



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών

**ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ
ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΥΤΩΝ ΣΕ
ΣΚΟΝΕΣ ΑΝΟΔΟΥ SOFC**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ειρήνη-Σταυρούλα Τσερώνη

Επιβλέπων Καθηγητής: Χρήστος Αργυρούσης

Υπεύθυνος Υποψήφιος Διδάκτορας: Πέτρος Σακκάς

Αθήνα, Μάρτιος 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών

**ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ
ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΥΤΩΝ ΣΕ
ΣΚΟΝΕΣ ΑΝΟΔΟΥ SOFC**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ειρήνη-Σταυρούλα Τσερώνη

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

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

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

Α. Καραγιάννης-Μπακόλας, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του καθηγητή μου, κυρίου Χρήστου Αργυρούση, τον οποίο θέλω να ευχαριστήσω πολύ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την καθοδήγηση που μου παρείχε και το αληθινό του ενδιαφέρον. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Πέτρο Σακκά και τη Δήμητρα Κανελλοπούλου, για τις πολύτιμες συμβουλές τους, την υπομονή τους, καθώς και την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε οποιαδήποτε απορία ή πρόβλημα συνάντησα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου 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 και ακόμη περισσότερο για την ζεστασιά με την οποία πάντα με αντιμετώπιζαν. Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τον κύριο Ηλία Χατζηθεοδωρίδη της σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ για την βοήθεια του με τη φασματοσκοπία Raman και την κυρία Μαρία Κόλλια από το Πανεπιστήμιο Πατρών για τις λήψεις των εικόνων TEM.

Φυσικά δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους φίλους και συμφοιτητές μου, Ανθή, Τάσο, Κική, Κωνσταντίνο και Γιάννη για την πολύ ευχάριστη ατμόσφαιρα, μέσα στην οποία δουλεύαμε στο εργαστήριο.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του βολφραμίου με τη μέθοδο της ηχοχημείας, ο χαρακτηρισμός τους και η εναπόθεσή τους σε σκόνες ανόδου κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs), με τελικό στόχο την παρασκευή βελτιστοποιημένων υλικών ανόδου SOFCs, για λειτουργία υπό τροφοδοσία φυσικού αερίου.

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων διεξήχθησαν πειράματα ηχοβόλησης διαλύματος $W(CO)_6$ σε διφαινυλμεθάνιο με υπερήχους υψηλής ενέργειας, ενώ η παρασκευή «διακοσμημένων» με νανοσωματίδια κεραμικών υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκε με τη συνηγοβόληση αυτών στο ίδιο διάλυμα. Οι στερεές σκόνες που παράχθηκαν εξετάστηκαν με EDX, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση παραμέτρων όπως ο χρόνος της ηχοβόλησης, η αναλογία μαζών πρόδρομης ένωσης/ υποστρώματος, η ένταση των χρησιμοποιούμενων υπερήχων και το είδος του υποστρώματος στο κατά βάρος ποσοστό του βολφραμίου στο τελικό δείγμα. Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία XRD και Raman, ενώ για τη μελέτη της μικροδομής τους τα δείγματα εξετάστηκαν με SEM και TEM.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is the synthesis of tungsten oxide nanoparticles (W_xO_y -NPs) by means of sonochemistry, the characterization of said nanoparticles, as well as the ultrasonically assisted decoration of solid oxide fuel cell (SOFC) anode powders with W_xO_y -NPs, in order to prepare improved anode materials for SOFCs fed with natural gas.

In order to prepare the WO-NPs, solutions of $W(CO)_6$ in diphenylmethane were sonicated, using power ultrasound. The preparation of the decorated with WO-NPs anode powders was achieved by the co-sonication of the latter in the precursor bearing solution. The resulting solid powders were examined by means of EDX, to study the effect of parameters such as, the sonication time, the precursor to substrate mass ratio, the intensity of the ultrasound, as well as the type of substrate on the tungsten content of the solid sample. The qualitative characterization of the prepared samples was carried out using XRD and Raman spectroscopy, while their microstructure was examined through SEM and TEM.

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| Κεφάλαιο 1 Θεωρητικό Μέρος | 5 |
| 1.1 Υπέρηχοι και Ηχοχημεία | 5 |
| 1.1.1 Εισαγωγή | 5 |
| 1.1.2 Αρχές της ηχοχημείας | 7 |
| 1.1.3 Εφαρμογές της ηχοχημείας | 9 |
| 1.1.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων με χρήση υπερήχων | 11 |
| 1.2 Κυψέλες καυσίμου | 18 |
| 1.2.1 Εισαγωγή | 18 |
| 1.2.2 Αρχή λειτουργίας και είδη κυψελών καυσίμου | 18 |
| 1.2.3 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη | 21 |
| 1.3 Εφαρμογές του βολφραμίου και των ενώσεών του στις κυψέλες καυσίμου | 25 |
| Κεφάλαιο 2 Πειραματικό Μέρος | 29 |
| 2.1 Εισαγωγή | 29 |
| 2.2 Υλικά και Μέθοδοι | 30 |
| 2.2.1 Διάταξη ηχοχημείας | 30 |
| 2.2.2 Φυγοκέντρωση | 34 |
| 2.2.3 Κεραμικά υποστρώματα | 35 |
| 2.3 Πειραματική πορεία | 38 |
| 2.4 Χαρακτηρισμός δειγμάτων | 41 |
| 2.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (SEM-EDX) | 41 |
| 2.4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) | 42 |
| 2.4.3 Περίθλαση ακτινών X (XRD) | 42 |
| 2.4.4 Φασματοσκοπία Raman | 43 |
| 2.4.5 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος (ICP-AES) | 44 |
| Κεφάλαιο 3 : Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων | 45 |
| 3.1 Αποτελέσματα EDX | 45 |
| 3.2 Αποτελέσματα SEM και TEM | 57 |
| 3.3 Αποτελέσματα XRD και φασματοσκοπίας Raman | 64 |
| 3.4 Αποτελέσματα ICP-AES | 71 |
| Κεφάλαιο 4 : Συζήτηση και Συμπεράσματα | 75 |
| Βιβλιογραφία | 79 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ | 83 |

Κεφάλαιο 1 Θεωρητικό Μέρος

1.1 Υπέρηχοι και Ηχοχημεία

1.1.1 Εισαγωγή

Ως υπέρηχοι ορίζονται τα ηχητικά κύματα των οποίων η συχνότητα είναι μεγαλύτερη από αυτή που γίνεται αντιληπτή από το ανθρώπινο αυτί, δηλαδή είναι μεγαλύτερη από 20 kHz. Στη φύση συναντώνται σε διάφορα είδη, όπως νυχτερίδες και φάλαινες, τα οποία εκπέμπουν υπερήχους με σκοπό την τον εντοπισμό της λείας τους ή αντικειμένων μέσα στο περιβάλλον τους (ηχοεντοπισμός) και την μεταξύ τους επικοινωνία. Για τον άνθρωπο η σημασία των υπερήχων είναι μεγάλη, καθώς χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα εφαρμογών, όπως για παράδειγμα στην ιατρική, τόσο για διαγνωστικούς, όσο και θεραπευτικούς σκοπούς, ή σε ηχοεντοπιστικά συστήματα.

Τα θεμέλια για τη σημερινή χρήση των υπερήχων τέθηκαν το 1880 από τους Jacques και Pierre Curie με την ανακάλυψη του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου, σύμφωνα με το οποίο κάποια υλικά είναι ικανά να παράγουν ηλεκτρική τάση όταν σε αυτά εφαρμόζεται κάποια μηχανική τάση ή ταλάντωση. Στο αντίστροφο αυτού του φαινομένου στηρίζεται η λειτουργία των περισσότερων σύγχρονων συσκευών υπερήχων, καθώς αυτές με τη σειρά τους βασίζονται στην λειτουργία ενός μετατροπέα (transducer). Οι μετατροπείς αποτελούνται από πιεζοηλεκτρικά υλικά, τα οποία με την εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο αντίθετων επιφανειών, τους διαστέλλονται ή συστέλλονται, ανάλογα με την πολικότητα των εφαρμοζόμενων φορτίων. Με την εναλλαγή της εφαρμοζόμενης τάσης σε υψηλές συχνότητες επιτυγχάνεται η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανική ταλάντωση και κατά συνέπεια η παραγωγή ήχου, ενώ με την αύξηση την συχνότητας εναλλαγής της τάσης είναι δυνατή η παραγωγή των υπερήχων.

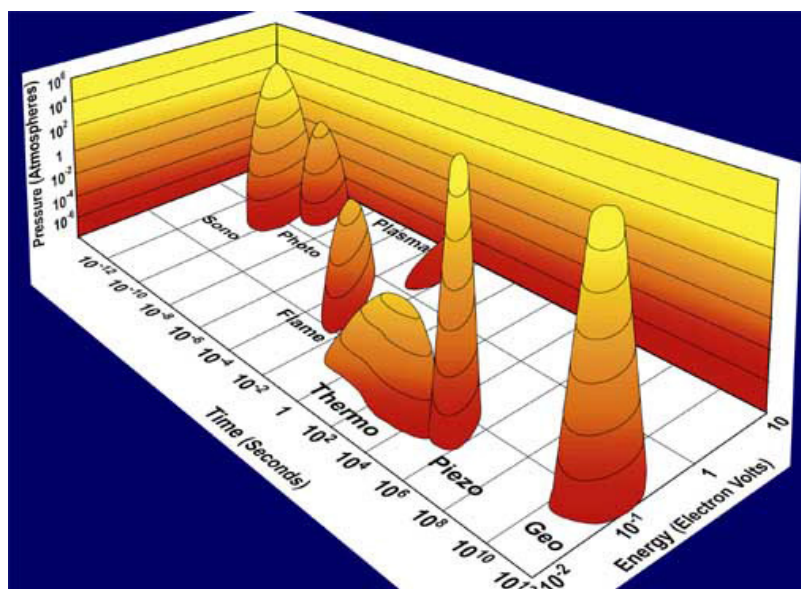
Η πρώτη τεχνολογική εφαρμογή των υπερήχων εφευρέθηκε το 1917 από τον Paul Langevin, ο οποίος κατασκεύασε την πρώτη συσκευή ανίχνευσης υποβρυχίων με υπερήχους, πρόγονο του μεταγενέστερου SONAR ^[1]. Η ανάπτυξη των διαγνωστικών υπερήχων χρονολογείται στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ενώ τη δεκαετία του 1960 οι υπέρηχοι εφαρμόζονταν στον καθαρισμό επιφανειών και στις συγκολλήσεις πλαστικών ^[2].

Σήμερα οι υπέρηχοι βρίσκουν πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, μερικές από τις οποίες είναι οι εξής ^[3]:

- Στην βιολογία και την βιοχημεία, οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για την καταστροφή των τοιχωμάτων των κυττάρων, με σκοπό την περισυλλογή του περιεχομένου τους
- Σε διεργασίες κοπής και λειοτρίβησης και κυρίως στην κατεργασία σκληρών και εύθραυστων υλικών (π.χ. γυαλιού και κεραμικών), καθώς και σε συγκολλήσεις μετάλλων και πλαστικών.
- Στην οδοντιατρική, για τον καθαρισμό των δοντιών.

- Στη γεωλογία και τη γεωγραφία χρησιμοποιούνται τεχνικές με υπερήχους, για τον εντοπισμό κοιτασμάτων πετρελαίου και ορυκτών, όπως επίσης και για τη μέτρηση του βάθους θαλασσών και ωκεανών.
- Στη βιομηχανία, χρησιμοποιούνται για τη διασπορά χρωστικών ουσιών και άλλων στερεών σε βαφές, μελάνια και ρητίνες, την ανίχνευση ρωγμών και δομικών ατελειών σε διάφορα υλικά, την γαλακτωματοποίηση καλλυντικών και τροφίμων κ.τ.λ. Συχνά, ο καθαρισμός αντικειμένων και μηχανικών εξαρτημάτων γίνεται με τη βοήθεια λουτρών υπερήχων.
- Στην ιατρική, σε συσκευές απεικόνισης, για την παρακολούθηση των εμβρύων και την απεικόνιση εσωτερικών οργάνων. Επίσης υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για την καταστροφή θρόμβων του αίματος, την λιθοθρυψία των νεφρών, σε εγχειρήσεις καταρράκτη, τη θεραπεία κατά του καρκίνου, κ.ά.^[1].

Από τις εφαρμογές που αναφέρθηκαν, καμία δεν αξιοποιεί την επίδραση που έχουν οι υπέρηχοι στις χημικές αντιδράσεις. Αυτό αποτελεί το αντικείμενο της *ηχοχημείας*. Οι χημικές αντιδράσεις προκειμένου να πραγματοποιηθούν απαιτούν ενέργεια. Για την προώθηση μιας αντίδρασης, οι «παραδοσιακές» τεχνικές απαιτούν την προσφορά ενέργειας με την αύξηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης, τη χρήση φωτός, ή παρουσία καταλυτών. Ωστόσο, με την ηχοβόληση με υπερήχους υψηλής ενέργειας και χαμηλής συχνότητας (20-100 kHz), γνωστοί ως «power ultrasound», δημιουργούνται αρκετά ασυνήθιστες συνθήκες αντίδρασης, που δεν συναντιούνται σε άλλες μεθόδους. Έτσι είναι δυνατή η πραγματοποίηση αντιδράσεων σε πολύ ηπιότερες συνθήκες και πολύ μικρότερο χρόνο, σε σχέση με άλλα είδη χημείας, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Σύγκριση διαφόρων ειδών χημείας. Οι τρεις άξονες δείχνουν την διάρκεια, την πίεση και την ενέργεια ανά μόριο. Οι νησίδες παριστάνουν τη φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ ενέργειας και ύλης στα διάφορα είδη χημείας^[4].

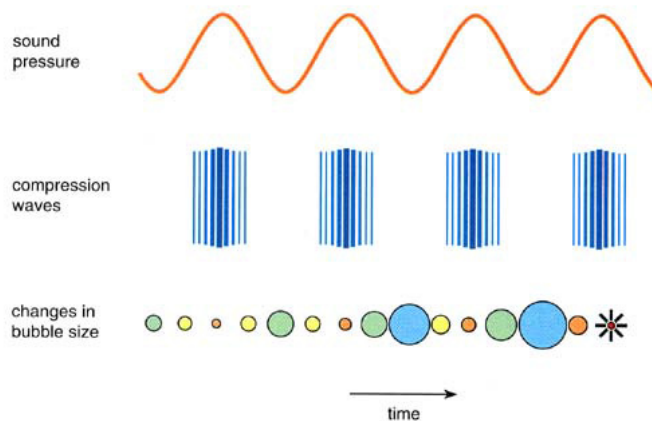
1.1.2 Αρχές της ηχοχημείας

Η χημική δράση των υπερήχων δεν είναι αποτέλεσμα της άμεσης αλληλεπίδρασης των ηχητικών κυμάτων με τα μόρια της εκάστοτε χημικής ουσίας. Παρόλα αυτά, η ηχοβόληση υγρών με υπερήχους οδηγεί σε μια πληθώρα από χημικές αντιδράσεις υψηλής ενέργειας. Αυτό συμβαίνει διότι οι υπέρηχοι προκαλούν στο υγρό άλλα φυσικά φαινόμενα, τα οποία με τη σειρά τους δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες ώστε να πραγματοποιηθούν χημικές αντιδράσεις. Το σημαντικότερο αυτών των φαινομένων είναι η *ακουστική σπηλαιώση* (acoustic cavitation), δηλαδή ο σχηματισμός, η διόγκωση και τέλος η κατάρρευση φυσαλίδων εντός του υγρού.

Οι υπέρηχοι, όπως και κάθε ηχητικό κύμα, διαδίδονται σε ένα μέσο μέσω κυμάτων, τα οποία προκαλούν διαδοχικές πυκνώσεις και αραιώσεις μεταξύ των μορίων του μέσου. Κατά την φάση της αραιώσης, και εφόσον ο υπέρηχος είναι αρκετά ισχυρός, η αρνητική πίεση που ασκείται τοπικά οδηγεί στη δημιουργία κενών, δηλαδή αέριων φυσαλίδων, μέσα στο υγρό. Μετά την δημιουργία τους, οι φυσαλίδες αυτές απορροφούν ενέργεια από τον υπέρηχο, με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους.

Η αύξηση του μεγέθους τη φυσαλίδας εξαρτάται από την ένταση του υπερήχου. Σε πολύ μεγάλες εντάσεις, η φυσαλίδα μπορεί να διογκωθεί τόσο έντονα, ώστε να μην έχει χρόνο να συρρικνωθεί ξανά στην φάση της συμπύκνωσης^[4,5].

Σε χαμηλότερες εντάσεις η αύξηση του μεγέθους της φυσαλίδας συμβαίνει με πιο αργούς ρυθμούς, μέσω διαδοχικών ακουστικών κύκλων. Κατά τη διάρκεια αυτών των αυξομειώσεων μεγέθους, η ποσότητα αερίου ή ατμού, που εισέρχεται ή εξέρχεται από τη φυσαλίδα, εξαρτάται από την έκταση της επιφάνειάς της, η οποία είναι μεγαλύτερη στη φάση της διόγκωσης της φυσαλίδας. Για αυτόν τον λόγο η φυσαλίδα αυξάνεται σε μέγεθος σταδιακά, έπειτα από διαδοχικούς ακουστικούς κύκλους συμπύκνωσης-αραιώσης. Η ίδια φτάνει τελικά σε ένα κρίσιμο μέγεθος, που της επιτρέπει να απορροφά ενέργεια απευθείας από τους υπερήχους, και το οποίο εξαρτάται από το είδος του υγρού και τη συχνότητα των υπερήχων. Σε αυτή τη φάση η φυσαλίδα μπορεί να διογκωθεί σημαντικά μέσα σε έναν μοναδικό ακουστικό κύκλο. Αφού ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο μέγεθος, δεν μπορεί πλέον να απορροφήσει αποτελεσματικά περισσότερη ενέργεια από τους υπερήχους. Σε αυτό το σημείο, η επιφάνειά της δεν είναι πια αρκετά ισχυρή, ώστε να αντισταθεί στην ισοστατική πίεση που δέχεται από το υγρό που την περιβάλλει, δίχως την εισροή περισσότερης ενέργειας. Έτσι το υγρό εισέρχεται ορμητικά μέσα της και η φυσαλίδα καταστρέφεται^[1,5].

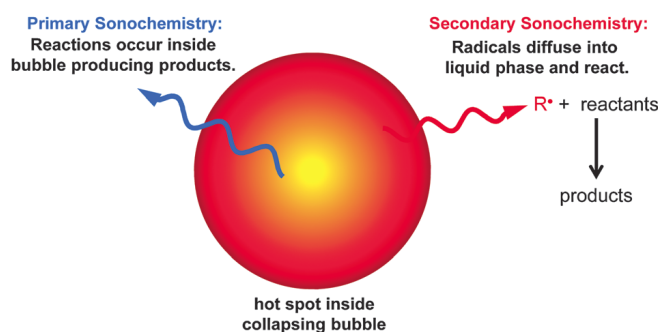


Εικόνα 1.2: Ο μηχανισμός σταδιακής ανάπτυξης και καταστροφής της φυσαλίδας^[4].

Κατά την κατάρρευση των φυσαλίδων παράγονται εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Καθώς η καταστροφή τους είναι τόσο ακαριαία, η θερμότητα που παράγεται, δεν προλαβαίνει να δραπετεύσει από την φυσαλίδα στο υγρό, του οποίου η θερμοκρασία παραμένει χαμηλή και γρήγορα ψύχει την θερμή κοιλότητα. Έτσι δημιουργούνται τοπικά *θερμά σημεία* (hot spots) εντός του υγρού, που χαρακτηρίζονται από πιέσεις της τάξης των 1000 atm, θερμοκρασίες περίπου ίσες με 5000 °C, ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης μεγαλύτερους των 10^9 βαθμών Κελσίου ανά δευτερόλεπτο και χρόνους ζωής αρκετά μικρότερους του ενός μικροδευτερολέπτου.

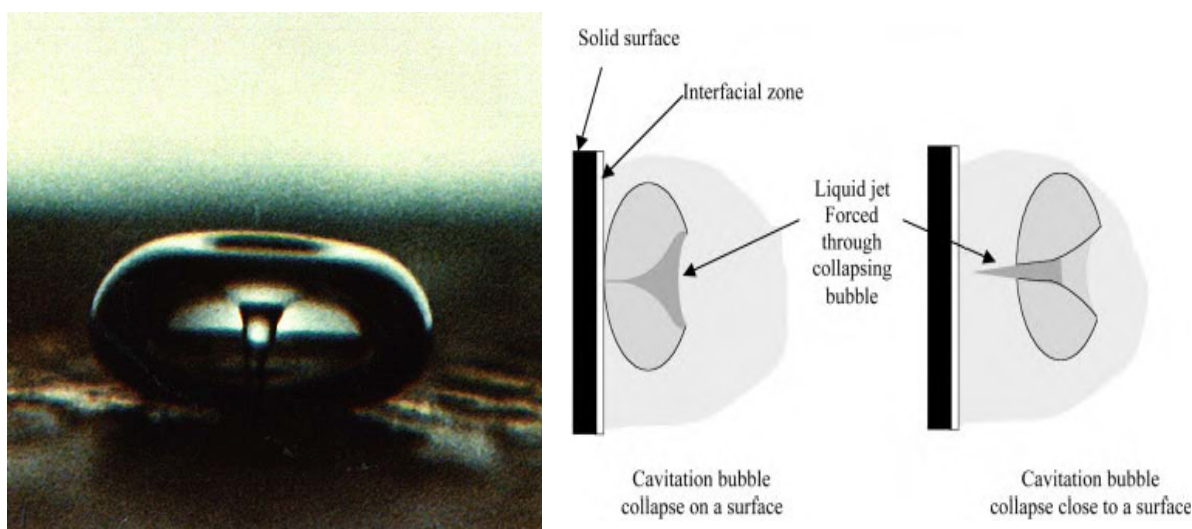
Τα θερμά σημεία λειτουργούν σαν μικροσκοπικοί αντιδραστήρες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Στην περίπτωση που οι πρόδρομες ουσίες είναι πτητικές, όπως για παράδειγμα κάποιες οργανομεταλλικές ενώσεις, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση (πρωτεύουσα ηχοχημική δράση). Εντός της φυσαλίδας δημιουργούνται ελεύθερα άτομα μετάλλου μέσω της διάσπασης των δεσμών λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Τα άτομα αυτά περνούν στην υγρή φάση και αποτελούν τους πυρήνες για τη σύνθεση νανοϋλικών ή άμορφων υλικών.

Όταν η πρόδρομη ουσία είναι μη πτητική η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση (δευτερεύουσα ηχοχημική δράση). Τα μόρια του διαλύτη που βρίσκονται στην αέρια φάση μέσα στη φυσαλίδα διασπώνται, δημιουργώντας χημικώς δραστικότερα είδη, όπως για παράδειγμα ελεύθερες ρίζες (free radicals) ή καρβένια (carbenes). Αυτά με τη σειρά τους, αντιδρούν με τις ουσίες που είναι διαλυμένες στο υγρό^[4,6,7].



Εικόνα 1.3: Ο μηχανισμός αντίδρασης εντός και εκτός της φυσαλίδας^[6].

Στην περίπτωση των ετερογενών συστημάτων, που περιλαμβάνουν τόσο υγρή όσο και στερεή φάση, η κατάρρευση της φυσαλίδας κοντά στην επιφάνεια του στερεού γίνεται ασυμμετρικά (εικόνα 1.4), δημιουργώντας *microjets*, δηλαδή πίδακες υγρού που διαπερνούν την φυσαλίδα και προσκρούουν στην στερεή επιφάνεια με τεράστια δύναμη. Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαβρώσει έντονα την στερεή επιφάνεια, καθώς και να αποκαλύψει νέα, ενεργά στρώματα, κάτι που έχει ιδιαίτερη σημασία αν πρόκειται για στερεούς καταλύτες, καθώς τους καθαρίζει και τους ενεργοποιεί.^[4,7]



Εικόνα 1.4: Μια φυσαλίδα καταρρέει κοντά σε στερεή επιφάνεια^[4] (αριστερά), Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού ενός *microjet*^[1] (δεξιά).

1.1.3 Εφαρμογές της ηχοχημείας

Η χρήση υπερήχων στη χημική σύνθεση μπορεί να έχει τις εξής ευεργετικές ιδιότητες^[7]:

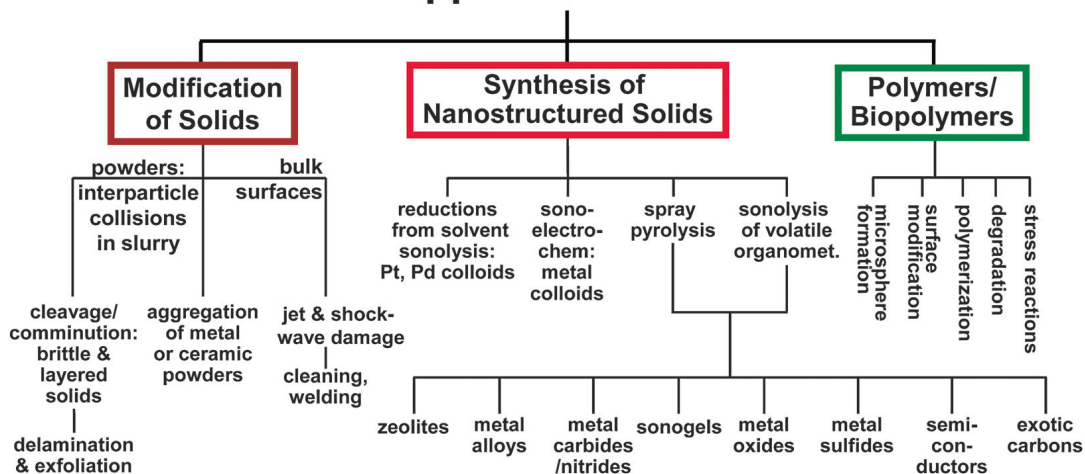
- επιτάχυνση μιας αντίδρασης, ή πραγματοποίησή της σε πολύ ηπιότερες συνθήκες
- μείωση των βημάτων που απαιτούνται σύμφωνα με την παραδοσιακή μεθοδολογία
- χρήση οικονομικότερων ή ακατέργαστων πρώτων υλών και αντιδραστηρίων
- την έναρξη μιας αντίδρασης, ή την μείωση της περιόδου επαγωγής της (induction period)

Η ηχοχημεία έχει αποδειχτεί χρήσιμη τόσο στην περίπτωση ομογενών αντιδράσεων, όπως π.χ. στις αντιδράσεις πολυμερισμού, ισομερίωσης και άλλες αντιδράσεις της οργανικής χημείας, όσο και σε ετερογενείς αντιδράσεις, όπως αντιδράσεις υδρογόνωσης, παρασκευή αντιδραστηρίων Grignard, αντιδράσεις αλκυλίωσης ετεροκυκλικών ενώσεων με χρήση καταλύτη κ.τ.λ. Με τη χρήση των υπερήχων είναι επίσης δυνατή η αλλαγή της διαδρομής μιας αντίδρασης, οδηγώντας σε διαφορετικά προϊόντα (*sonochemical switching*)^[8].

Οι υπέρηχοι μπορούν να βρουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, μεταξύ των οποίων είναι^[7]:

- σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, καθώς η ηχοβόληση διαλυμάτων οδηγεί στην απομάκρυνση αερίων που συσσωρεύονται κοντά στα ηλεκτρόδια, παρεμποδίζοντας την διέλευση του ρεύματος, διαταράσσει τη στιβάδα διάχυσης, σταματώντας την εναπόθεση ιόντων πάνω της και διευκολύνοντας έτσι την μεταφορά τους και καθαρίζει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο συνδυασμός ηλεκτροχημείας και ηχοχημείας είναι επίσης δυνατόν να επηρεάσει τις ιδιότητες των παραγόμενων υλικών, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των πολυμερικών φιλμ που παράγονται από τον ηλεκτροχημικό πολυμερισμό του θειοφαινίου. Τα παραγόμενα φιλμ απουσία υπερήχων γίνονται προοδευτικά πιο ψαθυρά με την αύξηση του πάχους τους, ενώ η ηχοβόληση με υπερήχους οδηγεί στη δημιουργία ελαστικών και ανθεκτικών φιλμ, ακόμα και σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος.
- στην πράσινη χημεία, η οποία χαρακτηρίζεται μεταξύ άλλων από τη χρήση λιγότερο επικίνδυνων χημικών ουσιών και περιβαλλοντικά φιλικότερων διαλυτών, την αύξηση της εκλεκτικότητας των αντιδράσεων, μέσω της δημιουργίας των κατάλληλων συνθηκών, τη χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών και την ελαχιστοποίηση της καταναλισκόμενης ενέργειας^[2]. Από τα παραπάνω είναι εύκολο να διακριθούν οι ομοιότητες της πράσινης χημείας με την ηχοχημεία.
- στην επεξεργασία νερού και λυμάτων, καθώς είναι δυνατή η καταστροφή των πτητικών ή υδρόφοβων ρύπων στα θερμά σημεία, ενώ τα πιο υδρόφιλα είδη αποσυντίθενται από τις ρίζες υδροξυλίου που παράγονται στις φυσαλίδες.
- στη σύνθεση και την επεξεργασία υλικών, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.5, και ιδιαίτερα στη νανοτεχνολογία, που θα αναλυθεί εκτενέστερα στην επόμενη ενότητα, καθώς αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής.

Materials Applications of Ultrasound



Εικόνα 1.5: Οι εφαρμογές της ηχοχημείας στη σύνθεση και επεξεργασία υλικών ^[6].

1.1.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων με χρήση υπερήχων

Ως νανοϋλικά, ορίζονται δομές και υλικά, των οποίων τουλάχιστον η μία διάσταση είναι σε νανοκλίμακα (από 1/10 nm έως 100 nm). Οι νανοδομές των οποίων όλες οι διαστάσεις έχουν μεγέθη εκφρασμένα στη νανοκλίμακα ονομάζονται νανοσωματίδια. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς εμφανίζουν φυσικές ιδιότητες με χαρακτηριστικές διαφορές από αυτές της ογκώδους/ στερεάς (bulk) ύλης^[9], ενώ η μεγάλη αναλογία της επιφάνειάς τους ως προς τον όγκο τους έχει ιδιαίτερη σημασία, όταν αυτά προορίζονται για καταλυτικές εφαρμογές. Το ενδιαφέρον γύρω από τα νανοσωματίδια έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών μεθόδων για τη σύνθεσή τους, όπως πυρόλυση, τεχνικές sol-gel κ.ά., ενώ μεταξύ αυτών συγκαταλέγεται και η ηχοχημεία, η οποία μάλιστα υπερτερεί απέναντι στις άλλες μεθόδους στα εξής σημεία^[3]:

Σύνθεση άμορφων προϊόντων. Ενώ η παρασκευή άμορφων μετάλλων είναι δυνατή με την απότομη ψύξη (quenching) των αντίστοιχων bulk μετάλλων, η ίδια διαδικασία δεν είναι τόσο απλή στην περίπτωση των οξειδίων, ενώ απαιτεί παράλληλα χρήση πρόσθετων ουσιών που προσδίδουν στα τελικά οξείδια τον άμορφο χαρακτήρα τους. Αντίθετα μέσω της ηχοχημείας η χρήση αυτών των ουσιών δεν είναι απαραίτητη, ενώ τα παραγόμενα άμορφα προϊόντα έχουν διαστάσεις της κλίμακας των νανομέτρων.

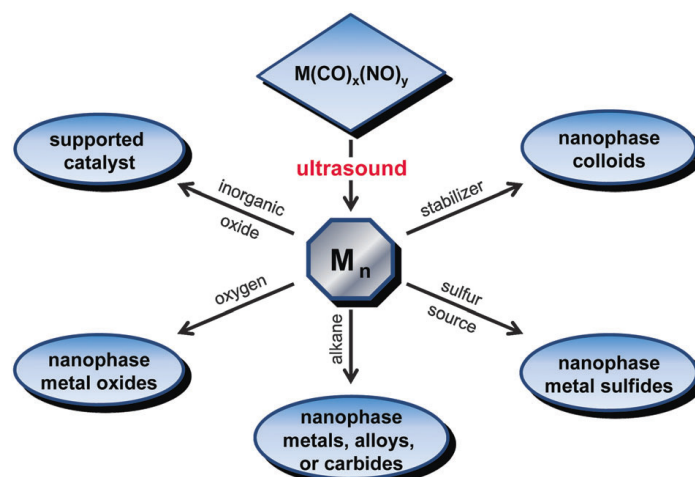
Εισαγωγή νανοσωματιδίων στους μεσοπόρους υλικών. Όταν απαιτείται η εισαγωγή νανοσωματιδίων (π.χ. νανοδομημένων καταλυτών) στους μεσοπόρους ενός υλικού, οι υπέρηχοι μπορούν να φανούν χρήσιμοι, καθώς επιτυγχάνεται η εναπόθεση ενός ομοιόμορφου στρώματος στα τοιχώματα των πόρων, χωρίς να τους φράζουν, ενώ σε σύγκριση με άλλες τεχνικές (όπως impregnation ή thermal spreading), η ηχοχημικές τεχνικές έχουν δείξει καλύτερα αποτελέσματα.

Εναπόθεση σε υποστρώματα. Η ηχοχημεία χρησιμοποιείται για την εναπόθεση διάφορων νανοσωματιδίων (μέταλλα, οξείδια μετάλλων, ημιαγώγιμα υλικά) σε κεραμικά ή πολυμερικά υποστρώματα, πετυχαίνοντας την παραγωγή λείων και ομογενών επικαλύψεων. Τα νανοσωματίδια προσδένονται στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω χημικών δεσμών ή άλλων χημικών αλληλεπιδράσεων και δεν απομακρύνονται με την έκπλυση.

Η σύνθεση νανοσωματιδίων μέσω της ηχοχημείας είναι δυνατή με τη χρήση τόσο πτητικών, όσο και μη πτητικών πρόδρομων ενώσεων. Ξεκινώντας με την πρώτη περίπτωση, η ηχοβόληση πτητικών οργανομεταλλικών ενώσεων όπως $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, και $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ κ.ά., διαλυμένων σε κάποιον οργανικό διαλύτη οδηγεί στην παραγωγή συσσωματωμάτων άμορφων μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ένα παράδειγμα αυτής της μεθόδου είναι η ηχοβόληση $\text{Fe}(\text{CO})_5$ σε δεκάνιο, σε θερμοκρασία 0°C και περιβάλλον αργού από τους Suslick et al.^[10]. Το προϊόν αποτελείται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων σιδήρου, με διάσταση 20 nm και σύσταση 96% Fe με μικρές ποσότητες άνθρακα και οξυγόνου, από τη διάσπαση του διαλύτη και των δεσμών CO. Με αντίστοιχες διαδικασίες, είναι δυνατή η παραγωγή νανοσωματιδίων διμεταλλικών κραμάτων, όπως για παράδειγμα η περίπτωση της σύνθεσης κραμάτων σιδήρου-χαλκού μέσω της ηχοβόλησης διαλύματος που περιείχε $\text{Fe}(\text{CO})_5$ και $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ από τους Bellissent et al.^[11].

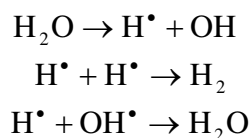
Τα άτομα των μετάλλων, που παράγονται από την διάσπαση των οργανομεταλλικών ενώσεων λόγω της δράσης των υπερήχων, είναι αρκετά δραστικά και μπορούν να αντιδράσουν με άλλες χημικές ουσίες που βρίσκονται στο διάλυμα που ηχοβολείται. Έτσι έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση νανοδομημένου MoS_2 , από τους Mdleleni et. al με ηχοβόληση $\text{Mo}(\text{CO})_6$ και στοιχειακού S σε 1-2-3-5 τετραμεθυλοβενζόλιο, παρουσία αργού ^[12], ενώ είναι δυνατή και η σύνθεση καρβιδίων των μετάλλων όπως Mo_2C και W_2C με ηχοβόληση σε εξαδεκάνιο και μετέπειτα θέρμανση σε μίγμα 1:1 CH_4/H_2 ^[13]. Αν το πείραμα διεξαχθεί σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, ή αέρα οδηγεί σε νανοσωματίδια οξειδίων του εκάστοτε μετάλλου. Επίσης, με τη παρουσία κάποιου είδους υποστρώματος στο ηχοβλούμενο διάλυμα είναι δυνατή η εναπόθεση των παραγόμενων νανοσωματιδίων σε αυτό. Παράδειγμα αυτής της διεργασίας αποτελεί η εναπόθεση MoS_2 σε σφαιρίδια οξειδίου του πυριτίου με χρήση της ηχοχημείας από τους Dhas και Suslick ^[14].

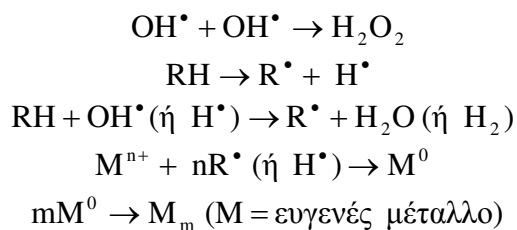
Αντίστοιχα παραδείγματα μπορεί κανείς να βρει στη βιβλιογραφία για ένα πλήθος ενώσεων. Η κεντρική ιδέα αυτών των τεχνικών σύνθεσης νανοσωματιδίων μέσω της ηχοβόλησης οργανικών ενώσεων συνοψίζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 1.6: Η ηχοβόληση πτητικών οργανομεταλλικών ενώσεων παρέχει τη δυνατότητα σύνθεσης μιας πληθώρας νανοδομημένων υλικών ^[6].

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, νανοσωματίδια μπορούν να παρασκευαστούν και με την ηχοβόληση διαλυμάτων μη πτητικών πρόδρομων ενώσεων. Σε αυτή την περίπτωση, ο διαλύτης είναι πτητικός (συνήθως νερό ή ακετόνη). Το νερό υπό την επίδραση υπερήχων υψηλής ενέργειας διασπάται σε ρίζες H^\bullet και OH^\bullet , που είναι υπεύθυνες για τις αντιδράσεις αναγωγής. Η αντίδραση αυτών των ριζών με οργανικές ουσίες, όπως η αιθανόλη ή η 2-προπανόλη οδηγεί στη δημιουργία δευτερογενών ριζών R^\bullet που επιταχύνουν τους ρυθμούς αναγωγής. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή τη μέθοδο είναι οι εξής ^[6]:



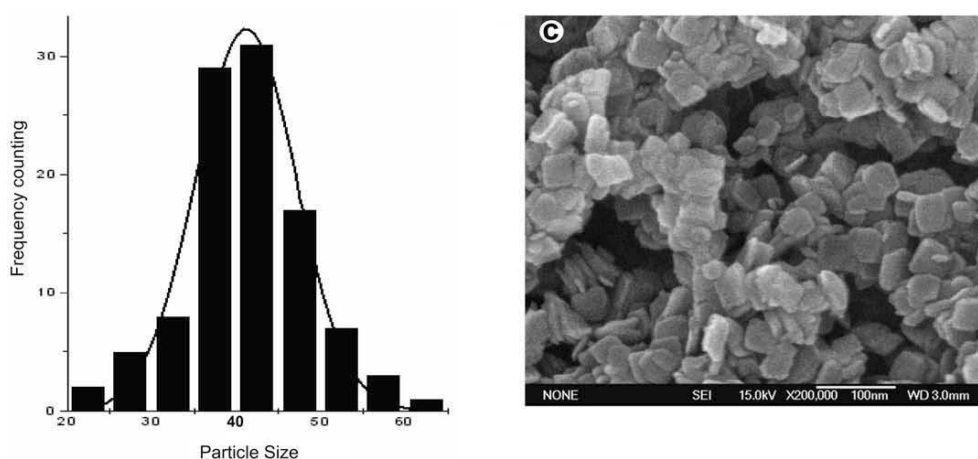


Έτσι έχουν παρασκευαστεί ηχοχημικά νανοσωματίδια Au, Ag, Pt, Ru, Pd κ.α. Σε αντίθεση με τις πτητικές οργανομεταλλικές ενώσεις, των οποίων η ηχοβόληση οδηγεί συνήθως σε άμορφα προϊόντα, τα υλικά που παρασκευάζονται με την ηχοβόληση μη πτητικών ενώσεων είναι κρυσταλλικά ^[6].

Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων του βολφραμίου και των ενώσεων του

Μιας και η παρούσα διπλωματική αφορά στο βολφράμιο, αξίζει να γίνει μια σύντομη αναφορά σε κάποιες περιπτώσεις ηχοχημικής σύνθεσης νανοσωματιδίων αυτού και των ενώσεών του.

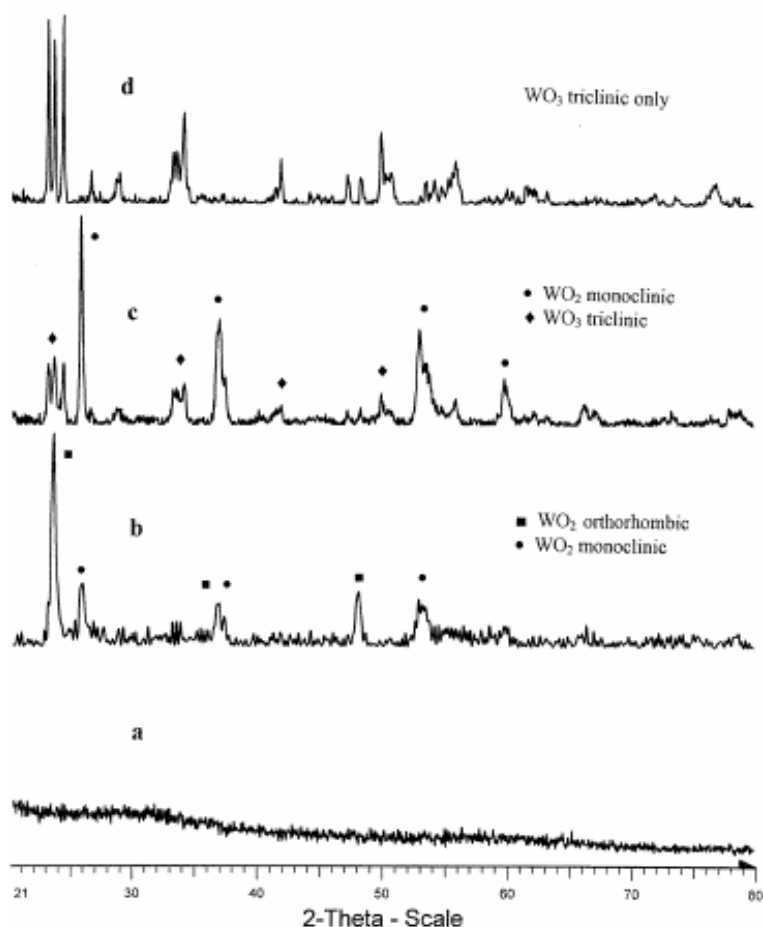
Οι Ohayon και Gedanken ^[15] παρασκεύασαν WO_3 ηχοβολώντας διάλυμα που περιείχε 400mg WCl_6 σε 20mL βενζυλικής αλκοόλης, υπό συνεχή ανάδευση σε ατμόσφαιρα αργού-υδρογόνου για 5-7 λεπτά. Το στερεό που παράχθηκε παραλήφθηκε με φυγοκέντρηση, και στη συνέχεια ξεπλύθηκε με αιθανόλη και THF, ξηράθηκε σε αέρα και τέλος αλέσθηκε. Μετά τη ζύγιση του στερεού, η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε και βρέθηκε ίση με 80-90%. Ακολούθησε ανάλυση με XRD, μέσω της οποίας επιβεβαιώθηκε ότι επρόκειτο για τριοξείδιο του βολφραμίου. Η ανάλυση με HR-SEM αποκάλυψε ότι τα παραχθέντα νανοσωματίδια είχαν επίπεδη τετραγωνική δομή, με πλάτος 30-50nm και πάχος 2-7nm, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.7.



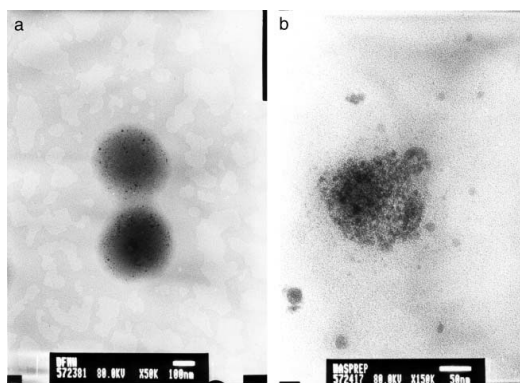
Εικόνα 1.7: Μικρογραφία HR-SEM νανοσωματιδίων WO_3 . Το μέσο μέγεθος τους βρέθηκε ίσο με 41.2 ± 5.9 nm με μέσο πάχος 6.3 ± 1.5 nm ^[15].

Οι Kolytyn et al. ^[16] συνέθεσαν νανοσωματίδια οξειδίου του βολφραμίου με την εξής διαδικασία: Διάλυμα 80 mmol $\text{W}(\text{CO})_6$ σε διφαινυλμεθάνιο (DPHM) ηχοβολήθηκε σε σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 80 ml, για 3 ώρες, σε περιβάλλον αέριου μίγματος με σύσταση O_2 -80% Ar, ενώ η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή

στους 90 βαθμούς Κελσίου. Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε ηχόδιο τιτανίου με διάμετρο ½ in. και η ένταση των υπερήχων ρυθμίστηκε στα 100W/cm². Το μαύρο στερεό προϊόν που παράχθηκε συλλέχθηκε έπειτα από φυγοκέντρηση και έκπλυση με τολουόλιο και πεντάνιο και ξηράνθηκε υπό κενό. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση του στερεού με XRD και TEM, όπως παράχθηκε καθώς και έπειτα από θέρμανση του σε διάφορες θερμοκρασίες, τόσο σε περιβάλλον αργού, όσο και σε αέρα. Τα φάσματα XRD που προέκυψαν δείχνουν την άμορφη κατάσταση του στερεού, όπως παράχθηκε, ενώ έπειτα από διαφορετικές θερμικές κατεργασίες διαπιστώθηκε η δημιουργία νέων φάσεων, συγκεκριμένα του μονοκλινούς WO₂, του ορθορομβικού WO₂ και του τρικλινούς WO₃, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 1.8: Φάσματα XRD του προϊόντος: όπως παράχθηκε (a), έπειτα από θέρμανση για 3 ώρες στους 550 °C σε αργό (b), θέρμανση για 3 ώρες στους 1000 °C σε αργό (c) και θέρμανση για 3 ώρες στους 1000 °C σε αέρα (d) ^[16].



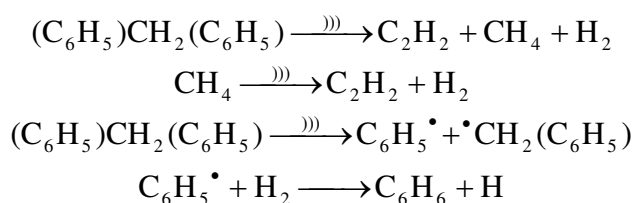
Εικόνα 1.9: Μικρογραφία του ακατέργαστου προϊόντος ^[16].

Στην εικόνα 1.9 φαίνεται πως το προϊόν της ηχοβόλησης αποτελείται από σφαιρικά συσσωματώματα διαμέτρου 100–200 nm, απαρτιζόμενα από πολύ μικρά σωματίδια (<5 nm). Η σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων παρέχεται από το πολυμερές παράγωγο της ηχοβόλησης του διφαινυλμεθανίου ^[16].

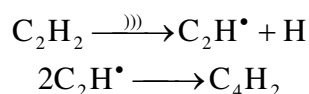
Με μια αντίστοιχη μεθοδολογία πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση καρβιδίου του βολφραμίου από τους Cau και Nikitenko ^[17]. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την ηχοβόληση διαλύματος $W(CO)_6$ σε διφαινυλμεθάνιο, το οποίο είχε προηγουμένως απαερωθεί σε θερμοκρασία 70°C υπό μειωμένη πίεση. Χρησιμοποιήθηκε ηχόδιο τιτανίου, με επιφάνεια διατομής 1 cm². Η ηχοβόληση έγινε σε διάλυμα 50 ml για 30 λεπτά, κατά τα οποία η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 80°C. Τόσο πριν την ηχοβόληση (για 15-20 λεπτά) όσο και κατά τη διάρκειά της, στο διάλυμα διοχετευόταν αργό, με τροφοδοσία 100ml/min. Η ένταση των υπερήχων ήταν ίση με 32 W/cm². Το στερεό προϊόν συλλέχθηκε έπειτα από φυγοκέντρηση και ακολούθησε έκπλυση του 3 φορές με άνυδρο πεντάνιο και έπειτα ξήρανση υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το στερεό θερμάνθηκε σε θερμοκρασία 600°C με ροή αζώτου για 1 ώρα και αναλύθηκε με SEX, TEM, φασματοσκοπία Raman και XRD. Τα απαέρια της ηχοβόλησης αναλύθηκαν με φασματομετρία μάζας.

Ο μηχανισμός που προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα, για τη συνόλυση του διαλύτη είναι ο εξής (με -)) συμβολίζεται η δράση των υπερήχων) ^[17]:

Πρωτογενής συνόλυση:



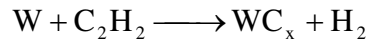
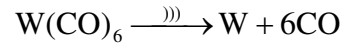
Δευτερογενής συνόλυση:



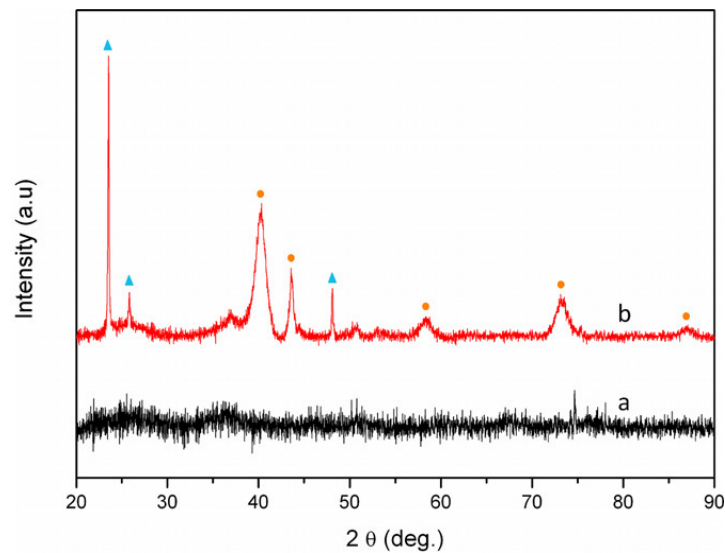
Η θερμική αποσύνθεση του ακετυλενίου οδηγεί σε ένα μίγμα αποτελούμενο από πυρολυτικό άνθρακα, C₄H₄, C₄H₂, C₆H₆, η σύσταση του οποίου είναι ανάλογη της

θερμοκρασίας, ενώ η παρατεταμένη ηχοβόληση του διφαινυλμεθανίου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός σταθερού στον αέρα σονοπολυμερούς (sonopolymer) καφέ-μαύρου χρώματος.

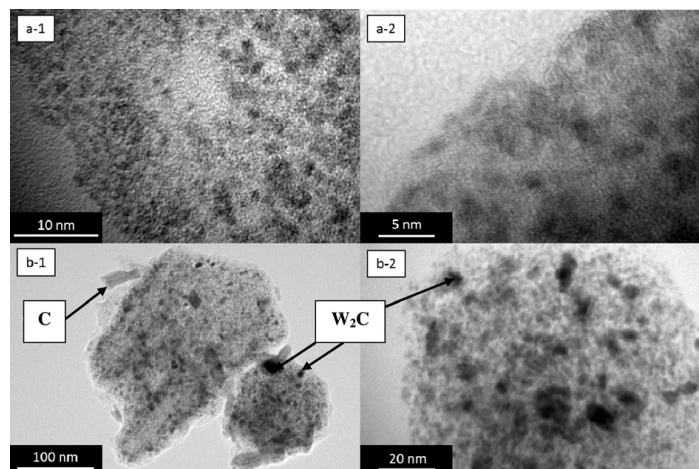
Ο μηχανισμός σονόλυσης της πρόδρομης ένωσης που οδηγεί στη σύνθεση του καρβιδίου είναι αντίστοιχα:



Το υλικό που συντέθηκε, χωρίς θερμική κατεργασία ήταν άμορφο, όπως φαίνεται στο φάσμα XRD (εικόνα 1.10) και ασταθές στον αέρα, καθώς σε επαφή με αυτόν οξειδωνόταν άμεσα οδηγώντας σε WO_3 και WO_2 . Το υλικό που υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία σε επαφή με τον αέρα δεν υπέστη κάποια μεταβολή, ενώ το φάσμα του εμφανίζει κορυφές χαρακτηριστικές του W_2C καθώς και κάποιες άλλες που μπορούν να αποδοθούν στον κρυσταλλικό άνθρακα ^[17].

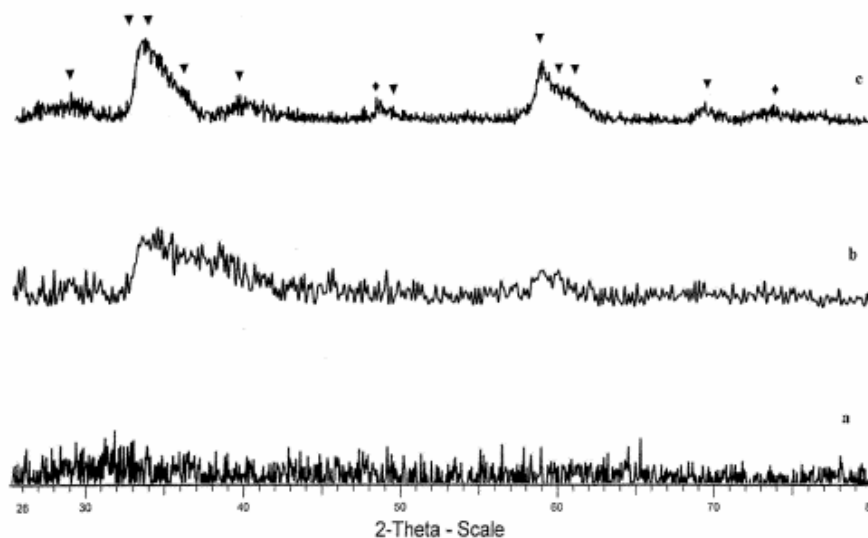


Εικόνα 1.10: Διάγραμμα XRD του στερεού (α) όπως παράχθηκε από την ηχοβόληση και (β) μετά τη θέρμανση ^[17].



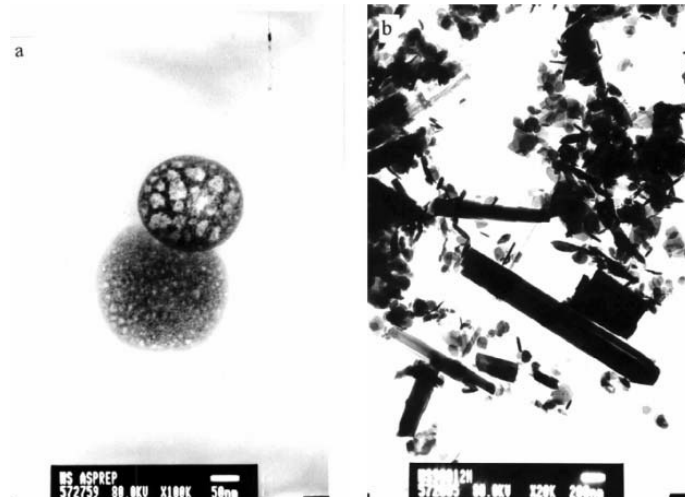
Εικόνα 1.11: Μικρογραφίες TEM του προϊόντος (a-1, a-2) πριν τη θερμική κατεργασία και (b-1, b-2) έπειτα από θέρμανση σε θερμοκρασία 600°C, σε άζωτο ^[17].

Η τελευταία βιβλιογραφική αναφορά που θα συμπεριληφθεί σε αυτή την ενότητα αφορά στην ηχοχημική σύνθεση νανοράβδων σουλφιδίου του βολφραμίου, από τους Nikitenko et al. [18]. Και πάλι, ως πρόδρομη ουσία χρησιμοποιήθηκε το $W(CO)_6$ και ως διαλύτης το διφαινυλμεθάνιο. 12 mmol $W(CO)_6$ και 26 mmol στοιχειακού S ηχοβολήθηκαν σε 80 ml DPhM, υπό θερμοκρασία 90°C και με ροή αργού για 3 ώρες, με ηχώδιο τιτανίου, διατομής 1 cm² με ένταση υπερήχων ίση με 40W/cm². Το μαύρο στερεό παραλήφθηκε με φυγοκέντρηση και ξεπλύθηκε με τολουόλιο και δυο φορές με ξηρό πεντάνιο σε περιβάλλον αζώτου, ενώ ακολούθησε ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία 600°C, υπό περιβάλλον αργού, η στοιχειομετρική ανάλυση CHNS έδειξε περιεκτικότητα σε θείο που ταίριαζε στοιχειομετρικά με το WS_2 . Πριν τη θερμική κατεργασία το δείγμα περιείχε 16.1% wt% άνθρακα και 2.2% wt%, αποτέλεσμα του προϊόντος της ηχοβόλησης του διφαινυλμεθανίου. Τόσο το ακατέργαστο προϊόν, όσο και αυτό που θερμάνθηκε στους 600°C είναι άμορφα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω XRD φάσμα (εικόνα 1.12). Έπειτα από θέρμανση σε θερμοκρασία 800°C για τουλάχιστον 12 ώρες σε αργό, τελικά εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του κρυσταλλικού WS_2 , καθώς φαίνεται να υπάρχουν προσμίξεις από ορθορομβικό WO_2 .



Εικόνα 1.12: Διαγράμματα XRD του στερεού (α) χωρίς κατεργασία (b) έπειτα από θέρμανση στους 600°C και (c) έπειτα από θέρμανση στους 800°C [18].

Από τις αναλύσεις SEM και TEM που έλαβαν χώρα, διαπιστώθηκε πως το στερεό έπειτα από τη θερμική κατεργασία αποτελείτο από νανοράβδους, διαμέτρου 3–10 nm και μήκους μέχρι 1 μm, ενώ το άμορφο ακατέργαστο στερεό είχε σφαιρική δομή, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.13.



Εικόνα 1.13: Εικόνες TEM (a) του υλικού, όπως παράχθηκε και (b) του στερεού έπειτα από θέρμανση για 12 ώρες σε αργό, στους 800°C ^[18].

1.2 Κυψέλες καυσίμου

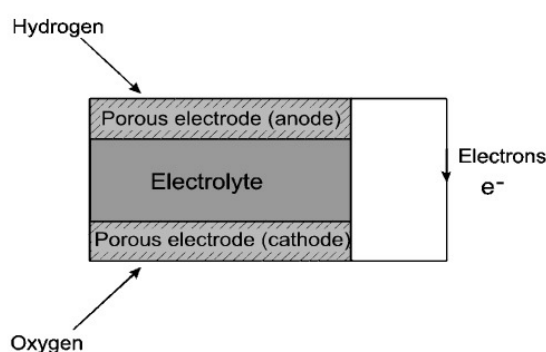
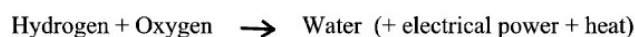
1.2.1 Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον γύρω από τις βιώσιμες μορφές παραγωγής ενέργειας τα τελευταία χρόνια αυξάνεται όλο και περισσότερο με την πάροδο του χρόνου. Την πλέον διαδεδομένη πηγή ενέργειας παγκοσμίως αποτελούν τα ορυκτά καύσιμα, η καύση των οποίων ωστόσο χαρακτηρίζεται από χαμηλή αποδοτικότητα και οδηγεί στην εκπομπή ουσιών εξαιρετικά επιβλαβών για το περιβάλλον.

Πέρα από την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η αιολική, η ηλιακή κ.α. σημαντικό ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η τεχνολογία των κελιών ή κυψελών καυσίμου (Fuel Cells), καθώς συνδυάζουν την υψηλή απόδοση, με την οποία η χημική ενέργεια μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, με τις πολύ χαμηλότερες εκπομπές ρυπογόνων ουσιών ^[19].

1.2.2 Αρχή λειτουργίας και είδη κυψελών καυσίμου

Παρότι ο όρος «κυψέλη καυσίμου» περιλαμβάνει μια πληθώρα συσκευών διαφορετικών τύπων, η βασική αρχή λειτουργίας είναι κοινή σε όλες και φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Εικόνα 1.14 : Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου ^[20].

Η βασική δομή μιας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από ένα στρώμα ηλεκτρολύτη, αποτελούμενου από υλικό που επιτρέπει την διέλευση μόνο ιόντων και όχι ηλεκτρονίων, ευρισκόμενο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Στην περιοχή της ανόδου ένα καύσιμο, όπως για παράδειγμα το υδρογόνο οξειδώνεται και διαχωρίζεται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια με τη βοήθεια ενός καταλύτη, ενώ στην κάθοδο το μοριακό οξυγόνο προσλαμβάνει ηλεκτρόνια και ανάγεται σε O^{2-} . Στη συνέχεια τα ιόντα αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας νερό. Ο ηλεκτρολύτης, ανάλογα με το είδος του, μπορεί να επιτρέπει τη μεταφορά είτε υδρογονοκατιόντων είτε ανιόντων οξυγόνου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, ενώ τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την οξείδωση του καυσίμου διέρχονται από εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας έτσι ηλεκτρική ενέργεια.

Οι διάφοροι τύποι κελιών καυσίμου διαχωρίζονται με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη, ο οποίος με τη σειρά του καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας. Οι σημαντικότεροι είναι οι εξής ^[19,20]:

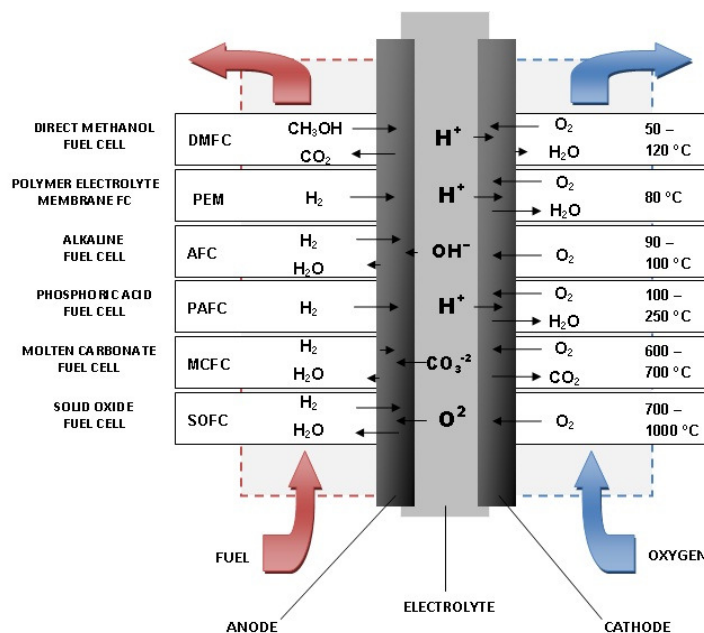
- **Κυψέλες καυσίμου υδατικής βάσης (Alkaline Fuel Cell, AFC)**

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου, το καύσιμο είναι το υδρογόνο και το οξειδωτικό μέσο είναι ο αέρας ή το καθαρό οξυγόνο. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου οι 70°C. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από πορώδη άνθρακα, ενώ πλατίνα χρησιμοποιείται ως ηλεκτροκαταλύτης τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Απαιτείται η χρήση υδρογόνου μεγάλης καθαρότητας, καθώς τα AFCs είναι πολύ ευαίσθητα στη δηλητηρίαση από μονοξείδιο και διοξείδιο του θείου.

- **Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)**

Στα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα στρώμα στερεού πολυμερούς που άγει τα ιόντα H^+ από την άνοδο, όπου παράγονται, προς την κάθοδο, όπου και αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζοντας νερό. Τα ηλεκτρόδια, όπως και στα AFCs αποτελούνται από άνθρακα και πλατίνα. Λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 80°C) και είναι επιρρεπή στη δηλητηρίαση από CO, για αυτό απαιτείται επεξεργασία του καυσίμου για τη μετατροπή υδρογονανθράκων σε H και CO₂ και αφαίρεση κάθε ίχνους CO, πριν αυτό τροφοδοτηθεί στο κελί.

- Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)**
 Όπως και στην περίπτωση των PEMFCs τα ιόντα H^+ αποτελούν τους φορείς φορτίου, τα οποία άγονται από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα 100% φωσφορικού οξέος εμποτισμένο σε μήτρα καρβιδίου του πυριτίου. Ο καταλύτης αποτελείται από πλατίνα διασπαρμένη σε άνθρακα. Μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες μέχρι $200^{\circ}C$ και σε αντίθεση με τα AFCs παρουσιάζουν υψηλή ανοχή στην παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα, κάνοντας έτσι δυνατή τη χρήση αέρα ως οξειδωτικού μέσου και αερίου αναμόρφωσης ως καύσιμου.
- Κυψέλες καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)**
 Ο ηλεκτρολύτης των MCFCs αποτελείται από ανθρακικό άλας λιθίου καλίου και η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου $650^{\circ}C$. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται μίγμα H και CO , τα οποία προέρχονται από την εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων, όπως το μεθάνιο. Η χρήση πολύτιμων μετάλλων ως καταλύτες δεν είναι απαραίτητη και οι αντιδράσεις στα δύο ηλεκτρόδια καταλύονται από Ni , το οποίο στην πλευρά της καθόδου υφίσταται οξειδωμένο υπό τη μορφή NiO .
- Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)**
 Στα SOFCs ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα στερεό κεραμικό οξείδιο, όπως η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (yttrium stabilized zirconia, YSZ). Λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ($700-1000^{\circ}C$) καταναλώνοντας μίγμα H και CO , προερχόμενο από αναμόρφωση υδρογονανθράκων εντός του κελιού ^[19,20]. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τη λειτουργία των SOFCs παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα.

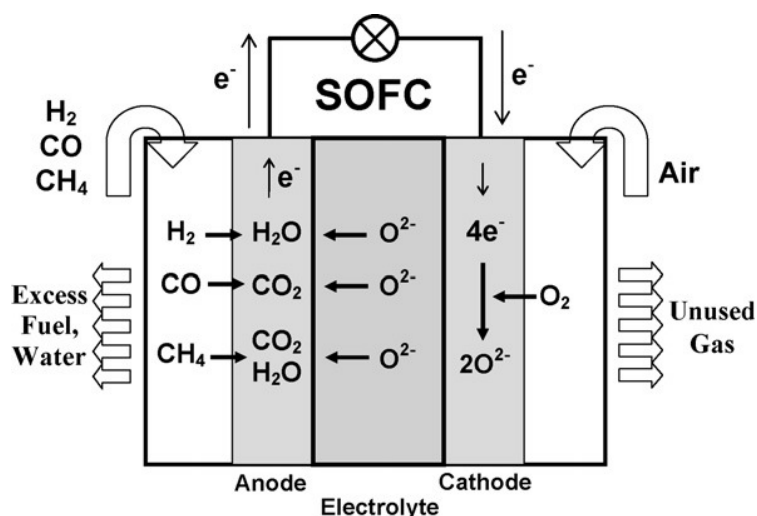


Εικόνα 1.15: Αρχή λειτουργίας διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου (Πηγή: <http://www.fuelcells.org>)

1.2.3 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

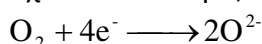
Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη διαφέρουν από πολλές απόψεις με τις κυψέλες καυσίμου άλλου τύπου. Αποτελούνται μόνο από στερεά τμήματα και μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες μέχρι 1000°C, σημαντικά υψηλότερες από κάθε άλλη κατηγορία κελιών καυσίμου. Η αυξημένη θερμοκρασία λειτουργίας καθιστά δυνατή την χρήση υδρογονανθράκων ως καύσιμα, χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία ενός σύνθετου και ακριβού εξωτερικού αναμορφωτή, όπως στην περίπτωση π.χ. των κελιών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Σε αντίθεση με τα PEMFCs, τα οποία είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στην παρουσία του CO, τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν υψηλή ανοχή στο μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο οξειδώνεται σε διοξείδιο στην περιοχή της ανόδου. Άλλα πλεονεκτήματα των SOFCs περιλαμβάνουν την αντοχή τους σε άλλου είδους προσμίξεις των καυσίμων, την απουσία υγρών εντός του κελιού, η οποία αποτρέπει προβλήματα λόγω διάβρωσης ή απώλειας ηλεκτρολύτη, καθώς και το γεγονός ότι δεν περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα, τα οποία αυξάνουν σημαντικά το κόστος κατασκευής ενός κελιού καυσίμου^[20].

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η δομή μιας κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 1.16: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός SOFC^[21].

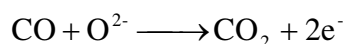
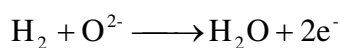
Ένα SOFC αποτελείται από ένα στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη, τοποθετημένο ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Η κάθοδος λειτουργεί σαν καταλύτης για την αναγωγή του οξυγόνου που περιέχεται στον αέρα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται παρέχονται από ένα εξωτερικό κύκλωμα, ενώ τα ανιόντα οξυγόνου μεταφέρονται στον ηλεκτρολύτη.

Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι να εμποδίζει τη διέλευση ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, επιτρέποντας ταυτόχρονα τη μεταφορά ιόντων O²⁻ από την

κάθοδο στην άνοδο, όπου και οξειδώνεται το καύσιμο. Οι αντιδράσεις οξείδωσης στην άνοδο είναι οι εξής ^[21]:



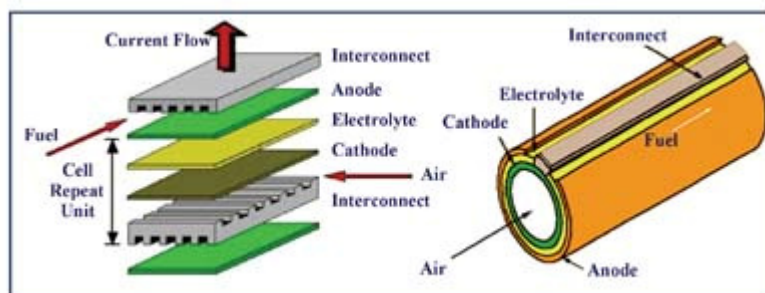
Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την οξείδωση του καυσίμου διέρχονται από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα προς την κάθοδο, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια, ενώ στην περιοχή της ανόδου παράγεται τελικά νερό, διοξείδιο του άνθρακα και θερμότητα. Η θεωρητικά μέγιστη απόδοση είναι πολύ μεγάλη (μέχρι και 80%) ^[20] ή μεγαλύτερη και από 90% με την εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας.

Ως ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών (800-1000°C) χρησιμοποιείται συνήθως η σταθεροποιημένη ζirkονία (yttria-stabilised zirconia, YSZ), καθώς πέρα από την καλή ιοντική της αγωγιμότητα, είναι σταθερή τόσο σε οξειδωτικές, όσο και σε αναγωγικές συνθήκες και δεν αντιδρά με τα άλλα υλικά που απαρτίζουν την κυψέλη. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 700 °C, ως ηλεκτρολύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η σταθεροποιημένη με γαδολίνιο δημητρία (Gadolinium Doped Ceria, GDC).

Το υλικό της καθόδου οφείλει να παραμένει σταθερό σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, να είναι πορώδες και να έχει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, την οποία να διατηρεί στις υψηλές θερμοκρασίες. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό καθόδου για τα κατασκευασμένα με ζirkονία SOFCs είναι το Strontium-doped lanthanum manganite (LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), ενώ στην περίπτωση των SOFCs χαμηλότερων θερμοκρασιών ως κάθοδος χρησιμοποιείται το LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$).

Όσον αφορά στο υλικό της ανόδου, αυτή αποτελείται από μέταλλα, τα οποία όμως πρέπει να μην οξειδώνονται υπό τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού, λόγω της αναγωγικής φύσης του καυσίμου που εισέρχεται στην άνοδο. Η πλειοψηφία των SOFCs περιέχουν νικέλιο ως το υλικό της ανόδου. Καθώς όμως απαιτείται το υλικό της ανόδου να έχει πορώδη δομή το νικέλιο διασπείρεται στο υλικό του στερεού ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας έτσι κεραμομεταλλικά υλικά (cermets), με μεταλλική φάση το Ni και κεραμική φάση το YSZ ή το GDC. Η δομή αυτή παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση του νικελίου στις θερμοκρασίες λειτουργίας και προσδίδει στο υλικό της ανόδου ένα συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιο με αυτόν του στερεού ηλεκτρολύτη ^[20].

Υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης πολλών κυψέλων, ώστε να επιτευχθεί παραγωγή μεγαλύτερων ποσών ενέργειας, μέσω ενός υλικού διασύνδεσης (interconnect), ενός ηλεκτρικά αγώγιμου, κεραμικού συνήθως, υλικού, το οποίο επιτρέπει αφενός την ηλεκτρική σύζευξη των γειτονικών κελιών και αφετέρου την παροχή του καυσίμου στην άνοδο και του αέρα στην κάθοδο. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό για αυτό τον σκοπό είναι το LaCrO_3 στην περίπτωση των SOFCs υψηλών θερμοκρασιών, ενώ αντίστοιχα για κυψέλες μέσω των θερμοκρασιών είναι δυνατή η χρήση σύνθετων υλικών από ανοξείδωτο χάλυβα, μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος σε σχέση με το LaCrO_3 , αλλά αποκλείοντας μέχρι στιγμής την λειτουργία τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες ^[20]. Οι δύο συνήθεστερες μορφές σχεδιασμού των SOFCs είναι η σωληνωτή (tubular) και η επίπεδη (planar), όπως απεικονίζονται στην εικόνα 1.7.

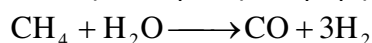


Εικόνα 1.17: Τύποι σχεδιασμού SOFC: αριστερά επίπεδος και δεξιά σωληνωτός [Πηγή: <http://www.ceramicindustry.com>]

Εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων- Υποβάθμιση της ανόδου

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στα κελιά καύσης στερεού ηλεκτρολύτη είναι δυνατή η απευθείας χρήση υδρογονανθράκων ως καύσιμο. Οι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε CO και H₂ (synthesis gas) στο εσωτερικό του κελιού, είτε έμμεσα σε ξεχωριστό καταλύτη εντός του κελιού, προορισμένο ειδικά για την αναμόρφωση του καυσίμου, είτε απευθείας στην άνοδο. Το φυσικό αέριο, που περιέχει μεθάνιο και μικρές ποσότητες άλλων υδρογονανθράκων, είναι μια πολύ δημοφιλής επιλογή για χρήση στα SOFCs, καθώς είναι οικονομικό και άμεσα διαθέσιμο, παρέχοντας έτσι έναν χαμηλού κόστους και πρακτικό τρόπο παραγωγής ενέργειας. Προκειμένου η λειτουργία ενός SOFC να είναι οικονομικά συμφέρουσα, η εσωτερική αναμόρφωση του καυσίμου θεωρείται απαραίτητη, καθώς αυξάνει την αποδοτικότητα του κελιού και μειώνει την περιπλοκότητα κατασκευής του, μειώνοντας έτσι τελικά το κόστος^[20]. Η αναμόρφωση γίνεται εφικτή με τη χρήση καταλύτη, συνήθως Ni.

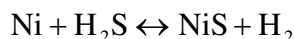
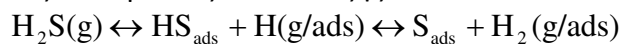
Για την περίπτωση του μεθανίου, η αντίδραση αναμόρφωσης είναι η εξής:



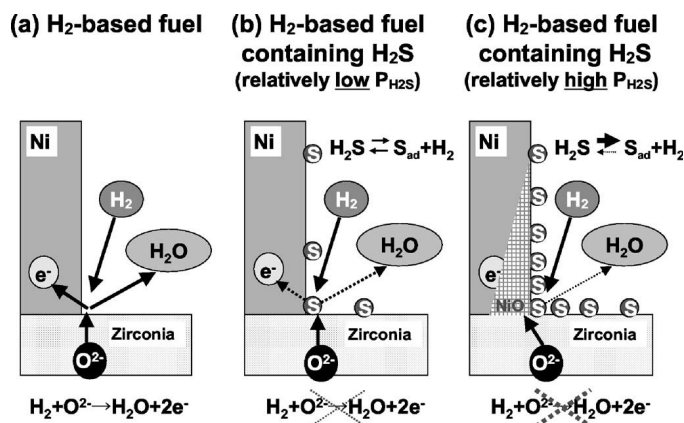
Το απαιτούμενο νερό, παρέχεται είτε με προσθήκη ατμού στο ρεύμα τροφοδοσίας, είτε από την αντίδραση της καύσης του υδρογόνου στην άνοδο. Στην πρώτη περίπτωση η αναμόρφωση λαμβάνει χώρα κοντά στην εξωτερική επιφάνεια της ανόδου, ενώ στην δεύτερη η αντίδραση της αναμόρφωσης, καθότι ενδόθερμη, προσλαμβάνει την απαιτούμενη ενέργεια από την εξώθερμη ηλεκτροχημική μετατροπή του υδρογόνου σε νερό και θερμότητα, αποτρέποντας έτσι και τις έντονες θερμοκρασιακές διαβαθμίσεις δια μέσου του ηλεκτρολύτη^[21].

Παρά τα πλεονεκτήματα της χρήσης υδρογονανθρακικών καυσίμων στις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα είναι η δηλητηρίαση της ανόδου, η οποία προκαλείται από αντιδράσεις του καταλύτη με ενώσεις του θείου, όπως το H₂S που περιέχονται στα καύσιμα, και έχει σαν αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ανόδου και την μείωση της απόδοσης του κελιού. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στην προσρόφηση του H₂S στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας του για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και αφετέρου στη σουλφιδίωση του υλικού της ανόδου, εξαιτίας της αντίδρασης του με τον καταλύτη, η οποία οδηγεί σε ελάττωση της καταλυτικής ενεργότητας, της αγωγιμότητας και της σταθερότητας της ανόδου. Παρόλο που ο μηχανισμός της δηλητηρίασης της ανόδου από το θείο

δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, τρεις πιθανές αντιδράσεις είναι οι εξής ^[22]:



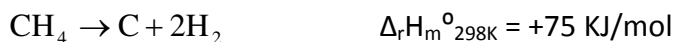
Σε χαμηλές περιεκτικότητες θείου στο καύσιμο (κάτω των 5 ppm), η επιφανειακή προσρόφηση των θειούχων ειδών είναι αναστρέψιμη, καθώς με την τροφοδότηση του κελιού με καύσιμο απαλλαγμένο από θείο, οι προσροφημένες ενώσεις απομακρύνονται και η λειτουργία του κελιού αποκαθίσταται. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις H_2S όμως, η δηλητηρίαση της ανόδου οδηγεί σε μεγάλη πτώση του δυναμικού, η οποία πλέον είναι μη αναστρέψιμη. Εξάλλου οι Sasaki et al. ^[23] αναφέρουν την μετατροπή του Ni σε NiO και την αποκόλληση της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη, λόγω της τοπικής δόγκωσης που προκαλείται από την οξείδωση (εικόνα 1.18).



Εικόνα 1.18: Δύο πιθανοί μηχανισμοί δηλητηρίασης από θείο ^[23].

