

# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών

Ηχοχημική Σύνθεση και Χαρακτηρισμός  
Νανოსωματιδίων Οξειδίου του Μολυβδενίου και  
Εναπόθεσή τους σε Σκόρες Ανόδου SOFC

Χρήστος-Ιωάννης Μπόζες  
Υπεύθυνος Καθηγητής: Χρήστος Αργυρούσης  
Υπεύθυνος Υπ. Διδάκτορας: Πέτρος Σακκάς  
Αθήνα, Ιούλιος 2012



## *Ευχαριστίες*

Η εργασία αυτή αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στη σχολή Χημικών Μηχανικών υπό την επίβλεψη του καθηγητή Χ. Αργυρούση, στον οποίο οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες, τόσο για την ανάθεση όσο και για τη γενικότερη συμβολή του στη μελλοντική μου σταδιοδρομία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Πέτρο, τη Δήμητρα και τη Σάντρα, για τις πολύτιμες συμβουλές τους, άμεσες ή έμμεσες, και τις ιδέες τους, αλλά και την καθοδήγηση στην εκπόνηση αυτής της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω το εργαστήριο Οργανικής Χημείας, που με βοήθησε με τις φυγοκεντρίσεις, τα παιδιά που λειτουργούσαν το μηχάνημα του SEM/EDX, τον κ. Ν. Μελισσά του εργαστηρίου Τεχνολογίας Κατεργασιών των Υλικών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ και την κ. Μ. Κόλλια του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης του Πανεπιστημίου Πατρών, όπου λήφθηκαν οι φωτογραφίες του TEM. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς και τους φίλους μου, που μου στάθηκαν και με βοήθησαν στην πενταετή μου φοίτηση στη σχολή.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	5
Abstract .....	5
1. Θεωρητικό Μέρος .....	6
1.1. Στόχος .....	6
1.2. Αρχή λειτουργίας SOFC .....	6
1.3. Ηχοχημεία .....	8
1.4. Θερμά σημεία (Hot Spots) .....	8
1.5. Επιδράσεις υπερήχων .....	9
1.6. Σπηλαίωση .....	12
1.7. Θερμιδομετρία .....	14
1.8. Γιατί δεκαϋδروναφθαλίνη; .....	15
1.9. Σκόνη NiO/GDC .....	16
2. Πειραματικό Μέρος .....	18
2.1. Βαθμονόμηση Ηχοδίου (Calibration) .....	18
2.2. Διάταξη Φυγοκέντρισης .....	23
2.3. Πειράματα .....	24
2.4. Πειραματική Διάταξη .....	26
2.5. Σύνθεση MoOx (πρώτη σειρά πειραμάτων) .....	27
2.6. Εναπόθεση MoOx σε NiO/GDC (δεύτερη σειρά πειραμάτων) .....	33
3. Αποτελέσματα – Σχολιασμός .....	39
3.1. Χρονική εξέλιξη .....	40
3.2. Απόδοση και αναλύσεις EDX .....	40
3.1. Ανάλυση XRD .....	45
3.2. Αναλύσεις TEM και SEM .....	48
3.3. Συμπεράσματα .....	49
4. Μελλοντικές Προτάσεις .....	50
5. Παράρτημα .....	51
6. Βιβλιογραφία .....	57



## Περίληψη

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να περιγράψει μια σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο χώρο της σχολής Χημικών Μηχανικών στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών. Το θέμα αυτής της εργασίας πραγματεύεται την παρασκευή, το χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων σκόνης οξειδίου του Μολυβδενίου και την εναπόθεσή τους σε σκόνη ανόδου NiO/GDC με τελικό στόχο τη δημιουργία βελτιστοποιημένων ανόδων για κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). Η παρασκευή και εναπόθεση των νανοσωματιδίων οξειδίου του Μολυβδενίου στη σκόνη ανόδου γίνεται με τη μέθοδο της ηχοχημείας, η οποία και μελετάται στην παρούσα εργασία.

## Abstract

The purpose of this diploma thesis is to describe a series of experiments that carried out in the Laboratory of Inorganic Materials Technology, at the School of Chemical Engineering. The aim of the project has to do with the production and the characterisation of Molybdenum oxide nanoparticles (NPs) as well as their decoration on anode powder NiO/GDC in order to create improved anode powder for fuel cells of solid electrolyte. The production and decoration of the nanoparticles of Mo oxide happens as a result of applying sonochemical methods, which is studied in this project.

## 1. Θεωρητικό Μέρος

### 1.1. Στόχος

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται από άποψη λειτουργικότητας-απόδοσης, ότι δύνανται να αντικαταστήσουν στο μέλλον τις συμβατικές θερμικές μηχανές, για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος φιλικής προς το περιβάλλον, σε υψηλές αποδόσεις. Όμως, το υψηλό κόστος αυτών των συστημάτων έχει παρεμποδίσει, προσωρινά, την εμπορευματοποίησή τους. Ένας από τους κύριους παράγοντες είναι η έλλειψη ευελιξίας που διακρίνει τις κυψέλες καυσίμου, όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας. Οι κυψέλες καυσίμου συνήθως λειτουργούν με καύσιμο  $H_2$ , το οποίο αφενός δεν είναι εύκολα διαθέσιμο αφετέρου η αποθήκευση και μεταφορά του δεν θεωρείται, με τα σημερινά δεδομένα, οικονομικά ελκυστική.<sup>[1]</sup>

Η πλειονότητα του  $H_2$  στις μέρες μας παράγεται από αναμόρφωση των υδρογονανθράκων. Η ανάπτυξη άμεσα οξειδωτικών κυψελών καυσίμου, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιήσουν απευθείας τους υδρογονάνθρακες χωρίς περαιτέρω αναμόρφωση, μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στο μέλλον. Η απευθείας οξείδωση των καυσίμων υδρογονανθράκων είναι θεωρητικά δυνατή στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου.<sup>[2]</sup>

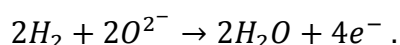
### 1.2. Αρχή λειτουργίας SOFC

Η βασική αρχή λειτουργίας ενός SOFC περιλαμβάνει τη μείωση του μοριακού  $O_2$  στην κάθοδο, διάχυση του  $O^{2-}$  μέσω ενός ηλεκτρολύτη με βάση ζirkονία και οξείδωση του καυσίμου με  $O^{2-}$  στην άνοδο. Τα SOFC πρέπει να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, για να επιτρέπεται η διάχυση του  $O^{2-}$  μέσω του ηλεκτρολύτη και έτσι ώστε η ενεργοποίηση του δεσμού C-H να είναι εφικτή. Η βασική δυσκολία που υπάρχει κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του υδρογονάνθρακα είναι η ταχεία απενεργοποίησή του λόγω της εναπόθεσης του C στην άνοδο.<sup>[3]</sup>

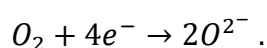
Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών (SOFC), όπως και ο προηγούμενος, ενδείκνυται για αυξημένες ενεργειακές ανάγκες, με απόδοση στο 60% και παραγόμενη ισχύ μέχρι και 100kW. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν συνήθως ως ηλεκτρολύτη ένα σκληρό κεραμικό υλικό στερεού οξειδίου ζirkονίου και μια μικρή ποσότητα νατρίου, αντί για ηλεκτρολύτη υγρής μορφής, επιτρέποντας έτσι θερμοκρασίες μέχρι και 1000°C. Αυτές οι θερμοκρασίες οδηγούν το σύστημα σε υψηλά κατασκευαστικά κόστη, αλλά και σε μεγάλες περιόδους έναρξης και λήξης.<sup>[4,5]</sup>

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν αυτόν τον τύπο κυψέλης είναι:<sup>[4]</sup>

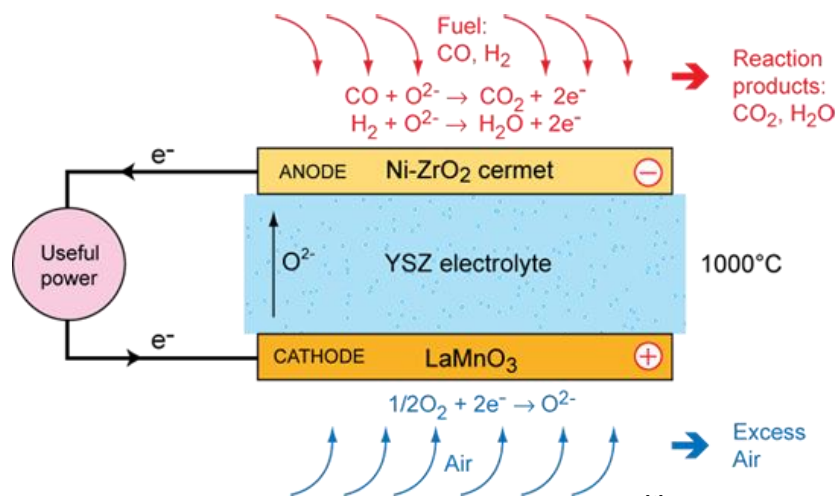
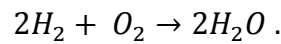
στην άνοδο:



στην κάθοδο:

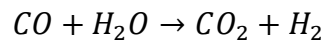
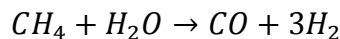


η ολική αντίδραση:



Εικόνα 1: η αρχή λειτουργίας ενός SOFC.<sup>[6]</sup>

Σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία, που είναι γνωστή ως εσωτερική ατμώδης αναμόρφωση του μεθανίου (Internal Steam Reforming of Methane-ISRM) η επιφάνεια του Ni στην άνοδο καταλύει το NG που εισέρχεται βάσει των ακόλουθων αντιδράσεων:<sup>[7]</sup>



Γενικά, ένα SOFC, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1, παράγει ηλεκτρισμό μέσω της μείωσης των O<sub>2</sub> σε O<sup>2-</sup> στην κάθοδο. Η μεταφορά των ανιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη (συνήθως ύττρια και σταθεροποιημένη ζηρκονία-YSZ) στην άνοδο και η τελική οξειδωση του καυσίμου με O<sup>2-</sup> στην άνοδο, προκαλεί τον ηλεκτρισμό. Το Ni χρησιμοποιείται παγκοσμίως γιατί δεν είναι ακριβό και εμφανίζει μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που είναι κατάλληλες για να λειτουργεί καταλυτικά στην αέρια αναμόρφωση του μεθανίου.<sup>[2]</sup>

Σε μεγάλες κλίμακες, το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το NG, το οποίο πρέπει να αναμορφωθεί σε συνθετικό αέριο. Έτσι μπορεί η επιφάνεια του Ni να μην είναι ικανή να πραγματοποιήσει μια τέτοια αντίδραση, ωστόσο μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης ώστε να γίνει. Για το λόγο αυτό το Ni προσδένεται σε σκόνες ανόδου όπως το YSZ και στην περίπτωση της εργασίας αυτής το GDC. Η λειτουργική θερμοκρασία ενός SOFC είναι παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για την ατμώδη αναμόρφωση (steam reforming) του φυσικού αερίου. Το Ni βοηθά στο σπάσιμο του δεσμού C-H του CH<sub>4</sub> και στη συνέχεια το Ni δεσμεύει το C.<sup>[8]</sup>

Η διπλωματική αυτή εργασία μελετά πώς μπορούν να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες του NiO/GDC με την εναπόθεση οξειδίου του Mo σε αυτό. Αργότερα αυτό, ως κεραμικό θα τροφοδοτηθεί με φυσικό αέριο (NG) και θα το μετατρέψει σε καύσιμο υδρογόνο H<sub>2</sub>.



### 1.3. Ηχοχημεία

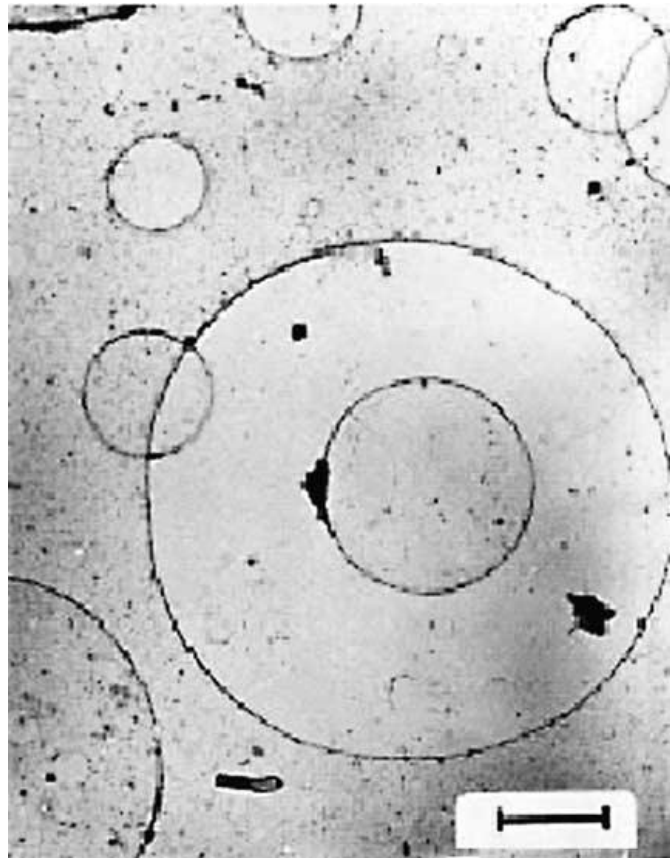
Η ηχοχημεία είναι η ερευνητική περιοχή της οποίας τα μόρια υποβάλλονται σε μια χημική αντίδραση χάρη στην εφαρμογή υπέρηχης ακτινοβολίας (20kHz - 10MHz). Το φυσικό φαινόμενο υπεύθυνο για την ηχοχημική διεργασία είναι η ακουστική σπηλαιώση (acoustic cavitation), η οποία συμβαίνει σε συγκεκριμένα σημεία του διαλύματος. Το πραγματικό ερώτημα όμως είναι πώς 20kHz ακτινοβολίας μπορούν να διασπάσουν χημικούς δεσμούς και πώς ο ρόλος λίγων παραμέτρων καθορίζει την απόδοση μιας ηχοχημικής αντίδρασης.

Πάνω σε αυτό το ερώτημα έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες που σχετίζονται με τη σχάση των χημικών δεσμών. Όλες όμως συμφωνούν σε ένα βασικό σημείο: το κύριο γεγονός στην ηχοχημεία είναι η δημιουργία, η ανάπτυξη και η κατάρρευση μιας φυσαλίδας που δημιουργείται στο υγρό. Το στάδιο που οδηγεί στην ανάπτυξη της φυσαλίδας συμβαίνει μέσω της διάχυσης του διαλύτη στον όγκο της φυσαλίδας. Το τελευταίο στάδιο είναι η κατάρρευση της φυσαλίδας, που συμβαίνει όταν το μέγεθός της φτάσει στη μέγιστη τιμή του.<sup>[6]</sup>

### 1.4. Θερμά σημεία (Hot Spots)

Σε αυτό το σημείο πρέπει να εισαχθεί η έννοια του θερμού σημείου (hot spot), όπως αναφέρει μια από τις παραπάνω θεωρίες. Σύμφωνα με αυτή, όταν μια φυσαλίδα καταρρεύσει οι χημικοί δεσμοί διασπώνται, κατά το σπάσιμο της φυσαλίδας, σε αυτή τη μικρή περιοχή που βρίσκεται, δημιουργούνται παροδικά, σε χρόνο που διαρκεί νανοδευτερόλεπτα, πολύ υψηλές θερμοκρασίες (5000-25000 K). Ταυτόχρονα όμως, δημιουργούνται και πολύ μεγάλοι ρυθμοί ψύξης της τάξης των  $10^{11}$  K/s, αφού το διάλυμα που περιβάλλει το σημείο αυτό είναι σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία. Αυτοί οι μεγάλοι ρυθμοί ψύξης καταστρέφουν ουσιαστικά την οργάνωση και την κρυσταλλικότητα των προϊόντων. Γι αυτό το λόγο, σε κάθε περίπτωση που υπάρχει πρόδρομο πτητικό υλικό και η αέρια φάση είναι κύρια, συλλέγονται κατά βάση άμορφα νανοσωματίδια. Ενώ η εξήγηση για τη δημιουργία άμορφων προϊόντων είναι κατανοητή, ο λόγος για τη νανοδομή των προϊόντων δεν είναι τόσο ξεκάθαρος. Μια εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι οι ταχείες κινητικές δεν ευνοούν την ανάπτυξη πυρήνων σταθερής δομής και με κάθε κατάρρευση φυσαλίδας τα κέντρα που δημιουργούνται καταστρέφονται σχεδόν αμέσως. Εάν από την άλλη, το πρόδρομο υλικό δεν είναι πτητικό, η αντίδραση εκτυλίσσεται σε ένα δακτύλιο 200nm που δημιουργείται από τη φυσαλίδα που καταρρέει. Σε αυτή την περίπτωση η ηχοχημική αντίδραση συμβαίνει στην υγρή φάση και τα προϊόντα είναι μερικές φορές άμορφα, ενώ μερικές φορές εμφανίζουν νανοκρυσταλλικότητα (nanocrystalline). Αυτό εξαρτάται από τη θερμοκρασία της περιοχής που λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Η θερμοκρασία σε αυτό το δακτύλιο είναι μικρότερη από αυτή της φυσαλίδας, αλλά ικανή για να προκαλέσει αντιδράσεις. Έχει εκτιμηθεί ότι η θερμοκρασία είναι γύρω

στους 1900°C στο δακτύλιο. Όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό σε κάθε περίπτωση το προϊόν είναι ελαφρώς διαφορετικό, αλλά πάντα βρίσκεται σε μέγεθος νανομέτρων.<sup>[9]</sup>



**Εικόνα 2:** Φωτογραφία μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM) στην οποία έχουν σχεδιαστεί με κύκλο οι περιοχές όπου εμφανίζονται νέφη φυσαλίδων. Εντός του μεγαλύτερου κύκλου διακρίνονται με μαύρο χρώμα περιοχές στις οποίες έχουν πραγματοποιηθεί καταρεύσεις φυσαλίδων με αρχική διάμετρο περί τα 10nm. Η αποτυπωμένη κλίμακα είναι 1μm.<sup>[9]</sup>

## 1.5. Επιδράσεις υπερήχων

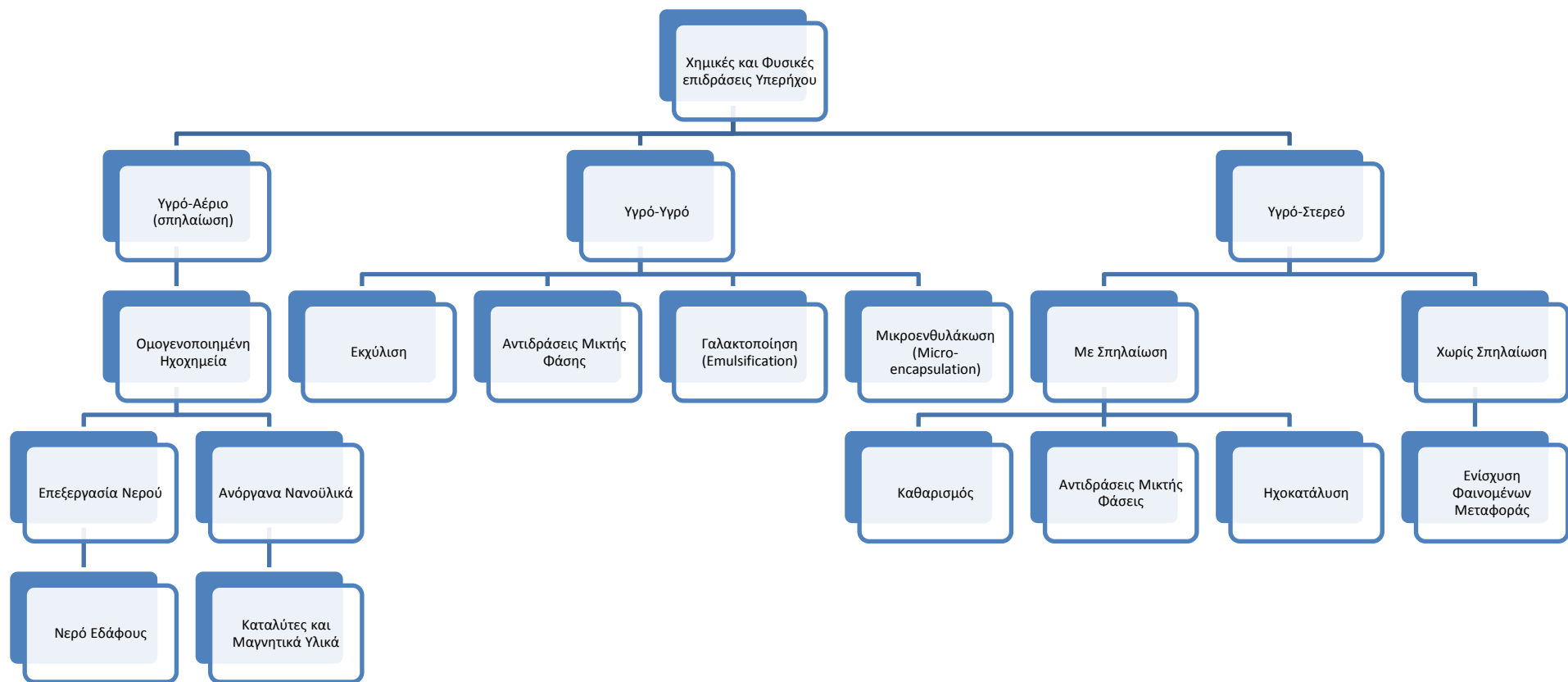
Οι ηχοχημικές μέθοδοι χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία χρησιμοποιεί αυτή τη μέθοδο για μετρήσεις, όπου υπάρχει υψηλή συχνότητα και χαμηλή ενέργεια και είναι μη καταστρεπτική ενώ η δεύτερη αφορά σε φυσικά ή χημικά αποτελέσματα, όπου υπάρχει μεγάλη ενέργεια και χαμηλή συχνότητα. Δύο τέτοια παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι η ηχοχημεία και η ηχοηλεκτροχημεία. Η τελευταία κατηγορία τα τελευταία χρόνια βρίσκεται σε άνθηση.

Καποιοι τομείς από τις δύο αυτές κατηγορίες χρησιμοποιούν την ηχοχημεία στις μέρες μας σε θέματα όπως:<sup>[10]</sup>

- Ηλεκτροχημεία
- Τεχνολογία τροφίμων
- Εξόρυξη υλικών

- Νανοτεχνολογία
- Διαχωρισμό φάσεων
- Καθαρισμό επιφανειών
- Θεραπεία
- Νερό και επεξεργασία λυμάτων

Το παρακάτω συνοπτικό διάγραμμα δείχνει σχηματικά τις χημικές και τις φυσικές επιδράσεις των υπερήχων:



**Διάγραμμα 1:** το παραπάνω συνοπτικό διάγραμμα δείχνει τις επιδράσεις των υπερήχων σε φυσικές και χημικές αντιδράσεις. Η κατηγορία των πειραμάτων της παρούσης εργασίας εντάσσεται σε αυτή των ανόργανων νανοϋλικών και της ηχοκατάλυσης.<sup>[9]</sup>

## 1.6. Σπηλαίωση

Η στιγμιαία φύση της σπηλαίωσης, ειδικά σε νέφη φυσαλίδων, δεν επιτρέπει συμβατικές μεθόδους καταμέτρησης των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της κατάρρευσής της. Όμως οι επί μέρους χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν εντός, εκτός και επί της επιφάνειας της φυσαλίδας μπορούν από μόνες τους να καταδείξουν τις συνθήκες της ηχοχημικής αντίδρασης. Η θερμοκρασία σε τέτοιες περιπτώσεις σπηλαίωσης μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση ανταγωνιστικών μονομοριακών αντιδράσεων (competing unimolecular reactions), των οποίων η εξάρτηση από τη θερμοκρασία έχει ήδη μελετηθεί. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του Suslick το 1986 και κατέδειξε την ύπαρξη δύο συστημάτων ηχοχημικών αντιδράσεων. Το πρώτο και κυρίαρχο εντοπίζεται εσωτερικά της φυσαλίδας, στην αέρια φάση της, ενώ το δεύτερο εντοπίζεται στην υγρή φάση που την περιβάλλει.

