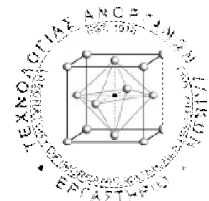


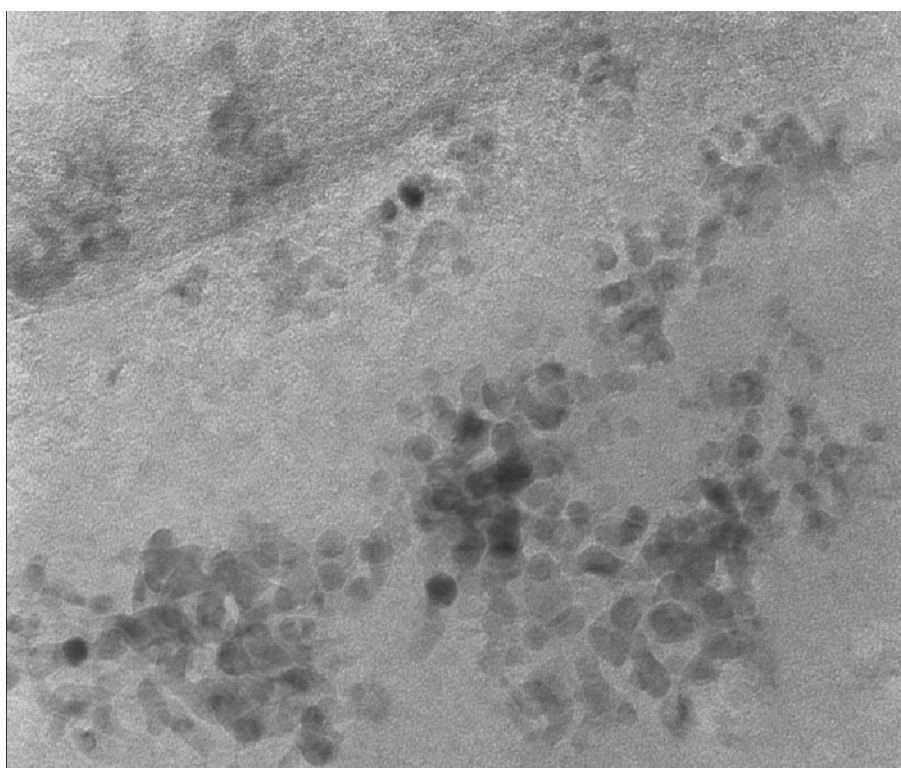


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ι. ΔΕΣΔΕΝΑΚΗΣ

**ΗΧΟ-ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΛΑΤΙΝΑΣ
ΚΑΙ ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ ΑΥΤΩΝ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ CARBON BLACK
ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΑΝΟΔΟΥΣ PEMFC**



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ

ΑΘΗΝΑ
2014-2015

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος σπουδών μου, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, υπό την ευθύνη και εποπτεία του καθηγητή μου, κυρίου Χρήστου Αργυρούση. Έγινε κάθε δυνατή προσπάθεια ώστε, με τα διαθέσιμα μέσα και χρονικά πλαίσια, κατά την περάτωσή της να αποτελέσει ένα ολοκληρωμένο και δεοντολογικά σωστό, επιστημονικό κείμενο. Ωστόσο, η προσπάθεια αυτή δεν ήταν μόνο δική μου και υπήρξε σημαντική συμβολή αρκετών ατόμων, προς τα οποία, αντί προλόγου, θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Θα ήταν αδύνατο κάθε βήμα προς την ολοκλήρωση της εργασίας χωρίς την εξαιρετική βοήθεια του διδάκτορα κυρίου Διονύση Καρούσου, του δικού μας «guru» της ηλεκτροχημείας και του διδακτορικού φοιτητή κυρίου Πέτρου Σακκά. Μαζί με εμένα αποτέλεσαν την εργαστηριακή ομάδα που εργάστηκε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων. Θέλω να ευχαριστήσω θερμά και τους δύο εξίσου για την βοήθειά τους, την προσφορά τους σε έργο, την καλή μας συνεργασία. Εύχομαι οι προσπάθειές μου να ήταν αντάξιες των προσδοκιών τους. Χωριστά ευχαριστώ τον κύριο Καρούσο για τη δουλειά, τις γνώσεις και κάθε άλλη βοήθεια που ανιδιοτελώς προσέφερε. Χωριστά ευχαριστώ επίσης, τον κύριο Σακκά, μέντορά μου σε αυτή την προσπάθεια, από τον οποίο πήρα γνώσεις και σημαντικά μαθήματα πέραν των ακαδημαϊκών.

Ευχαριστώ τον κύριο Αργυρούση για την ειλικρινή στήριξη των προσπαθειών μας. Έθεσε στη διάθεσή μας τα απαραίτητα υλικά και τεχνικά μέσα, συνέφερε στην επίλυση προβλημάτων που ανέκυψαν και μας επέτρεψε να αφοσιωθούμε στο εργαστηριακό κομμάτι της δουλειάς, φροντίζοντας κάθε άλλο ζήτημα. Ευχαριστώ τους κυρίους Κωνσταντίνο Κορδάτο και Αστέριο Καραγιάννη-Μπακόλα που διάβασαν και βαθμολόγησαν την εργασία και παρακολούθησαν με υπομονή και ενδιαφέρον την παρουσίαση. Ευχαριστώ επίσης τον κύριο Πέτρο Σχοινά, χειριστή του SEM, για την πολύτιμη βοήθειά του, αφού εξέτασε τα δείγματα όπως αν ήταν δικό του πείραμα.

Τέλος, ευχαριστώ όσους δικούς μου ανθρώπους με υποστήριζαν συνεχώς. Ευχαριστώ ιδιαιτέρως και επώνυμα την αδελφή μου Αθηνά, που όχι μόνο μου συμπαραστάθηκε και με βοήθησε, αλλά κατά κοινή ομολογία μέτρησε και «εκατομύρια σωματίδια» μαζί μου και συνεπώς δεν θα μπορούσε να παραλειφθεί το όνομά της.

Δεσδενάκης Κ.

Ιούνιος 2015, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με πρωταρχικό στόχο την παλμική ηχο-ηλεκτροχημική (sono-electrochemical) σύνθεση νανοσωματιδίων λευκοχρύσου (ΝΣ Pt) από όξινα υδατικά διαλύματα χλωροπλατινικού οξέος - πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP). Το ηχόδιο αποτέλεσε παράλληλα και το ηλεκτρόδιο εργασίας (ηχοηλεκτρόδιο). Εξετάσθηκε η εξάρτηση του μεγέθους των NP από ποικίλες παραμέτρους, όπως τους παλμούς και την πυκνότητα ρεύματος και τη συγκέντρωση PVP. Επιπλέον, με σκοπό την χρήση των παρασκευαζόμενων ΝΣ Pt ως ηλεκτροκαταλύτη σε ανόδους κελίων κασίμου υδρογόνου, τύπου PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), μελετήθηκε η ηχο-ηλεκτροχημικά υποβοηθούμενη διακόσμηση (decoration) υποστρώματος ενεργού άνθρακα Carbon Black (CB) με ΝΣ Pt.

Λέξεις κλειδιά: Νανοσωματίδια, λευκόχρυσος, ηχοηλεκτρόδιο, PVP, διακόσμηση, carbon black

ABSTRACT

In the present project a series of experiments was conducted, with the prime target of pulsed sono-electrochemical synthesis of platinum nanoparticles (Pt NPs) from aquatic solutions of chloroplatinic acid - polyvinylpyrrolidone (PVP). The sonoprobe was used as a working electrode at the same time (sonoelectrode). Nanoparticles size dependence from various parameters was examined, namely current pulses and density and concentration of PVP. Furthermore, with the aim of using the synthesized Pt NPs as electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, sono-electrochemically assisted decoration of active Carbon Black (CB) support with Pt NPs was studied.

Keywords: Nanoparticles, platinum, sonoelectrode, PVP, decoration, carbon black

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	5
1.1 Κελιά Καυσίμων	5
1.1.1 Γενιότητες	5
1.1.2 Καταλύτες στα PEMFC.....	7
1.2 Σύνθεση πλατινικών νανοσωματιδίων (NΣ Pt)	8
1.2.1 Δράση υπερήχων και εφαρμογή στην ηλεκτροχημική σύνθεση NΣ	8
1.2.2 Σταθεροποίηση NΣ κατά τη σύνθεσή τους.....	10
1.3 Μηχανισμοί σχηματισμού και ανάπτυξης μεταλλικών NΣ	11
1.4 Διακόσμηση NΣ επί διαφόρων υποστρωμάτων	13
1.5 Κυκλική βολταμετρία (ΚΒ).....	14
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	16
2.1 Οργανολογία	16
2.2 Προετοιμασία πρόδρομων διαλυμάτων	17
2.3 Πειραματική μέθοδος και συγχρονισμός οργάνων	18
2.4 Εξέταση τελικών δειγμάτων	20
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	21
3.1 Κυκλικές Βολταμετρίες.....	21
3.1.1 Χαρακτηρισμός πρόδρομων διαλυμάτων	21
3.1.2 Χαρακτηρισμός διακοσμημένων νανοσωματιδίων CB	25
3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	27
3.3 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	33
3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	36
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	42
4.1 Σύνοψη	42
4.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	42
5 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	45
5.1 Λογισμικά, συνδεσμολογία, στοιχεία λειτουργίας διάταξης.....	45
5.1.1 Πειραματικά βήματα και χειρισμός οργάνων	45
5.1.2 Ειδική συνδεσμολογία (arduino, breadboard, SP-150, VXC 750).....	46
5.1.3 EC Lab specialized tutorial (ver. 10.40)	47
5.1.4 Arduino, Αλγόριθμοι	50
5.2 Συγχρονίζοντας ρεύμα και υπέρηχο	52
5.3 Image-Pro Plus specialized tutorial (ver 4.5.1.29).....	53
5.3.1 Getting started	53
5.3.2 Count/size Standard Operating Procedure (SOP).....	53
5.3.3 Measurements SOP	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	57

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

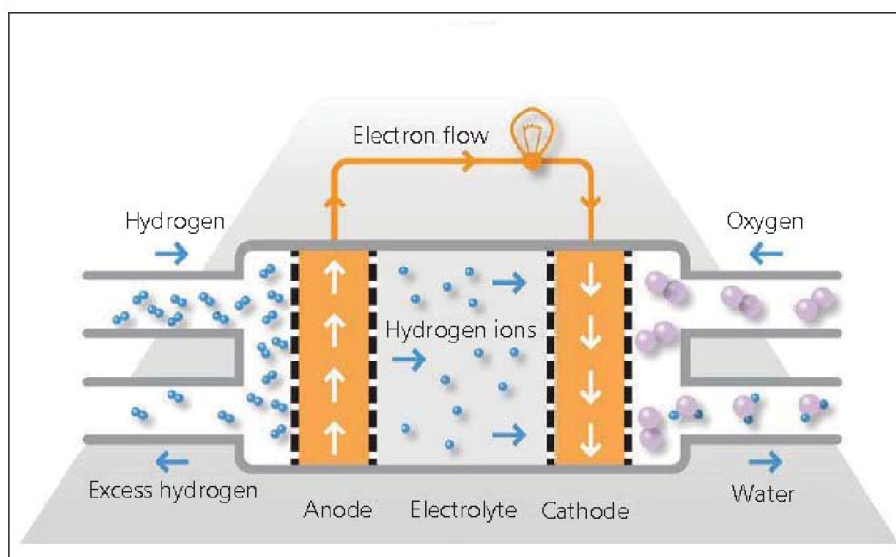
1.1 Κελιά Καυσίμων

1.1.1 Γενικότητες

Επί του παρόντος, οι κοινωνικές και κλιματικές συνθήκες επιβάλλουν τη στροφή της επιστήμης προς περιβαλλοντικά φιλικές λύσεις στα πλαίσια της «αειφόρου ανάπτυξης», ειδικότερα στον ενεργειακό τομέα. Έτσι, η τεχνολογία των κελιών καυσίμου κερδίζει συνεχώς έδαφος ως εναλλακτική ενεργειακή λύση για κινητές και στατικές εφαρμογές, λόγω των μηδενικών εκπομπών ρύπων (ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του καυσίμου H_2).[1,2]

Ένα κελί/κυψέλη καυσίμου (FC, Fuel Cell) είναι μια "ηλεκτροχημική" συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου (πχ. υδρογόνου) και ένα οξειδωτικό (αέρα ή καθαρό οξυγόνο) παρουσία καταλύτη, σε νερό, θερμότητα και ηλεκτρισμό. Η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται απευθείας, χωρίς ενδιάμεση μετατροπή σε κάποια άλλη μορφή, όπως συμβαίνει στις συμβατικές μεθόδους καύσης (για παράδειγμα στις μηχανές εσωτερικής καύσης). Συνεπώς είναι δυνατό να επιτευχθούν μεγάλες αποδόσεις μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας/καυσίμου.[3]

Τα κύρια μέρη από τα οποία αποτελείται ένα FC είναι δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) και μία μεμβράνη μη-αγώγιμου ηλεκτρολύτη, περιεχόμενη μεταξύ αυτών. Το καύσιμο τροφοδοτείται συνεχώς στην άνοδο, όπου αποσυντίθεται σε ιόντα και ηλεκτρόνια. Το μονωτικό ηλεκτρολυτικό υλικό επιτρέπει τη ροή μόνο ιόντων από τη μεριά είτε της ανόδου είτε της καθόδου και διαχωρίζει τα αέρια των δύο ηλεκτροδίων. Τα παραγόμενα ελεύθερα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Το οξειδωτικό τροφοδοτείται συνεχώς στην κάθοδο, όπου τα ιόντα ανασυνδυάζονται με αυτό προς σχηματισμό καθαρού νερού[3]. Μια γενική θεώρηση της αρχής λειτουργίας φαίνεται στην Εικόνα 1.



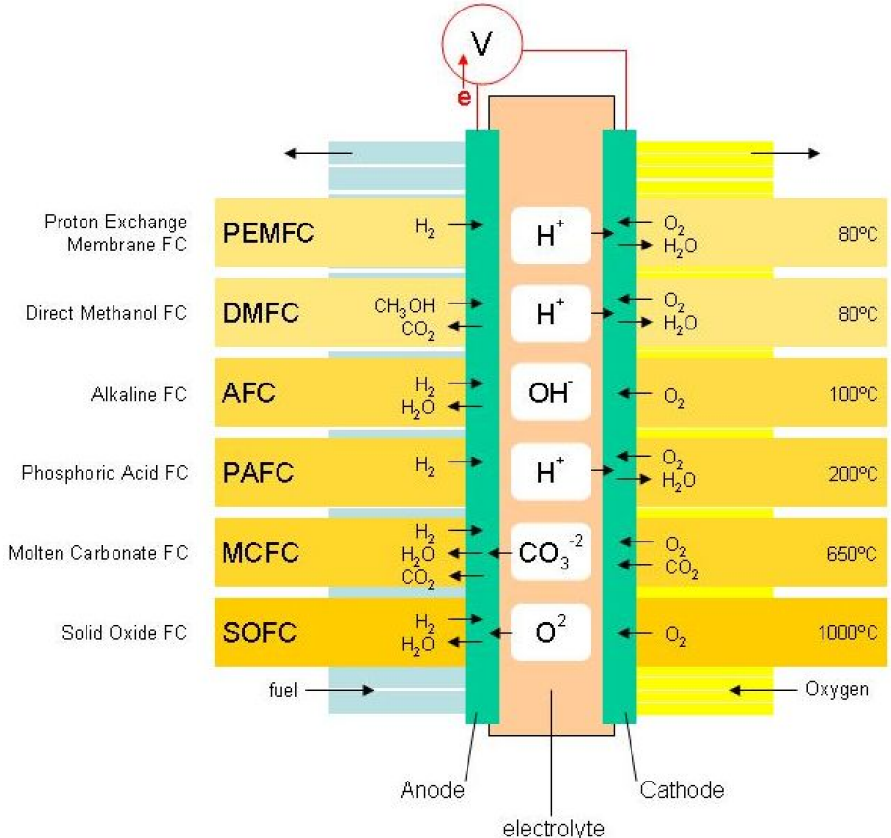
Εικόνα 1. Γενική αρχή λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου

Σήμερα, τα διαθέσιμα είδη κελιών καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής 6 κύριες κατηγορίες:

- i. Μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) στα οποία συμπεριλαμβάνεται το κελι καυσίμου μεθανόλης (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)
- ii. Αλκαλικά κελιά καύσης (AFC, Alkaline Fuel Cell)

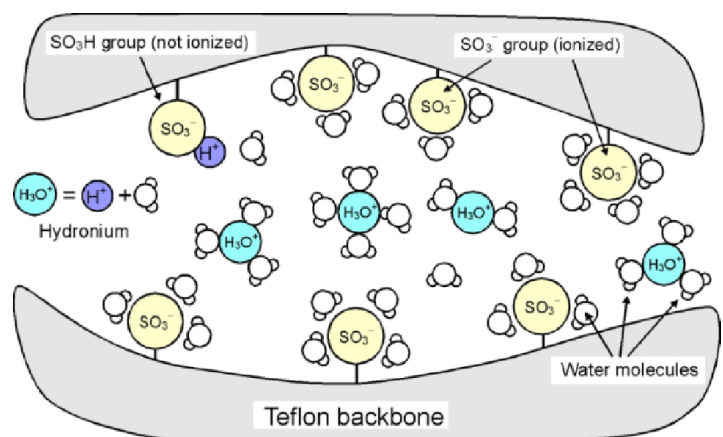
- iii. Φωσφορικού οξέος (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)
- iv. Τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)
- v. Στερεού οξειδίου (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) και
- vi. Μικροβιακά (MFC, Microbial Fuel Cell).

Εξ' αυτών τα PEMFC, AFC, PAFC και MFC λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες μεταξύ 50-200°C ενώ τα MCFC και SOFC σε υψηλές θερμοκρασίες στο εύρος των 650-1000°C[2]. Η αρχή λειτουργίας των πέντε πρώτων συνοψίζεται σχηματικά στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2. Αρχή λειτουργίας των διάφορων κελιών καυσίμου

Ενδεικτικά παρουσιάζεται ο μηχανισμός ανταλλαγής πρωτονίων μέσω μεμβράνης PEM (Εικόνα 3). Μια ιδανική PEM, όπως η Nafion®, αποτελείται από έναν φθοροανθρακικό σκελετό (πχ. teflon) και σουλφονικές πλευρικές αλυσίδες, που δημιουργούν δύο φάσεις, υδρόφιλων καναλιών και έναν περιβάλλοντα υδρόφοβο χώρο. Τα H^+ ταξιδεύουν από την άνοδο στην κάθοδο μέσω των υδρόφιλων μερών της PEM.



Εικόνα 3. Μηχανισμός ανταλλαγής πρωτονίων σε PEM

Η παρουσία καταλύτη στα ηλεκτρόδια είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση των επιθυμητών δράσεων. Έτσι για παράδειγμα σε ένα PEMFC απαιτείται Pt για την οξείδωση του υδρογόνου (H_2) στην άνοδο και την αναγωγή του οξυγόνου (O_2) στην κάθοδο. Κατά την οξείδωση, η διάσπαση του H_2 σε H^+ και ηλεκτρόνια γίνεται επάνω στην Pt. Ο συνδυασμός O_2 με τα ηλεκτρόνια από την άνοδο και τα H^+ προς σχηματισμό του νερού γίνεται επίσης με ρόφησή του επάνω στην Pt.[4]

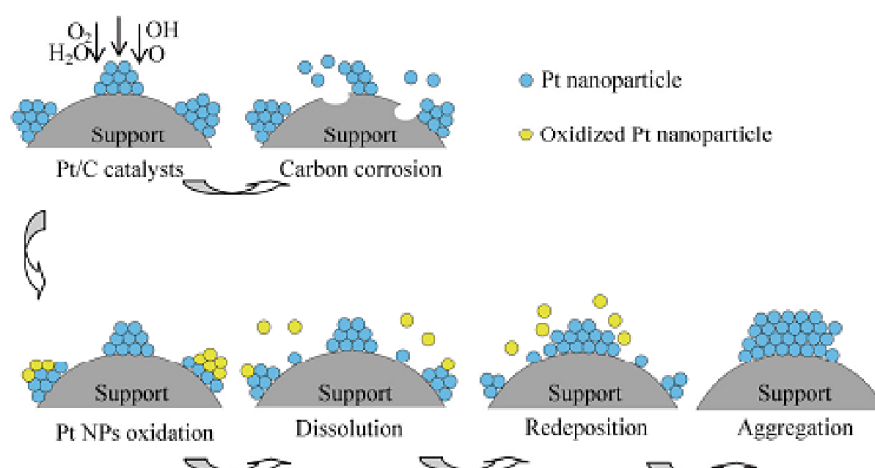
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο ενεργό σημείο των ηλεκτροδίων γνωστό ως «ζώνη τριών φάσεων», δηλαδή της επιφάνειας όπου εφάπτονται η στρώση καταλύτη του ηλεκτροδίου, το ανθρακικό ηλεκτρικά αγωγίμο υπόστρωμα (Gas Diffusion Layer, GDL), η πολυμερική μεμβράνη – ηλεκτρολύτης και το αντιδρόν αέριο. Συνεπώς, η απόδοση του FC εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κινητική των διεπιφανειακών φαινομένων.[5]

1.1.2 Καταλύτες στα PEMFC

Η σημαντικότερη πρόκληση την οποία καλούνται να αντιμετωπίσουν οι ερευνητικές προσπάθειες αφορά στην ελάττωση της ποσότητας (και του αντίστοιχου κόστους) ηλεκτροκαταλύτη χωρίς συμβιβασμούς στην απόδοση [5], με παράλληλο περιορισμό του φαινομένου της γήρανσης των κελιών κατά την λειτουργία τους, (δηλαδή της μείωσης ισχύος) που προκαλείται από την σταδιακή φθορά του ηλεκτροκαταλύτη. Η επίτευξη του παραπάνω διπλού στόχου απαιτεί τον σχεδιασμό υλικών χαμηλού κόστους, υψηλής απόδοσης και αντοχής [1].

Ειδικότερα στην περίπτωση των PEMFCs, βασική επιδίωξη αποτελεί ο περιορισμός της ποσότητας του υψηλού κόστους καταλύτη Pt των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου, χωρίς να παρατηρηθεί μείωση της απόδοσης. Για να επιτευχθεί αυτό, είναι απαραίτητο να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο ο λόγος της ηλεκτροχημικά ενεργού επιφάνειας προς το βάρος του καταλύτη, κάτι που επιτυγχάνεται μέσω της «κατάτμησης» του Pt σε μορφολογία νανοσωματιδίων. Έτσι, μειώνοντας τη μέση διάμετρο των σωματιδίων, αυξάνεται η επιφάνεια Pt για δεδομένο βάρος (συνεπώς και τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα κατάλυσης της αντίδρασης).[4]

Επιπλέον, επιδιώκεται η μεγάλη και ομοιόμορφη διασπορά αυτών, η οποία επιτυγχάνεται συνήθως με χρήση υψηλής επιφάνειας υποστρώματα carbon black (CB), ειδικά με Vulcan XC72 carbon black λόγω της μεγάλης του επιφάνειας, υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και καλοαναπτυγμένης πορώδους δομής. Ωστόσο, μικρότερα σωματίδια έχουν επιδείξει μικρότερες αντοχές, ενώ οι προσπάθειες για ελάττωση κόστους αυξάνοντας τη διάχυση πάντα μειώνουν την ανθεκτικότητα. Η διάβρωση του υποστρώματος άνθρακα είναι η κύρια αιτία φθοράς και ουσιαστικό εμπόδιο στην εμπορευματοποίηση των PEMFCs.[1]



Εικόνα 4. Μηχανισμός απώλειας ηλεκτροχημικής επιφάνειας καταλύτη

1.2 Σύνθεση πλατινικών νανοσωματιδίων (NΣ Pt)

Οι ιδιότητες μεταλλικών NΣ διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα συμπαγή υλικά, προσφέροντας σημαντικά πλεονεκτήματα στον τομέα της ηλεκτροκατάλυσης και καθορίζονται κυρίως από τη συμπεριφορά της επιφάνειάς τους, το μέγεθος και το σχήμα τους. Ως αποτέλεσμα, είναι κρίσιμης σημασίας η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών παραγωγής NΣ με ελεγχόμενες διαστάσεις και σχήματα.[6][7]

Υπάρχει πληθώρα μεθόδων για την παρασκευή μεταλλικών NΣ και υλικών ηλεκτροδίων κελίων καυσίμων. Έχουν προταθεί πολλές χημικές οδοί για τη σύνθεση, με ταυτόχρονο έλεγχο του μεγέθους, μεγάλης διασποράς μεταλλικών νανοσωματιδίων και συμπλεγμάτων. Αναφέρουμε ονομαστικά μερικές, όπως εμπότιση του ανθρακικού υποστρώματος με κατάλληλα μεταλλικά άλατα, απόθεση με ηλεκτρόλυση από διαλύματα αλάτων παρουσία αναγωγικών μέσων (πχ. H₂, υδρίδια, αλκοόλες), αυθόρμητη αναγωγή μετάλλων σε κατάλληλα υποστρώματα (όπως νανοσωλήνες άνθρακα) και ηλεκτροαπόθεση μεταλλικών συμπλεγμάτων.

Ανάμεσά τους η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης αποδείχθηκε εξαιρετική μέθοδος για την σύνθεση νανοδομών λόγω της διαδικαστικής απλότητας, υψηλής καθαρότητας και εύκολο έλεγχο του μεγέθους. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι: συνεχούς ρεύματος (direct current electrodeposition) και παλμική ηλεκτροαπόθεση (pulse electrodeposition). Ωστόσο, συγκριτικά με την συνεχούς ρεύματος, η παλμική ηλεκτροαπόθεση έχει πλήθος πλεονεκτημάτων από άποψη ελέγχου μεγέθους σωματιδίων, ισχυρότερης προσκόλλησης, ομοιομορφίας και μείωσης εσωτερικής τάσης.[6]

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης, η παρασκευή των NΣ Pt με αναγωγή συμπλοκοποιημένων κατιόντων Pt (σθένους II ή IV) από πρόδρομο διάλυμα χλωροπλατινικού οξέος, είναι δυνατή. Έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά η ηλεκτροχημική απόθεση νανοδομημένων κρυσταλλιτών Pt επί διαφόρων υποστρωμάτων, με βάση την ακόλουθη αντίδραση ηλεκτροχημικής αναγωγής του χλωροπλατινικού οξέος [6,8]:



1.2.1 Δράση υπερήχων και εφαρμογή στην ηλεκτροχημική σύνθεση NΣ

Πολλά υποσχόμενη τεχνική για την παραγωγή υψηλών επιδόσεων καταλυτών, ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών για κελία καυσίμων είναι η επιστράτευση υπερήχων. Έχει αποδειχθεί ότι η επίδραση υπερήχων υψηλής έντασης σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, οδηγεί σε μια σειρά από παράλληλα χημικά αλλά και φυσικά αποτελέσματα, όπως η αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας και η ανανέωση/καθαρισμός της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μέσω του σχηματισμού ελευθέρων ριζών. Συνεπώς, η χρήση υπερήχων στην ηλεκτροχημεία αποδεικνύεται μέθοδος απλή, αποδοτική σε σχέση με το κόστος και λιγότερο χρονοβόρα από άλλες. [2, 9,10]

Ως υπέρηχος (ultrasound, US) ορίζεται ένα ηχητικό κύμα με συχνότητα άνω των 16 kHz και με σύνηθες άνω όριο τα 5 MHz για αέρια, ή τα 500 MHz για υγρά και στερεά. Η εφαρμογή υπερήχων στις φυσικές και βιολογικές επιστήμες μπορεί να χωριστεί σε 2 κύριες ομάδες: (i) χαμηλής συχνότητας ή ισχυρό υπέρηχο (20-100 kHz) και (ii) υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικό υπέρηχο (2-10 MHz). Η χρήση υπερήχων έχει βρει πολλές εφαρμογές στις χημικές και μεταποιητικές βιομηχανίες όπου χρησιμοποιείται για να βελτιώσει συνθετικές και καταλυτικές διεργασίες και να δημιουργήσει νέα προϊόντα. Αυτή η ερευνητική περιοχή έχει τιτλοφορηθεί ως ηχοχημεία και αφορά κυρίως σε αντιδράσεις που εμπλέκουν ένα ρευστό που οδηγεί σε αυξημένους ρυθμούς αντίδρασης, αποδόσεις προϊόντων και διάβρωση επιφανειών.[2]

Ως κύρια αιτία για τα περισσότερα από τα παρατηρούμενα αποτελέσματα του υπέρηχου σε επιφάνειες και χημικές αντιδράσεις αναγνωρίζεται το φαινόμενο της

«σπηλαιώσης» που εμφανίζεται σαν δευτερεύον φαινόμενο όταν ένα υπερηχητικό κύμα διέρχεται υγρού μέσου. Κατά τη σπηλαιώση σχηματίζονται μικροσκοπικές φυσαλίδες στο ρευστό με την επακόλουθη κατάρρευση των οποίων, ένας πίδακας υγρού διεισδύει απότομα στη φυσαλίδα σπηλαιώσης. [2]

Αναλυτικότερα, ο υπέρηχος αποτελείται από εναλλασσόμενες φάσεις συμπίεσης και εκτόνωσης. Κατά την εκτόνωση δημιουργείται αρνητική πίεση από τον υπέρηχο αρκετά ισχυρή ώστε να υπερβεί τις διαμοριακές δυνάμεις συνάφειας του ρευστού. Είτε για αυτόν το λόγο, είτε λόγω της παρουσίας διαλυμένων αερίων στο υγρό, σχηματίζονται μικροσκοπικές φυσαλίδες. Στις ακόλουθες φάσεις εκτόνωσης οι φυσαλίδες αναπτύσσονται μέσω της εισροής ατμών διαλύτη, περισσότερων από όσων συμπιέζονται στις φάσεις της συμπίεσης. Μεγαλώνουν δε, μέχρι μεγέθη από 5 έως 20 μm . Οι ακόλουθοι κύκλοι συμπίεσης μπορούν να προκαλέσουν την στιγμιαία κατάρρευση των φυσαλίδων απελευθερώνοντας μεγάλα ποσά ενέργειας [11]. Μεταμορφώνεται δηλαδή η χαμηλής πυκνότητας ενέργεια ενός ηχητικού κύματος σε υψηλής πυκνότητας ενέργεια καθώς απορροφάται ενέργεια στις φυσαλίδες σε έναν η περισσότερους κύκλους και απελευθερώνεται ανά σύντομες περιόδους [2].