Έχει διαπιστωθεί ότι η ανθεκτικότητα στο θείο εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, η οριακή περιεκτικότητα σε θείο, για την οποία η δηλητηρίαση είναι αναστρέψιμη, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ^[23,24]. Έτσι, ενώ στα SOFCs υψηλών θερμοκρασιών η δηλητηρίαση της ανόδου από θείο είναι αναστρέψιμη, στα SOFCs μέσων και χαμηλών θερμοκρασιών αντίστοιχα, μπορεί να μην είναι. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντική η ανάπτυξη νέων, ανθεκτικών στην παρουσία του θείου, υλικών ανόδου.

Εκτός από τη δηλητηρίαση από το θείο, ένα ακόμη πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά την τροφοδότηση των SOFCs απευθείας με υδρογονάνθρακες, είναι η εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη της ανόδου. Αυτό συμβαίνει επειδή το Ni είναι εξαιρετικός καταλύτης για αντιδράσεις που προωθούν τη δημιουργία άνθρακα, όπως τις παρακάτω:



Μερικές από τις στρατηγικές που έχουν προταθεί για την καταπολέμηση αυτού του φαινομένου περιλαμβάνουν τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης (κάτω από τους 700 °C), με παράλληλη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, την

αύξηση της αναλογίας ατμού/ καυσίμου (ούτως ώστε ο ρυθμός σχηματισμού του άνθρακα να είναι μικρότερος από τον ρυθμό της απομάκρυνσής του μέσω του ατμού), καθώς και η μερική ή ολική αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη YSZ από άλλα υλικά (όπως το GDC, το Cu-CeO-YSZ, το doped SrTiO₃ κ.α.)^[25].

1.3 Εφαρμογές του βολφραμίου και των ενώσεών του στις κυψέλες καυσίμου

Το βολφράμιο και οι ενώσεις του μπορούν να βρουν διάφορες εφαρμογές στις κυψέλες καυσίμου, ως καταλύτες (είτε μόνες τους, είτε σε συνδυασμό με άλλα υλικά), ως φορείς υποστήριξης του καταλύτη (catalyst supports) κ.α. Τα υλικά αυτά έχουν δοκιμαστεί σε διάφορους τύπους κελιών καυσίμου, όπως PEMFCs, DMFCs, MCFCs κ.τ.λ.^[26]. Σε αυτήν την ενότητα θα γίνει αναφορά σε κάποιες περιπτώσεις εφαρμογής ορισμένων ενώσεων του βολφραμίου σε υλικά ανόδου διαφόρων ειδών κελιών καυσίμου.

Οξείδια του βολφραμίου

Το βολφράμιο και τα υπο-στοιχειομετρικά του οξείδια (WO_{3-d}) έχει αποδειχτεί πως παρουσιάζουν ικανοποιητική καταλυτική δράση για την οξείδωση του υδρογόνου, ενώ έχουν καλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι τα υπο-στοιχειομετρικά οξείδια του βολφραμίου παρουσιάζουν ανθεκτικότητα ενάντια στη δηλητηρίαση από θείο^[27], ιδιότητα που είναι ιδιαιτέρως επιθυμητή στην περίπτωση των SOFCs με εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων, όπως εξηγήθηκε στην ενότητα 1.2.3. Για παράδειγμα, στην εργασία τους οι Sato και Fujimoto προσέθεσαν τριοξείδιο του βολφραμίου σε καταλύτη νικελίου με σκοπό την αναμόρφωση πίσσας και διαπίστωσαν, πέρα από την καλή απόδοση του ενισχυμένου με WO₃ καταλύτη, βελτιωμένη αντοχή στο θείο, καθώς και στην εναπόθεση άνθρακα^[28]. Για τους λόγους αυτούς, η εφαρμογή οξειδίων του βολφραμίου στις ανόδους κυψελών καυσίμου αποτελεί ενδιαφέρον ερευνητικό πεδίο. Η πλειοψηφία των βιβλιογραφικών αναφορών σε απόπειρες εφαρμογής τους αφορούν κυρίως κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης, ενώ αντίστοιχα η χρήση τους σε ανόδους SOFCs δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Παρόλα αυτά, στο σημείο αυτό θα παρουσιαστούν ορισμένες σχετικές μελέτες.

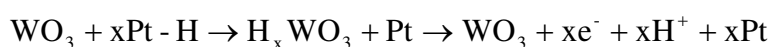
Οι Nagarajan et al.^[29] παρασκεύασαν ανόδους για κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης από Pt-WO₃/C και Pt-WO₃-TiO₂/C και σύγκριναν την λειτουργία τους σε κυψέλη καυσίμου με ανόδους από εμπορικό και εργαστηριακά παρασκευασμένο Pt/C. Οι δοκιμές των κελιών έδειξαν ότι η προσθήκη οξειδίων στον καταλύτη πλατίνης υποστηριζόμενο σε μήτρα άνθρακα, οδήγησε στην αύξηση της μέγιστης πυκνότητας της παραγόμενης ισχύος, με την άνοδο από Pt-WO₃/C να εμφανίζει τα καλύτερα αποτελέσματα, ενώ η λειτουργία του κελιού παρέμεινε σταθερή για περίοδο 200 ωρών. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους φαίνονται στον πίνακα 1-1.

Πίνακας 1-1: Σύγκριση της λειτουργίας των κυψελών με διαφορετικά υλικά ανόδου ^[29].

| Type | Electrode Material | Pt content mg cm ⁻² | Maximum power density mW mg ⁻¹ (Pt) | Potential at 500 mA mg ⁻¹ (Pt) current density V |
|------|---|--------------------------------|--|---|
| I | Pt-WO ₃ /C | 1.05 | 221 | 0.418 |
| II | Pt-WO ₃ -TiO ₂ /C | 0.7 | 214 | 0.418 |
| III | Pt/C | 1.76 | 128 | 0.201 |
| IV | Pt/C (Commercial) | 1.76 | 111 | 0.164 |

Η προσθήκη των οξειδίων βελτιώνει την αλληλεπίδραση των ιόντων με την πλατίνα, την διαδικασία της προσρόφησης και διάστασης των μορίων του υδρογόνου, καθώς και την αγωγή των πρωτονίων στην άνοδο ^[29].

Ειδικά το WO₃ παρουσιάζει ιδιότητες, που το καθιστούν ενδιαφέρον, ως προς τη χρήση του ως φορέα ή μήτρα για καταλύτη πλατίνας (ή άλλων ευγενών μετάλλων). Τα πλεονεκτήματά του περιλαμβάνουν την αντοχή του στο μονοξείδιο του άνθρακα, καθώς και την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης της οξείδωσης του υδρογόνου, χάρις σε ένα φαινόμενο που ονομάζεται hydrogen spillover effect, κατά το οποίο παρέχεται μία εναλλακτική διαδρομή στην αντίδραση, με το σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων (tungsten bronzes) του τύπου H_xWO₃, όπως φαίνεται από την αντίδραση που ακολουθεί ^[30]:



Τα πρωτόνια H⁺ στις ενδιάμεσες ενώσεις είναι εύκολο να κινηθούν και κατ'επέκταση να διαβιβαστούν στα καταλυτικά σωματίδια της πλατίνας.

Μελέτες έχουν δείξει ότι καταλύτες Pt και Pt-Ru, υποστηριζόμενοι σε μήτρα WO₃ παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση όσον αφορά στην ηλεκτρο-οξείδωση της μεθανόλης και του υδρογόνου ^[31, 32, 33, 34, 35], ενώ οι Cui et al. ^[35] συνέθεσαν μέσο-δομημένο WO₃ ως μήτρα ανόδου καταλύτη Pt και διαπίστωσαν, πέραν της αυξημένης απόδοσης στην οξείδωση του υδρογόνου, μεγάλη βελτίωση της αντοχής της ανόδου στη δηλητηρίαση από CO.

Οι Dou et al. ^[36] συνέθεσαν νανο-συσσωματώματα WO₃, με σκοπό τη χρήση τους ως μήτρα για καταλύτη πλατίνας, στην άνοδο PEMFCs, και συγκρίνοντας τα με μήτρα άνθρακα (Vulcan XC-72), διαπίστωσαν μεγαλύτερη ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα για την περίπτωση του WO₃, γεγονός που απέδωσαν στην μεγάλη αντοχή του WO₃ στην οξείδωση και την αλληλεπίδρασή του με την Pt.

Σε μια άλλη εργασία, οι Xu et al. ^[37] συνέθεσαν καταλύτες WO₃-Pt/C με τις περιεκτικότητες σε WO₃ να κυμαίνονται από 1 μέχρι 50%. Η καταλυτική δράση των υλικών που παρασκευάστηκαν δοκιμάστηκε υπό συνθήκες δηλητηρίασης από SO_x, και τελικά βρέθηκε ότι τα σύνθετα αυτά υλικά υπερτερούσαν του εμπορικού καταλύτη Pt/C, όσον αφορά στην αντοχή τους στο θείο, με το υλικό περιεκτικότητας 5% σε WO₃ να παρουσιάζει τα βέλτιστα αποτελέσματα.

Οι A. Mohammed Hussain et al. ^[27] παρασκεύασαν ανόδους SOFCs χαμηλών θερμοκρασιών με διήθηση (infiltration) WO₃ σε W-Cu-ScYSZ και διαπίστωσαν την καλή αντοχή του WO₃ σε αναγωγικές συνθήκες, αλλά μεγάλη αντίσταση πόλωσης για το WO₃ / W-Cu-ScYSZ, σε σχέση με το Ni-YSZ. Η έρευνά τους ωστόσο είχε ως

στόχο μια πρώιμη μελέτη την ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του υλικού, και όχι τη βελτιστοποίησή του για χρήση σε ανόδους SOFCs.

Καρβίδια του βολφραμίου

Έχει παρατηρηθεί πως τα καρβίδια του βολφραμίου παρουσιάζουν καταλυτικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των ευγενών μετάλλων, όπως Pt, ενώ παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη δηλητηρίαση από H_2S και CO ^[26]. Για παράδειγμα, είναι δυνατή η χρήση τους ως καταλύτες στην ξηρή ή ατμώδη αναμόρφωση μεθανίου σε syngas, καθώς η λειτουργία τους σε ελαφρώς αυξημένες πιέσεις (8 bar) παραμένει σταθερή, ενώ δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα ^[38]. Παρότι το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορά στα οξειδία και όχι στα καρβίδια του βολφραμίου, αξίζει να γίνει μια σύντομη αναφορά και σε ορισμένες εφαρμογές των δεύτερων, καθώς με μια μικρή παραλλαγή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε, είναι δυνατή η ηχοχημική σύνθεση καρβιδίων αντί οξειδίων, όπως εξηγήθηκε στην ενότητα 1.1.4.

Οι Cheng et al. ^[39] μελέτησαν διάφορες ενώσεις (καρβίδια, σουλφίδια, οξειδία μετάλλων, κ.α) ως προς την αντοχή τους στη δηλητηρίαση από θείο με σκοπό την ανάδειξη υλικών, άξιων περαιτέρω διερεύνησης για τη χρήση τους σε ανόδους SOFCs και διαπίστωσαν τη σταθερότητα του WC σε αέριο μίγμα 10% H_2S /3% H_2O /87% H_2 σε θερμοκρασία 950°C για 2 ημέρες.

Οι Torabi et al. ^[40] κατασκεύασαν ανόδους SOFCs από μίγμα WC-YSZ και δοκίμασαν τη λειτουργία της κυψέλης χρησιμοποιώντας ως καύσιμο μίγμα H_2/CH_4 και CH_4 . Η έρευνα έδειξε ότι η λειτουργία των ηλεκτροδίων με υδρογόνο ως καύσιμο δεν ήταν σταθερή, καθώς το WC αντιδρά με το H_2 και μετατρέπεται σε μεταλλικό W, ενώ η προσθήκη Ce_2O και Ru στο υλικό οδήγησε σε βελτίωση τόσο της απόδοσης της κυψέλης, όσο και της σταθερότητας της ανόδου.

Οι Jang et al. συνέθεσαν ηχοχημικά νανοσωματίδια WC και Pd, τα εναπόθεσαν σε μήτρα C και στη συνέχεια έλεγξαν την καταλυτική τους ενεργότητα στην οξείδωση του υδρογόνου. Τελικά βρέθηκε ότι το υλικό που περιείχε νανοσωματίδια WC ήταν πιο ενεργό σε σχέση με καταλύτη που αποτελείται μόνο από νανοσωματίδια Pd ^[41].

Άλλες ενώσεις

Οι Adijanto et al. ^[42] κατασκεύασαν ανόδους SOFCs με διήθηση ενώσεων του τύπου M_xWO_{3-d} σε YSZ και διαπίστωσαν μέτρια καταλυτική ενεργότητα, η οποία ωστόσο βελτιώθηκε, με την προσθήκη στο υλικό μικρών ποσοτήτων Pd. Η λειτουργία των ανόδων αυτών κρίθηκε ικανοποιητική για θερμοκρασίες κάτω των 1073 K, καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και σε αναγωγικές συνθήκες, οι ενώσεις M_xWO_{3-d} ανάγονταν σε μεταλλικό βολφράμιο.

Οι Rujare et al. ^[43] κατασκεύασαν κυψέλες καυσίμου με ανόδους από διάφορα υλικά, μεταξύ των οποίων το WS_2 και μελέτησαν την λειτουργία τους ως προς την οξείδωση του H_2S .

Άλλες έρευνες έχουν αφιερωθεί στην σύνθεση κραμάτων μεταλλικού W με άλλα μέταλλα όπως Pt και Ru και τη δοκιμή τους ως καταλύτες στην αντίδραση

οξειδωσης της μεθανόλης ή της αιθανόλης. Τα κράματα δείχνουν συνήθως μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με μονοσυστατικούς καταλύτες Pt ^[26]. Στον πίνακα 1-2 φαίνονται συνοπτικά κάποιες εφαρμογές ενώσεων του βολφραμίου σε διαφορετικά τμήματα κυψελών καυσίμου.

Πίνακας 1-2: Μερικές χρήσεις ενώσεων του βολφραμίου σε διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου ^[26].

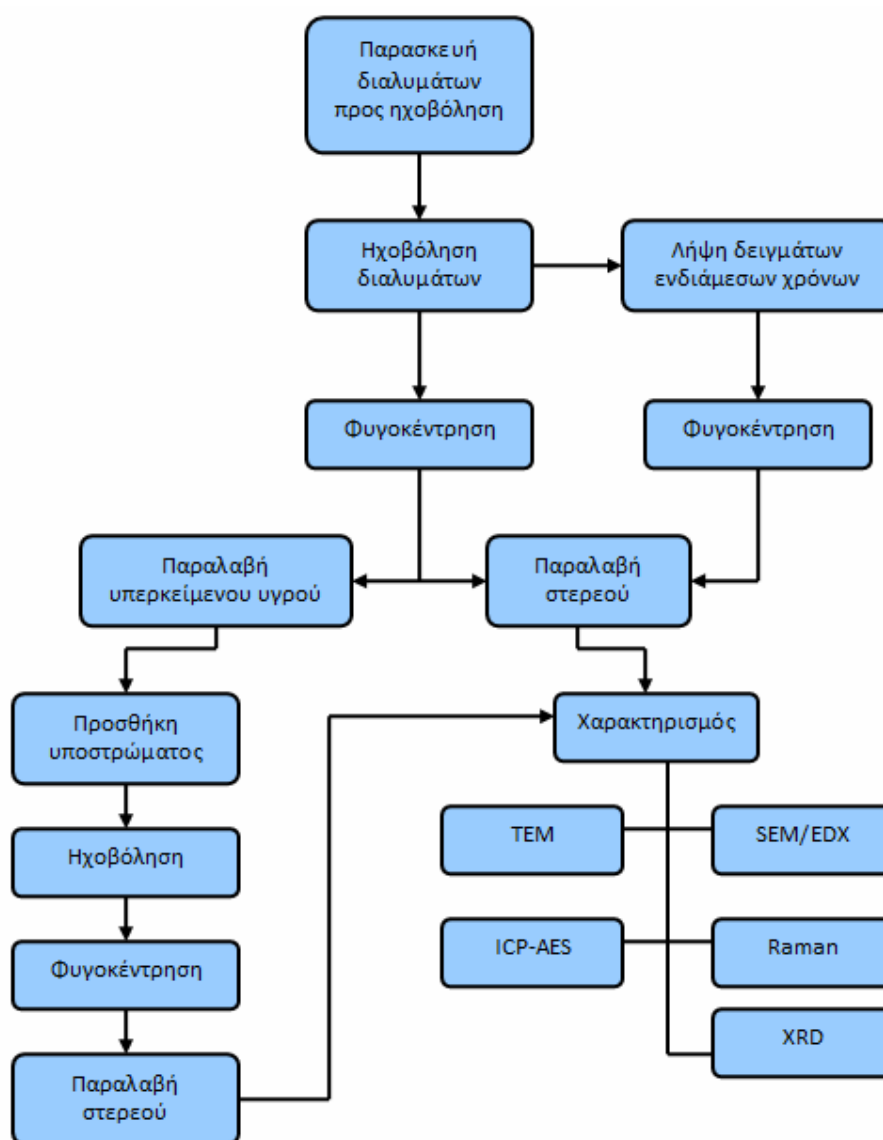
| Tungsten-based materials and their main use in fuel cells | | |
|---|---|---|
| W-based materials | Use/reaction | Fuel cell type |
| M_xWO_3 | Cathode catalyst/ORR | Acid FC |
| W_xC | Anode catalyst/HOR,MOR Co-catalyst/HOR,MOR,EOR,ORR Catalyst support/MOR,ORR | PEMFC,DMFC,MFC PEMFC,DMFC,DEFC PEMFC,DMFC |
| W_2N | Cathode catalyst/ORR | PEMFC |
| WO_x | Co-catalyst/HOR,MOR,EOR Catalyst support/MOR Electrolyte | PEMFC,DMFC,DEFC DMFC PEMFC |
| PtW, PtRuW alloys | Co-catalyst/ORR,MOR,EOR | PEMFC,DMFC,DEFC |
| WO_4^{2-} | Co-catalyst/ ORR | MCFC |
| PWA, SiWA | Co-catalyst/HOR/CO,ORR,MOR, Electrolyte | PEMFC,DMFC PEMFC,DMFC |

Κεφάλαιο 2 Πειραματικό Μέρος

2.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν νανοσωματίδια οξειδίου του βολφραμίου με χρήση της ηχοχημείας και εναποτέθηκαν σε κεραμικά υποστρώματα, με τελικό σκοπό την παρασκευή βελτιστοποιημένων υλικών ανόδου SOFCs. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, ακολουθούμενη από Στοιχειακή Ανάλυση (SEM - EDAX), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD), Φασματοσκοπία Raman και Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Διέγερση Πλάσματος (ICP).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε συνοψίζεται στο σχήμα που ακολουθεί:



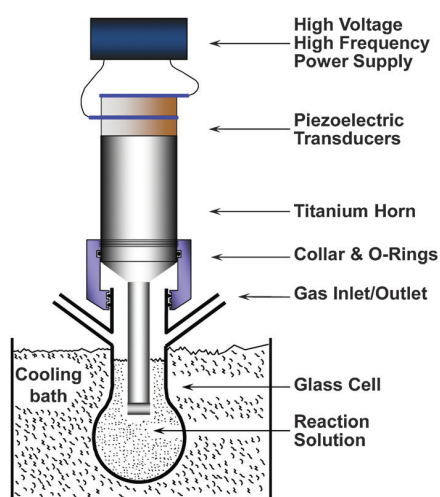
Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής πορείας

2.2 Υλικά και Μέθοδοι

2.2.1 Διάταξη ηχοχημείας

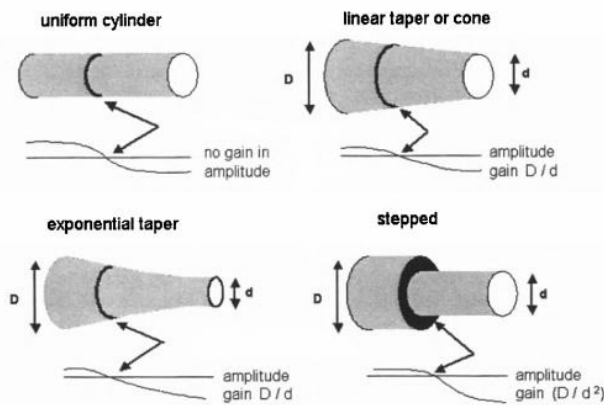
Η εκπομπή των υπερήχων και η μετέπειτα διάδοση τους σε ένα αντιδρών σύστημα είναι εφικτή με τη χρήση είτε λουτρών υπερήχων, είτε ηχοδίων υψηλής έντασης (Intensity, W). Παρότι τα πρώτα είναι αρκετά οικονομικά και ευρέως διαδεδομένα, καθώς χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα εφαρμογών, έχουν περιορισμένη χρησιμότητα στον τομέα της ηχοχημείας, λόγω της χαμηλής τους έντασης (περίπου 1 W/cm^2). Επιπλέον, η χρήση ενός λουτρού υπερήχων απαιτεί τη σωστή τοποθέτηση του δοχείου όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Τα συστήματα με ηχοδία υψηλής έντασης ($50\text{-}500 \text{ W/cm}^2$) αποτελούν τις πιο αξιόπιστες πηγές υπερήχων, για ηχοχημικές συνθέσεις εργαστηριακής κλίμακας, ενώ επιτρέπουν συνήθως την εύκολη ρύθμιση της περιβάλλουσας θερμοκρασίας και πίεσης. Μια τυπική διάταξη αυτού του είδους φαίνεται στην εικόνα 2.2:



Εικόνα 2.2: Τυπική διάταξη ηχοχημείας, με σύστημα υπερήχων υψηλής έντασης ^[6].

Η συσκευή περιλαμβάνει αρχικά μία γεννήτρια, η οποία παρέχει την εναλλασσόμενη τάση σε ένα μετατροπέα, ενώ επιτρέπει τη ρύθμιση παραμέτρων όπως την ένταση των υπερήχων, τη χρονική διάρκεια λειτουργίας, την ύπαρξη παλμού κλπ. Η παραγωγή των υπερήχων οφείλεται στην ταλάντωση του μετατροπέα, ο οποίος αποτελείται συνήθως από πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.1.1. Η άμεση εμβάπτιση του υπό ταλάντωση μετατροπέα στο αντιδρών διάλυμα ωστόσο δεν θα ήταν αποτελεσματική. Ο λόγος είναι ότι η μέγιστη ένταση της ταλάντωσης που παράγεται από τον μετατροπέα είναι πολύ μικρή, ενώ η εφαρμογή μεγάλης ηλεκτρικής ισχύος στη συσκευή θα οδηγούσε στην αστοχία του πιεζοηλεκτρικού υλικού. Η ένταση της ταλάντωσης είναι δυνατόν να ενισχυθεί με την εφαρμογή στην άκρη του μετατροπέα, μιας αποσπώμενης μεταλλικής ράβδου, του ηχοδίου (ultrasonic probe). Έτσι μέσω της μεταλλικής ράβδου το σήμα ενισχύεται, ενώ βυθίζοντας το άκρο της στο εκάστοτε διάλυμα, διοχετεύεται σε αυτό ο υπέρηχος, αποφεύγοντας έτσι την επαφή του μετατροπέα με τα αντιδρώντα.



Εικόνα 2.3: Δυνατότητες σχεδιασμού του ηχοδίου ^[44].

Το υλικό από το οποίο αποτελείται το ηχοδίο οφείλει να πληροί ορισμένες προδιαγραφές, όπως να έχει υψηλή μηχανική αντοχή, χαμηλές ακουστικές απώλειες, αντίσταση στη διάβρωση λόγω της σπηλαιώσης και να είναι όσο το δυνατόν χημικά αδρανές. Τα καταλληλότερα υλικά για αυτούς τους σκοπούς είναι τα κράματα του τιτανίου. Παρά τις καλές ιδιότητες των υλικών κατασκευής του ηχοδίου, μετά από κάποιο διάστημα λειτουργίας, είναι αναπόφευκτη η φθορά του λόγω της σπηλαιώσης. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να καταπολεμηθεί με την απόξεση του διαβρωμένου τμήματος και τη λείανση της άκρης του ηχοδίου, όμως αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει μόνο μια ή δύο φορές σε κάθε ηχοδίο, καθώς η κατασκευή του συστήματος επιτρέπει μόνο μικρές αλλαγές στο μήκος του ηχοδίου^[44].

Η πειραματική διάταξη της παρούσας εργασίας, που απεικονίζεται στην εικόνα 2.4 περιλάμβανε μία συσκευή υπερήχων υψηλής έντασης, όπως αυτή που περιγράφηκε παραπάνω, με ηχοδία από κράμα τιτανίου, διατομής $\frac{1}{4}$ in. Οι αντιδράσεις λάμβαναν χώρα σε δίλιμες ή τρίλιμες σφαιρικές φιάλες χωρητικότητας 100ml, βυθισμένες σε θερμοστατούμενο λουτρό.



Εικόνα 2.4: Εργαστηριακή διάταξη ηχοχημείας

Η ισχύς των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κυμαινόταν στο διάστημα 30-100W/cm². Καθώς το σύστημα επιτρέπει μόνο τη ρύθμιση της έντασης των υπερήχων (amplitude) και όχι την απευθείας ρύθμιση της επιθυμητής ισχύος, απαιτείται βαθμονόμηση η οποία βασίστηκε στη *θερμιδομετρία*. Η απορρόφηση της ενέργειας των υπερήχων από ένα υγρό που ηχοβολείται οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας του. Η σχέση που συνδέει την ενέργεια Q των υπερήχων με την προκαλούμενη αύξηση της θερμοκρασίας είναι η εξής ^[45]:

$$Q = \frac{dT}{dt} \cdot c_p \cdot M$$

όπου M η μάζα του υγρού και c_p η θερμοχωρητικότητα του.

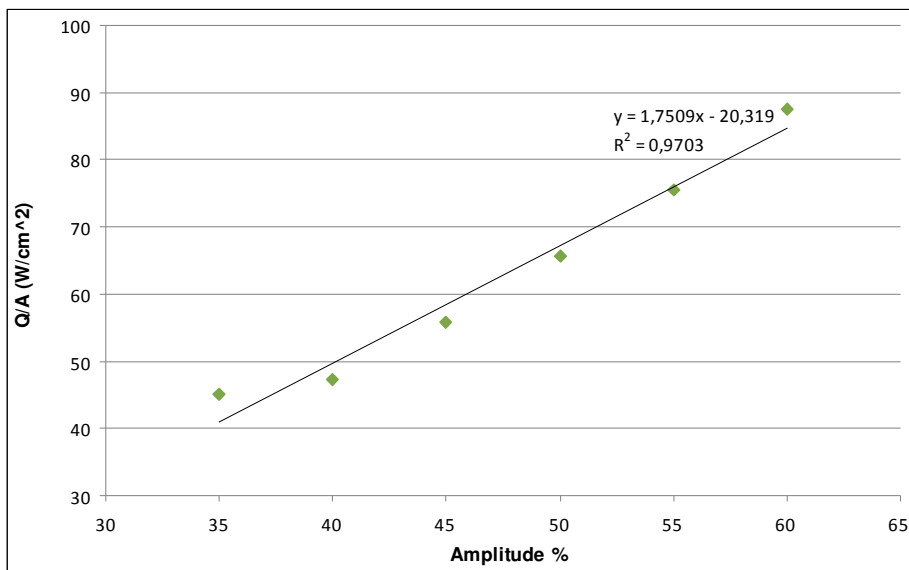
Στην παρούσα εργασία για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε νερό, για το οποίο $c_p = 4,18 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Έτσι η βαθμονόμηση έγινε ως εξής:

Αρχικά 500g νερού ζυγίστηκαν σε δοχείο Dewar και ηχοβολήθηκαν με συγκεκριμένο amplitude για 3 λεπτά. Κάθε 30 δευτερόλεπτα γινόταν καταγραφή της θερμοκρασίας με τη βοήθεια ενός θερμοστοιχείου, που βρισκόταν βυθισμένο στο νερό. Εφαρμόζοντας τις ληφθείσες τιμές θερμοκρασίας στην παραπάνω σχέση, προκύπτει τελικά η εξίσωση της ευθείας, που δίνει τη θερμοκρασία του διαλύματος για μια ορισμένη χρονική στιγμή συναρτήσει του χρόνου (σε sec). Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία για πολλές τιμές amplitude (συγκεκριμένα για την μύτη διατομής ¼ in. Οι μετρήσεις έγιναν για amplitude ίσα με 35%, 40%, 45%, 50%, 55% και 60%), εξάγεται τελικά η εξίσωση της βαθμονόμησης, που συνδέει το amplitude της συσκευής με την παραγόμενη ενέργεια Q (σε W), ή της ισχύος Q/A (σε W/cm²) (όπου A η επιφάνεια της διατομής του ηχοδίου), αφού προηγουμένως έχει γίνει η μέτρηση της ακριβούς διαμέτρου της άκρης του ηχοδίου.

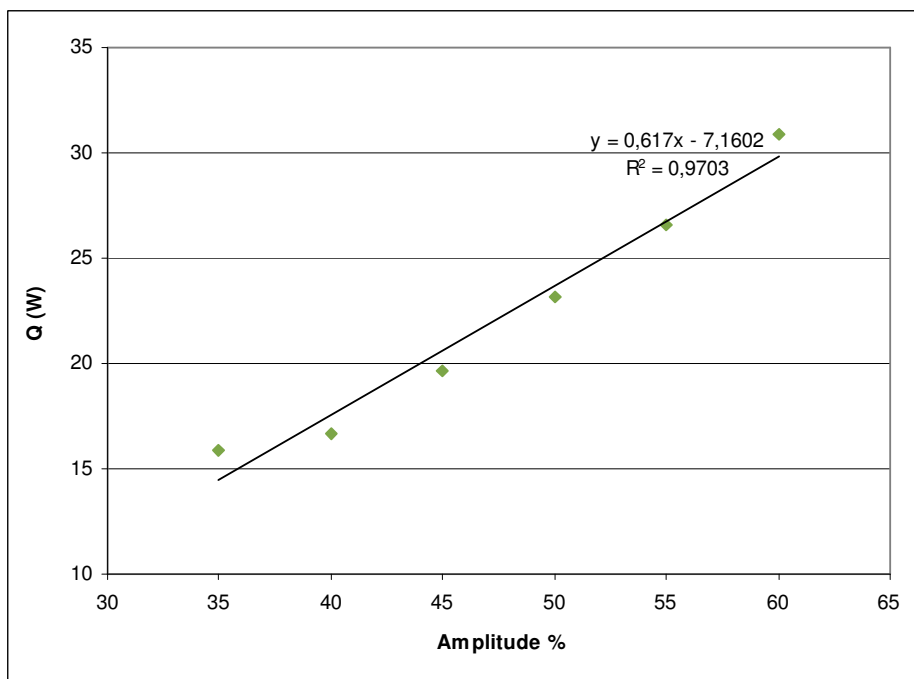
Ο πίνακας δεδομένων, καθώς και τα διαγράμματα που εξάχθηκαν από μια ενδεικτική βαθμονόμηση φαίνονται παρακάτω.

Πίνακας 2-1: Δεδομένα βαθμονόμησης ηχοδίου

| 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 | 27,9 | 27,8 | 27,9 | 27,8 | 27,9 | 27,8 |
| 30 | 28,2 | 28 | 28,2 | 28,2 | 28,3 | 28,4 |
| 60 | 28,5 | 28,3 | 28,5 | 28,5 | 28,7 | 28,8 |
| 90 | 28,7 | 28,5 | 28,8 | 28,8 | 29,1 | 29,2 |
| 120 | 28,9 | 28,8 | 29,1 | 29,2 | 29,5 | 29,7 |
| 150 | 29,1 | 29 | 29,3 | 29,5 | 29,8 | 30,1 |
| 180 | 29,3 | 29,2 | 29,6 | 29,8 | 30,2 | 30,5 |
| | | | | | | |
| Ampl. % | H2O (g) | Linear Fit Slope | Q (W) | A (cm ²) | Q/A (W/cm ²) | |
| 35 | 499,9 | 0,007619048 | 15,92062476 | 0,3523865 | 45,17944008 | |
| 40 | 500,1 | 0,00797619 | 16,67357214 | 0,3523865 | 47,31614901 | |
| 45 | 500,1 | 0,009404762 | 19,65988357 | 0,3523865 | 55,79068316 | |
| 50 | 500,4 | 0,011071429 | 23,15779714 | 0,3523865 | 65,71703837 | |
| 55 | 500 | 0,012738095 | 26,62261905 | 0,3523865 | 75,54948628 | |
| 60 | 499,9 | 0,014761905 | 30,84621048 | 0,3523865 | 87,53516516 | |



Εικόνα 2.5 Η εξίσωση βαθμονόμησης (Q/A συναρτήσει του amplitude)



Εικόνα 2.6: Η εξίσωση βαθμονόμησης (Q συναρτήσει του amplitude)

Διαθέτοντας λοιπόν τις παραπάνω εξισώσεις, εξασφαλίζεται η χρήση σε κάθε πείραμα της επιθυμητής τιμής ισχύος Q/A, με τη ρύθμιση της συσκευής στο κατάλληλο amplitude. Η διαδικασία της βαθμονόμησης επαναλαμβάνονταν μετά από 2-3 πειράματα, καθώς το φαινόμενο της σπηλαίωσης οδηγούσε σε διάβρωση της μύτης του ηχοδίου και κατ'επέκταση μείωση της αποδοτικότητας του. Μετά από ορισμένες ώρες λειτουργίας, η φθορά του ηχοδίου ήταν τόσο μεγάλη που απαιτούσε κόψιμο και λείανση της άκρης του στο μηχανουργείο και στη συνέχεια εκ νέου βαθμονόμηση. Παρακάτω φαίνεται μια φωτογραφία ενός καινούριου και ενός φθαρμένου από τις πολλές ώρες χρήσης ηχοδίου.



Εικόνα 2.7: Καινούριο ηχόδιο (αριστερά) και ηχόδιο μετά από περίπου 15 ώρες χρήσης (δεξιά).

2.2.2 Φυγοκέντρηση

Για την παραλαβή του στερεού έγινε φυγοκέντρηση των δειγμάτων σε γυάλινους σωλήνες στις 3000 στροφές ανά λεπτό για 15 λεπτά. Έπειτα, ακολούθησαν 3 ξεπλύματα της σκόνης με κανονικό πεντάνιο, για την απομάκρυνση του οργανικού διαλύτη, ενώ στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν για να ξηραθούν στο πυριαντήριο για τουλάχιστον μία ώρα σε θερμοκρασία 100°C. Το στερεό προϊόν ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε γυάλινα φιαλίδια, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις συλλέχθηκε και το υπερκείμενο υγρό σε γυάλινα δοχεία των 100ml για μελλοντική μελέτη.



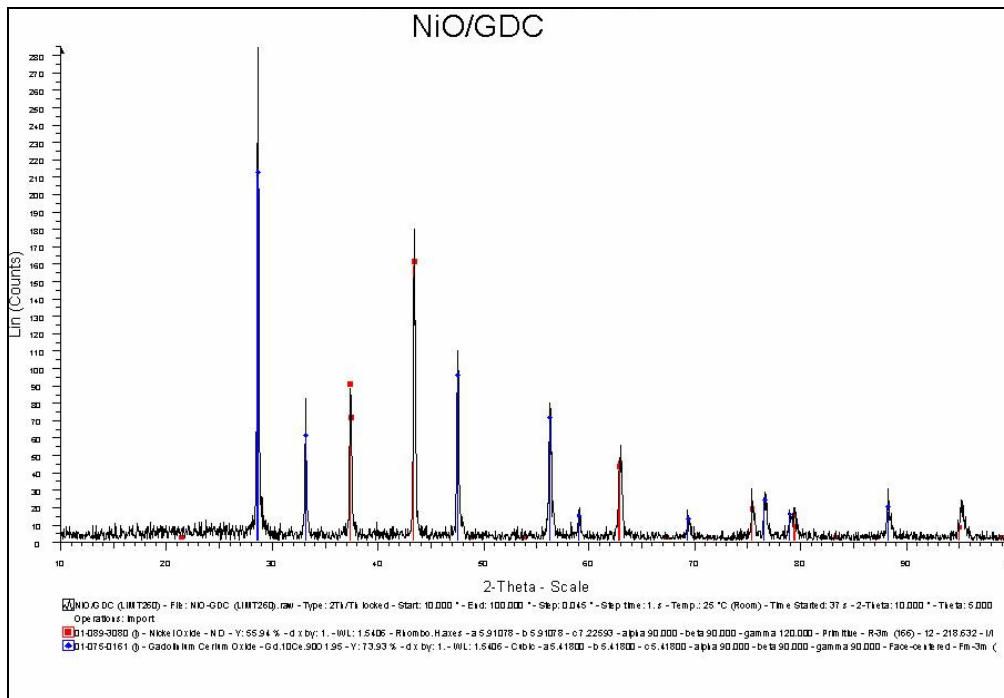
Εικόνα 2.8: Συσκευή φυγοκέντρησης

2.2.3 Κεραμικά υποστρώματα

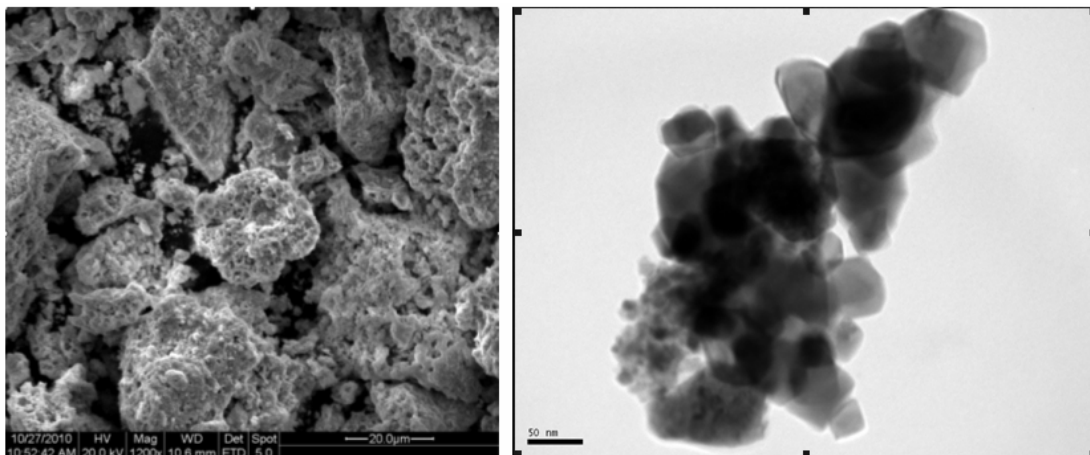
Πέρα από την ηχοχημική σύνθεση των οξειδίων του βολφραμίου, σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η εναπόθεση ή «διακόσμηση» τους σε κεραμικά υποστρώματα, προκειμένου να παρασκευαστούν βελτιστοποιημένες σκόνες ανόδου κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Τα κεραμικά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα NiO/GDC, GDC και TiO₂.

NiO/GDC

Το NiO/GDC πρόκειται για μηχανικό μείγμα οξειδίου του νικελίου και γαδολίνιας με πρόσμιξη δημητριάς (Gadolinium Doped Ceria - GDC) και χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου στα SOFCs μέσω θερμοκρασιών. Οι άνοδοι από NiO/GDC παρασκευάζονται με ανάμιξη των δύο φάσεων με τη βοήθεια ενός σφαιρόμυλου και κατόπιν έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες (1300-1450°C). Μετά την κατασκευή της κυψέλης, το NiO ανάγεται σε Ni in situ κατά την πρώτη της λειτουργία, οδηγώντας σε αύξηση του πορώδους της ανόδου, λόγω της διαφοράς όγκου μεταξύ του NiO και του Ni. Το μεταλλικό νικέλιο είναι υπεύθυνο για την κατάλυση των αντιδράσεων της οξείδωσης του καυσίμου και της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων, καθώς και την ηλεκτρική αγωγιμότητα της ανόδου, ενώ ο ρόλος του GDC είναι κυρίως να δρα ως μήτρα για τον καταλύτη και να προσδίδει την απαραίτητη ιοντική αγωγιμότητα στο ηλεκτρόδιο, ενώ παρεμποδίζει επίσης τη συσσωμάτωση του μετάλλου σε συνθήκες λειτουργίας. Κατά τη λειτουργία ενός stack SOFC, το νικέλιο μπορεί να οξειδωθεί και πάλι σε NiO, φαινόμενο που συνοδεύεται από αύξηση του όγκου του, σε περιπτώσεις έλλειψης καυσίμου, διαρροής αέρα, σε περίπτωση που η τροφοδοσία του καυσίμου ξεπεράσει αυτήν που μπορεί να αξιοποιήσει το κελί ή εάν σταματήσει ξαφνικά η λειτουργία του κελιού. Έτσι η άνοδος πρέπει να αναχθεί εκ νέου, και η επαναλαμβανόμενες φάσεις αναγωγής-οξείδωσης αναφέρονται ως RedOx cycles ^[46]. Οι άνοδοι από Ni-GDC φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη αντοχή στους κύκλους αναγωγής-οξείδωσης σε σχέση με τις ανόδους από Ni-YSZ ^[47]. Σε αυτήν την εργασία χρησιμοποιήθηκε σκόνη NiO/GDC με σύσταση 60 wt.% NiO και 30 wt.% GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}) της εταιρίας Fuel Cells Materials (Columbus, Ohio, USA) με ειδική επιφάνεια 7,06 m²/g.



