



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**



**Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών**

**«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»**

**Δημιουργία νανοσωματιδίων χρυσού προερχόμενα από  
αερολύματα, την επικάλυψη τους σε επιφάνειες και μελέτη  
της συμπεριφοράς τους**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**του Απόστολου Δουζένη**

**Επιβλέπων: Δημήτρης Τσουκαλάς**

**Αθήνα, Οκτώβριος, 2021**



## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού «Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές» του τμήματος Σ.Ε.Μ.Φ.Ε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2020 – 2021 υπό την επίβλεψη του κ. Κωνσταντίνου Γιαννακόπουλου, ερευνητή του Δημοκρίτου, και του κ. Δημήτρη Τσουκαλά, καθηγητή στο τμήμα Νανοτεχνολογίας και Νανοϋλικών. Οι πειραματικές διαδικασίες έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος με υπεύθυνο τον κ. Κωνσταντίνο Ελευθεριάδη, ερευνητή του Δημοκρίτου, στις εγκαταστάσεις του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

## Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή δε θα μπορούσε να είχε ξεκινήσει αν δε μου δινόταν η ευκαιρία από τον κ. Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο και τον κ. Κωνσταντίνο Ελευθεριάδη οι οποίοι πίστεψαν πως μπορώ να τα καταφέρω και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ξεχωριστά. Οι συμβουλές τους και η παρουσία τους ήταν πολύτιμες για την ολοκλήρωση του έργου.

Αυτή η διπλωματική δε θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς τη βοήθεια και τις σημαντικές/καίριες διορθώσεις του κ. Μιχάλη Λασιθιωτάκη, μεταδιδακτορικού και ερευνητή στην Ε.Ε.Α.Ε., ο οποίος στάθηκε δίπλα μου στις δύσκολες στιγμές που τα πειράματα δε μπορούσαν να ολοκληρωθούν ή χρειάστηκε μία αντικειμενική ματιά για να ολοκληρωθούν.

Επίσης θα ευχαριστήσω την κ. Ναυσικά Μούτη, μεταπτυχιακή φοιτήτρια, για τις εικόνες μικροσκοπίας που μου παρείχε και χωρίς αυτές δε θα μπορούσα να μελετήσω τα δείγματα.

Τους φίλους μου και τους γονείς μου θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για το ρόλο που έπαιξαν μέχρι σήμερα στην ακαδημαϊκή μου πορεία. Τέλος ένα τεράστιο ευχαριστώ στην κοπέλα μου την Κατερίνα που με άντεξε όλο αυτό το διάστημα και για την υπομονή της όταν τίποτα δεν πήγαινε καλά και όλα μου φαίνονταν μαύρα.

## Περίληψη

Η εργασία αυτή ασχολείται με την παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού και τη μελέτη της συμπεριφοράς τους ελεύθερα και όταν επικάθονται σε επιφάνειες. Στο παρελθόν έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες με διαφορετικά φέροντα αέρια ή/και ηλεκτρόδια (χαλκού, άνθρακα κτλ). Παρόλα αυτά επιλέχθηκε το συγκεκριμένο μέταλλο κυρίως επειδή δεν οξειδώνεται. Στα προηγούμενα πειράματα τα οξείδια των μετάλλων προκαλούσαν μία σχετική ανακρίβεια (αλλαγή της αγωγιμότητας) κατά τη μελέτη των σωματιδίων, καθώς δε γινόταν να διαχωριστούν σε ένα απλό μικροσκόπιο από τα μη οξειδωμένα μέρη του νανοϋλικού.

Για το σκοπό της διπλωματικής αυτής χρησιμοποιήθηκε συσκευή παραγωγής σπινθήρων (Spark) που βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του Δημοκρίτου στο εργαστήριο Ελέγχου Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος, όπως και ο υπόλοιπος εξοπλισμός, ο οποίος διατέθηκε για την περάτωση των πειραμάτων. Όλα τα δείγματα και οι εικόνες μικροσκοπίας αποθηκεύτηκαν για περαιτέρω μελέτη στο εργαστήριο. Στόχος αυτής της εργασίας ήταν να καταστούν πειράματα με επαναλήψιμο τρόπο, ώστε να επιβεβαιωθεί η λειτουργία του Spark αφενός, αφετέρου να πραγματοποιηθεί μία επιβεβαίωση της εξάρτησης των διαφόρων μεταβλητών του στο σχηματισμό και την εναπόθεση πρωτογενών (primary) σωματιδίων.

Αρχικά πραγματοποιείται στο πρώτο κεφάλαιο μία βιβλιογραφική ανασκόπηση της παραγωγής, των ιδιοτήτων και της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση της συσκευής Spark (χαρακτηριστικά και λειτουργία). Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται οι δειγματοφορείς εναπόθεσης οι οποίοι ήταν: υφάσματα βισκόζης, υφάσματα ενεργού άνθρακα βισκόζης και φίλτρα με ίνες υάλου. Στο τέταρτο κεφάλαιο πραγματοποιείται μία ανάλυση των τεχνικών μικροσκοπίας που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος όπου στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύεται η προετοιμασία του εκάστοτε πειράματος (πειραματική διάταξη, παράμετροι του πειράματος, η διαδικασία μετρήσεων και τα όργανα μετρήσεων). Στο προτελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συνολικά με περιγραφές και οι εικόνες μικροσκοπίας που ελήφθησαν και τέλος γίνεται μία ανάλυση των συμπερασμάτων που εξήχθησαν από όλα τα πειράματα.

## Abstract

In this work, the main goal was the production of gold nanoparticles and the study of their behavior by deposition on surfaces or freely flowing. Past studies have taken place with different carrier gases and/or electrodes (copper, carbon etc), however gold was chosen mainly because it is a non-oxidizing metal. In previous experiments metal oxides caused inaccuracies studying them (different conduction), as they could not be distinguished from non-oxidized nanoparticles under the observation of a microscope.

For the purpose of this thesis the spark generator of NCSR Democritos of the lab of Environmental Radioactivity Laboratory was used, as was the rest of the equipment. All specimens and microscopy images were retained for further study in the laboratory. The main aspect of this thesis was the conduct of experiments in order to confirm the function of Spark on the one hand, and on the other to confirm the dependence of its various variables on the formation and deposition of primary particles.

In the first chapter a theoretical analysis of nanoparticles (production, properties and deposition) is performed. The second chapter analyzes the spark generator (features and function). The third chapter analyzes the deposition samples which were: viscose fabrics, viscose activated carbon fabrics and borosilicate filters. The fourth chapter provides an analysis of the microscopy techniques. Then the experimental part follows where in the fifth chapter the preparation of the respective experiment is presented (experimental setup, parameters of the experiment, measurement procedure and measuring instruments). The penultimate chapter presents the results as a whole with descriptions and microscopy images obtained. Also it provides an analysis of the conclusions drawn from all the experiments.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	1
Ευχαριστίες .....	4
Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Νανοδομημένα .....	10
1.1 Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών.....	11
1.1.1 Τεχνικές Top – Down .....	12
1.1.2 Τεχνικές Bottom – UP .....	13
1.2 Μέγεθος των σωματιδίων .....	15
1.2.1 Σχήμα νανοδομημένων.....	17
1.2.2 Ενδεικτικά υλικά για δημιουργία νανορευστών.....	18
1.3 Ιδιότητες των νανοδομημένων .....	19
1.4 Εναπόθεση νανοδομημένων .....	21
1.4.1 Επικάλυψη μέσω βύθισης (dip coating).....	22
1.4.2 Επικάλυψη μέσω περιστροφής (spin coating).....	22
1.4.3 Μέθοδος εξάχνωσης .....	23
1.4.4 Μέθοδος εκκένωσης αίγλης (Glow-Discharge Technologies).....	23
1.4.5 Χημικές διεργασίες αέριας φάσης (Gas-Phase Chemical Processes).....	24
1.4.6 Χημικές διεργασίες υγρής φάσης (Liquid-Phase Chemical Formation).....	24
Βιβλιογραφία 1 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	25
Κεφάλαιο 2: Παραγωγή νανοδομημένων .....	27
2.1 Πηγή νανοδομημένων εκκένωσης σπινθήρα (Spark).....	27
2.2 Πηγή νανοδομημένων της εταιρείας Fassmatech .....	28
2.2.1 Τρισδιάστατο μοντέλο.....	30
2.3 Τροφοδοτικό Υψηλής Τάσης και Έντασης.....	31
2.3.1 Ηλεκτρικό κύκλωμα.....	31
2.3.2 Τάση διάσπασης.....	32
2.3.3 Χωρητικότητα, συχνότητα και ενέργεια .....	32
2.4 Φέρον αέριο.....	33
2.5 Τάση αποκοπής .....	34
2.6 Συμβολή του φέροντος αερίου στο σχηματισμό συσσωματωμάτων .....	34
2.7 Εξάρτηση του σχηματισμού σωματιδίων ως προς την απόσταση των ηλεκτροδίων .....	35

Βιβλιογραφία 2 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	37
Κεφάλαιο 3: Δειγματοφορείς .....	38
3.1 Υφάσματα Βισκόζης (VRC).....	38
3.1.1 Παραγωγή ινών βισκόζης.....	39
3.2 Υφάσματα ενεργού άνθρακα Βισκόζης (ACC) .....	40
3.2.1 Παραγωγή ινών ενεργού άνθρακα βισκόζης .....	41
3.2.2 Ανθρακοποίηση και μηχανισμός ενεργοποίησης .....	41
3.2.3 Επιφανειακή μορφολογία και γεωμετρία.....	42
3.2.4 Δομικά χαρακτηριστικά .....	42
3.2.5 Χημική σύνθεση της επιφάνειας .....	44
3.3 Φίλτρα με υάλινες ίνες.....	45
Βιβλιογραφία 3 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	47
Κεφάλαιο 4: Τεχνικές χαρακτηρισμού .....	48
4.1 Τεχνικές μικροσκοπίας .....	48
4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	48
4.2.1 Λειτουργία SEM .....	49
4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	55
4.4 Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτινών X (EDS).....	60
4.5 Σωματιδιακός μετρητής ελέγχου κινητικότητας (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS).....	62
Βιβλιογραφία 4 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	64
Πειραματικό μέρος.....	66
Κεφάλαιο 5: Προετοιμασία πειράματος .....	67
5.1 Εισαγωγή.....	67
5.2 Πειραματική διάταξη.....	67
5.3 Παράμετροι του πειράματος.....	71
5.4 Διαδικασία μετρήσεων.....	71
5.5 Όργανα μετρήσεων.....	72
Βιβλιογραφία 5 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου .....	76
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα .....	77
6.1 Εισαγωγή.....	77
6.2 Μελέτη των παραμέτρων.....	77
6.2.1 Εξάρτηση της συχνότητας από την απόσταση των ηλεκτροδίων .....	78
6.2.2 Εξάρτηση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων από την απόσταση των ηλεκτροδίων.....	79



6.2.3 Εξάρτηση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων από τη ροή με σταθερή απόσταση ηλεκτροδίων.....	84
6.2.4 Εξάρτηση του πλήθους νανοσωματιδίων από την τάση εισόδου με σταθερή ροή και απόσταση.....	88
6.2.5 Μέτρηση μάζας ηλεκτροδίων.....	90
6.3 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων χρυσού (ηλεκτρονική μικροσκοπία).....	91
6.3.1 Εναποθέσεις σε επιφάνειες μικροσκοπίας διέλευσης.....	92
6.3.2 Εναποθέσεις σε φίλτρα με ίνες πυριτίου (borosilicate filters) .....	94
6.3.3 Εναποθέσεις σε επιφάνεια ενεργού άνθρακα βισκόζης.....	104
6.4 Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	106
6.5 Συμπεράσματα.....	111
Βιβλιογραφία 6 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	114

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Νανοσωματίδια

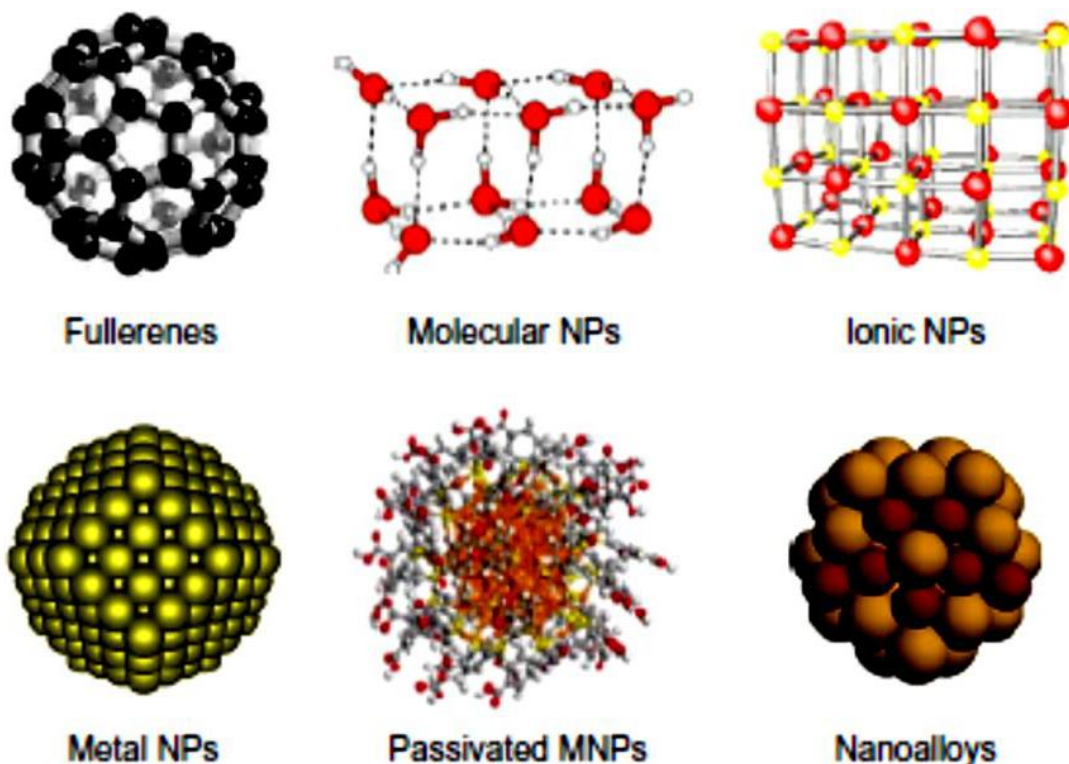
Με τον όρο «νανοσωματίδια» είτε κάποιου μετάλλου είτε γενικότερα κάποιου υλικού ονομάζονται συστάδες ατόμων, ιόντων, μορίων οι οποίες έχουν τυπικό μέγεθος 1 - 100nm. Τα νανοσωματίδια λοιπόν αποτελούν μια από της πιο ενδιαφέρουσες ομάδες υλικών, καθώς η μελέτη των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους αποτελεί πόλο έλξης για πολλές επιστημονικές ομάδες ανά τον κόσμο.

Τα νανοσωματίδια θεωρούνται ξεχωριστή ομάδα υλικών καθώς συχνά οι ιδιότητές τους διαφέρουν από εκείνες τόσο των διακριτών ατόμων όσο και από το συμπαγές υλικό. Βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (εμβαδόν ανά μονάδα μάζας) και άρα η συγκέντρωση επιφανειακών ατόμων (επιφανειακά άτομα ανά συνολικά άτομα) σε σχέση με τα συνηθισμένα μεγέθη ύλης. Νανοσωματίδια μπορούν να παρασκευαστούν από τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και μπορούν να διαχωριστούν με βάση τον τύπο των ατόμων που τα αποτελούν και τη φύση των δεσμών που συγκρατούν τα άτομα που τα αποτελούν (Εικόνα 1). Μια ομάδα νανοσωματιδίων είναι τα οξειδία των μετάλλων, τα διμεταλλικά νανοσωματίδια (nanoalloys, core-shell) και τα μεταλλικά νανοσωματίδια [1, 2].

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων αυτών, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το φάσμα απορρόφησής τους το οποίο εμφανίζει ένα μέγιστο απορρόφησης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το οποίο αποτελεί και χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου μετάλλου. Συγκεκριμένα η κορυφή αυτή που παρουσιάζουν τα συστήματα νανοσωματιδίων μετάλλων ονομάζεται συντονισμός επιφανειακού πλασμονίου (Surface Plasmon Resonance, SPR). Ο συντονισμός αυτός εμφανίζεται γενικά σε συστήματα νανοσωματιδίων και οφείλεται στη συλλογική ταλάντωση των ηλεκτρονίων της επιφάνειας του μετάλλου.

Εξαιτίας του SPR τα συστήματα νανοσωματιδίων, ανάλογα με το μέγεθός τους, εμφανίζουν διαφορετικά χρώματα [2]. Στην περίπτωση που η διάμετρος των νανοσωματιδίων αυξηθεί πάνω από ένα όριο τότε η συχνότητα στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της απορρόφησης μετακινείται προς μικρότερες συχνότητες (red shift). Γενικά, η θέση και το εύρος του επιφανειακού πλασμονίου επηρεάζονται καθοριστικά από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η μορφολογία τους, η

κατανομή μεγεθών των νανοσωματιδίων καθώς και η διηλεκτρική σταθερά του μέσου που τα περιβάλλει.

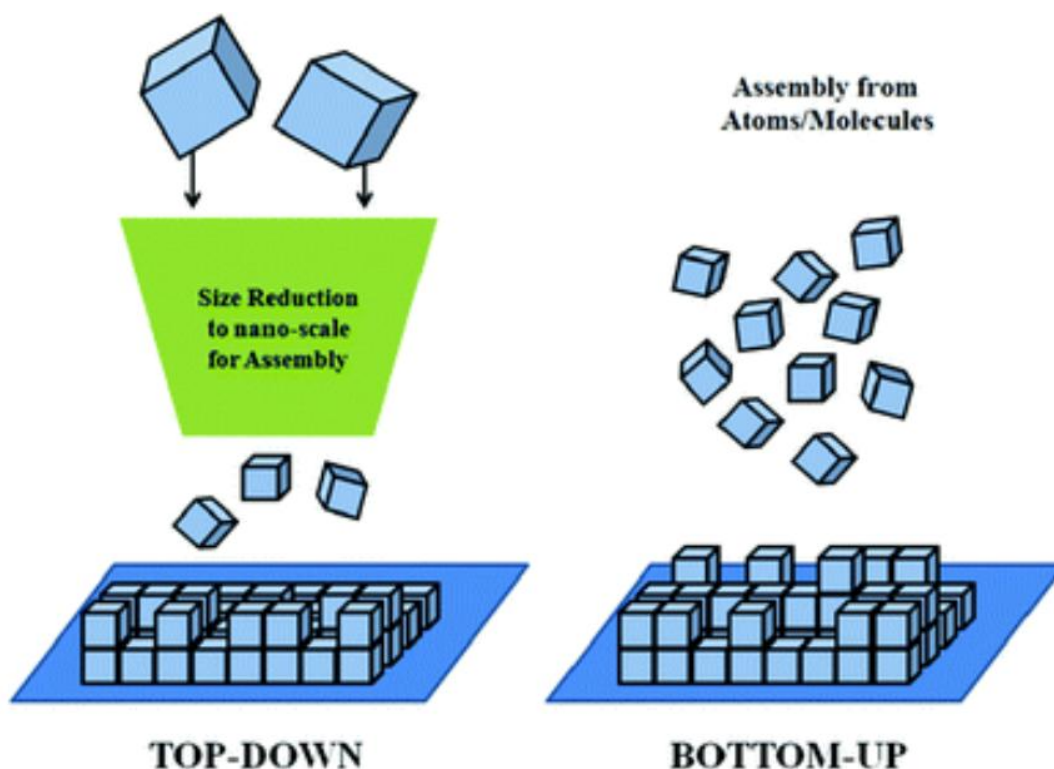


Εικόνα 1: Τύποι νανοδομών [2]

## 1.1 Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών

Στο φυσικό κόσμο τα άτομα αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες της ύλης και ο συνδυασμός τους οδηγεί στη δημιουργία σύνθετων ενώσεων, όπως είναι τα μόρια. Στη νανοτεχνολογία υπάρχουν δύο κύριες προσεγγίσεις κατασκευής νανοϋλικών και νανοδομών. Η πρώτη από αυτές αναφέρεται ως «από κάτω προς τα πάνω» προσέγγιση (bottom - up approach). Κύριος σκοπός της τεχνικής αυτής είναι ο κατάλληλος συνδυασμός μικρότερων δομών, ώστε να δημιουργηθεί μία μεγάλη πολύπλοκη δομή. Η δεύτερη από αυτές αναφέρεται ως «από πάνω προς τα κάτω» προσέγγιση (top - down approach) κατά την οποία ένα υλικό μεγάλων διαστάσεων χρησιμοποιείται για να κατακερματιστεί σε μικρότερες δομές με τη βοήθεια κατάλληλων διεργασιών [3].

Και οι δύο αυτές τεχνικές μπορούν να πραγματοποιηθούν σε αέρια, υγρή, στερεή φάση, ακόμη και σε κενό αέρος. Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοϋλικών και στις δύο αυτές προσεγγίσεις έχουν ως κύριο σκοπό, τον έλεγχο του μεγέθους, της σύνθεσης και του σχήματος του υλικού ή της δομής που κατασκευάζεται [4, 8].



Εικόνα 2: Μέθοδος Top-down και Bottom-up αντίστοιχα [3]

### 1.1.1 Τεχνικές Top – Down

Η τεχνική Top-Down επιδιώκει τη σύνθεση νανοδομών από μεγαλύτερα σε μέγεθος υλικά τα οποία με τη βοήθεια εξωτερικών μηχανισμών κατακερματίζονται ώστε να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες και μέγεθος μίας νανοδομής. Ορισμένες από τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοϋλικών είναι η ιοντική λείανση, η λιθογραφία, κτλ. Οι διαδικασίες αυτές λαμβάνουν χώρα πολύ συχνά σε ένα περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας ή στο κενό. Αμέσως μετά το τέλος των διαδικασιών αυτών οι δομές που κατασκευάζονται είναι ακόμη ενεργές με αποτέλεσμα να υπάρχει η δυνατότητα να σχηματίσουν συσσωματώματα.

Παρατίθενται οι δύο πιο γνωστές τεχνικές:

- **Λιθογραφία:** είναι μία χημική διαδικασία η οποία ανήκει στην κατηγορία της τεχνικής Top - Down και η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή νανοδομών. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας στο υπόστρωμα τοποθετείται ένα υμένιο το οποίο περιλαμβάνει τη χημική ένωση από την οποία θα προέλθει τελικά η νανοδομή. Πάνω από το υμένιο τοποθετείται ένα φωτοευαίσθητο πολυμερές για την προστασία του και μία μάσκα που διαθέτει διαφανή και αδιαφανή μέρη ανάλογα με το επιθυμητό σχήμα και δομή της νανοδομής. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια φωτός χαράσσεται το υμένιο, μόνο στις διαφανείς περιοχές της μάσκας ώστε να προκύψει το σχήμα της νανοδομής. Η τελική νανοδομή προκύπτει αφού προστεθεί ακετόνη ώστε να διασπάσει και το φωτοευαίσθητο πολυμέρες που έχει απομείνει στη δομή [5, 9].
- **Ιοντική λείανση (Ion milling):** Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας χρησιμοποιείται πλάσμα το οποίο αφαιρεί την κατάλληλη ποσότητα ενός υλικού. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα θάλαμο κενού με το υπόστρωμα να είναι τοποθετημένο μέσα στο θάλαμο αλλά ηλεκτρικά απομονωμένο από αυτόν. Ο ιονισμός επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου. Με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου τα θετικά ιόντα του πλάσματος συγκρούονται με την επιφάνεια του υποστρώματος ώστε να επιτευχθεί η εγχάραξη της [6, 10].

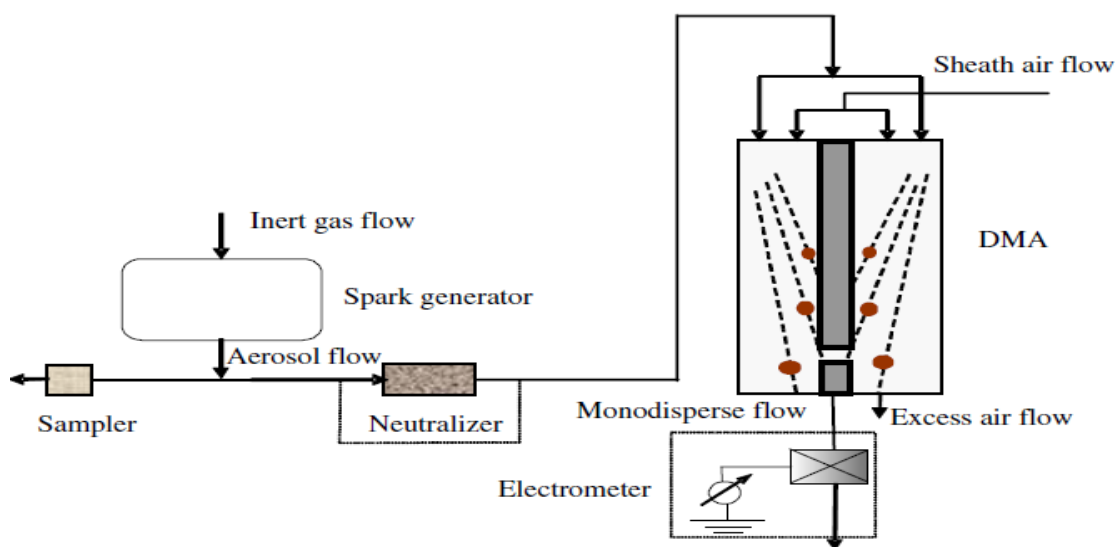
### 1.1.2 Τεχνικές Bottom – UP

Η τεχνική Bottom-Up είναι η διαδικασία κατά την οποία από πολύ μικρές δομικές μονάδες, όπως είναι τα άτομα ή τα μόρια, κατασκευάζουν πολύπλοκες δομές με τη βοήθεια χημικών και φυσικών διαδικασιών. Οι πιο γνωστές είναι η πυρόλυση, η τριβή, η συμπύκνωση και η μέθοδος παραγωγής με χρήση Laser. Αναλυτικότερα έχουμε:

- **Πυρόλυση:** με αυτήν τη μέθοδο το υλικό διοχετεύεται μέσω ενός στομίου υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Το υλικό με αυτόν τον τρόπο θερμαίνεται δημιουργώντας νανοσωματίδια τα οποία στη συνέχεια σταθεροποιούνται έχοντας μικρή κατανομή μεγέθους. Τα προϊόντα της πυρόλυσης συνήθως

είναι αδρανή σωματίδια και συσσωματώματα αντί για μεμονωμένα σωματίδια.

- Ηλεκτρική εκκένωση (Spark): με αυτήν τη μέθοδο χρησιμοποιείται πλάσμα το οποίο μεταφέρει την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να προκληθεί εξάχνωση ενός υλικού. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι της τάξεως των 10,000°K. Ο σχηματισμός των σωματιδίων λαμβάνει χώρα κατά την ψύξη του εξαχνωμένου υλικού [7, 8].



Σχήμα 1: Τυπικό σχεδιάγραμμα της μεθόδου Spark [7]

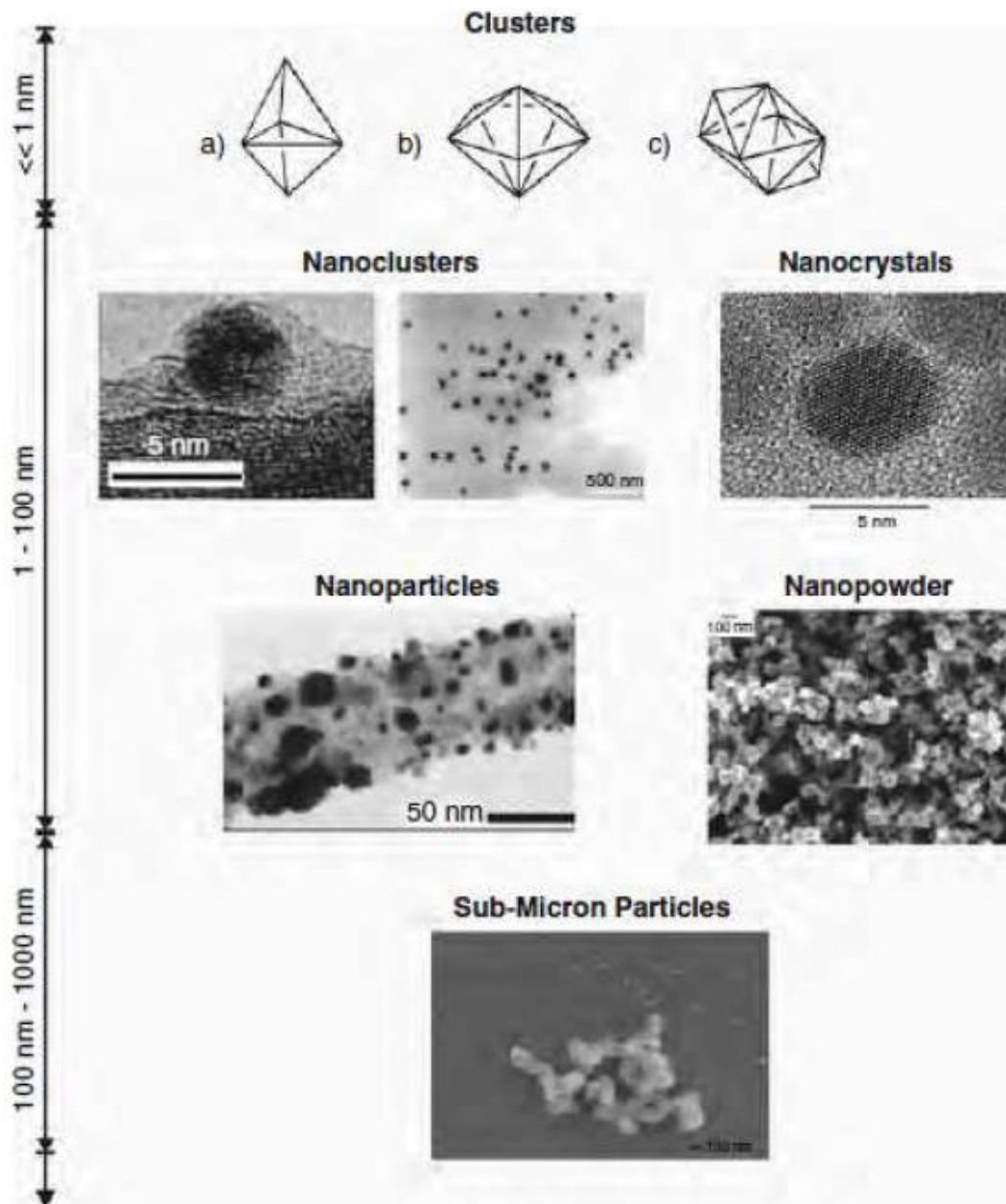
- Τριβή: με αυτήν τη μέθοδο σωματίδια ανεξαρτήτως σχήματος αλέθονται σε ειδικούς μύλους ώστε να δημιουργηθούν μικρότερα σωματίδια με νανοδιαστάσεις.
- Συμπύκνωση: με αυτήν τη μέθοδο υπάρχουν ειδικοί φούρνοι πολύ υψηλών θερμοκρασιών όπου τοποθετείται το υλικό προς επεξεργασία και στη συνέχεια εξατμίζεται σχηματίζοντας αέριο, το οποίο διαχέεται μέσα σε ένα υγρό και ψύχεται. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται τα νανοσωματίδια.
- Μέθοδος αποδόμησης υλικού με χρήση παλμικού laser: αναπτύχθηκε το 1960 αναπτύχθηκε για πρώτη φορά για την παρασκευή νανοσωματιδίων σε υγρό περιβάλλον. Για την παραγωγή νανοσωματιδίων υπάρχει μια διάταξη στην οποία απελευθερώνεται μια δέσμη, εστιάζεται με ένα μεγεθυντικό φακό και στη συνέχεια με τη βοήθεια κατόπτρων προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια

ενός μεταλλικού αντικειμένου που βρίσκεται μέσα σε υγρό. Από αυτό το αντικείμενο παράγονται τα νανοσωματίδια [10, 12].

- Η τεχνική της κολλοειδούς γέλης (sol-gel) είναι μία βιομηχανική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την παραγωγή πηκτωμάτων από ένα υγρό κολλοειδές διάλυμα. Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η τεχνική αυτή για την παραγωγή των υλικών είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά τη διαδικασία αυτή και η ικανότητα προσαρμογής της σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές [13].
- Η τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών είναι μία χημική διαδικασία που κύριο σκοπό έχει τη σύνθεση υλικών υψηλής καθαρότητας και επιδόσεων. Η χημική αυτή διαδικασία χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη σύνθεση λεπτών υμενίων για την κατασκευή ημιαγωγών [4, 11].
- Η επιταξία μοριακών δεσμών (Molecular Beam Epitaxy, MBE), είναι και αυτή μία διαδικασία για τη σύνθεση μίας νανοδομής, κατά την οποία το κύριο σώμα από το οποίο θα κατασκευαστεί η νανοδομή τοποθετείται μέσα σε ένα θάλαμο κενού [14, 15].

## 1.2 Μέγεθος των σωματιδίων

Ως νανοσωματίδιο ορίζεται κάθε στερεό που και οι τρεις διαστάσεις του βρίσκονται κάτω από τα 100nm [3]. Τυπικά, ως κατώτατο όριο στο μέγεθός του μπορεί να θεωρηθεί το 1nm (Εικόνα 3), ενώ για ακόμη μικρότερα συστήματα, ο όρος μοριακό συσσωμάτωμα (cluster) είναι πιο σωστός. Στην περίπτωση που τα νανοσωματίδια εμφανίζουν κρυσταλλική ατομική δομή, συχνά αναφέρονται ως νανοκρύσταλλοι (nanocrystals) και ως νανοσκόνη (nanopowder) όταν είναι άμορφα χωρίς καμία ομοιογένεια στο σχήμα και στο μέγεθος. Η αμέσως παραπάνω κλίμακα είναι η μικροκλίμακα (100nm-1μ) και από εκεί και πάνω μιλάμε πλέον για μακροσκοπικά υλικά "όγκου" (bulk). Αξίζει να αναφερθεί και ο όρος κβαντική τελεία (quantum dot) που περιγράφει νανοσωματίδια ημιαγώγιμα, κάτω συνήθως από τα 10nm, με βασικό τους γνώρισμα το μεγάλο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, που οδηγεί σε πολύ καλά διαχωρισμένες ενεργειακές καταστάσεις.



Εικόνα 3: Ονομασία των σχηματισμών στη νανοκλίμακα [2]

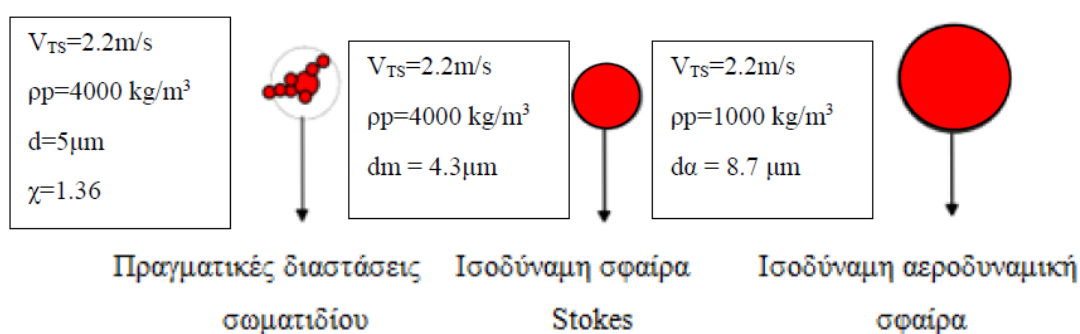
Τα σωματίδια σε αιωρούμενη μορφή εμφανίζουν συχνά απροσδιόριστο σχήμα με αποτέλεσμα η διάμετρος τους να είναι δύσκολα μετρήσιμη. Προκειμένου να αντιπαρέλθουμε του προβλήματος αυτού έχει καθιερωθεί ένα μέγεθος, η «γεωμετρική διάμετρος», ενώ για μη σφαιρικά σωματίδια γίνεται επίσης η χρήση της «ισοδύναμης διαμέτρου, η οποία καθορίζεται από τις φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων [4,5].

Μία ισοδύναμη διάμετρος η οποία βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην τεχνολογία των αερολυμάτων είναι η «αεροδυναμική διάμετρος» ( $d_a$ ), η οποία ορίζεται ως «η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου πυκνότητας  $1000 \text{ kg/m}^3$ , το οποίο έχει την ίδια



τελική ταχύτητα πτώσης/καθίζησης στον αέρα με το υπό εξέταση μη-σφαιρικό σωματίδιο».

Ένας άλλος τύπος ισοδύναμης διαμέτρου είναι η διάμετρος Stokes ( $d_p$ ) ή διάμετρος κινητικότητας, η οποία ορίζεται ως «η διάμετρος μιας σφαίρας που έχει την ίδια πυκνότητα και ίδιο ρυθμό καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο». Συγκεκριμένα, σωματίδια με το ίδιο μέγεθος και σχήμα, όμως που έχουν διαφορετικές πυκνότητες, θα παρουσιάζουν ίδιες διαμέτρους Stokes, αλλά όχι τις ίδιες αεροδυναμικές διαμέτρους (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Μη σφαιρικό σωματίδιο και τα σφαιρικά του ισοδύναμα [1, 2]

Η διάμετρος των σωματιδίων είναι μια χαρακτηριστική αλλά δύσκολα μετρούμενη ποσότητα. Εάν τα σωματίδια είναι όλα σφαιρικά τότε προφανώς χρησιμοποιείται η ακτίνα της σφαίρας. Σωματίδια τα οποία προέρχονται από τεμαχισμό ενός στερεού σώματος ή με τη βοήθεια του φυσικού φαινομένου της κρυστάλλωσης, στην συντριπτική τους πλειοψηφία αποκλίνουν της σφαιρικής μορφολογίας [9, 10].

### 1.2.1 Σχήμα νανοσωματιδίων

Το σχήμα των νανοσωματιδίων μπορεί να ποικίλει μεταξύ συμμετρικών μορφολογιών όπως η σφαίρα, ο κύβος, τα πολύεδρα και ανισότροπων όπως ράβδος, διακλαδισμένα συστήματα και διάφορες ακόμη πιο σύνθετες δομές. Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την τελική δομή εντοπίζονται αρχικά στην κρυσταλλική φάση στην οποία σχηματοποιούνται οι αρχικοί πυρήνες των νανοσωματιδίων και στα χαρακτηριστικά κάθε μοναδιαίας κυψελίδας [7]. Θεωρητικά ο αρχικός πυρήνας μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διάφορες φάσεις αλλά αυτή που εμφανίζεται τελικά ως

πιο σταθερή καθορίζεται κυρίως από θερμοδυναμικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία. Επόμενο καθοριστικό στάδιο είναι εκείνο της ανάπτυξης των πυρήνων όπου μπορεί να γίνει επιλογή στο ποιες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις θα αναπτυχθούν και ποιες όχι ρυθμίζοντας έτσι την τελική αρχιτεκτονική. Ένας από τους τρόπους ώστε να γίνει αυτό, είναι η χρήση κατάλληλων οργανικών μορίων που δένονται ισχυρά ή πιο ασθενικά σε συγκεκριμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα μειώνοντας ή και μηδενίζοντας το ρυθμό της περαιτέρω ανάπτυξή τους. Στα επίπεδα όμως, που δεν προσδέθηκαν τα μόρια η ανάπτυξη συνεχίζεται, οπότε το νανοσωματίδιο "μεγαλώνει" πλέον ανισότροπα [9].

### 1.2.2 Ενδεικτικά υλικά για δημιουργία νανορευστών

Τα νανορευστά είναι ένα πολύ μεγάλο πεδίο χρήσης νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση νανορευστών είναι μέταλλα (Cu, Ni, Al, Au, Ag), οξειδία μετάλλων ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , CuO,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $BaTiO_3$ ) αλλά και πολλά άλλα υλικά (CNT, SiC,  $CaCO_3$ , γραφένιο) με μεγέθη 1-100 nm. Μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται είναι:

- Νανοσωματίδια χρυσού(Au): Συντίθενται εύκολα, είναι χημικά σταθερά, βιοσυμβατά και έχουν καλές οπτικές ιδιότητες (δημιουργούν συσσωματώματα και δομές που είναι εμφανείς στο μικροσκόπιο σάρωσης).
- Νανοσωματίδια αργύρου(Ag) :Έχουν εξίσου καλές οπτικές ιδιότητες με τα νανοσωματίδια του χρυσού, βρίσκουν εφαρμογή σε βιολογικά συστήματα σαν βιολογικοί αισθητήρες ανίχνευσης ουσιών, έχουν όμως μικρή σταθερότητα. Λόγω των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές όπως π.χ. σε ρούχα.
- Νανοσωματίδια χαλκού (Cu): Όλκιμα μεταλλικά νανοσωματίδια με υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Λόγο της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας – όγκου έχουν πολύ ισχυρή καταλυτική δράση καθώς επίσης χρησιμεύουν ως αντιμυκητιακά και αντιβακτηριακά μέσα.
- Νανοσωματίδια αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ): Έχουν υψηλή σκληρότητα, καλή σταθερότητα και χρησιμοποιούνται σε πολλά προϊόντα όπως πλαστικά, κεραμικά κ.α. για ενίσχυση και βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

- Νανοδοματίδια τιτανίου (Ti): Έχουν μικρό βάρος και είναι ανθεκτικά στη διάβρωση. Επίσης έχουν μεγάλη αντοχή στην ακτινοβολία.
- Νανοδοματίδια διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>): Είναι σταθερά, έχουν χαμηλή τοξικότητα και θερμική αγωγιμότητα [13].

