



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΗΧΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΓΙΑ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΓΙΑΚΟΥΜΠ

Πτυχιούχος Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Π.Ι

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Χ. Αργυρούσης Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΗΧΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΓΙΑ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΓΙΑΚΟΥΜΠΗ

Πτυχιούχος Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Π.Ι

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Κ.ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Ε.ΧΡΗΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2019

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα αυτής της εργασίας Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κ. Χρήστο Αργυρούση για την πολύτιμη βοήθεια του και την εμπιστοσύνη που έδειξε σε εμένα, καθώς και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους Διδάκτορες Χρήστο Βαϊτση, Ειρήνη Κανέλλου καθώς και τον Διδάκτορα Παύλο Πανδή για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο Ελευθέριο Δημητρίου για την καλή συνεργασία μας κατά την διάρκεια της πειραματικής πορείας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μιχάλη Βαγενά για την βοήθεια που μου προσέφερε μέσα στο εργαστήριο.

Περίληψη

Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια με βάση τα ευγενή και τα μεταβατικά μέταλλα έχει αναφερθεί ότι χρησιμοποιούνται επιτυχώς ως καταλύτες. Υπάρχουν πολλές μεθόδους σύνθεσης αυτών.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων με τη χρήση της ηχοηλεκτροχημείας σε μέγεθος περίπου 10 nm. Μελετήθηκε το μέγεθος τους μετά από τέσσερις μήνες γήρανσης και βρέθηκε ικανοποιητικό. Αυτό οφείλεται στην επιλογή του σταθεροποιητή PVP.

Με τον όρο φωτοκατάλυση αναφερόμαστε στη διαδικασία για την αποικοδόμηση των ρύπων διαφόρων λυμάτων. Για την καταλυτική εφαρμογή των παραγόμενων νανοσωματιδίων, επιλέχθηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση της Οργανικής χρωστικής ουσίας του Μπλε του Μεθυλενίου. Παρασκευάστηκαν οι στερεοί καταλύτες διακοσμημένης τιτανίας από νανοσωματίδια Pd, Pd-Cu, Pd-Co, Au-Ag, Fe-Co και Fe-Cu με σκοπό την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της οργανικής χρωστικής ουσίας του Μπλε του Μεθυλενίου. Η διακόσμηση βρέθηκε να είναι ελάχιστη κάτω από το 1%. Τα νανοσωματίδια Au-Ag και Pd παρουσιάζουν καλά αποτελέσματα στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση τόσο στην UV όσο και στην ορατή ακτινοβολία παρά το γεγονός ότι βρίσκονταν κάτω από το 1% διακοσμημένα επάνω στην τιτανία. Ενώ τα νανοσωματίδια Pd-Cu δείχνουν καλή συμπεριφορά μόνο στην UV ακτινοβολία. Τέλος τα νανοσωματίδια Fe-Ni φαίνεται να έχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση της χρωστικής στην ορατή ακτινοβολία.

Λέξεις κλειδιά: Ηχοηλεκτροχημεία, φωτοκατάλυση, διμεταλλικά νανοσωματίδια, μπλε του μεθυλενίου.

Abstract

Bimetallic nanoparticles based on noble and transition metals have been reported to be successfully used as catalysts. There are several methods of synthesizing them.

In this study, bimetallic nanoparticles were synthesized using sono-electrochemistry at approximately 10 nm. Their size was studied after four months of aging and found their stability to be satisfactory. This is due to the choice of PVP as stabilizer.

By photocatalysis we refer to the process of degradation of pollutants of various wastewater. For the catalytic application of the produced nanoparticles, the photocatalytic cleavage of the Organic Methylene Blue dye was selected. The decorated titania solid catalysts were then prepared from Pd, Pd-Cu, Pd-Co, Au-Ag, Fe-Co and Fe-Cu nanoparticles in order to enhance the photocatalytic degradation of the methylene blue organic dye. Decoration was found to be less than 1%. The Au-Ag and Pd nanoparticles show good results in photocatalytic degradation in both UV and visible radiation despite being below 1% decorated on titanium. While Pd-Cu nanoparticles show good behavior only in UV radiation. Finally, Fe-Ni nanoparticles appear to have good effects on the photocatalytic degradation of the dye in visible radiation.

Keywords: Sono-electrochemistry, photocatalysis, bimetallic nanoparticles, methylene blue.

Πίνακας περιεχομένων

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
1. Ηλεκτροχημεία	8
1.1 Βασικές αρχές Ηλεκτροχημείας	8
1.2 Κυκλική Βολταμετρία	10
2. Σύνθεση Διμεταλλικών Νανοσωματιδίων	11
2.1 Ηχοχημική σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων	11
2.2 Ηχοηλεκτροχημική σύνθεση	12
2.2.1 Μηχανισμός Ηχοηλεκτροχημείας	14
2.2.2 Μέθοδοι παραγωγής διμεταλλικών νανοσωματιδίων με την Ηχοηλεκτροχημεία	15
2.2.3 Δομή διμεταλλικών νανοσωματιδίων.....	17
2.2.4 Γεωμετρικό σχήμα διμεταλλικών νανοσωματιδίων	18
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχήμα των νανοσωματιδίων.	18
2.3.1 Σταθεροποιητές.....	18
2.3.2 pH.....	19
2.4 Διμεταλλικά νανοσωματίδια.....	19
3. Γενικά για την κατάλυση	20
4. Φωτοκατάλυση	22
4.1 Λιγα λόγια για τη θεωρία ημιαγωγών.....	22
4.2 Φωτοκατάλυση με τιτανία	23
4.3 Αποδόμηση του MB	23
4.4 Φωτοκατάλυση με νανοσωματίδια	24
4.4.1 Ευγενή μέταλλα(Noble metals).....	24
4.4.2 Μέταλλα μετάπτωσης (Transition metals).....	25
4.4.3. Noble and transition metals	26
5. Εφαρμογές διμεταλλικών νανοσωματιδίων	27
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	28
Σκοπός	28
6.1 Αντιδραστήρια και συσκευές	28
6.1.1 Αντιδραστήρια.....	28
6.1.2 Καθαρισμός Γυάλινων σκευών με Διάλυμα Βασιλικού Νερού.....	28
6.1.3 Συσκευές.....	29
6.2 Σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων	30

6.2.1	Σύνθεση νανοσωματιδίων Au-Ag	30
6.2.2	Σύνθεση νανοσωματιδίων Pd	31
6.2.3	Σύνθεση νανοσωματιδίων Pd-Cu και Pd-Co	31
6.2.4	Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe-Co και Fe-Ni.....	31
6.3	Διακόσμηση τιτανίας με νανοσωματίδια	33
6.4	Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις	33
7.	Αποτέσματα.....	34
7.1	Αποτελέσματα ηχοηλεκτροχημικής σύνθεσης διμεταλλικών νανοσωματιδίων.....	34
7.2	Παράγοντας γήρανσης των διμεταλλικών νανοσωματιδίων	40
7.3	Ποσοστό διακόσμησης της τιτανίας	41
7.4	Φωτοκαταλυτικές διεργασίες	42
7.4.1	Φωτοκαταλυτικά τεστ για την αποδόμηση του MB με τη σκόνη νανοσωματιδίων και τιτανίας Kronos σε UV ακτινοβολία	42
	Αποδόμηση MB σε UV με TiO ₂ (Kronos) Εμπορική Τιτανία σε μικροκλίμακα	43
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ - Au/Ag σε UV ακτινοβολία	43
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ – Pd σε UV ακτινοβολία	44
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ – Pd/Cu σε UV ακτινοβολία.....	45
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ – Pd/Co σε UV ακτινοβολία.....	45
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ – Fe/Ni σε UV ακτινοβολία.....	47
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ - Fe/Co σε UV ακτινοβολία.....	47
7.4.2	Φωτοκαταλυτικά τεστ για την αποδόμηση του MB με τη σκόνη νανοσωματιδίων και τιτανίας Kronos σε λάμπες ορατού.....	50
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ Au/Ag σε ορατή ακτινοβολία	50
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ - Pd σε ορατή ακτινοβολία	51
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ - Pd-Cu σε ορατή ακτινοβολία.....	52
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ - Pd-Co σε ορατή ακτινοβολία	52
	Αποδόμηση MB με TiO ₂ - Fe Ni σε ορατή ακτινοβολία.....	54
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	56
6	Προτάσεις για το μέλλον.....	57
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ηλεκτροχημεία

1.1 Βασικές αρχές Ηλεκτροχημείας

Ηλεκτροχημεία είναι ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με την ηλεκτρική ενέργεια και περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται περιλαμβάνουν ηλεκτρικά φορτία που μετακινούνται μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη. Έτσι, η ηλεκτροχημεία ασχολείται με την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρικής ενέργειας και χημικής αλλαγής.

Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή της ηλεκτροχημείας είναι η ύπαρξη δύο αγώγιμων υλικών (ηλεκτρόδια) και ενός ηλεκτρολύτη για την μεταφορά των ηλεκτρονίων. Στην ηλεκτροχημεία λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οξείδωση ονομάζεται η αύξηση του αριθμού οξείδωσης και περιλαμβάνει την αποβολή ηλεκτρονίων ενώ αντίθετα στην αναγωγή έχουμε τη μείωση του αριθμού οξείδωσης με την πρόσληψη ηλεκτρονίων. Όταν η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική τότε το στοιχείο ονομάζεται γαλβανικό ή βολταϊκό ενώ όταν συμβαίνει το αντίθετο ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο. Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί το ηλεκτρόδιο που είναι θετικά φορτισμένο και λαμβάνουν χώρα οι οξειδωτικές αντιδράσεις ονομάζεται άνοδος, ενώ το ηλεκτρόδιο που είναι αρνητικά φορτισμένο και λαμβάνουν χώρα οι αναγωγικές αντιδράσεις ονομάζεται κάθοδος. Τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο. Εκεί τα ηλεκτρόνια έλκουν τα μεταλλικά κατιόντα και τα υδρογονοκατιόντα με αποτέλεσμα την ηλεκτραπόθεση.

Ηλεκτροχημική αντίδραση στην άνοδο: $M \rightarrow ne^- + M^{n+}$

Ηλεκτροχημική αντίδραση στην κάθοδο: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$

Ενώ προς την άνοδο πλησιάζουν ανιόντα και μόρια νερού του καταλύτη εάν αυτός είναι όξινος. Τόσο στο ηλεκτρολυτικό όσο και στο γαλβανικό κελί η κίνηση ιόντων και ηλεκτρονίων στους μεταλλικούς αγωγούς είναι ο λόγος της εμφάνισης ηλεκτρικού ρεύματος.

Η θερμοδυναμική της ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι ένα σύνθετο κεφάλαιο. Από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο ισχύει ότι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ισούται με τη θερμότητα (Q) που προσφέρεται στο σύστημα μείον το έργο (W) που παράγεται από το σύστημα.

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

Όσον αφορά την ηλεκτροχημεία το συνολικό έργο ισούται με το μηχανικό έργο (W) και το ηλεκτρικό έργο (W'). Το μηχανικό έργο υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισούται με $p\Delta V$ οπότε

$$W = p\Delta V + W' \quad (2)$$

Για την αντιστρεπτή διαδικασία ισχύει ο δευτερος νόμος της θερμοδυναμικής όπου

$$Q = T\Delta S \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (4)$$

Όπου ΔS είναι η μεταβολή της εντροπίας και ΔG η ενέργεια Gibbs. Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις

$$-W' = \Delta G \quad (5)$$

Το ηλεκτρικό έργο (W') που παράγει το σύστημα είναι ίσο με η γραμμομόρια επί τη σταθερά Faraday (e_0N_A) επί τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων στην ισορροπία (E_{eq}). Έτσι παρατείνεται η παρακάτω ισότητα που συνδέει την ενέργεια Gibbs με την διαφορά δυναμικού (E_{eq}).

$$\Delta G = -nFE_{eq} \quad (6)$$

Η εξάρτηση του δυναμικού από τη συγκέντρωση των ιόντων που οξειδώνονται με αυτών που ανάγονται δίνεται από την εξίσωση του Nerst

$$E_{eq} = E_{Red/Ox} = E_{Red/Ox}^{\circ} + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (6)$$

Όπου E° είναι το πρότυπο δυναμικό της ηλεκτροχημική αντίδρασης μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Ο νόμος του Faraday συνδέει την ποσότητα του υλικού που ανάγεται στην κάθοδο κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης με το συνολικό φορτίο που περνάει στον ηλεκτρολύτη. Υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$m = \frac{QM}{Fz} \quad (7)$$

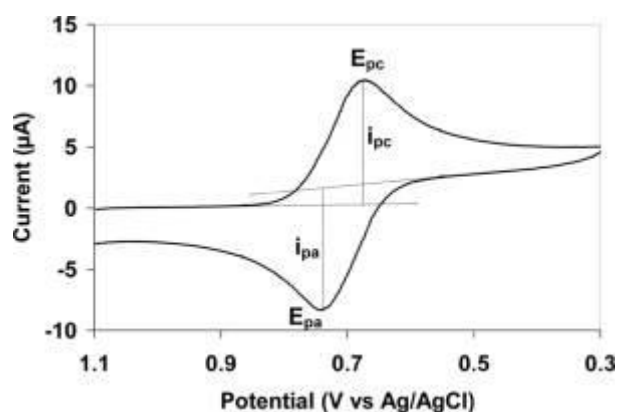
Όπου m η μάζα, Q το συνολικό φορτίο, M το μοριακό βάρος, F η σταθερά Faraday και z ο αριθμός των ηλεκτρονίων.[1]

Η απόδοση Faraday (Faraday efficiency) δίδεται από την παρακάτω αντίδραση[2]

$$\varepsilon = -\frac{\Delta m}{\Delta Q} * \frac{zF}{M} \quad (8)$$

1.2 Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την κατεξοχήν διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό κελί. Το βασικό χαρακτηριστικό της κυκλικής βολταμετρίας είναι η γραμμική μεταβολή του δυναμικού και η καταγραφή της καμπύλης I-E Εικόνα 1. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε ως κάθοδος και άλλοτε ως άνοδος, δίνοντας έτσι το βολταμογράφημα, καμπύλες Ρεύματος (I) Δυναμικού (E) συναρτήση του Χρόνου (t). Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δύο ακραίες τιμές και είναι συνεχής. Κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Η ύπαρξη ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου γίνεται αντιληπτή από την απότομη αύξηση της έντασης ρεύματος όπου δίνει μια απότομη κορυφή (peak) σε κάποιο δυναμικό. [1]



Εικόνα 1 Τυπικό διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας [3]

Όπου E_{pc} και E_{pa} είναι τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα και i_{pc} και i_{pa} το ρεύμα οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα.

2. Σύνθεση Διμεταλλικών Νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια έχουν μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαετία λόγω των υψηλών αναλογιών επιφάνειας προς όγκο και των δυνατοτήτων τους σε διάφορες σημαντικές εφαρμογές όπως είναι η μαγνητική καταγραφή και η κατάλυση.[1] Στην παρασκευή διμεταλλικών νανοσωματιδίων, η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μετάλλων παίζει σημαντικό ρόλο.

Οι ερευνητές έχουν ανακαλύψει πολλές νέες μεθόδους παρασκευής μεταλλικών νανοσωματιδίων όπου επιτυγχάνουν το επιθυμητό μέγεθος και σχήμα. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες τους και κατ' επέκταση τις εφαρμογές τους.[4]

Οι συνήθεις τεχνικές παραγωγής των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι :[2]

- Θερμική και φωτοχημική διάσπαση
- Ηλεκτροχημική αναγωγή
- Χημική αναγωγή
- Μέθοδος Ιοντοβολής(Sputtering)
- Μέθοδος διαλύματος –πηκτής(Sol-gel)
- Μέθοδος χημικής κατακρύμνισης
- Μέθοδος Μικρογαλακτωμάτων
- Υδροθερμική μέθοδος

Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια (BNPs) σχηματίζονται από το συνδυασμό δύο διαφορετικών μετάλλων. Έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων τους που σχετίζονται με την παρουσία δύο μεμονωμένων μεταλλικών στοιχείων, αλλά και νέες ιδιότητες λόγω μιας συνέργειας μεταξύ των δύο μετάλλων.[3][5]

2.1 Ηχοχημική σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων

Η ηχοχημεία είναι μία μέθοδος που σχετίζεται με την χημική αντίδραση των μορίων μιας ένωσης μέσω των υπερήχων υψηλής συχνότητας (20kHz). Χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε μικρό χρονικό διάστημα καθιστώντας την μέθοδο αυτή πολύ σημαντική σε σχέση με άλλες μεθόδους.

Κατά την επιβολή των υπερήχων σε ένα υγρό δημιουργείται μια φυσαλίδα, η οποία έχει διαστάσεις νανοκλίμακας κατά την κατάρρευση, επιτρέποντας τη χημική και φυσική δράση μέσα στις κοιλότητες. Η κατάρρευση της κοιλότητας έχει ως συνεπεία την ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας.[6] Σύμφωνα με μελέτη που έχει γίνει για την εξήγηση του φαινομένου, αποδείχθηκε πως υπάρχουν δύο περιοχές, το εσωτερικό της φυσαλίδας που καταρρέει (αέρια φάση) και μία που αντιστοιχεί σε ένα λεπτό στρώμα που περιβάλλει την φυσαλίδα. Η θερμοκρασία σε κάθε ζώνη αντίδρασης υγρής και αέριας φάσης, είναι 5200 K και 1900 K, αντίστοιχα.[7]

Πιο συγκεκριμένα τη στιγμή της κατάρρευσης της φυσαλίδας, λαμβάνονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, (5.000 – 25.000 K) δημιουργώντας, έτσι σημειακά θερμά

σημεία (hot spot). Το φαινόμενο αυτό διαρκεί πολύ μικρό χρονικό διάστημα λιγότερο από 1 ns και αμέσως μετά ψύχεται απότομα με συνέπεια την παρεμπόδιση του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα είτε την δημιουργία άμορφων νανοσωματιδίων ,είτε την δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης σε νανοκλίμακα.[8]

Οι υψηλές τοπικές θερμοκρασίες που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της κατάρρευσης της κοιλότητας, ευνοούν τον σχηματισμό κράματων των μετάλλων κοντά το κέντρο της κατάρρευσης. Γύρω από το κέντρο κατάρρευσης δημιουργούνται διμεταλλικά νανοσωματίδια και η ταχεία ψύξη, στην προκειμένη περίπτωση, λειτουργεί σαν εμπόδιο στην περεταίρω εξάπλωση των ηχοχημικών διεργασιών πέρα από αρκετά νανόμετρα του κέντρου καταρρευσης. Αυτό το κέντρο της αντίδρασης οδηγεί στο σχηματισμό ομοιόμορφα κατανεμημένων νανοσωματιδίων.[4]

Η ηχοχημική μέθοδος έχει αποδειχθεί αποτελεσματική για τη δημιουργία μονομεταλλικών και διμεταλλικών νανοσωματιδίων σε μικρούς χρόνους διεξαγωγής πειράματος.

Οι Mizukoshi et al. έχουν εφαρμόσει την ηχοχημική μέθοδο για την παρασκευή διμεταλλικών Au-Pd νανοσωματιδίων με στενή κατανομή μεγέθους 50 nm. Τα σωματίδια αποκτήθηκαν από την ταυτόχρονη αναγωγή των ιόντων Au (III) και Pd (II) με υπερήχους σε υδατικό διαλύμα παρουσία τετραχλωροχρυσικού (III), τετραχλωροπαλαδικό νατρίου (II) και δωδεκυλοθειικό νατρίου.[9]

Οι Jia et al. ανέφεραν την ηχοχημική παρασκευή διμεταλλικών νανοσωματιδίων Co-Cu σε υδατικό διάλυμα. Η μέθοδος σύνθεσης περιλαμβάνει την επεξεργασία με υπερήχους ενός διαλύματος υδραζίνης που περιέχει χλωριούχο χαλκό και χλωριούχο κοβάλτιο. Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια Co-Cu που προέκυψαν , αποδείχθηκε ότι έχουν μέση διάμετρο 50 nm και δομή πυρήνα-κελύφους (core-shell) στην οποία ένας πυρήνας χαλκού περιβάλλεται από ένα λεπτό κέλυφος κοβαλτίου.

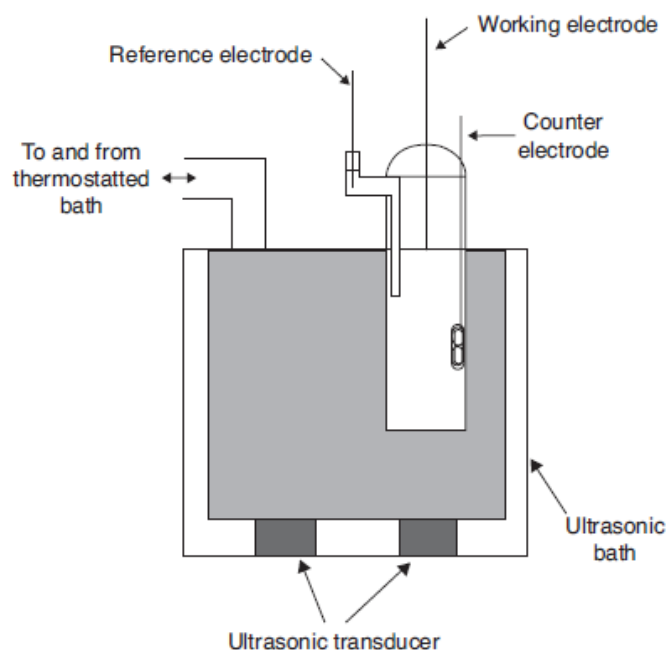
Με την μέθοδο της ηχοχημείας οι Anandan et al συνέθεσαν διμεταλλικά νανοσωματίδια Au@Ag πυρήνα-κελύφους μεγέθους 20 nm, σε υδατικό διάλυμα παρουσία αλκοόλης και σταθεροποιητή(PVP ή PEG) με διαφορές στην μορφολογία.[10]

2.2 Ηχοηλεκτροχημική σύνθεση

Το 1950 εμφανίζεται μια νέα μέθοδος σύνθεσης συνδυάζοντας την ηλεκτροαπόθεση και τον υπέρηχο με την ονομασία «ηχοηλεκτροχημεία». Η νέα αυτή μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων έχει πολλά προτερήματα σε σχέση με τις προαναφερθείσες τεχνικές λόγω της σχετικά απλής διάταξης αλλά και του χαμηλού κόστους παραγωγής.

Η πιο απλή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ηλεκτροχημικό κελί μέσα σε ένα λουτρό υπό ηχοβόληση με υπέρηχο πολυ χαμηλής συχνότητας όπως φαίνεται

στην Εικόνα 2. Αυτή η διάταξη όμως παρουσίαζε αρκετά λειτουργικά προβλήματα και αντικαταστάθηκε με την γνωστή πλέον Ηχοηλεκτρική διάταξη τριών ηλεκτροδίων Εικόνα 3.[6]



Εικόνα 2. Ηχοηλεκτροχημική διάταξη τριών ηλεκτροδίων σε λουτρό υπερήχων.

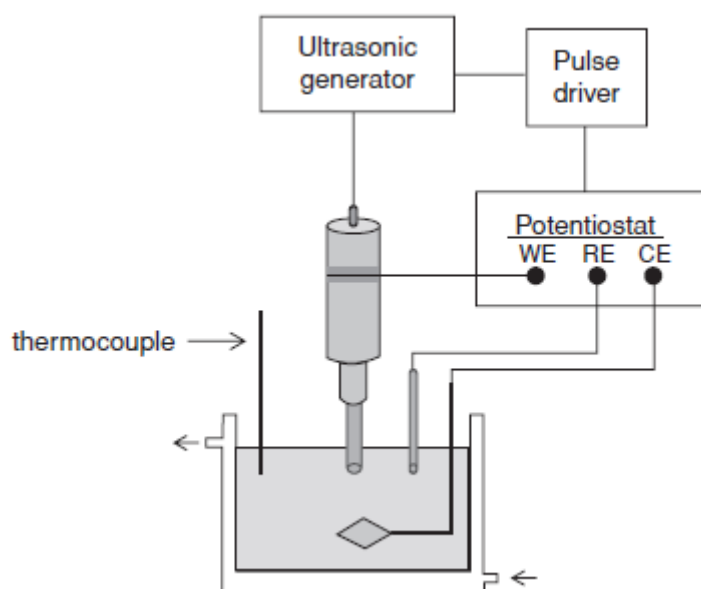
Η ηχοηλεκτροχημική μέθοδος αποτελείται από μια απλή ηλεκτροχημική διάταξη ενός κελιού η οποία περιέχει τρία ηλεκτρόδια, ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό και έναν ποτενσιοστάτη. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει, διαλυμένα στον ηλεκτρολύτη, ιόντα των μετάλλων που είναι επιθυμητό να αναχθούν σε σωματίδια στη νανοκλίμακα.

Ο ρόλος του ποτενσιοστάτη είναι να διατηρεί σταθερό το δυναμικό και αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αντίδραση, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode, CE) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE) που έχει εισαχθεί για την αναφορά του δυναμικού.

Ως ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιείται το ηλεκτρικά αγωγίμο ηχοδίο όπου γίνεται η εναπόθεση των νανοσωματιδίων. Εξαιτίας της ιδιότητας του ηχοδίου να παράγει υπερήχους, τα εναποτιθέμενα νανοσωματίδια δεν προλαβαίνουν να δημιουργήσουν κρυστάλλους στην επιφάνεια του. Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας τα σωματίδια επιστρέφουν στο διάλυμα με τη μορφή μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιείται ένα οποιοδήποτε ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα πιο συνήθη είναι το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Standard hydrogen electrode), ηλεκτρόδιο καλομέλανος (Saturated calomel electrode, SCE) και ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου (Silver chloride electrode Ag/AgCl). Το τρίτο και τελευταίο είναι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι κάποιο πλέγμα ή σύρμα πλατίνας.[4]

Για την σωστή μέτρηση απαιτείται συγκεκριμένη τοποθέτηση των ηλεκτροδίων η οποία απεικονίζεται στην παρακάτω (Εικόνα 2). Τα αποτελέσματα της ηχοηλεκτροχημικής μεθόδου εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες. Η γεωμετρία του ηλεκτροχημικού κελιού, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, η συχνότητα καθώς και το δυναμικό είναι παράμετροι που επηρεάζουν την γεωμετρία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων. [4, 5, 11, 12]

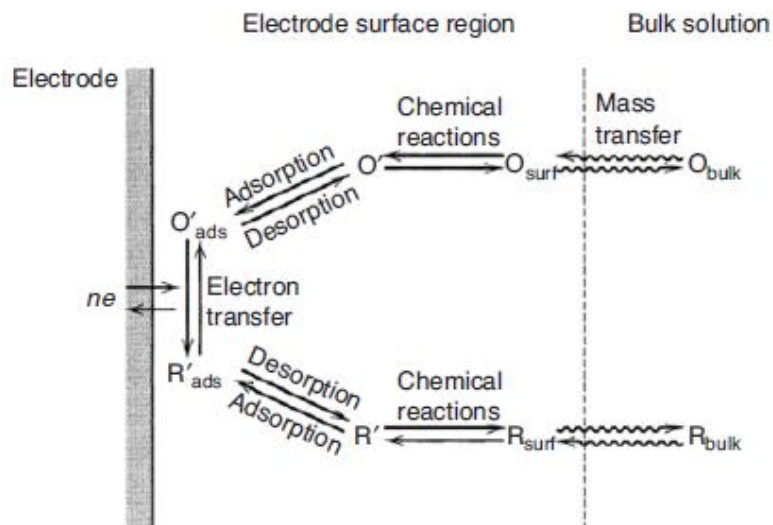


Εικόνα 3. Ηχοηλεκτρική διάταξη τριών ηλεκτροδίων, ηχοβολέα (WE), counter electrode (CE) και ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE).

2.2.1 Μηχανισμός Ηχοηλεκτροχημείας

Έχει αποδειχθεί ότι η υψηλή υπερηχητική ένταση σε ηλεκτροχημικές διεργασίες οδηγεί σε χημικές και φυσικές επιδράσεις. Στο σύστημα λαμβάνουν χώρα φαινόμενα ενισχυμένης μεταφοράς μάζας λόγω των υπερήχων βοηθώντας με αυτόν τον τρόπο την ηλεκτροχημική αντίδραση.[13]

Τα ιόντα των μετάλλων που βρίσκονται στο διάλυμα ανάγονται στην κάθοδο και διώχνονται μέσω των υπερηχητικών κυμάτων που παράγει η ίδια λόγω της ακουστικής σπηλαίωσης. Όταν η φυσαλίδα ακουστικής σπηλαίωσης καταρρέει κοντά ή επάνω σε μία στερεή επιφάνεια δημιουργεί μια δίνη/πίδακας από υγρό που κατευθύνεται προς την επιφάνεια του υλικού σε ταχύτητες μέχρι 200 m s^{-1} . [3] Ως αποτέλεσμα έχει την απομάκρυνση των εναποτιθέμενων μεταλλικών νανοσωματιδίων από τον ηχοβολέα στο διάλυμα. Καθώς συμβαίνει αυτή η διαδικασία στην επιφάνεια του ηχοβολέα και στο διάλυμα κοντά σε αυτήν, το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης επηρεάζει και το υπόλοιπο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που βρίσκεται μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου καθιστώντας την ηχοηλεκτροχημική μέθοδο μία σύνθετη φυσικοχημική διαδικασία (Εικόνα 4).



Εικόνα 4. Μηχανισμός αντίδρασης στην επιφάνεια της καθόδου

Το μέγεθος καθώς και το σχήμα των νανοσωματιδίων είναι πολύ σημαντικό όσο αφορά την αξιοποίησή τους για καταλυτικές εφαρμογές. Το σχήμα των νανοσωματιδίων συνήθως έχει να κάνει με τη θερμοκρασία που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις καθώς και με την ύπαρξη του σταθεροποιητή, για την αποφυγή των συσσωματωμάτων. Ενώ το μέγεθός τους συνήθως εξαρτάται τόσο από την συχνότητα των υπερήχων όσο και από το δυναμικό που δημιουργείται μεταξύ των ηλεκτροδίων καθόδου/ανόδου. Όσο μεγαλύτερο το δυναμικό και η υπέρταση (overpotential), τόσο μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια παράγονται και σε μικρότερο χρόνο.[3]

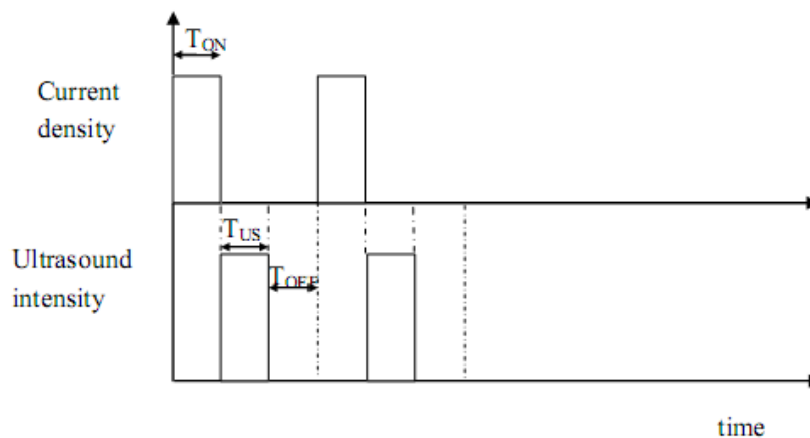
2.2.2 Μέθοδοι παραγωγής διμεταλλικών νανοσωματιδίων με την Ηχοηλεκτροχημεία

Τρεις είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διμεταλλικών νανοσωματιδίων η διαδοχική (successive), η ταυτόχρονη (simultaneous) και η παλμική (pulsed) μέθοδος.

Η πρώτη μέθοδος παράγει αρχικά μεταλλικά νανοσωματίδια του ενός μετάλλου, συνήθως του λιγότερου ευγενούς μετάλλου. Έπειτα, προστίθενται ιόντα του δεύτερου, όπου ανάγονται με την βοήθεια της ηχοβόλησης και δημιουργούν διμεταλλικά νανοσωματίδια με τα ήδη υπάρχοντα στο διάλυμα νανοσωματίδια. Σε αντίθεση με την δεύτερη μέθοδο όπου και τα δύο ιόντα είναι διαλυμένα στο ίδιο διάλυμα και ανάγονται ταυτόχρονα σχηματίζοντας έτσι διμεταλλικά νανοσωματίδια.

Η παλμική τεχνική εντάσσεται εν μέρει στη ταυτόχρονη μέθοδο διότι το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει τα ιόντα και των δύο μετάλλων που είναι επιθυμητό να παραχθούν ως διμεταλλικά νανοσωματίδια. Στην κάθοδο, εφαρμόζεται παλμικό

ρεύμα ή δυναμικό παράγοντας έναν αριθμό ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την δημιουργία κρυστάλλων των μετάλλων στην επιφάνεια του ηχοβολέα T_{ON} . Αμέσως μετά ακολουθεί παλμός ηχοβόλησης T_{US} απομακρύνοντας έτσι τα νανοσωματίδια από την κάθοδο. Τέλος, εφαρμόζεται ένας μικρότερος παλμός ηρεμίας στο σύστημα όπου δεν πραγματοποιούνται φυσικοχημικές αντιδράσεις T_{OFF} (Εικόνα 5). Οι παλμοί συνήθως είναι μεταξύ 100 και 500 ms. Όσο μικρότερος ο παλμός T_{ON} , τόσο μικρότερος ο χρόνος εναπόθεσης και κατ' επέκταση τόσο μικρότερη η διάμετρος των παραγόμενων νανοσωματιδίων.[5, 13]



Εικόνα 5. Παλμική ηχοηλεκτροχημική τεχνική.

Για την επιλογή των τιμών T_{ON} , T_{OFF} , T_{US} χρησιμοποιείται μια παράμετρος χ η οποία υπολογίζεται συμφωνα με την σχέση (9)

$$\chi = \frac{T_{ON}}{T_{ON} + T_{OFF} + T_{US}} \quad (9)$$

Με τον έλεγχο της παραμέτρου χ και του επιβαλλόμενου ρεύματος μπορεί να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία επιφάνειας/όγκου στο διάλυμα. Η μάζα υπολογίζεται από την εξίσωση που ακολουθεί:

$$m_f = \frac{\chi * I * t}{F} * \frac{\sum_i(x_i * PA_i)}{\sum_i(x_i * n_{ei})} \quad (10)$$

Όπου I είναι το ρεύμα σε mA, t είναι η συνολική διάρκεια του πειράματος σε sec, F η σταθερά Faraday ($96,500 \text{ C mol}^{-1}$), PA είναι το ατομικό βάρος, n_{ei} ο αριθμός των ηλεκτρονίων και x το γραμμομοριακό κλάσμα του μετάλλου στο διάλυμα. [13]

Οι M. Dabala et al. απέδειξαν πως οι μεγαλύτερες τιμές του T_{US} αυξάνουν την αποδοτικότητα (η) της ηλεκτροαπόθεσης στην παλμική μέθοδο λόγω κινητικότητας των κατιόντων και μείωση της υπέρτασης(overpotential).

$$\eta = \frac{m_r}{m_f} * 100\% \quad (11)$$

όπου m_r η πραγματική ποσότητα σε γραμμάρια της νανοσκόνης.

Πολύ μεγάλες τιμές ρεύματος οδηγούν σε μείωση της αποδοτικότητας λόγω ηλεκτροαπόθεσης του νερού όπου δημιουργεί δευτερογενή αντίδραση στην ηλεκτροαπόθεση μετάλλου στη βιομηχανία καθιστώντας έτσι τις χαμηλές τιμές ρεύματος μία αποτελεσματική λύση στο πρόβλημα αυτό.

Το δυναμικό ή ρεύμα που επιλέγεται για την εκτέλεση του πειράματος είναι ελάχιστα μεγαλύτερο από το μεγαλύτερο δυναμικό/ρεύμα μεταξύ των δύο μετάλλων. Με αποτέλεσμα το μέταλλο με το μεγαλύτερο δυναμικό/ρεύμα να φτάνει στη κάθοδο με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με το άλλο. [14-16]

2.2.3 Δομή διμεταλλικών νανοσωματιδίων

Οι εφαρμογές και οι λειτουργίες των διμεταλλικών νανοσωματιδίων είναι σε μεγάλο βαθμό αλληλένδετες με την δομή τους. Τρεις είναι οι δομές οι οποίες κυριαρχούν κράματος (alloy), πηρύνα-κέλυφους (core-shell) και ετεροδομής (heterostructure) (Εικόνα 6).

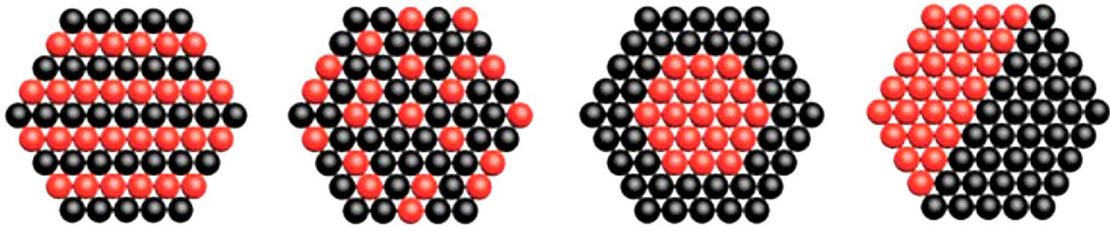
Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του διμεταλλικού κράματος (Alloy) δομής (εικόνα), οι πρόδρομες ουσίες ανάγονται ταυτόχρονα δημιουργώντας έτσι ένα είδος κρυσταλλικού πυρήνα. Στην συνέχεια, δύο αντίστοιχα άτομα περιβάλλουν τον πυρήνα τυχαία κατανεμημένα. Συνήθως σε αυτήν την περίπτωση δεν φαίνονται οι κορυφές στο φάσμα xrd των διαφορετικών μετάλλων αλλά μία εννιαία.

Στην περίπτωση της δομής πυρήνα κελύφους (core shell) υπάρχει ένα όριο μεταξύ του πυρήνα και του κελύφους που διαχωρίζει τον πυρήνα από το κέλυφος (Εικόνα). Το ένα από τα δύο μέταλλα δημιουργεί τον εσωτερικό πυρήνα, τότε το άλλο μέταλλο αναπτύσσεται στην επιφάνεια του πυρήνα. Αυτό χρησιμοποιείται κυρίως για τον έλεγχο της κρυσταλλικής δομής. Για παράδειγμα εάν το μέταλλο Α πυρήνας κρυσταλλώνεται σε fcc δομή τότε και το μέταλλο Β, όπου θερμοδυναμικά σταθερή δομή είναι η hcp, θα αναπτυχθεί σε fcc δομή λόγω της ανάπτυξης του σε πυρήνα fcc. Η αντίστροφη διαδικασία είναι εφικτή σε μικρότερη πιθανότητα.

Οι Anandan et al στην προσπάθειά τους να εξηγήσουν την σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων σε πυρήνα – κέλυφος (core shell) συγκρίνουν το ποσοστό σχηματισμού των μεμονωμένων νανοσωματιδίων.[10] Η μελέτη αυτή έδειξε ότι ο ρυθμός του σχηματισμού νανοσωματιδίων χρυσού είναι υψηλότερος σε σύγκριση με εκείνων του αργύρου. Άρα δεδομένου ότι τα ιόντα χρυσού ανάγονται εύκολα κάτω από ηχοχημικές συνθήκες, μπορεί να προταθεί ότι τα σωματίδια χρυσού είναι τα πρώτα που δημιουργούνται και έπειτα ακολουθεί η αναγωγή των ιόντων Ag^+ στην επιφάνεια των σωματιδίων χρυσού. [17]

Οι Vinodgoral et al. ανέφεραν παρόμοιες παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους Pt-Ru.[18]

Στην ετεροδομή (heterostructure) μοιράζονται οι διεπιφάνειες ανάμιξης.



Εικόνα 6. Δομή διμεταλλικών νανοσωματιδίων.[17]

2.2.4 Γεωμετρικό σχήμα διμεταλλικών νανοσωματιδίων

- 0-D διαστάσεις

Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται κυρίως οι νανοσφαίρες και τα νανοπολύεδρα και δείχνουν χαμηλότερη σταθερότητα με το χρόνο λόγω της τάσης τους να συσσωματώνονται και να σχηματίζουν μεγαλύτερα σωματίδια προκειμένου να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια.

- 1-D διαστάσεις

Εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα 0-D. Γεωμετρικά είναι σε σχήμα σωλήνα nanowire, nanotube και nanorod.

- 2-D διαστάσεις

Τα δισδιάστατα νανοσωματίδια είναι σε μορφή nanosheet, nanoplate και nanoribbon. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστικότητα σε σχέση με τα 0-D.[4, 5, 17]

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχήμα των νανοσωματιδίων.

2.3.1 Σταθεροποιητές

Αρκετοί συγγραφείς έχουν χρησιμοποιήσει διάφορων ειδών, συνήθως, πολυμερικών σταθεροποιητών με σκοπό την πρόληψη των συσσωματωμάτων και τον έλεγχο της δομής των νανοσωματιδίων.

Οι Nukanishi et al έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια κάτω των 10 nm είχαν διαφορετική δομή ανάλογα με την επιλογή του σταθεροποιητή, επίσης η αύξηση των πρόδρομων (precursor) των μετάλλων οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους. [19]

Οι Shen et al. έδειξαν ότι τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια δεν συσσωματώθηκαν με τη χρήση PVP λόγω των ισχυρών δεσμών μεταξύ του μετάλλου και της ομάδας C=O του PVP .

Οι Nakanishi et al παρασκεύασαν Au - Pt (core – shell) αντίστοιχα σε υδατικό διάλυμα σε διάφορες περιεκτικότητες μετάλλων με δύο σταθεροποιητές SDS και PEG .Το αποτέλεσμα είναι ότι αλλάζει η δομή ανάλογα με τον σταθεροποιητή και το μέγεθος ανάλογα με τη συγκέντρωση των μετάλλων.[19]

Οι Anandan et al παρασκεύασαν Au – Ag (core- shell) δείχνοντας ότι η δομή και τα μεγέθη νανοσωματιδίων Au-Ag εξαρτώνται από την επιφανειοδραστική ουσία. Στη μελέτη τους επισημαίνουν ότι οι ρίζες των σταθεροποιητών, που παράγονται από την ακουστική σπηλαιώση, είναι πιθανό να μειώνουν την αναγωγή των μεταλλικών ιόντων σε μεταλλικά νανοσωματίδια.[10]

2.3.2 pH

Μία παράμετρος που επηρεάζει κυρίως το γεωμετρικό σχήμα των νανοσωματιδίων είναι η τιμή pH του διαλύματος καθώς μελέτες έχουν δείξει ότι το βασικό περιβάλλον ενισχύει τη σφαιρική μορφή των μεταλλικών νανοσωματιδίων.[20]

2.4 Διμεταλλικά νανοσωματίδια

Τα Ag και ο Au έχουν σχεδόν όμοια πλεγματική σταθερά που οδηγεί στην έντονη τάση τους προς σχηματισμό κράματος. Αρκετές μελέτες έχουν γίνει για την παραγωγή νανοσωματιδίων Au-Ag σε διάφορες γεωμετρίες και μεγέθη με χημική εναπόθεση[21] όπως για παράδειγμα οι Link et al παρήγαγαν νανοσωματίδια Au-Ag με ταυτόχρονη αναγωγή του χλωροχρυσικού οξέος και του νιτρικού αργύρου με κιτρικό νάτριο σε υδατικό διάλυμα. [22]

Με την μέθοδο της ηχοηλεκτροχημείας οι Yu-Chuan Liu et al κατάφεραν να συνθέσουν διμεταλλικά σωματίδια με μορφή κράματος (alloy) χωρίς σταθεροποιητή σε όξινο περιβάλλον και να ελέγξουν το μέγεθος των σωματιδίων με την μεταβολή του δυναμικού. Μικρότερο μέγεθος παρατηρήθηκε σε μικρότερο δυναμικό. [16, 23, 24]

Νανοσωματίδια Co-Fe, σε μορφή κράματος, παρήχθησαν από τους M.Debala et al γαλβανοστατικά και ποτενσιοστατικά με την χρήση της παλμικής ηχοηλεκτροχημείας. Απέδειξαν ότι η υπερήχηση αυξάνει την αποδοτικότητα της ηλεκτροαπόθεσης λόγω της κίνησης των ιόντων καθώς επίσης ο βραχύτερος παλμός και οι χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος αυξάνουν την απόδοση της διαδικασίας.[13]

Η σύνθεση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων με βάση το παλλάδιο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι κατά κύριο λόγο χημική σύνθεση. Οι Xiaotong Cai et al χρησιμοποίησαν την ηχοχημική τεχνική με σκοπό να παράξουν διμεταλλικά νανοσωματίδια Pd- Cu για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.[25]

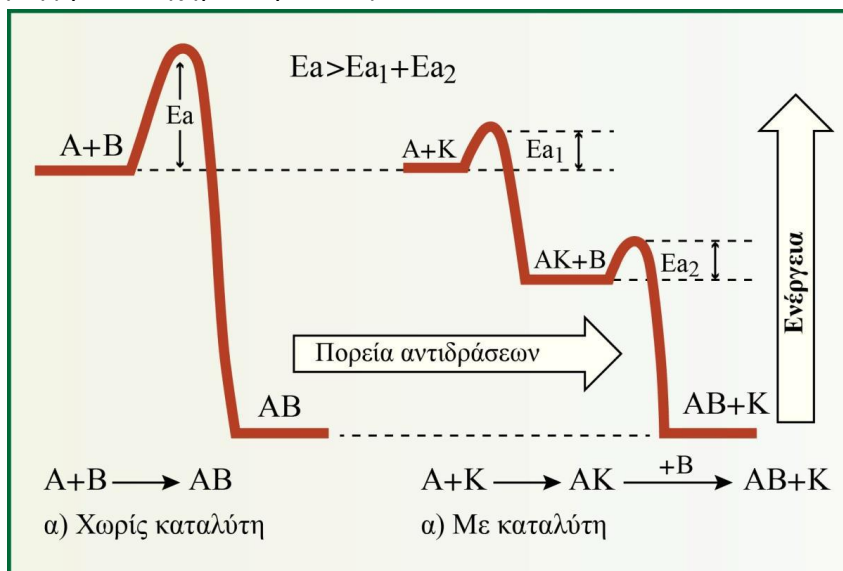
Οι Vismadeb Mazumder et al μελέτησαν την φωτοκαταλυτική δράση δύο ειδών διμεταλλικών νανοσωματιδίων με βάση το παλλάδιο, τα Pd-Cu και Pd-Co. Η παραγωγή αυτών ήταν με χημική σύνθεση.

Valerie Mancier et al παρασκεύασαν νανοσωματίδια Cu-Ag μορφής πυρήνα κελύφους (core-shell) σε μορφή σκόνης 20nm με την ηχοηλεκτροχημική μέθοδο.[11]

3. Γενικά για την κατάλυση

Κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που τις ονομάζουμε καταλύτες, μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Για να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων, γεγονός που απαιτεί δαπάνη ενέργειας, αναπτύσσοντας έτσι, νέους δεσμούς για τον σχηματισμό των προϊόντων και απελευθερώνοντας ενέργεια. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη μιας χημικής αντίδρασης ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) (Εικόνα 7). Η δράση των καταλυτών εστιάζεται στη μείωση αυτής. Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης. Με την χρήση του καταλύτη ουσιαστικά μεταβάλλεται ο μηχανισμός της αντίδρασης μέσω διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων, που απαιτούν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό τους.



Εικόνα 7. Σχεδιάγραμμα για την κατανόηση της κατάλυσης σχετικά με την E_a .

Η κατάλυση χωρίζεται σε ομογενή και ετερογενή κατάλυση. Στην ομογενή, ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση πράγμα που καθιστά δύσκολο τον διαχωρισμό του καταλύτη από το επιθυμητό προϊόν, μετά το πέρας της αντίδρασης. Στην ετερογενή, ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις, γεγονός που επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό τους μετά το τέλος της αντίδρασης.

Μια πολύ γνωστή και σημαντική κατάλυση είναι η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) προς διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Η αντίδραση αυτή μπορεί να γίνει μη-καταλυτικά στην αέρια φάση με μοριακό οξυγόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $400\text{ }^\circ C$. Όμως, με την χρήση καταλυτών νανοσωματιδίων χρυσού (Au) και

κατάλληλα υπόστρωματα (π.χ. τιτανία, TiO_2) είναι δυνατή η σχεδόν πλήρης μετατροπή του CO σε CO_2 σε θερμοκρασίες κάτω των $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Μια ακόμα εφαρμογή σημαντική για την κατάλυση είναι η φωτοκατάλυση, η οποία χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αλλαγή του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η φωτοκατάλυση εντάσσεται στην “πράσινη χημεία” και η ανάπτυξή της την τελευταία δεκαετία υπήρξε αλματώδης λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων, που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα.[26]

4. Φωτοκατάλυση

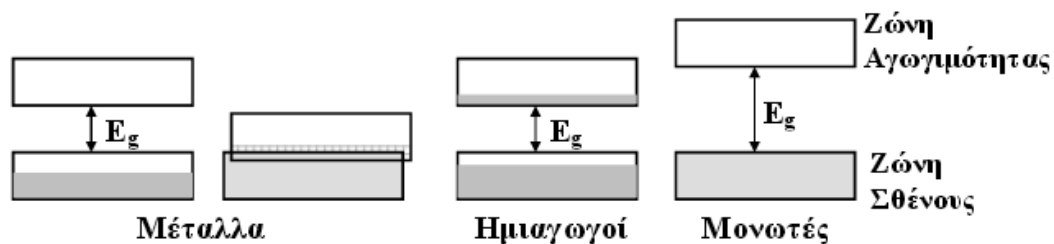
Η φωτοκατάλυση είναι το φαινόμενο που πραγματοποιείται όταν μια φωτεινή πηγή αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των υλικών ημιαγωγών, τους λεγόμενους φωτοκαταλύτες. Απορροφώντας το φως απορροφούν φωτόνια δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών όπου τα ηλεκτρόνια (e^-) δρουν ως αναγωγικά σώματα και οι οπές (h) ως οξειδωτικά σώματα στην αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Πιο συγκεκριμένα όταν η επιφάνεια ενός ημιαγωγού φωτοβολείται τα ζεύγη ηλεκτρονίων/οπών (e^-/h^+) προκύπτουν από τη μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Όταν ο φωτοκαταλύτης έρθει σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη τα ιόντα υδροξυλίου (OH^-) αντιδρούν με τις οπές στη ζώνη σθένους και έτσι δημιουργούνται ρίζες υδροξυλίου $\cdot OH$ ικανές για δευτερεύουσες αντιδράσεις.

Έχει αποδειχθεί ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2 $E_g=3.2$ eV) σε κρυσταλλική μορφή Ανατάση και το οξείδιο του ψευδαργυρου είναι οι πιο δραστικοί ημιαγωγοί για φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το οξείδιο του τιτανίου.[27, 28]

4.1 Λίγα λόγια για τη θεωρία ημιαγωγών

Για τη διάκριση μεταξύ μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών χρησιμοποιούμε σαν κριτήριο την τιμή του ενεργειακού χάσματος (energy gap) που ορίζεται ως η απόσταση των γεμάτων από τις άδειες επιτρεπτές ηλεκτρονικές στάθμες, και συμβολίζεται με E_g και βρίσκεται μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας (E_c) και σθένους (E_v). Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τις τρεις κατηγορίες στερεών.



Εικόνα 8. Θεωρία ενεργειακού χάσματος.

Όπως φαίνεται και στην (Εικόνα 8) όσων αφορά τους αγωγούς ($E_g=0$) είναι εύκολη η διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, στους μονωτές από την άλλη πλευρά είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από την μια ζώνη στην άλλη λόγω υψηλών τιμών του E_g . Στους ημιαγωγούς, είναι δυνατή η μετακίνηση από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μόνο εάν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους απορροφήσουν ικανή ενέργεια με κάποιο τρόπο. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί μια ελεύθερη-κενή θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται οπή (h^+).

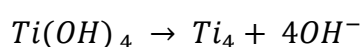
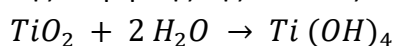
Κατά την φωτονική διέγερση η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση με το ενεργειακό χάσμα (E_g) του ημιαγωγού, δηλαδή $h\nu \geq E_g$. Με

αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο να μεταπηδά από την μία ζώνη στην άλλη με την ταυτόχρονη απορρόφηση ενός φωτονίου παράγοντας έτσι ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (e-/h+) αυξάνοντας, έτσι, τον αριθμό των φορέων φορτίου και κατ'επέκταση την αγωγιμότητα.[29]

4.2 Φωτοκατάλυση με τιτανία

Η TiO_2 είναι ημιαγωγός που παρουσιάζει πολλές αλλότροπες μορφές, με την πιο συνηθισμένη κρυσταλλική δομή που χρησιμοποιείται σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές (ανατάσης) να ανήκει στην κατηγορία των ημιαγωγών έμμεσου ενεργειακού χάσματος.

Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διέγερσης της Τιτανίας



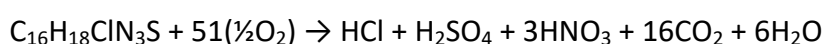
Τα παραγόμενα υδροξύλια αντιδρούν με τις οπές και σχηματίζουν τις ρίζες $\cdot OH$ όπου με το οξυγόνο σχηματίζει τις ρίζες $\cdot OOH$ όπου στη συνέχεια προσβάλλει τον οργανικό μόριο της χρωστικής.[30]

Μπορεί να αποσυνθέσει ρύπους, διάφορες χρωστικές ουσίες, βιομηχανικά και οικιακά λύματα. [31, 32]

4.3 Αποδόμηση του MB

Οι χρωστικές ουσίες είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται εκτενώς στην κλωστοϋφαντουργία. Το χρώμα και η τοξικότητα που προσδίδουν στα υδάτινα δίκτυα είναι πολύ ανεπιθύμητα και επιβλαβείς για τον άνθρωπο. [33]

Το κυανό του μεθυλενίου (MB) είναι μια κατιονική βαφή, που χρησιμοποιείται εκτενώς για το βαμβάκι, μαλλί και μετάξι. Ο χημικός τύπος του MB είναι ο παρακάτω.



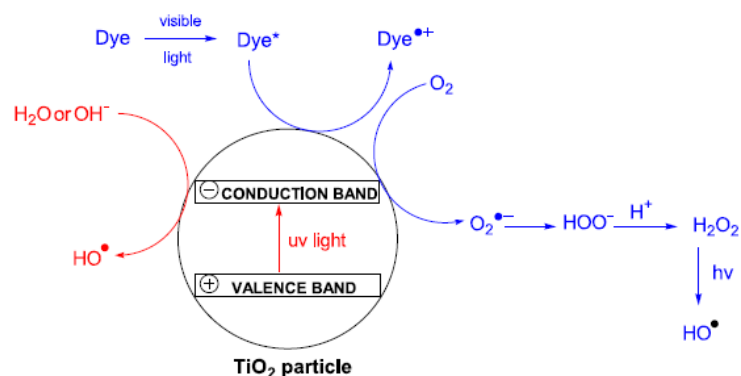
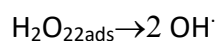
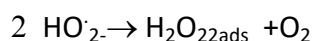
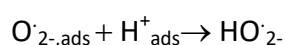
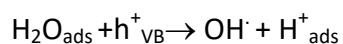
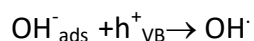
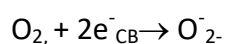
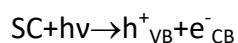
Οι παράμετροι που επηρεάζουν την αποδόμηση του MB σε μια πειραματική διαδικασία σχετίζονται με την συγκέντρωση MB και καταλύτη και το pH.[34] R.S Dariani et al έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση σε MB τόσο μειώνεται η αποδόμηση του ενώ όσο αυξάνεται η ποσότητα τιτανίας τόσο αυξάνεται και η αποικοδόμηση του MB.[35]

Όσον αφορά το pH, όσο έχει χαμηλότερη τιμή τόσο η επιφάνεια TiO_2 όσο και τα μόρια χρωστικής έχουν θετική φόρτιση, με αποτέλεσμα την ασθενή προσρόφηση. Έτσι, είναι λογικό ότι με την αύξηση του pH αυξάνονται τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, η προσρόφηση αυξάνεται, με αποτέλεσμα υψηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης.[35]

Η επιφάνεια έχει σημαντικό ρόλο για τον φωτοκαταλύτη και αυξάνοντας την επιφάνεια, αυξάνεται η δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη και επιτυγχάνεται με μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των

σωματιδίων τόσο μεγαλύτερη η αποικοδόμηση του MB. Όταν τα σωματίδια TiO₂ πηγαίνουν από την κλίμακα νανο σε μικρο κλίμακα, η φωτοαποικοδόμηση είναι πολύ μικρότερη και με πολύ αργό ρυθμό.[35, 36]

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης (Εικόνα 9) περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:[37]



Εικόνα 9. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης.

4.4 Χρήση νανοσωματιδίων σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις

Η φωτοκαταλυτική δράση τις τιτανίας όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι αποτελεσματική στην αποδόμηση ρύπων. Ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης επιφέρει η διακόσμηση της με διμεταλλικά και μονομεταλλικά νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων και μετάλλων μετάπτωσης καθώς και ο συνδυασμός τους. Τα κύρια πλεονεκτήματα της φωτοκατάλυσης ρύπων με διακοσμημένη τιτανία είναι η επιτυχημένη οξείδωση των ρύπων ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση καταλύτη (ppb), η ελάχιστη δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων, η αποδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, η μη τοξικότητα του καταλύτη καθώς και η μη διαλυτότητα του σε μεγάλη περιοχή του pH.

4.4.1 Ευγενή μέταλλα (Noble metals)

Μελέτες έχουν δείξει ότι οι οπτικές ιδιότητες και οι καταλυτικές δυνατότητες των νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων όπως ο χρυσός, ο άργυρος και το παλλάδιο είναι πολύ σημαντικές για την φωτοκατάλυση στο μεγαλύτερο μέρος του φάσματος του ηλίου, στο ορατό και υπεριώδη φάσμα. Ο λόγος που μελετάται η φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων είναι η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ενέργεια από τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις που προκαλούνται από τα φωτόνια. [38-44]

Τα νανοσωματίδια με βάση τα ευγενή μέταλλα έχουν την δυνατότητα να απορροφούν το φως λόγω του surface plasmon resonance και σε συνδυασμό με την διακόσμηση τους επάνω σε ημιαγωγούς (πχ TiO₂) μπορούν να δημιουργήσουν κενές θέσεις τύπου Schottky διευκολύνοντας την διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Έτσι, νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων μπορούν να ενισχύσουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ημιαγωγών τόσο υπό UV όσο και σε ορατό φως.[36, 44]

Οι Jayanta Saha et al. παρασκεύασαν νανοσωματίδια αργύρου και παρατήρησαν τον αποχρωματισμό του MB μέσα σε 10 λεπτά στην UV ακτινοβολία. Τα νανοσωματίδια αργύρου και χρυσού έχουν δείξει αποδόμηση οργανικών ρύπων κάτω από UV ακτινοβολία σε ποσοστά 71% και 66% σε υποστρώματα ζirkονίας και πυριτίας.[38]

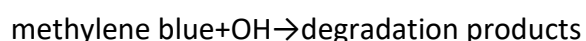
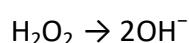
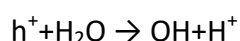
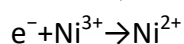
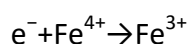
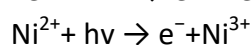
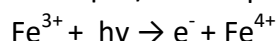
Επίσης έχει παρατηρηθεί η εξάρτηση της φωτοκατάλυσης με τη θερμοκρασία του συστήματος σε νανοσωματίδια χρυσού σε τιτανία με την μείωση των νιτροαρωματικών ενώσεων στις αντίστοιχες αζω-αρωματικές τους ενώσεις, που πραγματοποιείται με φωτοκαταλυτική διεργασία.[45]

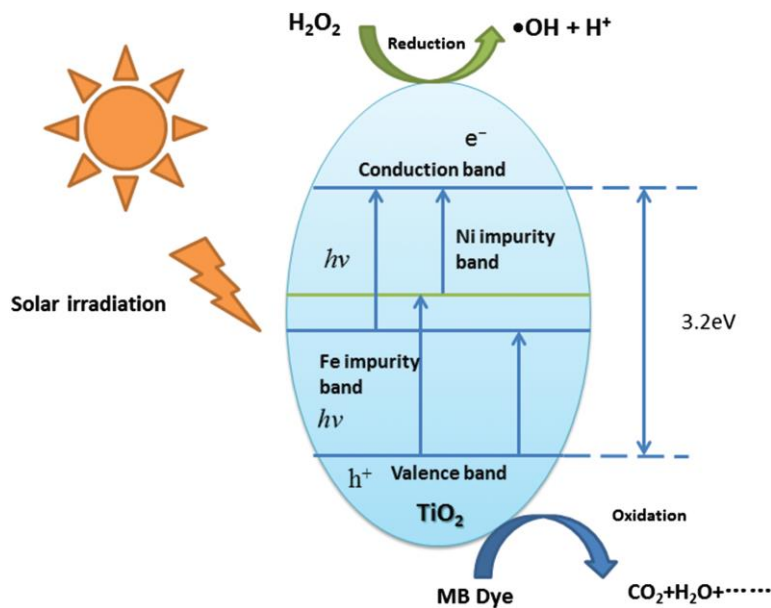
Έχει αποδειχθεί από τους Jong-Ho Lee et al ότι η τιτανία διακοσμημένη με παλλάδιο σε ηλεκτροχημική μέτρηση έδειξε μεγαλύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων σε σχέση με την τιτανία χωρίς διακόσμηση. Επιπλέον έδειξε υψηλότερα ποσοστά αποδόμησης ρύπων.[46]

4.4.2 Μέταλλα μετάπτωσης (Transition metals)

Μεταξύ των διαφόρων ιόντων των μεταβατικών μετάλλων, το ιόν Fe^{3+} έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή λόγω της ημι-πλήρους d-ηλεκτρονικής διαμόρφωσής του και της ίδιας ιοντικής ακτίνας Ti^{4+} , υποδηλώνοντας ότι το ιόν Fe^{3+} μπορεί να ενσωματωθεί στη δομή του πλέγματος TiO_2 . Έχει αποδειχτεί ότι νανοσωματίδια σιδήρου επάνω σε τιτανία δείχνουν καλά αποτελέσματα στην αποδόμηση οργανικών ρύπων στο ορατό. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ιόντα του σιδήρου Fe^{3+} σε πλέγμα TiO_2 μειώνουν το ενεργειακό χάσμα της τιτανίας.[47, 48]

Ge Li et al έδειξαν ότι η τιτανία διακοσμημένη με Fe/Ni έδειξε αποδόμηση του MB σε ποσοστό 93% στο ορατό. Ο μηχανισμός αποδόμησης του MB από τον καταλύτη Fe/Νίστο ορατό φαίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις.[49]





Εικόνα 10. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης Fe Ni. [49]

Οι Alok D. Bokare επίσης μελέτησαν την φωτοκαταλυτική δράση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων Fe-Ni στο ορατό. Απέδειξαν ότι ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με το pH, με το ποσοστό Fe-Ni και την αρχική συγκέντρωση του ρύπου. Με την μείωση του pH και την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξήθηκε γραμμικά. Επιπλέον, τα σωματίδια αυτά έδειξαν μεγάλη διάρκεια ζωής με συνεχή δραστηριότητα στην αποδόμηση των ρύπων.[47]

4.4.3. Noble and transition metals

Ένα συνδυαστικό κομμάτι των διμεταλλικών νανοσωματιδίων τόσο για την μείωση του κόστους σύνθεσης των καταλυτών όσο και για τις ιδιότητες που φέρει η συνέργεια δύο μετάλλων είναι η σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων και μετάλλων μετάπτωσης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η φωτοκαταλυτική ιδιότητα ακολουθεί την ακόλουθη σειρά δραστηριότητας Pd > Au > Cu > Co . [50-53]

Bing Wang et al έφτιαξαν διμεταλλικά νανοσωματίδια Pd-Cu, σε υπόστρωμα SiC, με σκοπό την εφαρμογή τους φωτοκαταλυτικά. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους έδειξαν καλή συμπεριφορά στην sonogashira cross coupling reaction σε ακτινοβολία ορατού φωτός καθώς και πολύ μεγάλη σταθερότητα με επαναληψιμότητα χωρίς την μείωση της ενεργητικότητας του. [54, 55]

5. Εφαρμογές διμεταλλικών νανοσωματιδίων

Η χρήση των BNPs καθιστά δυνατή όχι μόνο την καλύτερη καταλυτική δράση αλλά βοηθά στην κατασκευή νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες που δεν μπορούν να επιτευχθούν με μονομεταλλικά νανοσωματίδια. Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ενδιαφέροντα σε ηλεκτρονικές, καταλυτικές, βιολογικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες λόγω της σύνθεσης τους. Η χρήση διμεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να δημιουργήσουν συνέργεια ιδιοτήτων σε σχέση με τις ιδιότητες των καθαρών στοιχειωδών σωματιδίων. Διμεταλλικά σωματίδια πυρήνα-κελύφους είναι από τους πλέον μελετημένους νανοκαταλύτες .

Για περισσότερα από 10 χρόνια, νανοσωματίδια και άλλες νανοδομές έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιοδιαγνωστική (ή μοριακής διάγνωσης), ένα πεδίο που ανήκει στη βιοϊατρική.[56] Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται επίσης στην αποθήκευση υδρογόνου, στο περιβάλλον καταλύτες, παράγοντες αντίθεσης μαγνητικής τομογραφίας, αντιβακτηριακές εφαρμογές κ.λπ.

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων και μετάλλων μετάπτωσης, καθώς και ένας συνδυασμός αυτών με την ηχοηλεκτροχημική μέθοδο. Για την εφαρμογή τους στην κατάλυση μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες όπως είναι η αποδόμηση των ρύπων. Τα νανοσωματίδια που έχουν συντεθεί μελετώνται ως προς το μέγεθος και την φωτοκαταλυτική τους ιδιότητα πραγματοποιώντας δοκιμές αποδόμησης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου.

Επιπλέον, υπολογίστηκε η θεωρητική μάζα σύμφωνα με τον νόμο του Faraday για την ηλεκτροχημεία. Τέλος, μελετήθηκε το ποσοστό διακόσμησης της τιτανίας με τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν από την ηχοηλεκτροχημική μέθοδο με σκοπό την ποιοτική ανάλυση της μάζας των νανοσωματιδίων που διακοσμήθηκε τελικά επάνω στην τιτανία αλλά και η αναλογία τους.

6.1 Αντιδραστήρια και συσκευές

6.1.1 Αντιδραστήρια

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια (HAuCl₄•3H₂O, ≥99.9% Sigma Aldrich), Silver Nitrate (AgNO₃, 99.8-100.5 Sigma-Aldrich), Palladium Chloride (PdCl₂ ≥99.9% Alfa Aesar) Copper Chloride (CuCl₂•2H₂O, ≥99% Sigma-Aldrich) Palladium Nitrate (Pd(NO₃)₂•xH₂O, 99% Sigma-Aldrich), Cobalt Nitrate (Co(NO₃)₂•6H₂O, 99% Honeywell), Iron Nitrate (Fe(NO₃)₃•9H₂O Merck) Cobalt Nitrate (Co(NO₃)₂•6H₂O, 99% Honeywell) και Nickel Nitrate (Ni(NO₃)₂•6H₂O ≥ 97% Honeywell), methylene blue (MB, Sigma Aldrich, 95%).

Η μεταβολή στο pH έγινε με τη χρήση υδροχλωρικού οξέως (HCl ≥ 37%, Sigma-Aldrich) και νιτρικό οξύ (HNO₃ ≥ 65% Merck). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό και ως σταθεροποιητής χρησιμοποιήθηκε πολυβινυλ-πυρολιδόνη (PVP, Sigma-Aldrich).

6.1.2 Καθαρισμός Γυάλινων σκευών με Διάλυμα Βασιλικού Νερού

Τα γυάλινα σκεύη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στη συγκεκριμένη εργασία έχουν καθαριστεί με Διάλυμα Βασιλικού Νερού. Αυτό έγινε για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων χρυσού ή άλλων μετάλλων. Η παρασκευή του διαλύματος βασιλικού νερού έγινε κατ' αναλογία 1:3 mol πυκνού διαλύματος HCl και HNO₃. Ογκομετρήθηκαν με ογκομετρικό κύλινδρο 40 ml διάλυματος HCl και 10 ml διάλυματος HNO₃. Αρχικά τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως το HCl και έπειτα σταγδόν το HNO₃. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την αλλαγή του χρώματος σε βαθύ πορτοκαλί.

6.1.3 Συσκευές

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των νανοσωματιδίων σε αιώρημα με την ηχοηλεκτροχημική μέθοδο ήταν ο ποτενσιοστάτης Biologic SP- 150 (EC LAB) μαζί με την συσκευή ηχοχημείας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ποτενσιοστατικά με διαφορετικές τιμές στο δυναμικό βλέπε πίνακα. Ενώ η ισχύς που παρήγαγε το ηχόδειο ήταν σταθερή στα 150 W.



Εικόνα 11. Ποτενσιοστάτης BIO LOGIC EC LAB.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν μετρήθηκε με το Zetasizer Nano-ZS της εταιρίας Malvern.

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης στην υπεριώδη (UV) και ορατή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν σε ειδικά διαμορφωμένο φωτοκαταλυτικό θάλαμο του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Οι 6 λαμπτήρες Philips PL-S 11W/10/2P εκπέμπουν στο UV-A φάσμα μεταξύ 400-315 nm και οι 6 λαμπτήρες Philips PL-S 11W/840/2P εκπέμπουν στο ορατό φάσμα (cool white 4000K).



Εικόνα 12. Αριστερά φωτοκαταλυτικός θάλαμος με λάμπες UV. Δεξιά συσκευή υπερήχων.

Για την επιβολή των ηχητικών παλμών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή υπερήχων VCX 750W της εταιρίας SONICS (20 kHz) και ένα ηχώδιο διαμέτρου 13 mm, ενώ για την επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας στους 25 °C κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε λουτρό.

6.2 Σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων

Όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη σύνθεση έγιναν με σταθερή θερμοκρασία και πίεση, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου για την αποφυγή οξειδωσης, με σταθερό δυναμικό και σε αναλογία mol 1:1. Η διάταξη παρέμεινε σταθερή όσον αφορά την απόσταση των ηλεκτροδίων και την επιβολή υπερήχων στα 150 W. Στη συνέχεια περιγράφεται η πειραματική διαδικασία και παρατίθενται τα διαγράμματα χαρακτηρισμού μεγέθους των νανοσωματιδίων καθώς και η κυκλική βολταμετρία σε θερμοκρασία 70 °C. Τέλος υπολογίζεται το φορτίο Q από το διάγραμμα I/t με σκοπό τον υπολογισμό της θεωρητικής μάζας των νανοσωματιδίων που ανάχθηκαν στα 30 min του πειράματος. Η θεωρητική μάζα υπόλογιστηκε από την εξίσωση (7).

Στον Πίνακα 1 Παρουσιάζονται συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

Πίνακας 1. Συνοπτικός πίνακας με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν .

Δείγμα	Νανο-σωματίδια	Σταθεροποιητής	pH	Οξύ	Ισχύς (W)	Δυναμικό (V)	Χρόνος (min)
Sample #1	Au- Ag	PVP	1	HNO ₃	100	-1.5	30
Sample #2	Pd	PVP	1	HNO ₃	100	-1.1	30
Sample #3	Pd - Co	PVP	1	HCl	100	-1.1	30
Sample #4	Pd - Cu	PVP	1	HCl	100	-1.1	30
Sample #5	Fe - Ni	PVP	2	HCl	100	-0.52	30
Sample #6	Fe - Co	PVP	2	HCl	100	-0.52	30

6.2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων Au-Ag

Για τη σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων Au-Ag (sample#1) ζυγίστηκαν 5mg AgNO₃ και 10mg HAuCl₄, έπειτα προστέθηκαν 100ml απεσταγμένο νερό και 500 mg PVP και μετρήθηκε το pH=3,5. Στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην νιτρικό οξύ μέχρι να φτάσει το pH την τιμή 1 όπου πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Η τιμή του δυναμικού επιλέχθηκε με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας με τιμή -1.5 V.

6.2.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων Pd

Με σκοπό τη σύγκριση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων με βάση το παλλάδιο, παρασκευάστηκαν μονομεταλλικά νανοσωματίδια παλλάδιου (sample#2). Ζυγίστηκαν 15mg PdNO₃ και μετρήθηκε το pH=3,5. Στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην νιτρικό οξύ μέχρι να φτάσει το pH=1. Η τιμή του δυναμικού επιλέχθηκε με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας με τιμή -1V.

6.2.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων Pd-Cu και Pd-Co

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων παλλάδιου – χαλκού (sample#3) ζυγίστηκαν 7 mg PdCl₂ και 7.2mg CuCl₂ έπειτα προστέθηκε απεσταγμένο νερό 100ml και 500 mg PVP και μετρήθηκε το pH=3. Στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην υδροχλωρικό οξύ μέχρι να φτάσει το pH την τιμή 1 όπου πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Η τιμή του δυναμικού επιλέχθηκε με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας με τιμή 1V.

Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια παλλάδιου - κοβαλτίου (sample#4) παρασκευάστηκαν με 5mg PdNO₃ και 10mg Co(NO₃)₂ και μετρήθηκε το pH=3,5. Στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην νιτρικό οξύ μέχρι να φτάσει το pH=1. Η τιμή του δυναμικού επιλέχθηκε με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας με τιμή - 1V και η ισχύς του ηωδείου στα 150 W σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

6.2.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe-Co και Fe-Ni

Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου – κοβαλτίου (sample#5) παρασκευάστηκαν με 8mg Fe(NO₃)₃ και 7.88mg Co(NO₃)₂ ή 7mg Ni(NO₃)₂ και μετρήθηκε το pH=4. Στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην νιτρικό οξύ μέχρι να φτάσει το pH=2. Η τιμή του δυναμικού επιλέχθηκε με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας με τιμή -0.5V.

Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες από τα αιωρήματα των νανοσωματιδίων ακριβώς μετά την πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 13 Αιώρημα νανοσωματιδίων χρυσού αργύρου(Au Ag)



Εικόνα 14 Αιώρημα νανοσωματιδίων παλλαδίου (Pd)



Εικόνα 15 Αιώρημα Νανοσωματιδίων παλλαδίου κοβαλτίου Pd Co



Εικόνα 16 Αιώρημα Νανοσωματιδίων παλλαδίου χαλκού Pd Cu



Εικόνα 17 Αιώρημα Νανοσωματιδίων παλλαδίου χαλκού σιδήρου κοβαλτίου

6.3 Διακόσμηση τιτανίας με νανοσωματίδια

Στα 100 ml αιωρήματος X-Y μετάλλου προστέθηκε 1 γραμμάριο τιτανίας Κρονος σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη των 100 ml. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στη συσκευή υπερήχων και ηχοβολήθηκε στο 80% για 3 ώρες. Μέσα σε 30 λεπτά η θερμοκρασία του αιωρήματος εφτασε τους 80 και έμεινε σταθερή καθόλη την διάρκεια του πειράματος καθώς δεν χρησιμοποιήθηκε λουτρό ψύξης. Κατά το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας πραγματοποιήθηκε έκπλυση του δείγματος με 50 ml απεσταγμένο νερό και φυγοκέντρωση. Έπειτα το δείγμα ξηράνθηκε της 120 °C για 4 h και πάρθηκε σε μορφή σκόνης διαφορετικού χρώματος για κάθε X-Y μέταλλο.

6.4 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις

Παρασκευή διαλύματος μπλε του μεθυλενίου

Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 2×10^{-5} M διαλύοντας 0.0075g στερεάς ουσίας methylene blue σε 1000ml αποσταγμένου νερού.

Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και αναδεύτηκε για 2 ώρες στο σκοτάδι. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε ειδικά γυάλινα δοχεία, όγκου 50ml, διαπερατά από την UV ακτινοβολία. Έπειτα ζυγίστηκαν για κάθε πείραμα 2 mg καταλύτη σε 50 ml ρύπου παρασκευάζοντας το διάλυμα / αιώρημα καταλύτη – ρύπου. Για κάθε πείραμα η απόσταση των δοχείων από την φωτεινή πηγή παρέμεινε σταθερή 12 cm.

Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, τα διαλύματα της φωτοκατάλυση αναδεύονται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για 15 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση και μέγιστη δυνατή προσρόφηση του ρύπου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Πριν την έναρξη της ακτινοβολίας λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης – dark, έπειτα από 15 λεπτά όπου η μέγιστη κορυφή απορρόφησης, που είναι χαρακτηριστική της χρωστικής MB, αντιστοιχεί στο A_0 .

Μετά από την πρώτη μέτρηση ενεργοποιούνται οι λαμπτήρες UV και λαμβάνεται ξανά φάσμα απορρόφησης ανά 10 λεπτά την πρώτη ώρα και ανα 20 τη δεύτερη, με συνολική πειραματική διάρκεια δύο ωρών.

Για την πραγματοποίηση της εκάστοτε μέτρησης απορρόφησης λαμβάνεται κάθε φορά, μέσω πιπέτας μιας χρήσεως, περίπου 2 ml διαλύματος και τοποθετείται σε ειδικές κυβέτες αντίστοιχα μιας χρήσεως οι οποίες στην συνέχεια τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους (U-5100 Hitachi) και μέσω του ειδικού λογισμικού, UV Solutions, λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης σαρώνοντας από 800-400nm.

Πειραματική διαδικασία αποδόμησης Μπλε του μεθυλενίου σε UV ακτινοβολία

Η μέθοδος που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία περιλαμβάνει την μετρήση απορρόφησης με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους (UV-vis Spectroscopy). Ο βαθμός αποχρωματισμού (Degradation %) της χρωστικής υπολογίζεται από την μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής μέγιστης απορρόφησης του Μπλε του μεθυλενίου η οποία παρατηρείται στα 664 nm, πριν και μετά την ακτινοβολία του υδατικού διαλύματος ρύπου παρουσία καταλύτη. Η παρακάτω σχέση δίνει τον βαθμό αποχρωματισμού:

$$Degradation \% = \left[1 - \frac{A_t}{A_0} \right] * 100$$

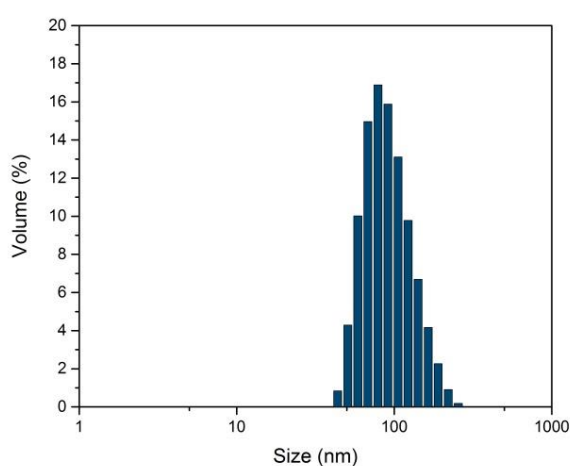
Όπου A_t και A_0 είναι η μέγιστη απορρόφηση της χρωστικής πριν και μετά την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία.

7. Αποτελέσματα και συζήτηση

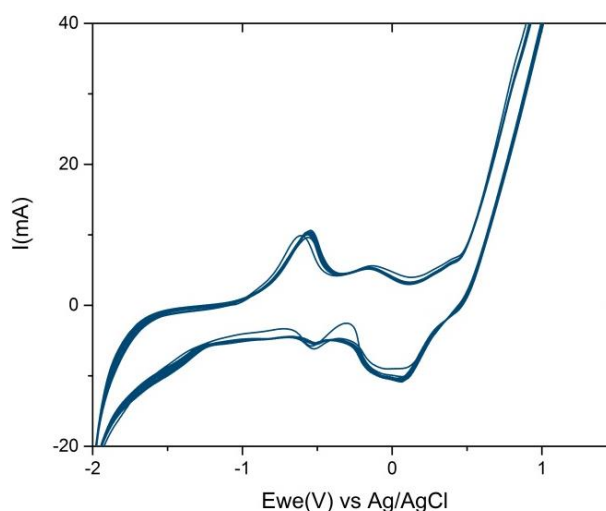
7.1 Αποτελέσματα ηχηλεκτροχημικής σύνθεσης διμεταλλικών νανοσωματιδίων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα οσον αφορά την σύνθεση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων. Δίδονται τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους του Z Sizer και οι κυκλικές βολταμετρίες του κάθε δείγματος.

Στα αποτελέσματα του Au-Ag Γράφημα 1 φαίνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων στα 90 nm. Η κυκλική βολταμετρία Γράφημα 2 έδειξε δύο καμπύλες αναγωγής η μία στα 0.5 V και η άλλη στο -1.5 V όπου και ανάγεται ο Au-Ag.

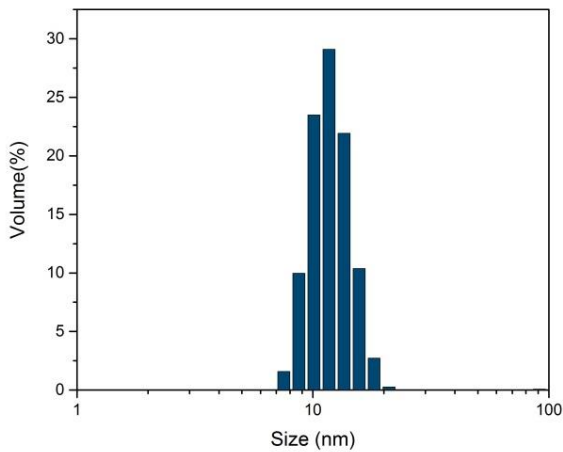


Γράφημα 1. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Au Ag με βάση τη διάμετρο.

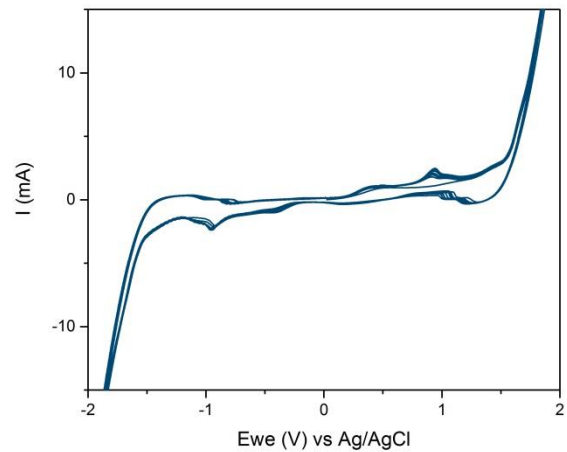


Γράφημα 2. Κυκλική βολταμετρία (CV) του sample#1.

Στο Γράφημα 3 φαίνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων του Pd στα 12 nm. Η κυκλική βολταμετρία Γράφημα 4 έδειξε την καμπύλη αναγωγής του Pd στην τιμή -1 V όπου και ανάγεται .

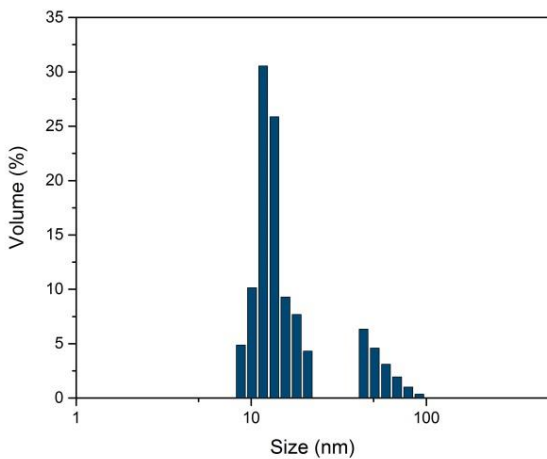


Γράφημα 3. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Pd με βάση τη διάμετρο.

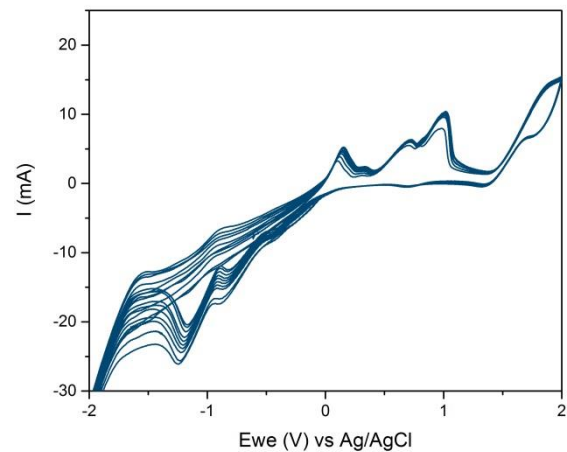


Γράφημα 4. Κυκλική βολταμετρία (CV) του sample#2.

Όσον αφορά την σύνθεση των διμεταλλικών Pd-Cu στο Γράφημα 5 φαίνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων του Pd στα 10nm. Η κυκλική βολταμετρία Γράφημα 6 έδειξε την καμπύλη αναγωγής του Pd στην τιμή -1 V όπου ανάγεται και την καμπύλη στην τιμή -0.5 όπου ανάγεται ο Cu.

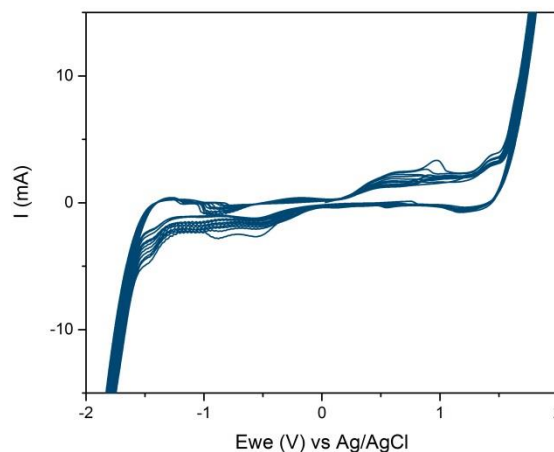
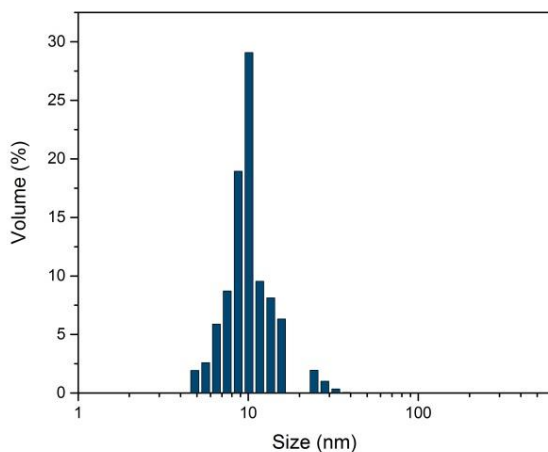


Γράφημα 5. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Pd Cu με βάση τη διάμετρο.



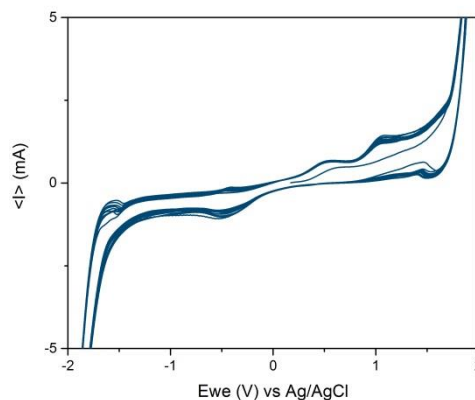
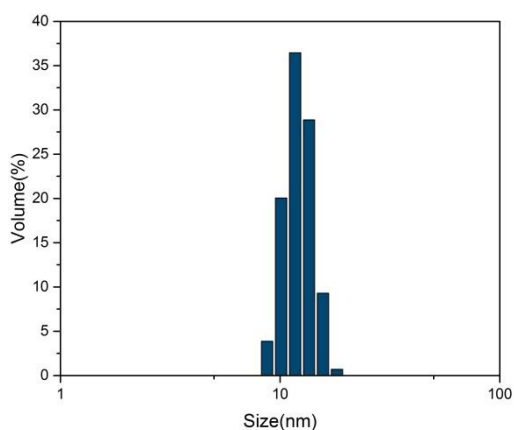
Γράφημα 6. Κυκλική βολταμετρία (CV) του sample#3.

Στα αποτελέσματα του Pd-Co Γράφημα 7 φαίνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων στα 11nm. Η κυκλική βολταμετρία Γράφημα 8 έδειξε δύο καμπύλες αναγωγής η μία στα 0.5 V όπου είναι το πρότυπο δυναμικό αναγωγής του Co και η άλλη κοντά στο -1.5 όπου ανάγεται το Pd.



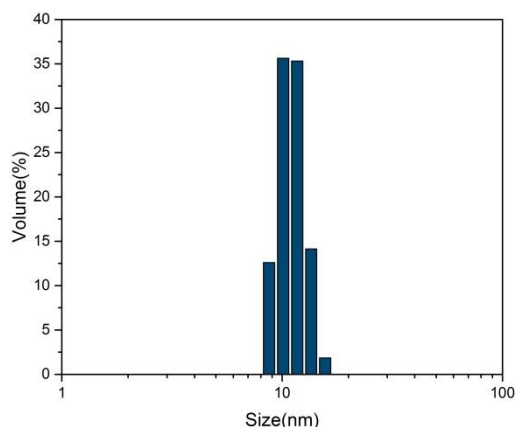
Γράφημα 7. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Pd Co με βάση τη διάμετρο. **Γράφημα 8. Κυκλική βολταμετρία (CV) του sample#4.**

Τα νανοσωματίδια με βάση τον σίδηρο φαίνεται να έχουν πολύ καλή κατανομή και μέγεθος 11nm και 13nm Γράφημα 9 και Γράφημα 11. Στο Γράφημα 10 φαίνεται καμπύλη αναγωγής και των δύο μετάλλων στα 0.5 V.

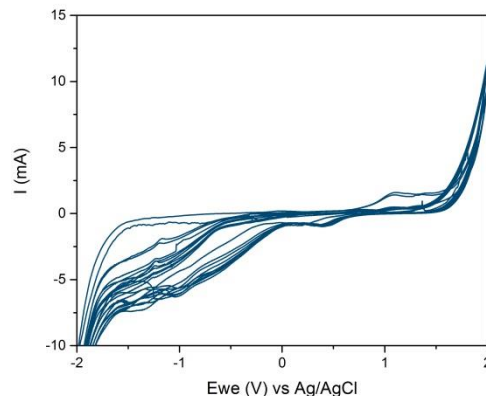


Γράφημα 9. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Fe Co με βάση τη διάμετρο.

Γράφημα 10. Κυκλική βολταμετρία (CV) του sample#5



Γράφημα 11. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Fe Ni με βάση τη διάμετρο.



Γράφημα 12. Κυκλική βολταμετρία (CV) του sample#6.

Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες και το μέγεθος των νανοσωματιδίων όπου μετρήθηκε αμέσως μετά την διεξαγωγή του πειράματος.

Πίνακας 2. Σύνθεση και μέγεθος νανοσωματιδίων.

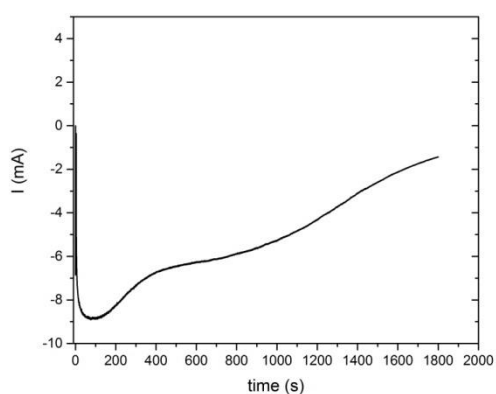
Δείγμα	Νανο-σωματίδια	Σταθεροποιητής	pH	Οξύ	Ισχύς (W)	Δυναμικό (V)	Χρόνος (min)	Μέγεθος (nm)	Ποσοστό (%)
Sample #1	Au- Ag	PVP	1	HNO ₃	100	-1.5	30	90	100
Sample #2	Pd	PVP	1	HNO ₃	100	-1.1	30	12	100
Sample #3	Pd - Co	PVP	1	HCl	100	-1.1	30	10	95
								24	5
Sample #4	Pd - Cu	PVP	1	HCl	100	-1.1	30	11	92
								43	8
Sample #5	Fe - Ni	PVP	2	HCl	100	-0.52	30	11	100
Sample #6	Fe - Co	PVP	2	HCl	100	-0.52	30	13	100

Όπως φαίνεται και από τα γραφήματα του z-sizer εκτός από το δείγμα χρυσού-αργύρου όλοι οι άλλοι συνδυασμοί των μετάλλων βρίσκονται σε τιμή κάτω από 30 nm. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω μεγάλης διαφοράς στην τιμή του πρότυπου δυναμικού αναγωγής μεταξύ του αργύρου και του χρυσού. Κάποια άλλη υπόθεση σύμφωνα με της βιβλιογραφικές αναφορές[10] είναι η λανθασμένη επιλογή του σταθεροποιητή μιας και το PVP φαίνεται να λειτουργεί ανταγωνιστικά με την αναγωγή του αργύρου.

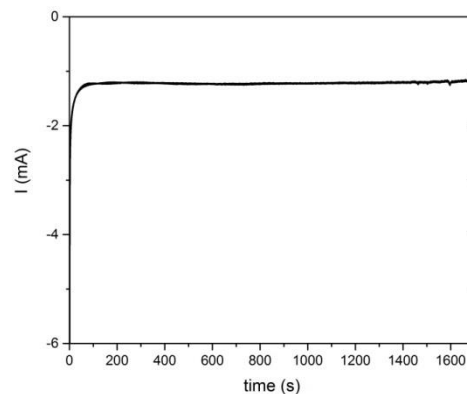
Τα δείγματα με τα διμεταλλικά νανοσωματίδια του παλλάδιου-χαλκού και παλλάδιου-κοβαλτίου φαίνεται να έχουν ένα ελάχιστο ποσοστό μεγαλύτερων σωματιδίων. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε μικρό ποσοστό συσσωματωμάτων.

Ενώ τέλος, τα δείγματα σιδήρου-νικελίου, σιδήρου-κοβαλτίου και παλλάδιου δείχνουν πολύ καλή κατανομή γύρω στα 10 nm.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα I-t και υπολογίζεται η μάζα σύμφωνα με την εξίσωση (7) για το κάθε δείγμα ξεχωριστά. Η μάζα των νανοσωματιδίων του sample#1 και sample #2 που ανάχθηκε στα 30 min διεξαγωγής του πειράματος είναι 7.4mg και 1.15mg αντίστοιχα

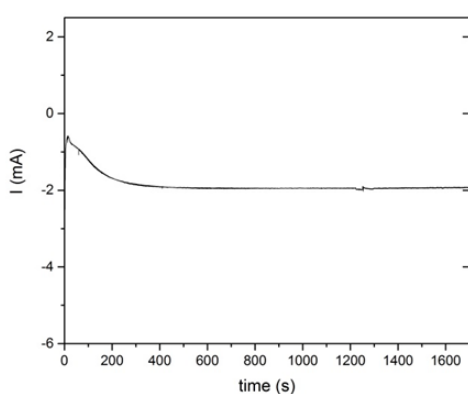


Γράφημα 13. Γραφική παράσταση I/t sample#1 για τον υπολογισμό του φορτίου Q.

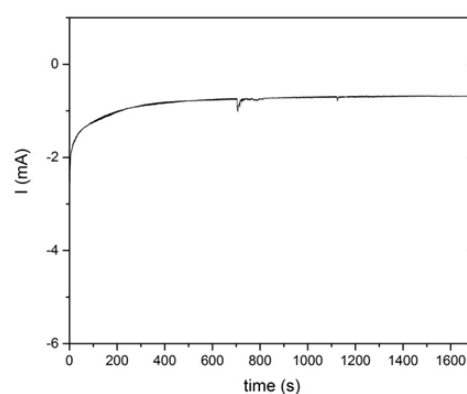


Γράφημα 14. Γραφική παράσταση I/t sample#2 για τον υπολογισμό του φορτίου Q.

Η μάζα του sample#3 και sample#4 που ανάχθηκε στα είναι στην τιμή 9.2 mg και 2.3 mg αντίστοιχα.

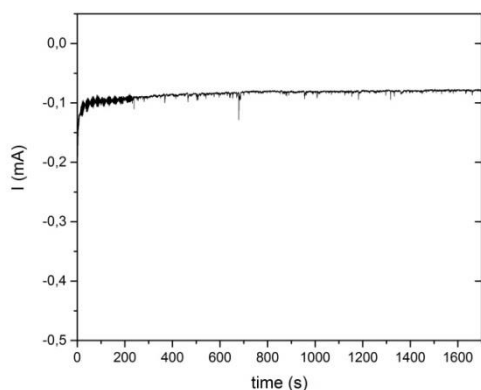


Γράφημα 15. Γραφική παράσταση I/t sample#3 για τον υπολογισμό του φορτίου Q.

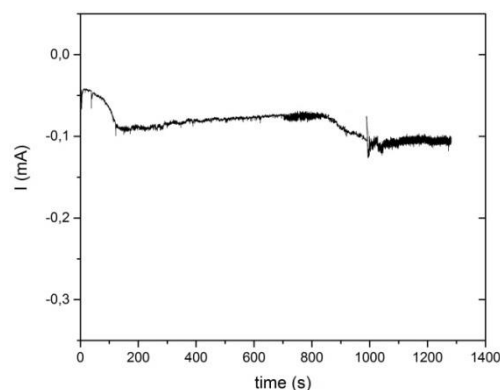


Γράφημα 16. Γραφική παράσταση I/t sample#4 για τον υπολογισμό του φορτίου Q.

Ενώ η μάζα του sample#5 και sample#6 που ανάχθηκε είναι στην τιμή 3.4mg και 3.5 mg αντίστοιχα.



Γράφημα 17. Γραφική παράσταση I/t sample#5 για τον υπολογισμό του φορτίου Q.



Γράφημα 18. Γραφική παράσταση I/t sample#6 για τον υπολογισμό του φορτίου Q.

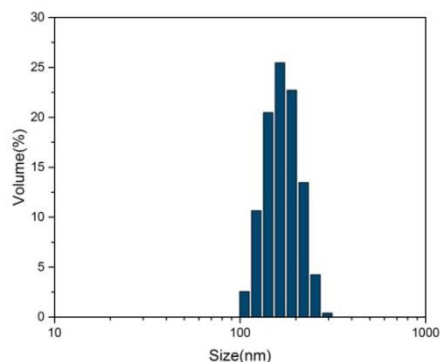
Πίνακας 3. Υπολογισμοί φορτίου και μάζας νανοσωματιδίων.

Δείγμα	Νανο-σωματίδια	Φορτίο Q (A*s)	Μάζα mg
Sample#1	Au- Ag	9.38	7.4
Sample#2	Pd	2.09	1.15
Sample#3	Pd - Co	2.21	9.2
Sample#4	Pd - Cu	2.04	2.3
Sample#5	Fe - Ni	0.1	3.4
Sample#6	Fe - Co	0.2	3.5

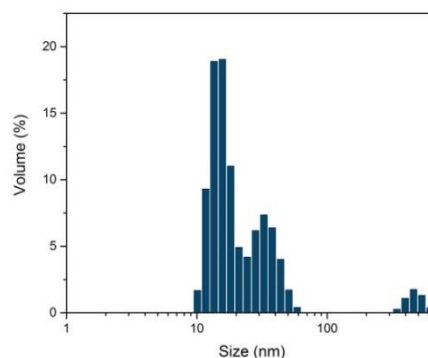
Στον Πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα της μάζας των νανοσωματιδίων που ανάχθηκαν σύμφωνα με τον νόμο του Faraday. Το Q υπολογίστηκε από το εμβαδόν της καμπύλης I-t.

7.2 Παράγοντας γήρανσης των διμεταλλικών νανοσωματιδίων

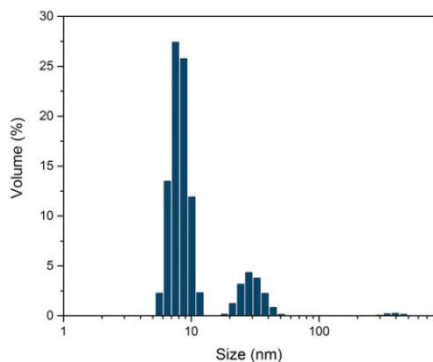
Τα αιωρήματα των διμεταλλικών νανοσωματιδίων αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό μέρος σε θερμοκρασία δωματίου για τέσσερις μήνες και έπειτα μετρήθηκε το μέγεθος τους.



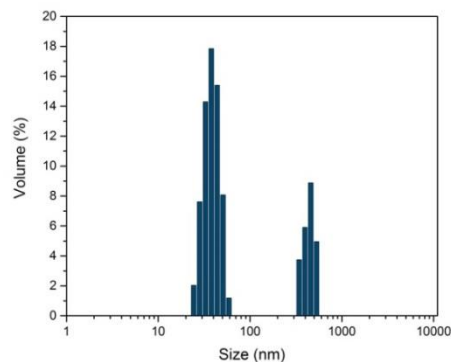
Γράφημα 19. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Au Ag με βάση τη διάμετρο, ύστερα από τέσσερις μήνες.



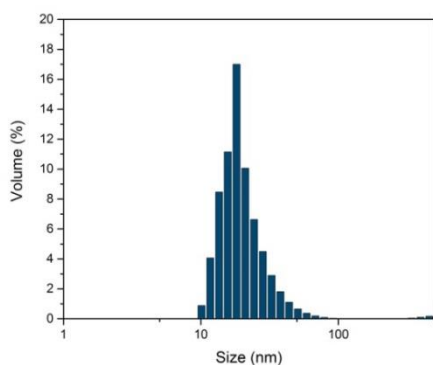
Γράφημα 20. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Pd με βάση τη διάμετρο, ύστερα από τέσσερις μήνες.



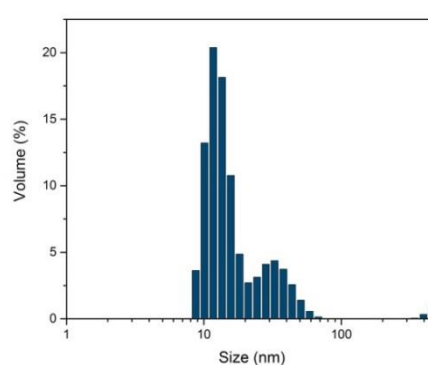
Γράφημα 21. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Pd Co με βάση τη διάμετρο, ύστερα από τέσσερις μήνες.



Γράφημα 22. Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Pd Cu με βάση τη διάμετρο, ύστερα από τέσσερις μήνες.



Γράφημα 23 Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Fe Co με βάση τη διάμετρο, ύστερα από τέσσερις μήνες.



Γράφημα 24 Μελέτη διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Fe Ni με βάση τη διάμετρο, ύστερα από τέσσερις μήνες.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται συνοπτικά το μέγεθος των σωματιδίων μετά από τέσσερις μήνες γήρανσης (aging).

Πίνακας 4. Συγκριτικός πίνακας νανοσωματιδίων πρώτης μέρας σε σχέση με εκείνων που υποστήκαν γήρανση τεσσάρων μηνών.

Νανοσωματίδια	Μέγεθος στην πρώτη ημέρα (nm)	Μέγεθος (nm) μετα από τέσσερις μήνες	Ποσοστό (%)
Au-Ag	90	200	100
Pd	12	16	98,5
		400	1,5
Pd-Co	10	18	96
		30	4
Pd-Cu	11	40	92
		400	8
Fe-Ni	11	15	96
		600	4
Fe-Co	13	20	100

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 τα νανοσωματίδια Au-Ag έκαναν συσσωματώματα μεγέθους 200 nm δηλαδή διπλάσιας διαμέτρου από τα αρχικά . Τα νανοσωματίδια Pd παρέμειναν κάτω από 50 nm με την αύξηση της κατανομής μεγέθους. Τα νανοσωματίδια Pd-Co παρέμειναν σε μεγάλο ποσοστό στα 10 νανόμετρα ενώ το ελάχιστο ποσοστό που βρισκόταν στα 60 nm αυξήθηκε. Στα νανοσωματίδια Pd Cu παρατηρούμε αύξηση μεγέθους στα 70 nm σε μεγάλο ποσοστό και εμφάνιση μεγάλης κορυφής λίγο κάτω από 1 μm . Συνεπώς καταλήγουμε στο ότι το μέγεθος της διαμέτρου των σωματιδίων με τη πάροδο του χρόνου μεγαλώνει, η διάμετρος δε διατηρείται σταθερή στο χρόνο σε συνθήκες αποθήκευσης περιβάλλοντος.

7.3 Ποσοστό διακόσμησης της τιτανίας

Για την εύρεση του ποσοστού διακόσμησης της τιτανίας έγιναν μετρήσεις με το όργανο ICP OES. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στην σκόνη της τιτανίας εναποτέθηκαν τα διμεταλλικά νανοσωματίδια στις ακόλουθες αναλογίες: Au-Ag(1:4), Pd-Cu(1:12), Pd-Co(1:2), Fe-Co (1:1), Fe-Ni (1:4). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την μάζα των νανοσωματιδίων από τα μέταλλα X:Y διακοσμημένα σε 1 γραμμάριο τιτανίας. Επιπλέον γίνεται σύγκριση με τη θεωρητική μάζα των νανοσωματιδίων που υπήρχαν στο αιώρημα πρίν την διακόσμηση της τιτανίας που υπολογίστηκε, από τον νόμο του Faraday, στο Κεφάλαιο 2.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα σχετικά με την μάζα των νανοσωματιδίων, τις αναλογίες /mol και το ποσοστό διακόσμησης.

Δείγμα	Νανοσωματίδια	Θεωρητική μάζα (mg)	Αναλογίες X:Y	Μάζα μετάλλων (mg) διακοσμημένη στην Τιτανία	Ποσοστό (%) διακόσμησης Τιτανίας
Sample#1	Au-Ag	7.4	4:1	2.8	0.3
Sample#2	Pd	1.15	--	1.15	0.1
Sample#3	Pd-Cu	9.2	12:1	3.2	0.3
Sample#4	Pd-Co	2.3	2:1	1.6	0.2
Sample#5	Fe-Ni	3.2	4:1	3.4	0.3
Sample#6	Fe-Co	3.5	1:1	3.5	0.4

Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα 5 όλα τα δείγματα εκτός από το Sample#3 και Sample#1 έχουν σχεδόν την ίδια τιμή μάζας που σημαίνει ότι έγινε διακόσμηση όλης της μάζας των νανοσωματιδίων του αιωρήματος. Στην περίπτωση του Sample#3 ένα μέρος των νανοσωματιδίων κατάφερε να διακοσμήσει την Τιτανία.

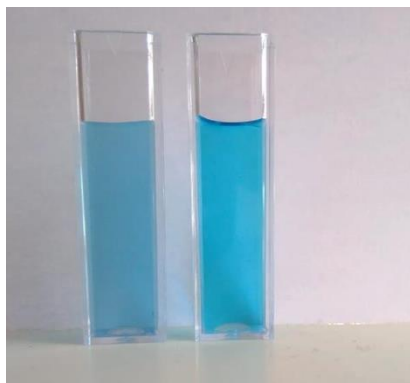
Παρόλα αυτά η διακόσμηση της τιτανίας με τα παραπάνω μεταβατικά μέταλλα βρίσκεται σε πολύ μικρό ποσοστό, της τάξης κάτω από το 1 %. (εγώ θα έγραφα 0.5%) Ο Cu εναποτίθεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα άλλα μέταλλα.

7.4 Φωτοκαταλυτικές διεργασίες

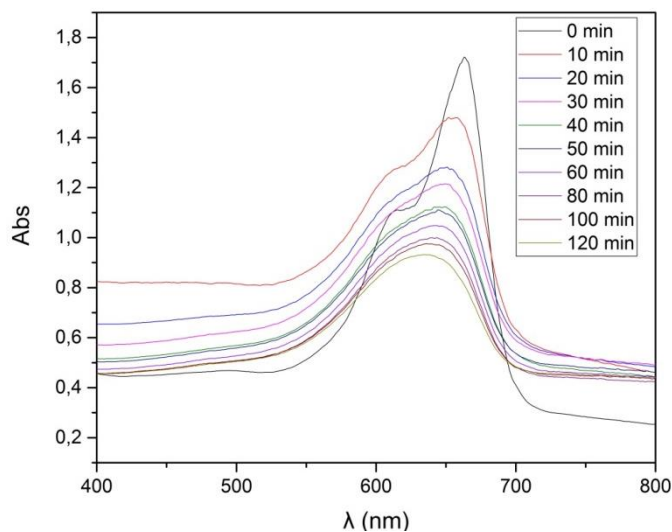
7.4.1 Φωτοκαταλυτικά τεστ για την αποδόμηση του MB με τη σκόνη νανοσωματιδίων και τιτανίας Kropos σε UV ακτινοβολία

Παρακάτω παρατείνονται τα αποτελέσματα της αποδόμησης του MB σε UV ακτινοβολία με τα νανοσωματίδια. Αρχικά παρουσιάζεται η φωτογραφία του αρχικού και τελικού διαλύματος ύστερα από δύο ώρες UV ακτινιβόλησης. Ακολουθεί το διάγραμμα του φάσματος απορρόφησης και τέλος υπολογίζεται το ποσοστό αποδόμησης του MB.

Αποδόμηση MB σε UV με TiO_2 (Kronos) Εμπορική Τιτανία σε μικροκλίμακα



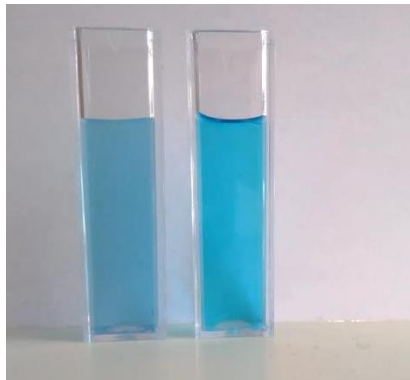
Εικόνα 18: Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη τιτανία σε UV ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα



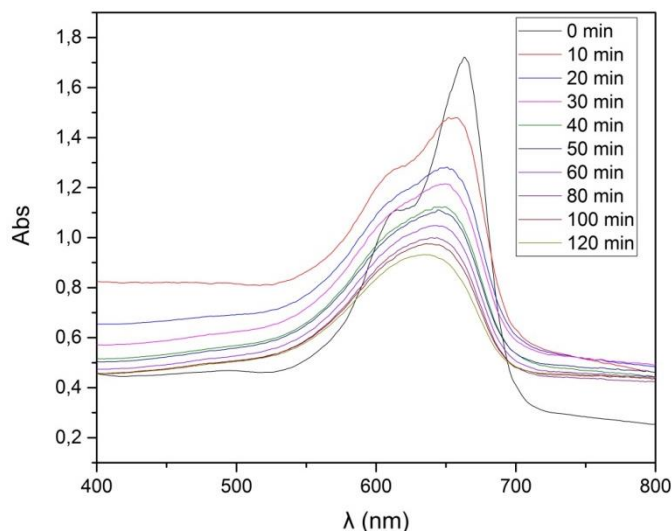
Γράφημα 25: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 -Kronos σε UV ακτινοβολία.

Το Γράφημα 25 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 Kronos

Αποδόμηση MB με TiO_2 - Au/Ag σε UV ακτινοβολία



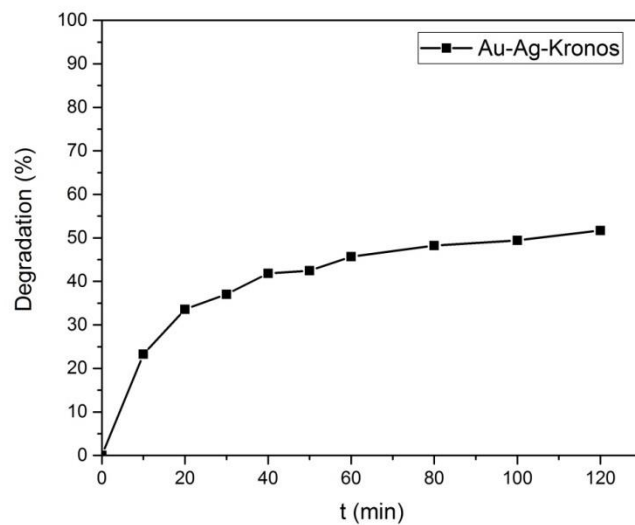
Εικόνα 19: Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Au - Ag σε UV ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



Γράφημα 26: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 - Au/Ag σε UV ακτινοβολία .

Το παραπάνω Γράφημα 26 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 - Au/Ag.

Το παρακάτω Γράφημα 27 απεικονίζει το ποσοστό αποδόμησης του MB με καταλύτη TiO_2 - Au/Ag. Παρατηρείται ραγδαία αύξηση της αποδόμησης στα πρώτα δέκα λεπτά και μικρότερο ρυθμό αποδόμησης στη συνέχεια του πειράματος με ποσοστό αποδόμησης 52%

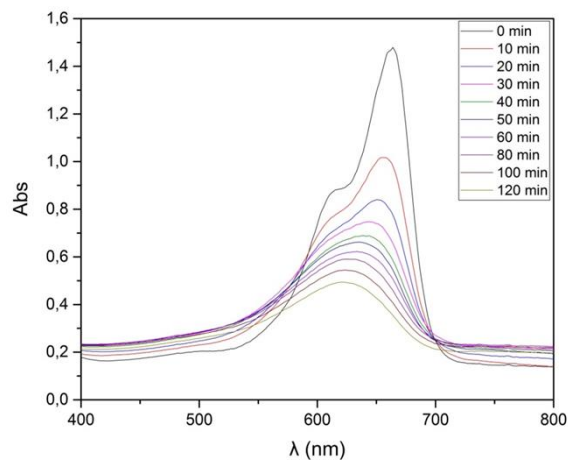


Γράφημα 27. Αποδόμηση της σκόνης TiO_2 με νανοσωματίδια Au Ag σε UV ακτινοβολία.

Αποδόμηση MB με $TiO_2 - Pd$ σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 20. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Pd σε UV ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



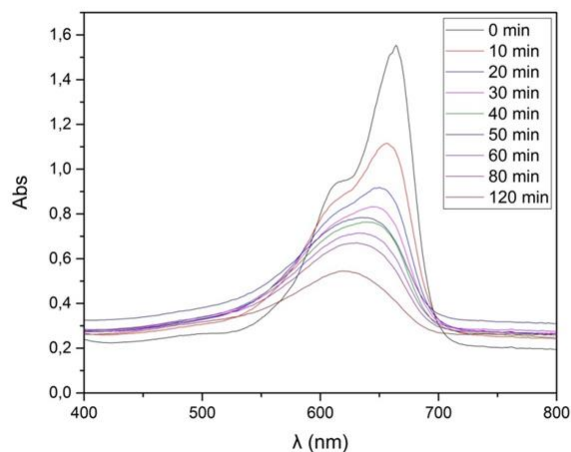
Γράφημα 28. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Pd$ σε UV ακτινοβολία.

Το παραπάνω Γράφημα 28 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Pd$

Αποδόμηση MB με $TiO_2 - Pd/Cu$ σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 21. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Pd - Cu σε UV ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



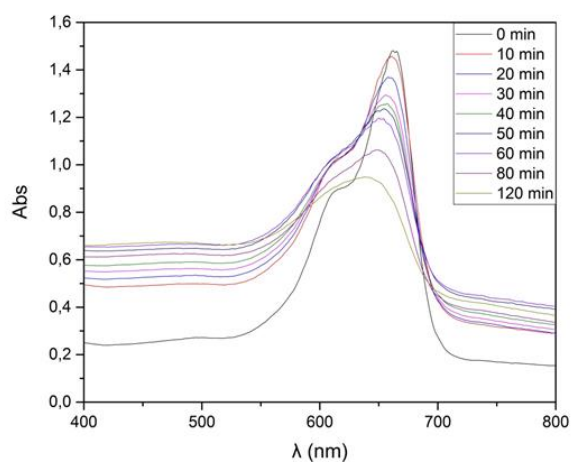
Γράφημα 29. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Pd/Cu$ σε UV ακτινοβολία.

Το παραπάνω διάγραμμα Γράφημα 29 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Pd/Cu$

Αποδόμηση MB με $TiO_2 - Pd/Co$ σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 22. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Pd - Co σε UV ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.

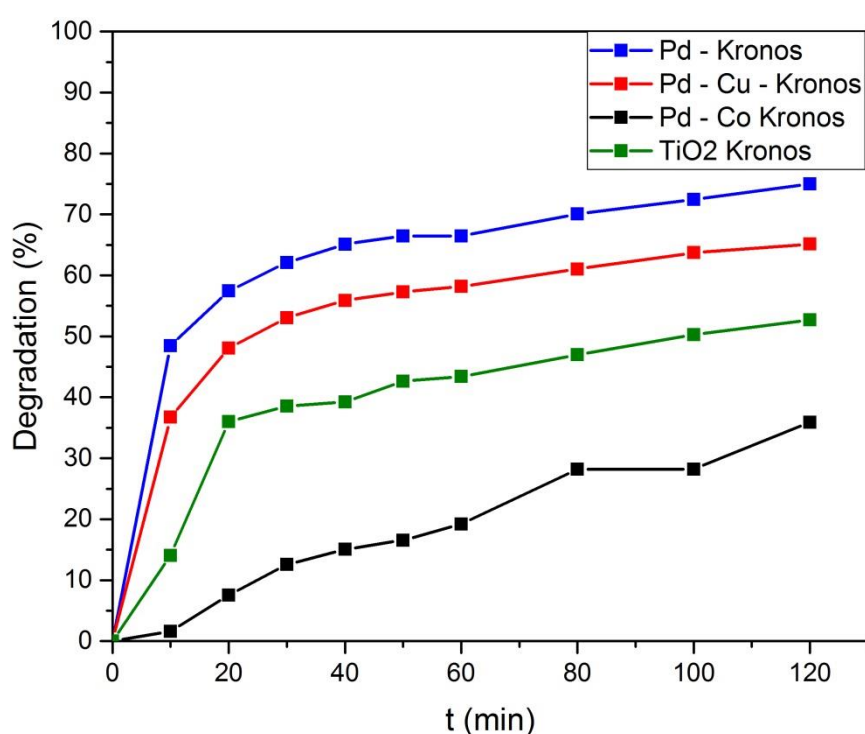


Γράφημα 30. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Pd/Co$ σε UV ακτινοβολία.

Το Γράφημα 30 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Pd/Co$.

Το παρακάτω Γράφημα 31 απεικονίζει την σύγκριση των τριών καταλυτών με βάση το παλλάδιο. Ο καταλύτης με το παλλάδιο δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα 70% αποδόμηση ενώ ακολουθεί το παλλάδιο – χαλκός με 67% που λειτουργούν ενισχυτικά στη φωτοκατάλυση. Από την άλλη πλευρά φαίνεται τα νανοσωματίδια παλλαδίου κοβαλτίου όχι μόνο έχουν μικρότερη τιμή αποδόμησης αλλά λειτουργούν και ως ανασταλτικός παράγοντας στη φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας.

Το Pd είναι στοιχείο της 10^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, ο Cu της 11^{ης} και το Co της 9^{ης}. Το στοιχείο στη μικρότερη ομάδα του Π.Π. λειτουργεί ανασταλτικά ενώ ο Cu που βρίσκεται σε μεγαλύτερη ομάδα λειτουργεί ενισχυτικά ως προς το Pd.

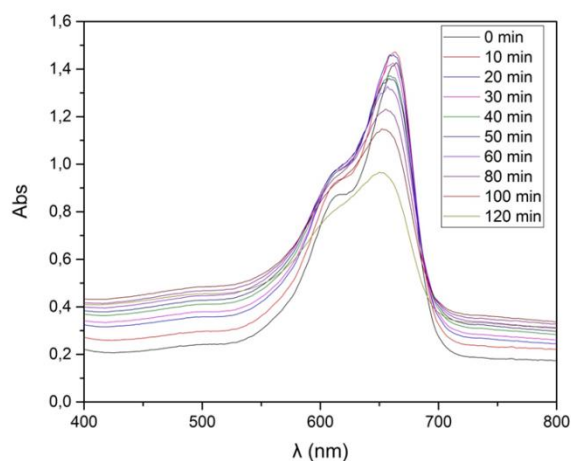


Γράφημα 31. Συγκριτικό διάγραμμα αποδόμησης σε UV ακτινοβολία στα δείγματα με βάση το παλλάδιο.

Αποδόμηση MB με $TiO_2 - Fe/Ni$ σε UV ακτινοβολία



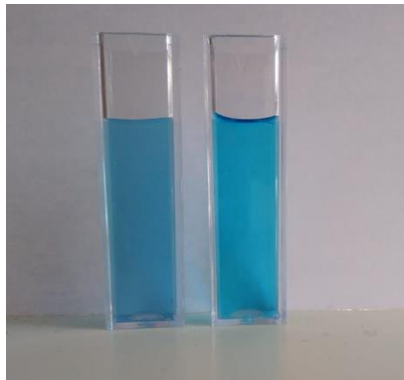
Εικόνα 23. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Fe - Ni σε UV ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



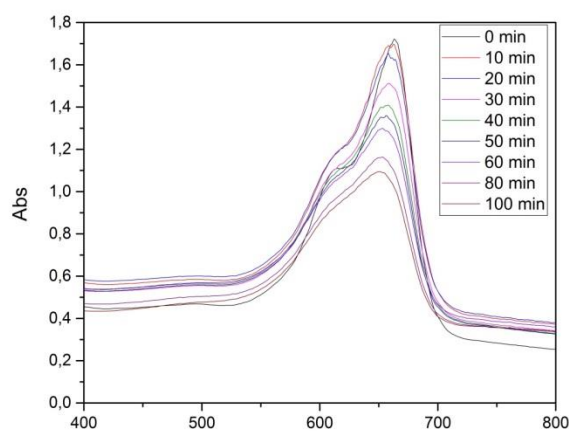
Γράφημα 32. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Fe/Ni$ σε UV ακτινοβολία.

Το Γράφημα 32 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Fe/Ni$

Αποδόμηση MB με $TiO_2 - Fe/Co$ σε UV ακτινοβολία



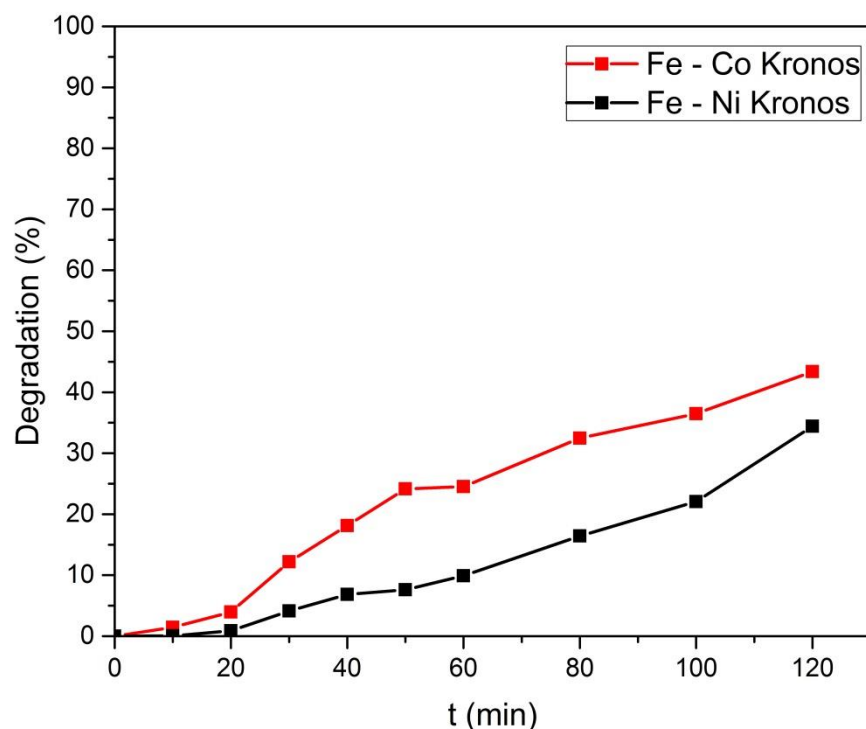
Εικόνα 24. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Fe - Co σε UV ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



Γράφημα 33. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Fe/Co$ σε UV ακτινοβολία.

Το παραπάνω διάγραμμα (Γράφημα 33) απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη $TiO_2 - Fe/Co$

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα σύγκρισης των τριών καταλυτών με βάση το σίδηρο (Γράφημα 34).



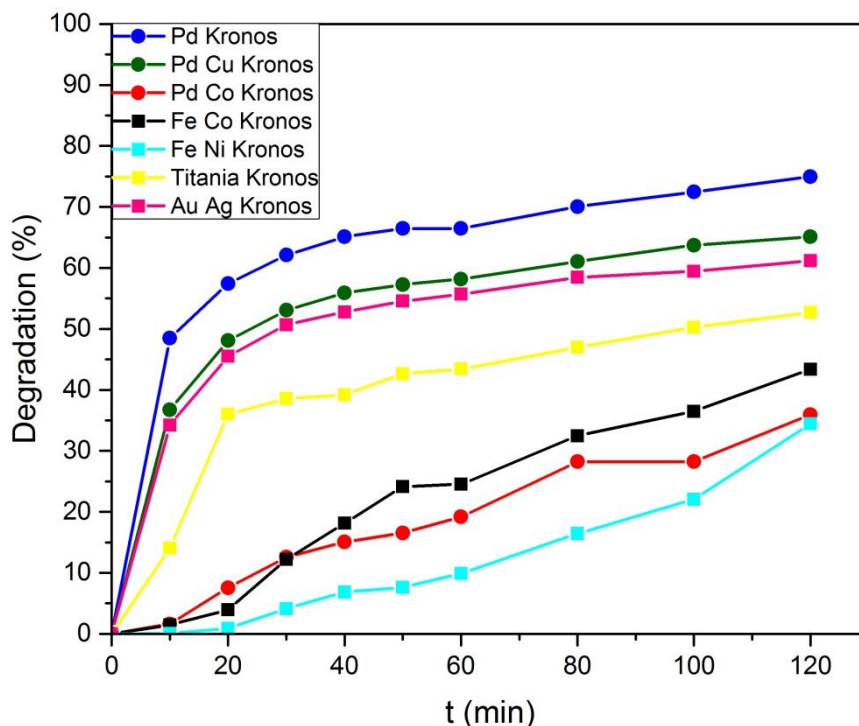
Γράφημα 34. Συγκριτικό διάγραμμα αποδόμησης σε UV ακτινοβολία στα δείγματα με βάση τον σίδηρο.

Τα νανοσωματίδια με βάση τον σίδηρο είναι ανασταλτικά σε σχέση με αυτά του Pd στην φωτοκατάλυση στη UV ακτινοβολία.

Τέλος παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα με όλους τους καταλύτες μαζί, με σκοπό την σύγκριση. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Γράφημα 35) τα μονομεταλλικά νανοσωματίδια παλλαδίου λειτουργούν ως φωτοκαταλύτες στην UV ακτινοβολία με ποσοστό αποδόμησης 70%. Έπειτα ακολουθεί το δείγμα με τα νανοσωματίδια Pd Cu τα οποία δείχνουν να έχουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες με ποσοστό αποδόμησης 67%. Το ίδιο ισχύει για το δείγμα με τα νανοσωματίδια χρυσού αργύρου με ποσοστό αποδόμησης στο 61%.

Τα υπόλοιπα δείγματα δείχνουν να μην έχουν ικανοποιητικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες στην UV ακτινοβολία.

Ο Fe είναι στοιχείο της 8^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, το Ni της 10^{ης} και το Co της 9^{ης}. Το στοιχείο Ni στη μεγαλύτερη ομάδα του Π.Π. λειτουργεί ανασταλτικά ενώ το Co που βρίσκεται σε μικρότερη ομάδα λειτουργεί ενισχυτικά στο Fe.



Γράφημα 35. Συγκριτικό διάγραμμα με τα ποσοστά αποδόμησης σε UV ακτινοβολία όλων των καταλυτών μαζί.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα Αποδόμησης του Methylene Blue σε UV ακτινοβολία με τα νανοσωματίδια.

Δείγμα	Χρόνος αποδόμησης (min)	Ποσοστό αποδόμησης (%)
TiO ₂	120	52
Au Ag	120	61
Pd	120	70
Pd Co	120	35
Pd Cu	120	66
Fe Ni	120	43
Fe Co	120	35

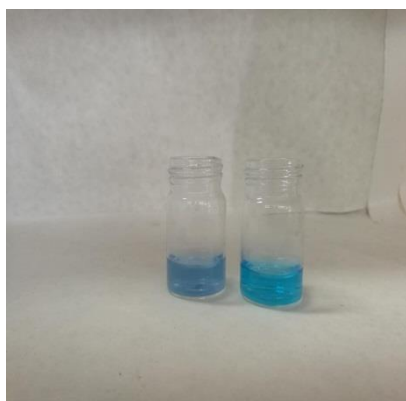
Όπως διακρίνουμε από τον Πίνακα 6 τα νανοσωματίδια με βάση τα ευγενή μέταλλα δείχνουν καλύτερη συμπεριφορά στην φωτοκατάλυση. Τα νανοσωματίδια που έχουν συντεθεί με βάση τον σίδηρο δείχνουν ανασταλτικά αποτελέσματα στα φωτοκαταλυτικά τεστ σε UV ακτινοβολία.

Το Co όπου συνδέεται ως διμεταλλικό ανστέλλει τη λειτουργία του καταλύτη στη φωτοκατάλυση. Και το Pd και ο Fe έχουν αντίστοιχα είτε μόνα τους είτε ως διμεταλλικά με άλλα μέταλλα καλύτερα αποτελέσματα. Ουσιαστικά όπου υπάρχει Co το ποσοστό αποδόμησης δε ξεπερνά το 35%.

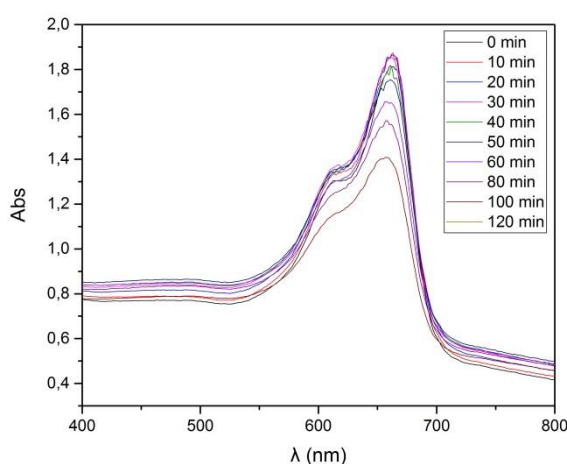
7.4.2 Φωτοκαταλυτικά τεστ για την αποδόμηση του MB με τη σκόνη νανοσωματιδίων και τιτανίας Kropos σε λάμπες ορατού.

Για την ολοκλήρωση των φωτοκαταλυτικών τ tests πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε ορατή ακτινοβολία με λάμπες ορατού. Τα πειράματα έγιναν στην ίδια διάταξη και με τις ίδιες συνθήκες όπως αυτά στο UV. Παρακάτω παρατείνονται τα αποτελέσματα της αποδόμησης του MB σε ορατή ακτινοβολία με τα νανοσωματίδια. Αρχικά παρουσιάζεται η φωτογραφία του αρχικού και τελικού διαλύματος ύστερα από δύο ώρες ορατής ακτινοβολίας. Ακολουθεί το διάγραμμα του φάσματος απορρόφησης και τέλος υπολογίζεται το ποσοστό αποδόμησης του MB.

Αποδόμηση MB με TiO_2 Au/Ag σε ορατή ακτινοβολία



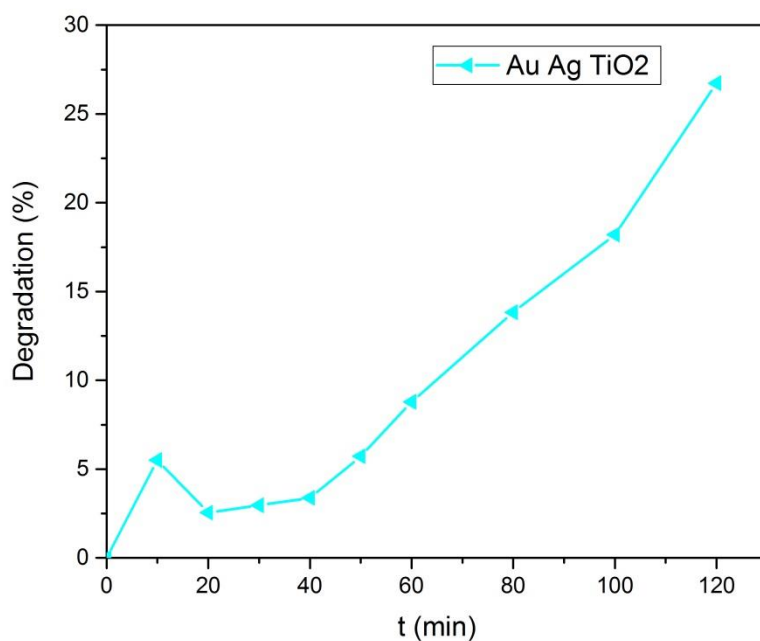
Εικόνα 25. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Au - Ag σε ορατή ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



Γράφημα 36. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 -Au/Ag στο ορατό φάσμα.

Το Γράφημα 36 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min παραμονή στον θάλαμο ορατού φωτός, με καταλύτη TiO_2 - Au/Ag.

Το παρακάτω Γράφημα 37 απεικονίζει το ποσοστό αποδόμησης του MB με καταλύτη TiO_2 - Au/Ag.

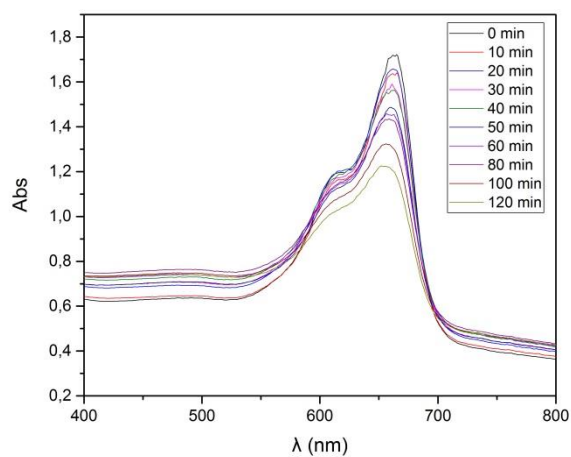


Γράφημα 37. Αποδόμηση MB του δείγματος με νανοσωματίδια Au Ag σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Αποδόμηση MB με TiO₂ - Pd σε ορατή ακτινοβολία



Εικόνα 26. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Pd σε ορατή ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



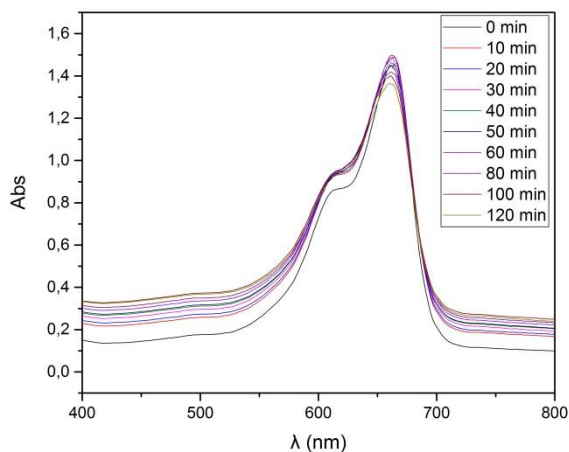
Γράφημα 38. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO₂-Pd στο ορατό φάσμα.

Το Γράφημα 38 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue στο ορατό έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO₂ - Pd

Αποδόμηση MB με TiO_2 - Pd-Cu σε ορατή ακτινοβολία



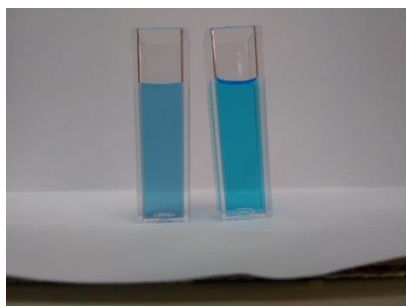
Εικόνα 27. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Pd-Cu σε ορατή ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



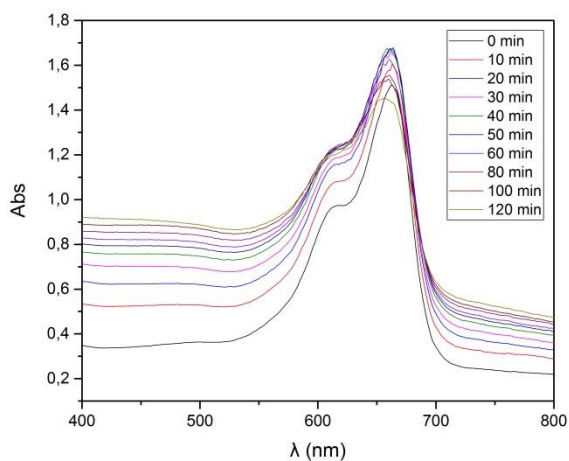
Γράφημα 39. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 -Pd/Cu στο ορατό φάσμα.

Το Γράφημα 39 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue στο ορατό έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 - Pd/Cu

Αποδόμηση MB με TiO_2 - Pd-Co σε ορατή ακτινοβολία



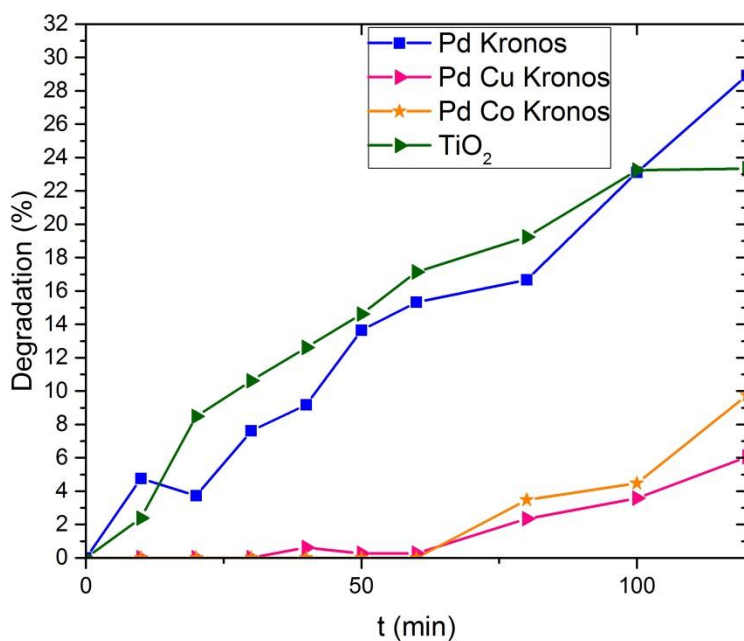
Εικόνα 28. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Pd - Co σε ορατή ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



Γράφημα 40. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 -Pd/Co στο ορατό φάσμα.

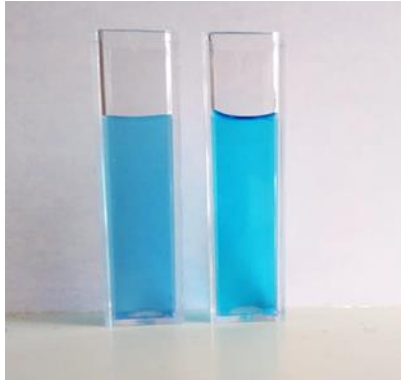
Το Γράφημα 40 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 - Pd/Co

Η αποδόμηση των τριών καταλυτών με βάση το παλλάδιο απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Γράφημα 41). Όπως φαίνεται ο καταλύτης με τα νανοσωματίδια παλλαδίου φαίνεται να έχει τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα δύο δείγματα, τα οποία λειτουργούν ανασταλικά στην αποδόμηση στο ορατό.

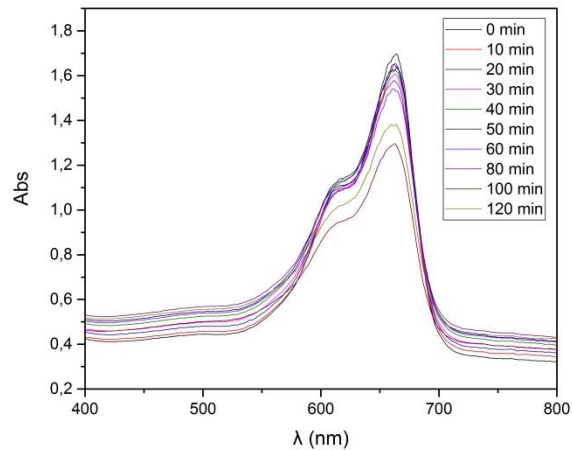


Γράφημα 41. Συγκριτικό διάγραμμα αποδόμησης, σε ορατή ακτινοβολία, των δειγμάτων με βάση το παλλάδιο.

Αποδόμηση MB με TiO_2 - Fe Ni σε ορατή ακτινοβολία

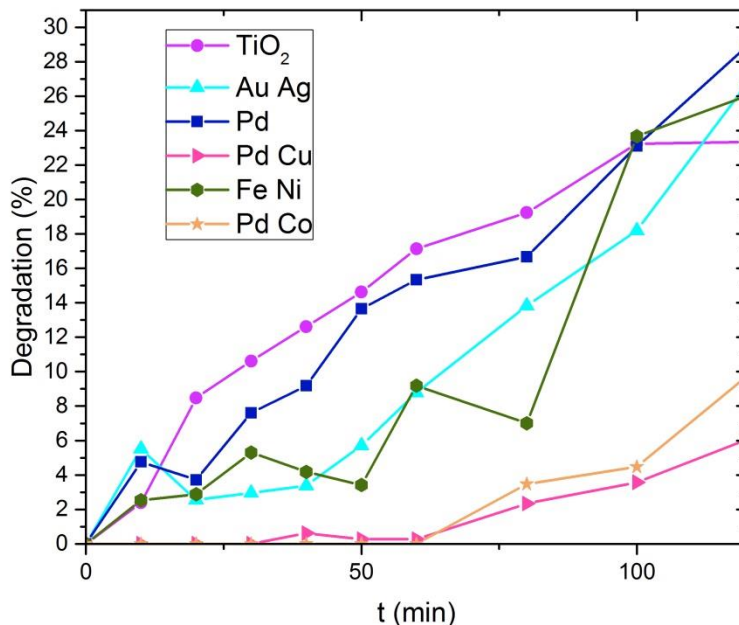


Εικόνα 29. Αριστερά MB μετά από 120 min με καταλύτη Fe-Ni σε ορατή ακτινοβολία Δεξιά MB αρχικό διάλυμα.



Γράφημα 42. Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 -Fe/Ni στο ορατό φάσμα.

Το Γράφημα 42 απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 120 min με καταλύτη TiO_2 - Fe/Ni. Συνοψίζοντας, στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η αποδόμηση στο ορατό όλων των καταλυτών.



Γράφημα 43. Συγκριτικό διάγραμμα με τα ποσοστά αποδόμησης σε ορατή ακτινοβολία όλων των καταλυτών μαζί.

Πίνακας 7. Αποτελέσματα Αποδόμησης του Methylene Blue στο ορατό με τα νανοσωματίδια.

Δείγμα	Χρόνος αποδόμησης (min)	Ποσοστό αποδόμησης (%)
TiO ₂	120	23
Au Ag	120	27
Pd	120	29
Pd Co	120	10
Pd Cu	120	6
Fe Ni	120	26
Fe Co	120	0

Όπως διακρίνουμε από τον Πίνακα 7 τα νανοσωματίδια παλλαδίου δείχνουν την καλύτερη συμπεριφορά στην φωτοκατάλυση. Τα νανοσωματίδια σίδηρου – νικελίου και χρυσού - χαλκού δείχνουν να είναι φωτοκαταλυτικά στο ορατό. Ενώ τα νανοσωματίδια Pd-Co και Pd-Cu δείχνουν ανασταλτική δράση στην φωτοκατάλυση σε ορατή ακτινοβολία.

Σε αυτό το σημείο παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός Πίνακας 8 με τα αποτελέσματα αποδόμησης διαλύματος MB στην Υπεριώδη και στην Ορατή ακτινοβολία για τους καταλύτες που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία και χρόνο 120 λεπτά.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα Αποδόμησης του Methylene Blue σε Ορατή και UV ακτινοβολία με τα νανοσωματίδια.

Καταλύτης	Αποδόμηση στην Ορατή Ακτινοβολία(%)	Αποδόμηση στην UV Ακτινοβολία(%)
TiO ₂	23	52
Au Ag	27	61
Pd	29	70
Pd Co	10	35
Pd Cu	6	66
Fe Ni	26	43
Fe Co	0	35

Τα αποτελέσματα στη UV ακτινοβολία είναι εμφανώς καλύτερα από ότι στην Ορατή. Επομένως η χρήση της ακτινοβολίας UV για τη διάσπαση των ρύπων είναι σαφώς πιο αποτελεσματική για τον ίδιο χρόνο έκθεσης των δειγμάτων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του z sizer αλλά και τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόστηκε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι παρασκευάστηκαν επιτυχώς διμεταλλικά νανοσωματίδια με στενή κατανομή και μικρό μέγεθος τις τάξεις των 10 nm στη νανοκλίμακα. Τα αποτελέσματα της γήρανσης (aging) μας έδειξαν την σχετική σταθερότητα τους με το πέρασμα τεσσάρων μηνών που δικαιολογείται από την ύπαρξη σταθεροποιητή (PVP).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ICP OES αποδεικνύουν την διακόσμηση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων επάνω στην μικρομετρική τιτανία (Kronos 1077). Το ποσοστό διακόσμησης της τιτανίας με τα νανοσωματίδια είναι πολύ μικρό κάτω από το 1%. Η διακόσμηση αυτή έγινε με σκοπό την εφαρμογή στην φωτοκατάλυση τόσο στην υπεριώδη όσο και στην ορατή ακτινοβολία. Τα νανοσωματίδια Pd διακοσμημένα σε τιτανία έδειξαν καλή φωτοκαταλυτική δράση τόσο στο UV όσο και στο ορατό. Με σκοπό την διερεύνηση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων με βάση το παλλάδιο συντέθηκαν νανοσωματίδια Pd-Cu και Pd-Co όπου τα πρώτα έδειξαν ικανοποιητική φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με τα δεύτερα, ενώ στην ορατή ακτινοβολία λειτούργησαν ανασταλτικά και τα δύο. Τα νανοσωματίδια Au-Ag έδειξαν να ενισχύουν την φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας και στο ορατό αλλά και στο UV. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα μέταλλα μετάπτωσης Fe-Co και Fe-Ni έχουν ικανοποιητική φωτοκαταλυτική δράση στην ορατή ακτινοβολία. Ωστόσο τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν καλή φωτοκαταλυτική δράση μόνο στο δείγμα του Fe-Ni και όχι του Fe-Co. Επιπλέον κανένα από τα μέταλλα μετάπτωσης δεν έδειξε καλή συμπεριφορά στην φωτοκατάλυση στην UV ακτινοβολία.

Η χρήση της ηχοηλεκτροχημείας δείχνει να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων με ομοιομορφία στο μέγεθος. Επιπλέον, η χρήση των υπερήχων επιφέρει θετικά αποτελέσματα όσο αφορά την διακόσμηση της τιτανίας για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

Δεδομένου ότι όλα τα διμεταλλικά έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος εκτός από αυτά με Au-Ag, συμπεραίνουμε ότι τα νανοσωματίδια Au-Ag, Pd, Pd-Cu που έχουν διακοσμηθεί με TiO_2 έχουν καλύτερα αποτελέσματα στα φωτοκαταλυτικά τεστ στη UV ακτινοβολία. Το ποσοστό αποδόμησης ρύπων στο οποίο καταλήγουν είναι μεγαλύτερο από αυτό της τιτανίας Kronos. Αυτό συμβαίνει διότι επιδρούν θετικά τα νανοσωματίδια των μετάλλων διακοσμημένα στην τιτανία, παρ'όλο που το ποσοστό διακόσμησης βρίσκεται κάτω από το 1%, με αποτέλεσμα να ενισχύουν τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες σε UV ακτινοβολία.

Τα νανοσωματίδια Au-Ag, Pd και Fe-Ni που έχουν διακοσμηθεί με TiO_2 έχουν ενισχυτική δράση στην αποδόμηση ρύπων σε ορατή ακτινοβολία.

6 Προτάσεις για το μέλλον

Οι καταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων έχουν άμεση σχέση με τη δομή και το μέγεθός τους. Η κατάλυση είναι μια εφαρμογή η οποία εξαρτάται από την επιφάνεια επαφής και για αυτό είναι προτιμότερο οι καταλύτες να βρίσκονται στη νανοκλίμακα. Έτσι, ο έλεγχος του σχήματος, του μεγέθους και η σταθερότητα τους στη γήρανση είναι πολύ σημαντικοί παράμετροι.

Η ηχοηλεκτροχημεία είναι μια νέα μέθοδος για την σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων με σχετικά μικρούς χρόνους παραγωγής. Υπάρχουν πολλοί παράμετροι που μπορούν να μελετηθούν με σκοπό την βελτιστοποίηση του μεγέθους των παραγόμενων νανοσωματιδίων αλλά και την σταθερότητα τους στη γήρανση.

Τέτοιοι παράμετροι είναι ο σταθεροποιητής, το δυναμικό αναγωγής, η ισχύς του ηχοβολέα, το pH του διαλύματος καθώς και το ποσοστό διακόσμησης της Τιτανίας από τα διμεταλλικά σωματίδια με δεδομένο ότι μελετώνται σωματίδια της νανοκλίμακας.

Πρέπει να γίνουν μελέτες που να διαφοροποιούν αυτές τις παραμέτρους και την επίδραση αυτών στο σχήμα, το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς και στις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.

Επίσης είναι πολύ σημαντικό να μελετηθεί η συνέργεια των δύο μετάλλων και πως ο έλεγχος της δομής τους μπορεί να ενισχύσει τις καταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Περεταίρω έρευνα προτείνεται στο κομμάτι αυτό.

Επίσης θα μπορούσαν να μελετηθούν αυτές οι ουσίες και σε άλλες καταλύσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Καραντώνης, Α., Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας. Αθήνα: ΕΜΠ.
2. Sakkas, P., et al., *Fundamental studies of sonoelectrochemical nanomaterials preparation*. Journal of Applied Electrochemistry, 2012. **42**(9): p. 763-777.
3. Bruno, G.P., *Power Ultrasound in Electrochemistry*. 2012.
4. Sharma, G., et al., *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review*. Journal of King Saud University - Science, 2019. **31**(2): p. 257-269.
5. Saez, V. and T.J. Mason, *Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles*. Molecules, 2009. **14**(10): p. 4284-99.
6. Suslick, K.S., < *Sonochemistry*, , .pdf>. 1990, **247**: p. 1439-45.
7. Zeiger, B.W. and K.S. Suslick, *Sonofragmentation of molecular crystals*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(37): p. 14530-3.
8. Doktycz, S.J.S., K. S, *Interparticle Collisions Driven by Ultrasound* Science, 1990. **247** p. 1067-1069.
9. Yoshiteru Mizukoshi, K.O., Yasuaki Maeda, Takao A. Yamamoto, Ryuichiro Oshima and Yoshio Nagata, *Sonochemical Preparation of Bimetallic Nanoparticles of Gold-Palladium in Aqueous solution*. J.Phys.Chem., 1997. **101**.
10. Anandan, S., F. Grieser, and M. Ashokkumar, *Sonochemical Synthesis of Au–Ag Core–Shell Bimetallic Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(39): p. 15102-15105.
11. Mancier, V., et al., *Sono and electrochemical synthesis and characterization of copper core-silver shell nanoparticles*. Ultrason Sonochem, 2010. **17**(4): p. 690-6.
12. Levi, S., et al., *Synthesis of spherical copper-platinum nanoparticles by sonoelectrochemistry followed by conversion reaction*. Electrochimica Acta, 2015. **176**: p. 567-574.
13. Dabalà, M., et al., *Sonoelectrochemical (20 kHz) production of Co₆₅Fe₃₅ alloy nanoparticles from Aotani solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, 2007. **38**(3): p. 395-402.
14. Zin, V. and M. Dabalà, *Iron–chromium alloy nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry: Synthesis and characterization*. Acta Materialia, 2010. **58**(1): p. 311-319.
15. Zin, V., K. Brunelli, and M. Dabalà, *Characterization of Cu–Ni alloy electrodeposition and synthesis of nanoparticles by pulsed sonoelectrochemistry*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **144**(3): p. 272-279.
16. Liu, Y.-C., H.-T. Lee, and H.-H. Peng, *New pathway for sonoelectrochemical synthesis of gold–silver alloy nanoparticles from their bulk substrates*. Chemical Physics Letters, 2004. **400**(4-6): p. 436-440.
17. Zhang, Y.-W., *Bimetallic nanostructures _ shape-controlled synthesis for catalysis, plasmonics, and sensing applications* 2018.
18. K. Vinodgopal, Y.H., Muthupandian Ashokkumar and Franz Grieser, *Sonochemically prepared Platinum-Ruthenium Bimetallic Nanoparticles*. J.Phys.Chem., 2006. **110**: p. 3849-3852.
19. Ataee-Esfahani, H., et al., *Synthesis of Bimetallic Au@Pt Nanoparticles with Au Core and Nanostructured Pt Shell toward Highly Active Electrocatalysts*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(23): p. 6310-6318.
20. Tsai, C.-H., et al., *Thermal stability of Cu@Ag core–shell nanoparticles*. Corrosion Science, 2013. **74**: p. 123-129.
21. Canxia Kan, W.C., Cuncheng Li, Lide Zhang, H Hofmeister, *Ultrasonic synthesis and optical properties of Au/Pd bimetallic nanoparticles in ethylene glycol*. J. Phys. D, 2003.

22. Neppolian, B., C. Wang, and M. Ashokkumar, *Sonochemically synthesized mono and bimetallic Au-Ag reduced graphene oxide based nanocomposites with enhanced catalytic activity*. Ultrason Sonochem, 2014. **21**(6): p. 1948-53.
23. Liu, Y.-C. and S.-J. Yang, *New pathway for the synthesis of gold and silver bimetallic nanocomplexes and their derivatives of polypyrrole nanorods (TM04096)*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(18): p. 3674-3678.
24. Liu, Y.C., K.H. Yang, and S.J. Yang, *Sonoelectrochemical synthesis of spike-like gold-silver alloy nanoparticles from bulk substrates and the application on surface-enhanced Raman scattering*. Anal Chim Acta, 2006. **572**(2): p. 290-4.
25. Xiaotong Cai, A.W., Jiawei Wang, Ruoxin Wang, Shuxian Zhong, Yuling Zhao, Lanju Wu, Jianrong Chena and Song Bai, *Ordered engineering on the lattice of intermetallic PdCu co-catalysts in boosting the photocatalytic conversion of CO₂ into CH₄*. The Royal Society of Chemistry 2018.
26. Λυκουργιώτης, Α.Σ.Κ., Χρ., *Κατάλυση*. 2003, Πάτρα: Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
27. Dagherir, P.D., D. Robert *Photoelectrocatalytic technologies for environmental application*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012: p. 41-238.
28. Bard, A.J., *Photoelectrochemistry*. Science, 1981: p. 341.
29. Kasap, S., *Principles of Electronic Materials and Devices . Third Edition ed, ed. McGraw-Hill*. 2006.
30. Stucchi, M., et al., *Simultaneous photodegradation of VOC mixture by TiO₂ powders*. Chemosphere, 2018. **193**: p. 198-206.
31. Xu, C., G.P. Rangaiah, and X.S. Zhao, *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide: Experimental and Modeling Study*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(38): p. 14641-14649.
32. Stucchi, M., et al., *Copper NPs decorated titania: A novel synthesis by high energy US with a study of the photocatalytic activity under visible light*. Ultrason Sonochem, 2016. **31**: p. 295-301.
33. Salehi, M., H. Hashemipour, and M. Mirzaee, *Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder*. American Journal of Environmental Engineering, 2012. **2**(1): p. 1-7.
34. Bianchi, C.L., et al., *Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO₂ as powder or coated on porcelain-grès tiles*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014. **280**: p. 27-31.
35. Dariani, R.S., et al., *Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles*. Optik, 2016. **127**(18): p. 7143-7154.
36. Zaleska-Medynska, A., et al., *Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties*. Adv Colloid Interface Sci, 2016. **229**: p. 80-107.
37. K.-H. Wang, Y.-H.H., M.-Y. Chou, C.-Y. Chang,, *Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution*. Appl Catal B Environ, 1999.
38. Saha, J., et al., *A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye*. Sustainable Environment Research, 2017. **27**(5): p. 245-250.
39. Yin, Z., et al., *Monodispersed bimetallic PdAg nanoparticles with twinned structures: formation and enhancement for the methanol oxidation*. Sci Rep, 2014. **4**: p. 4288.
40. Sarina, S., E.R. Waclawik, and H. Zhu, *Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation*. Green Chemistry, 2013. **15**(7): p. 1814.

41. Reddy, V.R., A. Currao, and G. Calzaferri, *Gold and silver metal nanoparticle-modified AgCl photocatalyst for water oxidation to O₂*. Journal of Physics: Conference Series, 2007. **61**: p. 960-965.
42. Chen, X., et al., *Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation*. Green Chemistry, 2010. **12**(3): p. 414.
43. Canxia Kan, W.C., Cuncheng Li, Lide Zhang and H Hofmeister, *Ultrasonic synthesis and optical Au-Pd bimetallic nanoparticles in ethylene glycol* J. Phys. D., 2003: p. 1609-1614.
44. Ali Bumajdad*, M.M., *Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015.
45. Dong Chen, J.L., Penglei Cui, Hui Liu and Jun Yanga, *Gold-catalyzed formation of core-shell gold-palladium nanoparticles with palladium shells up to three atomic layer*. 2016.
46. Lee, J.-H., et al., *Effect of Palladium Nanoparticles on Photocatalytic Characteristics of N doped Titania Catalyst*. Journal of Materials Science & Technology, 2015. **31**(6): p. 664-669.
47. Bokare, A.D., et al., *Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **79**(3): p. 270-278.
48. Ali, T., et al., *Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation*. Materials Research Express, 2017. **4**(1): p. 015022.
49. Li, G., et al., *Visible-Light Photocatalytic Activity of Fe and/or Ni Doped Ilmenite Derived-Titanium Dioxide Nanoparticles*. J Nanosci Nanotechnol, 2019. **19**(6): p. 3343-3355.
50. Udani, P.P.C. and M. Rønning, *Comparative Study on The Photocatalytic Hydrogen Production from Methanol over Cu-, Pd-, Co- and Au-Loaded TiO₂*. Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 2015. **70**(5): p. 831-839.
51. P.P.C. Udani, M.R., *Comparative Study on The Photocatalytic Hydrogen Production from Methanol over Cu-, Pd-, Co- and Au-Loaded TiO₂*. Oil & Gas Science and Technology, 2018: p. 832-840.
52. Gümeçi, C., et al., *Synthesis of PtCu₃ bimetallic nanoparticles as oxygen reduction catalysts via a sonochemical method*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(6): p. 2322.
53. Ivandini, W.P.W.a.T.A., *Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of Au@Pd core shell nanoparticles*. Mater. Sci. Eng., 2018. **188**: p. 1-4.
54. Wang, B., et al., *Photocatalytic Sonogashira reaction over silicon carbide supported Pd-Cu alloy nanoparticles under visible light irradiation*. Catalysis Science & Technology, 2018. **8**(13): p. 3357-3362.
55. Mazumder, V., et al., *A facile synthesis of MPd (M = Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation*. Nano Lett, 2012. **12**(2): p. 1102-6.
56. Srinoi, P., et al., *Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications*. Applied Sciences, 2018. **8**(7): p. 1106.

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Γιακούμπτ Αναστασία

📍 Τρωων 131, Αθήνα (Ελλάδα)

☎ 6989143542

✉ nancy.giakoub08@gmail.com

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

01/05/2015–01/09/2015

Μελία

-Παρασκευή φυσικών καλλυντικών

-Πώληση

01/02/2013–01/01/2014

Ιατρείο, Θεσσαλονίκη

-Γραμματειακή υποστήριξη

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

01/10/2010–01/03/2016

Μηχανικών Επιστήμης Υλικών

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (Ελλάδα)

01/09/2017–15/10/2019

Μεταπτυχιακό Στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα (Ελλάδα)

05/2019

Συμμετοχή στο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (12ΠΕΣΧΜ) με θέμα " Sonoelectrochemical synthesis of monometallic and bimetallic nanoparticles "

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Ξένες γλώσσες

	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
αγγλικά	B2		B2		B2
ισπανικά	B1	B1	B1	B1	B1
αραβικά	B1		B1		B1

Επίπεδα: A1 και A2: Βασικός χρήστης - B1 και B2: Ανεξάρτητος χρήστης - C1 και C2: Έμπειρος χρήστης
Κοινό Ευρωπαϊκό Πλαίσιο Αναφοράς για Γλώσσες

Δίπλωμα οδήγησης

B