



ΕΘΝΙΚΟ
ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΖΑΧΑΡΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021



ΕΘΝΙΚΟ
ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΖΑΧΑΡΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ

Α. ΜΠΑΚΟΛΑΣ

Μ. ΚΑΒΟΥΣΑΝΑΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021



Ευχαριστίες

Ευχαριστώ τον καθηγητή μου, Χρήστο Αργυρούση, για την καθοδήγησή του και τη βοήθεια του, που συνέβαλαν στη διεκπεραίωση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον Πάυλο Πανδή καθώς και όλους τους ανθρώπους που γνώρισα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών αυτή τη χρονική περίοδο, για τους ίδιους λόγους.

Ευχαριστώ τους φίλους μου για όλα όσα έχουμε περάσει μαζί. Αισθάνομαι πολύ τυχερός που τους γνώρισα και υπάρχουν στη ζωή μου.

Ευχαριστώ την οικογένειά μου για την αδιάκοπη στήριξη που μου προσφέρει, όλη μου τη ζωή.

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στην μητέρα μου, Γεωργία.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων μολυβδαινίου (Mo), πλατίνας (Pt), ρουθηνίου (Ru) και χαλκού (Cu), ο χαρακτηρισμός τους και η εναπόθεσή τους σε υποστρώματα άνθρακα και αλούμινας με σκοπό να εξεταστούν οι καταλυτικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα έγινε ταυτόχρονη σύνθεση και εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων Pt ηχοηλεκτροχημικά σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα. Έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων Mo ηχοχημικά και εναπόθεσή τους σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα και αλούμινας επίσης ηχοχημικά. Έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων Mo ηχοχημικά κάτω από διαφορετικές ατμοσφαιρικές συνθήκες (ατμόσφαιρα αζώτου και αέρα αντίστοιχα), σύνθεση νανοσωματιδίων Pt με την ηχοχημική μέθοδο, καθώς και σύνθεση νανοσωματιδίων Ru τόσο χημικά όσο και ηχοχημικά. Από αυτά, νανοσωματίδια Mo και Ru εναποτέθηκαν, με την ηχοχημική μέθοδο, τόσο ξεχωριστά, όσο και σε συνδυασμό σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα. Τέλος, έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων Mo και Cu με ηχοχημική μέθοδο, καθώς και με την μέθοδο υγρού εμποτισμού και εναπόθεση αυτών, είτε ξεχωριστά, είτε σε συνδυασμό, σε υποστρώματα αλούμινας. Έγινε χαρακτηρισμός τους και εξετάστηκαν οι καταλυτικές τους ιδιότητες ως προς την οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

Abstract

The purpose of this thesis was the synthesis of metal nanoparticles of molybdenum (Mo), platinum (Pt), ruthenium (Ru) and copper (Cu), their characterization and their deposition on active carbon and alumina substrates in order to examine their catalytic properties. Specifically, metal Pt nanoparticles were synthesized and deposited simultaneously using the sonoelectrochemical method (SEC) on activated carbon substrates. Mo nanoparticles were synthesized sonochemically and were deposited on activated carbon and alumina substrates, also sonochemically. Mo nanoparticles were synthesized sonochemically under different atmospheric conditions (nitrogen and air atmosphere respectively), Pt nanoparticles were synthesized by the sonochemical method, as well as Ru nanoparticles were synthesized both chemically and sonochemically. Of these, Mo and Ru nanoparticles were deposited, by the sonochemical method, both separately and in combination on activated carbon substrates. Finally, Mo and Cu nanoparticles were synthesized by the sonochemical method, as well as by the wet impregnation method and deposited, either separately or in combination, on alumina substrates. They were characterized and their catalytic properties for carbon monoxide (CO) oxidation were examined.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
Abstract	4
Πίνακας Περιεχομένων	5
Κατάλογος Εικόνων	8
Κατάλογος Πινάκων	9
Κατάλογος γραφημάτων	10
1 Θεωρητικό	11
1.1 Νανοτεχνολογία – Υλικά σε νανοκλίμακα	11
1.2 Τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών	11
1.2.1 Top Down – Bottom Up	11
1.2.1.1 Μέθοδοι σύνθεσης bottom-up	13
1.2.1.1.1 Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal – Solvothermal)	13
1.2.1.1.2 Μέθοδος αέριας φάσης – Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition Method - CVD)	13
1.2.1.1.3 Μέθοδος θερμικής διάσπασης – Προσβολή παλμικής δέσμης	14
1.2.1.1.4 Μέθοδος σύνθεσης με βάση μοτίβο	14
1.2.1.1.5 Ηλεκτροχημική απόθεση	15
1.2.1.1.6 Απόθεση με ηλεκτροφόρηση	16
1.2.1.1.7 Σύνθεση μέσω χημικών αντιδράσεων	17
1.2.1.1.8 Μέθοδος αέριας φάσης - PVD	18
1.3 Ηχοηλεκτροχημεία	18
1.4 Ηχοχημεία	19
1.4.1 Αντιδράσεις που προκαλούνται λόγω του φαινομένου της σπηλαίωσης	21
1.4.1.1 Ομογενείς αντιδράσεις	21
1.4.1.2 Ετερογενείς αντιδράσεις επιφάνειας στερεού/υγρού	22
1.4.2 Εφαρμογές ηχοχημείας	23
1.4.3 Ηχοχημική σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων	23
1.4.3.1 Mo/MoO _x	24



1.4.3.2	Ru	25
1.4.3.3	Pt	25
1.4.3.4	Cu	26
1.5	Ετερογενής κατάλυση	27
1.5.1	Ετερογενείς Καταλύτες	27
1.5.2	Στάδια ετερογενούς κατάλυσης	29
1.5.3	Επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη	30
1.5.4	Τύποι ετερογενών καταλυτών	31
1.5.5	Σύνθεση ετερογενών καταλυτών με την μέθοδο του εμποτισμού	32
2	Πειραματικό	33
2.1	Αντιδραστήρια – Διαλύτες	33
2.2	Εργαστηριακός εξοπλισμός	33
2.3	Τεχνικές	35
2.3.1	Κυκλική βολταμμετρία	35
2.3.2	Δυναμική σκέδαση φωτός	37
2.3.3	Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού	38
2.3.4	Αέρια χρωματογραφία	39
2.3.5	Περίθλαση ακτίνων-Χ	40
2.3.6	Θερμο-προγραμματισμένες μέθοδοι	41
2.3.7	Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος	42
2.3.8	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	42
2.4	Πειραματική διαδικασία	43
2.4.1	Σύνθεση και ταυτόχρονη εναπόθεση Pt 1% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα με ηχοηλεκτροχημική μέθοδο (SEC)	43
2.4.2	Σύνθεση και εναπόθεση Mo/MoO _x 40% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα και αλούμινας με ηχοχημική μέθοδο (SONO)	46
2.4.2.1	Σύνθεση	46
2.4.2.2	Εναπόθεση	46
2.4.3	Σύνθεση νανοσωματιδίων Pt	47
2.4.4	Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo υπό ατμόσφαιρα αέρα και αζώτου.	47
2.4.5	Σύνθεση νανοσωματιδίων Ru με ηχοχημική και χημική μέθοδο	47
2.4.6	Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo και Ru και εναπόθεσή τους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα	48
2.4.6.1	Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo/MoO _x	48
2.4.6.2	Εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo/MoO _x	48
2.4.6.3	Σύνθεση νανοσωματιδίων Ru	49



2.4.6.4	Εναπόθεση νανοσωματιδίων Ru	49
2.4.7	Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo και Cu σε υποστρώματα αλούμινας με ηχοχημική μέθοδο και μέθοδο υγρού εμποτισμού, χαρακτηρισμός τους και μέτρηση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων	49
2.4.7.1	Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων χαλκού με την μέθοδο υγρού εμποτισμού	49
2.4.7.2	Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo με την μέθοδο υγρού εμποτισμού	50
2.4.7.3	Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu-Mo με την μέθοδο υγρού εμποτισμού	51
2.4.7.4	Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu με την ηχοχημική μέθοδο	54
2.4.7.5	Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo με την ηχοχημική μέθοδο	54
2.4.7.6	Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu και Mo με την ηχοχημική μέθοδο	54
2.4.8	Ετερογενής κατάλυση – Χαρακτηρισμός καταλυτικών ιδιοτήτων	55
2.4.9	Χαρακτηρισμός καταλυτών	58
3	Αποτελέσματα – Συζήτηση	58
3.1	Σύνθεση και ταυτόχρονη εναπόθεση Pt 1% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα με την ηχοχημική μέθοδο	58
3.2	Εναπόθεση Mo/MoO _x 40% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα και αλούμινας με ηχοχημική μέθοδο	59
3.3	Παραγωγή νανοσωματιδίων Pt, Mo σε ατμόσφαιρα αέρα και N ₂ , Ru χημικά και ηχοχημικά	60
3.3.1	Σύνθεση νανοσωματιδίων Pt	60
3.3.2	Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo	62
3.3.3	Σύνθεση νανοσωματιδίων Ru	64
3.4	Παραγωγή νανοσωματιδίων Mo και Ru και εναπόθεσή τους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα	64
3.5	Μέτρηση καταλυτικών ιδιοτήτων υποστρωμάτων αλούμινας διακοσμημένων με Cu, Mo ξεχωριστά και σε συνδυασμό, με ηχοχημική μέθοδο και μέθοδο υγρού εμποτισμού	65
3.5.1	Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος	65
3.5.2	Θερμο-προγραμματισμένη εκρόφηση οξυγόνου	65
3.5.3	Θερμο-προγραμματισμένη αναγωγή υδρογόνου	67
3.5.4	Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα	69
3.5.5	Ενέργεια ενεργοποίησης	70
3.5.6	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	72
4	Συμπεράσματα	73



4.1	Συζήτηση	73
4.2	Μελλοντικές έρευνες	74
5	Bibliography	75

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.	Σχηματική αντιπαράθεση των δύο βασικών μεθόδων σύνθεσης νανοϋλικών	11		
Εικόνα 2.	Σχηματική απόδοση των τεχνικών Top-down και Bottom-up	12		
Εικόνα 3.	Σχηματική αναπαράσταση της υδροθερμικής μεθόδου για την παραγωγή νανοσωματιδίων	13		
Εικόνα 4.	Πολυμερή χημικής εναπόθεσης ατμών: παρασκευή οργανικών επιφανειών και συσκευών, Karen Gleason 2015	14		
Εικόνα 5.	Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής σύνθεσης με βάση μοτίβο	15		
Εικόνα 6.	Σχηματικές απεικονίσεις που δείχνουν (α) μια απλοποιημένη διάταξη ανοδίωσης, (β) δύο διαφορετικούς τύπους ανοδίωσης αλουμινίου και (γ) μια εξιδανικευμένη δομή αναγωγής οξειδίων του αλουμινίου που παράγεται από ανοδίωση πορώδους τύπου	16		
Εικόνα 7.	Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροφόρησης. Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα κολλοειδές σύστημα, τα φορτισμένα νανοσωματίδια τίθενται σε κίνηση.....	17		
Εικόνα 8.	Εικόνες TEM (α) νανοσωλήνας άνθρακα που δεν αντέδρασε και (β) νανοράβδος τιτανίου - καρβιδίου. (Κλίμακα 10nm)	17		
Εικόνα 9.	Η αλληλεπίδραση της ενέργειας και της ύλης σε διάφορα είδη χημείας. Οι τρεις άξονες αντιπροσωπεύουν τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης, της πίεσης και της ενέργειας ανά μόριο.	19		
Εικόνα 10.	Ο κύκλος αυξομείωσης της φυσαλίδας μέχρι την τελική κατάρρευση, και οι συνθήκες αυτής.....	21		
Εικόνα 11.	Διαδοχικές λήψεις στιγμιότυπων κατάρρευσης μιας φυσαλίδας σε μια επιφάνεια και σχηματισμού ενός jet.....	22		
Εικόνα 12.	Ζημιά σε προπέλα λόγω ακουστικής σπηλαίωσης	22		
Εικόνα 13.	Ανομοιομορφίες επιφάνειας που σχετίζονται με τα ενεργά κέντρα.....	28		
Εικόνα 14.	Βασικοί τύποι στερεών ετερογενών καταλυτών.....	31		
Εικόνα 15.	Ποικιλομορφία σε σχήμα και μέγεθος ετερογενών καταλυτών.....	32		
Εικόνα 16.	Ποτενσιοστάτης SP-150 της Bio Logic	Εικόνα 17.	Φασματοφωτόμετρο U-5100 της Hitachi	34
Εικόνα 18.	Γεννήτρια υπερήχων UIP 500hd της Hielscher.....	34		
Εικόνα 19.	Αεριοχρωματογράφος Scion-436 της Bruker	35		
Εικόνα 20.	Σχηματική απεικόνιση οργανολογικής διάταξης DLS	37		
Εικόνα 21.	Σχηματική απεικόνιση οργανολογικής διάταξης UV-Vis	39		
Εικόνα 22.	Σχηματική απεικόνιση οργανολογικής διάταξης GC.....	40		
Εικόνα 23.	Περίθλαση ακτίνων-X σε μια κρυσταλλική δομή.....	40		
Εικόνα 24.	Γραφική απεικόνιση αρχής λειτουργίας ενός μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης.....	43		
Εικόνα 25.	Πειραματική διάταξη ηχηλεκτροχημικών πειραμάτων ταυτόχρονης παραγωγής και εναπόθεσης νανοσωματιδίων Pt	44		



Εικόνα 26. Κυκλική βολταμμετρία σε μίγμα με πρόδρομη ένωση Pt	45
Εικόνα 27. Πειραματική διάταξη ηχοχημικών πειραμάτων	47
Εικόνα 28. Εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu σε αλούμινα με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού.	50
Εικόνα 29. Δείγμα εναπόθεσης Mo σε αλούμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, πριν τη λειοτριβίση	51
Εικόνα 30. Αριστερά Mo σε αλούμινα, δεξιά Cu-Mo σε αλουμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, σε t=0h	52
Εικόνα 31. Αριστερά Mo σε αλούμινα, δεξιά Cu-Mo σε αλουμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, σε t=10 min	52
Εικόνα 32. Αριστερά Mo σε αλούμινα, δεξιά Cu-Mo σε αλουμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, σε t=1h	53
Εικόνα 33. Από αριστερά προς τα δεξιά: Mo, Cu, Cu-Mo σε αλούμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού (λειοτριβημένα)	53
Εικόνα 34. Ηχοχημική παρασκευή νανοσωματιδίων χαλκού και εναπόθεσή τους σε αλούμινα, με ηχοχημική μέθοδο	54
Εικόνα 35. Από αριστερά προς τα δεξιά: Cu, Mo, Cu-Mo σε αλούμινα, με ηχοχημική μέθοδο	55
Εικόνα 36. Μηχανισμός Mars-Van Krevelen για την οξείδωση του CO.....	55
Εικόνα 37. Διάγραμμα πειραματικής καταλυτικής διαδικασίας	56
Εικόνα 38. Πάνελ ελέγχου ογκομετρικών ροών	57
Εικόνα 39. Φούρνος RT-150 της Nabertherm	57
Εικόνα 40. Καταλύτης που παρασκευάστηκε, μετά από ξήρανση	59
Εικόνα 41. Σύνθεση νανοσωματιδίων πλατίνας και ταυτόχρονη εναπόθεση τους σε ενεργό άνθρακα	59
Εικόνα 42. Νανοσωματίδια Mo που παρασκευάστηκαν υπό ατμόσφαιρα αζώτου (αριστερά) και αέρα (δεξιά)	64
Εικόνα 43. Ποσότητα BIRCH UNIMI-Mo 40- Ru που παραλήφθηκε	65
Εικόνα 44. Εικόνες SEM δειγμάτων με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού	72
Εικόνα 45. Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την ηχοχημική μέθοδο	73

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Σύγκριση μεθόδων εξάτμισης και ψεκασμού.....	18
Πίνακας 2. Νανοσωματίδια παρασκευασθέντα με την ηχοχημική μέθοδο.....	24
Πίνακας 3. Αρχικές και τελικές ποσότητες υποστρωμάτων ηχοηλεκτροχημικών πειραμάτων	58
Πίνακας 4. Αρχικές και τελικές ποσότητες υποστρωμάτων ηχοχημικών πειραμάτων εναπόθεσης νανοσωματιδίων Mo	60
Πίνακας 5. Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo και εναπόθεσή τους σε beads αλούμινας.....	60
Πίνακας 6. Δείγματα νανοσωματιδίων και τρόπος παρασκευής	60
Πίνακας 7. Αλλαγή χρώματος και θερμοκρασίας ως προς την ώρα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Pt.....	61
Πίνακας 8. Αλλαγή χρώματος και θερμοκρασίας ως προς την ώρα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Mo	63
Πίνακας 9. Αλλαγή χρώματος και θερμοκρασίας ως προς την ώρα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Mo υπό ατμόσφαιρα αζώτου	63



Πίνακας 10. Καταλύτες που έγινε προσπάθεια εναπόθεσης Mo, Ru και συνδυασμός.....	64
Πίνακας 11. Αποτελέσματα ICP στους παρασκευασθέντες καταλύτες.....	65
Πίνακας 12. Κορυφές TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο υγρού εμποτισμού	66
Πίνακας 13. Κορυφές TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά	67
Πίνακας 14 Κορυφές TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού	67
Πίνακας 15 Κορυφές TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά	68
Πίνακας 16. Θερμοκρασίες ολοκλήρωσης της αντίδρασης για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν	70
Πίνακας 17. Μετατροπή CO(%) και ειδικός ρυθμός αντίδρασης για T=200 ° C	70
Πίνακας 18. Ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων για κάθε καταλύτη	72

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1. Επήρεια των καταλυτών στην ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης	27
Γράφημα 2. Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό αντίδρασης για έναν ετερογενή καταλύτη	29
Γράφημα 3. Εξάρτηση του ρυθμού σάρωσης και της σταθερά ρυθμού ως προς τις καμπύλες I-V.	36
Γράφημα 4. Εξαρτηση εφαρμοζόμενου δυναμικού ως προς το χρόνο	36
Γράφημα 5. Μέθοδος συνδυασμού γαλβανοστατικού παλμού-ηχοβολήσης-παύσης	46
Γράφημα 6. Αποτελέσματα DLS για νανοσωματίδια Pt που ηχοβολήθηκαν 0.5h	61
Γράφημα 7. Αποτελέσματα DLS για νανοσωματίδια Pt που ηχοβολήθηκαν 1h	62
Γράφημα 8 Αποτελέσματα DLS για νανοσωματίδια Pt που ηχοβολήθηκαν 2h, και εξετάστηκαν 2 μέρες μετά	62
Γράφημα 9. Διάγραμμα %μετατροπής του CO ως προς τη θερμοκρασία, για τους καταλύτες που παράχθηκαν ηχοχημικά	69
Γράφημα 10. Διάγραμμα %μετατροπής του CO ως προς τη θερμοκρασία, για τους καταλύτες που παράχθηκαν με την μέθοδο υγρού εμποτισμού	69
Γράφημα 11. Αποτελέσματα TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού.....	66
Γράφημα 12. Αποτελέσματα TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά..	66
Γράφημα 13 Αποτελέσματα TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού.....	67
Γράφημα 14 Αποτελέσματα TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά ..	68
Γράφημα 15. Διάγραμμα lnR-1/T για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά...	71
Γράφημα 16. Διάγραμμα lnR-1/T για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού.....	71

1 Θεωρητικό

1.1 Νανοτεχνολογία – Υλικά σε νανοκλίμακα

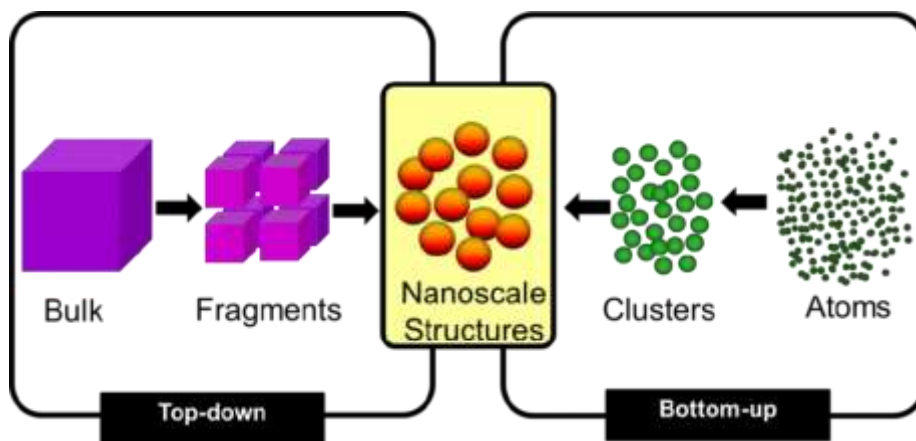
Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και εκμετάλλευση υλικών με δομικά χαρακτηριστικά μεταξύ των ατόμων και των υλικών χύδην, με τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή νανομέτρων. Οι ιδιότητες των υλικών των νανομετρικών διαστάσεων είναι σημαντικά διαφορετικές από εκείνες των ατόμων καθώς και αυτών των χύδην υλικών. Ο κατάλληλος έλεγχος των ιδιοτήτων των νανομετρικών δομών μπορεί να οδηγήσει σε νέες επιστήμες καθώς και σε νέες συσκευές και τεχνολογίες. Υπήρξε μια εκρηκτική ανάπτυξη της νανοεπιστήμης και της τεχνολογίας τα τελευταία λίγα χρόνια, κυρίως λόγω της διαθεσιμότητας νέων στρατηγικών για τη σύνθεση νανοϋλικών και νέων εργαλείων για χαρακτηρισμό και το χειρισμό τους (1).

1.2 Τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών

1.2.1 Top Down – Bottom Up

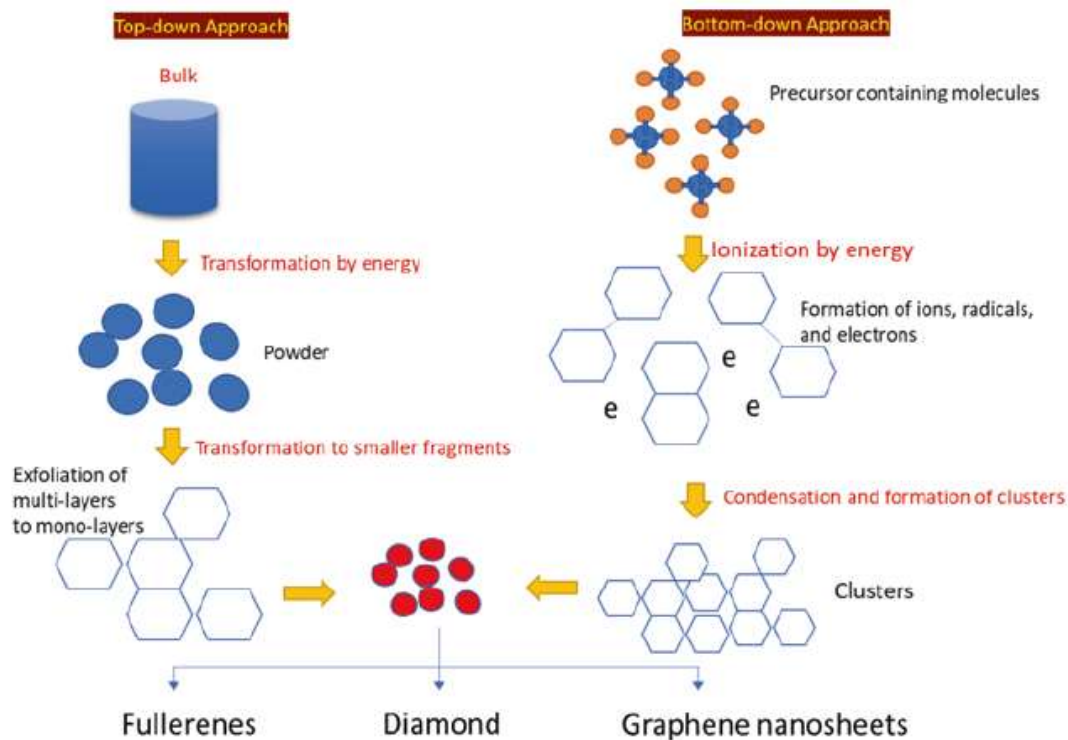
Υπάρχουν δύο μέθοδοι στη σύνθεση νανοϋλικών και νανοδομών, η top-down και η bottom-up.

Η σύνθεση top – down ξεκινά από πρώτη ύλη μεγάλου μεγέθους η οποία με χημικές ή μηχανικές διεργασίες καταλήγει στην επιθυμητή μορφή. Η λειοτριβήση και η άλεση είναι τυπικές μέθοδοι top – down. Η εν λόγω προσέγγιση ωστόσο, εμφανίζει το μειονέκτημα ατελειών στην επιφανειακή δομή του νανοϋλικού, καθώς για παράδειγμα, η λιθογραφία (η οποία συχνά βιβλιογραφικά αναφέρεται ως υβριδική μέθοδος), στο κομμάτι που αφορά την εγχάραξη του υλικού, μπορεί να προκαλέσει σημαντική κρυσταλλογραφική υποβάθμιση. Ακόμη πρέπει κανείς να λάβει υπόψη τις ανεπιθύμητες προσμίξεις οι οποίες μπορούν να επικαθίσουν στην ανομοιομορφη επιφάνεια ενός τέτοιου υλικού, με την αντίστοιχη επίδραση στις φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως και τις παραμένουσες τάσεις στην επιφάνεια του υλικού από την περιορισμένης ακρίβειας επιφανειακή κατεργασία του.



Εικόνα 1. Σχηματική αντιπαράθεση των δύο βασικών μεθόδων σύνθεσης νανοϋλικών

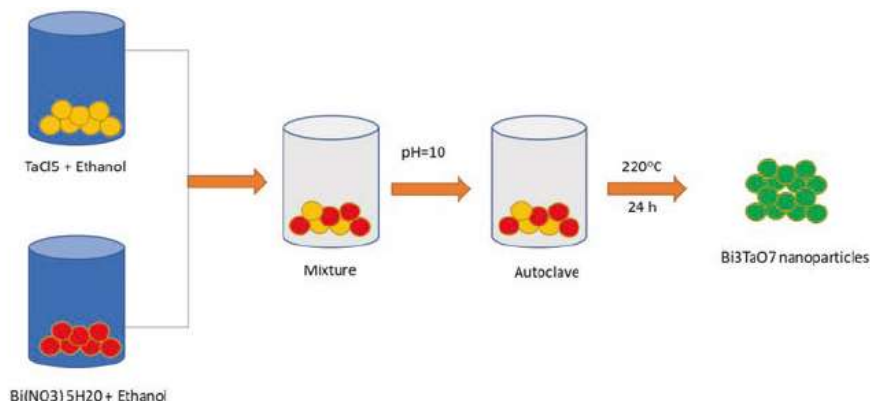
Στην προσέγγιση bottom-up από την άλλη, ως δομικές μονάδες για τη συγκρότηση νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται άτομα ή μόρια, για τη σύνθεση νανοσωματιδίων, νανοσωλήνων, λεπτών φιλμ ή διαστρωματώσεων στη νανοκλίμακα (1). Το βασικό της πλεονέκτημα έναντι της top-down μεθόδου, είναι ότι η τελευταία δεσμεύεται από την περιορισμένη διαθεσιμότητα εργαλείων κατεργασίας υλικών σε νανοκλίμακα (εξαιρέσεις η εναπόθεση με δέσμη ηλεκτρονίων και η λιθογραφία με ακτίνες X), οπότε προτιμάται η σύνθεση από δομικές μονάδες (bottom up) παρά η κατεργασία. Υπάρχει καλύτερος έλεγχος για ατέλειες και πιο δομημένη και ομογενής τελική μορφή, κυρίως εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτή η μέθοδος εξελίσσεται με τη διαρκή μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (2).



Εικόνα 2. Σχηματική απόδοση των τεχνικών Top-down και Bottom-up

1.2.1.1 Μέθοδοι σύνθεσης bottom-up

1.2.1.1.1 Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal – Solvothermal)

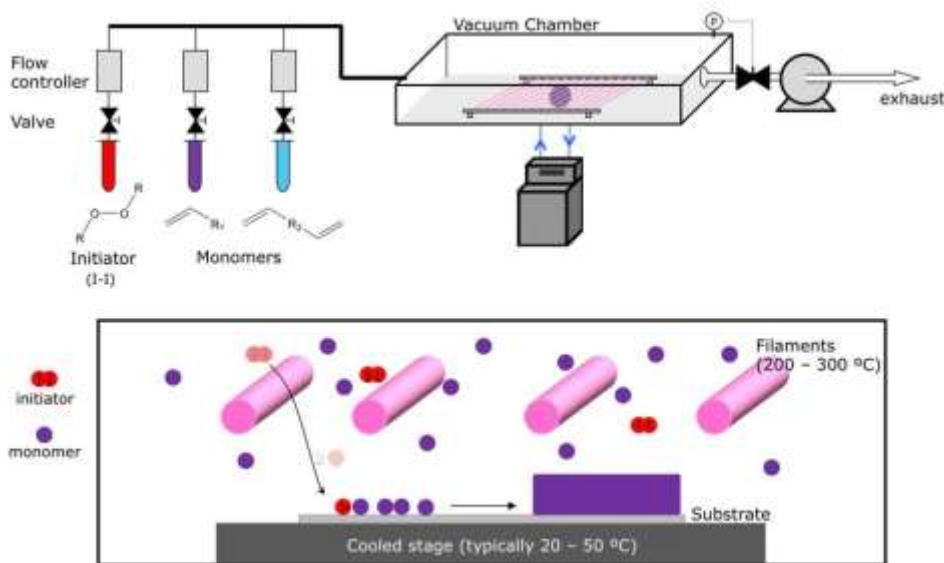


Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση της υδροθερμικής μεθόδου για την παραγωγή νανοσωματιδίων

Η υδροθερμική μέθοδος λαμβάνει χώρα συνήθως σε αυτόκλειστο δοχείο ελεγχόμενης θερμοκρασίας και πίεσης ώστε να μπορούν να παραχθούν νανοϋλικά ελεγχόμενων διαστάσεων, μορφολογίας σωματιδίου, κρυσταλλικής φάσης και επιφανειοδραστικότητας. Ως διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός από το νερό και πλήθος άλλων. Διαφορετικοί διαλύτες προσδίδουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και απαιτούν ανάλογη προσαρμογή των συνθηκών του αυτόκλειστου, ώστε να περάσει ο διαλύτης σε περιοχή κορεσμένου ατμού και να εξατμιστεί (3). Αυτή η τεχνική δίνει τη δυνατότητα παραγωγής πολύπλοκων υλικών σε ένα βήμα, μέσω κρυστάλλωσης.

1.2.1.1.2 Μέθοδος αέριας φάσης – Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition Method - CVD)

Χρησιμοποιείται για την παραγωγή λεπτών νανοφιλμ (νανοϋμενίων) υψηλής απόδοσης. Το υπόστρωμα υπόκειται σε επεξεργασία με πτητικές ουσίες, οι οποίες δρουν πάνω στην επιφάνειά του δημιουργώντας το φιλμ. Τα αέρια παραπροϊόντα απομακρύνονται από τον θάλαμο της αντίδρασης με την επιβολή συνεχούς ροής αερίου ενώ η ποιότητα της εναπόθεσης των υλικών στην επιφάνεια του φιλμ εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός της αντίδρασης και η συγκέντρωση των πτητικών. Επίσης, χρησιμοποιείται συχνά στα πλαίσια μεθόδου σύνθεσης με μοτίβο (template synthesis), η οποία θα αναπτυχθεί παρακάτω. Για παράδειγμα, σε σχετική δημοσίευση από τους Leon κ.ά. αναπτύσσονται νανοσύρματα Γερμανίου μέσω διάχυσης αερίου Ge₂H₆ σε μοτίβο μεσοπορώδους οξειδίου του πυριτίου, με θέρμανση. Το αέριο αντέδρασε με υπολειμματικές υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του template σχηματίζοντας γερμάνιο και υδρογόνο (4).



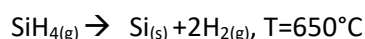
Εικόνα 4. Πολυμερή χημικής εναπόθεσης ατμών: παρασκευή οργανικών επιφανειών και συσκευών, Karen Gleason 2015

Οι περιορισμοί της μεθόδου έχουν να κάνουν κυρίως με την απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες σε ορισμένες αντιδράσεις, και τη δυσκολία ανάπτυξης της διεργασίας σε μεγάλη κλίμακα.

