



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ηχο-ηλεκτροχημική σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων χρυσού για τη βελτιστοποίηση καταλυτικών ιδιοτήτων υλικών ανόδου κελιών κάυσης στερεού οξειδίου

Υπεύθυνος Καθηγητής: Επικ. Καθ.κ. Χ.Αργυρούσης

Θάνου Πηνελόπη

Ζωγράφου, 2012

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου, κ. Χ. Αργυρούση, για την ιδέα του να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία στη Γερμανία, στο Institute of Metallurgy, καθώς και για όση βοήθεια μου παρείχε ο ίδιος και η γυναίκα του, στην προσαρμογή μου αλλά και στη διαμονή μου εκεί. Μου έδωσε τη δυνατότητα να διευρύνω τους ορίζοντες μου, καθώς και να αποκτήσω μεγαλύτερη αυτοπεποίθηση με την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου και στις πρωτοβουλίες που χρειάστηκε να πάρω στη διεξαγωγή τη πειραματικής διαδικασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον υποψήφιο διδάκτορα Π. Σακκά για την πολύτιμη βοήθεια του, αλλά κυρίως επειδή αποτελεί πρότυπο με την αγάπη του για την έρευνα.

Τέλος θεωρώ αναγκαίο να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον υπεύθυνο καθηγητή μου στη Γερμανία, Prof. Oliver Schneider, για όση βοήθεια μου παρείχε εκεί, και συνεχίζει να μου παρέχει, όποτε το χρειάζομαι.

Abstract

The aim of this research is the preparation of a stable water suspension of gold nanoparticles, by an ultrasound assisted electrochemical process. The obtained nanoparticles are going to be used to improve durability and efficiency of SOFC anode cermets against degradation phenomena arising from carbon and sulfur containing compounds in the feed.

In the last decades nanostructured materials have broad applications in the fields of catalysis (especially SOFCs), as well as semiconductors, cosmetics and pharmaceutical products, coatings, polishing. Nanosized noble metals present novel physicochemical properties, which differ significantly from macroscopic metal phases and so their potential applications. The design and preparation of novel nanomaterials with tunable physical and chemical properties, as a result of the large surface to volume ratio of the nanoparticles, has received extremely attention.

Many synthetic methods have been reported to prepare nanoparticles, but only few of them are versatile enough to tune the nanoparticle size in a range of several tens of nanometers while preserving monodispersity of particle size distribution. Electrodeposition process combined with high intensity ultrasound pulses has been proposed for the synthesis of large

amount of nanoclusters with narrow distribution. This technique allows intensive control of the size and composition of the particles over a wide range. Also there is a variety of parameters that are controllable in order to tune the nanoparticles characteristics. Aqil et al. reported a pulsed sonoelectrochemical method process for preparation of gold nanoparticles where the current pulse was followed from an ultrasound pulse. Water soluble macroligands, α,ω -dihydroxy- ω -poly(ethylene oxide)MPEO-SH) and α,ω -dihydroxy poly(ethylene oxide)disulfide (PEO disulfide) were also added. Q.Shen et al. reported a pulsed sonoelectrochemical method for the synthesis of stabilize-free gold nanoparticles. Yu-Chuan Liu et al. reported an electrochemical ORC roughening procedure followed, by a stabilize-free sonoelectrochemical reduction to obtain gold nanoparticles.

In this research, the experiments were carried out under potentiostatic conditions. Two approaches were tried. In the first one a potential pulse was produced, on a continuously sonicated sonotrode. Literature until now presents that the fundamental basis of the pulsed sonoelectrochemical technique for the production of nanoparticles is massive nucleation density of metal nuclei on the sonoelectrode surface, so the deposition time was tuned.

In the second approach a procedure of continuous electrodeposition under continuous sonication on the sonotrode's surface was attempted. The U/S amplitude and the potential were stable. PVP was added, an affordable, water soluble with high stability capping agent, used as received. That way the gold nanoparticles produced, are protected against aggregation.

Formation and the size of the nanoparticles are affected by parameters like current density, current pulse and ultrasonic pulse duration. The optimization of the size of the metal nanoparticles and of the efficiency of the sonoelectrochemical procedure was succeeding by varying these parameters in potentiostatic conditions. Nanoparticles less than 50 nm were succeeded and characterized by DLS and TEM.

Περίληψη

Στόχος αυτής της έρευνας είναι η παρασκευή ενός σταθερού υδατικού αιωρήματος χρυσών νανοσωματιδίων μέσω μίας υπερηχοηλεκτροχημικής μεθόδου. Τα αποκτηθέντα νανοσωματίδια θα χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας και της αποδοτικότητας ανοδικών υλικών κελιών στερεού οξειδίου (SOFCs), προστατεύοντας τα από φαινόμενα αποσάρθρωσης προκαλούμενα από την ύπαρξη άνθρακα και θείου στα συστατικά τροφοδοσίας.

Τις τελευταίες δεκαετίες τα νανοδομημένα σωματίδια, έχουν ευρείες εφαρμογές στο πεδίο της κατάλυσης(ειδικά στα κελιά καύσης στερεού οξειδίου). Καθώς επίσης και σε ημιαγωγούς, σε καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα, σε επιστρώσεις. Τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων, παρουσιάζουν καινοτόμες φυσικοχημικές ιδιότητες, παροσιάζοντας σημαντικές διαφοροποιήσεις από τις μακροσκοπικές μεταλλικές τους φάσεις και επομένως και στις πιθανές τους εφαρμογές. Ο σχηματισμός και η παραγωγή νανοσωματιδίων με ποικίλες φυσικές και χημικές ιδιότητες, είναι αποτέλεσμα του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο που έχουν και κεντρίζει το ενδιαφέρον.

Πολλές συνθετικές μέθοδοι έχουν αναφερθεί για την παραγωγή νανοσωματιδίων, ωστόσο, μόνο ορισμένες απο αυτές είναι αρκετά ευέλικτες ώστε να μεταβάλλουν το μέγεθος των νανοσωματιδίων σε ένα εύρος αρκετών δεκάδων νανομέτρων, διατηρώντας μονοδισπαρώμενη κατανομή στο μέγεθος τους. Η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης συνδυασμένη με υψηλής ενέργειας υπερηχητικούς παλμούς, προτείνεται για τη σύνθεση μεγάλου ποσού νανοσωματιδίων στενής κατανομής. Η τεχνική αυτή επιτρέπει σημαντικό έλεγχο στο μέγεθος και στη σύσταση των σωματιδίων. Επιπροσθέτως, υπάρχει μία ποικιλία παραμέτρων των οποίων η μεταβολή επιφέρει αλλαγές στα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων. Ο Aquil και οι συνεργάτες του ανέφεραν μία παλμική ηχοηλεκτροχημική μέθοδο για την παρασκευή νανοσωματιδίων χρυσού, στην οποία ένας παλμός ρεύματος ακολουθούνταν από έναν υπερηχητικό παλμό. Υδατοδιαλυτά μακρομόρια, α,ω -dihydroxy- ω -poly(ethylene oxide)MPEO-SH και α,ω -dihydroxy poly(ethylene oxide)disulfide (PEO disulfide) είχαν επίσης προστεθεί. Ο Yu-Chuan Liu και οι συνεργάτες του ανέφεραν μία ηλεκτροχημική ORC διαδικασία τράχυνσης, η οποία περιλάμβανε μία ηχοηλεκτροχημικά αναγωγή, χωρίς τη χρήση σταθεροποιητή, για την απόκτηση χρυσών νανοσωματιδίων.

Στη διπλωματική αυτή εργασία, τα πειράματα διεξάχθηκαν υπό ποτενοιστατικές συνθήκες. Δύο προσεγγίσεις μελετήθηκαν. Στην πρώτη ένας παλμός δυναμικού,

παράγονταν σε ένα συνεχώς ηχοβλούμενο ηχόδιο. Η βιβλιογραφία ως τώρα, αναφέρει ότι θεμελιώδης βάση της παλμικής ηχοηλεκτροχημικής τεχνικής αποτελεί η πυκνότητα της μάζας πυρήνωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του ηχόδιου και για το λόγο αυτό, δοκιμάστηκαν διαφορετικοί παλμοί εναπόθεσης.

Στη δεύτερη προσέγγιση, μελετήθηκε μία διαδικασία συνεχούς λεκτροαπόθεσης, υπό συνεχή ηχοβόληση. Το πλάτος των υπερήχων, ήταν σταθερό. Σαν σταθεροποιητής, χρησιμοποιήθηκε το PVP, ένα υδατοδιαλυτό και οικονομικό μακρομόριο, με υψηλή ικανότητα σταθεροποίησης για την αποφυγή δημιουργίας συσσωμάτων.

Ο σχηματισμός και το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζεται από παραμέτρους, όπως η πυκνότητα ρεύματος και η διάρκεια του παλμού του ρεύματος και των υπερήχων. Η βελτιστοποίηση του μεγέθους των μεταλλικών νανοσωματιδίων επιτεύχθηκε μεταβάλλοντας αυτές τις παραμέτρους σε ποτενσιοστικές συνθήκες. Νανοσωματίδια μεγέθους κάτω από 50 nm, επιτεύχθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με DLS και TEM.

Περιεχόμενα

1	Νανοτεχνολογία	8
1.1	Ιδιότητες των νανοσωματιδίων	8
1.1.1	Ηλεκτρονική δομή	8
1.2	Οπτικές ιδιότητες	10
1.2.1	Σκέδαση	10
1.2.2	Πλασμονική ταλάντωση	11
1.2.3	Ηλεκτρικές ιδιότητες	11
1.2.4	Δραστικότητα	12
1.3	Κολλοειδή συστήματα.....	12
1.3.1	Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald.....	13
1.3.2	Μηχανισμός.....	14
1.3.3	Σκέδαση του φωτός.....	14
1.3.4	Ηλεκτρικό φορτίο σωματιδίων - Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα	14
1.3.5	Ρόφηση.....	15
1.4	Εφαρμογές.....	15
1.4.1	Οπτοηλεκτρονική	16
1.4.2	Νανοηλεκτρονική	16
1.4.3	Βιολογική σήμανση	16
1.4.4	Μαγνητικές εφαρμογές.....	17
1.4.5	Κατάλυση.....	17
1.4.6	Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες.....	17
2	Εισαγωγή στους εφαρμοσμένους υπερήχους	18
2.1	Εύρη της συχνότητας του ήχου	21
2.2	Γενικές αρχές για τους υπερήχους.....	22
2.3	Οι υπέρηχοι στη χημεία	23
3	Ακουστική σπηλαιώση	25
4	Εφαρμογή των υπερήχων στην Παρασκευή νανοσωματιδίων	30

4.1	Ηχοχημική σύνθεση νανοδομημένων σωματιδίων	32
4.2	Ηχοηλεκτροχημική σύνθεση μεταλλικών νανოსωματιδίων	33
4.3	Παράμετροι που ελέγχουν το σχηματισμό των νανოსωματιδίων	34
5	Κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells)	36
5.1	Κυψέλες στερού οξειδίου SOFCs	41
5.1.1	Εφαρμογές των Fuel Cells.....	43
5.2	Κυψέλες καυσίμου και υπέρηχοι.....	45
5.2.1	Ηχοηλεκτροχημικές μονο-μεταλλικές συνθέσεις	47
6	Ανάλυση της μεθόδου.....	49
6.1	Ανάλυση της υπερηχοηλεκτροχημικής μεθόδου.....	50
7	Μέθοδοι χαρακτηρισμού των αποτελεσμάτων.....	53
7.1	DLS.....	53
7.1.1	Μελέτη των δεδομένων της διακύμανσης της έντασης σκέδασης της ακτινοβολίας	54
7.1.2	Η συνάρτηση συσχέτισης.....	55
7.1.3	Κατανομές έντασης, όγκου και αριθμού σωματιδίων.....	56
7.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)	56
8	Πειραματικό μέρος.....	59
8.1	Αντιδραστήρια.....	59
8.2	Ο ρόλος του PVP.....	60
8.3	Ο μηχανισμός	61
8.4	Βαθμονόμηση του ηχόδιου.....	63
8.5	Προετοιμασία των πειραμάτων	64
8.5.1	Καθαρισμοί υαλικών	64
8.5.2	Διάλυμα Piranha.....	65
8.5.3	Μόνωση του ηχόδιου.....	65
8.6	Χημική παρασκευή νανοςωματιδίων χρυσού.	66
8.7	Ηλεκτροχημική ανάλυση των πειραμάτων.....	67

8.7.1	Επιλογή του δυναμικού εναπόθεσης.....	67
8.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων πρώτης προσέγγισης	67
8.1.1	Ανάλυση πειράματος PT15	67
8.1.2	Πείραμα PT16.....	68
8.1.3	Πείραμα PT20.....	69
8.1.4	Πείραμα PT13.....	70
8.1.5	Πείραμα PT17.....	71
8.1.6	Πείραμα PT25.....	72
8.2	Παρουσίαση αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν με τη δεύτερη προσέγγιση.....	73
8.2.1	Πείραμα PT12.....	73
9	Decoration ανόδων fuel cells με τα νανοσωματίδια χρυσού, υπό την επίδραση των υπερήχων.	75
10	Συμπεράσματα	77
11	Βιβλιογραφία.....	79

1 Νανοτεχνολογία

Καθώς οι διαστάσεις των υλικών μειώνονται, μεταβαίνουμε από τα υλικά εκτεταμένων διαστάσεων στα νανοσωματίδια, τα οποία έχουν διάμετρο από 1-100 nm. Η μελέτη νανοδομημένων υλικών και συστημάτων παρουσιάζει μία έξαρση την τελευταία δεκαετία και αποτελεί σημαντικό μέρος της επιστήμης της νανοτεχνολογίας, η οποία συνεχώς αναπτύσσεται και παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα καινοτόμων εφαρμογών και διατάξεων^{1,2}.

Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, με βασικότερη την εξάρτηση των ενεργειακών τους καταστάσεων από το μέγεθός τους³. Η παραπάνω ιδιότητα παρέχει την δυνατότητα ρύθμισης των οπτικών⁴ και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων σύμφωνα με τις απαιτήσεις καινοτόμων διατάξεων ηλεκτρονικής (τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου)⁵, οπτοηλεκτρονικής⁶, ηλεκτρομηχανικής⁷ κ.α. Επίσης ερευνάται η εφαρμογή τους ως μέσο αποθήκευσης πληροφορίας υψηλής πυκνότητας⁸, στην κατάλυση⁹, σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες υψηλής ακρίβειας^{10,11}, στη σήμανση βιολογικών μορίων¹² και σε άλλες διατάξεις.

Καθώς οι διαστάσεις των υλικών μειώνονται, μεταβαίνουμε από τα υλικά εκτεταμένων διαστάσεων στα νανοσωματίδια, τα οποία έχουν διάμετρο από 1-100 nm και έπειτα στα μόρια και άτομα διαστάσεων < 1 nm. Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες διότι το μέγεθος τους συχνά είναι μικρότερο από κρίσιμα μήκη που χαρακτηρίζουν πολλές φυσικές ιδιότητες.

1.1 Ιδιότητες των νανοσωματιδίων

1.1.1 Ηλεκτρονική δομή

Η βασική αρχή που έχουμε από τη κβαντομηχανική σχετικά με τη δομή του ατόμου υπαγορεύει την ύπαρξη καλά διαχωρισμένων ενεργειακών βαθμίδων. Όταν τα άτομα σχηματίζουν κρυσταλλικό πλέγμα οι διακριτές ενεργειακές στάθμες των ατόμων αλληλοεπικαλύπτονται σχηματίζοντας ενεργειακές ζώνες στον κρύσταλλο. Στην περίπτωση των μετάλλων η ανώτερη ενεργειακή ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας) είναι μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, έτσι ώστε με την εφαρμογή τάσης τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν στον κρύσταλλο με συνέπεια τη ροή ρεύματος. Αντίθετα στους ημιαγωγούς και τους μονωτές υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η κίνηση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο.

Όταν μεταβαίνουμε από ένα άτομο σε ένα μακροσκοπικό υλικό γνωρίζουμε ότι οι ενεργειακές στάθμες όλων των ατόμων που το απαρτίζουν συγκροτούν τις λεγόμενες

ενεργειακές ζώνες. Σε αυτή την περίπτωση, λόγω των συνεχών αλληλοεπικαλυπτόμενων ενεργειακών σταθμών των ατόμων το ενεργειακό φάσμα του υλικού μπορεί να θεωρηθεί ουσιαστικά συνεχές καθώς η απόσταση ανάμεσα στις ενεργειακές στάθμες, πλέον, είναι μικρότερη από το όριο του kT . Όταν, όμως, η χαρακτηριστική διάσταση μιας δομής πλησιάζει το μέγεθος του μήκους κύματος de Broglie των ηλεκτρονίων σθένους, τότε το υλικό παύει να συμπεριφέρεται σα συμπαγές και εμφανίζει ιδιότητες που είναι ενδιάμεσες μεταξύ ατόμου και μακροσκοπικού υλικού¹³. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται κβαντικός περιορισμός (quantum size effect). Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ένα νανοσωματίδιο (το οποίο ουσιαστικά είναι ένα κβαντικά περιορισμένο σύστημα και ως προς τις τρεις διαστάσεις του διακριτοποιεί τις ενεργειακές στάθμες που στην περίπτωση που θα ήταν ένα συμπαγές υλικό θα ήταν συνεχείς υπό τη μορφή ζωνών. Είναι λογικό να αναμένουμε ότι οι ιδιότητες ενός τέτοιου υλικού θα είναι κατ' επέκταση ενδιάμεσες μεταξύ συμπαγούς και ατομικού και θα εξαρτώνται τόσο από το είδος του υλικού όσο και από το μέγεθος του σωματιδίου και το σχήμα του.

Η μέση ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαδοχικών ενεργειακών καταστάσεων ενός μεταλλικού νανοκρυσταλλίτη χαρακτηρίζεται ως χάσμα Kubo και ορίζεται ως¹⁴:

$$\delta = \frac{4E_f}{3N} \quad (1)$$

όπου E_f η ενέργεια Fermi του μετάλλου και N ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του νανοκρυσταλλίτη που συνήθως συμπίπτει με τον αριθμό των ατόμων που τον απαρτίζουν. Συνεπώς, καθώς το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη μειώνεται, το χάσμα Kubo μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων αυξάνεται, μεταβαίνοντας από μεταλλικούς σε μονωτικούς νανοκρυσταλλίτες όταν το χάσμα Kubo είναι μεγαλύτερο από τη θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Για την περίπτωση του Au, η μετάβαση από τον μεταλλικό στον μονωτικό χαρακτήρα λαμβάνει χώρα στο συσσωμάτωμα ακτίνας 1.2 nm, το οποίο αποτελείται από 55 άτομα Au και σύμφωνα με υπολογισμούς έχει ενεργειακό χάσμα 0.3 eV¹⁵.

Η εξάρτηση της ηλεκτρονικής δομής των μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοκρυσταλλιτών από το μέγεθός τους καθορίζει όλες τις φυσικές τους ιδιότητες, όπως οπτικές, ηλεκτρικές κ.α..

1.2 Οπτικές ιδιότητες

1.2.1 Σκέδαση

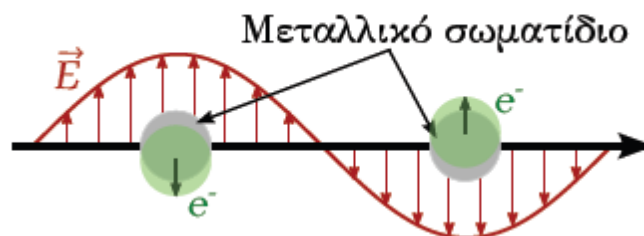
Πέρα από τα ενδιαφέροντα ηλεκτρικά φαινόμενα που προκύπτουν από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων, εξίσου ενδιαφέροντες είναι και οι οπτικές ιδιότητες που εμφανίζουν. Είναι γνωστή, άλλωστε, η χρήση προσμίξεων μεταλλικών νανοσωματιδίων στα επιφανειακά στρώματα της πυριτίας για τον χρωματισμό των γυαλιών¹⁶. Πρώτος ο Gustav Mie, το 1908, παρουσίασε την επίλυση των εξισώσεων Maxwell για τη σκέδαση και απορρόφηση από σφαιρικά σωματίδια ανεξαρτήτως μεγέθους. Αυτή η αρκετά πολύπλοκη μελέτη αποτελεί και τη μόνη ακριβή λύση των εξισώσεων του Maxwell για το συγκεκριμένο πρόβλημα και η συμβολή της είναι εξαιρετική καθώς τα νανο-σωματίδια που χρησιμοποιούνται στις τρέχουσες εφαρμογές είναι σφαιρικού (ή σχεδόν σφαιρικού) σχήματος. Κατά τον Mie, η συνολική εξασθένηση (extinction) της ακτινοβολίας όταν σκεδάζεται από ένα μικρό σωματίδιο είναι αποτέλεσμα της σκέδασης (scattering) και της απορρόφησης (absorption) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όταν ορατή ακτινοβολία προσπίπτει σε ευγενή μέταλλα νανομετρικών διαστάσεων είναι δυνατό να προκαλέσει συντονισμένη διέγερση των ελεύθερων ηλεκτρονίων του νανοσωματιδίου και απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων του ορατού φάσματος (Τοπικός επιφανειακός πλασμονικός συντονισμός, Localized surface plasmon resonance, LSPR), διότι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, σε αντίθεση με την περίπτωση των στερεών εκτεταμένων διαστάσεων. Τα λαμπρά χρώματα των μεταλλικών νανοσωματιδίων οφείλονται στο συνδυασμό πλασμονικής απορρόφησης και σκέδασης της ορατής ακτινοβολίας. Η ενέργεια $E(\lambda)$ της συνδυασμένης απορρόφησης και σκέδασης της ακτινοβολίας από μεταλλικά σφαιρικά νανοσωματίδια διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon_r(\lambda)+i\epsilon_i(\lambda)$, ακτίνας a και πυκνότητας N_A σε μέσο διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_m , σύμφωνα με τη θεωρία Mie, δίνεται από τη σχέση¹⁷

$$E(\lambda) = \frac{24\pi N_A a^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln 10} \left[\frac{\epsilon_i(\lambda)}{(\epsilon_r(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon(\lambda)_i^2} \right] \quad (2)$$

Πέρα από την εξάρτηση από το υλικό και το διηλεκτρικό περιβάλλον του νανοσωματιδίου, οι οπτικές ιδιότητες του εξαρτώνται ισχυρά από το μέγεθος και το σχήμα του. Έτσι, υδατικά κολλοειδή διαλύματα σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού με διάμετρο 10-40 nm έχουν έντονο κόκκινο χρώμα, ενώ καθώς αυξάνεται το μέγεθός τους εμφανίζουν μπλε χρώμα.

1.2.2 Πλασμονική ταλάντωση

Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα των νανοσωματιδίων σχετικά με τις οπτικές ιδιότητές τους είναι η πλασμονική ταλάντωση. Το πλασμόνιο είναι, ουσιαστικά, ένα κβάντο της συλλογικής κίνησης του ηλεκτρονικού νέφους των ατόμων που απαρτίζουν το σωματίδιο, όταν αυτό διεγείρεται από ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο, τότε το ηλεκτρικό πεδίο θέτει τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας σε ομοιόμορφη ταλάντωση. Όταν το ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζεται σε σχέση με τον πυρήνα τότε μια δύναμη τείνει να τα επαναφέρει στην αρχική τους θέση, και πηγάζει από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι μια επιπλέον ταλάντωση του νέφους σε σχέση με τον πυρήνα. Η συχνότητα αυτής της ταλάντωσης εξαρτάται από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων, την ενεργό μάζα τους, το σχήμα και το μέγεθος του νανοσωματιδίου. Αυτή η συλλογική ταλάντωση καλείται πλασμονική ταλάντωση (plasmon resonance) του διπόλου που σχηματίζεται ανάμεσα στο θετικό φορτίο του πυρήνα και το μετατοπισμένο (αρνητικό) φορτίο των ηλεκτρονίων. Όπως είναι λογικά αναμενόμενο και μεγαλύτεροι ρυθμοί πλασμονικής ταλάντωσης μπορούν να διεγερθούν.



Εικόνα 1: Εικόνα της πλασμονικής ταλάντωσης

1.2.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου σε συστήματα νανομετρικών διαστάσεων διαφέρουν κατά πολύ από αυτές συστημάτων μεγαλύτερου μεγέθους. Όταν ένα νανοσωματίδιο μικρών διαστάσεων ή μία διάταξη τέτοιων νανοσωματιδίων συνδεθούν με ηλεκτρόδια, με την εφαρμογή τάσης υπό κατάλληλες συνθήκες παρατηρείται κβάντωση του μεταφερόμενου ηλεκτρικού φορτίου από τα συνδεδεμένα ηλεκτρόδια. Ηλεκτρόνια μεταφέρονται στα νανοσωματίδια μέσω φαινομένου σήραγγας και είναι παρατηρήσιμη η

διακριτή ηλεκτρονική φόρτιση των νανοσωματιδίων. Το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο σήραγγας ενός ηλεκτρονίου (single electron tunneling) και θα αναπτυχθεί στο τελευταίο κεφάλαιο του διδακτορικού που περιγράφει τα φαινόμενα μεταφοράς σε νανοκρυσταλλίτες.

1.2.4 Δραστικότητα

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των νανοσωματιδίων είναι η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε άτομα επιφάνειας σε σχέση με άτομα όγκου, με αποτέλεσμα να ενισχύονται σε αυτά οι επιφανειακές αντιδράσεις και να είναι μοναδικά για διέγερση και προώθηση χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον, αφού η ηλεκτρονική δομή των νανοσωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθός τους και η δραστικότητά τους επίσης εξαρτάται από το μέγεθός τους.

1.3 Κολλοειδή συστήματα

Το κολλοειδές διάλυμα συμπληρώνει το κενό μεταξύ του ομογενούς και ετερογενούς διαλύματος και μπορεί να οριστεί ως η διασπορά πολυμοριακών συσσωματωμάτων μεγέθους από 1 nm έως περίπου 1 μm σε κάποιο μέσο. Η διασπειρόμενη ουσία όπως και το μέσο διασποράς μπορούν να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται τη διασπορά στερεών νανοσωματιδίων σε υγρό μέσο.

Τα κολλοειδή σωματίδια αποτελούνται συνήθως από έναν κρυσταλλικό πυρήνα ο οποίος περιβάλλεται από ένα μονομοριακό οργανικό στρώμα. Το περιβάλλον οργανικό στρώμα ονομάζεται σταθεροποιητής και διατηρεί τις ιδιότητες του διαλύματος με δύο τρόπους. Αφενός είναι φορτισμένο, με αποτέλεσμα τα διεσπαρμένα σωματίδια να απωθούνται αμοιβαία μέσω δυνάμεων Coulomb, αφετέρου οι πολυμερικές αλυσίδες τείνουν να διατηρούν αποστάσεις μεταξύ τους και να μην αναμιγνύονται, διότι έτσι διατηρούν τους βαθμούς ελευθερίας και την εντροπία του συστήματος (στερική σταθεροποίηση). Με το χρόνο το οργανικό αυτό στρώμα καταστρέφεται ή αποφορτίζεται με αποτέλεσμα τα κολλοειδή σωματίδια να έλκονται με δυνάμεις Van der Waals και το διάλυμα αποσταθεροποιείται με την συσσωμάτωση των συστατικών του (κροκίδωση του διαλύματος).

Γενικά φυσικά χαρακτηριστικά των κολλοειδών διαλυμάτων:

- Κίνηση Brown-διάχυση

Τα διεσπαρμένα σε διάλυμα σωματίδια βρίσκονται σε συνεχή άτακτη κίνηση προς τις τρεις διευθύνσεις του χώρου και σε περιστροφή, πραγματοποιώντας κίνηση Brown λόγω του

μικρού τους μεγέθους και βάρους. Ο Einstein πρώτος μελέτησε την κίνηση του κολλοειδούς σωματιδίου, χρησιμοποιώντας θεωρία πιθανοτήτων και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης του σωματιδίου που πραγματοποιεί κίνηση Brown, είναι συνάρτηση του χρόνου t , της θερμοκρασίας T , της ακτίνας του σωματιδίου r και του ιξώδους του μέσου η , δίνεται δε από τη σχέση:

$$\overline{dx^2} = 2t \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

όπου R η σταθερά των αερίων και N ο αριθμός Avogadro.

Η κίνηση Brown των σωματιδίων έχει ως συνέπεια την διάχυσή τους είτε προς περιοχές του μέσου με μικρότερη συγκέντρωση σωματιδίων είτε προς το καθαρό μέσο διασποράς. Η ποσότητα a (σε mol) των σωματιδίων που διαχέονται στη μονάδα του χρόνου ανά μονάδα επιφανείας [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$] δίνεται από το νόμο του Fick:

$$a = D \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

όπου D η σταθερά διάχυσης των σωματιδίων στο μέσο και dc/dx η κλίση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στη διεύθυνση x .

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω σχέσεις ο Einstein υπολόγισε τη σταθερά διάχυσης D των κολλοειδών σωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας T του κολλοειδούς, της ακτίνας του σωματιδίου r και του ιξώδους του μέσου η :

$$D = \frac{\overline{dx^2}}{2t} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

όπου K η σταθερά του Boltzmann.

1.3.1 Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald

Το Ostwald ripening είναι ένα φαινόμενο που παρατηρήθηκε σε στερεά ή υγρά διαλύματα και περιγράφει την αλλαγή μιας ανομοιογενούς δομής με την πάροδο του χρόνου. Με άλλα λόγια, με την πάροδο του χρόνου, μικροί κρύσταλλοι ή σωματίδια διαλύονται και αναδιαμορφώνονται σε μεγαλύτερους κρυστάλλους ή νέα σωματίδια. Η διαδικασία αυτή περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Wilhelm Ostward το 1896.

1.3.2 Μηχανισμός

Αυτή η αυθόρμητη διαδικασία προκύπτει λόγω θερμοδυναμικής, επειδή τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι αρκετά πιο δραστήρια από τα μικρότερα σωματίδια. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι μόρια στην επιφάνεια ενός σωματιδίου είναι λιγότερο ενεργειακά σταθερά από ότι αυτά στο εσωτερικό. Έστω για παράδειγμα ένα κυβικό κρύσταλλο ατόμων: όλα τα άτομα που είναι μέσα στον κρύσταλλο είναι συνδεδεμένα με 6 γείτονες και έτσι ο κρύσταλλος είναι αρκετά σταθερός, άλλα τα άτομα στην επιφάνεια είναι συνδεδεμένα με 5 ή λιγότερους γείτονες, κάτι που καθίστα αυτά τα επιφανειακά άτομα λιγότερο σταθερά. Τα μεγάλα σωματίδια είναι πιο ευνοημένα ενεργειακά, δεδομένου ότι συνεχίζοντας το παράδειγμα μας, τα περισσότερα άτομα είναι συνδεδεμένα με 6 γείτονες και λιγότερα άτομα βρίσκονται στην επιφάνεια. Δεδομένου ότι το σύστημα προσπαθεί να μειώσει συνολικά την ενέργεια του, τα μόρια του στην επιφάνεια ενός μικρού σωματιδίου (με μόνο 3 ή 4 ή 5 γείτονες με τους οποίους είναι συνδεδεμένα) θα τείνουν να αποκολληθούν από το σωματίδιο, σύμφωνα με την εξίσωση Kelvin, και διαχέονται στο διάλυμα. Όταν όλα τα μικρά σωματίδια πράξουν με παρόμοιο τρόπο, αυξάνεται η συγκέντρωση των ελευθέρων ατόμων στο διάλυμα. Όταν τα ελεύθερα άτομα στο διάλυμα φτάνουν το σημείο κορεσμού, τότε τα ελεύθερα άτομα έχουν την τάση να συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων. Ως εκ τούτου, όλα τα μικρότερα σωματίδια συρρικνώνονται, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια αυξάνονται, και συνολικά το μέσο μέγεθος θα αυξηθεί. Μετα από ένα άπειρο χρονικό διάστημα, το σύνολο του πληθυσμού των σωματιδίων θα έχουν γίνει ένα μεγάλο, σφαιρικό σωματίδιο έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συνολική επιφάνεια¹⁸.

