



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ**

*«Ηλεκτροχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες
επιστρώσεων ZnO, VO_x παρασκευασμένων με χημική
τεχνική μέσω διαλυμάτων στους 65 °C και 95 °C »*

Αναστασάκη Στυλιανή
ΑΜ. 246

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή.....	4
1.1 Σύντομη Περιγραφή.....	4
1.2 Οξείδια Μετάλλων.....	5
1.2.1 Οξείδιο Ψευδαργύρου ZnO.....	5
1.2.2 Οξείδιο Βαναδίου VO _x	6
1.3 Φωτοκατάλυση.....	6
1.4 Ηλεκτροχρωμισμός.....	7
1.5 Μέθοδοι Εναπόθεσης	8
1.5.1 Μέθοδοι Εναπόθεσης.....	8
1.5.2 Σύγκριση Μεθόδων.....	9
1.6 Βιβλιογραφία.....	10

Κεφάλαιο 2^ο

Πειραματική Διαδικασία.....	11
------------------------------------	-----------

Κεφάλαιο 3^ο

Τεχνικές Χαρακτηρισμού Δειγμάτων....	13
---	-----------

3.1 Φασματοσκοπία Ράμαν.....	13
3.2 Οπτικές Μετρήσεις (διαπερατότητα).....	13
3.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	13
3.4 Κυκλική Βολταμετρία.....	14
3.5 Φωτοκαταλυτική δράση.....	15
3.6 Βιβλιογραφία.....	16

Κεφάλαιο 4^ο

Εναπόθεση ZnO στους 65 °C σε γυαλί και πλαστικό

4.1 Εναπόθεση ZnO στους 65 °C σε γυαλί.....	17
4.1.1 Φασματοσκοπία Ράμαν.....	17
4.1.2 Οπτικές Μετρήσεις.....	18
4.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης..	19
4.1.4 Κυκλική Βολταμετρία.....	20
4.1.5 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις.....	23

4.2	Εναπόθεση ZnO στους 65 °C πλαστικό.....	25
4.2.1	Φασματοσκοπία Ράμαν.....	25
4.2.2	Οπτικές Μετρήσεις.....	26
4.2.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης..	27
4.2.4	Κυκλική Βολταμμετρία.....	28
4.2.5	Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις.....	31
4.3	Βιβλιογραφία.....	32

Κεφάλαιο 5^ο

Εναπόθεση ZnO στους 95 °C σε γυαλί..33

5.1	Φασματοσκοπία Ράμαν.....	33
5.2	Οπτικές Μετρήσεις.....	34
5.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	35
5.4	Κυκλική Βολταμμετρία.....	36
5.5	Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις.....	39

Κεφάλαιο 6^ο

Εναπόθεση VO_x στους 65 °C σε γυαλί και πλαστικό

6.1	Εναπόθεση VO _x στους 65 °C σε γυαλί.....	42
6.1.1	Φασματοσκοπία Ράμαν.....	42
6.1.2	Οπτικές Μετρήσεις.....	43
6.1.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης..	44
6.1.4	Κυκλική Βολταμμετρία.....	45
6.1.5	Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις.....	48
6.2	Εναπόθεση VO _x στους 65 °C πλαστικό.....	49
6.2.1	Φασματοσκοπία Ράμαν.....	50
6.2.2	Οπτικές Μετρήσεις.....	51
6.2.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης..	52
6.2.4	Κυκλική Βολταμμετρία.....	52
6.2.5	Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις.....	55
6.3	Βιβλιογραφία.....	56

Κεφάλαιο 7^ο

Εναπόθεση VO_x στους 95 °C σε γυαλί..57

7.1 Φασματοσκοπία Ράμαν.....	57
7.2 Οπτικές Μετρήσεις.....	58
7.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	58
7.4 Κυκλική Βολταμετρία.....	60
7.5 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις.....	64

Κεφάλαιο 8^ο

Συμπεράσματα.....66

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σύντομη περιγραφή

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά την εναπόθεση και τον χαρακτηρισμό ZnO , VO_x ως ηλεκτροχρωμικές και φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις. Στόχος είναι η εναπόθεση επιστρώσεων με καλή διαπερατότητα και αισθητική, καλή προσρόφηση των οξειδίων στο υπόστρωμα, μεγάλη αναλογία επιφάνειας – όγκου, καλή επαναληψιμότητα των δειγμάτων (ηλεκτροχημικές ιδιότητες), αυξημένη ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα και αυξημένη φωτοκαταλυτική απόδοση.

Η παρασκευή των υλικών πραγματοποιήθηκε με χημική τεχνική μέσω διαλυμάτων στους $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στους $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο χαρακτηρισμός τους έγινε με διαγνωστικές τεχνικές όπως Φασματοσκοπία Ράμαν (Raman spectroscopy) για την εύρεση της δομής των δειγμάτων, οπτικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας τους, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για την παρατήρηση της μορφολογίας της επιφάνειας τους, Κυκλική Βολταμμετρία για την ηλεκτροχρωμική απόδοση τους και Φασματοσκοπία Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης τους, που βασίζεται στην μέτρηση της ταχύτητας διάσπασης του ρύπου για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα.

1.2 Οξείδια Μετάλλων^[1]

Οξείδια είναι ενώσεις χημικών στοιχείων με το οξυγόνο, οι οποίες σχηματίζονται όταν τα διάφορα χημικά στοιχεία οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Τα οξείδια είναι είτε μοριακές ενώσεις (όταν το στοιχείο είναι αμέταλλο) είτε ιοντικές ενώσεις (όταν το στοιχείο είναι δραστικό μέταλλο), είτε μακρομοριακές ενώσεις (βρίσκονται δηλ. με μορφή "γιγάντιου" μορίου).

Το τεχνολογικό ενδιαφέρον των οξειδίων έγκειται σε μια σειρά χαρακτηριστικών τους, τα οποία είναι η μηχανική αντοχή, οι ημιαγώγιμες ή μονωτικές ιδιότητες, οι φωτοηλεκτρικές, οι μαγνητικές και οι οπτικές ιδιότητες. Τέτοια οξείδια είναι το οξείδιο ψευδαργύρου και βαναδίου που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

1.2.1 Οξείδιο Ψευδαργύρου ZnO^[2]

Το οξείδιο ψευδαργύρου είναι μια χημική ένωση οξυγόνου (O) και ψευδαργύρου (Zn), με μοριακό τύπο ZnO. Είναι σχεδόν αδιάλυτη στο νερό αλλά διαλυτή σε οξέα ή αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη, κοινώς γνωστή ως το "λευκό του ψευδαργύρου" σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Το οξείδιο ψευδαργύρου αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και οξυγόνου στους 1975 °C περίπου. Τέλος, το υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικό ZnO είναι σχεδόν διαφανές.

Έχει διάφορες εφαρμογές σε ευρύ πεδίο χρήσεων ως χρωστική ουσία σε μπογιές και ως επίστρωση χαρτιών. Επίσης, καθώς αντανakλά στις UVA και στις UVB ακτίνες του υπεριώδους φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αλοιφές, κρέμες και λοσιόν, προστατεύοντας από το κάψιμο του ήλιου και άλλες ζημιές που προκαλούνται στο δέρμα από την υπεριώδη

ακτινοβολία. Επιπλέον, αποτελεί σημαντικό συστατικό στην εμπορική βιομηχανία ελαστικών ειδών.

1.2.2 Οξείδιο Βαναδίου VO_x ^{[3],[4],[5],[6]}

Στον παρακάτω πίνακα 1.1 παρουσιάζονται κάποια οξείδια βαναδίου με τις αντίστοιχες δομικές ιδιότητες τους.

	Χημικός Τύπος	Χρώμα	Δομή	Ιδιότητες
Μονοξείδιο Βαναδίου	VO	Γκρι με μεταλλική λάμψη	Υιοθετεί μια διαστρεβλωμένη NaCl δομή και περιέχει αδύναμο δεσμό V-V.	Μεγάλη διάρκεια ζωής, ηλεκτρονικά ουδέτερο χημικό αντιδραστήριο
Διοξείδιο Βαναδίου	VO_2	Σκούρο Μπλε	Δομή ρουτιλίου σε θερμοκρασία δωματίου	Καταλυτική δράση
Πεντοξείδιο Βαναδίου	V_2O_5	Κίτρινο	Ορθορομβικό	Διαλύεται ελαφρά στο νερό, δηλητηριώδες

Πίνακας 1.1: Οξείδια του Βαναδίου

1.3 Φωτοκατάλυση^{[7],[8]}

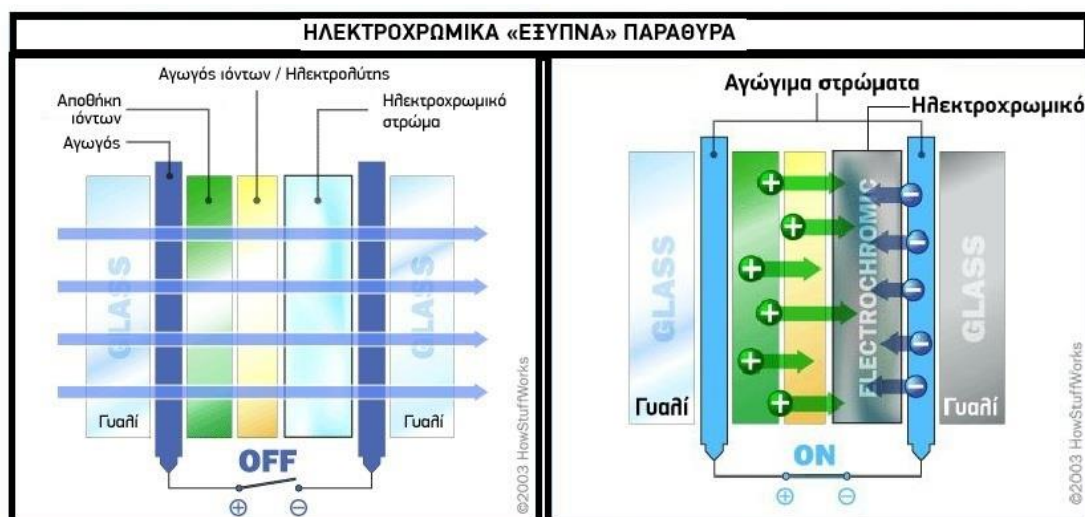
Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια οξειδωτική μέθοδο μέσω της οποίας είναι δυνατή η σχεδόν πλήρης ή και πλήρης καταστροφή τοξικών οργανικών χημικών ουσιών. Η μέθοδος βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί μηχανισμό φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Αναλυτικότερα, η ακτινοβολία του ήλιου ενεργοποιεί την φωτοκατάλυση, διεγείροντας ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών στην επιφάνεια του οξειδίου. Τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια του οξυγόνου παράγοντας ανιόντα υπεροξειδίου και οι οπές με το νερό

δίνοντας ρίζες υδροξυλιόντων. Οι ρίζες υδροξυλιόντων και τα ανιόντα υπεροξειδίου συνεισφέρουν στη διάσπαση των οργανικών ενώσεων.

1.4 Ηλεκτροχρωμισμός^{[9],[10]}

Ηλεκτροχρωμισμός ονομάζεται το φαινόμενο της αντιστρεπτής μεταβολής των οπτικών χαρακτηριστικών ενός υλικού που προκαλείται από την εισαγωγή-εξαγωγή ιόντων σε αυτό υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (Εικόνα 1.1). Εμφανίζεται σε αρκετά ανόργανα και οργανικά υλικά με τα πρώτα να είναι περισσότερο γνωστά λόγω των δυνατοτήτων που έχουν για πρακτικές εφαρμογές. Το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο εμφανίζεται ιδιαίτερα έντονο στα οξείδια των μετάλλων μεταπτώσεως και κυρίως στα οξείδια των: βολφραμίου (WO_3), μολυβδαινίου (MoO_3), νικελίου (NiO) και βαναδίου (V_2O_5).

Οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε "έξυπνα" παράθυρα μεταβαλλόμενης διαπερατότητας, όπως παρουσιάζεται στις παρακάτω φωτογραφίες.



Εικόνα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας των «έξυπνων» γυαλιών.^[11]

1.5 Μέθοδοι Παρασκευής^{[11],[12]}

1.5.1 Χημική εναπόθεση με χρήση ατμών

Στην παρασκευή οξειδίων με την χημική εναπόθεση με χρήση ατμών, το υπόστρωμα εκτίθεται σε ένα ή περισσότερα αντιδραστήρια, τα οποία αντιδρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος για την παρασκευή λεπτών υμενίων.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι τα υποστρώματα καλύπτονται ομοιόμορφα. Σε αντιδιαστολή όμως η μέθοδος αυτή απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, συστήματα κενού και τοξικά αντιδραστήρια.

1.5.2 Χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων

Με την μέθοδο αυτή πραγματοποιείται η παραγωγή υμενίων σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \leq 95 \text{ }^\circ\text{C}$). Η μορφολογία των υλικών μπορεί να ελεγχθεί βάση της θερμοκρασίας, του διαλύτη και της συγκέντρωσης του διαλύματος. Η δεδομένη διαδικασία δίνει την δυνατότητα παρασκευής μεγάλου εύρους υλικών λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται.

1.5.3 Βομβαρδισμός επιφανειών με σωματίδια

Με τον όρο sputtering ονομάζουμε την τεχνική αφαίρεσης ατόμων από επιφάνειες στερεών υλικών δηλαδή χάραξης της επιφάνειας τους, η οποία οδηγεί σε ταυτόχρονη εναπόθεση λεπτών υμενίων σε επιφάνειες άλλων στερεών υλικών. Η τεχνική χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών υμενίων από μονωτικά και ημιαγώγιμα υλικά, κεραμικά και

πολυσυστατικά υλικά τα οποία δεν μπορούν να εναποτεθούν με συνήθης χημική εξάχνωση.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να επιτύχει ομοιογένεια του πάχους της επίστρωσης σε μεγάλες επιφάνειες όμως παρουσιάζεται χαμηλότερος ρυθμός εναπόθεσης έναντι της θερμικής εξάχνωσης.

1.5.4 Σύστημα κολλοειδούς γέλης

Στα συστήματα κολλοειδούς γέλης γίνεται χρήση αλκοξειδίων διαφόρων μετάλλων, τα οποία υφίστανται υδρόλυση και πολυμερισμό - συμπύκνωση δίνοντας τζελ.

Τα προϊόντα παρασκευής κολλοειδούς γέλης βρίσκουν εφαρμογή σε οπτικά υλικά, φακούς και πρίσματα.

1.5.5 Σύγκριση Μεθόδων

Η μέθοδος παρασκευής λεπτών υμενίων με χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων παρουσιάζει τα περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων καθώς απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες από την μέθοδο κολλοειδούς γέλης και την χημική εναπόθεση μέσω ατμών. Επίσης, το κόστος της χημικής εναπόθεσης μέσω διαλυμάτων είναι μικρότερο σε αντιδιαστολή με τις άλλες μεθόδους όπου χρειάζονται συστήματα κενού. Τέλος, στην χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων δεν χρησιμοποιούνται τοξικά αντιδραστήρια ή πολύπλοκες διαδικασίες όπως στην χημική εναπόθεση μέσω ατμών.

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα αποτελούν τους λόγους για τους οποίους επιλέχθηκε η συγκεκριμένη τεχνική για την παρασκευή των οξειδίων στην παρούσα πειραματική διαδικασία.

1.6 Βιβλιογραφία

1. <http://el.wikipedia.org/wiki/Οξείδιο>
2. http://el.wikipedia.org/wiki/Οξείδιο_του_ψευδαργύρου
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium_oxide
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium%28II%29_oxide
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium%28IV%29_oxide
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium%28V%29_oxide
7. <http://el.science.wikia.com/wiki/Φωτοκατάλυση>
8. <http://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalysis>
9. www.eng.auth.gr/IHT/Proc8th/126.doc
10. <http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/stef/mhx/2010/KyriazidisThomas/attached-document-1284973147-991522-3111/Kyriazidis2010.pdf>
11. <http://kathighths.forumgreek.com/t129-topic>
12. http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition
13. Εγχειρίδιο εργαστηρίου Στερεών Υλικών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Σπανάκης Μανώλης – Στρατάκης Μανώλης (2008)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω τρία στάδια:

Στάδιο πρώτο: καθαρισμός δειγμάτων

Στάδιο δεύτερο: παρασκευή διαλυμάτων οξειδίου ψευδαργύρου (ZnO) και οξειδίου βαναδίου (VO_x)

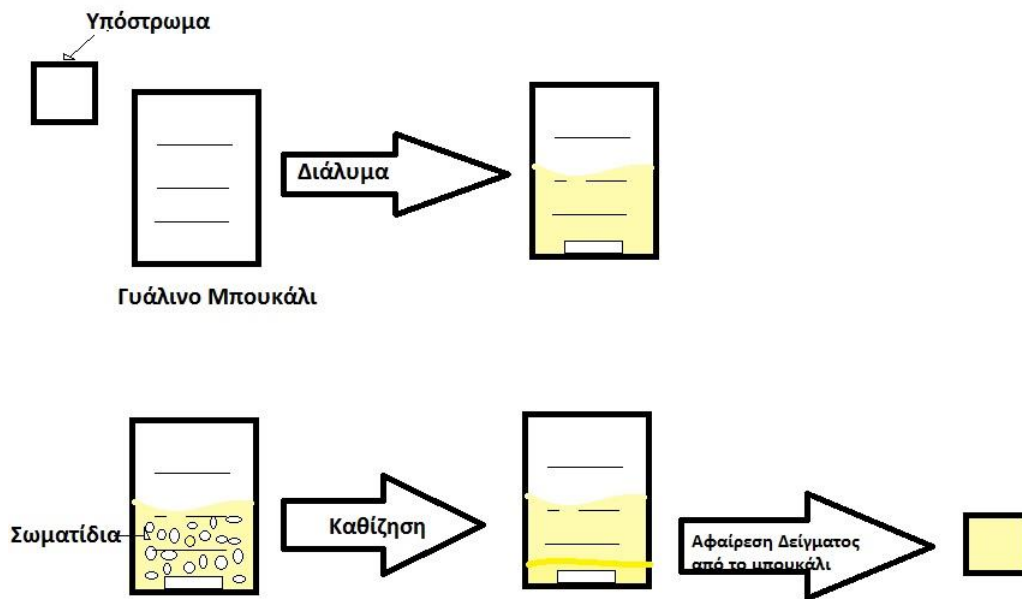
Στάδιο τρίτο: εναπόθεση του οξειδίου στο υπόστρωμα

Πρώτο Στάδιο: Καθαρισμός Δειγμάτων

Τα υποστρώματα plexiglass καθαρίστηκαν με αέριο άζωτο. Ενώ, τα υποστρώματα γυαλιού μικροσκοπίου καθαρίστηκαν αρχικά με ακετόνη για 10 λεπτά και στην συνέχεια με μεθανόλη για επιπλέον 10 λεπτά. Τέλος, ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό όπου ακολούθησε η ξήρανση τους με αέριο άζωτο. Όλα τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν σε μπουκάλια Pyrex.

Δεύτερο Στάδιο: Προετοιμασία Διαλυμάτων

Στην παρασκευή του οξειδίου ψευδαργύρου, η διαδικασία περιλάμβανε την ανάδευση 90 ml μεθανόλης με 0,7 ml απιονισμένου νερού και την προσθήκη 0,298 gr Zinc Acetate, μέχρι να διαλυθεί πλήρως. Όσον αφορά την παρασκευή οξειδίου βαναδίου, 50 ml μεθανόλης ανάδευτηκαν με 0,132 gr Vanadyl Acetylacetonate, μέχρι να διαλυθεί πλήρως. Τέλος, τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μπουκάλια Pyrex μαζί με το υπόστρωμα (Εικόνα 2.1) και μεταφέρθηκαν στο φούρνο για συγκεκριμένο χρόνο και θερμοκρασία εναπόθεσης.



Εικόνα 2.1 Αναπαράσταση της διαδικασίας εναπόθεσης των οξειδίων στα υποστρώματα με την μέθοδο χημικής εναπόθεσης μέσω διαλύματος.

Τρίτο στάδιο: Εναπόθεση Οξειδίου στα Υποστρώματα

Μετά το πέρας του καθορισμένου χρόνου εναπόθεσης, βγάζουμε το δείγμα από το φούρνο. Το δείγμα ξεπλένεται με μεθανόλη και τοποθετείται στο φούρνο για 10 λεπτά στη θερμοκρασία στην οποία έγινε η εναπόθεση με σκοπό την καλύτερη προσρόφηση του υλικού στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε τόσο για τα δείγματα οξειδίου ψευδαργύρου όσο και για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου.