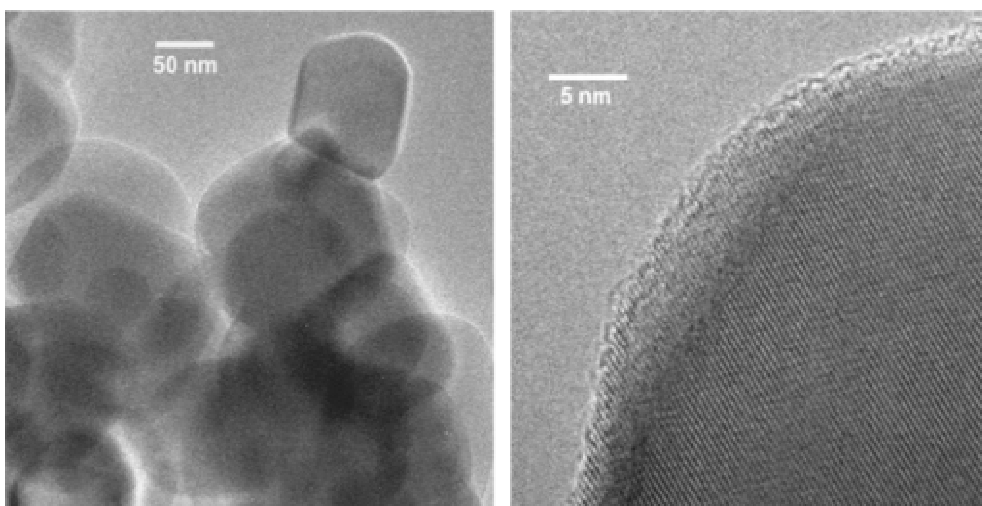
Εικόνα 2.9: Ακτινοδιάγραμμα XRD της σκόνης NiO/GDC που χρησιμοποιήθηκε



Εικόνα 2.10: Μικρογραφίες SEM και TEM του NiO/GDC

GDC

Το GDC χρησιμοποιείται τόσο ως άνοδος, όσο και ως ηλεκτρολύτης στα SOFCs. Η φύση του ηλεκτρολύτη είναι αυτή που καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας ενός SOFC. Η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες απαιτεί τη χρήση ακριβών υλικών ως interconnects, ενώ απαιτείται μεγαλύτερη προσοχή στην κατασκευή και στεγανοποίηση της κυψέλης. Η εισαγωγή (doping) του Gd στον κρύσταλλο της δημητριάς προκαλεί κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες ευθύνονται για τις χημικές ιδιότητες που την καθιστούν κατάλληλη για χρήση στα SOFCs. Συγκεκριμένα, το GDC εμφανίζει καλή ιοντική αγωγιμότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση



Εικόνα 2.12: Μικρογραφία TEM του TiO₂ (Kronos 1077) ^[48].

2.3 Πειραματική πορεία

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ηχοχημική σύνθεση των νανοδομημένων οξειδίων του βολφραμίου και την εναπόθεσή τους στα κεραμικά υποστρώματα ήταν η εξής:

Αρχικά επιλέχθηκαν οι πρόδρομες ενώσεις και το είδος του κεραμικού υποστρώματος που θα χρησιμοποιηθεί. Ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων του βολφραμίου χρησιμοποιήθηκε το W(CO)₆, (Strem Chemicals, με καθαρότητα >99,9%) ενώ το διφαινυλμεθάνιο (Merck, καθαρότητας 99%, χημικός τύπος C₁₃H₁₂) είχε το ρόλο του διαλύτη ^[16].

Οι επιθυμητές ποσότητες πρόδρομης ουσίας και υποστρώματος ζυγίστηκαν σε σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 100 ml, στην οποία προστέθηκαν στη συνέχεια 100 ml διφαινυλμεθανίου με τη βοήθεια ενός σιφωνίου. Η φιάλη βυθίστηκε στη συνέχεια σε λουτρό θερμοκρασίας 80°C, ενώ στο διάλυμα βυθίστηκε το ηχόδιο, έτσι ώστε περίπου 1 εκατοστό της μύτης του να παραμένει μέσα στο υγρό. Μετά τη ρύθμιση του amplitude της συσκευής, το διάλυμα ηχοβολήθηκε για 3 ώρες. Στο διάλυμα βρισκόταν επίσης βυθισμένο θερμοστοιχείο, έτσι ώστε να είναι δυνατή ανά πάσα στιγμή η καταγραφή της θερμοκρασίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, με μία πιπέτα Pasteur, λαμβάνονταν δείγματα σε ενδιάμεσους χρόνους κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης και συγκεκριμένα στα 60, 90, 120, 150 και 180 λεπτά, ούτως ώστε να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη του φαινομένου. Προκειμένου να είναι δυνατή η καταγραφή της θερμοκρασίας ή/ και η λήψη δειγμάτων κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης, η φιάλη όπου λάμβανε χώρα η αντίδραση ήταν συνήθως δίλαιμη ή τρίλαιμη.



Εικόνα 2.13: Πείραμα W5 (0,5g W(CO)₆, 1,5 g NiO/GDC, 50 W/cm²) Το διάλυμα πριν (αριστερά) και μετά την ηχοβόληση (δεξιά). Παρατηρείται ελαφριά αλλαγή χρώματος, από γκρι-πράσινο (λόγω του υποστρώματος NiO/GDC) σε καφέ.

Στον πίνακα 2-2 φαίνονται οι αναλογίες πρόδρομης ουσίας/ υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε πείραμα, καθώς και οι συνθήκες της ηχοβόλησης.

Πίνακας 2-2: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων

| Κωδικός Δείγματος | Μάζα W(CO) ₆ (g) | Είδος Υποστρώματος | Μάζα υποστρώματος (g) | Ένταση υπερήχων W/cm ² | Διαλύτης |
|-------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------|
| W1 | 0.5 | - | - | 100 | DPhM |
| W2 | 0.5 | - | - | 50 | DPhM |
| W3 | 0.5 | NiO/GDC | 0.5 | 50 | DPhM |
| W4 | 0.5 | NiO/GDC | 1 | 50 | DPhM |
| W5 | 0.5 | NiO/GDC | 1.5 | 50 | DPhM |
| W6 | 0.5 | NiO/GDC | 2 | 50 | DPhM |
| W7 | 0.5 | NiO/GDC | 0.5 | 100 | DPhM |
| W8 | 0.5 | NiO/GDC | 1 | 100 | DPhM |
| W9 | 0.5 | NiO/GDC | 1.5 | 100 | DPhM |
| W10 | 0.5 | NiO/GDC | 2 | 100 | DPhM |
| W11 | 0.25 | NiO/GDC | 0.5 | 50 | DPhM |
| W12 | 1 | NiO/GDC | 0.5 | 50 | DPhM |
| W13 | 0.25 | NiO/GDC | 0.5 | 100 | DPhM |
| W14 | 1 | NiO/GDC | 0.5 | 100 | DPhM |
| W15 | 0.5 | NiO/GDC | 1 | 30 | DPhM |
| W16 | Υπερκείμενο δ/μα W7 | NiO/GDC | 0.5 | 100 | Υπερκείμενο δ/μα W7 |
| W17 | 0.5 | GDC | 1.5 | 50 | DPhM |
| W18 | 0.5 | TiO ₂ | 1.5 | 50 | DPhM |
| W19 | 0.5 | NiO/GDC | 0.5 | 75 | DPhM |
| W20 | 0.25 | TiO ₂ | 2 | 50 | DPhM |

Μετά το πέρας της ηχοβόλησης ακολούθησε η φυγοκέντρηση και η συλλογή του στερεού όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.2. Τα δείγματα W1 και W2, για την παρασκευή των οποίων δεν χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα αποτελούνταν από σκόνη μαύρου χρώματος, ενώ στην περίπτωση των πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα NiO/GDC ή GDC, η σκόνη που συλλέχθηκε είχε γκρι-καφέ χρώμα. Τα δείγματα που περιείχαν TiO₂ είχαν χρώμα ανοιχτό γκρι.

Όλα τα δείγματα ψήθηκαν στη συνέχεια στους 650°C για 1 ώρα σε περιβάλλον αέρα, προκειμένου να απομακρυνθούν τα οργανικά κατάλοιπα, πριν την ανάλυση με EDX. Μετά το ψήσιμο παρατηρήθηκαν οι εξής αλλαγές στο χρώμα των δειγμάτων:

δείγματα χωρίς υπόστρωμα : μαύρο → ανοιχτό πράσινο-κίτρινο (χαρακτηριστικό του WO₃, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δείχνοντας έτσι ότι πιθανόν το μεγαλύτερο μέρος του W_xO_y μετατρέπεται σε τριοξείδιο κατά την έψηση)

δείγματα με NiO/GDC : γκρι-καφέ → ανοιχτό πράσινο

δείγματα με TiO₂ : ανοιχτό γκρι → λευκό

δείγματα με GDC : γκρι-καφέ → ανοιχτό κίτρινο



Εικόνα 2.14: Δείγματα πριν (αριστερά) και μετά το ψήσιμο (δεξιά).

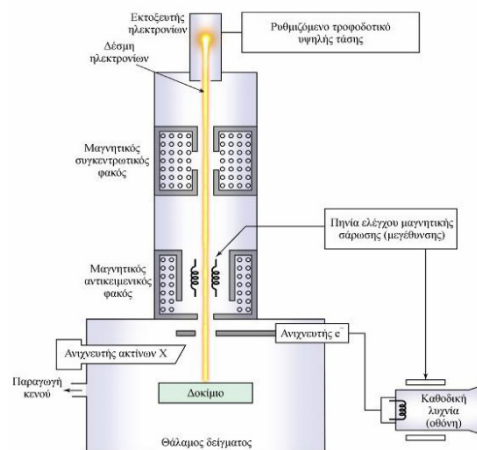
Πάνω σειρά: Δείγμα με υπόστρωμα NiO/GDC (W5). Κάτω σειρά: Δείγμα χωρίς υπόστρωμα (W1)

2.4 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Σε αυτό το σημείο θα αναφερθούν οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, λίγα λόγια για τις αρχές λειτουργίας τους, καθώς και η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων πριν από κάθε είδος μέτρησης.

2.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (SEM-EDX)

Η αρχή λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Επομένως χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής των στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Μια τυπική διάταξη SEM φαίνεται στην εικόνα 2.15.



Εικόνα 2.15: Διάταξη SEM

Μια διάταξη SEM μπορεί να συνδυαστεί με ανιχνευτή δίοδου λιθίου- πυριτίου, με τον οποίο ανιχνεύεται η ενεργειακή διασπορά ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, EDX ή EDS), μέσω της οποίας επιτυγχάνεται στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση του δείγματος.

Στην παρούσα διπλωματική οι σκόνες που παρασκευάστηκαν τοποθετήθηκαν σε ταινία άνθρακα και έπειτα σε χάλκινο δειγματοφορέα, είτε χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια κατεργασία (για την μελέτη της μορφολογίας του δείγματος), είτε μετά από έψηση στους 650°C για 1 ώρα (όταν στόχος ήταν η ποσοτική ανάλυση του υλικού). Σε ορισμένες περιπτώσεις, πριν την ανάλυση με SEM-EDX προηγήθηκε επιχρυσωση των δειγμάτων, προκειμένου να βελτιωθεί η αγωγιμότητά τους.

Η ποσοτική ανάλυση έγινε χωρίς την χρήση πρότυπων δειγμάτων, παρά το γεγονός ότι αποπειράθηκε η παρασκευή τους με ανάμιξη προκαθορισμένων ποσοτήτων σκόνης NiO/GDC, ίδιας με το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της

εναπόθεσης, και σκόνης εμπορικού WO_3 (Alfa Aesar, Lot# AC10891). Δυστυχώς παρά την προσεκτική ανάμιξη των μιγμάτων, ήταν αδύνατον να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά των κόκκων του WO_3 , με αποτέλεσμα οι τιμές των μετρήσεων να είναι πολύ μακριά από τις αναμενόμενες. Η απευθείας μέτρηση σκόνης WO_3 με EDX έδειξε περιεκτικότητα σε βολφράμιο ίση με 82,69%, τιμή παραπλήσια της πραγματικής (79,29%), με απόκλιση περίπου ίση με 4%, επομένως οι τιμές που λήφθηκαν με το EDX κατά την ανάλυση των δειγμάτων μπορούν να θεωρηθούν σχετικά αξιόπιστες.

2.4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Ορισμένα από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε αυτήν την εργασία εξετάστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission Electron Microscope), προκειμένου να μελετηθεί η μικροδομή τους, σε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες από αυτές που ήταν δυνατό να επιτευχθούν από το SEM και να εξεταστεί το μέγεθος των σωματιδίων οξειδίου του βολφραμίου που παρασκευάστηκαν.

Σε ένα συμβατικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης, ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμιονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Τα ηλεκτρόνια διέρχονται από τη μάζα του δοκιμίου, το οποίο είναι τοποθετημένο σε δειγματοφορέα χαλκού και στη συνέχεια οδηγούνται, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών φακών, σε μια φθορίζουσα οθόνη. Επειδή τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος, το δείγμα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό.

Για την εξέταση των δειγμάτων τοποθετήθηκαν με τη βοήθεια μιας πιπέτας Pasteur 1-2 σταγόνες του υγρού αιωρήματος που παρασκευάστηκε αμέσως μετά την ηχοβόληση σε ειδικό δειγματοφορέα- πλέγμα χαλκού και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, ούτως ώστε να καθιζάνουν τα στερεά σωματίδια, αφαιρέθηκε ο οργανικός διαλύτης και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε συνθήκες δωματίου.

2.4.3 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

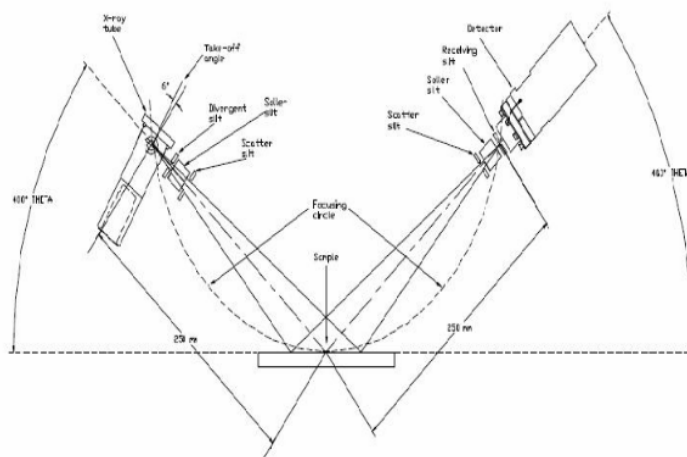
Για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό τόσο των δειγμάτων χωρίς υπόστρωμα, όσο και των διακοσμημένων κεραμικών υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις XRD.

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Στη συνέχεια με εφαρμογή του τύπου του Bragg, προσδιορίζονται μέσω της γωνίας θ τα εσωτερικά διαστήματα d των επιπέδων, που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση.

τύπος του Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$ ($n = 1, 2, 3, \dots$ η τάξη περίθλασης)

Οι παράμετροι που βρίσκονται στην διάθεση του ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ , ενώ στόχος είναι να βρεθούν τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με

σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Μέσω των d γίνεται αναγνώριση των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Στην μέθοδο κόνεως και περιστροφής κρατείται σταθερό το λ και μεταβάλλεται η γωνία θ , ενώ η συνηθέστερη τεχνική για τα περιθλασίμετρα κόνεως είναι η τεχνική Bragg-Brentano (εικόνα 2.16).



Εικόνα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ για γεωμετρία Bragg-Brentano (θ - 2θ)

Στη διάταξη Bragg-Brentano αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων Χ αφού υποστεί τους κατάλληλους περιορισμούς με διαφράγματα ή με πιο πολύπλοκες διατάξεις, προσπίπτει στο δείγμα, περιθλάται, καθίσταται συγκλίνουσα και κατευθύνεται στον ανιχνευτή (Detector), όπου περισυλλέγεται. Αν η γωνία προσπίπτουσας της δέσμης επί του δείγματος είναι θ , τότε η γωνία προσπίπτουσας με την ανακλώμενη δέσμη είναι πάντα 2θ . Η ένταση των περιθλώμενων ακτίνων Χ μετράται σαν συνάρτηση της γωνίας περίθλασης 2θ και του προσανατολισμού του δείγματος. Αυτός ο τρόπος περίθλασης χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης του δείγματος. Η περίθλαση ακτίνων-Χ είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος και δεν απαιτείται περίπλοκη προετοιμασία του δείγματος, γεγονός που εξηγεί την ευρεία χρήση της για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Στην παρούσα διπλωματική, τα προς εξέταση δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα, στις περισσότερες περιπτώσεις χωρίς κάποια προεργασία και στη συνέχεια στο γωνιόμετρο, σε θέση ακτινοβολίας.

2.4.4 Φασματοσκοπία Raman

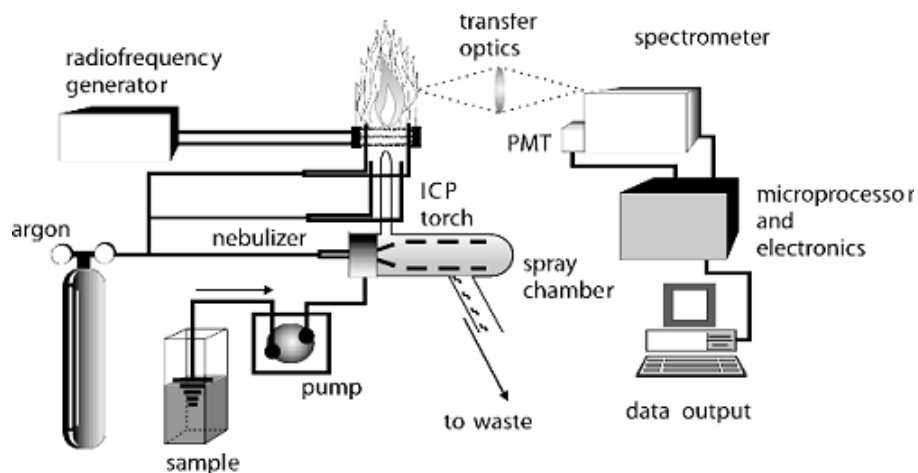
Όπως θα αναφερθεί στην ενότητα 3, ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων του οξειδίου του βολφραμίου με φασματοσκοπία XRD αποδείχτηκε δύσκολος, λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους και του άμορφου χαρακτήρα τους. Έτσι, ένα δείγμα παρασκευασμένο χωρίς υπόστρωμα (ούτως ώστε να περιοριστούν τα ληφθέντα δεδομένα μόνο στα απαραίτητα για τη μελέτη της ένωσης του βολφραμίου) εξετάστηκε μέσω φασματοσκοπίας Raman. Πρόκειται για μια φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση ή σκέδαση Raman, χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία, συνήθως λέιζερ, η οποία ανήκει στο ορατό, στο υπέρυθρο ή στο υπεριώδες φάσμα. Η ενέργεια των φωτονίων που εκπέμπει το λέιζερ προκαλεί μοριακές δονήσεις οι οποίες δίνουν σημαντικές

πληροφορίες για το σύστημα. Το φως που εκπέμπεται συλλέγεται σε έναν φακό και αποστέλλεται μέσω ενός μονοχρωμάτορα στο δείγμα. Τα μήκη κύματος κοντά στη δέση φωτός του λέιζερ φιλτράρονται λόγω της ελαστικής σκέδασης Rayleigh, ενώ οι υπόλοιπες ακτίνες διάσπαρτου φωτός συλλέγονται σε έναν ανιχνευτή.

Η σκόνη μελετήθηκε χωρίς προηγουμένως να έχει υποστεί κάποια προεργασία, καθώς δεν απαιτείται από τη μέθοδο, ενώ κάτι τέτοιο (π.χ. η έψηση) θα μπορούσε να αλλάξει τη δομή της ένωσης.

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

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος ICP-AES είναι μια σύγχρονη φασματοσκοπική μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης. Βασίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από άτομα ή ιόντα που περιέχονται στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή διαλύματος. Η διέγερση του διαλυμένου δείγματος επιτυγχάνεται με τη βοήθεια πλάσματος αργού, το οποίο δημιουργείται σε έναν πυρσό (Torch). Το δείγμα εισέρχεται μέσω ενός εκνεφωτή στο πλάσμα, όπου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ιονίζονται τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. 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.



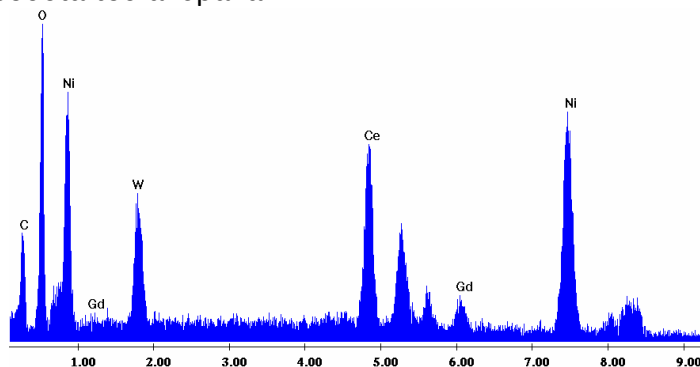
Εικόνα 2.17: Τυπική διάταξη φασματόμετρου ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Στην παρούσα εργασία αποπειράθηκε η μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε βολφράμιο μέσω της ICP-AES. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα διαλυτοποιήθηκαν με διάφορες τεχνικές που περιγράφονται στο παράρτημα. Για την μέτρηση των δειγμάτων και την αξιολόγηση κάθε μεθόδου, ως προς την ικανότητα ανάκτησης της σε βολφράμιο, παρασκευάστηκαν τυφλό διάλυμα και 4-5 πρότυπα διαλύματα, με matrix αντίστοιχα αυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την κάθε διαλυτοποίηση, προκειμένου να γίνει όσο το δυνατόν καλύτερη βαθμονόμηση.

Κεφάλαιο 3 : Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

3.1 Αποτελέσματα EDX

Σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDX. Όπως αναφέρεται και σε άλλα σημεία της εργασίας, η πλήρης διαλυτοποίηση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν δεν ήταν εφικτή, έτσι ώστε να είναι δυνατή η χρήση μιας περισσότερο αξιόπιστης και ακριβούς μεθόδου ποσοτικής ανάλυσης (όπως το ICP-AES), παρά το γεγονός ότι δοκιμάστηκαν αρκετές διαφορετικές μέθοδοι διαλυτοποίησης. Έτσι το ποσοστό φόρτισης (loading) των υποστρωμάτων σε βολφράμιο μετρήθηκε μέσω του SEM-EDX. Στην εικόνα 3.1, φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα ανάλυσης ενός δείγματος μέσω EDX, όπου επιβεβαιώνεται η παρουσία βολφραμίου στο δείγμα. Πέρα από το βολφράμιο, απεικονίζονται οι κορυφές των Ni, Ce, Gd, O και C. Όλα τα δείγματα είχαν υποστεί έψηση σε θερμοκρασία 650°C πριν την ανάλυση, με σκοπό την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των οργανικών κατάλοιπων. Επομένως η κορυφή του άνθρακα που φαίνεται στο διάγραμμα δεν αποδίδεται εξολοκλήρου στην παρουσία άνθρακα στα ίδια τα δείγματα (μιας και μόνο ένα μικρό ποσοστό C της τάξης του 1-2% wt. παραμένει στο δείγμα μετά την έψηση), αλλά κυρίως στην ταινία άνθρακα, πάνω στην οποία ήταν τοποθετημένα. Για το λόγο αυτό σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές περιεκτικότητας των στοιχείων που λήφθηκαν από το EDX επαναυπολογίστηκαν στη συνέχεια, μη λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία του άνθρακα.

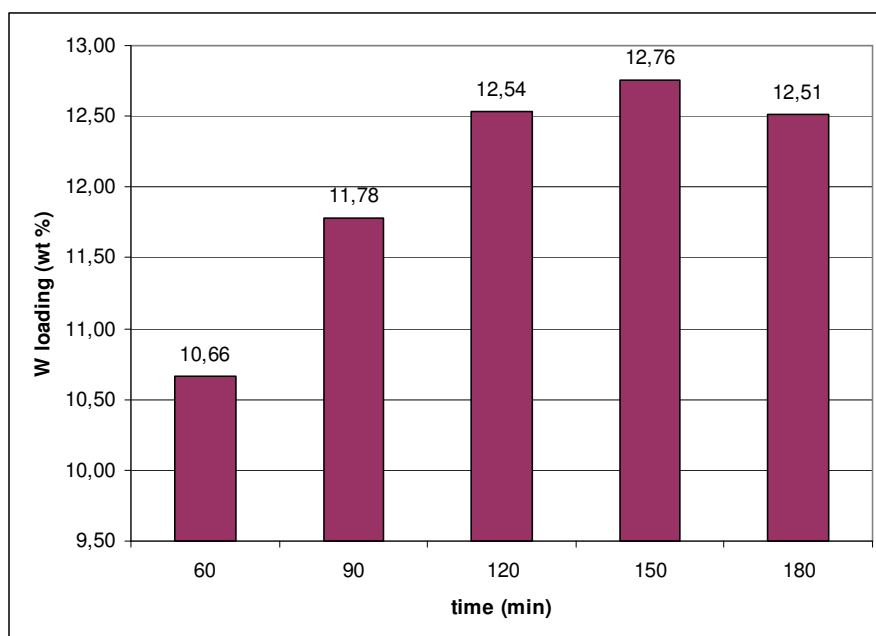


Εικόνα 3.1: Στοιχειακή ανάλυση EDX ενός δείγματος (W14) NiO/GDC διακοσμημένου με οξείδια βολφραμίου.

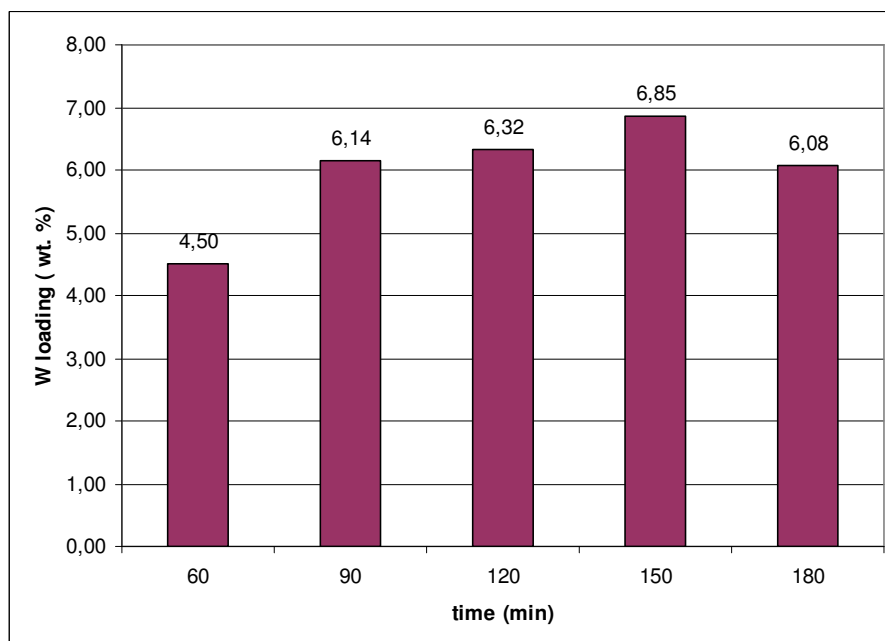
Μέσω των διαγραμμάτων που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια θα επιχειρηθεί η μελέτη της επίδρασης διαφόρων πειραματικών παραμέτρων στο τελικό decoration των δειγμάτων με σωματίδια βολφραμίου. Συγκεκριμένα εξετάζεται η μεταβολή του loading των δειγμάτων σε συνάρτηση με την αναλογία πρόδρομης ουσίας/ υποστρώματος, την ένταση των υπερήχων, τη χρονική διάρκεια της ηχοβόλησης, καθώς και το είδος του υποστρώματος. Οι τιμές που αναγράφονται στα διαγράμματα αυτής της ενότητας είναι οι μέσοι όροι 2-5 μετρήσεων, που λήφθηκαν για κάθε δείγμα. Είναι σημαντικό να τονιστεί πως, παρότι οι μετρήσεις που αφορούσαν τα ίδια δείγματα δεν είχαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους, άρα ήταν σχετικά επαναλήψιμες, οι ποσοτικές μετρήσεις μέσω EDX γενικά δεν έχουν μεγάλη

ακρίβεια κι επομένως δεν μπορεί παρά να γίνει απλά μια εκτίμηση της τάσης μεταβολής της εναπόθεσης με την μεταβολή των παραμέτρων, ενώ δεν μπορούμε να μιλάμε για απόλυτες τιμές.

Αρχικά μελετήθηκε η μεταβολή του ποσοστού της φόρτισης με βολφράμιο συναρτήσει του χρόνου ηχοβόλησης. Στα επόμενα δύο διαγράμματα (εικόνες 3.2 και 3.3) φαίνεται η χρονική εξέλιξη δύο πειραμάτων, και συγκεκριμένα η μεταβολή της επί τοις εκατό κατά βάρος φόρτισης του υποστρώματος NiO/GDC σε βολφράμιο με την πάροδο του χρόνου. Η συνολική διάρκεια και των δύο πειραμάτων ήταν 3 ώρες, αλλά λήφθηκαν δείγματα στα 60, 90, 120, 150 και 180 λεπτά, όπως φαίνεται στον οριζόντιο άξονα.



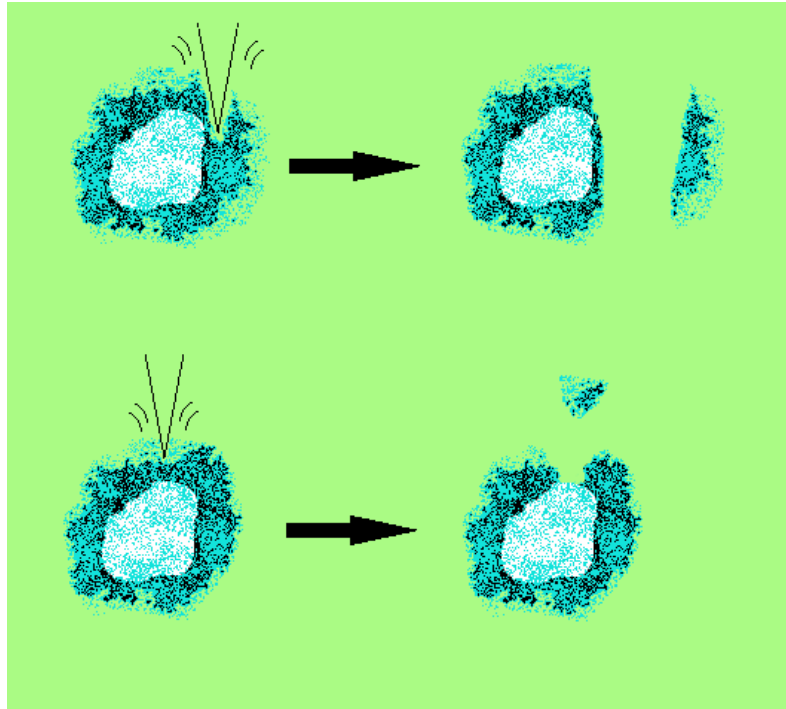
Εικόνα 3.2: Χρονική εξέλιξη του πειράματος W12 (1g W(CO)₆, 0,5g NiO/GDC, 50 W/cm²).



Εικόνα 3.3: Χρονική εξέλιξη του πειράματος W3 (0,5g W(CO)₆, 0,5g NiO/GDC, 50 W/cm²).

Και στα δύο διαγράμματα παρατηρείται ότι η φόρτιση του δείγματος σε βολφράμιο παρουσιάζει αύξηση με την πάροδο του χρόνου μέχρι και τα 150 λεπτά ηχοβόλησης (όπου και λαμβάνονται τα πλουσιότερα δείγματα σε βολφράμιο), ενώ στο διάστημα μεταξύ του 150^{ου} και 180^{ου} λεπτού το ποσοστό της εναπόθεσης μειώνεται ελαφρώς. Επιπλέον, τιμές κοντά σε αυτές της τελικής φόρτισης φαίνεται να λαμβάνονται και στις δύο περιπτώσεις, ήδη από το 90^ο λεπτό της ηχοβόλησης ενώ ακόμα και μετά από μόλις μία ώρα ηχοβόλησης έχει ήδη επιτευχθεί πάνω από το 70% της φόρτισης που επιτυγχάνεται έπειτα από τρεις ώρες. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να θεωρηθεί ότι στο δείγμα W12 το ποσοστό της φόρτισης πρακτικά σταθεροποιείται από το 120^ο λεπτό, όπως φαίνεται στο πρώτο διάγραμμα καθώς από εκεί και πέρα οι διαφορές που εμφανίζονται μεταξύ των τιμών είναι ίσες ή μικρότερες από 0,25% (τιμές που εμπίπτουν και στα όρια του σφάλματος του EDX). Η ίδια τάση σταθεροποίησης του ποσοστού της εναπόθεσης εμφανίζεται και στο διάγραμμα της εικόνας 3.3 μετά από μόλις 90 λεπτά ηχοβόλησης. Φαίνεται λοιπόν ότι η διαδικασία της εναπόθεσης περισσότερων νανοσωματιδίων έχει ολοκληρωθεί ουσιαστικά μετά από 90 λεπτά για το δείγμα W3, ενώ στο δείγμα W12, το οποίο έχει διπλάσια συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας, το φαινόμενο εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα και να οδηγεί σε σημαντικά πλουσιότερη εναπόθεση μέχρι και τα 120 λεπτά, πριν φτάσει σε μια σταθερή τιμή φόρτισης.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπ'όψιν ο μηχανισμός μέσω του οποίου δημιουργείται η εναπόθεση, δηλαδή τα microjets. Όσο το υπόστρωμα έχει ελεύθερες θέσεις, όπου μπορούν να προσδεθούν τα νανοσωματίδια, τα microjets που χτυπούν την επιφάνειά του έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία και επικόλληση νέων νανοσωματιδίων πάνω σε αυτό. Όταν όμως τα microjets χτυπούν σε ήδη διακοσμημένη επιφάνεια, εξαιτίας της μεγάλης δύναμης που ασκούν σε αυτήν, είναι δυνατόν να αποσπασούν κομμάτια της εναπόθεσης, τα οποία λόγω του μικρού τους μεγέθους απομακρύνονται από το στερεό μέσω της φυγοκέντρωσης και του ξεπλύματος. Με άλλα λόγια, τα microjets, προσκρούοντας στην επιφάνεια του διακοσμημένου υποστρώματος, προκαλούν την αποκόλληση τμημάτων της επικάλυψης, είτε «κουρεύοντας» το στρώμα που έχει εναποτεθεί, μειώνοντας τελικά το πάχος του, είτε αποσπώντας ολόκληρα κομμάτια από αυτό, απογυμνώνοντας έτσι τοπικά το υπόστρωμα. Οι δύο αυτοί πιθανοί μηχανισμοί απεικονίζονται στην εικόνα 3.4. Όσο το υπόστρωμα γεμίζει, μειώνεται η ελεύθερη επιφάνειά του, που είναι διαθέσιμη για εναπόθεση, και έτσι οι ρυθμοί των δύο ανταγωνιστικών αυτών δράσεων τείνουν να εξισωθούν, με αποτέλεσμα οι τιμές της φόρτισης να εμφανίζουν plateau (στο διάστημα μεταξύ 120-150 min για το W12 και μεταξύ 90-150 min για το W3). Από μία χρονική στιγμή και έπειτα, επέρχεται κορεσμός του υποστρώματος και έτσι τα microjets αρχίζουν να αποσπών περισσότερα νανοσωματίδια από όσα επικάθονται κάθε στιγμή στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι εξηγείται η ελαφριά πτώση του ποσοστού της εναπόθεσης που εμφανίζεται στα διαγράμματα των εικόνων 3.2 και 3.3 στο διάστημα μεταξύ 150 και 180 λεπτών.



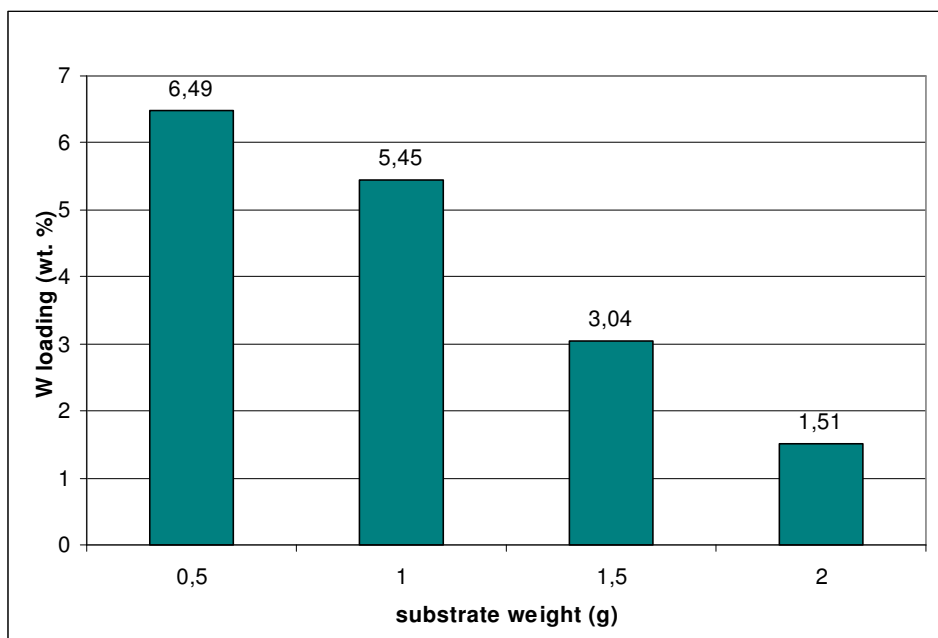
Εικόνα 3.4: Τα microjets χτυπούν στο διακοσμημένο υπόστρωμα, αποσπώντας τμήματα της εναπόθεσης.

