



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΓΙΑ  
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ Zinc-Air  
ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ.**

**ΣΑΜΑΡΙΑΔΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής ΕΜΠ

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών (LIMT) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Χρήστο Αργυρούση, αφού μέσω της συγκατάθεσης του κατάφερα να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα αλλά, επίσης, λόγω της σημαντικής καθοδήγησής που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μετα-Διδακτορικό ερευνητή Παύλο Πανδή για την γενναιόδωρη συνεργασία του στα πρώτα βήματα μου στο εργαστήριο, καθώς και, τις αξιολογικές συμβουλές που μου παρείχε στο υπόλοιπο της πορείας μου.

Έπειτα, πρέπει να ευχαριστήσω θερμά τους υποψήφιους Διδάκτορες στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, Μαρία Μεχίλη και Χρήστο Βαϊτση, για την σπουδαία συνεργασία τους, τη συνεχή υποστήριξη και βοήθεια τους ώστε να εξοικειωθώ με τον εργαστηριακό χώρο και όλα τα διαθέσιμα εργαλεία και όργανα που είχα στη διάθεση μου, καθώς και σε ό,τι άλλο χρειαζόμουν για να φέρω την πειραματική διαδικασία αλλά και, γενικότερα, την διπλωματική μου εργασία εις πέρας.

---

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία έγινε απόπειρα παρασκευής νανοσύνθετων υλικών νικελίου (Ni) και κοβαλτίου (Co) με βάση το γραφένιο (GO). Η μέθοδος σύνθεσης που δοκιμάστηκε ήταν μια απλή ηχοχημική παρασκευή νανοσωματιδίων μέσω χημικής αναγωγής του μεταλλικού άλατος με την βοήθεια καθετήρα υπερήχων. Έγινε διοχέτευση αερίου Ar για την εκδίωξη του περιβάλλοντα οξυγόνου ώστε να μην δημιουργηθούν, όσο γίνεται, οξειδία των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να μην εξασθενήσει η ηλεκτρική αγωγιμότητα που θα μπορούσαν να διαθέσουν. Τα παραγόμενα νανοσύνθετα αναλύθηκαν και χαρακτηρίστηκαν από περίθλαση ακτίνων X (XRD) και δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) μέσω Zetasizer. Τα παραγόμενα υλικά αυτά δοκιμάστηκαν ως καταλύτες σε ηλεκτρόδια καθόδου πειραματικά σχεδιασμένων μπαταριών ψευδαργύρου-αέρα, Zinc Air Battery, (ZAB) για να διαπιστωθεί η αποδοτικότητα τους στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ORR και OER που λαμβάνουν χώρα παρουσία οξυγόνου. Τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν είχαν ως υπόστρωμα Carbon Paper και η πρόσθεση των δειγμάτων επιτεύχθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι διατάξεις ZAB που κατασκευάστηκαν υποβλήθηκαν σε δοκιμές πλήρους κελιού (Full Cell Tests) για τον έλεγχο της αποδοτικότητας, χωρητικότητας και της δυλειουργικότητας (bifunctionality) της εκάστοτε μπαταρίας.

---

## **Abstract**

In the present work, it was attempted to prepare Graphene Oxide (GO) based nanocomposites using the transition metals nickel (Ni) and cobalt (Co). The synthesis method tested was a facile sonochemical preparation of nanoparticles via chemical reduction of the metal precursors, using  $\text{NaBH}_4$  with the aid of an ultrasound probe. Argon (Ar) gas was used to expel the surrounding atmospheric oxygen so as not to produce any oxides of the metals used so that their electrical conductivity would not be weakened. The produced nanocomposites were analyzed and characterized by X-ray diffraction (XRD) and dynamic light scattering (DLS) through a Zetasizer. The produced materials were tested as catalysts in cathodes of experimentally designed Zinc-air batteries (ZABs) to determine their efficiency in oxygen reduction (ORR) and oxygen evolution (OER) reactions that took place. In the prepared electrodes Carbon Paper has been used as support and the GO/metal composite catalysts were added by a liquid impregnation method. Each ZAB device undertook a process of Full Cell Testing to check their efficiency, capacity and bifunctionality.

## Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή .....	8
.....	10
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	10
2. Ηχοχημεία.....	10
3. Κατάλυση.....	13
3.1 Ορισμός – Βασικές πληροφορίες.....	13
Ετερογενής Κατάλυση .....	14
Χαρακτηριστικά Καταλύτη .....	15
4. Νανοϋλικά – Νανοτεχνολογία .....	17
Ορισμός – Βασικές πληροφορίες.....	17
Μέθοδοι Σύνθεσης Νανοϋλικών.....	18
Μέθοδος Top – Down.....	18
Μηχανική Άλεση (Ball milling).....	20
Λιθογραφία (Lithography) .....	21
Αφαίρεση με Laser (Laser ablation) .....	22
Εκτόξευση (Sputtering).....	23
Μέθοδος Bottom – Up .....	24
Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal).....	24
Χημική Αναγωγή (Chemical Reduction).....	25
Χημική εναπόθεση ατμών (CVD).....	26
5. Μπαταρίες Ψευδαργύρου – Αέρα (Zinc-Air Batteries) .....	28
Ορισμός – Βασικές πληροφορίες.....	28
Αρχές λειτουργίας – Αντιδράσεις .....	29
Ηλεκτρόδιο καθόδου αέρα.....	33
6. Σύνθετα Υλικά .....	35
Ορισμός - χαρακτηριστικά.....	35
Ταξινόμηση ως προς το μέσο ενίσχυσης .....	36
Ινώδη Σύνθετα Υλικά .....	37
Ίνες υάλου (glass fibers) .....	38
Ίνες άνθρακα (carbon fibers) .....	39

Αραμιδικές Ίνες ή Kevlar .....	41
Ίνες Βορίου (Boron Fibers).....	42
Κοκκώδη Σύνθετα Υλικά (Particulate Composites) .....	43
Πολύστρωτα Σύνθετα Υλικά (Laminated Composites).....	45
Νανοσύνθετα υλικά (Nanocomposites) .....	47
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>49</b>
7. Σύνθεση Καταλυτών .....	49
Πειραματική Διάταξη .....	50
Οργανολογία .....	51
Τεχνικές ανάλυσης – χαρακτηρισμού.....	53
Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	53
Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS).....	55
Rayleigh Scattering.....	56
Διαδικασία Σύνθεσης - Μηχανισμοί.....	57
Σύνθεση μεταλλικού νανοσύνθετου Co-GO.....	60
Ηχοχημική σύνθεση 1 <sup>ου</sup> δείγματος Co-GO.....	60
Ηχοχημική σύνθεση 2 <sup>ου</sup> δείγματος Co-GO.....	63
Σύνθεση μεταλλικού νανοσύνθετου Ni-GO .....	64
Ηχοχημική σύνθεση 1 <sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO.....	64
Ηχοχημική σύνθεση 2 <sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO.....	65
8. Ηλεκτροχημικές δοκιμές – Full Cell Tests .....	67
Σταθεροποίηση (Preconditioning) της μπαταρίας .....	67
Primary Battery Testing.....	68
Πειραματική διάταξη μπαταρίας – προετοιμασία.....	69
9. Αποτελέσματα – Αποδόσεις καταλυτών.....	71
Δείγμα 1 <sup>ο</sup> : Co-GO .....	71
Ανάλυση XRD .....	72
Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests.....	74
Δείγμα 2 <sup>ο</sup> : Co-GO .....	80
Ανάλυση XRD και DLS .....	81
Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests.....	84
Δείγμα 1 <sup>ο</sup> : Ni-GO.....	90
Ανάλυση XRD και DLS .....	91

---

Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests .....	95
Δείγμα 2° : Ni-GO .....	102
Ανάλυση XRD .....	102
Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests .....	104
10. Τελικά συμπεράσματα - Συζήτηση .....	110
11. Βιβλιογραφία .....	115

## 1. Εισαγωγή

Η νανοτεχνολογία και η παραγωγή διαφόρων σύνθετων υλικών, με ιδιαίτερη έμφαση στα νανοςύνθετα υλικά, έχουν προσελκύσει μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα τις τελευταίες δεκαετίες και αποτελούν πεδία με συνεχή ανάπτυξη και βελτιώσεις. Τα νανοσωματίδια και οι παραγόμενες δομές τους εμφανίζουν ιδιαίτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως η υψηλή δραστηριότητα τους και η μεγάλη επιφανειακή τους ενέργεια, οφείλονται στο χαρακτηριστικά μικρό τους μέγεθος και στη μορφολογία τους. Το γραφένιο, επίσης, εξαιτίας της ιδιαίτερης δομής του έχει εμφανισθεί σε πολλές εφαρμογές και έρευνες καθώς παρουσιάζει ισχυρές ηλεκτροαγωγίμες, μαγνητικές, μηχανικές ιδιότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση για την παρασκευή βελτιωμένων σύνθετων υλικών [1, 2].

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια βρίσκουν πολλές εφαρμογές λόγω της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εμφανίζουν, όπως στην κατάλυση, σε ανιχνευτές/sensors κ.α. Ο συνδυασμός τους με δομές γραφενίου επιφέρει σημαντικές βελτιώσεις στις ιδιότητες τους και αυξάνει τα κέντρα αντίδρασης των σωματιδίων τους με αποτέλεσμα να βελτιώνονται πολύ, ιδιαίτερα, στο τμήμα της κατάλυσης. Έως τώρα, περισσότερο διαδεδομένα και ευρείας χρήσεως ήταν τα ευγενή μέταλλα, ιδιαίτερα όταν αναφερόμαστε στη χρήση τους ως καταλύτες σε ηλεκτροχημικές διατάξεις αλλά, κυρίως, λόγω του υψηλού τους κόστους έχουν αρχίσει ήδη να διερευνώνται εναλλακτικά υλικά/μέταλλα τα οποία μπορούν να προσφέρουν παρόμοια δυναμική. Τα μέταλλα μετάπτωσης (transition metals), όπως το Co, Ni, Fe, Zn κ.α. αποτελούν ένα αξιόλογο πεδίο έρευνας καθώς η αφθονία τους και η χαμηλή τιμή τους τα καθιστά υποψήφιους αντικαταστάτες [2,3]. Η σύνθεση νανοσωματιδίων αποτελεί μια, σχετικώς, πολύπλοκη διαδικασία η οποία εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες και παραμέτρους, κάποιες εκ των οποίων επηρεάζουν το αποτέλεσμα σε μεγάλο βαθμό ενώ άλλες σε μικρότερο. Η ηχοχημική σύνθεση νανοϋλικών με χρήση υπερήχων αποτελεί μια σχετικά απλή μέθοδο σύνθεσης, η οποία χρησιμοποιεί τη δράση των υπερήχων και το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαιώσης για την εκκίνηση των διάφορων χημικών αντιδράσεων και φαινομένων πυρηνοποίησης και ανάπτυξης νανοδομών στο σύστημα. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Co και το Ni και τα μεταλλικά νανοσωματίδια τους ήταν ο σκοπός της σύνθεσης μέσω χημικής αναγωγής και η προσκόλληση τους στις δομές του οξειδίου του γραφενίου GO. Τα νανοσωματίδια αυτά, όμως, είναι αρκετά ασταθή στο σχηματισμό τους και έχουν τη τάση να συσσωματώνονται και να σχηματίζουν μεγαλύτερες δομές οι οποίες υποβαθμίζουν τις επιθυμητές ιδιότητες τους. Τα συσσωματώματα αυτά και η πολυδιασπορά που μπορεί να εμφανιστεί στα παραγόμενα διαλύματα ενισχύονται και από αυθόρμητα φαινόμενα, όπως το Ostwald Ripening, και τα αποτελέσματα τους μπορούν να ανιχνευθούν από αναλύσεις δυναμικής σκέδασης φωτός και μπορούν να περιοριστούν και να ελεγχθούν με τη χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων (capping agents) καθώς και άλλων ρυθμίσεων στην διαδικασία σύνθεσης [4, 5, 6, 7]. Επιπλέον, ενώ το GO εμφανίζει μεγάλη λειτουργικότητα στα νανοςύνθετα υλικά λόγω των χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχει στη δομή του,

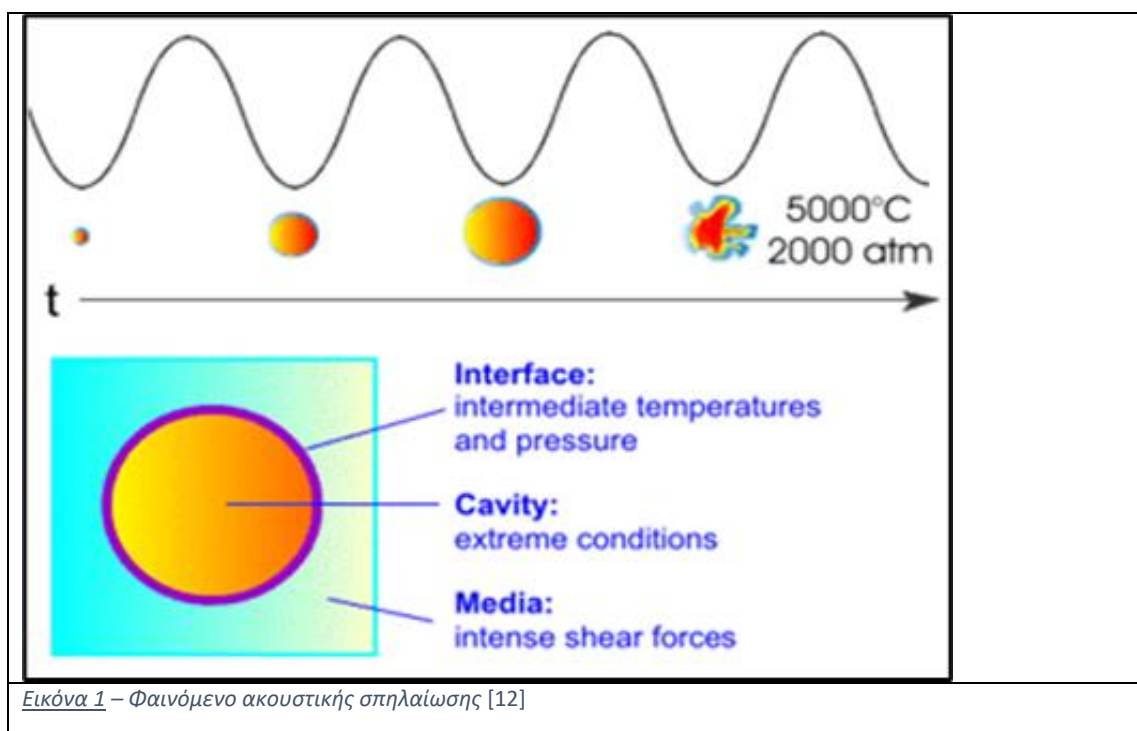


παράλληλα οι δομές γραφενίου έχουν την τάση να σχηματίζουν αναντίστροφες συσσωματώσεις εξαιτίας δυνάμεων Van der Waals, οι οποίες οδηγούν ακόμα και στον επανασχηματισμό γραφιτικών δομών οι οποίες ανιχνεύονται μέσω αναλύσεων XRD και θα αναλυθούν στο πειραματικό μέρος. Στην παρούσα εργασία έγινε απόπειρα παρασκευής νανοςύνθετων δομών Co-GO και Ni-GO μέσω της μεθόδου της χημικής αναγωγής με τη χρήση υπερήχων, η οποία έχει στόχο την εφαρμογή τους ως καταλύτες σε διατάξεις μπαταρίας Ψευδαργύρου-αέρα (ZAB), οι οποίες μπαταρίες τα τελευταία χρόνια έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω της υψηλής θεωρητικής ενεργειακής πυκνότητας που διαθέτουν, καθώς και της αφθονίας ηλεκτροδίων Zn και της περίσσειας αέρα που αποτελούν τα βασικά χαρακτηριστικά των μπαταριών αυτών [8, 9, 10].

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2. Ηχοχημεία

Η ηχοχημεία είναι ένας κλάδος της χημικής έρευνας ο οποίος μελετάει τις χημικές επιδράσεις και τις εφαρμογές των υπερηχητικών κυμάτων, δηλαδή ήχων με συχνότητες υψηλότερες από το ανώτερο ακουστικό όριο της ανθρώπινης ακοής (>20 kHz). Τα ηχοχημικά αποτελέσματα και οι επιδράσεις προκύπτουν εξαιτίας ενός φαινομένου που ονομάζεται ακουστική σπηλαιώση (acoustic cavitation). Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται στον σχηματισμό, στην ανάπτυξη και στην έκρηξη μικροφουσαλίδων μέσα σε ένα υγρό. Η διαδικασία αυτή επιφέρει υψηλές θερμοκρασίες (κοντά στους 5000 K) και πολύ υψηλές πιέσεις (>1000 atm) μέσα σε τέτοιες κοιλότητες, ενώ τα κρουστικά κύματα στη διεπιφάνεια και τα μαζικά υγρά (bulk liquids) είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνα για τις βελτιωμένες μεταφορές μάζας και ενέργειας που προκύπτουν. Οι φουσαλίδες αποτελούνται κυρίως από αέριο, όπως υδρατμούς. Έτσι, η σπηλαιώση προέρχεται από αέριες “αποφράξεις” στον διαλύτη στον οποίο εφαρμόζονται οι υπέρηχοι. Η παρουσία διαλυμένων αερίων και ακαθαρσιών ευνοεί το φαινόμενο της σπηλαιώσης, καθώς, κάθε ακαθαρσία στο υγρό ή στην επιφάνεια του εξοπλισμού μπορεί να χρησιμεύσει ως θέση σπηλαιώσης για νέες φουσαλίδες [11].



Εικόνα 1 – Φαινόμενο ακουστικής σπηλαιώσης [12]

Η φυσαλίδα που αναπτύσσεται περιέχει διαλυτοποιημένα πρόδρομα υλικά σε αέρια μορφή και ατμό διαλύτη. Κάποιοι βασικοί παράμετροι που επηρεάζουν το φαινόμενο της σπηλαίωσης και, επομένως, την δραστικότητα της ηχοχημικής διαδικασίας είναι οι εξής [13]:

- Θερμική αγωγιμότητα του παρόντος αερίου
- Επιφανειακή τάση διαλύτη
- Ιξώδες διαλύτη
- Τάση ατμών διαλύτη
- Θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Συχνότητα και ένταση υπερήχων

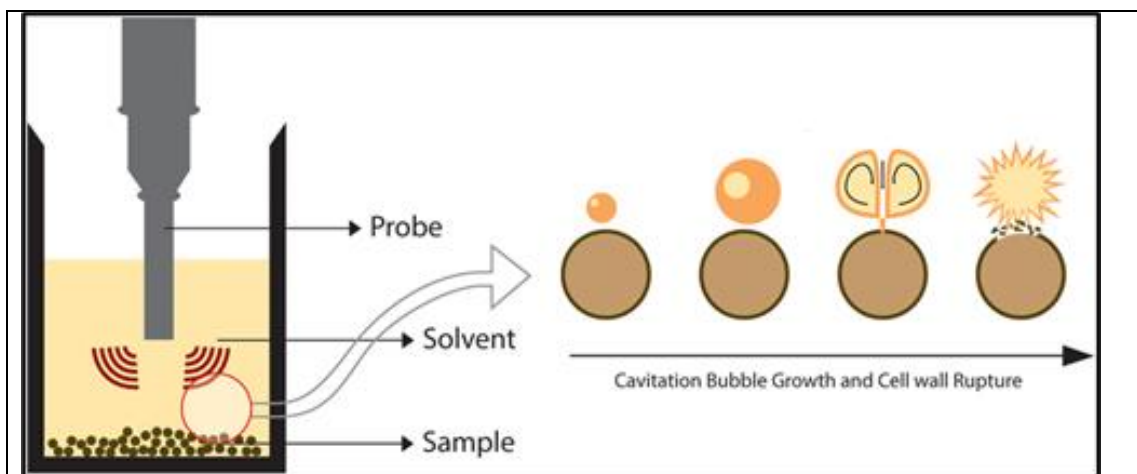
Όταν οι διαστάσεις των σωματιδίων είναι πολύ μικρότερες από το εφαρμοζόμενο μήκος κύματος υπερήχων, δεν υπάρχει άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ τους, επομένως απαιτείται η εφαρμογή υπερήχων υψηλής ενέργειας που οδηγεί στην εμφάνιση κύκλων συνεχούς χαμηλής πίεσης (rarefaction) και υψηλής πίεσης (compression). Στα κύματα αραιότητας (rarefaction), η πίεση καταρρέει υπό την πίεση ατμών των διαλυτών και οι προετοιμασμένες οπές αυξάνουν τις φυσαλίδες σε περισσότερα από δεκάδες μικρόμετρα. Οι φυσαλίδες γίνονται ασταθείς και καταρρέουν όταν επιτύχουν το πιο ακραίο μέγεθός τους [11].

Η θερμοκρασία, επηρεάζει αρκετά το φαινόμενο μεταβάλλοντας την τάση ατμών, το ιξώδες και την επιφανειακή τάση του διαλύτη. Επιπλέον, όταν η θερμοκρασία είναι κοντά στο σημείο βρασμού του διαλύτη, δημιουργούνται φυσαλίδες σπηλαίωσης πιο εύκολα από ό,τι σε χαμηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, το δυναμικό κατάρρευσης (implosion) τους μειώνεται. Η υψηλή θερμοκρασία ενισχύει, επίσης, τους ρυθμούς διάχυσης του διαλύτη και τη μεταφορά μάζας οπότε πρέπει να ελέγχεται κατά τη διάρκεια της δράσης των υπερήχων. Γενικότερα, η αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος προκαλεί μείωση στον ρυθμό της ηχοχημικής διαδικασίας.

Η συχνότητα και η ένταση του υπερήχου επηρεάζουν σημαντικά το φαινόμενο της σπηλαίωσης. Για να σχηματιστούν φυσαλίδες απαιτείται μικρή καθυστέρηση κατά τη φάση της αραιώσης (rarefaction phase). Οι υψηλές συχνότητες επηρεάζουν δυσμενώς τη σπηλαίωση επειδή όσο υψηλότερη είναι η ένταση προκαλείται ραγδαία συμπίεση και θέρμανση σχεδόν αδιαβατική, οπότε δεν υπάρχει αρκετός χρόνος για να συμβεί μεταφορά θερμότητας αποτελεσματικά. Η δράση της υπερηχητικής ακτινοβολίας στο υγρό δημιουργεί τοπικά θερμικά σημεία (hot spots) τα οποία μπορούν να ενεργοποιήσουν χημικές αντιδράσεις [11,13].

Με τα σημερινά δεδομένα, η διαδικασία της ηχοχημείας αποτελεί βασικό εργαλείο και βασική μέθοδο για την παραγωγή νανοϋλικών και νανοδομών [11]. Διάφορα φαινόμενα είναι υπεύθυνα για την ηχοχημεία και, συγκεκριμένα, κατά την παραγωγή ή τροποποίηση νανοϋλικών. Τα πιο αξιοσημείωτα αποτελέσματα είναι οι συνέπειες της ακουστικής σπηλαιώσης, που αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής [14] :

- Πρωτογενής ηχοχημεία, δηλαδή χημεία αέριας φάσης που εμφανίζεται μέσα σε καταρρέουσες φυσαλίδες)
- Δευτερογενής ηχοχημεία, δηλαδή χημεία φάσης διαλύματος που συμβαίνει έξω από τις φυσαλίδες)
- Φυσικές τροποποιήσεις, οι οποίες προκαλούνται από πίδακες υψηλής ταχύτητας ή κρουστικά κύματα που προέρχονται από κατάρρευση φυσαλίδων.



Εικόνα 2 – Μηχανισμός ακουστικής σπηλαιώσης με χρήση καθετήρα υπερήχων (probe) σε δείγμα [15]

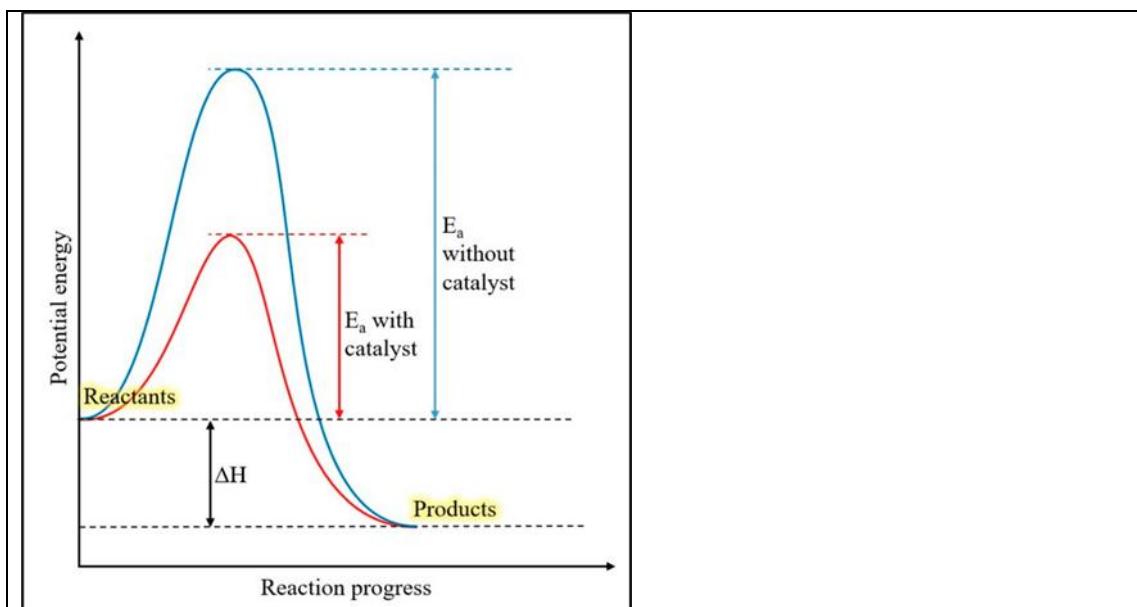
Η κατεργασία των υγρών με υπερήχους παράγει πολύ δραστικές ρίζες όσον αφορά την πρωτογενή ηχοχημεία ή προκαλεί τη μετατροπή των πρωτογενών ριζών όσον αφορά την δευτερογενή ηχοχημεία. Αυτές οι ρίζες μπορούν να χρησιμεύσουν ως ισχυρά οξειδωτικά ή αναγωγικά, εκκινώντας διάφορες χημικές αντιδράσεις σε ένα υδατικό ή μη υδατικό διάλυμα, συμπεριλαμβανομένων των αναγωγικών αντιδράσεων, της οξείδωσης ή της υδροξυλίωσης των διαλυμένων ουσιών. Επιπλέον, η ακουστική σπηλαιώση σε ένα υγρό προκαλεί συχνά πολυάριθμες φυσικές και/ή μηχανικές επιδράσεις, όπως απλή θέρμανση ή κρουστικά κύματα κ.α., συνοδευόμενες από χημικές συνέπειες, και αυτές οι επιδράσεις

μπορούν να επηρεάσουν τη συχνότητα και την αποτελεσματικότητα των χημικών αντιδράσεων στη σύνθεση υλικού [14,16].

### 3. Κατάλυση

#### 3.1 Ορισμός – Βασικές πληροφορίες

Με τον όρο “Κατάλυση” εννοούμε τη δράση, τη μελέτη και τη χρήση των καταλυτών και των συναφών καταλυτικών διεργασιών. Σε μια απλή χημική αντίδραση συμμετέχουν μόνο τα προϊόντα και αντιδρώντα της αντίδρασης, ενώ σε μία σύνθετη συμμετέχουν και άλλες ουσίες. Μια σύνθετη χημική αντίδραση μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους διαδοχικές απλές αντιδράσεις. Κάθε απλή αντίδραση χαρακτηρίζεται υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες και από μία ταχύτητα. Η αλλαγή ταχύτητας της χημικής αντίδρασης με χρήση καταλύτη ονομάζεται **χημική κατάλυση**. Οι καταλύτες είναι ουσίες οι οποίες επηρεάζουν-επιταχύνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης παραμένοντας αμετάβλητες στο τέλος αυτής και αποτελούν ούτε αντιδρώντα ούτε προϊόντα. Έχουν την ικανότητα να επιταχύνουν μια αντίδραση έως και ένα εκατομμύριο φορές, ή και περισσότερο, αλλά ακόμα και να την επιβραδύνουν, γνωστοί και ως αρνητικοί καταλύτες. Οι καταλύτες που παρασκευάζονται είναι κυρίως στερεά και στοχεύουν στο να προξενήσουν την αποικοδόμηση ή τη σύνθεση διαφόρων υλικών [17].



Εικόνα 3 – Η επίδραση των καταλυτών σε ένα διάγραμμα ενέργειας [18]

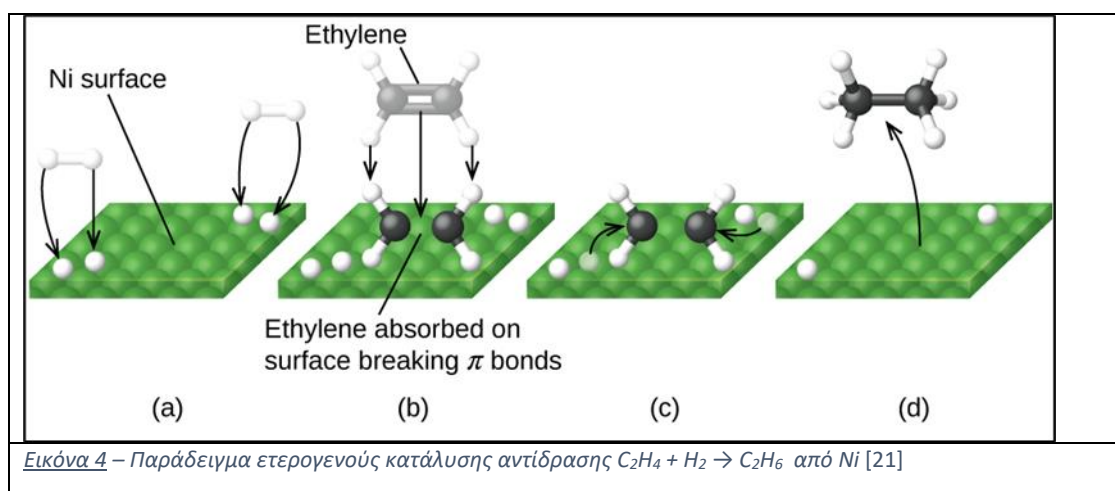
Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, ο καταλύτης μειώνει το φράγμα του ενεργειακού δυναμικού, το οποίο πρέπει να ξεπεράσουν τα αντιδρώντα για να μετασχηματιστούν σε προϊόντα. Ένας καταλύτης μπορεί να επιταχύνει μια χημική αντίδραση, αλλά ποτέ δεν μπορεί να καθορίσει την ισορροπία ή το τελικό σημείο της. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι πάντα η ίδια με ή χωρίς καταλύτη.

## Ετερογενής Κατάλυση

Η ετερογενής κατάλυση ορίζεται ως η κατάλυση στην οποία ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Στην ετερογενή κατάλυση, ο καταλύτης παρέχει μια επιφάνεια στην οποία προσροφούνται τα αντιδρώντα. Οι χημικοί δεσμοί των αντιδρώντων εξασθενούν στην καταλυτική επιφάνεια και σχηματίζονται νέες ενώσεις. Αυτές οι ενώσεις (προϊόντα) έχουν ασθενέστερους δεσμούς με τον καταλύτη και εκ των υστέρων απελευθερώνονται. Πρέπει να τονισθεί ότι η προσρόφηση των αντιδρώντων δεν είναι γενικά ομοιόμορφη στην επιφάνεια του καταλύτη. Η προσρόφηση, και επομένως η κατάλυση, λαμβάνει χώρα κυρίως σε ορισμένες ευνοϊκές θέσεις σε μια επιφάνεια που ονομάζεται ενεργές θέσεις ή ενεργά κέντρα του καταλύτη [17,19].

Η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται συχνά και επιφανειακή κατάλυση, καθώς συμβαίνει κυρίως μεταξύ μιας στερεής επιφάνειας και ενός αερίου. Υπάρχουν τρία βασικά στάδια στη διαδικασία αυτή [17,20]:

- ✚ Διάχυση των σωματιδίων στην επιφάνεια του καταλύτη και αναζήτηση των ενεργών κέντρων του με στόχο την πραγματοποίηση αντιδράσεων.
- ✚ Προσρόφηση των αντιδρώντων σωματιδίων στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία διαχωρίζεται σε *φυσιορόφηση* (physisorption) και *χημειορόφηση* (chemisorption) ανάλογα με το είδος των δεσμών που σχηματίζουν τα μόρια με την επιφάνεια του καταλύτη και με τις δυνάμεις που επικρατούν
- ✚ Πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων με πιθανό σχηματισμό ενδιάμεσων χημικών προϊόντων.
- ✚ Εκρόφηση και αποκόλληση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη χωρίς της προκαλέσουν αλλοίωση ή τυχόν φθορά. Η επιφάνεια μπορεί να δεχτεί ακολούθως το επόμενο πλήθος σωματιδίων για κατάλυση.



Η φυσιορόφηση ή, αλλιώς, η φυσική απορρόφηση προκαλείται από τη διαμοριακή δύναμη που επικρατεί μεταξύ προσροφημένης ουσίας και προσροφητικού υλικού, όπως η επιφάνεια ενός καταλύτη. Η προσρόφηση αυτή είναι γνωστή ως προσρόφηση van der Waals και η δύναμη αυτή ονομάζεται δύναμη van der Waals. Δεδομένου ότι οι δυνάμεις van der Waals επικρατούν μεταξύ οποιωνδήποτε δύο μορίων, η φυσική προσρόφηση μπορεί να συμβεί σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια. Εφόσον η φυσική απορρόφηση προκαλείται από διαμοριακές δυνάμεις, η δύναμη δέσμευσης τους είναι ασθενής με λιγότερη θερμότητα προσρόφησης και, συνεπώς, ο ρυθμός προσρόφησης και εκρόφησης είναι γρήγορος. Η προσροφημένη ουσία, επίσης, είναι εύκολο να εκροφηθεί από την επιφάνεια, επομένως, η φυσική προσρόφηση είναι αναστρέψιμη έως ένα βαθμό. Επί παραδείγματι, το προσροφημένο αέριο σε ενεργό άνθρακα εξάγεται εύκολα χωρίς καμία αλλαγή στη φύση του.

Η χημειορόφηση ή, αλλιώς, χημική προσρόφηση περιλαμβάνει τη μεταφορά, ανταλλαγή ή κοινή χρήση ηλεκτρονίων μεταξύ προσροφημένης ουσίας και προσροφητικού υλικού (άτομα ή μόρια) όπου αυτή οφείλεται στο σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ τους. Σε σύγκριση με τη φυσιορόφηση, η χημειορόφηση παράγει ισχυρότερο δεσμό στην επιφάνεια του καταλύτη. Ένας ηλεκτρονιακός δεσμός έχει υψηλότερο επίπεδο ενέργειας, όπως αυτός ενός χημικού δεσμού. Το ενεργειακό επίπεδο της χημειορόφησης κυμαίνεται, συνήθως, στο εύρος των 10-100 kcal/mol, τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από της φυσικής προσρόφησης [17,22].

## Χαρακτηριστικά Καταλύτη

Η ικανότητα κάποιου καταλύτη να επιταχύνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική δραστηριότητα. Η δραστηριότητα, λοιπόν, ενός καταλύτη ή, απλούστερα, η

απόδοση του εξαρτάται από ορισμένα χαρακτηριστικά του καταλύτη, τα βασικότερα εκ των οποίων είναι [19,23]:

- ✚ **Εκλεκτικότητα:** Με τον όρο “εκλεκτικότητα” αναφερόμαστε στην ικανότητα του καταλύτη να δράσει καταλυτικά σε συγκεκριμένες ή “εκλεκτές” αντιδράσεις χωρίς να επηρεάζει ή να επηρεάζεται καθόλου από τις υπόλοιπες. Σε πολύπλοκες αντιδράσεις που περιγράφονται από περισσότερες από μια εξισώσεις ρυθμού, δηλαδή σε συνδυασμούς παράλληλων αντιδράσεων ( $A \rightarrow B$ ,  $A \rightarrow \Gamma$ ) ή διαδοχικών κινητικών σχημάτων ( $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$ ), η ικανότητα του καταλύτη να επιταχύνει εκλεκτικά την παραγωγή ενός εκ των προϊόντων είναι πολύ χρήσιμη. Η ρύθμιση, λοιπόν, της εκλεκτικότητας ενός καταλύτη αποτελεί στην ουσία τον κύριο στόχο και το κύριο μέλημα των καταλυτικών βιομηχανιών, καθώς, από βιομηχανικής απόψεως αποτελεί το σημαντικότερο χαρακτηριστικό ενός καταλύτη. Η εκλεκτικότητα εκφράζεται ενός καταλύτη για μια ουσία B, εκφράζεται ως εξής:

$$S_B = \frac{c_B}{c_{A_0} - c_A} \quad (E.1)$$

- ✚ **Επιφάνεια καταλύτη:** Η επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων. Στη βιομηχανική πρακτική, οι στερεοί καταλύτες είναι συχνά πορώδεις για να μεγιστοποιήσουν την επιφάνεια, επιτυγχάνοντας, συνήθως, τιμές 50–400 m<sup>2</sup>/g. Ορισμένοι μεσοπορώδεις πυριτικοί καταλύτες, όπως ο MCM-41, επιτυγχάνουν επιφάνεια μεγαλύτερη από 1000 m<sup>2</sup>/g. Σε πολλές περιπτώσεις, ένας στερεός καταλύτης διασπείρεται σε ένα υποστηρικτικό υλικό για να αυξήσει την επιφάνεια, δηλαδή να εξαπλώσει/αυξήσει τον αριθμό των ενεργών κέντρων και να παρέχει σταθερότητα.
- ✚ **Ενεργότητα:** Το μέγεθος αυτό εκφράζεται, συνήθως, σε moles παραγόμενου προϊόντος ανά μονάδα μάζας καταλύτη. Η λειτουργία των ενεργών κέντρων του στερεού καταλύτη, είναι να δεσμεύσουν τα αντιδρώντα και να αλληλοεπιδράσουν με αυτά οδηγώντας σε διάσπαση των δεσμών. Η δέσμευση των αντιδρώντων γίνεται με φυσική προσρόφηση και χημειορόφηση. Για τη βέλτιστη ενεργότητα η ρόφηση των αντιδρώντων από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη πρέπει να είναι ισχυρή ώστε να είναι η επιτυχής η ενεργοποίηση τους αλλά όχι τόσο που να μην επιτρέπει την εκρόφηση του προϊόντος ή να καταληφθεί οριστικά από το αντιδρών.
- ✚ **Χρόνος ζωής:** Αναφέρεται στην απενεργοποίηση του καταλύτη και ορίζεται ως η απώλεια καταλυτικής δραστηριότητας ή/και εκλεκτικότητας με την πάροδο του χρόνου. Η φθορά αυτή του καταλύτη μπορεί να οφείλεται σε ουσίες, τα λεγόμενα δηλητήρια (poisons), οι οποίες διαχέονται στην επιφάνεια του καταλύτη και



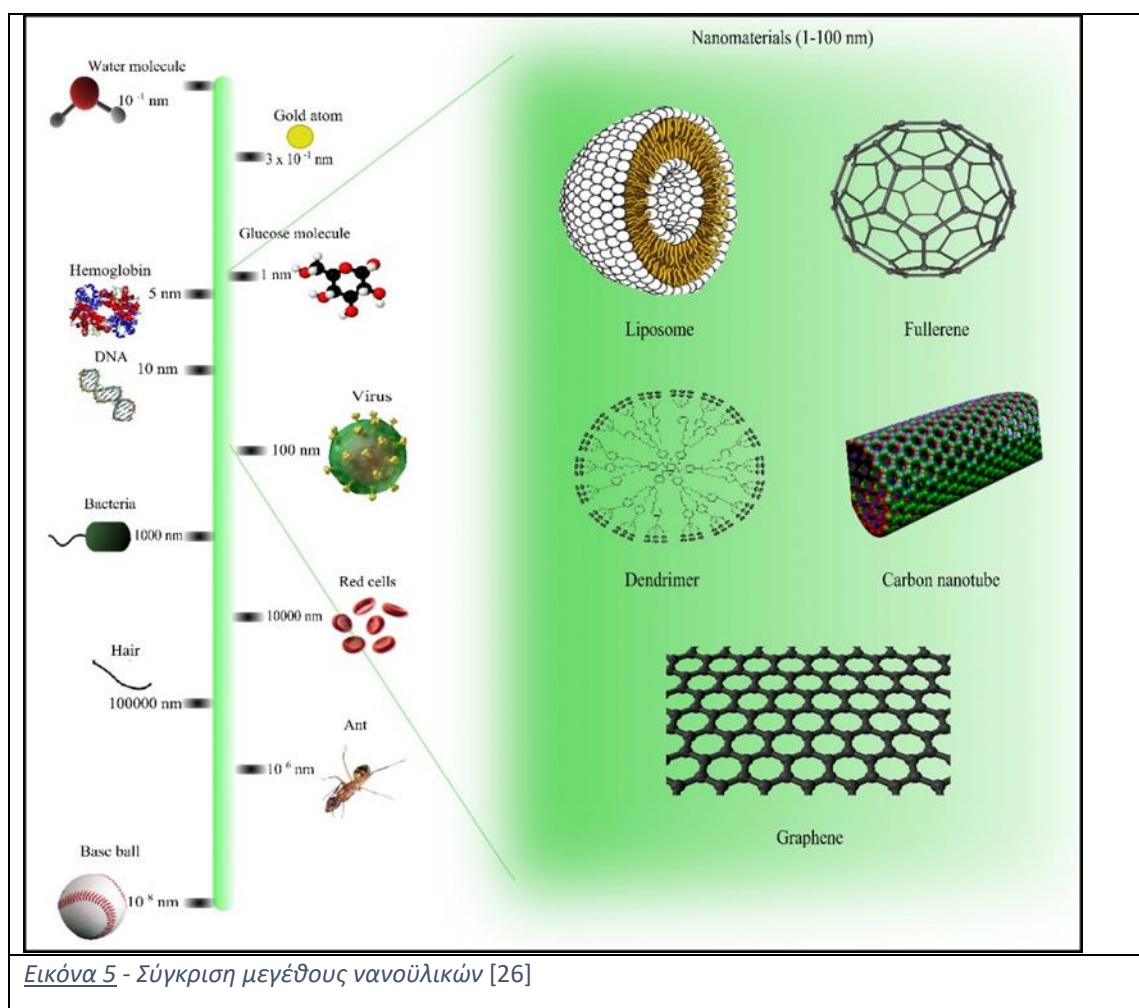
καλύπτουν τα ενεργά του κέντρα. Επίσης, η φθορά του καταλύτη μπορεί να οφείλεται και σε θερμική γήρανση αυτού

#### 4. Νανοϋλικά – Νανοτεχνολογία

##### Ορισμός – Βασικές πληροφορίες

Τα Νανοϋλικά, κατά γενική ομολογία, αναφέρονται σε υλικά στα οποία το μέγεθος τουλάχιστον των μισών σωματιδίων που απαρτίζουν το υλικό πρέπει να είναι 100 nm ή μικρότερο. Τα νανοϋλικά μπορούν να προκύψουν με φυσικό τρόπο, να δημιουργηθούν ως υποπροϊόντα αντιδράσεων καύσης ή να παραχθούν σκόπιμα μέσω μηχανικών διεργασιών ώστε να εκτελέσουν μια εξειδικευμένη λειτουργία. Τα υλικά αυτά μπορούν να παρουσιάσουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υλικά μεγαλύτερου μοριακού μεγέθους (bulk counterparts) [24].

Οι ιδιότητες των νανοϋλικών, οι οποίες οφείλονται κυρίως στο μέγεθος τους, προσφέρουν διάφορα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μεγαλύτερα υλικά και η ευελιξία τους, όσον αφορά την ικανότητα σύνθεσης και προσαρμογής τους για συγκεκριμένες λειτουργικές απαιτήσεις, καθιστά προφανή τη χρησιμότητά τους. Από την άλλη πλευρά, εμφανίζουν και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία αφορούν, κυρίως, τις πολύπλοκες και απαιτητικές διαδικασίες σύνθεσης, τους ενδεχόμενους κινδύνους στην υγεία του ανθρώπου κυρίως μέσω της εισπνοής τους, καθώς και, την πιθανή προσβολή και μόλυνση του οικοσυστήματος κατά την χρήση των προϊόντων τους ή μέσω της απόρριψής τους. Η Νανοτεχνολογία, λοιπόν, κάνει χρήση της ύλης σε επίπεδο νανοκλίμακας, ή και μικρότερο, για βιομηχανικούς σκοπούς και βρίσκει εφαρμογή σε πάρα πολλούς επιστημονικούς τομείς, όπως στην αποθήκευση ενέργειας, στη βιοτεχνολογία, στην ηλεκτρονική, στην ιατρική, στην οργανική χημεία, στην μηχανική κ.α. [24, 25]

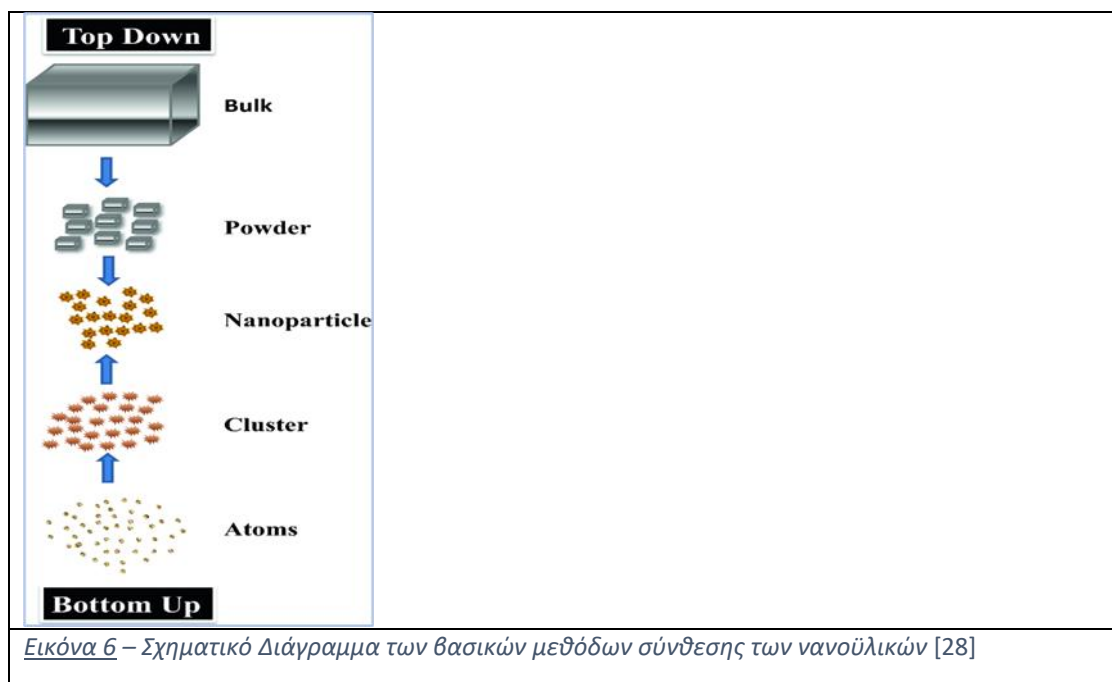


## Μέθοδοι Σύνθεσης Νανοϋλικών

### Μέθοδος Top – Down

Οι δύο βασικές μέθοδοι σύνθεσης νανοϋλικών είναι οι **Top – Down** και **Bottom – Up**.

Η προσέγγιση “Top – Down” αναφέρεται στη διάσπαση του μαζικού βασικού υλικού (bulk material) σε σωματίδια ή δομές της νανοκλίμακας. Οι τεχνικές σύνθεσης που περιλαμβάνει η “Top – Down” μέθοδος είναι στην ουσία επέκταση των τεχνικών αυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σωματιδίων της μικροκλίμακας ( $\mu\text{m}$ ). Οι προσεγγίσεις τέτοιας φύσης είναι απλούστερες και εξαρτώνται, συνήθως, είτε από την αφαίρεση είτε από την διαίρεση μέρος του όγκου του κυρίως μαζικού υλικού (bulk) ώστε να παραχθούν οι επιθυμητές δομές με τις αντίστοιχες ιδιότητες [25, 27].



Τα βασικότερα προβλήματα με την προσέγγιση “Top – Down” είναι οι ατέλειες και τα ελαττώματα της επιφανειακής δομής που μπορεί να εμφανισθούν στα παραγόμενα νανοϋλικά [27], καθώς και, οι δυσκολίες που υπάρχουν στον έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος των νανοσωματιδίων τους [25]. Οι κυριότερες τεχνικές σύνθεσης της παραπάνω προσέγγισης για τη σύνθεση νανοϋλικών είναι οι εξής:

- ✚ Μηχανική Άλεση (Ball Milling)
- ✚ Λιθογραφία (Lithography)
- ✚ Αφαίρεση με Laser (Laser Ablation)
- ✚ Ψεκασμός (Sputtering)

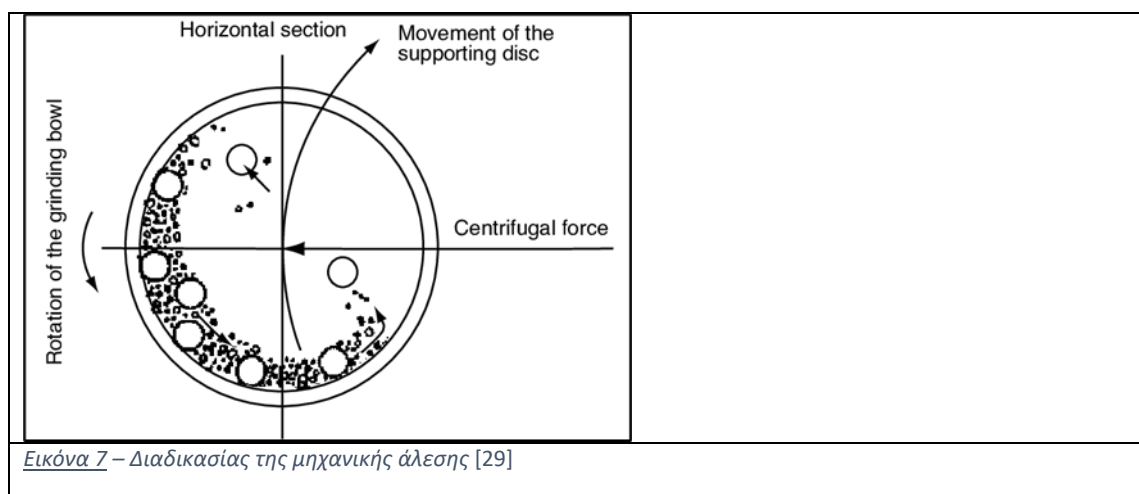
Θα περιγραφούν συνοπτικά οι αρχές λειτουργίας των παραπάνω τεχνικών χωρίς να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή καθώς στην παρούσα εργασία γίνεται χρήση της μεθόδου Bottom – Up για την παραγωγή των νανοσωματιδίων.

## Μηχανική Άλεση (Ball milling)

Πρόκειται για την, ίσως, απλούστερη τεχνική παραγωγής νανοσωματιδίων [25]. Η λειτουργία της βασίζεται στην επίδραση της τριβής, καθώς, αναπτύσσονται ψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των σφαιρών (balls). Η επιθυμητή ένωση βρίσκεται σε μορφή σκόνης, η οποία εκχύνεται ανάμεσα στα κενά των σφαιρών και μέσω των αλληπάλληλων συγκρούσεων τους προκαλούν την σταδιακή μείωση στο μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος [24,25].

