie liczne korzyści, gdyż cząstki naładowane elektrycznie, rozproszone w koloidalnej zawieszynie, wykazują mniejszą tendencję do aglomeracji, ponieważ impulsy prądu ograniczają zjawisko zlepiania się nanocząstek [87].

Zjawisko to wpływa korzystnie na jakość otrzymywanych powłok, umożliwiając uzyskanie jednorodnych i gładkich warstw. Dodatkowo PDC ogranicza łączenie się pęcherzyków gazu powstających podczas elektrolizy wody, co również sprzyja formowaniu zwartych, jednolitych powłok. Kolejną zaletą jest mniejsza zmiana wartości pH w pobliżu elektrody, co umożliwia osadzanie wrażliwych związków biochemicznych i biologicznych w ich aktywnych formach [88–90].

Zastosowanie PDC w procesie EPD znacząco ułatwia także kontrolę dyfuzji gazów powstających podczas hydrolizy wody, dzięki czemu można ograniczyć ich wbudowywanie w powłokę. Jak przedstawiono na rysunku 4.B, cykl składa się z dwóch etapów: w pierwszym generowany jest prąd przepływający przez układ (T_{ON}), co umożliwia depozycję naładowanych cząstek na powierzchni elektrody. Gdy impuls się kończy, prąd przestaje płynąć i jego wartość spada do 0 A (T_{OFF}) [91, 92].



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie sygnałów elektrycznych: (A) prąd stały ciągły (CDC), (B) prąd stały impulsowy (PDC).

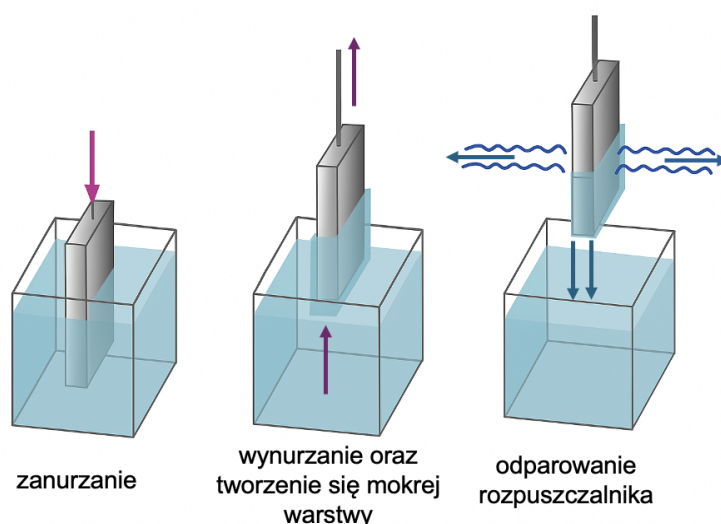
W przypadku klasycznego procesu CDC EPD (Rysunek 4.A) natężenie prądu w układzie utrzymuje się na stałym poziomie przez cały czas osadzania. Ponieważ pokrywana elektroda jest jedną z elektrod układu, na jej powierzchni może zachodzić elektroliza, co prowadzi do wydzielania się pęcherzyków gazu w zależności od wartości prądu. Zastosowanie zasilacza impulsowego pozwala ograniczyć powstawanie pustek w powłoce poprzez

kontrolowanie momentu desorpcji gazów. W okresie, gdy prąd nie płynie, drobne pęcherzyki gazu dyfundują do roztworu, nie powodując defektów w powłoce [78, 84]. Dlatego optymalizacja parametrów procesu PDC EPD umożliwia kontrolowanie mikrostruktury osadzanej powłoki [93–95].

3.2. Dip-coating

Technika dip-coating, znana również pod nazwą zanurzeniowo-wynurzeniowa, to prosta i skuteczna technika pokrywania powierzchni, powszechnie stosowana w różnych gałęziach przemysłu. W optymalnych warunkach powlekanie zanurzeniowe nie tylko pozwala na skuteczne wytwarzanie wysoce jednorodnych warstw, ale także jest korzystniejsze w porównaniu z innymi technikami powlekania ze względu na prostotę konstrukcji, co przyczynia się do niskich kosztów instalacji i konserwacji.

Sam proces otrzymywania powłoki składa się z trzech głównych etapów: zanurzenia, formowania mokrej warstwy i odparowania rozpuszczalnika, przedstawionych na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat metody nakładania powłok dip-coating [opracowanie własne].

Technika dip-coating należy do najczęściej stosowanych metod wytwarzania cienkich powłok ze względu na jej prostotę, możliwość dość precyzyjnej kontroli grubości oraz kompatybilność z szeroką gamą materiałów i podłoży [96, 97]. Ostateczne właściwości uzyskiwanych warstw są jednak wypadkową wielu czynników, które można podzielić na parametry związane z chemią zolu i jego reologią, warunkami procesu osadzania, środowiskiem otoczenia w trakcie żelowania i suszenia, charakterystyką podłoża oraz harmonogramem obróbki termicznej.

Najważniejszym parametrem kontrolującym grubość powłoki jest prędkość wynurzania podłoża z zolu [98]. Grubość nakładanej powłoki rośnie proporcjonalnie do prędkości wynurzania. Im mniejsza prędkość, tym grubsza powłoka. Czas zanurzenia oddziałuje natomiast na procesy adsorpcji i lokalnej hydrolizy przy granicy faz, co może również modyfikować grubość warstw oraz gęstość defektów. Istotne znaczenie ma również strategia nanoszenia wielowarstwowego. Kilkukrotne nałożenie cienkich warstw rozdzielonych etapami suszenia i wygrzewania często prowadzi do lepszych efektów niż pojedyncze osadzenie grubej powłoki. Zbyt duża liczba warstw może jednak negatywnie wpływać na adhezję całego układu i powodować jego odpajanie od podłoża.

Profil przyspieszenia wynurzania umożliwia celowe kształtowanie gradientów grubości i składu wzdłuż powierzchni [50]. Również geometria podłoża – płaskie czy cylindryczne, zwarte czy porowate – wpływa na kształt menisku i mechanikę odpływu cieczy, powodując odchylenia od zachowania przewidzianego klasycznymi modelami.

Stan powierzchni podłoża ma znaczący wpływ na adhezję i równomierność nanoszenia powłoki. Stan podłoża (jego czystość, energia powierzchniowa) ma wpływ na pojawienie się defektów. Stosowanie obróbki mechanicznej (szlifowanie, piaskowanie) lub chemicznej (trawienie) znacząco poprawia przyczepność, a w konsekwencji trwałość i odporność barierową uzyskanych cienkich warstw [99].

Kluczowe znaczenie dla procesu powlekania ma skład układu prekursorowego, w tym stosunek woda/alkoksyl, rodzaj rozpuszczalnika oraz obecność katalizatora i jego charakter (kwasowy lub zasadowy). Parametry te determinują kinetykę reakcji hydrolizy i kondensacji, a tym samym strukturę powstającej sieci tlenkowej. Zmiany w strukturze prowadzą do modyfikacji lepkości, czasu żelowania, porowatości czy skłonności do pęknięcia [98].

Ważnym czynnikiem jest również czas starzenia zolu – wraz z jego wydłużeniem lepkość rośnie wskutek postępujących reakcji kondensacji, co w praktyce przekłada się na zwiększenie grubości powłok przy niezmienionej prędkości wynurzania [100].

Wpływ środowiska otoczenia, jak temperatura czy wilgotność względna determinują tempo odparowania rozpuszczalnika, a także przebieg reakcji hydrolizy i kondensacji. Wysoka wilgotność, może sprzyjać powstawaniu pęknięć.

Ostatnią grupą czynników, które wpływają na ostateczną formę powłoki jest obróbka termiczna. Profil suszenia, wygrzewania i spiekania ma decydujący wpływ na proces densyfikacji, usuwanie resztkowych komponentów organicznych, zapadanie się porów oraz rozwój naprężeń termicznych. Odpowiednio dobrany profil cieplny pozwala minimalizować ryzyko powstawania pęknięć i innych defektów.

Chociaż dip-coating oferuje wiele korzyści, takich jak prostota, niski koszt sprzętu i możliwość powlekania złożonych kształtów, metoda ta posiada także istotne ograniczenia.

Przy nakładaniu warstw lub próbach uzyskania grubej powłoki, poważnym problemem staje się nierównomierne rozłożenie materiału. Grubość powłoki może zmieniać się wzdłuż powierzchni np. wzdłuż wysokości od miejsca zanurzenia/wyjmowania podłoża, co prowadzi do tzw. efektu klinowego. Wierzchołki, krawędzie lub fragmenty odległe od linii menisku mogą mieć grubsza lub cieńszą powłokę niż części centralne. Takie nierównomierności wpływają negatywnie na właściwości mechaniczne, optyczne lub barierowe powłoki. Źródłem tych nierówności są m.in.: zmienne warunki odpływu cieczy, siła grawitacji, geometryczne uwarunkowania podłoża [101].

Istnieje również duże ryzyko występowania pęknięć powłoki, wynikające z pojawiających się naprężeń. Im grubsza warstwa, tym większe naprężenia wynikające z różnic kurczenia, odparowania, skurczu porów, a także nierównomiernego skurczu podczas obróbki termicznej [102]. Nadmierna grubość często prowadzi do pęknięć (cracking), odspojenia warstw od podłoża, migracji defektów powierzchniowych czy występowania porów, które mogą się zapadać.

4. Wytwarzanie przyrostowe – Druk 3D

Technologie przyrostowe, znane również jako druk 3D, odnoszą się do procesu wytwarzania obiektów trójwymiarowych poprzez sekwencyjne nakładanie warstw materiału na podstawie modelu cyfrowego [103]. Proces ten wykorzystuje oprogramowanie do komputerowego wspomagania projektowania (CAD), które tworzy wirtualną reprezentację pożądanego obiektu, a następnie dzieli ją na cienkie warstwy. Warstwy te są kolejno drukowane lub nanoszone z użyciem różnych technologii [104]. Zgodnie z normą ISO/ASTM 52900:2021 [105], istnieje siedem kategorii technologii przyrostowych, różniących się w zależności od rodzaju materiału oraz specyfiki procesu. Są to: ekstruzja materiału, fotopolimeryzacja w kadzi, spiekanie w złożu proszkowym, natrysk spoiwa, natrysk materiału, osadzanie energią skupioną oraz laminowanie arkuszy. Technologie te umożliwiają przetwarzanie materiałów takich jak polimery [106], ceramika [107, 108] oraz metale [109].

Rozwój oraz wykorzystanie technologii wytwarzania przyrostowego zrewolucjonizowało przemysł i obecnie technologie druku 3D są najszybciej rozwijającymi się metodami otrzymywania struktur trójwymiarowych [110].

4.1. Materiały ceramiczne w druku 3D (definicja druk 3D, korzyści, ograniczenia)

Rozwój i wdrażanie technologii druku 3D w przemyśle ceramicznym przebiegały znacznie wolniej niż w przemyśle polimerowym i metalowym [108], [111]. Przyrostowe wytwarzanie ceramiki często napotyka ograniczenia, takie jak wolniejsze tempo produkcji, wyższe koszty oraz ograniczony wybór materiałów w porównaniu z drukiem 3D z polimerów. Proszki ceramiczne stosowane w wytwarzaniu przyrostowym mogą być kosztowne, a etapy obróbki końcowej wymagane do uzyskania pożądaných właściwości materiałowych bywają czasochłonne. Dodatkowo osiągnięcie złożonych geometrii i drobnych detali w wydrukach ceramicznych jest bardziej wymagające ze względu na naturę materiałów ceramicznych. Bardzo wysokie temperatury topnienia oraz niska plastyczność zaawansowanych materiałów ceramicznych sprawiają, że ich przetwarzanie ze stanu ciekłego jest niezwykle trudne. Słaba odporność na szok termiczny często skutkuje powstawaniem pęknięć i porów, gdy parametry formowania i obróbki cieplnej nie są idealnie kontrolowane. Ponadto wysoka twardość i kruchość tych materiałów stanowią wyzwanie podczas obróbki spiekanych elementów, ponieważ rośnie ryzyko wprowadzania defektów i mikropęknięć powierzchniowych [111], [112].

W środowisku naukowym i technologicznym, istnieje jednak rosnące zainteresowanie wykorzystaniem technologii przyrostowych w przetwarzaniu ceramiki, ponieważ niosą one potencjał do zrewolucjonizowania kosztów związanych z konwencjonalnymi metodami wytwarzania ceramiki. Może to wpłynąć nie tylko na aspekty ekonomiczne [113], ale także umożliwić produkcję złożonych struktur ceramicznych bez konieczności stosowania wielu etapów technologicznych.

W istniejącej literaturze naukowej technologii wytwarzania przyrostowego ceramiki dzieli się na dwie główne grupy w zależności od podejścia procesowego: procesy jednoetapowe i wieloetapowe.

Procesy wieloetapowe obejmują początkowe formowanie tzw. „green body”- stanu przejściowego materiału ceramicznego, w którym obiekt jest uformowany z materiału ceramicznego ale jeszcze nie przeszedł procesu spiekania. Po nim następują etapy odparowania

lepiszcza i spiekania termicznego w celu uzyskania finalnego komponentu ceramicznego [113]. Większość stosowanych dotychczas technologii przyrostowych należy do tej kategorii. Przykłady obejmują metody ekstruzyjne, takie jak stapianie i osadzanie ceramiki [114], laminowanie warstw [115], robocasting [116], technologie oparte na fotopolimeryzacji w kadzi [117], bezpośredni druk atramentowy (DIP) [118], natrysk spoiwa [119] oraz pośrednie spiekanie laserowe [120].

Istnieje tylko kilka technologii zdolnych do bezpośredniego kształtowania i spiekania zaawansowanej ceramiki w jednym etapie, takich jak direct laser sintering (bezpośrednie spiekanie laserowe) [121] i direct energy deposition (bezpośredniej depozycji energii) [122]. Jednak obie te metody wiążą się z wielkimi kosztami i są obecnie ekonomicznie nieuzasadnione.

Innym podejściem do tworzenia ceramicznych struktur 3D jest tzw. negatywna technologia przyrostowa dla ceramiki [123], w której formy polimerowe są najpierw kształtowane, a następnie impregnowane zawiesiną ceramiczną. Polimer jest następnie usuwany w procesie obróbki termicznej. Chociaż takie podejście oferuje korzyści ekonomiczne, brakuje mu kontroli przestrzennej nad wytwarzanym elementem, a złożoność projektowanego kształtu musi zostać zredukowana.

Projektowanie elementu ceramicznego, posiadającego wszystkie pożądane funkcje, z użyciem technologii przyrostowych wciąż stanowi duże wyzwanie. Dlatego też jest to obecnie intensywnie rozwijany temat badawczy, ponieważ jedną z najważniejszych zalet tej technologii pozostaje możliwość wytwarzania obiektów 3D o złożonej mikrostrukturze.

Wykorzystanie modelu wirtualnego umożliwia wcześniejsze zdefiniowanie skomplikowanych architektur złożonych z precyzyjnych elementów, co czyni technologie przyrostowe preferowaną metodą produkcji różnorodnych struktur – od rusztowań w inżynierii tkankowej [124, 125] po przemysłowe katalizatory strukturalne [126]. Warto podkreślić, że technologie druku przyrostowego umożliwiają wytwarzanie skomplikowanych struktur 3D, co często jest trudne lub wręcz niemożliwe do osiągnięcia przy użyciu konwencjonalnych metod. Jednak istotnym wyzwaniem w obszarze druku przyrostowego pozostaje ograniczona dostępność materiałów kompatybilnych z obecnie rozwiniętymi technologiami.

Badania z ostatnich kilku lat pokazują, iż spośród wielu metod wytwarzania addytywnego technologia cyfrowego przetwarzania światłem (DLP) wyróżnia się dużym potencjałem w zakresie produkcji ceramiki o skomplikowanych kształtach [127, 128].

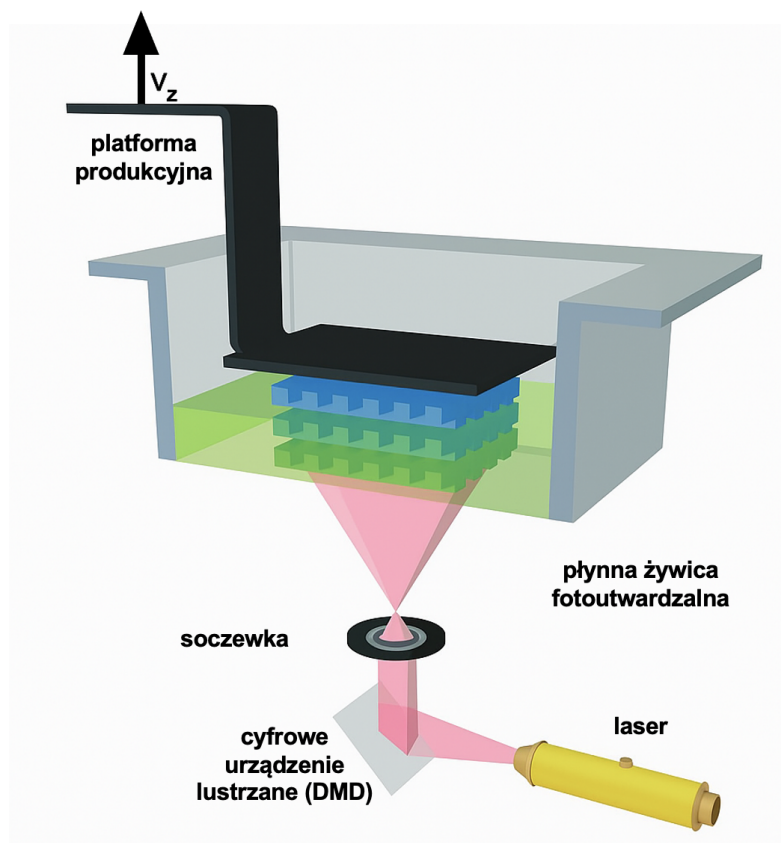
4.2. Metoda Digital Light Processing

Digital Light Processing (DLP) to technologia należąca do kategorii fotopolimeryzacji w kadzi. Zgodnie z normą ISO/ASTM 52900:2021, druk DLP oznacza „proces wytwarzania przyrostowego, w którym ciekły fotopolimer znajdujący się w kadzi jest selektywnie utwardzany w wyniku fotopolimeryzacji aktywowanej światłem” [105]. Innymi słowy, źródło światła wyświetla dwuwymiarowe obrazy wzorcowe, które selektywnie utwardzają kolejne warstwy światłoczułej żywicy. Polimeryzacja zachodzi pod wpływem promieniowania o określonej długości fali, zwykle w zakresie UV lub bliskiego UV [129].

4.2.1. Parametry i optymalizacja DLP

4.2.1.1. Proces druku DLP

Technologia DLP charakteryzuje się wykorzystaniem źródła światła, które jednocześnie naświetla całą warstwę. Używa projektora do wyświetlenia obrazu przekroju poprzecznego obiektu w światłoczułej ciekłej żywicy [130]. Żywica jest lokalnie polimeryzowana i tworzy stos warstw poprzez sekwencyjne wyświetlanie obrazów dwuwymiarowych warstw z projektora DLP. Obrazy te składają się z jasnych i ciemnych pikseli tworzonych przez mikronowej wielkości lusterka na układzie Digital Micro-Mirror Device (DMD), które determinują rozdzielczość warstwy polimeryzowanej w płaszczyźnie XY [131, 132]. Dzięki zastosowaniu projektora, wydruki 3D w technologii DLP charakteryzują się wysoką rozdzielczością i mogą tworzyć elementy o minimalnym rozmiarze rzędu dziesiątek mikrometrów.



Rysunek 6. Schemat Digital Light Processing – konfiguracja od dołu do góry (bottom-up) [opracowanie własne].

Na rysunku 6 przedstawiony jest układ druku DLP w konfiguracji bottom-up, najczęściej spotykanej konfiguracji w komercyjnie dostępnych drukarkach. W tym układzie głowica platformy produkcyjnej zanurzona jest w pojemniku z żywicą fotoutwardzalną. Wysokość zanurzenia – czyli odległość od głowicy do dna pojemnika – odpowiada żądanej grubości utwardzanej warstwy. Dno pojemnika jest przezroczyste, aby umożliwić przejście światła UV, które rzutuje obraz na cienką warstwę ciekłej żywicy znajdującej się pomiędzy dnem pojemnika a głowicą platformy. Zatrzymana warstwa jest następnie polimeryzowana i zostaje przytwierdzona do platformy produkcyjnej w czasie naświetlania. Ruch w górę

umożliwia oddzielenie spolimeryzowanej warstwy od dna pojemnika, a podczas unoszenia dno pojemnika zostaje ponownie pokryte świeżą warstwą płynnej żywicy.

Najczęściej stosowane drukarki pracują przy długościach fal światła wynoszących 365 nm, 385 nm oraz 405 nm [133]. Długość fali jest pierwszym parametrem determinującym dobór żywicy do druku.

Sama drukarka oferuje modyfikację podstawowych parametrów druku, których optymalizacja musi być przeprowadzona dla każdego nowego układu. Poniżej spis parametrów które należy zdefiniować oraz wziąć pod uwagę podczas optymalizacji druku [134]:

- wysokość warstwy – wpływa na jakość powierzchni, dokładność wymiarową oraz właściwości mechaniczne. Zmniejszenie wysokości utwardzanej warstwy poprawia rozdzielczość i wytrzymałość kosztem wydłużenia czasu druku;
- czas naświetlania – czas naświetlania UV definiowany dla każdej warstwy, wpływa na stopień utwardzenia, wytrzymałość i dokładność wymiarową wydruku [135];
- czas naświetlania na dole – osobno definiowany, opcjonalny, dłuższy czas naświetlania warstw początkowych, zapewniający silne przyleganie do platformy roboczej [136];
- orientacja – kąt pod którym drukowany jest obiekt względem platformy roboczej. Może wpłynąć na dokładność geometryczną, wymagania dotyczące podparcia i siłę oderwania od zbiornika z fotoutwardzalnym materiałem [134, 137];
- prędkość drukowania – prędkość z jaką porusza się platforma robocza, wpływająca na czas drukowania i potencjalnie siły działające na drukowany element [134, 135];
- gęstość mocy – intensywność światła UV używanego do utwardzania. Wyższa moc może zwiększyć prędkość utwardzania, ale może prowadzić do defektów, jeśli nie jest kontrolowana [138].

Ponadto właściwości żywicy światłoczułej, takie jak jej lepkość, zawartość części stałych i skład chemiczny, mają kluczowe znaczenie dla udanego druku i uzyskania pożądanych właściwości mechanicznych. Zostaną one opisane w kolejnym podrozdziale.

4.2.1.2. Materiał do druku DLP

Żywice do druku 3D w technologii DLP to zaawansowany materiał ciekły, tak zaprojektowany aby pod wpływem promieni UV zmieniać stan skupienia na ciało stałe. Ich podstawowy skład obejmuje monomery i oligomery, fotoinicjator oraz dodatki [139].

Monomery i oligomery tworzą sieć polimerową podczas utwardzania. Powszechnie stosowane związki chemiczne obejmują wielofunkcyjne akrylany, takie jak dimetakrylan uretanu (UDMA), epoksydy, di-/triakrylany (np. PEGDA, HDDA) oraz oligomery na bazie epoksydów, dobrane pod kątem odpowiedniej elastyczności, wytrzymałości, sztywności i kinetyki utwardzania [140, 141].

Fotoinicjator to związek chemiczny, który po absorpcji światła inicjuje reakcję fotopolimeryzacji i odpowiada za kinetykę i końcowe właściwości powstałego materiału [142–144]. Dodatkowo w zależności od rodzaju żywicy możemy znaleźć reaktywne rozpuszczalniki, które modulują lepkość i zmniejszają skurcz utwardzania. Dodatkiem mogą być również stabilizatory i przeciwutleniacze chroniące żywicę przed degradacją pod wpływem promieniowania UV lub ciepła [145].

W żywicach możemy znaleźć również wypełniacze czy wzmocnienia, od cząsteczek i włókien szklanych po grafen lub nanocząsteczki, które zwiększają wytrzymałość mechaniczną.

W celu poprawy rozdzielczości w żywicach znajdują się również absorbery optyczne, które regulują głębokość utwardzania, natomiast pigmenty nadają kolor lub nieprzezroczystość [146].

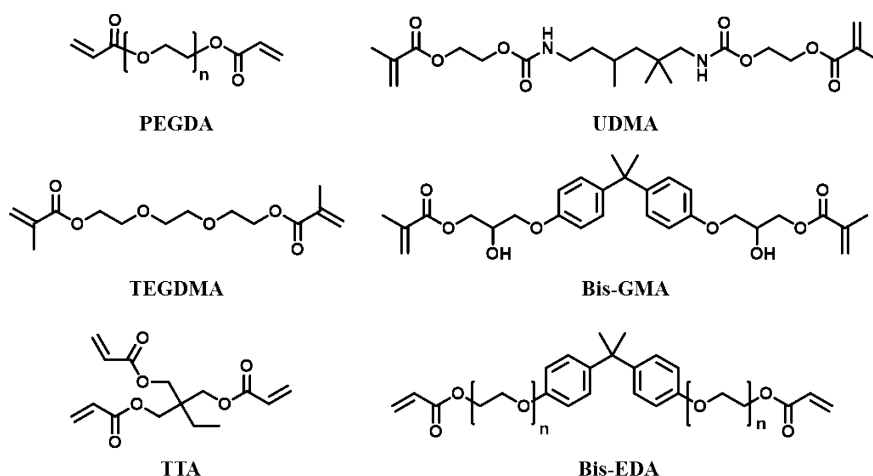
Taki wieloskładnikowy system umożliwia kontrolę reologii żywicy oraz samego procesu fotopolimeryzacji, a co idzie precyzyjności wydruku i właściwości mechanicznych końcowego produktu.

4.2.1.3. Mechanizmy fotopolimeryzacji

Mechanizm rodnikowy jest najczęściej stosowanym mechanizmem fotopolimeryzacji w systemach druku 3D. Mechanizm rodnikowy to aktywowana światłem polimeryzacja wolnorodnikowa monomerów, zazwyczaj akrylanów lub akrylamidów, w celu utworzenia usieciowanych sieci polimerowych i formowania ciał stałych [147]. Fotoinicjator absorbuje światło z projektora, wytwarzając wolne rodniki, które inicjują polimeryzację łańcuchową. Rodniki te reagują z podwójnymi wiązaniami monomeru, tworząc nowe rodniki i propagując reakcję łańcuchową, co prowadzi do szybkiego żelowania i tworzenia trójwymiarowej struktury warstwa po warstwie [148]. Obejmuje on trzy etapy:

- 1) Fotoinicjacja – fotoinicjator w ciekłej żywicy absorbuje światło z projektora DLP [149],
- 2) Generacja rodników – fotoinicjator rozkłada się na wolne rodniki,
- 3) Inicjacja – wolne rodniki atakują podwójne wiązania węgiel-węgiel monomerów (takich jak akrylany lub akrylamidy), tworząc nowe centrum rodnikowe na monomerze,
- 4) Propagacja – nowo powstały rodnik reaguje następnie z innym monomerem, przyłączając się do łańcucha i generując nowy rodnik na końcu rosnącego łańcucha polimeru,
- 5) Sieciowanie – łączenie ze sobą wielu łańcuchów monomerów, tworząc sztywną, trójwymiarową sieć,
- 6) Utwardzanie.

Najczęściej stosowane monomery/oligomery (Rys. 7): PEGDA [150–152], UDMA [153, 154], TEGDMA [155], Bis-GMA [155, 156], czy Bis-EDA [157], TTA [154].



Rys. 7. Przykłady monomeru/oligomeru metakrylanu stosowanego zazwyczaj w fotopolimeryzacji 3D [145].

4.2.1.4. Fotoinicjatory

W druku 3D metodą DLP fotoinicjatory (PI) odgrywają kluczową rolę w inicjowaniu reakcji polimeryzacji pod wpływem światła, umożliwiając warstwowe wytwarzanie złożonych struktur z żywic światłoczułych. Wybór odpowiedniego fotoinicjatora zależy w dużej mierze od jego struktury chemicznej, która determinuje profil absorpcji światła, wydajność kwantową oraz kompatybilność z systemem żywicznym [145].

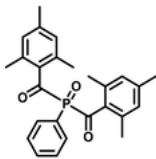
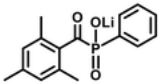
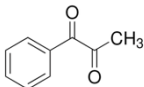
Na podstawie mechanizmu fotochemicznego, fotoinicjatory dzieli się zazwyczaj na dwa główne typy: typ I oraz typ II. Fotoinicjatory typu I ulegają jednomolekularnemu rozszczepieniu α pod wpływem promieniowania świetlnego, bezpośrednio generując rodniki inicjujące polimeryzację [158]. Do najczęściej stosowanych związków tego typu należą difenylo(2,4,6-trimetylobenzoil)fosfinitlenek (TPO), bisacylofosfinitlenek (BAPO) oraz Irgacure 2959, które są powszechnie używane w systemach utwardzanych promieniowaniem UV i światłem widzialnym ze względu na ich wysoką reaktywność i efektywność.

Dla kontrastu, fotoinicjatory typu II działają na zasadzie procesu dwucząsteczkowego, wymagają koinicjatora w celu oderwania atomu wodoru lub elektronu, co powoduje powstanie niezbędnych rodników inicjujących. Układy takie jak benzofenon/amina trzeciorzędowa [159] oraz kamforochinon/amina [160] należą do tej grupy, oferując możliwość dostosowania do dłuższych długości fal, w tym światła widzialnego. Przykładami tego typu fotoinicjatorów są kamforochinon (CQ) czy 1-phenyl-1,2-propanedione (PPD).

Racjonalny dobór i projektowanie fotoinicjatorów jest kluczowe dla optymalizacji wydajności druku DLP, rozdzielczości oraz specyfiki zastosowań – od produkcji przemysłowej po inżynierię tkankową. Przede wszystkim należy tak dobrać fotoinicjator aby rozpuszczał się w roztworze oraz aby proces polimeryzacji był zgodny z długością światła w drukarce.

Poniżej przedstawiono tabelę 2 podsumowującą rodzaje fotoinicjatorów biorących udział w mechanizmie rodnikowym.

Tabela 2. Przykłady fotoinicjatorów.

Fotoinicjator	Struktura chemiczna	Adsorpcja światła	Komentarz
BAPO Irgacure 819 [127]		295 nm 370 nm	PI I typu rozpuszczalny w wodzie
TPO-LI / TPO-Li [161]		375 nm	PI I typu rozpuszczalny w wodzie
CQ [129]		468 nm	PI II typu rozpuszczalny w wodzie
PPD [162]		410 nm	PI II typu rozpuszczalny w wodzie

4.2.2. DLP materiałów ceramicznych

W przypadku materiałów ceramicznych, aby wytwarzać elementy w procesach opartych na litografii, drobne proszki ceramiczne są rozpraszane w fotoutwardzalnej żywicy, która zazwyczaj bazuje na monomerach akrylanowych lub epoksydowych, tworząc zawiesinę utwardzalną pod wpływem UV [34]. Ta koncepcja jest obecnie głównym przedmiotem badań w kierunku wykorzystania DLP do druku ceramiki.

Liczne publikacje opisują zastosowanie DLP do przetwarzania tlenku glinu, koncentrując się na wyzwaniach takich jak: stabilizacja zawiesiny [163, 164], opracowanie odpowiednich składów żywic [165–168], czy etapy postprodukcji [169–172]. Opracowanie kompozycji żywic ceramicznych przeznaczonych do druku 3D jest szczególnie złożonym zagadnieniem, ponieważ wymaga pogodzenia wysokiego udziału fazy stałej z odpowiednią lepkością, zdolnością penetracji światła oraz długotrwałą stabilnością zawiesiny. Mimo postępów większość opisanych badań wykorzystuje zaawansowany, kosztowny sprzęt DLP klasy przemysłowej, co ogranicza szerokie zastosowanie technologii – zwłaszcza w środowiskach akademickich oraz w sektorze małych i średnich przedsiębiorstw, gdzie dostęp do specjalistycznej aparatury jest utrudniony.

Dodatkowo etapy postprodukcji, obejmujące usuwanie spoiwa oraz procesy spiekania, nadal stanowią istotne wyzwanie z uwagi na ich wysoką energochłonność, czasochłonność oraz konieczność precyzyjnej kontroli warunków temperaturowych, niezbędnych do uzyskania pełnowartościowych wyrobów ceramicznych.

4.2.3. Materiały wyjściowe do druku DLP

W odpowiedzi na powyżej wymienione ograniczenia w niniejszej pracy doktorskiej została przeprowadzona próba druku materiałów ceramicznych z wykorzystaniem materiałów otrzymywanych metodą zol-żel oraz technologii DLP. Połączenie metod wytwarzania addytywnego z ceramiką otrzymywaną z zoli umożliwi uzyskanie produktów ceramicznych o precyzyjnie zdefiniowanej mikrostrukturze i właściwościach. Podejście to jest szczególnie interesujące z punktu widzenia katalizy [173], gdzie wykorzystuje się reaktory strukturalne, czyli reaktory z wypełnieniami o zadanej geometrii z osadzonym katalizatorem. Reaktory takie znacząco zwiększają transport masy i ciepła, tym samym zwiększając wydajność procesu.

Synteza zol-żel jest atrakcyjnym rozwiązaniem do projektowania dedykowanych materiałów do druku 3D, ze względu na ilość parametrów syntezy, które można modyfikować i dostosowywać do potrzeb zaprojektowanego materiału.

Aby otrzymać materiał wyjściowy dedykowaną do druku DLP w otrzymanym finalny materiale należy zapewnić obecność układu monomer/oligomer, który umożliwi proces fotoutwardzania. Wprowadzenie grup akrylowych może odbywać się we wczesnym etapie poprzez modyfikację syntezy zol-żel lub poprzez dodanie monomeru/oligomeru do wcześniej przygotowanego stabilnego zolu. W ramach projektu zostaną zbadane pierwsze podejście w kontekście przygotowania zoli glinowych do druku 3D.

5. Kontekst podjętych badań

5.1. Reaktory strukturalne do procesów katalitycznych

Klasyczne reaktory ze złożem sypanym (pelletowym) katalizatora pozostają punktem wyjścia dla większości analiz porównawczych [174]. Ich zalety to prostota wykonania i duża objętość fazy stałej, lecz skutkiem ubocznym jest wysoki spadek ciśnienia, rosnący gwałtownie przy zmniejszaniu średnicy cząstek złoża [175].

Wadą złoża losowych jest również niepewność opisu geometrycznego i hydrodynamicznego [176]: lokalne upakowanie, kanały preferencyjne i „efekty ścienne” generują znaczną zmienność parametrów transportowych, co utrudnia wiarygodne modelowanie CFD i skalowanie reaktorów [177].

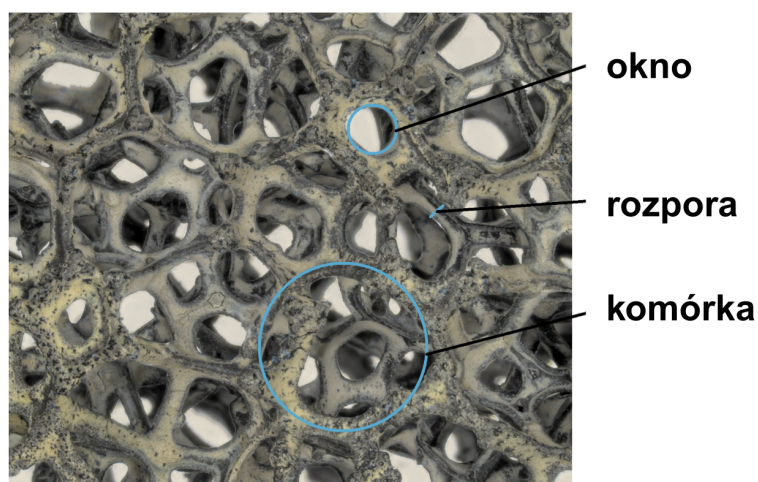
Odpowiedzią na powyższe ograniczenia były monolity kanałowe – honeycomb, uznawane za pierwszy typ reaktora „strukturalnego” [178]. Ich kluczową cechą jest uporządkowana, powtarzalna geometria, prostopadłe kanały o regularnym przekroju, która umożliwia prostszy i bardziej wiarygodny opis reaktora (często 1D/2D) oraz przewidywalność spadku ciśnienia [179]. Wysoka porowatość międzykanałowa i laminarne pole prędkości są atutem, a cienkie warstwy aktywne (tzw. washcoat) ograniczają dyfuzję wewnętrzną. Jednocześnie ta sama laminarnie rozwinięta hydrodynamika prowadzi do relatywnie słabego mieszania poprzecznego, a zatem przy dużych szybkościach reakcji do ograniczeń transportu zewnętrznego [180]. Dodatkowym ograniczeniem są uwarunkowania technologiczne wytwarzania (ekstruzja), określające możliwą gęstość kanałów i minimalne wymiary ścianek [181].

Znaczenie monolitów dla inżynierii reakcyjnej potwierdzają liczne przeglądy – od zastosowań motoryzacyjnych po procesy wielofazowe. Wskazuje się, że monolity oferują rzadkie połączenie niskiego spadku ciśnienia, dużej powierzchni geometrycznej i dobrej kontroli termicznej, choć kosztem ograniczeń w mieszaniu i w objętości dostępnego katalizatora na jednostkę objętości reaktora [182].

W przemyśle równolegle stosuje się również różne rodzaje wkładek o częściowo uporządkowanej geometrii – np. pierścienie Raschiga [183] czy siatki druciane [184]. Zapewniają one większą kontrolę nad makrogeometrią niż złoża ziarniste, ale nadal wykazują istotną zmienność lokalną i trudności obliczeniowe; w konsekwencji projektowe korelacje i estymacja współczynników przenikania mają ograniczony zakres stosowalności i często wymagają kalibracji CFD lub eksperymentalnej dla konkretnego wypełnienia [185].

5.2. Piany metaliczne jako wypełnienie reaktorów strukturalnych

Piany otwarto komórkowe (open-cell foams - OCF) stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych monolitów ceramicznych [173] jako nośniki katalizatorów w reaktorach strukturalnych, głównie ze względu na ich lepsze właściwości transportu ciepła i masy [13] i zasadniczo mniejsze opory przepływu. Z formalnego punktu widzenia piany stałe można opisać jako trójwymiarowe struktury zbudowane z żeber lub rozpór, wykonanych z materiału stałego, oraz porów podzielonych na komórki (czyli sferyczne przestrzenie ograniczone żebrami) oraz okna (czyli otwory łączące sąsiednie komórki) (rys. 8). Te otwarto komórkowe struktury, charakteryzujące się wysoką porowatością (zazwyczaj 75–95 %) i dużą powierzchnią właściwą ($> 10\,000\text{ m}^2/\text{g}$), ułatwiają intensywne mieszanie płynów i zmniejszają spadki ciśnienia, co jest kluczowe dla efektywnych procesów katalitycznych [186].



Rys. 8. Elementy budowy piany metalicznej.

Trójwymiarowa, połączona sieć pianek metalicznych sprzyja przejściu od w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego do rozwijającego się przepływu laminarnego lub nawet turbulentnego w reaktorze. Ta zmiana znacznie poprawia szybkości transferu masy w porównaniu z monolitami ceramicznymi o długich kanałach, które często „cierpią” z powodu ograniczeń dyfuzyjnych. Dodatkowo, wrodzona wysoka przewodność cieplna metali, takich jak nikiel, glin i żelazo, poprawia transfer ciepła w reaktorze, umożliwiając lepszą kontrolę i jednolitość temperatury.

W praktycznych zastosowaniach pianki metaliczne wykazały swoją skuteczność w różnych procesach katalitycznych. Na przykład w reformingu parowym metanu, reaktory wykorzystujące piankowe nośniki metaliczne wykazały poprawę wydajności dzięki ulepszonym właściwościom transferu ciepła i masy [187, 188]. Ponadto, strukturalna integralność i wytrzymałość mechaniczna pianek metalicznych pozwalają na ich zastosowanie w środowiskach o wysokiej temperaturze i ciśnieniu, rozszerzając ich zastosowanie w różnych procesach przemysłowych [189].

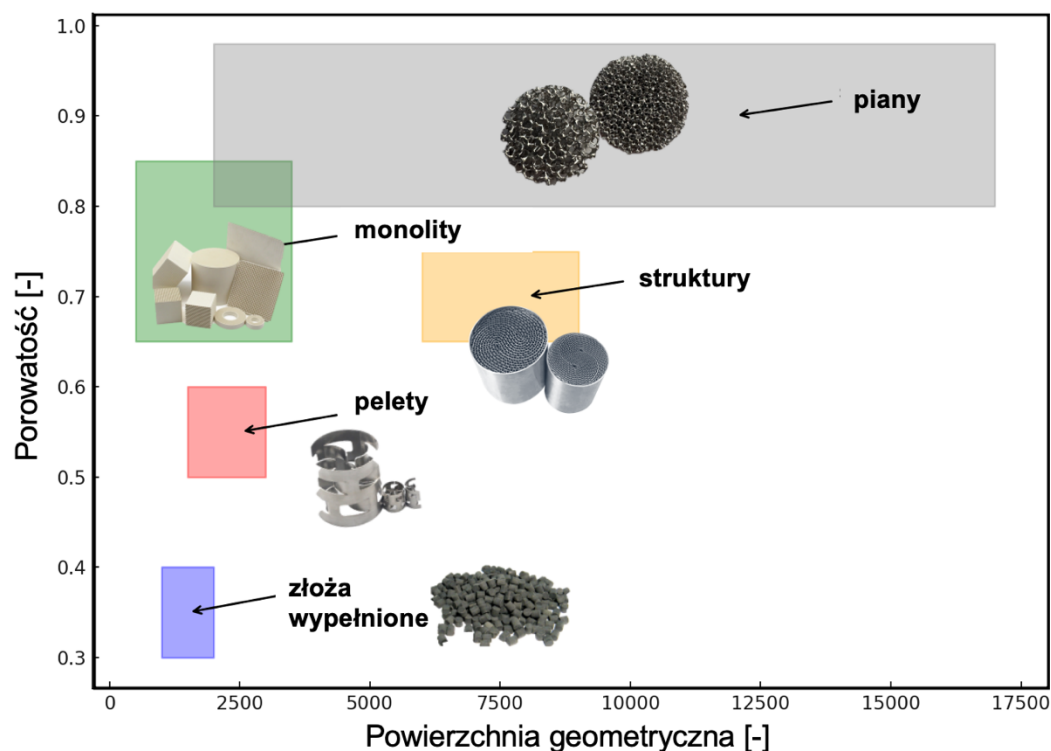
Zdolność adaptacji pianek metalicznych pod względem rozmiaru porów, porowatości i składu materiałowego oferuje możliwości optymalizacji projektowania reaktorów w celu spełnienia określonych wymagań procesowych. Postępy w technikach produkcyjnych, takie jak metalurgia proszków i wytwarzanie przyrostowe, dodatkowo ułatwiły dostosowanie pianek metalicznych do określonych zastosowań. W miarę jak badania nadal rozwiązują wyzwania związane ze skalowalnością i kosztami, pianki metaliczne są gotowe odegrać coraz większą rolę w rozwoju wydajnych i kompaktowych reaktorów katalitycznych.

Geometrię pian stałych można opisać przy wykorzystaniu czterech parametrów:

- Gęstość porów, wyrażona w liczbie porów na cal [PPI], mieści się w zakresie od 5 do 100 PPI, jest zazwyczaj podawana przez producenta pian,
- Rozmiar porów, średnica pojedynczego pora,
- Porowatość, zdefiniowana przez stosunek objętości porów do całkowitej objętości piany, czyli ile przestrzeni w materiale stanowi pustka między jego stałymi elementami,
- Zewnętrzna powierzchnia właściwa, określająca powierzchnię piany na zewnątrz.

Pomimo satysfakcjonującej porowatości i intensyfikacji wymiany, dobrego przewodnictwa czy możliwości pracy przy dużych strumieniach ciepła, wyzwaniem dla pian pozostaje standaryzacja modeli oraz przewidywalność układów geometrycznych.

Opis geometrii dla pian nie jest usystematyzowany, co sprawia, że obliczenia reaktorowe, w tym wydajności procesów katalitycznych są estymowane ze znaczącym błędem [190]. W porównaniu z innymi wypełniaczami reaktorów (Rys. 9), materiały w postaci pian stałych wykazują bardzo szeroki zakres geometrycznej powierzchni właściwej, sięgającej nawet $16\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$, co wynika z ich bardzo wysokiej, typowej dla tego rodzaju struktur porowatości. Warto podkreślić, że wysoka porowatość jest zjawiskiem pożądanym, ponieważ zapewnia niski opór przepływu.



Rys. 9. Przegląd typowych elementów wnętrza reaktora: pianki, złoża wypełnione i monolity [opracowanie własne].

5.3. Wykorzystanie wytwarzania addytywnego w reaktorach strukturalnych

Najbardziej obiecującą odpowiedzią dla wymagań reaktorów strukturalnych jest wytwarzanie przyrostowe, pozwalające projektować geometrycznie złożone, a jednocześnie kontrolowane struktury. Biorąc pod uwagę możliwości druku 3D, zapewnia on realizację projektowanych struktur z precyzyjną kontrolą topologii, czyli dokładnie tego, czego wymaga nowoczesna inżynieria reaktorowa, gdy liczy się zarówno liczba przeszkód w reaktorze strukturalnym zapewniająca mieszanie, jak i akceptowalny spadek ciśnienia.

TEZA, CEL oraz ZAKRES PRACY

Celem rozprawy doktorskiej jest opracowanie warstw tlenku glinu będącymi nośnikiem katalizatorów w reaktorach strukturalnych oraz wykorzystanie koncepcji reaktorów ceramicznych uzyskanych metodą wytwarzania addytywnego.

Realizacja celu głównego składa się z realizacji trzech celów szczegółowych:

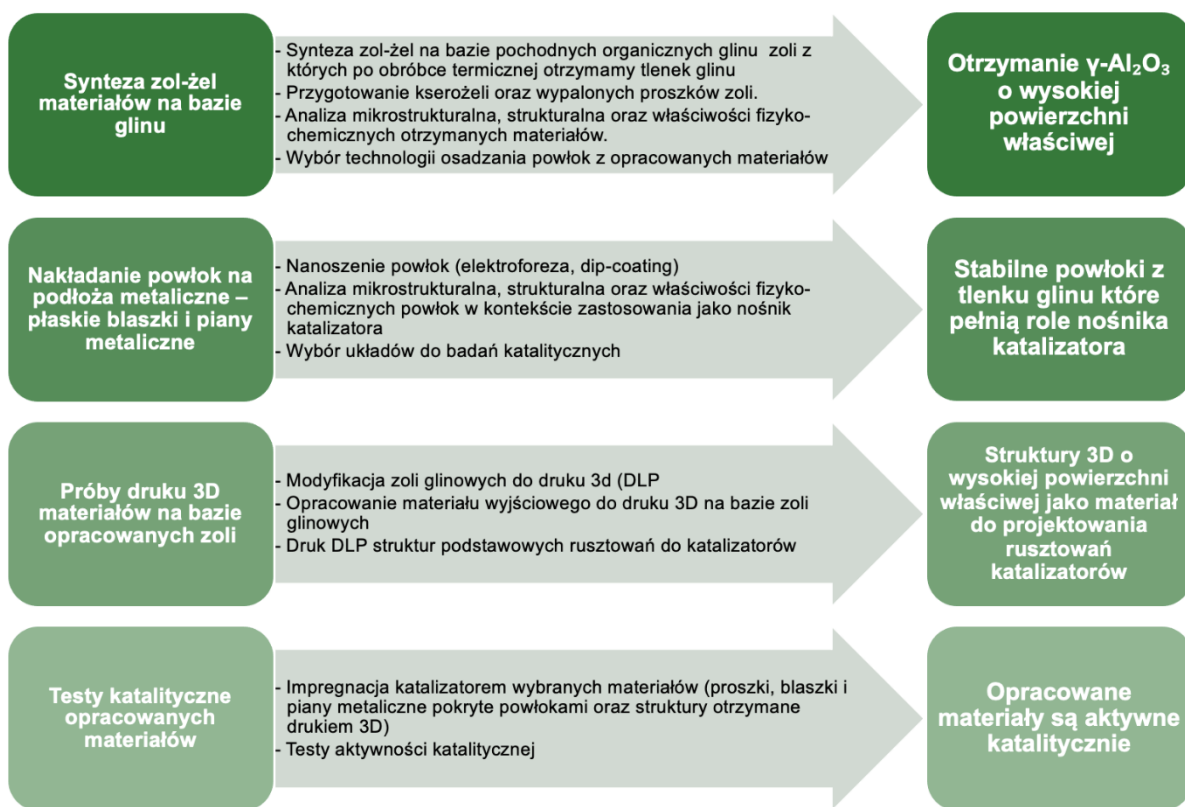
- 1) Opracowanie syntezy zol-żel materiału na bazie pochodnych organicznych glinu, umożliwiającego uzyskanie po procesie wypalania amorficznego tlenku glinu lub $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o wysokiej powierzchni właściwej.
- 2) Opracowanie metodyki nakładania warstw tlenku glinu na podłoża metaliczne (proste blaszki oraz piany metaliczne) tak aby spełniały rolę nośników katalizatorów.
- 3) Opracowanie materiału wyjściowego na bazie zmodyfikowanego zolu glinowego do zastosowania w procesach wytwarzania przyrostowego umożliwiającego drukowanie trójwymiarowych, strukturalnych wypełnień reaktorów, które po wypaleniu zachowują wysoką powierzchnię właściwą i mogą być wykorzystane jako nośniki katalityczne.

CZĘŚĆ BADAWCZA

1. Plan eksperymentalny

Realizacja badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej została podzielona na trzy główne etapy, które obejmowały kolejno: charakterystykę otrzymanych zoli i proszków, badania powłok na bazie opracowanych zoli osadzonych na podłożach metalicznych metodami elektroforetycznego osadzania i dip-coating oraz analizę materiałów otrzymanych przy wykorzystaniu druku 3D. Taki schemat umożliwił prześledzenie zależności pomiędzy właściwościami początkowych materiałów, a ich zachowaniem w formie cienkich warstw oraz struktur 3D.

Plan eksperymentalny, obejmujący wszystkie etapy badań, został podsumowany w formie schematu, który obrazuje kolejność podejmowanych działań oraz ich wzajemnych powiązań (Rys. 10).



Rys. 10. Schemat planu eksperymentalnego.

2. Materiały

2.1. Zole glinowe

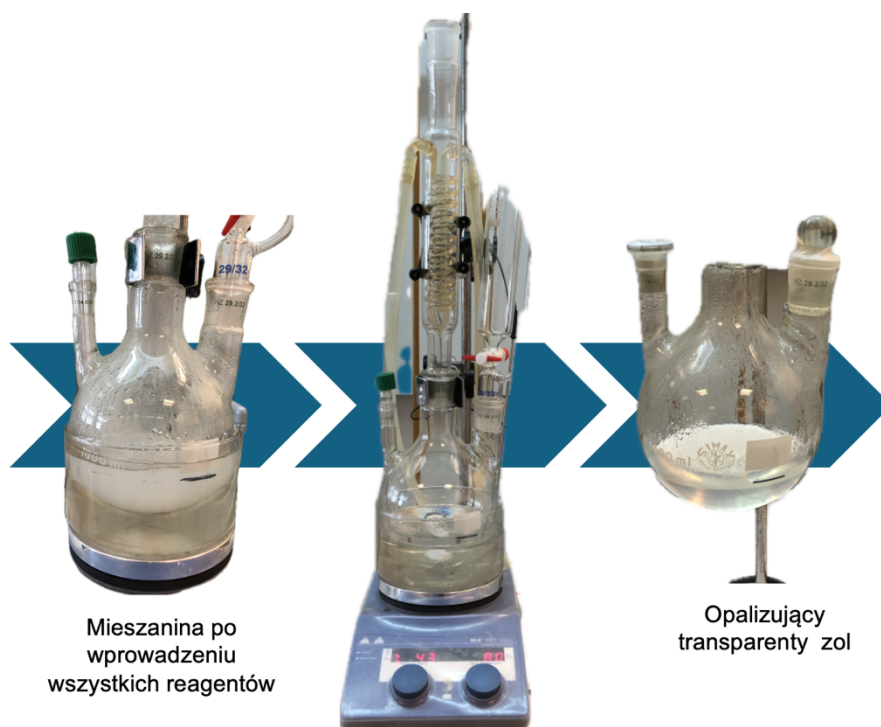
2.1.1. Zol S1

Receptura zolu S1 została opracowana na podstawie publikacji B. E. Yoldasa [54, 55, 191]. Synteza rozpoczyna się od rozpuszczenia tri-sec-butanolanu glinu (ATSB) w butan-2-olu. Stosunek molowy prekursora do rozpuszczalnika został starannie dobrany, aby zapewnić optymalne warunki dla hydrolizy i polikondensacji.

Procedura przygotowania zoli była następująca (Rys. 11): do przygotowanej w okrągłodennej kolbie wody o temperaturze 80–85 °C, dodano kontrolowane ilości przygotowanej mieszaniny ATSB w butan-2-olu, co inicjuje reakcję hydrolizy alkoholanu glinu. Następnie mieszaninę ogrzewano do 80–90 °C, aż do momentu rozpadu powstających w trakcie wkrapiania wytrąceń. Do zakwaszenia mieszaniny dodano kwas azotowy (V) cały czas mieszając roztwór zolu. W ten sposób uzyskano transparentny opalizujący zol, który następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i przechowywano w lodówce w temperaturze 5 °C. Parametry takie jak temperatura, czas reakcji i pH były ściśle monitorowane, aby zoptymalizować proces i zapewnić powtarzalność wyników.

W projekcie przygotowano zole o trzech różnych stosunkach 1:1, 2:1 oraz 3:1 mieszaniny ATSB do butan-2-olu, dodając adekwatną ilość kwasu azotowego do ilości ATSB.

W poniższej tabeli (Tabela 3) zestawiono dokładne ilości reagentów dla poszczególnych wariantów zolu S1.



Rys. 11. Uproszczony schemat syntezy zolu S1.

Tabela 3. Zestawienie reagentów syntezy zolu S1 i jego wariantów.

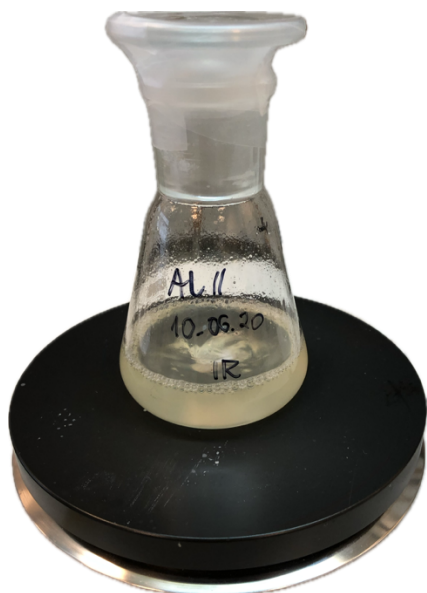
Reagent / Zol	S1.1 1:1	S1.2 2:1	S1.3 3:1
ATSB [ml]	32,00	64,00	96,00
Butan-2-ol [ml]	32,00	32,00	32,00
Woda [ml]	125,00	125,00	125,00
Kwas azotowy (V) [ml]	2,72	5,44	8,16

2.1.2. Zol S2

Synteza zolu glinowego S2 odbywała się również poprzez hydrolizę i polikondensację ATSB w propan-2-olu jako rozpuszczalniku. W tej procedurze, został użyty środek chelatujący w celu stabilizacji prekursora glinu – pentano-2,4-dion (znany również jako acetyloaceton). Kwasu solnego (HCl) użyto jako środka zakwaszający, co pozwala na ustalenie pH środowiska reakcji i promowanie procesu polikondensacji.

W pierwszym etapie, ATSB został zmieszany z propan-2-olem, tworząc homogeniczną mieszaninę. Następnie, do roztworu dodawano acetyloaceton, który działa na prekursor, tworząc kompleks chelatowy. Dodatek kwasu solnego inicjuje hydrolizę, przekształcając kompleks w zol glinowy. Proces polikondensacji zachodzi pod wpływem zakwaszonego środowiska, prowadząc do utworzenia stabilnego zolu glinowego S2.

Reakcję przeprowadzono w kontrolowanych warunkach temperatury, aby zapewnić optymalne warunki syntezy. Otrzymano transparentny zol o żółtym zabarwieniu, pokazany na rysunku 12.



Rys. 12. Zdjęcie zolu S2 po syntezie.

2.1.3. Zol S3

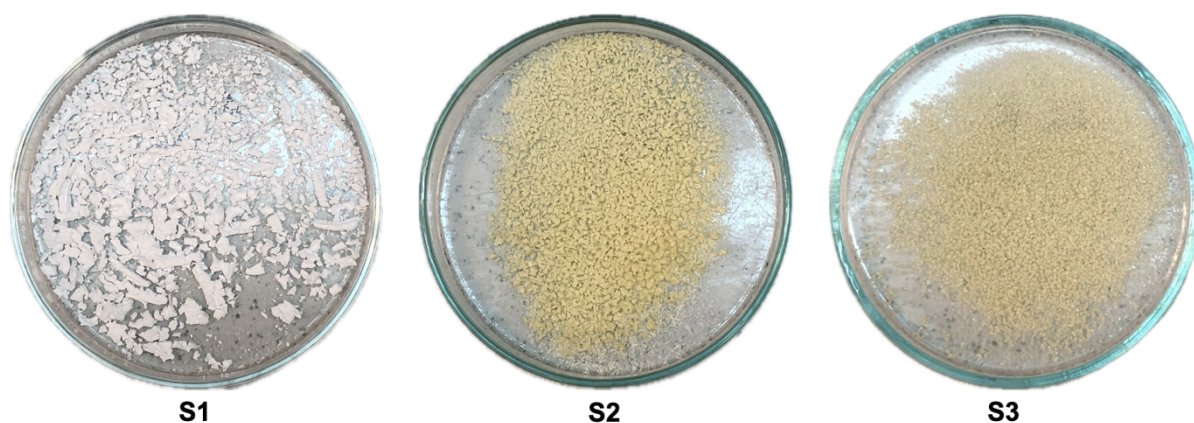
Synteza zolu glinowego S3 była podobna do procesu użytego dla S2, lecz jako rozpuszczalnik wykorzystano butan-2-ol. Wybór butan-2-olu wpływa na właściwości końcowego produktu, ze względu na jego różnice w właściwościach fizyko-chemicznych względem propan-2-olu. Proces rozpoczął się od przygotowania mieszaniny ATSB i butan-2-olu, do której dodano pentano-2,4-dion w celu stabilizacji prekursora glinu przez chelatację.

Podobnie jak w przypadku S2, do roztworu dodawano kwas solny, inicjując hydrolizę i umożliwiając polikondensację prekursora w obecności butan-2-olu. Kontrola procesu, tak jak w przypadku S2, obejmuje monitorowanie temperatury i pH reakcji, aby osiągnąć pożądaną strukturę i właściwości zolu. Otrzymano transparentny zol o żółtym zabarwieniu.

2.2. Procedura przygotowania proszków

Zsyntetyzowane zole wylano na szalki Petriego do suszenia na powietrzu przez 24 godziny, w temperaturze pokojowej. Następnie proszki wprowadzono do pieca i wypalono w temperaturze 600 °C, z szybkością wzrostu temperatury 10 °C/min i przetrzymaniu przez 60 minut w zadanej temperaturze. Proces obróbki termicznej odbywał się w piecu komorowym wysokotemperaturowym FCF 4/170M (Czylok, Polska). Proszki po obróbce termicznej przedstawiono na rysunku 13.

Temperaturę obróbki termicznej ustalono na podstawie wyników analizy termicznej, opisaną w pracy w *Rozdziale 2.1. Analiza termiczna*.



Rys. 13. Proszki z zoli S1, S2 i S3 po obróbce termicznej.

2.3. Podłoża stalowe

2.3.1. Płytki stalowe

W projekcie jako podłoża zastosowano stalowe blaszki wykonane z austenitycznej stali nierdzewnej typu 316L, zgodnej z normą PN EN 10088-1:2024-06. Płytki (Rys. 14) miały prostokątny kształt i wymiary 15 mm × 25 mm, o grubości 1 mm.



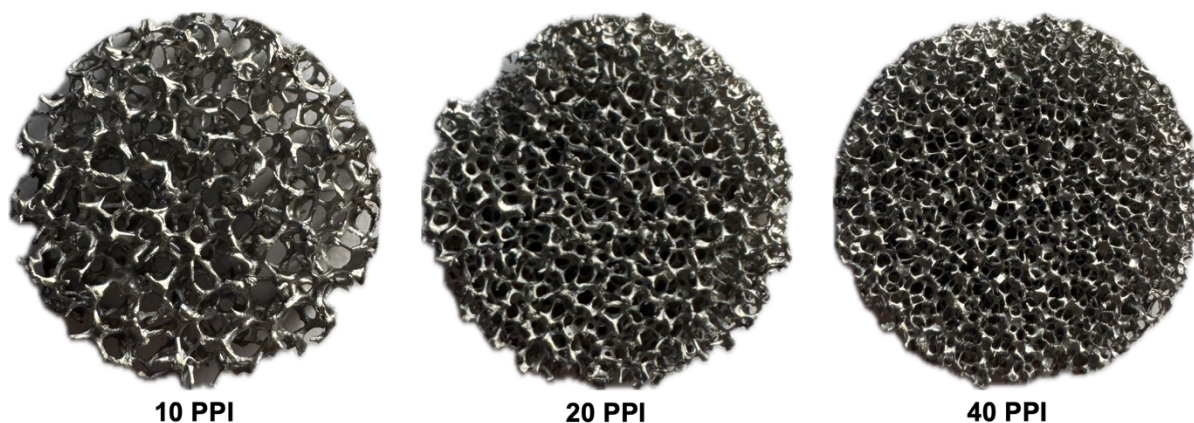
Rys. 14. Przykładowa stalowa blaszka z wymiarami.

Skład chemiczny zastosowanego stopu obejmował: węgiel (0,2 % mas.), krzem (0,49 % mas.), siarkę (0,001 % mas.), fosfor (0,035 % mas.), mangan (1,79 % mas.), nikiel (10,1 % mas.), chrom (16,7 % mas.), molibden (2,03 % mas.), a pozostałą część stanowiło żelazo. Przed procesem osadzania zoli, powierzchnię płytek poddano polerowaniu z użyciem polerki Tegramin-20 (Struers, Dania), stosując papier ścierny o ziarnistości 500 μ m. Następnie próbki oczyszczono w kąpeli ultradźwiękowej (Polsonic, Sonic-0.5, Polska) kolejno w acetonie (99,9 %, Chempur, Polska) i etanolu (96 %, Avantor, Polska).

2.3.2. Piany metaliczne

Pianki Fecralloy® od firmy Goodfellow Cambridge Ltd. (Wielka Brytania) o trzech rozmiarach porów 10 PPI, 20 PPI i 40 PPI (zgodnie z danymi producenta). Stop Fecralloy® składa się z żelaza (72,8 %), chromu (22 %), glinu (5 %), itru (0,1 %) oraz cyrkonu (0,1 %).

Wykorzystane do badań piany metaliczne w kształcie krążków o średnicy 25 mm i grubości 6 mm zostały przedstawione na Rysunku 15.



Rys. 15. Piany 10, 20 i 40 PPI.

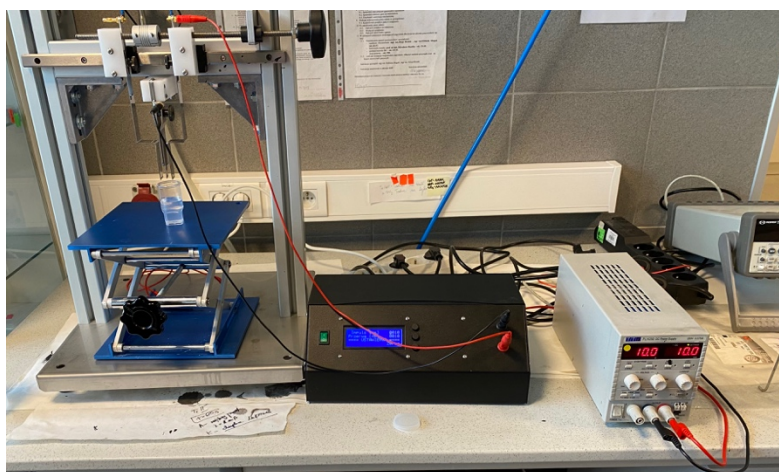
W celu rozróżnienia rodzaju piany w pracy posługiwano się następującą nomenklaturą:

- piany o porowatości 10 PPI – nazwa próbki rozpoczyna się od 4 (4A, 4B, 4C),
- piany o porowatości 20 PPI – nazwa próbki rozpoczyna się od 8 (8A, 8B, 8C),
- piany o porowatości 40 PPI – nazwa próbki rozpoczyna się od 16 (16A, 16B, 16C).

3. Procedura przygotowania powłok

3.1. EPD

Do procesu osadzania metodą impulsowego stałoprądowego elektroforetycznego osadzania wykorzystano specjalnie skonstruowany układ zasilany zasilaczem PLH250 (Aim-Tti, Wielka Brytania) (Rys. 16). W celu uproszczenia opisów w pracy nazwa metody jest przedstawiona skrótowo jako EPD.



Rys. 16. Układ do procesu elektroforetycznego osadzania powłok z zasilaczem PLH250.

W pracy osadzano powłoki z zolu S1 na blaszkach stalowych oraz pianach metalicznych. W kontekście potencjalnych zastosowań powłoki jako nośnika katalizatora, w procesie impulsowego stałoprądowego elektroforetycznego osadzania skoncentrowano się na doborze parametrów umożliwiających kontrolę topografii i grubości warstwy. Kluczowe znaczenie mają tutaj czas/szerokość impulsu (Tabela 4) oraz czas pracy (Tabela 5), które decydują o stopniu rozwinięcia powierzchni poprzez kontrolowane formowanie kraterów w mikrostrukturze powłoki. Zwiększona liczba kraterów sprzyja wzrostowi powierzchni właściwej, a tym samym potencjalnej liczby dostępnych centrów aktywnych dla katalizatora. Jednocześnie niezbędne jest utrzymanie odpowiedniej jednorodności i szczelności warstwy, aby zapewnić stabilność mechaniczno-chemiczną nośnika i ograniczyć niepożądane zjawiska dyfuzyjne.

Optimalizacja wspomnianych parametrów ma zatem na celu uzyskanie równowagi pomiędzy wysokim rozwinięciem powierzchni a ciągłością i integralnością powłoki, co stanowi kluczowy warunek dla jej skutecznego wykorzystania w procesach katalitycznych.

Tabela 4. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względu na czas impulsu – seria próbek V.

Próbka	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
T _{ON} [s]	1	0,5	0,25	0,125	0,05	0,02	0,01
T _{OFF} [s]	1	0,5	0,25	0,125	0,05	0,02	0,01
Czas pracy [%]	50	50	50	50	50	50	50
Czas procesu osadzania [s]	60	60	60	60	60	60	60
Napięcie [V]	10	10	10	10	10	10	10

Tabela 5. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względu na czas pracy – seria próbek W.

Próbka	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7
T _{ON} [s]	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	0,9	0,95
T _{OFF} [s]	0,95	0,9	0,75	0,5	0,25	0,1	0,05
Czas pracy [%]	5	10	25	50	75	90	95
Czas procesu osadzania [s]	60	60	60	60	60	60	60
Napięcie [V]	10	10	10	10	10	10	10

W celu osadzenia powłok na pianach metalicznych zastosowano parametry osadzania które wybrano na podstawie przeprowadzonej optymalizacji i wyników badań, odpowiadające parametrom dla próbki W5. W tabeli 6 przedstawiono spis próbek oraz parametry ich osadzania.

Tabela 6. Parametry EPD nakładania powłok na piany metaliczne.

Próbka	4A	8A	16A
Porowatość piany [PPI]	10	20	40
Zol	S1	S1	S1
T _{ON} [s]	0,5	0,5	0,5
T _{OFF} [s]	0,5	0,5	0,5
Czas pracy [%]	50	50	50
Czas procesu osadzania [s]	60	60	60
Napięcie [V]	10	10	10

Po nałożeniu powłok na metaliczne podłoża, nastąpił proces suszenia w temperaturze pokojowej przez 12 h, a następnie próbki poddano obróbce termicznej w piecu komorowym wysokotemperaturowym FCF 4/170M (Czyłok, Polska) w atmosferze powietrza. Próbki zostały wypalone w temperaturze 600 °C, z szybkością wzrostu temperatury 10 °C/min i przetrzymane przez 60 minut w zadanej temperaturze.

3.2. Technika dip-coating

Zole S2 i S3 zostały wykorzystane do nakładania powłok techniką dip-coating na podstawie zbadanych właściwości opisanych w części Wyniki badań, rozdziale 1: Wyniki badań zoli.

W pracy przedstawiono dwa rodzaje powłok otrzymanych techniką dip-coating. Próbka D2 odpowiada płaskiej blaszce pokrytej powłoką z zolu S2, natomiast próbka D3 podpowiada blaszce pokrytej powłoką z zolu S3. Tabela 7 przedstawia podsumowanie parametrów nakładania powłok na płaskie blaszki metaliczne.

Tabela 7. Podsumowanie parametrów nakładania powłok na blaszki stalowe techniką dip-coating.

Próbka	D2	D3
Zol	S2	S3
Szybkość zanurzania [cm/min]	20	10
Czas zanurzenia [s]	30	30
Szybkość wynurzania [cm/min]	20	20

Technikę dip-coating wykorzystano również do osadzania powłok na pianach metalicznych. Tabela 8 przedstawia spis próbek oraz parametry ich osadzania.

Tabela 8. Podsumowanie parametrów nakładania powłok na piany metaliczne techniką dip-coating.

Próbka	4B	8B	16B	4C	8C	16C
Porowatość piany [PPI]	10	20	40	10	20	40
Zol	S2	S2	S2	S3	S3	S3
Szybkość zanurzania [cm/min]	20	20	10	20	20	20
Czas zanurzenia [s]	30	30	30	30	30	30
Szybkość wynurzania [cm/min]	20	20	20	20	20	20

Podobnie jak dla próbek EPD, wszystkie blaszki oraz piany metaliczne po nałożeniu powłok, zostały pozostawione do suszenia w temperaturze pokojowej przez 24 h, a następnie próbki poddano obróbce termicznej w piecu komorowym wysokotemperaturowym FCF 4/170M (Czyłok, Polska) w atmosferze powietrza w temperaturze 600 °C, z szybkością wzrostu temperatury 10 °C/min i przetrzymane przez 60 minut w zadanej temperaturze.

4. Procedura wytwarzania przyrostowego struktur 3D

W projekcie, optymalizacja otrzymywania struktur 3D na bazie opracowanych zoli przebiegała w dwóch etapach. W pierwszym etapie do utwardzania naniesionych kropli opracowanych materiałów wyjściowych do druku 3D na bazie zoli S1-S3 wykorzystano system utwardzania UV U102H (CureM, Korea Południowa) przez 60 s, na maksymalnej mocy 112 W.

W etapie dotyczącym optymalizacji parametrów druku wykorzystano wirtualne modele struktur 3D zaprojektowane przy użyciu oprogramowania Blender 3.2.2 (Blender Foundation, Holandia). Zaprojektowane modele to sześciany o wymiarach 10 mm × 10 mm × 10 mm z trzema rodzajami kanałów przechodzącymi przez środek o przekroju poprzecznym w kształcie kwadratu, koła oraz sześciokąta foremnego. Modele zapisano w formacie *.stl* i wczytano do drukarki 3D DLP Lumen X (Cellink, Szwecja).

Do procesu druku 3D zastosowano specjalnie przygotowaną kuwetę na żywicę z folią FEP. Przeprowadzono optymalizację składu materiału wyjściowego do druku 3D i samego procesu druku, a dokładne parametry dla wszystkich prób zostały opisane odpowiednio w Rozdziale 5: *Wyniki badań próby druku 3D* oraz Rozdziale 6: *Wyniki badań struktur 3D na bazie opracowanej żywicy*.

Wydrukowane modele były suszone w temperaturze pokojowej przez 24h, a następnie poddane obróbce termicznej w temperaturze 600 °C, z szybkością wzrostu temperatury 10 °C/min i przetrzymaniu przez 60 minut w zadanej temperaturze w piecu komorowym wysokotemperaturowym FCF 4/170M (Czyłok, Polska).

Podsumowanie serii przeprowadzonych prób oraz przypisanych nazw próbek zestawiony w Tabeli 9.

Tabela 9. Podsumowanie próbek prób 3D

Seria próbek	Działanie	Skład wyjściowy materiału do druku 3D
P1, P2, P3	Próby fotoutwardzania materiałów wyjściowego do druku 3D na bazie zoli S1, S2 i S3	Zol S1, PEGDA, TPO-Li
P4, P5, P5		Zol S1, PEGDA, PPD, EDMAB
P7, P8, P9		Zol S2, PEGDA, TPO-Li
P10, P11, P12		Zol S2, PEGDA, PPD, EDMAB
P13, P14, P15		Zol S3, PEGDA, TPO-Li
P16, P17, P18		Zol S3, PEGDA, PPD, EDMAB
R0-R10	Optymalizacja składu materiału wyjściowego do druku 3D na bazie zolu S1/PEGDA/TOP-Li	Zol S1, PEGDA, TPO-Li w różnych % wag .
T1-T12	Optymalizacja parametrów druku w drukarce Lumen X	

Ostatnim etapem był proces suszenia oraz obróbki termicznej próbek otrzymanych drukiem 3D. Suszenie odbywało się w temperaturze pokojowej przez 24 h, a następnie próbki poddano obróbce termicznej w piecu komorowym wysokotemperaturowym FCF 4/170M (Czyłok, Polska) w atmosferze powietrza. Próbki zostały wypalone w temperaturze 600 °C, z szybkością wzrostu temperatury 10 °C/min i przetrzymane przez 60 minut w zadanej temperaturze.

5. Synteza katalizatora (impregnacja palladem)

5.1. Przygotowanie roztworów Pd(acac)₂

Ze względu na niewystarczającą rozpuszczalność prekursora palladu w postaci acetyloacetonianu palladu (II) w eterze dietylowym, rozpuszczanie przeprowadzono stopniowo

począwszy od metanolu i dalej w acetonie. Do mieszaniny rozpuszczalników, składających się z metanolu 100 cm³, acetonu 348 cm³, dodano 1,1245 g Pd(acac)₂.

Rozpuszczanie prowadzono stopniowo dodając aceton porcjami po ok. 50 cm³. Roztwór stale mieszano w mieszadle magnetycznym. Otrzymany roztwór, używany dalej do impregnacji, posiadał stężenie 3,681 10⁻³ mol/dm³.

5.2. Preparatyka katalizatorów

Otrzymane proszki tlenku glinu, blaszki stalowe oraz piany metaliczne z naniesioną warstwą tlenku glinu poddano impregnacji roztworem acetyloacetonianu palladu o stężeniu 3,68 10⁻³ mol/dm³.

Tabela 10. Podsumowanie próbek do testów katalitycznych

Próbka	Opis	Masa próbki do testów katalitycznych [g]	Masa Al ₂ O ₃ w próbce [g]	Powierzchnia [m ² /g*; cm ²]
S1	Wysuszony i wypalony żół S1 w temperaturze 600 °C	0,031	0,200	238*
3D	Materiał wyjściowy do druku 3D na bazie żółu S1, utwardzony oraz wypalony w temperaturze 600 °C	0,030	0,200	366*
SGDC	Blaszka D3 pokryta żółem S3 metodą dip-coating i po obróbce termicznej w 600 °C	0,158	2,6 10 ⁻² ****	6,8**
EPD	Blaszka W5 pokryta żółem S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,201	3,4 10 ⁻² ****	9,2**
4A	Piana metaliczna 10 PPI pokryta żółem S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,200	1,38 10 ⁻⁴	2,5***
8A	Piana metaliczna 20 PPI S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,200	3,62 10 ⁻⁴	6,1***
16A	Piana metaliczna 40 PPI S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,200	3,91 10 ⁻⁴	18,2***

* Powierzchnia BET [m²/g]

** Powierzchnia geometryczna blaszek [m²]

*** Powierzchnia geometryczna pian [m²]

**** Masa Al₂O₃ szacowana z grubości nałożonej warstwy [g]

Rozdrobnione próbki umieszczono w odpowiednich kolbach stożkowych (S1 oraz 3D w kolbach o pojemności 250 mL, pozostałe próbki w erlenmajerkach 50 mL). Do próbek S1 oraz 3D dodano po 50 cm³ roztworu Pd, przygotowanego zgodnie z ustaloną procedurą, natomiast do pozostałych próbek dodano po 15 cm³ tego samego roztworu. Całość wytrząsano (200 rpm) przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Następnie próbki osuszano w

temperaturze 80 °C przez 15 minut w przepływie powietrza oraz poddawano kalcynacji w temperaturze 500 °C przez 12 godzin w stałym przepływie powietrza, z rampą temperaturową 3 °C/min. Spis oraz charakterystyka próbek użytych do badań katalitycznych został przedstawiony w Tabeli 10.

6. Metody badawcze

W celu kompleksowej charakterystyki badanych materiałów zastosowano zestaw uzupełniających się metod analitycznych, obejmujących techniki spektroskopowe, termiczne, mikroskopowe oraz mechaniczne. Dobór metod umożliwił ocenę zarówno składu chemicznego i struktury materiałów na różnych etapach ich przetwarzania, jak i ich właściwości powierzchniowych, mechanicznych oraz reaktywności chemicznej.

Analiza termiczna została przeprowadzona dla zoli S1, S2, S3 oraz wybranego materiału wyjściowego do druku 3D w celu ustalenia temperatury obróbki termicznej materiałów aby otrzymać tlenek glinu. Termogravimetria (TG/DTG) umożliwiła ocenę ubytku masy próbek w trakcie wygrzewania, natomiast różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) do zidentyfikowania przemian egzo/endotermicznych podczas ogrzewania. Pomiarów dokonano za pomocą aparatu Hi-Res TGA 2950 w atmosferze powietrza, w zakresie temperatur 25–1000 °C, przy szybkościach ogrzewania 10 °C/min. Wyniki analizowano przez porównanie krzywych TG/DTG/DSC.

Pomiar potencjału zeta przeprowadzono dla otrzymanych zoli w celu doboru odpowiedniej metody osadzania zoli na podłoża stalowe. Analizy wykonano przy użyciu analizatora Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Wielka Brytania). Urządzenie wyposażone było w autotitrator MPT-2 umożliwiający automatyczne pomiary potencjału zeta w funkcji pH.

Dodatkowo dla zoli S1, S2 i S3 oraz modyfikacji zolu S1 przeprowadzono pomiary reologiczne, skupiając się na lepkości również w kontekście wyboru techniki osadzania powłok. Zastosowano rotacyjny reometr Physica MCR 302 (Anton Paar, Austria), wyposażony w układ pomiarowy typu CC27 oraz system termostatowania C-PTD200. Analizy prowadzono w trybach stałej szybkości ścinania (CSS) oraz stałego naprężenia ścinającego (CSR), przy gęstości próbki 1000 kg/m³. Pomiar obejmował 100 punktów pomiarowych (czas trwania każdego: 2 s), z opóźnieniem startu wynoszącym 8,86 s. Dane rejestrowano i przetwarzano w oprogramowaniu RHEOPLUS/32 V3.62.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz spektroskopia EDS zostały wykorzystane odpowiednio do obserwacji mikrostruktury powierzchni oraz analizy składu pierwiastkowego (punktowej i powierzchniowej) dla proszków oraz powłok na blaszkach i pianach. Pomiary wykonano przy użyciu mikroskopów: JEOL JSM-6610LV, FEI Nova NanoSEM 200, ThermoScientific Fisher Phenom XL oraz Hitachi SU5000. Użyto źródeł elektronów typu W, CeB₆ oraz FEG, przy napięciach 10–20 kV. Obrazowanie i analiza EDS prowadzona była z wykorzystaniem systemów Oxford, EDAX Genesis GM, AZtec oraz ProSuite.