Επιστρέφοντας στα διαγράμματα των εικόνων 3.2 και 3.3, είναι λογικό το συμπέρασμα ότι η σύνθεση των νανοσωματιδίων και η εναπόθεσή τους στο υπόστρωμα μπορεί να επιτευχθεί και με ηχοβόληση πολύ μικρότερης διάρκειας, με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, οδηγώντας σε πιο σύντομα πειράματα και μικρότερες φθορές στη μύτη του ηχοδίου.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι και στα δύο πειράματα, τα δείγματα που λήφθηκαν στο 180° λεπτό έχουν ελαφρώς χαμηλότερη φόρτιση από τα αντίστοιχα τελικά δείγματα, όπου συλλέχθηκε όλη η ποσότητα του στερεού (12,51% έναντι του 13,13% για το W12 και 6,08% έναντι του 6,49% για το W3). Η τρίλιμη φιάλη που περιείχε το δείγμα της ηχοβόλησης, περιείχε, εκτός από το διακοσμημένο υπόστρωμα, μεγάλη ποσότητα αιωρούμενων στο διάλυμα νανοσωματιδίων οξειδίου, τα οποία προέρχονταν από την αποκόλληση της επικάλυψης λόγω της δράσης των microjets. Μετά από κάθε πείραμα η αντίστοιχη φυγοκέντρηση ακολουθούσε συνήθως την επόμενη ημέρα. Έτσι, υπήρχε αρκετός χρόνος έτσι ώστε ακόμη και τα μικρότερα σωματίδια να προλάβουν να καθιζάνουν και πιθανώς να συσσωματωθούν, κάνοντας έτσι δυνατή τη συλλογή τους στο τελικό στερεό. Αντίθετα, τα δείγματα των ενδιάμεσων χρόνων, όπως και αυτά που λήφθηκαν μετά από 180 λεπτά, λήφθηκαν με την βοήθεια πιπέτας Pasteur, ενώ η ποσότητα τους δεν ήταν μεγαλύτερη από 2 ml. Είναι πιθανόν λοιπόν τα αιωρούμενα νανοσωματίδια σε αυτή την περίπτωση να μην κατέληξαν στο τελικό στερεό που μετρήθηκε με EDX, είτε επειδή προσκολλήθηκαν στα τοιχώματα της πιπέτας, ή γιατί δεν μπόρεσαν να συσσωματωθούν αποτελεσματικά, λόγω της μικρής τους ποσότητας.

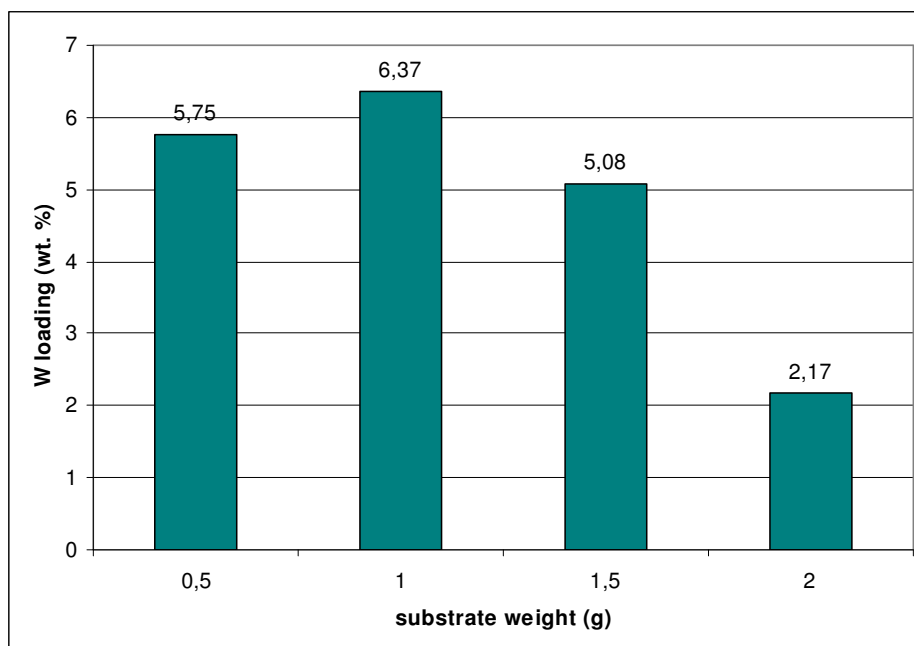
Στα δύο διαγράμματα που ακολουθούν (εικόνες 3.5 και 3.6) φαίνεται η μεταβολή της επί τοις εκατό κατά βάρος φόρτισης του υποστρώματος NiO/GDC σε βολφράμιο

με την αλλαγή της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος. Σε όλα τα πειράματα που απεικονίζονται χρησιμοποιήθηκαν 0,5g $W(CO)_6$, ενώ η ένταση των υπερήχων στην οποία έγιναν τα πειράματα του πρώτου διαγράμματος είναι η μίση ($50 W/cm^2$) από αυτή των πειραμάτων του δεύτερου ($100 W/cm^2$).



Εικόνα 3.5: Επίδραση της ποσότητας υποστρώματος στην τελική φόρτιση με W των δειγμάτων W3, W4, W5, W6 (0,5 g πρόδρομης ένωσης, $50 W/cm^2$).

Από το διάγραμμα της εικόνας 3.5 παρατηρείται αρχικά, ότι στα $50 W/cm^2$, αυξάνοντας τη μάζα του υποστρώματος, η % φόρτιση του δείγματος σε βολφράμιο ελαττώνεται, κάτι που είναι αναμενόμενο. Ωστόσο, το ποσοστό του decoration δεν φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογο της μάζας του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος, τουλάχιστον όχι για ποσότητα υποστρώματος μικρότερη του 1 g. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση του διαλύματος σε $W(CO)_6$, το υπόστρωμα δεν μπορεί να δεχτεί φόρτιση μεγαλύτερη από περίπου 6,4-6,5%, ενώ τα πλεονάζοντα νανοσωματίδια που δημιουργούνται πιθανώς δεν μπορούν να προσδεθούν στο υπόστρωμα και απομακρύνονται με τη φυγοκέντρηση. Έτσι, για 0,5 g πρόδρομης ουσίας και 1 g NiO/GDC επιτυγχάνεται συνολικό decoration, ίσο με 5,45%, όμως η περαιτέρω αύξηση της αναλογίας προδρόμου/υποστρώματος, μπορεί να αυξήσει μόνο κατά λίγο το ποσοστό της εναπόθεσης, μέχρι να φτάσει μία οριακή τιμή, πέρα από την οποία δεν μπορεί να δεχτεί πάνω του περισσότερα νανοσωματίδια. Η θεωρία αυτή μπορεί να υποστηριχτεί και από το διάγραμμα της εικόνας 3.6, για ένταση υπερήχων ίση με $100 W/cm^2$.



Εικόνα 3.6: Επίδραση της ποσότητας υποστρώματος στην τελική φόρτιση με W των δειγμάτων W7, W8, W9 και W10 (0,5 g πρόδρομης ένωσης, 100 W/cm²).

Και σε αυτό το διάγραμμα (εικόνα 3.6), φαίνεται ότι η μέγιστη φόρτιση του υποστρώματος σε βολφράμιο είναι περίπου ίση με 6,3-6,4%. Η ηχοβόληση του διαλύματος με υπερήχους έντασης 100 W/cm² ωστόσο, φαίνεται να εμφανίζει πιο απρόβλεπτη συμπεριφορά. Έτσι η μέγιστη εναπόθεση για αυτές της συνθήκες επιτεύχθηκε για 0,5 g πρόδρομης ουσίας και 1 g NiO/GDC, αντί των 0,5 g, αν και αυτό μπορεί να οφείλεται στο σφάλμα των μετρήσεων του EDX και τελικά να είναι το δείγμα W7 πλουσιότερο σε βολφράμιο από το W8. Επιπλέον, ο τριπλασιασμός της ποσότητας του υποστρώματος (από 0,5 σε 1,5 g) απλά μειώνει ελαφρώς το τελικό ποσοστό φόρτισης (από 5,75% σε 5,08%) και δεν το υποτριπλασιάζει, ενώ σημαντικά μείωση του ποσοστού του decoration παρατηρείται μόνο στην περίπτωση που η ποσότητα του υποστρώματος αυξηθεί στα 2 γραμμάρια. Φαίνεται λοιπόν ότι η ηχοβόληση με υπερήχους έντασης 100 W/cm² σε μικρές αναλογίες προδρόμου/ υποστρώματος οδηγεί σε μεγαλύτερες φορτίσεις σε σχέση με τα 50 W/cm², ενώ όταν η αναλογία αυτή μικραίνει δεν επιτυγχάνεται αντίστοιχα μεγαλύτερη φόρτιση. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής:

Σε χαμηλότερες εντάσεις υπερήχων (50 W), οι ήπιες συνθήκες της ηχοβόλησης οδηγούν στη δημιουργία ομοιόμορφων στρωμάτων που αποτελούνται από δίκτυα συσσωματωμένων νανοσωματιδίων οξειδίου του βολφραμίου και περιβάλλουν το υπόστρωμα.

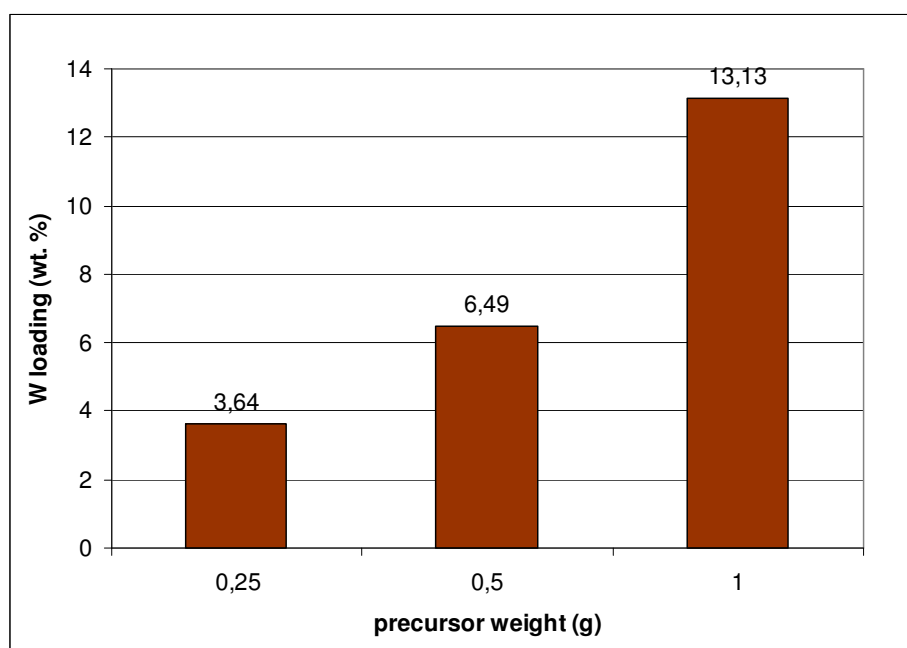
Η ηχοβόληση με υπερήχους μεγαλύτερης έντασης (100 W), από τη μία πλευρά προωθεί τη δημιουργία περισσότερων νανοσωματιδίων, καθώς είναι μεγαλύτερος ο ρυθμός με τον οποίο τα microjets προσκρούουν στην επιφάνεια, από την άλλη όμως μπορεί να δρα αρνητικά, καθώς μπορεί όσο η εναπόθεση πλησιάζει την τιμή κορεσμού του υποστρώματος τόσο να ενισχύεται και η αποκόλληση των νανοσωματιδίων από αυτό. Λόγω των πιο έντονων συνθηκών στα 100 W (των μικρών χρόνων ζωής των φυσαλίδων αερίου, των ακαριαίων ρυθμών ψύξης, που συνοδεύουν την κατάρρευση τους και κυρίως των μεγαλύτερων ρυθμών παραγωγής των microjets), τα σωματίδια W_xO_y δεν μπορούν να συσσωματωθούν

εύκολα, κι επομένως παραμένουν μικρά σε μέγεθος, με αποτέλεσμα να αποσπώνται εύκολα από το υπόστρωμα.

Από τα διαγράμματα των εικόνων 3.5 και 3.6, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Για συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας 0,5g/ 100 ml η μέγιστη δυνατή φόρτιση του υποστρώματος 6,49% για υπερήχους έντασης 50 W/cm² και 6,37% για υπερήχους έντασης 100 W/cm². Με άλλα λόγια τιμές περιεκτικότητας σε βολφράμιο κοντά στο 6% μπορούν να επιτευχθούν τόσο με υπερήχους έντασης 100 W/cm², αλλά και 50 W/cm², απλά ρυθμίζοντας κάθε φορά την αναλογία υποστρώματος/ πρόδρομης ένωσης.
- Η ηχοβόληση διαλυμάτων που περιέχουν 0,5g W(CO)₆ τόσο στα 50 όσο και στα 100 W/cm² δίνει δείγματα αντίστοιχου ποσοστού εναπόθεσης, είτε χρησιμοποιηθεί 0,5 είτε 1g υποστρώματος.

Στα επόμενα δύο διαγράμματα κρατήθηκε σταθερή η ποσότητα του υποστρώματος NiO/GDC και ίση με 0,5g, ενώ μεταβαλλόταν η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης.

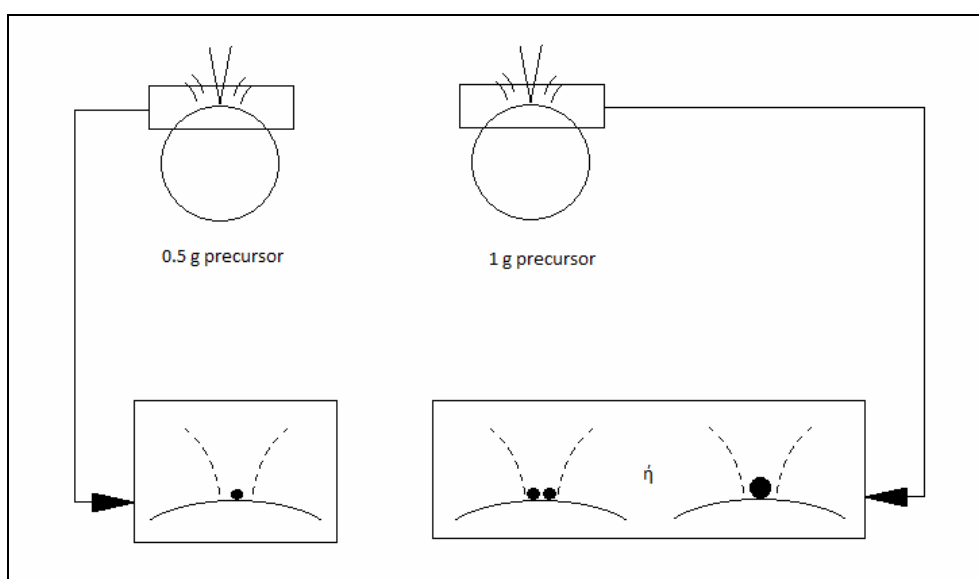


Εικόνα 3.7: Επίδραση της ποσότητας της πρόδρομης ένωσης στην τελική φόρτιση με W των δειγμάτων W11, W3 και W12 (0,5 g υποστρώματος, 50 W/cm²).

Από το διάγραμμα της εικόνας 3.7 φαίνεται ότι όταν κρατείται σταθερή η ποσότητα του υποστρώματος και για ένταση υπερήχων ίση με 50 W/cm² το ποσοστό της περιεκτικότητας σε βολφράμιο της σκόνης που παράγεται είναι ανάλογο της αναλογίας πρόδρομης ουσίας/ υποστρώματος. Έτσι η ηχοβόληση διαλύματος που περιέχει 0,25g W(CO)₆ οδηγεί σε σκόνη περιεκτικότητας 3,64%, ενώ διπλασιάζοντας την ποσότητα προδρόμου, διπλασιάζεται αντίστοιχα και η περιεκτικότητα σε W της παραγόμενης σκόνης. Το ίδιο συμβαίνει και όταν αντί για μισό, χρησιμοποιηθεί ένα γραμμάριο υποστρώματος. Η χρήση λοιπόν υπερήχων αυτής της έντασης οδηγεί σε φορτίσεις με αρκετά προβλέψιμα αποτελέσματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το πείραμα W12 εμφανίζει φόρτιση ίση με περίπου 13%, πολύ μεγαλύτερη του 6,4%, δηλαδή της μέγιστης φόρτισης των δύο προηγούμενων

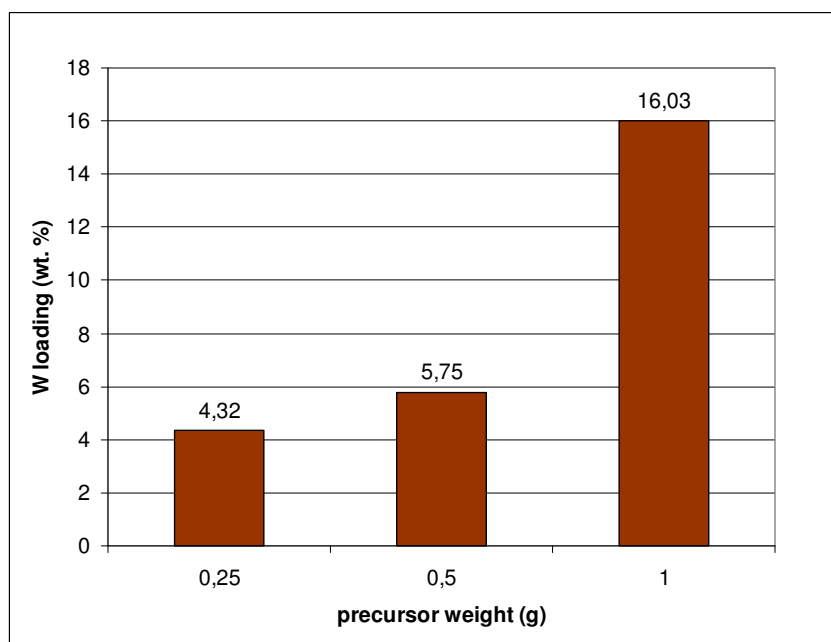
σειρών πειραμάτων που αναφέρθηκαν (εικόνες 3.5 και 3.6). Φαίνεται δηλαδή, ότι η χρήση 1 g $W(CO)_6$ ευνοεί την περαιτέρω εναπόθεση νανοσωματιδίων, πέραν της τιμής που προηγουμένως θεωρήθηκε ως οριακή. Αυτό, παρότι φαίνεται να έρχεται σε αντίθεση με όσα ειπώθηκαν ήδη σχετικά με τον κορεσμό του υποστρώματος, μπορεί πιθανώς να εξηγηθεί ως εξής:

Αρχικά τόσο στο πείραμα W3 όσο και στο W12, η τιμή της έντασης των υπερήχων καθώς και η ποσότητα του υποστρώματος είναι ίδια. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι και ο ρυθμός με τον οποίο τα microjets χτυπούν στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι αντίστοιχα ίδιος. Ωστόσο η ύπαρξη διπλάσιας ποσότητας πρόδρομης ένωσης στην περίπτωση του πειράματος W12 ίσως έχει σαν αποτέλεσμα κάθε φορά που ένα microjet προσκρούει σε ένα σωματίδιο υποστρώματος να σχηματίζεται είτε διπλάσιος αριθμός νανοσωματιδίων, είτε ακόμα και ένα νανοσωματίδιο (ή συσσωμάτωμα (agglomerate) νανοσωματιδίων) διπλάσιου μεγέθους, σε σχέση με το πείραμα W3 (εικόνα 3.8). Γι αυτόν τον λόγο η χρήση διπλάσιας ποσότητας πρόδρομης ουσίας οδηγεί τελικά σε ποσοτικά διπλάσια φόρτιση. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι όπως φάνηκε και στα δυο πρώτα διαγράμματα αυτής της ενότητας (εικόνες 3.2 και 3.3), η σταθεροποίηση του ποσοστού της εναπόθεσης για το πυκνότερο σε $W(CO)_6$ διάλυμα άρχισε μετά τα 120 λεπτά ηχοβόλησης, ενώ για το αραιότερο αυτό συνέβη μετά τα 90 λεπτά, κάτι που επίσης ενδέχεται να παίζει ρόλο στην πλουσιότερη εναπόθεση του δείγματος W12.



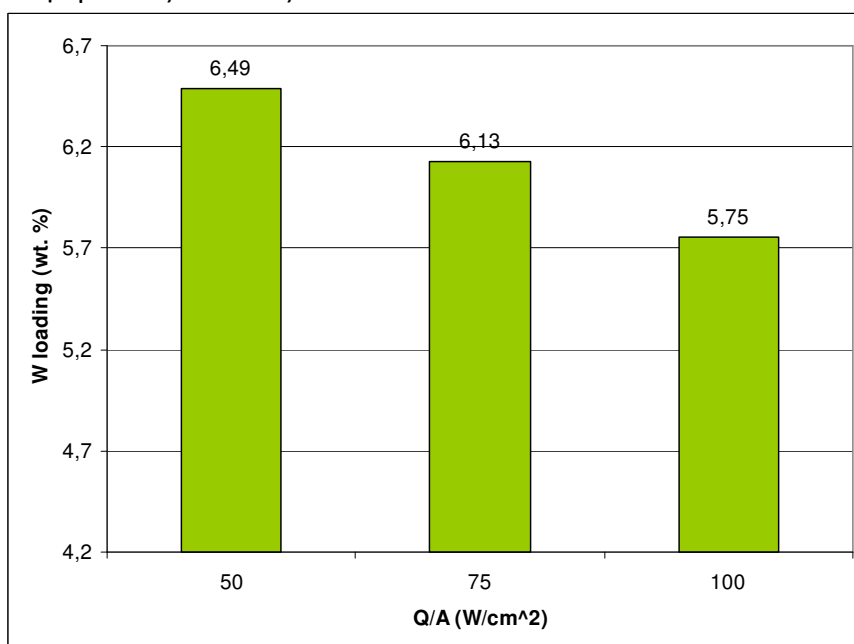
Εικόνα 3.8: Σχηματισμός νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομης ένωσης

Παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται να έχουν και τα δείγματα που ηχοβολήθηκαν με ένταση 100 W/cm^2 , τα οποία απεικονίζονται στην εικόνα 3.9. Και πάλι η ηχοβόληση διαλύματος με 1 g $W(CO)_6$ οδήγησε σε πλούσιο decoration, η τελική σκόνη είχε περιεκτικότητα 16% σε W, ελαφρώς μεγαλύτερη από τη σκόνη που προέκυψε για ηχοβόληση διαλύματος ίδιας σύστασης στη μισή ένταση. Το δείγμα W13 που προέκυψε από την ηχοβόληση του φτωχότερου σε πρόδρομη ουσία διαλύματος εμφανίζει επίσης ικανοποιητική φόρτιση σε βολφράμιο (4,37%) και μάλιστα σχεδόν υποτετραπλάσια από αυτή του W14.

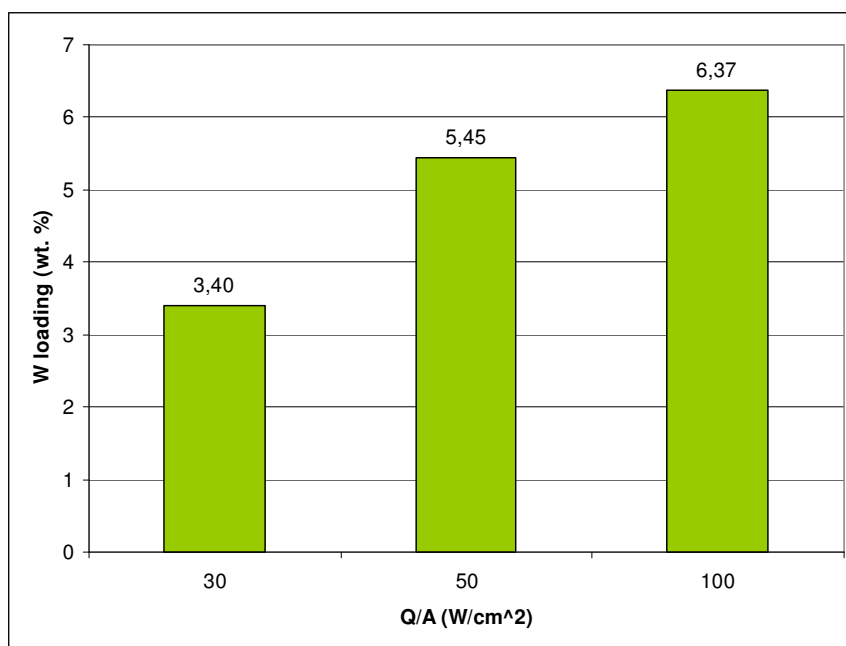


Εικόνα 3.9: Επίδραση της ποσότητας της πρόδρομης ένωσης στην τελική φόρτιση με W των δειγμάτων W13, W7 και W14 (0,5 g υποστρώματος, 100 W/cm²).

Στην προσπάθεια κατανόησης της επίδρασης της έντασης των υπερήχων στην τελική φόρτιση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν δύο ακόμη πειράματα σε τιμές έντασης διαφορετικές των 50 W/cm² και 100 W/cm². Στα παρακάτω δύο διαγράμματα (εικόνες 3.10 και 3.11) συγκρίνονται δείγματα που προέκυψαν από ηχοβολήσεις διαλυμάτων ίδιας περιεκτικότητας σε πρόδρομη ουσία και υπόστρωμα, αλλά σε διαφορετικές εντάσεις.



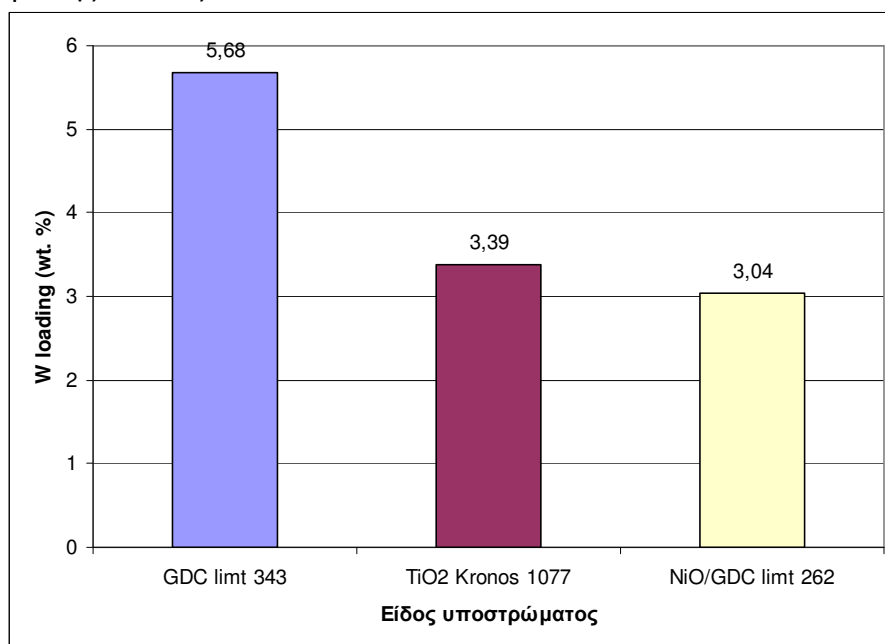
Εικόνα 3.10: Επίδραση της έντασης των υπερήχων στην τελική φόρτιση με W των δειγμάτων W3, W19 και W7 (0,5 g πρόδρομης ένωσης, 0,5 g υποστρώματος).



Εικόνα 3.11: Επίδραση της έντασης των υπερήχων στην τελική φόρτιση με W των δειγμάτων W4, W8 και W15 (0,5 g πρόδρομης ένωσης, 1 g υποστρώματος).

Από την εικόνα 3.10 φαίνεται ότι για αναλογία προδρόμου/ υποστρώματος 1:1 η αύξηση της έντασης των υπερήχων επιφέρει μείωση του ποσοστού της εναπόθεσης. Όπως αναφέρθηκε, σε αυτή την αναλογία (για τη δεδομένη συγκέντρωση πρόδρομης ουσίας στο διάλυμα) το υπόστρωμα θεωρείται κορεσμένο, οπότε όσο πιο έντονος είναι ο χρησιμοποιούμενος υπέρηχος, τόσο πιο μεγάλος είναι και ο ρυθμός της πρόσκρουσης των microjets στην επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η αποκόλληση και ο κατακερματισμός των προσδεσμένων στο υπόστρωμα νανοσωματιδίων. Οι τιμές της εναπόθεσης βέβαια και για τα τρία δείγματα είναι παραπλήσιες και, δεδομένου του σφάλματος του EDX, μπορούμε να πούμε πως στη δεδομένη αναλογία η ένταση των υπερήχων που χρησιμοποιούνται, όταν αυτή κυμαίνεται μεταξύ 50-100 W/cm² δεν φαίνεται να παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην τελική φόρτιση των δειγμάτων. Για να επιβεβαιωθεί αυτή η θεωρία θα πρέπει βέβαια να γίνουν και άλλα πειράματα για λόγους επαναληψιμότητας και, αν είναι δυνατόν, οι μετρήσεις να γίνουν με μια πιο αξιόπιστη μέθοδο. Όταν η ένταση μειωθεί αρκετά, μειώνεται αντίστοιχα και το ποσοστό της εναπόθεσης σε βολφράμιο, όπως φαίνεται από την εικόνα 3.11. Για την αναλογία 1g υποστρώματος/ 0,5g W(CO)₆, η αύξηση της έντασης οδηγεί σε πλουσιότερα decoration. Η ηχοβόληση με 50 W/cm² και 100 W/cm², δίνουν παραπλήσια αποτελέσματα, όμως στα 30 W/cm² το ποσοστό της εναπόθεσης σε βολφράμιο είναι αισθητά χαμηλότερο (3,4%), χωρίς ωστόσο να μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Φαίνεται επομένως ότι είναι δυνατή η εναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του βολφραμίου σε κεραμικά υποστρώματα ακόμη και σε αρκετά χαμηλές εντάσεις υπερήχων, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς έτσι εξοικονομείται ενέργεια, αλλά κυρίως ελαττώνεται η φθορά και παρατείνεται ο χρόνος ζωής του ηχοδίου, του οποίου το κόστος αντικατάστασης είναι σημαντικό.

Μία ακόμη παράμετρος που εξετάστηκε είναι η επίδραση της χρήσης διαφορετικού είδους κεραμικού υποστρώματος στο τελικό decoration των δειγμάτων. Έτσι εκτός του NiO/GDC που χρησιμοποιήθηκε σε όλα σχεδόν τα πειράματα, δοκιμάστηκε η εναπόθεση νανοσωματιδίων σε TiO₂ (Kronos 1077) και GDC (των οποίων τα χαρακτηριστικά έχουν αναφερθεί στο 2^ο κεφάλαιο). Οι ηχοβολήσεις έγιναν σε ίδιες συνθήκες έντασης, ενώ χρησιμοποιήθηκαν ίδιες ποσότητες πρόδρομης ένωσης και υποστρώματος, όπως αναγράφονται στο διάγραμμα της εικόνας 3.12.

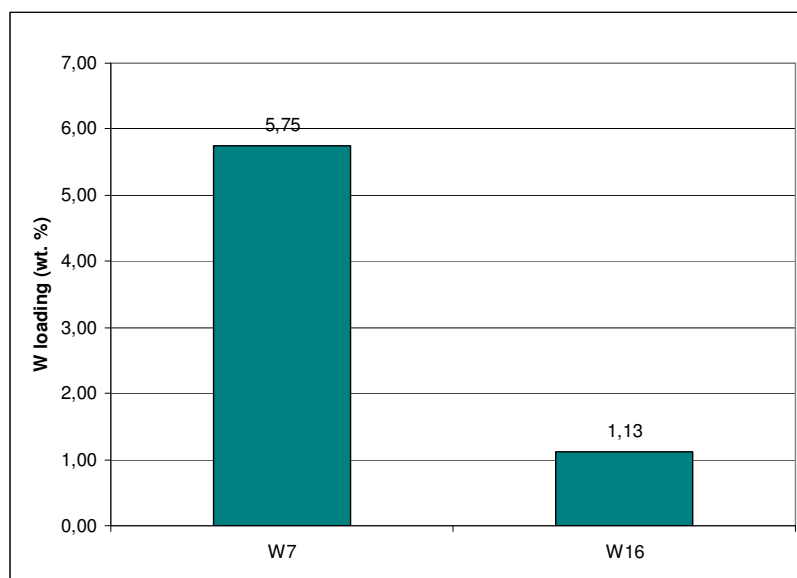


Εικόνα 3.12: Επίδραση του είδους του υποστρώματος για τα πειράματα W17, W18 και W5 αντίστοιχα (0,5 g πρόδρομης ένωσης, 1,5 g υποστρώματος, 50 W/cm²).

Παρατηρείται ότι και στα τρία πειράματα επιτεύχθηκε εναπόθεση με νανοσωματίδια, ενώ και τα τρία στερεά είχαν περιεκτικότητα σε βολφράμιο ίση ή μεγαλύτερη του 3%. Την μεγαλύτερη εναπόθεση φαίνεται να έχει το δείγμα που περιείχε υπόστρωμα GDC (5,68%), ενώ τα δείγματα της τιτανίας και του NiO/GDC παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές εναπόθεσης μεταξύ τους (3,49 και 3,04% αντίστοιχα). Αυτό πιθανώς οφείλεται στην πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του GDC (193 m²/g) έναντι των άλλων δύο, των οποίων οι τιμές ειδικής επιφάνειας ήταν παραπλήσιες (7.06 m²/g για το NiO/GDC και 12 m²/g για το TiO₂). Μία άλλη εξήγηση για την υψηλότερη φόρτιση του GDC είναι ότι πιθανώς τα σωματίδια του βολφραμίου επικάθονται πιο εύκολα σε αυτά της δημητρίας, αντί του οξειδίου του νικελίου, όπως θα αναφερθεί και στην ενότητα 3.2.

Τέλος προκειμένου να ελεγχθεί εάν είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του υπερκείμενου διαλύματος ενός πειράματος πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα στο οποίο δεν προστέθηκε στερεό W(CO)₆, ως πρόδρομη ένωση για τη δημιουργία των νανοσωματιδίων. Αντ'αυτού η ποσότητα του υποστρώματος NiO/GDC που ζυγίστηκε (0,5 g) προστέθηκε στη σφαιρική φιάλη μαζί με το αιώρημα που συλλέχθηκε κατά τη φυγοκέντρηση του πειράματος W7 (το οποίο είχε προκύψει από ηχοβολήση διαλύματος που περιείχε 0,5 g NiO/GDC και 0,5 g W(CO)₆ σε ένταση 100 W/cm²) και ακολούθησε ηχοβολήση με υπερήχους έντασης 100 W/cm². Το ποσοστό του στερεού που συλλέχθηκε σε βολφράμιο ήταν αρκετά χαμηλό (1,13%),

όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.13, υποδεικνύοντας ότι τα υπερκείμενα διαλύματα μπορούν μεν να χρησιμοποιηθούν ξανά, εξοικονομώντας έτσι πρόδρομη ένωση, χωρίς όμως να πετυχαίνονται υψηλές φορτίσεις (κάτι που δεν είναι απαραίτητα κακό, καθώς σε ορισμένες εφαρμογές ίσως φορτίσεις της τάξης του 1-2% να επαρκούν). Φυσικά, το μικρό αυτό ποσοστό μπορεί να οφείλεται στις συγκεκριμένες ποσότητες των στερεών που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς ενδέχεται η χρήση π.χ. 0,25 γραμμαρίων υποστρώματος στο πείραμα W16 να οδηγούσε σε πλουσιότερη εναπόθεση. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο ενδέχεται να παίζει και η ένταση των υπερήχων. Προκειμένου να μελετηθεί καλύτερα αυτό το σενάριο χρειάζεται να γίνουν περισσότερα πειράματα για διαφορετικές τιμές αυτών των παραμέτρων.



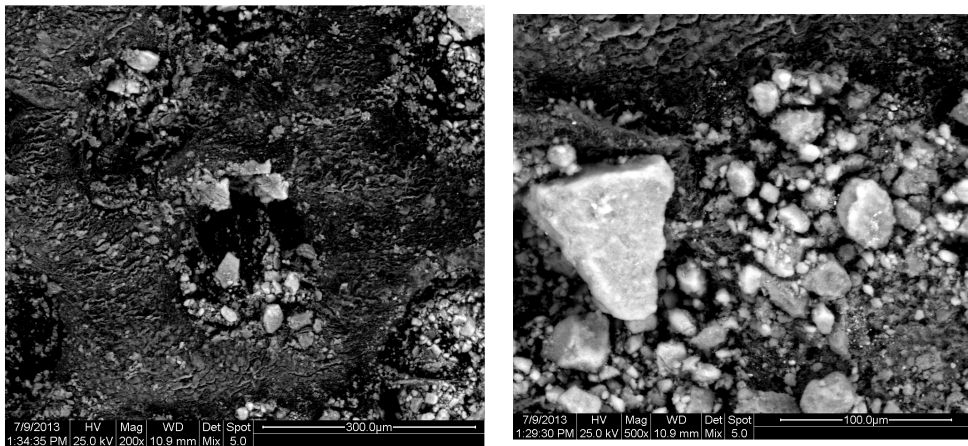
Εικόνα 3.13: Μελέτη της επαναχρησιμοποίησης υποστρώματος για τα πειράματα W7 (0,5 g πρόδρομης ένωσης, 0,5 g υποστρώματος, 100 W/cm²) και W16 (0,5 g υποστρώματος, 100 W/cm²).

3.2 Αποτελέσματα SEM και TEM

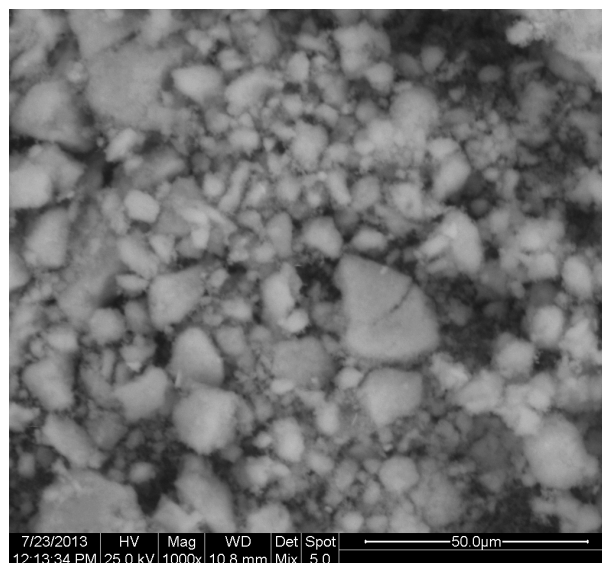
Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις SEM και TEM επιλεγμένων δειγμάτων, ηχοχημικά συντεθειμένων νανοσωματιδίων οξειδίων του βολφραμίου (W_xO_y), είτε μόνα τους, είτε πάνω σε κεραμικά υποστρώματα. Ορισμένες μικρογραφίες SEM συνοδεύονται από τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDX σε συγκεκριμένα σημεία, ώστε να παρέχεται μια εικόνα για τη σύσταση του στερεού προϊόντος και την κατανομή των διάφορων στοιχείων σε αυτό.

Δείγματα χωρίς υπόστρωμα

Στην εικόνα 3.14 φαίνονται δύο μικρογραφίες SEM δείγματος χωρίς υπόστρωμα, που συντέθηκε με υπερήχους έντασης 100 W/cm^2 , σε μεγεθύνσεις $\times 200$ και $\times 500$ αντίστοιχα. Από την δεξιά φωτογραφία φαίνεται ότι τα σωματίδια W_xO_y , λόγω των έντονων συνθηκών σχηματίζουν συσσωματώματα τυχαίου σχήματος με μεγέθη που κυμαίνονται, από 1 έως 50-70 μικρόμετρα.