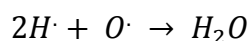
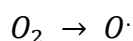
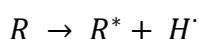
Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οι ηχοχημικές αντιδράσεις παράγουν σε κάθε περίπτωση προϊόντα που εντοπίζονται σε μέγεθος νανοσωματιδίων. Μπορεί να είναι άμορφα σε περίπτωση πτητικών διαλυμάτων ή κρυσταλλικά, σε λιγότερες περιπτώσεις. Τα προϊόντα διαφέρουν επίσης ως προς τη μορφολογία τους, τα νανοπροϊόντα έχουν σφαιρική ή σχεδόν σφαιρική δομή. Φυσικά σήμερα μπορούν να παραχθούν προϊόντα που να έχουν διαφορετικά σχήματα, όπως π.χ. νανοσωληνοειδή.<sup>[10,11]</sup>

Ένα χρήσιμο μέγεθος για την εκτίμηση της πιθανότητας να συμβεί σπηλαίωση σε ένα ορισμένο σημείο του πεδίου ροής, είναι η παράμετρος σπηλαίωσης,  $Ca$ , η οποία ορίζεται από τη σχέση:

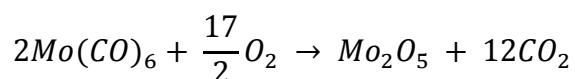
$$Ca = \frac{p - p_s}{\frac{1}{2}\rho u_0^2}$$

Όπου  $p_s$  η τάση ατμών του εκάστοτε υγρού,  $p$  η πίεση μια συγκεκριμένη στιγμή,  $\rho$  η πυκνότητα και  $u_0$  η ταχύτητα του υγρού. Δεδομένης της μεγάλης αύξησης της θερμοκρασίας μέσα στη φιάλη και κατ' επέκταση των πιέσεων που δημιουργούνται, σπηλαίωση στην επιφάνεια του ηχοδίου συμβαίνει σχεδόν διαρκώς. Οι φυσαλίδες ατμού που σχηματίζονται κατά τη σπηλαίωση μεταφέρονται από το κινούμενο υγρό σε περιοχές μεγαλύτερων πιέσεων ( $p > p_s$ ) και επανυγροποιούνται ακαριαία. Η απότομη καταστροφή των φυσαλίδων συνοδεύεται από σημαντική αύξηση της πίεσης στα σημεία σύνθλιψης των φυσαλίδων. Οι τοπικές αυτές πιέσεις είναι της τάξης μεγέθους των  $100 \div 1000$  bar. Έτσι, αν η περιοχή καταστροφής των φυσαλίδων βρίσκεται κοντά σε ένα στερεό, αυτό υφίσταται πολλαπλές, συνεχείς κρούσεις μεγάλης έντασης, ικανές να επιφέρουν σημαντική φθορά στην επιφάνεια του στερεού λόγω μηχανικής κόπωσης. Το φαινόμενο της ακαριαίας επανυγροποίησης των φυσαλίδων ατμού συνοδεύεται από θόρυβο και κραδασμό, τα τελευταία δύο αποτελέσματα παρατηρούνται και στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής.<sup>[12]</sup>

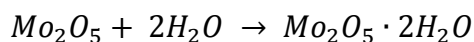
Οι περισσότερες από τις χημικές αντιδράσεις, που γίνονται με υπερήχους έντονους, της τάξης των 10MHz ώστε να προκαλέσουν σπηλαιώση, είναι οι οξειδώσεις και οι διασπάσεις. Είναι γνωστό ότι η απορρόφηση υπερήχων από τα αλκάνια μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση του H και δημιουργία C-C ελεύθερου δεσμού. Η ηχοχημική αντίδραση μπορεί να γίνει κατανοητή λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους της αντίδρασης: (α) την περιοχή της αέριας φάσης μέσα στη φυσαλίδα, όπου αναπτύσσονται αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, αλλά και (β) την περιοχή της υγρής φάσης που περιβάλλει τη φυσαλίδα, όπου οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες, επαρκώς υψηλές ωστόσο ώστε να ευνοηθεί μια ηχοχημική αντίδραση. Γενικά όλες οι ηχοχημικές αντιδράσεις μπορούν να εξηγηθούν από έναν βασικό μηχανισμό, το βασικό στάδιο του οποίου είναι η αφαίρεση ενός υδρογόνου από το διαλύτη ή από το υπόστρωμα. Συνεπώς η ακόλουθη στοιχειώδης αντίδραση είναι δυνατό να συμβεί στη φυσαλίδα, οδηγώντας στη δημιουργία ενός μορίου νερού:<sup>[13]</sup>

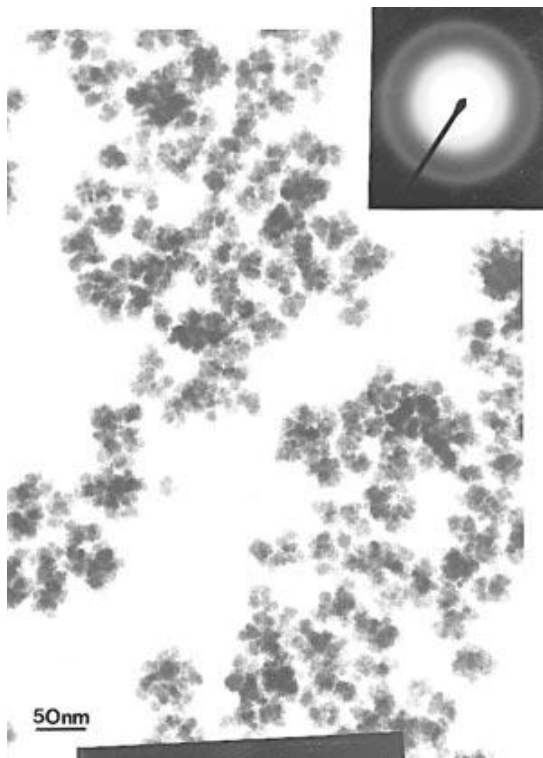


Από τη θερμική ανάλυση του οξειδίου του μολυβδενίου (μπλε οξείδιο), είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσό του παραγόμενου νερού κάτω από τις πειραματικές συνθήκες. Το συνολικό περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται γύρω στο ~9% σε συνθήκες ξηρού αέρα, σύμφωνα με αναλύσεις TGA. Από αυτό ένα τμήμα οφείλεται στο πρόδρομο υλικό (3%) και ένα άλλο δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (6%). Η ηχοχημική οξειδωση του Μολυβδοεξακαρβονυλίου (MoE) δε συμβαίνει στη φυσαλίδα, λόγω του ατμού χαμηλής πίεσης. Ως εκ τούτου, η αντίδραση του Mo(CO)<sub>6</sub> συμβαίνει στη διεπιφάνεια που δημιουργείται.

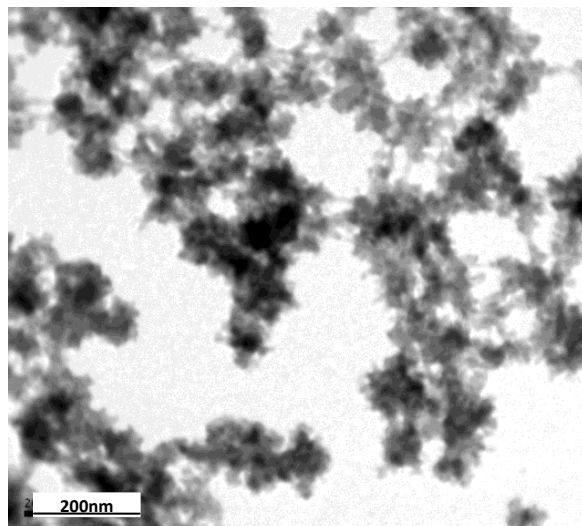


Όπως λοιπόν σχηματίζεται το μόριο νερού μέσα στη φυσαλίδα είναι πιθανόν να διαχυθεί στην εξωτερική περιοχή, όπου βρίσκεται ο διαλύτης, ατμοσφαιρικός αέρας και πρόδρομο MoE, δημιουργώντας ένα ασυνήθιστο πεντασθενές οξείδιο του Μολυβδενίου:<sup>[13]</sup>





**Εικόνα 3:** Φωτογραφία TEM από οξείδιο του μολυβδενίου, όπως αυτό παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Στο μοτίβο σκέδασης ηλεκτρονίων (electron diffraction pattern) που απεικονίζεται επάνω δεξιά της φωτογραφίας TEM διακρίνεται αγνά ένας δακτύλιος, που είναι ενδεικτικός της μικροκρυσταλλικότητας των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Από τα πειράματα που διενεργήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας προέκυψαν φωτογραφίες TEM που απεικονίζουν όμοιους σχηματισμούς.<sup>[13]</sup>



**Εικόνα 4:** Φωτογραφία από TEM σε οξείδιο του Mo, όπως αυτό παρασκευάστηκε μετά από πείραμα 3h. Η εστίαση της φωτογραφίας είναι μικρότερη, ωστόσο μπορεί να φανεί η άτακτη δομή του μορίου στο χώρο, καθώς και οι ομοιότητες με αυτό της βιβλιογραφίας.

## 1.7. Θερμιδομετρία

Κάθε επιστημονική εργασία που αναφέρει ηχοχημικά αποτελέσματα συνήθως πρέπει να αναφέρει την πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε. Συνήθως αυτό που χρησιμοποιείται είναι η ισχύς όπως τη δίνει ο κατασκευαστής και όχι όπως δίνεται από το χρήστη στην αντίδραση που πραγματοποιεί, ή οι όποιες μετατροπές μπορεί να έγιναν για να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή ισχύος. Για το λόγο αυτό απαιτείται μια συγκεκριμένη μέθοδος υπολογισμού της πραγματικής ισχύος που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε ηχοχημική αντίδραση. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή της θερμιδομετρίας (calorimetry) και είναι και αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Για κάθε ηχόδιο που χρησιμοποιήθηκε μελετάται η αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλεί σε ένα δοχείο με νερό για 3 λεπτά. Μετρήσεις για την αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνονται κάθε 30 δευτερόλεπτα για διάφορες τιμές της παροχής ρεύματος (amplitude) της συσκευής

των υπερήχων. Έτσι μπορούν να κατασκευαστούν βέλτιστες ευθείες, από τις καμπύλες θερμοκρασίας χρόνου και να ληφθεί η κλίση τους,  $\frac{dT}{dt}$ , που είναι και το ζητούμενο για τη σχέση

$$Q = \left(\frac{dT}{dt}\right) * c_p * M$$

Όπου  $c_p$  η θερμοχωρητικότητα του εκάστοτε υγρού που «ηχοβολείται» σε  $J*kg^{-1}*K^{-1}$ , συνήθως είναι το νερό ( $4,18J*kg^{-1}*K^{-1}$ ),  $M$  η μάζα του υγρού σε  $kg$  και  $Q$  η ζητούμενη ισχύς σε  $W$ . Αν είναι γνωστή και η επιφάνεια της μύτης του ηχοδίου,  $A$ , τότε μπορεί να υπολογιστεί η ένταση  $P$  σε  $W/cm^2$  που είναι

$$P = \frac{Q}{A} .$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να αναφερθεί και ως ένταση του υπερήχου (ultrasonic intensity). Υπάρχει και μια ακόμα έννοια, η οποία λέγεται η πυκνότητα του υπερήχου (ultrasonic density). Η ένταση είναι  $W/cm^2$ , τα watt προκύπτουν από το ηχόδιο του οποίου η επιφάνεια έχει συγκεκριμένη διατομή. Ουσιαστικά η παράμετρος σε αυτή τη σχέση είναι η ισχύς  $Q$ , η οποία μπορεί να ρυθμιστεί ώστε να επιτευχθεί η ένταση των  $100W/cm^2$ . Από την άλλη, η ηχοχημική πυκνότητα αφορά τον όγκο του διαλύματος, ο οποίος ηχοβολείται με συγκεκριμένη ισχύ. Αν για παράδειγμα  $100ml$  διαλύματος ηχοβολούνται με  $100W/cm^2$ , η αντίστοιχη πυκνότητα είναι  $1W/cm^2*ml$ .<sup>[14]</sup>

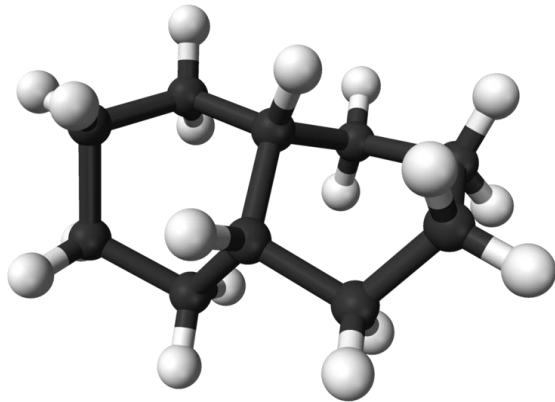
Αν λοιπόν η σπηλαίωση είναι η βασική υπεύθυνη για τα ηχοχημικά φαινόμενα, τότε παράγοντες όπως η τάση ατμών, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση του διαλύτη προκαλούν τις ηχοχημικές αντιδράσεις. Μια αλλαγή λοιπόν στη θερμοκρασία της αντίδρασης συνεπάγεται αλλαγή στις παραπάνω παραμέτρους και ως άμεση συνέπεια, αλλάζει η βέλτιστη συχνότητα συντονισμού του συστήματος.<sup>[15]</sup>

## 1.8. Γιατί δεκαϋδروναφθαλίνη;

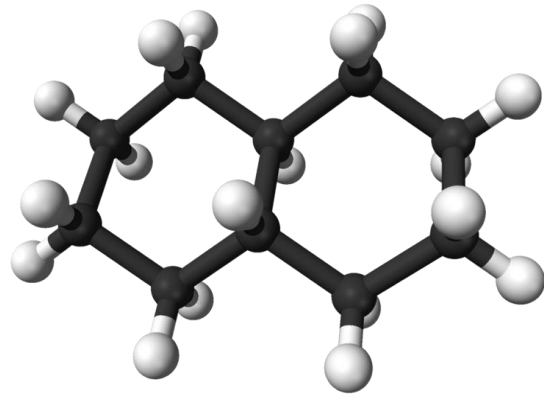
Η δεκαϋδροναφθαλίνη ή δεκαλίνη ( $C_{10}H_{18}$ ), είναι μια αρωματική ένωση που χρησιμοποιείται ως διαλύτης πολλών ρητινών ή πρόσθετο καυσίμων. Συναντάται σε 2 ισομερή *cis* και *trans*, όπως φαίνονται στην Εικόνα 5 και στην Εικόνα 6 παρακάτω, το σημείο υγροποίησής της είναι στους  $-43^{\circ}C$  για τη *cis* και στους  $-31^{\circ}C$  για την *trans* και το σημείο βρασμού της στους  $196^{\circ}C$  για τη *cis* και  $187^{\circ}C$  για την *trans*.<sup>[16]</sup>

Σύμφωνα με πειράματα, αποδείχτηκε ότι η ηχοβόληση προκαλεί αντίδραση αφυδρογόνωσης στη δεκαλίνη και πιθανώς σχάση του μορίου της. Ωστόσο η αφυδρογόνωση γίνεται πολύ αργά, όταν η θερμοκρασία είναι κοντά στο σημείο βρασμού της. Παρόλα αυτά, επειδή μέσα στο διάλυμα συμβαίνει και το φαινόμενο της σπηλαίωσης, αυτή η αντίδραση είναι πολύ συνηθισμένη. Επίσης είναι συχνό φαινόμενο, που εμφανίζεται μαζί με την αποβολή υδρογόνου, η σχάση της αλυσίδας και ο ισομερισμός της δεκαλίνης σε *cis* και *trans*. Για το λόγο αυτό όλες οι αντιδράσεις γίνονται μέσα σε απαγωγό, για να αποφευχθεί η εισποή της δεκαλίνης.<sup>[17]</sup>





Εικόνα 5: cis-Δεκαλίνη.<sup>[16]</sup>



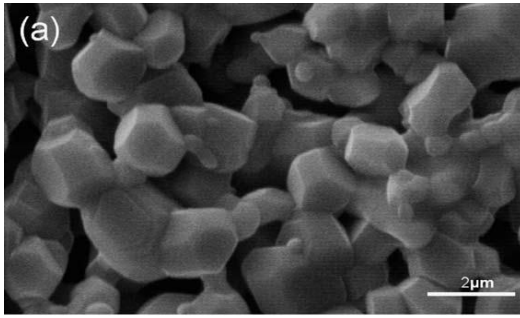
Εικόνα 6: trans-Δεκαλίνη.<sup>[16]</sup>

Λόγω του σημείου βρασμού της (πτητικότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος) και του γεγονότος ότι μπορεί να αποβάλλει το  $H^+$  για να σχηματιστεί νερό όπως ορίζει η θεωρία, αλλά και επειδή χρησιμοποιείται στη βιβλιογραφία σε αντίστοιχα πειράματα η δεκαλίνη επιλέχθηκε ως διαλύτης.

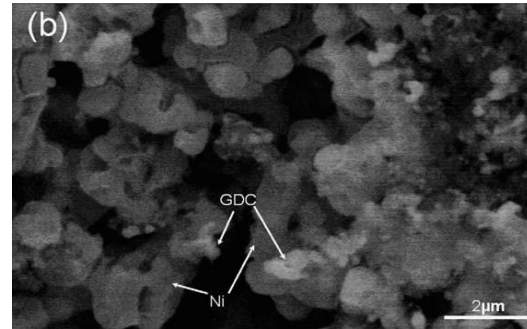
### 1.9. Σκόνη NiO/GDC

Οι σκόνες ανόδου σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια. Η μεγάλη προσπάθεια της εμπορευματοποίησής τους εστιάζει το ριζικό του κόστους κατασκευής τους. Πρόσφατα όμως, υπάρχει ενδιαφέρον στα SOFCs σε χρήση τους σε μικρή κλίμακα, συμπεριλαμβανομένων των βοηθητικών μονάδων παραγωγής ισχύος, αλλά και την αντικατάσταση κινητήρων σε οχήματα. Αυτό το ενδιαφέρον έχει πυροδοτηθεί από την ευελιξία των καύσιμων SOFCs. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα πρωτόνια είναι μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη, απαιτώντας μόνο  $H_2$ , ή ένα μόριο όπως μεθάνιο, το οποίο αποσυντίθεται σε υδρογόνο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.<sup>[8]</sup>

Για να παρασκευαστεί ένα μείγμα NiO/GDC το περιεχόμενο του NiO ελέγχεται ως συνάρτηση του ποσοστού κατά βάρος, δηλαδή 30, 40, 50, 60 και 70% και η αντίστοιχη ποσότητα του GDC για κάθε σύνθεση διασπείρεται σε ένα δοχείο με τεφλόν χρησιμοποιώντας ως μέσο τη ζηκονία. Τα μείγματα μετά ξηραίνονται στους  $105^\circ C$  και στη συνέχεια, συνήθως, πρεσσάρονται σε δισκία των 10mm με πιέσεις έως 5MPa. Στη συνέχεια θερμαίνονται για 10 h στους  $1150^\circ C$ .<sup>[18]</sup>



**Εικόνα 7:** φωτογραφία από SEM, όπου φαίνεται η επιφάνεια του καθαρού Ni.<sup>[19]</sup>



**Εικόνα 8:** αντίστοιχη φωτογραφία από SEM, όπου μπορεί να φανεί η επιφάνεια του GDC, αλλά και κάποια τμήματα του Ni.<sup>[19]</sup>

Η σκόνη ανόδου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αποτελεί εμπορικό προϊόν και έχει σύσταση 60% NiO και 40% GDC, η οποία ελέγχθηκε μέσω SEM/EDX.

## 2. Πειραματικό Μέρος

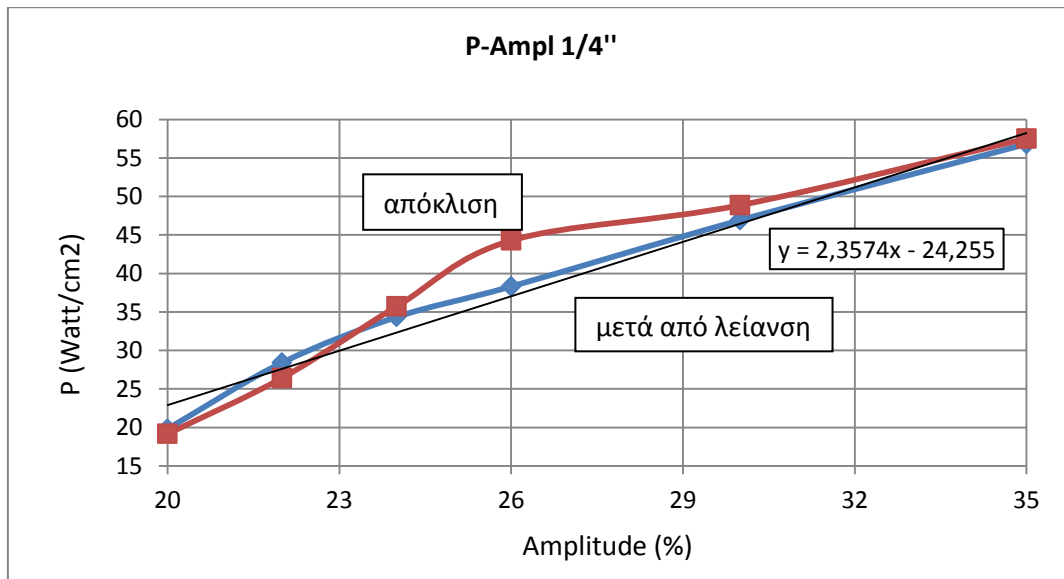
Στο πειραματικό μέρος της παρούσας αυτή εργασίας αναλύεται η όλη διαδικασία των πειραμάτων, η αρχή γίνεται από τις βαθμονομήσεις των ηχοδίων, για να βρεθεί η κατάλληλη ένταση που πρέπει να δοθεί σε κάθε πείραμα. Στη συνέχεια δίδεται μια περιγραφή της διάταξης της φυγοκέντρισης και της σημασίας της στην εξέλιξη των πειραμάτων. Τέλος, διαχωρίζονται οι δύο σειρές των πειραμάτων που ακολουθήθηκαν και αναλύεται το κάθε πείραμα της κάθε σειράς ξεχωριστά, ενώ υπάρχουν συνοπτικοί πίνακες και διαγράμματα.

### 2.1. Βαθμονόμηση Ηχοδίου (Calibration)

Η βαθμονόμηση (calibration) του ηχοδίου που χρησιμοποιήθηκε έγινε βάση της παρακάτω μεθόδου, σε 2 διαφορετικά ηχοδία, τόσα δηλαδή, όσα χρησιμοποιήθηκαν και στα πειράματα που θα αναλυθούν παρακάτω. Η διάμετρός τους ήταν 3/16" και 1/4". Σε δοχείο που έφερε νερό τοποθετήθηκε ηχοδίο, για να μελετηθεί σε 3 λεπτά, πόσο αυξάνει τη θερμοκρασία του νερού. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές, πριν και μετά τη λείανση του κάθε ηχοδίου, για να φανεί η απόκλιση που είχε μετά από αρκετές ώρες χρήσης. Αφού έγινε λήψη της τιμής της θερμοκρασίας κάθε μισό λεπτό (0,5min) προέκυψαν τα διαγράμματα που φαίνονται παρακάτω (οι πίνακες από τους οποίους προέκυψαν τα διαγράμματα βρίσκονται στο Παράρτημα). Τα διαγράμματα που δίνονται αφορούν τη σχέση P(amplitude) γιατί βάση αυτών επιτυγχάνεται η ένταση των 100W/cm<sup>2</sup> των πειραμάτων.

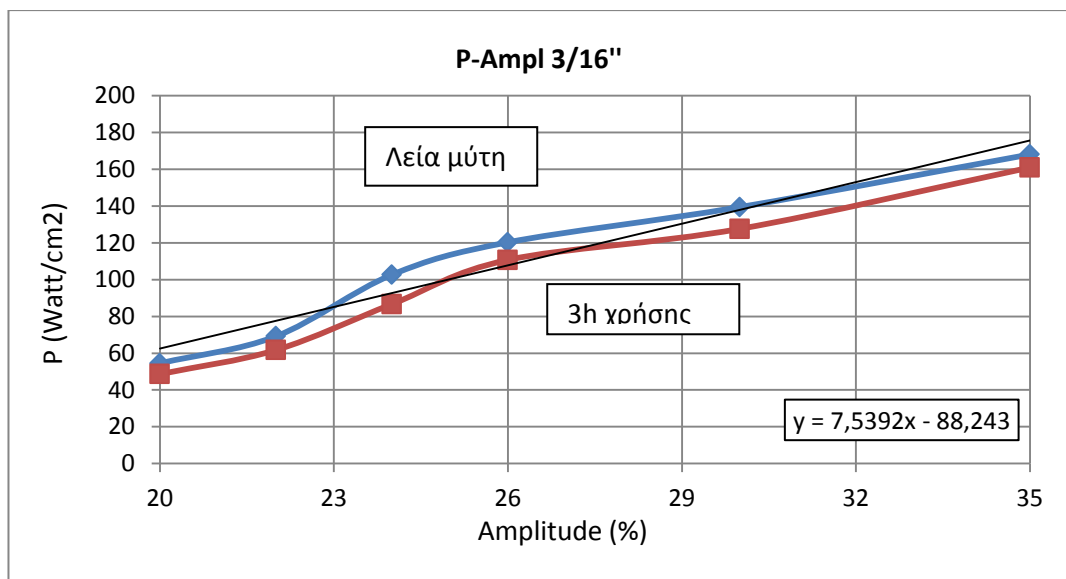
Η βέλτιστη γραμμή σχεδιάζεται, γιατί βάση αυτής προσδιορίζεται το Amplitude της συσκευής, αφού σύμφωνα με τη σχέση  $Q = \left(\frac{dT}{dt}\right) * c_p * M$  (βλ. Θερμιδομετρία) παρατηρείται μια γραμμική εξάρτηση του Q, άρα και κατ' επέκταση του P (P=Q/A), από τα υπόλοιπα μεγέθη.

Συγκριτικά τα δύο αυτά στο Διάγραμμα 2 που φαίνεται παρακάτω, παρουσιάζεται η απόκλιση της μύτης μετά από 18h χρήσης:



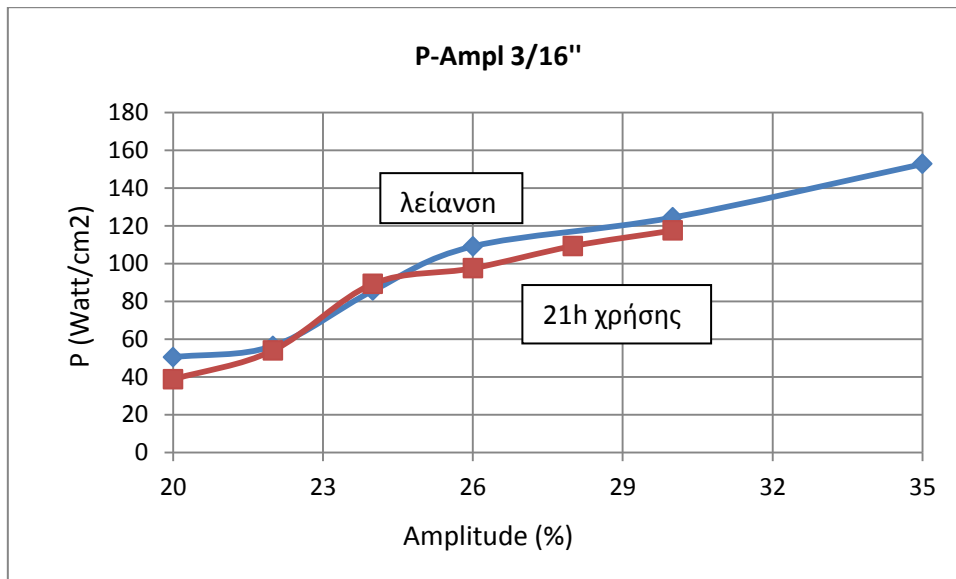
Διάγραμμα 2: η απόκλιση που παρουσιάζει η «μύτη» μετά από 18h χρήσης φαίνεται από την καμπύλη στο 26% amplitude, ενώ όταν είχε μόλις ληφθεί από το μηχανουργείο όπου λειάνθηκε είναι εμφανώς πιο γραμμική η σχέση.

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε άλλη μια μύτη, που είχε διάμετρο 3/16". Για αυτή τα αντίστοιχα διαγράμματα φαίνονται παρακάτω:



Διάγραμμα 3: το διάγραμμα αυτό προέκυψε μετά την πρώτη λείανση της μύτης και ύστερα από 3 ώρες πειραμάτων

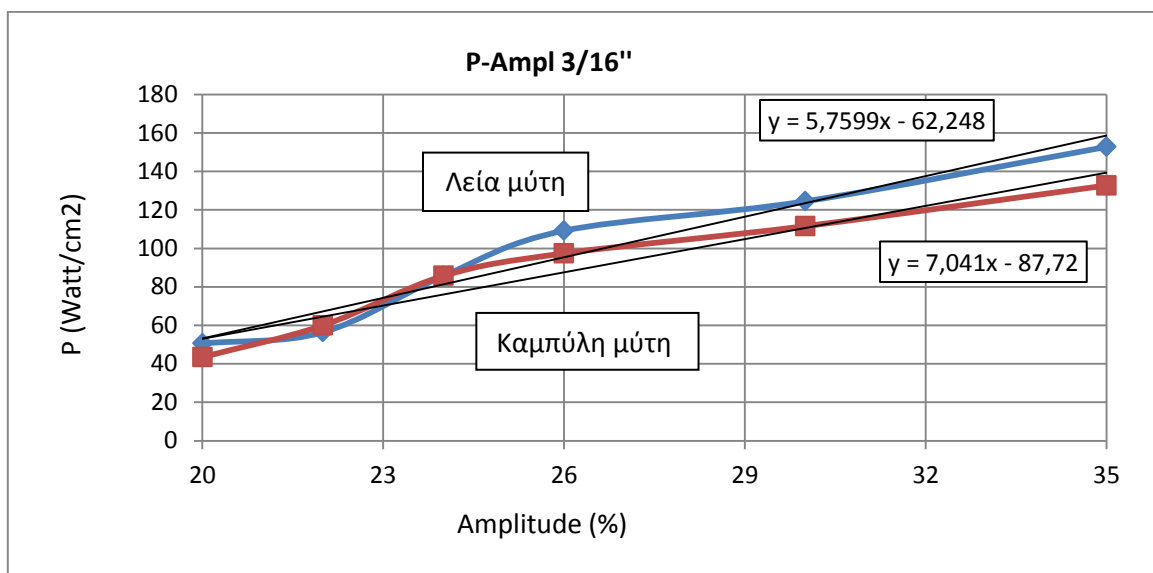
Στη συνέχεια μετά από 21 ώρες χρήσης προέκυψε το παρακάτω Διάγραμμα 4, όπου απεικονίζεται και η βαθμονόμηση της «μύτης» μετά το μηχανουργείο και τη λείανση στην οποία υποβλήθηκε. Βάση του και του παραπάνω διαγράμματος, φαίνεται ποιο πρέπει να είναι το amplitude του μηχανήματος των υπερήχων για να δώσει ισχύ τέτοια ώστε να επιτευχθεί ένα  $P=100W/cm^2$  που πρέπει να έχει η μύτη για να είναι αποτελεσματική η ηχοβόληση.



Διάγραμμα 4

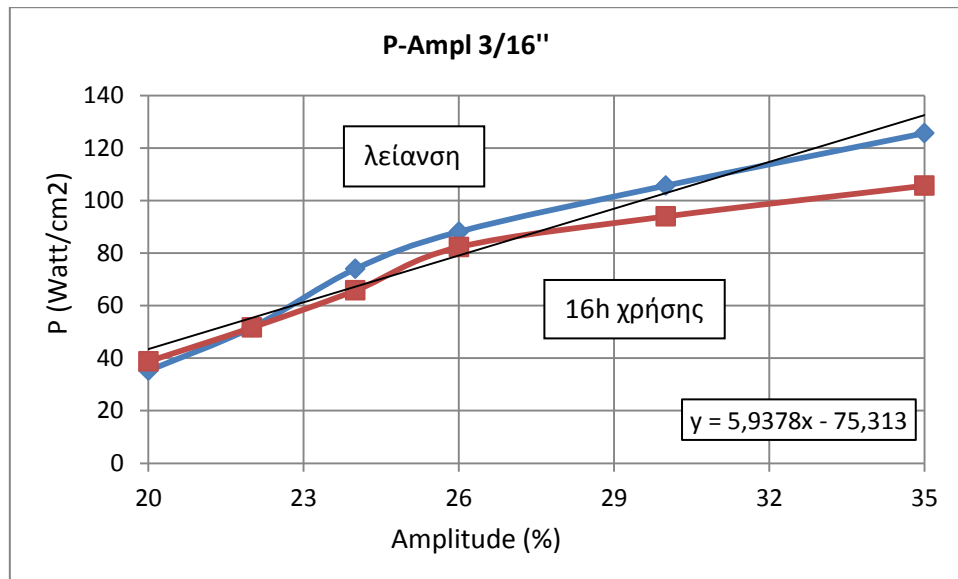
Αξίζει επίσης να παρουσιαστεί το συγκριτικό Διάγραμμα 5 με τις δύο λειάνσεις της μύτης, καθώς τη δεύτερη φορά η κορυφή απέκτησε μια καμπυλότητα μετά το μηχανουργείο.

Σκόπος των λειάνσεων είναι να φανεί η γραμμικότητα της σχέσης της θερμότητας Q με το amplitude (ρεύμα) σε μια ευθεία γραμμή, έτσι μπορεί να προβλεφθεί η θερμότητα για κάθε τιμή που δίνεται στο amplitude.



Διάγραμμα 5: λεία και καμπύλη μύτη, προφανώς η λεία είναι πιο πάνω λόγω παλαιότητας, όσο χρησιμοποιείται η μύτη τόσο τείνει προς την ευθεία  $y=1$  η κλίση της.

Μετά από 16 ώρες χρήσης προέκυψε το εξής ενδιαφέρον Διάγραμμα 6, ως προς τη φθορά της κεφαλής της μύτης



Διάγραμμα 6: φαίνεται η καμπύλη μετά από λείανση και η απόκλιση στην καμπύλη της μύτης μετά από 16 ώρες.

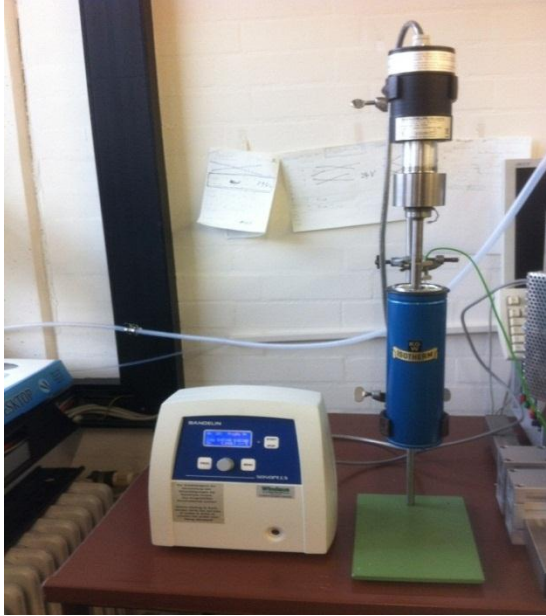
Παρατηρείται μια βασική διαφορά που φαίνεται ξεκάθαρα όταν το Amplitude γίνεται 28%. Το ποσό των  $100\text{W}/\text{cm}^2$ , που είναι απαραίτητο για τα πειράματα, δίνεται από τη «μύτη» σε διαφορετική τιμή πριν και μετά το μηχανουργείο. Έτσι με τη λείανσή της, επιτυγχάνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια η επιθυμητή τιμή που πρέπει να προσδοθεί στα πειράματα.

Η παρακάτω σχέση, όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία, στο κεφάλαιο 1.7 Θερμιδομετρία, είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό αυτών των καμπύλων. Το Q έχει την ίδια κλίση με το P, αφού ισχύει  $P=Q/A$ . Η αναγωγή στη συνέχεια του Q σε P γίνεται γιατί θέλουμε να δώσουμε στο πείραμα ισχύ ίση με εκατό  $\text{W}/\text{cm}^2$ .

$$Q (W) = 4,18 \left( \frac{\text{KJ}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} \right) * mass (g) * \frac{\Delta T (^\circ\text{C})}{\Delta t (s)}$$

Όπου το  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  είναι η εφαπτομένη των θερμοκρασιών σε σχέση με το χρόνο, *mass* η μάζα του νερού σε γραμμάρια (περίπου 500 σε κάθε περίπτωση) και το 4,18 η θερμοχωρητικότητα του νερού. Το P προκύπτει αν διαιρέσουμε το Q με την επιφάνεια ( $\pi \cdot R^2$ ) της μύτης (ηχοδίου).

Παρακάτω εικονίζεται η διάταξη της βαθμονόμησης του ηχοδίου. Φαίνεται στα αριστερά η συσκευή των υπερήχων, το δοχείο που περιέχει το νερό και το ηχοδίο από πάνω του, το πράσινο καλώδιο είναι ένα θερμοστοιχείο για την καταγραφή της θερμοκρασίας η οποία είναι απαραίτητη.



**Εικόνα 9:** η διάταξη της βαθμονόμησης, όπου φαίνονται από αριστερά η συσκευή των υπερήχων, ενώ δεξιά είναι το ηχοδίο και το δοχείο με το προς ηχοβόληση νερό και το θερμοστοιχείο.

Στην Εικόνα 11 δείχνει την επιφάνεια των ηχοδίων μετά από λείανση, αριστερά και μετά από κάποιες ώρες χρήσης, δεξιά.



**Εικόνα 10:** η διάταξη της βαθμονόμησης, όπου φαίνεται η «μύτη» του ηχοδίου, το νερό και το θερμοστοιχείο.



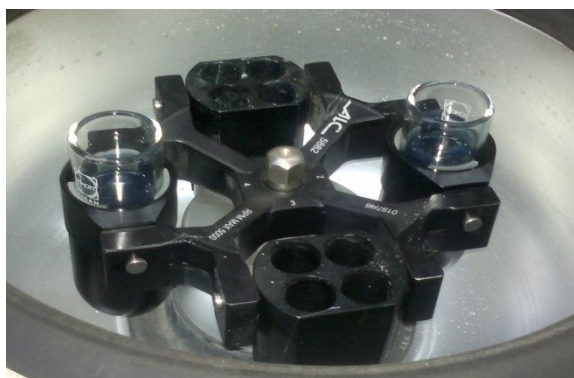
**Εικόνα 11:** φαίνεται αριστερά η επιφάνεια των ηχοδίων μετά από τη λείανση στο μηχανουργείο και πώς είναι, στη δεξιά εικόνα μετά από αρκετές ώρες χρήσης. Όσο πιο μικρή είναι η επιφάνεια της «μύτης» τόσο πιο μεγάλη είναι η φθορά που προκαλείται λόγω της σπηλαιώσης.

## 2.2. Διάταξη Φυγοκέντρισης

Όλες οι σκόνες που προέκυψαν από τα παραπάνω πειράματα λαμβάνονται ύστερα από φυγοκέντρωση, η οποία επαναλαμβάνεται 5 φορές και κάθε φορά, διαρκεί 8-10 min. Αφού απομακρυνθεί η δεκαλίνη, προστίθεται η-πεντάνιο για να απομακρυνθούν εντελώς όσα ίχνη της έχουν απομείνει.

Η φυγοκέντρωση αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο μέσα στην όλη πειραματική διαδικασία. Μέσα από τη φυγοκέντρωση λαμβάνονται δύο φάσεις: η στερεά, το υπόλειμμα δηλαδή που κατακάθεται στον πυθμένα του φιαλιδίου της φυγοκέντρωσης και το υπερκείμενο υγρό, το οποίο συνήθως περιλαμβάνει και άλλες ενώσεις πέραν της δεκαλίνης. Οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως οξείδιο του Mo, κάποιο τμήμα του πρόδρομου MoE το οποίο δεν έχει μετατραπεί σε οξείδιο και κάποιο τμήμα της σκόνης ανόδου ο οποίο δεν κατακάθισε με τη φυγοκέντρωση.

Η στερεά φάση είναι αυτή που οδηγείται σε ζύγιση, για να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης και αργότερα σε αναλύσεις SEM, TEM και XRD αν χρειαστεί. Το υπερκείμενο υγρό από την άλλη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση για επόμενα πειράματα, καθώς περιέχει ακόμα οξείδιο του Mo, γιατί συνήθως όταν λαμβάνεται δεν είναι εντελώς διάφανο. Ενώ στα πλαίσια της μελέτης, είναι πιθανό να προστεθεί υπόστρωμα σκόνης ανόδου για περαιτέρω εναπόθεση σε αυτό.



**Εικόνα 12:** η διάταξη της φυγοκέντρωσης. Για την ορθή λειτουργία της κάθε φορά να ζυγίζονται τα δοχεία με το προς φυγοκέντρωση υγρό πρέπει να έχουν ίδιο βάρος ή τουλάχιστον μια διαφορά έως 0,8g.

Η Εικόνα 12 είναι από τη διάταξη της φυγοκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση της σκόνης ανόδου και του οξειδίου του Mo.

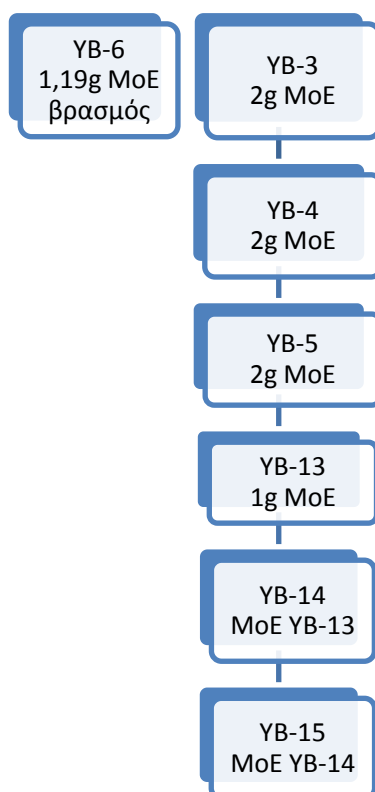


## 2.3. Πειράματα

Τα πειράματα που διεξήχθησαν έχουν την ονομασία ΥΒ και τον αριθμό πειράματος. Συνολικά έγιναν 18 πειράματα, οπότε προκύπτουν τα ονόματα ΥΒ-1, ΥΒ-2, ΥΒ-3, ΥΒ-4, ΥΒ-5, ΥΒ-6, ΥΒ-7, ΥΒ-10, ΥΒ-11, ΥΒ-12, ΥΒ-13, ΥΒ-14, ΥΒ-15, ΥΒ-16, ΥΒ-17, ΥΒ-18, ΥΒ-19 και ΥΒ-21. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνθήκες για κάθε πείραμα, με τη χρονική διάρκειά του και τη θερμοκρασία την εκάστοτε στιγμή, καθώς και τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν. Στα πιο σημαντικά σημεία των πειραμάτων υπάρχουν συγκριτικά διαγράμματα σε σχέση με άλλα πειράματα με τον ίδιο στόχο και συγκρίσεις τους ως προς την απόδοση και το ποσοστό εναπόθεσης.

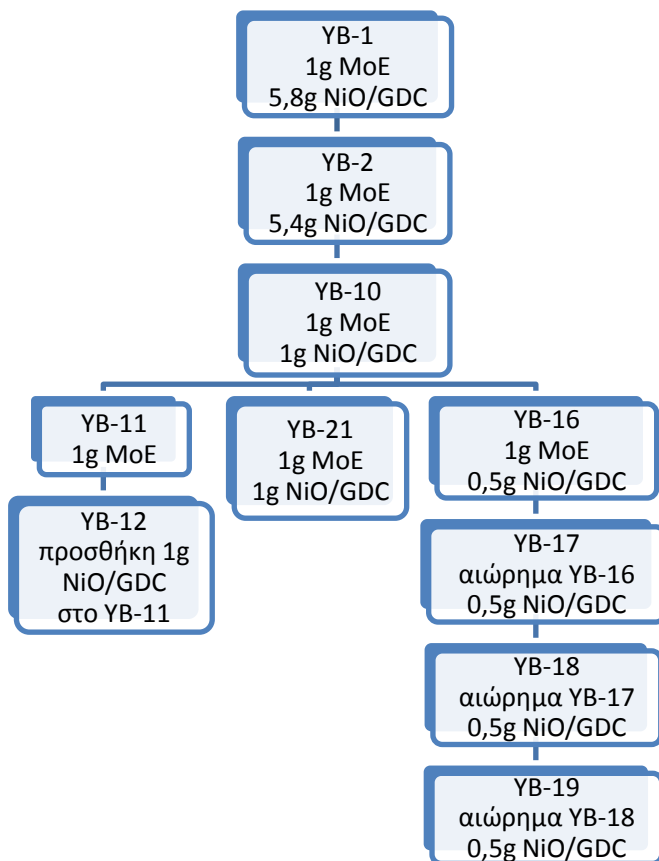
Αξίζει να σημειωθεί η εξελικτική πορεία των πειραμάτων, που μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Το πρώτο αφορά τη μελέτη του πρόδρομου Μολυβδοεξακαρβονυλίου (MoE) και τη μετατροπή του σε Οξειδίο του Μολυβδενίου. Το δεύτερο αφορά τον τρόπο αντίδρασής του με τη σκόνη ανόδου NiO/GDC, την επικάλυψή της και την απόδοση της αντίδρασης. Η παρουσίαση της σειράς τους είναι σημαντική, καθώς δεν έγιναν με τη σειρά που παρουσιάζονται, αλλά ανάλογα με τις εκάστοτε εργαστηριακές/πειραματικές ανάγκες. Συνεπώς η οργάνωσή τους είναι σημαντική γιατί φαίνεται η εξελικτική πορεία της διπλωματικής εργασίας.