1.2.1.1.3 Μέθοδος θερμικής διάσπασης – Προσβολή παλμικής δέσμης

Διεγερμένα μέταλλα για χρήση σε εφαρμογές νανοσωματιδίων, μπορούν να παραληφθούν από τη διάσπαση αλκοξειδίων μετάλλων και αλάτων, παρουσία θερμότητας ή ηλεκτρισμού. Για παράδειγμα, πολύ συχνή εφαρμογή είναι η σύνθεση νανοσωματιδίων τιτανίας (TiO_2) με διάμετρο <30 nm, με τη διάσπαση αλκοξειδίου του τιτανίου στους 1200 °C. Μικρότερης διάστασης νανοσωματίδια τιτανίας (3-8 nm) έχουν παραχθεί από μέθοδο προσβολής παλμικής δέσμης (5).

Η θερμική διάσπαση μπορεί να είναι κομμάτι CVD μεθόδου, όπως στην περίπτωση σύνθεσης νανοσωματιδίων πυριτίου από θερμική διάσπαση (πυρόλυση) σιλανίου στους 650 °C.



Για ημιαγώγιμα νανοϋλικά, η θερμική διάσπαση των πρόδρομων ουσιών με διαλύτες υψηλού σημείου ζέσεως, έχει δώσει ακρίβεια στον έλεγχο του μεγέθους του σωματιδίου (6).

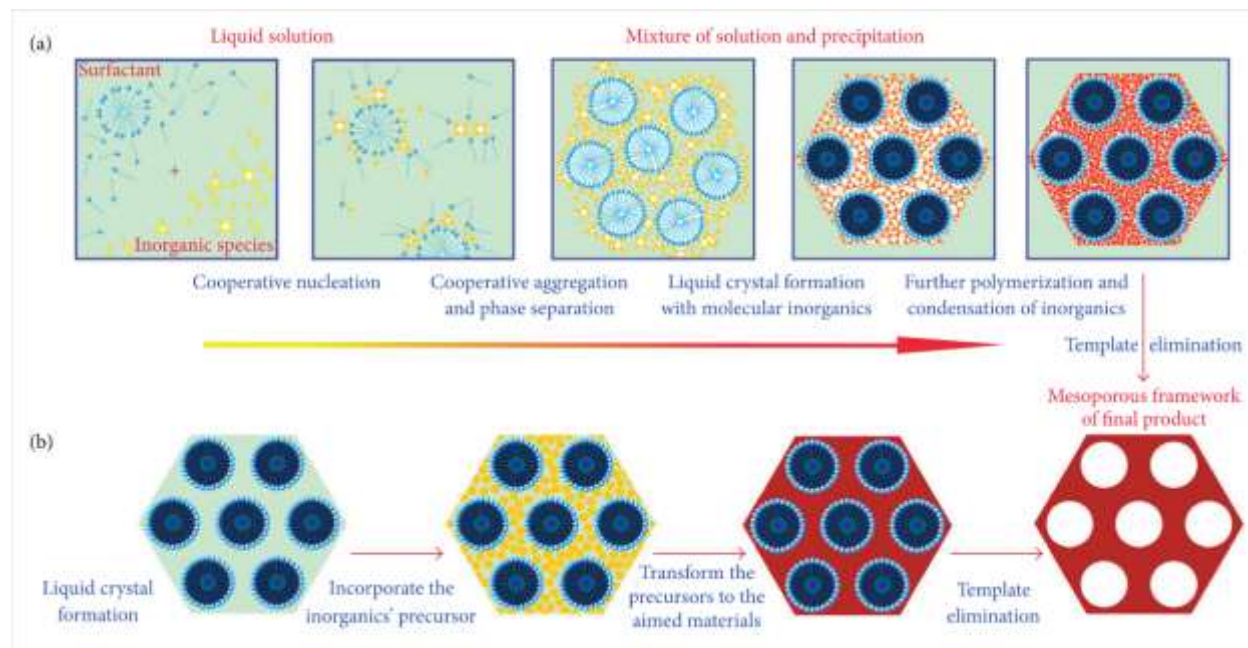
Τα μειονεκτήματα της μεθόδου εστιάζονται στον υψηλό λόγο κόστους προς απόδοση, και στη δυσκολία ελέγχου της δομής και της μορφολογίας του νανοϋλικού.

1.2.1.1.4 Μέθοδος σύνθεσης με βάση μοτίβο

Σε αυτή τη μέθοδο η σύνθεση γίνεται με τη χρήση πρόδρομων ουσιών σε προδιαγεγραμμένη μορφολογία. Η διάταξη των νανοσωματιδίων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο τελικό νανοϋλικό, επομένως υπάρχει η δυνατότητα με τα ίδια σωματίδια, αλλάζοντας τη μορφολογία (template) να παραληφθούν νέα υλικά. Έχουν αναπτυχθεί διαφορετικά μοτίβα

για τη συγκεκριμένη μέθοδο, ενώ αξιοποιείται στις τεχνικές της ηλεκτροαπόθεσης, της χημικής απόθεσης, της ηλεκτροφόρησης (και) μέσω χημικών αντιδράσεων (7).

Τα μειονεκτήματά της αφορούν βασικά τη διαδικασία αφαίρεσης του μοτίβου μέσω πύρωσης, διαδικασία που αυξάνει το κόστος παρασκευής του νανοϋλικού αλλά και τον κίνδυνο επιμόλυνσης με ανεπιθύμητες προσμίξεις (8).



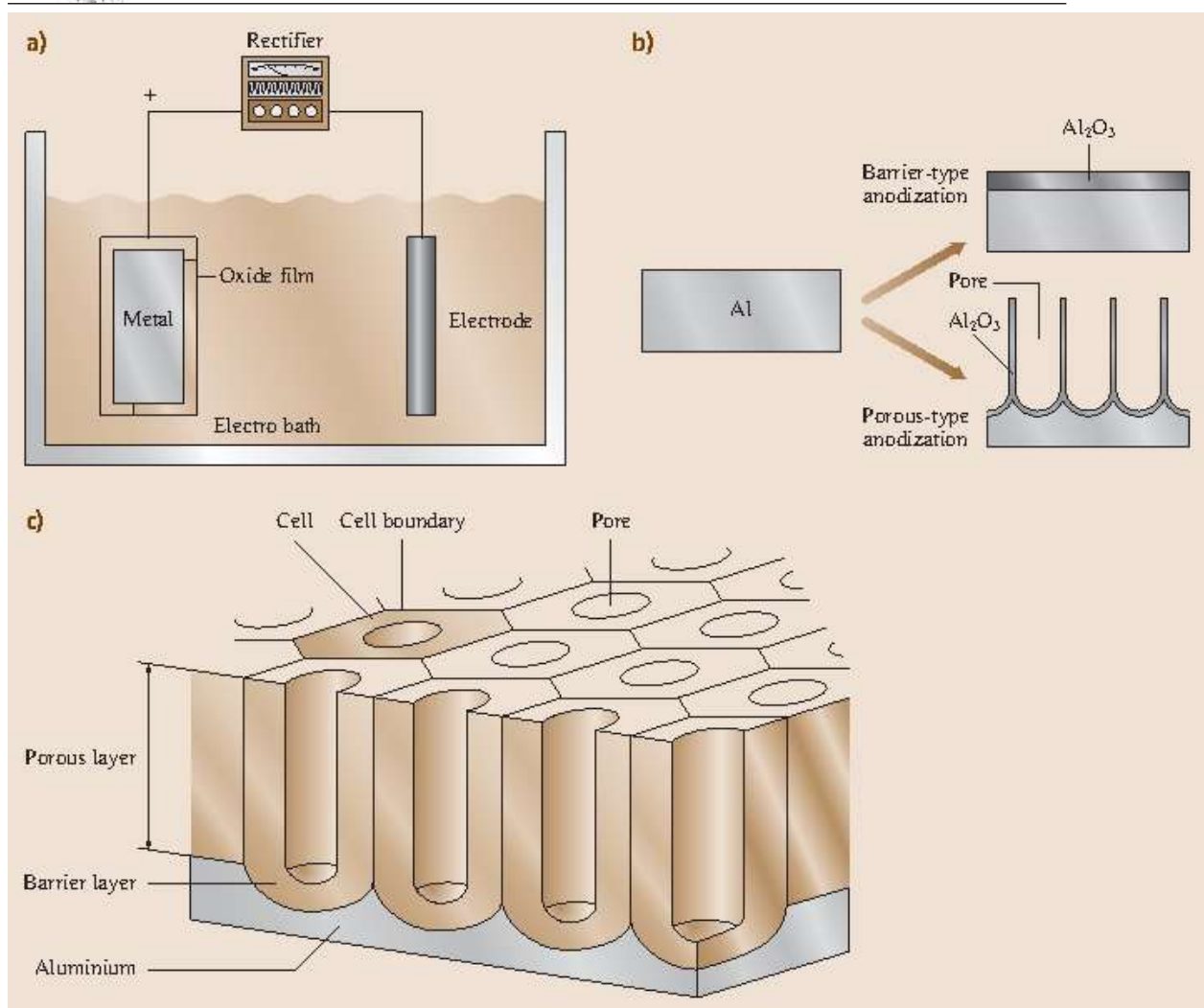
Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής σύνθεσης με βάση μοτίβο

1.2.1.1.5 Ηλεκτροχημική απόθεση

Η τυπική ηλεκτροαπόθεση σε ηλεκτρόδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοϋλικών ως εξής. Το σωματίδιο που αποτίθεται για παράδειγμα σε μία νανοράβδο ή ένα νανοςύρμα για να του προσδώσει ιδιότητες αγωγιμότητας, πρέπει να είναι φορτισμένο (συνήθως αρνητικά, σε μορφή κατιόντος δηλαδή). Ο έλεγχος του μήκους της νανοράβδου γίνεται μέσω της διάρκειας της απόθεσης. Η διαδικασία περιλαμβάνει:

- I) Την κατευθυνόμενη διάχυση ιόντων (συνήθως αρνητικά φορτισμένων) μέσω διαλύματος υπό την επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού φορτίου
- II) Αναγωγή των ιόντων στην επιφάνεια απόθεσης που λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο.

Εξαιτίας της απαιτούμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υλικών που εμπλέκονται στη μέθοδο, αυτή εφαρμόζεται σε μέταλλα, κράματα, ημιαγωγούς και ηλεκτροαγωγίμα πολυμερή, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως για τη δημιουργία μεταλλικής επίστρωσης (2).

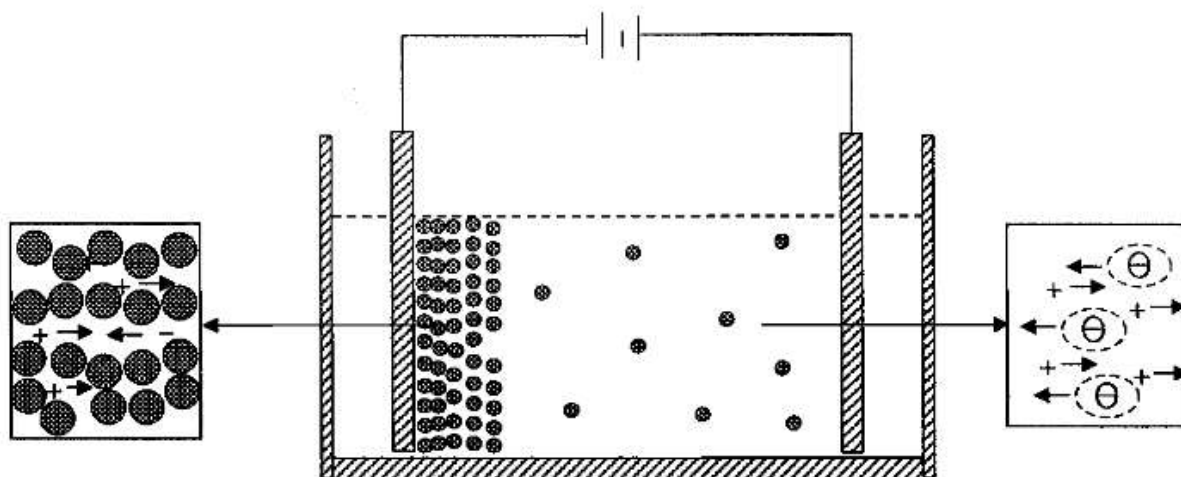


Εικόνα 6. Σχηματικές απεικονίσεις που δείχνουν (α) μια απλοποιημένη διάταξη ανοδίωσης, (β) δύο διαφορετικούς τύπους ανοδίωσης αλουμινίου και (γ) μια εξιδανικευμένη δομή αναγωγής οξειδίων του αλουμινίου που παράγεται από ανοδίωση πορώδους τύπου

Αξίζει να αναφερθεί η μέθοδος της χημικής απόθεσης. Η βασική της διαφορά συγκριτικά με την ηλεκτροαπόθεση είναι ότι δεν απαιτείται τα αποτιθέμενα υλικά να είναι ηλεκτροαγώγιμα, ενώ η σύνθεση γίνεται από έξω προς τα μέσα, οδηγώντας σε διαμορφώσεις εσωτερικά κενές (π.χ νανοσωλήνες) αντί για νανοράβδους (9).

1.2.1.1.6 Απόθεση με ηλεκτροφόρηση

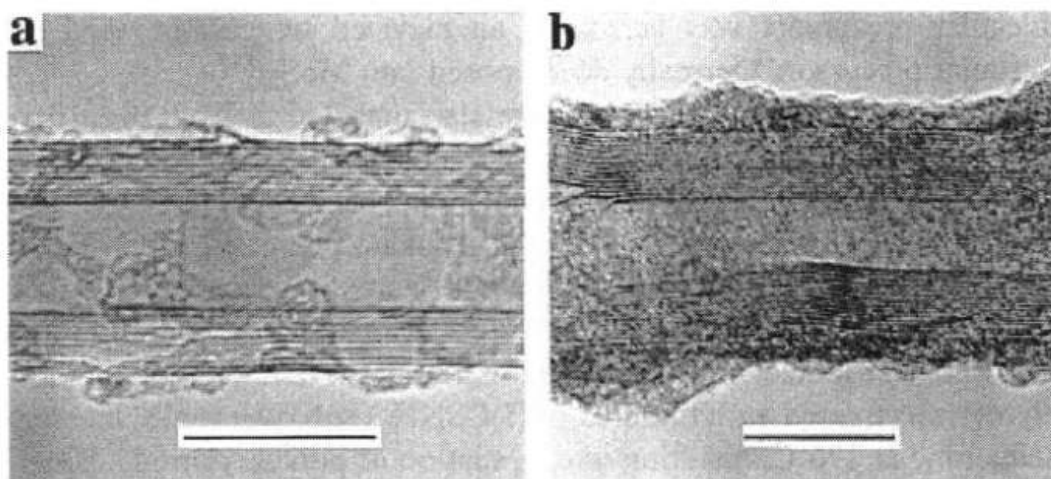
Εφαρμόζεται αρκετά στις περιπτώσεις απόθεσης υμενίων κεραμικών και οργανοκεραμικών υλικών σε καθόδους από κolloειδείς διασπορές. Και εδώ βασική διαφορά συγκριτικά με την ηλεκτροαπόθεση είναι ότι δε χρειάζεται η αποτιθέμενη ουσία να είναι ηλεκτροαγώγιμη. Τα νανοσωματίδια στις κolloειδείς διασπορές είναι σταθεροποιημένα από ηλεκτροστατικούς ή ηλεκτροστερικούς μηχανισμούς. Όταν λοιπόν έχουμε διασπορά τους σε πολικό διαλύτη ή ηλεκτρολυτικό διάλυμα, η επιφάνειά τους αναπτύσσει ηλεκτρικό φορτίο. Έτσι τα νανοσωματίδια θα έλκουν τα κατιόντα από το διαλύτη και με ένα συνδυασμό ηλεκτροστατικών και ωσμωτικών δυνάμεων, καθώς και κίνησης Brown, σχηματίζεται δομή διπλοστοιβάδας (2).



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροφόρησης. Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα κολλοειδές σύστημα, τα φορτισμένα νανοσωματίδια τίθενται σε κίνηση.

1.2.1.1.7 Σύνθεση μέσω χημικών αντιδράσεων

Τα μοτίβα μπορούν να συντίθενται από υλικά που θα παίξουν ρόλο στο τελικό προϊόν, ώστε τα ίδια να είναι αναλώσιμα. Για παράδειγμα νανοράβδοι μπορούν να παραχθούν με την αντίδραση πτητικών ενώσεων μετάλλου-αλογόνου με νανοσωλήνες άνθρακα για την παραλαβή συμπαγών νανοράβδων με διαμέτρους 2-30 nm (Εικόνα 8) (10).



Εικόνα 8. Εικόνες TEM (α) νανοσωλήνας άνθρακα που δεν αντέδρασε και (β) νανοράβδος τιτανίου - καρβιδίου. (Κλίμακα 10nm)

Εικόνες TEM (α) νανοσωλήνας άνθρακα που δεν αντέδρασε και (β) νανοράβδος τιτανίου - καρβιδίου. (Κλίμακα 10nm)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται και σαν αφαιρούμενο template για τη σύνθεση νανοράβδων νιτρίδιου πυριτίου και βορίου (11).

1.2.1.1.8 Μέθοδος αέριας φάσης - PVD

Χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοϋμενίων και μπορεί να γίνει χημικά ή φυσικά. Η σύνθεση του νανοϋλικού γίνεται μέσω χημικής αντίδρασης ή διάσπασης της πρόδρομης ουσίας στην αέρια φάση (2).

Βασική εφαρμογή της μεθόδου είναι η φυσική ατμώδης απόθεση, η οποία κατηγοριοποιείται σε διαφορετικές μεθόδους με τη σειρά της, ανάλογα με τον τρόπο απομάκρυνσης των παραγόντων ανάπτυξης. Οι εν λόγω μέθοδοι διακρίνονται σε μεθόδους εξάτμισης όπου οι παράγοντες ανάπτυξης απομακρύνονται με θέρμανση, και σε μεθόδους ιοντοβολής (ψεκασμού) όπου χρησιμοποιείται πλάσμα για τον ίδιο σκοπό. Οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Το πάχος της απόθεσης κυμαίνεται από Angstroms μέχρι χιλιοστά.

	Εξάτμιση	Ψεκασμός
Πίεση απόθεσης	Χαμηλή (10^{-3} - 10^{-10} Torr)	Υψηλή (100 Torr)
Θερμοδυναμική ισορροπία	Ναι	Όχι
Growth Surface	Ανενεργό	Ενεργό καθώς δέχεται διαρκώς δέσμες πλάσματος
Κόκκοι υμενίου	Μεγάλοι	Μικροί, με μεγάλη επιφανειοδραστικότητα και ισχυρή συγκράτηση στο υπόστρωμα
Σύγκρουση σωματιδίων πριν την απόθεση	Περιορισμένη	Αυξημένη

Πίνακας 1. Σύγκριση μεθόδων εξάτμισης και ψεκασμού

1.3 Ηχοηλεκτροχημεία

Η ηχοηλεκτροχημεία (sono-electrochemistry) είναι η επιστήμη που μελετά την επίδραση διαφοράς δυναμικού/ρεύματος σε ένα διάλυμα σε συνδυασμό με την επίδραση ωστικών κυμάτων. Η πρώτη εφαρμογή υπερήχων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα χρονολογείται το 1930 από τον Moriguchi (12) όπου απέδειξε ότι κατά την ηχοβόλωση η ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο πλατίνας λάμβανε χώρα σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού και με υψηλότερο ρυθμό σε σχέση με την ηλεκτρόλυση που συμβαίνει σε συνθήκες χωρίς την συμβολή υπερήχων (silent conditions). Ο όρος ηχοηλεκτροχημεία εμφανίστηκε αρχικά στα τέλη του 1990 (13).

Η επιρροή των υπερήχων σε μια ηλεκτροχημική διεργασία δεν περιορίζεται μόνο στο ετερογενές σύστημα μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Ακόμη και ομογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην κύρια μάζα του διαλύματος και πρέπει να ληφθούν υπόψη διότι ηλεκτροενεργά είδη (electroactive species) στην κύρια μάζα του διαλύματος μπορούν να αντιδράσουν λόγω των ακραίων συνθηκών που επικρατούν κατά την ηχοβόλωση (14).

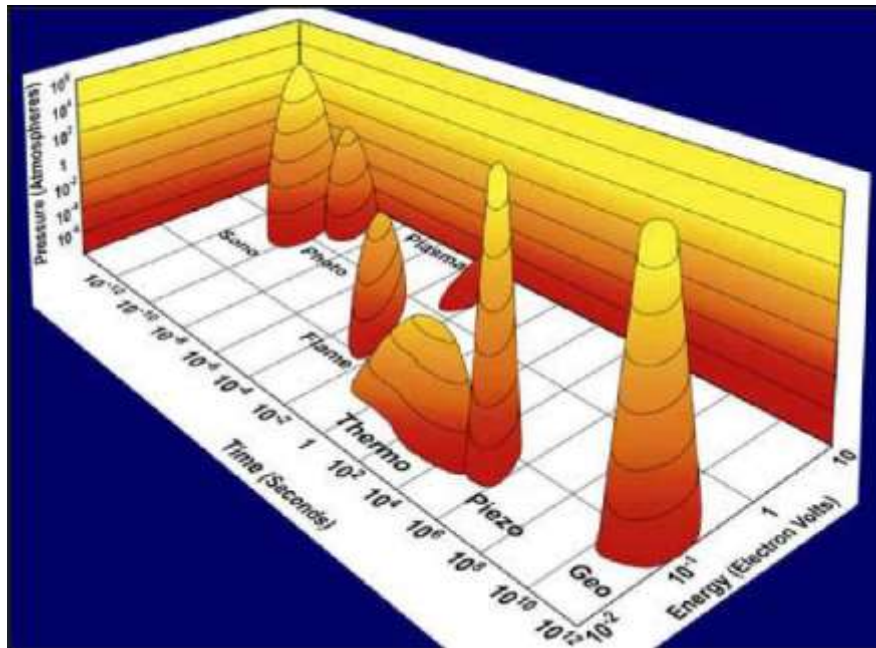
Οι κυριότερες διεργασίες όπου χρησιμοποιούνται οι υπέρηχοι είναι η ηλεκτροσύνθεση (electrosynthesis) η ηλεκτροανάλυση (electroanalysis) η προετοιμασία νάνο-υλικών και η ηλεκτροκατάλυση (electrocatalysis) ενώ τα πλεονεκτήματα χρήσης των υπερήχων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα συνοψίζονται παρακάτω (13) (14):

- Η διατάραξη του στρώματος διάχυσης λόγω υπερήχων μειώνει το χάσμα των ηλεκτροενεργών ειδών.
- Τεράστια βελτίωση στην μεταφορά μάζας των ιόντων κατά μήκος της διπλοστοιβάδας Helmholtz.
- Συνεχής καθαρισμός και δυνατότητα ενεργοποίησης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου

Όλοι αυτοί οι παράγοντες συνδυάζονται και προσφέρουν στο ηλεκτροχημικό κελί μεγάλη απόδοση παραγωγής και βελτιωμένη ηλεκτρική απόδοση.

1.4 Ηχοχημεία

Ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με την κατανόηση της επίδρασης των υπερήχων στο σχηματισμό ακουστικής σπηλαιώσης σε υγρά, με αποτέλεσμα την έναρξη ή την ενίσχυση της χημικής δραστηριότητας στο διάλυμα ονομάζεται ηχοχημεία (15).



Εικόνα 9. Η αλληλεπίδραση της ενέργειας και της ύλης σε διάφορα είδη χημείας. Οι τρεις άξονες αντιπροσωπεύουν τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης, της πίεσης και της ενέργειας ανά μόριο.

Ως υπέρηχοι ορίζονται τα ηχητικά κύματα με συχνότητα >20 kHz και τα οποία δε γίνονται αντιληπτά από τον άνθρωπο μέσω της ακοής. Στη φύση απαντώνται σε διάφορα είδη όπως νυχτερίδες και φάλαινες, τα οποία εκπέμπουν υπερήχους με σκοπό τον εντοπισμό λείας ή αντικειμένων μέσα στο περιβάλλον τους. Ανάλογα με τη συχνότητά τους οι υπέρηχοι μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

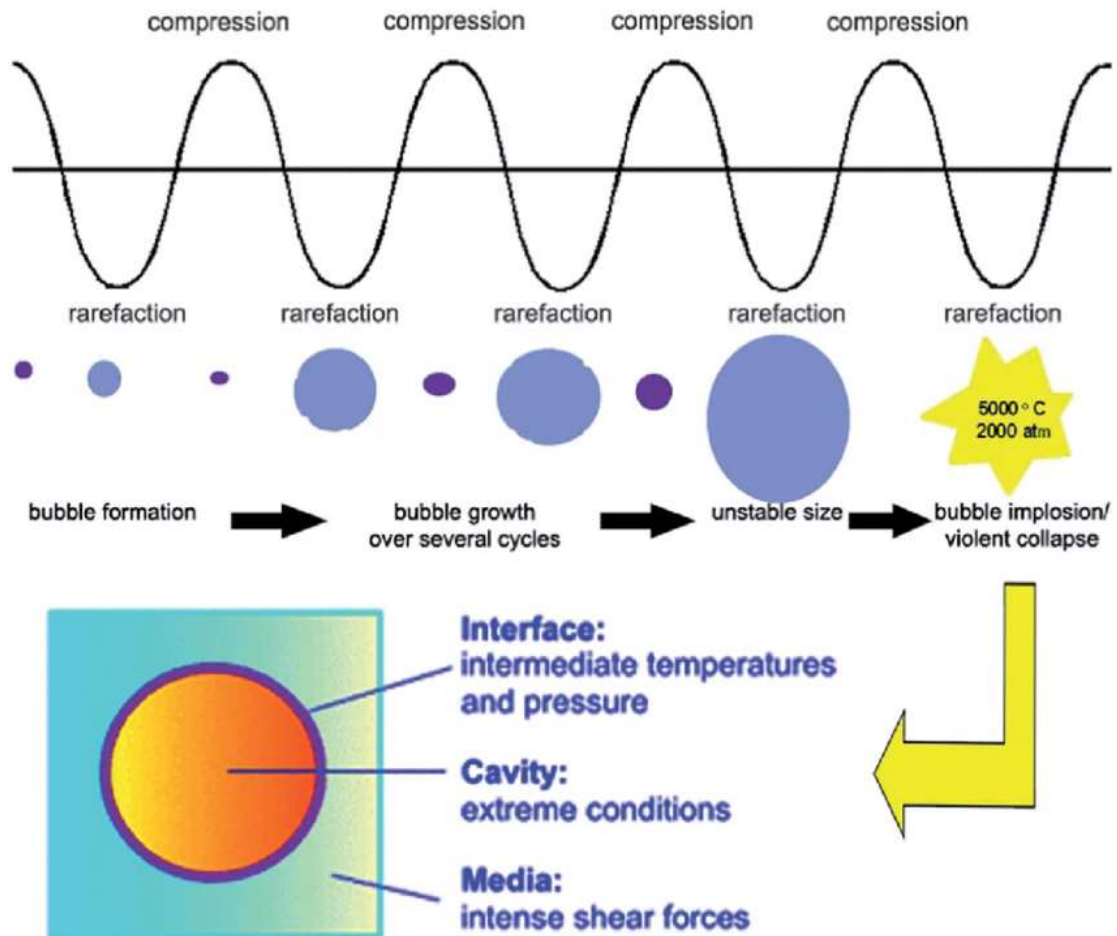
- Διαγνωστικοί υπέρηχοι (Diagnostic ultrasound): Λειτουργούν σε πολύ υψηλές συχνότητες (πάνω από 5 MHz) και χρησιμοποιούνται σε έλεγχο υλικών, και στην ιατρική. Λόγω της χαμηλής ενέργειας δεν παρατηρείται σε αυτές τις συχνότητες το φαινόμενο σπηλαιώσης (cavitation).
- Υπέρηχοι υψηλής έντασης (Power Ultrasound): Λειτουργούν από 20 kHz έως 100 kHz και η ενέργεια που εκλύεται είναι αρκετή ώστε να λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της σπηλαιώσης επομένως ως συνέπεια να επηρεάζεται η χημεία του διαλύματος και η επεξεργασία υλικών να είναι εφικτή.

Με τη σειρά τους οι Υπέρηχοι υψηλής έντασης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο προκαλούν την αλλαγή του υλικού σε:

- Άμεση μηχανική μεταφορά δονήσεων σε στερεό, για να προκληθούν δονήσεις στην επιφάνεια του υλικού (Plastic Welding, Metal Welding, Cleaning etc.)
- Έμμεση μεταφορά ενέργειας σε υγρό, όπου μέσω των ακουστικών δονήσεων προκαλείται το φαινόμενο της σπηλαιώσης (Chemical Processing etc.)

Τα ηχητικά κύματα που διαδίδονται μέσω υγρού σε υπερηχητικές συχνότητες έχουν μήκη κύματος πολλές φορές μεγαλύτερα από τις μοριακές διαστάσεις ή το μήκος δεσμού μεταξύ ατόμων στο μόριο. Επομένως, το ηχητικό κύμα δεν μπορεί να επηρεάσει άμεσα τη δόνηση της ενέργειας του δεσμού και, ως εκ τούτου, δεν μπορεί να αυξήσει άμεσα την εσωτερική ενέργεια ενός μορίου (15) (16). Αντ' αυτού, η ηχοχημεία προκύπτει από την ακουστική σπηλαιώση: ο σχηματισμός, η ανάπτυξη και η κατάρρευση φυσαλίδων σε ένα υγρό (17). Κατά τη διάρκεια της φάσης αρνητικής πίεσης μικρές φυσαλίδες μπορεί να σχηματιστούν είτε επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις του διαλύτη υπερνικούνται από την αρνητική ακουστική πίεση ή λόγω της παρουσίας των διαλυμένων συσσωματωμάτων αερίου στο διάλυμα. Μετά τη δημιουργία τους, οι φυσαλίδες αυτές απορροφούν ενέργεια από τους υπερήχους και αυξάνονται σε μέγεθος. Κατά τη διάρκεια των διαδοχικών ακουστικών κύκλων, το μέγεθος της φυσαλίδας αυξομειώνεται συνεχώς, όπως φαίνεται στην Εικόνα 10. Η ποσότητα ατμού ή αερίου που εισέρχεται ή εξέρχεται από τη φυσαλίδα εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφάνειάς της. Αυτό είναι μεγαλύτερο κατά τη διάρκεια διόγκωσης, συνεπώς η φυσαλίδα αυξάνει σταδιακά σε μέγεθος, έως ένα κρίσιμο σημείο, στο οποίο επέρχεται η κατάρρευσή της. Η κατάρρευση αυτών των φυσαλίδων είναι μια σχεδόν αδιαβατική διαδικασία, με αποτέλεσμα τη μαζική συσσώρευση ενέργειας μέσα στη φυσαλίδα και κατά συνέπεια την ανάπτυξη εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων σε μια μικροσκοπική περιοχή του υγρού. Συγκεκριμένα η κατάρρευση των φυσαλίδων στα υγρά παράγει τεράστιες ποσότητες ενέργειας από τη μετατροπή της κινητικής ενέργειας της υγρής κίνησης σε θέρμανση του περιεχομένου της φυσαλίδας. (Εικόνα 10) Η συμπίεση των φυσαλίδων κατά τη διάρκεια της σπηλαιώσης είναι πιο γρήγορη από τη θερμική μεταφορά, η οποία δημιουργεί ένα βραχύβιο θερμό σημείο (hot spot). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτές οι φυσαλίδες έχουν θερμοκρασίες περίπου 5000 K, πιέσεις περίπου 1000 atm. Δεδομένου ότι αυτή η κατάρρευση εμφανίζεται σε λιγότερο από ένα νανοδευτερόλεπτο (18) (19), λαμβάνονται επίσης πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης, που υπερβαίνουν τα 10¹¹ K/s. Αυτές οι κοιλότητες μπορούν να δημιουργήσουν ακραίες φυσικές και χημικές συνθήκες σε διαφορετικά ψυχρά υγρά. Οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη χημική διέγερση οποιασδήποτε ύλης εντός ή πολύ κοντά στη φυσαλίδα καθώς εκρήγνυται (20).