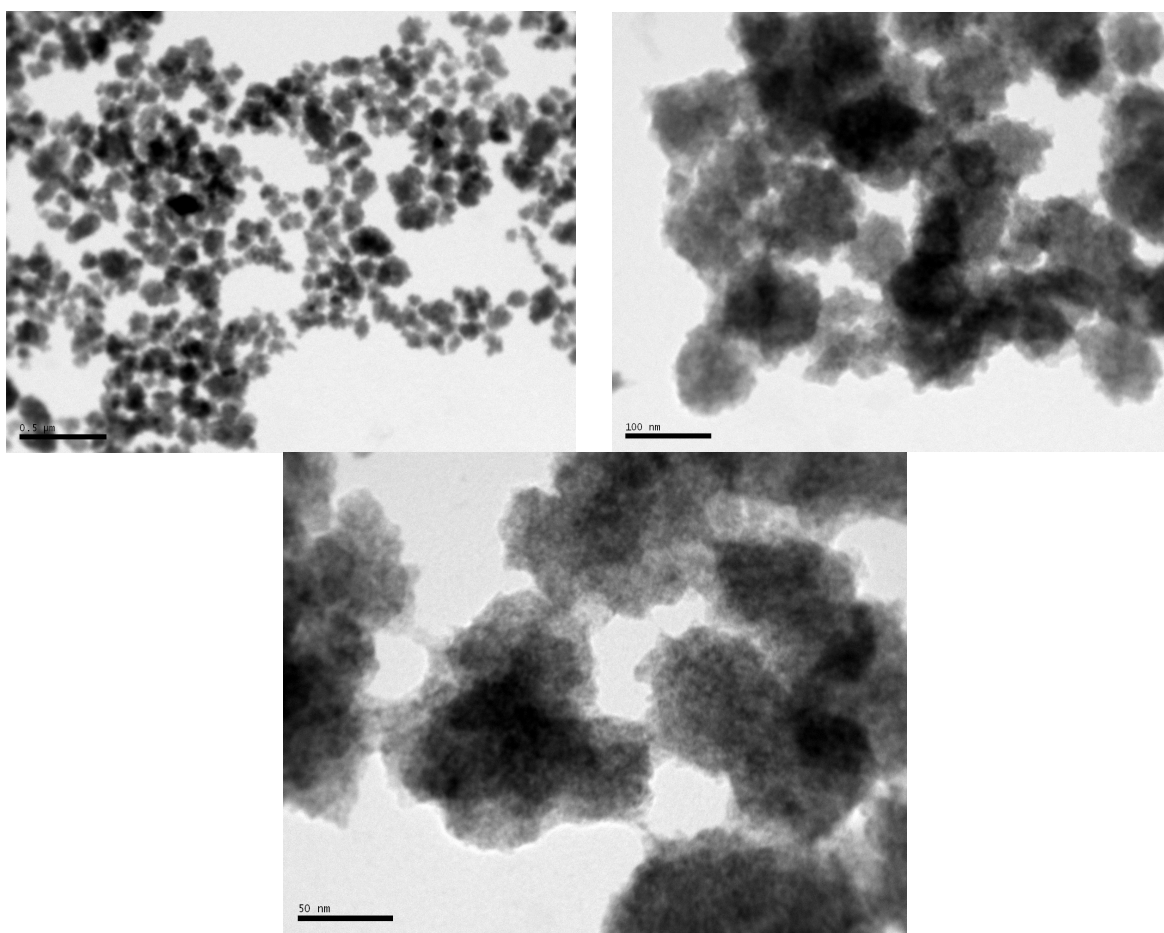


Εικόνα 3.14: Εικόνες SEM του δείγματος W1



Εικόνα 3.15: Εικόνα SEM του δείγματος W2

Η εικόνα 3.15 αφορά στο δείγμα W2, που συντέθηκε επίσης χωρίς υπόστρωμα με χρήση υπερήχων χαμηλότερης έντασης (50 W/cm^2). Παρατηρείται ότι οι κόκκοι του υλικού σε αυτή την περίπτωση έχουν πιο ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα, πιθανώς λόγω των ηπιότερων συνθηκών. Η προσεκτική παρατήρηση της δομής του υλικού, αποκαλύπτει ότι οι κόκκοι απαρτίζονται από σωματίδια με μέγεθος μικρότερο του ενός μικρομέτρου. Ακολουθούν εικόνες TEM (εικόνα 3.16) ηχοχημικά παρασκευασμένου δείγματος χωρίς υπόστρωμα, όπου φαίνεται πιο ξεκάθαρα η νανοδομή του υλικού.

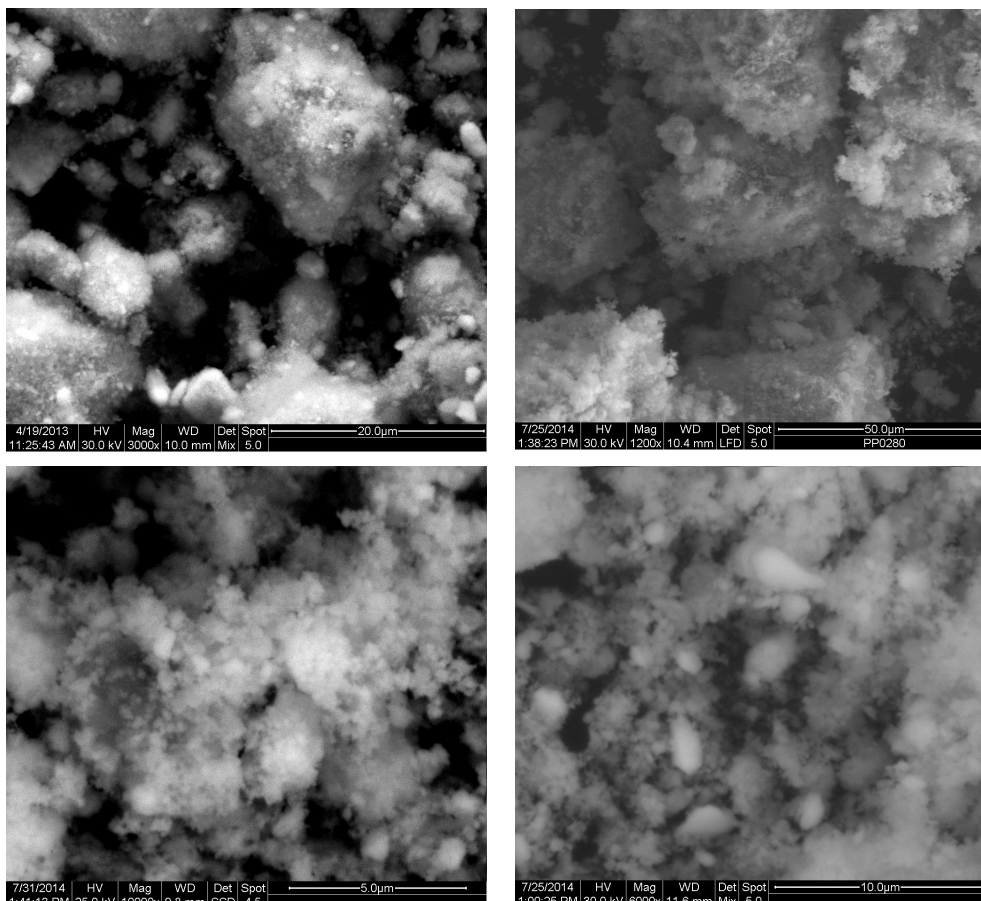


Εικόνα 3.16: Εικόνες TEM του δείγματος W1.

Από τις φωτογραφίες της εικόνας 3.16 διαπιστώνεται ότι το προϊόν αποτελείται από συσσωματώματα μεγέθους $\approx 100 \text{ nm}$, με σπογγώδη μορφή, τα οποία με τη σειρά τους περιέχουν πολύ μικρά σωματίδια οξειδίου του βολφραμίου με μέγεθος μικρότερο των 5 nm . Τα νανοσωματίδια W_xO_y συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός δικτύου που αποτελείται από το πολυμερικό προϊόν της ηχοβόλησης του διφαινυλμεθανίου, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία ^[16].

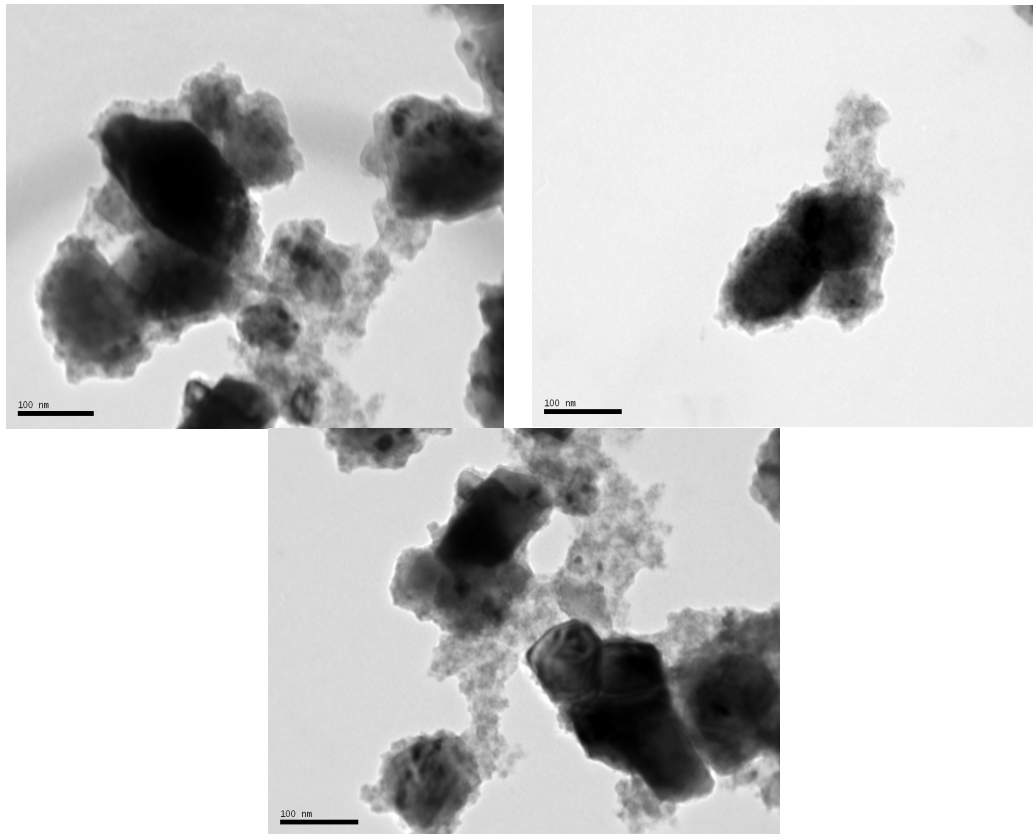
Δείγματα με υπόστρωμα

Παρακάτω (εικόνα 3.17) φαίνονται εικόνες SEM δειγμάτων ηχοχημικά διακοσμημένου με οξειδία του βολφραμίου NiO/GDC σε διάφορες τιμές μεγέθυνσης.



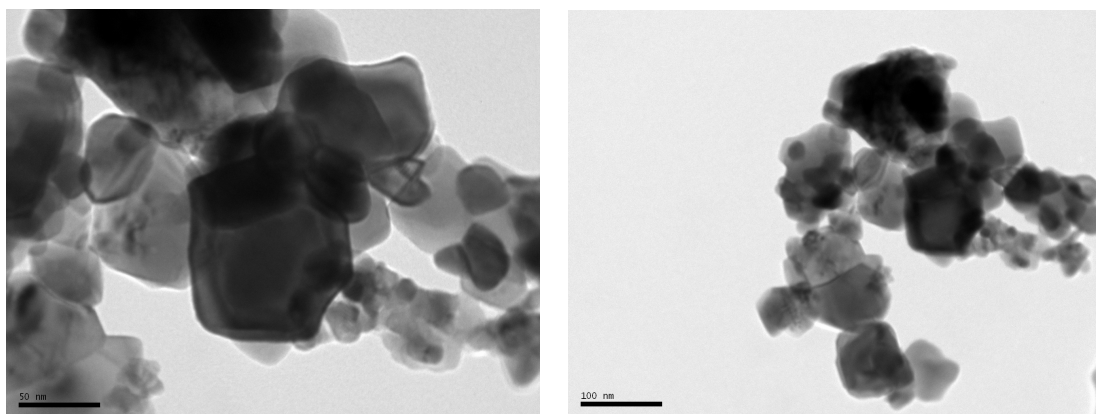
Εικόνα 3.17: Εικόνες SEM ηχοχημικά εναποτεθειμένου οξειδίου του βολφραμίου σε σκόνη NiO/GDC

Από τις παραπάνω εικόνες, όπως και από τις εικόνες TEM που ακολουθούν (εικόνα 3.18), φαίνεται ότι τα σωματίδια W_xO_y δημιουργούν δίκτυα με δομή νεφελώματος γύρω από τους κόκκους του υποστρώματος, «αγκαλιάζοντας» τους. Για το λόγο αυτό είναι δύσκολη η σαφής διάκριση μεταξύ υποστρώματος και εναπόθεσης και ο εντοπισμός περιοχών που περιέχουν μόνο οξείδιο W_xO_y , με παρατήρηση μέσω SEM σε αυτές τις μεγεθύνσεις. Παρά το γεγονός ότι πριν την ανάλυση με SEM είχε προηγηθεί επιχρυσωση των δειγμάτων, προκειμένου να ληφθούν καθαρότερες φωτογραφίες, τα δείγματα εξακολουθούσαν να εμφανίζουν επιφανειακή φόρτιση, δυσκολεύοντας την παρατήρησή τους και την λήψη καθαρών φωτογραφιών σε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες από αυτές της εικόνας 3.17. Αυτόν τον σκοπό εξυπηρετούν οι εικόνες TEM των δειγμάτων με διακοσμημένο NiO/GDC της εικόνας 3.18, όπου φαίνονται τα σπογγώδη δίκτυα των νανοσωματιδίων W_xO_y , που περιβάλλουν ομοιόμορφα τα σωματίδια του υποστρώματος.



Εικόνα 3.18: Εικόνες TEM σκόνης NiO/GDC με εναπόθεση ηχοχημικά συνθετιμένου οξειδίου του βολφραμίου, με υπερήχους έντασης 100 W/cm^2 . Διακρίνονται οι σπογγώδεις δομές των νανοσωματιδίων W_xO_y που περιβάλλουν τα σωματίδια του υποστρώματος.

Στις εικόνες TEM που έχουν παρατεθεί μέχρι τώρα, οι αναλύσεις έγιναν στα δείγματα όπως παρασκευάστηκαν, χωρίς να έχουν υποστεί κάποια προεργασία πριν την ανάλυση. Έτσι είναι δυνατή η παρατήρηση των νανοσωματιδίων W_xO_y μέσα στη μήτρα του προϊόντος της ηχοβόλησης του οργανικού διαλύτη. Στην εικόνα 3.19 φαίνεται η μικρογραφία του δείγματος W7 (που παρασκευάστηκε με ηχοβόληση διαλύματος που περιείχε $0,5 \text{ g W(CO)}_6$ και $0,5 \text{ g NiO/GDC}$ με υπερήχους έντασης 100 W/cm^2) έπειτα από έψηση διάρκειας 1 ώρας, σε θερμοκρασία 650°C .



Εικόνα 3.19: Εικόνες TEM του δείγματος W7 μετά από έψηση

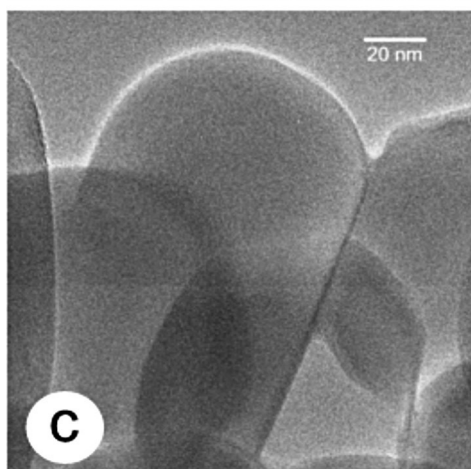
Η εικόνα για αυτή την περίπτωση είναι αρκετά διαφορετική. Το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών καταλοίπων, όπως φαίνεται έχουν απομακρυνθεί και τα σωματίδια

W_xO_y έχουν προσκολληθεί στο υπόστρωμα. Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους τους, είναι δύσκολο να διακριθούν, όμως εξακολουθούν να είναι εκεί και μετά την έψηση, όπως αποκαλύπτουν οι μετρήσεις EDX για αυτό το δείγμα (περιεκτικότητα σε W ίση με 5.75%). Στον πίνακα 3-1 φαίνονται δύο μετρήσεις EDX αυτού του δείγματος, μία πριν και μία μετά την έψηση. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος του άνθρακα έχει απομακρυνθεί (μέρος από το εναπομείναν 1,89% ενδέχεται να προέρχεται από την ταινία άνθρακα στην οποία απλώθηκε το στερεό δείγμα) ενώ μετά την έψηση το ποσοστό του βολφραμίου αυξάνεται ελαφρώς.

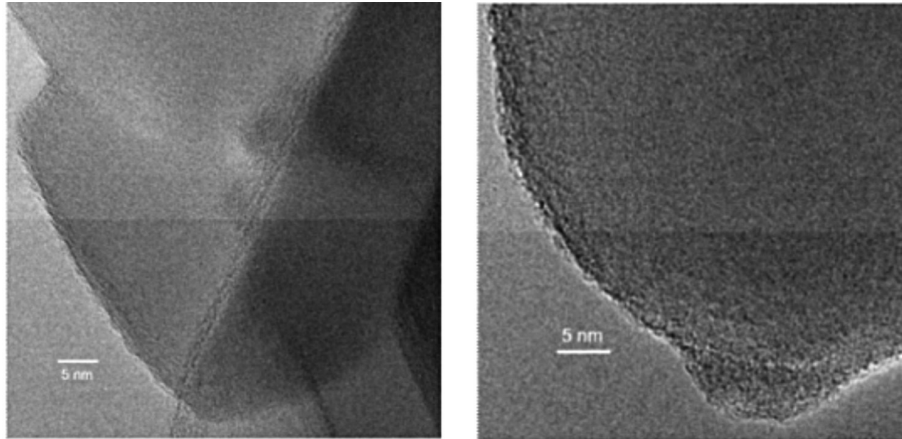
Πίνακας 3-1: Μετρήσεις EDX του W7 πριν και μετά την έψηση (περιεκτικότητες στοιχείων % wt.).

| | C | O | W | Ce | Gd | Ni |
|----------------|-------|-------|------|-------|------|-------|
| Πριν την έψηση | 10,58 | 15,01 | 5,06 | 33,83 | 4,69 | 30,83 |
| Μετά την έψηση | 1,89 | 13,13 | 5,58 | 38,68 | 4,91 | 35,81 |

Το δείγμα W20 (το οποίο προέκυψε από ηχοβόληση διαλύματος που περιείχε 0,25g $W(CO)_6$ και 2g TiO_2 με υπερήχους έντασης 50 W/cm^2) εξετάστηκε στα πλαίσια συνεργασίας του εργαστηρίου με το Πανεπιστήμιο του Μιλάνου με HR-TEM. Μέσω των εικόνων που λήφθηκαν, και που περιλαμβάνονται σε εργασία των Stucchi et al.^[48], μπορεί να διαπιστωθεί, λόγω της μεγαλύτερης μεγέθυνσης, ότι έπειτα από έψηση (η οποία για την περίπτωση αυτού του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 480°C για 40 ώρες, ώστε να εξασφαλιστεί η απομάκρυνση των οργανικών κατάλοιπων) ότι τα σωματίδια W_xO_y έχουν διαστάσεις μικρότερες ακόμα και από 1 nm. Στην εικόνα 3.20, όπου η μεγέθυνση είναι σχετικά μικρή, φαίνεται ότι στο διακοσμημένο δείγμα μπορεί να διακριθεί μόνο το υπόστρωμα TiO_2 με τη χαρακτηριστική του μορφολογία και το ίδιο μέγεθος κόκκων, όπως παρουσιάστηκε και στην εικόνα 2.12 στο 2^ο κεφάλαιο, ενώ τα σωματίδια της εναπόθεσης δεν φαίνονται. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση όμως (εικόνα 3.21) φαίνεται ότι τα σωματίδια του οξειδίου του βολφραμίου σχηματίζουν ένα πολύ λεπτό στρώμα που καλύπτει τους κόκκους του υποστρώματος, παραμορφώνοντας την επιφάνειά τους. Τα σωματίδια αυτά δεν εμφανίζουν κάποια κρυσταλλικότητα, καθώς είναι άμορφα, όπως προβλέπει και η θεωρία.

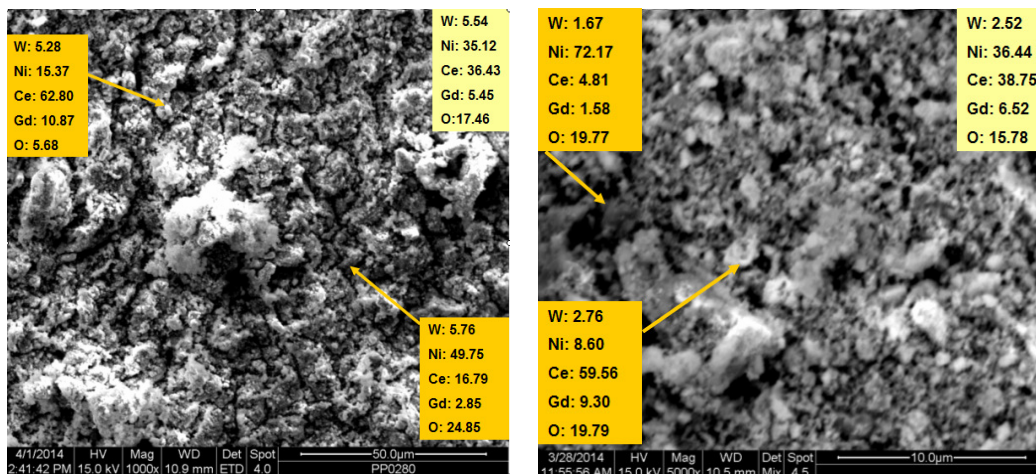


Εικόνα 3.20: Εικόνα TEM υποστρώματος TiO_2 διακοσμημένου με νανοσωματίδια W_xO_y ^[48].



Εικόνα 3.21: Εικόνα TEM μεγαλύτερης μεγέθυνσης υποστρώματος TiO_2 διακοσμημένου με νανοσωματίδια W_xO_y ^[48].

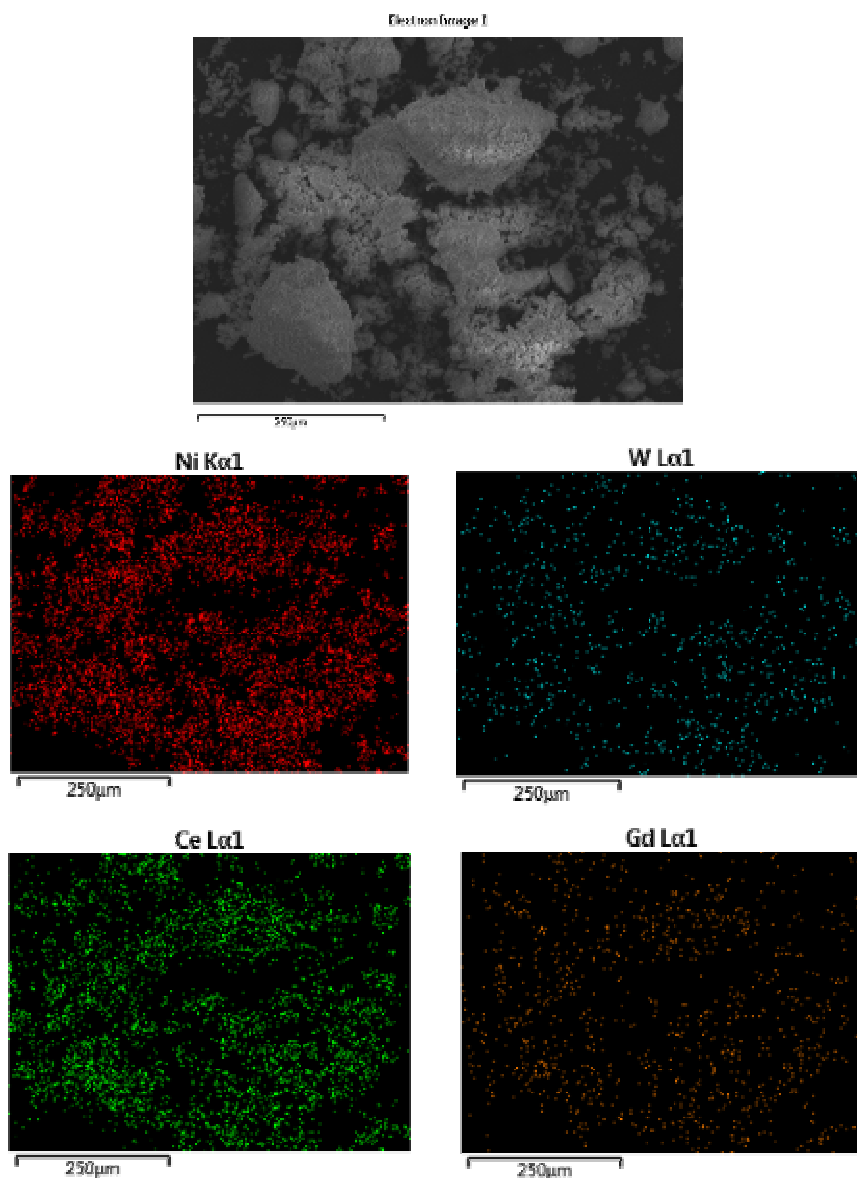
Στα δείγματα όπου ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το NiO/GDC πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις EDX, προκειμένου να εξεταστεί η κατανομή των σωματιδίων του οξειδίου του βολφραμίου, δηλαδή να διευκρινιστεί εάν τα σωματίδια W_xO_y είχαν την τάση να εναποτίθενται περισσότερο στα οξείδια του νικελίου ή του δημητρίου. Στις παρακάτω εικόνες SEM (εικόνα 3.22), αναγράφονται οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες κατά βάρος των στοιχείων W, Ni, Ce, Gd και O, που λήφθηκαν τόσο από τη συνολική επιφάνεια, όσο και από συγκεκριμένα σημεία για δύο διαφορετικά δείγματα.



Εικόνα 3.22: Στοιχειακή κατανομή των δειγμάτων W7 (αριστερά) και W10 (δεξιά).

Όπως φαίνεται από τη δεξιά εικόνα, σε χαμηλές συνολικές περιεκτικότητες βολφραμίου, τα σωματίδια W_xO_y έχουν την τάση να επικάθονται πρώτα στις περιοχές που είναι πλουσιότερες σε οξείδιο του δημητρίου (λευκά σημεία), ενώ από την αριστερή εικόνα φαίνεται ότι, σε δείγματα με μεγαλύτερες συνολικές φορτίσεις, το βολφράμιο κατανέμεται ομοιόμορφα στο υπόστρωμα, καταλαμβάνοντας τόσο τις περιοχές όπου κυριαρχεί το δημήτριο, όσο και εκείνες όπου υπερिशύει ποσοτικά το νικέλιο (γκρι σημεία).

Η κατανομή των στοιχείων Ni, W, Ce και Gd για το δείγμα W7 φαίνεται καλύτερα στην εικόνα 3.23, όπου κάθε στοιχείο παρουσιάζεται με διαφορετικό χρώμα. Παρότι η ανάλυση έχει γίνει σε σχετικά μικρή μεγέθυνση, το βολφράμιο φαίνεται να είναι αρκετά ομοιόμορφα κατανεμημένο στο δείγμα.

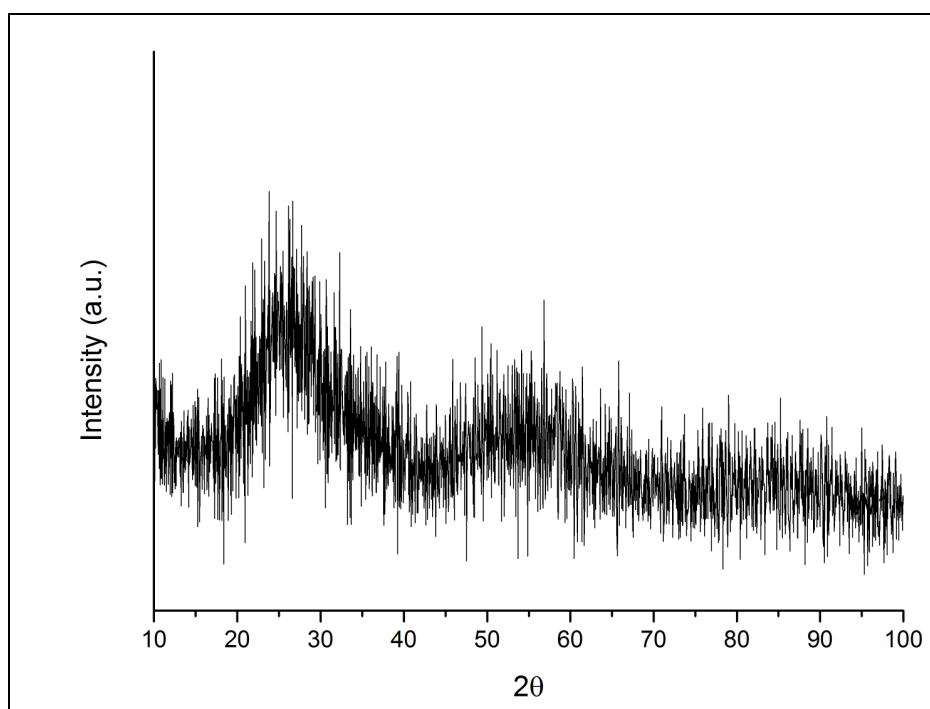


Εικόνα 3.23: Στοιχειακή κατανομή του δείγματος W7, όπου κάθε στοιχείο συμβολίζεται με διαφορετικό χρώμα

3.3 Αποτελέσματα XRD και φασματοσκοπίας Raman

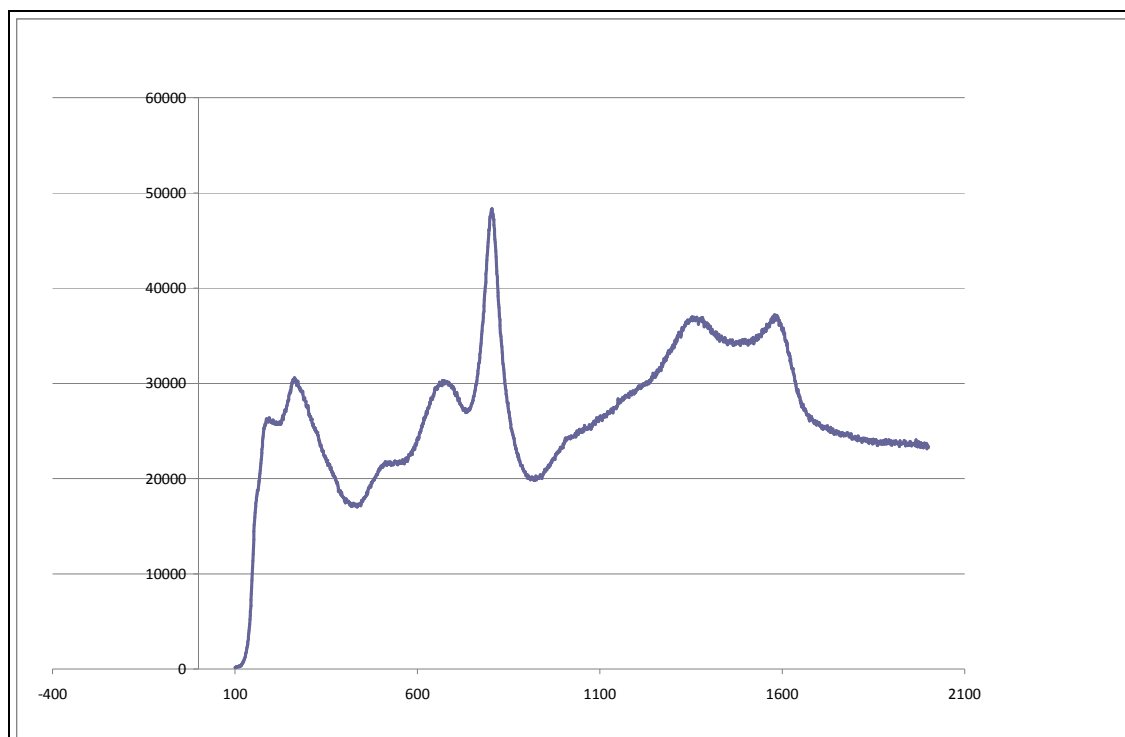
Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν τα φάσματα XRD και Raman επιλεγμένων δειγμάτων, που λήφθηκαν σε μια προσπάθεια ταυτοποίησης των ενώσεων του βολφραμίου που συντέθηκαν ηχοχημικά και εναποτέθηκαν στα κεραμικά υποστρώματα.

Αρχικά, στην εικόνα 3.21 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα του δείγματος W1, το οποίο δεν περιέχει υπόστρωμα και συντέθηκε με ένταση υπερήχων ίση με 100 W/cm^2 . Παρατηρείται ότι δεν εμφανίζεται καμία συγκεκριμένη κορυφή. Αντ' αυτού εμφανίζονται υπερυψωμένες ζώνες για $2\theta \approx 20\text{-}40^\circ$ και $45\text{-}60^\circ$. Αυτό συμβαίνει διότι το υλικό, εκτός από νανοδομημένο, είναι και άμορφο, κάτι που προβλέπει και η θεωρία ^[3,6,10,16], για τις ηχοχημικές αντιδράσεις στην περίπτωση όπου ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται πτητικές οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως έγινε και σε αυτή την διπλωματική. Λόγω της πτητικής φύσης των πρόδρομων ουσιών, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση, δηλαδή εντός της φυσαλίδας. Καθώς όμως η κατάρρευση της φυσαλίδας συμβαίνει σε χρόνους μικρότερους του ενός νανοδευτερολέπτου, και λόγω των μεγάλων τιμών θερμοκρασίας που επικρατούν εντός της φυσαλίδας οι ρυθμοί ψύξης που επιτυγχάνονται είναι τεράστιοι (μεγαλύτεροι από 10^{11} K/s), όπως εξηγήθηκε στην ενότητα 1.2. Οι μεγάλοι αυτοί ρυθμοί ψύξης εμποδίζουν την οργάνωση των παραγόμενων ενώσεων και τη δημιουργία ενός κρυσταλλικού πλέγματος, με αποτέλεσμα την παραγωγή άμορφων προϊόντων, ενώ το φαινόμενο είναι τόσο ακαριαίο, που εμποδίζει την ανάπτυξη των κέντρων πυρήνωσης οδηγώντας έτσι στη δημιουργία νανοσωματιδίων.



Εικόνα 3.24: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος W1

Η ταυτοποίηση του άμορφου προϊόντος της ηχοβόλησης δεν είναι επομένως δυνατή με χρήση του XRD. Για το λόγο αυτό ακολούθησε ανάλυση με φασματοσκοπία Raman (εικόνα 3.25).



Εικόνα 3.25: Φάσμα Raman του δείγματος W1

Παραπάνω φαίνεται το φάσμα Raman του δείγματος W1 (που δεν περιέχει υπόστρωμα). Παρατηρούνται φαρδιές ζώνες στις περιοχές 204 cm^{-1} , 272 cm^{-1} , 686 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} και 1587 cm^{-1} και μία καθαρή κορυφή στα 805 cm^{-1} .

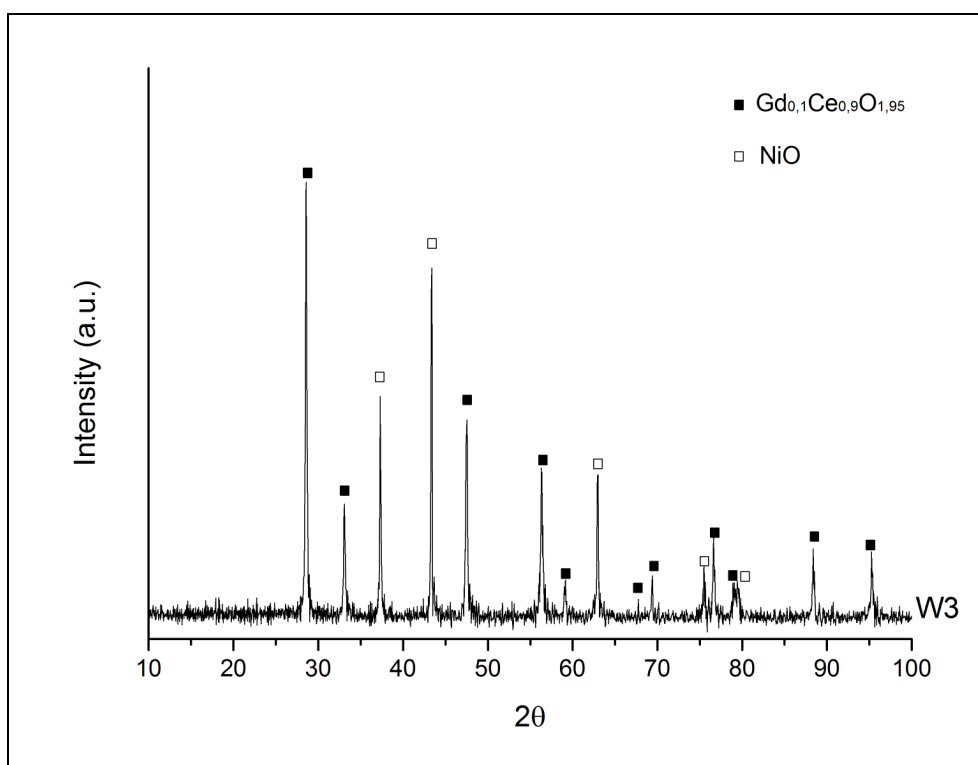
Από αυτές, οι δύο ζώνες στα 1373 cm^{-1} και 1587 cm^{-1} αποδίδονται στον άμορφο άνθρακα, που προκύπτει από την ηχοβόληση του διφαινυλμεθανίου, και είναι γνωστές ως D-band και G-band αντίστοιχα ^[17]. Οι κορυφές στα 805 cm^{-1} και 272 cm^{-1} συναντώνται και στο φάσμα του κρυσταλλικού WO_3 και αποδίδονται αντίστοιχα στις δονήσεις τάσης (stretching vibrations) και δονήσεις κάμψης (bending vibrations) του δεσμού (W-O-W), ενώ απουσιάζει η κορυφή στα 719 cm^{-1} , που συναντάται στο φάσμα του κρυσταλλικού WO_3 . Αντ' αυτού, εμφανίζεται μία ζώνη περίπου στα 686 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται επίσης στις δονήσεις τάσης του δεσμού ^[49]. Παρότι το φάσμα που λήφθηκε δεν ταυτίζεται επακριβώς με το φάσμα κάποιας γνωστής κρυσταλλικής φάσης οξειδίου του βολφραμίου (εξάλλου όπως ήδη έχει αναφερθεί, πρόκειται για άμορφο υλικό), επιβεβαιώνεται ωστόσο ότι πρόκειται για οξείδιο και η πιθανότερη κύρια στοιχειομετρία φαίνεται να είναι η WO_3 , ενώ δεν αποκλείεται και η παρουσία στο δείγμα και ποσοτήτων οξειδίων W_xO_y άλλων στοιχειομετριών, κάτι που θα εξηγούσε τις κορυφές που δεν κατάφεραν να ταυτοποιηθούν επακριβώς με βάση τη βιβλιογραφία. Μια ακόμη πιθανή εξήγηση είναι ότι στο δείγμα περιέχονται υποστοιχειομετρικά οξείδια του τύπου WO_{3-x} , που προκαλούν την μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής του WO_3 , από 719 cm^{-1} στα 686 cm^{-1} .

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων που περιείχαν υπόστρωμα. Καθώς σε αυτήν την ενότητα θα γίνεται συχνά λόγος για τις περιεκτικότητες σε βολφράμιο των δειγμάτων που μελετήθηκαν, οι τιμές τους παρατίθενται στον πίνακα 3-2.

Πίνακας 3-2: Περιεκτικότητες δειγμάτων σε βολφράμιο

| Δείγμα | Περιεκτικότητα σε βολφράμιο (% wt.) | Εικόνα |
|--------|-------------------------------------|-------------|
| W3 | 6.49 | 3.26 & 3.28 |
| W20 | 2.45 | 3.27 |
| W19 | 6.13 | 3.28 |
| W7 | 5.75 | 3.28 |
| W14 | 16.03 | 3.29 |

Στην εικόνα 3.26 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα του δείγματος W3, για το οποίο ηχοβολήθηκαν 0,5g $W(CO)_6$ μαζί με 0,5g υποστρώματος NiO/GDC με υπερήχους έντασης 50 W/cm².