Επιπλέον, παρασκευάστηκε μια σειρά δειγμάτων όπου τα δείγματα δεν ξεπλύθηκαν μετά την εναπόθεση, αλλά τοποθετήθηκαν απευθείας στον φούρνο στην αντίστοιχη θερμοκρασία για την ξήρανση τους όπως έγινε στην προηγούμενη σειρά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

3.1 Φασματοσκοπία Raman^[1]

Στη φασματοσκοπία Raman, μια μονοχρωματική δέσμη διαπερνά το δείγμα και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία καταγράφεται. Η τελευταία περιλαμβάνει κορυφές έντασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος που αντιστοιχούν οι δονητικές, περιστροφικές και χαμηλής συχνότητας διεγέρσεις του δείγματος που μελετάται.

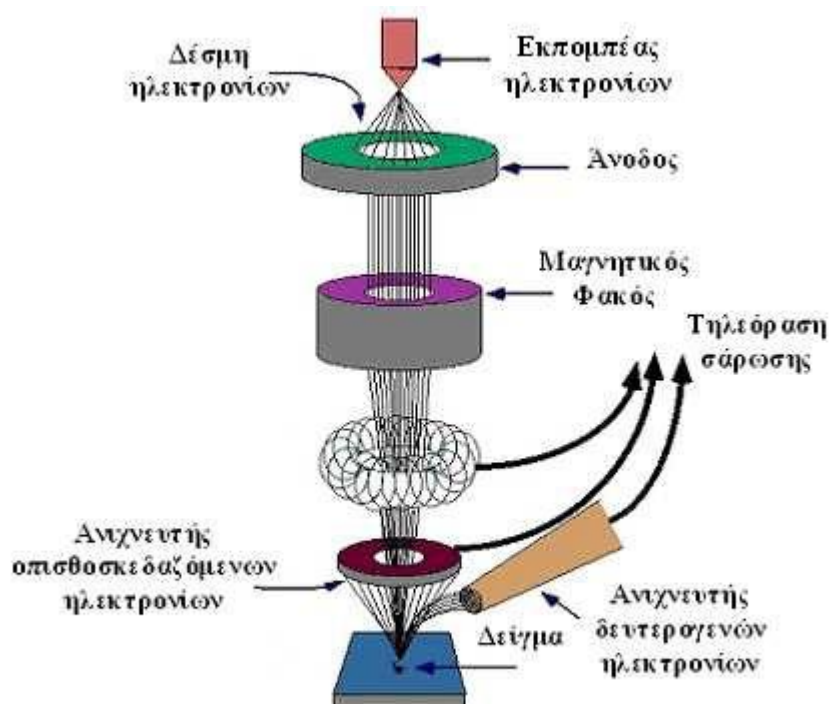
3.2 Οπτικές Μετρήσεις (διαπερατότητα)^[1]

Η φασματοσκοπία διαπερατότητας αποτελείται από μια πηγή φωτός, οπτικά εξαρτήματα για την δημιουργία μιας δέσμης μονοχρωματικού φωτός και έναν ανιχνευτή για την μέτρηση της ποσότητας του φωτός που διαπερνά το δείγμα.

3.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης^[1]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας από 0 έως 5 keV), η οποία αφού περνάει από μια σειρά δυο ή τριών φακών εστίασης, καταλήγει να έχει διάμετρο 2 – 10 nm. Στη συνέχεια, κατευθύνεται με τη βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την επιφάνεια του δείγματος που εξετάζεται εκπέμποντας δευτερογενή ηλεκτρόνια, με ενέργειες 2 έως 5 eV, όπως επίσης οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία στη συνέχεια ανιχνεύονται (Εικόνα 3.1).

Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης, τον μέσο ατομικό αριθμό και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του.



Εικόνα 3.1 Αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

3.4 Κυκλική Βολταμμετρία^{[2],[3]}

Κυκλική βολταμμετρία είναι ένα είδος potentiodynamic ηλεκτροχημικής μέτρησης και χρησιμοποιείται γενικά για τη μελέτη των ιδιοτήτων μιας ουσίας στο διάλυμα παρέχοντας πληροφορίες για την οξειδωτική ή την αναγωγική διαδικασία.

Αποτελείται από τη κεντρική μονάδα και την ηλεκτροχημική κυψελίδα. Η ηλεκτροχημική κυψελίδα περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας, το

counter electrode το οποίο κλείνει το κύκλωμα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το σύστημα ξεκινάει με ένα αρχικό δυναμικό στο οποίο δεν λαμβάνει χώρα καμία διαδικασία οξειδοαναγωγής. Σε μία τιμή δυναμικού στη διάρκεια της σάρωσης το ηλεκτροενεργό συστατικό αρχίζει να ανάγεται, ενώ κατά την αντίστροφη διαδικασία οξειδώνεται. Το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας αυξάνει από μια αρχική τιμή δυναμικού σε μια ανώτατη επιθυμητή και στη συνέχεια ελαττώνεται γραμμικά στην αρχική του τιμή. Σε κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο σημείο επαφής των δύο φάσεων, η μεταφορά μάζας των ηλεκτροενεργών ειδών στη κοινή επιφάνεια πραγματοποιείται με διάχυση.

3.5 Φωτοκαταλυτική δράση

Η διαδικασία για την μέτρηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των δειγμάτων, ξεκινάει με την τοποθέτηση ρύπου πάνω στην προς μελέτη επιφάνεια. Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε στεαρικό οξύ ($C_{18}H_{36}O_2$), γιατί έχει παρόμοια συμπεριφορά με άλλους ρύπους και είναι σταθερή η δομή του κάτω από την ακτινοβολία UV για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια τα δείγματα θερμάνθηκαν στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 10 λεπτά έτσι ώστε να επιτευχθεί η ξήρανση του ρύπου. Για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης έγινε καταγραφή φασμάτων FTIR για διαφορετικά χρονικά διαστήματα φωτισμού με υπεριώδες φως ισχύος 2 mW cm^{-2} . Η επεξεργασία των φασμάτων οδήγησε, χρησιμοποιώντας το origin στον υπολογισμό του ρυθμού διάσπασης του ρύπου. Τέλος, με τον ίδιο τρόπο μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υποστρώματος για την άμεση σύγκριση του με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν.

3.6 Βιβλιογραφία

1. Σημειώσεις Δομικής και Χημικής Ανάλυσης Υλικών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Δήμητρα Βερνάρδου (2010)
2. <http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/stef/mhx/2010/KyriazidisThomas/attached-document-1284973147-991522-3111/Kyriazidis2010.pdf>
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

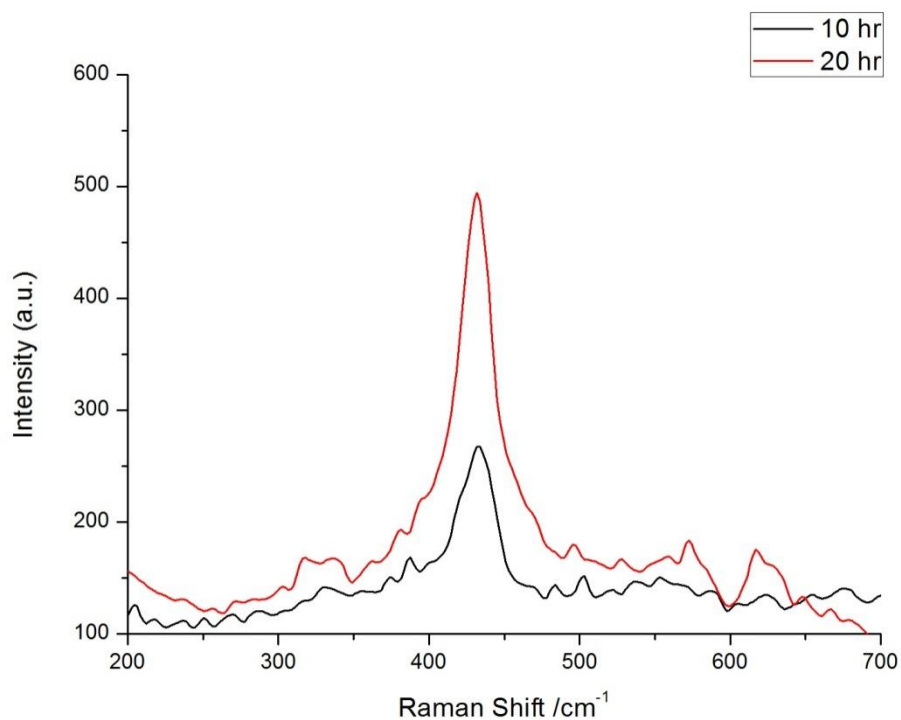
Εναπόθεση ZnO στους 65 °C σε γυαλί και πλαστικό

4.1 Εναπόθεση ZnO στους 65 °C σε γυαλί

Οι μετρήσεις χαρακτηρισμού έγιναν σε όλα τα δείγματα. Ωστόσο, σε κάποιες από αυτές δεν ήταν εφικτό να πάρουμε αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στον τρόπο παρασκευής των δειγμάτων και στον τρόπο καθαρισμού τους.

4.2.1 Φασματοσκοπία Ράμαν

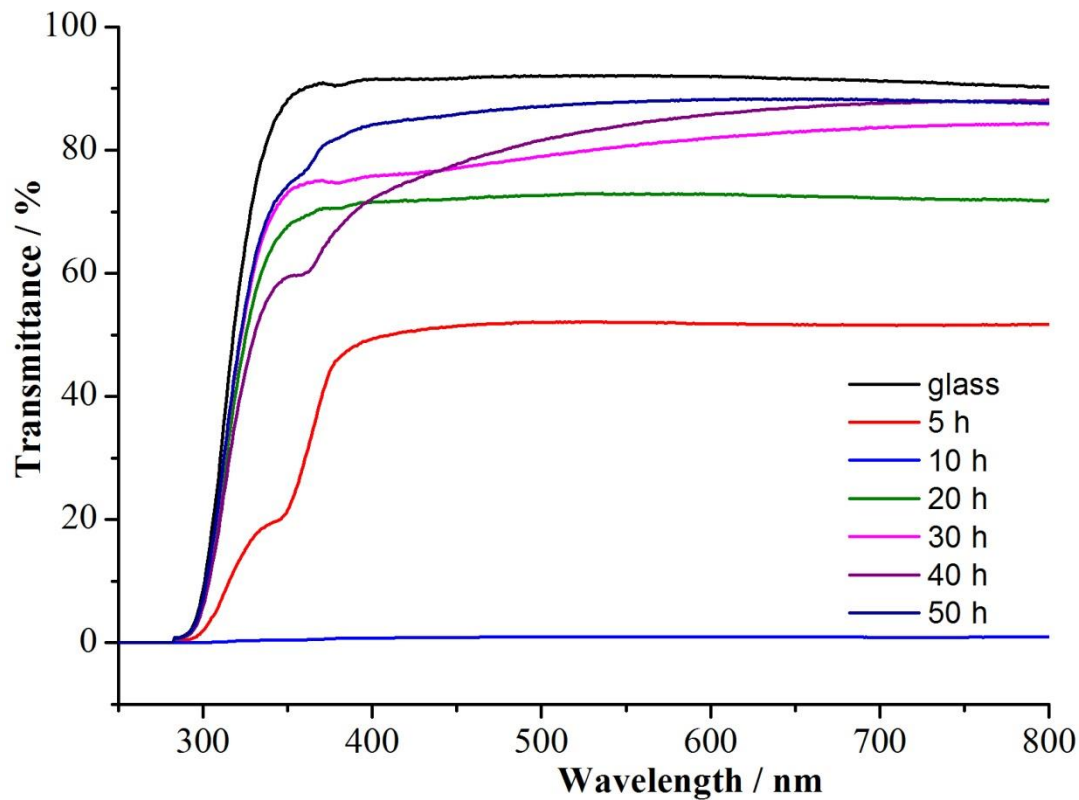
Στο διάγραμμα 4.1.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Ράμαν δειγμάτων για θερμοκρασία και χρόνους εναπόθεσης 65 °C και 10, 20 hr αντίστοιχα. Εμφανίζεται μόνο μια χαρακτηριστική κορυφή του οξειδίου του ψευδαργύρου στα 410 cm^{-1} πιθανώς εξαιτίας του μικρού πάχους του δείγματος, το οποίο επιβεβαιώνεται από τη μικρή ένταση της κορυφής και του έντονου θορύβου που παρουσιάζουν τα φάσματα.^[1] Οι μετρήσεις παρουσιάζουν απόκλιση από τις τιμές της βιβλιογραφίας, το οποίο ενδεχομένως οφείλεται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων λόγω της μεθόδου παρασκευής και στη φύση του υποστρώματος.



Διάγραμμα 4.1.1 Φάσματα Ράμαν ZnO εναποθετημένο στους 65 °C για 10 και 20 hr σε γυαλί μικροσκοπίου.

4.2.2 Οπτικές Μετρήσεις

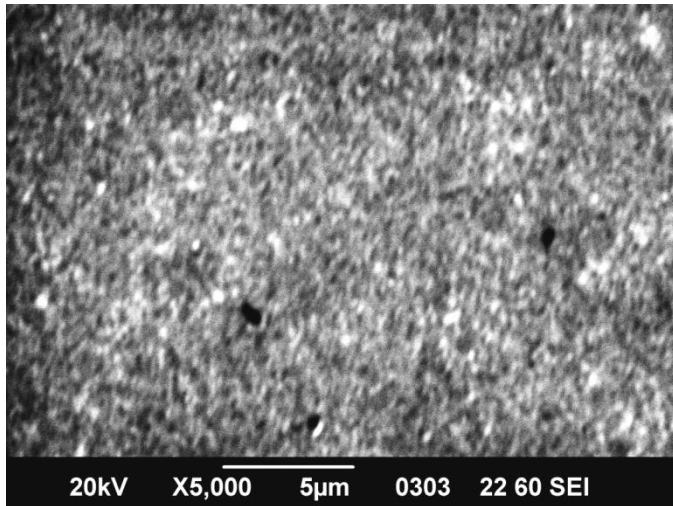
Το διάγραμμα 4.1.2 προέκυψε από τις μετρήσεις της διαπερατότητας στα κέντρα των δειγμάτων, συναρτήσσει του χρόνου εναπόθεσης. Οι μετρήσεις έγιναν στο κέντρο των δειγμάτων γιατί η εναπόθεση είναι περισσότερο ομοιόμορφη. Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα δεν μειώνεται με το χρόνο εναπόθεσης - συμπεριφορά που θα περίμενε κανείς. Αυτό οφείλεται πιθανώς στον τρόπο ξεπλύματος των δειγμάτων καθώς δεν είναι εύκολο να ελεγχθεί ότι γίνεται με τον ίδιο τρόπο σε κάθε δείγμα.



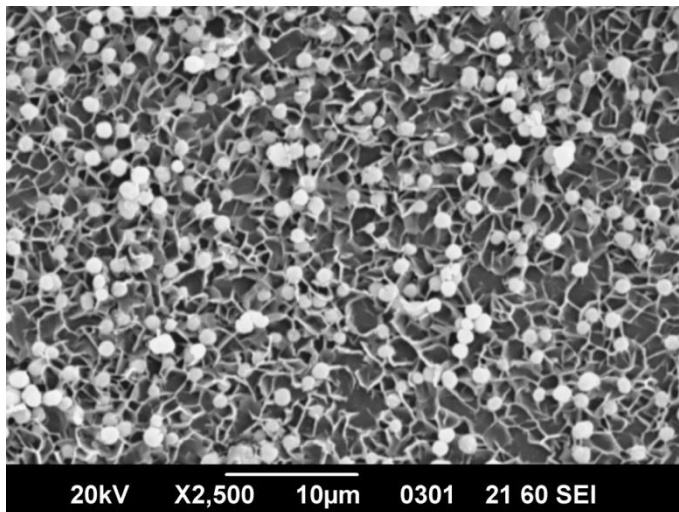
Διάγραμμα 4.1.2 Φάσματα διαπερατότητας ZnO εναποθετημένο στους 65°C για διάφορους χρόνους εναπόθεσης σε γυαλί.

4.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Οι παρακάτω εικόνες 4.1.1 και 4.1.2 δείχνουν την μορφολογία των δειγμάτων οξειδίου ψευδαργύρου για 20 και 40 hr εναπόθεσης. Από τις παρακάτω εικόνες του μικροσκοπίου σάρωσης παρατηρείται ότι για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης το μέγεθος των σωματιδίων μεγαλώνει και είναι περισσότερο ευδιάκριτα. Επιπλέον παρατηρείται ότι η ανάπτυξη τους γίνεται πάνω σε ένα δίκτυο κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό να εξηγηθεί στην παρούσα φάση.



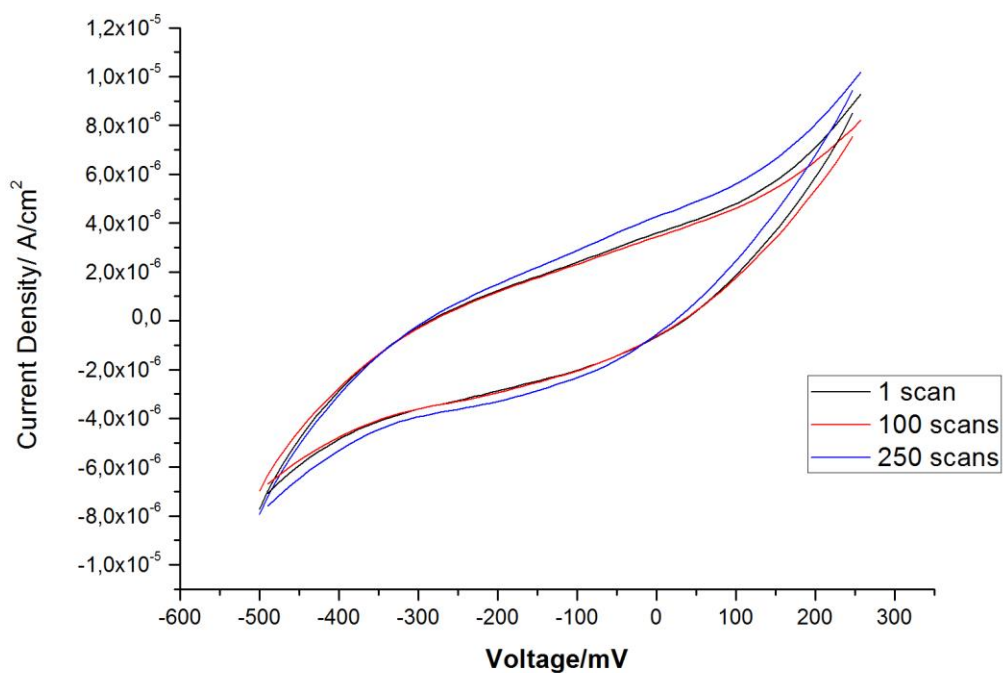
Εικόνα 4.1.1 ZnO σε γυαλί στους 65°C για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες.



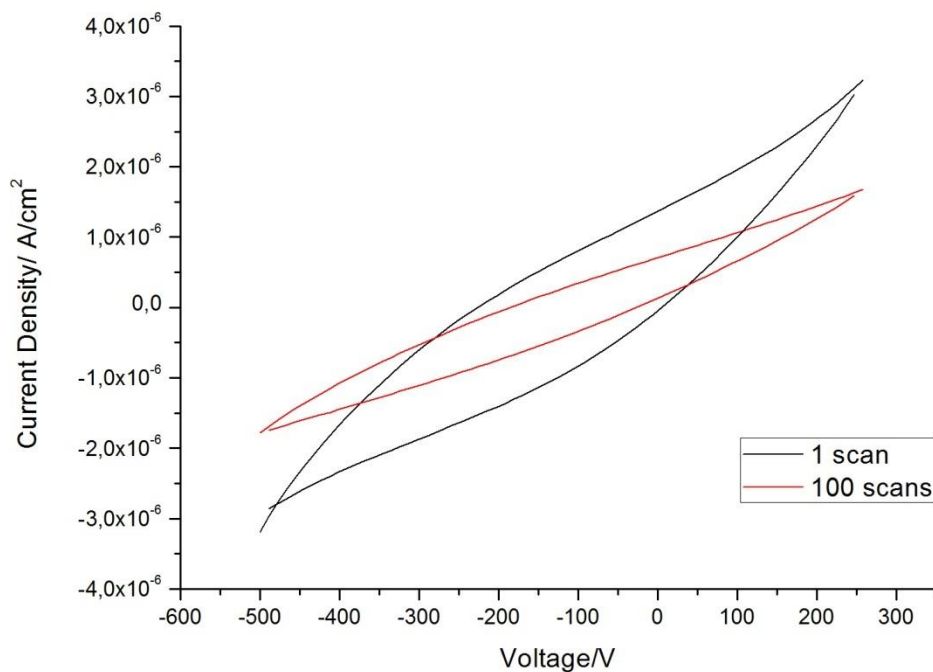
Εικόνα 4.1.2 ZnO σε γυαλί στους 65°C για χρόνο εναπόθεσης 40 ώρες.