Το αποτέλεσμα επηρεάζεται, κυρίως, από τους παρακάτω παράγοντες:

- Μέγεθος σφαιρών
- Όγκος φιαλιδίου
- Συνολική μάζα σφαιρών
- Ταχύτητα περιστροφής του μύλου
- Ποσότητα σκόνης
- Διάρκεια άλεσης



Η απόδοση της μηχανικής άλεσης αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία βάρους σφαιρών προς βάρους σκόνης δείγματος. Ορισμένα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η απλότητα της διαδικασίας, η σχετικά εύκολη συντήρηση της και η ασφάλεια χρήσης της, ενώ, κάποια από τα βασικότερα μειονεκτήματα της είναι η ενδεχόμενη καταστροφή της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων, η εμφάνιση δομικών ατελειών, η εύκολη μόλυνση της διάταξης από ακαθαρσίες και ο έντονος θόρυβος που τη χαρακτηρίζει [25].

## Λιθογραφία (Lithography)

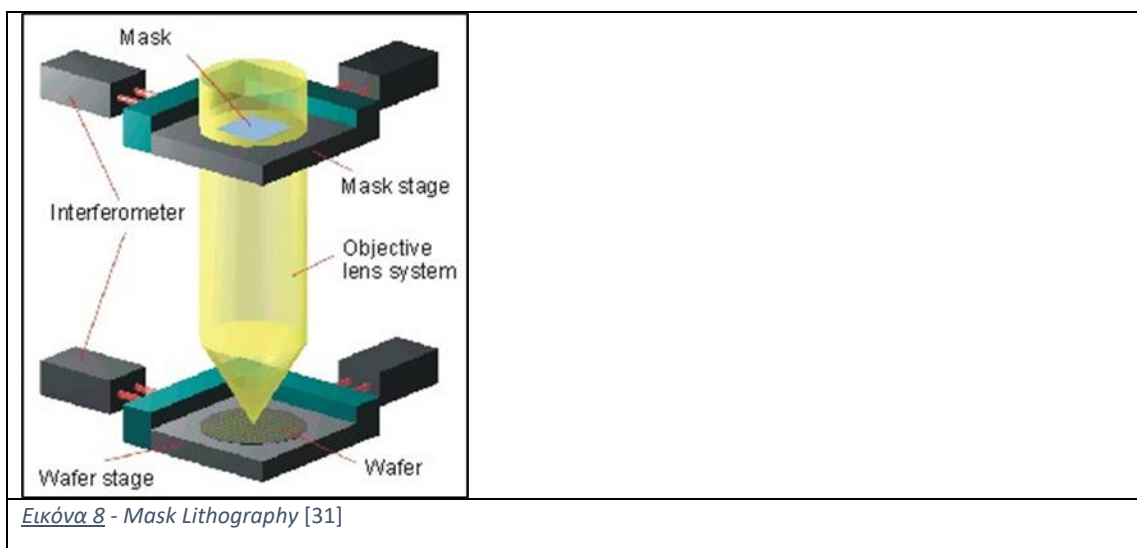
Η τεχνική της Λιθογραφίας χρησιμοποιεί μια φωτεινή δέσμη φωτός ή ηλεκτρονίων ώστε να παραχθούν νανοδομές [24]. Η τεχνική αυτή, ουσιαστικά, κατηγοριοποιείται ως εξής [24,30]:

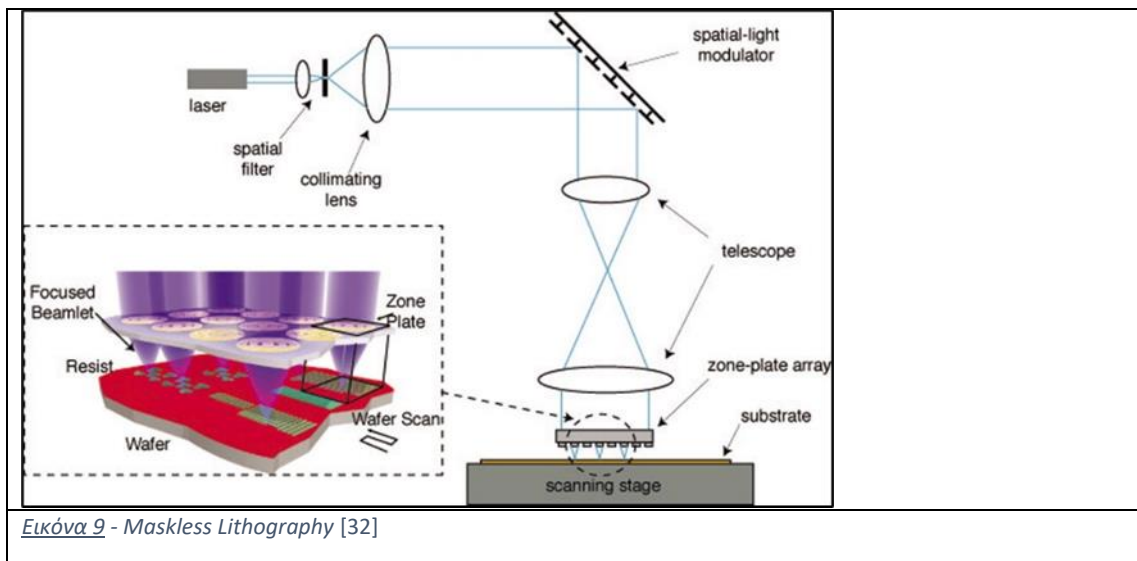
1. Λιθογραφία παράλληλης γραφής (parallel writing) ή Λιθογραφία με μάσκα (masked Lithography): Σε αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιείται μια “μάσκα”, δηλαδή ένα έτοιμο σχήμα, στο οποίο εστιάζει η δέσμη φωτός και αναπαράγει ταυτόχρονα από όλες τις πλευρές. Το σχήμα υπαγορεύει την πορεία γραφής που θα ακολουθήσει η διάταξη. Η διαδικασία αυτή είναι η γρηγορότερη από τις δύο κατηγορίες καθώς βασίζεται πάνω σε ένα προσχέδιο και αναπαράγεται ευκολότερα.

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται οι: Φωτολιθογραφία (Photolithography), Μαλακή Λιθογραφία (Soft Lithography) κ.α.

2. Λιθογραφία διαδοχικής γραφής (sequential writing) ή Λιθογραφία χωρίς μάσκα (maskless Lithography): Στη διαδικασία της διαδοχικής γραφής το σχέδιο γράφεται σημείο προς σημείο στην επιφάνεια της αντίστασης καθώς δεν υπάρχει βάση με έτοιμο σχέδιο (mask) και, επομένως, πρόκειται για βραδύτερη και ακριβότερη τεχνική.

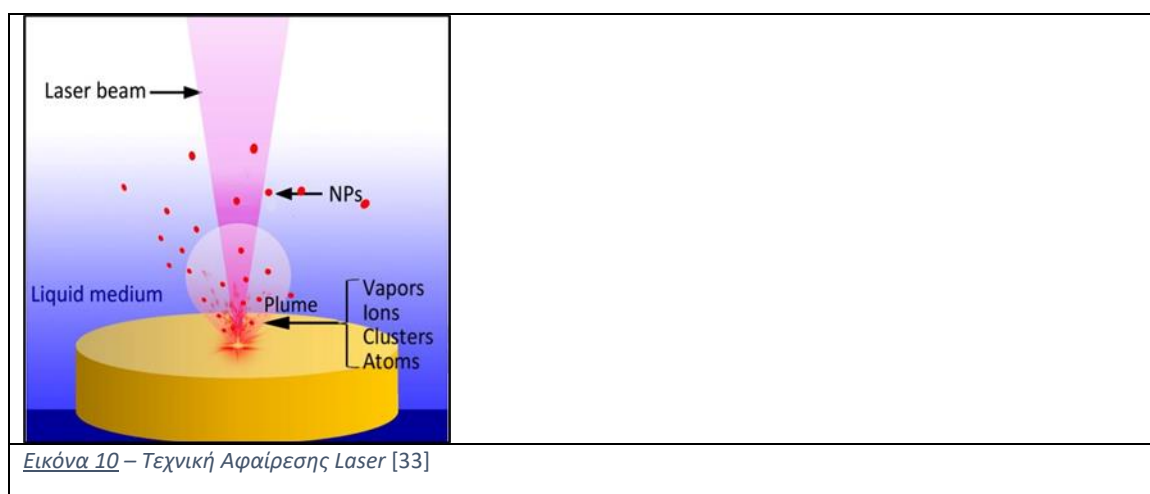
Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται: Λιθογραφία εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων (Focused-electron beam lithography), Λιθογραφία Σάρωσης (Scanning probe lithography) κ.α.





### Αφαίρεση με Laser (Laser ablation)

Η τεχνική αφαίρεσης με Laser αναφέρεται στη διαδικασία αφαίρεσης υλικού από μια στερεή επιφάνεια με την επίδραση ακτινοβολίας με δέσμη laser. Γενικώς, χρησιμοποιείται παλμικό laser για την αφαίρεση μορίων από μια επιφάνεια υποστρώματος για τη δημιουργία μικροδομών αλλά και νανοδομών [25]. Η τεχνική αυτή, ουσιαστικά, επιτυγχάνει την απομάκρυνση ουσίας από ένα υπόστρωμα εστιάζοντας μια ακτίνα laser άνωθεν του. Σε χαμηλή ένταση, το υλικό θερμαίνεται και εξατμίζεται ή εξαχνώνεται ενώ σε υψηλή ένταση το υλικό, συνήθως, μετατρέπεται σε plasma. Η αφαίρεση με laser θεωρείται επιτυχής μόνον όταν η ουσία απορροφήσει αρκετή ενέργεια ώστε να υποστεί τήξη ή εξάτμιση [25].

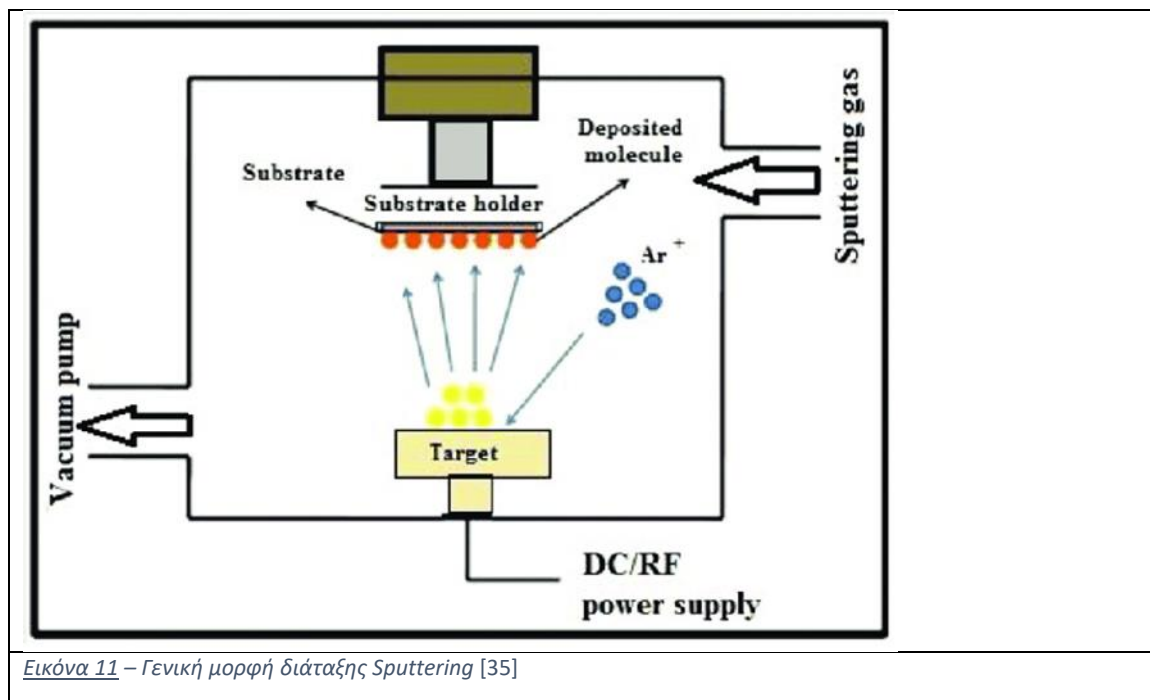


Συνήθως, τα νανοσωματίδια παράγονται μέσω ακτινοβολήσης ενός στερεού μεταλλικού στόχου εμβυθισμένου σε ένα υγρό, όπως αιθανόλη ή νερό. Το υλικό τήκεται ή εξατμίζεται τοπικά εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας της δέσμης. Οι αρχικές ρυθμίσεις της διάταξης του laser, καθώς και, η φύση του διαλύτη καθορίζουν τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Μολονότι η διαδικασία αυτή έχει τη δυνατότητα να παράγει «καθαρά» νανοσωματίδια σε ένα μεγάλο εύρος υγρών διαλυτών με χαμηλές απώλειες ενέργειας, δεν φαίνεται εφικτό ακόμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα [25,34].

### Εκτόξευση (Sputtering)

Η τεχνική του Sputtering αναφέρεται στον συνεχή βομβαρδισμό μιας στερεής επιφάνειας του επιθυμητού υλικού, π.χ μετάλλου, από ένα ιονισμένο υψηλής ενέργειας αέριο, όπως το Ar. Τα ιονισμένα σωματίδια του αερίου καθώς προσκρούουν στην επιφάνεια του μετάλλου προκαλούν τοπικά την αποκόλληση σμήνους ατόμων του υλικού (atomic clusters) όπου, έπειτα, εναποτίθενται σε μια στερεή επιφάνεια ενός υποστρώματος και σχηματίζουν λεπτά στρώματα (films) [24].

Κατά τη διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας, επιτυγχάνεται περιβάλλον χαμηλής πίεσης  $< 0.67$  (Pa) μέσω μιας αντλίας κενού και τα ιονισμένα σωματίδια δημιουργούνται από μια διαφορά δυναμικού που προκαλεί συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων του αερίου και των ηλεκτρονίων. Ορισμένα από τα είδη Sputtering για την παραγωγή λεπτών στρωμάτων νανοσωματιδίων είναι το DC Sputtering και το RF Sputtering [25].



Εικόνα 11 – Γενική μορφή διάταξης Sputtering [35]

## Μέθοδος Bottom – Up

Η μέθοδος Bottom – Up περιγράφει την διαδικασία αυτό-συγκρότησης ή αυθόρμητου σχηματισμού ατομικών/μοριακών ενώσεων μέσω χημικών ή φυσικών τρόπων με στόχο την παραγωγή μεγαλύτερων σωματιδίων. Αποτελεί, ουσιαστικά, την ακριβώς αντίθετη διαδικασία σε σχέση με την Top – Down προσέγγιση και μπορεί να παράγει νανοϋλικά με καθορισμένο σχήμα, μέγεθος και χημική σύσταση [25]. Το περιβάλλον σύνθεσης πρέπει να είναι αυστηρά ελεγχόμενο διότι το μέγεθος και το σχήμα των παραγόμενων νανοσωματιδίων μπορούν εύκολα να αποκλίνουν από το επιθυμητό [36].

Ορισμένες από τις κυριότερες τεχνικές Bottom – Up, οι οποίες θα περιγραφούν με περισσότερη λεπτομέρεια παρακάτω, είναι οι εξής:

- ✚ Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal)
- ✚ Χημική αναγωγή (Chemical Reduction)
- ✚ Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

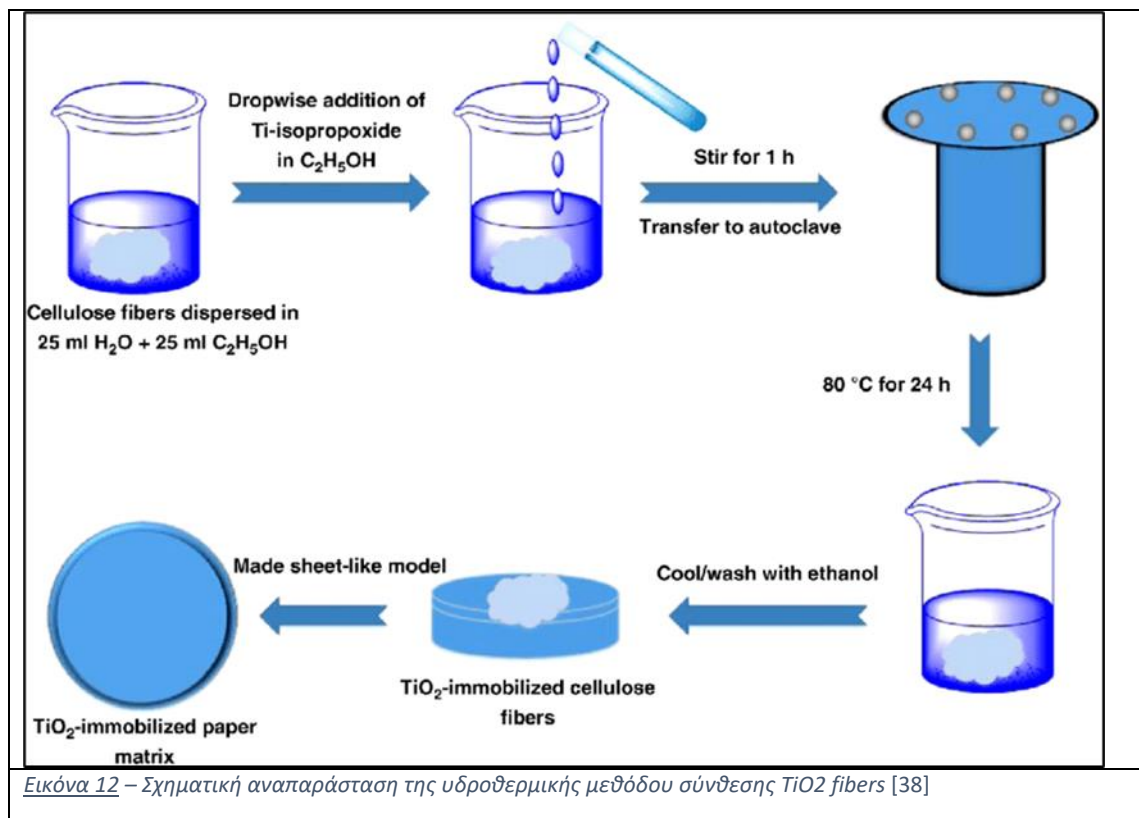
### Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal)

Η υδροθερμική μέθοδος σύνθεσης αποτελεί μια από τις βασικότερες και συχνά χρησιμοποιούμενες διαδικασίες για την παρασκευή νανοϋλικών. Η σύνθεση βασίζεται σε διάφορες χημικές αντιδράσεις και μπορεί να επιτευχθεί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών [37].

Η μέθοδος περιγράφει την παραγωγή νανοσωματιδίων – νανοϋλικών μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα κλειστό σύστημα λέβητα θέρμανσης (autoclave) όπου, συνήθως, επικρατούν υψηλές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης [24,25]. Η αρχική επιθυμητή ουσία είναι διαλυμένη σε νερό και το τελικό στάδιο παραγωγής των νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται μέσω ομογενούς καθίζησης. Οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στο σύστημα μπορούν να ρυθμιστούν και μπορούν να παραχθούν νανοσωματίδια με διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως η κρυσταλλική μορφολογία του προϊόντος ανάλογα την φύση του διαλύματος που μελετάται. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ο ακριβής έλεγχος στο μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων και η υψηλή κρυσταλλικότητα που μπορεί να επιτευχθεί ενώ υστερεί στην αδυναμία



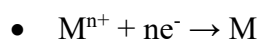
παρατήρησης σχηματισμού της δομής μέσα στο κλειστό σύστημα και, μάλλον, την υψηλή τιμή της διάταξης [25].



### Χημική Αναγωγή (Chemical Reduction)

Η χημική αναγωγή είναι μια από τις πιο διαδεδομένες πειραματικές τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων [39]. Γενικώς, αποτελεί μια απλή μέθοδο σύνθεσης και αναφέρεται στην αντίδραση κατά την οποία απορροφούνται ηλεκτρόνια από τα άτομα μιας ουσίας. Συγκεκριμένα, επί παραδείγματι, σε ένα υδατικό διάλυμα ενός μεταλλικού άλατος M γίνεται χρήση ενός αναγωγικού μέσου, όπως το NaBH<sub>4</sub>, ώστε να αναχθούν τα ιόντα του μετάλλου M<sup>+</sup> σε M<sup>0</sup> [40].

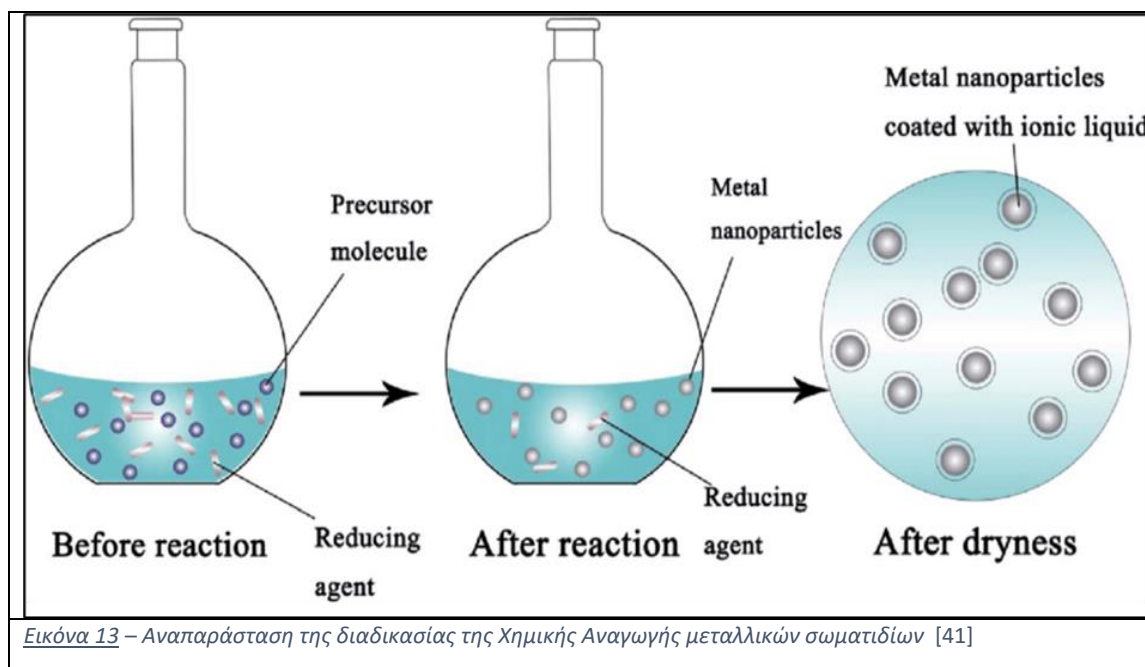
Η γενική χημική αντίδραση που περιγράφει την διαδικασία της αναγωγής είναι:



Για την παραγωγή νανοσωματιδίων, π.χ ενός μετάλλου, συνήθως λαμβάνουν χώρα τα εξής στάδια:

1. Αναγωγή
2. Πυρηνοποίηση
3. Ανάπτυξη Νανοσωματιδίων

Αρχικά, το αναγωγικό μέσο αντιδράει με το μεταλλικό άλας του διαλύματος και προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Η αντίδραση αυτή αφορά την αναγωγή των ατόμων του μετάλλου και την καθίζηση τους. Έπειτα, τα άτομα υφίστανται πυρηνοποίηση και με το πέρασ του χρόνου συμβαίνει ανάπτυξη νανοσωματιδίων. Συνήθως, χρησιμοποιείται και ένας “ρυθμιστής ανάπτυξης” (capping agent) ώστε να περιορίζεται και να ελέγχεται το μέγεθος των αναπτυσσόμενων νανοσωματιδίων. Σε κάποιες περιπτώσεις το ίδιο το αναγωγικό μέσο λειτουργεί ως ρυθμιστής ανάπτυξης του μίγματος [39].

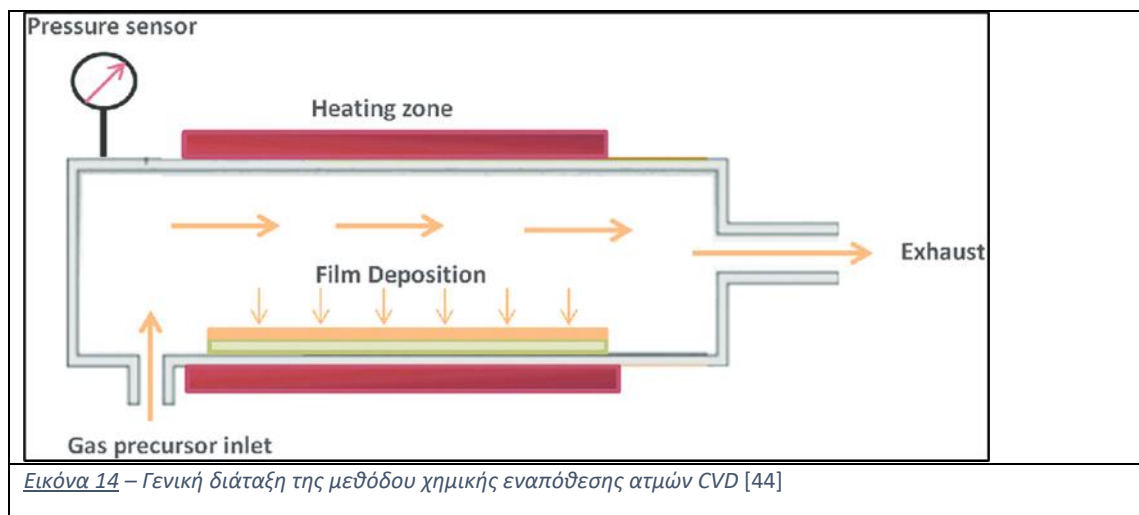


Εικόνα 13 – Αναπαράσταση της διαδικασίας της Χημικής Αναγωγής μεταλλικών σωματιδίων [41]

### Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών αποτελεί αντίδραση στερεού – αερίου. Χρησιμοποιούνται πτητικές ενώσεις ως πρόδρομες ουσίες οι οποίες αντιδρούν στην αέρια φάση με ένα στερεό υπόστρωμα, συνήθως μεταλλικό, και εναποθέτουν ένα στερεό λεπτό στρώμα επάνω του. Το μίγμα των αερίων αποσυντίθεται ως ένα βαθμό και τα άτομα του, μέσω αντιδράσεων προσρόφησης, διαχέονται στην επιφάνεια του υποστρώματος [42]. Χρησιμοποιείται αδρανές αέριο ως το φέρον αέριο των αντιδρώντων και φούρνος για τις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται.

Η μέθοδος CVD εξυπηρετεί μια ποικιλία βιομηχανικών εφαρμογών, καθώς έχουν τη δυνατότητα να εναποθέτουν και να παρασκευάζουν λεπτά στρώματα (films) υλικών σε διάφορες μορφές, όπως μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά και άμορφα υλικά. Οι περισσότερες από αυτές ανήκουν στην κατηγορία των μικροκατασκευών (microfabrication) [43].



Εικόνα 14 – Γενική διάταξη της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών CVD [44]

Η χημική εναπόθεση ατμών παρουσιάζει κάμποσα πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι τα εξής [25]:

- Επαναληψιμότητα διαδικασίας σύνθεσης
- Παράγονται ανθεκτικές, ομογενείς και καθαρές νανοδομές
- Ο ρυθμός ανάπτυξης ρυθμίζεται με ευκολία
- Με έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας μπορούν να ρυθμιστούν σημαντικά χαρακτηριστικά των νανοδομών, όπως κρυσταλλική δομή και επιφανειακή μορφολογία.

Εκτός από τα πλεονεκτήματα της, η μέθοδος αυτή φαίνεται να υστερεί όσον αφορά:

- Συνεχώς αυξανόμενα κόστος παραγωγής
- Συχνά παράγονται τοξικά και επικίνδυνα καυσαέρια
- Ακριβά υποστρώματα και περιορισμοί ως προς το θερμοκρασιακό εύρος.

Κάποιες βασικές τεχνικές CVD είναι η CVD ατμοσφαιρικής πίεσης, CVD χαμηλής πίεσης, CVD υψηλού κενού, CVD ενισχυμένου πλάσματος κ.α. [43]

## 5. Μπαταρίες Ψευδαργύρου – Αέρα (Zinc-Air Batteries)

### Ορισμός – Βασικές πληροφορίες

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα (μη επαναφορτιζόμενες) και οι κυψέλες καυσίμου ψευδαργύρου-αέρα (μηχανικά επαναφορτιζόμενες) είναι μπαταρίες μετάλλου-αέρα που τροφοδοτούνται από την οξείδωση ψευδάργυρου με οξυγόνο προερχόμενο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτές οι μπαταρίες έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και είναι σχετικά φθηνές στην παραγωγή [45,46]. Τα μεγέθη κυμαίνονται από πολύ μικρά κυψελάκια καυσίμου Zn-Air μέχρι και μεγάλου μεγέθους μπαταρίες χρησιμοποιούμενες για την τροφοδότηση ηλεκτρικών οχημάτων [45] 45.

Οι κύριες μπαταρίες Zn-air υπάρχουν για περισσότερα από 50 χρόνια σε εφαρμογές όπως τα ακουστικά βαρηκοΐας [47,45]. Το ελαφρύ και υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο στην τεχνολογία τους έχει προωθήσει την έρευνα για την επαναφορτιζόμενη χημεία Zn-air από διάφορες εταιρείες. Η επαναφορτιζόμενη τεχνολογία Zn-air είναι μια τεχνολογία “αναπνοής αέρα” στην οποία το οξυγόνο του περιβαλλοντικού αέρα χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του ψευδαργύρου σε οξείδιο του ψευδαργύρου με μια αναστρέψιμη διαδικασία. Τα κελιά χρησιμοποιούν την κάθοδο άνθρακα που “αναπνέει αέρα” για να εισάγουν οξυγόνο από τον αέρα στον ηλεκτρολύτη υδροξειδίου του καλίου (KOH). Η κάθοδος είναι πολυστρωματική με ένα υδρόφιλο στρώμα και η άνοδος αποτελείται από μεταλλικό ψευδάργυρο [47].

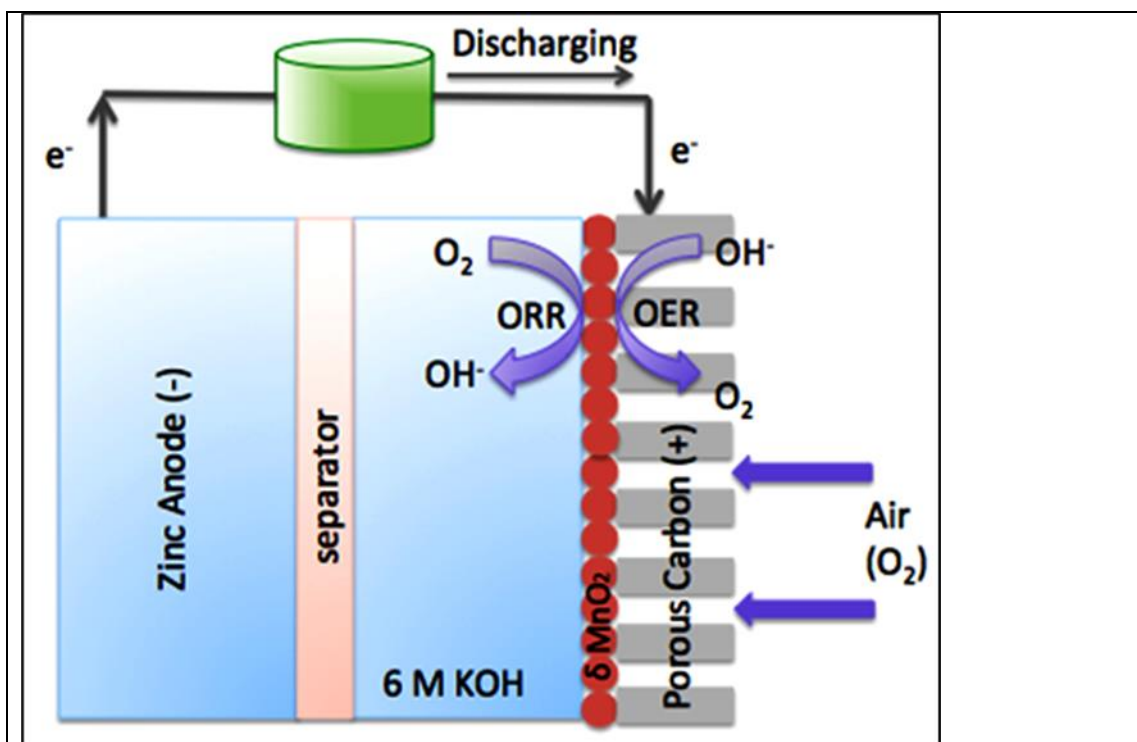
Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τους παρατηρητές της χημείας των μπαταριών μετάλλου-αέρα. Αυτές οι μπαταρίες κυκλοφορούν εδώ και πολύ καιρό στην πρωτογενή μορφή τους και τώρα φαίνεται να φτάνουν στο σημείο όπου μπορεί να εμφανιστούν στην αγορά σε εφαρμογές μεσαίας έως μεγάλης κλίμακας στη δευτερεύουσα μορφή τους [46].

Αντίστοιχα για όλες τις μπαταρίες μετάλλου-αέρα, το κλειδί για την ελκυστικότητα των μπαταριών ψευδαργύρου-αέρα (ZABs), εκτός από τις ιδιότητες του ψευδαργύρου, βρίσκεται στην υιοθέτηση του οξυγόνου ως ενεργού υλικού καθόδου. Το οξυγόνο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο και υπάρχει σε αφθονία [48]. Στις μπαταρίες τύπου μετάλλου-αέρα (MABs), ο αέρας εισέρχεται με τέτοιο τρόπο λόγω της αρχιτεκτονικής τους όπου τους επιτρέπει να λειτουργούν σαν ένα υβρίδιο παραδοσιακών μπαταριών και κυψελών καυσίμου. Η χρήση οξυγόνου από το περιβάλλον ως αντιδραστήριο, αντί να είναι έγκλειστο υλικό της μπαταρίας, επιτρέπει στις μπαταρίες αυτές να παρουσιάζουν χωρητικότητες και υψηλές ειδικές πυκνότητες ενέργειας που θεωρητικά προσεγγίζουν τις 1086 (Wh/kg) [48,49,50].

## Αρχές λειτουργίας – Αντιδράσεις

Μια τυπική μπαταρία Zn-Air περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο ανόδου (Ψευδάργυρος Zn), το ηλεκτρόδιο καθόδου (καταλύτης) το οποίο ανάγει το οξυγόνο και αποτελεί το κύριο αντικείμενο μελέτης και βελτίωσης με τη χρήση άλλων ενώσεων που δρουν ως καταλύτες, όπως νανοσύνθετα μετάλλων. Χρησιμοποιείται, επίσης, μεμβράνη διαχωρισμού η οποία αποτρέπει την αυθόρμητη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, καθώς και, τον ηλεκτρολύτη ο οποίος συνήθως είναι διάλυμα υδροξειδίου του Καλίου ή KOH συγκέντρωσης 6-7 M, καθώς στη συγκέντρωση αυτή έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει την μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα [42].

Κατά την αποφόρτιση (Discharge) της μπαταρίας, η άνοδος Zn οξειδώνεται και παράγει ιόντα ψευδαργύρου και, αργότερα, μετατρέπεται σε οξείδιο του ψευδαργύρου, ενώ, στην κάθοδο, το οξυγόνο από την ατμόσφαιρα υφίσταται αναγωγή. Στην παρακάτω εικόνα, απεικονίζεται συνοπτικά η γενική λειτουργία του ηλεκτροχημικού αυτού κελιού:



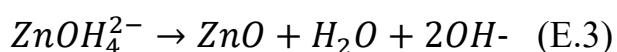
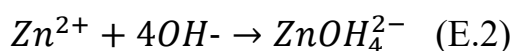
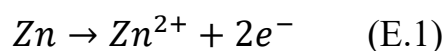
Εικόνα 15 – Τυπική λειτουργία μιας μπαταρίας Zn-Air [51]

Τα μόρια οξυγόνου της ατμόσφαιρας προσροφούνται στη διαπερατή κάθοδο αέρα και ανάγονται μέσω της αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction ή ORR) σε ιόντα υδροξειδίου (OH<sup>-</sup>). Το κλειδί σε αυτή τη διαδικασία είναι ότι η αντίδραση ORR εμφανίζεται σε όλα τα όρια τριπλής φάσης (Triple-phase Boundaries ή TPB)

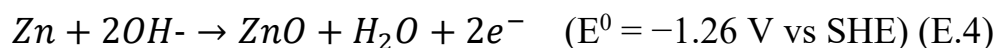
συμπεριλαμβανομένων των διεπιφανειών μεταξύ οξυγόνου (αέρια φάση), ηλεκτρολύτη (υγρή φάση) και ηλεκτροκαταλύτη (στερεή φάση). Στη συνέχεια, τα παραγόμενα ιόντα υδροξυλίου ταξιδεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη διαπερνώντας την ιοντοαγωγιμη μεμβράνη διαχωρισμού φτάνοντας στην άνοδο ψευδαργύρου και σχηματίζοντας ιόντα ψευδαργύρου  $Zn(OH)_4^{2-}$  [48]. Όταν η συγκέντρωση των ιόντων ψευδαργύρου φτάσει στο όριο διαλυτότητάς τους, ακολουθεί η αντίδραση αποσύνθεσης και καταβύθισης του αδιάλυτου οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO). Καθώς η μπαταρία αποφορτίζεται, ηλεκτρόνια απελευθερώνονται και αλληλοανταλλάσσονται μεταξύ των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα [52].

Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας:

Αποφόρτιση μπαταρίας – Οξείδωση Zn στο ηλεκτρόδιο ανόδου

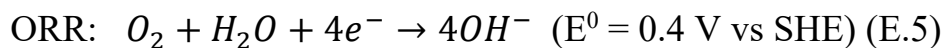


Η συνολική αντίδραση διάσπασης του Zn περιγράφεται ως εξής:



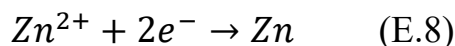
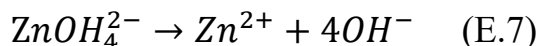
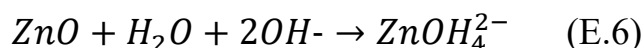
---

Αναγωγή οξυγόνου  $O_2$  στο ηλεκτρόδιο καθόδου

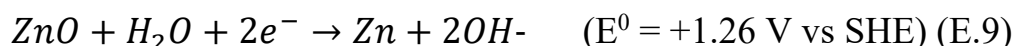


Όσον αφορά τώρα την αντίθετη διαδικασία λειτουργίας της μπαταρίας, δηλαδή την φόρτιση της, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα αντιστρέφονται και τα μόρια που δρούσαν προηγουμένως ως αντιδρώντα, πλέον, αποτελούν τα προϊόντα των παραπάνω αντιδράσεων. Η φόρτιση της μπαταρίας έχει σκοπό να αντιστρέψει τις χημικές διεργασίες της αποφόρτισης και να προσδώσει ενέργεια στην μπαταρία. Η βασική χημική αντίδραση που μελετάται στη φόρτιση είναι η αντίδραση ανάπτυξης του οξυγόνου, ή αλλιώς Oxygen Evolution Reaction (OER), κατά την οποία η ηλεκτρική ενέργεια “κατασκευάζει” πάλι οξυγόνο και εναποτίθεται στρώμα Zn στο ηλεκτρόδιο ανόδου.

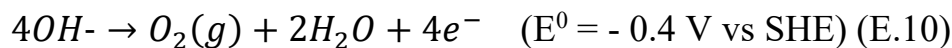
Φόρτιση μπαταρίας – Αναγωγή και εναπόθεση Zn στο ηλεκτρόδιο ανόδου



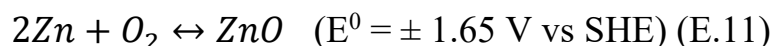
Η συνολική αντίδραση ανάκτησης του Zn περιγράφεται ως εξής:



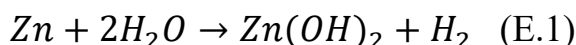
### Ανάπτυξη οξυγόνου O<sub>2</sub> στο ηλεκτρόδιο καθόδου



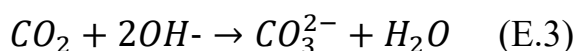
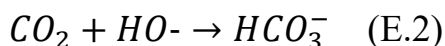
Στην συνολική λειτουργία μιας μπαταρίας Zn-Air, δηλαδή κατά την αποφόρτιση/φόρτιση της, συμβαίνει ανταλλαγή ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου και, συνεπώς, λαμβάνει χώρα διάσπαση-ανάπτυξη του ψευδαργύρου (Zn) και του οξυγόνου (O<sub>2</sub>). Η συνολική αντίδραση που περιγράφει την λειτουργία της μπαταρίας είναι:



Κατά τη διάρκεια όλων αυτών των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, λαμβάνουν χώρα ταυτοχρόνως δύο παρασιτικές παράπλευρες αντιδράσεις. Εξαιτίας της θερμοδυναμικής αστάθειας που επικρατεί, το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου θα αντιδράσει αυθόρμητα με τον αλκαλικό ηλεκτρολύτη (KOH-H<sub>2</sub>O). Η αντίδραση ανάπτυξης υδρογόνου (HER) με δυναμικό αναγωγής  $-0.83 \text{ V}$  (vs SHE, pH=14), ευνοείται θερμοδυναμικά. Σε όλο το εύρος του pH, τα ελεύθερα μόρια νερού που προσροφούνται στην επιφάνεια του ψευδαργύρου και το αποδιαλυτωμένο νερό που απελευθερώνεται στο ηλεκτρικό διπλό στρώμα αντιδρούν χημικά με το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου, με αποτέλεσμα τη διάλυση του ψευδαργύρου και την παραγωγή ποσότητας ανεπιθύμητου παρασιτικού υδρογόνου, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [48] :



Επιπλέον, εξαιτίας της ημι-ανοιχτής διάταξης της μπαταρίας ώστε να επιτρέπεται η ελεύθερη εισροή οξυγόνου από την ατμόσφαιρα στο ηλεκτρόδιο καθόδου, οι μπαταρίες Zn-Air είναι αρκετά ευαίσθητες στο διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας [52,53]. Τα υδροξυλιόντα OH<sup>-</sup> αντιδρούν με το εισερχόμενο CO<sub>2</sub> και παράγονται ιόντα carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ή bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), όπως περιγράφουν οι παρακάτω αντιδράσεις:

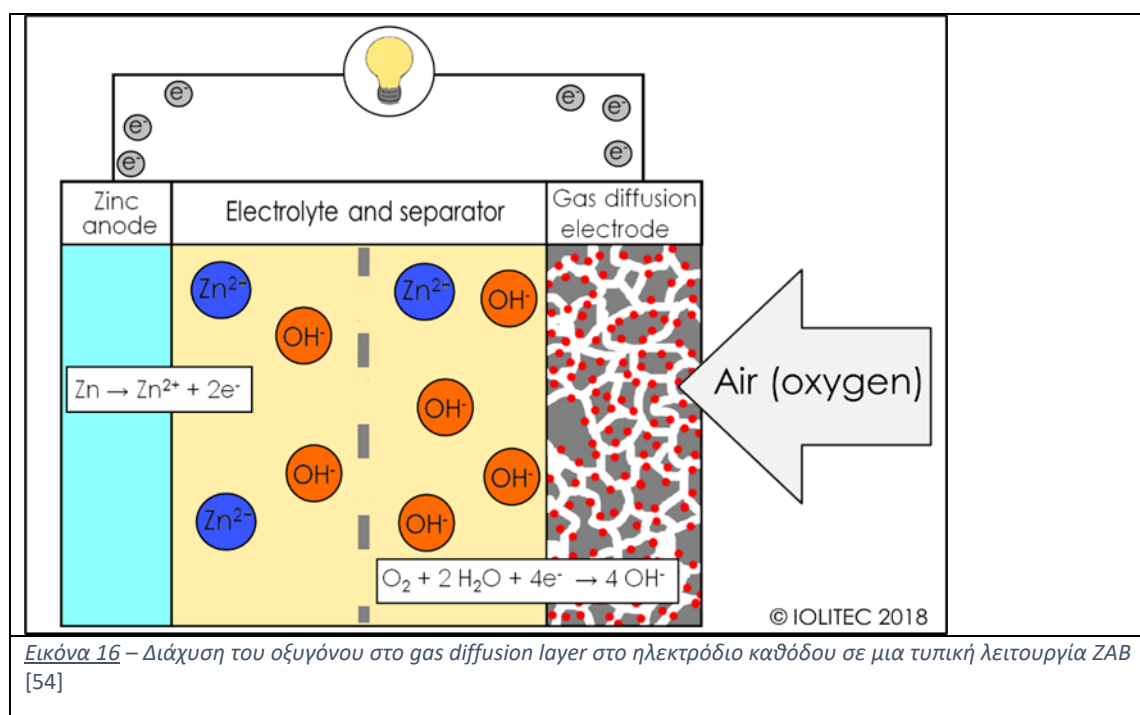




## Ηλεκτρόδιο καθόδου αέρα

Το ηλεκτρόδιο αέρα μιας συμβατικής ZAB αποτελείται από ένα στρώμα διάχυσης αερίου (gas diffusion layer), έναν συλλέκτη ρεύματος (current collector) και ηλεκτροκαταλύτες. Όπως προαναφέρθηκε, οι αντιδράσεις φόρτισης/αποφόρτισης της καθόδου της ZAB συμβαίνουν στο όριο τριών φάσεων: αέριας (οξυγόνο), υγρής (ηλεκτρολύτης) και στερεής (καταλύτης). Επειδή οι καταλυτικές αντιδράσεις, η διάχυση οξυγόνου, η μεταφορά ιόντων και η μεταφορά ηλεκτρονίων σχετίζονται στενά με τη διεπαφή των τριών φάσεων, ο σχεδιασμός του ηλεκτροδίου αέρα παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση των μπαταριών [48].

Το οξυγόνο έχει χαμηλή διαλυτότητα και απόδοση διάχυσης στον ηλεκτρολύτη. Η περιοχή διεπαφής των τριφασικών ορίων είναι μεγάλης σημασίας για τη βελτίωση της πυκνότητας ισχύος των ZAB. Επομένως, το πορώδες υλικό άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια και σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες είναι μία από τις πρώτες επιλογές για το στρώμα διάχυσης αέρα. Το τμήμα που βλέπει προς τον ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι υδρόφιλο για να βελτιωθεί η διαβροχή της καταλυτικής διεπιφάνειας με αποτέλεσμα την αύξηση των λειτουργιών φόρτισης και αποφόρτισης των ZAB. Οι κάθοδοι αέρα των ZAB που βασίζονται σε υγρούς ηλεκτρολύτες αποτελούνται κυρίως από συνδετικό πολυμερούς Nafion ή (πολυτετραφθοροαιθυλένιο, PTFE), carbon black και ένα συλλέκτη ρεύματος. Το PTFE είναι ένας υδρόφοβος παράγοντας, ο οποίος μπορεί να αποτρέψει τη διαρροή ηλεκτρολυτών [48,50].



Εικόνα 16 – Διάχυση του οξυγόνου στο gas diffusion layer στο ηλεκτρόδιο καθόδου σε μια τυπική λειτουργία ZAB [54]

Δεδομένου ότι το ORR και το OER στη διεπαφή μεταξύ ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου αέρα πρέπει να ξεπεράσουν ένα τεράστιο φράγμα δυναμικού αντίδρασης ( $O=O$ , υψηλή ενέργεια δεσμού  $498 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ένας διλειτουργικός (bifunctional) καταλύτης είναι απαραίτητος για την επιτάχυνση των αργών ρυθμών αντίδρασης τους. Συνήθως ακολουθούνται δύο στρατηγικές για τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας του ηλεκτροδίου αέρα [48]. Η πρώτη είναι να αυξηθεί η εγγενής δραστηριότητα (intrinsic activity) κάθε καταλυτικής θέσης. Η δεύτερη στρατηγική αφορά την αύξηση του αριθμού των εκτεθειμένων ενεργών κέντρων καταλύτη ανά μονάδα μάζας ή όγκου. Για παράδειγμα, οι μονατομικοί καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα μεγιστοποιούν την καταλυτική τους περιοχή, βελτιώνοντας έτσι σημαντικά την καταλυτική τους δραστηριότητα.

Λαμβάνοντας υπόψη την αργή κινητική αντίδραση πολύτιμα μέταλλα όπως Pt, Ru και Ir χρησιμοποιούνται για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Zn-Air αλλά βρίσκονται σε χαμηλά αποθέματα και προμηθεύονται σε υψηλές τιμές, οι οποίες δεν ευνοούν τις εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Πρόσφατα, οι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni κ.α.) αλλά και οι μη μεταλλικοί έχουν αναπτυχθεί γρήγορα και μελετούνται σε μεγάλο βαθμό. Ωστόσο, υπάρχει ακόμη μεγάλη απόσταση μέχρι την υλοποίηση εφαρμογών εμπορικής κλίμακας [48,55].

Οι μπαταρίες ZAB και, συγκεκριμένα, στο ηλεκτρόδιο καθόδου και στην δίοδο εισροής του οξυγόνου και αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον κρύβουν αρκετά προβλήματα και ανάγκες βελτίωσης. Η υψηλή διεπιφανειακή αντίσταση και η χαμηλή σταθερότητα πρόσφυσης μεταξύ της σκόνης καταλύτη και του συλλέκτη ρεύματος εμποδίζουν την πλήρη απόδοση της καταλυτικής απόδοσης. Λόγω της ημι-ανοικτής δομής των ZAB, αφενός, είναι πολύ ευαίσθητα στην υγρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος. Η πολύ χαμηλή υγρασία μπορεί εύκολα να οδηγήσει σε συνεχή εξάτμιση του νερού στον ηλεκτρολύτη ενώ η υπερβολικά υψηλή ποσότητα υγρασίας θα κάνει τον ηλεκτρολύτη να απορροφήσει την υγρασία στον αέρα, με αποτέλεσμα να πλημμυρίσει το ηλεκτρόδιο. Από την άλλη πλευρά, το διοξείδιο του άνθρακα  $CO_2$  στον αέρα αντιδρά με τον αλκαλικό ηλεκτρολύτη για να παράγει  $KHCO_3$  ή  $K_2CO_3$ , με αποτέλεσμα την απόφραξη του στρώματος διάχυσης του αέρα (gas diffusion layer) [48,56]. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, σε σύγκριση με τους καταλύτες, έχουν γίνει σχετικά λίγες μελέτες για το στρώμα διάχυσης αερίου των ZAB, το οποίο είναι το βασικό σημείο συμφόρησης που περιορίζει τη διάρκεια ζωής και την πυκνότητα ισχύος [48].

## 6. Σύνθετα Υλικά

### Ορισμός - χαρακτηριστικά

Τον τελευταίο αιώνα, η ραγδαία επιστημονική και τεχνολογική ανάπτυξη γεννάει συνεχώς απαιτήσεις και προσδοκίες για ανθεκτικότερες και ελαφρύτερες κατασκευές, οι οποίες με τη σειρά τους οδήγησαν στην ανάπτυξη νέων υλικών [57]. Στην κατηγορία των νέων υλικών συγκαταλέγονται και τα σύνθετα υλικά (composite materials).

Τα Σύνθετα Υλικά, λοιπόν, προκύπτουν από την φυσική ανάμειξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών και αποτελούν νέα υλικά με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που τα αποτελούν. Ένα τυπικό σύνθετο υλικό αποτελείται από μια συνεχή μήτρα (matrix) του ενός συστατικού, μέσα στην οποία είναι διεσπαρμένο το δεύτερο συστατικό με τη μορφή σωματιδίων ή ινών, ή αλλιώς, μέσο ενίσχυσης. Με την κατάλληλη επιλογή των αρχικών υλικών, καθώς και, της τεχνικής ανάμειξης τους μπορεί να κατασκευαστεί ένα σύνθετο υλικό με τις επιθυμητές ιδιότητες [57,58].