Οπότε σχηματικά προκύπτει το εξής, για την πρώτη μελέτη, που αφορά τη δημιουργία οξειδίου του Μολυβδενίου. Στο σχήμα αυτό φαίνονται οι προσπάθειες που έγιναν για τη δημιουργία οξειδίου του Mo από 2g προδρόμου, μέχρι και τη χρησιμοποίηση της υπερκείμενης δεκαλίνης από προηγούμενα πειράματα.



**Διάγραμμα 7:** συνοπτικό διάγραμμα της πρώτης σειράς πειραμάτων

Η δεύτερη μελέτη έχει σχέση με την εναπόθεση στη σκόνη ανόδου. Πώς ξεκίνησαν τα πειράματα με πολύ μεγάλη ποσότητα σκόνης ανόδου και χαμηλή ενέργεια και κατέληξαν στο να χρησιμοποιείται η υπερκείμενη δεκαλίνη μαζί με άνοδο για περαιτέρω πειράματα. Το σχετικό σχήμα φαίνεται σχηματικά παρακάτω:



**Διάγραμμα 8:** συνοπτικό διάγραμμα της δεύτερης σειράς πειραμάτων

Παρακάτω ακολουθεί συνοπτικός πίνακας των πειραμάτων με τη διάρκεια, το amplitude που χρησιμοποιήθηκε καθώς και τις αρχικές ποσότητες πρόδρομου MoE και σκόνης ανόδου.

**Πίνακας 1:** συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων, με τη διάρκεια και τα αντιδραστήρια

Πείραμα	Πρ. MoE	Άνοδος NiO/GDC	Amplitude (%)	Διάρκεια (min)
YB-3	2		21	30
YB-4	2		25	60
YB-5	2		21	90
YB-6	2			960
YB-7	2		21	160
YB-13	1		26	180
YB-14	1		26	180
YB-15	1		26	180
YB-1	1	5,81	21	79

YB-2	1	5,39	23	15+16
YB-10	1	1	26	180
YB-11	1		26	180
YB-12		1	26	180
YB-16	1	0,5	27	120
YB-17	Αιώρημα YB-16	0,5	27	120
YB-18	Αιώρημα YB-17	0,5	27	120
YB-19	Αιώρημα YB-18	0,5	27	120
YB-21	1	1	32	360

## 2.4. Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη, στην οποία πραγματοποιήθηκε η πλειονότητα των πειραμάτων, φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία.



**Εικόνα 13:** φαίνεται το λουτρό και η τρίλαιμη φιάλη στην οποία πραγματοποιούνται τα πειράματα (αριστερά). Στη δεξιά φωτογραφία φωτογραφία, φαίνεται η συσκευή των υπερήχων κάτω δεξιά, ενώ μέσα στον απαγωγό βρίσκεται η διάταξη, λόγω της πηκτικότητας που εμφανίζει η δεκαλίνη, και φαίνεται το λουτρό, η τρίλαιμη φιάλη με το θερμόμετρο στα αριστερά και το ηχόδιο στη μέση.

Όπως αναφέρεται και παρακάτω, στα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν δεν υπήρχε το λουτρό για να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία, συνεπώς η διάταξη ήταν η ίδια χωρίς το λουτρό. Τότε τα πειράματα ήταν μικρότερα σε διάρκεια και μόλις η θερμοκρασία έφτανε τους 90°C διακόπτονταν (πειράματα YB-1, YB-2, YB-3, YB-4, YB-5) ή χρησιμοποιούνταν διαφορετικές τεχνικές για να διατηρηθεί η θερμοκρασία τους.

## 2.5. Σύνθεση MoO<sub>x</sub> (πρώτη σειρά πειραμάτων)

Πραγματοποιήθηκαν, όπως φάνηκε και από τα παραπάνω διαγράμματα (references), δύο σειρές πειραμάτων. Η πρώτη αφορούσε την παραγωγή οξειδίου του Mo, από πρόδρομο Mo(CO)<sub>6</sub>. Ο λόγος που έγινε αυτό ήταν για να αναπαραχθεί η διαδικασία που περιγραφόταν στις βιβλιογραφικές πηγές με τις ίδιες συνθήκες. Επιπλέον, δεν αναφερόταν πουθενά η απόδοση της αντίδρασης της παραγωγής οξειδίου του Mo από πρόδρομο MoE έτσι έδωσε έναυσμα ώστε να γίνει μια πρωταρχική έρευνα. Μέσα από αυτά, δόθηκε η ευκαιρία να βρεθεί ο κατάλληλος εξοπλισμός καθώς επίσης και οι ιδανικές συνθήκες για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

### YB-3

Το πείραμα αυτό έγινε μόνο με Μολυβδοεξακαρβονύλιο (MoE) και δεκαϋδ로나φθαλίνη (ή δεκαλίνη). Χρειάστηκαν 2g πρόδρομο MoE (ζυγίστηκαν 2,0002g) και 100ml δεκαϋδ로나φθαλίνης. Το Amplitude ρυθμίστηκε στο 21%. Σκοπός του ήταν να βρεθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η αντίδραση και πώς μόνο του το πρόδρομο MoE μετατρέπεται σε οξύδιο του Μολυβδενίου. Ήταν το πρώτο από μια σειρά πειραμάτων για να προσδιοριστεί το πώς αντιδρά το MoE σε 30min, 60min και 90min ηχοβόλησης.

Στο πείραμα αυτό μετά τα 25 λεπτά το διάλυμα να ξεπέρασε τους 100°C, ωστόσο ο εξοπλισμός της πειραματικής διάταξης δεν ήταν εφοδιασμένος για να καταγράψει θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 99°C. Τελικά, μετά από φυγοκέντριση (5 x 6 min) λήφθηκαν 39,3mg οξειδίου του Mo.



**Εικόνα 14:** το YB-3, το μπλε χρώμα οφείλεται στη μετατροπή του προδρόμου MoE σε οξύδιο του Μολυβδενίου στο αριστερό και δεξιό στόμιο παρατηρούνται κρύσταλλοι που έχουν δημιουργηθεί από την εξάτμηση και επανυγροποίηση της δεκαλίνης στα τοιχώματα.

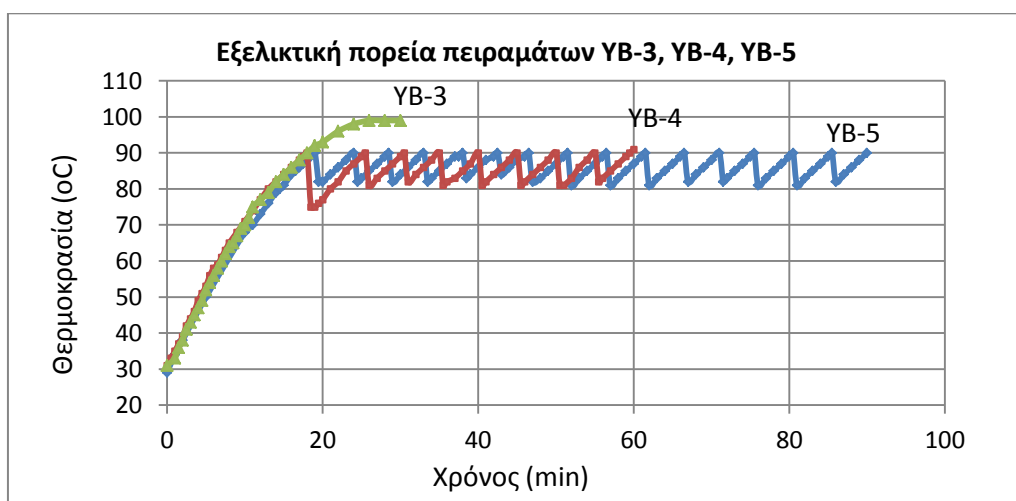
## YB-4

Το δεύτερο πείραμα στο οποίο παρατηρείται η συμπεριφορά της δεκαϋδروναφθαλίνης μαζί με πρόδρομο MoE, αυτή τη φορά για μία ώρα. Για το λόγο αυτό χρειάστηκαν 2g πρόδρομο MoE (ζυγίστηκαν 2,0084g) και 100ml δεκαϋδροναφθαλίνης. Το amplitude ορίστηκε στο 21%, ενώ παράλληλα χρησιμοποιήθηκε και νερό για να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία.

Όταν το διάλυμα έφτασε τους 90°C βυθίστηκε σε νερό η τρίλαιμη φιάλη για να μειωθεί η θερμοκρασία του. Αυτό επαναλαμβανόταν τόσες φορές, ώστε να καλυφθεί το διάστημα της μιας ώρας. Με το πέρας της μιας ώρας, το διάλυμα είχε πάρει ένα βαθύ μπλε χρώμα, αποτέλεσμα της ύπαρξης οξειδίου του Μολυβδενίου. Το οξείδιο του Μολυβδενίου που λήφθηκε μετά από φυγοκέντριση(5 x 6 min) ήταν 58mg

## YB-5

Το YB-5 είναι το τρίτο πείραμα παρατήρησης της συμπεριφοράς του πρόδρομου MoE με τη δεκαϋδροναφθαλίνη, αυτή τη φορά για μιάμιση ώρα. Χρειάστηκαν 2g πρόδρομου MoE (ζυγίστηκαν 2,0028g) και 100ml δεκαϋδροναφθαλίνης. Το amplitude ορίστηκε στο 21%, ενώ πάλι χρησιμοποιήθηκε νερό για να διατηρηθούν τα επίπεδα της θερμοκρασίας μέσα σε ελεγχόμενα και παρατηρήσιμα όρια. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 9 τα συνεχόμενα ανεβοκατεβάσματα υποδηλώνουν την καταβύθιση της τρίλαιμης φιάλης μέσα στο ποτήρι ζέσεως με το νερό. Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κρυστάλλων στο εσωτερικό της τρίλαιμης φιάλης, γύρω στο 30<sup>ο</sup> λεπτό του πειράματος, οι οποίοι οφείλονται στην παρουσία της δεκαϋδροναφθαλίνης. Μετά από φυγοκέντριση (5 x 6 min) λήφθηκαν 79,3mg οξειδίου του Μολυβδενίου.

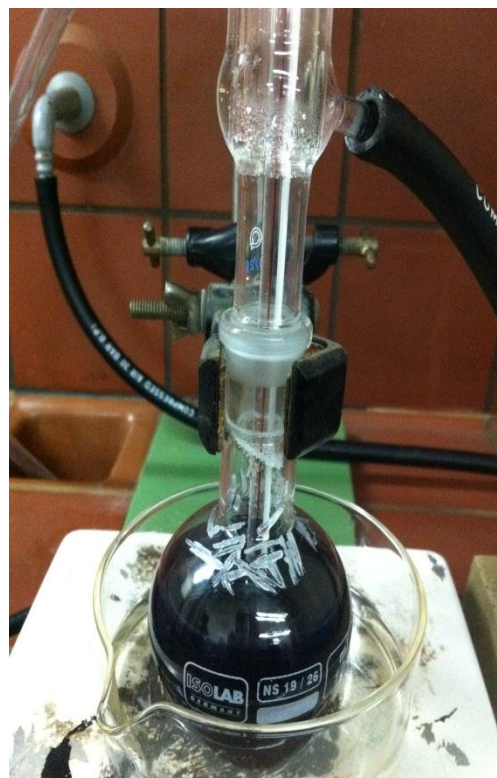
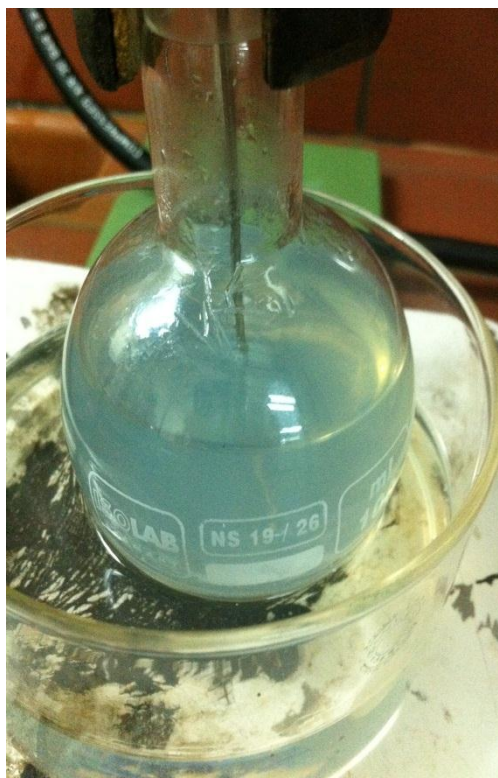


Διάγραμμα 9: μετά τα 20 λεπτά τα YB-4 και YB-5 βυθίζονται σε νερό για να μείνει σε ελεγχόμενα πλαίσια η θερμοκρασία τους, για αυτό το λόγο παρουσιάζουν και αυτό το ανεβοκατέβασμα.

## ΥΒ-6

Το πείραμα αυτό περιελάμβανε MoE και Δεκαϋδ로나φθαλίνη. Ζυγίστηκαν 1,1939g πρόδρομου MoE και 90ml δεκαϋδ로나φθαλίνης. Η ιδιαιτερότητα αυτού του πειράματος είναι ότι δεν περιλαμβάνει ηχοβόληση του πρόδρομου MoE, αλλά βρασμό! Είναι ουσιαστικά μια απόδειξη του γιατί είναι καλύτερη η ηχοβόληση από τον απλό βρασμό σε μια θερμαντική πλάκα. Οι συνθήκες ήταν απλές: μια θερμαντική πλάκα και έλαιο για ψύξη. Το πείραμα αφέθηκε έτσι συνολικά για 16 h (960min). Τα αποτελέσματα δείχνουν πως έγινε μετατροπή του προδρόμου MoE σε οξείδιο του Μολυβδενίου, ωστόσο οι κόκκοι δεν έφτασαν την επιθυμητή κλίμακα των νανοσωματιδίων, αλλά παρέμειναν σε μεγαλύτερα επίπεδα. Γενικά για το πείραμα αυτό δε λήφθηκαν δεδομένα όσον αφορά τη θερμοκρασία του, καθώς αφορούσε μια άλλη μέθοδο η οποία τελικά δεν είναι αποτελεσματική, καθώς έδινε κόκκους σε πολύ μεγαλύτερη τάξη από αυτή των νανομέτρων. Ωστόσο η διεξαγωγή ενός τέτοιου πειράματος κρίνεται ως χρήσιμη για να αναδειχθεί η σημαντικότητα της ηχοβόλησης στην πειραματική διαδικασία.

Στην επόμενη εικόνα, την Εικόνα 15, φαίνεται η πειραματική διάταξη για το πείραμα ΥΒ-6. Στην επιφάνεια του δοχείου έχουν αρχίσει να σχηματίζονται κρύσταλλοι λόγω της εξάτμισης της δεκαλίνης.

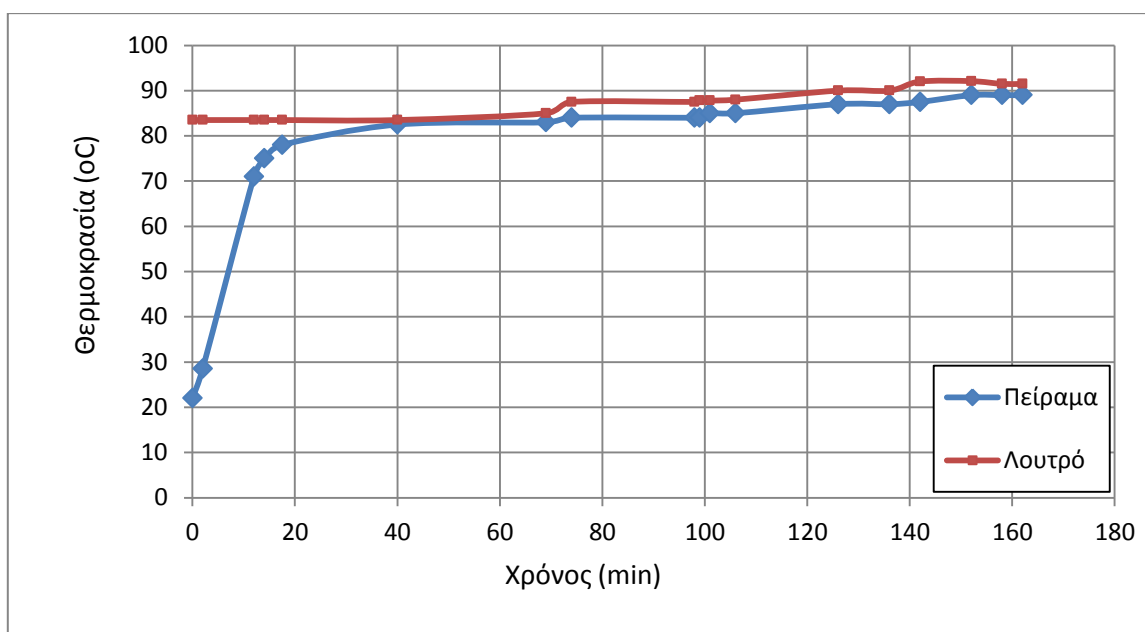


**Εικόνα 15:** η διάταξη του πειράματος ΥΒ-6, το οποίο έγινε χωρίς ηχοβόληση, μόνο με υψηλή θερμοκρασία. Το αποτέλεσμά του ήταν οξείδιο του Mo αλλά σε πολύ μεγάλο μέγεθος. Δεξιά λίγο μετά την έναρξη του βρασμού, ενώ και στις δύο περιπτώσεις φαίνονται οι κρύσταλλοι που έχουν σχηματιστεί στο εσωτερικό της φιάλης λόγω της εξάτμισης της δεκαλίνης.

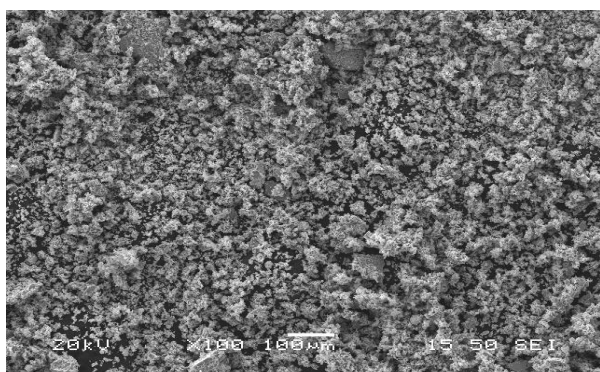
## ΥΒ-7

Το πείραμα ΥΒ-7 έγινε με σκοπό τη μελέτη της μεταβολής της θερμοκρασίας του διαλύματος, παρουσία πρόδρομου MoE. Η χρονική διάρκεια δεν ήταν καθορισμένη αρχικά, καθώς σκοπός ήταν να βρεθούν οι συνθήκες στις οποίες το διάλυμα φτάνει τους 90°C, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Ουσιαστικά είναι μια προσπάθεια, ώστε να βρεθούν συγκεκριμένες συνθήκες για τη διεξαγωγή των μετέπειτα πειραμάτων. Η διατήρηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός λουτρού, το οποίο δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί νωρίτερα στα πειράματα.

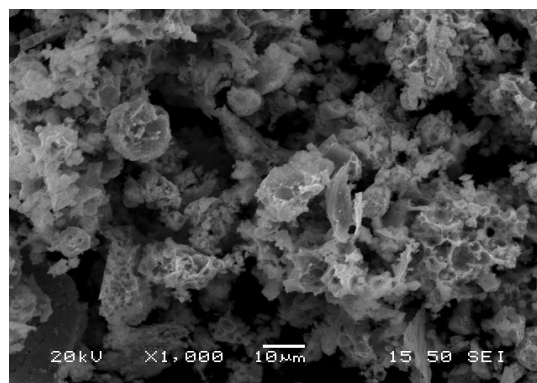
Στη συνέχεια όμως, αφού βρέθηκε σχετικά εύκολα μια σταθερή θερμοκρασία μέσω του λουτρού για το πείραμα αυτό, πραγματοποιήθηκε το πρώτο τρίωρο πείραμα (180min) μετατροπής του πρόδρομου MoE σε οξείδιο του Μολυβδενίου. Χρησιμοποιήθηκαν όπως και στα προηγούμενα πειράματα 2g προδρόμου MoE (ζυγίστηκαν 2,0113g) και 100ml δεκαϋδρόναφθαλίνης. Ύστερα από φυγοκέντριση (5 x 6 min) λήφθηκαν 145,2mg οξειδίου του Mo. Στο Διάγραμμα 10 φαίνεται η εξάρτηση της θερμοκρασίας του πειράματος από του λουτρού και η εξέλιξη του πειράματος ΥΒ-7.



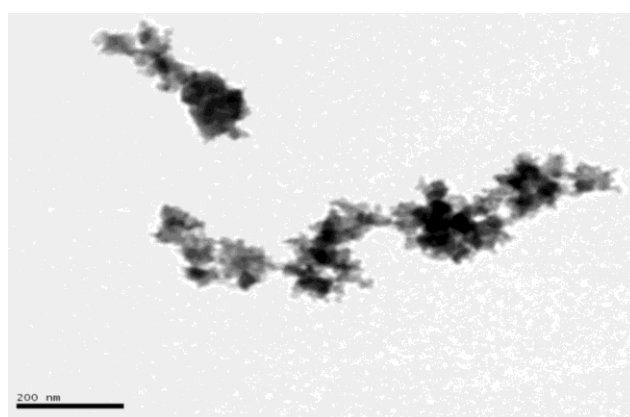
Διάγραμμα 10: παρατηρείται μια σταθερή εξάρτηση της θερμοκρασίας του πειράματος από αυτή του λουτρού



**Εικόνα 16:** από SEM φαίνεται το οξείδιο του Mo, αυτό που μπορεί να παρατηρηθεί είναι το μέγεθος των σωματιδίων



**Εικόνα 17:** εικόνα από SEM, όπου φαίνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια το οξείδιο του Mo.



**Εικόνα 18:** από TEM, στα 200nm φαίνεται το οξείδιο του Mo που έχει σχηματιστεί.

Στις εικόνες από το TEM και το SEM φαίνεται μια ξεκάθαρη εικόνα του οξειδίου του Mo μετά από 3 h ηχοβόλησης, αυτό που αξίζει να παρατηρηθεί είναι η μορφολογία που έχει πάρει το οξείδιο του Mo, που εμφανίζει συμπλέγματα. Αυτό φαίνεται καλύτερα στις Εικόνα 17 και Εικόνα 18.

## YB-13

Τα πειράματα YB-13 έως και YB-15 πραγματοποιήθηκαν μόνο με πρόδρομο MoE και δεκαϋδρόναφθαλίνη, όπως και τα προηγούμενα (από το YB-3 έως και το YB-7), για να βρεθεί το πόση σκόνη παίρνουμε στο τέλος των πειραμάτων, ουσιαστικά δηλαδή να βρεθεί η απόδοση και το πόση σκόνη πάει «χαμένη», όταν το πείραμα γίνεται σε ένα μόνο στάδιο. Το διαφορετικό σε σχέση με τα προηγούμενα είναι ότι μειώθηκε η ποσότητα πρόδρομου MoE από 2g σε 1g και η διάρκεια είναι τώρα πια 3 ώρες. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε 1g MoE (ζυγίστηκαν 1,0005g) και 100ml δεκαϋδρόναφθαλίνης. Το amplitude ορίστηκε στο 26% και το λουτρό για να διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία στους 91°C. Παρόλα αυτά έγιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος κάποιες διακυμάνσεις στη θερμοκρασία του για να διατηρηθεί στους 90°C η θερμοκρασία του πειράματος. Το διάγραμμα που προέκυψε από τις πρώτες 3 h,



υπό το ηχόδιο των 3/16” φαίνεται παρακάτω. Το οξειδίο του Mo που λήφθηκε ήταν 126mg, ύστερα από φυγοκέντριση.

## YB-14

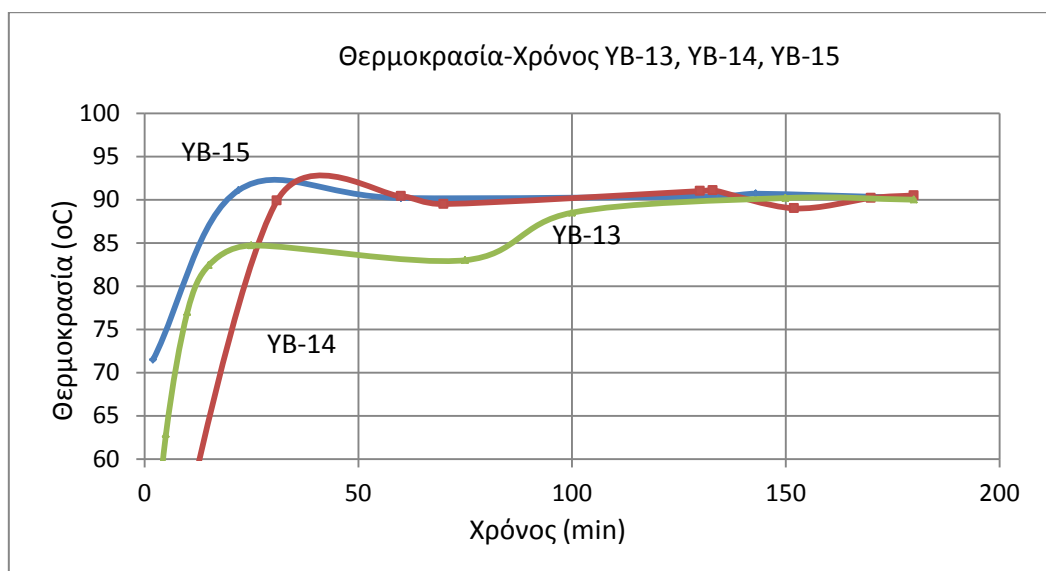
Το πείραμα αυτό αποτελεί συνέχεια του προηγούμενου YB-13. Αυτό που άλλαξε είναι ότι το YB-13 υποβλήθηκε σε φυγοκέντριση (5 x 8 min) και το αιώρημα «ηχοβολήθηκε» για άλλο ένα 3ώρο, ούτως ώστε όσο πρόδρομο MoE υπήρχε να μετατραπεί σε οξειδίο του Μολυβδενίου, αυτή η ηχοβόληση αποτελεί το YB-14. Οι συνθήκες οι ίδιες, 26% amplitude και το λουτρό στους 91°C για να διατηρηθούν σταθερές οι συνθήκες μέσα στην τρίλαιμη φιάλη. Τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας σε σχέση με το χρόνο φαίνονται παρακάτω. Τελικά με το τέλος του πειράματος, το διάλυμα είχε έντονο μπλε χρώμα, απόδειξη του ότι υπήρχε ακόμα πρόδρομο MoE μέσα στο αιώρημα και μετατράπηκε σε οξειδίο.

Μετά από φυγοκέντριση (5 x 8 min) και με προσθήκη κανονικού πεντανίου ζυγίστηκαν οι γυάλινες σωλήνες φυγοκέντρισης και βρέθηκε ότι έχουν ληφθεί 306,6mg οξειδίου του Mo, ποσότητα πάνω από τη διπλάσια σε σχέση με το YB-13.

## YB-15

Το πείραμα αυτό αποτελεί συνέχεια του πειράματος YB-14, αφού υποβλήθηκε σε φυγοκέντριση και λήφθηκε το αιώρημα το οποίο είναι και το YB-15, σε μια προσπάθεια να μετατραπεί περισσότερο πρόδρομο MoE, σε οξειδίο του Μολυβδενίου.

Παρακάτω στο Διάγραμμα 11 φαίνεται η θερμοκρασία των πειράματων YB-13, YB-14 και YB-15. Παρατηρείται μια απόκλιση στα πρώτα λεπτά εξέλιξης του καθενός πειράματος και ειδικά στο YB-13. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι τώρα χρησιμοποιείται 1g πρόδρομου MoE αντί για 2, οπότε έπρεπε να επαναπροσδιοριστεί η θερμοκρασία του λουτρού. Από την άλλη το YB-14 και το YB-15 παρουσιάζουν μια μεγαλύτερη σταθερότητα στους 90°C. Η διαφορά τους βρίσκεται στη χρονική στιγμή την οποία προσεγγίζουν τη θερμοκρασία αυτή. Ένας λόγος που μπορεί να εξηγήσει αυτή την απόκλιση, είναι η περιεκτικότητα του κάθε πειράματος τόσο σε πρόδρομο MoE, που μειώνεται με την ηχοβόληση, όσο και στο οξειδίο του Mo, που μένει μέσα στο διάλυμα και δεν απομακρύνεται με τη φυγοκέντριση.



Διάγραμμα 11

Στη συνέχεια, για να απομονωθεί η σκόνη, γίνεται φυγοκέντρηση 5 φορές, για 8 λεπτά, τις πρώτες 3 μόνο με το διάλυμα και τις 2 τελευταίες με κανονικό πεντάνιο (n-pentane) για να απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δεκαυδ로나φθαλίνης. Στο τέλος βρέθηκε ότι λήφθηκαν 232,1mg οξειδίου, κάτι που σημαίνει ότι μάλλον δε συνέφερε η επανάληψη για λήψη περισσότερου οξειδίου του Μολυβδενίου γιατί χάνεται πιο πολύ απ'όσο ανακτάται. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι έχει φτάσει μεγάλη ποσότητά του σε επίπεδο νανοσωματιδίων και κατά πάσα πιθανότητα, δε μπορεί να καταβυθιστεί με τη φυγοκέντρηση.

## 2.6. Εναπόθεση $\text{MoO}_x$ σε $\text{NiO}/\text{GDC}$ (δεύτερη σειρά πειραμάτων)

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων ασχολείται με την εναπόθεση των οξειδίων του Mo πάνω στη σκόνη ανόδου  $\text{NiO}/\text{GDC}$ . Σε αυτή τη σειρά τα πρώτα πειράματα έγιναν με χαμηλή ενέργεια και μεγάλη ποσότητα σκόνης ανόδου  $\text{NiO}/\text{GDC}$ . Ο στόχος ήταν να μελετηθεί πώς εναποτίθεται το οξείδιο του Mo πάνω στη σκόνη και πώς οι διάφοροι παράγοντες, όπως η ένταση της ηχοβόλησης την επηρεάζουν. Αργότερα, γεννήθηκαν περισσότερα ερωτήματα, όπως τι συμβαίνει αν η ηχοβόληση της σκόνης ανόδου γίνει ταυτόχρονα με πρόδρομο MoE και τι με οξείδιο του Mo, αλλά και ποια η διαφορά αν αλλάξουν οι αρχικές συγκεντρώσεις μέσα στο διάλυμα.

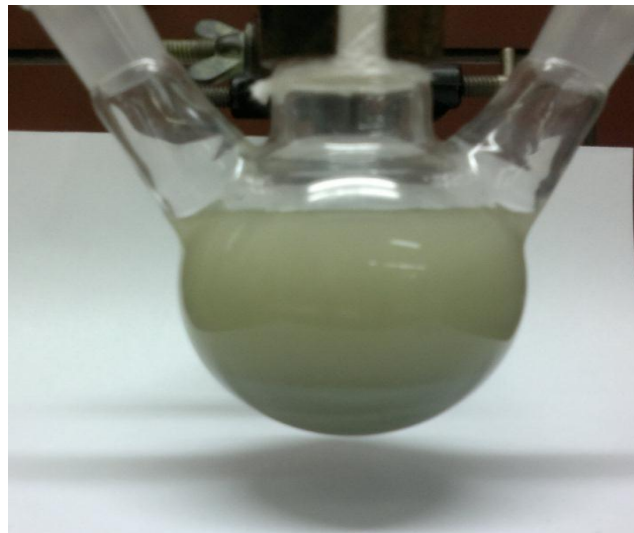
### ΥΒ-1

Για το πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε 1g Μολυβδενίου (ζυγίστηκε 991,9mg), 100ml δεκαυδ로나φθαλίνης και 5,81g σκόνης ανόδου  $\text{NiO}/\text{GDC}$  (ζυγίστηκε 5,7985g).

Σκοπός ήταν το decoration της σκόνης ανόδου κατά 3% βάση των θεωρητικών υπολογισμών. Το Amplitude ρυθμίστηκε στο 25%.

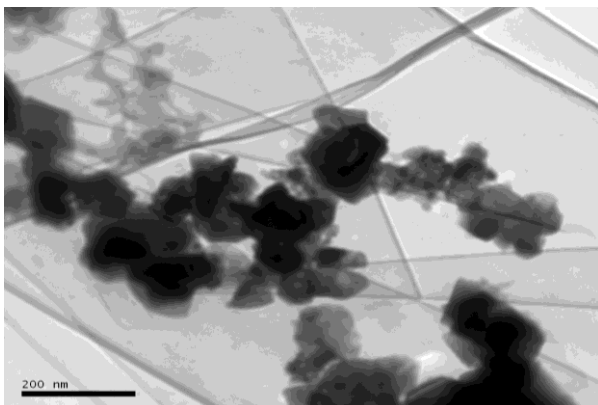
Δεδομένου ότι είναι από τα πρώτα πειράματα με πρόδρομο MoE και σκόνη ανόδου, ο χρόνος διεξαγωγής τους ήταν τόσοσ ώστε η θερμοκρασία να φτάσει στους 90°C ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.

Υπήρχε μια διαρκής αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τα 70 min, ενώ μετά είναι ασθενέστερη, ενώ τη χρονική στιγμή των 40 min, παρατηρήθηκε αφρισμός στα τοιχώματα του δοχείου. Οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι εκείνη τη στιγμή ξεκινά η αντίδραση ανάμεσα στο Μολυβδένιο και στη σκόνη ανόδου. Ενώ με το πέρας της «ηχοβόλησης» παρατηρήθηκε άμεση κατακάθιση και δημιουργία 2 φάσεων μέσα στο διάλυμα.

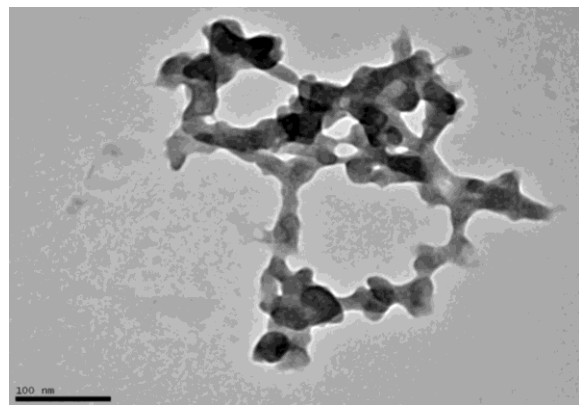


**Εικόνα 19:** το YB-1 με την προσθήκη ανόδου, λίγο πριν την ηχοβόληση, το χρώμα οφείλεται στη σκόνη ανόδου.

Η ανάλυση με TEM που έγινε έδειξε τα παρακάτω αποτελέσματα για την εναπόθεση:



**Εικόνα 20:** ανάλυση TEM, φαίνονται καθαρά η σκόνη ανόδου και το οξείδιο του Μολυβδενίου, οι γραμμές στο βάθος είναι από πρόβλημα που προέκυψε στο φιλμ του άνθρακα. Παρότι το πείραμα έγινε σε πολύ χαμηλές ενεργειακές συνθήκες η μετατροπή του  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  σε οξείδια του Mo επετεύχθη.



**Εικόνα 21:** Οξείδιο του Mo, κοντινότερη απεικόνιση. Από το μέγεθος (>100nm) καταλαβαίνουμε ότι πρόκειται για οξείδιο του Mo, καθώς η σκόνη ανόδου είναι πολύ μεγαλύτερη.

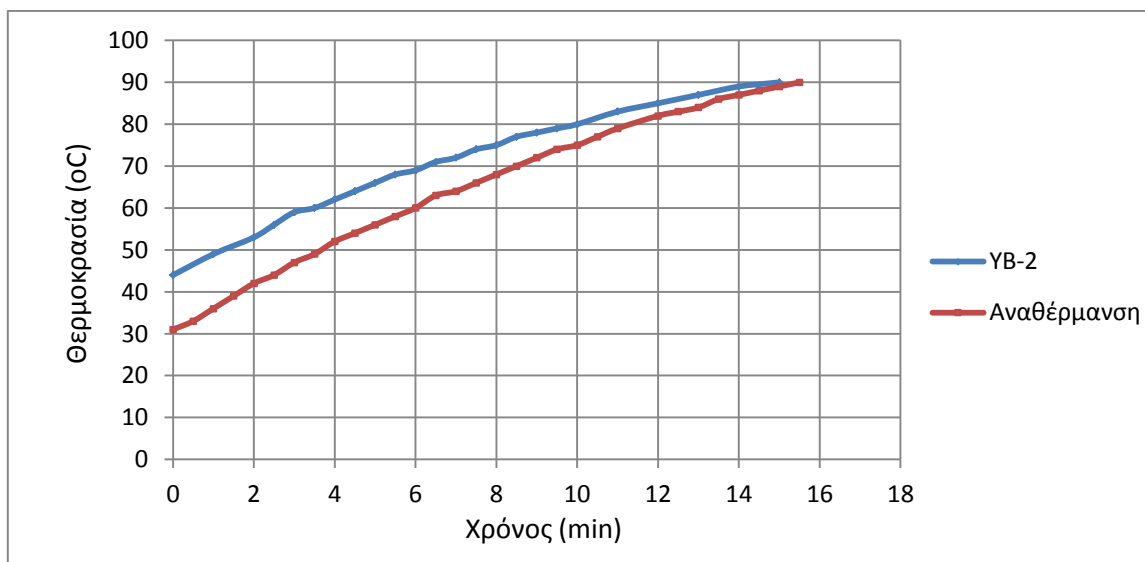
Οι γραμμές στο φόντο της Εικόνα 20 παρατηρούνται επειδή είχε πρόβλημα ο δειγματοφορέας, αλλά τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά. Με σκούρο χρώμα είναι η σκόνη ανόδου NiO/GDC ενώ με το πιο διάφανο το οξειδίο του Μολυβδενίου. Ενώ στην Εικόνα 21 φαίνεται πώς είναι το οξειδίο του Mo μετά από ηχοβόληση.

## ΥΒ-2

Το δεύτερο πείραμα είχε πάλι ως στόχο το 3% decoration στη σκόνη ανόδου, οπότε χρειάστηκαν 1g Μολυβδοεξακαρβονύλιο (ζυγίστηκαν 1,0074g), 100ml δεκαϋδρόναφθαλίνης και 5,3981g σκόνης ανόδου NiO/GDC (ζυγίστηκαν 5,3981g). Το amplitude ρυθμίστηκε μετά από δοκιμή στο 23%.

Το διαφορετικό σε αυτό το πείραμα ήταν ότι το συγκεκριμένο μίγμα αναθερμάνθηκε την επόμενη μέρα. Τα αποτελέσματα της αναθέρμανσης φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα. Το amplitude για την αναθέρμανση ορίστηκε στο 22%

Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα των θερμοκρασιών και των δύο πειραμάτων του ΥΒ-2. Είναι εύκολο να παρατηρηθεί ότι η θερμοκρασία των 90°C προσεγγίζεται περίπου σε 15 min, ανεξάρτητα από την αρχική θερμοκρασία.



Διάγραμμα 12: το πείραμα ΥΒ-2 και η αναθέρμανσή του. Στον ίδιο χρόνο έφτασαν και τα δύο στη θερμοκρασία των 90°C αποδεικνύοντας τη θεωρία και την εξάρτηση της θερμοκρασίας από την ένταση της ηχοβόλησης.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι μετά από χρόνο 14 min φτάνουν και τα δύο στους 90°C.

## YB-10

Το πείραμα YB-10 περιελάμβανε πρόδρομο MoE, σκόνη ανόδου και δεκαϋδروναφθαλίνη. Χρειάστηκε 1g MoE (ζυγίστηκαν 1,0017g), 1g σκόνης ανόδου (ζυγίστηκαν 991mg) και 100ml σκόνης ανόδου. Το πείραμα διεξήχθη σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη με Amplitude 26% για να επιτευχθεί η ζητούμενη ισχύς (100W/cm<sup>2</sup>). Μετά από 3 ώρες «ηχοβόλησης» με το ηχόδιο του ¼”.

Λήφθηκε δείγμα για TEM και SEM, ενώ για να ληφθεί η σκόνη του διαλύματος που περιελάμβανε το οξείδιο του Μολυβδενίου πάνω στη σκόνη ανόδου έγινε φυγοκέντριση 5 φορές για 8 min με τη βοήθεια n-pentane (κανονικού πεντανίου) και λήφθηκαν περίπου 1,355g σκόνης. Από αυτά προέκυψε το συμπέρασμα ότι το 1g περίπου αντιστοιχεί στη σκόνη ανόδου, καθώς είναι εύκολο να ληφθεί και τα υπόλοιπα 300mg στο οξείδιο του Μολυβδενίου. Το τελευταίο είναι δύσκολο να διαλυθεί ολόκληρο μέσα στο διάλυμα, ενώ δεν εναποτίθεται όλη η ποσότητά του πάνω στη σκόνη ανόδου. Θα μπορούσε να υποθεί πως επιτεύχθηκε μια εναπόθεση της τάξης του 35%. Παράλληλα, ανάλυση με EDX έδειξε πως υπάρχει 3,5% κατά βάρος εναπόθεση.

## YB-11

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε απλή και όχι τρίλαιμη φιάλη, οπότε δεν μπόρεσαν να ληφθούν αποτελέσματα για τη θερμοκρασία. Βέβαια ήταν γνωστό ότι όσο το λουτρό βρίσκεται στους 91°C, η θερμοκρασία παραμένει στους 90°C στη φιάλη που βρίσκεται και το ηχόδιο. Τα αντιδραστήρια ήταν 1g πρόδρομο MoE (ζυγίστηκε 1,0058g) και 100ml δεκαϋδροναφθαλίνη, τα οποία ηχοβολήθηκαν για 3 h. Το πείραμα αυτό είναι το πρώτο στο οποίο πρόδρομο MoE μετατρέπεται σε οξείδιο και μετά προστίθεται σκόνη ανόδου. Στο βήμα αυτό τοποθετήθηκε μόνο πρόδρομο MoE και δεκαϋδροναφθαλίνη.

## YB-12

Μετά από 3 ώρες τοποθετήθηκε στο YB-11 1g σκόνης ανόδου (ζυγίστηκε 1,0048g) και υπήρξε ηχοβόληση για άλλες 3 h. Στο τέλος λήφθηκε με φυγοκέντριση το οξείδιο του Μολυβδενίου και η σκόνη ανόδου που συνολικά ζύγιζαν 1,355 ενώ η ανάλυση με EDX έδειξε εναπόθεση 6,34% κατά βάρος. Η κατά βάρος εναπόθεση είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συνηθισμένη, κάτι που μπορεί να οφείλεται στο ότι το πρόδρομο MoE ηχοβολήθηκε συνολικά για 6 h (3h στο YB-11 και 3h στο YB-12) και μεγαλύτερη ποσότητά του κατάφερε να μετατραπεί σε οξείδιο του Mo και να εναποτεθεί στη σκόνη ανόδου.

## ΥΒ-16

Το πείραμα αυτό αποτελεί την αρχή μιας νέας σειράς πειραμάτων, στα οποία γίνεται απόπειρα να μελετηθεί η απόδοση της αντίδρασης του οξειδίου του Μολυβδενίου με τη σκόνη ανόδου. Για να υπάρχει μια πιο άμεση παρατήρηση, αποφασίστηκε, πιθανώς και εσφαλμένα, το πείραμα να είναι δίωρο. Αφού στη συνέχεια υπάρξει φυγοκέντριση για να απομακρυνθεί η δεκαϋδρόναφθαλίνη, θα προσμετρηθεί η ποσότητα του εναποτιθεμένου οξειδίου του Μολυβδενίου πάνω στη σκόνη ανόδου. Χρειάστηκαν 500g σκόνης ανόδου NiO/GDC (ζυγίστηκαν 501,8mg), 1g πρόδρομο MoE (ζυγίστηκε 1,0012g) και 100ml δεκαϋδρόναφθαλίνης. Το αιώρημα της δεκαϋδρόναφθαλίνης που λήφθηκε μετά από τη φυγοκέντριση διατηρήθηκε για να χρησιμοποιηθεί στο ΥΒ-17. Με τη φυγοκέντριση (5 φορές για 8 λεπτά) λήφθηκαν 567,2mg σκόνης. Σε αυτά η ανάλυση με EDX έδειξε 3,3% κατά βάρος εναπόθεση.

## ΥΒ-17

Αφού λήφθηκε το αιώρημα του ΥΒ-16 από φυγοκέντριση, προστέθηκαν 0,5g σκόνης ανόδου NiO/GDC (ζυγίστηκαν 0,5008g) και ακολούθησε ηχοβόληση για 2 h. Μετά από φυγοκέντριση λήφθηκαν 611,2mg σκόνης ανόδου με οξείδιο του Mo. Η ανάλυση του EDX έδειξε σε αυτή την περίπτωση 3,42% κατά βάρος εναπόθεση, κάτι το οποίο σημαίνει ότι υπήρχε οξείδιο του Mo το οποίο δεν εναποτέθηκε στη σκόνη ανόδου του ΥΒ-16, αλλά στη νέα σκόνη που προστέθηκε σε αυτό το πείραμα, άρα πιθανότατα να λειτούργησε ως πυρήνας εναπόθεσης και να διευκόλυne τη μετατροπή του πρόδρομου  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  σε οξείδιο του Mo και έτσι, ρίχνοντας τον κορεσμό του διαλύτη σε  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  να βοήθησε στην εναπόθεση περισσότερου Mo στη σκόνη ανόδου.

## ΥΒ-18

Το αιώρημα του ΥΒ-17 χρησιμοποιήθηκε ως βάση για το πείραμα ΥΒ-18, αφού προστέθηκαν 0,5g σκόνης ανόδου (ζυγίστηκαν 0,501g). Πραγματοποιήθηκε 2ωρη ηχοβόληση και στη συνέχεια φυγοκέντριση για να ληφθεί η σκόνη. Μετά από 5 φυγοκεντρίσεις για 8 min, λήφθηκαν 489,2mg σκόνης ανόδου με οξείδιο του Mo. Η ανάλυση του EDX έδειξε εναπόθεση κατά βάρος 2,72%. Κάτι που σημαίνει ότι μέσα στο διάλυμα υπάρχει ακόμα οξείδιο του Mo που λειτούργησε για μια ακόμα φορά ως πυρήνας εναπόθεσης και έτσι το ποσοστό εναπόθεσης ήταν μεγαλύτερο. Αξίζει να σημειωθεί πως μόλις λήφθηκε η σκόνη του πειράματος από τη φυγοκέντριση, το χρώμα της ήταν πράσινο και δεν είχε μπλε απόχρωση όπως στα προηγούμενα πειράματα εναπόθεσης.

## ΥΒ-19

Το αιώρημα του ΥΒ-18, που λήφθηκε με φυγοκέντριση, αφού προστέθηκαν 0,5g σκόνης ανόδου (ζυγίστηκαν 501,4mg) χρησιμοποιήθηκε για το ΥΒ-19. Αυτό που αναμενόταν σε αυτό το πείραμα ήταν να φανεί ότι η εναπόθεση ήταν πολύ μικρή, κοντά στο 2% (για την ακρίβεια 1,78%) κατά βάρος, βάση του EDX.

## ΥΒ-21

Το πείραμα ΥΒ-21 είναι εξάωρο πείραμα, που ουσιαστικά θα συγκριθεί με το ΥΒ-12 για να φανεί η απόδοση και η εναπόθεση % του οξειδίου του Mo πάνω στη σκόνη ανόδου NiO/GDC αυτού του πειράματος σε σχέση με το σταδιακό (ΥΒ-11 και ΥΒ-12) που συνολικά κάλυψε 6 h. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν 1g σκόνης ανόδου NiO/GDC (ζυγίστηκαν 1,0013g), 1g πρόδρομου MoE (ζυγίστηκαν 1,0013g) και 100ml δεκαλίνης, το amplitude ορίστηκε στο 32%. Λόγω της διάρκειάς του δεν έγινε καταγραφή της διακύμανσης της θερμοκρασίας του, ωστόσο υπήρχε διαρκής έλεγχος για να διατηρηθεί η τιμή της στους 90°C.

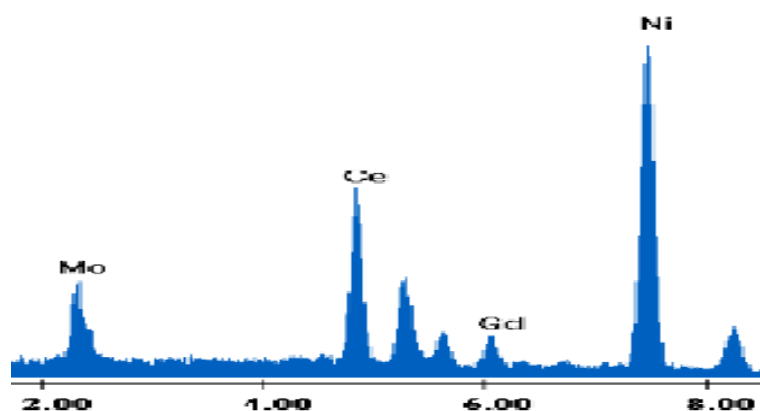
### 3. Αποτελέσματα – Σχολιασμός

Συνοπτικά τα πειράματα, τα αποτελέσματα των πειραμάτων και της ανάλυσης από το EDX φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 2: συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων με τα αποτελέσματά τους και την εναπόθεση κατά βάρος βάση του EDX**

Πείραμα	Οξειδίο του Mo	Εναπόθεση σε Άνοδο	wt.% (EDX)
YB-3	0,0393		
YB-4	0,0580		
YB-5	0,0793		
YB-6	Με βρασμό		
YB-7	0,1452		
YB-13	0,1260		
YB-14	0,3066		
YB-15	0,2321		
YB-1			0,12
YB-2			
YB-10		1,3309	3,46
YB-11	Προετοιμασία του YB-12		
YB-12		1,355	6,34
YB-16		0,5672	3,3
YB-17		0,6112	1,3
YB-18		0,4892	1
YB-19		0,4798	0,9
YB-21		1,1471	

Η παρακάτω ανάλυση στο EDX επιβεβαιώνει την ύπαρξη οξειδίου του Μολυβδενίου στα πειράματα που έγιναν:

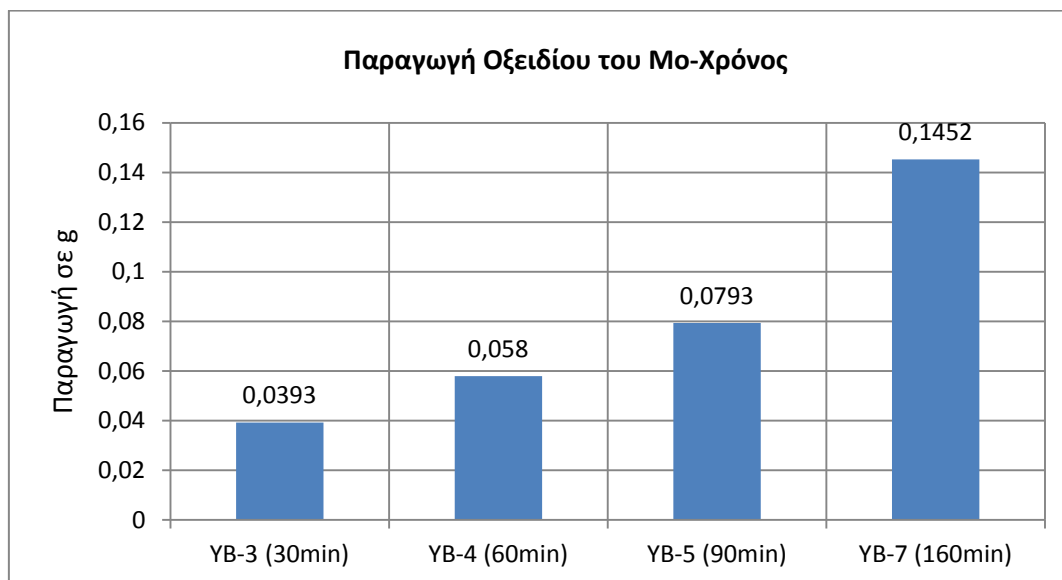


**Εικόνα 22:** Ανάλυση EDX που αποδεικνύει την ύπαρξη Mo στα πειράματα. Το EDX είναι το μόνο μέσο που μπορεί να επιβεβαιώσει της ύπαρξη του Mo, καθώς το XRD δε μπορεί να εντοπίσει περιεκτικότητα κάτω από 5-6%.



### 3.1. Χρονική εξέλιξη

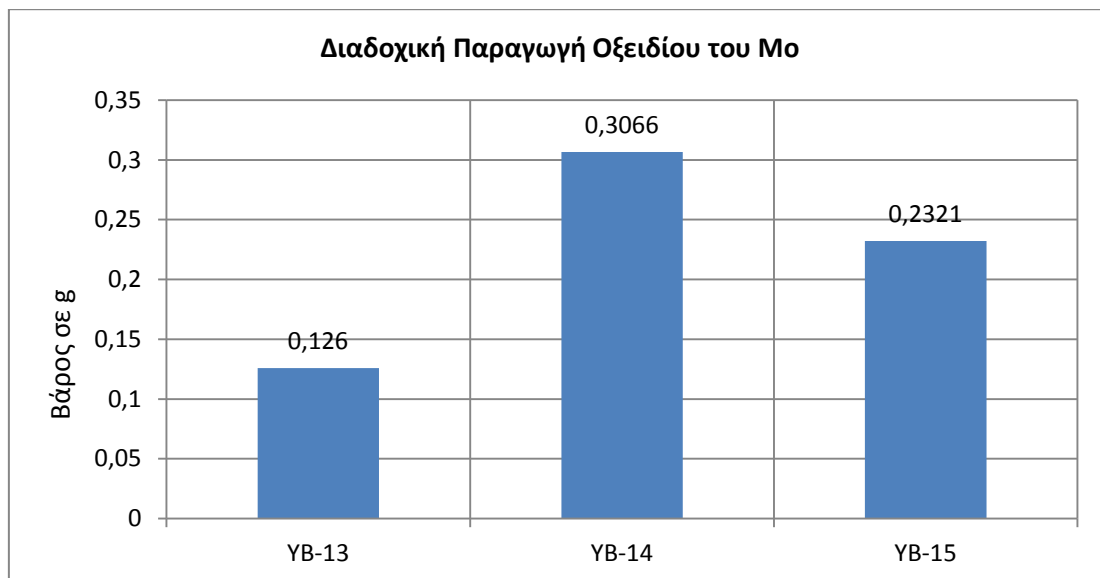
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η παραγωγή του οξειδίου του Mo σε σχέση με τη διάρκεια του κάθε πειράματος. Αυτό φαίνεται στο Διάγραμμα 13 για 30 min, 60 min, 90 min και 160 min «ηχοβόλησης». Όσο πιο μεγάλη είναι η διάρκεια της ηχοβόλησης, τόσο πιο πολύ αυξάνεται και η απόδοση της αντίδρασης.



Διάγραμμα 13: τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ομοιομορφία, καθώς ανάλογα με τη διάρκεια της ηχοβόλησης, αυξάνεται και η παραγωγή οξειδίου του Mo

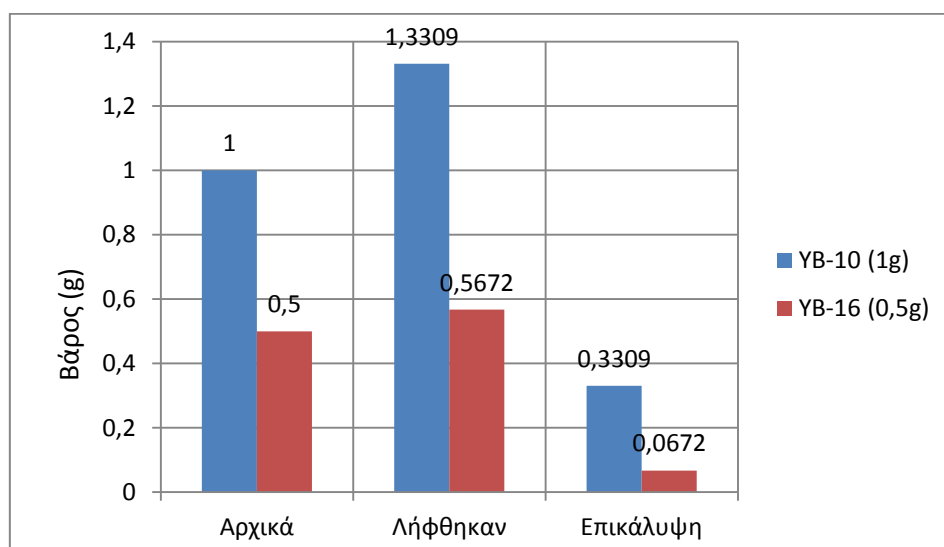
### 3.2. Απόδοση και αναλύσεις EDX

Στο Διάγραμμα 14 φαίνεται η παραγωγή οξειδίου του Mo, στα πειράματα YB-13, YB-14 και YB-15. Είναι αντιληπτό ότι στο δεύτερο τρίωρο ηχοβόλησης η απόδοση ήταν η μέγιστη δυνατή. Στα πειράματα αυτά, χρησιμοποιήθηκε το αιώρημα του προηγούμενου πειράματος, που λήφθηκε από φυγοκέντριση, στο επόμενο. Δηλαδή μετά από τη φυγοκέντριση το αιώρημα ηχοβολήθηκε και αυτό αποτέλεσε το νέο πείραμα. Μετά τη φυγοκέντριση του πρώτου πειράματος, εν προκειμένω το YB-13, δε λαμβάνεται όλο το οξύδιο, ούτε και το πρόδρομο που πιθανόν δεν έχει μετατραπεί. Αυτό φαίνεται γιατί στο αιώρημα που λαμβάνεται, δεν υπάρχει πλήρης διαύγεια, αλλά ένα ελαφρύ γαλάζιο χρώμα. Άρα το δεύτερο τρίωρο πείραμα, έχει όλες τις βάσεις για να παράξει περισσότερο οξύδιο του Mo. Αυτό οφείλεται στο ποσοστό κορεσμού του διαλύματος αλλά και στο γεγονός πως υπάρχουν μέσα οξείδια, τα οποία λειτουργούν ως πυρήνες, καθώς επιτυγχάνεται πιο εύκολα η ηχοχημική αντίδραση. Αντίθετα, μετά τις 6 ώρες ηχοβόλησης, δηλαδή στο YB-15, έχει ληφθεί σχεδόν όλη η θεωρητικώς αναμενόμενη ποσότητα, οπότε ξεκινά να μειώνεται η απόδοση, αλλά και οι απώλειες είναι πολύ μεγαλύτερες, καθώς δε γίνεται να ληφθεί η αναμενόμενη ποσότητα να κατακαθίσει λόγω της φυγοκέντρισης.



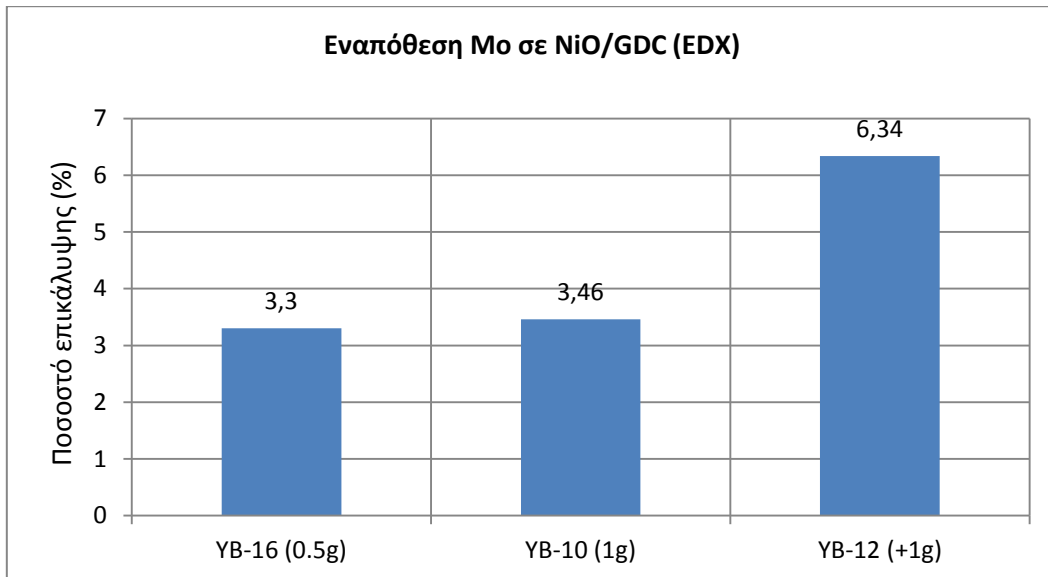
Διάγραμμα 14: διαδοχική παραγωγή οξειδίου του Mo, από τα πειράματα YB-13, YB-14 και YB-15. Αξίζει να παρατηρηθεί η μέγιστη λήψη σκόνης NiO/GDC στο δεύτερο τρίωρο ηχοβόλησης.

Αξιοσημείωτα είναι και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εναπόθεση του οξειδίου του Mo στη σκόνη ανόδου NiO/GDC. Το ποσοστό επικάλυψης κατά βάρος στα πειράματα YB-10 και YB-16, όπου χρησιμοποιήθηκε η μισή ποσότητα στο δεύτερο, ήταν περίπου το ίδιο, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 16, κάτι που υποδεικνύει μερικώς, ότι ανεξάρτητα από την ποσότητα της σκόνης ανόδου, η επικάλυψη θα είναι περίπου η ίδια σε ποσοστό. Βέβαια, για να αποδειχτεί αυτό θα πρέπει να γίνουν αρκετά πειράματα, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα. Το Διάγραμμα 15, αναλύει τα πειράματα YB-10 και YB-16 σε σχέση με την απόδοσή τους. Μπορεί το ποσοστό επικάλυψης να ήταν το περίπου το ίδιο, όμως το ποσό επικάλυψης είναι διαφορετικό στο YB-16 που έχει τη μισή ποσότητα σκόνης ανόδου και αναμενόταν να είναι το μισό του YB-10. Η διαφορετική απόδοση καταδεικνύει τη σημασία του κορεσμού του διαλύματος στην τελική ποσότητα που θα ληφθεί μετά από φυγοκέντριση.



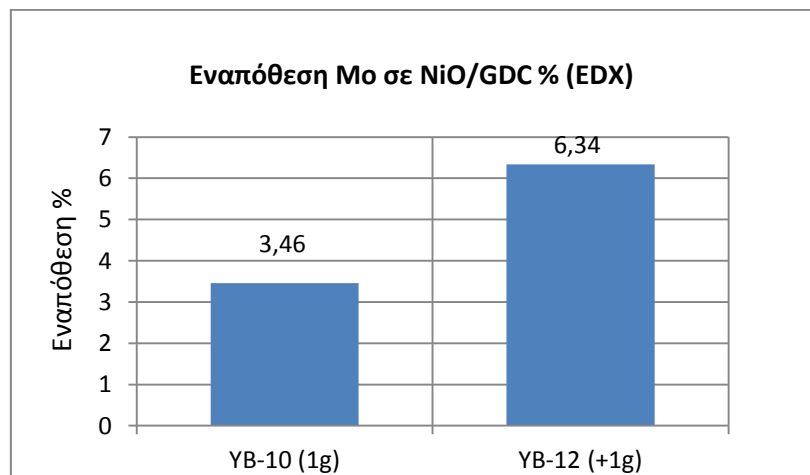
Διάγραμμα 15: ανάλυση των πειραμάτων YB-10 με 1g ανόδου και YB-16 με 0,5g ανόδου

Στο Διάγραμμα 16 φαίνεται το ποσοστό επικάλυψης της σκόνης ανόδου σε 3 πειράματα. Παρότι το YB-16 είχε τη μισή ποσότητα σκόνης ανόδου, από το YB-10, το οξείδιο του Μολυβδενίου που επικάλυψε την επιφάνειά της είναι περίπου το ίδιο. Από την άλλη, το ποσοστό επικάλυψης όταν έγινε διαδοχική ηχοβόληση, στο YB-12, είναι περίπου διπλάσιο. Συνεπώς, πιθανότατα η διαδοχική ηχοβόληση δίνει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την εναπόθεση στη σκόνη ανόδου, ωστόσο πρέπει να διερευνηθεί με περισσότερα πειράματα το συμπέρασμα αυτό.



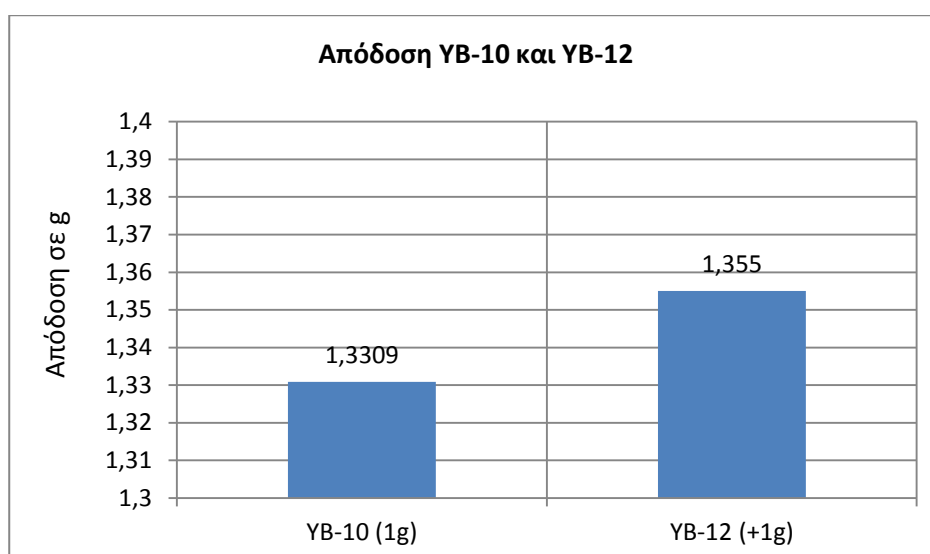
Διάγραμμα 16: ως ποσοστό εναπόθεσης σε διάφορα πειράματα

Όπως φαίνεται από το παρακάτω Διάγραμμα 17, η σκόνη ανόδου NiO/GDC που λήφθηκε, αφού είχε παρασκευαστεί οξείδιο του Mo, στο πείραμα YB-12 έχει διπλάσια σχεδόν ποσοστιαία εναπόθεση κατά βάρος (βάση του EDX), από σκόνη ανόδου που έχει ηχοβοληθεί ταυτόχρονα με πρόδρομο MoE, όπως στο YB-10. Να σημειωθεί ότι οι αρχικές ποσότητες πρόδρομου MoE και σκόνης ανόδου, ήταν οι ίδιες. Αυτή η διαφορά μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το πείραμα YB-12 διήρκησε συνολικά 6 ώρες (3 ώρες ηχοβόληση πρόδρομου και 3 ώρες με σκόνη ανόδου), ενώ το YB-10 τις μισές, δηλαδή 3 ώρες.



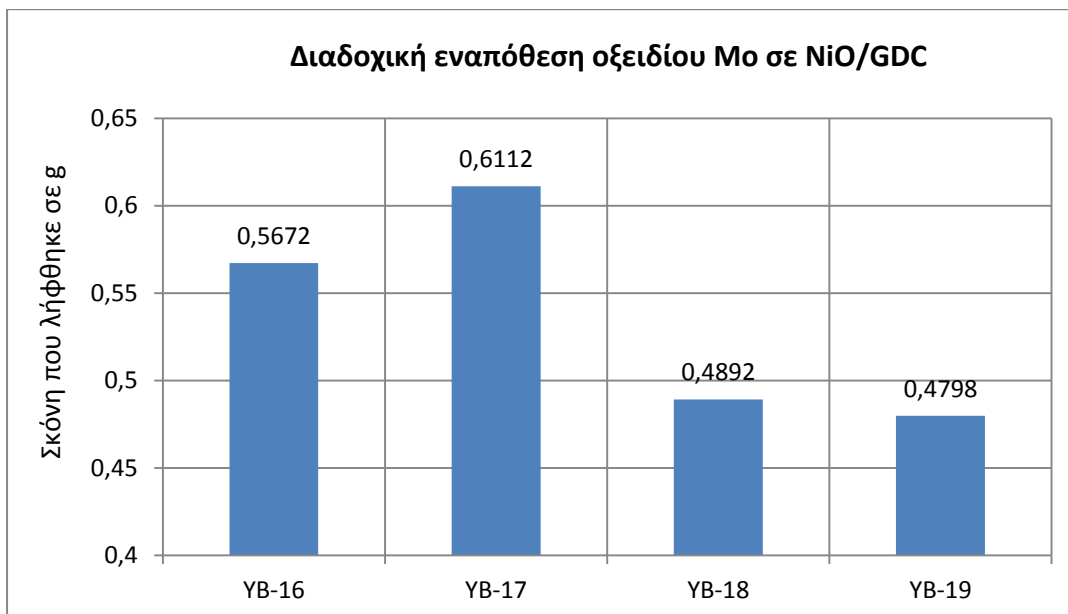
Διάγραμμα 17

Το Διάγραμμα 18 είναι ίσως το πιο σημαντικό διάγραμμα της παρούσας εργασίας. Παρά το γεγονός ότι το πείραμα YB-10 είχε ποσοστιαία εναπόθεση 3,46% και το YB-12 είχε 6,34% σύμφωνα με το Διάγραμμα 17, που έγινε με τη μέτρηση του EDX, η απόδοση των 2 αυτών πειραμάτων είναι σχεδόν η ίδια 1,3309g για το YB-10 και 1,355g για το YB-12. Παρά το γεγονός του διαφορετικού τρόπου ηχοβόλησης, η απόδοση είναι σχεδόν η ίδια. Χρησιμοποιήθηκαν ίδιες αρχικές ποσότητες αντιδρώντων και ίδιος εξοπλισμός, άρα φαίνεται ότι όταν υπάρχει ξεχωριστή προετοιμασία για το πρόδρομο MoE τότε μπορεί να επικαλύψει σε μεγαλύτερο ποσοστό τη σκόνη ανόδου. Βέβαια, όπως ήδη έχει αναφερθεί, για να αποδειχθεί αυτό θα πρέπει να γίνουν και άλλα πειράματα, ούτως ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα.



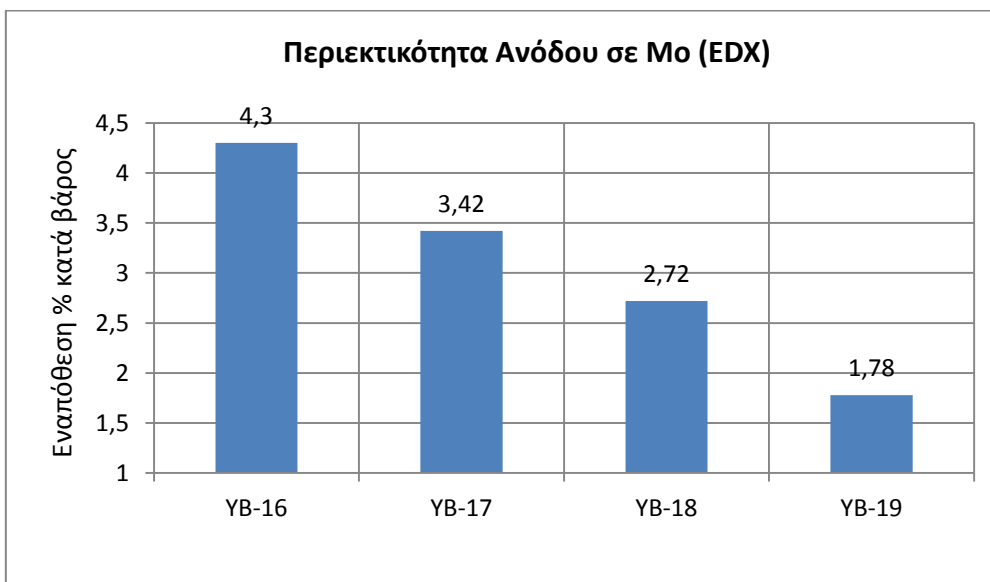
Διάγραμμα 18: παραγωγή από 1g πρόδρομου MoE με ταυτόχρονη και σταδιακή ηχοβόληση.

Το Διάγραμμα 19 παρακάτω, δείχνει το πόση σκόνη λήφθηκε μετά από φυγοκέντριση των πειραμάτων YB-16, YB-17, YB-18 και YB-19. Με εξαίρεση το YB-17, η σκόνη ανόδου που λήφθηκε εμφανίζει καθοδική πορεία. Γενικά, ιδίως στα τελευταία πειράματα, YB-18 και YB-19, η σκόνη ανόδου προσκολλούσε πολύ εύκολα πάνω στα τοιχώματα της τρίλαιμης φιάλης και ήταν πολύ δύσκολο να αποσταστεί ακόμα και με τη χρήση κανονικού πεντανίου και ανάδευση με τη βοήθεια του λουτρού υπερήχων.



**Διάγραμμα 19:** φαίνεται ότι μετά από 6 ώρες πειράματος ακόμα υπάρχει αρκετά μεγάλη απόδοση

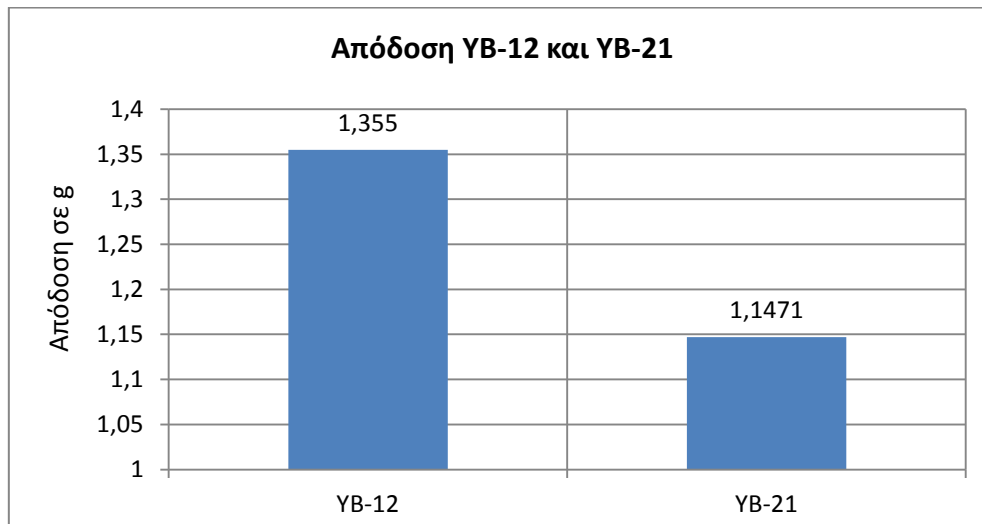
Αξίζει να σημειωθεί ότι στο YB-17 είχαμε μεγαλύτερη παραγωγή αλλά όχι και μεγαλύτερη εναπόθεση όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 20. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου του Μο, που μπορούσε να εναποτεθεί πάνω σε NiO/GDC, συνδέθηκε στο YB-16. Με συνέχιση της ηχοβόλησης δημιουργούνται οξείδιο σε πολύ μικρότερα μεγέθη που δεν ήταν δυνατό να προσκολληθεί στη σκόνη ανόδου. Βέβαια, και σε αυτή την περίπτωση πρέπει να γίνουν επαναλήψεις για να επιβεβαιωθεί αυτή η θεώρηση.



**Διάγραμμα 20:** αποτελέσματα της ανάλυσης EDX, φαίνεται ότι στα YB-16 και YB-17 υπάρχει ακόμα αρκετό οξείδιο του Μο στο διάλυμα.

Στο Διάγραμμα 21, παρακάτω φαίνεται η απόδοση των πειραμάτων YB-12 και YB-21. Τα δύο αυτά πειράματα είναι σημαντικά γιατί η διάρκεια του καθενός ήταν 6 ώρες. Αυτό που ήταν διαφορετικό ήταν πως το YB-12 έγινε σε 2 στάδια, πρώτα παρασκευή οξειδίου του Μο και μετά προσθήκη σκόνης ανόδου και είχε πολύ μεγάλη εναπόθεση.

Ενώ ο σκοπός του δεύτερου ήταν να φανεί αν η χρονική διάρκεια παίζει ρόλο στο ποσό εναπόθεσης του Mo στην επιφάνεια της σκόνης ανόδου. Φαίνεται πάντως από το διάγραμμα ότι το YB-12 έχει μεγαλύτερη απόδοση, καθώς αν θεωρήσουμε πως το 1g είναι η σκόνη ανόδου και μπορεί να ληφθεί σχεδόν ολόκληρη, τότε στο YB-12 λήφθηκε η διπλάσια σχεδόν ποσότητα οξειδίου του Mo.

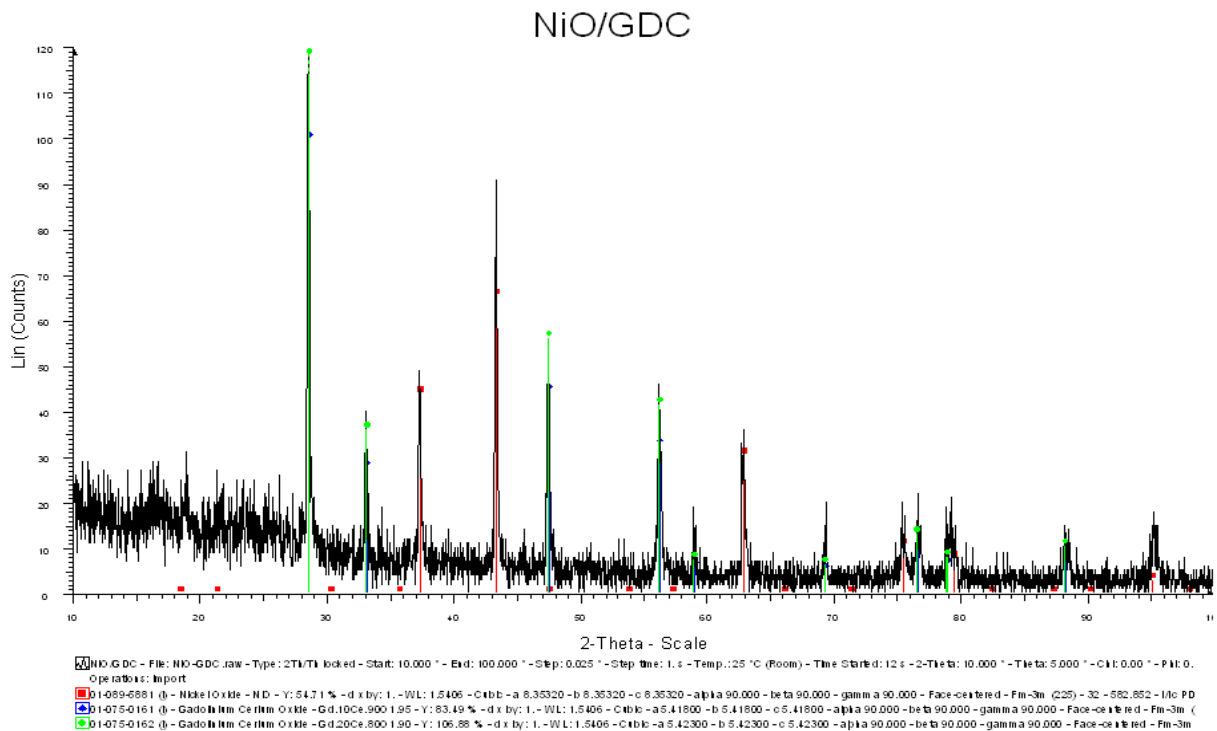


Διάγραμμα 21: αν υποτεθεί πως μπορεί να ληφθεί ολόκληρη η ποσότητα της σκόνης ανόδου, που ήταν 1g στο κάθε πείραμα τότε η μέθοδος, των 2 σταδίων ηχοβόλησης, του YB-12 κατάφερε να εγκλωβίσει περισσότερο οξείδιο του Mo από το αντίστοιχο πείραμα, της άλλης μεθόδου της ταυτόχρονης ηχοβόλησης

### 3.1. Ανάλυση XRD

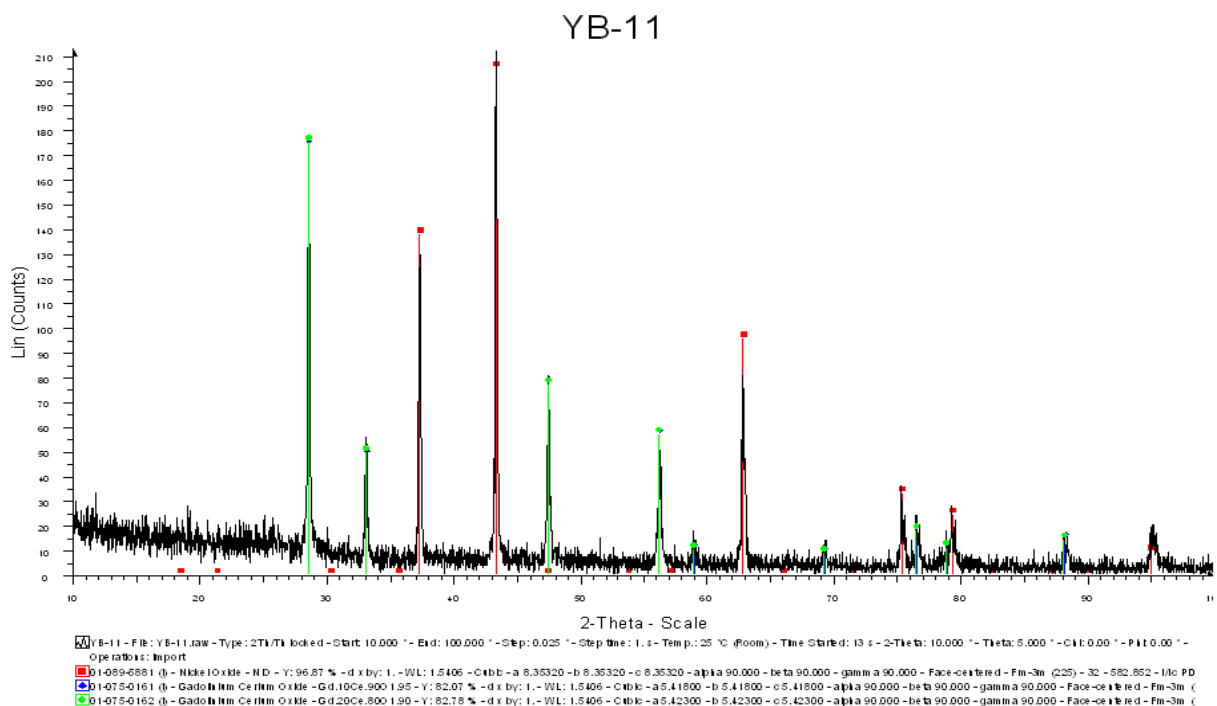
Σε κάποια πειράματα έγιναν επίσης αναλύσεις στο XRD (X-Ray Diffraction). Βάση της θεωρίας, το Mo που λαμβάνεται είναι σε μέγεθος νανομέτρων και άμορφο. Το XRD μπορεί να μετρήσει κατά βάση κρυσταλλικά στοιχεία και με εναπόθεση πάνω από 5-6%. Το μολυβδένιο που υπήρχε βάση του EDX ήταν έως 6% (YB-12) και βάση της θεωρίας άμορφο (πολύ μεγάλη και απότομη ψύξη, με ρυθμούς  $10^{11}$  K/s δεν ευνοούν τη δημιουργία πλέγματος). Οπότε το XRD γίνεται για να επαληθευτεί η θεωρία ότι δε θα φανεί το Mo στο διάγραμμα και ότι η περιεκτικότητά του θα είναι πολύ χαμηλή αν τελικά φανεί. Συνεπώς το XRD λειτουργεί ανάποδα, όχι ως απόδειξη ότι δεν υπάρχει Mo στο δείγμα που εξετάζεται, αλλά ως υπόδειξη ότι το δείγμα διαθέτει άμορφο Mo σε περιεκτικότητα κάτω του 6%.

Αρχικά παρατίθεται ένα διάγραμμα XRD μόνο με το NiO/GDC ταυτοποιημένο (Εικόνα 23). Με αυτό τον τρόπο θα είναι πιο εύκολη η σύγκριση με τα υπόλοιπα στη συνέχεια.



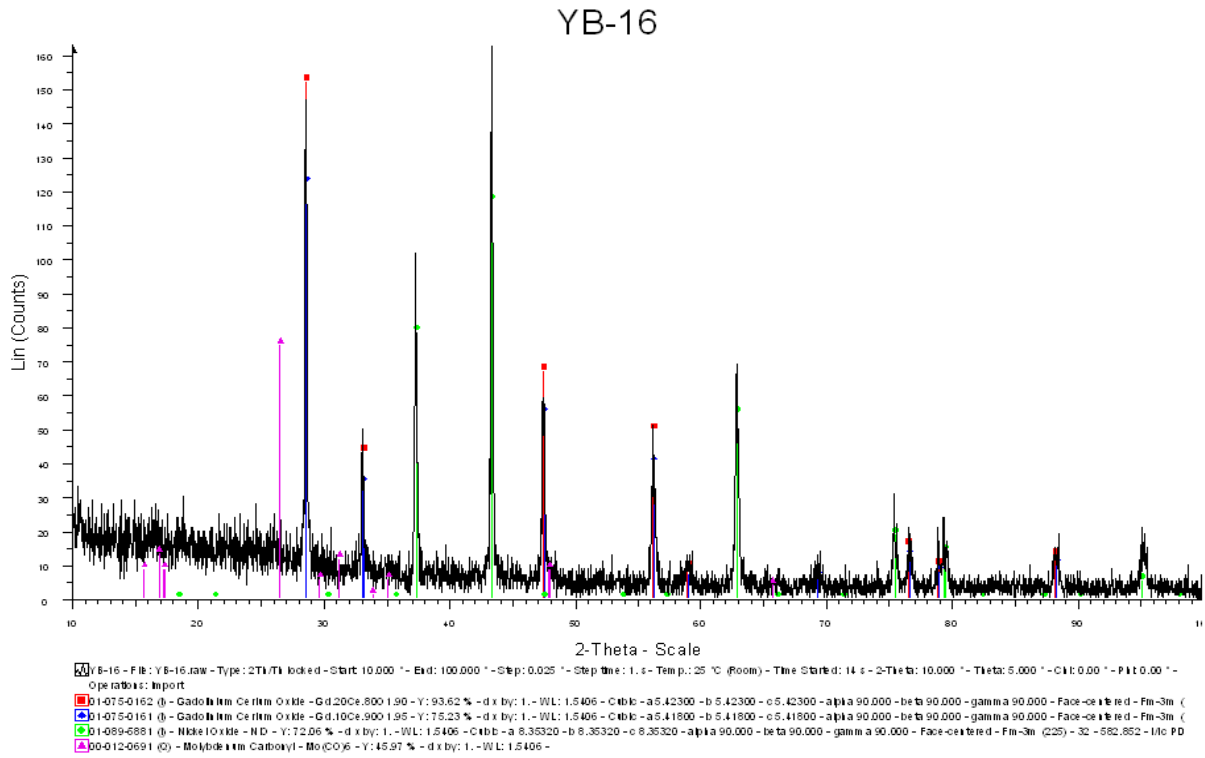
Εικόνα 23: διάγραμμα που υπάρχει μόνο η σκόνη ανόδου NiO/GDC με τις κορυφές της ταυτοποιημένες

Το επόμενο διάγραμμα είναι από το YB-11/YB-12 όπου είχε βρεθεί η μεγαλύτερη % εναπόθεση Mo. Το διάγραμμα δείχνει ότι πάει να ξεκινήσει κάποια κορυφή όμως τελικά δε φαίνεται κάποιο αποτέλεσμα, λόγω του άμορφου χαρακτήρα του Mo που υπάρχει.



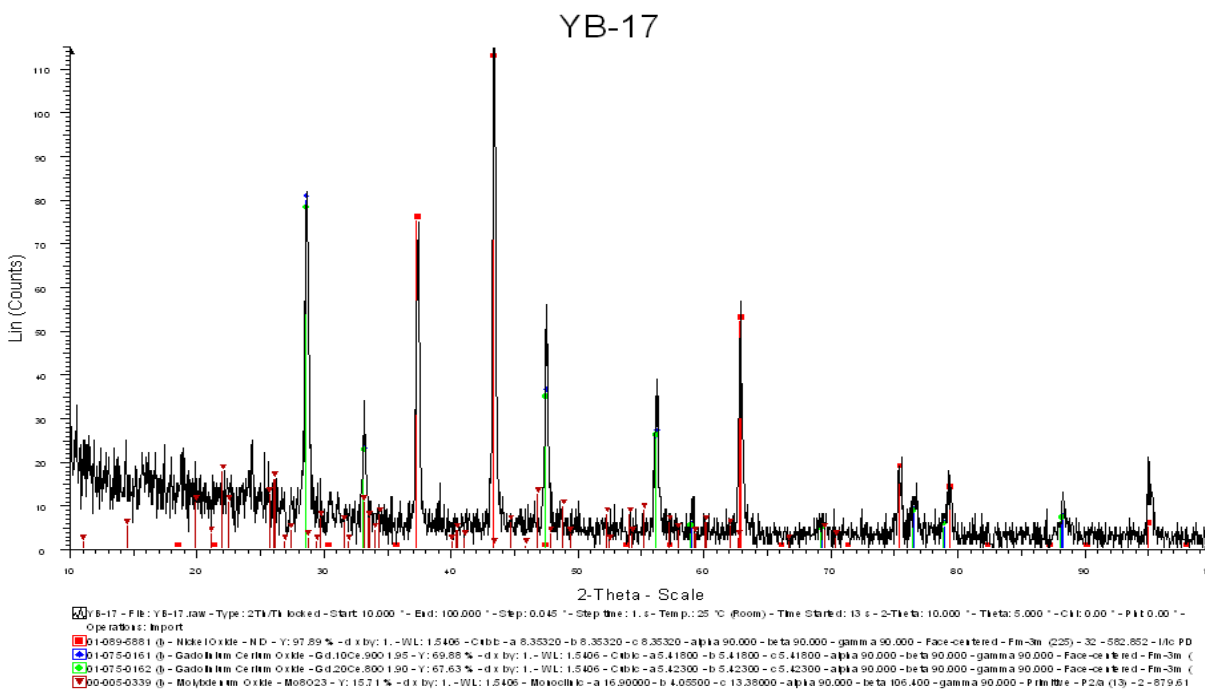
Εικόνα 24: XRD από το YB-11/YB-12, παρότι υπήρχε πάνω από 6% εναπόθεση η ανάλυση δεν έδειξε κάποιο αποτέλεσμα λόγω του γεγονότος ότι το Mo είναι άμορφο.

Το επόμενο διάγραμμα είναι από το ΥΒ-16 που έδωσε 3,3% εναπόθεση πάνω στο NiO/GDC και πάλι δε φαίνεται κάποια κορυφή αταυτοποίησης.



Εικόνα 25

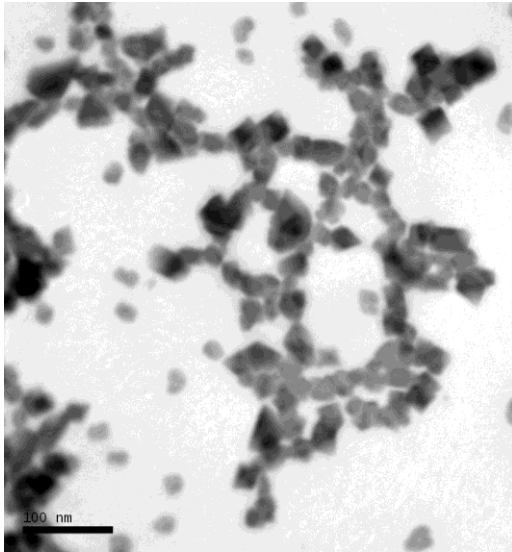
Το ΥΒ-17 είχε περισσότερη εναπόθεση από το ΥΒ-16, ήταν 3,42% (βάση του EDX) ωστόσο πάλι το XRD δεν έδειξε κορυφές μόνες τους



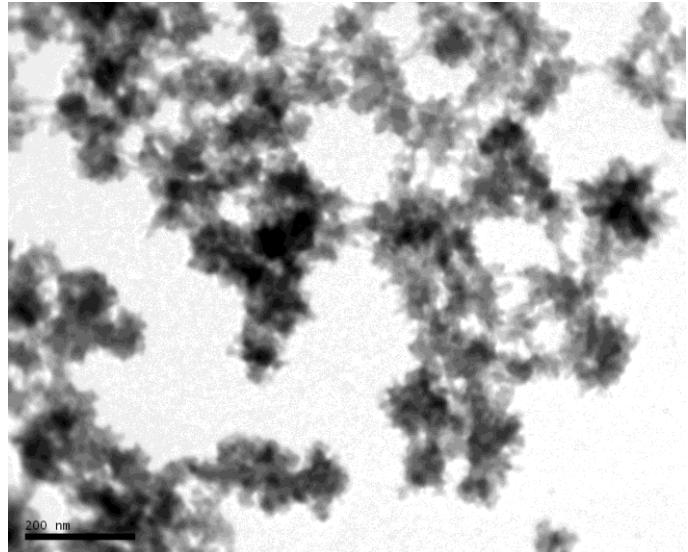
Εικόνα 26: το XRD του ΥΒ-17, όπου πάλι δε φαίνονται αταυτοποίητες κορυφές, ωστόσο υπάρχουν σημεία που θα μπορούσαν να ξεκινήσουν κορυφές, ωστόσο λόγω της άμορφης φύσης του Mo δε φαίνονται.