4.2.4 Κυκλική Βολταμμετρία

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διαγράμματα 4.1.3 και 4.1.4) των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για χρόνους 20 και 40 hr παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης. Για το δείγμα των 40 hr προκύπτει ότι με την πάροδο των σαρώσεων το υλικό απομακρύνεται από τον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα το ρεύμα να τείνει στο μηδέν. Αντίθετα για τα δείγματα σε χρόνο εναπόθεσης 20 hr παρατηρείται ότι με τη πάροδο των σαρώσεων το ρεύμα αυξάνεται, το οποίο δηλώνει ότι χρειάζεται κάποιος χρόνος έως ότου σταθεροποιηθεί το ηλεκτρόδιο.

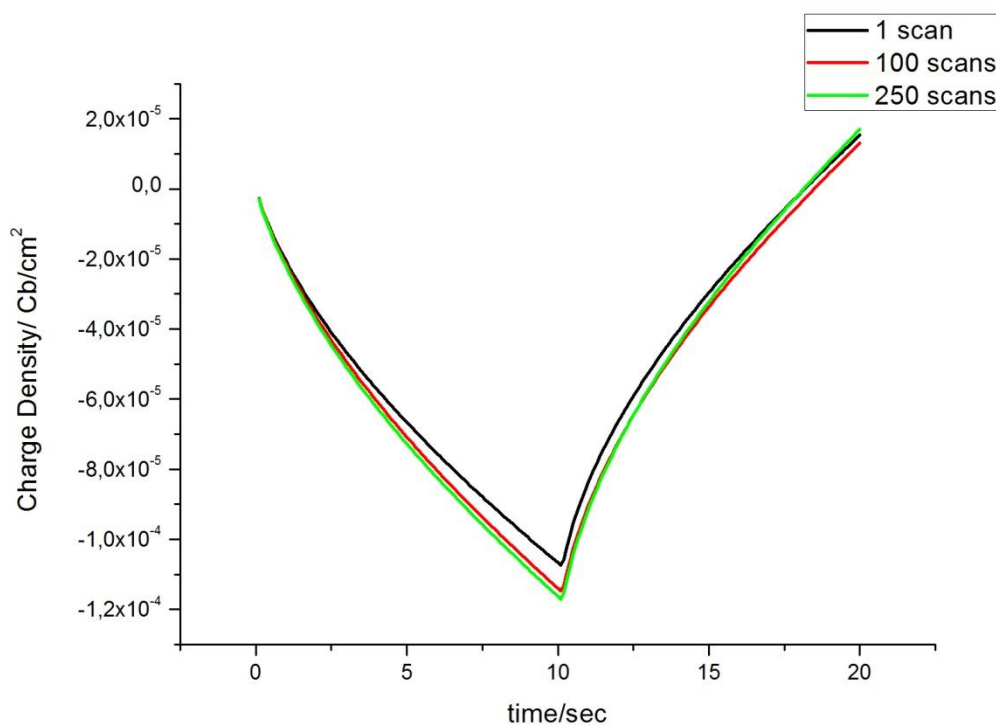


Διάγραμμα 4.1.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης ZnO παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες.

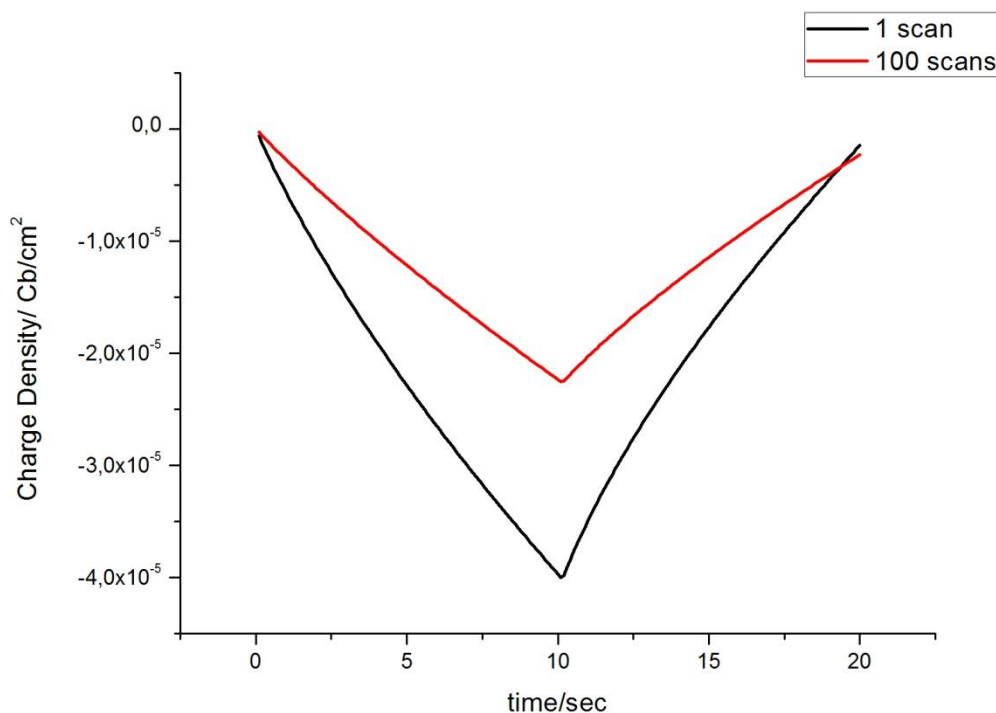


Διάγραμμα 4.1.4 Καμπύλες ρεύματος-τάσης ZnO παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 40 ώρες.

Η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα των δειγμάτων υπολογίζεται από τις γραφικές παραστάσεις φορτίου-χρόνου που παρατίθενται παρακάτω. Για χρόνο εναπόθεσης 20 hr (διάγραμμα 4.1.5) παρατηρείται ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη κατά τη διάρκεια όλων των σαρώσεων. Όσον αφορά το δείγμα των 40 hr, η αντιστρεψιμότητα είναι μικρότερη του 100 % για την πρώτη σάρωση, ενώ για μεγαλύτερο αριθμό σαρώσεων, το φορτίο που εισέρχεται μικραίνει. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση του οξειδίου από τον ηλεκτρολύτη όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω.



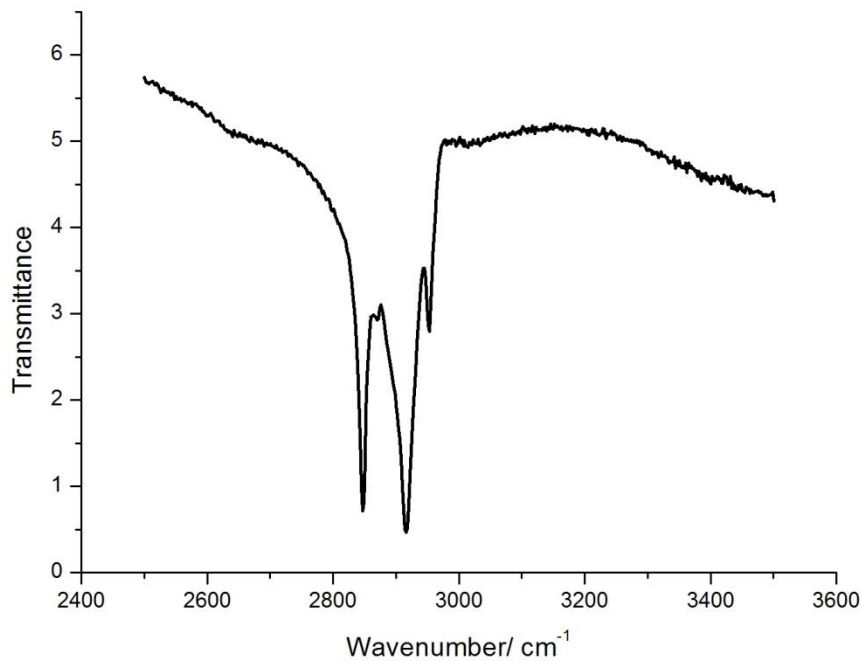
Διάγραμμα 4.1.5 Καμπύλες φορτίου-χρόνου ZnO παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες.



Διάγραμμα 4.1.6 Καμπύλες φορτίου-χρόνου ZnO παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 40 ώρες.

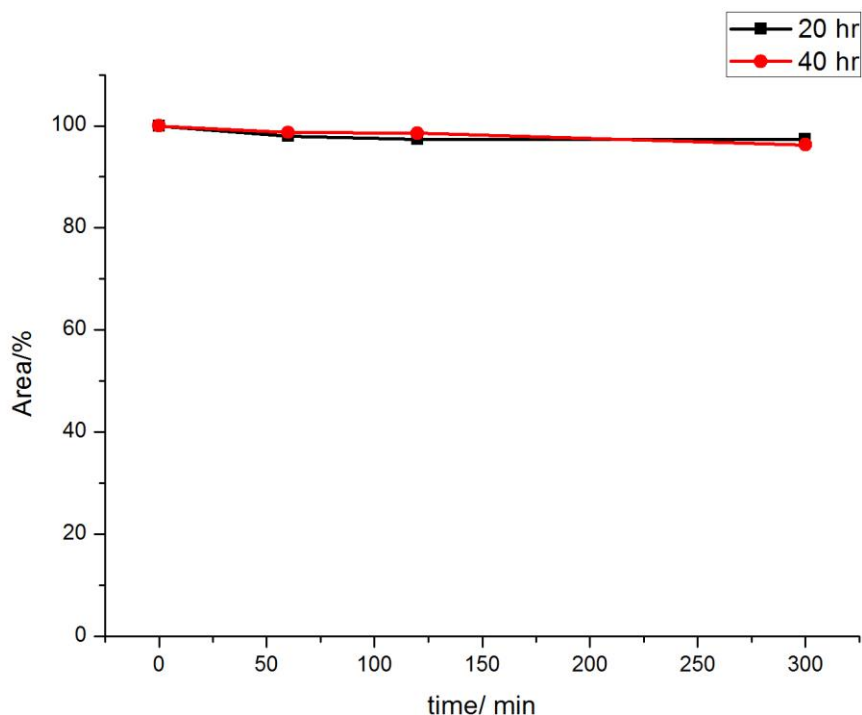
4.2.5 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις

Στο διάγραμμα 4.1.7 παρουσιάζεται πρότυπο φάσμα διαπερατότητας Fourier (FTIR) του στεαρικού οξέος που έχει εναποθετηθεί στο υμένιο του ZnO για 0 λεπτά συναρτήσει του κυματάριθμου. Οι δυο χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στα 2849.15 και 2914.11 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών ενώσεων C-H του $-\text{CH}_3$ και $-\text{CH}_2$ αντίστοιχα του στεαρικού οξέος. Σκοπός των μετρήσεων είναι η μελέτη της μεταβολής του εμβαδού των κορυφών αυτών σε σύγκριση με το αρχικό διάγραμμα του στεαρικού οξέος έτσι ώστε να παρατηρηθεί το ποσοστό διάσπασης (φωτοκαταλυτική ενεργότητα) του ρύπου ύστερα από την επίδραση ακτινοβολίας. Οι μετρήσεις της μεταβολής της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των υμενίων πραγματοποιήθηκαν για χρονικό διάστημα 300 λεπτών.



Διάγραμμα 4.1.7 Φάσμα Fourier (FTIR) διαπερατότητας ρύπου στεαρικού οξέος πάνω σε υμένιο ZnO σε ατμοσφαιρικό αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου πρίν την ακτινοβόληση με UV φως.

Στο διάγραμμα 4.1.7 παρουσιάζεται το ποσοστό διάσπασης του στεαρικού οξέος των δειγμάτων για χρόνους εναπόθεσης, 20 και 40 ωρών συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας μέσω του υπολογισμού του εμβαδού των κορυφών. Το ποσοστό διάσπασης του δείγματος των 20 ωρών είναι 2% και το ποσοστό του δείγματος των 40 ωρών είναι περίπου 1%. Το δείγμα των 20 ωρών είχε μεγαλύτερο ποσοστό διασπασης.

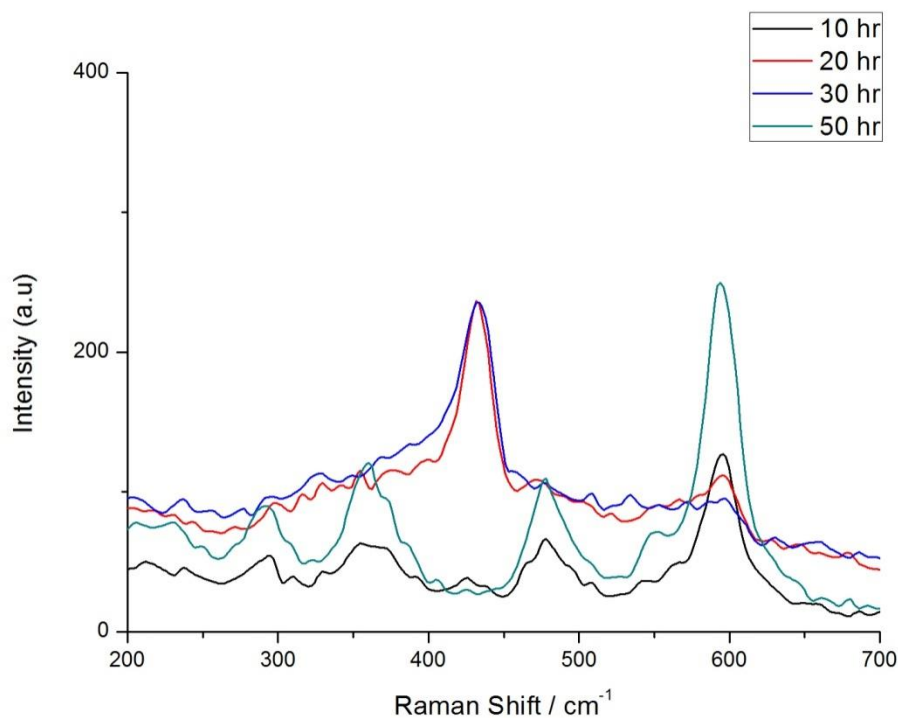


Διάγραμμα 4.1.8 Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των επιστρώσεων ZnO για χρόνους εναπόθεσης 20 και 40 ώρες.

4.3 Εναπόθεση ZnO στους 65 °C σε πλαστικό

4.3.1 Φασματοσκοπία Ράμαν

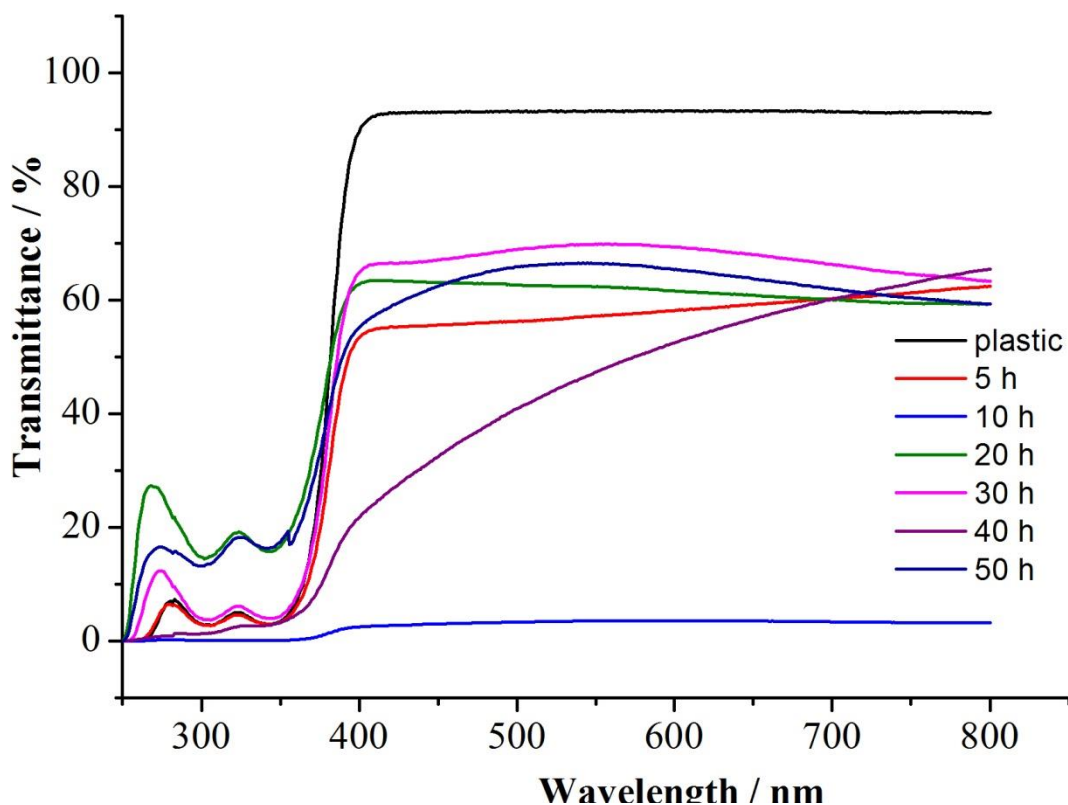
Στο διάγραμμα 4.2.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Ράμαν δειγμάτων για διάφορους χρόνους εναπόθεσης στους 65 °C. Εμφανίζεται μόνο μια χαρακτηριστική κορυφή οξειδίου του ψευδαργύρου στα 410 cm^{-1} [1] μόνο για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν για 20 και 30 ώρες, ενώ για τα άλλα δείγματα οι κορυφές ταυτίζονται με εκείνες του υποστρώματος. Θα περίμενε κανείς όσο μεγαλώνει ο χρόνος εναπόθεσης, οι κορυφές των φασμάτων να είναι μεγαλύτερης έντασης κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στην συγκεκριμένη περίπτωση. Αυτή η συμπεριφορά πιθανώς οφείλεται στον τρόπο ξεπλύματος του δείγματος.



Διάγραμμα 4.2.1 Φάσματα Ράμαν ZnO εναποθετημένα σε πλαστικό για διάφορους χρόνους εναπόθεσης στους 65°C.

4.3.2 Οπτικές Μετρήσεις

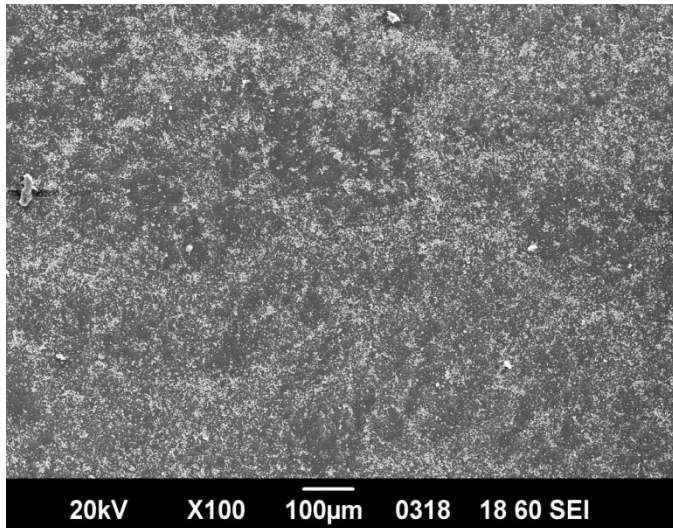
Το διάγραμμα 4.2.2 προέκυψε από τις μετρήσεις της διαπερατότητας στα κέντρα των δειγμάτων, συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης. Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα δεν μειώνεται με το χρόνο εναπόθεσης, το οποίο οφείλεται στον τρόπο ξεπλύματος καθώς και στην σημαντική αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες των υποστρωμάτων μετά το πέρας του χρόνου εναπόθεσης των δειγμάτων. Δεν είναι ξεκάθαρο το πόσο επηρέασε τις ιδιότητες των οξειδίων η δεύτερη περίπτωση καθώς δεν έχει εξεταστεί μόνο του το υπόστρωμα.



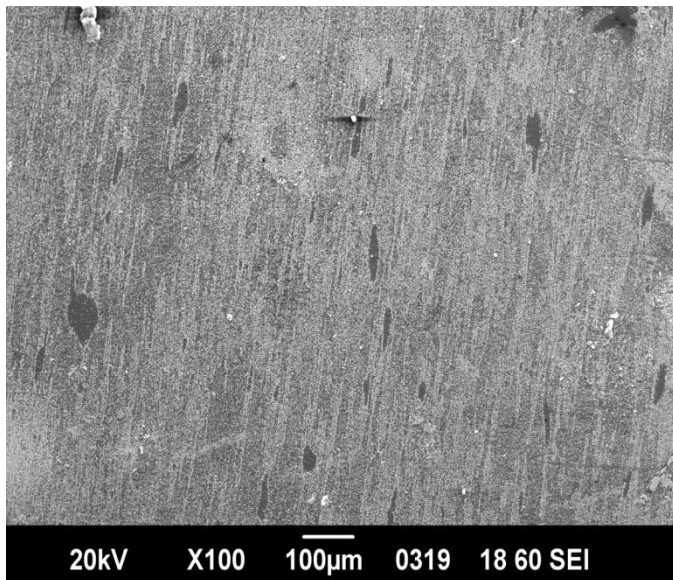
Διάγραμμα 4.2.2 Μετρήσεις διαπερατότητας ZnO παρασκευασμένο σε πλαστικό για διάφορους χρόνους εναπόθεσης στους 65 °C.