Διακρίνονται από μεγάλο πλεονέκτημα όσον αφορά τις ιδιότητες τους, κυρίως, διότι συνήθως διαθέτουν τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών που τα αποτελούν αλλά και επιπλέον ιδιότητες που κανέναν από τα αρχικά υλικά δεν διέθετε [57]. Οι βασικότερες ιδιότητες των σύνθετων υλικών που τα καθιστούν ανώτερα των κοινών υλικών είναι:

- ✚ Άριστες μηχανικές ιδιότητες, π.χ αντοχή, ακαμψία
- ✚ Μεγάλη διάρκεια ζωής
- ✚ Αντίσταση στη διάβρωση
- ✚ Μείωση του βάρους της κατασκευής ( 20-80%)
- ✚ Θερμική αγωγιμότητα ή θερμική μόνωση
- ✚ Τιμή/Κόστος
- ✚ Ευελιξία εφαρμογών

Τα σύνθετα υλικά είναι δυνατό να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους. Ένας από τους γενικότερους τρόπους ταξινόμησης φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1. Ευρεία ταξινόμηση των σύνθετων υλικών

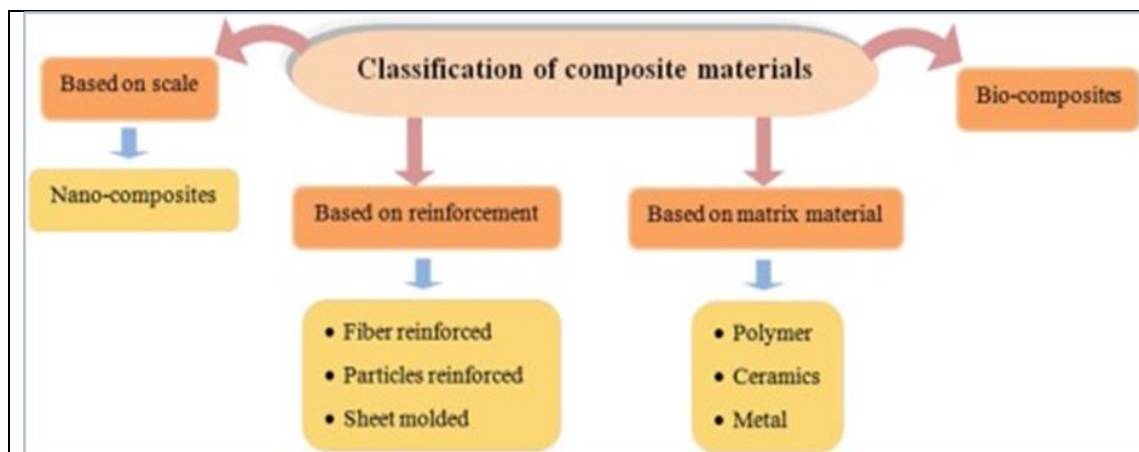
Είδος Συνθέτου Υλικού	Παραδείγματα
-----------------------	--------------

Φυσικά σύνθετα υλικά	Ξύλο Οστά Μύες και ιστοί
Μικροσύνθετα	Μεταλλικά κράματα Θερμοπλαστικά, Ενισχυμένα Θερμοπλαστικά, ABS Πολύστρωτα Σύνθετα
Μακροσύνθετα	Γαλβανισμένος χάλυβας Ενισχυμένο σκυρόδεμα

[59]

Τα περισσότερα από τα φυσικά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερες διακριτές φάσεις οι οποίες μπορούν να παρατηρηθούν με ένα κοινό μικροσκόπιο. Τα φυσικά σύνθετα καθώς και τα μηχανολογικά υλικά ανήκουν και τα δύο στην κατηγορία των μικροσύνθετων υλικών διότι οι ιδιότητες τους προκύπτουν από την μικροσκοπική διάχυση της μίας φάσης μέσα στην άλλη [57].

Μια περισσότερο ακριβής ταξινόμηση η οποία λαμβάνει υπ' όψιν την κλίμακα μεγέθους των σωματιδίων των φάσεων, καθώς και, τον τρόπο ενίσχυσης του σύνθετου υλικού παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 17 - Ταξινόμηση των Σύνθετων Υλικών [60]

## Ταξινόμηση ως προς το μέσο ενίσχυσης

Τα σύνθετα υλικά, ως προς το μέσο ενίσχυσης, κατηγοριοποιούνται ως εξής:

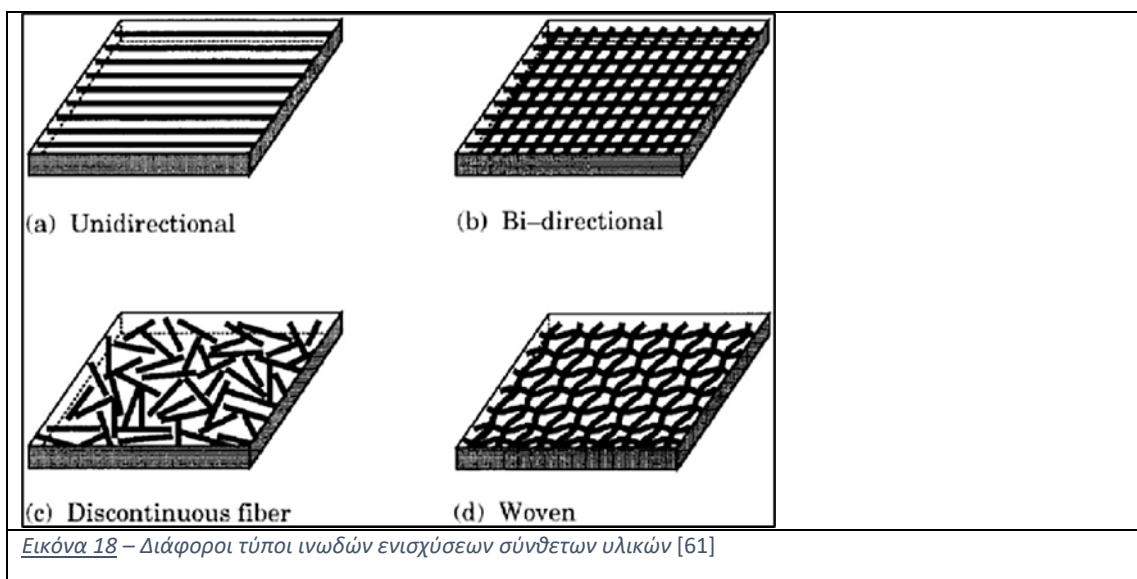
- Ινώδη σύνθετα υλικά ή fiber-reinforced composites (FRC)

- Κοκκώδη σύνθετα υλικά ή Particulate composites
- Πολύστρωτα σύνθετα υλικά ή Laminated composites

### Ινώδη Σύνθετα Υλικά

Τα ινώδη σύνθετα υλικά (FRC) αποτελούνται από έγκλεισμα υπό μορφή ινών μέσα σε μια φάση συνεχής μήτρας. Η μήτρα ενδέχεται να είναι ένα οποιοδήποτε υλικό από μια μεγάλη ποικιλία φυσικών ή τεχνητών υλικών.

Η ίνα χαρακτηρίζεται από μεγάλο λόγο μήκους/διαμέτρου (aspect ratio). Τα ενισχυμένα υλικά με ίνες είναι πολύ πιο ανθεκτικά από τα αντίστοιχα κοινά υλικά χωρίς ενίσχυση [57]. Η γεωμετρία μίας ίνας είναι αποφασιστικής σημασίας για τον υπολογισμό της αντοχής και άλλων μηχανικών ιδιοτήτων όπου θα κριθεί η αποτελεσματικότητα της σε μια εφαρμογή.



Ως ίνες χρησιμοποιούνται είτε μεμονωμένες ίνες, δηλαδή πολλά λεπτά μονοϊνίδια, είτε νήματα από πολλές ίνες με περιορισμένο μήκος έως και πρακτικά απεριόριστο μήκος. Η διάμετρος της ίνας σε κάθε περίπτωση κυμαίνεται, περίπου, από 5 έως 50 ( $\mu\text{m}$ ). Η μήτρα προστατεύει τις ίνες από το περιβάλλον και οι ίνες ενώνονται και συνδέονται με τη μάζα της μήτρας με τέτοιο τρόπο, ώστε το φορτίο που εξασκείται στο σύνθετο υλικό να μπορεί να μεταφέρεται με κατάλληλο τρόπο στην ίνα. Στη σύγχρονη βιομηχανία συνθέτων υλικών χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία υλικών, σε μορφή ινών, για την ενίσχυση

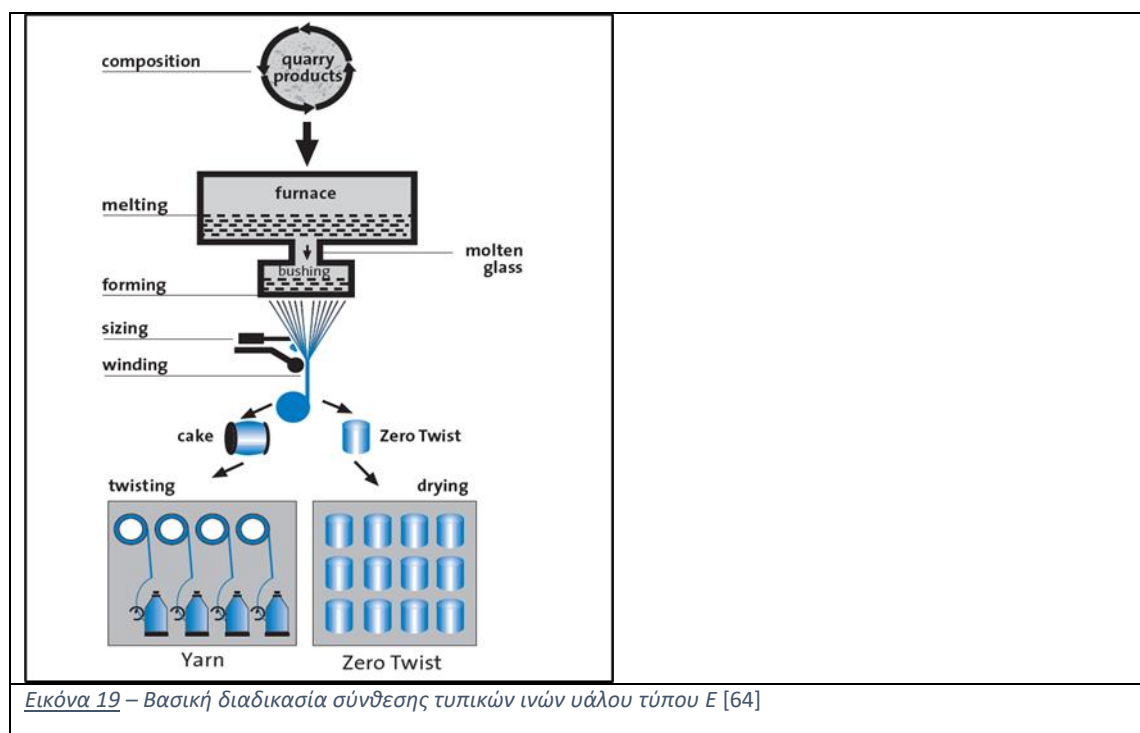
διαφόρων υλικών, όπως πλαστικών, μεταλλικών ή κεραμικών. Κάποιοι βασικοί τύποι ενισχυτικών ινών που παρασκευάζονται είναι οι *ίνες υάλου*, *ίνες άνθρακα*, *αραμιδικές ίνες* και οι *ίνες βορίου* [62].

Θα κάνουμε μια συνοπτική αναφορά στους τύπους αυτούς ινών ενίσχυσης παρακάτω.

### Ίνες υάλου (glass fibers)

Στη βιομηχανία παράγονται ποικίλοι τύποι ινών υάλου που παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες και εξυπηρετούν διαφορετικούς σκοπούς και ανάγκες. Για παράδειγμα, η ανάγκη για ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες για ορισμένες εφαρμογές, οδήγησε στη ανάπτυξη του γυαλιού τύπου E, το οποίο είναι από τους ευρέως παραγόμενους τύπους στη βιομηχανία [63]. Άλλοι τύποι γυαλιού περιλαμβάνουν το γυαλί τύπου C, το οποίο εμφανίζει υψηλή χημική αντίσταση, τα γυαλιά τύπου S και R τα οποία αναπτύχθηκαν λόγω της υψηλότερης αντοχής και μέτρου ελαστικότητας τους.

Οι ίνες γυαλιού παράγονται από λιωμένο γυαλί εφελκύνοντας το μέσα από συστήματα οπών. Με αυτό τον τρόπο, τα νήματα εκτείνονται και μειώνεται η διάμετρος τους. Τα νήματα αυτά ψύχονται πολύ γρήγορα με ακτινοβολία και με αγωγή και, έπειτα, επικαλύπτονται με μια ζωική κόλλα για να αποτρεπεί η τριβή μεταξύ τους. Το σύνολο των ινών τυλίγεται σε έναν στεγνό και θερμό κύλινδρο.



Εικόνα 19 – Βασική διαδικασία σύνθεσης τυπικών ινών υάλου τύπου E [64]

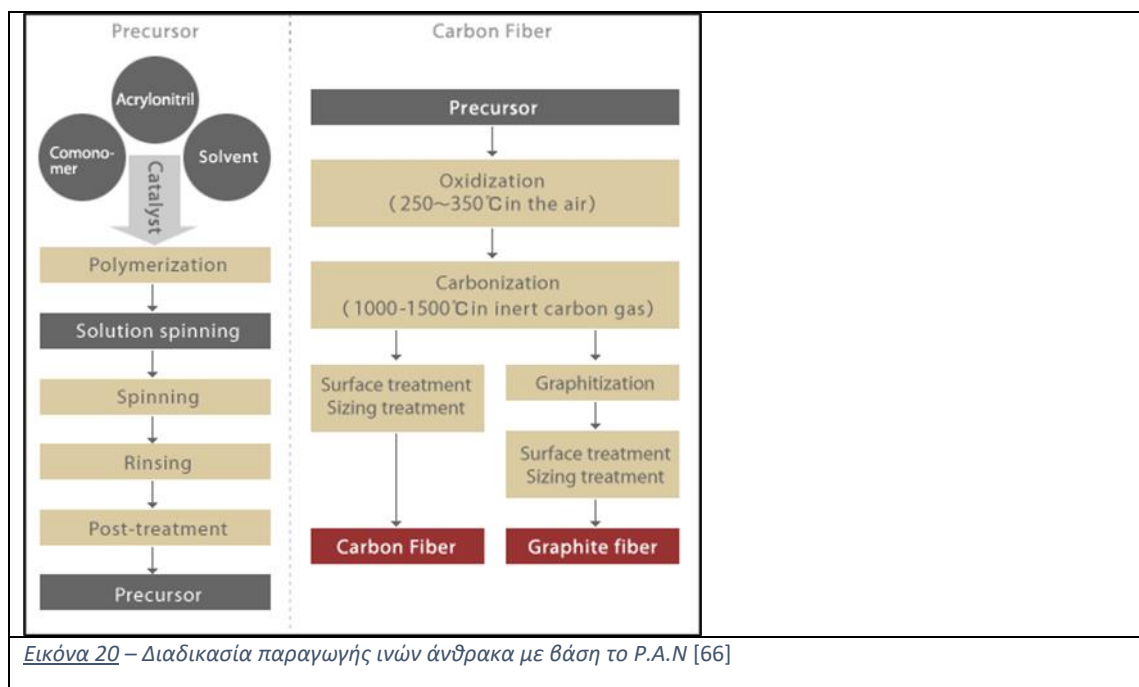
Ο πιο κοινός τύπος ινών γυαλιού βασίζεται στο διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) με προσθήκη οξειδίων του Ασβεστίου, Βορίου, Νατρίου, Σιδήρου και Αλουμινίου [63]. Τα γυαλιά αυτά είναι συνήθως άμορφα ενώ αν θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες επι μεγάλο χρονικό διάστημα αποκτούν κάποια κρυσταλλικότητα αλλά μειώνεται η αντοχή τους.

Οι ιδιότητες των ινών υάλου είναι ισότροπες και αυτό είναι άμεση συνέπεια της τρισδιάστατης δομής του γυαλιού. Η αντοχή των ινών εξαρτάται από τις συνθήκες παραγωγής τους και το περιβάλλον ελέγχου. Ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την αντοχή των ινών είναι οι βλάβες που υφίστανται οι ίνες κατά την παρασκευή τους και, συγκεκριμένα, κατά το στάδιο της περιέλιξης τους [63]. Μερικές βλάβες είναι αναπόφευκτες και συμβαίνουν κατά μήκος της ίνας και αυτό οδηγεί σε διασπορά της αντοχής. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται σε μεγάλο βαθμό από την χρήση ειδικού επικαλυπτικού (size coating) στα πρώτα στάδια της παρασκευής τους.

### Ίνες άνθρακα (carbon fibers)

Οι ίνες άνθρακα αποτελούν ένα κύριο κομμάτι της παγκόσμιας παραγωγικής βιομηχανίας ινών, ιδιαίτερα για εφαρμογές που απαιτούν υψηλές μηχανικές και θερμικές αντοχές. Πλέον, στην σημερινή εποχή, ως πρόδρομες ενώσεις (precursors) για την παραγωγή ανθρακικών ινών χρησιμοποιούνται μόνο το Πολυακρυλονιτρίλιο (P.A.N), σε ποσοστό περίπου 96% της αγοράς, και η πίσσα από πετρέλαιο ή κάρβουνο [65].

Οι ίνες άνθρακα είναι ένα μοναδικό υλικό, στο βαθμό οπου, οι ιδιότητες του υλικού καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα θερμοφυσικών χαρακτηριστικών οι οποίες μπορούν να προσαρμοστούν στην επιθυμητή εφαρμογή, επιτρέποντας ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων τελικού υλικού. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας στην τελική επεξεργασία των ινών από P.A.N, ευνοεί την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα της αλλά ταυτοχρόνως υποβαθμίζει ορισμένες μηχανικές ιδιότητες της [65], της την αντοχή σε θλίψη και την αντοχή σε εφελκυσμό.



Η διαδικασία παραγωγής των ανθρακικών ινών, αρχικά, απαιτεί το στροβιλισμό σε καθαρές συνθήκες της πρόδρομης ένωσης P.A.N με πολυμερισμένο ακριλο-νιτρίλιο μαζί με συμμοномерές και τη διάλυση του σε ένα διάλυμα για να δημιουργήσει ένα παχύρευστο υγρό. Στη συνέχεια, αντλείται μέσα σε ένα στερεωτικό λουτρό, το οποίο αφαιρεί το διαλυτό υπόλειμμα των στερεών νημάτων P.A.N. Παράγεται ένα στουπί συνεχόμενων νημάτων το οποίο θερμαίνεται, πλένεται, στεγνώνεται ενώ ταυτόχρονα τεντώνεται και είτε τυλίγεται σε κυλίνδρους είτε τοποθετείται σε κουτιά.

Η μετατροπή του P.A.N σε ίνα άνθρακα επιτυγχάνεται, γενικώς, σε δύο ή τρία στάδια διότι εξαρτάται από τον τύπο της ίνας που παρασκευάζεται [63]. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την οξείδωση, η οποία μετατρέπει το πολυμερές P.A.N σε μια δομή με κλιμακωτή μορφή και γίνεται με σύγχρονο εφελκυσμό στον αέρα της 200-300 °C. Στη συνέχεια, υποβάλλεται σε ανθρακοποίηση σε ατμόσφαιρα αζώτου της 1000-1500 °C ώστε να παραχθούν οι βασικοί τύποι ανθρακικών ινών, της ο HS και VHS. Εάν ο σκοπός είναι η παραγωγή ινών υψηλού μέτρου ελαστικότητας ή βέλτιστων θερμο-ηλεκτρικών ιδιοτήτων, απαιτείται περαιτέρω θέρμανση της 2000-3200 °C [63,65].

Η διάταξη των επιπέδων στρώσεων κατά την διατομή της ίνας αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει της εγκάρσιες και διαμητικές ιδιότητες της ίνας. Για παράδειγμα, οι ίνες άνθρακα που έχουν ως βάση το κανονικό P.A.N, οι οποίες ονομάζονται Ίνες Τύπου I, έχουν μια λεπτή επιδερμική επιφάνεια ενώ στο κέντρο της περιέχουν κρυσταλλίτες τυχαίου προσανατολισμού. Αντιθέτως, οι ίνες άνθρακα που έχουν ως βάση την πίσσα (pitch – based) περιέχουν στρώσεις με ακτινική διάταξη. Οι διαφορές αυτές προκαλούν τη διαφοροποίηση των παραγόμενων ινών ως προς τις ιδιότητες τους.



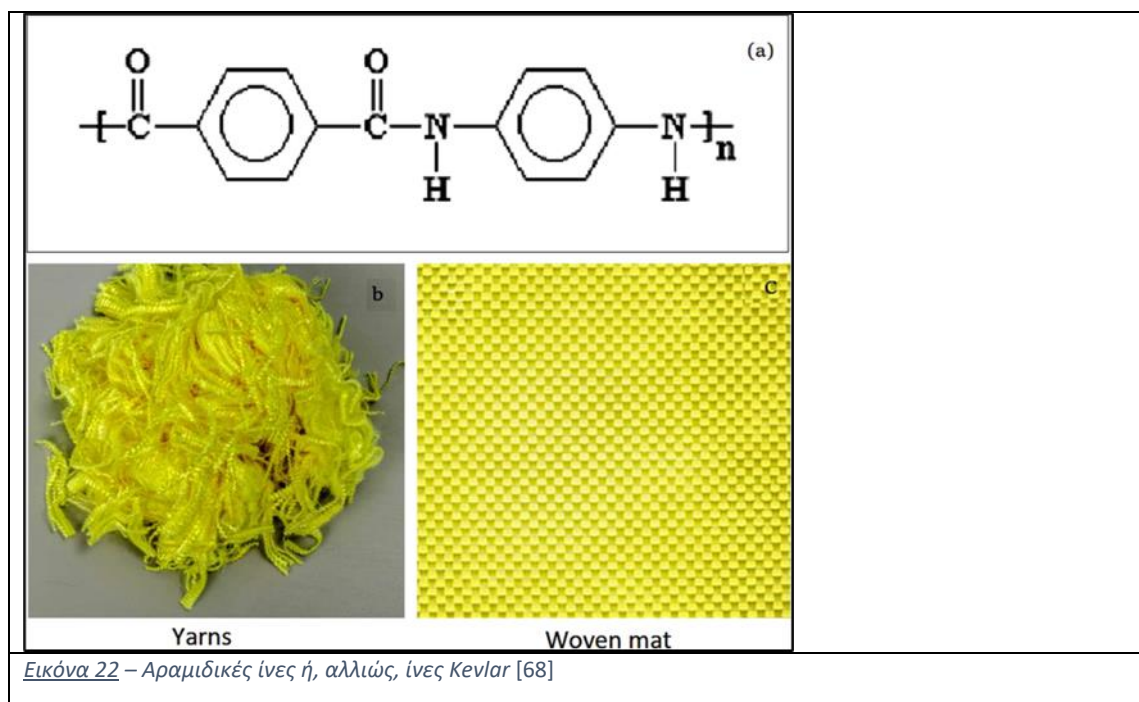


Εικόνα 21 – Παραγόμενες ίνες άνθρακα σε βιομηχανία της BMW [67]

### Αραμιδικές Ίνες ή Kevlar

Η πιο επιτυχημένη οργανική ίνα που παρασκευάστηκε βιομηχανικά θεωρείται ότι είναι η ίνα Kevlar από την εταιρία Du Pont [63]. Οι ίνες Kevlar διαχωρίζονται σε δύο τύπους: Τις ίνες **Kevlar 29** και **Kevlar 49**. Το Kevlar 49, πλέον, είναι το πιο κατάλληλο για την ενίσχυση σύνθετων υλικών καθώς παρουσιάζει υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας από το Kevlar 29 αλλά και την ίδια αντοχή.

Το Kevlar είναι ένα αρωματικό πολυαμίδιο και, συγκεκριμένα, το πολύ(παραφενύλ-τερεφθαλαμίδιο). Η δομή των ινών είναι ακτινικής μορφής και, συνεπώς, παρουσιάζουν χαμηλό μέτρο διάτμησης κατά τη διεύθυνση του άξονα των ινών ενώ οι εγκάρσιες ιδιότητες τους είναι φτωχές. Τα αρωματικά πολυαμίδια είναι ανθεκτικά στη θερμότητα, καθώς η αντοχή τους μειώνεται ελάχιστα μετά από μακροχρόνια υποβολή τους σε θερμοκρασίες μέχρι και 250 °C. Οι αρωματικοί δακτύλιοι επιφέρουν τη δημιουργία μακρομορίων με ιδιότητες ισχυρής αλυσίδας.



Εικόνα 22 – Αραμιδικές ίνες ή, αλλιώς, ίνες Kevlar [68]

Η διαδικασία παρασκευής των ινών Kevlar, αρχικά, περιλαμβάνει ένα διάλυμα του πολυμερούς το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία μεταξύ των  $-80^{\circ}\text{C}$  και  $-50^{\circ}\text{C}$ . Το διάλυμα αυτό διοχετεύεται μέσα σε κύλινδρο με θερμαινόμενα τοιχώματα θερμοκρασίας  $200^{\circ}\text{C}$ , όπου ο διαλύτης εξατμίζεται. Οι ίνες που προκύπτουν περιτυλίσσονται σε τύμπανο αλλά, ακόμα, έχουν χαμηλές τιμές αντοχής. Έπειτα, οι ίνες τεντώνονται και με την τάνυση αυτή συμβαίνει προσανατολισμός των μακρομορίων και αυξάνεται η αντοχή στις επιθυμητές τιμές.

Οι ίνες από αρωματικό πολυαμίδιο είναι σε μορφή στουπιών και διατίθενται σε ποικιλία αριθμού νημάτων. Υφάσματα είναι διαθέσιμα σε μεγάλη ποικιλία από τις εταιρίες που υφαίνουν ίνες γυαλιού, καθώς και, υφάσματα από μίγματα αραμιδικών ινών με ίνες άνθρακα ή γυαλιού. Συνήθως, σε ένα σύνθετο υλικό είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται ένα μίγμα από ίνες άνθρακα και αραμιδικές ίνες διότι ο άνθρακας προσφέρει μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και υψηλή αντοχή σε θλίψη ενώ η αραμιδική ίνα προσφέρει στερρότητα και μειωμένη πυκνότητα [63].

### Ίνες Βορίου (Boron Fibers)

Το βόριο (B) και ο άνθρακας επιλέχθηκαν ως υλικά για την παραγωγή ινών διότι είναι τα δύο πιο ελαφρά στερεά και λόγω της πρακτικότητάς τους [63]. Τα νήματα βορίου δεν μοιάζουν σχεδόν καθόλου με τα υπόλοιπα ενισχυτικά. Παράγονται ως μονά, μεγάλης

διαμέτρου νήματα. Κάθε νήμα αποτελείται από ένα πυρήνα, είτε από σύρμα τανγκστενίου(βολφραμίου) είτε από ένα άνθρακα και μια λεπτή στρώση βορίου, η οποία έχει αποθεθεί με ατμό πάνω σε πυρήνα από μίγμα τριχλωριδικού υδρογονωμένου βορίου.

Οι ίνες βορίου είναι πολύ άκαμπτες και έχουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και θλίψη. Οι ίνες έχουν σχετικά μεγάλη διάμετρο και δεν λυγίζουν καλά, συνεπώς, διατίθενται κυρίως ως προϊόντα prepreg ταινιών [69]. Αυτή η μεγάλη διάμετρος εξηγεί την πολύ μεγάλη αντοχή σε θλίψη των σύνθετων υλικών με ίνες από βόριο (3.29 GPa σε θερμοκρασία δωματίου και 1.27 GPa στους 190 °C).

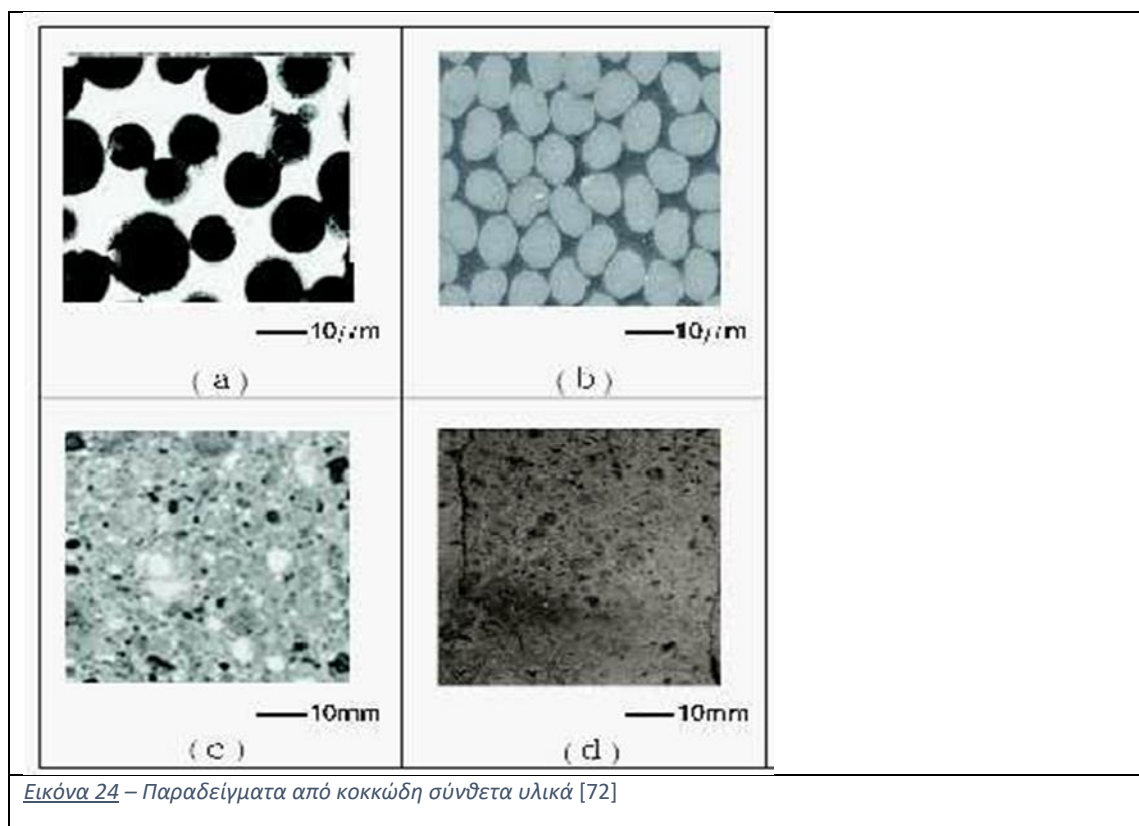
Οι ίνες βορίου είναι πολύ ακριβές στην παραγωγή τους και επιφέρουν και παραπάνω ενδεχόμενους κινδύνους για το προσωπικό που τις κατεργάζεται [69]. Από την απαρχή τους μέχρι και σήμερα, χρησιμοποιούνται εκτενώς στην αεροναυπηγική και κυριαρχούν ως ενίσχυση σε μεταλλικές μήτρες, κυρίως αλουμινίου και μαγνησίου. Μια συνήθης περίπτωση είναι ότι οι ίνες βορίου χρησιμοποιούνται για την επισκευή σπασμένων δερμάτων αεροσκαφών από αλουμίνιο, επειδή η θερμική διαστολή του βορίου είναι κοντά στο αλουμινίου και δεν υπάρχει δυνατότητα γαλβανικής διάβρωσης [63,69].

Εικόνα 23 – Σύνθετα ενισχυμένα με ίνες βορίου και εφαρμογές τους [69]

### Κοκκώδη Σύνθετα Υλικά (Particulate Composites)

Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από κόκκους ενός υλικού μέσα σε μήτρα ενός άλλου υλικού. Τα σύνθετα αυτά έχουν ισοτροπική δομή και εμφανίζουν ιδιότητες ισοτροπικών υλικών. Τα ενισχυτικά συστατικά, αλλιώς διασποροειδή(dispersoids), είναι ομοίμορφα διασκορπισμένα μέσα στη μάζα του υλικού, στη δικτυωτή(reticular) μήτρα [70].

Ο τύπος, το σχήμα και η χωρική διάταξη της ενισχυτικής φάσης είναι οι βασικές παράμετροι για τον προσδιορισμό της μηχανικής συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού. Η διεσπαρμένη φάση μπορεί απλά να αναμιχθεί με σκόνη μήτρας ή να δημιουργηθεί από μια εσωτερική αντίδραση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης [71].



Εικόνα 24 – Παραδείγματα από κοκκώδη σύνθετα υλικά [72]

Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά μπορούν να διαχωριστούν στους εξής συνδυασμούς [73]:

- Υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος σε μη μεταλλική μήτρα

Το πιο κοινό παράδειγμα είναι το σκυρόδεμα. Το σκυρόδεμα αποτελεί κονίαμα, δηλαδή είναι ένα μίγμα υλικών. Τα βασικά του στοιχεία είναι το τσιμέντο, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, όπου μαζί με νερό αποτελούν στην ουσία τη μήτρα του υλικού και αδρανή σωματίδια, όπως χαλίκια, πέτρες κλπ. Η αντοχή του σκυροδέματος αποδίδεται στην ύπαρξη κόκκων πέτρας. Επίσης, φολίδες μη μεταλλικών υλικών όπως το γυαλί μπορούν να αποτελέσουν το κοκκώδες εγκλείσμα μιας γυάλινης ή πλαστικής μήτρας αντίστοιχα και να προκύψει ένα τέτοιου τύπου σύνθετο υλικό.

- Υλικά μεταλλικού εγκλείσματος σε μη μεταλλική μήτρα

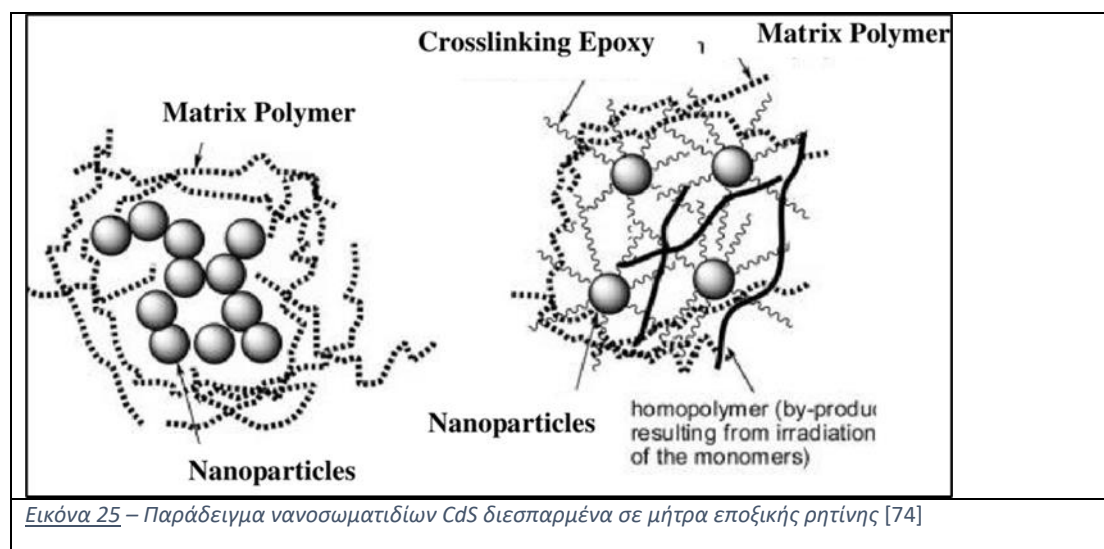
Πολλά υλικά αυτού του τύπου έχουν κατασκευασθεί με σκοπό την αύξηση ορισμένων ιδιοτήτων της μήτρας λόγω της μεταλλικής φύσης των ενισχυτικών σωματιδίων. Η μεταλλική σκόνη σαν εγκλείσμα μέσα σε, π.χ, μια πολυμερική μήτρα έχει ως συνέπεια την δημιουργία ενός σύνθετου υλικού με ισχυρή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και υψηλότερης ανθεκτικότητας και αντοχής.

- Υλικά μεταλλικού εγκλείσματος σε μεταλλική μήτρα

Τα υλικά αυτού του είδους διαφέρουν από τα κράματα, καθώς το μεταλλικό έγκλεισμα είναι σε μορφή κόκκων διασκορπισμένο μέσα στην μήτρα και δεν είναι διαλυμένο μέσα σε αυτήν. Πολλά μέταλλα τα οποία έχουν αξιόλογες ιδιότητες αλλά είναι εύθραυστα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως το Cr, μπορούν να αποτελέσουν το κοκκώδες έγκλεισμα άλλων μετάλλων που παρουσιάζουν όλκιμη συμπεριφορά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ένα παράδειγμα τέτοιου σύνθετου υλικού είναι τα κράματα χαλκού ή χάλυβα που περιέχουν κόκκους μολύβδου ώστε να είναι πιο κατεργάσιμο το υλικό.

- Υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος σε μεταλλική μήτρα

Τα σύνθετα υλικά αυτής της κατηγορίας ονομάζονται κεραμομέταλλα. Τα κεραμομέταλλα μπορεί να είναι δύο ειδών ανάλογα με το έγκλεισμα που χρησιμοποιείται. Το πρώτο είδος είναι τα κεραμομέταλλα με κόκκους οξειδίου ενός μετάλλου, δηλαδή στην ουσία κεραμικά εγκλείσματα, σε μεταλλική μήτρα τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή εργαλείων και σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας όπου η αντίσταση στην διάβρωση είναι σημαντική. Το δεύτερο είδος είναι με εγκλείσματα κόκκων καρβιδίου ενός μετάλλου μέσα σε μεταλλική μήτρα, όπως το καρβίδιο του χρωμίου Cr μέσα σε μήτρα κοβαλτίου Co έχει μεγαλύτερη αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση, ενώ έχει συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιο με αυτόν του χάλυβα και, έτσι, είναι κατάλληλο για χρήσεις σε βαλβίδες κ.α.



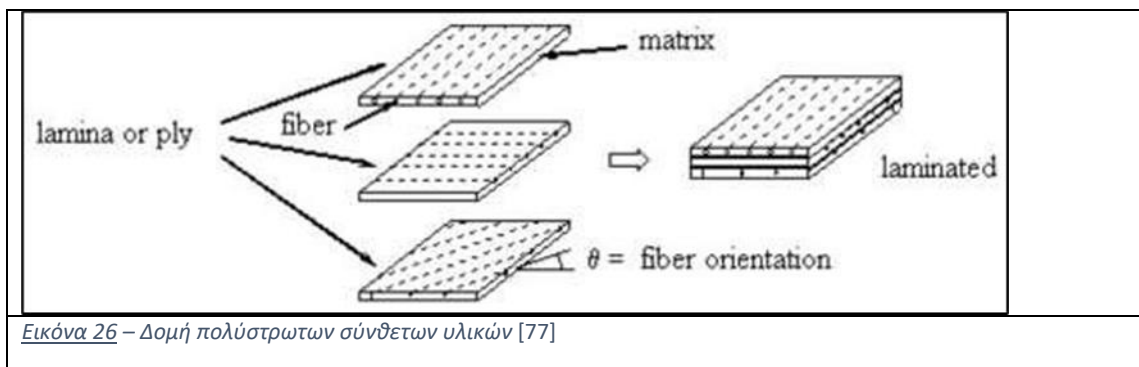
Εικόνα 25 – Παράδειγμα νανοσωματιδίων CdS διεσπαρμένα σε μήτρα εποξικής ρητίνης [74]

### Πολύστρωτα Σύνθετα Υλικά (Laminated Composites)

Τα τελευταία χρόνια, τα πολύστρωτα (ή πολυστρωματικά) σύνθετα υλικά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε εφαρμογές μηχανικής, όπως σε αεροδιαστημικές δομές και στην

κατασκευή αυτοκινήτων, λόγω της υψηλής αντοχής και του χαμηλού βάρους τους [75]. Το πολυστρωματικό σύνθετο υλικό είναι ένα πολυστρωματικό μέσο, το οποίο κατασκευάζεται με στοίβαξη και μετέπειτα σκλήρυνση στρώσεων με ίνες διαφορετικών προσανατολισμών. Πτυχώσεις με διαφορετικό προσανατολισμό ινών παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικές μήτρες ακαμψίας υλικού (stiffness matrices) [76].

Σε αυτού του τύπου τα υλικά τόσο η μήτρα όσο και το έγκλεισμα έχουν τη μορφή φύλλων. Ο συνδυασμός τους μπορεί να παράξει ένα σύνθετο υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες, όπως η αντοχή, η ακαμψία, η αντίσταση στη διάβρωση, η ακουστική και θερμική μόνωση κ.α.



Εικόνα 26 – Δομή πολυστρωτων σύνθετων υλικών [77]

Τα σύνθετα υλικά, γενικότερα, επιφέρουν δυσκολίες στην κατηγοριοποίηση τους διότι μπορεί να συνδυάζουν χαρακτηριστικά από πολλές κατηγορίες και διάφορους τύπους υλικών. Στη συνέχεια, θα παρουσιαστεί μια γενική και, κάπως, ατελής ταξινόμηση των πολυστρωτων σύνθετων υλικών όπου θα καλύπτονται κάποια από τα κυριότερα είδη τους [73]:

#### Διμέταλλα

Τα διμέταλλα είναι συνδεδεμένα φύλλα δύο μετάλλων με σημαντικά διαφορετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής. Αυτή η διαφορά τα καθιστά ικανά να κάμπτονται κατά έναν προκαθορισμένο τρόπο σε κάθε αλλαγή της θερμοκρασίας. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή σαν εξαρτήματα μέτρησης θερμοκρασίας, θερμοστάτες κλπ.

#### Επιμεταλλωμένα μέταλλα

Η επιμετάλλωση ενός μετάλλου με ένα άλλο γίνεται ώστε να προκύψει ένα σύνθετο υλικό με συνδυασμένες ιδιότητες. Επι παραδείγματι, μέσω της επιμετάλλωσης ενός κράματος αργιλίου υψηλής αντοχής με ένα άλλο κράμα αργιλίου υψηλής αντοχής στη διάβρωση παράγεται ένα σύνθετο υλικό το οποίο συνδυάζει και τις δύο ιδιότητες.

#### Πολυμερικοί - ανόργανοι συνδυασμοί (Ύαλος ασφαλείας)

Η ύαλος ασφαλείας αποτελείται από ένα στρώμα ενός πλαστικού(πολυμερούς) που ονομάζεται “polyvinyl butryal” συμπιεσμένο ανάμεσα σε δύο στρώματα συνήθους

υάλου. Ο τύπος αυτός πολύστρωτου υλικού αναφέρεται, ουσιαστικά, στην ένωση πολυμερικού υλικού με άλλα είδη ανόργανων υλικών, όπως οι ύαλοι, και αποτελεί κοινό είδος πολύστρωτου σύνθετου υλικού. Ο συνδυασμός αυτός επιτυγχάνει μείωση της ψαθυρότητας των υάλων και αύξηση της ακαμψίας και της ανθεκτικότητας της όλης κατασκευής.

#### Υλικά με επίστρωση πλαστικού

Σε αυτή τη κατηγορία θεωρούνται τα σύνθετα υλικά τα οποία έχουν διαβραχεί κάποιο είδος πλαστικού και έχουν χρησιμοποιηθεί για διάφορες εφαρμογές. Ένα παράδειγμα είναι η διαβροχή γυαλιού ή nylon με διάφορες ρητίνες με σκοπό την παραγωγή υλικών ανθεκτικά στη κρούση με υψηλή σκληρότητα και χαμηλό βάρος.

### Νανοσύνθετα υλικά (Nanocomposites)

Νανοσύνθετο υλικό ονομάζεται ένα πολυφασικό στερεό υλικό όπου μία από τις φάσεις έχει μία, δύο ή τρεις διαστάσεις μικρότερες από 100 νανόμετρα (nm) ή δομές με επαναλαμβανόμενες αποστάσεις νανοκλίμακας μεταξύ των διαφορετικών φάσεων που αποτελούν το υλικό. Τα νανοσύνθετα υλικά αποτελούν δομικά στοιχεία με διαστάσεις σε εύρος νανομέτρων και έχουν ως στόχο τη δημιουργία νέων υλικών με πρωτοφανή ευελιξία και βελτίωση των φυσικών τους ιδιοτήτων [78]. Τα υλικά αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν πορώδη μέσα, κolloειδή, πηκτώματα και συμπολυμερή, αλλά συνήθως θεωρείται ότι σημαίνει τον στερεό συνδυασμό του κυρίου όγκου(bulk) μιας μήτρας και άλλων φάσεων στη νανοκλίμακα που διαφέρουν στις ιδιότητες λόγω διαφορών στη δομή και τη χημεία τους [79]. Οι μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές, ηλεκτροχημικές, καταλυτικές ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού θα διαφέρουν σημαντικά από αυτές των μεγαλύτερων συστατικών των υλικών αυτών.

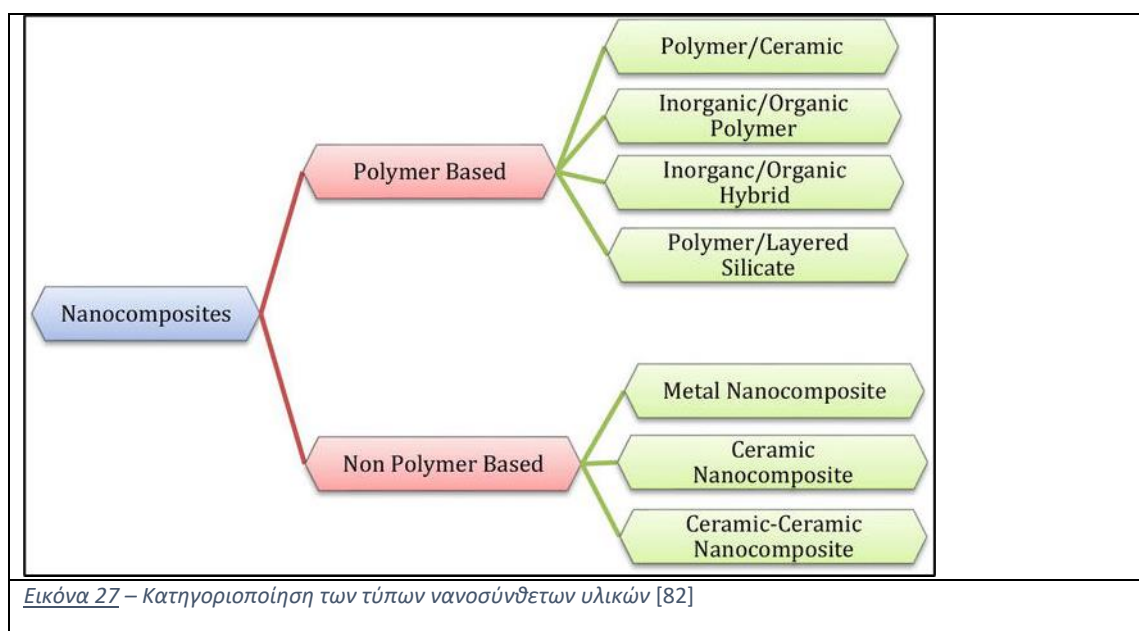
Η κύρια πρόκληση στην επεξεργασία των νανοσύνθετων υλικών είναι η επίτευξη ομοιογενούς διασποράς των νανοσωματιδίων. Η ποιότητα της διασποράς επηρεάζει τις διεπαφές μεταξύ των φάσεων, οι οποίες μπορούν να καθορίσουν τις τελικές ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού. Με τη συμπερίληψη διαφορετικών υλικών, δομών και συνθέσεων στα νανοσύνθετα, καθίσταται δυνατός ο συντονισμός και η ρύθμιση διαφορετικών ιδιοτήτων, όπως μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, μαγνητικές, καθιστώντας το νανοσύνθετο υλικό κατάλληλο για πολλαπλές εφαρμογές. Με τη βοήθεια αυτού του ταχέως αναπτυσσόμενου πεδίου της μελέτης των νανοσύνθετων υλικών, σήμερα, κατέστη δυνατή η δημιουργία πολλών συναρπαστικών νέων υλικών με νέες ιδιότητες μέσω καινοτόμων συνθετικών προσεγγίσεων [80].

Τα νανοσύνθετα υλικά διαφέρουν από τα συμβατικά σύνθετα υλικά λόγω της εξαιρετικά υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο της ενισχυτικής φάσης ή/και λόγω της

εξαιρετικά υψηλής αναλογίας διαστάσεων (aspect ratio). Το ενισχυτικό υλικό μπορεί να αποτελείται από σωματίδια (μεταλλικά νανοσωματίδια), φύλλα (φύλλα γραφενίου) ή ίνες (π.χ. νανωσώληνες άνθρακα). Αυτή η υψηλή αναλογία επιφάνειας (surface area) της φάσης ενίσχυσης σημαίνει ότι μια σχετικά μικρή ποσότητα της στη νανοκλίμακα μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες της φάσης μακροκλίμακας του σύνθετου υλικού [81].

Τα νανοσύνθετα υλικά μπορούν να διαχωριστούν με βάση την ύπαρξη πολυμερικού υλικού στο σύνθετο προϊόν στις παρακάτω δύο ευρείες κατηγορίες [79] :

- Τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά (polymer based nanocomposites)
- Τα ανόργανα νανοσύνθετα υλικά (inorganic nanocomposites or non-polymer based)





## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 7. Σύνθεση Καταλυτών

Η παρούσα πειραματική διαδικασία μελετάει την απόπειρα ηχοχημικής σύνθεσης τεσσάρων δειγμάτων νανοσύνθετων καταλυτών με βάση το γραφένιο. Βασικός στόχος είναι η εξαγωγή της απόδοσης της διαδικασίας πειραματικά αλλάζοντας κάποια στοιχεία της, όπως ποσότητες και σειρά διεργασιών, μέσω ζύγισης της παραγόμενης ποσότητας συνθέτου καθώς και εκτίμηση της δομής του μέσω χρήσης συγκεκριμένων αναλυτικών οργάνων χαρακτηρισμού. Η διαδικασία σύνθεσης που εφαρμόστηκε αποτελεί σύσταση ως μιας σχετικά απλής, γρήγορης και χημικά άνευ πρόσθετων ουσιών μεθόδου, όπως σταθεροποιητών (capping agents) και ενώσεων για τη διατήρηση του pH του διαλύματος, καθώς θεωρήθηκε ότι θα επηρεάσουν αρνητικά την αγωγιμότητα του τελικού υλικού. Έτσι, μελετήθηκε και παρατηρήθηκε γενικότερα η αξιοπιστία και η επιτυχής δράση της συγκεκριμένης πορείας σύνθεσης.

Τα δείγματα που μελετούνται αφορούν μέταλλα μετάπτωσης (Transition metals) και, συγκεκριμένα, δείγματα κοβαλτίου (Co) και νικελίου (Ni) τα οποία αναμιγνύονται με ποσότητα οξειδίου του γραφενίου (GO) ώστε να παραχθούν τα επιθυμητά σύνθετα υλικά. Ο συνδυασμός του οξειδίου του γραφενίου επιλέχθηκε διότι, εκτός των γνωστών συναρπαστικών ιδιοτήτων υψηλής ηλεκτρικής, θερμικής αγωγιμότητας και μηχανικής αντοχής, είναι χημικά δραστικότερο από το απλό γραφένιο λόγω της ύπαρξης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου που περιλαμβάνει [83,84,85].

Η χρήση μετάλλων μετάπτωσης δικαιολογείται και μελετάται αρκετά τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των καλών ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές αγοράς τους [86,87,88,89]. Οι ιδιότητες και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα μέταλλα μετάπτωσης που μελετούνται σε συνδυασμό με τα νανοσωματίδια γραφενίου, καθιστούν τα υλικά αυτά εξαιρετικούς υποψήφιους καταλύτες για ηλεκτρόδια καθόδου σε μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα (ZABs) [90,91,92]. Η εφαρμογή που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία αφορά την μελέτη της συμπεριφοράς των παρασκευασμένων σύνθετων υλικών (M-GO) του πρώτου μέρους ως καταλύτες σε ηλεκτρόδια καθόδου με στόχο την κατάλυση των αντιδράσεων ORR και OER, καθώς και την γενική λειτουργικότητα της μπαταρίας Zinc-Air.

## Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη της σύνθεσης αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

- Φιάλη τριών ανοιγμάτων της ανάμιξης/σύνθεσης
- Το δοχείο παγόλουτρου στο οποίο είναι εμβυθισμένη η φιάλη
- Τον σωλήνα διοχέτευσης αδρανούς αερίου αργού (Ar) ο οποίος εισέρχεται στο αριστερό άνοιγμα της φιάλης
- Τον γερανό ανύψωσης του δοχείου
- Το όργανο παραγωγής των υπερήχων με το ηχόδιο (sonication horn) συνδεδεμένο στο κεντρικό άνοιγμα της φιάλης σύνθεσης.



Εικόνα 28 – Πειραματική διάταξη της σύνθεσης στο εργαστήριο TAY

## Οργανολογία

Σε αυτό το σημείο, θα αναφερθούν συνοπτικά τα κυρίως και επιμέρους όργανα που χρησιμοποιήθηκαν καθ' όλη την πειραματική διαδικασία σύνθεσης συνοδευόμενα από τις εικόνες τους κατευθείαν από το εργαστήριο:

### 1. Το όργανο παραγωγής υπερήχων

Η συσκευή παραγωγής των υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε είναι η Sonics VCX-500 Vibra-Cell με ρυθμίσεις έντασης, θερμοκρασίας και ενέργειας ενσωματωμένες και την κατάλληλη οθόνη ρύθμισης στο μπροστινό μέρος. Η συσκευή περιλαμβάνει υπερηχητικό κέρατο (sonication horn/probe) μέσω του οποίου παράγονται οι υπέρηχοι μέσα στο διάλυμα, καθώς επίσης, και ρυθμίσεις έντασης(amplitude) μέσω κυλιόμενου διακόπτη στο κάτω μέρος της συσκευής.



*Εικόνα 29* - Συσκευή παραγωγής υπερήχων

## 2. Φιάλη αργού (Ar)

Έγινε χρήση αερίου Αργού (Ar) το οποίο μας το παρείχε η φιάλη ALPHAGAZ 1 ΑΡΓΟΝ που απεικονίζεται παρακάτω. Η διοχέτευση του αργού γινόταν με συνεχόμενο λεπτό πλαστικό σωλήνα μέσω διαφόρων συνδέσεων με την κεντρική φιάλη ώσπου τελικά κατέληγε στο αριστερό μικρό άνοιγμα της φιάλης σύνθεσης.

## 3. Λουτρό υπερήχων

Το λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε είναι το EMMI 30 HC EMAG με ρυθμίσεις θερμοκρασίας, έντασης και χρονικής υπερηχητικής ακτινοβολίας. Έγινε χρήση του για την ολιγόλεπτη βοήθεια σε θέμα διαλυτοποίησης και διασποράς των αντιδρώντων και όχι μόνο.

## 4. Ηλεκτρονικός Ζυγός

Ο ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας που χρησιμοποιήθηκε είναι της RADWAG και έγινε χρήση του για τη ζύγιση όλων των απαραίτητων ποσοτήτων με βοηθητική μεταλλική λαβίδα για τη διαδικασία σύνθεσης καθώς και των μεθόδων χαρακτηρισμού.

## 5. Συσκευή φυγοκέντρησης

Το όργανο φυγοκέντρησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η φυγόκεντρος Hettich ZENTRIFUGEN ROTOFIX 32A με ρυθμίσεις στροφών ανά λεπτό (RPM) και χρονικής διάρκειας γύρων φυγοκέντρησης. Η τοποθέτηση των δειγμάτων γίνεται από το πάνω μέρος μέσω μιας “οροφής” που ανοιγοκλείνει και σφραγίζει για την εκκίνηση της διαδικασίας. Σε αυτή τη συσκευή λάμβανε χώρα ο διαχωρισμός από την υγρή ελαφριά φάση και η καταβύθιση του παραγόμενου σύνθετου υλικού.

## 6. Φούρνος Ξήρανσης

Ο φούρνος θέρμανσης/ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Memmert γνωστή για τους φούρνους και λέβητες θέρμανσης που παράγει για εργαστηριακούς και βιομηχανικούς σκοπούς, για μια ποικιλία εφαρμογών. Εδώ λάμβανε χώρα η απαιτούμενη ξήρανση των παραγόμενων συνθέτων.

## Τεχνικές ανάλυσης – χαρακτηρισμού

Οι τεχνικές ανάλυσης- χαρακτηρισμού που έλαβαν χώρα ήταν οι εξής:

- Περίθλαση ακτίνων X (XRD) → Χαρακτηρισμός κρυσταλλικής δομής και γενικής κατάστασης δομής του παραγόμενου σύνθετου υλικού
- Dynamic Laser Scattering (Zetasiser) → Ανάλυση μεγέθους και διασποράς παραγόμενων νανοσωματιδίων

Παρακάτω θα περιγραφούν με επαρκή τρόπο τα βασικά χαρακτηριστικά των μεθόδων χαρακτηρισμού που προαναφέρθηκαν.

### Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) είναι μια μη καταστροφική τεχνική που παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφική δομή, τη χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες ενός υλικού. Βασίζεται στην εποικοδομητική παρεμβολή μονοχρωματικών ακτίνων X και ενός κρυσταλλικού δείγματος. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος που παράγονται όταν επιβραδύνονται ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια με επαρκή ενέργεια. Στην μέθοδο XRD, οι δημιουργούμενες ακτίνες X ευθυγραμμίζονται και κατευθύνονται στο μελετούμενο δείγμα, όπου η αλληλεπίδραση των προσπίπτων ακτίνων με το δείγμα παράγει μια διαθλασμένη ακτίνα, η οποία στη συνέχεια ανιχνεύεται, επεξεργάζεται και μετράται. Η ένταση των περιθλασμένων ακτίνων που είναι διάσπαρτες σε διαφορετικές γωνίες υλικού σχεδιάζεται για να εμφανιστεί ένα σχέδιο περίθλασης [93].

Μια κύρια χρήση της ανάλυσης XRD είναι η ταυτοποίηση των υλικών με βάση το σχέδιο περίθλασής τους (diffraction pattern). Εκτός από την ταυτοποίηση φάσεων, το XRD παρέχει επίσης πληροφορίες σχετικά με την απόκλιση της πραγματικής δομής από την ιδανική, λόγω εσωτερικών τάσεων και ελαττωμάτων.

Ο τρόπος λειτουργίας της ανάλυσης XRD βασίζεται στα φαινόμενα σκέδασης των ακτίνων X από τα οργανωμένα άτομα μιας κρυσταλλικής δομής. Οι κρύσταλλοι είναι κανονικές σειρές ατόμων ενώ οι ακτίνες X μπορούν να θεωρηθούν ως κύματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα κρυσταλλικά άτομα διασκορπίζουν τις προσπίπτουσες ακτίνες X, κυρίως μέσω της αλληλεπίδρασης με τα ηλεκτρόνια των

ατόμων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ελαστική σκέδαση και το ηλεκτρόνιο είναι γνωστό ως σκεδαστής (scatterer). Μια κανονική διάταξη σκεδαστών παράγει μια κανονική διάταξη σφαιρικών κυμάτων. Στην πλειονότητα των κατευθύνσεων, αυτά τα κύματα αλληλοεξουδετερώνονται μέσω καταστροφικών παρεμβολών, ωστόσο, προσθέτουν εποικοδομητικά σε μερικές συγκεκριμένες κατευθύνσεις, όπως καθορίζεται από το νόμο του Bragg [94] :

$$\text{Νόμος Bragg: } 2d \sin \theta = n\lambda$$

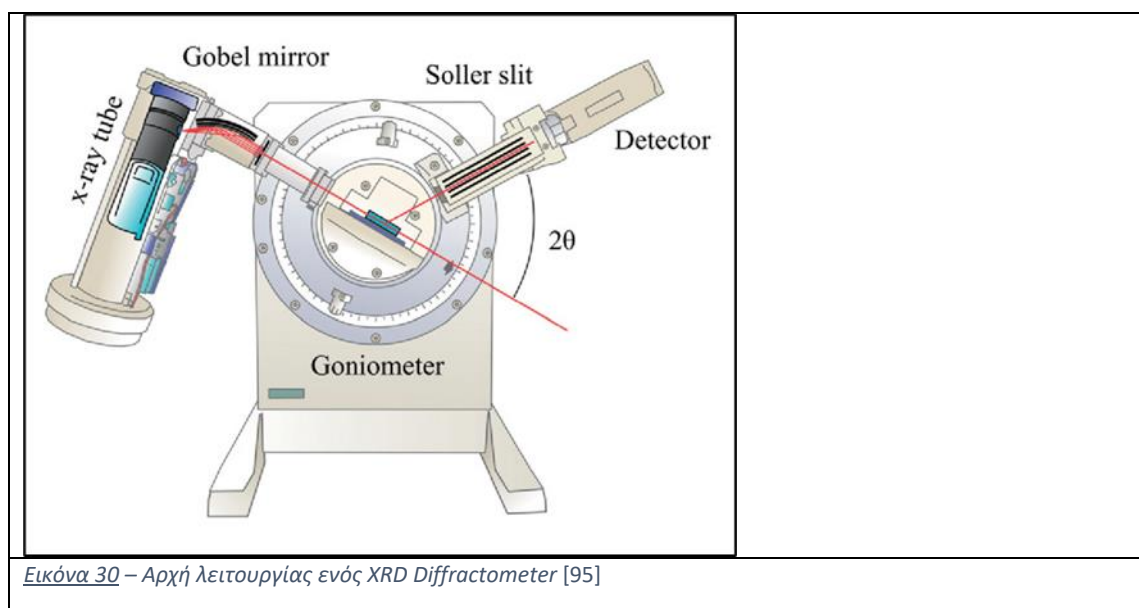
Όπου:

d: απόσταση των πλεγματικών επιπέδων

$\theta$ : γωνία πρόσπτωσης ακτινοβολίας

n: ακέραιος αριθμός (1,2,3...)

$\lambda$ : μήκος κύματος ακτινοβολίας

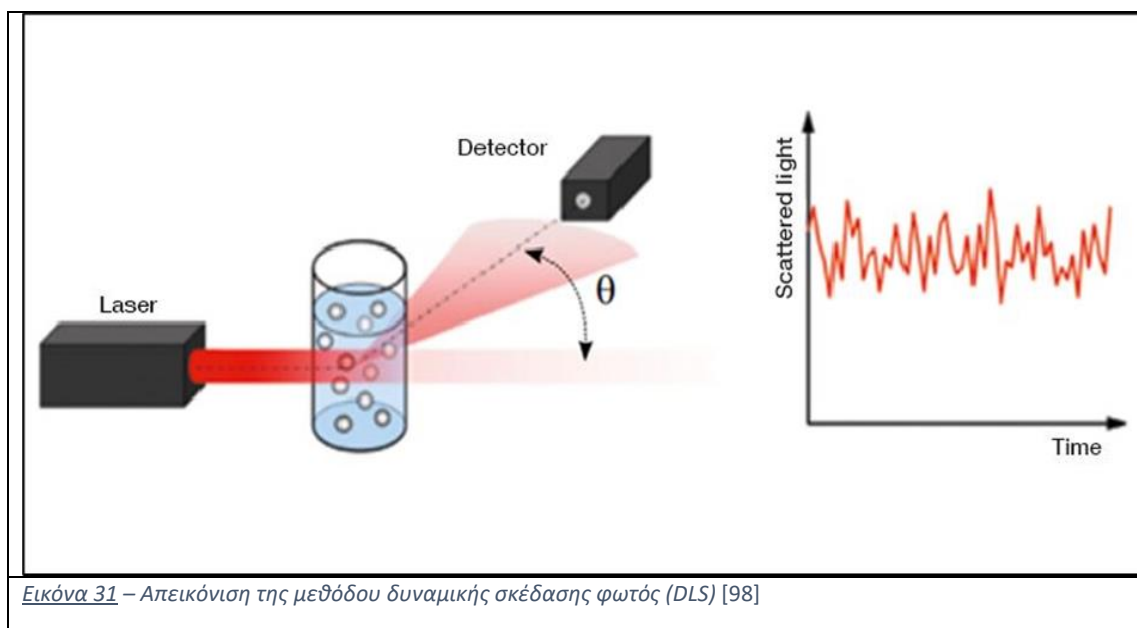


Εικόνα 30 – Αρχή λειτουργίας ενός XRD Diffractometer [95]

## Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) είναι μια τεχνική μέσω της οποίας μπορεί να προσδιορισθεί το προφίλ κατανομής μεγέθους μικρών σωματιδίων σε εναιώρημα ή πολυμερών σε ένα διάλυμα. Όλα τα μόρια στο διάλυμα χτυπώνται από το φως και όλα διαθλούν το φως προς όλες τις κατευθύνσεις. Το διαθλώμενο φως από τα μόρια μπορεί είτε να παρεμβαίνει εποικοδομητικά (φωτεινές περιοχές) είτε καταστροφικά (σκοτεινές περιοχές). Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε πολύ μικρά τακτά χρονικά διαστήματα και το προκύπτον σύνολο φωτεινών κηλίδων αναλύεται από έναν αυτόματο συσχετιστή (autocorrelator) ο οποίος συγκρίνει την ένταση του φωτός σε κάθε σημείο με την πάροδο του χρόνου [96].

Η δυναμική σκέδαση φωτός, επίσης γνωστή ως photon correlation spectroscopy, είναι μια τεχνική που μετρά κυρίως την κίνηση Brown των μακρομορίων σε ένα διάλυμα η οποία προκύπτει λόγω βομβαρδισμού τους από μόρια διαλύτη, και συσχετίζει αυτήν την κίνηση με το μέγεθος (ή  $D_T$ ) των σωματιδίων. Αυτή η κίνηση των μακρομορίων εξαρτάται από το μέγεθος, τη θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύτη. Κατ' αρχήν, οι μετρήσεις DLS μπορούν να πραγματοποιηθούν με τον ανίχνευτή τοποθετημένο σε οποιαδήποτε γωνία. Η επιλογή της καταλληλότερης γωνίας εξαρτάται από τις ιδιότητες του δείγματος, όπως τη θολότητα και το μέγεθος των σωματιδίων. Η ανίχνευση οπίσθιας σκέδασης (Back Scattering,  $173^\circ$  ή  $175^\circ$ ) είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για θολά και εξαιρετικά συμπυκνωμένα δείγματα, τα οποία περιέχουν μεγάλα σωματίδια. Η ανίχνευση πλευρικής σκέδασης (Side Scattering,  $90^\circ$ ) συνιστάται για δείγματα ασθενούς σκέδασης, συμπεριλαμβανομένων μικρών σωματιδίων και διαφανών δειγμάτων. Τέλος, η ανίχνευση μπροστινής σκέδασης (Forward scattering,  $13^\circ$  ή  $15^\circ$ ) είναι κατάλληλη για την ανίχνευση δειγμάτων που περιέχουν μικρά σωματίδια με λίγα μεγάλα σωματίδια [97,96].



Τα σωματίδια (άτομα, μόρια κλπ.) κινούνται προς τυχαίες κατευθύνσεις όταν βρίσκονται μέσα σε ένα μέσο, είτε υγρό είτε αέριο. Η τυχαία αυτή κίνηση τους ονομάζεται κίνηση Brown και οφείλεται στις συνεχείς συγκρούσεις τους με τα μόρια του διαλύτη. Αυτό το μοτίβο κίνησης τυπικά αποτελείται από τυχαίες διακυμάνσεις στη θέση ενός σωματιδίου μέσα σε έναν περιορισμένο χώρο του ρευστού, που ακολουθείται από μια μετατόπιση σε έναν άλλο χώρο του ρευστού. Κάθε μετατόπιση συνοδεύεται από περισσότερες διακυμάνσεις εντός του νέου κλειστού όγκου. Αυτή η κατάσταση περιγράφει ένα ρευστό σε θερμική ισορροπία, η οποία ορίζεται από μια δεδομένη θερμοκρασία [99,100].

## Rayleigh Scattering

Η σκέδαση Rayleigh είναι η ελαστική σκέδαση φωτός ή άλλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από σωματίδια πολύ μικρότερα από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η σκέδαση Rayleigh προκύπτει από την ηλεκτρική πολικότητα των σωματιδίων. Το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό πεδίο ενός φωτεινού κύματος δρα στα φορτία ενός σωματιδίου, αναγκάζοντάς τα να δονούνται με την ίδια συχνότητα. Το σωματίδιο, επομένως, γίνεται ένα μικρό ακτινοβολούμενο δίπολο του οποίου την ακτινοβολία βλέπουμε ως διεσπαρμένο φως. Τα σωματίδια μπορεί να είναι μεμονωμένα άτομα ή μόρια και το φαινόμενο μπορεί να συμβεί όταν το φως ταξιδεύει μέσα από διαφανή στερεά και υγρά, αλλά εμφανίζεται πιο έντονα στα αέρια [101].



Το μοριακό Rayleigh Scattering διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην ατμοσφαιρική οπτική καθώς ευθύνεται για το μπλε χρώμα του ουρανού και ενός μεγάλου αριθμού άλλων οπτικών φαινομένων. Οι πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές του RS αφορούν τη σκέδαση από μικροσκοπικά και μεσοσκοπικά αντικείμενα, είτε με τη μορφή αερολυμάτων είτε με εναιωρήματα κolloειδών σωματιδίων με μέγεθος που κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως λίγα μικρόμετρα. Οι μετρήσεις των ιδιοτήτων σκέδασης των διασκορπισμένων σωματιδίων δίνουν βασικές πληροφορίες για το μέγεθος των κolloειδών, τη μορφολογία και τις αλληλεπιδράσεις τους [102]. Οι νόμοι του Rayleigh προβλέπουν, επίσης, τη διακύμανση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός ανάλογα με την κατεύθυνση και, ως αποτέλεσμα, προκύπτει ότι υπάρχει πλήρης συμμετρία στα μοτίβα της προς τα εμπρός (forward) και οπίσθιας (back) σκέδασης από μεμονωμένα σωματίδια.

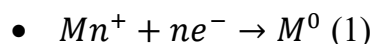
## Διαδικασία Σύνθεσης - Μηχανισμοί

Η σύνθεση των καταλυτών στηρίζεται στην μέθοδο της χημικής αναγωγής, κατά την οποία, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαιώσης το οποίο προαναφέρθηκε με περισσότερη λεπτομέρεια και στο θεωρητικό πλαίσιο της εργασίας. Το όργανο των υπερήχων και, συγκεκριμένα, το ηχόδιο (sonication horn) που χρησιμοποιείται προκαλεί την δημιουργία τοπικών θερμικών σημείων, εξαιτίας της ανάπτυξης μικροφουσαλίδων υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, τα οποία προσδίδουν την ενέργεια που χρειάζεται για την κατάλυση- εκκίνηση των χημικών αντιδράσεων που μας αφορούν.

Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία έλαβε χώρα η χημική αναγωγή των αλάτων των μετάλλων μέσω χρήσης της αναγωγικής ένωσης βοροϋδρίδιο του νατρίου (Sodium Borohydride,  $\text{NaBH}_4$ ), το οποίο βρίσκει ευρεία εφαρμογή ως αναγωγικό μέσο [103,104]. Το βοροϋδρίδιο του νατρίου, λοιπόν, προκαλεί την αναγωγή των μεταλλικών ιόντων ( $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^0$ ). Οι δραστικές ρίζες που παράγονται από την ηχοβόλιση μπορούν να καταλύσουν αναγωγικές, οξειδωτικές και άλλες αντιδράσεις [14].

Μέσω της χημικής αναγωγής τα κατιόντα του μετάλλου ανάγονται, δηλαδή απορροφούν ηλεκτρόνια, και προκαλείται η καθίζηση τους, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις όπου τα αιωρήματα είναι σταθερά.

Η χημική αντίδραση που περιγράφει το φαινόμενο αυτό είναι:



Έπειτα, ακολουθούν τα στάδια της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων και, γενικότερα, η ανάπτυξη και δημιουργία μεγαλύτερων σωματιδίων από σταδιακές συνενώσεις των ατόμων της παρατηρούμενης ουσίας, καθώς η δημιουργία συσσωματώσεων είναι επίσης αναμενόμενη.

Τα στάδια, λοιπόν, της ανάπτυξης που λαμβάνουν χώρα είναι τα εξής:

- Χημική αναγωγή του μεταλλικού ιόντος
- Πυρηνοποίηση, η οποία γίνεται αυθόρμητα και ο μηχανισμός της δεν έχει κατανοηθεί πλήρως.
- Ανάπτυξη των νανοσωματιδίων και συνένωση μικρότερων δομών προς δημιουργία μεγαλύτερων εφόσον προηγήθηκε η πυρηνοποίηση.

Συνηθίζεται να γίνεται χρήση ορισμένων σταθεροποιητών (capping agents) ώστε όσο γίνεται να περιορίζεται και να ελέγχεται το μέγεθος και η διασπορά των αναπτυσσόμενων νανοσωματιδίων, συνεπώς, και η πρόληψη και αποτροπή δημιουργίας συσσωματώσεων [105,106,107,108]. Οι σύνδεσμοι κάλυψης που παρέχουν σταθεροποιούν τη διεπιφάνεια όπου τα νανοσωματίδια αλληλεπιδρούν με το μέσο παρασκευής τους. Συνήθως, τα νανοσωματίδια παράγονται σε μεγάλες ποσότητες σε εμπορική κλίμακα που τα οποία δεν έχουν αλληλεπιδράσει με σταθεροποιητική ή επιφανειοδραστική ένωση (surfactant) και έχουν μεγαλύτερο μέγεθος. Αυτά τα νανοσωματίδια γίνονται επικίνδυνα για το περιβάλλον όταν απελευθερώνονται με τη μορφή μεγάλων συσσωματωμάτων [105]. Επομένως, η επιλογή των κατάλληλων σταθεροποιητών είναι κλειδί για τη σταθεροποίηση των κολλοειδών διαλυμάτων και τον έλεγχο των νανοσωματιδίων.

Στην παρούσα εργασία αποφασίσθηκε να μην χρησιμοποιηθούν σταθεροποιητές και άλλες ενώσεις διότι, πιθανότατα, θα επηρεαζόταν αρνητικά η αγωγιμότητα των παραγόμενων νανοσύνθετων υλικών, καθώς αυτές θα παρεμπόδιζαν τα ενεργά κέντρα των νανοσωματιδίων κατά την κατάλυση [109,110,111]. Οι σταθεροποιητές και οι επιφανειοδραστικές ουσίες τροποποιούν σημαντικά τις ιδιότητες των κolloειδών εναιωρημάτων των νανοσωματιδίων και, όπως αποδεικνύεται, είναι σχετικά δύσκολο να απομακρυνθούν ύστερα από το παραγόμενο σύνθετο υλικό [112,113,111].

Ο μηχανισμός παρασκευής του νανοσύνθετου υλικού που αποτελείται από μεταλλικά νανοσωματίδια και οξείδιο του γραφενίου (GO) αφορά την φυσική προσρόφηση των νανοσωματιδίων στα φύλλα ή στο σώμα των σωματιδίων του GO. Στην περίπτωση της ταυτόχρονης ανάμειξης και αναγωγής του μεταλλικού άλατος και του οξειδίου του γραφενίου, λαμβάνει χώρα και το φαινόμενο της συγκαταβύθισης (co-precipitation) κατά το οποίο καθιζάνουν τα σωματίδια των αντιδρώντων, ακολουθεί πυρηνοποίηση και σχηματίζουν κελύφη σωματιδίων προσκολλημένα στην εξωτερική επιφάνεια των άλλων σωματιδίων. Τα μεταλλικά σωματίδια δεν αντιδρούν σχηματίζοντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς με το οξείδιο του γραφενίου αλλά προσροφούνται με φυσικό τρόπο, μέσω ασθενέστερων δυνάμεων Van der Waals κ.α., μέσω της αρωγής των υπερήχων στο διάλυμα οι οποίοι δρουν περισσότερο “αναδευτικά” και διευκολύνουν τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα [114,115]. Η μέθοδος συγκαταβύθισης παρουσιάζει θετικά στοιχεία, όπως η έλλειψη ανάγκης χρήσης οργανικών διαλυτών, εύκολα αναπαραγωγίμων αντιδράσεων και το χαμηλό κόστος. Ωστόσο, οι ιδιότητες των λαμβανόμενων σωματιδίων, όπως το μέγεθος, το σχήμα και η σύνθεση εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις παραμέτρους της αντίδρασης (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς, είδος βασικού διαλύματος κ.λπ.). Επιπλέον, τα σωματίδια που λαμβάνονται με αυτόν τον τρόπο συχνά δεν είναι σταθερά και ως εκ τούτου σταθεροποιούνται με τη χρήση επιφανειοδραστικών (surfactants) ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους ή λειτουργοποιημένων πολυμερών [116,117,118], τα οποία δεν χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διαδικασία.

Τα κοινά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα συνθέσεων των διαφορετικών μετάλλων είναι το οξείδιο του γραφενίου, συγκεκριμένα Graphene Nanoplatelet (>99.9 %, 3 nm, S.A: 800 m<sup>2</sup>/g, Dia: 1.5 μm), και το αναγωγικό βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH<sub>4</sub>, powder: >98.0%) παραγωγής Merck Γερμανίας.

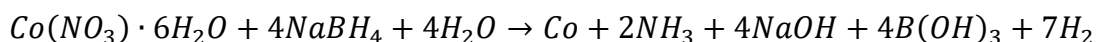
## Σύνθεση μεταλλικού νανοσύνθετου Co-GO

Η παρασκευή των νανοσύνθετων προϊόντων που πραγματοποιήθηκε με την αρχική συνθήκη ότι το παραγόμενο προϊόν πρέπει να αποτελείται από 10% κατά βάρος μεταλλικό υπόστρωμα, δηλαδή Co στη προκειμένη περίπτωση, σε σχέση με την ποσότητα του GO που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί. Επίσης, με σκοπό να μελετηθεί περισσότερο η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης έγιναν ορισμένες αλλαγές και ρυθμίσεις στη διαδικασία και στις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων ανάλογα με το δείγμα, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

### Ηχοχημική σύνθεση 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα σύνθεση είναι το  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Cobalt Nitrate hexahydrate), το οποίο αποτελεί το μεταλλικό άλας και την βασική πρόδρομη ένωση του παραγόμενου σύνθετου υλικού. Στη συνέχεια, έγινε χρήση της αναγωγικής ένωσης  $\text{NaBH}_4$  (Sodium Borohydride), καθώς και της σκόνης οξειδίου του γραφενίου (GO powder).

Ο μηχανισμός αναγωγής/υδρόλυσης του μεταλλικού άλατος νιτρικού κοβαλτίου με την αναγωγική ένωση του  $\text{NaBH}_4$  είναι ο παρακάτω:



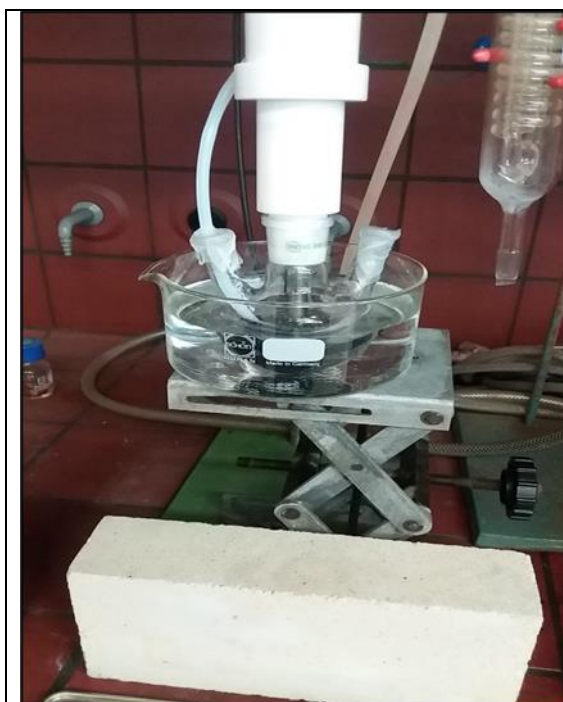
Στο συγκεκριμένο δείγμα επιλέχθηκε η ποσότητα σύνθεσης του GO να είναι  $m_{\text{GO}} = 200$  mg. Οι στοιχειομετρικές ποσότητες του μεταλλικού άλατος και με χρήση περίσσειας της αναγωγικής ένωσης που προκύπτουν είναι:

$$m_{\text{Co}} = 105.9 \text{ mg} \quad \text{και} \quad m_{\text{NaBH}_4} = 145.0 \text{ mg}$$

Η ποσότητα της αναγωγικής ένωσης πρέπει να είναι σε περίσσεια ώστε να υπάρχει βεβαιότητα ότι επαρκεί η ποσότητα της για την αναγωγή του Co αλλά και λόγω των απωλειών που μπορεί να υπάρξουν εξαιτίας των συνθηκών, π.χ αλληλεπίδραση με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Έτσι, αποφασίστηκε να προστεθούν περίπου  $\approx 100$  mg παραπάνω αναγωγικό από τη στοιχειομετρική ποσότητα.

### Διαδικασία σύνθεσης

Η αρχική ποσότητα του GO που επιλέχθηκε, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι 200 mg. Οι αρχικές ποσότητες που ζυγίστηκαν των αντιδρώντων σύμφωνα με τη στοιχειομετρία είναι  $m_{\text{αρχ}}(\text{Cobalt nitrate}) = 105.1 \text{ mg}$  και  $m_{\text{αρχ}}(\text{NaBH}_4) = 146.8 \text{ mg}$ . Αρχικά, έγινε η προετοιμασία της γυάλιας ανάμειξης/αναγωγής των ουσιών η οποία εμβυθίσθηκε σε παγόλουτρο ώστε να διατηρηθεί σταθερή χαμηλή θερμοκρασία ( $<40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) κατά τη διάρκεια της αναγωγής, καθώς η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται απότομα. Κατόπιν, για να εφαρμοσθεί μη οξειδωτικό περιβάλλον μέσα στη φιάλη ανάμειξης πραγματοποιήθηκε σύνδεση της παροχής Ar με τη φιάλη μέσω μιας ελαφρώς εναλλακτικής ρύθμισης της διάταξης, καθώς δεν υπήρχε διαθέσιμος σωλήνας σφράγισης-σύνδεσης του σωληνάριου του Ar με τη φιάλη στο εργαστήριο. Έτσι, συνδέθηκε η χαμηλή παροχή Ar στο ένα στόμιο της φιάλης την οποία στεγανοποιήσαμε όσο ήταν δυνατόν με parafilm. Με τον ίδιο τρόπο σφραγίσθηκε και το άλλο στόμιο της τριστομικής φιάλης ανάμειξης που χρησιμοποιήθηκε αφού ανοίξαμε σε αυτή, όμως, μια μικρή οπή ώστε να ξεφεύγει το αέριο.



*Εικόνα 32 – Η σύνδεση της παροχής Ar με τη φιάλη με τη χρήση parafilm στα δύο στόμια*

Αφού ρυθμίστηκε η παροχή του Ar, αφήσαμε να διοχετευθεί αέριο για περίπου  $\approx 30 \text{ min}$  ώστε να εκδιωχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο το οξυγόνο μέσα στο περιβάλλον της φιάλης ανάμειξης.

Οι ζυγίσεις έγιναν σε μικρά πλαστικά σκαφίδια με τη χρήση του ηλεκτρονικού ζυγού. Πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση των αντιδρώντων σε 10 ml απιονισμένου νερού σε ξεχωριστά ποτήρια ξέσεως. Τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για  $\approx 30$  sec το κάθε ποτήρι για καλύτερη διάλυση των στερεών. Κατόπιν, έγινε *ταυτόχρονη* ανάμειξη των διαλυμάτων Cobalt Nitrate και GO μέσα στη φιάλη αναγωγής όπου ενεργοποιείται ηχοβόλιση του μίγματος σε ένταση 30%, δηλαδή  $\approx 150$  W, για  $t = 2$  h και έγινε, αμέσως μετά, προσθήκη στάγδην του διαλύματος αναγωγικού  $\text{NaBH}_4$ . Η θερμοκρασία του μίγματος εμφάνισε απότομη αύξηση κατά τη διάρκεια προσθήκης του αναγωγικού, περίπου  $5-7$  °C, αλλά με χρήση πάγου διατηρήθηκε σε σταθερά χαμηλό εύρος ( $30 - 40$  °C).

Μετα το πέρας των 2 h της ηχοβόλισης, παραλαμβάνεται το προϊόν σε μορφή ενός κολλοειδούς διαλύματος μαύρου χρώματος το οποίο περιέχει προσκολλημένα σωματίδια Co σε σωματίδια οξειδίου του γραφενίου με παρουσία  $\text{H}_2\text{O}$ . Έπειτα, πραγματοποιείται φυγοκέντρηση του προϊόντος ώστε να διαχωρισθεί ο διαλύτης με την διαλυμένη ουσία του νανοςύνθετου υλικού που μας ενδιαφέρει. Μεταφέρεται ορισμένη ποσότητα του μαύρου διαλύματος σε φιάλη φυγοκέντρησης (tube) έως ότου παραληφθεί όσο περισσότερη ποσότητα γίνεται από τη διαδικασία. Η φυγοκέντρηση ρυθμίστηκε σε 3000 rpm, και πραγματοποιήθηκε  $N=3$  φορές από  $t=20$  min την κάθε φορά (συνολικά  $t=60$  min όλη η διαδικασία).

Μετα τη διαδικασία της φυγοκέντρησης, ακολουθεί ξήρανση του δείγματος για εξάτμιση του υπολειπόμενου διαλύτη σε φούρνο για  $t \approx 24$  h σε θερμοκρασία  $T = 100$  °C. Την επόμενη μέρα, παραλήφθηκε το δείγμα και μεταφέρθηκε το στερεό ίζημα σε γουδί για λειοτρίβιση και, έπειτα, ζύγιση του ώστε να προσδιορισθεί η τελική ποσότητα του σύνθετου και η ποσοτική απόδοση της διαδικασίας. Η τελική ποσότητα του προϊόντος που ζυγίστηκε ήταν 220.9 mg.

## Ηχοχημική σύνθεση 2<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO

Στην σύνθεση του 2<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO επιλέχθηκε μικρότερη αρχική ποσότητα οξειδίου του γραφενίου 100 mg. Οι αντίστοιχες στοιχειομετρικές ποσότητες, λοιπόν, των άλλων αντιδρώντων που προέκυψαν είναι 60 mg για το νιτρικό κοβάλτιο και 125.7 mg σε περίσσεια για το αναγωγικό NaBH<sub>4</sub>.

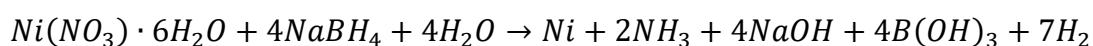
Η διαδικασία σύνθεσης αυτή τη φορά πραγματοποιήθηκε με ξεχωριστή διάλυση της πρόδρομης ουσίας νιτρικού κοβαλτίου και του GO στη φιάλη αναγωγής. Αρχικά, διοχετεύθηκε αέριο Ar στη φιάλη για 30 min για απομάκρυνση της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας οξυγόνου, αφού έγιναν ορισμένες ρυθμίσεις καλύτερης σταθεροποίησης του σωλήνα στη φιάλη. Ετοιμάστηκε το παγόλουτρο και, έπειτα, ζυγίσθηκαν 64 mg cobalt nitrate, διαλυτοποιήθηκαν σε 15 ml H<sub>2</sub>O και προστέθηκαν στη φιάλη ανάμειξης. Κατόπιν, διαλύθηκαν 125.9 mg αναγωγικού NaBH<sub>4</sub> σε 10 ml H<sub>2</sub>O και προστέθηκαν στάγδην στη φιάλη. Η θερμοκρασία πριν την προσθήκη του αναγωγικού είχε μετρηθεί  $T_{αρχ} \approx 15 \text{ }^\circ\text{C}$  και αμέσως μετά είχε αυξηθεί σε  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Το χρώμα του διαλύματος Cobalt από ελαφριά ερυθρό αλλάζει απότομα σε μαύρο μετά από την προσθήκη των πρώτων σταγόνων αναγωγικού. Η αλλαγή αυτή σηματοδοτεί και την έναρξη της διαδικασίας αναγωγής και πυρηνοποίησης ή, αλλιώς, του σχηματισμού νανοδομών. Η ηχοβόλιση του μίγματος διήρκησε για 1 h σε ένταση 23 % και η θερμοκρασία του διαλύματος που μετρήθηκε ήταν 25 °C.

Μετα την πάροδο της 1 h, λήφθηκε δείγμα του αναγόμενου μίγματος Co σε μικρό φιαλίδιο των 2 mL προς χαρακτηρισμό στο Zetasizer για τις σχηματιζόμενες νανοδομές. Κατόπιν, διαλύθηκαν 99.6 mg GO σε 10 mL νερού και προστέθηκαν στο μίγμα αναγωγής στη φιάλη ανάμειξης. Η ηχοβόλιση συνεχίσθηκε για ακόμη 1 h και η θερμοκρασία με διατήρηση του παγόλουτρου μετρήθηκε  $\approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Έτσι, μετά την πάροδο και των δύο συνολικά ωρών ηχοβόλισης του μίγματος παραλάβαμε το προϊόν της αναγωγής.

Ακολούθησε φυγοκέντρηση ( $N = 2$  φορές) των  $t = 20$  min σε ένταση 23 % του οργάνου. Έπειτα, το δείγμα τοποθετήθηκε στο φούρνο σε θερμοκρασία  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  για περίπου 24 h. Παραλήφθηκε, λοιπόν, το προϊόν την επόμενη μέρα μετά από την ξήρανση που υπέστη και κατόπιν λειοτρίβισης ζυγίσθηκε το προϊόν. Η ποσότητα που μετρήθηκε ήταν 83.9 mg προϊόντος.

## Σύνθεση μεταλλικού νανοσύνθετου Ni-GO

Η πρόδρομη μεταλλική ένωση που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις συνθέσεις είναι το Nickel Nitrate hexahydrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) και ο μηχανισμός αναγωγής του με την ένωση του  $\text{NaBH}_4$  είναι [119]:



Η επιλεγμένη αρχική ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100 mg GO οπότε οι θεωρητικές ποσότητες σύνθεσης των υπόλοιπων αντιδρώντων που προέκυψαν ήταν 49.4 mg Nickel nitrate και 125.7 mg αναγωγικού  $\text{NaBH}_4$ .

## Ηχοχημική σύνθεση 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO

Η διαδικασία σύνθεσης ακολούθησε τα βήματα των προηγούμενων συνθέσεων. Αρχικά, διοχετεύθηκε αέριο Ar για περίπου 30 min προς απομάκρυνση του οξυγόνου. Έπειτα, διαλύθηκαν 49.6 mg nickel nitrate σε 15 mL απιονισμένου  $\text{H}_2\text{O}$  και προστέθηκε στη φιάλη αναγωγής χωρίς προσθήκη οξειδίου του γραφενίου ακόμα. Στη φιάλη είχαν προστεθεί στην αρχή 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  διότι έγινε χρήση μεγαλύτερης φιάλης ανάμειξης σε αυτές τις συνθέσεις και ήταν απαραίτητο για να γίνει χρήση του καθετήρα των υπερήχων. Διαλύθηκε με τη σειρά του 129.0 mg αναγωγικό  $\text{NaBH}_4$  σε 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  και προστέθηκε στάγδην. Η θερμοκρασία πριν την πρόσθεση μετρήθηκε στους  $\approx 15^\circ\text{C}$  και μετα σημείωσε αύξηση σε  $22^\circ\text{C}$ . Παρατηρήθηκε η απότομη αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε μαύρο, όπως και στη προηγούμενη σύνθεση μετά την προσθήκη του αναγωγικού. Η ηχοβόλιση ρυθμίστηκε για 1 h σε ένταση 28% του οργάνου των υπερήχων.

Μετά την πάροδο της 1 h ελήφθη δείγμα του αναγόμενου μίγματος Ni σε μικρό φιαλάκι για χαρακτηρισμό σε Zetasizer. Η συγκέντρωση του Ni στο φιαλάκι ήταν 0.085 M. Κατόπιν, διαλύθηκαν 100.6 mg GO σε 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  και προστέθηκαν στην φιάλη αναγωγής. Η ηχοβόλιση συνεχίστηκε για ακόμη 1 h και η θερμοκρασία διατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια σε μια σταθερή τιμή των  $\approx 25^\circ\text{C}$ . Παρελήφθη, έπειτα, η φιάλη με το προϊόν και οδηγήθηκε σε φυγοκέντρηση. Η φυγοκέντρηση ρυθμίστηκε σε N=2 φορές των 20 min. Αμέσως μετά, το δείγμα τοποθετήθηκε στο φούρνο στους  $\approx 100^\circ\text{C}$  και αφέθηκε να ξηραθεί για περίπου 24 h.





Εικόνα 33 – Απότομη αλλαγή χρώματος σε μαύρο μετά τη προσθήκη του αναγωγικού

Την επόμενη μέρα, παρελήφθη το προϊόν και ακολούθησε λειοτρίβιση και ζύγιση του. Η ποσότητα που ζυγίσθηκε ήταν 91.9 mg προϊόντος.

### Ηχοχημική σύνθεση 2<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO

Στην τελευταία σύνθεση νανοσύνθετου Ni-GO πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη ανάμειξη της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης με το GO ακολουθώντας τη διαδικασία του 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO. Προστέθηκαν, αρχικά, 20 mL H<sub>2</sub>O στη φιάλη αναγωγής και διοχετεύθηκε με Ar για 30 (min). Ακολούθως, διαλύθηκαν 53.4 mg σε 15 mL H<sub>2</sub>O και 103.5 mg GO σε 15 mL H<sub>2</sub>O, τα οποία αναμείχθηκαν στη φιάλη αναγωγής. Κατόπιν, αρχίζει η ηχοβόλιση και η πρόσθεση στάγδην 127.8 mg του αναγωγικού. Οι υπέρηχοι

διήρκησαν για 2 h σε 30% έντασης του οργάνου. Η θερμοκρασιακή αύξηση που μετρήθηκε ήταν παρόμοια με των υπολοίπων συνθέσεων, περίπου 16 σε 25 °C.

Η λήψη δείγματος για Zetasizer με τη συγκεκριμένη διαδικασία σύνθεσης δεν εξυπηρετεί κάποιο σκοπό καθώς το GO διαλύθηκε ταυτόχρονα με το μεταλλικό άλας στη φιάλη αναγωγής και, έτσι, είναι αδύνατος ο στοχευμένος προσδιορισμός σχηματιζόμενων νανοδομών του μετάλλου στο μίγμα, καθώς το οξείδιο του γραφενίου εμποδίζει τον χαρακτηρισμό, όπως και στη σύνθεση του 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO. Μετά το πέρας των 2 h ακολούθησε φυγοκέντρηση στις ίδιες συνθήκες με τη σύνθεση του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO και το δείγμα τοποθετήθηκε για ξήρανση στους 75 °C για 24 h. Την επόμενη μέρα, παρελήφθη το αποξηραμένο προϊόν και, έπειτα από λειοτρίβιση, ζυγίσθηκε. Η τελική ποσότητα προϊόντος που προέκυψε ήταν 116.2 mg.



*Εικόνα 34 – Λειοτρίβιση του προϊόντος στο γουδί*



*Εικόνα 35 – Το αποξηραμένο προϊόν (σκόνη) προς λειοτρίβιση*

## 8. Ηλεκτροχημικές δοκιμές – Full Cell Tests

Οι κύριες ποσότητες που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της μπαταρίας είναι το ρεύμα (A) και η τάση (V). Οι βασικές κατηγορίες δοκιμών που μπορούν να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την λειτουργικότητα της μπαταρίας είναι: 1) Γαλβανοστατικές / Ποτενσιοστατικές τεχνικές και 2) Γαλβανοδυναμικές/Ποτενσιοδυναμικές τεχνικές. Στην πρώτη ομάδα τεχνικών εφαρμόζεται συγκεκριμένη σταθερή τιμή για το ρεύμα (Γαλβανοστατικό) ή την τάση (Ποτενσιοστατικό) για ένα χρονικό διάστημα και καταγράφεται η απόκριση της άλλης τιμής (τάση ή ρεύμα). Στη δεύτερη ομάδα τεχνικών το ρεύμα ή η τάση μεταβάλλονται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου και καταγράφεται η επίδραση στην άλλη ποσότητα. Η εκτίμηση της απόδοσης μιας μπαταρίας εξαρτάται όχι μόνο από τα εξαρτήματα του συστήματος αλλά και από τις συνθήκες εργασίας (π.χ. εφαρμοζόμενο ρεύμα ή ρυθμός φόρτισης και εκφόρτισης) καθώς και τους κύκλους της δοκιμής ή την διάρκεια του πειράματος κλπ.

Στην παρούσα εργασία, οι ηλεκτροχημικές δοκιμές που έγιναν αποσκοπούν στην αξιολόγηση των σύνθετων καταλυτών (Ni-GO και Co-GO) ως ηλεκτρόδια καθόδου σε συνθήκες αποφόρτισης και φόρτισης της μπαταρίας, καθώς και την εκτίμηση της επαναφορτιζόμενης λειτουργίας τους μέσω κυκλικών δοκιμών. Συνοπτικά, θα παρουσιαστούν παρακάτω οι βασικές μέθοδοι-δοκιμές που χρησιμοποιήθηκαν.

### Σταθεροποίηση (Preconditioning) της μπαταρίας

Το πρώτο μέγεθος το οποίο καταγράφεται στην αξιολόγηση της μπαταρίας είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) του κελιού. Το OCV εκφράζει τη διαφορά τάσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου όταν δεν εφαρμόζεται ρεύμα. Θεωρητικά, η τάση που μπορεί να παρέχει ένα ZAB είναι περίπου 1,667 V, αλλά πειραματικά οι μπαταρίες Zinc-Air, συνήθως, εμφανίζουν τάση ανοιχτού κυκλώματος γύρω στα 1,35 V [120]. Έτσι, λοιπόν, η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι η πρώτη τιμή που καταγράφεται για περίπου 1 h, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η καλή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των εξαρτημάτων του ZAB. Έπειτα, καταναλώνεται χαμηλή ποσότητα ρεύματος (-1mA) για γαλβανοστατική εκφόρτιση της μπαταρίας και μετά εφαρμόζεται χαμηλή ποσότητα ρεύματος (+1mA) για γαλβανοστατική φόρτιση της. Αυτή η ελαφριά προκατεργασία αποσκοπεί στο σταδιακό σχηματισμό του στρώματος ενδιάμεσης φάσης του στερεού ηλεκτρολύτη (SEI). Η προκατεργασία εκφόρτισης και φόρτισης της μπαταρίας διαρκεί συνολικά περίπου 2 h.

## Primary Battery Testing

Αρχικά, η πρώτη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε ονομάζεται Γαλβανοδυναμική Πόλωση και στοχεύει στην αποκάλυψη των απωλειών τάσης του ηλεκτροδίου λειτουργίας (πτώση του  $E_{we}$ ) σε σχέση με τις διακυμάνσεις του ρεύματος (κλιμακωτή αυξομείωση του  $I$ ). Μέσω αυτής της δοκιμής μπορεί να εκτιμηθεί η υπέρταση όταν το ρεύμα μεταβάλλεται κλιμακωτά στα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα. Οι αποκρίσεις τάσης απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα τάσης-έντασης ( $V-I$ ) και ονομάζονται καμπύλες πόλωσης εκφόρτισης και φόρτισης αντίστοιχα. Η υπέρταση (voltage gap) μεταξύ των δύο καμπυλών πόλωσης δίνει μια πρώτη εικόνα του μεγέθους των απωλειών τάσης και ιδανικά πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο περιορισμένο.

Ένα επιπλέον σημαντικό μέγεθος που μπορεί να μετρηθεί από αυτά τα γαλβανοδυναμικά διαγράμματα είναι η Πυκνότητα Μέγιστης Ισχύς (Peak power Density,  $W/kg$ ), η οποία ορίζεται ως η μέγιστη τιμή της καμπύλης πυκνότητας ισχύος (Power Density) η οποία κατασκευάζεται ως εξής:

- $Power\ Density = (V) * Πυκνότητα\ ρεύματος\ (A/kg)$

Η πυκνότητα μέγιστης ισχύς αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα σύγκρισης της αποδοτικότητας μεταξύ διαφορετικών μπαταριών ZABS.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο προσδιορισμός του διαγράμματος προφίλ έντασης-τάσης (voltage profile), στην αποφόρτιση (discharging) αλλά και στην φόρτιση της μπαταρίας. Μέσω αυτής της δοκιμής λαμβάνεται και χρησιμοποιείται μια υψηλή τιμή έντασης ρεύματος από το αντίστοιχο διάγραμμα η οποία δεν επιφέρει την “κατάρρευση” της μπαταρίας, δηλαδή την πτώση της τάσης σε επίπεδα χαμηλότερα των 0.8-1.0 V. Έτσι, για να ακολουθήσει η δοκιμή της πλήρης αποφόρτισης της μπαταρίας (galvanostatic full discharge) πρέπει να προσδιορισθεί η τιμή της έντασης ( $I$ ) η οποία θα χρησιμοποιηθεί. Η επόμενη, λοιπόν, πειραματική δοκιμή είναι η πλήρη αποφόρτιση της μπαταρίας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μέσω της οποίας μπορούν να προσδιορισθούν η πραγματική χωρητικότητα της μπαταρίας (Capacity σε Ah), η Specific Capacity (σε Ah/kg) αναφορικά με την μάζα του ηλεκτροδίου του Zn, καθώς και η τάση λειτουργίας της μπαταρίας (Operating Voltage,  $V_w$ ). Κατά τη διάρκεια της πλήρης αποφόρτισης της μπαταρίας, η δοκιμή επηρεάζεται σημαντικά στην επιλεγμένη ένταση του ρεύματος ( $I$ ) που αναφέρθηκε παραπάνω. Με εφαρμογή αυτής της έντασης παρατηρείται η πτώση της τάσης της μπαταρίας έως ότου δημιουργηθεί ένα πλατώ, δηλαδή έως ότου σταθεροποιηθεί. Η τιμή που αντιστοιχεί εκεί είναι η τάση λειτουργίας της μπαταρίας και θεωρητικά δεν πρέπει να παραμένει σχεδόν παράλληλη με τον άξονα των  $X$ , καθώς η συνεχής μείωση της εκφράζει

αδυναμία του καταλύτη. Η διαδικασία, συνήθως, συνεχίζεται μέχρι η μπαταρία να μην μπορεί να παράγει άλλη τάση και παρατηρηθεί πτώση της τάσης στο διάγραμμα σε χαμηλές τιμές.

Η τελευταία δοκιμή που πραγματοποιήθηκε αφορά την δυλειτουργικότητα (bifunctionality) και αφορά την λειτουργία επαναφορτισιμότητας (rechargeability) της μπαταρίας με χρήση του εκάστοτε καταλύτη. Η διαδικασία αποτελείται από σύντομους διαδοχικούς γαλβανοστατικούς κύκλους αποφόρτισης και φόρτισης της μπαταρίας, διάρκειας 20 min συνολικά έκαστος, μέσω των οποίων κατασκευάζεται ένα διάγραμμα (V-t). Οι παράμετροι που επηρεάζουν και καθορίζουν αυτή τη δοκιμή είναι η επιλεγμένη ένταση ρεύματος, καθώς και το πλήθος και η διάρκεια των κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης. Μέσω αυτής της διαδικασίας εξάγονται συμπεράσματα για την σταθερότητα και την ανθεκτικότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται, καθώς το χάσμα τάσης που εμφανίζεται ανάμεσα στις καμπύλες χρήζει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο και σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια των κύκλων [52].