Ultrasonic Cavitation

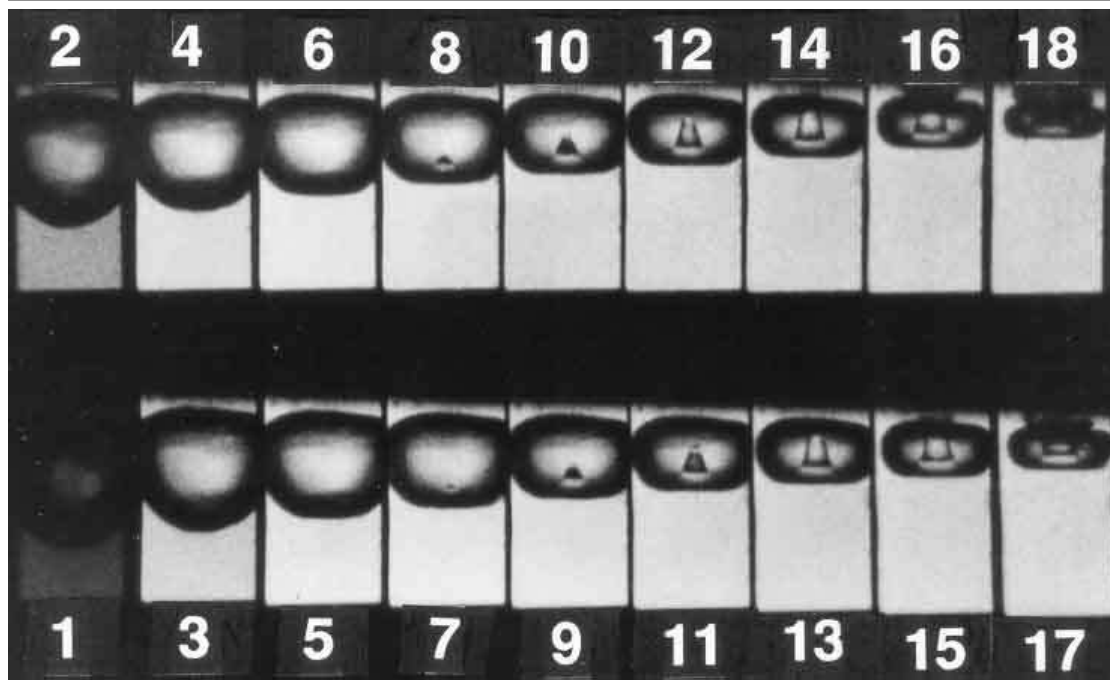


Εικόνα 10. Ο κύκλος αυξομείωσης της φυσαλίδας μέχρι την τελική κατάρρευση, και οι συνθήκες αυτής

1.4.1 Αντιδράσεις που προκαλούνται λόγω του φαινομένου της σπηλαιώσης

1.4.1.1 Ομογενείς αντιδράσεις

Οι μηχανικές και οι χημικές επιπτώσεις της κατάρρευσης της φυσαλίδας μπορούν να αναλυθούν τόσο μέσα στη φυσαλίδα, όσο και στο μέσο που την περικλείει αυτή. Στην πρώτη περίπτωση, το εσωτερικό της φυσαλίδας μπορεί να θεωρηθεί ως σημείο εκπομπής υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ στη δεύτερη, λόγω της κατάρρευσης της φυσαλίδας δημιουργούνται τεράστιας έντασης διατμητικές τάσεις (shear forces). Οι φυσαλίδες της σπηλαιώσης δεν εσωκλείουν κενό αλλά περιέχουν ατμούς του διαλύτη. Κατά την κατάρρευση τα μόρια των ατμών υπόκεινται σε κλασμάτωση (fragmentation) ενεργοποιώντας τα ενεργά είδη των καρβιδίων ή των ελεύθερων ριζών του συστήματος (21).



Εικόνα 11. Διαδοχικές λήψεις στιγμιότυπων κατάρρευσης μιας φυσαλίδας σε μια επιφάνεια και σχηματισμού ενός jet

1.4.1.2 Ετερογενείς αντιδράσεις επιφάνειας στερεού/υγρού

Όταν οι φυσαλίδες καταρρέουν κοντά ή πάνω σε στερεή επιφάνεια γίνεται με ασύμμετρο τρόπο λόγω της επιφάνειας, και δημιουργείται ένας πίδακας υγρού σε μικροκλίμακα (micro jet) (Εικόνα 11) ο οποίος κατευθύνεται στην επιφάνεια του υλικού με ταχύτητες που φτάνουν και τα 200 m/s. Οι συγκεκριμένοι πίδακες αυξάνουν την μεταφορά μάζας και θερμότητας στην επιφάνεια του στερεού μέσω της διαταραχής των στρωμάτων διεπαφής (inner and outer Helmholtz plane) (21). Χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου της σπηλαιώσης, είναι η διάβρωση της προπέλας (Εικόνα 12).



Εικόνα 12. Ζημιά σε προπέλα λόγω ακουστικής σπηλαιώσης

1.4.2 Εφαρμογές ηχοχημείας

Στη νανοτεχνολογία οι υπέρηχοι βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή νανοσωματιδίων και επιπλέον, χρησιμοποιείται για τη διάσπαση αδρανών σωματιδίων κολλοειδούς μεγέθους μικρού. Στη βιοτεχνολογία οι υπέρηχοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή λιποσωμάτων και γαλακτωμάτων κεριού, για εκχύλιση πολυσακχαριτών από φύκη (22) και φυτικό έλαιο, καθώς και για εκχύλιση ανθοκυανινών και αντιοξειδωτικών. Επίσης στην τεχνολογία καυσίμων βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή βιοκαυσίμων, την αποθείωση αργού πετρελαίου (23). Στον κλάδο της χημείας υπέρηχοι χρησιμοποιούνται τόσο για σκοπούς καθαρισμού όσο για την επιτάχυνση των υφιστάμενων και εισαγωγή νέων χημικών αντιδράσεων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την έναρξη διαδικασιών κρυστάλλωσης και ακόμη και τον έλεγχο πολυμορφικών κρυσταλλώσεων (24), και βρίσκει εφαρμογές στα πεδία της ηλεκτρολυτικής, της ηλεκτροοργανικής σύνθεσης, του ηλεκτροπολυμερισμού και της ηλεκτροαναλυτικής χημείας. Στη γεωλογία, τα δείγματα εδάφους υπόκεινται συχνά σε υπερήχους με σκοπό τη διάσπαση των αδρανών τους. Αυτό επιτρέπει τη μελέτη των διαφόρων συστατικών των αδρανών του εδάφους (ειδικά της οργανικής ύλης του εδάφους) χωρίς να τα υποβάλει σε σκληρή χημική επεξεργασία (25). Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται επίσης για την εξαγωγή μικρο-απολιθωμάτων από βράχο (26).

Όλες αυτές οι εφαρμογές στις παραπάνω επιστήμες, παίζουν κομβικό ρόλο στην γραμμή παραγωγής των αντίστοιχων βιομηχανιών που σχετίζονται με αυτές, πολλές φορές και διεπιστημονικά. Στη βιομηχανία, η ηχοχημεία χρησιμοποιείται συχνά για ομογενοποίηση, ή ανάμιξη και διάσπαση, αιωρούμενων σωματιδίων σε μια κολλοειδή υγρή ένωση όπως μίγματα χρωμάτων ή το γάλα, για εξοικονόμηση δαπανηρών εξομοιωτών (μαγιονέζα) (27) ή για επιτάχυνση των διαδικασιών διήθησης (φυτικό έλαιο κ.λπ.). Έχουν επίσης σχεδιαστεί συσκευές καθαρισμού νερού σπηλαίωσης, οι οποίες μπορούν να διαλύσουν ρύπους και οργανικά μόρια. Η ηχοχημεία βρίσκει επίσης εφαρμογή στη βιομηχανία των φαρμάκων καθώς και των ιατρικών συσκευών. Άλλες ενδεικτικά πεδία εφαρμογής είναι η επεξεργασία ξύλου, η μεταλλουργία, τα φυτοφάρμακα καθώς και τα καύσιμα.

1.4.3 Ηχοχημική σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων

Η τεχνική της ηχοχημείας έχει δείξει ευρείες εφαρμογές για την παρασκευή διαφόρων ανόργανων υλικών. Ο κύριος στόχος είναι η παρασκευή υλικών στη νανοκλίμακα. Μέχρι σήμερα, αρκετές διαδικασίες είχαν δείξει την εφαρμογή της για τη σύνθεση διαφόρων ανόργανων υλικών. Λαμβάνοντας υπόψη τις εκτεταμένες εφαρμογές, διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν συνθέσει μεταλλικά σωματίδια, κραμάτα και καρβίδια στη νανοκλίμακα, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί: (Πίνακας 2)

Τύπος νανοσωματιδίου	Νανούλικό	Μέγεθος νανουλικού	Βιβλιογραφία
Μεταλλικά νανοσωματίδια	Au nanoclusters	1.8 nm	(28)
	Au @ Ag nanoclusters	2.4 nm	
	Pd	<10 nm	(29)
	Cu / CuO	50-70 nm	(30)
	Ru	10-20 nm	(31)
	Fe	3 nm	(32)
	Se nanowires	40 nm	(33)
Διμεταλλικά νανοσωματίδια	Au και Pd	8 nm	(34)
	Fe και Co	40 nm	(35)

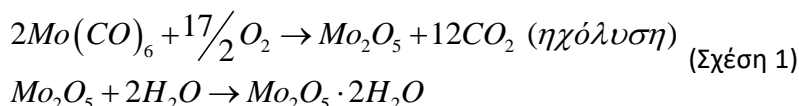
	Pt και Ru	5-10 nm	(36)
Οξειδία μετάλλων	CuO	20x2 nm	(37)
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	4-8 nm	(38)
	TiO ₂	<10 nm	(39)
	MnO ₂	10 nm	(40)
Μεταλλικά καρβίδια και σουλφίδια	Pd-C	<100 nm	(41)
	Mo-C	2 nm	(42)

Πίνακας 2 Νανοσωματίδια παρασκευασθέντα με την ηχοχημική μέθοδο

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια προσφέρουν την τελευταία έρευνα σχετικά με την προετοιμασία, το χαρακτηρισμό και την εφαρμογή των νανοσωματιδίων. Οι δομικές, οπτικές, ηλεκτρονικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων αποτελούν το επίκεντρο των τρεχουσών ερευνητικών δραστηριοτήτων. Επιπλέον, τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν δείξει εφαρμογή στη θεραπεία καρκίνου, οργανικές αντιδράσεις, ανίχνευση DNA κ.λπ. Λαμβάνοντας υπόψη ένα τόσο ευρύ πεδίο, διάφορες ερευνητικές ομάδες συνθέτουν μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιώντας την ηχοχημική τεχνική (43).

1.4.3.1 Mo/MoOx

Η ηχοβόληση ενός μείγματος Mo(CO)₆ σε δεκαλίνη για 3 ώρες υπό ατμοσφαιρικό αέρα παράγει Mo₂O₅·2H₂O μπλε χρώματος (44) Η ανάλυση FT-IR αυτού του υλικού αποκαλύπτει την ύπαρξη δεσμών Mo-O και Mo=O, καθώς και δεσμούς υδρογόνου με συντονισμένα μόρια νερού. Η ποσότητα των μορίων νερού προσδιορίστηκε με θερμοβαρυστική ανάλυση. Ο χαρακτηρισμός με τη χρήση περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (XRD) και μικροσκοπίας ηλεκτρονίων διέλευσης (TEM) με διάθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) δείχνει την άμορφη φύση του μπλε προϊόντος. Η εικόνα TEM δείχνει ότι το μπλε οξείδιο αποτελείται από σπογγώδη νανοσωματίδια (20 nm σε διάμετρο). Η θέρμανση της αρχικής μπλε σκόνης στους 300 C για 2 ημέρες υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, υδρογόνου και αζώτου αποδίδει ένα μείγμα κρυσταλλικού MoO₃ και κρυσταλλικού MoO₂. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονικών ακτίνων X (XPS), μαζί με την ποτενσιομετρική ανάλυση τιτλοδότησης του μπλε οξειδίου, επιβεβαιώνει τον σχηματισμό πεντασθενούς οξειδίου του μολυβδαινίου. Μελέτες απορρόφησης UV-Vis του μπλε προϊόντος δείχνουν ότι η χαρακτηριστική απορρόφηση του συστήματος οξειδίου Mo (V) (d1 - cation) και των ιόντων Mo αποτελούνται πιθανώς από δύο τύπους συμμετρίας συντονισμού (Td και Oh). Τα πειραματικά αποτελέσματα του παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (EPR) αποκάλυψαν ένα ασυνήθιστο διπλό μοτίβο, το οποίο αποδίδεται στην υπερ-λεπτή σύζευξη του πεντασθενούς μολυβδαινίου με ένα πρωτόνιο συντονισμένου νερού. Το νανοδομημένο άμορφο πεντασθενές οξείδιο του μολυβδαινίου (μπλε οξείδιο) που σχηματίστηκε έτσι έχει επίσης εναποτεθεί με υπερήχους σε μικροσφαίρες του πυριτίου του Stober (250 nm). Οι εικόνες TEM του μπλε οξειδίου που εναποτέθηκε στο διοξείδιο του πυριτίου αποκαλύπτουν ομοιόμορφη κατανομή και έντονη προσκόλληση με αυτό. Η φασματοσκοπία FT-IR απεικονίζει τις δομικές αλλαγές που συμβαίνουν όταν το άμορφο SiO₂ επικαλύπτεται ηχοχημικά με το μπλε οξείδιο. Η ηχοχημική οξειδωση του καρβονυλίου μολυβδαινίου δε συμβαίνει στη φυσαλίδα, λόγω της χαμηλής τάσης ατμών. Επομένως, φαίνεται ότι η ηχοχημική αντίδραση του Mo(CO)₆ λαμβάνει χώρα στη διεπιφανειακή περιοχή. Έτσι, το μόριο νερού που σχηματίζεται στη φυσαλίδα μπορεί να διαχέεται στην διεπιφάνεια ή στα μόρια νερού που είναι διαθέσιμα από τον ατμοσφαιρικό αέρα, την πρόδρομη ένωση, το διαλύτη και να σταθεροποιεί το πεντασθενές οξείδιο του μολυβδαινίου (45) (46):



Ο παραπάνω πιθανός μηχανισμός (Σχέση 1) για το σχηματισμό του μπλε οξειδίου είναι συνεπής με τις εξηγήσεις στη βιβλιογραφία για μια ηχοχημική αντίδραση.

1.4.3.2 Ru

Ο He et. al. εφήρμοσαν την τεχνική ηχοβόλησης υπερήχων για την παρασκευή νανοσωματιδίων ρουθηνίου. Η ηχοχημική αναγωγή ενός διαλύματος χλωριούχου ρουθηνίου έγινε με συχνότητες υπερήχων στην περιοχή 20–1,056 kHz. Η διαδικασία αναγωγής ελέγχθηκε με φασματοφωτομετρία UV-vis. Η μείωση προχωρά διαδοχικά από Ru (III) σε Ru (II) σε Ru (0) σε σχεδόν 13 ώρες. Τα λαμβανόμενα νανοσωματίδια Ru κυμαίνονται από 10-20 nm. Στην τυπική διαδικασία σύνθεσης, χρησιμοποιήθηκαν 1 mM χλωριούχο ρουθίνιο (RuCl_3), 0,1 M υπερχλωρικό οξύ, 80 mM προπανόλη και 8 mM SDS (sodium dodecyl sulfate) σε ατμόσφαιρα αργού υπό υπερηχητική ηχοβόληση. Η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρήθηκε στους 21 +/- 2 °C με κυκλοφορία νερού μέσω του διπλού τοιχώματος της κυψέλης. Η μάζα της αντίδρασης υποβλήθηκε σε συχνότητες υπερήχων 213, 357, 647 και 1.056 kHz χρησιμοποιώντας διαφορετικούς μετατροπείς υπερήχων. Παρατηρήθηκε ένας βέλτιστος ρυθμός μείωσης στο εύρος των συχνοτήτων 213–355 kHz. Ο ρυθμός μείωσης του Ru (III) έχει παρατηρηθεί ότι είναι πιο αργός και μπορεί να οφείλεται στα διαδοχικά βήματα αναγωγής ενός ηλεκτρονίου (31).

1.4.3.3 Pt

Νανοσωματίδια Pt έχουν παραχθεί τόσο ξεχωριστά, όσο και σε διμεταλλικά νανοσωματίδια

Ο Fujimoto et al. έχει αναφέρει τη σύνθεση των νανοσωματιδίων Pd και Pt με πρόδρομες ουσίες H_2PtCl_6 και K_2PdCl_4 αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ηχοχημικής αναγωγής. Εκτός από τη σύνθεση, η μελέτη επικεντρώνεται στην επίδραση του ατμοσφαιρικού αερίου στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων. Το μέγεθος σωματιδίων του Pd βρέθηκε να είναι $3,6 \pm 0,7$ nm υπό ατμόσφαιρα αργού (Pd / Ar) και $2,0 \pm 0,3$ nm υπό ατμόσφαιρα αζώτου (Pd / N₂). Στην περίπτωση του Pt, παρατηρήθηκε μικρότερη και πιο έντονη κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων υπό ατμόσφαιρα ξένου (Pt / Xe). Αυτή η συσχέτιση εξηγήθηκε λόγω της θερμοκρασίας του hotspot που σχηματίζεται από ακουστική σπηλαιώση (47).

Ο Yoshiteru Mizukoshi et al παρασκεύασε νανοσωματίδια πλατίνας σε ένα υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας υπερήχους υψηλής έντασης (200 kHz, 6 W cm⁻²) (48). Τα σωματίδια που σχηματίστηκαν παρουσία επιφανειοδραστικού (SDS) ήταν σταθερά, ομοιογενώς σφαιρικά και σχετικά μονοδιασπαρμένα με μέση διάμετρο 2,6 nm. Αναγωγικά είδη που δημιουργούνται κοντά ή / και στις θερμές φυσαλίδες, οι οποίες προκαλούνται ηχοχημικά στα μέσα, αντιδρούν με τα σύμπλοκα PtCl_4^{2-} για να σχηματίσουν τα νανοσωματίδια πλατίνας. Τρεις τύποι αναγωγικών ειδών προτάθηκαν να σχηματιστούν στο σύστημα υπερήχων: (α) ρίζες που σχηματίστηκαν από τη θερμική αποσύνθεση του SDS στη διεπιφάνεια μεταξύ των φυσαλίδων της σπηλαιώσης και του χύδην διαλύματος. (β) ρίζες που σχηματίζονται μέσω αντιδράσεων των ριζών υδροξυλίου ή ατόμων υδρογόνου με SDS και (γ) άτομα υδρογόνου. Κατά τη διάρκεια της αναγωγής του ιόντος Pt (II), τα (b) και (c) (b) > (c) μπορεί να είναι αποτελεσματικά ενώ το (a) είναι λιγότερο αποτελεσματικό, ενώ στις περιπτώσεις νανοσωματιδίων χρυσού και παλλαδίου (a) ήταν το κύριο αναγωγικό είδος

Επίσης έχει μελετηθεί η παραγωγή και ταυτόχρονη αναγωγή νανοσωματιδίων Pt (IV) προς Pt(0). Ο Yoshiteru Mizukoshi et al. απέδειξε πως ότι το ιόν Pt (IV) ανάγεται σε μηδενικό σθένος μετάλλου σε δύο στάδια: βήμα (a) - Pt (IV) ιόν σε Pt (II) ιόν και βήμα (b) - Pt (II) ιόν σε Pt (0) (49). Φάνηκε επίσης ότι λαμβάνουν χώρα και ταχείες αντιδράσεις περιπλάνησης μεταξύ ιόντων πλατίνας και / ή ατόμων, δηλαδή $Pt(I) + Pt(IV) \rightarrow Pt(II) + Pt(III)$, κ.λπ.. Στη ηχοβόληση υδατικών διαλυμάτων SDS, DBS ή PEG-MS, προτείνονται δύο είδη οργανικών αναγωγικών ριζών, R_{ab} και R_{py} . Το R_{ab} σχηματίζεται από την αντίδραση των επιφανειοδραστικών με πρωτογενείς ρίζες όπως ρίζες υδροξυλίου και άτομα υδρογόνου που προέρχονται από τη ηχόλυση του νερού, ενώ το R_{py} σχηματίζεται από την άμεση θερμική αποσύνθεση των επιφανειοδραστικών στην περιοχή της επιφάνειας μεταξύ των μικροφουσαλίδων που καταρρέουν και τον κύριο όγκο του νερού. Το R_{ab} είναι αποτελεσματικό και για τα δύο στάδια αναγωγής, ενώ το R_{py} εμπλέκεται μόνο στο στάδιο αναγωγής (a). Αυτό το γεγονός συμπίπτει με την προηγούμενη αναφερόμενη ηχοχημική μείωση των ιόντων Pt (II) που αναφέρθηκε προηγουμένως (48). Τα άτομα υδρογόνου δεν συμμετέχουν σχεδόν καθόλου στην αναγωγή. Η μέση διάμετρος (1,0 nm) σωματιδίων Pt που παρασκευάζονται από το σύστημα PEG-MS είναι μικρότερη από εκείνη του υδατικού διαλύματος του ανιονικών επιφανειοδραστικών SDS (3,0 nm) και DBS (3,0 nm).

Ο D. Karousos et al πέτυχε τη σύνθεση νανοσωματιδίων Pt, καθώς και ταυτόχρονη εναπόθεσή τους σε υπόστρωμα Vulcan XC-72 carbon black με ηχοηλεκτροχημική μέθοδο (50). Συνδυάστηκε γαλβανοστατική παλμική ηλεκτροδιάθεση και παλμικοί υπέρηχοι υψηλής ισχύος, χαμηλής συχνότητας (20 kHz) και ως πρόδρομη ένωση νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε H_2PtCl_6 . Το PVP εξασφάλισε στενές κατανομές μεγέθους των νανοσωματιδίων που συντέθηκαν, ως σταθεροποιητής όμως αποδείχθηκε ότι αποτρέπει την ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος. Τέλος, η ένταση του γαλβανοστατικού παλμού αναγνωρίστηκε ως ο πιο κρίσιμος παράγοντας καθορισμού του μεγέθους νανοσωματιδίων, ενώ μόνο σωματίδια μικρού μεγέθους, κάτω των 10 nm, φάνηκαν να συνδέονται με το υπόστρωμα.

1.4.3.4 Cu

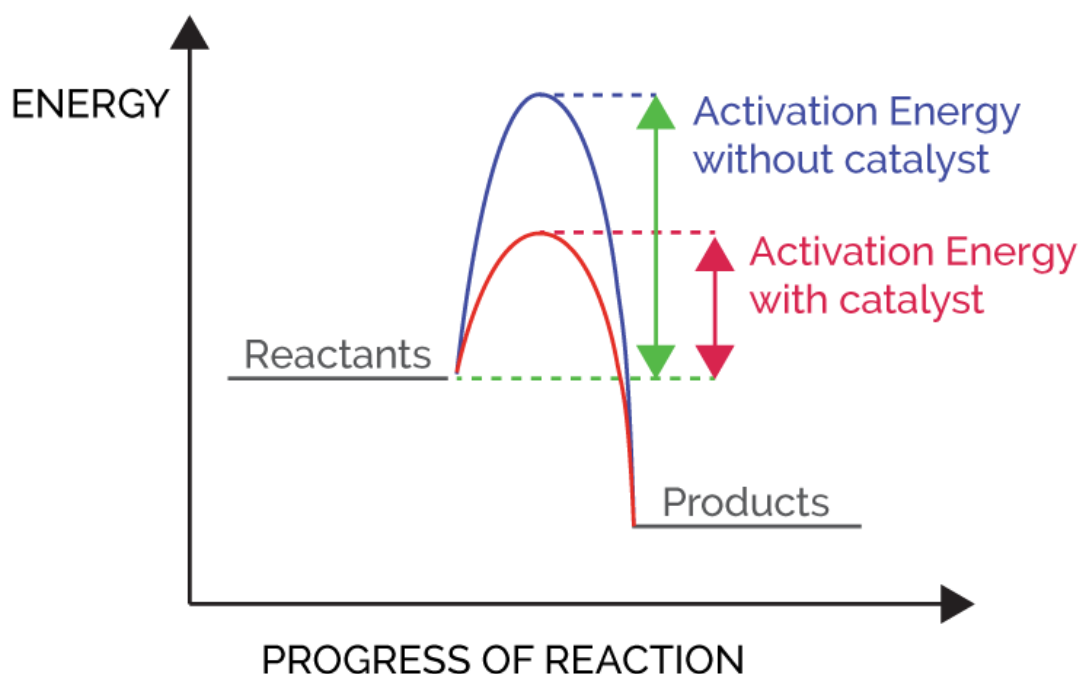
Ο Dhas et al ανέφερε ηχοχημική αναγωγή καρβοξυλικής υδραζίνης χαλκού (II) $[Cu(N_2H_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ για την παρασκευή νανομεταλλικών συστάδων χαλκού σε υδατικό μέσο. Οι διαδικασίες αναγωγής πραγματοποιούνται υπό αδρανή κατάσταση για περίοδο 2-3 ωρών. Οι αναλυτικές τεχνικές περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (XRD), FT-IR και UV-Vis χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της αναγωγής του ιονικού χαλκού. Η ανάλυση XRD σε σκόνη του προϊόντος έδειξε το σχηματισμό ενός μίγματος μεταλλικού χαλκού και οξειδίου του χαλκού (Cu_2O). Μαζί με τη σύνθεση των νανοσωματιδίων χαλκού, ο σχηματισμός Cu_2O μπορεί να αποδοθεί στη μερική οξείδωση του χαλκού από το H_2O_2 που παράγεται in situ. Ωστόσο, η χρήση του μείγματος Ag/H_2 (95: 5) αποδίδει καθαρά μεταλλικά νανοσωματίδια χαλκού που θα μπορούσαν να οφείλονται στη δράση σάρωσης των ριζών OH^* που σχηματίστηκαν κατά την ηχοβόληση. Η αναλυτική τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) έδειξε την ακανόνιστη δικτύωση μικρών σωματιδίων με πορώδη συσσωματώματα σε εύρος μεγέθους 50-70 nm. Τα συντεθέντα νανοσωματίδια απεδείχθησαν καταλυτικά ενεργά σε «αντίδραση Ullmann» για τη συμπύκνωση αρυλαλογονιδίων (30)

1.5 Ετερογενής κατάλυση

Η ετερογενής κατάλυση είναι ζωτικής σημασίας για την παγκόσμια οικονομία, αφού κάνει εφικτή την μετατροπή πρώτων υλών σε πολύτιμα χημικά και καύσιμα με οικονομικό, αποδοτικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο. Για παράδειγμα, οι ετερογενείς καταλύτες έχουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές στις βιομηχανίες χημικών, τροφίμων, φαρμακευτικών, αυτοκινήτων και πετροχημικών (51) (52) (53), και εκτιμάται ότι το 90% όλων των χημικών διεργασιών χρησιμοποιούν ετερογενείς καταλύτες (54). Η ετερογενής κατάλυση βρίσκει επίσης νέες εφαρμογές σε αναδυόμενες επιστήμες και περιοχές, όπως οι κυψέλες καυσίμου (55) (56) (57), η πράσινη χημεία (58) (59), η νανοτεχνολογία (60), και η βιοτελειοποίηση / βιοτεχνολογία (61) (62) (63) (64). Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, που περιλαμβάνει ένα πλούσιο φάσμα χημικών επιφανειών και ενδέχεται να είναι εξαιρετικά πολύπλοκα υλικά, με βελτιστοποιημένες χημικές συνθέσεις, δομές, και μορφολογίες. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά αυτών των υλικών μπορεί να εξαρτώνται από κρυφές ή άγνωστες μεταβλητές. Κατά συνέπεια, οι αρχές της ετερογενούς κατάλυσης τυπικά διατυπώνονται από μελέτες μοντέλων καταλυτών σε ιδανικούς αντιδραστήρες με απλοποιημένα αντιδραστήρια υπό ήπιες συνθήκες πίεσης.

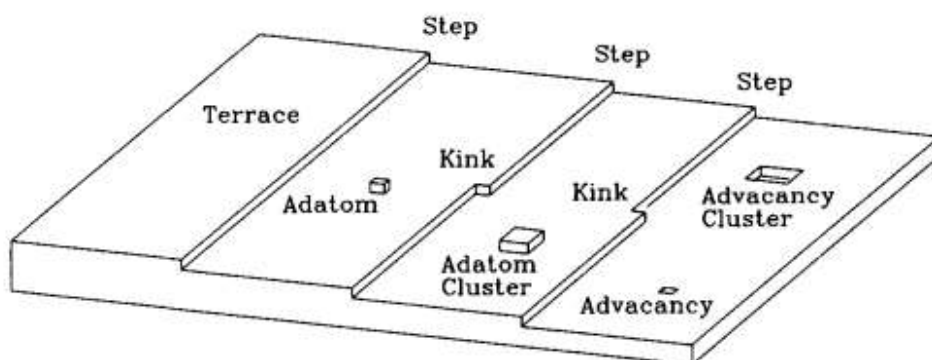
1.5.1 Ετερογενείς Καταλύτες

Ένας καταλύτης είναι μια ουσία που μετατρέπει τα αντιδραστήρια σε προϊόντα, μέσω ενός αδιάλειπτου και επαναλαμβανόμενου κύκλου στοιχειωδών βημάτων στα οποία ο καταλύτης συμμετέχει ενώ αναγεννάται στην αρχική του μορφή στο τέλος κάθε κύκλου κατά τη διάρκεια της ζωής του (65). Ένας καταλύτης αλλάζει την κινητική της αντίδρασης, αλλά δεν αλλάζει τη θερμοδυναμική, αυξάνει δηλαδή την ταχύτητα της αντίδρασης, παρέχοντας έναν διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης που μπορεί να συμβεί με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. (Γράφημα 1)



Γράφημα 1. Επίρεια των καταλυτών στην ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης

Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης ενός ετερογενούς καταλύτη είναι ότι, ως στερεό υλικό, είναι εύκολο να διαχωριστεί από τα αέρια και / ή υγρά αντιδραστήρια και προϊόντα της συνολικής καταλυτικής αντίδρασης. Η “καρδιά” ενός ετερογενούς καταλύτη περιλαμβάνει τις ενεργές θέσεις (ή ενεργά κέντρα) στην επιφάνεια του στερεού. Ο καταλύτης είναι συνήθως υλικό μεγάλης επιφάνειας (π.χ. 10-1000 m² g⁻¹), και είναι συνήθως επιθυμητό να μεγιστοποιηθεί ο αριθμός των ενεργών θέσεων ανά όγκο αντιδραστήρα. Ο εντοπισμός των ενδιάμεσων αντιδράσεων - και συνεπώς ο μηχανισμός - για μια ετερογενή καταλυτική αντίδραση είναι συχνά δύσκολος, επειδή πολλά από αυτά τα ενδιάμεσα είναι δύσκολο να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους (π.χ. αέρια χρωματογραφία ή φασματομετρία μάζας) επειδή δεν εκροφώνται σε ανιχνεύσιμους ρυθμούς από επιφάνεια του καταλύτη (ειδικά για αντιδράσεις αέριας φάσης). Για να επιτευχθούν υψηλές επιφάνειες, οι περισσότεροι καταλύτες περιέχουν σωματίδια με μεγέθη στην κλίμακα των νανόμετρων. Οι επιφάνειες αυτών των νανοσκοπικών σωματιδίων περιέχουν τοποθεσίες που σχετίζονται με λεία επίπεδα τμήματα (terraces), βαθμίδες στην κρυσταλλική επιφάνεια (steps), κόγχες (kinks), άκρα (edges), στροφές και κενά (vacancies) (66) Εικόνα 13. Εάν ο καταλύτης περιέχει περισσότερα από ένα συστατικά (όπως συμβαίνει γενικά), η επιφανειακή σύνθεση μπορεί να είναι διαφορετική από εκείνη του κύριου όγκου. Τα στερεά συνήθως περιέχουν ατέλειες ηλεκτρονικής ή ατομικής φύσης. Επιπλέον, περιέχουν ακαθαρσίες που είναι είτε γνωστές είτε άγνωστες σε μεγάλο βαθμό, αλλά ως επί το πλείστον άγνωστες στην επιφάνεια. Τέλος, η επιφανειακή ατομική δομή και σύνθεση μπορεί να αλλάξει με την πάροδο του χρόνου καθώς προχωρά η καταλυτική αντίδραση. Μια καταλυτική επιφάνεια εκθέτει μια ποικιλία επιφανειακών θέσεων, σε αντίθεση με την εμφάνιση ενός μόνο τύπου ενεργού τόπου.



Εικόνα 13. Ανομοιομορφίες επιφάνειας που σχετίζονται με τα ενεργά κέντρα

Τα μειονεκτήματα των ετερογενών καταλυτών είναι:

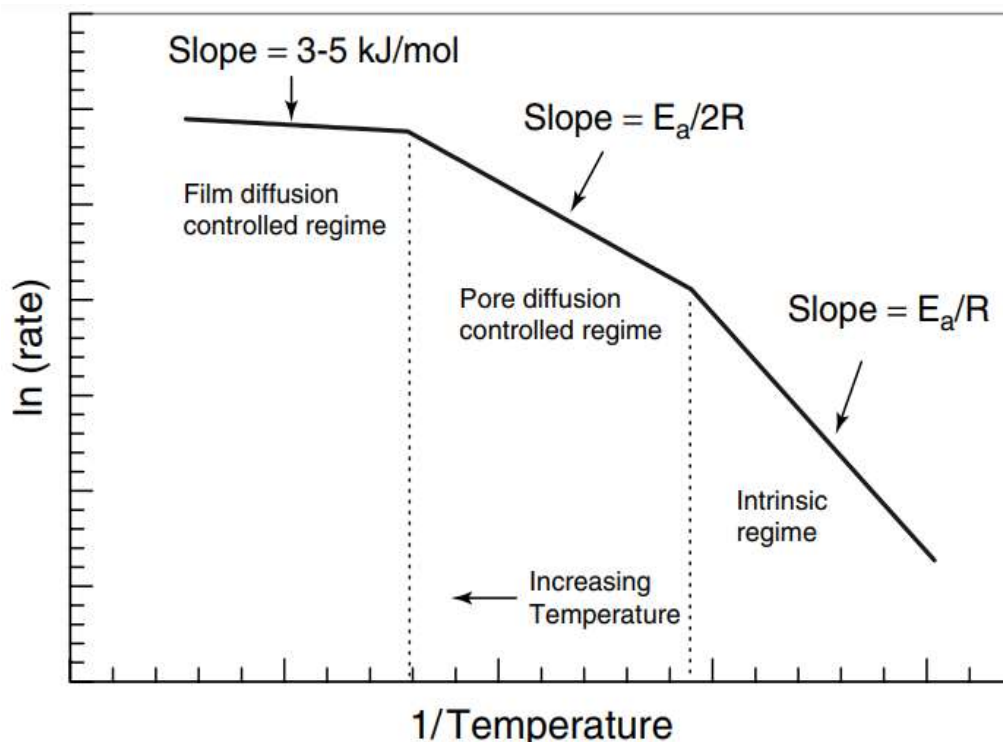
- Το ενεργό κέντρο συνήθως δεν είναι γνωστό.
- Η μοριακή μοντελοποίηση για ορθολογικό σχεδιασμό είναι δύσκολη επειδή η χωρητικότητα του υπολογιστή επιτρέπει υπολογισμούς που αφορούν μόνο έως περίπου 500 άτομα.
- Η αναπαραγωγιμότητα στη σύνθεση των εμπειρικών παραγόμενων συσκευασμάτων καταλύτη μπορεί να είναι δύσκολη.

1.5.2 Στάδια ετερογενούς κατάλυσης

Κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής αντίδρασης, τα αντιδραστήρια και τα προϊόντα υποβάλλονται σε μια σειρά βημάτων σε σχέση με τον καταλύτη, συμπεριλαμβανομένων των ακόλουθων:

1. Διάχυση των αντιδραστηρίων μέσω μιας οριακής στιβάδας που περιβάλλει το σωματίδιο καταλύτη.
2. Ενδοσωματική διάχυση των αντιδρώντων στους πόρους του καταλύτη στα ενεργά κέντρα.
3. Προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα.
4. Επιφανειακές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν σχηματισμό ή μετατροπή διαφόρων προσροφημένων ενδιάμεσων, πιθανώς συμπεριλαμβανομένων των σταδίων διάχυσης επιφάνειας.
5. Εκρόφηση προϊόντων από καταλύτες.
6. Ενδοσωματική διάχυση των προϊόντων μέσω των πόρων του καταλύτη.
7. Διάχυση των προϊόντων κατά μήκος του οριακού στρώματος που περιβάλλει το σωματίδιο καταλύτη.

Κατά συνέπεια, μπορούν να υπάρχουν διαφορετικά σχήματα ελέγχου του καταλυτικού ρυθμού, όπως: (i) έλεγχος διάχυσης φιλμ (Στάδια 1 και 7). (ii) έλεγχος διάχυσης πόρων (Βήματα 2 και 6) · και (iii) εγγενή έλεγχος κινητικής αντίδρασης (στάδια 3 έως 5) της απόδοσης του καταλύτη. Εκτός από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, σε μια ετερογενή κατάλυση μπορούν να εμφανιστούν φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας για εξαιρετικά εξώθερμες ή ενδόθερμες αντιδράσεις (ειδικά σε καύση ή αναμόρφωση ατμού). Το Γράφημα 2 δείχνει μια γενική επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό αντίδρασης για έναν ετερογενή καταλύτη.



Γράφημα 2. Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό αντίδρασης για έναν ετερογενή καταλύτη



Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διάχυση μέσω του φιλμ και των πόρων είναι πολύ γρήγορη σε σχέση με τους ρυθμούς επιφανειακών αντιδράσεων και ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης ελέγχεται από την εγγενή κινητική της αντίδρασης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, οι ρυθμοί επιφανειακών αντιδράσεων συνήθως αυξάνονται ταχύτερα από τους ρυθμούς διάχυσης και ο συνολικός ρυθμός της καταλυτικής διαδικασίας ελέγχεται από διάχυση ενδοσωματιδίων. Η φαινομενική ενέργεια ενεργοποίησης σε αυτό το καθεστώς είναι ίση με το ήμισυ της εγγενούς ενέργειας ενεργοποίησης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω, η μεταφορά μάζας μέσω του εξωτερικού οριακού στρώματος γίνεται το ελέγχον στάδιο. Η έναρξη των περιορισμένων διαδικασιών διάχυσης μπορεί να μεταβληθεί αλλάζοντας το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, τη δομή πόρων του καταλύτη, το μέγεθος σωματιδίων καταλύτη και την κατανομή των ενεργών θέσεων στα σωματίδια του καταλύτη (67) (68) (69), ωστόσο, αυτοί οι υπολογισμοί είναι πιο αξιόπιστοι για περιπτώσεις όπου είναι γνωστή η εγγενής κινητική της αντίδρασης.

1.5.3 Επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη

Κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά ενός καλού καταλύτη είναι τα εξής:

- Ο καταλύτης πρέπει να επιδεικνύει καλή επιλεκτικότητα για παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων και ελάχιστη παραγωγή ανεπιθύμητων υποπροϊόντων.
- Ο καταλύτης πρέπει να επιτυγχάνει επαρκείς ρυθμούς αντίδρασης στις επιθυμητές συνθήκες αντίδρασης της διαδικασίας (η επίτευξη καλής επιλεκτικότητας είναι συνήθως πιο σημαντική από την επίτευξη υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας).
- Ο καταλύτης πρέπει να παρουσιάζει σταθερή απόδοση σε συνθήκες αντίδρασης για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ή θα πρέπει να είναι δυνατή η επανεπίτευξη καλής απόδοσης με κατάλληλη επεξεργασία του απενεργοποιημένου καταλύτη μετά από σύντομες περιόδους.
- Ο καταλύτης πρέπει να έχει καλή προσβασιμότητα αντιδραστήριων και προϊόντων στις ενεργές θέσεις έτσι ώστε να επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί ανά όγκο αντιδραστήρα.

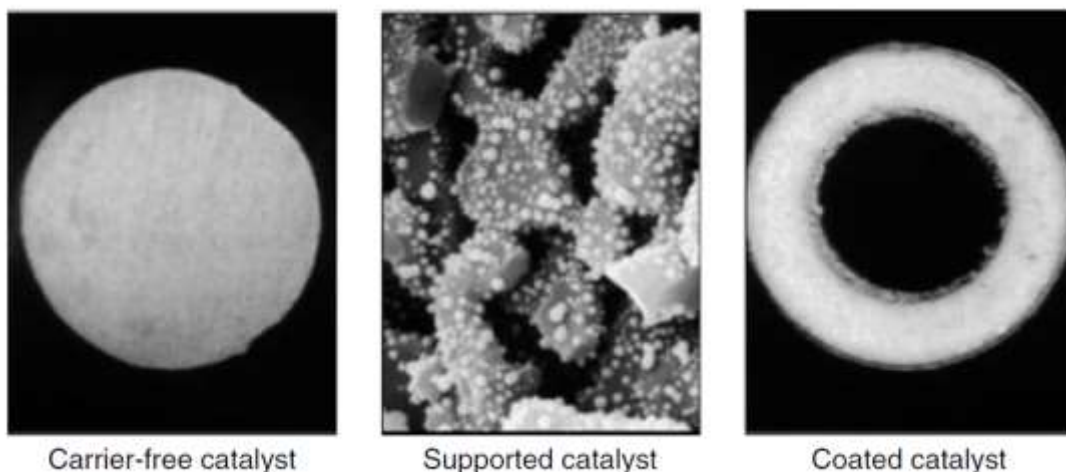
Η αρχή του Sabatier δηλώνει ότι ένας καλός ετερογενής καταλύτης είναι ένα υλικό που παρουσιάζει ενδιάμεση ισχύ αλληλεπίδρασης με τα αντιδραστήρια, τα προϊόντα και τα ενδιάμεσα της καταλυτικής διαδικασίας (70) (71). Οι αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας του καταλύτη με τα διάφορα προσροφημένα είδη του μηχανισμού αντίδρασης που είναι πολύ αδύναμες οδηγούν σε υψηλές ενέργειες ενεργοποίησης για επιφανειακές αντιδράσεις και συνεπώς χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα, ενώ οι αλληλεπιδράσεις του καταλύτη με προσροφημένα είδη που είναι πολύ ισχυρά οδηγούν σε υπερβολικό αποκλεισμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειας από αυτά τα προσροφημένα είδη, οδηγώντας και πάλι σε χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα. (72)

Μεταξύ των ιδιοτήτων των καταλυτών, η δραστηριότητα και η επιλεκτικότητα είναι οι πιο σημαντικές. Άλλοι παράγοντες είναι το κατάλληλο σχήμα, χημική και μηχανική σταθερότητα και διάρκεια ζωής, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από τη σταθερότητα. Η ανάπτυξη ενός στερεού καταλύτη απαιτεί γνώση όχι μόνο των χαρακτηριστικών απόδοσης αλλά και των παραμέτρων που έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση του καταλύτη.

1.5.4 Τύποι ετερογενών καταλυτών

Όσον αφορά το δομικό τους τύπο, οι στερεοί ετερογενείς καταλύτες διακρίνονται σε καταλύτες χωρίς φορέα (carrier free), στηριγμένους (supported catalysts) και επικαλυμμένους (coated catalysts)(Εικόνα 14) :

- Οι καταλύτες χωρίς φορέα, όπως υποδηλώνει το όνομα, αποτελούνται εξ ολοκλήρου από καταλυτικό υλικό.
- Σε στηριγμένους καταλύτες, το καταλυτικά ενεργό υλικό - το οποίο συχνά έχει μόνο περιορισμένη επιφάνεια - αγκυρώνεται και διασκορπίζεται σε φορέα με υψηλή επιφάνεια. Ο ίδιος ο φορέας μπορεί επίσης να είναι καταλυτικά ενεργός. Μπορεί να θεωρηθεί ένας φορέας σαν σφουγγάρι με υψηλό πορώδες και μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Αυτοί οι τύποι καταλύτη χρησιμοποιούν καλύτερα τα ακριβά ενεργά υλικά, όπως τα ευγενή μέταλλα. Χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές παρασκευής, μπορούν να παραχθούν προφίλ συγκέντρωσης του δραστικού συστατικού κατά μήκος της διατομής του υποστρώματος παρόμοια με εκείνη για επικαλυμμένους καταλύτες (72).
- Οι επικαλυμμένοι καταλύτες περιλαμβάνουν ένα λεπτό στρώμα ή κέλυφος δραστικού υλικού κατανεμημένο σε όλη την επιφάνεια ενός αδρανούς φορέα με χαμηλό ή καθόλου πορώδες. Συνήθως, αυτό το κέλυφος του ενεργού υλικού έχει πάχος μόνο μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα. Τα αντιδραστήρια διαχέονται γρήγορα μέσω αυτού του στρώματος, έτσι ώστε ο χρόνος παραμονής στην ενεργή επιφάνεια να είναι πολύ μικρός. Τέτοιοι καταλύτες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή για κινητικά γρήγορες αντιδράσεις όπως μερική οξείδωση και επιλεκτική υδρογόνωση. Σε μερική οξείδωση, ο σύντομος χρόνος παραμονής των προϊόντων απαιτείται για την αποφυγή περαιτέρω οξείδωσης σε ανεπιθύμητες ενώσεις όπως το CO₂. Στις υδρογονώσεις, το λεπτό στρώμα επιτρέπει επίσης την ταχεία πρόσβαση του υδρογόνου στα υποστρώματα υδρογόνωσης (72).



Εικόνα 14. Βασικοί τύποι στερεών ετερογενών καταλυτών

Επιπλέον, αυτοί οι τρεις τύποι ετερογενών καταλυτών μπορούν να κατασκευαστούν σε πολλά διαφορετικά σχήματα και μεγέθη (Εικόνα 15). Στην κατάλυση φάσης πολτού, οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πούδρες αιωρούμενες σε υγρά, ενώ για χρήση σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, οι συνήθεις φυσικές μορφές περιλαμβάνουν σφαίρες, σφαιρίδια, δακτυλίους, προϊόντα εξώθησης και κηρήθρες. Τα τελευταία είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε εργασίες όπου απαιτείται μικρή μείωση της πίεσης (72).



Εικόνα 15. Ποικιλομορφία σε σχήμα και μέγεθος ετερογενών καταλυτών

1.5.5 Σύνθεση ετερογενών καταλυτών με την μέθοδο του εμποτισμού

Ο εμποτισμός είναι η διαδικασία με την οποία ένας συγκεκριμένος όγκος διαλύματος που περιέχει την πρόδρομη ένωση μιας ουσίας έρχεται σε επαφή με το στερεό (υποστήριγμα ή άλλη ενεργή στερεή φάση), η οποία, σε ένα επόμενο στάδιο, ξηραίνεται για να απομακρυνθεί ο απορροφημένος διαλύτης (73). Υπάρχουν δύο μέθοδοι επαφής του στερεού με το διάλυμα που μπορούν να διακριθούν, ανάλογα με τον όγκο του διαλύματος: υγρός εμποτισμός και εμποτισμός αρχικής υγρασίας. Στον υγρό εμποτισμό χρησιμοποιείται περίσσεια διαλύματος. Μετά από ορισμένο χρόνο το στερεό διαχωρίζεται και η περίσσεια του διαλύτη απομακρύνεται με ξήρανση. Στον αρχικό εμποτισμό υγρασίας (που ονομάζεται επίσης ξηρός εμποτισμός) ο όγκος του διαλύματος της κατάλληλης συγκέντρωσης είναι ίσος ή ελαφρώς μικρότερος από τον όγκο πόρων του υποστρώματος ή άλλη ενεργή στερεή φάση. Μόλις ο καταλύτης εμποτιστεί στο υπόστρωμα ή σε άλλη ενεργή στερεή φάση, στη συνέχεια ξηραίνεται και πυρώνεται ή ανάγεται (74). Οι καταλύτες που παράγονται με αυτές τις μεθόδους εμποτισμού συνήθως δεν παράγουν σωματίδια με υψηλή διασπορά λόγω της έλλειψης επαγόμενης αλληλεπίδρασης μεταξύ του πρόδρομης ένωσης και του υποστρώματος, το οποίο επιτρέπει την κινητικότητα του προδρόμου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης.

2 Πειραματικό

2.1 Αντιδραστήρια – Διαλύτες

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ουσίες για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Pt και Ru ήταν το K_2PtCl_4 (Potassium Tetrachloroplatinate(II)) της Sigma-Aldrich καθαρότητας 98% και $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Ruthenium (III) chlorid hydrate) της Chempur καθαρότητας ≥ 99.95 (40.81-Ru). Ως πρόδρομες ενώσεις για τα νανοσωματίδια Mo χρησιμοποιήθηκαν $MoCO_6$ (Molybdenum Hexacarbonyl) της Sigma-Aldrich καθαρότητας 98% καθώς και $MoCl_5$ (Molybdenum (V) Chloride) της Alfa Aesar καθαρότητας 99.6%. Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν απεσταγμένο νερό και δεκαλίνη (Decahydronaphthalene $C_{10}H_{18}$) της Merck καθαρότητας $>99\%$. Πολυ-βινυλπυρολιδόνη (PVP) της TCI μέσου μοριακού βάρους $M_w=40000$ και ολεϊκό οξύ ($C_{18}H_{34}O_2$) της Fluka – Sigma – Aldrich χρησιμοποιήθηκαν ως σταθεροποιητές. Ως αντιδραστήριο για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Ru χημικά, χρησιμοποιήθηκε επίσης βοριοϋδρίδιο του νατρίου (Sodium Borohydride – $NaBH_4$) της Merck. Ως πρόδρομη ένωση για την παρασκευή νανοσωματιδίων χαλκού, χρησιμοποιήθηκε ένυδρο χλωρίδιο του χαλκού ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) της Sigma-Aldrich καθαρότητας $>99.9\%$. CTAB L-ascorbic acid. Το CTAB (βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο) ήταν της VWR Prolabo, ενώ το l-ασκορβικό οξύ της Sigma Aldrich και καθαρότητας 99.7%.

Τα υποστρώματα ενεργού άνθρακα (BIRCH, BIRCH 10% Mo, BIRCH 40% Mo, UNIMI BIRCH, RUSS FW1) καθώς και αυτά της αλούμινας (Al_2O_3 R5 BEADS) δεν είναι εμπορικά και παραλήφθηκαν από άλλα εργαστήρια.

2.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο γεννήτριες υπερήχων: α) η γεννήτρια UIP 500hd της εταιρείας Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm^2 και β) η γεννήτρια υπερήχων της Sonics & Materials Inc., συχνότητας 20 kHz και μέγιστης απόδοσης 750W και ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος κράματος τιτανίου ανθεκτική στη σπηλαίωση (Ti-6Al-4V) επιφάνειας διατομής 1.27 cm^2 .

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε στα SEC πειράματα, καθώς και σε αυτά της κυκλικής βολταμετρίας ήταν ο SP-150 της εταιρείας Bio Logic.

Όπου απαιτήθηκε φυγόκεντρωση, έγινε με την φυγόκεντρο Rotofix 32 A της εταιρείας Windaus.

Όπου απαιτήθηκε σταθερή θερμοκρασία για τα μίγματα, χρησιμοποιήθηκε ο κυκλοφορητής ψύξης/θέρμανσης Julabo F 12 της εταιρείας Windaus.

Η ανάλυση των δειγμάτων με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκε με το Zetasizer Nano ZS της Malvern Panalytical.

Η ανάλυση των δειγμάτων με την μέθοδο της απορρόφησης στο UV-Vis έγινε με το φασματοφωτόμετρο U-5100 της Hitachi.

Για τα πειράματα ετερογενούς κατάλυσης χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος RT 50/250/11 της Nabertherm με τον P330 controller, σε κάθετη διάταξη.

Ο αεριοχρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Scion-436 της Bruker.



Εικόνα 16. Ποτενσιοστάτης SP-150 της Bio Logic



Εικόνα 17. Φασματοφωτόμετρο U-5100 της Hitachi



Εικόνα 18. Γεννήτρια υπερήχων UIP 500hd της Hielscher



Εικόνα 19. Αεριοχρωματογράφος Scion-436 της Bruker

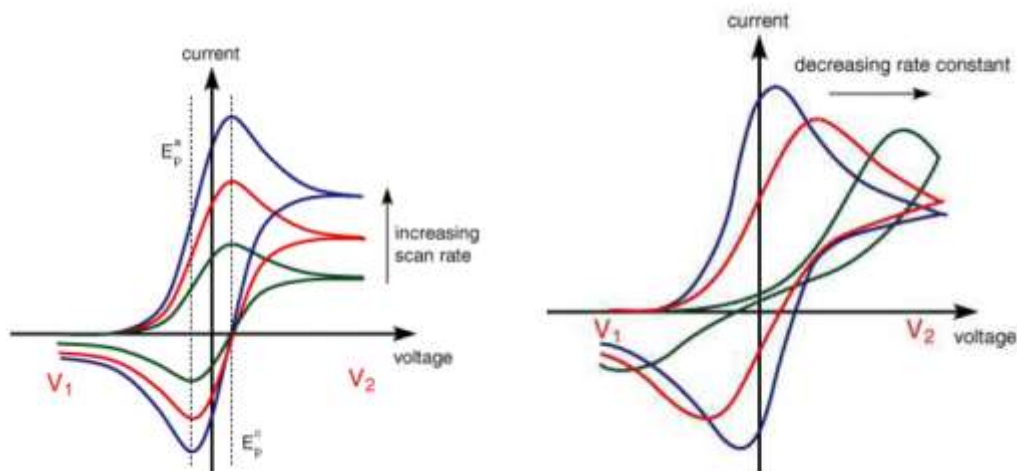
2.3 Τεχνικές

2.3.1 Κυκλική βολταμμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry - CV) είναι μια ισχυρή και δημοφιλής ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιείται συνήθως για τη διερεύνηση των διαδικασιών αναγωγής και οξειδωσης των μοριακών ειδών. Είναι επίσης πολύτιμη για τη μελέτη χημικών αντιδράσεων που ξεκινούν με μεταφορά ηλεκτρονίων, στις οποίες περιλαμβάνεται η κατάλυση (75). Σε αντίθεση με τις δυο μεταβατικές τεχνικές, τη γαβανοστατική και την ποτενσιοστατική, στις οποίες το ρεύμα ή το δυναμικό διατηρούνται σταθερά αντίστοιχα κατά τη μεταβολή του άλλου στην κυκλική βολταμμετρία τόσο το ρεύμα όσο και το δυναμικό μεταβάλλονται ταυτόχρονα. Συνήθως μεταβάλλεται το δυναμικό γραμμικά με το χρόνο με ταχύτητα $v = dE/dt$ που κυμαίνεται από μερικά $mV \cdot s^{-1}$ μέχρι και μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες $V \cdot s^{-1}$ ενώ καταγράφεται το ρεύμα σε συνάρτηση με το δυναμικό. Η βασική τεχνική ονομάζεται βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης του δυναμικού ή απλά γραμμική βολταμμετρία. (76)

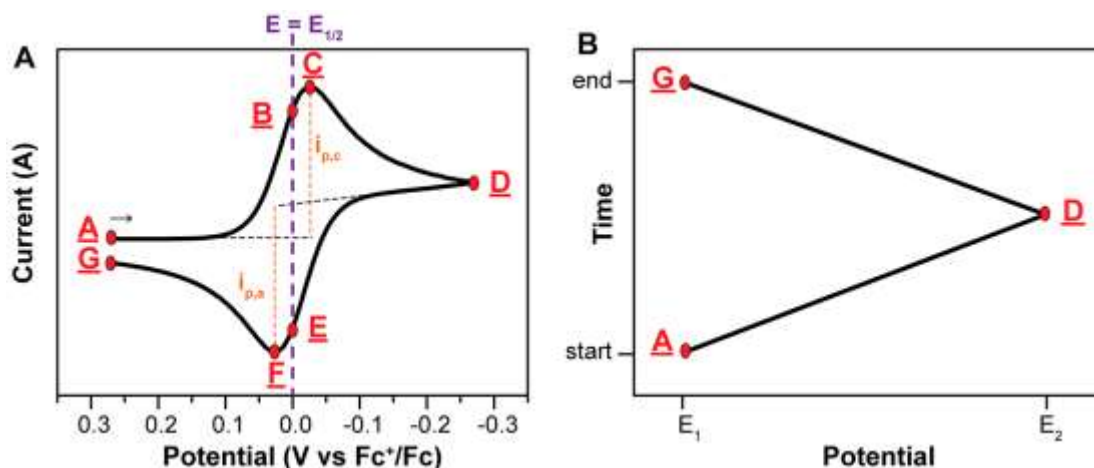
Η πειραματική διάταξη σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια. Το βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο (Counter Electrode), το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode). Μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αντίθετου εφαρμόζεται μια ισοταχώς αυξανόμενη τάση η οποία μετά από μια ορισμένη μέγιστη τιμή αρχίζει να ελαττώνεται και πάλι ισοταχώς μέχρι την αρχική της τιμή. Η αυξομείωση της τάσης ονομάζεται κυκλική μεταβολή τάσης. Από τον

όρο αυτό πήρε το ονομά της και η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας. Ο ρυθμός σάρωσης του πειράματος ελέγχει πόσο γρήγορα σαρώνεται το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Οι ταχύτεροι ρυθμοί σάρωσης οδηγούν σε μείωση του μεγέθους του στρώματος διάχυσης. Κατά συνέπεια, παρατηρούνται υψηλότερα ρεύματα. (77) (78)(Γράφημα 3)



Γράφημα 3. Εξάρτηση του ρυθμού σάρωσης και της σταθερά ρυθμού ως προς τις καμπύλες I-V.

Επειδή η αύξηση και η ελάττωση της εφαρμοζόμενης τάσης γίνεται κατά αυστηρά γραμμικό τρόπο η εξάρτηση αυτής με το χρόνο θα έχει τη μορφή του διαγράμματος που παρουσιάζεται στον πίνακα Β του παρακάτω σχήματος:



Γράφημα 4. Εξάρτηση εφαρμοζόμενου δυναμικού ως προς το χρόνο

Ο πίνακας Β του Γράφημα 4 δείχνει τη σχέση μεταξύ χρόνου και εφαρμοζόμενου δυναμικού, με τον άξονα δυναμικού ως άξονα-x και παρατίθεται σε σχέση με το αντίστοιχο διάγραμμα έντασης ρεύματος – χρόνου του πίνακα Α. Το τμήμα A-G αποτελεί έναν κύκλο της μεταβολής. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι $E_2 < E_1$. Κατά την περίοδο της μετάβασης από το υψηλότερο δυναμικό E_1 στο χαμηλότερο E_2 , δηλαδή ανερχόμενο τμήμα A-D, που στον πίνακα Β αντιστοιχεί χρονικά από την αρχή του κύκλου (start) έως τη στιγμή που φτάνει στο μέσο της περιόδου ((end-start)/2), λαμβάνουν χώρα αναγωγικές δράσεις και ονομάζεται τμήμα καθοδικής σάρωσης. Κατά την αντίστροφη σάρωση, δηλαδή στο τμήμα D-G που αντιστοιχεί σε χρόνο από το μέσο έως το τέλος (end) λαμβάνουν χώρα οξειδωτικές δράσεις και

ονομάζεται τμήμα ανοδικής σάρωσης. Κατά την πορεία ενός τέτοιου κύκλου συμβαίνει μεταβολή σε τρεις παραμέτρους : στην τάση E , στο χρόνο t και στην ένταση του ρεύματος (79) (80) (81).

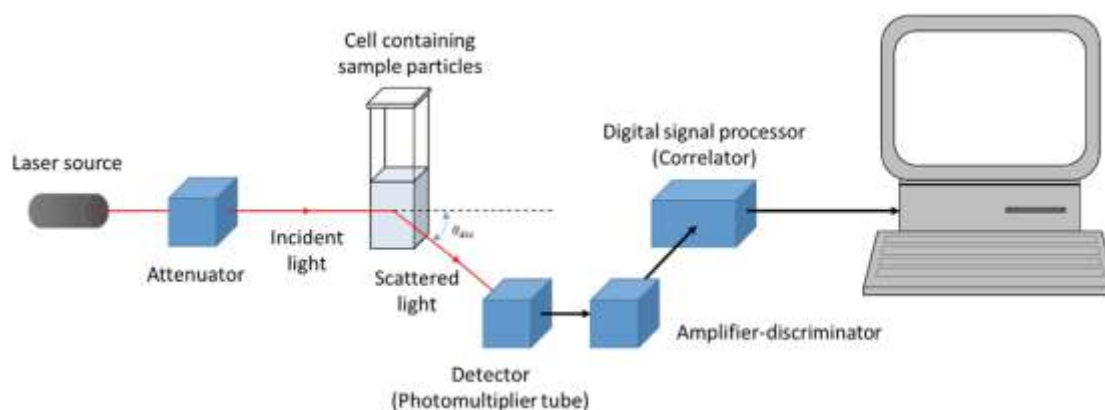
Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται συχνά για τη μελέτη μιας ποικιλίας διαδικασιών οξειδοαναγωγής, για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των προϊόντων αντίδρασης, την παρουσία ενδιάμεσων σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (82) κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων, (83) και την αντιστρεψιμότητα μιας αντίδρασης (84). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της στοιχειομετρίας ηλεκτρονίων ενός συστήματος, του συντελεστή διάχυσης μιας αναλυόμενης ουσίας. Επιπλέον, επειδή η συγκέντρωση είναι ανάλογη με το ρεύμα σε ένα αναστρέψιμο Νερνστιανό σύστημα, η συγκέντρωση ενός άγνωστου διαλύματος μπορεί να προσδιοριστεί δημιουργώντας μια καμπύλη βαθμονόμησης του ρεύματος έναντι της συγκέντρωσης (85).

2.3.2 Δυναμική σκέδαση φωτός

Η δυναμική σκέδαση φωτός (dynamic light scattering, DLS), γνωστή και ως φασματοσκοπία συσχετισμού φωτονίων (photon correlation spectroscopy, PCS) αποτελεί μια πανίσχυρη τεχνική διερεύνησης της δυναμικής διαλυμάτων και μέτρησης του μεγέθους σωματιδίων. Η τεχνική DLS παρέχει σε λίγα λεπτά πληροφορίες σχετικές με τα μεγέθη σωματιδίων με διαμέτρους από λίγα νανόμετρα έως 5 μm . (86).

Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου στηρίζεται στο ότι, τα σωματίδια (μακρομόρια, νανοσωματίδια) βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση μέσα στο μέσο διασποράς. Η συνεχής αυτή κίνηση είναι απόρροια της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεών τους με μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων.

Ένα όργανο DLS αποτελείται από μια πηγή λέιζερ, μια κυψελίδα δείγματος, έναν φωτοανιχνευτή και έναν υπολογιστή με έναν αυτοσυσχετιστή (autocorrelator). Μια τυπική οργανολογική διάταξη DLS δείχνεται στην Εικόνα 20. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται ένα λέιζερ συνεχούς κύματος (CW). Συνήθως χρησιμοποιούνται λέιζερ He-Ne (632.8nm) ή λέιζερ Ar⁺ (488.0nm και 514,5 nm). Η δέσμη του λέιζερ εστιάζει στο μέσο της κυψελίδας του δείγματος που περιέχει τα υπό μέτρηση σωματίδια στο υγρό.



Εικόνα 20. Σχηματική απεικόνιση οργανολογικής διάταξης DLS



Η σκέδαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα διάλυμα οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, οι οποίες συνδέονται με την κίνηση Brown. Κατ' επέκταση, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου. Παράλληλα, ο συντελεστής διάχυσης D περιγράφει τη δυσκολία που αντιμετωπίζει ένα σώμα να κινηθεί μέσα σε ένα διάλυμα. Είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του σωματιδίου και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Stokes-Einstein είναι δυνατός ο υπολογισμός της υδροδυναμικής ακτίνας του σωματιδίου σε αραιά μέσα διασποράς (διαλύματα).

2.3.3 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού

Η μέθοδος UV/Vis βασίζεται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας. Συγκεκριμένα η ακτινοβολία προκαλεί μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στιβάδων. Τα ηλεκτρόνια των μοριακών δεσμικών ή μη δεσμικών τροχιακών χαμηλής ενέργειας μεταπηδούν στα αντιδεσμικά υψηλότερης ενέργειας. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της έντασης της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή (περίπου 100kcal/mole) προκαλεί μεταβολές ηλεκτρονιακές, δόνησης και περιστροφής. Ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών και των γειτονικών ταινιών δόνησης και περιστροφής δεν είναι δυνατός, το τελικό αποτέλεσμα είναι η λήψη ευρείων κορυφών.

Στο υπεριώδες διακρίνονται δύο περιοχές: το εγγύς υπεριώδες (400 με 190nm) και το άπω υπεριώδες (190 με 100nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, διότι η απορρόφηση κάτω από τα 190nm από το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες τα οπτικά εξαρτήματα (κυψελίδες) και από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες.

Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή.