4.3.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Οι εικόνες 4.2.1 και 4.2.2 παρουσιάζουν τη μορφολογία οξειδίου ψευδαργύρου για 30 και 40 ώρες. Παρατηρείται η παρουσία σωματιδίων μικρών διαστάσεων που σχηματίζουν συσσωματώματα μεταξύ τους, ενώ όσο μεγαλώνει ο χρόνος εναπόθεσης είναι αρκετά πυκνά μεταξύ τους.



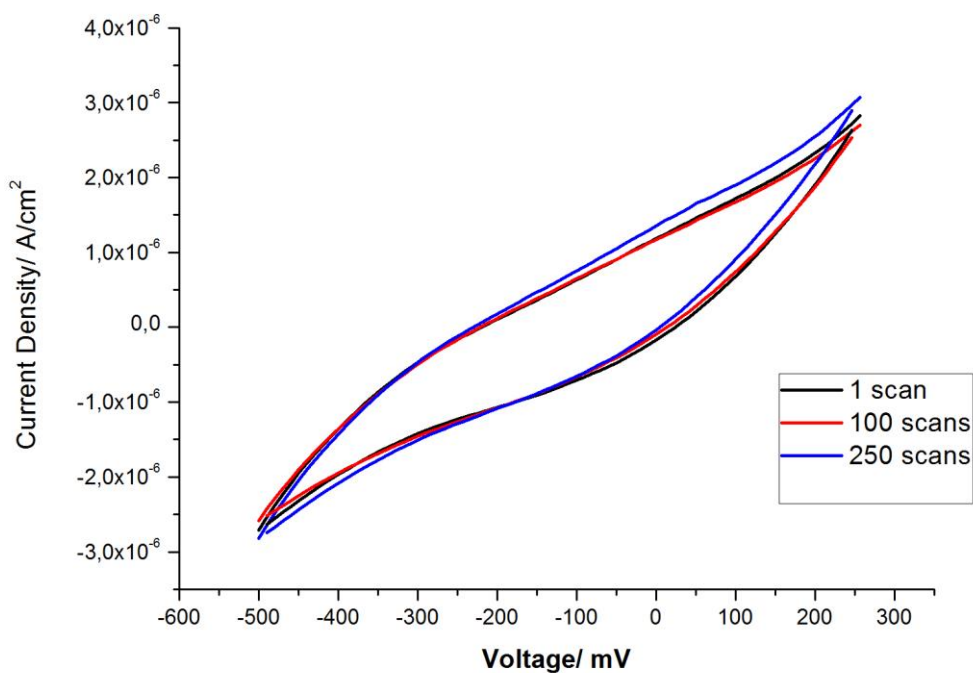
Εικόνα 4.2.1 ZnO παρασκευασμένο σε πλαστικό για 30 ώρες στους 65 °C.



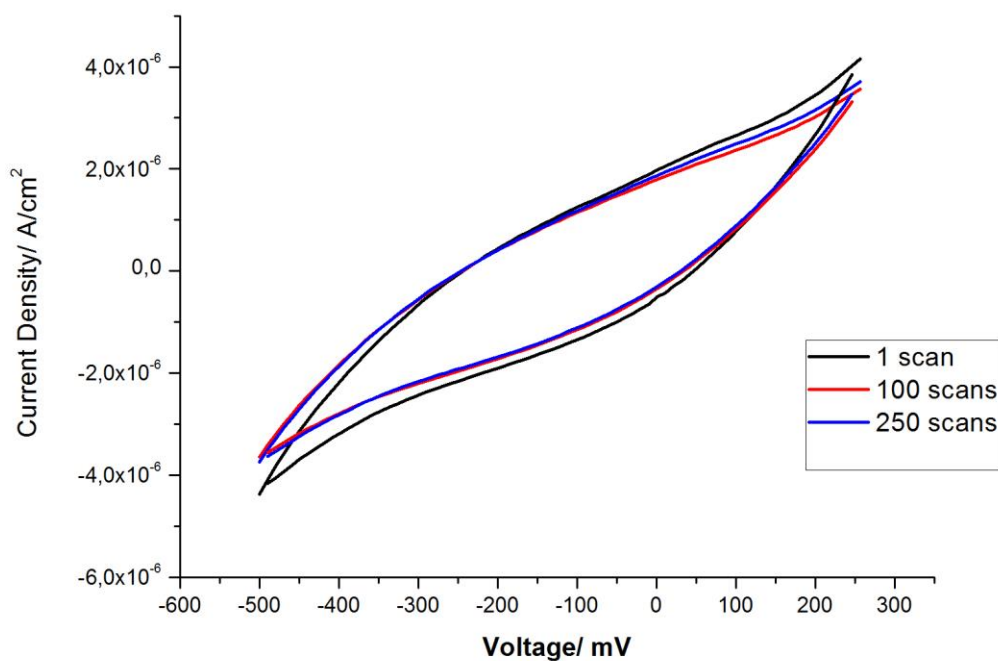
Εικόνα 4.2.2 ZnO παρασκευασμένο σε πλαστικό για 40 ώρες στους 65 °C.

4.3.4 Κυκλική Βολταμμετρία

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διαγράμματα 4.2.3 και 4.2.4) των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για χρόνους 30 και 40 hr παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης. Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται ελάχιστα μετά την πρώτη σάρωση και παραμένει στη συνέχεια σταθερό μέχρι και τις 250 σαρώσεις.

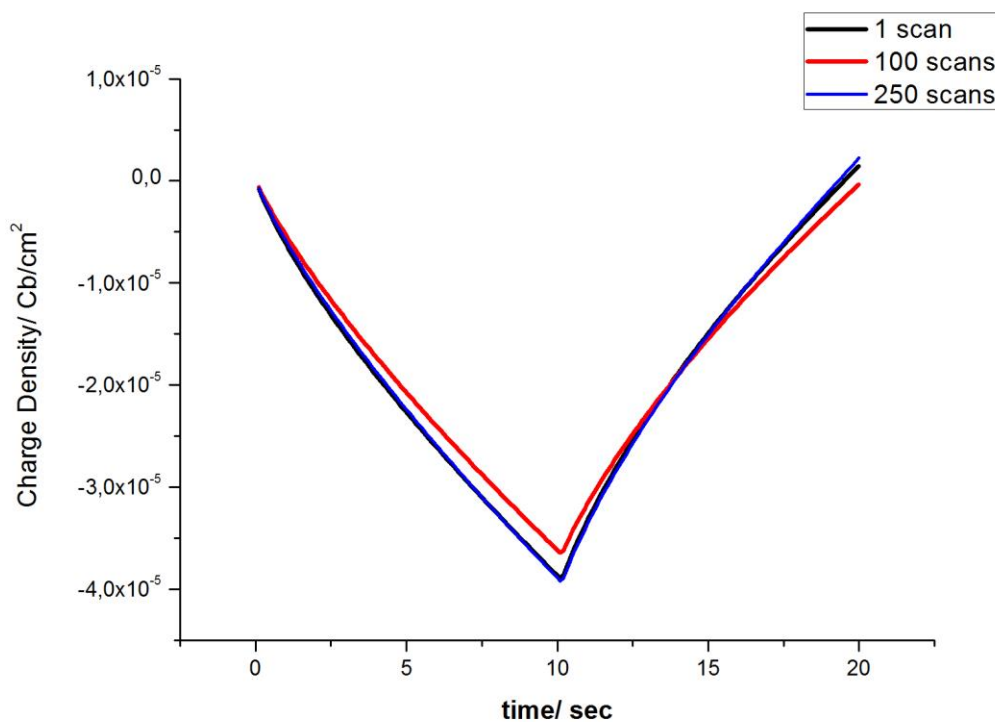


Διάγραμμα 4.2.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης ZnO παρασκευασμένο στους 65 °C σε πλαστικό για 30 ώρες.

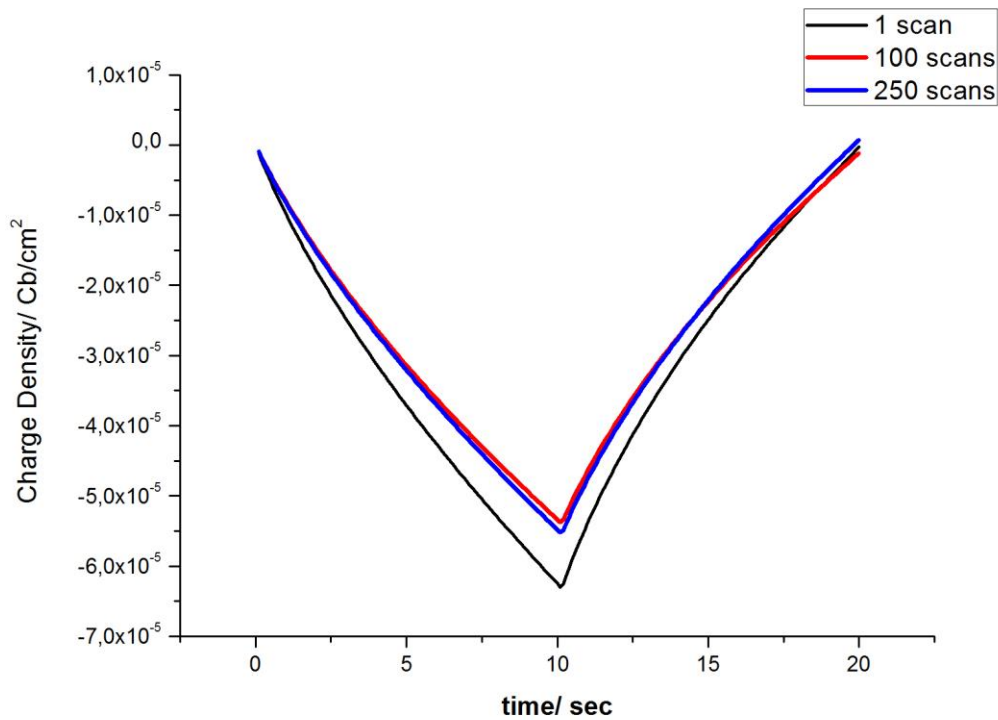


Διάγραμμα 4.2.4 Καμπύλες ρεύματος-τάσης ZnO παρασκευασμένο στους 65 °C σε πλαστικό για 40 ώρες.

Η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα παρατηρείται από τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις φορτίου–χρόνου για χρόνο εναπόθεσης 30 και 40 hr (διάγραμμα 4.2.5 και 4.2.6). Η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη κατά τη διάρκεια όλων των σαρώσεων. Ωστόσο το φορτίο που εισέρχεται στο οξείδιο μειώνεται με την πάροδο των σαρώσεων εξαιτίας απομάκρυνσης του υλικού από τον ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 4.2.5 Καμπύλες φορτίου-χρόνου ZnO παρασκευασμένο σε πλαστικό στους 65°C για 30 ώρες.



Διάγραμμα 4.2.6 Καμπύλες φορτίου-χρόνου ZnO παρασκευασμένο σε πλαστικό στους 65°C για 40 ώρες.

4.2.5 Φωτοκατάλυση

Δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθούν μετρήσεις φωτοκατάλυσης καθώς η διαπερατότητα των οξειδίων μαζί με το ρύπο ήταν πολύ μικρή πράγμα που καθιστά δύσκολη την καταγραφή της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του οξειδίου.

4.3 Βιβλιογραφία

1. “pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth” D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis , N. Katsarakis (Thin Solid Films 515 (2007) 8764–8767).

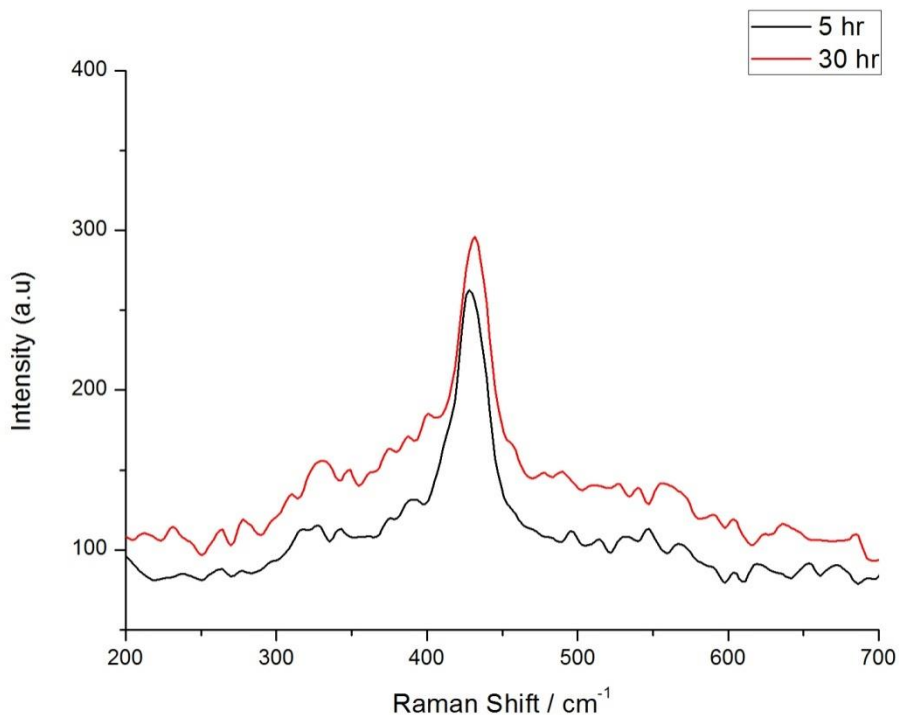
Κεφάλαιο 5^ο

Εναπόθεση ZnO στους 95 °C σε γυαλί

Οι μετρήσεις χαρακτηρισμού έγιναν σε όλα τα δείγματα, αλλά κάποιες από αυτές δεν ήταν εφικτό να πάρουμε αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό οφείλετε στον τρόπο παρασκευής των δειγμάτων και στον τρόπο καθαρισμού τους.

5.1 Φασματοσκοπία Ράμαν

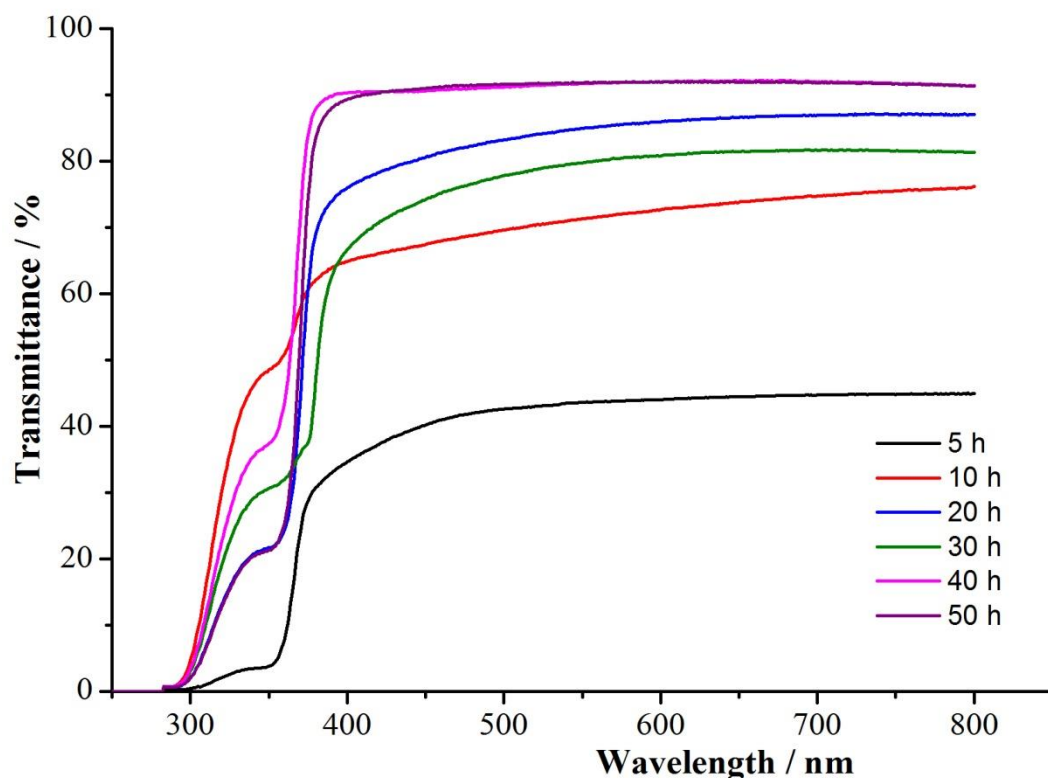
Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Ράμαν δειγμάτων για θερμοκρασία και χρόνους εναπόθεσης 95 °C και 5, 30 hr αντίστοιχα. Εμφανίζεται μόνο μια χαρακτηριστική κορυφή του οξειδίου του ψευδαργύρου στα 410 cm^{-1} ^[1] για τους ίδιους λόγους που προαναφέρθηκαν.



Διάγραμμα 5.1 Φάσματα Ράμαν ZnO εναποθετημένο στους 95 °C για 5 και 30 hr σε γυαλί μικροσκοπίου.

5.2 Οπτικές Μετρήσεις

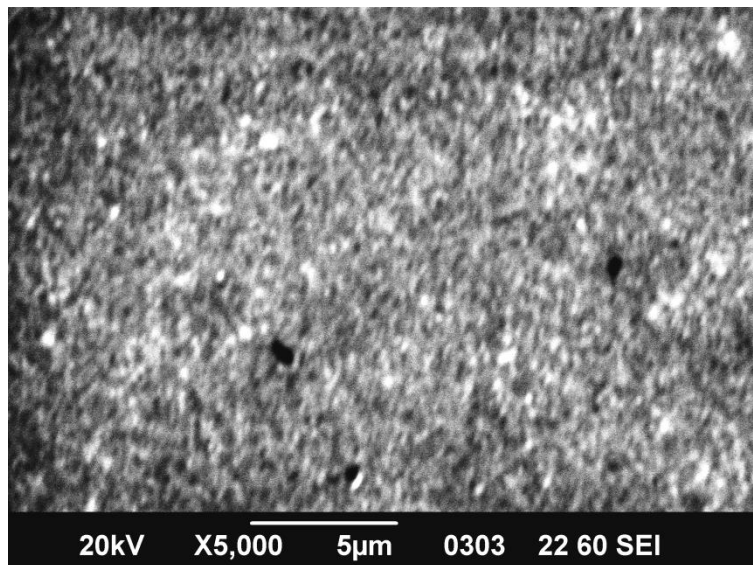
Το διάγραμμα 5.2 προέκυψε από τις μετρήσεις της διαπερατότητας συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης. Οι μετρήσεις έγιναν στο κέντρο των δειγμάτων γιατί υπήρχε περισσότερο υλικό. Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα δεν μειώνεται με το χρόνο εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην μικρή κάλυψη των δειγμάτων εξαιτίας του τρόπου ξεπλύματος τους καθώς δεν είναι εύκολο να ελεγχθεί ότι γίνεται με τον ίδιο τρόπο σε κάθε δείγμα.



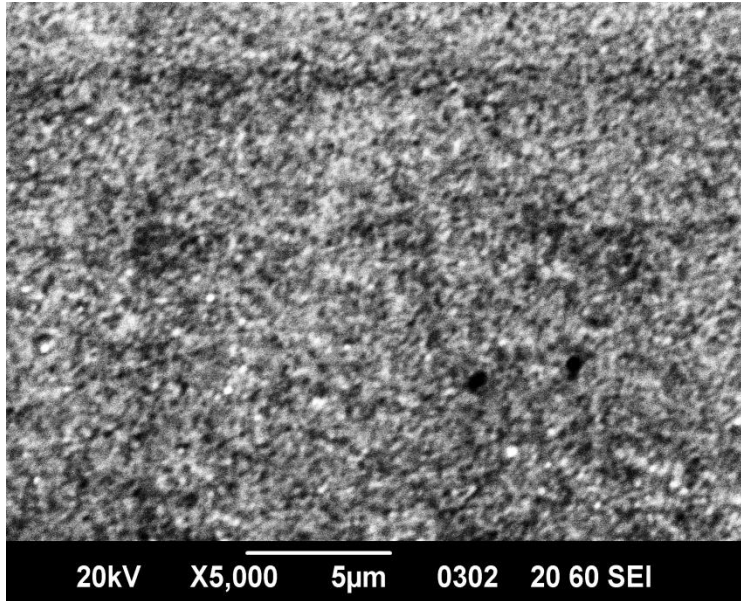
Διάγραμμα 5.2 Φάσματα διαπερατότητας ZnO εναποθετημένο στους 95 °C για διάφορους χρόνους εναπόθεσης σε γυαλί.