Είναι πλέον κοινώς αποδεκτό ότι η κατάρρευση των φυσαλίδων οδηγεί στη σχεδόν αδιαβατική θέρμανση των περιεχόμενων σε αυτές δημιουργώντας το φαινόμενο «θερμού σημείου» (hot-spot) στο υγρό: Μια τοπική αύξηση της θερμοκρασίας σε τιμές έως και 15000K, πολύ υψηλές πιέσεις (πχ. 2000 atm), υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης και, στο άμεσο περιβάλλον της φυσαλίδας, ισχυρά κρουστικά κύματα. Χάρη στην αστάθεια της καταρρέουσας φυσαλίδας σχηματίζονται επιφανειακοί πίδακες υγρού κατευθυνόμενοι στο εσωτερικό της. Στην περιοχή μιας επιφάνειας η συμμετρία της κατάρρευσης διαταράσσεται και ο πίδακας κατευθύνεται προς την επιφάνεια (Εικόνα 5). Αυτός ο πίδακας υγρού και τα κρουστικά κύματα επιτίθενται στην επιφάνεια και μπορούν να την διαβρώσουν.[2,11]

Στην παρούσα εργασία, υιοθετείται η προαναφερθείσα παλμική ηλεκτροαπόθεση για τον σχηματισμό μεταλλικού Pt επί ενός ηλεκτροδίου και στη συνέχεια ακολουθεί εκπομπή υπερήχων υψηλής έντασης από αυτό. Κατά τα παραπάνω, στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου /διαλύματος προκαλείται το φαινόμενο της σπηλαιώσης, υπεύθυνο για την αποτίναξη του ηλεκτροαποθέματος, με αποτέλεσμα την δημιουργία ΝΣ Pt εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Στην τεχνική που εφαρμόστηκε, το ηχόδιο (sonoprobe), χρησιμοποιείται ταυτόχρονα και ως ηλεκτρόδιο εργασίας και συνεπώς αναφέρεται και ως «ηχοηλεκτρόδιο» (sono-electrode), ενώ σε παραλλαγές της μεθόδου ενδέχεται ο υπέρηχος να εφαρμόζεται από ξεχωριστή πηγή με κατάλληλο προσανατολισμό [11].



Εικόνα 5. Καταρρέουσα φυσαλίδα σπηλαιώσης στην περιοχή επιφάνειας

1.2.2 Σταθεροποίηση ΝΣ κατά τη σύνθεσή τους

Λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους, τα νανοσωματίδια έχουν μεγάλη επιφανειακή τάση και ενέργεια κάτι που εξηγεί τη θερμοδυναμική τους αστάθεια. Τα «γυμνά» νανοσωματίδια τείνουν να σταθεροποιηθούν είτε μειώνοντας την ελεύθερη επιφάνεια με ρόφηση μορίων από το περιβάλλον τους, είτε μέσω συσσωμάτωσης (aggregation) και σύμπτυξης (agglomeration). Τα φαινόμενα συσσωμάτωσης είναι πιο έντονα ελαττούμενου του μεγέθους των σωματιδίων (επίδραση της κίνησης Brown).[12]

Συνεπώς, ο σχηματισμός γυμνών μεταλλικών νανοσωματιδίων δεν είναι καρποφόρος λόγω συσσωμάτωσης και καθίζησης. Η σημαντικότερη αδυναμία εντοπίζεται στο γεγονός ότι τα συσσωμάτωμα αντιστέκονται στην επαναδιασπορά τους και αχρηστεύονται [13]. Το πρόβλημα γίνεται ακόμα σημαντικότερο στην βιομηχανική κλίμακα όπου οι συγκεντρώσεις των πρόδρομων διαλυμάτων είναι σημαντικά υψηλότερες [7]. Έτσι, επιβάλλεται η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών για την άμεση σταθεροποίηση κατά την παρασκευή τους και την όσο το δυνατόν σταθερότερη ακινητοποίησή τους επί καταλλήλου αγωγίμου υποστρώματος.

Στα πλαίσια των πειραμάτων αυτής της εργασίας, χρησιμοποιήθηκε πολυβυνιλοπυρρολιδόνη (PVP). Πρόκειται για ένα μη-ιονικό επιφανειοδραστικό που έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την παρασκευή και σταθεροποίηση μεγάλων ποσοτήτων, μεγάλης διασποράς, μεταλλικών σωματιδίων σε υδατικά μέσα [7]. Έχει εξάλλου ανγνωρισθεί ο ρόλος του και ως αναγωγικό μεταλλικών αλάτων σε υδατικά διαλύματα υπό χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς προσθήκη κάποιου άλλου αναγωγικού μέσου [14].

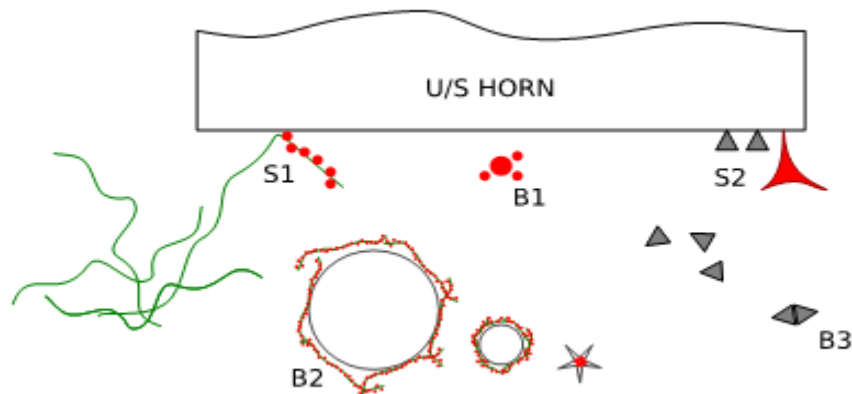
Εν προκειμένω, ο μηχανισμός σταθεροποίησης βασίζεται στη στερεοχημική άπωση μεταξύ μορίων ή ιόντων απορροφημένων σε γειτονικά σωματίδια. Το μέγεθος και η χημική φύση αυτών των μορίων καθορίζουν το βαθμό σταθεροποίησης. Εξ' αιτίας γεωμετρικών περιορισμών γύρω από νανοσωματίδια, μεγάλα, ογκώδη μόρια παρέχουν μια ιδιαίτερα αποτελεσματική σταθεροποίηση και μια επιμήκη ή κωνική γεωμετρία πλεονεκτεί υπέρ του να παραμείνουν τα γειτονικά σωματίδια χωριστά. Όταν το μήκος του σταθεροποιητή είναι σημαντικά μεγαλύτερο του χαρακτηριστικού μεγέθους των ΝΣ, μπορεί να δημιουργηθεί μια σφαίρα ενθλάκωσης του σωματιδίου. Για τον λόγο αυτό, υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή επιστρατεύονται συχνά ως σταθεροποιητές για ΝΣ.

Μια άλλη σημαντική απαίτηση, είναι ο σταθεροποιητής να απορροφάται αρκετά ισχυρά στην επιφάνεια των ΝΣ, ώστε να παρέχει υψηλούς χρόνους παραμονής και να αποτρέπεται η αυθόρμητη εκρόφηση. Όταν ένας σταθεροποιητής παρέχει περισσότερα από ένα κέντρα ρόφησης αυξάνεται η πιθανότητα να παραμείνει ροφημένος. Συχνά, η χημική ρόφηση είναι η ωθούσα δύναμη για ισχυρή δέσμευση ροφημένης ουσίας στην μεταλλική επιφάνεια. Μέταλλα με περισσότερα τροχιακά σθένους από τα ηλεκτρόνια σθένους έχουν μια «ηλεκτρονιακά ελλειμματική» (electron deficient) επιφάνεια. Έτσι, μόρια δότες ηλεκτρονιακής πυκνότητας συχνά απορροφώνται ισχυρά σε μεταλλικές επιφάνειες. Η γενική ιδέα της στερεοχημικής σταθεροποίησης παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτυχή σύνθεση ΝΣ, με ισχυρά απορροφώντα, μεγάλα μόρια να είναι προτιμότερα για τον σκοπό αυτό.[12]

Εξάλλου, είναι γνωστό ότι μικρές ποσότητες προσθέτων στο ηλεκτροαποθετικό λουτρό μπορούν να επηρεάσουν δραματικά τα δομικά χαρακτηριστικά του αποθέματος. Συγκεκριμένα πρόσθετα εμποδίζουν τη σφαιρική ανάπτυξη και οδηγούν σε μειωμένο μέγεθος κόκκων. Έτσι το PVP, όχι μόνο σταθεροποιεί τα σωματίδια, αλλά επιπλέον συμπλέκει τον ηλεκτρολύτη με τα ιόντα Pt στα διαλύματα και απορροφάται επίσης στο υπόστρωμα επηρεάζοντας έτσι την ανάπτυξη των επικαθίσεων. Συνεπώς, παρουσία PVP, η μεταφορά μάζας που σχετίζεται με τη διάχυση μεταλλικών ιόντων επιβραδύνεται σημαντικά, εμποδίζοντας την ανάπτυξη των αποθεμάτων μεταλλικών συστάδων κατά τους παλμούς ρεύματος. Επιτυγχάνεται έτσι εντέλει, ο έλεγχος του μεγέθους των ΝΣ.[6]

1.3 Μηχανισμοί σχηματισμού και ανάπτυξης μεταλλικών ΝΣ

Μια ενδιαφέρουσα θεωρία για τους μηχανισμούς που σχετίζονται με τον σχηματισμό μεταλλικών ΝΣ ηχοηλεκτροχημικά, έχει προταθεί από τους Σακκάς et al. [15] σε αντίστοιχο πείραμα σύνθεσης ΝΣ Au (χρυσού) με χρήση PVP (Εικόνα 6). Προτείνονται συνολικά πέντε μηχανισμοί, δύο εκ των οποίων λαμβάνουν χώρα στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια (S1, S2) και έχουν να κάνουν με την αναγωγή κατιόντων από το πρόδρομο διάλυμα. Οι υπόλοιποι τρεις (B1, B2, B3) πραγματοποιούνται στον όγκο του διαλύματος και έχουν να κάνουν με την περαιτέρω ανάπτυξη των κρυστάλλων σε νανοδομές.



Εικόνα 6. Προτεινόμενοι μηχανισμοί από τους Σακκάς et al. για τον σχηματισμό μεταλλικών ΝΣ με τη μέθοδο του ηχοηλεκτροδίου από υδατικό διάλυμα άλατος χρυσού, παρουσία PVP

Σύμφωνα με τον μηχανισμό S1, οποιαδήποτε αλυσίδα PVP φέρουσα συμπλέγματα ιόντων μπορεί να πλησιάσει την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Καθώς η αλυσίδα «ταξιδεύει» υπό την συνεχώς δονούμενη επιφάνεια, θα πραγματοποιείται περιοδική αναγωγή των φερόμενων ιόντων. Αυτό προφανώς θα συμβαίνει υπό γαλβανοστατικές συνθήκες στη διάρκεια του παλμού του ρεύματος. Κατά συνέπεια, οι αλυσίδες PVP θα σχηματίσουν τοπικά ένα μοτίβο μορφής «σχοινοίου με κόμπους» ανά διαστήματα. Αυτός ο μηχανισμός θα μπορούσε να είναι εξίσου αποτελεσματικός για κάθε τμήμα μια αλυσίδας PVP που φέρει ιόντα.

Ο μηχανισμός S2 αποδίδεται στο πιο βίαιο φαινόμενο της «επίθεσης» από μικροπίδακες επί της εκτεθειμένης στο διάλυμα ηχοηλεκτροδιακής επιφάνειας. Οι πίδακες αυτοί αναμένεται να επιταχύνουν τη μεταφορά προς την επιφάνεια, ιόντων η αλυσίδων PVP, φέρουσων μεταλλικών ΝΣ. Η σφηνοειδής μορφή κάθε πίδακα εικάζεται ότι αποδίδει τετραεδρικό σχήμα στις προσχηματισμένες αποθέσεις. Παρομοιάζεται δε ο μηχανισμός με τον υπαγορευόμενο-από-την-ανάπτυξη σχηματισμό τετραέδρων, κατά τον οποίο η απόκτηση σχήματος δε χαρακτηρίζεται από την ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας, αλλά ο ρυθμός ανάπτυξης κάθε έδρας καθορίζεται από ταχεία φαινόμενα κινητικής.

Στον όγκο του διαλύματος, ο μηχανισμός B2 θεωρείται υπεύθυνος για τη συνάθροιση των, φέροντων μεταλλικών ΝΣ, σχηματισμών του μηχανισμού S1 και του σχηματισμού μεγαλύτερων ΝΣ, άμορφων ή κρυσταλλικών. Κατά αυτόν τον προταθέντα μηχανισμό, μερικοί νηματοειδείς σχηματισμοί αναμένεται να μαζευτούν γύρω από κάθε επιφάνεια φυσαλίδας που σχηματίστηκε λόγω σπηλαιώσης στο διάλυμα. Τη στιγμή της κατάρρευσής της οι σχηματισμοί άγονται προς το κέντρο της «πρώην» φυσαλίδας και συγκρούονται μεταξύ τους, υπό τις υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις στο σημείο της σύγκρουσης. Τα περισσότερα από τα σχηματισμένα ΝΣ υπό τον μηχανισμό αυτόν θα έπρεπε να είναι μη κρυσταλλικά και στερημένα κάποιας προστατευτικής επίστρωσης PVP. Πιστεύεται πως η οργανική ουσία δεν αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες της σπηλαιώσης και έτσι, αφήνει τα νεοσχηματισμένα ΝΣ απροστάτευτα και εκτεθειμένα στο φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald (Ostwald rippening, διάλυση μικρών σωματιδίων και επαναπόθεση επί

των μεγαλύτερων, Εικόνα 4). Κατά συνέπεια είναι πιθανή αλληλοπροσέγγισή τους λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων ή συγκρούσεις ΝΣ υπό την σπηλαιώση, προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωμάτων.

Όσοι σχηματισμοί του μηχανισμού S1 δεν υπόκεινται στον B2, παραμένουν ελεύθεροι στο διάλυμα για συμμετοχή στον B1. Σύμφωνα με αυτόν, μπορούν να σχηματίσουν ένα κέλυφος μερικών ΝΣ, που διαδραματίζει το ρόλο του πυρήνα επόμενων στρώσεων που εφαρμόζονται γύρω του και συνεισφέρουν στην ανάπτυξη του κατά στρώματα προς έναν μεγαλύτερο κρύσταλλο. Αυτός ο σχηματισμός έχει αναγνωριστεί βιβλιογραφικά ως υπεύθυνος για τον σχηματισμό εικοσαεδρικών ή δεκαεδρικών δίδυμων δομών.

Σχηματισμένα τετράεδρα υπό τον μηχανισμό S2 θα μπορούσαν επίσης να είναι δομικές μονάδες συσσωματωμένων ΝΣ που ακολουθούν τον μηχανισμό B3. Ο μηχανισμός συσσώρευσης τετραέδρων έχει προταθεί στη βιβλιογραφία ως εναλλακτικός στον μηχανισμό πυρήνωσης. Ξεκινώντας με ένα τετράεδρο, ένα δεκάεδρο μπορεί να αναπτυχθεί υπό τον σχηματισμό πρωτογενών, δευτερογενών και τριτογενών διδύμων σε προϋπάρχοντα τετράεδρα. Εικοσάεδρα μπορούν επίσης να σχηματιστούν με διαδοχική συσσώρευση τετραέδρων επί δεκαέδρου.

Παρουσία μεγάλων ποσοτήτων PVP θεωρείται πως προστατεύει εντελώς κάθε ΝΣ, κατά το σχηματισμό και σταθεροποίηση αυτού σε μικροσκοπικό μέγεθος. Ωστόσο ανάλυση TEM φανέρωσε, την ύπαρξη σχηματισμών ακάλυπτων από οργανική ουσία. Ενώ φαίνονται και σχηματισμοί εντελώς προστατευμένοι από PVP. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την πρόταση ότι υπάρχει ισχυρή διάδραση μεταξύ του οξυγόνου του καρβοξυλίου του PVP ($C=O$) και ενός μεταλλικού ΝΣ.

Νανοδομές σχηματισμένες υπό τους μηχανισμούς B1 ή B2 παραμένουν μικρές σε μέγεθος εφόσον καλυφθούν ομοιόμορφα από PVP χωρίς περαιτέρω συνεισφορά στη «γήρανση του αιωρήματος». Σύμφωνα με αυτό το φαινόμενο, δείγματα 1 έτους τα οποία αναλύθηκαν με TEM, εμφανίζουν επέκταση της κατανομής μεγεθών των ΝΣ προς πολύ μεγαλύτερα μεγέθη. Επιπλέον, ένα μεγάλο πλήθος σωματιδίων έχει αποκτήσει μορφές δεκαέδρων, εικοσαέδρων, τριγωνικών πλακών ή και ράβδων. Εικάζεται ότι κατά την πρόοδο της διεργασίας, μετά τα πρώτα 10 λεπτά, λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη όχι εξ' ολοκλήρου προστατευμένων από PVP ΝΣ. Μέσω των μηχανισμών B1 και B2, ακολουθούμενων από το φαινόμενο Ostwald ripening ή τον B3, μια ανάπτυξη του μεγέθους των αρχικά μικρών ΝΣ είναι δυνατή. Στη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το PVP συνεισφέρει σημαντικά στην ανάπτυξη κρυστάλλων συγκεκριμένων τύπων. Άλλωστε, η επιλεκτική προσρόφηση του PVP σε συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα, αναδεικνύει τη διαφορά στην επιφανειακή ενέργεια μεταξύ των διαφόρων επιπέδων.

1.4 Διακόσμηση ΝΣ επί διαφόρων υποστρώματων

Η σύνδεση των ΝΣ καταλύτη με το υπόστρωμα (διακόσμηση /decoration) στην συνηθέστερη περίπτωση γίνεται σε ένα ξεχωριστό στάδιο, μετά από την παραγωγή των ΝΣ. Συνήθη πρακτική αποτελεί η εμφάνιση κατάλληλου υποστρώματος με κέντρα ρόφησης Pt σε αιώρημα των ΝΣ.

Εντούτοις, ηλεκτροχημικά είναι δυνατή και η απευθείας δημιουργία ΝΣ επί του υποστρώματος, όταν αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο εντός ηλεκτροχημικού κελίου (πχ. ίνες άνθρακα ή ύφασμα άνθρακα), αλλά λόγω της φύσης του αιωρήματος, λεπτόκοκκα υποστρώματα με μορφή σκόνης, όπως το carbon black, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια. Ωστόσο, παρεβρισκόμενα εν αιωρήσει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι δυνατόν να συσσωματωθούν με τα ΝΣ με εφαρμογή μεθόδων ηχο-ηλεκτροχημείας.

Η διακόσμηση μετάλλων και οξειδίων μετάλλων εφαρμόζεται συχνά με χρήση υπέρηχου σε υδατικά ή οργανικά διαλύματα όπου κεραμικά ή πολυμερικά υποστρώματα βρίσκονται σε διασπορά. Στις περιπτώσεις αυτές, τα αιωρούμενα στο διάλυμα νανοσωματίδια αναμένεται να συγκρουστούν με την επιφάνεια των διεσπαρμένων σωματιδίων υπό τις δυνάμεις που αναπτύσσονται λόγω σπηλαιώσης, συνακόλουθης της δράσης του υπέρηχου. [11,15,16]

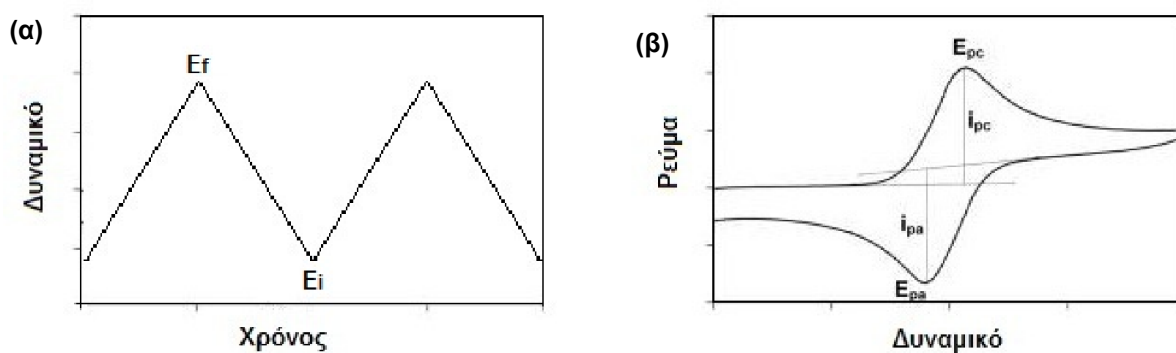
Επιπλέον, έχουν αναφερθεί μέθοδοι που συνδυάζουν την παρασκευή και την απόθεση των ΝΣ σε ένα στάδιο-διεργασία, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την ηλεκτροαπόθεση απευθείας επί του καταλυτικού υποστρώματος (πχ. ηλεκτροαπόθεση Pt σε ηλεκτρόδιο ινών άνθρακα). Η τεχνική που εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία έχει σαν στόχο την ηχοηλεκτροχημική παρασκευή ΝΣ Pt με ταυτόχρονη διακόσμηση επί σωματιδίων υποστρώματος ενεργού άνθρακα CB σέ μια διεργασία ενός σταδίου.

Αγώγιμο carbon black (CB) χρησιμοποιείται πλέον ευρέως ως υπόστρωμα για καταλυτικά νανοσωματίδια λόγω χαμηλού κόστους και υψηλής διαθεσιμότητας. Ανάμεσα στα κοινώς χρησιμοποιούμενα υλικά CB, το Vulcan XC72 είναι το πιο διαδεδομένο χάρις στα άφθονα σημεία αταξίας και οργανικές επιφανειακές ομάδες που οδηγούν σε πιο ομογενή διασπορά λευκοχρύσου [1].

1.5 Κυκλική βολταμετρία (ΚΒ).

Η κυκλική βολταμετρία (ή τριγωνική βολταμπερομετρία) είναι η τεχνική η οποία επιλέγεται σχεδόν πάντα όταν μελετάται ένα ηλεκτροχημικό σύστημα για πρώτη φορά, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια των τιμών των κινητικών παραμέτρων. Όπως ο αριθμός των ανταλλασόμενων ηλεκτρονίων και ο συντελεστής διάχυσης σε υγρή ή στερεή κατάσταση.

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή επιβάλλεται στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται σε κελί χωρίς οποιαδήποτε ανάδευση του ηλεκτρολύτη γραμμικά μεταβαλλόμενη με τον χρόνο τάση, ξεκινώντας από μια αρχική τιμή E_i , συνήθως την τάση ισορροπίας, μέχρι κάποια τελική τάση E_f με μια ταχύτητα v . Στη συνέχεια αντιστρέφεται η φορά της σάρωσης και συνήθως με την ίδια ταχύτητα επαναφέρεται η τιμή του μεταβαλλόμενου δυναμικού στην αρχική τιμή E_i (Εικόνα 7.α). Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος ως συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού (Εικόνα 7.β), επομένως και του χρόνου. Προφανώς κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε ως ανοδικό και άλλοτε ως καθοδικό ηλεκτρόδιο οπότε και το μετρούμενο ρεύμα αλλάζει αντίστοιχα πρόσημο. [17]



Εικόνα 7. Τυπικά διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας. (α) Επιβαλλόμενο δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας, (β) Κυκλικό βολταμμογράφημα με i_{pc} , i_{pa} κορυφές καθοδικού και ανοδικού ρεύματος αντίστοιχα μιας αναστρέψιμης αντίδρασης

Στη μελέτη του δικού μας συστήματος, αναμένεται να φανερωθούν από τις καθοδικές και ανοδικές κορυφές των διαγραμμάτων ΚΒ οι δράσεις (1) αναγωγής/οξειδωσης του υδρογόνου, (2) αναγωγής/οξειδωσης του Pt και (3) οξειδωσης των σωματιδίων CB.

Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός της αντίδρασης ηλεκτροχημικής αναγωγής/οξειδωσης (HER/HOR) του υδρογόνου σε όξινα υδατικά διαλύματα πιστεύεται ότι πραγματοποιείται σε δύο στάδια [18]. Στάδιο Volmer (2):

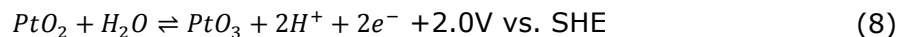
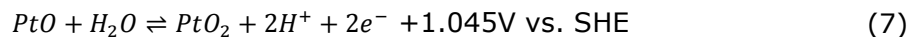
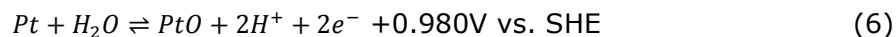


Στάδιο Tafel (3) ή Heyrovsky (4):



Στο πρώτο στάδιο σχηματίζεται ένα άτομο ροφημένου υδρογόνου (H_{ads}), το οποίο στο δεύτερο στάδιο πιστεύεται ότι ενώνεται με ένα δεύτερο H_{ads} (κατά Tafel) ή ένα H^+ και ένα ηλεκτρόνιο (κατά Heyrovsky). Και τα δύο στάδια είναι αντιστρεπτά, επιτρέποντας την αντίστροφη πορεία, δηλαδή την οξειδωση του υδρογόνου προς H^+ , εκτός αν επιβληθούν πολύ αρνητικά δυναμικά, όπου μέρος του μοριακού υδρογόνου διαφεύγει από το διάλυμα με μορφή φουσαλίδων.

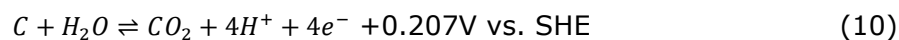
Οι πιθανές αντιδράσεις αναγωγής/ οξειδωτικής διάλυσης του Pt και τα κανονικά δυναμικά αυτών είναι τα εξής[19-25]:



Συνεπώς, αναμένεται να συμβαίνουν παράλληλα, τόσο η απόθεση κατιόντων Pt(IV) από το διάλυμα (δυναμικά <1V vs. Ag/AgCl(sat.)), όσο και η αναγωγή σχηματιζόμενων οξειδίων αυτού (δυναμικά < 0.8V vs. Ag/AgCl(sat.)). Σημειώνεται ότι εκτός των παραπάνω ηλεκτροχημικών δράσεων οξειδωτικής διάλυσης, σε όξινο περιβάλλον, παράλληλα λαμβάνει χώρα και η ακόλουθη δράση χημικής διάλυσης των σχηματιζόμενων οξειδίων του λευκοχρύσου, η οποία είναι εντονότερη στα σωματίδια μικρότερου μεγέθους, προκαλώντας το φαινόμενο Ostwald rippening.



Τέλος, παρουσιάζεται η δράση οξείδωσης/διάβρωσης του ανθρακικού υποστρώματος CB [1,26]:



2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Οργανολογία

Ο ποτενσιοστάτης SP-150 (Εικόνα 8) της Bio-logic χρησιμοποιήθηκε για τη σάρωση ή διατήρηση σταθερού του δυναμικού /ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η συσκευή υπερήχων VCX 750 (Εικόνα 9) της Sonics & Materials, INC. Χρησιμοποιήθηκε για έλεγχο και εκπομπή υπερήχων. Ένας μικροελεγκτής Arduino UNO Rev3 (Εικόνα 10) χρησιμοποιήθηκε για τον συγχρονισμό της λειτουργίας των παραπάνω, με τη βοήθεια breadboard, transistors, αντιστατών, καλωδίων.

Η διεξαγωγή του πειράματος έγινε είτε σε ειδική κυψελίδα "Cell for Rotating Electrodes" με εξωτερικό μανδύα νερού της Pine Research Instrumentation (Εικόνα 11), είτε σε απλή, τρίλαιμη σφαιρική φιάλη. Το κυλινδρικό ηχόδιο με αποσπόμενες κεφαλές (replaceable tips) από κράμμα Ti-Al αποτέλεσε το ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε πλέγμα λευκοχρύσου και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο αργύρου /χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl(sat.)) (Εικόνα 12).