1.3.3 Σκέδαση του φωτός

Τα κολλοειδή διαλύματα σε αντίθεση με τα ατομικά ή μοριακά διαλύματα σκεδάζουν το ορατό φως σε πλάγιες διευθύνσεις στα όρια των σωματιδίων αφού τα διεσπαρμένα σωματίδια έχουν διάσταση συγκρίσιμη με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το φαινόμενο ανακαλύφθηκε από τον Tyndall κατά το 19^ο αιώνα και είναι χαρακτηριστικό των κολλοειδών διαλυμάτων των οποίων ο δείκτης διάθλασης των διεσπαρμένων σωματιδίων είναι διαφορετικός από αυτόν του μέσου.

1.3.4 Ηλεκτρικό φορτίο σωματιδίων - Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα

Τα κολλοειδή σωματίδια συνήθως αποτελούνται από έναν κρυσταλλικό πυρήνα ο οποίος περιβάλλεται από ένα μονομοριακό φορτισμένο οργανικό στρώμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, γύρω από τα σωματίδια να συγκεντρώνεται ένα φορτισμένο στρώμα ιόντων

το οποίο αποτελείται από δύο μέρη. Το εσωτερικό μέρος ονομάζεται στρώμα Stern (Stern layer), αποτελείται από ιόντα τα οποία είναι ισχυρά συνδεδεμένα με τα σωματίδια, ενώ το εξωτερικό μέρος δημιουργείται από διάχυση ασθενέστερα συνδεδεμένων ιόντων του διαλύματος. Το δυναμικό στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των δύο στρωμάτων ονομάζεται δυναμικό ζ (ζήτα). Η τιμή του δυναμικού ζ συνδέεται ποσοτικά με το φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων. Τα κολλοειδή διαλύματα είναι δυνατό να εμφανίζουν ηλεκτροκινητικά φαινόμενα, λόγω του φορτίου των διασπειρόμενων σωματιδίων. Αφενός η παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί κίνηση των σωματιδίων σε σχέση με το μέσο διασποράς και το φαινόμενο ονομάζεται ηλεκτροφόρηση, αφετέρου όταν τα σωματίδια κινούνται λόγω βαρυτικών ή άλλων δυνάμεων σε σχέση με το μέσο διασποράς, τότε ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται κατά τη διεύθυνσης κίνησης, λόγω μεταφοράς των σωματιδίων σε σχέση με το μέσο διασποράς.

1.3.5 Ρόφηση

Η κατάτμηση της ύλης σε κολλοειδείς διαστάσεις έχει ως αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση της επιφάνειας της και της επιφανειακής της ενέργειας. Η αυξημένη επιφανειακή τάση των κολλοειδών σωματιδίων ελαττώνεται με την συγκράτηση ουσιών (ρόφηση). Οι εξαιρετικές ροφητικές ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων, όπως θα αναφέρουμε στη συνέχεια, είναι σημαντικές στην ενεργοποίηση αντιδράσεων και ειδικότερα σε καταλυτικές εφαρμογές.

Τα κολλοειδή συστήματα είναι εξαιρετικά σημαντικά για τη ζωή των ζωντανών οργανισμών, αφού η δομική τους μονάδα, το κύτταρο, αποτελεί ένα κολλοειδές σύστημα. Τεχνικές παρασκευής και μετασχηματισμού τους εφαρμόζονται στη βιομηχανία χρωστικών, πετρελαίου, ελαστικών, τροφίμων κ.α., ενώ τα τελευταία χρόνια ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή τους στην μικροηλεκτρονική, τη νανοτεχνολογία και τις βιοεπιστήμες.

1.4 Εφαρμογές

Τα νανοσωματίδια όπως είδαμε εμφανίζουν μοναδικές ηλεκτρονικές, οπτικές, ηλεκτρικές κ.α. ιδιότητες, οι οποίες αξιοποιούνται σε καινοτόμες διατάξεις οπτοηλεκτρονικής και νανοηλεκτρονικής. Επιπλέον, λόγω του συγκρίσιμου μεγέθους των νανοσωματιδίων με τα βιολογικά μόρια, αναπτύσσονται ταχύτατα οι βιοαναλυτικές εφαρμογές των μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωματιδίων, όπως οι εξαιρετικής ακρίβειας χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες και η σήμανση βιομορίων.

1.4.1 Οπτοηλεκτρονική

Οι εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες φωτοφωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων αξιοποιούνται σε ποικίλες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Για παράδειγμα, κατασκευάζονται δίοδοι εκπομπής φωτός με ακτινοβολούντα στοιχεία στρώματα κολλοειδών ημιαγωγικών νανοσωματιδίων, οι οποίες λειτουργούν υπό χαμηλή τάση και με ρυθμιζόμενο εκπεμπόμενο μήκος κύματος (από κόκκινο σε κίτρινο) μεταβάλλοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων¹⁹. Τα ημιαγωγικά νανοσωματίδια είναι επίσης ιδανικά για χρήση σε laser λόγω των διακριτών ενεργειακών σταθμών που παρουσιάζουν. Ακόμη, τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ενισχυμένες μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες²⁰.

1.4.2 Νανοηλεκτρονική

Υπό ανάπτυξη βρίσκονται καινοτόμες διατάξεις οι οποίες στηρίζονται σε κβαντικά φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα νανοσωματίδια τα οποία παρουσιάζουν φαινόμενα διακριτής μεταφοράς ηλεκτρονίων αποτελούν εξίσια υποψήφια υλικά για την ανάπτυξη λογικών στοιχείων και μνημών. Το τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου (single electron transistor, SET) υλοποιείται με τη σύνδεση ενός ή περισσοτέρων κολλοειδών νανοσωματιδίων με οργανική επικάλυψη μεταξύ δύο απέναντι ηλεκτροδίων. Η μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ νανοσωματιδίου και ηλεκτροδίων γίνεται μέσω των οργανικών μορίων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Μεταλλικά²¹ και ημιαγωγικά²² νανοσωματίδια, μεμονωμένα ή σε διάταξη, τα οποία εμφανίζουν φαινόμενα διακριτής φόρτισης των νανοκρυσταλλιτών έχουν χρησιμοποιηθεί σε τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου.

1.4.3 Βιολογική σήμανση

Ημιαγωγικά και μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοαναλυτικές εφαρμογές²³. Η έντονη εκπομπή ακτινοβολίας των κολλοειδών νανοσωματιδίων και το παραπλήσιο με τα βιολογικά μόρια μέγεθός τους, αξιοποιούνται με την σύνδεσή τους σε βιολογικά μόρια και τη χρήση τους για την φωτοανίχνευση DNA, πρωτεϊνών, βακτηριδίων και ιών σε βιολογικούς αισθητήρες υψηλής ακρίβειας²⁴. Ιδιαίτερως χρησιμοποιούνται τα σφαιρικά νανοσωματίδια Au με διάμετρο 10-40 nm τα οποία έχουν έντονο κόκκινο χρώμα λόγω πλασμονικής απορρόφησης, δεν είναι τοξικά, δεν φωτοαποσυντίθενται και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής.

1.4.4 Μαγνητικές εφαρμογές

Αξίζει επίσης να αναφερθούμε στις εξαιρετικά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και εφαρμογές των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Σε αντίθεση με τα εκτεταμένων διαστάσεων σιδηρομαγνητικά υλικά στα οποία συνήθως παρουσιάζονται πολλαπλές μαγνητικές περιοχές, σε νανοσωματίδια πολύ μικρών διαστάσεων παρουσιάζεται μία μαγνητική περιοχή. Μια σημαντική εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι στις διατάξεις μνήμης για υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης πληροφορία²⁵ ή στις διατάξεις μοριακής αναγνώρισης μέσω μαγνητικού συντονισμού²⁶.

1.4.5 Κατάλυση

Τα νανοσωματίδια είναι ιδιαίτερος δραστικά αφού έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις. Μεταλλικά νανοσωματίδια, ιδιαίτερος Pt επικαλυμμένα με οργανικά μόρια²⁷ είναι ιδιαίτερος ενεργά, ενώ νανοσωματίδια Au μεγέθους 3-5 nm σε υποστρώματα Co_3O_4 , Fe_2O_4 ή TiO_2 βρέθηκαν να παρουσιάζουν ισχυρές καταλυτικές ιδιότητες για την οξείδωση CO και H_2 , την αναγωγή NO και την υδρογόνωση CO_2 .

1.4.6 Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες

Νανοσωματιδιακές δομές χρησιμοποιούνται ως μετατροπείς χημικών ή βιοχημικών αντιδράσεων σε μετρήσιμες φυσικές ποσότητες. Οι ιδιότητες μεταφοράς, οι μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες των δυσδιάστατων και τρισδιάστατων δομών δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά των μεμονωμένων νανοκρυστάλλων, αλλά επίσης και από τη διασύνδεση και την αλληλεπίδραση μεταξύ των περιοδικά διατεταγμένων νανοκρυστάλλων μέσω του οργανικού τους μέρους²⁸. Οι ιδιότητες των νανοσωματιδιακών δομών μεταβάλλονται με την πρόσφυση χημικών ή βιολογικών μορίων. Η ιδιότητα αυτή αξιοποιείται στην κατασκευή αισθητήρων για την ανίχνευση μορίων.

Μια κατηγορία αισθητήρων αποτελούν οι χημικοί αισθητήρες ανίχνευσης αερίων οι οποίοι χρησιμοποιούν σύνθετα λεπτά υμένια νανοσωματιδίων / οργανικών μορίων με σκοπό την μεγαλύτερη ακρίβεια ανίχνευσης²⁹. Η αρχή λειτουργίας των συγκεκριμένων αισθητήρων στηρίζεται στην αλλαγή της αντίστασης του σύνθετου λεπτού υμενίου από την αλληλεπίδραση του οργανικού του μέρους με το υπό ανίχνευση στοιχείο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια χρυσού σταθεροποιημένα με μόρια αλκυλοθειολών, όπου η ομάδα του αλκυλίου μπορεί να αντικατασταθεί με ποικιλία μορίων, παρέχοντας τη δυνατότητα προσαρμογής των επιφανειακών ιδιοτήτων των σωματιδίων. Για παράδειγμα, οι Wohltjen και Snow³⁰ αναφέρουν την κατασκευή ενός

χημικού αισθητήρα βασισμένου σε νανοσωματίδια χρυσού καλυπτόμενα από μόρια οκτανοθειόλης, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετική ακρίβεια ανίχνευσης τολουόλης και τετραχλωροαιθυλενίου μέχρι και μερικά ppm. Άλλοι ερευνητές^[29,30] χρησιμοποιούν νανοσωματίδια χρυσού με οργανικούς δενδρίτες για την ανίχνευση προπανόλης και υγρασίας ή με αρωματικά μόρια για την ανίχνευση αιθανόλης και μεθανόλης.

Μία άλλη γενική κατηγορία αισθητήρων με βάση νανοσωματίδια είναι οι οπτικοί αισθητήρες βιομορίων οι οποίοι ανιχνεύουν αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδιακών δομών κατά την πρόσφυση σε αυτά βιομορίων. Οι αισθητήρες αυτοί χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των βιομορίων μέσω διεργασιών αντισώματος-αντιγόνου. Σε αυτή την περίπτωση ένα στρώμα νανοσωματιδίων χρυσού ή αργύρου εναποτίθεται σε οπτικά διαπερατό υπόστρωμα. Τα νανοσωματίδια είναι συνδεδεμένα με το αντιγόνο της διερευνούμενης ουσίας και έτσι μέσω διεργασιών αντιγόνου-αντισώματος επιτυγχάνεται η πρόσφυση των υπό εξέταση βιομορίων στο στρώμα των νανοκρυστάλλων. Τα ανιχνευόμενα βιομόρια προσδιορίζονται ποσοτικά μετρώντας την μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων του νανοκρυσταλλικού στρώματος. Αισθητήρες τέτοιου τύπου παρουσιάζουν όριο ανιχνευόμενης ουσίας το 1 pM^{31} .

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση μονοδιάστατων δομών (νανονημάτων) σε βιολογικούς και χημικούς αισθητήρες, καθώς το μικρό μέγεθος των νημάτων και η προσανατολισμένη διάταξή τους προσδίδει στον αισθητήρα μεγάλη ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Γι' αυτό το σκοπό αναπτύσσονται μεταλλικά νανονήματα με μεθόδους ηλεκτροεναπόθεσης ή εστιασμένης ιοντικής δέσμης, νανονήματα Si με ηλεκτρονική λιθογραφία ή νανονήματα μεταλλικών οξειδίων με διάφορες μεθόδους φυσικής εναπόθεσης και χρησιμοποιούνται σε αισθητήρες υψηλής ακρίβειας μορίων, βιομορίων ή αερίων στοιχείων. Μάλιστα, με τη χρήση νανονημάτων InO επιτεύχθηκε η ανίχνευση αερίου NO ποσότητας μέχρι και ορισμένα ppm.

2 Εισαγωγή στους εφαρμοσμένους υπερήχους

Η πιο δημοφιλής εφαρμογή των υπερήχων συνδέεται με το γεγονός ότι χρησιμοποιείται στην επικοινωνία των ζώων (π.χ. πλοήγηση των νυχτερίδων, σφυρίγματα σκυλιών). Ενδεχομένως, κάποιος να ανέφερε και τη χρήση των υπερήχων, στην ιατρική για την εμβρυακή απεικόνιση, στα sonar (Sound Navigation and Ranging), που σημαίνει, πλοήγηση και εξερεύνηση δια του ήχου, ή στη μη καταστρεπτική εξέταση μετάλλων για φθορές. Για έναν χημικό ωστόσο ο ήχος πιθανότατα δε θα ήταν η πρώτη μορφή ενέργειας που θα

σκεφτόταν για τη διέγερση μίας χημικής αντίδρασης. Πράγματι πριν μερικά χρόνια η χρήση των υπερήχων στη χημεία ήταν κάτι περίεργο με αποτέλεσμα να μην έχουν εξερευνηθεί οι πιθανές εφαρμογές τους στη χημεία. Προκειμένου να αυξησει κάποιος την ταχύτητα κάποιας αντίδρασης θα στρέφονταν στη χρήση θερμότητας, πίεσης, φωτός, ή καταλύτη. Εάν κάποιος σκέφτονταν τι περιλαμβάνει η μετάδοση των υπερήχων σε ένα μέσο, θα εκπλήσσονταν για πόσα χρόνια δε συγκαταλέγονταν στις πιθανές πηγές ενέργειας για την επιτάχυνση χημικών αντιδράσεων. Άλλωστε ο ήχος μεταδίδεται σε ένα μέσο σαν κύμα πίεσης υπό τη μορφή ενισχυμένων μοριακών κινήσεων. Προκειμένου να έχουν επίδραση οι υπέρηχοι, η ηχητική ενέργεια πρέπει να παραχθεί εντός κάποιου υγρού, λόγω του ότι η μεταφορά ηχητικής ενέργειας από τον αέρα σε υγρό δεν είναι αποδοτική διεργασία.

Οι περισσότερες σύγχρονες υπερηχητικές συσκευές βασίζονται σε αισθητήρες (ενεργειακούς μετατροπείς), οι οποίοι αποτελούνται από πιεζοηλεκτρικό υλικό. Τέτοιου είδους υλικά αντιδρούν στην εφαρμογή ενός ηλεκτρικού δυναμικού σε δύο αντικριστές επιφάνειες, με μία μικρή μεταβολή στις διαστάσεις τους. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί αντιστροφή του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Αν το δυναμικό μεταφερθεί σε υψηλότερες συχνότητες ο κρύσταλλος μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική ενέργεια δόνησης (ήχος). Σε επαρκώς υψηλά εναλλασσόμενο δυναμικό υψηλής συχνότητας, θα παραχθεί ο υπέρηχος.³²

Την πιο πρώιμη μορφή ενός υπερηχητικού αισθητήρα αποτελεί η σφυρίχτρα του Francis Galton (1822-1911), την οποία δημιούργησε το 1883, προκειμένου να ερευνήσει το κατώτατο όριο στη συχνότητα, που μπορεί να αντιληφθεί το ανθρώπινο αυτί³³. Η σφυρίχτρα αυτή αποτελούσε τμήμα της έρευνας του πάνω στη λειτουργία των αισθήσεων, εν προκειμένω, στον υπολογισμό των ορίων της ακοής, σε επίπεδα συχνότητας σε ανθρώπους και ζώα.

Η πρώτη εμπορική εφαρμογή των υπερήχων εμφανίστηκε περίπου το 1917 και ήταν το πρώτο βυθόμετρο, από τον Paul Langevin(1872-1942). Γεννήθηκε στο Παρίσι και ήταν σύγχρονος της Marie Curie, του Albert Einstein και του Hendrik Lorentz. Το αυθεντικό βυθόμετρο, τελικά έγινε το υποθαλάσσιο SONAR , για την ανίχνευση των υποβρυχίων κατά τον Β΄ παγκόσμιο πόλεμο. Ο αισθητήρας ήταν ένα ψηφιδωτό από λεπτούς κρυστάλλους χαλαζία κολλημένους ανάμεσα από δύο αστάλινα πιάτα (η διάταξη είχε μία συχνότητα συντονισμού γύρω στα 50 Hz) τοποθετημένος σε μία θήκη, κατάλληλη για βύθιση. Το αρχικό βυθόμετρο απλά έστελνε έναν παλμό υπερήχου από την καρίνα ενός πλοίου, στο βυθό της θάλασσας, ο οποίος αντανακλώνταν πίσω σε έναν ανιχνευτή, επίσης

τοποθετημένο στην καρίνα του πλοίου. Για τα ηχητικά κύματα, εφόσον η διανυόμενη απόσταση σε ένα μέσο ισούται με το μισό του χρόνου επί την ταχύτητα (και την ταχύτητα του ήχου στη θάλασσα είναι γνωστή με ακρίβεια). Η απόσταση από το βυθό της θάλασσας μπορεί να μετρηθεί, από το χρόνο που χρειάστηκε το σήμα να επιστρέψει στο πλοίο. Εάν κάποιο ξένο αντικείμενο (πχ ένα υποβρύχιο) παρεμβάλλονταν ανάμεσα στο πλοίο και το βυθό, θα προκαλούσε αντίλαλο ο οποίος θα προηγούνταν από αυτόν της ηχούς στο βυθό. Στο Ηνωμένο Βασίλειο αυτό ήταν υψίστης σημασίας στην ανίχνευση συμμαχικών υποβρυχίων της έρευνας εντοπισμού (Allied Submarine Detection Investigation Committee ή ASPIC) κατά τη διάρκεια του πολέμου. Μετέπειτα τροποποιήσεις, οδήγησαν στην αλλαγή του ονόματος αυτού του συστήματος σε SONAR.

Ουσιαστικά όλες οι εφαρμογές των υπερήχων, από την ιατρική μέχρι τα μη καταστρεπτικά τεστ, βασίζονται στην ίδια προσέγγιση παλμικής ηχούς, χρησιμοποιώντας αισθητά βέβαια βελτιωμένο ηλεκτρονικό λογισμικό. Οι βελτιώσεις αυτές οδήγησαν στο να μπορεί η διάταξη να ανιχνεύσει όχι μόνο τις αντανακλάσεις των ηχητικών κυμάτων από τη σκληρή μεταλλική επιφάνεια ενός υποβρυχίου στο νερό, αλλά και από πολύ μικρότερες παρεμβολές σε ένα μέσο, στο οποίο διέρχεται ο ήχος (πχ αυτές μεταξύ διαφορετικών δομών των ιστών στο σώμα). Ο υπέρηχος που χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους εφαρμογές είναι πολύ υψηλής συχνότητας (από 2-10 MHz), λόγω του ότι χρησιμοποιώντας πολύ μικρότερα μήκη κύματος είναι δυνατό να ανιχνευτούν πολύ μικρότερες περιοχές αλλαγής φάσεως. Οι χημικές εφαρμογές των υπερήχων υψηλής συχνότητας, αφορούν κυρίως στις μετρήσεις είτε της ταχύτητας του ήχου εντός κάποιου μέσου, ή στο βαθμό απορρόφησης του ήχου, καθώς διέρχεται από το μέσο.

Όταν εφαρμοστεί ισχυρός υπέρηχος σε χαμηλές συχνότητες σε κάποιο σύστημα, είναι πιθανό να προκαλέσει χημικές αλλαγές ως απόρροια του φαινομένου της ακουστικής σπηλαιώσης. Η σπηλαιώση σαν φαινόμενο πρωτοανιχνεύτηκε και αναφέρθηκε το 1895 από τους Sir John Thornycroft και Sidney Barnaby³⁴. Αυτή η ανακάλυψη ήταν απότοκος της έρευνας σε ένα χαμηλής επίδοσης νεοκατασκευασθέν αντιτορπιλικό το HMS Daring. Η μέγιστή του ταχύτητα ήταν αρκετά κάτω από τις προδιαγραφές και το πρόβλημα εντοπιζόταν στα πτερύγια της έλικας οι οποίες ήταν ρυθμισμένες λάθος και έτσι η ώθηση που δημιουργούσαν δεν επαρκούσε. Η γρήγορη κίνηση των πτερυγίων μέσα στο νερό καταστρέφει τη δομή του, λόγω απλής μηχανικής δράσης. Το αποτέλεσμα ήταν η παραγωγή των φυσαλίδων σπηλαιώσης. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα βασίζεται στη χρήση πολύ πλατιών πτερυγίων, τόσο ώστε να καλύπτουν τα δύο τρίτα της περιοχής του δίσκου

της προπέλλας, έτσι ώστε να εκτίθεται μεγαλύτερη επιφάνεια σε επαφή με το νερό. Έτσι αποφεύγεται η διάβρωση των πτερυγίων υπό τη χρήση της απαραίτητης δύναμης ώθησης του σκάφους. Ωστόσο με την επιτάχυνση του πλοίου αυτό έγινε σοβαρό θέμα και το Βασιλικό ναυτικό, ανέθεσε στον Lord Rayleigh τη διερεύνηση του. Αυτός διεξήγαγε μία έρευνα στο πεδίο της σπηλαίωσης η οποία επιβεβαίωσε ότι οι αυτά τα φαινόμενα προκύπτουν από τις τεράστιες αναταραχές, παράγοντας θερμότητα και πίεση λόγω της κατάρρευσης των φυσαλίδων σπηλαίωσης επάνω ή κοντά στην επιφάνεια της προπέλας³⁵. Στην ίδια δουλειά παρατήρησε επίσης ότι η σπηλαίωση και οι φυσαλίδες που παράγονται, ήταν η αιτία του θορύβου που δημιουργούνταν όταν το νερό θερμαίνονταν μετά το σημείο βρασμού.

Από το 1945 αναπτύχθηκε ιδιαιτέρως η έρευνα του φαινομένου της σπηλαίωσης με αξιοσημείωτες εφαρμογές στα ηλεκτρονικά κυκλώματα και στο σχεδιασμό αισθητήρων (συσκευές που μετατρέπουν τα ηλεκτρικά σήματα σε μηχανικά). Ως εκ τούτου υπήρξε ταχύτατη διεύρυνση στις εφαρμογές των υπερήχων σε χημικές διεργασίες, ένα πεδίο που είναι γνωστό ως «Ηχοχημεία».

2.1 Εύρη της συχνότητας του ήχου

Τα όρια της συχνότητας του ήχου είναι καταγεγραμμένα σε Hertz (1 Hertz = 1 cycle per second). Το εύρος της ανθρώπινης ακοής για έναν νέο άνθρωπο, κυμαίνεται από 20 Hz εως περίπου τα 20 kHz(Το ανώτατο όριο μειώνεται με την αύξηση της ηλικίας). Άλλα είδη έχουν μεγαλύτερο εύρος ακοής, π.χ. τα σκυλιά από 40-45 kHz και οι νυχτερίδες από 1-150 kHz. Οι νυχτερίδες χρησιμοποιούν υψηλής συχνότητας ήχο (200-100 kHz στον αέρα) για τον ηχοπροσανατολισμό τους όπως οι φάλαινες (50-200 kHz στο νερό). Ο υπέρηχος προσδιορίζεται σε όρους της ανθρώπινης ακοής και έχει συχνότητα υψηλότερη από αυτή που μπορεί το ανθρώπινο αυτί να αντιληφθεί (>20 kHz). Το ανώτατο όριο της συχνότητας των υπερήχων δεν έχει διευκρινιστεί απόλυτα αλλά συνήθως θεωρούνται τα 5 MHz για υγρά και στερεά. Οι χρήσεις των υπερήχων σε αυτό το εύρος μπορούν να χωριστούν σε δύο περιοχές.

Η πρώτη περιλαμβάνει χαμηλό πλάτος (υψηλή συχνότητα) ήχου και συνδέεται με τη φυσική επίδραση του μέσου στο κύμα και συνήθως αναφέρεται ως «χαμηλής έντασης» ή «υψηλής έντασης» υπέρηχος. Γενικά οι υπέρηχοι χαμηλής έντασης χρησιμοποιούνται για αναλυτικούς λόγους για μετρήσεις ταχύτητας και του συντελεστή απορρόφησης ενός κύματος σε ένα μέσο σε ένα εύρος από 2 εως 10 MHz. Τα αποτελέσματα τέτοιου είδους μετρήσεων χρησιμοποιούνται σε ιατρικές απεικονίσεις, σε μελέτες χημικών αναλύσεων και για τη μελέτη φαινομένων χαλάρωσης.

Η δεύτερη περιοχή περιλαμβάνει τους υψηλής έντασης υπερήχους (χαμηλής συχνότητας) και βρίσκονται μεταξύ των 20 και 100 kHz. Αυτοί χρησιμοποιούνται κυρίως σε καθαρισμούς, πλαστικές συγκολλήσεις και πιο πρόσφατα στην ηχοχημεία³¹.

2.2 Γενικές αρχές για τους υπερήχους

Ένα υπερηχητικό κύμα μεταδίδεται δια μέσου οποιασδήποτε ουσίας, στερεής, υγρής, ή αέριας η οποία έχει ελαστικές ιδιότητες. Η κίνηση του σώματος που δονείται (π.χ. η πηγή του ήχου), μεταδίδεται στα μόρια του μέσου, καθένα από τα οποία μεταδίδει την κίνηση σε ένα παρακείμενο σε αυτό μόριο προτού να επιστρέψει στην αρχική του θέση. Για υγρά και αέρια η ταλάντωση των σωματιδίων, λαμβάνει χώρα στην κατεύθυνση του κύματος και παράγει διαμήκη κύματα. Στα στερεά ωστόσο από τη στιγμή που έχουν κάθετη ελαστικότητα, μπορούν να δημιουργηθούν κάθετες δυνάμεις, προκαλώντας εγκάρσια κύματα στα οποία η κίνηση των σωματιδίων πραγματοποιείται κάθετα στην κίνηση του κύματος.

Πέραν της μεταβολής στην θέση των μορίων όταν το ηχητικό κύμα κινείται δια μέσου του αέρα, υπάρχει μεταβολή και στην πίεση. Στο σημείο στο οποίο, συναντάται πύκνωμα κυμάτων(όπου τα μόρια είναι συμπιεσμένα), η πίεση είναι υψηλότερη από ότι κανονικά στην ίδια θέση όταν υπάρχει αραιώση, οπότε και η πίεση είναι μικρότερη.

Κατά τη μετάδοση ενός ακουστικού κύματος, η πίεση (P_a) και η συχνότητα (f) εξαρτώνται από το χρόνο (t).

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (6)$$

Όπου P_A είναι το πλάτος της πίεσης.

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητα για τον πλήρη χαρακτηρισμό ενός κύματος είναι η ένταση του, η οποία είναι μέτρο της ενέργειας του ήχου που παράγει το κύμα. Για ένα ηχητικό κύμα, η μάζα (m) του αέρα κινούμενου με μία μέση ταχύτητα (v), συνοδεύεται από μία κινητική ενέργεια ίση με $(mv^2)/2$ (Joules). Ακριβέστερα, η ένταση ορίζεται ως η ενέργεια που μεταφέρεται ανά δευτερόλεπτο, ανά μονάδα επιφάνειας από το κύμα. Από τη στιγμή που η ενέργεια μετριέται σε joule (J) και 1 joule ανά δευτερόλεπτο ισούται με 1 Watt, τότε η συνήθης μονάδα της έντασης του ήχου (ειδικά στην ηχοχημεία) είναι τα Wcm^{-2} .

Υψίστης σημασίας για ένα χημικό, είναι η μετάδοση ενός ηχητικού κύματος εντός κάποιου υγρού. Το ηχητικό κύμα ως επί το πλείστον εισάγεται στο μέσο είτε μέσω ενός

υπερηχητικού λουτρού, είτε μέσω ενός ηλεκτροδίου υπερήχησης (ηχόδιο) . Και στις δύο περιπτώσεις ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο (γενικά σε ένα εύρος 20-50 kHz) παράγει μηχανική δόνηση σε έναν αισθητήρα, ο οποίος με τη σειρά του προκαλεί τη δόνηση του ηλεκτροδίου υπερήχησης (ή του πάτου του υπερηχητικού λουτρού) στο πεδίο συχνοτήτων του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου. Όπως και στην περίπτωση του αέρα τα μόρια του υγρού υπό την επίδραση του εφαρμοσμένου ακουστικού πεδίου, θα δονηθούν γύρω από τη θέση τους και ένα ακουστικό πεδίο πίεσης ($P_a = P_a \sin 2\pi ft$) θα υπερτεθεί της περιβάλλουσας πίεσης (συνήθως πρόκειται για υδροστατική πίεση) του υγρού. Η ολική πίεση, P , στο υγρό σε κάθε χρονική στιγμή, είναι ίση με:

$$P = P_h + P_a \quad (7)$$

Όπου P_a είναι η εφαρμοσμένη ακουστική πίεση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για τον υπέρηχο, όπως και για κάθε είδος ηχητικού κύματος, το μήκος κύματος δίνεται από τη σχέση

$$c = lf \quad (8)$$

Για τις συχνότητες που χρησιμοποιούνται συνήθως για να επηρεάσουν χημικές διαδικασίες(20-50 Hz), τα παραγόμενα μήκη κύματος εντός της μάζας του υγρού, κυμαίνονται από 7.5 ως 3.0 cm. Αυτά τα μήκη κύματος, είναι σαφώς μεγαλύτερα από το μήκος των δεσμών, γι'αυτό και τα ηχοχημικά φαινόμενα δεν είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αντιδραστηρίων και κυμάτων, όπως στην περίπτωση της φωτοχημείας³¹.