5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Οι παρακάτω εικόνες 5.1 και 5.2 δείχνουν την μορφολογία των δειγμάτων οξειδίου ψευδαργύρου για 20 και 40 ώρες αντίστοιχα. Παρατηρείται η παρουσία μικρών σωματιδίων, τα οποία είναι πυκνά μεταξύ τους.



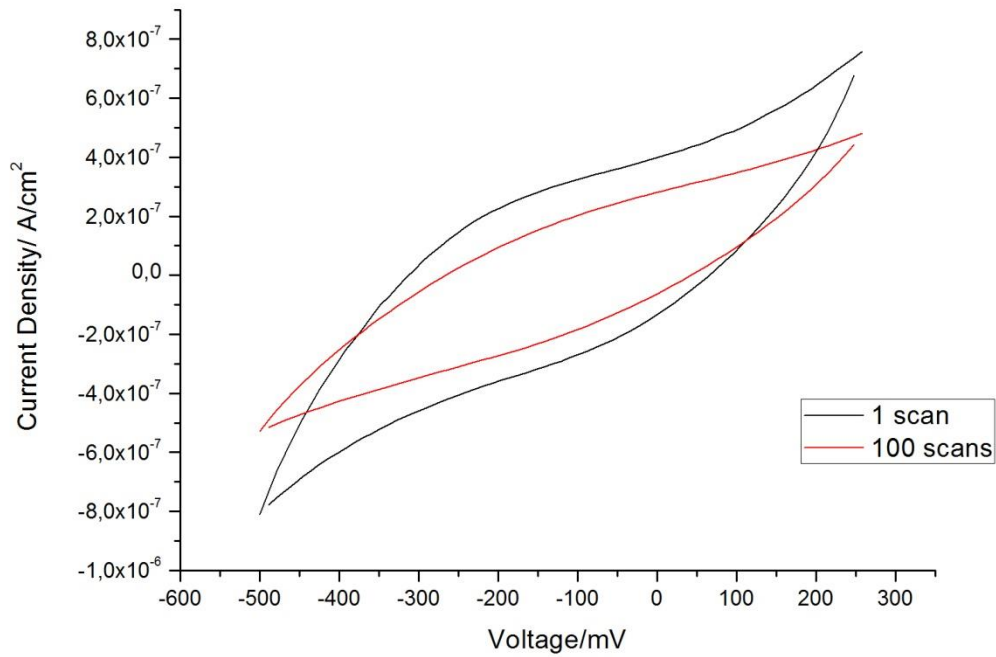
Εικόνα 5.1 ZnO εναποθετημένο σε γυαλί στους 95 °C για 20 ώρες.



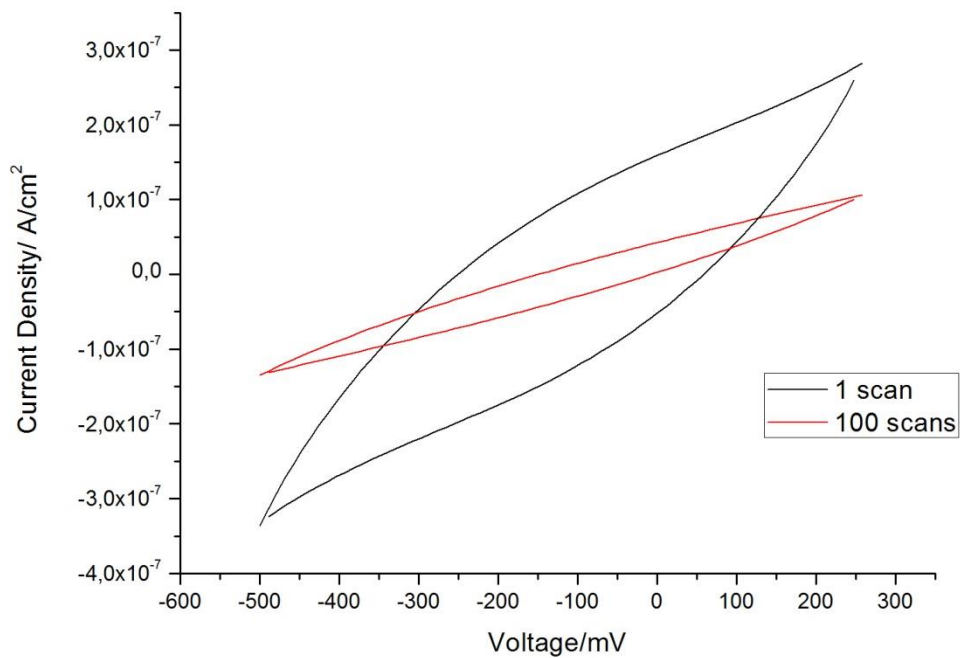
Εικόνα 5.2 ZnO εναποθετημένο σε γυαλί στους 95 °C για 40 ώρες

5.4 Κυκλική Βολταμμετρία

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διαγράμματα 5.3 και 5.4) των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για 20 και 40 hr παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης. Για το δείγμα των 40 hr προκύπτει ότι με την πάροδο των σαρώσεων το υλικό απομακρύνεται από τον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα το ρεύμα να τείνει σχεδόν στο μηδέν. Όσον αφορά το δείγμα στις 20 hr παρατηρείται μείωση του ρεύματος από την 1^η στην 100^η σάρωση, αλλά με μικρότερο ρυθμό από ότι στο δείγμα των 40 hr.

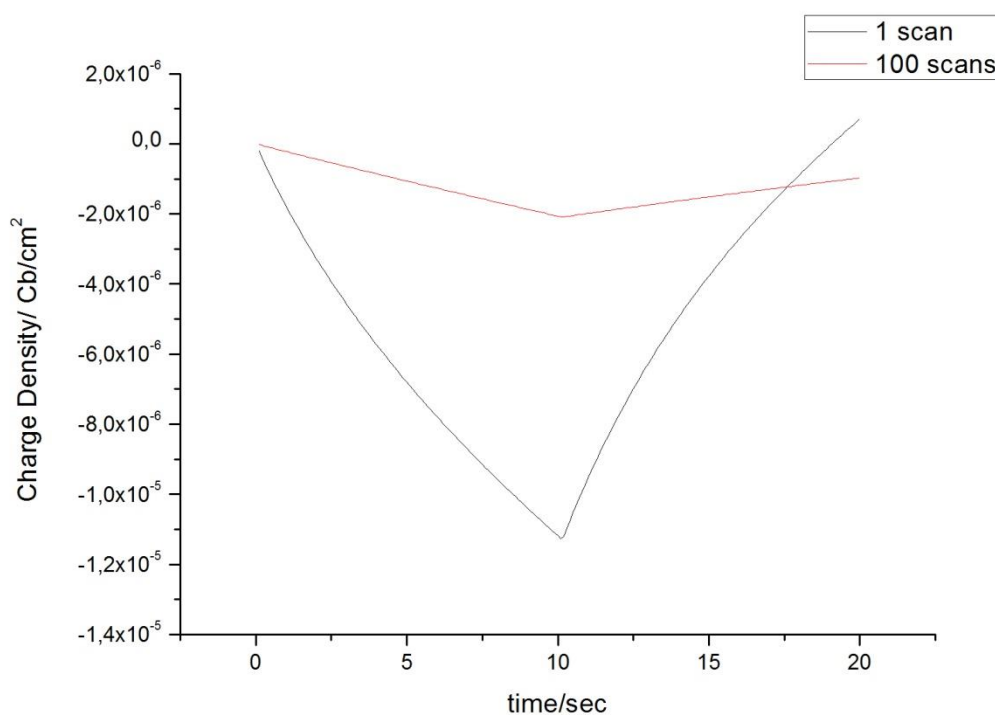


Διάγραμμα 5.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης ZnO παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες.

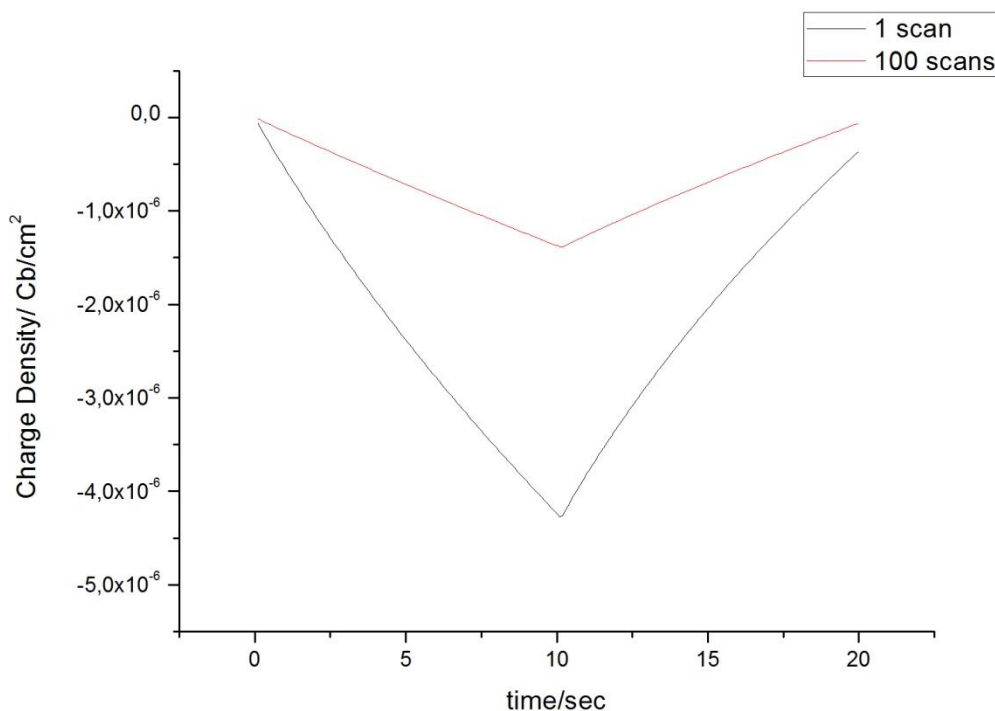


Διάγραμμα 5.4 Καμπύλες ρεύματος-τάσης ZnO παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 40 ώρες.

Η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα των δειγμάτων υπολογίζεται από τις γραφικές παραστάσεις φορτίου-χρόνου που παρατίθενται παρακάτω. Για χρόνους εναπόθεσης 20 και 40 hr (διαγράμματα 5.5 και 5.6) η αντιστρεψιμότητα είναι μικρότερη του 100 % για την πρώτη σάρωση, ενώ για μεγαλύτερο αριθμό σαρώσεων, το φορτίο που εισέρχεται μικραίνει. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση του οξειδίου από τον ηλεκτρολύτη όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω.



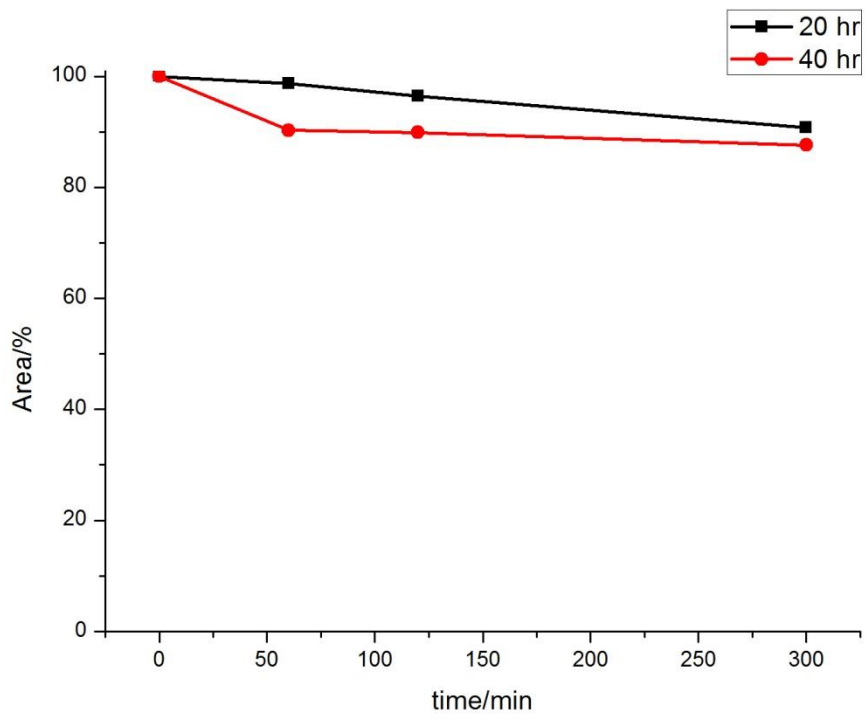
Διάγραμμα 5.5 Καμπύλες φορτίου-χρόνου ZnO παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες.



Διάγραμμα 5.6 Καμπύλες φορτίου-χρόνου ZnO παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 40 ώρες.

5.5 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις

Στο διάγραμμα 5.7 παρουσιάζεται το ποσοστό διάσπασης του στεαρικού οξέος των δειγμάτων για χρόνους εναπόθεσης, 20 και 40 ωρών συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας μέσω του υπολογισμού του εμβαδού των κορυφών. Παρατηρείται ότι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων είναι σχετικά μικρή, της τάξης του 10 %. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην μικρή κάλυψη του οξειδίου για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω.



Διάγραμμα 5.7 Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των επιστρώσεων ZnO για χρόνους εναπόθεσης 20 και 40 ώρες.

5.6 Βιβλιογραφία

1. “pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth” D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis (Thin Solid Films 515 (2007) 8764–8767).

Κεφάλαιο 6°

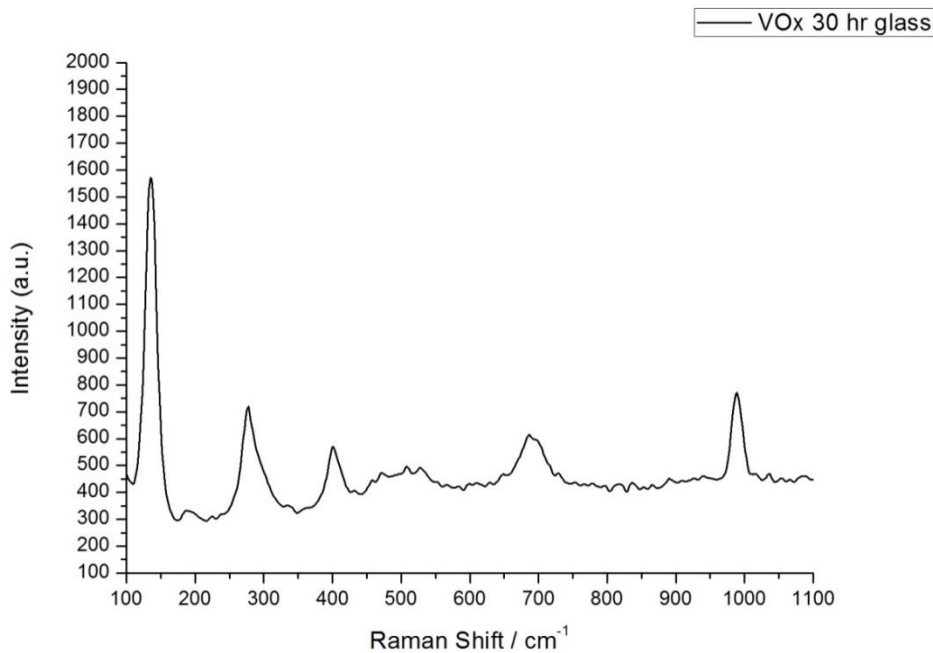
Εναπόθεση VO_x στους 65 °C σε γυαλί και πλαστικό

Οι μετρήσεις χαρακτηρισμού έγιναν σε όλα τα δείγματα. Ωστόσο, σε κάποιες από αυτές δεν ήταν εφικτό να πάρουμε αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στον τρόπο παρασκευής των δειγμάτων και στον τρόπο καθαρισμού τους.

6.1 Εναπόθεση VO_x στους 65 °C σε γυαλί

6.1.1 Φασματοσκοπία Ράμαν

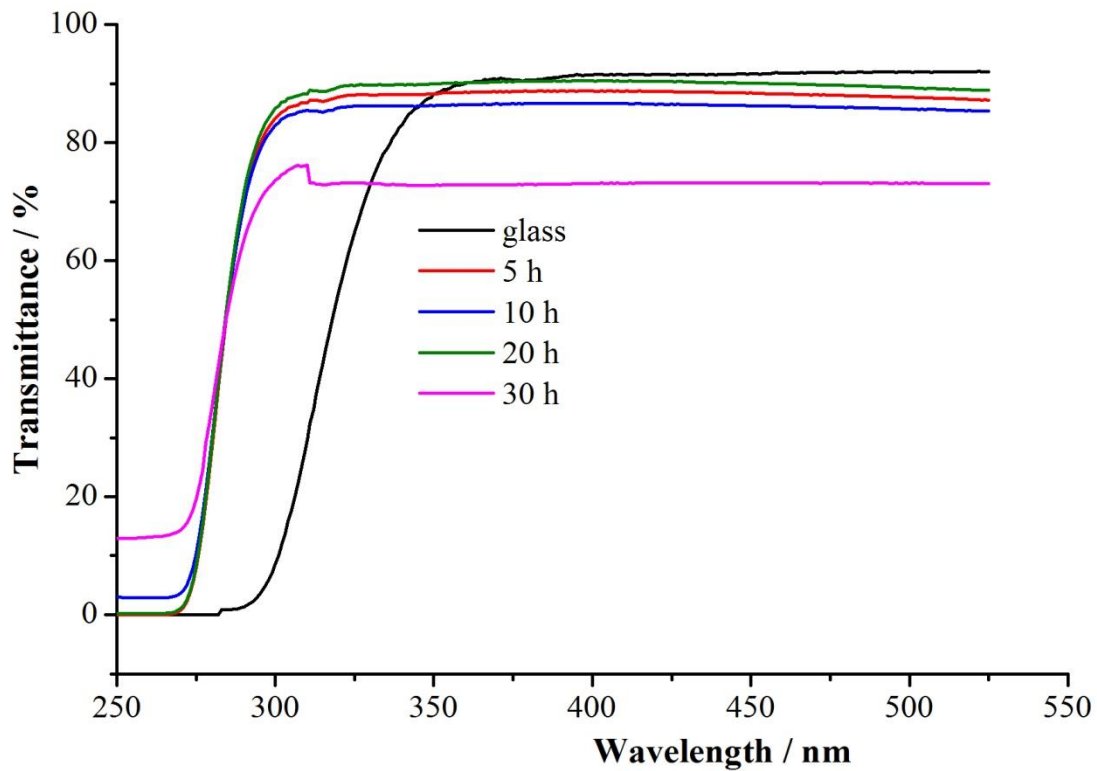
Στο διάγραμμα 6.1.1 παρουσιάζεται το φάσμα Ράμαν οξειδίου βαναδίου για θερμοκρασία και χρόνο εναπόθεσης 65 °C και 30 hr αντίστοιχα. Εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του οξειδίου του βαναδίου στα 143, 261 και 390 cm⁻¹[1]. Οι μετρήσεις παρουσιάζουν απόκλιση από τις τιμές της βιβλιογραφίας, το οποίο ενδεχομένως οφείλεται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων λόγω της μεθόδου παρασκευής και της φύσης του υποστρώματος.



Διάγραμμα 6.1.1 Φάσμα Ράμαν VOx εναποθετημένο στους 65 °C για 30 hr σε γυαλί μικροσκοπίου.

6.1.2 Οπτικές Μετρήσεις

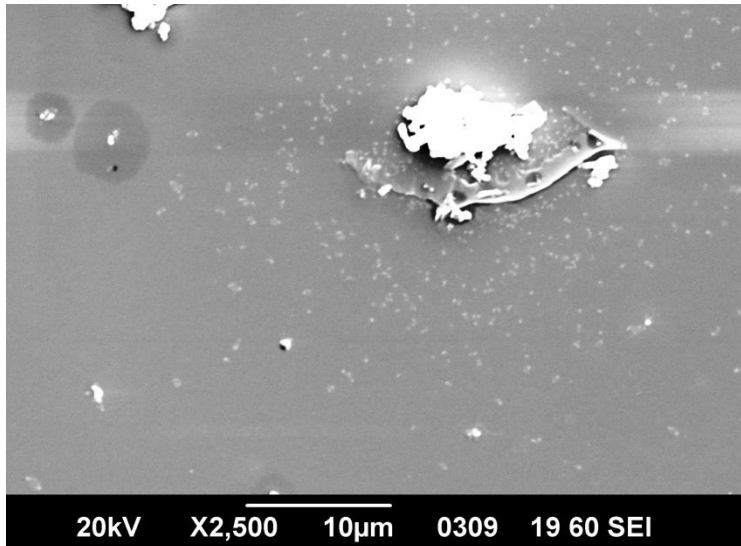
Το διάγραμμα 6.1.2 προέκυψε από τις μετρήσεις της διαπερατότητας συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης. Οι μετρήσεις έγιναν στο κέντρο των δειγμάτων γιατί υπήρχε περισσότερο υλικό και η εναπόθεση φαινόταν πιο ομοιόμορφη. Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα μειώνεται με το χρόνο εναπόθεσης εξαιτίας της εναπόθεσης περισσότερου υλικού.