### 1.3 Ιδιότητες των νανοδοματιδίων

Οι εξωτικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα νανοδοματίδια βρίσκονται ανάμεσα σε αυτές που εμφανίζουν τα άτομα και σε αυτές που εμφανίζουν τα χύδην (bulk) υλικά. Οι βασικοί λόγοι για την ιδιαίτερη φυσικοχημική συμπεριφορά τους εντοπίζονται στον αριθμό των ατόμων στην επιφάνεια τους καθώς και σε κβαντομηχανικά φαινόμενα, που εισάγουν περιορισμούς στις κινήσεις και τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων [11]. Στην περίπτωση για παράδειγμα σφαιρικών νανοδοματιδίων είναι γνωστό ότι η επιφάνειά τους (S) μεταβάλλεται ανάλογα με το τετράγωνο της ακτίνας (r), ενώ ο όγκος τους (V) ανάλογα με τον κύβο της ακτίνας. Ο ολικός αριθμός (N) των ατόμων από την άλλη που υπάρχουν σε ένα σφαιρικό δοματίδιο μεταβάλλεται ανάλογα με τον όγκο του.

$$S \sim r^2, V \sim r^3, N \sim r^3$$

Το κλάσμα των ατόμων (F) που βρίσκονται στην επιφάνεια μεταβάλλεται ανάλογα με την επιφάνειά του διαιρεμένη με τον όγκο του, ή αλλιώς αντιστρόφως ανάλογο με την ακτίνα που είναι ίση με την τρίτη ρίζα του συνολικού αριθμού των ατόμων, δηλαδή:

$$F \sim \frac{S}{V} \sim \frac{1}{r} \sim \frac{1}{N^{1/3}}$$

Στην ίδια σχέση υπακούουν και νανοδοματίδια κυβικού σχήματος. Επομένως κάθε ιδιότητα που εξαρτάται από τα επιφανειακά άτομα, αναμένεται να μεταβάλλεται ανάλογα με την ποσότητα  $N^{-1/3}$ . Ένα παράδειγμα είναι ο αριθμός συναρμογής των επιφανειακών ατόμων ( $\langle NN \rangle$ ), ο οποίος μειώνεται όσο μικραίνει ο όγκος του νανοδοματιδίου υπακούοντας στην παραπάνω σχέση.

Μία άλλη σημαντική συνέπεια της ύπαρξης μεγάλου αριθμού επιφανειακών ατόμων, είναι η μείωση του σημείου τήξεως των στερεών καθώς μειώνεται το μέγεθός τους. Η μειωμένη σταθερότητα των επιφανειακών ατόμων επιτρέπει το ευκολότερο "σπάσιμο" των μεταξύ τους δεσμών, οπότε το υλικό περνάει στην υγρή φάση ακόμα και σε μικρότερη θερμοκρασία από ότι το αντίστοιχο bulk.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες επίσης επηρεάζονται δραματικά από το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τα ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα των κρυσταλλικών στερεών σχηματίζουν ζώνες και δεν είναι διακριτά μεταξύ τους. Στα νανοσωματίδια αντίθετα είναι διακριτές αλλά με μικρότερο ενεργειακό κενό από ότι τα άτομα. Αυτό οφείλεται στους επιπλέον κβαντικούς περιορισμούς, που εισάγονται στα ηλεκτρόνια λόγω μείωσης του διαθέσιμου χώρου μέσα στον οποίο μπορούν να κινηθούν. Όσο το μέγεθος μικραίνει το ενεργειακό κενό μεγαλώνει ώστε για τη διέγερση των ηλεκτρονίων να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια. Ακόμη και η μεταφορά ενός μόνου ηλεκτρονίου στο σύστημα οδηγεί σε σημαντικά φαινόμενα φόρτισης.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων, αφού επηρεάζονται δραστικά από το μέγεθος. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελούν τα ευγενή μέταλλα, τα οποία καθώς περνούν στη νανοδιάσταση, το μέγεθός τους γίνεται συγκρίσιμο με τη μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων, δηλαδή την απόσταση που διανύει ένα ηλεκτρόνιο μεταξύ των διαδοχικών σκεδάσεων που υφίσταται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Κάτι τέτοιο έχει ως συνέπεια να εμφανίζουν τα νανοσωματίδια έντονη απορρόφηση στο ορατό και στο κοντινό υπεριώδες μέρος του H/M φάσματος, που σχετίζεται με τα επιφανειακά πλάσμονια [15, 16].

Από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που επηρεάζονται από τη νανοδόμηση των υλικών είναι οι μαγνητικές. Η παραμένουσα μαγνήτιση των διφασικών σκληρών/μαλακών μαγνητικών προϊόντων νανοκρυσταλλικής δομής έχει βιομηχανικά πάρα πολλές χρήσεις. Επιπλέον τα νανοκρυσταλλικά ελαφρά μαγνητικά προϊόντα παρουσιάζουν τις μικρότερες απώλειες ενέργειας από οποιοδήποτε άλλο υλικό.

Στα νανοϋλικά επίσης μπορούμε να παρατηρήσουμε και το φαινόμενο της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης (Giant Magnetoresistance ή GMR) κατά το οποίο η ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού μειώνεται όταν το υλικό εκτεθεί σε μαγνητικό πεδίο. Η ιδιότητα του αυτή αναφέρθηκε πρώτη φορά για πολυστρωματικά λεπτά υμένα ( multilayer thin films ).

Επίσης πρέπει να αναφερθούμε στη χαρακτηριστική ικανότητα των νανοϋλικών να απορροφούν/αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου καθώς αντιδρούν φυσικά ή χημικά με αυτό. Αυτό τους δίνει συν τοις άλλοις τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως πολύ αποτελεσματικοί καταλύτες σε αντιδράσεις που παίρνει μέρος υδρογόνο, κάτι αρκετά σημαντικό, αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές ενεργειακές εφαρμογές όπως η λειτουργία των κυψέλων καυσίμου.

Γενικά τα νανοϋλικά, λόγω της μεγάλης επιφάνειας των δομικών λίθων τους (αναφερόμενοι είτε σε κρυσταλλίτες είτε σε νανοσωματίδια) μπορούν να δράσουν καταλυτικά και μάλιστα βέλτιστα σε πάρα πολλές περιπτώσεις.

Τέλος, οι μηχανικές ιδιότητες στα νανοσωματίδια εμφανίζονται πολύ διαφορετικές σε αυτήν την κλίμακα, ειδικά στην περίπτωση των bulk υλικών, που αποτελούνται από νανοκρυστάλλους. Είναι γνωστό ότι τότε υπάρχει μεγάλος αριθμός ατόμων στις συνοριακές επιφάνειες μεταξύ των κρυστάλλων. Οι διεπιφάνειες αυτές καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Μελέτες έχουν δείξει ότι εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες υψηλοί ρυθμοί τάσης και φαινόμενα υπερπλαστικότητας. Σε κεραμικά υλικά, επίσης, που αποτελούνται από νανοσωματίδια εμφανίζονται ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (sintering), ενώ κεραμικές μήτρες με διασπαρμένα νανοσωματίδια έχουν πολύ καλύτερες μηχανικές ιδιότητες [15, 16].

#### **1.4 Εναπόθεση νανοσωματιδίων**

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων πάνω σε επιφάνειες μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, ανάλογα με το αν απαιτείται να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στην επιφάνεια ή όχι. Παρουσιάζονται παρακάτω οι βασικές τεχνικές εναπόθεσης ήδη δημιουργημένων σωματιδίων, αλλά και τεχνικές που τα σωματίδια δημιουργούνται κατά την εναπόθεση και που χρησιμοποιούνται για κατασκευή λεπτών υμενίων. Για αυτό το λόγο υπάρχει και μια μερική επικάλυψη με τεχνικές που αναφέρουμε παραπάνω.

### 1.4.1 Επικάλυψη μέσω βύθισης (dip coating)

Η πρώτη μέθοδος είναι αυτή της επικάλυψης μέσω βύθισης. Τα στάδια της είναι πέντε και έχουν ως εξής:

1. Βύθιση (immersion)
2. Εκκίνηση (start-up)
3. Απόθεση (deposition)
4. Αποστράγγιση (drainage)
5. Εξάτμιση (evaporation) (Αν το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι πτητικό, τότε το στάδιο της εξάτμισης συνήθως συνοδεύει αυτά της εκκίνησης, απόθεσης και αποστράγγισης)

Κατά τη βύθιση, το προς επικάλυψη υπόστρωμα (substrate) βυθίζεται στο διάλυμα, μέχρι να καλυφθεί εντελώς από αυτό. Κατά την εκκίνηση το υπόστρωμα αρχίζει να κινείται ακριβώς αντίθετα με πριν μεταφέροντας μαζί του και μέρος του διαλύματος, αυτό που βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτό. Καθώς απομακρύνεται από το διάλυμα, στο επόμενο στάδιο της απόθεσης, μέρος του διαλύματος παραμένει επάνω σε αυτό ενώ συντελείται και μέρος της αποστράγγισης αφού το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο που περιέχεται. Η αποστράγγιση ολοκληρώνεται αφού το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί εντελώς από το δοχείο και τότε είναι που λαμβάνει χώρα το στάδιο της εξάτμισης, όπου μέρος του διαλύματος εξατμίζεται και επομένως μικραίνει σε όγκο και σκληραίνει [16].

### 1.4.2 Επικάλυψη μέσω περιστροφής (spin coating)

Η επικάλυψη μέσω περιστροφής χωρίζεται σε τέσσερα επιμέρους στάδια:

1. Απόθεση (deposition)
2. Επιτάχυνση (spin-up)
3. Απομάκρυνση (spin-off )
4. Εξάτμιση (evaporation)

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση το στάδιο της εξάτμισης μπορεί να συντελείται ταυτόχρονα με τα άλλα στάδια. Στο πρώτο στάδιο, ποσότητα ρευστού τοποθετείται επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ακολουθεί το στάδιο της επιτάχυνσης όπου η επιφάνεια αρχίζει να περιστρέφεται, με σταθερή γωνιακή επιτάχυνση έτσι ώστε το ρευστό να κινηθεί προς την περίμετρο εξαιτίας της φυγοκέντρου δύναμης που αναπτύσσεται.

Στο επόμενο στάδιο η περίσσεια του ρευστού απομακρύνεται με τη μορφή σταγονιδίων καθώς αυτή συνεχίζει να κινείται προς την περίμετρο της περιστρεφόμενης επιφάνειας. Ο ρυθμός με τον οποίο συντελείται η απομάκρυνση μειώνεται καθώς μειώνεται και η ποσότητα του υμενίου που απομένει πάνω στην επιφάνεια, λόγω της αυξανόμενης αντίστασης ροής που παρουσιάζει σταδιακά το ρευστό. Αυτό οφείλεται στο ότι αυξάνεται η συγκέντρωση των μη πτητικών στοιχείων του διαλύματος, η οποία προκαλεί με τη σειρά της αύξηση του ιξώδους [16, 17].

### 1.4.3 Μέθοδος εξάχνωσης

Παρόλο που είναι από τις παλαιότερες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση, η θερμική εξάχνωση ή εξάχνωση σε κενό, χρησιμοποιείται ακόμη ευρέως στα εργαστήρια και στη βιομηχανία για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων μετάλλου. Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στη μέθοδο αυτή είναι οι ακόλουθες: (i) παράγεται αχνός με βρασμό ή εξάχνωση ενός αρχικού υλικού, (ii) ο αχνός μεταφέρεται από την πηγή στο υπόστρωμα και (iii) συμπυκνώνεται σε ένα στερεό υμένιο στην επιφάνεια του υποστρώματος [17] ή και σε μορφή νανοσωματιδίων. Η τεχνική MBE που αναφέρθηκε παραπάνω είναι υποπερίπτωση της μεθόδου αυτής.

### 1.4.4 Μέθοδος εκκένωσης αίγλης (Glow-Discharge Technologies)

Τα φαινόμενα του ηλεκτροδίου και της αέριας φάσης σε διάφορα είδη εκκενώσεων με αίγλη αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη πηγή διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση και τη χάραξη λεπτών υμενίων και νανοσωματιδίων. Η ευρεία εκμετάλλευση αυτών των φαινομένων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών χρήσιμων διεργασιών για εναπόθεση [17].

#### 1.4.5 Χημικές διεργασίες αέριας φάσης (Gas-Phase Chemical Processes)

Οι μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων με καθαρά χημικές διεργασίες στις φάσεις αερίου ή ατμού περιλαμβάνουν χημική εναπόθεση ατμών και θερμική οξείδωση. Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) είναι μια διαδικασία σύνθεσης υλικών με την οποία τα συστατικά της φάσης του ατμού αντιδρούν χημικά κοντά ή πάνω σε μια επιφάνεια υποστρώματος για να σχηματίσουν ένα στερεό προϊόν.

Αυτή η τεχνολογία εναπόθεσης έχει καταστεί ένα από τα σημαντικότερα μέσα για τη δημιουργία λεπτών υμενίων και επικαλύψεων μιας πολύ μεγάλης ποικιλίας υλικών που είναι απαραίτητα για την σύγχρονη τεχνολογία. Ειδικά, στα ηλεκτρονικά συστήματα, όπου είναι ανάγκη να πληρούνται οι πιο εξειδικευμένες απαιτήσεις καθαρότητας και σύστασης. Το κύριο χαρακτηριστικό της CVD είναι η ευελιξία της για τη σύνθεση τόσο απλών όσο και σύνθετων ενώσεων με σχετική ευκολία σε γενικά χαμηλές θερμοκρασίες [17].

#### 1.4.6 Χημικές διεργασίες υγρής φάσης (Liquid-Phase Chemical Formation)

Η ανάπτυξη ανόργανων λεπτών υμενίων από την υγρή φάση με χημικές αντιδράσεις επιτυγχάνεται κυρίως με ηλεκτροχημικές διεργασίες, που περιλαμβάνουν ανοδίωση και ηλεκτρολυτική επικάλυψη και με χημικές διεργασίες εναπόθεσης, οι οποίες περιλαμβάνουν αναγωγή, ηλεκτρολυτική επίστρωση, επικάλυψη μετατροπής και απόθεση μετατόπισης. Μια άλλη κατηγορία τεχνικών σχηματισμού λεπτών υμενίων από την υγρή φάση βασίζεται σε χημικά αντιδρώντα υμένια που έχουν εναποτεθεί με μηχανικές τεχνικές [17].



## Βιβλιογραφία 1<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

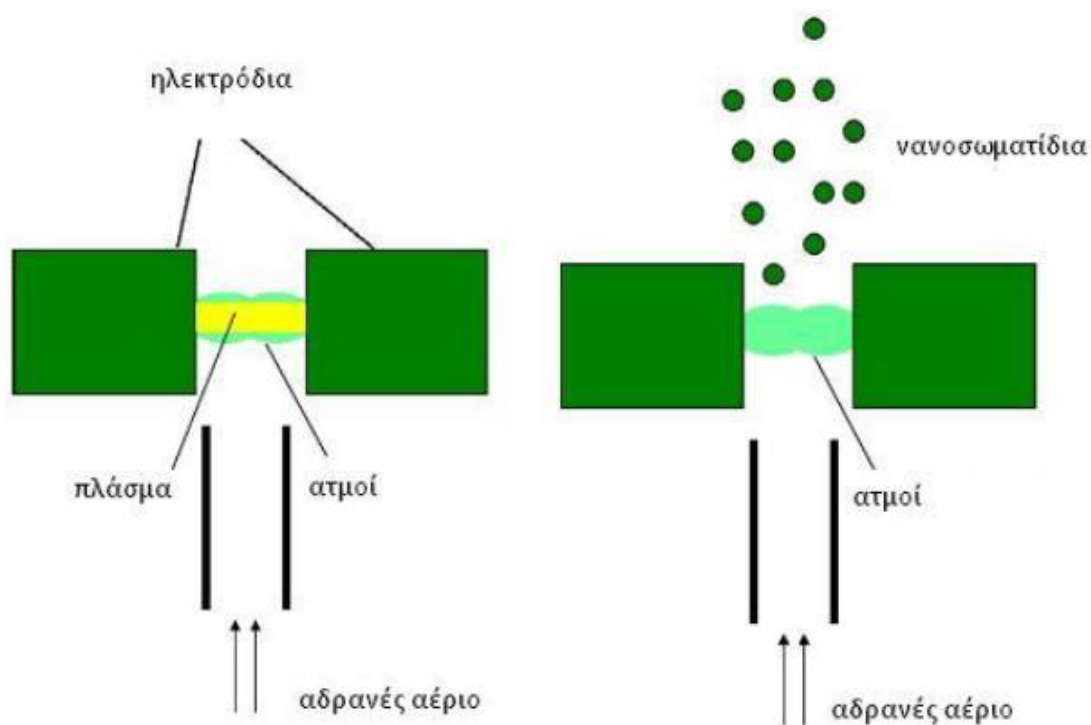
1. **R.L. Johnston, J.P. Wilcoxon**, Metal nanoparticles and nanoalloys, Elsevier Science, 2012.
2. **Ηλιόπουλος Κωνσταντίνος**, Μελέτη της μη γραμμικής οπτικής αποκρίσης φουλλερενικών παραγώγων και νανοσωματιδίων για εφαρμογές σε διατάξεις οπτικών αισθητήρων, διδακτορική διατριβή, Πάτρα, 2008.
3. **Hinds, W. C.**, Aerosol technology: Properties, behavior and measurement of airborne particles (2nd Ed), Willey-Interscience: New York, 1999.
4. **Νικόλαος Κονοφάος**, Νανοτεχνολογία & Βιοηλεκτρονική Ι, 2011.
5. **Αβντουλλά Γεώργιος**, Ατομιστική μελέτη δομών γραφενίου, πτυχιακή εργασία, Πάτρα 2016.
6. **Andres La Rosa et al.**, Top-down and Bottom-up approaches to nanotechnology,  
[www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/\(2013\)\\_Top-down\\_Bottom-up\\_Approaches\\_to\\_Nanotechnology\\_An\\_overviwe\\_in%20the\\_contect\\_of\\_PEN%20Lithography.pdf](http://www.pdx.edu/pnna/sites/www.pdx.edu.pnna/files/(2013)_Top-down_Bottom-up_Approaches_to_Nanotechnology_An_overviwe_in%20the_contect_of_PEN%20Lithography.pdf)
7. [www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika\\_instituut/MTX9100/Lecture11\\_Synthesis.pdf](http://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture11_Synthesis.pdf)
8. **A. Govindaraj Dalton**, Synthesis of inorganic nanomaterials, Trans. 3728-2749, 2007.
9. **Γκίνη Μαρία**, Ανάπτυξη και εφαρμογή πειραματικών μεθόδων προσδιορισμού των φυσικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος, διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 2015.
10. **T.V. Pfeiffer, J. Feng, A. Schmidt-Ott**, New developments in spark production of nanoparticles, Elsevier, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2013.12.005> - Advanced Powder Technology.
11. **N. S. Tabrizi et. al**, Generation of nanoparticles by spark discharge, J Nanopart Res (2009) 11:315–332, 2008, DOI 10.1007/s11051-008-9407-y
12. **Ξένου Αγαθή, Ρήγα Μαρία**, Ρεολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες νανορευστών, διπλωματική εργασία, Πάτρα, 2017.
13. **Larry L. Hench, Jon K. West**, The sol-gel process, Chem. Rev., 1990, 90 (1), pp 33–72.

14. **AY Cho, JR Arthur**, Progress in solid state chemistry, Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974 USA, Volume 10, Part 3, 1975, Pages 157-191.
15. **Βαμβακίδης Κοσμάς**, Σύνθεση και χαρακτηρισμός μαγνητικών νανοσωματιδίων φερριτών μαγγανίου, Διπλωματική εργασία, Θεσσαλονίκη, 2012.
16. **Χατζηιωάννης Βασίλειος – Κεσσόπουλος Ιωάννης**, Αναλυτική αναφορά στη νανοτεχνολογία και τις εφαρμογές της, πτυχιακή εργασία, Καβάλα, 2008.
17. **Καλαϊτσίδης Λάζαρος**, Τεχνολογία λεπτών υμενίων ιστορική αναδρομή και μελλοντικές εφαρμογές, πτυχιακή εργασία, Αθήνα, 2019.

## Κεφάλαιο 2: Παραγωγή νανοσωματιδίων

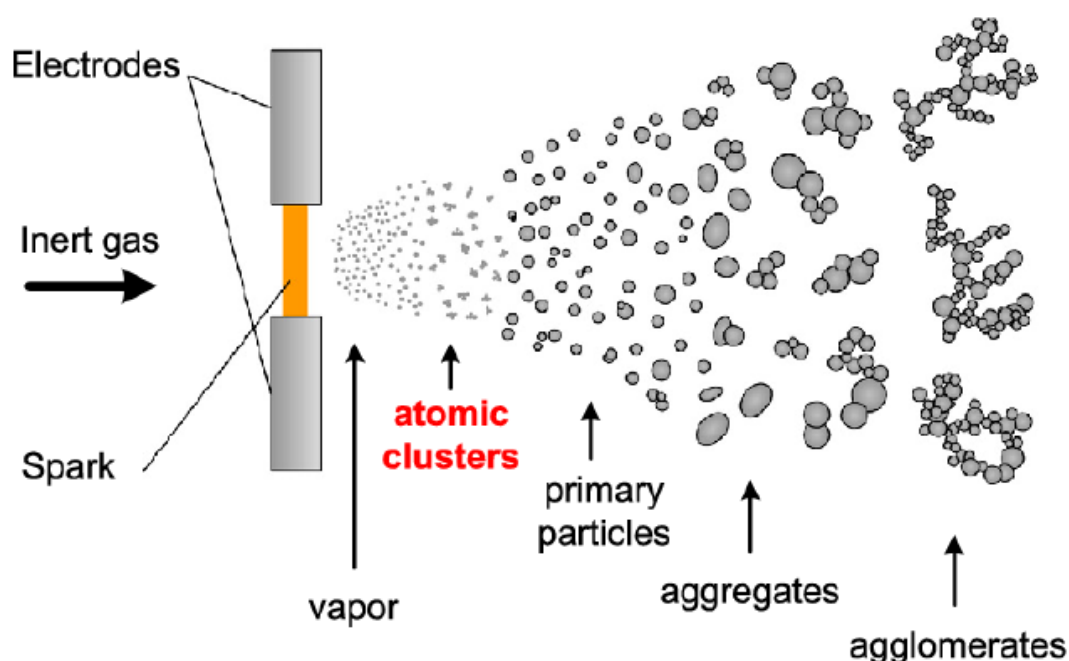
### 2.1 Πηγή νανοσωματιδίων εκκένωσης σπινθήρα (Spark)

Ο τρόπος παραγωγής νανοσωματιδίων με αυτή τη μέθοδο είναι σχετικά απλός και οικονομικός. Γίνεται εφαρμογή τάσης μεταξύ δυο αγωγίμων στοιχείων (ηλεκτρόδια) για την παραγωγή περιοδικών εκκενώσεων με μια ροή αερίου να κινείται κάθετα μεταξύ αυτών. Όταν η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων φτάσει την τάση διάσπασης του φέροντος αερίου, τότε το αέριο ιονίζεται σχηματίζοντας πλάσμα (Εικόνα 5). Το πλάσμα είναι ιονισμένο αέριο που περιέχει μόρια, άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια και φωτόνια που είναι ηλεκτρικά ουδέτερα σε μακροσκοπική κλίμακα. Προφανώς, ο βαθμός του ιονισμού καθορίζει και τον αριθμό των σωματιδίων που είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Κατά τη διάρκεια του ιονισμού τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα, που παράγονται από τα ουδέτερα άτομα, κινούνται προς το θετικό και αρνητικό πόλο των ηλεκτροδίων αντίστοιχα.



Εικόνα 5: Διαδικασία παραγωγής νανοσωματιδίων με εκκένωση σπινθήρα [1, 2]

Όταν σχηματιστεί το πλάσμα και για μικρό χρονικό διάστημα (μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου) η θερμοκρασία στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ξεπερνάει τους 10.000°K. Στη συνέχεια εξαχνώνονται και δημιουργούνται τα μεταλλικά σωματίδια τα οποία παρασέρνονται και ψύχονται από το φέρον αέριο (στην περίπτωση μας άζωτο) σχηματίζοντας συσσωματώματα. Όσο περισσότερο απομακρύνονται από τα ηλεκτρόδια οι συστάδες ατόμων τόσο ψύχονται αδιαβατικά, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μεγαλύτερες δομές (Εικόνα 6).



Εικόνα 6: Διάγραμμα σταδίων σχηματισμού σωματιδίων [1, 2]

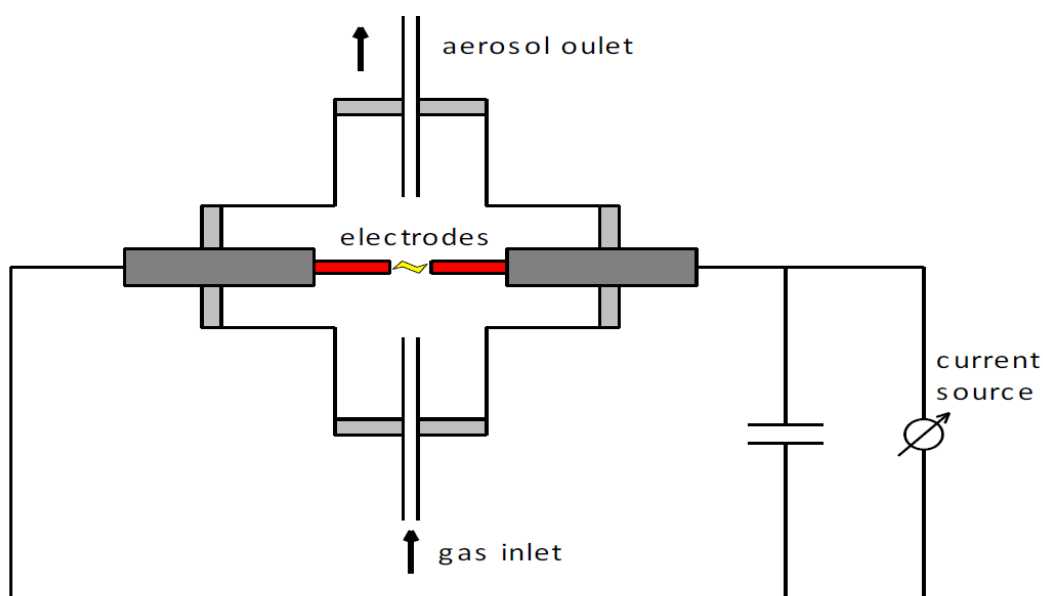
Ανάλογα με το είδος του υλικού των ηλεκτροδίων μπορούν να αναμειχθούν νανοσωματίδια δύο ή και περισσότερων στοιχείων. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι είτε δύο διαφορετικών στοιχείων, είτε κράματα, είτε θερμοσυσσωματωμένα [1,2].

## 2.2 Πηγή νανοσωματιδίων της εταιρείας Fassmatech

Η εταιρεία προέβη σε ανάπτυξη ενός ισχυρού υψηλής τάσης / υψηλού ρεύματος τροφοδοτικού (PSU) για την καθοδήγηση της εκκένωσης σπινθήρα. Ο διακόπτης σχεδιασμού PSU είναι ικανός να παρέχει ρεύματα υψηλής τάσης τάση έως 8 kV και η συχνότητα του σπινθήρα εκκένωσης αγγίζει τα 1 kHz προκειμένου να καλύψει ένα

εκτεταμένο φάσμα μεγεθών και συγκεντρώσεων των σωματιδίων που παράγονται από τη μονάδα.

Κατά τον ιονισμό με εκκένωση σπινθήρα, ένα υψηλό δυναμικό ( $> 20$  kV) RF ημιτονοειδούς κυματομορφής εφαρμόζεται σε συχνότητες 1 MHz ή μεγαλύτερες μεταξύ δύο αγώγιμων στοιχείων για την παραγωγή περιοδικών εκκενώσεων. Τόσο το αέριο όσο και το αγώγιμο υλικό (σε μορφή εξάχνωσης) εισέρχονται στην αέρια φάση ιοντισμένα και η μάζα των παραγόμενων ιόντων μπορεί στη συνέχεια να αναλυθεί χρησιμοποιώντας μαγνητικό πεδίο [3].



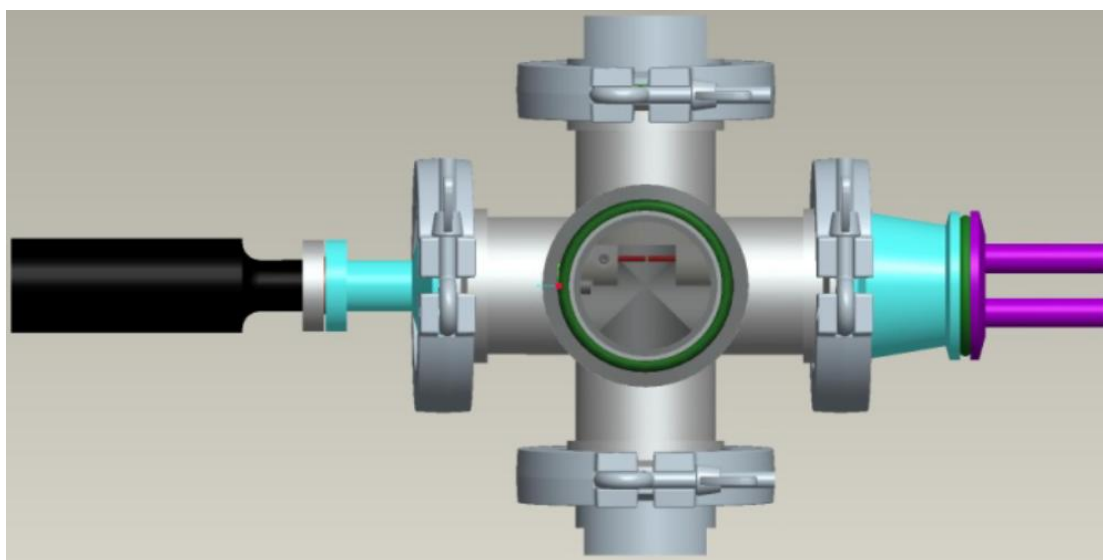
Σχήμα 2: Σχηματικό διάγραμμα που παρουσιάζει τα βασικά στοιχεία της πηγής εκκένωσης σπινθήρα [2]

Στην πηγή ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα βρίσκονται δύο επιμήκη ηλεκτρόδια σε μεταβλητή απόσταση το ένα από το άλλο, αλλά η ροή του αερίου έχει κατεύθυνση κάθετη προς τον άξονα των ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα παράλληλα με έναν πυκνωτή, ο οποίος φορτίζεται από μια σταθερή πηγή ρεύματος συνεχώς, αυξάνοντας την τάση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

Όταν επιτευχθεί η οριακή τάση διάσπασης (breakdown voltage), λαμβάνει χώρα μια εκκένωση σπινθήρα η οποία οδηγεί στην εξάχνωση μέρους του υλικού του ηλεκτροδίου. Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται ένα διάγραμμα μιας πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα [3].

### 2.2.1 Τρισδιάστατο μοντέλο

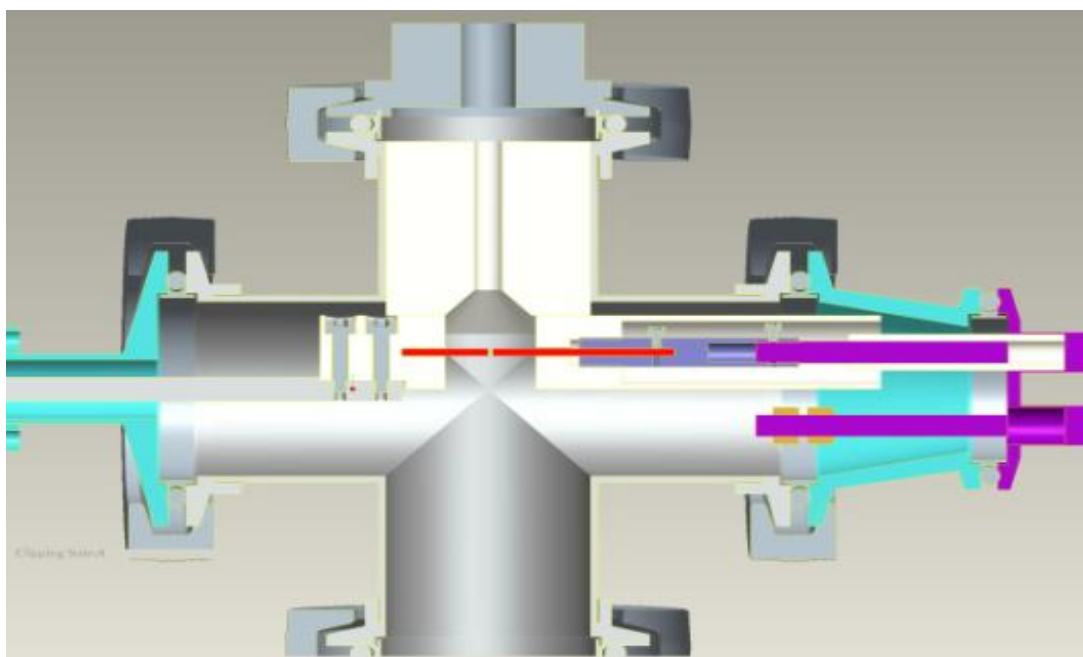
Το σχήμα της πηγής είναι ένας πενταπλός σταυρός που είναι η κεντρική δομή πάνω στην οποία τοποθετήθηκαν τα επιμέρους στοιχεία της πηγής. Ένας σωλήνας εξωτερικής διαμέτρου  $\frac{1}{4}$ ' συνδέεται μέσω μιας διάτρητης  $\frac{1}{4}$  'NPT βίδας στο κάτω μέρος μιας NW50 φλάντζας και τοποθετείται κοντά στα ηλεκτρόδια αλουμινίου. Το φέρον αέριο δηλώνει η εταιρεία πως πρέπει να διοχετεύεται με ρυθμό  $\sim 1\text{L}/\text{min}$ , μία ροή κατάλληλη για τις μετρήσεις, ενώ χρησιμοποιείται ένας αναλυτή διαφορικής κινητικότητας (DMA: Differential Mobility Analyzer – Διαφορικός αναλυτής ηλεκτρικής κινητικότητας). Ένα feedthrough 15 kV με 2 pins και ένα feedthrough με δυνατότητες αξονικής μετατόπισης συνδέονται στις αντίθετες πλευρές και χρησιμοποιούνται για την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων. Μια βάση στήριξης (κατασκευασμένη από υψηλής καθαρότητας τεφλόν (virgin PTFE)) είναι μηχανικά τροποποιημένη για να βιδώνεται το ηλεκτρόδιο στο feedthrough υψηλής τάσης και να το συγκρατεί. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων καθορίζεται από τον μετρητή απόστασης στην μονάδα αξονικής μετατόπισης που συγκρατεί το δεύτερο ηλεκτρόδιο [3].



Σχήμα 3: Τρισδιάστατο μοντέλο της πηγής εκκένωσης σπινθήρα

Ένα πρόσθετο τμήμα τεφλόν τοποθετείται μεταξύ της περιοχής εκκενώσεως και της θύρας εξόδου για να κατευθύνει το αέριο και να ενισχύει την αποτελεσματικότητα της δειγματοληψίας των νανοσωματιδίων από τον σωλήνα

εξόδου. Το σύστημα έχει σχεδιαστεί για να ενσωματώσει ένα σωλήνα εξόδου με εξωτερική διάμετρο  $\frac{1}{4}$ ' ή  $\frac{1}{2}$ ' [3].



**Σχήμα 4:** Διατομή της πηγής όπου απεικονίζεται το κανάλι εξόδου τεφλόν που βρίσκεται μεταξύ της περιοχής εκκένωσης και της φλάντζας NPT στην κορυφή του σχεδίου.

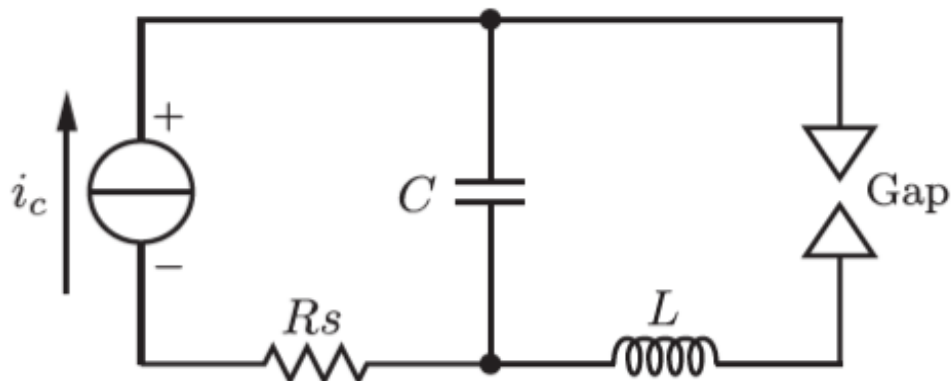
## 2.3 Τροφοδοτικό Υψηλής Τάσης και Έντασης

Η σταθερότητα της εκκενώσεως σπινθήρα είναι απαραίτητη για την παραγωγή νανοσωματιδίων του ίδιου μεγέθους και συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια μιας εκτεταμένης χρονικής περιόδου. Επίσης, το μέγεθος και η συγκέντρωση των σωματιδίων αλλάζει με τη συχνότητα. Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων μπορούν να διατηρηθούν ομοιόμορφες με την εξάλειψη των μεταβολών της τάσης διάσπασης και της συχνότητας σπινθήρα.

### 2.3.1 Ηλεκτρικό κύκλωμα

Το ηλεκτρικό κύκλωμα περιλαμβάνει δύο υποκυκλώματα που χρησιμοποιούνται για τη φόρτιση και εκφόρτιση του πυκνωτή, μια πηγή συνεχούς τάσης, έναν πυκνωτή, μια αντίσταση και ένα πηνίο (Σχήμα 5). Η διαδικασία παραγωγής εκκένωσης σπινθήρα ήταν η εξής: η πηγή φορτίζει τον πυκνωτή (αριστερό κύκλωμα - κύκλωμα φόρτισης), μόλις η τάση γίνει ίση με την τάση

διάσπασης παράγεται σπινθήρας, που αποφορτίζει τον πυκνωτή και η διαδικασία επαναλαμβάνεται [4,5].



Σχήμα 5: Σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτρικού κυκλώματος για την εκκένωση σπινθήρα.

### 2.3.2 Τάση διάσπασης

Παραπάνω αναφέρθηκε πως για να δημιουργηθεί ο σπινθήρας χρειάζεται ένα υψηλό ηλεκτρικό πεδίο ώστε να ιονιστούν τα μόρια του αερίου από τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια και τα ιόντα, προκειμένου να δημιουργηθεί το αγώγιμο πλάσμα μεταξύ των ηλεκτροδίων. Σύμφωνα με το νόμο του Paschen η τάση διάσπασης δίνεται από:

$$V_{dis} = \frac{Bpd}{\ln \frac{Apd}{\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)}}$$

Όπου  $A$  και  $B$  σταθερές,  $\gamma$  ο συντελεστής εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων,  $p$  η πίεση,  $d$  η απόσταση των ηλεκτροδίων. Οι  $A$ ,  $B$  και  $\gamma$  εξαρτώνται από το είδος του αερίου [4].

### 2.3.3 Χωρητικότητα, συχνότητα και ενέργεια

Η χωρητικότητα του πυκνωτή παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στη συχνότητα του σπινθήρα, όσο και στην ενέργεια της εκκένωσης. Η συσκευή παρέχει τη δυνατότητα να επιλεγθούν χωρητικότητες μεταξύ 0.47 nF, 0.94 nF, 1.47 nF, 1.94 nF. Η συχνότητα σπινθήρα δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:



$$f = \frac{I}{C * V_d}$$

όπου C είναι η χωρητικότητα,  $V_d$  είναι η τάση φόρτισης και I είναι το ρεύμα φόρτισης. Η  $V_d$  δεν είναι ίση με τη  $V_B$  και υπάρχει μια τάση  $V_o$  για την οποία ισχύει  $V_d = V_B + V_o$ . Η ενέργεια του πυκνωτή και της εκκένωσης δίνεται από:

$$E = \frac{1}{2} * C * V_d^2$$

Η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων είναι εφικτή με την δημιουργία ηλεκτρικών εκκενώσεων με μεγαλύτερη συχνότητα, καθώς τοποθετώντας τα ηλεκτρόδια σε μεγαλύτερες αποστάσεις αυξάνεται η τάση διάσπασης και συνεπώς η ενέργεια που απελευθερώνεται στην εκκένωση, η οποία με την σειρά της οδηγεί σε περισσότερη ποσότητα υλικού στην αέρια φάση [4,5].

## 2.4 Φέρον αέριο

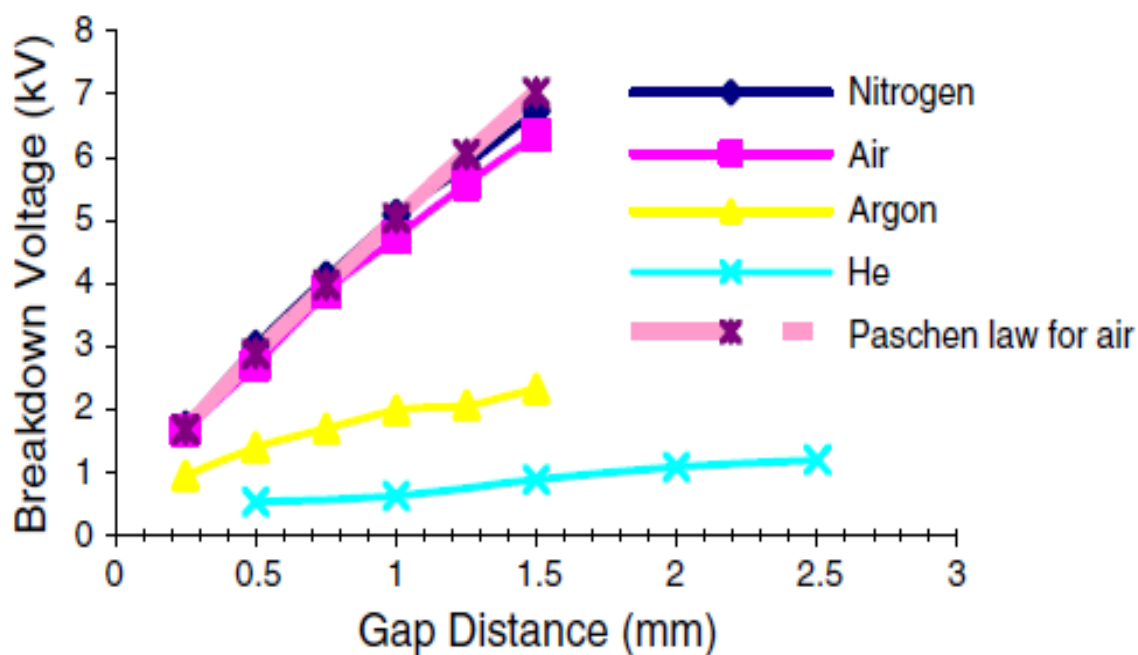
Το είδος και η ροή του αερίου παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσότητα και στο μέγεθος των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται. Για παράδειγμα, η παρουσία ηλεκτραρνητικών μορίων αυξάνει την τάση διάσπασης, καθώς δεσμεύουν τα ηλεκτρόνια που θα δημιουργούσαν τη ροή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η τάση διάσπασης όπως είδαμε στην παράγραφο 2.3.3 έχει άμεση σχέση με την ενέργεια της διάσπασης, άρα και την ποσότητα του υλικού που παράγεται. Επίσης, η ροή του αερίου επηρεάζει τόσο τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, όσο και την ψύξη στα αρχικά στάδια.

Προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα αντίδρασης ή/και πιο γρήγορης ψύξης των σωματιδίων, για το πείραμα μας επιλέχθηκε το αέριο άζωτο ( $N_2$ ), το οποίο διοχετεύτηκε με την έναρξη της λειτουργίας του spark. Με αυτόν τον τρόπο γινόταν εφικτή η κατεύθυνση και η εναπόθεση των σωματιδίων χωρίς να σχηματίζονται σύνθετες δομές τους στην τελική επιφάνεια εναπόθεσης [5].

## 2.5 Τάση αποκοπής

Σύμφωνα με την εργασία των N. S. Tabrizi και άλλων, η τάση αποκοπής  $V_b$  επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτρική ενέργεια που φτάνει στα ηλεκτρόδια σύμφωνα με το νόμο του Paschen σχετίζεται η τάση με το φέρον αέριο κατά το γινόμενο  $P \cdot d$  ( $P$  η πίεση του φέροντος αερίου και  $d$  η απόσταση των ηλεκτροδίων) [7, 8]. Σε αυτό σημαντικό ρόλο παίζει και το σχήμα των ηλεκτροδίων, το φέρον αέριο και η παρουσία ηλεκτραρνητικών συσσωματωμάτων.

Το Γράφημα 1 παρουσιάζει τις πειραματικές τάσεις αποκοπής για 4 διαφορετικά αέρια ως προς την απόσταση των ηλεκτροδίων. Οι κορυφές του αέρα του αζώτου είναι πιο οξείς συγκριτικά με αυτές του Ηλίου και του Αργού, κάτι που συμφωνεί με τη θεωρία, ενώ φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο από την απόσταση [7].



Γράφημα 1: Η επίδραση της απόστασης ηλεκτροδίων ως προς την τάση εκκένωσης και ροή 1 λίτρο/λεπτό, διάγραμμα από: [7].

## 2.6 Συμβολή του φέροντος αερίου στο σχηματισμό συσσωματωμάτων

Το κάθε φέρον αέριο έχει τις δικές του χαρακτηριστικές χημικές και θερμικές ιδιότητες όπως ατομική μάζα, μέση ελεύθερη διαδρομή, θερμική αγωγιμότητα,

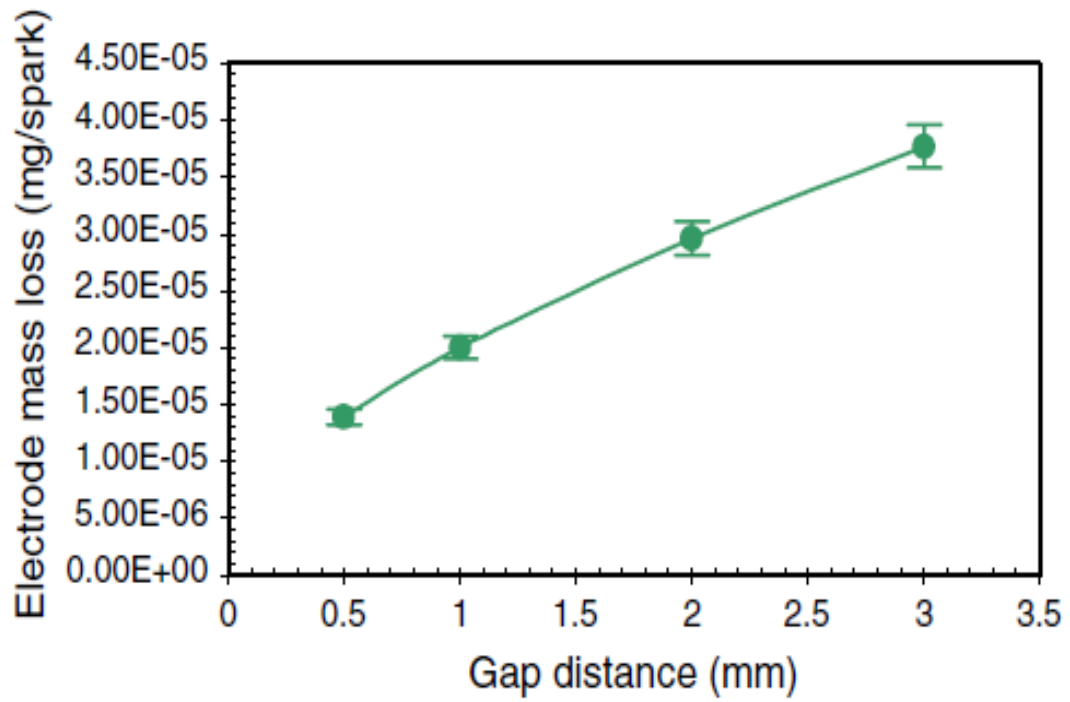
ηλεκτραρνητικότητα κ.α. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι πως το μέγεθος των νανοσωματιδίων εξαρτάται από την επίδραση της ψύξης (cooling effect) των σωματιδίων με το φέρον αέριο. Όταν τα ηλεκτρόδια ήταν από χρυσό τότε υπό πίεση 1 και 2 ατμόσφαιρες με φέρον αέριο ήλιο, αργό και άζωτο τότε σχηματίζονταν μικρά σφαιρικά σωματίδια (πρωταρχικά). Επιπλέον ψύξη παρατηρείται όσο απομακρυνόμαστε από το κενό των δύο ηλεκτροδίων όπου θεωρείται πως ισχύει θερμοκρασία δωματίου.

Στην αέρια κατάσταση μπορεί να δημιουργηθούν συσσωματώματα πριν την εναπόθεση τους καθώς ο χρόνος κατά τον οποίο δημιουργούνται σε σχέση με το χρόνο που χρειάζονται να μεταφερθούν είναι πολύ πιο μικρός. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πτώση της θερμοκρασίας τους και σχηματισμό δομών μεταξύ τους. Από πειραματικά αποτελέσματα [7] φάνηκε πως προς σχηματισμό πιο περιπλοκών δομών (δενδριτών, συσσωμάτων) απαιτούνταν μία «ψύξη σύντηξης» (cold sintering) η οποία επιτυγχάνεται με την όσο πιο δυνατή παράταση της εναπόθεσης. Μία σημαντική παρατήρηση ήταν πως τα πρωταρχικά σωματίδια ήταν σχετικά μεγαλύτερα όταν το φέρον αέριο ήταν άζωτο.

Η εκκένωση (σπινθήρας) θερμαίνει το αέριο στους 10.000K στο θάλαμο του spark, ενώ η θερμοκρασία στα ηλεκτρόδια ξεπερνά το σημείο βρασμού σε επιφάνειες  $\mu\text{m}^2$ . Στα σημεία αυτά παράγονται υδρατμοί κοντά στα ηλεκτρόδια τα οποία ψύχονται από ιονίζουσα ακτινοβολία και αδιαβατική εκτόνωση. Ο σχηματισμός σωματιδίων ξεκινάει όταν αναμιγνύεται το νέφος με τον εξαχνωμένο χρυσό μειώνοντας τη θερμοκρασία.

## 2.7 Εξάρτηση του σχηματισμού σωματιδίων ως προς την απόσταση των ηλεκτροδίων

Από τα πειραματικά αποτελέσματα [7] φάνηκε πως η τάση εκκένωσης εξαρτάται αναλογικά από την απόσταση των ηλεκτροδίων, δηλαδή όσο μεγαλύτερη η απόσταση τόσο μεγαλύτερη η τάση. Επιπρόσθετα αυξήθηκε η απώλεια μάζας όπως φαίνεται από το Γράφημα 2.



Γράφημα Γράφημα 2: Απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων χρυσού μετά από Spark ( $C = 20 \text{ nF}$ ,  $f = 150 \text{ Hz}$ ,  $Q = 0.8 \text{ L/min}$ , Ar), διάγραμμα από: [2]

## Βιβλιογραφία 2<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

1. **Pfeiffer, Tobias & Feng, Jicheng & Schmidt-Ott, Andreas**, New developments in spark production of nanoparticles. *Advanced Powder Technology*. 01 2014, Τόμ. 25, σσ. 56–70.
2. Salman Tabrizi, N. Generation of Nanoparticles by Spark Discharge. TU Delft Repositories. [Παραπομπή: 1/1/2019.]  
[repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:fb13af7-2b88-411d-837c-6b47fca5acd1?collection=research](https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:fb13af7-2b88-411d-837c-6b47fca5acd1?collection=research).
3. Παραδοτέο, έκθεση της εταιρείας Fassmatech για την ανάπτυξη και δημιουργία του Spark, 2013.
4. **Καρακάσης Χαράλαμπος**, πτυχιακή εργασία, Παραγωγή νανοσωματιδίων με πηγή εκκένωσης σπινθήρα και χαρακτηρισμός τους, Εθνικό Καποδιστριακό Ίδρυμα, 2019.
5. **Bengt O. Meuller, Maria E. Messing, David L. J. Engberg, Anna M. Jansson, Linda I. M. Johansson, Susanne M. Norlén, Nina Tureson & Knut Deppert**, Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols. *Aerosol Science and Technology*. 46:11, 2012, σσ. 1256-1270.
6. Sunpower Electronics Ltd. Sunpower Electronics . [Ηλεκτρονικό]  
[www.sunpower-uk.com/glossary/what-is-switch-mode-power-supply/](http://www.sunpower-uk.com/glossary/what-is-switch-mode-power-supply/).
7. **N. S. Tabrizi et. al**, Generation of nanoparticles by spark discharge, *J Nanopart Res* (2009) 11:315–332, 2008, DOI 10.1007/s11051-008-9407-y
8. **Va'vra J, Maly JA, Va'vra PM** (1998) Soft X-ray production in spark discharges in hydrogen, nitrogen, air, argon and xenon gases. *Nucl Instrum Methods Phys Res A* 418: 405–441

## Κεφάλαιο 3: Δειγματοφορείς

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μία ανάλυση των υλικών όπου πραγματοποιήθηκαν επικαθήσεις χρυσού στην επιφάνεια τους. Σκοπός του πειράματος ήταν να παρατηρηθεί κατά πόσο εισχωρούν τα νανοσωματίδια και σε ποιο βάθος φτάνουν, όπως επίσης αν σχηματίζονται φράκταλς ή άλλες μορφές, όμως κυρίως εστίασε η μελέτη στο αν σχηματίζονται σφαίρες σωματιδίων όπως προβλέπεται από τη θεωρία, οπότε χρησιμοποιήθηκαν υλικά που είχαν οι ίνες τους αρκετά μεγάλα κενά (~0.6μm).

### 3.1 Υφάσματα Βισκόζης (VRC)

Η βισκόζη αποτελεί ένα είδος υφάσματος ραιγιόν το οποίο φτιάχνεται με φυσικό τρόπο από ξύλο και άλλα γεωργικά προϊόντα τα οποία αναπαράγονται ως ίνες κυτταρίνης. Η μοριακή δομή της φυσικής βισκόζης διατηρείται κατά την επεξεργασία της και οι διαφόρων ειδών ίνες της μπορούν να μιμηθούν την αίσθηση και την υφή ινών όπως το μετάξι, βαμβάκι, μαλλί και λινάρι. Το τύπου ραιγιόν παρασκευάζεται είτε από τελειώς φυσικές ίνες (φυσική βισκόζη ραιγιόν) είτε από συνθετικά πολυμερή (τεχνητή βισκόζη). Τυπικά ο όρος συνθετική ίνα αναφέρεται σε πλήρως συνθετική βισκόζη και με όρους παραγωγής το ραιγιόν ορίζεται ως «η ίνα που δημιουργήθηκε από αναδημιουργημένες φυσικές πρώτες ύλες σε μία εύχρηστη μορφή» [1].

Οι ίνες της βισκόζης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Ιξώδες διάλυμα κυτταρίνης
- Συνώνυμο του ραιγιόν
- Όρος για συγκεκριμένου τύπου ραιγιόν που δημιουργήθηκε με βάση την ξανθική κυτταρίνη

Η κατασκευή τους βασίζεται στη διάλυση του ξυλοπολτού και την αναγέννηση του υπό τη μορφή ινών. Συνήθως πολτός από ξύλο ή από μπαμπού είναι η πιο κοινή πρώτη ύλη για την παρασκευή βισκόζης. Η διαδικασία αυτή διαλύει τον πολτό κυτταρίνης με υδατικό υδροξείδιο του νατρίου παρουσία διθειάνθρακα και αυτό το ιξώδες διάλυμα φέρει το όνομα βισκόζη. Το διάλυμα κυτταρίνης χρησιμοποιείται για

την περιστροφή της βισκόζης ή των φυτικών ινών. Οι ίνες βισκόζης είναι μια μαλακή ίνα που χρησιμοποιείται συνήθως σε φορέματα, επενδύσεις, πουκάμισα, σορτς, παλτά, σακάκια και άλλα εξωτερικά ενδύματα. Χρησιμοποιείται επίσης σε βιομηχανικά νήματα, καλώδιο ελαστικών, ταπετσαρίες και χαλιά, για να κατασκευάσει μαντηλάκια μίας χρήσεως, υφάσματα καθαρισμού και για τη χύτευση σελοφάν [1].

### 3.1.1 Παραγωγή ινών βισκόζης

Το ρεγίον βισκόζης είναι ίνα αναγεννημένης κυτταρίνης. και η μοριακή της δομή είναι όπως αυτή της κυτταρίνης στο βαμβάκι και πολλά άλλα φυτά όπως η σόγια, το μπαμπού και το ζαχαροκάλαμο. Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές β-D-γλυκόζης μονάδων με την εμπειρικό τύπο  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Για την παρασκευή βισκόζης, ο πολτός διάλυσης υποβάλλεται σε επεξεργασία με υδατικό υδροξείδιο του νατρίου (τυπικά 16-19% β/β) για να σχηματίσει "αλκαλική κυτταρίνη", η οποία έχει τον κατά προσέγγιση τύπο  $[C_6H_9O_4-ONa]_n$ . Αυτό του επιτρέπει να αποπολυμερισθεί σε ένα βαθμό. Ο ρυθμός αποπολυμερισμού (ωρίμανση) εξαρτάται από τη θερμοκρασία και επηρεάζεται από την παρουσία διαφόρων ανόργανων προσθέτων, όπως οξείδια και υδροξείδια μετάλλων. Ο αέρας επηρεάζει επίσης τη διαδικασία ωρίμανσης, καθώς το οξυγόνο προκαλεί αποπολυμερισμό. Η αλκαλική κυτταρίνη στη συνέχεια κατεργάζεται με δισουλφίδιο του άνθρακα για να σχηματίσει ξανθικό νάτριο κυτταρίνης [1].

Όσο υψηλότερη είναι η αναλογία κυτταρίνης προς συνδυασμένο θείο, τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητα της ξανθικής κυτταρίνης. Η ξανθική κυτταρίνη διαλύεται σε υδατικό υδροξείδιο του νατρίου (τυπικά 2-5% β/β), ενώ το ιξώδες του διαλύματος προσδιορίζεται από την έκταση του αποπολυμερισμού της αλκαλικής κυτταρίνης.

Οι ίνες ραιγιόν παράγονται από τα ωριμασμένα διαλύματα με κατεργασία με ανόργανο οξύ, όπως θειικό οξύ. Σε αυτό το βήμα, οι ομάδες ξανθικής κυτταρίνης υδρολύονται για να αναγεννήσουν την κυτταρίνη και να απελευθερώσουν διθειοκαρβονικό οξύ που αργότερα αποσυντίθεται σε διθειάνθρακα και νερό [1].

### 3.2 Υφάσματα ενεργού άνθρακα Βισκόζης (ACC)

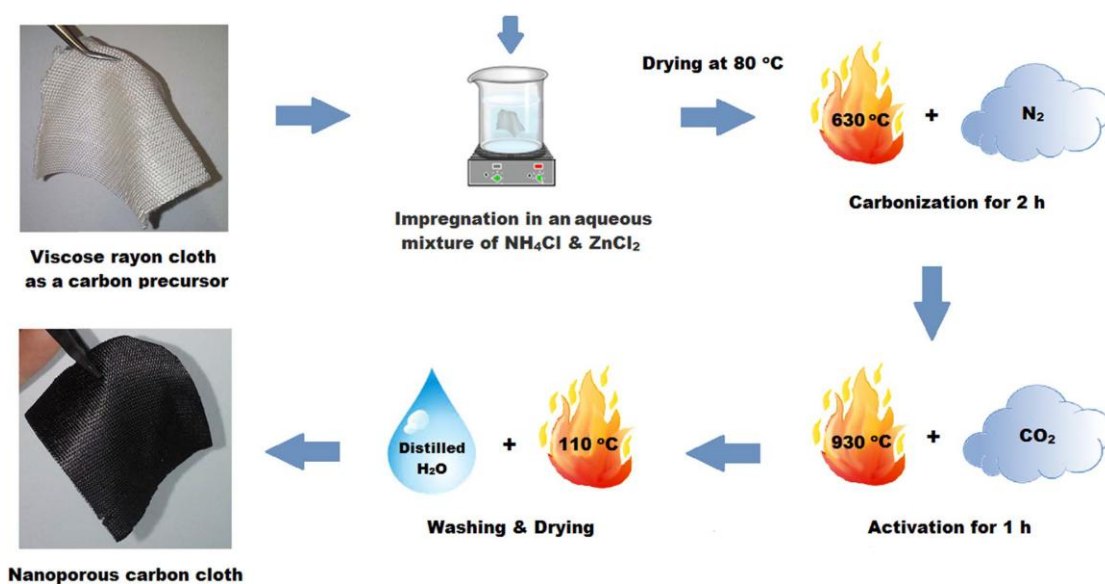
Στη μελέτη που διεξήχθη από τους Ν. Κώστογλου και συνεργάτες [2], κατασκεύασαν ένα πάρα πολύ πορώδες (οι πόροι του φτάνουν στην υποκλίμακα των νανομέτρων) και ευλύγιστο καρβοξυλώδες υλικό, με μεγάλη ειδική επιφάνεια SA (~1200 m<sup>2</sup>/g) και μέσος όρος πόρων SPV (~ 0.5 cm<sup>3</sup>/g). Μέσω μίας διαδικασίας μερικών εύκολων σταδίων συνδυάζοντας το χημικό εμποτισμό, καρβοξυλίωση και ενεργοποίηση CO<sub>2</sub> ενός εμπορικού υφάσματος με βάση την κυτταρίνη. Γενικά, οι ίνες κυτταρίνης και πολυακρυλονιτρίλιου (PAN) είναι οι συνηθέστερες πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή υλικών από ανθρακονήματα. Αυτές οι κυτταρικές ουσίες παρουσιάζουν ελκυστικές ιδιότητες, όπως είναι η μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, καλή μηχανική ελαστικότητα και χαμηλό κόστος.

Ωστόσο, φυσικά υλικά με βάση την κυτταρίνη (π.χ. βαμβάκι, λινό, ραμί, κ.λπ.) δεν θεωρούνται κατάλληλα πρόδρομα για την εξανθράκωση, λόγω των νημάτων τους, χαμηλό βαθμό προσανατολισμού μεταξύ των ινών, καθώς και μεγάλη ποσότητα ακαθαρσιών. Τέτοιες δυνατότητες μπορεί τελικά να οδηγήσουν σε χαμηλή απόδοση ινών άνθρακα που παρουσιάζουν μάλλον φτωχά χαρακτηριστικά πορώδους. Αντίθετα, ίνες από ημι-συνθετική (αναγεννημένη) κυτταρίνη όπως το ρεγιόν βισκόζης προτιμώνται για ενανθράκωση και ενεργοποίηση.

Τα υφάσματα ενεργού άνθρακα συνήθως χρησιμοποιούνται ως απορροφητικά, φίλτρα και ηλεκτρόδια για περιβαλλοντικούς σκοπούς, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας λυμάτων από οργανικούς διαλύτες και τοξικών ρύπων, ιόντα βαρέων μετάλλων και όξινης / βασικές βαφές, χωρητικό απιονισμό για αφαλάτωση νερού ως και τον καθαρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα από πτητικές οργανικές ενώσεις και μικρο-ρύπους. Πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση τέτοιων υφασμάτων ως ηλεκτρόδια, υποστρώματα και υποστηρίγματα καταλύτη για συσκευές που σχετίζονται με την ενέργεια, όπως τα φωτοβολταϊκά κύτταρα για μετατροπή ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρισμό, τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και τους υπερπυκνωτές για την αποθήκευση ηλεκτροχημικής ενέργειας, καθώς και μικροβιακές κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [3].



### 3.2.1 Παραγωγή ινών ενεργού άνθρακα βισκόζης



**Nanoporous carbon cloth**

**Εικόνα 7:** Σύνθεση ενεργού άνθρακα βισκόζης (ACC) από αρχική βισκόζη (VRC) ως πρώτη ύλη. Οι θερμοκρασίες για διεργασίες ενεργοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα αναφέρονται στις μέγιστες τιμές που μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας ρυθμό θέρμανσης  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  [2]

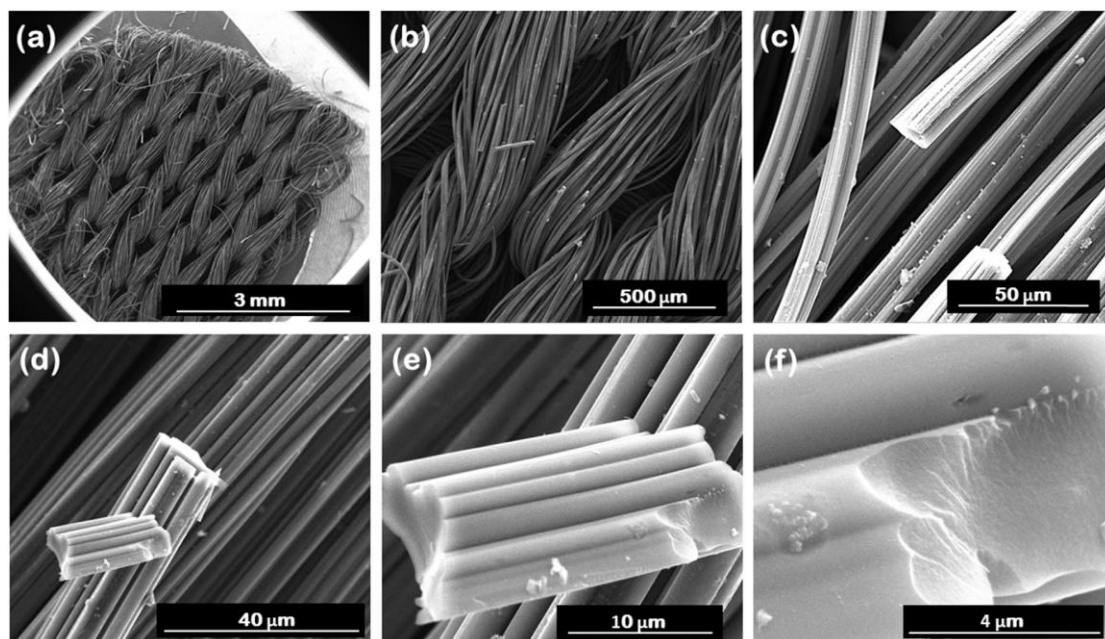
Η Εικόνα 7 παρουσιάζει τα βασικά βήματα της παραγωγικής διαδικασίας του νανοπορώδους πανιού ενεργού άνθρακα (που στο εξής θα αναφέρεται ως ACC). Το υλικό ACC παρασκευάστηκε με χημικό εμποτισμό ακολουθούμενο από άνθρακα και ενεργοποίηση  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιώντας βισκόζη (υφασμάτινο ύφασμα λευκού χρώματος) ως πρόδρομο υλικό άνθρακα (που δηλώνεται στη συνέχεια ως VRC)<sup>1</sup> [2].

### 3.2.2 Ανθρακοποίηση και μηχανισμός ενεργοποίησης

Η διαδικασία της ανθρακοποίησης περιελάμβανε 4 στάδια ανάλογα με την περιοχή θερμοκρασίας επεξεργασίας: (α) φυσική εκρόφηση νερού ( $25\text{-}150^\circ\text{C}$ ), (β) αφυδάτωση από τη μονάδα κυτταρίνης ( $150\text{-}240^\circ\text{C}$ ), (γ) θερμική διάσπαση της γλυκοσιδικής σύνδεσης και διάσπαση των C-O και C-C δεσμών μέσω αντίδρασης ελευθέρων ριζών ( $240\text{-}400^\circ\text{C}$ ) και (δ) αρωματοποίηση (από  $400^\circ\text{C}$  και άνω). Ως εκ τούτου, η απόδοση του τελικού προϊόντος με βάση τις ίνες άνθρακα εξαρτάται από τις συνθήκες ανθρακοποίησης καθώς και από τον τύπο του άνθρακα πρώτης ύλης [2].

<sup>1</sup> Για περισσότερες λεπτομέρειες μπορείτε να ανατρέξετε στην εργασία των N. Kostoglou et al., Nanoporous activated carbon cloth as a versatile material

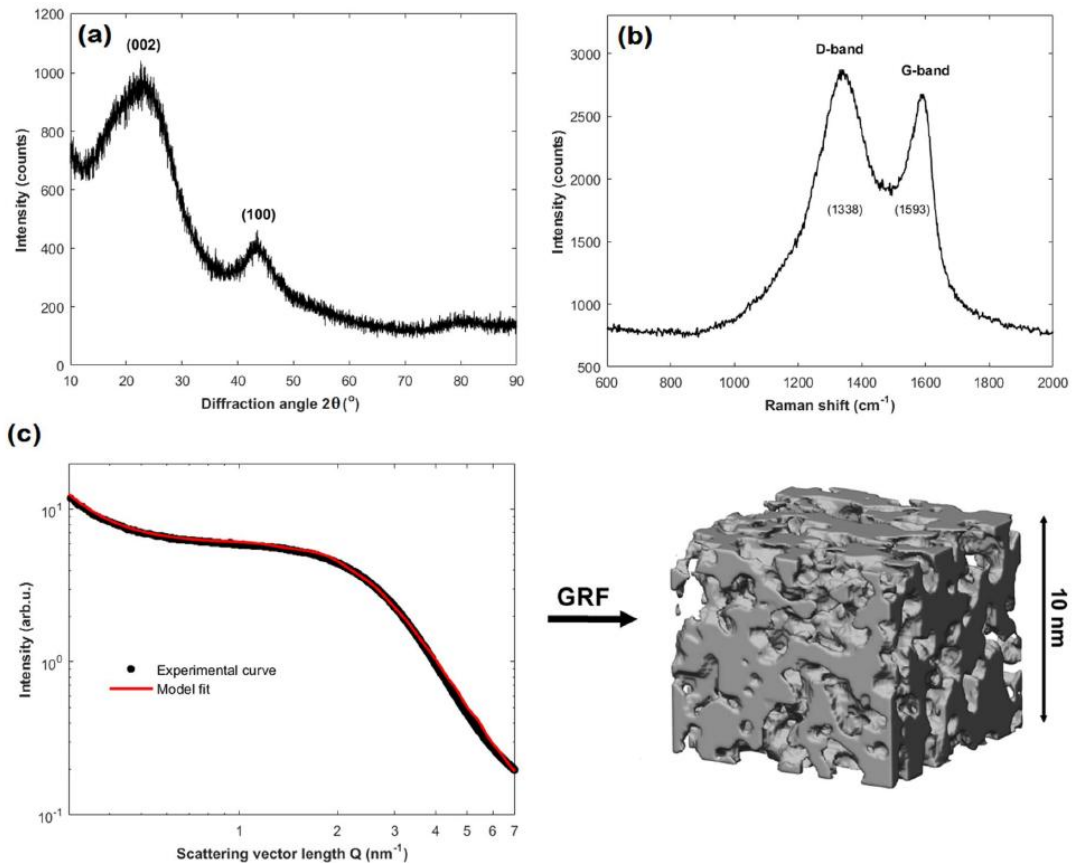
### 3.2.3 Επιφανειακή μορφολογία και γεωμετρία



**Εικόνα 8:** Εικόνες SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις που δείχνουν (a), το ύφασμα ACC, (b) υφαντά νήματα, (c) και (d) ίνες άνθρακα, (e) κυματοειδείς ίνες και (f) θραυσμένη επιφάνεια ιών [2]

Η Εικόνα 8 παρουσιάζει εικόνες SEM της ιεραρχικής δομής του ACC υλικού σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθύνσεων που καλύπτουν τρεις κλιμακώσεις μεγέθους σε μήκος (δηλ. από mm έως  $\mu\text{m}$ ). Από μακροσκοπική άποψη (Εικόνα 8a), το ACC φαίνεται να διατηρεί την αρχική υφαντή αλυσίδα και μορφολογία του προδρόμου VCR κατά την αποικοδόμηση και την ενεργοποίηση του  $\text{CO}_2$ . Η πορώδης δομή εμφανίζεται ως ένας άλλος βασικός παράγοντας που συμβάλλει στο πολύ υψηλό ειδικό όγκο πορωσιμότητας του υλικού ACC [2].

### 3.2.4 Δομικά χαρακτηριστικά



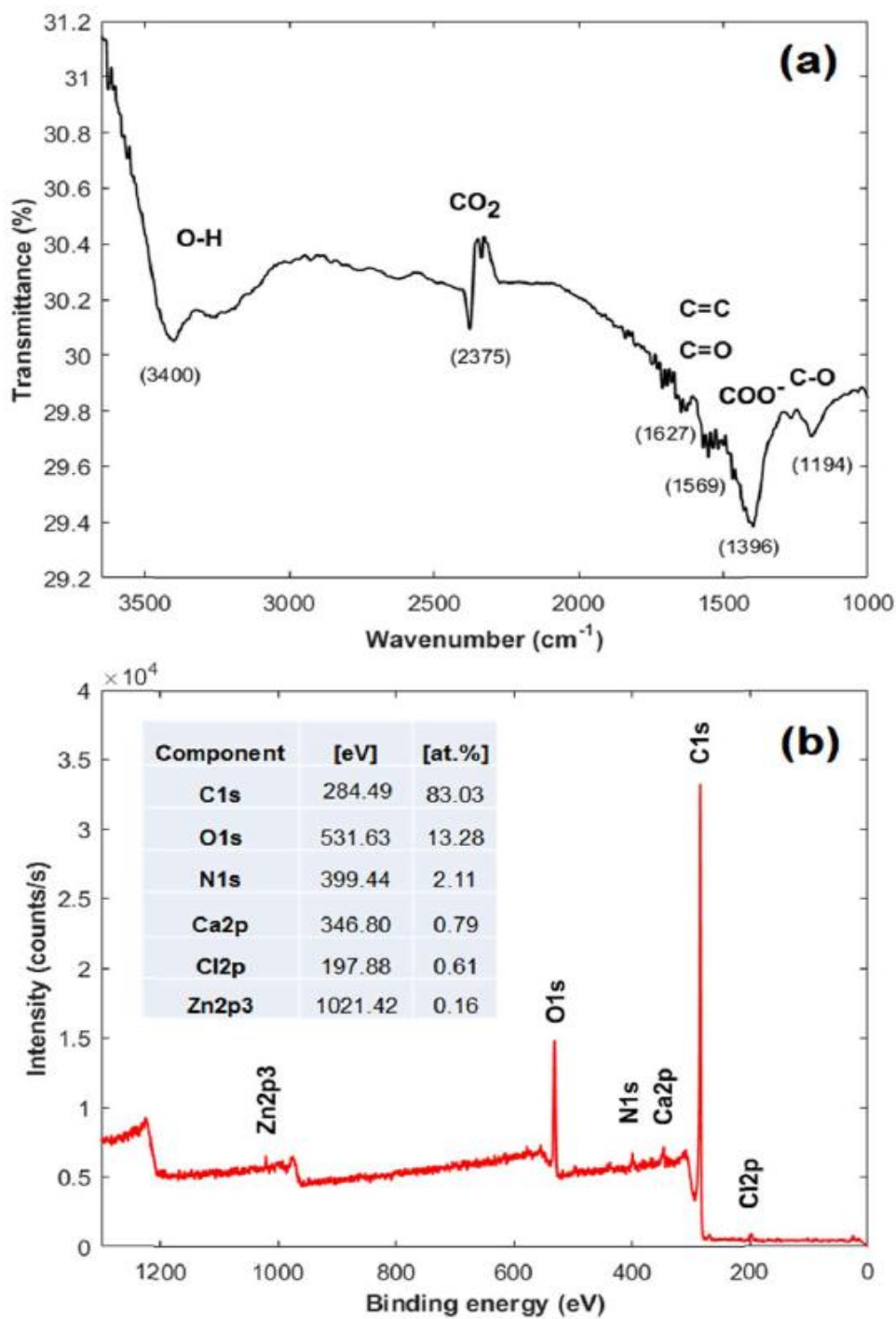
**Εικόνα 9:** (a) διάγραμμα ακτινογραφίας, (b) φάσμα Raman και (c) ένταση SAXS εναντίον σκέδασης μήκους διανύσματος Q (μαύρη γραμμή) και προσαρμογής μοντέλου (κόκκινη γραμμή) του υλικού ACC. Μια 3-D απεικόνιση της διαμορφωμένης δομής πορώδους ACC που δημιουργείται μέσω Gaussian Random Fields (GRFs) εμφανίζεται στα δεξιά [2]

Η Εικόνα 9 παρουσιάζει το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του παρασκευασθέντος ACC υλικού, το οποίο είναι χαρακτηριστικό των ενεργοποιημένων ιών άνθρακα που επιδεικνύουν μία υπερστροβιλώδη διαταραχή (δηλαδή τυχαίο προσανατολισμό μεταξύ των στοιβαγμένων εξαγωνικών-δομημένων φύλλων γραφένιου). Ως εκ τούτου, οι ευρείες κορυφές διαθλώνται σε γωνίες ( $2\theta$ ) περίπου  $23^\circ$  και  $43^\circ$  οι οποίες αντιστοιχούν στις (002) και (100) αντανακλάσεις του στροβιλισμένου άνθρακα, αντίστοιχα.

Το φάσμα Raman, που φαίνεται στην Εικόνα 9b, δείχνει την ανθρακούχα φύση του προπαρασκευασμένου υλικού ACC. Δύο χαρακτηριστικοί τρόποι λειτουργίας παρατηρούνται στην περιοχή μήκους κύματος  $600$  και  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , δηλαδή η ζώνη D που παρατηρείται η ανωμαλία στα  $\sim 1338 \text{ cm}^{-1}$  λόγω διαταραγμένης δομής και τη γραφική ζώνη G στα  $\sim 1593 \text{ cm}^{-1}$  που σχετίζεται με δεσμό που τεντώνει λόγω δόνησης των  $sp^2$  ατόμων άνθρακα σε ένα δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα. Η θέση και

το σχήμα του "εξογκώματος" στα περίπου  $2 \text{ nm}^{-1}$  περιέχει πληροφορίες σχετικά με το μέσο πλάτος πόρου και πιθανές συσχετίσεις μεταξύ των γειτονικών πόρων [2].

### 3.2.5 Χημική σύνθεση της επιφάνειας



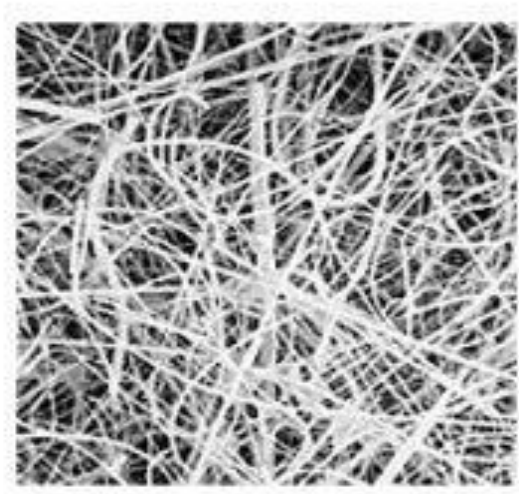
Εικόνα 10: (a) φάσμα FT-IR στην περιοχή μεσαίας υπέρυθρης ακτινοβολίας, (b) ανάλυση XPS ευρείας έρευνας [2]

Το ομαλοποιημένο φάσμα FT-IR στην περιοχή μεσαίας υπέρυθρης ακτινοβολίας, που δίνεται στην Εικόνα 10α, παρέχει ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με τη χημική φύση των δεσμών του προϊόντος που υφίστανται στο κατασκευασμένο υλικό ACC [2].

### 3.3 Φίλτρα με υάλινες ίνες

Τα συγκεκριμένα φίλτρα είναι της εταιρείας F&J Specialty Products Inc. με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ροή νερού (s): 23
- Πτώση πίεσης: 34
- Αποδοτικότητα συλλογής σωματιδίων (%): 99.98
- Πάχος: 0.21 mm
- Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης: <500 °C
- Εύρος πόρων: 0.6 μm, ονομαστική τιμή
- Διάμετρος: 25 mm έως 150 mm και 8 x 10 σε φύλλα
- Βάρος (g/m<sup>2</sup>): 55
- Ανθεκτικότητα σε χημικές αντιδράσεις (όξινες ή αλκαλικές) [4, 5]



Εικόνα 11: Η επιφάνεια του φίλτρου στα 300nm (εικόνα SEM)

Τα συγκεκριμένα φίλτρα είναι κατασκευασμένα από ίνες βοριοπυριτικού γυαλιού και είναι σχεδιασμένα για υψηλής απόδοσης φιλτράρισμα τόσο αέριων όσο και υγρών. Το φάσμα το καλύπτει τόσο μικρά όσο και υπό-μικρά σωματίδια από κάθε είδους ρευστό, αφήνοντας υψηλού βαθμού καθαρότητα η οποία είναι πολύ χρήσιμη στη μείωση των πολλών μεταβλητών που μπορούν να επηρεάσουν ένα πείραμα βασισμένο σε χαρτιού φύλλου κυτταρίνης.

Η αποδοτικότητα συλλογής σωματιδίων (DOP) τόσο στα αέρια όσο και στα υγρά αγγίζει το 99.98% μετρούμενο σε ροή με 32 λίτρα / λεπτό, σε μία επιφάνεια 100 cm<sup>2</sup> με συγκέντρωση 100 µgr / λίτρο αέρα. Επίσης οι τιμές της εισχώρησης των σωματιδίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την ικανότητα του φίλτρου να συλλαμβάνουν και να κρατούν σωματίδια. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν το σχήμα των σωματιδίων, το ιξώδες του διαλύματος, την ταχύτητα της ροής και άλλα.

Με βάση τη δομή του φίλτρου, δηλαδή η μη ινώδης δομή του, επιτρέπονται οι πολύ γρήγορες ροές χωρίς απώλεια αποτελεσματικότητας συλλογής σωματιδίων. Επιπρόσθετα η χρήση χαμηλού κενού καθιστά εφικτούς ρυθμούς ροής ίσους ή ταχύτερους από τα φίλτρα κυτταρίνης τα οποία έχουν χαμηλότερη εισχώρηση (1-2 microns). Ακόμη ένα στοιχείο είναι η χωρητικότητα φορτίου (load capacity) που είναι ένα μέτρο ικανότητας ενός φίλτρου ως προς την συλλογή σωματιδίων χωρίς απόφραξη ή διακοπή ροής [4, 5].

## Βιβλιογραφία 3<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

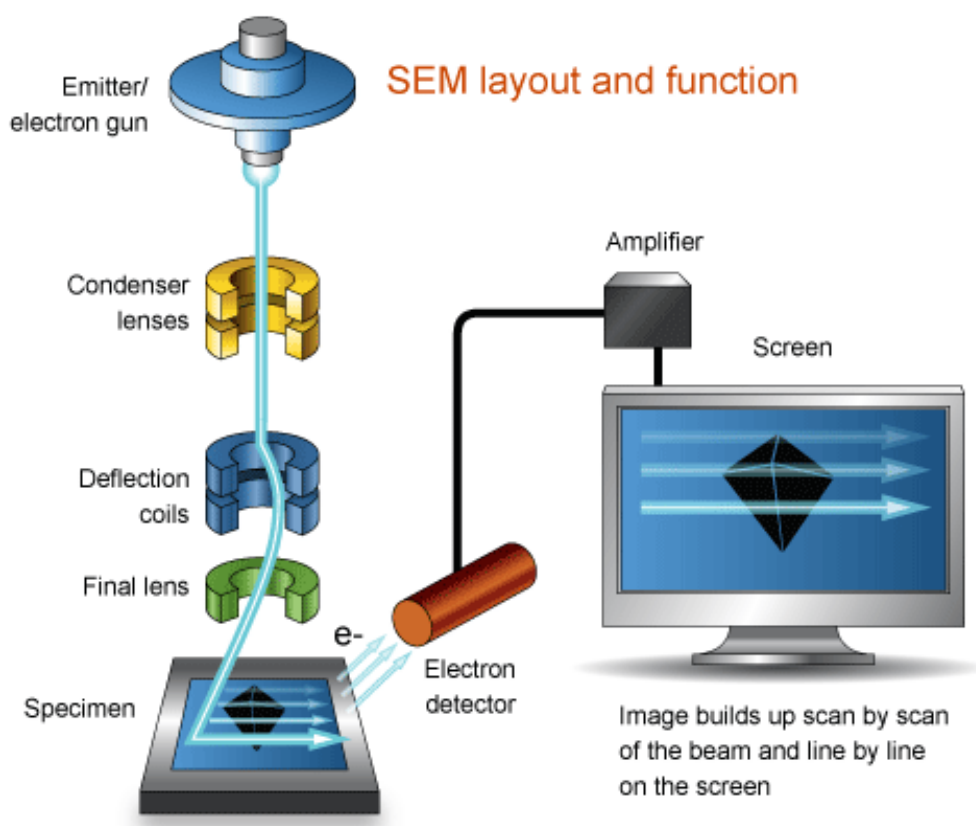
1. [en.wikipedia.org/wiki/Viscose](http://en.wikipedia.org/wiki/Viscose)
2. N. Kostoglou et al., Nanoporous activated carbon cloth as a versatile material, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.056> , Nano Energy, 2017
3. B.M.Babić et al, Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4), Elsevier, 1999
4. [www.environmental-expert.com/products/advantec-model-ga55-glass-fiber-filter-media-542294](http://www.environmental-expert.com/products/advantec-model-ga55-glass-fiber-filter-media-542294)
5. [www.fjspecialty.com/fj-products/filter-paper/glass-fiber-filter-paper/](http://www.fjspecialty.com/fj-products/filter-paper/glass-fiber-filter-paper/)

## Κεφάλαιο 4: Τεχνικές χαρακτηρισμού

### 4.1 Τεχνικές μικροσκοπίας

Η βάση της τεχνικής της μικροσκοπίας είναι το μικροσκόπιο το οποίο είναι μία διάταξη η οποία μετασχηματίζει σε είδωλο το υπό εξέταση αντικείμενο. Η συσκευή αυτή μας επιτρέπει να μεγεθύνουμε το είδωλο και υπάρχουν τεχνικές που θα αναλυθούν εκτενώς παρακάτω για το πως μπορούμε να επιτύχουμε υψηλή ανάλυση σε όσο το δυνατόν πιο μικρές κλίμακες. Η πιο συνηθισμένη τεχνική είναι το μικροσκόπιο ορατού φωτός, ενώ οι σύγχρονες πιο ακριβείς τεχνικές είναι μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM). Παρακάτω παρατίθενται οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τα δείγματα.