Εικόνα 8. Ποτενσιοστάτης SP-150 της Bio-logic



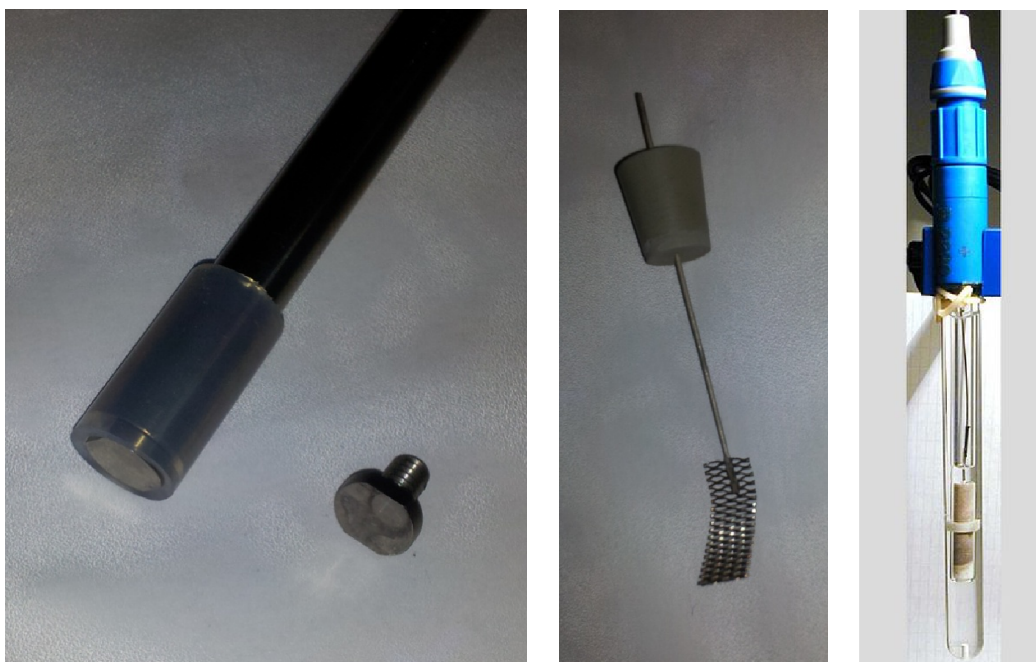
Εικόνα 9. Συσκευή ηπερήχων VCX 750



Εικόνα 10. Μικροελεγκτής Arduino UNO Rev3



Εικόνα 11. Κυψελίδα περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων



Εικόνα 12. Ηλεκτρόδια (από αριστερά προς τα δεξιά) εργασίας, αντίθετο, αναφοράς

2.2 Προετοιμασία πρόδρομων διαλυμάτων

Τα τελικά δείγματα συντέθηκαν πειραματικά από πρόδρομα χλωροπλατινικά υδατικά διαλύματα, συγκέντρωσης $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με υπερκαθαρό νερό ($R=18\text{M}\Omega$). Ως φέροντας ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε KCl συγκέντρωσης $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$. Συμπεριλήφθηκε 2% κ.β. Πολυβινυλοπυρρολιδόνη, PVP (μέσο μοριακό βάρος 55000 g mol^{-1}), εκτός αν δηλώνεται διαφορετικά. Το pH (1 ± 0.1) των χλωροπλατινικών διαλυμάτων ρυθμίστηκε με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υδροχλωρικού οξέος. Στην περίπτωση επιθυμητής εναπόθεσης σε υπόστρωμα carbon black προστέθηκαν επίσης $50 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Vulcan XC-72}$.

Για την παρασκευή των πρόδρομων διαλυμάτων, έγινε αραιώση κάθε φορά ποσότητας 10 ml ενός αρχικού διαλύματος "stock solution" προς 100 ml πρόδρομου. Το stock υδατικό διάλυμα (υπερκαθαρό νερό $R=18\text{M}\Omega$) παρασκευάστηκε ώστε να περιέχει μόνο χλωροπλατινικό οξύ και φέροντα ηλεκτρολύτη ($10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KCl}$). Τα υπόλοιπα συστατικά προστέθηκαν κατά την παρασκευή του πρόδρομου. Η οξίνιση έγινε με στάγδην προσθήκη του υδροχλωρικού οξέος, υπό συνεχή

ανάδευση και ταυτόχρονο έλεγχο του PH με τη βοήθεια ηλεκτρονικής συσκευής μέτρησης PH (έχοντας πρώτα κάνει τη βαθμονόμησή της κάθε φορά).

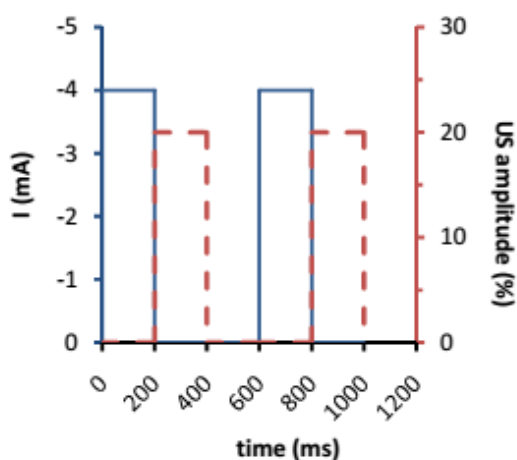
2.3 Πειραματική μέθοδος και συγχρονισμός οργάνων

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πλατινικών νανοσωματιδίων συνδυάζει γαλβανοστατική εναπόθεση με χαμηλής συχνότητας υπέρηχο (20kHz). Προκειται για μια επαναληπτική ακολουθία ίδιων κύκλων, αποτελούμενων από αυστηρά συγχρονισμένες φάσεις. Κάθε κύκλος ξεκινά με έναν σταθερό παλμό ρεύματος, στη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται αναγωγή και απόθεση νανοδομών πλατίνας στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Αυτόν διαδέχεται ένας παλμός υπερήχου, που καταστρέφει την απόθεση και αιωρεί τα νανοσωματίδια. Τελικά ακολουθεί μια φάση ηρεμίας ώστε να επανέλθουν οι αρχικές συνθήκες στο διάλυμα. Μια εποπτική παρουσίαση της ακολουθίας φαίνεται στην Εικόνα 13.

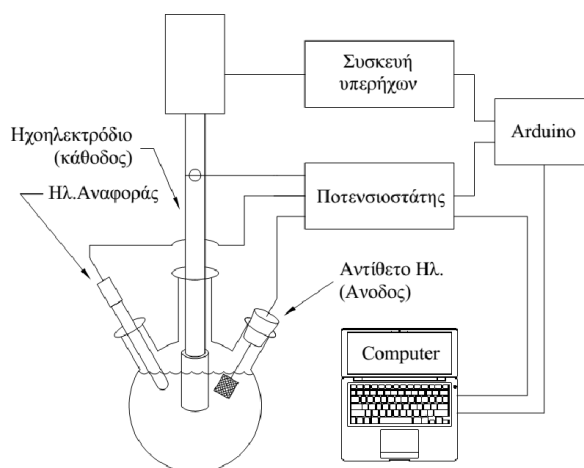
Η κυκλική όψη του ηχοδίου κυλινδρικού σχήματος αποτέλεσε και το ηλεκτρόδιο εργασίας. Η κυλινδρική περιφέρεια μονώθηκε από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με ένα πλαστικό «μανίκι». Το πείραμα διεξήχθη είτε σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100ml είτε στην ειδική κυψελίδα. Καθόλη τη διάρκεια η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 25°C με χρήση θερμοστατικού λουτρού (ή εξωτερικού κυκλώματος ψύξης για την ειδική κυψελίδα). Οι γαλβανοστατικές συνθήκες κατά την αναγωγή της πλατίνας επιβλήθηκαν από τον ποτενσιοστάτη και οι παλμοί του υπερήχου, σταθεροί σε 20% amplitude, από τη συσκευή υπερήχων. Η διαδικασία συντονίστηκε με χρήση ενός μικροελεγκτή arduino, βοηθητικού bradboard και κατάλληλων λογισμικών μέσω Η/Υ. Στην Εικόνα 14 απεικονίζεται σχηματοποιημένη η διάταξη.

Ο ποτενσιοστάτης, καθ' όλη τη διεργασία, λειτουργεί επαναλαμβάνοντας συνεχώς την ίδια ακολουθία δύο σταδίων (sequences). Στο στάδιο 1, (α) στέλνει έναν παλμό σταθερού ρεύματος για δεδομένο χρόνο (π.χ. 200ms) ενώ ταυτόχρονα (β) εφαρμόζει μια σταθερή τάση μεταξύ της θύρας εξωτερικών συνδέσεων και του arduino. Η τάση αυτή είναι ανάλογη της στάθμης του γαλβανοστατικού παλμού που εφαρμόζεται. Στο στάδιο 2 μηδενίζει το ρεύμα για τον επίσης προκαθορισμένο χρόνο (π.χ. 400ms), μετά τη λήξη του οποίου επιστρέφει στο στάδιο 1, την αρχή του νέου κύκλου.

Το arduino (πάρτημα 0), με την λήψη του σήματος από τον ποτενσιοστάτη, χρονομετρά ένα διάστημα αδράνειας, που διαρκεί όσο ο παλμός του ρεύματος. Αμέσως μετά, αποστέλλει σήμα στη συσκευή υπερήχων για την διάρκεια της προκαθορισμένης περιόδου ηχοβόλησης (π.χ. 200ms). Έπειτα μένει και πάλι σε αναμονή σήματος από τον ποτενσιοστάτη.



Εικόνα 13. Παράδειγμα επαναληπτικών κύκλων. Γαλβανοστατικός παλμός (συνεχής γραμμή) και παλμός υπερήχου (διακεκομμένη γραμμή).

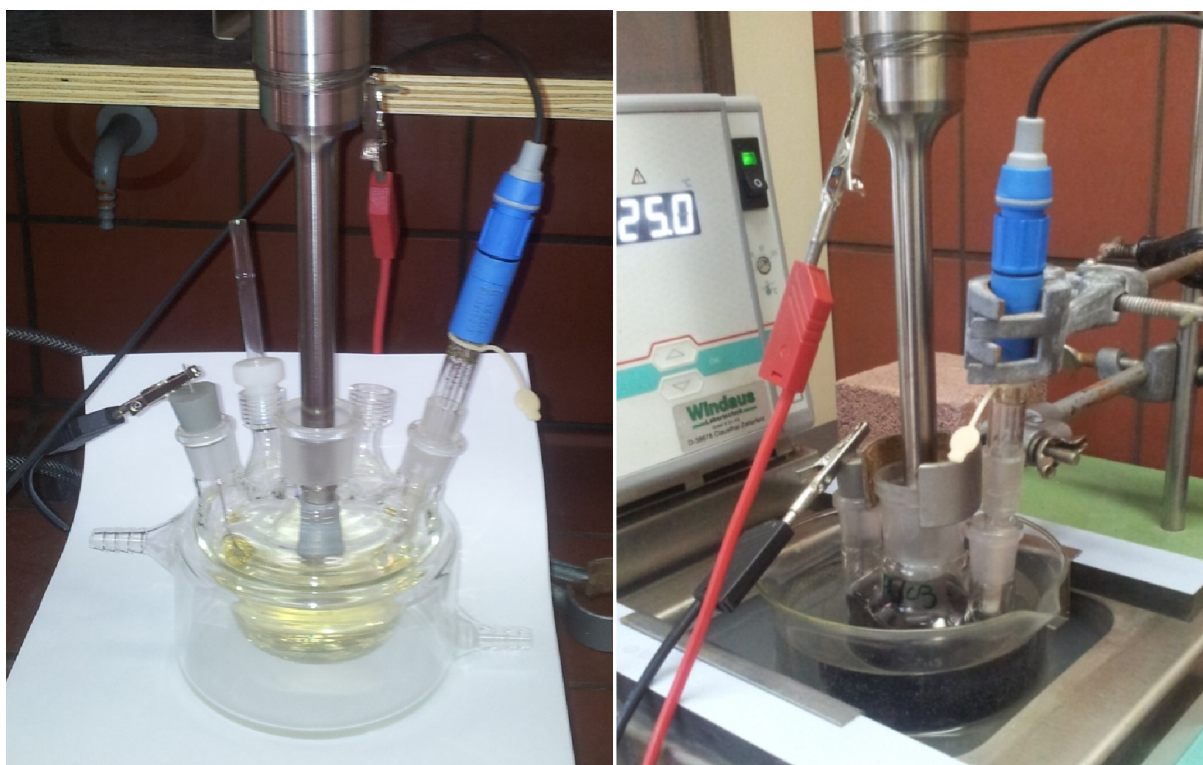


Εικόνα 14. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ηχοηλεκτροχημικής παραγωγής νανοσωματιδίων

Η συσκευή υπερήχων λαμβάνει σήμα (και ηχοβολεί κατά τη διάρκεια αυτού) από το arduino. Παράλληλα, στέλνει στον ποτενσιοστάτη αναλογικό σήμα, καθόλη τη διάρκεια του υπέρηχου, για την καταγραφή αυτού.

Η συνολική διαδικασία καταγράφεται τελικά από το λογισμικό EC-Lab (ver. 10.40) του ποτενσιοστάτη, από το οποίο ελέγχεται και η λειτουργία του. Επιπλέον, με κατάλληλο λογισμικό (arduino 1.0.6win) γίνεται upload στον επεξεργαστή του arduino ο αλγόριθμος που υπαγορεύει τη λειτουργία του, ώστε να συγχρονίζει τον υπέρηχο. Για περισσότερες λεπτομέρειες περί τον χειρισμό και τη λειτουργία της διάταξης βλέπε παράρτημα 5.1.

Ακολουθεί (Πίνακας 1) μια καταγραφή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και των αντίστοιχων μεταβλητών πειραματικών συνθηκών. Η μέθοδος ηλεκτροχημικής παρασκευής ΝΣ καταγράφεται ως "SEC-Pt" (sono-electro-chemistry), ενώ για ταυτόχρονη διακόσμηση συμπληρώνεται "Deco-CB". Στο πείραμα 4 επιχειρήθηκε απόθεση προπαρασκευασθέντων ΝΣ Pt (στο πείραμα 3) σε CB, μόνο υπό την επίδραση υπερήχων.



Εικόνα 15. Απεικόνιση της διάταξης των ηλεκτροδίων στην ειδική κυψελίδα (αριστερά) και στη σφαιρική φιάλη (δεξιά)

Πίνακας 1. Σύνολο πειραμάτων και αντίστοιχες τιμές παραμέτρων.
SEC (παρασκευή ήχο-ηλεκτροχημικά), Deco (διακόσμηση με υπέρηχο).

Κωδικός	Μέθοδος	Αρ. Κύκλων	Ρεύμα (mA)	t_G (ms)	t_U (ms)	t_T (ms)	PVP (%wt.)
01	SEC-Pt	2340	-0,5	200	200	600	2,0
02	SEC-Pt	3600	-1,0	200	200	600	2,0
03	SEC-Pt	10800	-1,0	200	200	600	2,0
05	SEC-Pt	10800	-1,0	200	200	200	2,0
07	SEC-Pt	10800	-4,0	200	200	200	2,0
09	SEC-Pt	10800	-4,0	200	200	200	0,5
06	SEC-Pt, Deco-CB	10800	-4,0	200	200	200	2,0
08	SEC-Pt, Deco-CB	10800	-10,0	200	200	200	2,0
04	Pt, Deco-CB				Non-stop 2h		2,0

2.4 Εξέταση τελικών δειγμάτων

Εκτός από την αναπαραγωγή και τον έλεγχο της πειραματικής μεθόδου και πέραν της διερεύνησης των χαρακτηριστικών των ΝΣ στα τελικά αιωρήματα, έγινε περαιτέρω προσπάθεια ώστε να προχωρήσουμε σε επόμενα βήματα. Να ελεγχθεί δηλαδή η χρησιμότητα/αποδοτικότητα και οι ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των παρασκευασθέντων δειγμάτων, με τα διαθέσιμα μέσα. Έτσι, εκτός της αποστολής τελικών δειγμάτων προς εξέταση από εξωτερικούς συνεργάτες, ή την εξαγωγή επαγωγικών συμπερασμάτων από τα χαρακτηριστικά και τη μορφολογία τους, συλλέξαμε τα παρασκευασθέντα, διακοσμημένα ΝΣ και μελετήσαμε κατά πόσον επιδρούν στην αναγωγή και οξειδωση του υδρογόνου.

Η συλλογή των ΝΣ έγινε με φυγοκέντριση. Συγκεκριμένα, το επιλεγμένο τελικό αιώρημα φυγοκεντρίστηκε επί 30 λεπτά στις 6000 στροφές. Το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε με έκχυση και στο εναπομείναν στερεό υπόλειμμα προστέθηκε ίση ποσότητα υπερκάθαρου νερού. Επαναλήφθηκε η διαδικασία για άλλες δύο φορές και λήφθηκαν τελικά, με τέταρτη και τελευταία φυγοκέντριση, τα σωματίδια του στερεού υπολείματος.

Τα σωματίδια αυτά προστέθηκαν σε τυφλό διάλυμα και το αιώρημά τους εξετάστηκε με ΚΒ, αντιπαραβάλλοντας τα αποτελέσματα με αντίστοιχα διαλύματα/αιωρήματα χωρίς διακοσμημένα ανθρακικά ΝΣ. Έγινε με αυτόν τον τρόπο δυνατό να εξαχθούν, ποιοτικά κυρίως, συμπεράσματα για τα τελικά δείγματα. Μελλοντικές προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στη διεύρυνση των ερευνητικών δυνατοτήτων του εργαστηρίου τεχνολογίας ανόργανων υλικών. Ορισμένες σχετικές σκέψεις αναφέρονται στο κεφάλαιο 4.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

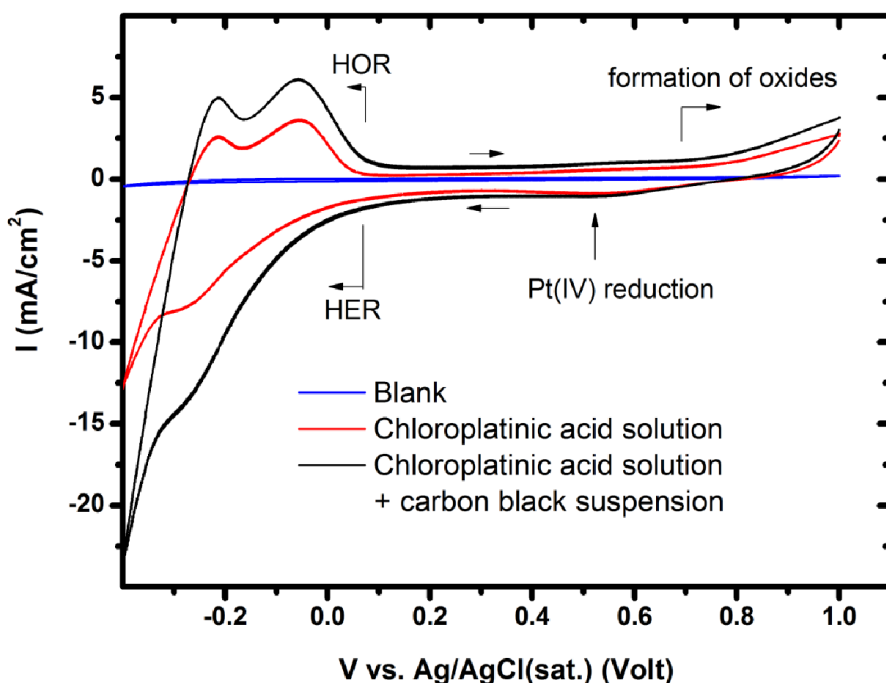
Για τη «χαρτογράφηση» της διεργασίας και της συμπεριφοράς του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, για διάφορες συστάσεις και συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν κυκλικές βολταμετρικές. Επιπλέον, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων (microtips του ηχοδίου) που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές, εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Τα τελικά αιωρήματα νανοσωματιδίων που προέκυψαν από το κάθε πείραμα χαρακτηρίστηκαν με Δυναμική Σκέδαση Φωτός και αποθέματα αυτών με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και ερμηνεύονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

3.1 Κυκλικές Βολταμετρικές

3.1.1 Χαρακτηρισμός πρόδρομων διαλυμάτων

Πολλαπλές κυκλικές βολταμετρικές πραγματοποιήθηκαν στην προσπάθεια να διαπιστωθούν και μελετηθούν οι ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο πρόδρομο διάλυμα και το ηλεκτρόδιο εργασίας, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Φυσικά χρησιμοποιήθηκε το ίδιο ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (+0.197 V vs. SHE). Ως επί το πλείστον οι ΚΒ πραγματοποιήθηκαν υπό όμοιες συνθήκες: σάρωση δυναμικού (100 mV/s), όρια σάρωσης δυναμικού ($E_i=1,0V$, $E_f=-0,4V$), θερμοκρασία (75°C), οξιμισμένο διάλυμα (pH=1) και ίδιο τυφλό διάλυμα (5 %wt PVP, 0,5 mM KCl)

Στο ακόλουθο κυκλικό βολταμμογράφημα (Εικόνα 16) είναι εμφανείς οι κορυφές σχετικές με τις δράσεις που μας ενδιαφέρουν. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.5 αυτές είναι κυρίως η αναγωγή/οξειδωση του υδρογόνου και του λευκοχρύσου, καθώς και η οξειδωση του CB. Παρατίθενται ξανά, συγκεντρωμένες οι αντιδράσεις (Πίνακας 2). Φαίνονται εξάλλου ρεύματα (άνω των 0,7 V) στα οποία ενδεχομένως συνεισφέρει και η οξειδωση του ηλεκτροδίου Ti/Al.



Εικόνα 16. Κυκλικό βολταμμογράφημα στην 10^1 συνεχόμενη σάρωση δυναμικού σε όξινο (pH=1) υδατικό διάλυμα: 0,5 %wt PVP, 0,5 mM KCl. Ρυθμός σάρωσης δυναμικού 100 mV/s, θερμοκρασία 70°C. (α) τυφλό (β) με 4 mM $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ και (γ) 4 mM $H_2Pt(OH)_6$, 50 mg dm^{-3} CB

Πίνακας 2. Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρολυτικό κελί

Στάδιο Volmer:



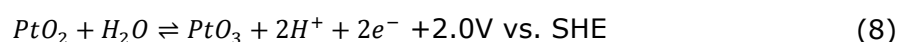
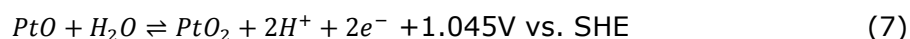
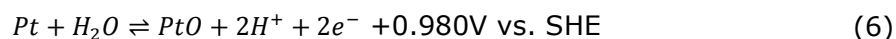
Στάδιο Tafel:



Στάδιο Heyrovsky:



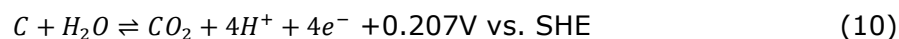
Αναγωγή/οξειδωση του Pt:



Ostwald ripening:



Οξειδωση του CB:

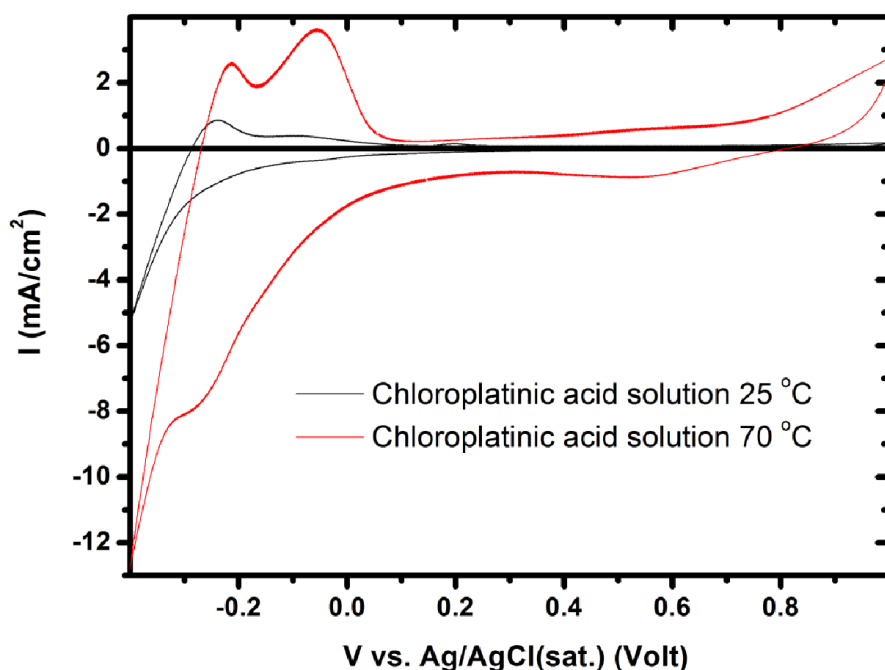


Κατά το αναμενόμενο, λόγω της ισχυρής ρόφησης στον Pt, το καθοδικό ρεύμα αναγωγής του ροφημένου ατομικού υδρογόνου ξεκινάει σε δυναμικά θετικότερα του κανονικού δυναμικού των $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl (sat.)}$ ($0.0V \text{ vs. SHE}$), δηλαδή η αναγωγή του υδρογόνου πραγματοποιείται υποτασικά. Επίσης, η παρουσία διπλών κορυφών αναγωγής και οξειδωσης του υδρογόνου οφείλεται στην διαφορετική υπέρταση για την πραγματοποίηση της δράσης, ανάλογα με το κρυσταλλικό επίπεδο Pt που ροφώνται τα άτομα υδρογόνου. Συγκεκριμένα, η ισχυρότερη ρόφηση αυτών στο επίπεδο (100) διευκολύνει ενεργειακά την αντίδραση, απαιτώντας χαμηλότερη υπέρταση (κορυφή σε λιγότερο αρνητικό δυναμικό) για την πραγματοποίησή της, ενώ η ασθενέστερη ρόφηση στο επίπεδο (110) δυσκολεύει ενεργειακά την αντίδραση, απαιτώντας υψηλότερη υπέρταση για την πραγματοποίησή της [18,27].

Επιπρόσθετα, στην περιοχή δυναμικών άνω των $0.3V$ φαίνονται οι κορυφές των ρευμάτων οξειδωσης και αναγωγής του Pt (αλλά και του υποστρώματος Ti), που είναι όμως περιορισμένες σε σχέση με τις συνήθως παρατηρούμενες, λόγω της παρουσίας του PVP, το οποίο ροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροαποθέματος [28].

Είναι σημαντικό εντέλει να επισημανθεί η έντονη ενίσχυση των ρευμάτων οξειδωσης/αναγωγής του υδρογόνου μέσω της προσθήκης του αγωγίμου υποστρώματος CB (μαύρη γραμμή έναντι κόκκινης). Η αιτία για αυτή την ενίσχυση είναι η σημαντική αύξηση της διαθέσιμης ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας του Pt (οι δράσεις HER/HOR γίνονται σχεδόν αποκλειστικά επί αυτού), καθώς πέραν του αποτιθέμενου Pt επί της επιφάνειας του Ti/Al, στη συνολική ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου προστίθενται και τα ΝΣ Pt που βρίσκονται διεσπαρμένα/ προσροφημένα στην επιφάνεια των εφραπτόμενων στο Ti/Al κόκκων CB.

Ωστόσο, οι αρχικές προσπάθειες έγιναν σε χαμηλότερη συγκέντρωση χλωροπλατινικού άλατος (1 mM) και θερμοκρασία 25°C . Έτσι, οι μεν κορυφές που σχετίζονται με τις δράσεις του υδρογόνου δεν ήταν ξεκάθαρες, οι δε αναμενόμενες χαρακτηριστικές κορυφές για την οξειδωση/αναγωγή του λευκοχρύσου δεν ήταν φανερές. Κατα συνέπεια, αυξήθηκε αρχικά η συγκέντρωση του χλωροπλατινικού άλατος στο διάλυμα σε 4 mM και η θερμοκρασία στους 70°C , ώστε να επιτευχθεί τελικά το ζητούμενο, όπως φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 17).

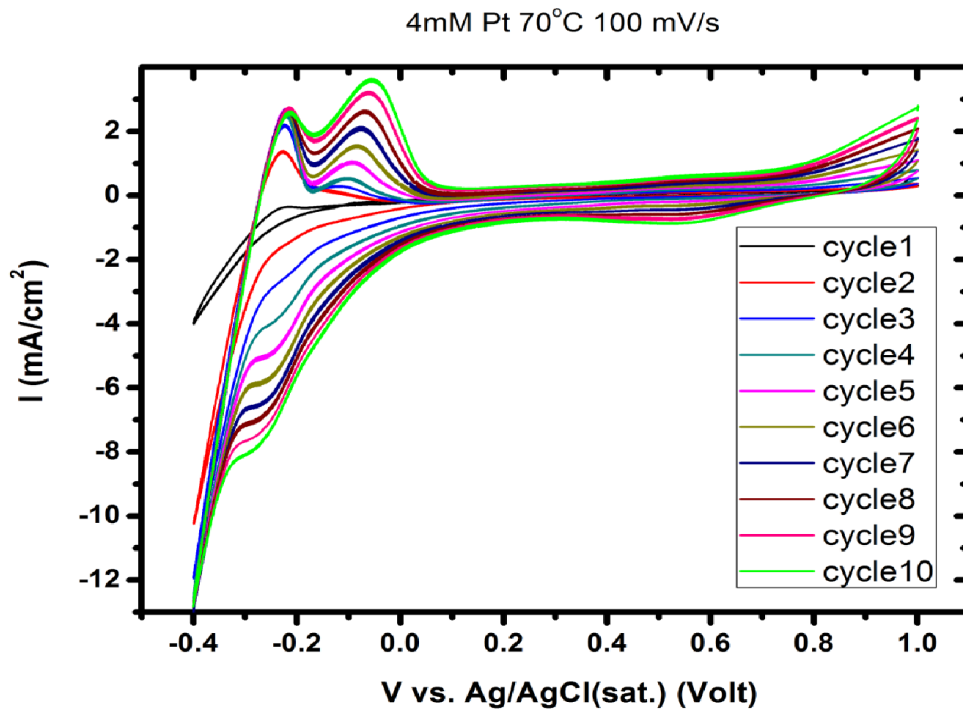


Εικόνα 17. Κυκλικό βολταμμογράφημα σε όξινο ($pH=1$) υδατικό διάλυμα: $4\text{ mM H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, $0,5\text{ \%wt PVP}$, $0,5\text{ mM KCl}$. Ρυθμός σάρωσης δυναμικού 100 mV/s . (α) 25°C . (β) 70°C .