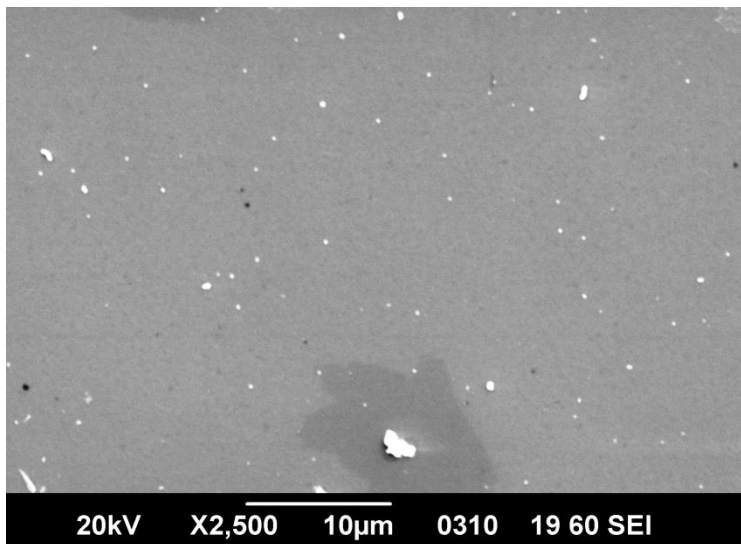
Διάγραμμα 6.1.2 Φάσματα διαπερατότητας VOx εναποθετημένο στους 65 °C για διάφορους χρόνους εναπόθεσης σε γυαλί.

6.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Οι εικόνες 6.1.1 και 6.1.2 δείχνουν την μορφολογία των δειγμάτων οξειδίου ψευδαργύρου για 5 και 20 ώρες αντίστοιχα. Παρατηρείται η παρουσία μικρών σωματιδίων, τα οποία είναι δύσκολο να διακριθούν εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους.



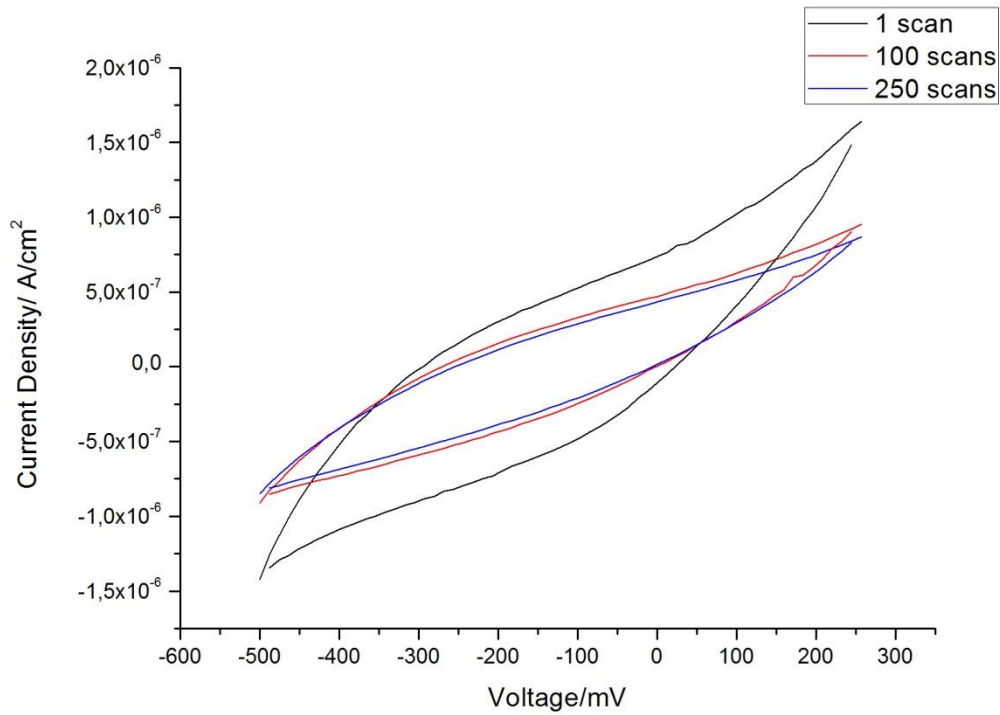
Εικόνα 6.1.1 VOx εναποθετημένο σε γυαλί στους 65 °C για 5 ώρες.



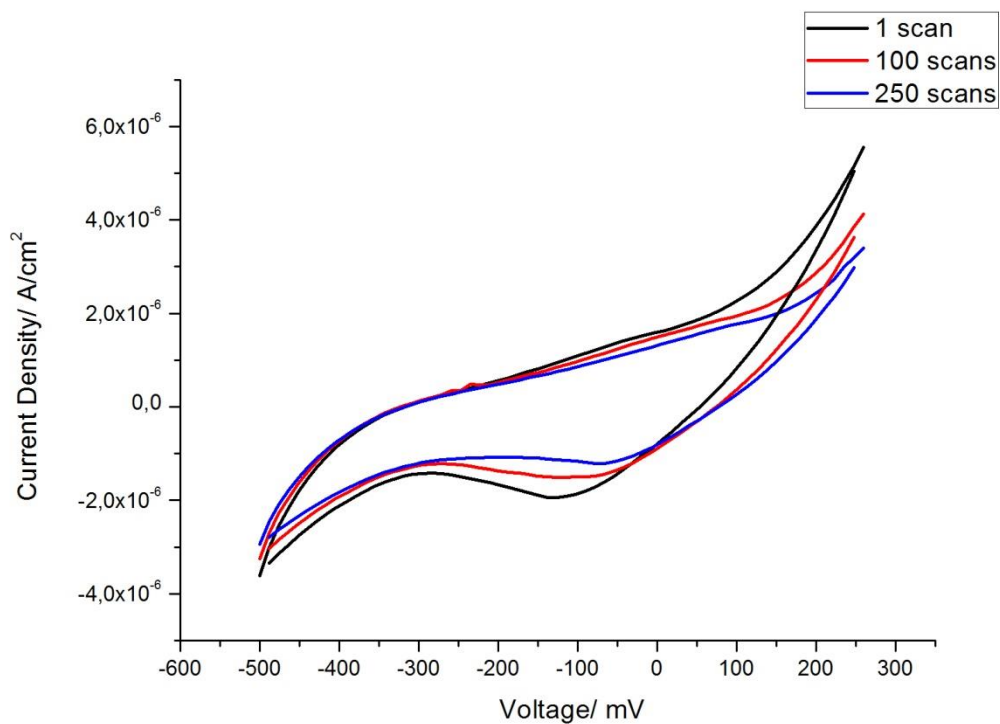
Εικόνα 6.1.2 VOx εναποθετημένο σε γυαλί στους 65 °C για 20 ώρες.

6.1.4 Κυκλική Βολταμμετρία

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διαγράμματα 6.1.3 και 6.1.4) των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για 5 και 20 hr παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης. Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται από τη 1^η στην 100^η σάρωση ενώ παραμένει σχεδόν σταθερό μέχρι τη 250^η σάρωση όπως φαίνεται από τη ταύτιση των καμπυλών.

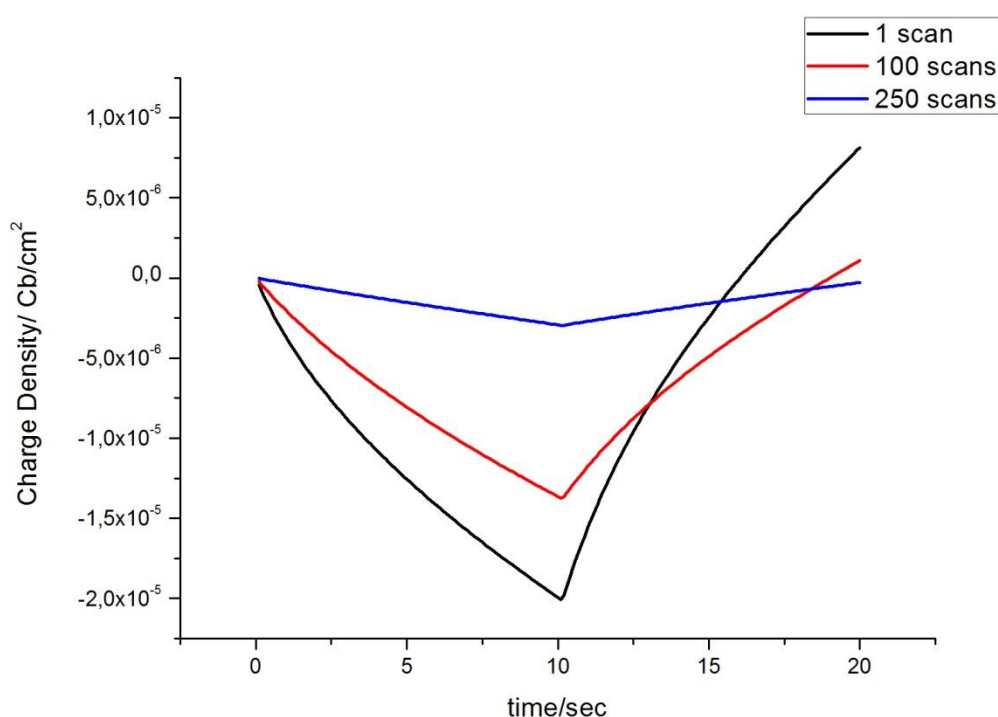


Διάγραμμα 6.1.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης VOx παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 5 ώρες.

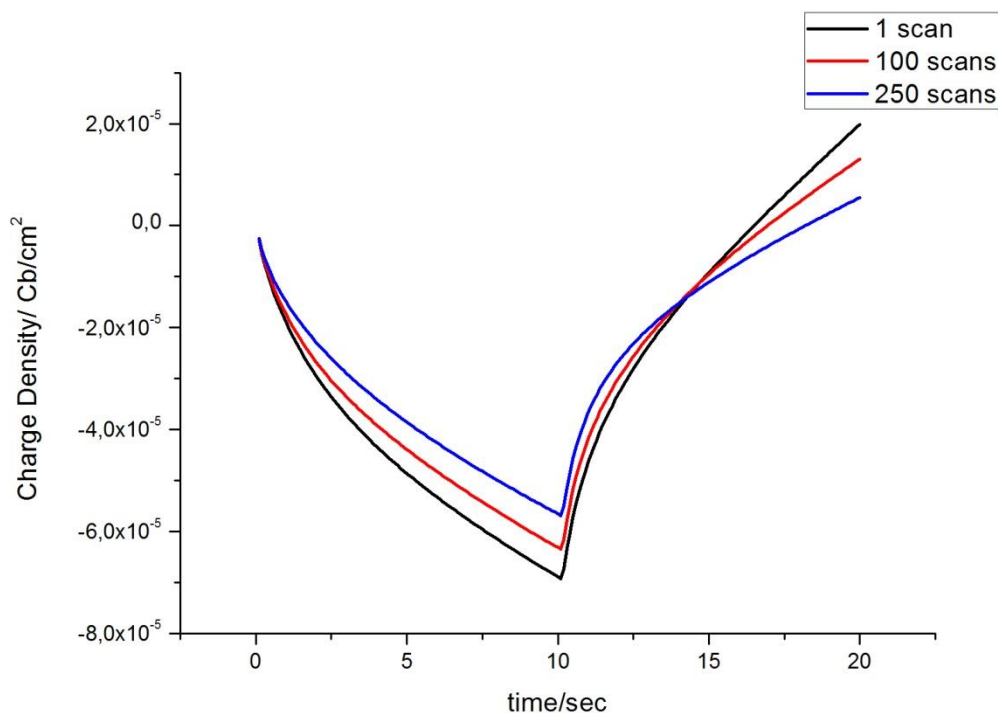


Διάγραμμα 6.1.4 Καμπύλες ρεύματος-τάσης VOx παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες.

Η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα των δειγμάτων υπολογίζεται από τις γραφικές παραστάσεις φορτίου–χρόνου που παρατίθενται παρακάτω (διαγράμματα 6.1.5 και 6.1.6). Παρατηρείται ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη και ότι το φορτίο που εισέρχεται μειώνεται με την πάροδο των σαρώσεων. Αυτή η συμπεριφορά δηλώνει ότι είτε το δείγμα έχει υποστεί γήρανση είτε το οξείδιο έχει απομακρυνθεί από τον ηλεκτρολύτη.



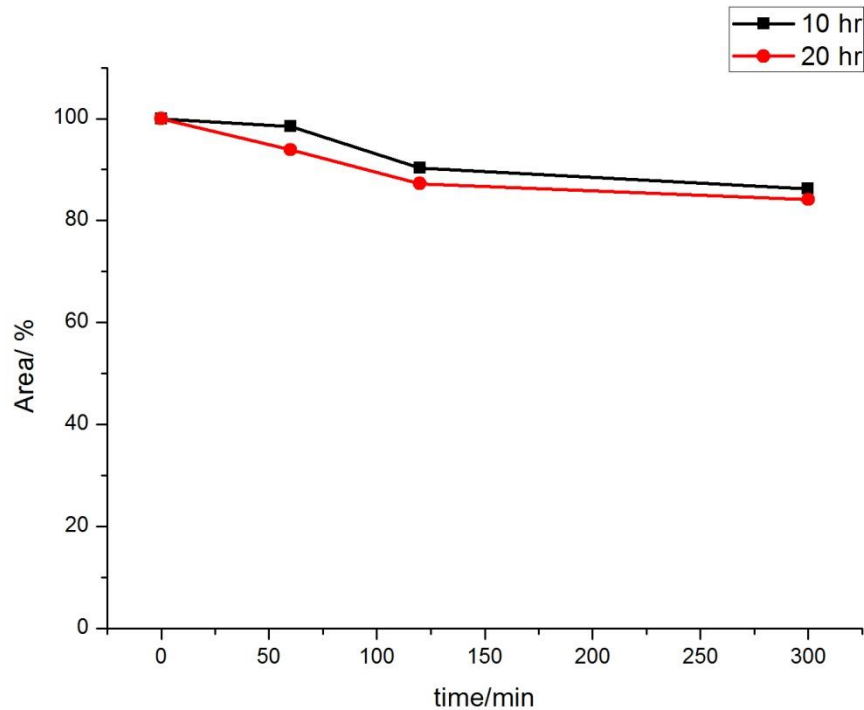
Διάγραμμα 6.1.5 Καμπύλες φορτίου-χρόνου VOx παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 5 ώρες.



Διάγραμμα 6.1.6 Καμπύλες φορτίου-χρόνου VOx παρασκευασμένο στους 65 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες.

6.1.5 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις

Στο διάγραμμα 6.1.7 παρουσιάζεται το ποσοστό διάσπασης του στεαρικού οξέος των δειγμάτων για χρόνους εναπόθεσης, 10 και 20 ωρών συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας μέσω του υπολογισμού του εμβαδού των κορυφών. Βρέθηκε να είναι σχετικά χαμηλό της τάξης του 14 % ανεξάρτητα από τον χρόνο παρασκευής του οξειδίου.

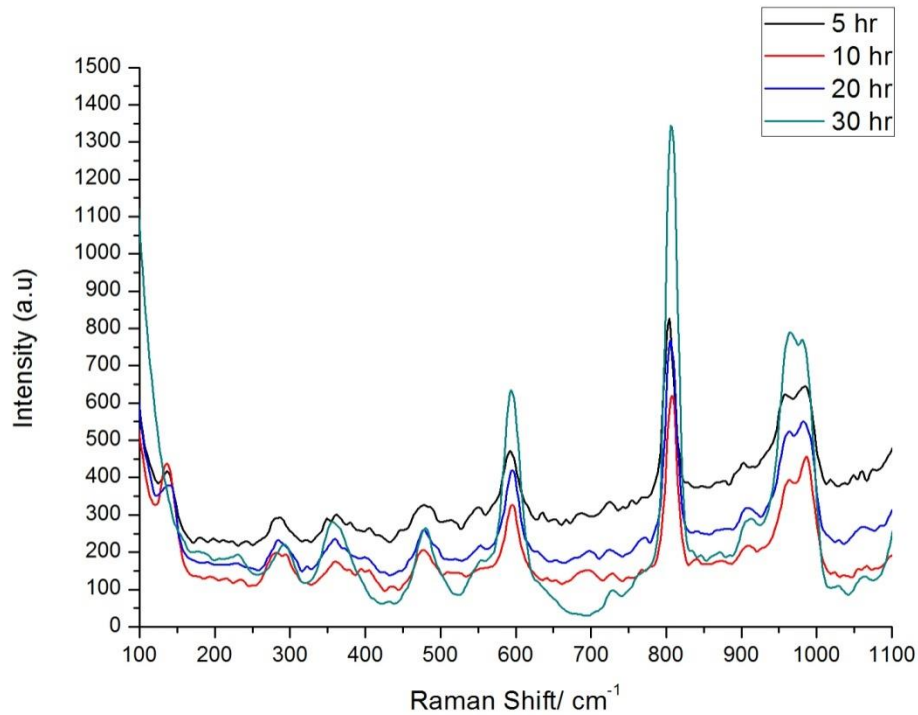


Διάγραμμα 6.1.7 Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των επιστρώσεων VOx για χρόνους εναπόθεσης 10 και 20 ώρες.

6.2 Εναπόθεση VO_x στους 65 °C πλαστικό

6.2.1 Φασματοσκοπία Ράμαν

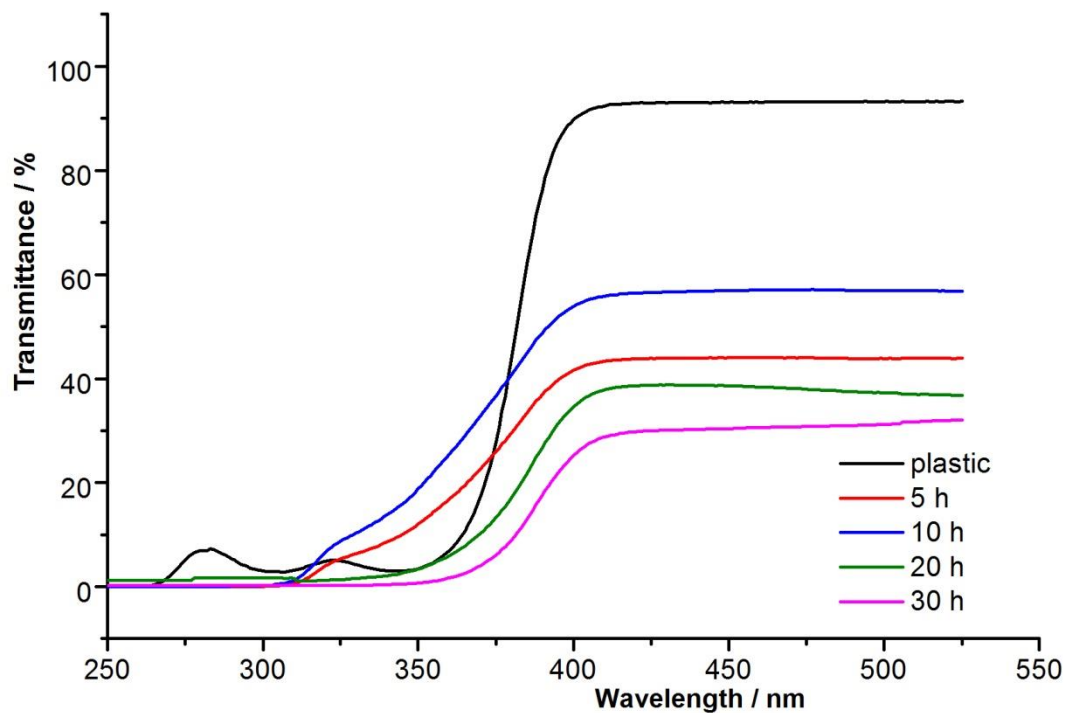
Στο διάγραμμα 6.2.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Ράμαν δειγμάτων για διάφορους χρόνους εναπόθεσης στους 65 °C. Εμφανίζεται μόνο μια χαρακτηριστική κορυφή οξειδίου του βαναδίου στα 612 cm^{-1} [1] σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν, ενώ οι υπόλοιπες κορυφές ταυτίζονται με εκείνες του υποστρώματος.



Διάγραμμα 6.2.1 Φάσματα Ράμαν VOx εναποθετημένο σε πλαστικό για διάφορους χρόνους εναπόθεσης στους 65 °C.