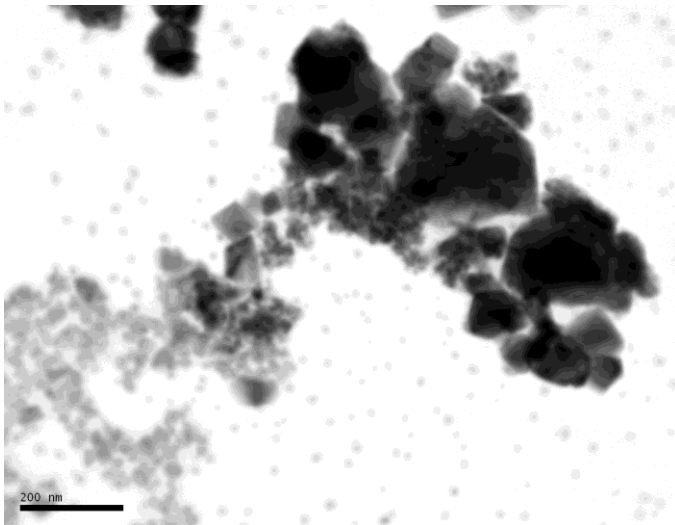
### 3.2. Αναλύσεις TEM και SEM



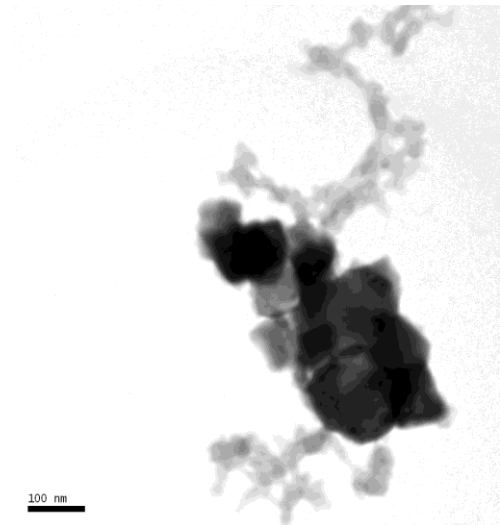
**Εικόνα 27:** ανάλυση TEM από οξείδιο του Mo, στην οποία φαίνεται η σύνδεση των νανοσωματιδίων του.



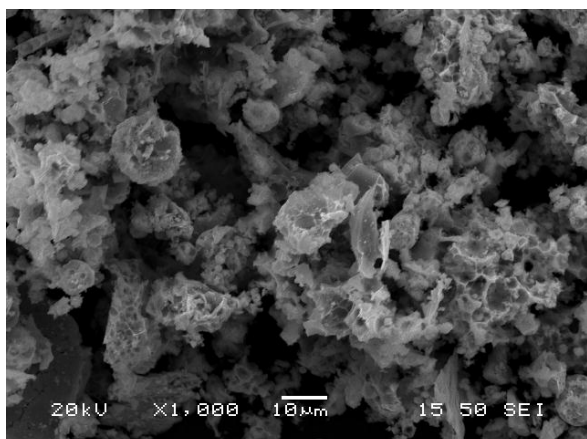
**Εικόνα 28:** ανάλυση TEM σε οξείδιο του Mo, σε μικρότερη εστίαση.



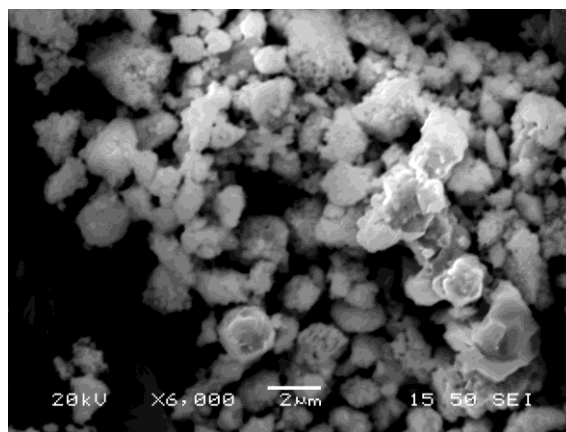
**Εικόνα 29:** ανάλυση TEM όπου το οξείδιο του Mo παρατηρείται ως «ουρά» πάνω στο πιο μεγάλο NiO/GDC.



**Εικόνα 30:** ανάλυση TEM όπου μπορεί να παρατηρηθεί η σύνδεση του οξειδίου του Mo πάνω στο NiO/GDC.

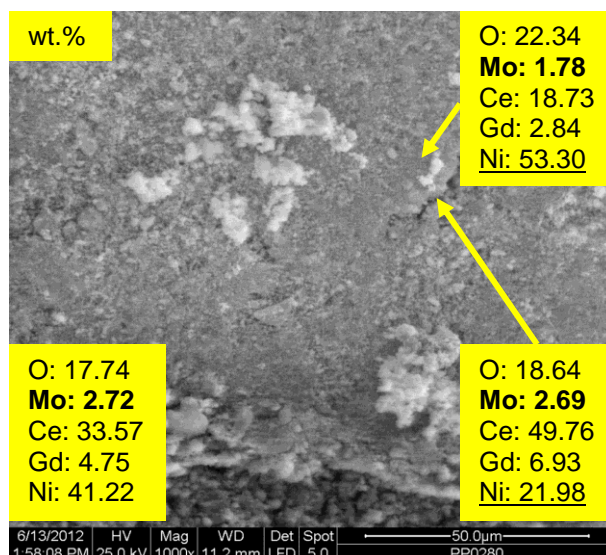


**Εικόνα 31:** ανάλυση SEM όπου φαίνεται το οξείδιο του Mo.



**Εικόνα 32:** στην εικόνα αυτή παρατηρείται η σκόνη ανόδου μέσα από ανάλυση SEM.

Στην παρακάτω εικόνα δίνονται σε συγκεκριμένες περιοχές του δείγματος οι ποσοστιαίες συγκεντρώσεις (%) του O, του Mo, του Ce, του Gd και του Ni, αλλά και συνολικά σε αυτή την επιφάνεια.



### 3.3. Συμπεράσματα

Από τα παραπάνω πειράματα και αναλύσεις που έγιναν προκύπτουν αρκετά και ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Τα συμπεράσματα αφορούν τις δύο σειρές πειραμάτων, της παραγωγή οξειδίου του Mo και της εναπόθεσης στη σκόνη ανόδου.

Για την παραγωγή οξειδίου του Mo από πρόδρομο MoE, αυτό που μπορεί να παρατηρηθεί είναι πως με την πάροδο του χρόνου παράγεται περισσότερο, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 13. Ταυτόχρονα κάτι ακόμα που μπορεί να εντοπιστεί είναι πως με δεύτερη ηχοβόληση παράγεται περισσότερο οξείδιο του Mo. Μια εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι πως τη δεύτερη φορά μπορεί πιο εύκολα να ληφθεί με φυγοκέντριση το οξείδιο του Mo.

Για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων, που ασχολείται με την εναπόθεση του οξειδίου του Mo σε σκόνη ανόδου, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σε σχέση με τις αναλύσεις EDX που έγιναν και την παραγωγή του κάθε πειράματος. Στα διαδοχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται πως τη δεύτερη φορά λαμβάνεται περισσότερη σκόνη ανόδου NiO/GDC με οξείδιο του Mo, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 19. Ταυτόχρονα όμως, οι αναλύσεις EDX υποδεικνύουν μια μείωση του ποσοστού εναπόθεσης στο δεύτερο batch, καθώς η μεγαλύτερη εναπόθεση παρουσιάζεται στην αρχή (Διάγραμμα 20). Ουσιαστικά, το ερώτημα που πηγάζει είναι τι χρειάζεται κάθε φορά, μεγαλύτερη ποσότητα σκόνης ανόδου με οξείδιο του Mo ή μεγαλύτερη εναπόθεση;

Στα πειράματα που διεξήχθησαν με σταδιακή και ταυτόχρονη ηχοβόληση της σκόνης ανόδου με το πρόδρομο υλικό (YB-12 σταδιακή και YB-10, YB-16 ταυτόχρονη) παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό εναπόθεσης στη σταδιακή ηχοβόληση, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 16. Παράλληλα, η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη σε συνθήκες σταδιακής ηχοβόλησης.

#### 4. Μελλοντικές Προτάσεις

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες σκέψεις για το τι μπορεί να γίνει στο μέλλον, για τη βελτίωση και την ανάπτυξη αυτών των πειραμάτων.

- Περισσότερα πειράματα για να μελετηθούν και οι τρόποι ηχοβόλησης, ο ταυτόχρονος και ο σταδιακός και έτσι να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα, τόσο ως προς την παραγωγή προϊόντων, όσο και ως προς την εναπόθεση.
- Αυξομείωση των συστατικών, προδρόμου MoE και σκόνης ανόδου, για να μελετηθεί η εναπόθεση πάνω στη σκόνη ανόδου NiO/GDC.
- Έρευνα και πειραματικά αποτελέσματα, για να φανεί αν υπάρχει άλλος διαλύτης, εκτός της δεκαϋδροναφθαλίνης, που να μπορεί να επιτύχει αντίστοιχα αποτελέσματα, όπως παραδείγματος χάρη το διφαινυλμεθάνιο που χρησιμοποιείται στα αντίστοιχα πειράματα με Ρήνιο (Rh).
- Πείραμα 6 ωρών, στο οποίο θα φανεί το ποσοστό εναπόθεσης του οξειδίου του MoE στη σκόνη ανόδου για να γίνει σύγκριση με το πείραμα YB-12 στο οποίο προστέθηκε πρώτα πρόδρομο MoE (3ωρη ηχοβόληση) και στη συνέχεια σκόνη ανόδου (3ωρη ηχοβόληση)
- Να μελετηθεί αν υπάρχει σχέση του κορεσμού του διαλύτη με την μετατροπή του προδρόμου  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  σε οξείδιο του Mo.

## 5. Παράρτημα

Για τη βαθμονόμηση των ηχοδίων προκύπτουν οι παρακάτω πίνακες βάσει των πειραμάτων, όπου είναι για Amplitude 20, 22, 24, 26, 30 και 35:

Για τη μύτη του ¼” πριν το μηχανουργείο, όπου έγινε η πρώτη λείανσή της

**Πίνακας 3**

weighted water	500,1	499,9	500	500,8	500,8	499,9
Time(sec)	Temp(οC)					
0	19,2	19,3	19,5	19,4	19,4	19,4
30	19,4	19,5	19,6	19,6	19,7	19,7
60	19,5	19,6	19,8	19,8	19,9	20
90	19,6	19,7	20	20,1	20,1	20,2
120	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,5
150	19,7	20	20,3	20,4	20,6	20,8
180	19,8	20,1	20,5	20,6	20,8	21

Μετά το μηχανουργείο για τη μύτη του ¼” προέκυψε ο εξής πίνακας:

**Πίνακας 4**

weighted water	500,2	500,3	500	500,1	500,4	500,2
Time(sec)	Temp(οC)					
0	20,9	20,8	20,6	20,5	20,3	20,1
30	21,1	21	20,8	20,8	20,6	20,3
60	21,2	21,1	21	20,9	20,8	20,7
90	21,2	21,2	21,1	21,1	21	20,9
120	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,2
150	21,4	21,5	21,5	21,4	21,4	21,4
180	21,5	21,6	21,5	21,6	21,6	21,6

Για τη μύτη των 3/16” υπάρχουν οι εξής πίνακες, από τους οποίους προέκυψαν τα διαγράμματα που βρίσκονται μέσα στο κείμενο (βλ. βαθμονόμηση ηχοδίου, μύτη 3/16”)

**Πίνακας 5**

Ampl. %	H2O wt. (g)	Linear Fit Slope	Q (W)	A (cm <sup>2</sup> )	Q/A (W/cm <sup>2</sup> )
20	502,6	0,0044048	9,253903	0,1697366	54,5192
22	502,1	0,0055952	11,74308	0,1697366	69,18414
24	500,3	0,0083333	17,42705	0,1697366	102,6711
26	500,4	0,0097619	20,41869	0,1697366	120,2963
30	500,7	0,01131	23,67099	0,1697366	139,4572
35	502,9	0,013571	28,5279	0,1697366	168,0716

**Πίνακας 6: μετά από 3 ώρες χρήσης**

Ampl. %	H2O wt. (g)	Linear Fit Slope	Q (W)	A (cm <sup>2</sup> )	Q/A (W/cm <sup>2</sup> )
20	502,6	0,0039	8,25347	0,1697366	48,62516
22	501,3	0,005	10,47717	0,1697366	61,72605
24	501,2	0,007	14,71497	0,1697366	86,69297
26	503,6	0,0089	18,79513	0,1697366	110,7312
30	500,4	0,0104	21,66345	0,1697366	127,6298
35	503,7	0,013	27,32053	0,1697366	160,9584

**Πίνακας 7: μετά από τη δεύτερη λείανση**

weighted water	500,7	500,5	500,2	500,1	500,2	500,6
Time(sec)	Temp(οC)					
0	21,1	21,4	21,3	21,3	21,2	21,2
30	21,3	21,6	21,5	21,4	21,5	21,6
60	21,4	21,7	21,8	21,8	21,9	22
90	21,5	21,9	22	22,1	22,2	22,4
120	21,6	22	22,2	22,4	22,5	22,8
150	21,8	22,1	22,4	22,6	22,8	23,2
180	21,9	22,3	22,6	22,9	23,1	23,5

**Πίνακας 8: όπου τα Amplitude εδώ είναι διαφορετικά 20, 22, 24, 26, 28 και 30 και είναι 21 ώρες μετά τη δεύτερη βαθμονόμηση**

weighted water	500,8	500,2	500,3	500,5	500,3	500,8
Time(sec)	Temp(οC)					
0	28,8	28,5	28,5	28,4	28,3	28,3
30	28,9	28,6	28,6	28,6	28,6	28,6
60	29	28,8	28,9	28,9	28,9	28,9
90	29,1	29	29,1	29,1	29,2	29,2
120	29,2	29,1	29,4	29,4	29,4	29,5
150	29,3	29,2	29,6	29,6	29,7	29,8
180	29,4	29,3	29,8	29,9	30	30,1

**Πίνακας 9: μετά την τρίτη βαθμονόμηση**

weighted water	500,4	500,6	500,1	500	500,2	500,3
Time(sec)	Temp(οC)					
0	27,4	27,3	27,3	27,3	27,2	27,2
30	27,6	27,4	27,5	27,5	27,4	27,6
60	27,7	27,6	27,7	27,8	27,8	28
90	27,8	27,7	27,9	28	28	28,3
120	27,9	28	28,1	28,3	28,3	28,6
150	28	28	28,4	28,5	28,6	28,9
180	28,1	28,2	28,6	28,8	28,9	29,3

**Πίνακας 10: μετά από 16 ώρες χρήσης**

weighted water	500,3	500,2	500,2	500,5	500,2	500,2
Time(sec)	Temp(οC)					
0	27,7	27,6	27,5	27,5	27,5	27,4
30	27,7	27,7	27,6	27,6	27,7	27,8
60	27,8	27,8	27,8	27,9	28	28,1
90	27,9	28	28	28,1	28,2	28,4
120	28	28,1	28,2	28,3	28,6	28,7
150	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29
180	28,2	28,4	28,6	28,8	29,1	29,4

**Πίνακας 11**

YB-1		YB-2		Αναθέρμανση		YB-3	
time (min)	T (οC)	time (min)	T (οC)	time (min)	T (οC)	time (min)	T (οC)
0	32	0	44	0	31	0	31
1	34	1	49	0,5	33	1	33
1,5	36	2	53	1	36	1,5	36
2	38	2,5	56	1,5	39	2	38
2,5	39	3	59	2	42	2,5	41
3	40	2,5	60	2,5	44	3	43
3,5	41	4	62	3	47	3,5	45
4	42	4,5	64	3,5	49	4	47

4,5	44	5	66	4	52	4,5	49
5	45	5,5	68	4,5	54	5	52
5,5	46	6	69	5	56	5,5	54
6	47	6,5	71	5,5	58	6	56
6,5	49	7	72	6	60	6,5	58
7	50	7,5	74	6,5	63	7	60
7,5	50	8	75	7	64	7,5	62
8	51	8,5	77	7,5	66	8	64
8,5	53	9	78	8	68	8,5	65
9	53	9,5	79	8,5	70	9	67
9,5	54	10	80	9	72	9,5	69
10	55	11	83	9,5	74	10	70
10,5	56	12	85	10	75	10,5	72
11	57	13	87	10,5	77	11	75
12	58	14	89	11	79	12	77
13	60	15	90	12	82	13	79
14	61			12,5	83	14	82
15	63			13	84	15	84
16	64			13,5	86	16	86
17	65			14	87	17	88
18	66			14,5	88	18	90
20	68			15	89	19	92
22	70			15,5	90	20	93
24	72			~16	91	22	96
26	73					24	98
28	74					26	99
30	75					28	99
32	76					30	99
34	76						
36	77						
38	77						
40	78						
44	78						
46	79						
48	79						
50	79						
52	80						
54	80						
56	80						
58	80						
60	80						
62	80						
64	81						
66	81						
68	81						
70	81						
72	82						
74	84						
76	87						
77	89						
78	90						
79	91						

Πίνακας 12

YB-4		YB-5		YB-7		YB-10	
time (min)	T (oC)	time (min)	T (oC)	time (min)	T (oC)	time (min)	T (oC)
0	31	0	29	0	22	11	63
0,5	33	1	34	2	28,5	15	70
1	35	2	38	12	71	25	77
1,5	37	5	50	14	75	53	83
2	39	10	68	17,5	78	57	85
2,5	42	11	70	40	82,5	65	87
3	44	12	73	69	83	70	88
3,5	46	13	76	74	84	80	90

4	49	14	79	98	84	90	90
4,5	51	14,5	80	99	84	93	90
5	53	15	81	101	85	122	90
5,5	56	16	84	106	85	150	90
6	58	16,5	85	126	87	160	90
6,5	59	17	86	136	87	175	88
7	61	17,5	87	142	87,5	180	87
7,5	63	18	88	152	89		
8	65	18,5	89	158	89		
9	68	19	90	162	89		
10	71	19,5	82				
11	74	20	82				
12	77	21	84				
13	80	22	86				
14	82	23	88				
15	84	24	90				
16	86	24,5	82				
17	88	25	83				
17,5	89	26	85				
18	90	27	87				
18,5	75	28	89				
19	75	28,5	90				
19,5	76	29	82				
20	77	30	84				
21	80	31	86				
22	82	32	88				
23	85	33	90				
24	87	33,5	82				
25	89	34	83				
25,5	90	35	85				
26	81	36	87				
27	83	37	89				
28	85	37,5	89				
29	87	38	90				
30	89	38,5	83				
30,5	90	39	84				
31	82	40	86				
32	84	41	88				
33	86	42	89				
34	88	42,5	90				
35	90	43	84				
35,5	81	43,5	85				
36	82	44	86				
37	83	45	88				
38	85	46	89				
39	87	46,5	90				
40	90	47	82				
40,5	81	48	83				
41	82	49	85				
42	84	50	87				
43	86	51	89				
44	88	51,5	90				
45	90	52	81				
45,5	81	53	83				
46	82	54	85				
47	84	55	87				
48	86	56	89				
49	88	56,5	90				
50	90	57	81				
50,5	81	58	83				
51	81	59	85				
52	83	60	87				
53	86	61	89				
54	88	61,5	90				
55	90	62	81				
55,5	82	63	83				

56	83	64	85
57	85	65	87
58	87	66	89
59	89	66,5	90
59,5	90	67	82
60	91	68	84
		69	86
		70	88
		71	90
		71,5	82
		72	83
		73	85
		74	87
		75	89
		75,5	90
		76	81
		77	83
		78	85
		79	87
		80	89
		80,5	90
		81	81
		82	83
		83	85
		84	87
		85	89
		85,5	90
		86	82
		87	84
		88	86
		89	88
		90	90

**Πίνακας 13**

YB-13		YB-14		YB-15		YB-16	
time (min)	T (oC)	time (min)	T (oC)	time (min)	T (oC)	time (min)	T (oC)
1	42,1	0	26	2	71,5	0	23
5	62,9	5	43,1	22	91,1	9	52
10	77	31	89,9	60	90,2	42	88
15	82,4	60	90,4	134	90,4	80	89
25	84,7	70	89,5	143	90,7	95	89
75	83	130	91	180	90,2	110	89
100	88,5	133	91,1			111	89
150	90,2	152	89			115	87
180	90	170	90,2			120	89
		180	90,5				

**Πίνακας 14**

YB-18		YB-19	
time (min)	T (oC)	time (min)	T (oC)
0	28	0	23,8
13	74	5	40,1
20	87	13	71,9
25	90	30	90,5
75	92	85	90
90	90	95	90
103	90	110	90
116	90	120	90
119	90		
120	90		



Στο πείραμα ΥΒ-21 δεν έγινε κάποια καταμέτρηση της θερμοκρασίας, ωστόσο ελέγχονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα να βρίσκεται στους 90°C.

## 6. Βιβλιογραφία

- [1]. <http://www.certh.gr/dat/6F33DEBE/file.pdf?633806736864471250>, ως αυτή είχε στις 10/7/2012.
- [2]. Gorte, R. J. and Kim, H. and Vohs, J. M. (2002). "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon." *Journal of Power Sources* (106): 10-15.
- [3]. Park, S. D., and Vohs, J. M. And Gorte, R. J., (2000). "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell." *Nature* (404): 265-267.
- [4]. <http://www.allaboutenergy.gr/FuelCellsType.html>, ως αυτή είχε στις 10/7/2012.
- [5]. Argirusis, C. et al. (2009). "Preparation of Thin Proton Conducting Membranes by means of EPD." *Key Engineering Materials* (412): 125-130.
- [6]. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>, ως αυτή είχε στις 10/7/2012.
- [7]. Gavrielatos, I., Drakopoulos, V., Neophytides, S. G., (2008): "Carbon tolerant Ni-Au SOFC electrodes operating under internal steam reforming conditions." *Journal of Catalysis* 259: 75-84.
- [8]. Gorte, R. J. And Vohs, J. M. (2003): "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons." *Journal of Catalysis* 216: 477-486.
- [9]. Gedanken, A. (2004). "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials." *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2): 47-55.
- [10]. Mason, T.J. (1990). "Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art'." *Ultrasonics Sonochemistry* 30 (1): 40-42.
- [11]. Suslick, K.S. (1999). "Acoustic cavitation and its chemical consequences." *The Royal Society* 357 (1751): 335-353.
- [12]. Παπαϊωάννου, Α. Θ., (1996). "Μηχανική των Ρευστών, Τόμος ΙΙ." σελ: 295-296.
- [13]. Dhas, N.A and Gedanken, A. (1997). "Characterization of sonochemical prepared unsupported silica" *J.Phys. Chem. B* (101): 9495-9503.
- [14]. Handbook on Applications of Ultrasound, CRC press, D. Chen, S.K. Sharma and A. Mudhoo.
- [15]. Mason, T. J. (2003). "Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future." *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (4–5): 175-179.
- [16]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Decalin>, ως αυτή είχε στις 16/6/2012.
- [17]. Cataldo, F. (2000) "Ultrasound-induced cracking and pyrolysis of some aromatic naphthenic hydrocarbons" *Ultrasonics Sonochemistry* 7: 35-43.
- [18]. Bae, S. M. Kang, K. S. Park, C. S. and Hwang, J. H. (2009). "Microstructural characterization of multiphase GDC/NiO composited using image processing." *Journal of Ceramic Processing Research* 10 (6): 710-715.

[19]. Wang, W. et al. (2006). "GDC-impregnated Ni anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells." *Journal of Power Sources* 159: 68-72.