### 4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία σάρωσης (SEM)



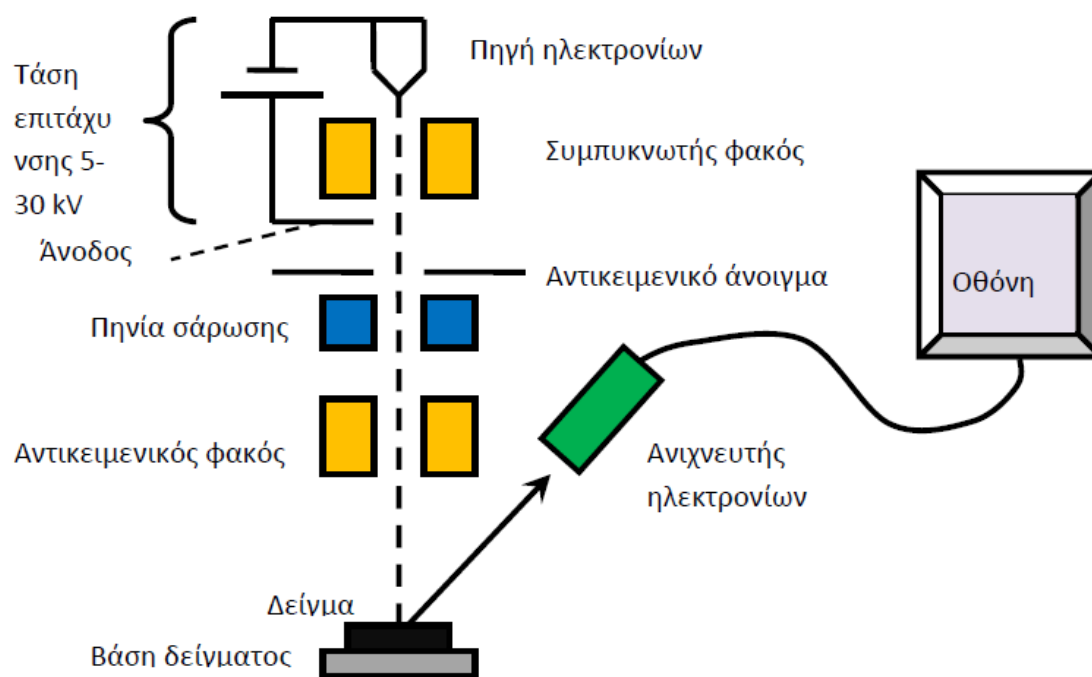
Εικόνα 12: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [1, 2]



Ένα οπτικό μικροσκόπιο έχει τη δυνατότητα να μεγεθύνει ένα δείγμα εκατοντάδες φορές, παρόλα αυτά η ελάχιστη κλίμακα που μπορεί να φτάσει είναι περίπου τα 200nm. Αυτό οφείλεται στη φύση του φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματος του. Ωστόσο η απαίτηση μας για μεγαλύτερη ανάλυση και πιο μικρές διαστάσεις μας ώθησε να χρησιμοποιήσουμε ηλεκτρόνια με μικρότερο μήκος κύματος [2, 3].

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκμεταλλεύεται τα χαρακτηριστικά των ηλεκτρονίων όπως το μικρό μήκος κύματος τους. Ειδικότερα οι αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια του δείγματος προκαλούν την εκπομπή και έπειτα την ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτίνων X και οπισθοσκεδαζόμενων που προέρχονται από το δείγμα [4, 5].

#### 4.2.1 Λειτουργία SEM



Εικόνα 13: Διάρθρωση του μικροσκοπίου SEM [6]

Συνοπτικά αποτελείται από τα εξής μέρη:

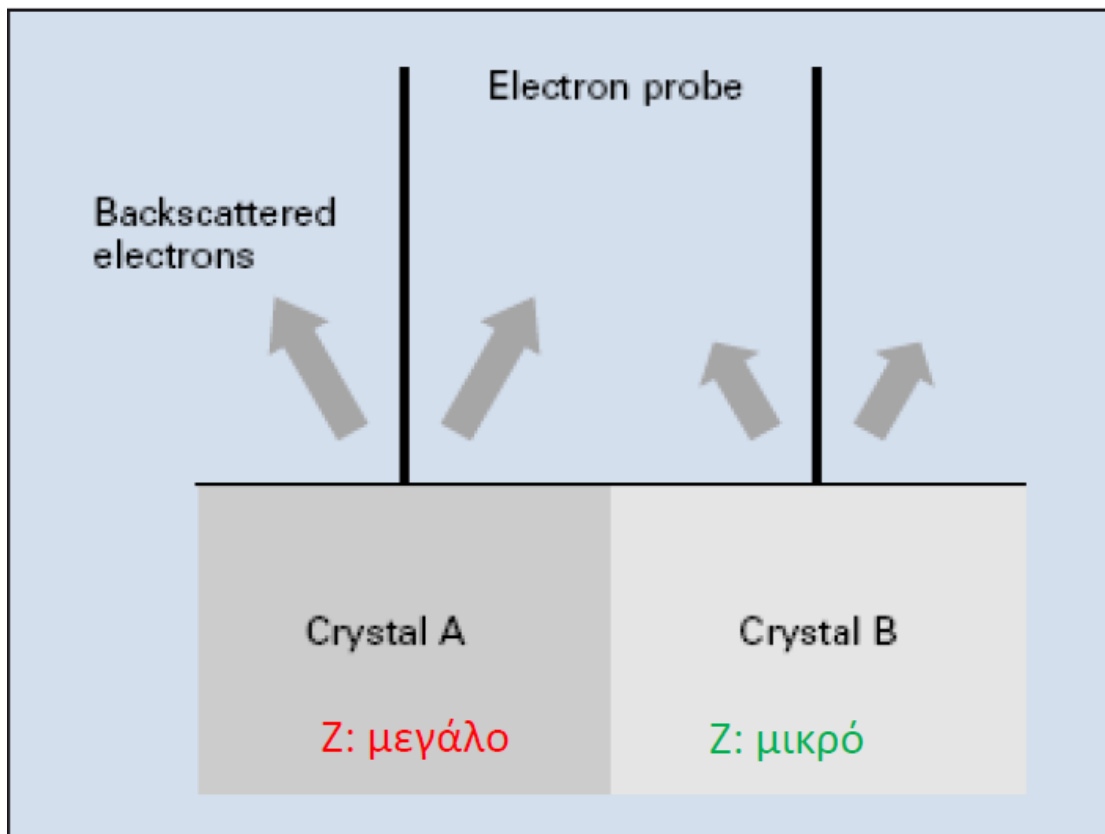
- Πηγή ηλεκτρονίων
- Τάση επιτάχυνσης, η διαφορά δυναμικού επιταχύνει τα ηλεκτρόνια
- Συμπυκνωτής φακός, ρυθμίζει το πάχος της δέσμης

- Αντικειμενικό άνοιγμα, περιορίζει τη δέσμη
- Πηνία σάρωσης, εκτρέπουν περιοδικά τη δέσμη
- Αντικειμενικός φακός, βοηθάει στην «οπτική» εστίαση
- Βάση του δείγματος, εκεί τοποθετείται το δείγμα
- Ανιχνευτής ηλεκτρονίων, συλλέγει τα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δείγματος και μετράει το πλήθος τους [6, 7]

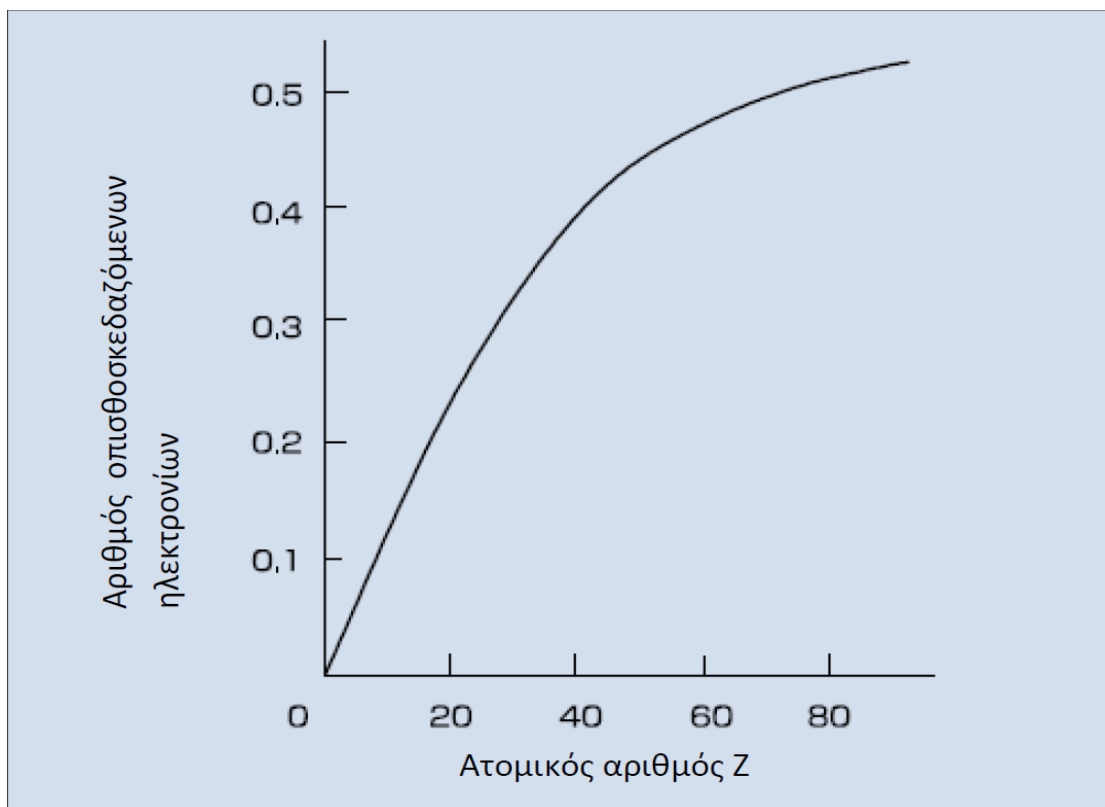
Υπάρχουν δύο τρόποι παραγωγής ηλεκτρονίων: η θερμιονική εκπομπή, όπου ένα νήμα διαρρέεται με υψηλό ρεύμα και η εκπομπή πεδίου, όπου γίνεται εξαγωγή ηλεκτρονίων από λεπτή ακίδα με την εφαρμογή υψηλής τάσης. Είτε με τον έναν τρόπο είτε με τον άλλο, τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς τα κάτω, στο δείγμα, εξαιτίας της υψηλής τάσης. Για να εξασφαλιστεί η μη διασπορά των ηλεκτρονίων εφαρμόζεται ένας σωλήνας γνωστός ως κύλινδρος Wehnelt, ο οποίος τα κατευθύνει σε μία δέσμη διαμέτρου 15  $\mu\text{m}$ . Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται λόγω της τάσης με τελική ορμή.

Έχοντας δέσμη πλέον ικανή να ξεπεράσει τη διακριτική ικανότητα που μπορούσε το οπτικό μικροσκόπιο, συλλέγονται τα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δείγματος προκειμένου να σχηματιστεί υψηλής ευκρίνειας εικόνα. Κατά τη συλλογή των ηλεκτρονίων έχουμε δύο είδη κυρίως: τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή, ενώ έχουμε και ακτίνες X.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι όσα σκεδάζονται εξαιτίας της σύγκρουσης τους με τους πυρήνες των ατόμων (πιο βαρείς) προς την αντίθετη κατεύθυνση κίνησης. Χαρακτηριστικό αυτών των ηλεκτρονίων αποτελούν οι υψηλές ενέργειες τους που αγγίζουν το 50 - 100% της αρχικής ενέργειας της δέσμης, η οποία κυμαίνεται στα 5 - 30keV. Ακόμη, η ένταση τους είναι συναρτήσει του ατομικού αριθμού Z των ατόμων της επιφάνειας [7, 8].



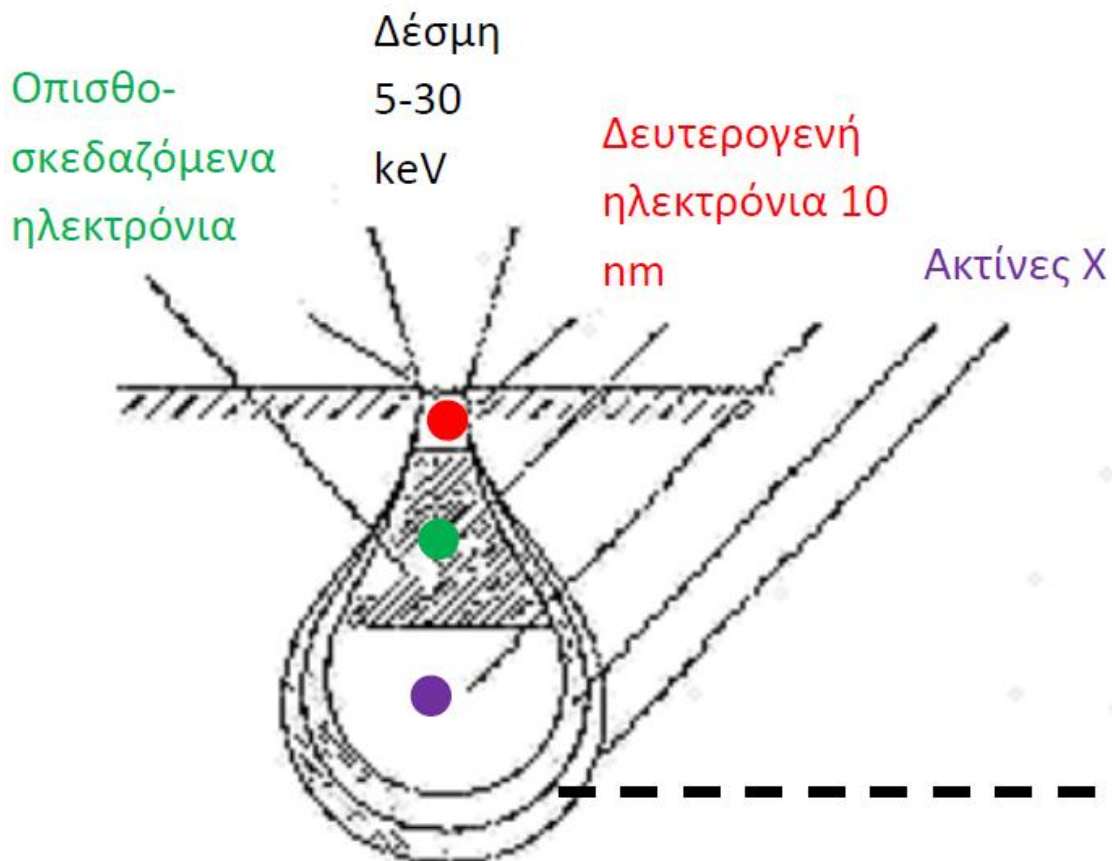
Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση της εξάρτησης των οπισθοσκεδωζόμενων ηλεκτρονίων με τον ατομικό αριθμό Z [6]



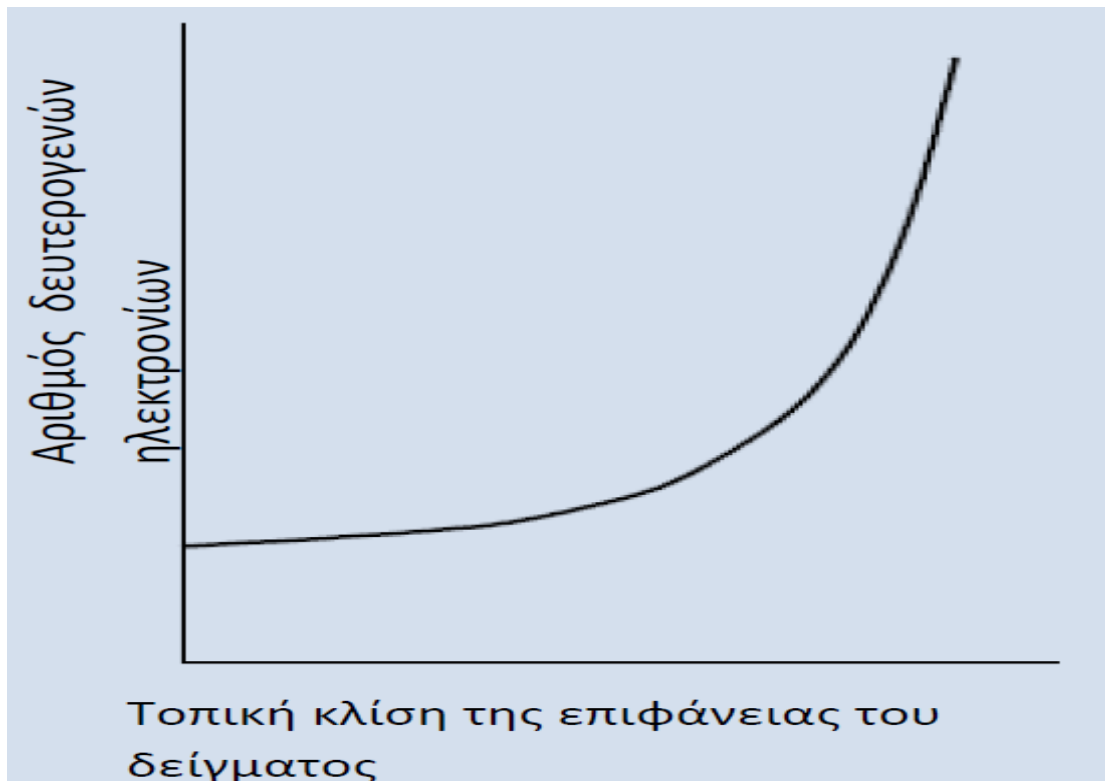
Σχήμα 7: Η εξάρτηση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων συναρτίζει με τον ατομικό αριθμό Z [7]

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δημιουργούνται όταν η δέσμη πλησιάζει τα άτομα του δείγματός και τα ιονίζει, δηλαδή τα ηλεκτρόνια στις εξωτερικές στοιβάδες προσλαμβάνουν ενέργεια από τη δέσμη και ανεβαίνουν σε υψηλότερες ενεργειακά στοιβάδες. Παρόλα αυτά η ενέργεια ως επί το πλείστον είναι μικρή, διότι το έργο εξαγωγής (η απαραίτητη ενέργεια που απαιτείται για να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από το άτομο προς το κενό) είναι πολύ μικρό. Η δημιουργία τους όμως γίνεται σε μία περιοχή περίπου 10nm από την επιφάνεια, εξαιτίας της χαμηλής ενέργειας τους (περίπου 50eV), οπότε για να δημιουργηθούν πρέπει να είναι αρκετά κοντά στην επιφάνεια.

Λόγω της φύσης τους τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παρέχουν πληροφορίες για τη δομή της επιφάνειας του υπό μελέτη αντικειμένου. Συγκεκριμένα παρέχεται μία ευκρινή εικόνα όπου είναι εφικτό να διακριθούν τόσο οι πτυχώσεις όσο και οι κυρτώσεις του δείγματος [7].



Σχήμα 8: Αλληλεπιδράσεις της δέσμης σε διαφορετικά σημεία του δείγματος [11]



Σχήμα 9: Εξάρτηση των δευτερογενών ηλεκτρονίων από την κλίση της επιφάνειας του δείγματος [7]

Τέλος οι ακτίνες X προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος συγκριτικά με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Η δημιουργία τους οφείλεται σε δύο λόγους: πρώτον από την επιβράδυνση των ηλεκτρονίων της δέσμης, όπου εμφανίζουν συνεχή κατανομή ενέργειας από 0 - 100% της ενέργειας της δέσμης (ακτινοβολία πέδησης *Bremsstrahlung*), και δεύτερον από τις μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των ατόμων σε χαμηλότερες στάθμες. Η δεύτερη ακτινοβολία είναι επίσης κβαντισμένη και κάθε άτομο έχει μία χαρακτηριστική κορυφή που εκπέμπει με αποτέλεσμα να έχουμε ακριβή πληροφορία για τη σύσταση του δείγματος [7].

Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια των πηνίων σάρωσης, ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Η διαδικασία σάρωσης ελέγχεται από μια γεννήτρια σάρωσης και τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την δέσμη αλληλεπιδρούν με το δείγμα, ενώ οι ανιχνευτές μετράνε τα ηλεκτρόνια ή φωτόνια που εκπέμπονται λόγω της αλληλεπίδρασης. Συγκεκριμένα η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με την δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Όταν η ένταση και η τάση του δυναμικού της πηγής ενισχύεται, τότε ο ανιχνευτής μετρά

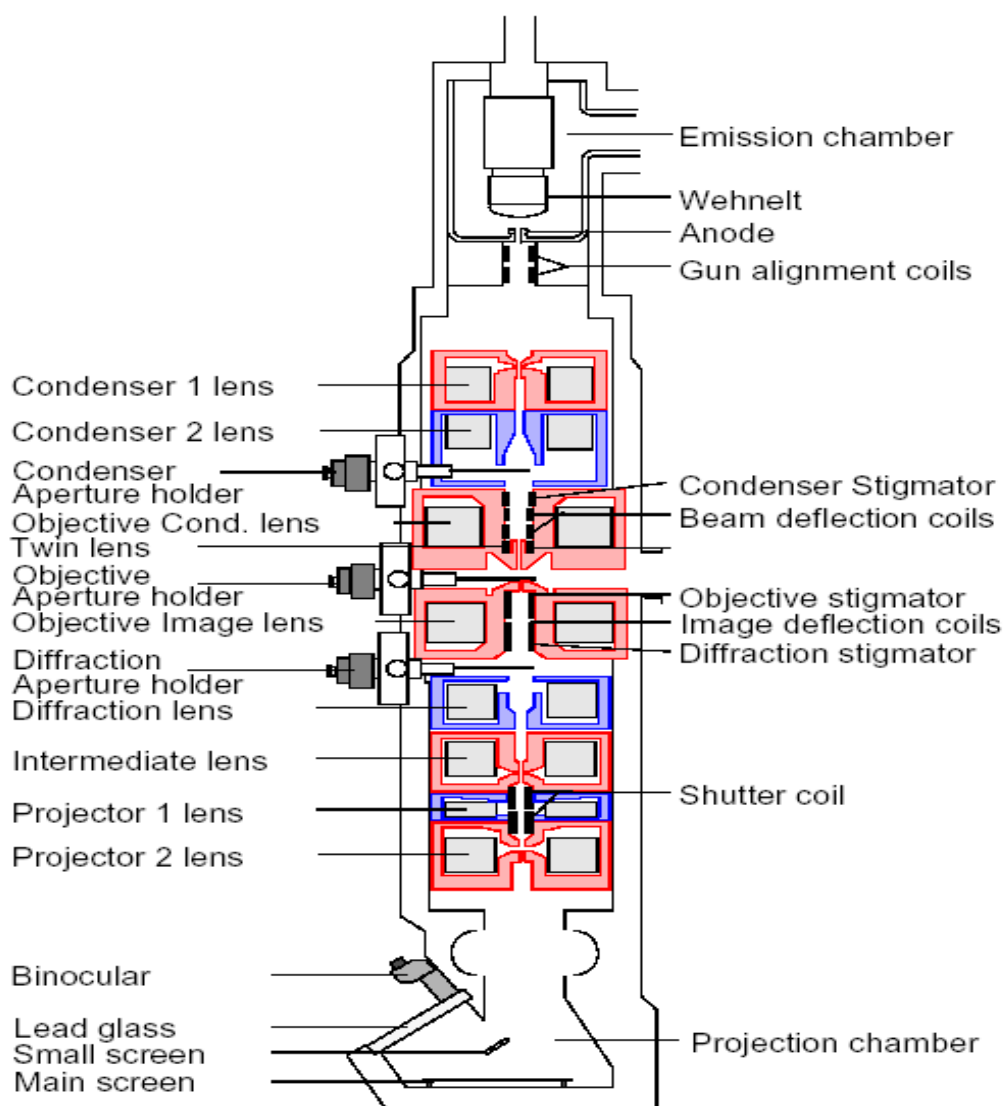
περισσότερα ηλεκτρόνια και έχουμε καλύτερη ανάλυση. Η σάρωση γίνεται σε ένα κάρναβο (raster) που αποτελείται από ένα αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT.

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις του κάρναβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για παράδειγμα εάν ο κάρναβος στο δείγμα είναι  $10 \times 10 \mu\text{m}$  και η οθόνη  $10 \times 10 \text{cm}$  τότε η μεγέθυνση είναι 10000 φορές. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού, αλλά κυρίως από τη ελάχιστη διάμετρο δέσμης που είναι δυνατό να παράγει και άρα από το ηλεκτρονικό κανόνι και το συμπυκνωτή φακό. Στα σύγχρονα SEM με θερμιονικό κανόνι η διακριτική ικανότητα είναι  $\sim 3\text{-}5 \text{nm}$ , ενώ στην περίπτωση κανονιού εκπομπής πεδίου είναι  $1\text{-}2 \text{nm}$  [1].

Ένα ακόμα σημαντικό όργανο για την εξέταση των δειγμάτων, που δεν ανήκει στο SEM, είναι η διάταξη ανάπτυξης επιστρώσεων, η οποία μας βοηθάει να επικαλύπτουμε με ένα αγωγίμο υλικό το δείγμα. Αυτό κυρίως βοηθάει όταν το δείγμα είναι μονωτής και τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται στο δείγμα φορτίζοντας το. Προσθέτοντας μια αγωγή επιστρώση, επιτρέπεται στο δείγμα να αποφορτιστεί από τα ηλεκτρόνια.

Γενικά, τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την επικάλυψη δειγμάτων του SEM είναι ο χρυσός, η πλατίνα και ο άνθρακας. Η επιλογή του υλικού γίνεται με γνώμονα την αποφυγή των κορυφών επικάλυψης με αυτές του δείγματος, αλλά και την ταχύτητα επικάλυψης [8].

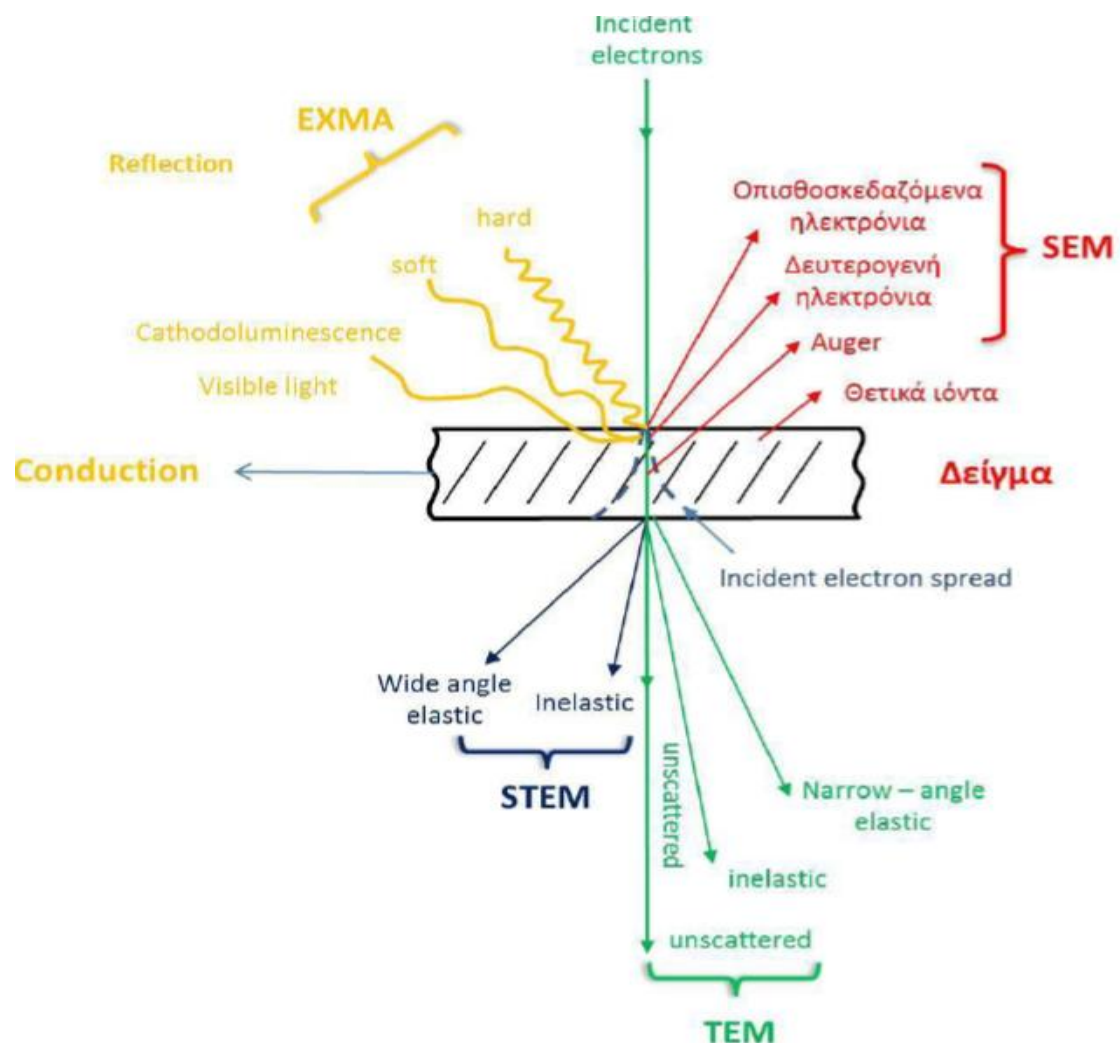
### 4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)



Εικόνα 14: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης [6, 7]

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης βασίζεται στη διέλευση μιας δέσμης ηλεκτρονίων μέσα από ένα λεπτό διαφανές δείγμα. Συγκεκριμένα τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα αποκλίνουν από τη βασική δέσμη, εξαιτίας ελαστικής ή ανελαστικής σκέδασης. Όσα ηλεκτρόνια σκεδάζονται έχουν υποστεί είτε ελαστική σκέδαση, δηλαδή αλλαγή κατεύθυνσης από τη δέσμη, είτε ανελαστική σκέδαση, όπου έχουν απώλεια ενέργειας (τόσο αλλαγή στη φάση όσο και στην ταχύτητα) και αλλάζει η ταχύτητα της δέσμης επίσης.

Το μικροσκόπιο TEM αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι το οποίο είναι η πηγή των ηλεκτρονίων της δέσμης, τα οποία στη συνέχεια επιταχύνονται με μία τάση 100 - 400kV. Στην πορεία η δέσμη εστιάζεται μέσω δύο συμπυκνωτών φακών σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τα ηλεκτρόνια που συλλέγονται σχηματίζουν ένα είδωλο του αντικειμένου το οποίο εστιάζεται και μεγεθύνεται από έναν αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς. Η προβολή του ειδώλου γίνεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη, είτε σε ένα CCD (ανιχνευτής charge – coupled device). Αντίθετα με την τεχνική του SEM, όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα, τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δε σκεδάζονται καθόλου (Σχήμα 10).

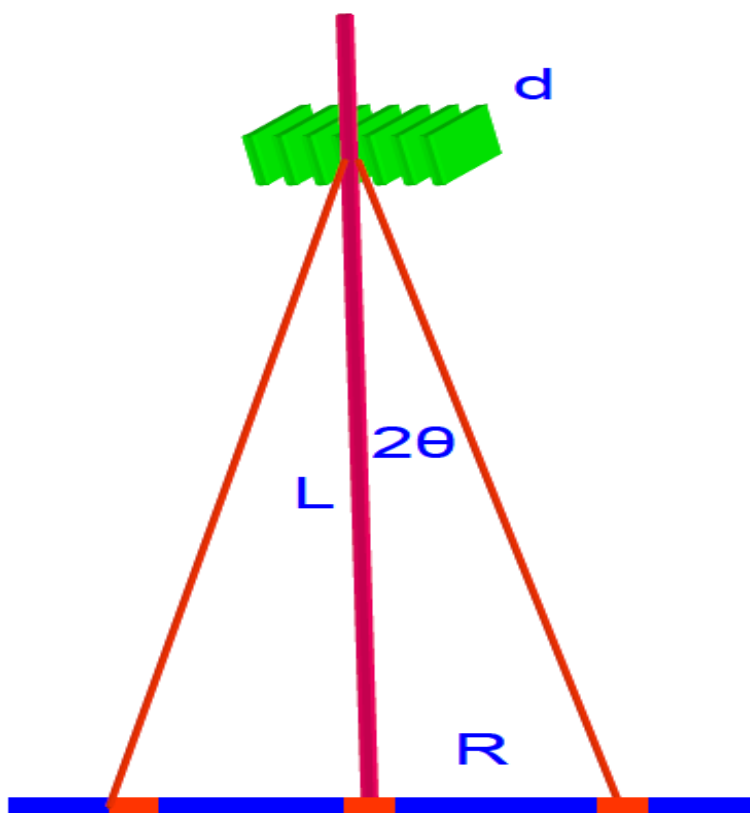


Σχήμα 10: Η τεχνική TEM αφορά ελαστικές συγκρούσεις ηλεκτρονίων (πράσινο χρώμα) [4]

Η δημιουργία εικόνων περίθλασης του μικροσκοπίου TEM βασίζεται στις ελαστικές σκεδάσεις και κυρίως εκμεταλλεύεται το νόμο του Bragg για κρυσταλλικά

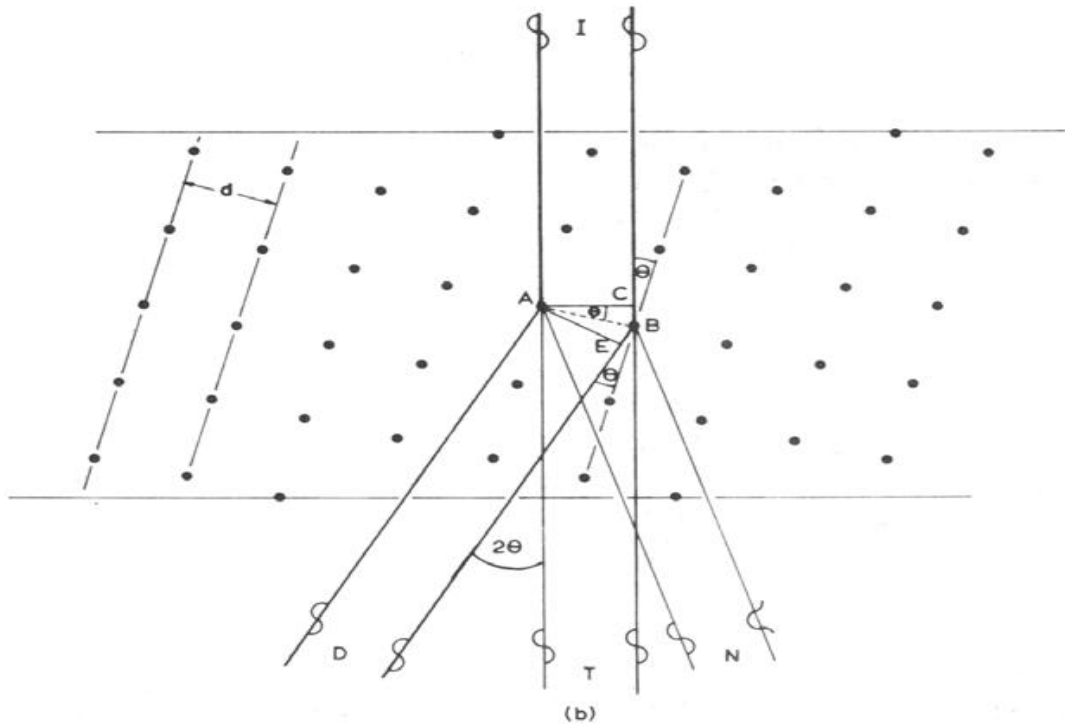


δείγματα. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης η οποία σκεδάζεται από μία ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος.



Σχήμα 11: Η περίθλαση Bragg μέσω κρυσταλλικού δείγματος

Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία  $2\theta$  και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση  $R$  από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Στο κρυσταλλικό υλικό που εξετάζουμε εδώ η ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση τους σε συγκεκριμένες διευθύνσεις (Σχήμα 12) [7].



Σχήμα 12: Σκέδαση δέσμης ηλεκτρονίων από κρυσταλλικό στερεό

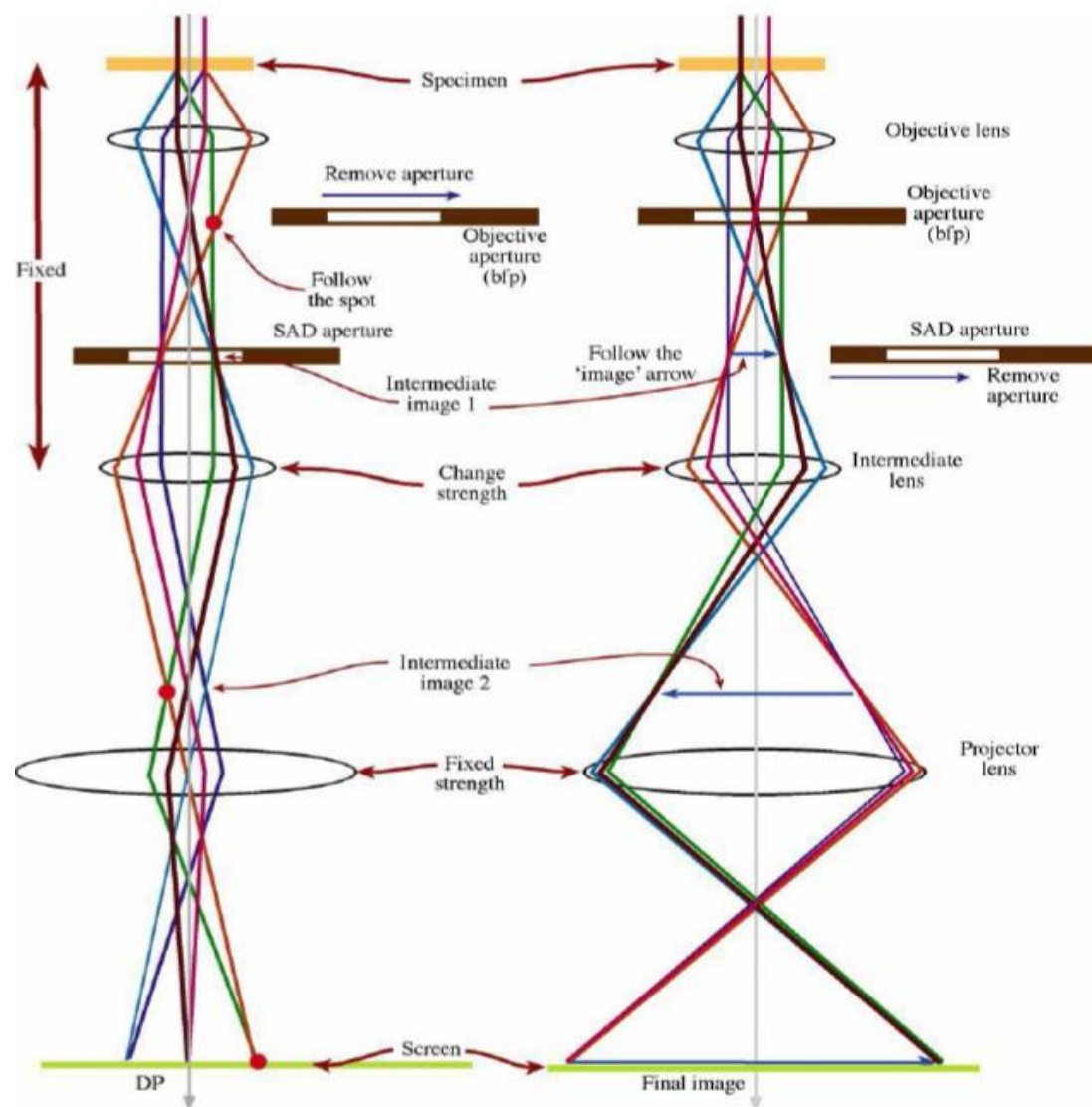
Όταν το υλικό είναι αρκετά λεπτό ώστε τα ηλεκτρόνια να υφίστανται απλή σκέδαση, όπως στην περίπτωση του TEM, η περίθλαση αυτή μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό του υλικού. Θεωρούμε πως έχουμε σκέδαση από τα άτομα A και B και όποτε η σκεδαζόμενη ακτινοβολία βρίσκεται σε συμφωνία φάσης, όπως στο D, τότε η συμβολή είναι δημιουργική, ενώ όταν είναι ασύμφωνη, όπως στο N, είναι καταστρεπτική. Προκειμένου να υπάρξει συμφωνία φάσης θα πρέπει να ισχύει μία διαφορά ανάμεσα στις δύο διαδρομές ίση με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, όπου n ακέραιος. Από τη γεωμετρία του σχήματος έχουμε για τη δημιουργική συμβολή:

$$2d \sin \theta = n \lambda \text{ (Νόμος του Bragg)}$$

Η γωνία σκέδασης είναι πολύ μικρή ( $\sim \text{mrad}$ ) και κατά συνέπεια θεωρούμε πως  $\sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta$  προσεγγιστικά, οπότε θα έχουμε: . Με δεδομένο μήκος L, μήκος κύματος των ηλεκτρονίων  $\lambda$  και μετρώντας την απόσταση R, μπορούμε να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση d των επιπέδων του υλικού. Άρα έτσι έχουμε τη δυνατότητα να διερευνήσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής σε διαστάσεις μερικών nm ενός υλικού ή τις διατάξεις των δομών του δείγματος [7].

Σε περίπτωση που έχουμε πολυκρυσταλλικό υλικό, παρατηρούμε δακτυλίους αφού ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό. Αντίθετα όταν εστιάζουμε τον ενδιάμεσο φακό στο οπίσθιο εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού και διαλέξουμε την περιοχή του δείγματος που επιθυμούμε να αναλύσουμε με διάφραγμα επιλογής περιοχής παρατηρούμε σχηματισμό περίθλασης εικόνας [11].

Στις εικόνες φωτεινού πεδίου παρουσιάζονται σκουρόχρωμες οι περιοχές του δείγματος όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται περισσότερο, διότι ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg. Στον αντίποδα, οι εικόνες σκοτεινού πεδίου σχηματίζουν εικόνες από τα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg (Εικόνα 15), δηλαδή φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν τη συνθήκη περίθλασης [6, 7, 11].



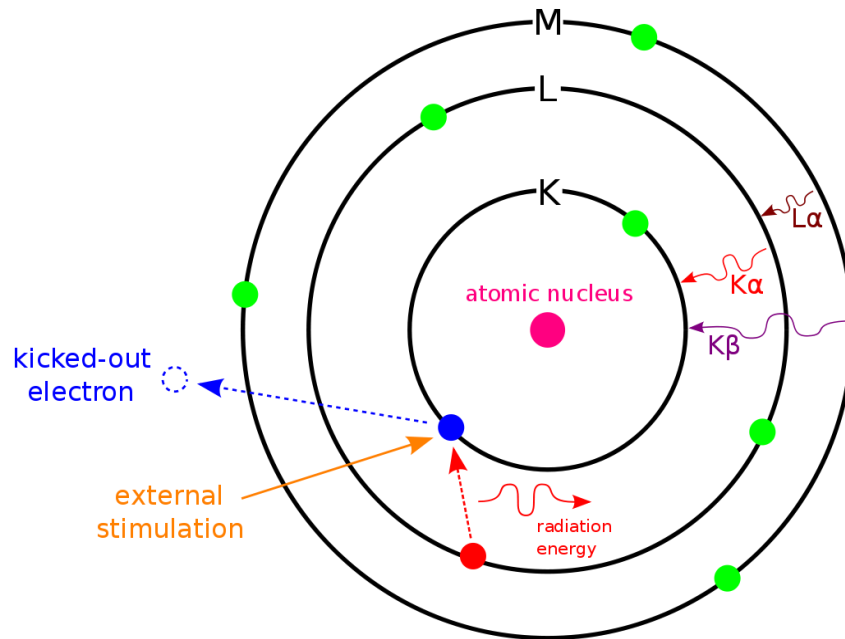
Εικόνα 15: Η πορεία που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια δέσμης κατά τη λήψη (α) εικόνας περίθλασης (β) εικόνας φωτεινού πεδίου [6]

#### 4.4 Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS)

Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy EDS) είναι μία πολύ ισχυρή τεχνική η οποία επιτρέπει στο χρήστη να τελέσει ανάλυση στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος. Η βασική αρχή λειτουργίας η οποία επιτρέπει την ανάλυση αυτή, είναι η ικανότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας (ακτίνες X) να εκτοξεύει «ηλεκτρόνια πυρήνα» (ηλεκτρόνια που δε βρίσκονται στο εξώτερο πυρηνικό κέλυφος) ενός ατόμου. Αυτή η αρχή είναι γνωστή ως νόμος του Moseley, ο οποίος έκρινε ότι υπήρχε άμεση συσχέτιση μεταξύ της συχνότητας του φωτός που απελευθερώνεται και του ατομικού αριθμού του ατόμου.

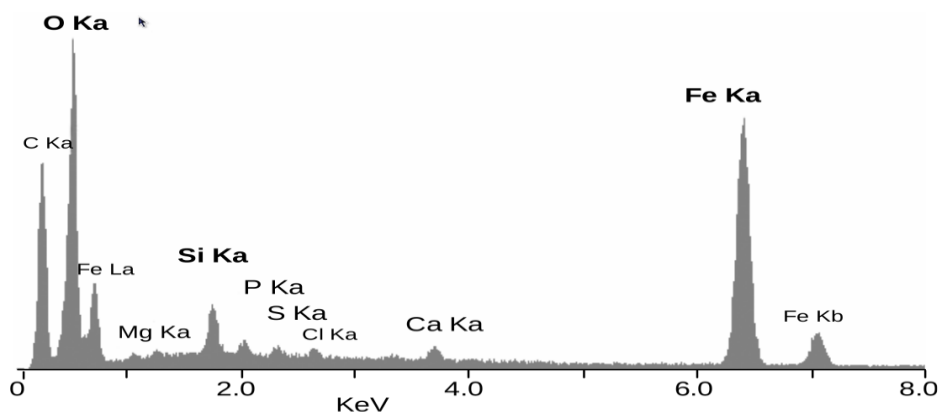
Με την απόσπαση αυτή των ηλεκτρονίων μένει κενή η θέση τους η οποία θα καλυφθεί από ηλεκτρόνιο υψηλότερης στιβάδας εκπέμποντας ακτινοβολία στην πορεία. Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα, οπότε ο «βομβαρδισμός» ενός δείγματος από ακτίνες X μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να αναγνωριστούν όσα στοιχεία αποτελούν το δείγμα, όπως επίσης και το ποσοστό τους.

Η Εικόνα 16 δείχνει πως η EDS λειτουργεί, όπου τα γράμματα K, L και M αναφέρονται στη  $n$  τιμή της στιβάδας όπου βρίσκεται το ηλεκτρόνιο (τα K ηλεκτρόνια βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα και θεωρούνται ως τα  $n=1$  ηλεκτρόνια). Οι δείκτες  $\alpha$  και  $\beta$  υποδεικνύουν το μέγεθος της μετάβασης, όπως για παράδειγμα η μετάβαση από την M στην K είναι μία  $K\beta$  μετάβαση (οι δείκτες αυτοί αναφέρονται ως σημειογραφία Siegbahn) [12, 13].



Εικόνα 16: Διεγέρσεις ηλεκτρονίων πυρήνα και η κάλυψη της θέσης τους από ηλεκτρόνια μεγαλύτερης στιβάδας και ταυτόχρονη εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας για κάθε στοιχείο [12]

Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς λειτουργεί δια μέσου τριών τμημάτων: ένας πομπός, ένας δέκτης και ένας αναλυτής, στοιχεία που βρίσκονται και σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια SEM ή TEM. Ο συνδυασμός των τριών αυτών τμημάτων δίνει τη δυνατότητα ανάλυσης τόσο των ακτίνων X που εκπέμπονται όσο και της ενέργειάς τους (συγκριτικά με την αρχική ενέργεια των ακτίνων X που διέγειραν τα ηλεκτρόνια). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε γράφημα με μονάδα τα KeV στον x-άξονα και μέγιστη ένταση στον y-άξονα [12, 13].

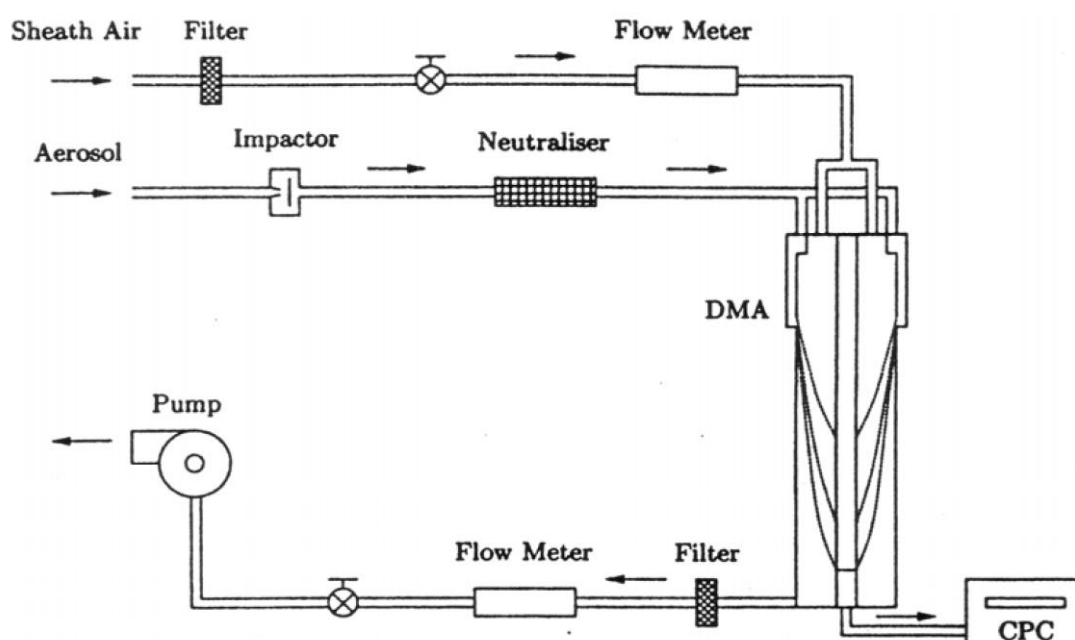


Εικόνα 17: Αποτελέσματα από EDS ανάλυση στην εργασία των Cobari και άλλων, με κορυφές στον γ-άξονα όπου φαίνεται πως το δείγμα ήταν ισχυρό στα οξείδια σιδήρου [12]

## 4.5 Σωματιδιακός μετρητής ελέγχου κινητικότητας (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS)

Ο σωματιδιακός μετρητής ελέγχου κινητικότητας αποτελεί αναπόσπαστο μέρος για την ανάλυση φασμάτων αερολυμάτων μεγέθους από 3 – 1000 nm. Το όργανο αποτελείται από τρία βασικά μέρη:

1. Ο φορτιστής των σωματιδίων
2. Η στήλη διαχωρισμού
3. Το σύστημα ανίχνευσης [14]



Σχήμα 13: Σχηματική αναπαράσταση ενός SMPS [14]

Η αρχή λειτουργίας του μετρητή βασίζεται σε μια τεχνική ανίχνευσης της ηλεκτρικής κινητικότητας. Προκειμένου να κατευθύνει τα σωματίδια, μέσω ενός διπολικού φορτιστή (ο οποίος υπάρχει στον ηλεκτροστατικό ταξινομητή) φορτίζει τα σωματίδια σε μια συγκεκριμένη κατανομή φορτίου που τη ρυθμίζει ο χρήστης. Στην πορεία ταξινομεί τα σωματίδια με βάση την ικανότητα τους να μπορούν να διασχίσουν ένα ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια καταμετρώνται από ένα μετρητή σωματιδίων συμπύκνωσης. Ο τρόπος ταξινόμησης πραγματοποιείται ανάλογα με το μέγεθος και το αεροδυναμικό σχήμα των σωματιδίων και ονομάζεται διάμετρος

κοπής. Η διάμετρος κοπής εξαρτάται από την ταχύτητα ροής του κρουστικού εκκρεμούς και από τη διάμετρο των ακροφυσίων.

Έπειτα ακολουθεί η πορεία του φορτισμένου αεροζόλ πλέον διαμέσου του εξουδετερωποιητή που αποτελεί κομμάτι του Αναλυτή Διαφορετικής Κινητικότητας (DMA). Ο DMA αποτελείται από δύο ομόκεντρους μεταλλικούς κυλίνδρους και τα σωματίδια μαζί με τον αέρα κατευθύνονται στην κορυφή του ταξινομητή με ροή προς τα κάτω στο δακτυλιοειδή χώρο μεταξύ των κυλίνδρων. Κατά την κάθοδο το αερόλυμα περιβάλλει τον αέρα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι δύο ροές να οδηγούνται κάτω από το δακτύλιο χωρίς να αναμιγνύουν τα δύο στρωματοειδή ρεύματα.

Ο εσωτερικός κύλινδρος, αλλιώς η κεντρική ράβδος, διατηρείται σε ελεγχόμενη αρνητική τάση, ενώ ο εξωτερικός είναι ηλεκτρικά γειωμένος και με αυτήν τη διάταξη δημιουργείται ένα ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των δύο κυλίνδρων. Μέσω αυτού του δυναμικού ένα σωματίδιο του αερολύματος το οποίο είναι ηλεκτρικά φορτισμένο αισθάνεται ηλεκτρική δύναμη, η οποία το κινητοποιεί προς το στόχο. Ωστόσο προκύπτει οπισθέλκουσα δύναμη λόγω τυρβώδους ροής, η οποία δίνεται από το νόμο του Stokes και μπορεί να εξομοιωθεί με την ηλεκτρική δύναμη για να καθορίσει την ηλεκτρική κινητικότητα ενός σωματιδίου. Η δυνατότητα ενός σωματιδίου να μετακινείται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται ηλεκτρική κινητικότητα [15].

Ο βασικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με Κυλινδρικό Αναλυτή Διαφορικής Κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer, DMA) συστήματος TSIDMA συμπεριλαμβανομένης της μονάδας CPC (Condensation Particle Counter – Συμπυκνωτικός Μετρητής Σωματιδίων) του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Ακτινοβολίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Στο εσωτερικό ηλεκτρόδιο εφαρμοζόταν υψηλή τάση και ως αέριο μεταφοράς χρησιμοποιήθηκε άζωτο υψηλής καθαρότητας το οποίο επανακυκλοφορείτο μέσω φίλτρων με ρυθμό ροής που κυμαινόταν από 2 έως 15 l/min. Τα νανοσωματίδια μεταφέρονταν μέσω μιας εισόδου με στρογγυλή διατομή εντός μιας ραδιενεργής πηγής πολωνίου η οποία παράγει μια καθορισμένη διπολική κατανομή Boltzmann ως προς το φορτίο των σωματιδίων. Μόνο ένα μικρό τμήμα των σωματιδίων διατηρούσε ένα μόνο θετικό φορτίο (~5%) και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διαμέτρου των σωματιδίων. Ο ρυθμός ροής του αερίου στον οποίο εμπεριέχονταν τα σωματίδια καθοριζόταν αποκλειστικά από την ταχύτητα ροής του CPC (<1 l/min) [16].

## Βιβλιογραφία 4<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία,  
[https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE\\_%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CF%81%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%B1](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CF%81%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%B1)
2. **Purdue University**, *SCANNING ELECTRON MICROSCOPE*, [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.purdue.edu/epps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>
3. **Δημήτρης Κουζούδης**, Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), Πανεπιστήμιο Πατρών.
4. **Καρακάσης Χαράλαμπος**, πτυχιακή εργασία, Παραγωγή νανοσωματιδίων με πηγή εκκένωσης σπινθήρα και χαρακτηρισμός τους, Εθνικό Καποδιστριακό Ίδρυμα, 2019.
5. **N. Μπούκος**, Σημειώσεις εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.
6. **David B. Williams, C. Barry Carter**. *Transmission Electron Microscopy*. Third Edition. s.l. : Εκδόσεις Springer, 2009.
7. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, RF Egerton Springer, New York, 2005.
8. **M. Haschke**, Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Springer Series in Surface Sciences, 55, 1-17, 2014.
9. **K. Janssens**, X-ray based methods of analysis. In: Janssens, K & Van Grieken (Eds.) *Comprehensive Analytical Chemistry XLII* (pp. 129-226), Elsevier, 2004.
10. **R. Van Grieken and A. Markowicz**, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Second Edition, Marcel Dekker, New York, 2002.
11. Transmission Electron Microscopy,  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Book%3A\\_Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/08%3A\\_Structure\\_at\\_the\\_Nano\\_Scale/8.2%3A\\_Transmission\\_Electron\\_Microscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/08%3A_Structure_at_the_Nano_Scale/8.2%3A_Transmission_Electron_Microscopy)
12. [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive\\_X-ray\\_Spectroscopy\\_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS))
13. L. Corbari, M.-A. Cambon-Bonavita, G. J. Long, F. Grandjean, M. Zbinden, F. Gaill, and P. Compere "Iron oxide deposits associated with the



ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*"  
Biogeosciences 2008

14. **Νικόλαος Σπυρόπουλος – Αντωνακάκης**, Ηλεκτρικές ιδιότητες νανοδομημένων μεταλλικών νιτριδίων, διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη 2014.
15. **Χρήστος Π. Αστερίου**, Συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό αιωρούμενων σωματιδίων σε κεντρική περιοχή της Αθήνας, διπλωματική εργασία, Αθήνα 2004
16. **Βασιλείου Όλγα**, διπλωματική εργασία, Περιβαλλοντικές επιπτώσεις οχημάτων και εγκαταστάσεων θέρμανσης – εφαρμογή στη συγκέντρωση νανοσωματιδίων στο λεκανοπέδιο Αττικής, Πάτρα, 2019

## **Πειραματικό μέρος**

## Κεφάλαιο 5: Προετοιμασία πειράματος

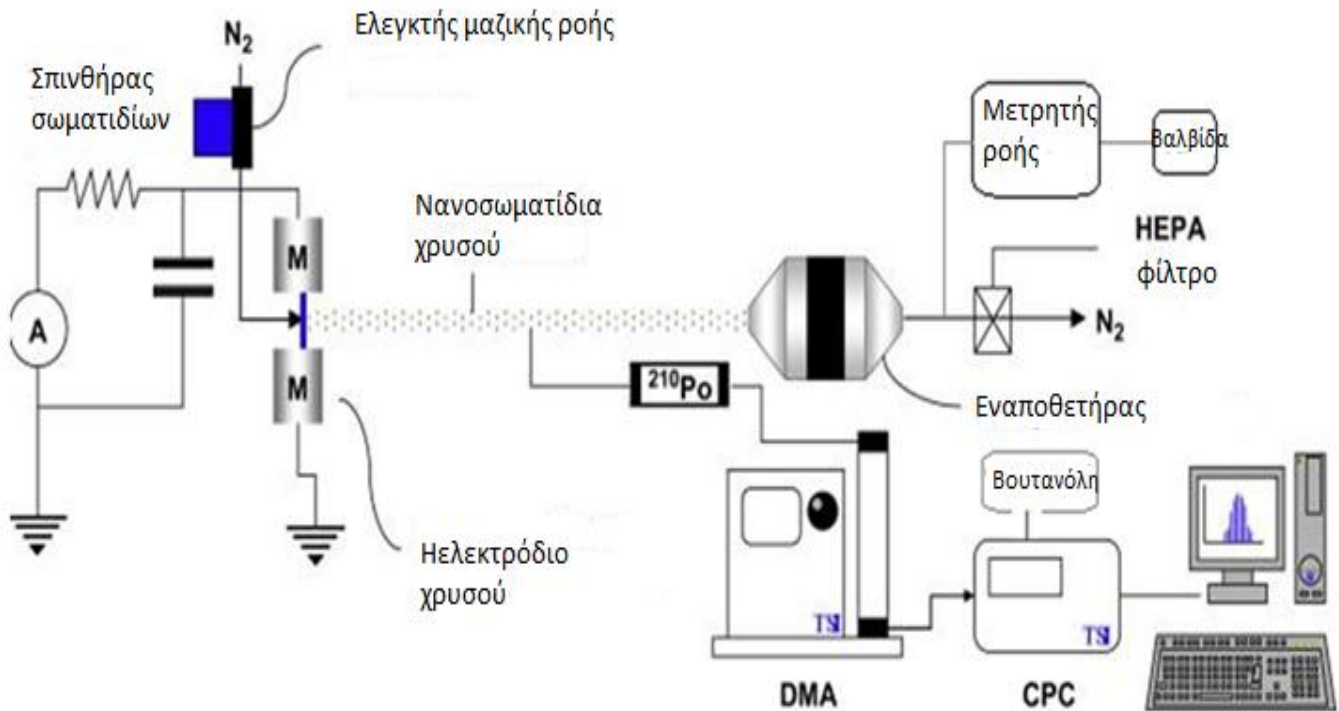
### 5.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας βασικός σκοπός ήταν να αποσαφηνιστούν οι σχέσεις εξάρτησης των μεταβλητών που υπεισέρχονται στο σχηματισμό, τη μεταφορά και την εναπόθεση των νανοσωματιδίων σε διαφορετικές επιφάνειες. Η μελέτη επικεντρώθηκε στον αριθμό, στη διάμετρο τους, στις συνθήκες παραγωγής των, στο αν επηρεάζεται ο αριθμός τους ή το μέγεθος τους από τις συνθήκες. Ακόμη μελετήθηκε το βάθος στο οποίο εισχωρούν στις επιφάνειες εναπόθεσης.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν η συσκευή νανοσωματιδίων εκκένωσης σπινθήρα της Fasmatech, μία συσκευή Διαφορικού Αναλυτή Ηλεκτρικής Κινητικότητας μαζί με τον συμπυκνωτικό μετρητή σωματιδίων (CPC), δύο ηλεκτρόδια χρυσού μήκους 3 και 3.5 cm έκαστο, ένα δοχείο βουτανόλης, φιάλη αερίου αζώτου, φίλτρα αέρα τύπου HEPA, βαλβίδες αλλαγής ροής, εναποθετήρας και ένας υπολογιστής για τις μετρήσεις και τον έλεγχο της πορείας του πειράματος. Τέλος έγινε παρουσίαση των αποτελεσμάτων για κάθε διαφορετικό πείραμα.

### 5.2 Πειραματική διάταξη

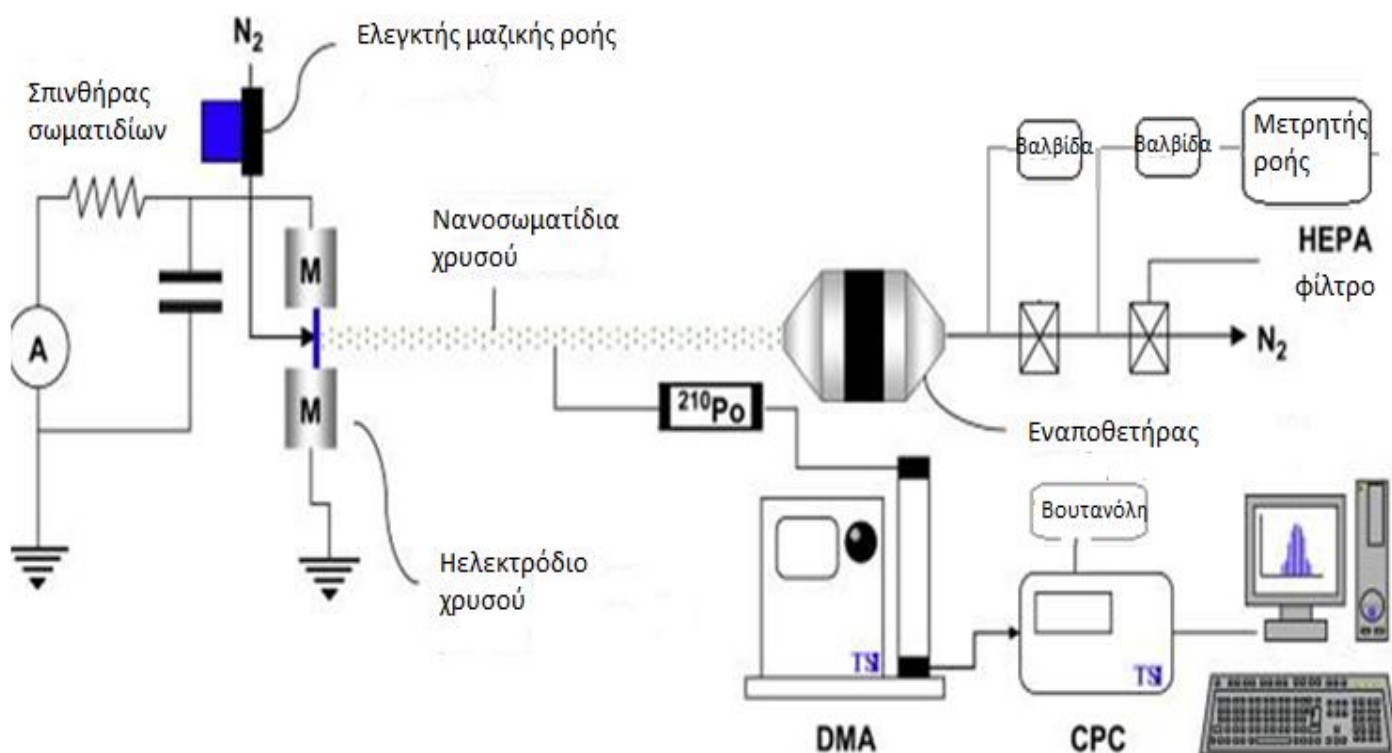
Αρχικά χρησιμοποιήθηκε η διάταξη στο Σχήμα 14, καθώς δεν είχε παρθεί η τελική απόφαση, η οποία εξαρτήθηκε από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας, ακόμη στην τελική μορφή (η οποία είναι το Σχήμα 15) και έγιναν τα πειράματα με ηλεκτρόδια χρυσού. Σκοπός ήταν να γίνεται πιο εύκολη η παραμετροποίηση και η εκτόνωση του αερίου μετά τον εναποθετήρα, καθώς αυξανόταν η πίεση στους σωλήνες με την αύξηση της ροής εισόδου.



Σχήμα 14: Η αρχική πειραματική διάταξη

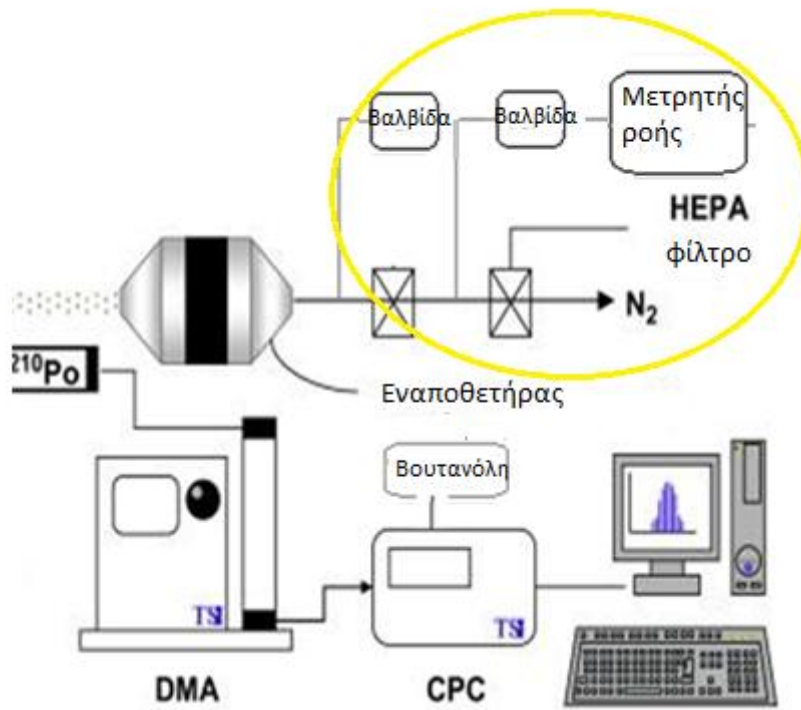
Το φέρον αέριο των σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκε ήταν βιομηχανικό άζωτο με ποσοστό καθαρότητας 98%. Στη συνέχεια υπήρχε ένα ροόμετρο για να καθορίζεται η ροή με την οποία θα παρασέρνονταν τα υπό δημιουργία νανοςωματίδια από το spark. Στην έξοδο του spark υπήρχε κωνικού σχήματος δειγματοφορέας όπου τοποθετήθηκαν τα υπό εναπόθεση υποστρώματα και στην πορεία υπήρχε ένα φίλτρο εκτόνωσης συνδεδεμένο με ένα ακόμη ροόμετρο και μία βαλβίδα για να γίνεται αραίωση, καθώς ο μοριακός αναλυτής δε μπορούσε να δεχθεί συγκεντρώσεις σωματιδίων μεγαλύτερες από  $10^6$ . Τέλος η διάταξη του σωματιδιακού μετρητή μαζί με τον αναλυτή ήταν συνδεδεμένα με αντλία κενού, ενώ από πάνω τους ήταν τοποθετημένο δοχείο με βουτανόλη για την αραίωση και την ομαλή λειτουργία των προηγούμενων μηχανημάτων.

Στην πορεία θέλοντας να απομονωθεί καλύτερα το σύστημα και να υφίσταται ένας εποπτικός έλεγχος της ροής και της αραίωσης τροποποιήθηκε η πειραματική διάταξη όπως παρακάτω:

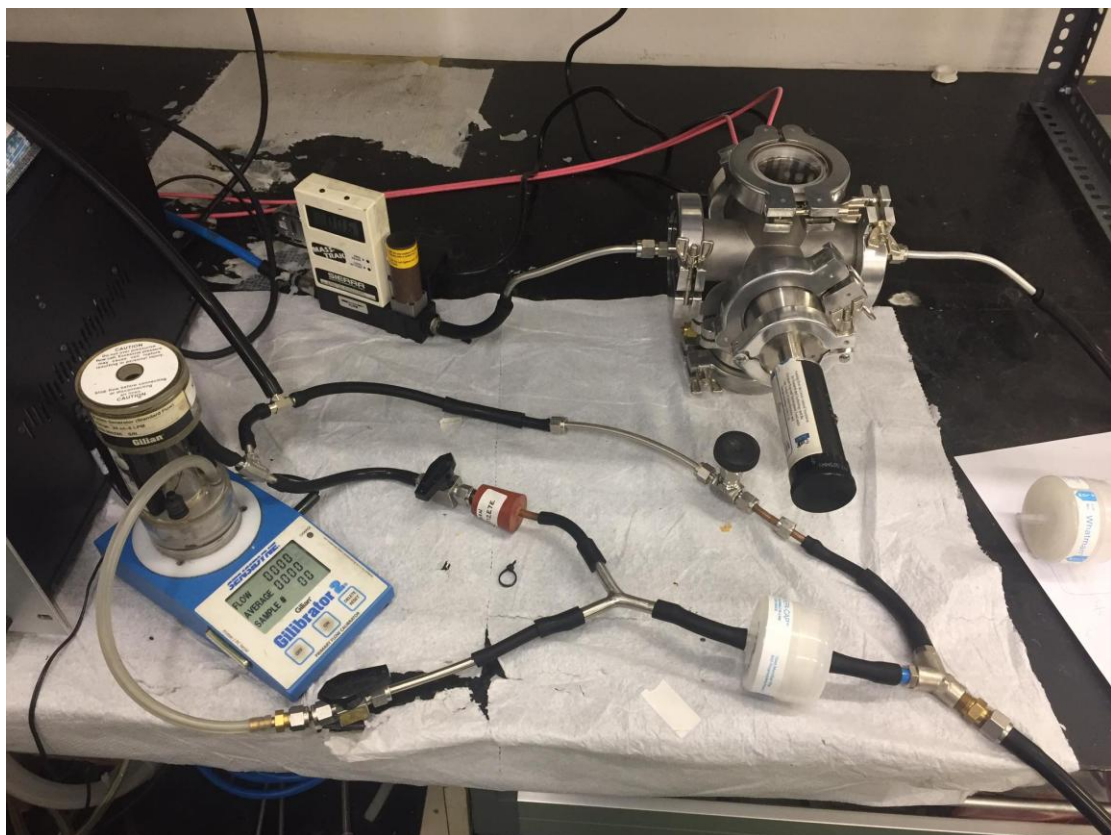


Σχήμα 15: Η τελική πειραματική διάταξη

Στη νέα διάταξη τοποθετήθηκαν επιπλέον βαλβίδες για να μπορεί να απομονώνεται το σύστημα από την κεντρική ροή και να υπολογίζεται πλήρως το ποσοστό αραιώσης. Με αυτόν τον τρόπο γινόταν καλύτερη αραιώση και κυρίως πιο ακριβή μέτρηση στην εισερχόμενη ροή προς το σωματιδιακό μετρητή. Η τοποθέτηση φίλτρων HEPA κρίθηκε απαραίτητη καθώς χρειαζόταν μία δικλείδα ασφαλείας για άμεση εκτόνωση όταν η πίεση υπερέβαινε την ανοχή του συστήματος (>6 λίτρα/λεπτό). Αυτό συνέβαινε παρόλο που είχαν τοποθετηθεί σφιγκτήρες, καθώς η πίεση που συσσωρευόταν κατά μήκος του δικτύου του συστήματος επέστρεφε προς την πηγή ή δημιουργούσε θύλακες υποπίεσης εμποδίζοντας τη στρωτή ροή του αερίου.



Σχήμα 16: Λεπτομέρεια της τελικής πειραματικής διάταξης



Εικόνα 18: Η τελική διάταξη (φυσική εικόνα)

### 5.3 Παράμετροι του πειράματος

Το παρόν πείραμα επιτελέστηκε με μεταβολές των παρακάτω παραμέτρων:

1. Φέρον αέριο: Το άζωτο προτιμήθηκε από κάποιο άλλο αέριο επειδή είναι αδρανές πρωτίτως και κατά δεύτερον επειδή έχει μικρότερο μοριακό βάρος από το αργό (28.016 έναντι 39.944) και μικρότερη πυκνότητα (1250 έναντι 1786 g/cm<sup>3</sup>).
2. Τάση εκκένωσης: Από προηγούμενα πειράματα (N. S. Tabrizi και άλλων [1]) η παραμετροποίηση της επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων.
3. Μήκος ηλεκτροδίων: Θεωρήθηκε πως το μήκος τους μπορεί να επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα.
4. Χρόνος εναπόθεσης: Μία υπόθεση ήταν πως όσο περισσότερη ώρα λειτουργούσε το Spark θα δημιουργούσε περισσότερα συσσωματώματα ή φράκταλς στις εναποθέσεις
5. Ροή αερίου: Σημαντικός παράγοντας καθώς από τη θεωρία μεταφοράς σωματιδίων μέσω ρευστών διαφαινόταν πως έπαιζε σημαντικό ρόλο.
6. Απόσταση ηλεκτροδίων: Η ένταση του σπινθήρα έδειχνε πως γινόταν πιο έντονο spark και η αναλογία πλάσματος σωματιδίων/πλήθους σωματιδίων αλληλοεξαρτιόταν.
7. Εναπόθεση: Ως αποτέλεσμα του πειράματος ήταν το μέγεθος των σωματιδίων στις επιφάνειες εναπόθεσης, ωστόσο διαφαινόταν πως αποτελούσε παράγοντα το επιθυμητό μέγεθος συναρτήσει των αρχικών συνθηκών.
8. Μάζα ηλεκτροδίων: Μετά από εκτεταμένη χρήση του Spark παρατηρήθηκε μείωση του μήκους, οπότε θεωρήθηκε πως παίζει ρόλο και αξίζει να υπολογιστεί.

### 5.4 Διαδικασία μετρήσεων

Σύμφωνα με τις παραμέτρους τα πειράματα έλαβαν χώρα αρχικά σε χρονικό διάστημα >2 ωρών. Μετέπειτα όμως ποίκιλλαν από μερικά λεπτά έως μία ώρα και σε

κάποιες εναποθέσεις έλαβαν χώρα σε >4 ώρες. Ο χρόνος μετρούνταν από την έναρξη του Spark έως ότου έκλεινε, ενώ παρέμενε η ροή αερίου για μερικά λεπτά ακόμη προκειμένου να καθαρίσει το κύκλωμα από τα εναπομείναντα σωματίδια.

Οι αναλογίες του πλήθους των σωματιδίων που μετρούσε ο σωματιδιακός μετρητής ελέγχου κινητικότητας ως προς το συνολικό αριθμό που παρήγαγε η πηγή νανοσωματιδίων έγιναν με αναλογικό τρόπο, δηλαδή μετρούνταν ως προς ένα λίτρο/λεπτό και γινόταν αναγωγή ως προς τη συνολική ροή κάθε φορά. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (περίπου ανά 5-10 λεπτά) πραγματοποιείτο έλεγχος της ροής προς το μετρητή ώστε να διασφαλίζεται η σταθερή ροή και να μην υπάρχει σφάλμα στους υπολογισμούς κατά την αναλογία. Μόλις σταθεροποιούνταν η ροή στο 1 λίτρο/λεπτό έκλεινε η βάνα προς το μετρητή και πήγαινε κατευθείαν στο μετρητή από όπου ετίθετο σε λειτουργία η πηγή σωματιδίων κατόπιν.

Όλες οι εναποθέσεις έγιναν με καθαρισμό του εναποθετήρα πρώτα, τα δείγματα τοποθετούνταν με τσιμπίδα και γάντια μιας χρήσης για την αποφυγή επιμολύνσεων τόσο πριν όσο και μετά το πέρας του εκάστοτε πειράματος. Η τοποθέτηση των δειγμάτων μετά την επικάθηση γινόταν σε κλειστά πλαστικά δοχεία.

## 5.5 Όργανα μετρήσεων

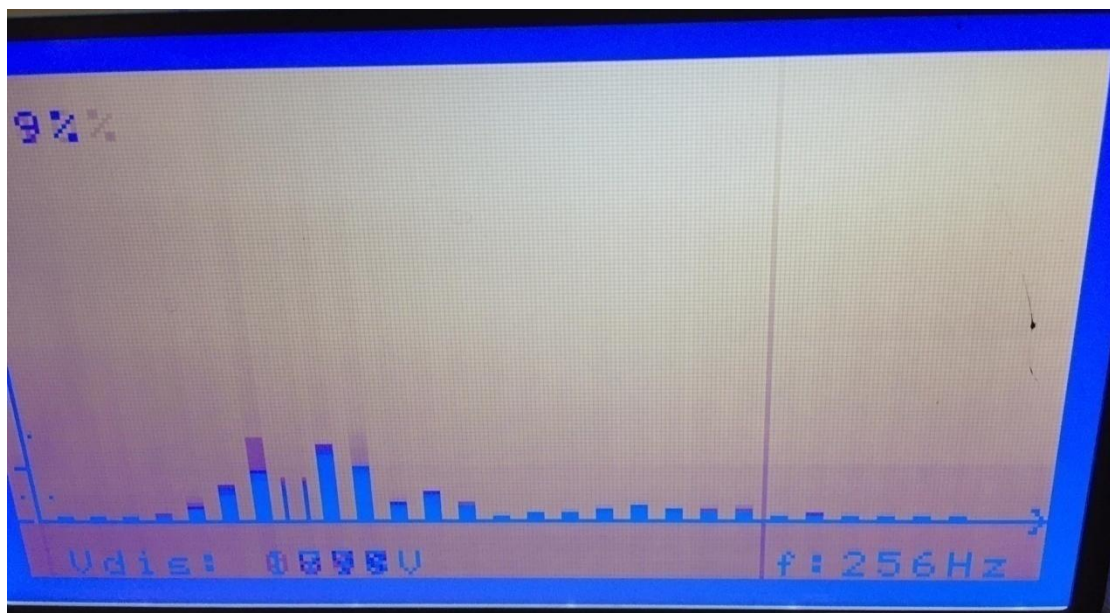
Προκειμένου να γίνεται έλεγχος της ροής του φέροντος αερίου χρησιμοποιήθηκε ροόμετρο όπως στην Εικόνα 19 και για να αποφευχθούν τυχόν διαρροές χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί σφιγκτήρες και σαπουνόνερο για επιβεβαίωση.





Εικόνα 19: Το ροόμετρο για την είσοδο του φέροντος αερίου

Οι μετρήσεις ως προς την τάση και τη συχνότητα της πηγής των σωματιδίων έγιναν από την οθόνη του μηχανήματος όπως φαίνεται στην Εικόνα 20. Ως τάση εκκένωσης θεωρήθηκε η μέγιστη κορυφή της καμπύλης και για μεγαλύτερη ακρίβεια το βήμα ήταν 16 ή 32Hz.



Εικόνα 20: Η καμπύλη απόκρισης του Spark. Φαίνονται η τάση εκτόνωσης και η συχνότητα

Ο εναποθετήρας ήταν ένα αποσπώμενο φίλτρο (βιδωτό) (Εικόνα 32) όπου τοποθετούνταν τα δείγματα με τσιμπίδα στο κέντρο του και αφαιρούνταν με τον ίδιο τρόπο με το πέρας του πειράματος.



Εικόνα 21: Εναποθετήρας όπου τοποθετούνταν τα δείγματα στο δειγματοφορέα

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) έλαβε χώρα στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Το μικροσκόπιο είναι το FEI :QUANTA INSPECT SEM με ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής που παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται σε ενέργεια τυπικά 1-40keV. Η δέσμη εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών έτσι ώστε στο επίπεδο του δείγματος να έχει διάμετρο 2-100nm [2].



Εικόνα 22: Το FEI INSPECT SEM μικροσκόπιο [2]

## Βιβλιογραφία 5<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

1. **N. S. Tabrizi et. al**, Generation of nanoparticles by spark discharge, J Nanopart Res (2009) 11:315–332, 2008, DOI 10.1007/s11051-008-9407-y
2. **N. Μπούκος**, Σημειώσεις εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών

## Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα

### 6.1 Εισαγωγή

Στόχος των πειραμάτων ήταν να προσδιοριστεί ποια εξάρτηση υπάρχει από τις μεταβλητές: ροή, τάση εκκένωσης, συχνότητα του Spark, απόσταση των ηλεκτροδίων και χαρακτηριστικά της διάταξης του πειράματος.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα (σε μορφή διαγραμμάτων) των πειραμάτων και η διερεύνηση που έλαβε χώρα αναφορικά με τις μεταβλητές που έχουν αναφερθεί. Αρχικά γίνεται αναφορά στο εκάστοτε είδος πειράματος που πραγματοποιήθηκε, ενώ δεν έγιναν εναποθέσεις σε κάποιο δείγμα σε αυτήν τη φάση των πειραμάτων. Παρόλα αυτά γίνεται μία συσχέτιση με αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία με αντίστοιχα πειράματα, όπου είχαν γίνει.

Στη συνέχεια ακολουθούν εικόνες μικροσκοπίας διέλευσης και σάρωσης αντίστοιχα από τα δείγματα όπου έγιναν επικαθήσεις πάνω στις επιφάνειες, οι οποίες έχουν προαναφερθεί στο Κεφάλαιο 3. Τα δείγματα των εναποθέσεων έλαβαν χώρα με διαφορετικές χρονικές διάρκειες προκειμένου να καλύψουν ένα φάσμα μετρήσεων, ενώ στη συνέχεια έγιναν πιο στοχευμένες με γνώμονα το ποιες συνθήκες παρήγαγαν περισσότερα σωματίδια και διάμετρο αρκετή προς παρατήρηση, αναφορικά με τις μετρήσεις από τον σωματιδιακό μετρητή.

### 6.2 Μελέτη των παραμέτρων

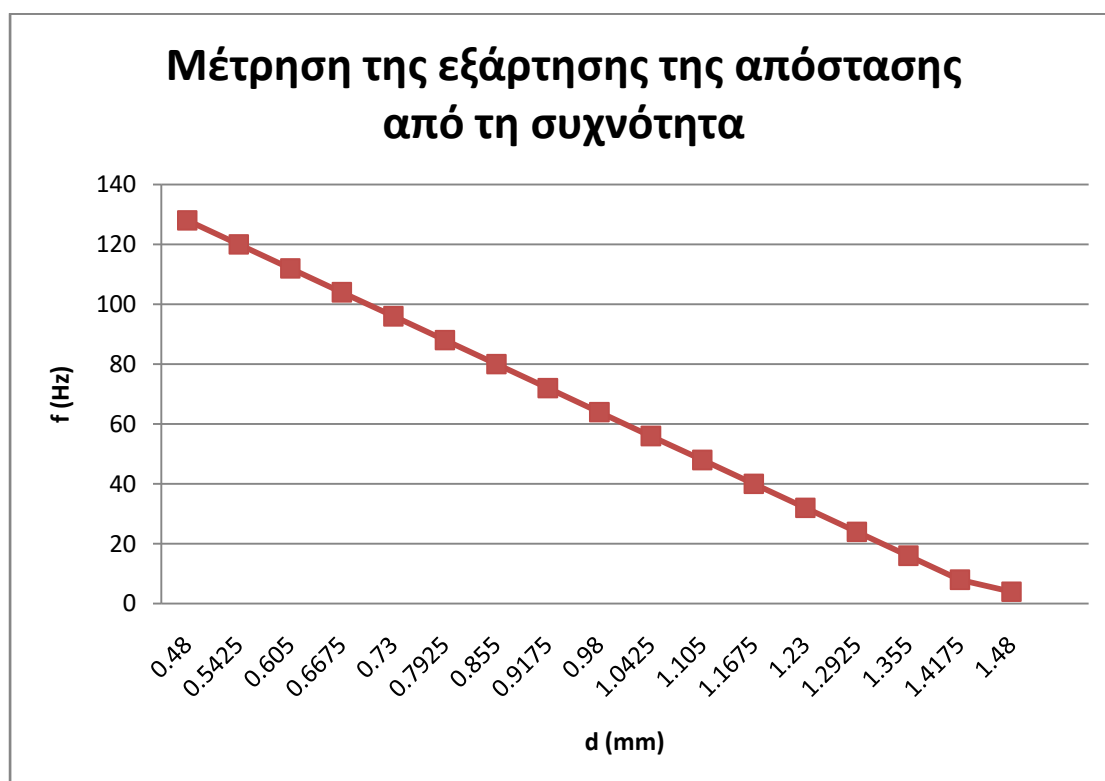
Από τη βιβλιογραφία είχε καταστεί σαφές πως η ροή επηρέαζε σημαντικά τα τελικά αποτελέσματα, αλλά ήταν αναγκαίο να αποσαφηνιστούν οι υπόλοιπες μεταβλητές και η σχέση τους με τον αριθμό ή/και το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τέλος έγιναν εναποθέσεις σε φίλτρα quartz και υφάσματα απανθρακωμένης βισκόζης, προκειμένου να παρατηρηθούν κάποιες υποθέσεις που έγιναν a priori [1].

Τα πειράματα ξεκίνησαν διατηρώντας σταθερή ροή και μεταβάλλοντας την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, μεταβλητή ροή με σταθερή απόσταση, μεταβλητή τάση σπινθήρα της πηγής σωματιδίων και μεταβλητή αραίωση. Επίσης επαναλήφθηκαν οι μετρήσεις για συγκεκριμένες ροές καθώς παρατηρήθηκε κάποιο μοτίβο.

### 6.2.1 Εξάρτηση της συχνότητας από την απόσταση των ηλεκτροδίων

Έπειτα από αρκετές παρατηρήσεις κάποιων αρχικών πειραμάτων φάνηκε πως η μεταβολή στην απόσταση των ηλεκτροδίων επηρέαζε τη συχνότητα και το αντίστροφο. Βέβαια με αναλογικό τρόπο έδειχνε πως γινόταν η μεταβολή, οπότε ήταν απαραίτητο να διερευνηθεί εκτενέστερα.

Αρχικά είχε παρατηρηθεί πως στα 104Hz παρουσίαζε ένα έντονο τόξο ρεύματος και κάθε φορά που μετρούνταν η ίδια συχνότητα φαινόταν πως διατηρούσε την ίδια απόσταση. Το επόμενο βήμα ήταν να μετρηθεί η απόσταση των ηλεκτροδίων και βρέθηκε  $0.6675\text{mm}$ , η οποία ήταν σταθερή κάθε φορά που η συχνότητα ήταν στα 104Hz. Με γνώμονα αυτό έγινε μία πρώτη σειρά επαναλήψεων ως προς τη συχνότητα και μετρούνταν μετά η απόσταση, ενώ στη συνέχεια έγινε η αντίστροφη διαδικασία: μετρούνταν πρώτα η απόσταση και γινόταν αντιπαραβολή με τη συχνότητα. Τα τελικά αποτελέσματα αποτυπώνονται στο Γράφημα 1.



Γράφημα 3: Η γραμμική εξάρτηση της συχνότητας του Spark ως προς την απόσταση των ηλεκτροδίων με σφάλμα  $0.0002\text{mm}$

Παρατηρείται πως υπάρχει μία αντιστρόφως ανάλογη γραμμική εξάρτηση ανάμεσα στη συχνότητα εκκένωσης και στην απόσταση των ηλεκτροδίων. Όσο αυξάνεται η απόσταση μειώνεται η συχνότητα με σταθερό βήμα, γεγονός που βοήθησε στην επιλογή συχνότητας και εμμέσως απόστασης, δηλαδή αν το ζητούμενο ήταν συγκεκριμένη απόσταση, αντί να γίνεται μέτρηση της απόστασης των ηλεκτροδίων γινόταν επιλογή συχνότητας.

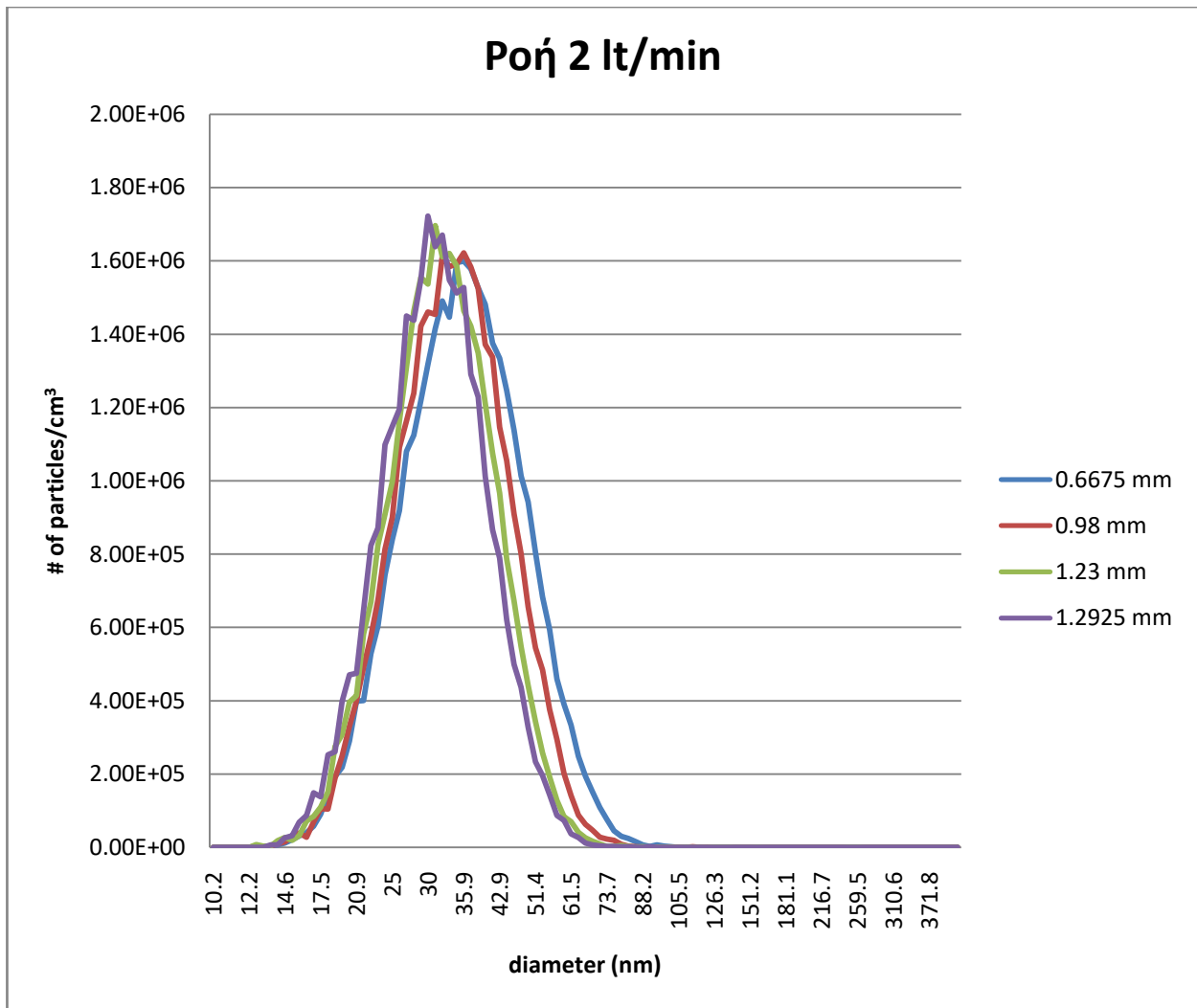
## 6.2.2 Εξάρτηση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων από την απόσταση των ηλεκτροδίων

Στο πρώτο πείραμα που διεξήχθη στόχος ήταν να γίνει αντιληπτό το αν υπάρχει κάποια σχέση ανάμεσα στην απόσταση των ηλεκτροδίων και τη συγκέντρωση ή/και τη διάμετρο των νανοσωματιδίων. Στο πλαίσιο αυτό διατηρήθηκε σταθερή ροή με τις εξής παραμέτρους:

**Πίνακας 1: Αρχικές παράμετροι για τη διεξαγωγή των πειραμάτων εύρεσης της εξάρτησης του πλήθους των νανοσωματιδίων ως προς την απόσταση των ηλεκτροδίων**

d (mm)	0.48	0.6675	0.73	0.98	1.105	1.168	1.23	1.2925	1.355
Flow in (l/min)	3	2 & 6	3 & 6	2 & 3	3 & 6	3	2 & 3	2 & 6	6
V <sub>in</sub> (kV)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
R <sub>ch</sub> (kΩ)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
R <sub>dis</sub> (Ω)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C (nF)	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
F (Hz)	128	104	96	64	48	40	32	24	16

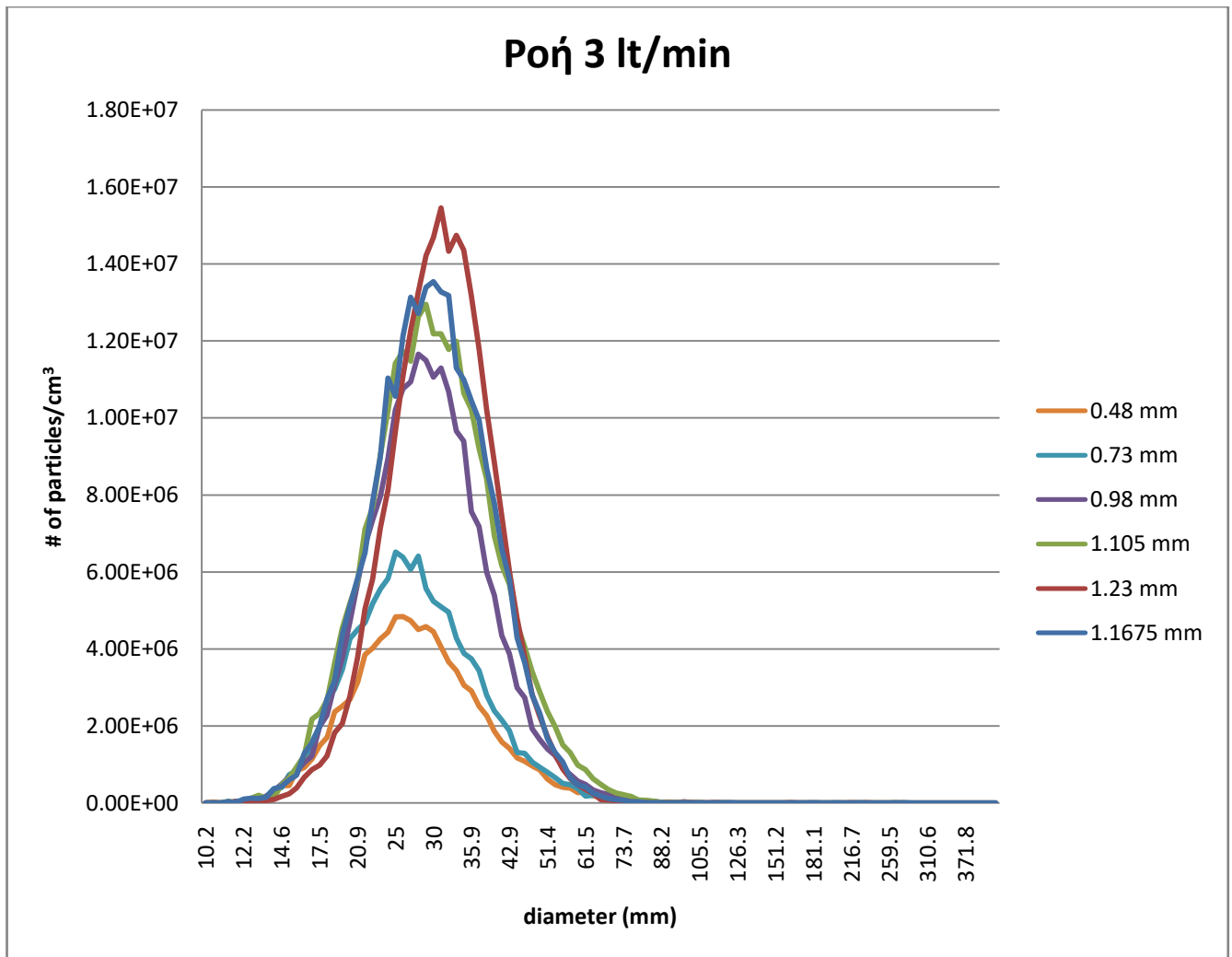
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για ροές 2, 3 και 6 λίτρα/λεπτό, καθώς μικρότερη του ενός λίτρου/λεπτό ροή παρήγαγε πολύ λίγα σωματίδια. Στα 7 λίτρα/λεπτό και πάνω το σύστημα ήταν ασταθές και δεν παρατηρούνταν ανάλογος αριθμός σωματιδίων (ήταν αραιά και στις επιφάνειες εναπόθεσης παρατηρήθηκαν μόνο μικρού μεγέθους ενώ ο σωματιδιακός μετρητής έδειχνε πως υπήρχε μία κατανομή διαμέτρου νανοσωματιδίων γύρω από τα 18nm).



**Γράφημα 4:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων ως προς τη διάμετρο τους. Μεταβλητή απόσταση ηλεκτροδίων με ροή 2 λίτρα/λεπτό

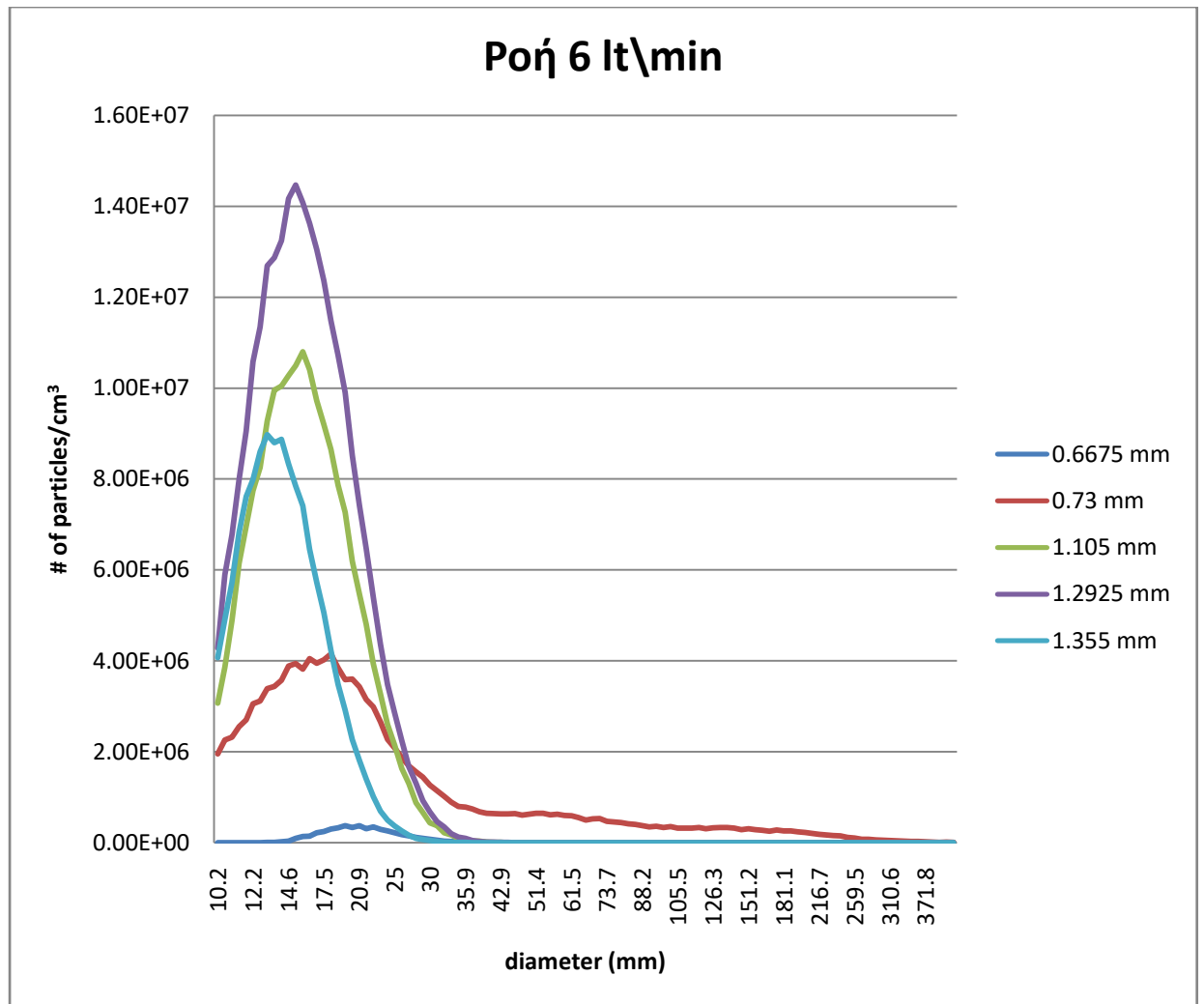
Με ροή 2 λίτρα/λεπτό παρατηρούνταν πως η κορυφή του μέγιστου μεγέθους των νανοσωματιδίων κυμαινόταν μεταξύ 28 – 37nm και το πλήθος των σωματιδίων δεν είχε μεγάλη απόκλιση όσο απομακρύνονται τα ηλεκτρόδια. Από το πρώτο πείραμα φαινόταν πως υπήρχε άμεση εξάρτηση μεταξύ των αποστάσεων των ηλεκτροδίων και το μέγεθος των σωματιδίων. Σε αυτό το σημείο θεωρήθηκε πως θα ήταν πρόπον να μελετηθεί και η εξάρτηση από την τάση της πηγής των σωματιδίων, καθώς παρουσιαζόταν αυξομειώση κάποιες φορές στη συχνότητα και φάνηκε πως η μεταβολή της επηρέαζε το μέγεθος των σωματιδίων.





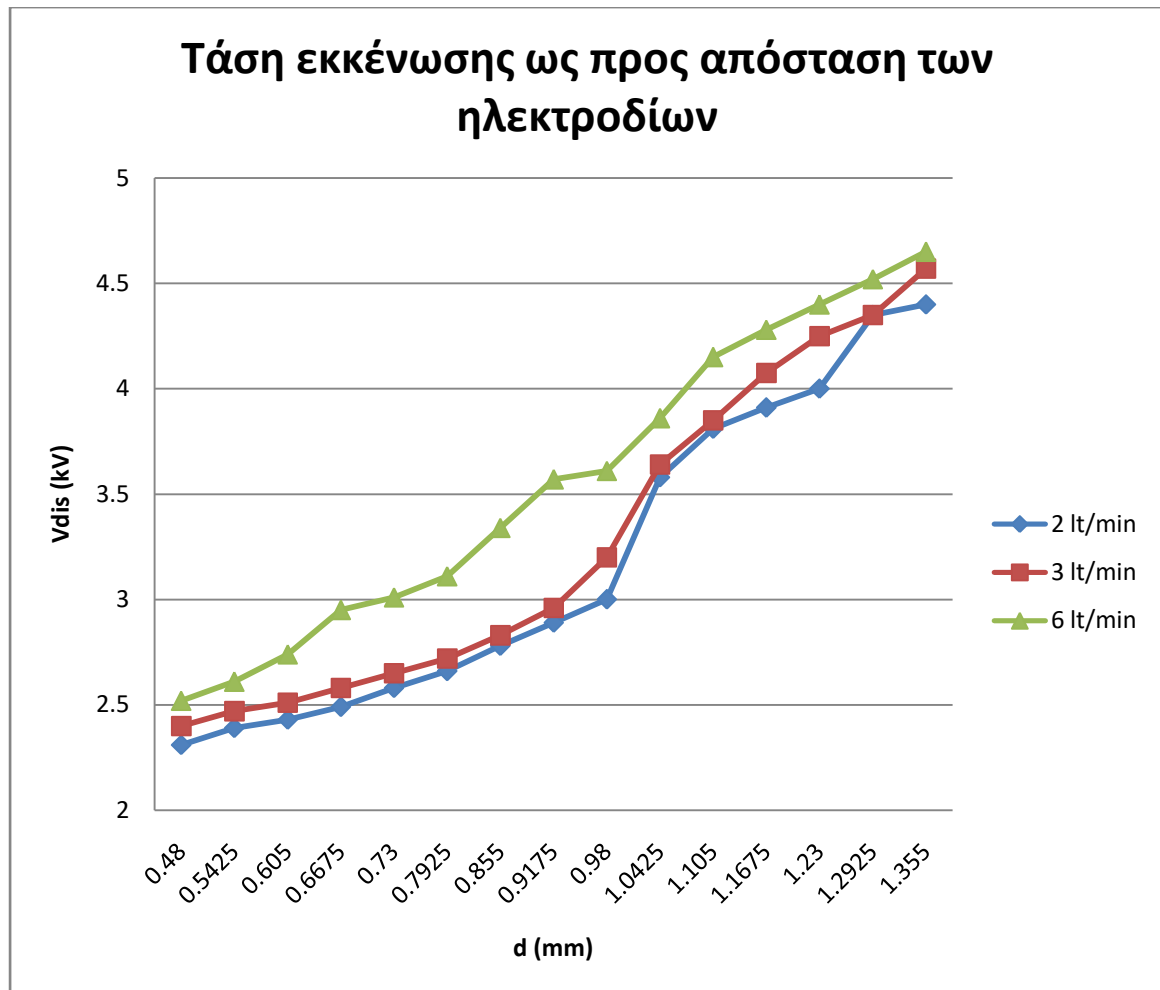
**Γράφημα 5:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων ως προς τη ροή. Μεταβλητή απόσταση ηλεκτροδίων με ροή 3 λίτρα/λεπτό

Με ροή 3 λίτρα/λεπτό υπήρχε σαφής διαφοροποίηση με το προηγούμενο πείραμα. Αρχικά φαίνεται πως το πλήθος των σωματιδίων μειώνεται όσο πιο κοντά έρχονται τα ηλεκτρόδια μεταξύ τους και αυξάνεται με μέγιστο τα 1.23mm, ενώ όσο απομακρύνονται περισσότερο τα ηλεκτρόδια παρουσιάζεται μείωση πάλι. Ένα άλλο στοιχείο ήταν πως η διάμετρος των σωματιδίων κυμαινόταν μεταξύ 25 – 33nm, μία ένδειξη που δείχνει πως και η ροή έχει κάποιον ρόλο στη διαμόρφωση του μεγέθους. Ωστόσο από το παρόν πείραμα και το προηγούμενο παρουσιάστηκε πως η απόσταση των ηλεκτροδίων καθορίζει το μέγεθος με αναλογικό τρόπο.



Γράφημα 6: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων ως προς τη ροή. Μεταβλητή απόσταση ηλεκτροδίων με ροή 6 λίτρα/λεπτό

Με ροή 6 λίτρα/λεπτό παρατηρείται πως το πλήθος των σωματιδίων ακολουθεί μία αυξητική πορεία όσο αυξάνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων. Ωστόσο η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 12.2 – 20.9nm, όμως αντίθετα με τα προηγούμενα όταν έφτασαν τα ηλεκτρόδια στην μέγιστη απόσταση (1.355mm) φαίνεται πως υπάρχει μία σχετική μείωση του πλήθους από 1.4E+07 σε 0.9E+07 περίπου. Αυτό το μοτίβο επαναλήφθηκε κάθε φορά που αυξανόταν η απόσταση και αποφασίστηκε να λάβουν χώρα πειράματα με μεταβλητή ροή και σταθερή απόσταση ηλεκτροδίων για να αποκαλυφθεί κάποια τυχόν εξάρτηση. Ένα ακόμη στοιχείο που γίνεται εμφανές είναι πως όλες οι κατανομές τείνουν να ακολουθήσουν μία κανονική κατανομή, γεγονός που θα μπορούσε να βοηθήσει σε θεωρητικούς υπολογισμούς. Τέλος ένα άλλο στοιχείο που παρατηρήθηκε ήταν πως η τάση εκτόνωσης της πηγής αυξανόταν αναλογικά με την αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων.



Γράφημα 7: Συσχέτιση της τάσης εκκένωσης ως προς την απόσταση των ηλεκτροδίων

Όπως είχε προαναφερθεί, διενεργήθηκε μία μελέτη της εξάρτησης της τάσης εκκένωσης ως προς την απόσταση των ηλεκτροδίων. Γίνεται αντιληπτό πως υπάρχει μία αναλογική εξάρτηση, δηλαδή όσο αυξάνεται η απόσταση τόσο αυξάνεται και η τάση, ενώ η κατανομή του πλήθους ως προς τη διάμετρο συμπίπτει με την εργασία των N. S. Tabrizi και άλλων [2]. Στην εργασία τους εξέτασαν το νόμο του Paschen  $E = \frac{1}{2}CV_d^2$  (Κεφάλαιο 2.3.3) όπου σχετίζεται η  $V_b$  (κρίσιμη τάση απόσπασης σωματιδίων) με το γινόμενο  $P \cdot d$  [3], όπου  $P$  είναι η πίεση του αερίου και  $d$  η απόσταση των ηλεκτροδίων. Με γνώμονα αυτές τις παραμέτρους εξέτασαν την εξάρτηση της απόστασης ως προς την τάση εκκένωσης.

Ένα άλλο σημείο το οποίο αξίζει να αναφερθεί είναι πως όσο αυξανόταν η ροή παρατηρούνταν και αύξηση της τάσης εκκένωσης ( $V_{dis}$ ). Μία πιθανή εξήγηση είναι πως ψύχεται η επιφάνεια των ηλεκτροδίων λόγω υψηλής ροής και να απαιτείται

μεγαλύτερη τάση για να απελευθερωθούν τα νανοσωματίδια. Μία άλλη εξήγηση θα μπορούσε να είναι πως ο χώρος όπου βρίσκονται τα ηλεκτρόδια καθαρίζεται από προηγούμενες παραγωγές σωματιδίων ή τα ίδια τα σωματίδια ιονίζονται με πιο δύσκολο τρόπο.

Στην παρούσα εργασία δεν ήταν εφικτό να μετρηθούν τα σωματίδια με αρνητικό φορτίο, αλλά στο σύνολο τους βλέπουμε πως ακολουθούν την ίδια κατανομή, εκτός από το εύρος της διαμέτρου που κυμαινόταν από 3 – 15nm. Οι ακριβείς λεπτομέρειες των διαστάσεων των αγωγών μεταφοράς των σωματιδίων ή του κυκλώματος δεν ήταν εφικτό να βρεθούν, ωστόσο εκτός από τα μεγέθη (πλήθος, διάμετρος) οι κατανομές είναι όμοιες, οπότε είναι δυνατό να υπάρχει βεβαιότητα πως η διαφορά μεγεθών οφειλόταν στις διαφορετικές διαστάσεις των εκάστοτε κυκλωμάτων.

### 6.2.3 Εξάρτηση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων από τη ροή με σταθερή απόσταση ηλεκτροδίων

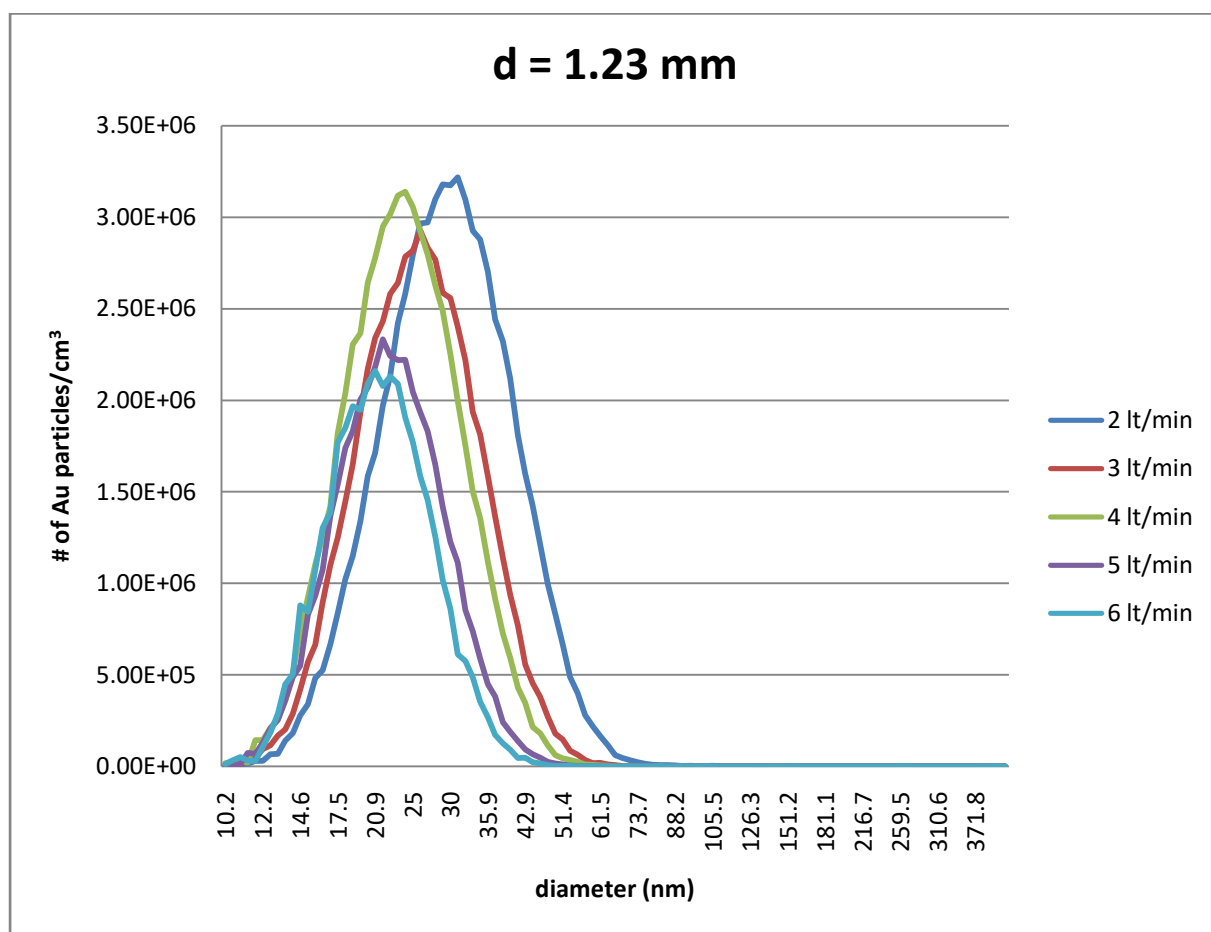
Στη συνέχεια διατηρήθηκε σταθερή απόσταση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και μεταβαλλόταν η ροή. Στόχος ήταν να παρατηρηθεί ενδελεχώς η εξάρτηση ανάμεσα στη ροή και το πλήθος ή/και το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Προκειμένου να περιοριστούν οι μεταβλητές και η επιρροή που ενδεχομένως είχαν στην πειραματική διαδικασία επιλέχθηκε να είναι μεταβλητή μόνο η ροή και όλα τα υπόλοιπα σταθερά. Οι συνθήκες που ακολουθήθηκαν ήταν οι εξής:

**Πίνακας 2: Αρχικές παράμετροι για τη διεξαγωγή των πειραμάτων εύρεσης της εξάρτησης του πλήθους των νανοσωματιδίων ως προς τη ροή με σταθερή απόσταση ηλεκτροδίων**

Flow in (l/min)	2	3	4	5	6
Vin (kV)	4	4	4	4	4
Rch (kΩ)	100	100	100	100	100
Rdis (Ω)	0	0	0	0	0

C (nF)	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
f (Hz)	32	32	32	32	32
d (nm)	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23

Αυτό που παρατηρήθηκε από τα πρώτα πειράματα, με την παραπάνω συνθήκη, ήταν πως όσο διατηρούνταν σταθερή η απόσταση των ηλεκτροδίων παρέμενε σταθερή και η συχνότητα (πιο συγκεκριμένα η κορυφή διατηρούνταν σταθερή στην καμπύλη της οθόνης της πηγής των σωματιδίων). Στο σημείο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να γίνει μία μελέτη ανάμεσα στη συχνότητα και την απόσταση για να μελετηθεί ποια είναι η ακριβής σχέση και αν μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση από την επιλογή συχνότητας και το αντίστροφο. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα ήταν τα εξής:

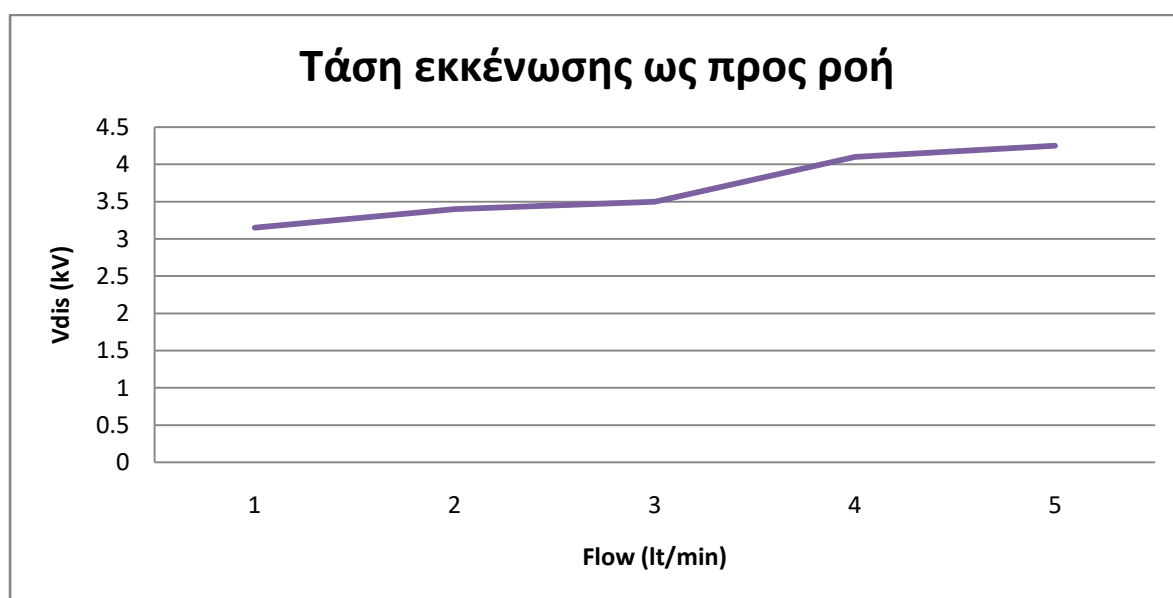


**Γράφημα 8:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων ως προς τη ροή του φέροντος αερίου. Διατηρώντας σταθερή την απόσταση υπήρξε μεταβολή στη ροή σε χρονικό διάστημα

Η απόσταση που επιλέχθηκε ήταν αυτή κατά την οποία το ηλεκτρικό τόξο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ήταν πιο έντονο (έντονο χρώμα τόξου ρεύματος) και προτιμήθηκε έναντι κάποιας άλλης. Με τον όρο έντονο δίνεται η οπτική αλλαγή στην ένταση ρεύματος και την αύξηση της συχνότητας της πηγής των νανοσωματιδίων, καθώς στα πρώιμα πειράματα δεν είχε αποκρυσταλλωθεί ακόμη η σχέση απόστασης – συχνότητας.

Παρατηρούμε πως η διάμετρος μειώνεται όσο αυξάνεται η ροή και το πλήθος μειώνεται οριακά με την αύξηση της ροής. Βέβαια για ροή 4 λίτρα/λεπτό δεν ακολουθεί την πτωτική πορεία των άλλων καμπύλων, ωστόσο η μέγιστη διάμετρος μειώνεται σταθερά.

Ένα άλλο στοιχείο που μετρήθηκε ήταν η τάση εκκένωσης του Spark ως προς διαφορετικές ροές όπως φαίνεται συγκεντρωτικά στο παρακάτω γράφημα:



**Γράφημα 9:** Συσχέτιση της τάσης εκκένωσης ως προς τη ροή του φέροντος αερίου. Μέτρηση της τάσης εκκένωσης ως προς διαφορετικές ροές για την ίδια απόσταση ηλεκτροδίων

Αυτό το πείραμα επιβεβαίωσε πως με την αύξηση της ροής παρατηρείται και αύξηση της τάσης εκκένωσης, που σημαίνει πως η ροή επηρεάζει την εν λόγω μεταβλητή, με χαρακτηριστική άνοδο κατά 0.5 kV περίπου. Είχαμε αισθητή αύξηση σε 4 από 3 λίτρα/λεπτό και σε 6 από 5 λίτρα/λεπτό αντίστοιχα. Παρόλα αυτά φαίνεται πως ενώ διατηρείται σταθερή η απόσταση των ηλεκτροδίων (κατ' επέκταση και η συχνότητα) παρατηρείται άνοδος στην τάση εκκένωσης περίπου 1.5 kV. Παρατηρήθηκε οπτικά επίσης πως το τόξο ρεύματος διαπλατυνόταν ως προς την

κατεύθυνση της ροής του φέροντος αερίου (για χαμηλές ροές 2 – 3 λίτρων/λεπτό το τόξο σχημάτιζε μία τεθλασμένη γραμμή, ενώ για ροές 6 λίτρα/λεπτό και άνω η γραμμή επεκτεινόταν σχηματίζοντας ένα πιο παχύ τόξο ρεύματος). Αυτή η οπτική παρατήρηση γινόταν όποτε τα ηλεκτρόδια είχαν κάθετη διατομή (κυλινδρικού σχήματος και διαμέτρου ~1mm), ενώ όταν είχαν σχήμα ακίδας (μυτερή αιχμή) δεν παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο<sup>2</sup>. Αυτή η παρατήρηση δείχνει πως ο αχνός του χρυσού αραιώνει ανάμεσα στα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα να υπάρχουν λιγότερα αγωγιμα μονοπάτια και να χρειάζεται μεγαλύτερη τάση για να περάσει το ρεύμα (σχηματισμός τόξου ρεύματος).

Συγκεντρωτικά οι διαφορές της τάσης εκκένωσης για διαφορετικές ροές με σταθερή απόσταση – συχνότητα ως προς την επιφάνεια των ηλεκτροδίων (επίπεδη ή αιχμηρή) ήταν οι εξής:

**Πίνακας 3: Τάσεις εκκένωσης για επίπεδη και αιχμηρή επιφάνεια ηλεκτροδίων**

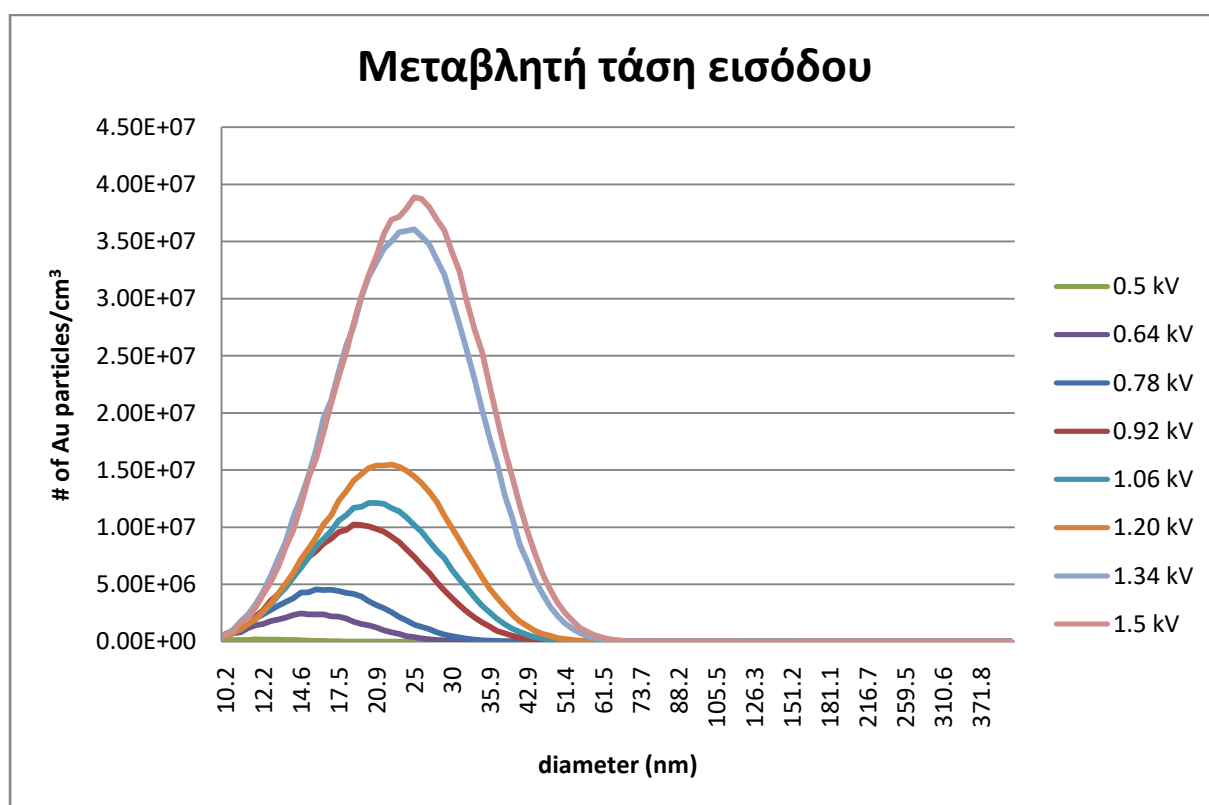
Ροή (lt/min)	2	3	4	5	6
f (Hz)	32	32	32	32	32
d (mm)	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23
Vdis (flat) (kV)	3.15	3.4	3.5	4.1	4.25
Vdis (pointy) (kV)	3.15	3.35	3.4	3.9	4

Από τον Πίνακα 3 είναι εμφανές πως απαιτείται λιγότερη ενέργεια και κατά συνέπεια τάση εκκένωσης (όταν είναι σταθερή η απόσταση των ηλεκτροδίων), για ηλεκτρόδια που έχουν αιχμηρή επιφάνεια. Η διαφορά δεν είναι μεγάλη συγκριτικά με εκείνη που απαιτείται για τα αντίστοιχα με επίπεδη επιφάνεια, όμως με όσο το δυνατόν πιο μυτερό άκρο αυξάνεται περισσότερο η διαφορά στην τάση που απαιτείται. Επιπρόσθετο ρόλο ενδέχεται να έχει η ροή σε πλατιά επιφάνεια ηλεκτροδίου, καθώς εκτός από το να ψύχει τα σωματίδια μακριά από τα ηλεκτρόδια (Παράγραφος 2.6), θα μπορούσε να παρασέρνει βίαια και μάζα από τα ηλεκτρόδια, όσο μεγαλύτερη είναι, υποβοηθώντας στην αποκόλληση τους, άρα να μειώνεται η τάση εκκένωσης λόγω της ροής.

<sup>2</sup> Δεν κατέστη εφικτή κάποια φωτογραφική απεικόνιση.

## 6.2.4 Εξάρτηση του πλήθους νανοσωματιδίων από την τάση εισόδου με σταθερή ροή και απόσταση

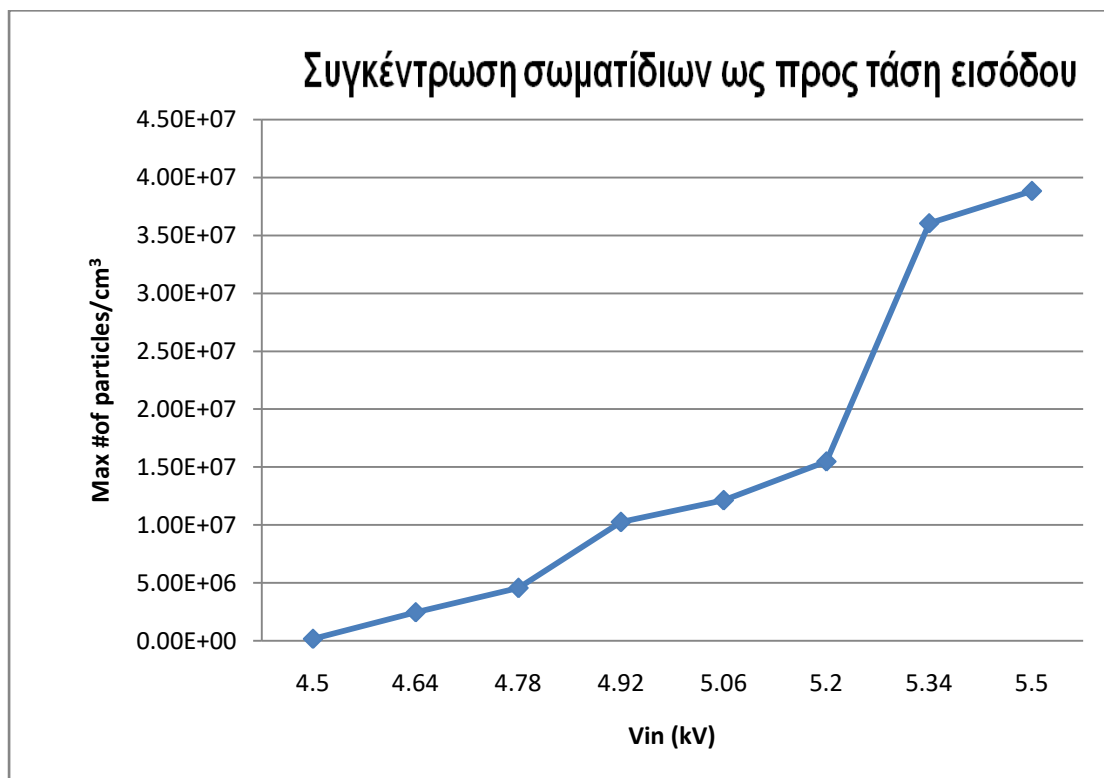
Επόμενο βήμα στην παρούσα μελέτη ήταν η διερεύνηση της επιρροής της μεταβολής της τάσης εισόδου της πηγής των σωματιδίων, ενώ παρέμεναν σταθερές η ροή και η απόσταση των ηλεκτροδίων. Η απόσταση των ηλεκτροδίων διατηρήθηκε στα 1.23mm και η ροή στα 3 λίτρα/λεπτό. Έπειτα από τα προηγούμενα πειράματα όπου η ροή ήταν 3 λίτρα/λεπτό στο SEM φαίνονταν με μεγαλύτερη ευκρίνεια τα συσσωματώματα και τα σωματίδια που παρήγαγε η πηγή, οπότε προτιμήθηκε αυτή η ροή, όπως και η απόσταση στην οποία το τόξο ρεύματος ήταν πολύ έντονο. Σκοπός ήταν να επιβεβαιωθούν προηγούμενες μελέτες και πως το πλήθος των σωματιδίων είναι ανάλογο με την αύξηση της τάσης εισόδου. Συνοπτικά τα αποτελέσματα:



**Γράφημα 10:** Σύσχέτιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων ως προς την τάση εισόδου. Διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες σταθερές, πραγματοποιήθηκε αλλαγή στην τάση εισόδου

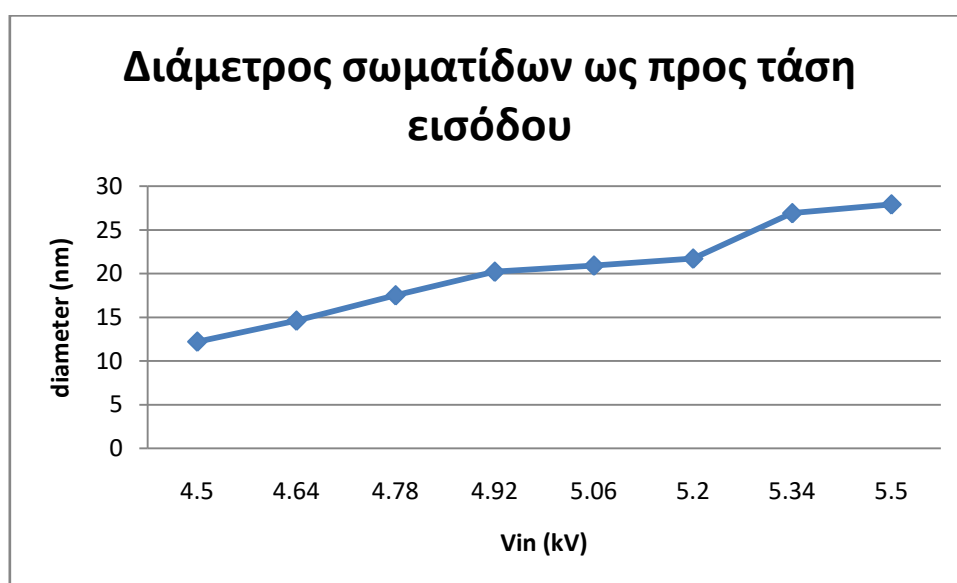
Στο Γράφημα 11 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πειραματικά αποτελέσματα των μεγίστων τιμών των συγκεντρώσεων των σωματιδίων ως προς την τάση εισόδου, όπου παρατηρείται μία αύξηση τους όσο αυξάνεται η τάση:





Γράφημα 11: Συσχέτιση της συγκέντρωσης σωματιδίων ως προς την τάση εισόδου

Στο Γράφημα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μεγέθους των σωματιδίων (διάμετρος) ως προς την τάση εισόδου, όπου φαίνεται πως η διάμετρος των νανοσωματιδίων αυξάνεται όσο αυξάνεται η τάση εισόδου:

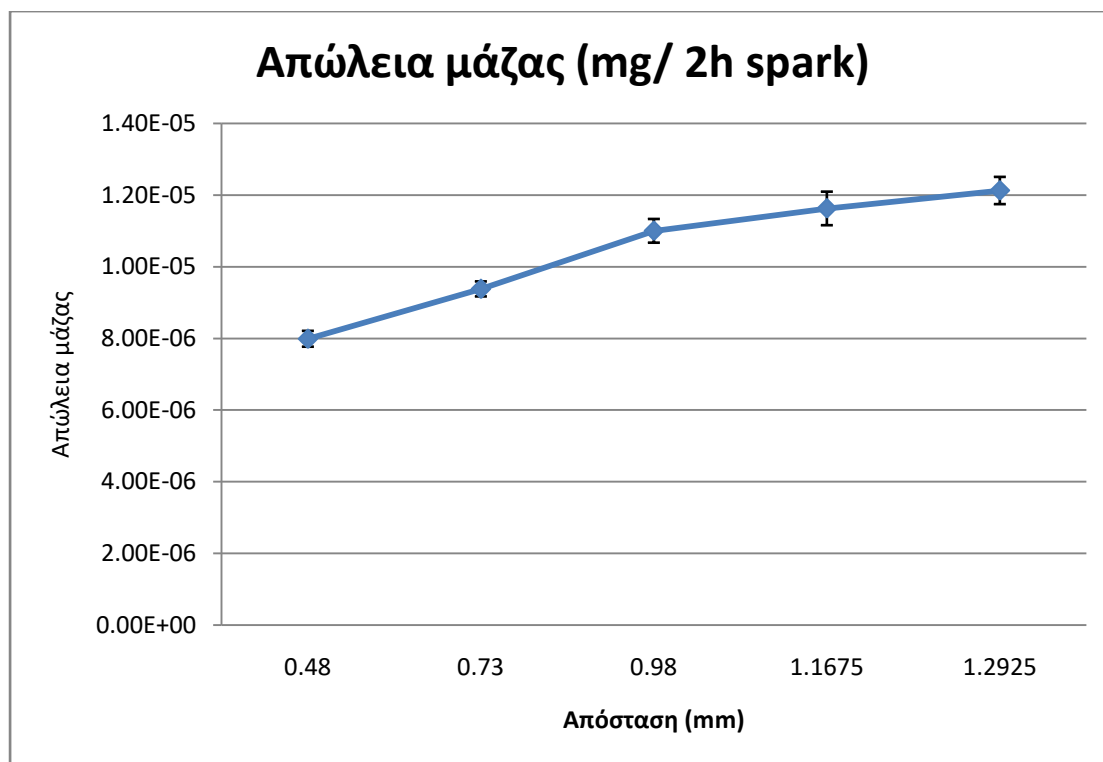


Γράφημα 12: Συσχέτιση της διαμέτρου των σωματιδίων ως προς την τάση εισόδου

Γίνεται εύκολα αντιληπτό πως όσο μεγαλύτερη είναι η τάση εισόδου, τόσο αυξάνεται η διάμετρος και η συγκέντρωση των σωματιδίων. Το τόξο ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια γινόταν πιο έντονο όσο αυξανόταν η τάση και φαινόταν πως η επιφάνεια τους έχανε μάζα πιο γρήγορα, καθώς παραμορφωνόταν η επιφάνεια τους (από λεία επιφάνεια μετατρεπόταν σε ακανόνιστη). Συγκρίνοντας τα δύο γραφήματα (11 και 12) παρατηρείται πως όσο πιο πολλά πρωταρχικά σωματίδια παράγονται (λόγω αύξησης της τάσης) τόσο πιο πολλά ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν συσσωματώματα μεγαλύτερης διαμέτρου.

### 6.2.5 Μέτρηση μάζας ηλεκτροδίων

Με το πέρας κάθε πειράματος φαινόταν μία αλλοίωση των ηλεκτροδίων οπότε έγιναν μία σειρά μετρήσεων των ηλεκτροδίων ως προς τη μάζα τους. Αφηνόταν το Spark να δουλεύει για δύο ώρες και γινόταν μέτρηση της μάζας των ηλεκτροδίων, ενώ συγκρινόταν με την μετρούμενη που είχε προηγηθεί πριν τη λειτουργία. Ενδεικτικά έγιναν εκκενώσεις για τις αποστάσεις 0.48mm, 0.73mm, 0.98mm, 1.1675mm και 1.2925mm. Στη συνέχεια ζυγίστηκε 24 φορές κάθε ηλεκτρόδιο για κάθε λειτουργία και μετρήθηκε ο μέσος όρος των διαφορών από τις αρχικές τιμές. Επίσης ο βαθμός εμπιστοσύνης επιλέχθηκε ως 95% (Γράφημα 11).



**Γράφημα 13:** Συσχέτιση της απώλειας μάζας ως προς των απόσταση των ηλεκτροδίων. Απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων χρυσού έπειτα από 2 ώρες λειτουργίας σε συγκεκριμένες αποστάσεις

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα γίνεται άμεσα αντιληπτό πως όσο αυξανόταν η απόσταση των ηλεκτροδίων αυξανόταν με μία φαινομενική γραμμικότητα και η απώλεια μάζας. Αυτό μεταφράζεται σε μεγαλύτερο πλήθος νανοσωματιδίων το οποίο όμως εξαρτιόταν και από τη ροή, αφού όσο μεγαλύτερη απόσταση και μεγαλύτερη ροή τόσο περισσότερο πλήθος. Σκοπός ήταν να παρατηρηθεί αν απελευθερώνεται περισσότερο υλικό από την αύξηση της απόστασης με σταθερή τάση εισόδου στα 4kV και από το γράφημα επιβεβαιώνεται αυτή η υπόθεση.

### 6.3 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων χρυσού (ηλεκτρονική μικροσκοπία)

Σε αυτήν την παράγραφο παρουσιάζονται συνολικά οι εικόνες που ελήφθησαν στα μικροσκοπία TEM και SEM αντίστοιχα. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα TEM grids και στη συνέχεια τα φίλτρα με υάλινες ίνες (quartz filter), καθώς έδειχναν μεγαλύτερη απορροφητικότητα και μεγαλύτερα συσσωματώματα από προηγούμενα πειράματα. Το εκάστοτε δείγμα κοβόταν προσεκτικά με ψαλίδι σε μία διάμετρο 3cm σε κυκλικό σχήμα, στη συνέχεια τοποθετούνταν με λαβίδα και απομακρυνόταν με τον ίδιο τρόπο στο τέλος, προκειμένου να αποφεύγονται τυχόν επιμολύνσεις. Έπειτα

κλείνονταν αεροστεγώς σε τρυβλία και σφραγίζονταν με ταινία μέχρι να τοποθετηθούν στο μικροσκόπιο.

Προκειμένου να ακολουθηθεί η ίδια ονοματολογία με προηγούμενες δημοσιεύσεις και για τη διευκόλυνση της παρούσας εργασίας τα νανοσωματίδια μεγέθους  $\sim 12\text{nm}$  θα ονομάζονται πρωταρχικά σωματίδια (primary) (τύπου A) και για τα μεγέθους  $>200\text{nm}$  θα ισχύει η ονομασία μεγάλα σφαιρικά σωματίδια (τύπου B). Επίσης έγινε η θεώρηση πως ένας κρυσταλλίτης αντιστοιχεί σε ένα πρωταρχικό σωματίδιο, ανεξάρτητα αν στο μικροσκόπιο TEM φάνηκαν συσσωματωμένα. Αυτό συνέβη καθώς δεν ήταν δυνατό να καθοριστεί αν είχαν σχηματίσει συσσωμάτωμα νωρίτερα κατά την μεταφορά τους μέσω του φέροντος αερίου ή έπειτα από την εναπόθεση τους.

Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα αναφορικά με τις διαστάσεις των νανοσωματιδίων και των συσσωματωμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ImageJ, όπου ακολουθήθηκε η τακτική λήψης 30 μετρήσεων για κάθε σωματίδιο/συσσωμάτωμα και στη συνέχεια λήφθηκε ο μέσος όρος προκειμένου να υπολογιστεί η διάσταση.

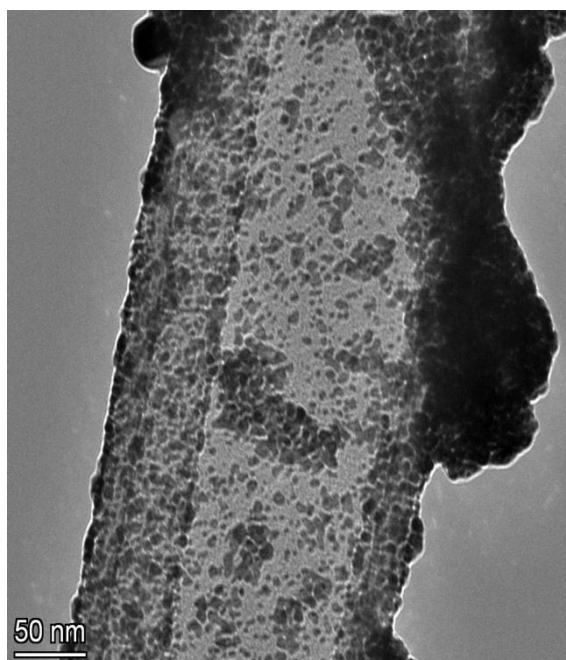
### 6.3.1 Εναποθέσεις σε επιφάνειες μικροσκοπίας διέλευσης

Πραγματοποιήθηκαν επικαθήσεις σε επιφάνειες ειδικά σχεδιασμένες για μικροσκοπία διέλευσης (TEM grids) προκειμένου να καθοριστούν τα μεγέθη των νανοσωματιδίων τύπου A στο αερόλυμα. Συνοπτικά οι συνθήκες ήταν οι εξής:

Πίνακας 4: Συνθήκες εναπόθεσης σε επιφάνειες μικροσκοπίας διέλευσης

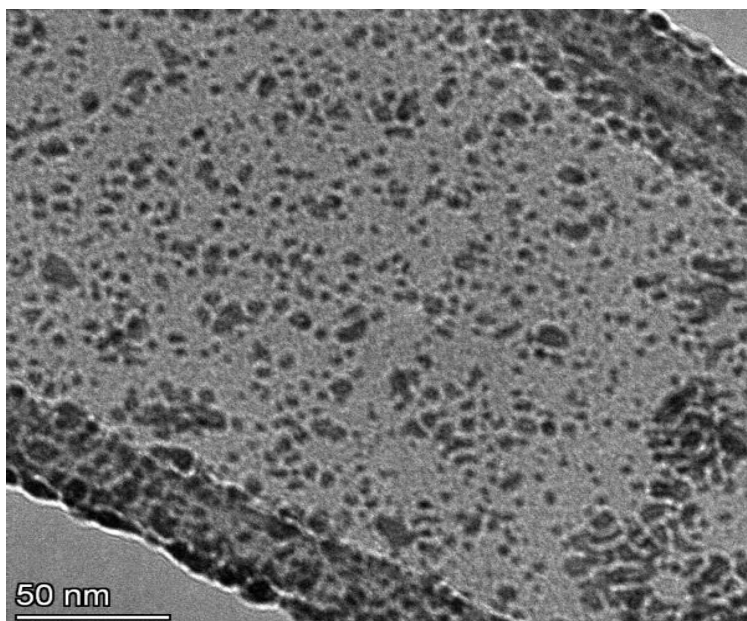
	Δείγμα 1 <sup>ο</sup>	Δείγμα 2 <sup>ο</sup>
Flow in (l/min)	2	3
Vin (kV)	4	4
Rch (k $\Omega$ )	100	100
Rdis	0	0
C (F)	1.94	1.94
Vdis (kV)	2.7	2.5
f (Hz)	128	128
d (mm)	0.73	0.73
Time (mins)	3	3

Οι συγκεκριμένες εναποθέσεις έλαβαν χώρα προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα αναφορικά με τη διάμετρο των νανοσωματιδίων, διότι στα δείγματα βισκόζης είχαν γίνει επικαθήσεις στο πάνω μέρος της επιφάνειας, αλλά δεν παρουσιάστηκε εναπόθεση σε βάθος. Επομένως ήταν επιθυμητό να αποσαφηνιστεί το μέγεθος των σωματιδίων που δε μπορούσαν να εντοπιστούν με τη μικροσκοπία σάρωσης και προτιμήθηκε μικρή χρονική διάρκεια ώστε να μη σχηματιστούν φράκταλς σωματιδίων.



**Εικόνα 23:** Δείγμα 1<sup>ο</sup> TEM. Επικάθηση νανοσωματιδίων διαμέτρου 3-10nm και μερικά μεγαλύτερα συσσωματώματα.

Από τη μικροσκοπία διέλευσης εντοπίστηκαν νανοσωματίδια διαμέτρου ~3-10nm και συσσωματώματα. Επίσης παρατηρήθηκε μεγάλο πλήθος σωματιδίων σε σχέση με τη χαμηλή ροή και το μικρό χρονικό διάστημα. Ένα ακόμη στοιχείο ήταν πως παρατηρήθηκαν κάποια συσσωματώματα μεγαλύτερα των 10nm, τα οποία εντοπίστηκαν κατά μήκος του μετώπου κύματος της ροής.



Εικόνα 24: Δείγμα 2° TEM. Επικάθηση νανοσωματιδίων τύπου Α.

Στο δεύτερο δείγμα για το οποίο χρησιμοποιήθηκε ροή 3 λίτρων/λεπτό παρατηρήθηκαν φράκταλς χρυσού ~10nm και μικρότερα διασκορπισμένα στην επιφάνεια με κάποιες εξαιρέσεις συσσωμάτων που δεν ξεπερνούσαν τα 70nm σε έκταση. Η παρατήρηση με γνώμονα τη διερεύνηση αν τα συσσωματώματα ήταν τύπου Α ήταν ανέφικτη και δε μπορούσε να επιβεβαιωθεί ή όχι αν τα συσσωματώματα είχαν δημιουργηθεί από το αεροζόλ ή από τις ίνες. Στο σύνολο τους παρατηρήθηκε μία κατανομή μεγεθών της τάξης 3 – 10 nm.

### 6.3.2 Εναποθέσεις σε φίλτρα με ίνες πυριτίου (borosilicate filters)

Τα επόμενα πειράματα διεξήχθησαν με επικαθήσεις πάνω σε φίλτρα με υάλινες ίνες σε διαφορετικές συνθήκες για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την εναπόθεση των νανοσωματιδίων και την εξάρτησή τους από τις ορισμένες παραμέτρους (Παράγραφος 6.2). Οι συνθήκες συνοπτικά για τις εναποθέσεις αυτές ήταν οι εξής:

Πίνακας 5: Συνθήκες εναπόθεσης με σταθερή απόσταση ηλεκτροδίων

	Δείγμα 3°	Δείγμα 4°	Δείγμα 5°	Δείγμα 6°
Flow in (l/min)	3	3	3	4
Vin (kV)	4	4	4	4

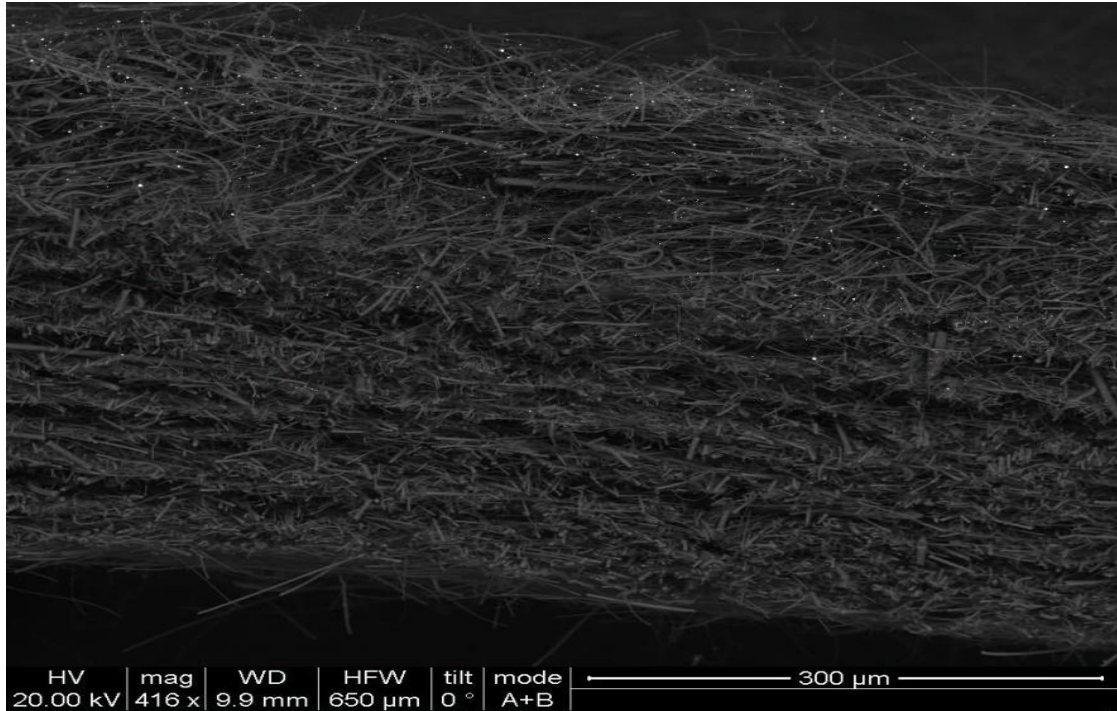
Rch (kΩ)	100	100	100	100
Rdis	0	0	0	0
C (F)	1.94	1.94	1.94	1.94
Vdis (kV)	2.3	2.4	2.4	2.5
f (Hz)	128	128	128	128
d (mm)	0.48	0.48	0.48	0.48
<b>Time</b>	<b>1 hr</b>	<b>5 mins</b>	<b>1 hr up + 1 hr down</b>	<b>1 hr</b>

Οι επόμενες τρεις εναποθέσεις έγιναν με βάσει τις συνθήκες:

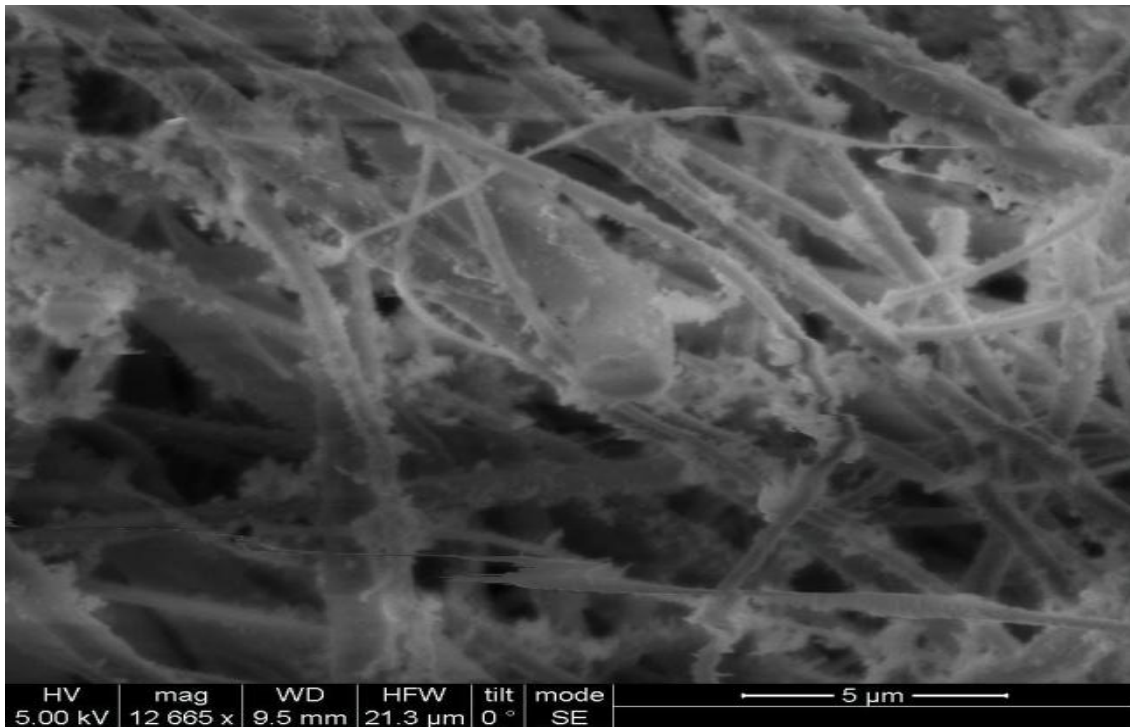
**Πίνακας 6: Συνθήκες εναπόθεσης με σταθερή συχνότητα**

	Δείγμα 7 <sup>ο</sup>	Δείγμα 8 <sup>ο</sup>	Δείγμα 9 <sup>ο</sup>
Flow in (l/min)	2	3	4
Vin (kV)	4	4	4
Rch (kΩ)	100	100	100
Rdis	0	0	0
C (F)	1.94	1.94	1.94
Vdis (kV)	2.45	2.5	2.6
f (Hz)	128	128	128
d (mm)	0.48	0.48	0.73
<b>Time (hrs)</b>	<b>2 hrs</b>	<b>2 hrs</b>	<b>2 hrs</b>

Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες από το πρώτο δείγμα όπου διήρκησε μία ώρα εναπόθεσης και είχαμε τα εξής αποτελέσματα:



**Εικόνα 25:** Δείγμα 3°. SEM. Κάθετη διατομή φίλτρου και παρατηρείται πως τα νανοσωματίδια τύπου Β (οι φωτεινές κουκίδες) έχουν εισχωρήσει μέχρι και τη μέση του φίλτρου σε βάθος (χαμηλής μεγέθυνσης εικόνας από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια).

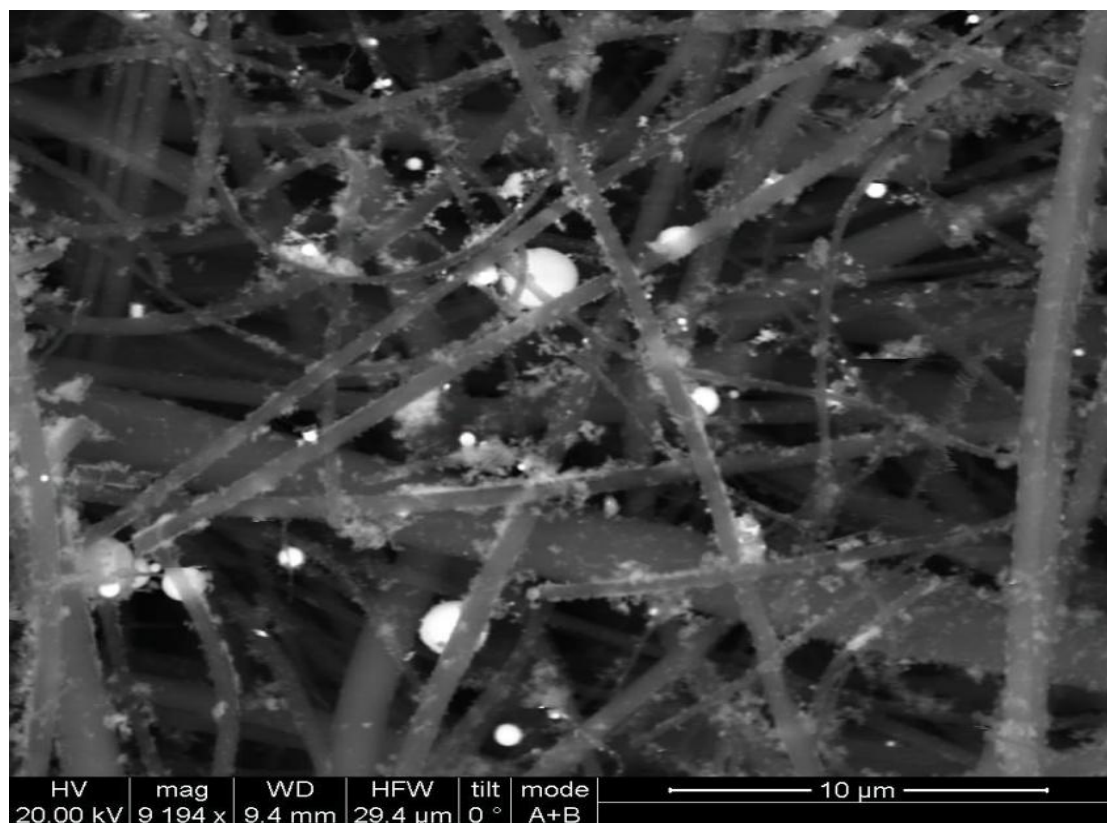


**Εικόνα 26:** Δείγμα 3°. SEM. Οριζόντια διατομή εναπόθεσης όπου φαίνονται σωματίδια τύπου Α να έχουν εισχωρήσει σε βάθος (μεγαλύτερη μεγέθυνση).



Παρατηρήθηκαν συσσωματώματα διαμέτρου περίπου 254nm (θεωρήθηκε η μέγιστη τιμή από τις παρατηρήσεις) τα οποία βρίσκονταν κατά πλειοψηφία στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ παρατηρήθηκαν μερικά να έχουν εισχωρήσει σε βάθος 200μm περίπου. Αυτό έδειξε πως η διάμετρος όπως αναμενόταν ήταν μικρή για να εισχωρήσει, ωστόσο ήταν αρκετή για να εγκλωβιστούν στις ίνες της επιφάνειας.

Όπως είχε προαναφερθεί (Παράγραφος 3.3) οι εναποθέσεις των σωματιδίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το σχήμα των σωματιδίων, το ιξώδες του φέροντος αερίου, την ταχύτητα της ροής και άλλα. Σε αυτό το σημείο φάνηκε πως η ροή 3 λίτρα/λεπτό θα μπορούσε να είναι μία ροή ικανή να επιτρέψει την εισχώρηση σε μεγαλύτερο βάθος, καθώς το σχήμα ήταν πάντα σφαιρικό και το ιξώδες δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί.



**Εικόνα 27:** Δείγμα 3°. SEM. Κάθετη διατομή φίλτρου σε μεγέθυνση της επιφάνειας εναπόθεσης, όπου παρατηρούνται σωματίδια χρυσού με σφαιρικό σχήμα (τύπου Β) και πολλά πρωταρχικά (τύπου Α) που έχουν εναποτεθεί κατά μήκος των ινών.

Παρατηρώντας με μεγαλύτερη μεγέθυνση γίνεται αντιληπτό πως αυτό που φαινόταν ως σφαιρικό σχήμα και από το θεωρητικό μοντέλο που αναπτύσσει ο W. C. Hinds τονίζει πως σφαιρικού σχήματος σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν χωρίς

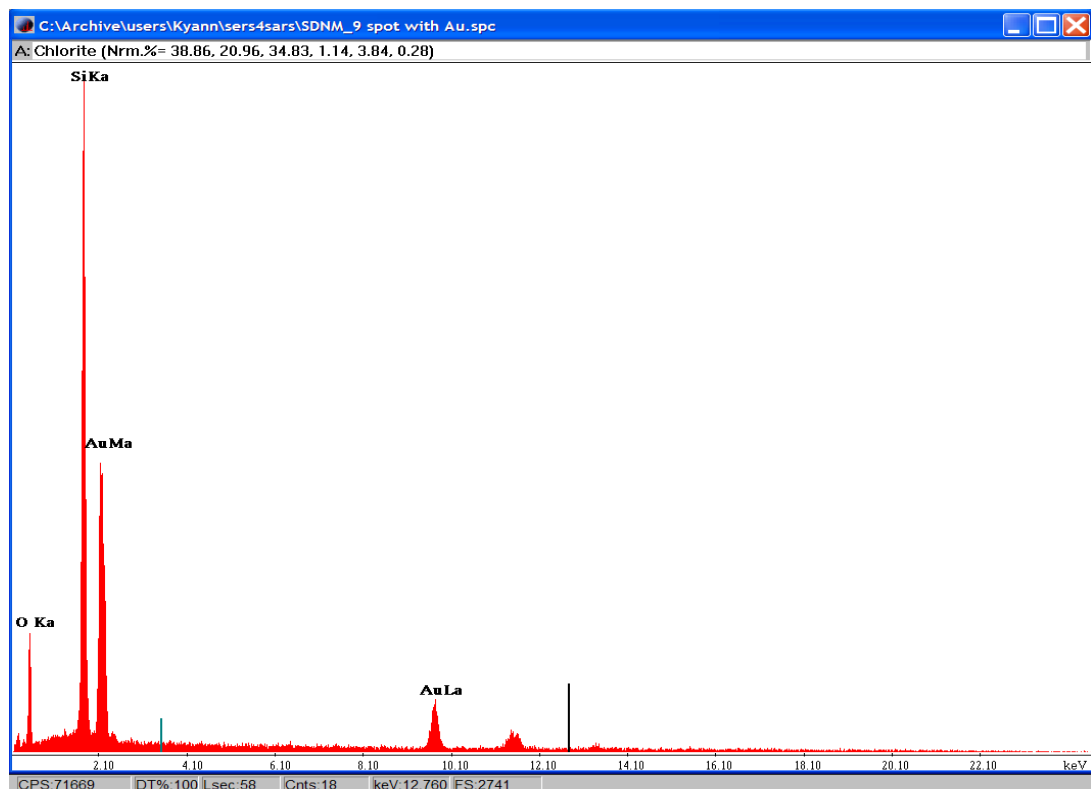
βλάβη της γενικότητας [5] για θεωρητικούς υπολογισμούς, στην πραγματικότητα είναι όντως σφαίρες. Επίσης εντοπίζονται αρκετά φράκταλς που σημαίνει πως πολλά μικρότερου διαμέτρου νανοσωματίδια επικάθησαν σε διαφορετικές χρονικές περιόδους σχηματίζοντας πολυπλοκότερες δομές.



**Εικόνα 28:** Δείγμα 3°. Κάθετη διατομή φίλτρου μεγέθυνση ενός νανοσωματιδίου. Φράκταλς σωματιδίων χρυσού έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του και μικρότερης διαμέτρου σωματίδια έχουν προσκολληθεί. 300μm περίπου βάθος από την επιφάνεια του φίλτρου.

Μεγεθύνοντας την εικόνα στο κατώτερο σημείο εναπόθεσης (300μm περίπου βάθος από την επιφάνεια του borosilicate filter) βρισκόταν ένα νανοσωματίδιο τύπου B (~1μm) όπου στην επιφάνεια του βρίσκονταν δύο νανοσωματίδια τύπου B (264nm και 216nm αντίστοιχα) και πολλά τύπου A πρωταρχικά νανοσωματίδια. Από αυτό το μεμονωμένο σωματίδιο δε μπορεί να αποφανθεί αν θα μπορούσε να γίνει συστηματική επικάθηση και σχηματισμός συσσωματωμάτων σε αυτό το βάθος, όμως δείχνει πως η ροή και οι συνθήκες ήταν ικανές να δημιουργήσουν ένα τέτοιο σύμπλεγμα σε πολύ μικρό ποσοστό.

Παρακάτω παρουσιάζεται η EDS ανάλυση του συγκεκριμένου δείγματος όπου φαίνεται ξεκάθαρα πως το δείγμα ήταν χρυσού μαζί με προσμίξεις πυριτίου, το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς οι ίνες είναι υάλινες.



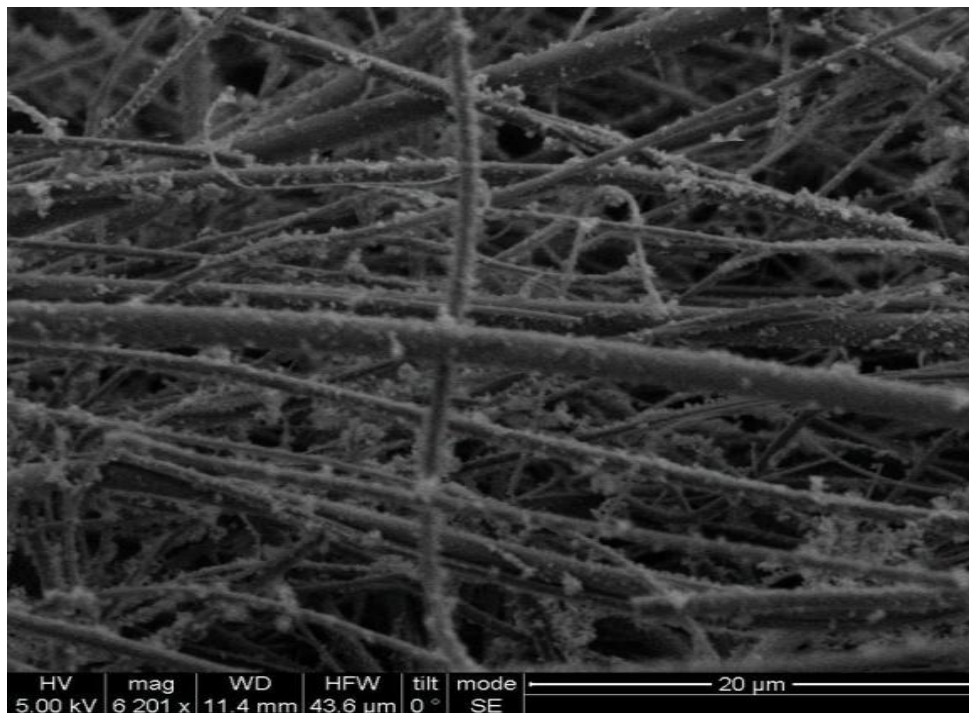
Εικόνα 29: EDS ανάλυση του 3<sup>ου</sup> δείγματος όπου διακρίνονται δύο κορυφές χρυσού και μία πολύ έντονη πυριτίου.

Στην εναπόθεση του τέταρτου δείγματος από την επιφάνεια του δείγματος δεν ήταν δυνατό να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα για το αν τα πολύ αγνά σωματίδια που διακρίνονταν στις ίνες ήταν τύπου A αποκλειστικά. Μία πρώτη θεώρηση αφορούσε πως έφταιγε το χρονικό διάστημα, πιο συγκεκριμένα ήταν μικρό για να εξαχθούν συμπεράσματα όπως το προηγούμενο (μίας ώρας). Ο αρχικός στόχος παρόλα αυτά ήταν να εξακριβωθεί αν είναι εφικτό μέσα σε αυτό το μικρό διάστημα να εναποτεθούν σωματίδια χρυσού πρώτον και δεύτερον αν όντως ισχύει αυτό αν μπορούν να σχηματιστούν τύπου B. Από τις πρώτες εικόνες φαινόταν πως μάλλον δεν ίσχυε, ωστόσο κρίθηκε αναγκαίο να πραγματοποιηθεί μεγέθυνση σε μεγαλύτερο βάθος προκειμένου να επιβεβαιωθεί ή όχι ο παραπάνω ισχυρισμός.

Με μεγαλύτερη μεγέθυνση παρατηρήθηκε ένα νανοσωματίδιο τύπου B και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία διερεύνηση ώστε να υπολογιστεί η διάμετρος του, όπου φάνηκαν με μεγαλύτερη ευκρίνεια περισσότερα τύπου B με διαμέτρους 1μm, 670nm και 400nm.