6.2.2 Οπτικές Μετρήσεις

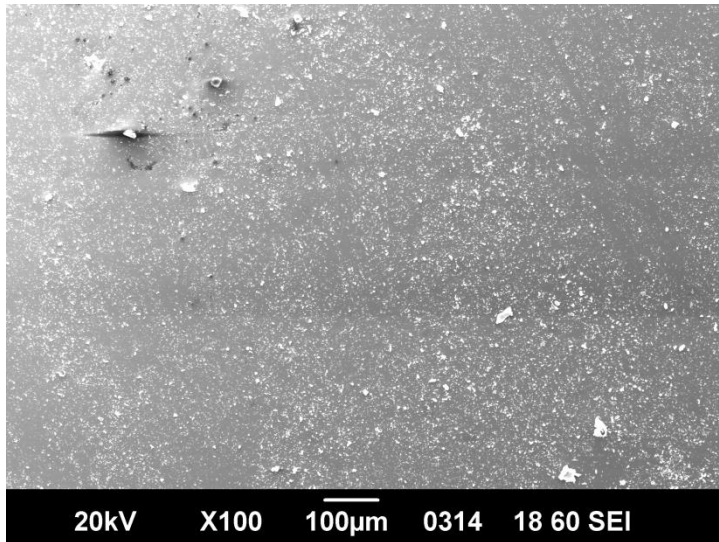
Το διάγραμμα 6.2.2 προέκυψε από τις μετρήσεις της διαπερατότητας στα κέντρα των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης. Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα μειώνεται με το χρόνο εναπόθεσης, με εξαίρεση το δείγμα των 5 ωρών, το οποίο απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση και επανάληψη.



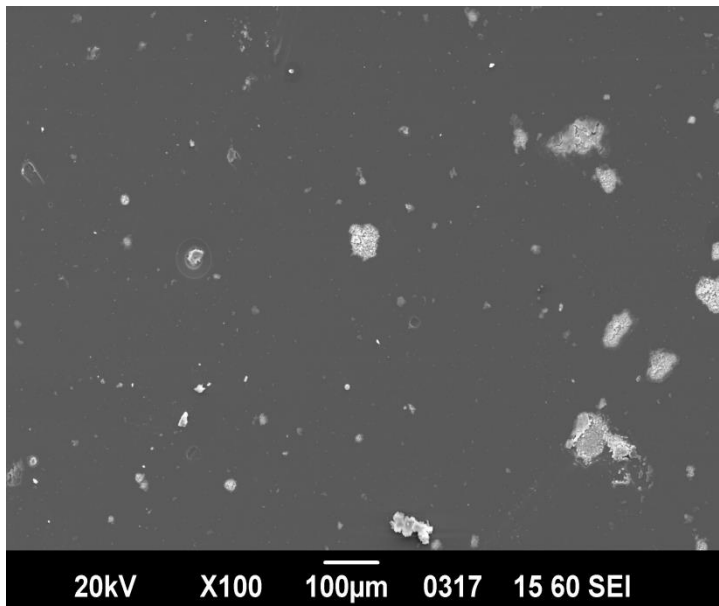
Διάγραμμα 6.2.2 Μετρήσεις διαπερατότητας VOx παρασκευασμένο σε πλαστικό για διάφορους χρόνους εναπόθεσης στους 65 °C.

6.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Οι εικόνες 6.2.1 και 6.2.2 παρουσιάζουν τη μορφολογία οξειδίου βαναδίου για 10 και 30 ώρες. Για τις 10 ώρες παρατηρείται η παρουσία σωματιδίων, τα οποία είναι μικρότερα σε μέγεθος όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης κάτι το οποίο καθιστά δύσκολη την παρατήρηση τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



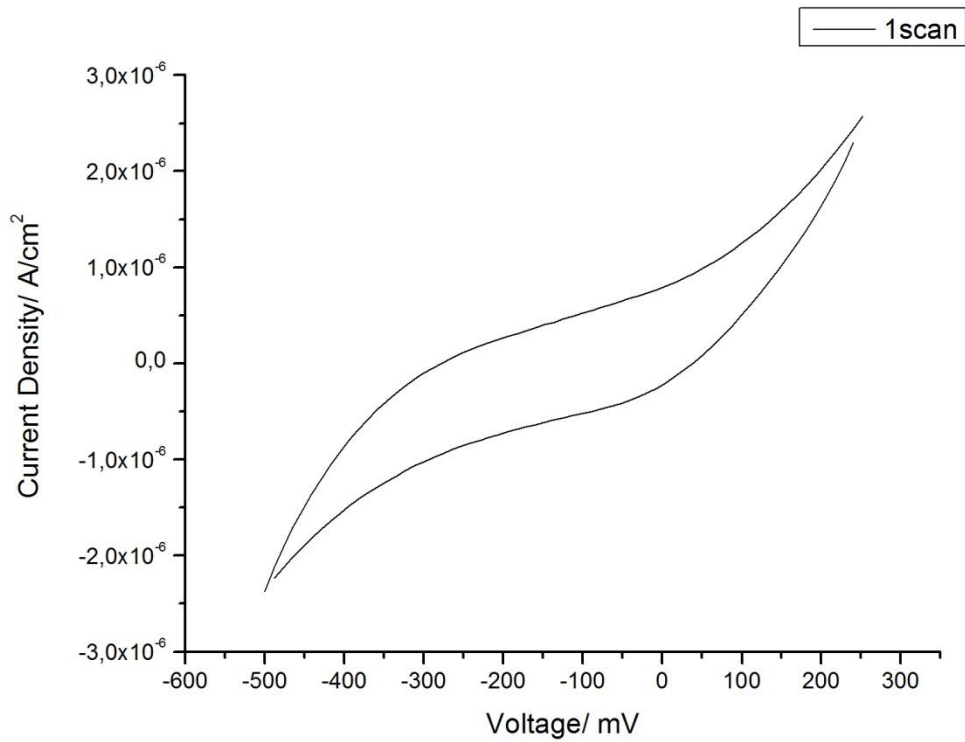
Εικόνα 6.2.1 VOx παρασκευασμένο σε πλαστικό για 10 ώρες στους 65 °C.



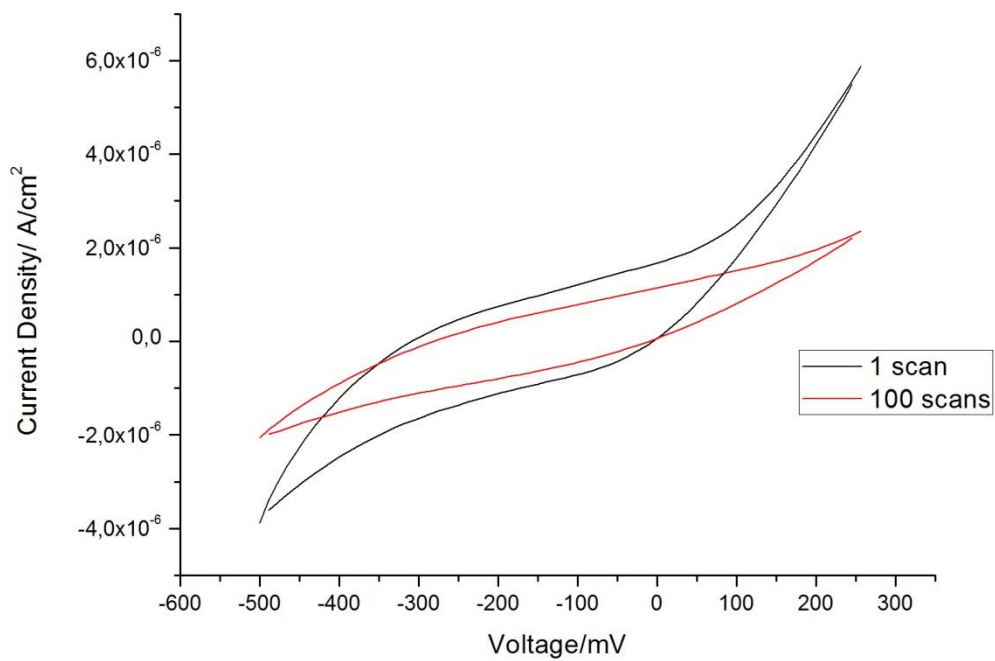
Εικόνα 6.2.2 VOx παρασκευασμένο σε πλαστικό για 30 ώρες στους 65 °C.

6.2.4 Κυκλική Βολταμμετρία

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διαγράμματα 6.2.3 και 6.2.4) των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για χρόνους 10 και 30 hr παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης. Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται αρκετά μετά την πρώτη σάρωση για το δείγμα των 30 ωρών. Ενώ το δείγμα των 10 ωρών μετά την πρώτη σάρωση καταστράφηκε.

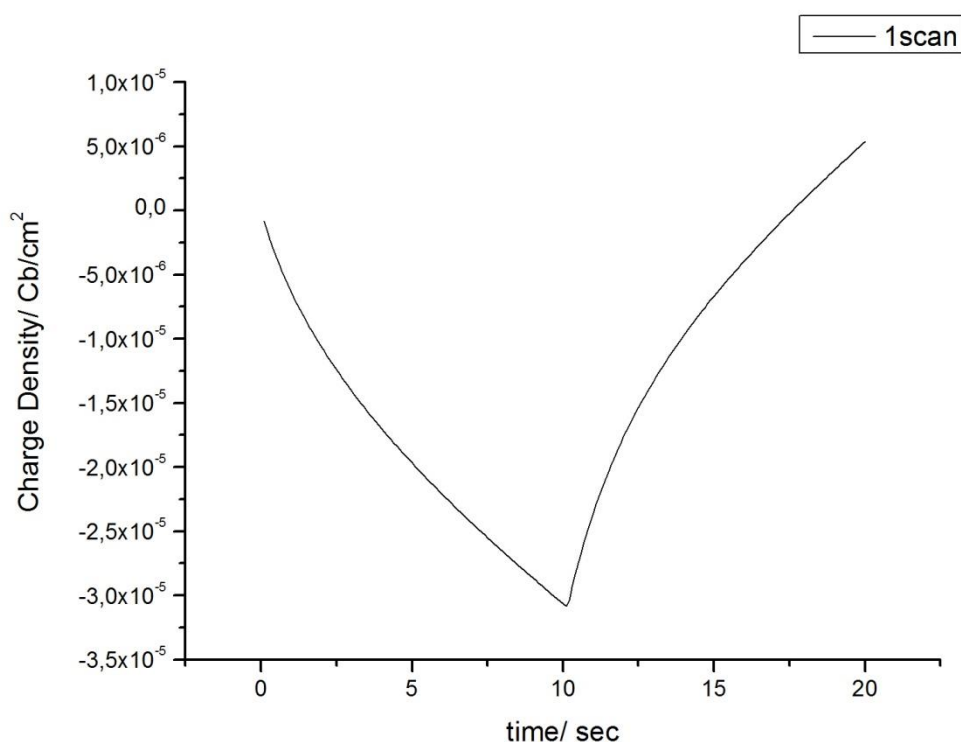


Διάγραμμα 6.2.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης VOx παρασκευασμένο στους 65 °C σε πλαστικό για 10 ώρες.

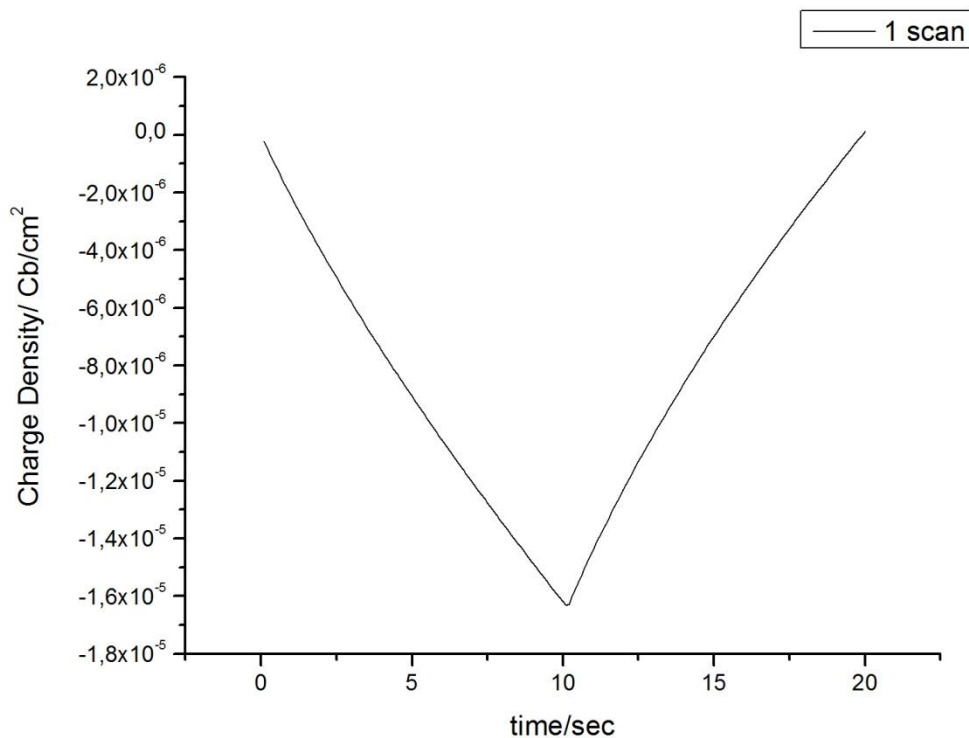


Διάγραμμα 6.2.4 Καμπύλες ρεύματος-τάσης VOx παρασκευασμένο στους 65 °C σε πλαστικό για 30 ώρες.

Η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα παρατηρείται από τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις φορτίου–χρόνου για χρόνο εναπόθεσης 10 και 30 hr (διαγράμματα 6.2.5 και 6.2.6). Η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη κατά τη διάρκεια της πρώτης σάρωσης. Ωστόσο δεν ήταν εφικτή η συνέχιση των μετρήσεων για μεγαλύτερο αριθμό σαρώσεων καθώς τα δείγματα καταστράφηκαν κατά την διάρκεια της μέτρησης.



Διάγραμμα 6.2.5 Καμπύλη φορτίου-χρόνου VOx παρασκευασμένο σε πλαστικό στους 65 °C για 10 ώρες.



Διάγραμμα 6.2.6 Καμπύλη φορτίου-χρόνου VOx παρασκευασμένο σε πλαστικό στους 65 °C για 30 ώρες.

6.2.5 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις

Δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθούν μετρήσεις φωτοκατάλυσης καθώς η διαπερατότητα των οξειδίων μαζί με το ρύπο ήταν πολύ μικρή πράγμα που έκανε δύσκολη την καταγραφή της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του οξειδίου.

6.3 Βιβλιογραφία

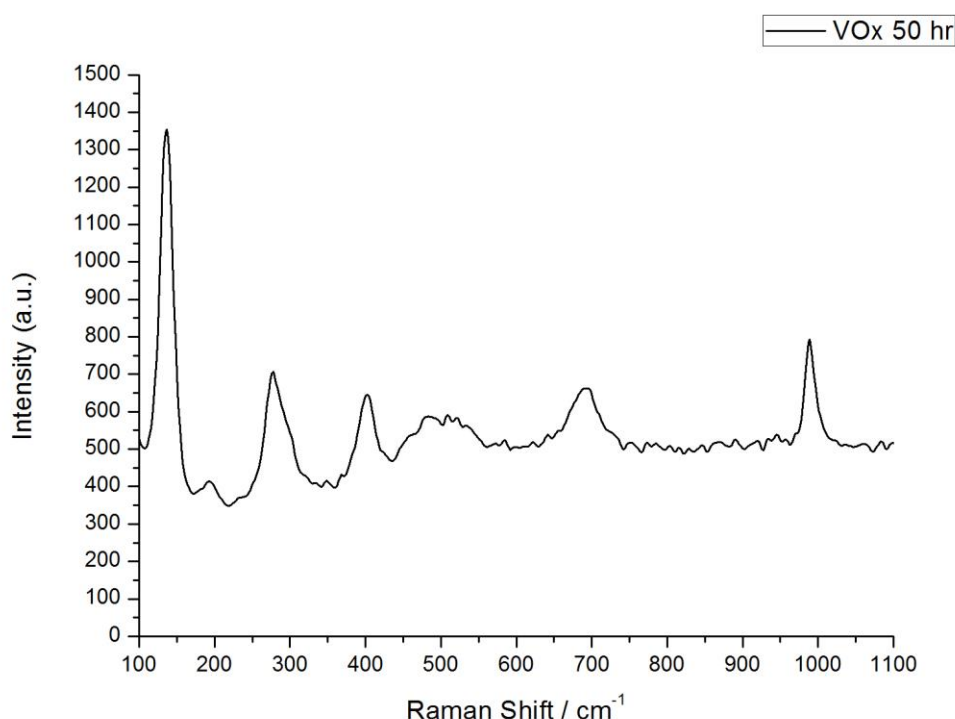
1. “Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium oxides” Troy D. Manning, Ivan P. Parkin, Robin J. H. Clark, David Sheel, Martyn E. Pemble and Dimitra Vernadou (J. Mater. Chem., 2002, 12, 2936–2939)

Κεφάλαιο 7^ο Εναπόθεση VO_x στους 95 °C σε γυαλί

Οι μετρήσεις χαρακτηρισμού έγιναν σε όλα τα δείγματα. Ωστόσο, σε κάποιες από αυτές δεν ήταν εφικτό να πάρουμε αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στον τρόπο παρασκευής των δειγμάτων και στον τρόπο καθαρισμού τους.

7.1 Φασματοσκοπία Ράμαν

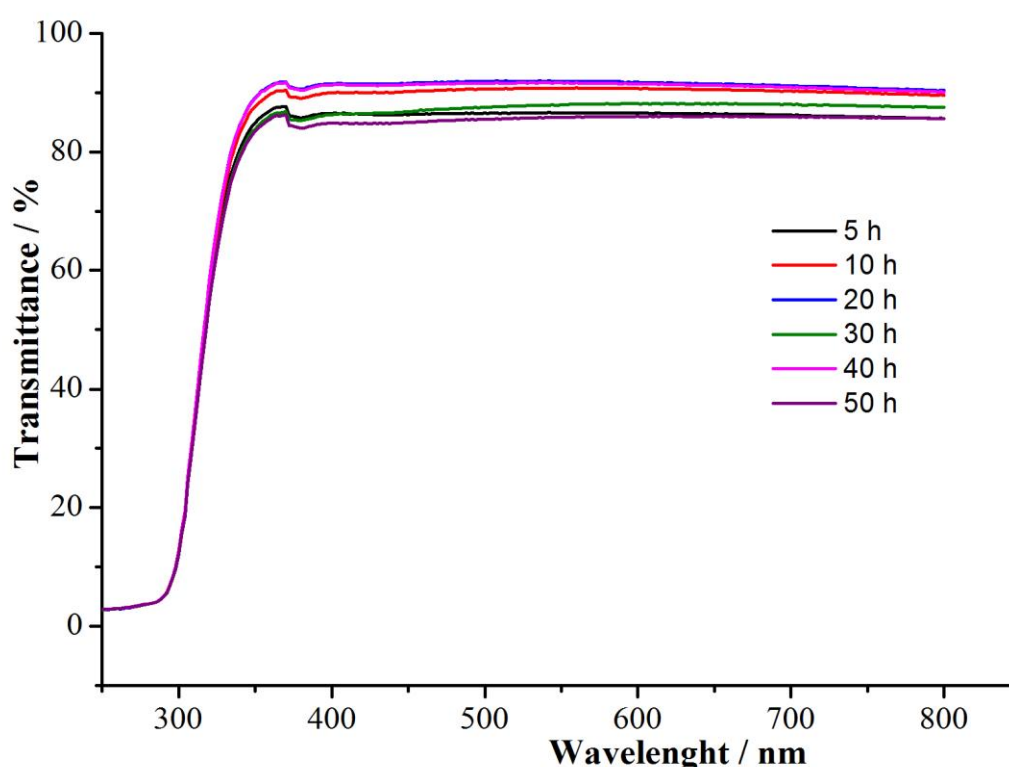
Στο διάγραμμα 7.1 παρουσιάζεται το φάσμα Ράμαν δείγματος για θερμοκρασία και χρόνο εναπόθεσης 95°C και 50 hr. Εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του οξειδίου του βαναδίου στα 143, 261, 390 και 500 cm⁻¹[1].



Διάγραμμα 7.1 Φάσμα Ράμαν VO_x εναποθετημένο στους 95 °C για 50 hr σε γυαλί μικροσκοπίου.

7.2 Οπτικές Μετρήσεις

Το διάγραμμα 7.2 προέκυψε από τις μετρήσεις της διαπερατότητας συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης. Οι μετρήσεις έγιναν στο κέντρο των δειγμάτων γιατί υπήρχε περισσότερο υλικό. Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα δεν μειώνεται με το χρόνο εναπόθεσης. Αυτή η συμπεριφορά πιθανώς οφείλεται στους ίδιους λόγους που έχουν αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια.