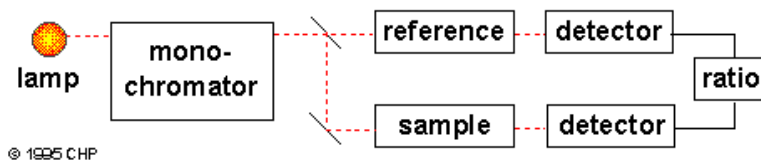
Το μετρούμενο από το φασματόμετρο UV/Vis μέγεθος είναι η διαπερατότητα T , που ορίζεται ως εξής:

$$T = I/I_0$$

όπου I_0 η αρχική ένταση της ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα

Η διαπερατότητα συσχετίζεται με την απορροφητικότητα A μέσω του νόμου Lambert – Beer, σύμφωνα με τον οποίο

$$A = -\log T = -\log(I/I_0)$$



Εικόνα 21. Σχηματική απεικόνιση οργανολογικής διάταξης UV-Vis

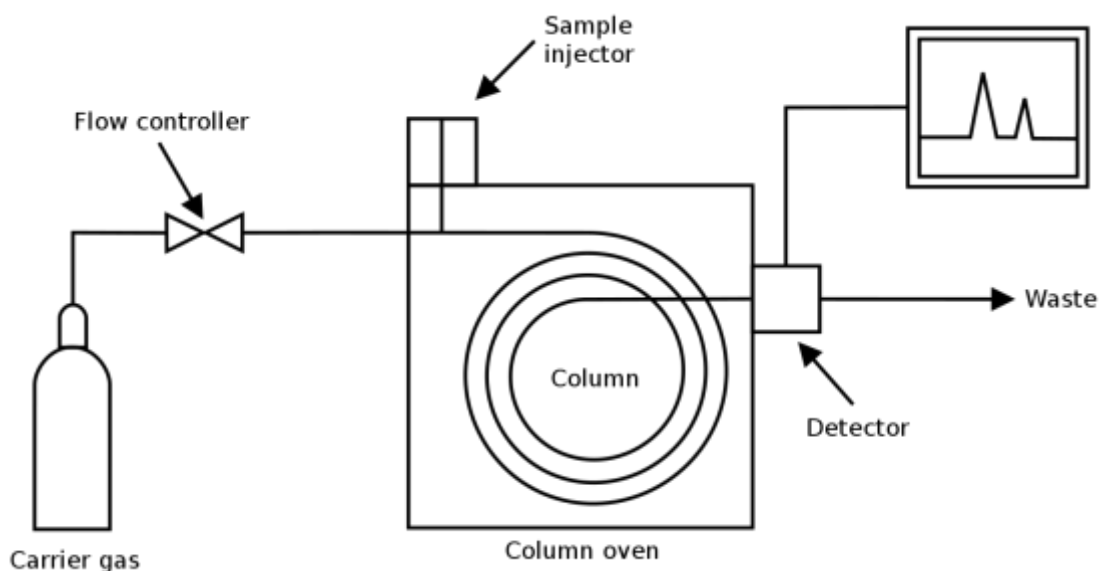
Συνήθως, το όριο ανίχνευσης της φασματοφωτομετρίας UV/Vis είναι 0.1ppm και η ακρίβεια προσεγγίζει το 2–5%

Αναλυτικά, το φασματοφωτόμετρο UV/Vis αποτελείται από τα εξής κύρια μέρη: μια πηγή φωτός, λυχνία υδρογόνου ή δευτερίου για μετρήσεις στο UV, ένα λαμπτήρα βολφραμίου για μετρήσεις στο ορατό, ένα μονοχρωμάτορα για την απομόνωση της ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο λ και δύο ανιχνευτές. Η πειραματική διάταξη συμπληρώνεται από Η/Υ που λειτουργεί ως καταγραφικό και επεξεργαστής των μετρήσεων με τη χρήση του λογισμικού του οργάνου.

2.3.4 Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι ένας κοινός τύπος χρωματογραφίας που χρησιμοποιείται στην αναλυτική χημεία για το διαχωρισμό και την ανάλυση ενώσεων που μπορούν να εξατμιστούν χωρίς να αποσυντεθούν. Οι τυπικές χρήσεις του GC περιλαμβάνουν τον έλεγχο της καθαρότητας μιας συγκεκριμένης ουσίας ή τον διαχωρισμό των διαφόρων συστατικών ενός μίγματος (μπορούν επίσης να προσδιοριστούν οι σχετικές ποσότητες τέτοιων συστατικών). Σε ορισμένες περιπτώσεις, το GC μπορεί να βοηθήσει στον προσδιορισμό μιας ένωσης. Στην παρασκευαστική χρωματογραφία, το GC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή καθαρών ενώσεων από ένα μείγμα (87) (88). Στην αέρια χρωματογραφία, η κινητή φάση (ή "κινούμενη φάση") είναι ένα αδρανές φέρον αέριο, συνήθως ήλιο ή άζωτο. Το ήλιο παραμένει το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο φέρον αέριο σε περίπου 90% των οργάνων, αν και το υδρογόνο προτιμάται για βελτιωμένους διαχωρισμούς (89). Η στατική φάση είναι ένα μικροσκοπικό στρώμα υγρού ή πολυμερούς σε ένα αδρανές στερεό υπόστρωμα, μέσα σε ένα κομμάτι γυάλινου ή μεταλλικού σωλήνα που ονομάζεται στήλη. Το όργανο που χρησιμοποιείται για την εκτέλεση αεριοχρωματογραφίας ονομάζεται «αεριοχρωματογράφος». Οι αέριες ενώσεις που αναλύονται αλληλεπιδρούν με τα τοιχώματα της στήλης, η οποία είναι επικαλυμμένη με στάσιμη φάση (87). Ο ρυθμός με τον οποίο εξελίσσονται τα μόρια κατά μήκος της στήλης εξαρτάται από την ισχύ της προσρόφησης, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τον τύπο του μορίου, τις χημικές και φυσικές του ιδιότητες και από τα υλικά στατικής φάσης. Όσο μεγαλύτερη η χημική συγγένεια ανάμεσα στα συστατικά του αερίου μίγματος και στη στατική φάση, τόσο ο χρόνος συγκράτησης των συστατικών είναι μεγαλύτερος. Για την ανάλυση πολικών ενώσεων χρησιμοποιούνται στήλες με πολικό υλικό πλήρωσης, ενώ για την ανάλυση μη πολικών ενώσεων χρησιμοποιούνται μη πολικές στήλες. Οι στήλες οι οποίες χρησιμοποιούνται πλέον, είναι τριχοειδείς με διάμετρο 0.03-1 mm και μήκος 25- 100 m. Δεδομένου ότι κάθε τύπος μορίου έχει διαφορετικό ρυθμό προόδου, τα διάφορα συστατικά του μίγματος αναλύτη διαχωρίζονται καθώς εξελίσσονται κατά μήκος της στήλης και φτάνουν στο τέλος της στήλης σε διαφορετικούς χρόνους (χρόνος συγκράτησης). Ένας ανιχνευτής χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της ροής εξόδου από τη στήλη. Έτσι, μπορεί να προσδιοριστεί ο χρόνος κατά τον οποίο κάθε συστατικό φτάνει στην έξοδο και η ποσότητα αυτού του συστατικού. Γενικά,

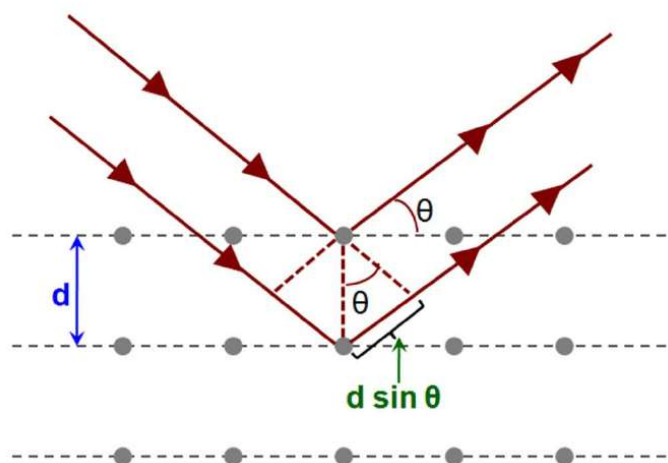
οι ουσίες προσδιορίζονται (ποιοτικά) με τη σειρά με την οποία αναδύονται (έκλυση) από τη στήλη και από το χρόνο κατακράτησης του αναλύτη στη στήλη. Άλλες παράμετροι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αλλαγή της σειράς ή του χρόνου κατακράτησης είναι ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου, το μήκος της στήλης και η θερμοκρασία. Ένα τυπικό διάγραμμα αέριας χρωματογραφίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 22. Σχηματική απεικόνιση οργανολογικής διάταξης GC

2.3.5 Περίθλαση ακτίνων-X

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X (X-ray crystallography) είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της ατομικής και μοριακής δομής ενός κρυστάλλου, στον οποίο τα κρυσταλλικά άτομα προκαλούν σε μια δέσμη προσπίπτουσών ακτίνων X να περιθλάται σε πολλές ειδικές κατευθύνσεις. Μετρώντας τις γωνίες και τις εντάσεις αυτών των περιθλώμενων δεσμών, ένας κρυσταλλογράφος μπορεί να παράξει μια τρισδιάστατη εικόνα της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Από αυτήν την ηλεκτρονική πυκνότητα, μπορούν να προσδιοριστούν οι μέσες θέσεις των ατόμων στον κρύσταλλο, καθώς και οι χημικοί δεσμοί τους, η αταξία και διάφορες άλλες πληροφορίες.



Εικόνα 23. Περίθλαση ακτίνων-X σε μια κρυσταλλική δομή



Ο Bragg θεώρησε το κρύσταλλο σαν μια ομάδα παραλλήλων και ισαπεχόντων κρυσταλλικών επιπέδων απόστασης d . Αν πάνω σε έναν κρύσταλλο προσπέσει ακτινοβολία μήκους κύματος λ κατά μια συγκεκριμένη διεύθυνση και υπάρχει στον κρύσταλλο ομάδα παραλλήλων κρυσταλλικών επιπέδων απόστασης μεταξύ τους d , τα οποία βρίσκονται υπό γωνία θ ως προς την προσπίπτουσα Εικόνα 23, και είναι τέτοια ώστε να υπάρχει ακέραιος n που να ικανοποιεί την εξίσωση του Bragg, τότε θα υπάρξει μέγιστο εντάσεως κατά τη διεύθυνση της ανακλώμενης πάνω σε αυτά τα επίπεδα.

Η εξίσωση του Bragg είναι η : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$, όπου

λ : μονοχρωματική ακτινοβολία (γνωστού μήκους κύματος)

d : Απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων (υπολογίζεται)

n : ακέραιος που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης

Οι θεωρήσεις κατά Bragg είναι:

- Οι «ανακλώμενες» από διαδοχικά επίπεδα πρέπει να συμβάλλουν εποικοδομητικά πράγμα που συμβαίνει μόνο για ορισμένες γωνίες προσπτώσεως άρα και ανακλάσεως.
- Η απόσταση d μεταξύ των επιπέδων να είναι παραπλήσια του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.
- Τα άτομα να είναι περιοδικά διατεταγμένα στο χώρο. (90)

Σε μέτρηση περίθλασης ακτίνων X μοναδικού κρυστάλλου, ένας κρύσταλλος τοποθετείται σε γωνιόμετρο (goniometer). Το γωνιόμετρο χρησιμοποιείται για να τοποθετήσει τον κρύσταλλο σε επιλεγμένους προσανατολισμούς. Ο κρύσταλλος βομβαρδίζεται με εστιασμένη με ακρίβεια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X , παράγοντας πρότυπο περίθλασης κανονικά διαταγμένων σημείων γνωστών ως *ανακλάσεις (reflections)*. Οι δισδιάστατες εικόνες που λαμβάνονται με διαφορετικές περιστροφές μετατρέπονται σε τρισδιάστατα πρότυπα πυκνότητας ηλεκτρονίων του κρυστάλλου χρησιμοποιώντας τη μαθηματική μέθοδο μετασχηματισμών Φουριέ, σε συνδυασμό με γνωστά χημικά δεδομένα του δείγματος. Εάν οι κρύσταλλοι είναι πολύ μικροί μπορεί να προκύψει χαμηλή ανάλυση (ασάφεια) ή ακόμα και σφάλματα, ή μη αρκετή ομοιομορφία στην εσωτερική τους σύσταση (91).

2.3.6 Θερμο-προγραμματισμένες μέθοδοι

Η θερμο-προγραμματισμένη οξειδωση (TPO - Temperature Programmed Oxidation) είναι μια διαδικασία χαρακτηρισμού υλικών που θερμαίνει ένα δείγμα ενός στοιχείου ή μιας ένωσης, και στη συνέχεια, στη θερμική διέγερση που λαμβάνει χώρα μπορεί να καθορίσει την οξειδωση. Αυτό είναι σημαντικό κατά τη διερεύνηση της κατάλυσης. Η φύση αυτών των μετρήσεων απαιτεί θερμαντικό μέσο, συνήθως κλίβανο ή μικροαντιδραστήρα, που μπορεί να αυξήσει τη θερμοκρασία του δείγματος με ακριβή θερμικό προγραμματισμό και σε υψηλές τιμές, για παράδειγμα, ένα βήμα μεγέθους $1-20^\circ\text{C}$ έως 1000°C . Αυτό χρησιμοποιείται παράλληλα με ένα ενσωματωμένο φασματομέτρο μάζας για την ανάλυση οποιασδήποτε καταλυτικής δραστηριότητας σε πραγματικό χρόνο, καθώς ένα αέριο ροής περνά πάνω από το δείγμα κατά την προγραμματισμένη αύξηση θερμοκρασίας (92).

Η θερμο-προγραμματισμένη αναγωγή (TPR - Temperature Programmed Reduction) είναι μια αναλυτική τεχνική που εξετάζει τη χημεία επιφανείας των μεταλλικών οξειδίων υπό διάφορες θερμικές συνθήκες, η οποία είναι ένας σημαντικός παράγοντας στις μελέτες κατάλυσης. Με συνδυασμό της τεχνικής TPR με φασματοσκοπία μάζας μπορούν να

υπολογιστούν ποσοτικά και ποιοτικά δεδομένα σχετικά με την αναγωγή των μειγμάτων αερίων που ρέουν πάνω από μεταλλικά δείγματα. Αυτή η διαδικασία είναι αναπόσπαστη για την έρευνα των καταλυτών, καθώς παρέχει ακριβείς πληροφορίες σχετικά με τους ρυθμούς αναγωγής του αερίου παρουσία μεταλλικών επιφανειών, παρέχοντας συμπεράσματα σχετικά με την αναπαραγωγικότητα του καταλύτη και υποστηρίζοντας τον ποιοτικό έλεγχο των υπάρχουσών καταλυτικών ουσιών, θέτοντας σημεία αναφοράς ή προφίλ αναγωγής που πρέπει να τηρούν οι ιδανικά κατασκευασμένοι καταλύτες (93).

Με τη θερμο-προγραμματισμένη εκρόφηση (TPD - Temperature Programmed Desorption) ή τη φασματομετρία θερμικής εκρόφησης (TDS - Thermal Desorption Spectrometry), μπορεί να χαρακτηριστεί η επιφανειακή σύνθεση ενός υποστρώματος. Αυτές οι αναλυτικές τεχνικές επιτρέπουν τη διερεύνηση της κινητικής της προσρόφησης μέσω της αποσύνδεσης των αερίων που προσροφώνται σε επιφάνειες. Όταν ένα δείγμα σε θάλαμο κενού θερμαίνεται, τα μόρια του αποκτούν αρκετή ενέργεια για να ξεπεράσουν το φράγμα ενεργοποίησης. Αυτό οδηγεί σε εκρόφηση.

Τα προσροφητικά αφήνουν την επιφάνεια σε μορφή αερίου λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται ένα φασματόμετρο μάζας για την ανάλυση των προσροφητικών. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η εκρόφηση και να βρεθούν οι ενέργειες δεσμών των αναλυτών σε σχέση με το διάγραμμα της φασματοσκοπίας μάζας.

Τα ποσοτικά και ποιοτικά δεδομένα των ατομικών και μοριακών δειγμάτων που έχουν υποστεί ανόπτηση στην επιφάνεια του αναλυθέντος υποστρώματος μπορούν να ληφθούν από την ανάλυση των φασμάτων που προκύπτουν. Τα δεδομένα από γνωστά προσροφητικά μπορούν να αναλυθούν και να ποσοτικοποιηθούν, και η ύπαρξη μη επιθυμητών προσμίξεων μέσα σε μια μήτρα δείγματος μπορεί να αναγνωριστεί χρησιμοποιώντας TDS.

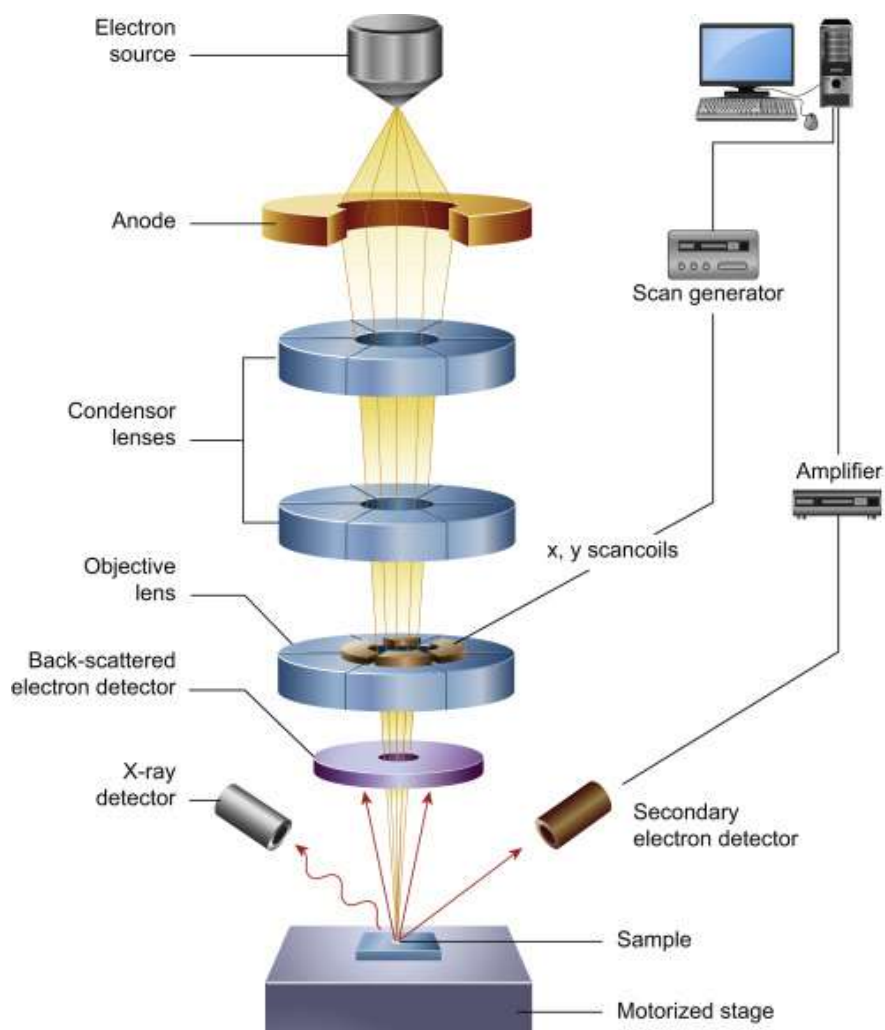
2.3.7 Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES), που αναφέρεται επίσης ως φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES), είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση χημικών στοιχείων. Είναι ένας τύπος φασματοσκοπίας εκπομπών που χρησιμοποιεί το επαγωγικά συνδεδεμένο πλάσμα για την παραγωγή διεγερμένων ατόμων και ιόντων που εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε μήκη κύματος που χαρακτηρίζουν ένα συγκεκριμένο στοιχείο. Το πλάσμα είναι πηγή υψηλής θερμοκρασίας ιονισμένου αερίου, συνήθως αργού. Το πλάσμα διατηρείται και συντηρείται με επαγωγική σύζευξη από ψυχρά ηλεκτρικά πηνία σε συχνότητες megahertz. Η θερμοκρασία πηγής κυμαίνεται από 6000 έως 10.000 K. Η ένταση των εκπομπών από διάφορα μήκη κύματος φωτός είναι ανάλογη με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων μέσα στο δείγμα (94).

2.3.8 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένας τύπος μικροσκοπίου ηλεκτρονίων που παράγει εικόνες ενός δείγματος με σάρωση της επιφάνειας με μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με άτομα στο δείγμα, παράγοντας διάφορα σήματα που περιέχουν πληροφορίες σχετικά με την επιφανειακή τοπογραφία και τη σύνθεση του δείγματος. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνεται σε ένα ψηφιογραφικό σχέδιο σάρωσης και η θέση της δέσμης συνδυάζεται με την ένταση του ανιχνευόμενου σήματος για την παραγωγή μιας εικόνας. Στην πιο κοινή λειτουργία SEM, τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από άτομα διεγερμένα από τη δέσμη ηλεκτρονίων ανιχνεύονται

χρησιμοποιώντας έναν δευτερεύοντα ανιχνευτή ηλεκτρονίων (ανιχνευτής Everhart-Thornley). Ο αριθμός των δευτερογενών ηλεκτρονίων που μπορούν να ανιχνευθούν, και συνεπώς η ένταση του σήματος, εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από την τοπογραφία δείγματος. Ορισμένα SEM μπορούν να επιτύχουν αναλύσεις καλύτερα από 1 νανόμετρο (95).



Εικόνα 24. Γραφική απεικόνιση αρχής λειτουργίας ενός μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης

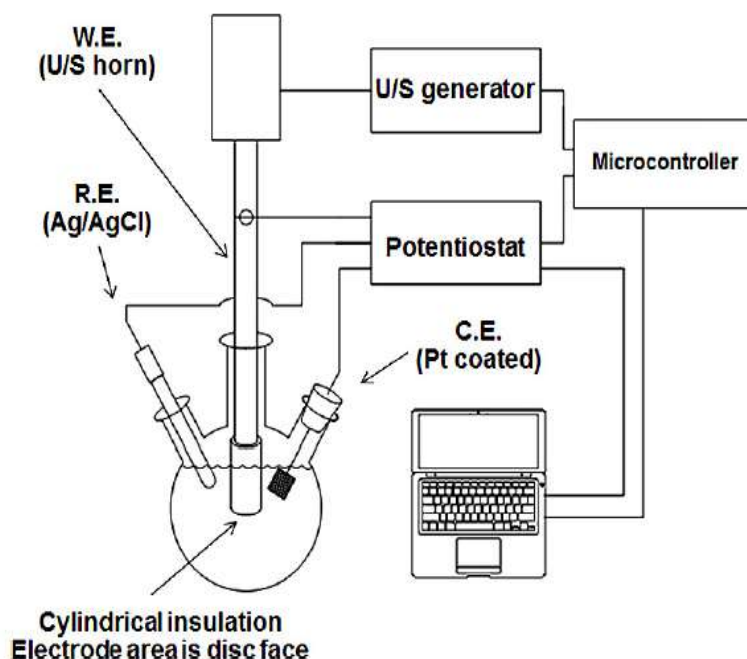
2.4 Πειραματική διαδικασία

2.4.1 Σύνθεση και ταυτόχρονη εναπόθεση Pt 1% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα με ηχοηλεκτροχημική μέθοδο (SEC)

Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων παραλήφθησαν υποστρώματα ενεργού άνθρακα σημάδας δεδομένης περιεκτικότητας Mo %w/w. Συγκεκριμένα 10%, 40% καθώς και ενεργός άνθρακας χωρίς εναπόθεση Mo. Έγινε προσπάθεια ταυτόχρονης σύνθεσης νανοσωματιδίων Pt και εναπόθεσής τους στα υποστρώματα με ηχο-ηλεκτροχημική μέθοδο (sono-electrochemical – SEC). Έγινε συνδυασμός γαλβανοστατικής παλμικής ηλεκτροδιάθεσης και παλμικών υπερήχων υψηλής ισχύος, χαμηλής συχνότητας (20 kHz).

Όλα τα πειράματα SEC καθώς και αυτά της κυκλικής βολταμετρίας (CV) έγιναν σε ένα τυπικό κελί τριών ηλεκτροδίων συνδεδεμένο με έναν Bio-Logic EC Lab SP150 ποτενσιοστάτη. Στην πειραματική διάταξη Εικόνα 25. ως αντιηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα πλέγμα

επιπλατινωμένου τιτανίου, ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου σε κορεσμένο χλωριούχο κάλιο (Ag/AgCl/KCl). Ως ηλεκτρόδιο εργασίας αλλά και ως μέσο ηχοβόλησης χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος κράματος τιτανίου ανθεκτική στη σπηλαιώση (Ti-6Al-4V) επιφάνειας διατομής 1.27cm^2 . Το ηχο-ηλεκτρόδιο αυτό περιμετρικά καλύφθηκε με Teflon έτσι ώστε σε επαφή με το μίγμα να βρίσκεται μόνο η κάθετη διατομή του. Ήταν συνδεδεμένο σε μια γεννήτρια υπερήχων της Sonics & Materials Inc., συχνότητας 20 kHz και μέγιστης απόδοσης 750W. Κατά τη διάρκεια των SEC πειραμάτων, η γεννήτρια λειτούργησε στο 19% της μέγιστης έντασης της και επιλέχθηκαν κύκλοι των 600ms στους οποίους ένας γαβανοστατικός παλμός -12mA (200ms) ακολουθείται από έναν υπερηχητικό παλμό (200ms) και εν τέλει από μια περίοδο ηρεμίας (200ms). Στη συγκεκριμένη ένταση της γεννήτριας επιτεύχθηκε ταυτόχρονη ταλάντωση του tip της εκτεθειμένης πλευράς της ράβδου, καθώς και η ανάδευση του υποστρώματος σε όλο τον όγκο του μίγματος. Συνολικά για κάθε πείραμα επιλέχθηκαν 15000 κύκλοι, δηλαδή συνολικά 2.5h πειράματος, όπως φαίνεται στο Γράφημα 5. Ο συγχρονισμός της γεννήτριας υπερήχων και του ποτενσιοστάτη επιτεύχθηκε μέσω ενός μικροελεγκτή μονής πλακέτας τύπου Arduino UNO.



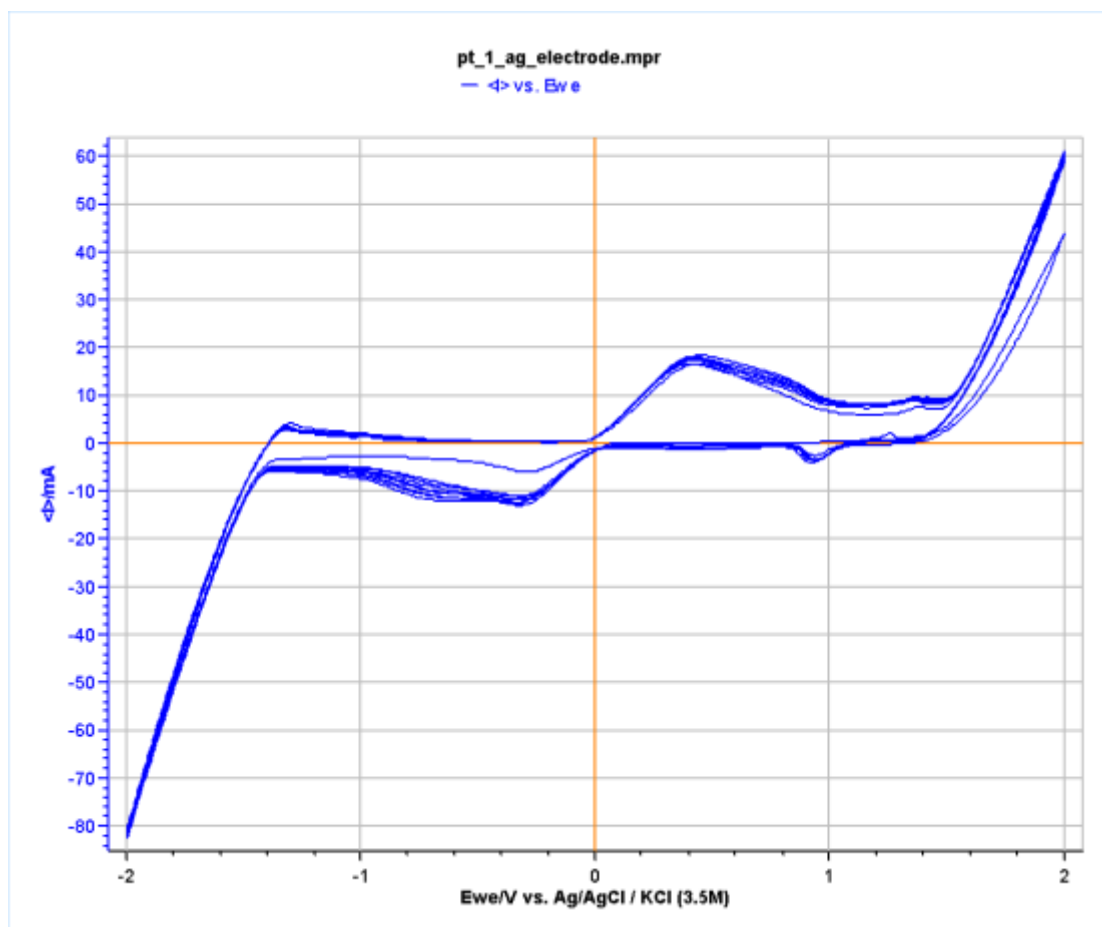
Εικόνα 25. Πειραματική διάταξη ηχοηλεκτροχημικών πειραμάτων ταυτόχρονης παραγωγής και εναπόθεσης νανοσωματιδίων Pt

Το όξινο ηλεκτρολυτικό μίγμα περιείχε 10mg (2.25% w/w Pt ως προς το υπόστρωμα) τετραχλωροπλατινικό κάλιο (potassium tetrachloroplatinate (II) - K_2PtCl_4) ως πρόδρομη ένωση Pt, 2.1g (10g/L), πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP, $M_w = 55000\text{ g mol}^{-1}$) ως σταθεροποιητή νανοσωματιδίων και αναστολέα υπερανάπτυξής τους, υδροχλωρικό οξύ (HCl) έως ότου $\text{pH}=1$ και 40ml υδατικό διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl) 3M ως βοηθητικό ηλεκτρολύτη. 210 ml απεσταγμένου νερού χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτης. 210mg (10 g/l) ενεργού άνθρακα BIRCH ή BIRCH 10% Mo στα αντίστοιχα πειράματα, προστέθηκαν στο μίγμα ως εναιώρημα ηλεκτροκαταλυτικού υποστρώματος με σκοπό την ταυτόχρονη ηχο-ηλεκτροχημική παραγωγή νανοσωματιδίων Pt και διακόσμηση των υποστρωμάτων. Στην περίπτωση του ή BIRCH 40% Mo προστέθηκαν 105 mg λόγω περιορισμένης ποσότητας. Το μίγμα καθ' όλη τη

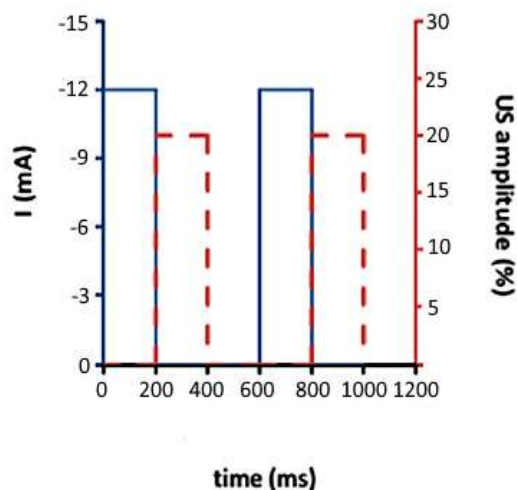
διάρκεια του πειράματος τοποθετήθηκε σε υδατικό λουτρό θερμοκρασίας 25°C και σε ατμόσφαιρα αζώτου καθώς διοχετευόταν συνεχώς καθαρό άζωτο με παροχή 10ml/min.

Οι υπερηχητικοί παλμοί που επιβάλλονται περιοδικά προσφέρουν τρεις δραστηριότητες μείζονος σημασίας: (α) άμεση απόσπαση των νεοσυντιθέμενων νανοσωματιδίων Pt έπειτα από τη σύνθεσή τους στην επιφάνεια του ηχο-ηλεκτροδίου, (β) πλήρη ανάμιξη του υποστρώματος σε όλο τον όγκο του μίγματος λόγω ανατάραξης, και (γ) την ομοιόμορφη διασπορά του PVP καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η διατήρηση της εναιώρησης του υποστρώματος καθώς και η διασπορά του PVP είναι δύο σημαντικές παράμετροι για την εξέλιξη του πειράματος καθώς η σύνθεση νανοσωματιδίων Pt συμβαίνει κυρίως στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα στο σημείο που αυτός εφάπτεται στην ελεύθερη επιφάνεια της ράβδου. Εάν τη στιγμή του γαλβανοστατικού παλμού ηλεκτραπόθεσης στο μείγμα, στην ελεύθερη επιφάνεια της ράβδου πρέπει να υπάρχει ομογενής ποσότητα ενεργού άνθρακα και PVP, αναμένεται ότι η πυρήνωση και οι περιοχές ανάπτυξης νανοσωματιδίων Pt θα γίνουν σε πολλαπλά σωματίδια ενεργού άνθρακα ταυτόχρονα.