Charakterystyka powierzchni została przeprowadzona z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu optycznego LEXT OLS4000 (Olympus, Japonia), przy maksymalnym obszarze pomiarowym 400 x 400 µm dla powłok na blaszkach stalowych. Dodatkowo, do profilowania powierzchni oraz wizualizacji porów powstałych w wyniku elektrolizy wody podczas EPD zastosowano profilometr optyczny DCM8 (Leica, Niemcy). Otrzymane dane przetwarzano i analizowano za pomocą oprogramowania Leica Map Start.

Mikroskopia optyczna została wykorzystana do wstępnej oceny mikrostruktury próbek otrzymanych w druku 3D. Obserwacje prowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego SZX7 (Olympus, Japonia).

Mikroskopia sił atomowych (AFM) umożliwiła uzyskanie obrazów topografii powierzchni z nanometryczną rozdzielczością. Pomiary przeprowadzono w trybie powietrznym z wykorzystaniem mikroskopu Bruker MultiMode VIII oraz sondy z azotku krzemu (nominalny promień końcówki: 2 nm, stała sprężyny: 0,4 N/m). Pomiary zostały wykonane dla powłok na pianach metalicznych.

Kompleksowe badanie strukturalne wykonano przy wykorzystaniu spektroskopii w podczerwieni. Techniki DRIFTS, MIR, DRS oraz ATR zostały zastosowane do analizy struktury materiałów w formie zoli, kserożeli, proszków (przed i po wypalaniu), powłok a także struktur 3D po procesach utwardzania i wypalania. Pomiary prowadzono za pomocą spektrometru Bruker Vertex 70v z oprogramowaniem OPUS 7.2. Zastosowano technikę pastylkową oraz odbiciową (DRIFTS), wykonując 128 skanów z rozdzielczością 4 cm^{-1} w zakresie $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Widma poddano korekcji linii bazowej (metoda wielomianowa).

Dekonwolucję widm przeprowadzono za pomocą oprogramowania Bruker OPUS (wersja 7.2, FT-IR Spectroscopy Software, Bruker, Billerica, MA, USA). Zastosowano algorytm iteracyjny Levenberga-Marquarta. Zastosowano zestaw funkcji Gaussa-Lorentza o współczynniku początkowym równym 0,5. Dla każdej próbki zarejestrowano błąd średniokwadratowy (RMS) na końcu procedury poniżej 0,1.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) została wykorzystana do analizy fazowej materiałów. Pomiarów dokonano za pomocą dyfraktometru X'Pert Pro (Malvern Panalytical, UK), stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ w geometrii Bragga-Brentano, w zakresie kątowym 2θ od 10° do 90° z krokiem $0,008^\circ$, przy użyciu metody Debye-Scherrer-Hull (DSH).

Spektroskopia MAS NMR posłużyła do badania struktury materiałów w postaci proszków. Analizy prowadzono z wykorzystaniem aparatury Apollo-type (Tecmag) oraz Bruker CP-MAS z polem magnetycznym 7 T, w zakresie częstotliwości 4 – 8 kHz.. Przetwarzanie danych obejmowało dekompozycję widm z zastosowaniem algorytmu Levenberga-Marquarta.

Spektroskopia impedancyjna (EIS) posłużyła do oceny szczelności elektrochemicznej powłok na blaszkiach stalowych. Pomiary wykonano przy użyciu potencjostatu-galwanostatu PARSTAT 4000 (Ametek, USA) wraz z oprogramowaniem VersaStudio v. 2.54.2, w roztworze 3,5 % NaCl w temperaturze 25°C , przy amplitudzie RMS równej 10 mV. Otrzymane dane dopasowano do elektrycznych obwodów zastępczych (EEC).

Spektroskopia w podczerwieni w czasie rzeczywistym (Real-time FTIR) umożliwiła monitorowanie procesu fotopolimeryzacji, w szczególności oceny wpływu niereaktywnych dodatków na wydajność kompozycji fotoutwardzalnych dla materiałów wyjściowych w druku 3D. Wykorzystano spektrometr NICOLET™ z poziomym adapterem (Thermo Scientific, USA), prowadząc pomiary w temperaturze 25°C przez 150 s (w tym 10 s tzw. „black zone”).

Foto-różnicowa kalorymetria skaningowa (Photo-DSC) została wykorzystana do pomiaru efektów termicznych zachodzących podczas procesu fotoutwardzania również dla materiałów wyjściowych do druku 3D. Badania prowadzono przy użyciu aparatu Photo-DSC 204 F1 Phoenix® (Netzsch, Niemcy), z zastosowaniem źródła światła LED Bluepoint (405 nm, 50 mW/cm^2 , Höppler UV Technology, Niemcy). Kontrolę natężenia światła zapewniono dzięki radiometrowi OmniCure® R2000 (Excelitas Technologies, Kanada). Pomiary prowadzono w temperaturze 25°C przez 150 s.

Nanoindentacja posłużyła do określenia nanomechanicznych właściwości powierzchni powłok na podłożach z blaszek stalowych, w tym twardości i modułu Younga. Pomiary przeprowadzono za pomocą systemu NanoTest Vantage (Micro Materials, Wielka Brytania) z głowicą nanoindentacyjną oraz wgłębnikiem diamentowym o geometrii Berkovitcha. Wykonano 25 powtórzeń w trybie kontrolowanej głębokości (do 1/3 grubości warstwy). Analiza wyników oparta była na metodzie Olivera i Pharra.

Testy zarysowania (scratch test) zostały przeprowadzone w celu oceny adhezji powłok do blaszek stalowych. Badania wykonano w trybie progresywnym z użyciem urządzenia RST (S/N: 02-2564), wyposażonego w diamentową głowicę Rockwella o promieniu 200 μm . Parametry testu obejmowały: siłę początkową 0,9 N, siłę końcową 20 N, długość toru zarysowania 10 mm, prędkość zarysowania 10 mm/min oraz szybkość narastania obciążenia 19,1 N/min.

Powierzchnię właściwą materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji azotu według modelu BET (Brunauer–Emmett–Teller). Pomiary przeprowadzono przy użyciu aparatu ASAP 2010 (Micromeritics, USA), z zastosowaniem azotu o czystości 99,999 % (Air Liquide, Kraków, Polska). Analizie poddano proszki otrzymane z zolów S1, S2 i S3 oraz materiał wyjściowy do druku 3D po obróbce termicznej.

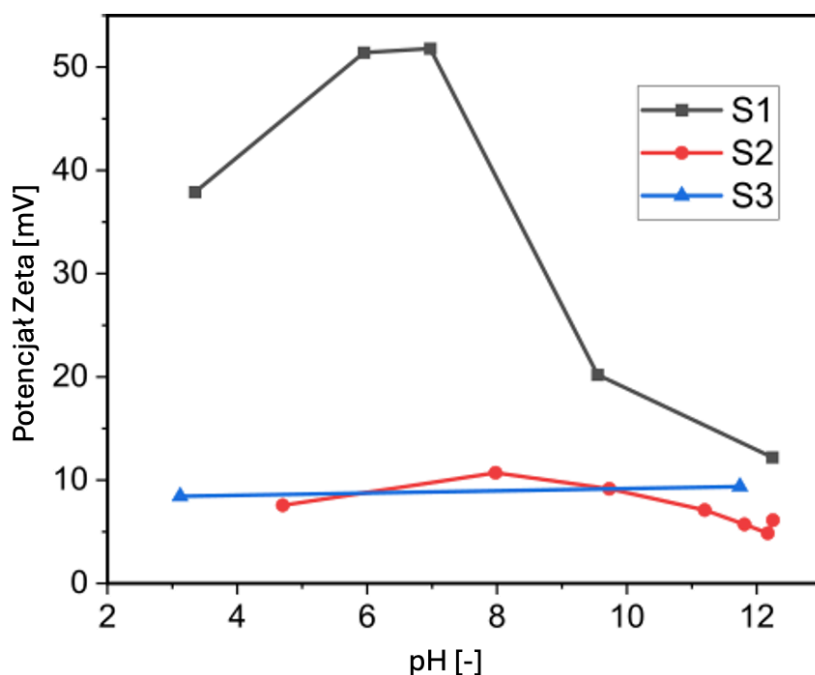
WYNIKI BADAŃ

1. Wyniki badań zoli

1.1. Potencjał zeta

1.1.1. Potencjał zeta dla zoli S1, S2 oraz S3.

Krzywe eksperymentalne potencjału zeta w funkcji pH roztworu w obecności syntetyzowanych zoli S1, S2, S3 są przedstawione na rysunku 17. Żadna z próbek nie wykazuje punktu izoelektrycznego, co prowadzi do wniosku, że cząsteczki rozproszone w zolach są naładowane dodatnio [192]. Dla S2 i S3 wartości potencjału zeta są bardzo niskie i nie zmieniają się znacząco wraz ze zmianą pH, co oznacza, że przewodnictwo jest bardzo niskie lub nie występuje. Natomiast S1 przy pH 3,34 osiąga potencjał zeta (ZP) 57,7 mV (Rys. 17). Dla bezwzględnych wartości potencjałów zeta przekraczających 30 mV suspensje są uważane za stabilne, co ma miejsce w przypadku S1 [193, 194].



Rys. 17. Potencjał zeta w zależności od pH dla zoli S1, S2 i S3.

1.1.2. Potencjał zeta dla modyfikacji zolu S1.

Ze względu na fakt iż zol S1 jako jedyny wykazywał wysoki potencjał zeta, dodatkowo zbadano wpływ podwójnej oraz potrójnej ilości pochodnej glinowej podczas syntezy na wartość potencjału zeta. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Zestawienie pomiarów potencjału zeta dla modyfikacji zolu S1.

Zol	Temperatura [°C]	ZP (mV)	Mobilność ($\mu\text{mcm/Vs}$)	Przewodność (mS/cm)
S1 1:1	25	53,1	4,179	2,31
S1.2 2:1	25	54,2	4,914	7,66
S1.3 3:1	25	62,4	4,268	2,03

Wszystkie próbki wykazały wysoką wartość potencjału zeta, przekraczającą 50 mV, co sugeruje dobrą stabilność elektrostatyczną układu. Najwyższy potencjał zeta zaobserwowano dla próbki S1.3 (62,4 mV), wskazując na największą zdolność cząstek do wzajemnego odpychania i tym samym minimalizację ryzyka agregacji. Próbki S1.1 i S1.2 charakteryzowały się zbliżonymi wartościami ZP (odpowiednio 53,1 mV i 54,2 mV), również potwierdzając ich stabilność koloidalną.

Analiza mobilności elektroforetycznej ujawniła, że próbka S1.2 osiągała najwyższą wartość (4,914 $\mu\text{mcm/Vs}$), co może wskazywać na najbardziej korzystny stosunek molowy dla efektywnego przemieszczania się cząstek w polu elektrycznym [192]. W przypadku próbki S1.3 odnotowano spadek mobilności (4,268 $\mu\text{mcm/Vs}$), który może być związany z większym rozmiarem cząstek lub zmianami w strukturze koloidu.

Największą przewodność (7,66 mS/cm) zaobserwowano również dla próbki S1.2, co świadczy o wyższym stężeniu jonów w roztworze, mogących wpływać zarówno na ruchliwość, jak i stabilność zawiesiny. W próbce S1.3 przewodność była najniższa (2,03 mS/cm), mimo że odnotowano w niej najwyższy potencjał zeta, co może świadczyć o ograniczonej obecności nośników ładunku w roztworze.

Podsumowując, zwiększenie stosunku molowego prekursora glinowego wpływa na wzrost potencjału zeta, co przekłada się na poprawę stabilności elektrostatycznej koloidu. Jednakże, najbardziej zrównoważone właściwości – wysoką mobilność elektroforetyczną i przewodność wykazuje próbka S2.1 co może sugerować, że ten stosunek molowy stanowi kompromis pomiędzy stabilnością a efektywnością transportu cząstek w roztworze.

Zol w tej konfiguracji został wybrany do kolejnych badań i w dalszej części pracy dla uproszczenia analizy jest prezentowany jako S1.

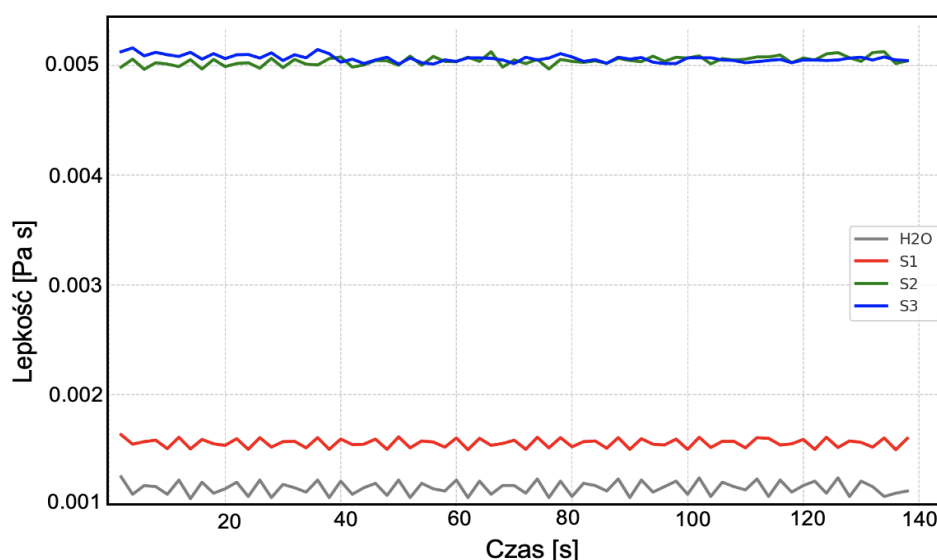
1.2. Lepkość zoli

Pomiary reologii zoli zostały wykonane przy stałej zadanej szybkości ścinania 100 1/s przez 200 s. Na rysunku 18 przedstawiony jest zakres do 140 s. Wszystkie próbki charakteryzują się stabilnymi właściwościami przepływu w danych warunkach testowych i nie wykazują znaczących zmian lepkości zależnych od czasu. Lepkość i naprężenie ścinające S1 są wyższe niż wody, ale niższe niż S2 i S3, co sugeruje obecność początkowych interakcji cząstek lub powstającej sieci [195]. Zole S2 i S3 wykazują znacznie wyższe lepkości w

porównaniu z wodą i S1, co sugeruje wzrost wewnętrznej struktury lub stężenia cząstek w tych zolach. Ten wzrost lepkości wskazuje na bardziej ustrukturyzowaną sieć lub wyższe interakcje cząstek.

Napężenie ścinające (τ) i moment obrotowy (T) są powiązane z tarcie wewnętrzne i integralnością strukturalną zolu. Znaczny wzrost napężenia ścinającego i momentu obrotowego z S1 do S2 i S3 wskazuje na przejście w kierunku zachowania bardziej przypominającego ciało stałe. To zachowanie jest charakterystyczne dla zoli przechodzących żelowanie lub tworzenie sieci, gdzie interakcje cząstek prowadzą do bardziej sztywnej struktury [196].

Zole S2 i S3 wykazują podobne, wysokie wartości lepkości i napężenia ścinającego, co wskazuje na dobrze rozwiniętą sieć. Niewielką różnicę między nimi można przypisać niewielkim zmianom w stężeniu cząstek lub sile interakcji. Te obserwacje są zgodne (Tabela 12) z zachowaniem zoli przechodzących w żele, gdzie zwiększone interakcje cząstek prowadzą do wyższej lepkości i napężenia ścinającego [197].



Rys. 18. Wykres lepkości zoli od czasu dla próbek S1, S2 oraz S3.

Tabela 12. Wyniki pomiarów lepkości dla próbek S1, S2, S3.

Próbka	Lepkość [Pa s]	Napężenie ścinające [Pa]	Moment obrotowy [mNm]
H ₂ O	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$
S1	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-1}$	$8,11 \cdot 10^{-3}$
S2	$5,07 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$
S3	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$

1.3. Analiza strukturalna zoli

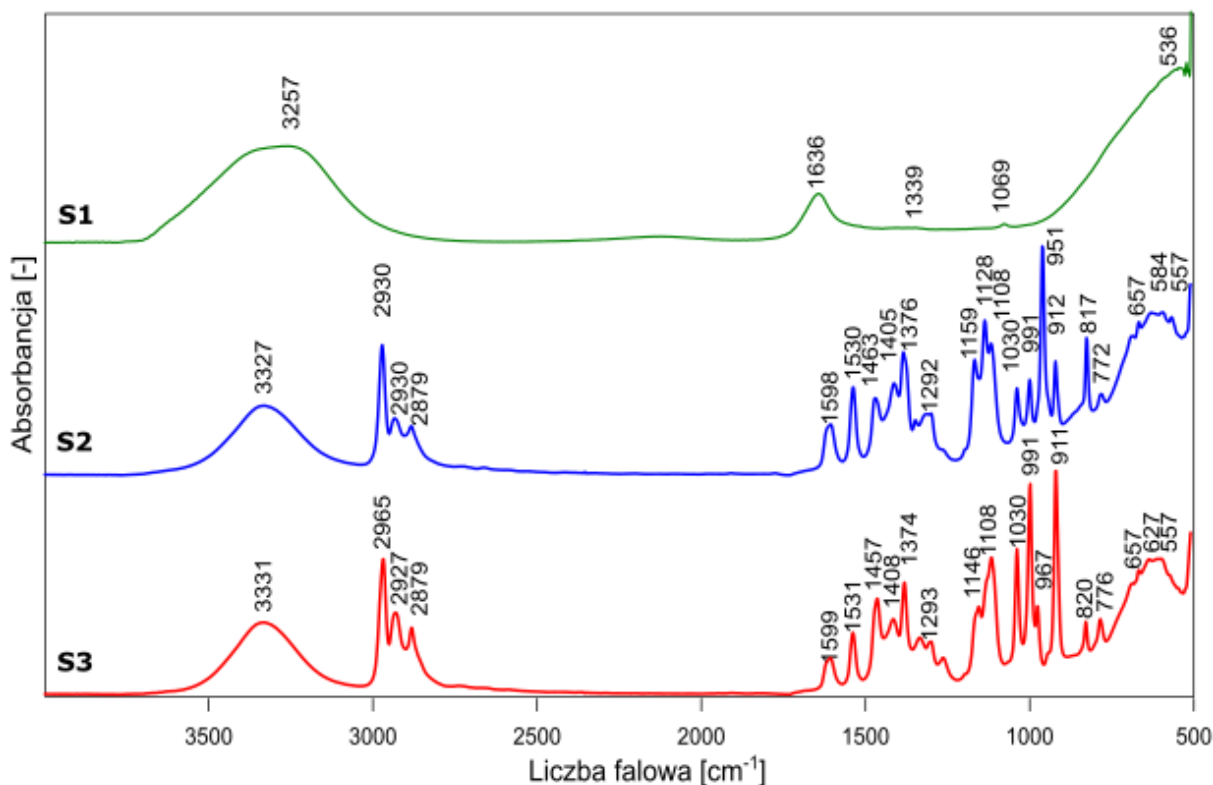
Rysunek 19 oraz Tabela 13 przedstawiają wyniki i analizę pomiarów spektroskopowych MIR-ATR. Pasma przy 3257 cm^{-1} , 3327 cm^{-1} i 3331 cm^{-1} na widmach próbek S1, S2 i S3 związane są z drganiami grup hydroksylowych w fizycznie zaabsorbowanej wodzie. Pasma przy 1636 cm^{-1} i 1069 cm^{-1} odpowiadają drganiom zginającym–nożycowym w płaszczyźnie grupy OH w Al–O–H. Pasma obserwowane przy 536 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym i zginającym–nożycowym pomiędzy glinem i tlenem $[\text{AlO}_6]$ [198]. Przy 1336 cm^{-1} zidentyfikowano pasmo charakterystyczne dla kwasu azotowego użytego podczas syntezy.

Widma MIR próbek S2 i S3 są niemal identyczne. Pasma obserwowane w zakresie $2965\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgań rozciągających C–H w $\text{Al}(\text{acac})_3$. Pasma w zakresach $1599\text{--}1531\text{ cm}^{-1}$ oraz $1463\text{--}1374\text{ cm}^{-1}$ przypisano odpowiednio drganiom rozciągającym C=O oraz drganiom zginającym C–H.

Pasma przy 1293 cm^{-1} oraz 1108 cm^{-1} również pochodzą od drgań rozciągających między C–C lub C–O w $\text{Al}(\text{acac})_3$, podobnie jak pasma 1030 cm^{-1} oraz 911 cm^{-1} między C–CH₃. Na widmie próbki S3 można zaobserwować dodatkowe pasmo przy 1128 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających między C–O w $\text{Al}(\text{acac})_3$.

Odpowiednio dla próbek S2 i S3 pasma przy 817 cm^{-1} , 772 cm^{-1} oraz 820 cm^{-1} , 776 cm^{-1} pochodzą od drgań wiązań Al–O w konfiguracji tetraedrycznej $[\text{AlO}_4]$, a pasma 657 , 584 , 557 oraz 657 , 627 , 557 cm^{-1} od Al–O w konfiguracji tetraedrycznej [23].

Na podstawie dopasowanych pasm można stwierdzić iż wynikiem syntezy zolu S1 jest bemit (AlOOH) natomiast zolu S2 i S3 wodorotlenek glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3$).



Rys. 19. Widma MIR-ATR dla zoli S1, S2 i S3.

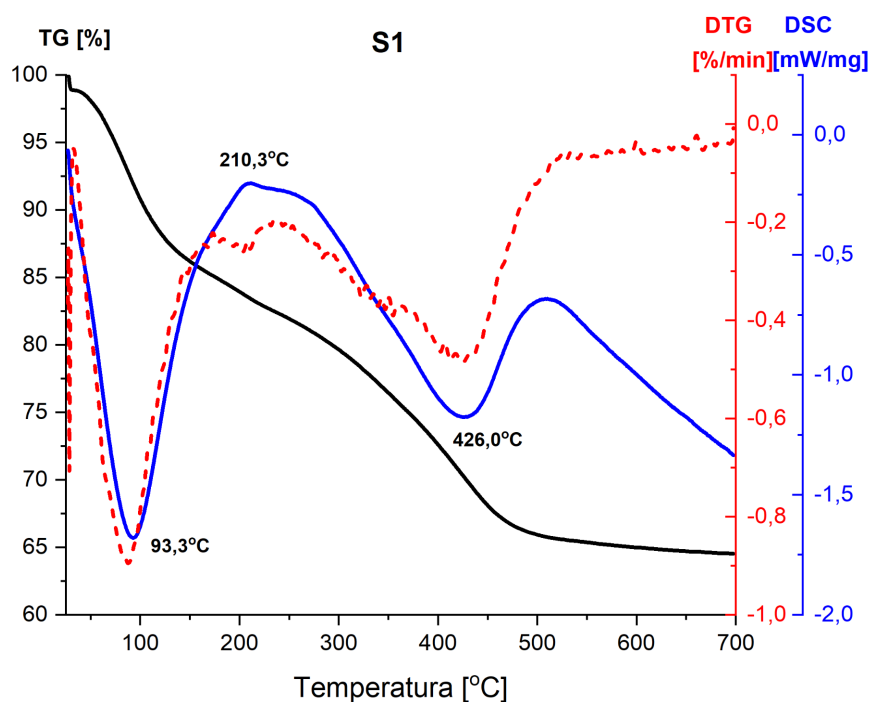
Tabela 13. Pozycje i przypisania pasm na widmach MIR-ATR próbek S1, S2, S3 w temperaturze pokojowej.

S1 [cm ⁻¹] [199], [200]	S2 [cm ⁻¹] [23]	S3 [cm ⁻¹] [199]	Typ wibracji
3257	3327	3331	ν_{as} i ν_{s} O-H w H ₂ O
-	2930	2965	ν C-H w Al(acac) ₃
-	2890	2932	ν C-H w Al(acac) ₃
-	2870	2870	ν C-H w Al(acac) ₃
1636	-	-	δ_{s} H-O-H w H ₂ O
-	1598	1599	ν C = O w Al(acac) ₃
-	1530	1531	ν C = O w Al(acac) ₃
-	1463	1457	δ C-H w Al(acac) ₃
-	1405	1408	δ C-H w Al(acac) ₃
-	1376	1374	δ C-H w Al(acac) ₃
1339	-	-	ν_{as} N-O w NO ₃ ⁻
-	1292	1293	ν C-C w Al(acac) ₃
-	1159	1146	ν C-O w Al(acac) ₃
-	1128	-	ν C-O w Al(acac) ₃
-	1108	1108	ν_{as} C-O w Al(acac) ₃
1069	-	-	δ_{s} OH od Al-O-H w AlOOH
-	1030	1030	δ C-CH ₃ w Al(acac) ₃
-	991	991	ν C-O w Al(acac) ₃
-	967	951	ν C-O w Al(acac) ₃
-	912	911	ν C-CH ₃ w Al(acac) ₃
-	817	820	ν Al-O od [AlO ₄] w Al ₂ O ₃
-	772	776	ν Al-O od [AlO ₄] w Al ₂ O ₃
-	657	657	ν Al-O od [AlO ₆] w Al ₂ O ₃
-	584	627	ν Al-O od [AlO ₆] w Al ₂ O ₃
-	557	557	ν Al-O od [AlO ₆] w Al ₂ O ₃
536	-	-	δ Al-O od [AlO ₆] w AlOOH

2. Wyniki badań proszków

2.1. Analiza termiczna zoli

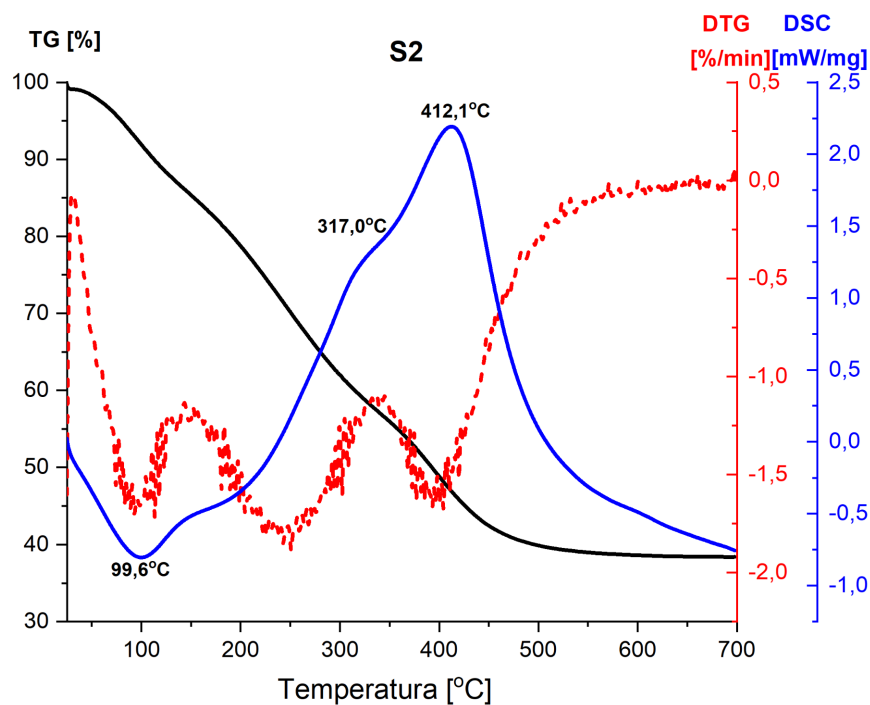
Badania termiczne – termograwimetria (TG, DTG) oraz skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) – pozwoliły określić zmiany masy badanych materiałów oraz temperatury zachodzących przemian egzo- i endotermicznych. Badaniu poddane były materiały już wstępnie wysuszone w temperaturze pokojowej przez 24 h. Wyniki zostały przedstawione na rysunkach 20, 21, 22 odpowiednio dla próbek S1, S2 i S3.



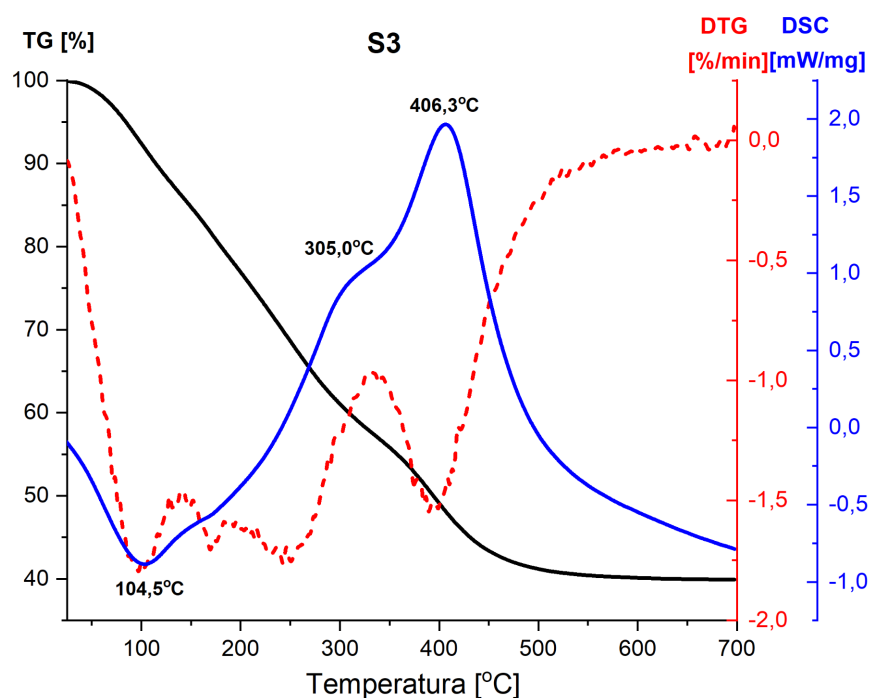
Rys. 20. Wyniki analizy termicznej dla próbki S1.

Na Rysunku 20 zaprezentowano krzywe dla próbki S1. Pierwszy endotermiczny pik widoczny na krzywej DSC w temperaturze około 93 °C jest spowodowany częściową dehydroksylacją wody molekularnej oraz odparowaniem rozpuszczalnika, co potwierdza pierwszy ubytek masy $\Delta m_1 = -15,52\%$ zarejestrowany na krzywej TG/DTG.

Egzotermiczny pik w temperaturze około 210 °C odpowiada utlenianiu związków organicznych i towarzyszy mu ubytek masy $\Delta m_2 = -2,07\%$. Kolejny endotermiczny pik przy 426 °C związany jest z rozkładem bemitu i powstawaniem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ponadto następuje odparowanie wody strukturalnej, co znajduje odzwierciedlenie w kolejnym ubytku masy ($\Delta m_3 = -17,87\%$). Całkowity ubytek masy wynosi około 35 %.



Rys. 21. Wyniki analizy termicznej dla próbki S2.



Rys. 22. Wyniki analizy termicznej dla próbki S3.

Wyniki analizy termicznej dla próbek S2 i S3, przedstawione na Rysunku 21 i 22, są praktycznie identyczne. Wskazują one, iż wynikiem syntezy jest ten sam produkt i dodatkowo potwierdzają wyniki analizy strukturalnej, przedstawionej w rozdziale 2.2. Pierwszy pik endotermiczny odnosi się do odparowania rozpuszczalnika, któremu towarzyszą dwa ubytki

masy. Silny efekt egzotermiczny w temperaturze 305 °C odpowiada utlenianiu związków organicznych [45].

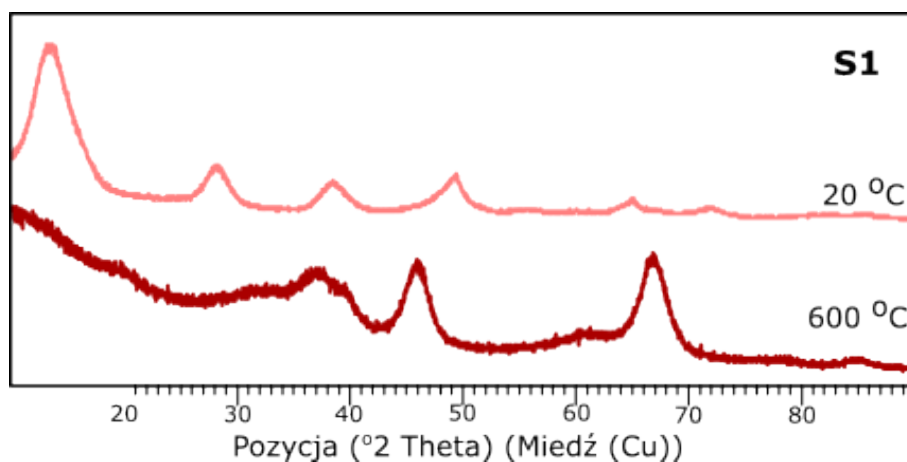
Krzywa DTG pokazuje wieloetapowy ubytek masy związany z tym procesem, przedstawiony przez dwa ubytki masy. Drugi egzotermiczny pik w temperaturze 406 °C oznacza transformację amorficznego tlenku glinu wynikającą z rozkładu $\text{Al}(\text{OH})_3$ i odparowania wody strukturalnej [46].

Analiza termiczna ujawniła, że próbki S2 i S3 po syntezie zawierały większą ilość związków organicznych w porównaniu do próbki S1. W związku z tym podczas ogrzewania dla tych próbek obserwuje się większy ubytek masy.

Na podstawie przeprowadzonych badań analizy termicznej wyznaczono profil obróbki cieplnej próbek otrzymanych z zoli S1–S3. Wyniki analizy wykazały, że przemiana fazowa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dla zolu S1 odbywa się w temperaturze 426 °C, natomiast przemiana w $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dla soli S2 i S3 na temperaturę powyżej 406 °C. Do 700 °C dla wszystkich zoli nie zaobserwowano dodatkowych ubytków masy ani efektów termicznych, co wskazuje na stabilność materiału w tym zakresie temperaturowym. W związku z tym, jako optymalną temperaturę wypału próbek w niniejszej pracy przyjęto 600 °C, umożliwiającą uzyskanie stabilnej struktury bez ryzyka wystąpienia niepożądanych przemian w wyższych temperaturach oraz zapewniającą uzyskanie czystego materiału bez pozostałości organicznych pochodnych.

2.2. Analiza strukturalna proszków

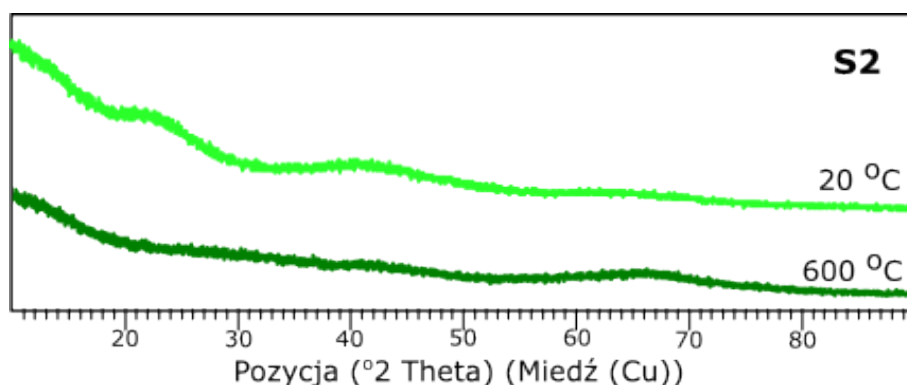
2.2.1. XRD



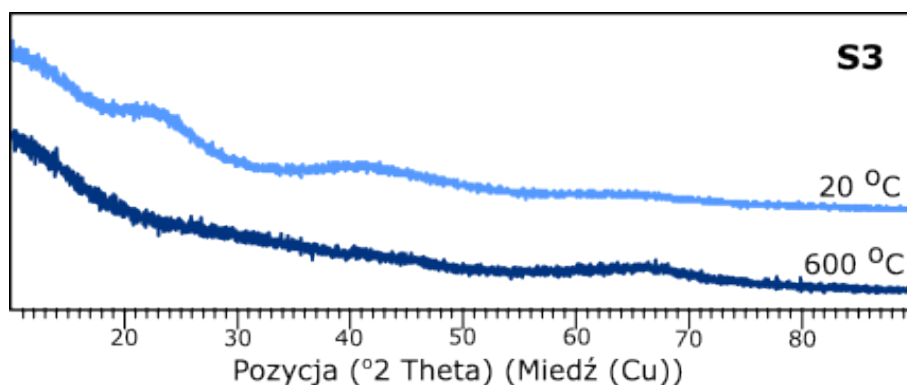
Rys. 23. Dyfraktogram XRD dla próbki S1 dla proszku w 20 °C i 600 °C.

Analizy dyfraktogramu próbki S1 (Rys. 23) wskazuje na krystaliczną strukturę materiału zarówno przed, jak i po obróbce termicznej. Zgodnie z kartą nr 21-1307 z bazy danych [39], w temperaturze 20 °C piki odpowiadają wzorcowi charakterystycznemu dla hydroksytlenku glinu, AlOOH . Refleksy pasują do układu ortorombowego z grupą przestrzenną $\text{Cmc}21$. Piki przy 14,48, 28,11, 38,25, 45,65, 48,81, 51,44, 55,09, 60,45, 63,88, 64,78, 67,53, 71,73 odpowiadają odpowiednio pozycjom h, k, l: (020), (120), (031), (131), (051), (220), (151), (080), (231), (002), (171), (251).

Próbka S1 po obróbce termicznej wykazuje piki dyfrakcyjne charakterystyczne dla γ - Al_2O_3 , zgodnie z bazą danych JCPDS Card No. 29-0063. Wskazane piki przy 37,60, 39,49, 45,79, 60,89, 66,76 odpowiadają odpowiednio pozycjom (311), (222), (400), (511), (440). Zidentyfikowane piki odnoszą się do układu sześciennego γ - Al_2O_3 z parametrem sieciowym $a = b = c = 0,790 \text{ nm}$ oraz grupą przestrzenną $\text{Fd}\bar{3}m$.



Rys. 24. Dyfraktogram XRD dla próbki S2 dla proszku w 20 °C i 600 °C.



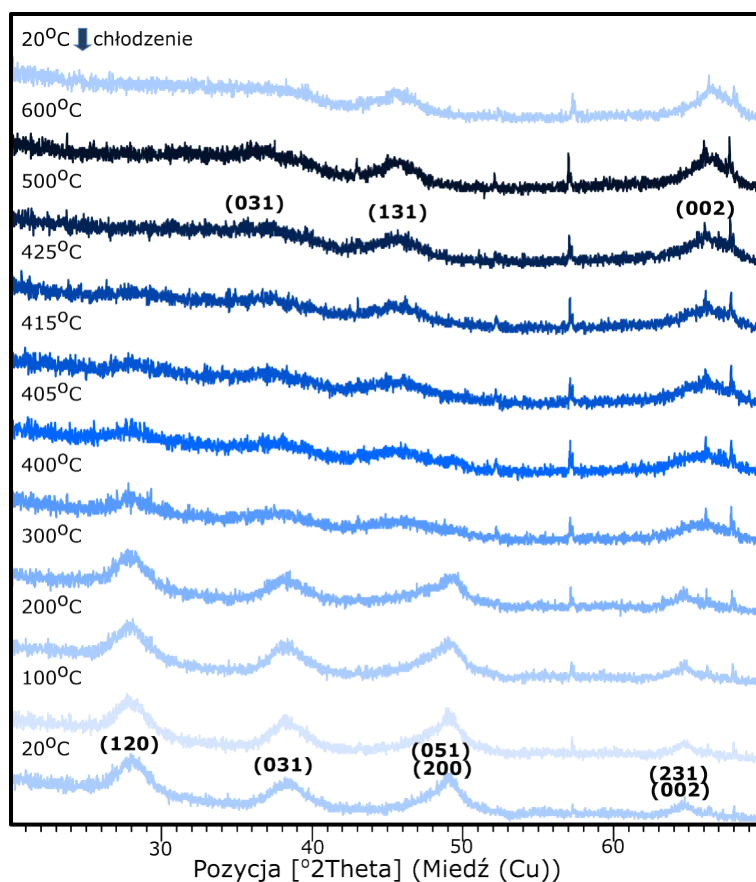
Rys. 25. Dyfraktogram XRD dla próbki S3 dla proszku w 20 °C i 600 °C.

Dyfraktogramy dla próbek S2 i S3 (Rys. 24 i 25) są niemal identyczne. Nie wykryto pików krystalicznych, co wskazuje, że otrzymane materiały są rentgenoamorficzne. Na dyfraktogramach zaobserwowano jedynie charakterystyczne amorficzne halo, co sugeruje powstanie amorficznej fazy Al_2O_3 [201].

2.2.2. Temperaturowe XRD

W celu identyfikacji temperatury oraz przedstawienia przejścia do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dla próbki S1 przeprowadzono badania *in-situ*-XRD w funkcji temperatury. Badanie zostało wykonane jedynie dla tej próbki, ponieważ na podstawie analizy XRD wykazuje ona strukturę krystaliczną. Na rysunku 26 przedstawiono wyniki badań dla próbki S1 w trakcie wygrzewania do temperatury 600 °C i po ochłodzeniu do 20 °C.

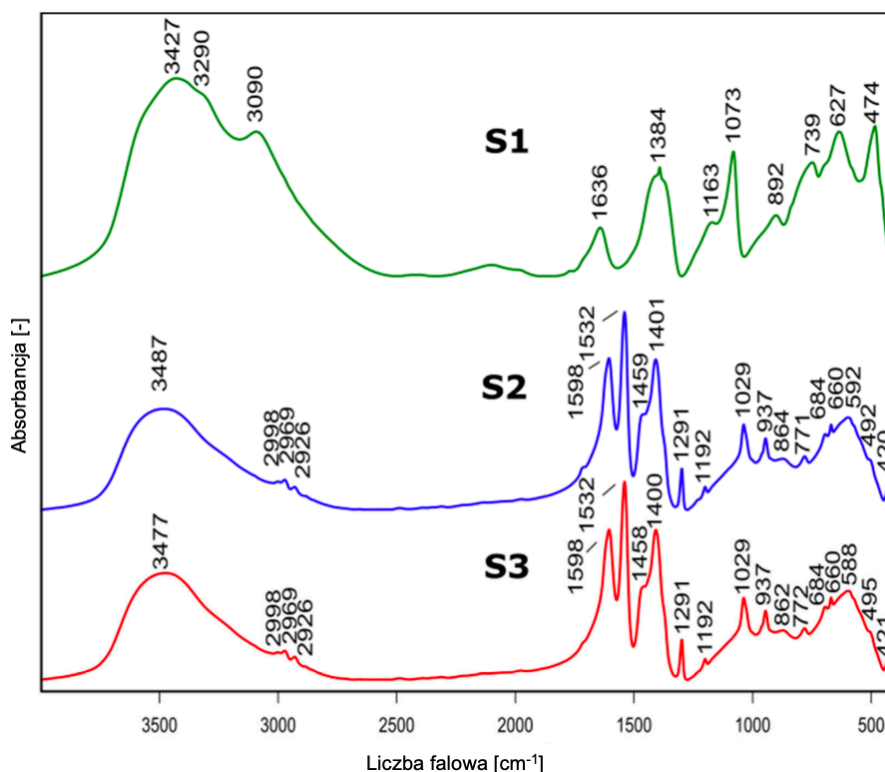
Wykazano, że przejście z hydroksytlenku glinu (AlOOH) do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zachodzi w temperaturze około 415 °C. Dyfraktogramy w zakresie temperatur 25–405 °C odpowiadają wzorcowi charakterystycznemu dla AlOOH (bemitu), który wraz ze wzrostem temperatury przekształca się w $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Rys. 26. Dyfraktogramy XRD próbki S1 podczas wzrostu temperatury od 20 do 600 °C i następnie schładzaniu do 20 °C.

2.2.3. FTIR

2.2.3.1. Wysuszone proszki zoli S1, S2, S3



Rys. 27. Widma MIR próbek S1, S2, S3 przed obróbką termiczną.

Rysunek 27 oraz Tabela 14 przedstawiają wyniki i analizę widm MIR. Pasma przy 3427 cm^{-1} , 3481 cm^{-1} i 3474 cm^{-1} na widmach próbek S1, S2 i S3 związane są z drganiami grup hydroksylowych w fizycznie zaabsorbowanej wodzie.

Dodatkowo pasma przy 3090 cm^{-1} i 3290 cm^{-1} , widoczne na widmie S1, są typowe dla struktury AlOOH i wynikają z drgań rozciągających grup OH obecnych w strukturze tego związku [202]. Pasma przy 1163 cm^{-1} i 1073 cm^{-1} odpowiadają drganiom zginającym–nożycowym w płaszczyźnie grupy OH w Al-O-H . Pasma obserwowane przy 739 cm^{-1} , 627 cm^{-1} i 474 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym i zginającym–nożycowym wiązań pomiędzy glinem i tlenem w oktaedrach glinotlenowych $[\text{AlO}_6]$ [203].

Drgania rozciągające Al-O w tetraedrycznej konfiguracji $[\text{AlO}_4]$ (widma MIR S2 i S3) są widoczne w zakresie 862–592 cm^{-1} [204].

Ze względu na użycie kwasu azotowego jako katalizatora podczas syntezy próbki S1 widoczne są również drgania charakterystyczne dla związków azotanowych – 1384 cm^{-1} oraz 892 cm^{-1} [191].

Na widmach MIR próbek S2 i S3 pasma obserwowane w zakresie 2998–2926 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających C–H w $\text{Al}(\text{acac})_3$ wynikającymi z dodawania środka kompleksującego [205]. Pasma w zakresach 1598–1532 cm^{-1} oraz 1459–1400 cm^{-1} przypisano odpowiednio drganiom rozciągającym C=O oraz zginającym C–H. Ponadto pasma widoczne przy 1192 cm^{-1} , 1029 cm^{-1} (dla próbki S2) oraz 1291 cm^{-1} , 937 cm^{-1} (dla próbki S3) wynikają z drgań rozciągających i zginających w płaszczyźnie pomiędzy C–CH₃ w $\text{Al}(\text{acac})_3$ [205]. Drgania rozciągające pomiędzy Al-O-C prowadzą do

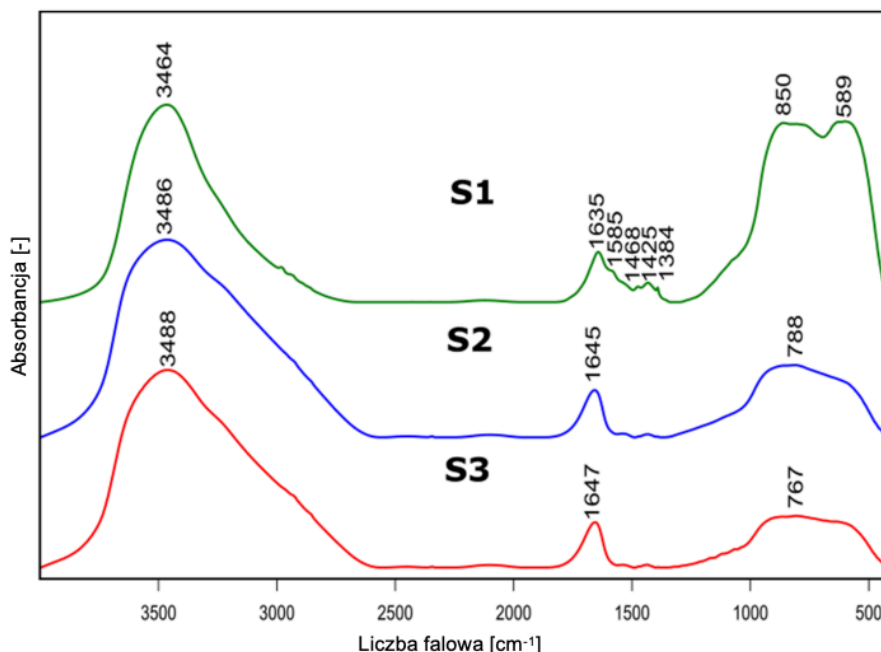
powstawania pasm w okolicach 492 cm^{-1} i 420 cm^{-1} . Obecność tych pasm wynika z użycia acetylacetonianu jako środka kompleksującego podczas syntezy próbek S2 i S3 [206].

Biorąc po uwagę pozycje i intensywności pasm, widma próbek S2 i S3 są bardzo podobne. Wskazuje to, że pomimo użycia różnych rozpuszczalników, otrzymane produkty to amorficzny wodorotlenek glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Przedstawione wyniki potwierdzają, że produktem syntezy próbki S1 jest bemit (AlOOH), natomiast dla próbek S2 i S3 jest to amorficzny wodorotlenek glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Tabela 14. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR próbek S1, S2, S3 w temperaturze pokojowej [207].

S1 [cm^{-1}]	S2 [cm^{-1}]	S3 [cm^{-1}]	Typ wibracji
3427 s, br	3481 s, br	3474 s, br	ν_{as} i ν_{s} O-H in H_2O
3290 s, sh	-	-	ν_{as} OH w AlOOH
3090 s	-	-	ν_{s} OH w AlOOH
-	2998 w	2998 w	ν C-H w $\text{Al}(\text{acac})_3$
-	2969 w	2969 w	ν C-H w $\text{Al}(\text{acac})_3$
-	2926 w	2926 w	ν C-H w $\text{Al}(\text{acac})_3$
1636 m	-	-	δ_{s} H-O-H w H_2O
-	1598 s	1598 s	ν C=O w $\text{Al}(\text{acac})_3$
-	1532 vs	1532 vs	ν C=O w $\text{Al}(\text{acac})_3$
-	1459 m, sh	1458 m, sh	δ C-H w $\text{Al}(\text{acac})_3$
-	1401 s	1400 s	δ C-H w $\text{Al}(\text{acac})_3$
1384 m	-	-	ν_{as} N-O w NO_3^-
-	1291m	1291	ν C-C w $\text{Al}(\text{acac})_3$
-	1192	1192	δ C-CH ₃ w $\text{Al}(\text{acac})_3$
1163 m, sh	-	-	δ_{as} OH od Al-O-H w AlOOH
1073 m	-	-	δ_{s} OH od Al-O-H w AlOOH
-	1029 m	1029 m	δ C-CH ₃ w $\text{Al}(\text{acac})_3$
-	937 m	937 m	ν C-CH ₃ w $\text{Al}(\text{acac})_3$
892 m	-	-	ν_{s} N-O w NO_3^-
-	864 w	862 w	ν Al-O od $[\text{AlO}_4]$ w Al_2O_3
-	771 w	772 w	ν Al-O od $[\text{AlO}_4]$ w Al_2O_3
739 m	-	-	ν Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w AlOOH
-	684 w	684 w	ν Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w Al_2O_3
-	660 w	660 w	ν Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w Al_2O_3
627 s	-	-	ν Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w AlOOH
-	592 m	588 m	ν Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w Al_2O_3
-	492 w, sh	495 w, sh	ν Al-O-C w $\text{Al}(\text{acac})_3$
474 s	-	-	δ Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w AlOOH
-	420 w	421 w	δ Al-O-C w $\text{Al}(\text{acac})_3$

2.2.3.2. Proszki zoli S1, S2, S3 po obróbce termicznej



Rys. 28. Widma MIR próbek S1, S2, S3 po obróbce termicznej w 600 °C.

Na Rysunku 28. zaprezentowano widma MIR próbek S1, S2 i S3 po obróbce termicznej w 600 °C. Pozycje i przypisania pasm przedstawiono w Tabeli 15. Pasma w okolicach 3480 cm^{-1} widoczne na widmach wszystkich badanych próbek można przypisać obecności grup OH charakterystycznych dla zaabsorbowanych cząsteczek wody. Potwierdza to obecność pasma związanego z drganiami zginającymi H–O–H w okolicach 1640 cm^{-1} [208].

Pasma w okolicach 1425 cm^{-1} prawdopodobnie odpowiadają śladom węglanów. Pasma przy 850 cm^{-1} , 788 cm^{-1} i 767 cm^{-1} odnoszą się do drgań zginających–nożycowych pomiędzy Al–O–Al [23, 25, 209]. Pasma przy 589 cm^{-1} , obserwowane głównie dla próbki S1, przypisano drganiom rozciągającym Al–O i wskazuje ono na obecność Al w dwóch konfiguracjach: tetraedrycznej i oktaedrycznej [199], [200].

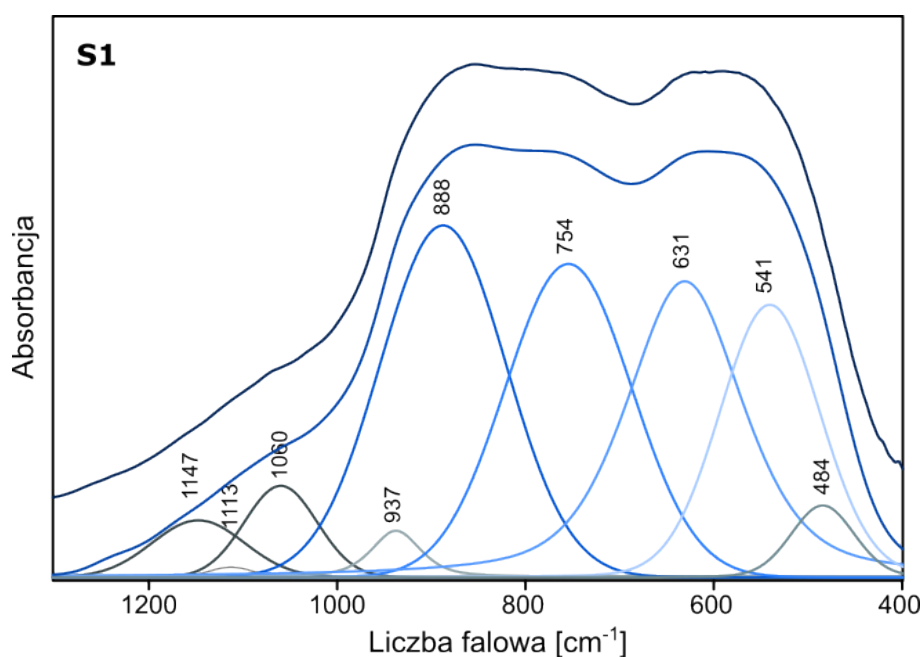
Tabela 15. Pozycje i przypisania pasm z widm odbicia FTIR próbek S1, S2, S3 w temperaturze 600 °C.

S1 [cm^{-1}]	S2 [cm^{-1}]	S3 [cm^{-1}]	Typ vibracji
3464 s, br	3486 s, br	3488 s, br	ν_{as} i ν_{s} O-H w H_2O
1635 m	1645 m	1647 m	δ_{s} H-O-H w H_2O
1468 m	-	-	ν_{as} N-O w NO_3^-
850 w	-	-	δ_{s} lub ν Al-O od $[\text{AlO}_4]$ w Al_2O_3
-	788 w	767 w	ν Al-O of $[\text{AlO}_4]$ w Al_2O_3
589 w	-	-	ν Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w Al_2O_3 oktaedryczny i tetraedryczny

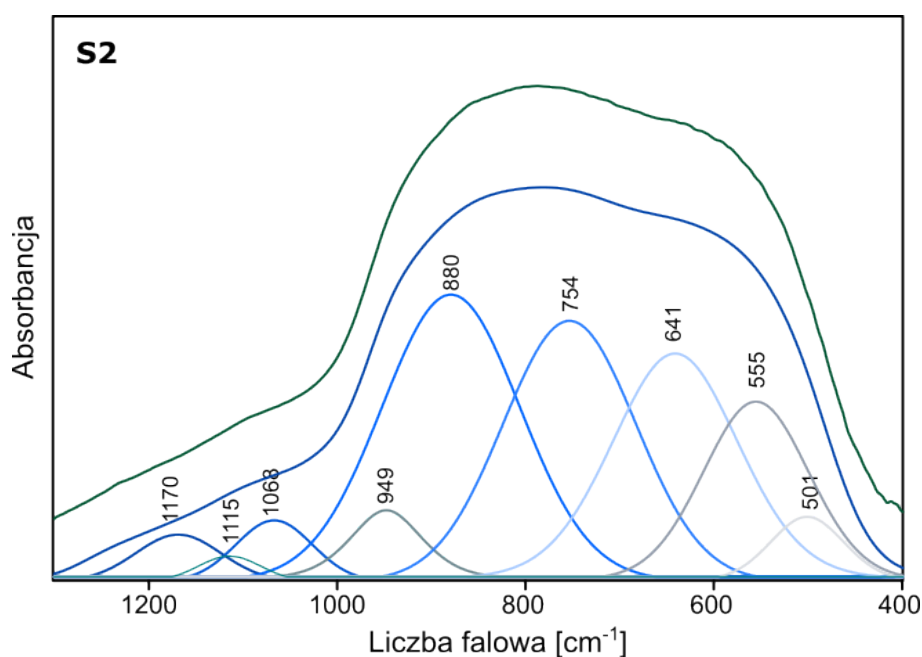
W celu głębszej analizy przeprowadzono dekonwolucje widm w zakresie 1300–400 cm^{-1} , aby móc precyzyjnie opisać badane struktury.

2.2.3.3. Dekonwolucja widm FTIR proszków zoli S1, S2, S3 po obróbce termicznej

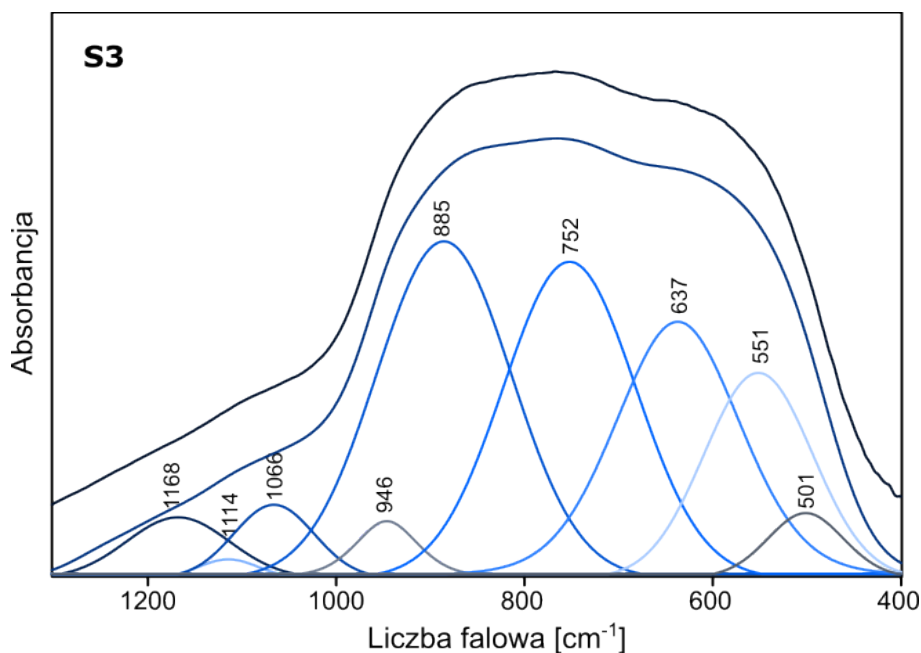
Ze względu na złożoną naturę pasm w zakresie $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ przeprowadzono dekonwolucję widm na pasma składowe. Opisaną procedurę zrealizowano za pomocą oprogramowania Bruker OPUS, a ostateczne wyniki przedstawiono na Rysunkach 29, 30, 31 i w Tabeli 16.



Rys. 29. Rozkład widma MIR w zakresie $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dla próbki S1.



Rys. 30. Rozkład widma MIR w zakresie $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dla próbki S2.



Rys. 31. Rozkład widma MIR w zakresie 1300–400 cm^{-1} dla próbki S3.

Analiza przedstawionych rozkładów (Rys. 29-31, Tab. 16), pozwala stwierdzić, że wszystkie badane próbki wykazują podobne cechy spektralne tj. zbliżone pozycje pasm oraz intensywności integralne. Dane przedstawione w Tabeli 16 sugerują, że po obróbce termicznej wszystkie otrzymane materiały mają strukturę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Potwierdza to obecność pasm Al–O charakterystycznych dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [203, 208]. Widoczne są również pasma typowe dla drgań wiązań OH w obrębie i na powierzchni Al_2O_3 [203, 210].

Pomiędzy poszczególnymi próbkami występują niewielkie różnice w pozycjach pasm, ich intensywnościach integralnych oraz szerokości połówkowych (Full Width and Half Maximum, FWHM). Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że próbka S1 wykazuje najwyższy stopień krystaliczności, na co wskazują najmniejsze szerokości połówkowe poszczególnych pasm. Pasma składowe widm próbek S2 i S3 charakteryzują się wyższymi wartościami szerokości połówkowej, co sugeruje ich bardziej amorficzną i/lub zdefektowaną strukturę. W rozdziale 2.2.1. zostało to potwierdzone również badaniami rentgenograficznymi. Jednocześnie, zaobserwowane zmiany intensywności integralnych wskazują, że próbka S1 zawiera najwięcej wiązań Al–O w układach oktaedrycznych $[\text{AlO}_6]$, charakterystycznych dla fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [203, 204].

Analiza widm MIR wskazuje, że próbki po obróbce termicznej ulegają transformacji w tlenek glinu. Ponadto szczegółowe badania spektroskopowe potwierdziły, że próbka S1 to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, podczas gdy próbki S2 i S3 odpowiadają amorficznej/zdefektowanej strukturze przypominającej $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

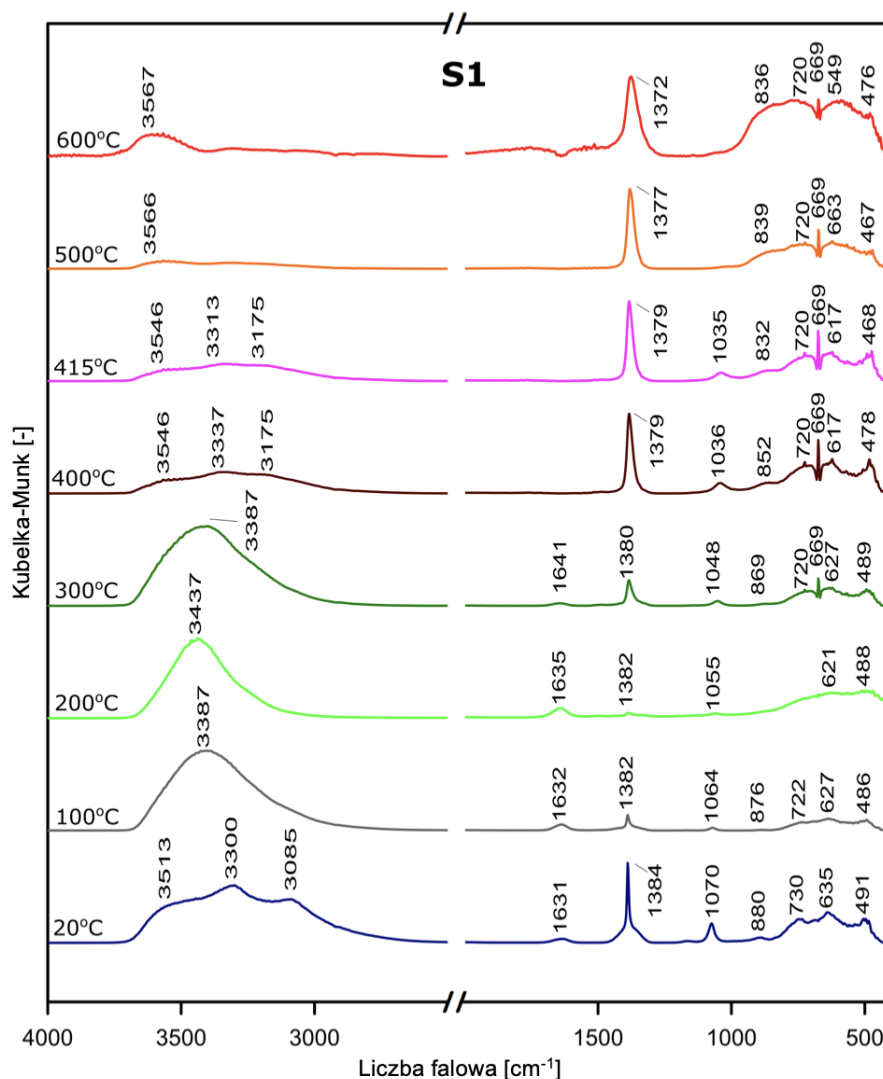
Tabela 16. Pozycje i przypisania pasm z dekonwolucji widm dla próbek S1, S2, S3.

Próbka	Przypisane pasmo	ν_{as} Al-O [AlO ₆] / δ Al-O [204], [208]	ν Al-O w [AlO ₆] [210]	ν_s Al-O w [AlO ₆] [208], [210]	ν_s Al-O w [AlO ₄] [208], [210]	Al-O of [AlO ₆] [208], [210]	złożone AlO ₄ i AlO ₆ interaktywne drgania [208]	ν_{as} (HO)-Al O [204]	δ Al-OH / (O)H...O-H [211], [212]	δ O-H [204]
S1	Pozycja [cm ⁻¹]	484	541	631	754	888	937	1060	1113	1147
	Intensywność integralna [-]	4,74	28,04	42,11	39,23	43,93	2,92	6,59	0,45	5,23
	Szerokość [cm ⁻¹]	79	125	145	158	157	62	91	54	115
S2	Pozycja [cm ⁻¹]	501	555	641	754	880	949	1068	1115	1170
	Intensywność integralna [-]	4,08	16,12	25,16	27,98	32,60	5,20	3,76	1,27	3,22
	Szerokość [cm ⁻¹]	92	133	159	166	173	92	95	78	106
S3	Pozycja [cm ⁻¹]	501	551	637	752	885	946	1066	1114	1168
	Intensywność integralna [-]	4,27	18,02	28,22	33,78	36,72	3,51	4,79	0,92	5,08
	Szerokość [cm ⁻¹]	96	136	156	165	168	79	101	75	129

2.2.4. DRIFTS

W celu uzupełnienia wyników analizy termicznej oraz potwierdzenia momentu uzyskania fazy amorficznej oraz fazy γ -Al₂O₃ przeprowadzono badania *in situ*-FTIR DRIFTS (in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) dla wysuszonych proszków zoli glinowych S1, S2 i S3 od temperatury pokojowej do 600 °C.

Zastosowano DRIFTS, ponieważ umożliwia obserwację zmian strukturalnych w funkcji temperatury. Rysunki 32, 33 i 34 przedstawiają wyniki DRIFTS dla próbek S1, S2 i S3. Aby wyniki były bardziej czytelne, zakres 2500 – 2000 cm⁻¹ został pominięty. Pasma obecne w tym zakresie pochodzą od dwutlenku węgla uwalnianego podczas procesu ogrzewania i ich interpretacja nie jest istotna dla analizy. Pasma przy 669 cm⁻¹, widoczne na widmach wszystkich próbek w zakresie od około 300 do 600 °C, również pochodzi z emisji dwutlenku węgla podczas spalania organicznych prekursorów i roztworów użytych w procesie syntezy.



Rys. 32. DRIFT dla próbki S1.

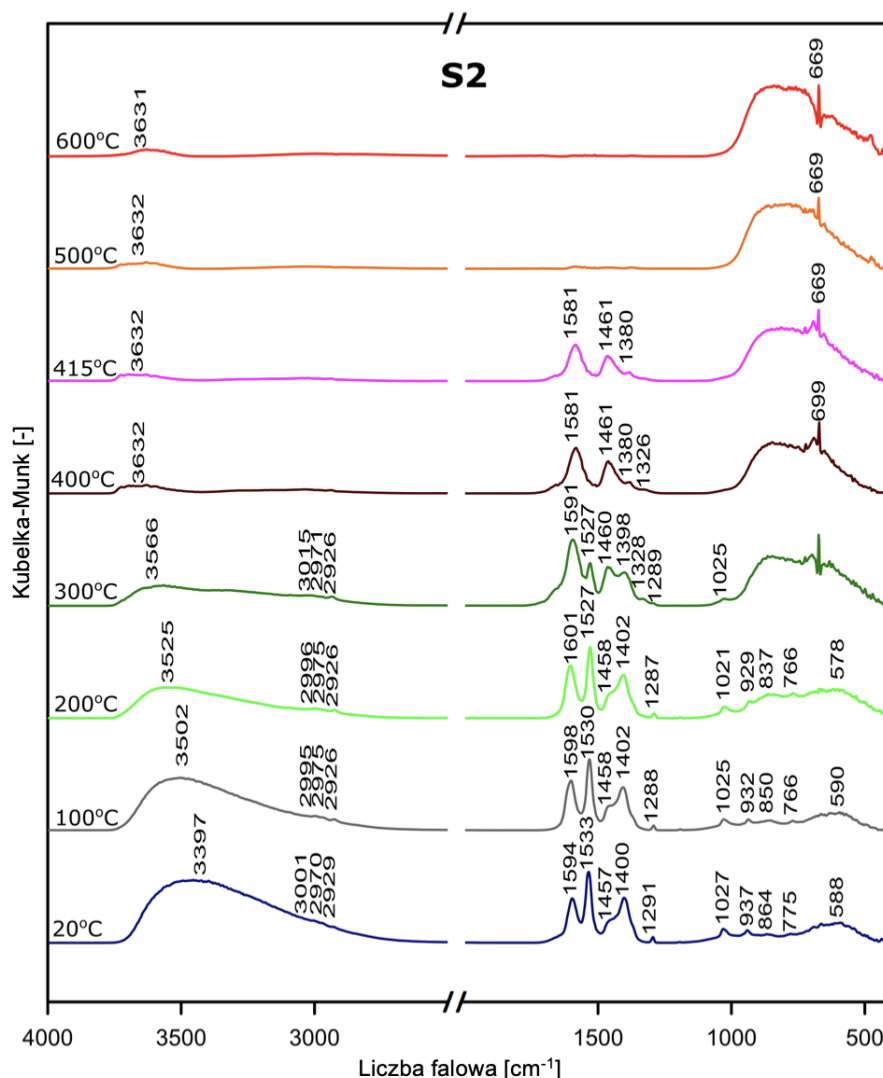
Na widmie próbki S1 w temperaturze 20 °C w zakresie 3700-2900 cm^{-1} oraz przy 1631 cm^{-1} widoczne są pasma odpowiadające drganiom rozciągającym O-H w wodzie molekularnej. Wraz ze wzrostem temperatury następuje eliminacja śladów fizycznie zaadsorbowanej wody – pasmo w okolicach 1630 cm^{-1} zanika.

Podobnie obserwuje się przesunięcie/zanik pasm w zakresie 4000 – 2800 cm^{-1} . Pasma przy niższych liczbach falowych, w zakresie 1385–1370 cm^{-1} , wynikają z obecności związków azotanowych [212]. Kwas azotowy został dodany podczas przygotowywania próbek w celu dostosowania pH roztworów.

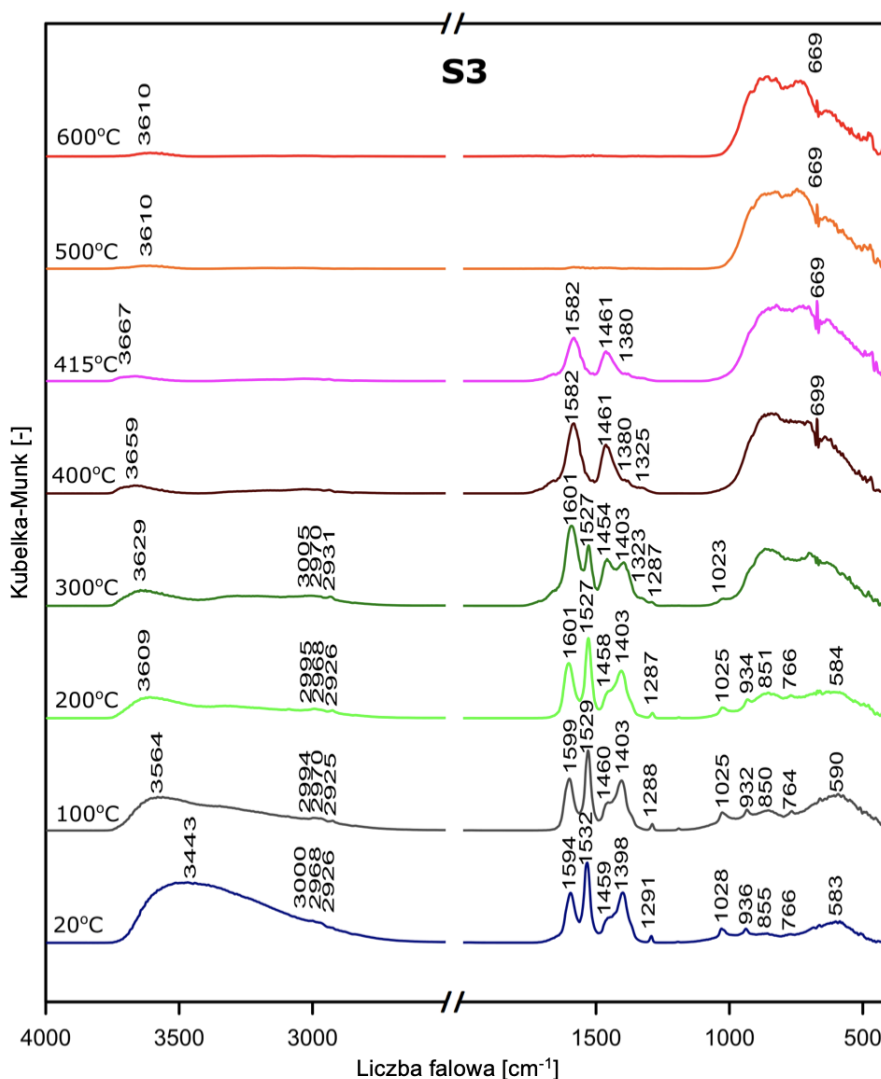
Pasmo w zakresie 1070 – 1035 cm^{-1} odpowiada drganiom zginającym–nożycowym OH w Al–O–H i zanika w temperaturze powyżej 425 °C. Pasma w zakresie od 730 do 450 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym i zginającym–nożycowym Al–O w ugrupowaniach z oktaedrycznym i tetraedrycznym glinem. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury, powyżej około 425 °C, intensywność tych pasm wzrasta, co świadczy o tworzeniu się odmiany γ tlenku glinu [213].

Wszystkie obserwacje i analizy DRIFTS pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury, powyżej około 425 °C, następuje transformacja z bemitu w $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Transformację tą obserwuje się w podobnej temperaturze jak w przypadku badań termicznych (Rozdział 2.1.), co pozwala stwierdzić, że istnieje wysoka zgodność pomiędzy wynikami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) a analizami DRIFTS w odniesieniu do temperatur usunięcia wody i przekształcenia w γ -Al₂O₃.



Rys. 33. DRIFT dla próbki S2.



Rys. 34. DRIFT dla próbki S3.

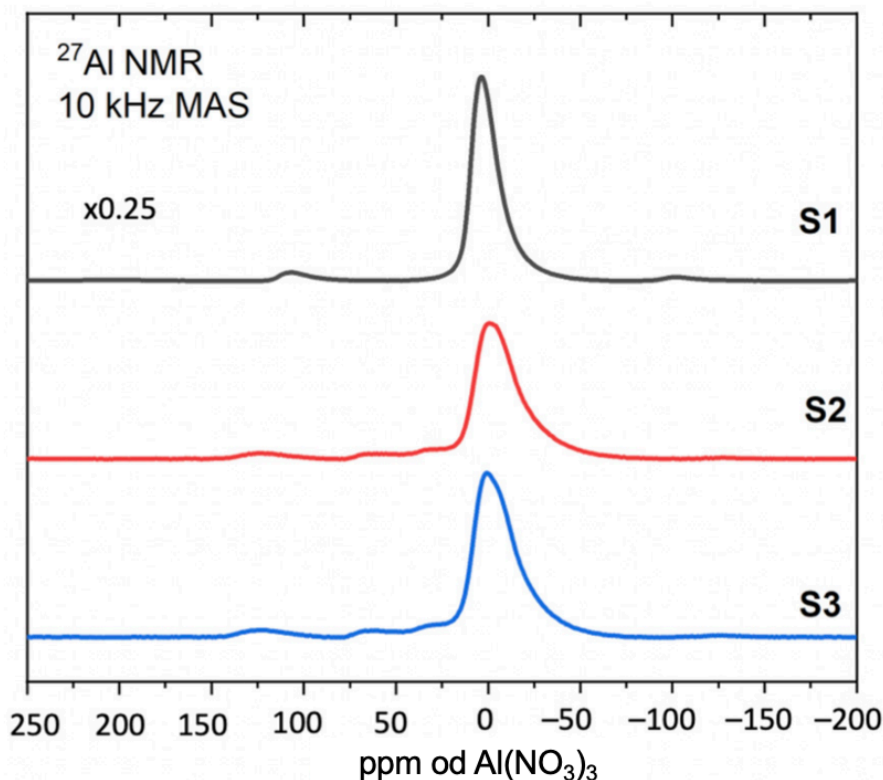
Biorąc pod uwagę fakt, że analizowane proszki S2 i S3 są niemal identyczne (rozdział 2.2.3.), interpretację przeprowadzono wspólnie – rysunki 33 i 34. Na widmach próbek w temperaturze 20 °C pasma w zakresie drgań rozciągających O-H, (3700–2900 cm⁻¹) przypisano asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym grup hydroksylowych, które zanikają wraz ze wzrostem temperatury.

Pasma o małej intensywności w zakresie 3015–2925 cm⁻¹ odpowiadają drganiom rozciągającym C–H, pasma 1600–1530 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym C=O, a pasma 1470–1280 cm⁻¹ pochodzą od drgań zginających C–H w Al(acac)₃ [205]. Powyżej 415 °C pasma te zanikają, co świadczy o rozkładzie związków organicznych.

Pasma w zakresie 770 – 400 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym i zginającym–nożycowym wiązań między glinem i tlenem w ugrupowaniach oktaedrycznych i tetraedrycznych. Podobnie jak w przypadku próbki S1, wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost intensywności tych pasm [25, 207].

Transformację w tlenek glinu dla próbek odnotowano w temperaturze około 420 °C, co jest zgodne z wynikami analizy termicznej (rozdział 2.2.1.).