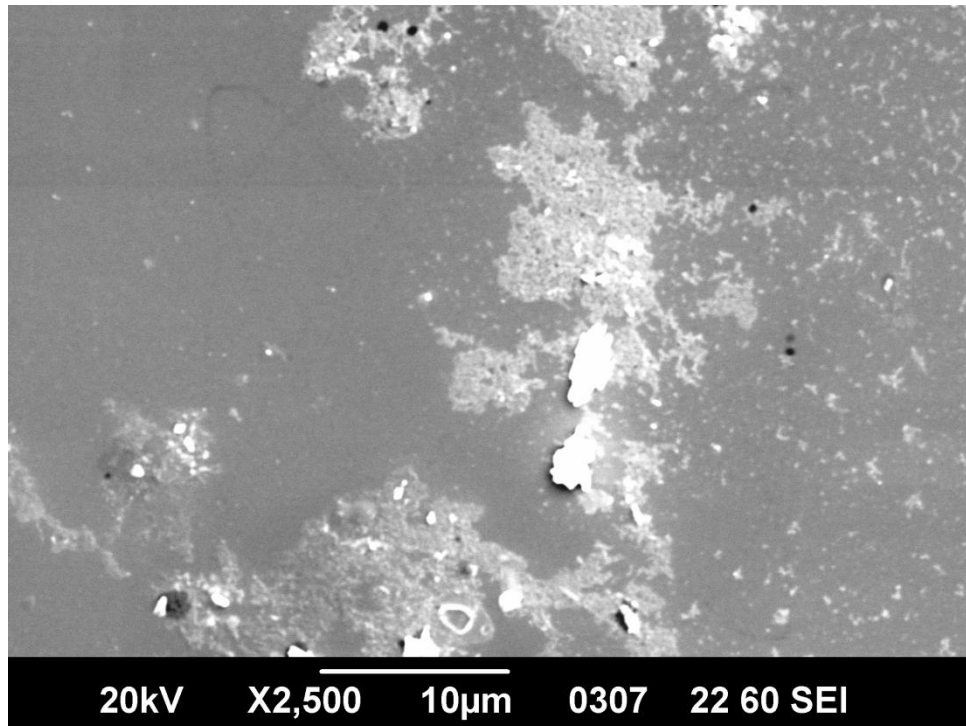


Διάγραμμα 7.2 Φάσματα διαπερατότητας VOx εναποθετημένο στους 95 °C για διάφορους χρόνους εναπόθεσης σε γυαλί.

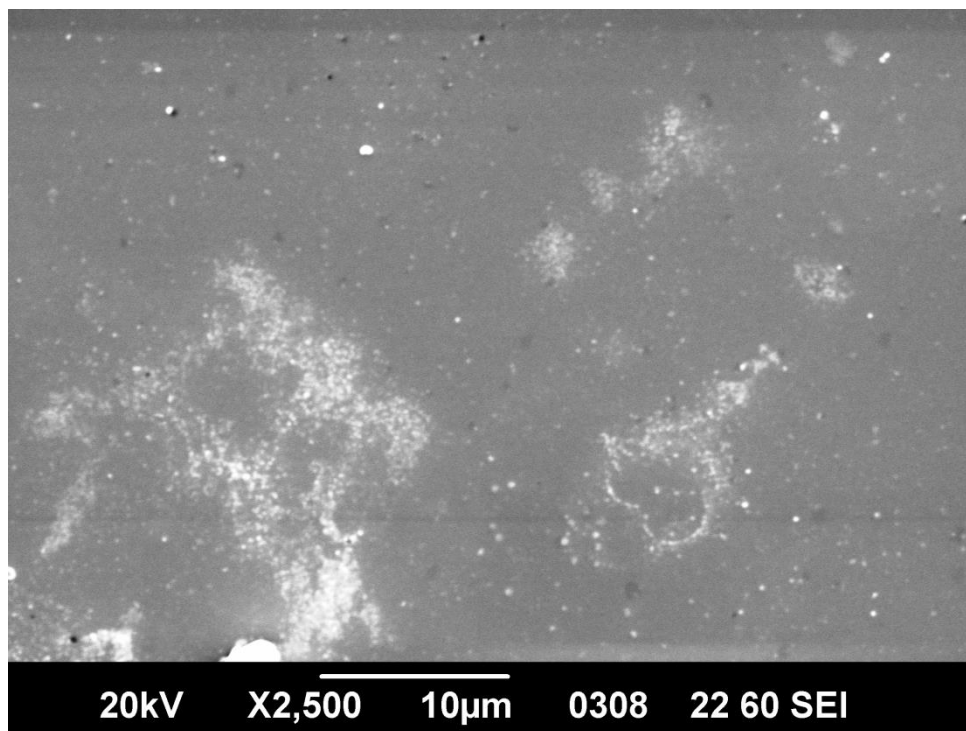
7.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Οι παρακάτω εικόνες 7.1 και 7.2 δείχνουν την μορφολογία των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για 10 και 30 hr εναπόθεσης. Παρατηρείται η παρουσία σωματιδίων που σχηματίζουν συσσωματώματα μεταξύ τους. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι δύσκολο να καθοριστεί με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο

προσδιορισμός της επίδρασης του χρόνου εναπόθεσης στην μορφολογία των δειγμάτων.



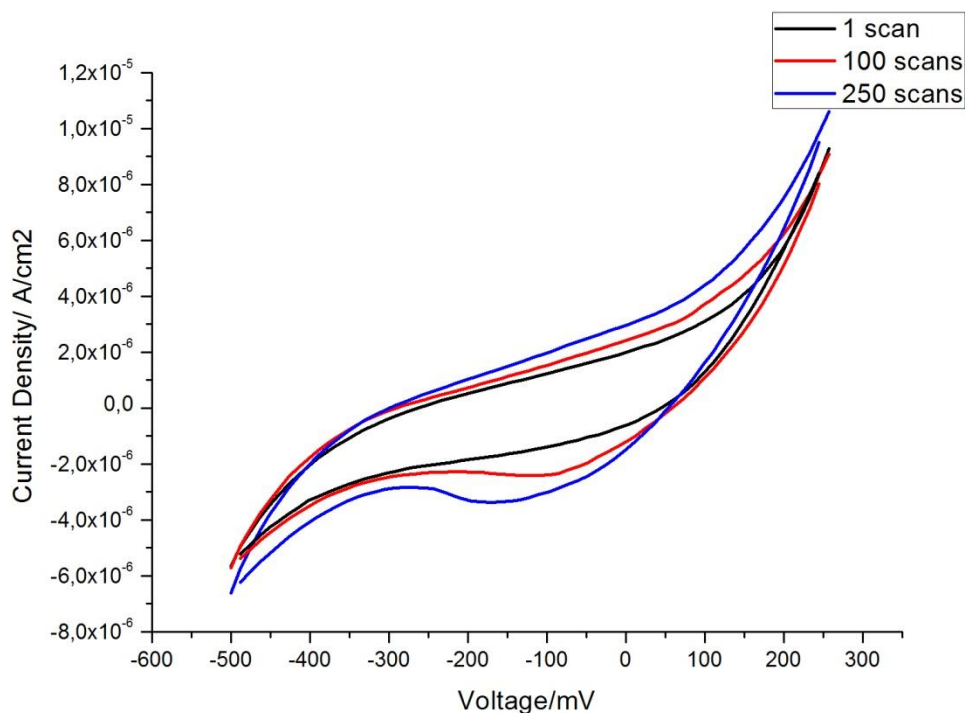
Εικόνα 7.1 VOx εναποθετημένο σε γυαλί στους 95 °C για 10 ώρες.



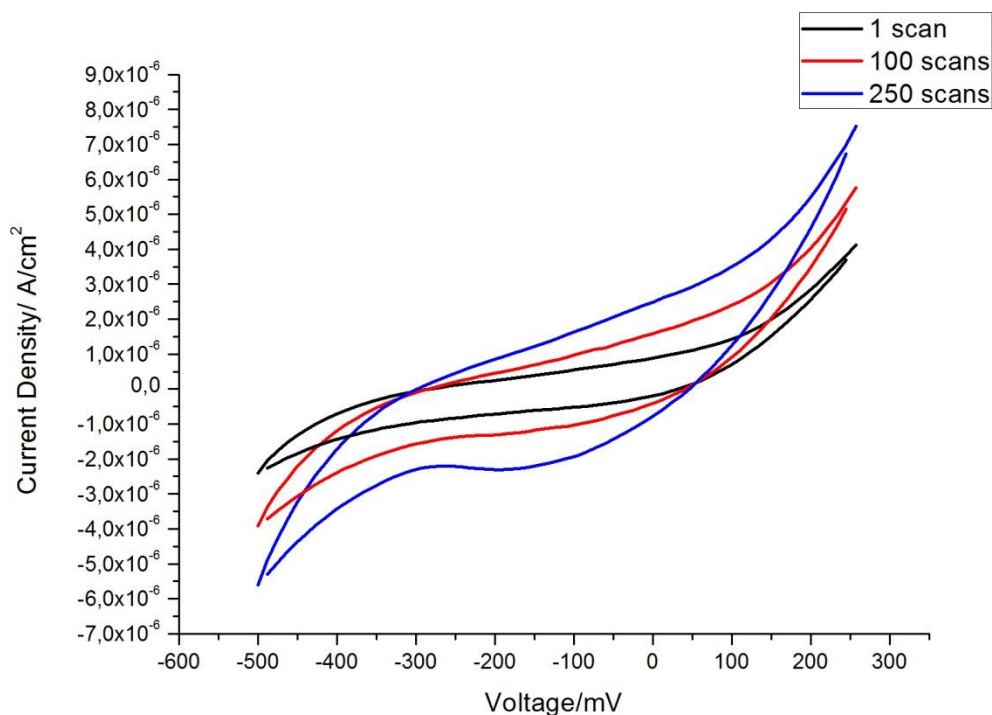
Εικόνα 7.2 VOx εναποθετημένο σε γυαλί στους 95 °C για 30 ώρες.

7.4 Κυκλική Βολταμμετρία

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (διαγράμματα 7.3 και 7.4) των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για 10 και 30 hr παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης. Παρατηρείται ότι με τη πάροδο των σαρώσεων το ρεύμα αυξάνεται, το οποίο δηλώνει ότι χρειάζεται κάποιος χρόνος έως ότου σταθεροποιηθεί το ηλεκτρόδιο.

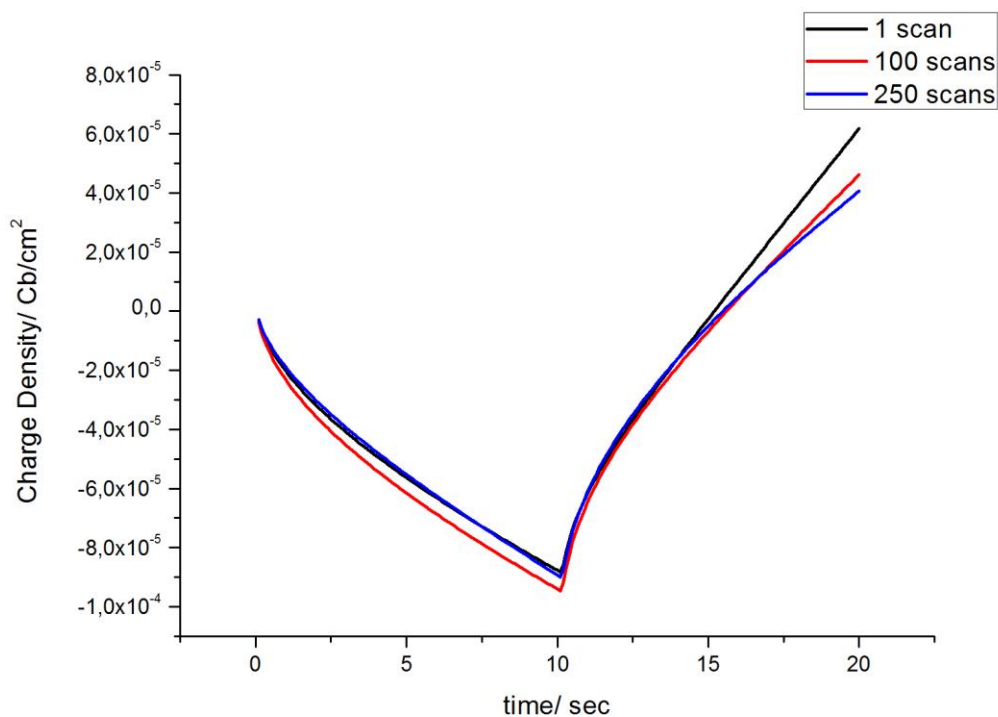


Διάγραμμα 7.3 Καμπύλες ρεύματος-τάσης VOx παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 10 ώρες.

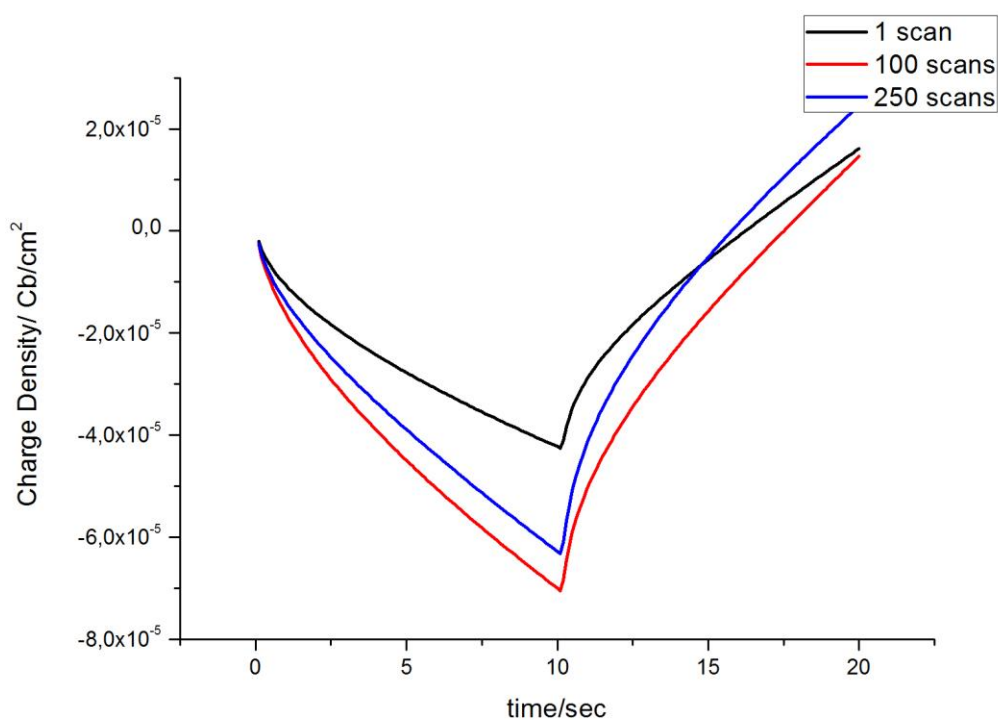


Διάγραμμα 7.4 Καμπύλες ρεύματος-τάσης VOx παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 30 ώρες.

Η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα των δειγμάτων υπολογίζεται από τις γραφικές παραστάσεις φορτίου-χρόνου που παρατίθενται παρακάτω. Για χρόνους εναπόθεσης 10 και 30 hr (διάγραμμα 7.5 και 7.6) παρατηρείται ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη καθώς και ότι το φορτίο αυξάνεται με την πάροδο των σαρώσεων.



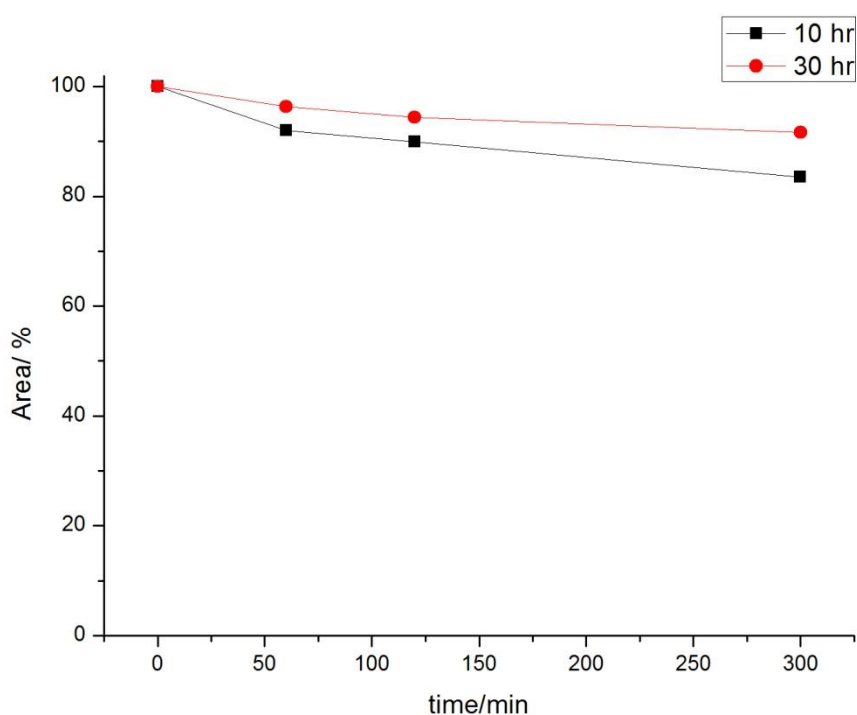
Διάγραμμα 7.5 Καμπύλες φορτίου-χρόνου VOx παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 10 ώρες.



Διάγραμμα 7.6 Καμπύλες φορτίου-χρόνου VOx παρασκευασμένο στους 95 °C σε γυαλί για χρόνο εναπόθεσης 30 ώρες.

7.5 Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις

Στο διάγραμμα 7.8 παρουσιάζεται το ποσοστό διάσπασης του στεαρικού οξέος των δειγμάτων για χρόνους εναπόθεσης, 10 και 30 ωρών συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας μέσω του υπολογισμού του εμβαδού των κορυφών. Το ποσοστό διάσπασης των δειγμάτων των 10 και των 30 ωρών βρέθηκε να είναι 16 % και 9 %. Αυτή η συμπεριφορά ίσως οφείλεται στην μεγαλύτερη κάλυψη του δείγματος των 10 ωρών.



Διάγραμμα 7.8 Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των επιστρώσεων VOx για χρόνους εναπόθεσης 10 και 30 ώρες.

7.6 Βιβλιογραφία

1. “Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium oxides” Troy D. Manning, Ivan P. Parkin, Robin J. H. Clark, David Sheel, Martyn E. Pemble and Dimitra Vernadou (J. Mater. Chem., 2002, 12, 2936–2939)

Κεφάλαιο 8^ο Συμπεράσματα

Οι εναποθέσεις οξειδίου ψευδαργύρου και βαναδίου σε πλαστικό και γυαλί μικροσκοπίου πραγματοποιήθηκαν με χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων στους 65 °C και 95 °C αντίστοιχα μεταβάλλοντας τον χρόνο εναπόθεσης.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Ράμαν έδειξαν μόνο μια χαρακτηριστική κορυφή του οξειδίου του ψευδαργύρου στα 410 cm⁻¹ σε αντίθεση με τα δείγματα του οξειδίου του βαναδίου τα οποία παρουσίασαν περισσότερες από μια χαρακτηριστικές κορυφές.

Οι μετρήσεις διαπερατότητας για στα δείγματα του οξειδίου του ψευδαργύρου δεν μειώνονταν συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης σε αντίθεση με τα δείγματα του οξειδίου του βαναδίου. Αυτή η συμπεριφορά πιθανώς δείχνει έλλειψη ελέγχου στον τρόπο ξεπλύματος των δειγμάτων.

Από τις παρατηρήσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προκύπτει ότι τα σωματίδια στα δείγματα του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι πιο ομοιόμορφα σε μέγεθος και πιο συμπαγή όσο μεγαλώνει ο χρόνος εναπόθεσης. Όσον αφορά τα δείγματα του βαναδίου δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός της επίδρασης του χρόνου εναπόθεσης στην μορφολογία των δειγμάτων καθώς τα σωματίδια είναι αρκετά μικρά σε μέγεθος και είναι δύσκολο να παρατηρηθούν με μικροσκοπική τεχνική.

Συνεχίζοντας, η πλειοψηφία των δειγμάτων έδειξαν ηλεκτροχημική συμπεριφορά χωρίς όμως να είναι επαναλήψιμη. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην απομάκρυνση υλικού από τον ηλεκτρολύτη με την πάροδο των σαρώσεων είτε στην μικρή κάλυψη του υποστρώματος. Στα δείγματα, όπου η εναπόθεση οξειδίου του βαναδίου έγινε σε πλαστικό, δεν ήταν εφικτή η πραγματοποίηση των μετρήσεων καθώς τα δείγματα καταστρέφονταν μετά το πέρας της 1^{ης} σάρωσης.

Τέλος, οι φωτοκαταλυτικές μετρήσεις έδειξαν ότι τα ποσοστά διάσπασης του ρύπου για τα δείγματα του οξειδίου του ψευδαργύρου ήταν μικρότερα της τάξης του 10 %, ενώ των δειγμάτων του οξειδίου του βαναδίου έφτασαν στο ποσοστό του 16 %. Το χαμηλό ποσοστό διάσπασης του ρύπου και στις δυο περιπτώσεις οφείλεται στην μικρή κάλυψη του υποστρώματος.