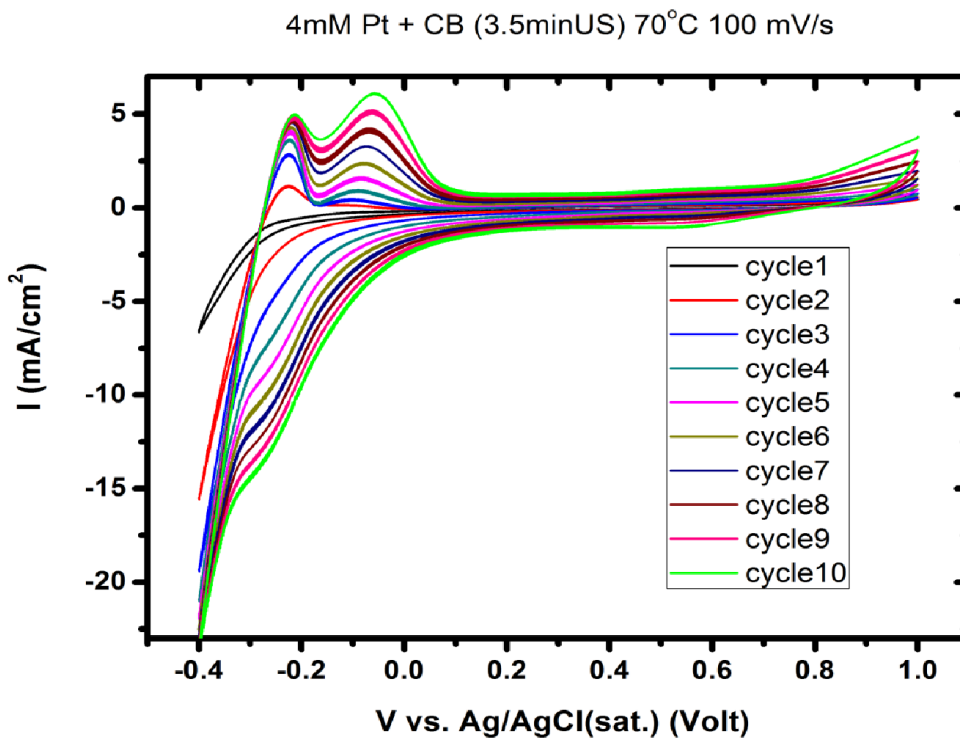
Ακολουθώς, παρατίθενται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για δέκα διαδοχικούς κύκλους, σε χλωροπλατινικό διάλυμα χωρίς CB (Εικόνα 18) και σε αντίστοιχο με CB (Εικόνα 19). Στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το ίδιο ηλεκτρόδιο-κεφαλή έπειτα από καθαρισμό της επιφάνειας με συνεχή ηχοβόληση επί 3,5 λεπτά. Από αυτά προκύπτουν δύο κύρια συμπεράσματα.

Αφενός ενισχύονται συνεχώς τα παρατηρούμενα ρεύματα, γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση, με κάθε διαδοχικό κύκλο, των αποθέσεων επί του ηλεκτροδίου. Μεγαλώνει δηλαδή η ηλεκτροδιακή επιφάνεια, με αναγωγή πλατινικών ιόντων και σχηματισμού επί αυτής νανοδομών λευκοχρύσου μεγάλης επιφάνειας και αγωγιμότητας, οι οποίες συμπεριφέρονται σαν προέκταση του ηλεκτροδίου. Αξιοσημείωτο είναι το μαύρισμα της, αρχικά καθαρής και λαμπερής ηλεκτροδιακής επιφάνειας, λόγω των αποθέσεων λευκοχρύσου σε αυτήν. Όμοια, στην περίπτωση του διαλύματος με CB, πραγματοποιείται εναπόθεση ηλεκτροφορητικά των φορτισμένων ΝΣ CB επί της επιφάνειας. Αυτά επίσης συμπεριφέρονται ως προέκταση του ηλεκτροδίου και συνεισφέρουν στην αύξηση της ηλεκτροδιακής επιφάνειας.

Αφετέρου, με σύγκριση των δύο βολταμμογραφημάτων, επιβεβαιώνεται και πάλι η εμφάνιση υψηλότερων ρευμάτων στο διάλυμα που περιέχει αιώρημα CB. Κατά τη διάρκεια της ΚΒ επιτυγχάνεται η αναγωγή του λευκοχρύσου επί των κόκκων του και κατά αυτόν τον τρόπο η αύξηση της ηλεκτροχημικής επιφάνειας, που εξηγεί τα αυξημένα ρεύματα.



Εικόνα 18. Κυκλικό βολταμμογράφημα για 10 διαδοχικές σαρώσεις σε όξινο ($pH=1$) υδατικό διάλυμα: 4 mM $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, 0,5 %wt PVP, 0,5 mM KCl. Ρυθμός σάρωσης δυναμικού 100 mV/s, θερμοκρασία 70°C.



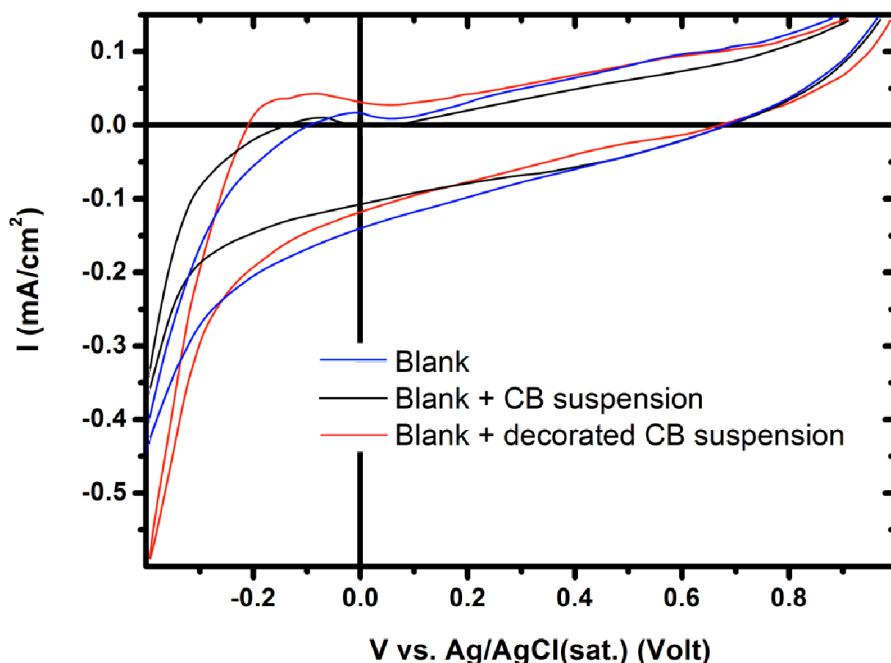
Εικόνα 19. Κυκλικό βολταμμογράφημα για 10 διαδοχικές σαρώσεις δυναμικού σε όξινο ($pH=1$) υδατικό διάλυμα: 4 mM $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, 50 mg dm^{-3} CB, 0,5 %wt PVP, 0,5 mM KCl. Ρυθμός σάρωσης δυναμικού 100 mV/s, θερμοκρασία 70°C.

3.1.2 Χαρακτηρισμός διακοσμημένων νανοσωματιδίων CB

Με κυκλική βολταμετρία, χαρακτηρίστηκε επίσης δείγμα ΝΣ Pt διακοσμημένων σε CB που παρασκευάστηκε πειραματικά. Για το σκοπό αυτό, τα στερεά σωματίδια από επιλεγμένο τελικό αιώρημα παραλήφθηκαν με διαδοχικές φυγοκεντρίσεις (βλέπε κεφάλαιο 2.4). Σε αυτά προστέθηκε τυφλό διάλυμα (2 %wt PVP, 0,5 mM KCl, pH=1) και το αιώρημα εξετάστηκε με ΚΒ. Τα αποτελέσματα αντιπαραβάλλονται με ΚΒ, υπό ίδιες συνθήκες, σε τυφλό διάλυμα και σε τυφλό με αιώρημα μη διακοσμημένου CB (Εικόνα 20).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ξεκάθαρη ενίσχυση των ρευμάτων που αντιστοιχούν στις δράσεις υδρογόνου για την περίπτωση του διακοσμημένου CB. Μόνο για την περίπτωση αυτή, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές διπλές κορυφές, μια για κάθε κρυσταλλικό επίπεδο πλατίνας επί του οποίου προσροφάται το υδρογόνο, στην ίδια περιοχή αρνητικών δυναμικών με τις ΚΒ της προηγούμενης παραγράφου, για τα πρόδρομα διαλύματα.

Σε αυτή την παρατήρηση αντικατοπτρίζεται ο σκοπός που εξυπηρετούν τα διακοσμημένα σωματίδια CB ως ηλεκτροδιακό υλικό σε κελιά καυσίμων PEM, για την κατάλυση της οξειδωσης και αναγωγής του υδρογόνου, μέσω μοριακής προσρόφησης στην επιφάνεια του λευκοχρύσου. Από τις διπλές κορυφές μαρτυράται η παρουσία του λευκοχρύσου επί των κόκκων CB και η καταλυτική του επίδραση στην οξειδοαναγωγή του υδρογόνου.



Εικόνα 20. Κυκλικό βολταμμογράφημα σε όξινο (pH=1) υδατικό διάλυμα. Ρυθμός σάρωσης δυναμικού 100 mV/s, θερμοκρασία 70°C. (α) τυφλό: 2 %wt PVP, 0,5 mM KCl, (β) τυφλό και 50 mg dm⁻³ CB και (γ) τυφλό και CB διακοσμημένο με Pt, ληφθέν με φυγοκέντρωση

Ο υπολογισμός της διαθέσιμης ηλεκτροχημικής επιφάνειας (electrochemical surface area, ECSA), που δείχνει την ενεργότητα καταλύτη, θα μπορούσε να γίνει μέσω του εξής τύπου:

$$ECSA = Q_H / 0,21 \text{ mPt} \quad (11)$$

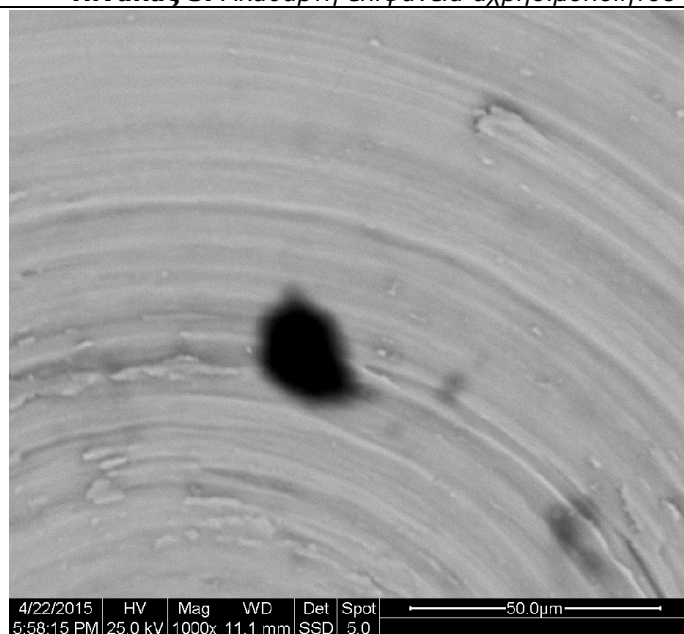
όπου Q_H είναι το μέσο φορτίο (σε mC) ολοκληρωμένο από την καμπύλη της διεργασίας ρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου στο βολταμμογράφημα της ΚΒ (αφού αφαιρεθεί το χωρητικό ρεύμα, πχ. το ρεύμα στο τυφλό διάλυμα), η σταθερά 0,21 δείχνει τον θεωρητικό

υπολογισμό του φορτίου (σε mC) για να οξειδωθεί μια μονοατομική στρώση ροφημένου υδρογόνου στην επιφάνεια ομαλού πολυκρυσταλλικού Pt (bright platinum) και m_{Pt} είναι η μάζα Pt στο δείγμα επιφάνειας ($g\ cm^{-2}$). Τονίζεται ότι η ολοκλήρωση της υποτασικής απόθεσης μονοατομικής στρώσης υδρογόνου μόλις πριν την εμφάνιση μετρήσιμης τιμής αναγωγής H_2 , λαμβάνει χώρα μόνο με ηλεκτρόδια Pt και Rh. [29,30]

3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκόπιου (Quanta 200 της εταιρίας FEI) λήφθηκαν εικόνες από τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στις ΚΒ και πραγματοποιήθηκε φασματομετρική ανάλυση ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (EDAX) σε αυτά. Ακολούθως (Πίνακας 3) φαίνεται η επιφάνεια ενός αχρησιμοποιήτου ηλεκτροδίου και η μορφολογία της. Είναι ορατές οι χαρακτηριστικές κυκλικές χαρακιές στην μεταλλική επιφάνεια, από την κατασκευή του και ένα μελανό σημείο – ρύπος επί της επιφάνειας, σύστασης κυρίως ανθρακικής κατά την EDAX.

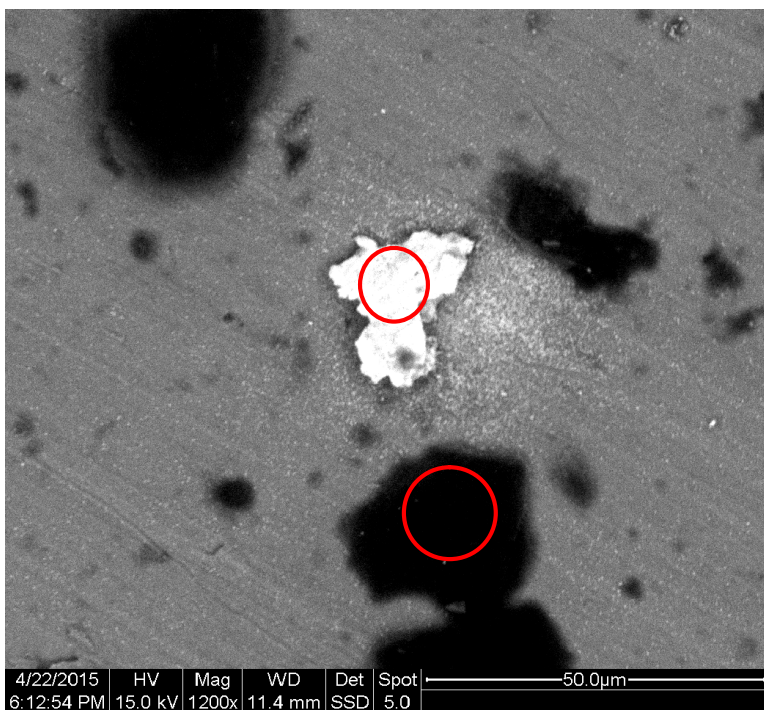
Πίνακας 3. Ακάθαρτη επιφάνεια αχρησιμοποιήτου ηλεκτροδίου, EDAX στο μαύρο σημείο



Στοιχείο	Άτομα %
Pt(M)	0,00
C(K)	48,76
Ti(K)	29,33
O(K)	17,50
Al(K)	3,72
Cl(K)	0,11
N(K)	0,00
Na(K)	0,59

Η επόμενη εικόνα (Πίνακας 4) δείχνει ένα επιφανειακό σχηματισμό απόθεσης μεταλλικού λευκοχρύσου (μέσης διαμέτρου περίπου 20 μm) εν μέσω σχηματισμών πολυμερούς.

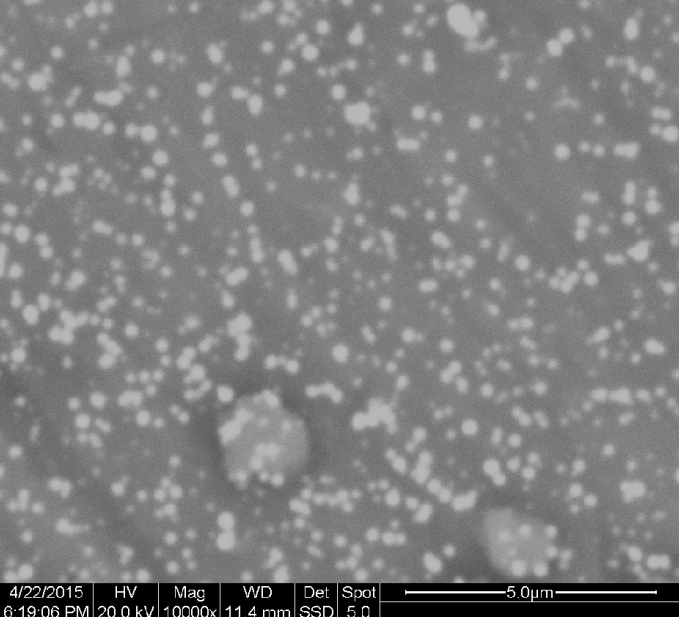
Πίνακας 4. Απόθεση λευκοχρύσου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, EDAX



EDAX στο λευκό σημείο	
Στοιχείο	Άτομα %
Pt(M)	6,63
C(K)	38,18
Ti(K)	35,69
O(K)	14,76
Al(K)	4,73
EDAX στο μαύρο σημείο	
Στοιχείο	Άτομα %
Pt(M)	0,23
C(K)	46,15
Ti(K)	25,98
O(K)	20,57
Al(K)	2,85
Si(K)	1,59
Cl(K)	1,19
Mg(K)	0,82
S(K)	0,33
K(K)	0,28

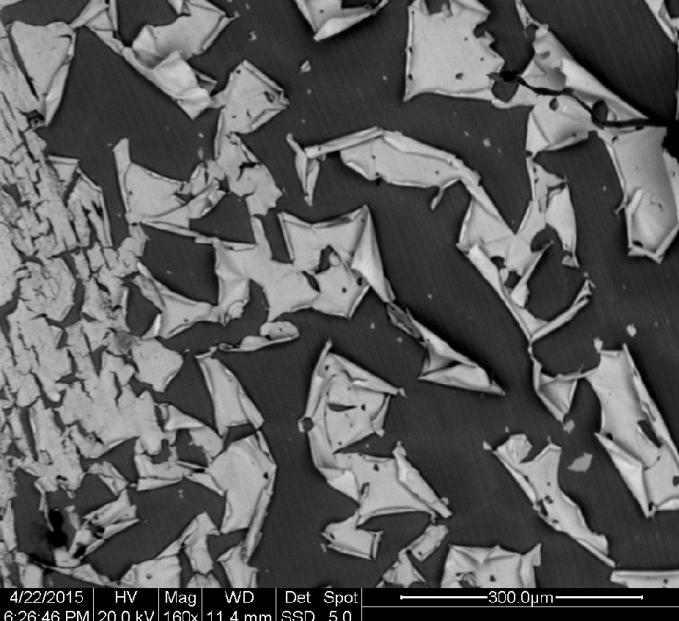
Φαίνεται επίσης γύρω από αυτό μια πυκνή διασπορά μικρότερων πλατινικών πυρήνων που έχουν σχηματιστεί. Λόγω της μεγάλης αγωγιμότητας του λευκοχρύσου, η ύπαρξη της μεγαλύτερης απόθεσης ευνοεί τοπικά την άυξηση της πυκνότητας ρεύματος. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται ταχύτερη περαιτέρω αύξηση του μεγέθους της με διαδοχικούς κύκλους απόθεσης και δημιουργούνται περισσότεροι πυρήνες κρυστάλλωσης γύρω από αυτήν. Το EDAX mapping, σε μεγέθυνση 5000 φορές, στο νέφος των λευκών σημείων δίνει τα αποτελέσματα που περιλαμβάνει ο Πίνακας 5. Το μέγεθος των διάσπαρτων πλατινικών κρυστάλλων κυμαίνεται ως επί το πλείστον περί τα 200-300 nm.

Πίνακας 5. Διασπορά αποτιθέντων πλατινικών κρυστάλλων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, EDAX

		Map x5000	
		Στοιχείο	Άτομα %
	Pt(M)	0,23	
	C(K)	7,31	
	Ti(K)	68,73	
	Al(K)	9,02	
	O(K)	7,14	
	N(K)	7,57	
	N(K)	0,00	
	Na(K)	0,00	

Σε ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε για ΚΒ σε υψηλότερη θερμοκρασία (70 °C) από αυτή του περιβάλλοντος, παρατηρήθηκε μεγαλύτερης καλυπτικότητας απόθεση, με τη μορφή λεπτού στρώματος λευκοχρύσου επάνω στην επιφάνεια, σπασμένο σε αρκετά σημεία, παρουσιάζοντας ένα χαρακτηριστικό «ξεφλούδισμα».

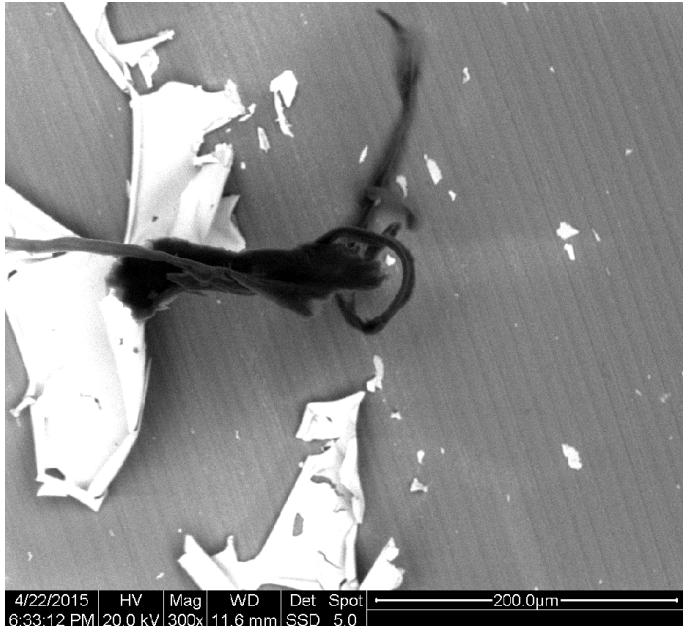
Πίνακας 6. "Ξεφλουδισμένο" στρώμα απόθεσης λευκοχρύσου, EDAX

		Map x5000	
		Στοιχείο	Άτομα %
	Pt(M)	14,14	
	C(K)	24,01	
	Ti(K)	36,67	
	O(K)	11,41	
	Al(K)	3,01	
	Cl(K)	1,08	
	N(K)	9,71	
	Na(K)	0,00	

Η EDAX στο φιλμ της απόθεσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται περι λευκοχρύσου (Πίνακας 6). Στο ίδιο ηλεκτρόδιο φαίνονται νηματοειδείς και πρωτεϊνοειδείς σχηματισμοί PVP μεγάλου μήκους (Πίνακας 7).

Πίνακας 7. Νηματοειδής σχηματισμός PVP, EDAX

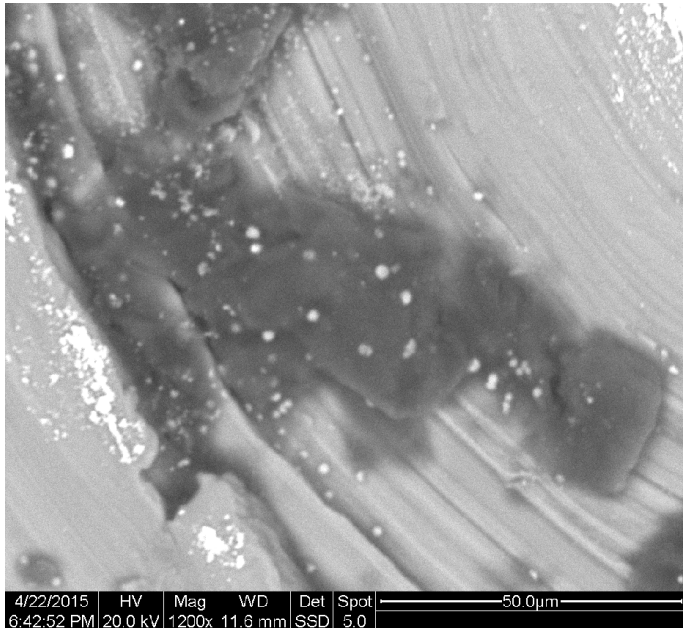
Στοιχείο	Άτομα %
Pt(M)	0,87
C(K)	44,87
Ti(K)	19,24
O(K)	32,52
Al(K)	2,14
Cl(K)	0,37
N(K)	0,00
Na(K)	0,00



Σε άλλα σημεία φανερώνονται και δομές PVP με μορφή κηλίδας ή πέπλου απλωμένες επί της επιφάνειας (Πίνακας 8). Είναι εμφανή επίσης μικρά μεταλλικά σωματίδια λευκοχρύσου εγκλωβισμένα σε αυτούς τους σχηματισμούς. Πλατινικά ιόντα που απορροφήθηκαν ηλεκτροστατικά σε μόρια PVP και ακολούθως ανάχθηκαν, ή μεταλλικά σωματίδια που ενθυλακώθηκαν από σχηματισμούς PVP, συνέχισαν να αναπτύσσονται, κατά το επιτρεπτό, με διαδοχικούς κύκλους απόθεσης. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς ο μηχανισμός με τον οποίο σταθεροποιούνται τα νανοσωματίδια, είναι με εγκλωβισμό αυτών σε σχηματισμούς PVP και απομόνωση τους στερεοχημικά [12].

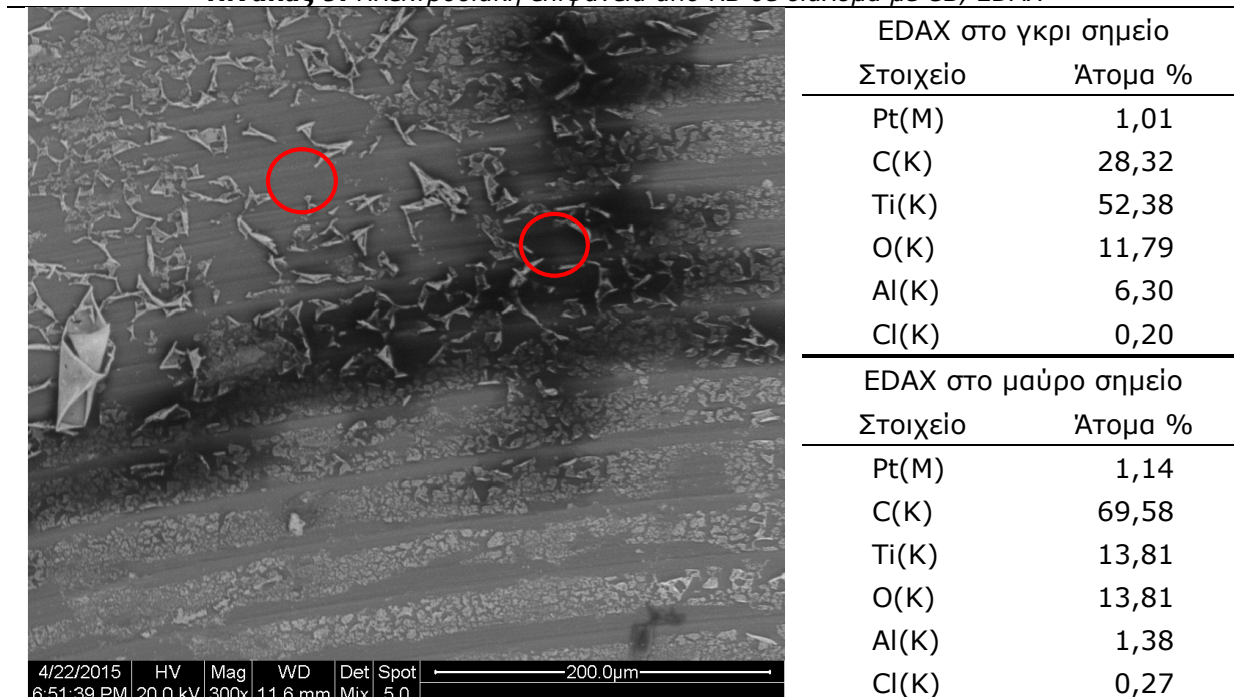
Πίνακας 8. Σχηματισμός πέπλου PVP, EDAX

Στοιχείο	Άτομα %
Pt(M)	1,17
C(K)	59,16
Ti(K)	16,78
O(K)	18,68
Al(K)	1,58
Cl(K)	2,63
N(K)	0,00
Na(K)	0,00



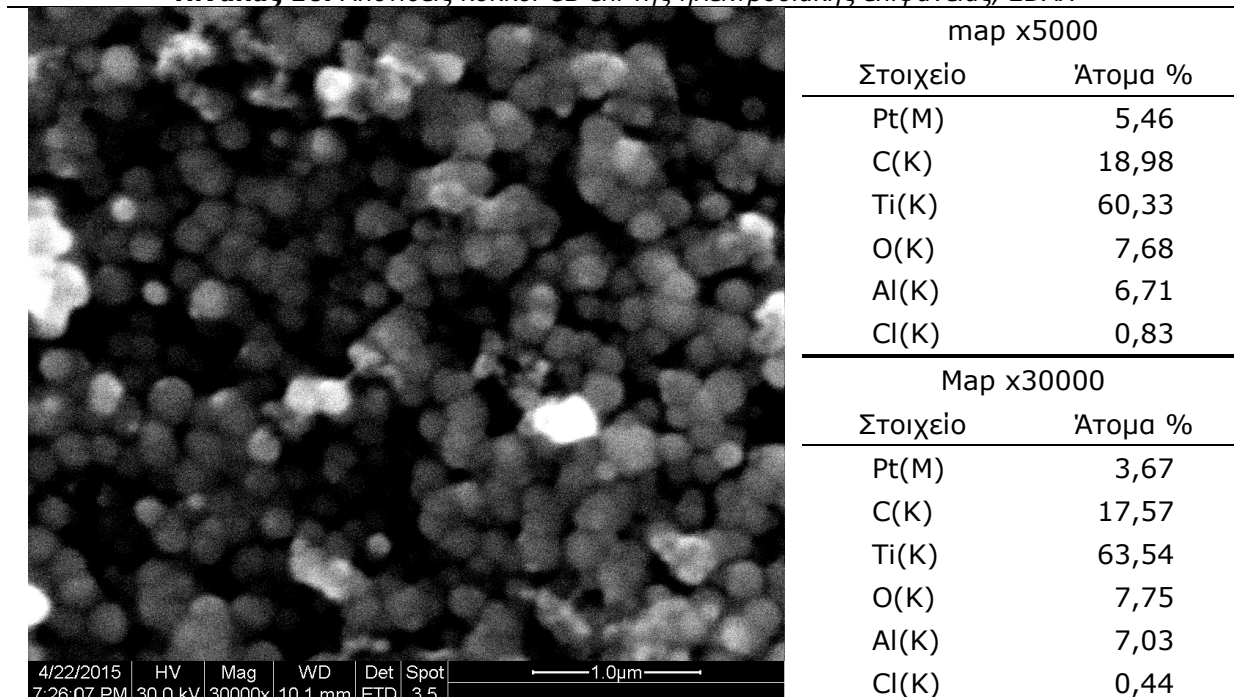
Ιδιαίτερα σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας (πιθανότατα την τριεπιφάνεια κάποιου θύλακα αερίου υδρογόνου - διαλύματος - ηλεκτροδίου, ή τα όρια κάποιας σταγόνας που στεγνώσε) οι ατομικές συγκεντρώσεις Pt και C (PVP) είναι αυξημένες (Πίνακας 9).

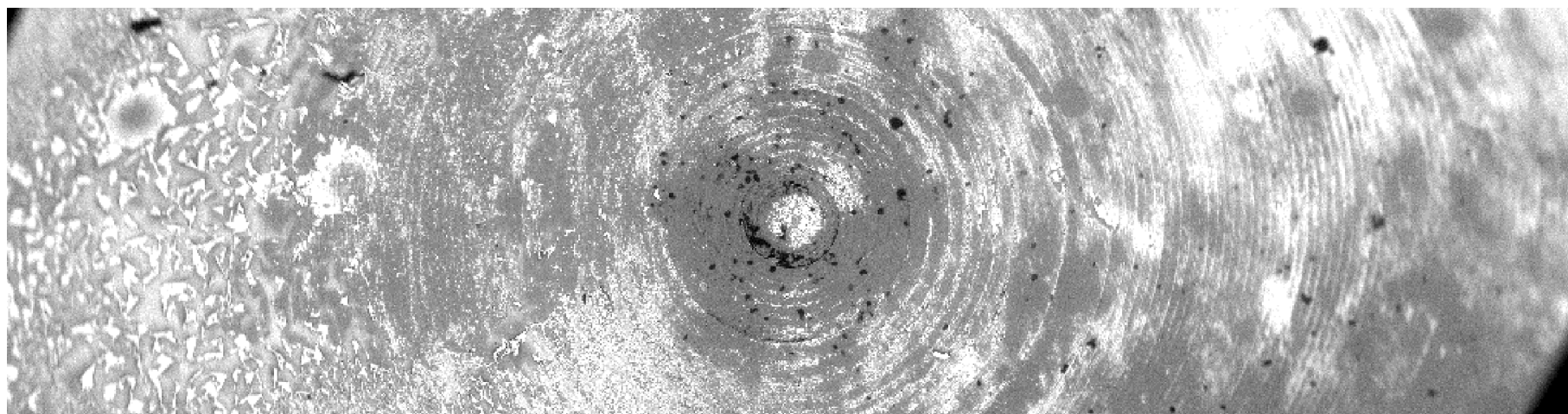
Πίνακας 9. Ηλεκτροδιακή επιφάνεια από KB σε διάλυμα με CB, EDAX



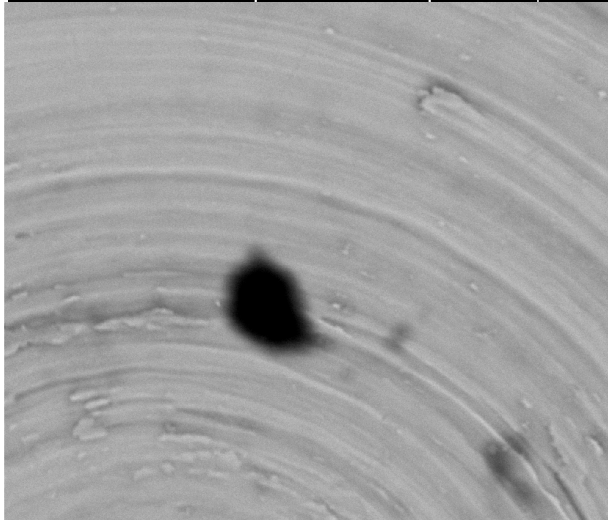
Οι φωτογραφίες από ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν σε διαλύματα με CB, φανερώνουν εκτενή συσσωματώματα, μεγάλου πλήθους κόκκων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια (Πίνακας 10). Όσον αφορά στη μορφολογία των κόκκων, αυτοί εμφανίζονται σφαιρικοί, με μεγέθη κυρίως μεταξύ 200 και 300 nm. Η ανάλυση EDAX επιβεβαιώνει την επίτευξη ηλεκτροχημικά, της εναπόθεσης μεταλλικής πλατίνης στην επιφάνεια αυτών (που είναι και το ζητούμενο).

Πίνακας 10. Αποτιθείς κόκκοι CB επί της ηλεκτροδιακής επιφάνειας, EDAX

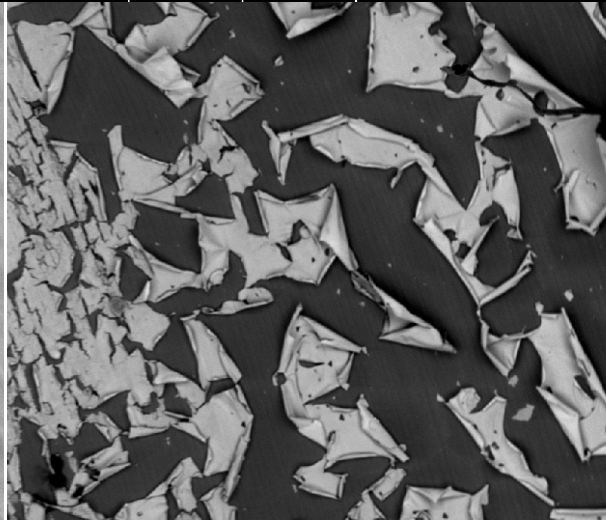




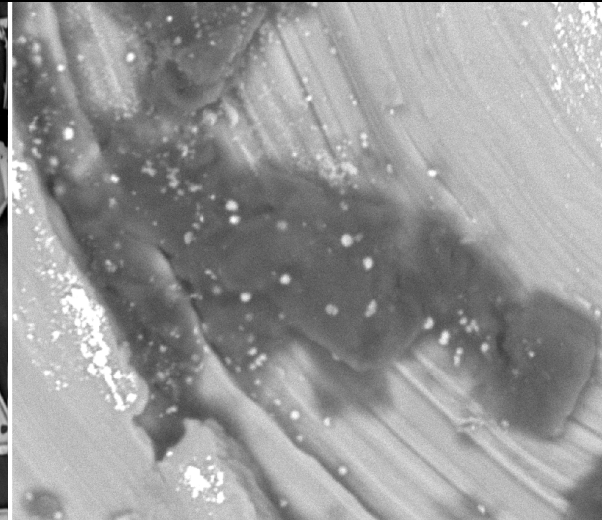
4/22/2015	HV	Mag	WD	Det	Spot	← 2.0mm →
6:37:59 PM	20.0 kV	20x	11.6 mm	SSD	5.0	



4/22/2015	HV	Mag	WD	Det	Spot	← 50.0μm →
5:58:15 PM	25.0 kV	1000x	11.1 mm	SSD	5.0	

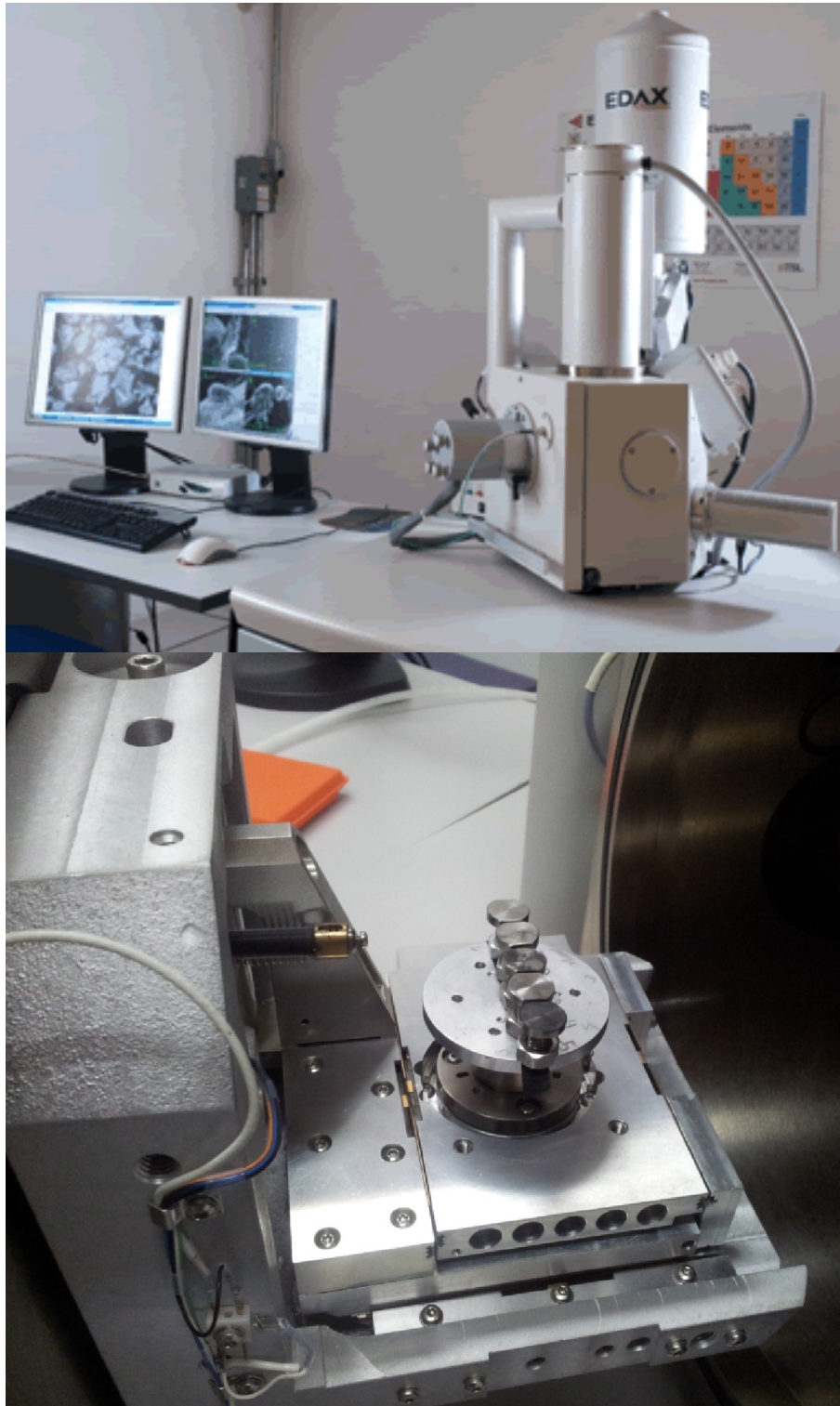


4/22/2015	HV	Mag	WD	Det	Spot	← 300.0μm →
6:26:46 PM	20.0 kV	160x	11.4 mm	SSD	5.0	



4/22/2015	HV	Mag	WD	Det	Spot	← 50.0μm →
6:42:52 PM	20.0 kV	1200x	11.6 mm	SSD	5.0	

Εικόνα 21. Αποψη επιφάνειας χρησιμοποιημένου ηλεκτροδίου για ΚΒ σε χλωροπλατινικά διαλύματα (πάνω) και απεικόνιση γκρι επιφάνειας υποστρώματος (αριστερά), λευκής επιφάνειας με μεταλλική αποθήση (κέντρο), μαύρων σημείων με σχηματισμούς PVP (δεξιά)



Εικόνα 22. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Quanta 200 (πάνω). Τοποθέτηση των εξετασθέντων ηλεκτροδίων στον υποδοχέα δειγμάτων (κάτω)

3.3 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Ο χαρακτηρισμός των σωματιδίων στα τελικά αιωρήματα με χρήση του Zetasizer Nano Z της Malvern για ανάλυση DLS, φανέρωσε μια σχετική επαναληψιμότητα στα μεγέθη των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, για κάθε πείραμα, παρατηρήθηκαν κορυφές αντιστοιχούσες σε 3 τάξεις μεγεθών σωματιδίων με εύρη από 4-10 nm, 14-27 nm και 200-300 nm. Όσον αφορά στα μεγέθη που ξεπερνούν τα 100nm, πρόκειται κατά κύριο λόγο για συσσωματώματα νανοσωματιδίων (διασταυρώθηκε με τη βοήθεια μικροσκοπίας TEM), φαινόμενο σύνηθες για αυτή τη μέθοδο. Ειδικότερα για τις περιπτώσεις όπου τα αιωρήματα περιείχαν υπόστρωμα carbon black παρατηρήθηκε μόνο μια κορυφή κυμαινόμενη μεταξύ 200 και 300 nm, που αντιστοιχεί στο μέγεθος κόκκων του CB. Μια συνολική καταγραφή των αποτελεσμάτων παρουσιάζει ο Πίνακας 11. Παραθέτονται επίσης για αντιπαραβολή οι μετρήσεις σε δείγμα από αιώρημα σκέτου CB.

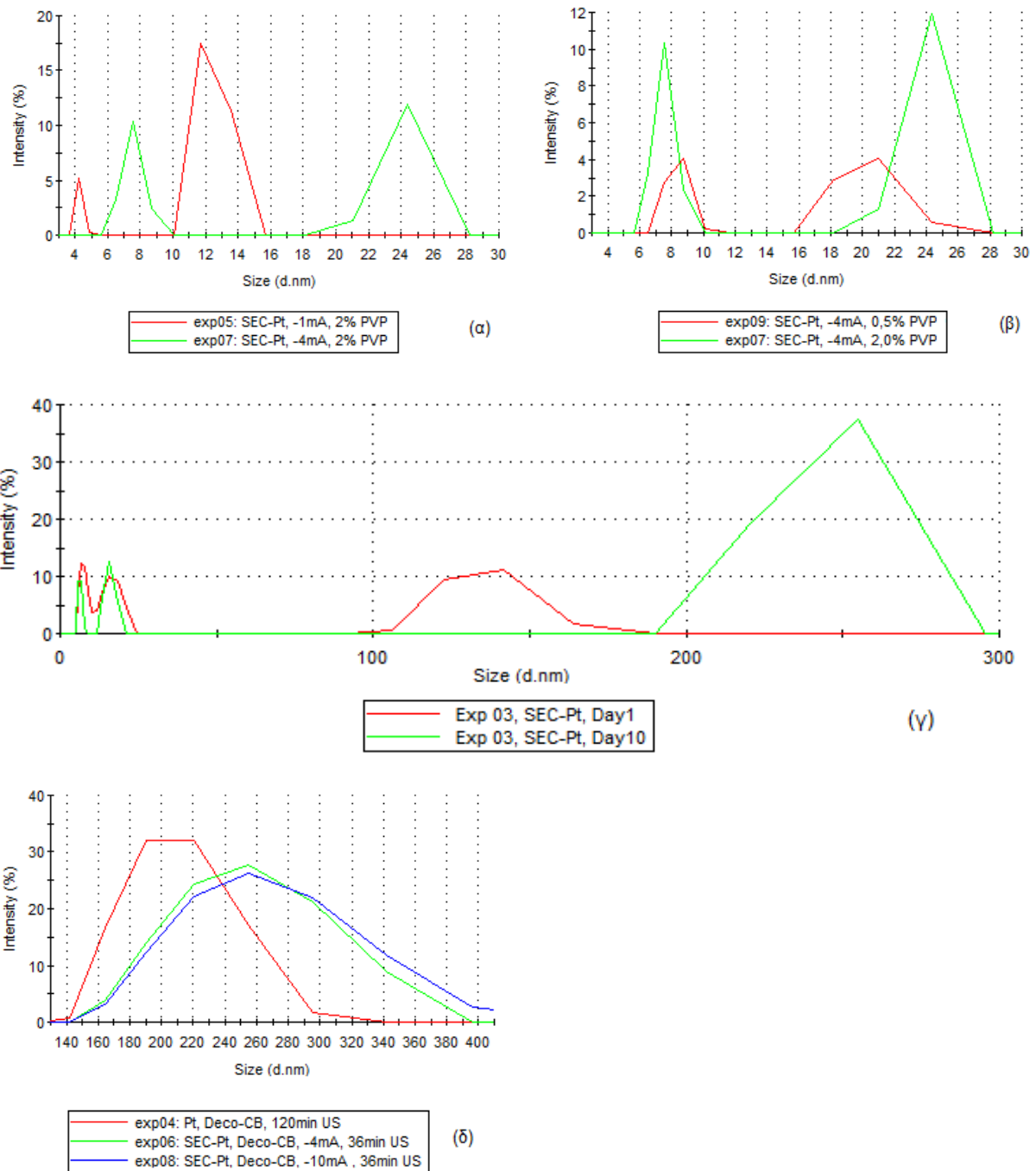
Για περισσότερους κύκλους παράγονται περισσότερα ΝΣ Pt. Συνακόλουθα, για μεγαλύτερη συγκέντρωση ΝΣ στο αιώρημα, τα συσσωματώματα αυτών τείνουν να είναι μεγαλύτερα, κάτι που επιβεβαιώνεται. Κάνουμε σύγκριση των κορυφών που υπερβαίνουν τα 100 nm, για τα δείγματα των πειραμάτων 2 και 3, στα οποία όλες οι πειραματικές συνθήκες ήταν ίδιες, εκτός των κύκλων της διεργασίας (3600 και 10800 αντίστοιχα). Τα συσσωματώματα είχαν κατά μέσο όρο μεγαλύτερη διάμετρο για περισσότερους κύκλους. Όμοια αποτελέσματα προκύπτουν συγκρίνοντας ακόμα και πειράματα με ανάμοιες πειραματικές συνθήκες.

Αναμένεται με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, η αύξηση του μέσου μεγέθους σωματιδίων. Πράγματι, για μεταβολή του πειραματικού ρεύματος από -1 σε -4 mA (πειράματα 5 και 7 αντίστοιχα), συνεπώς και της πυκνότητας αυτού, η ανάλυση των αιωρημάτων φαίνεται να επιβεβαιώνει αυτή την εκδοχή (Εικόνα 23.α). Μαρτυράται η σαφής επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στην κινητική πάνω και κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά την ανάπτυξη των ΝΣ Pt. Θεωρούμε πως με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ευνοείται η διάχυση των κατιόντων προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και τους πυρήνες αναγωγής της πλατίνας, προς σχηματισμό μεγαλύτερων νανοσωματιδίων.

Επιπλέον, αναμένουμε επίδραση της συγκέντρωσης PVP στην ανάπτυξη και συσσωμάτωση των ΝΣ. Αυξημένη συγκέντρωση PVP αναμένεται να δώσει μικρότερα ΝΣ [7]. Εν προκειμένω, για την μικρότερη τάξη σωματιδίων, με μείωση της συγκέντρωσης PVP παρατηρείται μετατόπιση κορυφής (επικρατούσας τιμής) προς μεγαλύτερα μεγέθη, καθώς και αύξηση της διασποράς των μεγεθών. Αντίστοιχα, για την επόμενη τάξη μεγέθους σωματιδίων, προκύπτει και πάλι αύξηση της διασποράς, αλλά μείωση της επικρατούσας τιμής. Τα παραπάνω προκύπτουν από τη σύγκριση των δειγμάτων για τα πειράματα 7 και 9 (Εικόνα 23.β). Τα παρατηρούμενα μεγέθη φαίνεται πως εξαρτώνται από τη συγκέντρωση PVP, αν και δεν είναι ξεκάθαρος ο τρόπος με τον οποίο αυτή επιδρά. Πιθανότατα οι χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις PVP είναι μεγάλες, τόσο ώστε μεταβολές σε αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων δεν επιδρούν σημαντικά στα μεγέθη.

Εξ' άλλου, με ωρίμανση των δειγμάτων τα φαινόμενα συσσωμάτωσης εντείνονται, γεγονός εμφανές από την μετατόπιση των αντίστοιχων κορυφών με τον χρόνο προς μεγαλύτερα μεγέθη, ειδικά στις μεγάλες τάξεις μεγεθών (Εικόνα 23.γ).

Εντέλει, κυρίως για τα δείγματα περιέχοντα CB, παρατηρείται μια μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων με αύξηση της διάρκειας ηχοβόλησης (Εικόνα 23.δ). Έτσι, για το δείγμα 4 όπου είχαμε άνευ παύσης διάρκεια υπερηχοβόλησης 2 ωρών το μέγεθος είναι αισθητά μικρότερο από αυτά των δειγμάτων 6 και 8 με συνολική διάρκεια 36 λεπτών (σε διαστήματα 200ms).

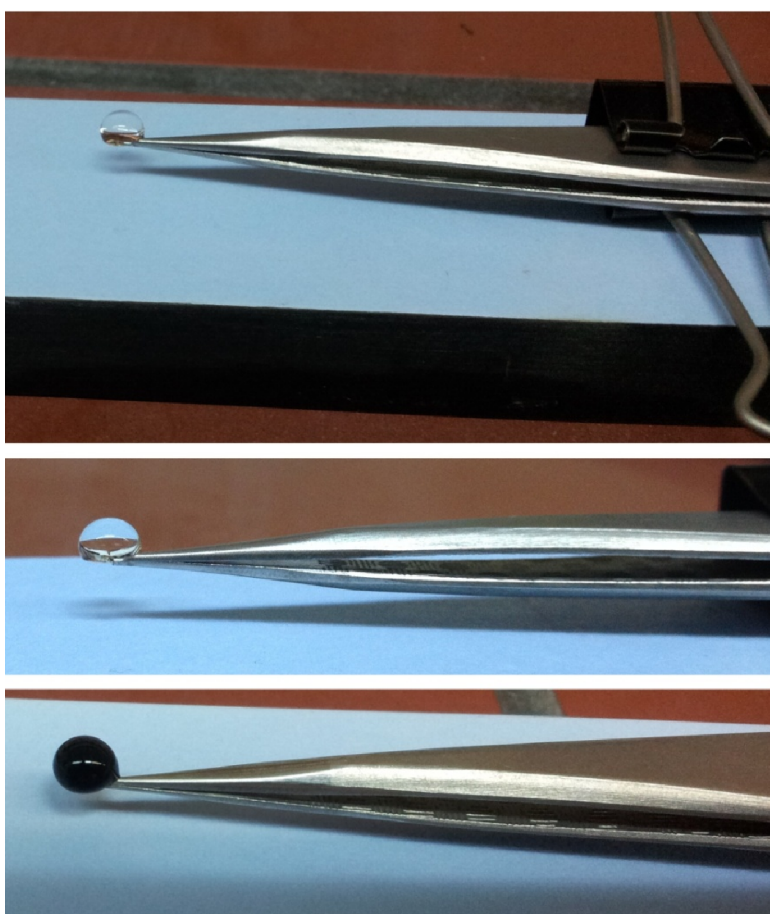


Εικόνα 23. Επιλεκτική παρουσίαση αποτελεσμάτων DLS. (α) Εξάρτηση μεγέθους από το εφαρμοζόμενο ρεύμα, (β) Εξάρτηση μεγέθους από την περιεκτικότητα σε PVP, (γ) συσσωμάτωση κατά την ωρίμανση των δειγμάτων, (δ) εξάρτηση μεγέθους πυρήνων συσσωμάτωσης από τον χρόνο ηχοβόλησης.

3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

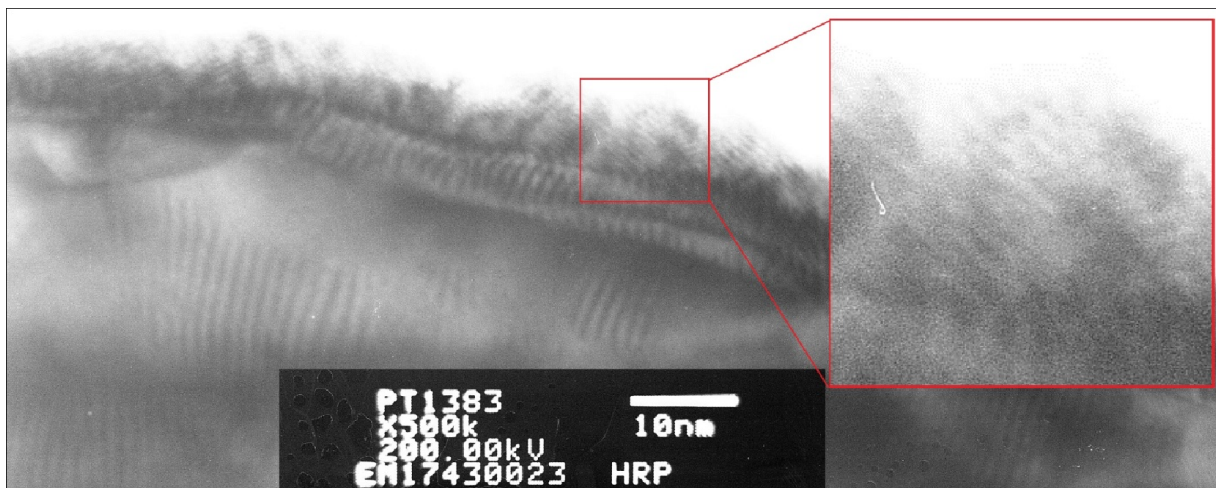
Λήφθηκαν φωτογραφίες με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Jeol 2100HR) από συνολικά πέντε δείγματα τελικών αιωρημάτων: τρία από πλατινικά ΝΣ χωρίς CB (πειράματα με κωδικούς 03, 05 και 07) και δύο από ΝΣ Pt με CB (κωδικοί 06 και 08).

Η διαδικασία της δειγματοληψίας ήταν η εξής: Αρχικά αραιώθηκαν 2 σταγόνες από το εκάστοτε τελικό αιώρημα σε 2 ml καθαρής ακετόνης ή υπερκάθαρου νερού. Το περιέχον φιαλίδιο ηχοβολήθηκε σε λουτρό υπερήχων για ένα λεπτό ώστε να επιτευχθεί καλύτερη αιώρηση των ΝΣ. Ακολούθως έγινε απόθεση μίας σταγόνας αυτού του διαλύματος σε ειδικό δειγματοφορέα χαλκού και αφέθηκε σε ξηραντήρα ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Σημειώνεται, πως είναι προτιμότερο τα δείγματα να λαμβάνονται το συντομότερο δυνατόν μετά την παρασκευή τους, καθώς με την ωρίμανση τους γίνονται πιο έντονα τα φαινόμενα συσσωμάτωσης. Για τον ίδιο λόγο προτιμάται και η ξηρή ατμόσφαιρα ώστε να γίνει ταχύτερη εξάτμιση του διαλύτη.



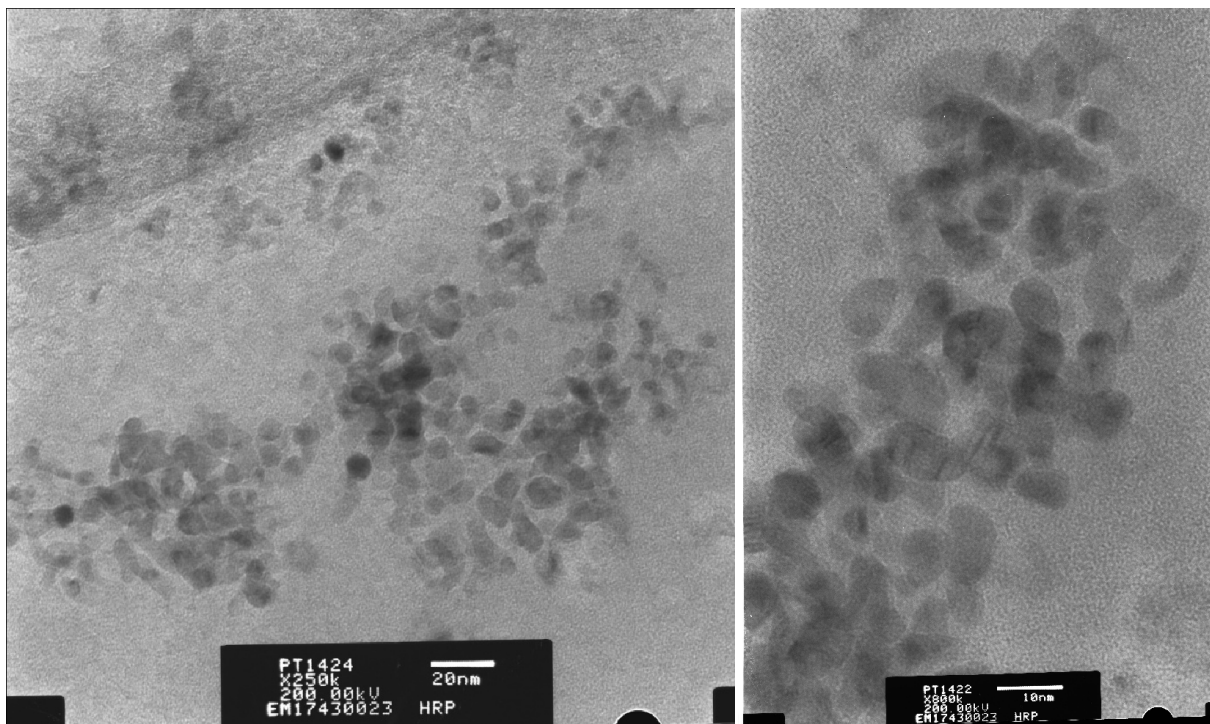
Εικόνα 24. Δειγματοληψία σταγόνας σε ειδικό δειγματοφορέα Cu, με τη βοήθεια τσιμπίδας, προς εξέταση σε TEM

Τα αρχικά δείγματα ωστόσο, δεν έγιναν με αυτή την αραιώση, αλλά με απευθείας απόθεση σταγόνας τελικού αιωρήματος επί του δειγματοφορέα. Αποδείχθηκαν μεγάλου πάχους και πυκνά, κυρίως όσον αφορά την οργανική ουσία (PVP), χωρίς να αποδίδουν την επιθυμητή καθαρότητα εικόνων. Κατά τη λήψη των φωτογραφιών παρατηρήθηκε κάποιος αστιγματισμός που οφείλεται στο "charging" (λόγω αγωγιμότητας οφειλόμενης στην μεγάλη συγκέντρωση PVP). Παρόλα αυτά είναι εμφανείς κρυσταλλικοί σχηματισμοί, ιδιαίτερα στα όρια των σχηματισμών PVP ή και κάτω από ένα «πέπλο» αυτού (Εικόνα 25).



Εικόνα 25. Κρυσταλλικές νανοδομές Pt στα όρια εκτενών σχηματισμών PVP. Μεγέθυνση: Μεταλλικές νανοδομές και κρυσταλλικά επίπεδα αυτών. Σύνθεση από χλωροπλατινικά διαλύματα.

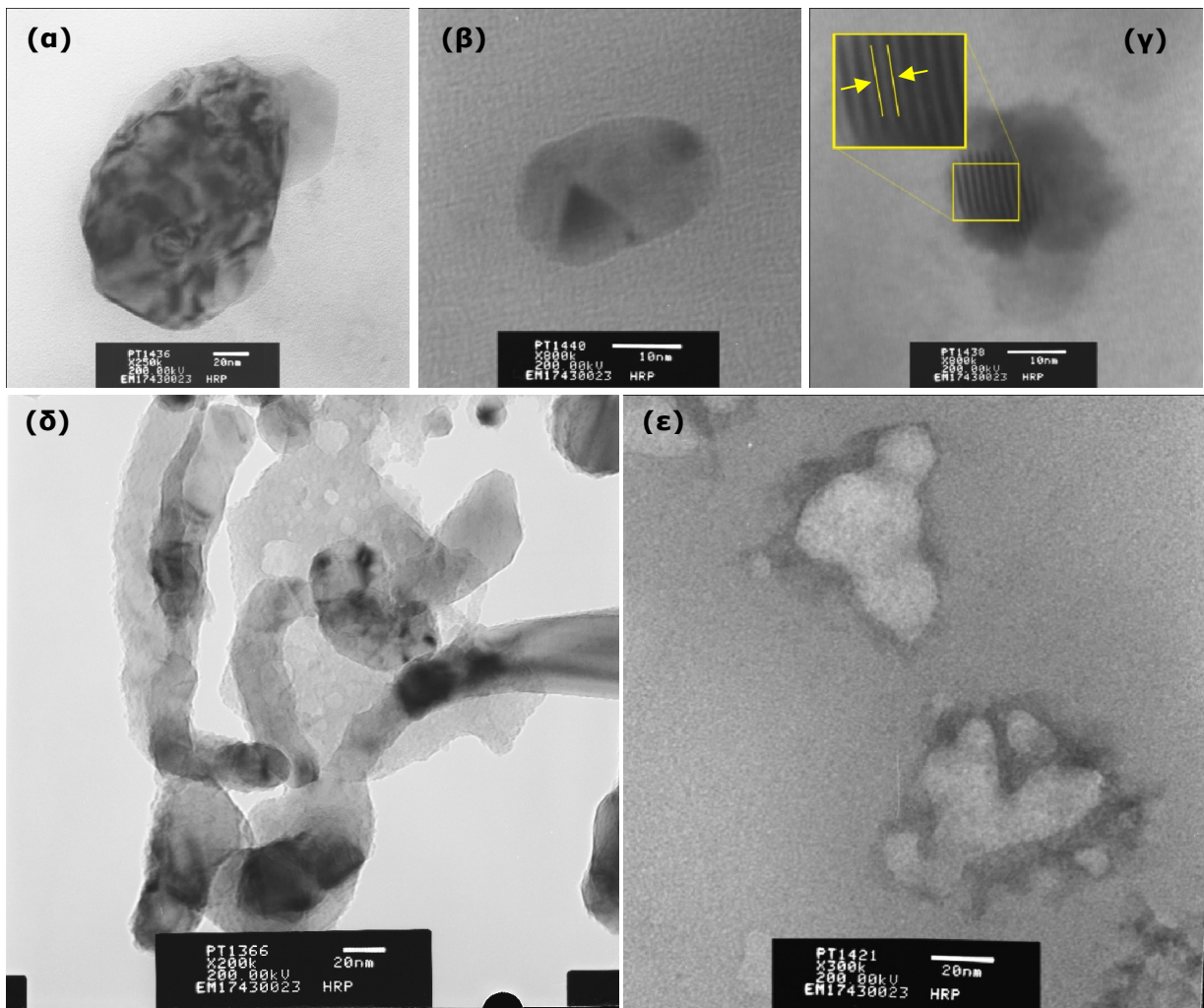
Περισσότερο αποκαλυπτικές ήταν οι φωτογραφίες από τα αραιωμένα δείγματα. Στην Εικόνα 26 φαίνονται ξεκάθαρα συσσωματώματα, σχετικά σφαιρικών, κρυσταλλικών νανοσωματιδίων, μέσης διαμέτρου μικρότερης των 10nm.



Εικόνα 26. Πλήθος ΝΣ Pt οργανωμένων σε συσσωματώματα.

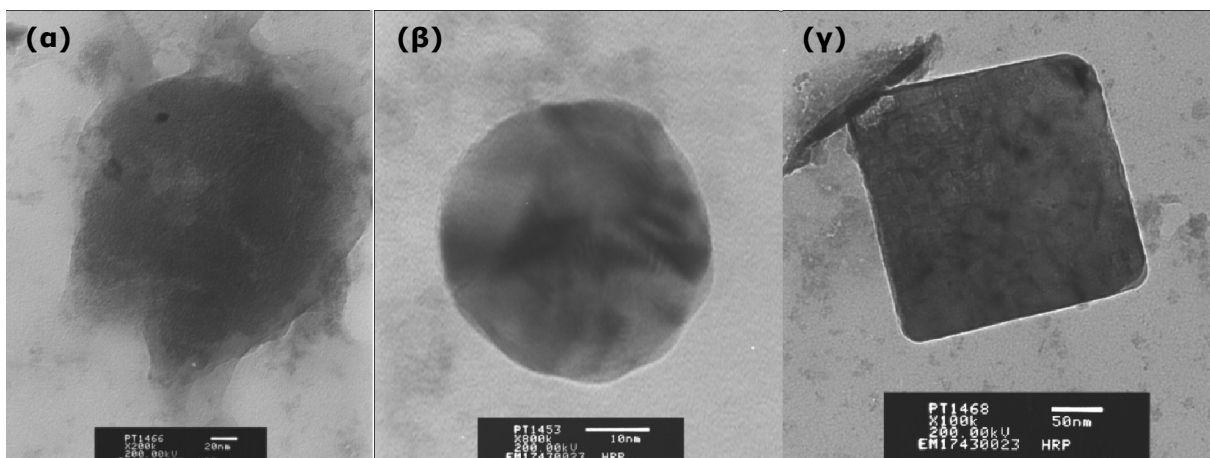
Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης φωτογραφίες από διάφορα μεμονωμένα σωματίδια, με ποικίλες μορφές και μεγέθη (Εικόνα 27.α, β, γ). Μπορούν να παρατηρηθούν σωματίδια με μεγαλύτερα μεγέθη που ξεπερνούν τα 100 nm, σωματίδια με εμφανείς κορυφές και έδρες, σωματίδια που τείνουν προς κανονικά πολύεδρα και άλλα, λιγότερο καλοσχηματισμένα. Επίσης, σωματίδια στα οποία διακρίνονται καθαρά τα διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα.

Εξάλλου, στα διάφορα δείγματα παρατηρήθηκαν και άλλοι σχηματισμοί (Εικόνα 27.ε, δ). Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν νηματοειδείς σχηματισμοί οργανικού PVP με διάσπαρτα παγιδευμένα ΝΣ Pt σε αυτούς. Επίσης παρατηρήθηκαν περιπτώσεις κατά τις οποίες σε μεγάλο μέρος των δειγμάτων δεν αναπτύσσονται κρυσταλλικοί κόκκοι αλλά περιμετρικά του οργανικού ο Pt παραμένει άμορφος.



Εικόνα 27. Διάφορες μορφές ΝΣ Pt και άλλοι σχηματισμοί, υπαγορευόμενοι από το οργανικό PVP.. (α) ΝΣ Pt μεγάλου μεγέθους ~150nm. (β) Πυραμιδοειδές. (γ) Εμφανή κρυσταλλικά επίπεδα. (δ) ΝΣ Pt παγιδευμένα σε νηματοειδείς σχηματισμούς PVP. (ε) Άμορφος Pt στα όρια σχηματισμών PVP.

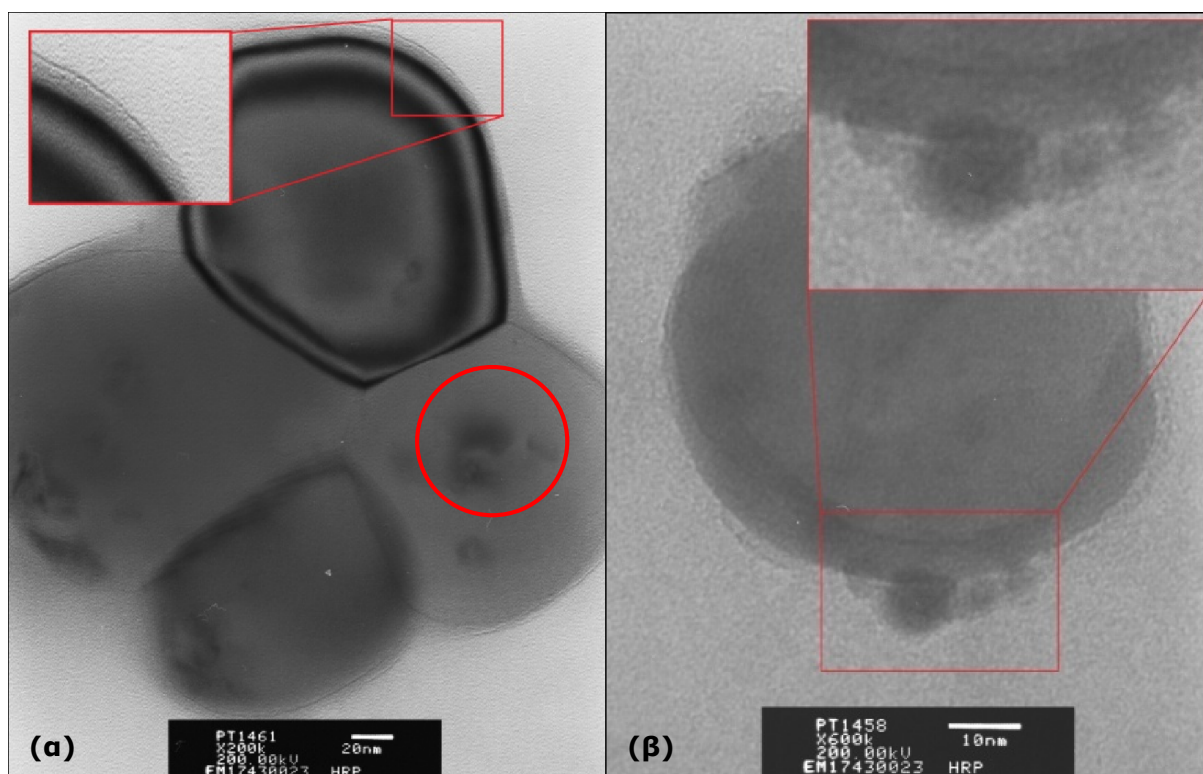
Στην περίπτωση διαλυμάτων με carbon black, οι εικόνες που λάβαμε έδειξαν για άλλη μια φορά κόκκους διαμέτρου 200-300 nm, καθώς και άλλους, μικρότερους από αυτούς. Ως επί το πλείστον, τα σωματίδια αυτά είναι σφαιρικά, αν και παρατηρήθηκαν και αρκετά πιο γωνιώδη (Εικόνα 28).



Εικόνα 28. Διάφορες μορφές κόκκων Carbon Black Vulcan XC-72. (α) Σφαιρικό σωματίδιο διαμέτρου ~250nm (β) Σφαιρικό σωματίδιο διαμέτρου ~40nm (γ) Πολύγωνο σωματίδιο ~300nm

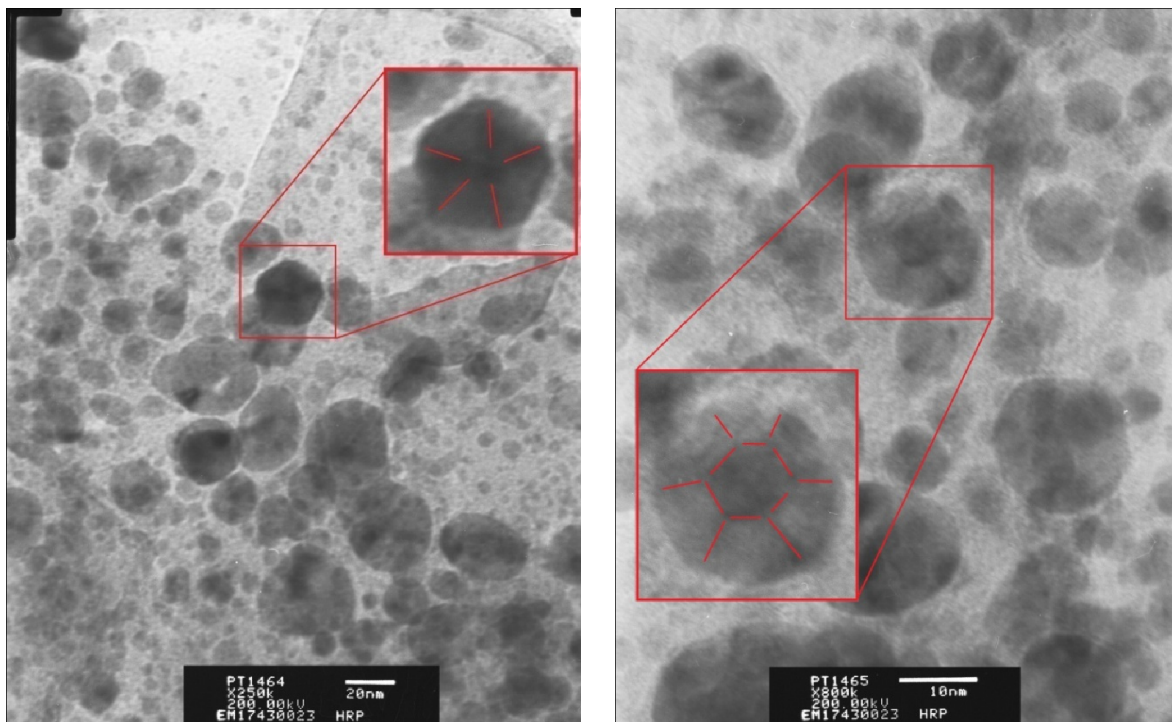
Μπορεί επιπλέον να δει κανείς τον τρόπο με τον οποίο το επιφανειοδραστικό εξυπηρετεί το σκοπό του. Σε πληθώρα φωτογραφιών διακρίνονται (ίσως πιο καθαρά από ότι στα πλατινικά ΝΣ, λόγω διαστάσεων) στην επιφάνεια των κόκκων CB σχηματισμοί PVP, άλλοτε πιο περίπλοκοι (Εικόνα 28. α), αλλά συνήθως με την επιθυμητή μορφή της λεπτής προστατευτικής επίστρωσης (Εικόνα 28.β, γ, Εικόνα 29.α).

Πιο αξιοσημείωτες ωστόσο, είναι οι φωτογραφίες που αποδεικνύουν την επίτευξη διακόσμησης του ανθρακικού υποστρώματος με Pt. Η μεταλλική διακόσμηση διακρίνεται στην επιφάνεια, είτε με μορφή πιο σκούρων περιοχών επι των κόκκων, είτε ακόμα πιο ξεκάθαρα με μορφή νανοσωματιδίων (Εικόνα 29.β). Γνωρίζουμε ήδη ότι το CB συμπεριφέρεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας ως ηλεκτροδιακή προέκταση, με αποτέλεσμα την ηλεκτροχημική εναπόθεση Pt επί των κόκκων του, αλλά γίνεται στις φωτογραφίες εμφανής και η προσκόλληση στην επιφάνειά του ΝΣ Pt με μηχανικό τρόπο. Μαρτυράται δηλαδή η συνεισφορά των δράσεων του υπερήχου στο σκοπό μας.



Εικόνα 29. Υπόστρωμα carbon black διακοσμημένο με ΝΣ Pt. (α) Συσσωμάτωμα 4 κόκκων CB. Μεγέθυνση: περίβλημα PVP, κύκλος: σκούρες περιοχές απόθεσης ΝΣ Pt. (β) Σφαιρικός κόκκος CB με εμφανή πολυεδρικά ΝΣ Pt αποτιθέντα επί της επιφάνειάς του.

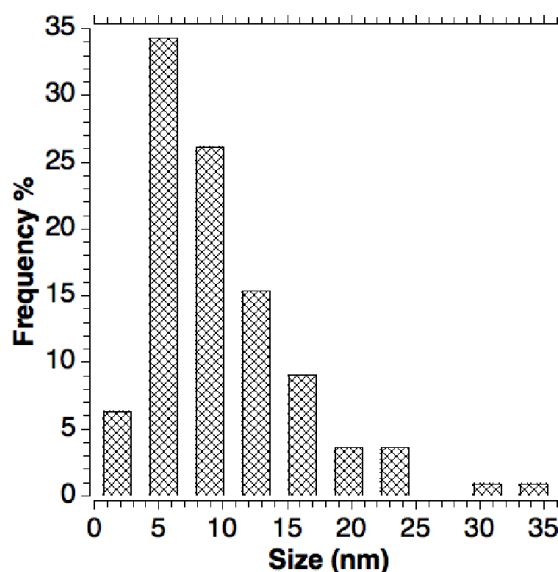
Μια ακόμα παρατήρηση που πρέπει να γίνει, είναι η διαφοροποίηση στη μορφή των μεταλλικών νανοσωματιδίων στα διαλύματα περιέχοντα ανθρακικό υπόστρωμα. Συγκριτικά με αυτά που δεν περιείχαν CB, τα σωματίδια κυμαίνονται σε μεγαλύτερα εύρη μεγεθών και είναι εμφανώς πιο γωνιώδη. Επικρατέστερη μάλιστα είναι η δομή του κανονικού εικοσαέδρου ή παρόμοιες (Εικόνα 30). Μια εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι το υπάρχον στο διάλυμα PVP, μοιράζεται και στην επιφάνεια των σωματιδίων του CB, έτσι ώστε να απομένει λιγότερο σε αυτήν των ΝΣ Pt. Κατά συνέπεια, δεν αλλοιώνονται οπτικά τόσο πολύ οι γωνίες τους. Όταν τα ΝΣ περιβάλλονται από παχύ στρώμα PVP ίσως φαίνονται στρογγυλά, ενώ δεν είναι. Όσο για το μέγεθος, μεγαλύτερη ποσότητα PVP ενδέχεται να μειώνει το ρεύμα απόθεσης (καθώς δεν είναι αγώγιμο), παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη των ΝΣ προς μεγαλύτερα μεγέθη. Είναι γνωστό άλλωστε ότι το PVP επιδρά στον τρόπο που αναπτύσσονται τα ΝΣ.



Εικόνα 30. ΝΣ Pt παρασκευασθέντα από χλωροπλατινικά διαλύματα με CB. Τα σωματίδια τείνουν προς σχήματα κανονικών πολυέδρων. Μεγεθύνσεις: Εμφανείς ακμές και έδρες.

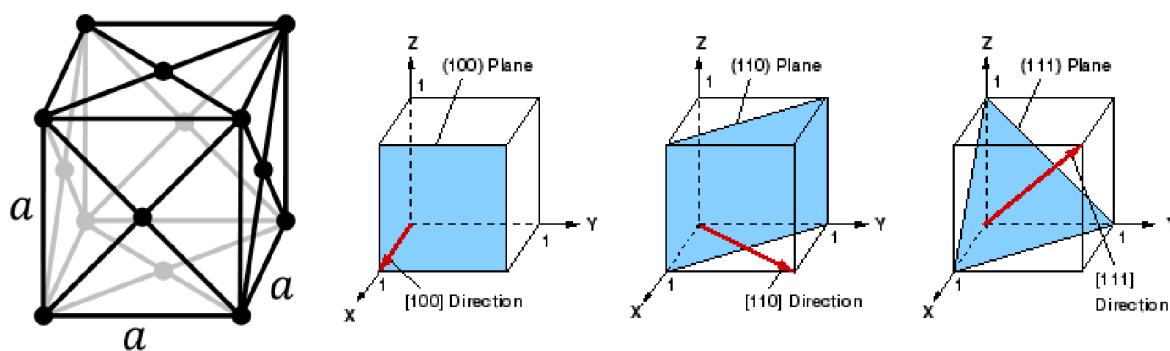
Με χρήση του λογισμικού Image-Pro Plus (έκδοση 4.5.1.29) έγινε προσπάθεια να να εξαχθούν αριθμητικά δεδομένα από τις εικόνες TEM. Έτσι, μετά από μετρήσεις σε περισσότερα από 100 πλατινικά νανοσωματίδια του δείγματος από το πείραμα 06 εξήχθη η κατανομή που φαίνεται στην Εικόνα 31. Σε ότι αφορά τα μεγέθη των ΝΣ Pt, εν γένει επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα που έδωσε το DLS (Παράγραφος 3.3), καθώς πράγματι παρατηρούμε μεγάλο πλήθος σωματιδίων μέσης διαμέτρου μικρότερης των 10 nm, με επικρατούσα τιμή αυτή των 6 nm, αλλά και σωματίδια μεγαλύτερα, μέχρι και 25 nm. Λιγότερα είναι τα σωματίδια με μεγαλύτερα μεγέθη από αυτά. Επιτεύχθηκε με αυτόν τον τρόπο ο στόχος να συμπληρωθούν αλλά και να διασταυρωθούν τα προϋπάρχοντα αριθμητικά δεδομένα με τα παρόντα. Έτσι, για παράδειγμα, η ανάλυση με DLS δεν έδωσε στοιχεία για αυτές τις μικρότερες τάξεις μεγεθών σε δείγματα με CB. Ούτε μπορούσε να προσφέρει στοιχεία για τη μορφολογία των ΝΣ.

Εξάλλου, έγινε δυνατό να εξεταστεί η απόσταση των εμφανιζόμενων κρυσταλλικών επιπέδων. Το κρυσταλλικό σύστημα του λευκοχρύσου είναι κυβικό εδροκεντρωμένο (fcc), με πλεγματική σταθερά (lattice constant) $a=0,392$ nm. Παρακάτω παρουσιάζεται μια απεικόνιση της μοναδιαίας κυψελίδας του, μερικών κρυσταλλικών επιπέδων του, και των τύπων υπολογισμού των μεταξύ τους αποστάσεων (Εικόνα 32, Πίνακας 12). Ωστόσο, το φαινομενικά απλό θέμα των κρυσταλλικών επιπέδων μπορεί να αποδειχθεί πιο περίπλοκο. Έτσι για παράδειγμα, ανάμεσα στα επίπεδα (100), που απέχουν μεταξύ τους κατά $a=0,393$ nm,



Εικόνα 31. Κατανομή ΝΣ Pt από το δείγμα του πειράματος 06. Αποτελέσματα από μετρήσεις στις αντίστοιχες φωτογραφίες TEM

παρεμβάλλονται τα επίπεδα (200) (παράλληλα και ίσης ατομικής πυκνότητας), των οποίων η απόσταση από τα προηγούμενα είναι $\frac{1}{2}a=0,197$ nm.



Εικόνα 32. Αριστερά: Το σύστημα κρυστάλλωσης του Pt είναι κυβικό εδροκεντρωμένο με διάσταση κυψελίδας $a=392,42$ pm. Δεξιά: Τρία συνήθη κρυσταλλικά επίπεδα του κυβικού συστήματος.

Πίνακας 12. Αποστάσεις για μερικά κρυσταλλικά επίπεδα του Pt

Οικογένεια επιπέδων	Τύπος υπολογισμού αποστάσεων	Αποστάσεις για τον Pt (nm)
{001}	a	0,393
{011}	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$	0,278
{111}	$\frac{a\sqrt{3}}{3}$	0,228
{hkl}	$\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	

Μετρήσεις στα κρυσταλλικά επίπεδα που είδαμε με TEM, με τη βοήθεια του προαναφερθέντος λογισμικού, αντιστοιχούν ορισμένες φορές σε αυτούς τους αριθμούς. Έτσι, για παραδειγμα, είδαμε αποστάσεις 0,287 nm αντιστοιχούσες σε αυτές των επιπέδων {011} και αποστάσεις 0,387 nm αντιστοιχούσες σε αυτές των {001}. Είδαμε όμως και αποστάσεις σημαντικά μεγαλύτερες (μερικές φορές πολλαπλάσια των τιμών 0,197; 0,278; 0,393). Αυτές οι αποστάσεις θα μπορούσαν ίσως να αποδοθούν σε άλλα επίπεδα, ή σε διαταραχές του πλέγματος της πλατίνας από την παρουσία ατόμων χλωρίου σε αυτό. Αφορμή για αυτή την τελευταία σκέψη είναι η παρατήρηση υψηλών ατομικών συγκεντρώσεων χλωρίου κατά την ανάλυση EDX του SEM (κεφάλαιο 3.2). Μια ενδεχόμενη ανάλυση με XRD θα μπορούσε να δώσει απαντήσεις σε αυτά τα ερωτήματα.

Τέλος, παρατηρήσαμε παρόμοιες περιοχές με παράλληλες γραμμές, σχεδόν ευθείες, οι οποίες δεν θα μπορούσαν να είναι κρυσταλλικά επίπεδα, λόγω σχήματος, μεγέθους, αποστάσεων και τοπικών αποκλίσεων από την παραλληλία (βλέπε Εικόνα 25). Εικάζουμε ότι πρόκειται για μικροπόρους στο οργανικό ή το CB, ανάλογα με την περίπτωση.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Σύνοψη

Νανοσωματίδια Pt συντέθηκαν με χρήση μιας νεότερης ηχοηλεκτροχημικής μεθόδου, η οποία αποδεικνύεται ταχύτερη και απλότερη των καθιερωμένων. Η μέθοδος συνδυάζει παλμική ηλεκροαπόθεση με παλμούς υπέρηχου να διαδέχονται τους γαλβανοστατικούς παλμούς. Για τον έλεγχο της ανάπτυξης και συσσωμάτωσης των ΝΣ Pt χρησιμοποιήθηκε PVP ως επιφανειοδραστικό.

Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρολυτικό κελί μελετήθηκαν με κυκλικές βολταμετρίες, ενώ με μικροσκοπία SEM φανερώθηκαν πληροφορίες για τον μηχανισμό αυτών, από τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές.

Ο χαρακτηρισμός αυτών με τη βοήθεια μικροσκοπίας TEM, σε συνδυασμό με λογισμικό ανάλυσης εικόνων και της μεθόδου DLS, έδειξε διαμέτρους που κυμαίνονται μεταξύ 4 και 35 nm, με την πλειοψηφία να είναι κάτω των 15nm. Αποδεικνύεται η εξάρτηση του μεγέθους και σχήματος αυτών από την πυκνότητα ρεύματος, την παρουσία και τη συγκέντρωση του PVP.

Επιχειρήθηκε επιπλέον, η ταυτόχρονη με την παρασκευή, διακόσμηση των ΝΣ Pt σε προστιθέμενο υπόστρωμα σωματιδίων CB στο ίδιο στάδιο της διεργασίας. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας επιβεβαιώνουν την επίτευξη του στόχου ηχο-ηλεκτροχημικά. Επιπλέον, στις ΚΒ που πραγματοποιήθηκαν, είναι εμφανής η ενίσχυση των κορυφών δράσεων του υδρογόνου επί των νανοσωματιδίων Pt σε δείγματα με CB, γεγονός που μαρτυρά τη διακόσμηση αυτών.

4.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Είναι η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών αυτή η ηλεκτροχημική μέθοδος σύνθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ως εκ τούτου, πρωταρχικός στόχος ήταν το "proof of concept", δηλαδή η επαλήθεση εφικτότητας αναπαραγωγής της. Χρησιμοποιώντας την αποκτηθείσα πλέον εμπειρία και τεχνογνωσία, είναι δυνατόν να τελειοποιηθεί η διαδικασία και να προχωρήσει η έρευνα σε επόμενα στάδια. Παρακάτω γίνονται κάποιες υποδείξεις προς αυτή την κατεύθυνση.

Μια πρώτη σκέψη, αναπόφευκτα σχετίζεται με την **ποσότητα του PVP που χρησιμοποιείται**. Στο παρόν, επιδιώχθηκε να χρησιμοποιηθεί επαρκής ποσότητα ώστε να εμποδιστεί η συσσωμάτωση των παρασκευαστέων σωματιδίων προς την αχρήστευσή τους και ώστε το μέγεθός τους να είναι ικανοποιητικά μικρό. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήσαμε ήταν παραπάνω από επαρκείς και μάλιστα αρκετά μεγάλες σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά των πρόδρομων διαλυμάτων. Ωστόσο, με μικρή μεταβολή τους δεν προέκυψε σημαντική διαφοροποίηση στα αποτελέσματα. Εξάλλου, ορισμένες φορές αποδείχθηκαν προβληματικές, όπως στη λήψη αραιών δειγμάτων για ανάλυση TEM. Κατάλληλη μείωση συγκέντρωσης PVP θα επέτρεπε ειδικότερα στη λήψη καλύτερων εικόνων, με την ίδια αραιώση. Γενικότερα, θα επέτρεπε με μικρότερες διαφοροποιήσεις να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσής του στα χαρακτηριστικά των τελικών δειγμάτων. Μια τέτοια μελέτη έχουν κάνει οι Haas et al. [7] σε αντίστοιχο πείραμα για παραγωγή ΝΣ Cu, χρησιμοποιώντας μοριακές αναλογίες Cu(II)/PVP της τάξεως των 0.96:0.27, 0.96:0.56, 0.96:1.1, μελετώντας την επίδραση στο τελικό μέγεθος των ΝΣ. Διάφορες τιμές μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία και για την περίπτωση του Pt. Σε κάθε περίπτωση θα έπρεπε να επανεξεταστεί η χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση σε μελλοντικά πειράματα.

Ενδέχεται φυσικά, μια σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του PVP να αυξήσει το μέγεθος των παρασκευαστέων σωματιδίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με κατάλληλη **ρύθμιση του χρόνου γαλβανοστατικού παλμού**. Γενικά, θα μπορούσε να εξεταστεί κατά πόσο και με ποιό τρόπο επιδρά ο χρόνος αυτός στο μέγεθος των ΝΣ, αν η επίδραση

αυτή παραμένει η ίδια υπό διάφορες συνθήκες, συστάσεις, μέταλλα απόθεσης, αλλά και τι συνεπάγεται από τη μεταβολή στο μέγεθος των σωματιδίων.

Επιπρόσθετα, θα έπρεπε ενδεχομένως να γίνει **αλλαγή στη σύσταση του διαλύματος ώστε να μην περιέχονται ιόντα χλωρίου**. Τα ιόντα του χλωρίου έχουν σημαντική επίδραση στην κρυσταλλική δομή της Pt, καθώς έχουν ισχυρή τάση να προσροφώνται. Είναι, εξάλλου γνωστό δηλητήριο καταλυτών. Η οξίνιση του διαλύματος θα μπορούσε να γίνει με θειικό οξύ και να χρησιμοποιηθεί πλατινικό οξύ αντί χλωροπλατινικού. Το διάλυμα πλατινικού οξέος έχει υψηλότερη απόδοση (δράση αναγωγής) από το διάλυμα χλωροπλατινικού οξέος, στο οποίο έχει αναφερθεί ότι η παρουσία του χλωρίου παρεμποδίζει μερικώς την πυρηνογένεση [31]. Η οξίνιση του διαλύματος σε pH=1 έγινε με H₂SO₄, ενώ προστέθηκε σε αυτό PVP, τόσο προς διευκόλυνση της διάλυσης του πλατινικού οξέος στο νερό (σχεδόν αδιάλυτο), όσο και ως πρόσθετο για την σταθεροποίηση των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων Pt, έναντι της συσσωμάτωσής τους [4].

Συνήθης τακτική για αυτή τη μέθοδο είναι η **χρήση αδρανούς αερίου** αντί της διεξαγωγής σε ατμοσφαιρικό αέρα. Μια οικονομικότερη λύση είναι το άζωτο, ωστόσο έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά και η χρήση άλλων, όπως το ξένιο [32]. Σε αυτή την περίπτωση θα μπορούσε να επιβεβαιωθεί η δυνατότητα διεξαγωγής του πειράματος σε αδρανή ατμόσφαιρα και να αποκλειστεί η επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα στις πραγματοποιούμενες δράσεις.

Περισσότερες δυνατότητες υπάρχουν και για τον έλεγχο των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών των τελικών δειγμάτων, πέραν της εξέτασης των διαστάσεων και μορφολογίας των σωματιδίων. Μία καλή ιδέα είναι η **κατασκευή ενός απλού, αυτοσχέδιου κελίου καυσίμου** για τις ανάγκες του εργαστηρίου. Στο διαδίκτυο μπορεί να βρεθεί ένας αριθμός παραδειγμάτων αυτοσχέδιων κατασκευών με χειροτεχνίες από απλά και οικονομικά υλικά. Εκτός της έρευνας, η εφαρμογή της θεωρίας στην πράξη, ο αυτοσχέδιασμός και το κατασκευαστικό κομμάτι είναι άλλωστε πολλές φορές αναπόσπαστο κομμάτι της εργαστηριακής δουλειάς και φυσικά της δουλειάς του μηχανικού. Ένα τέτοιο χειροποίητο κελί θα χρησίμευε σαν δοκιμαστικό, test cell, για τη δοκιμή τυχόντων παρασκευασθέντων δειγμάτων. Έτσι για παράδειγμα, με μερικές «σταγόνες μελανιού παρασκευασθέντος δείγματος» σε κάθε πλευρά μιας PEM μεμβράνης (π.χ. nafion) και προσθήκη κατάλληλων μηχανικών μερών (π.χ. ελαστικά, μεταλλικά, πολυμερή) θα μπορούσε κανείς να ελέγξει την ύπαρξη δυναμικού στους πόλους και τις τιμές αυτού.

Από εκεί και πέρα υπάρχει η δυνατότητα **να μελετηθούν τα διαθέσιμα δείγματα** από αυτή τη σειρά πειραμάτων (εκτός των νεότερων που μπορεί να παρασκευασθούν μελλοντικά) και οι ηλεκτροκαταλυτικές τους ιδιότητες. Εκτός των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται και θα αναφερθούν ορισμένες ακόμα. Ένα δευτερεύον θέμα ενδιαφέροντος είναι η συμπεριφορά των αιωρημάτων με την πάροδο του χρόνου. Δηλαδή κατά πόσο με την ωρίμανση τους αλλάζει η μορφολογία τους, συσσωματώνονται κ.ο.κ.

Συνηθισμένη επίσης στη βιβλιογραφία είναι η **εξέταση της διάβρωσης των ΝΣ** που παρασκευάστηκαν, μετά από μεγάλο αριθμό κύκλων βολταμετρίας (λόγου χάρη 500) και παρατηρώντας την μείωση των ρευμάτων στις κορυφές των χαρακτηριστικών δράσεων (π.χ. βλέπε Li et al. [1]). Στα κεφάλαια 1.1.2 και 1.5 έγινε σύντομη αναφορά των φαινομένων αυτών. Η εξέταση της ανθεκτικότητας των παρασκευασμάτων, αλλά και η σύγκριση μεταξύ τους για διάφορες τιμές των πειραματικών παραμέτρων είναι δυνατή.

Σε ότι αφορά την ανάλυση των αποτελεσμάτων, σημαντικό βήμα θα είναι η **περαιτέρω διερεύνηση της μεθόδου DLS**, για την καλύτερη αξιοποίηση των αποτελεσμάτων. Η πρόταση αυτή αφορμάται από το γεγονός, ότι η ανάλυση DLS για το δείγμα 06 δεν απέδωσε κορυφές για μεγέθη ΝΣ μικρότερα των 100 nm, ενώ η παρουσία

τους επιβεβαιώθηκε από το TEM. Αφενός μια βιβλιογραφική έρευνα θα μπορούσε να δώσει απαντήσεις σε ερωτήματα σαν αυτό, αφετέρου ίσως μας έδινε τη δυνατότητα ποσοτικοποίησης των αποτελεσμάτων μας, πέραν των μεγεθών σωματιδίων. Ως παράδειγμα αναφέρουμε την εύρεση θεωρητικών τιμών (ή και πειραματικό προσδιορισμό) για απαιτούμενες τιμές μεταβλητών, όπως ο δείκτης διάθλασης του λευκοχρύσου ή του διαλύματος.

Επίσης, με DLS είναι δυνατόν να γίνει η **μέτρηση του ζ δυναμικού των σωματιδίων**. Το δυναμικό ζ χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις ως κριτήριο ποιότητας για μελέτη συστημάτων μικροσκοπικών σωματιδίων και είναι δυνατόν να εκτιμηθεί από αυτό η σταθερότητα των αιωρημάτων, με χρήση κατάλληλων μοντέλων. Αντιπροσωπεύει το φορτίο σε μια απόσταση από το σωματίδιο και χρησιμοποιείται ως εναλλακτική λύση αντί της μέτρησης του επιφανειακού φορτίου, από το οποίο συνέπεται, όμως είναι πιο ενδιαφέρον γιατί επηρεάζει τη ηλεκτρική διάδραση των διεσπαρμένων σωματιδίων περισσότερο από το επιφανειακό φορτίο. Σχετικές πληροφορίες παρέχονται στο εγχειρίδιο του οργάνου και στην ιστοσελίδα του κατασκευαστή [33], καθώς επίσης και πλήθος θεωρητικών και τεχνικών σημειώσεων σχετικών με την λειτουργία και τις αρχές της [34].

Επιπλέον, όπως επισημάνθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, πολλές πληροφορίες σχετικές με την κρυσταλλική δομή θα μπορούσε να δώσει η **ανάλυση XRD** των τελικών δειγμάτων. Φυσικά, η ποσότητα των σωματιδίων στα τελικά αιωρήματα είναι μικρή και ίσως δεν επαρκεί από μόνη της για ένα δείγμα. Το πρόβλημα θα μπορούσε να λυθεί με διασπορά των σωματιδίων που θα συλλεχθούν, σε ένα μη-κρυσταλλικό πληρωτικό (π.χ. άμυλο) και/ ή με αύξηση της συγκέντρωσης πλατινικού οξέος και των κύκλων διεργασίας με σκοπό την παραγωγή μεγαλύτερου δείγματος.

Έχει λεχθεί ακόμα, η ενδεχόμενη **χρήση φασματομετρίας UV** για τη μέτρηση δειγμάτων του πρόδρομου διαλύματος, σε διάφορες χρονικές στιγμές, κατά την εξέλιξη της διεργασίας του πειράματος, για διερεύνηση του ρυθμού αναγωγής της πλατίνας, συσχετίζοντάς την συγκέντρωση με τη διαπερατότητα.

5 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

5.1 Λογισμικά, συνδεσμολογία, στοιχεία λειτουργίας διάταξης

5.1.1 Πειραματικά βήματα και χειρισμός οργάνων

Αρχικά συνδέουμε στο ρεύμα και ανοίγουμε όλες τις συσκευές. Ελέγχουμε τη σωστή συνδεσμολογία. Ο ποτενσιοστάτης συνδέεται με τον Η/Υ και το λογισμικό του, EC Lab μέσω καλωδίου δικτύου ethernet. Το arduino μέσω usb. Λεπτομερής περιγραφή της συνδεσμολογίας arduino – ποτενσιοστάτη, arduino – βοηθητικού breadboard και breadboard – συσκευής υπερήχων και arduino γίνεται παρακάτω.

Έχοντας κάνει την παρασκευή του πρόδρομου διαλύματος και τη μετάγγισή του στο πειραματικό κελί, βυθίζουμε στο διάλυμα μέσω των λαιμών του δοχείου τα 3 ηλεκτρόδια: Εργασίας, αντίθετο και αναφοράς. Ακολουθώντας τα συνδέουμε στη διάταξη. Χρησιμοποιώντας καλώδια με σφιγκτήρες «κροκόδειλους» ενώνουμε το αντίθετο ηλεκτρόδιο με την αντίστοιχη έξοδο του ποτενσιοστάτη. Και πάλι με κροκόδειλους, ενώνουμε το ηχοηλεκτρόδιο (από λεπτό αγωγίμο σύρμα τυλιγμένο γύρω του) με τον ποτενσιοστατή. Ομοίως το ηλεκτρόδιο αναφοράς με βιδωτή σύνδεση στη μία άκρη και κροκόδειλο στην άλλη. Οι συνδέσεις φαίνονται στην Εικόνα 33.

Στη συνέχεια, ανοίγουμε στον Η/Υ το EC Lab και τις ρουτίνες έναρξης (syncruino_0_19_a) και παύσης (stop_syncruino) του arduino. Εφόσον έχουν ρυθμιστεί οι επιθυμητές συνθήκες του πειράματος στο EC Lab, κάνουμε upload τη ρουτίνα έναρξης προς το arduino ώστε να μπει σε κατάσταση αναμονής. Έπειτα δίνουμε την έναρξη του πειράματος από το EC Lab. Τη χρονική διάρκεια του πειράματος καθορίζει ο αριθμός επαναληπτικών κύκλων που έχουν οριστεί. Μετά το πέρας του τελευταίου παλμού ρεύματος, το πείραμα έχει τελειώσει και κάνουμε compile το stop_syncruino για να πάψει το arduino να αναμένει πλέον παλμούς. Τελικά συλλέγουμε το παρασκευασθέν αιώρημα και γίνεται αποσύνδεση και καθαρισμός της διάταξης.



Εικόνα 33. Απεικόνιση συνδεσμολογίας στην διάταξη με τρίλαιμη σφαιρική φιάλη και θερμοστατικό λουτρό

5.1.2 Ειδική συνδεσμολογία (arduino, breadboard, SP-150, VXC 750)

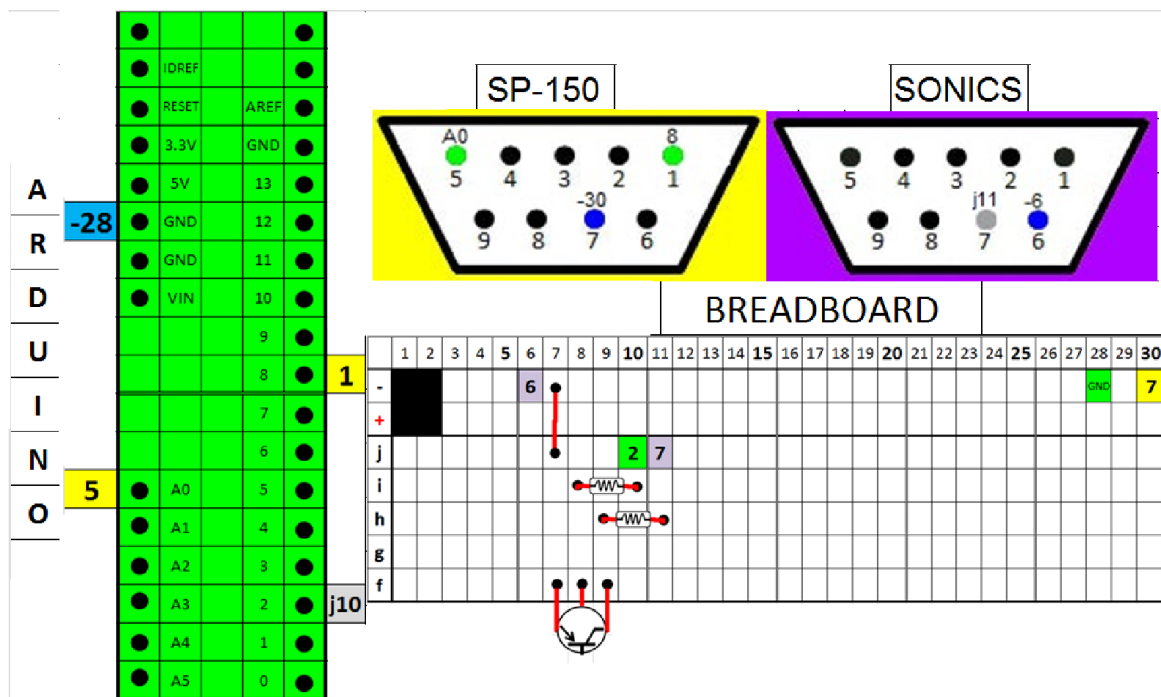
Παρουσιάζεται αναλυτικά η συνδεσμολογία των οργάνων, οι θύρες εισόδων/ εξόδων τους που χρησιμοποιούνται, ο σκοπός που εξυπηρετεί η κάθε μία.

Πίνακας 13. Χρησιμοποιούμενες θύρες οργάνων. Συνδέσεις. Περιγραφή.

αρ. pin	Περιγραφή
SP-150	
1	Analog In 1. Χρησιμοποιείται για την εγγραφή του βοηθητικού σήματος τάσης από το arduino για την καταγραφή του υπέρηχου. Συνδέεται στο {8} του arduino.
5	I monitor. Έξοδος για καταγραφή ρεύματος/τάσης. Χρησιμοποιείται για να δώσει το σήμα του γαλβανοστατικού παλμού στο arduino. Συνδέεται στο {A0} του arduino.
7	Ground. Συνδέεται στο {-} του breadboard.
SONICS VXC 750	
6	Ground. Συνδέεται στο {-} του breadboard.
7	Ενεργοποιεί τον υπέρηχο όταν συνδεθεί με το 6 (Ground). Συνδέεται στο {j11} του breadboard.
Arduino	
GND	Ground. Συνδέεται στο {-} του breadboard.
A0	Έχει ρυθμιστεί να αναμένει/λαμβάνει σήμα γαλβανοστατικού παλμού από τον ποτενσιοστάτη. Συνδέεται στο {5} του arduino.
2	Ενεργοποιεί τον υπέρηχο, δίνοντας τάση στο μεσαίο πόδι του transistor, το οποίο τότε κλείνει το κύκλωμα. Συνδέεται στο {j10} του breadboard.
8	Στέλνει αναλογικό σήμα στον ποτενσιοστάτη για την καταγραφή του υπέρηχου, όταν αυτός είναι ανοιχτός. Συνδέεται στο {1} του ποτενσιοστάτη.

Το transistor ελέγχει τον υπέρηχο, λειτουργώντας ως διακόπτης, ανοίγοντας και κλείνοντας το κύκλωμα των {6} και {7} του sonicator. Το breadboard{j11} συνδέεται με το ακραίο πόδι {f9} του transistor (μέσω αντιστάτη, breadboard {h11} - {h9}). Το άλλο ακραίο πόδι {f7} είναι ενωμένο με το {-} δηλαδή το ground (μέσω καλωδίου {j7} - {-}). Όταν το transistor δέχεται τάση στο μεσαίο πόδι {f8}, κλείνει το κύκλωμα των δύο ακραίων ποδιών.

Τον έλεγχο του transistor έχει το arduino. Το arduino{2} συνδέεται στο μεσαίο πόδι {f8} του transistor (πρώτα στο breadboard{j10} και από το κανάλι-σειρά 10 μέσω αντιστάτη {i10} - {i8} στο κανάλι 8). Όταν το arduino{2} δίνει τάση στο μεσαίο πόδι του transistor, τότε αυτό κλείνει το κύκλωμα.

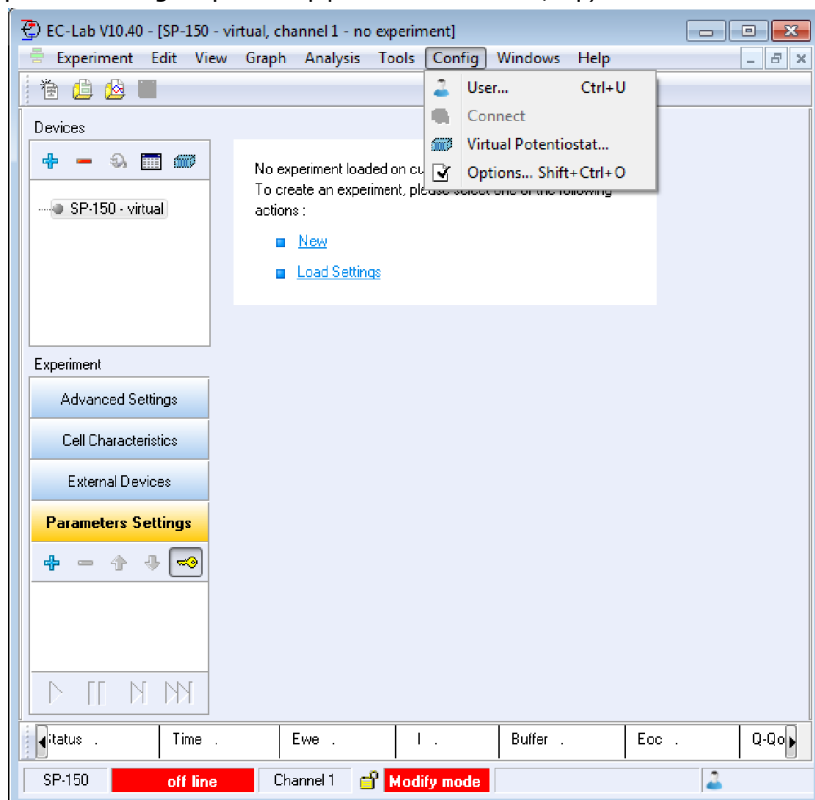


Εικόνα 34. Συνδέσεις μεταξύ arduino, βοηθητικού breadboard, ποτενσιοστάτη SP-150, συσκευής υπερήχων sonics VXC 750

5.1.3 EC Lab specialized tutorial (ver. 10.40)

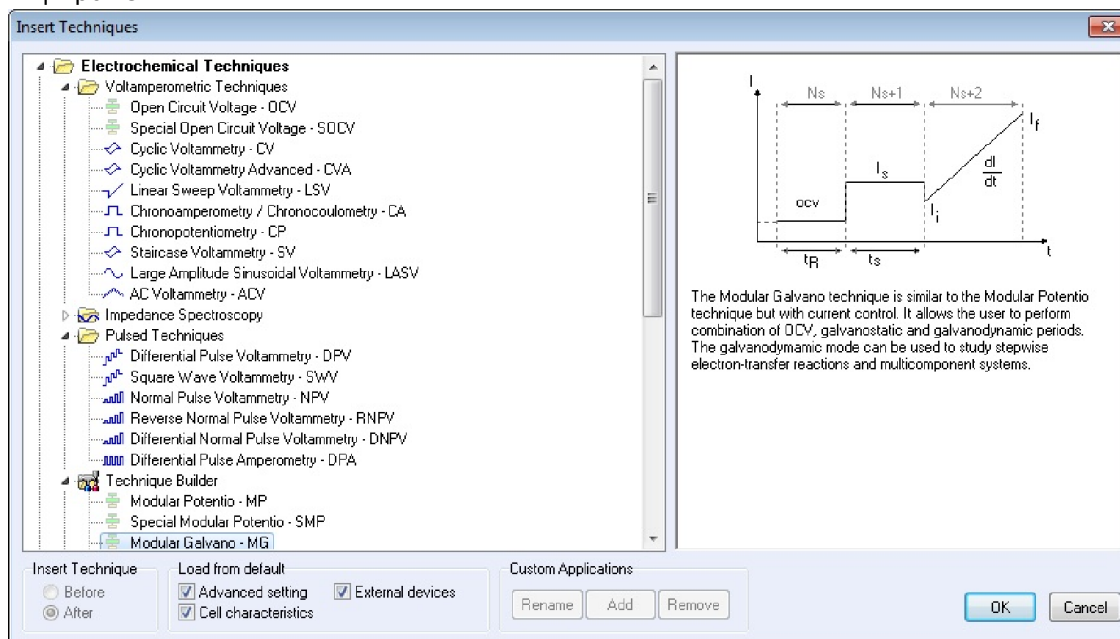
Σύνδεση ποτενσιοστάτη με λογισμικό

Γίνεται άνοιγμα και σύνδεση του ποτενσιοστάτη στον Η/Υ και στο ρεύμα. Ελέγχεται στο EC Lab είναι αν αυτός επικοινωνεί με το λογισμικό. Αυτό φαίνεται στην αριστερή γωνία της γραμμής κατάστασης, χαμηλά στο παράθυρο, όπου θα υπάρχει η ένδειξη "connected SP-150", ή "off line" με κόκκινο φόντο. Στην δεύτερη περίπτωση, μπορεί να εξασφαλιστεί η επικοινωνία επιλέγοντας από το μενού "Config" την επιλογή "connect". Ο ποτ/της είναι πλέον συνδεδεμένος.



Εισαγωγή τεχνικής (technique)

Για εισαγωγή κάποιας εκ των διαθέσιμων τεχνικών χρησιμοποιείται από το μενού "Edit" η επιλογή "Insert New technique" (ή το πλήκτρο + στο αριστερό πλαίσιο "Experiment") που προβάλλει ένα ρομπρ παράθυρο με λίστα των τεχνικών. Γίνεται επιλογή και επιβεβαίωση αυτής με το πλήκτρο "OK".



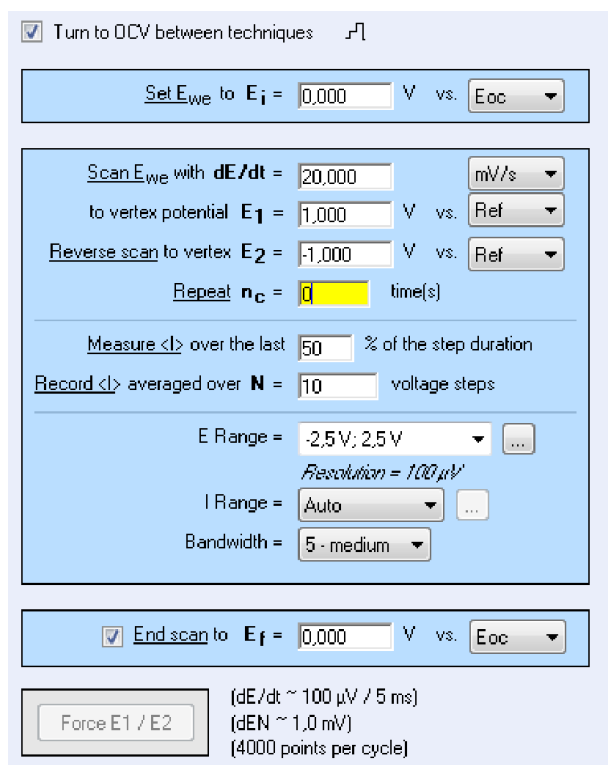
Για τους δικούς μας σκοπούς χρησιμοποιούμε την "Cyclic Voltammetry - CV" ή την "Modular Galvano - MG" τροποποιημένη κατάλληλα για τα πειράματά μας. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν περισσότερες από μία τεχνικές κατά σειρά ανάλογα με τις ανάγκες. Η επιλογή και διαχείριση των τεχνικών γίνεται εύκολα από τις επιλογές του μενού "Edit". Η τελική μέθοδος, αποτελούμενη από την διαδοχή των συνολικών επιμέρους τεχνικών, φαίνεται στο πλαίσιο "Experiment".

Σημείωση: modify mode

Οποιαδήποτε προσθήκη, αφαίρεση, αλλαγή στις τεχνικές πρέπει να γίνει σε "modify mode" (το mode φαίνεται χαμηλά, στη γραμμή κατάστασης, read/modify mode). Για την μετάβαση σε αυτό, κάνουμε L.click (αριστερο κλικ) στο κουμπί με εικονίδιο το κλειδί (στο πλαίσιο "Experiment") ώστε να παραμείνει ενεργοποιημένο. Συνεπώς, σε ενδεχόμενη προσπάθεια να γίνει προσθήκη τεχνικής σε read mode, προβάλλεται μήνυμα προτρέπον την αλλαγή σε modify mode.

Technique: CV

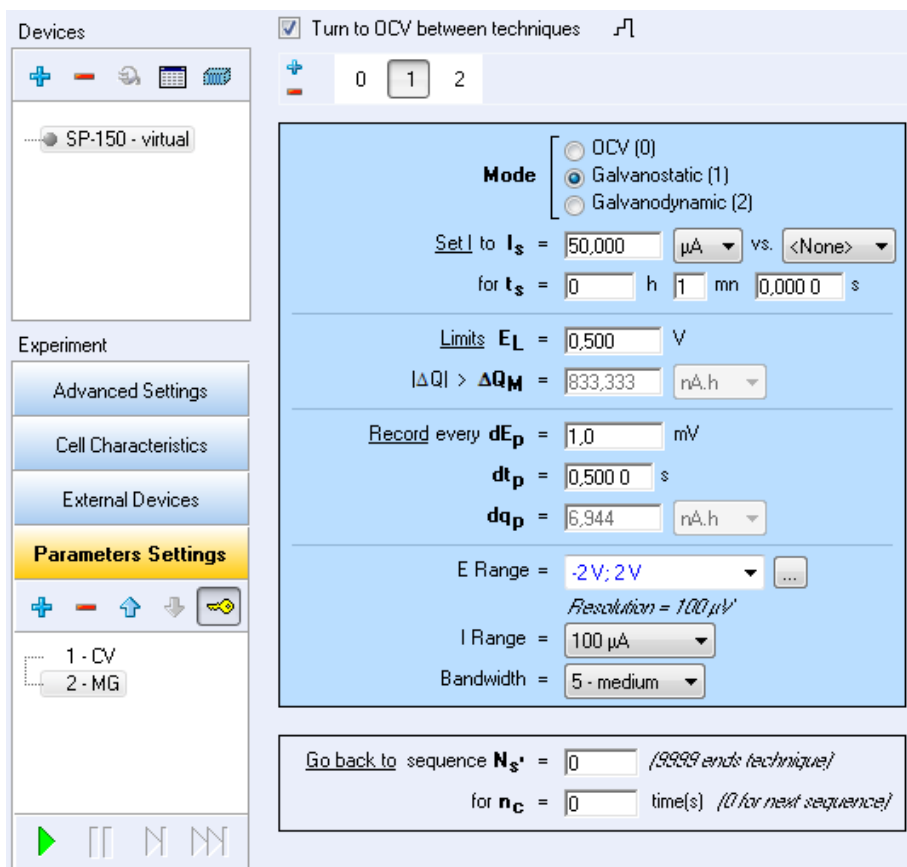
Επιλέγοντας την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας εμφανίζονται στο παράθυρο οι παρακάτω επιλογές ρύθμισης των παραμέτρων της τεχνικής. Μεταξύ αυτών φαίνεται το δυναμικό εκκίνησης (E_i), ο ρυθμός σάρωσης (dE/dt), τα άνω και κάτω όρια του δυναμικού σάρωσης (E_1, E_2), ο αριθμός των επαναλήψεων (n_C), το δυναμικό λήξης (E_f). Ρυθμίζονται κατά προτίμηση οι επιλογές σε modify mode και δίνεται η έναρξη σε read mode, με το πλήκτρο "Run" (στο μενού "Experiment" ή στο ομόνυμο πλαίσιο).



Technique: MG

Επιλέγοντας την τεχνική "Modular Galvano - MG" εμφανίζονται στο παράθυρο επιλογές χτισίματος (building) μιας, όσο περιπλοκής χρειάζεται, τεχνικής για τον έλεγχο της τιμής του ρεύματος. Αυτή μπορεί να περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια ("sequences") με συνθήκες μηδενικού ρεύματος ("open circuit voltage - OCV"), γαλβανοστατικές ("galvanostatic") ή γαλβανοδυναμικές ("galvanodynamic") με οποιαδήποτε επιθυμητή σειρά, για όσες επαναλήψεις επιθυμείται. Παρακάτω φαίνονται οι επιλογές που προσφέρονται για τη σύνθεση της επιθυμητής τεχνικής.

Συγκεκριμένα, πάνω από τις ρυθμίσεις κάθε σταδίου - sequence, φαίνεται ο συνολικός αριθμός τους και ποιό είναι κάθε φορά επιλεγμένο. Από το ίδιο σημείο, με τα πλήκτρα + και - μπορεί να γίνει επιπλέον προσθήκη σταδίων.



Ακριβώς από κάτω βρίσκεται το πλαίσιο για τη ρύθμιση των παραμέτρων του εκάστοτε επιλεγμένου σταδίου. Οι επιλογές ρυθμίζονται συμφωνα με τις ανάγκες του πειράματος, κατά αντιστοιχία με όσα γραφτηκαν παραπάνω. Τέλος ορίζεται ο τρόπος και η σειρά αναπαραγωγής των σταδίων που ορίστηκαν, από το τελευταίο κατά σειρά πλαίσιο. Μετά το τέλος κάθε σταδίου μπορεί να επιλεγθεί η επιστροφή σε προηγούμενο στάδιο (πεδίο N_s') και πόσες φορές θα συμβεί αυτό (πεδίο n_c).

Για τις δικές μας ανάγκες ορίστηκε μια ακολουθία δύο σταδίων. Στο πρώτο (sequence 0) ορίζονται γαλβανοστατικές συνθήκες για 200ms. Το δεύτερο (sequence 1) επιλέγεται ως OCV όπου μηδενίζεται το ρεύμα για τον προκαθορισμένο (π.χ. 400ms). Μετά τη λήξη του γίνεται επιστροφή στο αρχικό στάδιο (sequence 0) και αρχή νέου κύκλου, για 10799 φορές ($n_c = 10799$).

Καταγραφή αναλογικού παλμού (υπέρηχου)

Κατά τη διάρκεια του πειράματος καταγράφονται στο αρχείο δεδομένων το ρεύμα και η τάση στο κελί. Για την καταγραφή του υπέρηχου, μέσω εισερχόμενου αναλογικού σήματος, στο μενού "Experiment" πατάμε "Cell Characteristics" για να ανοίξει το αντίστοιχο παράθυρο στο οποίο επιλέγουμε "Record Analog IN 1".

Πρέπει προηγουμένως να έχει συνδεθεί το καλώδιο μέσω του οποίου εισέρχεται το αναλογικό σήμα. Αν δεν δίνεται η δυνατότητα να ρυθμιστεί η καταγραφή σύμφωνα με τα παραπάνω, το ρυθμίζουμε κατά τη διάρκεια ενός test-run. Επίσης, ενδέχεται να πρέπει να ρυθμιστεί από το μενού "Experiment" και "Advanced Settings" το μέγιστο όριο "safety limit" του (π.χ. 5V). Σε περίπτωση που το καταγραφόμενο σήμα είναι ασθενές ή ασταθές πιθανόν να οφείλεται σε κακή σύνδεση. Ξανασυνδέουμε το καλώδιο.

Παρουσιάστηκαν συνοπτικά τα απολύτως απαραίτητα για την διεξαγωγή πειραμάτων όπως σε αυτή την εργασία. Οι δυνατότητες του EC Lab δεν εξαντλούνται φυσικά εδώ. Καθώς το λογισμικό είναι αρκετά απλό και χρηστικό δεν κρίθηκε σκόπιμο να αναλυθεί περισσότερο. Περισσότερες λεπτομέρειες μπορούν να βρεθούν στα εγχειρίδια χρήσης του οργάνου και λογισμικού διαθέσιμα έντυπα και ηλεκτρονικά από το Εργαστήριο Τ.Α.Υ.

5.1.4 Arduino, Αλγόριθμοι

Το Arduino είναι ένα εργαλείο για τη δημιουργία υπολογιστών που μπορούν να αισθανθούν και να ελέγξουν περισσότερο τον φυσικό κόσμο από τον desktop υπολογιστή σας. Είναι μια υλική υπολογιστική πλατφόρμα, ανοιχτής-πηγής (open-source) βασισμένη σε μια απλή πλακέτα μικροελεγκτή, και ένα περιβάλλον προγραμματισμού για την παραγωγή λογισμικού για την πλακέτα.

Το Arduino μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία διαδραστικών αντικειμένων, που λαμβάνουν ερεθίσματα (inputs) από μια ποικιλία διακοπών ή αισθητήρων, και που ελέγχουν μια ποικιλία λαμπτήρων, μοτέρ και λοιπές υλικές εξόδους (outputs). Οι εργασίες του arduino μπορεί να είναι αυτοτελείς ή να επικοινωνούν με άλλο λογισμικό του υπολογιστή σας (πχ. Flash, Processing, MaxMSP). Οι πλακέτες μπορούν να συναρμολογηθούν με το χέρι ή να αγοραστούν συναρμολογημένες. Το open-source ολοκληρωμένο περιβάλλον ανάπτυξης (integrated development environment, IDE) μπορεί να κατεβάσει κανείς δωρεάν.

Η γλώσσα προγραμματισμού του Arduino είναι μια εκτέλεση του Wiring, παρόμοιας πλατφόρμας υπολογισμού, βασισμένης στο περιβάλλον προγραμματισμού Processing multimedia. [35]

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αλγόριθμοι έναρξης (syncruino_0_19_a) και παύσης (stop_syncruino) όπως γράφτηκαν από τον κύριο Πέτρο Μ. Σακκά.

Syncrino_0_19_a

```
/*
Write the gist here.
*/

// Create initial variables
int SonoDigOut = 8; // B/B #24h to P/S RS232 #1 in (gray)
int SonoGrounded = 2; // Breadboard (B/B) #10j
// B/B #6- to Ultrasound (U/S) RS232 #6 (GND) in (green)
// B/B #11j to U/S RS232 #7 (live) in (black)

int value = 0; //~// black form A0 to I monitor

int grace = 200; // in (less than 1000) ms!
int lead = 200; // in ms!

void setup()
{
  pinMode(SonoGrounded, OUTPUT);
  pinMode(SonoDigOut, OUTPUT);
}

void loop() {
  value = analogRead(A0);

  if (value > 90) { // 500mV = 102.4 from 1024 max
    delay(lead);
    digitalWrite(SonoGrounded, HIGH);
    digitalWrite(SonoDigOut, HIGH);
    delay(interim);
    digitalWrite(SonoGrounded, LOW);
    digitalWrite(SonoDigOut, LOW);
  }
}
```

Stop_synruino

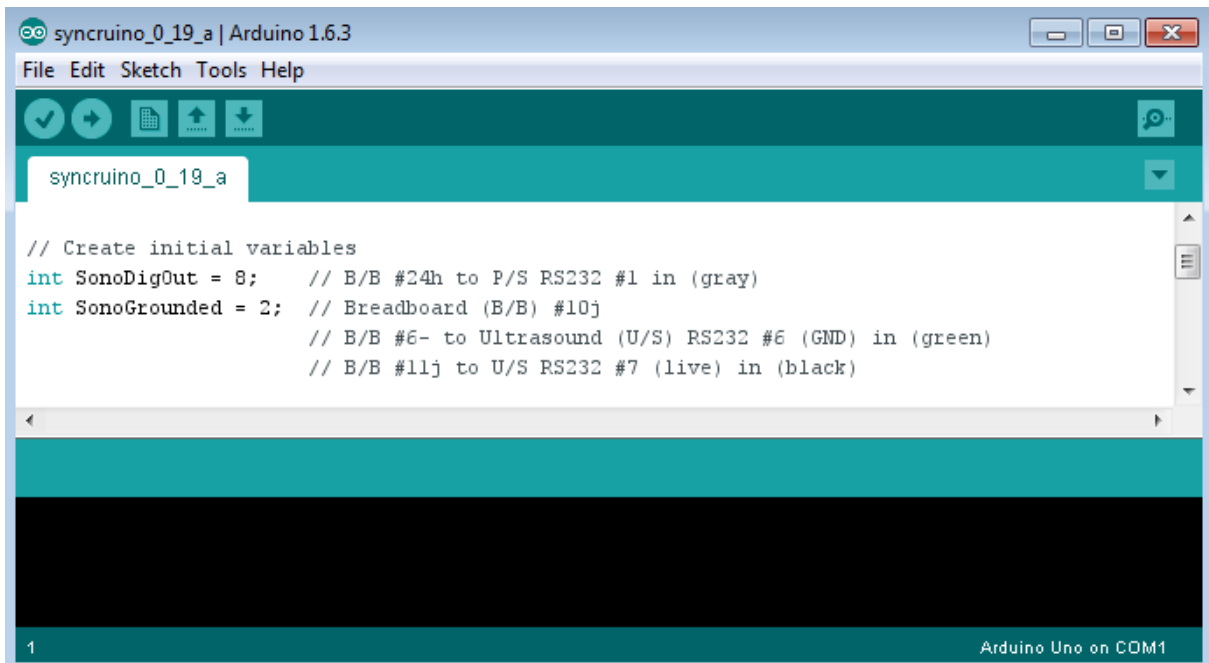
```
/*
  This code will blink an LED attached to pin 12 on and off.
  It will stay off for ... seconds,
    on for ... seconds,
    and off for ... seconds.
*/

#include <Metro.h> // Include Metro library

// Create initial variables
int StopLED = 4; //

void setup()
{
  pinMode(StopLED, OUTPUT);
}

void loop() {
  digitalWrite(StopLED, HIGH);
}
```



Εικόνα 35. Interface λογισμικού arduino 1.0.6win

5.2 Συγχρονίζοντας ρεύμα και υπέρηχο

Η απλή-στη-λογική-της πειραματική μέθοδος, εμφάνισε στην πραγματικότητα μεγαλύτερη πρόκληση από το αναμενόμενο στην αυτοματοποίησή της. Συγκεκριμένα ο συγχρονισμός των παλμών υπερήχων με αυτούς του ρεύματος αποδείχθηκε περίπλοκος.

Ο αρχικός συλλογισμός, ήταν να ορισθεί η λειτουργία ποτενσιοστάτη και συσκευής υπερήχων σε επαναληπτικούς κύκλους, ίσους χρονικά και για τις δύο συσκευές. Στην αρχή των κύκλων ο ποτενσιοστάτης θα επέβαλλε σταθερό ρεύμα και μηδενικό στον υπόλοιπο χρόνο. Όμοια, στο μέσο των κύκλων της, η συσκευή υπερήχων θα εξέπεμπε, μένοντας ανενεργή στο υπόλοιπο διάστημα. Θα απέμενε έπειτα να βρεθεί ο τρόπος συγχρονισμού τους, ώστε στην ακριβή στιγμή παύσης του ρεύματος να ξεκινά ο ηπέρηχος.

Το EC Lab προσέφερε τη δυνατότητα αυστηρού καθορισμού των γαλβανοστατικών χρόνων. Για τη συσκευή υπερήχων εκμεταλλευτήκαμε τη δυνατότητα αυτόματου ελέγχου, από εξωτερική σύνδεση, χωρίς τον πίνακα πλήκτρων της. Έτσι, ενώνοντας τα pin 6 και 7 της συσκευής, αυτή ηχοβολεί. Ο καθορισμός των χρόνων έγινε (μέσω λογισμικού) στον μικροελεγκτή arduino, ο οποίος με ηλεκτρικά σήματα χρησιμοποιεί σαν διακόπτη ένα τρανζίστορ για να ανοιγοκλείνει το κύκλωμα.

Ακολουθώντας τον αρχικό συλλογισμό, συγχρονίσαμε το arduino, στον πρώτο παλμό ρεύματος, μέσω εξωτερικού σήματος που του έστειλε ο ποτενσιοστάτης (από το pin 5, "I monitor"). Ωστόσο με το πέρας πολλών κύκλων ο επιτευχθείς συγχρονισμός αλλοιωνόταν. Ο προφανής λόγος ήταν η διαφορά στην καταγραφή του χρόνου από τα «εσωτερικά ρολόγια» του ποτενσιοστάτη και του arduino. Το δεύτερο παρουσίαζε μια υστέρηση σε σχέση με τον πρώτο. Κατά συνέπεια, ο παλμός υπέρηχου είχε σε κάθε επόμενο κύκλο μια ασήμαντη χρονική μετατόπιση (περίπου 40ms), η οποία όμως γινόταν αθροιστικά πολύ σημαντική μετά από λίγο, οδηγώντας τελικά σε μια εντελώς ασύγχρονη διεργασία.

Ο τρόπος επίλυσης του προβλήματος που υιοθετήθηκε υπαγόρευε τον συγχρονισμό του κάθε παλμού ρεύματος, σε κάθε παλμό υπερήχου ή αντίστροφα. Μέσω EC Lab έγινε η πρώτη προσπάθεια. Με εισαγωγή μιας πρώτης τεχνικής "Trigger In - TI" πριν την τεχνική "Modular Galvano - MG", ορισμένη για έναν κύκλο, λήγοντας σε μια τεχνική "Loop" για την επιστροφή στην αρχή. Ωστόσο, υπήρχε και πάλι μια υστέρηση στη μετάβαση από τεχνική σε τεχνική. Κατά συνέπεια, στον πρώτο παλμό υπέρηχου, το arduino έδινε σήμα στον ποτενσιοστάτη (μέσω του pin 1 "Analog In 1"), ο οποίος όμως καθυστρούσε στη μετάβαση, δημιουργώντας και πάλι μια ασύγχρονη διεργασία.

Τελικά το πρόβλημα επιλύθηκε με συγχρονισμό του arduino στους παλμούς του ποτενσιοστάτη. Με μία επαναλαμβανόμενη τεχνική, αυτός επιβάλλει παλμικό ρεύμα. Στην αρχή του κάθε παλμού στέλνει ένα σήμα στο arduino, το οποίο ήταν σε αναμονή. Με τη λήψη του σήματος το arduino ξεκινά έναν κύκλο: αδρανεί για διάρκεια ίση με του παλμού ρεύματος, ανοίγει τον «διακόπτη» του υπέρηχου και μετά τη λήξη της ηχοβόλησης μπαίνει και πάλι σε αναμονή.

5.3 Image-Pro Plus specialized tutorial (ver 4.5.1.29)

5.3.1 Getting started

Επιλογή της εικόνας προς επεξεργασία:

File	
Open	(Εύρεση εικόνας)
Close	(Κλείσιμο ανοιχτής εικόνας)

Εστίαση (zoom).

Ανά πάσα στιγμή μπορούμε να την ρυθμίζουμε ως εξής:

Δεξί κλικ (R.click) στην εικόνα και


Zoom in	
Zoom out	
Zoom	▶

Πλοήγηση (navigation).

Με χρήση των οριζόντιων/ κατακόρυφων μπαρών κύλισης (scroll bars)



Ή με χρήση του πληκτρού (μπάρα συντομεύσεων):

 Pan image tool

Βαθμονόμηση της κλίμακας (scale calibration).

Η διαδικασία είναι απαραίτητη την πρώτη φορά για κάθε εικόνα που πρόκειται να επεξεργαστούμε:

MICROSCOPE
User Calibration

Εντοπίζουμε τη γραμμή κλίμακας (ή κάποια γνωστή απόσταση) και σημειώνουμε αρχή και τέλος του ευθύγραμμου τμήματος με αριστερό κλικ (L.click). Έπειτα πληκτρολογούμε το μήκος του.

Σημείωση: Η τιμή που εισάγουμε αντιστοιχεί σε μm. Μπορούμε πάραυτα να εισάγουμε την τιμή που αντιστοιχεί σε nm. Θεωρούμε τότε, ότι όλες οι τιμές στο εξής αναφέρονται σε nm. Εξ' άλλου, το Image-Pro δεν αναφέρει πλέον μονάδες μέτρησης για κανένα μέγεθος, μόνο τις αριθμητικές τιμές.

5.3.2 Count/size Standard Operating Procedure (SOP)

Διαδικασία κατάλληλη για αρίθμηση, μέτρηση μεγέθους σωματιδίων.

Επιλογή σωματιδίων/Area(s) Of Interest (AOI, περιοχών ενδιαφέροντος).

Στη μπάρα συντομεύσεων πατάμε:

 Irregular AOI

Και ιχνηλατούμε (trace) το περίγραμμα της AOI/ του σωματιδίου. Το κατοχυρώνουμε με R.click. Εναλλακτικά μπορούμε να επιλέξουμε σχήμα:

Eclipse AOI

Rectangular AOI

Σημείωση: Συστήνεται να εξαιρούνται η μπάρα κλίμακας και τα άκρα της φωτογραφίας από τις AOI.

Προσθήκη επιπλέον AOI.

Στη μπάρα συντομεύσεων πατάμε:

 Multiple AOI

Add

 Delete/New AOI

και κάνουμε trace, R.click. Επαναλαμβάνουμε αυτό το βήμα αν χρειάζεται.

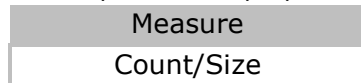
Διαγραφή ΑΟΙ.

Ανα πάσα στιγμή μπορούμε να διαγράψουμε ότι έχουμε μόλις επιλέξει με το πλήκτρο

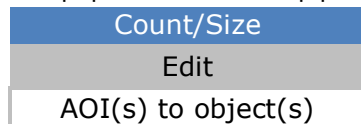


Μετρήσεις σωματιδίων στις ΑΟΙ.

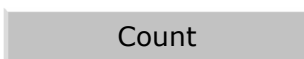
Από το μενού επιλέγουμε:



Στο popout-menu που εμφανίζεται επιλέγουμε:



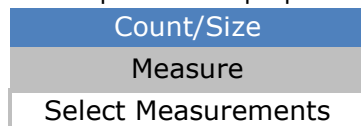
(για καταχώρηση των ΑΟΙ ως σωματίδια) ή:



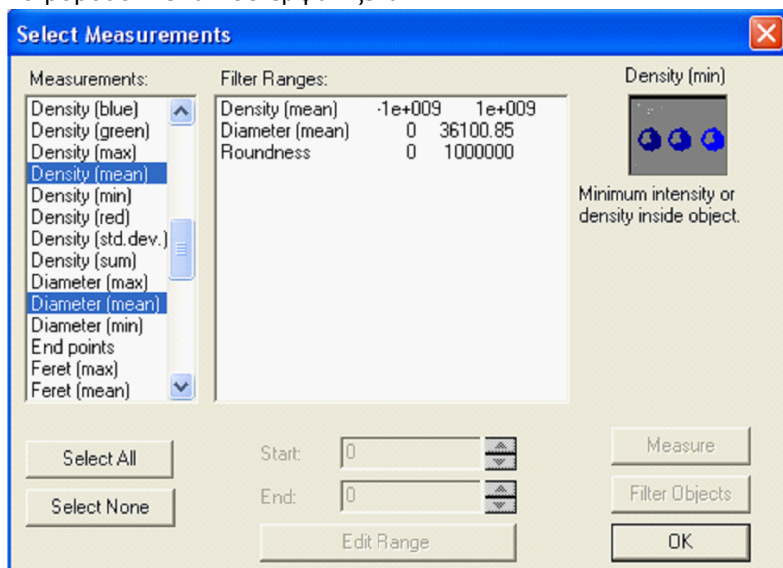
(για αυτόματη μέτρηση σωματιδίων περιεχομένων στις ΑΟΙ)

Εμφάνιση μετρήσεων.

Από το μενού επιλέγουμε:

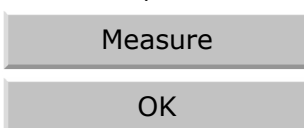


Στο popout-menu που εμφανίζεται:



Επιλέγουμε (L.click) τις μετρήσεις που θέλουμε να εμφανίζονται (πχ. *Diameter(mean)*). Αυτόματα γίνονται highlighted με μπλε φόντο.

Έπειτα πατάμε:



Επιπλέον δυνατότητες επεξεργασίας.

Χωρίς φυσικά αυτές να εξαντλούνται στα παρακάτω:

Count/Size	
Edit	
Split objects	Διαχωρισμός αντικειμένων
Toggle objects on/off	Εμφάνιση/μη αντικειμένων
Image	
Flatten Background	Προσαρμογή/βελτίωση φόντου εικόνας

Προβολή/ αποθήκευση δεδομένων.

Επιλέγουμε:

Count/Size
View
Measurement data

Στο popout-menu που εμφανίζεται (και στο οποίο φαίνονται οι μετρήσεις) επιλέγουμε:

Measurement data
File
Data to clipboard

Έπειτα επικόλληση (paste) όπου επιθυμούμε (πχ. σε MS excel ή αλλο spreadsheet για περαιτέρω επεξεργασία).

Αποθήκευση προόδου.

Για αποθήκευση/φόρτωση της πρόοδου της εργασίας μας επι της εικόνας επιλέγουμε:

Count/Size	
File	
Save outline	(αποθήκευση)
Load outline	(φόρτωση)

- Η πρόοδος της εργασίας μας επί της εικόνας γίνεται με την εντολή "save outline".
Σημείωση: Συστήνεται η αποθήκευση και επιλογή τύπου (extention) **outlines (.out)**, υπό το όνομα "[όνομα εικόνας]-CS.out", εκ του count/size, για σαφήνεια.
- Η επαναφόρτωση γίνεται με την εντολή "load outline" από το ίδιο menu, έχοντας ήδη ανοίξει την αντίστοιχη εικόνα.

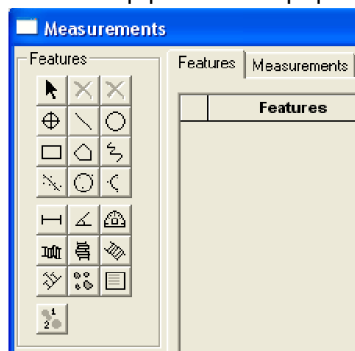
5.3.3 Measurements SOP

Διαδικασία για μετρήσεις κρυσταλλικών επιπέδων.

Από το μενού επιλέγουμε:


Measure
Measurements

Ωστε να εμφανιστεί το popout-menu:



Μέτρηση απόστασης κρυσταλλικών επιπέδων.


Επιλέγουμε τα ορατά κρυσταλλικά επίπεδα των οποίων την απόσταση θέλουμε να μετρήσουμε. Πατάμε:

 Click and drag line feature


Χαράσσουμε γραμμές (πχ. εφαπτόμενες στα επίπεδα):

Στην εικόνα, κάνουμε L.click & drag. Επαναλαμβάνουμε για το δεύτερο επίπεδο. Τα στοιχεία με τα χαρακτηριστικά τους εμφανίζονται στην καρτέλα "Features"

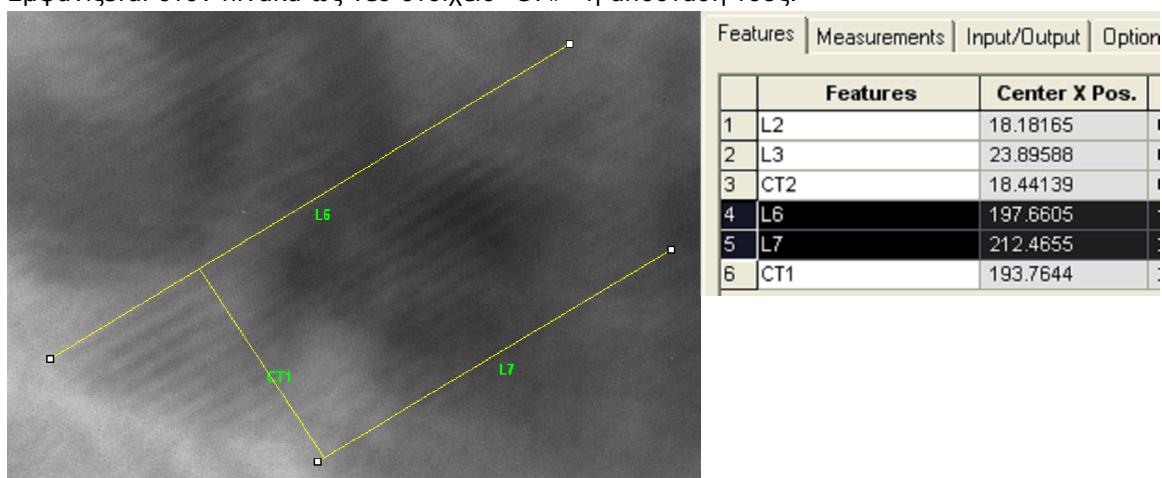
Έχοντας ενεργοποιημένο (L.click, απεικονίζεται πλέον πατημένο) το:

 Select features

επιλέγουμε τα δύο επίπεδα. Με το Ctrl πατημένο (πληκτρολόγιο) κάνουμε L.click στα 2 στοιχεία-γραμμές (στην εικόνα ή στον πίνακα στοιχείων, στον αύξοντα αριθμό τους), των οποίων την απόσταση θέλουμε να μετρήσουμε. Στη συνέχεια πατάμε:

 Add thickness measurement between two lines or features

Εμφανίζεται στον πίνακα ως νέο στοιχείο "CT#" η απόστασή τους.



Αποθήκευση δεδομένων.

Στο ίδιο menu "Measurements", στην καρτέλα "Input/output", στο text box "Export data" επιλέγουμε:

Data to output: Output data to:
 Features Clipboard

Και πατάμε:

Export Now

Τελικά κάνουμε paste όπου επιθυμούμε (πχ. MS excel spreadsheet).

Αποθήκευση προόδου.

Για αποθήκευση/φόρτωση της πρόοδου της εργασίας μας επι της εικόνας επιλέγουμε:

Measurements	
Input/output	(καρτέλα)
Features	(text box)
Save	(αποθήκευση)
Load	(φόρτωση)

- Η πρόοδος της εργασίας μας επι της εικόνας γίνεται με την εντολή "save outline".
Σημείωση: Συστήνεται η αποθήκευση και επιλογή τύπου (extension) **outlines (.out)**, υπό το όνομα "[όνομα εικόνας]-MSR.out", εκ του measurement, για σαφήνεια.
- Η επαναφόρτωση γίνεται με την εντολή "load outline" από το ίδιο menu, έχοντας ήδη ανοίξει την αντίστοιχη εικόνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Li, L. Hu, J. Li, Z. Wei, Enhanced stability of Pt nanoparticle electrocatalysts for fuel cells. *Nano Res.* 8 (2) (2015) 418
- [2] B.G. Pollet, The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials. *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (35) (2010) 11986
- [3] Χρ.Π. Φτίκος, *Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2005
- [4] R. Lindeborg, A. Swoboda, J. Burk, S. Buratto, Optimization of platinum nanoparticles for proton exchange membrane fuel cells using pulse electrochemical deposition. *The Harvard Undergraduate Research Journal* 6 (1) (2013) 9
- [5] B.G. Pollet, A novel method for preparing PEMFC electrodes by the ultrasonic and sonoelectrochemical techniques. *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1445
- [6] Y.-J. Song, J.-K. Oh, K.-W. Park, Pt nanostructure electrodes pulse electrodeposited in PVP for electrochemical power sources. *Nanotechnology* 19 (35) (2008) 355602
- [7] I. Haas, S. Shanmugam, A. Gedanken, Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16947
- [8] Rao C.R.K., Trivedi D.C., Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 613
- [9] V. Zin, B.G. Pollet, M. Dabala, Sonoelectrochemical (20 kHz) production of platinum nanoparticles from aqueous solutions. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7201
- [10] V. Zin, M. Dabala, Iron–chromium alloy nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry: Synthesis and characterization. *Acta Mater.* 58 (2010) 311
- [11] P. Sakkas, O. Schneider, S. Martens, P. Thanou, G. Sourkouni, C. Argirusis, Fundamental studies of sonoelectrochemical nanomaterials preparation. *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 763
- [12] Alexander Kraynov and Thomas E. Müller (2011). Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids, Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, Prof. Scott Handy (Ed.), InTech
- [13] A. Aqil, H. Serwas, J.L. Delplancke, R. Jérôme, C. Jérôme, L. Cane, Preparation of stable suspensions of gold nanoparticles in water by sonoelectrochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 1055
- [14] C.E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardias-Blanco, M.A. Lopez-Quintela, One-step synthesis of gold and silver hydrosols using Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent. *Langmuir* 22 (2006) 7027
- [15] P. Sakkas, O. Schneider, G. Sourkouni, C. Argirusis, Sonochemistry in the service of SOFC research. *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1939
- [16] A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 47
- [17] Ν. Κουλουμπή, *Ηλεκτροχημεία*. Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2005
- [18] W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J. G. Chen, Y. Yan, Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nat. Commun.* 6 (2015) 5848
- [19] A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC (Marcel Dekker), New York, USA, (1985)
- [20] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, (1997)
- [21] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, USA, (1988)
- [22] B. Douglas, D.H. McDaniel, and J.J. Alexander, *Concepts and models of Inorganic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, USA, (1983)
- [23] D.F. Shriver, P.W. Atkins, and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, UK, (1999)

- [24] J.E. Huheey, E.A. Keiter, and R.L. Keiter in *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, HarperCollins, New York, USA, (1993).
- [25] G.T. Seaborg and W.D. Loveland in *The elements beyond uranium*, John Wiley & Sons, New York, USA, (1990).
- [26] L. Li, S. G. Chen, Z. D. Wei, X. Q. Qi, M. R. Xia, Y. Q. Wang, Experimental and DFT study of thiol-stabilized Pt/CNTs catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16581
- [27] Marie Zabel Markarian, Maysaa El Harakeh, Lara I. Halaoui, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11616
- [28] S. Jaber, P. Nasr, Y. Xin, F. Sleema, L.I. Halaoui, *Phys.Chem. Chem. Phys.*15 (2013) 15223
- [29] L. Bai, L. Gao and B. E. Conway, Problem of in situ Real-area Determination in Evaluation of Performance of Rough or Porous, Gas-evolving Electrocatalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 9 (2) (1993) 235
- [30] Chi Linh Do, Thy San Pham, Ngoc Phong Nguyen, Viet Quan Tran, Properties of Pt/C nanoparticle catalysts synthesized by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cell. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 035011
- [31] Schmidt T. J., Paulus U. A., Gasteiger H. A., Behm R. J., The Oxygen Reduction Reaction on a Pt/Carbon Fuel Cell Catalyst in the Presence of Chloride Anions. *J. Electroanal. Chem.* 508 (2001) 41
- [32] T. Fujimoto, S. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, W. Henderson, Sonochemical Preparation of Single-Dispersion Metal Nanoparticles from Metal Salts. *Chem. Mater.* 13 (3) (2001) 1057
- [33] <http://www.malvern.com/en/>, Ιούλιος 2015
- [34] <http://www.malvern.com/en/support/resource-center/technical-notes/>, Ιούλιος 2015
- [35] <http://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>, Απρίλιος 2015