2.2.5. ^{27}Al MAS NMR

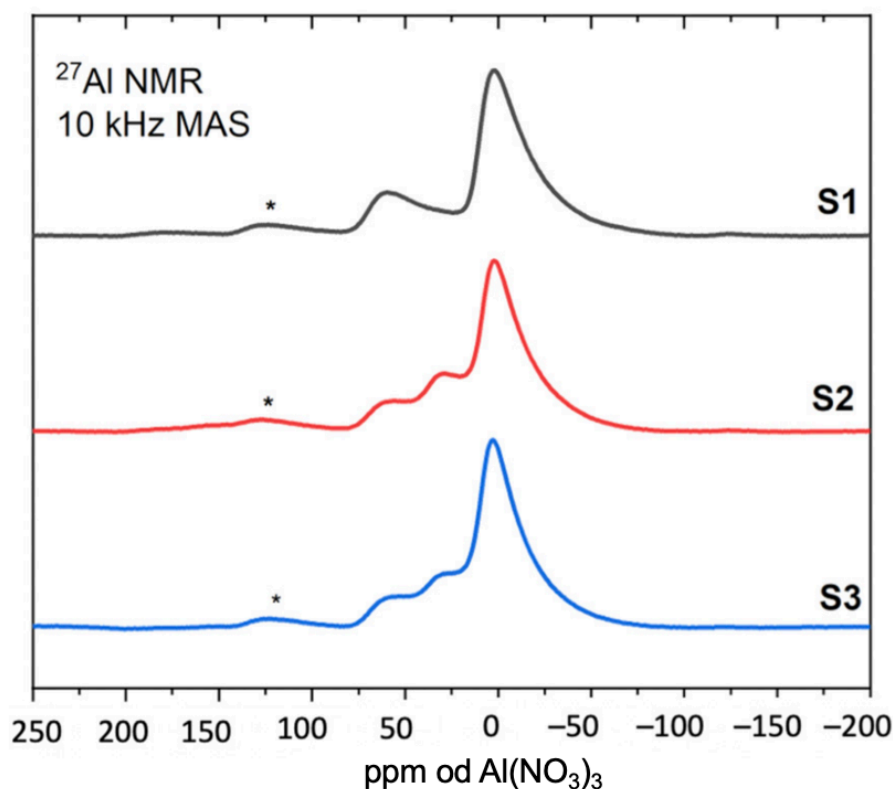


Rys. 35. Widma ^{27}Al MAS NMR próbek S1, S2, S3 wysuszonych w temperaturze pokojowej.

Rysunek 35 przedstawia widma ^{27}Al MAS NMR próbek S1, S2, S3 w formie wysuszonych proszków w temperaturze pokojowej. W celach porównawczych widmo próbki S1 zostało zredukowane do $\frac{1}{4}$. Pasma w okolicach 0 ppm odpowiada glinowi w koordynacji sześć (oktaedryczny) i jest obecne na widmach wszystkich próbek S1, S2, S3 [199].

Dodatkowo, w przypadku próbek S2 i S3 można zauważyć wyraźne składniki przy ok. 30 i 70 ppm, które wskazują na obecność glinu w koordynacji pięć (pentaedrycznej) i cztery (tetraedrycznej).

Ze względu na fakt, iż bemit zawiera wyłącznie glin w koordynacji sześć, widmo ^{27}Al MAS NMR próbki S1 potwierdza, że produktem syntezy jest bemit, natomiast wynikiem syntezy S2 i S3 jest prawdopodobnie wodorotlenek glinu, co potwierdzają również wyniki badań FTIR (rozdział 2.2.3.1.).



Rys. 36. Widma ^{27}Al MAS NMR próbek S1, S2, S3 po obróbce termicznej w 600 °C.

Rysunek 36 przedstawia widma ^{27}Al MAS NMR próbek S1, S2, S3 po obróbce termicznej w temperaturze 600 °C [199], [214]. Na widmach wszystkich próbek, oprócz intensywnego pasma przy ok. 0 ppm związanego z glinem w koordynacji oktaedrycznej, widoczne są wyraźne pasma przy ok. 60 ppm (S1) i 70, 35 ppm (S2 i S3). Pasma w zakresie 70 – 60 ppm związane jest z glinem w koordynacji tetraedrycznej, natomiast pasmo przy ok. 35 ppm z glinem w koordynacji pentaedrycznej [215].

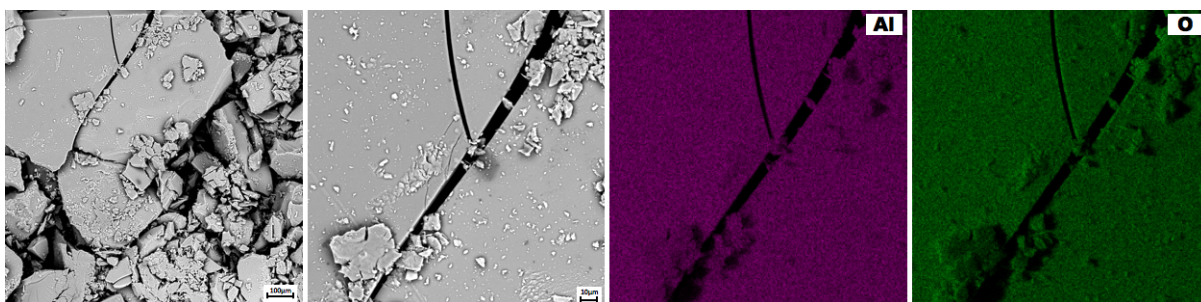
Badania te ujawniają różnice w zakresie koordynacji jonów glinu próbki S1 (koordynacja 6 i 4) w stosunku do próbek S2 i S3 (koordynacja 6, 5 i 4).

Wraz ze wzrostem temperatury podczas procesu obróbki termicznej do 600 °C grupy hydroksylowe, pozostałe po procesie zol-żel, zostają usunięte z układu. Dla S1 powstaje bardziej uporządkowana struktura wskazująca na otrzymanie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

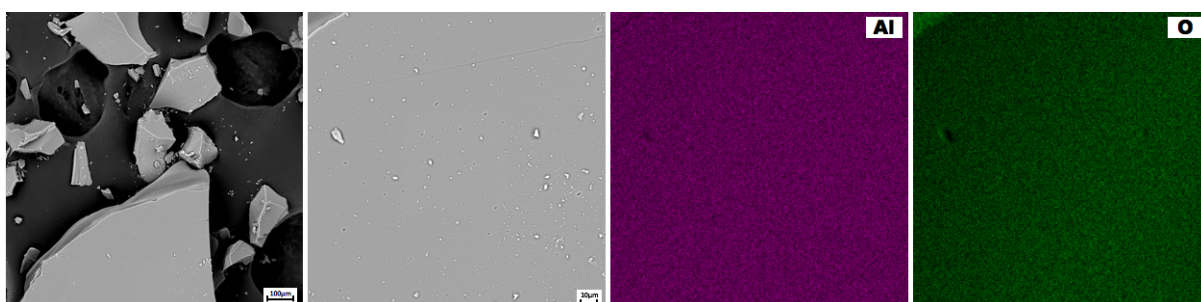
Dla zoli S2 i S3 wyniki wykazują, iż następuje przekształcenie w fazę przejściową tlenku glinu o wysokim stopniu nieuporządkowania, co potwierdza obecność glinu w koordynacji pentaedrycznej. Taka struktura odpowiada opisywanemu w literaturze amorficznemu tlenkowi glinu [215], [216], [217].

2.3. Analiza mikrostrukturalna proszków

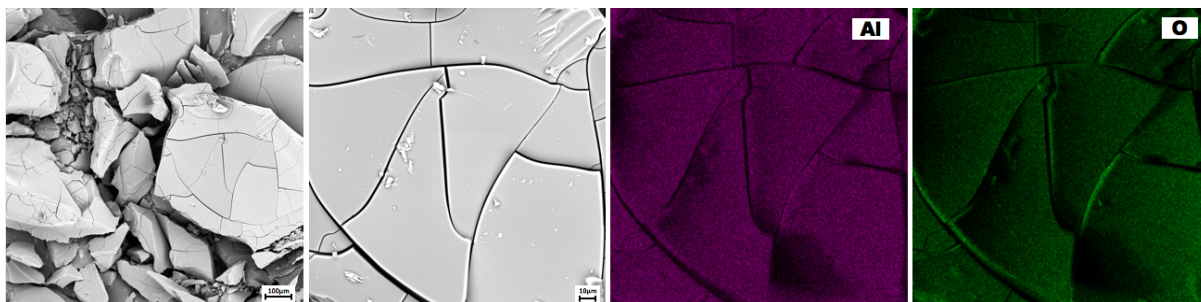
2.3.1. SEM



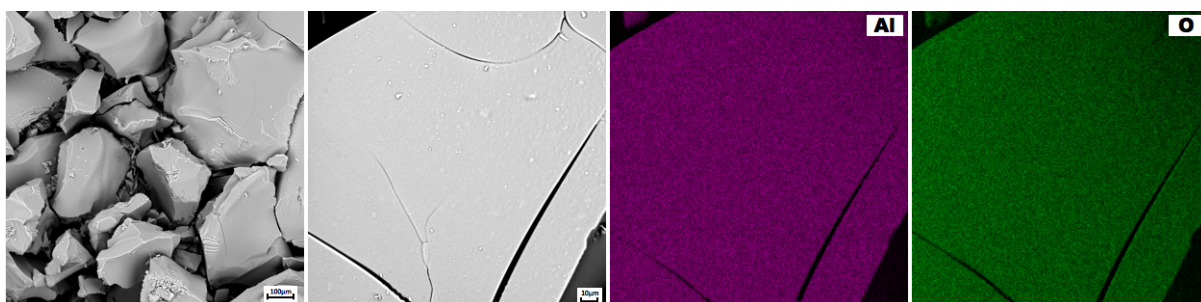
Rys. 37. Obrazy SEM próbki S1 po wysuszeniu w temperaturze pokojowej z analizą EDS z powierzchni proszku.



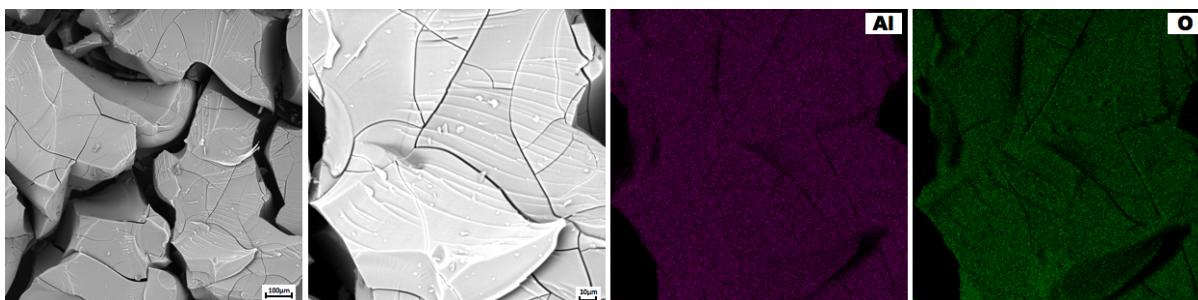
Rys. 38. Obrazy SEM próbki S1 po obróbce termicznej w temperaturze 600 °C z analizą EDS z powierzchni proszku.



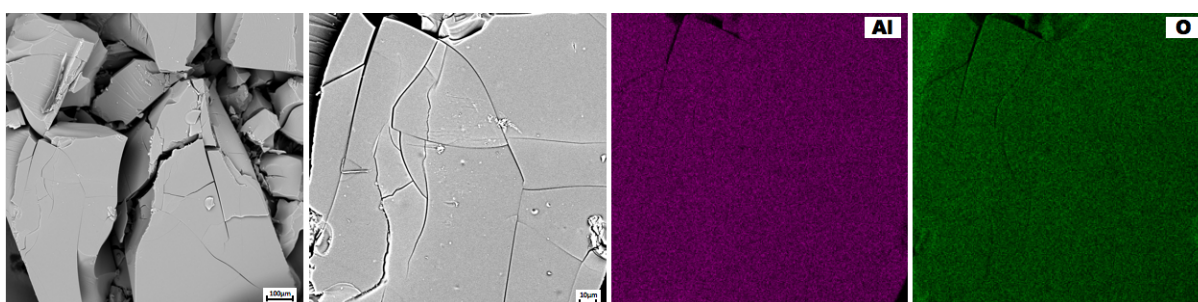
Rys. 39. Obrazy SEM próbki S2 po wysuszeniu w temperaturze pokojowej wraz z analizą EDS z powierzchni proszku.



Rys. 40. Obrazy SEM próbki S2 po obróbce termicznej w temperaturze 600 °C wraz z analizą EDS z powierzchni proszku.



Rys. 41. Obrazy SEM próbki S3 po wysuszeniu w temperaturze pokojowej z analizą EDS z powierzchni proszku.



Rys. 42. Obrazy SEM próbki S3 po obróbce termicznej w temperaturze 600 °C z analizą EDS z powierzchni proszku.

Tabela 17. Wyniki mikroanalizy EDS z powierzchni proszków.

S1 20 °C	Al	O	S1 600 °C	Al	O
At. %	33,07	66,93	[% at.]	38,16	61,84
[% wag.]	45,45	54,55	[% wag.]	50,99	49,01
S2 20 °C	Al	O	S2 600 °C	Al	O
[% at.]	26,42	73,58	[% at.]	36,62	63,38
[% wag.]	37,72	62,28	[% wag.]	49,35	50,65
S3 20 °C	Al	O	S3 600 °C	Al	O
[% at.]	26,28	73,72	[% at.]	38,07	61,93
[% wag.]	37,55	62,45	[% wag.]	50,90	49,10

Wszystkie próbki otrzymano w postaci drobnego proszku, jak pokazano na rysunkach 37–41. Po obróbce termicznej mikrostruktura próbek nie uległa zmianie, jednak wszystkie uzyskały przezroczystość (optycznie).

Skład pierwiastkowy, określony na podstawie badań EDS (Tabela 17) jest bardzo podobny lub wręcz identyczny dla wszystkich próbek. Próbki składają się z dwóch pierwiastków: glinu oraz tlenu. Na podstawie stosunku % at. Al:O (odpowiednio 1:2, 1:3, 1:3), można przypuszczać iż przed obróbką termiczną produktem syntezy S1 jest bemit (AlOOH), a dla próbek S2 i S3 wodorotlenek glinu (Al(OH)_3).

Po obróbce termicznej, wyniki analizy EDS dla wszystkich próbek wskazują stosunek 2:3 odpowiadający tlenkowi glinu.

Obliczenie stosunków atomowych pierwiastków nie może jednak być jedyną podstawą do wyciągania tak daleko idących wniosków – są to jedynie badania komplementarne do badań w *Rozdziale 2.2*. Analiza wyników badań struktury jest zgodna z powyższymi.

2.4. Analiza właściwości fizyko-chemicznych proszków

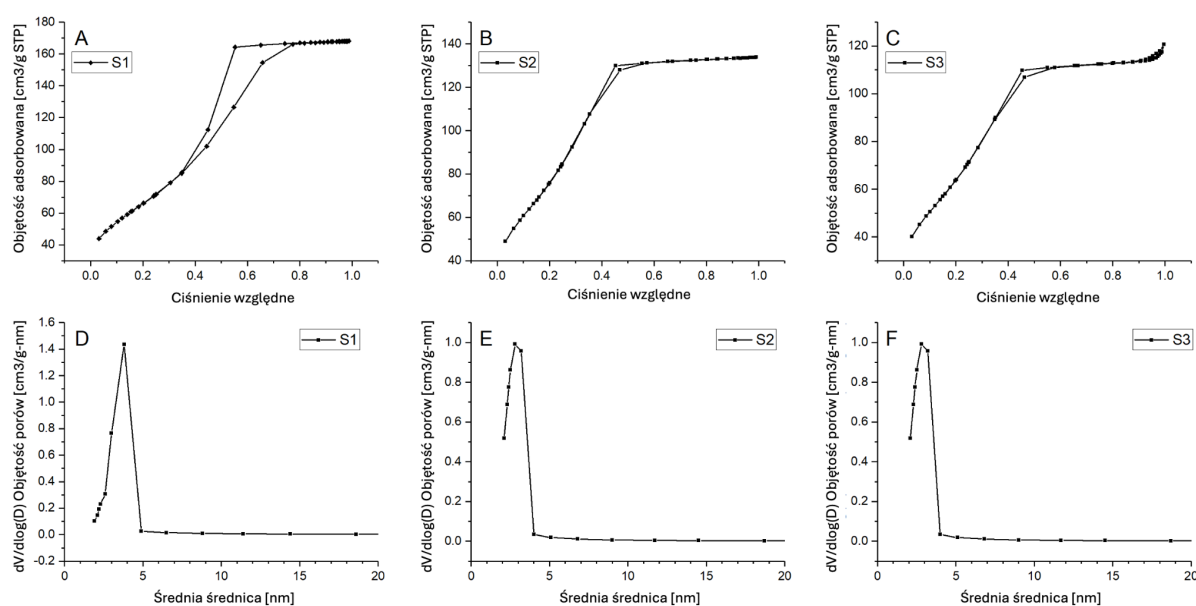
2.4.1. BET

W celu poznania rozwinięcia powierzchni oraz porowatości otrzymanych proszków przeprowadzono badania BET. Uzyskane izotermy adsorpcji–desorpcji azotu oraz rozkłady rozmiarów porów dla wszystkich próbek przedstawiono na Rysunku 43.

Wyniki wskazują na mezoporowatą mikrostrukturę we wszystkich próbkach. Dla analizowanych próbek można dopasować izotermę typu IV z pętlą histerezy w zakresie ciśnienia względnego od 0,4 do 0,8, co sugeruje występowanie mezoporów w próbkach [218].

Rozkład wielkości porów jest jednolity, z jednym głównym pikiem w zakresie 2–5 nm. Jednak w przypadku próbki S1 zakres wydaje się szerszy niż dla próbek S2 i S3. Dodatkowo, dla próbek S2 i S3 maksimum rozkładu zostało przesunięte w kierunku niższych wartości.

Należy zauważyć, że w próbkach S2 i S3 może również występować niewielka liczba mikroporów, ponieważ wartość $dV/d(\log(D))$ zmniejsza się wraz ze wzrostem wielkości porów w zakresie 2–5 nm.



Rys. 43. Izotermy adsorpcji–desorpcji N_2 i rozkład wielkości porów dla próbek (A), (D) S1, (B), (E) S2, (C), (F) S3.

Szczegółowe informacje na temat powierzchni właściwej BET oraz objętości porów przedstawiono w Tabeli 18. Jak łatwo zauważyć powierzchnia właściwa BET jest różna dla poszczególnych próbek. W przypadku próbek S2 i S3 wartości są niemal identyczne i wynoszą odpowiednio 274,5 m²/g i 271,3 m²/g, co jest znacząco wyższą wartością niż w przypadku próbki S1 (238,4 m²/g). Największą objętość porów wykazuje próbka S1 (0,26 cm³/g).

Tabela 18. Wyniki pomiarów BET.

Nazwa próbki	Rozwinięcie powierzchni BET [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]
S1	238,4 ± 1,3	0,26
S2	274,5 ± 5,9	0,22
S3	271,3 ± 5,9	0,18

2.5. Podsumowanie charakterystyki właściwości zoli i proszków

W ramach przeprowadzonych badań porównano właściwości trzech zoli oznaczonych jako S1, S2 i S3, a także uzyskanych z nich proszków po obróbce termicznej.

Wyniki analizy termicznej (TG/DTG/DSC) wskazały istotne zmiany masy i efektów cieplnych związanych z przemianą fazową w tlenek glinu. Korelacja ich z badaniami DRIFTS pozwoliła oszacować przybliżoną temperaturę przemiany w pożądany tlenek glinu dla wszystkich próbek S1, S2 i S3, która wynosi odpowiednio około 425 °C, 415 °C i 415 °C.

Na podstawie tych wyników wybrano temperaturę 600 °C jako optymalną do obróbki termicznej materiałów, co miało na celu całkowite usunięcie organiki i otrzymania czystego Al₂O₃.

Pomiary reologiczne zoli wykazały, że zol S1 charakteryzował się bardzo niską lepkością, zbliżoną do wody, natomiast zole S2 i S3 miały zauważalnie wyższą lepkość, co wskazuje na większy stopień usieciowania układu. Analiza potencjału zeta potwierdziła wysoką wartość dodatniego potencjału dla S1, przy braku stabilizacji w przypadku S2 i S3. Na tej podstawie zdecydowano o zastosowaniu elektroforetycznego osadzania (EPD) dla zolu S1, natomiast dla S2 i S3 wskazano metodę dip-coating, bardziej odpowiednią dla zoli o wyższej lepkości.

Charakterystyka strukturalna zoli zarówno w formie ciekłej (ATR-MIR, *Rozdział 1.3.*) jak i kserozeli (*Rozdział 2.2.*) wykazała istotne różnice pomiędzy układami. Dla zolu S1 zidentyfikowano obecność boehmitu (AlOOH), natomiast w przypadku S2, jak i S3 – mimo zastosowania różnych rozpuszczalników (butan-2-ol i izopropanol) – uzyskano niemal identyczny skład fazowy odpowiadający Al(OH)₃. Wskazuje to, że zmiana medium nie wpłynęła znacząco na końcowe produkty syntezy.

Proszki uzyskane po obróbce termicznej w 600 °C poddano szczegółowym badaniom struktury i mikrostruktury. Wyniki badań XRD potwierdziły powstanie krystalicznego γ -Al₂O₃ wyłącznie dla próbki S1. W przypadku proszków otrzymanych z zoli S2 i S3 obserwowano natomiast szerokie, amorficzne halo. Wyniki badań spektroskopowych (MAS NMR, FTIR) wykazały a obecność amorficznej formy tlenku glinu, cechującej się obecnością glinu o koordynacji tetragonalnej, pentagonalnej i heksagonalnej.

Szczególnie interesujące są wyniki badań BET, które wykazały bardzo wysokie rozwinięcie powierzchni właściwej (powyżej 230 m²/g) dla wszystkich badanych proszków na bazie zoli S1, S2 i S3. Takie rozwinięcie powierzchni, w połączeniu z korzystnym rozkładem wielkości porów, czyni otrzymane materiały obiecującymi kandydatami do zastosowań jako nośniki katalizatorów lub adsorbenty w procesach środowiskowych i przemysłowych.

Podsumowując, otrzymane wyniki pozwoliły na kompleksową ocenę wpływu warunków syntezy i rodzaju zolu na strukturę i wybrane właściwości fizyko-chemiczne końcowych materiałów. Wyniki tej części badań zostały opublikowane w ramach pracy: *Chemical and Structural Characterization of Amorphous and Crystalline Alumina Obtained by Alternative Sol–Gel Preparation Routes*, którego jestem głównym autorem [51] .

3. Wyniki badań powłok na blaszkach metalowych

W niniejszym rozdziale przedstawiono kontekst oraz założenia badań nad optymalizacją nanoszenia powłok tlenku glinu na blaszki stalowe, otrzymywane z zoli glinowych S1, S2 i S3.

Na podstawie przedstawionej w poprzednim rozdziale (Rozdział 1) charakterystyki zoli i proszków (Rozdział 2) wybrano dwie metody formowania warstw: pulsacyjne elektroforetyczne osadzanie (EPD) dla zolu S1 oraz technikę zanurzeniowo-wynurzeniową (dip-coating) dla zoli S2 i S3. Dobór technik był głównie zdeterminowany wynikami pomiarów potencjału zeta, które przesądzają o stabilności koloidalnej układów oraz sterowalności procesu osadzania.

Wstępna optymalizacja parametrów procesowych została opracowana w mojej pracy magisterskiej pt. „*Characterization of the aluminium layer as a potential catalyst carrier*” i stanowiła punkt wyjścia dla dalszych prac przedstawionych w niniejszej rozprawie.

Celem rozdziału jest porównawcza ocena efektywności technik nanoszenia oraz jakości otrzymanych powłok w kontekście ich zastosowania jako nośników faz aktywnych na podłożach o złożonej geometrii, takich jak piany metaliczne o różnej porowatości.

Warstwy będą oceniane pod kątem kryteriów istotnych dla roli nośnika katalizatora, obejmujących: jednorodność oraz stopień pokrycia podłoża, adhezję i odporność na odspajanie/ścieranie, chropowatość i topografię; skład chemiczny oraz fazowy.

Taki zestaw kryteriów pozwoli na wybór najbardziej efektywnej kombinacji materiał–technologia dla zastosowań jako nośnika w katalizatorach strukturalnych.

3.1. Analiza mikrostrukturalna powłok na podłożu stalowym

3.1.1. SEM

3.1.1.1. Powłoki nakładane EPD

Optymalizacja parametrów impulsowego stałoprądowego osadzania elektroforetycznego (EPD) była ukierunkowana na osiągnięcie jednorodnych, wolnych od defektów (spękań) powłok ceramicznych o zoptymalizowanych właściwościach mikrostrukturalnych i mechanicznych. Badania prowadzone przez L. Besra [87] wykazały, iż istnieje możliwość kontrolowania powstawania pęcherzy gazu podczas elektroforezy w wodzie. W pracy założono podobne podejście, dobierając parametry osadzania w sposób umożliwiający precyzyjną kontrolę procesu przy jednoczesnym zachowaniu stabilności elektrochemicznej układu.

Z uwagi na docelowe zastosowanie powłok jako nośników katalizatora, optymalizacja parametrów EPD była prowadzona w celu otrzymania powłok o rozwiniętej topografii warstwy, przy jednoczesnym zachowaniu ciągłości i adhezji do podłoża. Parametrami mającymi decydujący wpływ na te właściwości są szerokość impulsu prądu oraz czas pracy (przedstawione odpowiednio w rozdziałach 3.1.1.1.1 oraz 3.1.1.1.3.).

Parametry napięcia oraz natężenia zostały dobrane na podstawie wcześniej przeprowadzanych optymalizacji w moim projekcie inżynierskim oraz pracy magisterskiej. Aby systematycznie zbadać wpływ parametrów impulsowych na jakość powłok wybrano dwa zestawy warunków osadzania, które zostały przedstawione i opisane w kolejnych podrozdziałach.

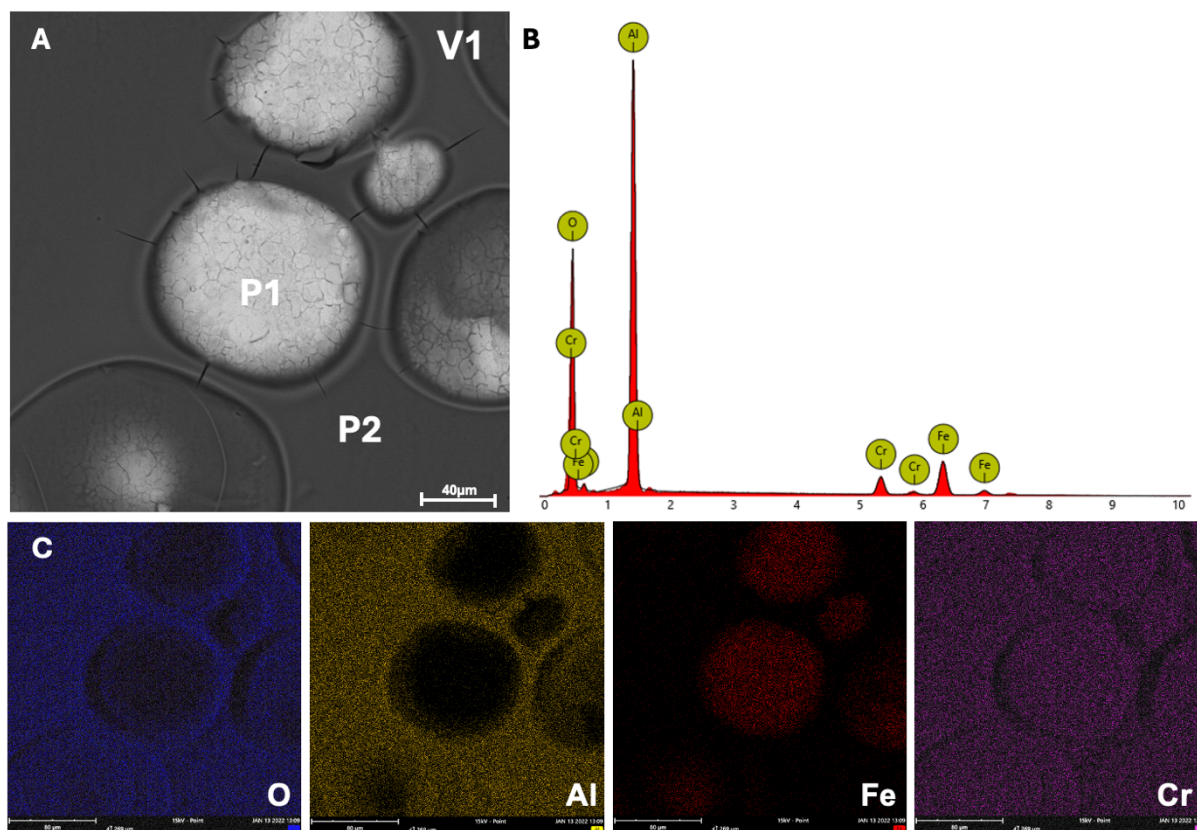
3.1.1.1.1. Optymalizacja parametrów EPD ze względu na czas impulsu

W ramach optymalizacji parametrów EPD ze względu na czas impulsu ustalono stałe parametry osadzania: czas procesu depozycji wynoszący 60 s, napięcie prądu 10 V oraz czas pracy 50%. Parametrem zmiennym jest czas impulsu przyjmujący następujące wartości dla próbek V1–V7 odpowiednio: 1 s, 0,5 s, 0,25 s, 0,125 s, 0,05 s, 0,02 s oraz 0,01 s (Tabela 19).

W celu scharakteryzowania mikrostruktury oraz potwierdzenia składu chemicznego powłoki osadzonej na podłożu stalowym, przeprowadzono badania z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej (SEM) oraz mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Analizy wykonano przy zastosowaniu napięcia przyspieszającego 15 kV oraz detektora BSD.

Tabela 19. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względu na czas impulsu – seria próbek V.

Próbka	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
T _{ON} [s]	1	0,5	0,25	0,125	0,05	0,02	0,01
T _{OFF} [s]	1	0,5	0,25	0,125	0,05	0,02	0,01
Czas pracy [%]	50	50	50	50	50	50	50
Czas procesu osadzania [s]	60	60	60	60	60	60	60
Napięcie [V]	10	10	10	10	10	10	10



Rys. 44. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V1:

A) Obraz SEM V1 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni V1, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

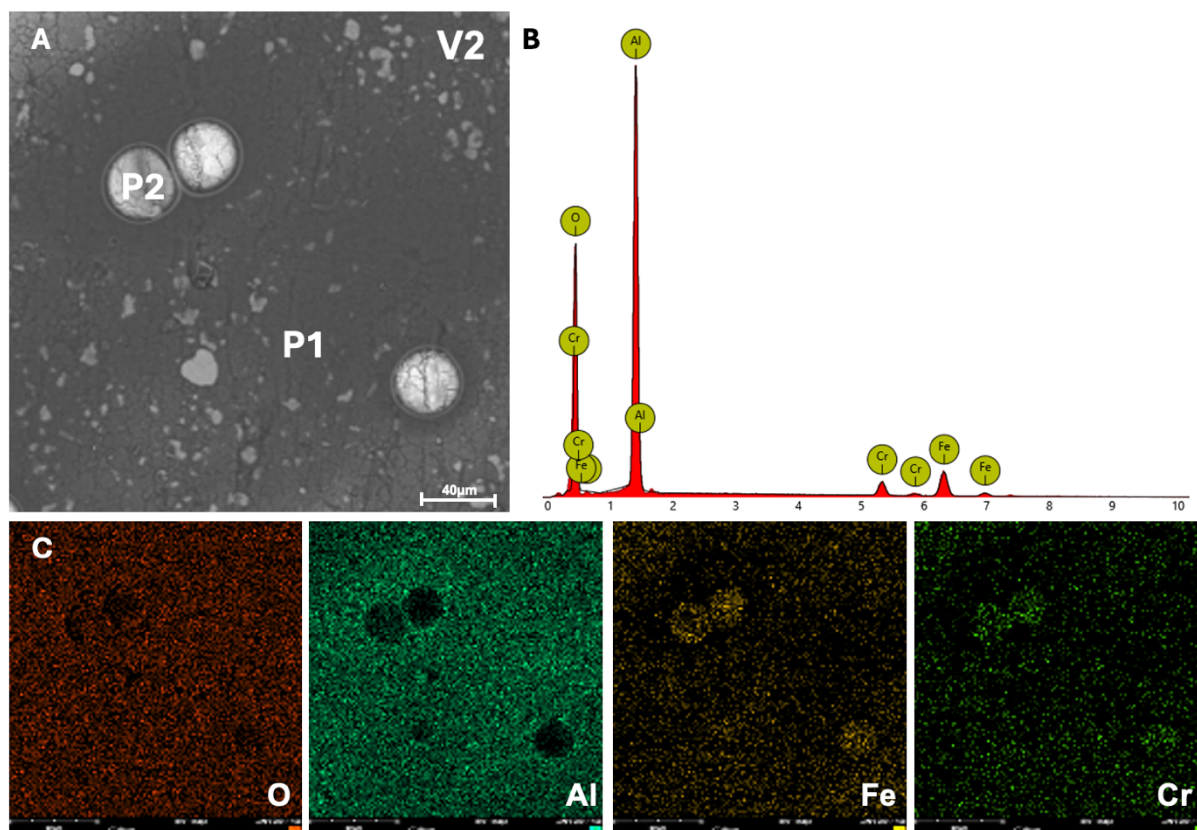
Tabela 20. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V1.

V1	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	17,43	5,89	4,32	2,46	56,05	66,14	14,43	15,86	7,77	9,64
P2	52,05	39,17	47,95	60,83	-	-	-	-	-	-
Mapa	49,88	31,52	36,44	38,84	10,23	22,57	3,44	7,06	-	-

W przypadku próbki V1 zdjęcia SEM (Rys. 44 A) ujawniły ciągłą warstwę o nieregularnej mikrostrukturze z obecnością charakterystycznych okrągłych bąbli, mogących świadczyć o defektach powstałych w wyniku uwiecznienia gazów lub lokalnych naprężeniach podczas procesu osadzania [87].

Wyniki analizy punktowej (Tabela 20) wykazały wyraźny kontrast między składem podłoża stalowego (Fe, Cr, Ni) a powłoką, w której dominowały glin i tlen – typowe dla Al_2O_3 . Punkt P1 umieszczony w centrum widocznego na zdjęciu bąbla wskazuje wysoką zawartość pierwiastków podłoża tj. żelaza (56,05 % at.), chromu (14,43 % at.) i niklu (7,77 % at.). Natomiast dla P2 umieszczonego poza bąblami wykryto jedynie obecność glinu (47,95 % at.) i tlenu (52,05 % at.), co wskazuje na powłokę z tlenku glinu.

Mapy rozkładu EDS (Rys. 44 B i C) potwierdziły jednorodne rozłożenie Al i O w warstwie, choć w niektórych obszarach (bąble) pojawiły się śladowe ilości pierwiastków podłoża, co może wskazywać na cienką lub nieciągłą powłokę w tych miejscach.



Rys. 45. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V2:

A) Obraz SEM V2 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni V2, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

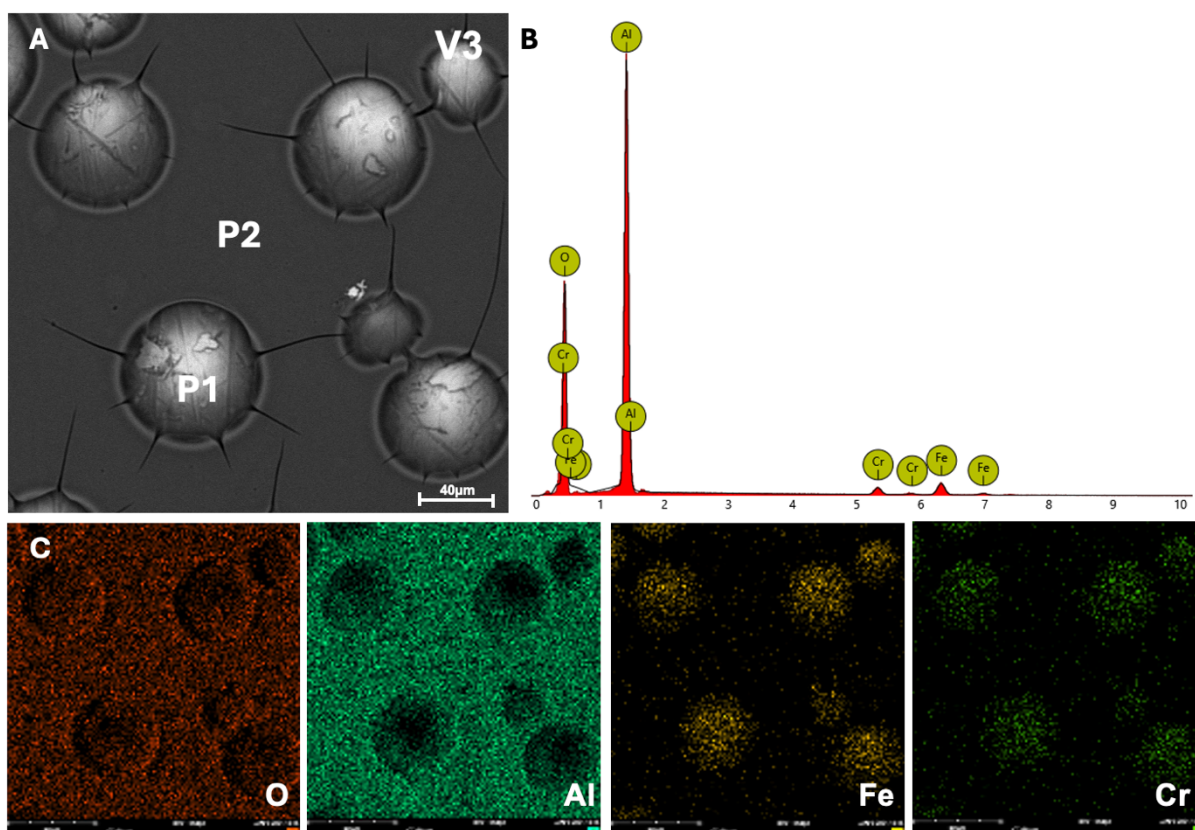
Tabela 21. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V2.

V2	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	17,23	5,83	4,38	2,50	56,15	66,32	15,93	17,51	6,31	7,84
P2	59,69	46,75	40,31	43,25	-	-	-	-	-	-
Mapa	53,22	35,38	36,25	40,64	7,79	18,08	2,73	5,90	-	-

W przypadku próbki V2 (Rys. 45 A), podobnie jak poprzednio, badania wykazały, że warstwa pokrywa powierzchnię podłoża w sposób ciągły, jednak miejscami widoczne są lokalne defekty w postaci okrągłych bąbli lub kraterów, które powstały podczas procesu osadzania powłoki.

Analizy punktowe EDS (Tabela 21) w punkcie P1 (bąble) wskazują na obecność sygnałów od podłoża (Fe, Cr, Ni). W punkcie P2 (poza kraterami) widoczne są jedynie sygnały pochodzące od Al i O, w typowym dla Al_2O_3 stosunku 59,69 % at., 40,31 % at..

Mapy rozkładu pierwiastków wskazują na jednorodne rozłożenie glinu i tlenu w warstwie, przy jednoczesnym lokalnym (bąble) pojawianiu się pierwiastków podłoża, co może świadczyć o zmiennej grubości powłoki lub jej nieciągłości.



Rys. 46. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V3:

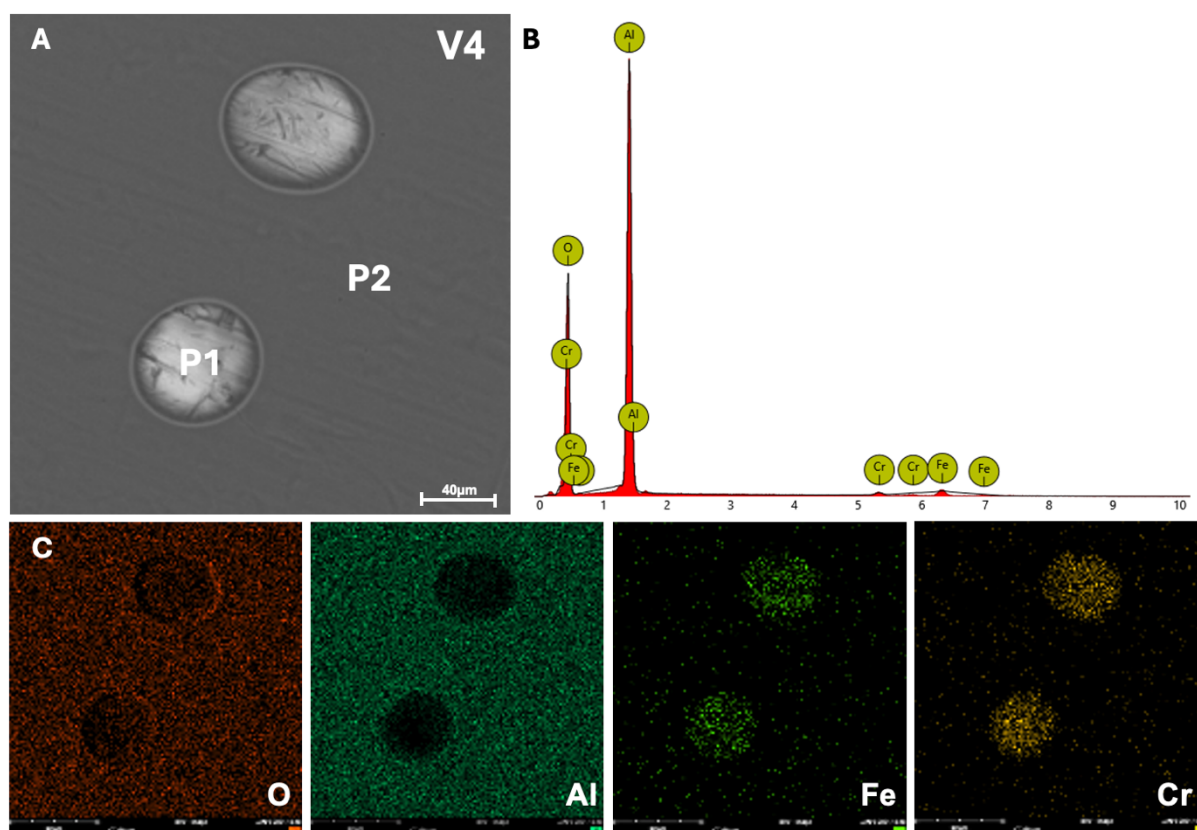
A) Obraz SEM V3 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni V3, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 22. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V3.

V3	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	24,67	8,99	5,91	3,64	48,69	61,96	15,09	17,88	5,64	7,54
P2	59,44	46,49	40,56	53,51	-	-	-	-	-	-
Mapa	53,84	37,91	40,20	47,73	4,30	10,56	1,66	3,81	-	-

W przypadku próbki V3 obrazy SEM (Rys. 46 A) wykazały obecność miejscowo nieregularnej warstwy o zróżnicowanej morfologii, z widocznymi strukturami przypominającymi kratery lub bąble oraz odbiegającymi od nich pęknięciami. Podobnie jak dla poprzednich dwóch próbek lokalne defekty powstały najprawdopodobniej w wyniku dyfuzji gazu podczas procesu osadzania powłoki, natomiast pęknięcia są najprawdopodobniej związane z różnicą rozszerzalności cieplnej między podłożem a powłoką.

Analizy punktowe EDS (Rys. 46 B i C, Tabela 22) potwierdziły obecność powłoki z tlenku glinu oraz stref (bąble) w których widoczne były sygnały od podłoża (Fe, Cr, Ni). Mapy EDS wykazały równomierny rozkład glinu i tlenu oraz śladowe ilości pierwiastków podłoża, co potwierdza obecność ciągłej, choć miejscowo bardzo cienkiej powłoki.



Rys. 47. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V4:

A) Obraz SEM V4 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni V4, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

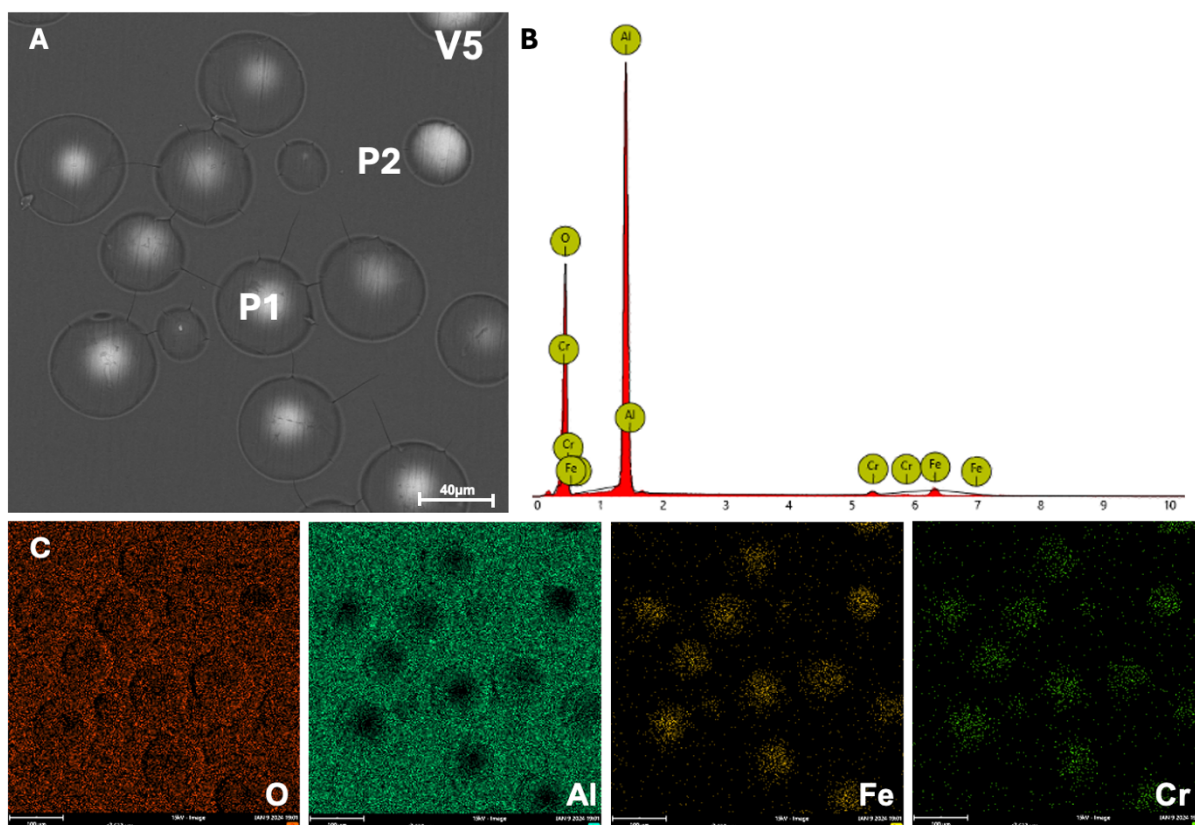
Tabela 23. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V4.

V4	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	31,07	13,52	21,91	16,07	31,68	48,11	11,90	16,83	3,43	5,47
P2	58,40	45,30	41,54	54,34	-	-	-	-	-	-
Mapa	58,57	45,11	40,57	52,68	0,26	0,69	0,61	1,52	-	-

Podobnie jak poprzednio, również w przypadku próbki V4, obrazy SEM (Rys. 47 A) ujawniły obecność licznych, okrągłych obiektów w postaci kraterów, które nie wskazują jednak na przerwanie warstwy – analizy EDS wykazały, że także w ich obrębie dominuje skład chemiczny charakterystyczny dla tlenku glinu, co świadczy o zachowanej ciągłości powłoki. Obecność struktur kraterowych wynika z dyfuzji gazu podczas procesu depozycji powłoki.

Analiza punktowa EDS (Tabela 23) potwierdza wysoką zawartości glinu oraz tlenu w obu punktach P1 i P2 mimo umiejscowienia w wyraźnie różnych morfologicznie miejscach.

Mapy EDS (Rys. 47 B i C, Tabela 23) potwierdzają równomierny rozkład glinu i tlenu oraz śladową obecność składników podłoża (Fe, Cr), co wskazuje na skuteczność procesu osadzania i zachowanie ciągłości warstwy ceramicznej.



Rys. 48. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V5:

A) Obraz SEM V5 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni V5, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

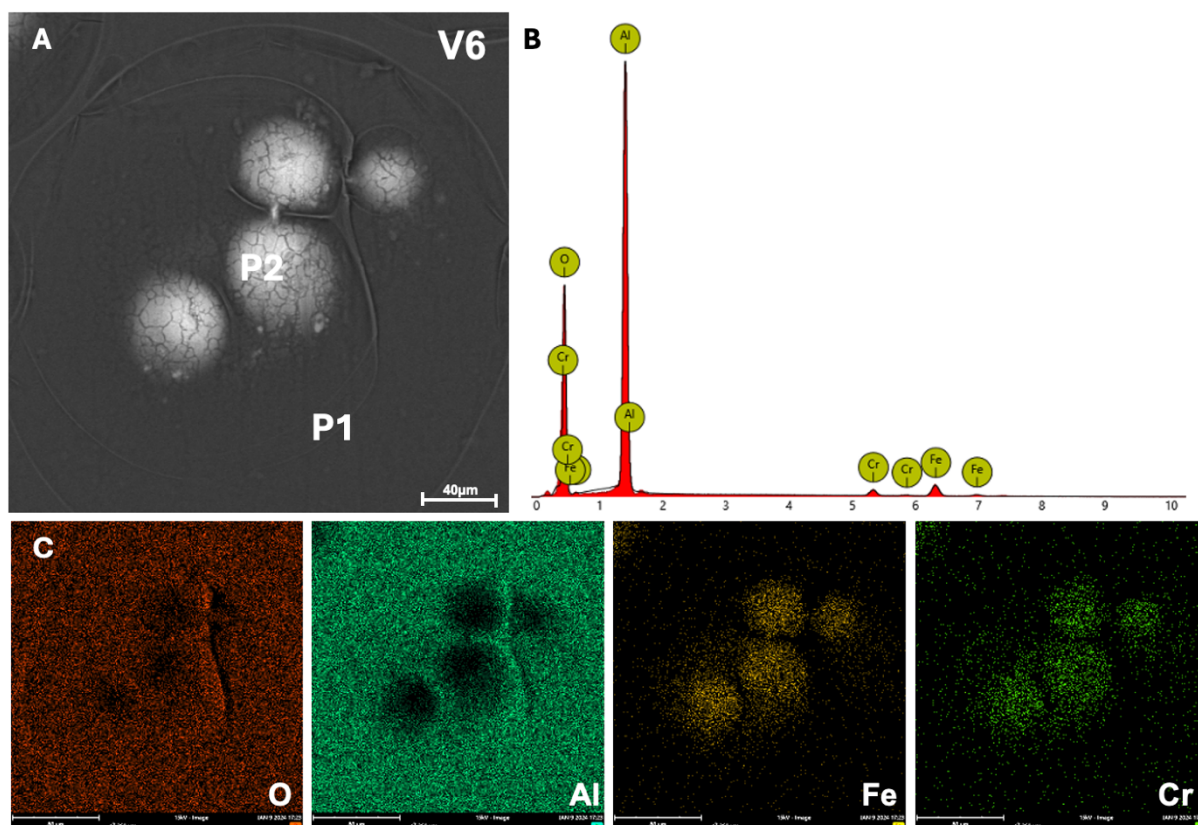
Tabela 24. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V5.

V5	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	22,70	9,60	3,53	2,51	40,77	60,16	11,06	15,19	4,52	7,00
P2	59,53	46,59	40,47	53,41	-	-	-	-	-	-
Mapa	59,14	45,60	39,84	51,80	0,24	0,65	0,78	1,96	-	-

W przypadku próbki V5, Obrazy SEM (Rys. 48 A) ujawniają obecność licznych kraterów o zróżnicowanej wielkości, widocznych na całej powierzchni badanej powłoki.

Analiza punktowa EDS (Tabela 24) w P1 (krater) wykazała miejscową obecność pierwiastków podłoża (Fe, Cr, Ni), natomiast w punkcie P2 wyłącznie sygnały od tlenu i glinu, co sugeruje zróżnicowaną grubość warstwy, jednak nie wskazuje na jej przerwanie, gdyż w punkcie P1 widoczne są również sygnały pochodzące od Al i O.

Mapy rozkładu pierwiastków (Rys. 48 B i C) potwierdziły, iż pomimo obecności licznych kraterów oraz śladowych sygnałów pochodzących od podłoża (Fe, Cr, Ni) również w tych obszarach skład chemiczny jest zdominowany przez glin i tlen, co potwierdza ciągłość powłoki Al_2O_3 .



Rys. 49. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V6:

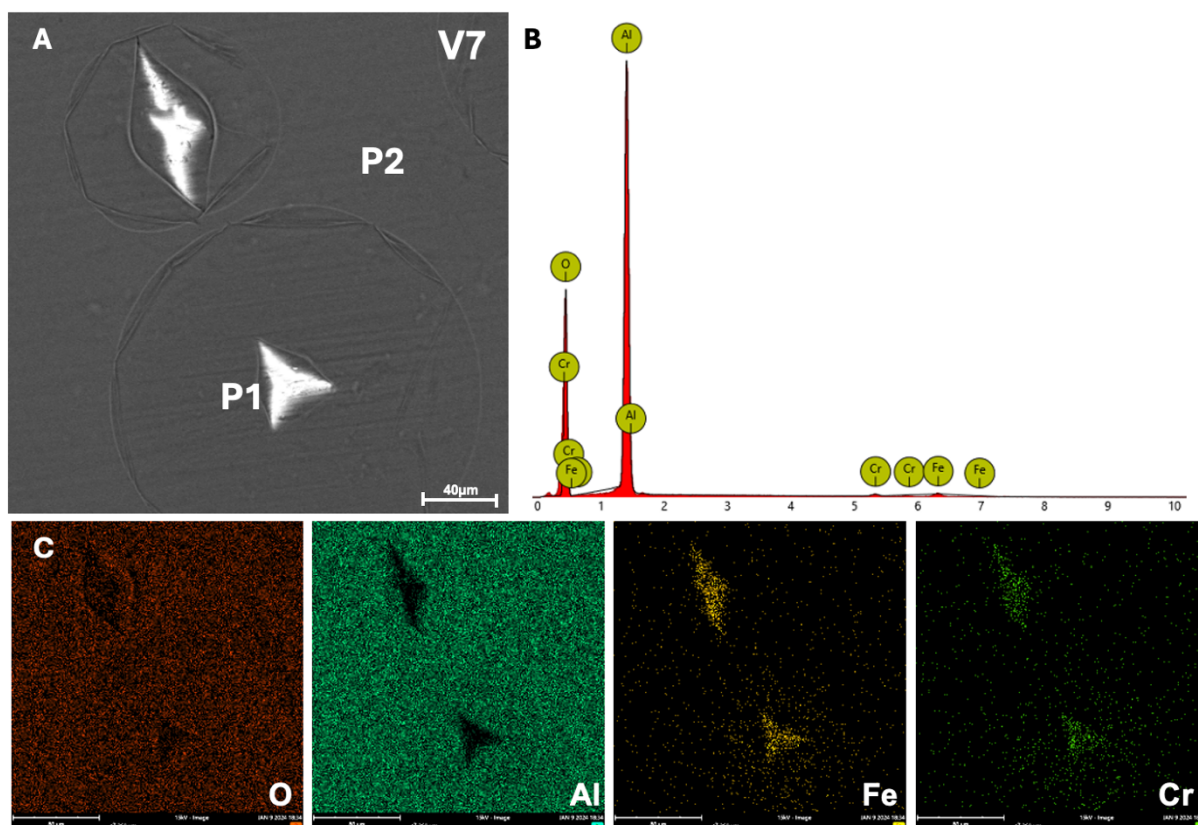
A) Obraz SEM V6 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni V6, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 25. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V6.

V6	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	24,98	8,94	3,00	1,81	52,61	65,73	13,22	15,38	6,19	8,13
P2	55,47	38,09	38,94	45,91	4,51	11,01	2,00	4,54	-	-
Mapa	54,63	38,81	39,86	47,75	4,13	10,24	1,39	3,20	-	-

Obraz SEM próbki V6 (Rys. 49 A) pokazuje obecność znacznie większych okrągłych bąbli w stosunku do poprzednich próbek. Ich wielkość wskazuje, iż podczas procesu depozycji wydzielanie fazy gazowej było bardzo intensywne i pęcherze nachodziły na siebie tworząc większe krater.

Analiza punktowa (Tabela 25) oraz mapy rozkładu (Rys. 49 B i C) pierwiastków potwierdzają obecność sygnałów od tlenu i glinu, nie mniej jednak w obu badanych punktach są sygnały pochodzące od podłoża, które świadczą o stosunkowo niewielkiej grubości powłoki i/lub jej przerwaniu.



Rys. 50. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V7:

A) Obraz SEM V7 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni V7, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 26. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V7.

V7	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	35,34	15,01	13,15	9,42	36,65	54,32	10,68	14,74	4,18	6,51
P2	60,01	47,09	39,99	52,91	-	-	-	-	-	-
Mapa	60,07	46,85	39,43	51,86	0,06	0,17	0,44	1,11	-	-

Bąble o jeszcze większych rozmiarach zaobserwowano na zdjęciach SEM próbki V7 – obecność okrągłych wgłębień o dużej średnicy (Rys. 50 A). Dodatkowo w centrum widoczne jest odbicie od metalicznego podłoża. Proces powstawania większych, ale bardziej płaskich kraterów spowodowany jest intensywnością wydzielania gazu podczas procesu depozycji, gdy drobne bąbelki nachodzą na siebie tworząc duży pęcherz.

Analiza punktowa (Tabela 26) w P1 potwierdziła wysoką intensywność sygnałów pochodzących od metalicznego podłoża (Fe, Cr i Ni), jednak powłoka wydaje się być ciągła – obecność sygnałów od Al i O.

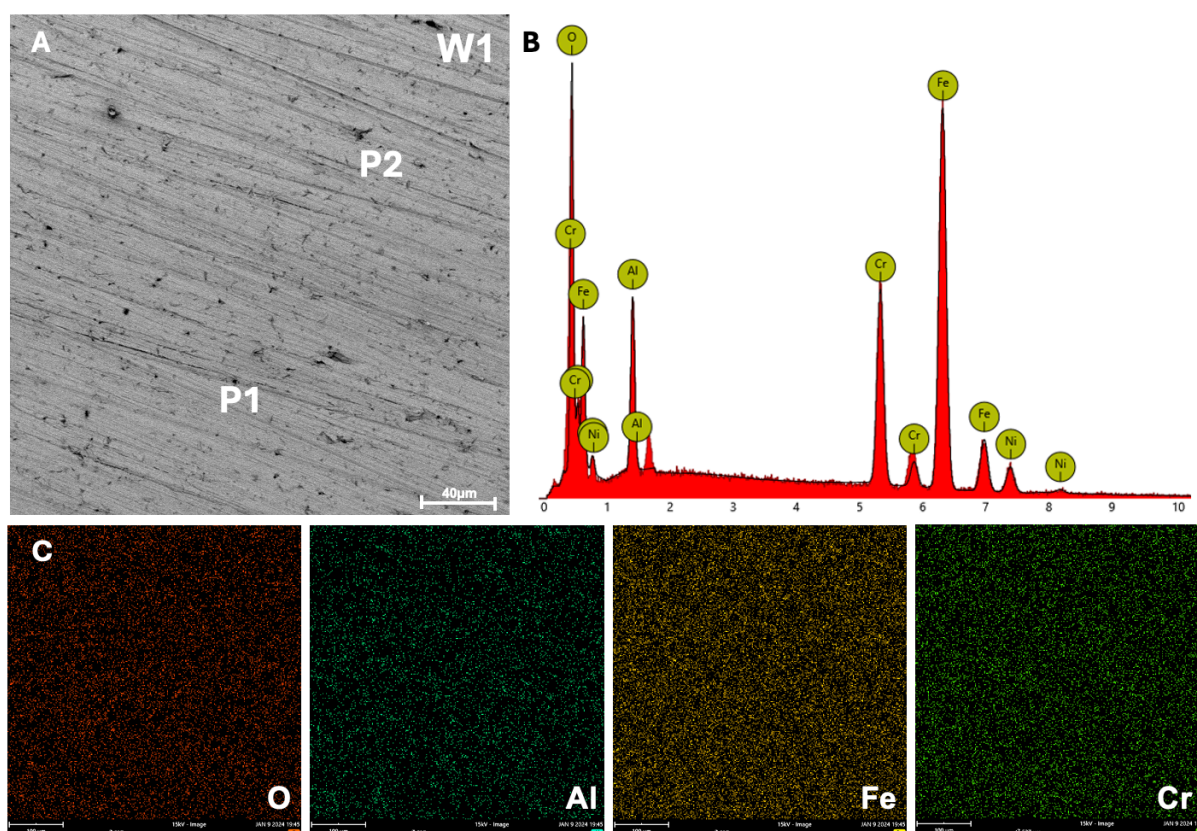
Mapy rozkładu pierwiastków (Rys. 50 B i C, Tabela 26) potwierdzają, że zarówno w obszarach płaskich, jak i w obrębie kraterów, skład chemiczny jest zdominowany przez glin i tlen.

3.1.1.1.2. Optymalizacja parametrów EPD ze względu na czas pracy

W ramach optymalizacji parametrów EPD ze względu na czas pracy ustalono stałe parametry osadzania: czas procesu depozycji wynoszący 60 s oraz napięcie prądu 10 V. Ze względu na fakt, iż czas pracy definiowany jest jako procent czasu, w którym prąd elektryczny jest aktywnie stosowany podczas jednego pełnego cyklu włączania i wyłączania, dla próbek W1–W7 ustalono jego wartości na poziomie odpowiednio: 5 %, 10 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 % oraz 95 %, co zestawiono w Tabeli 27.

Tabela 27. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względu na czas pracy – seria próbek W.

Próbka	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7
T _{ON} [s]	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	0,9	0,95
T _{OFF} [s]	0,95	0,9	0,75	0,5	0,25	0,1	0,05
Czas pracy [%]	5	10	25	50	75	90	95
Czas procesu osadzania [s]	60	60	60	60	60	60	60
Napięcie [V]	10	10	10	10	10	10	10



Rys. 51. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W1:

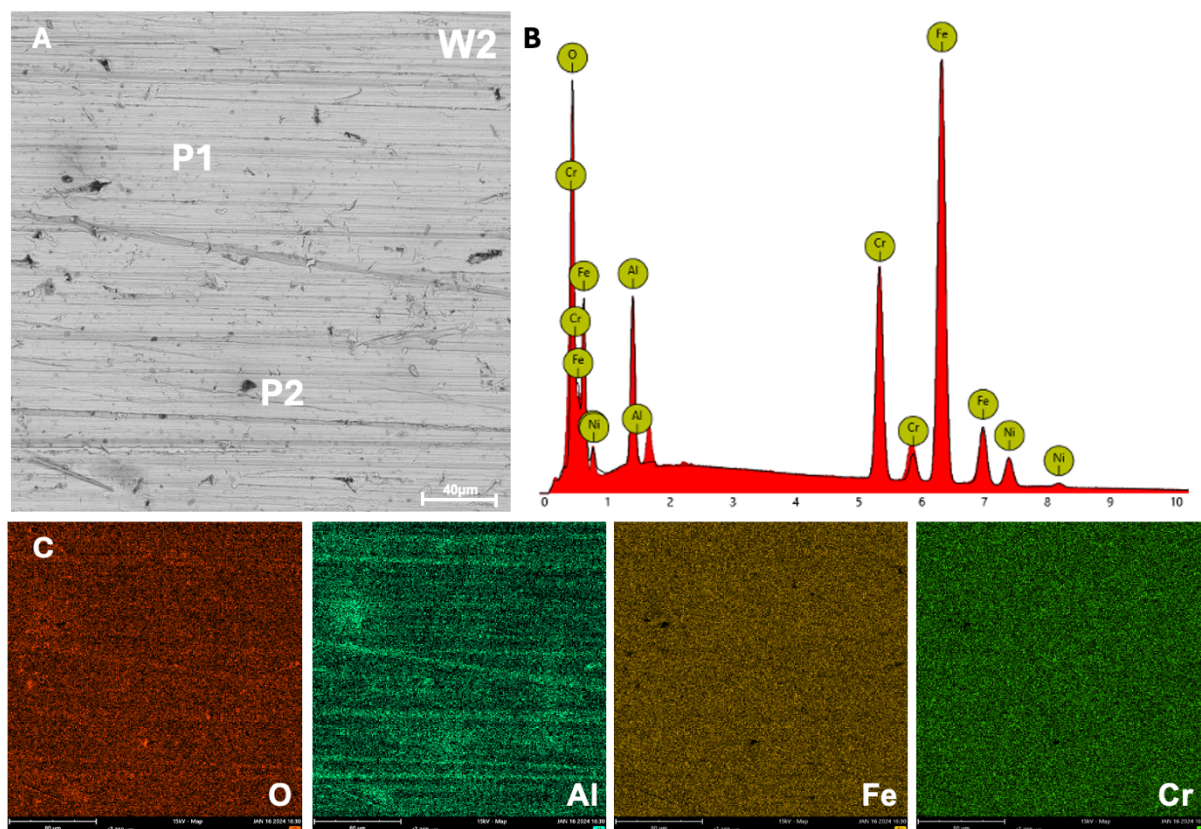
A) Obraz SEM W1 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni W1, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 28. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W1.

W1	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	24,28	8,97	8,56	5,34	48,23	62,16	13,91	16,71	5,02	6,80
P2	26,56	10,06	9,23	5,90	45,41	60,04	13,43	16,53	5,37	7,47
Mapa	28,08	10,73	8,34	5,38	44,79	59,74	13,55	16,82	5,23	7,34

W przypadku próbki W1 obserwacje SEM i EDS (Rys. 51, Tabela 28) wskazują na brak wyraźnie zaznaczonej, ciągłej warstwy. Zarówno w analizie punktowej jak i mapach rozkładu pierwiastków na powierzchni dominują pierwiastki charakterystyczne dla stali (Fe, Cr, Ni), natomiast zawartość glinu i tlenu jest niska.

Obecność jedynie śladowych ilości Al_2O_3 sugeruje, że powłoka nie została poprawnie osadzona lub uległa usunięciu/degradacji w wyniku obróbki cieplnej. W przeciwieństwie do innych analizowanych próbek, nie stwierdzono obecności kraterów.



Rys. 52. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W2:

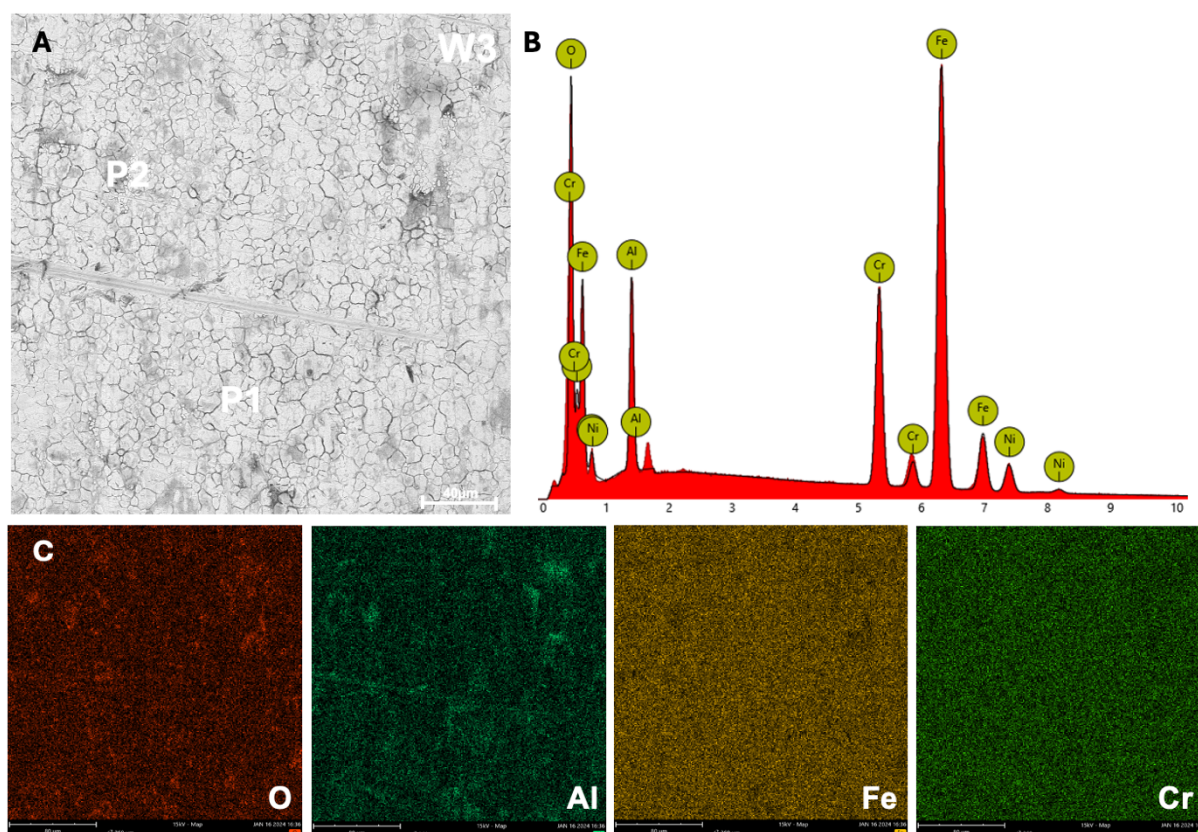
A) Obraz SEM W2 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni W2, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 29. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W2.

W2	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	34,04	15,02	19,86	14,78	32,55	50,12	10,04	14,40	3,51	5,68
P2	40,73	23,11	38,72	37,04	14,33	28,37	6,22	11,47	-	-
Mapa	25,68	9,57	7,95	5,00	47,17	61,36	13,98	16,94	5,22	7,13

Dla próbki W2 analiza SEM oraz EDS (Rys. 52 i Tabela 29) wykazały złożoną morfologię, jednak bez wyraźnych cech typowych dla dobrze wykształconej powłoki ceramicznej. Analiza punktowa ujawniła silne zróżnicowanie składu chemicznego pomiędzy poszczególnymi miejscami. W punkcie P2 dominują glin i tlen (38,72 % at. i 40,73 % at.), co świadczy o obecności powłoki Al_2O_3 , niemniej jednak z przebijającymi sygnałami od podłoża. Natomiast w punkcie P1 widoczne są znacznie silniejsze sygnały pochodzące od podłoża stalowego (Fe, Cr, Ni), co może oznaczać nierównomierną grubość otrzymanej warstwy.

Mapy rozkładu pierwiastków (Rys. 52 B i C) wykazały dominację żelaza oraz niską zawartość glinu, co potwierdza wyniki analizy punktowej. Wszystko to sugeruje częściowe powodzenie procesu osadzania.



Rys. 53. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W3:

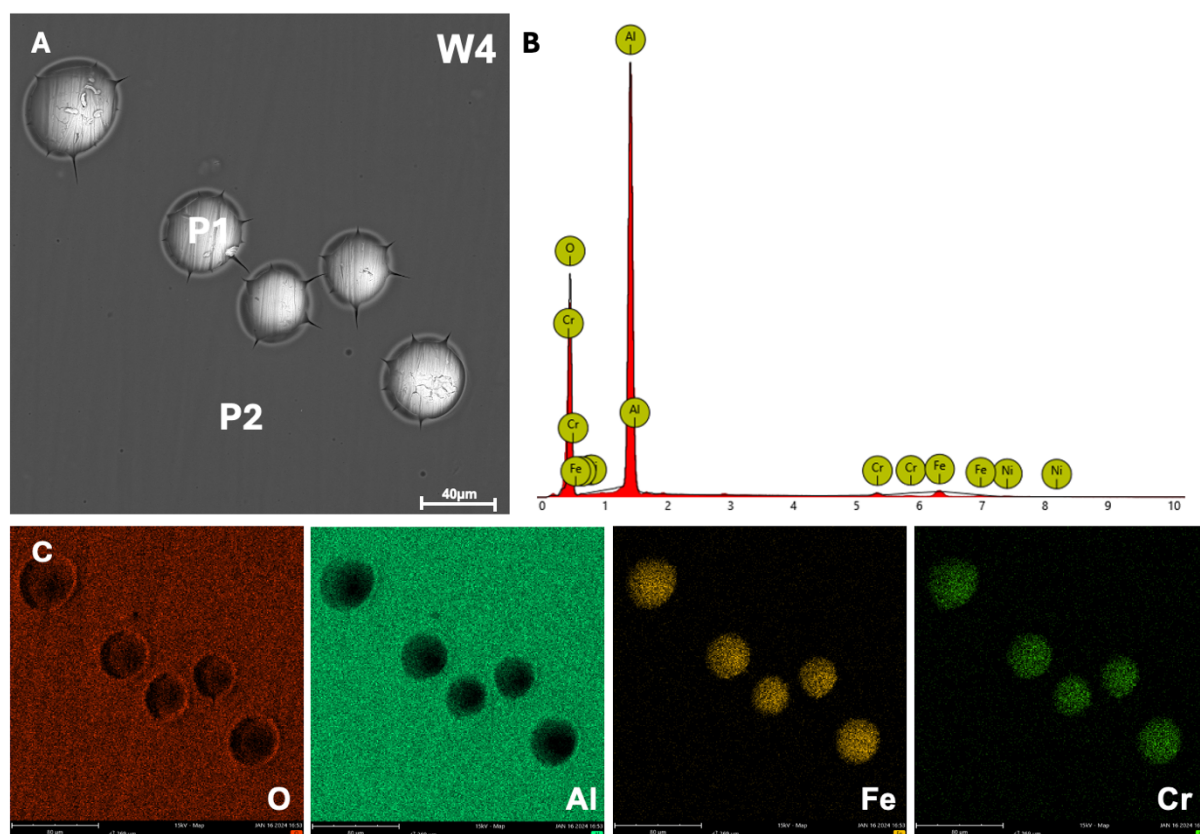
A) Obraz SEM W3 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni W3, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 30. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W3.

W3	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	42,73	19,08	9,01	6,78	38,16	59,48	10,10	14,66	-	-
P2	24,61	9,08	8,06	5,01	47,94	61,75	13,57	16,27	5,83	7,89
Mapa	26,05	9,81	9,06	5,76	46,86	61,58	12,92	15,80	5,10	7,04

W przypadku próbki W3 obraz SEM oraz mapy EDS (Rys. 53) nie wykazał obecności ciągłej, jednorodnej warstwy ceramicznej. Analiza punktowa EDS (Tabela 30) potwierdziła dominację sygnałów pochodzących od stalowego podłoża (Fe, Cr, Ni) we wszystkich punktach oraz na mapach rozkładu pierwiastków.

Zawartość glinu i tlenu utrzymuje się na stosunkowo niskim poziomie (Al 9,06 % at., O 26,05 % at.), co wskazuje na niepełne lub niejednorodne pokrycie powierzchni powłoką Al_2O_3 . Jedynie lokalnie obserwowane są nieco podwyższone zawartości glinu i tlenu, co sugeruje, że proces osadzania lub wypalania dla tej próbki był nieskuteczny lub warstwa uległa częściowej degradacji.



Rys. 54. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W4:

A) Obraz SEM W4 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni W4, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

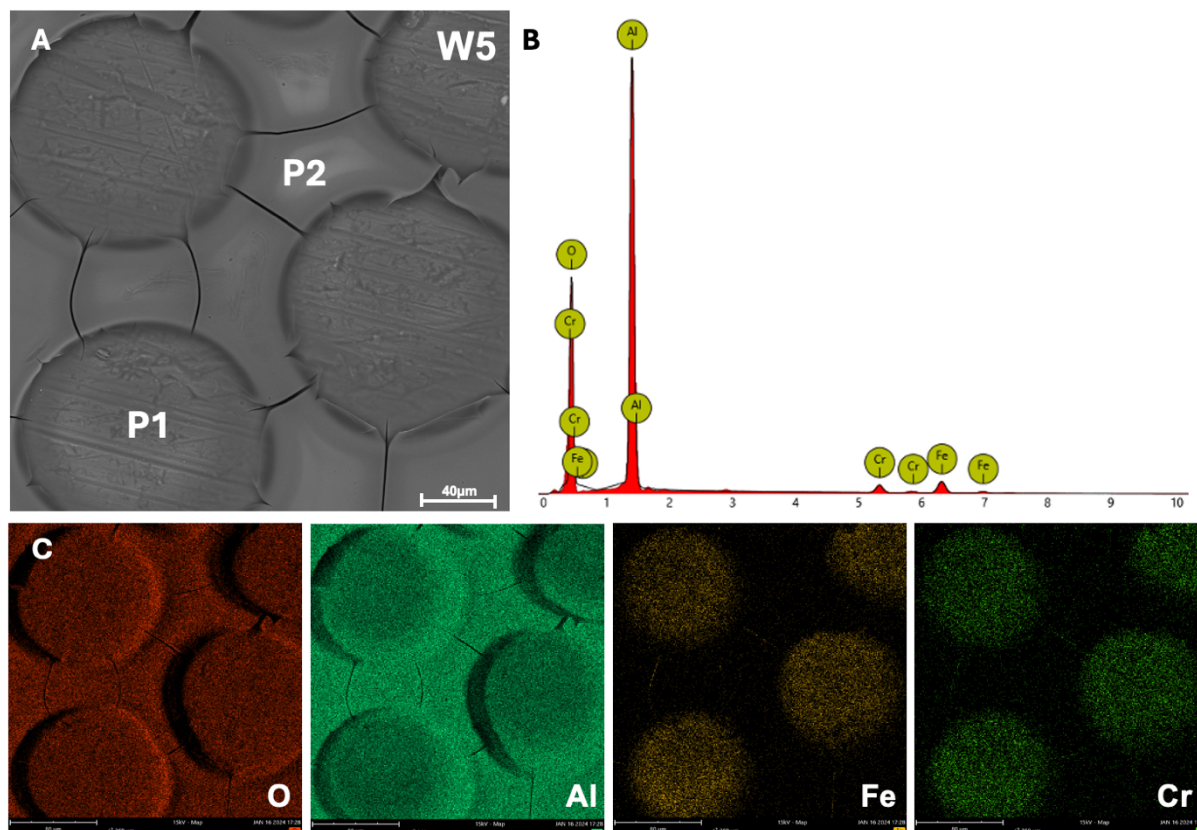
Tabela 31. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W4.

W4	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	29,35	11,68	12,31	8,26	39,07	54,29	13,30	17,21	4,23	6,20
P2	56,85	43,86	43,15	56,14	-	-	-	-	-	-
Mapa	58,20	44,83	41,11	53,39	-	-	0,52	1,29	0,17	0,49

Odminną morfologię warstwy zaobserwowano w przypadku próbki W4 (Rys. 54 A) Obrazy SEM wykazały obecność obszarów o zróżnicowanej morfologii tj. zarówno miejsc całkowitego pokrycia powłoką ceramiczną, jak i obecność kraterów.

Analizy punktowe i mapy rozkładu pierwiastków (Rys. 54 B i C, Tabela 31) potwierdziły występowanie dwóch wyraźnie rozdzielonych stref. Dla punktu P2 oraz na mapie rozkładu pierwiastków z tego samego obszaru wykazano wysoką zawartość glinu i tlenu, co jednoznacznie wskazuje na obecność ciągłej powłoki Al_2O_3 . Natomiast w punkcie P1 (krater) dominują pierwiastki charakterystyczne dla stali (Fe, Cr, Ni), z jednoczesną umiarkowaną obecnością Al i O, co sugeruje częściowe pokrycie lub niewielką grubość warstwy w tych lokalizacjach.

Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność procesu osadzania powłoki Al_2O_3 w wybranych obszarach próbki W4, przy jednoczesnym wskazaniu na pewne ograniczenia jednorodności powłoki w skali całej powierzchni, poprzez zaobserwowane kratery w powłoce spowodowane dyfuzją gazu podczas procesu osadzania.



Rys. 55. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W5:

A) Obraz SEM W5 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni W5, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

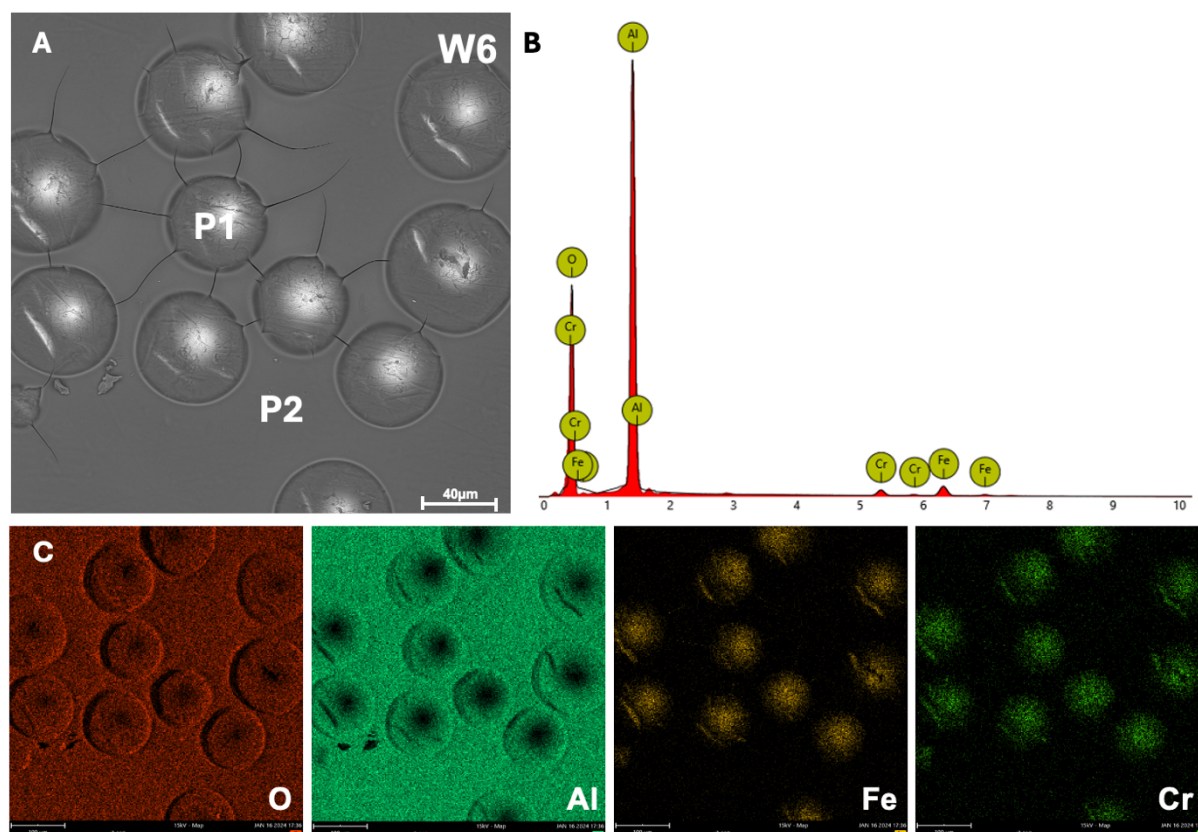
Tabela 32. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W5.

W5	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	52,63	37,30	42,37	50,64	3,19	7,90	1,81	4,16	-	-
P2	57,17	44,18	42,83	55,87	-	-	-	-	-	-
Mapa	53,57	37,67	40,46	47,98	4,20	10,30	1,77	4,05	-	-

Obserwacje SEM i EDS wykonane dla próbki W5 (Rys. 55) wykazały obecność rozległych, dobrze pokrytych obszarów o charakterystyce typowej dla ciągłej warstwy ceramicznej. Na obrazie SEM widoczne są także struktury powierzchniowe przypominające płaskie okrągłe zagłębienia, które mogą być skutkiem dyfuzji gazów podczas procesu osadzania, jednak bez oznak przerwania powłoki.

Analizy EDS (Tabela 32) w punktach P1 i P2 wskazują praktycznie wyłącznie tlen i glin, co jednoznacznie potwierdza obecność powłoki tlenku glinu. W punkcie P1, gdzie obecność Fe i Cr była zauważalna, zawartość Al i O jest wysoka i wskazuje na pokrycie powierzchni powłoką, choć prawdopodobnie o mniejszej grubości.

Mapy EDS (Rys. 55 C) wskazują na jednorodny rozkład glinu i tlenu oraz niemal całkowity brak pierwiastków podłoża (Fe, Cr), co świadczy o ciągłości powłoki i znacznej grubości.



Rys. 56. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W6:

A) Obraz SEM W6 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni W6, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

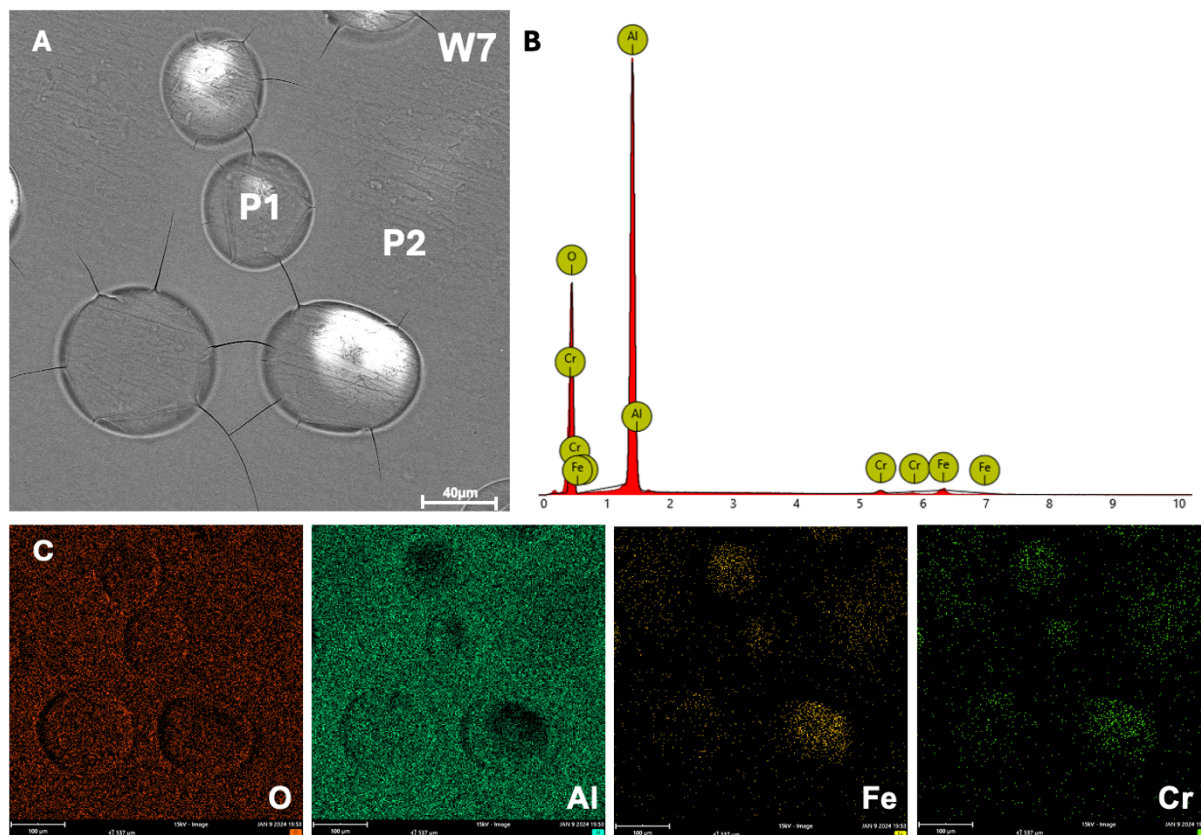
Tabela 33. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W6.

W6	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	36,95	16,30	15,75	11,72	33,44	51,50	10,57	15,15	3,29	5,33
P2	59,75	46,82	40,25	53,18	-	-	-	-	-	-
Mapa	54,23	38,75	40,87	49,26	3,55	8,85	1,35	3,14	-	-

Podobna sytuacja występuje w przypadku próbki W6 – na obrazach SEM (Rys. 56) widać jednak zdecydowanie większą ilość okrągłych wgłębień o znacznie mniejszej średnicy. Powłoka zachowuje ciągłość, jednak w centrach kraterów widoczna jest poświata pochodząca od metalicznego podłoża.

Obserwację potwierdziła analiza punktowa (Tabela 33), w punkcie P1 dominują pierwiastki charakterystyczne dla stali nierdzewnej (Fe, Cr, Ni) z umiarkowaną obecnością glinu i tlenu, co wskazuje na pokrycie cienką powłoką w tych obszarach. W punkcie P2 widoczne jest wysokie stężenie Al i O, bez obecności pierwiastków podłoża, co jednoznacznie świadczy o obecności dobrze rozwiniętej i jednorodnej warstwy Al_2O_3 .

Mapy rozkładu pierwiastków (Rys. 56 C) ujawniły równomierne rozmieszczenie glinu i tlenu w badanym obszarze, co potwierdza ciągłość otrzymanych powłok. Obserwacje pozwalają stwierdzić, iż proces depozycji powłoki ceramicznej był efektywny, mimo miejscowej zmienności grubości i lokalnych różnic w topografii powierzchni.



Rys. 57. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W3:

A) Obraz SEM W7 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni W7, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 34. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W7.

W7	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	36,95	16,30	15,75	11,72	33,44	51,50	10,57	15,15	3,29	5,33
P2	59,75	46,82	40,25	53,18	-	-	-	-	-	-
Mapa	54,23	38,75	40,87	49,26	3,55	8,85	1,35	3,14	-	-

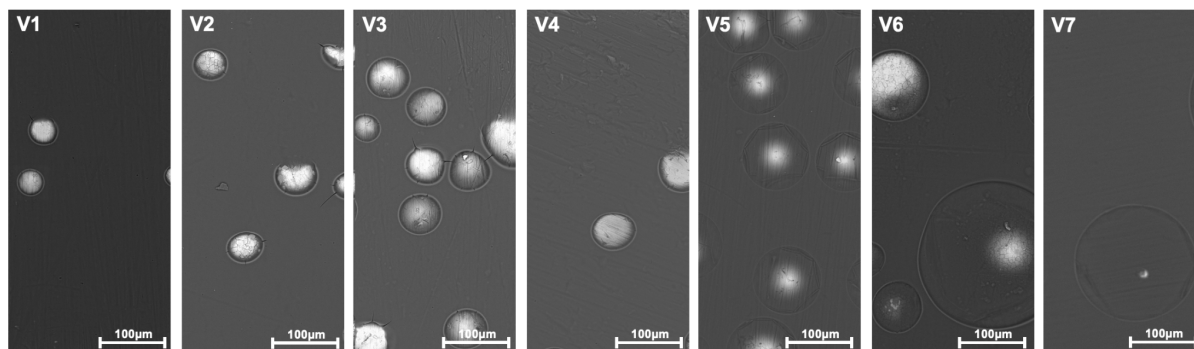
Również w przypadku próbki W7 obrazy SEM oraz widma EDS (Rys. 57) wykazały obecność jednorodnej warstwy, bez wyraźnych defektów morfologicznych. Podobnie jak dla innych próbek zaobserwowano obecność okrągłych zagłębień.

Analizy punktowe (Tabela 34) potwierdziły obecność powłoki tlenku glinu. W punkcie P1 odnotowano wyższy udział Fe i Cr (33,44 % at. i 10,57 % at.), przy jednoczesnej wysokiej zawartości Al i O, co może wskazywać na lokalny spadek grubości powłoki.

Mapy rozkładu pierwiastków (Rys. 57 C) wykazały względnie równomierne rozmieszczenie glinu i tlenu w całym analizowanym obszarze. Jednocześnie stężenia pierwiastków charakterystyczna dla podłoża (Fe i Cr) były na niewielkim poziomie, co wskazuje na skuteczne ekranowanie sygnału przez warstwę tlenkową i świadczy o skutecznym procesie pokrycia podłoża powłoką.

3.1.1.1.3. Podsumowanie optymalizacji EPD w kontekście otrzymania powłoki jako nośnik katalizatora

W ramach optymalizacji parametrów osadzania powłok tlenku glinu metodą pulsacyjnego elektroforetycznego osadzania, przeprowadzono serię eksperymentów mających na celu ocenę wpływu szerokości impulsu T_{ON} na jakość osadzanych warstw. W badaniu utrzymywano wartość czasu pracy na stałym poziomie 50 % ($T_{ON} = T_{OFF}$), zmieniając jedynie bezwzględną długość impulsu w zakresie od 1 s (V1) do 0,01 s (V7). Podsumowanie przeprowadzonych eksperymentów z punktu widzenia badań SEM i EDS przedstawiono na Rysunku 58 oraz Tabeli 35.



Rys. 58. Zestawienie obrazów SEM dla próbek z serii V.

Tabela 35. Podsumowanie parametrów depozycji oraz wyników analizy EDS dla próbek z serii V – optymalizacji ze względu na czas impulsu.

Próbka	T _{ON} [s]	T _{OFF} [s]	Czas pracy [%]	O [% at.]	Al [% at.]	Fe [% at.]	Cr [% at.]
V1	1	1	50	49,88	36,44	10,23	3,44
V2	0,5	0,5	50	53,22	36,25	7,79	2,73
V3	0,25	0,25	50	53,84	40,20	4,30	1,66
V4	0,125	0,125	50	58,57	40,57	0,61	0,26
V5	0,05	0,05	50	59,13	39,84	0,78	0,24
V6	0,02	0,02	50	54,63	39,86	4,13	1,39
V7	0,01	0,01	50	60,07	39,43	0,44	0,06

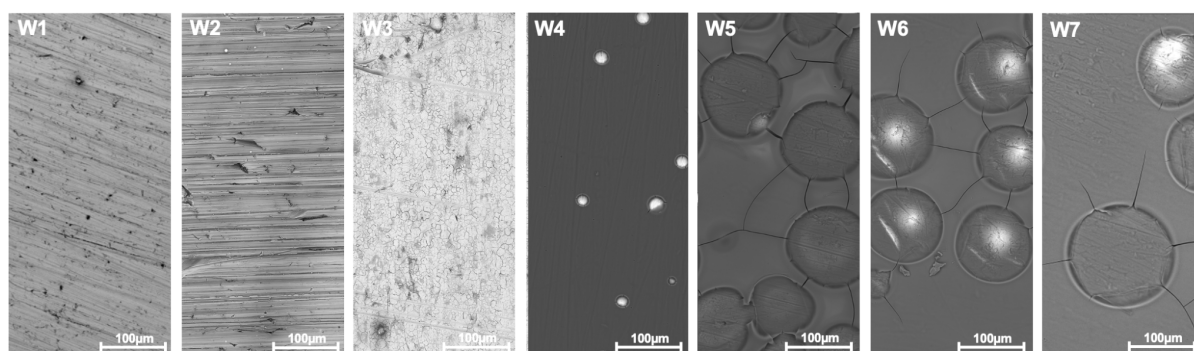
Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że szerokość impulsu ma istotny wpływ na efektywność osadzania, ciągłość powłoki oraz rozwinięcie powierzchni. W przypadku najdłuższych impulsów (V1 i V2, odpowiednio T_{ON} = 1 s i 0,5 s), obserwowano dobrze wykształcone, ciągłe powłoki, lecz o stosunkowo gładkiej morfologii, pozbawionej kraterowych struktur powierzchniowych. W miarę skracania impulsu (V3–V4), pojawiały się pierwsze oznaki rozwinięcia topografii. Struktury kraterowe zaczynały się formować, a jednocześnie utrzymana była wysoka jednorodność składu chemicznego oraz ciągłość warstwy.

Najkorzystniejsze właściwości uzyskano dla próbki V5 (T_{ON} = 0,05 s), w przypadku której zdjęcia SEM (Rys. 58) ujawniły obecność licznych, regularnie rozmieszczonych struktur kraterowych, znacząco zwiększających powierzchnię właściwą powłoki. Analiza EDS (Tabela 35) potwierdziła niemal całkowity brak pierwiastków podłoża oraz dominację glinu i tlenu, co świadczy o odpowiedniej grubości i jednorodności chemicznej powłoki. Powłoka ta stanowiła optymalny kompromis pomiędzy skutecznością osadzania, rozwinięciem powierzchni a stabilnością procesu.

Dalsze skracanie impulsów (V6 i V7) prowadziło do wygładzenia morfologii powierzchni i stopniowego zaniku struktur kraterowych. Choć powłoki te były również chemicznie jednorodne i ciągłe, ich topografia uległa wygładzeniu.

Podsumowując, analiza wpływu szerokości impulsu przy stałym czasie pracy wykazała, że impuls o długości 0,05 s (T_{ON} = T_{OFF} = 0,05 s, próbka V5) pozwala na uzyskanie powłoki o najwyższym potencjale aplikacyjnym z serii V jako nośnik katalizatora. Warstwa ta charakteryzuje się jednocześnie ciągłością, chemiczną czystością oraz rozwiniętą morfologią, co czyni ją optymalnym wariantem.

W celu określenia wpływu parametrów EPD na właściwości powłok tlenku glinu, przeprowadzono również serię eksperymentów (próbki W1–W7), w których modyfikowano czas pracy w zakresie od 5% do 95%. Wyniki jednoznacznie wskazują, że czas pracy jest również kluczowym parametrem determinującym efektywność osadzania, ciągłość warstwy oraz jej morfologię. Podobnie jak poprzednio, podsumowanie przeprowadzonych eksperymentów z punktu widzenia badań SEM i EDS przedstawiono na Rysunku 59 oraz Tabeli 36.



Rys. 59. Zestawienie obrazów SEM dla próbek z serii W.

Tabela 36. Podsumowanie parametrów depozycji oraz wyników analizy mapowej EDS dla próbek z serii W – optymalizacji ze względu na czas pracy.

Próbka	T _{ON} [s]	T _{OFF} [s]	Czas pracy [%]	O [% at.]	Al [% at.]	Fe [% at.]	Cr [% at.]	Ni [% at.]
W1	0,05	0,95	5	28,08	8,34	44,79	13,55	5,23
W2	0,1	0,9	10	25,68	7,95	47,17	13,98	5,22
W3	0,25	0,75	25	26,06	9,06	46,86	12,92	7,04
W4	0,5	0,5	50	59,13	39,84	0,78	0,24	-
W5	0,75	0,25	75	53,57	40,46	4,20	1,77	-
W6	0,9	0,1	90	54,23	40,87	3,55	1,35	-
W7	0,95	0,05	95	60,16	28,97	0,67	0,21	-

Dla najniższych wartości czasu pracy (5–25 %; próbki W1-W3) zaobserwowano brak lub jedynie śladową obecność powłoki tlenku glinu (Rys. 59). Analizy EDS wskazywały na dominację pierwiastków charakterystycznych dla podłoża stalowego (Fe, Cr), natomiast zawartość glinu i tlenu była niska. Morfologia powierzchni w tych przypadkach nie wykazywała typowych cech warstw ceramicznych, co potwierdza nieskuteczność osadzania przy zbyt krótkich impulsach i zbyt długich przerwach.

Dla czasu pracy powyżej 50 % (50–95 %; próbki W4–W7) uzyskano dobrze wykształcone, ciągłe i chemicznie jednorodne powłoki. Dla próbek W5 i W6 charakterystyczna była obecność mikrostruktur kraterowych, które zwiększają rozwinięcie powierzchni właściwej. Wysoka zawartość Al i O w analizowanych punktach oraz równomierny ich rozkład na mapach EDS potwierdzają skuteczne osadzenie i wypalenie warstwy tlenku glinu. Próbka W7, charakteryzująca się czasem równym 95 %, wykazała najwyższą ciągłość i czystość chemiczną warstwy, przy względnie gładkiej morfologii powierzchni.

Osadzanie przy zbyt niskich wartościach (<25 %) jest nieskuteczne, natomiast optymalne efekty obserwuje się przy czasie pracy ≥ 50 %. Dla warstw będących nośnikami katalitycznymi preferowane są warstwy o rozwiniętej morfologii (np. próbka W5 lub W6), natomiast dla zastosowań wymagających najwyższej jednorodności i ciągłości korzystniejsza będzie powłoka typu W4 lub W7.

W dalszych częściach pracy przedstawiono jedynie wybrane wyniki badań, aby zachować przejrzystość prezentacji oraz umożliwić analizę porównawczą próbek o odmiennej morfologii. Na podstawie obserwacji mikroskopowych (SEM) oraz analiz EDS próbki podzielono na dwie grupy:

- „kratery” – charakteryzujące się obecnością zagłębień i nieregularności na powierzchni - próbki: V5, W5, W6,

- „bez kraterów” – o bardziej jednolitej i gładkiej topografii - próbki: V1, V7, W7.

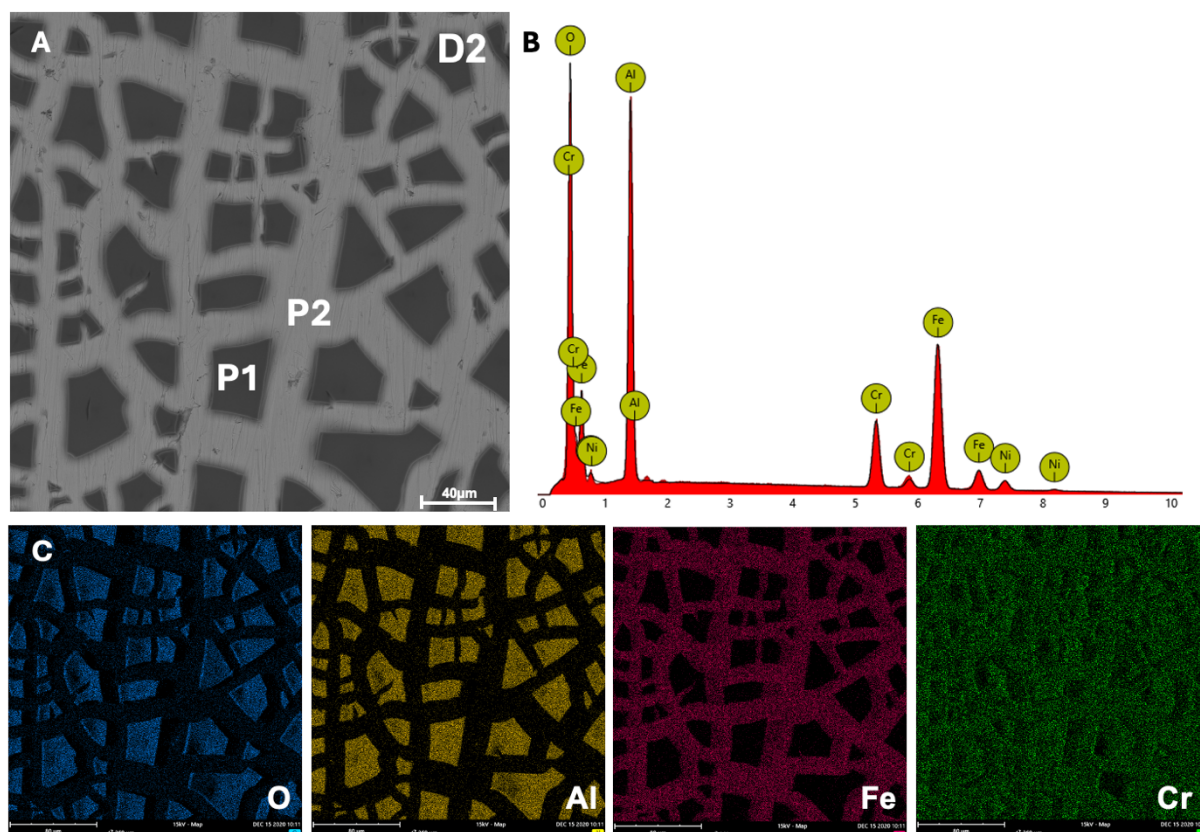
Selekcja ta została dokonana w kontekście realizacji celu projektu doktorskiego, którym było opracowanie warstw tlenku glinu jako nośników katalizatorów. Wybrane próbki w sposób najbardziej charakterystyczny obrazują różnice morfologiczne mogące mieć istotny wpływ na właściwości aplikacyjne takich powłok. Ograniczenie liczby prezentowanych wyników pozwoliło skupić się na analizie przypadków kluczowych dla oceny potencjału aplikacyjnego badanych materiałów.

3.1.1.2. Powłoki nakładane techniką dip-coating

Próbki D2 oraz D3 prezentują powłoki odpowiednio z zoli S2 i S3, naniesione metodą dip-coating na podłoże z płytek stalowych po obróbce termicznej w 600 °C. Próbki zostały poddane analizie morfologicznej i chemicznej z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wyposażonego w detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSD) oraz spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

Tabela 37. Podsumowanie parametrów otrzymywania powłok przy zastosowaniu techniki dip-coating z zoli S2 i S3.

Próbka	D2	D3
Zol	S2	S3
Szybkość zanurzania [cm/min]	20	10
Czas zanurzenia [s]	30	30
Szybkość wynurzania [cm/min]	20	20



Rys. 60. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki D2:

A) Obraz SEM D2 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni D2, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

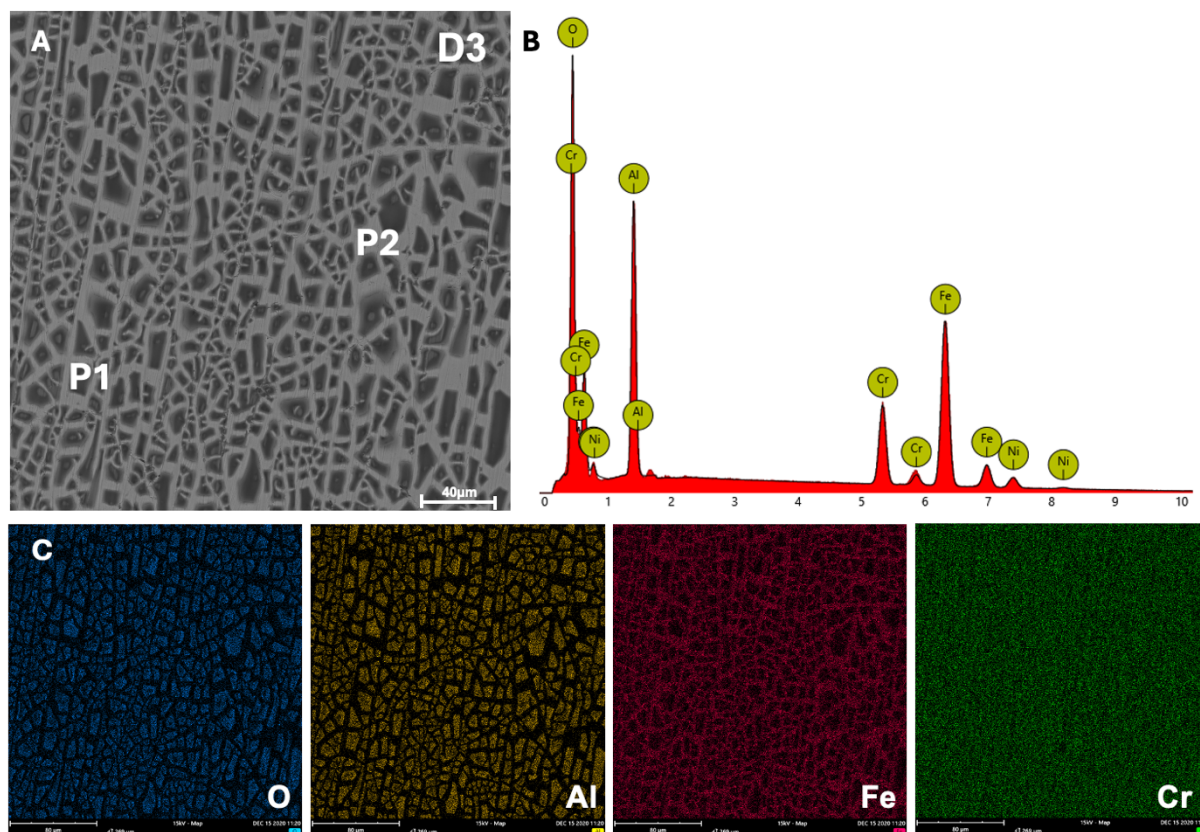
Tabela 38. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki D2.

D2	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	67,69	55,40	32,31	44,60	-	-	-	-	-	-
P2	24,89	8,85	1,27	0,76	53,21	66,05	12,93	14,94	5,86	7,65
Mapa	42,41	21,22	23,55	19,88	24,75	43,24	6,63	10,79	2,65	4,87

Obrazy SEM próbek D2 i D3 przedstawione na rysunkach 60 i 61 wskazują na obecność powłoki pokrywającej powierzchnię stali, jednakże w obu przypadkach widoczne są liczne mikroszczeliny i obszary spękań. Nieciągłość warstwy sugeruje, że w trakcie procesu wypalania doszło do częściowego oddzielenia powłoki od podłoża, co może być wynikiem różnic w rozszerzalności cieplnej i/lub naprężeń związanych z procesem suszenia i wypalania.

W przypadku próbki D2 analiza punktowa EDS w punkcie P1, zaznaczonym na powierzchni powłoki, wykazała wysoką zawartość glinu (32,31 % at.) i tlenu (67,69 % at.), co odpowiada obecności Al_2O_3 . Drugi punkt pomiarowy P2, zlokalizowany w potencjalnym obszarze spękania powłoki, ujawnił obecność pierwiastków typowych dla stali: Fe (53,21 % at.), Cr (12,93 % at.), Ni (5,86 % at.), a także śladowe ilości glinu i tlenu. Wskazuje to na lokalne odsłonięcie podłoża, co potwierdza nieciągłość powłoki. Mapy EDS (Rys. 60. B i C) pokazują wyraźne skupienia glinu i tlenu w wybranych obszarach powierzchni, co jednoznacznie potwierdza obecność tlenku glinu. Dodatkowo zaobserwowano strefy o

wyraźnej koncentracji żelaza, chromu i niklu, charakterystycznych dla podłoża stalowego potwierdzając brak jednorodności powłoki.



Rys. 61. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki D3:

A) Obraz SEM D3 z oznaczonymi punktami P1, P2 z analizy punktowej EDS, B) Widmo EDS z powierzchni D3, C) Mapy rozkładu pierwiastków O, Al, Fe i Cr.

Tabela 39. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki D3.

D3	O		Al		Fe		Cr		Ni	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
P1	56,25	34,81	25,66	26,78	13,67	29,52	4,42	8,88	-	-
P2	17,94	6,40	1,64	0,99	53,57	66,66	14,09	16,33	5,97	7,80
Mapa	42,80	20,50	17,89	14,45	28,49	47,63	7,89	12,29	2,92	5,13

W przypadku próbki D3 (Rys. 61) wyniki analizy punktowej EDS wykazują w punkcie P1 wysoką zawartość tlenu oraz glinu przy jednoczesnej obecności żelaza i chromu (Tabela 39). Sugeruje to, iż powłoka jest cienka lub podłoże jest tylko częściowo pokryte z lokalnymi defektami umożliwiającymi detekcję pierwiastków podłoża. W punkcie P2 dominują składniki podłoża stalowego: Fe, Cr i Ni, a zawartość glinu i tlenu jest znikoma, co jednoznacznie wskazuje na odsłonięte podłoże.

Analiza map rozkładu pierwiastków (Rys. 61. B i C) pokazuje nierównomierny rozkład glinu i tlenu na powierzchni. Występują wyraźne strefy z Al i O, odpowiadające obszarom pokrytym tlenkiem glinu, ale także rozległe obszary w których dominuje Fe, Cr i Ni – pierwiastki charakterystyczne dla podłoża stalowego. Taki rozkład jednoznacznie potwierdza nieciągłość otrzymanej powłoki.

3.2. Analiza tekstury powłok

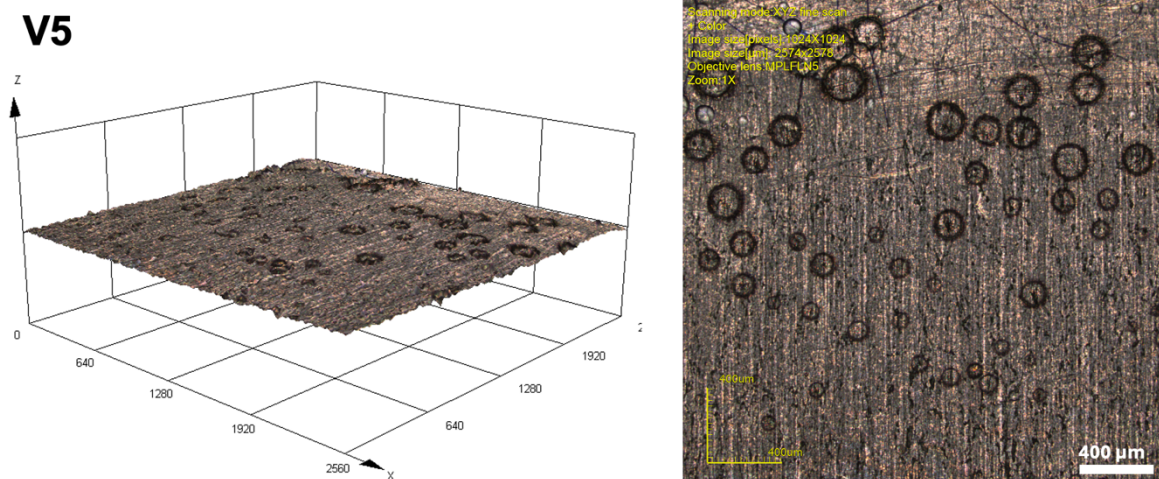
3.2.1. Mikroskopia konfokalna

3.2.1.1. Tekstura powłok EPD

W celu zbadania chropowatości otrzymanych powłok z tlenku glinu przeprowadzono pomiary mikroskopii konfokalnej. Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni dla próbek serii V oraz W otrzymanych przy wykorzystaniu EPD z zolu S1 i wypalanych w temperaturze 600 °C zostały przedstawione w Tabelach 40 i 41.

Dla próbek serii V wartości średniej chropowatości powierzchni (R_a) mieszczą się w przedziale od 0,38 μm dla próbki V1 do 0,69 μm dla próbki V6 przy czym również parametry R_z oraz R_t wykazują tendencję wzrostową w zależności od próbki, osiągając maksymalne wartości odpowiednio 2,75 μm (V6) i 6,91 μm (V7).

Obserwowane różnice w topografii powierzchni są związane z obecnością struktur kraterowych, które zaczynają być bardziej widoczne w kolejnych próbkach (od V2 do V7). Wyniki potwierdzają obserwacje wykonane za pomocą mikroskopii SEM. Na Rys. 62 przedstawiono obrazy topografii dla próbki V5, której wcześniejsze obserwacje morfologii (zdjęcia SEM) wskazywały na największy potencjał z punktu widzenia zastosowania jako nośnik katalizatora. Jak łatwo zauważyć potwierdzono, stwierdzoną już wcześniej, obecność struktur kraterowych.



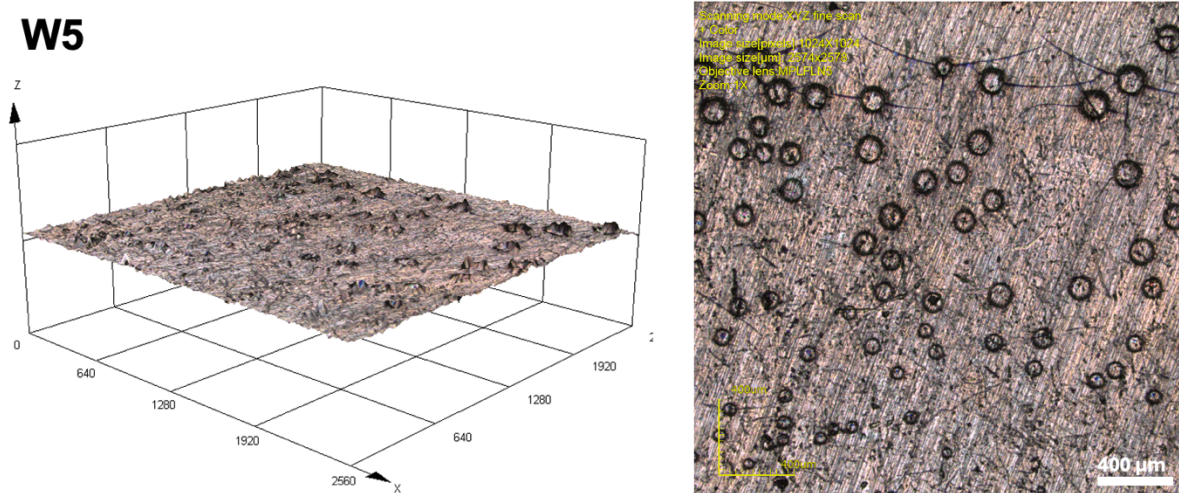
Rys. 62. Obrazy topografii powierzchni próbki V5: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).

Tabela 40. Parametry chropowatości powierzchni próbek powłok z zolu S1 osadzonych EPD - seria V.

Próbka	Ra [μm]	Rz [μm]	Rt [μm]
V1	$0,38 \pm 0,03$	$1,45 \pm 0,11$	$3,66 \pm 0,74$
V2	$0,49 \pm 0,09$	$1,97 \pm 0,38$	$4,81 \pm 0,94$
V3	$0,55 \pm 0,10$	$2,15 \pm 0,39$	$6,29 \pm 1,71$
V4	$0,49 \pm 0,09$	$1,99 \pm 0,38$	$5,25 \pm 1,38$
V5	$0,58 \pm 0,06$	$2,31 \pm 0,28$	$5,55 \pm 1,39$
V6	$0,69 \pm 0,07$	$2,75 \pm 0,28$	$6,40 \pm 1,25$
V7	$0,53 \pm 0,14$	$2,17 \pm 0,61$	$6,91 \pm 2,45$

Dla próbek z serii W (Tabela 41) zaobserwowano wyraźny wzrost parametrów chropowatości dla próbek W5 i W6 w porównaniu do pozostałych. Średnia chropowatość Ra wynosi odpowiednio $5,94 \mu\text{m}$ dla W5 oraz $5,20 \mu\text{m}$ dla W6, natomiast maksymalne wartości Rz i Rt sięgają $32,27 \mu\text{m}$ oraz $67,64 \mu\text{m}$ dla próbki W5.

Wysokie wartości tych parametrów jednoznacznie wskazują na obecność intensywnie rozwiniętej mikrostruktury powierzchni o charakterze kraterowym, co znajduje odzwierciedlenie na obrazie przedstawiającym topografię próbki W5 w 3D (Rys. 63) oraz SEM (Rozdział 3.1.1.1.2). Dla próbek W1–W4 i W7 parametry chropowatości pozostają na zdecydowanie niższym poziomie, co potwierdza bardziej jednorodną i gładką morfologię powierzchni.



Rys. 63. Obrazy topografii powierzchni próbki W5: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).

Tabela 41. Parametry chropowatości powierzchni próbek powłok z zolu S1 osadzonych EPD - seria W.

Próbka	Ra [μm]	Rz [μm]	Rt [μm]
W1	$0,04 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,40$
W2	$0,08 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,09$	$1,16 \pm 0,13$
W3	$0,33 \pm 0,04$	$1,22 \pm 0,15$	$3,51 \pm 0,77$
W4	$0,41 \pm 0,07$	$2,21 \pm 0,18$	$4,11 \pm 0,98$
W5	$5,94 \pm 0,39$	$32,27 \pm 2,56$	$67,64 \pm 15,37$
W6	$5,20 \pm 0,26$	$28,43 \pm 2,11$	$61,94 \pm 13,57$
W7	$0,53 \pm 0,11$	$2,14 \pm 0,42$	$7,08 \pm 2,66$

Otrzymane wyniki badań chropowatości potwierdzają obserwacje mikroskopii SEM dla obu serii próbek. Znaczące zwiększenie wartości parametrów chropowatości w niektórych przypadkach (zwłaszcza W5 – Rys. 63) jest ściśle powiązane z obecnością struktur kraterowych w powłokach.

3.2.1.2. Tekstura powłok dip-coating

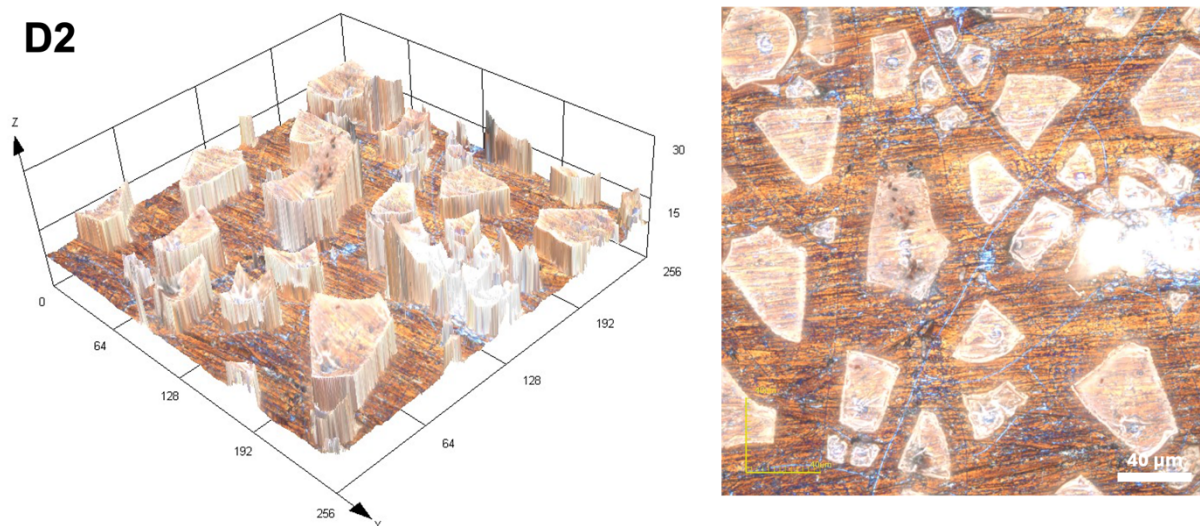
Wyniki pomiarów chropowatości powłok na bazie zoli S2 i S3 naniesionych techniką dip-coating a następnie wypalonych w 600 °C zostały przedstawione w Tabeli 42. Pomiary wskazują na istotnie rozwiniętą topografię powierzchni, co jednoznacznie koreluje z obserwacjami SEM (Rozdział 3.1.1.2).

Parametry średniej chropowatości są dwa razy wyższe niż dla powłok otrzymanych przy zastosowaniu EPD. Maksymalna wysokość profilu dla próbki D2 sięga 119,02 μm , a dla próbki D3 102,23 μm .

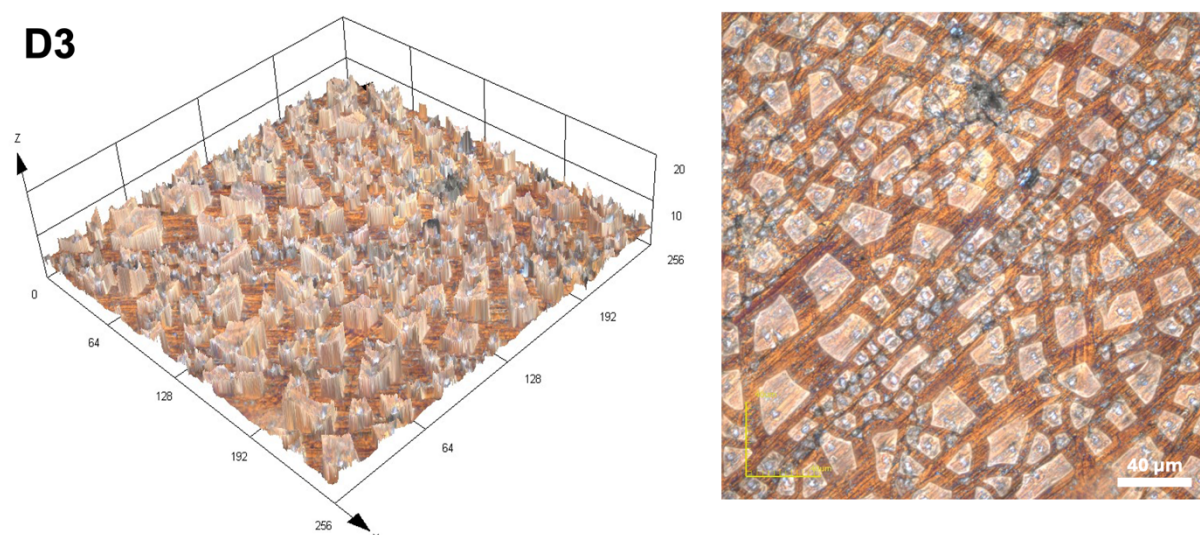
Wyraźnie zaznaczona nieregularność powierzchni widoczna jest na zdjęciach przedstawiających topografię próbek - Rysunki 64 i 65. Nierówności mogą być efektem pęknięcia powłoki w trakcie procesu wypalania. Wskazuje to na ograniczoną stabilność mechaniczną powłoki, co potencjalnie może prowadzić do jej złuszczenia. Zjawisko to niesie istotne ryzyko w kontekście praktycznych zastosowań nakładania powłok na bardziej złożone struktury, gdzie oderwane fragmenty mogą zatykać kanały funkcjonalne. Wyniki pomiarów chropowatości potwierdzają zatem obserwacje SEM, ukazujące lokalne odspojenia i nieciągłość powłok.

Tabela 42. Parametry chropowatości powierzchni próbek powłok z zolu S2 i S3 osadzonych dip-coating.

Próbka	Ra [μm]	Rz [μm]	Rt [μm]
D2	$9,01 \pm 1,11$	$52,55 \pm 6,23$	$119,02 \pm 28,53$
D3	$8,93 \pm 0,29$	$50,59 \pm 4,11$	$102,23 \pm 18,72$



Rys. 64. Obrazy topografii powierzchni próbki D2: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).

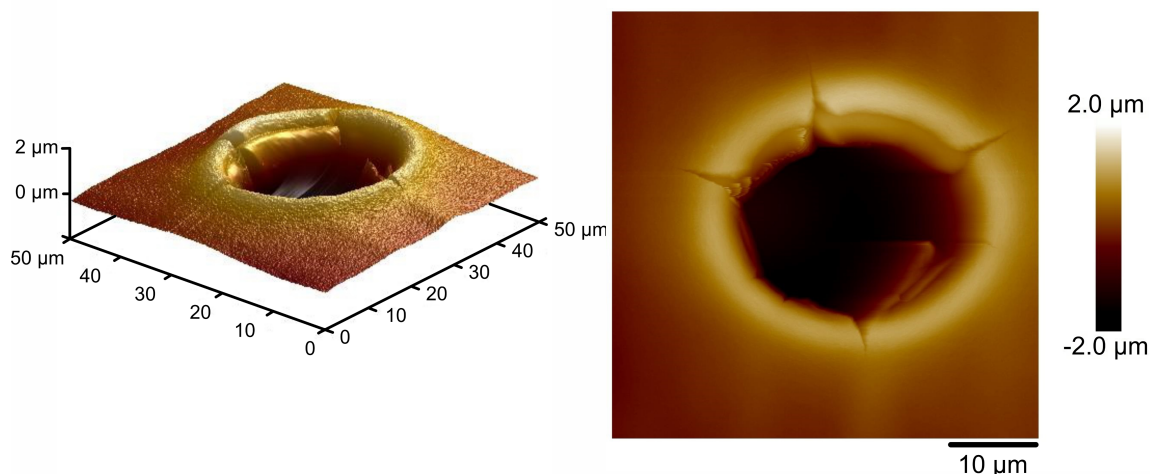


Rys. 65. Obrazy topografii powierzchni próbki D3: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).

3.2.2. Charakterystyka geometrii defektu

W celu przeanalizowania zjawiska powstawania kraterów w obrębie powłok, próbki zostały poddane badaniom z użyciem AFM. Ze względu na najbardziej perspektywiczną topografię (Próbka W4, Tabela 41) oraz zaobserwowane w powłoce kratery, w pracy przedstawione są wyniki dla próbki W5.

Powstawanie kraterów jest skutkiem pękania pęcherzyków wodoru, uwalnianych w wyniku elektrolizy wody zachodzącej podczas procesu osadzania powłoki.



Rys. 66. Obraz AFM dla próbki W5 przedstawiający pojedynczy krater w powłoce: widok 3D (po lewej), widok 2D (po prawej).

Pomiar przykładowego krateru w powłoce został przeprowadzony przy użyciu mikroskopu sił atomowych MultiMode VIII (Bruker) w trybie TappingMode (tryb półkontaktowy), z wykorzystaniem sond wykonanych z krzemu domieszkowanych antymonem.

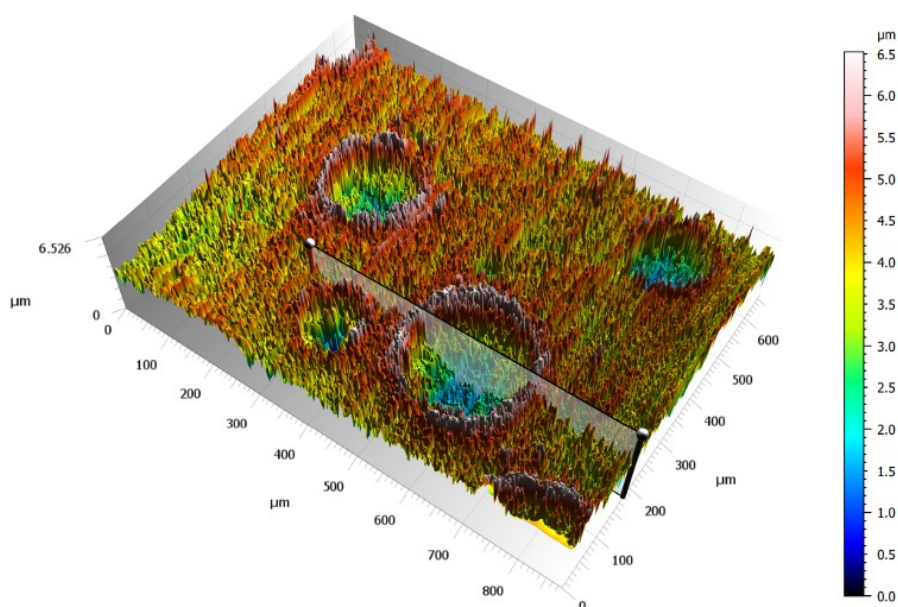
Na przedstawionym obrazie AFM (Rys. 66) widoczna jest charakterystyczna struktura kraterowa powstała w powłoce tlenku glinu. Krater posiada centralne zagłębienie o głębokości sięgającej około $-2\text{ }\mu\text{m}$, otoczone wzniesionym obrzeżem dochodzącym do $+2\text{ }\mu\text{m}$ względem poziomu odniesienia. Widoczne na krawędziach pęknięcia sugerują naprężenia mechaniczne skoncentrowane wokół obszaru krateru, prawdopodobnie powstałe w wyniku gwałtownej ekspansji gazów lub naprężeń podczas procesu obróbki termicznej.

Choć metoda AFM w trybie półkontaktowym jest skuteczna do obrazowania topografii powierzchni oraz do pomiaru względnych wysokości struktur wystających (np. cząstek osadzonych na powierzchni), interpretacja głębokości zagłębień napotkała istotne ograniczenia. W szczególności, w przypadku analizowanej struktury kraterowej nie jest możliwe jednoznaczne określenie czy końcówka sondy dociera do rzeczywistego dna zagłębienia (np. do podłoża), czy też zatrzymuje się na zawieszanej nad nim warstwie, która nie jest fizycznie połączona z dnem. Może to wynikać z ograniczonego dostępu sondy do ciasnych struktur o wysokim aspekcie geometrycznym lub z efektów dynamicznych samego pomiaru. W związku z powyższym, należy uznać, że zmierzona głębokość zagłębienia stanowi wartość minimalną – rzeczywista głębokość może być większa, jednak nie jest możliwe jej dokładne określenie na podstawie dostępnych danych pomiarowych.

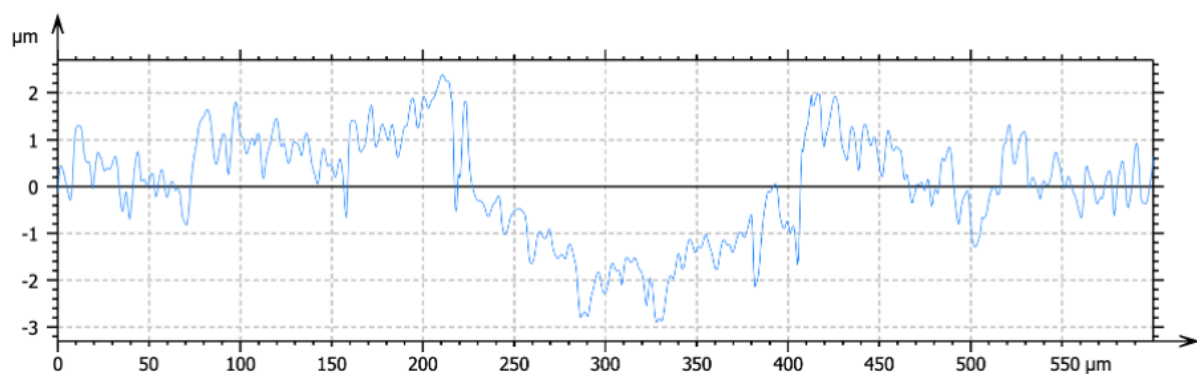
W celu uzupełnienia przeprowadzonej analizy oraz określenia głębokości powstających kraterów w powłoce wykonano dodatkowo badania z wykorzystaniem profilometru optycznego. Podobnie jak wyżej przedstawione zostały wyniki dla próbki W5 - Rysunkach 67 oraz 68.

Przykładowy profil został zmierzony na odcinku 600 μm , wzdłuż przekroju jednej z zarejestrowanych kawern. Miejsce pomiaru zostało zaznaczone na Rys. 67. W obrębie defektu grubość powłoki osiąga minimalną wartość. Wysokość względna, definiująca wypukłość krateru, wynosi około 4,5 μm (Rys. 68). Analiza SEM i EDS potwierdziła ekspozycję podłoża w tym obszarze (obecność Cr oraz Fe, Rys. 55)

Grubość powłoki jest niejednorodna i oscyluje wokół 3 μm . Największe różnice grubości zarejestrowano w sąsiedztwie kraterów, gdzie osiągają one około 6 μm . Analiza profilu powstałego krateru obecnego w powłoce pozwala potwierdzić mechanizm formowania oraz dezintegracji pęcherzyków wodoru podczas elektrolizy zawiesin wodnych, opisany w części teoretycznej pracy (*Rozdział 3.1. EPD*). Dodatkowo, przeprowadzone badania potwierdzają znaczną heterogeniczność topografii próbki W5, wcześniej zaobserwowaną również w trakcie badań z zastosowaniem mikroskopii konfokalnej.



Rys. 67. Obraz powierzchni 3D powierzchni próbki W5.



Rys. 68. Profil wzdłuż określonej linii na analizowanej powierzchni próbki W5.

3.3. Analiza strukturalna powłok na blaszkach stalowym

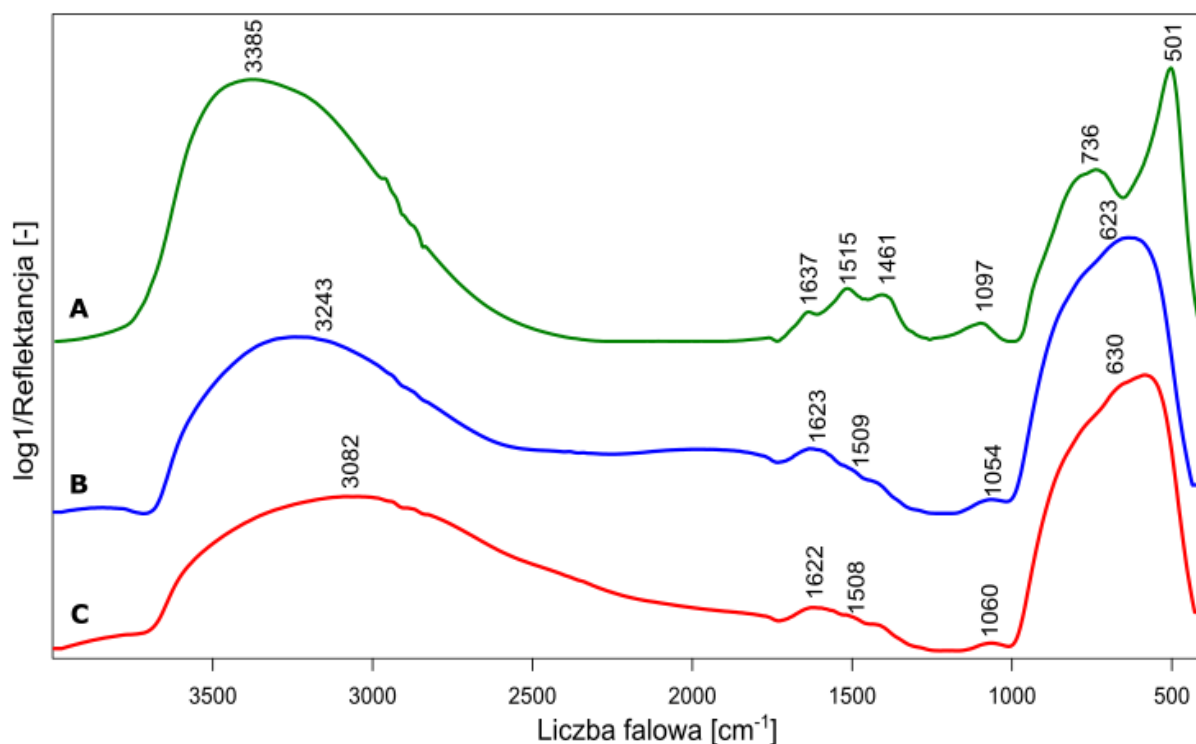
Analiza strukturalna z wykorzystaniem odbicia zewnętrznego FTIR została przeprowadzona dla wszystkich badanych powłok pokrytych zolem S1 przy wykorzystaniu techniki EPD – próbki serii W oraz V. Ze względu na powtarzalność uzyskanych wyników, w niniejszej pracy zaprezentowano reprezentatywne widmo dla próbki W5 (Rys. 69 A). Pomiary wykonano również dla powłok z zoli S2 i S3 otrzymanych techniką dip coating – próbki D2 i D3, reprezentowane odpowiednio przez widmo B i C na Rys. 69. Pozycje pasm i szczegółowe przypisania do odpowiednich drgań zestawiono w Tabeli 43.

Dla widma A odpowiadającego powłoce W5 (EPD, zol S1) zaobserwowano szerokie pasmo przy 3385 cm^{-1} oraz pasmo przy 1637 cm^{-1} , które odpowiadają odpowiednio rozciągającym i deformacyjnym drganiom grup O–H z zaadsorbowanej wody. Pasma przy 1465 cm^{-1} wskazuje na obecność resztkowych jonów azotanowych ($\nu_{\text{as}}\text{N–O}$ w NO_3^-). Pasma w zakresie 1097 cm^{-1} oraz 736 cm^{-1} są charakterystyczne dla drgań δ_s O–H oraz Al–O dla tetraedrycznego glinu [AlO_4], natomiast pasmo przy 501 cm^{-1} przypisywane jest drganiom Al–O dla glinu tetraedrycznego i oktaedrycznego. Identyfikacja tych pasm potwierdza, że w wyniku obróbki termicznej powłoki uzyskano fazę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [25], [28].

Widma B i C odpowiadające powłokom D2 (dip-coating, zol S2) oraz D3 (dip-coating, zol S3) są niemal identyczne. Pasma przy 3243 cm^{-1} (widmo B) i 3082 cm^{-1} (widmo C) widoczne są pasma związane z drganiami rozciągających wiązań O–H), które można przypisać resztkowym grupom hydroksylowym oraz zaadsorbowanej wodzie. Ich obecność po wygrzewaniu w $600\text{ }^\circ\text{C}$ świadczy o niepełnym odwodnieniu oraz stabilności resztkowych grup –OH w strukturze tlenku glinu. Towarzyszące im pasma przy $1623\text{--}1622\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom deformacyjnym $\delta(\text{H–O–H})$, charakterystycznym dla cząsteczek wody uwięzionych w strukturze lub słabo związanych w porach powłoki.

Pasma przy $1509\text{--}1508\text{ cm}^{-1}$ oraz $1424\text{--}1422\text{ cm}^{-1}$ powiązano z obecnością resztkowych grup organicznych (C=O) pochodzących od użytych prekursorów np. izopropanolanu glinu, lub śladowych zanieczyszczeń atmosferycznych, gdyż pomiar był wykonywany w warunkach atmosferycznych.

Widoczne pasma w okolicach $1054\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom δ_s O–H grup Al–O–H [25]. Pasma 623 cm^{-1} dla B oraz 630 cm^{-1} dla (widmo C), przypisywane jest wiązanom Al–O w mieszanych koordynacjach (tetra-, penta- i oktaedrycznych) – charakterystycznych dla amorficznego tlenku glinu [199].



Rys. 69. Widma MIR-DRS powłok na blaszkach stalowych:

A) próbka W5 – powłoka EPD z zolu S1, B) próbka D2 – powłoka dip-coating z zolu S2, C) próbka D3 – powłoka dip-coating z zolu S3.

Tabela 43. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR powłok na blaszkach stalowych.

Powłoka W5 – A [cm ⁻¹] [28], [209]	Powłoka D2 - B [cm ⁻¹] [25]	Powłoka D3 – C [cm ⁻¹] [199]	Typ wibracji
3385	3243	3082	ν_{as} i ν_s O-H w H ₂ O
1637	1623	1622	δ_s H-O-H in H ₂ O
1507	1509	1508	znieskształcenie widma odbicia δ_s C=C
1465	-	-	ν_{as} N-O w NO ³⁻
1097	1054	1060	δ_s O–H od Al–O–H
736	-	-	δ_s lub ν Al–O od [AlO ₄] in Al ₂ O ₃ połączone pasma
-	623	630	ν Al-O od [AlO ₄], [AlO ₅], [AlO ₆] w Al ₂ O ₃ połączone pasma
501	-	-	ν Al-O od [AlO ₆] w Al ₂ O ₃ oktaedryczne i tetraedryczne

3.4. Analiza właściwości fizyko-chemicznych powłok

3.4.1. Scratch testy

W celu oceny adhezji otrzymanych powłok do blaszki stalowej oraz jej odporności mechanicznej przeprowadzono scratch testy. Pomiary wykonano dla wszystkich badanych rodzajów powłok EPD (seria V oraz W) i dip-coating (D2 i D3), aby móc wybrać metodę oraz parametry osadzania warstw na złożone struktury.

Testy wykonano przy użyciu urządzenia RST (S/N: 02-2564) w trybie progresywnym, z wykorzystaniem głowicy diamentowej typu Rockwell o promieniu 200 μm . Zastosowane parametry pomiarowe były następujące: siła początkowa 0,9 N, siła końcowa 20 N, długość zarysowania 10 mm, prędkość zarysowania 10 mm/min, szybkość narastania obciążenia 19,1 N/min, typ indentera: Diamentowy Rockwell, R= 200 μm .

3.4.1.1. Scratch testy powłok z zolu S1 naniesionych EPD

Wyniki pomiarów dla powłok otrzymanych z zolu S1 przy wykorzystaniu EPD oraz wypalonych w temperaturze 600 °C zestawiono w formie tabeli razem z komentarzem opisującym obserwacje podczas pomiaru (Tabela 44).

Tabela 44. Zestawienie sił krytycznych dla powłok serii V wraz z komentarzem.

Próbka	Lc1 [N]	Lc2 [N]	Lc3 [N]	Lc4 [N]	Lc5 [N]	Obserwacje i komentarz
V1	2,17	17,78	–	–	–	Wczesne mikropęknięcia; dobra odporność końcowa
V2	–	–	–	–	–	Brak punktów Lc, ale wzrost AE sugeruje stopniowe uszkodzenia
V3	–	–	–	–	–	Przebieg AE i penetracji liniowy – brak jednoznacznych zdarzeń krytycznych
V4	1,20	3,51	4,19	11,26	–	Najslabsza adhezja; liczne zdarzenia w niskich zakresach
V5	4,73	8,51	–	–	–	Średnia odporność; widoczne dwa etapy uszkodzeń
V6	3,83	–	–	–	–	Krótka trwałość powłoki; możliwe gwałtowne odspojenie
V7	2,96	12,23	–	–	–	Stabilna praca do Lc2; AE gwałtownie wzrasta w tym punkcie

Wyniki pomiarów dla próbek serii V (Tabela 44) wskazują na dużą zmienność w odporności mechanicznej powłok. Najwyższą odporność wykazała próbka V1, która mimo bardzo wczesnego początku mikropęknięć (Lc1 = 2,17 N) wytrzymała aż do 17,78 N bez katastrofalnego zniszczenia. Z kolei próbka V4 ujawniła najmniejszą trwałość – już przy 1,2 N rozpoczęły się uszkodzenia, a do 11,26 N wystąpiły cztery kolejne etapy degradacji.

W przypadku próbek V2 i V3 nie zarejestrowano sił krytycznych – może to oznaczać występowanie mikro defektów o charakterze rozproszonym, trudnych do identyfikacji optycznej lub akustycznej. Próbkę V5 i V7 prezentowały umiarkowaną odporność, z wyraźnymi progami Lc1 i Lc2. Próbka V6 uległa uszkodzeniu wcześniej i nie wykazała kolejnych punktów krytycznych, co może świadczyć o problemach z adhezją powłoki do podłoża.

Tabela 45. Zestawienie sił krytycznych dla powłok serii W wraz z komentarzem.

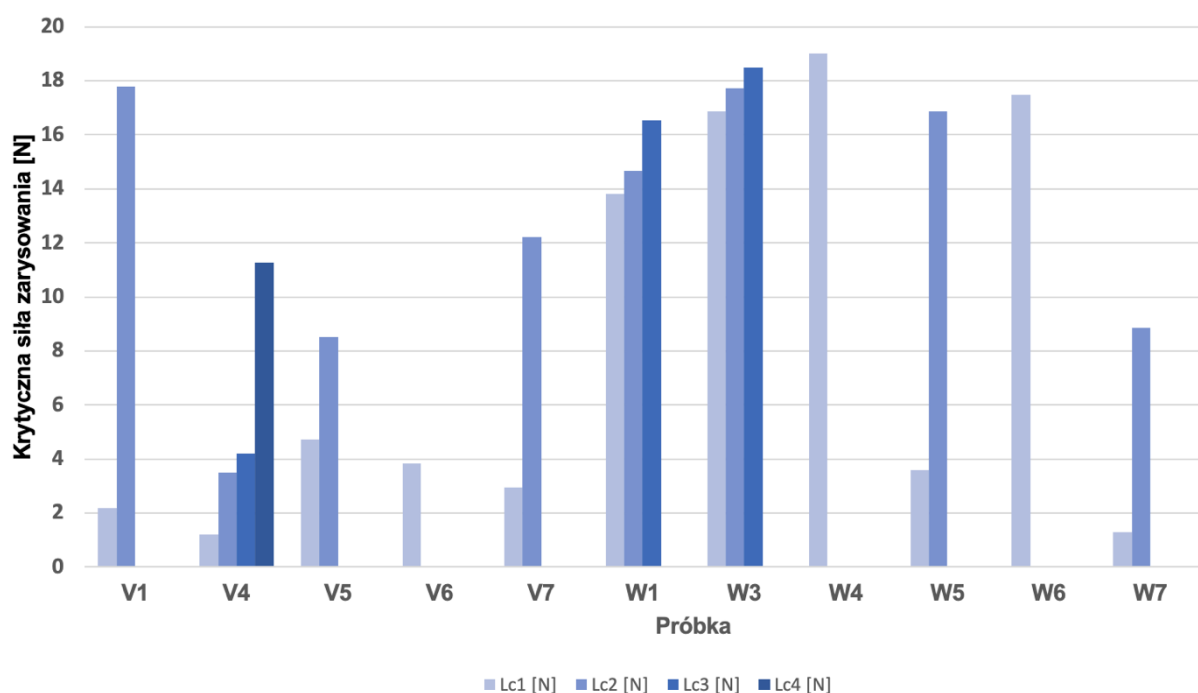
Próbka	Lc1 [N]	Lc2 [N]	Lc3 [N]	Obserwacje i komentarz
W1	13,82	14,66	16,52	Trzy wyraźne etapy degradacji; stabilna warstwa
W2	–	–	–	Brak sił Lc; emisja AE i głębokość rosną liniowo
W3	16,86	17,74	18,50	Największa odporność mechaniczna w całej serii
W4	19,00	–	–	Uszkodzenie dopiero na końcu zakresu testu
W5	3,58	16,86	–	Wczesne uszkodzenia, ale dobra wytrzymałość końcowa
W6	17,48	–	–	Bardzo wysoka odporność, brak dalszych zdarzeń krytycznych
W7	1,30	8,84	–	Najłabsza próbka – szybka inicjacja uszkodzeń

Wyniki pomiarów dla próbek serii W (Tabela 45) również wskazują różne wartości dla odporności mechanicznej powłok. Analiza sił krytycznych pozwala wyodrębnić trzy grupy zachowania mechanicznego powłok w serii W. Powłoki W4 i W6 charakteryzują się późnym występowaniem siły krytycznej Lc1 oraz wysokimi wartościami końcowymi. Wskazuje to na dobrze rozwiniętą mikrostrukturę, jednorodność i dobrą adhezję do podłoża.

Wysoką wartość odporności mechanicznej zarejestrowano również dla próbek W1 i W3. Widoczne są również trzy etapy degradacji. Powołując się na wyniki analizy SEM ze względu na bardzo cienką powłokę lub miejscami niepokryte podłoże pomiary mogą tyczyć się wyłącznie podłoża metalicznego.

Próbki W5 i W7 wykazują wczesne objawy mikropęknięć, ale dobrze znoszą dalsze zwiększanie siły, co może świadczyć o obecności lokalnych defektów lub gradientów gęstości w powłoce.

W celu ułatwienia oceny porównawczej adhezji oraz odporności mechanicznej wszystkich powłok osadzonych EPD, wyniki pomiarów dla próbek serii W i V przedstawiono wspólnie na Rysunku 67.



Rys. 70. Podsumowanie właściwości mechanicznych powłok z zolu S1 EPD na blaszkach stalowych.

Na podstawie przedstawionych badań oraz analizy SEM z EDS (*rozdział 3.1.1.1*) próbki W5 i W6 należy uznać za najbardziej obiecujące warianty pod względem mechanicznym i morfologii powierzchni w aspekcie aplikacji jako nośniki katalizatorów. Posiadają rozwiniętą morfologię powierzchni, ale jednocześnie zapewniają dobrą adhezję do podłoża. Ograniczona liczba zarejestrowanych punktów krytycznych może wynikać ze specyfiki lokalizacji scratch testu. Na podstawie obserwacji SEM i obrazów 3D (AFM/konfokalnych) można przypuszczać, że pomiar rozpoczął się na zwartej, mechanicznie stabilnej części powłoki, wykazującej wysoką odporność na uszkodzenia, natomiast został przerwany w momencie, gdy końcówka pomiarowa natrafiła na obszar krateru.

Dla próbki V1, W1 i W3 istnieje wysokie prawdopodobieństwo, że pomiar obejmował głównie podłoże metaliczne, co tłumaczy wysoką wartość Lc1 oraz potwierdzenie wyników SEM.

3.4.1.2. Scratch testy powłok naniesionych metodą dip-coating

Wyniki pomiarów dla powłok otrzymanych przy wykorzystaniu techniki dip-coating z zoli S2 (próbka D2) oraz S3 (Próbka D3) po obróbce termicznej w 600 °C również zestawiono w formie tabeli (tabela 46) wraz z komentarzem opisującym obserwacje podczas pomiaru.

Tabela 46. Zestawienie sił krytycznych dla powłok D2 oraz D3.

Próbka	Lc1 [N]	Lc2 [N]	Lc3 [N]	Obserwacje i komentarz
D2	13,07	16,20	18,26	Wyraźne 3 etapy degradacji
D3	17,85	-	-	Bardzo wysoka odporność, brak dalszych zdarzeń krytycznych

W przypadku próbki D2 zaobserwowano trzy charakterystyczne siły krytyczne, odpowiadające kolejnym etapom uszkodzeń: początek pęknięcia (Lc1), delaminację lokalną (Lc2) oraz zaawansowane uszkodzenie powłoki (Lc3). Takie stopniowe narastanie uszkodzeń wskazuje na częściową heterogeniczność mikrostruktury oraz umiarkowaną spójność mechaniczną materiału.

Pomiary dla próbki D3 zarejestrowały tylko jedno zdarzenie krytyczne (Lc1 = 17,85 N), po którym nie wystąpiły żadne dalsze etapy uszkodzenia w zakresie sił stosowanych w teście. Taki przebieg może wskazywać na wysoką spójność i jednorodność powłoki oraz jej dobrą adhezję do podłoża. Alternatywnie, brak kolejnych punktów może być wynikiem wybranego miejsca wykonywania testu, podobnie jak dla powłok z kraterami.

W oparciu o obserwacje SEM i obrazy konfokalne można również przypuszczać, że pomiar rozpoczął się na dobrze przylegającym, zwartym fragmencie powłoki, jednak zakończył się gwałtownie w wyniku natrafienia końcówki pomiarowej na istniejące wcześniej pęknięcie.

3.4.2. Nanoindentacja

W celu doprecyzowania oceny właściwości mechanicznych powłok tlenku glinu osadzonych elektroforetycznie na podłożu stalowym przeprowadzono dodatkowo testy nanoindentacji z zastosowaniem wglębniaka diamentowego typu Berkovicha w trybie kontroli głębokości.

Otrzymane wartości twardości (H), zredukowanego modułu Younga (E_r), a także maksymalnej i plastycznej głębokości odkształcenia pozwalają na dokładną ocenę jakości powłok i pomogą w wyborze optymalnych parametrów depozycji na piany stalowe.

Wyniki pomiarów przedstawiono osobno dla serii V (Tabela 47, Rys. 71 i 72) oraz W (Tabela 48, Rys. 73 i 74).

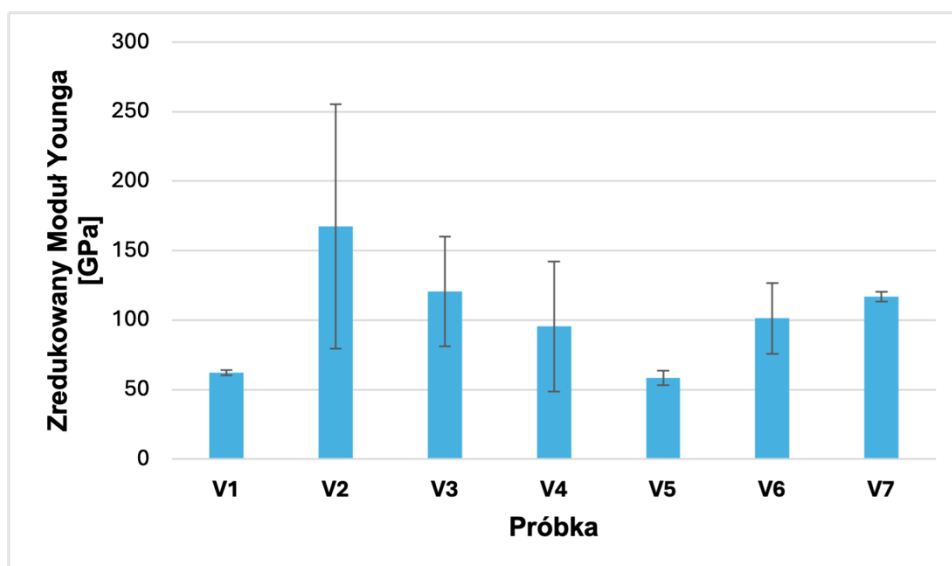
W grupie próbek z serii V, próbka V2 wykazywała najwyższe wartości twardości (4,98 GPa) i modułu Younga (167,42 GPa). Taki wynik wskazuje na znaczną sztywność i odporność na odkształcenia elastyczne. Próbka V1, posiadająca gładką i jednorodną powierzchnię (SEM, Rys. 44) (brak kraterów), charakteryzuje się natomiast najniższymi wartościami E_r i H (odpowiednio 62,23 GPa oraz 1,87 GPa), co sugeruje dobrą jednorodność, ale jednocześnie ograniczoną odporność mechaniczną. Wartości te mogą wynikać z niedostatecznego udziału fazy tlenkowej lub jej porowatej mikrostruktury.

W próbkach V3–V5 obserwuje się umiarkowane wartości parametrów mechanicznych, przy jednocześnie zróżnicowanej morfologii (Rys. 46, 47 i 48), gdzie obecność kraterów o różnej wielkości i zagęszczeniu sugeruje miejscowe osłabienia materiału, które mogą prowadzić do lokalnego spadku twardości i sprężystości. Szczególnie próbka V5 wykazuje stosunkowo niską maksymalną głębokość odkształcenia (324 nm) przy niskim rozrzucie wyników, co może świadczyć o korzystnej mikrostrukturze powłoki mimo występowania nieciągłości powierzchni.

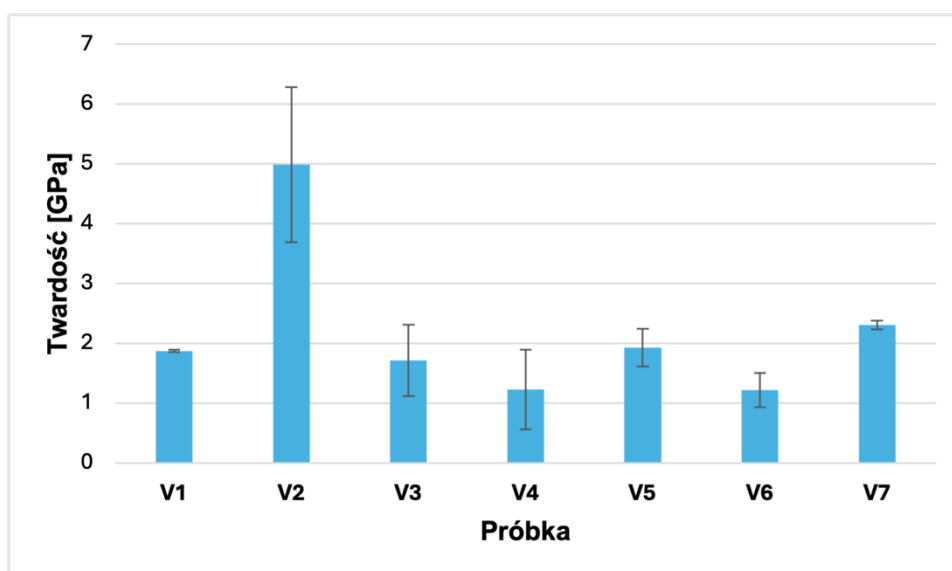
Próbka V7, choć charakteryzuje się wysoką twardością (2,30 GPa), wykazała ekstremalnie wysoką plastyczną i maksymalną głębokość odkształcenia (odpowiednio 1849,97 nm i 1966 nm), co jednoznacznie wskazuje na obecność znaczących defektów – potwierdzonych w obserwacjach SEM w postaci licznych i dużych kraterów (Rys. 50).

Tabela 47. Wyniki zredukowanego modułu Younga, twardości, głębokości plastycznej i maksymalnej głębokości dla próbek serii V.

Próbka	Zredukowany Moduł Younga [GPa]	Twardość [GPa]	Plastyczna głębokość [nm]	Maksymalna głębokość [nm]
V1	62,23 ± 1,82	1,87 ± 0,02	746,85 ± 2,35	820,56 ± 1,23
V2	167,24 ± 87,91	4,98 ± 1,30	283,25 ± 75,28	307,33 ± 14,35
V3	120,52 ± 39,49	1,71 ± 0,60	345,85 ± 21,83	361,83 ± 19,48
V4	95,44 ± 46,76	1,22 ± 0,67	352,40 ± 11,74	367,90 ± 12,10
V5	58,41 ± 5,29	1,92 ± 0,32	291,39 ± 7,17	324,17 ± 5,67
V6	101,29 ± 25,53	1,22 ± 0,29	349,21 ± 5,69	363,61 ± 5,71
V7	116,77 ± 3,55	2,30 ± 0,08	1848,97 ± 20,30	1966 ± 20,30



Rys. 71. Wyniki pomiarów zredukowanego modułu Younga dla serii V.



Rys. 72. Wyniki pomiarów twardości analizowanych próbek serii V.

Wyniki badań nanoindentacyjnych próbek W2–W7 (Tabela 48, Rys. 73 i 74) wyraźnie pokazują zależność między właściwościami mechanicznymi a cechami mikrostrukturalnymi powłok tlenku glinu otrzymanych w procesie elektroforetycznego osadzania, a następnie spiekania, podobnie jak dla serii V. Dla próbki W1 nie udało się wykonać pomiaru.

Próbki W2 oraz W3 wykazały bardzo niskie wartości twardości (odpowiednio 0,36 GPa i 0,67 GPa) oraz zredukowanego modułu Younga (9,14 GPa i 20,70 GPa), co odpowiada brakowi lub jedynie częściowej obecności powłoki ceramicznej. Jest to zgodne z obserwacjami SEM (Rys. 52), gdzie dla W2 obserwowano odsłoniętą powierzchnię podłoża z jedynie niewielkimi pozostałościami tlenku glinu, natomiast w przypadku W3 (Rys. 53) zaobserwowano nierównomiernie spękaną warstwę tlenku o niepełnym pokryciu.

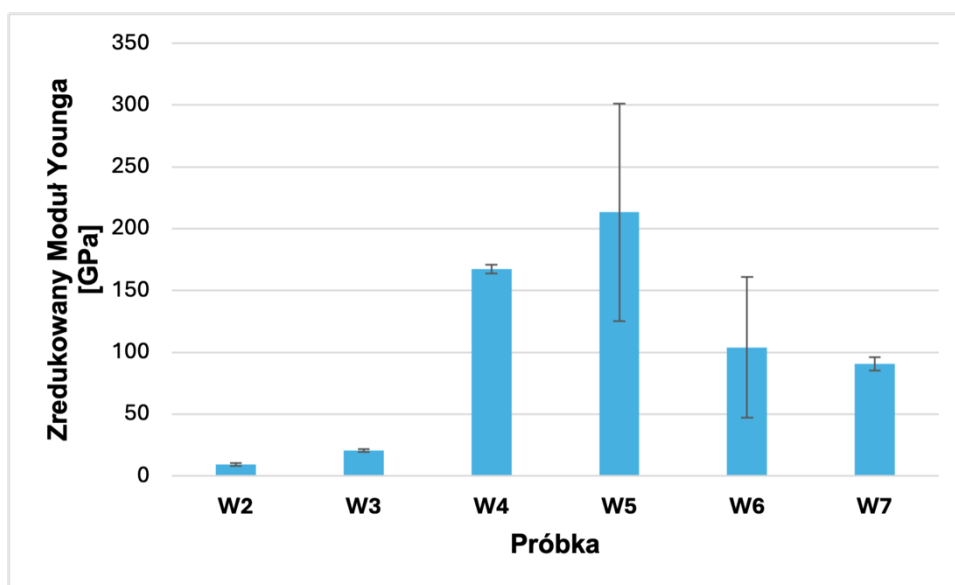
Dla porównania, próbki W4 i W5 wykazały znacznie wyższe wartości twardości (4,98 i 5,89 GPa) oraz modułu (167,24 i 213,13 GPa), co przypisuje się obecności dobrze uformowanych, gęstych, sferycznych kraterów, wyraźnie widocznych na obrazach SEM

(Rys. 54 i 55). Próbkę W6 i W7 również prezentowały dobrze rozwiniętą sferyczną morfologię powłoki (Rys. 56 i 57) lecz z nieco niższą twardością (2,56 i 2,21 GPa), co sugeruje częściowe zagęszczenie kraterów lub spękanie powłoki.

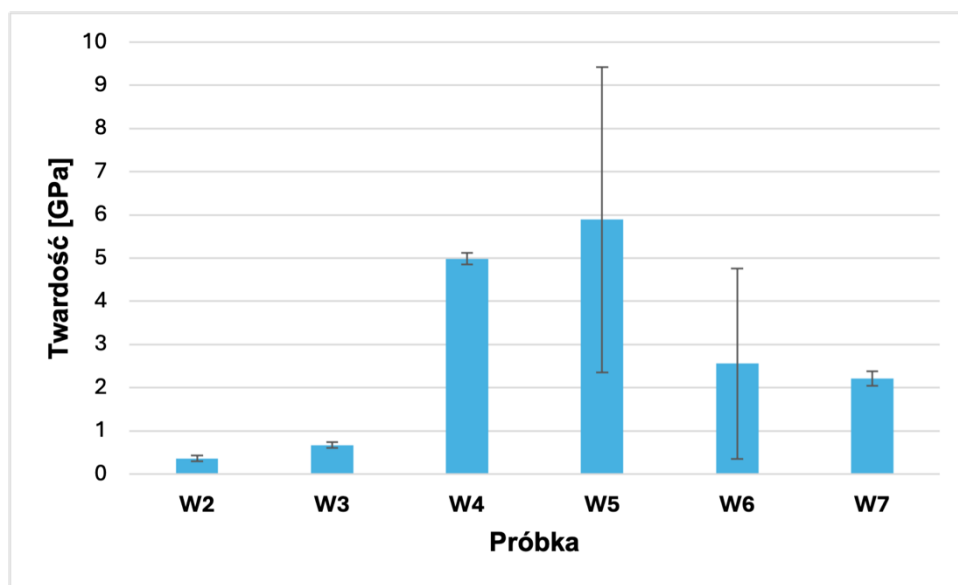
Warto zauważyć, że głębokości odcisku dla próbek W6 i W7 były znacznie większe niż dla W4 i W5, co wskazuje na bardziej „uległą” lub mniej zwartą mikrostrukturę warstwy.

Tabela 48. Wyniki zredukowanego modułu Younga, twardości, głębokości plastycznej i maksymalnej głębokości dla próbek serii W.

Próbka	Zredukowany Moduł Younga [GPa]	Twardość [GPa]	Plastyczna głębokość [nm]	Maksymalna głębokość [nm]
W2	9,14 ± 1,14	0,36 ± 0,07	338,57 ± 8,05	383,94 ± 5,07
W3	20,70 ± 3,36	0,67 ± 0,14	335,60 ± 8,29	372,36 ± 7,09
W4	167,24 ± 87,91	4,98 ± 3,53	283,25 ± 75,28	307,33 ± 74,35
W5	213,13 ± 57,09	5,86 ± 2,21	253,10 ± 49,77	276,14 ± 49,62
W6	103,99 ± 5,44	2,56 ± 0,16	474,58 ± 2,27	513,57 ± 1,87
W7	90,55 ± 5,97	2,21 ± 0,19	476,82 ± 2,61	515,62 ± 1,97



Rys. 73. Wyniki pomiarów zredukowanego modułu Younga dla serii W.



Rys. 74. Wyniki pomiarów twardości analizowanych próbek serii W.

Na podstawie przedstawionych pomiarów można stwierdzić, iż właściwości mechaniczne powłok silnie korelują z jakością pokrycia tlenkiem glinu i integracją warstw z powierzchnią stali. Najbardziej korzystny kompromis między wysoką zawartością tlenku glinu, jednorodnością oraz umiarkowanymi parametrami mechanicznymi wydają się wykazywać próbki V5, W5 i W6.

3.4.3. Korozja elektrochemiczna

Do pomiarów korozji elektrochemicznej wyselekcjonowano sześć próbek i podzielono je na dwie grupy o skrajnej morfologii, a mianowicie na próbki, które charakteryzowały się obecnością kraterów na powierzchni „kratery”, oraz te które wyróżniały się gładką powłoką bez defektów – „bez kraterów”. Do grupy próbek „kratery” wybrano próbki V5, W5 i W6 natomiast do grupy próbek „bez kraterów” próbki V1, V7 i W7. Próbki zostały wybrane na podstawie analizy wyników SEM oraz EDS.

Technika EIS została zastosowana w celu obserwacji zachowania korozyjnego niepowleczonej próbki stali (316L), a także dwóch typów próbek z powłokami z tlenku glinu w 3,5 % wodnym roztworze NaCl. Wyniki w postaci wykresów Bodego zostały przedstawione na rysunku 75. Można od razu zauważyć, że odpowiedź impedancyjna referencyjnej próbki stali była znacznie wyższa w niskoczęstotliwościowym zakresie widma (Rys. 75 b), co odpowiada lepszej odporności korozyjnej w porównaniu do próbek z powłoką. Jednakże, obserwacja ta może wynikać z naturalnej pasywacji stali, która zachodziła przez dłuższy czas, ponieważ próbki nie były chemicznie przygotowywane przed testami korozyjnymi.

Próbki stali, przed osadzaniem metodą elektroforetycznej depozycji, zostały mechanicznie przeszlifowane w celu zapewnienia dobrej przyczepności powłoki, która po nałożeniu odcięła dostęp powietrza, uniemożliwiając ponowną pasywację podłoża stalowego.

Widmo próbki referencyjnej charakteryzuje się jednym stałym czasem, który można odwzorować za pomocą standardowego obwodu $R(Q_R)$ (Rys. 76 a).

R_s i R_{ct} są rezystancjami przypisanymi odpowiednio do oporu roztworu oraz oporu przeniesienia ładunku. Qdl to CPE (element stałofazowy), którego impedancję (Z_Q) można obliczyć w następujący sposób [219, 220]:

$$Z_Q^{-1} = Y_Q = Y_o(j\omega)^n \quad (\text{EIS1})$$

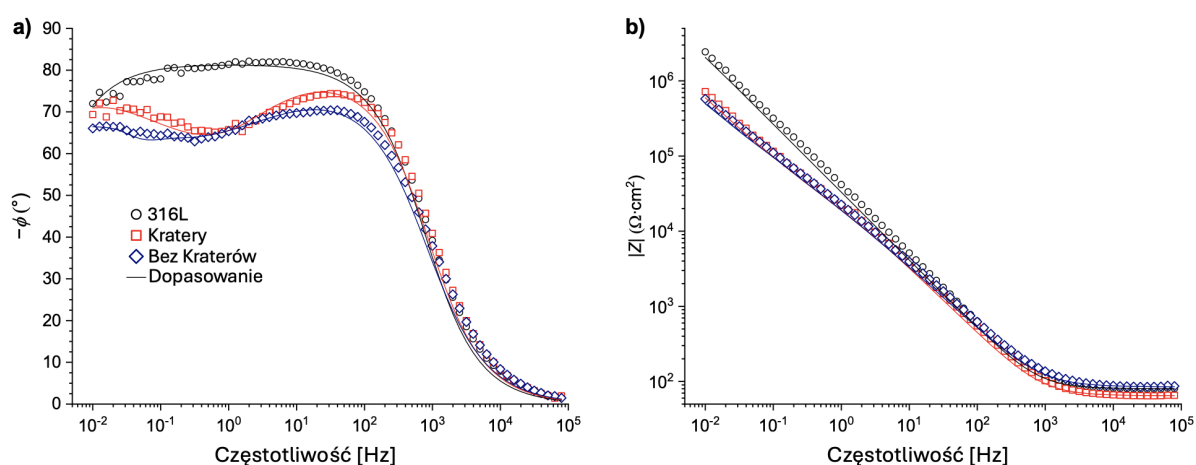
Y_Q to admitancja CPE, j to pierwiastek kwadratowy z -1 , a ω to częstość kątowna. Y_o i n są charakterystycznymi parametrami elementu CPE.

W niniejszej pracy elementy Q zostały użyte do reprezentowania odpowiedzi pojemnościowej interfejsu elektrochemicznego. Elementy te spełniają tę funkcję, o ile wartość n jest zbliżona do jedności. W takim przypadku znaczenie Y_o jest zbliżone do pojemności. Odpowiedź impedancyjna odpowiadająca próbkom z powłoką (Rys. 75) jest nieco bardziej złożona i zawiera co najmniej dwie stałe czasowe.

Niemniej jednak, konieczne było uwzględnienie elementu związanego z dyfuzją (element Warburga) w zastępczym obwodzie elektrycznym (Rys. 76 b), aby uzyskać parametry dopasowania dla obwodu z dwiema stałymi czasowymi. Sugeruje to, że przenoszenie masy odgrywa istotną rolę w opisie procesu korozji w przypadku dwóch próbek z powłoką. W niniejszym badaniu zastosowano element Warburga o ograniczonej przestrzeni (WFS), który opisuje zachowanie blokujące na powierzchni, np. porowatych elektrod [219, 220]:

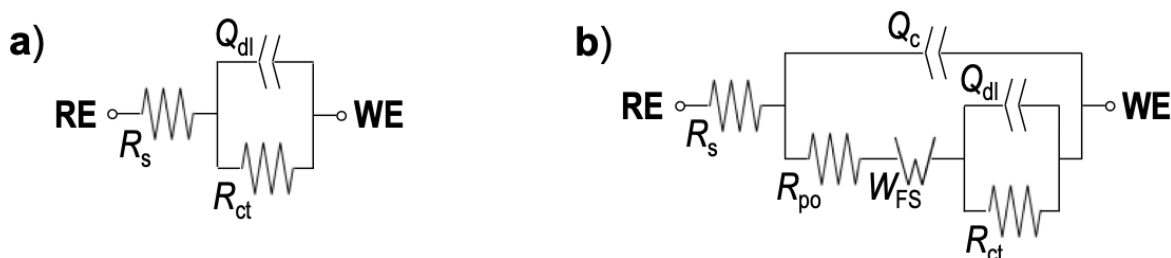
$$Z_{WFS}^{-1} = Y_{WFS} = Y_o(j\omega)^{0.5} \tanh[B(j\omega)^{0.5}] \quad (\text{EIS2})$$

Fakt, że obie próbki z powłoką można skutecznie modelować za pomocą obwodu zastępczego przedstawionego na Rysunku 76 b, sugeruje, że powłoki nie są wolne od defektów, co jest zrozumiałe w przypadku próbek charakteryzujących się obecnością kraterów. Wydaje się, że powłoka na próbce „Bez kraterów” jest niestabilna w warunkach eksperymentu, a defekty umożliwiają transport elektrolitu do podłoża stalowego i rozpoczęcie procesu korozji. Dodatkowe elementy obwodu w schemacie EEC (Rys. 76. b) opisują opór elektrolitu w kraterach i defektach powłoki (R_{po}) oraz właściwości pojemnościowe całej powłoki (Q_c).



Rys. 75. Wykresy kąta fazy ujemnej Bodego
(a) i amplitudy (b) pokazujące dane impedancji próbki odniesienia (316L) i dwóch powlekanych próbek („Kraters” i „Bez kraterów”).

Linie ciągłe przedstawiają linie dopasowania z obliczeń opartych na modelach obwodów równoważnych elektrycznych z rysunku 75. Dane uzyskane w 3,5 % wodnym NaCl w temperaturze 30 °C.



Rys. 76. Równoważne obwody elektryczne do dopasowania wyników EIS użytych do próbek referencyjnych (a) i próbek pokrytych powłokami (b).

Parametry dopasowania uzyskane z wyników EIS przedstawiono w Tabeli 49. Jak wynika z Rysunku 75, najwyższą odporność korozyjną (R_{ct}) stwierdzono dla niepowleczonej próbki stali, która uległa naturalnej pasywacji.

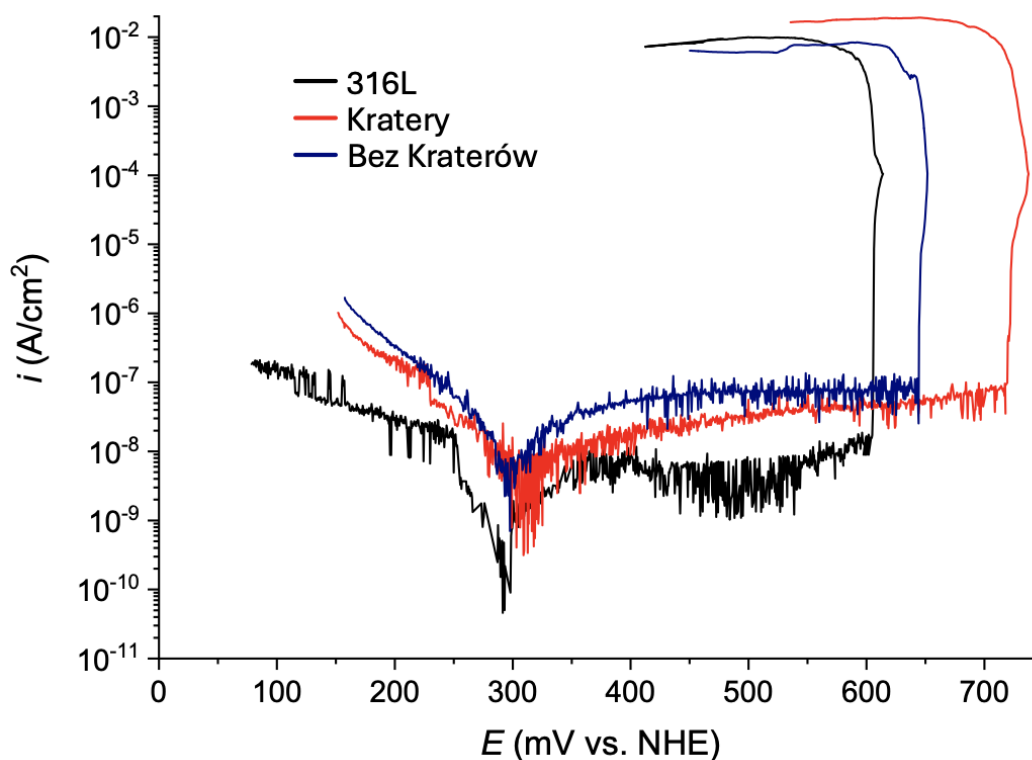
Drugim najlepszym wynikiem, co może zaskakiwać, była powłoka z „Kraterami” (wynik gorszy o 33 % w porównaniu z próbką 316L). Najgorszą odporność korozyjną wykazały powłoki „Bez kraterów” (spadek o 86 % względem referencyjnej próbki stalowej).

Można to tłumaczyć obecnością kraterów, które w przypadku próbek „Kraterzy” mogły umożliwić przynajmniej częściową (pod względem pokrycia powierzchni) pasywację stalowego podłoża. W warunkach suchych powłoki „Bez kraterów” były na tyle zwarte, że nie dopuszczały do istotnej pasywacji podłoża.

Tabela 49. Wyniki eksperymentów odporności na korozję elektrochemiczną przy użyciu 3,5 % wodnego roztworu NaCl w temperaturze 30 °C

Próbka	316L (stal)	„Kraterzy”	„Bez kraterów”
R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$19,80 \pm 2,47$	$16,36 \pm 1,94$	$18,37 \pm 4,74$
$Q_c - Y_0$ [$\text{s}^n / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	—	$22,00 \pm 2,02$	$26,53 \pm 0,87$
$Q_c - n$ [-]	—	$0,89 \pm 0,00$	$0,84 \pm 0,00$
R_{po} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	—	$14,02 \pm 5,51$	$4,91 \pm 2,59$
$W_{FS} - Y_0$ [$\text{s}^{0.5} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	—	$38,17 \pm 7,33$	$38,23 \pm 18,68$
$W_{FS} - B$ [$\text{s}^{0.5}$]	—	$(2,89 \pm 0,59) \times 10^6$	$(3,81 \pm 0,21) \times 10^6$
$Q_{dl} - Y_0$ [$\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$17,19 \pm 1,46$	$59,43 \pm 26,71$	$122,66 \pm 39,80$
$Q_{dl} - n$ [-]	$0,90 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,00$
R_{ct} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$2560,00 \pm 771,00$	$1703,00 \pm 127,00$	$361,00 \pm 228,00$
E_{cor} [mV vs. NHE]	$306,30 \pm 18,20$	$313,00 \pm 8,60$	$276,30 \pm 31,80$
E_{bd} [mV vs. NHE]	$560,70 \pm 111,80$	$717,40 \pm 131,40$	$687,30 \pm 139,80$

Wartości R_{po} również sugerują, że próbki „Bez kraterów” wykazywały wyższą przewodność wewnątrz defektów w porównaniu do próbek „Krater”. Obecność kraterów umożliwia lepsze uszczelnienie defektów dzięki mniej ograniczonej dyfuzji cząsteczek tlenu w suchych warunkach, w przeciwieństwie do nienaruszonej powłoki. Następnie przeprowadzono skanowania PDP, a zarejestrowane krzywe przedstawiono na Rysunku 77.



Rys. 77. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej gołych próbek stali (316L) i próbek powlekanych („Krater” i „Bez kraterów”) uzyskanych w 3,5 % wodnym roztworze NaCl w temperaturze 30 °C.

Gęstości prądów dla badanych próbek można uporządkować w następującej kolejności: 316L < „Krater” < „Bez kraterów”, co jest zgodne z wynikami EIS (Rys. 75, Tabela 49). Potencjały korozji (E_{cor}) dla każdej z próbek nie różniły się od siebie znacząco. Gęstości prądów korozyjnych nie zostały wyznaczone z krzywych ze względu na brak wyraźnych regionów Tafela [221]. W katodowych gałęziach krzywych ograniczeniem był transport masy, natomiast w anodowych częściach występowały rozległe obszary pasywacji. Niemniej jednak, krzywe można analizować pod kątem potencjałów przebicia (E_{bd}). Próbką, która uległa przebiciu przy najmniej dodatnim potencjale, była niepowleczona stal. Różnica w wartościach E_{bd} między próbkami „Krater” a „Bez kraterów” była znacznie mniejsza niż błąd eksperymentalny, dlatego można stwierdzić, że obecność kraterów nie miała istotnego wpływu na ten parametr.

Można zatem powiedzieć, że ze względu na to, iż grubość tlenku mieści się w zakresie 0,5–6 nm (zwykle 2,5–3 nm) [222, 223], a badane powłoki były znacznie grubsze, stanowiły one lepszą barierę dla przenikania jonów chlorkowych sprzyjających przebiciu. Choć poprawa wynosiła jedynie 140–160 mV. Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki elektrochemiczne, odporność korozyjna stali chronionej powłokami poprawia się jedynie w zakresie odporności na przebicie. Jednak znacznie dłuższa ekspozycja na środowisko korozyjne, umożliwiającą

wydłużoną pasywację (co wyraźnie zachodzi przy potencjale korozyjnym; Rys. 77), może skutkować wzrostem ochrony przed korozją systemów z powłoką do poziomu przekraczającego naturalnie pasywowaną stal [224]. Niemniej jednak potrzebne są dalsze badania, aby to potwierdzić.

3.5. Podsumowanie wyników powłok na blaszkach

W rozdziale przedstawione są kompleksowe wyniki badań skupiające się na charakterystyce mikrostruktury, struktury oraz właściwości powłok z zoli S1, S2 i S3 na płaskich blaszkach stalowych osadzanych dwoma technikami dip-coating oraz EPD.

Przeprowadzono optymalizację parametrów osadzania EPD w celu uzyskania powłoki o rozwiniętej topografii powierzchni oraz odpowiedniej grubości warstwy, przy jednoczesnym zachowaniu ciągłości i adhezji. Przy zachowaniu stałych paramentów czasu procesu depozycji oraz napięcia, parametrami o decydującym wpływie na te właściwości są szerokość impulsu prądu (seria V) oraz czas pracy (seria W).

Wyniki badań morfologii powierzchni potwierdzają, iż wybrane parametry optymalizacyjne mają znaczący wpływ na topografię powłoki. Wraz ze wzrostem szerokości impulsu obserwowano poprawę ciągłości i gładkości powłok kosztem rozwinięcia powierzchni, natomiast ich skracanie sprzyjało formowaniu struktur kraterowych. W serii V, powłoka V5 łączyła wysoką jednorodność chemiczną i ciągłość z obecnością regularnych kraterów, znacząco zwiększających powierzchnię właściwą i potencjał aplikacyjny warstwy.

Dla optymalizacji czasu pracy, zaobserwowano, iż osadzanie przy zbyt niskich wartościach (<25 %) jest nieskuteczne, natomiast optymalne efekty obserwuje się przy czasie pracy ≥ 50 %. Dla warstw będących nośnikami katalitycznymi preferowane są warstwy o rozwiniętej morfologii, jak te uzyskane dla próbek W5 lub W6, natomiast dla zastosowań wymagających najwyższej jednorodności i ciągłości korzystniejsza będzie powłoka typu W4 czy W7.

Powłoki otrzymane techniką dip-coating z zastosowaniem zoli S2 (próbka D2) i S3 (próbka D3), wypalone w temperaturze 600 °C, charakteryzują się wyraźną niejednorodnością morfologiczną. Obrazy SEM oraz mapy EDS jednoznacznie pokazują, iż powłoki są niejednorodne. Zaobserwowano liczne spękania, prowadzące do odsłonięcia podłoża, co sugeruje występowanie zjawisk delaminacji i łuszczenia się warstwy. Zjawiska te mogą znacząco obniżać trwałość powłok, a tym samym ich użyteczność aplikacyjną.

Obecność spękań w powłoce może natomiast wpłynąć na większe rozwinięcie powierzchni, co może stanowić potencjalną zaletę w kontekście ich zastosowania jako nośników katalizatorów. Niemniej jednak, jeżeli proces łuszczenia i odpadania powłok potwierdzi się w dalszych analizach, ich praktyczna przydatność w roli warstwy nośnej będzie istotnie ograniczona.

Analiza topografii powierzchni potwierdziła zaobserwowane zależności dla uzyskanych powłok. Dodatkowo przeprowadzono analizę powstającej podczas procesu EPD struktury kraterowej w powłoce, pokazując, że ich obecność w powłoce wpływa na rozwinięcie powierzchni, gdyż ścianki krateru oferują dodatkowe zróżnicowanie w chropowatości powłoki.

Analiza struktury (badania MIR) wykazała, że powłoki naniesione na blaszki po obróbce to tlenek glinu. –Pasma na widmach MIR wskazują na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dla powłok z zolu S1,

natomiast dla powłok uzyskanych techniką dip-coating z zoli S2 i S3 wykazują typowe cechy amorficznego tlenku glinu (α -Al₂O₃).

Wyniki pomiarów mechanicznych dla próbek wskazują, że właściwości mechaniczne powłok pozostają w ścisłym związku ze sposobem i warunkami ich osadzenia oraz stopniem integracji warstwy tlenku glinu z podłożem stalowym. Najbardziej korzystny zestaw wyników parametrów mechanicznych zaobserwowano dla próbek V5, W5 i W6, co czyni je najbardziej obiecującymi wariantami w kontekście dalszych zastosowań.

Przeprowadzone testy korozji wskazały, iż powłoki pozbawione defektów kraterowych wykazywały niższą odporność na korozję elektrochemiczną w porównaniu do grupy próbek, w których takie struktury były obecne.

Wyniki testów mechanicznych oraz analiza morfologii powierzchni powłok pozostają ze sobą w zgodzie i jednoznacznie wskazują, że powłoka W5 prezentuje najbardziej optymalne i korzystne właściwości, zarówno pod względem ciągłości, jednorodności, jak i odporności na uszkodzenia mechaniczne.

Tekstura powierzchni W5, przy jednocześnie rozwiniętej chropowatości i zachowanej spójności, czyni tę powłokę szczególnie atrakcyjną w kontekście zastosowań jako nośnik katalizatora. Właśnie dlatego parametry technologiczne odpowiadające próbce W5 zostaną wykorzystane w dalszym etapie prac do pokrywania pian metalicznych, przeznaczonych do aplikacji funkcjonalnych, gdzie wymagana jest wysoka powierzchnia aktywna przy zachowaniu integralności powłoki.

4. Wyniki badań powłok na pianach metalowych

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania nad otrzymaniem układów powłoka z tlenku glinu na pianach metalicznych o różnej porowatości: 10, 20 oraz 40 PPI, w celu stworzenia najbardziej wydajnego układu powłoki jako washcoat w katalizatorach strukturalnych.

Ze względu na otrzymane wyniki dla powłok w rozdziale 3, postanowiono podjąć próbę osadzania powłok na pianach wykorzystując wszystkie zaprojektowane zole S1, S2 i S3. Podobnie jak w przypadku blaszek, ze względu na właściwości zoli wybrano dwie metody osadzania: EPD dla zolu S1 oraz dip-coating dla zoli S2 i S3. Celem pierwszego etapu była analiza morfologiczna otrzymanych powłok z tlenku glinu po obróbce termicznej aby sprawdzić czy proces osadzania powłok na bardziej skomplikowanych podłożach się powiódł. Dodatkowo przeprowadzono analizę jakościową otrzymanych warstw w kontekście ich zastosowania jako nośników faz aktywnych na podłożach o złożonej geometrii. Dla otrzymanych powłok przeprowadzono również badania strukturalne.

Wybrano najbardziej perspektywiczne próbki pian o różnych porowatościach i przeprowadzono dla nich dodatkowe badania, jak charakterystykę topografii czy zwilżalności powierzchni. Dla tych materiałów przeprowadzono również testy aktywności katalitycznej w rozdziale 7.

Poniżej przedstawiono podsumowanie opisu próbek powłok na podłożach z pian metalicznych oraz parametry ich otrzymywania (Tabela 50). W celu rozróżnienia rodzaju piany w pracy posługiwano się następującą nomenklaturą:

- piany o porowatości 10 PPI – nazwa próbki rozpoczyna się od 4 (4A, 4B, 4C),
- piany o porowatości 20 PPI – nazwa próbki rozpoczyna się od 8 (8A, 8B, 8C),
- piany o porowatości 40 PPI – nazwa próbki rozpoczyna się od 16 (16A, 16B, 16C).

Tabela 50. Podsumowanie warunków otrzymywania powłok na pianach metalicznych

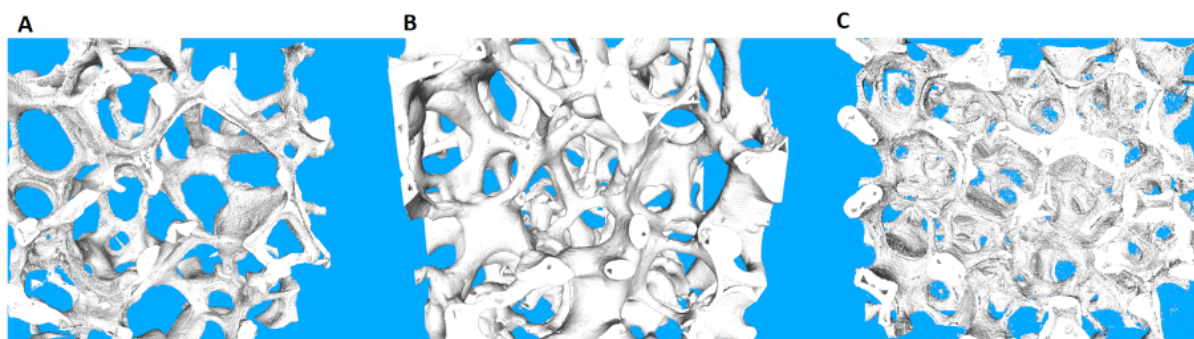
Próbka	Piana 10 PPI			Piana 20 PPI			Piana 40 PPI		
Oznaczenie próbki	4A	4B	4C	8A	8B	8C	16A	16B	16C
Technika osadzania	EPD	Dip-coating	Dip-coating	EPD	Dip-coating	Dip-coating	EPD	Dip-coating	Dip-coating
Zol	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Szybkość zanurzenia [cm/min]	-	20	10	-	20	10	-	20	20
Czas zanurzenia [s]	-	30	30	-	30	30	-	30	30
Szybkość wynurzenia [cm/min]	-	20	20	-	20	20	-	20	20
T _{ON} [s]	0,5	-	0,5	0,5	-	-	0,5	-	-
T _{OFF} [s]	0,5	-	0,5	0,5	-	-	0,5	-	-
Czas pracy [%]	50	-	50	50	-	-	50	-	-
Czas procesu osadzania [s]	60	-	60	60	-	-	60	-	-
Napięcie [V]	10	-	10	10	-	-	10	-	-

4.1. Analiza mikrostrukturalna powłok na pianach

4.1.1. Mikrotomografia komputerowa

Skanowanie komputerową mikrotomografią (μ CT; SkyScan) w połączeniu z oprogramowaniem iMorph zostało wykorzystane do analizy i opisu geometrii czystych pian metalicznych. Ustawienia pomiarowe były następujące: rozdzielczość piksela wynosiła $10\text{ }\mu\text{m}$ dla pianek o porowatości 10 i 40 PPI oraz $7,5\text{ }\mu\text{m}$ dla pianki o porowatości 20 PPI; rozmiar woksela wynosił $10\text{ }\mu\text{m}$ dla wszystkich próbek; zastosowano filtr Cu + Al dla pian 10 i 40 PPI oraz filtr Cu dla pianki 20 PPI.

iMorph to oprogramowanie open-source, które umożliwia obliczenie porowatości i powierzchni właściwej danej struktury na podstawie jej obrazów tomograficznych oraz wygenerowanie jej modelu 3D. Na rysunku 78 przedstawiono komputerowe modele badanych pian.



Rys. 78. 3D modele pian otrzymanych za pomocą μ CT skanów.

A) 4 (10 PPI); B) 8 (20 PPI); C) 16 (40 PPI).

Grubość żeber oraz średnice komórek i okien zostały określone na podstawie mikroskopii optycznej. Średnie wartości tych parametrów wyznaczono na podstawie pomiarów wykonanych na kilkudziesięciu fotografiach. Wszystkie parametry geometryczne pianek przedstawiono w Tabeli 51. Średnicę hydrauliczną obliczono jako $4\epsilon/S_v$ [38].

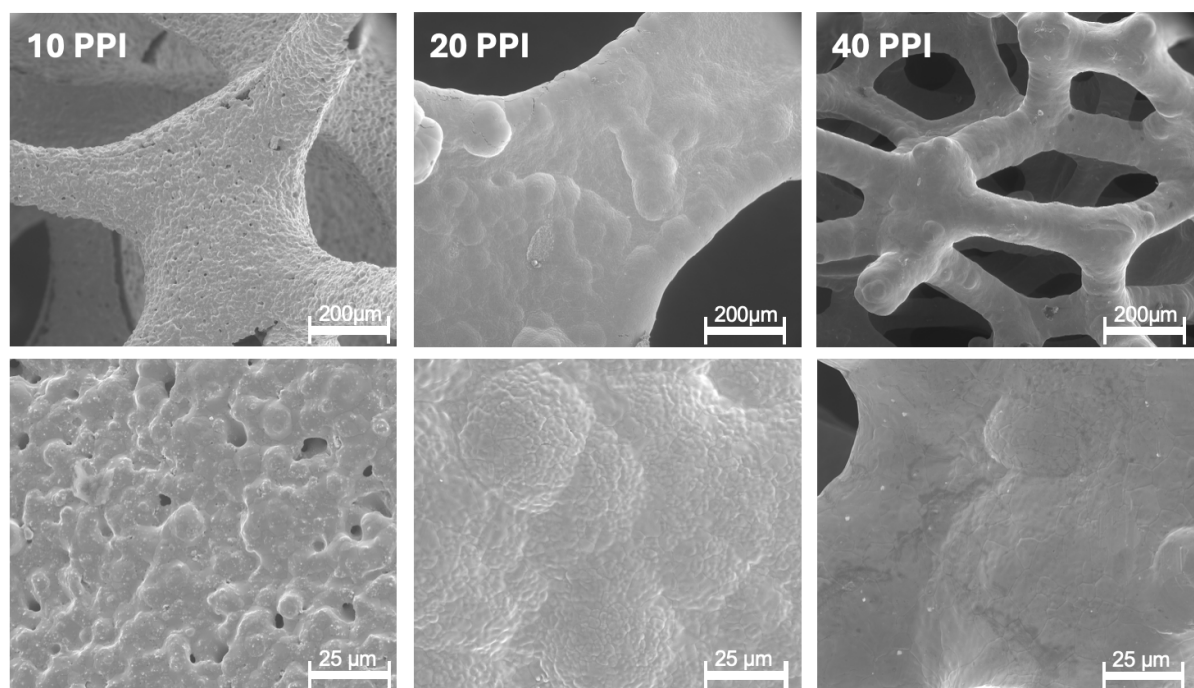
Tabela 51. Morfologiczne parametry pian.

Parametr	4 (10 PPI)	8 (20 PPI)	16 (40 PPI)
Średnica komórki d_c , [mm]	4,44	2,42	1,70
Średnica oczka d_w , [mm]	1,32	0,69	0,22
Grubość żebra d_s , [mm]	0,36	0,22	0,16
Porowatość ϵ [-]	0,89	0,83	0,86
Powierzchnia właściwa S_v , [m ² /m ³]	1346	2085	3143
Średnica hydrauliczna D_h , [mm]	2,65	1,60	1,09

4.1.2. SEM

4.1.2.1. Piany metaliczne przed nałożeniem powłok

Na obrazach SEM (Rys. 79) przedstawione zostały piany metaliczne wykonane z kantelowych stopów o różnej porowatości wyrażonej w liczbie porów na cal: 10, 20 oraz 40 PPI. Pomiary SEM dla pian przed depozycją powłok zostały wykonane w celu zdefiniowania punktu odniesienia dla struktur przed i po pokryciu powłoką.



Rys. 79. SEM dla pian 4 (10 PPI), 8 (20 PPI) oraz 16 (40 PPI) przed pokryciem powłokami.

Piana 4 (10 PPI) charakteryzuje mikrostrukturą o dużych, grubych żebrach i stosunkowo szerokich otworach. Powierzchnia żeber jest wyraźnie chropowata i niejednorodna. Na przybliżeniu widać wyraźnie mikrostrukturę z licznymi nierównościami i porami w skali mikrometrycznej.

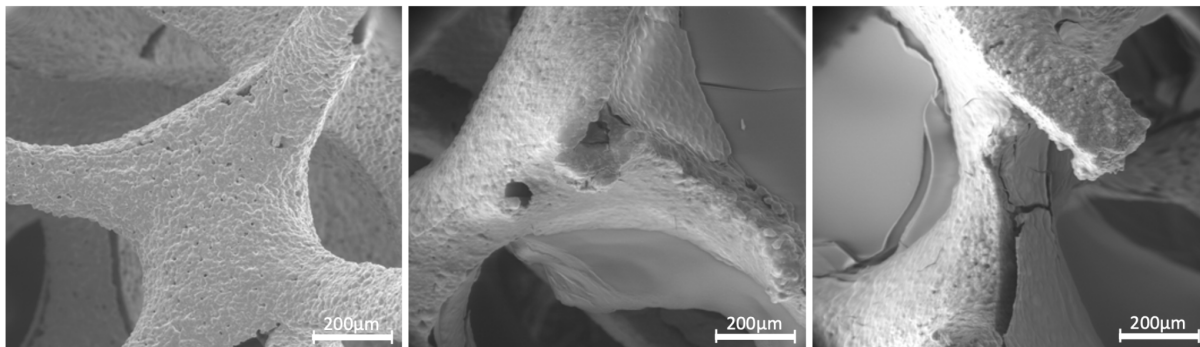
Piana 8 (20 PPI) wykazuje bardziej zwartą mikrostrukturę niż 10 PPI, z cieńszymi żebrami i mniejszymi otworami. Powierzchnia żeber jest gładsza, na powiększeniu widoczne są zaokrąglone zgrubienia i lekko pofałdowana powierzchnia.

Piana 16 (40 PPI) charakteryzuje się najdrobniejszą i gęstą mikrostrukturą, z cienkimi żebrami i najmniejszymi otworami spośród pian użytych do badań. Powierzchnia piany jest relatywnie najgładsza, o najmniejszej chropowatości.

Obserwacje SEM są zgodne z obliczeniami oraz wynikami mikrotomografii komputerowej pian.

4.1.2.1. Piany metaliczne pokryte EPD

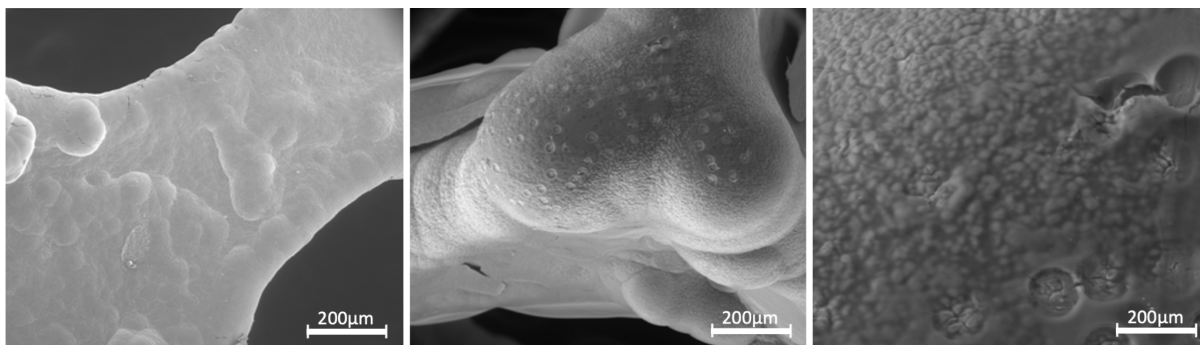
Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono dla pian 4A, 8A i 16A pokrytych zolem glinowym S1 metodą EPD, a następnie poddanych obróbce termicznej w 600 °C przez 1 godzinę. Podobnie jak poprzednio, celem była ocena jakości uzyskanych powłok z tlenku glinu pod kątem zastosowań jako nośniki katalizatorów.



Rys. 80. Obrazy SEM dla piany 4A (10 PPI).

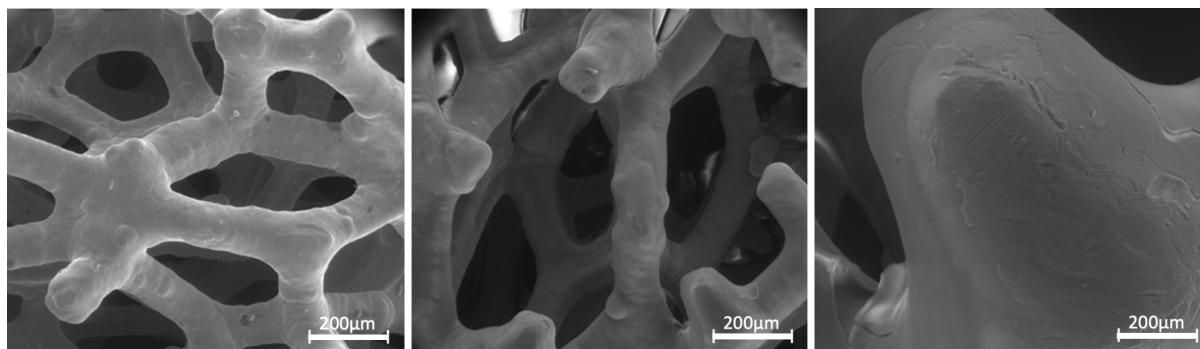
Dla piany 4A (10 PPI) (Rys. 80) na pierwszym obrazie po lewej stronie przedstawiona jest piana bez powłoki w celu ułatwienia porównania morfologii powierzchni. Na drugim i trzecim obrazie pokazana jest piana pokryta powłoką z tlenku glinu. Powłoka wydaje się być dobrze nałożona na całej powierzchni, o względnie jednorodnej grubości. W niektórych miejscach widoczne są lokalne pory i uszkodzenia powierzchni, które mogą świadczyć o niewielkich ubytkach materiału podczas procesu obróbki termicznej. Niemniej jednak obecność dodatkowych porów w samej powłoce może pozytywnie wpłynąć na jej rozwinięcie powierzchni.

Na trzecim obrazie o największym przybliżeniu widać miejsce pęknięcia powłoki, ale nie odpada ona od podłoża – nie zaobserwowano delaminacji.



Rys. 81. Obrazy SEM dla piany 8A (20 PPI).

Niemalże identyczne wyniki uzyskano dla piany 8A o porowatości 20 PPI (Rys. 81). Również w tym wypadku obrazy SEM pokazują obecność kraterów w osadzonej powłoce. Ich obecność oferuje dodatkową powierzchnię na osadzanie warstwy katalizatora.



Rys. 82. Obrazy SEM dla piany 16A (40 PPI).

Również w przypadku piany 16A, która charakteryzuje się najwyższą ilością porów (40 PPI) (Rys. 82) uzyskano równomierną i ciągłą warstwę, bez widocznych defektów powierzchniowych, spękań czy złuszczeń. Materiał tlenkowy dobrze pokrywa powierzchnię piany, a jego tekstura sugeruje jednorodne zagęszczenie podczas elektroforezy i obróbki termicznej. Brak delaminacji i spękań wskazuje na dobrą kompatybilność między podłożem metalicznym a osadzonym materiałem ceramicznym podczas procesu wypalania.

Obrazy SEM dla wszystkich próbek ukazują, iż powłoki z tlenku glinu równomiernie pokrywają nierówne powierzchnie podłoża (piany). Nie odnotowano problemów z penetracją zolu nawet przy dużej gęstości przestrzennej piany (Rys. 82).

Tabela 52. Analiza EDS z obszaru powierzchni pian 4A, 8A i 16A pokrytych zolem S1.

Próbka	O		Al		Fe		Cr	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
4A 10 PPI	62,80	42,13	23,20	26,25	6,83	16,00	7,16	15,62
8A 20 PPI	67,17	48,15	22,86	27,64	5,76	14,41	4,20	9,97
16A 40 PPI	65,62	46,00	23,15	27,37	6,16	15,07	5,08	11,56

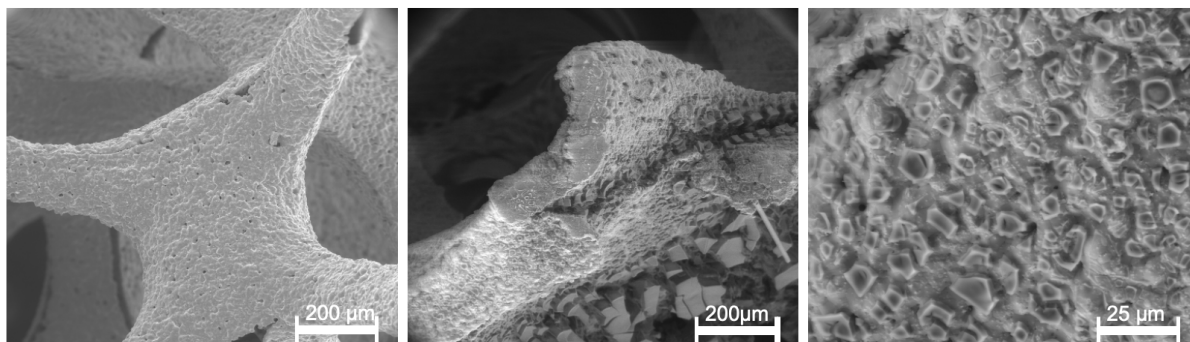
Przeprowadzone badania EDS (Tabela 52) potwierdzają równomierne pokrycie powierzchni pian warstwą tlenku glinu.

Skład pierwiastkowy analizowanego obszaru uśrednionego dla wszystkich próbek wykazuje obecność pierwiastków Al i O w stosunku atomowym 2:3, co odpowiada stechiometrycznemu tlenkowi glinu.

4.1.2.2. Piany metaliczne pokryte techniką dip-coating

4.1.2.2.1. Piany pokryte zolem S2

Badania SEM przeprowadzono na pianach metalicznych pokrytych techniką dip-coating zolem S2 i obróbce termicznej w 600 °C – próbki o oznaczeniach 4B, 8B oraz 16B. Również w tym wypadku, celem była ocena jakości uzyskanych powłok z tlenku glinu pod kątem zastosowań jako nośniki katalizatorów.

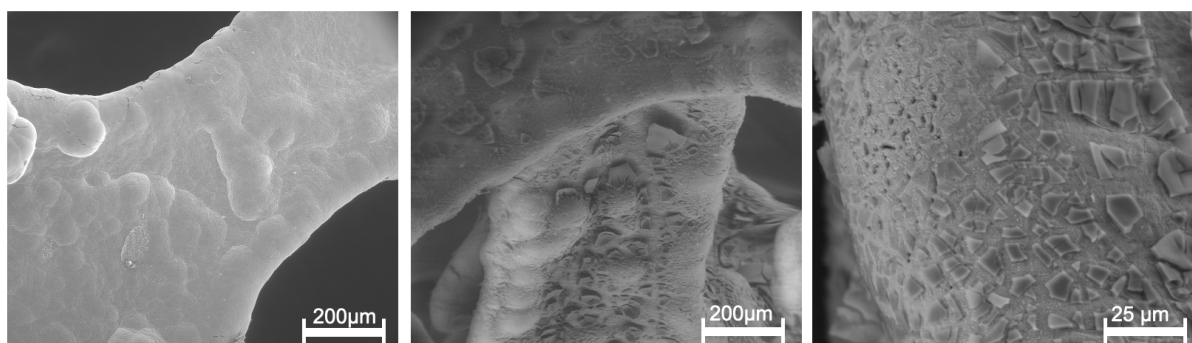


Rys. 83. Obrazy SEM dla piany 4B (10 PPI).

Na pierwszym (po lewej stronie) obrazie SEM (Rys. 83) przedstawiono referencyjną pianę kantelową bez powłoki. Widoczna jest charakterystyczna dla pian o porowatości 10 PPI otwarta, przestrzenna mikrostruktura z zaokrąglonymi powierzchniami ścianek.

Kolejny obraz ukazuje pianę po naniesieniu docelowej warstwy wypalanej w 600 °C. Na ściankach zaobserwowano obecność spękaną powłoki o nieregularnej morfologii i znacznej grubości, która miejscami wykazuje cechy delaminacji, gdzie warstwa jest odspojona lub całkowicie oddzielona od podłoża, szczególnie na krawędziach i wypukłościach. Spękania powłoki wskazują na gradienty naprężeń termicznych powstającymi podczas wypalania, a także na różnicę współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy metalicznym podłożem a ceramiczną warstwą.

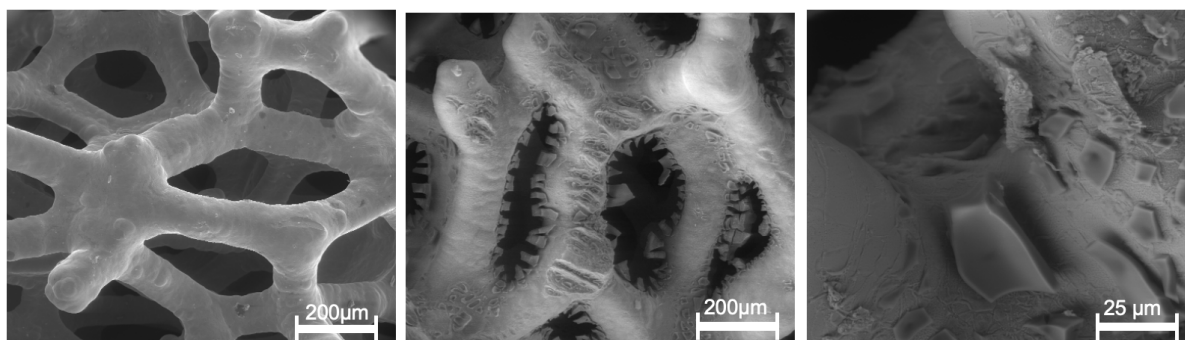
Na trzecim obrazie SEM o największym powiększeniu, widoczna jest szczegółowa mikrostruktura powłoki. Pokrywa ona niemal całkowicie obserwowany obszar, przy czym zauważalne są liczne wypukłości o zarysie wielokątnym. Obraz ten potwierdza, że proces żelowania i obróbki termicznej doprowadził do powstania ciągłej, lecz kruchej i prawdopodobnie niestabilnej mechanicznie warstwy.



Rys. 84. Obrazy SEM dla piany 8B (20 PPI).

Podobna sytuacja występuje w przypadku piany kantalowej 8B o porowatości 20 PPI (Rys. 84). Na zdjęciach przedstawiających powłokę widoczne są obszary ciągłej powłoki, jednak jest ona silnie spękana. Pęknięcia mają charakter nieregularny i obejmują cały obszar pokrycia. W niektórych miejscach widoczne są łuskowate oderwania fragmentów warstwy ceramicznej, co wskazuje na delaminację.

Widoczne odsłonięcia podłoża wskazują na ograniczoną adhezję, prawdopodobnie spowodowaną przez naprężenia termiczne i/lub niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża.



Rys. 85. Obrazy SEM dla piany 16B (40 PPI).

W przypadku piany 16B o porowatości 40 PPI (Rys. 85) widoczna jest nierównomierna warstwa ceramiczna z lokalnymi oderwaniami powłoki w postaci cienkich, nieregularnych płatów, z licznymi pustkami i odsłonięciami podłoża – brak warstwy. Może to wskazywać na problemy z penetracją zolu podczas procesu nakładania.

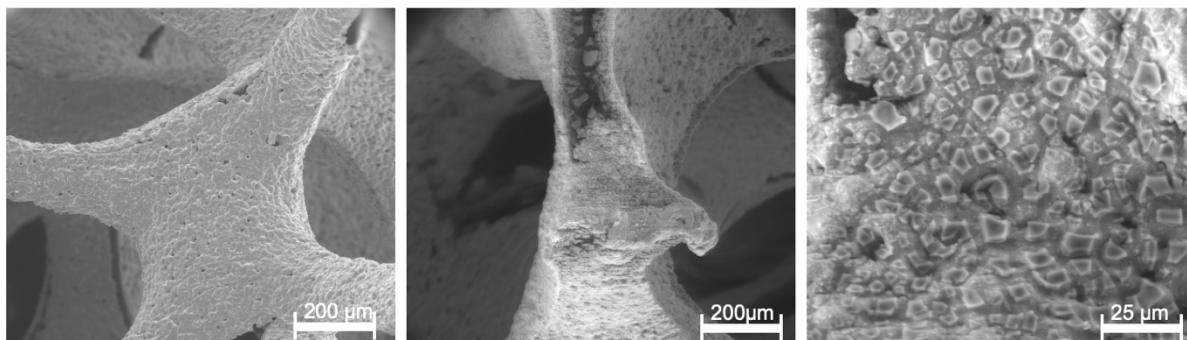
Dodatkowo uzupełniając przeprowadzono analizę EDS (Tabela 53) w celu identyfikacji obecności powłoki na pianach. Analiza EDS wskazuje na obecność tlenku glinu dla każdej piany, natomiast wyraźnie większe są sygnały pochodzące od podłoża (Fe, Cr) w porównaniu z pianami pokrytymi metodą EPD zolem S1.

Tabela 53. Analiza EDS z obszaru powierzchni pian 4B, 8B i 16B pokrytych zolem S2.

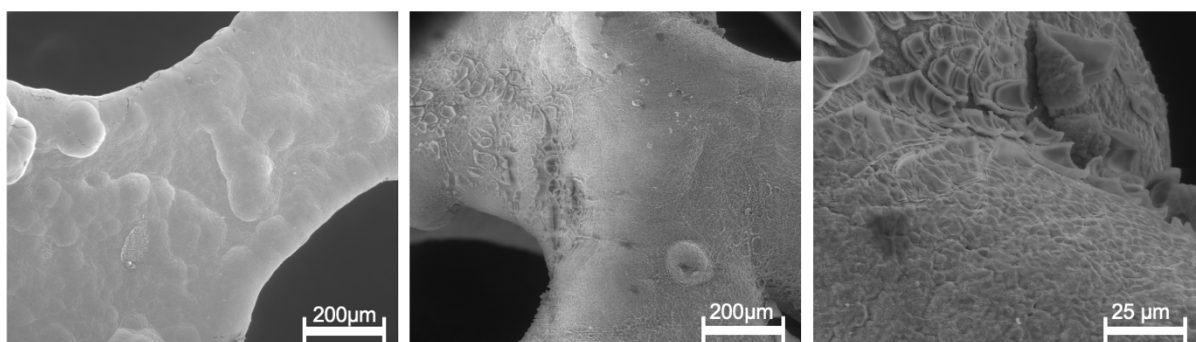
Próbka	O		Al		Fe		Cr	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
4B 10 PPI	46,51	24,06	21,49	18,75	23,11	41,72	8,90	14,96
8B 20 PPI	44,82	22,82	22,13	19,01	23,93	42,54	9,39	15,54
16B 40 PPI	44,15	22,26	21,96	18,67	24,65	43,38	9,25	15,16

4.1.2.2.2. Piany pokryte zolem S3

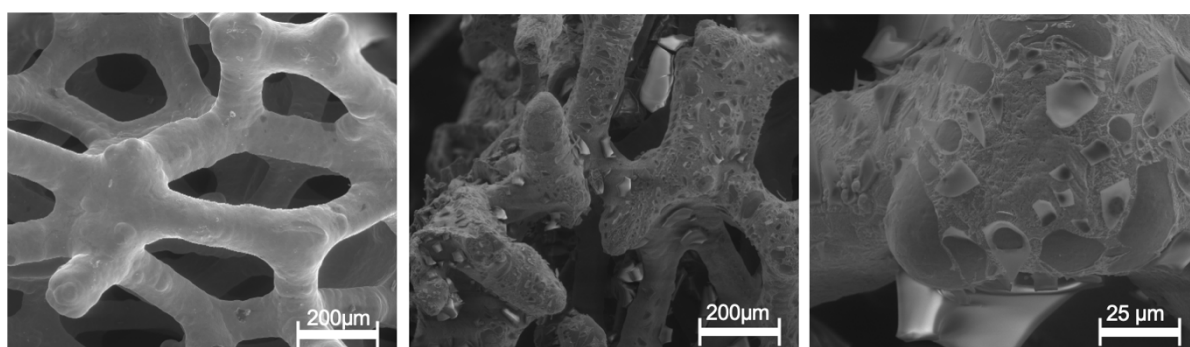
Badania SEM przeprowadzono na pianach metalicznych pokrytych techniką dip-coating zolem S3 i obróbce termicznej w 600 °C. Wyniki dla próbek o oznaczeniach 4C, 8C oraz 16C zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 86, 87 i 88.



Rys. 86. Obrazy SEM dla piany 4C (10 PPI).



Rys. 87. Obrazy SEM dla piany 8C (210 PPI).



Rys. 88. Obrazy SEM dla piany 16C (40 PPI).

Wyniki badań i wnioski są niemal identyczne jak w przypadku pokrywania zolem S2. Jest to wynik oczekiwany zważywszy na stwierdzone wcześniej podobieństwo fizykochemiczne tych zoli (*Wyniki badań, rozdział 1 i 2*) oraz charakter otrzymywanych warstw na balszkach stalowych.

Otrzymane warstwy na wszystkich rodzajach pian są spękanе. Widać wyraźnie odpadające od powierzchni kawałki powłok oraz łuszczenie się warstw na zakrzywionych ramionach.

Analiza EDS (Tabela 54), podobnie jak dla pian pokrytych zolem S2, wykazuje obecność tlenu i glinu, natomiast widoczne są również sygnały pochodzące od podłoża - warstwa jest spękana i odsłania większość podłoża.

Tabela 54. Analiza EDS z obszaru powierzchni pian 10, 20 i 40 PPI pokrytych zolem S3.

Próbka	O		Al		Fe		Cr	
	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]	[% at.]	[% wag.]
4C 10 PPI	45,49	23,53	22,88	19,96	22,87	41,28	8,76	14,68
8C 20 PPI	42,67	21,37	23,27	19,65	24,77	43,30	9,30	15,12
16C 40 PPI	45,54	23,37	22,03	19,07	23,64	42,36	8,80	14,66

Podsumowując można stwierdzić, że zastosowanie techniki dip-coating do otrzymywania powłok z tlenku glinu na wybranych pianach prowadzi do otrzymywania warstw charakteryzujących się występowaniem licznych spękań i delaminacją. Wskazuje to na znaczne gradienty naprężeni termicznych powstające podczas procesu wypalania, a także na różnicę współczynników rozszerzalności cieplnej pomiędzy metalicznym podłożem a ceramiczną warstwą. Dodatkowo można stwierdzić, iż przy dużej gęstości przestrzennej pian (40 PPI) pojawiają się problemy z penetracją zolu, co uniemożliwia równomierną depozycję powłoki w całej objętości piany.

4.2. Analiza strukturalna powłok na pianach metalicznych

Badania spektroskopii w podczerwieni przeprowadzono dla wszystkich próbek a uzyskane wyniki były każdorazowo identyczne dla powłok otrzymanych z zoli S1, S2 i S3. Widma A, B i C odpowiadają powłokom na pianach metalicznych otrzymanych z zoli S1, S2 i S3 i zostały przedstawione na Rysunku 89.

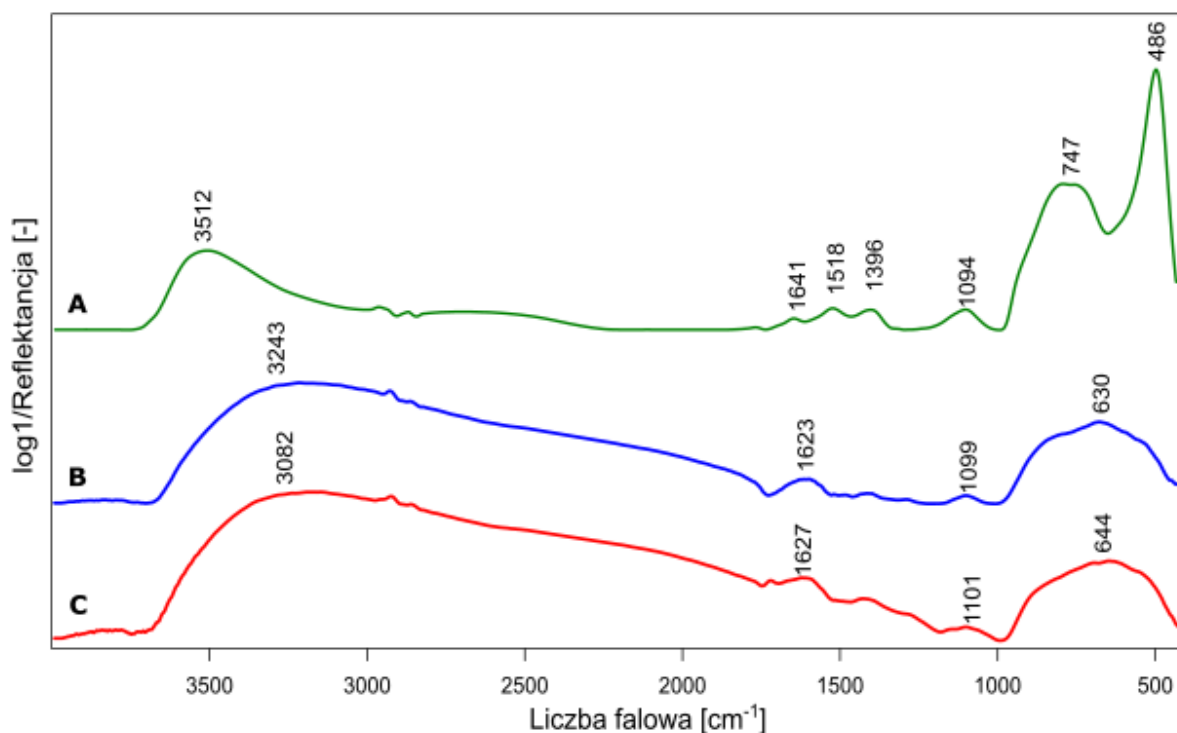
Położenia i przypisania pasm przedstawiono w Tabeli 55. Pasma na widmach A, B i C przy 3512 cm⁻¹, 3243 cm⁻¹, 3082 cm⁻¹ oraz 1641 cm⁻¹, 1623 cm⁻¹ i 1627 cm⁻¹ związane są z zaadsorbowaną na ich powierzchni wodą.

Dla widma A, obecność pasma przy 1396 cm⁻¹ świadczy o pozostałościach grup NO₃⁻. Pasma przy 1094 i 747 cm⁻¹ odpowiadają odpowiednio deformacyjnym drganiom O–H w Al–O–H oraz złożonym drganiom Al–O w [AlO₄]. Pasma przy 486 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla drgań Al–O w oktaedrach [AlO₆].

Dla widm B i C, pasma przy 1099 i 1101 cm⁻¹ wskazują na drgania δ_s O–H w grupach Al–O–H. Pasma przy 630 cm⁻¹ i 644 cm⁻¹ wskazują na obecność wiązań Al–O dla Al w różnych koordynacjach ([AlO₄], [AlO₅], [AlO₆]), co jest typowe dla faz amorficznego tlenku glinu.

Widmo A, odpowiadające powłokom na pianach pokrytych zolem S1 potwierdza, iż powłoka po wypaleniu wykazuje strukturę charakterystyczną dla γ-Al₂O₃.

Widma dla próbek pokrytych powłoką z zoli S2 i S2 (widmo B i C) sugerują, iż powłoka po wypaleniu przyjmuje postać α - Al_2O_3 .



Rys. 89. Widmo MIR reprezentatywnej powłoki S1 na pianie.

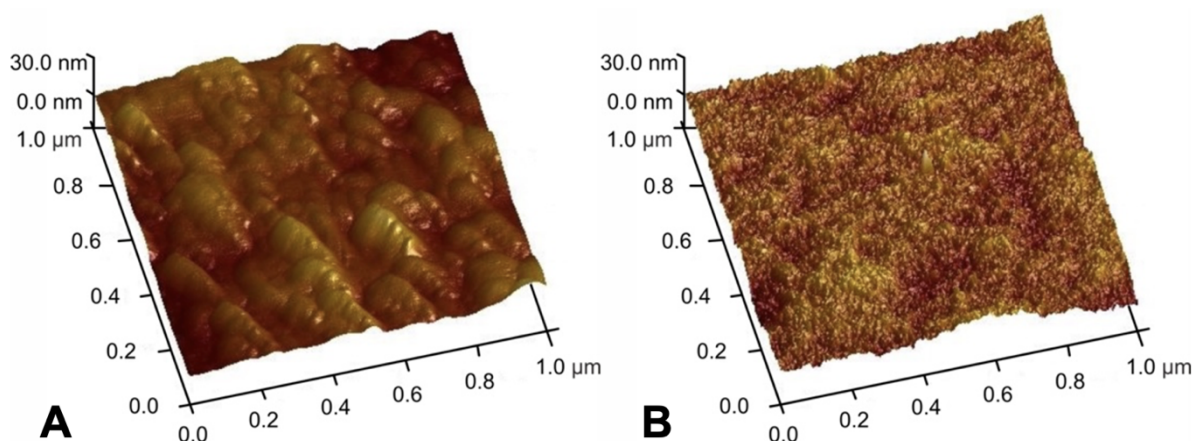
Tabela 55. Pozycje i przypisania pasm na widmie MIR powłoki z zoli S1, S2 i S3 na pianach metalicznych.

Powłoki S1 – A [cm ⁻¹] [225], [226], [227]	Powłoka S2 – B [cm ⁻¹] [208], [227]	Powłoka S3 – C [cm ⁻¹] [208], [227]	Typ wibracji
3512	3243	3082	ν_{as} i ν_{s} O-H w H_2O
1641	1623	1627	δ_{s} H-O-H w H_2O
1518	-	-	znieskształcenie widma odbicia δ_{s} C=C
1396	-	-	ν_{as} N-O in NO_3^-
1094	1099	1101	δ_{s} O-H od Al-O-H
747	-	-	δ_{s} lub ν Al-O of $[\text{AlO}_4]$ w Al_2O_3 złożone pasma
-	630	644	ν Al-O od $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_5]$, $[\text{AlO}_6]$ w Al_2O_3 złożone pasma
468	-	-	ν Al-O od $[\text{AlO}_6]$ w Al_2O_3 oktaedryczne i tetraedryczne

4.3. Analiza tekstury pian metalicznych

Badania topografii powierzchni próbek 4A, 8A oraz 16A pokrytych EPD zolem S1 zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopu sił atomowych MultiMode VIII (Bruker) w trybie ScanAsyst in Air. Zastosowano sondy wykonane z azotku krzemu o nominalnym promieniu końcówki równym 2 nm oraz stałej sprężystości 0,4 N/m, co umożliwiło precyzyjne obrazowanie mikro- i nanostruktur na powierzchni analizowanych warstw. Dla każdej próbki wykonano dwie serie pomiarów: na obszarze o wymiarach $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (zaprezentowane w pracy, Rysunki 90, 91, 92) oraz $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$. Dla obu rozmiarów ramek wyznaczono podstawowe parametry chropowatości powierzchni – średnie odchylenie wysokości (R_a) oraz średnie kwadratowe odchylenie wysokości (R_q) – przedstawione w Tabeli 56.

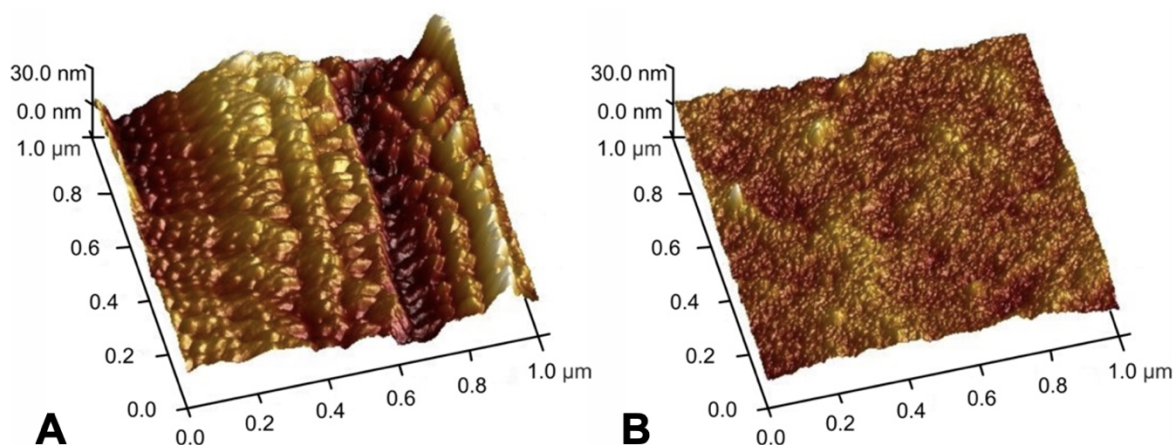
Na rysunku 90 przedstawiono obrazy AFM dla piany 4A przed i po pokryciu powłoką. Powierzchnia niepokrytej piany (Rys. 90 A) charakteryzuje się wyraźnymi wypukłościami i zagłębieniami, o wysokości dochodzącej do ok. 30 nm. Po naniesieniu powłoki (Rys. 90 B) mikrostruktura powierzchni ulega wyraźnemu wygładzeniu, widoczne są mniejsze różnice wysokości, powierzchnia wydaje się bardziej jednorodna.



Rys 90. Obrazy AFM piany metalicznej 4A (10PPI)

A) referencja, B) z powłoką Al_2O_3 .

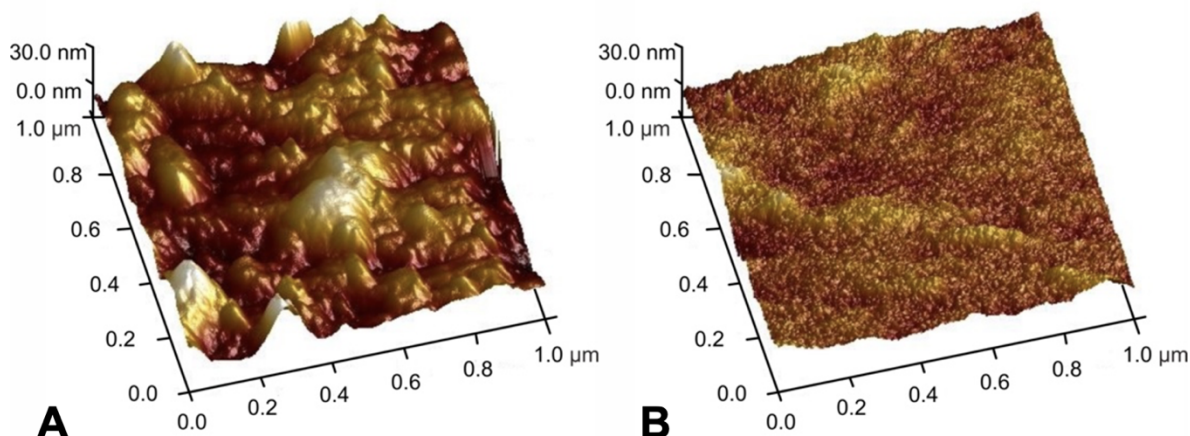
Dla piany 8A (Rys. 91.) podobnie jak w przypadku 4A, powierzchnia niepokrytej piany wykazuje wyraźne, równoległe struktury przypominające pofałdowania, o stosunkowo dużych amplitudach wysokości, również ok. 30 nm (Rys. 91 A). Po naniesieniu powłoki różnice wysokości zostają zredukowane, a powierzchnia staje się bardziej równomierna i drobnoziarnista (Rys. 91 B).



Rys. 91. Obrazy AFM piany metalicznej 8A (20 PPI)

A) referencja, B) z powłoką Al_2O_3 .

Obrazy AFM dla próbki 16A (Rys. 92), również pokazują, iż powierzchnia przed pokryciem powłoką (Rys. 92 A) charakteryzuje się największymi nierównościami, z licznymi ostrymi pikami o wysokościach zbliżonych do 30 nm. Po naniesieniu powłoki powierzchnia ulega wygładzeniu, jednak nie tak znacznemu jak w przypadku próbek 4A i 8A, gdzie widoczna jest jeszcze „pofałdowana” mikrostruktura (Rys. 92 B).



Rys. 92. Obrazy AFM piany metalicznej 16A (40 PPI)

A) referencja, B) z powłoką Al_2O_3 .

Analiza parametrów chropowatości (Tabela 56) wskazuje, że wszystkie próbki wykazują względnie porównywalną szorstkość powierzchni, przy czym najwyższe wartości R_a i R_q zarejestrowano dla próbki 16A, szczególnie w większym obszarze pomiarowym. Można to interpretować jako obecność bardziej rozwiniętej morfologii powierzchni, co potwierdzają obrazy AFM. Najniższą chropowatość wykazuje próbka 8A, co sugeruje, że w tym przypadku powłoka najlepiej pokrywa pianę.

Tabela 56. Zestawienie wyników pomiaru chropowatości pian 10, 20, 40 PPI pokrytych powłoką z tlenku glinu.

Próbka	Rozmiar ramki	Rq [μm]	Ra [μm]
4A	1 μm	3,07	2,40
	500 nm	2,46	1,93
8A	1 μm	2,95	2,29
	500 nm	2,47	1,96
16A	1 μm	3,45	2,65
	500 nm	2,61	2,02

4.4. Podsumowanie powłoki na pianach metalicznych

Analiza mikrostrukturalna powłok po obróbce termicznej naniesionych na piany kantrowe 10, 20 i 40 PPI dwoma różnymi metodami (dip-coating: zole S2 i S3; EPD: zol S1) wykazała istotne różnice w jakości, ciągłości i morfologii warstw, wpływające na ich potencjał jako nośniki katalizatora.

Technika EPD pozwoliła na bardziej kontrolowane i równomierne osadzanie zolu, co przełożyło się na wyższą ciągłość powłok i lepszą adhezję do podłoża, szczególnie dla pian 40 PPI. Powłoki były mniej spękanе i zdecydowanie bardziej zwarte. Technika pozwoliła na jednorodne pokrycie całej powierzchni piany, nie zatykając porów.

Dla powłok otrzymanych techniką dip-coating ciągłość i adhezja do podłoża jest zauważalnie ograniczona. Szczególnie w przypadku pian o wyższej gęstości (20 i 40 PPI), gdzie obserwowano liczne spękania, złuszczenia i ubytki. Zol S3 dawał nieco bardziej zwartą mikrostrukturę, podczas gdy powłoki z S2 były bardziej złuszczone i nieregularne. Można dodatkowo przypuszczać, iż proces depozycji powłoki nie był kompletny, gdyż zol nie był równomiernie odprowadzony ze struktury piany i zatykał pory.

Analiza strukturalna potwierdziła, że powłoki na pianach metalicznych otrzymane z zolu S1 po obróbce termicznej wykazują charakterystyczną strukturę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, natomiast powłoki z zoli S2 i S3 przekształcają się w fazę $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ze względu na potencjalną aplikację powłok jako nośniki katalizatorów, do dalszych badań wybrano powłoki uzyskane przy wykorzystaniu EPD – piany 4A, 8A oraz 16A. Powłoki są zdecydowanie bardziej jednorodne, co jest korzystne z punktu widzenia trwałości nośnika.

W celu uzupełnienia charakterystyki powłok na pianach metalicznych, dla pian pokrytych metodą EPD wykonano pomiary AFM. Naniesienie powłok na piany metaliczne prowadzi do zmniejszenia różnic wysokości topograficznych i wygładzenia powierzchni. Obrazy AFM i pomiary chropowatości potwierdzają, że powłoka skutecznie maskuje ostre piki i ujednolica powierzchnię. Najbardziej gładką powierzchnię uzyskano w przypadku próbki 8A, natomiast 16A charakteryzuje się najwyższą chropowatością, co wynika z trudności równomiernego pokrycia bardziej rozwiniętej powierzchni piany.

5. Wyniki badań próby druku 3D

5.1. Kontekst oraz kryteria próby druku 3D

W trzecim etapie badań podjęto próbę zastosowania opracowanych zoli glinowych (S1, S2, S3) w procesie wytwarzania przyrostowego z wykorzystaniem technologii Digital Light Processing (DLP). Wybór tej metody wynikał z ciekłej formy prekursorów, co umożliwiało ich bezpośrednie wykorzystanie w procesach fotopolimeryzacji, a także dokładne odwzorowanie modelu 3D, jaką zapewnia selektywne utwardzanie warstw światłem UV.

Celem prowadzonych prac była adaptacja zoli do specyfiki technologii druku 3D poprzez wprowadzenie odpowiednich modyfikacji chemicznych oraz ocena ich zdolności do kontrolowanej polimeryzacji fotoinicjowanej.

Pierwszym etapem dostosowania zoli było wprowadzenie do ich struktury grup metakrylowych, nadających układom reaktywność fotochemiczną. W tym celu przeprowadzono próby wprowadzenia dodatkowych odczynników zawierających w strukturze grupy akrylowe. Spośród analizowanych związków wybrano diakrylan poli(glikoluetylenowego) (PEGDA), wykazujący wysoką kompatybilność zarówno z roztworami wodnymi, jak i z układami bazującymi na prekursorach organicznych, co umożliwiało jego efektywne wykorzystanie w opracowaniu materiałów wyjściowych do druku 3D.

Kolejnym zagadnieniem było zapewnienie możliwości skutecznej inicjacji fotopolimeryzacji w obecności odpowiednich fotoinicjatorów. Do modyfikowanych zoli wprowadzano fotoinicjatory typu I (np. TPO-Li stosowany w połączeniu z PEGDA) oraz typu II (układ PPD z koinicjatorem EDMAB), co pozwalało porównać ich efektywność w procesach utwardzania. Dzięki temu otrzymane układy charakteryzowały się zdolnością do absorpcji promieniowania UV i inicjowania reakcji sieciowania.

Dla oceny przydatności opracowanych żywic do druku 3D przyjęto dwa główne kryteria:

- Kryterium stabilności dyspersji, które miało na celu wyeliminowanie ryzyka sedymentacji cząstek, mogącej uniemożliwiać proces druku i prowadzić do powstawania defektów w mikrostrukturze modelu.
- Kryterium wydajności fotopolimeryzacji, rozumiane jako zdolność do szybkiego i pełnego utwardzania pod wpływem promieniowania UV, warunkująca możliwość precyzyjnego odwzorowania zadanej geometrii.

W dalszej kolejności wytypowany żół poddano modyfikacji ilościowej i jakościowej w zakresie doboru rodzaju oraz stężenia fotoinicjatora, a także stopnia funkcjonalizacji grupami metakrylowymi. Na podstawie uzyskanych żywic wykonano próby druku w technologii DLP, analizując jakość odwzorowania modelu, jego stabilność po wysuszeniu oraz podatność na deformacje. Uzyskane wyniki umożliwiły wskazanie najbardziej efektywnego układu żół-fotoinicjator oraz dokonanie wstępnej optymalizacji parametrów ekspozycji, co było kluczowe z punktu widzenia uzyskania wysokiej rozdzielczości, odwzorowania modelu 3D oraz reprodukcji złożonych geometrii.

5.2. Próby fotoutwardzania dla materiałów wyjściowych na bazie zoli S1, S2 i S3.

5.2.1. Przygotowanie materiałów wyjściowych do druku 3D na bazie zoli S1, S2 i S3

Proces przygotowania fotoutwardzalnych materiałów wyjściowych na bazie zoli glinowych obejmował kilka etapów. W pierwszej kolejności zsyntezowano zole glinowe (S1, S2, S3) z wykorzystaniem klasycznej metody zol-żel. Opis syntez jest przedstawiony w rozdziale Materiały, 2.1. Następnie zole poddano modyfikacji poprzez dodatek diakrylanu poli(etylenoglikolu) (PEGDA), który pełnił rolę monomeru sieciującego i jednocześnie wprowadzał grupy akrylowe niezbędne do dalszej fotopolimeryzacji.

W zależności od wariantu kompozytu, do mieszaniny zol + PEGDA dodawano odpowiedni system fotoinicjatora. W przypadku zastosowania fotoinicjatora typu I (TPO-Li), reagent ten dodawano bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej. Dla układów opartych na fotoinicjatorze typu II (PPD), do mieszaniny wprowadzano dodatkowo koinicjator – EDMAB (4-(dimetyloamino)benzoesan etylu), w odpowiednich proporcjach wagowych.

Dobór fotoinicjatorów dostosowano do parametrów technicznych drukarki Lumen X+™ (Cellink Inc., USA; dystrybuowana przez Sygnis S.A., Polska), wyposażonej w źródło światła o długości fali 405 nm. Zarówno TPO-Li, jak i układ PPD/EDMAB wykazują wysoką aktywność fotochemiczną w tym zakresie widmowym, co pozwala na efektywne inicjowanie reakcji polimeryzacji w warunkach druku.

Powstałe układy poddawano homogenizacji za pomocą mieszania magnetycznego lub ultradźwięków, w celu uzyskania jednorodnych żywic. Testy przeprowadzono pierwotnie w komorze UV, następnie żywice poddawano próbnemu drukowi w drukarce.

5.2.2. Wyniki prób fotoutwardzania materiałów wyjściowych do druku 3D na bazie zoli S1, S2 i S3

Celem niniejszego rozdziału jest przedstawienie wyników szerokiej serii prób druku 3D metodą DLP z użyciem opracowanych żywic fotoutwardzalnych na bazie zoli glinowych. W toku prac wykonano bardzo wiele eksperymentów, różniących się zarówno składem mieszanin, jak i parametrami utwardzania. Dla ułatwienia analizy oraz porównywania efektów, próby odniesienia zostały zestawione w tabeli 57 zawierającej:

- skład mieszaniny,
- parametry ekspozycji w komorze UV (czas, natężenie)
- komentarz jakościowy – informacje czy proces fotopolimeryzacji się powiódł, wraz z najważniejszymi obserwacjami.

Wszystkie badane próbki przygotowywano w dwóch wariantach materiału:

- zol S1/S2/S3 + PEGDA + TPO-Li (inicjator typu I),
- zol S1/S2/S3 + PEGDA + PPD/EDMAB (system fotoinicjujący typu II: PPD z aminą EDMAB).

Ilość PEGDA wprowadzonego do zolu oraz fotoinicjatora zostały ustalone na podstawie przeprowadzonych wstępnie testów podczas stażu na Uniwersytecie w Padwie pod kierunkiem prof. Paolo Colombo. Proporcje składników (udział zolu względem PEGDA, stężenie TPO-Li lub stosunek PPD:EDMAB) dobierano eksperymentalnie, korzystając z doświadczeń i zaleceń wypracowanych w zespole prof. Colombo, a następnie iteracyjnie optymalizowano pod kątem skuteczności fotopolimeryzacji i jakości wydruku.

Takie podejście umożliwiło równoległe porównanie dwóch mechanizmów inicjowania reakcji, przy zachowaniu tego samego układu na bazie zol z PEGDA.

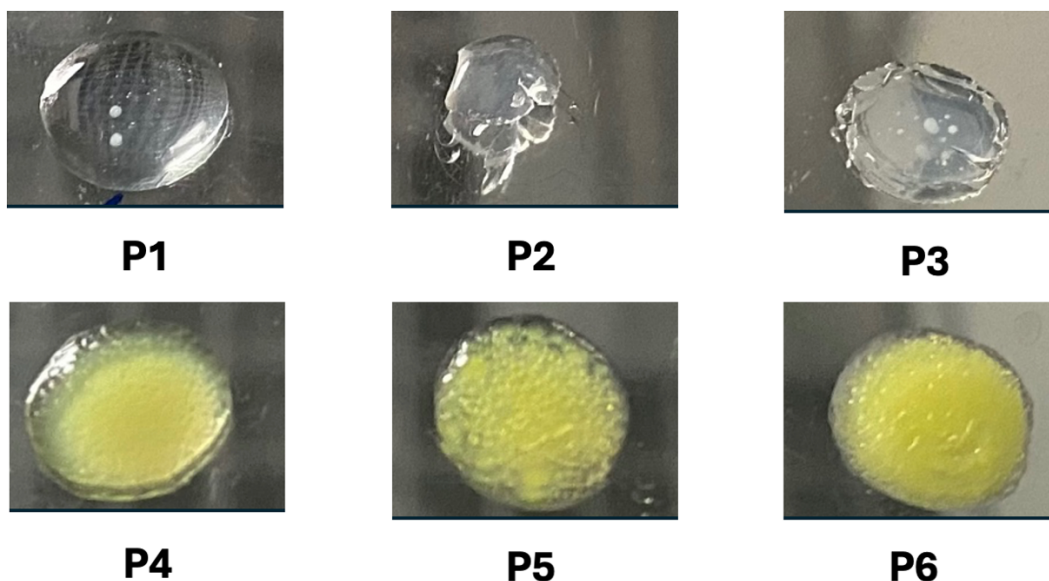
W ramach testów przygotowano wiele serii mieszanin żywic. W pracy przedstawiono wyniki i obserwacje jedynie referencyjne, w celu ukazania pełnego przebiegu próby druku 3D.

Tabela 57. Zestawienie wyników prób fotoutwardzania w komorze UV CureM żywic na bazie zolu S1.

Próbka	S1 [% wag.]	PEGDA [% wag.]	TPO-Li [% wag. PEGDA]	Ekspozycja	Fotopolimeryzacja	Obserwacje
P1	50	50	1	60 s 112 W	TAK	Mieszanina przezroczysta; po naświetlaniu materiał twardy.
P2	60	40	1	60 s 112 W	TAK	Drobne aglomeraty TPO-LI; po UV materiał twardy.
P3	70	30	1	60 s 112 W	TAK	Widoczne nierozpuszczone drobinki TPO-LI; utwardzony z drobkami PI.
Próbka	S1 [% wag.]	PEGDA [% wag.]	PPD/EDMAB [% wag. PEGDA]	Ekspozycja	Fotopolimeryzacja	Obserwacje
P4	50	50	1	60 s 112 W	TAK	Separacja aminy i fotoinicjatora; mętny żółty roztwór; po UV separacja faz; materiał utwardzony.
P5	60	40	1	60 s 112 W	TAK	Separacja aminy i fotoinicjatora; mętny żółty roztwór; po UV separacja faz; materiał utwardzony.
P6	70	30	1	60 s 112 W	TAK	Separacja aminy i fotoinicjatora; mętny żółty roztwór; po UV separacja faz; materiał utwardzony.

Na podstawie obserwacji wizualnych oraz reaktywności mieszanin stwierdzono, że spośród wszystkich badanych układów próbka P1 (Rys. 93), spełnia kryteria wysokiej jednorodności, przezroczystości oraz pełnego utwardzenia, niezbędne dla aplikacji w technologii DLP. Próbkę P2 i P3 wykazują potencjał do dalszej optymalizacji (np. poprawa dyspersji).

Układy z PPD/EDMAB (próbki P4, P5 i P6, Rys. 93) uznano za nieprzydatne do druku DLP w obecnej formie, głównie z uwagi na ograniczoną rozpuszczalność fotoinicjatora PPD.



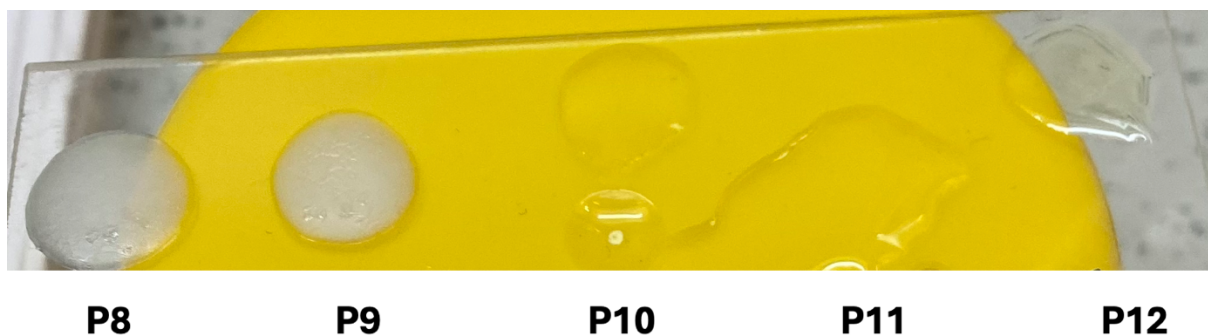
Rys. 93. Zdjęcie prób fotoutwardzania w komorze UV dla zolu S1.

Takie same próby przeprowadzono dla zoli S2 i S3. Ze względu na niemal identyczną strukturę zoli (rozdział 1) wyniki prób fotoutwardzania również są niemal identyczne i zostały przedawnione w tabeli 58 dla zolu S2 oraz tabeli 59 dla zolu S3.

Tabela 58. Zestawienie wyników prób fotoutwardzania w komorze UV CureM żywic na bazie zolu S2.

	S2 [% wag.]	PEGDA [% wag.]	TPO-Li [% wag. PEGDA]	Ekspozycja	Fotopoli meryzac ja	Obserwacje
P7 *	50	50	1	60 s 112 W	TAK	Po dodaniu wszystkich reagentów roztwór klarowny; po UV: zachowana kropla, konsystencja twardo-żelowa; zbielenie zolu.
P8 (1)	60	40	1	60 s 112 W	TAK	Po dodaniu wszystkich reagentów roztwór klarowny; po UV: zachowana kropla, twardo-żelowa; zolu biały.
P9 (2)	70	30	1	60 s 112 W	TAK	Po dodaniu wszystkich reagentów roztwór klarowny; po UV: zachowana kropla, twardo-żelowa; zolu biały.
	S2 [% wag.]	PEGDA [% wag.]	PPD/ EDMAB [% wag. PEGDA]	Ekspozycja	Fotopoli meryzac ja	Obserwacje
P10 (3)	50	50	1.sty	60 s 112 W	TAK	Po zmieszaniu roztwór żółty, klarowny; po UV: bezkształtna, rozlana, płynna plama.
P11 (4)	60	40	1.sty	60 s 112 W	TAK	Po zmieszaniu roztwór żółty, klarowny; po UV: bezkształtna, rozlana, płynna plama.
P12 (5)	70	30	1.sty	60 s 112 W	TAK	Po zmieszaniu roztwór żółty, klarowny; po UV: bezkształtna, rozlana, płynna plama.

*brak próbki na Rysunku X.



Rys. 94. Zdjęcie prób fotoutwardzania w komorze UV dla zolu S2.

Tabela 59. Zestawienie wyników prób fotoutwardzania w komorze UV CureM żywicy na bazie zolu S3.

	S3 [% wag.]	PEGDA [% wag.]	TPO-Li [% wag. PEGDA]	Ekspozycja	Fotopoli meryzac ja	Obserwacje
P13	50	50	1	60 s 112 W	TAK	Po dodaniu wszystkich reagentów roztwór klarowny; po UV: zachowana kropla, konsystencja twardo-żelowa; zbielenie zolu.
P14	60	40	1	60 s 112 W	TAK	Po dodaniu wszystkich reagentów roztwór klarowny; po UV: zachowana kropla, twardo-żelowa; zolu biały.
P15	70	30	1	60 s 112 W	TAK	Po dodaniu wszystkich reagentów roztwór klarowny; po UV: zachowana kropla, twardo-żelowa; zolu biały.
	S3 [% wag.]	PEGDA [% wag.]	PPD/ EDMAB [% wag. PEGDA]	Ekspozycja	Fotopoli meryzac ja	Obserwacje
P16	50	50	1	60 s 112 W	TAK	Po zmieszaniu roztwór żółty, klarowny; po UV: bezkształtna, rozlana, płynna plama.
P17	60	40	1	60 s 112 W	TAK	Po zmieszaniu roztwór żółty, klarowny; po UV: bezkształtna, rozlana, płynna plama.
P18	70	30	1	60 s 112 W	TAK	Po zmieszaniu roztwór żółty, klarowny; po UV: bezkształtna, rozlana, płynna plama.

Zarówno dla zolu S2 (Rys. 94), jak i S3, opracowane materiały wyjściowe do druku 3D zawierające inicjator TPO-Li wykazały bardzo dobrą jednorodność przed naświetlaniem, tworząc klarowną żółtą mieszaninę. Podczas procesu fotoutwardzania w komorze powstały stabilne, struktury w stanie stałym, zachowujące kształt kropli. We wszystkich próbkach zaobserwowano charakterystyczne zbielenie zolu po ekspozycji UV, które może wskazywać na zmiany struktury koloidalnej (np. koagulację lub zmianę układu dyspersyjnego). Pomimo utwardzania pod wpływem UV, efekt zmętnienia żywicy może negatywnie wpłynąć na proces fotopolimeryzacji w głębszych warstwach materiału poprzez zwiększenie rozpraszania światła i obniżenie jego penetracji, co może skutkować ograniczoną głębokością utwardzania, istotną w technologii DLP. Z tego względu zjawisko to wymaga dalszej analizy i optymalizacji (np. poprzez kontrolę stabilności koloidalnej lub dobór odpowiednich warunków naświetlania).

Układy mieszanin do druku 3D na bazie zoli S2 i S3 z PPD/EDMAB (próbki P10–P12, P16-P18), mimo zachowanej transparentności mieszaniny po zmieszczeniu wszystkich reagentów, nie przeszły pozytywnie próby fotoutwardzania.

Na podstawie wyników zebranych w tabelach 57, 58 i 59, porównujących zarówno powodzenie utwardzania, jak i jakość uzyskanych struktur, wytypowano żywice zapewniające najlepszą drukowalność, czyli właściwości fizykochemiczne, które zapewniają otrzymanie wydruków o jak najwyższym stopniu odwzorowaniu. Wybrano zol S1 jako bazę do dalszych modyfikacji, ponieważ wykazał najlepsze rezultaty prób w konfiguracji zol S1/PEGDA/TPO-Li, która była reprezentowana przez próbki P1, P2 i P3 (Rys. 93).

W kolejnych podrozdziałach zostaną opisane optymalizacje dla żywic na bazie zolu S1 w kontekście druku 3D bardziej złożonych struktur. Próby optymalizacji dokładnego składu materiału wyjściowego do druku 3D na bazie zolu S1 zostały nazwane przedrostkiem „R”.

5.3. Optymalizacja składu materiału wyjściowego do druku 3D

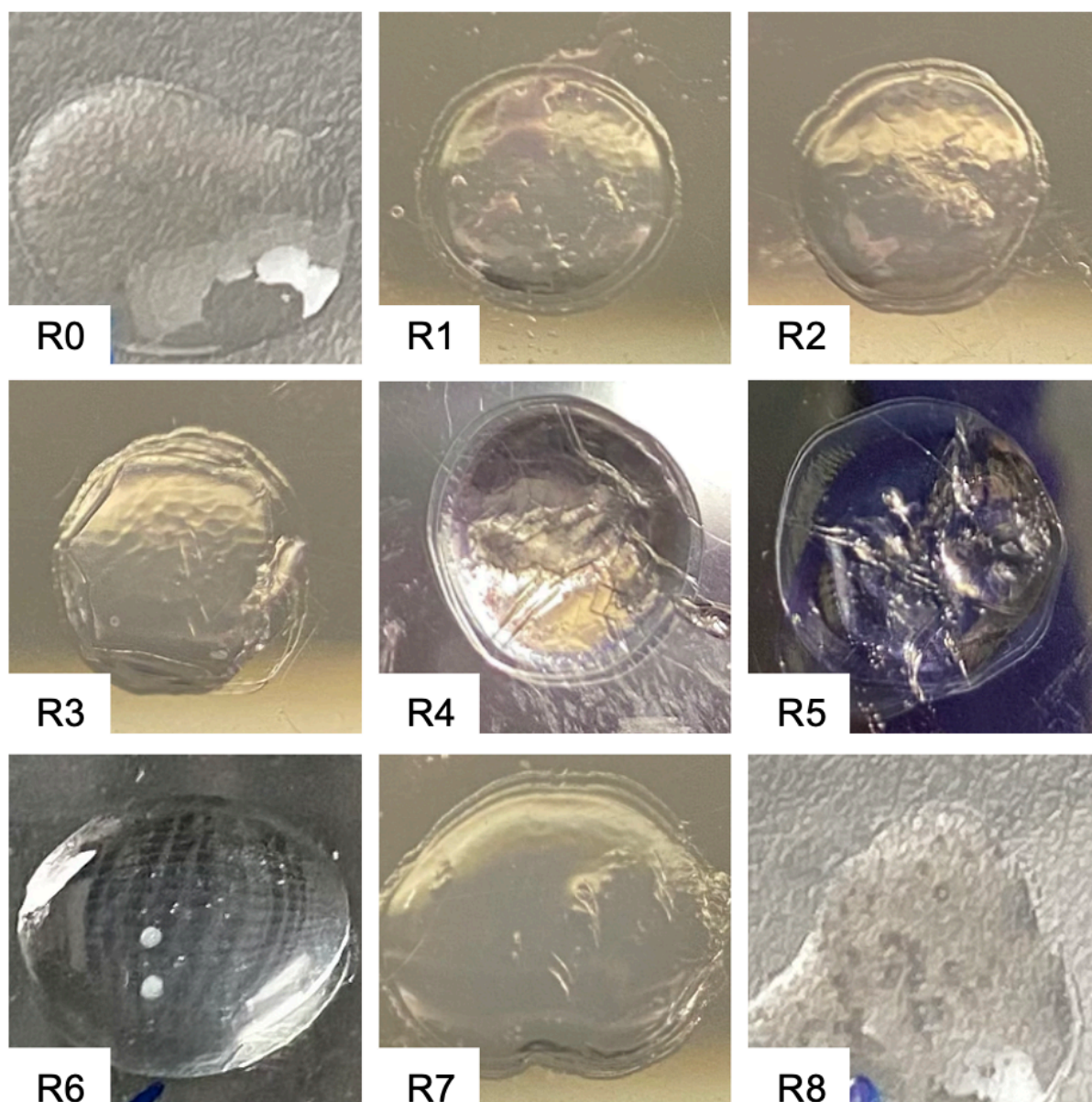
W celu opracowania dokładnej receptury dla fotoutwardzalnego materiału wyjściowego do druku 3D na bazie zolu glinowego S1, przeprowadzono wstępny etap optymalizacji składu obejmujący dobór proporcji komponentów: zolu glinowego S1/PEGDA/TPO-Li. Celem optymalizacji było określenie granic możliwego udziału zolu w układzie oraz ocena zdolności do utwardzania przy użyciu promieniowania UV. Zważywszy na cel pracy, optymalizacja miała na celu określenie takiego składu żywicy, która pozwoli na efektywny proces fotopolimeryzacji przy jednocześnie maksymalnie dużym udziale m prekursorów tlenku glinu, który po wypaleniu transformuje się w strukturę 3D z tlenku glinu.

W ramach optymalizacji przygotowano zestaw 10 próbek o zmiennym udziale wagowym zolu S1 – od 40 % do 95 %. Probki otrzymały nazwy: R0 – dla próbki referencyjnej w skład której wchodzi jedynie PEGDA i fotoinicjator, po próbkę R10 – w której udział zolu S1 w stosunku do PEDGA i fotoinocjatora wynosi 95%. Ilość fotoinicjatora została ustalona w stałym stosunku do PEGDA wynoszącym 1% wagowy. Dokładny skład próbek przedstawiono w tabeli 60.

Tabela 60. Podsumowanie składu próbek do badań

Próbka	Zol S1 [% wag.]	PEGDA [% wag.]	TPO-Li [% wg. PEGDA]
R0	0	100	1
R1	40	60	1
R2	50	50	1
R3	60	40	1
R4	65	35	1
R5	70	30	1
R6	75	25	1
R7	80	20	1
R8	85	15	1
R9	90	10	1
R10	95	5	1

Każdą z przygotowanych próbek poddano ekspozycji na światło UV w komorze fotopolimeryzacyjnej w celu weryfikacji zdolności do inicjacji i przebiegu reakcji fotopolimeryzacji (Rys. 95).



Rys. 95. Zdjęcia testów kropli zaprojektowanych materiałów do druku 3D (R0-R8) utwardzanych w komorze UV CureM.

Próbki od R0 do R7 wykazywały oznaki utwardzenia – zaobserwowano wyraźną zmianę lepkości i przejście układu w stan żelowy lub stały.

Na rysunku 95 widać, iż krople żywic zostały utwardzone jednorodnie, tworząc spójne, przezroczyste lub lekko zmętniałe ciała stałe.

Dla próbki R8 zaobserwowano częściową fotopolimeryzację – struktura była niejednorodna, a niektóre fragmenty pozostały płynne. Dla próbek R9 i R10 utwardzanie nie powiodło się – widoczne rozlane krople. Może to świadczyć o zbyt niskiej zawartości fazy organicznej niezbędnej do utworzenia spójnej sieci polimerowej.

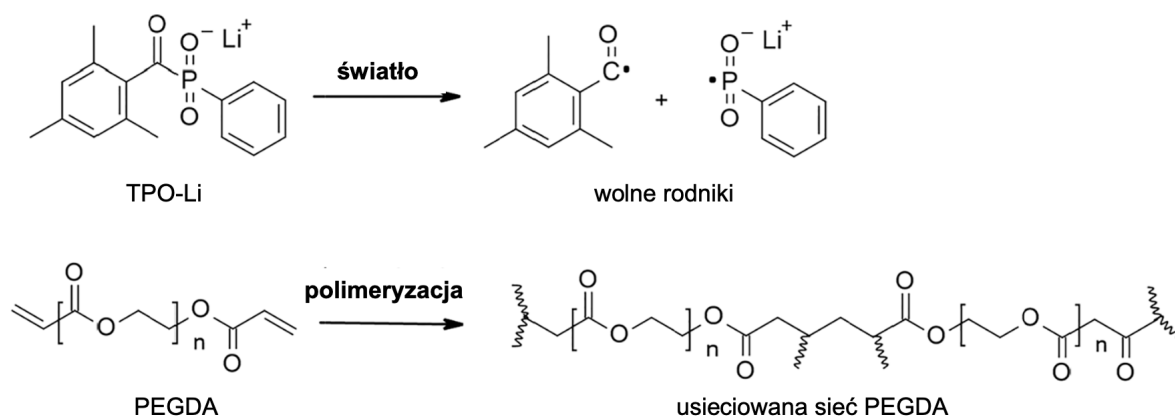
Analizując zdjęcia na Rys. 95 przedstawiające wstępne próby utwardzania można zauważyć, iż jednolitość utwardzenia pogarszała się wraz ze wzrostem udziału zolu, co sugeruje, że powyżej 80% zawartości zolu konieczne mogą być dalsze modyfikacje, np. zwiększenie stężenia fotoinicjatora lub zastosowanie bardziej wydajnych systemów fotoinicjacyjnych.

5.3.1. Analiza termiczna procesu fotopolimeryzacji

Do zbadania efektów cieplnych zachodzących podczas fotopolimeryzacji opracowanych materiałów wyjściowych do druku 3D na bazie zolu S1 oraz zawierające jego różne zawartości masowe zastosowano technikę photo-DSC. Metoda ta umożliwia pomiar strumienia ciepła wydzielanego podczas reakcji fotopolimeryzacji rodnikowej inicjowanej światłem UV oraz pozwoli na dalsze zbadanie udziału zawartości zolu w materiale wyjściowym do druku 3D.

Ponieważ proces ten ma charakter egzotermiczny, rejestrowane krzywe dostarczają informacji zarówno o przebiegu reakcji, jak i o jej wydajności i szybkości. Na ich podstawie obliczono całkowitą entalpię reakcji, odpowiadającą liczbie spolimeryzowanych wiązań podwójnych akrylanu, a także parametry kinetyczne.

Ogólny mechanizm reakcji fotopolimeryzacji monomeru PEGDA z wykorzystaniem TPO-Li jako fotoinicjatora przedstawia rysunek 96.



Rys. 96. Ogólny schemat reakcji fotopolimeryzacji PEGDA z wykorzystaniem TPO-Li jako fotoinicjatora [228].

W badaniu photo-DSC monitorowano przebieg reakcji fotopolimeryzacji poprzez pomiar zmian strumienia ciepła w czasie. Do analizy wykorzystano próbki każdej kompozycji o masie $2 \pm 0,5$ mg, umieszczone w aluminiowych tygielkach. Jako odniesienie zastosowano pusty tygiel aluminiowy. Przed ekspozycją na światło każda próbka była stabilizowana przez 10 sekund w ciemności, po czym przez 150 sekund poddawano ją naświetlaniu. Zarejestrowane zmiany strumienia ciepła w funkcji czasu odzwierciedlały dynamikę reakcji fotopolimeryzacji.

Na podstawie uzyskanych danych oszacowano stopień konwersji oligomeru (C_{DSC}) oraz szybkość polimeryzacji (R_p). Ponieważ ilość wydzielanego ciepła jest proporcjonalna do liczby wiązań podwójnych biorących udział w procesie polimeryzacji, możliwe było obliczenie stopnia konwersji PEGDA w badanych układach za pomocą odpowiedniego wzoru.

Obie wartości wyliczono przy użyciu odpowiednio równań [228]:

$$C_{DSC} = \frac{1}{\frac{f}{M} \Delta H_0} \int_{t_0}^t \frac{H(t)}{m_s} dt$$

gdzie:

m_s – masa próbki,

M – masa molowa monomeru PEGDA,

f – funkcjonalność monomeru (liczba grup reaktywnych),

ΔH_0 – entalpia polimeryzacji danego monomeru,

H – przepływ ciepła.

$$R_p = d_i \left(\frac{H}{m_s} \right) \frac{1}{\Delta H_0}$$

gdzie:

m_s – masa próbki,

M – masa molowa monomeru PEGDA,

ΔH_0 – entalpia polimeryzacji danego monomeru,

d_i – gęstość kompozycji i,

H – przepływ ciepła.

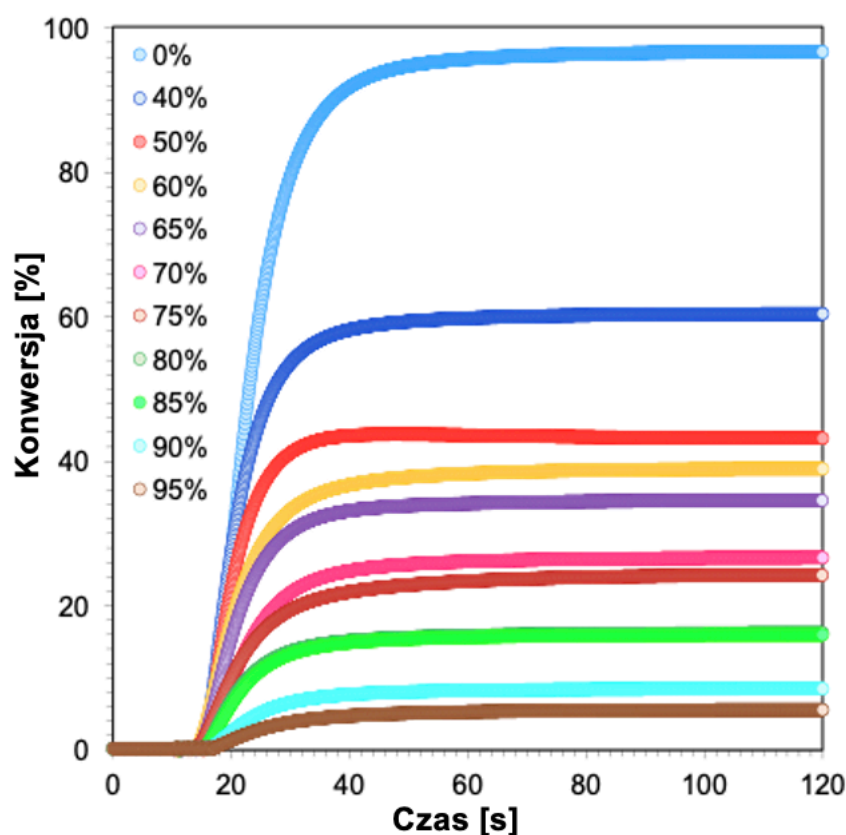
Do obliczeń wykorzystano masę cząsteczkową PEGDA oraz teoretyczną wartość entalpii przypadającą na jeden mol reaktywnej grupy funkcyjnej, uczestniczącej w reakcji fotopolimeryzacji – ΔH_0 , która w przypadku monomerów akrylanowych wynosi 78 kJ/mol [228], [229].

Tabela 61 przedstawia wyniki pomiarów oraz obliczeń dla żywic S1/PEGDA/TPO-Li. Najwyższą konwersję (96,5%) oraz największe ciepło reakcji (261,9 J/g) uzyskano dla czystej żywicy PEGDA (bez dodatku zolu). Dodatek 40% zolu obniżył konwersję do ok. 60%, a dalsze zwiększanie jego udziału skutkowało stopniowym spadkiem wartości aż do 5,4% dla układu R10, zawierającego 95% zolu. Podobną zależność zaobserwowano dla szybkości polimeryzacji – R_p spadło z 0,33 mol/(dm³s) do 0,02 mol/(dm³s).

Tabela 61. Wyniki analizy foto-DSC fotopolimeryzacji mieszaniny PEGDA/S1.

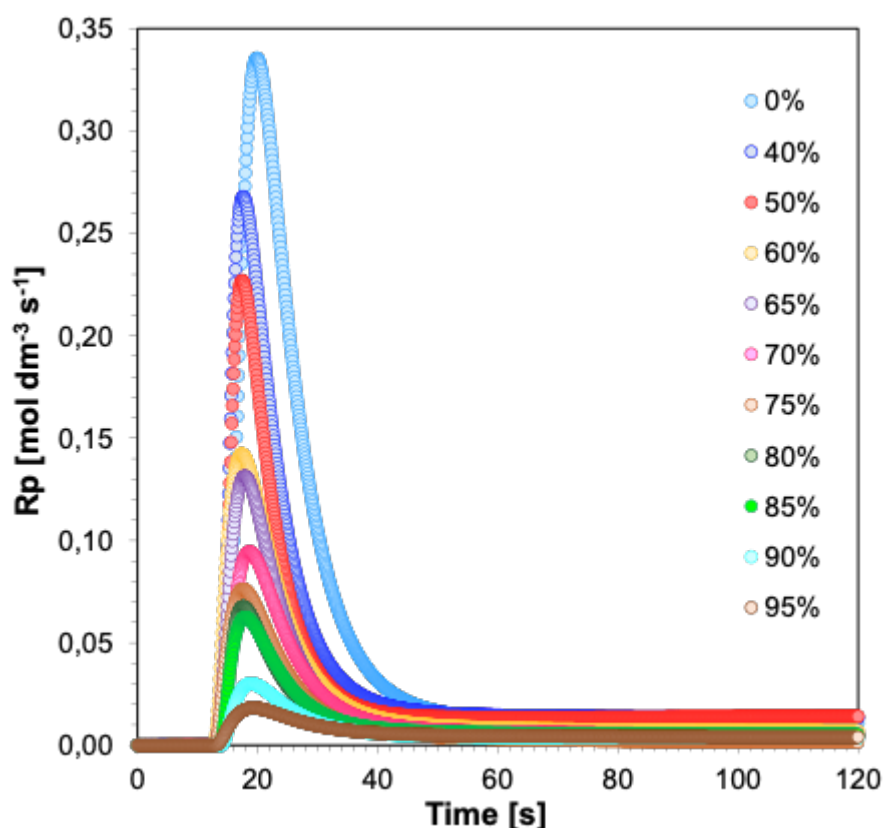
Próbka	Ciepło [J/g]	C _{DSC} [%]	R _p [mol/(dm ³ s)]	Przepływ ciepła [W/g]
R0	261,90	96,50	0,33	23,37
R1	167,90	60,20	0,27	18,70
R2	120,80	43,50	0,23	15,81
R3	106,60	38,80	0,14	9,90
R4	94,31	34,40	0,13	9,19
R5	73,21	26,40	0,09	6,58
R6	65,65	24,00	0,08	5,50
R7	44,82	16,00	0,07	4,73
R8	44,27	15,80	0,06	4,37
R9	23,52	8,00	0,03	2,09
R10	15,63	5,40	0,02	1,29

Na rysunku 97 przedstawiono profile fotopolimeryzacji rodnikowej dla fotoutwardzalnej kompozycji PEGDA/S1 inicjowanej fotoinicjatorem TPO-Li w temperaturze 25 °C. Na wykresie przedstawiono zależność stopnia konwersji wiązań podwójnych akrylanu od czasu naświetlania. Widoczny jest wpływ udziału zolu glinowego na przebieg reakcji – wzrost zawartości zolu powoduje spowolnienie procesu i obniżenie końcowego stopnia konwersji w stosunku do żywicy referencyjnej R0 (PEGDA bez dodatku zolu).



Rys. 97. Profile fotopolimeryzacji rodnikowej dla fotoutwardzalnej kompozycji mieszaniny PEGDA/Zol S1, inicjowanej przez TPO-Li, w temperaturze 25 °C.

Na rysunku 98 przedstawiono wpływ konwersji wiązań podwójnych w kompozycji PEGDA/S1 na szybkość polimeryzacji (R_p) inicjowanej fotoinicjatorem TPO-Li w temperaturze 25 °C. Krzywe ilustrują zmiany szybkości reakcji w funkcji postępu konwersji. Można jednoznacznie zauważyć, iż wraz ze wzrostem udziału zolu glinowego następuje obniżenie wartości R_{p_max} oraz spłaszczenie profili, co wskazuje na spowolnienie procesu propagacji i ograniczenie całkowitej konwersji.



Rys. 98. Wpływ konwersji wiązań podwójnych w kompozycji PEGDA/Zol S1 na szybkość polimeryzacji (R_p), inicjowanej TPO-Li w temperaturze 25 °C.

5.3.2. Pomiary spektroskopowe

Kolejną metodą wykorzystaną do zbadania procesu fotopolimeryzacji oraz wpływu udziału zolu S1 w zaprojektowanych żywicach była spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera w czasie rzeczywistym (RT-FTIR).

W celu zapewnienia powtarzalnych warunków pomiarowych zastosowano specjalnie przygotowane kuwety w formie pierścieni, które umożliwiały utrzymanie stałej grubości warstwy próbki na poziomie 500 μm . Widma FT-IR rejestrowano w zakresie 8000-600 cm^{-1} . W tym zakresie obserwowano dwa charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C=C w grupach akrylowych, a dokładniej pasmo przy 1636 cm^{-1} [230].

Stopień konwersji monomeru wyznaczano na podstawie spadku absorbancji przy 1636 cm^{-1} zgodnie z równaniem:

$$C_{FTIR} = \left(1 - \frac{Area_{end}}{Area_{start}}\right) * 100$$

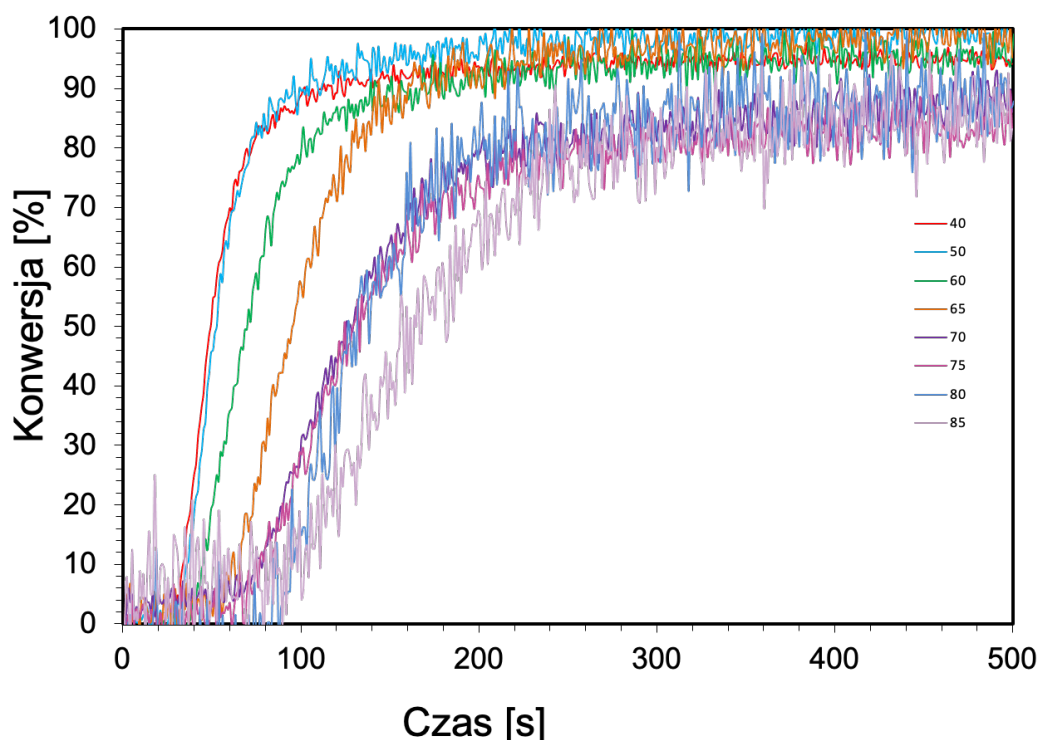
gdzie:

C_{FTIR} – stopień konwersji monomeru PEGDA (%),

$Area_{end}$ – pole powierzchni pasma absorbancji charakterystycznego dla wiązania C=C na końcu procesu fotopolimeryzacji,

$Area_{start}$ – pole powierzchni pasma absorbancji charakterystycznego dla wiązania C=C na początku procesu fotopolimeryzacji.

Początkową szybkość reakcji polimeryzacji (R_p) obliczano jako pochodną czasową funkcji konwersji, tj. dC_{FTIR}/dt . Proces fotopolimeryzacji inicjowano przy użyciu światła widzialnego o długości fali 405 nm, dobranej na podstawie charakterystyki absorpcyjnej zastosowanego fotoinicjatora TPO-Li, danych literaturowych oraz powszechnego wykorzystania tej długości fali w technologii druku 3D metodą DLP.



Rys. 99. Profile kinetyczne dla fotopolimeryzacji rodnikowej kompozycji na bazie oligomeru PEGDA i inicjatora TPO-Li oraz różnej zawartości zolu S1.

Tabela 62. Dane kinetyczne procesu fotopolimeryzacji różnych światłoczułych mieszanin PEGDA/TPO-Li/S1 uzyskane metodą FTIR w czasie rzeczywistym.

Próbka	C _{FTIR}	dC _{FTIR} /dt
R0	90,0	11,17
R1	97,7	4,15
R2	100,0	5,74
R3	100,0	8,69
R4	100,0	7,47
R5	100,0	8,84
R6	92,3	9,89
R7	99,6	18,23
R8	100,0	18,91
R9	-	-
R10	-	-

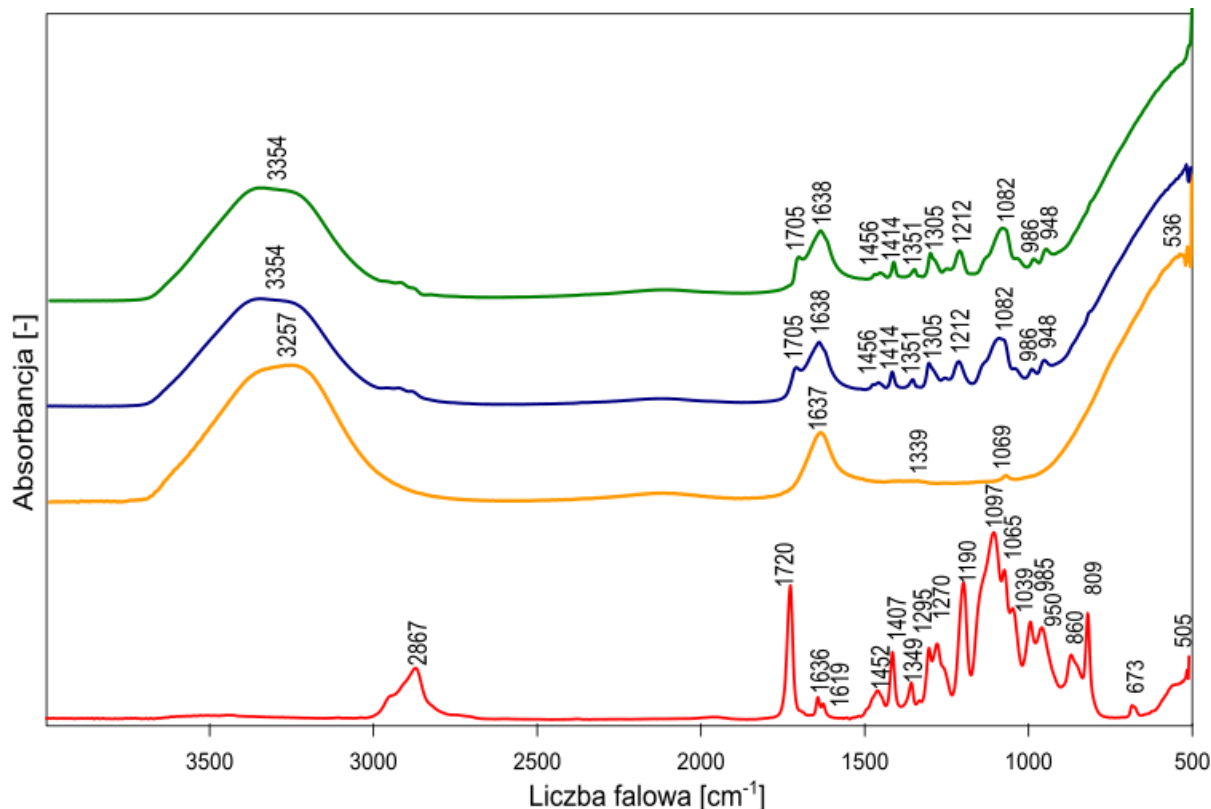
Na podstawie uzyskanych profili kinetycznych (Rys. 99) oraz danych zestawionych w tabeli 62 stwierdzono, że udział zolu S1 wywiera istotny wpływ zarówno na dynamikę procesu, jak i na końcowy stopień konwersji. W przypadku czystej żywicy PEGDA/TPO-Li (R0) proces charakteryzował się stosunkowo wysoką początkową szybkością reakcji (11,17 %/s), jednak osiągnięty stopień konwersji był niższy (90 %). Dodatek 40 % (R1) zolu spowodował obniżenie początkowej szybkości polimeryzacji (4,15 %/s), ale jednocześnie pozwolił uzyskać wyższą konwersję końcową (97,7 %).

Najlepsze rezultaty uzyskano w zakresie zawartości zolu od 50% do 85% – odpowiadający próbkom R2–R8, gdzie stopień konwersji osiągał wartość 100%, a dynamika procesu była wyraźnie zróżnicowana. W próbkach R7 i R8, zawierających odpowiednio 80 % i 85% zolu, zaobserwowano znaczący wzrost początkowej szybkości reakcji (odpowiednio 18,23 i 18,91 %/s), co wskazuje na korzystny wpływ wysokiego udziału zolu na kinetykę inicjacji i propagacji łańcucha. Jedynie dla próbki R6, zawierającej 75%, zolu odnotowano nieco niższą konwersję końcową (92,3%), pomimo stosunkowo wysokiej szybkości początkowej (9,89 %/s).

Podsumowując, zwiększanie zawartości zolu S1 w badanych układach początkowo prowadziło do spowolnienia reakcji (40–50%), jednak przy wyższych udziałach ($\geq 60\%$) obserwowano zarówno pełną konwersję monomeru, jak i wyraźny wzrost szybkości fotopolimeryzacji. Najkorzystniejsze parametry procesu uzyskano w zakresie 80–85% zawartości zolu.

5.3.3. Analiza strukturalna opracowanego materiału wyjściowego do druku 3D.

Rysunek 106 oraz Tabela 64 przedstawiają wyniki i analizę pomiarów spektroskopowych MIR-ATR dla materiałów wykorzystanych do opracowania materiału wyjściowego do druku 3D oraz już przygotowanego materiału wykorzystanego do druku DLP.



Rys. 100. Widma MIR-ATR dla A) PEGDA, B) S1, C), mieszaniny S1 i PEGDA, D) mieszaniny S1, PEGDA, TPO-Li.

Na widmie PEGDA zaobserwowano pasma pochodzące od drgań rozciągających grup C–H przy 2867 cm^{-1} , wiązania estrowego C=O przy 1720 cm^{-1} a także pasma odpowiadające wiązaniom C=C (1636 cm^{-1}), grupom C–H i C–O w zakresie $1452\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ [232, 233].

Widmo AlOOH charakteryzuje się pasmem o bardzo dużej szerokości połówkowej przy $\sim 3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, przypisywanym drganiom rozciągającym grup hydroksylowych (–OH). Pasma przy 1637 cm^{-1} odpowiada deformacyjnym drganiom zginającym H–O–H w cząsteczkach wody, natomiast w okolicy 1069 cm^{-1} widoczne są pasma związane z drganiami δ_s (Al–O–H). W zakresie $900\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się charakterystyczne drgania sieciowe Al–O oraz deformacje szkieletu $\text{AlO}_6/\text{AlO}_4$, typowe dla boehmitu [190].

Dla mieszaniny zolu S1 z PEGDA zarejestrowano przesunięcia i zmiany intensywności niektórych pasm. Pasma C=O przesunęło się do 1705 cm^{-1} , a pasmo C=C pojawiło się przy 1638 cm^{-1} . Widoczne są również pasma łączące cechy obu składników: C–O–C przy 1212 cm^{-1} , C–O przy 1082 cm^{-1} oraz C–C przy 986 i 948 cm^{-1} .

Na widmie próbki zawierającej dodatkowo fotoinicjator obecne są te same pasma co w mieszaninie bez inicjatora, zbliżone pod względem położenia: O–H przy 3354 cm^{-1} , C=O przy 1705 cm^{-1} , C=C przy 1638 cm^{-1} oraz pasma grup estrowych, eterowych i C–C w zakresie $1456\text{--}531\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 63. Pozycje i przypisanie pasm z widm MIR-ATR dla materiałów do druku 3D.

A PEGDA [cm ⁻¹] [231], [232], [233]	B AlOOH [cm ⁻¹] [227]	C AlOOH i PEGDA [cm ⁻¹]	D R5 - AlOOH i PEGDA i TPO-Li [cm ⁻¹]	Typ Wibracji
-	3257	3354	3354	ν_{as} i ν_s O-H w H ₂ O
2867	-	-	-	ν_{as} i ν_s C-H w (-CH ₂ -)
1720	-	1705	1705	ν C=O w -COOR
1636	-	1638	1638	ν C=C w CH ₂ =CH-COOR
-	1637			δ_s H-O-H w H ₂ O
1452	-	1456	1456	δ C=O w -COOR
1407	-	1414	1414	δ C-H i δ C=C =CH ₂ w CH ₂ =CH-COOR
1349	-	1351	1351	δ C-H w CH ₂ i CH ₃
-	1339	-	-	δ_s OH od Al-O-H w AlOOH
1295	-	1305	1305	ν C-O i O-C-O w CH ₂ =CH-COOR
-	-			δ Al-O-H w AlOOH
1190		1212	1212	ν C-O-C w CH ₂ =CH-COOR
1097	-	1082	1082	ν C-O-C lub ν C-O od CH ₂ =CH-COOR
-	1069	-	-	δ_s OH od Al-O-H w AlOH
985	-	986	986	C-C w CH ₂ δ Al-O od Al-O-Al
950	-	948	948	C-C w CH ₂ δ Al-O od Al-O-Al
860, 809	-	-	-	δ C-H od pierścieni C ₆ H ₅
637	-	-	-	ν C-O-C lub C-O w CH ₂ =CH-COOR
-	536	531	531	δ Al-O od [AlO ₆] w AlOOH

Na widmie czystego PEGDA zaobserwowano pasmo przy 2865 cm⁻¹, przypisane do drgań rozciągających wiązań C-H. Sygnał w zakresie 1720 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej C=O, natomiast pasma 1636 i 1619 cm⁻¹ przypisano symetrycznym drganiom rozciągającym wiązań podwójnych C=C [231]. Pasma te są szczególnie istotne w kontekście monitorowania procesu fotopolimeryzacji. W dalszym zakresie obserwuje się sygnały dla drgań: symetrycznych zginających grupy CH₂ (1453 cm⁻¹), asymetrycznych zginających C-O (1349 i 1295 cm⁻¹) oraz rozciągających wiązań C-O-C przy 1093 i 950 cm⁻¹. Dodatkowo, obecne jest pasmo związane z drganiami zginającymi C-H przy 860 cm⁻¹ [232], [233].

Widmo zolu AlOOH wykazuje pasmo o dużej szerokości połówkowej charakterystyczne dla drgań rozciągających grup O-H przy 3257 cm⁻¹, związane z obecnością grup hydroksylowych oraz wody zaadsorbowanej. Charakterystyczne jest również pasmo przy 1637 cm⁻¹, przypisane deformacyjnym drganiom H-O-H, oraz pasmo przy 536 cm⁻¹, odpowiadające drganiom Al-O w oktaedrach [AlO₆] [203], [227].

Na widmie mieszaniny AlOOH + PEGDA obserwuje się obecność pasm pochodzących od obu składników. Pasma C=O przesuwają się do 1705 cm⁻¹, natomiast pasmo C=C pozostaje widoczne przy 1638 cm⁻¹. Zachowane są także charakterystyczne sygnały dla grup estrowych i eterowych: C-H (1456 cm⁻¹), C-O (1305-1212 cm⁻¹) oraz C-O-C (1082 cm⁻¹). Obecność pasm charakterystycznych dla Al-O (531 cm⁻¹) potwierdza udział składnika nieorganicznego.

W próbce zawierającej również fotoinicjator (TPO-Li) obserwowane są te same pasma, jednak z pewnymi zmianami intensywności oraz przesunięciami. Pasma C=C przy 1638 cm^{-1} ma niższą intensywność, natomiast pasmo C=O pozostaje przy 1705 cm^{-1} , nie wykazując przesunięcia w kierunku wyższych liczb falowych (ok. 1730 cm^{-1}), które typowo towarzyszy pełnemu usieciowaniu polimeru.

5.3.4. Podsumowanie wyników optymalizacji składu żywicy S1/PEGDA/TPO-Li

Na podstawie przeprowadzonej serii eksperymentów obejmujących analizę fotoutwardzania żywic zawierających zol glinowy S1, monomer PEGDA oraz fotoinicjator TPO-Li, dokonano oceny wpływu składu wagowego komponentów na efektywność procesu sieciowania w warunkach ekspozycji na promieniowanie UV. Ocenie poddano zarówno jednorodność utwardzenia, wizualne cechy próbek po fotopolimeryzacji oraz wyniki badań photo-DSC oraz real time FTIR.

Spośród wszystkich zaprojektowanych konfiguracji, najlepsze właściwości utwardzania wykazywały układy o zawartości zolu S1 do 80% wagowych. Dla wyższych udziałów w materiale do druku 3D zolu, zaobserwowano pogorszenie jednorodności utwardzania objawiające się obecnością nieutwardzonych stref oraz znaczną niejednorodnością mikrostruktury próbki. Wskazuje to na przekroczenie granicy krytycznej, przy której ilość fazy organicznej (PEGDA) przestaje być wystarczająca do utworzenia ciągłej, usieciowanej struktury w całej objętości materiału.

W rezultacie, do dalszych badań i optymalizacji procesu wytwarzania struktur 3D metodą fotopolimeryzacji (DLP) wybrano skład zawierający 70% wagowych zolu S1 oraz 30 % wagowych PEGDA, przy dodatku 1% wagowego TPO-Li względem masy monomeru – reprezentowany przez próbkę R5. Wybrany skład stanowi kompromis pomiędzy wysokim udziałem zolu (zapewniającym pożądane właściwości ceramiczne po obróbce termicznej) a odpowiednią zawartością fazy organicznej umożliwiającą skuteczne, jednorodne fotoutwardzanie materiału w warunkach typowych dla druku DLP.

Dodatkowo biorąc pod uwagę wyniki photo-DSC czy RT-FTIR, żywica ta charakteryzowała się wystarczająco dobrą reakcją na światło UV, co czyni ją perspektywiczną do dalszej optymalizacji parametrów.

Analiza widm FTIR potwierdziła obecność charakterystycznych pasm absorpcyjnych PEGDA oraz zolu AlOOH w otrzymanych mieszaninach, przy czym w próbce zawierającej również fotoinicjator (TPO-Li) obserwowane są te same pasma z pewnymi zmianami intensywności i przesunięciami.

Kolejnym etapem optymalizacji jest ustalenie parametrów procesu druku na drukarce Lumen X dla wybranego materiału wyjściowego do druku 3D, przedstawiona w rozdziale 6.1. Seria próbek związana z optymalizacją otrzymała przedrostek „T”.

6. Wyniki badań druku 3D dla opracowanego materiału wyjściowego.

6.1.Optymalizacja parametrów druku w drukarce Lumen X.

6.1.1. Optymalizacja parametrów wydruku

W celu przeprowadzenia optymalizacji parametrów druku dla drukarki Lumen X, zaprojektowano model sześcianu o wymiarach 10 x 10 x 10 mm z kanałem o przekroju poprzecznym w formie kwadratu o wymiarach 5 x 5 mm. Model miał za zadanie zweryfikować odwzorowanie geometrii zadanego modelu 3D.

Optymalizacja polegała na zmianie paramentów ekspozycji. Umożliwiło to odwzorowanie pożądanego kształtu z wysoką rozdzielczością, którą można zdefiniować jako wymiar najmniejszych wytwarzanych elementów. W tabeli 64 przedstawiono spis parametrów oraz obserwacje.

Optymalizację rozpoczęto od ustalenia odpowiedniej mocy druku. Zastosowano parametry które były stosowane w literaturze [228] do utwardzania żywicy na bazie samego monomeru PEGDA z TPO-Li w drukarce Lumen X. Aby ograniczyć liczbę parametrów podlegających optymalizacji, przyjęto stałą wysokość pojedynczej warstwy równą 50 μm oraz ustalono, że czas utwardzania pierwszej warstwy jest dwukrotnie dłuższy od czasu utwardzania warstwy pojedynczej.

Należy zaznaczyć, że w rzeczywistości przeprowadzono znacznie więcej modyfikacji parametrów druku, jednak w niniejszej pracy przedstawiono jedynie tę ścieżkę optymalizacyjną, która zakończyła się powodzeniem.

W pierwszym etapie (T1–T3) zwiększano moc ekspozycji przy krótkim czasie naświetlania (0,5 s), co pozwoliło jedynie na częściowe utwardzenie pierwszej warstwy. Kolejnym krokiem była modyfikacja czasu ekspozycji – wydłużenie go do 2,5–3 s przy mocy 12 W pozwoliło uzyskać pełne utwardzenie struktury (T4–T8), jednak przy czasie 2,5 s (T7) zaobserwowano delikatne odkształcenie i oderwanie końcowych warstw od stolika roboczego. Stabilne wydruki o zachowanej geometrii uzyskano przy czasie ekspozycji 3 s (T8) na warstwę oraz 6 s dla warstw początkowych.

W dalszych testach (T9–T12) zwiększano moc naświetlania do 13,5–19,5 W przy utrzymaniu pozostałych parametrów. Przy mocy 13,5 W otrzymano pełny, stabilny wydruk. Przy mocy 55 % struktura również została prawidłowo odwzorowana, jednak pojawiło się częściowe zatkanie kanału przy podstawie platformy roboczej. Dalsze zwiększanie mocy (18–19,5 W) prowadziło do nadmiernego utwardzenia materiału, skutkującego utratą precyzji i zatarciem szczegółów geometrycznych.

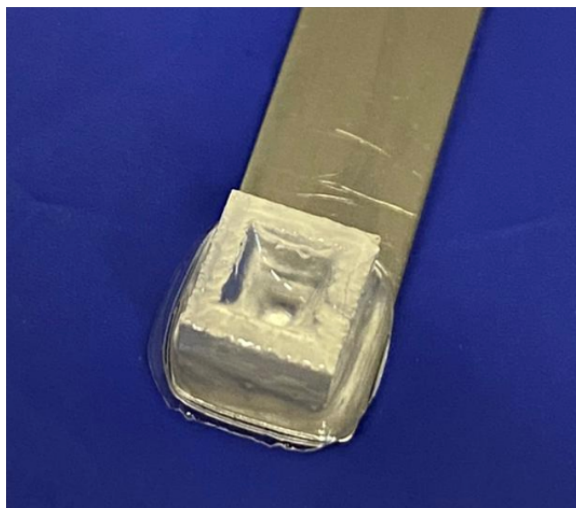
Tabela 64. Zestawienie parametrów ścieżki optymalizacyjnej druk struktur z żywicy na bazie S1/PEGDA/TPO-Li w drukarce Lumen X.

Próba	Wysokość warstwy [μm]	Czas naświetlania warstwy [s]	Czas naświetlania pierwszej warstwy [s]	Moc naświetlania [W]	Obserwacje
Wyjściowe parametry ustalone na podstawie literatury [228].					
T1	50	0,5	1,5	6	Brak inicjacji procesu fotopolimeryzacji.
T2	50	0,5	1,5	9	Lokalna inicjacja fotopolimeryzacji w obszarze pierwszej warstwy, brak pełnego utwardzenia.
T3	50	0,5	1,5	12	Częściowe utwardzenie pierwszej warstwy, brak ciągłości struktury.
Optymalizacja czasu naświetlania warstwy.					
T4	50	1	2	12	Utwardzenie kilku początkowych warstw, odklejenie fragmentu od platformy roboczej.
T5	50	1,5	3	12	Utwardzenie kilku początkowych warstw, odklejenie fragmentu od platformy roboczej.
T6	50	2	4	12	Utwardzenie struktury do wysokości ok. 1 mm, odspojenie od platformy.
T7	50	2,5	5	12	Utwardzenie całej struktury, deformacja końcowych warstw, odspojenie i brak pełnej zgodności geometrycznej.
T8	50	3	6	12	Pełne utwardzenie struktury bez widocznych defektów.
Optymalizacja mocy naświetlania względem ustalonego czasu naświetlania warstwy.					
T9	50	3	6	13,5	Stabilny, w pełni utwardzony wydruk o zachowanej geometrii.
T10	50	3	6	16,5	Prawidłowy wydruk, z obserwacją częściowego zablokowania kanału przy podstawie platformy.
T11	50	3	6	18	Nadmierna ekspozycja UV, pogorszenie rozdzielczości detali.
T12	50	3	6	19,5	Zaawansowana ekspozycja UV, utrata dokładności odwzorowania geometrii.

Ostatecznie, za optymalne dla wyjściowego materiału S1/PEGDA/TPO-Li uznano następujące parametry druku dla próbki T8:

- wysokość warstwy: 50 μm,
- czas ekspozycji na warstwę: 3 s,
- czas ekspozycji warstw początkowych: 6 s,
- moc naświetlania: 12 W.

Parametry te zapewniły dobrą adhezję do platformy roboczej oraz wierne odwzorowanie zaprojektowanej geometrii bez deformacji ani przeeksponowania – ang. overexposure. Ścieżka ta została przyjęta jako referencyjna w dalszych etapach pracy. Zdjęcie wydrukowanego modelu 3D przy zoptymalizowanych parametrach przedstawia Rysunek 101.



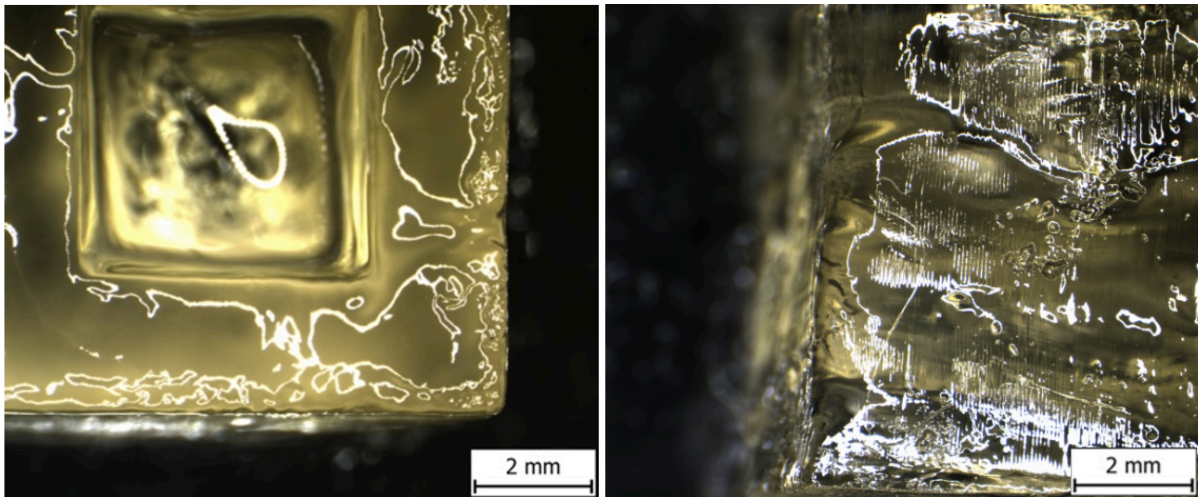
Rys. 101. Obraz wydruku 3D drukarką Lumen X, parametry 50 μ m, 3/6 s, 12W.

6.1.2. Druki DLP opracowanego materiału wyjściowego

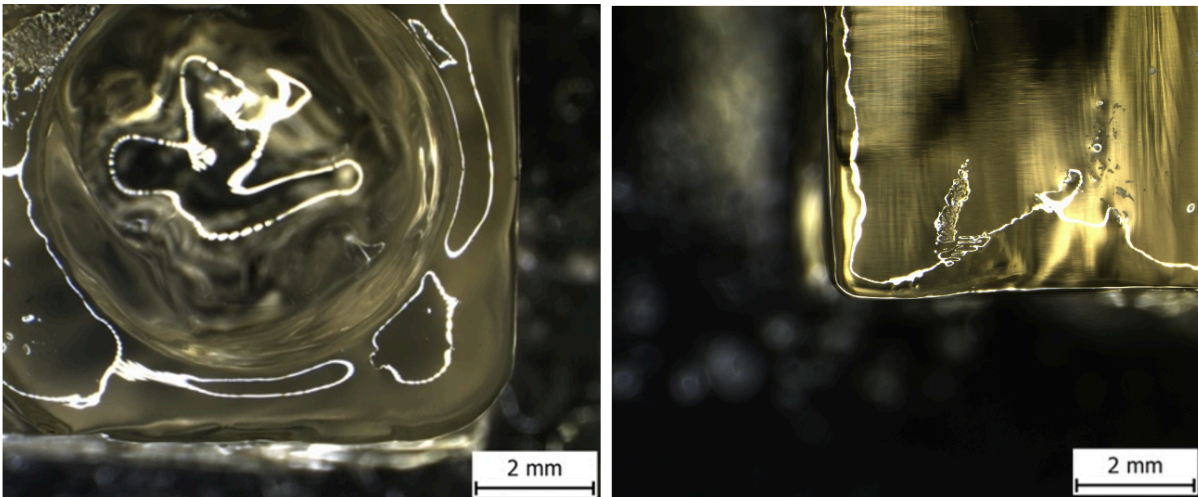
Po przeprowadzonej optymalizacji zarówno składu materiału wyjściowego do druku 3D jak i paramentów druku wykonano druki kolejnych zaprojektowanych struktur. Zaprojektowano trzy modele w kształcie sześciątów o wymiarach $10 \times 10 \times 10$ mm z kanałem przechodzącym przez środek modelu, o przekroju poprzecznym:

- w formie kwadratu 5×5 mm,
- koła o średnicy 5 mm,
- sześciąt foremny o średnicy 5 mm.

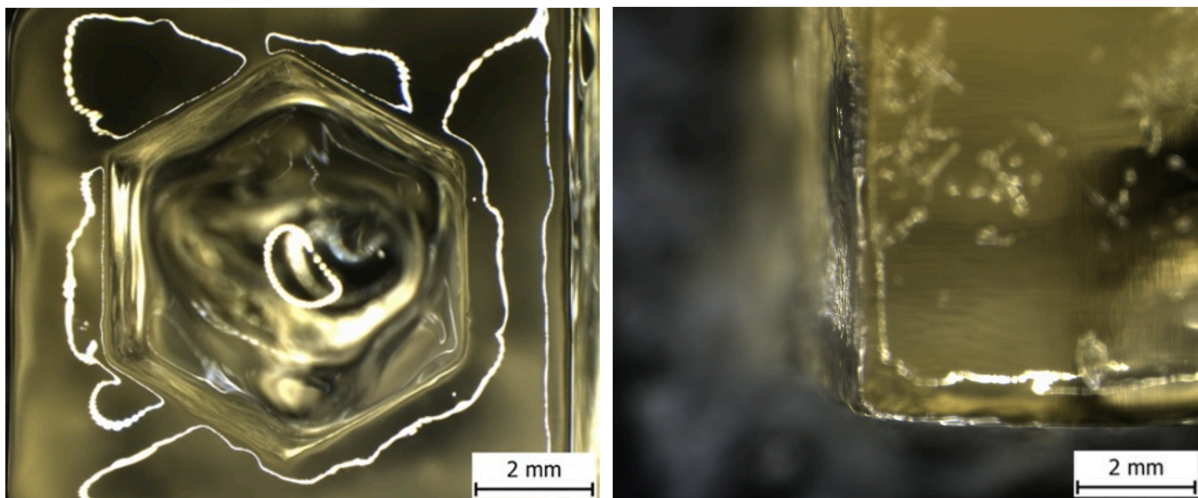
Modele miały reprezentować najprostsze modele rusztowań o odmiennej mikrostrukturze oraz uwzględnić różne rodzaje kształtów – o ostrych i obłych krawędziach.



Rys. 102. Obrazy optyczne z widokiem na górę próbki i bocznej ściany wydrukowanej w 3D z otworami kwadratowymi.



Rys. 103. Obrazy optyczne z widokiem na górę próbki i bocznej ściany wydrukowanej w 3D z otworami okrągłymi.



Rys. 104. Obrazy optyczne z widokiem na górę próbki i bocznej ściany wydrukowanej w 3D z otworami sześciokątnymi.

Na rysunkach 102, 103 i 104 przedstawiono widok z góry próbki oraz widok bocznej ściany dla każdego z wariantów geometrii kanału. Obserwacje wskazują, że we wszystkich przypadkach odwzorowanie ogólnego kształtu kanału zostało zachowane, jednak zaobserwowano lokalne deformacje i defekty powierzchniowe, różniące się w zależności od geometrii.

W modelu z kanałem kwadratowym (Rys. 102) krawędzie otworu są wyraźnie zarysowane, jednak występują zniekształcenia w narożach oraz obecność defektów, co może być wynikiem lokalnego nadmiarowo utwardzonego materiału lub niewystarczającego odpływu nieutwardzonego materiału. Model z kanałem okrągłym (Rys. 103) charakteryzuje się równomiernym odzwierciedleniem, choć widoczne są asymetrie i defekty wewnątrz otworu, co może wskazywać na nierównomierne fotoutwardzanie. W przypadku modelu z kanałem sześciokątnym (Rys. 104) odwzorowanie jest najmniej precyzyjne – krawędzie są lekko zaokrąglone.

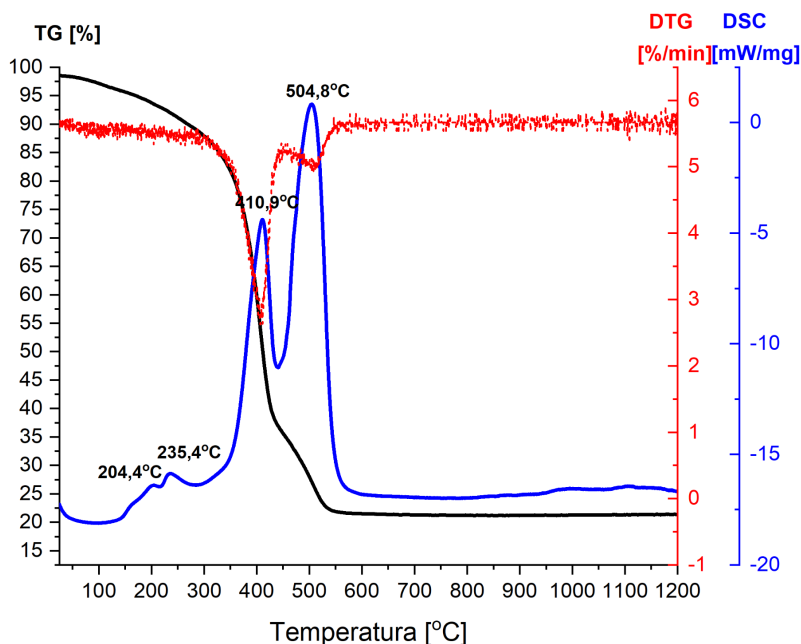
Analiza bocznych powierzchni modeli wykazała, że warstwowa struktura charakterystyczna dla technologii DLP była słabo widoczna, co sugeruje skuteczne wiązanie kolejnych warstw bez wyraźnych granic między nimi. Powierzchnie boczne modeli z kanałem okrągłym (Rys. 102) i sześciokątnym (Rys. 104) są bardziej jednorodne w porównaniu do modelu z kanałem kwadratowym (Rys. 103), dla którego zauważalne jest warstwowe utwardzanie, wynikające z procesu druku DLP. Dodatkowo można zauważyć lokalne wypukłości, które mogą być związane z większą powierzchnią płaską w przypadku kwadratowego kanału, co zwiększa trudność równomiernego utwardzenia.

Uzyskane wydruki sugerują, że geometrie zawierające ostre kąty są trudniejsze do wiernego odwzorowania w badanej kompozycji żywicy, co może wynikać z nadmiernej absorpcji światła w tych obszarach oraz trudności z równomiernym jego rozkładem. Zastosowanie odpowiednich barwników światłochłonnych mogłoby poprawić precyzję utwardzania, ograniczając rozpraszanie promieniowania i lokalne przeeksponowanie, co przełożyłoby się na lepsze odwzorowanie detali.

6.2. Obróbka termiczna otrzymanych struktur 3D na bazie zolu S1

W kontekście opracowania struktur przeznaczonych jako potencjalne nośniki lub katalizatory strukturalne, kluczowym etapem było przekształcenie zaprojektowanych modeli z opracowanego materiału wyjściowego do druku 3D na bazie zolu glinowego w strukturę ceramiczną. Jak wykazano wcześniej (*Rozdział 2.1.*), zol S1 po odpowiedniej obróbce termicznej transformuje się do tlenku glinu w odmianie γ , który charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią właściwą i wysoką aktywnością powierzchniową.

Przed właściwym procesem wypalania przeprowadzono analizę termiczną (TG, DTG, DSC – Rys. 105) materiału, która pozwoliła na określenie zakresu temperatur koniecznego do całkowitego usunięcia składników organicznych i utworzenia struktury nieorganicznej.

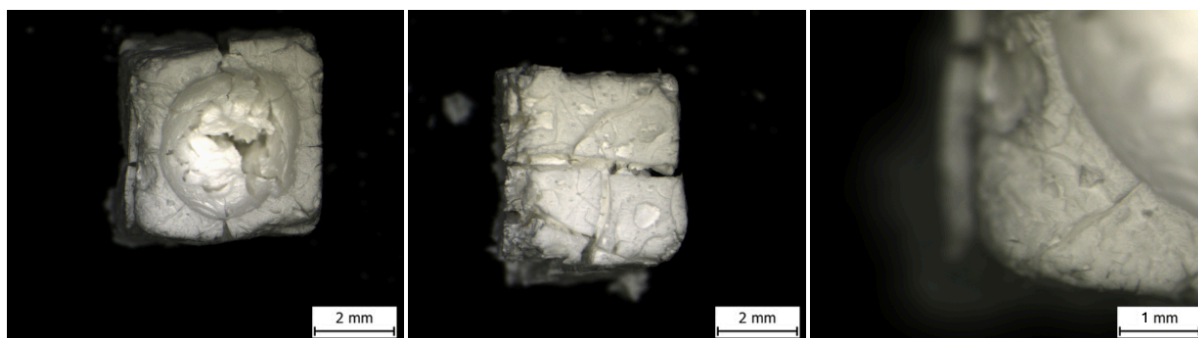


Rys. 105. Wyniki analizy termicznej dla mieszaniny zolu S1/PEGDA/TPO-Li.

Pierwszy etap (200–400 °C) charakteryzuje się znaczną utratą masy (62%) oraz wyraźnymi egzotermicznymi pikami DTG/DSC skoncentrowanymi między 204–235 °C, przypisywanymi rozkładowi PEGDA, rozpadowi inicjatora oraz częściowej dehydroksylacji AlOOH na wczesnym etapie. Warto zauważyć, że literatura dotycząca PEGDA wskazuje na sieciowanie i degradację w podobnych zakresach temperaturowych (np. PEGDA wykazuje piki egzotermiczne zaczynające się przy około 300 °C).

Drugi etap rozpoczyna się przy około 410 °C, z wyraźnym endotermicznym pikiem przy ok. 505 °C i utratą masy rzędu 15 %, co odpowiada przekształceniu AlOOH w γ -Al₂O₃ (dehydroksylacja), co pozostaje w dobrej zgodności z wartością teoretyczną (14 %) oraz wcześniejszymi badaniami dotyczącymi rozkładu boehmitu w zakresie 400 –500 °C. Powyżej 600 °C obserwuje się jedynie minimalną utratę masy (0,3%), prawdopodobnie związaną z pozostałością wilgoci lub śladową obecnością związków organicznych.

Analiza termiczna dla żywicy na bazie zolu S1 z PEGDA i TPO-Li ujawniły trójfazowy profil termiczny, zgodny zarówno z dehydroksylacją boehmitu, jak i utlenianiem polimeru. Zgodnie z wynikami analizy, przemiana zolu S1 w fazę γ -Al₂O₃ zachodzi w temperaturze około 505 °C, co jest spójne z wcześniejszymi badaniami dla zolu S1 (*Rozdział 2.1.*). Na tej podstawie, temperaturę wypalania ustalono na 600 °C, co zapewnia otrzymanie pożądanej odmiany Al₂O₃ perspektywicznej w kontekście aplikacji w procesach katalitycznych.



Rysunek 106. Obrazy optyczne wypalonej próbki 3D z widokiem na górę, boczną ścianę oraz przybliżenie górnej krawędzi z otworem okrągłym.

Modele 3D zostały poddane wypalaniu w temp. 600 °C w powietrzu, co skutkowało znaczącymi zmianami morfologicznymi (Rys. 106). Próbka po wypaleniu wykazywała bardzo niską masę, wysoką porowatość oraz istotny skurcz objętościowy przekraczający 50%. Pomimo degradacji mechanicznej oraz licznych pęknięć i kruchości, odwzorowanie zadanego modelu 3D zostało zachowane. W szczególności, widoczna jest centralna geometria kanału, co potwierdza, że nawet po intensywnej obróbce termicznej możliwe jest zachowanie makroskopowego kształtu nośnika.

Rysunek 105 przedstawia kolejno:

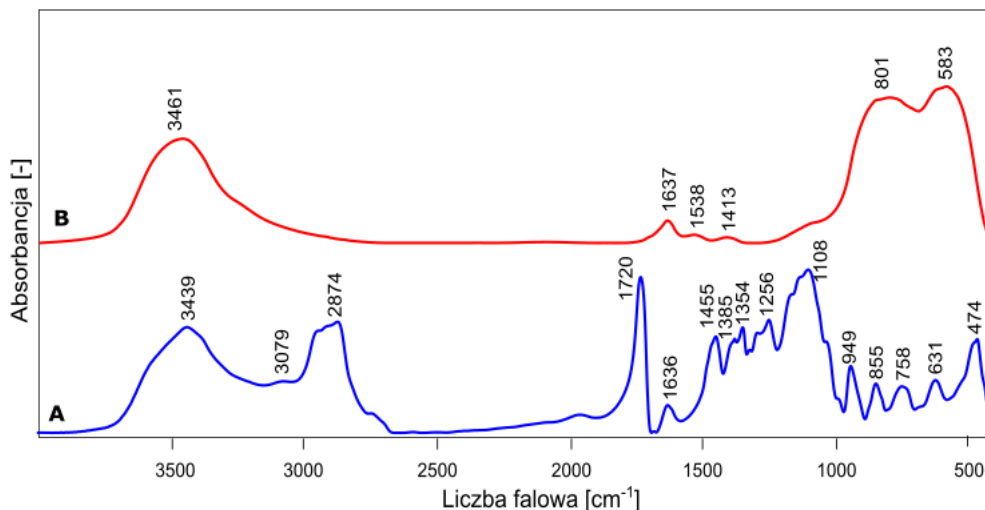
- widok z góry próbki z zachowanym centralnym kanałem okrągłym, choć o znacznie zdeformowanych ścianach i powierzchni wskazującej na spieknięcie porowatego szkieletu;
- zbliżenie na powierzchnię boczną, na której obserwuje się typowe dla materiałów ceramicznych mikropęknięcia oraz nieregularności faktury;
- widok krawędzi górnej próbki z wyraźnie zaznaczonymi spękaniami i załamaniem mikrostruktury.

Obserwacje te wskazują, że proces wypalania powoduje intensywną reorganizację struktury materiału, co skutkuje powstawaniem wysoce porowatej ceramiki, lecz przy ograniczonej stabilności mechanicznej. Niska masa własna wypalonego obiektu potwierdza efektywne usunięcie komponentów organicznych oraz wysoką porowatość powstałej struktury.

W celu potwierdzenia obecności pożądanej fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz określenia właściwości mikrostrukturalnych, wypalone próbki zostały poddane dalszej charakterystyce spektroskopowej oraz analizie z wykorzystaniem BET. Pozwoli to na określenie czy struktura uzyskana z fotoutwardzalnej kompozycji S1 rzeczywiście odpowiada funkcjonalnemu materiałowi porowatemu z tlenku glinu o wysokiej powierzchni właściwej, co jest kluczowe dla dalszych zastosowań w obszarze katalizy.

6.3. Analiza strukturalna materiału 3D

Na rysunku 107 oraz w tabeli 65 przedstawiono wyniki analizy strukturalnej dla opracowanego materiału wyjściowego utwardzonego w procesie druku DLP (widmo A) oraz wydruku wypalonego w 600 °C (widmo B).



Rys. 107. Widma MIR dla S1/PEGDA/TPO-Li A) po wydruku DLP, B) po obróbce termicznej w 600 °C.

Tabela 65. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR dla opracowanego materiału wydrukowanego oraz po obróbce termicznej w 600 °C.

A – po wydruku [cm ⁻¹]	B – po obróbce termicznej [cm ⁻¹]	Typ wibracji
3439	3461	ν_{as} i ν_s O-H w H ₂ O
2674	-	ν_{as} i ν_s C-H (–CH ₂ –)
1720	-	ν C=O w -COOR
1636	-	ν C=C w CH ₂ =CH-COOR
-	1637	δ_s H-O-H w H ₂ O
-	1538	ν_{as} N-O w NO ₃ ⁻
1455	-	δ C=O w -COOR
-	1413	δ_s lub ν Al-O of [AlO ₄] w Al ₂ O ₃
1354	-	δ C-H w CH ₂ i CH ₃
1256	-	ν C-O w CH ₂ =CH-COOR
1108	-	ν C-O-C lub ν C-O od CH ₂ =CH-COOR
949	-	C-C w CH ₂ δ Al-O od Al-O-Al
855	-	ν_s N-O in NO ₃ ⁻
-	801	ν Al-O of [AlO ₄] w Al ₂ O ₃
758	-	ν Al-O of [AlO ₆] in AlOOH
631	-	ν Al-O of [AlO ₆] in AlOOH
-	583	ν Al-O of [AlO ₆] w Al ₂ O ₃ oktaedryczny i tetraedryczny
474	-	δ Al-O od [AlO ₆] w AlOOH

Na widmie MIR próbki po wydruku metodą DLP (S1/PEGDA/TPO-Li) widoczne są liczne pasma charakterystyczne dla obecności organicznych grup funkcyjnych, pochodzących głównie z PEGDA. Obserwowane są m.in. pasma charakterystyczne dla: grup karbonylowych przy 1720 cm^{-1} , wiązań podwójnych ($\text{C}=\text{C}$) przy 1636 cm^{-1} , $\text{C}-\text{H}$ przy 2674 cm^{-1} oraz $\text{C}-\text{O}$ i $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ w zakresie $1256\text{--}1108\text{ cm}^{-1}$. Dodatkowo widoczne są pasma odpowiadające drganiom $\text{O}-\text{H}$ (3439 cm^{-1}) oraz $\text{Al}-\text{O}$ ($758, 631$ i 474 cm^{-1}) charakterystyczne dla boehmitu, wskazujące na obecność nieprzekształconego zolu AlOOH .

Po obróbce termicznej struktura organiczna ulega całkowitemu rozkładowi, co potwierdza zanik pasm $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ oraz $\text{C}-\text{H}$. Widmo próbki wypalanej zawiera natomiast pasma charakterystyczne dla tlenku glinu w formie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\text{Al}-\text{O}$ w jednostkach $[\text{AlO}_4]$ i $[\text{AlO}_6]$ ($801, 583, 1413\text{ cm}^{-1}$), drgania deformacyjne grup hydroksylowych w cząsteczkach wody (1637 cm^{-1}) oraz pasmo przy 3461 cm^{-1} związane z drganiami grup hydroksylowych. Dodatkowo pojawiają się sygnały wskazujące na obecność pozostałości nieorganicznych, np. jonów azotanowych (1538 i 855 cm^{-1}).

6.4. Właściwości fizyko-chemiczne

W celu określenia rozwinięcia powierzchni opracowanego materiału wyjściowego do druku 3D o składzie 70 % wag. zolu S1, 30 % wag. PEGDA, 1 % wag. względem PEGDA fotoinicjatora TPO-Li wykonano pomiary BET. Materiał charakteryzuje się bardzo wysokim rozminięciem powierzchni, o wartości $365,97\text{ m}^2/\text{g}$.

6.5. Podsumowanie wyników prób druku 3D

Proces optymalizacji procesu druku 3D, technologią DLP obejmował ustalenie parametrów technologicznych w celu uzyskania wydruków odwzorowujących zadany model. Modyfikowano moc oraz czas naświetlania warstw. Ostatecznie, za optymalne dla wyjściowego materiału do druku uznano parametry dla próbki T8.

Po wykonaniu wydruków zadanych modeli, mających reprezentować najprostsze modele rusztowań o odmiennej mikrostrukturze i kształcie, zaobserwowano jednak, iż geometrie zawierające ostre kąty stanowią wyzwanie w zakresie precyzyjnego odwzorowania, co przypisano lokalnej nadabsorpcji promieniowania oraz niejednorodności jej rozkładu.

Następnie przeprowadzono analizę termiczną utwardzonych podczas druku 3D materiałów, która wykazała, podobnie jak dla nie modyfikowanego pod kątem druku 3D zolu S1 (*Rozdział 1*) że temperatura $600\text{ }^\circ\text{C}$ jest wystarczająca do przekształcenia materiału w fazę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Badania strukturalne potwierdziły, że materiał wyjściowy efektywnie ulega fotopolimeryzacji, natomiast po procesie obróbki termicznej powstaje porowata faza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o wysokiej powierzchni właściwej (BET $> 360\text{ m}^2/\text{g}$).

7. Aktywność katalityczna opracowanych materiałów

Preparatyka katalizatorów obejmowała proces impregnacji nośników roztworem $\text{Pd}(\text{acac})_2$ oraz ich dalszą obróbkę cieplną, a szczegółowy opis procedury został przedstawiony w Części badawczej w Rozdziale 5.

7.1. Synteza katalizatora (impregnacja palladem)

7.1.1. Dane dotyczące próbek nośników

Powierzchnię próbek wyznaczano różnymi metodami. W przypadku próbek proszkowych była to powierzchnia BET stosowana często jako czynnik normujący szybkość reakcji. W przypadku blaszek i pian posłużono się powierzchnią geometryczną. Do oznaczenia tej powierzchni dla pian posłużono się metodą tomografii komputerowej, która na podstawie zebranych przekrojów umożliwia rekonstrukcję geometrii piany, a w następstwie oszacowanie jej powierzchni wewnętrznej. Dane dotyczące tych pomiarów zabrano w Tabeli 66.

Tabela 66. Dane próbek używanych do pomiarów katalitycznych

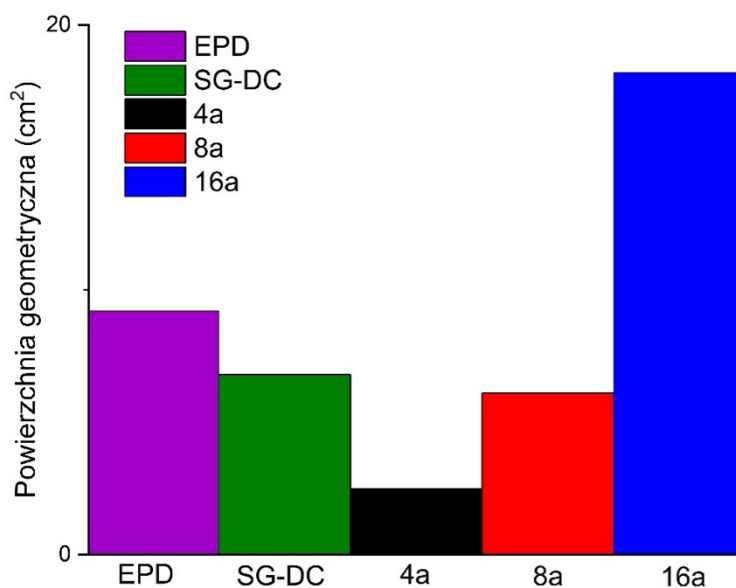
Próbka	Opis	Masa próbki do testów katalitycznych [g]	Masa Al_2O_3 w próbce [g]	Powierzchnia [m^2/g^* ; cm^2]
S1	Wysuszony i wypalony zol S1 w temperaturze 600 °C	0,031	0,200	238*
S1-3D	Materiał wyjściowy do druku 3D na bazie zolu S1, utwardzony oraz wypalony w temperaturze 600 °C	0,030	0,200	366*
SG-DC	Blaszka D2 pokryta zolem S3 metodą dip-coating i po obróbce termicznej w 600 °C	0,158	$2,6 \cdot 10^{-2}$ ****	6,8**
EPD	Blaszka W5 pokryta zolem S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,201	$3,4 \cdot 10^{-2}$ ****	9,2**
4A	Piana metaliczna 10 PPI pokryta zolem S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,200	$1,38 \cdot 10^{-4}$	2,5***
8A	Piana metaliczna 20 PPI S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,200	$3,62 \cdot 10^{-4}$	6,1***
16A	Piana metaliczna 40 PPI S1 metodą EPD po obróbce termicznej w 600 °C	0,200	$3,91 \cdot 10^{-4}$	18,2***

* Powierzchnia BET [m^2/g]

** Powierzchnia geometryczna blaszek [m^2]

*** Powierzchnia geometryczna pian [m^2]

**** Masa Al_2O_3 szacowana z grubości nałożonej warstwy [g]

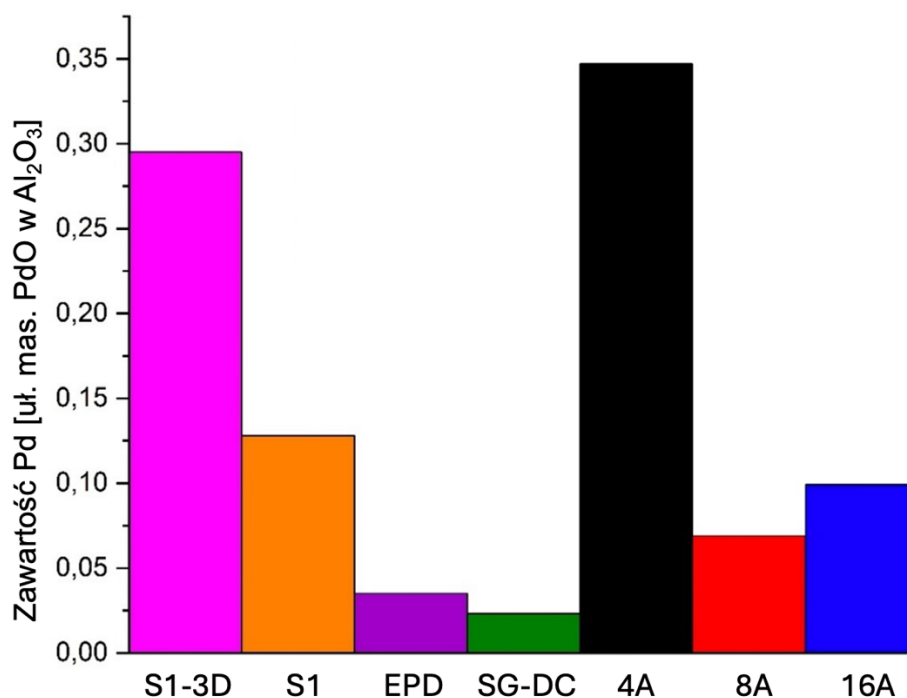


Rys. 108. Porównanie powierzchni geometrycznej próbek blaszek i pian metalicznych.

Rysunek 108 pokazuje zasadniczą różnicę w powierzchni próbek pian i blaszek. Zbliżoną powierzchnię ma jedynie piana 4A. Największą porowatość i powierzchnię wykazuje piana 16A.

7.1.2. Zawartość palladu w katalizatorach

Zawartość masowa palladu w próbkach katalizatorów Pd/Al₂O₃ została wyliczona na podstawie analiz XRF. Ze względu na specyfikę metody wartości te dotyczą warstwy przypowierzchniowej próbek. Ze względu na to, że zjawisko katalizy zachodzi na samej powierzchni katalizatora, jest to dobra miara zawartości centrów aktywnych na powierzchni katalizatora. Na rysunku 109 zawartości przedstawiono jako ułamek masowy w stosunku do Al₂O₃. W przypadku blaszek przyjęto grubość warstwy Al₂O₃ na powierzchni geometrycznej blaszki. W przypadku pian metalicznych podobnie biorąc pod uwagę powierzchnie geometryczne wyznaczone w oparciu o wyniki skanów tomografii komputerowej μ CT.



Rys. 109. Zawartości Pd w poszczególnych próbkach liczone dla katalizatorów Pd/Al₂O₃ wyrażona jako ułamek masowy Pd, wyznaczona metodą XRF.

Najwyższą zawartość Pd zanotowano dla próbki osadzonej na pianie metalicznej 4A (niebieski słupek). Wskazuje to na największą koncentrację aktywnego składnika katalitycznego na powierzchni w tej serii próbek. Bardzo wysoką zawartość Pd zaobserwowano także dla próbki 3D (pomarańczowy), co sugeruje efektywną depozycję palladu dla próbek przygotowanych do wytwarzania przyrostowego. W obu przypadkach wynik można wiązać z wysoko rozwiniętą powierzchnią próbek.

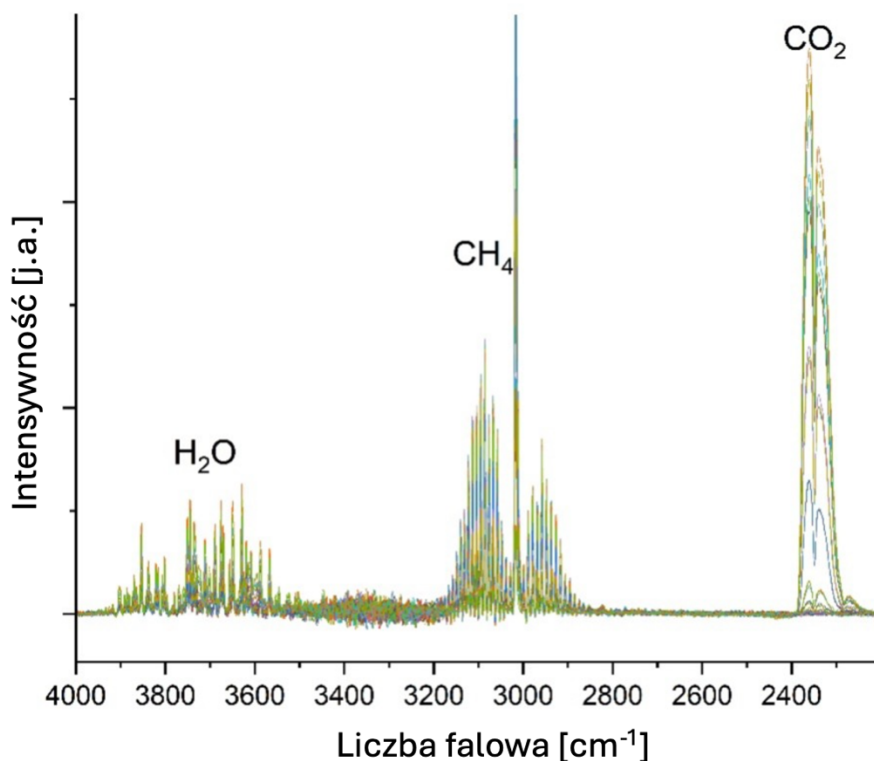
Znacznie niższe stężenia palladu odnotowano dla próbek proszkowych S1 oraz próbek na pianach metalicznych o większych wartościach PPI, tj. 8A i 16A. W przypadku tych ostatnich można przypuszczać, że mniejsza zawartość ma swoje podłoże w gorszej penetracji próbki w czasie impregnacji palladem. Na końcu rankingu znajdują się próbki osadzone na blaszkach tj. EPD i SG-DC. Tu zawartość należy wiązać z niewielkim rozwinięciem powierzchni otrzymanych powłok w porównaniu z próbkami proszkowymi i próbkami na pianie.

7.2. Procedura testów katalitycznych

Odważone próbki (masa podana w nazwie każdego folderu) umieszczono w reaktorze rurkowym o średnicy wewnętrznej 0,8 cm. Reaktor znajdował się w przepływie gazu 0,404(2) % CH₄ / (20,9 % O₂ i 78,7 % N₂) (AirProducts), przy natężeniu przepływu 30 ml/min. Gazy wylotowe analizowano za pomocą spektrometru FT-IR Nicolet 5700 z detektorem fotoakustycznym Gasera PA101. Próbkę gazu pobierano do komory detektora po 7 min stabilizacji temperatury w reaktorze. Dla każdej temperatury rejestrowano trzy widma gazów wylotowych; każde z nich było średnią z 16 skanów wykonanych z rozdzielczością 4 cm⁻¹. Pomiarów dokonano w zakresie temperatur od 50–500 °C, z krokiem co 25 °C. Widma nie były poddawane żadnej obróbce.

7.3. Obliczenia szybkości reakcji

Konwersję metanu wyznaczano na podstawie widm MIR uzyskanych na podstawie pomiarów stężenia gazów wylotowych z reaktora laboratoryjnego za pomocą przystawki fotoakustycznej do gazów. Stężenia względne obliczono na podstawie intensywności integralnej pasm. Przykładowe widmo fotoakustyczne dla pomiaru dla próbki 3D przedstawiono na Rysunku 110. Pasma charakterystyczne dla metanu pojawia się przy około 3200 cm^{-1} , a pasmo charakterystyczne dla produktu w postaci dwutlenku węgla przy około 2200 cm^{-1} . W produktach właściwie nie odnotowano obecności CO, a jedynie ślady w niższych temperaturach reakcji.



Rys. 110. Widmo fotoakustyczne w podczerwieni uzyskane podczas reakcji temperaturowo programowanej dla próbki 3D.

Do obliczeń konwersji użyto pasma charakterystyczne dla dwutlenku węgla ze względu na lepszą statystykę wyników. Maksymalne przereagowanie metanu obliczono na podstawie pasma uzyskanego w 500 °C , gdzie zaobserwowano całkowite zużycie metanu.

Konwersję liczono z następującego wzoru:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CO_2(T)}}{n_{CO_2(500\text{ °C})}}$$

Gdzie:

- X_{CH_4} – konwersja metanu, $n_{CO_2(T)}$ – stężenie względne CO_2 w danej temperaturze reakcji,

- $n_{CO_2(500\text{ °C})}$ stężenie względne CO_2 w 500 °C , końcowe.

Szybkość reakcji (r) liczono dla reaktora rurkowego przyjmując założenie o niewielkim złożu reaktora. W ten sposób wartości szybkości reakcji to wartości średnie z całego reaktora:

$$r = \frac{F X_{CH_4} n_{CH_4}}{V_{mol}} \quad \left[\frac{mmol}{min} \right]$$

Gdzie:

- F – całkowity przepływ objętościowy powietrza w warunkach laboratoryjnych, m^3/h ,
- X_{CH_4} – konwersja metanu, n_{CH_4} – ułamek molowy metanu w powietrzu,
- V_{mol} – objętość molowa gazu/powietrza w warunkach laboratoryjnych.

Szybkości właściwe reakcji standaryzowano do różnych miar opisujących złożę katalizatora:

- do powierzchni, A , która w przypadku próbek proszkowych jest powierzchnią BET [m^2], a w przypadku blaszek i pian – powierzchnią geometryczną w [cm^2]:

$$r_A = \frac{F X_{CH_4} n_{CH_4}}{A V_{mol}} \quad \left[\frac{mmol}{cm^2 min} \right] \left[\frac{mmol}{m^2 min} \right]$$

- do masy katalizatora, m_{kat} , g, przybliżonej jako masa naniesionej warstwy tlenku glinu na danym nośniku:

$$r_{m_{kat}} = \frac{F X_{CH_4} n_{CH_4}}{m_{kat} V_{mol}} \quad \left[\frac{mmol}{g min} \right]$$

- do ułamka masowego Pd obliczonego na podstawie wyników XRF oznaczonego jako r_{Pd} :

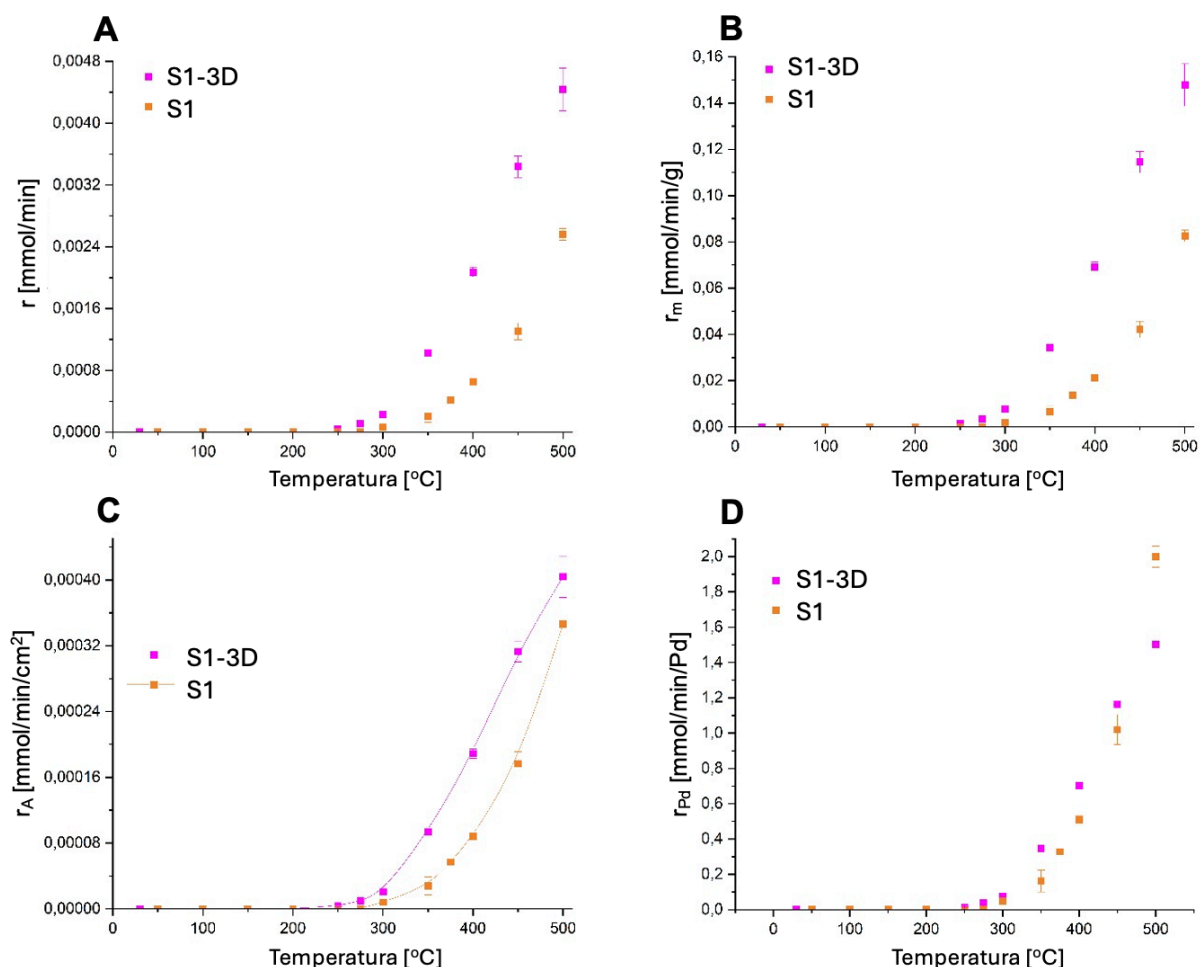
$$r_{Pd} = \frac{F X_{CH_4} n_{CH_4}}{n_{Pd} V_{mol}} \quad \left[\frac{mmol}{Pd min} \right]$$

- do liczby moli Pd, N_{Pd} , mol, w próbce z pomiarów XRF. Wówczas uzyskano szybkość reakcji będącą miarą liczby częstotliwości cykli reakcyjnych (turn-over-frequency, TOF):

$$TOF = \frac{F X_{CH_4} n_{CH_4}}{N_{Pd} V_{mol}} \quad \left[\frac{1}{s} \right]$$

7.4. Wyniki testów katalitycznych próbek

7.4.1. Proszki



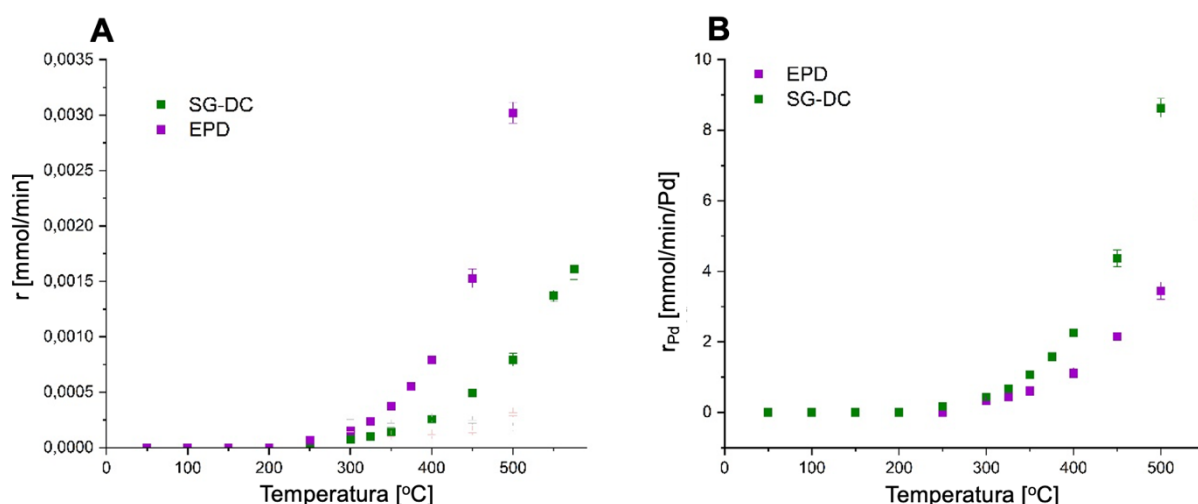
Rys. 111. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ otrzymanych zoli w formie proszków S1 i S1-3D otrzymanych różnymi metodami i przedstawione jako wartości właściwych szybkości reakcji od temperatury: A – bez standaryzacji, B – r_{mkat} odniesiona do masy katalizatora m , g, C – r_A odniesiona do powierzchni próbek A , m^2 , D – odniesiona do zawartości Pd w próbkach wyrażonej jako ułamek masowy, r_{Pd} .

Rysunek 111 przedstawia wyniki testów aktywności katalitycznej próbek $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ otrzymanych z zoli i naniesionych na nośniki strukturalne, pokazując wpływ temperatury na różne typy szybkości właściwej reakcji. Na wszystkich wykresach widoczny jest gwałtowny wzrost szybkości reakcji wraz ze wzrostem temperatury po osiągnięciu temperatury zapłonu katalizatora palladowego przy ok. 320 °C, co sugeruje typową aktywność katalizatora w reakcji utleniania lub konwersji metanu, zależną od temperatury procesu.

Biorąc pod uwagę te same masy próbek stosowanych do testów katalitycznych niestandaryzowana szybkość (Rys. 111 A) zachowuje się podobnie do szybkości właściwej odniesionej do masy katalizatora (Rys. 111 B). Warto nadmienić, że szybkość niestandaryzowana odpowiada konwersji, zgodnie ze wzorem na średnią szybkość reakcji w reaktorze rurkowym. Z tego powodu będzie wrażliwa na zawartość katalizatora. Rysunek 111 C przedstawia szybkość reakcji (r_A) przeliczoną na jednostkę powierzchni

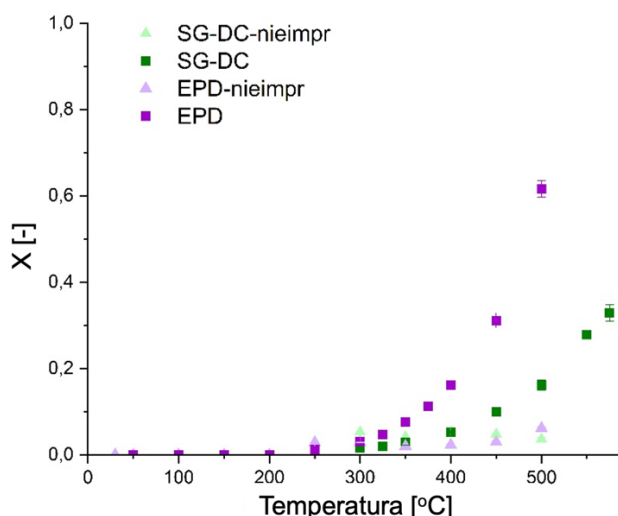
właściwej katalizatora (BET), co pozwala ocenić aktywność powierzchniową poszczególnych materiałów, a właściwie dystrybucję i dostępność materiału katalizatora. W tej reprezentacji dostępność katalizatora dla reagentów jest większa dla proszków S1-3D – szybkość jest nieco większa niż dla S1 pomimo większej powierzchni właściwej. Rysunek 111 D pokazuje szybkość właściwą (r_{an}) odniesioną do zawartości masowej Pd w próbce. Ta reprezentacja z kolei pozwala również oszacować moc centrów aktywnych w stosunku do dopalania metanu i ich dystrybucję/dostępność na powierzchni. Krzywe szybkości reakcji właściwie są jednakowe, co świadczy o podobnej dystrybucji i strukturze centrów aktywnych na próbkach.

7.4.2. Blaszki



Rys. 112. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek Pd/Al_2O_3 otrzymanych z zoli i naniesionych na nośniki strukturalne w formie blaszek, przedstawione jako wartości właściwych szybkości reakcji od temperatury: A – bez standaryzacji, B – odniesiona do zawartości Pd w próbkach wyrażonej jako ułamek masowy.

Analiza wyników przedstawionych na Rysunku 113 pozwala stwierdzić, że sama blaszka z naniesioną warstwą tlenku glinu wykazuje niewielką aktywność katalityczną, którą można pominąć w ogólnym przedstawieniu aktywności otrzymanych próbek.



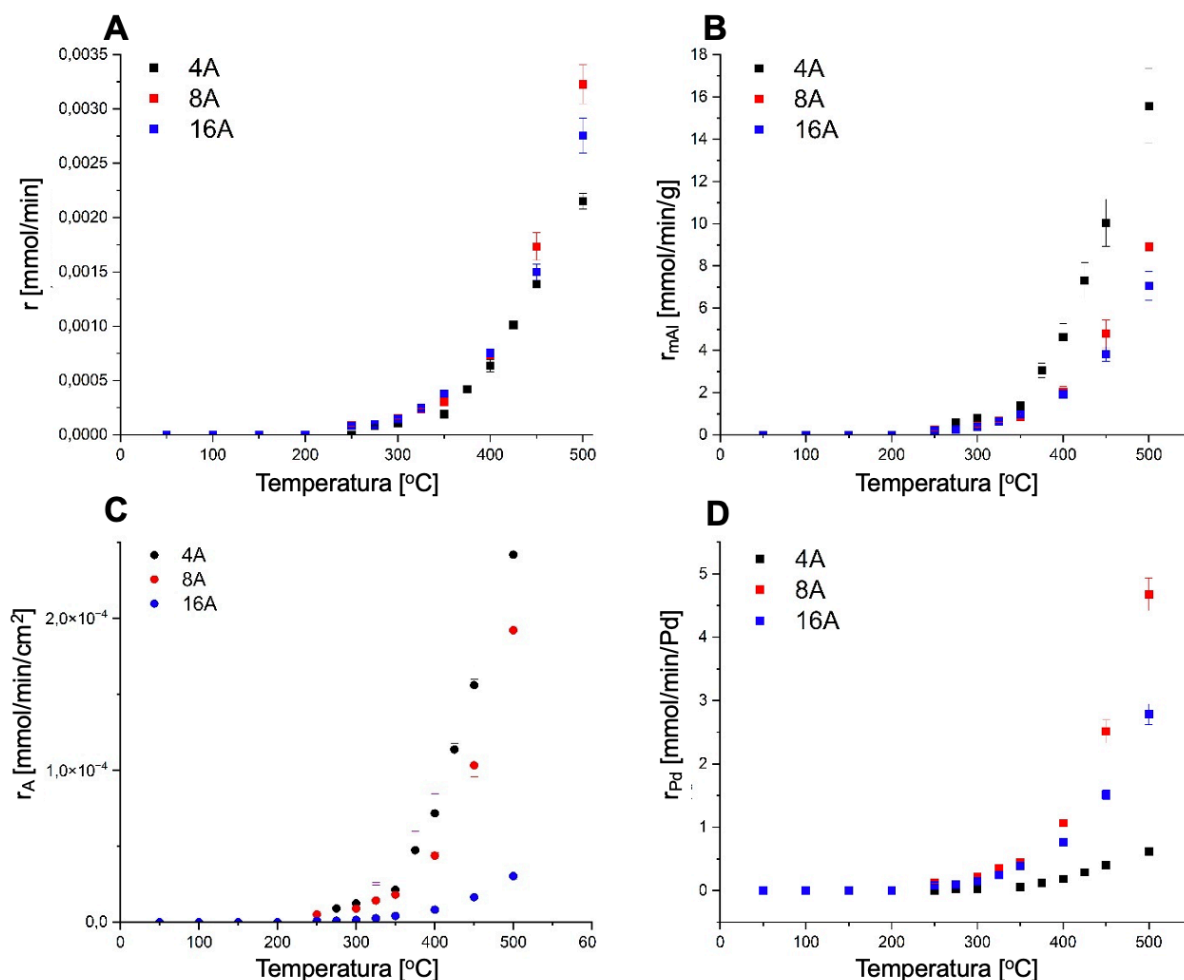
Rys. 113. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek zoli naniesionych na nośniki strukturalne w formie blaszek (nieimpregnowanych) i próbek z naniesionym katalizatorem.

I tym razem na wykresach widoczny jest gwałtowny wzrost szybkości reakcji wraz ze wzrostem temperatury po osiągnięciu temperatury zapłonu katalizatora palladowego przy ok. 320 °C, co sugeruje typową aktywność katalizatora w reakcji utleniania lub konwersji metanu, zależną od temperatury procesu. Rozbieżność wyników szybkości odniesionej do masy Pd ukazuje odmienną strukturę i dostępność centrów aktywnych na obu próbkach na korzyść próbki otrzymywanej przez di-coating (SG-DC). Próbka nanoszona za pomocą elektroforezy posiada w reprezentacji szybkości właściwej mniejszą aktywność.

Jak wynika z porównania szybkości reakcji odpowiadającej wprost konwersji, większą aktywność reprezentuje próbka naniesiona metodą EPD (Rys. 112 A). Dla niej również odnotowano większą ilość palladu na powierzchni. W porównaniu aktywności względem mocy i dostępności centrów aktywnych za pomocą szybkości odniesionej do ilości Pd próbka EPD posiada nieco mniejszą aktywność w stosunku do próbki SGDC.

7.4.3. Piany

Wyniki zależności temperaturowych szybkości reakcji dla katalizatorów osadzonych na pianach metalicznych wykazują podobne trendy dla różnie znormalizowanych szybkości dla próbki 4A, która posiada największą aktywność (Rys. 114). Trendy szybkości odniesione do powierzchni geometrycznej pian (Rys. 114 C) pokazują najmniejszą dystrybucję materiału aktywnego w pianie o najmniejszych oknach i największym PPI – 16A. Trendy temperaturowe szybkości odniesionej do zawartości Pd pokazują odmienny ranking z najbardziej aktywną pianą 8A, a najmniej aktywną pianą o dużych oknach i małym PPI – 4A (Rys. 114 D). Może być to spowodowane nierównomierną dystrybucją Pd lub ubytkiem palladu podczas pomiarów XRF – warto zauważyć, że do tych pomiarów próbki były wcześniej rozdrobione.



Rys. 114. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek katalizatorów Pd/Al_2O_3 naniesionych na piany metaliczne o różnych PPI, przedstawione jako wartości właściwych szybkości reakcji od temperatury A – bez standaryzacji, B – r_m odniesiona do masy katalizatora m , g, C – r_A odniesiona do powierzchni geometrycznej próbek A , cm², D – odniesiona do zawartości Pd w próbkach wyrażonej jako ułamek masowy.

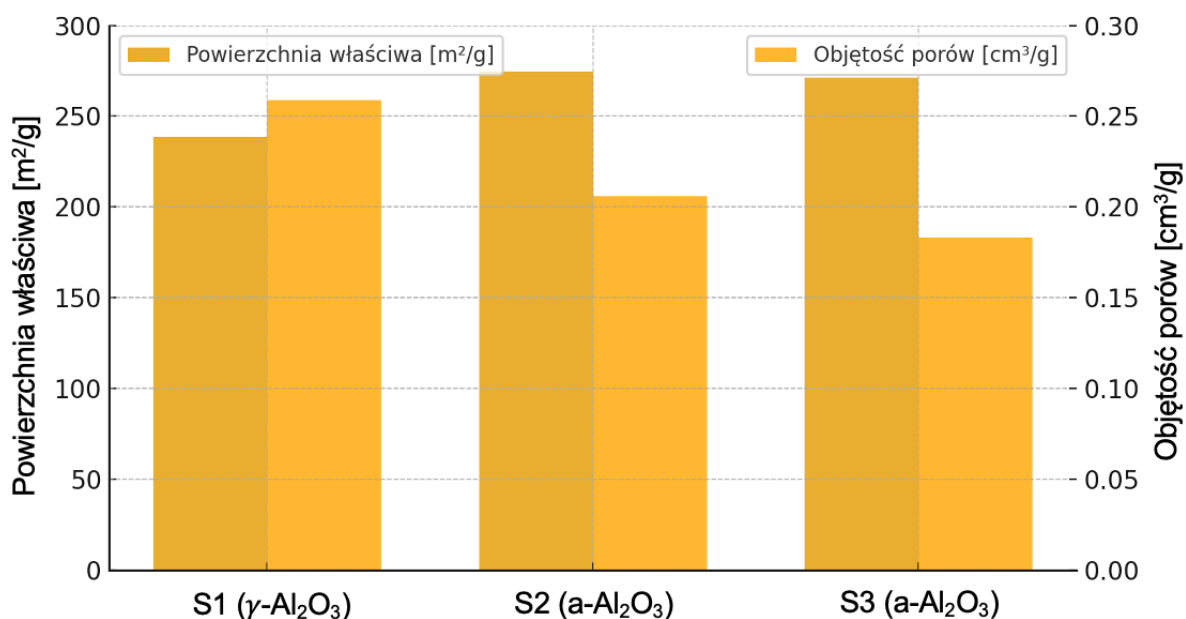
Wyniki zależności temperaturowych szybkości reakcji dla katalizatorów osadzonych na pianach metalicznych wykazują podobne trendy dla różnie znormalizowanych szybkości dla próbki 4A, która posiada największą aktywność (Rys. 114). Trendy szybkości odniesione do powierzchni geometrycznej pian (Rys. 114 C) pokazują najmniejszą dystrybucję materiału aktywnego w pianie o najmniejszych oknach i największym PPI – 16A. Trendy temperaturowe szybkości odniesionej do zawartości Pd pokazują odmienny ranking z najbardziej aktywną pianą 8A, a najmniej aktywną pianą o dużych oknach i małym PPI – 4A (Rys. 114 D). Może być to spowodowane nierównomierną dystrybucją Pd lub ubytkiem palladu podczas pomiarów XRF – warto zauważyć, że do tych pomiarów próbki były wcześniej rozdrobnione.

DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

1. Otrzymywanie i analiza zoli glinowych (proszków)

Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że zastosowana metoda zol-żel umożliwia syntezę zarówno wysoko uporządkowanej fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (próbka S1), jak i materiałów amorficznych $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (próbki S2 i S3). Weryfikacja struktury została przeprowadzona z zastosowaniem komplementarnych technik analitycznych: spektroskopii FTIR i MAS NMR, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz analiz termicznych (TG/DSC). Zidentyfikowane różnice w stopniu krystaliczności oraz typie koordynacji atomów glinu wykazują istotny wpływ na właściwości teksturalne badanych materiałów, co bezpośrednio przekłada się na ich potencjał aplikacyjny jako nośników katalizatorów heterogenicznych.

Próbka S1, poddana kalcynacji w temperaturze 600 °C, wykazuje krystaliczną strukturę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z dominującym udziałem glinu w koordynacji oktaedrycznej. Obecność takich centrów, sprzyja stabilności termicznej oraz ogranicza procesy spiekania katalizatora podczas pracy w podwyższonych temperaturach. W przeciwieństwie do niej, próbki S2 i S3 są amorficzne, gdzie obserwuje się zwiększony udział centrów tetra- i pentaedrycznych. Taka konfiguracja może prowadzić do zwiększenia gęstości powierzchniowych centrów aktywnych, co jest korzystne z punktu widzenia adsorpcji reagentów oraz dyspersji metali aktywnych [3].



Rys. 115. Porównanie pomiarów BET dla proszków zoli S1-S3.

Analiza właściwości teksturalnych wykazała, że wszystkie badane próbki cechują się wysoką powierzchnią właściwą, przekraczającą 230 m²/g. Jest to typowa wartość dla zaawansowanych nośników katalitycznych [15]. Najwyższe wartości odnotowano dla próbek amorficznych: S2 (274 m²/g) i S3 (271 m²/g), które ponadto charakteryzują się wąskim zakresem rozkładu mezoporów (2–5 nm). Dla porównania (Rys. 115), próbka S1 wykazuje niższą powierzchnię (238 m²/g), ale szerszy rozkład porów oraz większą ich objętość (0,259 cm³/g). Z perspektywy zastosowań katalitycznych oznacza to, że S2 i S3 są lepiej predysponowane do wspierania wysokiej dyspersji cząstek metalu, natomiast S1, dzięki

rozbudowanej, porowatej mikrostrukturze, może ułatwiać transport masy w reakcjach ograniczanych dyfuzją, takich jak synteza Fischera–Tropscha czy hydrrorafinacja.

Analizy termiczne (TG/DSC) wskazują, że wszystkie materiały ulegają transformacji fazowej do γ - Al_2O_3 w temperaturze ok. 415–425 °C. Relatywnie niska temperatura przemiany świadczy o możliwości efektywnego wytwarzania fazy aktywnej w warunkach przemysłowych. Należy jednak zauważyć, że wyższy stopień krystaliczności S1 może przekładać się na większą stabilność strukturalną i termiczną w długotrwałej pracy, podczas gdy amorficzne próbki S2 i S3, mimo potencjalnie wyższej aktywności, mogą wykazywać tendencję do rekrytalizacji i redukcji powierzchni właściwej w wyniku oddziaływania wysokich temperatur.

Zastosowanie materiałów Al_2O_3 jako nośników katalizatorów wymaga kompromisu pomiędzy stabilnością a aktywnością, co jest powszechnie podkreślane w literaturze [42]. Próbka S1, zawierająca krystaliczną fazę γ - Al_2O_3 , wydaje się szczególnie odpowiednia dla procesów wymagających wysokiej odporności termicznej i mechanicznej, takich jak reforming węglowodorów czy spalanie katalityczne w temperaturach powyżej 500 °C. Z kolei materiały S2 i S3, dzięki zwiększonej gęstości centrów aktywnych oraz większej powierzchni właściwej, mogą znaleźć zastosowanie w reakcjach niskotemperaturowych oraz w układach katalitycznych zawierających metale szlachetne (np. Pt, Pd), gdzie kluczowe znaczenie ma wysoka dyspersja składnika aktywnego.

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują, że poprzez kontrolę parametrów procesu zol-żel, w tym odpowiedni dobór prekursorów i warunków obróbki termicznej, możliwe jest ukierunkowane kształtowanie struktury, tekstury i stabilności termicznej materiałów z tlenku glinu. Pozwala to na dopasowanie właściwości nośników do wymagań konkretnych aplikacji katalitycznych, co stanowi istotny krok w kierunku projektowania zaawansowanych układów heterogenicznych.

2. Depozycja powłok zoli glinowych na blaszkach metalicznych przy wykorzystaniu techniki dip-coating oraz EPD

Punktem wyjścia doboru technik depozycji była charakterystyka koloidalna i reologiczna badanych zoli. Zol S1 wykazywał wysoki dodatni potencjał zeta (57,7 mV), co wskazuje na dobrą stabilność elektrostatyczną oraz obecność ładunku sprzyjającego kontrolowanej migracji cząstek w polu elektrycznym. W połączeniu z bardzo niską lepkością (zbliżoną do wody) stworzyło to korzystne warunki do zastosowania elektroforetycznego osadzania (EPD), w którym efektywność i jednorodność warstwy zależą od nośności ładunku i mobilności cząstek. Odmienne, w zolach S2 i S3 stwierdzono znikome przewodnictwo oraz wyraźnie wyższą lepkość. Dlatego dla S2 i S3 zasadny był wybór metody dip-coating. Powłoki po depozycji zoli zostały wysuszone oraz poddane obróbce termicznej w temperaturze 600 °C dobranej na podstawie badań termicznych.

W przypadku próbek otrzymanych techniką dip-coating przy wykorzystaniu zoli S2 (próbka D2) i S3 (próbka D3), w obu przypadkach analiza wykazała, że pomimo obecności Al_2O_3 w formie skupionych obszarów, powłoki te są nieciągłe. Zaobserwowano obecność licznych spękań oraz lokalne odsłonięcia podłoża.

W kontekście zastosowań jako nośniki katalizatorów heterogenicznych, obserwowane zjawiska takie jak łuszczenie się warstwy, jej potencjalna niestabilność mechaniczna oraz

możliwość odpadania podczas pracy reaktora stanowią istotne ograniczenia technologiczne. Tego typu defekty mogą prowadzić do utraty fazy aktywnej, obniżenia selektywności reakcji oraz narażenia metalowego podłoża na korozję. Aby umożliwić praktyczne wykorzystanie takich powłok jako nośników katalitycznych, konieczna jest dalsza optymalizacja procesu wytwarzania – szczególnie w zakresie poprawy adhezji, eliminacji spękań i zapewnienia ciągłości warstwy ochronnej.

Dla powłok otrzymywanych przy zastosowaniu EPD przeprowadzono optymalizację wpływu parametrów impulsu w procesie depozycji na jakość otrzymywanych powłok z tlenku glinu. Analizie poddano dwa niezależne aspekty procesu: szerokość impulsu (T_{ON}) przy stałym czasie pracy 50 % (seria V) oraz zmiennym czasie pracy przy różnych relacjach T_{ON}/T_{OFF} (seria W).

Wyniki jednoznacznie wskazują, że zarówno czas trwania impulsu, jak i proporcja czasu pracy do przerwy mają istotny wpływ na proces formowania warstwy, w tym jej mikrostrukturę oraz rozwinięcie powierzchni.

Zarówno w serii V, jak i W zaobserwowano silną zależność morfologii powierzchni od parametrów procesu, w szczególności od pojawiania się charakterystycznych struktur kraterowych. Ich obecność była najbardziej wyraźna dla pośrednich wartości parametrów: $T_{ON} = 0,05$ s (V5) oraz czas pracy 75–90% (W5, W6). Zbyt długi impuls lub niski czas pracy skutkował formowaniem gładkich lub nieciągłych powłok (V1–V2, W1–W3), natomiast zbyt krótkie impulsy (V6–V7, W7) prowadziły do silnego wygładzenia topografii, redukując korzystne rozwinięcie powierzchni.

Z punktu widzenia zastosowania powłok jako nośników katalizatorów, mikrostruktura powierzchni odgrywa kluczową rolę. Obecność licznych, dobrze wykształconych i równomiernie rozmieszczonych kraterów – jak zaobserwowano w próbkach V5, W5 i W6 – prowadzi do istotnego zwiększenia powierzchni właściwej, co sprzyja efektywnemu rozproszeniu fazy aktywnej oraz poprawie właściwości katalitycznych materiału. Jednocześnie, analiza punktowa oraz mapowanie składu chemicznego (EDS) potwierdziły wysoką jednorodność i ciągłość powłok – w większości punktów zawartość glinu i tlenu przekraczała 90 % wag., a sygnał od pierwiastków podłoża (Fe, Cr) był nieobecny lub śladowy. Mapy rozkładu pierwiastków potwierdziły równomierne pokrycie warstwą tlenkową i brak przerw w powłoce, co wskazuje na odpowiednią grubość i skuteczne ekranowanie podłoża.

W celu analizy mechanizmu powstawania kraterowych wgłębień w powłokach, przeprowadzono analizę topografii (AFM, Profilometr optyczny). W pracy przedstawiono wyniki jedynie dla próbki W5. Powstawanie kraterów jest efektem ubocznym elektrochemicznego wydzielania wodoru podczas procesu osadzania. Uwięzione pęcherzyki gazu tworzą lokalne przerwy w ciągłości narastającej powłoki. Ich dyfuzja od podłoża prowadzi do utworzenia wgłębień o sferycznym kształcie przypominających krater. Obecność tego rodzaju defektów pozwala łączyć rozwiniętą morfologię z zachowaną ciągłością warstwy, dobrą adhezją oraz odpornością mechaniczną. Co potwierdzają również wyniki testów mechanicznych dla powłoki W5.

Ponadto wyniki pomiarów korozji elektrochemicznej dla powłok, gdzie defekty kraterowe nie występowały cechowały się gorszą odpornością na korozję w porównaniu do grupy powłok z ich obecnością.

Takie połączenie stanowi kompromis pomiędzy zwiększoną powierzchnią właściwą a integralnością mikrostrukturalną, co jest szczególnie istotne w kontekście zastosowań katalitycznych. Obecność kontrolowanych, rozproszonych kraterów może znacząco zwiększać efektywną powierzchnię powłoki, sprzyjając adsorpcji lub osadzaniu faz aktywnych.

Jednocześnie zachowanie ciągłości powłoki minimalizuje ryzyko degradacji mechanicznej i elektrochemicznej, typowej dla materiałów porowatych o nieregularnej geometrii.

Synergia pomiędzy rozwiniętą morfologią powierzchni, wysoką czystością chemiczną, ciągłością powłoki oraz wynikami testów katalitycznych czyni próbkę W5 najbardziej obiecującym kandydatem na nośnik katalizatora spośród wszystkich analizowanych próbek. Jej właściwości sprzyjają nie tylko efektywnemu zakotwiczeniu fazy aktywnej, ale również zapewniają stabilność chemiczną i mechaniczną w warunkach eksploatacyjnych typowych dla procesów katalitycznych. Nośnik katalityczny może być narażony zarówno na zmienne temperatury, cykle termiczne jak i naprężenia wynikające z rozszerzalności cieplnej. Próbką W5, z jej wysoką twardością i modułem oraz umiarkowanymi głębokościami odkształceń, wydaje się być najbardziej obiecująca, by przetrwać agresywne warunki procesów katalitycznych, dlatego parametry osadzania przyjęte dla próbki W5 zostały wybrane do dalszych badań i zastosowane w procesie depozycji powłok Al_2O_3 na porowatych podłożach w postaci pian stalowych, z przeznaczeniem do aplikacji katalitycznych.

3. Depozycja powłok zoli glinowych na pianach metalicznych przy wykorzystaniu techniki dip-coating oraz EPD

W przeprowadzonych badaniach porównano skuteczność dwóch metod depozycji zolu glinowego – konwencjonalnego dip-coatingu (zole S2 i S3) oraz pulsacyjnej elektroforetycznej depozycji (EPD, zol S1) w kontekście tworzenia powłok z tlenku glinu na przestrzennych strukturach pian metalowych o różnej porowatości (10, 20 i 40 PPI). Celem było uzyskanie trwałych, jednorodnych i funkcjonalnych warstw, które mogłyby pełnić rolę nośników faz aktywnych w układach katalitycznych, m.in. w reaktorach przepływowych.

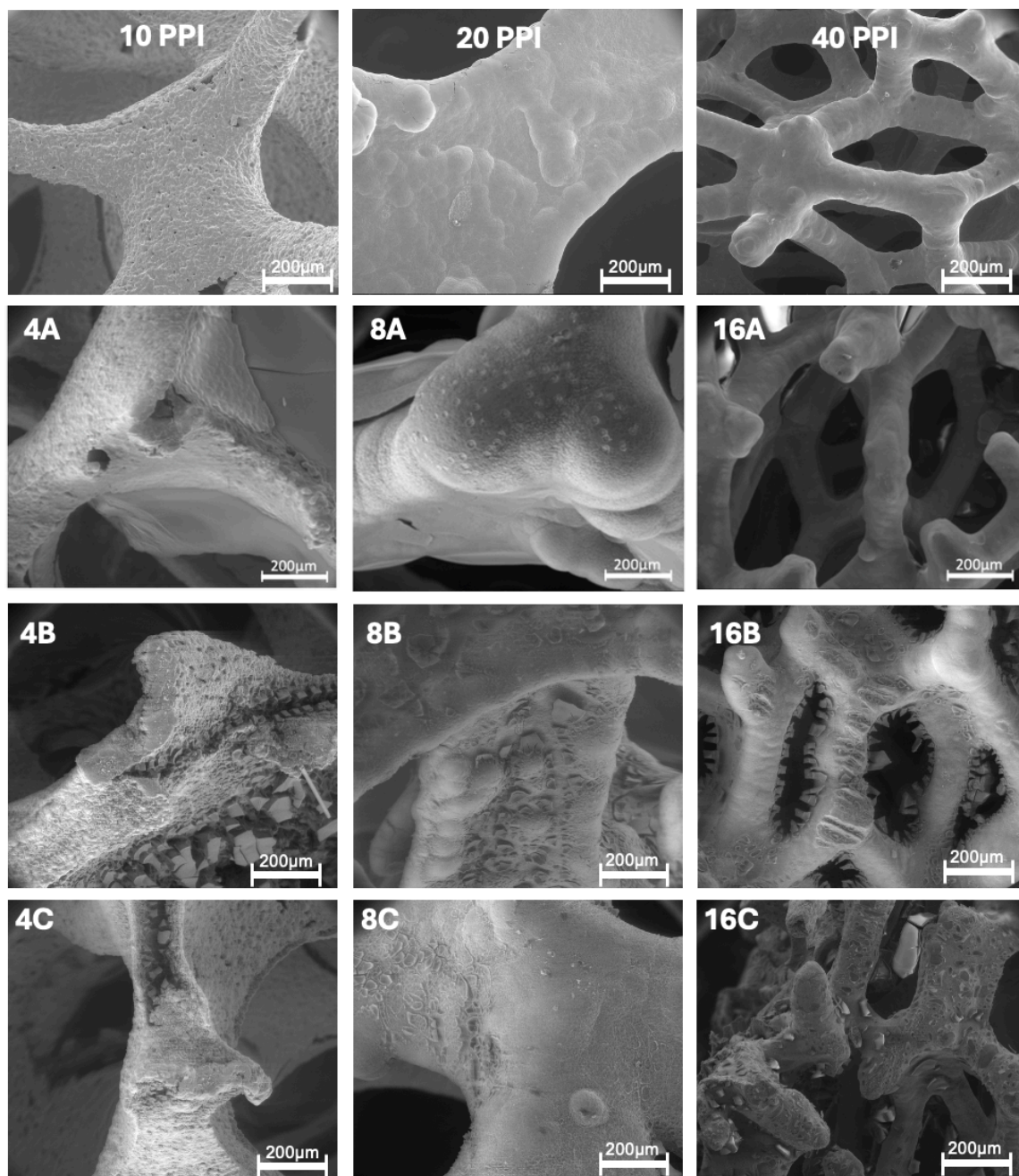
W pierwszym etapie przeprowadzono ocenę morfologii i jakości powłok przy wykorzystaniu SEM (Rys. 116) oraz EDS. Wyniki analizy jednoznacznie wykazały, że powłoki uzyskane metodą dip-coatingu (S2, S3) wymagają istotnej optymalizacji. Choć obserwuje się znaczne rozwinięcie powierzchni i widoczną porowatość warstw, to jednocześnie struktury te wykazują intensywne spękania, lokalne złuszczenia oraz delaminację od podłoża, szczególnie w obszarach geometrycznie złożonych. Zjawiska te mogą prowadzić do mechanicznej niestabilności powłok w warunkach eksploatacyjnych (np. przy wysokiej temperaturze, obecności gazów reakcyjnych czy cyklach termicznych), co istotnie ogranicza ich funkcjonalność jako trwałych nośników katalizatora. W obecnej formie, powłoki dip-coating mogą ulegać degradacji podczas pracy reaktora, prowadząc do odpadania materiału aktywnego i zmniejszenia efektywności procesu.

Z kolei powłoki uzyskane metodą EPD z zastosowaniem zolu S1 wykazały znaczną przewagę pod względem jakości, ciągłości i adhezji warstwy. Naniesione elektroforetycznie warstwy charakteryzują się jednorodnym pokryciem całej powierzchni szkieletu piany, nawet przy wyższej porowatości (40 PPI), co jest trudne do osiągnięcia metodami konwencjonalnymi. Co więcej, obserwowane w mikrostrukturze powłok, mikrokraterowe zagłębienia i ziarna mogą dodatkowo zwiększać efektywną powierzchnię właściwą, sprzyjając kotwiczeniu nanoszonych faz katalitycznych oraz ułatwiać dyfuzję reagentów w głąb warstwy.

Z perspektywy aplikacyjnej skuteczne połączenie porowatej mikrostruktury mechanicznego nośnika (pianki metalicznej) z trwałą, adhezyjnie związana powłoką tlenkową stanowi kluczowy element przy projektowaniu nowoczesnych materiałów nośnikowych do zastosowań katalitycznych. Szczególnie istotne są: rozwinięcie powierzchni, odporność

termiczna, stabilność mechaniczna i możliwość osadzania faz aktywnych bez ryzyka ich splukiwania czy złuszczenia. W związku z tym, powłoki Al_2O_3 uzyskane metodą EPD (próbki 4A, 8A i 16A) prezentują się jako wysoce obiecujące rozwiązanie, które może zostać zaimplementowane w reaktorach katalitycznych wymagających stabilnych, wytrzymałych i aktywnych nośników.

Z kolei powłoki dip-coating (S2, S3) w obecnym stanie mogą być traktowane jedynie jako rozwiązanie koncepcyjne, wymagające dalszych badań w zakresie otrzymania zolu, parametrów suszenia, kontroli naprężeń w trakcie wypalania oraz ewentualnych modyfikacji powierzchni podłoża w celu poprawy adhezji.



Rys. 116. Zestawienie obrazów SEM pian

Uzupełnieniem charakterystyki mikroskopowej powłok z tlenku glinu dla wybranej grupy pian (4A, 8A i 16A) była analiza topografii powierzchni z wykorzystaniem AFM, której celem było określenie parametrów chropowatości powierzchni warstw w zależności od rodzaju piany metalicznej (10, 20, 40 PPI). Otrzymane wartości parametrów R_a (średnia chropowatość) i R_q (chropowatość kwadratowa) wskazują na stosunkowo porównywalny poziom szorstkości dla wszystkich badanych próbek, co potwierdza powtarzalność procesu depozycji oraz obróbki cieplnej. Najwyższe wartości R_a i R_q zaobserwowano jednak dla próbki 40 PPI, zwłaszcza przy większym rozmiarze ramki pomiarowej (1 μm), co może sugerować bardziej rozwiniętą morfologię powierzchniową tej warstwy.

Z punktu widzenia zastosowania warstw jako nośników katalitycznych, zwiększona chropowatość może sprzyjać efektywniejszemu zakotwiczeniu faz aktywnych, a tym samym poprawiać ich stabilność operacyjną. Szczególnie istotna może być tu mikrostruktura próbki 40 PPI, która oferuje bardziej rozwiniętą potencjalnie aktywną powierzchnię. Piany z dip-coatingu wymagają dalszej optymalizacji procesu depozycji, aby zapewnić trwałość i funkcjonalność warstw w warunkach przemysłowych.

4. Próby wytwarzania przyrostowego struktur 3D na bazie opracowanych zoli glinowych

W trzecim etapie badań podjęto próbę zastosowania opracowanych zoli glinowych (S1, S2, S3) jako komponentów kompozytowych żywic przeznaczonych do druku 3D w technologii DLP. Metoda ta została wybrana ze względu na ciekłą formę prekursorów, umożliwiającą ich bezpośrednie wykorzystanie w procesach fotopolimeryzacji, a także ze względu na wysoką precyzję odwzorowania modeli 3D, jaką zapewnia selektywne utwardzanie warstw promieniowaniem UV.

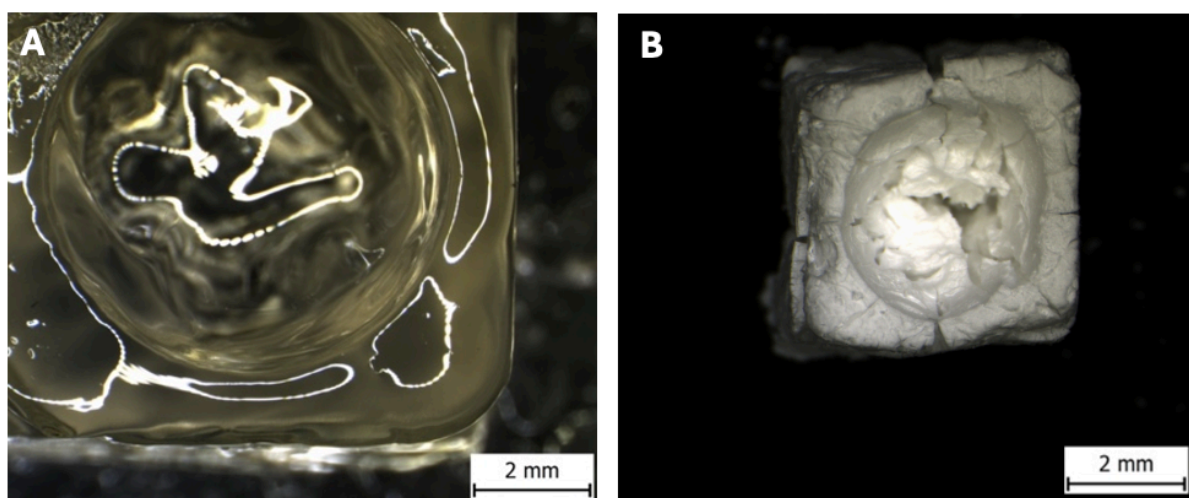
Głównym celem tego etapu było dostosowanie zoli do specyfiki technologii DLP poprzez wprowadzenie odpowiednich modyfikacji chemicznych oraz weryfikacja ich zdolności do kontrolowanej fotopolimeryzacji. Przeprowadzone testy fotopolimeryzacji dla materiałów wyjściowych do druku 3D wykazały, iż mieszaniny oparte na zolu S1, PEGDA i fotoinicjatorze TPO-Li mają największy potencjał i dla nich przeprowadzono dalszy proces optymalizacji składu.

Wykazano, że dla zawartości zolu nieprzekraczającej 80% wag., uzyskiwano jednorodne, dobrze utwardzone struktury, co zostało potwierdzone obserwacjami makroskopowymi oraz wynikami analiz photo-DSC i RT-FTIR. Przekroczenie tej granicy skutkowało pojawieniem się nieutwardzonego materiału. Na podstawie powyższych obserwacji do dalszych badań wytypowano materiał wyjściowy o składzie 70% wag. zolu S1, 30% wag. PEGDA z dodatkiem 1% wag. TPO-Li względem monomeru (próbka R5). Układ ten stanowił optymalny kompromis między wysokim udziałem komponentu ceramicznego, kluczowym dla późniejszych właściwości po obróbce termicznej, a wystarczającą reaktywnością układu w procesie fotopolimeryzacji.

W kolejnym etapie przeprowadzono optymalizację parametrów procesu druku DLP, wykorzystując drukarkę Lumen X, przy zastosowaniu wcześniej wytypowanego materiału wyjściowego. Celem jej było dostosowanie parametrów czasu i mocy naświetlania warstw tak aby uzyskać jak najlepsze odwzorowanie geometrii modelu 3D.

Ustalono następujące parametry druku: wysokość warstwy 50 μm , czas ekspozycji pojedynczej warstwy 3 s, wydłużony czas ekspozycji warstw początkowych 6 s oraz moc naświetlania 12 W. Przyjęcie tych ustawień pozwoliło uzyskać dobrze zdefiniowane struktury o wysokiej rozdzielczości i dobrej powtarzalności.

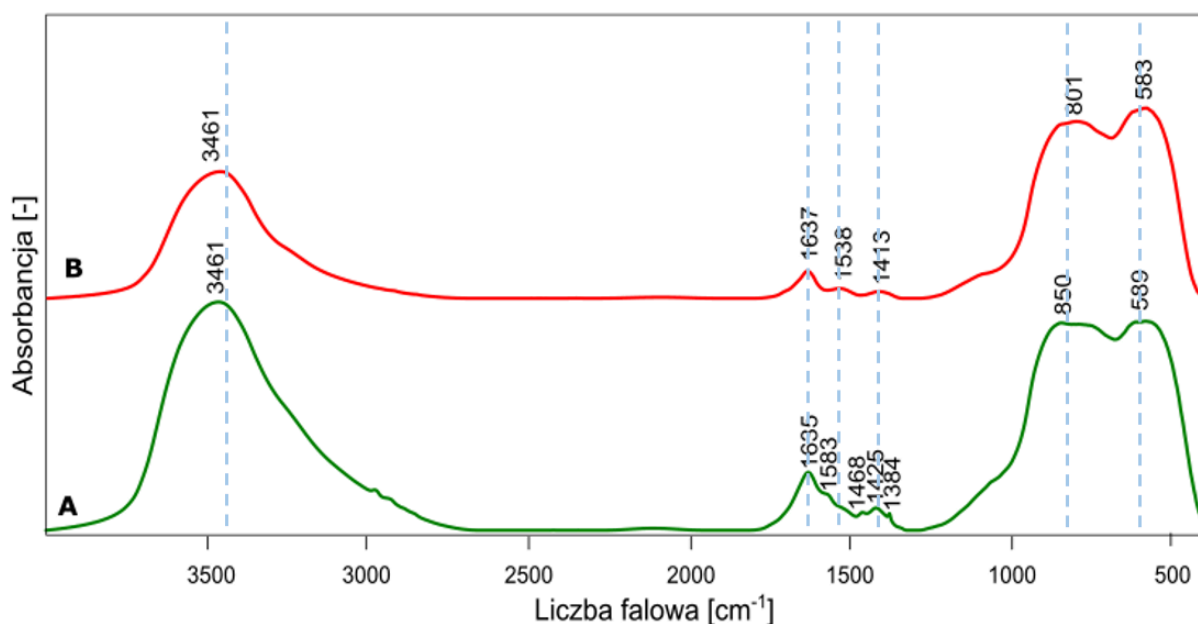
Pomimo satysfakcjonującej jakości wydruków (Rys. 117 A), zauważono trudności w precyzyjnym odwzorowaniu ostrych kątów oraz detali o wysokiej gęstości. Zjawiska te można przypisać lokalnej nierównomierności rozkładu promieniowania UV (overexposure). W konsekwencji dochodziło do rozmycia granic utwardzania i spadku selektywności fotopolimeryzacji. Jako możliwe rozwiązanie wskazano zastosowanie barwników światłochłonnych, których obecność mogłaby ograniczyć głębokość penetracji promieniowania, poprawiając tym samym precyzję utwardzania i jakość odwzorowania detali.



Rys. 117. Obrazy struktur 3D A) wydrukowanej DLP; B) obróbce termicznej w 600 °C.

W celu pełnej oceny opracowanego materiału przeprowadzono także analizę właściwości po procesie termicznego wypału. Badania wykazały, że temperatura 600 °C jest wystarczająca do uzyskania fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Materiał po obróbce termicznej charakteryzował się porowatą strukturą o wysokiej powierzchni właściwej ($\text{BET} > 360 \text{ m}^2/\text{g}$), co wskazuje na jego potencjał do zastosowań funkcjonalnych, takich jak nośniki katalizatorów. Konieczna jest dalsza optymalizacja właściwości mechanicznych struktur po wypale, zwłaszcza w kontekście ich integralności podczas użytkowania oraz odporności na uszkodzenia mechaniczne (Rys. 117 B).

W celu porównania struktury wypalonego samego zolu S1 oraz opracowanego w pracy materiału wyjściowego do druku 3D, zestawiono widma MIR, przedstawione na rysunku 117.



Rys. 118. Widma MIR dla A) zolu S1 po obróbce termicznej w 600 °C; B) materiału wyjściowego do druku 3D po obróbce termicznej w 600 °C.

Tabela 67. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR dla opracowanego materiału wydrukowanego oraz po obróbce termicznej w 600 °C.

A – S1	B – 3D	Typ wibracji
3461	3461	ν_{as} i ν_{s} O-H w H_2O
1635	1637	δ_{s} H-O-H w H_2O
1583	1538	ν_{as} N-O w NO_3^-
1425	1413	δ_{s} lub ν Al-O of $[\text{AlO}_4]$ w Al_2O_3
850	801	ν Al-O of $[\text{AlO}_4]$ w Al_2O_3
598	583	ν Al-O of $[\text{AlO}_6]$ w Al_2O_3 oktaedryczny i tetraedryczny

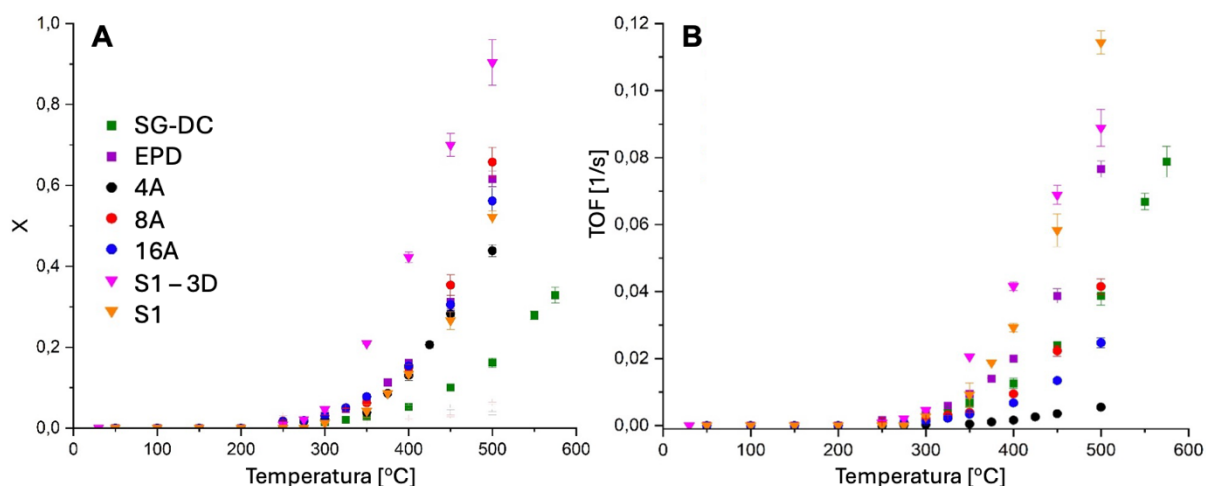
Widma MIR (Rys. 118) uzyskane dla próbki proszkowej S1 oraz dla opracowanego materiału wyjściowego po wydruku 3D na bazie zolu S1 wykazują dużą zbieżność, co wskazuje na zachowanie tej samej struktury po procesie druku i obróbce termicznej.

W obu przypadkach obecne są pasma charakterystyczne dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tj. pasma przy 1413–1425 cm^{-1} oraz w rejonie 801–850 i 583–598 cm^{-1} związane z drganiami Al–O w układach $[\text{AlO}_4]$ i $[\text{AlO}_6]$. Dodatkowo widoczne jest pasmo o dużej szerokości połówkowej przy 3461 cm^{-1} oraz pasmo w okolicach 1635–1637 cm^{-1} – oba wskazujące na obecności cząsteczek wody.

Zbieżność lokalizacji i charakteru sygnałów w obu widmach jednoznacznie wskazuje, że struktura powstała po druku 3D odpowiada fazie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a proces formowania geometrii w technologii DLP nie prowadzi do znaczących zmian strukturalnych.

5. Aktywność katalityczna opracowanych w pracy materiałów z tlenku glinu

Dyskusja wyników testów katalitycznych ma za zadanie porównanie aktywności wszystkich próbek Pd/Al₂O₃, uwzględniając zarówno różnorodność nośników, jak i metody ich preparatyki. Kluczowe znaczenie ma tu interpretacja dwóch wykresów (Rys. 119) zestawiających aktywność wyrażoną jako konwersję metanu, szybkość właściwą odniesioną do liczby centrów aktywnych, TOF, zgodnie z charakterystyką próbek przedstawioną w Tabeli 66.



Rys. 119. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek Pd/Al₂O₃ otrzymanych z zoli i naniesionych na nośniki strukturalne:

A – konwersja metanu dla danych próbek B – odniesiona do zawartości Pd w próbkach wyrażonej jako ułamek masowy – wszystkie próbki.

W reprezentacji konwersji odgrywać będzie różna ilość Pd na różnych próbkach (Rys. 119 i Tabela 66). Porównanie to ma znaczenie bardziej do oceny efektywności metod nanoszenia materiału. W ten sposób w rankingu pierwsze miejsce zajmują próbki w postaci proszków, następnie pian o rozbudowanej powierzchni i na końcu płaskich blaszek. Dla próbek proszków 3D konwersja osiąga wartość 90% w T=500 °C. Najmniejszą 35% wartość odnotowano w tej temperaturze dla blaszki SG-DC (Tabela 66).

Najbardziej trafnym porównaniem szybkości będzie zastosowanie wartości częstotliwości cykli reakcyjnych na jednym centrum aktywnym (turn-over-frequency, TOF, 1/s). W niniejszych eksperymentach nie wykonano pomiarów liczby centrów aktywnych eksponowanych na powierzchni. Do obliczeń TOF zastosowano ilość Pd zmierzoną za pomocą XRF, pozwalającą na określenie zawartości w warstwie przypowierzchniowej a nie na samej powierzchni. Dlatego należy wziąć pod uwagę wynikające z tego pomiaru przybliżenie i błędy wynikające ze sposobu pomiaru. Na przykład na nośnikach metalowych błąd pomiaru jest duży ze względu na duży udział zawartości pierwiastków z nośnika i mały z naniesionego Pd.

Szybkość TOF można interpretować również jako moc centrów aktywnych i ich rozproszenie w materiale (dostępność dla metanu i tlenu). W rankingu prezentującym tę szybkość reakcji odniesioną do zawartości centrów aktywnych. W tej reprezentacji przedstawionej na Rysunku 119 B, wyniki profili temperaturowych są zbieżne dla próbek proszkowych S1 i S1-3D osiągających największe częstotliwości. Próbką proszków 3D osiąga aż 0,12 s⁻¹ w temperaturze 500 °C, co jest wartością powyżej notowanych dla typowych katalizatorów Pd na nośnikach z tlenku glinu [234].

Potwierdza to zbliżoną strukturę i dystrybucję centrów aktywnych Pd na powierzchni obu próbek. Następne w tym zestawieniu pojawiają się próbki osadzone EPD na blaszkach z wartością TOF $0,08\text{ s}^{-1}$ w temperaturze $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bardzo zbliżoną w trendzie do próbek proszkowych. Niższe częstotliwości cykli w zależności od temperatury reakcji wykazują próbki osadzone na pianach, z najlepszym osiągnięciem uzyskanym dla średniej piany 8A o PPI 20 z TOF $0,04\text{ s}^{-1}$ w temperaturze $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wartości TOF zmierzone w niniejszej pracy w zakresie od ok. $0,01$ do $0,12\text{ s}^{-1}$ w temperaturze $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ są wyższe od typowych wartości dla katalizatorów Pd/Al₂O₃ mieszczących się w zakresie $0,008$ do $0,04\text{ s}^{-1}$, a w tym dla bardzo zdyspergowanych wartości podawane są w zakresie $0,0013$ – $0,005\text{ s}^{-1}$. Wartości powyżej tego przedziału są określane, jako pochodzące od modyfikowanych nośników, co bardzo dobrze pasuje do nośnika 3D posiadającego dodatki w postaci fotosensybilizatorów [234].

WNIOSKI

Przeprowadzone syntezy i charakterystyka materiałów zol-żel potwierdziła możliwość kontrolowanego otrzymywania fazy γ -Al₂O₃ o wysokiej stabilności i rozwiniętej powierzchni właściwej, co stanowi podstawę do zastosowań katalitycznych.

Opracowana metoda elektroforetycznego osadzania (EPD) pozwoliła na skuteczne nanoszenie jednorodnych, dobrze przylegających i trwałych powłok tlenku glinu na piany metaliczne, a uzyskane warstwy charakteryzowały się wysoką jakością i odpornością mechaniczną.

Równolegle wykazano możliwość zastosowania opracowanych zoli glinowych w technologiach addytywnych. Próby druku 3D (DLP) dowiodły, że na bazie opracowanych zoli, po ich modyfikacji możliwe jest wytwarzanie trójwymiarowych struktur z γ -Al₂O₃ o z góry zaplanowanej mikrostrukturze, co jest niezmernie istotne z punktu widzenia ich wykorzystania w katalizie heterogenicznej.

Testy katalityczne potwierdziły aktywność i stabilność zarówno proszków, jak i powłok, wskazując na ich wysoką przydatność aplikacyjną w procesach wymagających dużej powierzchni aktywnej oraz trwałości termo-mechanicznej nośników.

Szczególną skuteczność wykazano w przypadku metod depozycji washcoatu na pianach metalicznych przy wykorzystaniu EPD, co umożliwiło otrzymanie ciągłych i dobrze rozwiniętych warstw. Wyniki te, w odniesieniu do danych literaturowych, wskazują, że zaproponowana metodyka jest konkurencyjna wobec innych technik i otwiera nowe możliwości w zakresie wykorzystania pian metalicznych jako nośników katalizatorów Pd/Al₂O₃.

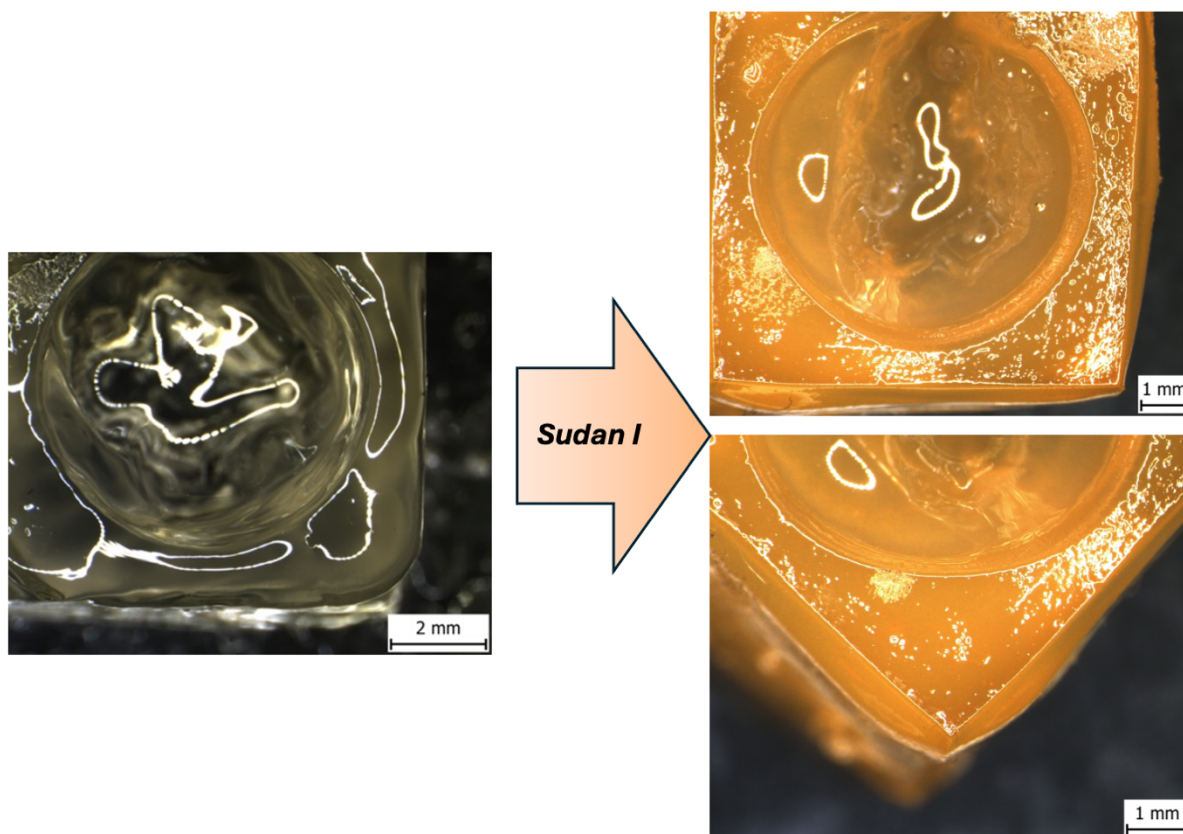
Uzyskane rezultaty dowodzą, że połączenie metod zol-żel, EPD i technologii druku 3D pozwala na opracowanie nowoczesnych, stabilnych i aktywnych materiałów nośnikowych. Z praktyczne rozwiązania te oferują realny potencjał do wdrożenia w technologiach katalitycznych, w szczególności w zastosowaniach przemysłowych, takich jak utlenianie metanu, gdzie kluczowe znaczenie ma dobór odpowiedniego nośnika i metody depozycji fazy aktywnej.

PROPONOWANE OBSZARY DALSZYCH BADAŃ NAUKOWYCH

Proponowane obszary dalszych badań naukowych wynikają z uzyskanych rezultatów oraz obserwacji poczynionych w trakcie realizacji pracy. W pierwszej kolejności zasadne jest ukierunkowanie badań na optymalizację materiału wyjściowego do druku 3D metodą DLP, obejmującą zarówno optymalizację odwzorowania modeli, jak i poprawę właściwości mechanicznych otrzymanych struktur.

W tym kontekście istotnym kierunkiem rozwoju jest również opracowanie metod obróbki termicznej, takich jak dodatkowe spiekanie, które mogłyby zwiększyć trwałość i funkcjonalność otrzymywanych materiałów.

Kontynuacji wymagają także rozpoczęte już prace związane z wykorzystaniem w druku 3D barwników, których celem jest poprawa jakości uzyskiwanych wydruków (Rys. 120). W celu dalszej optymalizacji powinny zostać kontynuowane badania nad wpływem rodzaju i stężenia barwników nie tylko na jakość druku, lecz także na przebieg fotopolimeryzacji oraz końcowe właściwości mechaniczne i strukturalne otrzymanych materiałów. Obecnie przeprowadzono wstępne testy dla następujących barwników: Sudan I, Titan Yellow oraz Quinoline Yellow. Wszystkie próby wpłynęły na poprawę odwzorowania wydruku.



Rys. 120. Schemat wpływu dodania barwnika Sudan I na odwzorowanie modelu druku 3D.

Kolejnym potencjalnym obszarem do dalszych badań w kontekście otrzymywania materiałów ceramicznych wykorzystując druk 3D i syntezy zol-żel jest optymalizacja zoli glinowych już na etapie syntezy, poprzez wprowadzanie grup akrylowych i metakrylowych. Tego rodzaju modyfikacje pozwolą na uzyskanie materiałów o podwyższonej reaktywności w procesach fotopolimeryzacji, co może przełożyć się na lepszą kontrolę struktury i właściwości drukowanych obiektów.

Perspektywicznym kierunkiem rozwoju jest także opracowanie materiałów hybrydowych, w których do matrycy tlenku glinu wprowadzane będą nanocząstki innych tlenków (np. SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) lub domieszki metaliczne. Rozwiązania te mogą prowadzić do zwiększenia stabilności termicznej, odporności mechanicznej, a także umożliwić uzyskanie dodatkowej funkcjonalności, jak przewodnictwo czy selektywność katalityczna.

Dodatkowo, warto przeprowadzić dalsze badania aktywności katalitycznej w szerszym spektrum procesów, m.in. w utlenianiu CO czy H_2S . Istotne znaczenie ma także analiza wpływu różnych geometrii wydrukowanych struktur na efektywność katalizatorów, co pozwoli na świadome projektowanie wypełnień reaktorów. Potencjalnym uzupełnieniem badań eksperymentalnych może być modelowanie czy symulacji numerycznych, takich jak CFD czy FEM, umożliwiających analizę przepływu i transportu masy w strukturach porowatych oraz ocenę wpływu geometrii i porowatości nośników na ich funkcjonalność. Korelacja wyników symulacyjnych z badaniami eksperymentalnymi stanowić będzie podstawę do dalszej optymalizacji badanych materiałów.

Ostatnim, lecz niezwykle istotnym kierunkiem jest praca nad skalowaniem procesów z poziomu laboratoryjnego do skali półtechnicznej. Badania te powinny obejmować nie tylko powtarzalność i trwałość powłok oraz struktur w warunkach eksploatacyjnych, lecz także opracowanie metod regeneracji i ponownego wykorzystania nośników katalitycznych. Uzyskane w ten sposób wyniki mogą znacząco przyczynić się do wdrożenia opracowanych rozwiązań w praktyce przemysłowej.

SPIS GRAFIK

Rys. 1. Eksperymentalna komórka elementarna typu spinelu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15
Rys. 2. Schemat syntezy zol-żel oraz form otrzymywanych w wyniku syntezy materiałów [opracowanie własne].....	20
Rys. 3. Schemat elektroforetycznego osadzania powłoki [opracowanie własne].....	22
Rys. 4. Schematyczne przedstawienie sygnałów elektrycznych: (A) prąd stały ciągły (CDC), (B) prąd stały impulsowy (PDC).....	23
Rys. 5. Schemat metody nakładania powłok dip-coating [opracowanie własne].	24
Rysunek 6. Schemat Digital Light Processing – konfiguracja od dołu do góry (bottom-up)[opracowanie własne].	28
Rys. 7. Przykłady monomeru/oligomeru metakrylanu stosowanego zazwyczaj w fotopolimeryzacji 3D	30
Rys. 8. Elementy budowy piany metalicznej.	34
Rys. 9. Przegląd typowych elementów wnętrza reaktora: pianki, złoża wypełnione i monolity [opracowanie własne].	35
Rys. 10. Schemat planu eksperymentalnego.	37
Rys. 11. Uproszczony schemat syntezy zolu S1.	38
Rys. 12. Zdjęcie zolu S2 po syntezie.....	39
Rys. 13. Proszki z zoli S1, S2 i S3 po obróbce termicznej.....	40
Rys. 15. Piany 10, 20 i 40 PPI.....	41
Rys. 16. Układ do procesu elektroforetycznego osadzania powłok z zasilaczem PLH250.	42
Rys. 17. Potencjał zeta w zależności od pH dla zoli S1, S2 i S3.	50
Rys. 18. Wykres lepkości zoli od czasu dla próbek S1, S2 oraz S3.....	52
Rys. 19. Widma MIR-ATR dla zoli S1, S2 i S3.....	53
Rys. 20. Wyniki analizy termicznej dla próbki S1.....	55
Rys. 21. Wyniki analizy termicznej dla próbki S2.....	56
Rys. 22. Wyniki analizy termicznej dla próbki S3.....	56
Rys. 23. Dyfraktogram XRD dla próbki S1 dla proszku w 20 °C i 600 °C.	57
Rys. 24. Dyfraktogram XRD dla próbki S2 dla proszku w 20 °C i 600 °C.	58
Rys. 25. Dyfraktogram XRD dla próbki S3 dla proszku w 20 °C i 600 °C.	58
Rys. 26. Dyfraktogramy XRD próbki S1 podczas wzrostu temperatury od 20 do 600 °C i następnie schładzaniu do 20 °C.....	59
Rys. 27. Widma MIR próbek S1, S2, S3 przed obróbką termiczną.	60
Rys. 28. Widma MIR próbek S1, S2, S3 po obróbce termicznej w 600 °C.....	62
Rys. 29. Rozkład widma MIR w zakresie 1300 – 400 cm^{-1} dla próbki S1.	63

Rys. 30. Rozkład widma MIR w zakresie 1300 – 400 cm ⁻¹ dla próbki S2.	63
Rys. 31. Rozkład widma MIR w zakresie 1300 – 400 cm ⁻¹ dla próbki S3.	64
Rys. 32. DRIFT dla próbki S1.	66
Rys. 33. DRIFT dla próbki S2.	67
Rys. 34. DRIFT dla próbki S3.	68
Rys. 35. Widma ²⁷ Al MAS NMR próbek S1, S2, S3 wysuszonych w temperaturze pokojowej.	69
Rys. 36. Widma ²⁷ Al MAS NMR próbek S1, S2, S3 po obróbce termicznej w 600 °C.	70
Rys. 37. Obrazy SEM próbki S1 po wysuszeniu w temperaturze pokojowej z analizą EDS z powierzchni proszku.	71
Rys. 38. Obrazy SEM próbki S1 po obróbce termicznej w temperaturze 600 °C z analizą EDS z powierzchni proszku.	71
Rys. 39. Obrazy SEM próbki S2 po wysuszeniu w temperaturze pokojowej wraz z analizą EDS z powierzchni proszku.	71
Rys. 40. Obrazy SEM próbki S2 po obróbce termicznej w temperaturze 600 °C wraz z analizą EDS z powierzchni proszku.	71
Rys. 41. Obrazy SEM próbki S3 po wysuszeniu w temperaturze pokojowej z analizą EDS z powierzchni proszku.	72
Rys. 42. Obrazy SEM próbki S3 po obróbce termicznej w temperaturze 600 °C z analizą EDS z powierzchni proszku.	72
Rys. 43. Izotermy adsorpcji–desorpcji N ₂ i rozkład wielkości porów dla próbek (A), (D) S1, (B), (E) S2, (C), (F) S3.	73
Rys. 44. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V1:	77
Rys. 45. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V2:	78
Rys. 46. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V3:	79
Rys. 47. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V4:	80
Rys. 48. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V5:	81
Rys. 49. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V6:	82
Rys. 50. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki V7:	83
Rys. 51. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W1:	84
Rys. 52. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W2:	85
Rys. 53. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W3:	86
Rys. 54. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W4:	87
Rys. 55. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W5:	88
Rys. 56. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W6:	89
Rys. 57. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki W3:	90
Rys. 58. Zestawienie obrazów SEM dla próbek z serii V.	91

Rys. 59. Zestawienie obrazów SEM dla próbek z serii W.	93
Rys. 60. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki D2:.....	95
Rys. 61. Obrazy SEM oraz analiza EDS z obszaru powłoki D3:.....	96
Rys. 62. Obrazy topografii powierzchni próbki V5: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).	97
Rys. 63. Obrazy topografii powierzchni próbki W5: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).	98
Rys. 64. Obrazy topografii powierzchni próbki D2: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).	100
Rys. 65. Obrazy topografii powierzchni próbki D3: widok 3D (po lewej) oraz mikroskopia optyczna (po prawej).	100
Rys. 66. Obraz AFM dla próbki W5 przedstawiający pojedynczy krater w powłoce: widok 3D (po lewej), widok 2D (po prawej).	101
Rys. 67. Obraz powierzchni 3D powierzchni próbki W5.	102
Rys. 68. Profil wzdłuż określonej linii na analizowanej powierzchni próbki W5.	102
Rys. 69. Widma MIR-DRS powłok na blaszkach stalowych:.....	104
Rys. 70. Podsumowanie właściwości mechanicznych powłok z zolu S1 EPD na blaszkach stalowych.	106
Rys. 71. Wyniki pomiarów zredukowanego modułu Younga dla serii V.....	109
Rys. 72. Wyniki pomiarów twardości analizowanych próbek serii V.	109
Rys. 73. Wyniki pomiarów zredukowanego modułu Younga dla serii W.....	110
Rys. 74. Wyniki pomiarów twardości analizowanych próbek serii W.	111
Rys. 75. Wykresy kąta fazy ujemnej Bodego.....	112
Rys. 76. Równoważne obwody elektryczne do dopasowania wyników EIS użytych do próbki referencyjnych (a) i próbek pokrytych powłokami (b).	113
Rys. 77. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej gołych próbek stali (316L) i próbek powlekanych („Krater” i „Bez kraterów”) uzyskanych w 3,5 % wodnym roztworze NaCl w temperaturze 30 °C.....	114
Rys. 78. 3D modele pian otrzymanych za pomocą μ CT skanów.....	118
Rys. 79. SEM dla pian 4 (10 PPI), 8 (20 PPI) oraz 16 (40 PPI) przed pokryciem powłokami.....	119
Rys. 80. Obrazy SEM dla piany 4A (10 PPI).....	120
Rys. 81. Obrazy SEM dla piany 8A (20 PPI).....	120
Rys. 82. Obrazy SEM dla piany 16A (40 PPI).....	121
Rys. 83. Obrazy SEM dla piany 4B (10 PPI).....	122
Rys. 84. Obrazy SEM dla piany 8B (10 PPI).....	123
Rys. 85. Obrazy SEM dla piany 16B (10 PPI).....	123
Rys. 86. Obrazy SEM dla piany 4C (10 PPI).....	124

Rys. 87. Obrazy SEM dla piany 8C 210 PPI).	124
Rys. 88. Obrazy SEM dla piany 16C (40 PPI).	124
Rys. 89. Widmo MIR reprezentatywnej powłoki S1 na pianie.	126
Rys. 90. Obrazy AFM piany metalicznej 4A (10PPI).	127
Rys. 91. Obrazy AFM piany metalicznej 8A (20 PPI).	128
Rys. 92. Obrazy AFM piany metalicznej 16A (40 PPI).	128
Rys. 93. Zdjęcie prób fotoutwardzania w komorze UV dla zolu S1.	133
Rys. 94. Zdjęcie prób fotoutwardzania w komorze UV dla zolu S2.	134
Rys. 95. Zdjęcia testów kropli zaprojektowanych materiałów do druku 3D (R0-R8) utwardzanych w komorze UV CureM.	136
Rys. 96. Ogólny schemat reakcji fotopolimeryzacji PEGDA z wykorzystaniem TPO-Li jako fotoinicjatora	137
Rys. 97. Profile fotopolimeryzacji rodnikowej dla fotoutwardzalnej kompozycji mieszaniny PEGDA/Zol S1, inicjowanej przez TPO-Li, w temperaturze 25 °C.	139
Rys. 98. Wpływ konwersji wiązań podwójnych w kompozycji PEGDA/Zol S1 na szybkość polimeryzacji (R_p), inicjowanej TPO-Li w temperaturze 25 °C.	140
Rys. 99. Profile kinetyczne dla fotopolimeryzacji rodnikowej kompozycji na bazie oligomeru PEGDA i inicjatora TPO-Li oraz różnej zawartości zolu S1.	141
Rys. 100. Widma MIR-ATR dla A) PEGDA, B) S1, C), mieszaniny S1 i PEGDA, D) mieszaniny S1, PEGDA, TPO-Li.	143
Rys. 101. Obraz wydruku 3D drukarką Lumen X, parametry 50 μ m, 3/6 s, 12W. ...	148
Rys. 102. Obrazy optyczne z widokiem na górę próbki i bocznej ściany wydrukowanej w 3D z otworami kwadratowymi.	149
Rys. 103. Obrazy optyczne z widokiem na górę próbki i bocznej ściany wydrukowanej w 3D z otworami okrągłymi.	149
Rys. 104. Obrazy optyczne z widokiem na górę próbki i bocznej ściany wydrukowanej w 3D z otworami sześciokątnymi.	149
Rys. 105. Wyniki analizy termicznej dla mieszaniny zolu S1/PEGDA/TPO-Li.	151
Rysunek 106. Obrazy optyczne wypalanej próbki 3D z widokiem na górę, boczną ścianę oraz przybliżenie górnej krawędzi z otworem okrągłym.	152
Rys. 107. Widma MIR dla S1/PEGDA/TPO-Li A) po wydruku DLP, B) po obróbce termicznej w 600 °C.	153
Rys. 108. Porównanie powierzchni geometrycznej próbek blaszek i pian metalicznych.	156
Rys. 109. Zawartości Pd w poszczególnych próbkach liczone dla katalizatorów Pd/Al ₂ O ₃ wyrażona jako ułamek masowy Pd, wyznaczona metodą XRF.	157
Rys. 110. Widmo fotoakustyczne w podczerwieni uzyskane podczas reakcji temperaturowo programowanej dla próbki 3D.	158

Rys. 111. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek Pd/Al ₂ O ₃ otrzymanych zoli w formie proszków S1 i S1-3D otrzymanych różnymi metodami i przedstawione jako wartości właściwych szybkości reakcji od temperatury	160
Rys. 112. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek Pd/Al ₂ O ₃ otrzymanych z zoli i naniesionych na nośniki strukturalne w formie blaszek, przedstawione jako wartości właściwych szybkości reakcji od temperatury:	161
Rys. 113. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek zoli naniesionych na nośniki strukturalne w formie blaszek (nieimpregnowanych) i próbek z naniesionym katalizatorem.	161
Rys. 114. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek katalizatorów Pd/Al ₂ O ₃ naniesionych na piany metaliczne o różnych PPI, przedstawione jako wartości właściwych szybkości reakcji od temperatury	163
Rys. 115. Porównanie pomiarów BET dla proszków zoli S1-S3.....	164
Rys. 116. Zestawienie obrazów SEM pian.....	168
Rys. 117. Obrazy struktur 3D A) wydrukowanej DLP; B) obróbce termicznej w 600 °C.	170
Rys. 118. Widma MIR dla A) zol S1 po obróbce termicznej w 600 °C; B) materiału wyjściowego do druku 3D po obróbce termicznej w 600 °C.....	171
Rys. 119. Wyniki analiz aktywności katalitycznej próbek Pd/Al ₂ O ₃ otrzymanych z zoli i naniesionych na nośniki strukturalne:	172
Rys. 120. Schemat wpływu dodania barwnika Sudan I na odwzorowanie modelu druku 3D.	174

SPIS TABEL

Tabela 1. Zestawienie odmian polimorficznych tlenku glinu oraz ich właściwości. ...	13
Tabela 2. Przykłady fotoinicjatorów.	31
Tabela 3. Zestawienie reagentów syntezy zolu S1 i jego wariantów.	39
Tabela 4. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względu na czas impulsu – seria próbek V.	43
Tabela 5. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względu na czas pracy – seria próbek W.	43
Tabela 6. Parametry EPD nakładania powłok na piany metaliczne.	43
Tabela 7. Podsumowanie parametrów nakładania powłok na blaszki stalowe techniką dip-coating.	44
Tabela 8. Podsumowanie parametrów nakładania powłok na piany metaliczne techniką dip-coating.	44
Tabela 9. Podsumowanie próbek prób 3D.	45
Tabela 10. Podsumowanie próbek do testów katalitycznych.	46
Tabela 11. Zestawienie pomiarów potencjału zeta dla modyfikacji zolu S1.	51
Tabela 12. Wyniki pomiarów lepkości dla próbek S1, S2, S3.	52
Tabela 13. Pozycje i przypisania pasm na widmach MIR-ATR próbek S1, S2, S3 w temperaturze pokojowej.	54
Tabela 14. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR próbek S1, S2, S3 w temperaturze pokojowej.	61
Tabela 15. Pozycje i przypisania pasm z widm odbicia FTIR próbek S1, S2, S3 w temperaturze 600 °C.	62
Tabela 16. Pozycje i przypisania pasm z dekonwolucji widm dla próbek S1, S2, S3.	65
Tabela 17. Wyniki mikroanalizy EDS z powierzchni proszków.	72
Tabela 18. Wyniki pomiarów BET.	74
Tabela 19. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względu na czas impulsu – seria próbek V.	76
Tabela 20. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V1.	77
Tabela 21. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V2.	78
Tabela 22. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V3.	79
Tabela 23. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V4.	80
Tabela 24. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V5.	81

Tabela 25. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V6.....	82
Tabela 26. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki V7.....	83
Tabela 27. Parametry EPD nakładania powłok na blaszki stalowe – optymalizacja ze względem na czas pracy – seria próbek W.	84
Tabela 28. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W1.....	85
Tabela 29. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W2.....	86
Tabela 30. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W3.....	87
Tabela 31. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W4.....	88
Tabela 32. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W5.....	89
Tabela 33. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W6.....	90
Tabela 34. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki W7.....	91
Tabela 35. Podsumowanie parametrów depozycji oraz wyników analizy EDS dla próbek z serii V – optymalizacji ze względu na czas impulsu.	92
Tabela 36. Podsumowanie parametrów depozycji oraz wyników analizy mapowej EDS dla próbek z serii W – optymalizacji ze względu na czas pracy.	93
Tabela 37. Podsumowanie parametrów otrzymywania powłok przy zastosowaniu techniki dip-coating z zoli S2 i S3.	94
Tabela 38. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki D2.....	95
Tabela 39. Analiza EDS punktowa oraz z obszaru powierzchni powłoki D3.....	96
Tabela 40. Parametry chropowatości powierzchni próbek powłok z zolu S1 osadzonych EPD - seria V.....	98
Tabela 41. Parametry chropowatości powierzchni próbek powłok z zolu S1 osadzonych EPD - seria W.....	99
Tabela 42. Parametry chropowatości powierzchni próbek powłok z zolu S2 i S3 osadzonych dip-coating.....	100
Tabela 43. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR powłok na blaszkach stalowych.	104
Tabela 44. Zestawienie sił krytycznych dla powłok serii V wraz z komentarzem	105
Tabela 45. Zestawienie sił krytycznych dla powłok serii W wraz z komentarzem. ..	106
Tabela 46. Zestawienie sił krytycznych dla powłok D2 oraz D3.....	107
Tabela 47. Wyniki zredukowanego modułu Younga, twardości, głębokości plastycznej i maksymalnej głębokości dla próbek serii V.	108
Tabela 48. Wyniki zredukowanego modułu Younga, twardości, głębokości plastycznej i maksymalnej głębokości dla próbek serii W.	110
Tabela 49. Wyniki eksperymentów odporności na korozję elektrochemiczną przy użyciu 3,5 % wodnego roztworu NaCl w temperaturze 30 °C	113
Tabela 50. Podsumowanie warunków otrzymywania powłok na pianach metalicznych	117
Tabela 51. Morfologiczne parametry pian.	118

Tabela 52. Analiza EDS z obszaru powierzchni pian 4A, 8A i 16A pokrytych zolem S1.	121
Tabela 53. Analiza EDS z obszaru powierzchni pian 4B, 8B i 16B pokrytych zolem S2.	123
Tabela 54. Analiza EDS z obszaru powierzchni pian 10, 20 i 40 PPI pokrytych zolem S3.....	125
Tabela 55. Pozycje i przypisania pasm na widmie MIR powłoki z zoli S1, S2 i S3 na pianach metalicznych.	126
Tabela 56. Zestawienie wyników pomiaru chropowatości pian 10, 20, 40 PPI pokrytych powłoką z tlenku glinu.	129
Tabela 57. Zestawienie wyników prób fotoutwardzania w komorze UV CureM żywicy na bazie zolu S1.....	132
Tabela 58. Zestawienie wyników prób fotoutwardzania w komorze UV CureM żywicy na bazie zolu S2.....	133
Tabela 59. Zestawienie wyników prób fotoutwardzania w komorze UV CureM żywicy na bazie zolu S3.....	134
Tabela 60. Podsumowanie składu próbek do badań.....	135
Tabela 61. Wyniki analizy foto-DSC fotopolimeryzacji mieszaniny PEGDA/S1.....	139
Tabela 62. Dane kinetyczne procesu fotopolimeryzacji różnych światłoczułych mieszanin PEGDA/TPO-Li/S1 uzyskane metodą FTIR w czasie rzeczywistym.	142
Tabela 63. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR-ATR dla materiałów do druku 3D.	144
Tabela 64. Zestawienie parametrów ścieżki optymalizacyjnej druk struktur z żywicy na bazie S1/PEGDA/TPO-Li w drukarce Lumen X.	147
Tabela 65. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR dla opracowanego materiału wydrukowanego oraz po obróbce termicznej w 600 °C.	153
Tabela 66. Dane próbek używanych do pomiarów katalitycznych.....	155
Tabela 67. Pozycje i przypisania pasm z widm MIR dla opracowanego materiału wydrukowanego oraz po obróbce termicznej w 600 °C.	171

LITERATURA

- [1] A. M. Abyzov, "Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃," *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 60, no. 1, pp. 24–32, May 2019, doi: 10.1007/s11148-019-00304-2.
- [2] L. Liu and A. Corma, "Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles," 2018. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- [3] G. Busca, "Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas," 2014, pp. 319–404. doi: 10.1016/B978-0-12-800127-1.00003-5.
- [4] H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, and J. Li, "Fischer-Tropsch synthesis: The effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst," *Catal Commun*, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.04.018.
- [5] A. C. Vieira Coelho, H. de Souza Santos, P. K. Kiyohara, K. N. P. Marcos, and P. de Souza Santos, "Surface area, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursor," *Materials Research*, 2007, doi: 10.1590/S1516-14392007000200015.
- [6] J. C. Védrine, "Heterogeneous catalysis on metal oxides," 2017. doi: 10.3390/catal7110341.
- [7] L. Lytvynov, "Aluminum oxide," in *Single Crystals of Electronic Materials: Growth and Properties*, 2018. doi: 10.1016/B978-0-08-102096-8.00013-6.
- [8] R. Sui *et al.*, "Improved carbon disulfide conversion: Modification of an alumina Claus catalyst by deposition of transition metal oxides," *Appl Catal A Gen*, vol. 604, p. 117773, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117773.
- [9] R. Chanerika, M. L. Shoji, and H. B. Friedrich, "Synthesis and Characterization of Ag/Al₂O₃ Catalysts for the Hydrogenation of 1-Octyne and the Preferential Hydrogenation of 1-Octyne vs 1-Octene," *ACS Omega*, vol. 7, no. 5, pp. 4026–4040, Feb. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c05231.
- [10] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, D. W. Rooney, J. Thompson, S. A. Halawy, and M. A. Mohamed, "Surface hydrophobicity and acidity effect on alumina catalyst in catalytic methanol dehydration reaction," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, doi: 10.1002/jctb.5371.
- [11] S. M. Kim, Y. J. Lee, J. W. Bae, H. S. Potdar, and K. W. Jun, "Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether," *Appl Catal A Gen*, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.06.032.
- [12] A. Gancarczyk *et al.*, "Catalytic Combustion of Low-Concentration Methane on Structured Catalyst Supports," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 31, pp. 10281–10291, Aug. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b01987.
- [13] A. Gancarczyk *et al.*, "Catalytic Combustion of Low-Concentration Methane on Structured Catalyst Supports," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 31, pp. 10281–10291, Aug. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b01987.
- [14] D. W. Brookshear, J. A. Pihl, T. J. Toops, B. West, and V. Prikhodko, "The selective catalytic reduction of NO over Ag/Al₂O₃ with isobutanol as the reductant," *Catal Today*, vol. 267, pp. 65–75, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.01.034.

- [15] M. Trueba and S. P. Trasatti, “ γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects,” *Eur J Inorg Chem*, 2005, doi: 10.1002/ejic.200500348.
- [16] R. Alabada *et al.*, “Investigation of effective parameters in the production of alumina gel through the sol-gel method,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 8, p. 100405, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.cscee.2023.100405.
- [17] J. Gangwar, B. K. Gupta, S. K. Tripathi, and A. K. Srivastava, “Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al_2O_3 nanostructures with different morphogenesis,” *Nanoscale*, 2015, doi: 10.1039/c5nr02369f.
- [18] A. A. Mohammed, Z. T. Khodair, and A. A. Khadom, “Preparation and investigation of the structural properties of α - Al_2O_3 nanoparticles using the sol-gel method,” *Chemical Data Collections*, vol. 29, p. 100531, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cdc.2020.100531.
- [19] L. Kovarik, M. Bowden, and J. Szanyi, “High temperature transition aluminas in δ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\theta$ - Al_2O_3 stability range: Review,” *J Catal*, vol. 393, pp. 357–368, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2020.10.009.
- [20] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpi boon, and P. Praserttham, “Effect of phase composition between nano γ - and χ - Al_2O_3 on Pt/ Al_2O_3 catalyst in CO oxidation,” *Catal Commun*, vol. 9, no. 4, pp. 546–550, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2007.04.016.
- [21] A. H. Tavakoli *et al.*, “Amorphous Alumina Nanoparticles: Structure, Surface Energy, and Thermodynamic Phase Stability,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 33, pp. 17123–17130, Aug. 2013, doi: 10.1021/jp405820g.
- [22] Y. Yue *et al.*, “Structure and Reactivity of α - Al_2O_3 (0001) Surfaces: How Do Al–I and Gibbsite-like Terminations Interconvert?,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 31, pp. 13467–13476, Aug. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03743.
- [23] S. K. Lee, S. B. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi, and C. W. Ahn, “Structure of amorphous aluminum oxide,” *Phys Rev Lett*, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.095501.
- [24] A. H. Tavakoli *et al.*, “Amorphous alumina nanoparticles: Structure, surface energy, and thermodynamic phase stability,” *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, doi: 10.1021/jp405820g.
- [25] Z. Wang, W. Wu, X. Bian, and Y. Wu, “Synthesis and characterization of amorphous Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 by spray pyrolysis,” *Green Processing and Synthesis*, 2016, doi: 10.1515/gps-2015-0128.
- [26] D. Liu *et al.*, “Synthesis of Mesoporous γ - Al_2O_3 with Spongy Structure: In-Situ Conversion of Metal-Organic Frameworks and Improved Performance as Catalyst Support in Hydrodesulfurization,” *Materials*, vol. 11, no. 7, p. 1067, Jun. 2018, doi: 10.3390/ma11071067.
- [27] G. I. N. Waterhouse, W.-T. Chen, A. Chan, H. Jin, D. Sun-Waterhouse, and B. C. C. Cowie, “Structural, Optical, and Catalytic Support Properties of γ - Al_2O_3 Inverse Opals,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 12, pp. 6647–6659, Mar. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00437.
- [28] R. Prins, “On the structure of γ - Al_2O_3 ,” *J Catal*, vol. 392, pp. 336–346, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.10.010.
- [29] R. W. Hicks and T. J. Pinnavaia, “Nanoparticle Assembly of Mesoporous AlOOH (Boehmite),” *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 1, pp. 78–82, Jan. 2003, doi: 10.1021/cm020753f.

- [30] Z. Zhang and T. J. Pinnavaia, "Mesoporous γ -Al₂O₃ with a Lathlike Framework Morphology," *J Am Chem Soc*, vol. 124, no. 41, pp. 12294–12301, Oct. 2002, doi: 10.1021/ja0208299.
- [31] D. Liu *et al.*, "Synthesis of Mesoporous γ -Al₂O₃ with Spongy Structure: In-Situ Conversion of Metal-Organic Frameworks and Improved Performance as Catalyst Support in Hydrodesulfurization," *Materials*, vol. 11, no. 7, p. 1067, Jun. 2018, doi: 10.3390/ma11071067.
- [32] H. Rafipoor, S. M. Mirkazemi, Y. Vahidshad, and Z. Amirsardari, "Synthesis of γ -Alumina Porous Granules by Aluminium Nitrate Precursor as an Efficient Catalyst Support," *Journal of Nanostructures*, vol. 15, no. 2, pp. 652–665, 2025, doi: 10.22052/JNS.2025.02.025.
- [33] A. A. Bin Mokaizh, M. Y. D. Alazaiza, M. B. Ramu, and D. E. Nassani, "Synthesis of Sustainable γ -Alumina Catalyst/Catalyst Support from Aluminum Can Waste: Study of the Influence of Reaction Temperature," *Catalysts*, vol. 15, no. 3, p. 215, Feb. 2025, doi: 10.3390/catal15030215.
- [34] N. M. Stuart and K. Sohlberg, "The Microstructure of γ -Alumina," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 20, p. 6472, Oct. 2021, doi: 10.3390/en14206472.
- [35] C. Wan *et al.*, "Investigating the Surface Structure of γ -Al₂O₃ Supported WO_x Catalysts by High Field ²⁷Al MAS NMR and Electronic Structure Calculations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 40, pp. 23093–23103, Oct. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09060.
- [36] Z. Bu *et al.*, "Exploring the Crystal Structure and Electronic Properties of γ -Al₂O₃ : Machine Learning Drives Future Material Innovations," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 16, no. 44, pp. 60458–60471, Nov. 2024, doi: 10.1021/acsami.4c10774.
- [37] R. Vidruk, M. V. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, and A. Goldbourt, "Control of surface acidity and catalytic activity of γ -Al₂O₃ by adjusting the nanocrystalline contact interface," *J Catal*, vol. 282, no. 1, pp. 215–227, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.06.018.
- [38] C. J. Breckner *et al.*, "The Role of Lewis Acid Sites in γ -Al₂O₃ Oligomerization," *ChemPhysChem*, vol. 24, no. 14, Jul. 2023, doi: 10.1002/cphc.202300244.
- [39] M. R. Gafurov, I. N. Mukhambetov, B. V. Yavkin, G. V. Mamin, A. A. Lamberov, and S. B. Orlinskii, "Quantitative Analysis of Lewis Acid Centers of γ -Alumina by Using EPR of the Adsorbed Anthraquinone as a Probe Molecule: Comparison with the Pyridine, Carbon Monoxide IR, and TPD of Ammonia," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 49, pp. 27410–27415, Dec. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09759.
- [40] S. J. Hassani Rad, M. Haghighi, A. Alizadeh Eslami, F. Rahmani, and N. Rahemi, "Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition," *Int J Hydrogen Energy*, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.002.
- [41] Y.-F. Han, Z. Zhong, K. Ramesh, F. Chen, and L. Chen, "Effects of Different Types of γ -Al₂O₃ on the Activity of Gold Nanoparticles for CO Oxidation at Low-Temperatures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 7, pp. 3163–3170, Feb. 2007, doi: 10.1021/jp067558z.

- [42] S. Hartmann, A. Sachse, and A. Galarneau, "Challenges and Strategies in the Synthesis of Mesoporous Alumina Powders and Hierarchical Alumina Monoliths," *Materials*, 2012, doi: 10.3390/ma5020336.
- [43] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, and J. Guo, "Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process," *Ceram Int*, vol. 32, no. 5, pp. 587–591, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.04.015.
- [44] S. Carstens, C. Splith, and D. Enke, "Sol-gel synthesis of α -Al₂O₃ with enhanced porosity via dicarboxylic acid templating," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, p. 19982, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-56294-1.
- [45] F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, and H. Shimada, "Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio," *Appl Catal A Gen*, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00496-9.
- [46] W. M. Zeng, L. Gao, and J. K. Guo, "New sol-gel route using inorganic salt for synthesizing Al₂O₃ nanopowders," *Nanostructured Materials*, 1998, doi: 10.1016/S0965-9773(98)00095-6.
- [47] N. Yao, G. Xiong, Y. Zhang, M. He, and W. Yang, "Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method," *Catal Today*, 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(01)00296-6.
- [48] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater Horiz*, 2016, doi: 10.1039/c5mh00260e.
- [49] Y. Zhu *et al.*, "Sol-Gel Method," in *Encyclopedia of Nanotechnology*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 2459–2470. doi: 10.1007/978-90-481-9751-4_359.
- [50] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 2013. doi: 10.1016/C2009-0-22386-5.
- [51] I. Rutkowska *et al.*, "Chemical and Structural Characterization of Amorphous and Crystalline Alumina Obtained by Alternative Sol-Gel Preparation Routes," *Materials*, vol. 14, no. 7, p. 1761, Apr. 2021, doi: 10.3390/ma14071761.
- [52] T. Coradin, "Sol-Gel Process, Structure, and Properties," in *Handbook of Cell Biosensors*, Cham: Springer International Publishing, 2022, pp. 497–516. doi: 10.1007/978-3-030-23217-7_141.
- [53] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem Rev*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990, doi: 10.1021/cr00099a003.
- [54] B. E. Yoldas, "ALUMINA SOL PREPARATION FROM ALKOXIDES.," *American Ceramic Society Bulletin*, 1975.
- [55] B. E. Yoldas, "Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion," *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 2007, doi: 10.1002/jctb.5020231103.
- [56] B. E. Yoldas, "Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion," *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 2007, doi: 10.1002/jctb.5020231103.
- [57] B. E. Yoldas, "Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃," *J Mater Sci*, 1975, doi: 10.1007/BF00754473.

- [58] S. Tabesh, F. Davar, and M. R. Loghman-Estarki, "Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions," *J Alloys Compd*, vol. 730, pp. 441–449, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.246.
- [59] K. Jhansi and P. Swaminathan, "Role of chelating agents on the sol-gel synthesis of bismuth ferrite nanoparticles," *J Solgel Sci Technol*, vol. 112, no. 3, pp. 846–856, Dec. 2024, doi: 10.1007/s10971-024-06588-2.
- [60] L. BESRA and M. LIU, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)," *Prog Mater Sci*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
- [61] I. Zhitomirsky, "Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 97, no. 1–3, pp. 279–317, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0001-8686(01)00068-9.
- [62] A. Chávez-Valdez and A. R. Boccaccini, "Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods," *Electrochim Acta*, vol. 65, pp. 70–89, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.01.015.
- [63] P. Amrollahi, J. S. Krasinski, R. Vaidyanathan, L. Tayebi, and D. Vashaee, "Electrophoretic Deposition (EPD): Fundamentals and Applications from Nano- to Micro-Scale Structures," in *Handbook of Nanoelectrochemistry*, Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 1–27. doi: 10.1007/978-3-319-15207-3_7-1.
- [64] B. Ferrari and R. Moreno, "EPD kinetics: A review," *J Eur Ceram Soc*, vol. 30, no. 5, pp. 1069–1078, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.022.
- [65] P. Sarkar, D. De, T. Uchikochi, and L. Besra, "Electrophoretic Deposition (EPD): Fundamentals and Novel Applications in Fabrication of Advanced Ceramic Microstructures," 2012, pp. 181–215. doi: 10.1007/978-1-4419-9730-2_5.
- [66] P. Sarkar, D. De, and H. Rho, "Synthesis and microstructural manipulation of ceramics by electrophoretic deposition," *J Mater Sci*, vol. 39, no. 3, pp. 819–823, Feb. 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000012909.46419.0e.
- [67] R. Moreno and B. Ferrari, "Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics," 2012, pp. 73–128. doi: 10.1007/978-1-4419-9730-2_2.
- [68] J. Tabellion and R. Clasen, "Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses—applications," *J Mater Sci*, vol. 39, no. 3, pp. 803–811, Feb. 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000012907.52051.fb.
- [69] T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama, and Y. Sakka, "Fabrication of textured alumina by electrophoretic deposition in a strong magnetic field," *J Mater Sci*, vol. 39, no. 3, pp. 861–865, Feb. 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000012915.76707.ca.
- [70] R. C. Hayward, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns," *Nature*, vol. 404, no. 6773, pp. 56–59, Mar. 2000, doi: 10.1038/35003530.
- [71] A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, and I. Zhitomirsky, "Electrophoretic deposition of biomaterials," *J R Soc Interface*, vol. 7, no. suppl_5, Oct. 2010, doi: 10.1098/rsif.2010.0156.focus.
- [72] I. Corni, M. P. Ryan, and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology," *J Eur Ceram Soc*, vol. 28, no. 7, pp. 1353–1367, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011.

- [73] I. L. M. Gonçalves, R. A. Vinhosa, D. S. de Freitas, and S. L. D. C. Brasil, "Pulsed electrophoretic deposition of hybrid coatings from aqueous suspensions as surface functionalization and sealing technique of anodized AA2024. Part I: Morphological characterization, analysis of the interfacial interactions, and evaluation of pore impregnation of the anodic layer," *Prog Org Coat*, vol. 178, p. 107474, May 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.107474.
- [74] B. Ferrari and R. Moreno, "Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips," *J Eur Ceram Soc*, vol. 17, no. 4, pp. 549–556, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0955-2219(96)00113-6.
- [75] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, and Y. Sakka, "Electrophoretic deposition of aqueous nano- γ -Al₂O₃ suspensions," *Mater Res Bull*, vol. 37, no. 4, pp. 653–660, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0025-5408(02)00693-1.
- [76] M. Holgado *et al.*, "Electrophoretic Deposition To Control Artificial Opal Growth," *Langmuir*, vol. 15, no. 14, pp. 4701–4704, Jul. 1999, doi: 10.1021/la990161k.
- [77] I. L. M. Gonçalves, R. A. Vinhosa, D. S. de Freitas, and S. L. D. C. Brasil, "Pulsed electrophoretic deposition of hybrid coatings from aqueous suspensions as surface functionalization and sealing technique of anodized AA2024. Part I: Morphological characterization, analysis of the interfacial interactions, and evaluation of pore impregnation of the anodic layer," *Prog Org Coat*, vol. 178, p. 107474, May 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.107474.
- [78] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, "Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 10, pp. 3154–3159, Oct. 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02591.x.
- [79] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 8, pp. 1987–2002, Aug. 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.
- [80] J. Tabellion and R. Clasen, "Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses—applications," *J Mater Sci*, vol. 39, no. 3, pp. 803–811, Feb. 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000012907.52051.fb.
- [81] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B. D. Hatton, and Y. Sakka, "Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition," *J Mater Res*, vol. 16, no. 2, pp. 321–324, Feb. 2001, doi: 10.1557/JMR.2001.0048.
- [82] Y. S. Joung and C. R. Buie, "Electrophoretic Deposition of Unstable Colloidal Suspensions for Superhydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 4156–4163, Apr. 2011, doi: 10.1021/la200286t.
- [83] A. R. Boccaccini and I. Zhitomirsky, "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing," *Curr Opin Solid State Mater Sci*, vol. 6, no. 3, pp. 251–260, Jun. 2002, doi: 10.1016/S1359-0286(02)00080-3.
- [84] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, "Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD)," *J Eur Ceram Soc*, vol. 29, no. 10, pp. 1837–1845, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.031.
- [85] V. Ramesh *et al.*, "Comparing Direct and Pulsed-Direct Current Electrophoretic Deposition on Neural Electrodes: Deposition Mechanism and Functional Influence,"

- Langmuir*, vol. 37, no. 32, pp. 9724–9734, Aug. 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c01081.
- [86] A. Chávez-Valdez and A. R. Boccaccini, “Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods,” *Electrochim Acta*, vol. 65, pp. 70–89, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.01.015.
 - [87] L. Besra, T. Uchikoshi, T. Suzuki, and Y. Sakka, “Pulsed-DC Electrophoretic Deposition (EPD) of Aqueous Alumina Suspension for Controlling Bubble Incorporation and Deposit Microstructure,” *Key Eng Mater*, vol. 412, pp. 39–44, Jun. 2009, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.412.39.
 - [88] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, “Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD),” *J Eur Ceram Soc*, vol. 30, no. 5, pp. 1187–1193, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.004.
 - [89] D. Wang *et al.*, “Pulsed Electrophoretic Deposition of Nanocarbons and Their Optical, Thermal, and Electrical Applications,” *ECS Meeting Abstracts*, vol. MA2022-02, no. 23, pp. 966–966, Oct. 2022, doi: 10.1149/MA2022-0223966mtgabs.
 - [90] M. Mishra, S. Bhattacharjee, L. Besra, H. S. Sharma, T. Uchikoshi, and Y. Sakka, “Effect of pH localization on microstructure evolution of deposits during aqueous electrophoretic deposition (EPD),” *J Eur Ceram Soc*, vol. 30, no. 12, pp. 2467–2473, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.034.
 - [91] O. E. Oskouyi, M. Shahmiri, A. Maghsoudipour, and M. Hasheminiasari, “Pulsed constant voltage electrophoretic deposition of YSZ electrolyte coating on conducting porous Ni–YSZ cermet for SOFCs applications,” *J Alloys Compd*, vol. 785, pp. 220–227, May 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.166.
 - [92] M. K. Keshmarzi *et al.*, “Pulsed electrophoretic deposition of nanographitic flake-nanostructured Co₃O₄ layers for efficient lithium-ion-battery anode,” *J Alloys Compd*, vol. 805, pp. 924–933, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.078.
 - [93] F. Maciag *et al.*, “Development and Investigation of Mesoporous Bioactive Glass/Zein Coatings Electrodeposited on Titanium Alloy for Biomedical Applications,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 54, no. 1, pp. 241–260, Jan. 2023, doi: 10.1007/s11661-022-06864-2.
 - [94] V. Ramesh *et al.*, “Comparing Direct and Pulsed-Direct Current Electrophoretic Deposition on Neural Electrodes: Deposition Mechanism and Functional Influence,” *Langmuir*, vol. 37, no. 32, pp. 9724–9734, Aug. 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c01081.
 - [95] D. H. Sung, S. M. Doshi, A. N. Rider, and E. T. Thostenson, “Innovative Alternating Current Electrophoretic Deposition for Micro/Nanoscale Structure Control of Composites,” *ACS Appl Electron Mater*, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsaelm.3c00447.
 - [96] M. Martusciello, C. Hervieu, D. Di Fonzo, A. Lanfranchi, P. Lova, and D. Comoretto, “Dip-Coating Fabrication of All-Polymer Multilayer Photonic Crystals through 3D Printer Conversion,” *ACS Appl Polym Mater*, vol. 7, no. 8, pp. 4779–4786, Apr. 2025, doi: 10.1021/acsapm.4c04077.
 - [97] P. C. Innocenzi, M. Guglielmi, M. Gobbin, and P. Colombo, “Coating of metals by the sol-gel dip-coating method,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 10, no. 6, pp. 431–436, Jan. 1992, doi: 10.1016/0955-2219(92)90018-9.

- [98] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin Solid Films*, vol. 201, no. 1, pp. 97–108, Jun. 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90158-T.
- [99] Sawrab Guha *et al.*, "Experimental Study of Pool Boiling Characteristic of Al₂O₃-coated Aluminum Surfaces," *Journal of Environmental Nanotechnology*, vol. 14, no. 2, pp. 265–273, Jul. 2025, doi: 10.13074/jent.2025.06.251485.
- [100] D. Wang and Gordon. P. Bierwagen, "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog Org Coat*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.
- [101] K. A. Kravanja and M. Finšgar, "A review of techniques for the application of bioactive coatings on metal-based implants to achieve controlled release of active ingredients," *Mater Des*, vol. 217, p. 110653, May 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.110653.
- [102] A. Ojstršek, L. Jug, and O. Plohl, "A Review of Electro Conductive Textiles Utilizing the Dip-Coating Technique: Their Functionality, Durability and Sustainability," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 21, p. 4713, Nov. 2022, doi: 10.3390/polym14214713.
- [103] N. Shahrubudin, T. C. Lee, and R. Ramlan, "An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications," *Procedia Manuf*, vol. 35, pp. 1286–1296, 2019, doi: 10.1016/j.promfg.2019.06.089.
- [104] D. Mitsouras and P. C. Liacouras, "3D Printing Technologies," in *3D Printing in Medicine*, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 5–22. doi: 10.1007/978-3-319-61924-8_2.
- [105] "ISO/ASTM 52900(en), Additive manufacturing – General principles – Terminology, (n.d.). <https://www.iso.org/obp/ui/std:iso-astm:52900:dis:ed-2:v1:en> (accessed May 15, 2022)."
- [106] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, and R. Mülhaupt, "Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing," *Chem Rev*, vol. 117, no. 15, pp. 10212–10290, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- [107] Z. Chen *et al.*, "3D printing of ceramics: A review," *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 4, pp. 661–687, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
- [108] F. Zhang, Z. Li, M. Xu, S. Wang, N. Li, and J. Yang, "A review of 3D printed porous ceramics," *J Eur Ceram Soc*, vol. 42, no. 8, pp. 3351–3373, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.039.
- [109] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, and C. Emmelmann, "Additive manufacturing of metals," *Acta Mater*, vol. 117, pp. 371–392, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- [110] U. M. Dilberoglu, B. Gharehpapagh, U. Yaman, and M. Dolen, "The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0," *Procedia Manuf*, vol. 11, pp. 545–554, 2017, doi: 10.1016/j.promfg.2017.07.148.
- [111] A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, and J. Günster, "Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 7, pp. 1983–2001, Jul. 2015, doi: 10.1111/jace.13700.
- [112] J. Seuba, S. Deville, C. Guizard, and A. J. Stevenson, "Mechanical properties and failure behavior of unidirectional porous ceramics," *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 24326, Apr. 2016, doi: 10.1038/srep24326.

- [113] D. Sun, Y. Lu, and T. Karaki, "Review of the applications of 3D printing technology in the field of piezoelectric ceramics," *Resources Chemicals and Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 128–142, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.recm.2023.02.001.
- [114] N. Furong *et al.*, "Fused deposition modeling of Si₃N₄ ceramics: A cost-effective 3D-printing route for dense and high performance non-oxide ceramic materials," *J Eur Ceram Soc*, vol. 42, no. 15, pp. 7369–7376, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.041.
- [115] S. Vyavahare, V. Mahesh, V. Mahesh, and D. Harursampath, "Additively manufactured meta-biomaterials: A state-of-the-art review," *Compos Struct*, vol. 305, p. 116491, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.compstruct.2022.116491.
- [116] E. Peng, D. Zhang, and J. Ding, "Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 47, Nov. 2018, doi: 10.1002/adma.201802404.
- [117] M. Pagac *et al.*, "A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 4, p. 598, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13040598.
- [118] A. M. Wätjen, P. Gtinger, M. Kramer, and R. Telle, "Novel Prospects and Possibilities in Additive Manufacturing of Ceramics by means of Direct Inkjet Printing," *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 6, p. 141346, Jan. 2014, doi: 10.1155/2014/141346.
- [119] M. Ziaee and N. B. Crane, "Binder jetting: A review of process, materials, and methods," *Addit Manuf*, vol. 28, pp. 781–801, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031.
- [120] Y. A. Gueche, N. M. Sanchez-Ballester, S. Cailleaux, B. Bataille, and I. Soulairol, "Selective Laser Sintering (SLS), a New Chapter in the Production of Solid Oral Forms (SOFs) by 3D Printing," *Pharmaceutics*, vol. 13, no. 8, p. 1212, Aug. 2021, doi: 10.3390/pharmaceutics13081212.
- [121] E. Juste, F. Petit, V. Lardot, and F. Cambier, "Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed," *J Mater Res*, vol. 29, no. 17, pp. 2086–2094, Sep. 2014, doi: 10.1557/jmr.2014.127.
- [122] V. K. Balla, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Processing of Bulk Alumina Ceramics Using Laser Engineered Net Shaping," *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 5, no. 3, pp. 234–242, May 2008, doi: 10.1111/j.1744-7402.2008.02202.x.
- [123] R. Lu *et al.*, "Negative Additive Manufacturing of Complex Shaped Boron Carbides," *Journal of Visualized Experiments*, no. 139, Sep. 2018, doi: 10.3791/58438.
- [124] S. Derakhshanfar, R. Mbeleck, K. Xu, X. Zhang, W. Zhong, and M. Xing, "3D bioprinting for biomedical devices and tissue engineering: A review of recent trends and advances," *Bioact Mater*, vol. 3, no. 2, pp. 144–156, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.bioactmat.2017.11.008.
- [125] C. Wang *et al.*, "3D printing of bone tissue engineering scaffolds," *Bioact Mater*, vol. 5, no. 1, pp. 82–91, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.bioactmat.2020.01.004.
- [126] R. F. Botti *et al.*, "Additively manufactured geopolymers structured heterogeneous catalysts for biodiesel production," *Appl Mater Today*, vol. 23, p. 101022, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.apmt.2021.101022.

- [127] S. Mamatha, P. Biswas, and R. Johnson, “Digital light processing of ceramics: an overview on process, materials and challenges,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 8, no. 5, pp. 1083–1102, Oct. 2023, doi: 10.1007/s40964-022-00379-3.
- [128] O. Santoliquido, P. Colombo, and A. Ortona, “Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the ‘bottom-up’ and the ‘top-down’ approaches,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 6, pp. 2140–2148, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044.
- [129] R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni, F. Mazzanti, R. Akbari, and C. Antonini, “Additive manufacturing by digital light processing: a review,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 8, no. 2, pp. 331–351, Apr. 2023, doi: 10.1007/s40964-022-00336-0.
- [130] F. Wang, Y. Chong, F. Wang, and C. He, “Photopolymer resins for luminescent three-dimensional printing,” *J Appl Polym Sci*, vol. 134, no. 32, Aug. 2017, doi: 10.1002/app.44988.
- [131] R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni, F. Mazzanti, R. Akbari, and C. Antonini, “Additive manufacturing by digital light processing: a review,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 8, no. 2, pp. 331–351, Apr. 2023, doi: 10.1007/s40964-022-00336-0.
- [132] D. W. Monk and R. O. Gale, “The digital micromirror device for projection display,” *Microelectron Eng*, vol. 27, no. 1–4, pp. 489–493, Feb. 1995, doi: 10.1016/0167-9317(94)00151-J.
- [133] H. Quan, T. Zhang, H. Xu, S. Luo, J. Nie, and X. Zhu, “Photo-curing 3D printing technique and its challenges,” *Bioact Mater*, vol. 5, no. 1, pp. 110–115, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.bioactmat.2019.12.003.
- [134] S. Swetha, T. J. Sahiti, G. S. Priya, K. Harshitha, and A. Anil, “Review on digital light processing (DLP) and effect of printing parameters on quality of print,” *Interactions*, vol. 245, no. 1, p. 178, Jul. 2024, doi: 10.1007/s10751-024-02018-5.
- [135] M. Hisham, G. Saravana Kumar, and A. P. Deshpande, “Process optimization and optimal tolerancing to improve dimensional accuracy of vat-photopolymerized functionally graded hydrogels,” *Results in Engineering*, vol. 14, p. 100442, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100442.
- [136] S. Szalai *et al.*, “Investigation of Digital Light Processing-Based 3D Printing for Optimized Tooling in Automotive and Electronics Sheet Metal Forming,” *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 9, no. 1, p. 25, Jan. 2025, doi: 10.3390/jmmp9010025.
- [137] Y. Miao *et al.*, “Optimization of DLP 3D printing parameters via the Taguchi method for improvement in dimensional and geometric accuracy,” *Rapid Prototyp J*, vol. 31, no. 7, pp. 1499–1514, Jun. 2025, doi: 10.1108/RPJ-09-2024-0400.
- [138] Y. Wu *et al.*, “Optimized fabrication of DLP-based 3D printing calcium phosphate ceramics with high-precision and low-defect to induce calvarial defect regeneration,” *Mater Des*, vol. 233, p. 112230, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.matdes.2023.112230.
- [139] M. Alsaadi, E. P. Hinchy, C. T. McCarthy, V. F. Moritz, A. Portela, and D. M. Devine, “3D Printing of Photocurable Resin Reinforced by Functionalised Graphene Nanoplatelets,” in *IOCN 2023*, Basel Switzerland: MDPI, May 2023, p. 20. doi: 10.3390/IOCN2023-14540.

- [140] M. B. A. Tamez and I. Taha, "A review of additive manufacturing technologies and markets for thermosetting resins and their potential for carbon fiber integration," *Addit Manuf*, vol. 37, p. 101748, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2020.101748.
- [141] S. Zakeri, M. Vippola, and E. Levänen, "A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography," *Addit Manuf*, vol. 35, p. 101177, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101177.
- [142] F. Dumur, "Recent advances on carbazole-based photoinitiators of polymerization," *Eur Polym J*, vol. 125, p. 109503, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109503.
- [143] A. Eibel, D. E. Fast, and G. Gescheidt, "Choosing the ideal photoinitiator for free radical photopolymerizations: predictions based on simulations using established data," *Polym Chem*, vol. 9, no. 41, pp. 5107–5115, 2018, doi: 10.1039/C8PY01195H.
- [144] W. Tomal *et al.*, "Photoinitiator-catalyst systems based on *meta* -terphenyl derivatives as photosensitisers of iodonium and thianthrenium salts for visible photopolymerization in 3D printing processes," *Polym Chem*, vol. 11, no. 28, pp. 4604–4621, 2020, doi: 10.1039/D0PY00597E.
- [145] A. Bagheri and J. Jin, "Photopolymerization in 3D Printing," *ACS Appl Polym Mater*, vol. 1, no. 4, pp. 593–611, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsapm.8b00165.
- [146] D. Manojlovic, M. D. Dramićanin, M. Lezaja, P. Pongprueksa, B. Van Meerbeek, and V. Miletic, "Effect of resin and photoinitiator on color, translucency and color stability of conventional and low-shrinkage model composites," *Dental Materials*, vol. 32, no. 2, pp. 183–191, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.11.027.
- [147] T. Kaneko *et al.*, "Radical-Free Digital Light Processing 3D Printing of Hydrogels Using a Photo-Caged Cyclopentadiene Diels–Alder Strategy," *Adv Funct Mater*, Aug. 2025, doi: 10.1002/adfm.202514415.
- [148] B. Metral, A. Bischoff, C. Ley, A. Ibrahim, and X. Allonas, "Photochemical Study of a Three-Component Photocyclic Initiating System for Free Radical Photopolymerization: Implementing a Model for Digital Light Processing 3D Printing," *ChemPhotoChem*, vol. 3, no. 11, pp. 1109–1118, Nov. 2019, doi: 10.1002/cptc.201900167.
- [149] A. Bucciarelli *et al.*, "VAT photopolymerization 3D printing optimization of high aspect ratio structures for additive manufacturing of chips towards biomedical applications," *Addit Manuf*, vol. 60, p. 103200, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.addma.2022.103200.
- [150] N. B. Palaganas *et al.*, "3D Printing of Photocurable Cellulose Nanocrystal Composite for Fabrication of Complex Architectures via Stereolithography," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 34314–34324, Oct. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b09223.
- [151] A. Chiappone *et al.*, "3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol–Gel Technique," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5627–5633, Mar. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b12578.
- [152] J. Warner, P. Soman, W. Zhu, M. Tom, and S. Chen, "Design and 3D Printing of Hydrogel Scaffolds with Fractal Geometries," *ACS Biomater Sci Eng*, vol. 2, no. 10, pp. 1763–1770, Oct. 2016, doi: 10.1021/acsbiomaterials.6b00140.
- [153] J. Yue *et al.*, "3D-Printable Antimicrobial Composite Resins," *Adv Funct Mater*, vol. 25, no. 43, pp. 6756–6767, Nov. 2015, doi: 10.1002/adfm.201502384.
- [154] R. Liska *et al.*, "Photopolymers for rapid prototyping," *J Coat Technol Res*, vol. 4, no. 4, pp. 505–510, Nov. 2007, doi: 10.1007/s11998-007-9059-3.

- [155] A. Al Mousawi *et al.*, “ π -Conjugated Dithienophosphole Derivatives as High Performance Photoinitiators for 3D Printing Resins,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 5, pp. 1811–1821, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b00044.
- [156] A. Al Mousawi *et al.*, “3-Hydroxyflavone and *N*-Phenylglycine in High Performance Photoinitiating Systems for 3D Printing and Photocomposites Synthesis,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 12, pp. 4633–4641, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b00979.
- [157] C. Credi *et al.*, “3D Printing of Cantilever-Type Microstructures by Stereolithography of Ferromagnetic Photopolymers,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 39, pp. 26332–26342, Oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b08880.
- [158] M. Lang, S. Hirner, F. Wiesbrock, and P. Fuchs, “A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 10, p. 2074, May 2022, doi: 10.3390/polym14102074.
- [159] G. Naim, N. Bruchiel-Spanier, S. Betsis, N. Eliaz, and D. Mandler, “Vat Polymerization by Three-Dimensional Printing and Curing of Antibacterial Zinc Oxide Nanoparticles Embedded in Poly(ethylene glycol) Diacrylate for Biomedical Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 17, p. 3586, Aug. 2023, doi: 10.3390/polym15173586.
- [160] A. A. Pérez-Mondragón, C. E. Cuevas-Suárez, J. A. González-López, N. Trejo-Carbajal, and A. M. Herrera-González, “Evaluation of new coinitiators of camphorquinone useful in the radical photopolymerization of dental monomers,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 403, p. 112844, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112844.
- [161] W. Tomal *et al.*, “Water-Soluble Type I Radical Photoinitiators Dedicated to Obtaining Microfabricated Hydrogels,” *Chemistry of Materials*, vol. 36, no. 13, pp. 6421–6439, Jul. 2024, doi: 10.1021/acs.chemmater.4c00369.
- [162] Y.-J. Park, K.-H. Chae, and H. R. Rawls, “Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins,” *Dental Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 120–127, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0109-5641(99)00021-4.
- [163] K. Li and Z. Zhao, “The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension,” *Ceram Int*, vol. 43, no. 6, pp. 4761–4767, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.143.
- [164] S. Gaydardzhiev and P. Ay, “Evaluation of Dispersant Efficiency for Aqueous Alumina Slurries by Concurrent Techniques,” *J Dispers Sci Technol*, vol. 27, no. 3, pp. 413–417, May 2006, doi: 10.1080/01932690500359806.
- [165] H.-I. Hsiang, C.-Y. Lee, C.-C. Chen, J. Wang, D. Tang, and Z. Dong, “Polycrystalline alumina ceramic fabrication using digital stereolithographic light process,” *Ceram Int*, vol. 47, no. 23, pp. 33815–33826, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.293.
- [166] A. Goswami, A. K. N. Balashanmugam, A. M. Umarji, and G. Madras, “Optimization of rheological properties of photopolymerizable alumina suspensions for ceramic microstereolithography,” *Ceram Int*, vol. 40, no. 2, pp. 3655–3665, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.059.
- [167] D. Wang *et al.*, “Optimization of UV-curable alumina suspension for digital light processing of ceramic membranes,” *J Memb Sci*, vol. 643, p. 120066, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.memsci.2021.120066.
- [168] J. Nie, M. Li, W. Liu, W. Li, and Z. Xing, “The role of plasticizer in optimizing the rheological behavior of ceramic pastes intended for stereolithography-based additive

- manufacturing,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 41, no. 1, pp. 646–654, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.013.
- [169] S. Zhou, G. Liu, C. Wang, Y. Zhang, C. Yan, and Y. Shi, “Thermal debinding for stereolithography additive manufacturing of advanced ceramic parts: A comprehensive review,” *Mater Des*, vol. 238, p. 112632, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.matdes.2024.112632.
- [170] M. De Lisi, C. Shu, U. M. Attia, and K. Essa, “DLP of Translucent Alumina: In-Depth Investigation on Slurry Development and Debinding Regimes,” *Machines*, vol. 11, no. 3, p. 321, Feb. 2023, doi: 10.3390/machines11030321.
- [171] J.-H. Sim, B.-K. Koo, M. Jung, and D.-S. Kim, “Study on Debinding and Sintering Processes for Ceramics Fabricated Using Digital Light Processing (DLP) 3D Printing,” *Processes*, vol. 10, no. 11, p. 2467, Nov. 2022, doi: 10.3390/pr10112467.
- [172] J. Kim, C. W. Gal, Y.-J. Choi, H. Park, S.-Y. Yoon, and H. Yun, “Effect of non-reactive diluent on defect-free debinding process of 3D printed ceramics,” *Addit Manuf*, vol. 67, p. 103475, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.addma.2023.103475.
- [173] A. Gancarczyk *et al.*, “Metal Foams as Novel Catalyst Support in Environmental Processes,” *Catalysts*, vol. 9, no. 7, p. 587, Jul. 2019, doi: 10.3390/catal9070587.
- [174] R. T. Zimmermann and K. Sundmacher, “Core–Shell Catalyst Pellets for Reaction Heat Release Control in Fixed-Bed Reactors,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 63, no. 17, pp. 7556–7564, May 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.3c04587.
- [175] S. Ahmadi and F. Sefidvash, “Study of Pressure Drop in Fixed Bed Reactor Using a Computational Fluid Dynamics (CFD) Code,” *ChemEngineering*, vol. 2, no. 2, p. 14, Apr. 2018, doi: 10.3390/chemengineering2020014.
- [176] Z. Guo, Z. Sun, N. Zhang, M. Ding, and S. Shi, “CFD analysis of fluid flow and particle-to-fluid heat transfer in packed bed with radial layered configuration,” *Chem Eng Sci*, vol. 197, pp. 357–370, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ces.2018.12.034.
- [177] J. Malang, P. Kumar, and A. Saptoro, “Computational Fluid Dynamics-Based Hydrodynamics Studies in Packed Bed Columns: Current Status and Future Directions,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 13, no. 3, pp. 289–303, Sep. 2015, doi: 10.1515/ijcre-2014-0121.
- [178] M. Iwaniszyn, M. Piątek, A. Gancarczyk, P. J. Jodłowski, J. Łojewska, and A. Kołodziej, “Flow resistance and heat transfer in short channels of metallic monoliths: Experiments versus CFD,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 109, pp. 778–785, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.02.019.
- [179] S. Govender and H. Friedrich, “Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation,” *Catalysts*, vol. 7, no. 2, p. 62, Feb. 2017, doi: 10.3390/catal7020062.
- [180] V. Tomašić and F. Jović, “State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors,” *Appl Catal A Gen*, vol. 311, pp. 112–121, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.06.013.
- [181] P. J. Jodłowski *et al.*, “A Comparison Between Monolithic and Wire Gauze Structured Catalytic Reactors for CH₄ and CO Removal from Biogas-Fuelled Engine Exhaust,” *Top Catal*, vol. 56, no. 1–8, pp. 390–396, May 2013, doi: 10.1007/s11244-013-9985-5.
- [182] M. Iwaniszyn *et al.*, “Novel intense metallic monolith for automotive applications: Experimental versus numerical studies,” *Comptes Rendus. Chimie*, vol. 18, no. 10, pp. 1030–1035, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.crci.2015.03.010.

- [183] S. P. Rao and V. Gnielinski, "Mass transfer in a packed bed of Raschig rings at low Peclet numbers," *Letters in Heat and Mass Transfer*, vol. 7, no. 4, pp. 257–273, Jul. 1980, doi: 10.1016/0094-4548(80)90011-9.
- [184] Z.-N. Wen, W. Wu, Y. Luo, L.-L. Zhang, B.-C. Sun, and G.-W. Chu, "Novel Wire Mesh Packing with Controllable Cross-Sectional Area in a Rotating Packed Bed: Mass Transfer Studies," *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, no. 36, pp. 16043–16051, Sep. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01886.
- [185] K. Pana-Suppamassadu *et al.*, "Effects of Raschig Ring Packing Patterns on Pressure Drop, Heat Transfer, Methane Conversion, and Coke Deposition on a Semi-pilot-scale Packed Bed Reformer," *Chem Biochem Eng Q*, vol. 33, no. 2, pp. 191–211, 2019, doi: 10.15255/CABEQ.2019.1623.
- [186] E. Bianchi, T. Heidig, C. G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, and E. Tronconi, "Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient," *Catal Today*, vol. 216, pp. 121–134, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.06.019.
- [187] S. Razza *et al.*, "Heat transfer performance of structured catalytic reactors packed with metal foam supports: Influence of wall coupling," *Catal Today*, vol. 273, pp. 187–195, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.058.
- [188] L. Giani, G. Groppi, and E. Tronconi, "Heat Transfer Characterization of Metallic Foams," *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, no. 24, pp. 9078–9085, Nov. 2005, doi: 10.1021/ie050598p.
- [189] G. R. George *et al.*, "Influence of Foam Morphology on Flow and Heat Transport in a Random Packed Bed with Metallic Foam Pellets—An Investigation Using CFD," *Materials*, vol. 15, no. 11, p. 3754, May 2022, doi: 10.3390/ma15113754.
- [190] S. T. Kolaczowski, S. Awdry, T. Smith, D. Thomas, L. Torkuhl, and R. Kolvenbach, "Potential for metal foams to act as structured catalyst supports in fixed-bed reactors," *Catal Today*, vol. 273, pp. 221–233, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.03.047.
- [191] Q. Su, S. Zhang, P. Chen, X. Li, J. Fu, and L. Ma, "Characterization and analysis on the thermal transformation of boehmite synthesized by yoldas method," in *Advanced Materials Research*, 2012. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.532-533.3.
- [192] J. D. Clogston and A. K. Patri, "Zeta Potential Measurement," 2011, pp. 63–70. doi: 10.1007/978-1-60327-198-1_6.
- [193] L. Sharifi, M. Beyhaghi, T. Ebadzadeh, and E. Ghasemi, "Microwave-assisted sol-gel synthesis of alpha alumina nanopowder and study of the rheological behavior," *Ceram Int*, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.07.050.
- [194] B. Ersoy and V. Gunay, "Effects of La₂O₃ addition on the thermal stability of γ -Al₂O₃ gels," *Ceram Int*, 2004, doi: 10.1016/S0272-8842(03)00084-1.
- [195] Xia Changrong, "Boehmite sol properties and preparation of two-layer alumina membrane by a sol-gel process," *J Memb Sci*, vol. 116, no. 1, pp. 9–16, Jul. 1996, doi: 10.1016/0376-7388(95)00139-5.
- [196] X. Zhu, Y. Yang, Z. Zheng, B. Xiang, and X. Cui, "Multiwave rheology and dynamic light scattering characterizations for a two-step sol-gel transition of tetraethoxysilane hydrolysis and condensation," *J Solgel Sci Technol*, vol. 88, no. 1, pp. 255–262, Oct. 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4788-6.

- [197] J.-K. Hong, H.-R. Kim, and H.-H. Park, "The effect of sol viscosity on the sol-gel derived low density SiO₂ xerogel film for intermetal dielectric application," *Thin Solid Films*, vol. 332, no. 1–2, pp. 449–454, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(98)01045-1.
- [198] K. Atrak, A. Ramazani, and S. Taghavi Fardood, "Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 10, pp. 8347–8353, May 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8845-2.
- [199] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, and F. Maugé, "Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study," *J Phys Chem B*, vol. 110, no. 31, pp. 15172–15185, Aug. 2006, doi: 10.1021/jp062252d.
- [200] M. Abdollahifar, R. Zamani, E. Beiygie, and H. Nekouei, "Synthesis of micro-mesopores flowerlike γ -Al₂O₃ nano-architectures," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 79, no. 8, pp. 1007–1017, 2014, doi: 10.2298/JSC130903007A.
- [201] A. M. Hilmen, E. Bergene, O. A. Lindvåg, D. Schanke, S. Eri, and A. Holmen, "Fischer-Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials," *Catal Today*, 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(01)00373-X.
- [202] Ph. Colomban, "Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering," *J Mater Sci*, vol. 24, no. 8, pp. 3011–3020, Aug. 1989, doi: 10.1007/BF02385661.
- [203] A. B. Kiss, G. Keresztury, and L. Farkas, "Raman and i.r. spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D172h space group," *Spectrochim Acta A*, 1980, doi: 10.1016/0584-8539(80)80024-9.
- [204] H. Zhang *et al.*, "Synthesis of nanostructured γ -AlOOH and its accelerating behavior on the thermal decomposition of AP," *RSC Adv*, 2016, doi: 10.1039/c5ra27838d.
- [205] S. N. Slabzhennikov, O. B. Ryabchenko, and L. A. Kuarton, "Interpretation of the IR spectra of aluminum, gallium, and indium tris(acetylacetonates)," *Russian Journal of Coordination Chemistry*, vol. 32, no. 8, pp. 545–551, Aug. 2006, doi: 10.1134/S1070328406080021.
- [206] N. Pienack, L. Ruiz Arana, W. Bensch, and H. Terraschke, "In Situ Studies on Phase Transitions of Tris(acetylacetonato)-Aluminum(III) Al(acac)₃," *Crystals (Basel)*, vol. 6, no. 12, p. 157, Nov. 2016, doi: 10.3390/cryst6120157.
- [207] I. Rutkowska *et al.*, "Chemical and Structural Characterization of Amorphous and Crystalline Alumina Obtained by Alternative Sol-Gel Preparation Routes," *Materials*, vol. 14, no. 7, p. 1761, Apr. 2021, doi: 10.3390/ma14071761.
- [208] J. M. Saniger, "Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina," *Mater Lett*, 1995, doi: 10.1016/0167-577X(94)00234-7.
- [209] L. Samain *et al.*, "Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃," *J Solid State Chem*, 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.05.004.
- [210] M. Ates, V. Demir, Z. Arslan, J. Daniels, I. O. Farah, and C. Bogatu, "Evaluation of alpha and gamma aluminum oxide nanoparticle accumulation, toxicity, and depuration in *Artemia salina* larvae," *Environ Toxicol*, 2015, doi: 10.1002/tox.21917.

- [211] F. M. Segal *et al.*, “A novel synthesis route of mesoporous γ -alumina from polyoxohydroxide aluminum,” *Materials Research*, 2018, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0674.
- [212] M. K. Naskar, “Soft solution processing for the synthesis of alumina nanoparticles in the presence of glucose,” *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03555.x.
- [213] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, “Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: A DFT study,” *J Catal*, 2002, doi: 10.1016/S0021-9517(02)93741-3.
- [214] L. A. O'Dell, S. L. P. Savin, A. V. Chadwick, and M. E. Smith, “A ^{27}Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ - Al_2O_3 transition alumina phase,” *Solid State Nucl Magn Reson*, 2007, doi: 10.1016/j.ssnmr.2007.05.002.
- [215] V. Sarou-Kanian, A. N. Gleizes, P. Florian, D. Samélor, D. Massiot, and C. Vahlas, “Temperature-Dependent 4-, 5- and 6-Fold Coordination of Aluminum in MOCVD-Grown Amorphous Alumina Films: A Very High Field ^{27}Al -NMR study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 42, pp. 21965–21971, Oct. 2013, doi: 10.1021/jp4077504.
- [216] S. K. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi, and J. Moon, “Structure and Disorder in Amorphous Alumina Thin Films: Insights from High-Resolution Solid-State NMR,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 32, pp. 13890–13894, Aug. 2010, doi: 10.1021/jp105306r.
- [217] R. Lizárraga, E. Holmström, S. C. Parker, and C. Arrouvel, “Structural characterization of amorphous alumina and its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations,” *Phys Rev B*, vol. 83, no. 9, p. 094201, Mar. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.094201.
- [218] Z. Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. J. Zhang, and T. Ohji, “High-Surface-Area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$,” *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00687.x.
- [219] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2008. doi: 10.1002/9780470381588.
- [220] B. Yeum, “Technical note 24-pseudocapacitance associated with CPE,” *Zsimpwin Programme, EChem Softwate*, 2002.
- [221] A. J. . Bard, L. R. . Faulkner, and H. S. . White, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd., 2022.
- [222] W. Fredriksson, S. Malmgren, T. Gustafsson, M. Gorgoi, and K. Edström, “Full depth profile of passive films on 316L stainless steel based on high resolution HAXPES in combination with ARXPS,” *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 15, pp. 5790–5797, May 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.02.099.
- [223] W. Niu, R. S. Lillard, Z. Li, and F. Ernst, “Properties of the Passive Film Formed on Interstitially Hardened AISI 316L Stainless Steel,” *Electrochim Acta*, vol. 176, pp. 410–419, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.06.102.
- [224] C. Boissy, C. Alemany-Dumont, and B. Normand, “EIS evaluation of steady-state characteristic of 316L stainless steel passive film grown in acidic solution,” *Electrochem commun*, vol. 26, pp. 10–12, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2012.09.040.

- [225] Z. Gholizadeh, M. Aliannezhadi, M. Ghominejad, and F. S. Tehrani, "High specific surface area γ -Al₂O₃ nanoparticles synthesized by facile and low-cost co-precipitation method," *Sci Rep*, vol. 13, no. 1, p. 6131, Apr. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-33266-0.
- [226] M. Jafar Tafreshi and Z. Masoomi Khanghah, "Infrared spectroscopy studies on sol-gel prepared alumina powders," *Medziagotyra*, 2015, doi: 10.5755/j01.ms.21.1.4872.
- [227] B. Ludwig and T. T. Burke, "Infrared Spectroscopy Studies of Aluminum Oxide and Metallic Aluminum Powders, Part I: Thermal Dehydration and Decomposition," *Powders*, vol. 1, no. 1, pp. 47–61, Mar. 2022, doi: 10.3390/powders1010005.
- [228] W. Tomal and J. Ortyl, "Influence of a non-reactive additive on the photocuring and 3D-VAT printing processes of PEGDA: Complementary studies," *Eur Polym J*, vol. 180, p. 111588, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111588.
- [229] I. V. Khudyakov, J. C. Legg, M. B. Purvis, and B. J. Overton, "Kinetics of Photopolymerization of Acrylates with Functionality of 1–6," *Ind Eng Chem Res*, vol. 38, no. 9, pp. 3353–3359, Sep. 1999, doi: 10.1021/ie990306i.
- [230] J. W. Stansbury and S. H. Dickens, "Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy," *Dental Materials*, vol. 17, no. 1, pp. 71–79, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0109-5641(00)00062-2.
- [231] W. Florkiewicz *et al.*, "Synthesis and Characterization of Polymer-Based Coatings Modified with Bioactive Ceramic and Bovine Serum Albumin," *J Funct Biomater*, vol. 12, no. 2, p. 21, Mar. 2021, doi: 10.3390/jfb12020021.
- [232] F. Askari, M. Zandi, P. Shokrolahi, M. H. Tabatabaei, and E. Hajirasoliha, "Reduction in protein absorption on ophthalmic lenses by PEGDA bulk modification of silicone acrylate-based formulation," *Prog Biomater*, vol. 8, no. 3, pp. 169–183, Sep. 2019, doi: 10.1007/s40204-019-00119-x.
- [233] A. Alafnan *et al.*, "Development and Characterization of PEGDA Microneedles for Localized Drug Delivery of Gemcitabine to Treat Inflammatory Breast Cancer," *Materials*, vol. 15, no. 21, p. 7693, Nov. 2022, doi: 10.3390/ma15217693.
- [234] S. Peng *et al.*, "Influence of carrier effect on Pd/Al₂O₃ for methane complete catalytic oxidation," *Front Chem*, vol. 10, Aug. 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.978698.