



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Cu,
Ni Ή/ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥΣ ΚΑΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ
ΑΥΤΩΝ ΣΕ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΘΟΥΛΑΣ Β. ΠΟΥΛΙΑ

Διπλωματούχου Μηχανικού Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2014



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Cu,
Ni Ή/ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥΣ ΚΑΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ
ΑΥΤΩΝ ΣΕ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΘΟΥΛΑΣ Β. ΠΟΥΛΙΑ

Διπλωματούχου Μηχανικού Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών». Η όλη προσπάθεια αποτέλεσε τμήμα μιας ευρύτερης ερευνητικής συνεργασίας, στα πλαίσια του προγράμματος «*ΘΑΛΗΣ – ΕΜΠ Ανάπτυξη σύνθετων ναοδομημένων υλικών κεραμικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα*».

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Χρήστο Αργυρούση για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα άριστα οργανωμένο ερευνητικό εργαστήριο. Οι συμβουλές και η καθοδήγησή του ήταν πολύτιμες και η συνεργασία μας έκανε την παραμονή μου στο εργαστήριο άκρως εποικοδομητική.

Επίσης, ευχαριστώ την Καθηγήτρια κυρία Α. Τσετσέκου και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Κ. Κορδάτο για τη συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Πέτρο Σακκά και την ερευνήτρια κ. Δήμητρα Κανελλοπούλου, γιατί από την πρώτη στιγμή της συνεργασίας μας, με κέρδισαν με την οργανωτικότητα και τις γνώσεις που απλόχερα μου μετέδωσαν. Οι συμβουλές τους, το ειλικρινές ενδιαφέρον και η εμπιστοσύνη που μου έδειξαν όταν τη χρειαζόμουν, ήταν καθοριστικά για τη συνέχιση των σπουδών μου.

Η παραμονή μου στο εργαστήριο δεν θα ήταν τόσο ευχάριστη, αν δεν είχα δίπλα μου τους μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς συμφοιτητές μου, τον Κωνσταντίνο, το Γιάννη, τον Τάσο και κυρίως την Αύρα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών για τη συνεργασία μας, καθώς και τους χειριστές των μηχανημάτων SEM/EDX και ICP-AES για τη βοήθεια τους στις μετρήσεις. Μαζί με αυτούς, ευχαριστώ ακόμα την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου του Παρισιού κυρία Corrine Legros για τη βοήθεια της στην εκτέλεση και ανάλυση των αποτελεσμάτων του SPS, καθώς και την Marta Stucchi από το Πανεπιστήμιο του Μιλάνου για την λήψη εικόνων TEM.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κύριο Απόστολο Αυγερόπουλο για τη βοήθεια του στη λήψη εικόνων TEM, καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κύριο Αλέξανδρο Καραντζαλη για την πολύτιμη βοήθειά του στη λήψη εικόνων SEM.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ οφείλω ακόμα στο Κληροδότημα Χριστοδούλου Ευθυμίου για τη χορήγηση υποτροφίας που κάλυψε τις μεταπτυχιακές μου σπουδές.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην αναφέρω τους γονείς μου για την αμέριστη υποστήριξη και αγάπη που μου έδειξαν, καθώς και την αδερφή μου και τον Βαγγέλη για όλα όσα ζήσαμε αυτό τον καιρό.

*Ανθούλα Πτούλια
Ιούλιος, 2014*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με τη χρήση υπερήχων υψηλής ενέργειας είναι δυνατή η «διακόσμηση» (decoration) νανομετάλλων Cu, Ni ή/και οξειδίων τους σε υποστρώματα κεραμικής φύσης (πχ Al_2O_3 , TiO_2 και GDC (Gadolinia Doped Ceria)).

Στην περίπτωση του Cu διεξήχθησαν πειράματα ηχοβόλησης διαλύματος ασκορβικού οξέος (αναγωγικό μέσο), hexadecyltrimethylammonium bromide - CTAB (διασπορέας), H_2O και κεραμικού υποστρώματος για 30min και στη συνέχεια προσθήκη διαλύματος $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (πρόδρομη ένωση), NH_3 (ρυθμιστής του pH) και H_2O και συνέχιση της ηχοβόλησης για επιπλέον 2h. Η ηχοβόληση πραγματοποιήθηκε με έκλυση ενέργειας υπερήχων 20 kHz από την επιφάνεια ηχοδίου της τάξης των 100 και $30\text{W}/\text{cm}^2$ σε θερμοστατούμενο λουτρό 62°C .

Μελετήθηκε τόσο η επίδραση των διαφορετικών συνδυασμών συγκεντρώσεων πρόδρομης ένωσης και υποστρώματος, όσο και οι αλλαγές στην ένταση των υπερήχων με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων.

Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν (3000 rpm) και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό για την παραλαβή/διαχωρισμό του υπερκείμενου υγρού και του τελικού στερεού. Το τελικό στερεό, μετά τη διαλυτοποίησή του, ελέγχθηκε με την ατομική εκπομπή με διέγερση πλάσματος (ICP-AES). Οι στερεές σκόνες εξετάστηκαν επίσης με XRD, SEM/EDX και TEM που υπέδειξαν πως όταν στο πρόδρομο διάλυμα προστεθεί ποσότητα σκόνης κεραμικού υποστρώματος, δημιουργείται σύνθετο υλικό λόγω της προσκόλλησης νανοσωματιδίων μεταλλικού Cu στην επιφάνεια της κεραμικής φάσης.

Τέλος, επιλεγμένα δείγματα κατέστησαν συμπαγή μέσω της μεθόδου πυροσυσσώματωσης SPS (Spark Plasma Sintering). Ακολούθησε η εξέταση τους, τόσο στο Οπτικό Μικροσκόπιο για τον προσδιορισμό του πορώδους τους, όσο και στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης για περαιτέρω διερεύνηση της μικροδομής τους.

Για τη σύνθεση και εναπόθεση των σωματιδίων $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ηχοβολήθηκαν διαλύματα NaOH 0,1M και $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,2M για 2h. Η ηχοβόληση πραγματοποιήθηκε με έκλυση ενέργειας υπερήχων 20 kHz από την επιφάνεια ηχοδίου της τάξης των $100\text{W}/\text{cm}^2$ και $30\text{W}/\text{cm}^2$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με τη συνηχοβόληση όλων των συστατικών του αιωρήματος, διερευνήθηκε η δυνατότητα πρόσδεσης των νανοσωματιδίων σε διαφορετικά υποστρώματα (πχ Al_2O_3 και GDC).

Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν (3000rpm) και ξεπλύθηκαν τρεις φορές με απιονισμένο νερό για την παραλαβή του στερεού προϊόντος.

Οι τελικές σκόνες εξετάστηκαν με XRD και SEM/EDX ενώ μετρήθηκε και το ποσοστό του ηχοχημικού επιφανειακού εμπλουτισμού τους με τη βοήθεια των μετρήσεων ICP-AES.

Τέλος, για την ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων μεταλλικού νικελίου η τυπική διαδικασία σύνθεσης περιελάμβανε τα εξής: συγκεκριμένη ποσότητα πρόδρομης ένωσης $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκε σε αιθυλενογλυκόλη και ύστερα προστέθηκε υδραζίνη. Εν συνεχεία, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaOH και το τελικό διάλυμα τοποθετήθηκε στη συσκευή υπερήχων για 2h. Η ένταση των υπερήχων διατηρήθηκε στα $100\text{W}/\text{cm}^2$ και η θερμοκρασία στους 62°C .

Οι λαμβανόμενες σκόνες απομονώθηκαν μέσω φυγοκέντρωσης (3000rpm) και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό.

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με χρήση περίθλασης ακτίνων-X (XRD), SEM/EDX, TEM και ICP-AES για τον προσδιορισμό του ποσοστού της μεταλλικής «διακόσμησης».

ABSTRACT

The high energy ultrasound irradiation is used for the decoration of Cu and Ni nanoparticles on different ceramic substrates (e.g. Al₂O₃, TiO₂ and GDC (Gadolinia Doped Ceria)).

In the case of Cu decoration, the sonication was conducted with the use of ascorbic acid (as a reductant), hexadecyltrimethylammonium bromide - CTAB (as a dispersing agent), H₂O and different ceramic substrates for 30min. Then, the sonication continued for 2h with the addition of CuCl₂*2H₂O (precursor), NH₃ (pH regulator) and H₂O. The slurry was exposed to high intensity ultrasound radiation by employing a direct immersion horn (100 and 30W/cm², 20kHz). During irradiation the temperature was kept at 62°C, using a thermostatic bath.

Different combinations of the substrate and the precursor's concentration, as well as the influence of the intensity changes were studied, in order to reach a conclusion about the ideal conditions of the experimental process.

The final samples were centrifuged at 3000rpm, the supernatant was decanted from the solid powder and the later washed three times with distilled water. The final solids were examined by means of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). The solid powders were also examined with XRD, SEM/EDX and TEM which indicated that the addition of the ceramic substrate in the precursor solution creates a composite material, as a result of the Cu nanoparticle adhesion to the ceramic phase surface.

Selected samples were also examined using Transmission Electron Microscopy (TEM), while some of the powders became dense by means of Spark Plasma Sintering (SPS) for their further characterization.

For the synthesis of Ni(OH)₂ nanoparticles, solutions of NaOH [0.1M] and Ni(CH₃COO)₂ 4H₂O [0.2M] were sonicated for 2h. The slurry was exposed to high intensity ultrasound radiation by employing a direct immersion horn (100W/cm², 20kHz) at room temperature. The possibility of nanoparticle binding to the different substrates (Al₂O₃ and GDC) was examined.

The final samples were centrifuged at 3000rpm and washed three times with distilled water in order to receive the solid powder.

The powders were examined by means of XRD and SEM/EDX while the percentage of the metallic decoration was measured with ICP-AES.

For the sonochemical synthesis of nickel nanoparticles the typical procedure is as follows: A certain amount of NiCl₂*6H₂O was dissolved in ethylene glycol and then hydrazine was added. An appropriate amount of NaOH was added, and the final solution was placed in a round bottom flask and sonicated using a high-intensity ultrasonic horn for 2h. The ultrasonic power density was 100W/cm², while the temperature was kept at 62°C throughout the reaction. It was found that the reaction was completed only at elevated temperatures; therefore the reaction temperature was fixed at 62°C.

The powders obtained were isolated by centrifugation (3000 rpm), washed three times with distilled water and dried at 100°C overnight. The percentage of nickel decoration on the ceramic substrates was estimated by means of ICP-AES, while the further characterization of the powders continued with XRD Analysis, SEM/EDX and TEM observation.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή	9
1.1 Η έννοια των υπερήχων και της ηχοχημείας	9
1.2 Οι σύγχρονες τάσεις στον τομέα της ηχοχημείας	12
1.3 Ηχοχημική σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων	14
1.3.1 Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού ή/και οξειδίων του	19
1.3.2 Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων νικελίου ή/και οξειδίων του.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Υλικά και Μέθοδοι.....	33
2.1 Εισαγωγή.....	33
2.2 Οργανολογία – Αρχές λειτουργίας οργάνων	34
2.2.1 Διάταξη ηχοχημείας.....	34
2.2.2 Φυγοκέντρωση	37
2.2.3 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος(ICP-AES)	37
2.2.4 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	42
2.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	44
2.2.6 Spark Plasma Sintering (SPS)	48
2.3 Επιλογή κεραμικού υποστρώματος	50
2.3.1 Αλούμινα (Al_2O_3)	50
2.3.2 Τιτανία TiO_2 (K_1077).....	54
2.3.3 GDC.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματική Πορεία.....	56
3.1 Ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων Cu	56
3.2 Ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων $Ni(OH)_2$	58
3.3 Ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων Ni.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων	61
4.1 Αποτελέσματα ηχοχημικής σύνθεσης και χαρακτηρισμού δειγμάτων Cu	61
4.1.1 Αποτελέσματα ICP-AES	61
4.1.2 Αποτελέσματα XRD	66
4.1.3 Αποτελέσματα SEM/EDX.....	69
4.1.4 Αποτελέσματα TEM.....	74
4.1.5 Αποτελέσματα SPS.....	75
4.2 Αποτελέσματα ηχοχημικής σύνθεσης και χαρακτηρισμού δειγμάτων $Ni(OH)_2$	80
4.2.1 Αποτελέσματα ICP-AES	80
4.2.2 Αποτελέσματα XRD	84
4.2.3 Αποτελέσματα SEM/EDX.....	86
4.3 Αποτελέσματα ηχοχημικής σύνθεσης και χαρακτηρισμού δειγμάτων Ni.....	91
4.3.1 Αποτελέσματα ICP-AES	91
4.3.2 Αποτελέσματα XRD	93
4.3.3 Αποτελέσματα SEM/EDX.....	95
4.3.3 Αποτελέσματα TEM.....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Συζήτηση - Συμπεράσματα	99

Βιβλιογραφία	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2	110

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1 Η έννοια των υπερήχων και της ηχοχημείας

Οι υπέρηχοι έχουν χρησιμοποιηθεί σαν εργαλείο της τεχνολογίας για ποικίλους ερευνητικούς σκοπούς. Παρά το γεγονός ότι καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, η μελέτη τους είναι μια πολύ πρόσφατη επιστήμη. Η παλαιότερη εφαρμογή των υπερήχων (η αξιοποίηση των διαγνωστικών υπερήχων στον τομέα της ιατρικής) χρονολογείται μόλις στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ενώ η χρήση τους σε άλλες εφαρμογές είναι ακόμα πιο πρόσφατη.

Τέτοιες εφαρμογές χρονολογούνται από τη δεκαετία του 1930, κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, όταν μελετούνταν φαινόμενα όπως ο καθαρισμός των επιφανειών και η γαλακτωματοποίηση. Έως το 1960 οι βιομηχανικές χρήσεις της ενέργειας των υπερήχων είχαν γίνει πλήρως αποδεκτές και χρησιμοποιούνταν ευρέως στον καθαρισμό επιφανειών και στις συγκολλήσεις πλαστικών (κάτι που συμβαίνει έως και σήμερα).

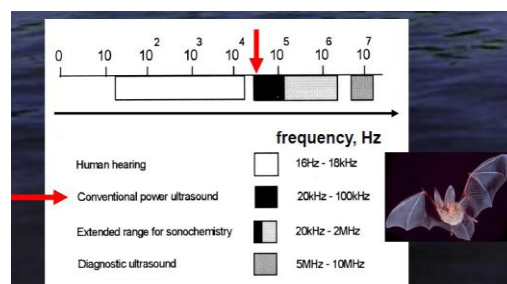
Στις μέρες μας, υπάρχουν πολλές ερευνητικές ομάδες και εξειδικευμένες βιομηχανίες σε έναν ευρύτερο τομέα εφαρμογών που ασχολούνται με τη χρήση των υπερήχων σε τομείς όπως η ηλεκτροχημεία, η τεχνολογία τροφίμων, οι χημικές συνθέσεις, η ναυοτεχνολογία, ο καθαρισμός των επιφανειών και η διαχείριση των αποβλήτων.

Ουσιαστικά υπάρχουν 3 ευρύτεροι τομείς που καλύπτουν την έρευνα των υπερήχων:

- Η ηχοχημεία που στηρίζεται στις αρχές της χημείας και της φυσικής και περιλαμβάνει έννοιες όπως η σύνθεση, η κατάλυση και η θεμελιώδης μελέτη του φαινομένου της ακουστικής σπηλαίωσης.
- Η αξιοποίηση της ενέργειας των υπερήχων με προέλευση από τη μηχανική που περιλαμβάνει τον καθαρισμό επιφανειών, τις συγκολλήσεις και την κατεργασία υλικών που αφορούν κυρίως τη βιομηχανία.
- Οι διαγνωστικοί υπέρηχοι που αφορούν μη καταστρεπτικές μεθόδους και ιατρικούς ελέγχους με εφαρμογές στη βιομηχανία, στην ιατρική και στην ακαδημαϊκή έρευνα [1].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, το ενδιαφέρον μας θα επικεντρωθεί στη μελέτη των υπερήχων ως εργαλείο της ηχοχημείας.

Η *ηχοχημεία* είναι μια σύνθετη λέξη, καθώς περιλαμβάνει την έννοια των υπερήχων και της χημείας. Πρόκειται για την ερευνητική εκείνη περιοχή της οποίας τα μόρια υποβάλλονται σε μια χημική αντίδραση χάρη στην εφαρμογή ενέργειας προερχόμενη από τη δράση των υπερήχων. Η συμβατική ενέργεια των υπερήχων καλύπτει συχνότητες από 20kHz έως 10MHz. Στην Εικόνα 1.1 συγκρίνεται η συχνότητα των συμβατικών υπερήχων σε σχέση με τη συχνότητα της ανθρώπινης ακοής, αλλά και των διαγνωστικών υπερήχων.



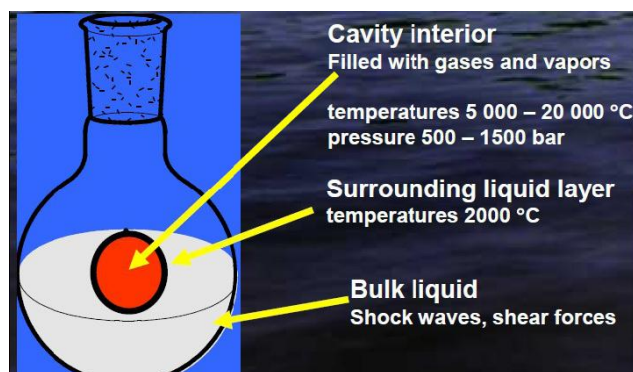
Εικόνα 1.1: Εύρος συχνότητας υπερήχων

Ως γνωστόν, η χημεία ασχολείται με την αλληλεπίδραση της ενέργειας με τη ύλη και οι χημικές αντιδράσεις απαιτούν ένα είδος ενέργειας (πχ θερμότητα, φως, ακτινοβολία κ.λπ.) για να πραγματοποιηθούν. Ο ακριβής έλεγχος των χημικών αντιδράσεων είναι το κλειδί στην επιτυχία της σύνθεσης των υλικών.

Συγκρινόμενη με τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας, η ηχοβόληση με υπερήχους παρέχει αρκετά ασυνήθιστες συνθήκες αντίδρασης που δεν συναντώνται σε άλλες μεθόδους. Αυτές οι συνθήκες δεν προέρχονται απευθείας από τους υπερήχους. Το φυσικό φαινόμενο που είναι υπεύθυνο για την ηχοχημική διεργασία είναι αυτό της *ακουστικής σπηλαίωσης* (acoustic cavitation).

Όταν ένα υγρό διάλυμα ηχοβοληθεί, τα ηχητικά κύματα δημιουργούν φυσαλίδες που στη συνέχεια αναπτύσσονται και εν τέλει καταρρέουν. Κατά το στάδιο της ανάπτυξης, οι φυσαλίδες ταλαντώνονται καθώς αυξομειώνονται ανάλογα με το αν το κύμα τους βρίσκει στην κορυφή ή σε κοιλάδα του, συσσωρεύοντας ενέργεια μέχρι να φτάσουν σε ένα κρίσιμο μέγεθος μερικών δεκάδων μm. Υπό κατάλληλες συνθήκες μια φυσαλίδα μπορεί να αναπτυχθεί αρκετά, ώσπου τελικά να καταρρεύσει, απελευθερώνοντας την ενέργεια που είχε συγκεντρώσει στο εσωτερικό της σε ελάχιστο χρόνο. Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης που είναι μεγαλύτερος από 1010K/sec παρεμποδίζει την οργάνωση της δομής και την παραλαβή κρυσταλλικών προϊόντων. Γι' αυτό το λόγο, στις περιπτώσεις που εμπλέκονται πτητικές πρόδρομες ουσίες και επικρατούν οι αντιδράσεις της αέριας φάσης, τα τελικά προϊόντα είναι άμορφα σωματίδια. Αντιθέτως, αν η πρόδρομη ουσία είναι μη πτητική, η ηχοχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση και τα τελικά προϊόντα είναι είτε νανοάμορφα σωματίδια, είτε νανοκρυσταλλικά.

Το φαινόμενο της κατάρρευσης της φυσαλίδας είναι τοπικό και παροδικό και οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες στο εσωτερικό της κατά τη διάρκεια του, είναι της τάξης των 5000 K και μέχρι 20000 K, ενώ η αντίστοιχη πίεση αγγίζει τα 2000bar.

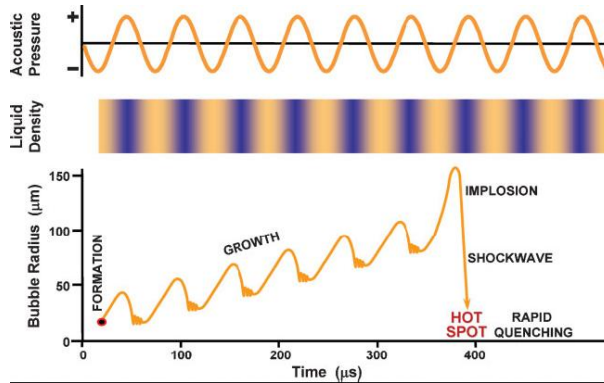


Εικόνα 1.2: Συνθήκες στο εσωτερικό της φυσαλίδας

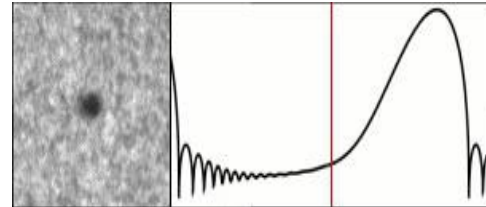
Αυτές οι ασυνήθιστες συνθήκες που παρατηρούνται κατά το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης οδηγούν και σε φαινόμενα εκπομπής φωτός. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό και ως ηχοφωταύγεια (sonoluminescence) παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1934 κατά τη διάρκεια ηχοβόλησης νερού από τους Frenzel και Schultes και έκτοτε μελετάται ενδελεχώς από αρκετές ερευνητικές ομάδες γιατί επιτρέπει τον υπολογισμό της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της κατάρρευσης της φυσαλίδας από τα φάσματα.

Αν και η εξήγηση για τη δημιουργία άμορφων προϊόντων είναι αρκετά κατανοητή και ήδη αναφέρθηκε, η αιτία για το σχηματισμό νανοδομημένων προϊόντων δεν είναι απολύτως ξεκάθαρη. Μια πιθανή εξήγηση προτείνει ότι η γρήγορη κινητική δεν επιτρέπει την ανάπτυξη πυρήνων και έτσι κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας σχηματίζονται ελάχιστα κέντρα πυρηνοποίησης το μέγεθος των οποίων είναι περιορισμένο.

Η Εικόνα 1.3 αναπαριστά σχηματικά α) τις διάφορες φάσεις του φαινομένου της ακουστικής σπηλαίωσης ως συνάρτηση του μεγέθους της φυσαλίδας και β) την κατανομή του μεγέθους της φυσαλίδας από τη δημιουργία έως και την κατάρρευσή της. Έχει υπολογιστεί και πειραματικά διαπιστωθεί με κάμερες υψηλής ταχύτητας ότι η μέση διάρκεια ζωής μιας φυσαλίδας δεν ξεπερνά τα 300-400μsec [2].



Εικόνα 1.3 α: Στάδια ακουστικής σπηλαίωσης



Εικόνα 1.3 β: Κατανομή μεγέθους φυσαλίδας

1.2 Οι σύγχρονες τάσεις στον τομέα της ηχοχημείας

Οι χρήσεις των υπερήχων στη χημεία και τη σύνθεση νέων υλικών συνεχώς αυξάνονται, ενώ πολλά διεθνή συνέδρια περιλαμβάνουν την ηχοχημεία σαν ξεχωριστή θεματική ενότητα στο πρόγραμμά τους.

Μεταξύ των πιο σύγχρονων εφαρμογών που μπορούν να συνεισφέρουν οι υπέρηχοι, συναντιούνται η Ηλεκτροχημεία και η Πράσινη Χημεία μαζί με τη διαχείριση των αποβλήτων και του νερού.

- Η ηλεκτροχημεία [3]:

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης των υπερήχων στην ηλεκτροχημεία έχουν προκύψει από πλήθος αναφορών που περιλαμβάνουν εφαρμογές στην ηλεκτροσύνθεση (electrosynthesis) χημικών ενώσεων και αγώγιμων πολυμερών, στην ηλεκτροανάλυση (electroanalysis), στη βιοηλεκτροχημεία (bioelectrochemistry), στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electroplating), στη σύνθεση μέσω της ηχοχημείας νανουλικών και τέλος στην ηλεκτροκατάλυση.

Υπάρχει επίσης συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις εφαρμογές της ηχοχημείας σε τομείς προστασίας του περιβάλλοντος, όπως η μείωση των αποβλήτων, η αντικατάσταση τοξικών παραγόντων, η υποβάθμιση των ρύπων και ο καθαρισμός του νερού. Τέλος, έχει αποδειχθεί πιθανή η βελτίωση της χρήσης αισθητήρων στην ανίχνευση επικίνδυνων ουσιών στο νερό και την ατμόσφαιρα.

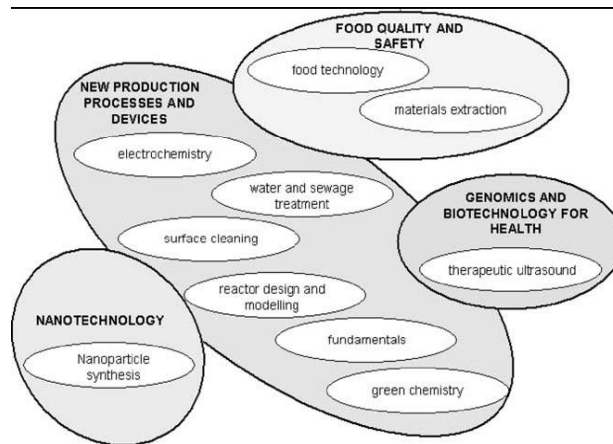
- Η πράσινη χημεία [4]:

Οι παραλληλισμοί μεταξύ των σκοπών που καλύπτουν οι περιοχές της πράσινης χημείας και της ηχοχημείας είναι πολλοί. Μερικά από τα στοιχεία που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της πράσινης χημείας είναι εντυπωσιακά όμοια με αυτά που περιγράφουν την ηχοχημεία:

- Χρήση λιγότερο επικίνδυνων χημικών ουσιών και πιο περιβαλλοντικά φιλικών διαλυτών.
- Ανάπτυξη κατάλληλων συνθηκών αντίδρασης για την αύξηση της εκλεκτικότητας των προϊόντων.
- Ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας στους χημικούς μετασχηματισμούς.
- Χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών.

Ίσως ο πιο προφανής προσδιορισμός της πράσινης χημείας αφορά τη χρήση φυτών για εφαρμογή τους στην παραγωγή φαρμάκων, χρωστικών ουσιών, φυσικών πολυμερών κ.λπ. Αυτό προφανώς αύξησε την ανάγκη εύρεσης αποτελεσματικών μεθόδων σύνθεσης, μεταξύ των οποίων πρωτοστατεί η ηχοχημεία.

Όπως απεικονίζεται και στην Εικόνα 1.4 υπάρχουν πολλοί ακόμα τομείς της τεχνολογίας που χρησιμοποιούν την ηχοχημεία.



Εικόνα 1.4: Τομείς εφαρμογής της ηχοχημείας [1]

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα αναλυθεί πληρέστερα η χρήση της ηχοχημείας ως εργαλείο στη σύνθεση νανοδομημένων μεταλλικών σωματιδίων.

1.3 Ηχοχημική σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων

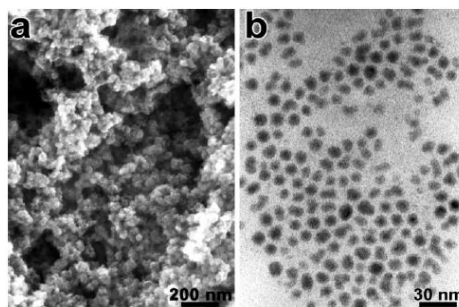
Ο όρος μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή μετάλλων με διαστάσεις (μήκους, πλάτους ή πάχους) στην κλίμακα των νανομέτρων (1-100 nm). Τα συνήθη μέταλλα είναι κατά κανόνα όλκιμα και έχουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων εντός της μήτρας τους. Αντιθέτως, αυτές οι φυσικές ιδιότητες δεν συναντώνται στα μεταλλικά νανοσωματίδια που εμφανίζουν υψηλό λόγο ειδικής επιφάνειας ως προς τον όγκο τους. Το στοιχείο αυτό τα αναδεικνύει σε ισχυρούς υποψηφίους για χρήση κυρίως σε καταλυτικές εφαρμογές.

Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με τη μελέτη της ηχοχημικής σύνθεσης νανοδομημένων ευγενών μετάλλων (πχ Au, Pt και Pd) και κολλοειδών μεταλλικών σωματιδίων [4-7]. Η πρώτη αναφορά για χρήση υπερήχων στην παραγωγή ευγενών μετάλλων εντοπίζεται το 1987 στην προσπάθεια των Gutierrez et al.[8] ακολουθούμενοι από τους Nagata et al. [9] το 1992 που μελέτησαν την αναγωγή ιόντων αργύρου. Στην έρευνά τους, σταθερά αιωρήματα αργύρου συντέθηκαν ηχοχημικά (200kHz, 200W) από υδατικό διάλυμα AgClO_4 και AgNO_3 με την παρουσία τασιενεργών ενώσεων (SDS, PEG40-MS και Tween20).

Μεταξύ αυτών που ασχολήθηκαν με την ηχοχημική σύνθεση μετάλλων είναι και οι Grieser et al. οι οποίοι διεξήγαγαν μια συστηματική έρευνα για να αποκαλύψουν το μηχανισμό της ηχοχημικής αντίδρασης και να κατανοήσουν τις διάφορες παραμέτρους (πχ χρόνος, συγκέντρωση, συχνότητα υπερήχων και προσθήκη οργανικών προσθέτων) που επιδρούν στο μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων [10-12]. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρησή τους ανέφερε ότι το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογο της συγκέντρωσης της αλκοόλης και του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας που χρησιμοποιήθηκε [5]. Αυτή η διαπίστωση είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το γεγονός ότι οι αλκοόλες που προσροφώνται στην επιφάνεια των μεταλλικών πυρήνων περιορίζουν το ρυθμό ανάπτυξης και σταθεροποιούν τα μεταλλικά σωματίδια σε μικρότερο μέγεθος, ώστε να αποφευχθεί η περαιτέρω ανάπτυξή τους.

Επιπροσθέτως, έρευνες απέδειξαν πως ο ρυθμός της ηχοχημικής αναγωγής εξαρτάται ισχυρά από τη συχνότητα της υπέρηχης ακτινοβολίας. Κάτι τέτοιο αποδεικνύει ότι η επιλογή της κατάλληλης συχνότητας μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο του τελικού μεγέθους των σωματιδίων [10]. Βέβαια, η επίδραση του παράγοντα της συχνότητας δεν είναι απολύτως σαφής και εν γένει εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα κάθε συσκευής. Άλλωστε, το κατά πόσο θα σχηματιστούν φυσαλίδες (λόγω της ακουστικής σπηλαίωσης) και ποιος θα είναι ο αριθμός τους, σχετίζεται άμεσα με την επιλογή της συχνότητας και τις δυνατότητες της κάθε διάταξης.

Νανοδομημένα μέταλλα συντέθηκαν για πρώτη φορά ηχοχημικά και σε μη υδατικά διαλύματα. Οι Suslick et al. ανέπτυξαν μια νέα, για την εποχή της, μέθοδο με στόχο την παρασκευή άμορφου νανοδομημένου σιδήρου (Εικόνα 1.5 α) και κολλοειδών νανοσωματιδίων αυτού (Εικόνα 1.5 β) [13,14].

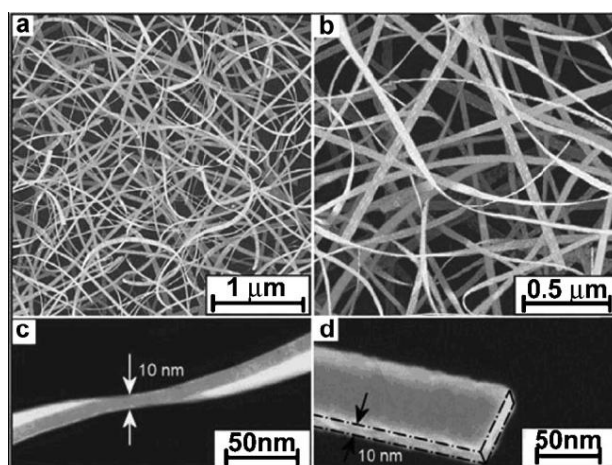


Εικόνα 1.5: Ηχοχημική σύνθεση α) άμορφου σιδήρου και β) κολλοειδούς σιδήρου [13]

Κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης ο εξαιρετικά πτητικός πεντακαρβονυλικός σίδηρος αποσυντίθεται σε άτομα σιδήρου και ανάλογα με την ύπαρξη ή μη ενός οργανικού ή πολυμερικού σταθεροποιητή, σχηματίζει συσσωματώματα νανοσωματιδίων ή κολλοειδές δίκτυο σωματιδίων. Οι σταθεροποιητές που χρησιμοποιήθηκαν (πχ ολεϊκό οξύ ή πολυβινυλο-πυρολιδόνη) μπορούν να εγκλωβίσουν τα ηχοχημικά αποσυντεθειμένα συμπλέγματα νανοσιδήρου πριν συσσωματωθούν πλήρως, οδηγώντας στο σχηματισμό κολλοειδών νανοσωματιδίων. Η σκόνη του άμορφου μεταλλικού σιδήρου φέρει υψηλή ειδική επιφάνεια ($150\text{m}^2/\text{g}$) εξαιτίας της πορώδους και κοραλλιογενούς δομής της. Τα νανοσωματίδια σιδήρου εμφανίζουν στενή κατανομή μεγέθους (περίπου 8nm) και είναι υπερπαραμαγνητικά. Η άμορφη φύση των ηχοχημικά συντεθειμένων νανοσωματιδίων σιδήρου προέρχεται από τους τεράστιους ρυθμούς ψύξης και την ύπαρξη των θερμών σημείων κατά τη διάρκεια του φαινομένου της ακουστικής σπηλαιώσης.

Μέσω της ηχοχημείας παράγονται ως επί τω πλείστον σφαιρικά μεταλλικά νανοσωματίδια, και γι' αυτό η σύνθεση άλλων μεταλλικών νανοδομών (πχ ράβδοι ή πλάκες) είναι πιο περιορισμένη.

Πρόσφατα, οι Han et al. ανέφεραν ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα που αφορά τον έλεγχο του σχήματος των νανοσωματιδίων [15]. Η μέθοδος σύνθεσής τους περιλαμβάνει την ηχοβόληση υδατικού διαλύματος HAuCl_4 που περιέχει α-D γλυκόζη για την παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού με τη μορφή ζωνών πλάτους $30\text{-}50\text{nm}$ και μήκους αρκετών μικρομέτρων (Εικόνα 1.6).



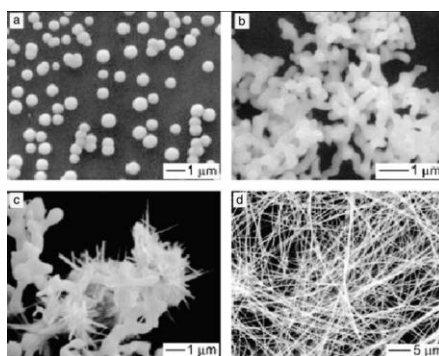
Εικόνα 1.6: Ηχοχημικά παρασκευασμένες «νανο-ζώνες» χρυσού [15]

Μια ακόμα μέθοδος για τον έλεγχο του σχήματος των τελικών προϊόντων προτάθηκε από τους Liz-Marzan et al. [16,17]. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές συνέθεσαν μονοδιάσπαρτα νανοδεκάεδρα χρυσού με αξιοπρόσεκτα υψηλή επαναληψιμότητα μέσω της ηχοχημικής αναγωγής του HAuCl_4 σε διάλυμα N,N διμέθυλοφορμαμίδιου (DMF).

Μια παρόμοια στρατηγική σύνθεσης ακολουθήθηκε και από τους Zhu et al. για την παραγωγή νανοπλακών αργύρου [18].

Οι Li et al. συνέθεσαν επίσης επιτυχώς μεταλλικά νανοσωματίδια ρουθηνίου σε SBA-15 χρησιμοποιώντας υπέρηχους. Έτσι, εξασφάλισαν την αναγωγή των ιόντων Ru III (από την αιθυλενογλυκόλη) και τη φόρτιση των νανοσωματιδίων Ru⁰ στους πόρους του SBA-15 [19].

Μια ακόμα ερευνητική προσπάθεια πραγματοποιήθηκε από τους Xia et al. [20] που συνέθεσαν νανοςύρματα σεληνίου. Τα θερμά σημεία που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της ηχοχημικής αντίδρασης, προκάλεσαν τοπική διακύμανση στη διαλυτότητα του σεληνίου και έτσι προκλήθηκε ο σχηματισμός των νανοδομημένων προϊόντων. Τα διάφορα στάδια ανάπτυξης των νανοςυρμάτων σεληνίου παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.7.

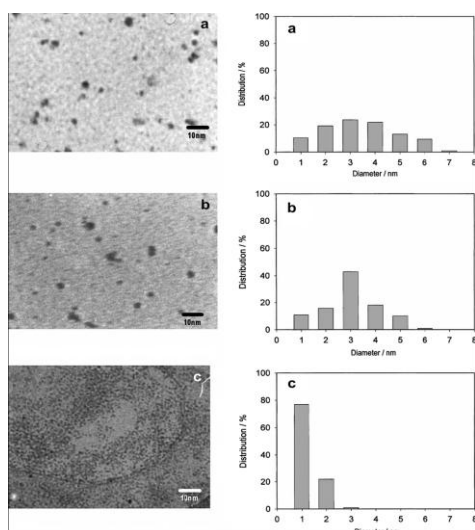


Εικόνα 1.7: Στάδια σχηματισμού νανοςυρμάτων Se [20]

Η παρουσία και η επίδραση των τασιενεργών ενώσεων κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης απασχόλησε αρκετούς ερευνητές. Μεταξύ αυτών οι Okitsu et al. [21] εξέτασαν το ρόλο μιας τασιενεργού ενώσεως στο μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων παλλαδίου και το μηχανισμό της ηχοχημικής αναγωγής του Pd(III). Οι συγκεκριμένοι ερευνητές ήταν οι πρώτοι που συνέθεσαν νανοσωματίδια Pd με ηχοχημική αναγωγή (200kHz, 6W/cm²) από PdCl₂ με την παρουσία τασιενεργών ενώσεων όπως οι SDS, PEG40-MS και PVP σε υδατικά διαλύματα. Απέδειξαν ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων παλλαδίου (μεταξύ 6 και 10nm) εξαρτάται από το είδος της τασιενεργού ενώσεως και τις αρχικές συγκεντρώσεις του Pd(II) που χρησιμοποιήθηκαν.

Πρόσφατα, οι Nemancha et al [22] συνέθεσαν νανοσωματίδια Pd μικρότερου μεγέθους από αυτά του Okitsu [21] με ηχοβόληση (50kHz) διαλύματος νιτρικού παλλαδίου (II) σε αιθυλενογλυκόλη (EG) και PVP για 180min. Απέδειξαν ότι η αύξηση του μοριακού λόγου Pd(II) / PVP μειώνει τον αριθμό των νανοσωματιδίων παλλαδίου και αυξάνει το μέγεθός τους από 3 σε 6 nm για χαμηλή περιεκτικότητα Pd(II).

Οι Mizukoshi et al. [23] μελέτησαν επίσης τη σύνθεση νανοσωματιδίων λευκόχρυσου από την ηχοχημική αναγωγή (200kHz, 6 W/cm²) του Pt(II) με την παρουσία τασιενεργού SDS. Απέδειξαν ότι η μέση τιμή της διαμέτρου των σταθερών νανοσωματιδίων Pt που σχηματίστηκαν κυμαίνονταν από 0.9 έως 2.6 nm, είχαν σχεδόν σφαιρικό σχήμα και ήταν καλά διασκορπισμένα (Εικόνα 1.8).



Εικόνα 1.8: Εικόνες TEM και η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων Pt που συντέθηκαν ηχοχημικά με (a) 8 mM SDS, (b) 3 mM DBS και (c) 0.4 mM PEG-MS [23]

Μελετώντας την επίδραση των αλκοολών, οι Caruso et al. [24] διερεύνησαν την ηχοχημική αναγωγή (20kHz, 10 W/cm²) ιόντων Pt(IV), με την παρουσία ποικίλων αλκοολών (αιθανόλη, προπανόλη και πεντανόλη) για να σχηματίσουν νανοσωματίδια Pt (διαμέτρου 2.6nm). Απέδωσαν τη σύνθεση των νανοσωματιδίων Pt στη διεργασία ηχοβόλησης του νερού που επάγεται από την ακουστική σπηλαιώση.

Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ύπαρξη των αλκοολών ενισχύει την ηχοχημική αναγωγή των Pt(IV) και υπάρχουν δυο πιθανοί δρόμοι για να συμβεί αυτό. Είτε μέσω της αναγωγής των ριζών, είτε μέσω των θερμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στα θερμά σημεία των φυσαλίδων που σταδιακά καταρρέουν.

Η επίδραση των ατμοσφαιρικών αερίων στην ηχοχημική σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων ήταν μια ακόμα παράμετρος που εξετάστηκε από διάφορους ερευνητές. Οι Fujimoto et al. [25] απέδειξαν ότι η χρήση ατμοσφαιρικών αερίων (πχ Ar, N₂ και Xe) επιδρά στην ηχοχημική αναγωγή (20kHz, 100 W) των ιόντων Pt (IV) και Pd (IV) και στο μέγεθός τους. Υποστήριζαν ότι ο σχηματισμός των σωματιδίων Pd και Pt σε ατμόσφαιρες N₂ και Xe αντίστοιχα, αποδίδεται στους συντελεστές θερμικής αγωγιμότητας των μη διαλυτών αερίων και στις υψηλές θερμοκρασίες των θερμών σημείων που προκαλούνται κατά την ηχοβόληση.

Στην ίδια κατεύθυνση οι Salkar et al. [26] απέδειξαν ότι νανοσωματίδια άμορφου αργύρου (διαμέτρου 20nm) μπορούν να συντεθούν ηχοχημικά (20kHz, 100 W/cm²) από υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου σε ατμόσφαιρα αργού - υδρογόνου.

Πριν από μερικά χρόνια οι Radziuk et al. [27] έδειξαν για πρώτη φορά την επίδραση ορισμένων ακόμα παραμέτρων της ηχοβόλησης στην κρυσταλλική δομή που παρουσίασαν νανοσωματίδια πλατίνας (<1nm) σε υδατικά διαλύματα κιτρικού άλατος, PVP και EG.

Απέδειξαν ότι i) ο χρόνος της ηχοβόλησης είναι ιδιαίτερα σημαντικός: για παράδειγμα μετά από 20min ηχοβόλησης σχηματίστηκαν λιγότερα κρυσταλλικά ή άμορφα νανοσωματίδια Pt σε σχέση με τα 60min ηχοβόλησης που οδήγησαν στο σχηματισμό νέων νανοσωματιδίων Pt με υψηλότερη κρυσταλλικότητα ii) η κρυσταλλικότητα των Pt σε υδατικά διαλύματα μειώνεται κατά την ηχοβόληση, ενώ η ύπαρξη των PVP και EG εμποδίζει την καταστροφή των νανοσωματιδίων Pt και iii) τα νανοσωματίδια Pt υψηλής κρυσταλλικότητας που σχηματίστηκαν μετά από 60min ηχοβόλησης σε PVP εμφάνισαν καλύτερη καταλυτική δράση συγκρινόμενα με αυτά χαμηλής κρυσταλλικότητας που υποβλήθηκαν σε 20min ηχοβόλησης παρουσία EG.

Οι Wu et al. [28] κατέγραψαν επίσης ότι ο χρόνος της ηχοβόλησης επιδρά σημαντικά στο μέγεθος των σωματιδίων όταν περιέγραψαν ένα νέο μονοπάτι σύνθεσης νανοσωματιδίων Au και Pt (10 και 6nm αντίστοιχα) χρησιμοποιώντας πρόδρομα άλατα $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Τέλος, υπάρχουν ορισμένες ακόμα αναφορές σχετικά με την επίδραση της συχνότητας των υπερήχων στα τελικά προϊόντα που παραλαμβάνονται. Οι He et al. [29] υποστήριξαν ότι η συχνότητα των υπερήχων (213, 255, 355, 647 και 1056 kHz) επηρεάζει το ρυθμό παραγωγής νανοσωματιδίων Ru (10-20nm). Βρήκαν επίσης ότι ο υπέρηχος προκαλεί διαδοχική αναγωγή, οδηγώντας στο σχηματισμό Ru (0) από Ru (III) και Ru (II) λόγω της ακουστικής σπηλαιώσης στο διάλυμα. Επίσης, επιβεβαίωσαν ότι σε συχνότητες 213 και 255 kHz παρατηρούνται υψηλότεροι ρυθμοί αναγωγής μεταλλικών ιόντων.

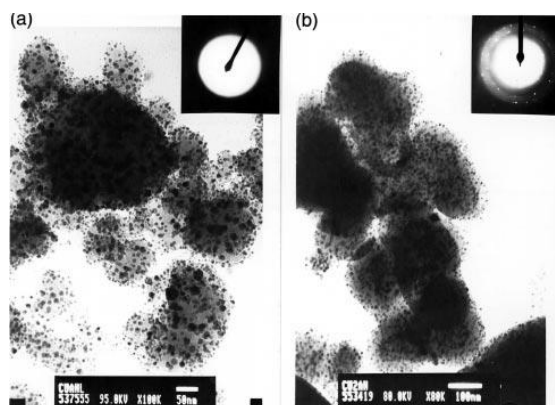
1.3.1 Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού ή/και οξειδίων του

Η παραγωγή νανοσωματιδίων χαλκού αποτελεί μεγαλύτερη πρόκληση σε σχέση με αυτή των ευγενών μετάλλων μιας και τα νανοσωματίδια χαλκού είναι αρκετά ευαίσθητα σε υδατικά διαλύματα. Νανοσωματίδια χαλκού μπορούν να παραχθούν με πολλές διαφορετικές τεχνικές, που γενικά διακρίνονται σε bottom-up ή χημικές και top-down ή φυσικές [30]. Τα νανοσωματίδια χαλκού είναι ιδιαίτερα δημοφιλή εξαιτίας των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους και του χαμηλού κόστους προετοιμασίας τους. Εμφανίζουν επίσης ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών ως συστήματα μεταφοράς θερμότητας [31], αντιμικροβιακά υλικά [32], σένσορες [33] και καταλύτες [34].

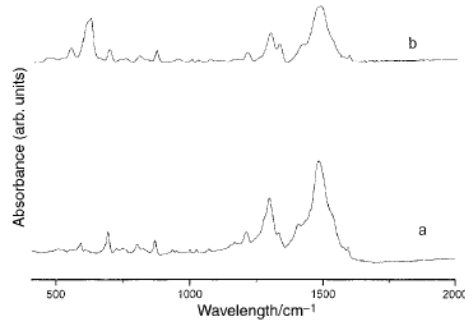
Η χρήση της ηχοχημείας για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού είναι ευρέως διαδεδομένη. Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλότητα, οι εύκολες συνθήκες λειτουργίας και ο απλός τρόπος ελέγχου του μεγέθους των σωματιδίων με τη χρήση πρόδρομων ενώσεων σε διάφορες συγκεντρώσεις στο διάλυμα [35].