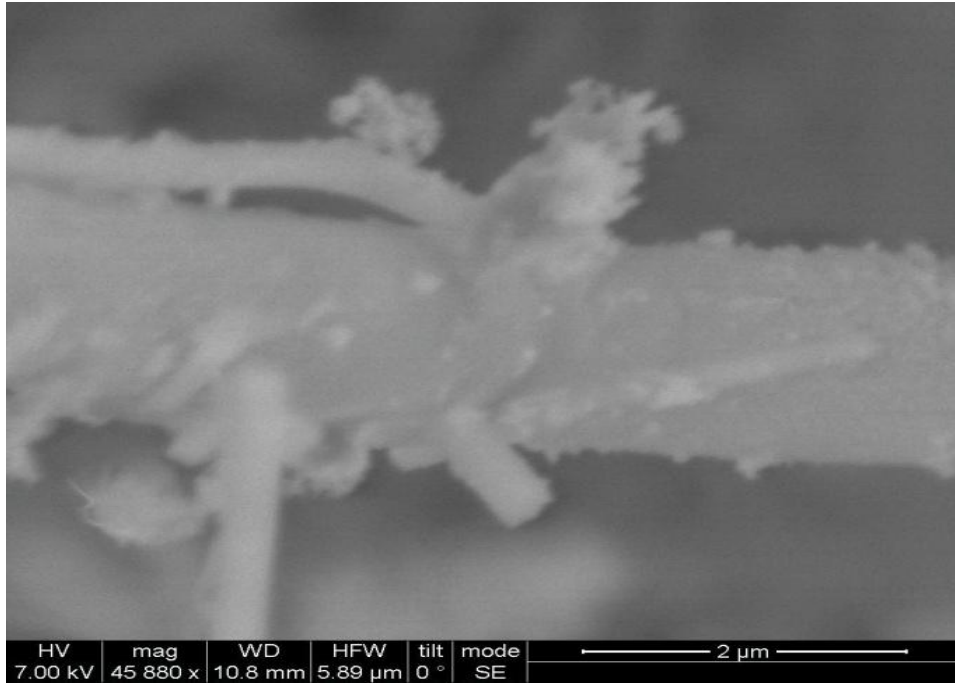
Στο πέμπτο δείγμα, το οποίο διήρκησε δύο ώρες συνολικά (1 ώρα από την πάνω και 1 ώρα από την κάτω πλευρά του φίλτρου ως επιφάνειες εναπόθεσης), δεν παρατηρήθηκαν νανοσωματίδια, όμως φαινόταν αγνά κάποια πιθανά σωματίδια.

Στην επιφάνεια του δείγματος ίσως να υπήρχαν σωματίδια (έντονα φωτεινές περιοχές), οπότε έγινε μεγέθυνση για να εξαχθούν πιο ασφαλή συμπεράσματα (Εικόνα 30).



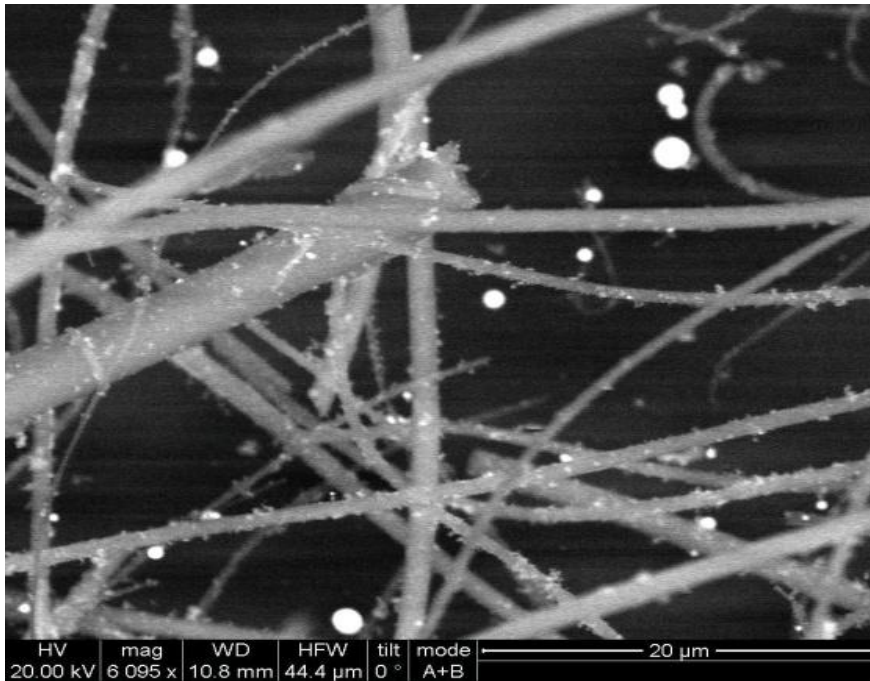
**Εικόνα 30:** Δείγμα 5°. SEM. Επιφάνεια του φίλτρου όπου παρατηρούνται αρκετά σωματίδια τύπου A επικαθήμενα κατά μήκος των ινών (αριστερά) και φαίνονται χαρακτηριστικά τα σωματίδια να βρίσκονται διασκορπισμένα στην επιφάνεια (δεξιά).

Μία εμβάθυνση στο δείγμα με μεγαλύτερη μεγέθυνση αποκάλυψε πως κατά μήκος των ινών της επιφάνειας είχαν προσκολληθεί νανοσωματίδια τύπου A. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση βρέθηκαν σωματίδια τύπου B διαμέτρου ~5μm τα οποία είναι προσκολλημένα στις άκρες των κομμένων ινών του δείγματος. Το επόμενο βήμα ήταν να ελεγχθεί αν υπήρχε εισχώρηση σε μεγαλύτερο βάθος με σκοπό να βρεθούν σωματίδια τύπου B στο μέσο. Ο λόγος ήταν διότι από το προηγούμενο πείραμα βρέθηκαν σε αρκετά μεγάλο βάθος και η θεώρηση ήταν πως αν πραγματοποιούνταν επικαθήσεις και από τις δύο πλευρές θα έπρεπε να έχουν διεισδύσει σε μεγαλύτερη κλίμακα.



**Εικόνα 31:** Δείγμα 5°. SEM. Κάθετη διατομή του φίλτρου όπου παρατηρούνται αρκετά σωματίδια τύπου A επικαθήμενα κατά μήκος των ινών.

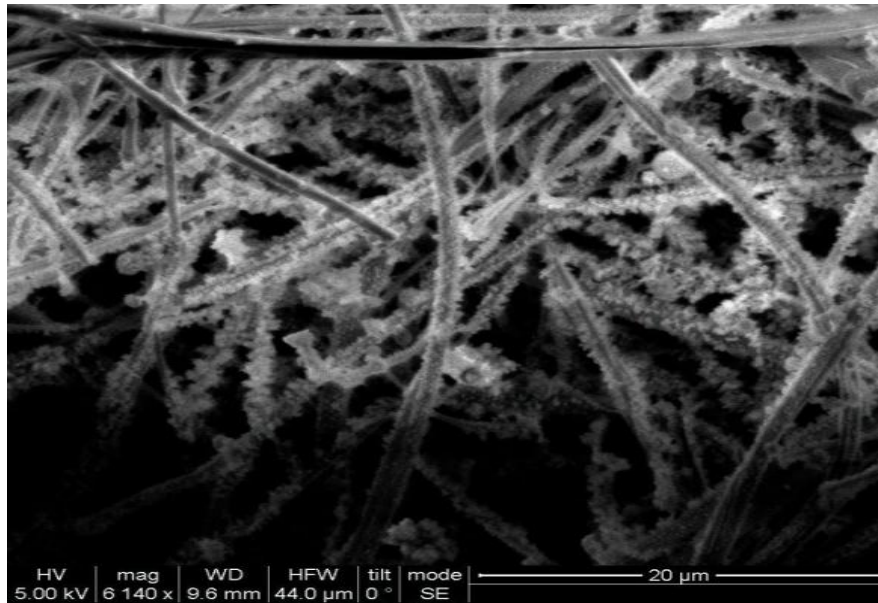
Έπειτα από περισσότερη εμβάθυνση παρατηρήθηκαν αρκετά τύπου A νανοσωματίδια κατά μήκος των ινών επιβεβαιώνοντας την αρχική θεώρηση. Επίσης παρατηρήθηκε πως σε αντίθεση με τις προηγούμενες επικαθήσεις δεν είχαν εισχωρήσει τόσο πολύ και δεν παρουσιάζονταν τα χαρακτηριστικά συμπλέγματα που παρατηρήθηκαν σε πρότερα πειράματα. Ωστόσο, στη μία πλευρά του δείγματος παρατηρήθηκαν και τύπου B, τα οποία υπό μεγαλύτερη μεγέθυνση δεν ήταν τόσο εκτεταμένα και φαίνονταν αρκετά διασκορπισμένα.



**Εικόνα 32:** Δείγμα 5°. SEM.. Η επιφάνεια του φίλτρου όπου παρατηρούνται αρκετά σωματίδια τύπου B διασκορπισμένα και κατά μήκος των ινών φαίνονται τύπου A από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Στη συνέχεια διεξήχθησαν εναποθέσεις στο τέταρτο δείγμα το οποίο διήρκησε μία ώρα και με ροή 4 λίτρα/λεπτό. Με την αύξηση της ροής παρατηρήθηκε πως ενώ στην κεντρική περιοχή του δείγματος, όπου διοχέτευε τα περισσότερα σωματίδια το μέτωπο της ροής, δεν υπήρχαν νανοσωματίδια τύπου A στις πλευρές του δείγματος. Βέβαια υπήρχε σημαντική έλλειψη νανοσωματιδίων τύπου B όπως παρατηρήθηκαν στις προηγούμενες εναποθέσεις, κάτι που υποδείκνυε πως υπήρχε κάποια εξάρτηση από τη ροή ως προς το σχηματισμό τους.

Το παρόν δείγμα κόπηκε στη μέση και παρατηρήθηκε πως υπήρχαν σωματίδια μικρής διαμέτρου τύπου A σε αρκετά μεγάλο βάθος (~350μm) με μέγιστη συγκέντρωση κατά μήκος του κεντρικού άξονα παράλληλου με τη φορά της ροής. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες εναποθέσεις φαίνεται πως μόνο στο κέντρο της επιφάνειας υπήρχαν μερικά νανοσωματίδια τύπου B, ενώ στις πλαϊνές επιφάνειες υπήρχαν τύπου A.



**Εικόνα 33:** Δείγμα 5ο. SEM. Στην κεντρική επιφάνεια του φίλτρου παρατηρούνται κάποια σωματίδια τύπου A και περισσότερα κατά μήκος των ινών.

Με γνώμονα την ενδεχόμενη εξάρτηση της ροής ως προς το μέγεθος των σωματιδίων και το σχηματισμό τύπου B έγιναν επικαθήσεις με διαφορετικές ροές 2, 3 και 4 λίτρων/λεπτό για τα δείγματα 7, 8 και 9. Μία άμεση διαφορά ήταν πως όσο αυξάνεται η ροή στο κέντρο του δείγματος η παρουσία σωματιδίων τύπου A γινόταν πιο έντονη με την αύξηση, καθώς και η πολυπλοκότητα των δομών ήταν αισθητά πιο μεγάλη. Ωστόσο όταν η ροή ήταν 2 και 3 λίτρα/λεπτό παρατηρούνταν νανοσωματίδια τύπου B και συσσωματώματα, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στη ροή των 4 λίτρων.

Μεταφέροντας το μικροσκόπιο σάρωσης στο κέντρο του δείγματος παρατηρήθηκε το αντίθετο με προηγουμένως: περισσότερα φράκταλς με μικρότερη ροή και περισσότερα σωματίδια τύπου B. Η ροή των 3 λίτρων/λεπτό είχε μία ενδιάμεση κατάσταση των δύο ακραίων.

Οι τομές στο δείγμα έδειξαν αυτό που είχε παρατηρηθεί προηγουμένως: νανοσωματίδια τύπου A υπήρχαν εντοπισμένα στο κέντρο του δείγματος και μεγαλύτερης διαμέτρου από εκείνα που σχημάτισαν τύπου B, ενώ στα πλευρικά τμήματα υπήρχε σημαντική έλλειψη. Επίσης με υψηλή ροή εντοπίστηκαν σωματίδια σε αρκετά μεγάλο βάθος στα πλευρικά τμήματα σε σύγκριση με το κεντρικό τμήμα όπου έφτανε μέχρι τα 2/3 του δείγματος με ροή 4 λίτρων/λεπτό και μέχρι την επιφάνεια με ροή 2 λίτρων/λεπτό αντίστοιχα.

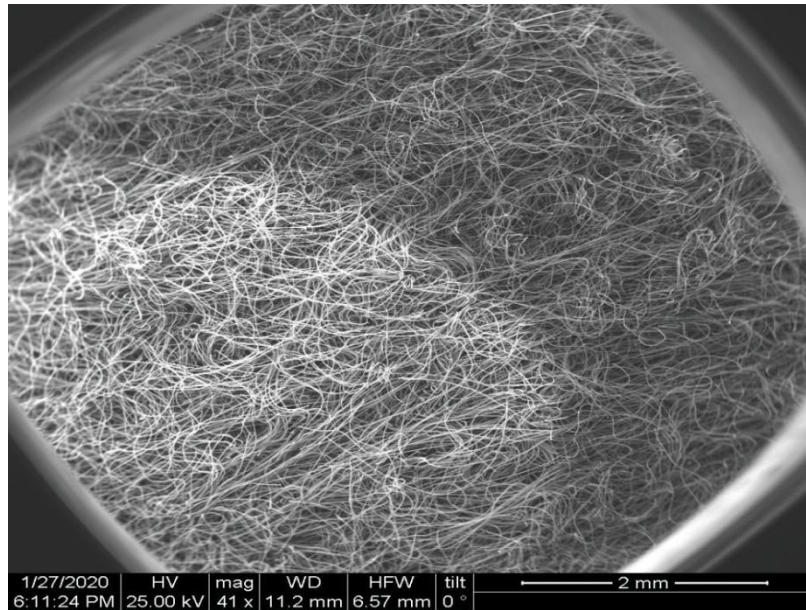
### 6.3.3 Εναποθέσεις σε επιφάνεια ενεργού άνθρακα βισκόζης

Το δεύτερο μέρος απεικονίσεων μικροσκοπίας SEM αφορούσε επικαθήσεις νανοσωματιδίων χρυσού που έλαβαν χώρα πάνω σε επιφάνειες μη επεξεργασμένης βισκόζης. Έλαβαν χώρα πειράματα με απόσταση ηλεκτροδίων η οποία ξεκίνησε από τα 1.3mm έως τα 0.48mm, όπου δεν υπήρχαν σωματίδια μέχρι την απόσταση ~0.54mm. Επομένως επικεντρώθηκαν οι επικαθήσεις με απόσταση ηλεκτροδίων 0.48mm και τις παρακάτω αρχικές συνθήκες (προτιμήθηκαν δύο ακραίες ροές των 2 & 5 λίτρων/λεπτό):

Πίνακας 7: Συνθήκες εναπόθεσης σε επιφάνεια μη επεξεργασμένης βισκόζης

	Δείγμα 10 <sup>0</sup>	Δείγμα 11 <sup>0</sup>
Flow in (l/min)	2	5
Vin (kV)	1.5	1.5
Rch (kΩ)	100	100
Rdis	0	0
C (F)	1.94	1.94
Vdis (kV)	1.3	1.3
f (Hz)	128	128
d (mm)	0.48	0.48
Time (hrs)	4	4



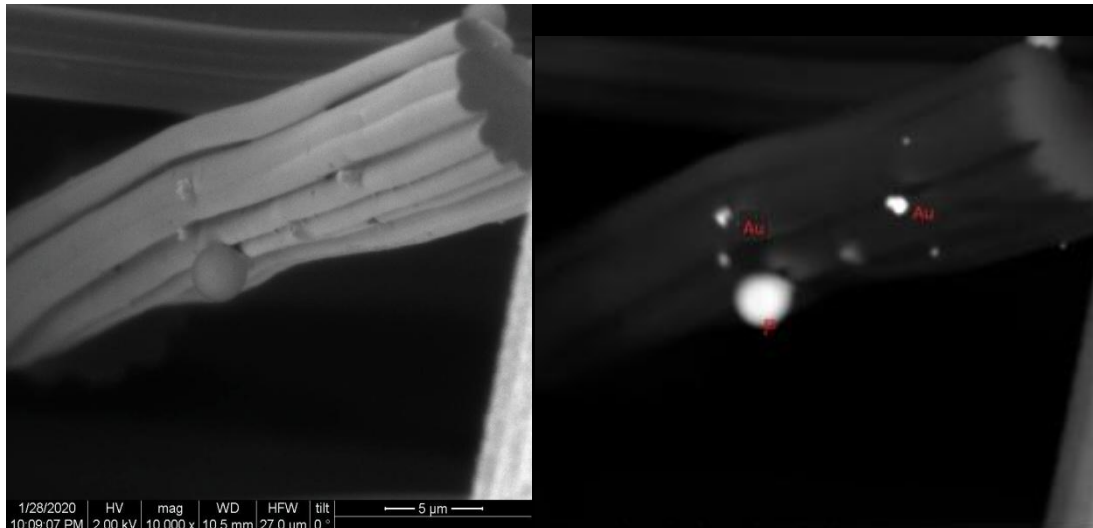


**Εικόνα 34:** Δείγμα 8<sup>ο</sup> SEM. Κάτοψη του δείγματος βισκόζης όπου το φωτεινό μέρος ήταν η περιοχή όπου έλαβε χώρα η επικάλυψη και υποδεικνύει πως υπήρχαν νανοσωματίδια.

Το πρώτο δείγμα επικαθήσεως σε επιφάνεια βισκόζης διήρκησε 4 ώρες με ροή 2 λίτρα/λεπτό και από την κάτοψη της φάνηκε πως υπήρχε εκτατεμένη επικάλυψη νανοσωματιδίων χρυσού. Το επόμενο βήμα ήταν να γίνει τομή της επιφάνειας για να διαπιστωθεί αν υπήρχε ενάποθεση και σε τι βάθος είχε φτάσει.

Έπειτα από ενδεδειγμένη επισκόπηση του δείγματος δε βρέθηκαν νανοσωματίδια χρυσού σε βάθος της ανθρακοποιημένης βισκόζης (ACC) που σήμαινε πως δεν είχαν επικαθήσει πέρα από την πάνω επιφάνεια. Ωστόσο ήταν αδύνατο να εντοπιστούν από τη μικροσκοπία σάρωσης που σήμαινε πως ήταν μικρού μεγέθους και μόνο από EDS ανάλυση κατέστη δυνατός ο εντοπισμός τους.

Στη συνέχεια επαναλήφθηκε η επικάλυψη με νέο δείγμα ACC και ροή 5 λίτρα/λεπτό (δείγμα 9) προκειμένου να επιβεβαιωθεί ή όχι η υπόθεση πως με μεγαλύτερη ροή θα εντοπιζόνταν σωματίδια σε βάθος. Όπως με το προηγούμενο δείγμα έτσι και σε αυτό, στην πάνω πλευρά της επιφάνειας υπήρχαν σωματίδια που με ανάλυση ταυτοποιήθηκαν ως χρυσό.



**Εικόνα 35:** Δείγμα 9° SEM. Ένα βισκόζης όπου εντοπίστηκαν σωματίδια χρυσού κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Η αριστερή εικόνα προέρχεται από δευτερογενή ηλεκτρόνια και η δεξιά από οπισθοσκεδαζόμενα όπου παρατηρείται ένα σωματίδιο Φωσφόρου τύπου B.

Σε αντίθεση με το προηγούμενο δείγμα, σε βάθος  $\sim 75\mu\text{m}$  εντοπίστηκαν νανοσωματίδια χρυσού, όμως δεν υπήρχαν φράκταλς όπως στα δείγματα με τα φίλτρα των υάλινων ιών. Όσα νανοσωματίδια εντοπίστηκαν ήταν έπειτα από με μεγάλη δυσκολία στον εντοπισμό τους.

#### 6.4 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Λόγω του περιορισμού της εργασίας στη μελέτη συγκεκριμένων παραμέτρων και την παρουσίαση των αποτελεσμάτων δεν κατέστη δυνατό να ελεγχθούν εξονυχιστικά διάφορες θεωρήσεις ή παρατηρήσεις. Μελλοντικές εργασίες θα μπορούσαν να συνεχίσουν περαιτέρω μελέτες για την ανάδειξη συμπερασμάτων.

Μία υπόθεση που έγινε ήταν πως η κεντρική ροή επειδή ήταν μεγαλύτερη από αυτήν της διαφυγής θα συμπαρέσυρε την πλειοψηφία των σωματιδίων κατά μήκος των σωλήνων. Επομένως χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες από βαμβάκι με τους οποίους πάρθηκε επίχρισμα από το εσωτερικό και αποτυπώθηκε πάνω τους σκόνη που δε βρισκόταν πριν το πείραμα. Παρόλα αυτά όταν η ροή ήταν 3 λίτρα/λεπτά δεν υπήρχαν μεγάλες διακυμάνσεις στη διάμετρο των σωματιδίων και παρουσίαζε σταθερή μεταβολή του πλήθους των σωματιδίων κατά τη μεταβολή της απόστασης των ηλεκτροδίων. Οπότε θα μπορούσαν να λάβουν χώρα πειράματα με διαφορετικές ροές, διαφορετικές διαμέτρους σωλήνων μεταφοράς και διάφορα μήκη των σωλήνων

ώστε να αποσαφηνιστεί αν παίζουν κάποιο ρόλο στην απώλεια σωματιδίων κατά τη μεταφορά.

Όσο αφορά το Spark μία έρευνα για τα ηλεκτρόδια με αιχμηρή επιφάνεια θα πρέπει να πραγματοποιηθεί προκειμένου να αποσαφηνιστεί αν η αιχμή παράγει περισσότερα σωματίδια ή/και μειώνεται αισθητά η τάση εκκένωσης, όπως παρατηρήθηκε στην εν λόγω εργασία.

Ακόμη θα μπορούσε να διεξαχθεί ένα πείραμα αναφορικά με τις μετρήσεις των μεγεθών των σωματιδίων τύπου A. Στην εν λόγω εργασία δεν παρατηρήθηκε κάποια προφανής μεταβολή στα μεγέθη των σωματιδίων, όμως φάνηκε πως με άλλες συνθήκες (ροή, χρόνος εναπόθεσης) στο TEM θα ήταν μάλλον εφικτή η παρατήρηση συσσωματωμάτων ή τύπου B.

Επιπλέον θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της ενεργού άνθρακα βισκόζης καθώς φάνηκε πως είναι εφικτή η εναπόθεση σωματιδίων χρυσού και επιπλέον είναι αρκετά πορώδες με μεγάλη επιφάνεια, για χρησιμοποίηση της ως μέσο αποθήκευσης πχ. υδρογόνου (κυψέλες αποθήκευσης). Επίσης υπάρχουν και προεκτάσεις για βιομηχανική εκμετάλλευση, αφού με τη ρύθμιση των παραμέτρων μπορούν να παραχθούν επιφάνειες με επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Με το πέρας των πειραμάτων κατέστη σαφές πως κάποιοι παράγοντες επηρέαζαν από λίγο έως μεγάλο βαθμό την επιτυχή επικάλυψη και στο μέλλον θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί κάποια μελέτη για τη βελτιστοποίηση των επικαθήσεων εξαλείφοντας ή λαμβάνοντας υπόψη το βαθμό επιρροής τους. Παρακάτω παρατίθενται οι παράγοντες που εντοπίστηκαν και πως επηρέασαν τη διαδικασία:

1. Σωλήνες μεταφοράς: όταν ήταν ευθύγραμμοι με μερικές καμπυλώσεις το αέριο είχε στρωτή ροή και σε αντίθετη περίπτωση παρουσιαζόταν ανομοιογενής, η οποία προκαλούσε απώλειες νανοσωματιδίων στα τοιχώματα.
2. Εναποθετήρας: στα προαναφερθέντα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ένας κωνικού σχήματος και επειδή δεν ήταν εφικτό να οδηγηθούν τα νανοσωματίδια στο κέντρο και να απλώνονται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια χρησιμοποιήθηκε πλαστικό με τρύπα στο κέντρο ακτίνας 2.6cm. Χρησιμοποιήθηκαν και διαφορετικού είδους/μήκους εναποθετήρες, ωστόσο υπήρχαν προβλήματα όταν ήταν πολύ στενή η διατομή, αφού γυρνούσε πίσω η ροή, ενώ σε μεγάλου μήκους υπήρχαν απώλειες πάνω στο πλαστικό.

3. Επιφάνεια βισκόζης: επειδή τα νανοσωματίδια ήταν φορτισμένα ενδεχομένως να χρειαζόταν ηλεκτρικό πεδίο πίσω από το δείγμα προκειμένου να πραγματοποιηθούν επικαθήσεις περισσότερων σωματιδίων.

Τέλος θεωρήθηκε χρήσιμο να προταθούν κάποιες βελτιώσεις στη συσκευή παραγωγής νανοσωματιδίων (Spark), καθώς είτε δεν υπήρχε μεγάλη ακρίβεια στη μέτρηση κάποιων μεταβλητών είτε δε μετρούνταν. Επίσης υπήρξαν αρκετά προβλήματα με τη δομή της συσκευής κατά την τοποθέτηση ή απομάκρυνση των ηλεκτροδίων, τη σταθερότητα της και τη δυσκολία σταθεροποίησης της επιθυμητής συχνότητας.

Αρχικά το πλαίσιο παρουσίασης της τάσης εκκένωσης και της συχνότητας ήταν δύσκολο να αποτυπώνει σε πραγματικό χρόνο με ακρίβεια τις τιμές των δύο πολύ σημαντικών μεταβλητών: συχνότητας και τάσης εκκένωσης. Η πρώτη δε γινόταν να σταθεροποιηθεί παρά μόνο για μικρά χρονικά διαστήματα τα οποία κυμαίνονταν από 1 λεπτό έως 2 – 3, με αποτέλεσμα να επιβάλλεται συνεχής ρύθμιση της απόστασης των ηλεκτροδίων και/ή της συχνότητας από τον επιλογέα του Spark. Αυτό δυσχέραινε την επαναληψιμότητα και ήταν επίπονο όταν τα δείγματα επικάθησης ξεπερνούσαν τις δύο ώρες. Η δεύτερη με τις διακυμάνσεις της που είχαν μία συχνότητα εναλλαγής πολύ γρήγορη δυσκόλευε επιπρόσθετα την καταγραφή ή την παρατήρηση.

Μία βελτιστοποίηση σε αυτόν τον τομέα θα ήταν η τοποθέτηση πηνίου αντί αντίστασης στο κύκλωμα εκκένωσης σπινθήρα όπου η Fasmatech προτίμησε να υιοθετήσει την τοπολογία half bridge και ένα τροφοδοτικό παλμών LLC, ώστε να μετατραπεί το RC κύκλωμα σε LC. Αυτό θα μετατρέψει το κύκλωμα σε γραμμικό κύκλωμα 2ας τάξης με πηγή, όπου θα είναι διαφορική δευτέρας τάξης η εξής:

$$\frac{d^2 v_c}{dt^2} = -\frac{1}{LC} v_c$$

Με λύση  $v_c(t) = V_0 \cos\left(\frac{1}{\sqrt{LC}} t\right)$ .

Σημαντική παρατήρηση είναι πως η ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στον πυκνωτή και στο πηνίο μεταβάλλεται με το χρόνο, όμως το άθροισμά τους παραμένει σταθερό. Υπάρχει δηλαδή μία συνεχής μεταφορά μεταξύ της ενέργειας που είναι

αποθηκευμένη στο μαγνητικό πεδίο του πηνίου και αυτής που είναι αποθηκευμένη στο ηλεκτρικό πεδίο του πυκνωτή [4]. Κατά αυτόν τον τρόπο θα παράγονται ημιτονοειδείς κυματομορφές με προοδευτικά μειούμενα εύρη όπου θα αποτελούν τις εκκενώσεις της πηγής σωματιδίων και η κυματομορφή μειώνοντας/αυξάνοντας το LC θα μπορούσε να παράγει περισσότερες κορυφές ή λιγότερες κατά βούληση με ομαλότερο τρόπο.

Σε δεύτερο βήμα θα ήταν πολύ χρήσιμη η ακρίβεια στις τιμές της συχνότητας «κλειδώνοντας» την επιθυμητή τιμή σε αντίθεση με την αδυναμία σταθεροποίησης του υπάρχοντος μηχανήματος. Όταν αυξανόταν με βήμα 1 Hz η συχνότητα τότε η ακρίβεια μειωνόταν αφού το μέγιστο δεν γινόταν να διακριθεί, ενώ αν το βήμα ήταν πολλαπλάσιο των 8 Hz τότε ήταν πιο διακριτό, ωστόσο υπήρχε μεγάλη απόκλιση σε πραγματικό χρόνο με συνεχόμενες αυξομειώσεις. Σημαντικό ρόλο έχει το πλάτος των ηλεκτροδίων και η μορφή τους, καθώς αν τροχιστούν δίνοντας τους σχήμα ακμής και μειώνοντας το πλάτος τους σε μερικά μικρόμετρα βοηθάει στη σταθεροποίηση, όπως επίσης είναι πιο έντονος ο θύσανος τόξου ρεύματος, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερα πλήθη σωματιδίων σε περισσότερες διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (~0.605 – 1.335 mm). Επίσης πολύ πιο χρήσιμο θα ήταν οι υποδοχείς των ηλεκτροδίων να είχαν μικρότερη διάμετρο για να μπορούν να παραμένουν σταθερά και/ή άλλον τρόπο συγκράτησης των ηλεκτροδίων, αφού με την πάροδο της λειτουργίας θερμαινόταν το ηλεκτρόδιο και μετατοπιζόταν η βίδα σύσφιξης προκαλώντας αστάθεια.

Ακόμη ένα στοιχείο ήταν πως η μέτρηση της απόστασης των ηλεκτροδίων δεν ήταν απόλυτα ακριβής με το μετρητικό σύστημα στο βραχίονα του Spark καθώς μετά από πολλές χρήσεις δεν ανταποκρινόταν στην πραγματική απόσταση. Ένα ψηφιακό ενσωματωμένο παχύμετρο Vernier θα εξυπηρετούσε σε μεγαλύτερο βαθμό, σε αντίθεση με την απομάκρυνση των αεροστεγών καλυμμάτων, την τοποθέτηση μέσα παχυμέτρου πριν και μετά το τέλος κάθε πειράματος. Σε αυτό το σημείο αξίζει να γίνει αναφορά στις δυσκολίες που παρουσιάζονταν όποτε ήταν αναγκαίο να μετατοπιστούν/αλλαχθούν τα ηλεκτρόδια. Αρχικά έπρεπε να βγαίνουν από τις δύο πλευρές του σταυρού του Spark και η ευθυγράμμιση τους ήταν από δύσκολη έως ακατόρθωτη πολλές φορές, είτε λόγω των καλωδίων τροφοδοσίας των ηλεκτροδίων που παρεμπόδιζαν είτε επειδή ήταν αδύνατον οπτικά να υπάρχει επιβεβαίωση πως έχουν ευθυγραμμιστεί είτε γιατί κατά το σφίξιμο της φλάντζας υπήρχε πάντα ανεπιθύμητη μετατόπιση του άξονα. Οπότε θα έπρεπε να υπάρχει κάποιος οδηγός των ηλεκτροδίων που θα ευθυγραμμίζονταν κατά την είσοδο τους ή έστω εγκοπές στις

οποίες θα σταθεροποιούνται και θα γνωρίζει ο χρήστης πως βρίσκονται στον ίδιο άξονα.

Μία σημαντική παράμετρος που δεν υπολογίζεται με το υπάρχον σύστημα είναι η ροή εξόδου, αφού διαφοροποιείται στην έξοδο και αν τοποθετηθεί ροόμετρο στην έξοδο του Spark αφενός επηρεάζει το πλήθος των σωματιδίων και αφετέρου αποδυναμώνει τη ροή μεταφοράς των. Θα έπρεπε να υπάρχει ένα εσωτερικό ροόμετρο που να δίνει σε πραγματικό χρόνο τις μεταβολές και να μπορούν να υπολογιστούν οι τυρβώδεις ροές που κάποιες φορές εμφανίζονται και δεν είναι επιθυμητές σε πειράματα με επικαθήσεις. Ακόμη μία παράμετρος είναι η εσωτερική θερμοκρασία του θαλάμου, ώστε να υπολογιστεί η θερμοκρασία των σωματιδίων και κατ' επέκταση το πόσο μακριά μπορούν να φτάσουν χωρίς να γίνουν συσσωματώματα ή η μέγιστη απόσταση τους μέχρι να φτάσουν στο στόχο επικάθησης. Τέλος η πίεση είναι μία μεταβλητή που αγνοείται στο θάλαμο της εκκένωσης σπινθήρα, διότι πολλές φορές δε διατηρούνταν η πίεση στην είσοδο του θαλάμου και κατά την έξοδο, δημιουργώντας πολλές φορές απώλεια ή μη στρωτή ροή το οποίο κατέληγε σε μη επιθυμητά αποτελέσματα στις επικαθήσεις.

Ένα άλλο στοιχείο που έπαιζε ρόλο κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν η δομή της πηγής των νανοσωματιδίων, καθώς η βάση της ήταν η κάτω φλάντζα το κέντρο βάρους μετατοπιζόταν με κάθε τυχαία μετακίνηση είτε των σωλήνων ροής του αζώτου είτε των ροομέτρων. Μία βελτίωση θα ήταν να δημιουργούνταν βάση μέσα στην οποία θα τοποθετούνταν ώστε να μένει σταθερή και να μην ελλοχεύει ο κίνδυνος ανατροπής ή πτώσης. Επίσης η τοποθέτηση ή η απομάκρυνση των εσωτερικών ηλεκτροδίων ήταν αρκετά δύσκολη, αφού δεν ήταν εύκολα προσβάσιμα μεν, με τη χρήση φθείρονταν πολύ εύκολα δε.

Μία παρατήρηση που έγινε ήταν πως κατά τη διάρκεια των επικαθήσεων στις διάφορες επιφάνειες με ροή >3λίτρα/λεπτό παρουσιαζόταν μία επίστρωση χρυσού στη βαλβίδα πριν το σωματιδιακό μετρητή ελέγχου κινητικότητας. Ενδεχομένως ένα ποσοστό της παραγωγής των νανοσωματιδίων χρυσού να χανόταν σε αυτό το σημείο, οπότε μία λύση θα ήταν αντί για βαλβίδα να υπήρχε ένα παράλληλο τμήμα όπου θα καταλήγει στο SMPS. Περαιτέρω μελέτη δε διεξήχθη καθώς εστιάστηκε η εργασία σε τομείς που αναλύθηκαν προηγουμένως. Επίσης παρατηρήθηκε πως σωματίδια τύπου B – συσσωματώματα με διάμετρο >100nm παρατηρούνταν στο SMPS κυρίως μετά από 5 λεπτά λειτουργίας, εάν η πηγή βρισκόταν σε αδράνεια πριν.

Μία θεώρηση πως κατά τη μεταφορά του αερολύματος υπήρχε το ενδεχόμενο να εναποτέθηκαν σωματίδια στα πλευρικά τοιχώματα των σωλήνων κατά τη μεταφορά τους από την πηγή προς τον μετρητή, λήφθηκε υπόψη. Επειδή ήταν αδύνατον να υπολογιστούν τα σωματίδια που εναποτέθηκαν, τοποθετήθηκαν φίλτρα με ίδιους χρόνους παραγωγής σωματιδίων ώστε να παρατηρηθεί η διαφυγή τους. Το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό καθώς δε βρέθηκαν κατά τη μικροσκοπία των δειγμάτων αυτών.

## 6.5 Συμπεράσματα

Αυτή η διπλωματική επικεντρώθηκε στη μελέτη των παραμέτρων της πηγής νανοσωματιδίων με σπινθήρα (Spark) ως προς την παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού σε αερόλυμα, την εξάρτησή τους από αυτές και τέλος τη συμπεριφορά τους ως προς την εναπόθεση σε διαφορετικά ινώδη υποστρώματα τόσο των υλικών όσο και του αερολύματος. Βρέθηκε ότι παράγονται δύο τύποι σωματιδίων τα τύπου Α μεγέθους 3 – 10nm (πρωταρχικά σωματίδια) και τα τύπου Β μεγέθους >200nm (μεγάλα σφαιρικά σωματίδια).

Οι παρατηρήσεις από τη μικροσκοπία TEM και SEM αντίστοιχα συνηγορούν αυτό που επισημαίνεται στη βιβλιογραφία [2] πως τα πρωταρχικά σωματίδια (primary) ενώνονται μεταξύ τους όσο απομακρύνονται από το τόξο ρεύματος σχηματίζοντας συσσωματώματα. Άρα όσο πιο πολλά primary τόσο πιο μεγάλο το μέγεθος των συσσωματωμάτων και δημιουργία σωματιδίων τύπου Β. Ο αριθμός τους καθορίζεται από την απώλεια μάζας των ηλεκτροδίων όπου όσο μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων τόσο μεγαλύτερη η απώλεια μάζας, επομένως και δημιουργία περισσότερων primary. Συγκριτικά με άλλες πειραματικές μελέτες [1] τα μεγέθη των τύπου Α σωματιδίων χρυσού ήταν αντιστοίχου μεγέθους με τα οξειδία χαλκού (CuO) σε επικαθήσεις σε φίλτρα με υάλινες ίνες.

Τα πειράματα της εργασίας επιβεβαίωσαν πως η τεχνική του Spark παράγει νανοσωματίδια μερικών nm τα οποία εναποτέθηκαν σε επιφάνειες εμπορικού ενδιαφέροντος και έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν σε αρκετά μεγάλο βάθος (εκατοντάδες μm).

Τα τεχνικά συμπεράσματα που εξήχθησαν από την παρούσα μελέτη είναι πως:

1. υπάρχει μία αντιστρόφως ανάλογη γραμμική εξάρτηση ανάμεσα στη συχνότητα εκκένωσης και στην απόσταση των ηλεκτροδίων, δηλαδή όσο αυξάνεται η απόσταση μειώνεται η συχνότητα με σταθερό βήμα
2. όσο αυξάνεται η απόσταση των ηλεκτροδίων αυξάνεται και το πλήθος των σωματιδίων με αναλογικό τρόπο.
3. η αύξηση της ροής σηματοδοτούσε μείωση στη συγκέντρωση και τη διάμετρο των νανοσωματιδίων. Σύμφωνα με την εργασία των Tabrizi κ.α. [2] το υλικό των ηλεκτροδίων εξατμίζεται με αναλογικό τρόπο ως προς την ένταση του τόξου ρεύματος, όπου στη συνέχεια ακολουθείται αρχικά από ταχεία ψύξη με αδιαβατική εκτόνωση, ενώ στην πορεία κυριαρχεί η θερμική αγωγιμότητα. Σε συνδυασμό με υψηλή ροή ενδεχομένως να επιταχυνόταν η ψύξη των σωματιδίων και να μη δημιουργούνταν σωματίδια τύπου A ή B.
4. η διάμετρος μειώνεται όσο αυξάνεται η ροή και το πλήθος μειώνεται οριακά με την αύξηση της ροής, ενώ αυξάνεται και η τάση εκκένωσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι επηρεάζει την εν λόγω μεταβλητή (τάση εκκένωσης), με χαρακτηριστική άνοδο κατά 0.5 kV περίπου.
5. το πλήθος των σωματιδίων εξαρτιόταν άμεσα από την τάση εισόδου αφού όσο μεγαλύτερη ήταν, τόσο αυξανόταν η διάμετρος και το σύνολο των σωματιδίων. Αυτό επιβεβαιώθηκε από την απώλεια μάζας (Γράφημα 13, παράγραφος 6.2.5) και έδειξε πως τα ηλεκτρόδια με υψηλή συχνότητα πηγής και υψηλή ροή όντως παράγουν περισσότερα νανοσωματίδια.
6. όσο αυξανόταν η απόσταση των ηλεκτροδίων αυξανόταν με μία φαινομενική γραμμικότητα και η απώλεια μάζας. Αυτό μεταφράζεται σε μεγαλύτερο πλήθος νανοσωματιδίων το οποίο όμως εξαρτιόταν και από τη ροή, αφού όσο μεγαλύτερη απόσταση και μεγαλύτερη ροή τόσο περισσότερο πλήθος.
7. η ροή του αερίου είναι εξίσου σημαντική με την ισχύ στα ηλεκτρόδια αν τα ηλεκτρόδια έχουν επίπεδη επιφάνεια. Σε αντίθετη περίπτωση όπου τα ηλεκτρόδια είχαν αιχμηρές ακμές στις άκρες τους φαινόταν να εξαρτάται περισσότερο από τη ροή. Συγκεκριμένα απαιτείται λιγότερη ενέργεια και κατά συνέπεια τάση εκκένωσης (όταν είναι σταθερή η απόσταση των ηλεκτροδίων).
8. όσο αυξάνεται η ροή τόσο αυξάνεται η τάση εκκένωσης, κάτι που σημαίνει πως ψύχονται τα ηλεκτρόδια και απαιτείται μεγαλύτερη ηλεκτρική ενέργεια για τη δημιουργία νανοσωματιδίων.



9. όσο μεγαλύτερη είναι η τάση εισόδου, τόσο αυξάνεται η διάμετρος και η συγκέντρωση των σωματιδίων.
10. όσο πιο πολλά πρωταρχικά σωματίδια παράγονται (λόγω αύξησης της τάσης εισόδου) τόσο πιο πολλά ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν συσσωματώματα μεγαλύτερης διαμέτρου.

## Βιβλιογραφία 6<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

1. **Καρακάσης Χαράλαμπος**, πτυχιακή εργασία, Παραγωγή νανοσωματιδίων με πηγή εκκένωσης σπινθήρα και χαρακτηρισμός τους, Εθνικό Καποδιστριακό Ίδρυμα, 2019.
2. **N. S. Tabrizi et. al**, Generation of nanoparticles by spark discharge, J Nanopart Res (2009) 11:315–332, 2008, DOI 10.1007/s11051-008-9407-y
3. **Va'vra J, Maly JA, Va'vra PM** (1998) Soft X-ray production in spark discharges in hydrogen, nitrogen, air, argon and xenon gases. Nucl Instrum Methods Phys Res A 418: 405–441
4. **Ιάκωβος Στ. Βενιέρης**, Γραμμικά κυκλώματα β' τάξης, σημειώσεις για το μάθημα Εισαγωγή στα κυκλώματα, ΕΜΠ, Αθήνα, 2003
5. William C. Hinds, Aerosol technology, Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, Second Edition, USA 1999