2.3 Οι υπέρηχοι στη χημεία

Η υπερηχητική ηχοβόληση των υγρών προκαλεί υψηλής ενέργειας χημικές αντιδράσεις, οι οποίες συχνά πραγματοποιούνται με την ταυτόχρονη εκπομπή φωτός. Η μελέτη των χημικών επιδράσεων των υπερήχων είναι μία ταχύτατα εξελισσόμενη ερευνητική περιοχή^{36,37,38,39,40,41,42}. Μερικές από τις πιο πρόσφατες εφαρμογές της ηχοχημείας είναι στη σύνθεση και την τροποποίηση οργανικών και ανόργανων υλικών^{43,44,45,46,47}. Υπέρηχοι υψηλής έντασης μπορούν να προκαλέσουν ένα ευρύ φάσμα χημικών και φυσικών επιπτώσεων. Οι χημικές επιδράσεις των υπερήχων εντοπίζονται σε τρεις περιοχές: Στην ομογενή ηχοχημεία των υγρών, στην ετερογενή ηχοχημεία συστημάτων υγρού-υγρού,

υγρού-στερεού και στην ηχοκάταλυση^{48,49,50,51}. Οι εφαρμογές των υπερήχων στη χημεία των υλικών εντοπίζεται σε όλες τις παραπάνω κατηγορίες. Οι φυσικές επιδράσεις των υψηλής έντασης υπερήχων, οι οποίοι συχνά έχουν χημικά αποτελέσματα, περιλαμβάνουν τη μεταφορά μάζας, γαλακτωματοποίηση, θέρμανση του κύριου όγκου και μία ποικιλία επιδράσεων στα στερεά.

Η επίδραση των υπερήχων στη συνθετική χημεία, μπορεί να απεικονιστεί σε τέσσερα διαφορετικά είδη αντιδράσεων:

1. Αντιδράσεις οι οποίες περιλαμβάνουν μέταλλα, ή επιφάνειες στερεών.

Υπάρχουν δύο τύποι αντιδράσεων οι οποίες περιλαμβάνουν μέταλλα. Στην πρώτη το μέταλλο είναι το αντιδραστήριο και καταναλώνεται κατά τη διαδικασία και στη δεύτερη το μέταλλο έχει το ρόλο του καταλύτη. Σε γενικές γραμμές, ο παραμικρός καθαρισμός των μεταλλικών επιφανειών ενισχύει τη χημική τους δραστηριότητα, ωστόσο η συνθήκη αυτή δεν ερμηνεύει ικανοποιητικά την έκταση της επίδρασης των υπερηχοχημείας στην δραστηριότητα αυτών. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι μέσω της υπερήχησης απομακρύνονται δραστικές ενδιάμεσες ενώσεις ή προϊόντα, καθαρίζοντας τις μεταλλικές επιφάνειες, καθιστώντας τις με αυτόν τον τρόπο πρόσφορες για την αντίδραση. Άλλες ερμηνείες, βασίζονται στην πιθανότητα, της προώθησης αντιδράσεων μεταφοράς μονήρων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια.

2. Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν σκόνες, ή άλλα υλικά με σωματίδια.

Όπως ακριβώς με τις αντιδράσεις στις μεταλλικές επιφάνειες, η αποδοτικότητα των ετερογενών αντιδράσεων που περιέχουν αιωρήματα στερεών σε υγρά, θα εξαρτηθεί από τη διατιθέμενη δραστική επιφάνεια και τη μεταφορά μάζας. Η ως τώρα τεχνολογία, προτείνει περιστρεφόμενες συσκευές ανάδευσης και ειδικούς σωλήνες ανάμειξης, για την επεξεργασία των ρευστών κατά την ανάμειξη, την αντίδραση ή τη διάλυση μικρών σωματιδίων σε βιομηχανική παραγωγή. Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαρκέσει πολλές ώρες, μέρες ή ακόμα και βδομάδες, μέχρι να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες. Το βασικό πρόβλημα της συμβατικής περιστροφικής ανάμειξης προκειμένου να διασκορπιστούν στερεά σωματίδια διαμέτρου περίπου 10 μm ή ακόμα μικρότερα σε ένα υγρό, είναι ότι η ο λόγος ανάμειξης και μεταφοράς μάζας αυτών των σωματιδίων σε ένα μέσο φτάνει ένα μέγιστο. Στην πραγματικότητα ο συντελεστής μεταφοράς μάζας K προσεγγίζει μία σταθερή τιμή περίπου στα $0,015 \text{ cm s}^{-1}$ στο νερό και σε υγρά παρόμοιου ιξώδους και δεν μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω όσο και να αυξηθεί η ταχύτητα

περιστροφικής ανάδευσης. Η υπερήχηση λύνει το πρόβλημα αυτό, μέσω της επίδρασης της ενέργειας των υπερήχων στην ανάδευση.

3. Αντιδράσεις παραγωγής γαλακτωμάτων

Οι υπέρηχοι είναι γνωστό ότι παράγουν καλής ποιότητας γαλακτώματα από μίγματα αμιγών υγρών. Η υπερηχητική ομογενοποίηση χρησιμοποιείται εδώ και αρκετά χρόνια στην βιομηχανία τροφίμων για την παραγωγή ντοματοπολτών, μαγιονέζας και άλλων παρόμοιων πολτών. Στη χημεία τόσο εκλεπτυσμένα γαλακτώματα, παρέχονται με πολύ μεγάλη διεπιφάνεια επαφής μεταξύ αμιγών υγρών και έτσι αυξάνεται η πιθανότητα μεγαλύτερης αντίδρασης μεταξύ των φάσεων.

4. Ομογενείς αντιδράσεις

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις επισημαίνεται η μηχανική επίδραση της υπερήχησης στην ενίσχυση της χημικής δραστηριότητας. Ωστόσο υπάρχει μεγάλη ποικιλία από τρόπους με τους οποίους η ακτινοβολήση με υπερήχους, μπορεί να επηρεάσει ομογενείς αντιδράσεις. Για παράδειγμα, η εκπομπή φωτός σε νερό, που εκτίθεται σε υπερήχηση (ηχοβόληση), κατακρύμνιση υγρών αλκανίων, την απελευθέρωση ιωδίου από υδατικό ιωδιούχο νάτριο ή την επιτάχυνση ομογενών αντιδράσεων διαλύτωσης³¹

3 Ακουστική σπηλαίωση

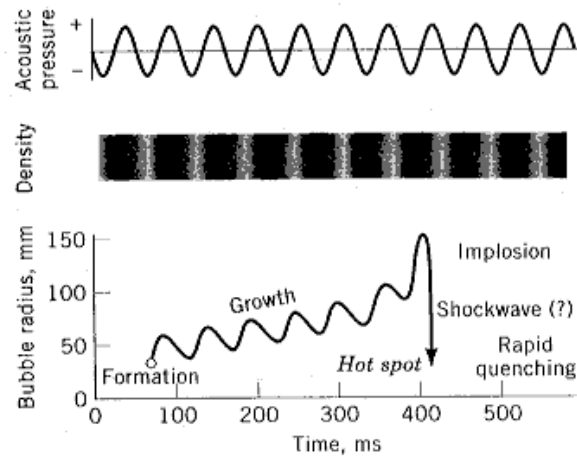
Οι χημικές συνέπειες των υψηλής έντασης υπερήχων, δεν προέρχονται από την αλληλεπίδραση των ακουστικών κυμάτων και του υλικού σε μοριακό, ή ατομικό επίπεδο. Το μήκος κύματος των ακουστικών κυμάτων είναι πολύ μεγαλύτερο από τις μοριακές διαστάσεις, γι αυτό και δεν υπάρχει απευθείας αλληλεπίδραση μεταξύ υπερήχων και χημικών ειδών⁵².

Πράγματι, σε υγρά ηχοβλούμενα με υψηλής έντασης υπέρηχο, η ακουστική σπηλαίωση (σηματισμός, ανάπτυξη και κατάρρευση της φυσαλίδας)⁴⁵ εξασφαλίζει των πρωταρχικό μηχανισμό για τα ηχοχημικά φαινόμενα.

Ο υπέρηχος μπορεί να οδηγήσει μεταλλικά σωματίδια σε σύγκρουση σε τόσο μεγάλες ταχύτητες όπου αυτά τελικά λιώνουν έχοντας την ικανότητα να δημιουργήσουν μικροσκοπικές φλόγες σε κρύα υγρά. Αυτά τα χημικά φαινόμενα που προκαλούνται από τους υπερήχους, προκύπτουν από φυσικές διεργασίες οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν, να επεκτείνουν και να καταστρέψουν φυσαλίδες που περιέχουν αέρα ή

ατμό. Επιπρόσθετα, η διεπιφανειακή περιοχή γύρω από τις φυσαλίδες σπηλαίωσης έχει πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις και ενδεχομένως, βαθμίδες ηλεκτρικού πεδίου. Κίνηση υγρού στην περιοχή αυτή, δημιουργεί επίσης πολύ μεγάλες βαθμίδες διάτμησης και τάσης. Αυτές προκαλούνται από την ταχεία ροή των μορίων του διαλύτη γύρω από τη φυσαλίδα σπηλαίωσης όπως και τα κρουστικά κύματα που δημιουργούνται κατά την κατάρρευση. Αυτά τα φυσικά φαινόμενα, έχουν ιδιαίτερη σημασία στην εφαρμογή της ηχοχημείας σε πολυμερή. Η υπερηχητική σπηλαίωση σε συστήματα υγρών-στερεών παράγει επίσης υψηλής έντασης φαινόμενα.

Τα υπερηχητικά κύματα όπως όλα τα κύματα αποτελούνται από κύκλους συμπίεσεων και αραιώσεων. Ο κύκλος της συμπίεσης ασκεί μία θετική πίεση στο υγρό, ωθώντας τα μόρια να πλησιάσουν το ένα το άλλο. Οι κύκλοι της αραιώσης ασκούν αρνητική πίεση, απομακρύνοντας τα μόρια μεταξύ τους. Κατά τη διάρκεια ενός κύκλου αραιώσης ένα ηχητικό κύμα με ικανοποιητική ένταση, μπορεί να δημιουργήσει φυσαλίδες. Ένα υγρό συγκρατείται από ελκτικές δυνάμεις οι οποίες μπορούν να καθορίσουν τις δυνάμεις εφελκυσμού του. Προκειμένου να σχηματιστεί μία φυσαλίδα, απαιτείται μία μεγάλη αρνητική πίεση σε συνδυασμό με έναν κύκλο αραιώσης του ηχητικού κύματος, προκειμένου να υπερνικήσει το υγρό τις δυνάμεις εφελκυσμού. Το ποσό αρνητικής πίεσης που απαιτείται εξαρτάται από το είδος και την καθαρότητα του υγρού. Για πραγματικά καθαρά υγρά, οι δυνάμεις εφελκυσμού είναι τόσο μεγάλες όπου οι διαθέσιμες γεννήτριες υπερήχων δεν μπορούν να δημιουργήσουν αρκετά αρνητικές πιέσεις για να σχηματιστούν



εικόνα 2 : παροδική ακουστική σπηλαιώση: Η βάση της ηχοχημείας και της ηχοφώτισης.

φουσαλίδες. Στο καθαρό νερό για παράδειγμα απαιτούνται περισσότερες από 1000 ατμόσφαιρες αρνητικής πίεσης και προς το παρόν οι πιο ισχυρή γεννήτρια μπορεί να παράγει μόνο περίπου 50 atm αρνητικής πίεσης. Η τάση εφελκυσμού των υγρών ωστόσο, μειώνεται όταν παγιδεύεται αέρας στις ρωγμές μικρών στερεών σωματιδίων. Η επίδραση είναι ανάλογη της μείωσης της τάσης που προκύπτει από ρωγμές σε στερεά υλικά. Όταν μία φουσαλίδα γεμάτη αέρα εκτείθεται σε έναν κύκλο αρνητικής πίεσης ενός ηχητικού κύματος η μειωμένη πίεση κάνει τον αέρα εντός της φουσαλίδας να επεκτείνεται μέχρις ότου η μικρή φουσαλίδα να απελευθερωθεί μέσα στο διάλυμα. Τα περισσότερα υγρά περιέχουν επαρκή ποσότητα μικρών σωματιδίων για να προκαλέσουν σπηλαιώση. Στο νερό της βρύσης αρνητική πίεση μερικών μόνο ατμόσφαιρων δημιουργεί φουσαλίδες. Μία φουσαλίδα σε ένα υγρό είναι εγγενώς ασταθής. Αν η φουσαλίδα είναι μεγάλη θα επιπλεύσει και θα σπάσει στην επιφάνεια. Αν είναι μικρή θα διαλυθεί μέσα στο υγρό. Μία φουσαλίδα ηχοβλούμενη από υπερήχους ωστόσο απορροφά συνεχώς ενέργεια από τους εναλλασσόμενους κύκλους συμπίεσης και αραιώσης του ηχητικού κύματος. Εξαιτίας αυτών οι φουσαλίδες αναπτύσσονται και συμβάλλουν σε μία εντυπωσιακή ισορροπία μεταξύ των ατμών εντός της φουσαλίδας και του υγρού στο εξωτερικό της. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα ηχητικά κύματα θα συντηρήσουν την υπόσταση της κάνοντας τη απλά να ταλαντώνεται σε μέγεθος. Σε άλλες περιπτώσεις το μέσο μέγεθος της φουσαλίδας μεγαλώνει. Η ανάπτυξη της εξαρτάται από την ένταση του ήχου. Υψηλής έντασης υπέρηχοι μπορούν να τη διευρύνουν

τόσο γρήγορα κατά τον κύκλο της αρνητικής πίεσης, όπου δεν έχει την ευκαιρία να συρρικνωθεί κατά τη διάρκεια του θετικού κύκλου πίεσης. Σε αυτή τη διεργασία επομένως οι φυσαλίδες μπορούν να αναπτυχθούν ταχύτατα στα πλαίσια εφαρμογής ενός μονού κύκλου του ήχου. Όταν οι υπέρηχοι είναι χαμηλής έντασης το μέγεθος της φυσαλίδας ταλαντώνεται σε φάση με τους κύκλους πύκνωσης και αραιώσης. Η περιοχή της επιφάνειας της φυσαλίδας είναι ελαφρώς μεγαλύτερη κατά τη διάρκεια των κύκλων αραιώσης από ότι κατά τη διάρκεια των κύκλων συμπίεσης. Εφόσον το ποσό του ατμού που διαχέεται μέσα ή έξω από τη φυσαλίδα, εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφάνειας της, η διάχυση στο εσωτερικό της κατά τη διάρκεια των κύκλων αραιώσης θα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από τη διάχυση κατά τη διάρκεια των κύκλων πύκνωσης. Για κάθε κύκλο ήχου επομένως η φυσαλίδα αυξάνεται λίγο περισσότερο από ότι συρρικνώνεται. Μετά από αρκετούς κύκλους, οι φυσαλίδες μεγαλώνουν αργά. Η αυξανόμενη φυσαλίδα τελικά θα φτάσει ένα κρίσιμο μέγεθος στο οποίο θα απορροφήσει πιο αποδοτικά ενέργεια από τον υπέρηχο. Το κρίσιμο αυτό μέγεθος εξαρτάται από τη συχνότητα του υπερηχητικού κύματος. Στα 20 kHz για παράδειγμα, το μέγεθος της φυσαλίδας είναι μετά βίας 170 μm σε διάμετρο. Σε αυτό το σημείο η φυσαλίδα μπορεί να αναπτυχθεί γρήγορα στα πλαίσια ενός μονού κύκλου του ήχου. Από τη στιγμή που η φυσαλίδα βιώνει μία γρήγορη ανάπτυξη προκαλούμενη είτε από χαμηλής, είτε από υψηλής συχνότητας υπέρηχο, δεν μπορεί πλέον να απορροφά ενέργεια τόσο αποδοτικά από τα ηχητικά κύματα. Χωρίς αυτή τη διοχέτευση ενέργειας η φυσαλίδα δεν μπορεί πλέον να διατηρηθεί. Το υγρό εισέρχεται στο εσωτερικό της και καταρρέει. Η κατάρρευση των φυσαλίδων δημιουργεί ένα ασυνήθιστο περιβάλλον για χημικές αντιδράσεις. Τα αέρια και οι ατμοί στο εσωτερικό της είναι συμπιεσμένοι δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο έντονη θερμότητα η οποία αυξάνει τη θερμοκρασία του υγρού απευθείας, περικυκλώνοντας τη φυσαλίδα και δημιουργώντας τοπικά θερμά σημεία. Τα θερμά αυτά σημεία έχουν θερμοκρασία που προσεγγίζει τους 5000°C. Παρόλο που η θερμοκρασία σε εκείνη την περιοχή είναι απίστευτα υψηλή. Η περιοχή από μόνη της είναι τόσο μικρή που η θερμότητα χάνεται αμέσως, ενώ οι λόγοι θέρμανσης προς ψύξη είναι πάνω από 10¹⁰ K. Γι' αυτό το λόγο σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, η θερμοκρασία του κύριου όγκου του υγρού είναι αυτή της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας. Οι ακριβείς θερμοκρασίες και πιέσεις που δημιουργούνται κατά την κατάρρευση των φυσαλίδων είναι δύσκολο να υπολογιστούν θεωρητικά και να μετρηθούν πειραματικά. Ακόμα αυτές οι ποσότητες είναι θεμελιώδεις για την περιγραφή του δυναμικού της ηχοχημείας. Θεωρητικά μοντέλα που προσεγγίζουν τη δυναμική της κατάρρευσης σε πολλά επίπεδα ακρίβειας έχουν προταθεί. Είναι δύσκολο να περιγραφούν με ακρίβεια τα τελευταία στάδια της

κατάρρευσης. Τα πιο μελετημένα μοντέλα δίνουν θερμοκρασίες χιλιάδων βαθμών Κελσίου, πιέσεις από εκατοντάδες, μέχρι χιλιάδες ατμόσφαιρες και χρόνους θέρμανσης μικρότερους από ένα μs .

Η θερμοκρασία της υπό κατάρρευση φυσαλίδας δεν μπορεί να μετρηθεί με ένα φυσικό θερμόμετρο επειδή η θερμότητα χάνεται πολύ γρήγορα για να μετρηθεί. Ένας τρόπος για να μετρηθεί η θερμοκρασία πειραματικά είναι να παρατηρηθεί ο λόγος στον οποίο γνωστές χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα⁴⁶.



Η υπερηχητική σπηλαιώση σε συστήματα υγρών-στερεών παράγει επίσης υψηλής έντασης φαινόμενα. Η σπηλαιώση, κοντά σε εκτεταμένες διεπιφάνειες υγρού-στερεού είναι πολύ διαφορετική από αυτή σε καθαρά υγρά. Κοντά σε μία στερεή επιφάνεια η κατάρρευση της φυσαλίδας πραγματοποιείται μη σφαιρικά, οδηγώντας υψηλής ταχύτητας πίδακες υγρού στην επιφάνεια και δημιουργώντας κρουστικά κύματα, καταστρέφονται στην επιφάνεια (εικόνα 1). Επειδή το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης ενέργειας, μεταφέρεται στον επιταχυνόμενο πίδακα υγρού, και όχι στα τοιχώματα της φυσαλίδας, μπορεί να προσεγγίσει ταχύτητες εκατοντάδων μέτρων ανά δευτερόλεπτο. Επιπρόσθετα τα κρουστικά κύματα που δημιουργούνται από την κατάρρευση της φυσαλίδας στο υγρό, μπορούν επίσης να προκαλέσουν ζημιά ή και τον κατακερματισμό, εύθραυστων υλικών.

Η πρόσπτωση, των μικροπηδάκων υγρού και των κρουστικών κυμάτων στην επιφάνεια, προκαλεί τοπική διάβρωση η οποία είναι υπεύθυνη για τον υπερηχητικό καθαρισμό και

πολλά ηχοχημικά φαινόμενα σε ετερογενείς αντιδράσεις. Η διεργασία αυτή παίζει σημαντικό ρόλο σε φαινόμενα διάβρωσης μετάλλων και μηχανημάτων. Τέλος κατά την ηχοβόληση συστημάτων υγρών-σκονών το φαινόμενο της σπηλαίωσης και οι πίδακες υγρού που δημιουργούνται, μπορούν να επιταχύνουν τα στερεά σωματίδια σε υψηλές ταχύτητες^{53, 54}. Οι διασωματιδιακές συγκρούσεις που δημιουργούνται, μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες αλλαγές στην μορφολογία της επιφάνειας, τη σύνθεση και τη δραστηριότητα τους.⁵¹

4 Εφαρμογή των υπερήχων στην Παρασκευή νανοσωματιδίων

Οι πρόσφατες εξελίξεις στα νανοδομημένα υλικά, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθόδων, οι οποίες παρέχουν έλεγχο του μεγέθους, της μορφολογίας και της νανο-μικρο δομής τους. Η χρησιμοποίηση υπερήχων υψηλής έντασης είναι ένας ευέλικτος τρόπος σύνθεσης νανοδομημένων υλικών, τα οποία δεν μπορούν πάντα να παρασκευαστούν με τις συμβατικές μεθόδους. Τα φυσικά φαινόμενα τα οποία συνοδεύουν τους υπερήχους και στην ύπαρξη των οποίων βασίζεται η χρήση των υπερήχων, όπως προαναφέρθηκε είναι το φαινόμενο της σπηλαίωσης και της νεφελωματοποίησης. Η ακουστική σπηλαίωση, δημιουργεί, ακραίες συνθήκες στο εσωτερικό της φυσαλίδας, που καταστρέφεται και λειτουργεί ως βάση των περισσότερων ηχοχημικών φαινομένων στα υγρά ή σε συστήματα υγρών-στερεών. Νεφελωματοποίηση είναι το φαινόμενο της δημιουργίας, νέφους από το πέρασμα των υπερήχων διαμέσου ενός υγρού, καθώς προσπίπτουν σε μία επιφάνεια υγρού-αερίου. Η νεφελωματοποίηση αποτελεί και τη βάση της υπερηχητικής σπρέι πυρόλυσης (USP) η οποία περιλαμβάνει τις επακόλουθες αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται κατά τη θέρμανση σταγονιδίων νέφους. Η σπηλαίωση, που επιφέρει η ηχοχημεία παρέχει μία μοναδική αλληλεπίδραση μεταξύ ενέργειας και υλικού, με θερμά σημεία στο εσωτερικό των φυσαλίδων, θερμοκρασίας 5000 K και πιέσεων 1000bar, λόγοι θέρμανσης και ψύξης μεγαλύτεροι από 10^{10} K^{-1} , συνθήκες οι οποίες επιτρέπουν την πρόσβαση σε ένα εύρος χημικών αντιδράσεων, μη προσβάσιμο υπό άλλες συνθήκες, για την παραγωγή μίας ποικιλίας ασυνήθιστων νανοδομημένων υλικών.

Η επιστήμη της νανοτεχνολογίας έχει εξαπλωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό τις τελευταίες 3 δεκαετίες και πρόσφατες εξελίξεις στα νανοδομημένα υλικά άνοιξαν νέες ευκαιρίες για εναλλακτικές εφαρμογές στην ηλεκτρονική, στην κατάλυση, στη χημεία των υλικών, ακόμα και στη βιολογία. Υλικά σε μέγεθος νανομέτρου συχνά εμφανίζουν ιδιότητες διαφορετικές από εκείνες των ομολόγων τους από τα οποία προέρχονται, εν μέρει επειδή, τόσο μικρά

συσσωματώματα έχουν ηλεκτρονικές δομές υψηλής πυκνότητας καταστάσεων, χωρίς να έχουν ακόμα συνεχόμενες ζώνες. Νανοδομημένα υλικά έχουν παρασκευαστεί με ποικιλία συνθετικών μεθόδων, όπως τεχνικές ατμών φάσης (πχ. εξάτμιση λιωμένων μετάλλων, αποσύνθεση πτητικών οργανομεταλλικών ενώσεων με πυρόλυση με λέιζερ), μεθόδους υγρής φάσης (πχ. αναγωγή μεταλλικών αλλογονιδίων με ποικιλία ισχυρών αναγωγικών, τεχνικές σε κolloειδή, με ελεγχόμενη πυρήνωση) και προσεγγίσεις ανάμεικτων φάσεων. Θα μπορούσε μάλιστα κάποιος να ισχυριστεί ότι από το ποια μέθοδος θα επιλεγεί, θα καθοριστεί και ο βαθμός επιτυχίας, ή αποτυχίας της σύνθεσης των νανοσωματιδίων, αφού οι φυσικές ιδιότητες και οι εφαρμογές των νανοδομημένων σωματιδίων εξαρτώνται άμεσα από τον τρόπο παρασκευής τους. Η σημασία της επιλογής της κατάλληλης διαδικασίας σύνθεσης αποτελεί κινητήριο δύναμη για την ανάπτυξη νέων μεθόδων για πολλές δεκαετίες. Με αυτόν τον τρόπο πολλοί επιστήμονες επεδίωξαν την εύρεση μεθόδων ευέλικτων και γενικών συνθετικών μεθόδων, εύκολα προσαρμόσιμων για την παραγωγή ποικιλίας νανουλικών. Από όλες τις προσεγγίσεις η χρήση των υπερήχων για τη σύνθεση υλικών, έχει εξετασθεί εντατικά μέσα στα χρόνια και πλέον είναι τοποθετημένοι σαν ένα από τα πιο ισχυρά εργαλεία για τη σύνθεση νανοϋλικών.

Η χημεία έχει να κάνει με την αλληλεπίδραση μεταξύ ενέργειας και υλικού, καθώς οι χημικές αντιδράσεις για να πραγματοποιηθούν απαιτούν κάποια μορφή ενέργειας (πχ. θερμότητα, φως, ακτινοβολία, ηλεκτρικό δυναμικό, κλπ). Ο ακριβής έλεγχος των χημικών αντιδράσεων είναι το κλειδί για την επιτυχή σύνθεση των νανοσωματιδίων, αλλά ακόμα, τέτοιου είδους έλεγχος είναι ακόμα περιορισμένος στον έλεγχο κάποιων παραμέτρων που επηρεάζουν τις αντιδράσεις, όπως ο χρόνος, η εισροή ενέργειας και η πίεση. Αυτές οι παράμετροι ωστόσο είναι ελεγχόμενοι σε ορισμένο βαθμό, ο οποίος εξαρτάται από την πηγή της ενέργειας που έχει επιλεγεί για τις αντιδράσεις. Κάθε τύπος ενέργειας έχει τις δικές του συνθήκες αντίδρασης. Συγκριτικά με τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας, οι υπέρηχοι παρέχουν ασυνήθιστες συνθήκες (για πολύ μικρό χρονικό διάστημα τεράστιες πιέσεις και θερμοκρασίες), οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν με άλλες μεθόδους.

Οι ακραίες αυτές συνθήκες που δημιουργούνται κατά την ακουστική σπηλαίωση προκαλούν την εκπομπή φωτός. Αυτό το ενδιαφέρον φυσικό φαινόμενο γνωστό ως ηχοφωταύγεια πρωτοπαρατηρήθηκε κατά την ηχοβόληση νερού το 1934 από τους Frenzel και Schultes και στη συνέχεια ερευνηθήκε συστηματικά από πολλές ερευνητικές ομάδες. Εξαιτίας της παροδικότητας της παροδικής φύσης του φαινομένου της σπηλαίωσης η ηχοφωταύγεια χρησιμοποιήθηκε σαν μέθοδος φασματοσκοπίας προκειμένου να

εξερευνηθούν οι συνθήκες (πχ. θερμοκρασία και πίεση) κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης ενός συστήματος.

Υπάρχει ποικιλία ηχοχημικών συσκευών διαθέσιμων στο εμπόριο σε πολλά σχέδια. Υπερηχητικά λουτρά καθαρισμού, απευθείας- βύθισης ηχόδια και αντιδραστήρες ροής είναι από τις πιο γνωστές. Τα λουτρά καθαρισμού, αν και είναι ανεπαρκούς έντασης για τις περισσότερες εφαρμογές, είναι χρήσιμα στις αντιδράσεις υγρού-στερεού, με στερεά δραστικά, που όμως αδρανοποιούνται εύκολα (πχ. Li, Mg). Μία τυπική συσκευή εργαστηριακής κλίμακας, αποτελείται από έναν αισθητήρα ο οποίος εισάγεται απευθείας σε ένα θερμοστατούμενο γυάλινο αντιδραστήρα με εισόδους και εξόδους για αέριο.

Η σπηλαίωση πραγματοποιείται πάνω από ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα συχνοτήτων, από μερικές δεκάδες Hz, έως δεκάδες MHz. Πάνω από αυτό το εύρος, το εγγενές ιξώδες των υγρών, εμποδίζει την πραγματοποίηση της σπηλαίωσης. Τα περισσότερα υψηλής έντασης ηχόδια, λειτουργούν στα 20, ή στα 40 kHz και υπάρχει ειδικός εξοπλισμός για λειτουργία σε μερικά kHz έως τα μερικά MHz. Σε γενικές γραμμές, οι φυσικές επιδράσεις των υπερήχων, (γαλακτοματοποίηση και καταστροφή επιφανειών) είναι πιο έντονα σε χαμηλές συχνότητες. Οι χημικές επιδράσεις των υπερήχων, εξερευνήθηκαν για πολλά χρόνια στο νερό^{55,56,57,58}. Η ηχοβόληση υδατικών διαλυμάτων παράγει ελεύθερες, φαινόμενο το οποίο έχει μελετηθεί αρκετά. Τα κύρια προϊόντα της ηχόλυσης είναι οι ρίζες H· και OH·⁵⁷. Οι ρίζες αυτές μπορούν να ξαναενωθούν μεταξύ τους επιστρέφοντας στην αρχική τους μορφή, ή να ενωθούν παράγοντας H₂ και H₂O₂. Μπορούν επίσης να δώσουν και HO₂ αν ενωθούν με O₂. Αυτά τα ισχυρά οξειδωτικά και αναγωγικά χρησιμοποιούνται σε πολλές ηχοχημικές αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα.

Μεγάλες βελτιώσεις στην ηχοχημεία, έχουν επιτευχθεί με τη χρήση λιγότερο πτητικών οργανικών υγρών, έτσι ώστε το περιεχόμενο των φυσαλίδων, να αποτελείται κυρίως από τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια και όχι από τον διαλυμένο ατμό.

4.1 Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων σωματιδίων

Η ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων (Au, Ag, Pt, and Pd) έχει εξερευνηθεί από κάποιες ερευνητικές ομάδες. Η ηχοχημική αναγωγή των ευγενών μετάλλων, έχει πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών μεθόδων αναγωγής, διότι δεν απαιτείται η χρήση αναγωγικού μέσου, οι λόγοι αντίδρασης είναι γρήγοροι σε λογικά επίπεδα και παράγονται αρκετά μικρά σωματίδια^{59,60,61,62,63,64}. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, η ηχόλυση του νερού είναι υπολογίσιμη σε αυτές της αναγωγές. Οι παραγόμενες ρίζες υδρογόνου, θεωρείται πως έχουν αναγωγική δράση. Συχνά οργανικά πρόσθετα (πχ. 2-

προπανόλη, ή επιφανειοδραστικές ουσίες) προστίθενται για να παράξουν δευτερεύουσα είδη ριζών, τα οποία, προωθούν σημαντικά την αναγωγή.