Προτού γίνει η έναρξη των SEC πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry - CV) (Εικόνα 26) σε μίγμα ομοιόμορφο αυτών των SEC πειραμάτων, προκειμένου να αποφασιστεί η ένταση του γαλβανοστατικού παλμού στο οποίο γίνεται η άνοδος της Pt, και εκτιμήθηκε στα -12mA. Ως εύρος δυναμικού επιλέχθηκε το διάστημα (-2,2) e/V ενώ ως ρυθμός σάρωσης $v=0.1V/s$.



Εικόνα 26. Κυκλική βολταμετρία σε μίγμα με πρόδρομη ένωση Pt



Γράφημα 5. Μέθοδος συνδυασμού γαλβανοστατικού παλμού-ηχοβόλησης-παύσης

2.4.2 Σύνθεση και εναπόθεση Mo/MoO_x 40% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα και αλούμινας με ηχοχημική μέθοδο (SONO)

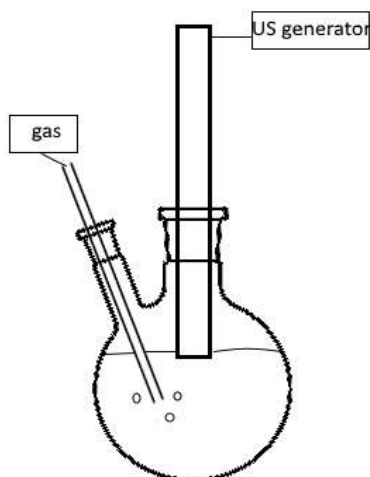
Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων παραλήφθησαν διαφορετικά υποστρώματα ενεργού άνθρακα (AC BIRCH/ RUSS FW1) καθώς και beads αλούμινας (Al₂O₃ R5 BEADS) άνευ διακόσμησης. Έγινε προσπάθεια σύνθεσης νανοσωματιδίων Mo-MoO_x ηχοχημικά και έπειτα προσπάθεια εναπόθεσής τους 40% w/w στα υποστρώματα επίσης ηχοχημικά. Για τα συγκεκριμένα πειράματα η γεννήτρια UIP 500hd της εταιρείας Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχοδίο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm².

2.4.2.1 Σύνθεση

Σε 200 ml απεσταγμένου νερού προστέθηκαν για κάθε πείραμα 280mg χλωρίδιο του μολυβδαινίου (Molybdenum V Chloride) και 2g PVP με σκοπό τη σταθεροποίηση και καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων. Ακολούθησε ηχοβόληση 1 ώρας σε ένταση 80% της μέγιστης και συγκεκριμένα 100W/cm² ως προς την ελεύθερη επιφάνεια του ηχοδίου που βρίσκεται σε επαφή με το μίγμα.

2.4.2.2 Εναπόθεση

Έπειτα, προστέθηκαν στο υπάρχον μίγμα 245mg κάθε υποστρώματος αντίστοιχα. Ακολούθησε ηχοβόληση για 1.5 h σε κάθε πείραμα, με τις ίδιες συνθήκες και τέλος παρελήφθησαν τα δείγματα. Τα μίγματα ήταν ανοιχτά στην ατμόσφαιρα και βρισκόντουσαν σε λουτρό πάγου καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



Εικόνα 27. Πειραματική διάταξη ηχοχημικών πειραμάτων

2.4.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων Pt

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων έγινε προσπάθεια σύνθεσης νανοσωματιδίων πλατίνας (Pt).

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Pt σε μίγμα 120ml απεσταγμένου νερού προστέθηκαν 70.5mg PVP ως σταθεροποιητής και 43.7 mg K_2PtCl_4 ως πρόδρομη ένωση Pt. Επιλέχθηκε ατμόσφαιρα υδρογόνου και παροχή 20ml/min ενώ για την ηχοβόληση η γεννήτρια UIP 500hd της Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm^2 . Το μίγμα βρισκόταν σε λουτρό πάγου-νερού και πείραμα είχε διάρκεια τριών ωρών ενώ κάθε μισή ώρα λαμβανόταν δείγμα 0.2 ml για DLS καθώς και λήψη φωτογραφίας και θερμομέτρηση.

2.4.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo υπό ατμόσφαιρα αέρα και αζώτου.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων έγινε προσπάθεια σύνθεσης νανοσωματιδίων μολυβδαινίου (Mo) υπό διαφορετικές συνθήκες ατμόσφαιρας (αέρα και N_2).

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Mo σε μίγμα 120ml δεκαλίνης (Decahydronaphthalene) προστέθηκαν 630 μl ολεικού οξέος ως σταθεροποιητής και 100 mg $MoCO_6$ (molybdenum hexacarbonyl) ως πρόδρομη ένωση Mo. Χρησιμοποιήθηκε η γεννήτρια UIP 500hd της Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm^2 . Έγιναν δύο πειράματα τα οποία διαφοροποιήθηκαν στην ατμόσφαιρα που βρισκόταν το μίγμα. Στο ένα επιλέχθηκε ατμόσφαιρα αζώτου με παροχή 10ml/min, ενώ το άλλο μίγμα έμεινε ανοιχτό στην ατμόσφαιρα. Και τα δύο πειράματα είχαν διάρκεια τριών ωρών ενώ και τα δύο μίγματα ήταν σε λουτρό πάγου-νερού. Κάθε μισή ώρα λαμβανόταν δείγμα 0.2 ml για DLS καθώς και λήψη φωτογραφίας και θερμομέτρηση.

2.4.5 Σύνθεση νανοσωματιδίων Ru με ηχοχημική και χημική μέθοδο

Για την παραγωγή Ru ηχοχημικά παρασκευάστηκε μείγμα με διαλύτη 200 ml ισοπροπανόλης (2-propanol). Σε αυτό προστέθηκαν 10 ml απιονισμένου νερού, 0.5g PVP και 1.5 g ολεικού οξέος ως σταθεροποιητές, 10 ml υπερχλωρικού οξέος ($HClO_4$) και 262.6 mg χλωριούχου ρουθηνίου ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$) ως πρόδρομη ένωση Ru. Πραγματοποιήθηκε εξαέρωση με παροχή 250ml/min μίγματος αζώτου-ηλίου (N_2-He) και έπειτα επιλέχθηκε σταθερή παροχή N_2 40

ml/min. Επιλέχθηκε η γεννήτρια υπερήχων της Sonics & Materials Inc., συχνότητας 20 kHz και μέγιστης απόδοσης 750W στο 19% της μέγιστης έντασης της και ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος κράματος τιτανίου ανθεκτική στη σπηλαίωση (Ti-6Al-4V) επιφάνειας διατομής 1.27cm². Το μίγμα βρισκόταν σε υδατικό λουτρό σταθερής θερμοκρασίας 21°C ενώ το πείραμα είχε διάρκεια 13 ώρες.

Για την παραγωγή νανοσωματιδίων Ru μέσω χημικής αναγωγής παρασκευάστηκε μίγμα με διαλύτη απεσταγμένο νερό 100 ml. Σε αυτό προστέθηκαν 0.2 mM RuCl₃·3H₂O (56.7mg) ως πρόδρομη ένωση Ru, 2g PVP ως σταθεροποιητής και 226mg βοριοϋδρίδιο του νατρίου (Sodium Borohydride – NaBH₄) ως αναγωγικό μέσο. Επιλέχθηκε παροχή 240ml/min N₂ και 40ml/min He Το πείραμα έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, υπό συνεχή ανάδευση και είχε διάρκεια 1 ώρα.

2.4.6 Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo και Ru και εναπόθεσή τους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα

Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων παραλήφθησαν υποστρώματα ενεργού άνθρακα BIRCH UNIMI και σε αυτά έγινε προσπάθεια εναπόθεσης νανοσωματιδίων μολυβδαινίου και ρουθηνίου στις εξής συγκεντρώσεις κατά βάρος: UNIMI BIRCH- Mo 10%-Ru 1% και UNIMI BIRCH- Mo 40%-Ru 1% στα οποία το Ru παρασκευάστηκε ηχοχημικά (στους πίνακες αναφέρονται UNIMI BIRCH-Mo10-Ru και UNIMI BIRCH-Mo40-Ru αντίστοιχα) καθώς και UNIMI BIRCH – Ru 1%, UNIMI BIRCH – Mo 10% - Ru 1% στα οποία το Ru παρασκευάστηκε χημικά (στους πίνακες αναφέρονται UNIMI BIRCH-Ru2 και UNIMI BIRCH-Mo10-Ru2 αντίστοιχα).

2.4.6.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo/MoO_x

Τα νανοσωματίδια Mo/MoO_x παρασκευάστηκαν ηχοχημικά σε πέντε διαφορετικά μίγματα. Σε όλα ως διαλύτης για κάθε μίγμα χρησιμοποιήθηκαν 120ml δεκαλίνης, 630ml ολεϊκού οξέος ως σταθεροποιητής και MoCO₆ ως πρόδρομη ένωση νανοσωματιδίων Mo. Χρησιμοποιήθηκε η γεννήτρια UIP 500hd της Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm². Σε καθένα από τα τέσσερα δείγματα προστέθηκαν από 100 mg MoCO₆ και σε ένα προστέθηκαν 200mg MoCO₆. Τα μίγματα ήταν ανοιχτά στην ατμόσφαιρα, σε λουτρό πάγου-νερού και κάθε πείραμα διήρκεσε 1 ώρα.

2.4.6.2 Εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo/MoO_x

Στην προσπάθεια εναπόθεσης 10% Mo σε ενεργό άνθρακα UNIMI BIRCH, προστέθηκαν 500mg ενεργού άνθρακα σε μίγμα νανοσωματιδίων Mo/MoO_x με αρχική ποσότητα 100mg MoCO₆ και ακολούθησε ηχοβόληση για 1.5h με συνθήκες ίδιες με τις προαναφερθείσες. Εφόσον χρειάζονταν δύο batches UNIMI BIRCH 10% Mo, αυτό επαναλήφθηκε με ακόμη 500mg UNIMI BIRCH και ένα μίγμα νανοσωματιδίων Mo αρχικής ποσότητας 100mg MoCO₆. Για την εναπόθεση 40% Mo/MoO_x, αναμίχθηκαν εν τέλει τα εναπομείναντα μίγματα νανοσωματιδίων Mo – δύο με αρχική ποσότητα 100mg MoCO₆ έκαστο, και ένα με 200mg MoCO₆ – και στο τελικό μίγμα προστέθηκαν 500mg UNIMI BIRCH, όπου και ακολούθησε ηχοβόληση για 1.5h με συνθήκες ίδιες με τις προαναφερθείσες. Εν τέλει διηθήθηκαν υπό κενό, παραλήφθησαν και ξηράνθηκαν οι παραπάνω ποσότητες ενεργού άνθρακα UNIMI BIRCH, με θεωρητική εναπόθεση 10% ή 40% w/w Mo.



2.4.6.3 *Σύνθεση νανοσωματιδίων Ru*

Η παρασκευή νανοσωματιδίων Ru τόσο χημικά, όσο και ηχοχημικά, έγινε με πανομοιότυπο τρόπο όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων.

2.4.6.4 *Εναπόθεση νανοσωματιδίων Ru*

Σε 50 ml μίγματος ηχοχημικά παρασκευασμένων νανοσωματιδίων Ru προστέθηκαν 500 mg ενεργού άνθρακα UNIMI BIRCH 10% Mo w/w και αυτό το μίγμα ηχοβολήθηκε για 1.5h από μια ράβδο κράματος τιτανίου ανθεκτική στη σπηλαίωση (Ti-6Al-4V) επιφάνειας διατομής 1.27cm² συνδεδεμένης σε γεννήτρια υπερήχων της Sonics & Materials Inc., συχνότητας 20 kHz και μέγιστης απόδοσης 750W η οποία λειτουργούσε στο 40% της μέγιστης απόδοσης. Το μίγμα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος βρισκόταν σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 21°C. Έτσι παρασκευάστηκε το δείγμα UNIMI BIRCH - Mo10 - Ru. Με πανομοιότυπο τρόπο παρασκευάστηκε το δείγμα UNIMI BIRCH - Mo40 - Ru όταν προστέθηκαν 500 mg ενεργού άνθρακα UNIMI BIRCH 40% Mo w/w αντί για UNIMI BIRCH 10% Mo w/w. Με πανομοιότυπο τρόπο επίσης παρασκευάστηκε το δείγμα UNIMI BIRCH - Mo10 - Ru₂ όταν χρησιμοποιήθηκαν 50 ml μίγματος χημικά παρασκευασμένων νανοσωματιδίων Ru αντί για των ηχοχημικά παρασκευασμένων. Τέλος με πανομοιότυπες συνθήκες παρασκευάστηκε το δείγμα UNIMI BIRCH - Ru₂ όταν σε 50ml μίγματος χημικά παρασκευασμένων νανοσωματιδίων Ru προστέθηκαν 500mg ενεργού άνθρακα UNIMI BIRCH άνευ διακόσμησης.

2.4.7 *Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo και Cu σε υποστρώματα αλούμινας με ηχοχημική μέθοδο και μέθοδο υγρού εμποτισμού, χαρακτηρισμός τους και μέτρηση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων*

Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων έγινε εναπόθεση θεωρητικά 10% w/w Mo, Cu ή συνδυασμός αυτών σε υπόστρωμα Al₂O₃, τόσο ηχοχημικά, όσο και με την μέθοδο wet impregnation. Έπειτα, μετρήθηκε η καταλυτική τους δράση ως προς την οξείδωση μίγματος περιεκτικότητας 2000ppm CO προς CO₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

2.4.7.1 *Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων χαλκού με την μέθοδο υγρού εμποτισμού*

Για την παρασκευή του δείγματος προστέθηκαν σε 100ml απεσταγμένου νερού 500mg alumina και 134.1mg Copper Chloride II dihydrate. Θερμάνθηκε με ταυτόχρονη ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί όλο το νερό. Έπειτα προστέθηκαν ξανά 100ml απεσταγμένο νερό και επαναλήφθηκε η διαδικασία. Ακολούθησε ξήρανση του προϊόντος και έπειτα παραλαβή και κονιορτοποίησή του. Ακολούθησε έψηση σε θερμικό προγραμματισμό από 25 °C – 600 °C με βήμα 2 °C/min και έπειτα παραμονή στους 600 °C για 2 ώρες.



Εικόνα 28. Εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu σε αλούμινα με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

2.4.7.2 Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo με την μέθοδο υγρού εμποτισμού

Για την παρασκευή του δείγματος προστέθηκαν σε 100ml απεσταγμένου νερού 500mg alumina και 68.5mg MoCl. Θερμάνθηκε με ταυτόχρονη ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί όλο το νερό. Έπειτα προστέθηκαν ξανά 100ml απεσταγμένο νερό και επαναλήφθηκε η διαδικασία. Ακολούθησε ξήρανση του προϊόντος και έπειτα παραλαβή και κονιορτοποίηση του. Ακολούθησε έψηση σε θερμικό προγραμματισμό από 25 °C – 600 °C με βήμα 2 °C/min και έπειτα παραμονή στους 600 °C για 2 ώρες.



Εικόνα 29. Δείγμα εναπόθεσης Mo σε αλούμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, πριν τη λειοτρίβιση

2.4.7.3 *Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu-Mo με την μέθοδο υγρού εμποτισμού*
Για την παρασκευή του δείγματος προστέθηκαν σε 100ml απεσταγμένου νερού 500mg alumina, 134.1mg Copper Chloride II dihydrate και 68.5mg MoCl. Θερμάνθηκε με ταυτόχρονη ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί όλο το νερό. Έπειτα προστέθηκαν ξανά 100ml απεσταγμένο νερό και επαναλήφθηκε η διαδικασία. Ακολούθησε ξήρανση του προϊόντος και έπειτα παραλαβή και κωνιορτοποίησή του. Ακολούθησε έψηση σε θερμικό προγραμματισμό από 25 °C – 600 °C με βήμα 2 °C/min και έπειτα παραμονή στους 600 °C για 2 ώρες.



Εικόνα 30. Αριστερά Mo σε αλούμινα , δεξιά Cu-Mo σε αλουμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, σε $t=0h$



Εικόνα 31. Αριστερά Mo σε αλούμινα , δεξιά Cu-Mo σε αλουμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, σε $t=10 min$



Εικόνα 32. Αριστερά Mo σε αλούμινα, δεξιά Cu-Mo σε αλουμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, σε $t=1h$



Εικόνα 33. Από αριστερά προς τα δεξιά: Mo, Cu, Cu-Mo σε αλούμινα, με την μέθοδο υγρού εμποτισμού (λειοτριημένα)

2.4.7.4 Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu με την ηχοχημική μέθοδο

Για την παρασκευή του δείγματος προστέθηκαν σε 75ml απεσταγμένου νερού 500mg alumina, 2g L-ασκορβικού οξέος (αναγωγικό μέσο) και 3.4g CTAB (διασπαρτικό). Το μείγμα αυτό ηχοβολήθηκε για μισή ώρα. Έπειτα, ένα μείγμα με 15 ml απεσταγμένου νερού, 6 ml NH₃ και 134.1mg Copper Chloride II dihydrate, προστέθηκε σε αυτό, και η ηχοβόληση συνεχίστηκε για 2 ώρες. Ως γεννήτρια υπερήχων χρησιμοποιήθηκε η UIP 500hd της εταιρείας Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm².



Εικόνα 34. Ηχοχημική παρασκευή νανοσωματιδίων χαλκού και εναπόθεσή τους σε αλούμινα, με ηχοχημική μέθοδο

2.4.7.5 Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Mo με την ηχοχημική μέθοδο

Για την παρασκευή του δείγματος προστέθηκαν σε 100ml απεσταγμένου νερού 500mg alumina και 68.5mg MoCl. Το μείγμα ηχοβολήθηκε για 2 ώρες. Ως γεννήτρια υπερήχων χρησιμοποιήθηκε η UIP 500hd της εταιρείας Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm².

2.4.7.6 Σύνθεση και εναπόθεση νανοσωματιδίων Cu και Mo με την ηχοχημική μέθοδο

Για την παρασκευή του δείγματος προστέθηκαν σε 75ml απεσταγμένου νερού 500mg alumina, 2g L-ασκορβικού οξέος (αναγωγικό μέσο) και 3.4g CTAB (διασπαρτικό). Το μείγμα αυτό ηχοβολήθηκε για μισή ώρα. Έπειτα, ένα μείγμα με 15 ml απεσταγμένου νερού, 6 ml NH₃ και 134.1mg Copper Chloride II dihydrate, προστέθηκε σε αυτό. Επίσης προστέθηκαν 68.5mg

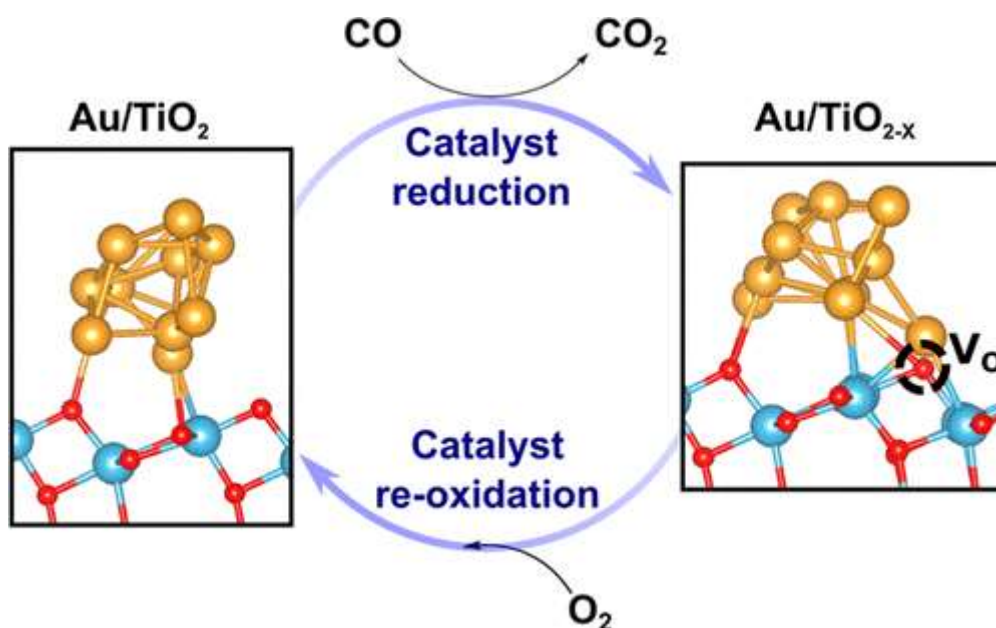
MoCl. Η ηχοβόληση συνεχίστηκε για 2 ώρες. Ως γεννήτρια υπερήχων χρησιμοποιήθηκε η UIP 500hd της Hielscher μέγιστης έντασης 500W και συχνότητας υπερήχων 20kHz, ενώ ως ηχόδιο χρησιμοποιήθηκε μια ράβδος τιτανίου επιφάνειας διατομής 3.80 cm².



Εικόνα 35. Από αριστερά προς τα δεξιά: Cu, Mo, Cu-Mo σε αλούμινα, με ηχοχημική μέθοδο

2.4.8 Ετερογενής κατάλυση – Χαρακτηρισμός καταλυτικών ιδιοτήτων

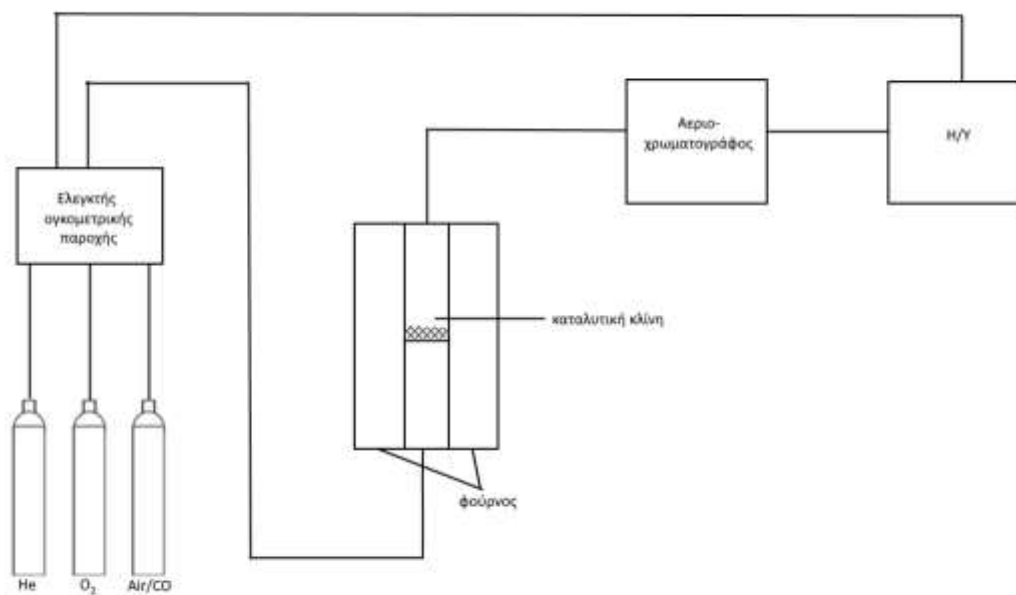
Η αντίδραση οξείδωσης του CO από τους καταλύτες, ακολουθεί τον μηχανισμό Mars-Van Krevelen.



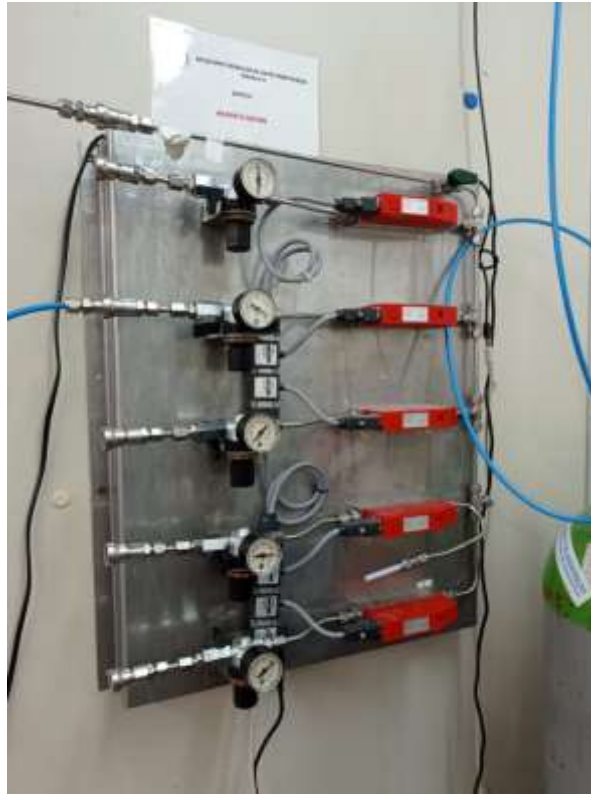
Εικόνα 36. Μηχανισμός Mars-Van Krevelen για την οξείδωση του CO

Για τα πειράματα ετερογενούς κατάλυσης CO oxidation, χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες των 100 mg από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν. Τοποθετήθηκαν σε φούρνο με κάθετη διάταξη όπως φαίνεται στην Εικόνα 39. Η μίξη των αερίων έγινε μέσω ηλεκτρονικού προγράμματος συνδεδεμένου με controllers μαζικής παροχής όπως φαίνεται στη Εικόνα 38. Το δείγμα τοποθετήθηκε κάθετα στη ροή του μίγματος και συγκρατήθηκε με Quartz wool. Η συνολική ροή εισόδου ήταν 80 ml/min συγκέντρωσης 2000 ppm CO, σε περίσσεια O₂ (1.5 ml/min) ενώ το αδρανές αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν He. Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο RT 50/250/11 της Nabertherm. Η έξοδος ήταν συνδεδεμένη στον αέριο χρωματογράφο. Αρχικά, έγινε ο υπολογισμός της συνολικής ποσότητας CO ως εμβαδόν

στο γράφημα του αέριου χρωματογράφου. Ένα θερμοστοιχείο τοποθετήθηκε κοντά στον καταλύτη για την ακριβή καταγραφή της θερμοκρασίας. Έπειτα, για τις επιμέρους θερμοκρασίες (25 °C - 600°C) υπολογίστηκε η αντίστοιχη απόδοση της αντίδρασης, ο ρυθμός της και η ενέργεια ενεργοποίησής της, αφού μπορούσε να γίνει ο υπολογισμός της ποσότητας CO που δεν αντέδρασε.



Εικόνα 37. Διάγραμμα πειραματικής καταλυτικής διαδικασίας



Εικόνα 38. Πάνελ ελέγχου ογκομετρικών ροών



Εικόνα 39. Φούρνος RT-150 της Nabertherm

Η μετατροπή CO (X_{CO}) υπολογίστηκε από τη διαφορά στη συγκέντρωση CO μεταξύ των ρευμάτων αερίου εισόδου και εξόδου:

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

όπου [CO]_{in} και [CO]_{out} είναι η συγκέντρωση CO στις ροές αερίου εισόδου και εξόδου, αντίστοιχα.

Ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης της μετατροπής CO εκτιμήθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (X_{CO} < 15%):

$$r \left(\frac{mol}{g \cdot s} \right) = \frac{X_{CO} \times [CO]_{in} \times F \left(\frac{cm^3}{min} \right)}{100 \times 60 \left(\frac{s}{min} \right) \times V_m \left(\frac{cm^3}{mol} \right) \times m_{cat} (g)}$$

όπου F: συνολικός ρυθμός ροής, V_m: γραμμομοριακός όγκος αερίου, όλα σε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (298 K, 1 bar), m_{cat}: μάζα καταλύτη

2.4.9 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Έγινε χαρακτηρισμός των καταλυτών με τις μεθόδους θερμο-προγραμματισμένης αναγωγής υδρογόνου (TPR-H₂), θερμο-προγραμματισμένης εκρόφησης οξυγόνου (TPD-O₂), περίθλασης ακτινών-X (XRD), φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Οι ιδιότητες οξειδοαναγωγής των προετοιμασμένων δειγμάτων εκτιμήθηκαν με θερμο-προγραμματισμένη αναγωγή υδρογόνου. Σε ένα τυπικό πείραμα, 100 mg του δείγματος τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης χαλαζία που θερμάνθηκε μέχρι τους 800 °C με ρυθμό 20 K min⁻¹. (96) (97) Πριν από τα πειράματα TPR, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θέρμανση έως 500 C για 30 λεπτά υπό παροχή 20 vol.% O₂ σε He (20 cm³ min⁻¹ ογκομετρική παροχή). Στη συνέχεια ψύχθηκαν στους 200 °C υπό το ίδιο μείγμα αερίων και τέλος παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου υπό καθαρή ροή He. (98) (99)

3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

3.1 Σύνθεση και ταυτόχρονη εναπόθεση Pt 1% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα με την ηχοχημική μέθοδο

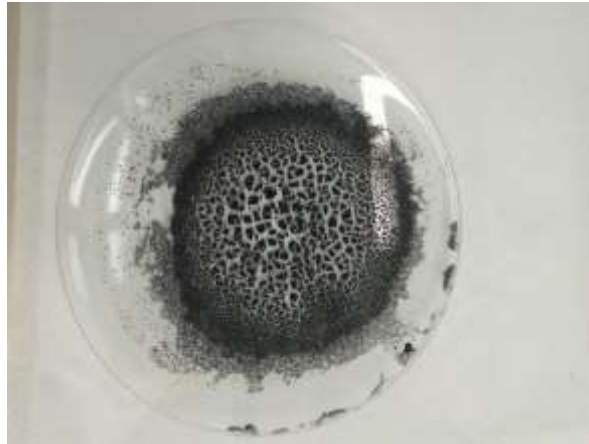
Στα ηχοηλεκτροχημικά (SEC) πειράματα συγκαταλέγονται τα εξής δείγματα:

ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ (mg)	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΔΙΗΘΗΣΗ ΚΑΙ ΞΗΡΑΝΣΗ
BIRCH + Pt	210	98,4
BIRCH 10% Mo + Pt	210	139,9
BIRCH 40% Mo + Pt	105	34,6

Πίνακας 3. Αρχικές και τελικές ποσότητες υποστρωμάτων ηχοηλεκτροχημικών πειραμάτων

Κατά τη διάρκεια της διήθησης των παραπάνω δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν πολλά

διηθητικά χαρτιά καθώς ο κορεσμός τους επερχόταν πολύ γρήγορα. Γι αυτό το λόγο δεν ήταν δυνατόν να ανακτηθεί μεγάλη ποσότητα δείγματος. Παρατηρήθηκε αργότερα σε άλλα πειράματα, ότι η ύπαρξη ΡΝΡ, ιδιαίτερα σε μεγάλη ποσότητα, δυσχεραίνει τη διήθηση.



Εικόνα 40. Καταλύτης που παρασκευάστηκε, μετά από ξήρανση



Εικόνα 41. Σύνθεση νανοσωματιδίων πλατίνας και ταυτόχρονη εναπόθεση τους σε ενεργό άνθρακα

Τα δείγματα αυτά εστάλησαν για περαιτέρω ανάλυση.

3.2 Εναπόθεση Mo/MoO_x 40% w/w σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα και αλούμινας με ηχοχημική μέθοδο

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων συγκαταλέγονται τα εξής δείγματα :

ΟΝΟΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ (mg)	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΛΗΦΘΗΚΕ (mg)
BIRCH + MoO _x	245	1635
RUSS FW1 + MoO _x	245	1287
Al ₂ O ₃ R5 BEADS + MoO _x	245	270.9

Πίνακας 4. Αρχικές και τελικές ποσότητες υποστρωμάτων ηχοχημικών πειραμάτων εναπόθεσης νανοσωματιδίων Mo

Τα beads της αλούμινας παραλήφθηκαν με στράγγιση, ενώ όλο το μίγμα στο οποίο βρίσκονταν τα υποστρώματα ενεργού άνθρακα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για 4 μέρες. Η τεράστια ωφέλεια βάρους οφείλεται κατά πασα πιθανότητα στην προσκόλληση PVP κατά τη διάρκεια της ξήρανσης καθώς είχαν πια μορφολογία flakes και όχι σκόνης. Τα δείγματα Al₂O₃ R5 BEADS + MoO_x και RUSS FW1 + MoO_x στάλθηκαν για περαιτέρω ανάλυση.