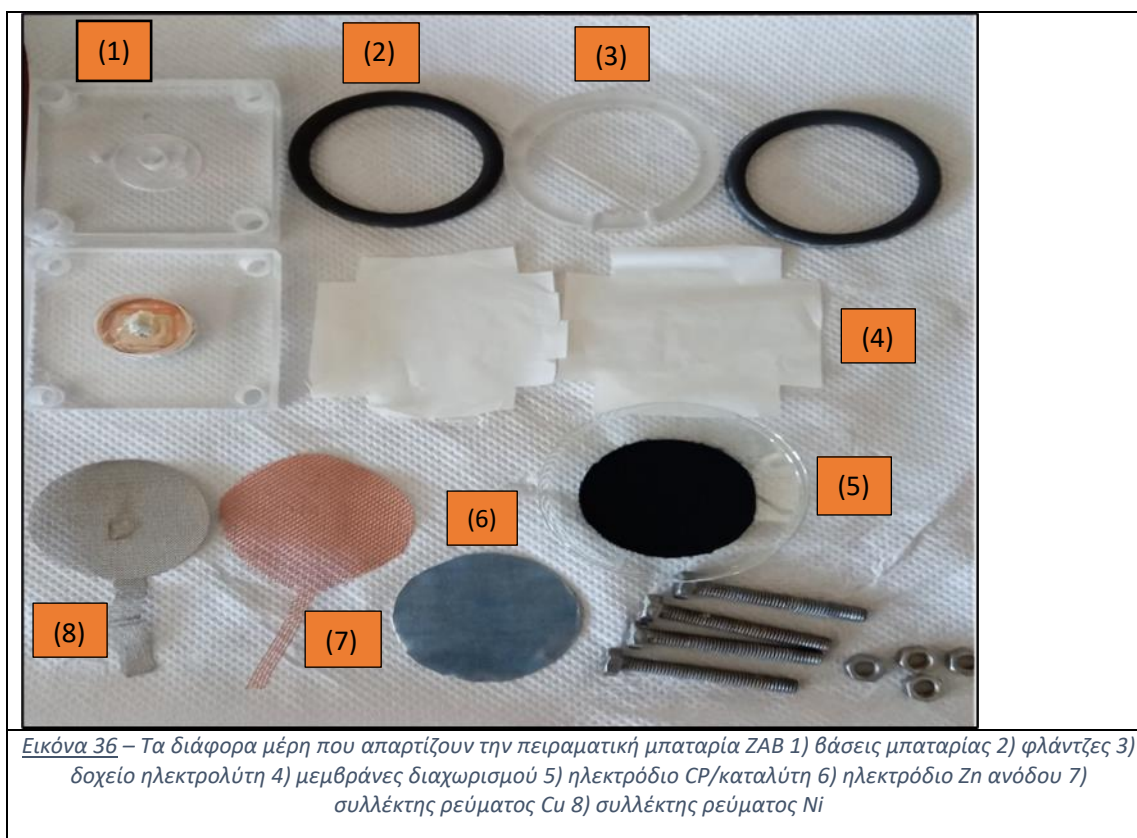
### Πειραματική διάταξη μπαταρίας – προετοιμασία

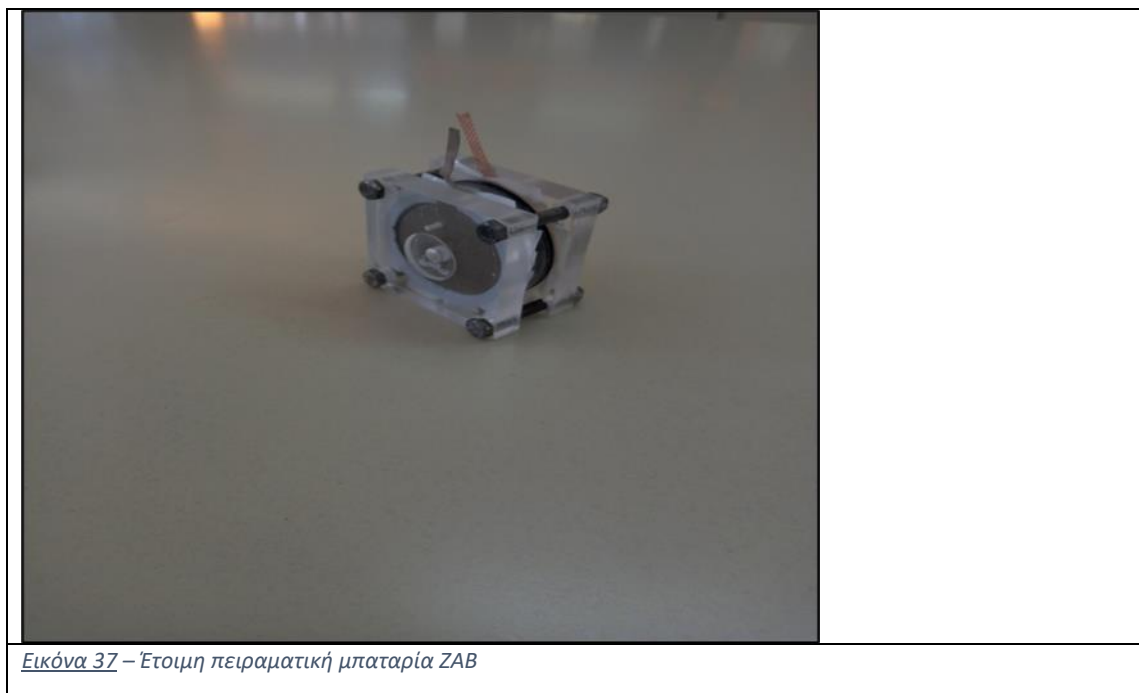
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις καταλύτες οι οποίοι συντέθηκαν εργαστηριακά μέσω της ηχοχημικής μεθόδου που περιεγράφηκε παραπάνω στην σύνθεση των καταλυτών. Οι καταλύτες αυτοί συγκεκριμένα είναι δύο καταλύτες Co-GO, όπου ο ένας συντέθηκε με ταυτόχρονη ανάμειξη της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης του Co με το οξείδιο του γραφενίου GO στη φιάλη αναγωγής (1<sup>ο</sup> δείγμα) ενώ ο δεύτερος συντέθηκε με μετέπειτα προσθήκη του GO αφού είχε προηγηθεί 1 h ηχοβόλιση του αναγόμενου μίγματος Co – NaBH<sub>4</sub>. Αντίστοιχα παρασκευάστηκαν και οι επόμενοι δύο καταλύτες χρησιμοποιώντας όμως ως πρόδρομη ένωση νιτρικό νικέλιο (nickel nitrate) ώστε να παραχθούν οι ζητούμενες νανοσύνθετες δομές Ni-GO.

Η προετοιμασία των ηλεκτροδίων-καταλυτών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του υγρού εμποτισμού. Συγκεκριμένα, η αναλογία που ακολουθήθηκε αναφέρεται σε χρήση 1 mg καταλύτη ανά 1 cm<sup>2</sup> επιφάνειας ηλεκτροδίου, οπότε στο πείραμα έγινε χρήση 13 mg καταλυτικής σκόνης τα οποία διαλύθηκαν σε διάλυμα αιθανόλης 1 mL με προσθήκη μικρής ποσότητας 5% w/w Nafion, δηλαδή 50 µL. Το Nafion αποτελεί χρήσιμη προσθήκη στο διάλυμα των καταλυτών διότι ωφελεί την ιονική αγωγιμότητα και προσφέρει σταθερότητα στα επεξεργασμένα με γραφένιο ηλεκτρόδια, όπως στην περίπτωση μας [121,122]. Το εκάστοτε διάλυμα, στη συνέχεια, υποβλήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 30-40 min με στόχο την καλύτερη διασπορά των συστατικών του και ως βάση του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιήθηκε Carbon Paper. Ο εμποτισμός πραγματοποιήθηκε στάγδην ώστε να εξαπλωθεί όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφα το διάλυμα στο CP και η διαδικασία έγινε σταδιακά με συνολικά 2-3 εμποτισμούς σε κάθε CP ώστε να εξαντληθεί το διάλυμα. Ενδιάμεσα, το διάλυμα υποβαλλόταν σε λουτρό υπερήχων μέχρι να στεγνώσει ελαφρά η βάση από τον προηγούμενο εμποτισμό. Τελικώς, το εμποτισμένο υγρό πλέον carbon paper

αφηνόταν να στεγνώσει-ξηραθεί ώστε να εξατμιστεί η αιθανόλη σε φούρνο θερμοκρασίας 70-80 °C για 1-2 h.

Η πειραματική μπαταρία ZAB, λοιπόν, που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροχημικές δοκιμές περιλαμβάνει, αρχικά, συλλέκτη ρεύματος από Cu στην άνοδο και συλλέκτη ρεύματος Ni στην κάθοδο αντίστοιχα. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιήθηκε πλακίδιο ψευδαργύρου Zn και ως ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιήθηκε το εμποτισμένο καταλυτικό carbon paper, η απόδοση του οποίου μελετάται με τις ηλεκτροχημικές δοκιμές που ακολούθησαν. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH 6M καθώς σε αυτή τη συγκέντρωση παρουσιάζει την υψηλότερη ιονική αγωγιμότητα [50,123] και στις δύο πλευρές του τοποθετήθηκαν δύο μεμβράνες μικροπόρων (Celgard 3401) ως διαχωριστές. Επιπλέον, στη διάταξη τοποθετήθηκαν και οι αντίστοιχες φλάντζες για την στεγανοποίηση του συστήματος και την αποτροπή διαρροής ηλεκτρολύτη. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 36 και Εικόνα 37):





## 9. Αποτελέσματα – Αποδόσεις καταλυτών

### Δείγμα 1<sup>ο</sup> : Co-GO

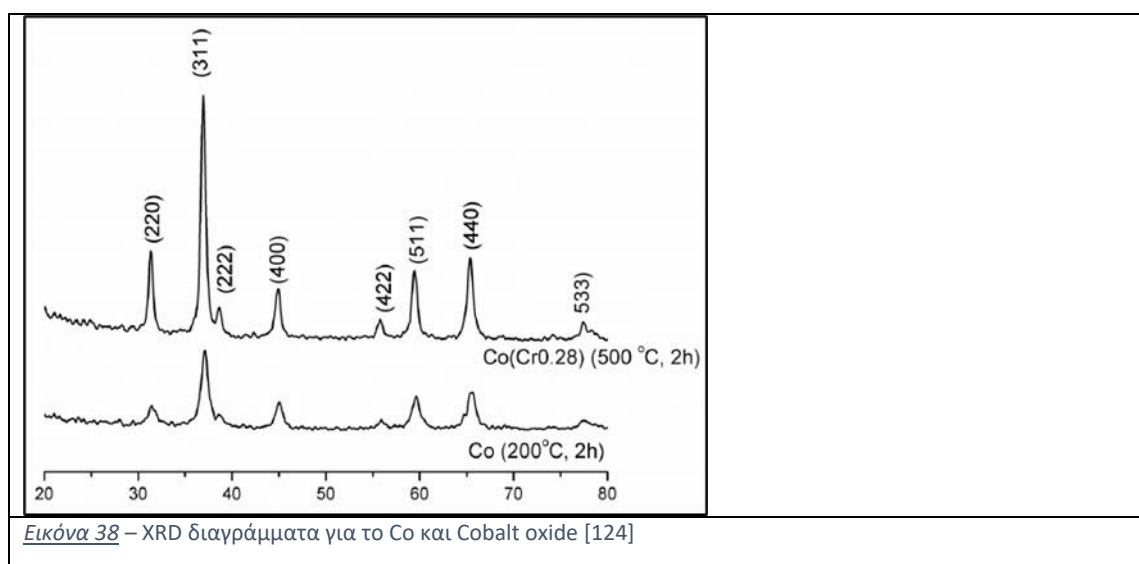
Αρχικώς, το τελικό προϊόν της σύνθεσης του 1<sup>ου</sup> δείγματος ζυγίσθηκε και προέκυψε 220.9 mg. Με βάση τις αρχικές ποσότητες του νιτρικού κοβαλτίου (105.1 mg) και του GO που χρησιμοποιήθηκε (200.9 mg), υπολογίσθηκε μια γενική ποσοτική απόδοση της σύνθεσης:

$$\alpha(\%) \approx 62 \%$$

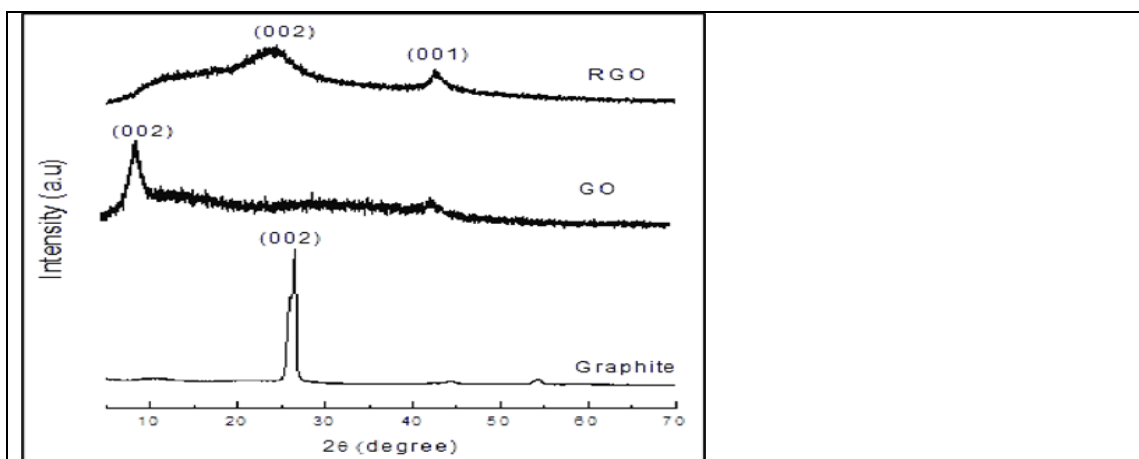
Οι απώλειες του υλικού που προέκυψαν αποτελούν αναπόφευκτη συνέπεια της κατακάθισης υλικού στην φιάλη αναγωγής, στις φιάλες φυγοκέντρωσης καθώς και ένα σημαντικό ποσοστό στην διαδικασία της λειοτρίβισης. Το ζύσιμο και η μεταφορά του στερεού δείγματος της σκόνης δεν είναι ποτέ πλήρως αποδοτικό οπότε έγινε προσπάθεια να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες κατά τη διάρκεια αυτών των διαδικασιών. Η απόδοση παρ' όλες τις απώλειες που συνέβησαν, προέκυψε σχετικά ικανοποιητική καθώς ξεπέρασε το 50% της ποσότητας που χρησιμοποιήθηκε.

## Ανάλυση XRD

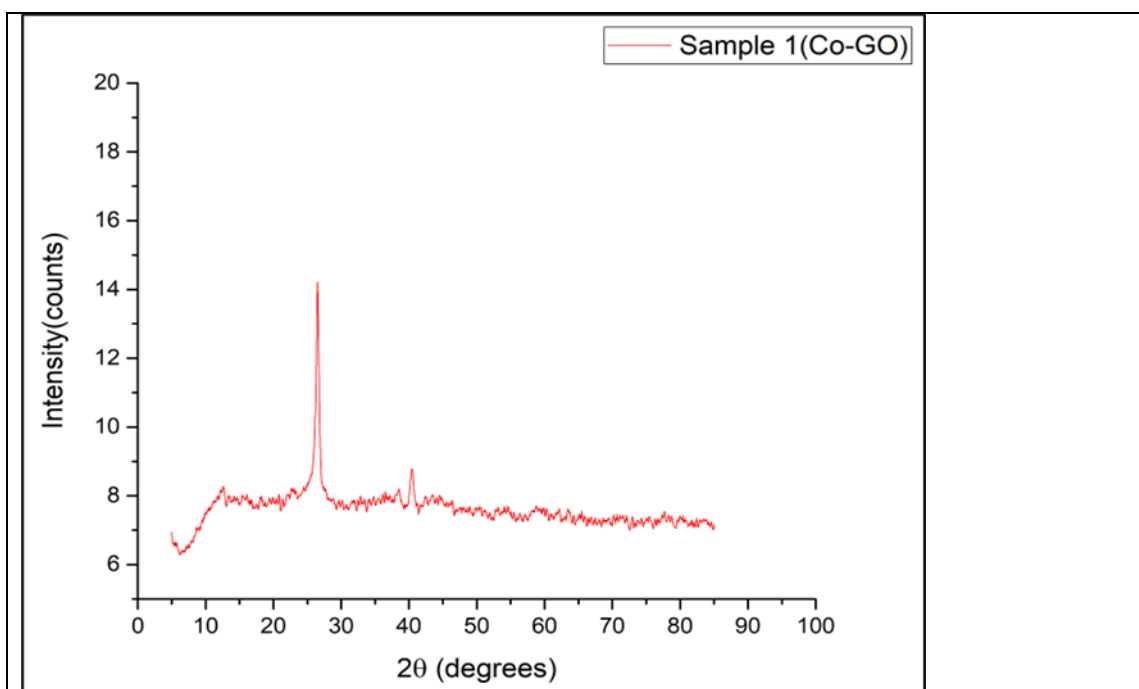
Παρακάτω (Εικόνα 38, Εικόνα 39) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD του γραφενίου στις διάφορες μορφές του καθώς και του κοβαλτίου ώστε υπάρξει ένα μέτρο σύγκρισης με τα αποτελέσματα του δείγματος Co-GO που μελετάται:







Εικόνα 39 – XRD διαγράμματα για τις μορφές του γραφίτη και του γραφενίου [125]



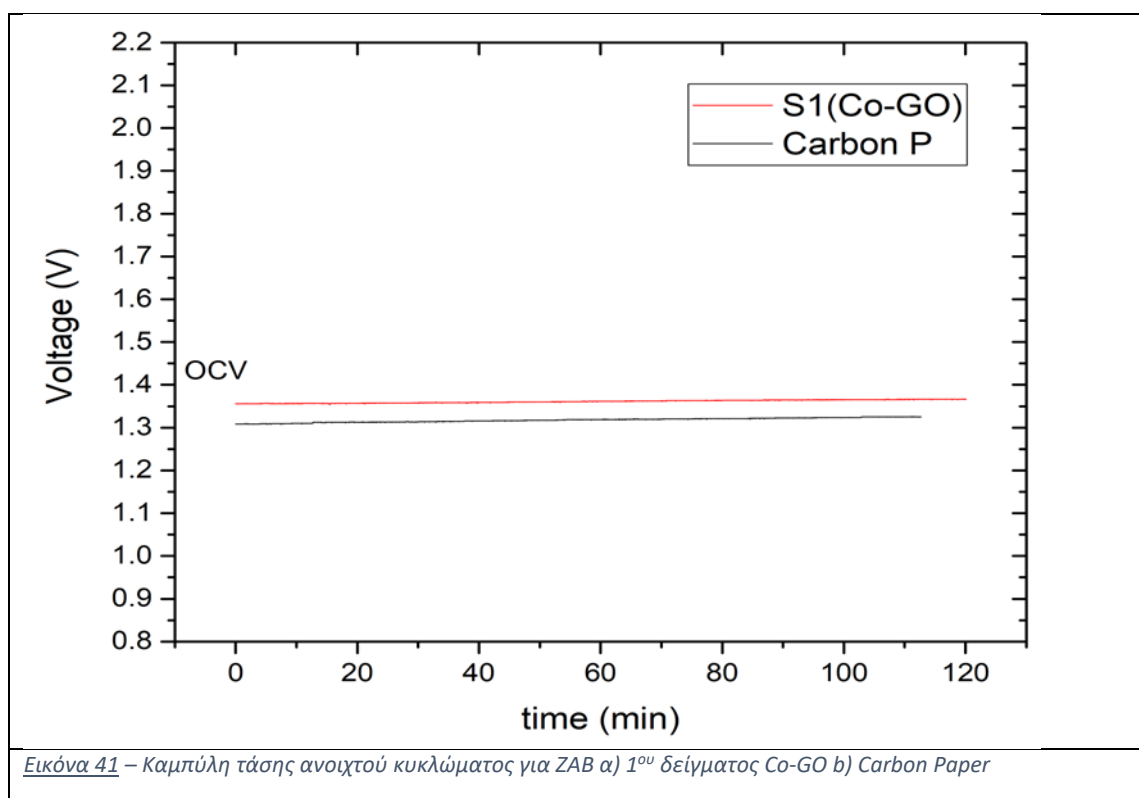
Εικόνα 40 – Διάγραμμα XRD για το 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα XRD του 1<sup>ου</sup> δείγματος (Εικόνα 40), διακρίνονται μόνο δύο κορυφές σε όλη την έκταση του. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του παραπάνω γραφήματος με τα βιβλιογραφικά γραφήματα XRD που παρατέθηκαν πιο πάνω (Εικόνα 38 και Εικόνα 39), εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο κορυφές που εμφανίζονται

αντιστοιχούν στο γραφένιο ενώ καμία κορυφή δεν φαίνεται να διακρίνει την παρουσία ενώσεων του Co. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή  $2\theta \approx 41^\circ$  κατά πάσα πιθανότητα αντιστοιχεί στην παρουσία αναγόμενου οξειδίου του γραφενίου (rGO) το οποίο αποτελεί ένδειξη της παράπλευρης αναγωγής του GO στη φιάλη ανάμειξης από το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε. Όσον αφορά την πρώτη οξεία κορυφή που εμφανίζεται σε  $2\theta \approx 26.5^\circ$ , αυτή αντιστοιχεί κατά πάσα πιθανότητα σε σχηματισμό γραφίτη στο προϊόν σύνθεσης. Έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να προκληθεί σύμπηξη και μη αντιστρέψιμες συσσωματώσεις του γραφενίου λόγω δυνάμεων Van der Waals, που μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και στον επανασχηματισμό γραφίτη [126,127,128]. Από τη μηδενική παρουσία κορυφών που αντιστοιχούν σε ενώσεις του Co, εξάγεται το συμπέρασμα ότι, λογικά, το GO κατά βάσιν συσσωματώθηκε και σχημάτισε φύλλα γραφίτη ενώ τα σωματίδια Co αγκιστρώθηκαν στην επιφάνεια ή άτακτα γύρω από τη δομή του γραφενίου ώστε σχηματίστηκαν άμορφες δομές χωρίς κρυσταλλική και οργανωμένη διάταξη. Η διασπορά του γραφενίου και οι συσσωματώσεις μπορούν να αποτραπούν, κατά πάσα πιθανότητα, με χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών οι οποίες αποτρέπουν την ανεπιθύμητη προσκόλληση σωματιδίων. Στην περαιτέρω ανάλυση και των επόμενων δειγμάτων, θα παρατηρηθεί η παρουσία ανεπιθύμητων συσσωματώσεων του GO όσο και στα μεταλλικά παραγόμενα σωματίδια κατά την χημική αναγωγή.

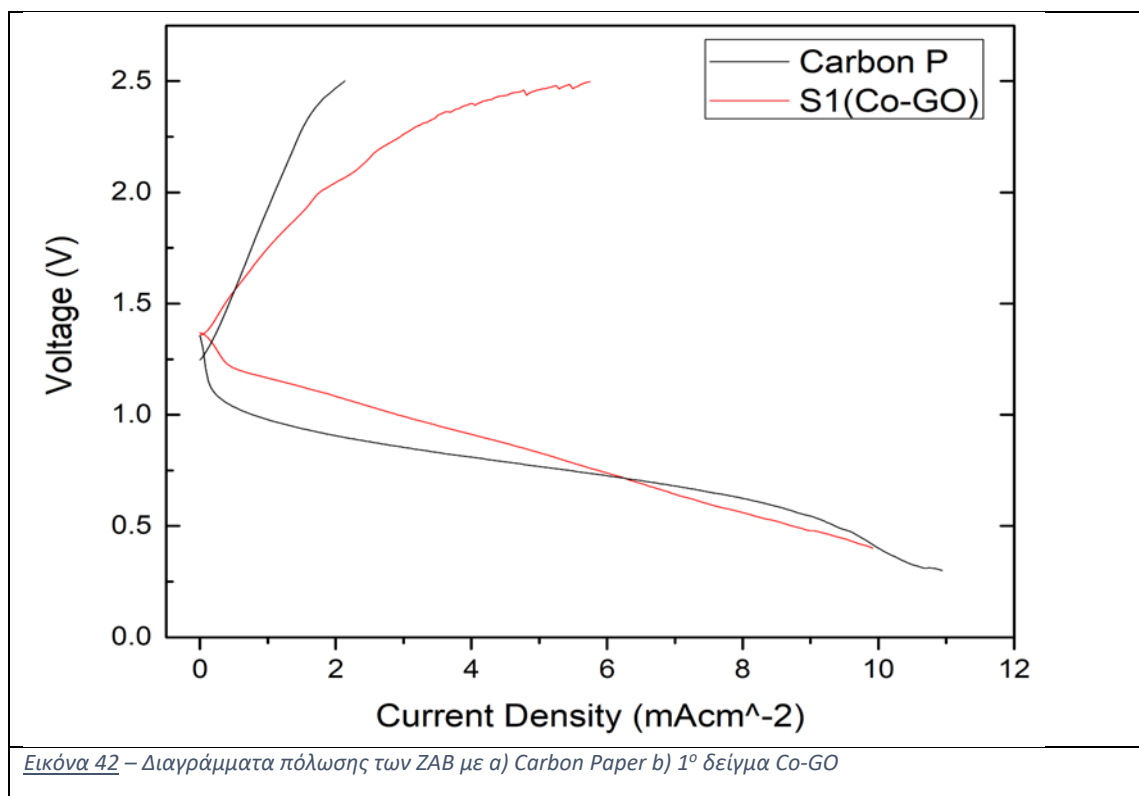
#### Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests

Αρχικά, για να γίνει ο βασικός έλεγχος της σωστής λειτουργίας της διάταξης μετά το στήσιμο της μετρήθηκε η τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) για 1-2 h, η οποία παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 41):



Από τις καμπύλες OCV που προέκυψαν (Εικόνα 41) φαίνεται ότι η διάταξη ZAB του 1<sup>ο</sup> δείγματος Co-GO εμφανίζει καλή συνδεσιμότητα στο σύνολο των μερών που την απαρτίζουν, καθώς η τάση OCV φαίνεται να προσεγγίζει τη θεωρητική τιμή τάσης ανοιχτού κυκλώματος αλλά και την πρακτική τιμή της OCV των 1.35 – 1.40 V. Μάλιστα, το 1<sup>ο</sup> δείγμα εμφανίζει καλύτερη σύνδεση διάταξης απ’ ότι η διάταξη του Carbon Paper.

Έπειτα, η μπαταρία δοκιμάστηκε σε χαμηλή ένταση του ρεύματος ( $\pm 1$  mA) για 2 h ώστε να επιβεβαιωθεί η φυσιολογική της λειτουργίας ενώ περνάει ρεύμα από τη διάταξη. Μετά το πέρας αυτής, ξεκίνησαν οι κύριες δοκιμές (full cell) με πρώτη τη γαλβανοδυναμική πόλωση της διάταξης. Οι γαλβανοδυναμικές καμπύλες παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 42).

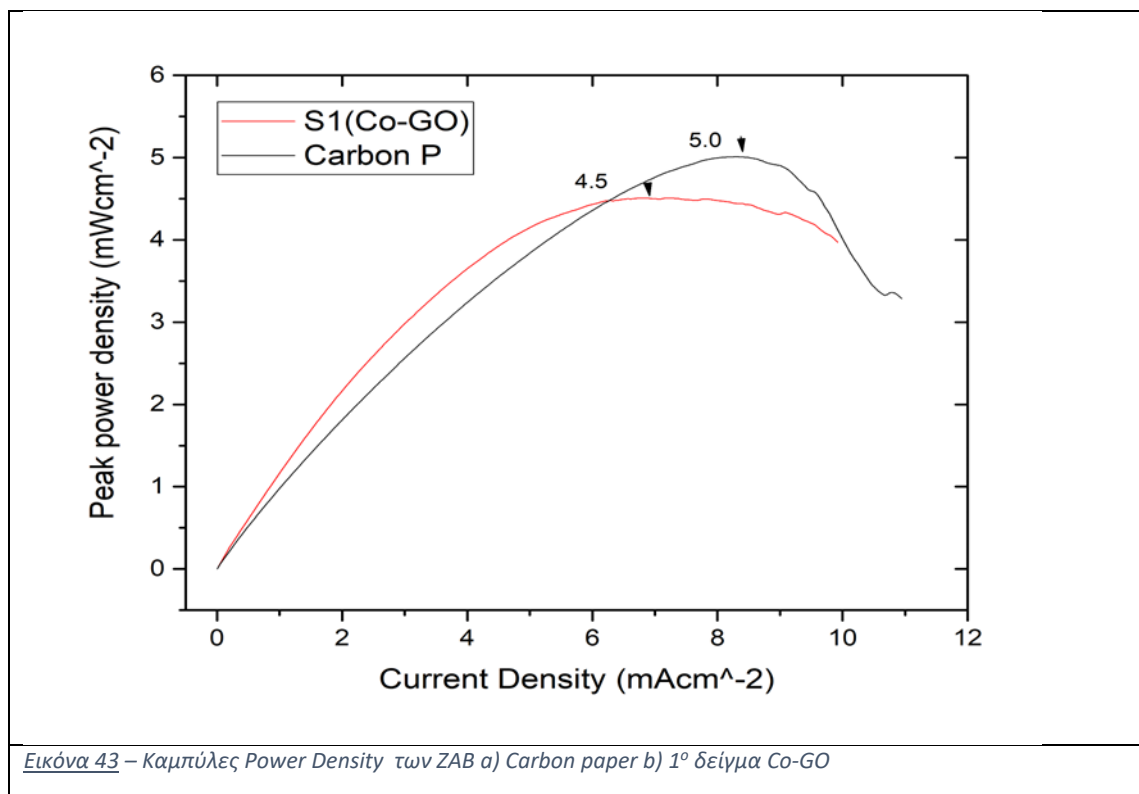


Εικόνα 42 – Διαγράμματα πόλωσης των ZAB με α) Carbon Paper β) 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO

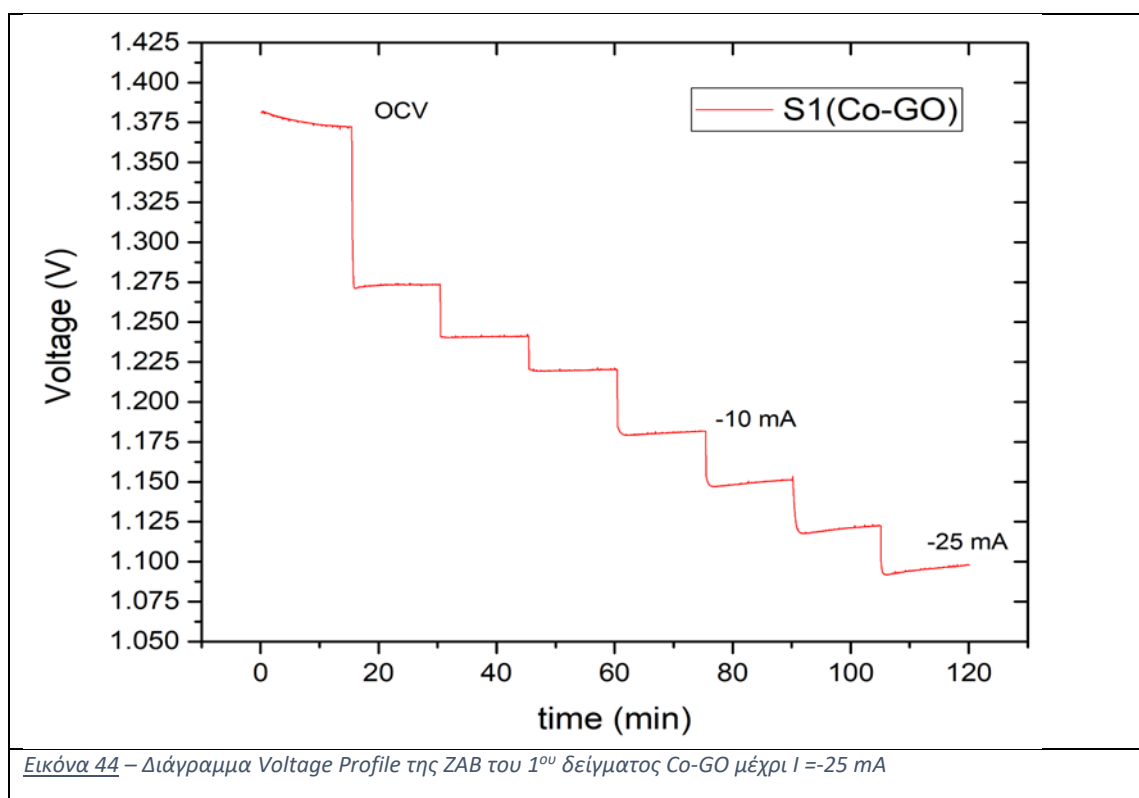
Το Carbon Paper, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 42), εμφανίζει μεγαλύτερη πολικότητα συγκριτικά με το εξεταζόμενο δείγμα, καθώς φαίνεται ότι με δράση 1-2 mA ρεύματος, η παροχή έχει ήδη μειωθεί σε τιμή μικρότερη του 1.0 V. Όπως είναι αναμενόμενο το πολικό χάσμα ανάμεσα στις μεταξύ καμπύλες των δειγμάτων αυξάνεται καθώς αυξάνονται και οι αντιστάσεις των διατάξεων με μεταβολή της έντασης του ρεύματος, μέχρι περίπου την τιμή των 6.5 mA όπου φαίνεται ότι η παρεχόμενη τάση του Carbon P ξεπερνάει αυτή του 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO. Μέχρι την τιμή αυτή της έντασης το 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO φαίνεται να έχει αρκετά χαμηλότερο χάσμα τάσης και καλύτερες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες (ORR και OER). Αυτή η αλλαγή δηλώνει ελαττωματική συμπεριφορά του 1<sup>ου</sup> καταλύτη τουλάχιστον στις υψηλότερες τιμές έντασης ρεύματος. Πάντως, το 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO φαίνεται να ευνοεί ως ένα βαθμό τις αντιδράσεις OER και ORR καθώς οι καμπύλες δεν δείχνουν μεγάλη απόκλιση από την OCV, τουλάχιστον σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος.

Η ξαφνική αυτή διαφορά στα ύψη των δύο καμπυλών όταν η ένταση ξεπερνάει τα 6 mA είναι εμφανής και στο παρακάτω διάγραμμα Ισχύς-Πυκνότητας ρεύματος (Εικόνα 43), όπου φαίνεται ότι το Carbon P μπορεί να υποστηρίξει μεγαλύτερη δυναμικότητα (Peak Power Density) των 5.0 mWcm<sup>-2</sup>, καθώς η απόδοση του δείγματος Co-GO αρχίζει και μειώνεται μετά την τιμή των 6 mA έντασης. Να σημειωθεί εδώ, βέβαια, ότι η μέγιστη

ισχύς που επιτυγχάνεται κοντά στη τιμή των  $8 \text{ mA/cm}^2$ , παρατηρείται σε τιμές τάσεις μικρότερες του  $1 \text{ V}$  οπότε η μπαταρία επι του πρακτέος δεν καθίσταται χρήσιμη.



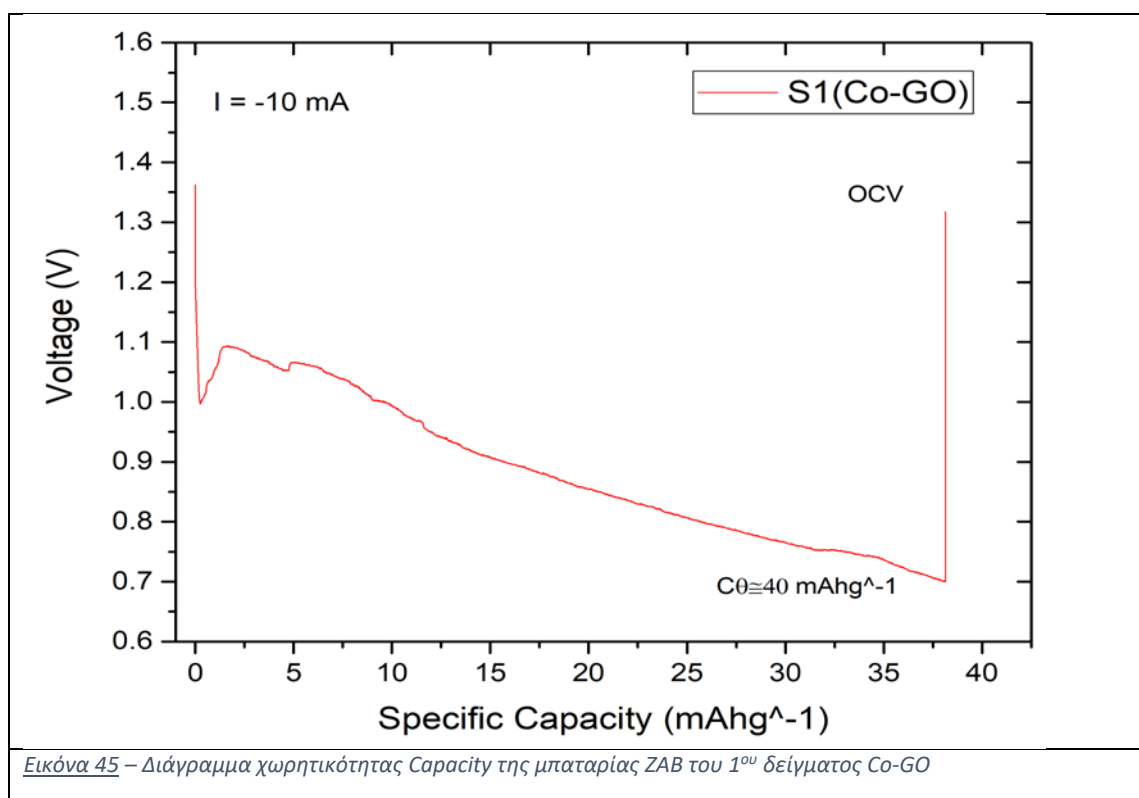
Ακολούθως, κατασκευάστηκε ένα προφίλ τάσης (Voltage Profile) για το 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO που μελετήθηκε μεταβάλλοντας την τιμή του ρεύματος για σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 44):



Εικόνα 44 – Διάγραμμα Voltage Profile της ZAB του 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO μέχρι  $I = -25$  mA

Το προφίλ τάσης που κατασκευάστηκε (Εικόνα 44) μάς παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τις απώλειες τάσης της μπαταρίας ανάλογα με την ένταση του ρεύματος που τη διαπερνάει, καθώς και επίσης, μας βοηθάει στην επιλογή της κατάλληλης τιμής έντασης ρεύματος για την πλήρη αποφόρτιση της μπαταρίας που θα ακολουθήσει. Γενικώς, ώστε να έχει πρακτική και ουσιαστική σημασία η δοκιμή της πλήρης αποφόρτισης της μπαταρίας, επιλέγεται η τιμή της έντασης μέσω της οποίας η μπαταρία θα μπορεί να παρέχει τάση μεγαλύτερη του 1.0 V. Με βάση αυτό, στην αρχή επιλέχθηκε η τιμή της αποφόρτισης να είναι  $-25$  mA αλλά η μπαταρία προέκυψε ανίκανη να παρέχει μια ικανοποιητική σταθερή τάση για κάποιο χρονικό διάστημα και, αντιθέτως, κατέρρευσε πολύ γρήγορα. Το αποτέλεσμα αυτό προέκυψε και στις αμέσως επόμενες μικρότερες τιμές της έντασης του ρεύματος έως ότου αποφασίσθηκε να αποφορτιστεί η διάταξη με τιμή του ρεύματος  $-10$  mA. Επιπλέον, κατά την πλήρη αποφόρτιση της διάταξης αποφασίσθηκε να παύσει η διαδικασία όταν η τάση έχει ελαττωθεί σε ένα διάστημα τιμών (0.6 – 0.8 V) ώστε να μην προκληθεί περαιτέρω αναντίστρεπτη φθορά των μερών της μπαταρίας.

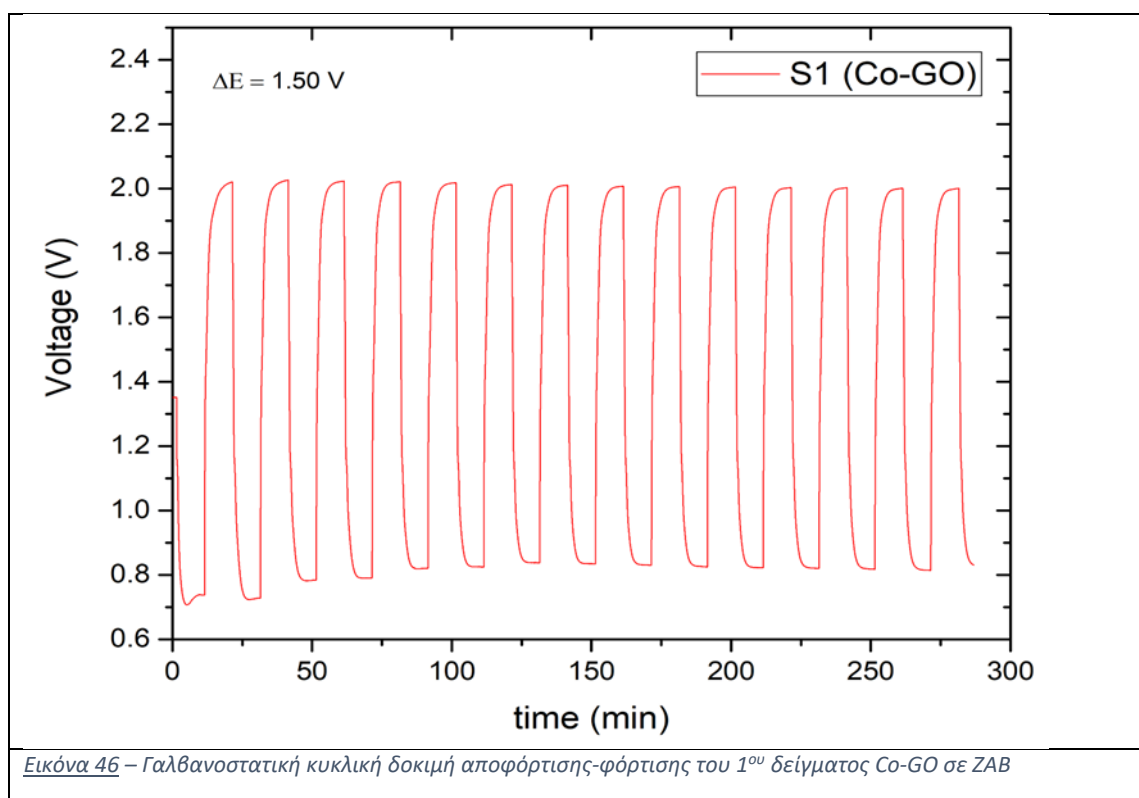
Το διάγραμμα χωρητικότητας της μπαταρίας κατά την πλήρη αποφόρτιση της παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 45):



Εικόνα 45 – Διάγραμμα χωρητικότητας Capacity της μπαταρίας ZAB του 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η συγκεκριμένη μπαταρία δεν απέδωσε ικανοποιητικά. Η διάταξη δεν απέκτησε μια σχετικά σταθερή τιμή τάσης κατά την αποφόρτιση της ενώ, αντιθέτως, παρουσίαζε μια συνεχή μείωση όπως φαίνεται και από την πτώση της καμπύλης. Το αποτέλεσμα αυτό δηλώνει ότι η μπαταρία αποδείχθηκε ανίκανη να παράγει μια σταθερή τιμή τάσης κατά το περισσότερο μέρος της αποφόρτισης της και, έτσι, κρίθηκε αναποτελεσματική. Ακόμα, φαίνεται ότι κατέρρευσε και σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα σε σχέση με τις προβλεπόμενες αποδόσεις των μπαταριών ZAB, αφού δεν κατάφερε να παράξει χωρητικότητα άνω των 40 mAhg<sup>-1</sup>.

Τελικώς, εξετάστηκε η δυλειτουργικότητα (bifunctionality) του 1<sup>ου</sup> δείγματος καταλύτη στη συγκεκριμένη διάταξη ZAB στις αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης-εξέλιξης του O<sub>2</sub> που λαμβάνουν χώρα (ORR και OER). Το κυκλικό γαλβανοστατικό γράφημα που παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 46) μας παρέχει πληροφορίες για την υπέρταση που παρουσιάζει η διάταξη, καθώς και τη σταθερότητα της συγκεκριμένης καταλυτικής διάταξης ZAB. Η τιμή της έντασης ρεύματος που εφαρμόστηκε ήταν 10 mA.



Εικόνα 46 – Γαλβανοστατική κυκλική δοκιμή αποφόρτισης-φόρτισης του 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO σε ZAB

Η υπέρταση (voltage gap) που προέκυψε, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 46), είναι περίπου 1.50 V. Η κυκλική δοκιμή παρουσιάζει μια σχετική σταθερότητα της διάταξης για τον, παρότι, μικρό αριθμό κύκλων που επιλέχθηκε. Όπως απεφάνθη και στη δοκιμή της πλήρης αποφόρτισης, η μπαταρία κατέρρευσε σχετικώς γρήγορα χωρίς να παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα, γεγονός το οποίο φαίνεται και στο συγκεκριμένο διάγραμμα εφόσον κατά την αποφόρτιση (discharge) της κυκλικής δοκιμής η τιμή της παρεχόμενης τάσης είναι μικρότερη των 0.9 V.

### Δείγμα 2<sup>ο</sup> : Co-GO

Αρχικώς, το τελικό προϊόν της σύνθεσης του 2<sup>ου</sup> δείγματος ζυγίσθηκε και προέκυψε 83.9 mg. Με βάση τις αρχικές ποσότητες του νιτρικού κοβαλτίου (64.0 mg) και του GO που χρησιμοποιήθηκε (100.3 mg), η γενική ποσοτική απόδοση της σύνθεσης είναι:

$$\alpha(\%) \approx 51 \%$$

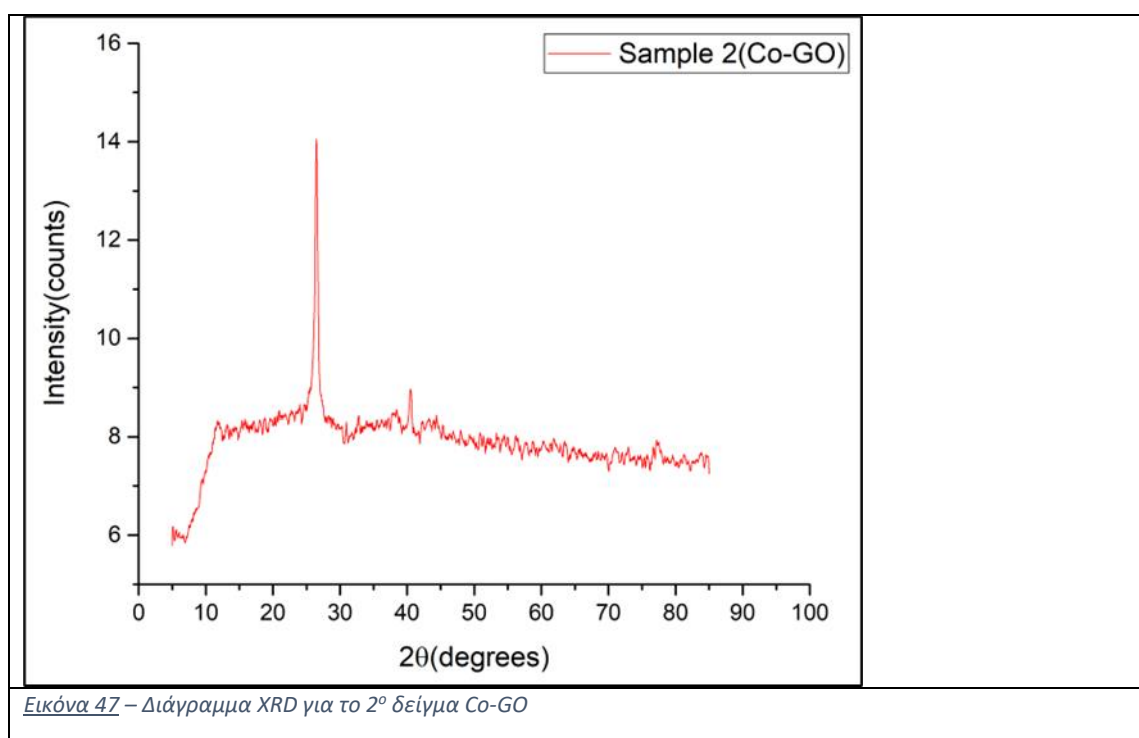
Οι απώλειες του υλικού που προέκυψαν αποτελούν συνέπεια της κατακάλισης υλικού στην φιάλη αναγωγής, στις φιάλες φυγοκέντρησης καθώς και στις απώλειες που



προκύπτουν από την διαδικασία της λειοτρίβισης. Ορισμένες φορές το υλικό έχει κατακαθίσει, ή κολλήσει, με τέτοιο τρόπο στα τοιχώματα της φιάλης κατά την φυγοκέντρωση, όπου μετά το πέρας της ξήρανσης είναι ουσιαστικά αδύνατον να αποκολληθεί υλικό, κυρίως στα ψηλά μέρη των πλάγιων τοιχωμάτων. Η απόδοση στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να είναι ελάχιστα άνω του 50 %, γεγονός το οποίο δηλώνει σημαντικές απώλειες κατά τη διάρκεια της σύνθεσης και της επεξεργασίας, τουλάχιστον σε σχέση με το 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO.

## Ανάλυση XRD και DLS

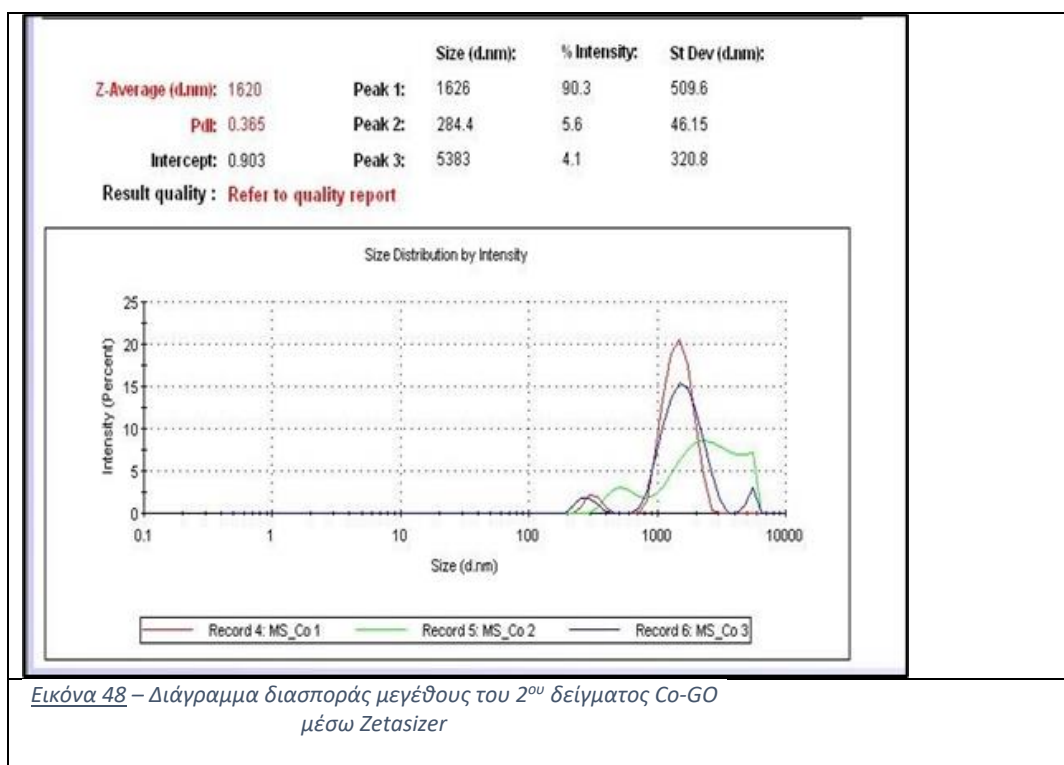
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD που ελήφθη για το 2<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO (Εικόνα 47):

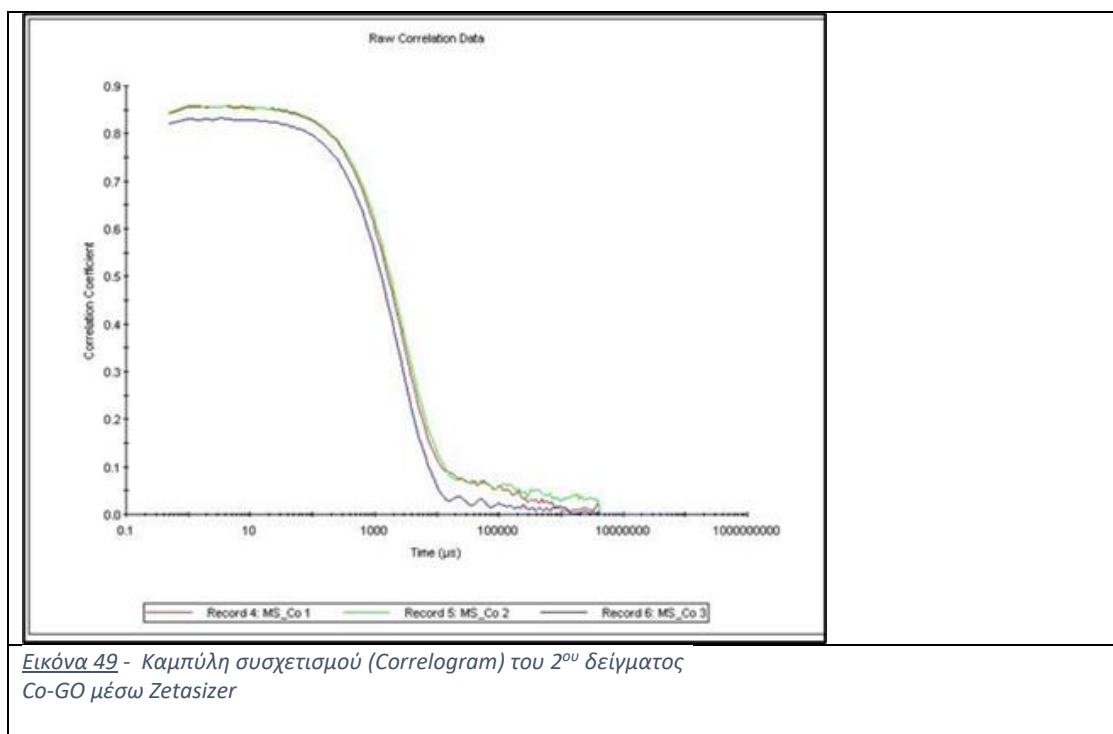


Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 47), οι κορυφές που προέκυψαν από την ανάλυση φαίνεται να είναι σχεδόν ταυτόσημες με του 1<sup>ου</sup> δείγματος που αναλύθηκε. Συγκεκριμένα, η 1<sup>η</sup> οξεία κορυφή σε  $2\theta \approx 26.5^\circ$  η οποία κατά πάσα πιθανότητα αντιστοιχεί στον επανασηματισμό γραφίτη μέσω συσσωματώσεων του γραφενίου λόγω δυνάμεων Van der Waals ενώ η 2<sup>η</sup> κορυφή σε  $2\theta \approx 41^\circ$  λογικώς αντιστοιχεί στην παρουσία

rGO ή, ενδεχομένως, και απλώς στο GO που χρησιμοποιήθηκε. Η ξεχωριστή ανάμειξη/προσθήκη της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης του νιτρικού κοβαλτίου και του GO κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, όπου έγκειται η διαφορά με το 1<sup>ο</sup> δείγμα, φαίνεται να μην επηρέασε το αποτέλεσμα ούτε να απέτρεψε με κάποιο τρόπο τις συσσωματώσεις που συνέβησαν.

Παρακάτω (Εικόνα 56) παρουσιάζονται τα διαγράμματα DLS που προέκυψαν μέσω ανάλυσης Zetasizer δείγματος σωματιδίων Co μετά από χημική αναγωγή και ηχοβόλιση 1 (h). Για την ανάλυση μικρής ποσότητας δείγματος (2 ml) πέτυχε η σωστή συγκέντρωση μέσω αραιώσης για χαρακτηρισμό.





Εικόνα 49 - Καμπύλη συσχετισμού (Correlogram) του 2<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO μέσω Zetasizer

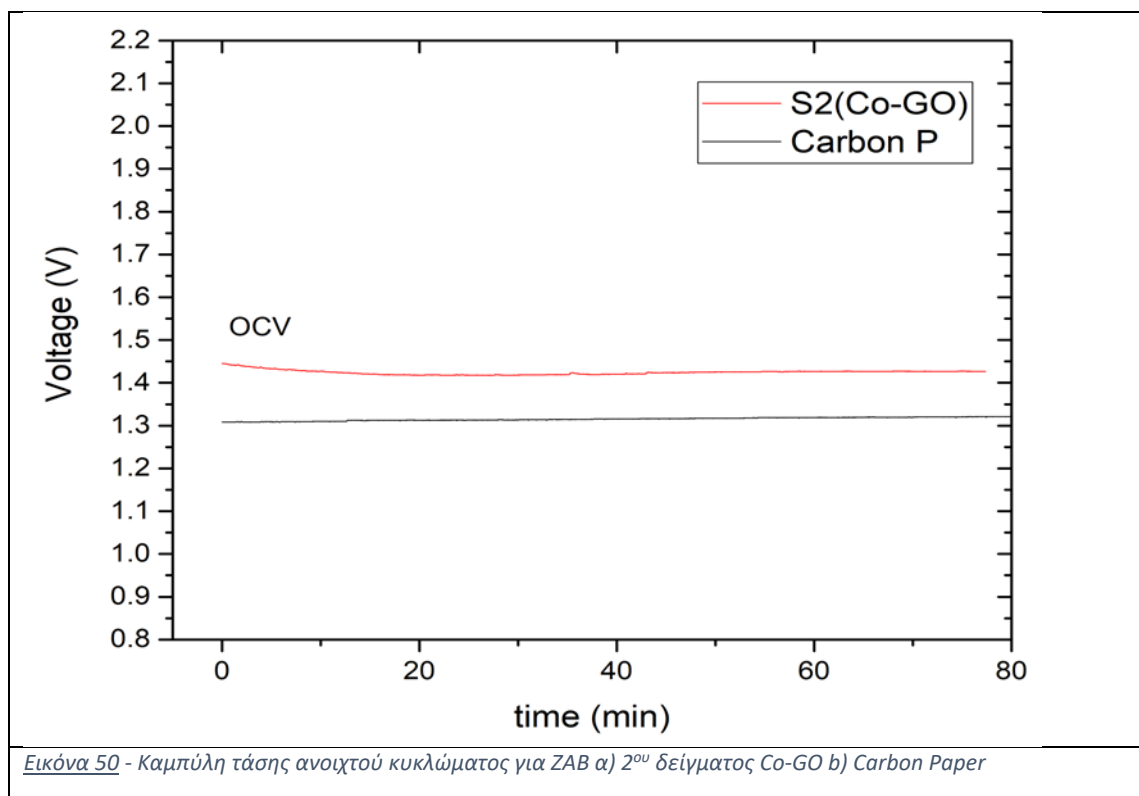
Λαμβάνοντας υπ' όψιν το διάγραμμα συσχετισμού της Εικόνα 57, γίνεται αντιληπτό ότι, κατά τη πλειονότητα τους, τα σωματίδια που υπάρχουν στο δείγμα είναι σχετικά μεγάλου μεγέθους καθώς η καμπύλη δεν μειώνεται απότομα στο αρχικό στάδιο αλλά η αναμενόμενη μείωση συμβαίνει όταν ο χρόνος έχει ξεπεράσει τα 1000 μs. Επιπλέον, οι αυξομειώσεις της καμπύλης που εμφανίζονται σε υψηλές τιμές χρόνου, δηλαδή προς το τέλος του διαγράμματος, δηλώνουν μη τυχαίες κινήσεις των σωματιδίων οι οποίες οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα σε κατακρήση ιζήματος λόγω ανεπιθύμητων συσσωματώσεων (sedimentation).

Επίσης, από τις τρεις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Zetasizer προέκυψαν τα αποτελέσματα του διαγράμματος διασποράς μεγέθους του δείγματος της Εικόνα 56. Από τα δύο βασικά μεγέθη που αναλύονται σε αυτό το γράφημα είναι εμφανές ότι το δείγμα παρουσιάζει σχετικά υψηλή πολυδιασπορά και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που περιέχει ξεπερνούν τα 1500 nm. Γενικώς, το σημείο αναφοράς της συγκεκριμένης ανάλυσης όσον αφορά τον δείκτη πολυδιασποράς (Pdi) που μετράται είναι ότι μια ικανοποιητική τιμή πολυδιασποράς του δείγματος είναι με  $Pdi < 0.2$ , όπως έχουν αναφέρει βιβλιογραφικές πηγές [129,130]. Σε αντίθεση με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, μέσω της ανάλυσης αυτής ελήφθησαν σημαντικές ενδείξεις ότι, κατά την πλειονότητα τους, τα σωματίδια του δείγματος, όχι μόνο δεν ανήκουν στην νανοκλίμακα μεγέθους (<100 nm) αλλά πλέον ανήκουν στην μικροκλίμακα (>1000 nm). Έτσι, λαμβάνοντας υπ' όψιν και τα δύο διαγράμματα που προέκυψαν από την παραπάνω ανάλυση, είναι εμφανές ότι στο

δείγμα έχουν συμβεί ανεπιθύμητες συσσωματώσεις. Γενικά, στις πειραματικές έρευνες σύνθεσης νανοσωματιδίων, είναι γνωστό ότι τα νανοσωματίδια αποτελούν αρκετά ασταθείς δομές, ιδιαίτερα σε συστήματα σχετικά υψηλής ενέργειας, όπως στις ηχοχημικές συνθέσεις. Όσο μικρότερο είναι το σωματίδιο, τόσο μεγαλύτερη η επιφανειακή ενέργεια του, επομένως, τα μικρά σωματίδια συσσωματώνονται ευκολότερα καθώς η συσσωμάτωση τείνει να μειώσει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Τα παραγόμενα νανοσωματίδια της σύνθεσης, συνήθως, σταθεροποιούνται με τη χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων (surfactants, capping agents) οι οποίες βελτιώνουν τις ηλεκτροστατικές αποθηκτικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και, τελικά, αποτρέπεται η συσσωμάτωση. Ακόμα, έχει αναφερθεί και η βελτίωση που επιφέρουν στην σταθερότητα της διασποράς στο διάλυμα [131,132,133]. Πιθανότατα, οι συσσωματώσεις που εμφανίστηκαν στο δείγμα να διαιωνίστηκαν μέσω του φαινομένου Ostwald Ripening (ή ωρίμανση Ostwald). Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει με στόχο να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια των νανοσωματιδίων και, ουσιαστικά, αναφέρεται στην περαιτέρω αύξηση, ή διόγκωση, των μεγαλύτερων σωματιδίων εις βάρος των αντίστοιχων μικρότερων σωματιδίων. Στο συμβατικό φαινόμενο Ostwald Ripening, τα άτομα διαχέονται στο υπόστρωμα και επανακάθονται σε μεγαλύτερα νανοσωματίδια. Οι θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί για να εξηγήσουν τις συσσωματώσεις σε διάφορα συστήματα, όπως σε κολλοειδή συστήματα νανοσωματιδίων, και την επίδραση των επιφανειοδραστικών ενώσεων σε αυτά, είναι ακόμα ανώριμες. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, πάντως, φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια αυθόρμητα συσσωματώθηκαν και σχημάτισαν μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία παρουσιάστηκαν ξεκάθαρα στην ανάλυση DLS.

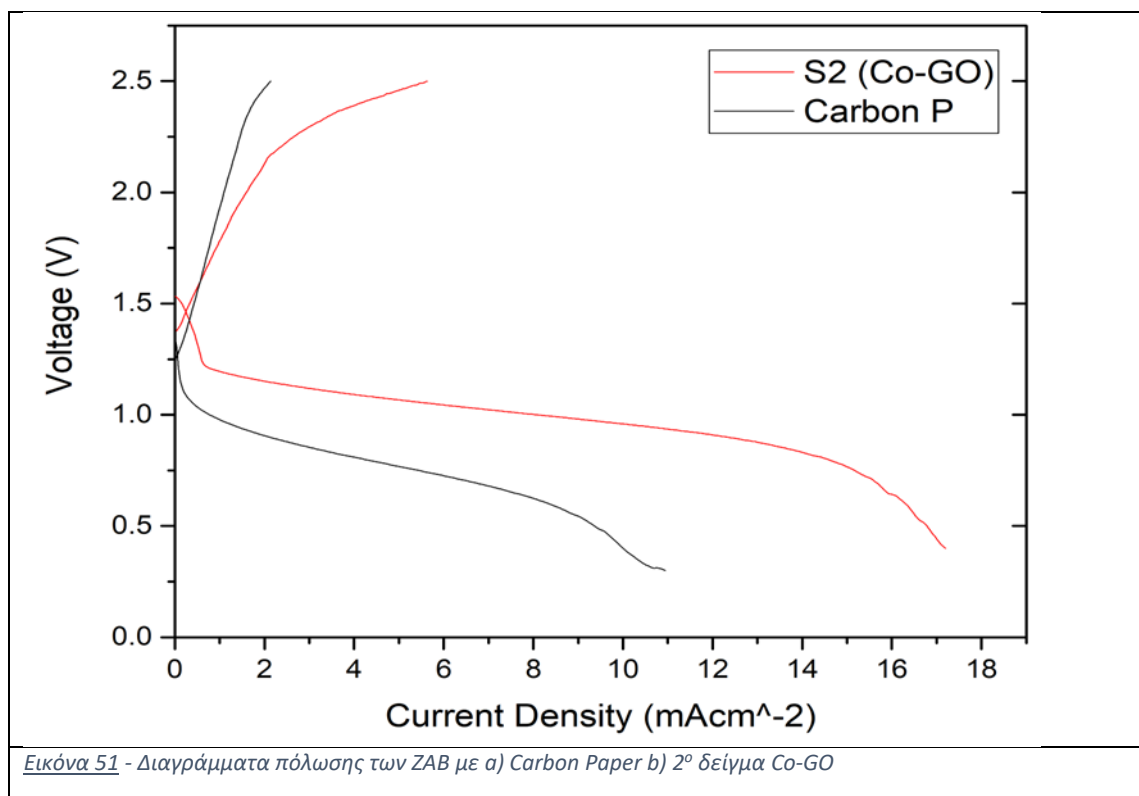
### Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests

Αρχικά, για να γίνει ο βασικός έλεγχος της σωστής λειτουργίας της διάταξης μετά το στήσιμο της μετρήθηκε η τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) για 1-2 h, η οποία παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 50):



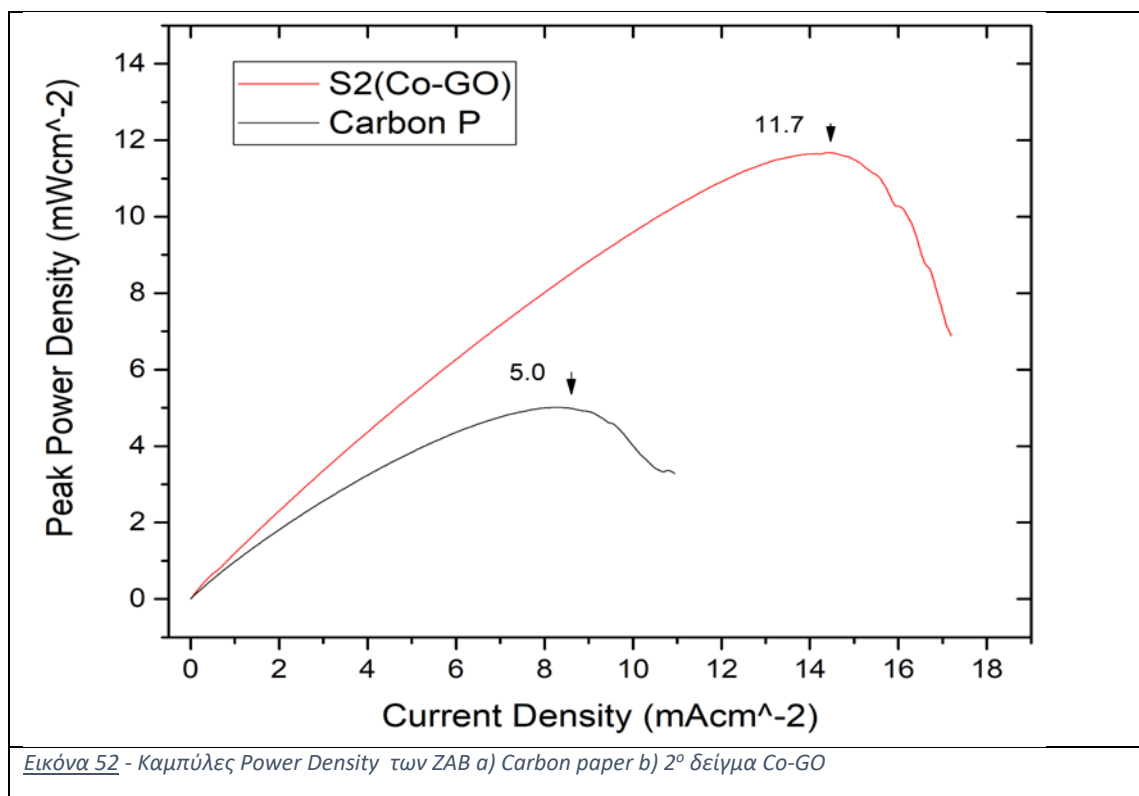
Από τις καμπύλες OCV που προέκυψαν (Εικόνα 50) φαίνεται ότι η διάταξη ZAB του 2<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO εμφανίζει καλή συνδεσιμότητα στο σύνολο των μερών που την απαρτίζουν, καθώς η τάση OCV φαίνεται να προσεγγίζει τη θεωρητική τιμή τάσης ανοιχτού κυκλώματος των 1.6 V και, όπως φαίνεται, έχει ξεπεράσει κιόλας την πρακτική τιμή της OCV των 1.35 – 1.40 V. Το 2<sup>ο</sup> δείγμα εμφανίζει καλύτερη σύνδεση διάταξης απ’ ότι η διάταξη του Carbon Paper.

Έπειτα, η μπαταρία δοκιμάστηκε σε χαμηλή ένταση του ρεύματος ( $\pm 1$  mA) για 2 h ώστε να επιβεβαιωθεί η φυσιολογική της λειτουργίας ενώ περνάει ρεύμα από τη διάταξη. Ακολούθησε γαλβανοδυναμική πόλωση με τις καμπύλες να παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 51):

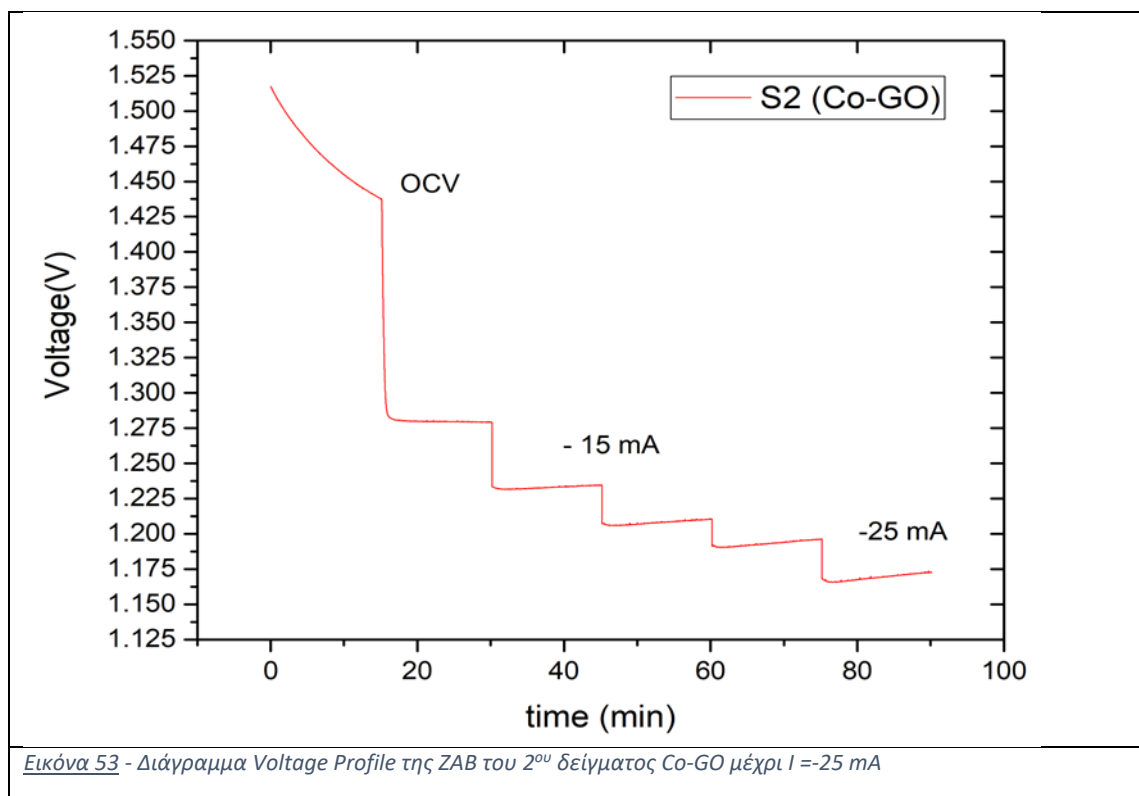


Το Carbon Paper, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 51), εμφανίζει μεγαλύτερη πολικότητα συγκριτικά με το εξεταζόμενο δείγμα, καθώς φαίνεται ότι με δράση 1 mA ρεύματος, η παροχή έχει ήδη μειωθεί σε τιμή μικρότερη του 1.0 V. Όπως είναι αναμενόμενο το χάσμα τάσης ανάμεσα στις μεταξύ καμπύλες των δειγμάτων αυξάνεται καθώς αυξάνονται και οι αντιστάσεις των διατάξεων με μεταβολή της έντασης του ρεύματος. Μέχρι και το πέρας των καμπυλών κατά τη δοκιμή αυτή, φαίνεται ότι το χάσμα τάσης του 2<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO είναι περιορισμένο συγκριτικά με του Carbon Paper, οπότε ευνοούνται περισσότερο οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της μπαταρίας με αυτόν τον καταλύτη. Το 2<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO φαίνεται να ευνοεί σχετικά ικανοποιητικά τις αντιδράσεις OER και ORR καθώς οι καμπύλες δεν δείχνουν μεγάλη απόκλιση από την OCV, τουλάχιστον κατά τα πρώτα στάδια της δοκιμής.

Η διαφορά αυτή στο πολικό χάσμα των καμπυλών μεταξύ του δείγματος Co-GO και του Carbon P, επιτρέπει στο 2<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO να παράγει μεγαλύτερη ισχύ (Peak power Density), γεγονός το οποίο φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα Ισχύος-Πυκνότητας ρεύματος (Εικόνα 52):



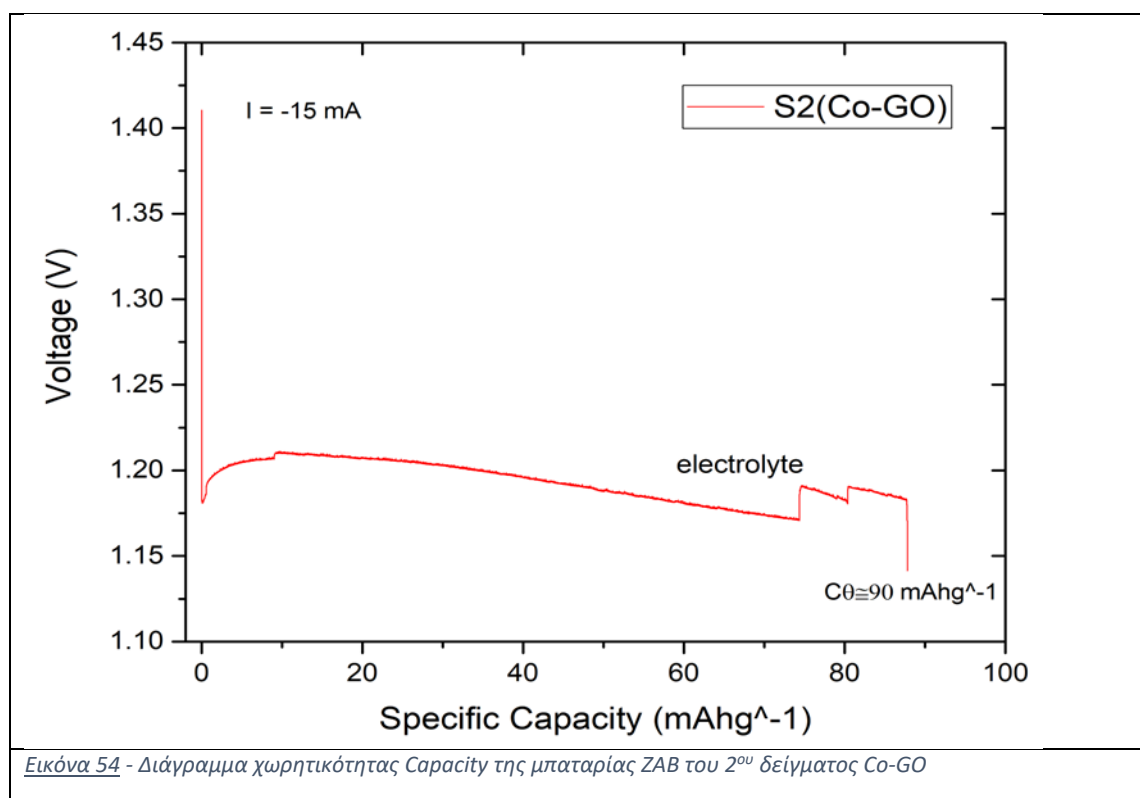
Ακολούθως, κατασκευάστηκε το Προφίλ τάσης (Voltage Profile) του 2<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO, όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 53):



Γενικώς, ώστε να έχει πρακτική και ουσιαστική σημασία η δοκιμή της πλήρης αποφόρτισης της μπαταρίας, επιλέγεται η τιμή της έντασης μέσω της οποίας η μπαταρία θα μπορεί να παρέχει τάση μεγαλύτερη του 1.0 V. Με βάση αυτό, στην αρχή επιλέχθηκε η τιμή της αποφόρτισης να είναι  $-20$  mA διότι η μέγιστη τιμή των  $-25$  mA θεωρήθηκε αρκετά υψηλή, όπως έδειξε και η ανάλυση του 1<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO, οπότε και η μπαταρία θα ήταν ανίκανη να λειτουργήσει. Η μπαταρία προέκυψε ανίκανη να παρέχει μια ικανοποιητική σταθερή τάση στα  $-20$  mA οπότε επιλέχθηκε η τιμή των  $-15$  mA για την ανάλυση πλήρης αποφόρτισης. Κατά την πλήρη αποφόρτιση της διάταξης αποφασίστηκε να παύσει η διαδικασία όταν η τάση έχει ελαττωθεί σε ένα διάστημα τιμών (0.6 – 0.8 V) ώστε να μην προκληθεί περαιτέρω αναντίστροφη φθορά των μερών της μπαταρίας.

Το διάγραμμα δυναμικότητας της μπαταρίας κατά την πλήρη αποφόρτιση της παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 54):

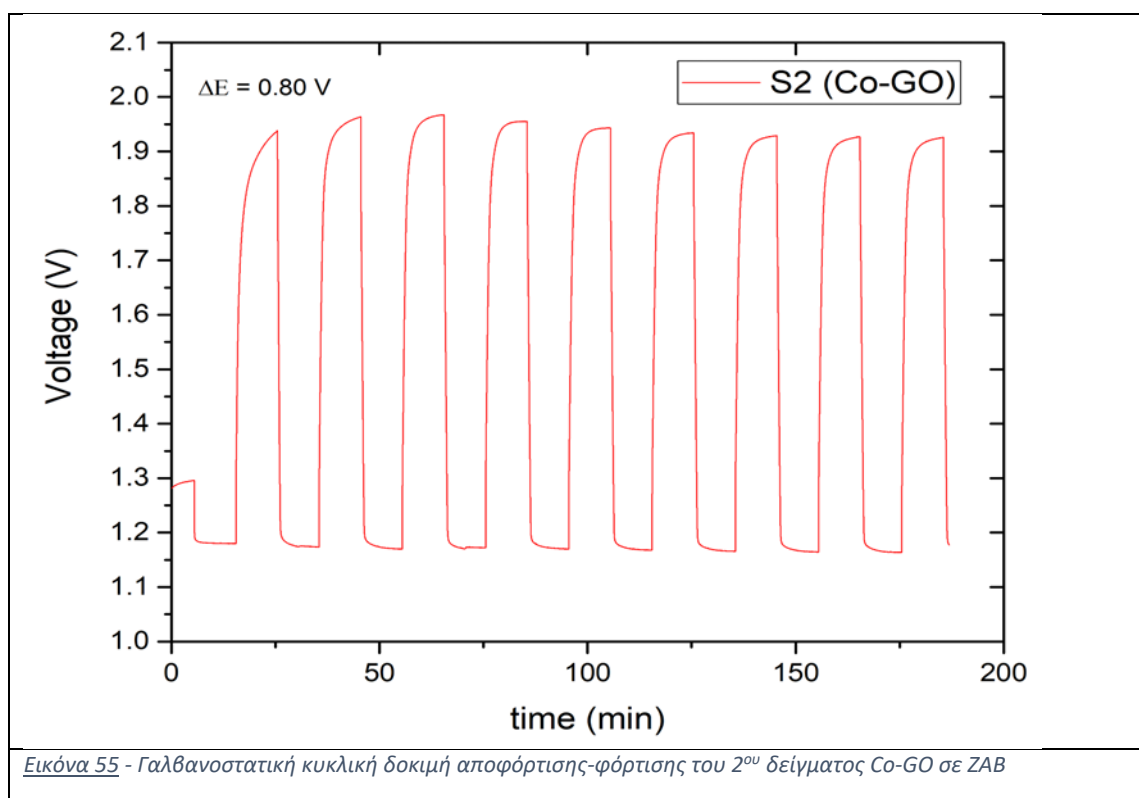




Εικόνα 54 - Διάγραμμα χωρητικότητας Capacity της μπαταρίας ZAB του 2<sup>ου</sup> δείγματος Co-GO

Από το παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 54) φαίνεται ότι η συγκεκριμένη διάταξη κατάφερε, υπό των συνθηκών, να διατηρήσει παραγόμενη τάση λειτουργίας στο διάστημα 1.175 – 1.20 V. Το αποτέλεσμα αυτό δηλώνει ότι η μπαταρία αποδείχθηκε εν μέρει ικανή να παράξει μια σχετικά σταθερή τιμή τάσης κατά την πλήρη αποφόρτιση της, όμως, ανίκανη να παράξει μια σταθερή απόδοση χωρίς συνεχείς μειώσεις κατά το περισσότερο διάστημα της αποφόρτισης. Η χωρητικότητα της μπαταρίας φαίνεται ότι προσέγγισε την τιμή των 90 mAhg<sup>-1</sup>, έπειτα από αναπλήρωση της διάταξης με ηλεκτρολύτη, όπως αναγράφεται και στο διάγραμμα.

Τελικώς, εξετάστηκε η δουλειτουργικότητα του 2<sup>ου</sup> δείγματος καταλύτη στη συγκεκριμένη διάταξη ZAB στις αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης-εξέλιξης του O<sub>2</sub> που λαμβάνουν χώρα (ORR και OER). Το κυκλικό γαλβανοστατικό γράφημα που παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 55) μας παρέχει πληροφορίες για το χάσμα τάσης που παρουσιάζει η διάταξη, καθώς και τη σταθερότητα της συγκεκριμένης καταλυτικής διάταξης ZAB. Η τιμή της έντασης ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 15 mA.



Η υπέρταση (voltage gap) που προέκυψε, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 55), είναι περίπου 0.80 V, τιμή σχετικά μικρή εάν συγκριθεί κίολας με το 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO. Η κυκλική δοκιμή παρουσιάζει μια σχετική σταθερότητα της διάταξης για τον, παρότι, μικρό αριθμό κύκλων που επιλέχθηκε με γαλβανοστατική τιμή έντασης τα – 15 mA στην ανάλυση. Το 2<sup>ο</sup> δείγμα φαίνεται να εμφανίζει καλύτερη σταθερότητα απ’ ότι το ανάλογο 1<sup>ο</sup> δείγμα με περιορισμένη υπέρταση και βελτιωμένες ιδιότητες ORR και OER.

### Δείγμα 1<sup>ο</sup> : Ni-GO

Αρχικώς, το τελικό προϊόν της σύνθεσης του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO ζυγίσθηκε και προέκυψε 91.9 mg. Με βάση τις αρχικές ποσότητες του νιτρικού νικελίου (49.6 mg) και

του GO που χρησιμοποιήθηκε (100.6 mg), η γενική ποσοτική απόδοση της σύνθεσης είναι:

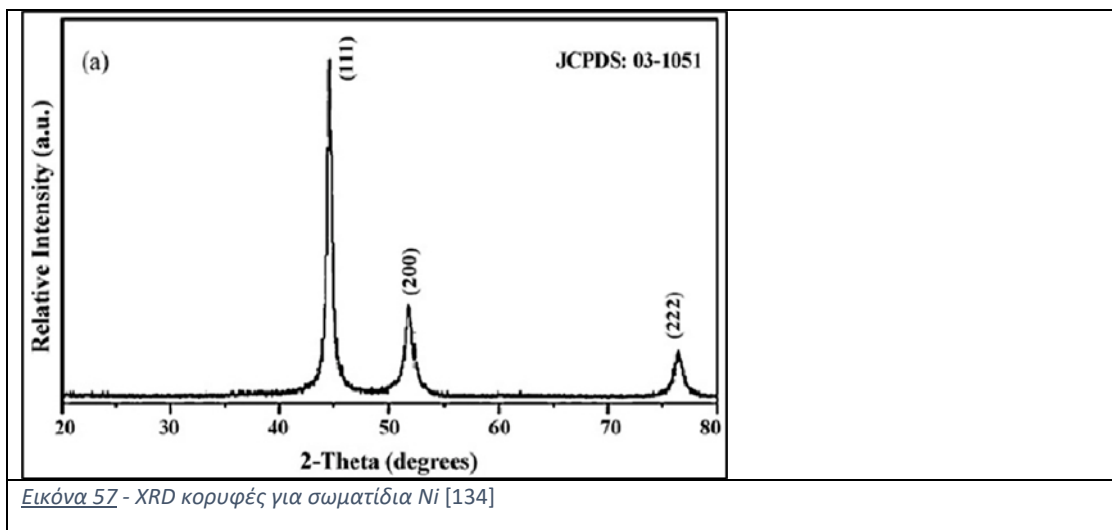
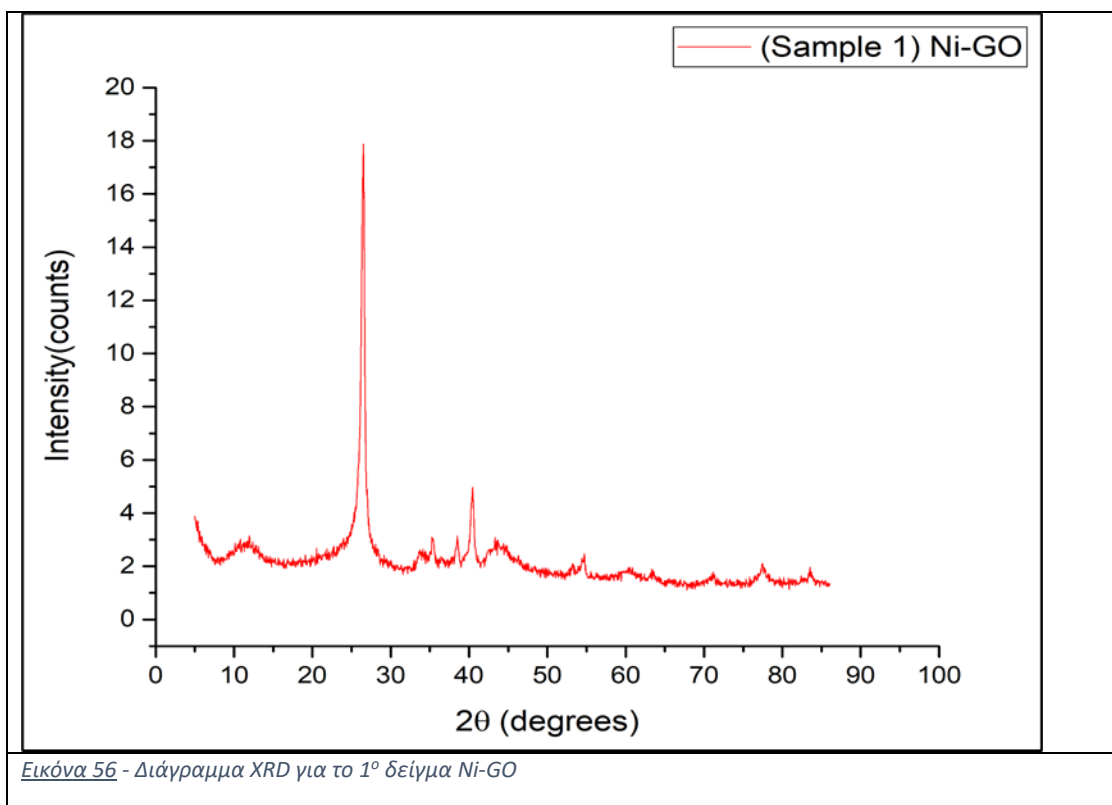
$$\alpha(\%) \approx 61 \%$$

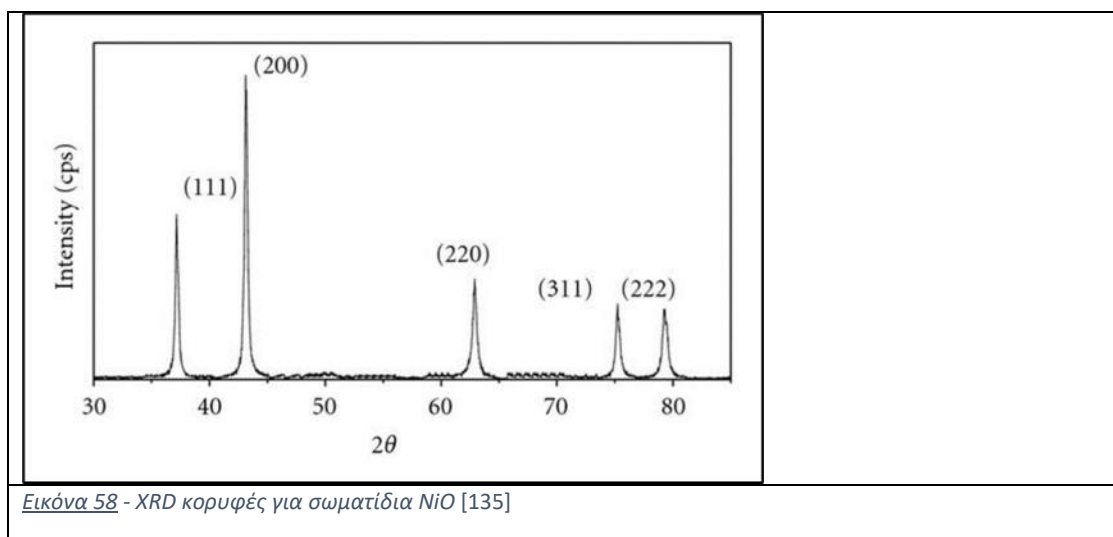
Οι απώλειες του υλικού που προέκυψαν αποτελούν συνέπεια της κατακάθισης υλικού στην φιάλη αναγωγής, στις φιάλες φυγοκέντρωσης καθώς και στις απώλειες που προκύπτουν από την διαδικασία της λειοτρίβισης. Ορισμένες φορές το υλικό έχει κατακαθίσει, ή κολλήσει, με τέτοιο τρόπο στα τοιχώματα της φιάλης κατά την φυγοκέντρωση, όπου μετά το πέρας της ξήρανσης είναι ουσιαστικά αδύνατον να αποκολληθεί υλικό, και έτσι, οι απώλειες είναι αναπόφευκτες. Η απόδοση στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να είναι άνω του 60 %, γεγονός το οποίο δηλώνει ορισμένες απώλειες κατά τη διάρκεια της σύνθεσης και της επεξεργασίας, όμως, σχετικά ικανοποιητικό ποσοστό απόδοσης.

### Ανάλυση XRD και DLS

Το 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO παρασκευάστηκε με ξεχωριστή ανάμειξη της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης και του οξειδίου του γραφενίου, όπως και το 2<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO, γι' αυτό πραγματοποιήθηκε και ανάλυση Zetasizer μαζί με την περίθλαση ακτίνων X.

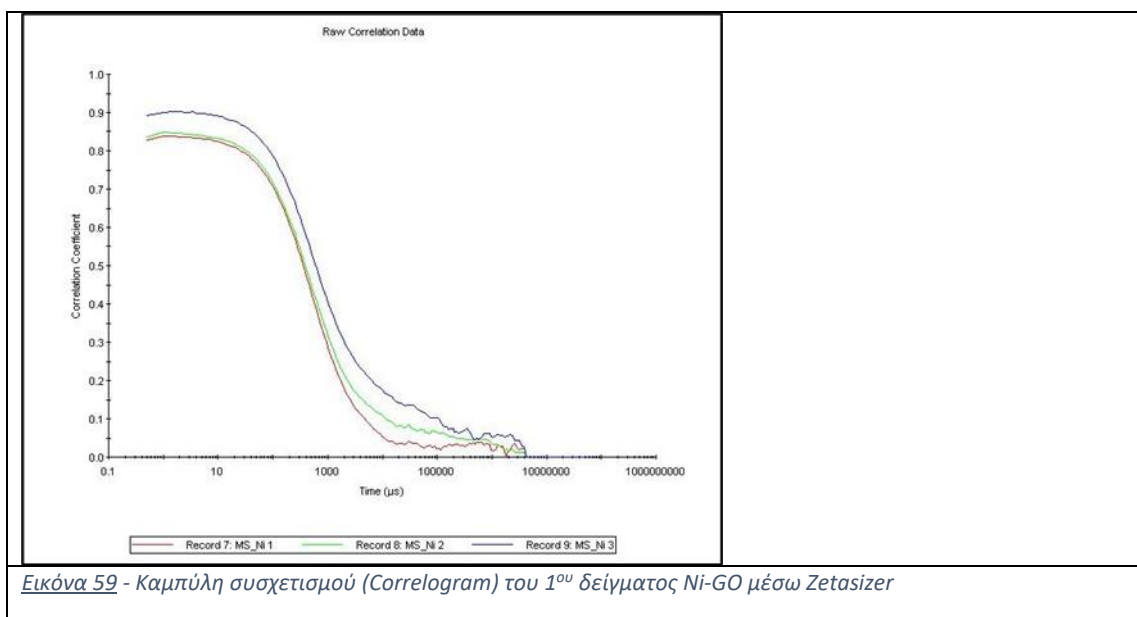
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD που ελήφθη για το 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO (Εικόνα 56):



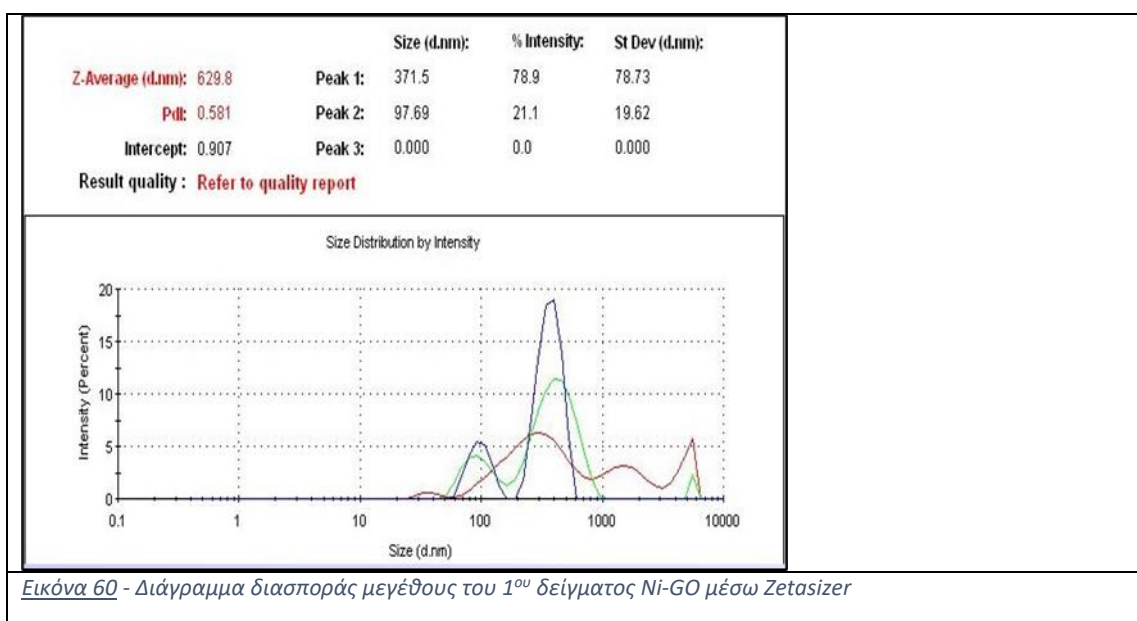


Στο διάγραμμα XRD του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO (Εικόνα 56), διακρίνονται οι δύο οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στον σχηματιζόμενο γραφίτη ( $2\theta \approx 26.5^\circ$ ) και στο rGO ( $2\theta \approx 41^\circ$ ), οι οποίες εμφανίζονται και στα προηγούμενα δείγμα Co-GO. Επιπλέον, στο παρόν διάγραμμα φαίνεται να υπάρχει μια μικρή κορυφή σε  $2\theta \approx 10^\circ$ , η οποία ενδεχομένως να ανήκει σε ανιχνευόμενο GO. Συγκρίνοντας με τα διαγράμματα XRD της βιβλιογραφίας για τις κορυφές του Ni (Εικόνα 57) και του NiO (Εικόνα 58), διακρίνονται και κάποιες ακόμα κορυφές μικρής έντασης, οι οποίες ενδεχομένως να αντιστοιχούν σε ανιχνευόμενες ενώσεις του Ni. Η 1<sup>η</sup> τέτοια μικρή κορυφή διακρίνεται κοντά στη τιμή  $2\theta \approx 43.29^\circ$  και αντιστοιχεί στην 2<sup>η</sup> κορυφή του NiO. Στο διάγραμμα του δείγματος μας, παρόλο που η κορυφή αυτή δεν εμφανίζει την ένταση και οξύτητα που εμφανίζεται βιβλιογραφικά, υπάρχει μια πιθανότητα να ανιχνεύθηκε σε πολύ μικρό βαθμό σχηματιζόμενο οξείδιο του νικελίου, το οποίο σχηματίστηκε από την αλληλεπίδραση του με περισευούμενο O<sub>2</sub> στο περιβάλλον της αναγωγής. Επίσης, διακρίνεται και μια μικρή κορυφή σε  $2\theta \approx 77.50^\circ$ , η οποία παρόλο που βιβλιογραφικά δεν αντιστοιχεί σε κάποια από τις κοντινές κορυφές του NiO που βρίσκονται πλησίον της ( $75.42^\circ$  και  $79.41^\circ$ ), ενδεχομένως λόγω της εγγύτητας της στις άλλες κορυφές να πρόκειται για κάποια ένωση του νικελίου (NiO<sub>x</sub>) που ανιχνεύθηκε. Ειδάλλως, κατά πάσα πιθανότητα, και οι δύο μικρές κορυφές που διακρίνονται στο διάγραμμα του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO να αποτελούν απλώς θόρυβο και να μην αντιστοιχούν σε ανίχνευση σωματιδίων Ni. Οι κορυφές των σωματιδίων νικελίου φαίνονται αναλυτικότερα στο Table 2 [136].

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα DLS που προέκυψαν μέσω ανάλυσης Zetasizer του 1<sup>ου</sup> δείγματος σωματιδίων Ni μετά από χημική αναγωγή και ηχοβόλιση 1 (h) του. Για την ανάλυση μικρής ποσότητας δείγματος (2 ml) επιτεύχθηκε η σωστή συγκέντρωση μέσω αραιώσης για χαρακτηρισμό.



Εικόνα 59 - Καμπύλη συσχετισμού (Correlogram) του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO μέσω Zetasizer



Εικόνα 60 - Διάγραμμα διασποράς μεγέθους του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO μέσω Zetasizer

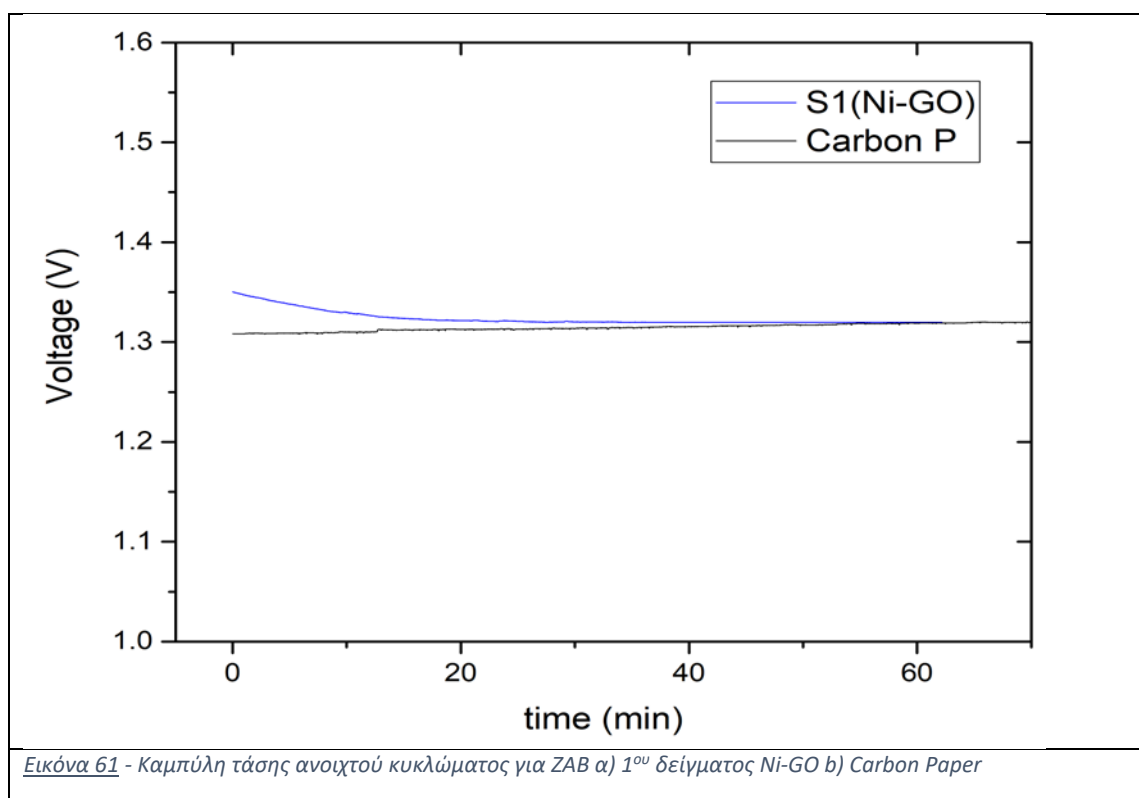
Σύμφωνα με το διάγραμμα συσχετισμού (Εικόνα 59), γίνεται αντιληπτό ότι, κατά τη πλειονότητα τους, τα σωματίδια που υπάρχουν στο δείγμα είναι σχετικά μεγάλου μεγέθους, αν και μικρότερα από τα αντίστοιχα σωματίδια που προέκυψαν στο δείγμα του Co-GO. Η καμπύλη δεν μειώνεται απότομα στο αρχικό στάδιο αλλά η αναμενόμενη μείωση συμβαίνει κατά τα 500  $\mu\text{s}$ . Οι αυξομειώσεις της καμπύλης εμφανίζονται και σε αυτό το δείγμα στις ψηλές τιμές χρόνου, και δηλώνουν μη τυχαίες κινήσεις των

σωματιδίων οι οποίες οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα σε ανεπιθύμητες συσσωματώσεις που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα.

Επιπλέον, αναφορικά με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που προέκυψαν στο διάγραμμα διασποράς μεγέθους του δείγματος (Εικόνα 60), είναι εμφανές ότι το δείγμα παρουσιάζει υψηλή πολυδιασπορά ( $PDI \approx 0.60$ ) και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που περιέχει είναι μεταξύ 500-700 nm. Το συγκεκριμένο δείγμα, παρότι παρουσίασε κι αυτό συσσωματώσεις οι οποίες οφείλονται για την ανεπιθύμητη διόγκωση των σωματιδίων κοντά στη μικροκλίμακα, ο μέσος αριθμός  $Z$  που προέκυψε και άρα το μέσο μέγεθος τους είναι αρκετά μικρότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα Co-GO. Παρά το γεγονός ότι τα σωματίδια έχουν ξεφύγει από τα όρια της νανοκλίμακας και ο δείκτης πολυδιασποράς είναι αρκετά μεγάλος για να γίνει ξεκάθαρη διάκριση του μεγέθους των σωματιδίων στο δείγμα, υπάρχει και ένα μικρό τμήμα αυτών το οποίο φαίνεται να βρίσκεται ίσα-ίσα στα όρια της νανοκλίμακας με ένταση κορυφής 21%. Επαναλαμβάνεται, όμως, ότι λόγω της μεγάλης πολυδιασποράς του δείγματος οι ενδείξεις αυτές δεν είναι απόλυτες και έχουν αρκετό περιθώριο ανακρίβειας, παρόλα αυτά, το δείγμα αυτό Ni-GO φαίνεται να παρουσίασε μικρότερες διογκώσεις μεγέθους και ανεπιθύμητη ανάπτυξη των σωματιδίων του.

### Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests

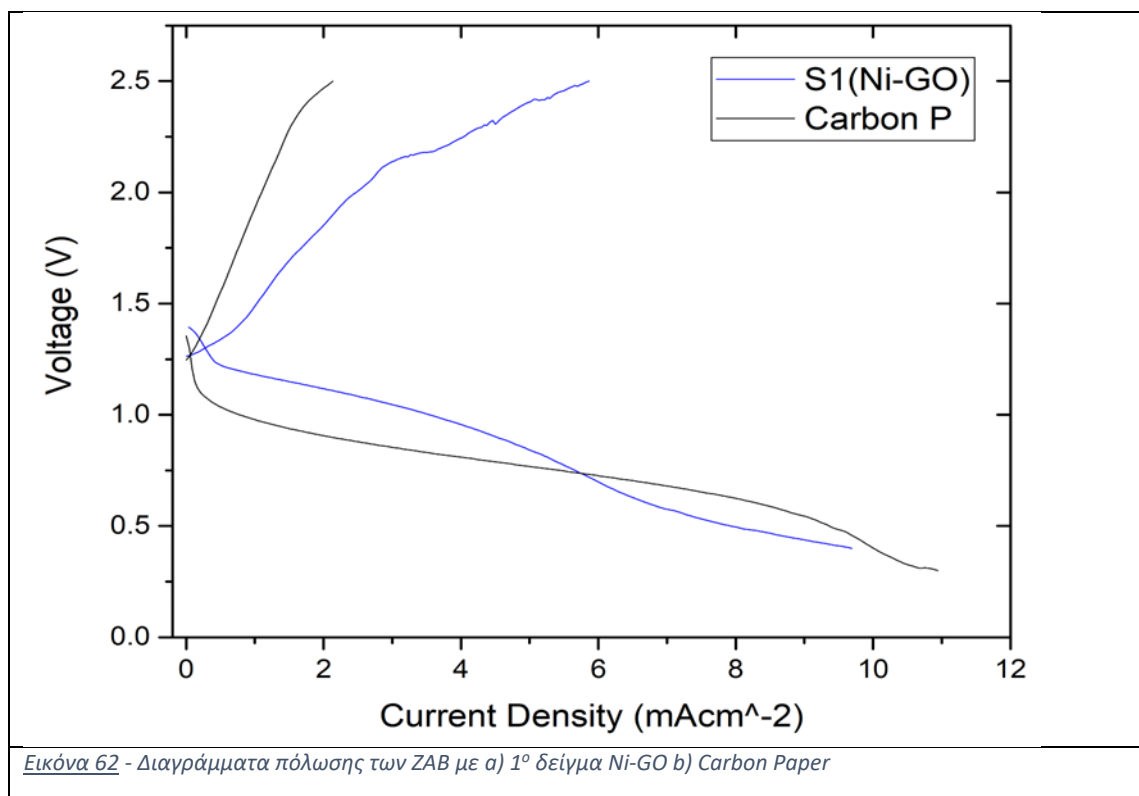
Αρχικά, για να γίνει ο βασικός έλεγχος της σωστής λειτουργίας της διάταξης μετά το στήσιμο της μετρήθηκε η τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) για 1-2 h, η οποία παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 61):



Από τις καμπύλες OCV που προέκυψαν (Εικόνα 61) φαίνεται ότι η διάταξη ZAB του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO εμφανίζει καλή συνδεσιμότητα στο σύνολο των μερών που την απαρτίζουν, καθώς η τάση OCV φαίνεται να είναι κοντά στην πρακτική τιμή της των 1.35 – 1.40 V. Το δείγμα, στην ουσία, εμφανίζει ίδια συνδεσιμότητα και σταθερότητα με τη διάταξη του Carbon Paper, αφού οι δύο καμπύλες είναι ταυτόσημες.

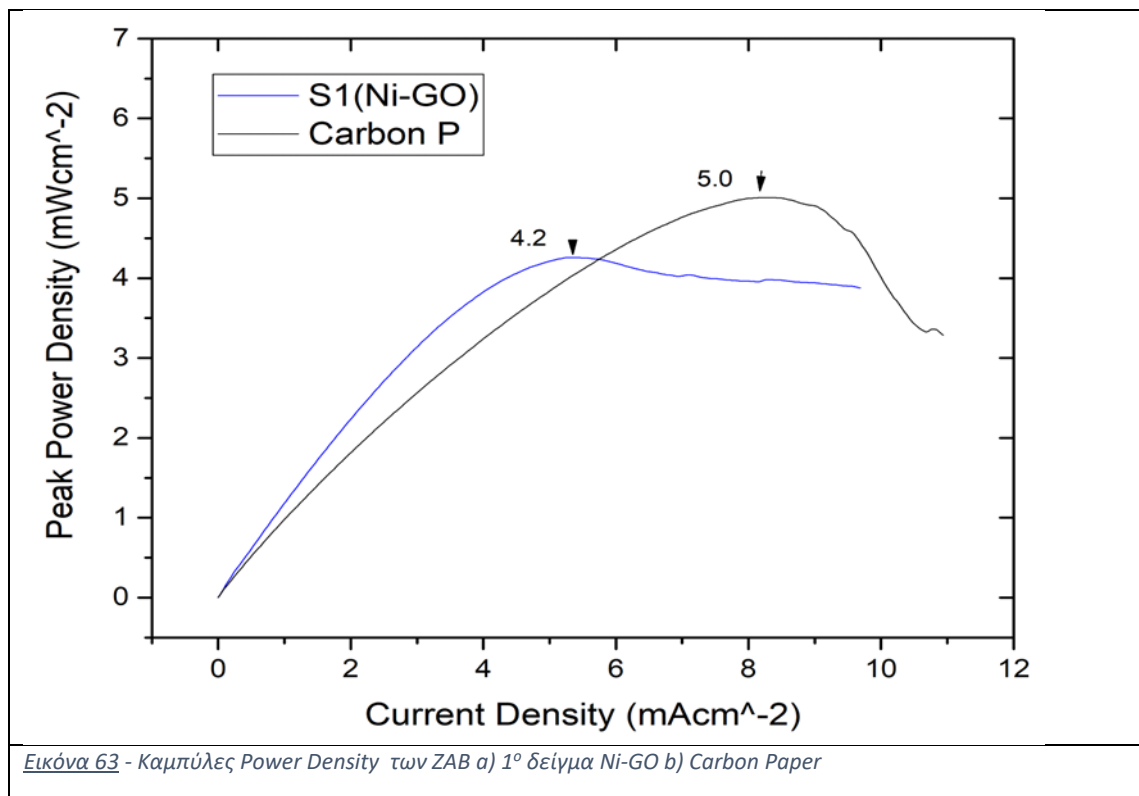
Έπειτα, η μπαταρία δοκιμάστηκε σε χαμηλή ένταση του ρεύματος ( $\pm 1$  mA) για 2 h ώστε να επιβεβαιωθεί η φυσιολογική της λειτουργίας ενώ διαρρέεται από ρεύμα η διάταξη. Ακολούθησε γαλβανοδυναμική πόλωση με τις καμπύλες να παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 62):



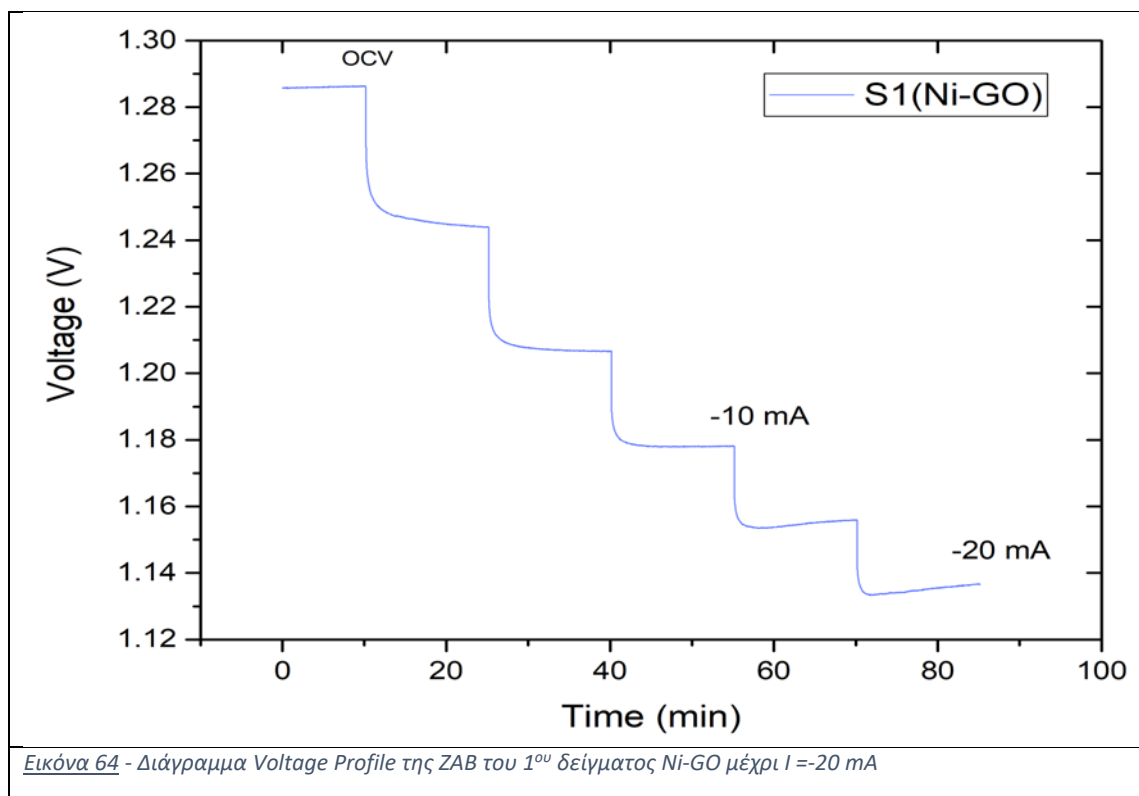


Το Carbon Paper, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 62), εμφανίζει μεγαλύτερη πολικότητα και χάσμα τάσης συγκριτικά με το εξεταζόμενο δείγμα, καθώς φαίνεται ότι όταν «τραβάμε» 1 mA ρεύμα, η παροχή έχει ήδη μειωθεί σε τιμή μικρότερη του 1.0 V. Όπως είναι αναμενόμενο το χάσμα ανάμεσα στις καμπύλες των δειγμάτων αυξάνεται καθώς αυξάνονται και οι αντιστάσεις των διατάξεων με μεταβολή της έντασης του ρεύματος, μέχρι, όμως, περίπου την τιμή των 6.0 mA όπου φαίνεται ότι η παρεχόμενη τάση του Carbon P ξεπερνάει αυτή του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO. Μέχρι την τιμή αυτή της έντασης το 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO φαίνεται να έχει αρκετά περιορισμένο χάσμα τάσης και ευνοεί καλύτερα τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (ORR και OER). Αυτή η αλλαγή δηλώνει ελαττωματική συμπεριφορά του 1<sup>ου</sup> δείγματος, τουλάχιστον σε υψηλότερες τιμές έντασης.

Η διαφορά στα ύψη των δύο καμπυλών όταν η ένταση ξεπερνάει τα 6 mA είναι εμφανής και στο παρακάτω διάγραμμα Ισχύς-Πυκνότητα ρεύματος (Εικόνα 63), όπου φαίνεται ότι το Carbon P μπορεί να παράγει μεγαλύτερη δυναμικότητα (Peak Power Density) των 5.0 mWcm<sup>-2</sup>, καθώς η απόδοση του δείγματος Ni-GO αρχίζει και μειώνεται μετά την τιμή των 6 mA έντασης.

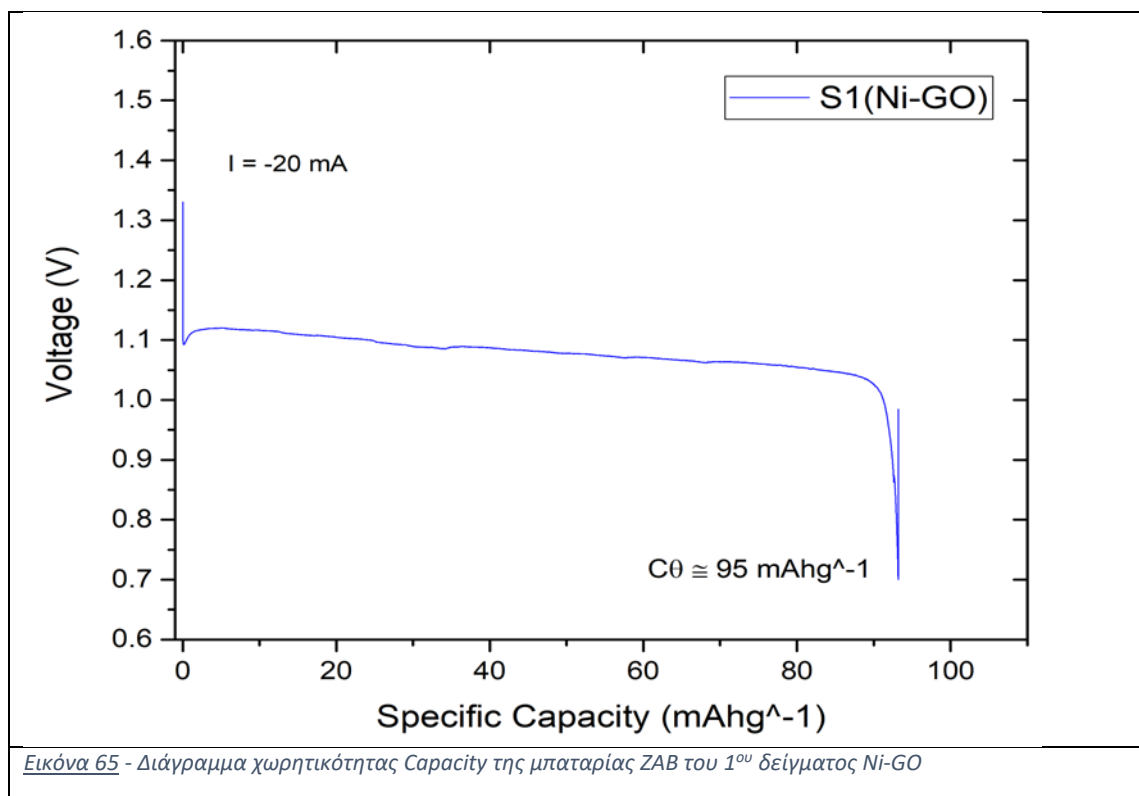


Ακολούθως, κατασκευάστηκε το Προφίλ τάσης (Voltage Profile) του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO, όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 64):



Εικόνα 64 - Διάγραμμα Voltage Profile της ZAB του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO μέχρι  $I = -20 \text{ mA}$

Επιλέγεται η τιμή της έντασης μέσω της οποίας η μπαταρία θα μπορεί να παρέχει τάση μεγαλύτερη του 1.0 V. Έτσι, επιλέχθηκε η τιμή της αποφόρτισης να είναι  $-20 \text{ mA}$  ώστε να δοκιμαστεί καθώς φαινόταν από το προφίλ τάσης ότι ενδεχομένως να παρείχε ικανοποιητικά αποτελέσματα στην αποφόρτιση της μπαταρίας. Κατά την πλήρη αποφόρτιση της διάταξης αποφασίσθηκε να παύσει η διαδικασία όταν η τάση έχει ελαττωθεί περίπου σε 0.7 V ώστε να μην προκληθεί περαιτέρω αναντίστρεπτη φθορά των μερών της μπαταρίας. Η δοκιμή ολοκληρώθηκε και η μπαταρία, τελικά, απέδωσε σχετικά ικανοποιητικά μια παραπάνω τάση των 1.0 V, το διάγραμμα της οποίας παρουσιάζεται παρακάτω στην Εικόνα 65:

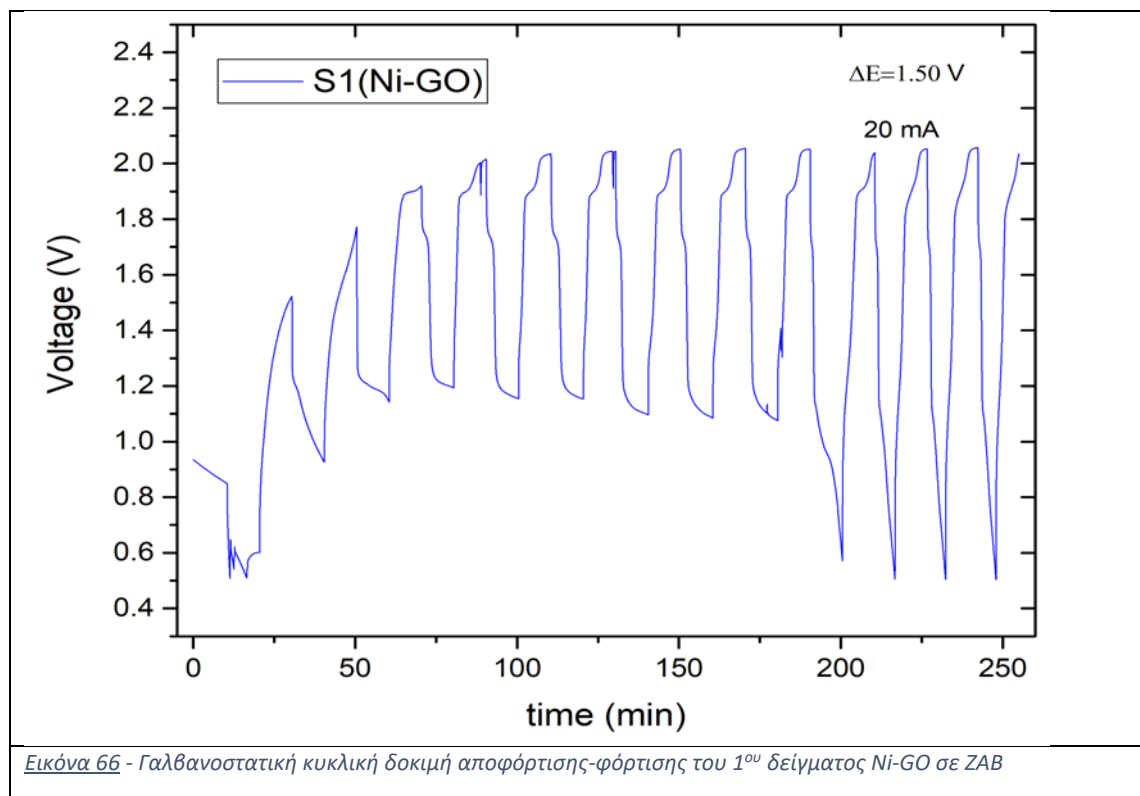


Εικόνα 65 - Διάγραμμα χωρητικότητας Capacity της μπαταρίας ZAB του 1<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO

Από το παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 65) φαίνεται ότι η συγκεκριμένη διάταξη απέκτησε μια σχετικά σταθερή τιμή τάσης λειτουργίας κατά την αποφόρτιση της στο διάστημα 1.05 – 1.10 V με καθοδική πορεία. Το αποτέλεσμα αυτό δηλώνει ότι η μπαταρία αποδείχθηκε εν μέρει ικανή να παράξει μια σχετικά σταθερή τιμή τάσης κατά την πλήρη αποφόρτιση της, όμως, ανίκανη να παράξει μια σταθερή απόδοση χωρίς συνεχείς μειώσεις κατά το περισσότερο διάστημα της αποφόρτισης. Η χωρητικότητα της μπαταρίας φαίνεται ότι προσέγγισε την τιμή των 95 mAhg<sup>-1</sup>, καθώς η παραγόμενη τάση μειώθηκε απότομα με ελάχιστη απώλεια ηλεκτρολύτη οπότε από εκεί και έπειτα αποδείχθηκε ανίκανη να παράξει περαιτέρω ενέργεια.

Τελικώς, εξετάστηκε η δυλειτουργικότητα του 1<sup>ου</sup> δείγματος καταλύτη στη συγκεκριμένη διάταξη ZAB στις αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης-εξέλιξης του O<sub>2</sub> που λαμβάνουν χώρα (ORR και OER). Το κυκλικό γαλβανοστατικό γράφημα που παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 66) μας παρέχει πληροφορίες για το χάσμα τάσης που παρουσιάζει η

διάταξη, καθώς και τη σταθερότητα της συγκεκριμένης καταλυτικής διάταξης ZAB. Η τιμή της έντασης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 20 mA.



Η μπαταρία λόγω της πλήρης αποφόρτισης που υπέστη στη προηγούμενη δοκιμή είχε αποδυναμωθεί και το OCV που δήλωνε αρχικά ήταν μικρότερη του 1.0 V. Συνεπώς, μειώθηκε κατά πολύ η τιμή της έντασης κατά την αποφόρτιση των κύκλων ώστε να επανέλθει η μπαταρία μέσω της φόρτισης σε φυσιολογικά πλαίσια λειτουργίας. Η διαδικασία αυτή φανερώνεται στο διάγραμμα (Εικόνα 66) καθώς ξεκίνησε η δοκιμή με πολύ χαμηλή τιμή έντασης ρεύματος και όσο εξελισσόταν το πείραμα αυξανόταν έως ότου προσεγγίσει τα 20 mA που ήταν το ζητούμενο. Στους τελευταίους, λοιπόν, κύκλους που έλαβαν χώρα παρατηρείται μια σχετική σταθερότητα της μπαταρίας με σταθερό χάσμα τάσης περίπου 1.50 V με τάση αποφόρτισης όμως κοντά στη τιμή 0.5 V. Συνολικά, φαίνεται ότι η μπαταρία παρουσιάζει μια σημαντική αστάθεια με σχετικά υψηλό χάσμα τάσης ενώ φαίνεται ότι η τιμή της έντασης των 20 mA που δοκιμάστηκε στα τελευταία στάδια παρουσιάζει τάση αποφόρτισης στα 0.5 V, γεγονός το οποίο καθιστά την μπαταρία μη λειτουργική επι του πρακτέος καθώς η παραγόμενη τάση είναι πολύ μικρότερη των 1 V και δεν αποτελεί ρεαλιστική ένδειξη.

## Δείγμα 2<sup>ο</sup> : Ni-GO

Αρχικώς, το τελικό προϊόν της σύνθεσης του 2<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO ζυγίσθηκε και προέκυψε 116.2 mg. Με βάση τις αρχικές ποσότητες του νιτρικού νικελίου (53.4 mg) και του GO που χρησιμοποιήθηκε (103.5 mg), η γενική ποσοτική απόδοση της σύνθεσης είναι:

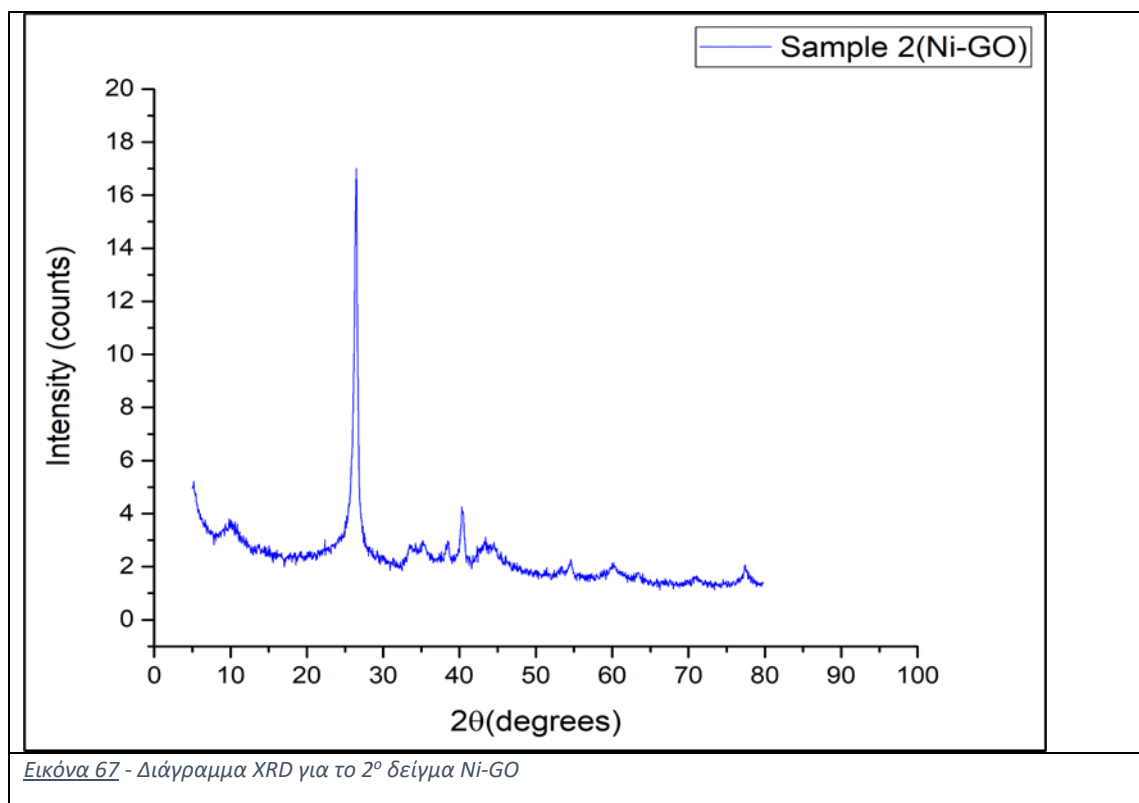
$$\alpha(\%) \approx 75 \%$$

Η απόδοση στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να είναι αρκετά υψηλή, τουλάχιστον όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν. Οι απώλειες του υλικού που προέκυψαν αποτελούν συνέπεια της κατακάλυψης υλικού στην φιάλη αναγωγής, στις φιάλες φυγοκέντρησης καθώς και στις απώλειες που προκύπτουν από την διαδικασία της λειοτρίβισης.

## Ανάλυση XRD

Το 2<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO παρασκευάστηκε με ταυτόχρονη ανάμειξη της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης και του οξειδίου του γραφενίου, όπως και το 1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO, γι' αυτό δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση DLS για τα σωματίδια Ni στο Zetasizer.

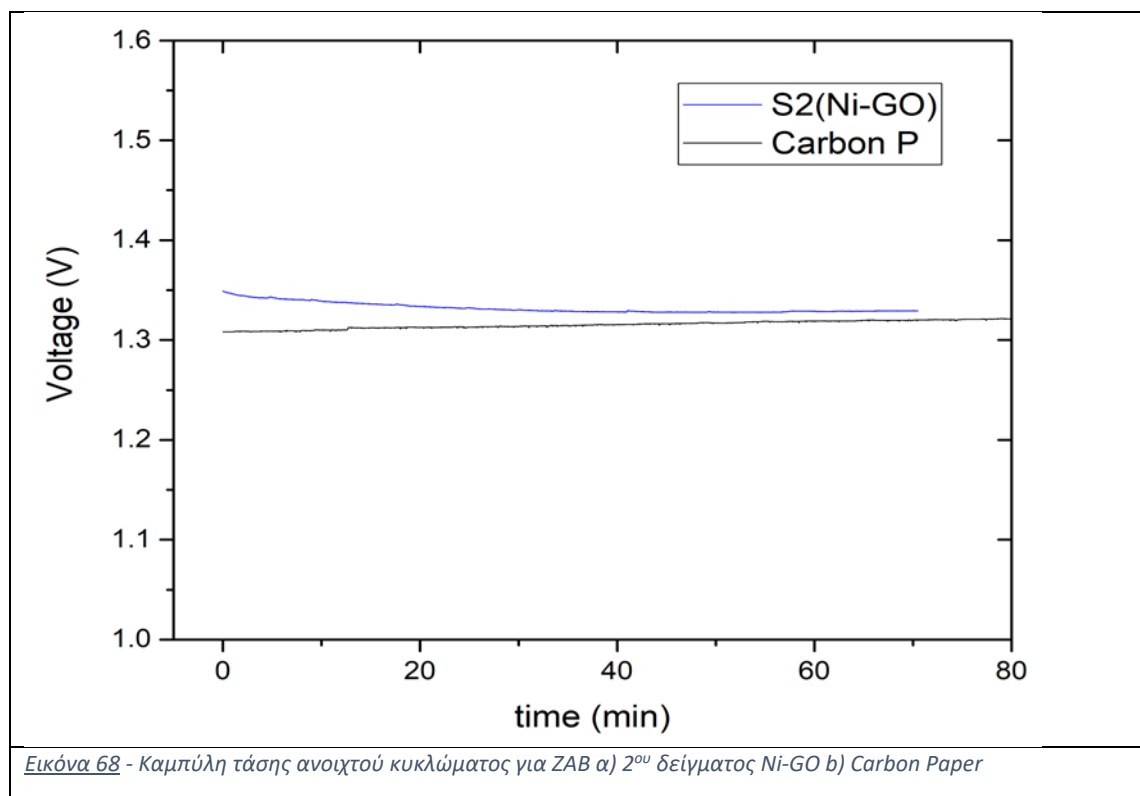
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD που ελήφθη για το 2<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO (Εικόνα 67):



Στο διάγραμμα XRD του 2<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO (Εικόνα 67), διακρίνονται οι δύο οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στον σχηματιζόμενο γραφίτη ( $2\theta \approx 26.5^\circ$ ) και στο rGO ( $2\theta \approx 41^\circ$ ), οι οποίες εμφανίζονται σε όλα τα προηγούμενα δείγματα που εξετάστηκαν. Επιπλέον, όπως και στο 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO (Εικόνα 56), μπορεί να διακριθεί και η μικρή κορυφή των  $2\theta \approx 10^\circ$ , η οποία ενδεχομένως να αντιστοιχεί σε ανιχνευόμενο GO. Επίσης, διακρίνεται μια ακόμα κορυφή μικρής έντασης, η οποία ενδεχομένως να αντιστοιχεί σε ανιχνευόμενη ένωση του Ni, συγκεκριμένα, σε NiO ( $2\theta \approx 43.29^\circ$ ) που πιθανώς να σχηματίστηκε από την αλληλεπίδραση του Ni με περισσευούμενο O<sub>2</sub> του περιβάλλοντος, όπως αναφέρθηκε και στο 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO. Ειδάλλως, κατά πάσα πιθανότητα, οι δύο αμφισβητούμενες μικρές κορυφές του GO και του NiO που εμφανίζονται στο διάγραμμα να αποτελούν απλώς θόρυβο.

## Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα – Full Cell tests

Αρχικά, για να γίνει ο βασικός έλεγχος της σωστής λειτουργίας της διάταξης μετα το στήσιμο της μετρήθηκε η τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) για 1-2 h, η οποία παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 68):

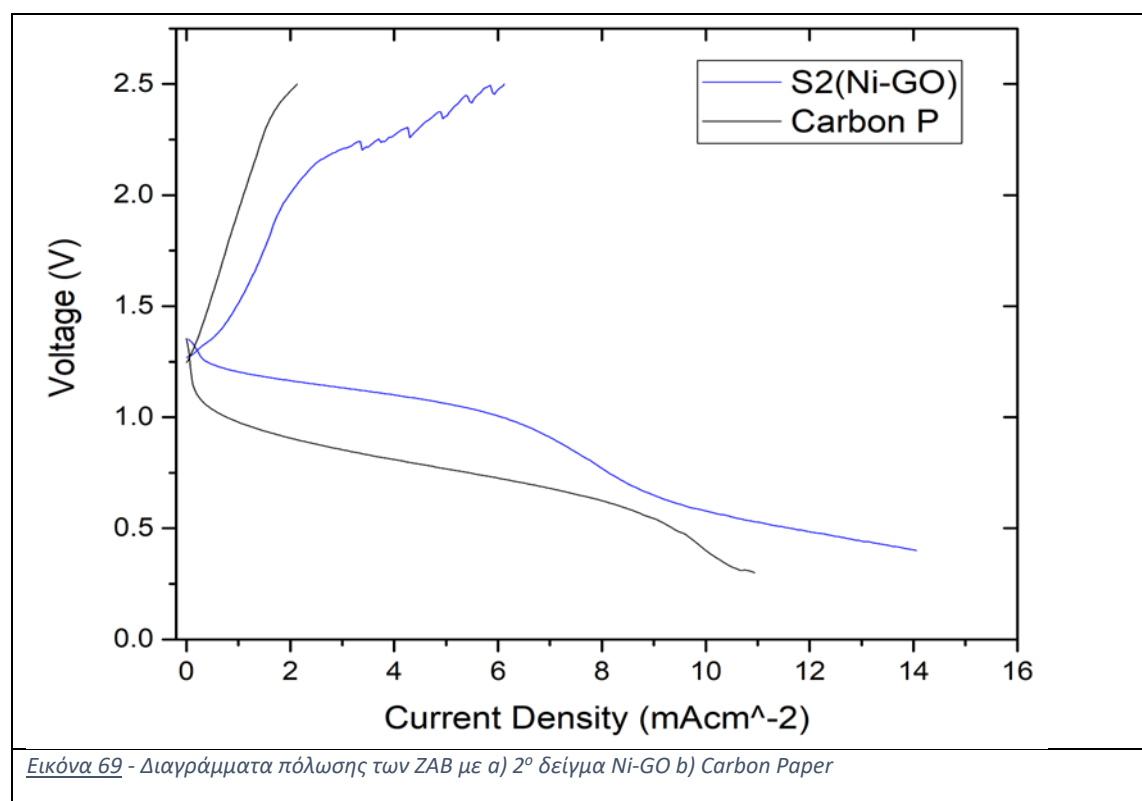


Από τις καμπύλες OCV που προέκυψαν (Εικόνα 68) φαίνεται ότι η διάταξη ZAB του 2<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO εμφανίζει καλή συνδεσιμότητα στο σύνολο των μερών που την απαρτίζουν, καθώς η τάση OCV είναι κοντά στην πρακτική τιμή της των 1.35 – 1.40 V. Το δείγμα εμφανίζει σχετικά καλύτερη συνδεσιμότητα απ’ ότι η διάταξη του Carbon Paper.

Έπειτα, η μπαταρία δοκιμάστηκε σε χαμηλή ένταση του ρεύματος ( $\pm 1$  mA) για 2 h ώστε να επιβεβαιωθεί η φυσιολογική της λειτουργίας ενώ διαρρέεται από ρεύμα η διάταξη.

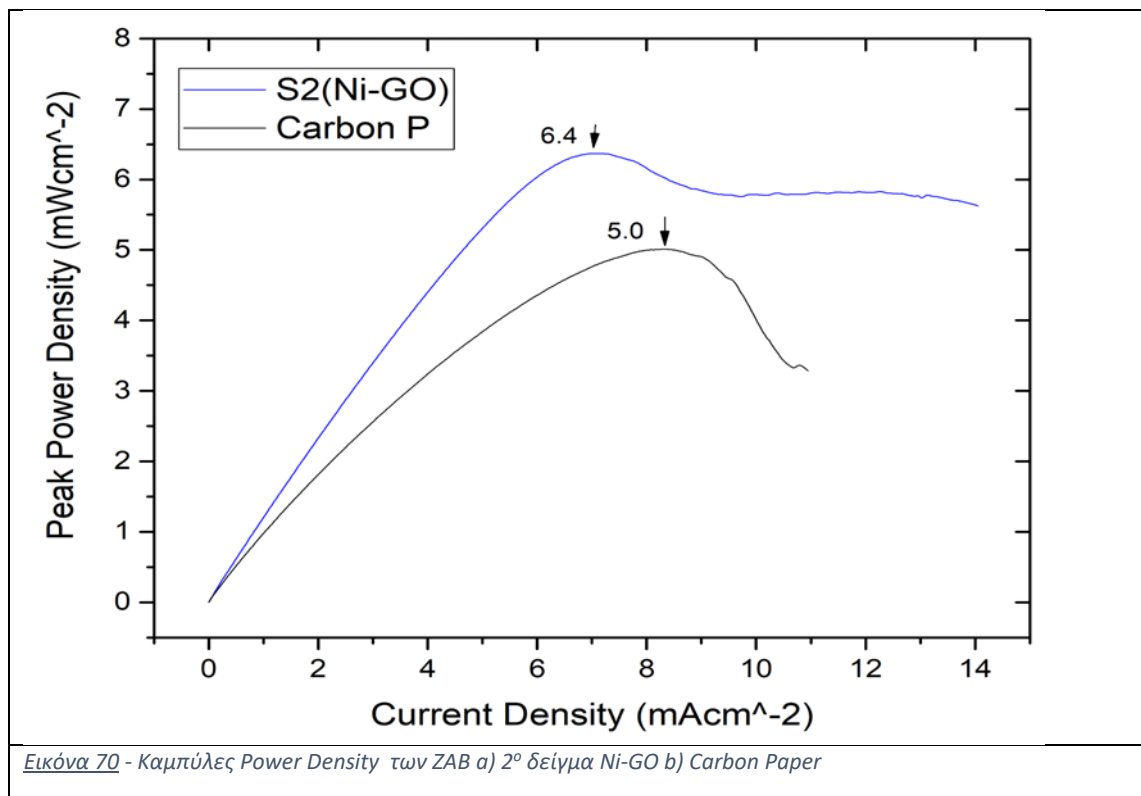


Ακολούθησε γαλβανοδυναμική πόλωση με τις καμπύλες να παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 69):

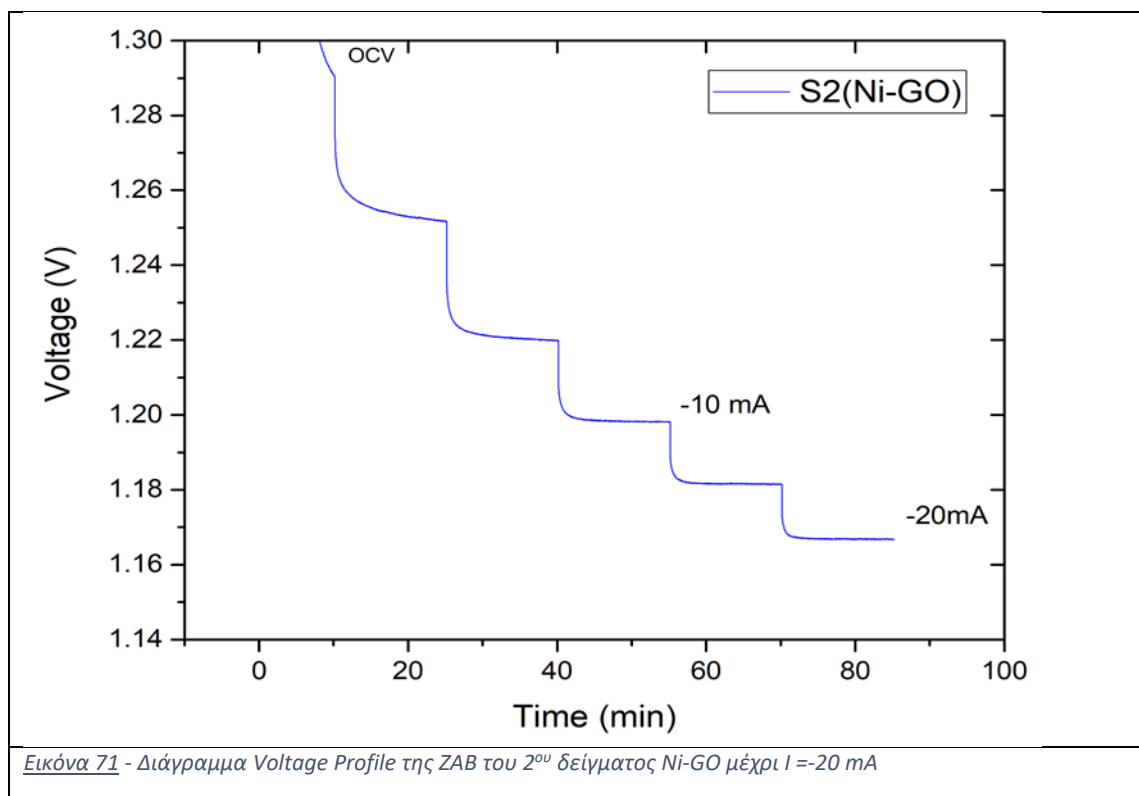


Το Carbon Paper, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 69), εμφανίζει μεγαλύτερο χάσμα τάσης συγκριτικά με το εξεταζόμενο δείγμα, καθώς φαίνεται ότι με δράση 1 mA ρεύματος, η παροχή έχει ήδη μειωθεί σε τιμή μικρότερη του 1.0 V. Όπως είναι αναμενόμενο το χάσμα τάσης ανάμεσα στις μεταξύ καμπύλες των δειγμάτων αυξάνεται καθώς αυξάνονται και οι αντιστάσεις των διατάξεων με μεταβολή της έντασης του ρεύματος. Μέχρι και το πέρας των καμπυλών κατά τη δοκιμή αυτή, φαίνεται ότι το χάσμα τάσης του 2<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO είναι μικρότερο συγκριτικά με του Carbon Paper και μπορεί να παράγει μεγαλύτερη τιμή τάσης με υψηλότερες τιμές ρεύματος οπότε ευνοούνται περισσότερο οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της μπαταρίας με αυτόν τον καταλύτη.

Η διαφορά αυτή στο πολικό χάσμα των καμπυλών μεταξύ του δείγματος Ni-GO και του Carbon P, επιτρέπει στο 2<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO να παράγει μεγαλύτερη δυναμικότητα (Peak power Density), γεγονός το οποίο φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα Ισχύς-Πυκνότητα ρεύματος (Εικόνα 70):

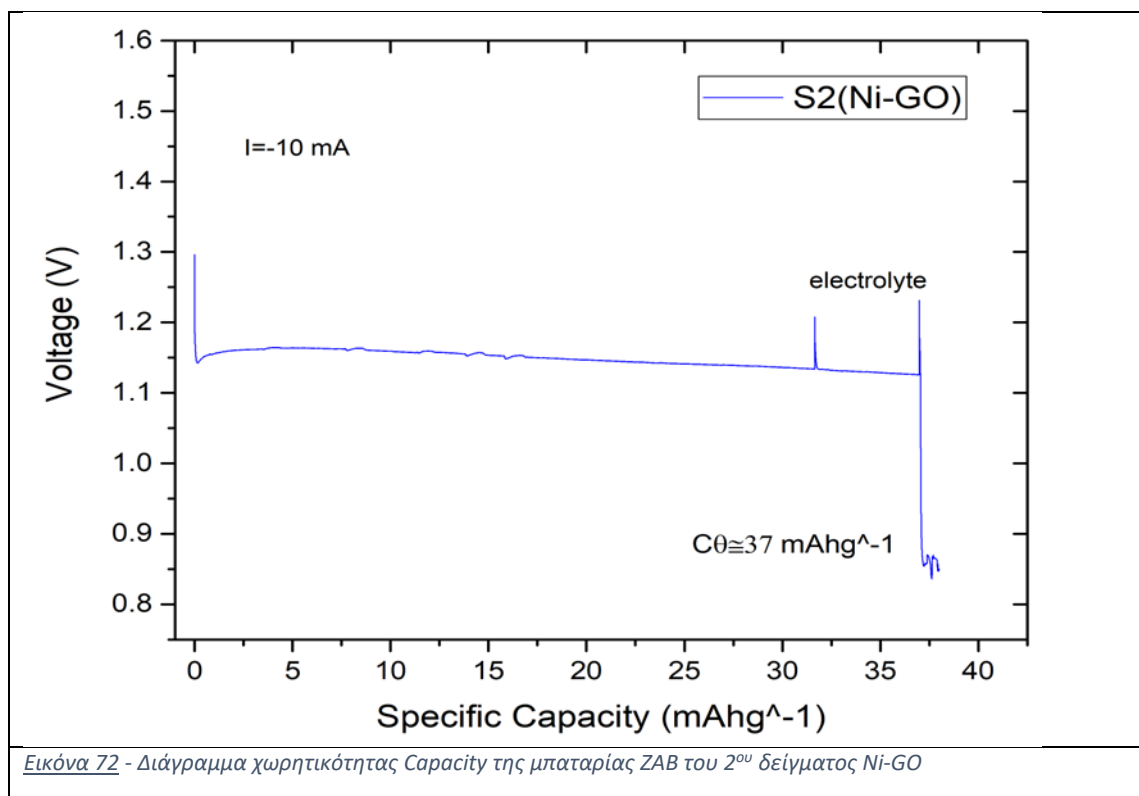


Ακολούθως, κατασκευάστηκε το Προφίλ τάσης (Voltage Profile) του 2<sup>ου</sup> δείγματος Ni-GO, όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 71):



Επιλέγεται η τιμή της έντασης μέσω της οποίας η μπαταρία θα μπορεί να παρέχει τάση μεγαλύτερη του 1.0 V. Πραγματοποιήθηκαν, αρχικά, δοκιμές με εντάσεις -20 και -15 mA ώστε να διαπιστωθεί αν μπορεί να λειτουργήσει η μπαταρία ικανοποιητικά και να μπορεί να παρέχει μια σχετικά σταθερή τάση. Όμως, ανεξαρτήτως από τα αποτελέσματα του προφίλ τάσεως όπως αποδείχθηκε και σε προηγούμενα δείγματα, ιδιαίτερα με χρήση ρεύματος έντασης -20 mA η μπαταρία δεν μπορούσε να λειτουργήσει επαρκώς και η παρεχόμενη τάση μειωνόταν απότομα. Για να δοκιμασθεί, λοιπόν, η μπαταρία σε σχετικά υψηλότερα χρονικά διαστήματα όπως ορίζει και η διαδικασία της πλήρης αποφόρτισης επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η τιμή των -10 mA για την ένταση, καθώς σε παραπάνω τιμές έντασης η μπαταρία φαινόταν να χάνει πολύ εύκολα την απόδοσή της.

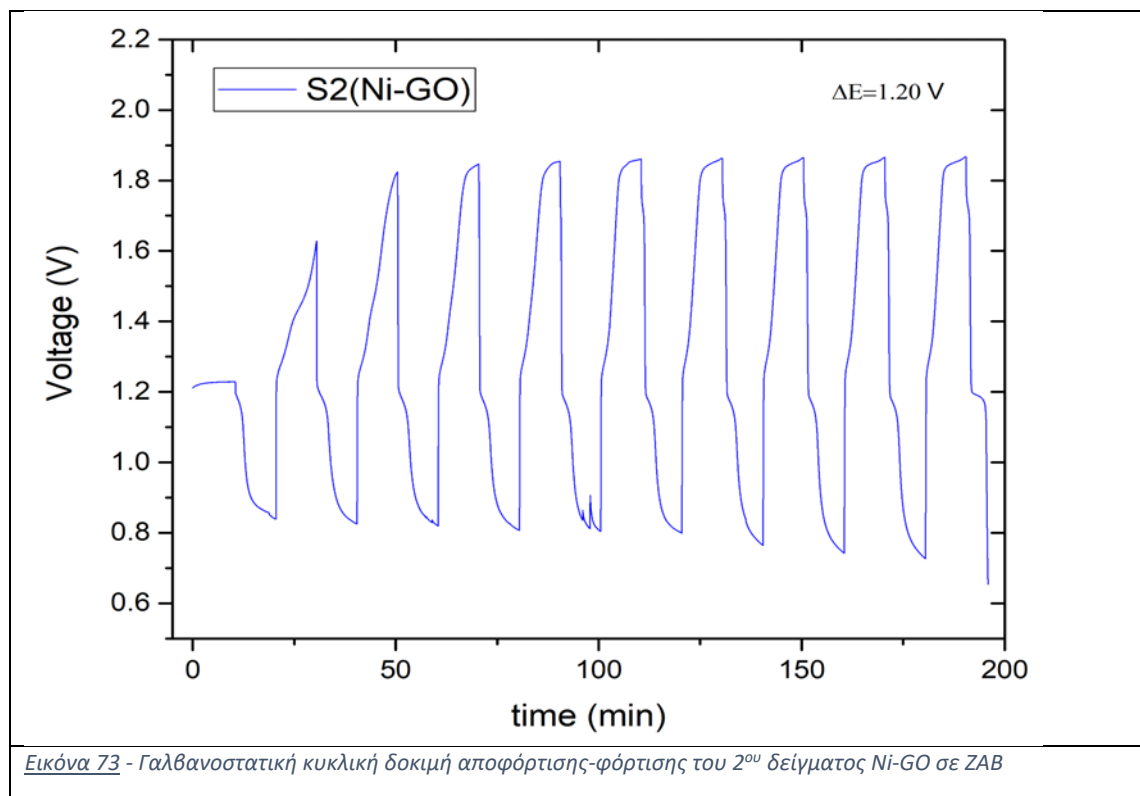
Η δοκιμή ολοκληρώθηκε και η μπαταρία, τελικά, απέδωσε σχετικά ικανοποιητικά μια παραπάνω τάση των 1.0 V για κάμποσο χρονικό διάστημα, το διάγραμμα της οποίας παρουσιάζεται παρακάτω στην Εικόνα 72:



Στο παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 72) φαίνεται ότι η συγκεκριμένη διάταξη με ρεύμα έντασης  $-10 \text{ mA}$  κατάφερε να διατηρήσει μια σχετικά σταθερή παραγόμενη τάση λειτουργίας στο διάστημα των  $1.15 \text{ V}$  για ένα χρονικό διάστημα. Η χωρητικότητα της μπαταρίας φαίνεται ότι προσέγγισε την τιμή των  $37 \text{ mAhg}^{-1}$ , καθώς η παραγόμενη τάση έπειτα από επαναγέμισμα με ηλεκτρολύτη μειώθηκε απότομα και εμφάνιζε αυξομειώσεις στο πολύ χαμηλότερο επίπεδο των  $0.85 \text{ V}$ , το οποίο αποτελεί ανεπαρκές αποτέλεσμα για την επίδοση της μπαταρίας, καθώς δεν έχει πρακτικό νόημα σε τόσο χαμηλές τιμές τάσης. Επομένως, από εκεί και έπειτα η διάταξη αποδείχθηκε ανίκανη να παράξει υψηλότερες τιμές τάσης και να αποδώσει επαρκώς.

Τελικώς, εξετάστηκε η δουλειτουργικότητα του 2<sup>ου</sup> δείγματος καταλύτη στη συγκεκριμένη διάταξη ZAB στις αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης-εξέλιξης του  $\text{O}_2$  που λαμβάνουν χώρα (ORR και OER). Το κυκλικό γαλβανοστατικό γράφημα που παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 73) μάς παρέχει πληροφορίες για το χάσμα τάσης που παρουσιάζει η

διάταξη, καθώς και τη σταθερότητα της συγκεκριμένης καταλυτικής διάταξης ZAB. Η τιμή της έντασης ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 mA.