Ποικίλα μεταλλικά κolloειδή, έχουν παρασκευαστεί μέσω της ηχοχημικής οδού από πολλές ερευνητικές ομάδες⁶⁵. Μεταξύ αυτών ο Grieser και οι συνεργάτες του διεξήγαγαν μία συστηματική μελέτη, πάνω στην ηχοχημική αναγωγή, προκειμένου να ανακαλύψουν τον πολύπλοκο μηχανισμό αναγωγής και να κατανοήσουν την επιρροή της κάθε παραμέτρου (πχ. συγκέντρωση, συχνότητα των υπερήχων και τα διαφορετικά οργανικά πρόσθετα) στο μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων^{66,67,68,69}.

Νανοδομημένα μεταλλικά σωματίδια αρχικά παρασκευάστηκαν σε μη υδατικά διαλύματα. Ο Suslick και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μία πρωτότυπη διαδικασία παρασκευής άμορφων νανοσωματιδίων σιδήρου και κolloειδή σωματίδια σιδήρου. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης σταθεροποιητές (πχ. polyvinyl-pyrrolidone) προκειμένου να παγιεύσουν τα αποσυντεθημένα νανοσυμπλέγματα σιδήρου να σχηματίσουν αγγλομερή, καταλήγοντας με αυτό τον τρόπο σε κolloειδή νανοσωματίδια.

Οι φυσικές επιδράσεις των υπερήχων, συχνά χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση νανοσωματιδίων στην επιφάνεια υποστρωμάτων. Ο Gedanken και οι συνεργάτες του ανέφεραν την ηχοχημική εναπόθεση in-situ παρασκευασμένων ευγενών μεταλλικών νανοσωματιδίων σε ποικίλα υποστρώματα. (πχ. silica, άνθρακα, ή πολυμερή)^{68,70,71,72}. Αυτή η ηχοχημική διεργασία, μειώνει σημαντικά το χρόνο αντίδρασης, επιτυγχάνοντας ομοιόμορφη επικάλυψη των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα. Επίσης ευγενή μέταλλικά νανοσωματίδια μπορούν εύκολα να προσδεθούν σε διάφορα υποστρώματα, χωρίς να επηρεάσει της ιδιότητες της επιφάνειας μέσω αυτής της διαδικασίας⁵².

4.2 Ηχοηλεκτροχημική σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων

Η παλμική ηχοηλεκτροχημική μέθοδος, η οποία συνδυάζει την ηχοχημεία και την ηλεκτροχημεία, έχει αποδειχθεί ότι είναι μία μέθοδος απλή, γρήγορη και αποτελεσματική στο σχηματισμό ελεγχόμενου μεγέθους ποικίλων νανοϋλικών. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εφαρμογή ενός ηλεκτρικού παλμού προκειμένου να πραγματοποιηθεί η πυρήνωση και η εναπόθεση των σωματιδίων χρυσού, στο ηχόδιο από τιτάνιο, το οποίο λειτουργεί τόσο σαν κάθοδος, όσο και σαν γεννήτρια υπερήχων. Στη συνέχεια με έναν παλμό υπερηχητικού κύματος, τα εναποτιθέντα προϊόντα στην ελεύθερη επιφάνεια του ηχοδίου, που είναι βυθισμένη περίπου 2 εκατοστά εντός του ηλεκτροχημικού κελλιού, απομακρύνονται με τη μορφή νανοσωματιδίων. Το περιφερειακό τμήμα του ηχοδίου, που είναι βυθισμένο στο διάλυμα, είναι μονωμένο, έτσι ώστε να είναι εφικτή η εναπόθεση, μόνο στην κάτω επιφάνεια του, στο τμήμα από το οποίο γίνεται και η υπερήχηση,

προκειμένου, να αποσπώνται, βίαια τα εναποτιθέμενα σωματίδια αναγμένα πλέον στο διάλυμα. Η μέθοδος αυτή έχει τα πλεονεκτήματα της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης και της υπερήχησης και υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου του σχήματος και του μεγέθους των αποκτιθέντων νανοσωματιδίων, απλά προσαρμόζοντας μία ποικιλία παραμέτρων, όπως την πυκνότητα έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος, το χρόνο εναπόθεσης, το χρόνο υπερήχησης καθώς και τους σταθεροποιητές που θα χρησιμοποιηθούν. Επιπλέον απουσία αναγωγικού μέσου τα σωματίδια, δεν μπορούν να αναπτυχθούν περεταίρω με τη διακοπή του ηλεκτρικού ρεύματος. Τις τελευταίες δεκαετίες υπήρχε ραγδαία στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Τα νανοσωματίδια έχουν πολλές εφαρμογές σε πολλά πεδία. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων τα οποία εμφανίζουν ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες, αρκετά διαφοροποιημένες από αυτές της αντίστοιχης μακροσκοπικής τους μεταλλικής φάσης, και λόγω αυτού και διαφορετικές προοπτικές εφαρμογής σε πεδία όπως η οπτική, μικροηλεκτρονική, κατάλυση μηχανική και αποθήκευση πληροφοριών. Οι ιδιότητες που αποκτούν οφείλονται κυρίως στον μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο που έχουν.

Ο Aquil και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει την εφαρμογή της ηχοηλεκτροχημικής μεθόδου για την παρασκευή νανοσωματιδίων χρυσού, στην οποία, ένα παλμός ρεύματος ακολουθείται από έναν παλμό υπερήχων. Στη μέθοδο του πρόσθεσε επίσης υδατοδιαλυτά μακρομόρια, όπως α,ω -dihydroxy-poly(ethylene oxide)MPEO-SH και α,ω -dihydroxy- ω -poly(ethylene oxide)disulfide(PEO disulfide). Ο Q.Shen και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μία παλμική ηχοηλεκτροχημική μέθοδο για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού, χωρίς τη χρήση σταθεροποιητών. Ο Yu-Chuan και η ομάδα του χρησιμοποίησαν την ηλεκτροχημική μέθοδο ORC η οποία ακολουθούνταν από μία ηχοηλεκτροχημική αναγωγή για την παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού, χωρίς τη χρήση σταθεροποιητών.

4.3 Παράμετροι που ελέγχουν το σχηματισμό των νανοσωματιδίων

Υπάρχουν αρκετές πειραματικές σταθερές οι οποίες εμπλέκονται στο σχηματισμό των νανοσωματιδίων μέσω της ηχοηλεκτροχημικής οδού, επηρεάζοντας το μέγεθος των σωματιδίων και την απόδοση της διεργασίας. Οι σταθερές αυτές αναλύονται παρακάτω.

- Η θερμοκρασία του λουτρού

Η ανάπτυξη των κρυστάλλων πραγματοποιείται σε πιο αργούς ρυθμούς σε χαμηλές θερμοκρασίες, παράγοντας σωματίδια μικρότερου μεγέθους στις θερμοκρασίες αυτές. Από την άλλη στις υψηλές θερμοκρασίες η ποσότητα των πουδρών που αποκτώνται είναι πολύ

μικρές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της αναδιάλυσης των νανοσωματιδίων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε γενικές γραμμές επομένως για την απόκτηση μικρών σωματιδίων σε υψηλές αποδόσεις είναι απαραίτητο να διατηρούνται χαμηλές θερμοκρασίες στο σύστημα.

- Πυκνότητα ρεύματος

Η πυκνότητα του ρεύματος μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των κρυστάλλων προς δύο κατευθύνσεις. Σε χαμηλά ρεύματα θα αναμένονταν μικρότερο μέγεθος αποδιδόμενο στη χαμηλή ποσότητα εναποτιθέντος υλικού. Ωστόσο τα χαμηλής έντασης ρεύματα δίνουν περισσότερο χρόνο για την πραγματοποίηση της ατομικής διάχυσης και το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία κρυστάλλων μεγαλύτερου μεγέθους. Εξαιρώντας λίγες μόνο αναφορές, στις οποίες αύξηση της έντασης του ρεύματος παρήγαγε κρυστάλλους μεγαλύτερου μεγέθους, ή ακόμα σωματίδια που είχαν αγγλομεριστεί, οι περισσότεροι συγγραφείς καταλήγουν στο ότι αυξάνοντας την ένταση του ρεύματος, δημιουργούνται μικρότεροι κρύσταλλοι και ταχύτερη πυρήνωση. Έχει επίσης βρεθεί ότι η πυκνότητα του ρεύματος επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας, από τη στιγμή που σε υψηλά ρεύματα μπορούν να πραγματοποιηθούν δευτερογενείς αντιδράσεις, μειώνοντας το ποσό των νανοσωματιδίων. Ένα είδος τέτοιας αντίδρασης είναι η αναγωγή του νερού, ένας από τους κυριότερους λόγους μικρών αποδόσεων καθόδου.

- Η διάρκεια του παλμού ρεύματος

Η υπερηχοηλεκτροχημική μέθοδος υπαγορεύει ότι η εναποθεθείσα ποσότητα θα πρέπει να απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της περιόδου κάθε υπερηχητικού παλμού και γι' αυτό μόνο νέοι πυρήνες θα πρέπει να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του παλμού ρεύματος για την πραγματοποίηση της εναπόθεσης. Όσο το μήκος του παλμού αυτού αυξάνεται τόσο αυξάνεται και ο σχηματισμός σταθερών μεταλλικών πυρήνων στην επιφάνεια του ηχόδιου. Γι' αυτό το λόγο για την απόκτηση κρυστάλλων μικρού μεγέθους απαιτείται μικρός παλμός εναπόθεσης.

- Η ένταση των υπερήχων

Η ένταση του υπερηχητικού παλμού θα πρέπει να είναι επαρκής για την απομάκρυνση ολόκληρης της εναποθεθείσας ποσότητας από την επιφάνεια του ηχόδιου χωρίς να αφήνει υπολείμματα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την περαιτέρω ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τη διάρκεια του επόμενου παλμού ρεύματος. Περαιτέρω αύξηση της έντασης δεν αναμένεται να επηρεάζει σημαντικά την ανάπτυξη των κρυστάλλων και επιπλέον διοχέτευση ενέργειας, απλά είναι περιττή. Ωστόσο

πρέπει να σημειωθεί ότι οι υπερηχητικοί παλμοί, μπορούν να επηρεάσουν τη μορφολογία και το μέγεθος των νεοσυσταθέντων νανοσκοκωνών στο διάλυμα.

- Η διάρκεια των υπερηχητικών παλμών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η διάρκεια των υπερηχητικών παλμών πρέπει να είναι επαρκής για την απομάκρυνση των μεταλλικών εναποτιθέντων κρυστάλλων από την επιφάνεια του ηχόδιου, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η ηχοηλεκτροαπόθεση υπό συνεχόμενη υπερηχητική ηχοβόληση οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου υλικού.

- Σταθεροποίηση

Στην παλμική ηχοηλεκτροχημεία τα νανοσωματίδια δημιουργήθηκαν αρχικά από καθαρές επιφάνειες. Τέτοιου είδους σκόνες είναι τόσο καλές που μπορούν να μετατραπούν σε αγγλομερή πολύ εύκολα. Η ακουστική ροή που συνδέεται με τη διάδοση των υπερηχητικών κυμάτων στο στερεό αιώρημα είναι επαρκής για τη δημιουργία του φαινομένου του αγγλομερισμού. Πολλοί ερευνητές έχουν επομένως χρησιμοποιήσει πολυμερή ως σταθεροποιητές για την αποτροπή του αγγλομερισμού και τον έλεγχο του σχήματος των νανοσωματιδίων.

5 Κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells)

Σήμερα, τα fuel cells θεωρούνται ευρέως ότι είναι αποτελεσματικές και μη επιβλαβείς για το περιβάλλον πηγές ισχύος, που προσφέρουν πολύ υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας και ενεργειακή απόδοση σε σύγκριση με οποιαδήποτε άλλη τρέχουσα συσκευή αποθήκευσης ενέργειας. Fuel cells κατά συνέπεια θεωρούνται οι ελπιδοφόρες ενεργειακές συσκευές για τομείς μεταφοράς, ή στατικούς^{73,74,75,76}. Το fuel cell είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που λειτουργεί σε διάφορες θερμοκρασίες (εως 1000 °C) που μετατρέπει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου (π.χ. υδρογόνο) και ενός οξειδωτικού (αέρας ή καθαρό οξυγόνο) παρουσία καταλύτη σε νερό, θερμότητα και ηλεκτρισμό. Επιπλέον, η ενέργεια που παράγεται από ένα fuel cell εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα καταλυτικά ηλεκτρόδια και τα υλικά που χρησιμοποιούνται. Υπάρχουν έξι κύριες ομάδες fuel cell διαθέσιμες: (i) κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ή Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) συμπεριλαμβανομένων των Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), (ii) τα Alkaline Fuel Cells (AFC), (iii) τα Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC), (iv) τα Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC), (v) τα Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) και (vi) τέλος τα Microbial Fuel Cell (MFC). Τα PEMFC, AFC, PAFC, και MFC λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 50-200 °C και MCFC και SOFC σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας στο εύρος των 650-1000 °C.

Ο πυρήνας των fuel cells αποτελείται από ένα μη αγώγιμο ηλεκτρολυτικό υλικό που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια την άνοδο και την κάθοδο⁷⁷. Το καύσιμο και το οξειδωτικό τροφοδοτούνται συνεχώς από την ανοδικές και καθοδικές πλευρές αντίστοιχα. Στην πλευρά της ανόδου το καύσιμο διασπάται σε ιόντα και ηλεκτρόνια. Το μονωτικό υλικό του ηλεκτρολύτη επιτρέπει μόνο στα ιόντα να ρέουν από την ανοδική και την καθοδική πλευρά. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται στην άνοδο, ρέουν προς την κάθοδο, μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Ο ανασυνδυασμός των ιόντων με οξειδωτικό πραγματοποιείται στην κάθοδο για το σχηματισμό νερού. Αντίθετα με την ηλεκτρόλυση νερού, η πολικότητα του fuel cell στην άνοδο είναι αρνητική και στην κάθοδο θετική⁷⁶. Με τη χρήση αυτών των συσκευών επομένως, η αποθηκευμένη χημική ενέργεια του υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό και σε θερμότητα, μέσω της ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Από τον ηλεκτρισμό και την θερμότητα που παράγεται από αυτές, μπορεί στη συνέχεια να προκύψει οποιαδήποτε άλλη μορφή ενέργειας που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος στις καθημερινές ενεργειακές του ανάγκες. Κατά την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρισμού ή θερμότητας) από μία κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, σημαντικότερο ρόλο στην απόδοσή της διαδραματίζει η διαδικασία της κατάλυσης. Η κατάλυση, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, αποτελεί μια διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα κατεξοχήν στη διάσταση του νανομέτρου. Για τον λόγο αυτό σήμερα, η έρευνα πάνω στους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου επικεντρώνεται κυρίως σ' αυτόν τον τομέα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα από την ηλεκτρόλυση του υδρογόνου με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η βασική αυτή ηλεκτροχημική διαδικασία, λαμβάνει χώρα μέσα σε μία διάταξη ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου που περιέχουν και η οποία καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του όγκου τους. Το κυριότερο προϊόν αυτής της διαδικασίας είναι προφανώς το νερό, ενώ παράγονται επίσης και ορισμένα οξείδια του αζώτου, αλλά σε πολύ μικρότερες ποσότητες σε σχέση μ' αυτό. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μόνο ηλεκτρισμού, με τη μορφή συνεχούς ρεύματος, ή για τη συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Παρόλο που οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια σχετικά νέα τεχνολογία, η πρώτη υποτυπώδης διάταξη παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας μέσω της ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου τοποθετείται χρονικά αρκετά πιο παλιά. Συγκεκριμένα, το 1839 ο Άγγλος μηχανικός Sir William Grove κατάφερε να κατασκευάσει μια τέτοια διάταξη, η οποία χρησιμοποιούσε το υδρογόνο ως καύσιμο. Εξαιτίας όμως της έντονης τάσης που υπήρχε τότε να αξιοποιηθούν τα διάφορα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας, το επίτευγμά του δεν μπόρεσε ποτέ να ορθοποδήσει. Έτσι, για έναν και πλέον αιώνα μετά, η

δημιουργία διατάξεων παραγωγής ενέργειας μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού εγκαταλείφθηκε, μέχρι που την δεκαετία του 1950 το ενδιαφέρον γι' αυτές αναζωπυρώθηκε και πάλι. Αιτία γι' αυτό αποτέλεσαν τα διαστημικά προγράμματα Gemini και Apollo της NASA, με τα οποία μελετήθηκε η εφαρμογή των κυψελών καυσίμου για την κάλυψη των αυξημένων ενεργειακών αναγκών που παρουσίαζαν τα διαστημικά της σκάφη. Έτσι επιτεύχθηκε η κατασκευή της πρώτης πρακτικά αξιοποιήσιμης κυψέλης καυσίμου (η οποία ήταν τύπου AFC, όπως θα δούμε και στη συνέχεια) με τη βοήθεια της οποίας το διαστημικό όχημα Apollo 11 προσεδαφίστηκε το 1969 στη Σελήνη. Έκτοτε, οι κυψέλες καυσίμου έχουν εξελιχθεί αρκετά και γίνονται όλο και περισσότερο χρήσιμες στις καθημερινές ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν σήμερα οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, που έχουν κατασκευαστεί, αποτελεί γεγονός, ότι σαν διατάξεις παραγωγής ενέργειας χαρακτηρίζονται από μια ιδιαίτερη πολυμορφία ως προς το είδος των καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιήσουν. Εκτός δηλαδή από το «καθαρό» υδρογόνο, οι περισσότεροι τύποι των κυψελών καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιήσουν πολυάριθμα άλλα υδρογονούχα καύσιμα, χωρίς να μειώνουν σημαντικά την απόδοσή τους σε ισχύ. Παραδείγματα άλλων υδρογονούχων καυσίμων, πλην του «καθαρού» υδρογόνου, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις κυψέλες καυσίμου είναι η μεθανόλη (CH_3OH), η αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$), το φυσικό αέριο, ακόμη και τα διάφορα υγρά ορυκτά καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο, όπως το πετρέλαιο και η βενζίνη. Απαραίτητη πάντως προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση των συγκεκριμένων καυσίμων σ' αυτές, είναι να υπάρχει μια διάταξη μετατροπής τους σε υδρογόνο, έτσι ώστε να μπορούν να διοχετευτούν στο εσωτερικό της κάθε κυψέλης καυσίμου. Η διάταξη αυτή, είναι γνωστή ως αναμορφωτής των υδρογονούχων καυσίμων.

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου πρακτικά χρειάζεται να μετατρέψουν το αρχικό καύσιμο υδρογονανθράκων σε αέριο πλούσιο σε υδρογόνο. Μία επιλογή για τη μετατροπή αυτή, είναι να γίνει έμμεσα σε ένα σύστημα επεξεργασίας καυσίμου, όπως με έναν εξωτερικό καταλύτη αναμόρφωσης με ατμό. Μια άλλη επιλογή είναι να γίνει σε έναν αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις ενός αναμορφωτή χρειάζεται θερμότητα να οδηγήσει στην αντίδραση αναμόρφωσης. Μία μέθοδος να επιτευχθεί η διαδικασία αυτή είναι να τροφοδοτηθούν τα αέρια των καναλιών της ανόδου και της καθόδου στην έξοδο του κελιού σε ένα καυστήρα όπου στον χώρο αυτό καίγεται επιπλέον καύσιμο.

Η θερμότητα που παράγεται στο καυστήρα χρησιμοποιείται στη προθέρμανση του

καυσίμου και του αέρα αλλά και στην θερμότητα που χρειάζεται ο αναμορφωτής. Παρ' όλα αυτά ένας πιο κομψός και πιο αποδοτικός τρόπος να βρεθεί θερμότητα για τη παραπάνω διαδικασία είναι να μεταφερθεί στο εσωτερικό του κελιού. Η καταλυτική αναμόρφωση με ατμό πραγματοποιείται συνήθως στους 1023-1173 K και αυτό είναι εφικτό στις κυψέλες στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών (SOFCs). Επειδή λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και πραγματοποιείται στο εσωτερικό η διαδικασία της αναμόρφωσης ονομάζονται εσωτερικής αναμόρφωσης SOFCs (IR-SOFC, internal reforming SOFC). Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας η θερμοκρασία για την αντίδραση αναμόρφωσης ποικίλει από 40 έως 70% της συνολικής θερμοκρασίας που παράγεται μέσα στη κυψέλη. Έτσι στις IRSOFCs δεν υπάρχει επιπλέον αναμορφωτής καυσίμου και προκύπτει ένας πιο ελκυστικός και αποδοτικός σχεδιασμός της κυψέλης. Τέλος οι απαιτήσεις για επιπλέον αέρα στο κανάλι της καθόδου μειώνονται.

Γενικά υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις για την διαδικασία της εσωτερικής αναμόρφωσης σε μία κυψέλη καυσίμου: η ενσωματωμένη (IIR-integrated internal reforming) και η απευθείας (DIR-direct internal reforming). Στη πρώτη προσέγγιση ο χώρος της αντίδρασης είναι ξεχωριστός αλλά παρακείμενος στην άνοδο και θερμικά αγωγίμος κοντά σε αυτή. Στη τελευταία προσέγγιση το καύσιμο (μεθάνιο) παρέχεται κατευθείαν στη κυψέλη και η αντίδραση γίνεται απευθείας στην άνοδο. Ένα πλεονέκτημα της ενσωματωμένης εσωτερικής αναμόρφωσης είναι ότι ο χώρος που λαμβάνει χώρα η αντίδραση και το περιβάλλον του κελιού δεν έχουν καμία φυσική επίδραση μεταξύ τους. Παρ' όλα αυτά η μετατροπή του μεθανίου σε υδρογόνο δεν πραγματοποιείται σε μεγάλη έκταση όσο στην άμεση περίπτωση. Στην άμεση εσωτερική αναμόρφωση μέρος του ατμού που απαιτείται για την αντίδραση μπορεί να ανακτηθεί από την ηλεκτροχημική αντίδραση του υδρογόνου που πραγματοποιείται στην άνοδο. Λόγω της συνεχόμενης κατανάλωσης του υδρογόνου η ισορροπία της αντίδρασης της αναμόρφωσης μπορεί να επεκταθεί περαιτέρω αυξάνοντας τη μετατροπή του μεθανίου και οδηγώντας έτσι σε αποτελεσματικότερη αξιοποίηση του υδρογόνου. Από την άλλη απαιτείται υλικό ανόδου το οποίο θα έχει καλή καταλυτική δράση για τη περίπτωση της αναμόρφωσης ώστε να επιτευχθεί αποδοτική παραγωγή ισχύος.

Σε ένα SOFC η αναμόρφωση μπορεί να γίνει εσωτερικά, όπου η κατασκευή του κεραμικού ηλεκτροδίου της ανόδου από νικέλιο/ζιρκόνιο παρέχει επαρκή δράση στην αναμόρφωση με ατμό (steam reforming) και στις αντιδράσεις μετατόπισης χωρίς τη χρήση επιπλέον καταλύτη. Ένα πρόβλημα που είναι συνυφασμένο με την απευθείας αναμόρφωση είναι η εναποθεση του άνθρακα στην άνοδο και μεταγενέστερη ηλεκτροκαταλυτική

απενεργοποίηση. Αυτό έχει ως συνέπεια την μείωση της απόδοσης του κελιού αλλά και της αντοχής του. Ο μεγάλος λόγος ατμού προς άνθρακα στους τυπικούς συμβατικούς αναμορφωτές ατμού για να καταστείλουν τον σχηματισμό άνθρακα είναι μη ελκυστικός όταν μειώνεται η ηλεκτρική απόδοση του κελιού από την διάλυση του ατμού του καυσίμου. Παρόλο αυτά, εξελιγμένα υλικά ανόδου επιτρέπουν την εσωτερική άμεση διαδικασία της αναμόρφωσης σε χαμηλούς λόγους ατμού προς άνθρακα δίνοντας σημαντικά πλεονεκτήματα.

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (και γενικότερα κυψέλες άλλου τύπου) προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπως υψηλούς βαθμούς απόδοσης, ευελιξία στη μορφοποίηση της κατασκευής, μηδαμινοί περιορισμοί στη τοποθέτηση και παραγωγή ισχύος με ελάχιστες εκπομπές ρύπων. Συγκρίνοντας με τις κυψέλες των άλλων κατηγοριών, οι SOFC παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια είναι γρήγορες, με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται καταλύτης σε αυτά. Σε υψηλές θερμοκρασίες όμως η επιλογή των υλικών είναι περιορισμένη για λόγους αντοχή υλικών.
- Οι κυψέλες στερεού οξειδίου δεν παρουσιάζουν πρόβλημα στην έκθεση σε μονοξείδιο του άνθρακα. Στη πραγματικότητα υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο. Οι κυψέλες μπορούν να λειτουργήσουν σε σχετικά μεγάλα ποσοστά ακαθαρσιών στο καύσιμο.
- Οι SOFC έχουν τη δυνατότητα χρήσης μεγάλης ποικιλίας καυσίμων. Εκτός από το υδρογόνο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί βενζίνη, αλκοόλες, φυσικό αέριο και πολλά ακόμη. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, καύσιμα προέλευσης υδρογονανθράκων μπορούν να αναμορφωθούν εσωτερικά της κυψέλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μη χρήση εξωτερικού και ίσως ακριβού αναμορφωτή καυσίμου.
- Εκλύουν μεγάλες ποσότητες θερμότητας, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συμπαραγωγή σε συμβατικούς τρόπους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις πρώτες βαθμίδες. Ο συνολικός βαθμός απόδοσης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά εκμεταλλεύοντας την αχρησιμοποίητη θερμότητα του κελιού.
- Λόγω του στερεού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν οι κυψέλες στερεού οξειδίου, ο χειρισμός του ηλεκτρολύτη δεν παρουσιάζει πρόβλημα διαχείρισης (απώλεια υλικού και αλλαγή σύστασης). Σε αντίθεση με κυψέλες υγρών ηλεκτρολυτών, οι SOFC δεν χρειάζονται να αποθηκεύουν επιπλέον ποσότητα ηλεκτρολύτη.

- Λόγω της στερεάς κατάστασης όλων των στοιχείων του κελιού, οι SOFC μπορούν να πάρουν γεωμετρίες αδύνατες σε άλλες περιπτώσεις κελιών. Παρόλο αυτά η κατασκευή των δύσκολων αυτών γεωμετριών αποτελεί τεχνική πρόκληση.
- Τα στοιχεία τους παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα επιμέρους στοιχεία πρέπει να είναι πολύ μικρά για να μειώνονται οι εσωτερικές ηλεκτρικές απώλειες.

Πίνακας 1: Πίνακας με τις συνθήκες λειτουργίας των διάφορων τύπων κυψέλων καυσίμου.

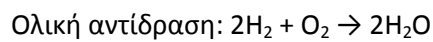
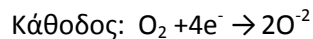
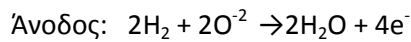
Τύπος κυψέλης καυσίμου	Πυκνότητα Ρεύματος (A/cm ²)	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	Απόδοση Ηλεκτρικής Ισχύος (%)	Ισχύς	Κυριότερες Εφαρμογές
Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)	0.12	Στερεά πολυμερής ιοντική μεμβράνη	50 – 100	40 – 50	50 – 250 kW	Μεταφορές, Ηλεκτροπαραγωγή, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές
Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)	0.2	Υδροξείδιο του καλίου	50 – 200	70	10 – 100 kW	Διάστημα
Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	0.216	Φωσφορικό οξύ	180 – 200	40 – 60	Ως 10 MW (μελλοντικά)	Ηλεκτροπαραγωγή και συμπαραγωγή σε κτηριακές εγκαταστάσεις
Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)	0.16	Τήγμα ανθρακικών αλάτων καλίου και λιθίου	620 – 660	>60	Ως 100 MW (μελλοντικά)	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής
Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)	0.2	Κεραμικό διοξείδιο του ζirkονίου	800 – 1000	>60	Ως 100 MW (μελλοντικά)	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής

5.1 Κυψέλες στερού οξειδίου SOFCs

Όπως και οι κυψέλες καυσίμου MCFC, έτσι και οι κυψέλες καυσίμου SOFC (κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου ή solid oxide fuel cells), παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη απόδοση ηλεκτρικής ισχύος, η οποία υπερβαίνει το 60%. Η παραγόμενη ισχύς που παράγουν οι κυψέλες καυσίμου SOFC, ανέρχεται στα 100kW περίπου. Οι κυψέλες καυσίμου SOFC, χρησιμοποιούν στερεά υλικά σαν ηλεκτρολύτες τους (σκληρά κεραμικά), τα οποία είναι κατασκευασμένα από κράμα οξειδίων του

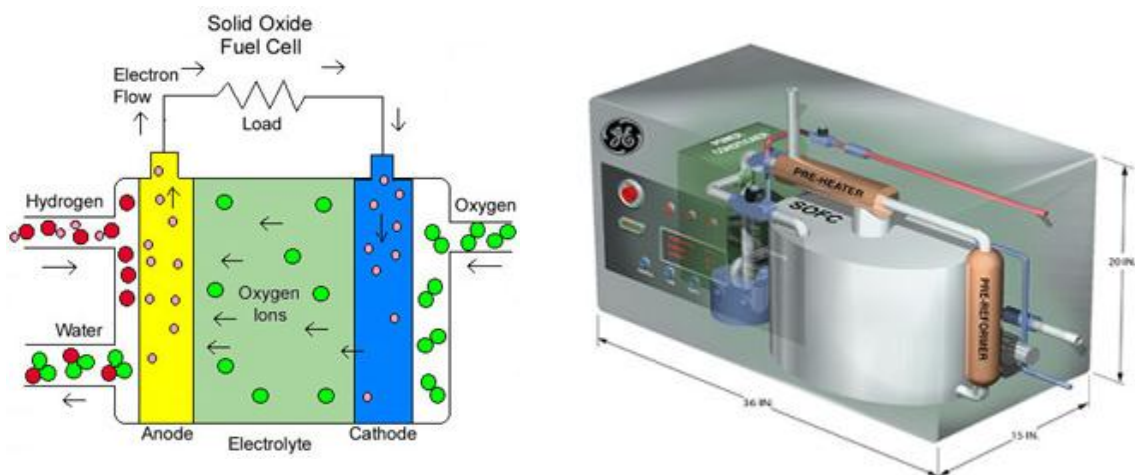
ζirkονίου και του νατρίου. Οι στερεοί αυτοί ηλεκτρολύτες τους, τους δίνουν τη δυνατότητα να λειτουργούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι και 1000°C). Το κατώτατο όμως όριο της φυσιολογικής θερμοκρασίας λειτουργίας τους είναι κι αυτό αρκετά υψηλό και ανέρχεται στους 800°C, γεγονός το οποίο τις καθιστά κατάλληλες μόν για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία τους έχουν

ως εξής:



Οι κυψέλες καυσίμου SOFC αποτελούν τον τελευταίο από τους πέντε σημαντικότερους τύπους κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούνται σήμερα. Εκτός όμως από αυτούς, υπάρχουν και αρκετοί άλλοι διαφορετικού τύπου κυψελών καυσίμου οι οποίοι έχουν κατασκευαστεί και οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας μέσω υδρογόνου. Οι περισσότεροι όμως από αυτούς, παρουσιάζουν προς το παρόν σχετικά χαμηλές επιδόσεις στην λειτουργία τους ή και αρκετά

μεγάλο κόστος στην κατασκευή τους, με αποτέλεσμα να είναι δευτερεύουσας σημασίας και να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές, τουλάχιστον μέχρι την παρούσα φάση της εξέλιξής τους. Γστόσο κάποιοι από αυτούς, παρόλο ότι βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο εξέλιξης, παρουσιάζουν ορισμένα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά, τα οποία τους καθιστούν αρκετά ελπιδοφόρους ως προς την πρακτική χρήση τους στο μέλλον.