Πίνακας 5. Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo και εναπόθεσή τους σε beads αλούμινας

3.3 Παραγωγή νανοσωματιδίων Pt, Mo σε ατμόσφαιρα αέρα και N₂, Ru χημικά και ηχοχημικά

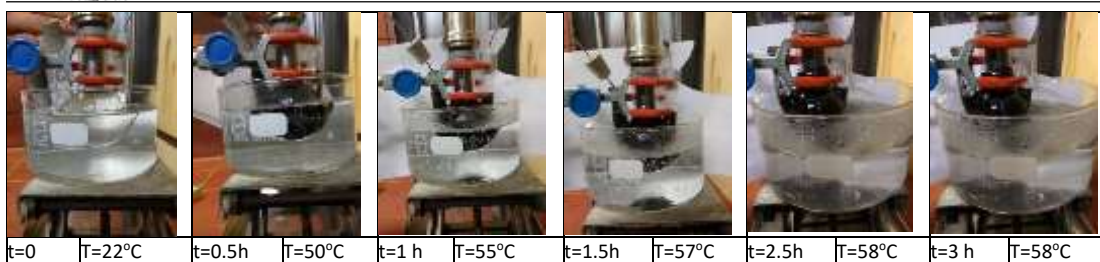
Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων συγκαταλέγονται τα εξής δείγματα:

ΟΝΟΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ
Pt	ΗΧΟΧΗΜΙΚΑ
Mo	ΗΧΟΧΗΜΙΚΑ ανοιχτό στον αέρα
Mo ₂	ΗΧΟΧΗΜΙΚΑ με παροχή N ₂
Ru	ΗΧΟΧΗΜΙΚΑ
Ru ₂	ΧΗΜΙΚΑ

Πίνακας 6. Δείγματα νανοσωματιδίων και τρόπος παρασκευής

3.3.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων Pt

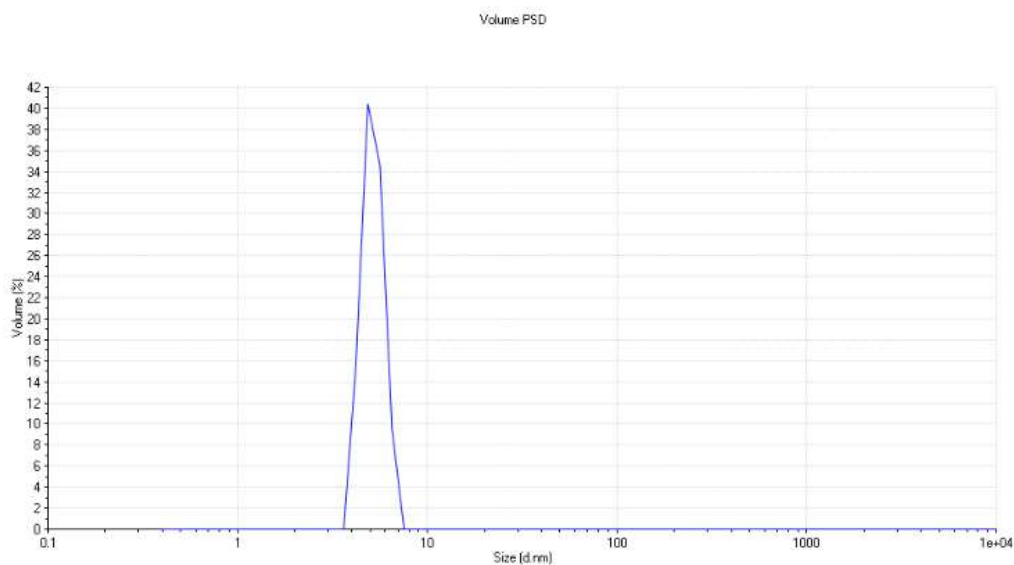
Για τα νανοσωματίδια Pt ελήφθησαν τα εξής δεδομένα:



Πίνακας 7. Αλλαγή χρώματος και θερμοκρασίας ως προς την ώρα για τη σύνθεση νανოსωματιδίων Pt

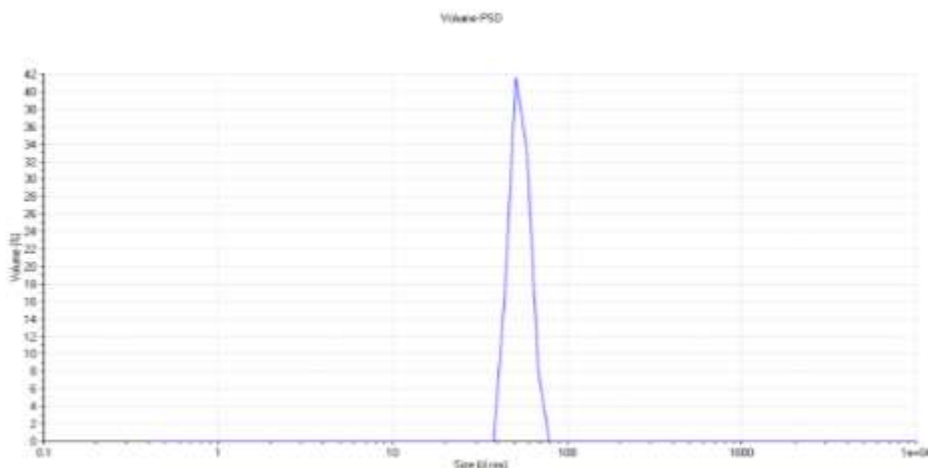
Από το DLS που πραγματοποιήθηκε για τα νανოსωματίδια Pt ελήφθησαν τα εξής δεδομένα:

Για δείγμα που λήφθηκε τη χρονική στιγμή $t=0.5\text{h}$ και εξετάστηκε την ημέρα παρασκευής, βρέθηκε μέσο μέγεθος σωματιδίων 5169 nm :



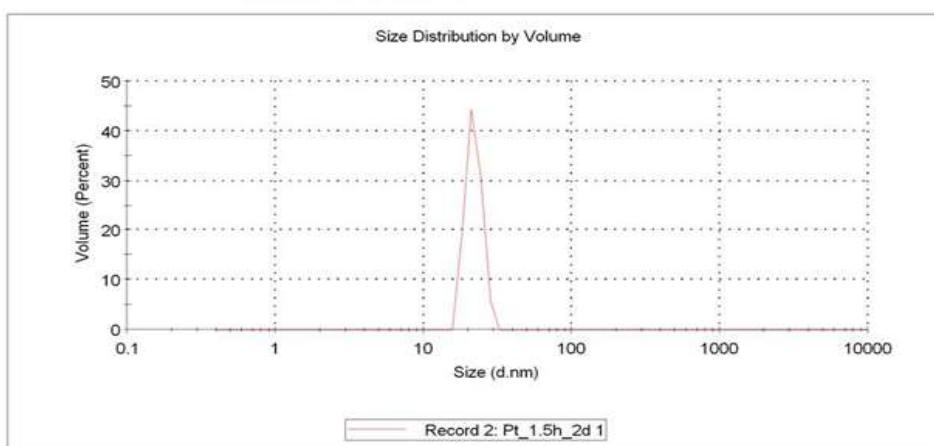
Γράφημα 6. Αποτελέσματα DLS για νανοςωματίδια Pt που ηχοβολήθηκαν 0.5h

Για δείγμα που λήφθηκε τη χρονική στιγμή $t=1\text{h}$ και εξετάστηκε την ημέρα παρασκευής, βρέθηκε μέσο μέγεθος σωματιδίων 53.69 nm :



Γράφημα 7. Αποτελέσματα DLS για νανοσωματίδια Pt που ηχοβολήθηκαν 1h

Για δείγμα που λήφθηκε τη χρονική στιγμή $t=1.5h$ και εξετάστηκε 2d έπειτα από την ημέρα παρασκευής, βρέθηκε μέσο μέγεθος σωματιδίων 21,92 nm :

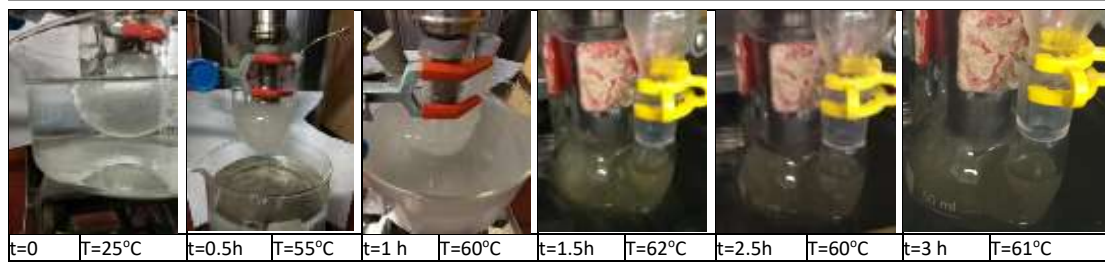


Γράφημα 8 Αποτελέσματα DLS για νανοσωματίδια Pt που ηχοβολήθηκαν 1.5h, και εξετάστηκαν 2 μέρες μετά

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια Pt παρατηρείται σύνθεση νανοσωματιδίων, όμως δεν μπορούν να εξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα χωρίς επιπλέον αναλυτικές τεχνικές. Επίσης υποδεικνύεται και από την αλλαγή του χρώματος από την πρώτη 0.5h του πειράματος και έπειτα σταδιακά σε όλο και πιο σκούρο μαύρο.

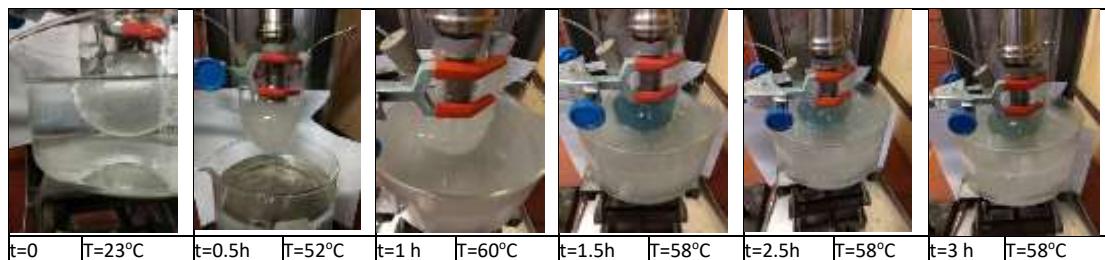
3.3.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων Mo

Για τα νανοσωματίδια Mo, τα οποία παράχθηκαν με πρόδρομο ένωση $Mo(CO)_6$ και που κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν ανοιχτά στην ατμόσφαιρα, και αναφέρονται στον Πίνακα 6 ως Mo, ελήφθησαν τα εξής δεδομένα:



Πίνακας 8 Αλλαγή χρώματος και θερμοκρασίας ως προς την ώρα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Mo

Για τα νανοσωματίδια Mo, τα οποία παράχθηκαν με πρόδρομο ένωση $\text{Mo}(\text{CO})_6$ και που κατά τη διάρκεια του πειράματος είχαν συνεχή παροχή N_2 , και αναφέρονται στον Πίνακα 6 ως Mo2, ελήφθησαν τα εξής δεδομένα:



Πίνακας 9 Αλλαγή χρώματος και θερμοκρασίας ως προς την ώρα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Mo υπό ατμόσφαιρα αζώτου

Και στα δύο μίγματα παρατηρήθηκε αλλαγή χρώματος, όμως διαφορετική. Στο μίγμα που υπήρχε συνεχής παροχή N_2 το χρώμα έγινε μπλε μετά από 1.5 h ενώ σε αυτό που ήταν ανοιχτό στην ατμόσφαιρα πήρε ένα υποκίτρινο χρώμα. Ωστόσο, έπειτα από επανάληψη των πειραμάτων κάτω από τις ίδιες συνθήκες συμπεραίνεται πως αυτή η αλλαγή χρώματος είναι τυχαία και μπορεί κάθε χρώμα να προκύψει τόσο στα πειράματα που γίνονται με παροχή αζώτου, όσο και σε αυτά που αφήνονται ανοιχτά στην ατμόσφαιρα. Το υποκίτρινο χρώμα επίσης εμφανιζόταν πιο συχνά.

Η εξέταση των δειγμάτων στο DLS δεν κατέστη δυνατή σε αυτά τα μίγματα, καθώς η δεκαλίνη διάβρωσε τα πλαστικά φιαλίδια στα οποία ήταν αποθηκευμένα τα δείγματα και μολύνθηκαν.



Εικόνα 42 Νανοσωματίδια Mo που παρασκευάστηκαν υπό ατμόσφαιρα αζώτου (αριστερά) και αέρα (δεξιά)

3.3.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων Ru

Τέλος, όσον αφορά τα πειράματα που έγινε προσπάθεια παρασκευής νανοσωματιδίων Ru, τόσο χημικά (Ru₂), όσο και ηχοχημικά (Ru), το διάλυμα είχε καφέ χρώμα, το οποίο δεν άλλαξε κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Όπως και με τα δείγματα Pt, έτσι εστάλησαν για ανάλυση ποσότητες από τα δείγματα Mo, Mo₂, Ru και Ru₂.

3.4 Παραγωγή νανοσωματιδίων Mo και Ru και εναπόθεσή τους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων συγκαταλέγονται τα εξής δείγματα:

BIRCH UNIMI – Mo10 – Ru

BIRCH UNIMI – Mo40 – Ru

BIRCH UNIMI – Ru2

BIRCH UNIMI – Mo10 – Ru2

Πίνακας 10. Καταλύτες που έγινε προσπάθεια εναπόθεσης Mo, Ru και συνδυασμός.

Κατά την παρασκευή νανοσωματιδίων Mo, όλα τα μίγματα ήταν ανοιχτά στον αέρα, όμως παρατηρήθηκαν αλλαγές χρώματος τόσο ως προς μπλε, όσο και ως προς υποκίτρινο. Η διήθηση υπό κενό των συγκεκριμένων δειγμάτων είχε πολύ καλή συμπεριφορά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 42, λογικά επειδή χρησιμοποιήθηκε ολεϊκό οξύ αντί για δεκαλίνη και οι ποσότητες παραλήφθηκαν ακέραιες. Στάλθηκαν για περαιτέρω ανάλυση.



Εικόνα 43. Ποσότητα BIRCH UNIMI-Mo 40- Ru που παραλήφθηκε

3.5 Μέτρηση καταλυτικών ιδιοτήτων υποστρωμάτων αλούμινας διακοσμημένων με Cu, Mo ξεχωριστά και σε συνδυασμό, με ηχοχημική μέθοδο και μέθοδο υγρού εμποτισμού

3.5.1 Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
 Η ανάλυση των παρασκευασθέντων καταλυτών με την τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος απέδωσε τα εξής αποτελέσματα:

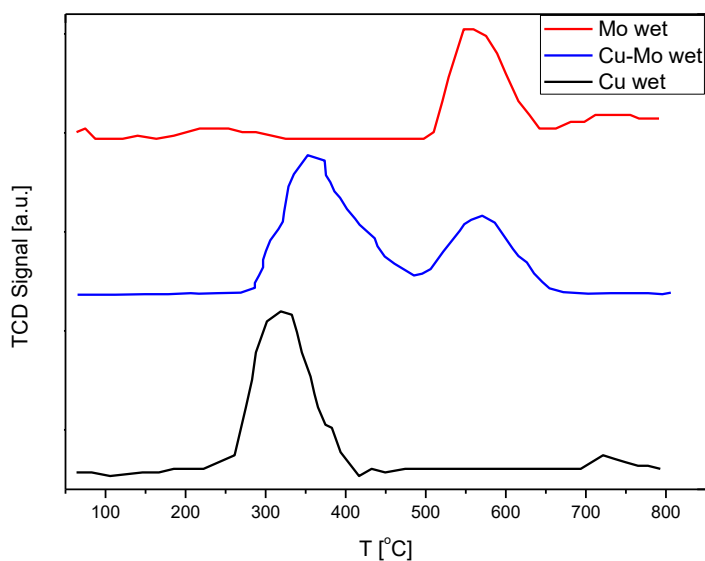
	Wt%	Wt%
	Cu	Mo
Cu sono	5.03	0
Cu-Mo sono	2.65	2.45
Mo sono	0	4.98
Cu wet	4.96	0
Cu-Mo wet	2.51	2.49
Mo wet	0	5.02

Πίνακας 11. Αποτελέσματα ICP στους παρασκευασθέντες καταλύτες

Αποδεικνύεται λοιπόν, η επιτυχής διακόσμηση των καταλυτών σε σχέση με τη θεωρητική εναπόθεση που είχε υπολογιστεί.

3.5.2 Θερμο-προγραμματισμένη εκρόφηση οξυγόνου

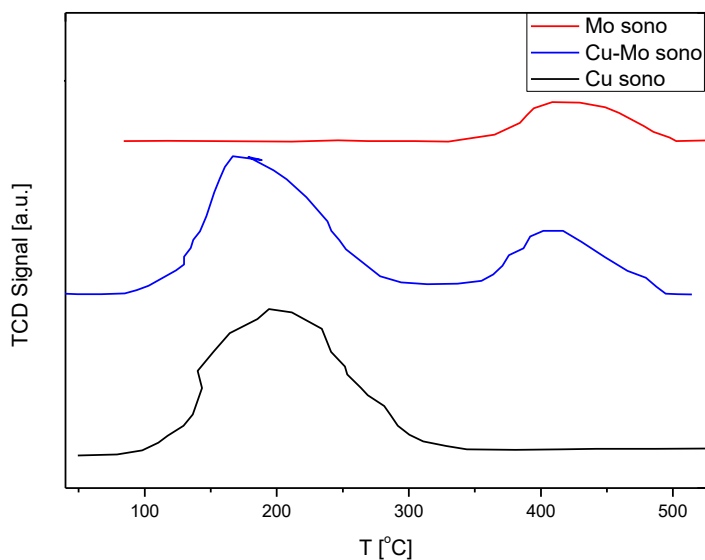
Μέσω ανάλυση θερμο-προγραμματισμένης εκρόφησης οξυγόνου (O₂-TPD), μπορεί να προσδιοριστεί η ποιότητα και η ποσότητα των ενεργών θέσεων οξυγόνου των καταλυτών. Αυτές οι πληροφορίες είναι σημαντικές για αντιδράσεις που ακολουθούν έναν μηχανισμό τύπου redox, όπως η οξειδωση CO.



Γράφημα 9. Αποτελέσματα TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμπότισμού

	Peak (Area)	Peak (Area)
Cu wet	318 (7.18)	-
Cu-Mo wet	352 (6.45)	570 (2.89)
Mo wet	-	541 (4.16851)

Πίνακας 12. Κορυφές TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο υγρού εμπότισμού



Γράφημα 10. Αποτελέσματα TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά

	Peak (Area)	Peak (Area)
Cu sono	194 (12.45)	-
Cu-Mo sono	166 (8.62)	416 (3.17)

Mo sono

-

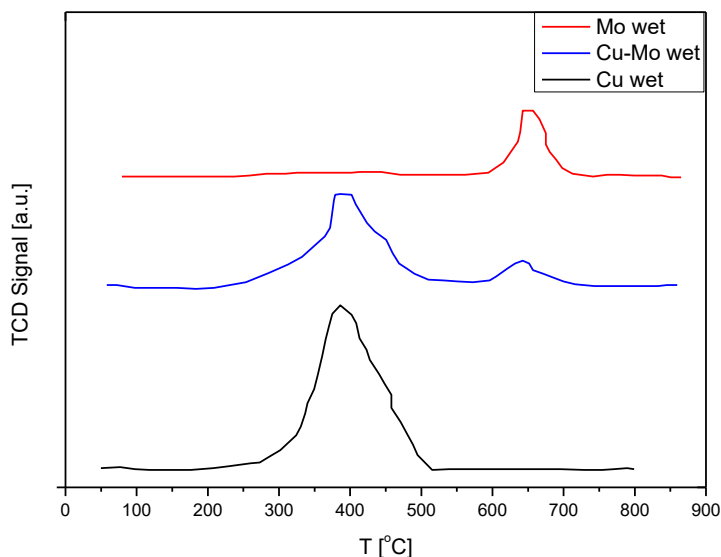
408 (2.57)

Πίνακας 13. Κορυφές TPD για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά

Το εμβαδόν των κορυφών ανταποκρίνεται στην ποσότητα κενών θέσεων όπου πραγματοποιείται η χημική εκρόφιση διαθέσιμων οξυγόνων στην επιφάνεια των καταλυτών και με τα παραπάνω διαγράμματα αποδεικνύεται η ανωτερότητα του χαλκού ως προς αυτό. Από όλα τα δείγματα, το Cu sono έχει μεγαλύτερες ποσότητες διαθέσιμες για χημική δέσμευση του O₂, πράγμα το οποίο τον καταστά πιο ενεργό όσον αφορά την αντίδραση CO+O₂.

3.5.3 Θερμο-προγραμματισμένη αναγωγή υδρογόνου

Τα TPR δείχνουν την ικανότητα αναγωγής της επιφάνειας του καταλύτη και με τον τρόπο αυτό, την ικανότητα του αναγωγικού αερίου να προσροφάται στην επιφάνεια και να οξειδώνεται τοπικά με ταυτόχρονη εκρόφιση του προϊόντος

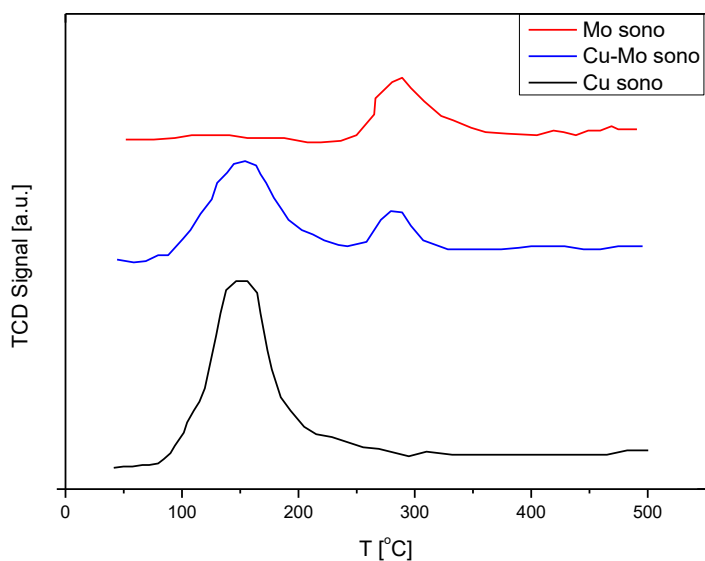


Γράφημα 11 Αποτελέσματα TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμπότισμού

Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη τόσο Cu όσο και Mo στο ίδιο υπόστρωμα, δεν μετατοπίζει τις επιμέρους κορυφές. Αυτό συνεπάγεται τη δομικά ανεξάρτητη φύση των CuO και MoO_x στα μικτά οξείδια.

	Peak (Area)	Peak (Area)
Cu wet	386 (9.17)	-
Cu-Mo wet	386 (4.95)	642 (0.63)
Mo wet	-	656 (1.74)

Πίνακας 14 Κορυφές TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμπότισμού



Γράφημα 12 Αποτελέσματα TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά

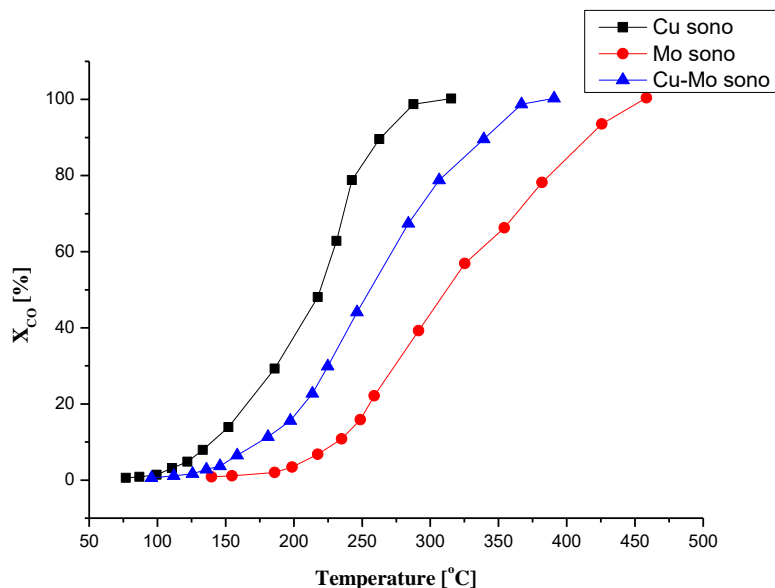
	Peak (Area)	Peak (Area)
Cu wet	146 (10.66)	-
Cu-Mo wet	154 (5.21)	279 (1.07)
Mo wet	-	289 (2.97)

Πίνακας 15 Κορυφές TPR για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά

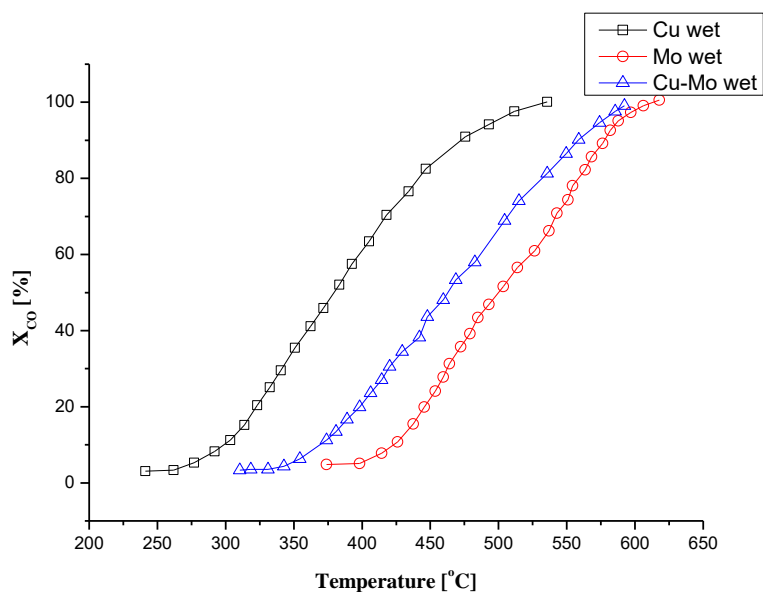
Όπως φάνηκε και στα διαγράμματα TPR, ο χαλκός φαίνεται να έχει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης αναγωγικού αερίου στην επιφάνεια και το δείγμα με την καλύτερη απόκριση ήταν το Cu sono.

3.5.4 Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα

Τα παρακάτω διαγράμματα αναπαριστούν την μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα ως προς τη θερμοκρασία στην οποία λάμβανε χώρα η αντίδραση. Έχουν ομαδοποιηθεί με βάση την τεχνική σύνθεσης των καταλυτών (υγρού εμπότισμού και ηχοβόλησης).



Γράφημα 13. Διάγραμμα %μετατροπής του CO ως προς τη θερμοκρασία, για τους καταλύτες που παράχθηκαν ηχοχημικά



Γράφημα 14. Διάγραμμα %μετατροπής του CO ως προς τη θερμοκρασία, για τους καταλύτες που παράχθηκαν με την μέθοδο υγρού εμπότισμού

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν τόσο με την τεχνική του υγρού εμπότισμού, όσο και με την ηχοχημική μέθοδο, φαίνεται να ολοκληρώνουν την αντίδραση (100% conversion), με βάση τα διαγράμματα, στις θερμοκρασίες που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:



	$T_{100\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)
Cu sono	315	166
Cu-Mo sono	390	208
Mo sono	460	256
Cu wet	535	321
Cu-Mo wet	591	397
Mo wet	620	445

Πίνακας 16. Θερμοκρασίες ολοκλήρωσης της αντίδρασης για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν

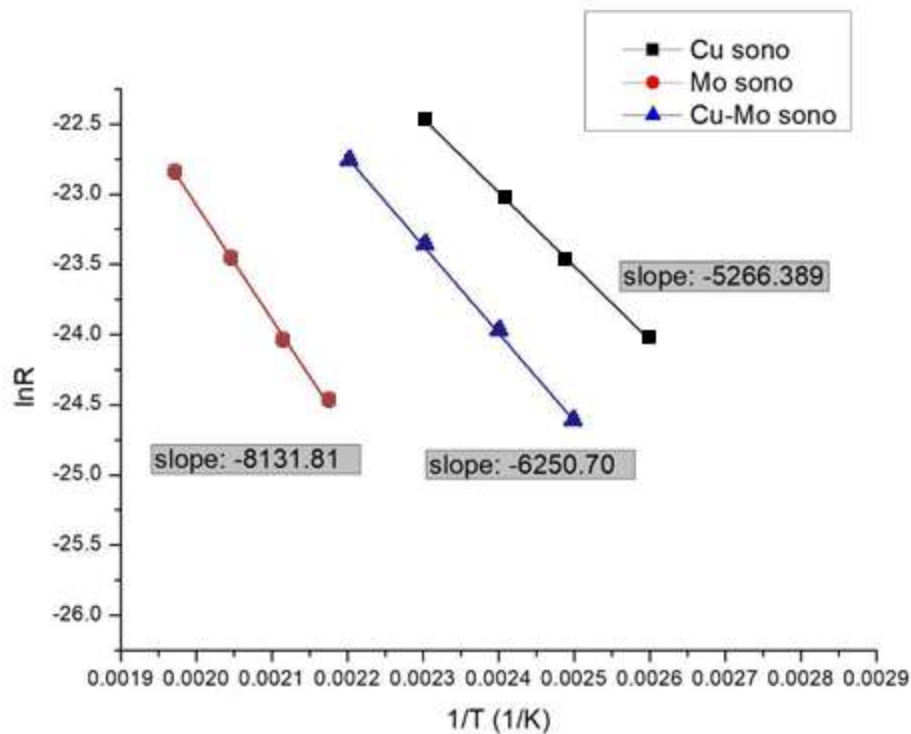
Δείγμα	Μετατροπή CO (%)	r (μmol s ⁻¹)	
		r (μmol s ⁻¹)	r (μmol s ⁻¹ g ⁻¹ _{cat})
Cu sono	37.50	0.000409232	0.004092320
Cu-Mo sono	15.61	0.000170388	0.001703880
Mo sono	3.37	0.000036864	0.000368641
Cu wet	-	-	-
Cu-Mo wet	-	-	-
Mo wet	-	-	-

Πίνακας 17. Μετατροπή CO(%) και ειδικός ρυθμός αντίδρασης για $T=200^{\circ}C$

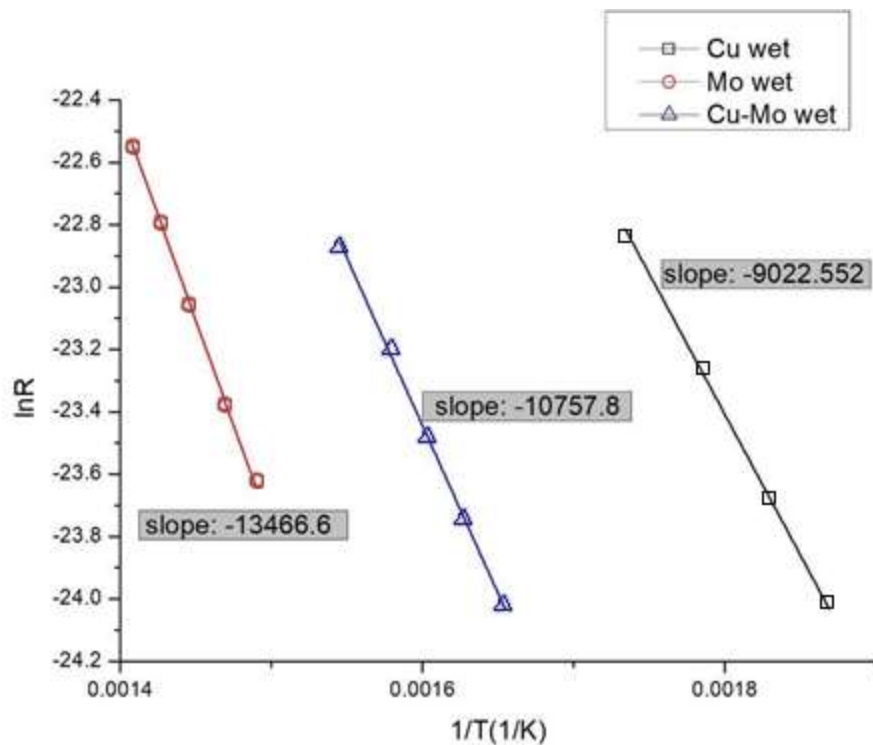
Αποδεικνύεται λοιπόν ότι τόσο ο χαλκός, όσο και το μολυβδαίνιο παρουσιάζουν καταλυτικές ιδιότητες ως προς την οξείδωση του CO, με το χαλκό να έχει πιο έντονη καταλυτική δράση από το μολυβδαίνιο, και ο συνδυασμός αυτών να έχει ενδιάμεση. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός πως ενώ ο χαλκός, έχει γενικά εντονότερη καταλυτική δράση από το μολυβδαίνιο, ο καταλύτης με διακόσμηση μολυβδαίνιου που παρασκευάστηκε ηχοχημικά, ολοκληρώνει την αντίδραση σε μικρότερη θερμοκρασία (460 έναντι 535) σε σχέση με τον αντίστοιχο του χαλκού που παρασκευάστηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Αυτό αποδεικνύει ότι η παρασκευή των καταλυτών με την μέθοδο της ηχοχημείας φαίνεται να δρα με τρόπο εξαιρετικά ευεργετικό ως προς τις τελικές καταλυτικές ιδιότητες των προϊόντων.

3.5.5 Ενέργεια ενεργοποίησης

Από τα δεδομένα των καταλυτικών πειραμάτων, υπολογίστηκαν τα διαγράμματα $\ln R$ ως προς τη θερμοκρασία (K) και παρουσιάζονται παρακάτω. Για να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης χρειάζεται μια εξίσωση που συσχετίζει τη σταθερά ρυθμού μιας αντίδρασης με τη θερμοκρασία (ενέργεια) του συστήματος. Αυτή η εξίσωση ονομάζεται Εξίσωση Arrhenius: $k=Ae^{-Ea/RT}$. Γραμμικοποιώντας αυτή τη σχέση, φτάνουμε σε μια εξίσωση τύπου $y = mx + b$: $\ln k = -Ea/RT + \ln A$ (γραμμικοποιημένη μορφή εξίσωσης Arrhenius), όπου $y = \ln k$, $m [x] = -Ea/R [1/T]$ και $b = \ln A$. Μπορεί εύκολα λοιπόν από την κλίση a να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ($Ea = m R$) για κάθε καταλύτη ξεχωριστά. Τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω, όπου $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Γράφημα 15. Διάγραμμα $\ln R-1/T$ για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν ηχοχημικά



Γράφημα 16. Διάγραμμα $\ln R-1/T$ για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμπότισμού

	E_A (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cu sono	43.78

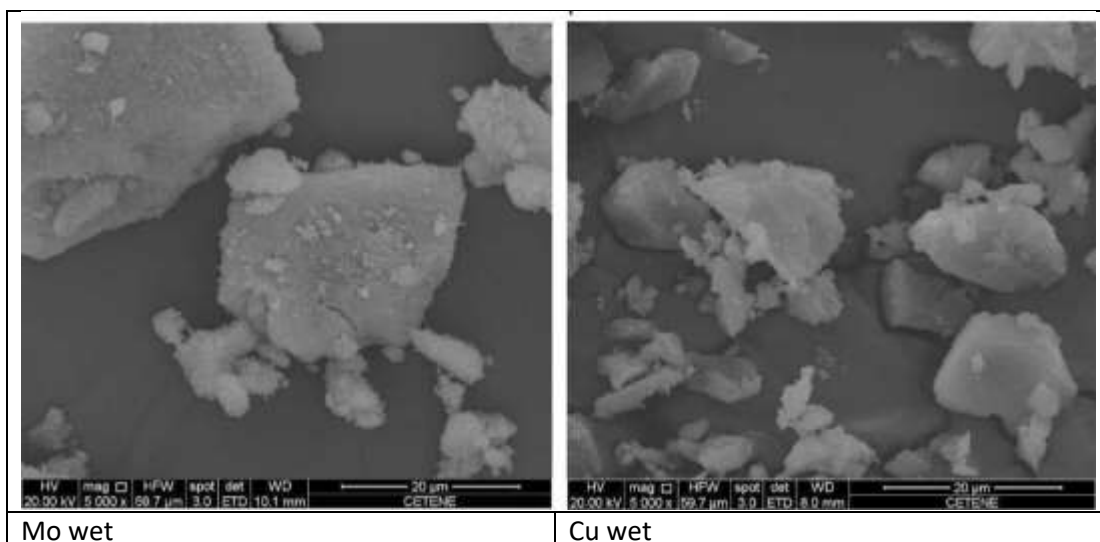
Cu-Mo sono	51.96
Mo sono	67.60
Cu wet	75.01
Cu-Mo wet	89.44
Mo wet	111.96

Πίνακας 18. Ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων για κάθε καταλύτη

Συμπεραίνεται λοιπόν πως, οι ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων των αντίστοιχων καταλυτών, είναι με αύξουσα σειρά: Cu sono < Cu-Mo sono < Mo sono < Cu wet < Cu-Mo wet < Mo wet. Επαληθεύονται λοιπόν τα αποτελέσματα της οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα, και επιβεβαιώνεται ότι οι δύο παράγοντες που επιδρούν θετικά στην απόδοση του καταλύτη, είναι η συγκέντρωση Cu και η παρασκευή του καταλύτη με ηχοχημική μέθοδο. Όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την ηχοχημική μέθοδο, μείωσαν την ενέργεια ενεργοποίησης σε χαμηλότερη τιμή σε σχέση με οποιονδήποτε από αυτούς που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Επίσης, στις επιμέρους κατηγορίες, η ενέργεια ενεργοποίησης φαίνεται να ακολουθεί πτωτική τάση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του Cu.

3.5.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

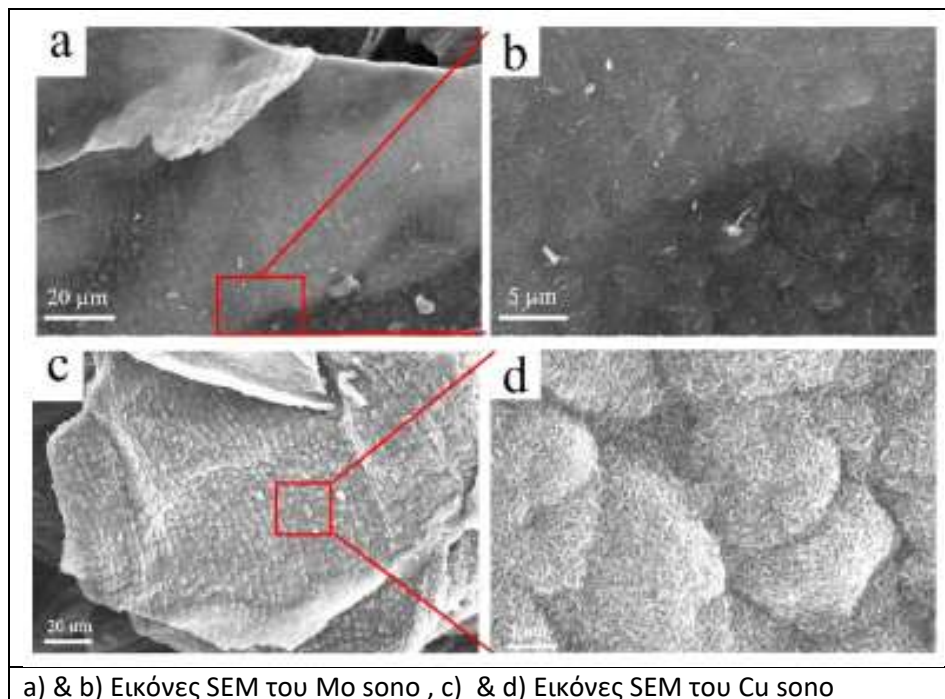
Οι δομικές μορφολογίες των Cu wet και Mo wet που παρήχθησαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρουσιάζονται στην Εικόνα 44 και εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας την ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Γενικά, οι εικόνες δείχνουν τυχαία κατανεμημένα σωματίδια με ποικίλες γεωμετρίες σε διαφορετικά μεγέθη κατά μήκος των συσσωματωμάτων με τη μορφή ακανόνιστων πλακών μορφολογίας και για τα δύο δείγματα.



Εικόνα 44. Εικόνες SEM δειγμάτων με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού

Τα μορφολογικά δείγματα των Cu sono και Mo sono που παρήχθησαν με την ηχοχημική μέθοδο αναλύθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και οι εικόνες παρουσιάζονται στην Εικόνα 45. Και οι δύο επιφάνειες παρουσίασαν μορφολογία τύπου λεπιών. Εν τω μεταξύ, η επιφάνεια του Mo sono παρουσίασε συγκριτικά τραχύτερη επιφάνεια. Στον καταλύτη Cu sono, φαίνεται πως ο χαλκός είναι τακτικά διεσπαρμένος ως ανάγλυφο στην επιφάνεια της αλούμινας. Οι εικόνες SEM χαμηλής μεγέθυνσης δείχνουν ότι η επιφάνεια των

δειγμάτων καλύπτεται ομοιογενώς και πλήρως από ανάγλυφα στην επιφάνεια, τα οποία υπόκεινται σε νανο-ιεραρχημένη δομή.



a) & b) Εικόνες SEM του Mo sono , c) & d) Εικόνες SEM του Cu sono

Εικόνα 45. . Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την ηχοχημική μέθοδο

4 Συμπεράσματα

4.1 Συζήτηση

Η σύνθεση νανοσωματιδίων, και η διακόσμηση διάφορων υποστρωμάτων με αυτά, έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει τις καταλυτικές ιδιότητες του παρασκευασθέντος υλικού. Αυτή είναι μία διαδικασία, η οποία παρουσιάζει ενδιαφέρον σε όλες τις φάσεις της. Μέσα σε αυτές συγκαταλέγονται η επιλογή των αρχικών μετάλλων, των οποίων η σύνθεση νανοσωματιδίων είναι ο σκοπός καθώς και η επιλογή πιθανών συνδυασμών τους σε διάφορες συγκεντρώσεις, η επιλογή κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων των στοιχείων αυτών, η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων και η επιλογή των συνθηκών που θα γίνει αυτή και τέλος η επιλογή των κατάλληλων υποστρωμάτων για κάθε νανοσωματίδιο ή συνδυασμό νανοσωματιδίων, και η επιλογή μεθόδου διακόσμησής τους. Τέλος, πρέπει να εξεταστούν οι καταλυτικές τους ιδιότητες για μια πληθώρα αντιδράσεων. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, για μία τόσο πολυπαργοντική διαδικασία, η ανάλυση σε βάθος και σύγκριση των επιμέρους αποτελεσμάτων, ακόμη και όταν είναι ελάχιστοι οι παράγοντες οι οποίοι διαφοροποιούνται, είναι κάτι εξαιρετικά απαιτητικό όσον αφορά το χρόνο και τους πόρους, αλλά δεν παύει να είναι και εξαιρετικά ενδιαφέρον. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε μια προσπάθεια να εξεταστούν σε κάποιο βαθμό, όλες οι πτυχές που είναι υπεύθυνες για την παραλαβή του τελικού προϊόντος. Συνολικά, παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια μολυβδαινίου, πλατίνας, ρουθηνίου και χαλκού, και έγινε συνδυασμός μερικών από αυτών. Χρησιμοποιήθηκαν διάφορα υποστρώματα ενεργού άνθρακα και αλούμινας. Χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές ηχοχημείας, ηχοηλεκτροχημείας, χημείας και υγρού εμπότισμού για να επιτευχθούν τα παραπάνω. Τέλος έγινε και επιτυχημένη μέτρηση καταλυτικών ιδιοτήτων ως προς την οξειδωση μονοξειδίου του άνθρακα για συγκεκριμένα από αυτά. Ο άξονας της παρούσας διπλωματικής, και η πτυχή που έγινε προσπάθεια να

αναλυθεί περισσότερο ήταν η μέθοδος της ηχοχημείας. Η ηχοχημεία, εάν συγκριθεί με άλλες τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών, είναι σχετικά νέα. Τα τελευταία χρόνια όμως, λόγω των ιδιοτήτων και των ιδιαιτεροτήτων της, κερδίζει έδαφος σε αυτή την εφαρμογή. Οι ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, που δημιουργούνται μικροσκοπικά κατά την ακουστική σπηλαιώση, δρουν με τρόπο εξαιρετικά ευεργετικό για πολλές εφαρμογές και σίγουρα για πολλές οι οποίες δεν έχουν ακόμη ανακαλυφθεί. Η σύνθεση νανοσωματιδίων πλατίνας ήταν επιτυχής καθώς με ηχοβόληση 2 ωρών απέδωσε νανοσωματίδια μεγέθους 21.9 nm τα οποία φαίνεται να μην αντιμετωπίζουν προβλήματα συσσώματωσης. Επιτυχής ήταν και η παρασκευή νανοσωματιδίων μολυβδαινίου, αν και θα ήταν χρήσιμο να εξεταστεί περαιτέρω η διαφορά χρώματος του διαλύματος νανοσωματιδίων (υποκίτρινο και μπλε- Πίνακας 8, Πίνακας 9) η οποία φαίνεται να συμβαίνει τυχαία. Το μπλέ μείγμα ωστόσο, φαίνεται βιβλιογραφικά να σχετίζεται με την ύπαρξη πεντασθενούς μολυβδαινίου (46) (100). Τέλος, τα πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα, δόθηκαν στην τελευταία σειρά πειραμάτων, όπου κατάφερε να γίνει ανάλυση μεταξύ δύο νανομεταλλικών σωματιδίων και δύο τεχνικών σύνθεσης και εναπόθεσης (ηχοχημικής και υγρού εμποτισμού). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου της ηχοβόλησης και η αποδοτικότερη καταλυτικά συνεισφορά του χαλκού έναντι του μολυβδαινίου, φάνηκαν στις θερμοκρασίες ολοκλήρωσης της αντίδρασης καθώς και στις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησής τους που υπολογίστηκαν. Από τις τεχνικές ανάλυσης TPR και TPD, οποίες φάνηκε πως η παρουσία χαλκού, και η παρασκευή καταλυτών με την ηχοχημική μέθοδο, αποδίδει περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου και καλύτερη προσροφητικότητα αναγωγικού αερίου (CO για τη συγκεκριμένη αντίδραση), γεγονός το οποίο επαληθεύει τα παραπάνω αποτελέσματα. Επίσης από τις εικόνες SEM που παραλήφθηκαν για τα δείγματα Mo wet, Mo sono, Cu wet, Cu sono, φάνηκε η καλύτερη και πιο ομοιογενής διασπορά νανοσωματιδίων που παρήχθησαν με την ηχοχημική μέθοδο. Ο παράγοντας με την μεγαλύτερη βαρύτητα, φαίνεται να είναι η τεχνική σύνθεσης, καθώς, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ο καταλύτης μολυβδαινίου που παρασκευάστηκε με την ηχοχημική μέθοδο, εν τέλει είχε καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες από τον καταλύτη με το χαλκό, ο οποίος παρασκευάστηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η ανώτερη καταλυτική δράση δηλαδή, του χαλκού έναντι του μολυβδαινίου, υπερνικήθηκε από τον ηχοχημικά παρασκευασμένο καταλύτη μολυβδαινίου.

4.2 Μελλοντικές έρευνες

Όπως αναφέρθηκε, η διαδικασία παρασκευής ενός καταλύτη, είναι πολυπαραγοντική και ακολουθεί πολλά στάδια μέχρι να περατωθεί. Μελλοντικές έρευνες μπορούν να υπάρξουν, σε καθένα από αυτά τα στάδια ξεχωριστά. Ενδιαφέρον θα είχε η εξακρίβωση των συνθηκών κάτω από τις οποίες αλλάζει το σθένος του μολυβδαινίου και σχετίζεται με την αλλαγή χρώματος του μίγματος νανοσωματιδίων του (τρισθενές όταν είναι υποκίτρινο, πεντασθενές όταν είναι μπλε). Επίσης, πολλά μεταλλικά νανοσωματίδια συμβάλλουν αποδεδειγμένα στην βελτιστοποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων ενός καταλύτη, όπως το παλλάδιο και το βολφράμιο. Ως πρώτο βήμα θα μπορούσαν να εξεταστεί η σύνθεση αυτών, και όσων προαναφέρθηκαν, όσο και συνδυασμός αυτών, με την ηχοχημική μέθοδο, και έπειτα οι καταλυτικές τους ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να επεκταθούν και σε άλλες καταλυτικές εφαρμογές, όπως η φωτοκατάλυση, με την επιλογή κατάλληλων υποστρωμάτων (π.χ. τιτανίας).



5 Bibliography

1. **Rao C.N., Muller A., Cheetham K.** *The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*. s.l. : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2004.
2. **Cao, Guozhong.** *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. 2004. σσ. 7-10.
3. **Martins, Daniela Nunes Ana Pimentel Lidia Santos Pedro Barquinha Luis Pereira Elvira Fortunato Rodrigo.** *Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures*. s.l. : Elsevier, 2018.
4. **Leon, D. Margolese, G. Stucky, and P. M. Petroff.** Nanocrystalline Ge filaments in the pores of a mesosilicate. *Phys. Rev. B*. 52, 1995.
5. *Synthesis of Rutile (α -TiO₂) Nanocrystals with Controlled Size and Shape by Low-Temperature Hydrolysis: Effects of Solvent Composition.* **Wei Wang, Baohua Gu, Liyuan Liang, William A. Hamilton, and David J. Wesolowski.** *J. Phys. Chem. B*, s.l. : ACS Publications, 2004.
6. **Mikit, J.R. Sprague, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.L. Machol, A.J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, and N. Peyghambarian.** *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. *Phys. Chem.* 1995.
7. *Preparation and TiO₂ assembly of highly ordered mesoporous silica films.* **Xiaoli, Wang, και συν.** s.l. : Atomic Energy Science and Technology, 2006.
8. **Vollath, Dieter.** *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications, 2nd Edition*. s.l. : Wiley-VCH, 2013.
9. **Chang, I-Wen SunJeng-Kuei.** Electrodeposition of Nanomaterials. [συγγρ. βιβλίου] Karen Swider-Lyons Cornelia Breitung. *Springer Handbook of Electrochemical Energy*. 2017, σσ. 835-895 .
10. **E.W. Wong, B.W. Maynor, L.D. Burns, and C.M. Lieber.** *Chem. Mater.* . 1996.
11. —. Growth of metal carbide nanotubes and nanorods. *Chem. Mater.* 1996, Τόμ. 8, σ. 2041.
12. *he effect of supersonic waves on chemical phenomena (III).* **Moriguchi.** s.l. : Journal of the Chemical Society, 1934, σσ. 749-750.
13. *Sonoelectrochemistry.* **Mason, T. L. J.** s.l. : Ultrasonics, 1990, σσ. 333-337.
14. *Sonoelectrochemical Processes: A review.* **R., Compton.** s.l. : Electroanalysis,, 1997, σσ. 509-522.
15. *Sonochemistry.* **Suslick, K. S. (.** s.l. : Science, 1990, Τόμ. 247, σσ. 1439-45.
16. *Inside a Collapsing Bubble.* **Suslick, Kenneth S. και Flannigan, David J.** s.l. : Annual Review of Physical Chemistry., 2008, Τόμ. 59, σσ. 659-683.



17. *The Chemical Effects of Ultrasound*. **Suslick, Kenneth S.** s.l. : Scientific American. Springer Nature, 1989, Τόμ. 260, σσ. 80–86.
18. **R. Hiller, S.J. Putterman, B.P. Barber.** s.l. : *Phys. Rev. Lett.*, 1992, Τόμ. 69, σ. 1182.
19. **B.P. Barber, S.J. Putterman.** s.l. : *Nature*, 1991, Τόμ. 352, σ. 414.
20. *Sonochemical hot spot*. **Suslick, Kenneth S., Hammerton, David A. και Cline, Raymond E.** s.l. : *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society, 1986, Τόμ. 108, σσ. 5641–5642.
21. **Δημητρίου, Ελευθέριος.** Σύνθεση μονομεταλλικών και διμεταλλικών νανοσωματιδίων μέσω συνεχούς και παλμικής ηλεκτροχημείας για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. 2019. σ. 19.
22. **Garcia-Vaquero, M., και συν.** *Polysaccharides from macroalgae: Recent advances, innovative technologies and challenges in extraction and purification*. *Food Research International*. 2017, 99, σσ. 1011–1020.
23. **Elizabeth Grant, Veera GnanaswarGudeGeorgene.** *Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication*. *Applied Energy*. 2013, Τόμ. 109.
24. **Deora, N.S., Misra, N.N., et al.** *Ultrasound for improved crystallisation in food processing*. *Food Engineering Reviews*. 2013, Τόμ. 5, 1, σσ. 36-44.
25. **Kaiser, Michael και Asefaw Berhe, Asmeret.** *How does sonication affect the mineral and organic constituents of soil aggregates?-A review*. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2014, σσ. 479–495.
26. **Gensel, P.G., Johnson, N.G. και Strother, P.K.** *Early Land Plant Debris*. 1990, σσ. 520–547.
27. **Povey, M J W και Mason, T J.** *Ultrasound in food processing*. 1998. σ. 85.
28. *Rapid sonochemical synthesis of highly luminescent non-toxic AuNCs and Au@AgNCs and Cu (II) sensing*. **H. Liu, X. Zhang, X. Wu, L. Jiang, C. Burda, J.-J. Zhu.** 47, s.l. : *Chem. Commun.*, 2011, σσ. 4237-4239.
29. **N.A. Dhas, A. Gedanken.** *Sonochemical preparation and properties of nanostructured pallapalladium metallic clusters*. *J. Mater. Chem*. 1998, 8, σσ. 445-450.
30. **N.A. Dhas, C. Paul Raj, A. Gedanken.** *Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles*. *Chem. Mater*. 1998, 10, σσ. 1446-1452.
31. *Sonochemical synthesis of ruthenium*. **Y. He, K. Vinodgopal, M. Ashokkumar, F. Grieser.** s.l. : *Res. Chem. Intermed*, 2006, Τόμ. 32, σσ. 709–715.
32. **H. Khalil, D. Mahajan, M. Rafailovich, M. Gelfer, K. Pandya,.** *Synthesis of zerovalent-nanophase metal particles stabilized with poly(ethylene glycol)*. *Langmuir*. 2004, 20, σσ. 6896-6903.
33. **B. Gates, B. Mayers, A. Grossmn, Y. Xia.** *A sonochemical approach to the synthesis of crystalline selenium nanowires in solutions and on solid supports*. *Adv. Mater*. 2002, 14, σσ. 1749-1752.



34. **Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T.A. Yamamoto, R. Oshima, Y. Nagata.** Sonochemical preparation of bimetallic nanoparticles of gold/palladium in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 1997, 47, σσ. 1601-1725.
35. **Egami, T.** Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications. *Rep. Prog. Phys.* 1984, 47, σσ. 1601–1725.
36. **K. Vinodgopal, Y. He, M. Ashokkumar, F. Grieser.** Sonochemically prepared platinum - ruthenium bimetallic nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, σσ. 3849-3852.
37. **R. Vijaya Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken.** Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chem. Mater.* 2000, 12, σσ. 2301-2305.
38. **A.-L. Morel, S.I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, C. Labrugere.** Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core - shell nanoparticles with tunable properties. *ACS Nano.* 2008, 2, σσ. 847–856 .
39. **J.C. Yu, L. Zhang, J. Yu.** Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ with a bicrystalline framework. *Chem. Mater.* 2002, 14, σσ. 4647–4653.
40. **S. Zhu, H. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara.** Synthesis of MnO₂ nanoparticles confined in ordered mesoporous carbon using a sonochemical method. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, σσ. 381-386.
41. **K. Okitsu, Y. Nagata, Y. Mizukoshi, Y. Maeda, H. Bandow, T.A. Yamamoto.** Synthesis of nanoparticles with interstitial carbon by sonochemical reduction of tetrachlorotetrachloropalladate (II) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B.* 1997, 101, σσ. 5470–5472.
42. **K.S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, J.T. Ries, A.A. Cichowlas.** Sonochemical synthesis of nanophase metals, alloys, and carbides. *Mater. Sci. Forum.* 1996, 225-227, σσ. 903–912.
43. **Bhanage, Aniruddha B. Patil and Bhalchandra M.** Sonochemistry: A Greener Protocol for Nanoparticles Synthesis. [συγγρ. βιβλίου] Mahmood Aliofkhaazraei. *Handbook of Nanoparticles.* 2015.
44. *Appl. Phys.*, , 84,. **P. A. Fontaine, E. Dubois, D. Stievenard, J.** 1998. 1776–1781.
45. **C. N. R. Rao (Editor), Achim Müller (Editor), Anthony K. Cheetham (Editor).** *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications.* 2004, σ. 149.
46. **S. C. Minne, Ph. Flueckiger, H. T.Sol et al.,.** *J. Vac. Sci. Technol.* . 1995, Τόμ. 13, σσ. 1380–1385.
47. **T. Fujimoto, S. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, W. Henderson.** Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. *Chem. Mater.* 2001, 13, σσ. 1057–1060.
48. **Yoshiteru Mizukoshi, Ryuichiro Oshima, Yasuaki Maeda, and Yoshio Nagata.** Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt(II) Ion. *Langmuir.* 1999, σσ. 2733–2737.



49. **Yoshiteru Mizukoshia, Eiji Takagia, Hiroshi Okunooa, Ryuichiro Oshimab, Yasuaki Maedaa, Yoshio Nagatab.** Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt(IV) ions: role of surfactants. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2001, Τόμ. 8, 1, σσ. 1-6.
50. **Dionysios S.Karousos, Kostantinos I.Desdenakis, Petros M.Sakkas, GeorgiaSourkouni, Bruno G.Pollete, ChristosArgirusis.** Sonoelectrochemical one-pot synthesis of Pt – Carbon black nanocomposite PEMFC electrocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*. Τόμ. 35, σσ. 591-597.
51. **A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby.** *Chirality in Industry*. 1992, σ. 409.
52. **Faber, K.** *Biotransformations in Organic Chemistry*. 5, 2004.
53. **E. Katchalski-Katzir.** *Trends Biotechnol.* 1993, 11.
54. **A. Rosevar, 1984, 34, 127.** *J. Chem. Technol.* 1984, 34, σ. 127.
55. **D. Rozzell, F. Wagner,.** *Biocatalytic Production of Amino Acids and Derivatives*. 1992, σ. 411.
56. **B. P. Sharma, L. F. Bailey, R. A. Messing, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 1982, σ. 837.
57. **R. A. Sheldon.** *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*. Marcel Dekker. 1993, σ. 423 .
58. **A. Tanaka, T. Tosa, T. Kobayashi,.** *Industrial Application of Immobilized Biocatalysts*. Marcel Dekker. 1993, σ. 404.
59. **C.H.Wong, G. M. Whitesides.** *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*. Pergamon Press. 1994, σ. 370 .
60. **H.W. Blanch, D. S. Clark.** *Applied Biocatalysis*. Marcel Dekker. 1991, Τόμ. Vol. 1, σ. 227 .
61. **Chibata, I.** *Immobilized Enzymes, Research and Development*. 1978.
62. **H. G.Davies, R. H. Green, D. R. Kelly, S. M. Roberts,.** *Biotransformations in Preparative Organic Chemistry: the Use of isolated Enzymes and WholeCell Systems in Synthesis*. 1989, σ. 268.
63. **K. Drauz, H. Waldmann,.** *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis*. 2002, σ. 1559.
64. **W. Gerhartz, , VCH, Weinheim, 1990.** *Enzymes in Industry*. 1990, σ. 321.
65. **A. S. Bommarius, in Biotechnology, Vol.3, H.-J.Rehm, G. Reed, A. Puhler, P. Stadler, G. Stephanopoulos.** 1993, σ. 427.
66. **A. S. Bommarius, K. Drauz, U. Groeger, C. Wandrey.** *Chirality in Industry*. 1992.
67. **H. M. Zhong, J. H. Cohen, A. F. Abdel-Magid, B. D. Kenney, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, F. J. Villani, F. Zhang, X. Zhang.** *Tetrahedron Lett.* 1999, σ. 7722.
68. **W. Zhu, D. Ma,.** *Org. Lett.* 2003, 5, σ. 50.
69. **Grison, S. Gen`eve, S. Claudel, P. Coutrot, M. Marraud,.** *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, σ. 2297.
70. **D.Ma, H. Sun.** *J. Org. Chem.* 2000, 65, σ. 6009.
-



71. **S. Brandange, M. Farnback, H. Leijonmarck, A. Sundin**, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, σ. 11942.
72. **Gerhard Ertl, Helmuth Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp**. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, σσ. 1-4.
73. **KP., de Jong**. *Synthesis of solid catalysts*. New York : Wiley & Sons., 2009.
74. **Deraz, Nasrallah M**. *The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods*. *J Ind Environ Chem* . 2018, Τόμ. 2, 1.
75. *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. **Noémie E., Kelley J. R. et al.** s.l. : J. Chem. Educ., 2018, Τόμ. 95, σ. 197–206.
76. **Zoski, C. G.** *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam : Elsevier, 2006.
77. **Bard A. J., Faulkner L. R.** *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*. 2. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2001.
78. **J.-M., Saveant**. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2006.
79. *An Introduction to Cyclic Voltammetry*. **A., Mabbot G.** 9, s.l. : J. Chem. Educ., 1983, Τόμ. 60, σσ. 697-702.
80. **Izutsu, K.** *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2003.
81. *Cyclic Voltammetry*. **Kissinger, P. T. και Heineman, W. R.** s.l. : J. Chem. Educ., 1983, Τόμ. 60, σσ. 702-706.
82. *Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics*. **Nicholson, R.S.** s.l. : Anal. Chem., Τόμ. 37, σσ. 1351–1355.
83. *Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes*. **DuVall, Stacy και McCreery, Richard.** s.l. : Anal. Chem. , 1999, Τόμ. 71 .
84. *Analysis of Simulated Reversible Cyclic Voltammetric Responses for a Charged Redox Species in the Absence of Added Electrolyte*. **M, Bond A. και S., Feldberg.** s.l. : J. Phys. Chem., 1998, Τόμ. 102, σσ. 9966–9974.
85. *The use of cyclic voltammetry in the study of the chemistry of metal carbonyls*. **Carriedo, G.** s.l. : J. Chem. Educ., 1988, Τόμ. 65, σ. 1020.
86. **Berne, B.J. και Pecora, R.** *Dynamic Light Scattering*. s.l. : Courier Dover Publications , 2000.
87. **Pavia, L., Gary M. Lampman, George S. Kriz, Randall G. Engel (J).** *Introduction to Organic Laboratory Techniques (4th Ed.)*. Thomson Brooks/Cole. pp. . *Introduction to Organic Laboratory Techniques* . [συγγρ. βιβλίου] L., Gary M. Lampman, George S. Kriz, Randall G. Engel Pavia. 797–817. s.l. : Thomson Brooks/Cole, 2006, σσ. 797–817.
88. **Gas Chromatography**.
[\https://web.archive.org/web/20120303205520/http://hiq.linde-



[gas.com/international/web/lg/spg/like35lgspg.nsf/docbyalias/anal_gaschrom](https://www.gas.com/international/web/lg/spg/like35lgspg.nsf/docbyalias/anal_gaschrom)] s.l. : Linde Group.

89. Grob, Konrad. *Carrier Gases for GC*. s.l. : Restek Advantage, Restek Corporation, 2016.

90. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. *PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS*. 1997.

91. arpes.stanford.edu. [Ηλεκτρονικό] <https://arpes.stanford.edu/research/tool-development/resonant-x-ray-scattering>.

92. www.azom.com. [Ηλεκτρονικό] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15899>.

93. www.azom.com. [Ηλεκτρονικό] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15889>.

94. [Ηλεκτρονικό]
en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy.

95. Stokes, Debbie J. *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy*. s.l. : John Wiley & Sons, 2008.

96. Sofia Stefa, Maria Lykaki, Vasillios Binas, Pavlos K. Pandis, Vassilis N. Stathopoulos, Michalis Konsolakis. *Hydrothermal Synthesis of ZnO-Doped Ceria Nanorods: Effect of ZnO Content on the Redox Properties and the CO Oxidation Performance*. *Applied Sciences*. 2020.

97. Pavlos K. Pandis, Dimitris E. Perros, Vassilis N. Stathopoulos. *Doped apatite-type lanthanum silicates in CO oxidation reaction*. *Catalysis Communications, Elsevier*. 2018, σσ. 98-103.

98. Sofia Stefa, Maria Lykaki, Dimitrios Fragkoulis, Vasileios Binas, Pavlos K. Pandis, Vassilis N. Stathopoulos, Michalis Konsolakis. *Effect of the Preparation Method on the Physicochemical Properties and the CO Oxidation Performance of Nanostructured CeO₂/TiO₂ Oxides*. *Processes*. 2020, Τόμ. 8, 7, σ. 847.

99. Maria Lykaki, Sofia Stefa, Sónia A. C. Carabineiro, Pavlos K. Pandis, Vassilis N. Stathopoulos, Michalis Konsolakis. *Facet-Dependent Reactivity of Fe₂O₃/CeO₂ Nanocomposites: Effect of Ceria Morphology on CO Oxidation*. *Catalysts*. 2019.

100. Gedanken, N. Arul Dhas and A. Sonochemical Synthesis of Molybdenum Oxide- and Molybdenum Carbide-Silica Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 9, 1997, σσ. 3144-3154.

101. *Adv. Sonochem*. Suslick, K.S. και Doktycz, S.J. 1990, σσ. 197-230.