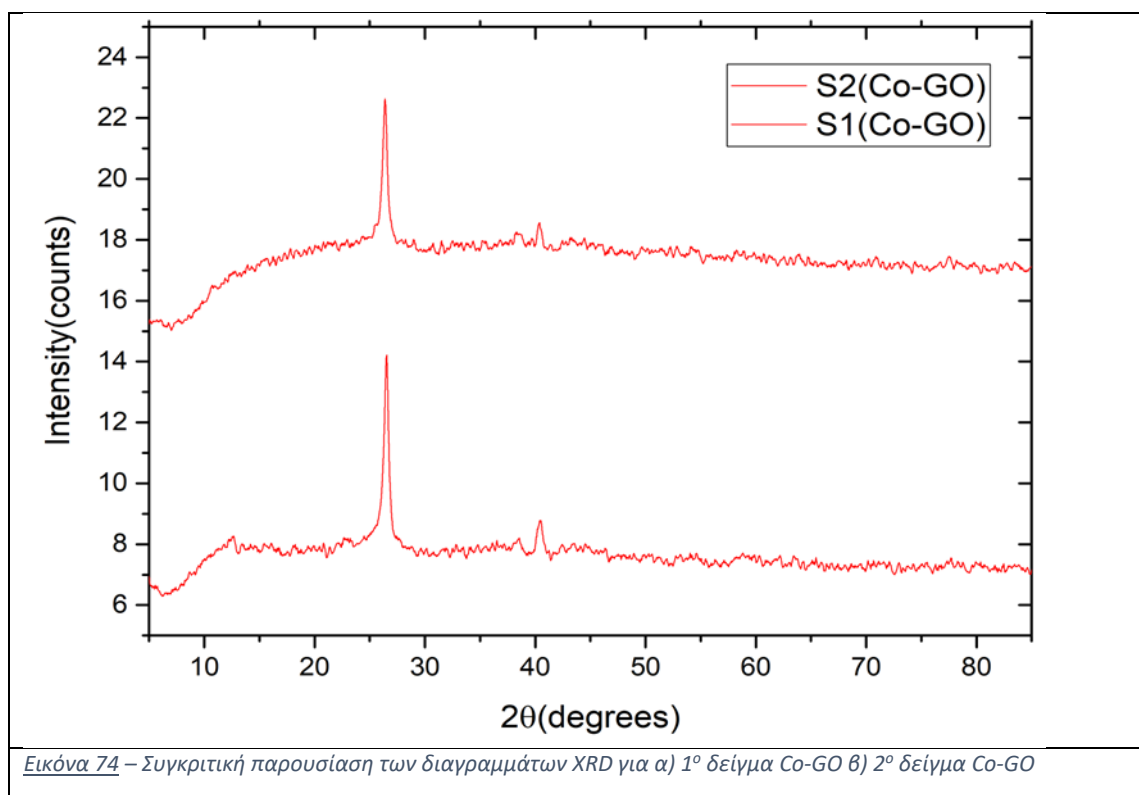


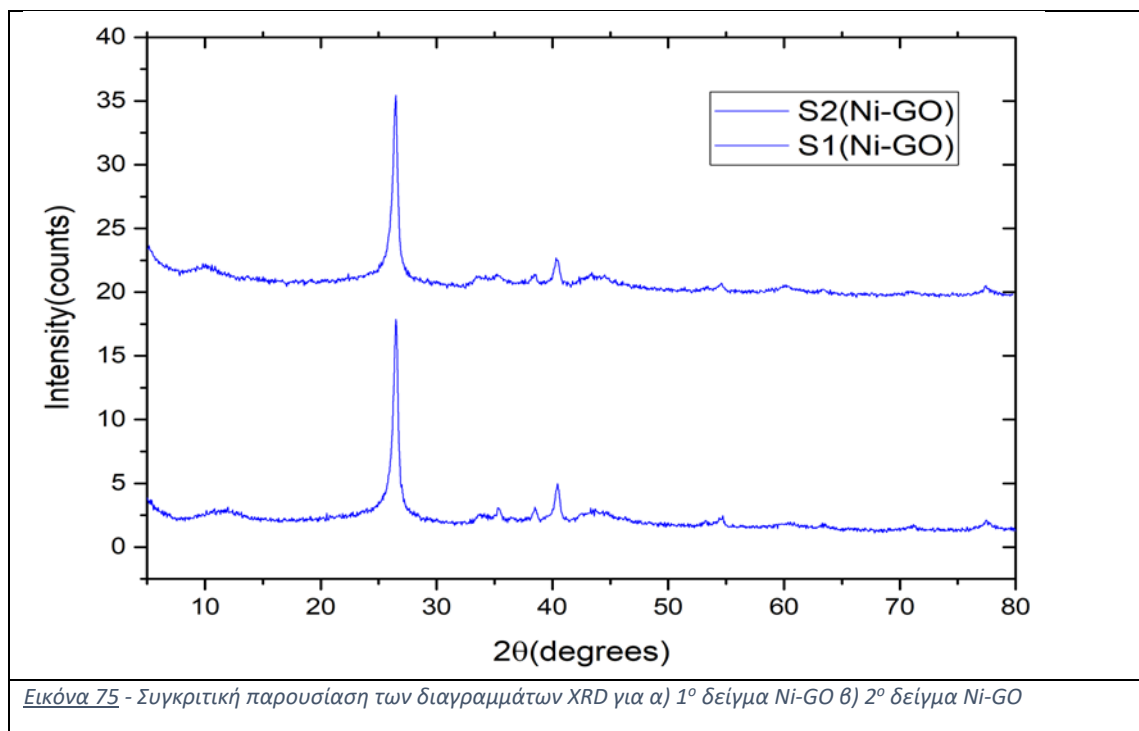
Η μπαταρία λόγω της πλήρης αποφόρτισης που υπέστη στη προηγούμενη δοκιμή είχε αποδυναμωθεί και η OCV φαίνεται να είχε μειωθεί στα 1.2 V, απ' όπου ξεκινάει και η καμπύλη. Στους κύκλους, λοιπόν, που έλαβαν χώρα παρατηρείται μια σχετική σταθερότητα της μπαταρίας με σταθερό χάσμα τάσης περίπου 1.20 V για σχεδόν όλο το πέρας της διαδικασίας με τάση αποφόρτισης να προσεγγίζει την τιμή των 0.7 V. Έτσι, φαίνεται ότι η μπαταρία παρουσιάζει μια σταθερότητα με σχετικά υψηλή υπέρταση όταν διαρρέεται από ένταση των -10 mA, η οποία κρίνεται ως χαμηλή τιμή έντασης καθώς σε ανώτερες τιμές δεν απέδιδε καθόλου καλά.

## 10. Τελικά συμπεράσματα - Συζήτηση

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε με σκοπό τη σύνθεση και, σημαντικότερα, τον έλεγχο της απόδοσης της διαδικασίας σύνθεσης νανοσύνθετων υλικών με βάση το οξείδιο του γραφενίου (GO) κάνοντας χρήση μετάλλων μετάπτωσης (Co και Ni). Το γραφένιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προς έρευνα υλικά καθώς παρουσιάζει εξαιρετικές ηλεκτροαγωγίμες ιδιότητες και τα μέταλλα μετάπτωσης μπορούν να συνεισφέρουν ακόμη περισσότερο στην βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών, καθώς ερευνώνται για τη χρήση τους ως αγωγοί καταλύτες σε ηλεκτρόδια διαφόρων ηλεκτροχημικών διατάξεων, όπως οι μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα που εξετάζονται εδώ. Σε όλες τις ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής είναι κρίσιμης σημασίας η επιλογή κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών για την επίτευξη των βέλτιστων αποτελεσμάτων καθώς οι παράμετροι είναι πολλές [48,89,137,138].

Αρχικά, παρακάτω παρατίθενται (Εικόνα 74,Εικόνα 75,Πίνακας 1) κάποια συνολικά στοιχεία εκ των αποτελεσμάτων που αντιστοιχούν στα δείγματα που εξετάστηκαν για συγκριτικούς σκοπούς:





*Πίνακας 1 – Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων των δειγμάτων που εξετάστηκαν*

Αποδόσεις/Δείγματα	S1 Co-GO	S2 Co-GO	S1 Ni-GO	S2 Ni-GO
Ποσοτική απόδοση	62%	51%	61%	75%
Peak Power Density	4.5	11.7	4.2	6.4
Specific Capacity(mAhg <sup>-1</sup> )	40 (I=-10mA)	40 (I=-15 mA)	95 (I=-20 mA)	37 (I=-10mA)
ΔΕ	1.50 V	0.80 V	1.50 V	1.20 V

Η διαδικασία σύνθεσης πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο της χημικής αναγωγής μεταλλικών σωματιδίων προς σχηματισμό νανοσωματιδίων και, ακολούθως, παραγωγή νανοςύνθετων δομών με το υπάρχον γραφένιο. Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων και, ειδικότερα, η σταθεροποίησή τους σε μίγματα προς αποφυγή συσσωματώσεων και καθιζήσεων αποτελούν τα κρίσιμότερα στάδια στην σύνθεσή τους, καθώς τα νανοσωματίδια αποτελούν αρκετά ασταθείς δομές με υψηλή επιφανειακή ενέργεια. Η χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων και ενώσεων ρύθμισης του pH του μίγματος κατά τη σύνθεση είναι απαραίτητη, καθώς σχεδόν όλες οι πειραματικές συνθέσεις

νανοσωματιδίων περιλαμβάνουν κάποιου είδους σταθεροποιητικών ουσιών, όπως το PVP, διάφορες αλκοόλες ή/και οξέα για σταθεροποίηση του pH. Η διαδικασία σύνθεσης, αρχικώς, αποτελεί μια απλή και σχετικά εύκολη (facile) μέθοδο σύνθεσης νανοσωματιδίων η οποία χρησιμοποιεί το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης των υπερήχων ώστε να καταλύσει αντιδράσεις χημικής αναγωγής που λαμβάνουν χώρα. Όσον αφορά την ποσοτική απόδοση της διαδικασίας, εξαιτίας του ανθρώπινου παράγοντα αλλά και της μεταφοράς του προϊόντος από φιάλη σε φιάλη, ήταν αναμενόμενο ότι θα υπήρχαν απώλειες μη αντιστρέψιμες. Οι ποσοτικές αποδόσεις που προέκυψαν ήταν κατά βάσιν μεταξύ 60-75%, τιμές σχετικά ικανοποιητικές αλλά ούτε και αρκετά υψηλές. Όπως προέκυψε και στα διάγραμμα XRD των δειγμάτων, ανεξάρτητα του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε, δεν εμφανίζονται κορυφές που να αντιστοιχούν στην παρουσία κάποιας κρυσταλλικής/οργανωμένης ένωσης του Co ή του Ni, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι τα μεταλλικά σωματίδια αυτά έχουν δημιουργήσει άμορφες δομές με πιθανές συσσωματώσεις προσκολλημένες με το GO. Από την άλλη, το οξειδίο του γραφενίου φαίνεται να συσσωματώθηκε και να επανασχημάτισε γραφιτικές δομές οι οποίες εμφανίζονται στην κύρια οξεία κορυφή όλων των διαγραμμάτων. Σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν οι μόνες κορυφές που προέκυψαν στα διαγράμματα περίθλασης αντιστοιχούν σε μορφές του γραφενίου, είτε σε γραφίτη είτε σε rGO/GO. Οι συσσωματώσεις αυτές, οι οποίες οφείλονται στην επίδραση δυνάμεων Van der Waals, μπορούν να βελτιωθούν και να αποφευχθούν, πιθανότατα, με την χρήση οργανικών διαλυτών και την κατάλληλη επιλογή μεθόδων διασποράς στο διάλυμα [126,127,128,139].

Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης αποφασίστηκε να δοκιμαστούν δύο τρόποι ανάμειξης της πρόδρομης ένωσης και του GO, η ξεχωριστή και η ταυτόχρονη ανάμειξη των δύο ουσιών ώστε να διαπιστωθεί αν ωφελείται με κάποιο τρόπο το τελικό αποτέλεσμα. Έτσι, υπήρχε η δυνατότητα ανίχνευσης και ελέγχου του μεγέθους και της διασποράς των σωματιδίων στα δύο από τα τέσσερα δείγματα που εξετάστηκαν, προτού προστεθεί το GO στην ανάμειξη. Τα αποτελέσματα, λοιπόν, της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) που προέκυψαν μέσω Zetasizer δήλωσαν ξεκάθαρα ότι υπήρχε ένας υψηλός βαθμός πολυδιασποράς των σωματιδίων των μετάλλων που εξετάστηκαν (Co και Ni), καθώς και, ότι τα σωματίδια που ανιχνεύθηκαν ως επί το πλείστον είχαν προσεγγίσει τη μικροκλίμακα μεγέθους. Οι δείκτες πολυδιασποράς προέκυψαν άνω του 0.200 με αποτέλεσμα τα δείγματα να εμφανίζουν σχετικά υψηλή ανομοιογένεια ως προς τα σωματίδια τους και η κατάλληλη οριοθέτηση του μεγέθους τους να είναι κάπως αβέβαιη. Επιπλέον, όπως ανέδειξαν τα διαγράμματα συσχετισμού και διασποράς, τα σωματίδια προέκυψαν, σχετικά, μεγάλου μεγέθους όπου ένα μεγάλο ποσοστό ξεπέρασε τα 1000 nm και εισήλθε στη μικροκλίμακα. Τα αποτελέσματα αυτά οφείλονται σε ανεπιθύμητες συσσωματώσεις και καθιζήσεις των σωματιδίων, οι οποίες έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια της χημικής αναγωγής, καθώς και μετά το πέρας της διαδικασίας. Όπως έχει προαναφερθεί, τα νανοσωματίδια αποτελούν αρκετά ασταθείς δομές με υψηλή επιφανειακή ενέργεια τα οποία τείνουν να συσσωματώνονται, ιδιαίτερα όταν δεν υπάρχουν τυχόν ουσίες περιοριστικές. Στη βιβλιογραφία έχει αξιολογηθεί πολλάκις η



χρησιμότητα των επιφανειοδραστικών ουσιών (capping agents), ιδιαίτερα στη σύνθεση νανοδομών, καθώς επιδρούν σημαντικά στον έλεγχο και τον περιορισμό του μεγέθους, της διασποράς, ακόμα, και της μορφής των παραγόμενων νανοσωματιδίων [7,133,132,140,141]. Επιπλέον, στις συνθέσεις νανοδομών μπορεί πολύ εύκολα να λάβει χώρα και το φαινόμενο του Ostwald Ripening όπου τα μικρότερα σωματίδια διαχέονται και προσκολλούνται στα μεγαλύτερα σωματίδια ώστε να μειωθεί η υψηλή επιφανειακή ενέργεια τους και, κατά συνέπεια, η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Η δράση αυτή επιταχύνει τις συσσωματώσεις που συμβαίνουν και αυξάνει περαιτέρω το μέγεθος των παραγόμενων δομών [142,143,144,145,146]. Επι παραδείγματι, ουσίες όπως το PVP, PEG, PVA, EDTA αποτελούν τα συνηθέστερα capping agents στην παρασκευή νανοσωματιδίων, μέσω των οποίων μπορεί να ελεγχθεί και η ωρίμανση Ostwald ως ένα βαθμό, και η επιλογή τους γίνεται με βάση την επιθυμητή μορφολογία και μέγεθος των παραγόμενων νανοδομών.

Πέραν του μεγέθους των σωματιδίων και της διασποράς τους στα δείγματα που εξετάστηκαν δεν επάρθησαν περισσότερες πληροφορίες για τη μορφολογία των παραγόμενων δομών, όπως το σχήμα, το προσανατολισμό και τη διάταξη τους στο χώρο καθώς δεν πραγματοποιήθηκαν τεχνικές χαρακτηρισμού τέτοιου είδους όπως SEM, TEM κ.α. Η ανεπιθύμητη, λοιπόν, συσσωμάτωση και αύξηση του μεγέθους των παραγόμενων σωματιδίων σε συνδυασμό με την διάσπαση του GO σε γραφιτικές δομές και η κάπως άτακτη προσκόλληση τους, κατά πάσα πιθανότητα, επέφερε τις αναμενόμενες συνέπειες και στα ακόλουθα ηλεκτροχημικά πειράματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα φανερώνουν ότι τα δείγματα, γενικά, δεν πέτυχαν υψηλότερες τιμές Peak Power Density του  $\approx 12 \text{ mWcm}^{-2}$  ενώ άλλα δείγματα εμφάνισαν χαμηλότερη πυκνότητα ισχύς από τον καταλύτη αναφοράς του Carbon Paper ( $4\text{-}5 \text{ mWcm}^{-2}$ ). Όσον αφορά την προκύπτουσα χωρητικότητα που μετρήθηκε, οι καταλύτες που εξετάστηκαν κατάφεραν να παράξουν κάποια σταθερή τιμή τάσης, κατά κύριο λόγο, σε τιμές έντασης  $-10$  και  $-15 \text{ mA}$ , οι οποίες όμως δεν ξεπέρασαν τα  $40 \text{ mAhg}^{-1}$ . Εξαιρέση αποτελεί το 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO το οποίο στήριξε χωρητικότητα  $\approx 95 \text{ mAhg}^{-1}$  σε υψηλότερη τιμή έντασης ρεύματος των  $20 \text{ mA}$ . Τα χάσματα τάσης που εμφάνισαν τα δείγματα ανάλογα με την ένταση ρεύματος που εξετάστηκαν ήταν μεταξύ  $0.80\text{-}1.50 \text{ V}$ . Αν γίνει κάποια σύγκριση της απόδοσης των καταλυτών που εξετάστηκαν ως προς την διαδικασία σύνθεσης τους, παρότι οι διαφορές δεν είναι άξιες λόγου, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με ξεχωριστή ανάμειξη του μεταλλικού άλατος και του οξειδίου του γραφενίου, δηλαδή το 2<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO και το 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO απέδωσαν κατά τι καλύτερα. Ανεξάρτητα των αποτελεσμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω, οι αποδόσεις των καταλυτών Co-GO και Ni-GO στα ηλεκτροχημικά πειράματα προέκυψαν σημαντικά μικρότερες, τουλάχιστον όσον αφορά την χωρητικότητα που παρουσίασαν τα δείγματα, συγκριτικά με άλλες ανάλογες βιβλιογραφικές, στις οποίες φαίνεται ότι με επιτυχημένη σύνθεση νανοσωματιδίων κοβαλτίου, νικελίου ή άλλων μετάλλων σε συνδυασμό με δομές γραφενίου απέδωσαν πυκνότητα ισχύς και μέγιστη χωρητικότητα τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους περισσότερο [90,147,148,149,150,151,]. Οι τιμές μέγιστης ισχύς που προέκυψαν με ανώτερη των  $\approx 12 \text{ mWcm}^{-2}$ , όπως προαναφέρθηκε, μπορούν να

ερμηνευθούν εν μέρει καθώς οι τιμές Power Density εξαρτώνται άμεσα από τις πειραματικές τιμές Current Density που εφαρμόζονται, δηλαδή είναι λογικό το γεγονός ότι οι τιμές των Peak Power Density βρίσκονται στο ίδιο εύρος τιμών με τις τιμές που έχουμε της πυκνότητας ρεύματος. Παρ' όλα αυτά, δύο από τα δείγματα (1<sup>ο</sup> δείγμα Co-GO και 1<sup>ο</sup> δείγμα Ni-GO) που εξετάστηκαν, παρουσίασαν Peak Power Density μικρότερη του δοκιμασμένου Carbon paper το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως βάση και μέτρο σύγκρισης με τα παραγόμενα νανოსύνθετα, γεγονός το οποίο μαρτυρά την ασθενή απόδοση και την υπολειτουργικότητα των δύο, τουλάχιστον σε αυτόν τον τομέα, από τα τέσσερα δείγματα. Η ανεπιτυχής παρασκευή νανოსύνθετων δομών της συγκεκριμένης διαδικασίας επέφερε και τα αναμενόμενα ανεπαρκή αποτελέσματα και στην εφαρμογή των μπαταριών ZAB.

Η παραγωγή, λοιπόν, μεγάλου μεγέθους σωματιδίων εκτός της νανοκλίμακας εξαιτίας συσσωματώσεων, καθώς και ο σχηματισμός άμορφων δομών τους προσκολλημένων στις δομές του γραφενίου είναι ανεπιθύμητα αποτελέσματα τα οποία, ενδεχομένως να οφείλονται σε παραπάνω παραμέτρους εκτός των διαφόρων επιφανειοδραστικών ουσιών και διαλυτών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν. Με περαιτέρω μελέτη άλλων βιβλιογραφικών εργασιών η επιτυχής σύνθεση νανოსωματιδίων και ο έλεγχος της μορφολογίας τους επηρεάζονται από παράγοντες, όπως η θερμοκρασία που επικρατεί κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, οι αναλογίες των ποσοτήτων των διαφόρων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, η ένταση και η ισχύς των υπερήχων όπου κατά κύριο λόγο τα συστήματα υπερήχων λειτουργούν σε υψηλή ένταση πράγμα το οποίο δεν έγινε στην παρούσα εργασία λόγω υπολειτουργίας του οργάνου, καθώς και η χρονική διάρκεια της ηχοβόλισης. Επιπλέον, οι διαδικασίες που ακολουθούν όπως φιλτράρισμα ή/και πλύσιμο με οργανικά διαλύματα είναι συνήθεις πρακτικές σε τέτοιου είδους συνθέσεις. Στις συνθέσεις με χρήση υπερήχων λόγω των ραγδαίων χημικών αντιδράσεων και διάφορων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, η πυρηνοποίηση νανοςωματιδίων, η ανάπτυξη τους και η προσκόλληση και οργάνωση τους σε νανοςύνθετες δομές, όπως με το GO της εργασίας αυτής, αποτελεί μια αρκετά ασταθή διαδικασία η οποία χρήζει ελέγχου και περιορισμών, είτε με χρήση βοηθητικών ενώσεων είτε με αυστηρό έλεγχο των υπόλοιπων παραμέτρων που επικρατούν.

## 11. Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> María A. Schiel, Alicia B. Chopa, Gustavo F. Silbestri, Mónica B. Alvarez, Adriana G. Lista, Claudia E. Domini, “Green Synthetic Approaches for Biologically Relevant Heterocycles, Chapter 21: Use of Ultrasound in the Synthesis of Heterocycles of Medicinal Interest, Pages 571-601, 2015”
- <sup>2</sup> Arunachalam Dinesh Karthik, Kannappan Geetha, “Applications of transition metal nanoparticles in antimicrobial therapy, 2016
- <sup>3</sup> Léa Vernès, Maryline Vian, Farid Chemat, “Liquid-Phase Extraction Handbooks in Separation Science, Chapter 12: Ultrasound and Microwave as Green Tools for Solid-Liquid Extraction, Pages 355-374, 2020”
- <sup>4</sup> Muhammad Aqeel Ashraf, Wanxi Peng, Yasser Zare, Kyong Yop Rhee, “Article: Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites, 2018”
- <sup>5</sup> Dieter Vollath, “Agglomerates of nanoparticles, Beilstein Journal of Nanotechnology, 2020”
- <sup>6</sup> Cindy Vanessa Restrepo, Cristian C.Villa, “Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, May 2021”
- <sup>7</sup> Amanpreet K.Sidhu, Naveen Verma, Priya Kaushal, “Article: Role of Biogenic Capping Agents in the Synthesis of Metallic Nanoparticles and Evaluation of Their Therapeutic Potential, 2022”
- <sup>8</sup> Yanguang Li, Hongjie Dai, “Recent advances in zinc–air batteries, 2014”
- <sup>9</sup> Vincenzo Caramia, Benedetto Bozzini, “Article: Materials science aspects of zinc–air batteries: a review, 2014”
- <sup>10</sup> Jing Fu, Zachary Paul Cano, Moon Gyu Park, Aiping Yu, Michael Fowler, Zhongwei Chen, “Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives, 2016”
- <sup>11</sup> Mehdi Karimi, Zohreh Mehrabadi, Majid Farsadrooh, Reza Bafkary, Hadis Derikvandi, Payam Hayati, Khosro Mohammadi, “Interface Science and Technology, Chapter 4: Metal–organic framework, 4.2.3 Sonochemical-assisted synthesis, Pages 279-387, 2021”
- <sup>12</sup> URL: <https://www.organic-chemistry.org/topics/sonochemistry.shtm>
- <sup>13</sup> A.Gedanken, “Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), Ultrasonic Processing to Produce Nanoparticles, Pages 9450-9456, 2001”
- <sup>14</sup> Zhanfeng Li, Tingting Zhuang, Jun Dong, Lun Wang, Jianfei Xia, Huiqi Wang, Xuejun Cui, Zonghua Wang, “Ultrasonics Sonochemistry, Review: Sonochemical fabrication of inorganic nanoparticles for applications in catalysis, March 2021”
- <sup>15</sup> Jeeva Senrayan, Sivakumar Venkatachalam, “February 2019 Journal of Food Process Engineering”
- <sup>16</sup> Hangxun Xu, Brad W. Zeiger, Kenneth S. Suslick, “Article: Sonochemical synthesis of nanomaterials, 2013”
- <sup>17</sup> Αλέξης Λυκουργιώτης, Χρήστος Κορδούλης, “ΚΑΤΑΛΥΣΗ, Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημείας, 2010”
- <sup>18</sup> Salma Izati Sinar Mashuri, Ts. Dr. Umer Rashid, Yun Hin Taufiq-Yap, Mohd Lokman Ibrahim, “Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society, 2020”
- <sup>19</sup> Fogler, H.S., “ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2018”
- <sup>20</sup> Rothenberg, Gadi, “Catalysis: concepts and green applications, 17 March 2008
- <sup>21</sup> Chemistry by OpenStax, Chapter 12.7: Catalysis

- <sup>22</sup> Fang Deng, Xu-Biao Luo, Lin Ding, Sheng-Lian Luo, "Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization: Micro and Nano Technologies, Chapter 5: Application of Nanomaterials and Nanotechnology in the Reutilization of Metal Ion from Wastewater, Pages 149-178, 2019"
- <sup>23</sup> Vassilis J. Inglezakis, Stavros G. Pouloupoulos, "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Chapter 2: Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis, Pages 31-56, 2006"
- <sup>24</sup> Nadeem Baig, Irshad Kammakam, Wail Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges"
- <sup>25</sup> Namra Abid, Aqib Muhammad Khan, Sara Shujait, Kainat Chaudhary, Muhammad Ikram, Muhammad Imran, Junaid Haider, Maaz Khan, Qasim Khan, Muhammad Maqbool, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review"
- <sup>26</sup> Suresh Panneerselvam, Sangdun Choi, "Nanoinformatics: Emerging Databases and Available Tools, 2014"
- <sup>27</sup> Prof. Beer Pal Singh, "TOP-DOWN AND BOTTOM-UP APPROACHES FOR SYNTHESIS OF NANOMATERIALS, ccsuniversity"
- <sup>28</sup> A. Kumar, K. Gupta, S. Dixit, K. Mishra, S. Srivastava, "A review on positive and negative impacts of nanotechnology in agriculture"
- <sup>29</sup> Vijay Baheti, Abdul Malik Rehan Abbasi, Jiri Militky, "Article: Ball milling of jute fibre wastes to prepare nanocellulose, 2012"
- <sup>30</sup> Pierre Colson, Catherine Henrist, Rudi Cloots, "Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials", Journal of Nanomaterials, vol. 2013
- <sup>31</sup> Physikalisch-Technische Bundesanstalt National Metrology Institute
- <sup>32</sup> Rajesh Menon, Amil Patel, Dario Gil, Henry I. Smith, "materialstoday, Volume 8: Maskless Lithography"
- <sup>33</sup> Jianming Zhang, M. Chaker, D. Ma, "Journal of colloid and interface science: Pulsed laser ablation-based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications"
- <sup>34</sup> N. Mintcheva, S. Yamaguchi, S.A. Kulinich, "Hybrid TiO<sub>2</sub>-zno nanomaterials prepared using laser ablation in liquid, February 2020"
- <sup>35</sup> Asim Jilani, Mohamed Shaaban Abdel-wahab, Ahmed Hammad, "Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings, Chapter: Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating"
- <sup>36</sup> "Bottom-Up Synthesis of Nanomaterials", iscollege.ac.in
- <sup>37</sup> Yong X. Gan, Ahalapitiya H. Jayatissa, Zhen Yu, Xi Chen, Mingheng Li, "Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials", Journal of Nanomaterials, vol.2020
- <sup>38</sup> Tetiana Tatarchuk, Amalthei Peter, Basma Al-Najar, Judith J Vijaya, Mohamed Bououdina, "Photocatalysis: Activity of Nanomaterials"
- <sup>39</sup> Jayachandran Krishna, Ayyappasamy Sudalaiyadum Perumal, Imran Khan, Ramachandran Chelliah, Shuai Wei, Caroline Mercy Andrew Swamidoss, Deog-Hwan Oh, B. Bharathiraja, "Nanomaterials: Application in Biofuels and Bioenergy Production Systems, Chapter 6: Synthesis of nanomaterials for biofuel and bioenergy applications, 2021, Pages 97-165"
- <sup>40</sup> Gaurav Khandelwal, Kshipra Sharma, Vinod Kumar, "Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules, Chapter 4: Graphene-Metal Modified Electrochemical Sensors, Pages 89-111, 2019"
- <sup>41</sup> Yu Liao, Rui Zhang, Jun Qian, "Printed electronics based on inorganic conductive nanomaterials and their applications in intelligent food packaging"

- <sup>42</sup> Mona Mittala, Soumen Sardarb, Atanu Jana, “Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications, Chapter 7: Nanofabrication techniques for semiconductor chemical sensors, Pages 119-137, 2021”
- <sup>43</sup> Ajit Behera, P. Mallick, S.S. Mohapatra, “Corrosion Protection at the Nanoscale, Chapter 13- Nanocoatings for anticorrosion: An introduction, 2020, Pages 227-243”
- <sup>44</sup> Qi Zhang, Daniel Sando, Nagarajan Valanoor, “Chemical Route derived Bismuth Ferrite Thin films and Nanomaterials, Journal of Materials Chemistry C, April 2016”
- <sup>45</sup> Hajime Arai, “Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing, Chapter 18: Metal Storage/Metal Air (Zn, Fe, Al, Mg), Pages 337-344, 2015”
- <sup>46</sup> G.E. Gilligan, D. Qu, “Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications, Chapter 12: Zinc-air and other types of metal-air batteries, Pages 441-461, 2015”
- <sup>47</sup> Nihal Kularatna, “Modern Component Families and Circuit Block Design, Chapter 9: Rechargeable Batteries and Their Management, Pages 369-411, 2000”
- <sup>48</sup> Yanan Zhang, Jiangbo Wang, Mensah Alfred, Pengfei Lv, Fenglin Huang, Yibing Cai, Hui Qiao, Qufu Wei, “Energy Storage Materials: Recent advances of micro-nanofiber materials for rechargeable zinc-air batteries, Volume 51, Pages 181-211, October 2022
- <sup>49</sup> Hao-Fan Wang, Cheng Tang, Qiang Zhang, “Review: A Review of Precious-Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalysts: Rational Design and Applications in Zn–Air Batteries, 17 August 2018
- <sup>50</sup> Woranunt Lao-atiman, Kanya Bumroongsil, Amornchai Arpornwichanop, Palang Bumroongsakulsawat, Sorin Olaru, Soorathep Kheawhom, “Article: Model-Based Analysis of an Integrated Zinc-Air Flow Battery/Zinc Electrolyzer System, 22 February 2019
- <sup>51</sup> [www.blue-growth.org/Blue\\_Growth\\_Technology](http://www.blue-growth.org/Blue_Growth_Technology)
- <sup>52</sup> Maria Mechili, Christos Vaitsis, Nikolaos Argiris, Pavlos K. Pandis, Georgia Sourkouni, Christos Argiris, “Research progress in transition metal oxide based bifunctional electrocatalysts for aqueous electrically rechargeable zinc-air batteries, Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 156, March 2022”
- <sup>53</sup> Siyuan Zhao, Tong Liu, Jian Wang, Idris Temitope Bello, Yayu Zuo, Manhui Wei, Keliang Wang, Kenneth K.S. Lau, Meng Ni, “Anti-CO<sub>2</sub> strategies for extending Zinc-Air Batteries’ Lifetime: A review, Volume 450, Part 2, 15 December 2022”
- <sup>54</sup> (Ionic Liquids Technologies.de)
- <sup>55</sup> Fang Song, Lichen Bai, Alikei Moysiadou, Seunghwa Lee, Chao Hu, Laurent Liardet, Xile Hu, “Article: Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance, May 22, 2018
- <sup>56</sup> J.-F. Drillet, F. Holzer, T. Kallis, S. Müller, V. M. Schmidt, “Influence of CO<sub>2</sub> on the stability of bifunctional oxygen electrodes for rechargeable zinc/air batteries and study of different CO<sub>2</sub> filter materials, Issue 3 2001
- <sup>57</sup> Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, “ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ, Κεφάλαιο 1: Φύση των Σύνθετων Υλικών”, Εκδόσεις ΚΛΕΙΔΑΡΙΘΜΟΣ
- <sup>58</sup> Mohamed M. Dawoud, Hosam M. Saleh, “Introductory Chapter: Background on Composite Materials”, Published: November 5th, 2018
- <sup>59</sup> Γ.ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ, Δ.ΜΟΥΖΑΚΗΣ, ‘ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ’, Σελ.38
- <sup>60</sup> D. Rajak, Durgesh D. Pagar, Ravinder Kumar, C. Pruncu, “Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials, Volume 8, Issue 6”
- <sup>61</sup> Bassem Tawfik, Heba Leheta, Ahmed Elhewy, Tarek Elsayed, “Weight reduction and strengthening of marine hatch covers by using composite materials”
- <sup>62</sup> Λουκάς Ζουμπουλάκης, “Σημειώσεις: Σύνθετα Υλικά, Κεφ. 1.3: Κατηγορίες Σύνθετων Υλικών”

- <sup>63</sup> Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, “ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ, Κεφάλαιο 3: Ενισχυτικές Ίνες”, Εκδόσεις ΚΛΕΙΔΑΡΙΘΜΟΣ
- <sup>64</sup> Vetrotex: Fiberglass Manufacturing
- <sup>65</sup> Bradley A. Newcomb, “Review: Processing, structure, and properties of carbon fibers, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Volume 91, Part 1, December 2016, Pages 262-282
- <sup>66</sup> Paulo César, Beltrão de Queiroz, Desiree Zouain, “The Carbon Fiber Development for Uranium Centrifuges: A Brazilian Cooperative Research”
- <sup>67</sup> <https://www.bmwcoop.com/>
- <sup>68</sup> Pratibha Dharmavarapu, Sreekara Reddy M.B.S, “Aramid fibre as potential reinforcement for polymer matrix composites: a review”
- <sup>69</sup> Zeaid Hasan, “Tooling for Composite Aerospace Structures: Manufacturing and Applications, Chapter 2: Composite materials, Pages 21-48”, 2020
- <sup>70</sup> Ioan D. Marinescu, W. Brian Rowe, Boris Dimitrov, Ichiro Inasaki, “Tribology of Abrasive Machining Processes, Chapter 16: Processed materials, Pages 635-663, 2004
- <sup>71</sup> Dusan Bucevac, “Advances in Ceramic Matrix Composites (Second Edition), Chapter 7: Heat treatment for strengthening silicon carbide ceramic matrix composites, Pages 155-176, 2018”, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering
- <sup>72</sup> Patrizia Trovalusci, maria laura de bellis, Martin Ostojca-Starzewski, Agnese Murralli, “ Multi-scale and multi-physics modelling for complex materials”
- <sup>73</sup> Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, “ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ, Κεφάλαιο 1.5: Ταξινόμηση των Σύνθετων Υλικών”, Εκδόσεις ΚΛΕΙΔΑΡΙΘΜΟΣ
- <sup>74</sup> Furqan Almyahi, M. A. Mahdi, J. J. Hassan, Salwan K. J. Al-Ani, “Preparation and optical properties of CdS/Epoxy nanocomposites”
- <sup>75</sup> Daiki Shiozawa, Shiro Kubo, Takahide Sakagami, “Identification of Delamination Defect in Laminated Composites by Passive Electric Potential CT Method, Inverse Problems in Engineering Mechanics IV, Pages 195-203, International Symposium on Inverse Problems in Engineering Mechanics 2003
- <sup>76</sup> Cecilia L. Wilson, Kuldeep Lonkar, Surajit Roy, Fotis Kopsaftopoulos, Fu-Kuo Chang, “Comprehensive Composite Materials II, Volume 7: Structural Health Monitoring of Composites, Pages 382-407, 2018”
- <sup>77</sup> Amitanand Suralikerimath, Yallanagouda I Ninganagoudar, Nagesh R Naganur, “Study on Static Deflection of Fiber Reinforced Composite Plates using MATLAB, October 2016”
- <sup>78</sup> Pratima Bajpai, “Lignocellulosic Biomass in Biotechnology, Chapter 12: Nanotechnology in lignocellulosic composites, Pages 205-222, 2022”
- <sup>79</sup> Mousoumi Sen, “Nanotechnology and the Environment: 3. Nanocomposite Materials, Published June 27th, 2020”
- <sup>80</sup> <https://www.nanowerk.com/nanocomposites.php>
- <sup>81</sup> <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanocomposite>
- <sup>82</sup> (Mousumi Sen, Nanocomposite Materials)
- <sup>83</sup> Syed Zakir Hussain, Muhammad Ihrar, Syed Babar Hussain, Won Chun Oh, Kefayat Ullah, “Review: A review on graphene-based transition metal oxide composites and its application towards supercapacitor electrodes, 2020
- <sup>84</sup> Rashi, “Article: Exploring the methods of synthesis, functionalization, and characterization of graphene and graphene oxide for supercapacitor applications, Ceramics International, Volume 49, Issue 1, 1 January 2023, Pages 40-47”

- <sup>85</sup> Yushan Bu, Kejiang Li, Feng Guo, Zeng Liang, Jianliang Zhang, "Article: Mechanical behavior and failure mechanism of multilayer graphene oxides with various oxygen contents and functional types: A ReaxFF molecular dynamics simulation, Applied Surface Science Volume 606, 30 December 2022
- <sup>86</sup> Sean Drummer, Tafirenyika Madzimbamuto, Mahabubur Chowdhury, "Green Synthesis of Transition-Metal Nanoparticles and Their Oxides: A Review, June 14 2021
- <sup>87</sup> Cong Ma, Ping Fang, Dong Liu, Ke-Jin Jiao, Pei-Sen Gao, Hui Qiu, Tian-Sheng Mei, "Transition metal-catalyzed organic reactions in undivided electrochemical cells, Chemical Science Journal"
- <sup>88</sup> Christian A. Malapit, Matthew B. Prater, Jaime R. Cabrera-Pardo, Min Li, Tammy D. Pham, Timothy Patrick McFadden, Skylar Blank, Shelley D. Minter, "Advances on the Merger of Electrochemistry and Transition Metal Catalysis for Organic Synthesis, 19 November 2021
- <sup>89</sup> B.N. Khiaraka, R. Mohammadi, M. Mojaddami, R. Rahmati, A. Hemmati, A. Simchi, "Article: Efficient electrocatalytic oxidation of water and glucose on dendritic-shaped multicomponent transition metals/spongy graphene composites, Electrochimica Acta 2021"
- <sup>90</sup> Bo Zhu, Tongtao Wan, Jing Li, Chuizhou Meng, Xiaohang Du, Guihua Liu, Yuming Guan, "Journal of Electroanalytical Chemistry: Graphene-wrapped bimetallic nanoparticles bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air battery, 2022"
- <sup>91</sup> Juan Wang, Chang-Xin Zhao, Jia-Ning Liu, Ding Ren, Xinzhi Ma, Bo-Quan Li, Jia-Qi Huang, Qiang Zhang, "Composing atomic transition metal sites for high-performance bifunctional oxygen electrocatalysis in rechargeable zinc air batteries, 6 October 2022"
- <sup>92</sup> Licheng Wei, Edison Huixiang Ang, Yang Yang, Yanlin Qin, Yufei Zhang, Minghui Ye, Qi Liu, Cheng Chao Li, "Recent advances of transition metal based bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries, November 2020"
- <sup>93</sup> Barbara L Dutrow, Christine M. Clark, "X-ray Powder Diffraction (XRD)"
- <sup>94</sup> <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>
- <sup>95</sup> Bozhidar Stefanov, "Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films for air cleaning: Effect of facet orientation, chemical functionalization, and reaction conditions, 2015"
- <sup>96</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic\\_light\\_scattering](https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering)
- <sup>97</sup> Jörg Stetefeld, Sean A. McKenna, Trushar R. Patel, "Article: Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences, 6 October 2016"
- <sup>98</sup> Anton Paar Wiki
- <sup>99</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Brownian\\_motion](https://en.wikipedia.org/wiki/Brownian_motion)
- <sup>100</sup> Encyclopaedia Britannica, "Brownian Motion"
- <sup>101</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh\\_scattering](https://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh_scattering)
- <sup>102</sup> R. Piazza, V. Degiorgio, "Scattering, Rayleigh, Encyclopedia of Condensed Matter Physics 2005, Pages 234-242"
- <sup>103</sup> George W. Kabalka, Rajender S. Varma, "Comprehensive Organic Synthesis, 2.1: Reduction of Nitro and Nitroso Compounds, Volume 8, 1991, Pages 363-379"
- <sup>104</sup> George N. Glavee, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, George C. Hadjapanayis, "Article: Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates, March 1, 1992"
- <sup>105</sup> Rabia Javed, Muhammad Zia, Sania Naz, Samson O. Aisida, Noor ul Ain, Qiang Ao, "Review: Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects, 23 November 2020"
- <sup>106</sup> Zongtao Zhang, Bin Zhao, Liming Hu, "PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes, 1996"
- <sup>107</sup> Iris Haas, Sangaraju Shanmugam, Aharon Gedanken, "Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone), 2006"

- <sup>108</sup> Hendrik Heinz, Chandrani Pramanik, Ozge Heinz, Yifu Ding, Ratan K. Mishra, Delphine Marchon, Robert J. Flatt, Irina Estrela-Lopis, Jordi Llop, Sergio Moya, Ronald F. Ziolo, "Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications, *Surface Science Reports* Volume 72, Issue 1, February 2017, Pages 1-58"
- <sup>109</sup> Naresh Nalajala, F.G.S. Wasim, Bradley Paul Ladewig, M. Neergat, "Article: Removal of surfactant and capping agent from Pd nanocubes (Pd-NCs) using tert-butylamine: Its effect on electrochemical characteristics, *May 2013 Journal of Materials Chemistry*
- <sup>110</sup> Muhua Luo, Yuanchen Hong, Weifeng Yao, Cunping Huang, Qunjie Xua, Qiang Wu, "Article: Facile removal of polyvinylpyrrolidone (PVP) adsorbates from Pt alloy nanoparticles, *Jorunal of Materials Chemistry A*, Issue 6 2015"
- <sup>111</sup> Kuanping Gong, Miomir B.Vulkmirovic, Chao Ma, Yimei Zhu, Radoslav R.Adzic, " Article: Synthesis and catalytic activity of Pt monolayer on Pd tetrahedral nanocrystals with CO-adsorption-induced removal of surfactants, *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 662, Issue 1, 1 November 2011, Pages 213-218"
- <sup>112</sup> Hongzhou Yang, Yongan Tang, Shouzhong Zou, "Electrochemical removal of surfactants from Pt nanocubes, *Electrochemistry Communications* Volume 38, January 2014, Pages 134-137"
- <sup>113</sup> Ru-Yi Zhong, Jia-Wei Yang, Zhun Hu, Bo-Qing Xu, "Article: Removal of Residual Poly(vinylpyrrolidone) from Gold Nanoparticles Immobilized on SiO<sub>2</sub> by Ultraviolet–Ozone Treatment, August 19, 2019"
- <sup>114</sup> Jayachandran Krishna, Ayyappasamy Sudalaiyadum Perumal, Imran Khan, Ramachandran Chelliah, Shuai Wei, Caroline Mercy Andrew Swamidoss, Deog-Hwan Oh, B. Bharathiraja, "Nanomaterials Application in Biofuels and Bioenergy Production Systems, Chapter 6: Synthesis of nanomaterials for biofuel and bioenergy applications, 2021, Pages 97-165"
- <sup>115</sup> Maryam Khalaja, Sanaz Zarabi Golkhatmi, Arman Sedghi, "Article: High-performance supercapacitor electrode materials based on chemical co-precipitation synthesis of nickel oxide (NiO)/cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-intercalated graphene nanosheets binary nanocomposites, *Diamond and Related Materials* Volume 114, April 2021"
- <sup>116</sup> Muhammad Nawaz, Yassine Sliman, Ismail Ercan, Michele K.Lima-Tenório, Ernandes T.Tenório-Neto, Chariya Kaewsaneha, Abdelhamid Elaissari, "Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications, Volume 2: Advanced Nanocarriers for Therapeutics, Chapter 2: Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers, Pages 37-85, 2019"
- <sup>117</sup> U.P.M. Ashik, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi, "Synthesis of Inorganic Nanomaterials Advances and Key Technologies, Chapter 2: An Overview of Metal Oxide Nanostructures, 2018, Pages 19-57
- <sup>118</sup> Noraziah Abu Yazid, Yap Chin Joon, "Article: Co-precipitation synthesis of magnetic nanoparticles for efficient removal of heavy metal from synthetic wastewater, 24 July 2019"
- <sup>119</sup> E.A. Sterling, J. Stolk, L. Hafford, M. Gross, "Sodium Borohydride Reduction of Aqueous Silver-Iron-Nickel Solutions: a Chemical Route to Synthesis of Low Thermal Expansion–High Conductivity Ag-Invar Alloys"
- <sup>120</sup> Vincenzo Caramia, Benedetto Bozzini, "Materials science aspects of zinc–air batteries: a review, 03 April 2014"
- <sup>121</sup> Norazriena Yusoff, "Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules, Chapter 7: Graphene–Polymer Modified Electrochemical Sensors, Pages 155-186, 2019"
- <sup>122</sup> Mohammad Bagher Karimi, Fereidoon Mohammadi, Khadijeh Hooshyari, "Article: Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 2019"



- <sup>123</sup> Pengfei Zhang, Keliang Wang, bYayu Zuo, Manhui Wei, Pucheng Pei, Jian Liu, Hengwei Wang, Zhuo Chen, Nuo Shang, "Article: A flexible zinc-air battery using fiber absorbed electrolyte, Journal of Power Sources Volume 531, 30 May 2022"
- <sup>124</sup> Zofia Lendzion-Bielun, Urszula Narkiewicz, Walerian Arabczyk, "Article: Cobalt-based Catalysts for Ammonia Decomposition, June 2013"
- <sup>125</sup> Nur Hidayah Md Said, Wei Wen Liu, Chin wei Lai, Nik Noriman Zulkepli, "Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization, October 2017"
- <sup>126</sup> Rasheed Atif, Fawad Inam," Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers, 2016"
- <sup>127</sup> Chao Xu, Xin Wang, Junwu Zhu, "Graphene-Metal Particle Nanocomposites, 2008"
- <sup>128</sup> Shanmuga Sundari Chandraraj , Joseph Raj Xavier, "Facile synthesis of graphene based mixed metal sulphide nanocomposite for energy storage applications, 22 November 2022"
- <sup>129</sup> M. Danaei, M. Dehghankhold, S. Ataei, F. Hasanzadeh Davarani, R. Javanmard, A. Dokhani, S. Khorasani, and M. R. Mozafari, "Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems, June 2018"
- <sup>130</sup> Nidhi Raval, Rahul Maheshwari, Dnyaneshwar Kalyane, Susanne R.Youngren-Ortiz, Mahavir B.Chougule, Rakesh K.Tekade," Chapter 10 - Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development"
- <sup>131</sup> Wen Zhang," Nanoparticle Aggregation: Principles and Modeling, 01 January 2014"
- <sup>132</sup> Rabia Javed, Muhammad Zia, Sania Naz, Samson O. Aisida, Noor ul Ain, Qiang Ao, "Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects, 2020"
- <sup>133</sup> Zhiqiang Niu and Yadong Li, "Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis"
- <sup>134</sup> Fardin Taghizadeh, "Article: The Study of Structural and Magnetic Properties of NiO Nanoparticles, June 2016"
- <sup>135</sup> Qiao Hongxia, Wei Zhiqiang, Yang Hua, Zhu Lin, "Article: Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Anodic Arc Plasma Method, June 2009"
- <sup>136</sup> James T Richardson, Robert Scates, Martyn V Twigg, "Article: X-ray Diffraction Study of Nickel Oxide Reduction by Hydrogen, June 2003"
- <sup>137</sup> Ravi Nivetha, Chella Santhosh, Pratap Kollu, Soon Kwan Jeong, Amit Bhatnagar, Andrews Nirmala Grace, "Cobalt and nickel ferrites based graphene nanocomposites for electrochemical hydrogen evolution, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018"
- <sup>138</sup> Guangshuo Wang, Yingying Ma, Zhiyong Wei, Min Qi, "Development of multifunctional cobalt ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetic resonance imaging and controlled drug delivery, December 2015"
- <sup>139</sup> Liang Zhou, Huaimin Gu, Can Wang, Juling Zhang, Meng Lv, Ruoyu He, "Study on the synthesis and surface enhanced Raman spectroscopy of graphene-based nanocomposites decorated with noble metal nanoparticles, 2013"
- <sup>140</sup> Rabia Javed, Anila Sajjad, Sania Naz, Humna Sajjad, Qiang Ao, "Significance of Capping Agents of Colloidal Nanoparticles from the Perspective of Drug and Gene Delivery, Bioimaging, and Biosensing: An Insight, September 2022"
- <sup>141</sup> Sebastiano Campisi, Marco Schiavoni, Carine Edith Chan-Thaw, Alberto Villa, "Untangling the Role of the Capping Agent in Nanocatalysis: Recent Advances and Perspectives, 2016"
- <sup>142</sup> Bernard E.Obi PhD, "Polymeric Foams Structure-Property-Performance, Chapter 5: 5.2.1.3.2.1 Control of Ostwald Ripening, Pages 93-129, 2018"
- <sup>143</sup> Dmitri V. Talapin, Andrey L. Rogach, Markus Haase, Horst Weller, "Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study, 2001"

- 
- <sup>144</sup> Vladimir P. Zhdanov, "Ostwald ripening of charged supported metal nanoparticles: Schottky model, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Pages 130-133, 2015"
- <sup>145</sup> M. Arenz, J Quinson, "Degradation of Metal Clusters and Nanoparticles Under Electrochemical Control, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Pages 434-441, 2018"
- <sup>146</sup> Joshua A. Thompson a, Karena W. Chapman b, William J. Koros a, Christopher W. Jones a, Sankar Nair, "Sonication-induced Ostwald ripening of ZIF-8 nanoparticles and formation of ZIF-8/polymer composite membranes, 2012"
- <sup>147</sup> Suqin Wu, Daijie Deng, Erjin Zhang, Henan Li, Li Xu, "Article: CoN nanoparticles anchored on ultra-thin N-doped graphene as the oxygen reduction electrocatalyst for highly stable zinc-air batteries, 2022"
- <sup>148</sup> J. Wu, J.Zou, W. Zhang, J. Li, Z. Yang, K. Qu, Y.Li, W. Cai, "Selectively etched graphene encapsulated CoFe catalyst for zinc-air battery application, September 2020"
- <sup>149</sup> Xing Chen, Di Chen, Guofu Li, Chong Gong, Yingjie Chen, Qian Zhang, Jing Sui, Hongzhou Dong, Jianhua Yu, Liyan Yu, Lifeng Dong, "A hierarchical architecture of Fe/Co/Ni-doped carbon nanotubes/nanospheres grafted on graphene as advanced bifunctional electrocatalyst for Zn-Air batteries, 2021"
- <sup>150</sup> Yuguang Zhu, Shunlian Ning, Xiaolong Yu, Xiaojun Niu, Minzhe Chen, Wei Zhou, Dengke Zhao, Zilong Li, Nan Wang, Nanwen Li, Ligui Li, "Chemical Engineering Journal: Cobalt nanoparticles encapsulated in iron and nitrogen co-doped urchin-like porous carbons as an efficient bifunctional oxygen reversible catalyst for Zn-air batteries, 2022"
- <sup>151</sup> Xinxin Shu, Maomao Yang, Miaomiao Liu, Wei Pan, Jintao Zhang, "The regulation of coordination structure between cobalt and nitrogen on graphene for efficient bifunctional electrocatalysis in Zn-air batteries, *Journal of Energy Chemistry* Pages 213-221, May 2022"