Εικόνα 4: Εικόνα λειτουργίας μίας κυψέλης στερεού οξειδίου (SOFC) και μίας κυψέλης καυσίμου που λειτουργεί με μεθανόλη.



Εικόνα 5: Μηχανή αυτοκίνητου τροφοδοτούμενη από συστοιχία κυψελών καυσίμου PEMFC σε σειρά.

5.2 Εφαρμογές των Fuel Cells.

Ένα από τα χαρακτηριστικά των συστημάτων κυψελών καυσίμων είναι ότι η αποδοτικότητά τους μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από το μέγεθος τους. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να αναπτυχθούν μικρές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, με σχετικά υψηλές αποδόσεις, αποφεύγοντας κατά συνέπεια τις υψηλές δαπάνες που συνδέονται με την ανάπτυξη μεγάλων εγκαταστάσεων. Κατά συνέπεια, η αρχική στάσιμη ανάπτυξη εγκαταστάσεων έχει στραφεί σε εγκαταστάσεις ικανότητας κάποιων εκατοντάδων kW έως λίγων MW. Οι μικρότερες εγκαταστάσεις (κάποιες εκατοντάδες kW έως 1 ή 2 MW) μπορούν να εγκατασταθούν κοντά στην κατανάλωση προς διευκόλυνση του χρήστη και είναι κατάλληλες για τη λειτουργία της συμπαραγωγής, δηλαδή να παράγουν ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Οι μεγαλύτερες, διασκορπισμένες εγκαταστάσεις (1 έως 10 MW) είναι πιθανό να χρησιμοποιηθούν για διασκορπισμένη παραγωγή ηλεκτρικής μόνο ενέργειας. Οι εγκαταστάσεις τροφοδοτούνται κυρίως με φυσικό αέριο. Μόλις γίνει η εμπορευματοποίηση αυτών των εγκαταστάσεων και μειωθεί το κόστος, οι κυψέλες καυσίμων θα εξεταστούν για εφαρμογή στις μεγάλες εγκαταστάσεις φορτίου βάσης, λόγω της υψηλής αποδοτικότητάς τους. Οι εγκαταστάσεις φορτίου βάσης θα μπορούσαν να τροφοδοτηθούν με καύσιμα από φυσικό αέριο ή άνθρακα. Τα προϊόντα καυσίμων από μια συσκευή παραγωγής τεχνητών αερίων καυσίμων από άνθρακα, μετά από καθαρισμό, είναι συμβατά για χρήση με τις κυψέλες καυσίμων. Το παρακάτω σχήμα δείχνει ένα συνδυασμό SOFC με gas turbine. Η λειτουργία των πλήρως, ανεξάρτητων, στάσιμων εγκαταστάσεων κυψελών καυσίμων έχει καταδειχθεί χρησιμοποιώντας τις τεχνολογίες των PEFC, PAFC,

MCFC και SOFC. Η πρόσφατη εμπειρία αμερικανών κατασκευαστών πάνω σ' αυτές τις τεχνολογίες κυψελών καυσίμων έχει παράγει σημαντική πληροφόρηση για τα χαρακτηριστικά μεγέθη της λειτουργίας τους. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο εφαρμογές SOFC που λειτουργούν σε περιοχές χρηστών. Και οι δύο μονάδες παρήχθησαν από την εταιρία Siemens Westinghouse Power Corporation, με έδρα στο Ορλάντο, Φλώριδα. Η μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της εταιρίας Westinghouse, που περιέλαβε το πρόγραμμα Westinghouse SOFC, αγοράστηκε πρόσφατα από τη Siemens AG. Η ικανότητα των δύο εγκαταστάσεων είναι αντίστοιχα 25 και 100 kW. Η μονάδα των 25 kW είναι υπό δοκιμή στο πανεπιστήμιο του εθνικούερευνητικού κέντρου κυψελών καυσίμων (National Fuel Cell Research Center) της Καλιφόρνια (Irvine, California). Η μονάδα λειτουργεί χαρακτηριστικά με συνεχές ρεύμα 173 A και ισχύ 21,7 kW. Η μονάδα έχει συμπληρώσει πάνω από 9500 ώρες λειτουργίας (περιλαμβανομένων 5580 ωρών της προηγηθείσας δοκιμής στο South California Highgrove Edison's Station). Μια ενδιαφέρουσα πτυχή των δύο διαδοχικών εγκαταστάσεων στις διαφορετικές περιοχές είναι ότι η μονάδα έμεινε ανενεργή και χωρίς κάποια παρακολούθηση για δύο έτη.

Η μονάδα ονομαστική ισχύος 100 kW και συχνότητας λειτουργίας 50 Hz, λειτουργεί προς το παρόν στην περιοχή NUON District Heating στο Westvoort, στην Ολλανδία. Η μονάδα υποστηρίζεται από την EDB/ELSAM, μια κοινοπραξία ολλανδικών και δανικών επιχειρήσεων διανομής ενέργειας. Η εγκατάσταση ολοκληρώθηκε μέχρι τις 6 Φεβρουαρίου 1998. Από τότε, αυτό το σύστημα έχει λειτουργήσει χωρίς εποπτεία, παραδίδοντας 105 kW ισχύ εναλλασσομένου ρεύματος στο δίκτυο για πάνω από 4000 ώρες. Μόνο η ηλεκτρική αποδοτικότητα είναι 45% ενώ η εγκατάσταση παρέχει επιπλέον θερμική ισχύ 85 kW σε μορφή καυτού νερού σε θερμοκρασία 110°C στο τοπικό σύστημα θέρμανσης της περιοχής. Το σχέδιο εμπορευματοποίησης της Siemens Westinghouse SOFC στρέφεται σε μια αρχική προσφορά υβριδικών εγκαταστάσεων κυψελών καυσίμων και στροβίλων αερίου. Το όλο σύστημα των κυψελών καυσίμων αντικαθιστά την αίθουσα καύσης της μηχανής στροβίλου αερίων⁷⁸.

Το αέριο και ο αέρας από τη μονάδα SOFC χρησιμοποιούνται για την κίνηση μιας MGT για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Αυτό το σύστημα δύο σταδίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι σε θέση να επιτύχει σημαντικά υψηλότερη απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα και θα συμβάλει έτσι στην υλοποίηση ενός συστήματος ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής απόδοσης .



Εικόνα 6: 200 Kw σύστημα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

5.3 Κυψέλες καυσίμου και υπέρηχοι.

Όπως όλα τα fuel cells συνήθως διακρίνονται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται π.χ. τα υλικά των ηλεκτρολυτών και των καταλυτών, αν και η κατασκευή των ηλεκτροδίων fuel cells είναι επίσης διαφορετική σε κάθε περίπτωση, με κύριο στόχο την ανάπτυξη χαμηλού κόστους, υψηλής απόδοσης και ανθεκτικών υλικών. Επί του παρόντος, πρόκειται για πολύ ακριβά συστήματα, χωρίς μεγάλη ανθεκτικότητα. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί τρόποι για να μειωθεί το κόστος τους και παράλληλα να αυξηθεί η απόδοσή τους όπως:

- (1) η μείωση της παροχής καταλύτη (catalyst loading) στα ηλεκτρόδια,
- (2) τη μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων καταλύτη,
- (3) την ανάπτυξη μεταλλικού κράματος ηλεκτροκαταλυτών,
- (4) την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών, χωρίς Pt (Pt-free)
- (5) την χρησιμοποίηση νέων μεθόδων κατασκευής για την σύνθεση καταλυτών και την παραγωγή καλύτερων καταλυτικών αιωρημάτων στα ηλεκτρόδια
- (6) την ανάπτυξη μεθόδων κατασκευής των ηλεκτροδίων fuel cell επιτρέποντας την καλύτερη διασπορά του καταλύτη και τη χρήση του, και τέλος
- (7) την χρησιμοποίηση νέων τεχνικών για την αύξηση της μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Μια από τις πιο ελπιδοφόρες μεθόδους και τεχνικές για την παραγωγική εκτέλεση και αποτελεσματικότητα των fuel cell καταλυτών, ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτικών υλικών είναι η χρήση των υπερήχων.

Όπως έχει αναφερθεί, ως υπέρηχος ορίζεται ένα ηχητικό κύμα με συχνότητα άνω των 16 kHz, με ανώτατο όριο που συνήθως είναι 5 MHz για αέρια και 500 MHz για υγρά κ στερεά. Η εφαρμογή των υπερήχων σε φυσικές και βιολογικές επιστήμες μπορεί να χωριστεί σε δυο

κυρίες ομάδες. Η πρώτη χαμηλής συχνότητας ή ισχύς υπερήχων 20-100 KHz και η δεύτερη, υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικών υπερήχων (2-10 MHz). Ως Ισχύς των υπερήχων θεωρείται η επίδραση των ηχητικών κυμάτων σε ένα μέσο και έχει χρησιμοποιηθεί σε καθαρισμούς, διάτρηση, συγκόλληση, χημικές διεργασίες και γαλακτωματοποίηση .

Κατά τα τελευταία χρόνια η χρήση της ισχύος των υπερήχων έχει βρει ευρεία εφαρμογή στις χημικές και μεταποιητικές βιομηχανίες όπου χρησιμοποιείται για να ενισχύσει και συνθετικές όσο και καταλυτικές διεργασίες και για την παραγωγή νέων προϊόντων.

Αυτή η περιοχή της έρευνας έχει ονομαστεί ηχοχημεία, η οποία αφορά κυρίως τις αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ένα υγρό που οδηγεί σε αύξηση στα ποσοστά αντίδρασης, της απόδοσης των προϊόντων και την διάβρωση των επιφανειών³⁶. Ωστόσο, η πλειονότητα των παρατηρούμενων επιπτώσεων των υπερήχων πάνω στις επιφάνειες και τις χημικές αντιδράσεις αναγνωρίζονται ως οφειλόμενες στο φαινόμενο της σπηλαιώσης το οποίο εμφανίζεται ως δεύτερο αποτέλεσμα, όταν ένα κύμα υπερήχων περνά μέσα από ένα υγρό μέσο. Η σπηλαιώση είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο σχηματίζονται μικροφουσαλίδες οι οποίες τείνουν να εκραγούν και να καταρρεύσουν βίαια μέσα στο υγρό όπου οδηγεί στο σχηματισμό υψηλής ταχύτητας πιδάκων του υγρού. Ο σχηματισμός φουσαλίδων είναι μια διαδικασία τριών βημάτων που αποτελείται από πυρήνωση, ανάπτυξη φουσαλίδων και κατάρευση των γεμισμένων με αέριο ατμό φουσαλίδων στην υγρή φάση. Αυτές οι φουσαλίδες μετατρέπουν τη χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα από ένα ηχητικό πεδίο σε υψηλή ενεργειακή πυκνότητα με απορρόφηση ενέργειας από τα ηχητικά κύματα σε έναν ή περισσότερους κύκλους, αποδεσμεύοντας ενέργεια μέσα σε πολύ σύντονα χρονικά διαστήματα.

Το φαινόμενο της σπηλαιώσης είναι γνωστό ότι προκαλεί διάβρωση, γαλακτωματοποίηση, μοριακή αποικοδόμηση, ηχοφωταύγεια και ηχοχημικές βελτιώσεις της δραστηριότητας αποδίδονται αποκλειστικά στην κατάρρευση των φουσαλίδων σπηλαιώσης. Είναι πλέον αποδεκτό στον τομέα ότι η κατάρρευση των φουσαλίδων σπηλαιώσης οδηγεί σε σχεδόν αδιαβατική θέρμανση του ατμού που βρίσκεται μέσα στην φουσαλίδα, δημιουργώντας τα λεγόμενα <<θερμά σημεία>> στο υγρό, όπου:

1. Υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 500K) και υψηλές πιέσεις (περίπου 2000atm), δημιουργούνται με ρυθμούς ψύξης των $10^{9-10} \text{ K s}^{-1}$ παρατηρούνται κατά την κατάρρευση των φουσαλίδων σπηλαιώσης. Οι υδρατμοί είναι <<πυρολυμένοι>> σε ρίζες του υδρογόνου ($\text{H}\cdot$) και σε ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), φαινόμενο γνωστό ως water sonolysis.
2. Η περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ των φουσαλίδων σπηλαιώσης και του κύριου

όγκου του διαλύματος είναι υψίστης σημασίας. Η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη στο εσωτερικό των φυσαλίδων απ' ό,τι στο εξωτερικό, άλλα αρκετά υψηλή ώστε να πραγματοποιηθεί θερμική αποσύνθεση των διαλυμένων ουσιών σε αυτές τις τοπικές περιοχές υψηλής συγκέντρωσης υδροξυλικών ριζών.

3. Οι αντιδράσεις των μορίων διαλυμένης ουσίας με άτομα υδρογόνου και ρίζες υδροξυλίου πραγματοποιούνται στον κύριο όγκο του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα τελευταία 20 χρόνια, έχουν υπάρξει κάποιες αναφορές σχετικά με την χρήση των υπερήχων είτε για την κατασκευή ευγενών μετάλλων και καταλυτών, προετοιμάζοντας τα για υλικά fuel cells είτε για την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας των ηλεκτροδραστικών ειδών από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην επιφάνεια του fuel cell ηλεκτροδίου. Τα Fuel cells εξαρτώνται ιδιαίτερα από την χρήση αποτελεσματικού καταλύτη είτε ως μονο-μεταλλικά ή ως διμεταλλικά ειδικά για την Methanol Oxidation Reaction (MOR) και την Hydrogen Oxidation Reaction (HOR) στην άνοδο και την Oxygen Reduction Reaction (ORR) στην κάθοδο. Ένας από τους πιο σημαντικούς μηχανισμούς που ελέγχει την δραστηριότητα του μεταλλικού συμπλέγματος είναι η πυρήνωση και η ανάπτυξη, που εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από συνθετικές διαδρομές υπό τις οποίες σχηματίζονται συμπλέγματα.

5.3.1 Ηχοηλεκτροχημικές μονο-μεταλλικές συνθέσεις

Οι ηχοηλεκτροχημικές μέθοδοι με την χρήση υπερήχων εφαρμόζονται σε διάφορες ηλεκτροχημικές διαδικασίες που οδηγούν τόσο σε χημικές και φυσικές δράσεις, όπως η αύξηση της μαζικής μεταφοράς, βελτίωση του καθαρισμού των επιφανειών, αύξηση στη σκληρότητα και στο πάχος της εναπόθεσης, στο ρυθμό εναπόθεσης, καθώς και στην βελτιστοποίηση της συνοχής της εναπόθεσης καθώς και στο σχηματισμό ριζών.⁷⁹

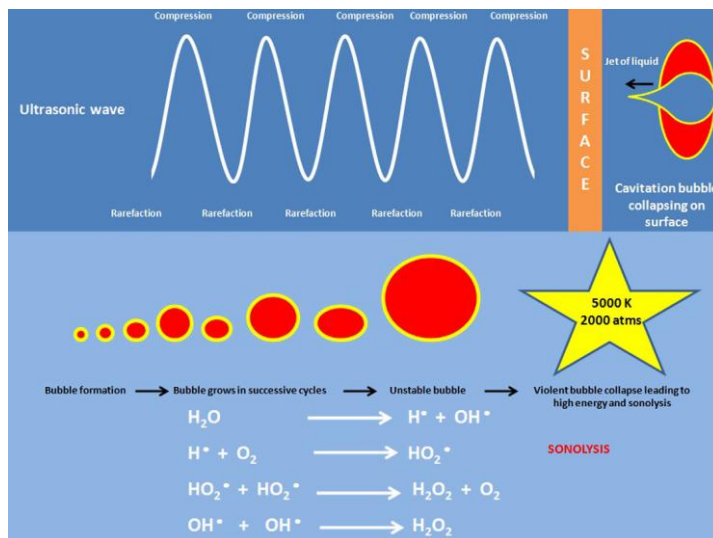
Υπάρχουν μερικές μελέτες που αναφέρουν την χρήση ηχοηλεκτροχημικής μεθόδου για την παραγωγή ευγενών μετάλλων και fuel cell ηλεκτροκαταλυτών.

Για την ηχοηλεκτροχημική παραγωγή των μετάλλων σε μέγεθος νάνο, έχει προταθεί ένας μηχανισμός όπου τα μεταλλικά ιόντα μειώνονται από ένα σύντομο παλμό ρεύματος για την παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του ηχοηλεκτροδίου, τα οποία στην συνέχεια αποσπώνται από έναν υπερηχητικό παλμό. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια στο διάλυμα τείνουν αυθόρμητα να συγκεντρωθούν από κοινού κάτω από ηχοβόληση, όπου η διαδικασία ωρίμανσης Ostwald επιταχύνεται, οδηγώντας σε μικρότερα πρωτογενή

νανοσωματίδια⁸⁰.

Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια για την πιθανή εφαρμογή τους σε βιολογικούς και ιατρικούς τομείς, όπως σε βιοαισθητήρες, στη χορήγηση φαρμάκων και στη μοριακή απεικόνιση, λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων^{81,82,83,84,85,86}. Ειδικότερα, τα νανοσωματίδια χρυσού φαίνονται υποσχόμενα για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων θεραπειών κατά του καρκίνου όπως η ακτινοθεραπεία⁸⁷ και η φωτοθερμική θεραπεία⁸⁸. Επιπλέον, η ενδεχόμενη χρήση των νανοσωματιδίων χρυσού ως μεταφορείς φαρμάκων⁸⁹, στη φωτοθερμική θεραπεία, φωτοακουστική θεραπεία (PAT)^{90,91} και γίνεται εκτενής έρευνα για την θεραπεία και έγκυρη διάγνωση συγκεκριμένων όγκων.

Τέτοιες βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές απαιτούν κυρίως την υψηλή σταθερότητα των νανοσωματιδίων σε υψηλή ιοντική ισχύ και φυσιολογικές συνθήκες διατηρώντας παράλληλα τη φυσική και χημική δομή τους.



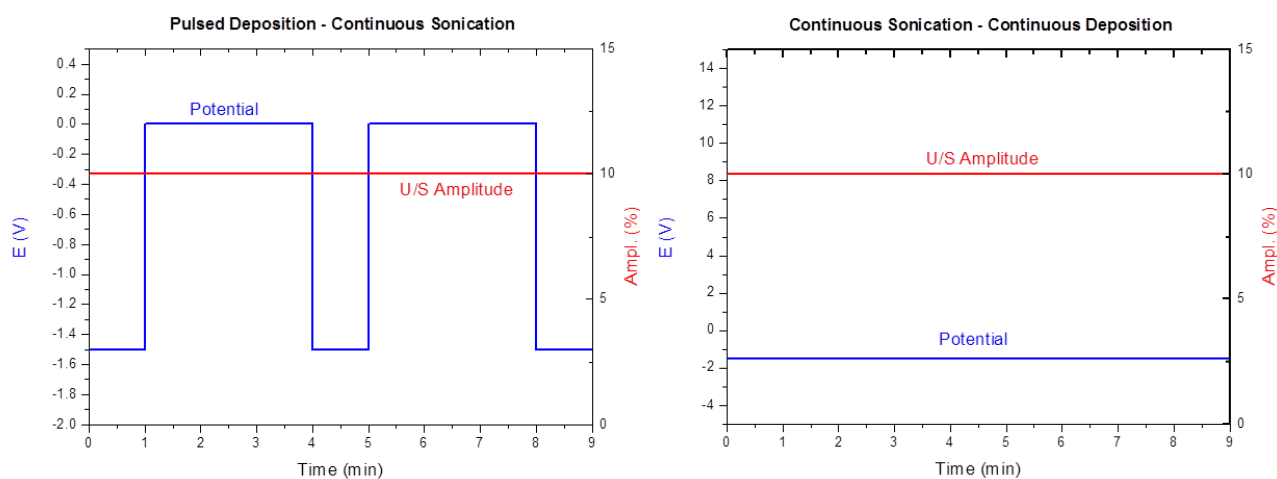
Εικόνα 7: Σχηματισμός των φυσαλίδων σπηλαίωσης στα διάφορα στάδια ανασυνδυασμού των κύκλων πύκνωσης και αραιώσης των υπερηχητικών κυμάτων και ασύμμετρη κατάρρευση των φυσαλίδων στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας και θερμοκρασία άνω των 5000 K και πίεση άνω των 2000 atm, καθώς και τη sonolysis του νερού.

6 Ανάλυση της μεθόδου

Σε αυτή την εργασία, παρασκευάζονται νανοσωματίδια χρυσού, τα οποία σταθεροποιούνται προκειμένου να μην επανασυνενωθούν σχηματίζοντας μεγάλα αγγλομερή, με τη βοήθεια ενός σταθεροποιητή του PVP. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ανάμειξη και εναπόθεση των νανοσωματιδίων αυτών με υλικό ανόδου. Έχει βρεθεί, ότι με doping μήτρας YSZ/Ni, ή GDC/Ni με νανοσωματίδια χρυσού, ή ασημιού, διαμορφώνονται υλικά τα οποία λειτουργούν σε ατμώδης, ή ξηρές συνθήκες, έχοντας υψηλή ανοχή στον άνθρακα και σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί για την προστασία των SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) από φθορές προκαλούμενες από άνθρακα, ή θείο, στην αποτελούμενη από νικέλιο ανοδική μήτρα.

Τα πειράματα διεξάχθηκαν σε ποτενσιοστατικές συνθήκες. Δύο προσεγγίσεις πραγματοποιήθηκαν. Στην πρώτη ένας παλμός δυναμικού, παράγονταν σε ένα συνεχώς ηχοβλούμενο ηλεκτρόδιο. Η βιβλιογραφία μέχρι τώρα αναφέρει ότι η θεμελιώδης βάση της παλμικής ηχοηλεκτροχημικής τεχνικής για την παραγωγή νανοσωματιδίων είναι η πυκνή μαζική πυρήνωση στην επιφάνεια του ηχοδίου και γι' αυτό το λόγο δοκιμάστηκαν διάφοροι χρόνοι εναπόθεσης.

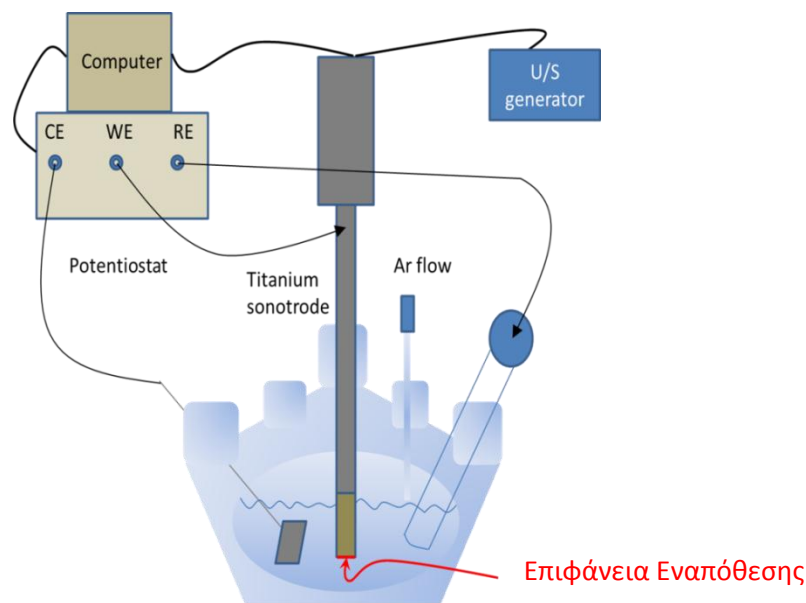
Στη δεύτερη προσέγγιση, πραγματοποιήθηκε μία μέθοδος συνεχούς ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης υπό συνεχή ηχοβόληση στην επιφάνεια του ηχοδίου. Το πλάτος των υπερήχων και το δυναμικό ήταν σταθερά.



Εικόνα 8 : Παρουσίαση διαγραμμάτων που απεικονίζουν τις δύο προσεγγίσεις που πραγματοποιήθηκαν

6.1 Ανάλυση της υπερηχοηλεκτροχημικής μεθόδου

Όλα τα πειράματα διεξάχθηκαν σε ένα κελί τριών τμημάτων σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) χρησιμοποιώντας εξωτερικό θερμοστάτη. Μία συσκευή από τιτάνιο, η οποία είναι συνδεδεμένη με τη γεννήτρια των υπερήχων και τον ποτενσιοστάτη και λειτουργεί τόσο σαν εκπομπέας των υπερήχων, όσο και σαν κάθοδος και καλείται ηχοδίο, ενώ ο συγχρονισμός πραγματοποιείται μέσω ενός προγράμματος. Το βυθισμένο στο διάλυμα τμήμα του ηχοδίου είναι μονωμένο έτσι ώστε η εναπόθεση να λαμβάνει χώρα μόνο στην επίπεδη επιφάνεια στο άκρο του ηχοδίου. Ένα πλατινένιο σύρμα, επικαλυμμένο με νιόβιο, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο μέτρησης(CE) και ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl, σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE=0,198 V vs NHE). Ένας CompatStat ποτεντιο/γαλβανοστάτης (ενισχυμένος από PlusModule) και οι υπέρηχοι εκπέμπονταν από τη συσκευή Bandelin SONOPLUS HD 3200 χρησιμοποιώντας μία γεννήτρια 200 W U/S. Η διάμετρος της επιφάνειας του ηχοδίου στην οποία λαμβάνει χώρα η εναπόθεση, είναι 6 mm.

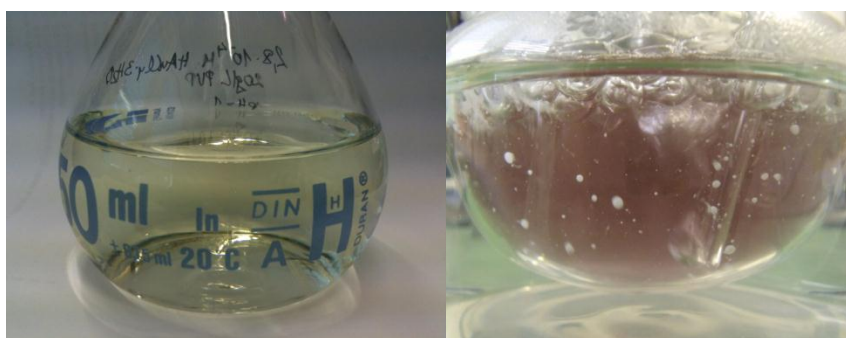


εικόνα 9 : Πειραματική διάταξη

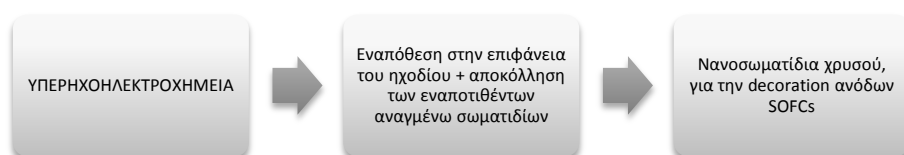
Η Παρασκευή των μεταλλικών νανοσωματιδίων, βασίζεται σε μία περιοδική ποτεντιοστατική εναπόθεση, εφαρμόζοντας ένα δυναμικό $1,5V$ vs. $Ag/AgCl$ οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο στο σχηματισμό πυρήνων χρυσού στο κάτω άκρο του ηχόδιου, λόγω της αναγωγής των κατιόντων χρυσού. Ερευνήθηκαν δύο προσεγγίσεις. Στην πρώτη προσέγγιση, παράγονταν ένας παλμός δυναμικού από το ηχόδιο, το οποίο εξέπεμπε καθόλη τη διάρκεια της παλμικής εναπόθεσης υπερήχους. Οι πυρήνες χρυσού σχηματίζονταν στο επίπεδο τμήμα του ηχόδιου, που ήταν βυθισμένο στο διάλυμα, λόγω της αναγωγής των χρυσικών κατιόντων σε κάθε παλμό δυναμικού. Επομένως δύο παράλληλες διαδικασίες λαμβάνουν χώρα. Παλμική ηλεκτροεναπόθεση υπό συνεχόμενη ηχοβόληση, προκειμένου να αποκολληθούν βίαια οι πυρήνες χρυσού που έχουν εναποτεθεί στο ηχόδιο. Τα παραγόμενα νανοσωματίδια είναι προστατευμένα από PVP (polyvinylpyrrolidone), μία επιφανειοδραστική ουσία, ώστε να μην επανενωθούν σχηματίζοντας αγγλομερή (εικόνα 4).

Η δεύτερη προσέγγιση είναι μία διαδικασία συνεχούς εναπόθεσης υπό συνεχόμενη ηχοβόληση. Κατά τη διεργασία αυτή, η εναπόθεση δεν πραγματοποιείται παλμικά (εικόνα 5).

Προτού να ξεκινήσει κάθε πειραματική διαδικασία, το διάλυμα απαερώνεται, με έντονη ροή αργού για 15 min. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του κάθε πειράματος, η ροή του αργού μειώνεται. Η παραγωγή των νανοσωματιδίων χρυσού επισημαίνονταν με τη μετατροπή του χρώματος του διαλύματος χρυσού από ανοιχτό κίτρινο, σε βιολετί μόλις τρία λεπτά μετά την εκκίνηση της διαδικασίας περίπου (εικόνα 6). Τα αποτελέσματα μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας τη θεωρία δυναμικής σκέδασης του φωτός (Dynamic Light Scattering) χρησιμοποιώντας τη συσκευή Zeta Sizer και με TEM.



Εικόνα 10: Το διάλυμα πριν την εκκίνηση του πειράματος και κατά τη διάρκεια.



Εικόνα 11: Σχηματισμό διαγραμμά της υπερηχοηλεκτροχημικής μεθόδου, για την Παρασκευή νανοσωματιδίων.

7 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των αποτελεσμάτων

7.1 DLS

Ως μέγεθος σωματιδίου καλείται η διάμετρος της σφαίρας που διαχέεται με την ίδια ταχύτητα που μετράται το σωματίδιο.

Το σύστημα Zetasizer καθορίζει το μέγεθος των σωματιδίων, μετρώντας αρχικά την κίνηση Brown των σωματιδίων σε ένα δείγμα χρησιμοποιώντας τη θεωρία δυναμικής σκέδασης του φωτός (DLS) και στη συνέχεια ερμηνεύοντας το μέγεθος από αυτήν χρησιμοποιώντας καθιερωμένες θεωρίες – Η κίνηση Brown ορίζεται ως:

«Η τυχαία κίνηση των σωματιδίων ενός υγρού λόγω βομβαρδισμού του από τα μόρια που τα περιβάλλουν».

Τα σωματίδια σε ένα υγρό κινούνται τυχαία και η ταχύτητα της κίνησής τους χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το μέγεθος των σωματιδίων αυτών.

Είναι γνωστό ότι τα μικρά σωματίδια κινούνται γρήγορα μέσα σε ένα υγρό ενώ τα μεγάλα σωματίδια κινούνται αργά. Αυτή η κίνηση γίνεται όλη την ώρα, οπότε αν πάρουμε δύο 'φωτογραφίες' του δείγματος σε μικρό χρονικό διάστημα μεταξύ τους, ας πούμε 100 μs, μπορούμε να δούμε πόσο έχει κινηθεί το σωματίδιο και έτσι να υπολογίσουμε πόσο μεγάλο είναι.

Αν έχει πραγματοποιηθεί μία ελάχιστη κίνηση και οι θέσεις του σωματιδίου είναι πολύ κοντά, τότε τα σωματίδια στο δείγμα θα είναι μεγάλα. Παρομοίως, αν έχουν κινηθεί πολύ και οι θέσεις του σωματιδίου είναι αρκετά διαφορετικές η μία από την άλλη, τότε τα σωματίδια στο δείγμα είναι μικρά.

Χρησιμοποιώντας αυτή μας τη γνώση και τη σχέση μεταξύ ταχύτητας διάχυσης και μεγέθους, το μέγεθος μπορεί να καθοριστεί.

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS, επίσης γνωστή και ως Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων [PCS]) μετρά την κίνηση Brown και τη συσχετίζει με το μέγεθος των σωματιδίων. Αυτό γίνεται φωτίζοντας τα σωματίδια με ένα λέιζερ και αναλύοντας τις διακυμάνσεις της έντασης στο φως που διαχέεται. Αν ένα μικρό σωματίδιο φωτιστεί από μία πηγή φωτός όπως ένα λέιζερ, το σωματίδιο θα σκεδάσει το φως σε όλες τις κατευθύνσεις.

Αν μία οθόνη τοποθετηθεί κοντά στο σωματίδιο, η οθόνη θα φωτιστεί από το φως που έχει σκεδαστεί. Τώρα ας εξετάσουμε την αντικατάσταση ενός σωματιδίου με χιλιάδες σταθερά σωματίδια. Η οθόνη τώρα θα δείξει ένα μοτίβο από στίγματα όπως φαίνεται παρακάτω. Το μοτίβο των στιγμάτων θα αποτελείται από φωτεινές περιοχές και από σκούρες περιοχές όπου δεν ανιχνεύεται φως. Τί προκαλεί αυτές τις φωτεινές και σκοτεινές περιοχές; Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει τα διαδιδόμενα κύματα φωτός που διαθλάθηκαν από τα

σωματίδια. Οι φωτεινές περιοχές δημιουργούνται εκεί που το φως που διαθλάθηκε από τα σωματίδια, φτάνει στην οθόνη με την ίδια φάση και συμβάλλουν θετικά ώστε να δημιουργηθεί μία φωτεινή περιοχή. Οι σκοτεινές περιοχές δημιουργούνται εκεί όπου η συμβολή των κυμάτων είναι αρνητική.

Στο παραπάνω παράδειγμα είπαμε ότι τα σωματίδια δεν κινούνται. Σε αυτήν την περίπτωση, το μοτίβο από στίγματα θα είναι επίσης στατικό – και σε θέση και σε μέγεθος.

Στην πραγματικότητα όμως, τα σωματίδια που αιωρούνται σε κάποιο υγρό δεν είναι ποτέ στατικά. Κινούνται συνεχώς λόγω της κίνησης Brown. Κίνηση Brown είναι η κίνηση των σωματιδίων λόγω της τυχαίας κρούσης με τα μόρια του υγρού που περιβάλλουν το σωματίδιο. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της κίνησης Brown για τη μέθοδο DLS είναι το γεγονός ότι τα μικρά σωματίδια κινούνται γρήγορα ενώ τα μεγάλα σωματίδια κινούνται πιο αργά. Η σχέση μεταξύ του μεγέθους ενός σωματιδίου και της ταχύτητάς του λόγω κίνησης Brown ορίζεται στην εξίσωση **Stokes-Einstein**.

Καθώς τα σωματίδια βρίσκονται διαρκώς σε κίνηση, το μοτίβο από στίγματα θα φαίνεται και αυτό να κινείται. Καθώς τα σωματίδια κινούνται στο χώρο, η θετική και η αρνητική συμβολή του σκεδαζόμενου φωτός προκαλεί τις φωτεινές και τις σκοτεινές περιοχές να αυξομειώνονται σε ένταση – ή αλλιώς, η ένταση φαίνεται να διακειμαίνεται. Το σύστημα Zetasizer Nano μετρά τη συχνότητα διακύμανσης και εν συνεχεία τη χρησιμοποιεί για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων.

7.1.1 Μελέτη των δεδομένων της διακύμανσης της έντασης σκέδασης της ακτινοβολίας

Το Zetasizer μετρά τη διακύμανση της διαθλώμενης έντασης και χρησιμοποιεί αυτήν για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος .

Μέσα στο όργανο υπάρχει ένα εξάρτημα που ονομάζεται ψηφιακός συσχετιστής. Ένας συσχετιστής ουσιαστικά μετράει το βαθμό ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων για μια χρονική περίοδο.

Αν συγκρίναμε το σήμα έντασης ενός συγκεκριμένου κομματιού του μοτίβου από στίγματα σε μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή (ας πούμε στη στιγμή t) με το σήμα έντασης σε μία χρονική στιγμή ελάχιστα αργότερα ($t+\delta t$) θα βλέπαμε ότι τα δύο σήματα είναι πολύ όμοια μεταξύ τους – ή έντονα συσχετισμένα. Αν στη συνέχεια συγκρίναμε το αρχικό σήμα με το σήμα λίγο πιο μετά ($t+2\delta t$), θα βλέπαμε ακόμα μια σχετικά καλή σχέση μεταξύ των δύο σημάτων, αλλά δε θα ήταν τόσο καλή όσο με τη στιγμή $t+\delta t$. Η συσχέτιση λοιπόν μειώνεται με το χρόνο. Ας εξετάσουμε τώρα τη σχέση της έντασης του σήματος τη χρονική στιγμή t , με την ένταση πολύ αργότερα – τα δύο σήματα δε θα έχουν καμμία σχέση μεταξύ τους καθώς

τα σωματίδια κινούνται σε τυχαίες κατευθύνσεις (λόγω της κίνησης Brown). Σε αυτήν την περίπτωση λέμε ότι δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των δύο σημάτων.

Με την DLS εξετάζουμε πολύ μικρές κλίμακες χρόνου. Σε ένα τυπικό μοτίβο από στίγματα το μέγεθος του χρόνου που χρειάζεται η συσχέτιση για να μειωθεί στο μηδέν είναι της τάξης του 1 με 10 ms. Η «χρονική στιγμή ελάχιστα αργότερα» θα είναι της τάξης των νανοδευτερολέπτων ή μικροδευτερολέπτων!

Αν συγκρίνουμε την ένταση του σήματος τη χρονική στιγμή t με τον εαυτό της τότε θα είχαμε τέλεια συσχέτιση, καθώς τα σήματα είναι πανομοιότυπα. Η τέλεια συσχέτιση αναφέρεται ως 1 και η καθόλου συσχέτιση ως 0.

Αν συνεχίσουμε να μετράμε τη συσχέτιση στις χρονικές στιγμές $(t+3\delta t)$, $(t+4\delta t)$, $(t+5\delta t)$, $(t+6\delta t)$, κλπ, η συσχέτιση τελικά θα φτάσει το 0.

7.1.2 Η συνάρτηση συσχέτισης

Πώς σχετίζεται η συνάρτηση συσχέτισης με το μέγεθος των σωματιδίων; Αναφέραμε παραπάνω ότι η ταχύτητα των σωματιδίων που κινούνται λόγω της κίνησης Brown σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων (συνάρτηση Stokes-Einstein). Τα μεγάλα σωματίδια κινούνται αργά, ενώ τα μικρά κινούνται γρήγορα. Τί επίδραση θα έχει αυτό στο μοτίβο στιγμάτων;

Αν μετρώνται μεγάλα σωματίδια, τότε καθώς θα κινούνται αργά, η ένταση του μοτίβου των στιγμάτων θα διακειμαίνεται αργά.

Παρομοίως αν μετρώνται μικρά σωματίδια, καθώς θα κινούνται γρήγορα, η ένταση του μοτίβου των στιγμάτων θα διακειμαίνεται γρήγορα.

Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει τη συνάρτηση συσχέτισης μεταξύ μεγάλων και μικρών σωματιδίων. Όπως φαίνεται, ο ρυθμός με τον οποίο φθίνει η συνάρτηση συσχέτισης σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς ο ρυθμός αυτός είναι πολύ γρηγορότερος για μικρά σωματίδια από ότι για μεγάλα.

Μετά τη μέτρηση της συνάρτησης συσχέτισης, αυτή η πληροφορία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί η κατανομή μεγέθους. Το λογισμικό Zetasizer χρησιμοποιεί αλγόριθμους για να εξαγάγει τους ρυθμούς με τους οποίους φθίνει η συνάρτηση για ορισμένες κλάσεις μεγέθους προκειμένου να δημιουργήσει την κατανομή μεγέθους.

Ένα τυπικό διάγραμμα κατανομής μεγέθους φαίνεται παρακάτω. Ο άξονας X δείχνει την κατανομή των κατηγοριών μεγέθους, ενώ ο άξονας Y δείχνει τη σχετική ένταση του διαθλέντος φωτός. Γι' αυτό και το διάγραμμα αυτό είναι γνωστό ως κατανομή έντασης.

Αν και η θεμελιώδης κατανομή μεγέθους που δημιουργείται από την DLS είναι κατανομή έντασης, μπορεί να μετατραπεί, χρησιμοποιώντας τη θεωρία Mie, σε κατανομή όγκου. Αυτή η κατανομή όγκου μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί σε κατανομή αριθμού σωματιδίων. Όμως, οι κατανομές αριθμού σωματιδίων είναι περιορισμένης χρήσης, καθώς μικρά λάθη στη συλλογή δεδομένων για τη συνάρτηση συσχέτισης μπορούν να οδηγήσουν σε τεράστια σφάλματα.

7.1.3 Κατανομές έντασης, όγκου και αριθμού σωματιδίων

Ένας πολύ απλός τρόπος να περιγράψουμε τη διαφορά μεταξύ των κατανομών έντασης, όγκου και αριθμού των σωματιδίων είναι να εξετάσουμε ένα δείγμα που αποτελείται μόνο από δύο μεγέθη σωματιδίων (5nm και 50nm) αλλά με ίδιο αριθμό σωματιδίων κάθε μεγέθους. Ας θεωρήσουμε ένα διάγραμμα κατανομής του αριθμού των σωματιδίων. Οι δύο κορυφές θα είναι ίδιου μεγέθους (1:1) καθώς υπάρχουν ίδιες ποσότητες σωματιδίων. Το διάγραμμα δείχνει το αποτέλεσμα κατανομής όγκου. Η περιοχή της κορυφής των σωματιδίων μεγέθους 50nm είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από την κορυφή των σωματιδίων μεγέθους 5nm (αναλογία 1:1000). Αυτό συμβαίνει διότι ο όγκος ενός σωματιδίου μεγέθους 50nm είναι 1000 φορές μεγαλύτερος από αυτόν ενός σωματιδίου 5nm (ο όγκος της σφαίρας υπολογίζεται από τον τύπο $\frac{4}{3}\pi(r)^3$).

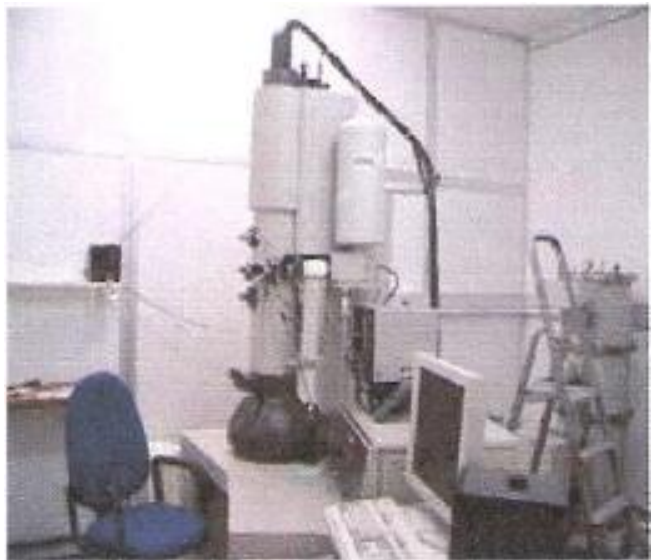
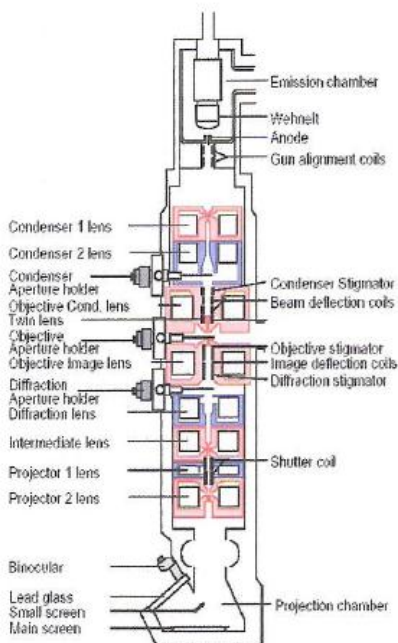
Τέλος το διάγραμμα της κατανομής έντασης. Η περιοχή της κορυφής των σωματιδίων μεγέθους 50nm είναι τώρα 1000000 φορές μεγαλύτερη από την κορυφή των 5nm (1:1000000 αναλογία). Αυτό συμβαίνει γιατί τα μεγάλα σωματίδια διαχέουν πολύ περισσότερο φως από τα μικρά σωματίδια (η ένταση της διάθλασης που προκαλεί ένα σωματίδιο είναι ανάλογη της έκτης δύναμης της διαμέτρου του – (από την προσέγγιση Rayleigh).

Αξίζει να επαναλάβουμε ότι η βασική κατανομή μίας μέτρησης DLS είναι η ένταση – όλες οι άλλες κατανομές παράγονται από αυτήν.

7.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης βασίζεται στη διέλευση μιας δέσμης ηλεκτρονίων μέσα από ένα λεπτό διαφανές δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα μπορούν να αποκλίνουν από τη βασική δέσμη, λόγω ελαστικής ή ανελαστικής σκέδασης. Τα ελαστικώς σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν υποστεί αλλαγή κατεύθυνσης από τη βασική δέσμη, ενώ τα ανελαστικώς σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν υποστεί τόσο απώλεια ενέργειας (αλλαγή ταχύτητας και φάσης), όσο και αλλαγή ταχύτητας στην κύρια δέσμη. Αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή

των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους $\sim 100\text{nm}$. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.



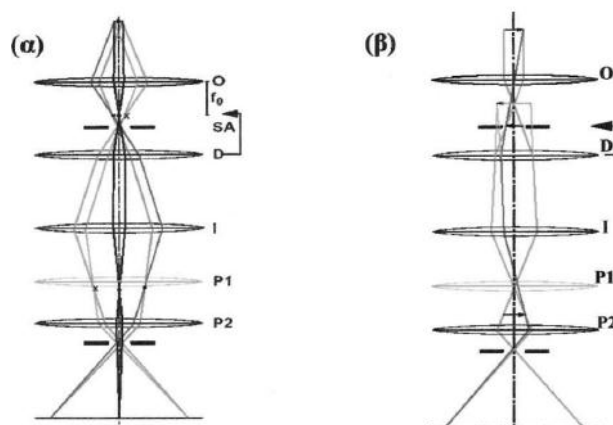
Εικόνα 12: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και φωτογραφία ενός Philips CM20 TEM

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας ενός TEM θα πρέπει να ανατρέξουμε στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και συγκεκριμένα για κρυσταλλικά δείγματα στο νόμο του Bragg. Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία 2θ και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση R από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία σκέδασης είναι πολύ μικρή ($\sim \text{mrad}$) και κατά συνέπεια $\sin\theta = \tan\theta = \theta$, οπότε η σχέση 10 γίνεται: $Rd = \lambda L$. Γνωρίζοντας το μήκος L , το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων λ και μετρώντας την απόσταση R από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση d των επιπέδων του υλικού. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή την σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον

ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίοπροσανατολισμό. Για το σχηματισμό εικόνας περίθλασης εστιάζουμε τον ενδιάμεσο φακό στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού και επιλέγουμε την περιοχή του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε με το διάφραγμα επιλογής περιοχής. Εάν ο ενδιάμεσος φακός εστιαστεί στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού τότε παίρνουμε εικόνα του ειδώλου του δείγματος. Σημειωτέον ότι με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιλέγουμε αν και ποιιά από τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί σκέδαση συμμετέχουν στην δημιουργία της εικόνας. Το κοντράστ σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πίο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση κοντράστ γιατί είναι δυνατό με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα. Οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg φαίνονται σκούροι. Αν αντίθετα με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε μόνο στα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να σχηματίσουν εικόνα, η οποία ονομάζεται εικόνα σκοτεινού πεδίου, τότε φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη περίθλασης. Η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση :

$$R = 0,66 \lambda^{3/4} C_s^{1/4} \quad (9)$$

όπου λ το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων της δέσμης και C_s η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0.15-0.35nm. Εάν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι δυνατό να πάρουμε εικόνες στις οποίες το κοντράστ οφείλεται στην διαφορετική φάση των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM). Με την βοήθεια προσομοιώσεων είναι δυνατή η ανασύνθεση της διάταξης των θέσεων των ατόμων και κατά συνέπεια η απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών.



Εικόνα 13 :Σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτρονίων της δέσμης κατά τη λήψη (α) εικόνας περίθλασης και (β) εικόνας φωτεινού πεδίου στο TEM

8 Πειραματικό μέρος

8.1 Αντιδραστήρια

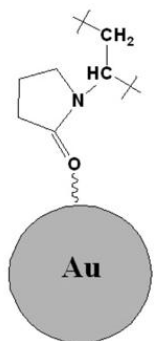
Το HCL αγοράστηκε από τη Merck, χρησιμοποιήθηκε όπως παραλήφθηκε. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διπλά απιονισμένο νερό. Το Polyvinylpyrrolidone (PVP) μέσου μοριακού βάρους $M_w = 55000$ και Gold (III) chloride, αγοράστηκαν από την Aldrich.

Σύσταση διαλύματος	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Polyvinylpyrrolidone (PVP)	HCL
	$2,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$	2% w/w	0,1 M

Πειραματικές παράμετροι	1 ^η προσέγγιση	2 ^η προσέγγιση
U/S ampl.(W/cm ²)	19	19
Παλμός υπερήχων	συνεχόμενος (1800 s)	συνεχόμενος (1800 s)
Παλμός εναπόθεσης t(1), (s)	0,02/0,05/0,1/0,2/0,3/0,4	συνεχόμενη εναπόθεση (1800 s)
Θερμοκρασία	25 °C	25 °C
Εναπόθεση	ποτενσιοστατικά	ποτενσιοστατικά
Δυναμικό εναπόθεσης, vs.Ag/AgCl (V)	-1,5	-1,5

8.2 Ο ρόλος του PVP

Το PVP είναι ένα υδατο-διαλυτό ομοπολυμερές, με μεγάλη και μαλακή, αλυσίδα και τα ανεξάρτητα μονομερή του περιέχουν μία αμιδική ομάδα. Σαν εμπορικά διαθέσιμο, μη ακριβό υλικό, έχει βρει εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων. Επι πρόσθετα, το PVP, χρησιμοποιείται σαν διαλυτοποιητικό μέσο, αναστολέας κρυσταλλικής ανάπτυξης, και σαν ρεολογικό πρόσθετο σε μαλακής ζελατίνης κάψουλες, σε στοματικά υγρά και αιωρήματα, παρεντερικά σκευάσματα, τζελ, κρέμες και σε αναρίθμητες εφαρμογές στη σύνθεση νανοϋλικών σαν σταθεροποιητής. Εμφανίζει επιφανειοδραστικές ιδιότητες και υψηλή σταθερότητα όταν ενώνεται με νανοσωματίδια χρυσού. Η ιδιότητα του αυτή, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια PVP απορροφημένα πάνω στα νανοσωματίδια χρυσού εμποδίζουν τα σωματίδια να δημιουργήσουν αγγλομερή μέσω των στερικών απώσεων. Δύο βασικοί τρόποι σταθεροποίησης νανοσωματιδίων σε διάλυμα έχουν παρατηρηθεί. Ο πρώτος είναι ηλεκτροστατική σταθεροποίηση, βασισμένη σε ηλεκτροστατικά φαινόμενα άπωσης. Παραδείγματος χάριν, μία αρνητικά φορτισμένη ζώνη κιτρικού απορροφάται ηλεκτροστατικά στην επιφάνεια των κιτρικά σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων χρυσού. Σε κατάσταση χαμηλής ιονικής δύναμης, τα χρυσά νανοσωματίδια είναι σε μονοδιασπαρώμενη κατάσταση λόγω της αμοιβαίας ηλεκτροστατικής άπωσης φορτίου. Επικάλυψη των ηλεκτρικών διπλών ζωνών που περιβάλλουν τα σωματίδια τα εμποδίζουν από το να προσεγγίσουν το ένα το άλλο και να δημιουργήσουν αγγλομερή λόγω των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals. Η διπλή ζώνη είναι επικαλυμμένη και το επιφανειακό δυναμικό, μειώνεται με την αύξηση των ιοντικών δυνάμεων και γι' αυτό τα σωματίδια συνενώνονται όταν οι ιοντικές δυνάμεις υπερβαίνουν ένα όριο γνωστό ως κρίσιμη συγκέντρωση συνένωσης. Ο δεύτερος τρόπος είναι η στερική σταθεροποίηση, η οποία επιτυγχάνεται με τον συντονισμό των στερικών ογκοδών οργανικών μορίων που λειτουργούν σαν προστατευτικές ασπίδες στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Γι' αυτό και η επιφανειακή σύσταση των νανοσωματιδίων χρυσού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα των νανοσωματιδίων. Μέσω μετρήσεων XPS που έχουν γίνει φαίνεται, ότι το PVP συνδέεται με το χρυσό, μέσω των ατόμων οξυγόνου του καρβονυλίου, λόγω, του ηλεκτρονιακού νέφους γύρω από το δεσμό του καρβονυλίου (C=O)⁹².



Εικόνα 14: Η σύνδεση του PVP, με το χρυσό⁹⁰

8.3 Ο μηχανισμός

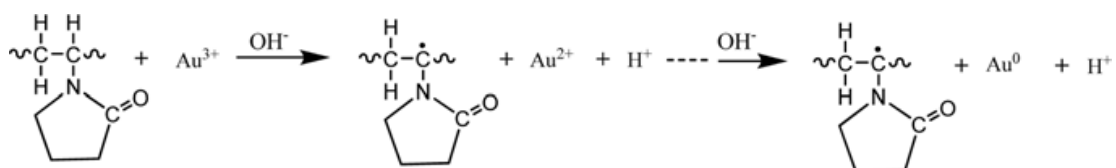
Στο διάλυμα που έχει παρασκευαστεί και έχει τοποθετηθεί στο κελί στο οποίο διεξάγεται η πειραματική διαδικασία, έχει βυθιστεί το ηχόδιο, το οποίο είναι μονωμένο περιμετρικά, αφήνοντας εκτεθειμένο μόνο το κάτω άκρο του. Στην επιφάνεια του αυτή, κατά την πρώτη προσέγγιση πραγματοποιείται ηλεκτροφορητική εναπόθεση, ενώ ταυτόχρονα η γεννήτρια των υπερήχων, εκπέμπει συνεχόμενα κύματα. Τα νανοσωματίδια χρυσού που παράγονται, οφείλονται στην αναγωγή των σωματιδίων που πραγματοποιείται λόγω της εναπόθεσης των ιόντων χρυσού στο ηχόδιο, αλλά και στην αναγωγή των υπολοίπων μεταλλικών ιόντων, που βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος, σύμφωνα με τον μηχανισμό που θα αναλυθεί παρακάτω.

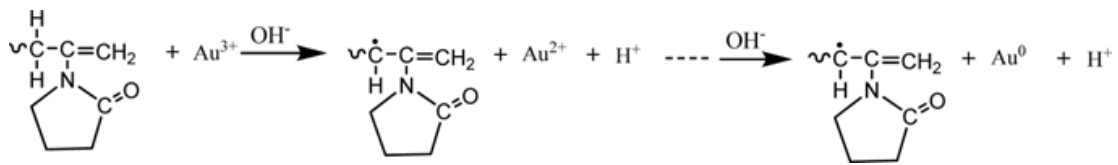
Στο διάλυμα υπάρχει $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε συγκέντρωση $2,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ και 2% w/w PVP. Από τη στιγμή που αναμειγνύεται με το χρυσό το PVP, σχηματίζεται μία συντονισμένη συνένωση μεταξύ PVP και των κατιόντων χρυσού, παράγοντας συμπλέγματα Au_m^{m+} -PVP, όπου m, ο αριθμός των κατιόντων χρυσού, που προσδέονται σε ένα μόριο PVP. Σε δεύτερη φάση λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αναγωγή των συμπλεγμάτων Au_m^{m+} -PVP στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη, παράγοντας άτομα χρυσού, προστατευμένα από PVP (Au_m^0 -PVP). Τα συμπλέγματα αυτά που έχουν εναποτεθεί, με την εκπομπή των υπερήχων, αποκολλώνται από την επιφάνεια του ηχόδιου, στο διάλυμα εξακολουθώντας να είναι προστατευμένα από τον σταθεροποιητή με τη μορφή νανοσωματιδίων.

Σε προηγούμενες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τη δράση του PVP, φαίνεται ότι εκτός από την ικανότητα του να δρα σαν σταθεροποιητής των νανοσωματιδίων, έχει την ικανότητα να δρα και ως ελαφρώς αναγωγικό μέσο μεταλλικών σωματιδίων, σε δακτικά διαλύματα. Συγκεκριμένα οι Horpe et al⁹³, παρασκεύασαν χρυσά και ασημένια hydrosols από την αναγωγή μεταλλικών αλάτων χρησιμοποιώντας, την αναγωγική ικανότητα του PVP. Αν και ο μηχανισμός σχηματισμού μεταλλικών νανοσωματιδίων, χρησιμοποιώντας την αναγωγική ικανότητα του PVP παραμένει ακόμα ένα θέμα υπό συζήτηση, έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί της δράσης του. Δύο θεωρούνται οι αντιδράσεις στις οποίες βασίζεται ο μηχανισμός αυτός. Η πρώτη περιλαμβάνει την απευθείας απορρόφηση ατόμων υδρογόνου, από το πολυμερές από τα μεταλλικά ιόντα και ο δεύτερος, την αναγωγή του μεταλλικού προδρόμου από οργανικές macro-ρίζες που σχηματίζονται κατά την υποβάθμιση του PVP. Οι Xia et al^{94,95}, υπέδειξαν ότι τα άκρα του εμπορικά διαθέσιμου PVP, τερματίζονται από υδροξυλικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν και ως αναγωγικό μέσο και ως σταθεροποιητές. Το ποσό των αναγμένων ιόντων συσχετίζεται με τον αριθμό των διαθέσιμων υδροξυλικών ομάδων που υπάρχουν στο διάλυμα. Στην παρούσα μελέτη οι υδροξυλικές αυτές ομάδες, δημιουργούνται λόγω της επίδρασης των υπερήχων στο νερό (water sonolysis). Η διαδικασία αποσύνθεσης επομένως του PVP, μπορεί να δημιουργήσει δραστικές ρίζες, ικανές να επιτεθούν στην αλυσίδα του PVP, δημιουργώντας macro-ρίζες. Αυτά τα χημικά είδη, έχουν αποδειχθεί υπεύθυνα της αναγωγής των μεταλλικών ιόντων σε πολλές μεθόδους. Οι προτεινόμενες αντιδράσεις παρατίθενται παρακάτω⁹⁶.

- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$
- $\text{RH} + \cdot\text{OH}(\cdot\text{H}) \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2)$
- $m\text{Au}^{3+} + 3m\text{H}^\cdot \rightarrow (\text{Au}^0)_m + 3m\text{H}^+$
- $m\text{Au}^{3+} + 3m\text{R}^\cdot \rightarrow (\text{Au}^0)_m + 3m\text{R}^\cdot + 3m\text{H}^+$

όπου R, το PVP.





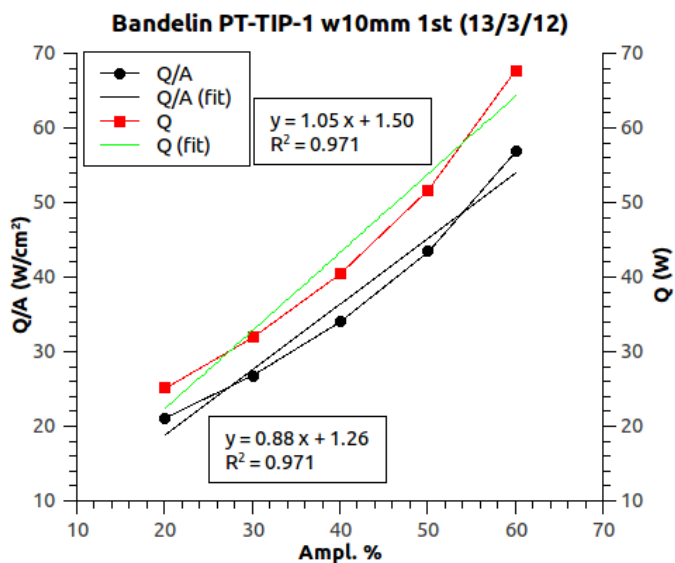
Εικόνα 15: Οι δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί, αναγωγής του χρυσού από το PVP.

8.4 Βαθμονόμηση του ηχόδιου

Προκειμένου να υπολογιστεί, η ισχύς που παράγεται σε κάθε πλάτος υπερήχων, ώστε να γίνει η επιλογή του κατάλληλου, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του ηχόδιου. Έπρεπε λοιπόν να μετρηθεί η θερμοκρασία μίας γνωστής ποσότητας νερού, ενώ αυτό υπόκεινταν σε ηχοβόληση. Η θερμοκρασία καταγράφονταν κάθε 30 δευτερόλεπτα για κάθε ποσοστό πλάτους. Στη συνέχεια κατασκευάζονταν ένα διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου και τα δεδομένα προσαρμόζονταν γραμμικά. Με την κλίση κάθε διαγράμματος και τη μάζα του νερού που χρησιμοποιούνταν κάθε φορά, υπολογίζονταν η ενέργεια που αντιστοιχούσε σε κάθε πλάτος, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Q (W) = 4,18 \left(\frac{KJ}{Kg \cdot ^\circ C} \right) * mass (g) * \frac{\Delta T}{\Delta t} \left(\frac{^\circ C}{s} \right) \quad (10)$$

όπου $\frac{\Delta T}{\Delta t} \left(\frac{^\circ C}{s} \right)$ η κλίση κάθε διαγράμματος, mass (g) είναι η μάζα του νερού που χρησιμοποιήθηκε και $\left(\frac{KJ}{Kg \cdot ^\circ C} \right)$ είναι η θερμοχωρητικότητα του νερού. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα της ενέργειας Q με το πλάτος των υπερήχων A και πραγματοποιήθηκε γραμμική προσαρμογή, ώστε να προκύψει η σχέση η οποία δίνει την ενέργεια για δεδομένο πλάτος. Διαιρώντας την ενέργεια με την επιφάνεια του κάτω τμήματος του ηχοδίου, παίρνουμε την αντιστοιχία στο επιθυμητό πλάτος W/cm^2 . Στην περίπτωση μας για πλάτος υπερήχων 10%, σύμφωνα με το διάγραμμα βαθμονόμησης και για επιφάνεια ηχοδίου περίπου $1cm^2$ αντιστοιχούν $19 W/cm^2$.



Εικόνα 16: Διάγραμμα βαθμονόμησης του ηχόδιου.

8.5 Προετοιμασία των πειραμάτων

8.5.1 Καθαρισμοί γυαλικών

Πριν την εκκίνηση του κάθε πειράματος και λόγω της ηλεκτροχημικής τους φύσης, πραγματοποιούνταν λεπτομερείς καθαρισμοί, όλων των αντικειμένων που συμμετείχαν. Τα στάδια των καθαρισμών των γυαλικών ήταν τα εξής επτά:

1. Βράσιμο σε απιονισμένο νερό με απορρυπαντικό.
2. Ξέπλυμα με απιονισμένο νερό τουλάχιστον 5 φορές το κάθε αντικείμενο
3. Βράσιμο σε απιονισμένο νερό.
4. Βύθιση των γυαλικών σε διάλυμα piranha.
5. Ξέπλυμα με διπλά απιονισμένο νερό.
6. Βράσιμο των γυαλικών σε διπλά απιονισμένο νερό.
7. Τοποθέτηση των γυαλικών σε φούρνο.

Τα υπόλοιπα αντικείμενα, όπως το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode) και το αποσπώμενο τμήμα του ηχόδιου, αφού ξεπλένονταν σε απιονισμένο νερό, τοποθετούνταν σε δοχείο με ισοπεντανόλη και υπόκεινταν σε ηχοβληση εντός ενός υπερηχητικού λουτρού, κατάλληλο για καθαρισμούς, για 20 min.

Οι κουβέτες, που χρησιμοποιούνταν, για την μέτρηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων με το zeta sizer, καθώς και οι γυάλινες πιπέτες με τις οποίες παίρναμε δείγμα από το ηλεκτροχημικό κελί, ήταν μίας χρήσεως.

8.5.2 Διάλυμα Piranha

Τα γυαλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραματικών διεργασιών που αφορούν στην συγκεκριμένη εργασία καθαρίστηκαν με διάλυμα Piranha. Το διάλυμα Piranha είναι ένα μίγμα θειικού οξέος (H_2SO_4) και υπεροξειδίου υδρογόνου (H_2O_2), που χρησιμοποιείται για να καθαρίσει τα οργανικά υπολείμματα από τα υποστρώματα.

Το διάλυμα Piranha χρησιμοποιείται σαν μια γενική ονομασία για διαλύματα θειικού οξέος (H_2SO_4) και υπεροξειδίου υδρογόνου (H_2O_2) σε διαφορές αναλογίες. Οι αναλογίες που απαντώνται μπορεί να είναι 3:1, 4:1 ή ακόμα και 7:1. Η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε για να καθαριστούν τα δείγματα της παρούσας εργασίας ήταν 1:1 διάλυμα θειικού οξέως σε υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Ένα διάλυμα Piranha πρέπει να κατασκευάζεται με μεγάλη επιμέλεια. Είναι εξαιρετικά διαβρωτικό και οξειδωτικό. Το διάλυμα Piranha παρασκευάζεται με την προσθήκη οξέος στο υπεροξείδιο (έπειτα από τον συνήθη κανόνα προσθήκη οξέος σε νερό). Η ανάμειξη του διαλύματος είναι εξωθερμη. Η προκύπτουσα θερμότητα μπορεί να προκαλέσει θερμοκρασίες του διαλύματος μέχρι $120^{\circ}C$. Ο καθαρισμός με Piranha συνήθως απαιτεί περίπου 10 με 40 λεπτά.

8.5.3 Μόνωση του ηχόδιου.

Προκειμένου να είναι εφικτή η ελεγχόμενη ηλεκτροαπόθεση στο κατώτερο τμήμα του ηχόδιου, το περιφερειακό του τμήμα μονώνονταν (επιφάνεια μμμήκους περίπου 2 cm). Η κατασκευή της μόνωσης ήταν μία διαδικασία, κατά την οποία μία κόλλα σε μορφή ταινίας, τυλίγονταν δημιουργώντας μόλις μία επίστρωση γύρω από την κυλινδρική επιφάνεια του ηχόδιου. Στη συνέχεια πάνω από το κομμάτι αυτό του σχόδιου, τοποθετούνταν ένα τμήμα θερμοπλαστικού, ίσης διαμέτρου. Με ένα heating gun στη συνέχεια, κρατώντας μία απόσταση από το ηχόδιο, θερμαίναμε μέχρις ώτου, το θερμοπλαστικό να συρρικνωθεί, και να γλιστρήσει κατά μήκος του κυλίνδρου, από τον οποίο αφαιρούνταν με μία τσιμπήδα πολύ προσεκτικά. Έτσι το θερμοπλαστικό, αφιρούμενο, άφηνε ένα λεπτό και ομοιόμορφο στρώμα κόλλας περιφερειακά του ηχόδιου, κατά μήκος των 2 κατώτατων εκατοστών από την κατάληξη του ηχόδιου. Στη συνέχεια αφού το ηχόδιο κρύωνε επανατοποθετούνταν στο υπερηχητικό λουτρό για να καθαριστεί, υπό την επίδραση των υπερήχων.

Η μόνωση ωστόσο μετά τα 20 min πειραματικής διαδικασίας, αλλοιώνονταν, εξαιτίας του φαινομένου της σπηλαίωσης και των φυσαλλίδων που καταρρέουν στην επιφάνεια του ηχόδιου. Αποτέλεσμα ήταν ορισμένα νανοσωματίδια χρυσού, να διαπερνούν τη μόνωση

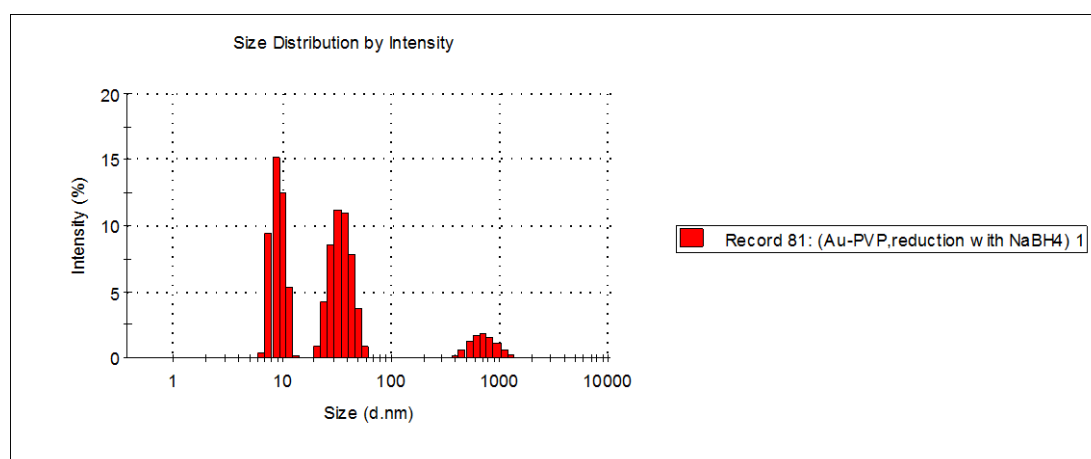
και να αποτίθενται στην επιφάνεια του ηχόδιου, αλλοιώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις μετρήσεις. Γι αυτό το λόγω δεν ήταν δυνατή η διεξαγωγή πειραμάτων διάρκειας μεγαλύτερης των 30 min.

8.6 Χημική παρασκευή νανοσωματιδίων χρυσού.

Πριν την εκκίνηση της υπερηχοηλεκτροχημικής μεθόδου, κρίθηκε σκόπιμη η παρασκευή νανοσωματιδίων χρυσού, μέσω χημικής αναγωγής με NaBH_4 . Η διαδικασία αυτή περιλάμβανε τα εξής στάδια:

- Σε μία φιάλη των 100 ml προστέθηκαν:
 - 30 ml διπλά απιονισμένου νερού και πραγματοποιήθηκε απαέρωση του διαλύματος με ροή αργού για 5 min.
 - 0,01 g άλατος $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
 - PVP 2% w/w
- Συνεχής απαέρωση και ψύξη του διαλύματος. Πρόκειται για μία ιδιαίτερα έντονα εξώθερμη αντίδραση και η ψύξη είναι απαραίτητη.
- Στη συνέχεια προστέθηκαν 2 ml NaBH_4 , ($5\text{eq}/\text{Au}^{3+}$), υπό έντονη μηχανική ανάδευση. Το διάλυμα αμέσως άλλαξε χρώμα, από κίτρινο σε σκούρο καστανοκόκκινο.
- Η ανάδευση συνεχίστηκε για 5 ακόμα ώρες.

Λίγη ώρα μετά την αλλαγή χρώματος του διαλύματος, πάρθηκε δείγμα για DLS ανάλυση και στο ιστόγραμμα κατανομής, παρατηρήθηκαν κορυφές στα 9 και στα 35 περίπου nm.



Εικόνα 17: Ιστόγραμμα κατανομής έντασης-μεγέθους(DLS) νανοσωματιδίων που παρήχθησαν με χημική αναγωγή του χρυσού.

8.7 Ηλεκτροχημική ανάλυση των πειραμάτων.

8.7.1 Επιλογή του δυναμικού εναπόθεσης

Προτού να ξεκινήσουν τα πειράματα ηχοηλεκτροχημείας, έπρεπε να γίνει η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού εναπόθεσης, μία από τις κυριότερες παραμέτρους στην παρασκευή των νανοσωματιδίων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από κυκλικές βολταμετρίες και χρονοαμπερομετρίες.

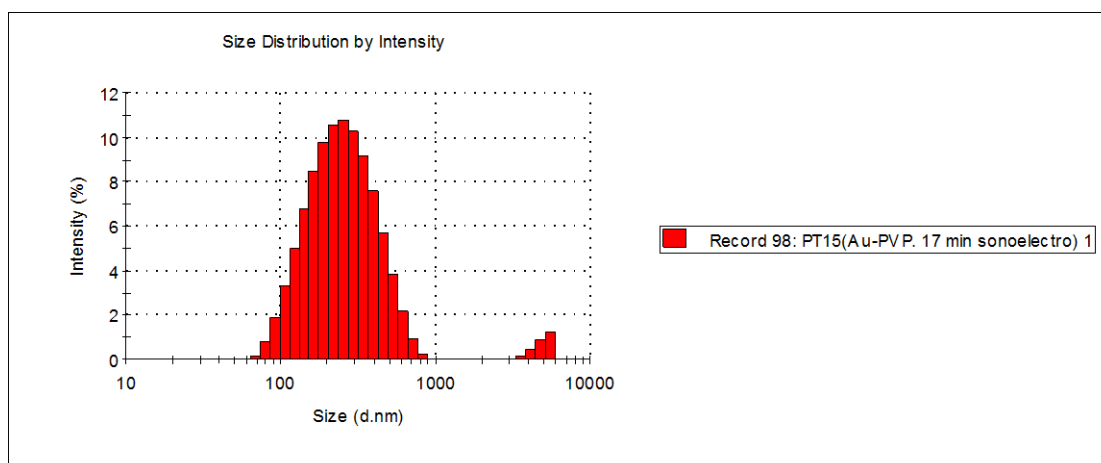
Για τη διεξαγωγή των χρονοαμπερομετριών, ξεκινώντας από τα 0V έως και τα -1,2 V, πραγματοποιήσαμε ηλεκτροφορητική εναπόθεση, ποτενσιοστατικά, στην ελεύθερη επιφάνεια του άκρου του μονωμένου ηχόδιου, βυθισμένο στο διάλυμα χρυσού. Η κάθε χρονοαμπερομετρία, πραγματοποιούνταν για 10 λεπτά. Πριν την εκκίνηση της κάθε εναπόθεσης πραγματοποιούνταν απαέρωση του διαλύματος με Αργό για ένα τέταρτο και μετά το τέλος της ελέγχονταν εάν υπάρχει εναπόθεση στην επιφάνεια του ηχόδιου και επαναλαμβάνονταν η απαέρωση του διαλύματος. Στον κάτωθι πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των χρονοαμπερομετριών. Παρατηρούμε ότι μέχρι και τα -0,8 V, δεν είχε αρχίσει να φαίνεται εναπόθεση στο ηχόδιο. Άρχισε να σχηματίζεται στα -0,9 V ένα στρώμα πάνω στην επιφάνεια, το οποίο γίνονταν παχύτερο με τη μετάβαση σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού. Στα -1.2 V είχε πλέον διαμορφωθεί ένα παχύ και ομοιόμορφο στρώμα χρυσού. Ωστόσο στα ηχοηλεκτροχημικά πειράματα, το δυναμικό που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί, ήταν -1,5 V, αφού η διάρκεια του παλμού εναπόθεσης κυμαίνονταν από 0,02 sec έως τα 0,4 sec. Για τόσο μικρής διάρκειας επομένως παλμό, η απαίτηση σε δυναμικό για την πραγματοποίηση της αναγωγής του χρυσού και της δημιουργίας πυρήνων οι οποίοι μετά την ηχοβόληση θα διασκορπιστούν στο διάλυμα σε μέγεθος nano, έπρεπε να είναι επαρκής.

8.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων πρώτης προσέγγισης

8.1.1 Ανάλυση πειράματος PT15

Στο πείραμα PT15, χρησιμοποιήθηκε παλμός εναπόθεσης ίσος με 0,02 s, υπό συνεχή ηχοβόληση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το zeta sizer, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DLS, το μέγεθος των νανοσωματιδίων που προέκυψαν κυμαίνεται από 100 nm και φτάνει τα 180 nm περίπου. Ωστόσο, υπάρχει το ενδεχόμενο απόκλισης των αποτελεσμάτων, μιας και δεν υπάρχει εικόνα TEM για το συγκεκριμένο πείραμα προκειμένου να επιβεβαιωθούν. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται και από τη θεωρία

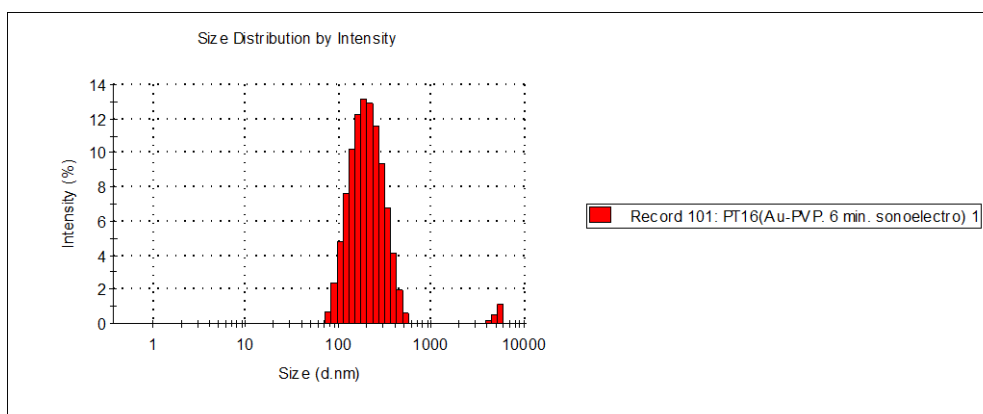
του DLS, σύμφωνα με την οποία, τα μεγάλα σωματίδια διαχέουν πολύ περισσότερο φως από τα μικρά σωματίδια (η ένταση της διάθλασης που προκαλεί ένα σωματίδιο είναι ανάλογη της έκτης δύναμης της διαμέτρου του (από την προσέγγιση Rayleigh). Επομένως εάν το zeta sizer κατά τη διεξαγωγή κάποιας μέτρησης εντοπίσει ένα σωματίδιο μεγαλύτερου μεγέθους (σκόνη, ή αγγλομερές), τα αποτελέσματα που θα δώσει θα είναι αρκετά αλλοιωμένα.



Εικόνα 18: Ιστόγραμμα έντασης-μεγέθους νανοσωματιδίων, από το zeta sizer για το πείραμα PT15.

8.1.2 Πείραμα PT16

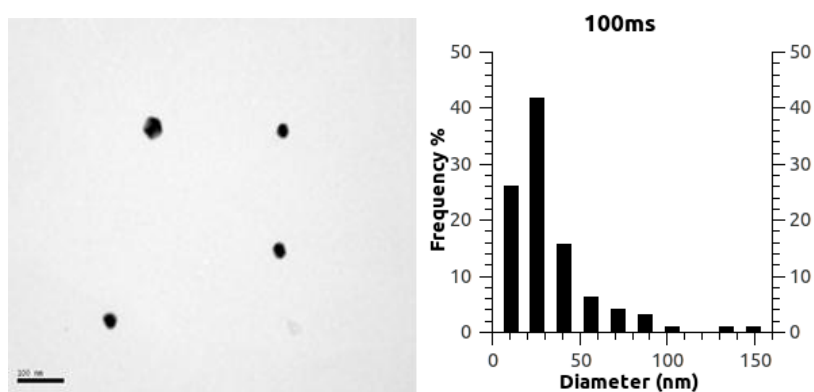
Στο πείραμα PT16, χρησιμοποιήθηκε παλμός εναπόθεσης ίσος με 0,05 s. Τα μεγέθη των νανοσωματιδίων που προέκυψαν κυμαίνονται από 100-130 nm. Παρατηρείται ότι για παλμούς εναπόθεσης τόσο μικρούς (0,02 και 0,05 s) τα νανοσωματίδια χρυσού που παραλαμβάνονται είναι αρκετά μεγάλα. Στη συνέχεια για παλμούς εναπόθεσης μεγαλύτερης διάρκειας (0,1-0,4 s) παρατηρείται αισθητή μείωση στο μέγεθος των σωματιδίων.



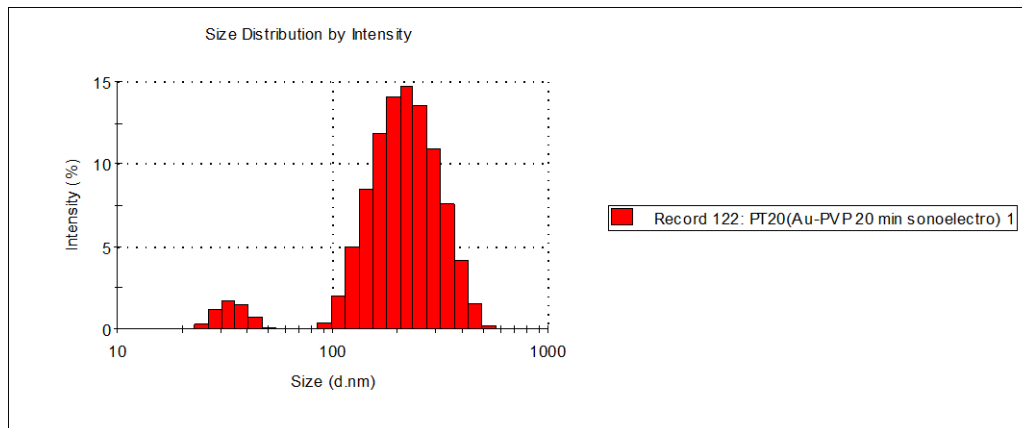
Εικόνα 19: Ιστόγραμμα κατανομής έντασης-μεγέθους νανοσωματιδίων, από το zetasizer, για το PT16.

8.1.3 Πείραμα PT20

Στο PT20 χρησιμοποιήθηκε παλμός εναπόθεσης ίσος με 0,1 s, υπό συνεχή ηχοβόληση. Στην καμπύλη έντασης-μεγέθους νανοσωματιδίων που παίρνουμε από το zeta sizer, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DLS, όπως φαίνεται και παρακάτω, προέκυψαν δύο κορφές, μία στα 60 nm περίπου και άλλη μία στα 200 nm, η οποία πιθανότατα οφείλεται στον εντοπισμό από το μηχάνημα, είτε κάποιου μεγάλου σωματιδίου σκόνης, είτε κάποιου συσσωματώματος, αλλοιώνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τα αποτελέσματα. Ωστόσο οι εικόνες TEM, καθώς και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, που προέκυψε από την καταμέτρηση τους μέσω του προγράμματος "Image Pro Plus" παρατίθενται παρακάτω. Παρατηρούμε, ότι η κατανομή είναι μετακινημένη κυρίως προς τα αριστερά. Μετρήθηκαν ωστόσο και μερικά σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, τα οποία ωστόσο είναι λίγα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των νανοσωματιδίων κυμαίνεται σε ένα εύρος 10-40 nm. Η απόκλιση αυτή των αποτελεσμάτων, ερμηνεύεται όπως παραπάνω από τη θεωρία Rayleigh. Ωστόσο στις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν δύο ακόμα επαναλήψεις, στις οποίες η μέθοδος του dynamic light scattering έδωσε νανοσωματίδια μεγέθους από 10 έως 100 nm.



Εικόνα 20: Εικόνα TEM και ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους- αριθμού νανοσωματιδίων για το πείραμα PT20.

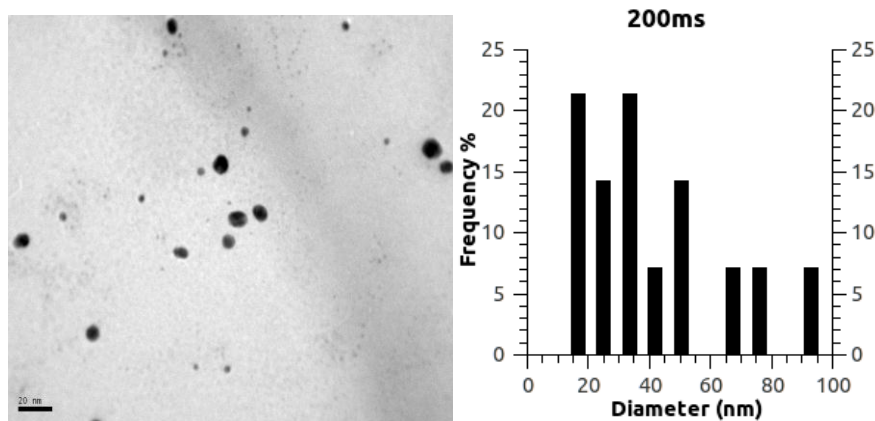


Εικόνα

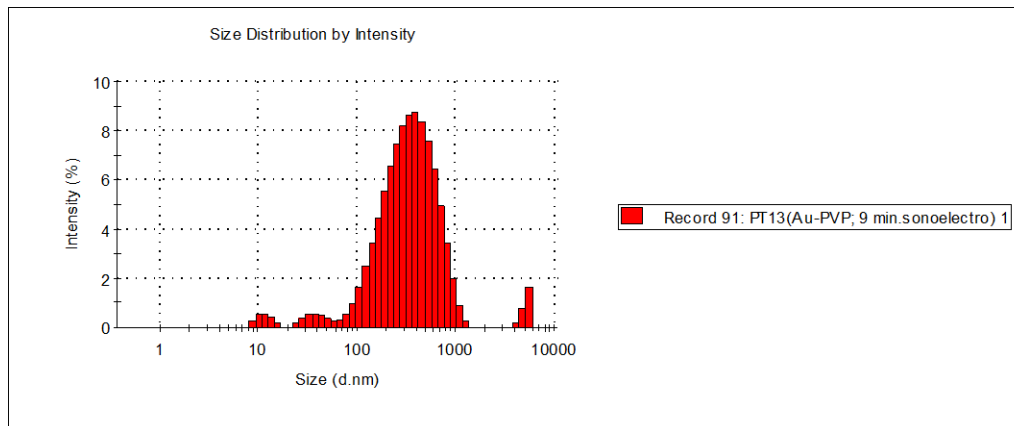
21: Ιστόγραμμα έντασης-μεγέθους σωματιδίων για το PT20 από το zeta sizer.

8.1.4 Πείραμα PT13

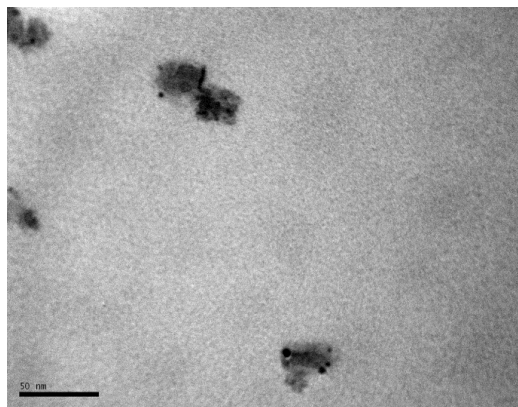
Στο PT13 χρησιμοποιήθηκε παλμός εναπόθεσης ίσος με 0,2 s, υπό συνεχή ηχοβόληση. Η εικόνα TEM που πάρθηκε από δείγμα στα 9 min πειράματος, και η κατανομή των νανοσωματιδίων που προέκυψε είναι ελαφρώς πιο δεξιά μετακινημένη. Η πλειονότητα των σωματιδίων, βρίσκεται στα 15-50 nm, γεγονός που συμπίπτει με τα αποτελέσματα του zeta-sizer. Τα ποσοστά των σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους είναι ελαφρώς περισσότερα, ωστόσο δεν ξεπερνούν τα 80 nm. Στις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν άλλες τρεις επαναλήψεις, οι οποίες αντιστοιχούν στα πειράματα PT22, PT23, PT24, όπου εάν εξαιρεθεί, το PT23, το οποίο έδωσε νανοσωματίδια μεγέθους γύρω στα 200 nm, βάσει του DLS, οι υπόλοιπες μετρήσεις έδωσαν μεγέθη από 10 έως 100 nm.



Εικόνα 22: Εικόνα TEM και ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους-αριθμού νανοσωματιδίων για το PT13.



Εικόνα 23: Ιστόγραμμα κατανομής έντασης- αρμού νανοσωματιδίων για το PT16 από το zeta sizer.

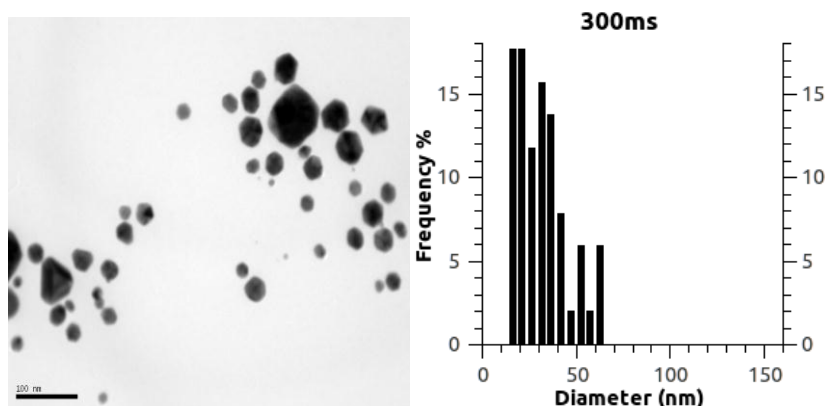


Εικόνα 24: Άλλη μία εικόνα TEM για το PT13. Οι μαύρες κουκίδες απεικονίζουν τα σωματίδια χρυσού, ενώ η σκούρα γκρι μάζα γύρω τους πρέπει να είναι το PVP, που τα προστατεύει.

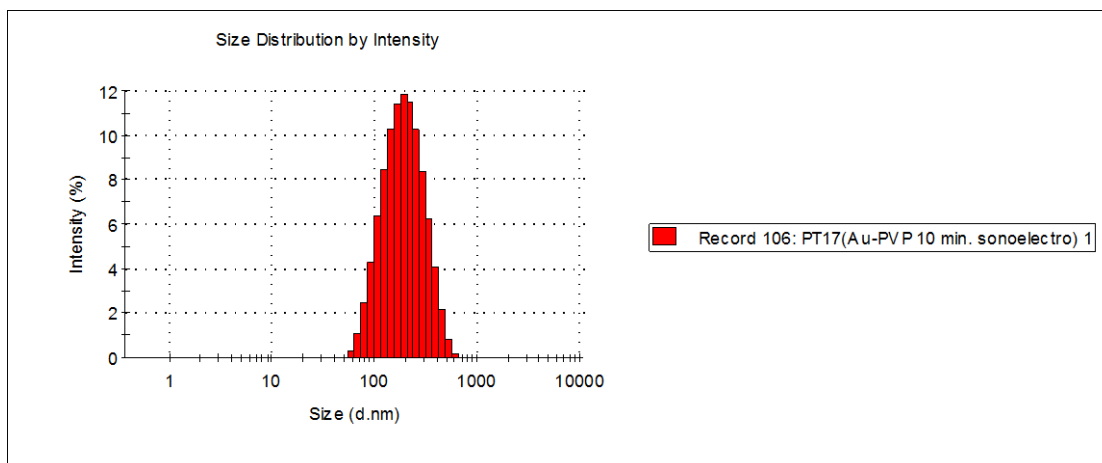
8.1.5 Πείραμα PT17

Στο PT17 χρησιμοποιήθηκε παλμός εναπόθεσης ίσος με 0,3 s, υπό συνεχή ηχοβόληση. Τα νανοσωματίδια που προέκυψαν σύμφωνα με την παρακάτω εικόνα TEM και την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων κυμαίνονται από 10-60 nm. Παρατηρείται ότι με την αύξηση του παλμού εναπόθεσης το σύνολο των νανοσωματιδίων που προκύπτουν, είναι συγκεντρωμένο σε μικρότερα μεγέθη. Όπως φαίνεται στην εικόνα έχουν δημιουργηθεί αγγλομερή, χωρίς ωστόσο τα συσσωματώματα να ξεπερνούν τα 60 nm. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι σπάνιο στις ηχοηλεκτροχημικές μεθόδους, το να προκύψουν δηλαδή νανοσωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, τα οποία οφείλονται σε πυρήνες που έμειναν προσκολλημένοι στην επιφάνεια του ηχόδιου, μετά τον πρώτο παλμό υπερήχων. Στη

συνέχεια, στην επόμενη εφαρμογή δυναμικού εναπόθεσης τα νανοσωματίδια, αυτά αυξάνονται σε μέγεθος.



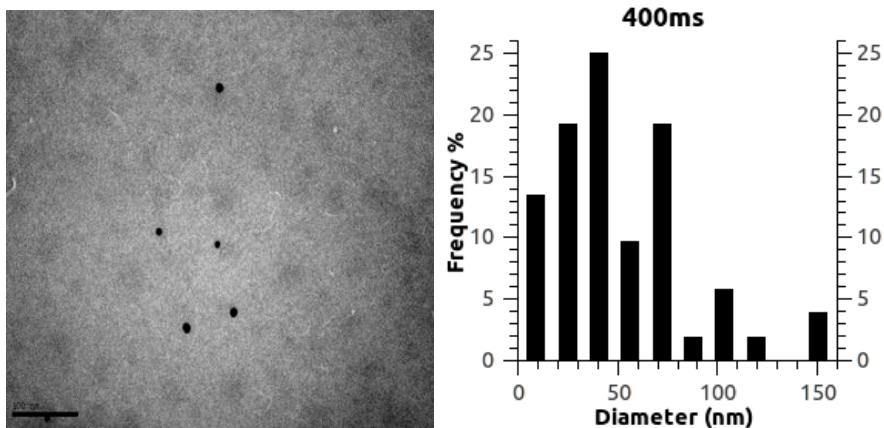
Εικόνα 25: Εικόνα TEM και ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους-αριθμού νανοσωματιδίων για το PT17.



Εικόνα 26 :Ιστόγραμμα κατανομής, έντασης-μεγέθους νανοσωματιδίων, από το zeta sizer, για το PT17.

8.1.6 Πείραμα PT25

Στο PT25 χρησιμοποιήθηκε παλμός εναπόθεσης ίσος με 0,4 s, υπό συνεχή ηχοβόληση. Τα αποτελέσματα του TEM και η κατανομή μεγέθους, έδωσαν νανοσωματίδια των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό, κυμαίνεται σε μεγέθη 5-60 nm, ενώ βρέθηκαν και νανοσωματίδια σε μεγαλύτερα μεγέθη (80-150 nm). Τα αποτελέσματα του DLS έδωσαν νανοσωματίδια 10-20nm.



Εικόνα 27: Εικόνα TEM και ιστόγραμμα κατανομής μεγέθους-αριθμού νανοσωματιδίων για το PT25.

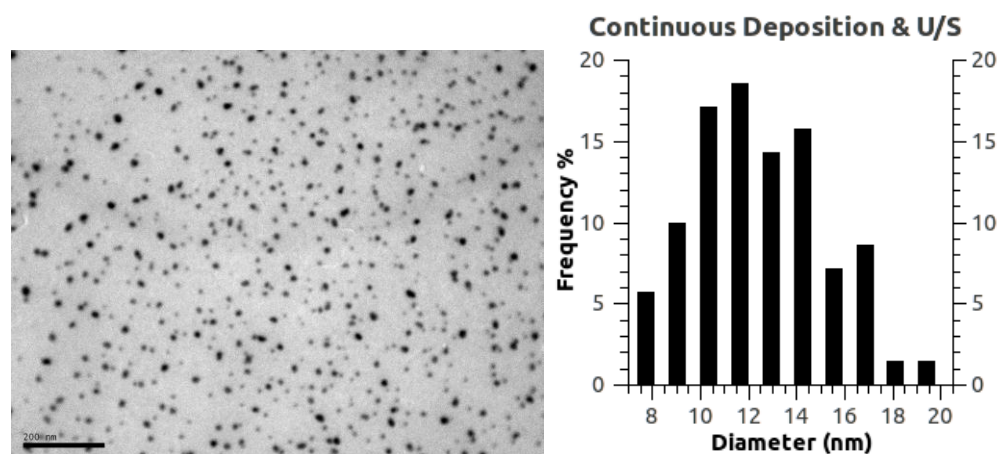
8.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν με τη δεύτερη προσέγγιση.

8.2.1 Πείραμα PT12

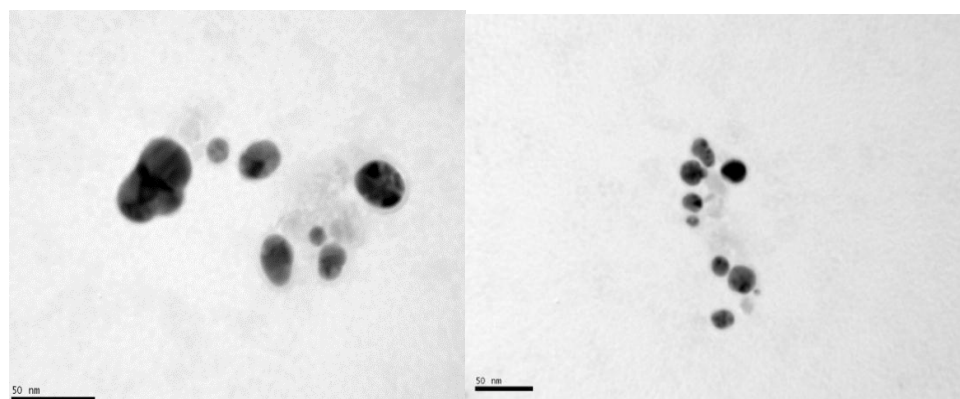
Το PT12 διεξήχθη υπό συνεχή εναπόθεση και συνεχή ηχοβόληση. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων που προέκυψαν με αυτή τη μέθοδο κυμαίνεται από 20 έως 40 nm βάσει της μεθόδου DLS. Σύμφωνα με εικόνα TEM και την αντίστοιχη κατανομή του μεγέθους με τον αριθμό των νανοσωματιδίων, που παρατίθενται παρακάτω, τα σωματίδια κυμαίνονται από 4 έως 20 nm περίπου. Σε άλλες εικόνες TEM που παρατίθενται, μπορούν να παρατηρηθούν σκούρες νησίδες(εικ. 20), οι οποίες απεικονίζουν τα νανοσωματίδια χρυσού. Κάθε νησίδα απεικονίζει διαφορετικές αποχρώσεις σκούρου γκρι εξ ' αιτίας των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των κρυσταλλικών φασμάτων κάθε

νανοσωματιδίου. Το πολύ ανοιχτό γκρι φόντο οφείλεται στην επίστρωση από άνθρακα πάνω στο πλέγμα χαλκού, το οποίο συγκρατεί το στερεό υλικό. Το ελαφρώς πιο σκούρο χρώμα που περιβάλλει τη δεξιά νησίδα πρέπει να είναι οργανικής προέλευσης (PVP, ο σταθεροποιητής). Αυτή η μάζα, φαίνεται να συνδέει όλα τα νανοσωματίδια μεταξύ τους. Παρόμοια αποτελέσματα έδωσε και το PT19, το οποίο πραγματοποιήθηκε στις ίδιες ακριβώς συνθήκες σύμφωνα με τα αποτελέσματα του zeta-sizer. Παρατηρείται επομένως, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή αισθητή μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων, γεγονός που αποδίδεται στην συνεχή επίδραση των υπερήχων στα συνεχώς αναγόμενα σωματίδια χρυσού.

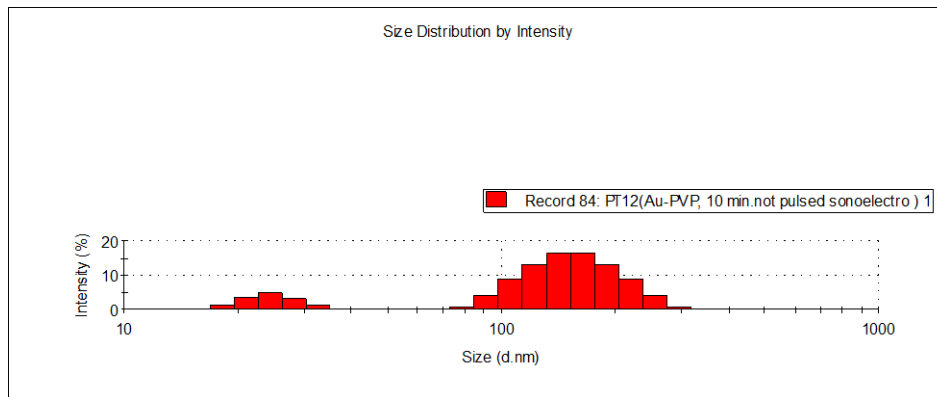
Εικόνα 28 : Εικόνα TEM και κατανομή μεγέθους- αριθμού σωματιδίων που παρήχθησαν χρησιμοποιώντας τη



2η προσέγγιση, δηλαδή υπό συνεχή εναπόθεση και υπερήχηση.



Εικόνα 29: Διαφορετικά στιγμιότυπα του PT12 που λήφθηκαν από το TEM για το PT12. Στις εικόνες αυτές φαίνεται η σύνδεση του PVP με τα νανοσωματίδια χρυσού, καθώς και τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα του χρυσού.



Εικόνα 30: Ιστόγραμμα κατανομής έντασης-μεγέθους νανοσωματιδίων, για το PT12.

Πίνακας 2: Στον παρακάτω πίνακα, παρατίθενται όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν καθώς και οι συνθήκες.

Experiment	E(1) (V)	t(1) (s)
PT15	-2	0,02
PT16	-1,5	0,05
PT18		
PT20	-1,5	0,1
PT21		
PT13		
PT22	-1,5	0,2
PT23		
PT24		
PT17	-1,5	0,3
PT25	-1,5	0,4
PT12	-1,5	1800
PT19		1800

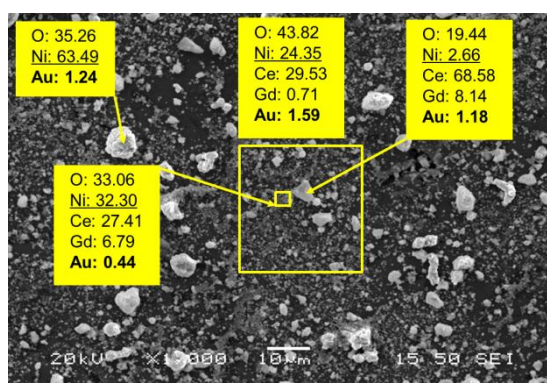
9 Decoration ανόδων fuel cells με τα νανοσωματίδια χρυσού, υπό την επίδραση των υπερήχων.

Σε υψηλές θερμοκρασίες τα ανοδικά υποστρώματα νικελίου, επειδικνύουν επαρκή δραστηριότητα αναμόρφωσης και επιτρέπουν τη χρήση διαφορετικών καυσίμων. Κατα τη διάρκεια της τελικής αναμόρφωσης, οι υδρογονάνθρακες και οι αλκοόλες μετατρέπονται με

τη δημιουργία νερού κατά την αντίδραση στην άνοδο σε αέρια, έτοιμα να αντιδράσουν, όπως H_2 και CO . Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας υπάρχει η πιθανότητα της εναπόθεσης άνθρακα στον καταλύτη, δηλητηριάζοντας τον με αυτόν τον τρόπο και μειώνοντας και τον ανασχηματισμό του και την ηλεκτροχημική διεργασία και τελικά την παρεμπόδιση της διάχυσης αερίου διαμέσω του υποστρώματος. Όταν χρησιμοποιούνται ακατέργαστα υδρογονάνθρακικά καύσιμα, η παρουσία συστατικών που περιέχουν θειϊκά παράγωγα, μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό σουλφιδίων νικελίου, με αποτέλεσμα την αποσάθρωση της δραστηριότητας του καταλύτη της ανόδου.

Η εισαγωγή σε ανοδικό υλικό, βασισμένο στο νικέλιο μεταλικών νανοσωματιδίων, είναι μία υποσχόμενη μέθοδος για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της ανοδικής μήτρας. Η προσαρμογή των βασισμένων σε νικέλιο μητρών (YSZ/Ni ή GDC/Ni), με εισαγωγή σε αυτές νανοσωματιδίων χρυσού, αργύρου, ή χαλκού, οδηγεί σε υλικά ικανά να λειτουργούν σε ατμώδεις ή ξηρές συνθήκες αναμόρφωση, με εξαιρετική ανεκτικότητα στον άνθρακα στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες.

Στη συγκεκριμένη μελέτη, πραγματοποιήθηκε διασπορά ανοδικής σκόνης (GDC/NiO), σε ένα διάλυμα με χρυσά νανοσωματίδια που μόλις είχαν παρασκευαστεί. Η ηχοβόληση πραγματοποιήθηκε στο 100% του πλάτους, του διαθέσιμου εξοπλισμού, για 5 λεπτά. Το αιώρημα των νανοσωματιδίων στο διάλυμα αναμένονταν να επικαθίσει στην επιφάνεια της ανοδικής σκόνης υπό τις προκαλούμενες δυνάμεις, οφειλόμενες στην επίδραση του φαινομένου της σπηλαιώσης, που προκύπτει με την υπερήχηση. Όπως φαίνεται και στην ανάλυση SEM/EDX που πραγματοποιήθηκε, ο χρυσός επικάθεται επιλεκτικά στις περιοχές πλύσιες σε νικέλιο. Μία αλλαγή στο χρώμα της σκόνης από ανοιχτό πράσινο σε σκούρο κίτρινο (μετά την υπερήχηση), είναι προφανής και είναι σταθερή εβδομάδες μετά το πείραμα.



Εικόνα 31: SEM/EDX ανάλυση της επικάθισης νανοσωματιδίων χρυσού σε σκόνη ανόδου.

10 Συμπεράσματα

Η νανοτεχνολογία αναμειγνύει την έρευνα και την τεχνολογική πρόοδο σε ατομικό, μοριακό ή μεγάλο-μοριακό επίπεδο στο εύρος κλίμακας που εκτείνεται από το 1 έως τα 100nm, για να προμηθεύσουν μία ουσιαστική κατανόηση των φαινομένων και των υλικών της νανοκλίμακας, και να δημιουργήσει και να χρησιμοποιήσει δομές, συσκευές και συστήματα που έχουν ασυνήθιστες ιδιότητες και λειτουργίες εξ αιτίας του μικρού και/ή ενδιάμεσου μεγέθους τους.

Συνδυάζοντας την Πράσινη Χημεία, την Πράσινη Μηχανική και την Νανοτεχνολογία δημιουργείται μια νέα επιστήμη που ονομάζεται **Πράσινη Νανοτεχνολογία ή αλλιώς Green Nano**. Η Πράσινη Χημεία και η Πράσινη Μηχανική εφαρμόζουν τις αρχές τους σε κάθε παραγωγική διαδικασία και εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες που αποκτά η ύλη στην κλίμακα του nano ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Η Πράσινη Νανοτεχνολογία έχει δύο σκοπούς:

- Να παράγει νανοϋλικά και νανοπροϊόντα χωρίς να βλάπτει το περιβάλλον και τον άνθρωπο (people and planet friendly nanoproducts).
- Να παράγει νανοπροϊόντα τα οποία να παρέχουν λύσεις σε κάθε πρόκληση που σχετίζεται με το περιβάλλον.

Οι δυνατότητες αυτές παρέχονται, με τη βοήθεια των υπερήχων, εισάγοντας την έννοια της υπερηχοχημείας, ή στην περίπτωση μας την υπερηχοηλεκτροχημεία. Με τη βοήθεια των επιδράσεων των υπερήχων, σε μία μέθοδο, η οποία με μεταβολή κάποιας εκ των παραμέτρων της δίνει νανοσωματίδια που ανήκουν και σε διαφορετική τάξη μεγέθους, σε κλίμακα nano πάντα. Αρκετά εύχρηστη, οικονομική, χωρίς αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον, μπορεί και παρέχει μεταλλικά νανοσωματίδια με εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες, λόγω της επίδρασης των υπερήχων στις επιφάνειες τους.

Όπως είδαμε, τα νανοσωματίδια αυτά παράχθηκαν χρησιμοποιώντας δύο νέες μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει τη δημιουργία νανοσωματιδίων χρυσού, υπό παλμική εναπόθεση σε ένα συνεχώς δονούμενο ηλεκτρόδιο. Η δεύτερη περιλαμβάνει την παραγωγή νανοσωματιδίων υπό συνεχή και εναπόθεση και υπερήχηση. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν με τη δεύτερη προσέγγιση, είναι μικρότερου μεγέθους, και η κατανομή τους είναι πιο στενή. Η πρώτη προσέγγιση δίνει πιο μεγάλο εύρος κατανομής μεγέθουςτων νανοσωματιδίων, η οποίες κατανομές ωστόσο μεταβάλλονται με τη μεταβολή τη παλμού εναπόθεσης.

Στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε, χρησιμοποιήθηκε ένας σταθεροποιητής, το PVP, αρκετά οικονομικός, αλλά ωστόσο ιδιαίτερα αποτελεσματικός. Η μετάβαση των ιόντων χρυσού σε σωματίδια χρυσού, έγινε μέσω της αναγωγής λόγω εναπόθεσης στην επιφάνεια του ηχοδίου, αλλά και λόγω της αναγωγικής δράσης του PVP στο κυρίως διάλυμα, στην οποία σημαντικό ρόλο έπαιξε το φαινόμενο της σπηλαιώσης και η δημιουργία ριζών του πολυμερούς λόγω του φαινομένου αυτού, ενισχύοντας την αναγωγική του δράση με αυτόν τον τρόπο.

Τέλος τα νανοσωματίδια που παρήχθησαν εναποτέθηκαν αποτελεσματικά σε σκόνη ανόδου Fuel Cell, NiO/GDC, με στόχο τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της και την επίτευξη μεγαλύτερης αντοχής της στα φαινόμενα αποσάρθρωσης.

Τα Fuel Cells είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία βρίσκει εφαρμογές σε πολλά πεδία, η οποία βασίζεται στην παραγωγή ενέργειας μέσω υδρογόνου.

11 Βιβλιογραφία

- ¹ A. Nabok, *Organic and Inorganic Nanostructures*, Artech House (2005).
- ² C.P. Poole and F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, Wiley Interscience (2003).
- ³ Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas and P.P. Edwards, *Metal nanoparticles and their assemblies* C.N.R., *Chem. Soc. Rev.* 29 pp 27-35 (2000).
- ⁴ H. Tang, G. Xu, L. Weng, L. Pan and L. Wang, *Luminescence and photophysical properties of colloidal ZnS nanoparticles*, *Acta Mat.* 52 1489 (2004).
- ⁵ H. Ahmed, D. Brown, B.F.G. Johnson, *Single electron transistor using a molecularly linked fold colloidal particle*, *J. Appl. Phys.* 82 (2) 696-701 (1997).
- ⁶ V.L. Colvin, M.C. Schlamp and A.P. Alivisatos, *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*, *Nature* 370 354-356 (1994).
- ⁷ I. Doh and Y.-H. Cho, *A continuous cell separation chip using hydrodynamic dielectrophoresis process*, *Sens. Act. A* **121** 59-65 (2005).
- ⁸ N. Toshima, K. Nakata, H. Kitoh, *Giant platinum clusters with organic ligands: preparation and Inorg. Catalysis*, *Chim. Acta* 265 149-153 (1997)
- ⁹ N. Krasteva, B. Guse, I. Besnard, A. Yasuda and T. Vossmeier, *Gold nanoparticle/PPI-dendrimer based chemisensors vapor-sensing properties as a function of the dendrimer size*, *Sens. and Act. B* 92 137-143 (2003).
- ¹⁰ M. Seydack, *Nanoparticle labels in immunosensing using optical detection methods, review*, *Biosensors & Bioelectronics*, 20 2454-69 (2005).
- ¹¹ Y.C. Cao, R. Jin and C.A. Mirkin, *Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection*, *Science* 297 1536-9 (2002).
- ¹² M. Seydack, *Nanoparticle labels in immunosensing using optical detection methods, review* *Biosensors & Bioelectronics* 20 2454-69 (2005).
- ¹³ A. P. Alivisatos, *Nanocrystals: building blocks for modern materials design*. *Endeavour*, 2156–60 (1997)
- ¹⁴ C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas and P.P. Edwards, *Metal nanoparticles and their assemblies*, *Chem. Soc. Rev.* 29 pp 27-35 (2000).
- ¹⁵ S.H. Yang, D.A. Drabold, J.B. Adams and A. Sachdev, *Phys. Rev. B*, 47 15679(1993).

-
- ¹⁶ Ageev, V. Miloslavski, and E. Makovetskii, Coloring of silica glass with silver nanoparticles. *Optics and Spectroscopy*, 102(3):442–448, 2007. ISSN 0030-400X.
- ¹⁷ M. Seydack, Nanoparticle labels in immunosensing using optical detection methods, review, *Biosensors & Bioelectronics*, 20 2454-69 (2005).
- ¹⁸ Lifshitz IM and Slyozov VV,(1961), *J. Phys. Chem. Solids*.
- ¹⁹ V.L. Colvin, M.C. Schlamp and A.P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature* 370 354-356 (1994).
- ²⁰ M.C. Daniel and D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-size-related properties and applications towards Biology, Catalysis and Nanotechnology *Chem. Rev.* 104 293-346 (2004).
- ²¹ T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, B.F.G. Johnson, Single electron transistor using a molecularly linked gold colloidal particle chain, *J. Appl. Phys.* 82 (2) 696-701 (1997).
- ²² D.L. Klein, P.L. McEuen, J.E.B Bowen Katari, R. Roth and A.P. Alivisatos, An approach to electrical studies of single nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 68 (18) 2574 (1996).
- ²³ M. Seydack, Nanoparticle labels in immunosensing using optical detection methods, review *Biosensors & Bioelectronics* 20 2454-69 (2005).
- ²⁴ Y.C. Cao, R. Jin and C.A. Mirkin, Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection, *Science* 297 1536-9 (2002).
- ²⁵ D.Y. Godovsky,. Device applications of polymer-nanocomposites, *Adv. Polym Sc.* 153 163-205 (2000).
- ²⁶ Lanza, G.M., Winter, P.M., Caruthers, S.D., Morawski, A.M., Schmieder, A.H., Crowder, K.C., Magnetic resonance molecular imaging with nanoparticles, *J. Nucl. Card.* 11 6 733-743 (2004).
- ²⁷ N. Toshima, K. Nakata, H. Kitoh, Giant platinum clusters with organic ligands: preparation and catalysis, *Inorg. Chim. Acta* 265 149-153 (1997).
- ²⁸ F.P.Zamborini, M.C. Leopold, J.F. Hicks, P.J. Kulesza, M.A. Malik and R.W. Murray, Electron hopping conductivity and vapor sensing properties of flexible network polymer films of metal nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 124 8958-8964 (2002).
- ²⁹ H. Wohltjen and A.W. Snow, Colloidal metal- insulator-metal ensemble chemiresistor sensor, *Anal. Chem.* 70 (14) 2856-9 (1998).

-
- ³⁰ N. Krasteva, B. Guse, I. Besnard, A. Yasuda and T. Vossmeier, Gold nanoparticle/PPI-dendrimer based chemisensors vapor-sensing properties as a function of the dendrimer size, *Sens. and Act. B* 92 137-143 (2003).
- ³¹ D.H. Zhang, Z.Q. Liu, C. Li, T. Tang, X.L. Liu, S. Han, B. Lei and C.W. Zhou, Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices, *Nano Lett.* 4 1919–1924 (2004)
- ³² T.J.Mason, J.P.Lorimer, *Applied Sonochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- ³³ F.Galton, *Inquiries Into Human Faculty and Development*, MacMilan, London, 1883.
- ³⁴ J.Thornycroft and S.W.Barnaby, Torpedo boat destroyers, *Proc. Inst. Civil. Engineers*, 1895, 122, 51
- ³⁵ Lord Rayleigh, On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity, *Phil. Mag.*, 1917, 34, 94-98.
- ³⁶ Suslick KS, ed. 1988. *Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects*. New York: VCH
- ³⁷ Mason TJ, Lorimer JP. 1988. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*. Chichester, UK: Harword
- ³⁸ Van Eldik R, Hubbard CC, eds. 1997. *Chemistry Under Extreme or Non- Classical Conditions*. New York: Wiley & Sons
- ³⁹ Suslick KS, Crum LA. 1997. In *Encyclopedia of Acoustics*, ed. MJ Crocker, 1: 271–82. New York: Wiley-Interscience
- ⁴⁰ Luche J-L. 1998. *Synthetic Organic Sonochemistry*. NewYork: Plenum
- ⁴¹ Suslick KS. 1998. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 26: 517–41. New York: Wiley & Sons, 4thed
- ⁴² Crum LA, Mason TJ, Reisse JL, Suslick KS, eds. 1999. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, *Proc. NATO Adv. Study Inst. Ser. C Vol. 524*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer.
- ⁴³ Suslick KS. 1993. In *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, ed. RW Cahn, pp. 2093–98. Oxford, UK: Pergamon. 3rd Suppl
- ⁴⁴ Suslick KS. 1994. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. RB King, 7:3890– 905. New York: Wiley & Sons

-
- ⁴⁵ Suslick KS. 1995. *MRS Bull.* 20:29
- ⁴⁶ Price GJ. 1996. In *Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions*, ed. R van Eldik, CC Hubbard. New York: Wiley & Sons
- ⁴⁷ Suslick KS. 1997. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G Ertl, H Knozinger, J Weitkamp, 3:1350–57. Weinheim: Wiley-VCH
- ⁴⁸ C. Einhorn, J. Einhorn, and J-L. Luche, *Synthesis*, 787 (1989).
- ⁴⁹ J. L. Luche, *Comptes Rendus Serie IIB* 323, 203, 337 (1996).
- ⁵⁰ J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts, and F. de Jong, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 113, 533 (1994).
- ⁵¹ K. S. Suslick, "Sonochemistry of Transition Metal Compounds," in R. B. King, ed., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 7, pp. 3890-3905.
- ⁵² K. S. Suslick, "Application of ultrasound to materials chemistry" *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999. 29:295–326
- ⁵³ Jin Ho Bang, K. S. Suslick, «Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials», *Adv. Mater.* 2010, 22, 1039–1059.
- ⁵⁴ Doktycz SJ, Suslick KS. 1990. *Science* 247:1067
- ⁵⁵ Leighton TG. 1994. *The Acoustic Bubble*. London: Academic.
- ⁵⁶ Suslick.KS. 1989. *The Chemical Effects of Ultrasound*, *Scientific America*
- ⁵⁷ Suslick KS, Doktycz SJ. 1990. In *Advances in Sonochemistry*, ed. TJ Mason, 1:197–230. Greenwich, CT: JAI.
- ⁵⁸ A. Weissler, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 1077
- ⁵⁹ A. Weissler, *Nature* 1962, 193, 1070.
- ⁶⁰ M. Anbar, I. Pecht, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 352.
- ⁶¹ K. Makino, M. M. Mossoba, P. Riesz, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3537.
- ⁶² J. Zhang, J. Du, B. Han, Z. Liu, T. Jiang, Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1116.
- ⁶³ N. A. Dhas, C. P. Raj, *A. Gedanken, Chem. Mater.* 1998, 10, 1446.
- ⁶⁴ Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Maeda, Y. Nagata, *Langmuir* 1999, 15, 2733.

-
- ⁶⁵ R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Langmuir* 2002, 18, 7831.
- ⁶⁶ C. H. Su, P. L. Wu, C. S. Yeh, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 14240.
- ⁶⁷ A. Nemamcha, J. L. Rehspringer, D. Khatmi, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 383.
- ⁶⁸ K. Okitsu, K. Sharyo, R. Nishimura, *Langmuir* 2009, 25, 7786.
- ⁶⁹ K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 20673.
- ⁷⁰ K. Vinodgopal, Y. He, M. Ashokkumar, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 3849.
- ⁷¹ A. Broatchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 10247.
- ⁷² S. Anandan, F. Grieser, M. Ashokkumar, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 15102.
- ⁷³ Sammes N, editor. *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*. London: Springer; 2006.
- ⁷⁴ Blomen LJM, Mugerwa MN, *Fuel cell systems*, New York: Plenum Press; 1993.
- ⁷⁵ Mench MM, *Fuel cell engines*. London: John Wiley and Sons Ltd; 2008.
- ⁷⁶ Hermanna A, Chaudhuria T, Spagnol P, *Bipolar plates for PEM fuel cells: a review*. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30: 1297-302.
- ⁷⁷ Srinivasan S, *Fuel cells: from Fundamentals to applications*, New York: Springer; 2006.
- ⁷⁸ R. George, *Status of tubular SOFC field unit demonstrations*, *Journal of PowerSources* 86 (1-2) (2000) 134-139.
- ⁷⁹ Pollet BG, Phull SS. *Sonoelectrochemistry e theory, principles and applications*. *Recent Res Develop Electrochem* 2001;4: 55-78.
- ⁸⁰ Shen Q, Jiang L, Zhang H, Min Q, Hou W, Zhu J-J. *Threedimensional dendritic Pt nanostructures: sonoelectrochemical synthesis and electrochemical applications*. *J Phys Chem C* 2008;112:16385-92.
- ⁸¹ Blomen LJM, Mugerwa MN. *Fuel cell systems*. New York: Plenum Press; 1993.
- ⁸² Sammes N, editor. *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*. London: Springer; 2006.
- ⁸³ Mench MM. *Fuel cell engines*. London: John Wiley and Sons Ltd; 2008.
- ⁸⁴ Hermanna A, Chaudhuria T, Spagnol P. *Bipolar plates for PEM fuel cells: a review*. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30: 1297-302.
- ⁸⁵ Harper GDJ. *Fuel cell projects for the evil genius*. London: McGraw-Hill/TAB Electronics; 2008.
- ⁸⁶ Srinivasan S. *Fuel cells: from Fundamentals to applications*. New York: Springer; 2006.
- ⁸⁷ Suslick K, editor. *Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects*. New York: VCH Publishers; 1988.
- ⁸⁸ Feldheim DL, Foss Jr CA. *Metal nanoparticles: synthesis characterization and applications*. NewYork:MarcelDekker; 2002.
- ⁸⁹ Gutierrez M, Henglein A, Dohrmann JK. *H atom reactions in the sonolysis of aqueous solutions*. *J Phys Chem* 1987;91: 6687-90.
- ⁹⁰ Yeung SA, Hobson R, Biggs S, Grieser F. *Formation of gold sols using ultrasound*. *Chem Soc Chem Commun*; 1993: 378-9.

⁹¹ Caruso RA, Ashokkumar M, Grieser F. Sonochemical formation of gold Sols. *Langmuir* 2002;18:7831-6.

⁹² Min Zhou¹, Baoxiang Wang, Zbigniew Rozynek, Zhaohui Xie, Jon Otto Fossum, Xiaofeng Yu and Steinar Raaen, Minute synthesis of extremely stable gold nanoparticles, *Nanotechnology* **20** (2009) 505606 (10pp).

⁹³ Hoppe C E, Lazzari M, Pardinas-Blanco I and Lopez-Quintela M A 2006 *Langmuir* 22 7027–34

⁹⁴ Washio I, Xiong Y J, Yin Y D and Xia Y N 2006 *Adv. Mater.* 18 1745

⁹⁵ Xiong Y J, Washio I, Chen J Y, Cai H G, Li Z Y and Xia Y N 2006 *Langmuir* 22 8563–70

⁹⁶ Bruno G. Pollet, The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials, *international journal of hydrogen energy* 35(2010)11986-12004.