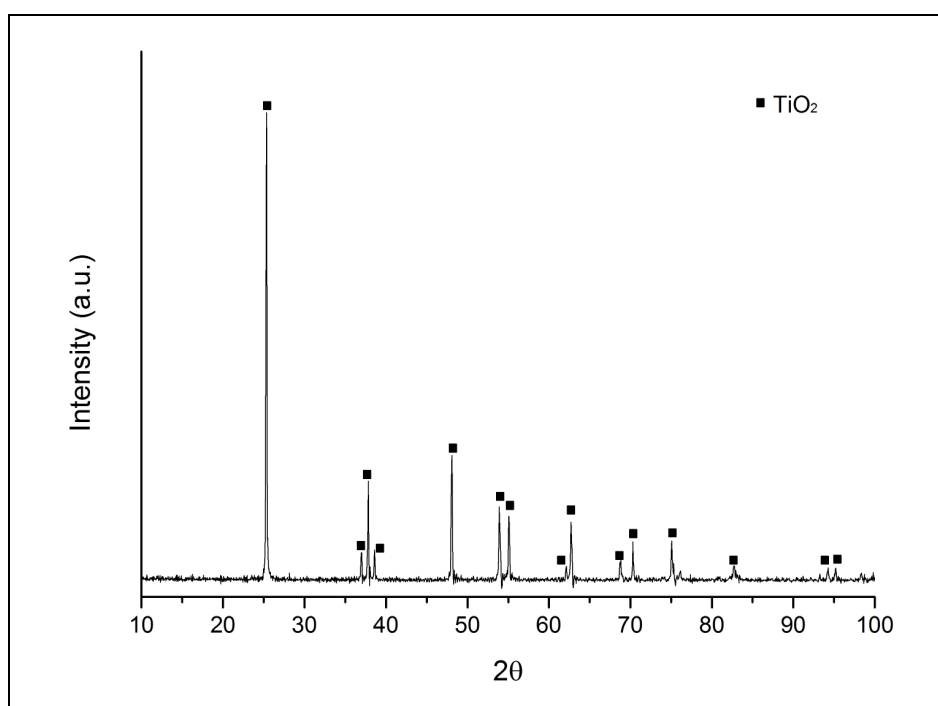


Εικόνα 3.26: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος W3

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, οι μόνες κορυφές που εμφανίζονται είναι αυτές του υποστρώματος NiO/GDC. Πέρα από αυτές δεν παρατηρείται καμία ξεχωριστή κορυφή που να υποδηλώνει την παρουσία οξειδίου του βολφραμίου. Στην περιοχή ωστόσο όπου το 2θ κυμαίνεται μεταξύ 17° και 25° (περιοχή όπου ορισμένα κρυσταλλικά οξείδια του βολφραμίου, όπως το WO_3 και WO_2 εμφανίζουν τις κύριες κορυφές τους) φαίνεται να υπάρχει αυξημένος θόρυβος, υποδηλώνοντας ίσως την τάση να σχηματιστεί κάποια κορυφή. Θεωρητικά, το XRD μπορεί να ανιχνεύσει κρυσταλλικές φάσεις που περιέχονται στο δείγμα σε ποσοστά 5-6%. Η κατά βάρος

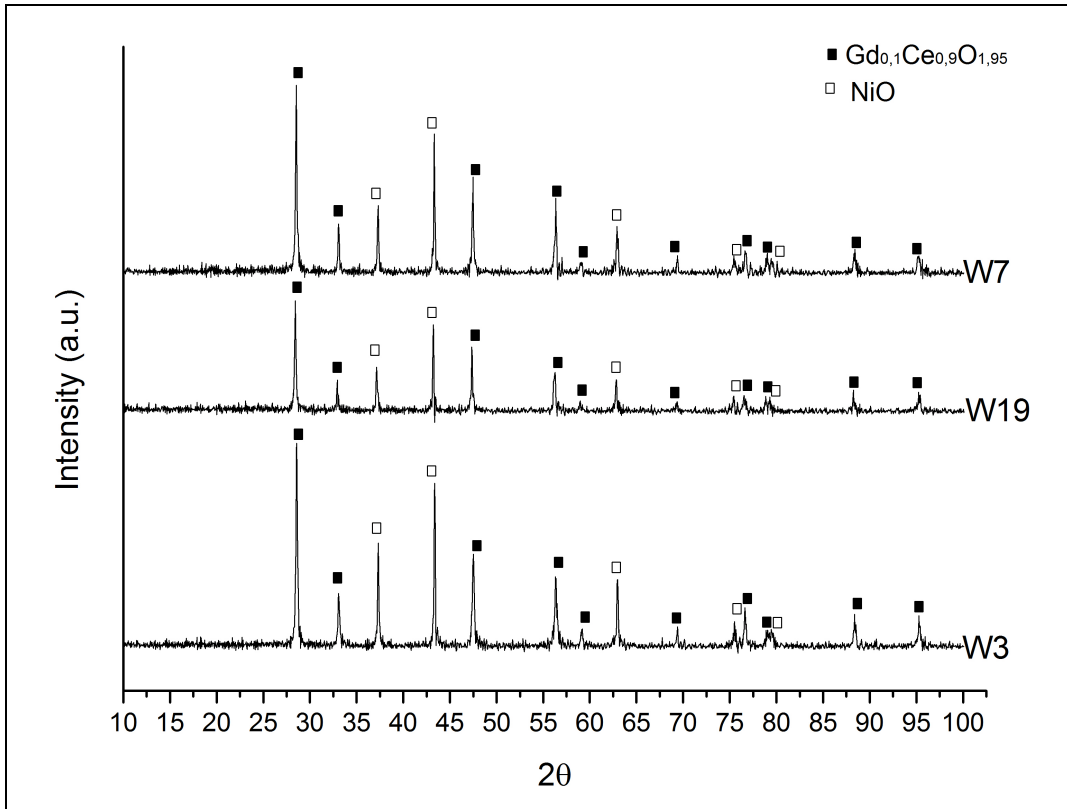
περιεκτικότητα του W3 σε βολφράμιο, όπως μετρήθηκε με το EDX ήταν ίση με 6,49%, όμως λόγω του άμορφου χαρακτήρα των οξειδίων που εναποτέθηκαν δεν είναι δυνατή η ταυτοποίησή τους στο δείγμα.

Αντίστοιχα αποτελέσματα έδωσε και η ανάλυση XRD του δείγματος W20 (εικόνα 3.27), που παρασκευάστηκε με ηχοβόληση διαλύματος που περιείχε 0,25g $W(CO)_6$ και 2g TiO_2 , με υπερήχους έντασης $50W/cm^2$. Στο ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε, για άλλη μια φορά οι μόνες κορυφές που διακρίνονται είναι αυτές του υποστρώματος TiO_2 . Η απουσία άλλων κορυφών οφείλεται τόσο στην άμορφη δομή του W_xO_y , όσο και στην πολύ μικρή περιεκτικότητά του δείγματος σε βολφράμιο σε αυτό το δείγμα (2.45% κατά βάρος, όπως μετρήθηκε με το EDX).

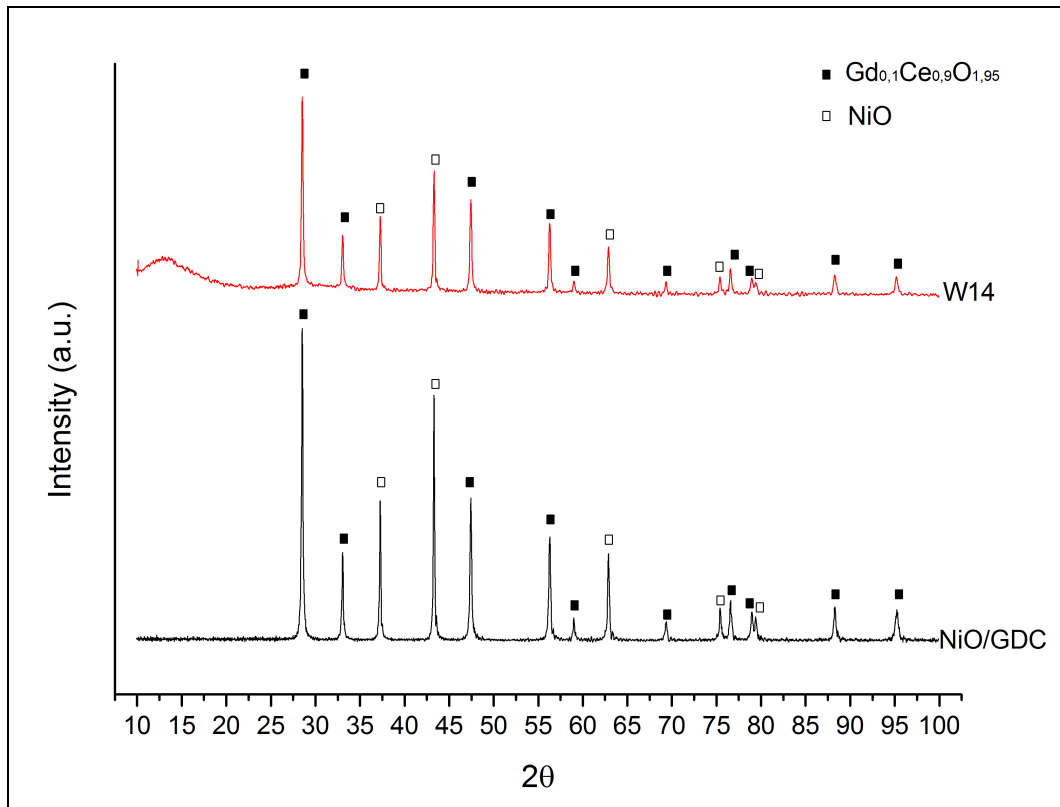


Εικόνα 3.27: Διάγραμμα περίθλασης ακίνων X δείγματος W20

Στην εικόνα 3.28 φαίνεται η σύγκριση των φασμάτων τριών δειγμάτων, των W3, W19 και W7, που παρασκευάστηκαν με ίδια αναλογία πρόδρομης ένωσης/ υποστρώματος (0,5g $W(CO)_6$ και 0,5g NiO/GDC) με χρήση υπερήχων διαφορετικών εντάσεων (50, 75 και $100 W/cm^2$ αντίστοιχα), προκειμένου να ελεγχθεί το κατά πόσον η ένταση των χρησιμοποιούμενων υπερήχων έχει κάποια επίδραση στην κρυσταλλικότητα των παραγόμενων οξειδίων. Οι κατά βάρος περιεκτικότητες των τριών δειγμάτων σε βολφράμιο είναι ίσες με 6,49% για το W1, 6,13% για το W19 και 5,75% για το W7, κοντά δηλαδή στα όρια ανίχνευσης του XRD και στις τρεις περιπτώσεις. Και στα τρία διαγράμματα ωστόσο δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια ταυτοποιήσιμη κορυφή που να ανήκει στο βολφράμιο ή σε κάποια ένωση αυτού, παρά μόνο αυτές που αφορούν στο υπόστρωμα. Επομένως η συγκεκριμένη μέθοδος ηχοχημικής σύνθεσης φαίνεται να οδηγεί πάντα σε άμορφα προϊόντα, σε οποιαδήποτε ένταση υπερήχων και αν γίνει η ηχοβόληση .



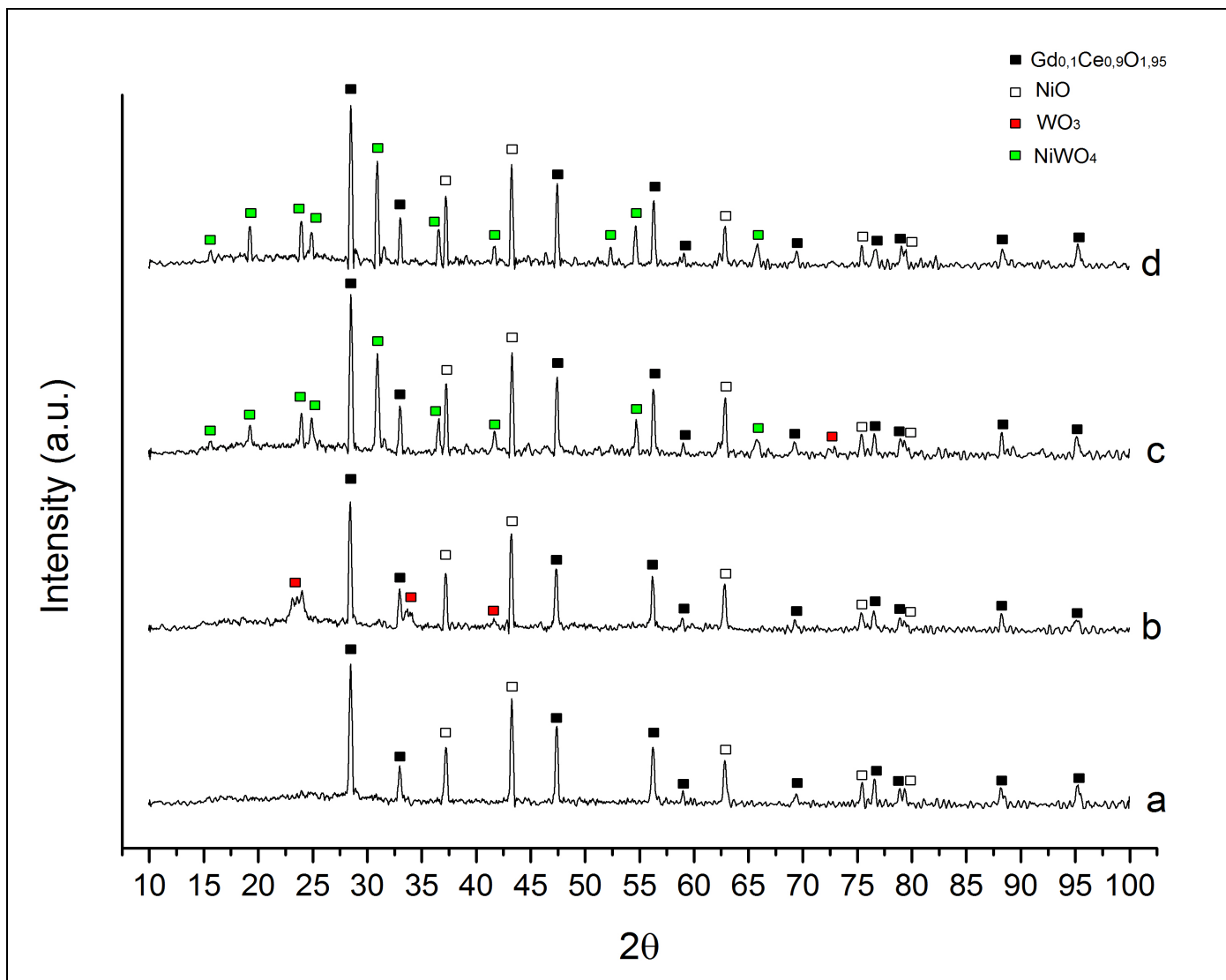
Εικόνα 3.28: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων W3, W19 και W7.



Εικόνα 3.29: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων W14 και σκέτης σκόνης NiO/GDC.

Προκειμένου να εξακριβωθεί εάν μια πιο αργή σάρωση στο XRD και η εξέταση ενός δείγματος πλουσιότερου σε βολφράμιο θα βοηθούσαν στον εντοπισμό οξειδίων του βολφραμίου στο διακοσμημένο υπόστρωμα, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση του δείγματος W14 (16% περιεκτικότητα σε W, όπως μετρήθηκε από το EDX). Το βήμα του γωνιομέτρου ορίστηκε ίσο με $0,03^\circ$ και το δείγμα παρέμενε σε κάθε γωνία για διάστημα 5 δευτερολέπτων. Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε φαίνεται παραπάνω (εικόνα 3.29), μαζί με το ακτινοδιάγραμμα σκέτου υποστρώματος NiO/GDC που λήφθηκε με την ίδια διαδικασία, για λόγους σύγκρισης. Παρατηρείται πως το φάσμα του διακοσμημένου δείγματος ξεκινάει με μια φαρδιά υπερυψωμένη ζώνη με κέντρο περίπου τις 12° , και πάλι όμως χωρίς να εμφανίζονται ξεκάθαρες κορυφές. Η ζώνη αυτή είναι μάλλον αποτέλεσμα της ύπαρξης νανοσωματιδίων στο δείγμα, καθώς και της παρουσίας του άνθρακα, από την ηχοβόληση του οργανικού διαλύτη.

Καθώς τα οξείδια W_xO_y είναι άμορφα, με τα διαγράμματα XRD που έχουν παρουσιαστεί μέχρι τώρα είναι αδύνατον να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη βολφραμίου στα δείγματα που περιέχουν υπόστρωμα. Για το λόγο αυτό επιχειρήθηκε η έψηση ενός τέτοιου δείγματος σε διάφορες θερμοκρασίες, ούτως ώστε να επέλθει αλλαγή φάσης των οξειδίων, δηλαδή το W_xO_y από αρχικά άμορφο να κρυσταλλωθεί βαθμηδόν και να μπορεί να ανιχνευτεί από το XRD. Συγκεκριμένα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Το δείγμα ξεκινώντας από θερμοκρασία δωματίου θερμάνθηκε μέχρι τους 500°C με ρυθμό $5^\circ\text{C}/\text{min}$ και έπειτα ψήθηκε σε θερμοκρασία 500°C για 90 λεπτά. Στη συνέχεια ακολούθησε θέρμανση από 500°C μέχρι 850°C με ρυθμό $4^\circ\text{C}/\text{min}$ και έψηση στους 850°C πάλι για 90 λεπτά. Τέλος, η θερμοκρασία αυξήθηκε από 850°C μέχρι 1100°C με ρυθμό αύξησης ίσο με $5^\circ\text{C}/\text{min}$ και έπειτα το δείγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία 1100°C για 90 λεπτά. Όλες οι θερμικές κατεργασίες έγιναν παρουσία αέρα, ενώ έπειτα από κάθε έψηση σε διαφορετική θερμοκρασία το δείγμα αναλύθηκε με XRD. Έτσι προέκυψε το διάγραμμα της εικόνας 3.30.



Εικόνα 3.30: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακίνων X στερεού δείγματος NiO/GDC διακοσμημένου με νανοδοσμάτια W_xO_y (a) χωρίς θερμική κατεργασία, (b) μετά από έψηση στους 500 °C, (c) μετά από έψηση στους 850 °C και (d) μετά από έψηση στους 1100 °C

Παρατηρείται, ότι κατά την έψηση σε θερμοκρασία 500°C, μέρος των άμορφων οξειδίων του βολφραμίου μετατράπηκε σε κρυσταλλικό WO_3 και εμφανίστηκαν στο ακτινοδιάγραμμα οι αντίστοιχες κορυφές, που σημειώνονται με κόκκινο χρώμα στο διάγραμμα b. Παρότι οι κορυφές δεν είναι οξείες, ισχυρή ένδειξη της παρουσίας του τριοξειδίου αποτελούν οι τρεις κορυφές στα $2\theta \approx 23^\circ$, καθώς σε αυτή την περιοχή εμφανίζονται και οι τρεις κύριες κορυφές του WO_3 (η διαπίστωση αυτή φαίνεται να συμβαδίζει με τα αποτελέσματα της ανάλυσης με Raman). Η παρουσία και άλλων φάσεων σε μικρότερες ποσότητες δεν αποκλείεται, αφού η γραμμή βάσης δεν είναι απολύτως καθαρή, χωρίς όμως να εμφανίζονται άλλες ξεκάθαρες κορυφές, πέρα από αυτές που ταυτοποιήθηκαν. Έπειτα από έψηση στους 850°C (γραμμή c), όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στο WO_3 εξαφανίζονται, εκτός από την κορυφή για $2\theta \approx 73^\circ$ (η οποία καθώς είναι εμφανής μόνο σε αυτό το φάσμα, και όχι στα a και b, ενδέχεται να είναι θόρυβος και όχι κορυφή του τριοξειδίου, παρότι

κανονικά ανήκει στο φάσμα του), ενώ το βολφράμιο και το νικέλιο σχηματίζουν το μικτό οξείδιο NiWO_4 (πράσινο χρώμα). Η φάση αυτή φαίνεται πλέον να επικρατεί από αυτό το σημείο και μετά, καθώς έπειτα από την έψηση στους 1100°C (γραμμή d), πέρα από τις κορυφές του υποστρώματος, εμφανίζονται πλέον μόνο οι κορυφές της φάσης NiWO_4 , ελαφρώς πιο οξείες αυτή την φορά. Μέσω της ανάλυσης αυτής, παρά τον αρχικά άμορφο χαρακτήρα των οξειδίων W_xO_y στα ακατέργαστα δείγματα, επιβεβαιώνεται η παρουσία του βολφραμίου σε αυτά.

3.4 Αποτελέσματα ICP-AES

Η ποσοτική ανάλυση των στερεών δειγμάτων αποπειράθηκε να γίνει με φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος. Καθώς αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε υγρά, απαιτείται πλήρης διαλυτοποίηση των δειγμάτων προ της ανάλυσης με ICP-AES. Δυστυχώς, αυτό δεν επιτεύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής, παρά το γεγονός ότι δοκιμάστηκε μια σειρά από μεθόδους διαλυτοποίησης. Για τον λόγο αυτό, η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε τελικά απευθείας στα στερεά δείγματα μέσω του EDX, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάστηκαν στην ενότητα 3.1 Έτσι, σε αυτή την ενότητα περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα του ICP-AES που αφορούν στις διαφορετικές τεχνικές διαλυτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν, οι οποίες περιγράφονται εκτενώς στο παράρτημα.

Προκειμένου να βρεθούν οι υποψήφιες μέθοδοι που θα μπορούσαν πιθανώς να επιτύχουν τη διαλυτοποίηση των δειγμάτων, αναζητήθηκαν τεχνικές που, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ενδείκνυνται για την διαλυτοποίηση του WO_3 , καθώς το τριοξείδιο αποτελεί μια πιθανή στοιχειομετρία του τελικού προϊόντος που παρασκευάστηκε από την ηχοβόληση, όπως έδειξε η ανάλυση με Raman. Από όλες τις τεχνικές που δοκιμάστηκαν, για κάποιες χρησιμοποιήθηκαν απευθείας τα στερεά δείγματα-προϊόντα της ηχοβόλησης, ενώ άλλες δοκιμάστηκαν πρώτα σε εμπορική σκόνη WO_3 , αφενός διότι η ακριβής ποσότητα του βολφραμίου στο WO_3 είναι γνωστή κι έτσι είναι πιο εύκολη η αξιολόγηση της μεθόδου, και αφετέρου γιατί η δοκιμή των διάφορων μεθόδων στα δείγματα της ηχοβόλησης θα απαιτούσε την κατανάλωση των ήδη μικρών ποσοτήτων που ήταν διαθέσιμες. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι μέθοδοι εφαρμόστηκαν επίσης και σε μηχανικό μίγμα WO_3 και υποστρώματος NiO/GDC, ούτως ώστε να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητά της εκάστοτε μεθόδου όσον αφορά στην ανάκτηση του βολφραμίου, όταν στο δείγμα υπάρχουν και άλλες ουσίες που δεν διαλυτοποιούνται. Για τις περισσότερες δοκιμές που εφαρμόστηκαν σε εργαστηριακό δείγμα-προϊόν ηχοβόλησης χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα το οποίο είχε παρασκευαστεί από ηχοβόληση διαλύματος που έφερε 0,5 g $\text{W}(\text{CO})_6$ και 1,5 g υποστρώματος NiO/GDC, πολύ μικρότερης κοκκομετρίας σε σχέση με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα. Η ηχοβόληση έγινε στα $100 \text{ W}/\text{cm}^2$. Για λόγους ευκολίας το δείγμα αυτό θα συμβολίζεται W21.

Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 3-3) περιλαμβάνονται οι κωδικές ονομασίες των μεθόδων που δοκιμάστηκαν, μια σύντομη περιγραφή τους, καθώς και το είδος του δείγματος

Πίνακας 3-3: Συγκεντρωτικός πίνακας μεθόδων διαλυτοποίησης

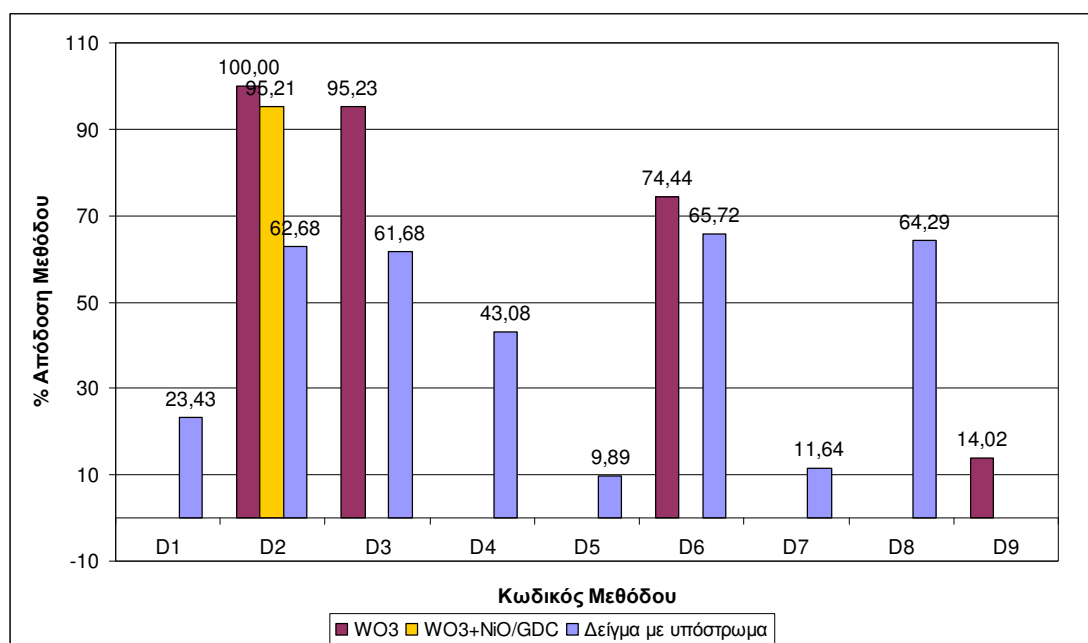
| Κωδικός μεθόδου | Περιγραφή | Είδος δείγματος |
|-----------------|---|---|
| D1 | Σύντηξη με Βόρακα | Δείγμα W21 |
| D2 | Σύντηξη με NaOH | Δείγματα W1, W3, W12 W21, εμπορικό WO ₃ , μίγμα WO ₃ -NiO/GDC |
| D3 | Διαλυτοποίηση με NaOH | Δείγμα W21, εμπορικό WO ₃ |
| D4 | Διαλυτοποίηση με NH ₃ | Δείγμα W21, εμπορικό WO ₃ |
| D5 | Διαλυτοποίηση με NH ₃ με χρήση reflux | Δείγμα W21 |
| D6 | Διαλυτοποίηση με H ₂ O ₂ | Δείγμα W21, εμπορικό WO ₃ |
| D7 | Διαλυτοποίηση με H ₂ O ₂ με χρήση reflux | Δείγμα W21 |
| D8 | Διαλυτοποίηση με HF και HNO ₃ με χρήση microwave | Δείγμα W21 |
| D9 | Σύντηξη με K ₂ (CO) ₃ /Na ₂ (CO) ₃ | Εμπορικό WO ₃ |

Προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα κάθε μεθόδου, υπολογίστηκε η απόδοσή της και εκφράστηκε ως ποσοστό της εκάστοτε τιμής που υπολογίστηκε από τη μέτρηση του ICP δια την αντίστοιχη τιμή που μετρήθηκε μέσω EDX, για την περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με ηχοβόληση. Στην περίπτωση που ως δείγμα χρησιμοποιήθηκε WO₃ ή μίγμα WO₃-NiO/GDC, οι περιεκτικότητες που υπολογίστηκαν από τις τιμές του ICP διαιρέθηκαν με την θεωρητικά υπολογισμένη ποσότητα του βολφραμίου στο δείγμα, μιας και η σύστασή του ήταν γνωστή. Για να γίνει πιο κατανοητός ο τρόπος που εξήχθηκαν τα αποτελέσματα, ορισμένα παραδείγματα αυτών των υπολογισμών φαίνονται στον πίνακα 3-4.

Πίνακας 3-4: Υπολογισμός απόδοσης μεθόδων διαλυτοποίησης

| Μέθοδος | Είδος δείγματος | Περιεκτικότητα σε W (wt. %) | | | | | % Απόδοση μεθόδου |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------|---|
| | | ICP | EDX 1 ^η μέτρηση | EDX 2 ^η μέτρηση | EDX mean value | Θεωρητική τιμή | |
| D4 | W21 | 4,70 | 10,83 | 10,99 | 10,91 | - | $\frac{4,70}{10,91} \cdot 100 \approx 43,08$ |
| D2 | W12 | 8,09 | 13,01 | 13,26 | 13,13 | - | $\frac{8,09}{13,13} \cdot 100 \approx 61,61$ |
| D3 | Εμπορικό WO ₃ | 75,51 | - | - | - | 79,29 | $\frac{75,51}{79,29} \cdot 100 \approx 95,23$ |

Για να γίνει ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ των μεθόδων κατασκευάστηκε το διάγραμμα της εικόνας 3.31, όπου φαίνεται η απόδοση κάθε μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε, όπως υπολογίστηκε με τον τρόπο που εξηγήθηκε στον πίνακα 3-3 (στην περίπτωση που η μέθοδος εφαρμόστηκε σε πάνω από ένα δείγματα, όπως π.χ. η D2, αναγράφεται ο μέσος όρος των τιμών απόδοσης).



Εικόνα 3.31: Συγκριτικός πίνακας μεθόδων διαλυτοποίησης

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η πλήρης διαλυτοποίηση όλης της ποσότητας του βολφραμίου που περιείχαν τα δείγματα της ηχοβόλησης δεν επιτεύχθηκε με καμία από τις μεθόδους που δοκιμάστηκαν. Οι μεγαλύτερες αποδόσεις ήταν αυτές της διαλυτοποίησης με υπεροξείδιο του υδρογόνου (D6) με ποσοστό ανάκτησης 65,72%, της διαλυτοποίησης με HF και HNO₃ με χρήση microwave (D8) με ποσοστό ανάκτησης 64,29% και της σύντηξης (D2) και διαλυτοποίησης (D3) με NaOH με ποσοστά ανάκτησης 62,68% και 61,68% αντίστοιχα. Καμία όμως από αυτές τις τιμές δεν κρίνεται ικανοποιητική, έτσι ώστε να μπορεί να επιλεγθεί κάποια από αυτές τις μεθόδους ως αξιόπιστη για την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι εκτός της D1 δοκιμάστηκαν, διότι προτεινόταν από τη βιβλιογραφία για την ανάκτηση του βολφραμίου από στερεά που περιέχουν WO₃. Ειδικά, όπως εξακριβώθηκε και στην παρούσα εργασία, η σύντηξη με NaOH έχει πολύ ικανοποιητικές τιμές ανάκτησης όταν επιχειρείται διαλυτοποίηση σκόνης WO₃, ή μίγματος WO₃-NiO/GDC (100% και 95,21% αντίστοιχα), όμως όταν εφαρμόζεται στα στερεά δείγματα που παρασκευάστηκαν από την ηχοβόληση δεν παρουσιάζει αντίστοιχα αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην ύπαρξη οξειδίων W_xO_y πολλών διαφορετικών στοιχειομετριών στο προϊόν της ηχοβόλησης, με αποτέλεσμα να μην συμπεριφέρονται όλα το ίδιο και να μην διαλυτοποιούνται όλα εξίσου εύκολα με τη δράση των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, εκτός από τη μέθοδο D1, καμία άλλη δεν κατάφερε να διαλυτοποιήσει το υπόστρωμα. Επομένως είναι πιθανό, είτε τα σωματίδια W_xO_y να είναι τόσο ισχυρά προσδεσμεμένα στους κόκκους του NiO/GDC, ώστε να αδυνατούν να αποδεσμευτούν

από αυτό και να περάσουν στην υγρή φάση, ή ακόμα και να υπάρχουν στα δείγματα ήδη πριν από την έψηση μικτά οξειδία βολφραμίου-νικελίου, όπως το NiWO_4 που εντοπίστηκε με XRD στην ενότητα 3.2. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι οι μέγιστες αποδόσεις τεσσάρων μεθόδων κυμαίνονταν στο διάστημα 61-66%. Αυτό είναι ίσως ένδειξη ότι αυτό το ποσοστό του δείγματος αποτελείται από τριοξείδιο, το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι δυνατόν να διαλυτοποιηθεί με τις περισσότερες από αυτές τις μεθόδους.

Κεφάλαιο 4 : Συζήτηση-Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του βολφραμίου και η εναπόθεσή τους σε σκόνες ανόδου κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη NiO/GDC και GDC, καθώς και σε κεραμικό υπόστρωμα TiO₂. Η μέθοδος που επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία^[16] περιλάμβανε την ηχοβόληση διαλύματος, το οποίο περιείχε ως πρόδρομη ουσία την πτητική οργανομεταλλική ένωση W(CO)₆, διαλυμένη σε διφαινυλμεθάνιο, και αποδείχθηκε αποτελεσματική, τόσο για τη σύνθεση δειγμάτων χωρίς υπόστρωμα, όσο και για την διακόσμηση των κεραμικών υποστρωμάτων με νανοσωματίδια W_xO_y. Αποδείχθηκε πως τα σωματίδια της εναπόθεσης είναι ισχυρά προσδεδεμένα στο υπόστρωμα και δεν απομακρύνονται με τη φυγοκέντρηση, την έκπλυση του στερεού, ή την έψήσή του σε θερμοκρασίες μέχρι 1100°C.

Η ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με υπόστρωμα πραγματοποιήθηκε απευθείας στα στερεά δείγματα με EDX. Για την εξέταση της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων στην κατά βάρος περιεκτικότητα των δειγμάτων σε βολφράμιο, κατασκευάστηκαν και παρουσιάστηκαν συγκριτικά διαγράμματα. Από αυτά φαίνεται ότι, για εντάσεις υπερήχων 50 W/cm² και 100 W/cm², η τιμή της περιεκτικότητας του δείγματος σε W αυξάνεται με την αύξηση του λόγου των ποσοτήτων πρόδρομης ένωσης/υποστρώματος. Εξάριση σε αυτήν την τάση αποτελεί η περίπτωση όπου η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος NiO/GDC κυμαίνεται μεταξύ 0,5 g και 1 g (όταν η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης παραμένει ίση με 0,5 g), όπου η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας υποστρώματος δεν αυξάνει ανάλογα και την ποσότητα του βολφραμίου που εναποτίθεται στην περίπτωση της ηχοβόλησης με υπερήχους έντασης 100 W/cm², καθώς λόγω της αυξημένης έντασης ενισχύεται η αποκόλληση των νανοσωματιδίων της εναπόθεσης. Η μέγιστη φόρτιση του δείγματος με W που επιτεύχθηκε για 0,5 g πρόδρομης ουσίας ήταν ίση με 6,49% επί του συνολικού βάρους του δείγματος, ενώ μεγαλύτερες φορτίσεις είναι δυνατές με την ηχοβόληση διαλύματος πλουσιότερου σε πρόδρομη ένωση. Έτσι η ποσοτικά μεγαλύτερη εναπόθεση, που επιτεύχθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, προέκυψε από ηχοβόληση διαλύματος που περιείχε 0,5 g W(CO)₆ και 1 g NiO/GDC με υπερήχους έντασης 100 W/cm², με το δείγμα που παρασκευάστηκε να αποτελείται κατά 16% από βολφράμιο. Αυτό δείχνει ότι με την κατάλληλη ρύθμιση αυτής της παραμέτρου, είναι δυνατός ο καθορισμός της επιθυμητής περιεκτικότητας του τελικού προϊόντος σε βολφράμιο, ενώ δεν αποκλείεται και η επίτευξη στο μέλλον, ακόμη πλουσιότερων φορτίσεων μέσω της αύξησης της ποσότητας του W(CO)₆. Φυσικά, για να επιβεβαιωθεί αυτό, χρειάζεται να γίνουν πειράματα ηχοβόλησης διαλυμάτων με ποσότητα πρόδρομης ένωσης μεγαλύτερης του 1 g, που αποτέλεσε το ανώτατο όριο για αυτή την εργασία, όμως είναι ένας πιθανός τρόπος να αυξηθεί ακόμη περισσότερο το βάρος της εναπόθεσης, εφόσον κάτι τέτοιο θα ήταν επιθυμητό για ορισμένες εφαρμογές ή για ερευνητικούς σκοπούς.

Η ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων έδειξε επίσης ότι η αύξηση της έντασης των υπερήχων στην περίπτωση του «κορεσμένου» υποστρώματος τείνει να μειώσει ελαφρώς την ποσότητα του βολφραμίου που εναποτίθεται στο υπόστρωμα, ενώ

αντίθετα, όταν ο λόγος των ποσοτήτων πρόδρομης ουσίας/υποστρώματος βρίσκεται μακριά από την κρίσιμη αναλογία 0,5g/0,5g, η αύξηση της έντασης των υπερήχων οδηγεί σε πλουσιότερη εναπόθεση, όταν αυτή κυμαίνεται μεταξύ 50 W/cm² και 100 W/cm², χωρίς όμως η αύξηση αυτή να είναι μεγάλη. Μόνο όταν η ένταση φτάνει τα 30 W/cm² παρατηρείται ουσιαστική μείωση της περιεκτικότητας του δείγματος σε βολφράμιο. Τα ευρήματα αυτά είναι σημαντικά για δύο λόγους. Αφενός, φαίνεται ότι ικανοποιητικά ποσοστά φορτίσεων είναι δυνατά χρησιμοποιώντας και υπερήχους μειωμένης έντασης, κάτι που είναι πολύ σημαντικό, καθώς έτσι μειώνεται η φθορά της μύτες του ηχοδίου και παρατείνεται ο χρόνος ζωής της, μειώνοντας έτσι το τελικό κόστος της διαδικασίας. Αφετέρου είναι σημαντικό, εφόσον επιθυμείται η παρασκευή σκόνης ανόδου συγκεκριμένης περιεκτικότητας σε W, να λαμβάνονται συνδυαστικά υπ' όψιν τόσο η τιμή της έντασης, όσο και αυτή της αναλογίας των στερεών.

Η μελέτη της χρονικής εξέλιξης των πειραμάτων έδειξε σταδιακή αύξηση της ποσότητας του βολφραμίου που εναποτίθεται μέχρι τα 150 λεπτά, ενώ στα τελευταία 30 λεπτά το ποσοστό της εναπόθεσης μειώνεται ελαφρά. Αυτό, όπως εξηγήθηκε στην αντίστοιχη ενότητα, οφείλεται πιθανώς στην μερική απογύμνωση του υποστρώματος λόγω της δράσης των microjets, καθώς και στο σπάσιμο, λόγω των υπερήχων, των συσσωματωμάτων του W_xO_y σε μικρότερα και κατ' επέκταση ελαφρύτερα, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατον να συλληχθούν με τη φυγοκέντρωση. Φαίνεται δηλαδή ότι οι υπέρηχοι προκαλούν ανταγωνιστικά φαινόμενα, εναπόθεσης και αποκόλλησης νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα, ενώ η δράση των δεύτερων αρχίζει να υπερισχύει μετά από τα 150 λεπτά. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, μετά από 90 μόλις λεπτά ηχοβόλησης, επιτυγχάνονται φορτίσεις με τιμές περιεκτικότητας σε βολφράμιο πολύ κοντινές σε αυτές που προκύπτουν μετά από 3 ώρες. Επομένως, μπορεί να προταθεί η μείωση του χρόνου της ηχοβόλησης, καθώς κάτι τέτοιο όχι μόνο δεν θα οδηγούσε απαραίτητα σε μείωση της τελικής εναπόθεσης, αλλά θα είχε ως αποτέλεσμα και την εξοικονόμηση ενέργειας και χρημάτων, για τους λόγους που αφορούν στη φθορά του ηχοδίου, που εξηγήθηκαν παραπάνω.