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα καταγραφούν ορισμένες ερευνητικές προσπάθειες που εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία και αφορούν την ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού ή/και οξειδίων του.

Οι Kumar et al. [36] συνέθεσαν ηχοχημικά άμορφο χαλκό και ναοκρυσταλλικό Cu_2O σε υπόστρωμα πολυανιλίνης. 1g μονοένδρου οξικού χαλκού διαλύθηκε σε 100ml ανιλίνης και 1g οξικού χαλκού προστέθηκε σε 100ml διαλύματος 1%v/v ανιλίνης – διπλά απιονισμένου και αποξυγονωμένου νερού. Τα διαλύματα ακολούθως ηχοβολήθηκαν (20kHz, $100\text{W}/\text{cm}^2$) για 3 ώρες σε ατμόσφαιρα 1.5 atm αργού στους 10^3C . Τα λαμβανόμενα προϊόντα ξεπλύθηκαν με αιθανόλη και ξηράθηκαν υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για μια μέρα. Η ηχοβόληση του χαλκού παρουσία της ανιλίνης οδήγησε στο σχηματισμό άμορφων νανοσωματιδίων χαλκού ενσωματωμένων στην πολυμερική μήτρα. Αντίθετα, η ηχοβόληση του χαλκού σε υδατικό διάλυμα ανιλίνης παρήγαγε ναοκρυσταλλικά σωματίδια Cu_2O σε υπόστρωμα ανιλίνης. Στην Εικόνα 1.9 παρουσιάζονται τα δυο διαφορετικά προϊόντα που λήφθηκαν και στην Εικόνα 1.10 τα αντίστοιχα διαγράμματα IR αυτών:

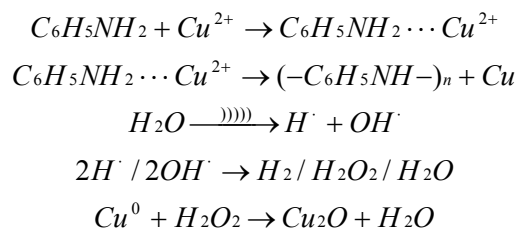


Εικόνα 1.9: Εικόνες TEM a) Cu – πολυανιλίνης και b) Cu_2O – πολυανιλίνης [36]



Εικόνα 1.10: Φάσμα FT-IR a) Cu – πολυανιλίνης και b) Cu₂O – πολυανιλίνης [36]

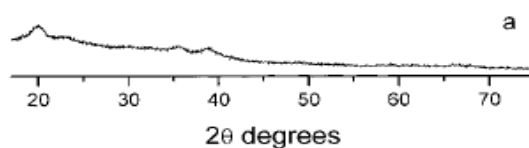
Οι ερευνητές πρότειναν ως πιθανά βήματα αντίδρασης για το σχηματισμό του άμορφου χαλκού σε υπόστρωμα ανιλίνης τα ακόλουθα:



Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων Cu₂O υποστήριξαν πως οφείλεται στη μερική οξειδωση του Cu⁰ από την ύπαρξη δευτερογενών σχηματισμών, λόγω του ανασυνδυασμού των ριζών H και OH. Εξαιτίας της απουσίας προσθέτων ο ανασυνδυασμός αυτών των ριζών οδηγεί στα προϊόντα των εξισώσεων (4) και (5) που δίνονται παραπάνω. Συμπερασματικά οι ερευνητές προτείνουν την τεχνική σύνθεσης και ηχοβόλησης που επέλεξαν, ως κατάλληλη για ενσωμάτωση και άλλων μεταλλικών νανοσωματιδίων σε υπόστρωμα πολυανιλίνης.

Μια ακόμα εργασία αφιερωμένη στην εναπόθεση σωματιδίων χαλκού σε πολυμερικό υπόστρωμα πραγματοποιήθηκε από τους Kumar et al. [37]. Οι ερευνητές μελέτησαν την ηχοχημική σύνθεση ομοιόμορφα διεσπαρμένων νανοσωματιδίων CuO σε πολυβινυλική αλκοόλη (PVA). Τα χαρακτηριστικά του σύνθετου υλικού μελετήθηκαν με XRD, DSC, TGA, TEM και DRS, ενώ το μέγεθος των παραλαμβανόμενων κρυστάλλων υπολογίστηκε περίπου στα 10nm. Η σύνθεση των νανοκρυσταλλικών σωματιδίων CuO στη μήτρα PVA έγινε ως εξής: 500mg PVA και 1g από μονοένυδρο οξικό χαλκό διαλύθηκαν σε 100ml διαλύματος από 10% νερό – DMF και στη συνέχεια ηχοβολήθηκαν (20 kHz, 100W/cm²) για 3 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία αργού. Τα τελικά προϊόντα ξεπλύθηκαν με αιθανόλη και ξηράθηκαν για μια μέρα υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου.

Η Εικόνα 1.11 αναπαριστά το διάγραμμα ακτίνων-χ των νανοσωματιδίων CuO σε μήτρα PVA και υποδεικνύει ότι το σύνθετο που παρήχθει είναι κρυσταλλικό. Η γραμμή περίθλασης για 2θ = 20° αντιστοιχεί στην PVA. Η ανάλυση των στοιχείων C, H και N αποκάλυψε πως το σύνθετο CuO-PVA περιέχει 42.5% PVA και 57.5% νανοσωματίδια οξειδίου του χαλκού



Εικόνα 1.11: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ CuO-PVA [37]

Η παρατήρηση του δείγματος με TEM όπως αυτή απεικονίζεται στην Εικόνα 1.12, απέδειξε την εξαιρετική διασπορά των νανοσωματιδίων CuO επί του συνολικού πολυμερικού όγκου. Το μέγεθος των σωματιδίων υπολογισμένο με βάση την εικόνα αυτή κυμαίνεται στα 5-10nm.

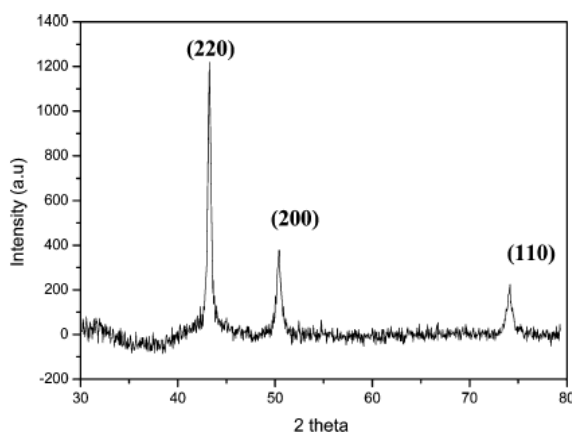


Εικόνα 1.12: Εικόνα TEM του σύνθετου υλικού CuO-PVA [37]

Η τελευταία βιβλιογραφική αναφορά που θα παρατεθεί σχετικά με την ηχοχημική σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων χαλκού σε πολυμερικό υπόστρωμα πραγματοποιήθηκε από τους Haas et al. [38].

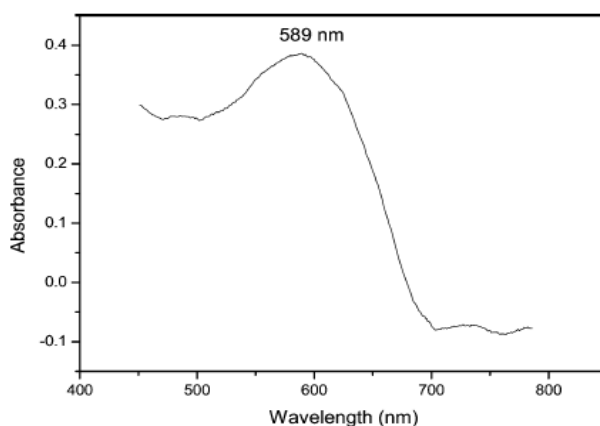
Σε αυτή χρησιμοποιήθηκε πολυ(N-βινυλπυρολιδίνη) (PVP) σαν σταθεροποιητής, ενώ τα νανοσωματίδια χαλκού χαρακτηρίστηκαν με XRD, UV-Vis, IR, DLS, TEM και HRTEM. Η ύπαρξη του PVP αποδείχθηκε πως προάγει το ρυθμό σχηματισμού των νανοσωματιδίων χαλκού και μειώνει δραστικά το ρυθμό εναπόθεσής τους, οδηγώντας στο σχηματισμό μονοδιάσπαρτων νανοσωματιδίων χαλκού. Μεταβάλλοντας ποικίλες παραμέτρους όπως η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία και η δύναμη των υπερήχων οι ερευνητές μπόρεσαν να ελέγξουν και να βελτιώσουν την ομοιογένεια των σωματιδίων χαλκού.

Ως προς τον τρόπο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και PVP-40 τα οποία και ηχοβολήθηκαν (20kHz). Το διάγραμμα XRD του διαλύματος μετά τα πρώτα 30min της ηχοχημικής εναπόθεσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.14. Όλες οι κορυφές περίθλασης αποδίδονται στη χωροκεντρωμένη κυβική φάση του χαλκού (fcc). Δεν ανιχνεύτηκε κάποια κορυφή λόγω ακαθαρσιών, στοιχείο που υποδεικνύει την καθαρότητα του προϊόντος που λήφθηκε από τη συγκεκριμένη μέθοδο.



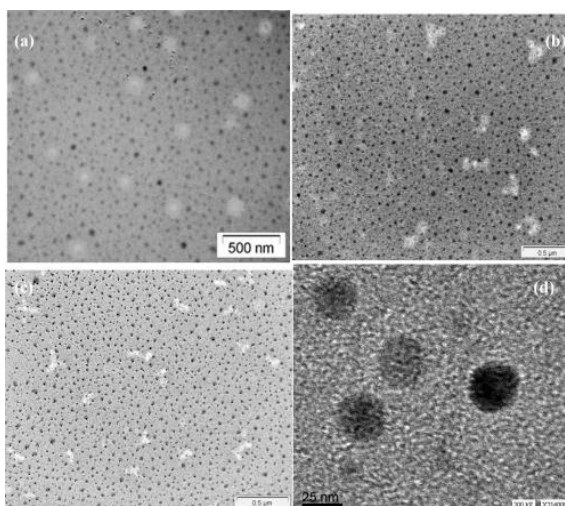
Εικόνα 1.14: Φάσμα XRD νανοσωματιδίων Cu [38]

Στην Εικόνα 1.15 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης UV-Vis από τη διασπορά νανοσωματιδίων χαλκού μετά την ηχοχημική διεργασία. Οι ερευνητές παρατήρησαν μια μπάντα απορρόφησης στα 589nm η οποία αποδίδεται στη μπάντα των επιφανειακών πλάσμονίων των νανοσωματιδίων χαλκού. Όπως είναι γνωστό, η κolloειδής διασπορά των μετάλλων εμφανίζει μια μπάντα απορρόφησης σε συγκεκριμένες περιοχές του UV-Vis, εξαιτίας επιλεκτικών διεγέρσεων των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Οι Liu et al. παρατήρησαν επίσης μια παρόμοια τιμή απορρόφησης για νανοσωματίδια χαλκού που προετοιμάστηκαν με χημικές μεθόδους [39].



Εικόνα 1.15: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis νανοσωματιδίων χαλκού [38]

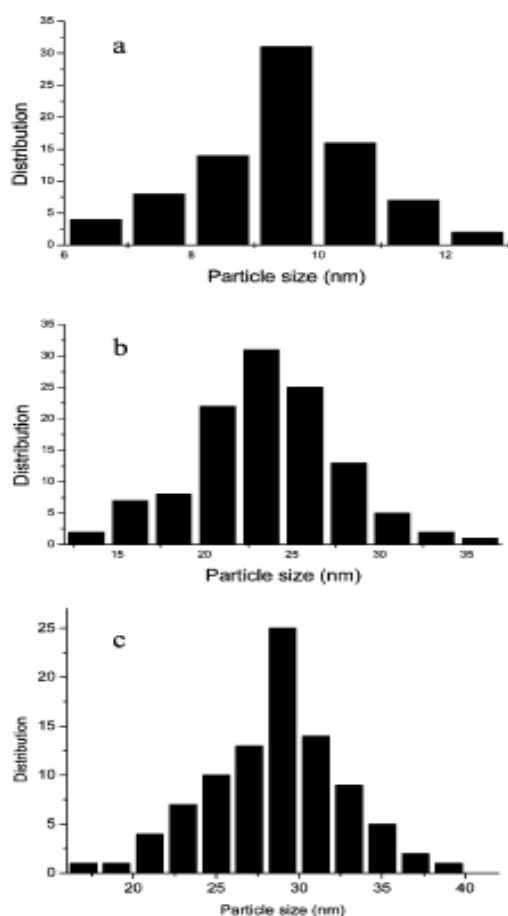
Στην Εικόνα 1.16 παρουσιάζεται η λήψη TEM του δείγματος σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος κατά τα 30min της ηχοβόλησης. Παρατηρείται η διαμόρφωση σφαιρικών και μονοδιάσπαρτων σωματιδίων, ενώ μέσω ιστογράμματος υπολογίστηκε και η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιώντας 200 σωματίδια. Οι ερευνητές απέδειξαν πως το μέσο μέγεθος τους κυμαίνεται στα 29nm. Επίσης, η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων χαλκού βρέθηκε στα 34nm μέσω μετρήσεων DLS, γεγονός που συμφωνεί με τα δεδομένα του TEM.



Εικόνα 1.16: Λήψεις TEM για τα νανοσωματίδια Cu: (a) 55, (b) 70 και (c) 100 mA/cm². (d) εικόνα HRTEM για τα νανοσωματίδια Cu σε 55 mA/cm² [38]

Η πυκνότητα ρεύματος αποδείχθηκε σημαντική παράμετρος στον έλεγχο του μεγέθους των νανοσωματιδίων Cu. Όταν οι συγγραφείς του άρθρου μετέβαλλαν την πυκνότητα

ρεύματος μεταξύ 55, 77 και 100 mA/cm², το μέγεθος των παραλαμβανόμενων σωματιδίων άλλαξε (Εικόνα 1.17).



Εικόνα 1.17: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων Cu σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος: (a) 100 (b) 70 και (c) 55 mA/cm² [38]

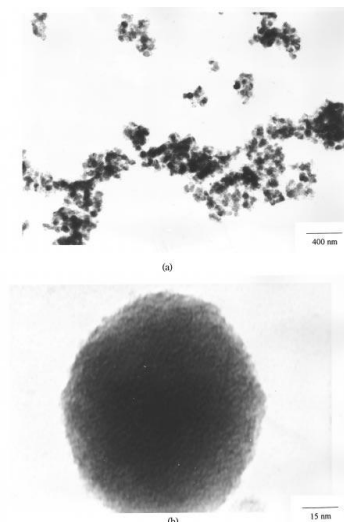
Οι τιμές του μεγέθους των σωματιδίων υπολογίστηκαν στα 29±2, 24±4 και 10±2 nm αντίστοιχα για τις τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος. Έτσι, αποδείχθηκε η δραστική επιρροή της αλλαγής της πυκνότητας ρεύματος στη διαμόρφωση του μεγέθους των τελικών προϊόντων. Οι ερευνητές πρότειναν τον ακόλουθο μηχανισμό για την ερμηνεία του παραπάνω φαινομένου: για χαμηλή πυκνότητα ρεύματος, ο ρυθμός αναγωγής του Cu²⁺ είναι αργός και ο αριθμός των πυρήνων είναι μικρός, αλλά το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγάλο. Με αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, οι ρυθμοί αναγωγής ευνοούν την παραγωγή πολλών περισσότερων πυρήνων και το σχηματισμό μικρότερων νανοσωματιδίων χαλκού. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 29 έως 10 nm επειδή ο ρυθμός αναγωγής των Cu²⁺ είναι πολύ πιο γρήγορος σε σχέση με το ρυθμό πυρηνοποίησης, και σχεδόν όλα τα Cu²⁺ ανάγονται σε άτομα πριν το σχηματισμό πυρήνων. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης δεν μεγαλώνει περαιτέρω, και ο αριθμός των πυρήνων διατηρείται σταθερός με την αύξηση του ρεύματος.

Η επόμενη βιβλιογραφική αναφορά σχετίζεται με τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων χαλκού μέσω ηχοχημείας και τη σύγκριση της τεχνικής αυτής με τη μέθοδο της θερμικής αναγωγής [40]. Και οι δυο τεχνικές έλαβαν χώρα σε ατμόσφαιρά αργού για περίοδο 2-3h και ως πρόδρομο υλικό χρησιμοποιήθηκε Cu(N₂H₃COO)₂ * 2H₂O (CHC).

Στην περίπτωση της ηχοχημείας το πείραμα ηχοβόλησης (100W/cm², 20kHz) πραγματοποιήθηκε για 3h στους 80°C. Ακολούθησε φυγοκέντρωση των δειγμάτων (9000 rpm, 20 min, EtOH) και παραλαβή των τελικών στερεών.

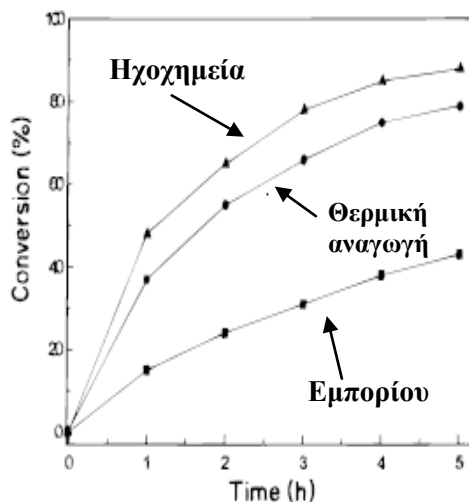
Η ανάλυση ακτίνων-χ στα παραγόμενα μέσω θερμικής αναγωγής υλικά, απέδειξε το σχηματισμό καθαρού μεταλλικού χαλκού, ενώ ο ηχοχημικός τρόπος σύνθεσης οδήγησε στην παραλαβή ενός μίγματος από μεταλλικό χαλκό και Cu₂O. Ο σχηματισμός του οξειδίου του χαλκού αποδίδεται από τους συγγραφείς στη μερική οξειδωση του χαλκού από την in situ παραγωγή H₂O₂.

Η μελέτη των ηχοχημικά λαμβανόμενων σκονών χαλκού με TEM υποδεικνύει την ύπαρξη πορωδών συσσωματωμάτων (50-70 nm) που συνιστούν ένα ακανόνιστο δίκτυο μικρών νανοσωματιδίων (Εικόνα 1.18).



Εικόνα 1.18: Μικρογραφία TEM των ηχοχημικά παρασκευασμένων νανοσωματιδίων Cu σε δυο μεγεθύνσεις: a) 400 nm, b) 15 nm [40]

Τα νανοσωματίδια χαλκού αποδείχθηκαν επίσης καταλυτικά ενεργά υπό την αντίδραση Ullmann. Η κατάλυση μελετήθηκε για συμπύκνωση ιοντοβενζολίου στους 200°C για 1-5h. Η καταλυτική ικανότητα των σωματιδίων Cu παραγόμενων είτε με θερμική αναγωγή είτε ηχοχημικά, συγκρίθηκε με αυτή αντίστοιχων εμπορικών σκονών Cu (Εικόνα 1.19). Αποδείχθηκε ότι τα νανοσωματίδια Cu που προέκυψαν μέσω της ηχοχημικής σύνθεσης, εμφάνισαν καλύτερη καταλυτική δράση σε σχέση με αυτά του εμπορίου και τα παραγόμενα μέσω θερμικής αναγωγής. Ο μέγιστος συντελεστής μετατροπής τους ήταν 88% σε 5h.

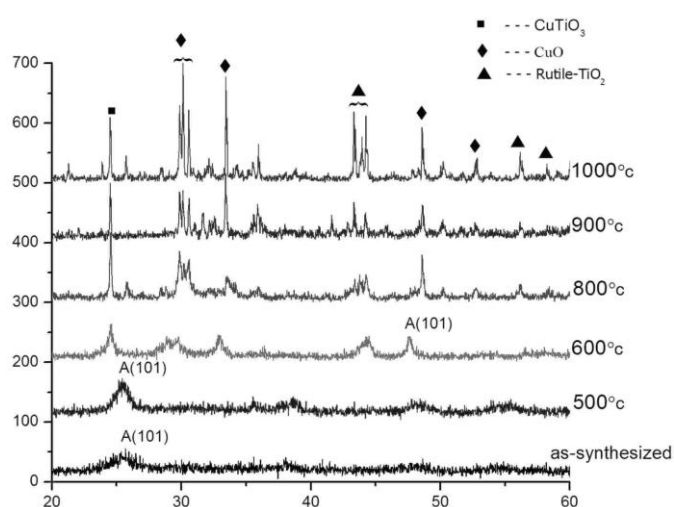


Εικόνα 1.19: Σύγκριση καταλυτικής δράσης νανοσωματιδίων Cu διαφορετικού τρόπου σύνθεσης και προέλευσης [40]

Η τελευταία βιβλιογραφική αναφορά αφορά την ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων Cu και την εναπόθεση αυτών σε υπόστρωμα TiO₂ [41]. Τα παραλαμβανόμενα προϊόντα μετά τη σύνθεσή τους, ψήθηκαν σε ποικίλες θερμοκρασίες από 500-1000°C. Η μικροδομή, η μορφολογία και οι χημικοί δεσμοί των νανοσκονών μελετήθηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων-X, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και φασματοσκοπίας FT-IR. Η κρυστάλλωση, η δομή και το μέγεθος των σκονών φάνηκε πως συνδέεται άρρηκτα με τις θερμοκρασίες ψησίματος. Οι μελετώμενες ιδιότητες της οπτικής απορρόφησης

υποδεικνύουν ότι η «διακόσμηση» του Cu στην TiO₂, βελτίωσε σημαντικά τις οπτικές ιδιότητες απορρόφησης αυτής.

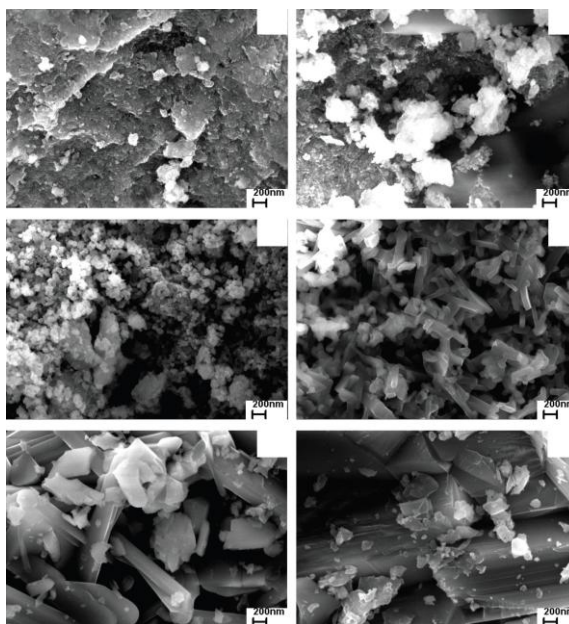
Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα 2%Cu-TiO₂ χωρίς θερμική κατεργασία και ψημένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 2h παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.20. Μια αξιοπρόσεκτη κορυφή για $2\theta = 25.5^\circ$ για το δείγμα που δεν είχε υποστεί θερμική κατεργασία, καθώς και για το ψημένο στους 500°C δείγμα, αποδίδεται στον (101) προσανατολισμό της φάσης του ανατάση-TiO₂. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει ότι η φάση του ανατάση ακόμα και στις σκόνες που δεν ψημένες, μπορεί να εμφανιστεί με ηχοχημική διεργασία ενός βήματος. Καθώς η θερμοκρασία ψησίματος αυξάνεται στους 600°C, η βασική κορυφή του ανατάση δεν εμφανίζεται, αλλά παρατηρούνται νέες διακριτές κορυφές εξαιτίας του γρήγορου μετασχηματισμού της TiO₂ (περίπου στους 600°C).



Εικόνα 1.20: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X θερμικά κατεργασμένων και μη δειγμάτων [41]

Το μέσο μέγεθος των νανοσκονών υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherrer. Το μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος των ~10nm προήλθε από το δείγμα που δεν υπέστη θερμική κατεργασία και κατά την ηχοχημική του σύνθεση το pH κυμάνθηκε μεταξύ 10-12. Όσο η θερμοκρασία ψησίματος αυξήθηκε, οι κρύσταλλοι αυξήθηκαν σε μέγεθος, γεγονός που αποδίδεται στην επίδραση της θερμικής κατεργασίας στην ανάπτυξη των κρυστάλλων. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ανατάση αυξήθηκε από τα 10 στα 16.5 nm όταν η θερμοκρασία έφτασε τους 500°C. Καθώς η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω, έως τους 1000°C, παρατηρήθηκε αύξηση του μεγέθους των σκονών περίπου στα 180 nm.

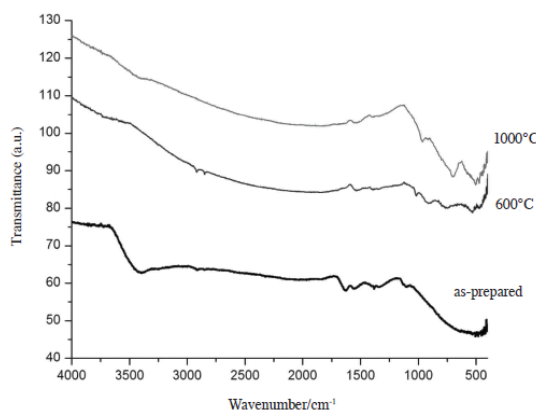
Οι εικόνες SEM που παραθέτουν οι ερευνητές για το δείγμα 2% Cu-TiO₂ ψημένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες δίδονται στην Εικόνα 1.21. Οι μικροδομές των σκονών συνδέονται και επηρεάζονται άμεσα με την επίδραση της θερμικής κατεργασίας που αυτές υπέστησαν.



Εικόνα 1.21: Λήψεις SEM για a) Cu - TiO₂ χωρίς θερμική κατεργασία, b) ψήσιμο στους 500°C, c) στους 600°C, d) στους 800°C, e) στους 900°C και f) στους 1000°C [41]

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους 800°C, η μικροδομή των σκονών, (Εικόνα 1.21 d) αλλάζει δραστικά και μετασχηματίζεται σε ομοιόμορφη δομή ραβδοειδούς σχήματος με μέσο μήκος μεγαλύτερο από 500nm. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 1000°C οδηγεί σε μεγαλύτερο μέγεθος ραβδοειδών δομών.

Οι μετρήσεις FT-IR στο μη θερμικά κατεργασμένο δείγμα και στις ψημένες σκόνες στους 600°C και 1000°C πραγματοποιήθηκαν σε μήκος κύματος από 400-4000 cm⁻¹. Το διάγραμμα που προέκυψε παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.22.



Εικόνα 1.22: FT-IR φάσμα δείγματος 2% Cu - TiO₂ σε διάφορες θερμοκρασίες [41]

Η ευρεία μάντα στα 3400cm⁻¹ και 1600cm⁻¹, στη μη θερμικά κατεργασμένη σκόνη, αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης και κάμψης των ομάδων O-H, λόγω απορρόφησης ατόμων νερού. Οι δυο αυτές μάντες δεν εντοπίζονται στο φάσμα των ψημένων δειγμάτων εξαιτίας της αφυδάτωσης κατά το ψήσιμο. Η μάντα απορρόφησης στα 1380cm⁻¹ που αποδίδεται στην ύπαρξη νιτρικών ομάδων παρατηρείται μόνο στο δείγμα που δεν υπέστη θερμική κατεργασία. Για τα δείγματα που ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες, εμφανίζονται νέες μάντες απορρόφησης κάτω από τα 1000cm⁻¹ που σχετίζονται με δονήσεις έκτασης των ομάδων Cu-O και Ti-O.

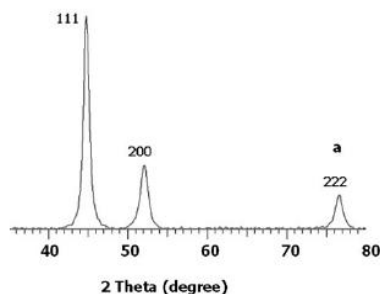
1.3.2 Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων νικελίου ή/και οξειδίων του

Στην παράγραφο αυτή θα καταγραφούν ορισμένες ερευνητικές προσπάθειες που αφορούν την ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων νικελίου ή/και οξειδίων αυτού. Όπως αναφέρθηκε ήδη τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν λάβει τεράστια ερευνητική προσοχή τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των ηλεκτρικών, μαγνητικών, θερμικών και καταλυτικών εφαρμογών τους. Πολλές τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοσωματιδίων νικελίου εντοπίζονται στη βιβλιογραφία. Μεταξύ αυτών βρίσκονται η θερμική διάσπαση οργανικών συμπλόκων [42, 43], η χρήση μικροκυμάτων [44] και η συμπύκνωση αέριας φάσης [45]. Τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση νανοσωματιδίων νικελίου επιχειρείται και με τη χρήση της ηχοχημείας.

Πρωτοπόρος σε αυτήν την κατεύθυνση ήταν ο Gedanken [46] που διερεύνησε πρώτος τη δυνατότητα ηχοχημικής σύνθεσης νανοσωματιδίων νικελίου, την ποικιλία του μεγέθους τους και το σχηματισμό κολλοειδών διαλυμάτων με διαφορετικούς διαλύτες.

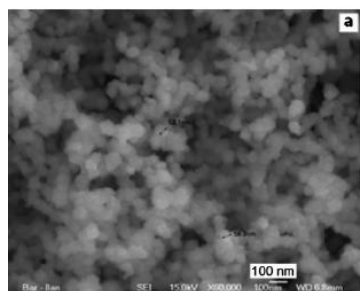
Συγκεκριμένα, η ηχοχημική σύνθεση των νανοσωματιδίων νικελίου περιλάμβανε την ακόλουθη διαδικασία: 0.05M διαλύματος νιτρικού νικελίου (II) σε αιθυλενογλυκόλη και 2.5ml υδραζίνης, ηχοβολήθηκαν για 30min (20kHz). Κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης προστέθηκε στο διάλυμα κατάλληλη ποσότητα NaOH (0.003M). Ο διαχωρισμός του στερεού υλικού έγινε με φυγοκέντρηση και ακολούθησε ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το στερεό μελετήθηκε με XRD (Εικόνα 1.23) που απέδειξε την κρυσταλλική φύση των παραγόμενων σωματιδίων. Οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές του Ni εμφανίζονται σε $2\theta = 44.7, 52.07$ και 76.6 και αποδίδονται στα επίπεδα (111), (200) και (222) του κυβικού Ni, αντίστοιχα.



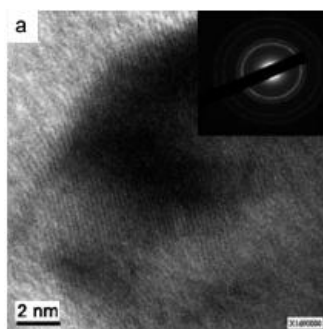
Εικόνα 1.23: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σωματιδίων νικελίου [46]

Στην Εικόνα 1.24 παρουσιάζονται τα σωματίδια του Ni όπως αυτά καταγράφηκαν στο SEM. Η μέση διάμετρος των σφαιρών νικελίου υπολογίστηκε στα 52nm.



Εικόνα 1.24: Εικόνα SEM των σωματιδίων νικελίου μετά την ηχοχημική σύνθεση [46]

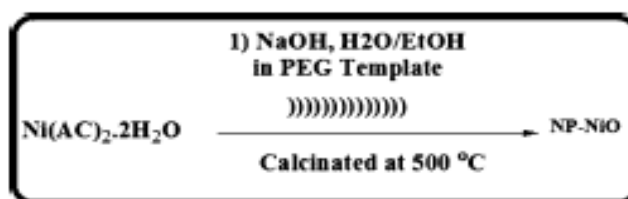
Τέλος, η Εικόνα 1.25 υποστηρίζει περαιτέρω την κρυσταλλική φύση των ηχοχημικά παραγόμενων σωματιδίων νικελίου. Η απόσταση της ενδιάμεσης στιβάδας υπολογίστηκε στα 2.01 J, γεγονός που συμφωνεί με τη βιβλιογραφική τιμή για το διαχωρισμό μεταξύ των επιπέδων (111).



Εικόνα 1.25: Εικόνα HRTEM ενός σωματιδίου νικελίου [46]

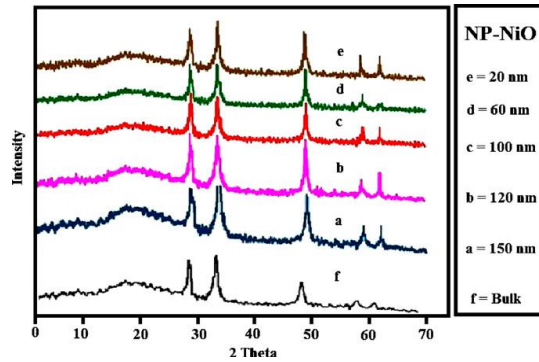
Η επόμενη βιβλιογραφική αναφορά αφορά την ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων NiO [47]. Τα νανοσωματίδια NiO ομοιόμορφου μεγέθους και καλής διασποράς είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για πλήθος εφαρμογών, πχ στη σύνθεση, καταλυτικών, σύνθετων και μαγνητικών υλικών καθώς και αισθητήρων. Επιπροσθέτως, μεταξύ των σημαντικών εφαρμογών των NiO σωματιδίων συμπεριλαμβάνονται η χρήση τους ως υλικά καθόδου για αλκαλικές μπαταρίες, αντιφερρομαγνητικές στρώσεις και αγωγίμα φιλμ τύπου p [48].

Στο συγκεκριμένο άρθρο οι ερευνητές ακολούθησαν την παρακάτω μέθοδο σύνθεσης: διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0.1M (100ml) προστέθηκε σε διάλυμα Ni(CH₃COO)₂·2H₂O συγκέντρωσης 0.1 και 0.2M σε αιθανόλη / νερό. Για τη διερεύνηση του ρόλου των τασιενεργών ενώσεων στον καθορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας των νανοσωματιδίων, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν 0.5ml PEG. Τα μίγματα ηχοβολήθηκαν για 0.5, 1 και 2h σε διάφορες συχνότητες και ακολούθως φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό της στερεής και της υγρής φάσης. Το στερεό δείγμα που λήφθηκε ξεπλύθηκε τρεις φορές με αιθανόλη και νερό και ψήθηκε στους 500°C για 30min.



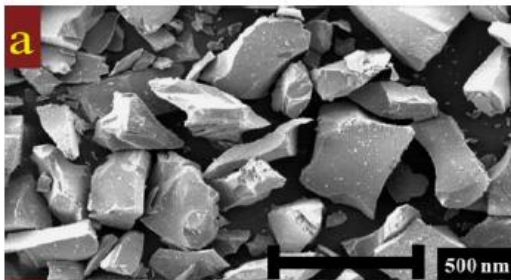
Εικόνα 1.26: Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης σύνθεσης των NiO νανοσωματιδίων [47]

Στην Εικόνα 1.27 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα διάφορα δείγματα που λήφθηκαν σε μεγέθη από 20-150nm. Οι έντονες κορυφές υποδεικνύουν ότι τα νανοσωματίδια NiO είναι κρυσταλλικά. Δεν εμφανίστηκε κάποια κορυφή που να σχετίζεται με την ύπαρξη ακαθαρσιών, ενώ η διεύρυνση των κορυφών επαληθεύει πως το μέγεθος των προϊόντων κυμαίνεται στην κλίμακα των nm.

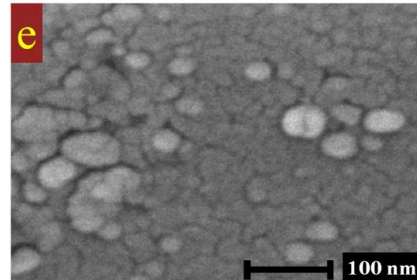


Εικόνα 1.27: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ νανοσωματιδίων NiO [47]

Στις δυο επόμενες εικόνες παρουσιάζονται ενδεικτικές μικροδομές της μορφολογίας των νανοσωματιδίων NiO, όπως αυτές αποτυπώθηκαν με SEM. Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 1.28 παρουσιάζεται η μικροδομή των νανοσωματιδίων NiO μεγέθους 150nm και στην Εικόνα 1.29 η αντίστοιχη μικροδομή για τα σωματίδια των 20nm. Διαπιστώθηκε πως τα νανοσωματίδια σε όλες τις περιπτώσεις ήταν σχεδόν σφαιρικά με διάμετρο μεταξύ 10-200nm. Οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX έδειξαν την ύπαρξη Ni και O ως μοναδικά συστατικά στα νανοσωματίδια NiO.

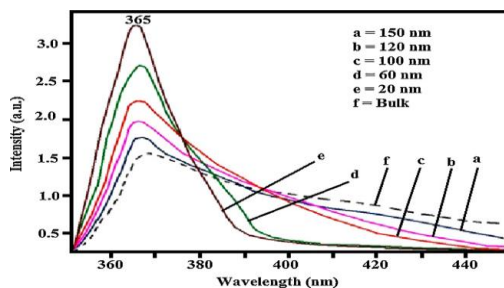


Εικόνα 1.28: Μικροδομή NPs NiO 150nm [47]



Εικόνα 1.29: Μικροδομή NPs NiO 20nm [47]

Τέλος, επιχειρήθηκε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων και μέσω απορρόφησης UV-Vis. Το φάσμα απορρόφησης του bulk υλικού εμφάνισε μια μπάντα απορρόφησης με μέγιστη ένταση στα 360nm όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.30, ενώ τα νανοσωματίδια NiO εμφανίζουν μια έντονη μπάντα απορρόφησης με μέγιστη ένταση στα 365nm. Παρατηρείται πως καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η κορυφή απορρόφησης είναι πιο οξεία σε αντίθεση με το bulk υλικό που εμφανίζει πολύ χαμηλότερη απορρόφηση στο UV.



Εικόνα 1.30: Απορρόφηση UV-Vis νανοσωματιδίων NiO [47]

Στη συνέχεια θα παρατεθούν ενδεικτικές βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με την ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου Ni(OH)₂.

Το υδροξείδιο του νικελίου έχει λάβει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της χρήσης του ως ενεργό υλικό στο θετικό ηλεκτρόδιο των αλκαλικών

μπαταριών [49-51]. Έχει βρεθεί για παράδειγμα πως η προσθήκη 8wt% νανοσωματιδίων σε υδροξείδιο του νικελίου μεγέθους μικρομέτρων, αυξάνει τη χωρητικότητα των ηλεκτροδίων μιας επαναφορτιζόμενης αλκαλικής μπαταρίας κατά 14%. Το στοιχείο αυτό εμφανίζεται εξαιτίας της πυκνότερης στίβαξης των νανοσωματιδίων που καταλαμβάνουν τον ελεύθερο χώρο μεταξύ των θέσεων με διάσταση μικρομέτρων, και τελικά αυξάνουν τη διάχυση πρωτονίων στο υλικό [49, 50].

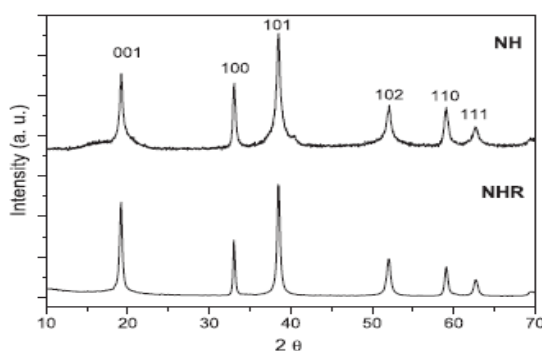
Το υδροξείδιο του νικελίου εμφανίζει δυο πολυμορφισμούς: το α -Ni(OH)₂ και το β -Ni(OH)₂. Παρά το γεγονός ότι η α -φάση παρουσιάζει υψηλότερη θεωρητική ηλεκτροχημική χωρητικότητα [52], πρόκειται για μια μετασταθή φάση που αλλάζει ταχέως στη μορφή β κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ή όταν βρεθεί σε ισχυρά αλκαλικό μέσο [53]. Γι' αυτό το λόγο η φάση β -Ni(OH)₂ έχει αναδειχθεί ως η καλύτερη επιλογή για υλικό καθόδων στις μπαταρίες.

Ανάμεσα στις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την σύνθεση β -Ni(OH)₂ συναντάμε είτε τη χημική κατακρήμνιση από άλατα του νικελίου [54, 55], είτε την υδροθερμική σύνθεση [56, 57]. Πρόσφατα και η ηχοχημική σύνθεση έχει εισβάλει δυναμικά σε αυτό το πεδίο.

Στη βιβλιογραφική αναφορά που ακολουθεί [58] παρουσιάζεται η ηχοχημική σύνθεση β -Ni(OH)₂ από σύμπλοκα του νικελίου. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της χρήσης κατιοντικών (πολυβινυλοπυρολιδίνη), ανιοντικών (πολυακρυλικό οξύ) και ουδέτερων (πολυβινυλική αλκοόλη) τασιενεργών ενώσεων στον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων και της καλής διασποράς της παραγόμενης σκόνης.

Πιο συγκεκριμένα, ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν το $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ και το υδροξείδιο του αμμωνίου. Μια κατάλληλη ποσότητα $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ διαλύθηκε σε 2mol/l διάλυμα αμμωνίας για να σχηματιστούν σταθερά σύμπλοκα του νικελίου. Το διάλυμα ηχοβολήθηκε για 90min (24kHz, 50W/cm²) και εν συνεχεία συλλέχθηκαν οι σκόνες μετά από φιλτράρισμα, ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και στέγνωμα στους 60°C για 2h. Για λόγους σύγκρισης οι ερευνητές προχώρησαν και στη σύνθεση β -Ni(OH)₂ μέσω θερμικής επεξεργασίας του διαλύματος της αμμωνίας.

Στην Εικόνα 1.31 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων χ των σκονών που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά και μη ηχοχημικά. Και τα δυο δείγματα φάνηκε πως αποτελούνται από καθαρή φάση β -Ni(OH)₂ και παρουσιάζουν εξαγωνική δομή με καλά καθορισμένες κορυφές και διαστρωματική απόσταση 4.59Å.



Εικόνα 1.31: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- χ για το ηχοχημικά συντεθειμένο δείγμα (NH) και το δείγμα που συντέθηκε με θερμικής επεξεργασίας διαλύματος αμμωνίας (NHR) [58]

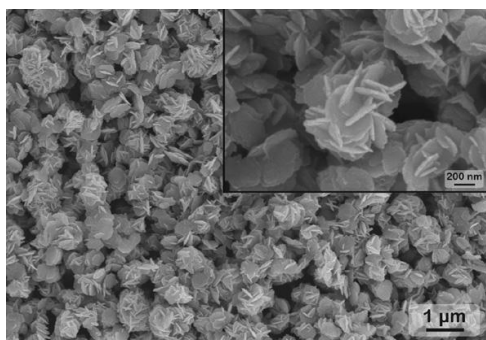
Στον Πίνακα 1.1 που ακολουθεί συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα για το κρυσταλλικό μέγεθος και άλλα μορφολογικά χαρακτηριστικά όπως η πυκνότητα, η ειδική επιφάνεια και η διάμετρος BET για τις σκόνες που παρήχθησαν. Τα αποτελέσματά δείχνουν πως το δείγμα που προέκυψε από την ηχοχημική σύνθεση εμφανίζει σημαντικά μικρότερο μέγεθος

σωματιδίων σε σχέση με το δείγμα αναφοράς που δεν προέκυψε μέσω της ηχοχημικής σύνθεσης. Η επίδραση των υπερήχων στο αρχικό διάλυμα οδήγησε σε ομογενή πυρηνοποίηση συνοδευόμενη από αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και συνεπακόλουθη συσσωμάτωσή τους. Υπό την επίδραση των υπερήχων και των εξαιρετικά ακραίων συνθηκών που επικρατούν στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης, προκαλείται η διάσπαση ορισμένων συσσωματωμάτων, αλλά αυτό δεν εξασφαλίζει στα αρχικά σωματίδια ότι θα παραμείνουν ανεξάρτητα εντός του διαλύματος.

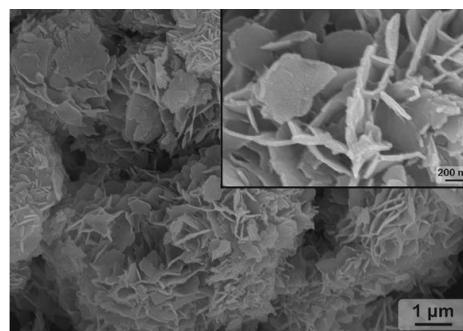
Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά των σκονών του υδροξειδίου του νικελίου [58]

Sample	L_{DRI} (nm)	ρ (g/cm ³)	SSA (m ² /g)	D_{BET} (nm)
NH	13.9	3.9	30.3	51.0
NHR	23.7	3.8	20.8	75.9

Η παρατήρηση μέσω SEM της μικροδομής του δείγματος που συντέθηκε ηχοχημικά παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.32. Το δείγμα εμφανίζει σωματίδια σε σχήμα λουλουδιού με διαμέτρους μεταξύ 0.75 και 1 μm πάνω σε λεπτές νανοστρώσεις πάχους 50nm. Στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς (Εικόνα 1.33), εμφανίζονται μεγάλα συσσωματώματα 6-8 μm πάνω σε νανοστρώσεις μεγέθους 50-100nm.



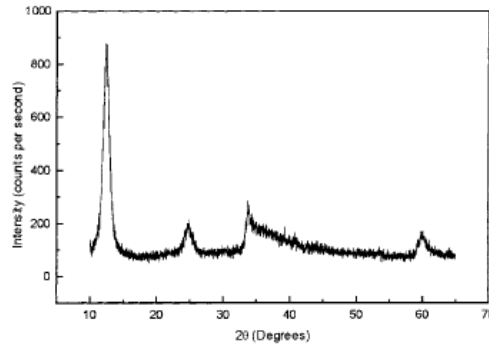
Εικόνα 1.32: Εικόνα SEM $b\text{-Ni(OH)}_2$ συντέθηκε ηχοχημικά [58]



Εικόνα 1.33: Εικόνα SEM $b\text{-Ni(OH)}_2$ που δεν συντέθηκε ηχοχημικά [58]

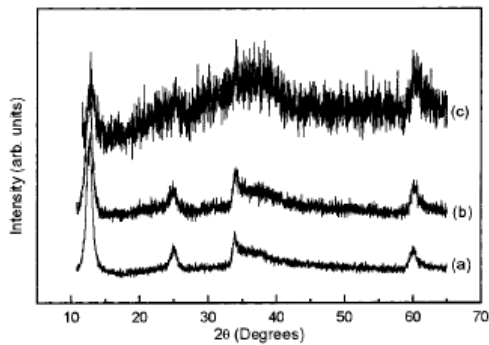
Η επόμενη βιβλιογραφική αναφορά [59] αφορά την ηχοχημική σύνθεση $a\text{-Ni(OH)}_2$. Σε υδατικό διάλυμα 1.5g $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκαν 5g ουρίας και το τελικό διάλυμα τοποθετήθηκε σε φιάλη συνολικού όγκου 80ml. Στο διάλυμα εφαρμόστηκε κενό με χρήση αργού για 20min και ακολούθησε η ηχοβόλησή του για 3h (20kHz, 100W/cm²). Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης αυξήθηκε στους 80°C και το pH μεταβλήθηκε από 6.1 (πριν την ηχοβόληση) σε 6.8 στο τέλος της αντίδρασης. Το στερεό παραλήφθηκε με φυγοκέντρηση, συνοδευόμενη από επαναλαμβανόμενα ξεπλύματα με απιονισμένο νερό και ξήρανση υπό κενό.

Στην Εικόνα 1.34 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ του τελικού δείγματος. Εμφανίζονται κορυφές σε $d = 7.2, 3.6, 2.66$ και 1.54 \AA που αποδίδονται στα επίπεδα (003), (006), (101) και (110) αντίστοιχα και υποδεικνύουν το σχηματισμό της φάσης $a\text{-Ni(OH)}_2$. Δεν παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών που να αντιστοιχούν στη φάση $b\text{-Ni(OH)}_2$.



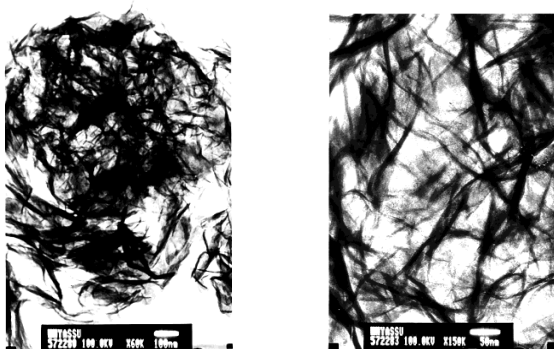
Εικόνα 1.34: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ ηχοχημικά συντεθειμένου $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [59]

Η σταθερότητα του προϊόντος σε αλκαλικά μέσα εξετάστηκε με τη βοήθεια του XRD και της χρήσης 6 και 10M διαλύματος KOH. Παρατηρήθηκε ότι για το διάλυμα των 6M KOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η φάση α ήταν σταθερή για τουλάχιστον 44h, ενώ σε διάλυμα 10M KOH ήταν σταθερή για περίπου 15h (Εικόνα 1.35).



Εικόνα 1.35: Διαγράμματα XRD των ηχοχημικά συντεθειμένων $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ σε
 a) 6 M KOH για 44h και b) 10 M KOH για 15h [59]

Οι ερευνητές πραγματοποίησαν επίσης και πειράματα ηχοβόλησης μεταβάλλοντας τη χρονική διάρκεια αυτής. Έτσι, διεξήγαγαν πειράματα για 2 και 5h. Τα αποτελέσματα που προήλθαν από την παρατήρηση εικόνων TEM (Εικόνα 1.36) έδειξαν ότι και τα δυο υλικά που ηχοβολήθηκαν για 2 και 5h διαθέτουν ινώδη μορφολογία. Ωστόσο, οι διευθύνσεις των σωματιδίων τους φάνηκε να αλλάζουν. Το δείγμα $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ που ηχοβολήθηκε για 2h είχε μέσο μήκος ινών 200nm και πάχος 18nm, ενώ στον αντίποδα, το δείγμα που υπέστη πεντάωρη ηχοβόληση εμφάνισε μια σημαντική μείωση στις διαστάσεις του (μήκος 120nm και πάχος 10nm).



Εικόνα 1.36: Εικόνες TEM των ηχοχημικά συντεθειμένων $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [59]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Υλικά και Μέθοδοι

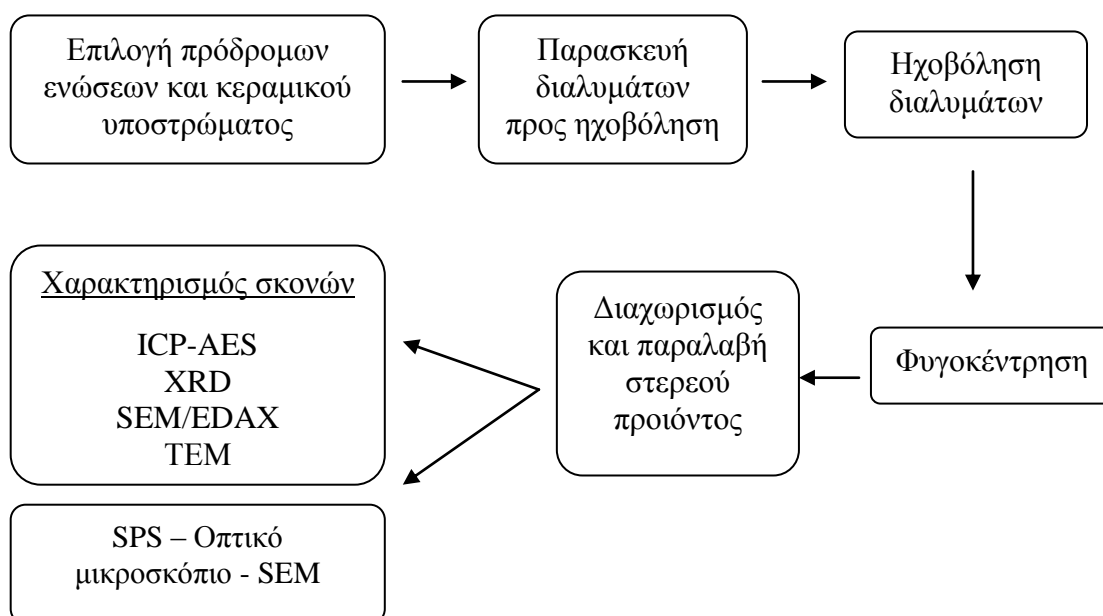
2.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων Cu, Ni ή/και οξειδίων τους και η εναπόθεση αυτών σε κεραμικά υποστρώματα, με απώτερο σκοπό την κατασκευή σύνθετων υλικών με κεραμικό υπόστρωμα και μεταλλικά εγκλείσματα σε επιθυμητό ποσοστό κατ' όγκο 30 - 40%.

Η όλη προσπάθεια αποτέλεσε τμήμα μιας ευρύτερης ερευνητικής συνεργασίας, στα πλαίσια του προγράμματος «ΘΑΛΗΣ – ΕΜΠ Ανάπτυξη σύνθετων νανοδομημένων υλικών κεραμικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα».

Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με τις εξής τεχνικές: Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Διέγερση Πλάσματος (ICP), Περίθλαση Ακτίνων-χ (XRD) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, ακολουθούμενη από Στοιχειακή Ανάλυση (SEM - EDAX). Επιλεγμένα δείγματα έγιναν επίσης συμπαγή μέσω της τεχνικής SPS (Spark Plasma Sintering) και έπειτα από κατάλληλη κατεργασία λείανσης και στίλβωσης, παρατηρήθηκαν στο Οπτικό Μικροσκόπιο για τον έλεγχο του πορώδους τους και στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM για την περαιτέρω εξέταση της δομής τους. Επιλεγμένα δείγματα εξετάστηκαν επίσης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).

Σχηματικά, τα βήματα που ακολουθήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1:



Εικόνα 2.1: Συνοπτική σχηματική αναπαράσταση πειραματικής πορείας

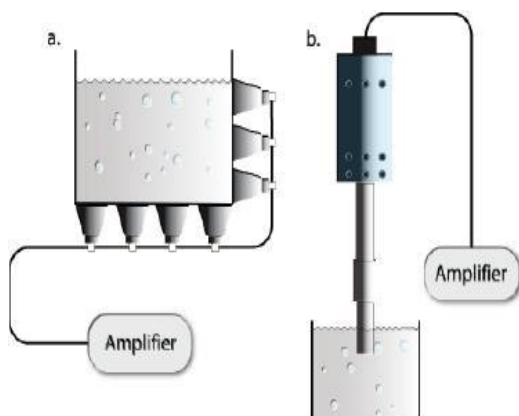
2.2 Οργανολογία – Αρχές λειτουργίας οργάνων

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα επιχειρήσουμε να παρουσιάσουμε εν συντομία τα βασικά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τη σύνθεση, όσο και για το χαρακτηρισμό των υλικών μας, καθώς και τις βασικές αρχές λειτουργίας αυτών.

2.2.1 Διάταξη ηχοχημείας

Όπως αναφέρθηκε ήδη η ηχοχημεία είναι μια σύνθετη λέξη που περιλαμβάνει την έννοια των υπερήχων και της χημείας. Πρόκειται για την ερευνητική εκείνη περιοχή, τα μέρη της οποίας υποβάλλονται σε μια χημική αντίδραση, χάρη στην εφαρμογή υπέρηχων ακτινοβολίας.

Υπάρχουν δυο βασικοί τρόποι εφαρμογής της ενέργειας των υπερήχων στα προς ηχοβόληση διαλύματα: Ο πρώτος τρόπος αποτελείται από ένα απλό σύστημα χαμηλής έντασης. Στην ουσία πρόκειται για ένα λουτρό υπερήχων το οποίο φέρει ένα δοχείο με νερό και γύρω από τη βάση και τα τοιχώματά του διαθέτει πολλαπλά στοιχεία παραγωγής υπερήχων (ηχόδια) (Εικόνα 2.2 α). Ο δεύτερος τρόπος αποτελείται από ένα ηχόδιο το οποίο μεταφέρει την ενέργεια των υπερήχων για να πραγματοποιηθεί η χημική αντίδραση. Η διάταξη τροφοδοτείται από μια γεννήτρια ή έναν ενισχυτή (Εικόνα 2.2 β). Σύστημα σαν το δεύτερο αποτέλεσε και τη διάταξη ηχοβόλησης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στην παρούσα εργασία (Εικόνα 2.3).



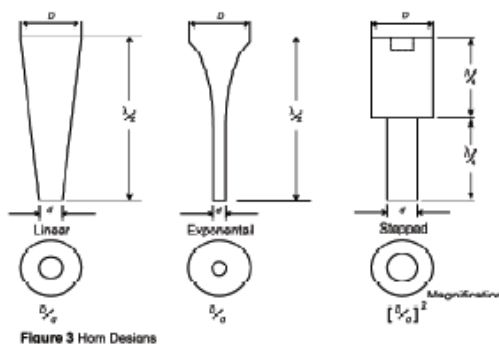
Εικόνα 2.2: Συστήματα υπερήχων α) Χαμηλής έντασης, $1-2\text{W/cm}^2$ β) Υψηλής έντασης, εκατοντάδων W/cm^2



Εικόνα 2.3: Εργαστηριακή διάταξη ηχοχημείας

Μια από τις βασικότερες παραμέτρους στη χρήση των υπερήχων είναι η ισχύς τους. Αυτή μπορεί να προσδιοριστεί ως η ηλεκτρική δύναμη του μετατροπέα / ενισχυτή διαιρεμένη με την επιφάνεια του ηχοδίου. Στα συστήματα χαμηλής έντασης (λουτρά υπερήχων) η εφαρμοζόμενη ισχύς κυμαίνεται από $1-2\text{W/cm}^2$. Στο σύστημα που φέρει το ηχόδιο, αντίθετα, εξασφαλίζεται μεγαλύτερη ισχύς που φτάνει τις μερικές εκατοντάδες W/cm^2 . Και στα δυο συστήματα, οι συχνότητες των υπερήχων κυμαίνονται στην περιοχή των 20-40kHz, αλλά το σύστημα που φέρει το ηχόδιο προτιμάται, σε σχέση με το λουτρό υπερήχων, για εφαρμογή σε πειραματικές μεθόδους σύνθεσης.

Οι μετατροπείς που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα συστήματα ηχοβόλησης βασίζονται σχεδόν αποκλειστικά στη χρήση πιεζοηλεκτρικών στοιχείων. Συνήθως χρησιμοποιούνται δυο ή τέσσερα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία που εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα σε συνδυασμό με χαμηλές απώλειες. Η δύναμη του μετατροπέα ωστόσο, είναι απαραίτητο να πολλαπλασιαστεί και να ενισχυθεί. Το ρόλο αυτό αναλαμβάνει το ηχόδιο. Οι πιο δημοφιλείς κατασκευές ηχοδίων παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.4:



Εικόνα 2.4: Κατασκευές ηχοδίων [60]

Τα ηχόδια μπορεί να είναι: Α) Γραμμικά κωνικού σχήματος (linear taper), Β) Εκθετικά κωνικού σχήματος (exponential taper) και Γ) Βαθμωτά (stepped).

Στην επιλογή του υλικού από το οποίο θα κατασκευαστεί το ηχόδιο σημαντικό ρόλο παίζουν οι παρακάτω παράμετροι - χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει αυτό:

- 1) Υψηλή αντοχή σε θραύση
- 2) Χαμηλή ακουστική απώλεια
- 3) Αντοχή σε διάβρωση που προκαλείται λόγω της ακουστικής σπληαίωσης και
- 4) Χημική αδράνεια

Έτσι, κατά σειρά προτίμησης, ως κατάλληλα υλικά για την κατασκευή ηχοδίων με βάση τα παραπάνω κριτήρια είναι:

- 1) Τα κράματα τιτανίου
- 2) Τα κράματα αλουμινίου
- 3) Οι ανοξείδωτοι χάλυβες

Μεταξύ αυτών των υλικών, τα κράματα τιτανίου πλεονεκτούν κατά πολύ ως προς τα παραπάνω χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν, σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά. Τα κράματα αλουμινίου είναι πολύ ελαφρά για την ηχοβόληση των υγρών διαλυμάτων και εν συγκρίσει με τα κράματα τιτανίου εμφανίζουν απώλειες στο amplitude κατά 0.75-0.5 [60].



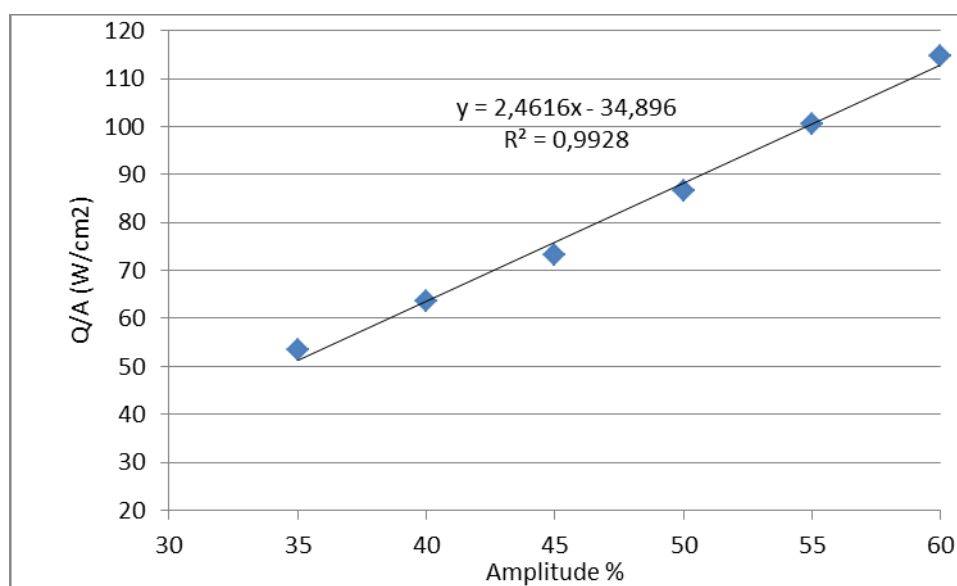
Εικόνα 2.5: Ηχόδια τιτανίου που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ηχοβόλησης (διαστάσεων 1/4'' και 3/16'' αντίστοιχα)

Μετά τη χρήση τους για έναν συγκεκριμένο αριθμό πειραμάτων, απαιτείται κόψιμο του φθαρμένου άκρου των ηχοδίων με τόρνο και έπειτα βαθμονόμηση. Η διαδικασία της βαθμονόμησης [61, 62] περιλαμβάνει την ηχοβόληση νερού (500g) για 3min σε διαδοχικά amplitudes και την καταγραφή της θερμοκρασίας κάθε 30sec κατά τη διάρκεια των τριών αυτών λεπτών. Από τα δεδομένα αυτά και με βάση τις αρχικές διαστάσεις της χρησιμοποιούμενης μύτης του ηχοδίου, προκύπτει η εξίσωση βαθμονόμησης από την οποία επιλέγεται το ακριβές amplitude που θα χρησιμοποιηθεί για να εξασφαλιστεί η επιθυμητή ισχύς (πχ $100\text{W}/\text{cm}^2$) κάθε φορά. Τα δεδομένα που ακολουθούν (Εικόνα 2.6) αφορούν τη βαθμονόμηση μιας μύτης διαστάσεων 1/4'' που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ηχοβόλησης (Εικόνα 2.5).

Από την εξίσωση που προέκυψε (Εικόνα 2.7), αν θέσουμε όπου y τα W/cm^2 στα οποία θέλουμε να εργαστούμε στο πείραμα, θα προκύψει το x το οποίο θα είναι η τιμή του amplitude που θα θέσουμε στο μηχάνημα. Έτσι με βάση την συγκεκριμένη εξίσωση και για $x=100\text{W}/\text{cm}^2$, είχαμε $y=55\%$ Amplitude.

Time (s)	T (C) 35% Ampl.	T (C) 40% Ampl.	T (C) 45% Ampl.	T (C) 50% Ampl.	T (C) 55% Ampl.	T (C) 60% Ampl.
0	16,4	16,3	16,4	16,1	16,3	16,4
30	16,7	16,6	16,7	16,5	16,7	16,7
60	16,9	16,9	17	16,9	17,1	17,1
90	17,1	17,2	17,4	17,3	17,6	17,6
120	17,4	17,5	17,7	17,7	18	18
150	17,6	17,8	18	18	18,6	18,6
180	17,9	18	18,4	18,5	19	19
Ampl. %	H2O (g)	Linear Fit Slope	Q (W)	A (cm ²)	Q/A (W/cm ²)	
35	500,3	0,008095238	16,92919905	0,316531625	53,48343644	
40	499,8	0,009642857	20,14551	0,316531625	63,64454105	
45	500,3	0,011071429	23,15316929	0,316531625	73,14646455	
50	500,2	0,013095238	27,37999524	0,316531625	86,50003057	
55	500	0,015238095	31,84761905	0,316531625	100,6143353	
60	500,1	0,017380952	36,33345571	0,316531625	114,7861788	

Εικόνα 2.6: Δεδομένα βαθμονόμησης ηχοδίου



Εικόνα 2.7: Εξίσωση βαθμονόμησης

2.2.2 Φυγοκέντρωση

Η φυγοκέντρωση των δειγμάτων για την παραλαβή του στερεού δείγματος πραγματοποιήθηκε σε γυάλινους σωλήνες στα 3000 rpm για 30min στη συσκευή της Εικόνας 2.8. Στη συνέχεια ακολούθησαν φυγοκεντρήσεις για ακόμα 40min στο κάθε δείγμα (4 φορές * 10min), ώστε τα προϊόντα να ξεπλυθούν με απιονισμένο νερό. Μετά την ολοκλήρωση της φυγοκέντρωσης οι γυάλινες σωλήνες τοποθετούνταν στο πυριαντήριο (100°C) για να επιτευχθεί η ξήρανση των δειγμάτων. Έπειτα, το στερεό προϊόν αποθηκεύονταν σε κατάλληλα πλαστικά φιαλίδια για μετέπειτα χρήση.



Εικόνα 2.8: Συσκευή φυγοκέντρωσης

2.2.3 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος(ICP-AES)

Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με διέγερση Πλάσματος αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1970 και χρησιμοποιείται πλέον ευρέως για την ταχύτατη ανάλυση των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος με μικρά όρια ανίχνευσης (1 – 100 ppb) και δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης έως και 48 στοιχείων του περιοδικού συστήματος. Η διέγερση του δείγματος γίνεται με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και η διάταξη αυτή, που ονομάζεται Torch (πυρσός), αναπτύχθηκε από τους Greenfield και Fassel (1965-1969), ενώ το πρώτο εμπορικό όργανο κατασκευάστηκε το 1975.

Η ICP-AES είναι μια σύγχρονη φασματοσκοπική μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης που βασίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από άτομα ή ιόντα που δημιουργούνται από το δείγμα που βρίσκεται υπό μορφή διαλύματος, με τη βοήθεια πλάσματος αργού υψηλής ενέργειας. Η ανάλυση του εκπεμπόμενου φάσματος ακτινοβολιών μέσω ενός μονοχρωμάτορα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας οδηγεί στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων του δείγματος. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από μεγάλη ταχύτητα ανάλυσης, ενώ έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού με μεγάλη επαναληψιμότητα, ακρίβεια και εκλεκτικότητα, με μικρές δηλαδή φυσικοχημικές παρεμποδίσεις έως και 70 στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

Το τελικό φάσμα αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα του κάθε στοιχείου, ενώ χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι άτομα με απλή διάταξη αποδίδουν μικρό αριθμό φασματικών γραμμών και ένα απλό σχετικά φάσμα, ενώ άτομα με μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων εξωτερικής στοιβάδας αποδίδουν πιο πολύπλοκα και με περισσότερες φασματικές γραμμές φάσματα [63]. Έτσι, πραγματοποιείται ποιοτικός προσδιορισμός των

στοιχείων με βάση το μήκος κύματος στο οποίο εντοπίζονται οι εντονότερες φασματικές κορυφές και παράλληλος ποσοτικός προσδιορισμός, ο οποίος βασίζεται στην ένταση των κορυφών αυτών.

Σήμερα, η ICP-AES έχει καθιερωθεί ως μια αναλυτική τεχνική που βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της χημικής ανάλυσης στοιχείων, τόσο σε Ερευνητικά Εργαστήρια, όσο και στον έλεγχο παραγωγής διαφόρων Βιομηχανιών.

Προετοιμασία του δείγματος

Πριν από την έναρξη της ανάλυσης προηγείται το στάδιο της προκατεργασίας των δειγμάτων, που είναι ιδιαίτερα σημαντικό. Έτσι, εφαρμόζεται μια από τις μεθόδους διαλυτοποίησης που ακολουθούν:

- αλκαλική σύντηξη
- υγρή όξινη πέψη
- όξινη εκχύλιση

Όσο αναφορά στη σύντηξη, το δείγμα αναμιγνύεται με το συλλίπασμα σε ορισμένη αναλογία και τοποθετείται σε κατάλληλο χωνευτήριο κατασκευασμένο συνήθως από Pt και σπανιότερα από γραφίτη και άλλα υλικά. Επειδή πολλά χημικά στοιχεία μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του λευκόχρυσου, πρέπει να λαμβάνονται προφυλάξεις όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν δείγματα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις As, P, B, Bi, C κτλ.. Στις συντήξεις, η θέρμανση πραγματοποιείται κατά βάση σε θερμαινόμενο φούρνο, καθώς σε αυτόν οι συνθήκες είναι καλύτερα ελεγχόμενες. Το τήγμα παραλαμβάνεται συνήθως με αραιό οξύ, ενώ τα αδιάλυτα άλατα απομακρύνονται με διήθηση.

Η υγρή όξινη πέψη πραγματοποιείται με τη χρήση κάποιου ανόργανου οξέος ή μίγματος οξέων με υψηλό βαθμό καθαρότητας. Είναι η πιο κοινή μέθοδος διαλυτοποίησης ανόργανων δειγμάτων όπως τα μέταλλα, τα ορυκτά, τα πετρώματα και το έδαφος. Σχετικά με τη δράση των διαφόρων ανόργανων οξέων, το HCl διαλυτοποιεί τα περισσότερα ανθρακικά και φωσφορικά άλατα, καθώς και ορισμένα οξειδία. Ειδικότερα, το βασιλικό ύδωρ, διαλυτοποιεί τα περισσότερα μέταλλα συμπεριλαμβανομένου και του Au. Το HNO₃ χρησιμοποιείται ευρέως για την οξείδωση της οργανικής ύλης των δειγμάτων, είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με H₂SO₄ ή με HClO₄ ενώ η κύρια χρήση του HF είναι η διαλυτοποίηση των πυριτικών υλικών σε γεωλογικά δείγματα.

Τέλος, η όξινη εκχύλιση είναι η λιγότερο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος διαλυτοποίησης και γι' αυτό το λόγο δε θα αναλυθεί περαιτέρω.

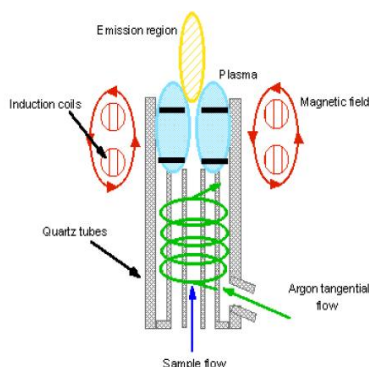
Στο Παράρτημα 1 παρουσιάζεται το πρωτόκολλο με βάση το οποίο έγιναν όλες οι διαλυτοποιήσεις των στερεών δειγμάτων με στόχο αυτά να εξεταστούν στο ICP-AES.

Περιγραφή του οργάνου [64]

Μετά τη διαλυτοποίηση του δείγματος, ακολουθεί η τοποθέτησή του στο όργανο μέτρησης και η έναρξη της διαδικασίας ανάλυσης. Τα ουσιώδη εξαρτήματα ενός ICP – AES είναι:

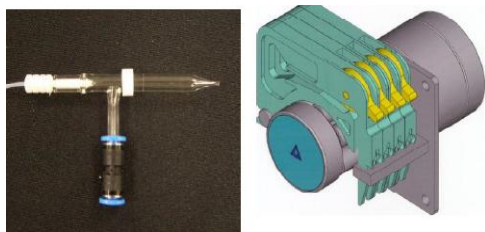
1. Το **πλάσμα**, που είναι η πηγή ιονισμού του δείγματος και σχηματίζεται μέσα στον πυρσό (torch). Η δημιουργία του πλάσματος υψηλής θερμοκρασίας γίνεται εφικτή μετά από την είσοδο αδρανούς αερίου αργού μέσα από το δεύτερο από τους τρεις χαλαζιακούς σωλήνες του πυρσού που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου. Με την

εφαρμογή υψηλής συχνότητας στο πηνίο αυτό και με την βοήθεια ενός σπινθήρα ενός κυκλώματος Tesla, δημιουργούνται τα πρώτα ηλεκτρόνια αργού, ιονισμός που συνεχίζεται με μια αλυσιδωτή αντίδραση προς σχηματισμό πλάσματος, δηλαδή ηλεκτρονίων και ιόντων αργού. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται εκκένωση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και ως αποτέλεσμα έχει το σχηματισμό ενός ελλειψοειδούς μαγνητικού πεδίου.



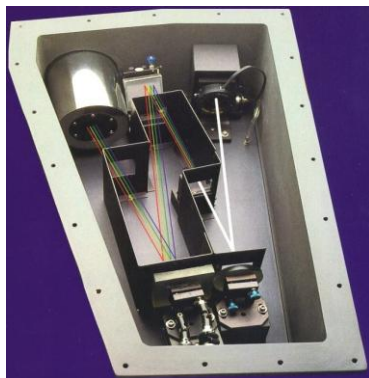
Εικόνα 2.9: Διάταξη πυρσού – πηγής πλάσματος

Με τη βοήθεια ενός εκνεφωτή και μιας περισταλτικής αντλίας που εξασφαλίζει σταθερού ρυθμού ροή αερίου, εισέρχεται το δείγμα με τη μορφή αεροζόλ από τον εσωτερικό σωλήνα και κατά μήκος του άξονα του πλάσματος, ιονιζόμενο κατά την επαφή του με το πλάσμα. Μικρό μόνο μέρος του δείγματος ιονίζεται, ενώ το υπόλοιπο συλλέγεται και απομακρύνεται, ενώ η σταθεροποίηση του πλάσματος επιτυγχάνεται μέσω της ψύξης των τοιχωμάτων του σωλήνα με αέριο αργό ή άζωτο. Το ICP λοιπόν μπορεί να θεωρηθεί μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος, καθώς ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο πλάσμα είναι αρκετά μεγάλος.



Εικόνα 2.10: Εκνεφωτής και περισταλτική αντλία

2. Ο **μονοχρωμάτορας** που εκτελεί διαδοχική ή ταυτόχρονη μέτρηση.



Εικόνα 2.11: Μονοχρωμάτορας

Οι εκπεμπόμενες από το πλάσμα ακτινοβολίες εισέρχονται σε έναν κλειστό θάλαμο (οπτικό σύστημα), όπου υπάρχει φράγμα περίθλασης μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας. Το φράγμα του χρησιμοποιούμενου φασματομέτρου ICP-AES είναι ένα πρότυπο ολογραφικό φράγμα ενός μέτρου εστιακής απόστασης, με 2400 χαραγές/min που χρησιμοποιείται στην 1η τάξη ακτινοβολίας (160–320nm) ή στη 2η τάξη (320–800nm) και μπορεί να διαχωρίσει φασματικές γραμμές που διαφέρουν μεταξύ τους ως και 0,005nm.

3. Το **φασματομέτρο** είναι διάταξης Czerny – Turner με διαδοχική ανάλυση στοιχείων με το φράγμα να περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του με μια ορισμένη ταχύτητα. Σε αυτή τη διάταξη, η σχηματιζόμενη από το πλάσμα πολυχρωματική ακτινοβολία περνά από τη σχισμή εισόδου του οπτικού συστήματος (10–20μm) και, αφού ανακλαστεί από ένα κοίλο κάτοπτρο, διαχωρίζεται από το περιστρεφόμενο φράγμα σε επιμέρους μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Αυτές ανακλώνται διαδοχικά ανάλογα με την περιστροφή του φράγματος, από ένα δεύτερο κοίλο κάτοπτρο. Οι μονοχρωματικές ακτινοβολίες που προκύπτουν και αντιστοιχούν στο μήκος κύματος ενός συγκεκριμένου στοιχείου, περνούν διαδοχικά από τη σχισμή εξόδου του οπτικού συστήματος (25 – 50μm) και προσκρούουν στον ανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστή) ο οποίος μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα.

Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και διαφορετικό φασματομέτρο, ταυτόχρονης ανάλυσης στοιχείων, γνωστό ως πολυχρωμάτορας. Σ' αυτό, το φράγμα παραμένει σταθερό στη περιφέρεια του κύκλου και όλες οι μονοχρωματικές ακτινοβολίες, μετά το διαχωρισμό τους στοχεύουν ταυτόχρονα σε σχισμές στην περιφέρεια του κύκλου, πίσω από τις οποίες υπάρχουν ισάριθμοι φωτοπολλαπλασιαστές, προσδιορίζοντας ταυτόχρονα ως και 48 στοιχεία του περιοδικού συστήματος. Ωστόσο, η διάταξη αυτή έχει μικρότερη διαχωριστική ικανότητα και μεγαλύτερο κόστος από αυτή της διαδοχικής ανάλυσης, ενώ πρέπει να είναι εκ των προτέρων γνωστή η ποσοτική σύσταση του δείγματος.

4. Ο **ανιχνευτής** ιόντων μπορεί να είναι φωτολυχνία, φωτοπολλαπλασιαστής ή πολυδιαυλικός ανιχνευτής. Ο πολυδιαυλικός ανιχνευτής σύζευξης φορτίου αποτελείται από μια δυσδιάστατη συστοιχία μικρών διακριτών φωτοευαίσθητων ανιχνευτών, τα εικονοστοιχεία, ενώ ο φωτοπολλαπλασιαστής πραγματοποιεί ενίσχυση του σήματος με τη βοήθεια μιας σειράς διαδοχικών δυνόδων και μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα.

5. Τέλος, η μονάδα ελέγχου συστήματος και επεξεργασίας αποτελεσμάτων είναι ένας **ηλεκτρονικός υπολογιστής**, ο οποίος διαθέτει το κατάλληλο λογισμικό για την αναγνώριση αγνώστων γραμμών εκπομπής. Μέσω του υπολογιστή αυτού γίνεται ο ορθός έλεγχος και χειρισμός ολόκληρης της διαδικασίας ανάλυσης.

Παρεμποδίσεις

Οι κυριότερες παρεμποδίσεις που παρατηρούνται στη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής οφείλονται σε:

I. Παρεμβολές λόγω μήτρας: Η υψηλή συγκέντρωση ανόργανων οξέων ή αλάτων, οι μεταβολές στο ιξώδες, η πυκνότητα ή η επιφανειακή τάση του δείγματος οδηγούν σε συχνή παρουσίαση προβλημάτων λειτουργίας των εκνεφωτών και σε ανομοιογενή εξαέρωση του δείγματος.

II. Παρεμβολές υποστρώματος: Οι παρεμποδίσεις αυτές οφείλονται στην παρουσία αλκαλίων και αλκαλιμετάλλων τα οποία ιονίζονται εύκολα και επηρεάζουν την ένταση των γραμμών εκπομπής, με αποτέλεσμα τμήμα της ενέργειας του πλάσματος να καταναλώνεται

για τον ιονισμό τους οδηγώντας στη μείωση της θερμοκρασίας του. Επίσης, τα εύκολα ιονιζόμενα στοιχεία μπορεί να επηρεάσουν τον ιονισμό των μερικώς ιονιζόμενων στοιχείων, κάτι που στο επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό.

III. Φασματικές παρεμβολές: Πρόκειται για την πιο συχνή κατηγορία παρεμποδίσεων στη φασματοσκοπία ICP-AES. Ένας συχνός τύπος φασματικής παρεμποδίσσης είναι η παρεμβολή μιας φασματικής γραμμής ενός στοιχείου με αυτή ενός άλλου. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση οπτικών συστημάτων μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας, ή με την εφαρμογή μεθόδων προκατεργασίας του δείγματος για την απομάκρυνση ενός από τα δύο στοιχεία. Παράλληλα, κάποιος περιορισμός επιτυγχάνεται και με το σωστό καλιμπράρισμα του φάσματος ή με την τελική επιλογή φασματικών γραμμών μικρότερου ή μεγαλύτερου μήκους κύματος.

Δυνατότητες και Εφαρμογές

Με την τεχνική ICP – AES μπορούν να αναλυθούν ποσοτικά ίχνη των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος με όριο ανίχνευσης 1 – 100ppb και επαναληψιμότητα 1 – 2%, χωρίς να απαιτείται λυχνία για κάθε στοιχείο όπως στην AAS.

Έτσι η τεχνική ICP ενδείκνυται ιδίως:

- Για προσδιορισμό μικρών συγκεντρώσεων στοιχείων, όπως P, B, W, Nb, Ta, λανθανίδες κ.ά.
- Για αναλύσεις στοιχείων που δεν μπορούν να προσδιοριστούν με την AAS, όπως S και J.
- Για αναλύσεις πολλών στοιχείων σε πολλά δείγματα.
- Όταν σ' ένα δείγμα μιας ορισμένης αραίωσης πρέπει να προσδιοριστούν διάφορα στοιχεία με περιεκτικότητα από ppm μέχρι %.
- Όταν οι συγκεντρώσεις ενός στοιχείου διαφέρουν πολύ στα διάφορα δείγματα και είναι αναγκαία μια γραμμική καμπύλη αναφοράς για μεγάλες περιοχές συγκεντρώσεων.

Οι εφαρμογές της μεθόδου είναι οι εξής:

1. Αναλύσεις γεωλογικών δειγμάτων, κυρίως για τον προσδιορισμό σπάνιων γαιών (λανθανίδες και ύτριο).
2. Αναλύσεις μεταλλουργικών δειγμάτων, ιδίως για τα στοιχεία Nd, Ta, W, B, Zr, P και S που δεν μπορούν να αναλυθούν με την AAS.
3. Αναλύσεις πετροχημικών, όπως αναλύσεις ρουτίνας μετάλλων σε λάδια λίπανσης μηχανών εσωτερικής καύσης.
4. Αναλύσεις περιβάλλοντος, όπως αναλύσεις βαρέων μετάλλων σε δείγματα προερχόμενα από βιολογικό καθαρισμό.
5. Γεωργική Χημεία, π.χ. προσδιορισμός στοιχείων όπως τα P, Ca, Mg, K σε εδάφη απ' όπου προκύπτει η καταλληλότητά τους ή μη για διάφορες καλλιέργειες.

2.2.4 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον W. C. Roentgen ο οποίος έλαβε και το πρώτο βραβείο Nobel Φυσικής στα 1901. Οι ακτίνες-X είναι μια μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών. Με το περιθλασίμετρο των ακτίνων-X μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής ή άμορφης κατάστασης και της δομής των διαφόρων υλικών.

Η παραγωγή των ακτίνων-X γίνεται μέσα σε ειδικές λυχνίες (ηλεκτρονικοί σωλήνες θερμονικής εκπομπής), όπου ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια επιβραδύνονται απότομα κατά την πρόσπτωση τους σε μεταλλικό στόχο (αντικάθοδο) και εκπέμπονται φωτόνια (ακτίνες-X). Το φάσμα εκπομπής των ακτίνων-X αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα, «λευκή» ακτινοβολία, που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος. Προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων, για αυτό και λέγεται ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung).

Στην κρυσταλλογραφία οι λυχνίες ακτίνων-χ λειτουργούν υπό κενό με υψηλή τάση στην περιοχή 30-60 keV. Οι ακτίνες-X εξέρχονται από την λυχνία από παράθυρο βηρυλλίου στα τοιχώματα της. Επειδή η ακτινοβολία χ απορροφάται από την ύλη και η απορρόφηση της είναι πολύ μεγάλη στα βαρύτερα στοιχεία, για την κατασκευή παραθύρων ακτίνων-X χρησιμοποιούνται ελαφρά στοιχεία. Το βηρύλλιο με προσθήκη 0,2% Ti αποτελεί το καλύτερο υλικό για την κατασκευή παραθύρων. Ανάλογα με τη λυχνία χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο λεπτού φύλλου μετάλλου (Ni για λυχνία Cu, Fe για λυχνία Co, Zr για λυχνία Mo) και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία χ μπορεί να γίνει μονοχρωματική.

Περίπου το 95% του συνόλου των στερεών υλικών μπορούν να περιγραφούν ως κρυσταλλικά. Όταν οι ακτίνες-χ αλληλεπιδρούν με μια κρυσταλλική ουσία, παίρνουμε ένα πρότυπο περίθλασης. Το 1919, ο A. W. Hull εξέδωσε μία μελέτη [65] με τίτλο «Μια νέα μέθοδος Χημικής Ανάλυσης». Σε αυτήν τόνισε ότι «...κάθε κρυσταλλική ουσία δίνει ένα πρότυπο, η ίδια ουσία, δίνει πάντα το ίδιο πρότυπο, και σε ένα μείγμα ουσιών, η κάθε ουσία παράγει το πρότυπο της ανεξάρτητα από τις άλλες». Το πρότυπο περίθλασης των ακτίνων-X μιας καθαρής ουσίας αποτελεί, ως εκ τούτου, το «δακτυλικό αποτύπωμα» της ουσίας.

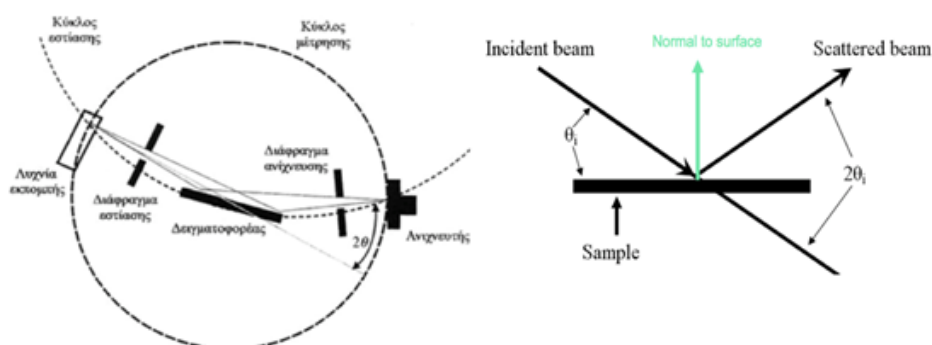
Η μέθοδος περίθλασης είναι έτσι ιδανική για τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση πολυκρυσταλλικών φάσεων. Βάσεις δεδομένων όπως αυτή της διεθνούς τράπεζας (Powder Diffraction Data File – PDF) περιέχουν βάση δεδομένων με πίνακες για χιλιάδες κρυσταλλικές ενώσεις.

Σήμερα, η PDF έχει συγκεντρώσει πάνω από 200.000 περιθλασιογραφήματα, όπου με τη βοήθεια σύγχρονων λογισμικών προσδιορίζονται οι κρυσταλλικές φάσεις του εξεταζόμενου δείγματος. Η κύρια χρήση της περίθλασης είναι να προσδιοριστούν τα συστατικά ενός δείγματος μέσα από μια διαδικασία αναζήτησης/ταυτοποίησης. Επιπλέον, οι περιοχές κάτω από την κορυφή, σχετίζονται με το ποσοστό της κάθε φάσης που υπάρχει στο δείγμα.

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) είναι μια πολύ σημαντική πειραματική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για το χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής των στερεών, περιλαμβάνοντας τις πλεγματικές σταθερές και τη γεωμετρία, την ταυτοποίηση άγνωστων υλικών, καθώς και τον προσανατολισμό μονοκρυστάλλων. Σε αυτή την τεχνική, παράλληλη δέσμη ακτίνων-X, με μήκος κύματος που κυμαίνεται από 0.5 έως 2.5Å, προσπίπτει στο δείγμα και περιθλάται από τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος σύμφωνα με το νόμο του Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$ (όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης, d η απόσταση των ατομικών επιπέδων και θ η συμπληρωματική γωνία πρόσπτωσης).

Η ένταση των περιθλώμενων ακτίνων-Χ μετράται σαν συνάρτηση της γωνίας περίθλασης 2θ και του προσανατολισμού του δείγματος (Εικόνα 48). Αυτός ο τρόπος περίθλασης χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης του δείγματος και για τη μέτρηση των ιδιοτήτων της δομής του. Η περίθλαση ακτίνων-Χ, όπως ήδη αναφέρθηκε είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος και δεν απαιτείται περίπλοκη προετοιμασία του δείγματος, γεγονός που εξηγεί την ευρεία χρήση της για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Ένα από τα μειονεκτήματα της μεθόδου XRD είναι η μικρή ένταση των περιθλώμενων ακτίνων-Χ, ιδιαίτερα στα υλικά με μικρό ατομικό αριθμό. Η μέθοδος XRD είναι περισσότερο ευαίσθητη στα υλικά με μεγάλο ατομικό αριθμό, ενώ η περίθλαση ηλεκτρονίων ή νετρονίων είναι περισσότερο κατάλληλη για τα υλικά με μικρό ατομικό αριθμό.



Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ για γεωμετρία Bragg-Brentano (θ - 2θ)

2.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

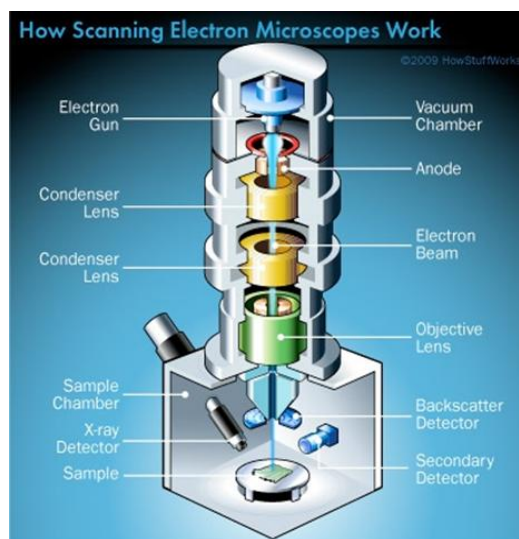
Η τεχνολογία της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1935 από τον Max Knoll. Αναπτύχθηκε περαιτέρω από τον Καθηγητή Charles Oatley και τον μεταπτυχιακό του φοιτητή Gary Stewart. Το SEM βγήκε για πρώτη φορά στην αγορά το 1965 από την Cambridge Scientific Instrument Company με το όνομα «Stereoscan». Το πρώτο αυτό μηχάνημα παραδόθηκε στην DuPont. Οι αρχικές εκτιμήσεις περιόριζαν τη ζήτησή του σε 10 συσκευές παγκοσμίως, έπεσαν κατά πολύ όμως έξω, καθώς σήμερα υπολογίζεται πως 50.000 και πλέον μηχανήματα υπάρχουν σε εργαστήρια και επιχειρήσεις σε όλον τον πλανήτη.

Ένα SEM αξιοποιεί τις πληροφορίες που προέρχονται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons), τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons, BSE), τις χαρακτηριστικές ακτίνες-χ και το φως (καθοδική εκπομπή ακτινοβολίας, Cathodoluminescence, CL). Οι ανιχνευτές των δευτερογενών ηλεκτρονίων υπάρχουν σε όλα τα SEM, αλλά σπανίως ένα μηχάνημα θα διαθέτει ανιχνευτές για όλα τα πιθανά «σήματα» που μπορούν να αξιοποιηθούν.

Οι πληροφορίες που «επεξεργάζεται» ένα SEM είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της ηλεκτρικής δέσμης με τα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια (ή κοντά σε αυτή) του δείγματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις καταγραφής σημάτων, το SEM δίνει εικόνες υψηλής ανάλυσης της επιφάνειας των δοκιμίων, αποκαλύπτοντας λεπτομέρειες σε μέγεθος μικρότερο από 1nm. Η μελέτη της επιφάνειας του δείγματος καθίσταται εφικτή διότι η καλά στοχευμένη δέσμη ηλεκτρονίων που «χτυπά» τον στόχο, δίνει στο SEM ένα μεγάλο βάθος πεδίου που μετατρέπεται σε τρισδιάστατη απεικόνιση.

Η μεγέθυνση των επιφανειών ξεκινά από τις 10 φορές και φτάνει έως τις 500.000. (250 φορές περισσότερο από το ανώτερο όριο του καλύτερου οπτικού μικροσκοπίου). Ένα ακόμα συγκριτικό πλεονέκτημα της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης είναι και η ύπαρξη του στοιχειακού αναλυτή που δίνει πληροφορίες σχετικά με την στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος, δηλαδή των επιφανειακών ποσοστών των στοιχείων που εξετάζονται σε μια συγκεκριμένη περιοχή.

Περιγραφή του οργάνου



Εικόνα 2.13: Βασικά τμήματα ενός SEM

Στην Εικόνα 2.13 παρουσιάζεται το εσωτερικό τμήμα ενός SEM. Θα ακολουθήσει η αναλυτική επεξήγηση των επιμέρους στοιχείων του:

- Πηγή ηλεκτρονίων (Electron gun): Σε ένα τυπικό SEM, η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται με θερμική εκπομπή από ένα νήμα βολφραμίου που λειτουργεί ως κάθοδος. Το βολφράμιο χρησιμοποιείται κατ' εξοχήν διότι έχει το υψηλότερο σημείο τήξης, τη χαμηλότερη τάση ατμών και σχετικά μικρό κόστος σε σχέση με τα άλλα μεταλλικά στοιχεία. Εναλλακτικά χρησιμοποιείται κάθοδος εξαβοριούχου λανθανίου (LaB_6).

Μέσα από το νήμα διέρχεται ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια που κατευθύνονται προς την άνοδο (θερμοηλεκτρικό φαινόμενο). Εκεί εφαρμόζεται ένα υψηλό δυναμικό της τάξης των 1-30 kV (accelerating voltage) που επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Βασική επιδίωξη είναι η παραγόμενη δέσμη να είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτή και διευσδυτική. Για το σκοπό αυτό κατευθύνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια με τη βοήθεια των φακών συμπύκνωσης.

- Φακοί συμπύκνωσης (condenser lenses): Τα επιταχυνόμενα από την άνοδο ηλεκτρόνια διέρχονται μέσα από διαδοχικούς φακούς συμπύκνωσης που τα μετατρέπουν σε δέσμη. Οι φακοί είναι κατασκευασμένοι από μαγνήτες και στην ουσία ελέγχουν και επικεντρώνουν τη δέσμη, εξασφαλίζοντας ότι τα ηλεκτρόνια θα ακολουθήσουν την ακριβή πορεία τους. Διακρίνονται α) στον συγκεντρωτικό φακό που κάνει τη δέσμη των ηλεκτρονίων πιο διευσδυτική και β) στον αντικειμενικό φακό που εστιάζει τη δέσμη στο δείγμα.

- Σύστημα κενού (vacuum chamber): Κατά τη χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικά, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται απ' αυτά. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Αν το κενό απουσίαζε, η πηγή των ηλεκτρονίων (σε ατμοσφαιρικές συνθήκες) θα καιγόταν και θα εμφανίζονταν σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης.

- Θάλαμος του δείγματος (Sample chamber): Είναι το μέρος που τοποθετείται το δείγμα προς εξέταση. Επειδή οι τελικές εικόνες της επιφάνειας που επιθυμούμε να λάβουμε θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα ευκρινείς, ο θάλαμος του δείγματος θα πρέπει να είναι ανθεκτικός και να διατηρείται σταθερός. Στο θάλαμο το δείγμα έχει επιπλέον την ικανότητα να μετακινείται με τέτοιο τρόπο, ώστε να εξασφαλίζονται οι κατάλληλες γωνίες για τη λήψη διαφόρων φωτογραφιών της επιφάνειάς του, χωρίς τη συνεχή επανατοποθέτησή του από τον ερευνητή.

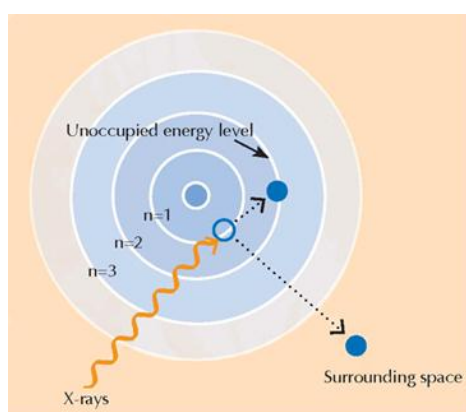
- Ανιχνευτές (Detectors): Από τη στιγμή που η δέσμη ηλεκτρονίων θα «πέσει» στην επιφάνεια του υλικού-στόχου, υπάρχουν διάφοροι ανιχνευτές που καταγράφουν τον τρόπο αλληλεπίδρασής τους. Στην ουσία οι ανιχνευτές είναι τα μάτια του μικροσκοπίου.

Δευτερογενή ηλεκτρόνια: πρόκειται για επιφανειακά ηλεκτρόνια που δίνουν την εικόνα της μορφολογίας του προς εξέταση δοκιμίου. Χρησιμοποιούνται συνήθως για να μεταβούμε σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Στην ουσία αποτελούν τα ηλεκτρόνια των στοιβάδων των ατόμων του υλικού και είναι σχετικά χαμηλής ενέργειας. Κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (μέσω κατάλληλης διαφοράς δυναμικού). Ο συγκεκριμένος ανιχνευτής είναι ένας καθοδικός σωλήνας στην άκρη του οποίου βρίσκεται μια φθορίζουσα επιφάνεια. Ανάλογα με τη μορφολογία του υλικού («βουνά» - «κοιλιάδες») δημιουργούνται λιγότερο ή περισσότερο φωτεινά σημεία πάνω στη φθορίζουσα επιφάνεια. Επομένως, η παραγόμενη εικόνα που λαμβάνουμε ουσιαστικά

σχετίζεται με της διαβάθμιση της φωτεινότητας των ηλεκτρονίων πάνω στη φθορίζουσα επιφάνεια. Γενικά μέσω των ανιχνευτών δευτερογενών ηλεκτρονίων καθίσταται δυνατή η λήψη εικόνων μορφολογίας και μικροδομής. Για παράδειγμα, ο ανιχνευτής Everhart–Thornley (ETD) καταγράφει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που «ξεπηδούν» από την εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Αυτός ο ανιχνευτής παρέχει τις πιο αναλυτικές φωτογραφίες για την επιφάνεια του δείγματος.

Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια: πρόκειται για τα ηλεκτρόνια της δέσμης που συγκρούεται με τον πυρήνα των ατόμων. Κάποια από αυτά σκεδάζονται προς τα πίσω και στη συνέχεια συλλέγονται από τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Δίνουν εικόνες μορφολογίας, μικροδομής αλλά και στοιχειακής κατανομής με βάση τον μέσο ατομικό αριθμό του υλικού. Έτσι, οι εμφανιζόμενες σκοτεινές περιοχές σε μια εικόνα SEM αντιστοιχούν σε ελαφρύτερα στοιχεία, ενώ αντίθετα, οι φωτεινές περιοχές σχετίζονται με τα βαρύτερα στοιχεία (μεγαλύτερου δηλαδή ατομικού αριθμού).

Ακτίνες-X: οι χαρακτηριστικές ακτίνες-χ εκπέμπονται όταν η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων απομακρύνει ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο του δείγματος, δημιουργώντας μια οπή. Η οπή καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακής στιβάδας, που καθώς μεταπίπτει απελευθερώνει ενέργεια ενός φωτονίου. Οι ακτίνες-X χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό και τη μέτρηση του αριθμού των στοιχείων στο δείγμα.



Εικόνα 2.14: Δημιουργία οπής και κατάληψη της θέσης του ηλεκτρονίου από άλλο υψηλότερης ενεργειακής στάθμης

Συμπερασματικά, η εικόνα που λαμβάνουμε από ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM, δημιουργείται καθώς σαρώνοντας την επιφάνεια του δείγματος-στόχος, παράγονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (που χρησιμοποιούνται για την εικόνα) και ακτίνες-X (που χρησιμοποιούνται για στοιχειακή ανάλυση).

Προετοιμασία δειγμάτων SEM

Όλα τα δείγματα που προορίζονται να εξεταστούν με το SEM θα πρέπει να διαθέτουν ένα κατάλληλο μέγεθος για να χωράνε στο θάλαμο. Αρκετά μοντέλα SEM μπορούν να μετρήσουν δείγματα έως και 6 ιντσών (15cm).

Στις συμβατικές μετρήσεις με SEM τα δείγματα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα, τουλάχιστον στην επιφάνειά τους, για την αποφυγή συγκέντρωσης ηλεκτροστατικού φορτίου στην επιφάνεια αυτών.

Τα μη αγώγιμα δείγματα τείνουν να φορτιστούν όταν «σκανάρονται» από τη δέσμη ηλεκτρονίων και ιδιαίτερα όταν ανιχνεύεται η δράση των δευτερογενών ηλεκτρονίων, δύναται να προκληθούν λάθη στη σάρωση και ατέλειες στις φωτογραφίες. Γι' αυτό, τέτοια δείγματα καλύπτονται συνήθως με μια εξαιρετικά λεπτή επικάλυψη από κάποιο αγώγιμο υλικό. Η επικάλυψη γίνεται συνήθως με εξάτμιση σε υψηλό κενό ή με εναπόθεση καθοδικής διασκόρπισης (sputter coating) υπό χαμηλό κενό. Τα αγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως μέσα επικάλυψης είναι συνήθως χρυσός, κράμα χρυσού - παλλαδίου, πλατίνα, όσμιο, ιρίδιο, βολφράμιο, χρώμιο και γραφίτης.

Τα μεταλλικά αντικείμενα που εξετάζονται στο SEM απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία, όπως το καθάρισμα της επιφάνειας (λείανση-στίλβωση) και η σωστή τοποθέτησή τους στο θάλαμο.

Εφαρμογές SEM

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να εξετάσει μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, πολυμερή κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει, το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το SEM εξασφαλίζουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός SEM με XRD χρησιμοποιείται ευρέως στην ποσοτική ανάλυση ελατών και εύθραυστων φάσεων, στο βάθος των ρηγμάτων, στο μέγεθος της ζώνης σχισμών και στον τρόπο δημιουργίας ρωγμών. Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματά του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και την κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλύψεων και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται επίσης μέσω εικόνων SEM.

Συμπερασματικά, η χρήση του SEM καλύπτει ένα τεράστιο πλαίσιο εφαρμογών και επιστημονικών κλάδων και είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στα χέρια των επιστημόνων.

2.2.6 Spark Plasma Sintering (SPS)

Η πυροσυσσωμάτωση των κεραμικών κόνεων για την παραγωγή συμπαγών υλικών και πυκνών δομών απαιτεί συνήθως υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλα χρονικά διαστήματα. Πέρα από τις ενεργειακές δαπάνες και τους περιβαλλοντολογικούς ενδοιασμούς, η διαδικασία αυτή οδηγεί και σε χονδρόκοκκα τελικά υλικά που είναι ανεπιθύμητα για χρήση σε λειτουργικές και δομικές εφαρμογές. Η εξάσκηση θλιπτικών τάσεων βέβαια, φαίνεται να βελτιώνει τη συμπύκνωση και να μειώνει την ανάπτυξη των κόκκων σε διαδικασίες όπως η θερμή συμπίεση και η θερμή ισοστατική συμπίεση.

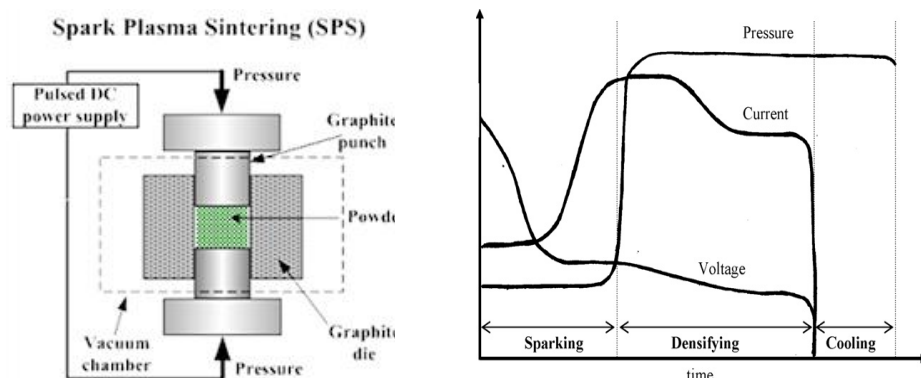
Η τεχνική SPS περιλαμβάνει την εφαρμογή μιας θλιπτικής τάσης σε ένα καλούπι συνήθως κατασκευασμένο από γραφίτη, με τη θερμοκρασία να αναπτύσσεται μέσω παλμικού ρεύματος. Έχει αναφερθεί πως οι τομείς εφαρμογής των τελικών υλικών μπορεί να περιορίζονται σε κάποιο βαθμό από τη συνήθη χρήση γραφιτικών καλουπιών, γιατί αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή αντοχή σε φθορά με συνεπαγόμενη αύξηση του κόστους της συνολικής διαδικασίας. Γι' αυτό το λόγο, έχει προταθεί η χρήση καλουπιών κατασκευασμένα από αλούμινα, ώστε να μειωθεί το συνολικό κόστος της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης [66].

Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η τεχνική SPS είναι ικανή να παράγει πυκνές συμπαγείς δομές με λεπτομερή μεγέθη κόκκων, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και χρόνους. Παρόλο βέβαια που η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έχει αναγνωριστεί, οι μηχανισμοί ελέγχου που σχετίζονται με τη συμπύκνωση δεν έχουν πλήρως προσδιοριστεί [67].

Πιο συγκεκριμένα, η τεχνική SPS, γνωστή και ως PECS (Pulsed Electric Current Sintering) ανήκει σε μια ευρύτερη κατηγορία τεχνικών πυροσυσσωμάτωσης που περιλαμβάνουν τη χρήση παλμικού DC ρεύματος για να επιτευχθεί η συμπύκνωση. Το φαινόμενο Joule παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπύκνωση των κόνεων, γεγονός που οδηγεί στην επίτευξη πυκνότητας κοντά στη θεωρητική της τιμή και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης, σε σύγκριση με άλλες συμβατικές τεχνικές.

Έτσι, στα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου συμπεριλαμβάνονται οι μικροί χρόνοι για τη συσσωμάτωση (μόλις λίγα λεπτά), εξαιτίας της χρήσης υψηλών ρυθμών θέρμανσης (έως και 1000 K/min). Επιπροσθέτως, όπως και στη θερμή συμπίεση, η εφαρμογή μηχανικού θλιπτικού φορτίου οδηγεί σε συμπαγείς δομές με βελτιωμένες ιδιότητες (π.χ. περιορισμένη ανάπτυξη κόκκων).

Μια τυπική διάταξη SPS και ένα ιδανικό διάγραμμα φαίνονται στην Εικόνα 2.15.

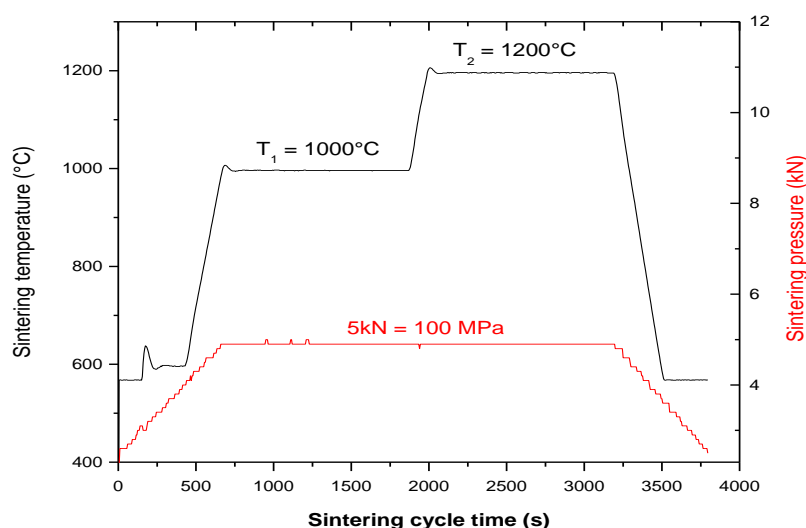


Εικόνα 2.15: Διάταξη και τυπικό διάγραμμα ενός κύκλου SPS [68]

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε η διάταξη πυροσυσσωμάτωσης Dr Sinter 515S Syntex που βρίσκεται στη Γαλλία (CNRS-Thiais, France).

Οι σκόνες τοποθετήθηκαν σε γραφικό καλούπι διαμέτρου $\phi = 8\text{mm}$, το εσωτερικό τμήμα του οποίου ήταν καλυμμένο με ένα λεπτό γραφικό φύλλο (parayex[®]) ώστε να αποφευχθεί η απευθείας επαφή της σκόνης και του καλουπιού. Το σύστημα βρισκόταν υπό μονοαξονική συμπίεση για να παραμένει κλειστό. Στο σύστημα εφαρμόστηκε παλμικό συνεχές ρεύμα που επέτρεψε στη θερμοκρασία να αυξηθεί ταχέως. Ένα είδος γραφικής τσόχας χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μείωση των απωλειών θερμότητας. Η θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης μετρήθηκε με οπτικό πυρόμετρο, μέσω μικρής οπής στο πλάι του γραφικού καλουπιού. Για μεγιστοποίηση της αναπαραγωγιμότητας, η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και η πίεση ελέγχονταν από αυτόματα ελεγχόμενες μονάδες. Τα διάφορα δείγματα θερμάνθηκαν με την επιβολή παλμικού συνεχούς ρεύματος που διέρχονταν μέσα από το σύστημα του καλουπιού. Η χρονική διάρκεια του παλμού τέθηκε στα 3ms και όλα τα δείγματα βρίσκονταν υπό κενό.

Για την παραλαβή πλήρως συμπυκνωμένων δειγμάτων ακολουθήθηκε μια διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης δυο βημάτων. Το προφίλ της ακριβούς θερμοκρασίας και πίεσης συνοψίζεται στην Εικόνα 2.16. Πιο συγκεκριμένα, σε όλες τις περιπτώσεις, η θερμοκρασία αυξήθηκε αυτόματα έως τους 600°C μέσα σε 1min. Ακολούθησε παραμονή του δείγματος για 6min σε αυτή τη θερμοκρασία, η οποία και ρυθμιζόταν με χρήση πυρομέτρου. Έπειτα τα δείγματα θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία $T_1 = 1000^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $100^{\circ}/\text{min}$ (πρώτο βήμα) και ασκήθηκε στο καλούπι μια σταθερή μονοαξονική πίεση 5kN. Το δείγμα παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 20min και έπειτα ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας με τον ίδιο ρυθμό έως την τιμή $T_2 = 1200^{\circ}\text{C}$. Και πάλι το δείγμα διατηρήθηκε σε αυτή τη θερμοκρασία για 20min. Ο κύκλος της πυροσυσσωμάτωσης ολοκληρώθηκε με ταχεία ψύξη των δειγμάτων, κατά τη διάρκεια της οποίας η πίεση μειώθηκε.



Εικόνα 2.16: Προφίλ θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης ($^{\circ}\text{C}$) και πίεσης (kN) συναρτήσει του χρόνου (s)

2.3 Επιλογή κεραμικού υποστρώματος

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα αναλυθούν εν συντομία τα διάφορα κεραμικά υλικά που επιλέχθηκαν ως υποστρώματα για την ηχοχημική εναπόθεση των μεταλλικών σωματιδίων.

2.3.1 Αλούμινα (Al_2O_3)

Στις μέρες μας, οι περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούν την ανάπτυξη νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες και καινοτόμα χαρακτηριστικά που να ανταπεξέρχονται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, πίεσων και φθοράς. Τα νανοδομημένα κεραμικά έχουν αναδειχθεί σε ισχυρούς υποψήφιους αυτής της κατηγορίας υλικών, καθώς συνδυάζουν υψηλή αντοχή και σκληρότητα.

Η αλούμινα (Al_2O_3) πρωτοστατεί σε αυτές τις περιοχές της υψηλής έρευνας και τεχνολογίας, εξαιτίας του χαμηλού της κόστους και των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων της. Συνδυάζει υψηλή αντοχή και σκληρότητα, εξαιρετική αντοχή σε θερμικά και χημικά περιβάλλοντα, χαμηλό βάρος και υψηλές θερμοκρασίες τήξης.

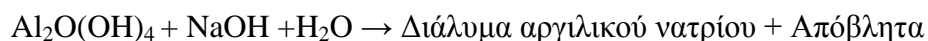
Αν και η αλούμινα αντιπροσωπεύει το 25% του στερεού φλοιού της γης, δεν απαντάται συνήθως με την ελεύθερη μορφή της. Πρώτον, το Al^{3+} είναι ένα μικρό ιόν με υψηλό φορτίο, παρόμοιο σε μέγεθος και αντοχή ηλεκτροστατικού δεσμού με το Si^{4+} . Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν το ιόν Al^{3+} ιδανικό υποψήφιο για να λάβει μέρος στο πλέγμα της οικογένειας των πυριτικών ενώσεων (τα αργιλοπυριτικά). Δεύτερον, επειδή οι αποστάσεις των δεσμών O-O στα πλέγματα των $\text{Al}(\text{OH})_3$ και $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ είναι ίδιες, συνυπάρχει στα στρώματα των πυριτικών ορυκτών каолинίτη και μίκα.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι οι συνηθέστερες πηγές απ' όπου λαμβάνεται η αλούμινα είναι ο υδραργιλίτης ή γυψίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$) που αντιπροσωπεύει τη μορφή της πλήρως ενυδατωμένης φάσης. Άλλες μορφές είναι ο βωξίτης, $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$, που συχνά αποδίδεται ως $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ο διάσπορος $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Αυτοί οι τύποι αντιπροσωπεύουν διάφορα στάδια ενυδάτωσης και συχνά απαντώνται σε μείγματα μεταξύ τους. Ο βωξίτης είναι το κύριο ορυκτό, από την επεξεργασία του οποίου εξάγεται η αλούμινα [69].

Παρασκευή της αλούμινας [69]

Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της αλούμινας διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης που διατίθεται και τις σχετικές τεχνικές των χημικών διαδικασιών και των πηγών ενέργειας. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι παρακάτω διαδικασίες:

α) Διεργασία Bayer: Στις μεγαλύτερες ποσότητες φθηνής αλούμινας που εξάγονται από το βωξίτη, χρησιμοποιείται η διεργασία αυτή με κόστος που κυμαίνεται από 0.1 μέχρι 1 ευρώ ανά χιλιόγραμμο, εξαρτώμενο από το βαθμό καθαρότητας και την κοκκομετρική διαβάθμιση που απαιτείται. Η διαδικασία αποτελείται από 5 στάδια: προετοιμασία της πρώτης ύλης, πέψη, καθαρισμός, καταβύθιση και πύρωση. Η αντίδραση που ακολουθεί λαμβάνει χώρα στους 160 - 170°C, σε πίεση 4atm και συνοψίζει τα στάδια αυτά:



Το διαχωριζόμενο διάλυμα αργλικού νατρίου συμπυκνώνεται μέχρι κορεσμού, και μετά από γήρανση, δημιουργείται με υδρόλυση ένα παχύρευστο ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_3$. Τέλος, ακολουθεί η πύρωση σε θερμοκρασίες γύρω στους 1200°C για να μετατραπεί ο γυψίτης σε κεραμική αλούμινα. Οι κύριες προσμίξεις που απομακρύνονται στο στάδιο της πέψης είναι ο σίδηρος, το πυρίτιο και το τιτάνιο, οι μεγαλύτερες ποσότητες των οποίων απορρίπτονται ως ερυθρά ιλύ.

β) Πυρο-γενετική διαδικασία: Επειδή η ενεργειακή απαίτηση είναι υψηλή και τα χημικά αντιδραστήρια ακριβά, η διεργασία αυτή έχει, κατά μεγάλο ποσοστό, αντικατασταθεί από τη μέθοδο Bayer. Κατά την πυρο-γενετική διαδικασία γίνεται κατεργασία του βωξίτη στους 1200°C πριν από την αντίδρασή του με λεπτόκοκκο Na_2CO_3 . Το ορυκτό μετατρέπεται σε μια σειρά αλάτων του νατρίου με έκλυση CO_2 . Η κατεργασία με νερό απομακρύνει το αργλικό νάτριο και το πυριτικό νάτριο και δημιουργείται ένα ίζημα γνωστό ως ερυθρά ιλύ, από την αντίδραση του σιδηρικού νατρίου. Κατόπιν, γίνεται κατεργασία του διαλύματος όπως στη διαδικασία Bayer για να ληφθεί η αλούμινα.

Πρόσφατα, έχει περιγραφεί μια νέα διαδικασία που ίσως καταστήσει τη μέθοδο αυτή φθηνότερη. Σύμφωνα με αυτή, η πυρωμένη κοκκώδης ερυθρά ιλύς αναμειγνύεται με σκόνη γυαλιού και ψήνεται στους 950°C . Έτσι, παράγεται ένα αρκετά αποτελεσματικό, χαμηλού κόστους και με καλή εμφάνιση προϊόν, ανθεκτικό στη φωτιά και κατάλληλο για εξωτερικές χρήσεις.

γ) Μέθοδος Peniakoff: Η μέθοδος αυτή δίνει αλούμινα μικρότερης καθαρότητας, αλλά χρησιμοποιώντας μια εξώθερμη αντίδραση μειώνεται το ενεργειακό κόστος. Και πάλι, γίνεται κατεργασία του βωξίτη, αλλά στη συνέχεια αναμειγνύεται με Na_2SO_4 και κοκ και θερμαίνεται στους $900-1000^\circ\text{C}$.

δ) Μέθοδος αργίλων: Ο καολινίτης θερμαίνεται στους 500°C για να μετασχηματιστεί σε μετακαολινίτη και ακολουθεί κατεργασία του με HCl ή H_2SO_4 για να ληφθεί η αλούμινα στο διάλυμα. Ακολουθεί συμπύκνωση και κατεργασία του υγρού, όπως αναφέρθηκε στις παραπάνω μεθόδους.

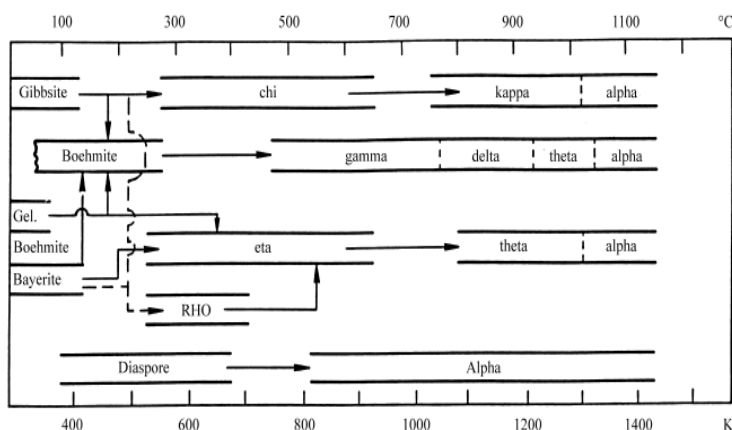
ε) Χημική διεργασία: Οι καθαρότεροι τύποι αλούμινας μπορούν να ληφθούν από άργιλο με τον παρακάτω τρόπο. Ο καολινίτης αντιδρά με όξινο θεικό αμμώνιο για να σχηματιστεί ένα αργιλο-αμμωνιακό άλας. Το αργλικό άλας είναι ευδιάλυτο, αλλά μπορεί να επανακρυσταλλωθεί από το συμπυκνωμένο διάλυμα όσες φορές χρειαστεί, μέχρι να προκύψει η επιθυμητή καθαρότητα. Τελικά, γίνεται κατεργασία του αργλικού διαλύματος με αμμωνία για σχηματισμό γυψίτη. Σε όλες τις διεργασίες το $\text{Al}(\text{OH})_3$ αφού εκπλυθεί, πυρώνεται για να σχηματιστεί αλούμινα. Η ανάπτυξη της αλούμινας ξεκινά στους $1100-1150^\circ\text{C}$ για να προκύψουν κόνιες με ικανοποιητική ρόφηση νερού. Πλήρης μετατροπή σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, που είναι η πιο ενδιαφέρουσα φάση για τη βιομηχανία των κεραμικών, γίνεται με πύρωση για μια ώρα στους $1200-1300^\circ\text{C}$. Η θερμοκρασία αυτή μπορεί να μειωθεί με χρήση αλογονούχων ή βοριούχων ευτηκτικών.

Δομή αλούμινας

Λόγω των διαφορετικών τρόπων σύνθεσης και της περιοχής των θερμοκρασιών πύρωσης, αναφέρονται πολλοί τύποι αλούμινας. Είναι βέβαια πλέον ξεκάθαρο, ότι οι τύποι αυτοί αναφέρονται σε μερικά αφυδατωμένους τύπους, και προσμείξεις που είναι βασικά τριαδικά οξείδια. Έτσι, αν περιοριστεί κανείς στην άποψη της καθαρής αλούμινας, υπάρχει μόνο μια κρυσταλλική μορφή, η $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, που έχει εξαγωνική δομή και δυο μόρια Al_2O_3

ανά μοναδιαίο κελί. Άλλοι τύποι, όπως η $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ανήκουν στα τριαδικά οξείδια και αντιπροσωπεύουν επιδράσεις που μπορεί να έχουν οι προσμίξεις των κατιόντων στη βασική εξαγωνική δομή της α -αλούμινας. Επίσης, είναι σκόπιμο να λεχθεί ότι άλλοι τύποι αλούμινας, όπως η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ προηγείται του α -τύπου κατά την πύρωση των υδροξειδίων του αλουμινίου, ενώ η $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ προκύπτει από την αντίδραση του Al_2O_3 με Na_2CO_3 γύρω στους 1100°C .

Στην Εικόνα 2.17 αναπαρίστανται οι τύποι αλούμινας που προκύπτουν για διάφορες θερμοκρασίες μετασχηματισμού των αντίστοιχων υδροξειδίων του Al.

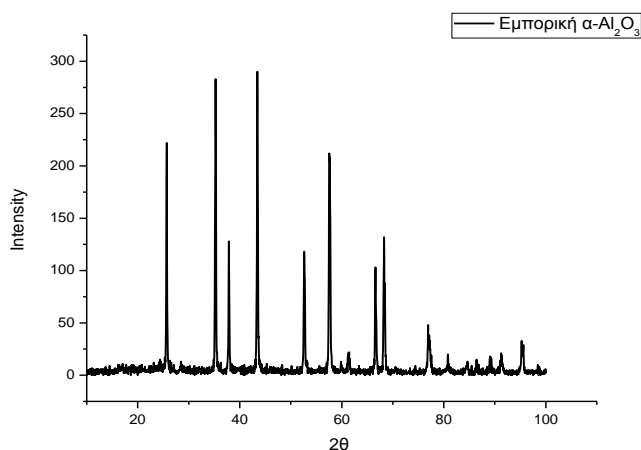


Εικόνα 2.17: Τύποι αλούμινας με βάση τη θερμοκρασία πύρωσης των αρχικών υδροξειδίων του αλουμινίου [70]

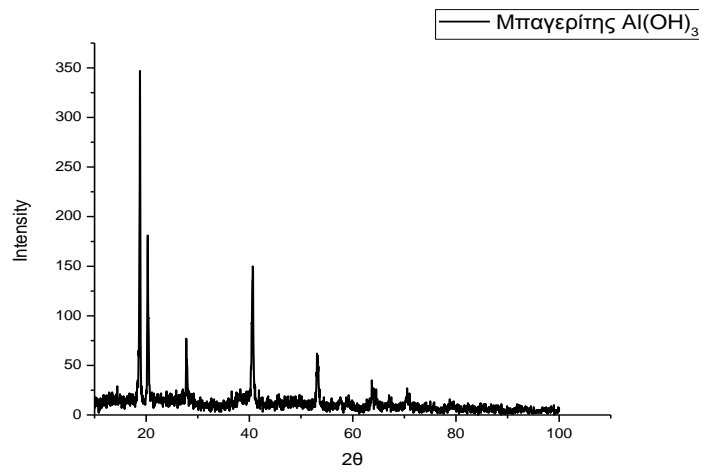
Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων μας χρησιμοποιήσαμε ως βασικό υπόστρωμα σκόνη εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Strem Chemicals, 1-5 μm , ειδικής επιφάνειας $\geq 275 \text{ m}^2/\text{gr}$).

Επίσης, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στα πλαίσια του προγράμματος «Θαλής – ΕΜΠ – Ανάπτυξη σύνθετων νανοδομημένων υλικών κεραμικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα», προμηθευτήκαμε εργαστηριακά συντεθειμένη πρόδρομη ένωση μαπαγερίτη ($\text{Al}(\text{OH})_3$), $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ψημμένη στους 600°C) και $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ψημμένη στους 1200°C). Σε αυτά τα υποστρώματα πραγματοποιήσαμε επιλεγμένα πειράματα ηχοχημικού επιφανειακού εμπλουτισμού με μεταλλικά εγκλείσματα.

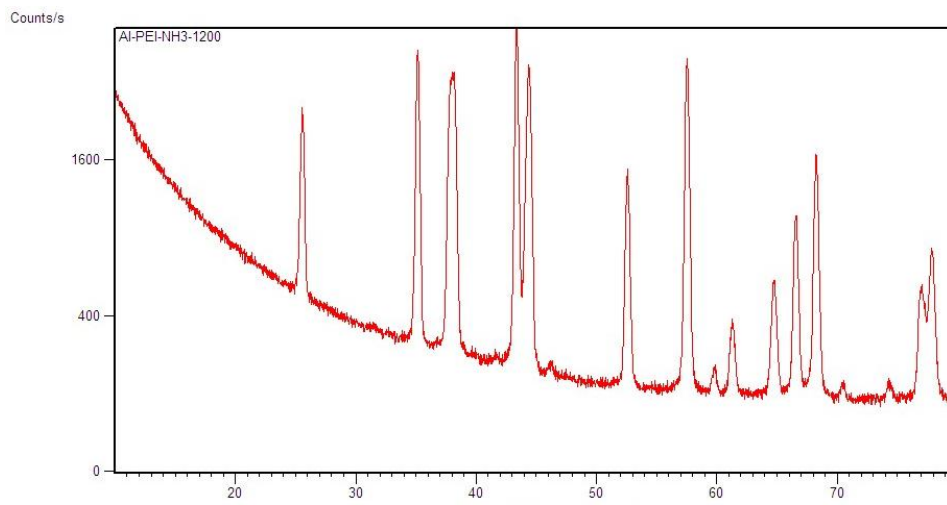
Στις Εικόνες 2.18 - 2.20 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα υποστρώματα αλούμινας που περιγράφηκαν παραπάνω:



Εικόνα 2.18: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Εικόνα 2.19: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ πρόδρομης ένωσης μπαγερίτη ($Al(OH)_3$)



Εικόνα 2.20: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ εργαστηριακά συντεθειμένης $\alpha-Al_2O_3$ ($1200^\circ C$)

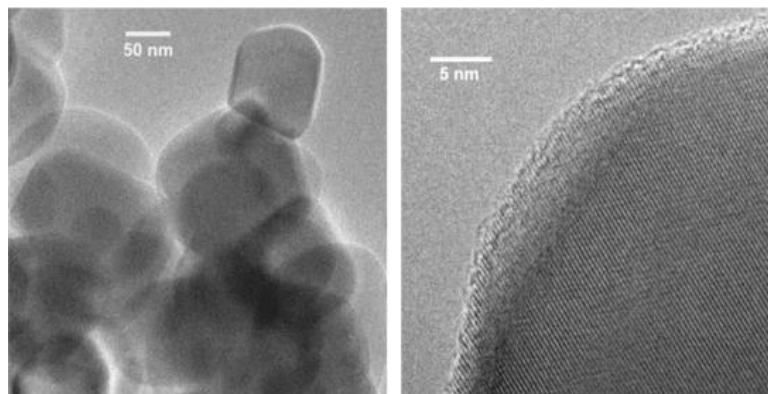
2.3.2 Τιτανία TiO₂ (K_1077)

Ένα ακόμα κεραμικό υπόστρωμα στο οποίο επιλέχθηκε να γίνει η «διακόσμηση» των μεταλλικών σωματιδίων, ήταν αυτό της εμπορικής τιτανίας. Πιο συγκεκριμένα το υπόστρωμα με την κωδική ονομασία Kronos_1077, το προμηθευτήκαμε στα πλαίσια της συνεργασίας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλών με το Πανεπιστήμιο του Μιλάνου και το Τμήμα Χημείας αυτού.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της κεραμικής αυτής σκόνης συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί, ενώ η δομή της παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.21:

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά σκόνης υποστρώματος TiO₂

Όνομα δείγματος	BET (m ² /g)	XRD	Μέγεθος κρυστάλλων (nm)	Ενεργειακό κενό (eV)
Kronos 1077	12	100% Ανατάσης	100-110	3.15

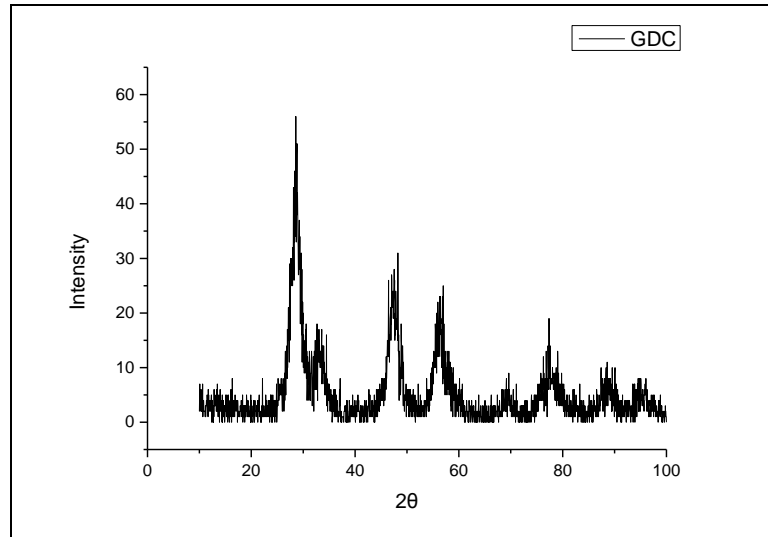


Εικόνα 2.21: Εικόνα TEM της σκόνης Kronos_1077

2.3.3 GDC

Το τελευταίο κεραμικό υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν αυτό της σκόνης γαδολίνιας με πρόσμιξη δημητριάς (Gadolinium doped ceria - GDC) Το GDC είναι ένα ηλεκτροκεραμικό που χρησιμοποιείται ευρέως στα κελιά καυσίμων SOFCs. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες που απαιτεί για την επίτευξη ιοντικής αγωγιμότητας και το μικρό κόστος του, το έχουν αναδείξει σε βασικό υποψήφιο υλικό ανόδων στα κελιά SOFCs, ενώ τείνει να αντικαταστήσει σ' αυτά και τη σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία (YSZ) ως ηλεκτρολύτη.

Η σκόνη GDC που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμπορική (Fuel Cells Materials (Next Tech)) με ειδική επιφάνεια 193 m²/g, ενώ το περιθλασιογράφημα της παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.22 που ακολουθεί.



Εικόνα 2.22: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ της σκόνης GDC

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματική Πορεία

3.1 Ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων Cu

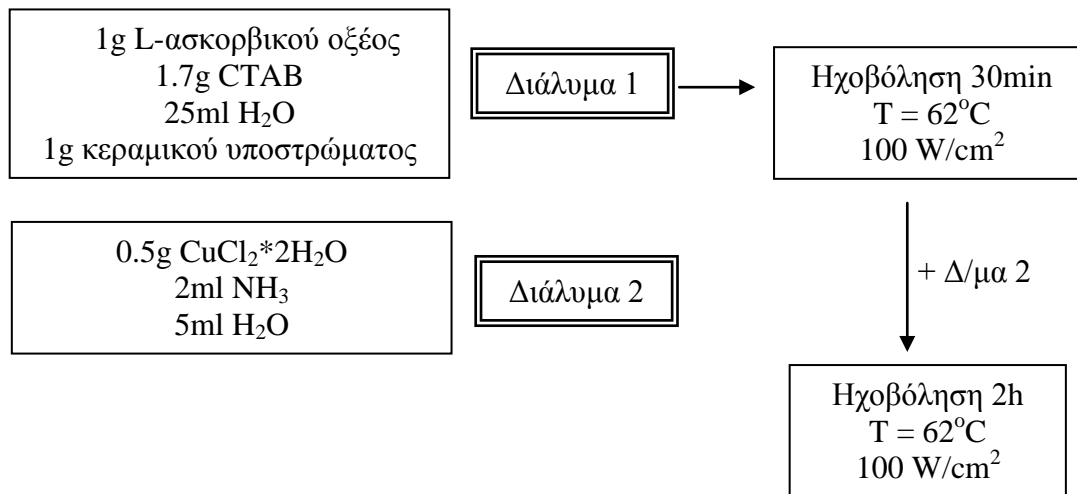
Για την ηχοχημική σύνθεση των νανოსωματιδίων χαλκού ακολουθήθηκε η εξής πορεία [71]: Αρχικά, επιλέχθηκαν οι κατάλληλες πρόδρομες ενώσεις και τα κεραμικά υποστρώματα πάνω στα οποία επιχειρήθηκε η «διακόσμηση» των μεταλλικών σωματιδίων χαλκού. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τα προς ηχοβόληση διαλύματα και τοποθετήθηκαν στη συσκευή υπερήχων.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν και η πηγή προέλευσής τους:

Πίνακας 3.1: Ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων Cu

Όνομα ουσίας	Χημικός τύπος	Προέλευση/ Εταιρία
L-ασκορβικό οξύ	C ₆ H ₈ O ₆	Sigma Aldrich
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Merck
Διένυδρος χλωριούχος χαλκός	CuCl ₂ *2H ₂ O	Sigma Aldrich
Αμμωνία	NH ₃	Merck

Στο σχηματικό διάγραμμα που ακολουθεί συνοψίζεται η βασική πειραματική πορεία για την περίπτωση της ηχοχημικής σύνθεσης και εναπόθεσης σωματιδίων χαλκού σε κεραμικά υποστρώματα:



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση βασικής πορείας ηχοχημικής σύνθεσης σωματιδίων Cu και εναπόθεσης αυτών σε κεραμικό υπόστρωμα

Αρχικά προστέθηκαν σε δίλιμη σφαιρική φιάλη 1g L-ασκορβικό οξύ (αναγωγικό μέσο), 1.7g CTAB (διασπορέας), 25ml H₂O και 1g από το εκάστοτε κεραμικό υπόστρωμα. Οι ενώσεις αυτές συνιστούν το Διάλυμα 1. Έπειτα, προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως 0.5g CuCl₂*2H₂O (πρόδρομη μεταλλική ένωση), 2ml NH₃ (ρυθμιστής του pH) και 5ml H₂O. Οι ενώσεις αυτές συνιστούν το Διάλυμα 2. Στη συνέχεια, η δίλιμη σφαιρική φιάλη που περιείχε το Διάλυμα 1 τοποθετήθηκε στη συσκευή των υπερήχων και το περιεχόμενό της ηχοβολήθηκε για 30min στους 62°C (100 W/cm²). Με τη συμπλήρωση της μισής ώρας

προστέθηκε μέσω μιας απευθείας προσθήκης το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως (Διάλυμα 2). Ακολούθως συνεχίστηκε η ηχοβόληση του τελικού διαλύματος (Διάλυμα 1 + Διάλυμα 2) για 2 επιπρόσθετες ώρες σε θερμοκρασία 62°C στα 100W/cm².

Με βάση τους διαφορετικούς συνδυασμούς πρόδρομης ένωσης, κεραμικού υποστρώματος και αλλαγών στην ένταση των υπερήχων (100 ή 30 W/cm²) που εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η παραπάνω συνταγή άλλαξε κάθε φορά ως προς τις ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων ή την ένταση των υπερήχων.

Στον Πίνακα 3.2 συνοψίζονται οι ακριβείς ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων και των υποστρωμάτων, καθώς και οι συνθήκες ηχοβόλησης για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν.

Πίνακας 3.2: Συγκεντρωτικά στοιχεία δειγμάτων για τα πειράματα ηχοβόλησης Cu

Κωδικός Δείγματος	Πρόδρομη ένωση CuCl ₂ *2H ₂ O (g)	Κεραμικό υπόστρωμα	Ένταση υπερήχων (W/cm ²)	Χρονική διάρκεια ηχοβόλησης (h)	T (°C) ηχοβόλησης
Cu1	0.5	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu2	1	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu3	1.5	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu4	2	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu5	0.5	2g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu6	1	2g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu7	1.5	2g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu8	2	2g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu9	1.5	-	100	2.5	62
Cu10	1.5	0.25g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2.5	62
Cu11	1.5	2g εμπορική TiO ₂	100	2.5	62
Cu12	1.5	0.25g Al(OH) ₃	100	2.5	62
Cu13	1.5	0.25g α-Al ₂ O ₃ (1200)	100	2.5	62
Cu14	1.5	0.25g η-Al ₂ O ₃ (600)	100	2.5	62
Cu15	1	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	30	2.5	62
Cu16	1.5	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	30	2.5	62
Cu17	2	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	30	2.5	62
Cu18	0.5	-	100	2.5	62
Cu19	0.5	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	30	2.5	62
Cu20	0.5	2g εμπορική α-Al ₂ O ₃	30	2.5	62

Στις επόμενες παραγράφους η αναφορά στα δείγματα θα γίνεται, για λόγους συντομίας, με βάση την κωδική ονομασία τους, όπως αυτή αναγράφεται στην πρώτη στήλη του Πίνακα 3.2. Το ίδιο θα ισχύσει και για τα δείγματα του Ni(OH)₂ και του Ni και τους αντίστοιχους πίνακες με τις κωδικές ονομασίες αυτών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί μετά το πέρας της διαδικασίας ηχοβόλησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό του υπερκειμένου από το στερεό προϊόν, ώστε να ακολουθήσει ο μετέπειτα χαρακτηρισμός τους.

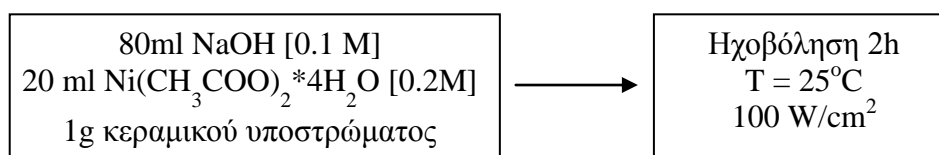
3.2 Ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων Ni(OH)₂

Για την ηχοχημική σύνθεση των νανοσωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου [47] χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες ενώσεις:

Πίνακας 3.3: Ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων Ni(OH)₂

Όνομα ουσίας	Χημικός τύπος	Προέλευση/ Εταιρία
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH	Merck
Τετραένυδρο οξικό νικέλιο	Ni(CH ₃ COO) ₂ *4H ₂ O	Sigma Aldrich

Στο σχηματικό διάγραμμα που ακολουθεί συνοψίζεται η βασική πειραματική πορεία και οι συνθήκες ηχοβόλησης για την περίπτωση της ηχοχημικής σύνθεσης και εναπόθεσης σωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου σε κεραμικά υποστρώματα:



Εικόνα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση βασικής πορείας ηχοχημικής σύνθεσης σωματιδίων Ni(OH)₂ και εναπόθεσης αυτών σε κεραμικό υπόστρωμα

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά ζυγίστηκε εντός δίλιμης σφαιρικής φιάλης συνολικής χωρητικότητας 100ml, η επιθυμητή ποσότητα του κεραμικού υποστρώματος. Έπειτα, παρασκευάστηκαν τα διαλύματα του καυστικού νατρίου και του τετραένυδρου οξικού νικελίου στις κατάλληλες συγκεντρώσεις και προστέθηκαν 80ml από το πρώτο και 20ml από το δεύτερο αντίστοιχα στη δίλιμη σφαιρική φιάλη.

Το διάλυμα που προέκυψε τοποθετήθηκε στη συσκευή των υπερήχων και αφού ρυθμίστηκαν οι παράμετροι λειτουργίας, ηχοβολήθηκε για 2h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Και σε αυτή την περίπτωση, μετά το πέρας της διαδικασίας ηχοβόλησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό του υπερκείμενου από το στερεό προϊόν, ώστε να ακολουθήσει ο μετέπειτα χαρακτηρισμός τους.

Στον Πίνακα 3.4 συνοψίζονται όλα τα δείγματα αυτής της κατηγορίας που συντέθηκαν:

Πίνακας 3.4: Συγκεντρωτικά στοιχεία δειγμάτων για τα πειράματα ηχοβόλησης Ni(OH)₂

Κωδικός Δείγματος	Πρόδρομη ένωση Ni(CH ₃ COO) ₂ *4H ₂ O	Κεραμικό υπόστρωμα	Ένταση υπερήχων (W/cm ²)	Χρονική διάρκεια ηχοβόλησης (h)	T (°C) ηχοβόλησης
Ni1	20ml [0.2M]	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2	25
Ni2	40ml [0.2M]	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2	25
Ni3	20ml [0.2M]	2g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2	25
Ni4	40ml [0.2M]	2g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2	25
Ni5	40ml [0.2M]	-	100	2	25
Ni6	40ml [0.2M]	0.25g εμπορική α-	100	2	25

		Al ₂ O ₃			
Ni7	20ml [0.2M]	1g GDC	100	2	25
Ni8	40ml [0.2M]	0.25g Al(OH) ₃	100	2	25
Ni9	40ml [0.2M]	0.25g η-Al ₂ O ₃	100	2	25
Ni10	40ml [0.2M]	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	30	2	25
Ni11	40ml [0.2M]	-	30	2	25
Ni12	20ml [0.2M]	-	100	2	25
Ni13	20ml [0.2M]	1g εμπορική α-Al ₂ O ₃	30	2	25

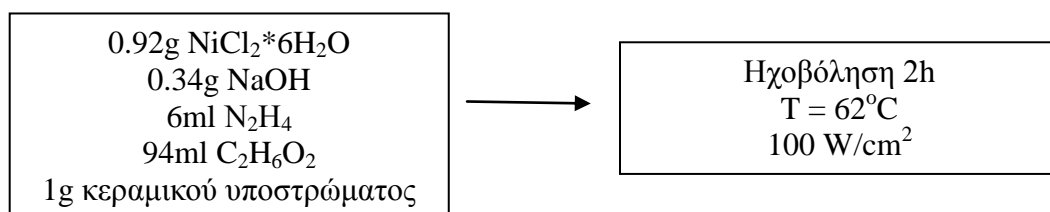
3.3 Ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων Ni

Για την ηχοχημική σύνθεση των νανοσωματιδίων του μεταλλικού νικελίου [72] χρησιμοποιήσαμε τις ακόλουθες ενώσεις:

Πίνακας 3.5: Ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην ηχοχημική σύνθεση του μεταλλικού Ni

Όνομα ουσίας	Χημικός τύπος	Προέλευση/ Εταιρία
Εξαέδυδρο χλωριούχο νικέλιο	NiCl ₂ *6H ₂ O	Sigma Aldrich
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH	Merck
Υδραζίνη	N ₂ H ₄	Merck
Αιθυλενογλυκόλη	C ₂ H ₆ O ₂	Merck

Στο σχηματικό διάγραμμα που ακολουθεί συνοψίζεται η βασική πειραματική πορεία και οι συνθήκες ηχοβόλησης για την περίπτωση της ηχοχημικής σύνθεσης και εναπόθεσης σωματιδίων νικελίου σε κεραμικά υποστρώματα:



Εικόνα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση βασικής πορείας ηχοχημικής σύνθεσης σωματιδίων Ni και εναπόθεσης αυτών σε κεραμικό υπόστρωμα

Αρχικά, ζυγίστηκαν και προστέθηκαν σε δίλιμη σφαιρική φιάλη συνολικής χωρητικότητας 100ml, κατάλληλες ποσότητες NiCl₂*6H₂O (μεταλλική πρόδρομη ένωση) και NaOH (δρα ως ρυθμιστής του pH και καταλύτης). Έπειτα, με ιδιαίτερη προσοχή προστέθηκαν στη δίλιμη φιάλη 6ml υδραζίνης και 94ml αιθυλενογλυκόλης. Στη συνέχεια, η δίλιμη φιάλη που έφερε το προς ηχοβόληση διάλυμα τοποθετήθηκε στη συσκευή υπερήχων για να ξεκινήσει η ηχοβόληση. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 2h, ενώ η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 62°C μιας και σε μικρότερες θερμοκρασίες η αντίδραση δεν ολοκληρωνόταν. Αυτό έγινε και οπτικά αντιληπτό, καθώς η χρήση αυξημένης θερμοκρασίας (62°C) οδήγησε στην αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε σκούρο γκρι-μαύρο, κάτι που ήταν επιθυμητό και αναμενόμενο σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία [72]. Με το πέρας της ηχοβόλησης τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό του υπερκευμένου από το στερεό προϊόν, ώστε να ακολουθήσει ο μετέπειτα χαρακτηρισμός τους.

Στον Πίνακα 3.6 συνοψίζονται τα δείγματα αυτής της κατηγορίας που συντέθηκαν.

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικά στοιχεία δειγμάτων για τα πειράματα ηχοβόλησης Ni

Κωδικός Δείγματος	Πρόδρομη ένωση NiCl ₂ *6H ₂ O (g)	Κεραμικό υπόστρωμα	Ένταση υπερήχων (W/cm ²)	Χρονική διάρκεια ηχοβόλησης (h)	T (°C) ηχοβόλησης
Ni _A	0.9245	0.25g η-Al ₂ O ₃ (600)	100	2	62
Ni _B	0.2502	0.25g η-Al ₂ O ₃ (600)	100	2	62
Ni _C	0.9245	0.25g α-Al ₂ O ₃ (1200)	100	2	62
Ni _D	0.2502	0.25g εμπορική α-Al ₂ O ₃	100	2	62
Ni _E	0,2502	-	100	2	62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

4.1 Αποτελέσματα ηχοχημικής σύνθεσης και χαρακτηρισμού δειγμάτων Cu

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι σκόνες που λήφθηκαν μέσω φυγοκέντρησης μετά την ολοκλήρωση της ηχοχημικής διεργασίας, διαλυτοποιήθηκαν με στόχο να εξεταστούν στο ICP για να προσδιοριστεί το ποσοστό φόρτισής τους με μεταλλικά σωματίδια χαλκού. Η ακριβής διαδικασία της διαλυτοποίησης αναφέρεται στο Παράρτημα 1.

Ακολούθως, λήφθηκαν τα ακτινοδιαγράμματά τους και μελετήθηκε η μικροδομή τους μέσω SEM και σε επιλεγμένα δείγματα και TEM. Στην περίπτωση του decoration των σωματιδίων χαλκού σε εμπορική αλούμινα, προχωρήσαμε ακόμα στην πυροσυσσωμάτωση των σκονών (τεχνική SPS), με στόχο αυτά να καταστούν συμπαγή υλικά. Η προκύπτουσα μικροδομή μετά την πυροσυσσωμάτωσης μελετήθηκε περαιτέρω με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Οπτικού Μικροσκοπίου.

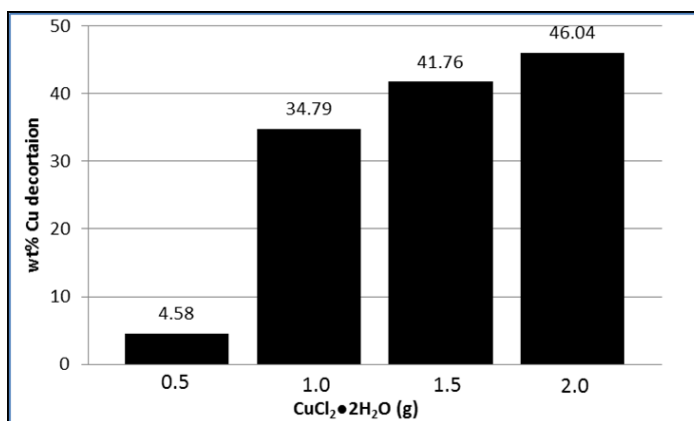
Στις επόμενες παραγράφους θα παρατεθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα που συλλέξαμε για κάθε κατηγορία πειραμάτων και μετρήσεων που πραγματοποιήσαμε, τόσο για τον ποιοτικό, όσο και για τον ποσοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χαλκού.

4.1.1 Αποτελέσματα ICP-AES

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων χαλκού μετά την εξέτασή τους στο ICP. Η επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από το ICP, περιελάμβανε κάποιους υπολογισμούς οι οποίοι παρατίθενται ενδεικτικά για ένα δείγμα χαλκού στο Παράρτημα 2. Η ίδια διαδικασία αριθμητικής επεξεργασίας ακολουθήθηκε και για τις άλλες κατηγορίες δειγμάτων που εξετάστηκαν στο ICP (τόσο του Cu, όσο και των Ni(OH)₂ και Ni).

Μέσω των διαγραμμάτων που προέκυψαν και θα παρατεθούν σε αυτή την παράγραφο, επιχειρούμε να μελετήσουμε την επιρροή διάφορων παραμέτρων (όπως η αλλαγή στην ποσότητα της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης, το είδος του κεραμικού υποστρώματος, η αλλαγή της έντασης των υπερήχων και η χρονική εξέλιξη ενός πειράματος), στο τελικό decoration του κεραμικού υποστρώματος από σωματίδια χαλκού.

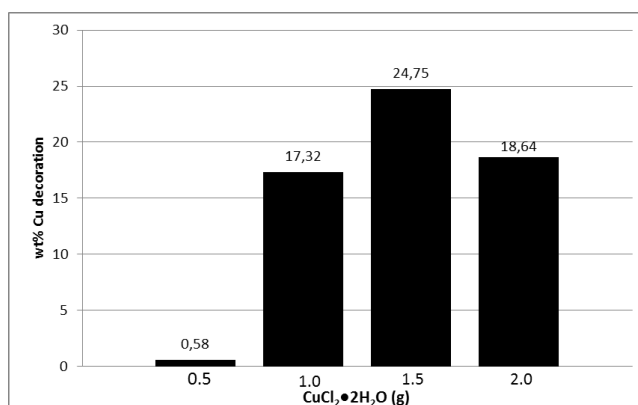
Ξεκινώντας, στο διάγραμμα της Εικόνας 4.1 παρουσιάζεται η επίδραση της αλλαγής της ποσότητας της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης του χαλκού (CuCl₂*2H₂O) σε τέσσερα διαφορετικά δείγματα που αποτελούνται από την ίδια ποσότητα υποστρώματος (1g εμπορική α-Al₂O₃). Παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η ποσότητα του μεταλλικού προδρόμου, αυξάνεται και το αντίστοιχο ποσοστό φόρτισης σε χαλκό. Φαίνεται μάλιστα, πως η χρήση 1g CuCl₂*2H₂O είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη ενός ποσοστού φόρτισης περίπου 35%. Στις περισσότερες περιπτώσεις επίσης, η χρήση των 2h της ηχοβόλησης φαίνεται πως ήταν αρκετή για την επίτευξη του επιθυμητού ποσοστού decoration σε ποσοστό μεταξύ 35-45%.



Εικόνα 4.1: Επίδραση ποσότητας πρόδρομης ένωσης στο τελικό decoration των δειγμάτων Cu1, Cu2, Cu3 και Cu4, αντίστοιχα

Στο επόμενο διάγραμμα (Εικόνα 4.2) παρουσιάζεται και πάλι η επίδραση της αλλαγής της ποσότητας της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης του χαλκού ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) σε τέσσερα διαφορετικά δείγματα που αποτελούνται από την ίδια ποσότητα υποστρώματος (2g εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Σε αυτή την περίπτωση η αύξηση της ποσότητας του υποστρώματος στα 2g έδωσε σε όλες τις περιπτώσεις πολύ χαμηλότερα ποσοστά φόρτισης σε χαλκό, σε σχέση με αυτά του προηγούμενου διαγράμματος (Εικόνα 4.1) όπου το υπόστρωμα ήταν 1g. Στην περίπτωση μάλιστα που η πρόδρομη ένωση είχε την μικρότερη τιμή της (δείγμα Cu5, 0.5g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 2g υπόστρωμα εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), το τελικό decoration του δείγματος σε χαλκό ήταν μικρότερο και από 1%. Ο ιδανικός συνδυασμός για τον οποίο μετρήθηκε το υψηλότερο ποσοστό φόρτισης σε χαλκό (24.75%) ανήκει στο δείγμα Cu7, που φέρει 1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 2g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



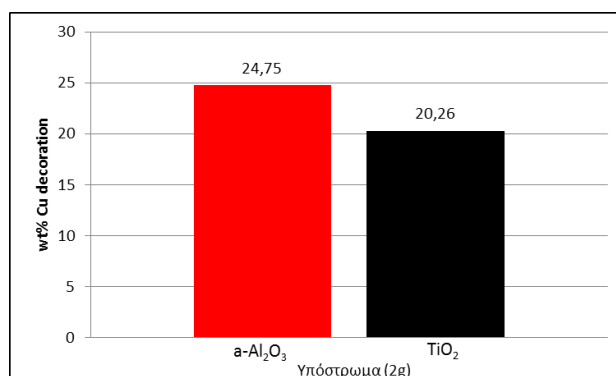
Εικόνα 4.2: Επίδραση ποσότητας πρόδρομης ένωσης στο τελικό decoration των δειγμάτων Cu5, Cu6, Cu7 και Cu8, αντίστοιχα

Μια ακόμα ενδιαφέρουσα παράμετρος που εξετάστηκε ήταν και η επίδραση της χρήσης διαφορετικού είδους-υλικού κεραμικού υποστρώματος. Πέρα από την εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ που ήταν το βασικό υπόστρωμα που εξετάστηκε, χρησιμοποιήθηκαν επίσης σκόνες εμπορικής TiO_2 , εργαστηριακά συντεθειμένης πρόδρομης ένωσης μπαγερίτη $\text{Al}(\text{OH})_3$ και εργαστηριακά συντεθειμένης $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200°C). Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά την επεξεργασία των δεδομένων του ICP γι' αυτά τα δείγματα.

Στην Εικόνα 4.3 συγκρίνεται η επίδραση της χρήσης δυο διαφορετικών ειδών κεραμικών υποστρωμάτων (εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και εμπορικής TiO_2), ίσης ποσότητας 2g,

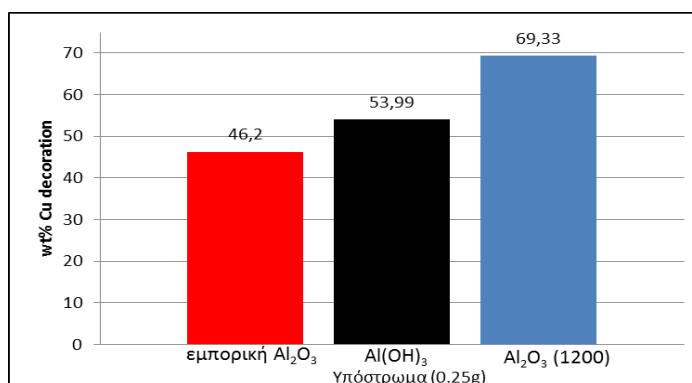
που διαθέτουν την ίδια μεταλλική πρόδρομη ένωση (1.5g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) στο ποσοστό «διακόσμησής» τους σε χαλκό.

Παρατηρούμε ότι και τα δυο δείγματα εμφανίζουν ποσοστό decoration σε Cu μεγαλύτερο από 20%, στοιχείο που υποδηλώνει πως τα κεραμικά αυτά υλικά ενδείκνυνται για χρήση ως υποστρώματα ηχοχημικής εναπόθεσης μεταλλικών σωματιδίων. Βέβαια, το δείγμα που φέρει ως υπόστρωμα την εμπορική σκόνη της τιτανίας εμφανίζει κατά 18% χαμηλότερο ποσοστό decoration χαλκού σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα της εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το στοιχείο αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική ειδική επιφάνεια που έχουν οι δυο σκόνες, μιας και η εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ έχει ειδική επιφάνεια γύρω στα $275\text{m}^2/\text{g}$, ενώ η εμπορική TiO_2 μόλις στα $12\text{m}^2/\text{g}$.



Εικόνα 4.3: Επίδραση διαφορετικού είδους κεραμικού υποστρώματος στο τελικό decoration των δειγμάτων Cu7 και Cu11, αντίστοιχα

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.4 γίνεται μια ακόμα σύγκριση διαφορετικών υποστρωμάτων ίσης ποσότητας 0.25g. Πρόκειται για 3 δείγματα που φέρουν την ίδια ποσότητα πρόδρομης ένωσης χαλκού (1.5g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) σε υπόστρωμα εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, πρόδρομης ένωσης μαγαρίτη $\text{Al}(\text{OH})_3$ και εργαστηριακά συντεθειμένης $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200°C) αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως το δείγμα που έχει ως υπόστρωμα την εργαστηριακά συντεθειμένη $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ έχει ένα υψηλότερο ποσοστό φόρτισης σε χαλκό που προσεγγίζει σχεδόν το 70%. Και τα ποσοστά των δυο άλλων δειγμάτων είναι πολύ ικανοποιητικά, καθώς βρίσκονται πάνω από το 45%. Από τα στοιχεία αυτά γίνεται αντιληπτό πως το υπόστρωμα της εργαστηριακά συντεθειμένης $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200°C) είναι το πλέον ιδανικό ως προς το ποσοστό της φόρτισης σε χαλκό.

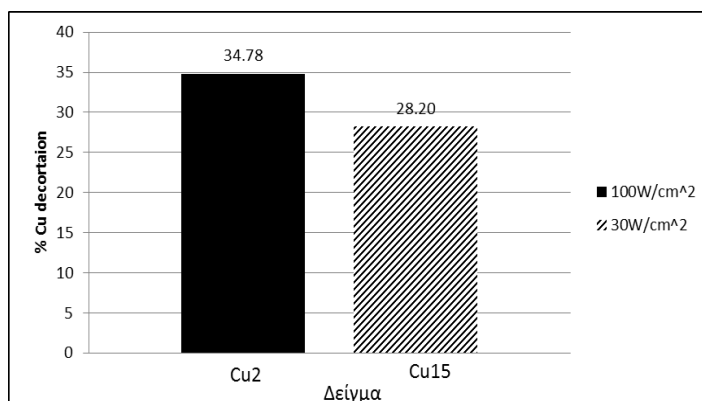


Εικόνα 4.4: Επίδραση διαφορετικού είδους κεραμικού υποστρώματος στο τελικό decoration των δειγμάτων Cu10, Cu12 και Cu13, αντίστοιχα

Η επίδραση της χρήσης υπερήχων διαφορετικής έντασης στο τελικό ποσοστό φόρτισης, ήταν μια ακόμα παράμετρος που μελετήθηκε. Σε επιλεγμένα δείγματα εξετάστηκε κατά

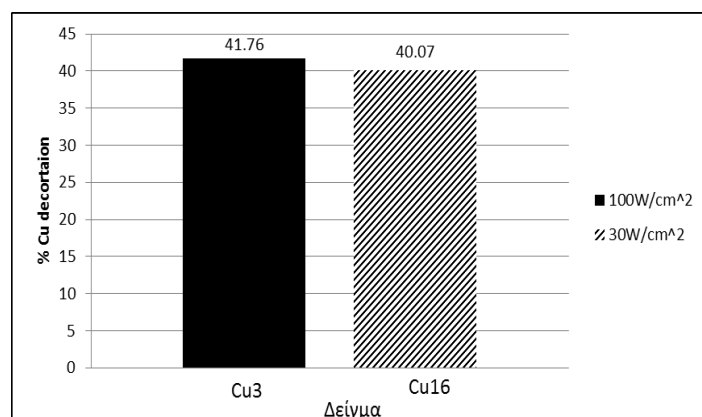
πόσο η μείωση της έντασης των υπερήχων από τα $100\text{W}/\text{cm}^2$ στα $30\text{W}/\text{cm}^2$ επηρεάζει ή όχι το ποσοστό ηχοχημικής εναπόθεσης σε χαλκό.

Έτσι, στο διάγραμμα της Εικόνας 4.5 παρουσιάζονται δυο δείγματα για την σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκε 1g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 1g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στη σύνθεση του πρώτου δείγματος, Cu2, χρησιμοποιήθηκαν υπέρηχοι έντασης $100\text{W}/\text{cm}^2$, ενώ στο δεύτερο δείγμα, Cu15, η ένταση των υπερήχων κατά την ηχοβόληση μειώθηκε στα $30\text{W}/\text{cm}^2$. Παρατηρούμε πως στο δείγμα Cu15 το ποσοστό της φόρτισης σε χαλκό είναι κατά 18.9% μικρότερο σε σχέση με αυτό του δείγματος Cu2. Παρόλα αυτά βέβαια, το ποσοστό και των δυο δειγμάτων διατηρείται πάνω από το 28%.



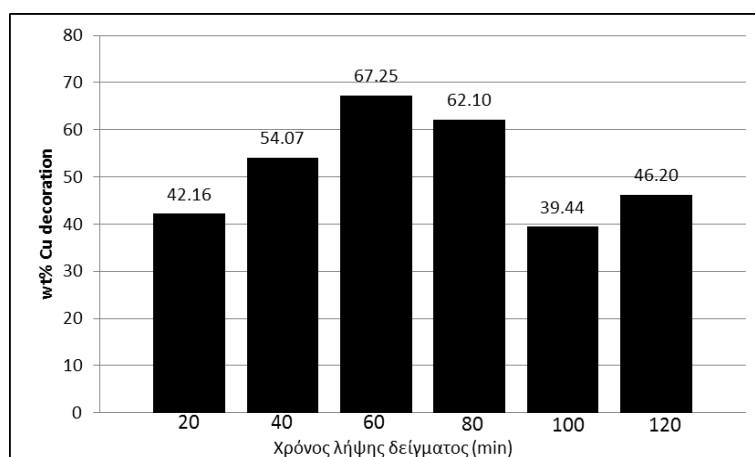
Εικόνα 4.5: Επίδραση μείωσης της έντασης των υπερήχων στα δείγματα Cu2 και Cu15

Στο ίδιο πλαίσιο επιχειρήθηκε μια ακόμα σύγκριση της αλλαγής έντασης των υπερήχων για τα δείγματα Cu3 και Cu16 (1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 1g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 4.6 και τα δυο δείγματα παρουσίασαν εξαιρετικά υψηλό ποσοστό φόρτισης σε χαλκό, ανεξάρτητα από τη μείωση της έντασης των υπερήχων. Η μεταξύ τους διαφορά είναι μόλις 4%, στοιχείο που υποδηλώνει ότι ακόμα και η χρήση υπερήχου χαμηλότερης έντασης μπορεί να έχει τα ίδια αποτελέσματα με αυτά της υψηλότερης. Το εύρημα αυτό είναι αρκετά σημαντικό αφού μπορεί να προσδώσει μεγαλύτερο χρόνο ζωής στη μύτη του ηχοδίου και λιγότερα σημεία φθοράς εξαιτίας της καταπόνησης από την υψηλή ένταση των υπερήχων.



Εικόνα 4.6: Επίδραση μείωσης της έντασης των υπερήχων στα δείγματα Cu3 και Cu16

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων του ICP-AES για τα διακοσμημένα με χαλκό δείγματα θα ολοκληρωθεί μελετώντας τη χρονική εξέλιξη ενός πειράματος ηχοβόλησης διάρκειας 2h (από τη στιγμή δηλαδή που ξεκίνησε η ηχοβόληση και των δυο διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά το στάδιο της ηχοχημικής σύνθεσης). Έτσι, στο διάγραμμα της Εικόνας 4.7 παρουσιάζεται το ποσοστό φόρτισης σε χαλκό του δείγματος Cu10 (1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.25g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) μετά από λήψη δείγματος κάθε 20min στο σύνολο των 2h της ηχοβόλησης. Σημειώνεται ότι η δειγματοληψία από τα 20 έως τα 100min γινόταν με τη βοήθεια πιπέτας που αναρροφούσε 2-3ml κάθε φορά από το δείγμα τη στιγμή της ηχοβόλησης. Αντίθετα, η τιμή του decoration για τα 120min που παρουσιάζεται στο διάγραμμα αντιστοιχεί στη φυγοκέντρηση του τελικού, συνολικού διαλύματος και όχι σε δείγμα που λήφθηκε με τη συμπλήρωση του δώρου της ηχοβόλησης.



Εικόνα 4.7: Χρονική εξέλιξη πειράματος για το δείγμα Cu10

Παρατηρούμε ότι το ποσοστό φόρτισης σε χαλκό αυξάνεται σταδιακά από την έναρξη της ηχοβόλησης έως και τη συμπλήρωση της πρώτης ώρας ηχοβόλησης (60min). Σε αυτό το σημείο εμφανίζει τη μέγιστη τιμή του (67.25%). Από εκείνο το σημείο και μέχρι τη συμπλήρωση των 100min οι τιμές του decoration μειώνονται. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να επισημανθεί πως καθ' όλη τη διάρκεια των 2h, οι τιμές φόρτισης είναι ιδιαίτερα υψηλές και όλες κινούνται πάνω από το 40%.

Οι διακυμάνσεις αυτές στις τιμές της φόρτισης μπορούν να ερμηνευτούν ως εξής: Αρχικά, μπορούμε να υποθέσουμε πως στο αιώρημα μας εκτός από τα διακοσμημένα σωματίδια χαλκού, είναι πιθανό να βρίσκονται και ορισμένα ελεύθερα σωματίδια. Από τα 20 έως τα 60min οι υπέρηχοι δρουν ευεργετικά και βοηθούν να «γεμίσει» το υπόστρωμα με σωματίδια μεταλλικού χαλκού. Από τα 80 έως τα 100min οι τιμές του decoration μειώνονται γιατί καθώς αυξάνεται ο χρόνος της ηχοβόλησης τα πιο μεγάλα σε μέγεθος σωματίδια χαλκού «σπάνε» σε μικρότερα εξαιτίας της δράσης των υπερήχων. Έτσι, η λήψη δείγματος στους χρόνους των 80 και 100min είναι πιθανό να περιελάμβανε και τέτοιου είδους σωματίδια τα οποία δεν μπόρεσαν να συλλεχθούν κατά τη φυγοκέντρηση, αλλά παρέμειναν στο υπερκείμενο διάλυμα. Έτσι, ένα ποσοστό χαλκού δεν κατάφερε να μετρηθεί στο ICP-AES.

Μια δεύτερη εξήγηση για τη μείωση αυτή στο ποσοστό της φόρτισης μετά τη μια ώρα, θα μπορούσε να ερμηνευτεί υποθέτοντας ότι από κάποιο σημείο και μετά η δράση των υπερήχων καταφέρνει να «απογυμνώσει» κάποιο ποσοστό του διακοσμημένου χαλκού από το υπόστρωμα. Ίσως δηλαδή οι υπέρηχοι σε βάθος χρόνου να δρουν αρνητικά, ή έστω σαν ένα ανταγωνιστικό φαινόμενο που οδηγεί στην αποδόμηση του decoration.

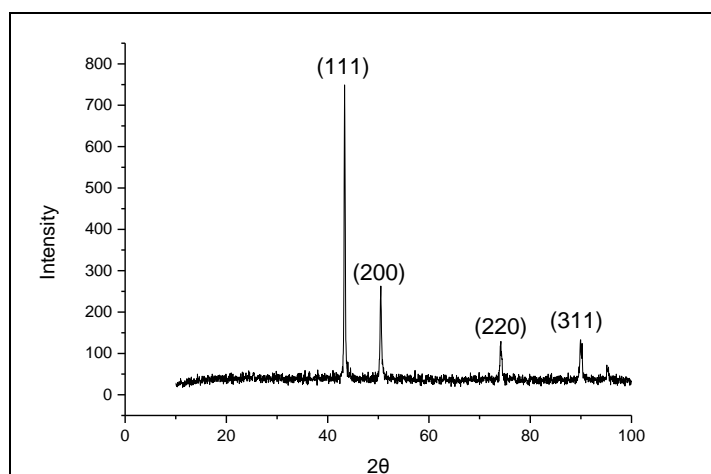
Τέλος, με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις για το συγκεκριμένο διάγραμμα, μπορεί να εξεταστεί και το ενδεχόμενο μείωσης της χρονικής διάρκειας των συγκεκριμένων πειραμάτων ηχοβόλησης, με συνεπαγόμενη μείωση του ενεργειακού κόστους λειτουργίας του συστήματος και βελτίωσης της χρονικής διάρκειας ζωής της μύτης του ηχοδίου. Για να επαληθευτεί ο παραπάνω συλλογισμός βέβαια, απαιτούνται και άλλα ανάλογα πειράματα, ώστε να πιστοποιηθεί η επαναληψιμότητα της συγκεκριμένης τάσης.

4.1.2 Αποτελέσματα XRD

Στην παρούσα υποενότητα θα παρατεθούν ακτινοδιαγράμματα από επιλεγμένα δείγματα και θα γίνουν συγκρίσεις μεταξύ ορισμένων εξ αυτών προκειμένου να εντοπιστούν οι ακριβείς ενώσεις που προέκυψαν από τον συγκεκριμένο τρόπο σύνθεσης και οι πιθανές διαφορές μεταξύ αυτών.

Τα ακτινοδιαγράμματα απ' όλα τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα έχουν ήδη παρουσιαστεί στην υποενότητα 2.3, επομένως δεν κρίνεται αναγκαίο να παρατεθούν ξανά.

Ξεκινώντας, στην Εικόνα 4.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- χ ηχοχημικά συνθεθειμένου δείγματος που φέρει 0.5g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση και δεν διαθέτει υπόστρωμα (δείγμα Cu18). Το διάγραμμα αυτό παρατίθεται για να προσδιοριστούν ξεκάθαρα οι κορυφές του μεταλλικού χαλκού που σχηματίστηκε. Έτσι, παρατηρούμε ότι ο χαλκός εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές στις ακόλουθες γωνίες: $2\theta = 43.34^\circ, 50.5^\circ, 74.21^\circ, 89.96^\circ$ και 95.14° . Οι 4 πρώτες γωνίες απ' αυτές αντιστοιχούν στα επίπεδα Miller (111), (200), (220) και (311) αντίστοιχα.

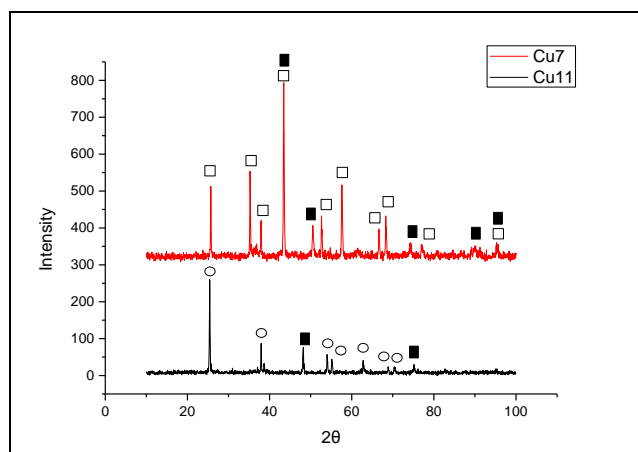


Εικόνα 4.8: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- χ δείγματος Cu18

Στη συνέχεια, θα παρατεθούν δυο διαγράμματα (Εικόνα 4.10 και 4.11) στα οποία θα συγκριθούν τα ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων που φέρουν διαφορετικό υπόστρωμα.

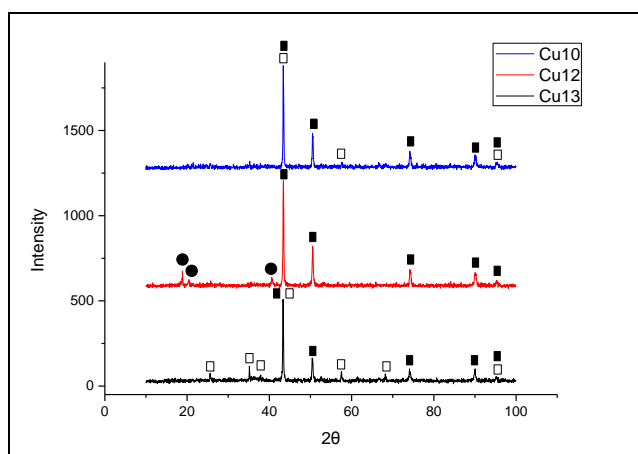
Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 4.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- χ των δειγμάτων Cu7 και Cu11 που διαθέτουν 1.5g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση και 2g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και εμπορικής TiO_2 , αντίστοιχα. Και στα δυο διαγράμματα οι κορυφές των υποστρωμάτων και του χαλκού είναι εμφανείς. Η απουσία κορυφών που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ακαθαρσίες (πχ CuO ή Cu_2O) υποδεικνύει

τη μεταλλική φύση των σχηματιζόμενων σωματιδίων χαλκού. Τέλος, το στενό εύρος των κορυφών αποτελεί ένδειξη της υψηλής κρυσταλλικότητας των σωματιδίων χαλκού.



Εικόνα 4.9: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Cu7 και Cu11 (□ εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ■ Cu, ○ εμπορική TiO_2)

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.10 εμφανίζονται τα περιθλασιογραφήματα των δειγμάτων Cu10, Cu12 και Cu13, αντίστοιχα. Και τα τρία αυτά δείγματα φέρουν 1.5g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση και 0.25g υποστρώμα από εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, εργαστηριακά συντεθειμένη πρόδρομη ένωση μπαγερίτη $\text{Al}(\text{OH})_3$ και εργαστηριακά συντεθειμένη $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200°C), αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση οι κορυφές των υποστρωμάτων και του χαλκού είναι ευδιάκριτες, ενώ απουσιάζουν οι κορυφές προσμίξεων. Το στενό εύρος των κορυφών υποδεικνύει την υψηλή κρυσταλλικότητα των μεταλλικών σωματιδίων χαλκού.

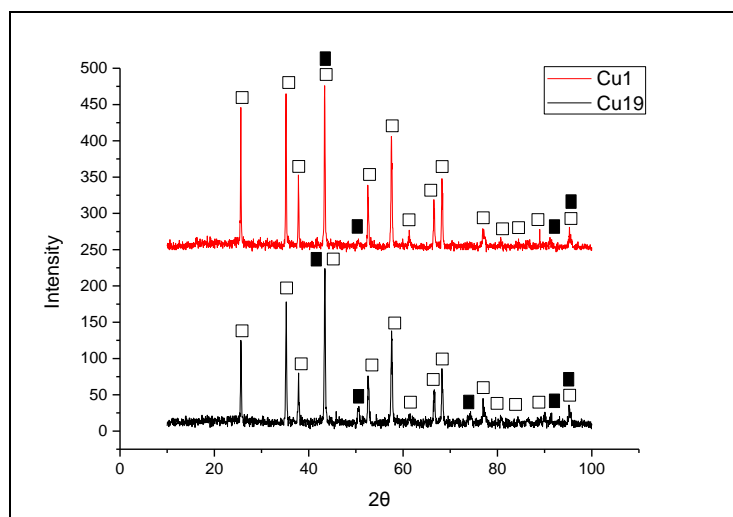


Εικόνα 4.10: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Cu10, Cu12 και Cu13 (□ εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και εργαστηριακά συντεθειμένη $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ■ Cu, ● εργαστηριακά συντεθειμένη πρόδρομη ένωση $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Θα ακολουθήσει η παράθεση δυο διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-χ στα οποία θα παρουσιαστούν τα ακτινοδιαγράμματα δυο δειγμάτων κάθε φορά τα οποία αποτελούνται από τις ίδιες ποσότητες και είδος πρόδρομης ένωσης και υποστρώματος, αλλά συντέθηκαν ηχοχημικά με χρήση διαφορετικής έντασης υπερήχων (100 και 30W/cm², αντίστοιχα). Στόχος είναι να εξεταστεί κατά πόσο η μείωση της έντασης των υπερήχων, επέφερε κάποια αλλαγή στις λαμβανόμενες φάσεις ή όχι.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.11 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Cu1 και Cu19, αντίστοιχα. Και τα δυο αυτά δείγματα διαθέτουν 0.5g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση και 1g υπόστρωμα εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το πρώτο δείγμα (Cu1) ηχοβολήθηκε με ένταση υπερήχων $100\text{W}/\text{cm}^2$, ενώ το δεύτερο (Cu19) με $30\text{W}/\text{cm}^2$.

Από την παρατήρηση των γραφημάτων διαπιστώνουμε και στις δυο περιπτώσεις την ύπαρξη των βασικών κορυφών του υποστρώματος και του χαλκού. Ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι η ύπαρξη της κορυφής του χαλκού σε γωνία $2\theta=74.2^\circ$ η οποία εμφανίζεται μόνο στο δείγμα Cu19 ($30\text{W}/\text{cm}^2$) και όχι στο δείγμα Cu1 ($100\text{W}/\text{cm}^2$). Επίσης, και η ένταση των λοιπών κορυφών του χαλκού είναι υψηλότερη στην περίπτωση του δείγματος που ηχοβολήθηκε με χαμηλότερη ένταση υπερήχων. Η παρατήρηση αυτή φαίνεται να βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία και με τα αντίστοιχα ποσοστά των δυο δειγμάτων σε φόρτιση χαλκού, όπως αυτά προέκυψαν από τις μετρήσεις του ICP. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα Cu1 έχει 4.58% decoration σε χαλκό, ενώ το δείγμα Cu19 έχει 11.66%. Το στοιχείο αυτό είναι αρκετά ενδιαφέρον, καθώς υποδεικνύει τη δυνατότητα χρήσης υπερήχων χαμηλότερης έντασης με βελτιωμένα αποτελέσματα ως προς το ποσοστό φόρτισης σε μεταλλικά σωματίδια χαλκού και συνακόλουθης οικονομικότερης χρήσης-λειτουργίας του ηχοδίου.

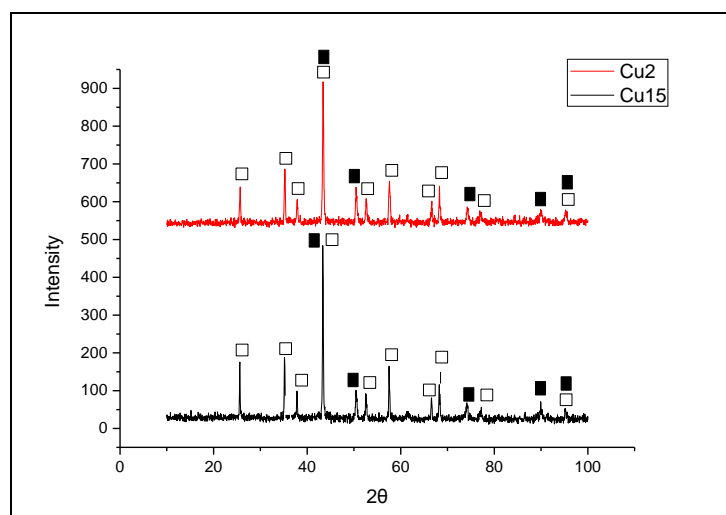


Εικόνα 4.11: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Cu1 και Cu19 (□ εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ■ Cu)

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.12 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Cu2 και Cu15, αντίστοιχα. Και τα δυο αυτά δείγματα διαθέτουν 1g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση και 1g υπόστρωμα εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το πρώτο δείγμα (Cu2) ηχοβολήθηκε με ένταση υπερήχων $100\text{W}/\text{cm}^2$, ενώ το δεύτερο (Cu15) με $30\text{W}/\text{cm}^2$. Από την παρατήρηση των γραφημάτων διαπιστώνουμε και σε αυτή την περίπτωση την ύπαρξη των ξεκάθαρων κορυφών του υποστρώματος της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και του Cu. Το στενό εύρος των κορυφών υποδεικνύει την κρυσταλλική φύση των λαμβανόμενων σωματιδίων του χαλκού, ενώ δεν εντοπίζονται κορυφές ακαθαρσιών (πχ CuO ή Cu_2O). Σε αντίθεση με το προηγούμενο γράφημα (Εικόνα 4.11), σε αυτή την περίπτωση και στα δυο ακτινοδιαγράμματα εμφανίζονται όλες οι βασικές κορυφές του Cu και μάλιστα έχουν παραπλήσια ένταση. Το στοιχείο αυτό αντικατοπτρίζεται και στην ποσοστιαία φόρτιση των δυο αυτών δειγμάτων σε χαλκό. Οι τιμές του % decoration σε χαλκό είναι παραπλήσιες και στα δυο δείγματα: το Cu2 έχει φόρτιση σε χαλκό ίση με 34.78%, ενώ το Cu15 έχει 28.2%. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση δεν μπορούμε να πούμε πως η

μείωση της έντασης των υπερήχων αποδείχθηκε ευεργετική για το τελικό decoration του δείγματος σε χαλκό.

Συμπερασματικά, και με βάση τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων του ICP και του XRD, θα μπορούσαμε να αναφέρουμε πως η επιλογή μικρότερης έντασης υπερήχων στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνει ελαφρώς την τελική φόρτιση του δείγματος σε μεταλλικά σωματίδια χαλκού, αλλά προφανώς ενδείκνυται σε περίπτωση που επιθυμείται οικονομικότερη χρήση της λειτουργίας του ηχοδίου, χωρίς μεγάλες απώλειες στο decoration του υλικού.

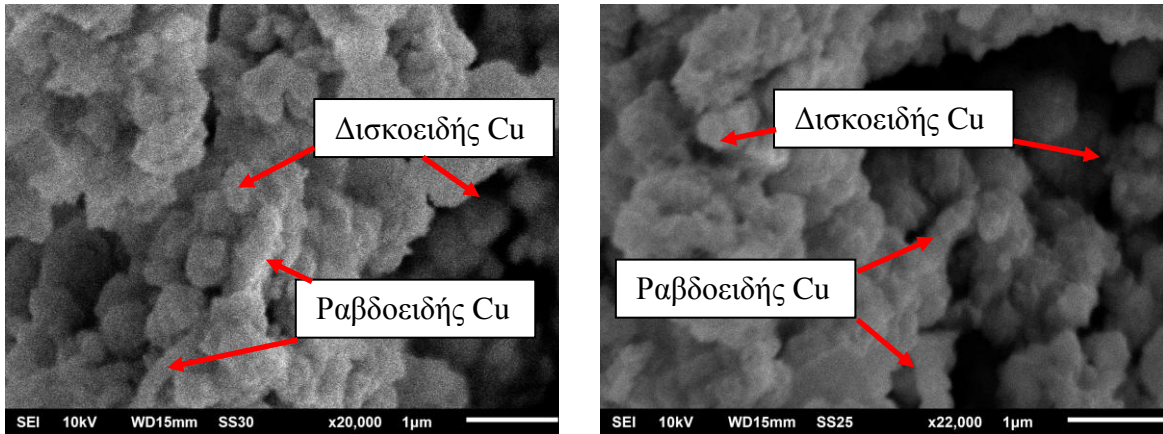


Εικόνα 4.12: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Cu2 και Cu15 (□ εμπορική α - Al_2O_3 , ■ Cu)

4.1.3 Αποτελέσματα SEM/EDX

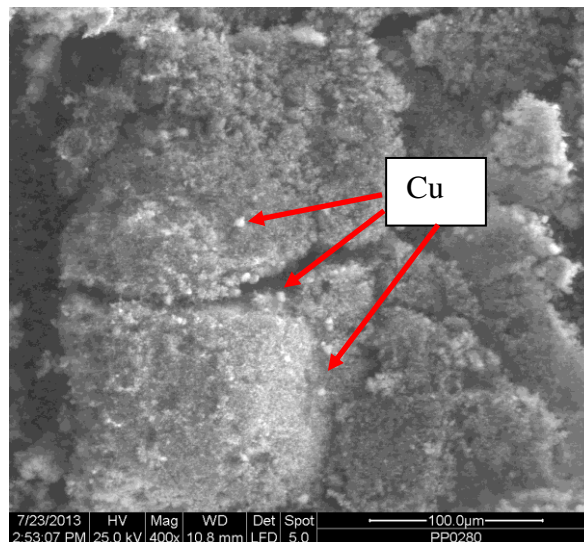
Στην παρούσα υποενότητα θα παρουσιαστούν εικόνες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) για επιλεγμένα δείγματα χαλκού που συντέθηκαν ηχοχημικά και εναποτέθηκαν σε κεραμικά υποστρώματα. Ορισμένα από αυτά θα συνοδεύονται και από τις αντίστοιχες αναλύσεις EDX προκειμένου να ελέγξει εάν τα αποτελέσματα σχετικά με τη φόρτιση σε χαλκό, βρίσκονται σε καλή ή όχι συμφωνία με τα αντίστοιχα δεδομένα που προήλθαν από τις μετρήσεις του ICP.

Στη Εικόνα 4.13 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Cu9 που διαθέτει 1.5g πρόδρομης ένωσης $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ χωρίς υπόστρωμα. Διακρίνεται η ύπαρξη κυρίως δισκοειδών σωματιδίων Cu, αλλά και ορισμένων ραβδοειδών. Τα δισκοειδή σωματίδια μοιάζουν να αποτελούνται από συσσωματώματα μικρότερων σωματιδίων της τάξεως των νανομέτρων. Ενώ και οι ράβδοι του χαλκού φαίνεται πως συγκροτούνται από επιμέρους μικρότερα δισκοειδή σωματίδια.



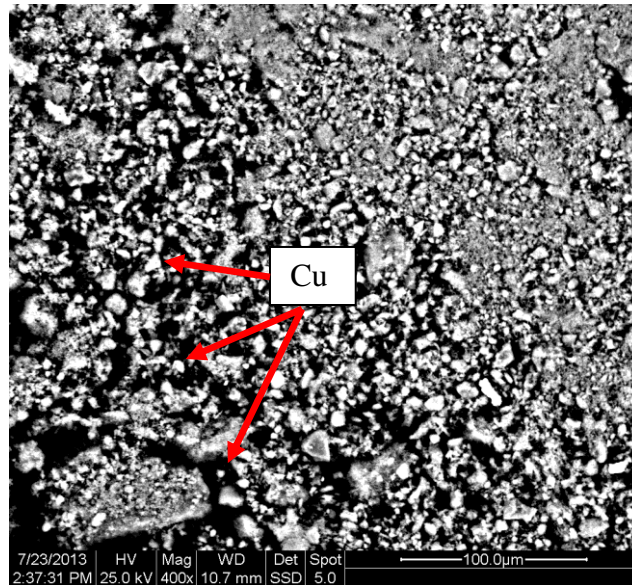
Εικόνα 4.13: Εικόνα SEM δείγματος Cu9

Στην Εικόνα 4.14 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Cu2 (1g CuCl₂*2H₂O πρόδρομης ένωσης και 1g υποστρώματος εμπορικής α-Al₂O₃) σε μεγέθυνση x400. Με άσπρο χρώμα διακρίνονται τα σωματίδια χαλκού πάνω στο υπόστρωμα της α-Al₂O₃.



Εικόνα 4.14: Εικόνα SEM δείγματος Cu2

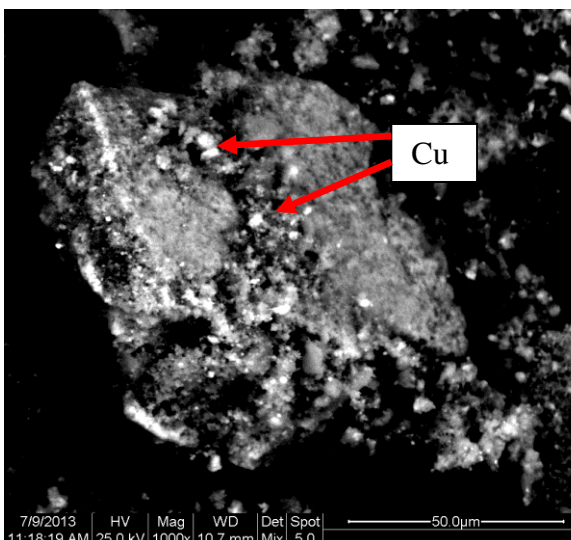
Η Εικόνα 4.15 αποτυπώνει τη μικροδομή του δείγματος Cu5 (0.5g πρόδρομης ένωσης CuCl₂*2H₂O και 2g υποστρώματος εμπορικής α-Al₂O₃) σε μεγέθυνση x400. Διακρίνεται μια καλή διασπορά των σωματιδίων χαλκού (λευκά σημεία) πάνω στο κεραμικό υπόστρωμα (γκρί περιοχές), ενώ το σχήμα τους θα λέγαμε πως είναι δισκοειδές.



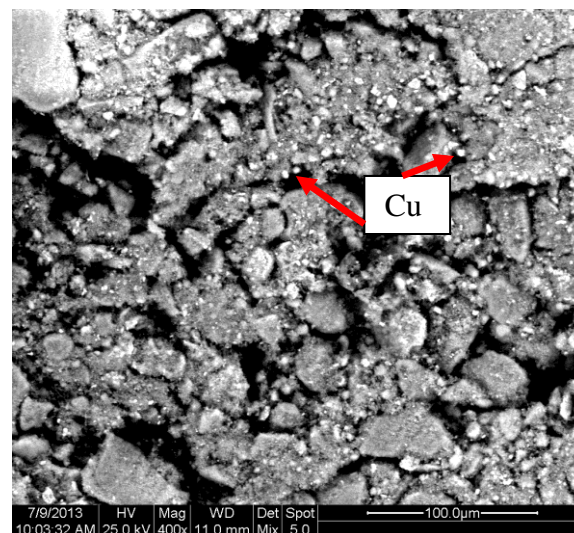
Εικόνα 4.15: Εικόνα SEM δείγματος Cu5

Στις ακόλουθες δυο εικόνες θα αντιπαρατεθούν οι μικροδομές δυο δειγμάτων που διαθέτουν διαφορετικό υπόστρωμα και ίδια ποσότητα πρόδρομης μεταλλικής ένωσης. Η Εικόνα 4.16 παρουσιάζει τη μικροδομή του δείγματος Cu7 (1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) και η Εικόνα 4.17 αυτή του δείγματος Cu11 (1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2g υποστρώματος εμπορικής TiO_2). Και στις δυο εικόνες διακρίνονται τα σωματίδια χαλκού διαμέτρου περίπου 5µm.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDX στα συγκεκριμένα δείγματα είναι σε αρκετά καλή συμφωνία ως προς το ποσοστό φόρτισης σε χαλκό σε σχέση με αυτά του ICP. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα Cu7 η μέτρηση ICP προσδιόρισε το ποσοστό φόρτισης σε χαλκό στο 24.75%, ενώ η ανάλυση EDX στο ίδιο δείγμα έδωσε ποσοστό 20.41%. Επίσης, στο δείγμα Cu11 το decoration σε χαλκό προσδιορίστηκε από το ICP στο 20.26% και από την ανάλυση EDX στο 18.12%.



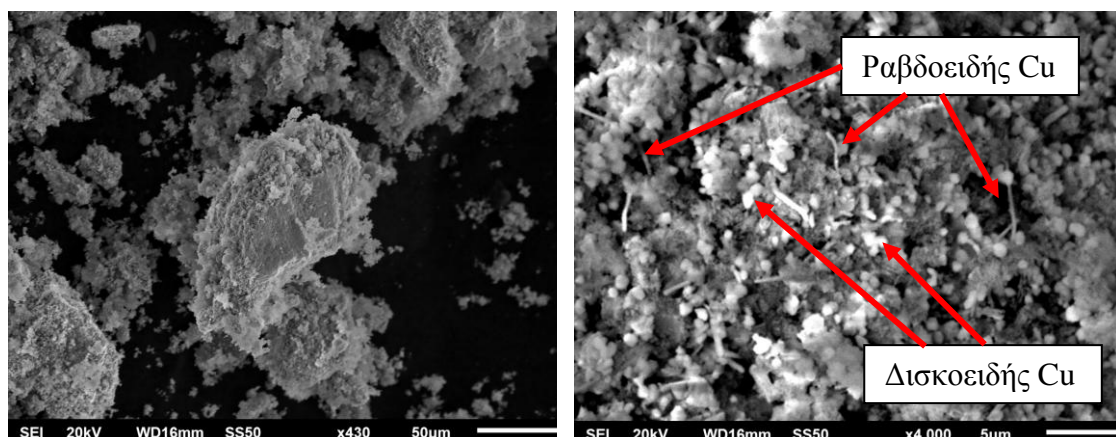
Εικόνα 4.16: Εικόνα SEM δείγματος Cu7



Εικόνα 4.17: Εικόνα SEM δείγματος Cu11

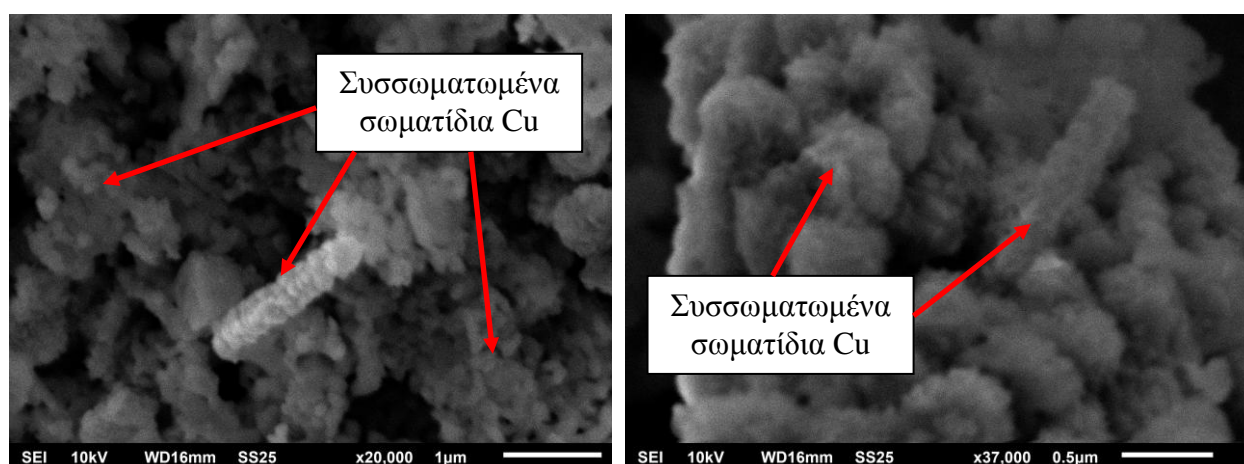
Ορισμένες πιο ενδιαφέρουσες μικροδομές θα παρουσιαστούν στις ακόλουθες εικόνες. Στην Εικόνα 4.18 παρουσιάζονται δυο εικόνες της μικροδομής του δείγματος Cu13 (1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.25g υποστρώματος εργαστηριακά συντεθειμένης $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Al₂O₃ (1200°C)) σε δυο μεγεθύνσεις. Στη δεύτερη εικόνα (x4000) παρατηρούμε την ύπαρξη κυρίως δισκοειδών σωματιδίων χαλκού, αλλά και ορισμένων διαμορφώσεων με τη μορφή ράβδων. Οι ράβδοι αυτοί φαίνεται να λειτουργούν σαν γέφυρες που ενώνουν τα σφαιρικά σωματίδια του χαλκού.



Εικόνα 4.18: Εικόνα SEM δείγματος Cu13

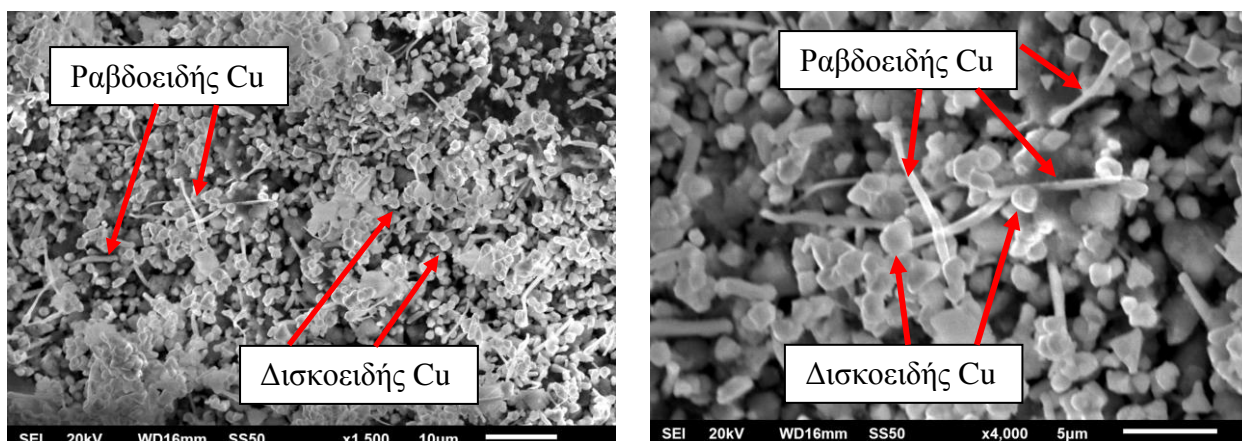
Δυο μεγαλύτερες μεγεθύνσεις του ίδιου δείγματος (Εικόνα 4.19) αποκαλύπτουν πως τόσο ο ραβδοειδής όσο και ο δισκοειδής χαλκός αποτελούνται από συσσωματώματα επιμέρους σωματιδίων χαλκού της τάξης των νανομέτρων. Έτσι, στη Εικόνα 4.19 διακρίνουμε πως το μέγεθος των σφαιρικών σωματιδίων κυμαίνεται γύρω στα 10nm, ενώ και οι ράβδοι συνίστανται από συσσωματώματα νανოსωματιδίων χαλκού.



Εικόνα 4.19: Εικόνα SEM δείγματος Cu13

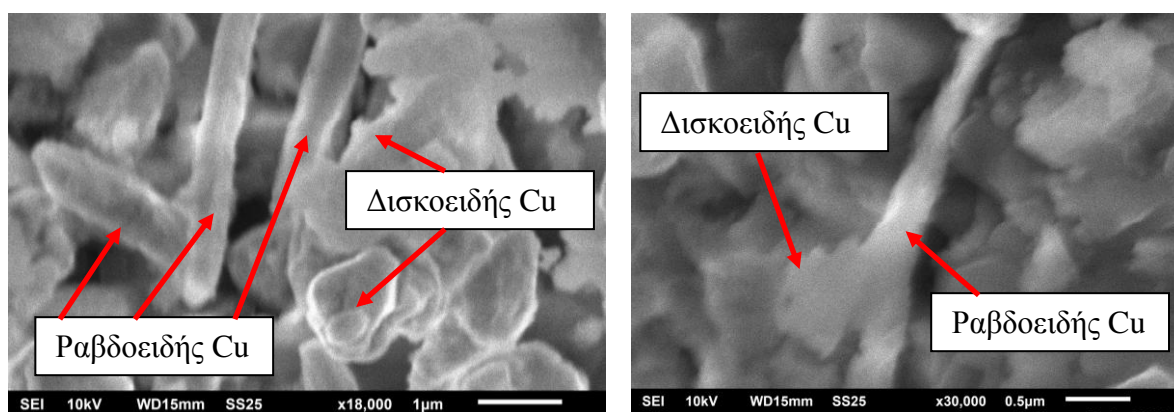
Αντίστοιχες είναι και οι παρατηρήσεις για την Εικόνα 4.20 στην οποία παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Cu12 (1.5g πρόδρομης ένωσης CuCl₂*2H₂O και 0.25g υποστρώματος εργαστηριακά συντεθειμένης πρόδρομης ένωσης μαγερίτη Al(OH)₃).

Και σε αυτή την περίπτωση η μεγέθυνση της μικροδομής x4000 αποκάλυψε την ύπαρξη δυο διαμορφώσεων χαλκού: η πλειονότητα αυτών είναι δισκοειδή σωματίδια, ενώ υπάρχουν και ορισμένες ράβδοι χαλκού που λειτουργούν σαν γέφυρες μεταξύ των δισκοειδών σχηματισμών.



Εικόνα 4.20: Εικόνα SEM δείγματος Cu12

Δυο μεγαλύτερες μεγεθύνσεις του ίδιου δείγματος (Εικόνα 4.21) αποκαλύπτουν πως τόσο ο ραβδοειδής όσο και ο δισκοειδής χαλκός αποτελούνται και σε αυτή την περίπτωση από συσσωματώματα επιμέρους σωματιδίων της τάξης των νανομέτρων.

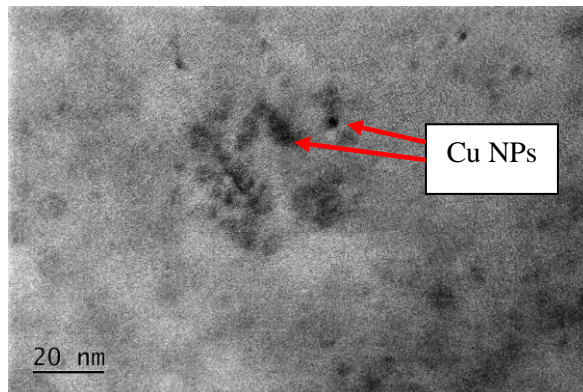


Εικόνα 4.21: Εικόνα SEM δείγματος Cu12

4.1.4 Αποτελέσματα TEM

Η παρατήρηση επιλεγμένων δειγμάτων χαλκού συνεχίστηκε με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) για περαιτέρω διερεύνηση της μικροδομής τους.

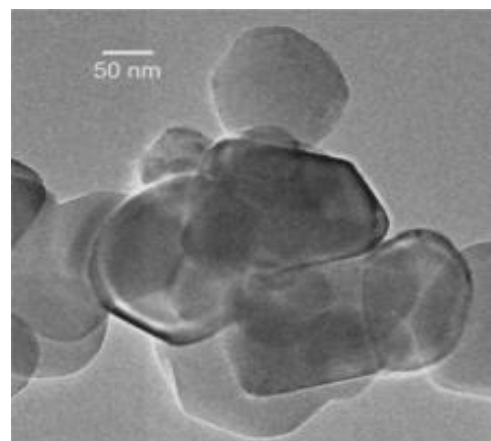
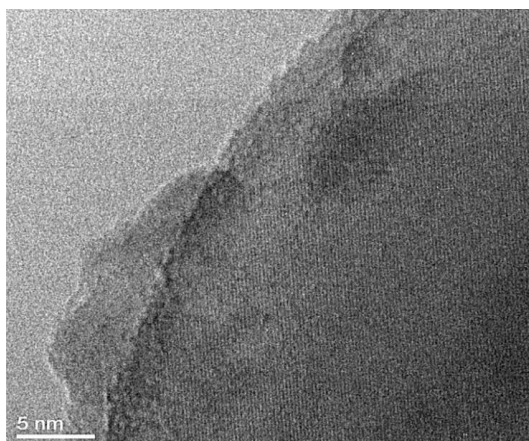
Στην Εικόνα 4.22 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Cu9 (1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, χωρίς υποστρώμα). Διακρίνεται η ύπαρξη σφαιρικών νανοδομητιδίων χαλκού διαστάσεων 3-5nm που βρίσκονται συσσωματωμένα σε ευρύτερες διαμορφώσεις.

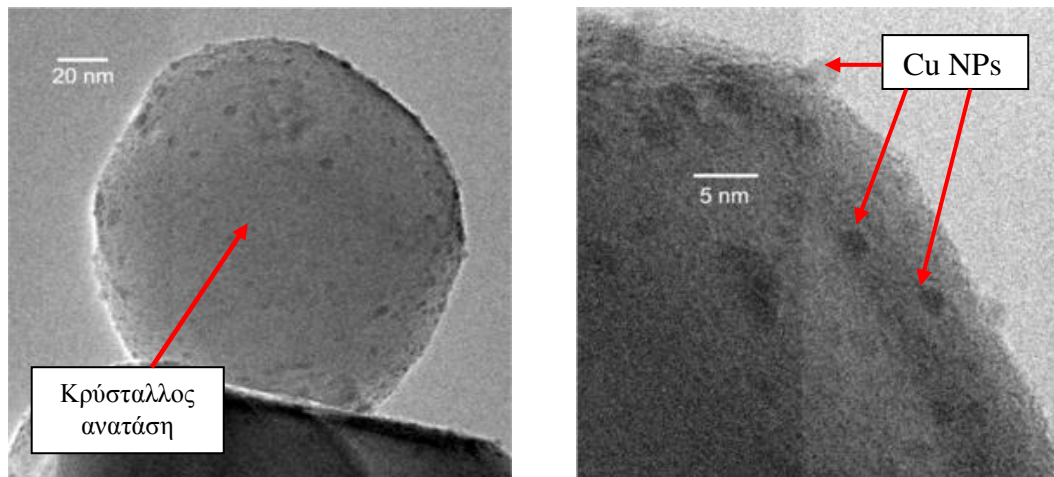


Εικόνα 4.22: Εικόνα TEM δείγματος Cu9

Στην Εικόνα 4.23 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Cu11 (1.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2g υποστρώματος εμπορικής TiO_2).

Διακρίνεται η παρουσία κρυστάλλων TiO_2 που αποτελούνται από 100% ανατάση, διαστάσεων 100-110nm. Το πιο ενδιαφέρον στοιχείο όμως είναι η ύπαρξη πλήθους νανοδομητιδίων χαλκού (διαστάσεων γύρω στα 3-5nm) που φαίνονται ευδιάκριτα «διακοσμημένα» στην επιφάνεια του υποστρώματος.



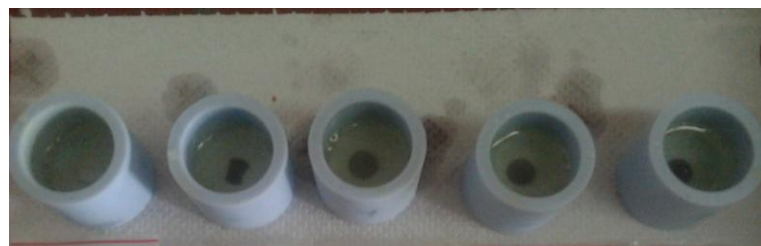


Εικόνα 4.23: Εικόνα TEM δείγματος Cu11

4.1.5 Αποτελέσματα SPS

Η τεχνική SPS όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. παράγραφο 2.2.6) είναι μια οικονομική και γρήγορη μέθοδος με την οποία υλικά σε μορφή σκόνης μπορούν να συμπυκνωθούν σε συμπαγείς δομές. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκαν συγκεκριμένα δείγματα Cu πάνω σε υπόστρωμα εμπορικής α -Al₂O₃, καθώς και σκέτη σκόνη υποστρώματος εμπορικής α -Al₂O₃. Τα δείγματα που προέκυψαν είχαν τη μορφή συμπαγών δισκίων.

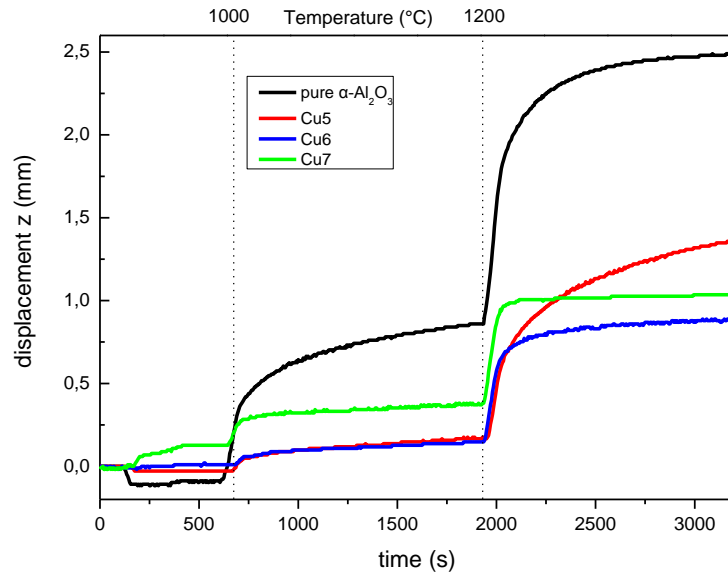
Για την περαιτέρω μελέτη τους τα αρχικά αυτά δισκία χρειάστηκε να κοπούν σε μικρότερα τμήματα, να στιλβωθούν (με χρήση κατάλληλου diamond suspension) και να εγκιβωτιστούν (με χρήση κατάλληλης ρητίνης και σκληρυντή), ώστε να είναι ευκολότερος ο χειρισμός τους (Εικόνα 4.23).



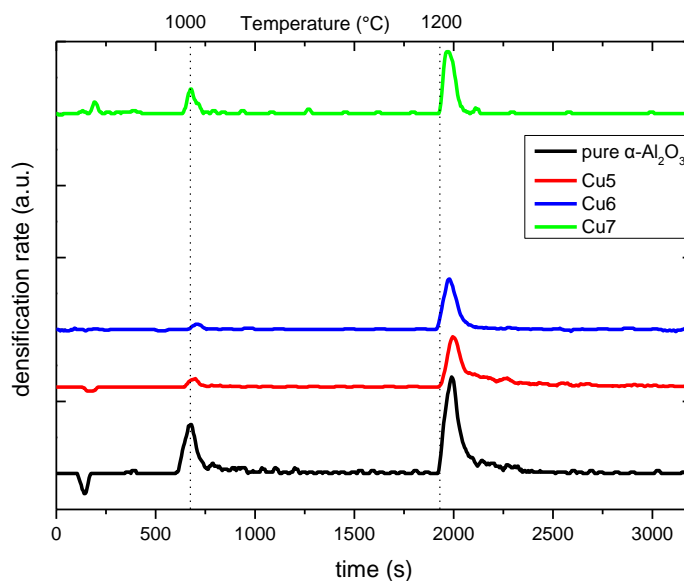
Εικόνα 4.24: Εγκιβωτισμένα δείγματα μετά το SPS

Η μικροδομή των δειγμάτων μετά την πυροσυσσώματωση μελετήθηκε τόσο στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, όσο και στο Οπτικό Μικροσκόπιο για τον υπολογισμό του πορώδους των συμπαγών δομών. Επίσης, συγκρίθηκε το ποσοστό φόρτισης σε χαλκό μεταξύ των αρχικών σκονών και των δομών μετά το SPS για να εντοπιστούν τυχόν αλλαγές σ' αυτό. Στην πρώτη περίπτωση (δείγματα με τη μορφή σκόνης) οι πληροφορίες για το ποσοστό φόρτισης προέκυψαν από τις μετρήσεις του ICP στις διαλυτοποιημένες σκόνες, ενώ στη δεύτερη περίπτωση (συμπαγή υλικά μετά τη συμπύκνωση) χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση EDX.

Στα διαγράμματα των Εικόνων 4.25 και 4.26 συγκρίνονται η συμπύκνωση και ο ρυθμός συμπύκνωσης συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας, αντίστοιχα.



Εικόνα 4.25: Σύγκριση της συμπίκνωσης των δειγμάτων καθαρής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cu5, Cu6 και Cu7

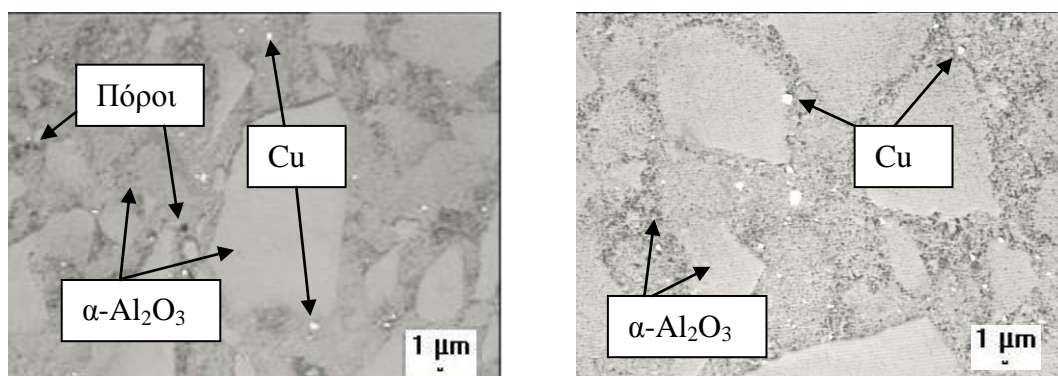


Εικόνα 4.26: Σύγκριση του ρυθμού συμπίκνωσης των δειγμάτων καθαρής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cu5, Cu6 και Cu7

Από την παρατήρηση των παραπάνω εικόνων μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις: Αρχικά, θα πρέπει να τονιστεί ότι ο χαλκός ως μέταλλο είναι σαφώς πιο αγωγίμος στο ρεύμα από την καθαρή $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Έτσι, το δείγμα της καθαρής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ όταν βρεθεί στο πλάσμα θα λιώσει πιο γρήγορα. Το δείγμα Cu5 που φέρει το μικρότερο ποσοστό decoration σε χαλκό, φαίνεται πως μετά τους 1200°C ακολουθεί την ίδια μορφή καμπύλης όπως και το δείγμα της καθαρής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Αυτό σημαίνει πως με το ελάχιστο ποσοστό φόρτισης του δείγματος σε χαλκό δεν διευκολύνεται η συμπίκνωση και το δείγμα τείνει να συμπεριφερθεί σαν να περιείχε μόνο το κεραμικό υπόστρωμα. Όσο όμως το ποσοστό φόρτισης σε χαλκό αυξάνεται (δείγματα Cu6 και Cu7) το densification γίνεται πιο γρήγορα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα Cu6 και Cu7 παρουσιάζουν παραπλήσια συμπεριφορά. Το δείγμα Cu7 με το υψηλότερο ποσοστό σε χαλκό δημιουργεί τις

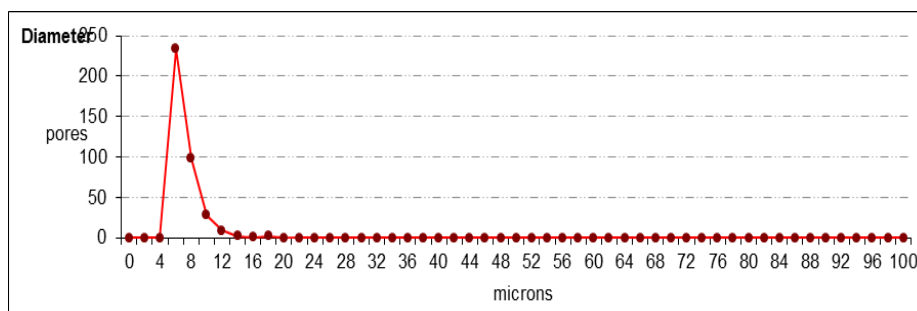
κατάλληλες αγώγιμες διαδρομές που εξασφαλίζουν το πιο γρήγορο και εύκολο densification.

Θα ακολουθήσει η παρουσίαση εικόνων από τη μικροδομή των συμπαγών δειγμάτων του χαλκού μετά το SPS. Στην Εικόνα 4.27 παρουσιάζονται δυο εικόνες από το Οπτικό Μικροσκόπιο για το δείγμα Cu5 (0.5g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Διακρίνονται με άσπρο χρώμα τα σωματίδια χαλκού, με μαύρο οι πόροι, ενώ οι γκρι περιοχές αποδίδονται στο υπόστρωμα.



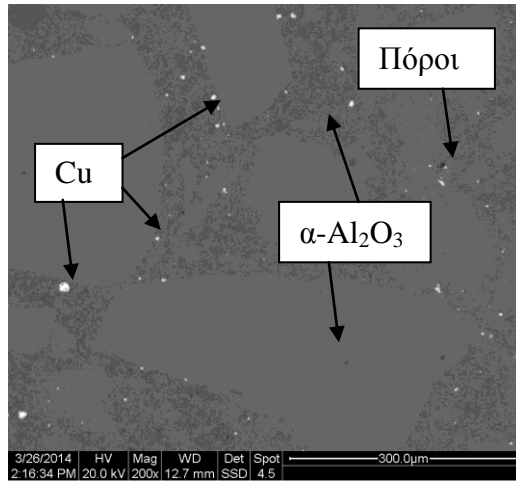
Εικόνα 4.27: Μικροδομή δείγματος Cu5 μετά το SPS (Οπτικό Μικροσκόπιο)

Με τη χρήση του Οπτικού Μικροσκοπίου υπολογίσαμε το ποσοστό του πορώδους στο συγκεκριμένο δείγμα. Έτσι, από το μέσο όρο των τιμών 5 μετρήσεων προέκυψε η τιμή του πορώδους για το δείγμα Cu5 στο 0.98%. Επίσης, προσδιορίστηκε ο αριθμός των πόρων καθώς και η διάμετρος αυτών (Εικόνα 4.28).



Εικόνα 4.28: Αριθμός και διάμετρος πόρων δείγματος Cu5

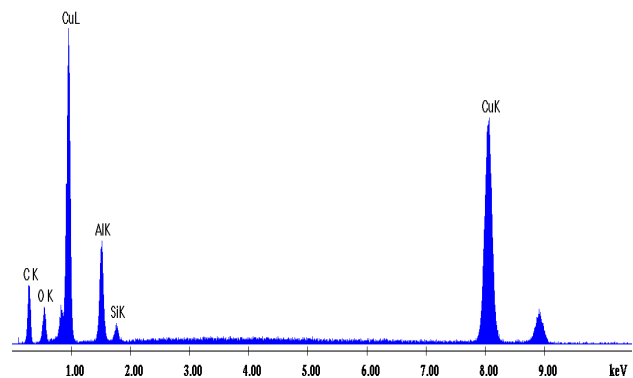
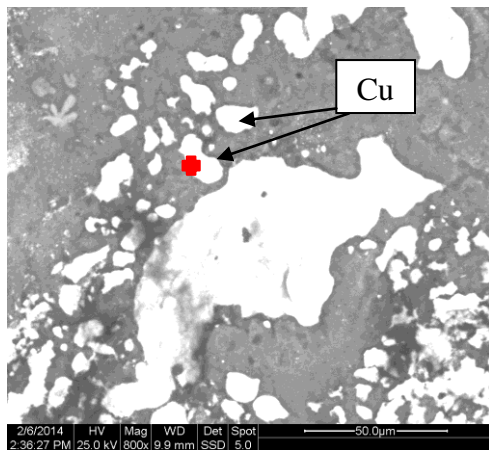
Στην Εικόνα 4.29 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Cu5 μετά από παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM. Διακρίνονται τα σωματίδια χαλκού (άσπρες περιοχές), του υποστρώματος (γκρι περιοχές) καθώς και οι πόροι (μαύρες περιοχές). Το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων χαλκού (πριν το SPS) ήταν περίπου 1 μm , ενώ μετά τη διαδικασία της συσσωμάτωσης αυξήθηκε στα 14.7 μm . Επίσης, το ποσοστό φόρτισης σε χαλκό στην αρχική σκόνη αυτού του δείγματος ήταν 0.58%, ενώ στο συμπαγές υλικό μειώθηκε στο 0.24%.



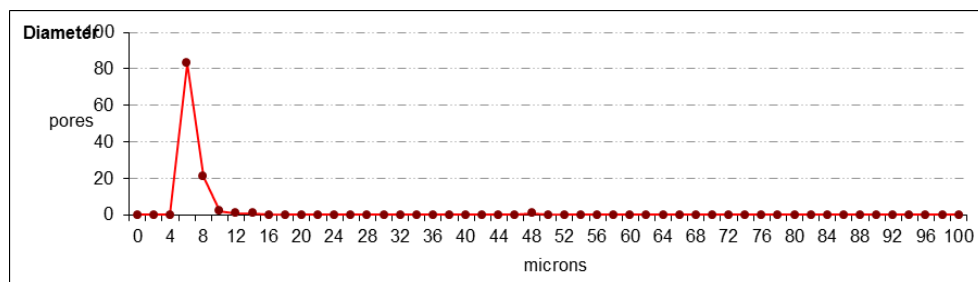
Εικόνα 4.29: Μικροδομή SEM δείγματος Cu5 μετά το SPS

Στην Εικόνα 4.30 διακρίνουμε σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (x800) τη μικροδομή των σωματιδίων χαλκού στο επόμενο δείγμα που κατέσται συμπαγές μέσω της τεχνικής SPS (δείγμα Cu6, 1.0g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Παρατηρούμε πως τα σωματίδια χαλκού έχουν ακανόνιστο σχήμα, ενώ η ανάλυση EDX σε αυτά πιστοποίησε την ύπαρξη του χαλκού και την προσδιόρισε στο 81.2%. Η συνολική φόρτιση του δείγματος Cu6 σε χαλκό ήταν στο 17.32% (πριν το SPS), ενώ μετά τη συσσωμάτωση μειώθηκε στο 10.62%. Επίσης, το πορώδες του δείγματος ήταν μόλις 0.26% και ο αριθμός των πόρων αρκετά μικρότερος σε σχέση με το δείγμα Cu5 (Εικόνα 4.31).



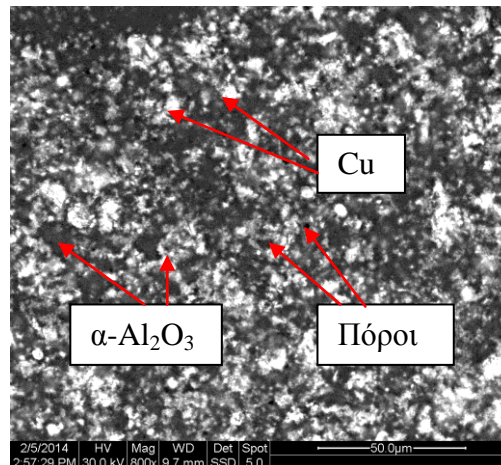
Εικόνα 4.30: Μικροδομή SEM σωματιδίων Cu δείγματος Cu6 μετά το SPS και EDX



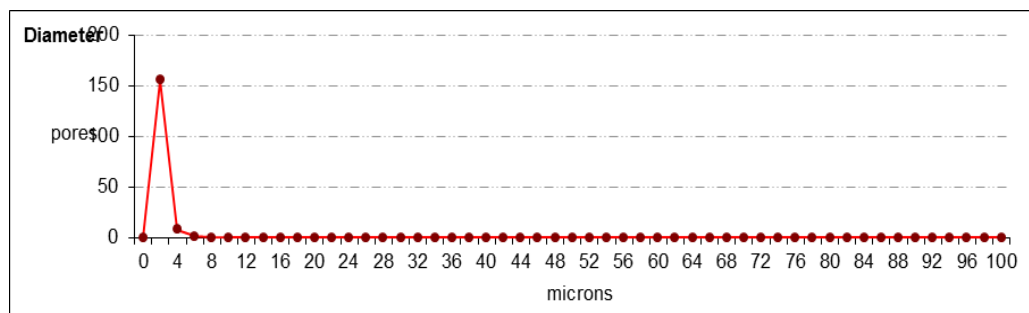
Εικόνα 4.31: Αριθμός και διάμετρος πόρων δείγματος Cu6

Τέλος, θα ακολουθήσει η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για το δείγμα Cu8 μετά το SPS (2.0g πρόδρομης ένωσης $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2g υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) που φέρει και το υψηλότερο αρχικό ποσοστό φόρτισης σε χαλκό.

Στην Εικόνα 4.32 παρουσιάζεται η μικροδομή SEM του δείγματος Cu8 μετά τη συσσωμάτωση της αρχικής του σκόνης. Το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων χαλκού (πριν το SPS) ήταν γύρω στο 1 μm , ενώ μετά το SPS αυξήθηκε στα 7.4 μm . Η συνολική φόρτιση του σε χαλκό ήταν στο 18.63% (πριν το SPS), ενώ μετά τη συσσωμάτωση μειώθηκε στο 12.11%. Επίσης, το πορώδες του δείγματος προσδιορίστηκε στο 0.44%. Ο αριθμός και η διάμετρος των πόρων δίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 4.33.



Εικόνα 4.32: Μικροδομή SEM δείγματος Cu8 μετά το SPS



Εικόνα 4.33: Αριθμός και διάμετρος πόρων δείγματος Cu8

4.2 Αποτελέσματα ηχοχημικής σύνθεσης και χαρακτηρισμού δειγμάτων Ni(OH)₂

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι σκόνες που λήφθηκαν μέσω φυγοκέντρησης μετά την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης συνθετικής πορείας, διαλυτοποιήθηκαν με στόχο να εξεταστούν στο ICP-AES και να προσδιοριστεί το ποσοστό φόρτισής τους με μεταλλικά σωματίδια. Ακολούθως, λήφθηκαν τα ακτινοδιαγράμματα επιλεγμένων δειγμάτων σκονών και μελετήθηκε η μικροδομή τους μέσω SEM.

Στις επόμενες παραγράφους θα παρατεθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε είδος πειράματος χαρακτηρισμού των δειγμάτων του υδροξειδίου του νικελίου σε διάφορα κεραμικά υποστρώματα.

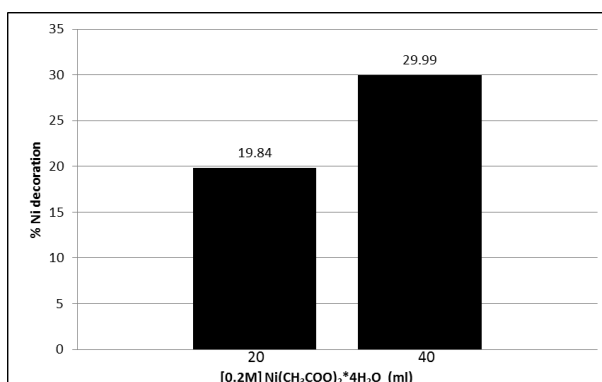
4.2.1 Αποτελέσματα ICP-AES

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων υδροξειδίου του νικελίου μετά την εξέτασή τους στο ICP-AES. Η αξιολόγηση των δεδομένων έγινε και σε αυτή την περίπτωση με τον ίδιο τρόπο που παρουσιάζεται στο Παράρτημα 2 και για την περίπτωση των δειγμάτων του χαλκού.

Μέσω των διαγραμμάτων που κατασκευάστηκαν, επιχειρείται η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων (όπως η ποσότητα της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης και του κεραμικού υποστρώματος, το είδος του κεραμικού υποστρώματος και η αλλαγή της έντασης των υπερήχων), στη φόρτιση του τελικού υλικού.

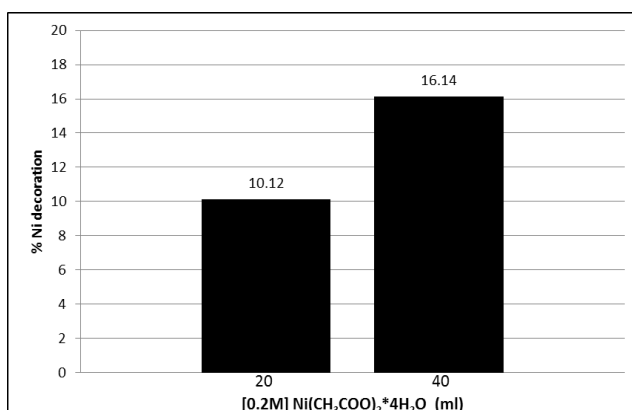
Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.34 παρουσιάζεται η επίδραση της αλλαγής της ποσότητας της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης Ni(CH₃COO)₂*4H₂O για δυο δείγματα (Ni1 και Ni2) που έχουν το ίδιο υπόστρωμα 1g εμπορικής α-Al₂O₃. Πιο συγκεκριμένα, για τη σύνθεση του δείγματος Ni1 χρησιμοποιήθηκαν 20ml Ni(CH₃COO)₂*4H₂O [0.2M] σε υπόστρωμα 1g εμπορικής α-Al₂O₃, ενώ στο δείγμα Ni2 η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης διπλασιάστηκε (40ml Ni(CH₃COO)₂*4H₂O [0.2M]).

Παρατηρούμε πως το ποσοστό φόρτισης σε νικέλιο στο δείγμα Ni1 είναι 19.84%, ενώ στο δείγμα Ni2 φτάνει το 29.99%. Το στοιχείο αυτό είναι απόλυτα αναμενόμενο, καθώς όσο αυξάνεται η ποσότητα του μεταλλικού προδρόμου, τόσο αυξάνεται και η αντίστοιχη φόρτιση του τελικού υλικού. Και τα δυο αυτά δείγματα απέδωσαν ένα αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό φόρτισης που κυμαίνεται από 20-30% περίπου.



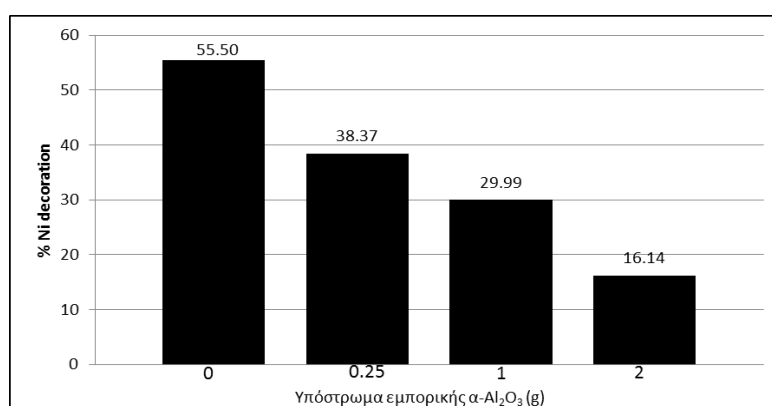
Εικόνα 4.34: Επίδραση ποσότητας πρόδρομης ένωσης στη φόρτιση των δειγμάτων Ni1 και Ni2

Αντίστοιχες είναι και οι παρατηρήσεις για τα δυο επόμενα δείγματα (Ni3 και Ni4, Εικόνα 4.35) τα οποία έχουν 20ml και 40ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] σε υπόστρωμα 2g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, αντίστοιχα. Τα ποσοστά φόρτισης σε αυτή την περίπτωση είναι μικρότερα σε σχέση με αυτά του διαγράμματος της Εικόνας 4.33. Το στοιχείο αυτό είναι λογικό καθώς η ποσότητα του υποστρώματος διπλασιάστηκε στα 2g. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα Ni3 έδωσε ποσοστό φόρτισης 10.12%, ενώ το δείγμα Ni4 16.14%.



Εικόνα 4.35: Επίδραση ποσότητας προδρόμης ένωσης στην τελική φόρτιση των δειγμάτων Ni3 και Ni4

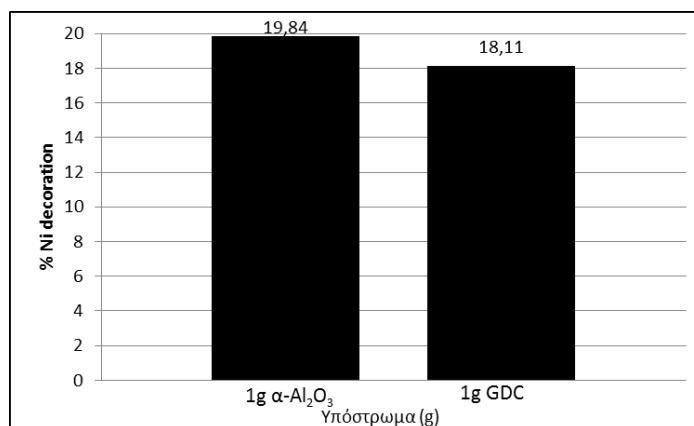
Η επόμενη παράμετρος, της οποίας διερευνήθηκε η επίδραση στη φόρτιση του τελικού υλικού, είναι αυτή της αλλαγής της ποσότητας του υποστρώματος για σταθερή ποσότητα μεταλλικού προδρόμου. Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα της Εικόνας 4.36 παρουσιάζονται τέσσερα δείγματα με την ίδια ποσότητα (40ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M]) μεταλλικού προδρόμου και διαφορετικές ποσότητες υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Τα δείγματα ξεκινούν από μηδενική ποσότητα υποστρώματος (δείγμα Ni5) και φτάνουν έως τα 2g υποστρώματος (δείγμα Ni4). Το δείγμα Ni5 που δεν διαθέτει υπόστρωμα έχει μετατρέψει την πρόδρομη ένωση σε ποσοστό 55.5%, ενώ όσο η ποσότητα του υποστρώματος αρχίζει να αυξάνεται, το ποσοστό της φόρτισης μειώνεται. Έτσι, το δείγμα Ni4 που διαθέτει ως υπόστρωμα 2g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό φόρτισης στο 16.14%.



Εικόνα 4.36: Επίδραση ποσότητας υποστρώματος στην τελική φόρτιση των δειγμάτων Ni5, Ni6, Ni2 και Ni4 αντίστοιχα

Στα διαγράμματα των Εικόνων 4.37 και 4.38 θα εξεταστεί η επίδραση του διαφορετικού είδους κεραμικού υποστρώματος στη φόρτιση του υλικού. Συγκεκριμένα, η Εικόνα 4.37 παρουσιάζει τα ποσοστά φόρτισης των δειγμάτων Ni1 και Ni7. Και τα δυο αυτά δείγματα

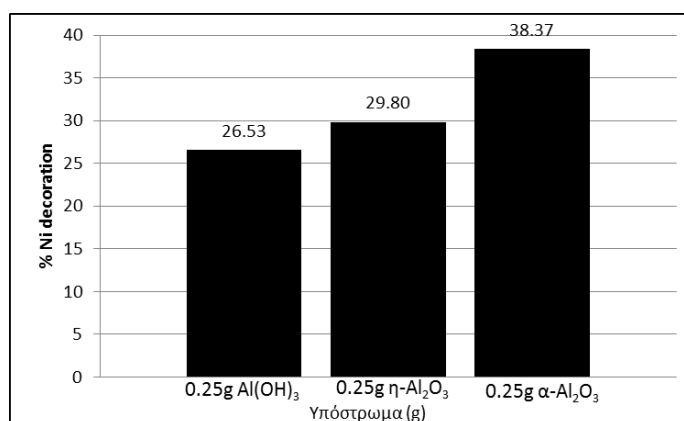
διαθέτουν την ίδια ποσότητα πρόδρομης ένωσης (20ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M]). Το δείγμα Ni1 όμως φέρει ως υπόστρωμα 1g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ενώ το Ni7 1g GDC. Από την παρατήρηση του διαγράμματος είναι εμφανές πως το δυο υποστρώματα έδωσαν σχεδόν το ίδιο ποσοστό φόρτισης για το τελικό υλικό. Η διαφορά μεταξύ των δειγμάτων δεν ξεπερνά το 8.7%, γεγονός που υποδηλώνει την ευκολία και των δυο αυτών κεραμικών υλικών να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως υποστρώματα ηχοχημικής εναπόθεσης μεταλλικών σωματιδίων.



Εικόνα 4.37: Επίδραση διαφορετικού είδους υποστρώματος στην τελική φόρτιση των δειγμάτων Ni1 και Ni7

Αντίστοιχες είναι και οι παρατηρήσεις για το διάγραμμα της Εικόνα 4.38. Σε αυτή παρουσιάζονται 3 δείγματα που φέρουν την ίδια ποσότητα πρόδρομης μεταλλικής ένωσης (40ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M]) και διαφορετικά είδη κεραμικού υποστρώματος. Συγκεκριμένα, το δείγμα Ni8 έχει ως υπόστρωμα 0.25g πρόδρομης ένωσης μπαγερίτη, το δείγμα Ni9 έχει 0.25g εργαστηριακά συντεθειμένης $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (600) και τέλος το δείγμα Ni6 έχει 0.25g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

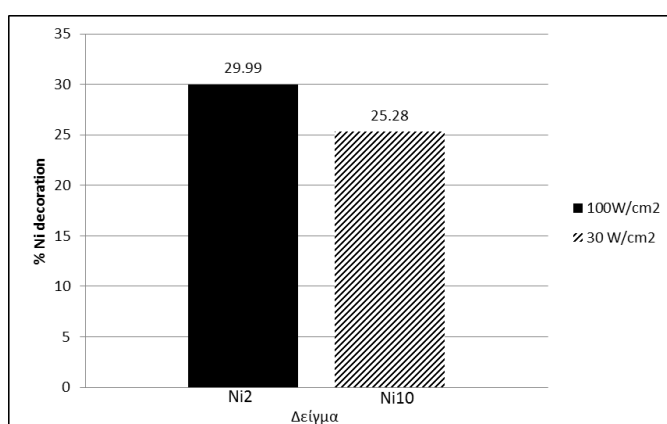
Και τα τρία αυτά κεραμικά υλικά αποδεικνύονται κατάλληλα για χρήση ως υποστρώματα, μιας και η φόρτιση του τελικού υλικού σε όλες τις περιπτώσεις είναι μεγαλύτερη από 25%. Μάλιστα, στην περίπτωση της χρήσης υποστρώματος εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ το ποσοστό αυτό προσεγγίζει και το 40%. Τα δύο άλλα εργαστηριακά συντεθειμένα υλικά κυμαίνονται μεταξύ 26 και περίπου 30%.



Εικόνα 4.38: Επίδραση διαφορετικού είδους υποστρώματος στην τελική φόρτιση των δειγμάτων Ni8, Ni9 και Ni7 αντίστοιχα

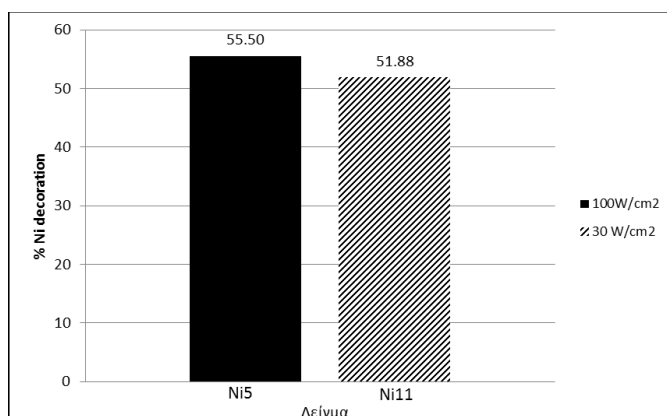
Η τελευταία παράμετρος που θα εξεταστεί είναι η αλλαγή στην ένταση των υπερήχων κατά τη σύνθεση των υλικών, και κατά πόσο αυτή επηρεάζει ή όχι την τελική τους φόρτιση. Έτσι, στο διάγραμμα της Εικόνας 4.39 παρουσιάζονται τα δείγματα Ni2 και Ni10 που συντέθηκαν ηχοχημικά με χρήση υπερήχων έντασης 100 και 30W/cm², αντίστοιχα. Και τα δυο αυτά δείγματα διαθέτουν 40ml Ni(CH₃COO)₂*4H₂O [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση και 1g εμπορικής α-Al₂O₃ ως υπόστρωμα.

Είναι εμφανής μια μείωση (της τάξης του 15%) στο ποσοστό φόρτισης του δείγματος Ni10 που συντέθηκε με ένταση υπερήχων 30W/cm², σε σχέση με το δείγμα Ni2. Παρόλα αυτά, το ποσοστό φόρτισης του δείγματος Ni10 εξακολουθεί να διατηρείται αρκετά υψηλά (περίπου στο 25%), γεγονός που δίνει τη δυνατότητα χρήσης υπερήχων μικρότερης έντασης, με μικρές απώλειες ως προς την τελική φόρτιση του υλικού. Το στοιχείο αυτό, που επισημάνθηκε και στην περίπτωση της ηχοχημικής σύνθεσης και εναπόθεσης σωματιδίων χαλκού σε κεραμικά υποστρώματα, εξασφαλίζει την αύξηση της διάρκειας ζωής της μύτης του ηχοδίου, μιας και αυτή δεν θα φθείρεται τόσο έντονα.



Εικόνα 4.39: Επίδραση μείωσης της έντασης των υπερήχων στα δείγματα Ni2 και Ni10

Πιο ενδιαφέρον είναι το διάγραμμα της Εικόνας 4.40 για τα δείγματα Ni5 και Ni11. Τα δείγματα αυτά διαθέτουν 40ml Ni(CH₃COO)₂*4H₂O [0.2M] ως πρόδρομη ένωση, χωρίς υπόστρωμα. Κατά την ηχοχημική σύνθεση του δείγματος Ni5 χρησιμοποιήθηκαν υπερήχοι έντασης 100W/cm², ενώ για το Ni11 υπερήχοι έντασης 30W/cm². Η διαφορά στη φόρτιση των δυο δειγμάτων είναι περίπου 6.5%, ενώ το ποσοστό της είναι ιδιαίτερα υψηλό και κυμαίνεται μεταξύ 50-55% και στις δυο περιπτώσεις. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η χρήση των υπερήχων της μικρότερης έντασης είναι εμφανώς συμφέρουσα.

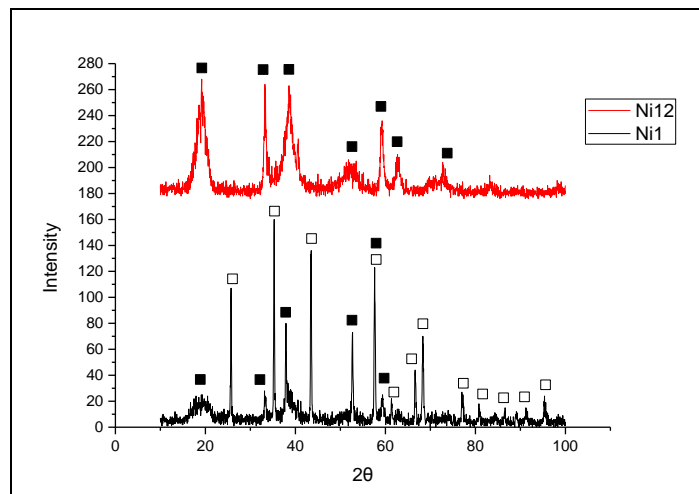


Εικόνα 4.40: Επίδραση μείωσης της έντασης των υπερήχων στα δείγματα Ni5 και Ni11

4.2.2 Αποτελέσματα XRD

Στην παρούσα υποενότητα θα παρατεθούν ακτινοδιαγράμματα από επιλεγμένα δείγματα και θα γίνουν συγκρίσεις μεταξύ ορισμένων εξ αυτών προκειμένου να εντοπιστούν οι ακριβείς ενώσεις που προέκυψαν από τον συγκεκριμένο τρόπο σύνθεσης και οι πιθανές διαφορές μεταξύ τους.

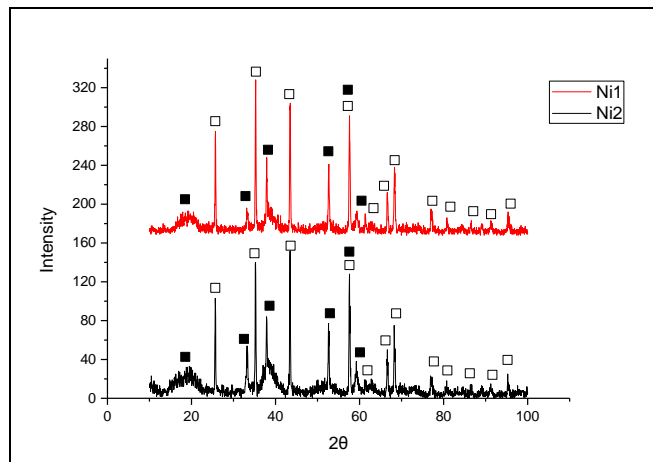
Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.41 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-χ για τα δείγματα Ni12 και Ni1. Το δείγμα Ni12 διαθέτει 20ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση και δεν έχει κάποιο υπόστρωμα, ενώ το δείγμα Ni1 φέρει 20ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση σε υπόστρωμα 1g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στο ακτινοδιάγραμμα του δείγματος Ni12 εμφανίζονται οι κορυφές του υδροξειδίου του νικελίου, ενώ στο δείγμα Ni1 φαίνεται η συνύπαρξη των κορυφών του $\text{Ni}(\text{OH})_2$ και του υποστρώματος της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Και στις δυο περιπτώσεις, απουσιάζουν οι κορυφές που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ακαθαρσίες.



Εικόνα 4.41: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Ni12 και Ni1 (■ $\text{Ni}(\text{OH})_2$, □ εμπορική $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

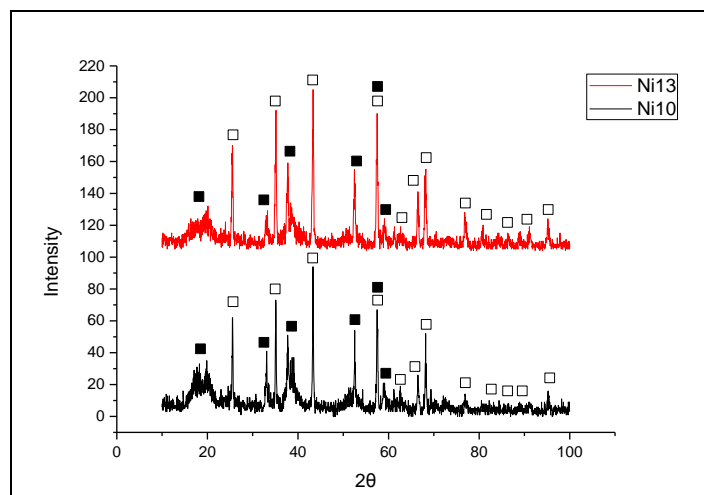
Στην Εικόνα 4.42 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ των δειγμάτων Ni1 και Ni2. Στόχος της σύγκρισης αυτής είναι η μελέτη της επίδρασης αύξησης της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης στα λαμβανόμενα ακτινοδιαγράμματα. Το δείγμα Ni1 φέρει 20ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση σε υπόστρωμα 1g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ενώ το δείγμα Ni2 διαθέτει 40ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση σε υπόστρωμα 1g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ο διπλασιασμός της ποσότητας της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης του νικελίου, φαίνεται πως αντικατοπτρίζεται στο εύρος των κορυφών του διαγράμματος που αντιστοιχεί στο δείγμα Ni2. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές του $\text{Ni}(\text{OH})_2$ σε $2\theta=33.2^\circ$ και 59.2° παρουσιάζονται αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές του δείγματος Ni1. Το στοιχείο αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία και με τα αποτελέσματα των μετρήσεων ICP για τα συγκεκριμένα δείγματα (το δείγμα Ni1 έχει ποσοστό φόρτισης σε νικέλιο ίσο με 19.84%, ενώ το δείγμα Ni2 έχει 29.99%).



Εικόνα 4.42: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Ni1 και Ni2 (■ $Ni(OH)_2$, □ εμπορική $\alpha-Al_2O_3$)

Στο επόμενο γράφημα της Εικόνας 4.43 εμφανίζεται και πάλι η επίδραση της αύξησης της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης σε δυο δείγματα που έχουν 2g υπόστρωμα και ηχοβολήθηκαν με μικρότερη ένταση υπερήχων ($30W/cm^2$). Πιο συγκεκριμένα, παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Ni13 και Ni10 με 20 και 40ml πρόδρομης ένωσης $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ [0.2M] σε υπόστρωμα 1g εμπορικής $\alpha-Al_2O_3$, αντίστοιχα. Ανεξάρτητα από τη μείωση της έντασης των υπερήχων κατά το στάδιο της σύνθεσης, και στα δυο περιθλασιογραφήματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές τόσο της φάσεις του υδροξειδίου του νικελίου, όσο και του υποστρώματος. Στην περίπτωση όμως του δείγματος Ni10 που φέρει τη μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομης ένωσης, διακρίνουμε και πάλι πως ορισμένες κορυφές έχουν μεγαλύτερο εύρος σε σχέση με τις αντίστοιχες του δείγματος Ni13. Έτσι, στο δείγμα Ni10 οι κορυφές του $Ni(OH)_2$ σε $2\theta=33.2^\circ$ και 59.2° παρουσιάζονται ελαφρώς μεγαλύτερες από αυτές του Ni13. Και σε αυτή την περίπτωση, το στοιχείο αυτό συμβαδίζει με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μετρήσεων ICP σχετικά με τη φόρτιση του τελικού υλικού (δείγμα Ni13: 34.17%, δείγμα Ni10: 25.28%).



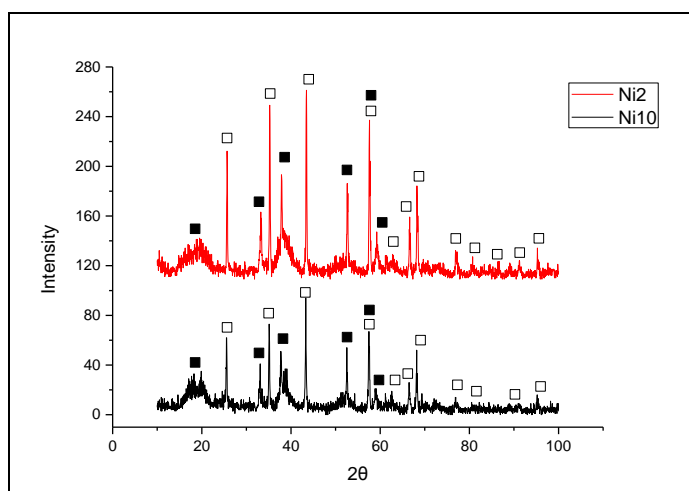
Εικόνα 4.43: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Ni13 και Ni10 (■ $Ni(OH)_2$, □ εμπορική $\alpha-Al_2O_3$)

Η παράγραφος αυτή θα ολοκληρωθεί με την παράθεση ενός συγκριτικού διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-χ στο οποίο θα παρουσιαστούν τα ακτινοδιαγράμματα δυο δειγμάτων

που αποτελούνται από τις ίδιες ποσότητες και είδος πρόδρομης ένωσης και υποστρώματος, αλλά συντέθηκαν ηχοχημικά με χρήση διαφορετικής έντασης υπερήχων (100 και 30W/cm², αντίστοιχα). Στόχος είναι να εξεταστεί κατά πόσο η μείωση της έντασης των υπερήχων, επέφερε κάποια αλλαγή στις λαμβανόμενες φάσεις ή όχι.

Στο διάγραμμα της Εικόνα 4.44 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Ni2 και Ni10. Τα δυο αυτά δείγματα διαθέτουν ίσες ποσότητες πρόδρομης ένωσης (40ml Ni(CH₃COO)₂*4H₂O [0.2M]) και υποστρώματος (1g εμπορικής α-Al₂O₃), αλλά συντέθηκαν με χρήση υπερήχων έντασης 100 και 30W/cm², αντίστοιχα.

Στην περίπτωση του δείγματος Ni2 οι κορυφές του Ni(OH)₂ σε 2θ=33.2° και 59.2° παρουσιάζονται ξανά μεγαλύτερες από αυτές του δείγματος Ni10. Επομένως, το δείγμα Ni2 φέρει και μεγαλύτερο ποσοστό φόρτισης σε νικέλιο. Πράγματι, η παρατήρηση αυτή επαληθεύεται και από τις μετρήσεις ICP-AES στα δυο αυτά δείγματα. Το Ni2 διαθέτει 29.99% φόρτιση σε νικέλιο, ενώ το Ni10 25.28%.

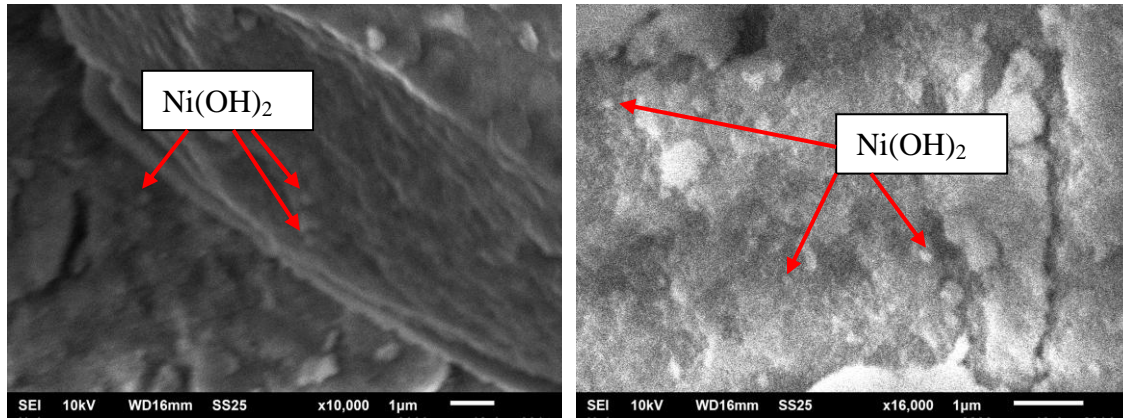


Εικόνα 4.44: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Ni2 και Ni10 (■ Ni(OH)₂, □ εμπορική α-Al₂O₃)

4.2.3 Αποτελέσματα SEM/EDX

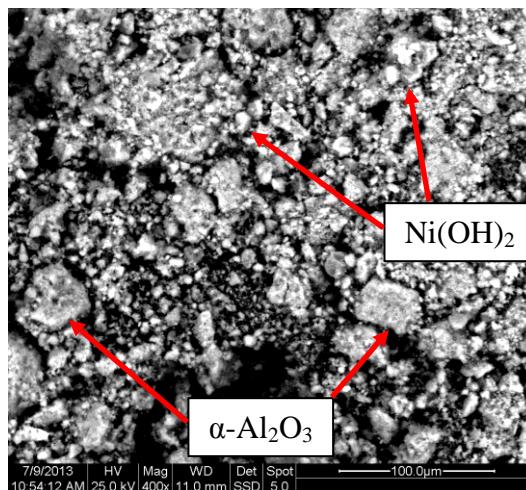
Στην παρούσα υποενότητα θα παρουσιαστούν εικόνες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) για επιλεγμένα δείγματα υδροξειδίου του νικελίου που συντέθηκαν ηχοχημικά και εναποτέθηκαν σε κεραμικά υποστρώματα. Ορισμένα από αυτά θα συνοδεύονται και από τις αντίστοιχες αναλύσεις EDX με στόχο να ελέγχει εάν τα αποτελέσματα σχετικά με τη φόρτιση σε νικέλιο, βρίσκονται σε καλή ή όχι συμφωνία με τα αντίστοιχα δεδομένα που προήλθαν από τις μετρήσεις του ICP.

Στην Εικόνα 4.45 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Ni5 που διαθέτει 40ml Ni(CH₃COO)₂*4H₂O [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση, χωρίς υπόστρωμα. Διακρίνεται η ύπαρξη σωματιδίων υδροξειδίων του νικελίου μεγέθους τάξης νανομέτρων.



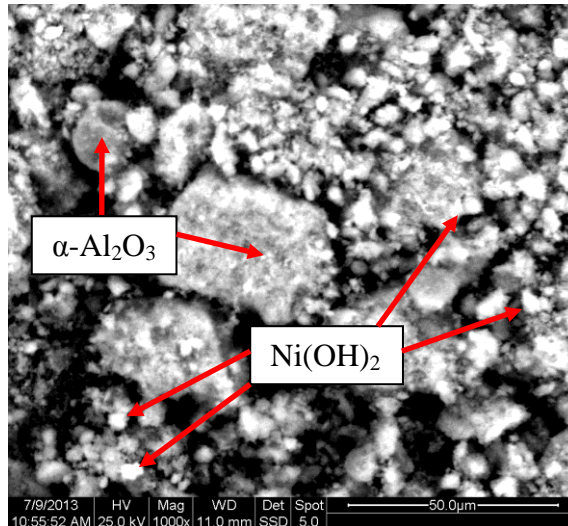
Εικόνα 4.45: Μικροδομή SEM δείγματος Ni5

Στην Εικόνα 4.46 παρουσιάζεται η μικροδομή (μεγέθυνση x400) του δείγματος Ni1 που διαθέτει 20ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση και 1g εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ως υπόστρωμα. Διακρίνουμε τα σωματίδια του υδροξειδίου του νικελίου (άσπρες περιοχές) και αυτά του υποστρώματος της αλούμινας (γκρι περιοχές).



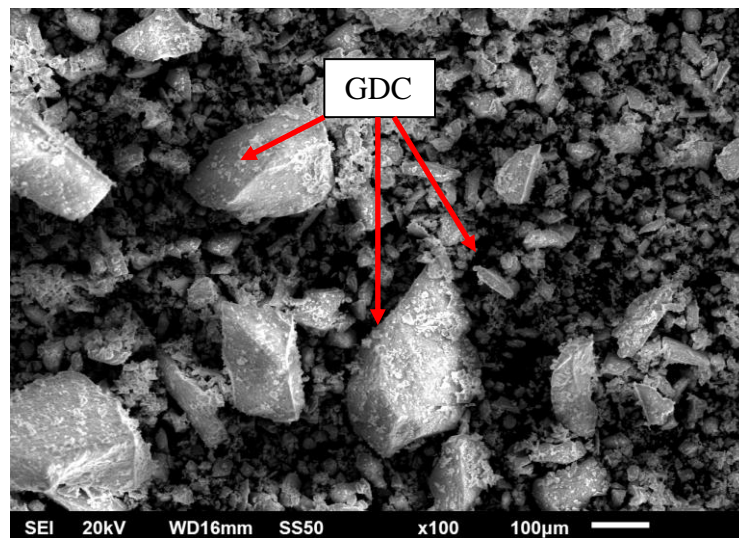
Εικόνα 4.46: Μικροδομή SEM (x400) δείγματος Ni1

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται η μικροδομή του ίδιου δείγματος Ni1 σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (x1000). Σε αυτή διακρίνονται πλέον ξεκάθαρα τα σωματίδια $\text{Ni}(\text{OH})_2$ «διακοσμημένα» πάνω στο κεραμικό υπόστρωμα της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το μέγεθος τους υπολογίζεται περίπου στα 15-20 μm , ενώ το σχήμα τους είναι σφαιροειδές. Το ποσοστό φόρτισης σε νικέλιο στο συγκεκριμένο δείγμα υπολογίστηκε με βάση το ICP-AES στο 19.84%, ενώ το EDX σε μεγέθυνση x400 έδωσε ποσοστό νικελίου 17.69%.



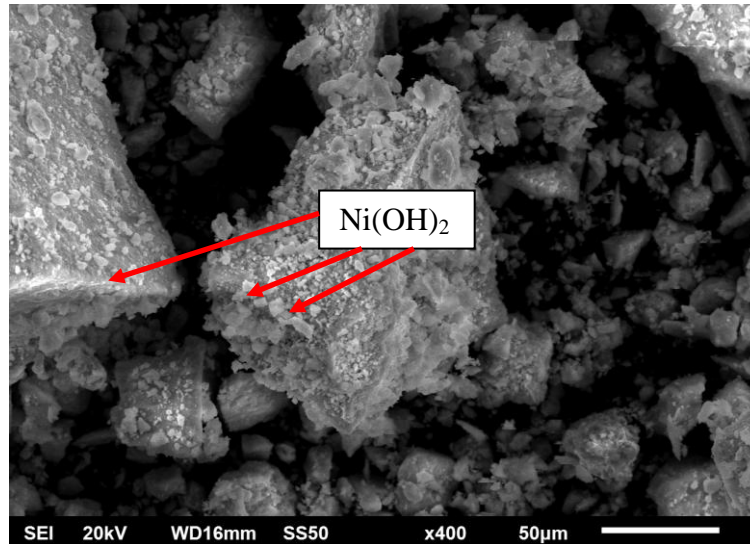
Εικόνα 4.47: Μικροδομή SEM (x1000) δείγματος Ni1

Στην Εικόνα 4.48 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Ni7 που διαθέτει 20ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση και 1g GDC ως υπόστρωμα. Η μεγέθυνση της αυτής της μικροδομής είναι x100 και σ' αυτή διακρίνονται οι κόκκοι του υποστρώματος σε μεγέθη που ξεκινούν από περίπου 10μm και φτάνουν έως τα 250μm.



Εικόνα 4.48: Μικροδομή SEM (x100) δείγματος Ni7

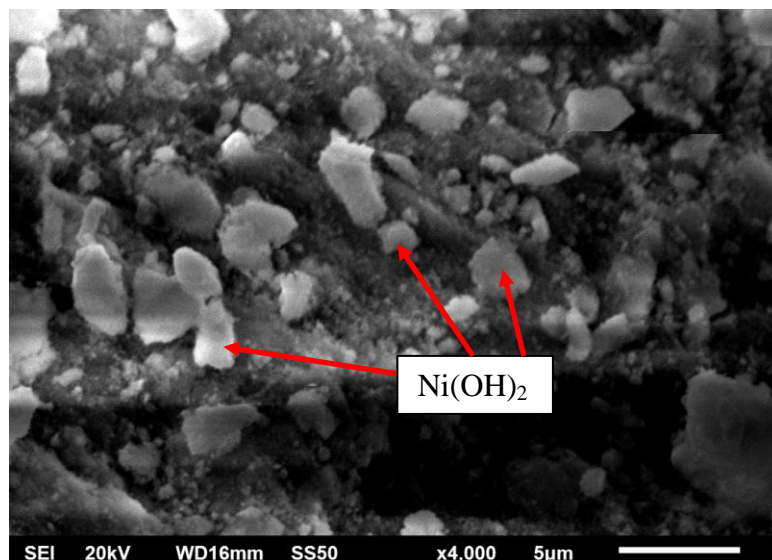
Μια μεγαλύτερη μεγέθυνση (x400) του ίδιου δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.49. Σε αυτή διακρίνουμε τα σωματίδια του υδροξειδίου του νικελίου «διακοσμημένα» πάνω στους κόκκους του GDC.



Εικόνα 4.49: Μικροδομή SEM (x400) δείγματος Ni7

Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων του υδροξειδίου του νικελίου παρουσιάζεται ευκρινέστερα στην Εικόνα 4.50. Σε αυτή, η μικροδομή του δείγματος Ni7 εμφανίζεται σε μεγέθυνση x4000 και τα σωματίδια του $\text{Ni}(\text{OH})_2$ διακρίνονται πλέον ξεκάθαρα. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1-5 μm και το σχήμα τους είναι σφαιροειδές. Ο προσδιορισμός του ποσοστού φόρτισης σε νικέλιο στο συγκεκριμένο δείγμα με βάση τις μετρήσεις του ICP ήταν στο 18.115, ενώ το αντίστοιχο νούμερο από το EDX ήταν στο 17.015.

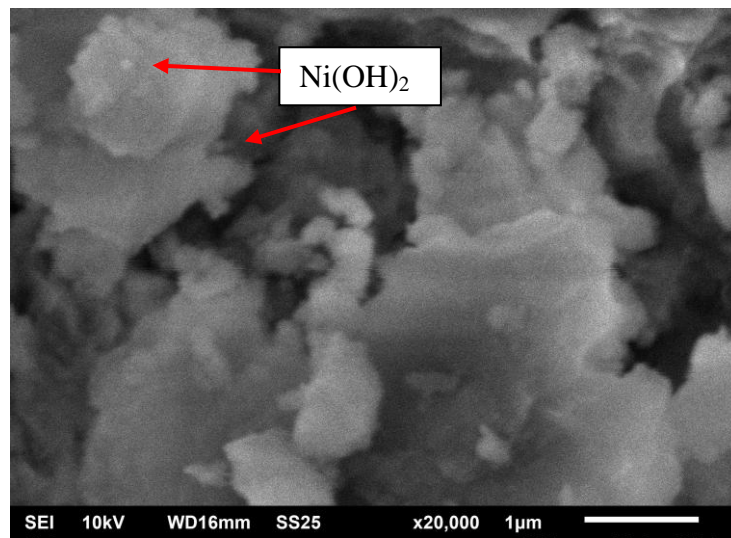
Παρατηρούμε ότι και στα δυο δείγματα που εξετάσαμε στο SEM, οι λαμβανόμενες μικροδομές παρουσιάζουν το επιτυχημένο decoration των μεταλλικών σωματιδίων στα διαφορετικά κεραμικά υποστρώματα. Επίσης, τα δεδομένα για τα ποσοστά φόρτισης που προέρχονται τόσο από τις μετρήσεις ICP, όσο και από την ανάλυση EDX, φαίνεται πως βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους.



Εικόνα 4.50: Μικροδομή SEM (x4000) δείγματος Ni7

Τέλος, στην Εικόνα 4.51 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Ni9 που διαθέτει 40ml $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.2M] ως πρόδρομη μεταλλική ένωση και 0.25g εργαστηριακά συνθετημένη η- Al_2O_3 (600) ως υπόστρωμα. Διακρίνεται η ύπαρξη

σωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου τα οποία μοιάζουν να είναι ελαφρώς συσσωματωμένα. Τα μικρότερα σωματίδια εξ αυτών κυμαίνονται σε μέγεθος τάξεως νανομέτρων.



Εικόνα 4.51: Μικροδομή SEM δείγματος Ni9

4.3 Αποτελέσματα ηχοχημικής σύνθεσης και χαρακτηρισμού δειγμάτων Ni

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι σκόνες που λήφθηκαν μέσω φυγοκέντρησης μετά την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης συνθετικής πορείας, διαλυτοποιήθηκαν με στόχο να εξεταστούν στο ICP και να προσδιοριστεί το ποσοστό φόρτισής τους με μεταλλικά σωματίδια. Η ακριβής διαδικασία της διαλυτοποίησης αναφέρεται στο Παράρτημα 1. Ακολούθως, λήφθηκαν τα ακτινοδιαγράμματα επιλεγμένων δειγμάτων σκονών νικελίου «διακοσμημένα» σε διάφορα κεραμικά υποστρώματα και μελετήθηκε η μικροδομή τους μέσω SEM.

Στις επόμενες παραγράφους θα παρατεθούν τα αποτελέσματα για κάθε είδος πειράματος με δείγματα νικελίου «διακοσμημένα» σε κεραμικά υποστρώματα.

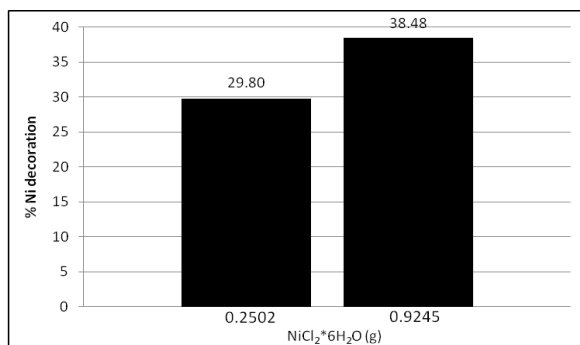
4.3.1 Αποτελέσματα ICP-AES

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων του νικελίου μετά την εξέτασή τους στο ICP. Η αξιολόγηση των δεδομένων έγινε και σε αυτή την περίπτωση με τον ίδιο τρόπο που παρουσιάζεται στο Παράρτημα 2.

Μέσω των διαγραμμάτων που κατασκευάστηκαν, επιχειρείται η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων (όπως η ποσότητα της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης, το είδος του κεραμικού υποστρώματος και η χρονική εξέλιξη ενός πειράματος), στη φόρτιση του τελικού υλικού σε νικέλιο.

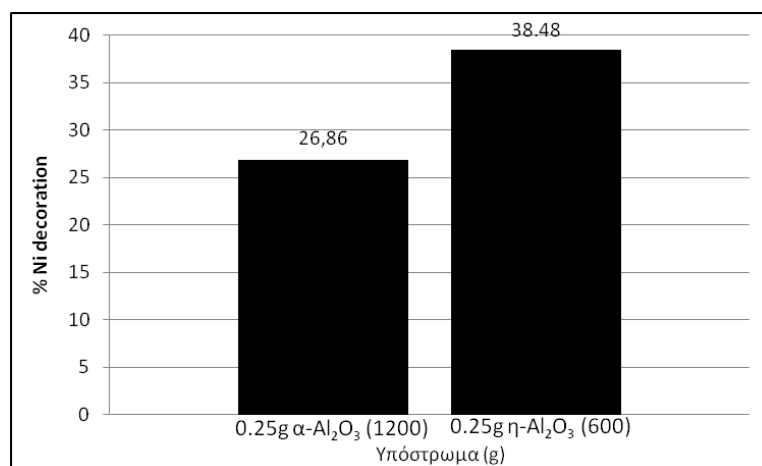
Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.52 παρουσιάζεται η επίδραση της αλλαγής της ποσότητας της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ για δυο δείγματα με το ίδιο υπόστρωμα. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τα δείγματα Ni_A και Ni_B που διαθέτουν 0.25g υπόστρωμα εργαστηριακά συντεθειμένης $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (600) και 0.9245 και 0.2502g πρόδρομης ένωσης $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα.

Καθώς η ποσότητα του μεταλλικού προδρόμου σχεδόν τετραπλασιάστηκε, το ποσοστό της φόρτισης σε νικέλιο αυξήθηκε. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του δείγματος Ni_A το ποσοστό του νικελίου μετρήθηκε στο 29.8%, ενώ στο δείγμα Ni_B έφτασε το 38.48% παρουσιάζοντας αύξηση κατά 22.5%. Το στοιχείο αυτό είναι απόλυτα αναμενόμενο, καθώς οφείλεται στην αύξηση της ποσότητας του προδρόμου του νικελίου.



Εικόνα 4.52: Επίδραση αύξησης ποσότητας πρόδρομης ένωσης στην τελική φόρτιση των δειγμάτων Ni_A , Ni_B

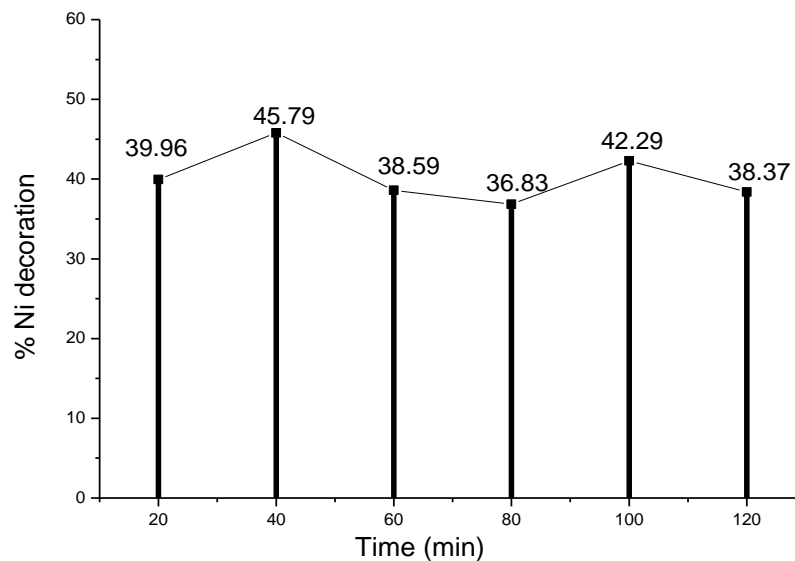
Στο διάγραμμα της Εικόνα 4.53 παρουσιάζεται η επίδραση του διαφορετικού είδους κεραμικού υποστρώματος στην τελική φόρτιση του υλικού σε νικέλιο. Τα δείγματα που παρουσιάζονται είναι το Ni_C με 0.9245g πρόδρομης ένωσης NiCl₂*6H₂O και 0.25g υπόστρωμα εργαστηριακά συντεθειμένης α-Al₂O₃ (1200) και το Ni_A με την ίδια ποσότητα πρόδρομης ένωσης και 0.25g υποστρώματος εργαστηριακά συντεθειμένης η-Al₂O₃ (600). Στο δείγμα Ni_C το ποσοστό της φόρτισης υπολογίστηκε στο 26.86%, ενώ στο δείγμα Ni_A στο 38.48%. Και τα δυο αυτά ποσοστά είναι αρκετά ικανοποιητικά, μιας και κυμαίνονται από περίπου 26% έως 38%.



Εικόνα 4.53: Επίδραση διαφορετικού είδους υποστρώματος στην τελική φόρτιση των δειγμάτων Ni_C, Ni_A

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.54 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της ηχοχημικής σύνθεσης του δείγματος Ni_D. Το δείγμα αυτό αποτελείται από 0.2502g πρόδρομης ένωσης NiCl₂*6H₂O και 0.25g υπόστρωμα εμπορικής α-Al₂O₃. Κατά τη διαξαγωγή του δίωρου πειράματος της ηχοβόλησης, λαμβάνονταν δείγμα κάθε 20min και μετά τη φυγοκέντρωση του στερεού υλικού αυτό εξετάζονταν στο ICP-AES για να διερευνηθεί το ποσοστό φόρτισης σε νικέλιο σε κάθε βήμα της ηχοβόλησης. Και σε αυτή την περίπτωση η αναγραφόμενη τιμή για τα 120min αφορά τη μέτρηση του τελικού, συνολικού υλικού και όχι το δείγμα που λήφθηκε με τη συμπλήρωση του δίωρου.

Από την παρατήρηση του διαγράμματος προκύπτει ότι ήδη από τα πρώτα 20min της ηχοβόλησης, επετεύχθει ένα ικανοποιητικό ποσοστό φόρτισης σε νικέλιο της τάξης του 40%. Αυτό το ποσοστό φαίνεται πως διατηρείται περίπου μέχρι το τέλος του δίωρου πειράματος, μιας και σε όλες τις ενδιάμεσες δειγματοληψίες δεν έπεσε κάτω από το 36%. Η μέγιστη τιμή decoration εμφανίστηκε στα 40min και ήταν 45.79%, ενώ στους δυο επόμενους χρόνους μειώθηκε. Στη συνέχεια (στα 100min) η τιμή φαίνεται να αυξάνεται ξανά ελαφρά σε ποσοστό 42.29%.



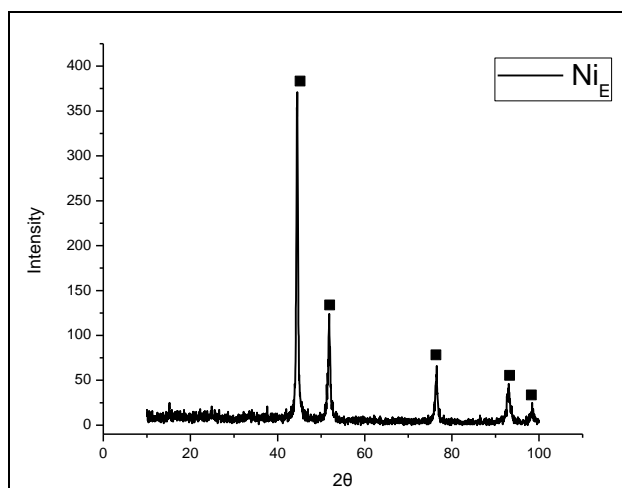
Εικόνα 4.54: Χρονική εξέλιξη πειράματος ηχοβόλησης για το δείγμα Ni_D

Οι μικρές αυτές αυξομειώσεις είναι πιθανό να οφείλονται στο γεγονός ότι η συνολική ποσότητα δείγματος που λαμβάνοντας στους ενδιάμεσους αυτούς χρόνους ήταν πολύ μικρή και για κάθε περίπτωση η τελική ποσότητα που προέκυψε μετά τη φυγοκέντρωση και συνεπώς τη διαλυτοποίηση δεν υπερέβη τα 10mg. Αυτό το στοιχείο ίσως ήταν καθοριστικό και τα αποτελέσματα του ICP-AES που προέκυψαν μιας και οι ποσότητες αυτές κινούνται στα όρια της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.

4.3.2 Αποτελέσματα XRD

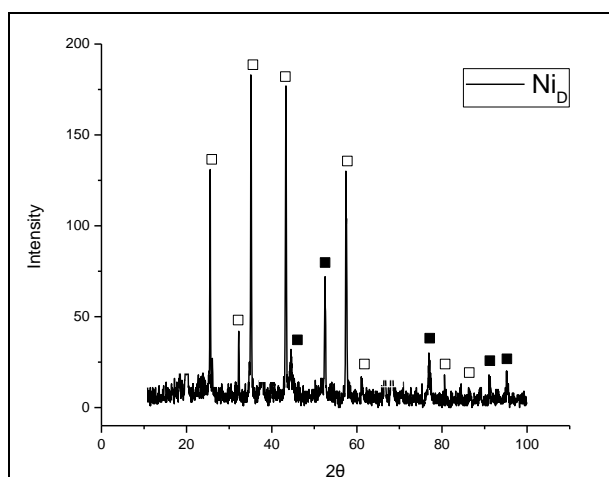
Στην παρούσα υποενότητα θα παρατεθούν ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-χ από επιλεγμένα δείγματα προκειμένου να εντοπιστούν οι ακριβείς ενώσεις που προέκυψαν από τον συγκεκριμένο τρόπο σύνθεσης και οι πιθανές διαφορές μεταξύ τους.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.55 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ για το δείγμα Ni_E. Το δείγμα αυτό διαθέτει μόνο 0.2502g πρόδρομης μεταλλικής ένωσης NiCl₂*6H₂O και μηδενικό υπόστρωμα. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του νικελίου σε $2\theta=44.4^\circ$, 51.7° , 76.3° , 92.8° και 98.5° . Οι 3 πρώτες κύριες κορυφές αντιστοιχούν στα επίπεδα Miller (111), (200) και (222) αντίστοιχα. Το στενό εύρος των κορυφών υποδεικνύει την κρυσταλλική φύση των σχηματιζόμενων σωματιδίων, ενώ δεν παρατηρούνται κορυφές ακαθαρσιών.



Εικόνα 4.55: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δείγματος Ni_E (■ Ni)

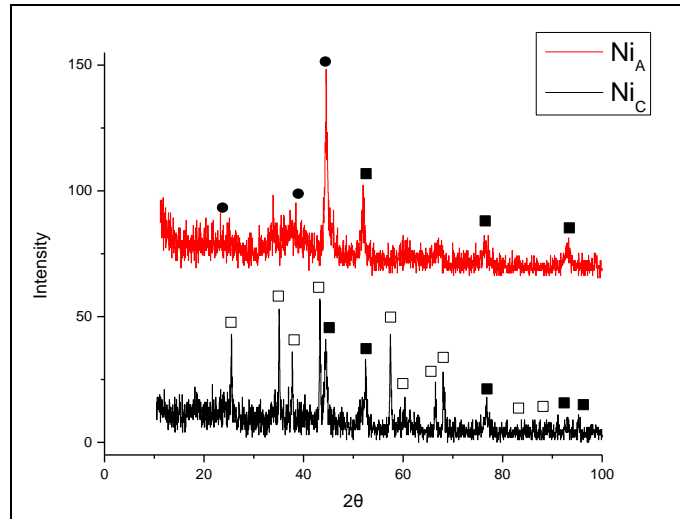
Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.56 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Ni_D . Το δείγμα αυτό διαθέτει 0.2502g πρόδρομης μεταλλικής ένωσης $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ και 0.25g εμπορική $\alpha-Al_2O_3$ ως υπόστρωμα. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του υποστρώματος της αλούμινας, αλλά και του μεταλλικού νικελίου. Και σε αυτή την περίπτωση απουσιάζουν οι κορυφές που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ακαθαρσίες.



Εικόνα 4.56: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δείγματος Ni_D (■ Ni, □ $\alpha-Al_2O_3$)

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.57 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-χ για τα δείγματα Ni_A και Ni_C . Το δείγμα Ni_A διαθέτει 0.9245g πρόδρομης μεταλλικής ένωσης $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ και 0.25g εργαστηριακά συντεθειμένης $\eta-Al_2O_3$ (600) ως υπόστρωμα, ενώ το δείγμα Ni_C διαθέτει 0.9245g πρόδρομης μεταλλικής ένωσης $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ και 0.25g εργαστηριακά συντεθειμένης $\alpha-Al_2O_3$ (1200) ως υπόστρωμα.

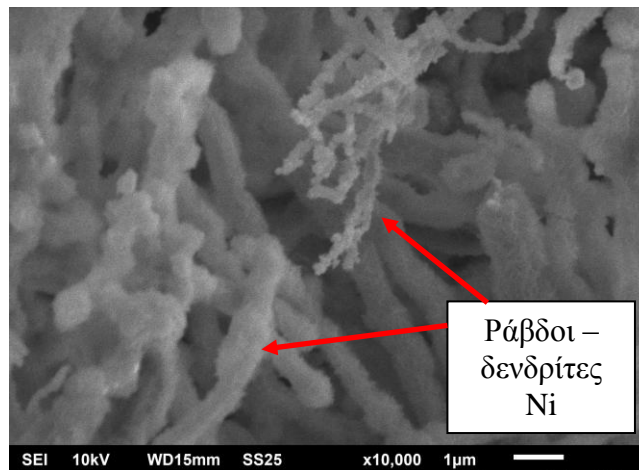
Στο δείγμα Ni_C διακρίνονται και οι 5 βασικές κορυφές του μεταλλικού νικελίου, ενώ αντίθετα στο δείγμα Ni_A η κορυφή του νικελίου σε $2\theta=45^\circ$ φαίνεται να απουσιάζει.



Εικόνα 4.57: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-χ δειγμάτων Ni_A και Ni_C (■ Ni , □ εμπορική $\alpha-Al_2O_3$, ● $\eta-Al_2O_3(600)$)

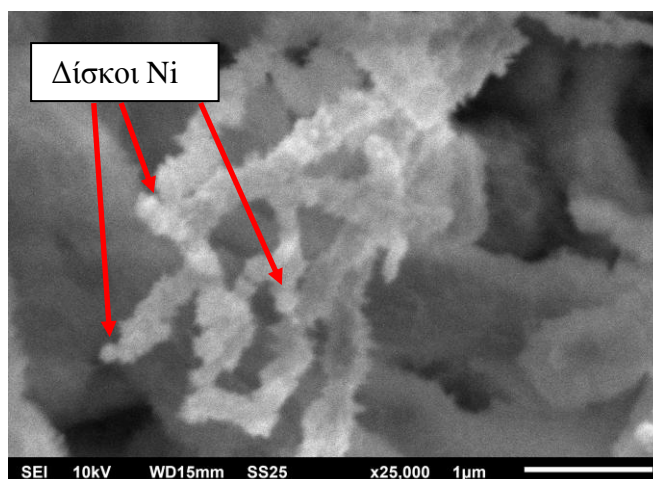
4.3.3 Αποτελέσματα SEM/EDX

Στην Εικόνα 4.58 διακρίνεται η μικροδομή του δείγματος Ni_E που αποτελείται από 0.2502g πρόδρομης ένωσης $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ και μηδενικό υπόστρωμα. Τα σωματίδια του νικελίου εμφανίζουν μικροδομή με τη μορφή ράβδων στα άκρα των οποίων φαίνονται να βρίσκονται τοποθετημένα και ορισμένα δισκοειδή σωματίδια. Διακρίνεται επίσης και η ύπαρξη ορισμένων λεπτότερων σχηματισμών με τη μορφή δενδριτών.



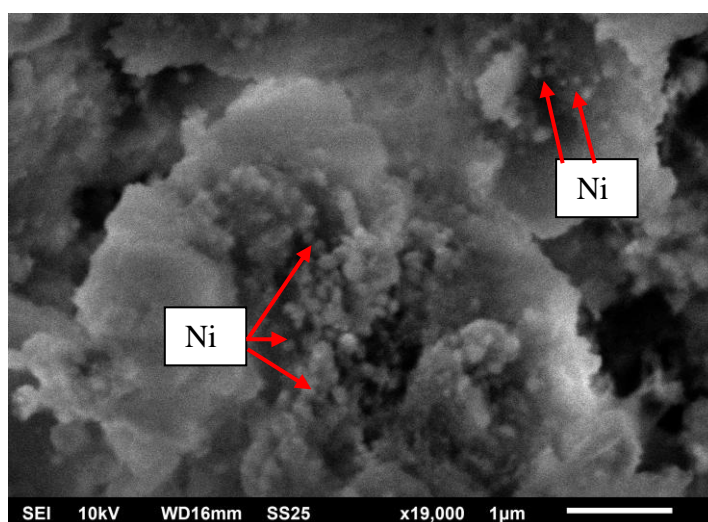
Εικόνα 4.58: Μικροδομή SEM δείγματος Ni_E

Μια μεγαλύτερη μεγέθυνση του ίδιου δείγματος (Εικόνα 4.59) αποδεικνύει όντως τον παραπάνω ισχυρισμό μας. Διακρίνεται η ύπαρξη επιμέρους δισκοειδών σωματιδίων νικελίου της τάξεως των νανομέτρων που σχηματίζουν τις ευρύτερες δενδροειδείς διαμορφώσεις νικελίου που παρατηρήθηκαν.



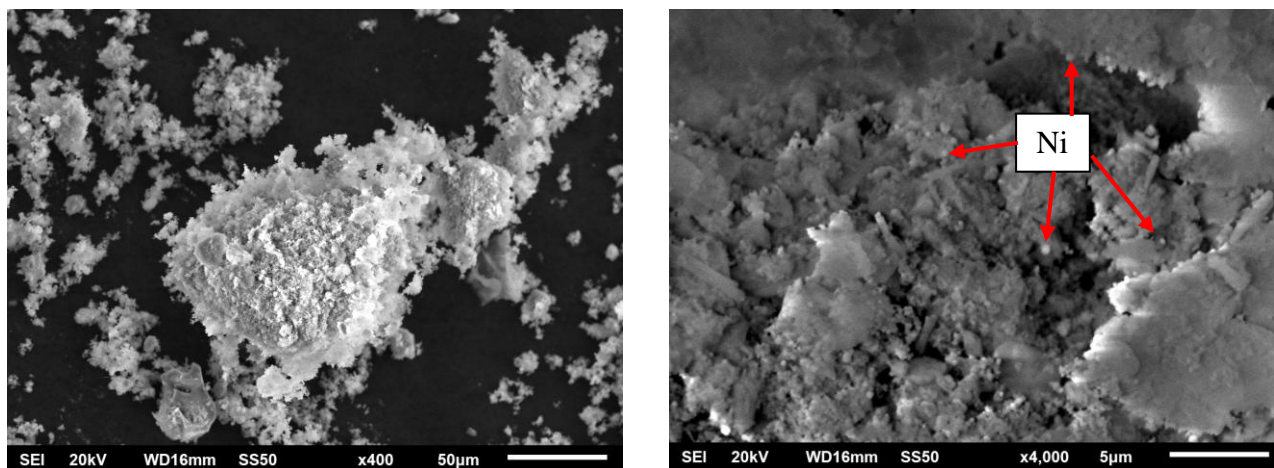
Εικόνα 4.59: Μικροδομή SEM δείγματος Ni_E σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

Στην Εικόνα 4.60 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Ni_A μετά την εξέτασή του στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Το συγκεκριμένο δείγμα αποτελείται από 0.9245g πρόδρομης ένωσης $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ και 0.25g εργαστηριακά συνθετισμένης $\eta-Al_2O_3$ (600). Τα σωματίδια του μεταλλικού νικελίου παρουσιάζουν ραβδοειδές σχήμα και το μέγεθός τους κυμαίνεται στην κλίμακα των νανομέτρων.



Εικόνα 4.60: Μικροδομή SEM δείγματος Ni_A

Τέλος, στην Εικόνα 4.61 παρουσιάζεται η μικροδομή του δείγματος Ni_D μετά την εξέτασή του στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης σε δυο διαφορετικές μεγεθύνσεις ($\times 400$ και $\times 4000$). Το δείγμα αυτό αποτελείται από 0.2502g πρόδρομης ένωσης $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ και 0.25g εμπορικής $\alpha-Al_2O_3$ ως υπόστρωμα. Στην εικόνα με τη μεγαλύτερη μεγέθυνση (δεξιά) διακρίνεται η ύπαρξη των σωματιδίων του μεταλλικού νικελίου (τάξεως νανομέτρων).

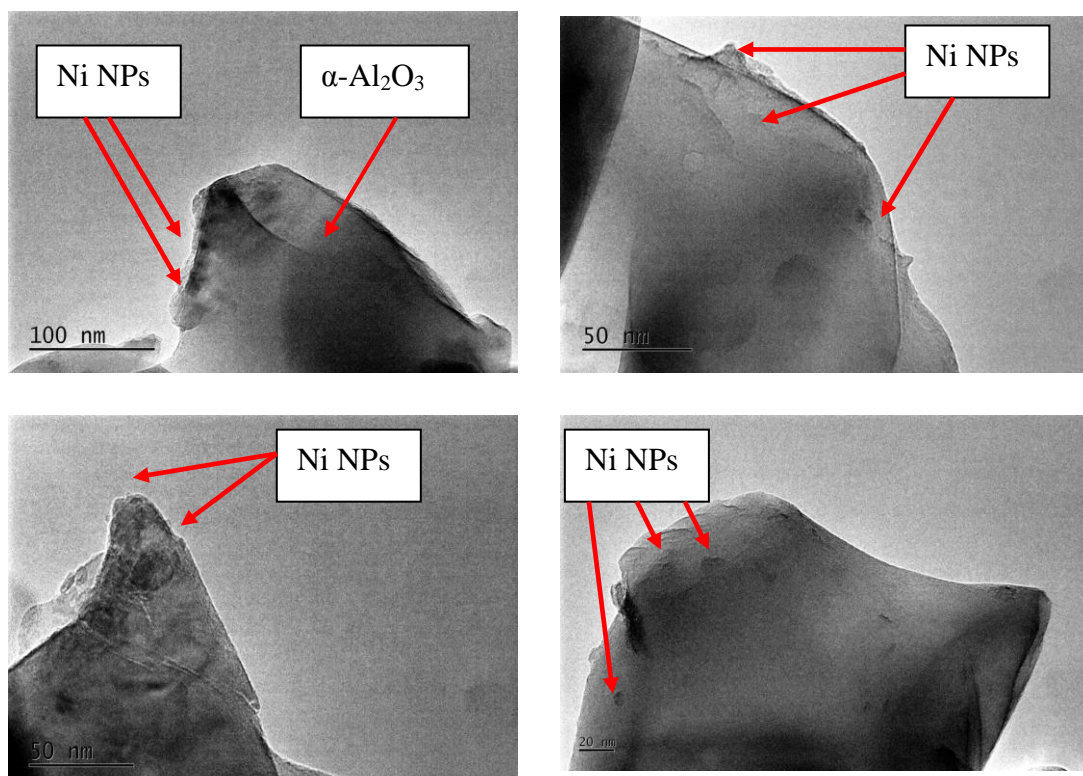


Εικόνα 4.61: Μικροδομή SEM δείγματος Ni_D (μεγέθυνση $\times 400$ και $\times 4000$)

4.3.3 Αποτελέσματα TEM

Επιλεγμένα δείγματα από την ηχοχημική σύνθεση και εναπόθεση του μεταλλικού νικελίου σε κεραμικά υποστρώματα εξετάστηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης TEM με στόχο την μελέτη της μικροδομής τους και την παρατήρηση των σχηματιζόμενων νανοδομικών νικελίου.

Έτσι, στην Εικόνα 4.62 παρουσιάζεται η μικροδομή το δείγματος Ni_C που διαθέτει 0.25g πρόδρομης μεταλλικής ένωσης νικελίου σε 0.25g εμπορικής σκόνης $\alpha-Al_2O_3$ ως υπόστρωμα σε διάφορες μεγεθύνσεις.



Εικόνα 4.62: Μικροδομή TEM δείγματος Ni_C σε διάφορες μεγεθύνσεις

Διακρίνεται η ύπαρξη των νανοσωματιδίων του μεταλλικού νικελίου «διακοσμημένων» στους κόκκους της σκόνης της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων νικελίου κυμαίνεται γύρω στα 5nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων Cu, Ni(OH)₂ και Ni και η εναπόθεση αυτών σε διάφορα κεραμικά υποστρώματα. Οι τρεις διαφορετικές πορείες σύνθεσης που ακολουθήθηκαν, αποδείχθηκαν αποτελεσματικές για την παραλαβή νανοσωματιδίων μεταλλικού χαλκού, υδροξειδίου του νικελίου και μεταλλικού νικελίου «διακοσμημένων» στα διάφορα κεραμικά υποστρώματα.

Μετά την επιτυχή τους σύνθεση, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων τόσο σε ότι αφορά το ποσοστό φόρτισης των τελικών υλικών σε μεταλλικά εγκλείσματα (μετρήσεις ICP-AES), όσο και τη μελέτη της μικροδομής τους με τεχνικές περίθλασης ακτίνων-χ (XRD), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) σε επιλεγμένα δείγματα. Συγκεκριμένα δείγματα που προέκυψαν από την ηχοχημική σύνθεση του μεταλλικού χαλκού σε υπόστρωμα σκόνης εμπορικής α-Al₂O₃, κατέστησαν επίσης πυκνά μέσω της τεχνικής Spark Plasma Sintering για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό τους.

Ξεκινώντας από τα αποτελέσματα της ηχοχημικής σύνθεσης και «διακόσμησης» των νανοσωματιδίων χαλκού στα διάφορα κεραμικά υποστρώματα θα μπορούσαμε να σταθούμε στις ακόλουθες παρατηρήσεις:

Αρχικά, η μέθοδος σύνθεσης που επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία [69] αποδείχθηκε αποτελεσματική για την ηχοχημική σύνθεση σωματιδίων χαλκού διακοσμημένων σε κεραμικές σκόνες. Κατά την εκτέλεσή της δεν παρατηρήθηκε κάποια δυσκολία, ενώ όλα τα πειράματα ηχοβόλησης ολοκληρώθηκαν επιτυχώς. Η συλλογή και η φυγοκέντρηση των διαλυμάτων που προέκυψαν μετά την ηχοβόληση έγινε σύμφωνα με τις προβλεπόμενες διαδικασίες για το διαχωρισμό του υπερκείμενου υγρού από τη στερεή σκόνη. Το υπερκείμενο υγρό και η ποσότητα σκόνης που προέκυψε απ' όλα τα πειράματα σύνθεσης, φυλάχθηκαν σε ειδικά πλαστικά φιαλίδια για περαιτέρω χρήση.

Ο ποσοτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων, η μέτρηση δηλαδή του ποσοστού φόρτισης σε χαλκό που φέρει κάθε δείγμα, πραγματοποιήθηκε όπως ήδη έχει αναφερθεί με μετρήσεις ICP-AES. Για να γίνει αυτό, οι στερεές σκόνες διαλυτοποιήθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο Παράρτημα 1 και εν συνεχεία τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω τις μαθηματικής επεξεργασίας (Παράρτημα 2), παρουσιάστηκαν σε μορφή συγκριτικών διαγραμμάτων.

Από την αξιολόγηση των διαγραμμάτων αυτών παρατηρήθηκε πως καθώς αυξάνεται η ποσότητα του μεταλλικού προδρόμου, αυξάνεται και το αντίστοιχο ποσοστό φόρτισης σε χαλκό. Φάνηκε μάλιστα, πως η χρήση 1g πρόδρομης ένωσης είναι σημαντική για την επίτευξη ενός ποσοστού φόρτισης της τάξης του 35%. Στις περισσότερες περιπτώσεις επίσης, η χρήση των 2h της ηχοβόλησης αποδείχθηκε επαρκής για την επίτευξη επιθυμητού ποσοστού decoration μεταξύ 35-45%.

Μια ακόμα παράμετρος που εξετάστηκε ήταν και η επίδραση της χρήσης διαφορετικού είδους κεραμικού υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση υποστρωμάτων από σκόνες εμπορικής α-Al₂O₃, εμπορικής TiO₂, πρόδρομης ένωσης μπαγερίτη Al(OH)₃ και εργαστηριακά συντεθειμένης α-Al₂O₃ (1200°C) αποδείχθηκε ορθή τόσο για την επιτυχή «διακόσμηση» των νανοσωματιδίων του χαλκού πάνω σε αυτά τα υποστρώματα, όσο και για τα ικανοποιητικά ποσοστά φόρτισής τους σε χαλκό.

Η αξιολόγηση του ποσοστού φόρτισης συνεχίστηκε με τη μελέτη της επίδρασης της μείωσης της έντασης των υπερήχων (από τα 100 στα 30 W/cm²). Σε αυτή την περίπτωση τα δείγματα που συντέθηκαν με τη χαμηλότερη ένταση υπερήχων εμφάνισαν μια μείωση στο τελικό ποσοστό φόρτισής τους σε χαλκό, η οποία όμως δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική.

Έτσι, μπορεί να προταθεί η χρήση υπερήχων μικρότερης έντασης, χωρίς ιδιαίτερα αρνητικές επιπτώσεις στο ποσοστό φόρτισης, που θα αυξήσει τη διάρκεια ζωής της χρησιμοποιούμενης μύτης του ηχοδίου.

Τέλος η μελέτη του decoration σε χαλκό κατά τη χρονική εξέλιξη ενός πειράματος (με ενδιάμεσες δειγματοληψίες ανά 20min) έδειξε κάποιες διακυμάνσεις στις τιμές της φόρτισης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση του ποσοστού φόρτισης σε χαλκό από την έναρξη της ηχοβόλησης έως και τη συμπλήρωση της πρώτης ώρας ηχοβόλησης και μετέπειτα μείωση μέχρι τη συμπλήρωση των 100min. Οι διακυμάνσεις αυτές στις τιμές της φόρτισης μπορούν να ερμηνευτούν ως εξής: Αρχικά, μπορούμε να υποθέσουμε πως στο αιώρημα εκτός από τα διακοσμημένα σωματίδια χαλκού, είναι πιθανό να βρίσκονται και ορισμένα ελεύθερα σωματίδια. Έτσι, από την έναρξη της ηχοβόλησης έως τα 60min οι υπέρηχοι δρουν ευεργετικά και βοηθούν να «γемίσει» το υπόστρωμα με σωματίδια μεταλλικού χαλκού. Από τα 80 έως τα 100min το decoration μειώνεται, γιατί καθώς αυξάνεται ο χρόνος της ηχοβόλησης τα πιο μεγάλα σε μέγεθος σωματίδια χαλκού «σπάνε» σε μικρότερα εξαιτίας της δράσης των υπερήχων. Έτσι, η λήψη δείγματος στους μεγαλύτερους χρόνους είναι πιθανό να περιελάμβανε και τέτοιου είδους σωματίδια τα οποία δεν μπόρεσαν να συλλεχθούν κατά τη φυγοκέντρωση, αλλά παρέμειναν στο υπερκείμενο διάλυμα. Έτσι, ένα ποσοστό χαλκού δεν κατάφερε να μετρηθεί στο ICP-AES.

Μια δεύτερη εξήγηση για τη μείωση στο ποσοστό της φόρτισης μετά τη μια ώρα, θα μπορούσε να ερμηνευτεί υποθέτοντας ότι από κάποιο σημείο και μετά η δράση των υπερήχων καταφέρνει να «απογυμνώσει» κάποιο ποσοστό του διακοσμημένου χαλκού από το υπόστρωμα. Ίσως δηλαδή οι υπέρηχοι να δρουν αρνητικά, ή έστω σαν ένα ανταγωνιστικό φαινόμενο που οδηγεί στην αποδόμηση του decoration.

Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων ξεκίνησε με τη λήψη διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X. Σε αυτά παρουσιάστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του μεταλλικού χαλκού, αλλά και των εκάστοτε υποστρωμάτων. Η απουσία κορυφών που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ακαθαρσίες (πχ CuO ή Cu_2O) υποδεικνύει τη μεταλλική φύση των σχηματιζόμενων σωματιδίων χαλκού, ενώ το στενό εύρος των κορυφών αποτελεί ένδειξη της υψηλής κρυσταλλικότητάς τους.

Η παρατήρηση των δειγμάτων με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωση έδειξε κάποια ενδιαφέροντα στοιχεία. Αρχικά, στα δείγματα που δεν διέθεταν κάποιο υπόστρωμα, αλλά ήταν μόνο μεταλλικός χαλκός, εμφανίστηκαν δυο διαμορφώσεις αυτού. Εντοπίστηκαν τόσο κάποια δισκοειδή σωματίδια χαλκού, όσο και ορισμένες ράβδοι χαλκού που λειτουργούσαν σαν γέφυρες μεταξύ των δίσκων. Η προσεκτικότερη μελέτη των δυο αυτών διαμορφώσεων αποκάλυψε πως τόσο οι δίσκοι, όσο και οι ράβδοι συνίστανται από επιμέρους συσσωματώματα δισκοειδών σωματιδίων χαλκού της τάξης των νανομέτρων. Η ίδια παρατήρηση εντοπίστηκε και στα δείγματα όπου ο μεταλλικός χαλκός είναι «διακοσμημένος» σε κάποιο κεραμικό υπόστρωμα.

Η ύπαρξη των νανοσωματιδίων χαλκού (διαστάσεων 3-5nm) επαληθεύτηκε και από τη λήψη εικόνων TEM για ένα δείγμα χαλκού χωρίς υπόστρωμα και για δείγμα χαλκού «διακοσμημένο» σε σκόνη εμπορικής τιτανίας.

Η αξιολόγηση των δειγμάτων συνεχίστηκε με τη συμπύκνωση (μέσω της τεχνικής SPS) δειγμάτων αποτελούμενων από διαφορετικές ποσότητες χαλκού «διακοσμημένες» πάνω σε σκόνη εμπορικής αλούμινας. Έτσι, από τη μελέτη των διαγραμμάτων του ρυθμού συμπύκνωσης διαπιστώθηκε πως δείγμα αποτελούμενο από καθαρής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ όταν βρεθεί στο πλάσμα λιώνει πιο αργά εν συγκρίσει με τα «διακοσμημένα» δείγματα. Επίσης, το δείγμα που φέρει το μικρότερο ποσοστό decoration σε χαλκό, φαίνεται πως μετά τους 1200°C ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με την καθαρή $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Αυτό σημαίνει πως με το ελάχιστο ποσοστό φόρτισης σε χαλκό δεν εξασφαλίζεται με ευκολία η συμπύκνωση και το υλικό τείνει να συμπεριφερθεί σαν να περιείχε μόνο το κεραμικό υπόστρωμα. Όσο όμως το

ποσοστό φόρτισης σε χαλκό αυξάνεται, το densification γίνεται πιο γρήγορα. Και αυτό γιατί η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας χαλκού δημιουργεί τις κατάλληλες αγωγίμες διαδρομές που εξασφαλίζουν το πιο γρήγορο και εύκολο densification.

Η παρατήρηση των δειγμάτων μετά το SPS στο οπτικό μικροσκόπιο και το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης βοήθησε στον υπολογισμό του πορώδους των συμπυκνωμένων δομών. Το πορώδες των δειγμάτων δεν ξεπέρασε το 1%, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων του χαλκού μετά τη συμπύκνωση ελαφρώς αυξήθηκε.

Η δεύτερη πορεία σύνθεσης αφορούσε την ηχοχημική παρασκευή νανοσωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου και τη «διακόσμηση» αυτών σε κεραμικά υποστρώματα. Η βασική συνταγή που ακολουθήθηκε [47] χρησιμοποίησε ως πρόδρομη μεταλλική ένωση το τετραένυδρο οξικό νικέλιο, ενώ η ηχοβόληση διήρκησε 2h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Και σε αυτή την περίπτωση τα πειράματα της ηχοβόλησης ολοκληρώθηκαν επιτυχώς και συντέθηκαν τόσο δείγματα αποτελούμενα από καθαρό υδροξείδιο του νικελίου, όσο και «διακοσμημένα» σωματίδια υδροξειδίου του νικελίου πάνω σε διάφορα κεραμικά υποστρώματα.

Με τη βοήθεια της φυγοκέντρωσης κατέστη εφικτός ο διαχωρισμός του υπερκείμενου διαλύματος και της στερεής σκόνης με στόχο τη συνέχιση του χαρακτηρισμού της. Έτσι, οι σκόνες διαλυτοποιήθηκαν με βάση το πρωτόκολλο του Παραρτήματος 1 για να εξεταστεί το ποσοστό φόρτισής τους σε νικέλιο μέσω της μεθόδου ICP-AES.

Διερευνήθηκε η περίπτωση αύξησης της ποσότητας της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης στη φόρτιση του τελικού υλικού και διαπιστώθηκε πως όσο αυτή αυξάνεται, αυξάνεται και το αντίστοιχο ποσοστό «διακόσμησης». Επίσης, παρουσιάστηκε γραφικά ότι η αύξηση της ποσότητας του υποστρώματος, οδηγεί στη μείωση του ποσοστού φόρτισης των αντίστοιχων δειγμάτων. Μαζί μ' αυτά μελετήθηκε και η χρήση διαφορετικών ειδών υποστρωμάτων όπως αυτά της εμπορικής $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, της εργαστηριακά συντεθειμένης πρόδρομης ένωσης μπαγερίτη, της εργαστηριακά συντεθειμένης $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ και του GDC. Όλες αυτές οι κεραμικές σκόνες αποδείχθηκαν επαρκείς για χρήση ως υποστρώματα ηχοχημικής εναπόθεσης σωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου σε ποσοστό 18-38%. Και σε αυτή την περίπτωση, τέλος, διερευνήθηκε η επίδραση της μείωσης της έντασης των υπερήχων (από τα 100 στα 30 W/cm²) στην τελική φόρτιση του υλικού. Τα σχετικά διαγράμματα έδειξαν μια μείωση του ποσοστού «διακόσμησης» με τη μείωση της έντασης κατά 6% ως ελάχιστη μείωση και κατά 25% ως τη μεγαλύτερη μείωση. Το στοιχείο αυτό υποδηλώνει πως οι υπέρηχοι της χαμηλότερης έντασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά τη σύνθεση των υλικών, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη όμως το ποσοστό μείωσης της «διακόσμησης» σε μεταλλικά εγκλείσματα.

Ο ποσοτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων του υδροξειδίου του νικελίου προχώρησε με τη συλλογή των αντίστοιχων διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-χ. Σε αυτά εντοπίζονται οι βασικές κορυφές τόσο του υδροξειδίου του νικελίου, όσο και των διαφόρων υποστρωμάτων. Η απουσία άλλων κορυφών υποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση σωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου. Η ένταση ή ακόμα και η ίδια η ύπαρξη ορισμένων κορυφών του Ni(OH)₂ σε ορισμένα δείγματα αξιολογήθηκε σε σχέση με τα ποσοστά φόρτισης των αντίστοιχων δειγμάτων όπως αυτά υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις του ICP.

Τέλος, η μικροδομή των δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Στο δείγμα που δε διέθετε κάποιο κεραμικό υπόστρωμα, εντοπίστηκε η ύπαρξη νανοσωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου, ενώ στα «διακοσμημένα» δείγματα πάνω σε κεραμικά υποστρώματα διακρίνεται η ύπαρξη σωματιδίων υδροξειδίου του νικελίου τα οποία μοιάζουν να είναι ελαφρώς

συσσωματωμένα. Τα μικρότερα σωματίδια εξ αυτών κυμαίνονται σε μέγεθος τάξεως νανομέτρων.

Η τρίτη και τελευταία πορεία σύνθεσης αφορούσε την ηχοχημική παρασκευή νανοσωματιδίων μεταλλικού νικελίου [70] και τη «διακόσμησή» τους σε κεραμικά υποστρώματα. Το προς ηχοβόληση διάλυμα σε αυτή την περίπτωση περιελάμβανε συγκεκριμένες ποσότητες μεταλλικού προδρόμου (εξαένυδρο χλωριούχο νικέλιο), καυστικό νάτριο, υδραζίνη και αιθυλενογλυκόλη. Ο χειρισμός των ενώσεων αυτών ήταν ιδιαίτερα προσεκτικός και κατά τη σύνθεση δεν παρουσιάστηκε κάποιο πρόβλημα. Η ηχοβόληση διήρκησε 2h και η θερμοκρασία βρέθηκε πως πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος (συγκεκριμένα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 62°C).

Από τη φυγοκέντρηση των αιωρημάτων διαχωρίστηκε το υπερκείμενο υλικό από τη στερεή σκόνη και αυτή αποθηκεύτηκε για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό της. Και σε αυτή την περίπτωση αρχικά μελετήθηκε το ποσοστό φόρτισης κάθε σκόνης σε μεταλλικό νικέλιο μέσω του ICP-AES, έπειτα από τη διαλυτοποίηση αυτής.

Αποδείχθηκε πως όσο η ποσότητα του μεταλλικού προδρόμου αυξάνεται, αυξάνεται και το ποσοστό φόρτισης του εκάστοτε δείγματος σε νικέλιο. Η αξιολόγηση της χρήσης δυο διαφορετικών ειδών υποστρώματος (εργαστηριακά συντεθειμένης α και η - Al_2O_3) απέδειξε τη δυνατότητα χρήσης των παραπάνω υλικών ως υποστρώματα ηχοχημικής «διακόσμησης» μεταλλικών σωματιδίων νικελίου και έδωσε ποσοστά φόρτισης 26 και 38%, αντίστοιχα. Τέλος, η παρακολούθηση της φόρτισης σε ένα πείραμα με ενδιάμεσες λήψεις δείγματος ανά 20min, απέδειξε ήδη από τα πρώτα 20min της ηχοβόλησης, επετεύχθη ένα ικανοποιητικό ποσοστό φόρτισης σε νικέλιο της τάξης του 40%. Αυτό το ποσοστό φαίνεται πως διατηρείται περίπου μέχρι το τέλος του δίωρου πειράματος, μιας και σε όλες τις ενδιάμεσες δειγματοληψίες δεν έπεσε κάτω από το 36%. Η μέγιστη τιμή decoration εμφανίστηκε στα 40min, ενώ στους δυο επόμενους χρόνους μειώθηκε. Στη συνέχεια (στα 100min) η τιμή φαίνεται να αυξήθηκε ξανά ελαφρά σε ποσοστό 42.29%. Οι αυξομειώσεις αυτές στις τιμές της φόρτισης θα μπορούσαν να αποδοθούν στους ίδιους λόγους που δόθηκαν και για την περίπτωση του αντίστοιχου πειράματος χαλκού.

Ο χαρακτηρισμός των ηχοχημικά συντεθειμένων σκονών συνεχίστηκε με την καταγραφή των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-χ. Στο ακτινοδιάγραμμα του δείγματος που δε διέθετε κάποιο είδος υποστρώματος εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του μεταλλικού νικελίου, ενώ στα δείγματα που το νικέλιο «διακοσμήθηκε» σε κάποια κεραμική σκόνη, εντοπίστηκαν και οι κορυφές αυτής.

Τέλος, η παρατήρηση της μικροδομής των δειγμάτων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης αποκάλυψε πως τα σωματίδια του μεταλλικού νικελίου εμφανίζουν μικροδομή με τη μορφή ράβδων πάνω στις οποίες φαίνονται να βρίσκονται τοποθετημένα ορισμένα δισκοειδή σωματίδια. Με τη βοήθεια μεγαλύτερων μεγεθύνσεων φάνηκε όντως η ύπαρξη επιμέρους δισκοειδών σωματιδίων νικελίου της τάξεως των νανομέτρων που σχηματίζουν αυτές τις ευρύτερες ραβδοειδείς διαμορφώσεις νικελίου, στοιχείο που επαληθεύτηκε και από τις εικόνες του TEM.

Βιβλιογραφία

1. T. J. Mason, "Sonochemistry and sono processing: the link, the trends and (probably) the future", *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003) 175–179
2. J. H. Bang, K. S. Suslick, "Review: Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials", *Advanced Materials*, 22 (2010) 1039–1059
3. J.C. Ball, R.G. Compton, "Application of ultrasound to electrochemical measurements and analyses", *Electrochemistry*, 67 (1999) 912–919
4. Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Maeda, Y. Nagata, "Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt (II) ion", *Langmuir*, 15 (1999) 2733
5. R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, "Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency", *Langmuir*, 18 (2002) 7831
6. C. H. Su, P. L. Wu, C. S. Yeh, "Sonochemical synthesis of well-dispersed gold nanoparticles at the ice temperature", *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 14240
7. A. Nemamcha, J. L. Rehspringer, D. Khatmi, "Synthesis of palladium nanoparticles by sonochemical reduction palladium (II) nitrate in aqueous solution", *Journal of Physical Chemistry B*, 10 (2006) 383
8. M. Gutierrez, A. Henglein, J. K. Dohrmann, "H atom reactions in the sonolysis of aqueous solutions", *Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 6687-90
9. Y. Nagata, Y. Watanabe, S. Fujita, T. Dohmaru, S. J. Taniguchi, "Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation", *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 21 (1992) 1620-22
10. K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, "Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 20673
11. K. Vinodgopal, Y. He, M. A. Kumar, F. Grieser, "Sonochemically prepared platinum-ruthenium bimetallic nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 3849
12. S. Anandan, F. Grieser, M. A. Kumar, "Sonochemical synthesis of Au-Ag core-shell bimetallic nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 15102
13. K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, "Applications of sonochemistry to materials synthesis", *Journal of American Chemical Society*, 118 (1996) 11960
14. K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, M. W. Grinstaff, "Nanostructured materials prepared with ultrasound", *Nature* 353 (1991) 414
15. J. Zhang, J. Du, B. Han, Z. Liu, T. Jiang, Z. Zhang, "Sonochemical Formation of Single-Crystalline Gold Nanobelts", *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 1116
16. I. Pastoriza-Santos, A. Sánchez-Iglesias, F.J. García de Abajo, L.M. Liz-Marzán "Environmental Optical Sensitivity of Gold Nanodecahedra", *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 1443-1450
17. A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, F.J. García de Abajo, L.M. Liz-Marzán, "Synthesis and Optical Properties of Gold Nanodecahedra with Size Control" *Advanced Materials*, 18 (2006) 2529-2534
18. L. P. Jiang, S. Xu, J. M. Zhu, J. R. Zhang, J. J. Zhu, H. Y., "Ultrasonic-assisted synthesis of monodisperse single-crystalline silver nanoplates and gold nanorings", *Inorganic Chemistry*, 43 (2004) 5877
19. H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Koltypin, J. Calderon-Moreno, A. Gedanken, "The synthesis of highly dispersed noble and base metals over microporous and mesoporous silica", *Langmuir*, 20 (2004) 8352–8356

20. B.T. Mayers, K. Liu, D. Sunderland, Y.N. Xia, "Preparation of monodisperse Se colloid spheres and Se nanowires using Na_2SeSO_3 as precursor", *Chemical Materials*, 15 (2003) 3852–3858
21. K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda, "Sonochemical preparation of ultrafine palladium particles", *Chemical Materials* 8 (1996) 315-7
22. A. Nemancha, J-L Rehspringer, D. Khatmi, "Synthesis of palladium nanoparticles by sonochemical reduction of palladium(II) nitrate in aqueous solution", *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 383-7
23. Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Maeda, Y. Nagata, "Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt (II) ion", *Langmuir*, 15 (1999) 2733-7
24. R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, "Sonochemical formation of colloidal platinum", *Colloids Surf A Physicochemical Engineering Aspects* 169 (2000) 219-25
25. T. Fujimoto, S-Y. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, W. Henderson, "Sonochemical preparation of single dispersion metal nanoparticles from metal salts", *Chemical Materials*, 13 (2001) 1057-60
26. R.A. Salkar, P. Jeevanandam, S. T. Aruna, Y. Koltypin, A. Gedanken, "The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 1333-5
27. D. Radziuk, H. Mohwald, D. Shchukin, "Ultrasonic activation of platinum catalysts", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 19257-62
28. C. Wu, B. P. Mosher, T. Zeng, "Rapid synthesis of gold and platinum nanoparticles using metal displacement reduction with sonomechanical assistance, *Chemical Materials*, 18 (2006) 2925-8
29. Y. He, K. Vinodgopal, M. Ashokkumar, F. Griese, "Sonochemical synthesis of ruthenium nanoparticles", *Res Chemical International*, 32 (2006) 709-15
30. R. Bali, N. Razak, A. Lumb, A. T. Harris, "The synthesis of metal nanoparticles inside live plants, International Conference of Nanoscience and Nanotechnology, ICONN'06, Brisbane, Qld, July 3-7, 2006
31. J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson, "Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles", *Applied Physics Letters*, 78, (2001) 718
32. R. K. Guduru, K. L. Murty, K. M. Youssef, R. O. Scattergood, C. C. Koch, "Mechanical behavior of nanocrystalline copper", *Materials Science and Engineering A*, 463 (2007) 14-21
33. Q. Xu, Y. Zhao, J. Z. Xu, J. J. Zhu, "A novel non-enzymatic glucose sensor Based on CuO- Graphene", *Sensors Actuators B*, 114 (2006) 379
34. E. K. Athanassiou, R. N. Grass, W. J. Stark, "Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications", *Nanotechnology*, 17 (2006) 1668
35. V. G. Pol, M. Motiei, A. Gedanken, Y. Mastai, "Sonochemical deposition of air-stable iron nanoparticles on monodispersed carbon spherules", *Chemical Materials*, 15, (2003) 1378
36. R. V. Kumar, Y. Mastai, Y. Diamanta, A. Gedanken, "Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu_2O embedded in a polyaniline matrix", *Journal of Materials Chemistry*, 11, (2001) 1209-1213
37. R. V. Kumar, R. Elgamiel, Y. Diamant, A. Gedanken, "Sonochemical Preparation and Characterization of Nanocrystalline Copper Oxide Embedded in Poly(vinyl alcohol) and Its Effect on Crystal Growth of Copper Oxide", *Langmuir*, 17 (2001) 1406-1410
38. I. Haas, S. Shanmugam, A. Gedanken, "Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(*N*-vinylpyrrolidone)", *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 16947-16952

39. C. Liu, M. Guo, L. Xu, H. B. Wu, Z. Y. Weber, *Journal of Microelectronic Engineering*, 66 (2003) 107
40. N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken, "Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles", *Chemical Materials* 10 (1998) 1447
41. N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn, A. Ruangphanit, W. Pecharapa, "Cu-doped TiO₂ nanopowders synthesized by sonochemical-assisted process", *Sains Malaysiana* 42 (2013) 175–181
42. H. Wang, X. Jiao, D. Chen, "Monodispersed nickel nanoparticles with tunable phase and size: synthesis, characterization and magnetic properties", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 18793-18797
43. Y. L. Hou, S. Gao, "Monodispersed nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties", *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003), 1510-1512
44. W. Xu, K. Y. Liew, H. Liu, T. Huang, C. Sun, Y. Zhao, "Micro wave assisted synthesis of nickel nanoparticles", *Materials Letters*, 62 (2008) 2571-2573
45. S. L. Gafner, Y.Y. Gafner, "Analysis of gas-phase condensation of nickel nanoparticles", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 107 (2008) 712-722
46. R. Abu-Much, A. Gedanken, "Sonochemical synthesis under a magnetic field: fabrication of nickel and cobalt particles and variation of their physical properties", *Chemistry*, 14 (2008) 10115-10122
47. A. Aslani, V. Oroojpoura, M. Fallahi, "Sonochemical synthesis, size controlling and gas sensing properties of NiO Nanoparticles", *Applied Surface Science*, 257 (2011) 4056–4061
48. B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov, "A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films", *Applied Surface Science*, 165 (2000) 271-278
49. X. Han, X. Xie, C. Xu, D. Zhou, Y. Ma, "Morphology and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide prepared by supersonic coordination-precipitation method", *Optical Materials* 23 (2003) 465–470
50. X. Liu, L. Yu, "Influence of nanosized Ni(OH)₂ addition on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrode, *Journal of Power Sources* 128 (2004) 326–330
51. G. Sakai, M. Miyazaki, T. Kijima, "Synthesis of b-Ni(OH)₂ hexagonal plates and electrochemical behavior as a positive electrode material, *Journal of Electrochemistry Society*, 157 (2010) A932–A939
52. M. A. Kiani, M. F. Mousavi, S. Ghasemi, "Size effect investigation on battery performance: comparison between micro- and nano-particles of b-Ni(OH)₂ as nickel battery cathode material", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5794–5800
53. A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, "Textural and structural studies on nickel hydroxide electrodes. II. Turbostratic nickel (II) hydroxide submitted to electrochemical redox cycling", *Journal of Applied Electrochemistry* 17 (1987) 589–599
54. M. Meyer, A. Bee, D. Talbot, V. Cabuil, J. M. Boyer, B. Repetti, R. Garrigos, "Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water", *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2004) 309–315
55. Q. Song, Z. Tang, H. Guo, S. L. I. Chan, "Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 428–434
56. Z. - H. Liang, Y. - J. Zhu, X. - L. Hu, "D-nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide nanosheets", *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 3488–3491

57. M. - G. Ma, J. - F. Zhu, J. - X. Jiang, R. - C. Sun, "Hydrothermal-polyol route to synthesis of β -Ni(OH)₂ and NiO in mixed solvents of 1,4-butanediol and water", *Materials Letters*, 63 (2009) 1791–1793
58. S. Cabanas-Polo, K. S. Suslick, A. J. Sanchez-Herencia, "Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders", *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 901–906
59. P. Jeevanandam, Y. Kolytyn, A. Gedanken, "Synthesis of Nanosized α -Nickel Hydroxide by a Sonochemical Method", *Nano Letters*, 1 (2001), 263-266
60. J P Perkins, "Power ultrasonic equipment – practice and application", Based on a paper presented at the Sonochemistry Symposium, Annual Chemical Congress, held at Warwick University, UK
61. M.A. Margulis, M.I. Margulis, "Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid", *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003), 343-345
62. M.I. Margulis, M.A. Margulis, "Measurement of acoustic power in studying cavitation processes", *Acoustical Physics*, 51 (2005), 695-704
63. Στ. Λιοδάκης, "Αναλυτική Χημεία", Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2001
64. Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, Α. Παππά, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 3^η Έκδοση, Αθήνα, 2009
65. A. W. Hull, "A new method of chemical analysis", *Journal of American Chemical Society*, 41 (1919) 1168–1175
66. R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering", *Materials Science and Engineering R* 63 (2009) 127–287
67. S. J. L. Kang, "Sintering-densification, Grain Growth and Microstructure", 1st edition, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005
68. S. Bangs, *Prec. Met.* 27 (1969) 51
69. Χρήστος Π. Φτίκος, "Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, (2005)
70. P. Souza Santosa, H. Souza Santos, S. P. Toledo, "Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies", *Materials Research*, 3 (2000), 104-114
71. X. Tao, Y. Zhao, "Sonochemical synthesis and characterization of disk-like copper microcrystals", *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011), 219-223
72. S - H. Wu, D - H. Chen, "Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol", *Journal of Colloid and Interface Science*, 259 (2003) 282-286

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Πρωτόκολλο διαλυτοποίησης

- 1) Τοποθετώ την πλατίνα σε όρθια θέση μέσα σε ένα ποτήρι ζέσεως
- 2) Προσθέτω απιονισμένο νερό γύρω από την πλατίνα μέχρι να καλυφθεί η μέση της περίπου
- 3) Θέτω σε λειτουργία τη θερμαντική πλάκα
- 4) Ανοίγω τον απαγωγό
- 5) Προσθέτω 25ml υδροχλωρικού οξέως σε δοκιμαστικό σωλήνα και τα αποχύνω εντός της πλατίνας
- 6) Με τη χρήση μιας γυάλινης βοηθητικής ράβδου που προηγουμένως έχει καθαριστεί με απιονισμένο νερό (σε διπλανό δοχείο και όχι μέσα στο ποτήρι ζέσεως που υπάρχει η πλατίνα), «γυρίζω» την πλατίνα, ώστε να έρθει σε πλάγια θέση εντός του ποτηριού ζέσεως
- 7) Καθαρίζω, μέσα στο ποτήρι ζέσεως, με απιονισμένο νερό τη γυάλινη ράβδο που χρησιμοποίησα στο βήμα 6 και στη συνέχεια την τοποθετώ παραπλεύρως
- 8) Προσθέτω επιπλέον ποσότητα απιονισμένου νερού στο ποτήρι ζέσεως, ώστε ο πυθμένας της πλατίνας να καλυφθεί πλήρως από αυτό
- 9) Καθαρίζω σε διπλανό βοηθητικό δοχείο την επιφάνεια ενός κυρτού προστατευτικού γυαλιού και στη συνέχεια το τοποθετώ πάνω στο ποτήρι ζέσεως



- 10) Περιμένω 30min ώστε ο πυθμένας της πλατίνας να καθαρίσει πλήρως. Κατά τη διάρκεια του βρασμού, η πλατίνα μπορεί να αναδεύεται έντονα εντός του ποτηριού ζέσεως. Βεβαιώνομαι ότι δεν διαφεύγει διάλυμα από το εσωτερικό του ποτηριού ζέσεως
- 11) Όταν ο πυθμένας της πλατίνας είναι καθαρός, σηκώνω προσεκτικά το γυάλινο προστατευτικό, έτσι ώστε οι όποιες σταγόνες έχουν απομείνει στην επιφάνειά του να προστεθούν στο ποτήρι ζέσεως
- 12) Με την ελάχιστη δυνατή ποσότητα απιονισμένου νερού καθαρίζω μια φορά την επιφάνεια του γυάλινου προστατευτικού μέσα στο ποτήρι ζέσεως και το τοποθετώ σε παρακείμενη θέση
- 13) Καθαρίζω με απιονισμένο νερό (σε βοηθητικό πλευρικό δοχείο) μια γυάλινη ράβδο και με τη βοήθειά της αποσπώ την πλατίνα από το ποτήρι ζέσεως (πιθανόν χρειάζεται να φέρουμε το ποτήρι ζέσεως σε πλάγια θέση, ώστε να διευκολυνθεί η παραπάνω κίνηση)
- 14) Κρατώντας με τη γυάλινη ράβδο την πλατίνα πάνω από το ποτήρι ζέσεως, καθαρίζω την εξωτερική της επιφάνεια με την ελάχιστη δυνατή ποσότητα απιονισμένου νερού, με τέτοιο τρόπο ώστε αυτό το νερό να καταλήξει εντός του ποτηριού ζέσεως

15) Κρατώ στα χέρια μου την πλατίνα (μετά το βήμα 14 η πλατίνα βρίσκεται πλέον σε κατάλληλη θερμοκρασία ώστε να την πιάσουμε) και με την ελάχιστη δυνατή ποσότητα απιονισμένου νερού (στάγδην) καθαρίζω περιμετρικά 3 φορές το στόμιο αυτής (το απιονισμένο νερό πρέπει και πάλι να καταλήξει εντός του ποτηριού ζέσεως)

16) Τοποθετώ την πλατίνα στο πυριαντήριο για 10-15 min περίπου

17) Καθαρίζω τη γυάλινη ράβδο που χρησιμοποίησα στο βήμα 14 με απιονισμένο νερό, εξασφαλίζοντας ότι και αυτό καταλήγει μέσα στο ποτήρι ζέσεως και την τοποθετώ σε παρακείμενη θέση αποθήκευσης

18) Μόλις συμπληρωθεί ο χρόνος που αναφέρεται στο βήμα 16, βγάζω την πλατίνα από την πυριαντήριο και αφού περιμένω λίγα λεπτά να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τη ζυγίζω

* Πρέπει το βάρος της πλατίνας σε αυτό το στάδιο να είναι μικρότερο από το αρχικό βάρος που ζύγισα πριν ξεκινήσει η διαδικασία της διαλυτοποίησης

** Στην περίπτωση που η πλατίνα ζυγίζει περισσότερο από την αρχική της τιμή, επαναλαμβάνω βήματα 1-16, παραλείποντας όμως το βήμα 5. Έπειτα, ζυγίζω εκ νέου τη πλατίνα ώστε να εξασφαλίσω ότι το βάρος της είναι μικρότερο από το αρχικό

19) Αν η συνολική ποσότητα διαλύματος που συγκεντρώθηκε τελικά μέσα στο ποτήρι ζέσεως είναι μεγαλύτερη των 75ml, το τοποθετώ ξανά πάνω στη θερμοαντική πλάκα μέχρι να εξατμιστεί η επιπλέον ποσότητα αυτού

20) Αν η συνολική ποσότητα διαλύματος που υπάρχει μέσα στο ποτήρι ζέσεως είναι ίση με 75ml, το απομακρύνω από τη θερμοαντική πλάκα και περιμένω μέχρι η θερμοκρασία του να φτάσει αυτή του περιβάλλοντος (καθ' όλη αυτή τη διάρκεια τοποθετώ επί της επιφάνειας του ποτηριού ζέσεως ένα κυρτό προστατευτικό γυαλί για να εξασφαλίσω ότι δεν θα εισέλθουν ακαθαρσίες στο διάλυμα)

21) Μόλις το διάλυμα έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθαρίζω το γυάλινο προστατευτικό με απιονισμένο νερό μέσα στο ποτήρι ζέσεως και ακολούθως το αποθηκεύω παραπλεύρως

Ακολουθεί η διαδικασία της διήθησης:

22) Βρέχω τα τοιχώματα ενός χωνιού και τοποθετώ εντός αυτού διηθητικό χαρτί. Τοποθετώ δοκιμαστικό σωλήνα που θα συλλέξω το διάλυμα με τέτοιο τρόπο κάτω από το χωνί, ώστε το άκρο του χωνιού να είναι εντός του δοκιμαστικού σωλήνα. Αποχύνω προσεκτικά ποσότητα του διαλύματος εντός διηθητικού χαρτιού και το συλλέγω στο δοκιμαστικό σωλήνα. Ελέγχω εάν η ροή του διαλύματος είναι φυσιολογική



23) Επαναλαμβάνω το βήμα 22 μέχρις ότου τελειώσει όλο το διάλυμα που περιέχονταν στο ποτήρι ζέσεως

- 24) Καθαρίζω 3 φορές με την ελάχιστη δυνατή ποσότητα απιονισμένου νερού τα εσωτερικά τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως και αποχύνω την ποσότητα απιονισμένου νερού στο διηθητικό χαρτί για να καταλήξει στο δοκιμαστικό σωλήνα
- 25) Μόλις ολοκληρωθεί η διήθηση και της τελευταίας σταγόνας διαλύματος, απομακρύνω το δοκιμαστικό σωλήνα και συμπληρώνω με την κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού, μέχρι τη γραμμή πληρώσεως που αυτός φέρει
- 26) Τοποθετώ το προστατευτικό πώμα του δοκιμαστικού σωλήνα και ανακινώ 3-4 φορές το διάλυμα εντός αυτού, για να εξασφαλίσω την ομοιογενή σύστασή του
- 27) Τιτλοδοτώ το δοκιμαστικό σωλήνα με κωδική ονομασία που φανερώνει τον κάτοχο του και τον αριθμό του πειράματος
- 28) Αποθηκεύω το δοκιμαστικό σωλήνα σε ασφαλές μέρος για μετέπειτα χρήση
- 29) Καθαρίζω με νερό το άκρο του χωνιού και αλλάζω το διηθητικό χαρτί ώστε να είναι έτοιμο για μελλοντική χρήση από άλλο μέλος του εργαστηρίου

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2
Αριθμητική επεξεργασία δεδομένων ICP-AES

Πείραμα	Δείγμα	Παρασκευή δείγματος: με διαλυτοποίηση ή σύντηξη	Αρχικό βάρος στερεού	Όγκος που διαλυτοποιείται το στερεό δείγμα	Συντελεστής αραίωσης (Dilution factor)	ΜΟ σήματος (ένταση) στο μήκος κύματος	Θεωρητική συγκέντρωση προτύπων βαθμονόμησης	Συγκέντρωση προτύπων βαθμονόμησης (προκύπτουσα εξίσωση)	Συγκέντρωση μετρούμενων (προκύπτουσα εξίσωση)	Συγκέντρωση υπερκείμενου ή διαλυτοποιημένου στερεού στον αρχικό όγκο διαλυτοποίησης	Ποσότητα μετάλλου (g) στο αρχικό διάλυμα ή αρχικό στερεό	Ποσοστό μετάλλου (g) στο αρχικό στερεό (% decoration)
EXPERIMENT	SAMPLE	DIGESTION	INIT. SAMPLE WT. (g)	INIT. SAMPLE VOL. (ml)	DILUTION FACTOR	MEAN NET INT.	CONC. TH. (ppm)	CALIB. CONC. UNITS (ppm)	SAMPLE PREP. (ppm)	INIT. SAMPLE (ppm)	ANALYTE WT. (g)	ANALYTE IN SAMPLE (WT. %)
ANALYTE(S):						Cu 324.752		Cu 324.752	Cu 324.752	Cu 324.752	Cu 324.752	Cu 324.752
Πρότυπα για καμπύλη βαθμονόμησης	blank 0 ppm (2% HNO ₃)	αραίωση				34321,5	0	-0,016274766				
Πρότυπα για καμπύλη βαθμονόμησης	0.1 ppm	αραίωση				96805,6	0,1	0,060951109				
Πρότυπα για	0.2 ppm	αραίωση				152315,1	0,2	0,129556878				

καμπύλη βαθμονό μησης													
Πρότυπα για καμπύλη βαθμονό μησης		0.5 ppm	αραίωση				530036,6	0,5	0,596393614				
Πρότυπα για καμπύλη βαθμονό μησης		1 ppm	αραίωση				867556,3	1	1,013543803				
Πρότυπα για καμπύλη βαθμονό μησης		2 ppm	αραίωση				1704104,8	2	2,047457867				
Πρότυπα για καμπύλη βαθμονό μησης		5 ppm	αραίωση				4067440,4	5	4,968371496				
Στερεά δείγματα που διαλ/καν με σύντηξη	Cu4-DGSD	2g CuCl ₂ *2H ₂ O 1g Al ₂ O ₃	σύντηξη	0,0314	100	50	2387016,9			2,8914883	144,57441	0,01445744	46,042807