Η τελευταία παράμετρος που εξετάστηκε αφορούσε στην επίδραση της χρήσης διαφορετικού είδους κεραμικού υποστρώματος. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν, πέραν του NiO/GDC, εμπορικές σκόνες GDC TiO₂. Και στα τρία υποστρώματα εναποτέθηκαν επιτυχώς νανοσωματίδια W_xO_y, ενώ η μεγαλύτερη εναπόθεση επιτεύχθηκε για το GDC, πιθανότατα λόγω της πολύ μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειάς του. Φαίνεται λοιπόν, πως αυτή η μέθοδος ηχοχημικής σύνθεσης και εναπόθεσης μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα πλήθος υποστρωμάτων, για διαφορετικούς σκοπούς, εφόσον αυτό είναι επιθυμητό.

Για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων εφαρμόστηκαν αναλύσεις με φασματοσκοπικές μεθόδους. Οι σκόνες που παράχθηκαν εξετάστηκαν με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD) και Raman, προκειμένου να ελεγχθεί η κρυσταλλικότητα ή μη των παραγόμενων οξειδίων W_xO_y, καθώς και ο χημικός τους τύπος. Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι, ανεξάρτητα από την ένταση των εφαρμοζόμενων υπερήχων, το προϊόν της ηχοβόλησης είναι άμορφο (καθώς δεν εμφανίζονται κορυφές που μπορούν να αποδοθούν σε κάποια συγκεκριμένη ένωση του βολφραμίου) και πως μόνον κατόπιν θερμικής κατεργασίας αρχίζει να εμφανίζει κρυσταλλικότητα. Συγκεκριμένα, έπειτα από έψηση σε θερμοκρασία

500°C, ενός δείγματος υποστρώματος NiO/GDC διακοσμημένου με νανοσωματίδια W_xO_y εμφανίστηκαν κάποιες κορυφές που φαίνεται να ανήκουν στο WO_3 . Η ανάλυση με XRD δείγματος ψημένου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (850°C και 1100°C) αποκαλύπτει την δημιουργία της μικτής φάσης $NiWO_4$, στην οποία συμμετέχουν το βολφράμιο της εναπόθεσης και το νικέλιο του υποστρώματος. Η ανάλυση με φασματοσκοπία Raman, ενός δείγματος που παρασκευάστηκε χωρίς υπόστρωμα, υποδεικνύει την ύπαρξη τριοξειδίου του βολφραμίου στο προϊόν, αφού στο φάσμα διακρίνονται κορυφές που περιέχονται και στο αντίστοιχο φάσμα του WO_3 , ενώ διακρίνονται κι άλλες κορυφές, οι οποίες αποδίδονται μεν στις ταλαντώσεις των δεσμών μεταξύ βολφραμίου και οξυγόνου, σύμφωνα με τη θεωρία, χωρίς όμως να ανήκουν στο φάσμα κάποιου συγκεκριμένου οξειδίου. Αυτό δείχνει πως πιθανόν το προϊόν της ηχοβόλησης περιέχει εκτός από WO_3 και οξειδία W_xO_y άλλης στοιχειομετρίας, ή τριοξείδιο με μερική έλλειψη οξυγόνου της μορφής WO_{3-x} . Τέλος, η ανάλυση με Raman υποδεικνύει και αυτή τον άμορφο χαρακτήρα του προϊόντος, καθώς στο αντίστοιχο φάσμα κάποιες από τις κορυφές που εμφανίζονται δεν είναι πολύ αιχμηρές.

Η εξέταση των δειγμάτων με SEM έδειξε ότι το οξείδιο του βολφραμίου φαίνεται να διασπείρεται ομοιόμορφα στην σκόνη, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η σαφής διάκριση περιοχών που αποτελούνται μόνο από υπόστρωμα, ή μόνο από οξειδία του βολφραμίου. Σημειακές αναλύσεις με EDX επιβεβαιώνουν την ομοιόμορφη κατανομή του βολφραμίου στο προϊόν.

Τέλος, η ανάλυση με TEM έδειξε ότι τα σωματίδια W_xO_y που συντέθηκαν έχουν μέγεθος μικρότερο των 5 νανομέτρων και σχηματίζουν σπογγοειδείς δομές και συσσωματώματα μεγέθους ίσου περίπου 100 nm. Στις δομές αυτές συμμετέχει και το πολυμερικό προϊόν της ηχοβόλησης του οργανικού διαλύτη, το οποίο μάλιστα δρα ως συνδετικό, συγκρατώντας μεταξύ τους τα νανοσωματίδια του βολφραμίου. Την ίδια μορφή είχαν και τα δείγματα που περιείχαν υπόστρωμα, οι κόκκοι του οποίου φαίνεται να περιβάλλονται ομοιόμορφα από τα σπογγοειδή δίκτυα. Η έψηση των δειγμάτων οδηγεί στην απομάκρυνση των οργανικών καταλοίπων, με αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των δικτύων και την προσκόλληση των νανοσωματιδίων απευθείας στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Μελλοντικές προτάσεις

Παρακάτω συγκεντρώνονται κάποιες προτάσεις για βελτιστοποίηση και ανάπτυξη της μεθόδου που εφαρμόστηκε σε αυτή τη διπλωματική εργασία. Συγκεκριμένα προτείνονται:

- Η εκτέλεση πειραμάτων με μεγαλύτερο εύρος ποσοτήτων πρόδρομής ένωσης και υποστρώματος σε διάφορες αναλογίες, για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασής τους στην ποσότητα των νανοσωματιδίων που εναποτίθενται και πιθανώς την επίτευξη μεγαλύτερων φορτίσεων σε βολφράμιο.
- Η λήψη περισσότερων ενδιάμεσων δειγμάτων, ξεκινώντας νωρίτερα από τα 60 λεπτά, ούτως ώστε να μελετηθεί εκτενέστερα η χρονική εξέλιξη της δράσης των υπερήχων.

- Η πραγματοποίηση ηχοβολήσεων για χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα των 3 ωρών, ούτως ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η πτώση της τιμής του ποσοστού εναπόθεσης νανοσωματιδίων συνεχίζεται και μετά το πέρας των 180 λεπτών
- Η δοκιμή χρήσης διαφορετικών ουσιών ως διαλύτη και η μελέτη της επίδρασής τους στη μορφολογία του τελικού προϊόντος.
- Εφόσον είναι δυνατό, η εύρεση μιας τεχνικής με την οποία θα είναι δυνατή η πλήρης διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων, ούτως ώστε να μπορούν να εξεταστούν με μια πιο αξιόπιστη μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού, όπως το ICP-AES. Μια τέτοια μέθοδος θα μπορούσε ενδεχομένως να περιλαμβάνει την έψηση του δείγματος σε αναγωγική ατμόσφαιρα, ούτως ώστε τα οξείδια του βολφραμίου να μετατραπούν σε μεταλλικό βολφράμιο και στη συνέχεια τη διαλυτοποίηση του στερεού με αντιδραστήρια τέτοια που να προσβάλλουν το W.
- Μετρήσεις σε εργαστήριο του ΕΜΠ (ή του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας- ΚΑΠΕ) για διαπίστωση της καταλυτικής δράσης του διακοσμημένου NiO/GDC σε συνθήκες λειτουργίας SOFC με τροφοδοσία φυσικού αερίου ως καύσιμο.
- Η συνεργασία με εργαστήριο του ΕΜΠ για την μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δράσης της διακοσμημένης με νανοσωματίδια W_xO_y τιτανίας.
- Η ηχοβόληση carbon black (CB), στο οποίο έχουν ήδη εναποτεθεί ηχοχημικά σωματίδια Pt , (το διακοσμημένο με Pt CB παρασκευάζεται ήδη στα πλαίσια διπλωματικής εργασίας στο ΕΤΑΥ) για χρήση σε κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης και μελέτη της συνέργιας πλατίνας και βολφραμίου.

Βιβλιογραφία

1. T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, 2002
2. T. J. Mason, Sonochemistry and sono processing: the link, the trends and (probably) the future, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 2003, 175–179
3. A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 2004, 47–55
4. K. S. Suslick, The Chemistry of Ultrasound, *The Yearbook of Science & the Future*, 1994, Encyclopaedia Britannica, 138-155
5. K. S. Suslick, Sonochemistry, *Science*, 247, 1990, 1439-1445
6. H. Xu, B. W. Zeiger, K. S. Suslick, Sonochemical synthesis of nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2013, 2555-2567
7. T. J. Mason, J. P. Lorimer, An introduction to sonochemistry, *Endeavour*, 13, 1989, 123–128
8. J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts, F. de Jong, Sonochemistry: Theory and applications, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 113, 1994, 533–542
9. Ε. Α. Παυλάτου, Εισαγωγή στην τεχνολογία νανοδομημένων υλικών & νανο-υλικών: Σύνθεση, ιδιότητες και εφαρμογές (σημειώσεις για το μάθημα «Ανόργανες Βιομηχανίες (Μελέτες Περιπτώσεων)» της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ), Αθήνα, 2011
10. K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, M. W. Grinstaff, Sonochemical Synthesis of Amorphous Iron, *Nature*, 353, 1991, 414-416
11. R. Bellissent, G. Galli, T. Hyeon, S. Magazu, D. Majolino, P. Migliardo, K. S. Suslick, Structural Properties of Amorphous Bulk Fe, Co, and Fe-Co Binary Alloys, *Phys. Scripta*, T57, 1995, 79-83
12. M. M. Mdleleni, T. Hyeon, K. S. Suslick, Sonochemical Synthesis of Nanostructured Molybdenum Sulfide, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1998, 6189-6190
13. T. Hyeon, M. Fang, K. S. Suslick, Nanostructured Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 5492-5493
14. Dhas, N. Arul, K. S. Suslick, Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 2368-2369.
15. E. Ohayon, A. Gedanken, The application of ultrasound radiation to the synthesis of nanocrystalline metal oxide in a non-aqueous solvent, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 2010, 173–178
16. Yu. Koltypin, S. I. Nikitenko, A. Gedanken, The sonochemical preparation of tungsten oxide nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2002, 1107-1110
17. C. Cau, S. I. Nikitenko, Mechanism of $W(CO)_6$ sonolysis in diphenylmethane, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 2012, 498–502
18. S. I. Nikitenko, Y. Koltypin, Y. Mastai, M. Koltypin, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of tungsten sulfide nanorods, *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2002, 1450-1452

19. Ξ. Μαντζούρης, Νέα Υλικά Ανόδου Κελιών Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFC)- Παρασκευή, Χαρακτηρισμός και Έλεγχος Ιδιοτήτων (Διδακτορική Διατριβή), Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, 2007
20. P.M. Ormerod, «Solid oxide fuel cells», *Chemical Society Reviews* 32, 2003, 17–28
21. J.B. Goodenough, Y.-H. Huang, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 173, 2007, 1–10
22. M. Gong, X. Liu, J. Trembly, C. Johnson, Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application, *Journal of Power Sources* 168, 2007, 289–298
23. K. Sasaki, K. Susuki, A. Iyoshi, M. Uchimura, N. Imamura, H. Kusaba, Y. Teraoka, H. Fuchino, K. Tsujimoto, Y. Uchida, N. Jingod, H₂S Poisoning of Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (11), 2006, 2023-2029
24. A. Torabi Tehrani, Tungsten Carbide-based Anodes for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells (Doctoral Theses), Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, 2012
25. T. Chen, W. G. Wang, H. Miao, T. Li, C. Xu, Evaluation of carbon deposition behavior on the nickel/yttrium-stabilized zirconia anode-supported fuel cell fueled with simulated syngas, *Journal of Power Sources*, 196, 2011, 2461–2468
26. E. Antolini, E. R. Gonzalez, Tungsten-based materials for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 2010, 245–266
27. A. Mohammed Hussain, B. R. Sudireddy, J. V. T. Høgh, N. Bonanos, A Preliminary Study on WO₃-Infiltrated W–Cu–ScYSZ Anodes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Fuell Cells*, 12, 2012, 530–536
28. K. Sato, K. Fujimoto, Development of new nickel based catalyst for tar reforming with superior resistance to sulfur poisoning and coking in biomass gasification, *Catalysis Communications*, 8, 2007, 1697–1701
29. M. Nagarajan, G. Paruthimal kalgannan, G.A. Pathanjali, Novel anodes for fuel cell using nanostructured tungsten and titanium based electrocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2011, 14829–14837
30. A.C.C. Tseung, K.Y. Chen, Hydrogen spill-over effect on Pt/WO₃ anode catalysts, *Catalysis Today*, 38, 1997, 439–443
31. R. Ganesan, J.S. Lee, An electrocatalyst for methanol oxidation based on tungsten trioxide microspheres and platinum, *Journal of Power Sources*, 157 2006, 217-221
32. X. Z. Cui, J. L. Shi, H. R. Chen, L. X. Zhang, L. M. Guo, J. H. Gao, J. B. Li, Platinum/mesoporous WO₃ as a carbon-free electrocatalyst with enhanced electrochemical activity for methanol oxidation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 2008, 12024 –12031
33. J. Rajeswari, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, Tungsten trioxide nanorods as supports for platinum in methanol oxidation, *Materials Chemistry and Physics*, 106, 2007, 168–174
34. S. Jayaraman, T. F. Jaramillo, S. H. Baeck, E. W. McFarland, Synthesis and Characterization of Pt–WO₃ as Methanol Oxidation Catalysts for Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 2005, 22958–22966

35. X. Z. Cui, L. M. Guo, F. M. Cui, Q. J. He, J. L. Shi, Electrocatalytic Activity and CO Tolerance Properties of Mesostructured Pt/WO₃ Composite as an Anode Catalyst for PEMFCs, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 2009, 4134–4138
36. M. Dou, M. Hou, H. Zhang, G. Li, W. Lu, Z. Wei, Z. Shao, B. Yi, A Highly Stable Anode, Carbon-Free, Catalyst Support Based on Tungsten Trioxide Nanoclusters for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *ChemSusChem*, 5, 2012, 945 – 951
37. R. Xu, F. Xu, M. Pan, S. Mu, Improving sulfur tolerance of noble metal catalysts by tungsten oxide-induced effects, *RSC Advances*, 3, 2013, 764-773
38. A. P. E. York, J. B. Claridge, A. J. Brungs, S. C. Tsang, M. L. H. Green, Molybdenum and tungsten carbides as catalysts for the conversion of methane to synthesis gas using stoichiometric feedstocks, *Chemical Communications*, 1, 1997, 39-40
39. Z. Cheng, S. Zha, M. Liu, Stability of Materials as Candidates for Sulfur-Resistant Anodes of Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 2006, A1302-A1309
40. A. Torabi, T. H. Etsell, N. Semagina, P. Sarkar, Electrochemical behaviour of tungsten carbide-based materials as candidate anodes for solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, 67, 2012, 172– 180
41. J.-H. Jang, J. Kim, Y.-H. Lee, C. Pakc, Y.-U. Kwon, Sonochemical synthesis of tungsten carbide–palladium nanocomposites and their electrocatalytic activity for hydrogen oxidation reaction, *Electrochimica Acta*, 55, 2009, 485–490
42. L. Adijanto, R. Küngas, J. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, SOFC anodes based on infiltration of tungsten bronzes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 2011, 15722-15730
43. N.U. Pujare, K.J. Tsai, A.F. Sammells, An Electrochemical Claus Process for Sulfur Recovery, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 3662
44. T. J. Mason, D. Peters, *Practical Sonochemistry, Second Edition: Power Ultrasound Uses and Applications*, Woodhead Publishing, 2nd edition, 2002
45. T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art', *Ultrasonics*, 30, 1992, 40-42
46. A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, J. Van herle, A Review of RedOx Cycling of Solid Oxide Fuel Cells Anode, *Membranes*, 2, 2012, 585-664
47. Frank de Bruijn, The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications, *Green Chemistry*, 7, 2005, 132–150
48. M. Stucchi, C.L. Bianchi, C. Pirola, S. Vitali, G. Cerrato, S. Morandi, C. Argiris, G. Sourkouni, P.M. Sakkas, V. Capucci, Surface decoration of commercial micro-sized TiO₂ by means of highenergy ultrasound: A way to enhance its photocatalytic activity under visible light (Manuscript accepted in press), *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015
49. K. Nonaka, A. Takase, K. Miyakawa, Raman spectra of sol-gel-derived tungsten oxides, *Journal of Materials Science Letters*, 12, 1993, 274-277
50. J. Frontino Paulino, J. C. Afonso, J. L. Mantovano, C. A. Vianna, J. W. Silva Dias da Cunha, Recovery of tungsten by liquid–liquid extraction from a

- wolframite concentrate after fusion with sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 127-128, 2012, 121–124
51. E. Lassner, From Tungsten Concentrates and Scrap to Highly Pure Ammonium Paratungstate (APT), *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, 13, 1995 35-44
 52. V. Krivan, A. Heger, S. Hauptkorn, Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for trace element analysis of high-purity tungsten trioxide, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 360, 1998, 167–174
 53. Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP), Vol II, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2004

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: Διαλυτοποίηση δειγμάτων

Σε αυτό το σημείο περιγράφονται οι διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαλυτοποίηση των δειγμάτων.

Μέθοδος D1- Σύντηξη με βόρακα

Διαδικασία: Αρχικά 30mg στερεού δείγματος ζυγίστηκαν σε προζυγισμένο χωνευτήριο πλατίνας, στο οποίο στη συνέχεια προστέθηκαν 1,5g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και το μίγμα ανακατεύτηκε για να γίνει ομοιογενές. Το χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε φούρνο με θερμοκρασία 1000°C για μισή ώρα, ούτως ώστε να σχηματιστεί διαυγές τήγμα («γυαλί»), και έπειτα αφέθηκε να κρυώσει. Έπειτα τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερό, και προστέθηκαν 25 ml HCl, και με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου το χωνευτήριο μετακινήθηκε ούτως ώστε να έρθει σε πλάγια θέση. Στο ποτήρι προστέθηκε περισσότερο απιονισμένο νερό, ούτως ώστε το χωνευτήριο να είναι πλήρως βυθισμένο στο διάλυμα, το οποίο αφέθηκε να βράσει για 30 λεπτά. Μετά, αφαιρέθηκε το χωνευτήριο (στο οποίο δεν παρέμειναν κατάλοιπα, ωστόσο αφού ξεπλύθηκε και ξηράνθηκε ζυγίστηκε, έτσι ώστε να βεβαιωθεί ότι η μάζα του δεν ήταν μεγαλύτερη από αυτή που είχε πριν την έναρξη της διαδικασίας, γεγονός που θα υποδήλωνε την παρουσία υπολειμμάτων δείγματος) και το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει. Ακολούθησε διήθηση και εμφιάλωση του δείγματος σε φιάλη 100 ml.

Σχόλια: Η μέθοδος αυτή ήταν η μόνη που κατάφερε να διαλύσει το υπόστρωμα. Οπτικά το γυαλί που προέκυπτε από τη σύντηξη φαινόταν διαυγές και ομοιόμορφο, ωστόσο μετά από τη διαλυτοποίηση με το διάλυμα του υδροχλωρικού οξέως πολλές φορές εμφανιζόταν άσπρο ίζημα στον πάτο του ποτηριού ζέσεως. Σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα φιλτραριζόταν και ακολουθούσε καύση του διηθητικού χαρτιού, ζύγιση και εκ νέου διαλυτοποίηση του υπολείμματος με βόρακα και υδροχλώριο στις ίδιες ποσότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η εμφιάλωση γινόταν είτε στην ίδια φιάλη που περιείχε το διάλυμα του πρώτου βήματος διαλυτοποίησης (άρα επιλεγόταν φιάλη όγκου 250ml), είτε σε νέα φιάλη των 100 ml. Παρότι το τελικό διάλυμα αρχικά φαινόταν διαυγές, μετά την πάροδο 1-2 ημερών σχηματίστηκε αρκετά μεγάλη ποσότητα ιζήματος κίτρινου χρώματος στον πάτο της φιάλης, όπως φαίνεται στην εικόνα. Αυτό συμβαίνει διότι τα οξείδια του βολφραμίου είναι ασταθή στα όξινα διαλύματα, καθώς σχηματίζουν αδιάλυτο ένυδρο $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή δι-ένυδρο οξύ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ενώ λοιπόν η σύντηξη με βόρακα φαίνεται να πέτυχε τη δημιουργία ομοιόμορφου τήγματος, η παρουσία του οξέος (το οποίο ήταν απαραίτητο προκειμένου να διαλυθεί το γυαλί) δεν ευνοούσε την σταθερότητα του διαλύματος, ενώ οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του βολφραμίου στο διάλυμα, που προέκυψαν από το ICP, ήταν απογοητευτικές.



Μέθοδος D2- Σύντηξη με NaOH

Διαδικασία: Η αλκαλική σύντηξη χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την ανάκτηση του βολφραμίου από ορυκτά όπως ο βολφραμίτης με καλά αποτελέσματα ^[50]. Σε αυτή την εργασία, πρώτου η μέθοδος εφαρμοστεί στα στερεά δείγματα, εφαρμόστηκε σε σκόνη WO_3 , ή μίγμα WO_3 -NiO/GDC με πολύ ικανοποιητική ανάκτηση βολφραμίου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής. Σε προζυγισμένο χωνευτήριο νικελίου ζυγίστηκαν 20 mg στερεού δείγματος (ή 10 mg WO_3 είτε μόνα τους, είτε σε μίγμα με 10 mg NiO/GDC) και προστέθηκε περίπου 1g NaOH σε πελλέτες. Ακολούθησε σύντηξη του μίγματος πάνω από φλόγα λύχνου Bunsen για περίπου 20λεπτά, με συχνή ανακίνηση του χωνευτηρίου, με τη βοήθεια μιας λαβίδας. Για την περίπτωση του σκέτου WO_3 δημιουργήθηκε ομοιόμορφο τήγμα, ενώ για τα δείγματα του διακοσμημένου υποστρώματος ή της σκόνης WO_3 σε συνδυασμό με NiO/GDC, το τήγμα ήταν θολό, καθώς το υπόστρωμα δεν έλιωσε. Το χωνευτήριο με το τήγμα, αφού αφέθηκε να κρυώσει, τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως, όπου προστέθηκαν περίπου 100 ml απιονισμένου νερού και το διάλυμα αφέθηκε να βράσει σε hot plate υπό ανάδευση για περίπου 30 λεπτά. Έπειτα, αφαιρέθηκε το χωνευτήριο, το οποίο ξεπλύθηκε και ξηράνθηκε, ενώ το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει. Προκειμένου να ρυθμιστεί το pH ώστε να είναι μεταξύ 8-9 προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος HCl. Ακολούθησε διήθηση, κατά την οποία το αδιάλυτο υπόστρωμα (εικόνα) συγκρατήθηκε στο διηθητικό χαρτί και εμφιάλωση του διαλύματος σε φιάλη 250 ml με προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας απιονισμένου νερού.



Σχόλια: Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν δεν ήταν σταθερά, καθώς έπειτα από την πάροδο 2-3 ημερών άρχισαν να δημιουργούνται λευκές σπογγώδεις νιφάδες, αιωρούμενες στο υγρό, η ποσότητα των οποίων αυξανόταν με την πάροδο του χρόνου, υποδηλώνοντας την παρουσία αδιάλυτου στερεού. Το στερεό αυτό συλλέχθηκε με διήθηση και αναλύθηκε με EDX, όπου και βρέθηκαν ποσότητες βολφραμίου της τάξης του 8,5% κατά βάρος. Επιπλέον στο χωνευτήριο του νικελίου δημιουργήθηκε ένα μαύρο στρώμα οξειδίου του νικελίου κατά τη διάρκεια της σύντηξης πάνω από τη φλόγα του λύχνου Bunsen, το οποίο ξεκολλούσε και παρέμενε στο ποτήρι ζέσεως, κάνοντας έτσι αδύνατο τον έλεγχο για την παρουσία αδιάλυτου βολφραμίου στο χωνευτήριο, μέσω της ζύγισής του πριν και μετά την διαδικασία της σύντηξης-διαλυτοποίησης.

Μέθοδος D3- Διαλυτοποίηση με NaOH

Διαδικασία: Τα οξειδία του βολφραμίου είναι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ^[51], ευδιάλυτα σε βάσεις όπως το NaOH. Για το λόγο αυτό δοκιμάστηκε η διάλυση εμπορικού WO₃ και δείγματος-προϊόντος της ηχοβόλησης που περιείχε υπόστρωμα με την εξής διαδικασία. 20 mg στερεού δείγματος ή 10 mg WO₃ τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως μαζί με 10 ml διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 4M. Το ποτήρι ζέσεως σκεπάστηκε με ύαλο ωρολογίου και τοποθετήθηκε σε θερμοαντκή πλάκα. Το διάλυμα θερμάνθηκε (χωρίς να βράσει) σε θερμοκρασία περίπου 60°C για 90 λεπτά. Στην περίπτωση του WO₃, η κίτρινη σκόνη εξαφανίστηκε πολύ γρήγορα (μέσα στα 10 πρώτα λεπτά), ενώ σε αυτή του δείγματος το υπόστρωμα παρέμεινε αδιάλυτο ως ίζημα στον πάτο του ποτηριού καθ'όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Μετά το τέλος της θέρμανσης το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει και κατόπιν φιλτραρίστηκε και το αδιάλυτο υπόστρωμα συγκρατήθηκε από το διηθητικό χαρτί. Από τα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως προσπάθησαν να συλλεχθούν όλα τα τυχόν υπολείμματα διαλύματος με διαδοχικά ξεπλύματα με απιονισμένο νερό. Τελικά το διάλυμα, εμφιαλώθηκε σε ογκομετρική φιάλη 100ml με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας απιονισμένου νερού μέχρι την χαραγή της φιάλης.

Σχόλια: Στα διαλύματα εμφανίστηκε σύντομα μικρή ποσότητα λευκού ιζήματος, πιθανώς από NaOH που παρέμεινε αδιάλυτο. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της ενότητας 3.4, για την περίπτωση του εμπορικού WO₃ η μέθοδος πέτυχε πολύ ικανοποιητική ανάκτηση βολφραμίου, της τάξης του 95%, όμως από το δείγμα με το υπόστρωμα, μόλις το 61,68% του περιεχομένου βολφραμίου κατάφερε να διαλυτοποιηθεί, πιθανώς λόγω της δυσκολίας αποδέσμευσης των σωματιδίων W_xO_y από το υπόστρωμα, ή εξαιτίας του γεγονότος ότι μέρος αυτών είχε σύσταση διάφορη του WO₃, με αποτέλεσμα να μην προσβάλλονται από το καυστικό νάτριο.

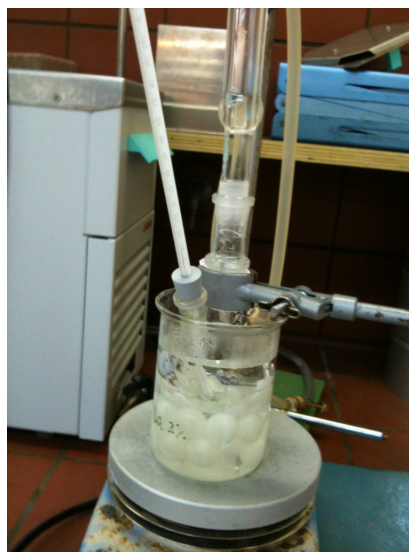
Μέθοδος D4- Διαλυτοποίηση με NH₃

Διαδικασία: Όπως και οι καυστικές βάσεις, έτσι και η αμμωνία χρησιμοποιείται συχνά για την εκχύλιση ορυκτών που περιέχουν βολφράμιο. Έτσι για την διαλυτοποίηση των δειγμάτων δοκιμάστηκε μία αντίστοιχη τεχνική ^[52]. Συγκεκριμένα, 20 mg στερεού δείγματος ζυγίστηκαν σε ποτήρι ζέσεως, όπου προστέθηκαν με 10 ml διαλύματος NH₃ (25%). Το διάλυμα σκεπάστηκε με ύαλο ωρολογίου και θερμάνθηκε σε hot plate με ανάδευση (χωρίς να βράσει) για 2 ώρες, ενώ το υπόστρωμα NiO/GDC παρέμεινε αδιάλυτο στον πάτο του ποτηριού. Ακολούθησε διήθηση, εμφιάλωση στα 100ml και τέλος, μέτρηση με ICP-AES, ενώ ποσοστό ανάκτησης του βολφραμίου υπολογίστηκε ίσο με 43,08%.

Μέθοδος D5- Διαλυτοποίηση με NH₃ με χρήση reflux

Διαδικασία: Αυτή η τεχνική αποτελεί μια παραλλαγή της μεθόδου D4, με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά επιχειρήθηκε η θέρμανση του δείγματος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, υπό κάθετο ψυκτήρα (reflux), ούτως ώστε να ανακτώνται οι ποσότητες του διαλύματος που τυχόν διαφεύγουν λόγω της εξάτμισης. Σε σφαιρική δίλαιμη φιάλη ζυγίστηκαν 20 mg στερεού δείγματος και έπειτα προστέθηκαν 10 ml

διαλύματος NH_3 25%. Στο πάνω άνοιγμα της φιάλης εφαρμόστηκε ο ψυκτήρας, ενώ μέσω του δεύτερου λαιμού βυθίστηκε θερμομότρο μέσα στο διάλυμα, για την έλεγχο της θερμοκρασίας του υγρού ανά πάσα στιγμή. Η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε νερό (καθώς η χρήση ελαιόλουτρου θα μπορούσε ίσως να μολύνει το διάλυμα, κατά την έγχυση του σε άλλο δοχείο), το οποίο βρισκόταν πάνω σε θερμαντική πλάκα. Η διάταξη φαίνεται στην εικόνα. Το διάλυμα θερμάνθηκε σε θερμοκρασία 80°C για 4 ώρες, ενώ μετά το τέλος της 2^{ης} ώρα της θέρμανσης προστέθηκαν σε αυτό άλλα 10 ml διαλύματος NH_3 , για να αντισταθμιστούν τυχόν απώλειες αμμωνίας λόγω της εξάτμισης. Μετά το τέλος της θέρμανσης το διάλυμα αφέθηκε για λίγη ώρα να κρυσώσει. Και σε αυτή την περίπτωση το υπόστρωμα δεν διαλύθηκε και παρέμεινε ως σκούρο πράσινο ίζημα στην φιάλη, ενώ απομακρύνθηκε στη συνέχεια με τη διήθηση του διαλύματος. Μετά τη διήθηση ακολούθησε προσθήκη απιονισμένου νερού και εμφιάλωση στα 100ml.



Σχόλια: Το διάλυμα που προέκυψε μετά τη διήθηση και την εμφιάλωση ήταν ελαφρώς θολό, ενώ στον πάτο της φιάλης είχε καταβυθιστεί αρκετή ποσότητα λεπτόκοκκου ιζήματος υπόλευκου χρώματος. Τα αποτελέσματα του ICP για αυτή τη μέθοδο ήταν εξαιρετικά χαμηλά και για τον λόγο αυτό, ούτε και αυτή η μέθοδος δεν ενδείκνυται για τη διαλυτοποίηση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν.

Μέθοδος D6- Διαλυτοποίηση με H_2O_2

Διαδικασία: Στη βιβλιογραφία ^[52] έχουν αναφερθεί μέθοδοι χώνευσης δειγμάτων που περιέχουν οξείδια του βολφραμίου με χρήση H_2O_2 . Μια αντίστοιχη διαδικασία δοκιμάστηκε για την διαλυτοποίηση στερεού δείγματος και εμπορικού WO_3 . Για αυτή τη δοκιμή ζυγίστηκαν 20mg στερεού δείγματος ηχοβόλησης με υπόστρωμα NiO/GDC ή 10mg εμπορικού WO_3 σε ποτήρι ζέσεως, στο οποίο προστέθηκαν στη συνέχεια 10 ml H_2O_2 . Το ποτήρι σκεπάστηκε με ύαλο ωρολογίου και ακολούθησε θέρμανση υπό ανάδευση για 3 ώρες σε θερμαντική πλάκα, σε θερμοκρασία 80°C . Το εμπορικό τριοξείδιο του βολφραμίου διαλύθηκε πλήρως έπειτα από την 1^η περίπου ώρα, ενώ στην περίπτωση του στερεού δείγματος υπήρχε μετά το τέλος της διαδικασίας μεγάλη ποσότητα σκούρου πράσινου ιζήματος, καθώς το υπόστρωμα παρέμεινε αδιάλυτο. Τα διαλύματα διηθήθηκαν και μετά από πρόσθεση απιονισμένου νερού εμφιαλώθηκαν σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 100ml.

Σχόλια: Ενώ τα διαλύματα που προέκυψαν μετά τη διήθηση ήταν αρχικά διαυγή, έπειτα από λίγες ημέρες εμφανίστηκε στον πάτο των ογκομετρικών φιαλών πολύ λεπτόκοκκο ίζημα, ανοιχτού πράσινου χρώματος, τόσο στην περίπτωση του WO_3 , όσο και σε αυτή του εργαστηριακά παρασκευασμένου δείγματος. Έτσι, φαίνεται ότι

ενώ η μέθοδος καταφέρνει αρχικά να διαλύσει το μεγαλύτερο μέρος των ειδών του βολφραμίου, τα διαλύματα που προκύπτουν είναι ασταθή, ενώ και οι αντίστοιχες μετρήσεις του ICP για τη συγκεκριμένη μέθοδο την κρίνουν ακατάλληλη για να εφαρμοστεί στα στερεά δείγματα με σκοπό την ποσοτική ανάλυση.

Μέθοδος D7- Διαλυτοποίηση με H₂O₂ με χρήση reflux

Διαδικασία: Πρόκειται για παραλλαγή της μεθόδου D6. Για τη μέθοδο αυτή 20mg στερεού δείγματος τοποθετήθηκαν σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη μαζί με 25 ml H₂O₂ και θερμάνθηκαν για 4 ώρες σε θερμοκρασία 80°C υπό κάθετο ψυκτήρα, στην ίδια διάταξη που περιγράφηκε στην μέθοδο D5. Για άλλη μια φορά, καθώς το υπεροξείδιο δεν είναι ικανό να διαλύσει το NiO/GDC, μετά το πέρας της διαδικασίας παρέμεινε στερεό ίζημα στον πάτο, το οποίο απομακρύνθηκε με διήθηση. Το διάλυμα εμφιαλώθηκε στα 100ml μετά από προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας απιονισμένου νερού.

Σχόλια: Το διάλυμα που προέκυψε ήταν θολό, χωρίς όμως να φαίνεται στερεό ίζημα στον πάτο της φιάλης. Η ανάκτηση του βολφραμίου για αυτή τη μέθοδο, όπως υπολογίστηκε από τις αντίστοιχες αναλύσεις του διαλύματος μέσω του ICP, ήταν μόλις 11,64%, από τις χαμηλότερες δηλαδή ανάμεσα σε όλες τις μεθόδους που δοκιμάστηκαν. Φαίνεται ότι η χρήση του ψυκτήρα, όχι μόνο δεν βοηθάει στη βελτίωση της ανάκτησης του βολφραμίου σε σχέση με τη μέθοδο D6, αλλά αντίθετα έχει τα αντίθετα αποτελέσματα, καθώς μεγάλο μέρος των μορίων του υπεροξειδίου ίσως διασπάστηκαν σε οξυγόνο και νερό, λόγω της παρατεταμένης θέρμανσης, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η διάλυση του οξειδίου του βολφραμίου.

Μέθοδος D8- Διαλυτοποίηση με HF και HNO₃ με χρήση microwave

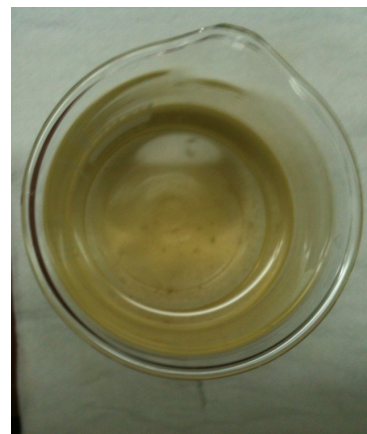
Διαδικασία: Σε αυτή την δοκιμή, 18 mg στερεού δείγματος με υπόστρωμα NiO/GDC ζυγίστηκαν σε ειδικό δοχείο όπου προστέθηκαν στη συνέχεια 6ml HNO₃ και 3ml HF, σύμφωνα με την προτεινόμενη συνταγή που περιέχεται στο συνοδευτικό manual της συσκευής του microwave, για την διαλυτοποίηση δειγμάτων οξειδίου του βολφραμίου. Το δοχείο στη συνέχεια σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στη συσκευή. Το πρόγραμμα που ακολουθήθηκε περιλάμβανε άνοδο της θερμοκρασίας για 20 λεπτά, μέχρις ότου να φτάσει τους 220°C και έπειτα παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για άλλα 15 λεπτά. Μετά το πέρας της διαδικασίας και αφού πέρασε κάποιος χρόνος, ώστε να μπορεί το δοχείο να ανοιχτεί με ασφάλεια, παρατηρήθηκε ότι υπήρχε μεγάλη ποσότητα ιζήματος στον πάτο, πιθανώς από το αδιάλυτο υπόστρωμα. Το περιεχόμενο του δοχείου αδειάστηκε σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 250ml, όπου προστέθηκαν 3g βορικού οξέος, ώστε να δεσμευτεί η περίσσεια του HF και να μην προσβάλλει την γυάλινη φιάλη και τα γυάλινα μέρη της συσκευής του ICP. Μετά την προσθήκη απιονισμένου νερού, ώστε ο όγκος του διαλύματος να φτάσει τα 250ml ακολούθησε μέτρηση με το ICP-AES.

Σχόλια: Το διάλυμα όπως αναφέρθηκε περιείχε σκούρο πράσινο ίζημα, λόγω του υποστρώματος NiO/GDC που δεν προσβάλλεται από το HF ή το HNO₃. Όπως έδειξαν οι μετρήσεις του ICP, η μέθοδος κατάφερε να διαλυτοποιήσει μόνο περίπου το 64% του βολφραμίου που περιεχόταν στο δείγμα, προφανώς λόγω της αδυναμίας αποδέσμευσης του υπόλοιπου 26% από τους κόκκους του υποστρώματος ή του

γενικά δυσδιάλυτου χαρακτήρα των οξειδίων του βολφραμίου στα περισσότερα οξέα.

Μέθοδος- D9 Σύντηξη με $K_2(CO)_3/Na_2(CO)_3$

Διαδικασία: Η τελευταία τεχνική που θα αναφερθεί σε αυτή την ενότητα αφορά στην απόπειρα σύντηξης σκόνης εμπορικού WO_3 με μίγμα $K_2(CO)_3/Na_2(CO)_3$. Τα άλατα αυτά χρησιμοποιούνται για τη σύντηξη πολλών αδιάλυτων φωσφορικών και θειικών αλάτων, πυρίμαχων οξειδίων, ενώσεων του πυριτίου κ.α. ^[53]. Για τη δοκιμή αυτή ζυγίστηκαν 10mg εμπορικού WO_3 σε χωνευτήριο πλατίνας, όπου προστέθηκαν περίπου 1g $K_2(CO)_3$ και 1g $Na_2(CO)_3$. Το μίγμα αναμίχθηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 1000°C για 4 περίπου ώρες. Το τήγμα που δημιουργήθηκε ήταν θολό καφέ χρώματος. Το χωνευτήριο με το τήγμα τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως με απιονισμένο νερό και 15ml HCl και θερμάνθηκε υπό ανάδευση για μισή ώρα περίπου. Το διάλυμα που προέκυψε περιείχε μεγάλη ποσότητα καφέ ιζήματος (εικόνα), ενώ στο χωνευτήριο πλατίνας έμεινε κολλημένη ποσότητα καφέ στερεού. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος, προσθήκη νερού και εμφιάλωση σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 250 ml.



Σχόλια: Η μέτρηση με ICP-AES του διαλύματος που παρασκευάστηκε έδειξε πολύ χαμηλή ανάκτηση βολφραμίου (της τάξης του 14%), δείχνοντας έτσι την ακαταλληλότητα της μεθόδου αυτής για την χώνευση των οξειδίων του βολφραμίου. Για το λόγο αυτό δεν προχωρήσαμε σε δοκιμή αυτής της μεθόδου στα στερεά δείγματα που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά.