



Πανεπιστήμιο Κρήτης
Τμήμα Φυσικής

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser

ΔΡΑΓΑΝΗ ΘΕΟΔΩΡΑ

A.M.: 4563

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
ΘΕΡΜΟΧΡΩΜΙΚΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ $\text{VO}_2(\text{M})$ »**

Εργαστήριο Διάφανων και Αγώγιμων Υλικών και Διατάξεων/ΙΗΔΛ/ΙΤΕ

Επιβλέποντες:

Δρ.Μπίνας Β., Τμήμα Φυσικής & ΙΗΔΛ/ΙΤΕ

Δρ.Γκαγκαουδάκης Ε., ΙΗΔΛ/ΙΤΕ

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής:

Δρ.Μπίνας Β., Τμήμα Φυσικής & ΙΗΔΛ/ΙΤΕ

Δρ.Απεραθίτης Η., ΙΗΔΛ/ΙΤΕ

Καθ. Μακρής Κ., Τμήμα Φυσικής

Ηράκλειο, Ιανουάριος 2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην ομάδα Διάφανων Αγωγίμων Υλικών και Διατάξεων του ΙΤΕ και αποτέλεσε ένα όμορφο ταξίδι στον κόσμο της γνώσης και της τεχνολογίας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Βασίλειο Μπίνα και τον κ. Γεώργιο Κυριακίδη για την ευκαιρία που μου προσέφεραν να συνεργαστώ με την ομάδα τους και να εργαστώ σε ένα σύγχρονο ερευνητικό θέμα καθώς επίσης για την καθοδήγηση και για τις πολύτιμες συμβουλές. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Μανώλη Γκαγκαουδάκη για την προθυμία του να με βοηθήσει σε ό,τι προέκυπτε. Ιδιαίτερα, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτωρ Λείλα Ζουρίδη για τον καταλυτικό της ρόλο στην εξέλιξη των πειραμάτων και φυσικά την αμέριστη στήριξή της από την έναρξη της διατριβής αυτής έως και την ολοκλήρωσή της.

Φυσικά θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της οικογένειάς μου και την καλή μου φίλη Δέσποινα για την υποστήριξή τους καθόλη την διάρκεια φοίτησής μου στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Τέλος, ευχαριστώ τον μικρό μου αδελφό Κωνσταντίνο καθώς αποτέλεσε τη κινητήριό δύναμή μου όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Περίληψη..... | 6 |
| Abstract | 7 |
| Κεφάλαιο 1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση..... | 9 |
| Εισαγωγή..... | 9 |
| 1.1 Χρωμοτροπικά Υλικά..... | 9 |
| 1.2 Πληροφορίες για το Βανάδιο (V)..... | 10 |
| 1.3 Ιδιότητες Οξειδίων του Βαναδίου | 11 |
| 1.3.1. Μετάβαση στα Οξείδια του Βαναδίου | 13 |
| 1.4 Οξείδιο (V) Βαναδίου, V_2O_5 | 14 |
| 1.5 Οξείδιο (IV) Βαναδίου, VO_2 | 15 |
| 1.5.1. Κρυσταλλική δομή του VO_2 | 15 |
| 1.5.2. Ηλεκτρονικές Ιδιότητες του VO_2 | 17 |
| 1.5.3. Ηλεκτρικές Ιδιότητες του VO_2 | 19 |
| 1.5.4. Οπτικές Ιδιότητες του VO_2 | 20 |
| 1.6 Εφαρμογές Διοξειδίου του Βαναδίου..... | 21 |
| 1.6.1 Θερμοχρωμικά Έξυπνα Παράθυρα | 21 |
| Κεφάλαιο 2. Πειραματική Διαδικασία | 23 |
| 2.1 Αντιδραστήρια..... | 23 |
| 2.1.1 Αναγωγικοί Παράγοντες | 23 |
| 2.2.2 Πρόσθετα Αντιδραστήρια | 26 |
| 2.2 Πειραματική Διαδικασία | 27 |
| 2.2.1 Υδροθερμική Μέθοδος..... | 28 |
| 2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού του VO_2 | 30 |
| 2.3.1 Περίθλαση Ακτινών-Χ | 30 |
| 2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης..... | 33 |
| 2.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης..... | 34 |
| Κεφάλαιο 3. Πειραματικά Αποτελέσματα- Σχολιασμός..... | 36 |
| 3.1 Επίδραση Αναγωγικών Παραγόντων | 37 |
| 3.1.1 XRD Γραφήματα των Αναγωγικών Παραγόντων..... | 37 |
| 3.1.2 Αποτελέσματα SEM..... | 41 |
| 3.1.3 DSC Γράφημα των Αναγωγικών Παραγόντων | 42 |
| 3.1.4 Σύνοψη Αποτελεσμάτων | 45 |
| 3.2.1.a. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-700°C-Γραφήματα XRD | 48 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1.b. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-700°C-Εικόνες SEM | 50 |
| 3.2.1.c. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-700°C-Γράφημα DSC..... | 51 |
| 3.2.2 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-600°C | 54 |
| 3.2.2.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-600°C-Εικόνες SEM | 56 |
| 3.2.2.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-600°C-Γράφημα DSC | 57 |
| 3.2.3. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-500°C | 59 |
| 3.2.3.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-500°C-Γραφήματα XRD | 59 |
| 3.2.3.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-500°C-Εικόνες SEM | 62 |
| 3.2.3.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-500°C-Γράφημα DSC | 63 |
| 3.2.4 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C..... | 66 |
| 3.2.4.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C-Γραφήματα XRD..... | 66 |
| 3.2.4.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C-Εικόνες SEM..... | 68 |
| 3.2.4.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C-Γράφημα DSC | 69 |
| 3.2.5 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C..... | 71 |
| 3.2.5.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C-Γραφήματα XRD..... | 71 |
| 3.2.5.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C-Εικόνες SEM..... | 73 |
| 3.2.5.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C-Γράφημα DSC | 74 |
| 3.2.6 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C..... | 76 |
| 3.2.6.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C-Γραφήματα XRD..... | 76 |
| 3.2.6.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C-Εικόνες SEM..... | 78 |
| 3.2.6.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C-Γράφημα DSC | 79 |
| 3.3 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης | 81 |
| 3.3.1 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία..... | 82 |
| 3.3.1.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα XRD..... | 82 |
| 3.3.1.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία-Εικόνες SEM | 85 |
| 3.3.1.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα DSC | 86 |
| 3.3.2 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία..... | 89 |
| 3.3.2.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα XRD | 89 |
| 3.3.2.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία-Εικόνες SEM . | 92 |
| 3.3.2.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα DSC | 93 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.3 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ..... | 96 |
| 3.3.3.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ-Γραφήματα XRD..... | 96 |
| 3.3.3.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ-Εικόνες SEM..... | 99 |
| 3.3.3.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ-Γραφήματα DSC | 100 |
| 3.3.4 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία | 102 |
| 3.3.4.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα XRD..... | 102 |
| 3.3.4.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία-Εικόνες SEM..... | 105 |
| 3.3.4.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα DSC | 106 |
| 3.3.5 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία | 108 |
| 3.3.5.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα XRD..... | 108 |
| 3.3.5.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία-Εικόνες SEM | 111 |
| 3.3.5.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα DSC | 113 |
| 3.3.6 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ | 115 |
| 3.3.6.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ -Γραφήματα XRD | 115 |
| 3.3.6.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ-Εικόνες SEM..... | 118 |
| 3.3.6.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ-Γραφήματα DSC..... | 119 |
| Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα..... | 122 |
| Βιβλιογραφία..... | 125 |

Περίληψη

Το διοξείδιο του βαναδίου VO_2 χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς με αυτόν των ενεργειακά αποδοτικών «έξυπνων» παραθύρων να συγκεντρώνει έντονο ενδιαφέρον λόγω της εγγενούς και αντιστρεπτής δομικής μετάβασης, από την μονοκλινή στην ρουτιλική δομή, η οποία λαμβάνει χώρα σε μια κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης $T=68^\circ\text{C}$. Η δομική αυτή αλλαγή συνοδεύεται από μεταβολές στις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του υλικού καθώς πάνω από αυτή την κρίσιμη τιμή θερμοκρασίας, το υλικό μετατρέπεται από ημιαγωγός σε μέταλλο ανακλώντας το υπέρυθρο τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας ενώ συγχρόνως ικανοποιητικό ποσοστό του ορατού φωτός είναι διαπερατό. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η ανάπτυξη των θερμοχρωμικών υλικών έλαβε χώρα μέσω της μεθόδου της υδροθερμικής σύνθεσης με το V_2O_5 (πεντοξείδιο του βαναδίου) να αποτελεί τη πηγή βαναδίου ενώ διάφορα οργανικά οξέα χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του V_2O_5 σε διοξείδιο του βαναδίου. Κατά την διάρκεια της υδροθερμικής αναγωγής το V_2O_5 μετατράπηκε σε διαφορετικά οξείδια του βαναδίου καθώς και σε διαφορετικά κρυσταλλικά πολύμορφα του VO_2 . Εν συνεχεία, τα προκύπτοντα υλικά υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες ($>500^\circ\text{C}$), σε κατάλληλο φούρνο υπό σταθερή ροή αζώτου προκειμένου να αποφευχθεί η οξειδωσή τους, με στόχο την ανάπτυξη αμιγούς θερμοχρωμικού VO_2 υψηλής κρυσταλλικότητας. Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σε τρεις άξονες. Στον πρώτο κύκλο πειραμάτων όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι αναγωγικοί παράγοντες με σκοπό ανάπτυξη VO_2 όπου τελικά επιλέχθηκαν δύο οξέα ως το εκ νέου αντικείμενο μελέτης. Τα κριτήρια επιλογής ήταν ο σχηματισμός αμιγούς $\text{VO}_2(\text{M})$ καθώς και η υψηλή απόδοση της υδροθερμικής αντίδρασης, η οποία προκύπτει από τη σύγκριση της ποσότητας του τελικού προϊόντος ως προς την αρχική ποσότητα V_2O_5 . Στη συνέχεια, για τους δύο επιλεχθέντες αναγωγικούς παράγοντες μελετήθηκε η επίδραση πρόσθετων αντιδραστηρίων και συγκεκριμένα της ουρίας και της θειουρίας, καθώς επίσης και της θερμοκρασίας ανόπτησης στα δομικά, μορφολογικά και θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν δομικά μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτινών (XRD), μορφολογικά μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), ενώ η θερμοχρωμική τους συμπεριφορά μελετήθηκε με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας (DSC). Έτσι, έγινε δυνατή η σύνθεση υψηλής κρυσταλλικότητας αμιγούς VO_2 υπό μορφή σκόνης, με βελτιωμένες

θερμοχρωμικές ιδιότητες και μειωμένη θερμοκρασία μετάβασης $T_C \approx 63.0^\circ\text{C}$, μέσω υδροθερμικών αντιδράσεων υψηλών αποδόσεων.

Abstract

VO_2 vanadium dioxide is widely used in various technological fields with that of energy efficient "smart" windows attracting intense interest due to the inherent and reversible structural transition, from single monoclinic to tetragonal rutile structure, which takes place at a critical transition temperature of $T=68^\circ\text{C}$. This structural change is accompanied by changes in the electrical and optical properties of the material. In specific, at temperature higher than T_C the material is converted from a semiconductor to a metal reflecting the infrared part of the solar radiation while at the same time a satisfactory percentage of visible light is permeable. In the present dissertation the development of thermochromic materials took place through the method of hydrothermal synthesis using V_2O_5 (vanadium pentoxide) being the source of vanadium while various acids were used to reduce V_2O_5 to vanadium dioxide. During hydrothermal reduction V_2O_5 was converted to different vanadium oxides as well as different crystalline polymorphs of VO_2 . The resulting materials were then subjected to thermal annealing at high temperatures ($>500^\circ\text{C}$), in a suitable furnace under constant nitrogen flow to prevent oxidation, in order to obtain pure VO_2 of high crystallinity. The present work was carried out in three axes. In the first part of experiments as mentioned above, various reducing agents were used to obtain VO_2 and as a result two acids were finally selected as the subject of the study of the rest parameters of hydrothermal synthesis. The selection criteria were the formation of pure $\text{VO}_2(\text{M})$ as well as the high yield of hydrothermal reaction, which results from the comparison of the quantity of the final product with the initial quantity of V_2O_5 . For the two selected reducing agents, the effect of the additional urea and thiourea reagents as well as the annealing temperature on the structural, morphological and thermochromic characteristics of the samples was studied. The final products were characterized structural by X-Ray Diffraction (XRD) technique, morphologically using Scanning Electron Microscope (SEM), while the thermochromic characteristics were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Thus, pure VO_2 in the form of powder, with high crystallinity and improved thermochromic properties

achieving a low phase transition temperature of $T_C \approx 63.0^\circ\text{C}$ was synthesized using hydrothermal reactions with high yields.

Κεφάλαιο 1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Εισαγωγή

Η ανάπτυξη ενεργειακά αποδοτικών υλικών και η εφαρμογή αυτών έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω της ταχείας αύξησης των ενεργειακών αναγκών και της επιδείνωσης των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η ενεργειακή κατανάλωση κτιρίων εκτιμάται στο 30-40% της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης παγκοσμίως, ενώ είναι γνωστό πως οι υψηλότερες ενεργειακές απώλειες ενός κτιρίου οφείλονται στα παράθυρα ^[1]. Συγκεκριμένα, η κεντρική θέρμανση και ο κλιματισμός αποτελούν τους κύριους ενεργειακούς καταναλωτές σε ένα κτίριο ενώ ακόμη εκτιμάται ότι συνεισφέρουν σε ποσοστό έως και 30% όλων των ανθρωπογενών ρύπων CO₂. Η αύξηση της ενεργειακής απόδοσης οδηγεί σε μείωση του εκπεμπόμενου CO₂ λόγω της περιορισμένης χρήσης συσκευών όπως είναι για παράδειγμα οι κλιματιστικές μονάδες ψύξης/θέρμανσης^[2]. Επομένως, η ρύθμιση της θερμοκρασίας των εσωτερικών χώρων αυξάνει σημαντικά την ενεργειακή απόδοση ενός κτιρίου. Γεγονός που μπορεί να επιτευχθεί μέσω της εφαρμογής «έξυπνων» υλικών τα οποία μειώνουν το ενεργειακό φορτίο.

Η επίστρωση έξυπνων υλικών πάνω σε παράθυρα σπιτιών ή χώρων γραφείου επιλύει το παραπάνω ζήτημα καθώς περίπου το 17% της καταναλισκόμενης ενέργειας μπορεί να εξοικονομηθεί ^[3]. Ως εκ τούτου, οι έρευνες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη των ενεργειακά αποδοτικών έξυπνων παραθύρων τα οποία μπορούν να μειώσουν το κλιματιστικό φορτίο συμβάλλοντας στην εξοικονόμηση ενέργειας καθώς μπορούν να ρυθμίσουν την διαπερατότητα της ηλιακής ακτινοβολίας που διέρχεται μέσα από αυτά. Μια σημαντική κατηγορία έξυπνων υλικών είναι τα χρωμοτροπικά.

1.1 Χρωμοτροπικά Υλικά

Με τον όρο χρωμοτροπικά αναφερόμαστε σε υλικά όπου παρατηρούνται αλλαγές στις οπτικές τους ιδιότητες έπειτα από την επίδραση εξωτερικού ερεθίσματος. Τα συνηθέστερα υλικά αυτής της κατηγορίας είναι τα φωτοχρωμικά που αλλάζουν ιδιότητες λόγω της πρόσπτωσης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τα ηλεκτροχρωμικά που αλλάζουν κατάσταση έπειτα από την εφαρμογή τάσης και τα θερμοχρωμικά όπου οι οπτικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται με αλλαγή της θερμοκρασίας. Για τα τελευταία, η μεταβολή των οπτικών τους ιδιοτήτων σχετίζεται

με δομική αλλαγή του υλικού η οποία παρατηρείται όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, γνωστή και ως κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_c), η οποία είναι χαρακτηριστική του κάθε υλικού. Κατά την μεταβολή αυτή παρατηρείται σημαντική αλλαγή στο ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας (αύξηση ή μείωση) ενώ δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Η τελευταία ιδιότητα καθιστά τα θερμοχρωμικά υλικά κατάλληλα για εφαρμογή σε ενεργειακά αποδοτικά έξυπνα παράθυρα καθώς η υπέρυθρη ακτινοβολία σχετίζεται με τη θερμότητα. Επιπλέον εφαρμογές των θερμοχρωμικών υλικών αφορούν σε αισθητήρες θερμοκρασίας και σε συσκευές αποθήκευσης μνήμης.

Στις εφαρμογές που έχουν αναφερθεί, σημαντικό ρόλο κατέχουν διάφορα οξειδία μετάλλων καθώς παρουσιάζουν ποικίλες δομικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες. Ωστόσο, τα οξειδία του βαναδίου χρησιμοποιούνται ευρέως για εφαρμογές σε έξυπνα παράθυρα και δη το διοξείδιο του βαναδίου (VO_2) καθώς η θερμοκρασία μετάβασής του παρατηρείται στους 68°C και άρα είναι η πλησιέστερη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σχέση με τα υπόλοιπα οξειδία ^{[4][5]}.

1.2 Πληροφορίες για το Βανάδιο (V)

Το βανάδιο παρασκευάστηκε το 1801 από τον Ισπανό χημικό Andres Manuel del Rio Y Fernansez ο οποίος θεώρησε ότι είχε ανακαλύψει ένα νέο στοιχείο, του οποίου οι ενώσεις είχαν ποικίλα χρώματα για αυτό του αποδόθηκε το όνομα παγχρώμιο. Ωστόσο, η ανακάλυψή του αμφισβητήθηκε θεωρώντας προς πρόκειται για ακάθαρτο χρώμιο. Αργότερα το 1830, ο Σουηδός χημικός N.G.Sefstrom ανακάλυψε για 2^η φορά το στοιχείο σε μια ένωση σιδήρου και το ονόμασε προς τιμήν της θεάς Vanadis-η σκανδιναβική θεά της ομορφιάς και γονιμότητας, επίσης γνωστή με το όνομα Freyja-εξαιτίας των όμορφων πολύχρωμων ενώσεων που σχηματίζε^[6].

Το βανάδιο (**V**) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 23. Ανήκει στα μέταλλα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, στην ομάδα 5 του περιοδικού πίνακα. Η ατομική του μάζα υπολογίζεται σε $50,9415\text{g/mol}$. Το σημείο τήξης του είναι 1910°C και το σημείο βρασμού 3407°C ^[6]. Η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$. Οι βασικές καταστάσεις οξείδωσης του βαναδίου είναι οι 2+, 3+, 4+ και 5+. Ο αριθμός οξείδωσης του βαναδίου συνδέεται με το χρώμα της εκάστοτε ένωσης. Συγκεκριμένα, η μείωση σθένους από την οξειδωτική κατάσταση 5+ στην

οξειδωτική κατάσταση $2+$ έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή αλλαγή χρώματος από πορτοκαλί σε μαύρο^[7].

1.3 Ιδιότητες Οξειδίων του Βαναδίου

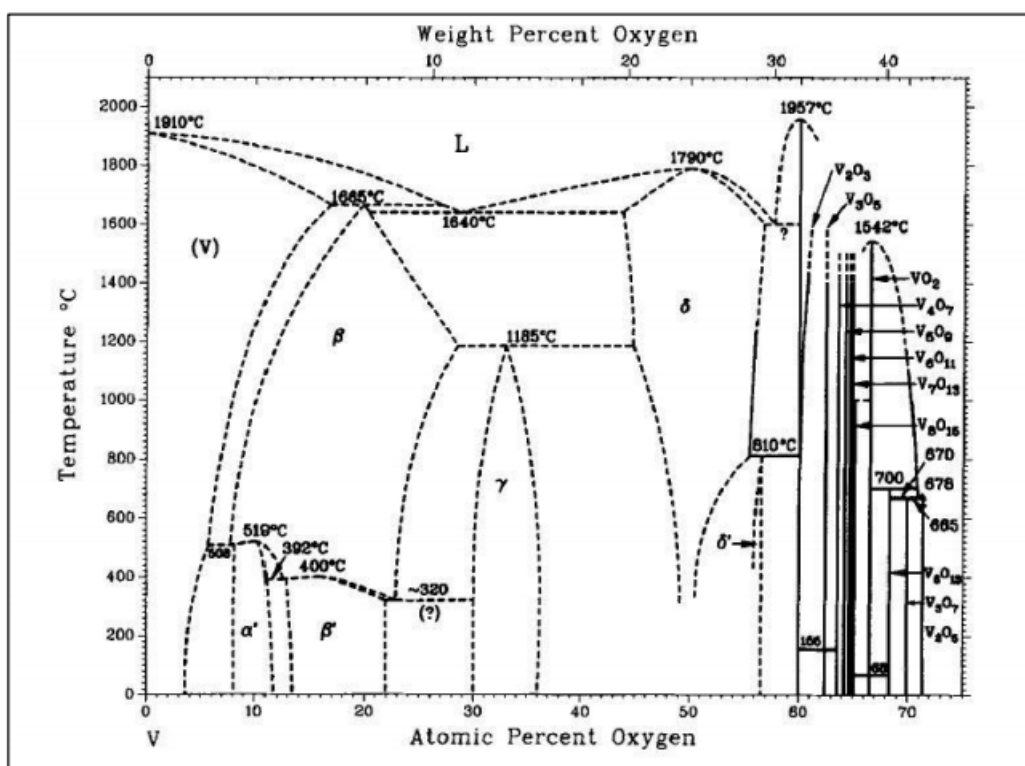
Τα ευσταθή οξειδία του βαναδίου με ακέραιο αριθμό σθένους 5, 4, 3 και 2 είναι τα V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 και VO αντίστοιχα. Η κύρια κατάσταση οξειδωσης του βαναδίου μεταβάλλεται από $5+$ σε $2+$. Μεταξύ των οξειδίων V_2O_5 και VO_2 παρατηρείται ο σχηματισμός πολλών άλλων οξειδίων του βαναδίου με ενδιάμεσα σθένη, τα οποία ακολουθούν τη σχέση V_nO_{2n+1} , όπως παρουσιάζεται παρακάτω.



Άλλες ενώσεις κατατάσσονται σύμφωνα με τον γενικό τύπο $V_{2n}O_{2n-1}$ ($n \geq 3$) και ονομάζονται φάσεις Magneli. Μπορεί να θεωρηθεί ότι για τις ενώσεις Magneli ισχύει: $V_{2n}O_{2n-1} = V_2O_3 + (n - 2)VO_2$, δηλαδή, ότι σε αυτές συνυπάρχουν ιόντα V^{3+} και V^{4+} . Τα ιόντα του βαναδίου στα οξειδία VO_2 και V_2O_3 έχουν ηλεκτρονική δομή V^{4+} (d^1) και V^{3+} (d^2) ενώ στο V_2O_5 το ιόν V^{5+} δεν έχει 3d ηλεκτρόνια. Σε αυτά τα μεταβατικά οξειδία, τα 3d ηλεκτρόνια είναι περιορισμένα χωρικά στα μερικώς γεμάτα d τροχιακά και θεωρούνται ισχυρά συσχετισμένα λόγω της άπωσης Coulomb μεταξύ δύο d ηλεκτρονίων με αντίθετο spin στο ίδιο ιόν. Έτσι, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας διατηρούνται χωριστά μεταξύ τους και ως εκ τούτου είναι χωρικά εντοπισμένα στα επιμέρους ατομικά τροχιακά. Τα συσχετισμένα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για την μεγάλη ευαισθησία των υλικών σε μικρές αλλαγές από εξωτερικά ερεθίσματα όπως η πίεση, η θερμοκρασία ή την εισαγωγή προσμίξεων (doping)^{[8][9]}. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζεται μια λίστα με τα οξειδία του βαναδίου και διάφορες ιδιότητές τους.

| Πίνακας 1.1: Ιδιότητες οξειδίων του βαναδίου | | | |
|--|-----------------------------|------------|--|
| Vanadium Oxide | Oxidation State of Vanadium | Color | Critical Temperature of Phase Transition(°C) |
| V_2O_5 orthorombic | +5 | orange | 257 |
| V_3O_7 monoclinic | +4.6 | | |
| V_6O_{13} monoclinic | +4.3 | | -123 |
| $VO_2(M)$ monoclinic | +4 | blue-black | 68 |
| V_2O_3 monoclinic | +3 | black | -105 |

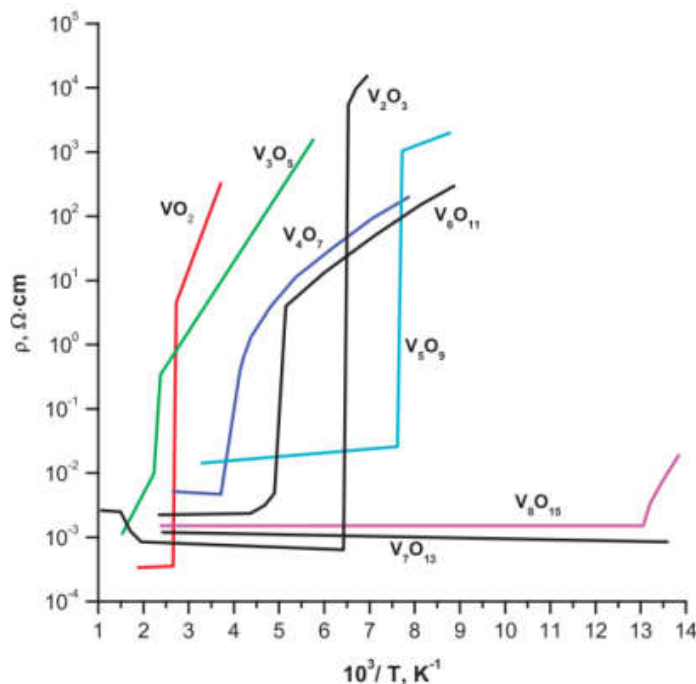
Από τις παραπάνω φάσεις V-O, εκτός από το VO₂, θερμοχρωμική συμπεριφορά παρουσιάζουν το V₂O₃ (T_C=-105°C), το V₂O₅ (T_C=257°C) και το V₆O₁₃ (T_C=-123°C), όμως το γεγονός ότι η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης του VO₂ (T_C = 68°C) είναι η πλησιέστερη σε αυτήν του περιβάλλοντος το καθιστά μοναδικό, κυρίως όσον αφορά την εφαρμογή του ως επίστρωση σε «έξυπνα» παράθυρα [10]. Στο διάγραμμα φάσης του συστήματος Βαναδίου-Οξυγόνου (V-O) του Σχ.1.1 παρουσιάζονται για διάφορες τιμές θερμοκρασίας και ποσοστών οξυγόνου σε περιβάλλον υπό πίεση 1atm ο σχηματισμός των διαφόρων οξειδίων του βαναδίου. Από τη μελέτη του παρακάτω διαγράμματος προκύπτει ότι το VO₂ μπορεί να σχηματιστεί σε μια στενή περιοχή θερμοκρασιών και ποσοστών οξυγόνου, γεγονός που εξηγεί την ύπαρξη και άλλων οξειδίων του βαναδίου κατά τον σχηματισμό του^[11].



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα φάσης του συστήματος Βαναδίου-Οξυγόνου^[11].

1.3.1. Μετάβαση στα Οξειδία του Βαναδίου

Πολλά από τα οξειδία του βαναδίου παρουσιάζουν μετάβαση μέταλλου-μονωτή. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση ρ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις ενώσεις VO_2 , V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_8O_{15} . Τα παραπάνω οξειδία βαναδίου παρουσιάζουν ημιαγώγιμη θερμοκρασιακή εξάρτηση $d\rho/dT < 0$ μέχρι μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία μετάβασης T_C η οποία είναι χαρακτηριστική για την κάθε ένωση. Για θερμοκρασίες $T > T_C$ η $\rho(T)$ παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά δηλαδή $d\rho/dT > 0$. Επιπλέον, παρατηρώντας το Σχ.1.2, κατά την μετάβαση φάσης η ειδική αντίσταση των περισσότερων οξειδίων του V παρουσιάζει δραματική μεταβολή που φθάνει τις μερικές τάξεις μεγέθους ^[12].



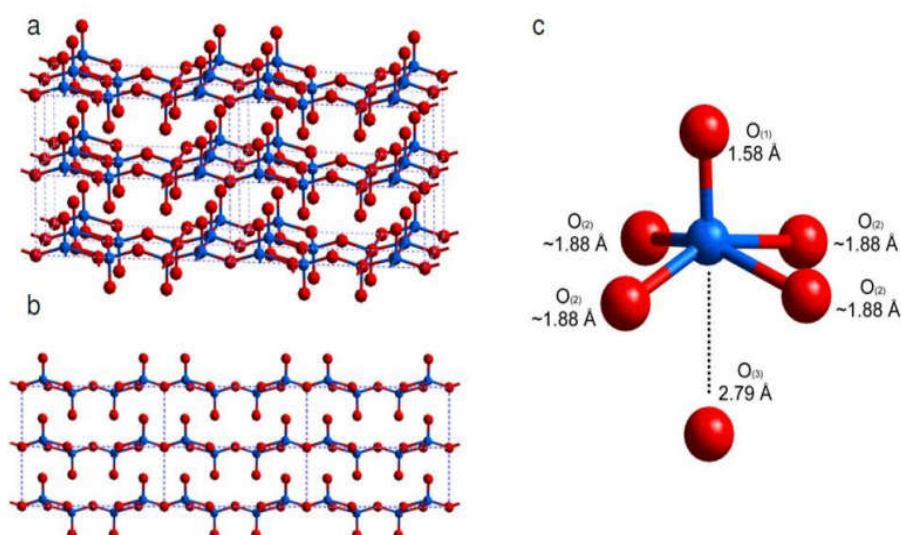
Σχήμα 1.2: Εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από το αντίστροφο της θερμοκρασίας για τα διάφορα οξειδία του βαναδίου.

Στη συνέχεια θα αναλυθούν περαιτέρω τα δύο σημαντικότερα οξειδία του βαναδίου για αυτή την εργασία το V_2O_5 και το VO_2 .

1.4 Οξείδιο (V) Βαναδίου, V_2O_5

Το οξείδιο του βαναδίου (V), V_2O_5 , με $M_r = 181,88$ amu, έχει πορτοκαλί χρώμα και είναι στερεό σε μορφή νιφάδων ή σκόνης. Το κατιόν βαναδίου του V_2O_5 έχει υψηλή κατάσταση οξειδωσης (+5) και ως εκ τούτου είναι το πιο σταθερό στο σύστημα V-O. Είναι η πιο σημαντική ένωση βαναδίου, αποτελεί τον κύριο πρόδρομο των κραμάτων βαναδίου και είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος βιομηχανικός καταλύτης λόγω του εύρους του αριθμού οξειδωσης του βαναδίου (από 2^+ μέχρι 5^+) και τις ποικίλες γεωμετρίες στις συνδέσεις οξυγόνων. Σε κανονική θερμοκρασία και πίεση το V_2O_5 είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερό σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια βαναδίου. Όσον αφορά τις θερμοχρωμικές του ιδιότητες υφίσταται αλλαγή φάσης στους $257^\circ C$ [13][14][15].

Η δομή του πεντοξειδίου του βαναδίου (V_2O_5) είναι στρωματική, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Κάθε στρώμα αποτελείται από πολύεδρα με μορφή παραμορφωμένων τετραγωνικών πυραμίδων VO_5 , με κέντρο ένα άτομο βαναδίου V που περιβάλλεται από πέντε άτομα οξυγόνου O, όπως περιγράφεται στο Σχ.1.3. Υπάρχουν δύο άτομα βαναδίου ανά μοναδιαία κυψελίδα. Κρυσταλλώνεται σε ορθορομβικό κρυσταλλικό πλέγμα και ανήκει στην ομάδα συμμετρίας P_{mmm} με πλεγματικές σταθερές $a=11.510\text{\AA}$, $b=3.563\text{\AA}$, $c=4.369\text{\AA}$ [16].



Σχήμα 1.3:(a) σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικού πεντοξειδίου με διπλές αλυσίδες, (b) πεντοξειδίο με στοιβαγμένα στρώματα, (c) ένα άτομο βαναδίου με 3 διαφορετικά είδη πλησιέστερων ατόμων οξυγόνου.

Τα ιόντα βαναδίου είναι ελαφρώς μετατοπισμένα από το επίπεδο της βάσης προς το πάνω μέρος της πυραμίδας. Στην κορυφή δημιουργείται ένας ισχυρός δεσμός $V = O$ με μήκος 1.59\AA . Το μήκος δεσμού $V-O$ είναι πολύ μικρότερο από τις υπόλοιπες αποστάσεις και αντιστοιχεί σε διπλό δεσμό, προσδίδοντας έναν δισδιάστατο χαρακτήρα στο υλικό. Οι υπόλοιποι τέσσερις δεσμοί με τα οξυγόνα $V-O$ στο επίπεδο της βάσης είναι ασθενέστεροι, με αποστάσεις που κυμαίνονται από 1.78\AA έως 2.02\AA . Ένα μόριο οξειδίου του βαναδίου συνήθως περιγράφεται, όπως είπαμε, ως ένα σύστημα που αποτελείται από VO_5 πυραμίδες, αλλά μπορεί επίσης να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο οκταεδρικά διατεταγμένο VO_6 , προσθέτοντας έναν έκτο δεσμό βαναδίου-οξυγόνου. Ο δεσμός αυτός $V-O$ είναι ασθενής Van der Waals δεσμός και βρίσκεται κατά μήκος του κάθετου άξονα, στην αντίθετη διεύθυνση από τον $V = O$. Έχει πολύ μεγάλο μήκος, 2.79\AA σε σχέση με τους υπόλοιπους^[17].

Το V_2O_5 έχει προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των βιομηχανικών του εφαρμογών όπως είναι οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, οι οπτικές συσκευές εναλλαγής και αντιστρέψιμα υλικά καθόδου για μπαταρίες λιθίου (Li)^[18].

1.5 Οξείδιο (IV) Βαναδίου, VO_2

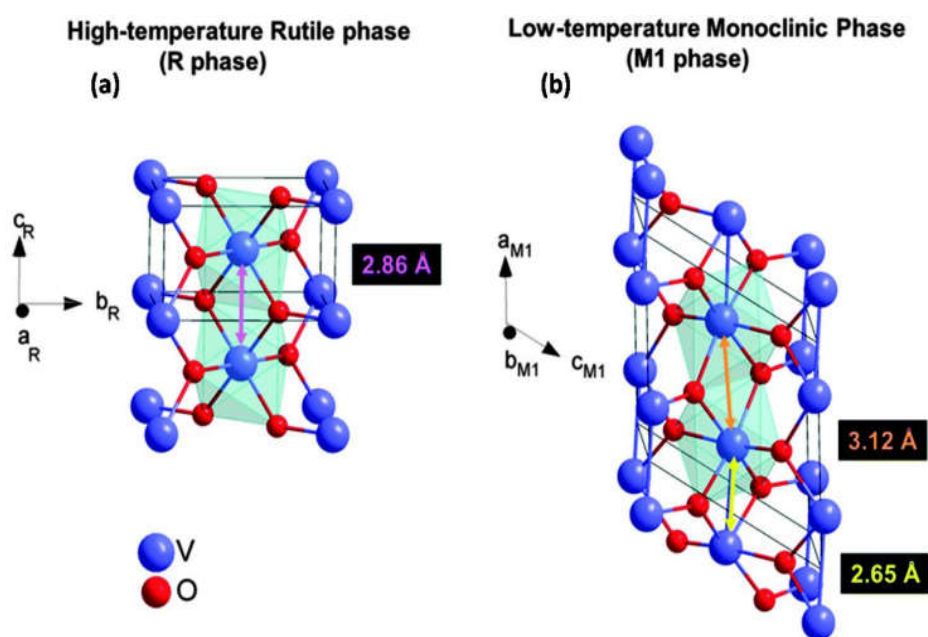
Το οξείδιο του βαναδίου (IV), VO_2 , με μοριακό βάρος $M_r=82.94$ amu, είναι ένα σκούρο μπλε στερεό. Το κατιόν βαναδίου του VO_2 βρίσκεται σε κατάσταση οξειδωσης $4+$. Το VO_2 παρουσιάζει ποικίλους πολυμορφικούς τύπους όπως για παράδειγμα το $VO_2(A)$, $VO_2(B)$, $VO_2(R)$, $VO_2(M)$, $VO_2(P)$ και το $VO_2(D)$ οι κύριες ιδιότητες των οποίων θα αναλυθούν στη συνέχεια^{[1][19]}.

1.5.1. Κρυσταλλική δομή του VO_2

Το $VO_2(M)$ υπόκειται σε αναστρέψιμη αλλαγή φάσης στους 68°C . Η θερμοκρασία αυτή καλείται ως θερμοκρασία μετάβασης φάσης και συμβολίζεται ως T_c . Όταν η θερμοκρασία υπερβεί την κρίσιμη θερμοκρασία T_c το VO_2 θα μεταβεί στη ρουτιλική φάση $VO_2(R)$. Αυτή η φάση βασίζεται σε ένα τετραγωνικό πλέγμα ακμής $a=0,282$ nm. Τα άτομα του βαναδίου βρίσκονται στις ισαπέχουσες θέσεις Wyckoff (4f), $(0, 0, 0)$ και $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, όπου κάθε άτομο V περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο ατόμων O, VO_6 τα οποία είναι τοποθετημένα στις θέσεις $\pm(u, u, 0)$ και $\pm(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$. Η δομή ρουτιλίου μπορεί εναλλακτικά να προσομοιωθεί ως ένα τετραγωνικό χωροκεντρωμένο (bcc) πλέγμα που δημιουργείται από μεταλλικά άτομα, όπου κάθε

άτομο βαναδίου (V) περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο οξυγόνων (6 άτομα O). Όπως φαίνεται στο Σχ.1.4.α. Η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων βαναδίου V-V κατά μήκος του c-άξονα είναι $2,86\text{\AA}$ ^{[20][21]}.

Σε θερμοκρασία μικρότερη από τη κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης ($T < T_c$) επικρατεί η μονοκλινής φάση (M) του VO_2 . Επομένως, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C), η ημιαγώγιμη φάση ανήκει στο μονοκλινές κρυσταλλικό πλέγμα με παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας $a=5.75\text{\AA}$, $b=4.52\text{\AA}$, $c=5.38\text{\AA}$, $\beta=122.60^\circ$ όπως φαίνεται στο Σχ.1.4.β. Το πλέγμα αυτό είναι αποτέλεσμα της παραμόρφωσης και του διπλασιασμού του μεγέθους σε σχέση με την τετραγωνική δομή του VO_2 για $T > T_c$. Η μονοκλινής δομή περιλαμβάνει ζευγάρια ιόντων $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$, με τη μεταξύ τους απόσταση να εναλλάσσεται μεταξύ μικρότερης (0.252 nm) και μεγαλύτερης (0.314 nm), κατά μήκος του μονοκλινούς a-άξονα και υπό κλίση ως προς τον c-άξονα του τετραγωνικού ρουτιλίου (R-φάση). Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από 4 μονάδες. Τα άτομα του βαναδίου και τα 2 διαφορετικά είδη οξυγόνου, καταλαμβάνουν της γενικές θέσεις Wyckoff: $\pm(x, y, z)$ και $\pm(x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$. Η αγώγιμη μονοκλινής φάση χαρακτηρίζεται από ένα ζευγάρι των ατόμων βαναδίου κατά μήκος του c-άξονα, το οποίο οδηγεί σε διπλασιασμό του μεγέθους της κυψελίδας. Κατά μήκος του c-άξονα υπάρχουν εναλλάξ μικρές και μεγάλες αποστάσεις μετάλλου-μετάλλου^{[20][21]}.



Σχ.1.4: Κρυσταλλογραφικές δομές διοξειδίου του βαναδίου: (α) τετραγωνική/ρουτιλική φάση $\text{VO}_2(\text{R})$ και (β) η μονοκλινής φάση $\text{VO}_2(\text{M})$ ^[20].

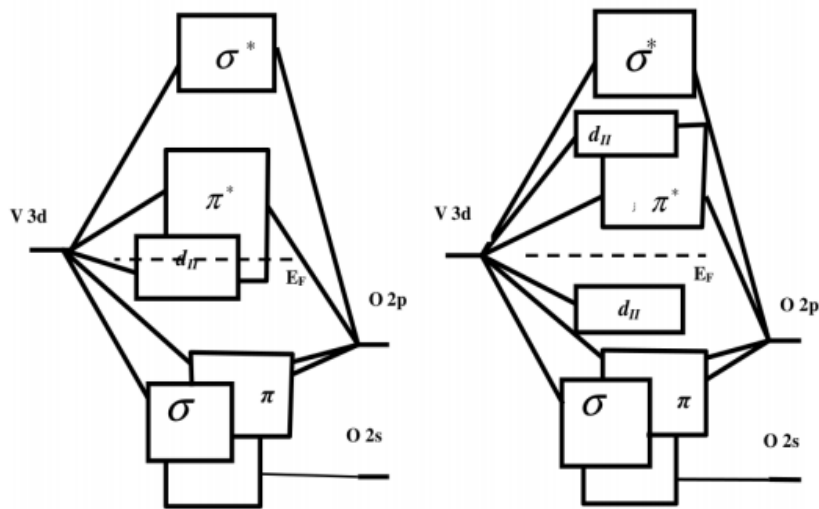
Η πολυμορφική κατάσταση $\text{VO}_2(\text{B})$ είναι μία μετασταθής φάση VO_2 εντοπίζεται κυρίως με τη μορφή μονοδιάστατων νανοράβδων ή κοίλων σφαιριδίων. Το $\text{VO}_2(\text{B})$ δεν είναι κατάλληλο για εφαρμογές σε έξυπνα παράθυρα καθώς η θερμοκρασία μετάβασης είναι 5°C κατά την θέρμανση και -14.5°C κατά την ψύξη, γεγονός που δεν αποδεικνύει την παρουσία $\text{VO}_2(\text{M})$. Ωστόσο, λόγω της δομής του είναι κατάλληλο για την απενεργοποίηση ιόντων λιθίου και νατρίου γεγονός που το καθιστά πολλά υποσχόμενο υλικό για ηλεκτροχημικές μπαταρίες. Οι νανοδομές του $\text{VO}_2(\text{B})$ παρέχουν αποτελεσματική διαδρομή μεταφοράς ηλεκτρονίων και έτσι επιτυγχάνεται υψηλή χωρητικότητα ενώ οι κοίλες μικροσφαίρες προσφέρουν μεγαλύτερη ανοχή στην επέκταση και συρρίκνωση της δομής κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης γεγονός που είναι επωφελές για την σταθερότητα της μπαταρίας^{[1][22][23]}.

Το $\text{VO}_2(\text{A})$ είναι μια άλλη μετασταθής φάση VO_2 , μάλιστα είναι η ενδιάμεση φάση μεταξύ του $\text{VO}_2(\text{B})$ και του $\text{VO}_2(\text{R})$. Η θερμοκρασία μετάβασης κατά την θέρμανση παρατηρείται στους 162°C ενώ οι μέχρι πρότινος μελέτες δεν διαπίστωναν μετάβαση φάσης κατά την ψύξη. Η ανάμειξη καθαρών νανοράβδων $\text{VO}_2(\text{A})$ και εμπλουτισμένων με W υπέδειξε για πρώτη φορά μετάβαση φάσης κατά την ψύξη στους 135°C ^[1]. Όσον αφορά το $\text{VO}_2(\text{D})$ και το $\text{VO}_2(\text{P})$ αποτελούν σχετικά πρόσφατες ανακαλύψεις. Κοινό χαρακτηριστικό των δύο αυτών πολυμορφικών καταστάσεων είναι ο μεταλλικός τους χαρακτήρας καθώς η πλησιέστερη απόσταση $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ είναι περίπου 0.293nm . Τέλος, ο μετασχηματισμός τους στο θερμοχρωμικό $\text{VO}_2(\text{M})$ είναι άμεσος ενώ συγχρόνως δεν απαιτούνται υψηλά ποσά ενέργειας για τη μετάβαση αυτή^[1].

1.5.2. Ηλεκτρονικές Ιδιότητες του VO_2

Οι ενεργειακές ζώνες του VO_2 κοντά στην ενέργεια Fermi μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας το ενεργειακό διάγραμμα του Σχήματος 1.5. Τα άτομα βαναδίου (V) έχουν ηλεκτρονιακή δομή $[\text{Ar}]4s^2 3d^3$ και σχηματίζουν δεσμούς με δύο άτομα οξυγόνου (O) το οποίο έχει δομή $1s^2 2s^2 2p^4$. Κάθε άτομο βαναδίου παραχωρεί $4e^-$ σε δύο άτομα οξυγόνου για να γεμίσουν τα $2p$ τροχιακά, δημιουργώντας V^{4+} κατιόντα με $1 e^-$ σθένους κοντά στην στάθμη Fermi. Τα ηλεκτρόνια των πλήρως κατειλημμένων $2p$ τροχιακών του οξυγόνου είναι τώρα ισχυρά δεμένα και βρίσκονται αρκετά κάτω από την στάθμη Fermi, χωρίς να συμβάλουν σημαντικά στην αγωγιμότητα. Το ένα ηλεκτρόνιο που απομένει για κάθε V^{4+} κατιόν, καταλαμβάνει το

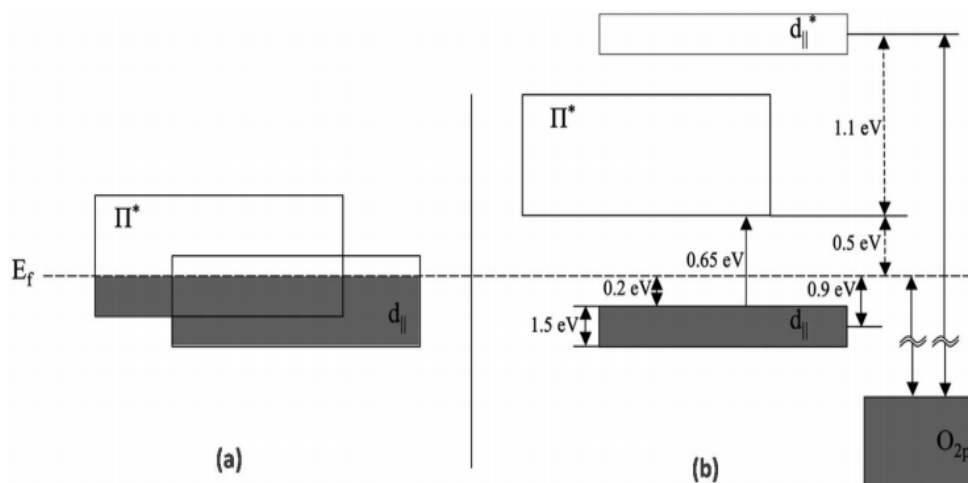
χαμηλότερο από τα 3d επίπεδα, αφήνοντας το VO_2 με $3d^1$. Τα ορθορομβικά και κυβικά στοιχεία του οκταεδρικού πεδίου που δημιουργούν τα έξι περιβάλλοντα άτομα οξυγόνου (O) προκαλούν τον διαχωρισμό των 3d τροχιακών του V στις τριπλά εκφυλισμένες t_{2g} καταστάσεις χαμηλής ενέργειας και στις διπλά εκφυλισμένες καταστάσεις υψηλής ενέργειας e_g . Τα τροχιακά e_g διαχωρίζονται σε δύο d_σ τροχιακά, σ και σ^* , που βρίσκονται μακριά από το επίπεδο Fermi και απεικονίζονται στο Σχ.1.5. Τα τρία t_{2g} τροχιακά διαχωρίζονται σε δύο d_π τροχιακά, π και π^* , και ένα $d_{||}$, οι οποίες βρίσκονται ακριβώς δίπλα στο επίπεδο Fermi. Τα $d_{||}$ τροχιακά ευθυγραμμίζονται κατά μήκος του c-άξονα του ρουτιλίου. Το μοναδικό ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην χαμηλότερη ζώνη της στάθμης d, δηλαδή την $d_{||}$, γεγονός που εξηγεί τον μεταλλικό χαρακτήρα της ρουτιλικής φάσης (R)^{[24][20]}.



Σχήμα 1.5: Η μεταλλική φάση ρουτιλίου του VO_2 που δεν εμφανίζει διάκενο ζώνης (στα αριστερά), και η ημιαγώγιμη μονοκλινής φάση που δείχνει ένα κενό ζώνης (δεξιά).

Στην ημιαγώγιμη κατάσταση για $T < T_c$, η κλίση των V-V ως προς τον άξονα c προκαλεί δύο σημαντικά φαινόμενα. Αρχικά, τον διαχωρισμό της ζώνης $d_{||}$ σε δύο υποζώνες, την $d_{||}^*$ όπου είναι υψηλότερη ενεργειακά (αντιδεσμική) και την χαμηλότερη $d_{||}$ η οποία είναι πλήρως κατειλημμένη. Οι ζώνες αυτές, βρίσκονται μεταξύ του υψηλότερου ενεργειακά επιπέδου της ζώνης $d_{||}$ και του χαμηλότερου ενεργειακά επιπέδου της ζώνης π^* και απέχουν κατά 2.5 eV. Επιπλέον, η κλίση των $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ έχει σαν αποτέλεσμα την μετακίνηση των μη δεσμικών καταστάσεων π^* σε υψηλότερη ενέργεια λόγω της αυξημένης αλληλεπικάλυψης των τροχιακών τους με τις 2p καταστάσεις του οξυγόνου (O). Συγκεκριμένα, η ανύψωση αυτή υπολογίζεται

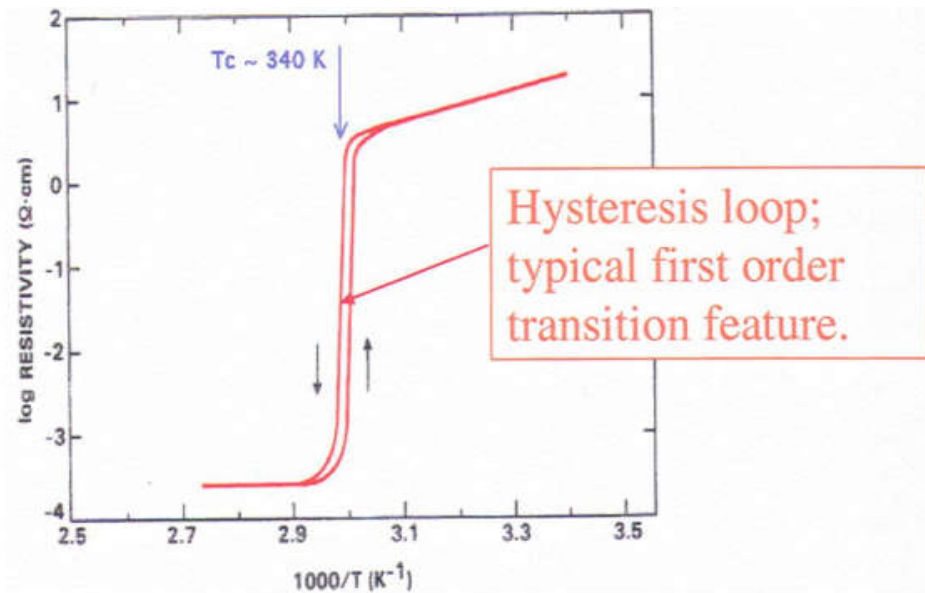
σε 0.5eV ^[26], ενώ το οπτικό χάσμα που παρατηρείται μεταξύ της αντιδεσμικής π^* και δεσμικής $d_{||}$ είναι 0.65eV όπως απεικονίζεται στο Σχ.1.6.



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών του VO_2 στην μεταλλική κατάσταση (a) και στην ημιαγώγιμη (b) μετά την μετάβαση ^[26].

1.5.3. Ηλεκτρικές Ιδιότητες του VO_2

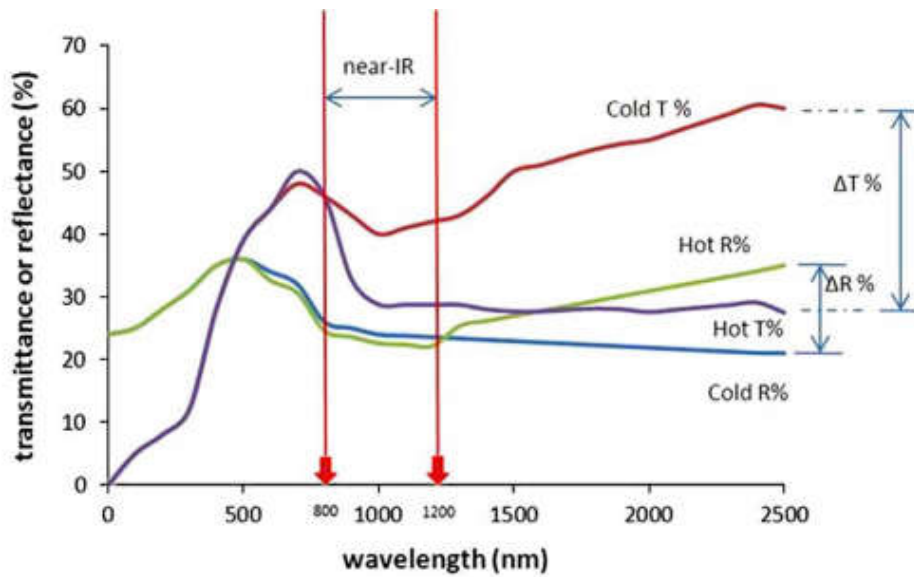
Η μετάβαση μετάλλου-μονωτή (Metal to Insulator Transition, MIT) ή μετάλλου-ημιαγωγού (Metal to Semiconductor Transition, MST) ονομάζεται η μεταβολή της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αντίστασης μιας στερεάς ουσίας από μεταλλική ($dp/dT > 0$) σε ημιαγώγιμη ($dp/dT < 0$) και αντίστροφα, μεταβάλλοντας μια εξωτερική παράμετρο. Η παράμετρος αυτή ονομάζεται “παράμετρος ελέγχου” της μετάβασης. Η συνηθέστερη παράμετρος ελέγχου της μετάβασης MIT είναι η θερμοκρασία. Αναφορικά με το θερμοχρωμικό διοξείδιο του βαναδίου VO_2 η ειδική αντίσταση μπορεί να ελαττωθεί ακόμη και πέντε τάξεις μεγέθους κατά την μετάβαση στη ρουτιλική φάση, όταν δηλαδή η θερμοκρασία υπερβεί τους 68°C . Στο Σχ.1.7 περιγράφεται η διακύμανση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης σε σχέση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Από τη μελέτη του διαγράμματος προκύπτει ότι μετά το πέρας της θερμοκρασίας μετάβασης (68°C) η τιμή της ειδικής αντίστασης σχεδόν μηδενίζεται γεγονός που υποδεικνύει την υψηλή αγωγιμότητα του υλικού.



Σχήμα 1.7: Η διακύμανση της ηλεκτρικής αντίστασης VO₂ με τη θερμοκρασία.

1.5.4. Οπτικές Ιδιότητες του VO₂

Τα θερμοχρωμικά υλικά, όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα, αλλάζουν χρώμα ως απόκριση στην αλλαγή θερμοκρασίας. Από τη παραπάνω κατηγορία υλικών, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στο διοξείδιο του βαναδίου (VO₂) καθώς αντιδρά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος (68°C) κάνοντας αντιστρεπτές δομικές αλλαγές. Οι δομικές αλλαγές συνοδεύονται και από αλλαγές στη διαπερατότητα και ανακλαστικότητα του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, για $T < 68^\circ\text{C}$ όπου το υλικό βρίσκεται στην μονοκλινή κατάσταση, συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός με μειωμένη ανακλαστικότητα ειδικά στην περιοχή του κοντινού υπέρυθρου μέρους του φάσματος (NIR-800 με 1200 nm). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πέραν του σημείου των 68°C το υλικό αλλάζει από μονοκλινή σε τετραγωνική πλεγματική κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται Metal to Insulator Transition (MIT). Στη τετραγωνική/ρουτιλική κατάσταση το υλικό αντιδρά ως μέταλλο αντανακλώντας σημαντικό ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας ενώ η διαπερατότητα στο ορατό είναι σχεδόν ανεπηρέαστη, όπως περιγράφεται και στο Σχ.1.8.



Σχήμα 1.8: Χαρακτηριστική αλλαγή διαπερατότητας (ΔT) και ανακλαστικότητας (ΔR), για θερμοκρασίες μικρότερες και μεγαλύτερες της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης, ενός θερμοχρωμικού υμενίου^[27].

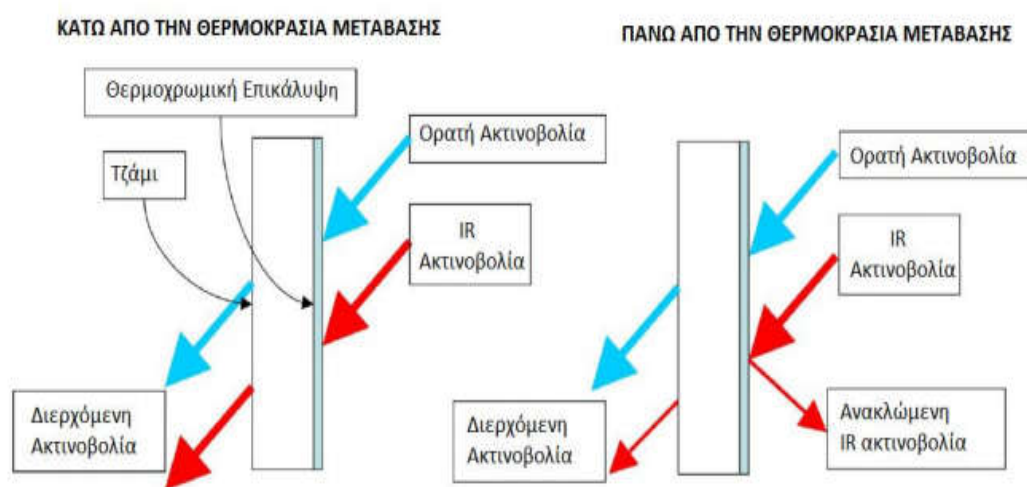
1.6 Εφαρμογές Διοξειδίου του Βαναδίου

Στο φαινόμενο μετάβασης μετάλλου-ημιαγωγού (MST) του VO_2 στηρίζεται πληθώρα εφαρμογών. Οι περισσότερες από αυτές, βασίζονται σε λεπτά υμένια VO_2 . Για τον λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές για την σύνθεση αυτών των υμενίων. Σε αυτές περιλαμβάνονται παλμικά λέιζερ εναπόθεσης, ιονοβολή σε περιβάλλον οξυγόνου από στόχο βαναδίου, η χημική και φυσική εναπόθεση ατμών και τεχνικές που αφορούν την σύνθεση δειγμάτων με σκοπό την αναγωγή ενώσεων του βαναδίου όπως το V_2O_5 σε VO_2 .

1.6.1 Θερμοχρωμικά Έξυπνα Παράθυρα

Η μείωση της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας εξαιτίας της χρήσης κλιματισμού μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή ηλιακού ελέγχου σε τζάμια των παραθύρων, δηλαδή τα έξυπνα παράθυρα. Τα τελευταία, αποτελούνται από γυαλί πάνω στο οποίο εναποτίθενται λεπτά φιλμ διοξειδίου του βαναδίου. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται το VO_2 είναι γιατί παρουσιάζει τη πλησιέστερη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος θερμοκρασία μετάβασης, συγκεκριμένα στους $T_C = 68^\circ\text{C}$. Για θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης ($T < T_C$) το VO_2 παρουσιάζει χαμηλή ανακλαστικότητα στην υπέρυθη ακτινοβολία με συνέπεια η

ηλιακή υπέρυθη ακτινοβολία να εισχωρεί κανονικά στο εσωτερικό ενός κτιρίου, θερμαίνοντάς το. Αντίθετα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία μετάβασης ($T > T_C$) το μεγαλύτερο μέρος υπέρυθρης ακτινοβολίας ανακλάται με αποτέλεσμα την αποτροπή εισχώρησής της στο εσωτερικό ενός κτιρίου, διατηρώντας το έτσι πιο δροσερό, όπως φαίνεται στο Σχ.1.9. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ένα θερμοχρωμικό παράθυρο προκειμένου να είναι κατάλληλο για εφαρμογή είναι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αλλαγή, να έχει τιμή κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και η διαπερατότητα του υλικού στο ορατό να ανέρχεται σε ποσοστό τουλάχιστον 40%^[28].



Σχήμα 1.9 : Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός θερμοχρωμικού παραθύρου^[28].

Με τον τρόπο αυτό η θερμότητα που θα λαμβάνεται από την ηλιακή ακτινοβολία θα είναι υψηλή τον χειμώνα και πολύ πιο χαμηλή το καλοκαίρι. Αυτό θα προκαλέσει μείωση της ενέργειας που απαιτείται για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας, τόσο για θέρμανση ή κλιματισμό (το χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα), οδηγώντας σε πιο ενεργειακά αποδοτικά πράσινα κτίρια.

Κεφάλαιο 2. Πειραματική Διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν λεπτομερώς η συνθετική διαδικασία των δειγμάτων, η διαδικασία λήψης των αποτελεσμάτων καθώς και η αρχή λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων.

2.1 Αντιδραστήρια

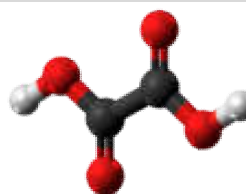
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η σκόνη διοξειδίου του βαναδίου συντέθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, χρησιμοποιώντας στερεό πεντοξείδιο του βαναδίου V_2O_5 , καθαρότητας 98%, ως πηγή βαναδίου και διάφορους αναγωγικούς παράγοντες υπό μορφή στερεού, οι φυσικές ιδιότητες των οποίων παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν. Επιπλέον αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση του VO_2 είναι η H_2CONH_2 (ουρία) καθαρότητας $\geq 99.0\%$ και η CH_4N_2S (θειουρία), σε στερεή μορφή. Όλα τα αντιδραστήρια είναι της Sigma-Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

2.1.1 Αναγωγικοί Παράγοντες

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανικών οξέων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διατριβή για την αναγωγή του βαναδίου από την οξειδωτική κατάσταση 5+ στην οποία ανήκει το V_2O_5 στην οξειδωτική κατάσταση 4+ που ανήκει το VO_2 .

Πίνακας 1: Φυσικές Ιδιότητες Οξαλικού Οξέος

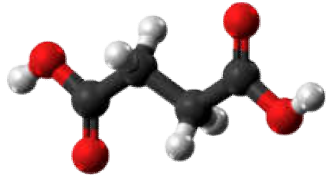
| Οξαλικό Οξύ-(Oxalic Acid) | |
|---------------------------|------------------------|
| Χημικός Τύπος | $C_2H_2O_4$ |
| Μοριακό Βάρος | 90.03 g/mol |
| Πυκνότητα | 1.90 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | 189.5°C |



Σχήμα 1: Στερεοχημικός τύπος $C_2H_2O_4$

Πίνακας 2: Φυσικές Ιδιότητες Σουκινικού Οξέος

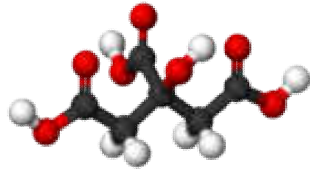
| Σουκινικό Οξύ-(Succinic Acid) | |
|--------------------------------------|------------------------|
| Χημικός Τύπος | $C_4H_6O_4$ |
| Μοριακό Βάρος | 118.09 g/mol |
| Πυκνότητα | 1.56 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | 184-186°C |



Σχήμα 2: Στερεοχημικός τύπος $C_4H_6O_4$

Πίνακας 3: Φυσικές Ιδιότητες Κιτρικού Οξέος


| Κιτρικό Οξύ-(Citric Acid) | |
|----------------------------------|------------------------|
| Χημικός Τύπος | $C_6H_8O_7$ |
| Μοριακό Βάρος | 192.124 g/mol |
| Πυκνότητα | 1.66 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | 310 °C |



Σχήμα 3: Στερεοχημικός τύπος $C_6H_8O_7$

Πίνακας 4: Φυσικές Ιδιότητες Στεατικού Οξέος

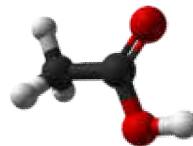
| Στεατικό Οξύ-(Stearic Acid) | |
|------------------------------------|--------------------------|
| Χημικός Τύπος | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| Μοριακό Βάρος | 248.48 g/mol |
| Πυκνότητα | 0.0094 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | 361 °C |



Σχήμα 4: Στερεοχημικός τύπος $C_{18}H_{36}O_2$

Πίνακας 5: Φυσικές Ιδιότητες Αιθανικού Οξέος

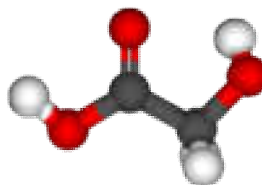
| Αιθανικό Οξύ-(Acetic Acid) | |
|-----------------------------------|------------------------|
| Χημικός Τύπος | CH ₃ COOH |
| Μοριακό Βάρος | 60.05 g/mol |
| Ποκνότητα | 1.05 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | 117.9 °C |



Σχήμα 5: Στερεοχημικός τύπος CH₃COOH

Πίνακας 6: Φυσικές Ιδιότητες Γλυκολικού Οξέος

| Γλυκολικό Οξύ-(Glycolic Acid) | |
|--------------------------------------|--|
| Χημικός Τύπος | C ₂ H ₄ O ₃ |
| Μοριακό Βάρος | 76.05 g/mol |
| Ποκνότητα | 1.49 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | αποσυντίθεται |



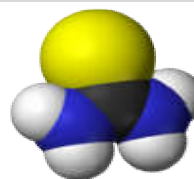
Σχήμα 6: Στερεοχημικός τύπος C₂H₄O₃

2.2.2 Πρόσθετα Αντιδραστήρια

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των πρόσθετων αντιδραστηρίων (ουρία και θειουρία) που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διατριβή.

Πίνακας 7: Φυσικές Ιδιότητες Θειουρίας

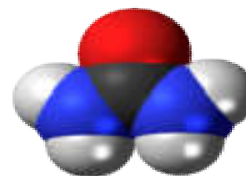
| Θειουρία-(Thiourea) | |
|---------------------|----------------------------------|
| Χημικός Τύπος | CH ₄ N ₂ S |
| Μοριακό Βάρος | 76.12 g/mol |
| Πυκνότητα: | 1.405 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | - |



Σχήμα 7: Στερεοχημικός τύπος CH₄N₂S

Πίνακας 8: Φυσικές Ιδιότητες Ουρίας

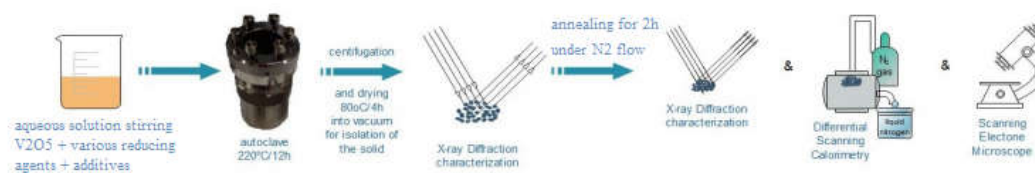
| Ουρία-(Urea) | |
|----------------|----------------------------------|
| Χημικός Τύπος | CH ₄ N ₂ O |
| Μοριακό Βάρος | 60.05 g/mol |
| Πυκνότητα | 1.32 g/cm ³ |
| Σημείο βρασμού | - |



Σχήμα 8: Στερεοχημικός τύπος CH₄N₂O

2.2 Πειραματική Διαδικασία

Η τυπική συνθετική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε περιλαμβάνει ορισμένη ποσότητα πεντοξειδίου του βαναδίου V_2O_5 (0.365 gr) και ποσότητα από το εκάστοτε αναγωγικό μέσο η οποία προκύπτει από τον 1:4 γραμμομοριακό λόγο V_2O_5 προς το αναγωγικό μέσο. Οι παραπάνω ποσότητες διαλύθηκαν σε 40mL απιονισμένου νερού και το προκύπτων υδατικό διάλυμα είχε πορτοκαλί χρώμα. Στη συνέχεια, το διάλυμα αναδεύτηκε για 10 λεπτά, όπου τελικά αποκτά λαδί χρώμα. Ακολούθησε η προσθήκη των πρόσθετων ουσιών (ουρία ή θειουρία), η ποσότητα των οποίων προκύπτει από την 4:1 μοριακή αναλογία nV2O5/nadditive και το διάλυμα αναδεύτηκε για επιπλέον 10 λεπτά. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται οι ποσότητες όλων των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη συνθετική διαδικασία. Για να πραγματοποιηθεί η υδροθερμική επεξεργασία, το πρόδρομο μείγμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr Teflon 4748 χωρητικότητας 125 mL από ανοξείδωτο χάλυβα το οποίο εν συνεχεία θερμάνθηκε σε κλίβανο στους 220°C για 12 ώρες υπό στατικό κενό (περίπου -0,1 MPa). Μετά το πέρας της υδροθερμικής σύνθεσης, ακολούθησε ψύξη με φυσικό τρόπο σε θερμοκρασία δωματίου. Το τελικό στερεό προϊόν, συνήθως χρώματος μαύρου-μπλε, απομονώθηκε από το διάλυμα μέσω φυγοκέντρισης, η οποία πραγματοποιήθηκε σε ένα Hettich ZENTRIFUGEN ROTOFIX 32 A σύστημα φυγοκέντρισης και εν συνεχεία υπέστη ξήρανση σε κλίβανο όπου εφαρμόστηκε δυναμικό κενό (πίεσης περίπου -0,1 MPa) στους 80°C για 4 ώρες. Τέλος, προκειμένου να ληφθεί η φάση του θερμοχρωμικού VO_2 , το τελικό στερεό προϊόν υπεβλήθη σε θερμική ανόπτηση για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης ίσο με 5°C/min, υπό σταθερή ροή Αζώτου (N_2) ίση με 3 ml/min. Στη παρούσα εργασία, η θερμοκρασία όπου έλαβε χώρα η θερμική ανόπτηση κυμάνθηκε από 500°C έως 700°C. Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται σχηματικά η συνθετική διαδικασία του VO_2 . Οι τεχνικές χαρακτηρισμού X-Ray Diffraction και Differential Scanning Calorimetry που φαίνονται στο σχήμα περιγράφονται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας και χαρακτηρισμού του VO_2 μέσω της υδροθερμικής μεθόδου^[1].

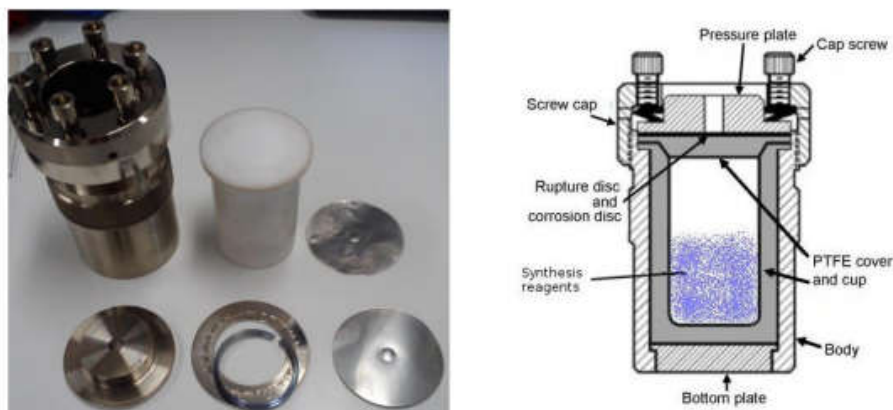
| Πίνακας 3 : Ποσότητες όλων των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση | |
|--|--------------------------------------|
| Χημικές Ενώσεις | Ποσότητα κατά τη Σύνθεση (gr) |
| Πεντοξειδίο του Βαναδίου | 0.365 |
| Οξαλικό Οξύ | 1.015 |
| Σουκινικό Οξύ | 0.944 |
| Κιτρικό Οξύ | 1.680 |
| Στεατικό Οξύ | 0.480 |
| Αιθανικό Οξύ | 2.276 |
| Γλυκολικό Οξύ | 0.608 |
| Θειουρία | 0.0384 |
| Ουρία | 0.0301 |

2.2.1 Υδροθερμική Μέθοδος

Με τον όρο υδροθερμική μέθοδο αναφερόμαστε σε μια τεχνική κρυστάλλωσης ουσιών από υδατικά διαλύματα υψηλής θερμοκρασίας σε υψηλές πιέσεις ατμών. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την σύνθεση νανοδομών καθώς επιτρέπει την δημιουργία μορφολογίας σε μέγεθος nm. Επιπλέον, προσφέρει τη δυνατότητα ελέγχου της δομής κάτι που δεν παρατηρείται στις μέχρι τώρα εφαρμοζόμενες αντιδράσεις στερεάς κατάστασης υψηλής θερμοκρασίας. Η υδροθερμική μέθοδος, περιλαμβάνει προδρόμους σε χαμηλή θερμοκρασία και είναι ευαίσθητη σε παραμέτρους σύνθεσης όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, το pH, η πίεση και οι αναγωγικοί παράγοντες, γεγονός που είναι σημαντικό για τον σχηματισμό επιθυμητών μορφολογιών. Επιπλέον, είναι μια μέθοδος με χαμηλό κόστος παραγωγής. Λόγω των παραπάνω, η υδροθερμική μέθοδος καθίσταται κατάλληλη για την σύνθεση νανοδομών VO₂^{[2][3]}. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρήθηκε ο σχηματισμός μονοκλινούς διοξειδίου του βαναδίου VO₂(M) με ελεγχόμενη μορφολογία με στόχο την εμφάνιση βελτιωμένων θερμοχρωμικών ιδιοτήτων.

Εκτός από τα πλεονεκτήματα που συγκεντρώνει η υδροθερμική μέθοδος χαρακτηρίζεται και από μειονεκτήματα. Αυτά περιλαμβάνουν την ανάγκη ακριβών

αυτόκλειστων δοχείων και την αδυναμία παρατήρησης του κρυστάλλου καθώς αναπτύσσεται. Παρόλο που τα αυτόκλειστα δοχεία μπορεί να είναι ακριβός εργαστηριακός εξοπλισμός, εξακολουθούν να είναι λιγότερο ακριβό από άλλες τεχνικές σύνθεσης στερεάς κατάστασης, ειδικά όταν επιχειρείται η σύνθεση νανοδομών. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται το αυτόκλειστο δοχείο με επένδυση από τεφλόν το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση του δοχείου Parr 4748 που χρησιμοποιήθηκε κατά την υδροθερμική σύνθεση του VO_2 ^[4].

2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού του VO₂

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστεί λεπτομερώς η αρχή λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων μέσω των οποίων εξετάστηκαν τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του VO₂ καθώς επίσης και η θερμοχρωμική μετάβασή του.

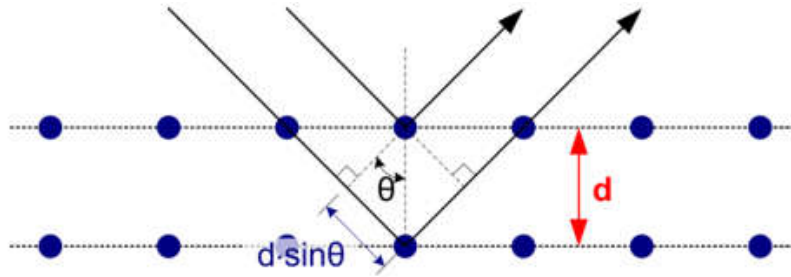
2.3.1 Περίθλαση Ακτινών-X

Η περίθλαση ακτινών-X (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μια μη καταστρεπτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας του υλικού. Παρέχει πληροφορίες για την δομή, την φάση και την κρυσταλλογραφική διεύθυνση της ανάπτυξης του κρυστάλλου. Επιπλέον δομικές πληροφορίες μπορούν να προκύψουν, όπως το μέγεθος του κρυσταλλίτη, η ενδοπλεγματική σταθερά και άλλες.

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος λ , της τάξεως των ατομικών διαστάσεων. Όταν μια μονοχρωματική δέσμη ακτινών-X, με μήκος κύματος λ προσπέσει σε ένα κρυσταλλικό υλικό υπό γωνία θ , παράγονται κορυφές σκέδασης των ακτινών-X λόγω ενισχυτικής συμβολής της μονοχρωματικής δέσμης, καθώς αυτή σκεδάζεται πάνω σε κάθε πλεγματικό επίπεδο που βρίσκεται σε συγκεκριμένες γωνίες. Η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής των κυμάτων ορίζει ότι η διαφορά οπτικού δρόμου δύο κυμάτων πρέπει να είναι ίση με το ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Στην περίπτωση της περιοδικής διάταξης ατόμων η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή οδηγεί στην εξίσωση (2.1), γνωστή ως νόμο του Bragg. Στη περίπτωση που η συνθήκη Bragg ικανοποιείται, η ένταση του περιθλώμενου κύματος είναι η μέγιστη δυνατή και αντιστοιχεί σε κορυφή στο φάσμα περίθλασης που λαμβάνεται από τον μετρητή. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο το οποίο περιγράφεται από μια τριάδα αριθμών (hkl) τους δείκτες Miller^[5].

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (2.1)$$

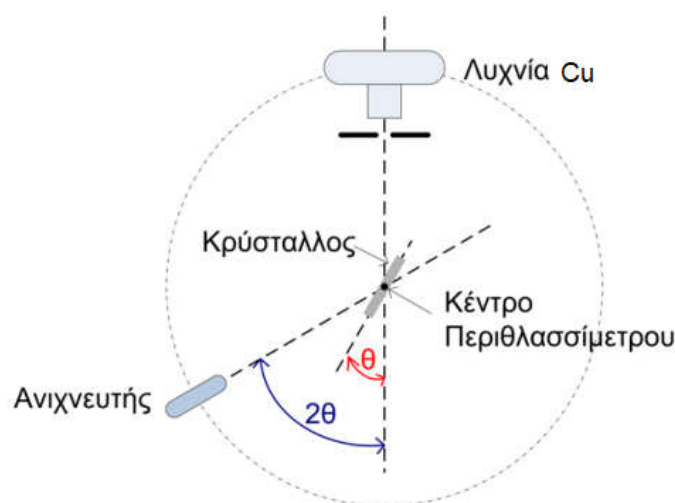
Όπου n η τάξη περίθλασης, λ το μήκος κύματος των ακτινών-X, d_{hkl} η απόσταση δύο παράλληλων επιπέδων με τους ίδιους δείκτες Miller (hkl) και θ η γωνία πρόσπτωσης των ακτινών-X.



Σχήμα 2.3: Γεωμετρική εξήγηση του Νόμου Bragg^[6].

Σε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, δηλαδή για διαφορετικές θ , αντιστοιχούν διαφορετικές ενδοπλεγματικές αποστάσεις και επομένως πρόσθετες κορυφές στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Μετρώντας τον αριθμό των φωτονίων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα κρύσταλλο σε διάφορες γωνίες $I(\theta)$, καταγράφουμε το διάγραμμα ακτίνων-X του κρυστάλλου.

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) είναι μία διάταξη που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των γωνιών στις οποίες συμβαίνει περίθλαση. Αποτελείται από γεννήτρια παραγωγής ακτίνων-X όπου συνήθως είναι μια λυχνία χαλκού Cu, το γωνιόμετρο που ελέγχει τη γωνία τοποθέτησης του κρυστάλλου και του ανιχνευτή και το σύστημα ανίχνευσης των σκεδαζόμενων ακτίνων-X, συνήθως απαριθμητής Geiger-Muller, το οποίο περιστρέφεται περί το κέντρο του περιθλασιμέτρου^[6]. Το σύστημα ανίχνευσης ολοκληρώνεται με έναν παλμομετρητή. Η ανωτέρω διάταξη παρουσιάζεται στο Σχ.2.4.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση περιθλασίμετρου ακτίνων-X^[6].

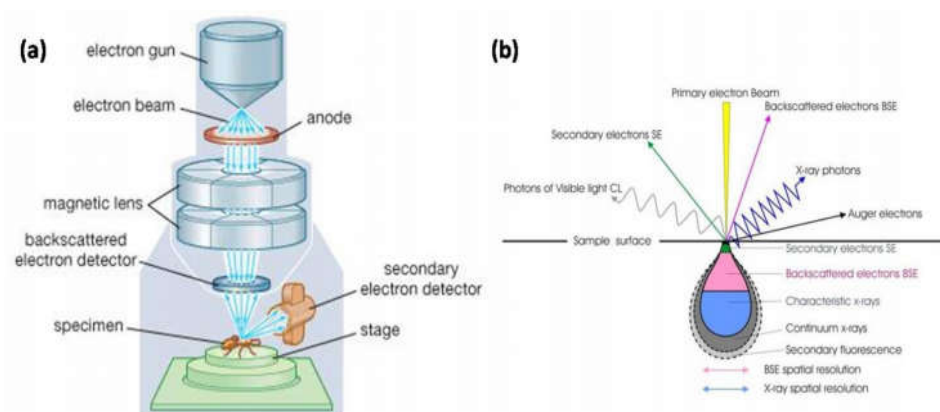
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου Rigaku RINT-2000 με χαρακτηριστική κορυφή των παραγόμενων ακτίνων-Χ την K_{α} του χαλκού (Cu K_{α}), μήκους κύματος $\lambda=0.154\text{nm}$. Ο τύπος σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν θ - 2θ . Το δείγμα στρέφεται κατά θ και ο ανιχνευτής κινείται διατηρώντας σχέση 2θ με το επίπεδο του περιθλασίμετρου. Καθώς μετακινείται ο μετρητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, καταγράφει την ένταση της περιθλώμενης δέσμης σαν συνάρτηση της 2θ γωνίας. Το εύρος της περιοχής σάρωσης σε αυτή την εργασία ήταν 10° - 80° και ο ρυθμός λήψης μετρήσεων ήταν $0.05^{\circ}/\text{sec}$. Από τη γωνία περίθλασης $\theta_B=2\theta/2$ κάθε κρυσταλλογραφικού επιπέδου υπολογίζεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη (crystallite size, D), χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer.

$$D(\text{nm}) = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.2)$$

όπου λ το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ το οποίο εκτιμάται $\lambda=0.154\text{nm}$, K η παράμετρος σχήματος όπου πρόκειται για αδιάστατη ποσότητα η τιμή της οποίας είναι ίση με 0.9, B το πλάτος στο μισό του μεγίστου της έντασης της κορυφής (Full Width and Half Maximum, FWHM) και $\cos\theta_B$ το συνημίτονο της γωνίας περίθλασης. Οι παραπάνω ποσότητες υπολογίστηκαν έπειτα από προσαρμογή καμπύλης Gauss μέσω του προγράμματος Origin.

2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η μελέτη της μορφολογίας του υλικού πραγματοποιήθηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Η τεχνική αυτή επιτρέπει την απεικόνιση αντικειμένων με δομή στη μικρο και νάνο-κλίμακα. Είναι μια από τις πιο γνωστές τεχνικές για την μελέτη επιφανειακής μορφολογίας. Σε ένα σύστημα SEM μια λεπτά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, παράγεται μέσω θερμιονικής εκπομπής ενός νήματος π.χ. βολφραμίου. Στη συνέχεια κάτω από το νήμα τοποθετείται μια πλάκα καθόδου με οπή, και ακριβώς από κάτω, μια πλάκα ανόδου με οπή επίσης. Τα ηλεκτρόνια, έλκονται από την πλάκα ανόδου και περνούν μέσα από την οπή της. Όπως φαίνεται στο Σχ.2.5.α η διάταξη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Το νέφος ηλεκτρονίων εκτρέπεται από το πηνίο του ηλεκτρομαγνητικού φακού.



Σχήμα 2.5: (α) Σχηματική αναπαράσταση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. (β) Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με το υλικό σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του δείγματος, υφίστανται ανελαστικές σκεδάσεις ενώ συγχρόνως παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης και χαρακτηριστικές ακτίνες Χ. Τα σήματα αυτά συλλέγονται από ανιχνευτές και συνθέτουν εικόνες του δείγματος. Η ανελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων που προκαλείται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του δείγματος και των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων της δέσμης, καταλήγει στην εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας κοντά από την επιφάνεια του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος είναι γνωστά ως δευτερογενή ηλεκτρόνια. Η απεικόνιση δευτερογενών ηλεκτρονίων παρέχει υψηλής ανάλυσης εικόνα της λεπτής επιφανειακής

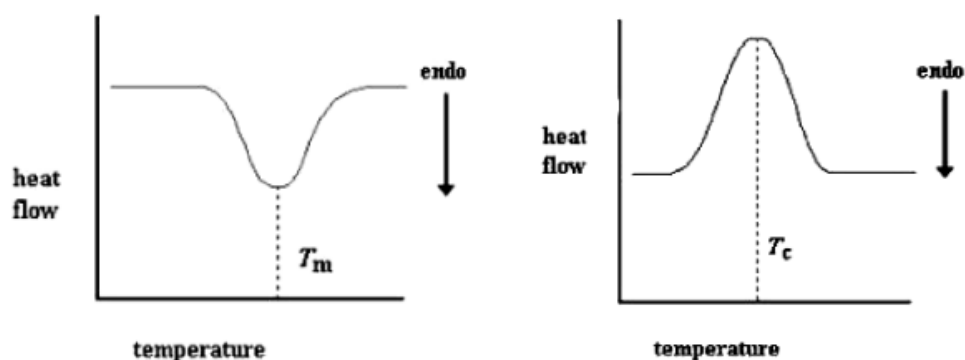
μορφολογίας. Τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης παράγονται από τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων. Κάποια από τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια μπορεί να συγκρουστούν με κάποιον ατομικό πυρήνα και να αναπηδήσουν. Συγκρίνοντας με τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν υψηλότερη ενέργεια και είναι γνωστά ως ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης. Η απεικόνιση ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση και την μελέτη της τοπογραφίας του δείγματος ^{[7][8]}.

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων στην παρούσα εργασία, είναι ένα μικροσκόπιο Jeol 7000, η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων του οποίου έχει ενέργεια 15 KeV.

2.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική θερμικής ανάλυσης με την οποία μπορούμε να μελετήσουμε φυσικές ή/και χημικές μεταβάσεις σε διάφορα υλικά. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στη μέτρηση του ποσού θερμότητας που απαιτείται για να αυξηθεί ή να μειωθεί η θερμοκρασία ορισμένης μάζας υλικού που είναι τοποθετημένο σε ειδική κάψουλα έτσι ώστε να είναι συνεχώς ίση με αυτήν του δείγματος αναφοράς, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το δείγμα γνωστής μάζας καθώς και το δείγμα αναφοράς, (άδεια κάψουλα), θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό και οι μεταβολές στη ροή θερμότητας καταγράφονται συναρτήσει του χρόνου. Κατά τη θέρμανση, η οποία πραγματοποιείται μέσω θερμαντικού στοιχείου, γίνεται σύγκριση του ρυθμού μεταβολής της θερμότητας που διέρχεται από το υλικό με αυτήν του δείγματος αναφοράς, η οποία είναι πάντα σταθερή. Έτσι όταν η ροή θερμότητας του δείγματος είναι σταθερή δεν συμβαίνει καμία διεργασία σε αυτό, μειώνεται τότε στο υλικό πραγματοποιείται ενδόθερμη αντίδραση (το υλικό απορροφάει θερμότητα), ενώ στην περίπτωση που η ροή θερμότητας του δείγματος αυξάνεται η μεταβολή που πραγματοποιείται στο δείγμα είναι εξώθερμη (έκλυση θερμότητας από το υλικό), με βάση την εκάστοτε παραδοχή της DSC διάταξης. Αντίστοιχη διαδικασία γίνεται και κατά την ψύξη του υλικού, η οποία πραγματοποιείται με την εισαγωγή ατμών υγρού Αζώτου. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διαφόρων διεργασιών όπως τήξης,

υαλώδους μετάπτωσης, κρυστάλλωσης, αλλαγής φάσης και οποιασδήποτε αλλαγής κατά την οποία μεταβάλλεται η ροή θερμότητας^{[9][10]}.



Σχήμα 2.6: Χαρακτηριστική DSC καμπύλη για μια ενδόθερμη μετάβαση κατά την θέρμανση, όπου "T_m" η θερμοκρασία τήξης (melting temperature) του δείγματος (αριστερά). Κορυφή ψύξης της μετάβασης και θερμοκρασία μετάβασης κατά την ψύξη, όπου "T_c" η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (crystallization temperature) του δείγματος (δεξιά).

Σε αυτήν την εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα PL-DSC μια τυπική μέτρηση του οποίου παρουσιάζεται στο Σχ.2.6. Από τη μέτρηση προσδιορίζεται η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης του VO₂ τόσο κατά τη θέρμανση (T₁) όσο και κατά την ψύξη (T₂) και εν συνεχεία η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C) του υλικού και το πλάτος υστέρησης (ΔT_C), σύμφωνα με τις εξισώσεις

$$T_C = \frac{(T_1 + T_2)}{2} \quad (2.3)$$

$$\Delta T_C = T_1 - T_2 \quad (2.4)$$

Κεφάλαιο 3. Πειραματικά Αποτελέσματα-Ανάλυση

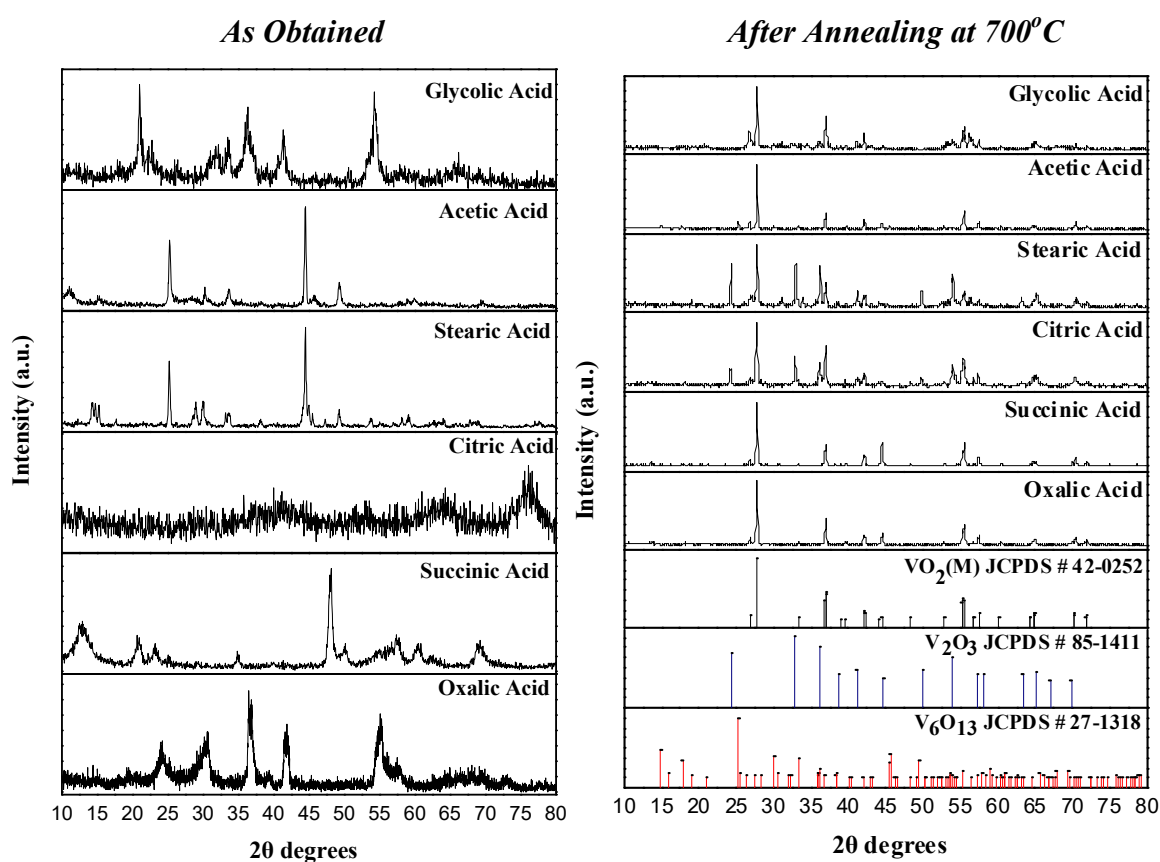
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται το σύνολο των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν κατά τη διατριβή αυτή. Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι η παρασκευή διοξειδίου του βαναδίου $\text{VO}_2(\text{M})$, υψηλής κρυσταλλικότητας με βελτιωμένες θερμοχρωμικές ιδιότητες.

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται σε τρεις ενότητες. Η πρώτη ενότητα, περιλαμβάνει την επίδραση των διαφόρων αναγωγικών παραγόντων στη δομή, τη μορφολογία και κατ' επέκταση στις θερμοχρωμικές ιδιότητες του παραχθέντος $\text{VO}_2(\text{M})$. Στη συνέχεια, ερευνάται η επίδραση της παρουσίας ουρίας και θειουρίας καθώς και της θερμοκρασίας, για δύο αναγωγικά μέσα. Τα κριτήρια επιλογής των τελευταίων περιγράφονται στην υποενότητα (3.1.4.). Στις παρακάτω ενότητες, περιλαμβάνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X πριν και μετά την θερμική ανόπτηση των δειγμάτων, μέσω των οποίων πραγματοποιείται ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που προκύπτουν, και συλλέγονται πληροφορίες σχετικά με τη κρυσταλλικότητα και το μέγεθος του κρυσταλλίτη του παραχθέντος υλικού. Επίσης, παρουσιάζονται εικόνες SEM οι οποίες μας πληροφορούν για την μορφολογία και την ομοιομορφία των δειγμάτων. Τέλος, από τη μελέτη των δεδομένων DSC προκύπτουν πληροφορίες για τη θερμοχρωμική συμπεριφορά των δειγμάτων για τη δομική μετάβαση ($\text{R} \leftrightarrow \text{M}$), όπως αναφέρθηκε στο εισαγωγικό μέρος αυτής της διατριβής. Επιπλέον, από τις μετρήσεις αυτές υπολογίστηκαν η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης T_C καθώς και ο πλάτος υστέρησης ΔT_C μεταξύ των διαδικασιών θέρμανσης και ψύξης, κάνοντας χρήση των εξισώσεων (2.2) και (2.3), αντίστοιχα.

3.1 Επίδραση Αναγωγικών Παραγόντων

Ο πρώτος κύκλος πειραμάτων αφορούσε την χρήση ορισμένης ποσότητας V_2O_5 (0.365 gr) και διαφορετικών αναγωγικών παραγόντων, οι οποίοι έχουν παρουσιαστεί στην ενότητα 2.1.1, καθώς και την προσθήκη ορισμένης ποσότητας θειουρίας (0.0384 gr). Η θερμική ανόπτηση των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στους $700^\circ C$. Ο γραμμομοριακός λόγος V_2O_5 προς τις ανωτέρω ουσίες παρέμεινε σταθερός (4:1). Επιπλέον, η θερμοκρασία και η διάρκεια στην οποία πραγματοποιήθηκε η υδροθερμική αντίδραση παρέμειναν σταθερές, στους $220^\circ C$ για 12 ώρες.

3.1.1 XRD Γραφήματα των Αναγωγικών Παραγόντων



Σχήμα 3.1.1: Γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO_2 όπως λαμβάνονται από την υδροθερμική σύνθεση (as-obtained), (αριστερά) και υδροθερμικά παραγόμενη σκόνη VO_2 μετά από θερμική ανόπτηση (annealed), για διαφορετικούς αναγωγικούς παράγοντες (δεξιά).

Στο Σχ.3.1.1 παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που προέκυψαν κατά την υδροθερμική σύνθεση (αριστερά) καθώς και τα φάσματα αυτών έπειτα από την περαιτέρω θερμική τους κατεργασία στους $700^\circ C$ (δεξιά). Η μελέτη των γραφημάτων για τα δείγματα που προέκυψαν από την υδροθερμική διαδικασία, ανέδειξε τον σχηματισμό της μονοκλινούς φάσης $VO_2(B)$ (JCPDS # 81-

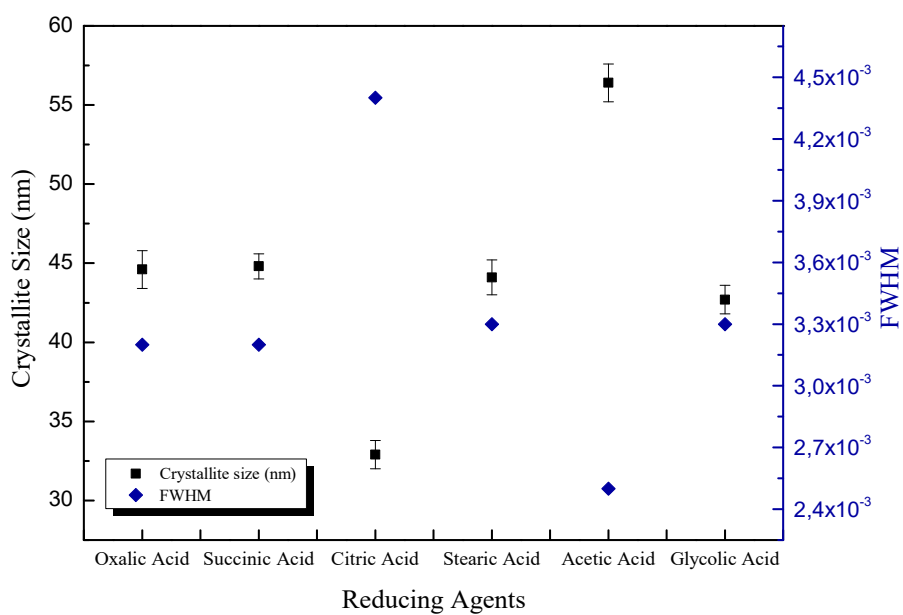
2392) και της τετραγωνικής $\text{VO}_2(\text{A})$ (JCPDS # 42-0876) για όλα τα δείγματα, η δομή των οποίων έχει αναλυθεί στην εισαγωγή. Επιπλέον στο δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε το οξαλικό οξύ (oxalic acid), παρατηρείται και ο σχηματισμός των ενώσεων V_5O_9 (JCPDS # 18-1450) και V_6O_{11} (JCPDS # 71-0040), ενώ οι ίδιοι σχηματισμοί παρατηρούνται και για το δείγμα όπου συνετέθη με το γλυκολικό οξύ (glycolic acid). Αναφορικά με το δείγμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε κιτρικό οξύ (citric acid) ταυτοποιήθηκαν επιπλέον οι ενώσεις V_4O_7 (JCPDS # 71-0423), V_5O_9 και V_6O_{11} . Ο σχηματισμός της μονοκλινούς φάσης $\text{VO}_2(\text{M})$ δεν παρατηρείται σε αυτό το στάδιο. Έπειτα από την θερμική ανόπτηση των δειγμάτων υπό ροή αζώτου (N_2) στους 700°C για 2 ώρες, ταυτοποιήθηκε ο σχηματισμός της μονοκλινούς φάσης $\text{VO}_2(\text{M})$ (JCPDS # 42-0252) υψηλής κρυσταλλικότητας για κάθε δείγμα, η οποία αντιστοιχεί στη θερμοχρωμική πολυμορφική κατάσταση, (JCPDS Card No. 44-0252, $P21/c$, $a=4.506\text{\AA}$, $b=2.899\text{\AA}$, $c=4.617\text{\AA}$ και $\beta=91.79^\circ$). Η χαρακτηριστική κορυφή του $\text{VO}_2(\text{M})$ εντοπίζεται στις 27.8° και αντιστοιχεί στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση (011). Στα δείγματα όπου περιέχονται κιτρικό, στεατικό και γλυκολικό οξύ, παρατηρούνται κορυφές οι οποίες ταυτοποιήθηκαν από την ένωση V_2O_3 (JCPDS # 85-1411) συμπεραίνοντας την περαιτέρω αναγωγή του βαναδίου από την οξειδωτική κατάσταση 5+ στην οξειδωτική κατάσταση 3+. Τέλος στο δείγμα όπου το αιθανικό οξύ (acetic acid) χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του V_2O_5 σε VO_2 , παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κορυφής μικρής έντασης η οποία ταυτοποιήθηκε από την ένωση V_6O_{13} (JCPDS # 27-1318). Η ταυτοποίηση των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος DIFFRAC.EVA της Bruker. Επιπλέον, από την μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-X μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος του κρυσταλλίτη για την κύρια κορυφή στις $2\theta=27.8^\circ$ κάνοντας χρήση της εξίσωσης Scherrer καθώς και το εύρος των κορυφών το οποίο αντιπροσωπεύεται από το FWHM (πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο μιας κατανομής). Το τελευταίο αποτελεί ένδειξη της κρυσταλλικότητας του προς εξέταση δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, μικρή τιμή του FWHM υποδεικνύει τον σχηματισμό υλικού υψηλής κρυσταλλικότητας. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον Πίν.3.1 που ακολουθεί.

| Πίνακας 3. 1: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), FWHM και απόδοση των δειγμάτων που συνετέθησαν με διάφορους αναγωγικούς παράγοντες για τα οποία η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 700°C | | | | |
|---|-----------------------------|--|---|----------------|
| Reducing Agents | Crystallite Size(nm) | FWHM_{27,8°} (rad)(10⁻³) | Identified Vanadium Oxide | Yield % |
| Οξαλικό Οξύ | 44.6 | 3.2 | VO ₂ (M) | 87 |
| Σουκινικό Οξύ | 44.8 | 3.2 | VO ₂ (M) | 90 |
| Κιτρικό Οξύ | 32.9 | 4.4 | VO ₂ (M), V ₂ O ₃ | 31 |
| Στεατικό Οξύ | 44.1 | 3.3 | VO ₂ (M), V ₂ O ₃ | 95 |
| Αιθανικό Οξύ | 56.4 | 2.5 | VO ₂ (M), V ₆ O ₁₃ | 33 |
| Γλυκολικό Οξύ | 42.7 | 3.3 | VO ₂ (M), V ₂ O ₃ | 90 |

Ο υπολογισμός της απόδοσης πραγματοποιήθηκε μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\text{Απόδοση} = \frac{\text{Τελική μάζα προϊόντος}}{\text{Αρχική μάζα V2O5}} 100\% \quad (3.1)$$

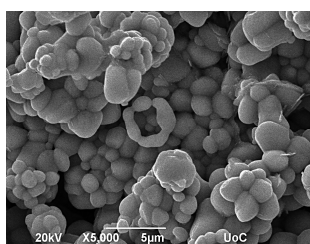
Στο Σχ.3.1.2 που ακολουθεί, παριστάνεται η μεταβολή του μεγέθους του κρυσταλλίτη και του FWHM του VO₂ υπό μορφή σκόνης που συνετέθη υδροθερμικά με τη χρήση διάφορων αναγωγικών παραγόντων. Τα δεδομένα του διαγράμματος προκύπτουν από τον Πίν.3.1. Από το διάγραμμα αυτό συμπεραίνουμε ότι οι χρήση διαφορετικού αναγωγικού παράγοντα επιφέρει αλλαγές τόσο στο μέγεθος του κρυσταλλίτη όσο και στη κρυσταλλικότητα των προς εξέταση δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα που συνετέθη με βάση το κιτρικό οξύ (citric acid) το μέγεθος κρυσταλλίτη είναι μειωμένο και το FWHM έχει μέγιστη τιμή συμπεραίνοντας πως είναι λιγότερο κρυσταλλικό. Αντίθετα στο δείγμα που το αιθανικό οξύ (acetic acid), χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του πεντοξειδίου του βαναδίου σε διοξείδιο, το μέγεθος κρυσταλλίτη παρουσιάζεται αυξημένο ενώ η κρυσταλλικότητα κυμαίνεται σε υψηλότερα επίπεδα. Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα οι παραπάνω ποσότητες παραμένουν σχετικά σταθερές, με μέγεθος κρυσταλλίτη περίπου στα 45nm.



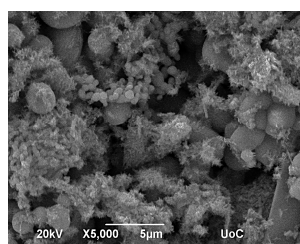
Σχήμα 3.1.2: Συσχέτιση του μεγέθους του κρυσταλλίτη και της κρυσταλλικότητας με τους διάφορους αναγωγικούς παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υδροθερμική σύνθεση $\text{VO}_2(\text{M})$ υπό μορφή σκόνης.

3.1.2 Αποτελέσματα SEM

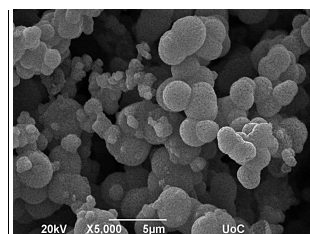
Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η επίδραση των διαφόρων αναγωγικών παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη αυτή αναφορικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Από τις εικόνες SEM του Σχ.3.2 παρατηρούμε αισθητές διαφοροποιήσεις στη μορφολογία. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκαν οι αναγωγικοί παράγοντες οξαλικό (oxalic acid), κιτρικό (citric acid) και αιθανικό οξύ (acetic acid) ο κύριος σχηματισμός είναι σφαιρικά σωματίδια τα οποία διατάσσονται σε συσσωματώματα. Το μέγεθος των σωματιδίων των ανωτέρω αναγωγικών παραγόντων εκτιμάται στα 0.8μm, 1μm και 2.5-10μm, αντίστοιχα. Αντίθετα, για το δείγμα το οποίο συνετέθη με βάση το στεατικό οξύ (stearic acid) η παρατηρούμενη μορφολογία έχει τη μορφή ράβδων μήκους περίπου 5μm οι άκρες των οποίων αποκτούν σφαιρικό σχήμα ενώ επιπλέον παρατηρείται ο σχηματισμός ελάχιστων σφαιρικών σωματιδίων διαμέτρου 1μm. Όσον αφορά το δείγμα το οποίο συνετέθη με το σουκινικό οξύ (succinic acid), παρατηρούμε τον σχηματισμό σφαιρικών σωματιδίων, τα οποία δημιουργούν συσσωματώματα, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 0.5-2.0 μm. Τέλος, η μορφολογία του δείγματος στο οποίο το γλυκολικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του V₂O₅, χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη τόσο σφαιρικών σωματιδίων μεγέθους περίπου 2μm όσο και λεπτών ράβδων μήκους περίπου 10μm.



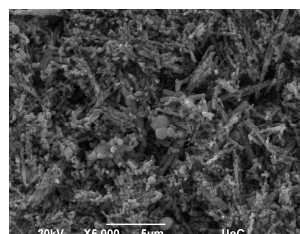
Oxalic Acid



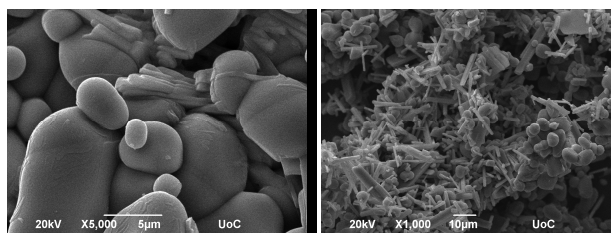
Succinic Acid



Citric Acid



Stearic Acid

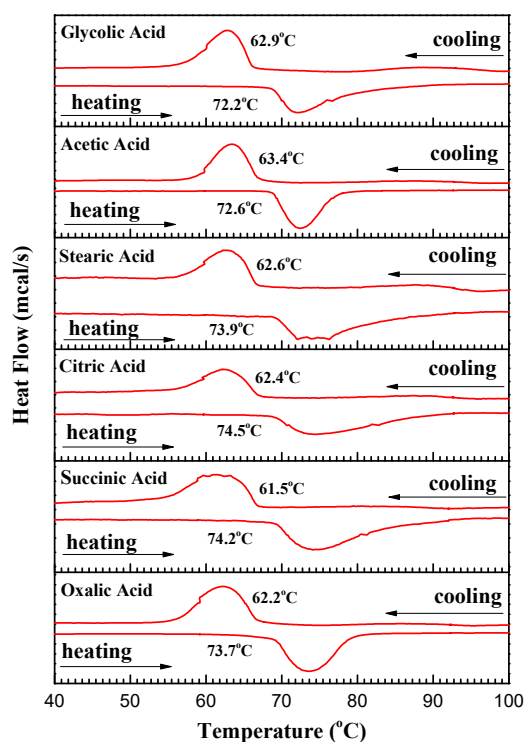


Acetic Acid

Glycolic Acid

Σχήμα 3.1.3: Εικόνες SEM των δειγμάτων που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου κάνοντας χρήση διαφορετικών αναγωγικών παραγόντων.

3.1.3 DSC Γράφημα των Αναγωγικών Παραγόντων



Σχήμα 3.1.4: DSC καμπύλες σκόνης VO₂(M) η οποία συντέθη με βάση την υδροθερμική μέθοδο κάνοντας χρήση διαφόρων αναγωγικών παραγόντων, μετά από θερμική ανόπτηση στους 700°C.

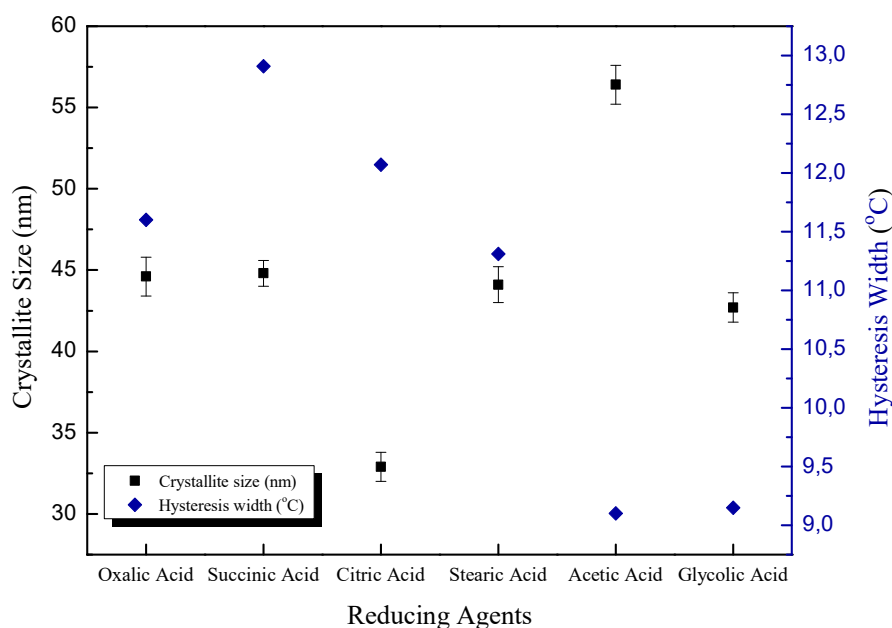
Στο Σχ.3.1.4, παρουσιάζονται καμπύλες DSC κατά τη θέρμανση και ψύξη, σκόνης VO₂, συντεθειμένη με διαφορετικά αναγωγικά μέσα. Από αυτές υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης T₁ και T₂, αντίστοιχα για κάθε διαδικασία και εν συνεχεία υπολογίστηκαν η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C) και το πλάτος υστέρησης (ΔT_C). Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης φάσης στο εύρος : 67.46°C ≤ T_C ≤ 68.48°C ενώ το πλάτος υστέρησης κυμαίνεται

μεταξύ των τιμών : $9.10^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_{\text{C}} \leq 12.91^{\circ}\text{C}$. Οι παραπάνω τιμές παρουσιάζονται λεπτομερώς στον Πίν.3.2 που ακολουθεί. Για το δείγμα που συνετέθη χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα το αιθανικό οξύ (acetic acid), η περιοχή κάτω από την καμπύλη είναι μεγάλη, με υψηλές τιμές ροής θερμότητας υποδεικνύοντας τον σχηματισμό υλικού υψηλότερης κρυσταλλικότητας, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα δεδομένα XRD αυτού του δείγματος αναφορικά με το μέγεθος του FWHM από την κύρια κορυφή του XRD (**Πίνακας 3.1**). Αντίθετα, για το δείγμα στο οποίο περιέχεται στεατικό οξύ (stearic acid), οι τιμές ροής θερμότητας είναι χαμηλές συμπεραίνοντας πως το προκύπτων $\text{VO}_2(\text{M})$ παρουσιάζει χαμηλότερα επίπεδα κρυσταλλικότητας, το οποίο επιβεβαιώνεται από την ανάλυση δεδομένων XRD. Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα, οι τιμές ροής θερμότητας είναι ενδιάμεσες, υποδεικνύοντας ικανοποιητικά επίπεδα κρυσταλλικότητας. Τέλος, για τα δείγματα αυτά υπολογίστηκε το FWHM των καμπυλών DSC τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και για τον κύκλο ψύξης (**Πίνακας 3.2**). Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται μειωμένες για τα δείγματα όπου περιέχονται το αιθανικό ή το γλυκολικό οξύ υποδηλώνοντας ότι η μετάβαση από την ημιαγώγιμη φάση στη μεταλλική πραγματοποιείται με γρηγορότερο ρυθμό. Τα δεδομένα αυτά επιβεβαιώνουν τις χαμηλές τιμές του πλάτους υστέρησης που όπως πληροφορούμαστε από άλλες μελέτες μικρή τιμή ΔT_{C} συνεπάγεται μια ταχύτερη μετάβαση φάσης.

Πίνακας 3.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη με την υδροθερμική μέθοδο κάνοντας χρήση διαφόρων αναγωγικών παραγόντων, μετά από θερμική ανόπτηση στους 700°C . Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης (T_{C}) το πλάτος καμπύλης υστέρησης (ΔT_{C}), το μέγεθος του κρυσταλλίτη (D) και το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο της κατανομής της καμπύλης DSC κατά την θέρμανση (FWHM_{H}) και κατά την ψύξη (FWHM_{C}).

| Reducing Agents | Identified Vanadium Oxide | Crystallite Size(nm) | $T_{\text{C}}(^{\circ}\text{C})$ | $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ | $\text{FWHM}_{\text{H}}(^{\circ}\text{C})$ | $\text{FWHM}_{\text{C}}(^{\circ}\text{C})$ |
|-----------------|--|----------------------|----------------------------------|------------------------------|--|--|
| Οξαλικό Οξύ | $\text{VO}_2(\text{M})$ | 49.1 | 67.60 | 11.60 | 6.3 | 6.2 |
| Σουκινικό Οξύ | $\text{VO}_2(\text{M})$ | 48.6 | 67.96 | 12.91 | 8.3 | 9.5 |
| Κιτρικό Οξύ | $\text{VO}_2(\text{M}), \text{V}_2\text{O}_3$ | 46.8 | 68.48 | 12.07 | 6.5 | 12 |
| Στεατικό Οξύ | $\text{VO}_2(\text{M}), \text{V}_2\text{O}_3$ | 44.7 | 68.23 | 11.31 | 5.6 | 8.5 |
| Αιθανικό Οξύ | $\text{VO}_2(\text{M}), \text{V}_6\text{O}_{13}$ | 58.0 | 67.93 | 9.10 | 4.5 | 4.6 |
| Γλυκολικό Οξύ | $\text{VO}_2(\text{M}), \text{V}_2\text{O}_3$ | 50.1 | 67.46 | 9.15 | 4.7 | 5.3 |

Από τη μελέτη των δεδομένων του Πίν.3.2 προκύπτει ότι το εύρος της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης για τους αναγωγικούς παράγοντες είναι περί τη μονάδα, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης φάσης (T_C) είναι ανεξάρτητη από τον αναγωγικό παράγοντα που χρησιμοποιήθηκε κατά την υδροθερμική σύνθεση. Ωστόσο, από το γράφημα του Σχ.3.1.5, παρατηρούμε ότι για υψηλότερες τιμές ΔT_C το προκύπτων υλικό παρουσιάζει μειωμένο μέγεθος κρυσταλλίτη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως ο αυξημένος αριθμός των ορίων των κόκκων (grain boundaries) του υλικού, λόγω του μικρού μεγέθους του κρυσταλλίτη, δυσχεραίνει τη διάδοση της δομικής μετάβασης με αποτέλεσμα την αύξηση του πλάτους υστέρησης. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με άλλες δημοσιευμένες εργασίες^[1], σύμφωνα με τις οποίες το πλάτος υστέρησης μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το μέγεθος του κρυσταλλίτη. Ωστόσο, σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι επικρατούν δύο αντιμαχόμενες θεωρίες σχετικά με τη σύνδεση του πλάτους υστέρησης και του μεγέθους του κρυσταλλίτη. Στη μία, υποστηρίζεται ότι το πλάτος υστέρησης μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την ακτίνα των σφαιρικών σωματιδίων και ως εκ τούτου υψηλότερες τιμές υστέρησης οφείλονται στον σχηματισμό κρυσταλλίτη μικρότερου μεγέθους^[1] ενώ σε άλλη ερευνητική εργασία αναφέρεται ότι η μείωση στο μέγεθος του κρυσταλλίτη οδηγεί σε αύξηση των ατελειών που εντοπίζονται στο δείγμα οι οποίες διευκολύνουν την μετάβαση προς τη μεταλλική φάση (ρουτιλική) μειώνοντας την απόσταση V-V και κατά συνέπεια μειώνεται το πλάτος υστέρησης ΔT_C ^{[2][3]}. Σε κάθε περίπτωση το πλάτος υστέρησης ΔT_C επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων όπως είναι το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, οι ατέλειες που εντοπίζονται εντός των κόκκων καθώς και από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη σύνθεση του υλικού^[2].



Σχήμα 3.1.5: Συσχέτιση του μεγέθους του κρυσταλλίτη και του πλάτους υστέρησης για τους διάφορους αναγωγικούς παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υδροθερμική σύνθεση $\text{VO}_2(\text{M})$ υπό μορφή σκόνης.

3.1.4 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Στις προηγούμενες ενότητες, έγινε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων όσον αφορά τα δομικά, μορφολογικά και θερμοχρωμικά τους χαρακτηριστικά. Η διαφοροποίηση των δειγμάτων έγκειται στη χρήση διαφορετικών αναγωγικών μέσων ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι, όπως η θερμοκρασία κατά την υδροθερμική σύνθεση και η θερμοκρασία ανόπτησης, διατηρήθηκαν σταθεροί. Στα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκαν ως αναγωγικοί παράγοντες το οξαλικό (oxalic acid), σουκινικό (succinic acid) και αιθανικό οξύ (acetic acid), τα αποτελέσματα XRD μετά την θερμική ανόπτηση στους 700°C , υπέδειξαν τον σχηματισμό αμιγούς διοξειδίου του βαναδίου $\text{VO}_2(\text{M})$ υψηλής κρυσταλλικότητας, ενώ δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός άλλων οξειδίων του βαναδίου. Για τα υπόλοιπα δείγματα, ο σχηματισμός θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου στέφθηκε με επιτυχία, ωστόσο ταυτοποιήθηκαν και επιπλέον ενώσεις βαναδίου. Αναφορικά με τα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων δειγμάτων, η θερμοκρασία μετάβασης φάσης κυμαίνεται $67.46^\circ\text{C} \leq T_C \leq 68.48^\circ\text{C}$ ενώ το πλάτος υστέρησης κυμαίνεται μεταξύ των τιμών: $9.10^\circ\text{C} \leq \Delta T_C \leq 12.91^\circ\text{C}$. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η χρήση διαφορετικών αναγωγικών παραγόντων δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στη θερμοκρασία μετάβασης φάσης T_c ενώ πιο αισθητές

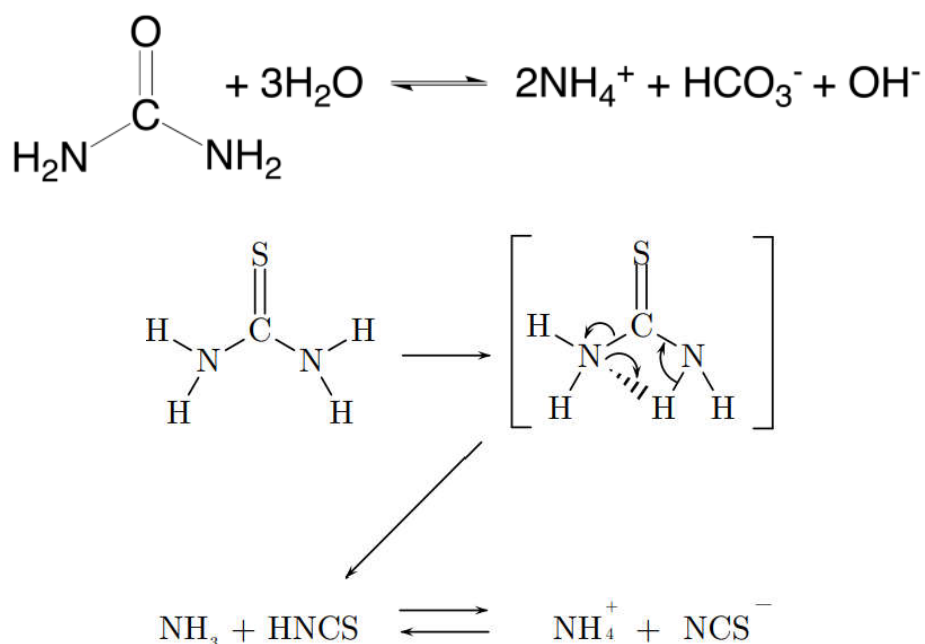
διαφορές εντοπίζονται στο πλάτος υστέρησης ΔT_C . Από τις εικόνες SEM παρατηρούμε πως το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν αποτελείται από σωματίδια μέσου μεγέθους μερικών δεκάδων νανομέτρων τα οποία σχηματίζουν συσσωματώματα σφαιριδίων με εξαίρεση το δείγμα όπου συνετέθη με βάση το στεατικό οξύ (stearic acid).

Ο σχηματισμός αμιγούς μονοκλινούς φάσης VO_2 σε συνδυασμό με τα υψηλά ποσοστά απόδοσης των υδροθερμικών αντιδράσεων παρουσία τόσο του οξαλικού όσο και του σουκινικού οξέως, 87% και 75% αντίστοιχα, οδήγησαν στην επιλογή των δύο αυτών αναγωγικών παραγόντων ως το εκ νέου αντικείμενο μελέτης. Οι παράμετροι που διαφοροποιούνται στη συνέχεια της μελέτης αυτής αφορούν την θερμοκρασία απόπτωσης και τη προσθήκη ή μη ορισμένης ποσότητας ουρίας ή θειουρίας, προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή τους τόσο στα μορφολογικά χαρακτηριστικά όσο και στις θερμοχρωμικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

3.2 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών

Στη μελέτη αυτή έγινε προσπάθεια ανάπτυξης μονοκλινούς διοξειδίου του βαναδίου VO₂ χωρίς την παρουσία άλλων οξειδίων του. Για το λόγο αυτό και στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικές αναφορές επιχειρήθηκε η προσθήκη ουρίας (CH₄N₂O)^{[4][5]} και θειουρίας (SC(NH₂)₂)^[6] που προτείνονται για τον σκοπό αυτό.

Ο ρόλος των πρόσθετων ουσιών κατά την υδροθερμική αντίδραση σχηματισμού του VO₂ είναι η αύξηση της διαλυτότητας των κατιόντων (VO²⁺), ως αποτέλεσμα της αναγωγής του βαναδίου από την οξειδωτική κατάσταση 5⁺ (V₂O₅) στην 4⁺(VO₂). Αυτό συμβαίνει μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης δηλαδή της διάσπασης των χημικών δεσμών των εν λόγω ουσιών με τη προσθήκη νερού (H₂O)^{[8][7]}. Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες περιγράφουν την υδατική αποσύνθεση τόσο της ουρίας όσο και της θειουρίας παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα.



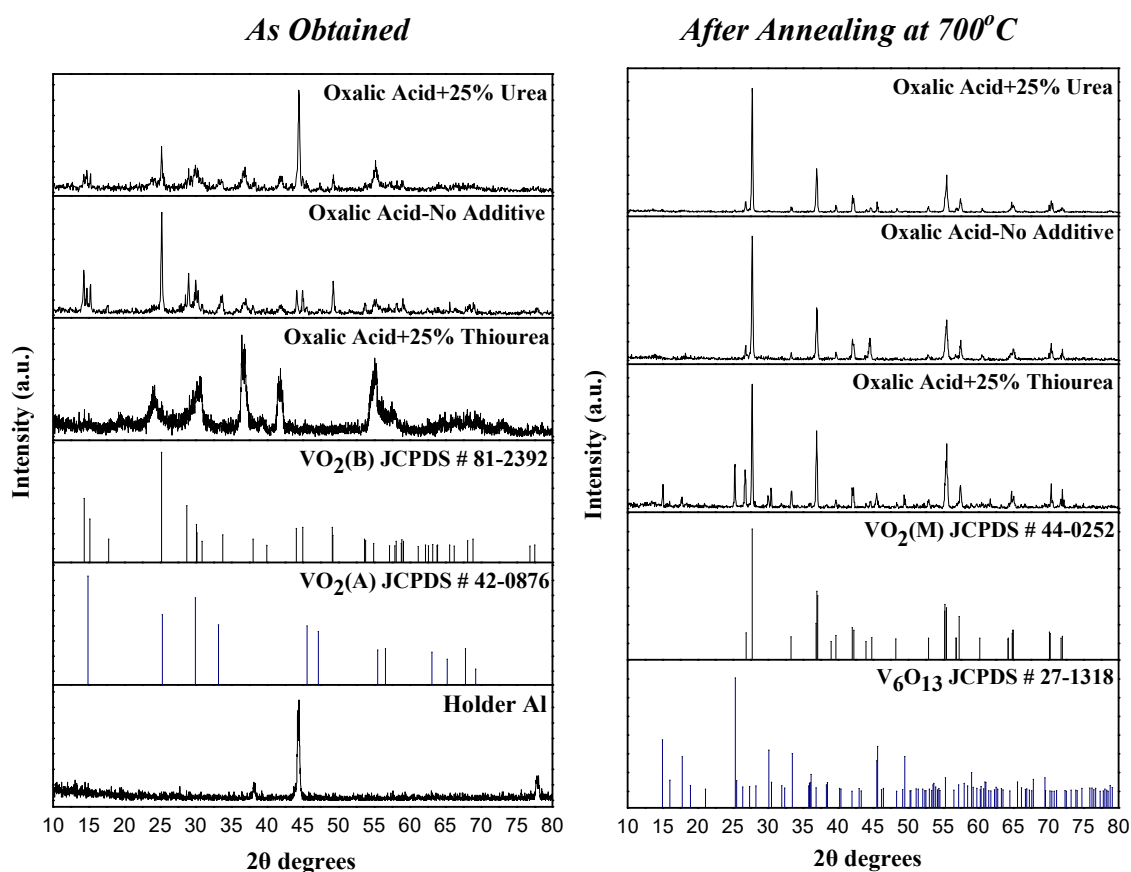
Σχήμα 3.1.6: Σχηματική απεικόνιση της υδατικής αποσύνθεσης της ουρίας^[8] και της θειουρίας^[7].

Στην ενότητα αυτή θα αναλυθεί εκτενώς η επίδραση της παρουσίας πρόσθετων ουσιών καθώς και η απουσία αυτών στα δομικά, μορφολογικά και θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται ανάλογα με τον αναγωγικό παράγοντα που χρησιμοποιήθηκε κάθε

φορά κατά την υδροθερμική σύνθεση του υλικού καθώς και με την εκάστοτε θερμοκρασία ανόπτησης.

3.2.1 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-700°C

3.2.1.a. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-700°C-Γραφήματα XRD



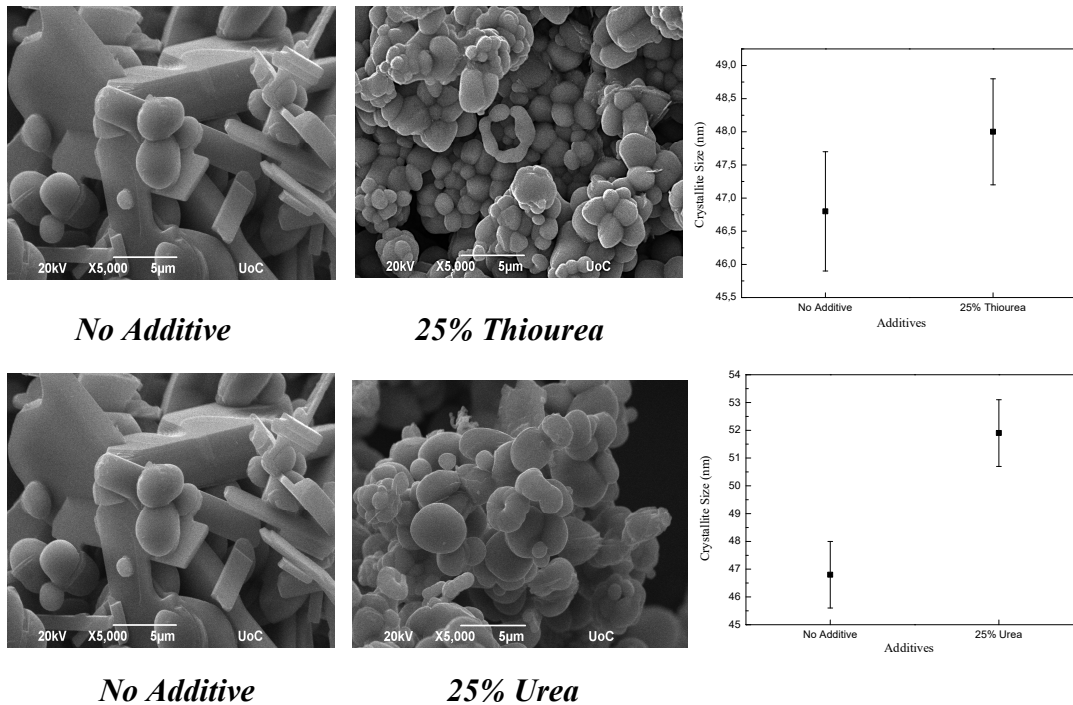
Σχήμα 3.2.1: Γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO₂ που αναπτύχθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόσθετες ουσίες σε ορισμένη αναλογία (4:1) ως προς τη πηγή βαναδίου (V₂O₅), αριστερά όπως λαμβάνεται μετά την υδροθερμική σύνθεση (as obtained), δεξιά μετά από θερμική ανόπτηση στους 700°C (annealed).

Στο παραπάνω Σχ.3.2.1, παρουσιάζονται γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO₂ όπως προέκυψε κατά την υδροθερμική σύνθεση (αριστερά) καθώς και τα αντίστοιχα γραφήματα αυτών έπειτα από τη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης η οποία έλαβε χώρα στους 700°C υπό σταθερή ροή αζώτου N₂, (δεξιά). Τα ανωτέρω δείγματα συνετέθησαν χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα το οξαλικό οξύ. Η μελέτη των διαγραμμάτων για τα δείγματα που προέκυψαν από την υδροθερμική

διαδικασία, ανέδειξε τον σχηματισμό της μονοκλινούς φάσης VO₂(B) (JCPDS # 81-2392) και της τετραγωνικής VO₂(A) (JCPDS # 80-0690) για όλα τα δείγματα. Επιπλέον στο δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε θειουρία ταυτοποιήθηκαν επιπλέον οι ενώσεις V₅O₉ (JCPDS # 18-1450) και V₆O₁₁ (JCPDS # 71-0040). Ο σχηματισμός της μονοκλινούς φάσης VO₂(M) δεν παρατηρείται σε αυτό το στάδιο. Έπειτα από την θερμική ανόπτηση των δειγμάτων σε θερμοκρασία 700°C ταυτοποιήθηκε ο σχηματισμός της μονοκλινούς φάσης VO₂(M) (JCPDS # 44-0252) υψηλής κρυσταλλικότητας για κάθε ένα από τα προς εξέταση δείγματα. Η χαρακτηριστική κορυφή της μονοκλινούς φάσης παρατηρείται στις 27.8° και αντιστοιχεί στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση (011). Ωστόσο, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων όπου έγινε χρήση ουρίας ή θειουρίας και αυτού όπου δεν χρησιμοποιήθηκε πρόσθετο. Συγκεκριμένα, η παρουσία τόσο της ουρίας όσο και της θειουρίας ευνοεί την ανάπτυξη αμιγούς μονοκλινής φάσης VO₂(M) ενώ αντίθετα η απουσία πρόσθετης ουσίας έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό και της φάσης V₆O₁₃ (JCPDS # 27-1318), πιθανότατα ως αποτέλεσμα της μη πλήρους αναγωγής του V⁵⁺ σε V⁴⁺. Από την μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-X μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος του κρυσταλλίτη για την κύρια κορυφή στις 2θ=27.8° κάνοντας χρήση της εξίσωσης Scherrer καθώς και το εύρος των κορυφών το οποίο αντιπροσωπεύεται από το FWHM (πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο μιας κατανομής). Το τελευταίο αποτελεί ένδειξη της κρυσταλλικότητας του προς εξέταση δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, μικρή τιμή του FWHM υποδεικνύει τον σχηματισμό υλικού υψηλής κρυσταλλικότητας. Τέλος, η προσθήκη των πρόσθετων αντιδραστηρίων έχει ως αποτέλεσμα την λήψη τελικού προϊόντος υψηλότερης απόδοσης συγκριτικά με το δείγμα όπου αυτές εκλείπουν.

| Πίνακας 3.2.1: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), FWHM και απόδοση των δειγμάτων που συνετέθησαν με το οξαλικό οξύ και υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 700°C | | | | |
|--|----------------------|--|--|---------|
| Additives | Crystallite Size(nm) | FWHM _{27.8°} (rad)(10 ⁻³) | Identified Vanadium Oxide | Yield % |
| Thiourea | 46.2 | 3.0 | VO ₂ (M) | 87.0 |
| No-Additive | 44.7 | 3.1 | VO ₂ (M),V ₆ O ₁₃ | 62.5 |
| Urea | 49.5 | 2.8 | VO ₂ (M) | 71.9 |

3.2.1.b. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-700°C-Εικόνες SEM

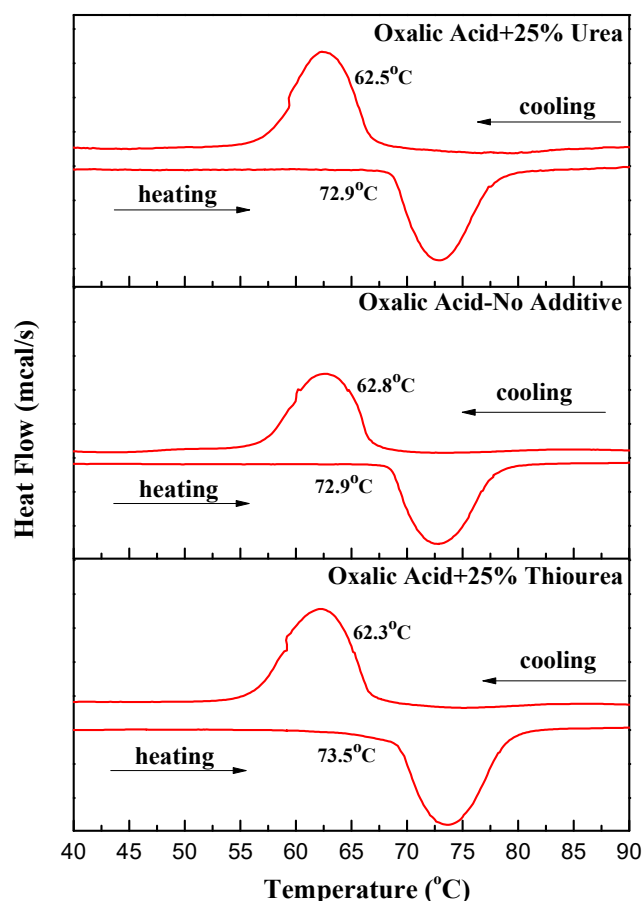


Σχήμα 3.2.2: Εικόνες SEM σκόνης $\text{VO}_2(\text{M})$, μετά την θερμική ανόπτηση στους 700°C , η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας Οξαλικό Οξύ ως αναγωγικό παράγοντα παρουσία ή μη πρόσθετων ουσιών.

Στο παραπάνω Σχ.3.2.2 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων για τα οποία η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 700°C . Όπως προκύπτει από αυτές η χρήση πρόσθετων ουσιών επιφέρει αισθητές αλλαγές στη μορφολογία των προς εξέταση δειγμάτων. Συγκεκριμένα, στα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκαν θειουρία ή ουρία ευνοείται ο σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων τα οποία διατάσσονται σε συσσωματώματα κόκκων δημιουργώντας μια όψη λουλουδιού. Αντίθετα στο δείγμα όπου εκλείπει πρόσθετη ουσία, ο κυρίαρχος σχηματισμός είναι ράβδοι ενώ σχηματίζονται και σφαιρικά σωματίδια. Ο σχηματισμός των ράβδων πιθανόν οφείλεται στο μίγμα φάσεων $\text{VO}_2(\text{M})$ και V_6O_{13} . Επιπλέον, από τις εικόνες SEM προκύπτει πως τα προκύπτοντα συσσωματώματα έχουν μεγαλύτερο μέγεθος απουσία πρόσθετων αντιδραστηρίων. Μέσα στους σχηματισμούς αυτούς υπάρχουν κρυσταλλίτες το μέγεθος των οποίων υπολογίστηκε από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X. Στο Σχ.3.3.2 παρουσιάζονται επιπλέον διαγράμματα στα οποία συσχετίζεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη με τη προσθήκη ή μη πρόσθετων ουσιών. Από τη μελέτη αυτών παρατηρούμε ότι η προσθήκη είτε θειουρίας είτε ουρίας έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τελικού προϊόντος αυξημένου μεγέθους κρυσταλλίτη

συγκριτικά με το δείγμα όπου οι ουσίες αυτές εκλείπουν. Το αποτέλεσμα αυτό συνδέεται με την ύπαρξη μικτών φάσεων $\text{VO}_2(\text{M})$ και V_6O_{13} στο δείγμα όπου δε χρησιμοποιήθηκε ουρία ή θειουρία οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους του κρυσταλλίτη.

3.2.1.c. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-700°C-Γράφημα DSC



Σχήμα 3.2.3: DSC καμπύλες σκόνης $\text{VO}_2(\text{M})$, μετά την θερμική ανόπτηση στους 700°C , η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρουσία ή μη ουρίας ή θειουρίας.

Από το διάγραμμα του Σχ.3.2.3 πληροφορούμαστε για την κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης φάσης τόσο για τον κύκλο θέρμανσης (T_1) όσο και για τον κύκλο ψύξης (T_2). Από τη μέση τιμή των δεδομένων αυτών προκύπτει η θερμοκρασία μετάβασης φάσης T_C , ενώ το πλάτος υστέρησης ΔT_C προκύπτει από τη διαφορά των τιμών αυτών. Επιπλέον το ύψος των κορυφών μας πληροφορεί για τη κρυσταλλικότητα του δείγματος ενώ το εύρος αυτών για τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή ή και αντίστροφα. Από τη μελέτη του παραπάνω διαγράμματος και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που

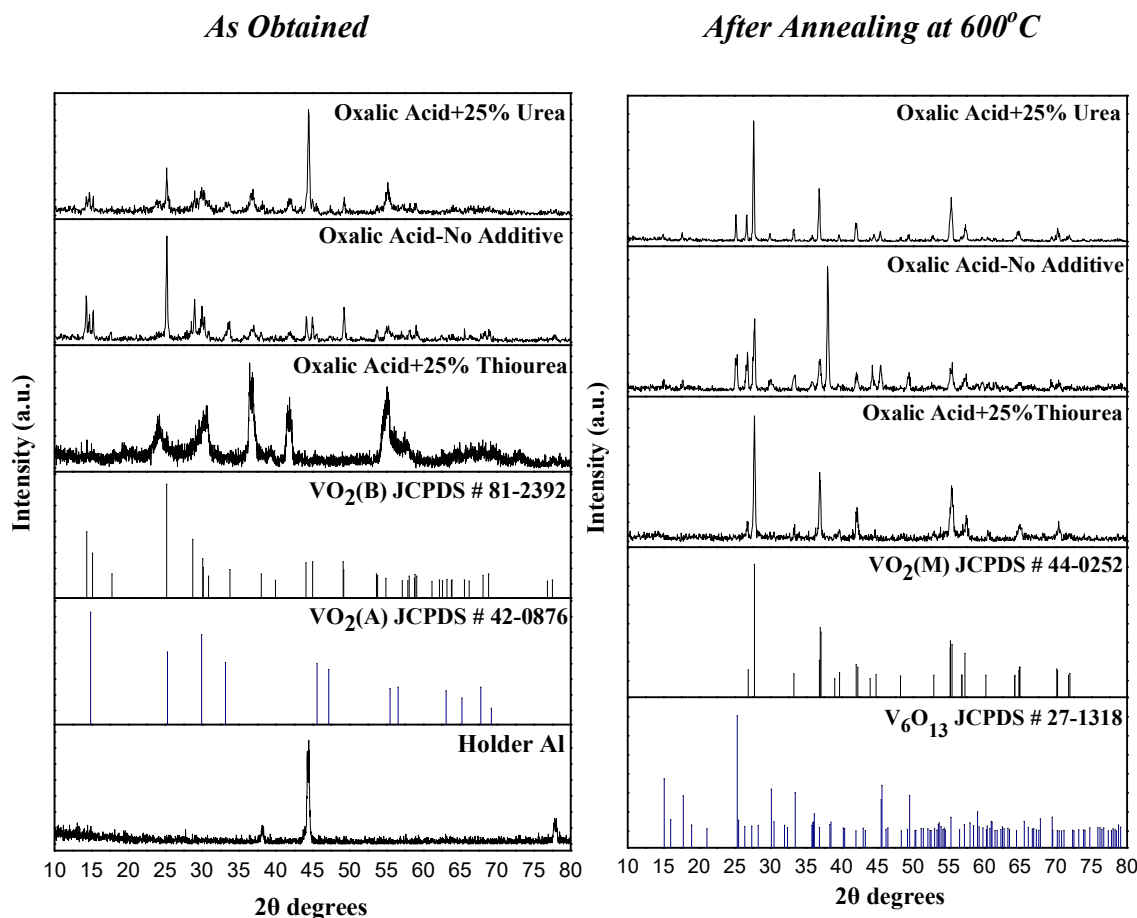
παρουσιάζονται στον Πίν.3.2.2 παρατηρούμε την επίδραση τόσο της ουρίας όσο και της θειουρίας στα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, στα δείγματα όπου έγινε χρήση των παραπάνω ουσιών η θερμοκρασία μετάβασης φάσης T_C και το πλάτος υστέρησης ΔT_C παρουσιάζουν αυξημένες τιμές εν συγκρίσει με το δείγμα όπου οι ουσίες αυτές εκλείπουν. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τον σχηματισμό της ένωσης V_6O_{13} για το εν λόγω δείγμα. Η ανάπτυξη της ένωσης αυτής πέραν του θερμοχρωμικού $VO_2(M)$ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ορίων των κόκκων (grain boundaries). Η υψηλή πυκνότητα των ορίων των κόκκων παρέχει μεγαλύτερο αριθμό ατελειών οι οποίες υποβοηθούν τη μετάβαση, από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή και αντίστροφα, καθώς επιφέρουν μείωση στην απόσταση του δεσμού V-V με τελικό αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμοκρασίας μετάβασης φάσης. Όμοια η υψηλή πυκνότητα ορίων των κόκκων οδηγεί σε μειωμένο πλάτος υστέρησης ΔT_C . Επιπλέον, από τις καμπύλες DSC υπολογίστηκε το FWHM τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και για τον κύκλο ψύξης. Η ποσότητα αυτή υποδεικνύει τον ρυθμό με τον οποίο συντελείται η μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή ή και αντίστροφα. Συγκεκριμένα, μικρές τιμές FWHM των καμπυλών DSC σηματοδοτούν μια αμεσότερη μετάβαση. Οι τιμές FWHM παρουσιάζονται αυξημένες για τα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκε ουρία ή θειουρία. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η μετάβαση φάσης για αυτά τα δείγματα γίνεται με πιο αργό ρυθμό. Αντίθετα για το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε πρόσθετη ουσία η τιμή του μεγέθους FWHM είναι αισθητά μειωμένη όμοια και το πλάτος υστέρησης. Τέλος το ύψος των κορυφών καθώς και οι περιοχές κάτω από αυτές στις μετρήσεις DSC αποτελούν μέτρο της κρυσταλλικότητας του δείγματος. Συγκεκριμένα, παρουσία ουρίας και θειουρίας τα ύψη των κορυφών DSC και οι περιοχές κάτω από αυτές είναι εμφανώς αυξημένες εν συγκρίσει με το δείγμα όπου αυτές εκλείπουν, συμπεραίνοντας πως η κρυσταλλικότητα είναι αυξημένη. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος FWHM που υπολογίστηκε για τη κορυφή των 27.8° έχει μικρότερη τιμή για τα δείγματα στα οποία έγινε χρήση των πρόσθετων ουσιών και άρα είναι υψηλότερης κρυσταλλικότητας εν αντιθέσει με το δείγμα όπου αυτές εκλείπουν. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τα στοιχεία που υπολογίστηκαν από τα γραφήματα DSC όπου τα ύψη των κορυφών για το δείγμα όπου δεν προστέθηκε ουρία ή θειουρία είναι μειωμένα σε σύγκριση με τα άλλα δύο.

Πίνακας 3.2.2: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτινών- X , $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη με το οξαλικό οξύ και υπέστη θερμική ανόπτηση στους $700^\circ C$.

| Additives | $FWHM_C$ ($^\circ C$) | $FWHM_H$ ($^\circ C$) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Crystallite Size (nm) | ΔT_C ($^\circ C$) | T_C ($^\circ C$) | Identified Vanadium Dioxide |
|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Thiourea | 6.3 | 6.2 | 0.45 | 0.45 | 3.0 | 46.8 | 11.6 | 68.0 | $VO_2(M)$ |
| No Additive | 5.7 | 5.5 | 0.48 | 0.5 | 3.1 | 44.7 | 10.1 | 67.8 | $VO_2(M)$ V_6O_{13} |
| Urea | 5.9 | 5.7 | 0.48 | 0.45 | 2.8 | 49.5 | 10.6 | 67.8 | $VO_2(M)$ |

3.2.2 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-600°C

3.2.2.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-600°C-Γραφήματα XRD



Σχήμα 3.2.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO₂ που αναπτύχθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόσθετες ουσίες σε ορισμένη αναλογία (4:1) ως προς τη πηγή βαναδίου (V₂O₅), αριστερά όπως λαμβάνεται μετά την υδροθερμική σύνθεση (as obtained), δεξιά μετά την θερμική απόπτηση στους 600°C (annealed).

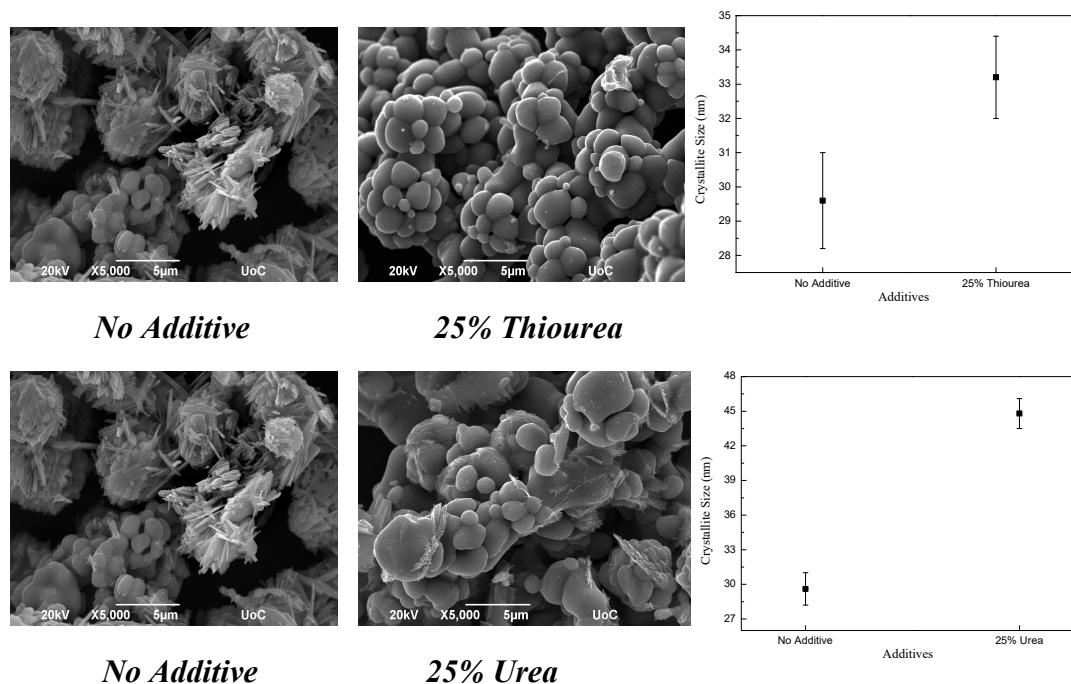
Στη παραπάνω εικόνα (Σχ.3.2.4), παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X για τα δείγματα που προέκυψαν κατά την υδροθερμική σύνθεση (αριστερά) καθώς και τα αντίστοιχα αυτών έπειτα από την διαδικασία της θερμικής απόπτησης η οποία έλαβε χώρα στους 600°C υπό σταθερή ροή αζώτου N₂ (δεξιά). Η μελέτη των διαγραμμάτων για τα δείγματα που προέκυψαν από την υδροθερμική διαδικασία, ανέδειξε τον σχηματισμό μίγματος της μονοκλινούς φάσης VO₂(B) (JCPDS # 81-2392) και της τετραγωνικής VO₂(A) (JCPDS # 80-0690) τόσο για τα δείγματα στα οποία έγινε χρήση ουρίας και θειουρίας όσο και σε αυτό όπου εκλείπουν. Επιπλέον για το δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε θειουρία ταυτοποιήθηκε η ένωση V₅O₉ (JCPDS # 18-1450) και η V₆O₁₁ (JCPDS # 71-0040). Ο σχηματισμός της

μονοκλινούς φάσης VO₂(M) δεν παρατηρείται σε αυτό το στάδιο. Έπειτα από την θερμική κατεργασία των δειγμάτων σε θερμοκρασία 600°C ταυτοποιήθηκε ο σχηματισμός της μονοκλινούς φάσης VO₂(M) (JCPDS # 44-0252) για κάθε δείγμα. Η χαρακτηριστική κορυφή της τελευταίας, παρατηρείται στις 2θ=27.8° και αντιστοιχεί στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση (011). Ωστόσο, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων όπου έγινε χρήση ουρίας και θειουρίας και αυτού όπου δεν χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα, η παρουσία της θειουρίας ευνοεί την ανάπτυξη αμιγούς μονοκλινούς φάσης VO₂(M) ενώ στο υλικό όπου χρησιμοποιήθηκε η ουρία ταυτοποιήθηκε επιπλέον η ένωση V₆O₁₃. Αναφορικά με το δείγμα όπου δεν έγινε η προσθήκη αντιδραστηρίου ουρίας ή θειουρίας εκτός του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου ταυτοποιήθηκε και η V₆O₁₃ ενώ η κορυφή υψηλής έντασης που εντοπίζεται για τη γωνία 2θ=38.2° αντιστοιχεί στο στοιχείο του αλουμινίου Al το οποίο εντοπίζεται στον δειματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη μέτρηση του δείγματος. Επιπλέον, η παρουσία ουρίας και θειουρίας φαίνεται να επιδρά στη κρυσταλλικότητα των τελικών προϊόντων όπως προκύπτει από την ένταση των κορυφών οι οποίες αντιστοιχούν στο μονοκλινές VO₂(M). Ειδικότερα, παρουσία των δύο πρόσθετων ουσιών η κύρια κορυφή που εντοπίζεται περίπου στις 27.8° είναι αυξημένης έντασης και μικρότερου εύρους σε αντίθεση με το δείγμα όπου δεν περιέχονται, η κύρια κορυφή του οποίου εμφανίζεται πιο διευρυμένη και με αισθητά μειωμένη ένταση. Τέλος, από τα δεδομένα του Πίν.3.2.3 παρατηρούμε πως η παρουσία των πρόσθετων αντιδραστηρίων έχει ως αποτέλεσμα την λήψη τελικού προϊόντος υψηλότερης απόδοσης συγκριτικά με το δείγμα όπου οι ουσίες αυτές δεν χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.2.3: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), FWHM και απόδοση των δειγμάτων που συνετέθησαν με το οξαλικό οξύ και υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 600°C

| Additives | Crystallite Size(nm) | FWHM _{27.8°} (10 ⁻³)(rad) | Identified Vanadium Oxide | Yield % |
|-------------|----------------------|---|--|---------|
| Thiourea | 33.2 | 4.3 | VO ₂ (M) | 59.9 |
| No-Additive | 29.6 | 4.8 | VO ₂ (M),V ₆ O ₁₃ | 50.4 |
| Urea | 44.8 | 3.2 | VO ₂ (M),V ₆ O ₁₃ | 62.1 |

3.2.2.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-600°C-Εικόνες SEM

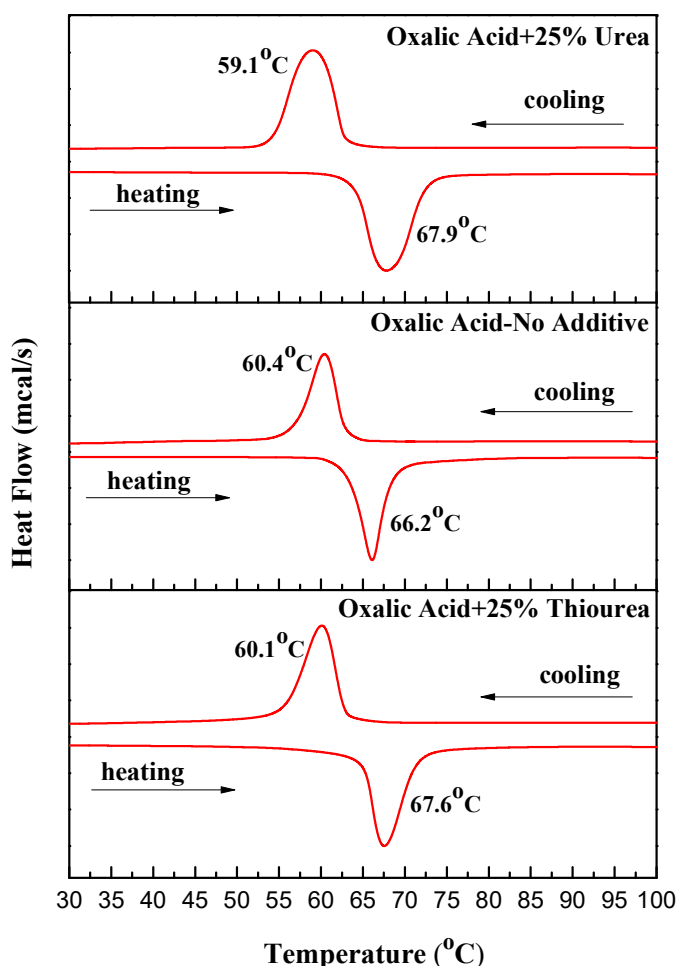


Σχήμα 3.2.5: Εικόνες SEM σκόνης VO₂(M), μετά από θερμική ανόπτηση στους 600°C, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα παρουσία ή μη πρόσθετων ουσιών.

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων τα οποία συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα το οξαλικό οξύ τα οποία εν συνεχεία υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση στους 600°C. Όπως προκύπτει από τις εικόνες του Σχ.3.2.5 η χρήση πρόσθετων ουσιών επιφέρει αισθητές αλλαγές στη μορφολογία τους. Συγκεκριμένα, στα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκαν θειουρία ή ουρία ευνοείται ο σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων, με το μέγεθός τους να εκτιμάται περίπου στα 2μm, τα οποία διατάσσονται σε συσσωματώματα κόκκων δημιουργώντας μια όψη λουλουδιού. Αντίθετα στο δείγμα όπου εκλείπει η πρόσθετη ουσία, ο κυρίαρχος σχηματισμός είναι ράβδοι μικρού εύρους και μήκους 3μm ενώ παρατηρούνται και σφαιρικά σωματίδια. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση όπου η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 700°C. Ο σχηματισμός των ράβδων πιθανόν οφείλεται στο μίγμα φάσεων VO₂(M) και V₆O₁₃. Μέσα σε αυτούς τους σχηματισμούς υπάρχουν κρυσταλλίτες το μέγεθος των οποίων προσδιορίστηκε μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Τα αποτελέσματα αυτά

παρουσιάζονται στα διαγράμματα του Σχ.3.2.5 με στόχο την μελέτη της επίδρασης της μορφολογίας στο μέγεθος του κρυσταλλίτη. Από τη μελέτη αυτών παρατηρούμε ότι η προσθήκη είτε θειουρίας είτε ουρίας για τη θερμοκρασία ανόπτησης 600°C έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τελικού προϊόντος αυξημένου μεγέθους κρυσταλλίτη συγκριτικά με το δείγμα όπου οι ουσίες αυτές εκλείπουν. Το αποτέλεσμα αυτό συνδέεται με την ύπαρξη μικτής φάσης VO₂(M) και V₆O₁₃ που όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενη ενότητα έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ατελειών που με τη σειρά τους επιφέρουν μείωση του μεγέθους του κρυσταλλίτη στο δείγμα όπου δε χρησιμοποιήθηκε ουρία ή θειουρία.

3.2.2.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-600°C-Γράφημα DSC



Σχήμα 3.2.6: DSC καμπύλες σκόνης VO₂(M), μετά από θερμική ανόπτηση στους 600°C, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρουσία ή μη ουρίας και θειουρίας.

Στο Σχ.3.2.6 απεικονίζονται τα γραφήματα DSC σκόνης VO₂(M) κατά τον κύκλο θέρμανσης και ψύξης, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου

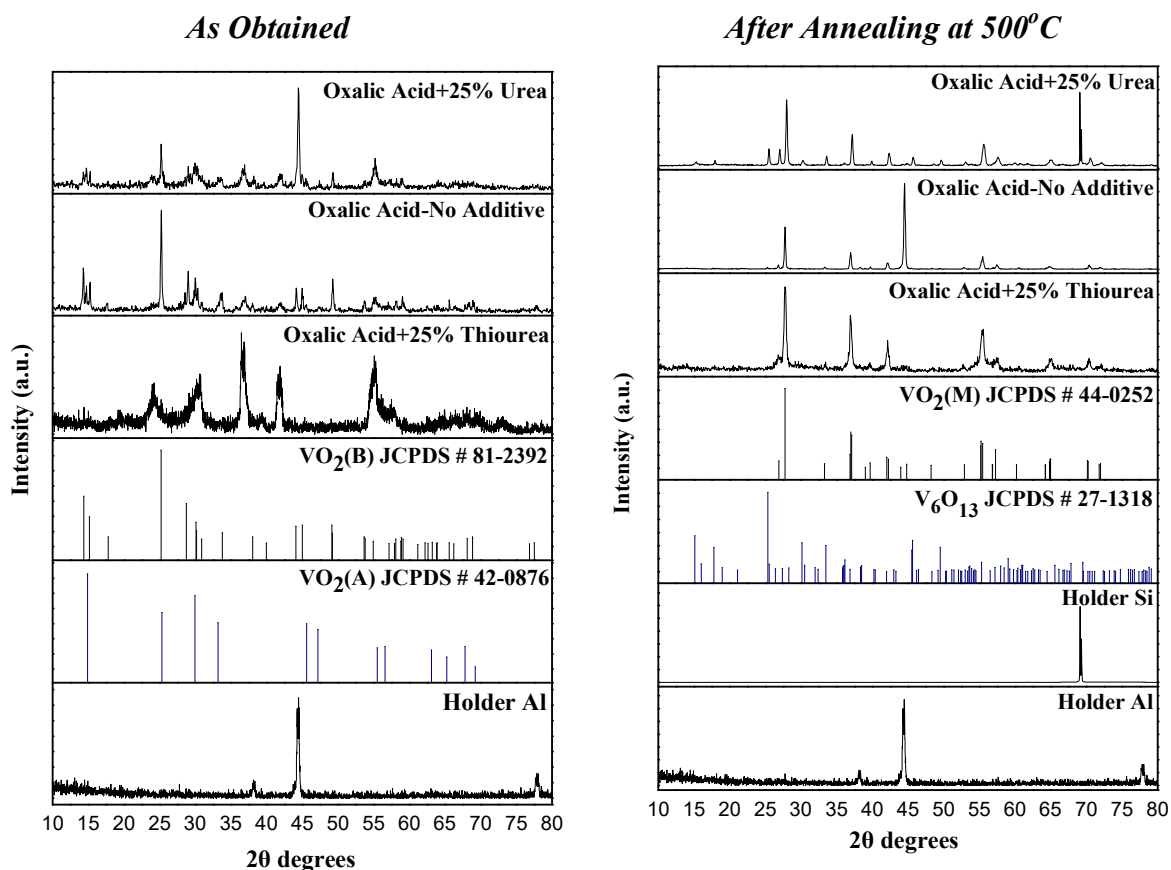
χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα ενώ η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στους 600°C. Από τη μελέτη του παραπάνω διαγράμματος και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίν.3.2.4 παρατηρούμε την επίδραση τόσο της ουρίας όσο και της θειουρίας στα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, στα δείγματα όπου έγινε χρήση των παραπάνω ουσιών η θερμοκρασία μετάβασης φάσης T_C και το πλάτος υστέρησης ΔT_C παρουσιάζουν αυξημένες τιμές εν συγκρίσει με το δείγμα όπου οι ουσίες αυτές εκλείπουν. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη παρουσία επιπλέον φάσεων (V_6O_{13}, V_2O_3) για το εν λόγω δείγμα. Αυτοί οι σχηματισμοί που αναπτύχθηκαν πέραν του θερμοχρωμικού $VO_2(M)$ έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ορίων των κόκκων (grain boundaries). Όπως αναλύθηκε και στη περίπτωση όπου η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 700°C, η υψηλή πυκνότητα των ορίων των κόκκων παρέχει μεγαλύτερο αριθμό ατελειών οι οποίες υποβοηθούν τη μετάβαση, από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή και αντίστροφα, με τελικό αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμοκρασίας μετάβασης φάσης. Ομοίως, η υψηλή πυκνότητα ορίων των κόκκων οδηγεί σε μειωμένο πλάτος υστέρησης ΔT_C . Επιπλέον, υπολογίστηκε το FWHM τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και για τον κύκλο ψύξης. Οι τιμές FWHM των κορυφών του DSC παρουσιάζονται αυξημένες για τα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκε ουρία ή θειουρία. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η μετάβαση φάσης για αυτά τα δείγματα γίνεται με πιο αργό ρυθμό και συνδέεται με την αυξημένη τιμή του πλάτους υστέρησης. Αντίθετα για το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε πρόσθετη ουσία η τιμή του μεγέθους FWHM είναι αισθητά μειωμένη όμοια και το πλάτος υστέρησης. Τέλος, οι τιμές ροής θερμότητας (ύψη κορυφών DSC) των καμπυλών καθώς και οι περιοχές κάτω από αυτές είναι αυξημένες για τα δείγματα όπου έγινε χρήση των πρόσθετων επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος FWHM που υπολογίστηκε για τη κορυφή των 27.8° του XRD έχει μικρότερη τιμή για τα δείγματα στα οποία έγινε χρήση των πρόσθετων ουσιών και άρα είναι υψηλότερης κρυσταλλικότητας εν αντιθέσει με το δείγμα όπου αυτές εκλείπουν.

Πίνακας 3.2.4: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συντετέθη με το οξαλικό οξύ και υπέστη θερμική ανόπτηση στους $600^\circ C$.

| Additives | $FWHM_C$ ($^\circ C$) | $FWHM_H$ ($^\circ C$) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C ($^\circ C$) | T_C ($^\circ C$) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Thiourea | 4.1 | 3.8 | 0.42 | 0.42 | 4.2 | 33.2 | 7.5 | 63.9 | $VO_2(M)$ |
| No Additive | 3.5 | 3.2 | 0.4 | 0.4 | 4.8 | 29.6 | 5.8 | 63.1 | $VO_2(M)$, V_6O_{13} |
| Urea | 5.3 | 5.3 | 0.47 | 0.46 | 3.2 | 44.8 | 8.8 | 63.5 | $VO_2(M), V_6O_{13}$ |

3.2.3. Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ- $500^\circ C$

3.2.3.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ- $500^\circ C$ -Γραφήματα XRD



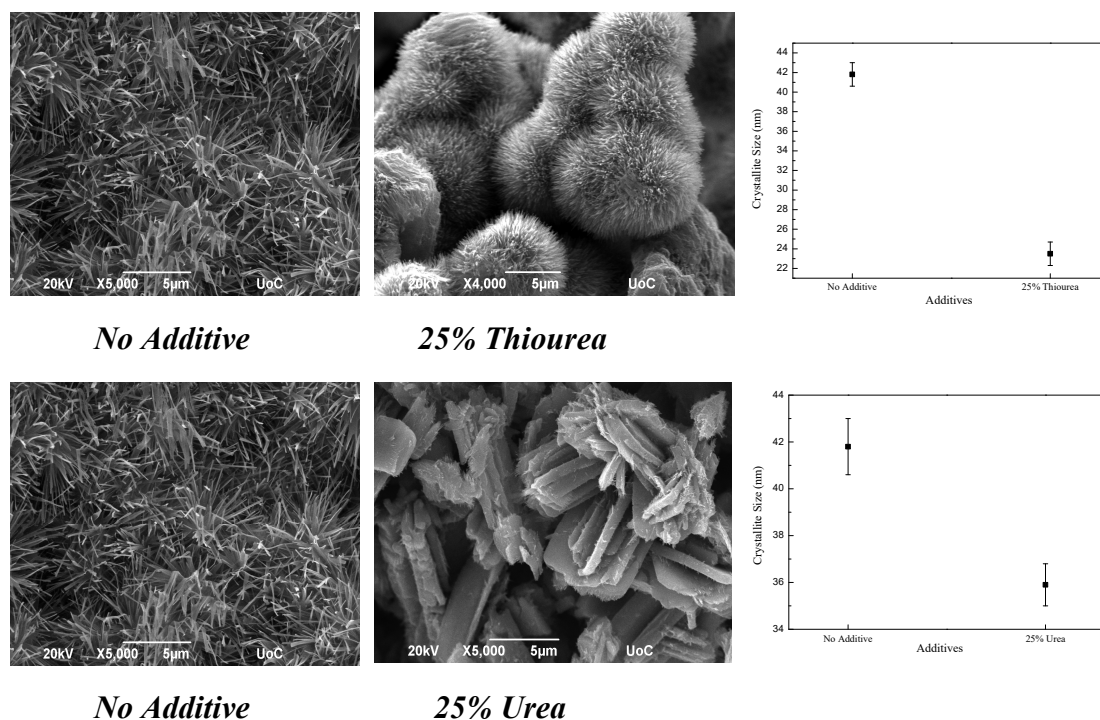
Σχήμα 3.2.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO_2 που αναπτύχθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόσθετες ουσίες σε ορισμένη αναλογία (4:1) ως προς τη πηγή βαναδίου (V_2O_5), αριστερά όπως λαμβάνεται μετά την υδροθερμική σύνθεση (as obtained), δεξιά μετά την θερμική ανόπτηση στους $500^\circ C$ (annealed)

Στο παραπάνω Σχ.3.2.7, παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO_2 όπως προέκυψαν κατά την υδροθερμική σύνθεση (αριστερά) καθώς και τα αντίστοιχα έπειτα από την διαδικασία της θερμικής ανόπτησης η οποία έλαβε χώρα στους 500°C υπό σταθερή ροή αζώτου N_2 , (δεξιά) ενώ για τα δείγματα αυτά το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας. Η μελέτη των διαγραμμάτων για τα δείγματα που προέκυψαν από την υδροθερμική διαδικασία, ανέδειξε τον σχηματισμό τόσο της μονοκλινούς φάσης $\text{VO}_2(\text{B})$ (JCPDS # 81-2392) όσο και της τετραγωνικής $\text{VO}_2(\text{A})$ (JCPDS # 80-0690) για κάθε δείγμα. Επιπλέον για το δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε θειουρία ταυτοποιήθηκαν και οι ενώσεις V_5O_9 (JCPDS # 18-1450) και V_6O_{11} (JCPDS # 71-0040). Ο σχηματισμός της μονοκλινούς φάσης $\text{VO}_2(\text{M})$ δεν παρατηρείται σε αυτό το στάδιο. Έπειτα από την θερμική κατεργασία των δειγμάτων σε θερμοκρασία 500°C και υπό σταθερή ροή αζώτου (N_2) ταυτοποιήθηκε ο σχηματισμός της μονοκλινούς φάσης $\text{VO}_2(\text{M})$ (JCPDS # 42-0252). Σε αυτήν την περίπτωση όπου η περαιτέρω θερμική κατεργασία (θερμική ανόπτηση) των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στους 500°C , τα δεδομένα είναι διαφορετικά εν συγκρίσει με εκείνα που προέκυψαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, για το δείγμα όπου δεν περιέχεται ουρία ή θειουρία η ταυτοποίηση υπέδειξε τον σχηματισμό αμιγούς θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου $\text{VO}_2(\text{M})$. Αντιθέτως, στο δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε η ουρία παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφών μικρής έντασης οι οποίες αντιστοιχούν στο οξειδίο V_6O_{13} (JCPDS # 27-1318) εκτός του $\text{VO}_2(\text{M})$, πιθανότατα ως αποτέλεσμα της μη πλήρους αναγωγής του V^{5+} σε V^{4+} . Αναφορικά με το δείγμα όπου η θειουρία αποτέλεσε το πρόσθετο αντιδραστήριο η κύρια κορυφή του $\text{VO}_2(\text{M})$ η οποία παρατηρείται στις 27.8° εμφανίζεται πιο διευρυμένη και με μικρότερη ένταση, σε σύγκριση με τα άλλα δύο δείγματα. Τέλος, από τα δεδομένα του Πίν.3.2.5 που ακολουθεί, παρατηρείται πως η απουσία πρόσθετου αντιδραστηρίου έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη τελικού προϊόντος υψηλότερης απόδοσης συγκριτικά με τα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκε η ουρία ή η θειουρία. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίφαση με εκείνα των υψηλότερων θερμοκρασιών, στους 600°C και 700°C .

Πίνακας 3.2.5: Μέγεθος κρυσταλλίτη (*D*), *FWHM* και απόδοση των δειγμάτων που συνετέθησαν με το **οξαλικό οξύ** και υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους **500°C**

| Additives | Crystallite Size(nm) | FWHM_{27.8°} (rad)(10⁻³) | Identified Vanadium Oxide | Yield % |
|------------------|-----------------------------|--|--|----------------|
| Thiourea | 23.5 | 6.0 | VO ₂ (M) | 52.7 |
| No-Additive | 41.8 | 3.4 | VO ₂ (M) | 90.1 |
| Urea | 35.9 | 4.0 | VO ₂ (M),V ₆ O ₁₃ | 63.2 |

3.2.3.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-500°C-Εικόνες SEM

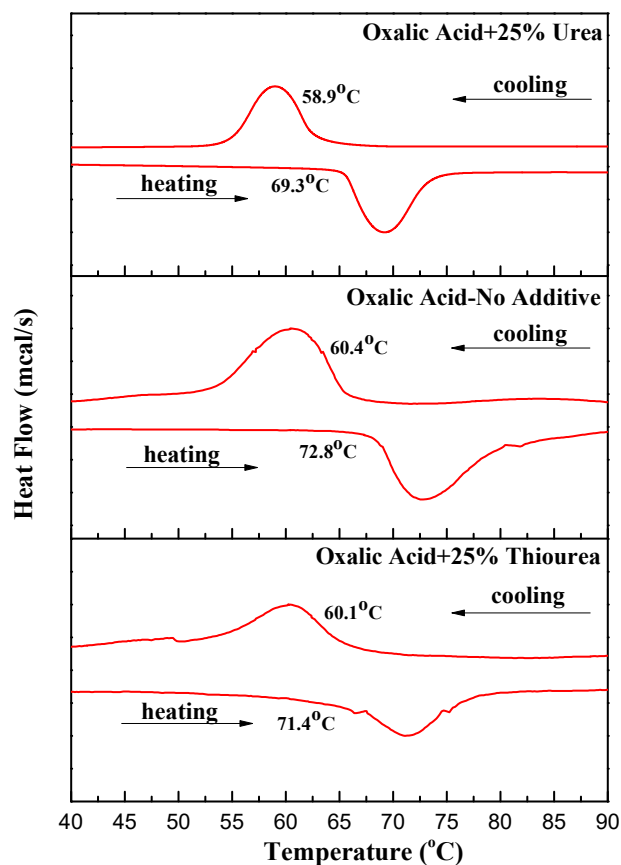


Σχήμα 3.2.8: Εικόνες SEM σκόνης $\text{VO}_2(\text{M})$, μετά από θερμική ανόπτηση στους 500°C η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας Οξαλικό Οξύ ως αναγωγικό παράγοντα παρουσία ή μη πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχ.3.2.8 παρουσιάζονται εικόνες SEM των δειγμάτων που συνετέθησαν παρουσία ουρίας ή θειουρίας αλλά και απουσία αυτών στο αρχικό διάλυμα. Για τα δείγματα αυτά, το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του πεντοξειδίου του βαναδίου σε διοξειδίο ενώ η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 500°C . Όπως προκύπτει από αυτές, η προσθήκη πρόσθετων ουσιών επιδρά στη μορφολογία των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, για το δείγμα όπου περιέχεται θειουρία παρατηρούνται συσσωματώματα σφαιρικών σωματιδίων μέσου μεγέθους $5\mu\text{m}$ τα οποία περιβάλλονται από νάνο-τριχίδια ενώ για το δείγμα όπου έγινε χρήση της ουρίας παρατηρείται ένας ομοιόμορφος σχηματισμός μορφολογιών με όψη αστεριού (star-like) το μήκος των οποίων εκτιμάται στα $6\mu\text{m}$ και η διάμετρός τους στα $2.5-3.0\mu\text{m}$. Σχετικά με το δείγμα στο οποίο δεν έγινε χρήση των πρόσθετων ουσιών, παρατηρείται ο σχηματισμός νάνο-τριχιδίων. Τέλος, στα διαγράμματα του Σχ.3.2.8 παρουσιάζεται η επίδραση στο μέγεθος του κρυσταλλίτη για δεδομένη θερμοκρασία ανόπτησης παρουσία ή μη πρόσθετης ουσίας. Αυτό που προκύπτει είναι ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι αυξημένο όταν απουσιάζει η ουρία και η θειουρία,

δεδομένο που έρχεται σε αντίφαση με την εικόνα των σωματιδίων που παρατηρείται από το SEM.

3.2.3.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Οξαλικό Οξύ-500°C-Γράφημα DSC



Σχήμα 3.2.9: DSC καμπύλες σκόνης VO₂(M), μετά από θερμική ανόπτηση στους 500°C, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρουσία ή μη ουρίας και θειουρίας.

Στο παραπάνω Σχ.3.2.9 απεικονίζονται τα γραφήματα DSC σκόνης VO₂(M) κατά τον κύκλο θέρμανσης και ψύξης, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα ενώ η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στους 500°C. Τα δεδομένα που προκύπτουν από το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται στον Πίν.3.2.6. Παρατηρούμε πως για αυτή τη θερμοκρασία ανόπτησης τα αποτελέσματα που εξάγονται σχετικά με τη προσθήκη της ουρίας ή της θειουρίας διαφέρουν από αυτά που προέκυψαν για τις θερμοκρασίες 600°C και 700°C. Συγκεκριμένα, στο δείγμα όπου δεν έγινε χρήση κάποιας πρόσθετης ουσίας η θερμοκρασία μετάβασης φάσης T_C και το πλάτος υστέρησης ΔT_C παρουσιάζουν αυξημένες τιμές εν συγκρίσει με τα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκαν ουρία ή θειουρία. Αυτό πιθανόν αποδίδεται στο γεγονός ότι για το εν λόγω δείγμα δεν ταυτοποιήθηκε άλλη ένωση πέραν του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου

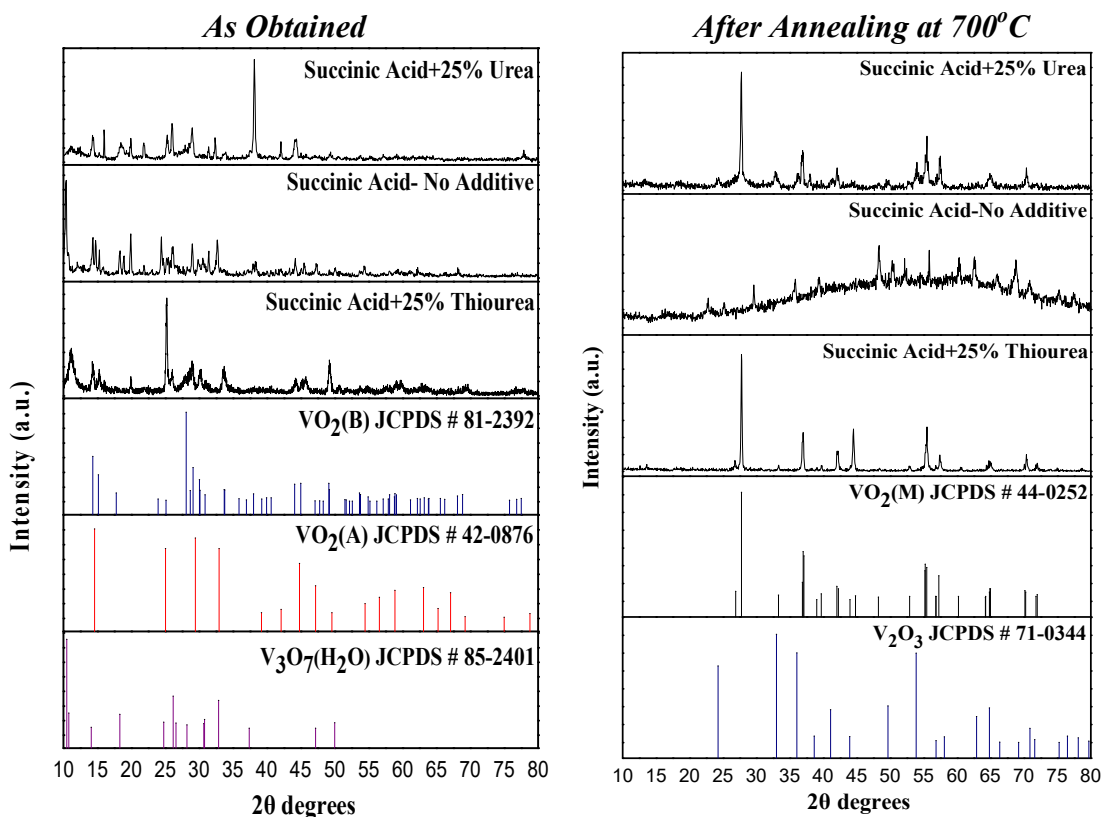
VO₂(M). Όπως αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα, ο σχηματισμός επιπλέον φάσεων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών οι οποίες υποβοηθούν την μετάβαση και ως εκ τούτου τη μείωση του πλάτους υστέρησης ΔT_C. Αντίθετα, για το δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε ουρία ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη κορυφών μικρής έντασης που αντιστοιχούν στο V₆O₁₃ με αποτέλεσμα την αισθητή μείωση του πλάτους υστέρησης στους 10.3°C ενώ για το δείγμα όπου αυτή εκλείπει υπολογίστηκε στους 12.2°C. Όμοια, πτωτική τάση παρατηρείται και για τη θερμοκρασία μετάβασης. Όσο αναφορά το δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε η θειουρία, δεν ταυτοποιήθηκε ο σχηματισμός άλλης ένωσης εκτός του, ωστόσο η κύρια κορυφή όπως προέκυψε από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X είναι διευρυμένη και με μειωμένη ένταση. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η κρυσταλλικότητα για αυτό το δείγμα είναι σε χαμηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια πρόσθετη ουσία. Επιπλέον, από τις καμπύλες DSC υπολογίστηκε το FWHM τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και για τον κύκλο ψύξης. Οι τιμές FWHM παρουσιάζονται μειωμένες για τα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκε ουρία ή θειουρία, συγκριτικά με τις τιμές απουσία αυτών. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η μετάβαση φάσης για αυτά τα δείγματα γίνεται με πιο έντονο ρυθμό. Αντίθετα για το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε πρόσθετη ουσία η τιμή του μεγέθους FWHM είναι αισθητά μειωμένη όμοια και το πλάτος υστέρησης. Τέλος, τόσο το ύψος των κορυφών DSC όσο και οι περιοχές που εντοπίζονται κάτω από αυτές, για τους δύο κύκλους (ψύξη και θέρμανση), είναι αυξημένες για το δείγμα όπου τα πρόσθετα αντιδραστήρια εκλείπουν επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος FWHM που υπολογίστηκε για τη κορυφή των 27.8° και αντιστοιχεί στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση (011) έχει μικρότερη τιμή για τα δείγματα στα οποία έγινε χρήση των πρόσθετων ουσιών και άρα είναι χαμηλότερης κρυσταλλικότητας εν αντιθέσει με το δείγμα όπου αυτές εκλείπουν.

Πίνακας 3.2.6: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτινών-X, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συντετέθη με το **οξαλικό οξύ** και υπέστη θερμική ανόπτηση στους $500^\circ C$.

| Additives | $FWHM_C$ ($^\circ C$) | $FWHM_H$ ($^\circ C$) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C ($^\circ C$) | T_C ($^\circ C$) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Thiourea | 6.3 | 6.2 | 0.28 | 0.26 | 6.0 | 23.5 | 11.0 | 65.9 | $VO_2(M)$ |
| No Additive | 7.8 | 6.9 | 0.44 | 0.42 | 3.4 | 41.8 | 12.2 | 66.6 | $VO_2(M)$ |
| Urea | 4.8 | 4.8 | 0.3 | 0.3 | 4.0 | 35.9 | 10.3 | 64.1 | $VO_2(M)$, V_6O_{13} |

3.2.4 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C

3.2.4.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C-Γραφήματα XRD



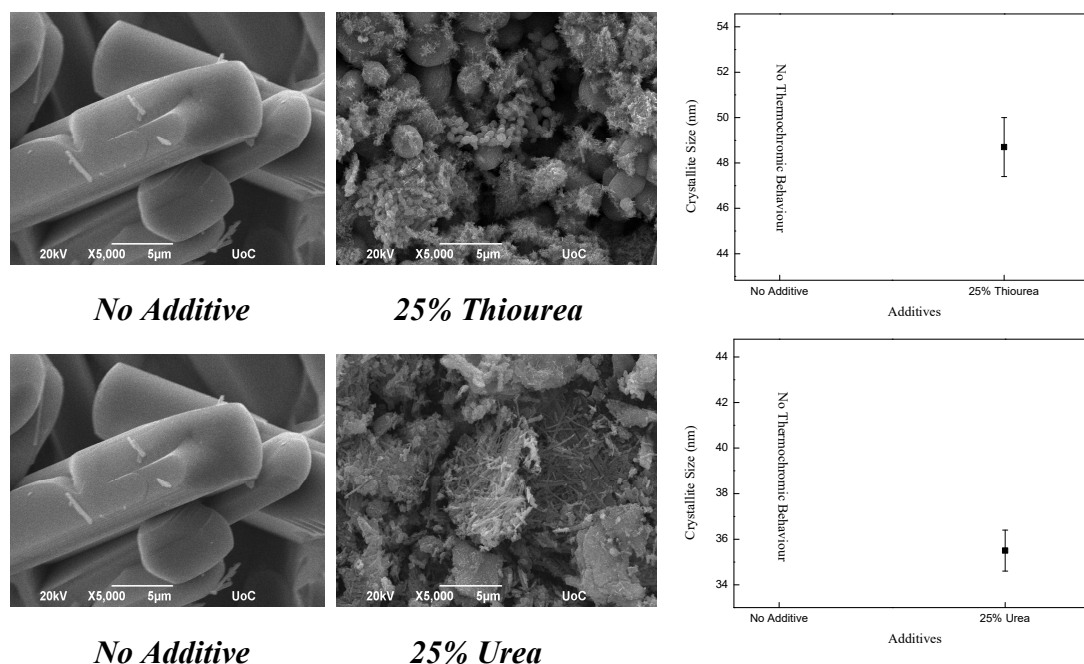
Σχήμα 3.2.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης VO₂ που αναπτύχθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόσθετες ουσίες σε ορισμένη αναλογία (4:1) ως προς τη πηγή βαναδίου (V₂O₅), αριστερά όπως λαμβάνεται μετά την υδροθερμική σύνθεση (as obtained), δεξιά μετά την θερμική ανόπτηση στους 700°C (annealed).

Στο παραπάνω Σχ.3.2.10 παρουσιάζονται τα γραφήματα που προέκυψαν από την τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με υδροθερμική σύνθεση (αριστερά) καθώς και τα διαγράμματα περίθλασης αυτών μετά την θερμική ανόπτηση στους 700°C (δεξιά). Από τη μελέτη του διαγράμματος αναφορικά με τα δείγματα τα οποία προέκυψαν απ' ευθείας από την υδροθερμική διαδικασία συμπεραίνουμε ότι για το δείγμα στο οποίο περιέχεται θειουρία ταυτοποιείται η μονοκλινής δομή VO₂(B) (JCPDS # 81-2392) και η τετραγωνική δομή VO₂(A) (JCPDS # 42-0876) ενώ για το δείγμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η ουρία ταυτοποιήθηκε επίσης η μονοκλινής δομής VO₂(B). Όσον αναφορά το δείγμα όπου δεν έγινε χρήση πρόσθετης ουσίας ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις VO₂(B) και η ένυδρη ορθορομβική δομή V₃O₇(H₂O) (JCPDS # 85-2401). Έπειτα από την θερμική ανόπτηση, για τα δείγματα στα οποία περιέχεται είτε ουρία είτε θειουρία

παρατηρείται ο σχηματισμός του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου VO₂(M) (JCPDS # 42-0252) υψηλής μάλιστα κρυσταλλικότητας. Επιπλέον για το δείγμα όπου έγινε χρήση της ουρίας ταυτοποιήθηκε η μονοκλινής δομή V₂O₃ (JCPDS # 71-0334). Η ταυτοποίηση της ένωσης V₂O₃ υποδεικνύει την περαιτέρω αναγωγή του βαναδίου από την οξειδωτική κατάσταση 5+ στην οξειδωτική κατάσταση 3+. Αναφορικά με το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια πρόσθετη ουσία, χαρακτηρίζεται ως άμορφο λόγω της έλλειψης καθαρών κορυφών. Τέλος, από τα δεδομένα του Πίν.3.2.7 παρατηρείται πως η απόδοση του δείγματος όπου δεν έγινε χρήση ουρίας ή θειουρίας εκτιμάται στο 5%, ποσοστό ιδιαίτερα χαμηλό. Αντίθετα, υψηλότερα ποσοστά απόδοσης προκύπτουν για το δείγμα που προστέθηκε θειουρία και ουρία, 90% και 16% αντίστοιχα.

| Πίνακας 3.2.7: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), FWHM και απόδοση των δειγμάτων που συνετέθησαν με το σουκινικό οξύ και υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 700°C | | | | |
|--|-----------------------------|--|---|----------------|
| Additives | Crystallite Size(nm) | FWHM_{27.8°} (rad)(10⁻³) | Identified Vanadium Oxide | Yield % |
| Thiourea | 49.5 | 2.8 | VO ₂ (M) | 90 |
| No-Additive | - | - | Amorphous | 5 |
| Urea | 35.5 | 3.9 | VO ₂ (M),V ₂ O ₃ | 16 |

3.2.4.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C-Εικόνες SEM

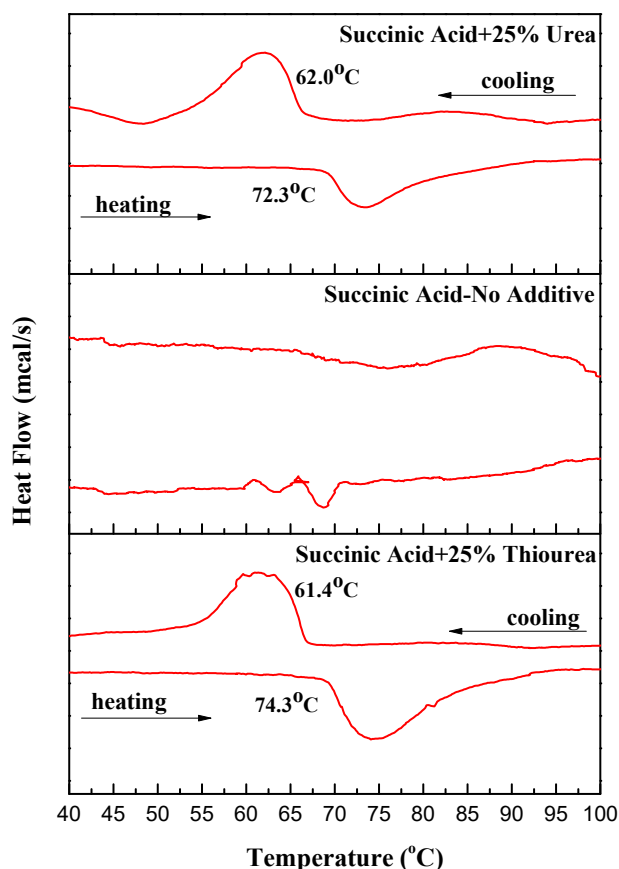


Σχήμα 3.2.11: Εικόνες SEM σκόνης VO₂(M), μετά από θερμική ανόπτηση στους 700°C, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα παρουσία ή μη πρόσθετων ουσιών.

Στο Σχ.3.2.11 απεικονίζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων για τα οποία η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 700°C ενώ η διαφοροποίηση των δειγμάτων έγκειται στη χρήση ή μη πρόσθετων ουσιών της ουρίας ή της θειουρίας. Είναι σαφής η επίδραση των πρόσθετων ουσιών στη μορφολογία των δειγμάτων και σε αυτή τη περίπτωση. Συγκεκριμένα, για το δείγμα όπου προστέθηκε θειουρία παρατηρείται ο σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων με το μέγεθός τους να κυμαίνεται μεταξύ 0.5-2.5µm ενώ για το δείγμα στο οποίο προστέθηκε ουρία η μορφολογία του χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ράβδων με μέσο μήκος περίπου 4µm και πάχους περίπου 0.2µm. Ακόμη παρατηρείται ο σχηματισμός ελάχιστων σφαιρικών δομών πάνω στις ράβδους. Αναφορικά με το δείγμα όπου εκλείπει η παρουσία πρόσθετων ουσιών ο κυρίαρχος σχηματισμός είναι αυτός των ράβδων το μήκος των οποίων ανέρχεται στα 15 µm. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως η ύπαρξη τόσο της ουρίας όσο και της θειουρίας συντελούν στη δημιουργία μορφολογίας μικρότερης κλίμακας. Τέλος από τα διαγράμματα του Σχ.3.2.11 πληροφορούμαστε για το μέγεθος των κρυσταλλιτών οι οποίοι απαρτίζουν αυτές τις δομές. Ο υπολογισμός του μεγέθους του κρυσταλλίτη πραγματοποιήθηκε μέσω των δεδομένων της περίθλασης ακτίνων-X για την κύρια κορυφή $2\theta = 27.8^\circ$. Για τα δείγματα όπου προστέθηκε είτε θειουρία είτε

ουρία το μέγεθος του κρυσταλλίτη υπολογίστηκε 48 και 40 nm αντίστοιχα ενώ για το δείγμα όπου δεν έγινε προσθήκη αυτών δεν ταυτοποιήθηκε η ανάπτυξη θερμοχρωμικού VO₂ και ως εκ τούτου δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός αυτού του μεγέθους για το εν λόγω δείγμα.

3.2.4.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-700°C-Γράφημα DSC



Σχήμα 3.2.12: DSC καμπύλες σκόνης VO₂(M), μετά από θερμικά ανόπτηση στους 700°C, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρουσία ή μη ουρίας και θειουρίας.

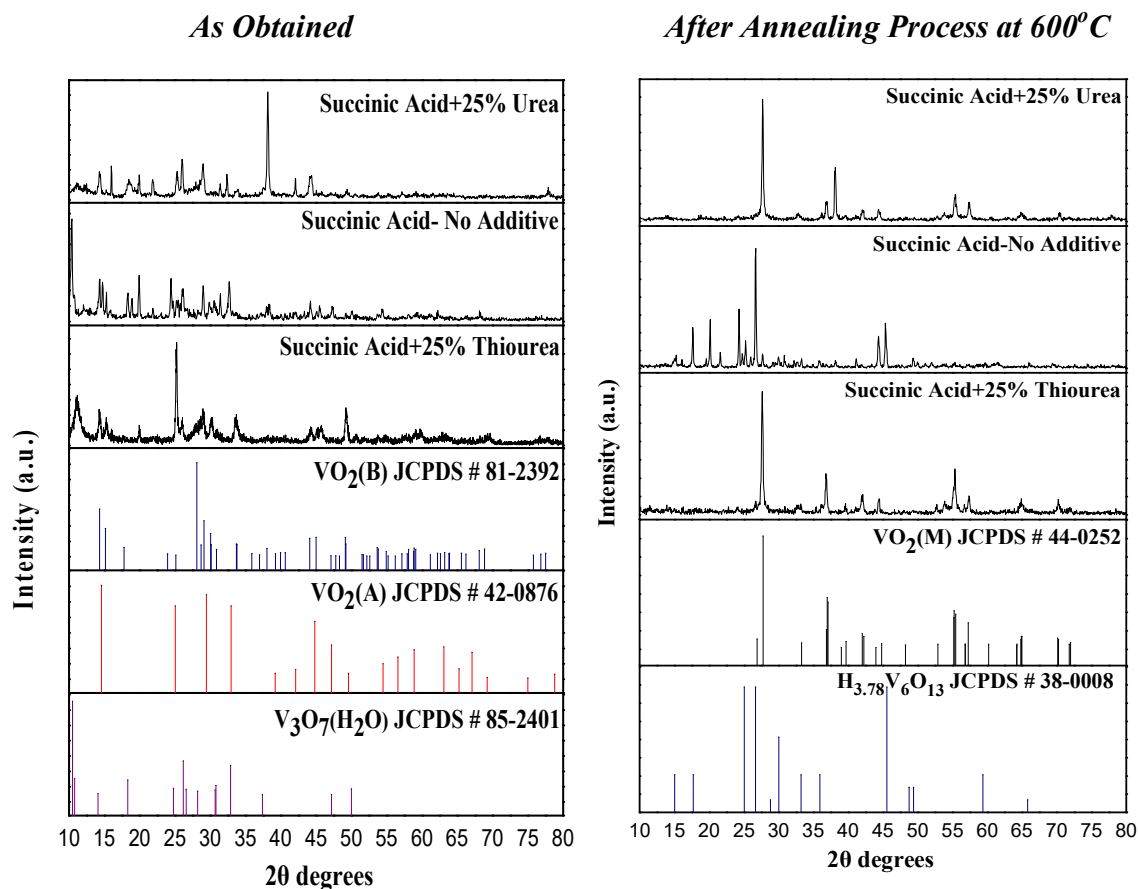
Στο παραπάνω Σχ.3.2.12 παρουσιάζονται τα γραφήματα DSC για τα δείγματα τα οποία συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και η θερμική ανόπτηση για αυτά έλαβε χώρα στους 700°C για 2 ώρες. Η διαφοροποίηση των δειγμάτων έγκειται στη χρήση ή μη ουρίας ή θειουρίας. Από τη μελέτη του διαγράμματος συμπεραίνουμε ότι για το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε καμία από τις πρόσθετες ουσίες δεν σχηματίζεται κάποια χαρακτηριστική κορυφή η οποία υποδεικνύει τη μετάβαση του υλικού από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή ή και αντίστροφα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι

αναμενόμενο καθώς από το γράφημα περίθλασης ακτινών-X το οποίο παρουσιάζεται στην υποενότητα 3.2.4.a παρατηρούμε ότι δεν σχηματίζονται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στο θερμοχρωμικό διοξείδιο του βαναδίου VO₂(M). Αντίθετα, για τα δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκε είτε η θειουρία είτε η ουρία παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφών τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και για τον κύκλο ψύξης . Επιπλέον για το υλικό στο οποίο περιέχεται θειουρία οι κορυφές αυτές αλλά και οι περιοχές κάτω από αυτές είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτό όπου περιέχεται ουρία υποδεικνύοντας τον σχηματισμό υλικού υψηλότερης κρυσταλλικότητας. Τα δεδομένα αυτά επιβεβαιώνουν τα δεδομένα που προέκυψαν και από τις μετρήσεις XRD όπου η τιμή για το FWHM (ένδειξη κρυσταλλικότητας) για τη κύρια κορυφή στις 2θ = 27.8° είναι μικρότερη για το εν λόγω δείγμα και ως εκ τούτου πιο κρυσταλλικό. Τέλος, υπολογίστηκαν η θερμοκρασία μετάβασης T_C και το πλάτος υστέρησης ΔT_C για τα δείγματα στα οποία έγινε χρήση των πρόσθετων ουσιών. Οι τιμές και των δύο μεγεθών είναι αυξημένες για το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε θειουρία εν συγκρίσει με αυτό όπου περιέχεται ουρία. Το γεγονός αυτό συνδέεται με τον σχηματισμό και της ένωσης V₂O₃, στο δείγμα όπου έγινε χρήση ουρίας, που όπως έχει αναλυθεί προηγουμένως έχει ως συνέπεια την ανάπτυξη ατελειών οι οποίες ευνοούν την δομική μετάβαση καθώς μειώνεται η απόσταση μεταξύ V-V. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τις μετρήσεις FWHM των καμπυλών DSC τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και για τον κύκλο ψύξης όπου είναι μειωμένες για το δείγμα όπου έγινε χρήση της ουρίας, υποδηλώνοντας πως ο ρυθμός διάδοσης της μετάβασης είναι πιο άμεσος. Όλα τα δεδομένα που υπολογίστηκαν από το παραπάνω διάγραμμα DSC παρουσιάζονται στον Πίν.3.2.8 που ακολουθεί

| Πίνακας 3.2.8: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T _C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT _C), μέγεθος κρυσταλλίτη, FWHM κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτινών-X, FWHM κατά τον κύκλο θέρμανσης (FWHM _H) και ψύξης (FWHM _C) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO ₂ η οποία συνετέθη με το σουκινικό οξύ και υπέστη θερμική ανόπτηση στους 700°C. | | | | | | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|--|
| Additives | FWHM _C (°C) | FWHM _H (°C) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | FWHM _{27.8°} (rad)(10 ⁻³) | Crystallite Size(nm) | ΔT _C (°C) | T _C (°C) | Identified Vanadium Oxide |
| Thiourea | 8.1 | 8.60 | 3.3 | 1.8 | 2.8 | 49.5 | 12.7 | 68.3 | VO ₂ (M) |
| No Additive | - | - | - | - | - | - | - | - | Amorphous |
| Urea | 6.88 | 8.1 | 2.0 | 1.2 | 3.9 | 35.5 | 11.1 | 67.8 | VO ₂ (M), V ₂ O ₃ |

3.2.5 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C

3.2.5.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C-Γραφήματα XRD



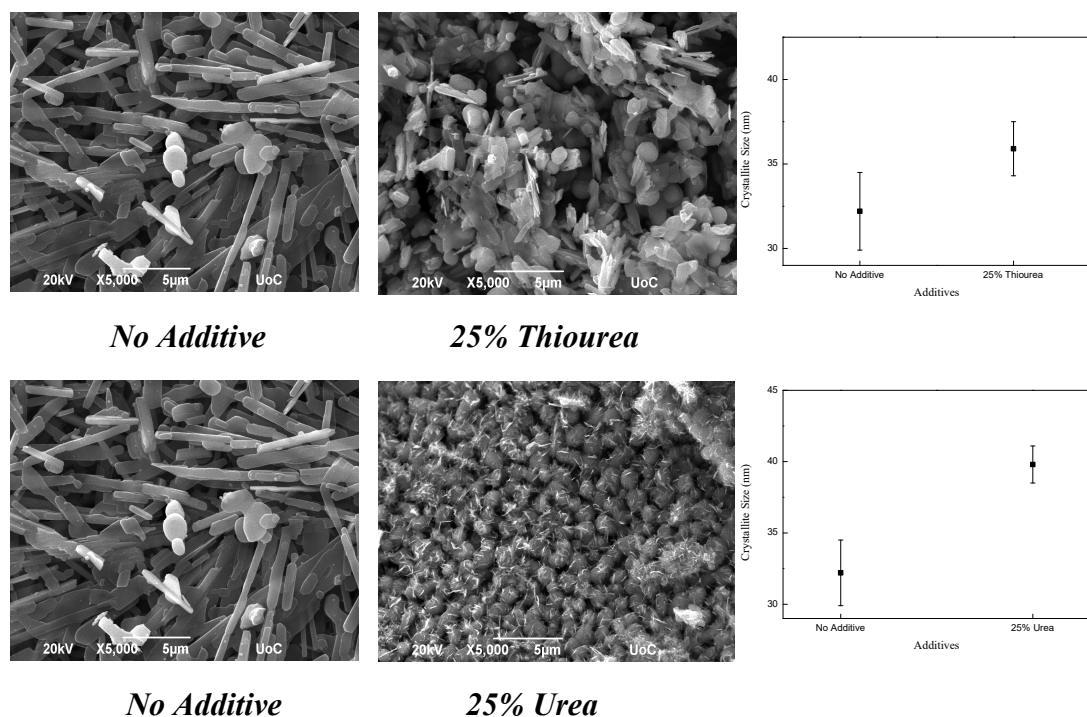
Σχήμα 3.2.13: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO₂ που αναπτύχθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόσθετες ουσίες σε ορισμένη αναλογία (4:1) ως προς τη πηγή βαναδίου (V₂O₅), αριστερά όπως λαμβάνεται μετά την υδροθερμική σύνθεση (as obtained), δεξιά μετά την θερμική απόπτωση στους 700°C (annealed).

Στην παραπάνω Σχ.3.2.13 παρουσιάζονται τα γραφήματα XRD για τα δείγματα που προέκυψαν από την υδροθερμική σύνθεση (αριστερά) καθώς και τα διαγράμματα αυτών μετά την θερμική απόπτωση στους 600°C (δεξιά). Από τη μελέτη του διαγράμματος που αφορά τα δείγματα τα οποία προέκυψαν απ' ευθείας από την υδροθερμική διαδικασία συμπεραίνουμε ότι για το δείγμα στο οποίο περιέχεται θειουρία ταυτοποιείται η μονοκλινής δομή VO₂(B) (JCPDS # 81-2392) και η τετραγωνική δομή VO₂(A) (JCPDS # 42-0876) ενώ για το δείγμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η ουρία ταυτοποιήθηκε επίσης η μονοκλινής δομή VO₂(B). Όσον αναφορά το δείγμα όπου δεν έγινε χρήση πρόσθετης ουσίας ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις VO₂(B) και η ένυδρη ορθορομβική δομή V₃O₇(H₂O) (JCPDS # 85-2401). Έπειτα από την θερμική απόπτωση, για τα δείγματα στα οποία περιέχεται ουρία ή

θειουρία παρατηρείται ο σχηματισμός του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου VO₂(M) (JCPDS # 42-0252). Η κύρια κορυφή για τα δείγματα έχει αυξημένη ένταση ενώ το εύρος της είναι μικρό υποδεικνύοντας τον σχηματισμό θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου υψηλής κρυσταλλικότητας. Ωστόσο, η απουσία πρόσθετης ουσίας επιδρά στα δομικά χαρακτηριστικά του δείγματος καθώς η ένταση της κορυφής στις 2θ=27.8° είναι αμελητέα εν συγκρίσει με τις υπόλοιπες κορυφές που αντιστοιχούν σε άλλες ενώσεις του βαναδίου. Στον Πίν.3.2.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ποσότητες που υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα περίθλασης. Αξιοσημείωτα είναι τα χαμηλά ποσοστά απόδοσης των τελικών προϊόντων ιδιαίτερα για το δείγμα όπου δεν έγινε χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων όπου εκτιμάται στο 1.1%.

| Πίνακας 3.2.9: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), FWHM και απόδοση των δειγμάτων που συνετέθησαν με το σουκινικό οξύ και υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 600°C | | | | |
|--|----------------------|--|--|---------|
| Additives | Crystallite Size(nm) | FWHM _{27,8°} (rad)(10 ⁻³) | Identified Vanadium Oxide | Yield % |
| Thiourea | 35.9 | 4.0 | VO ₂ (M) | 5.2 |
| No-Additive | 32.2 | 4.3 | VO ₂ (M), H _{3.78} V ₆ O ₁₃ | 1.1 |
| Urea | 39.8 | 3.6 | VO ₂ (M) | 6.2 |

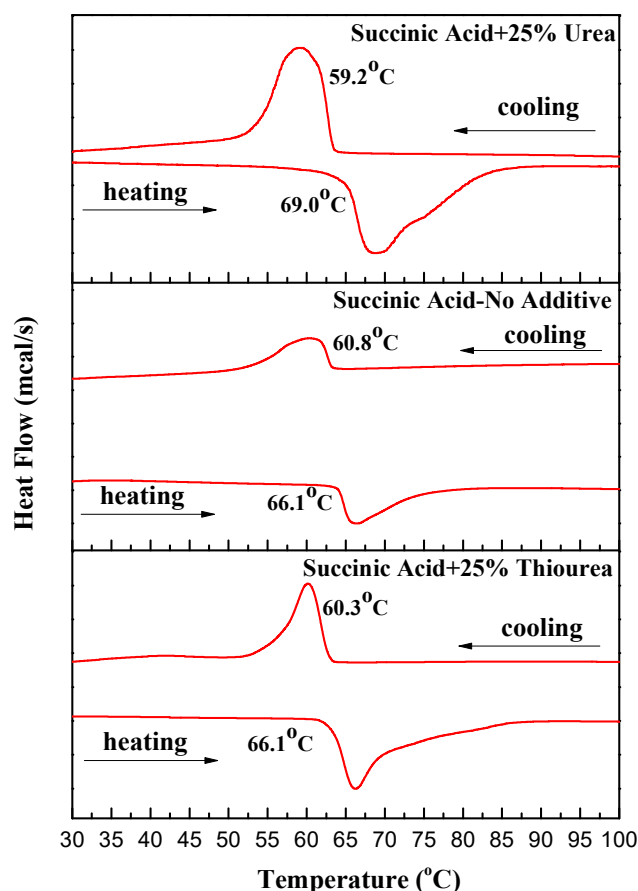
3.2.5.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C-Εικόνες SEM



Σχήμα 3.2.14: Εικόνες SEM σκόνης $\text{VO}_2(\text{M})$, μετά από θερμική ανόπτηση στους 600°C , η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα παρουσία ή μη πρόσθετων ουσιών.

Στο παραπάνω Σχ.3.2.14 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων για τα οποία η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 600°C . Όπως προκύπτει από αυτές απουσία ουρίας ή θειουρίας ο κυρίαρχος σχηματισμός είναι ράβδοι το εύρος των οποίων εκτιμάται στα $0.5\mu\text{m}$ και το μήκος τους περίπου στα $10\mu\text{m}$. Αντίθετα, στο δείγμα όπου προστέθηκε θειουρία, ο επικρατέστερος σχηματισμός είναι αυτός των σφαιρικών σωματιδίων το μέγεθος των οποίων εκτιμάται στα $0.8\mu\text{m}$ ενώ επιπλέον διακρίνονται και νιφάδες (flakes). Όσον αφορά το δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε ουρία, παρατηρείται η ανάπτυξη ομοιόμορφων σφαιρικών σωματιδίων με το μέγεθός τους να εκτιμάται στο $1\mu\text{m}$. Οι μικρο-μορφολογίες αυτές απαρτίζονται από κρυσταλλίτες το μέγεθος των οποίων υπολογίστηκε από τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X. Στο Σχ.3.2.14 παρουσιάζονται διαγράμματα στα οποία παριστάνεται η μεταβολή του μεγέθους του κρυσταλλίτη με τη προσθήκη ή μη πρόσθετης ουσίας. Από τα διαγράμματα αυτά συμπεραίνουμε ότι η παρουσία τόσο της θειουρίας όσο και της ουρίας το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι αυξημένο εν συγκρίσει με δείγμα όπου αυτές οι ουσίες εκλείπουν.

3.2.5.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-600°C-Γράφημα DSC



Σχήμα 3.2.15: DSC καμπύλες σκόνης VO₂(M), μετά από θερμική ανόπτηση στους 600°C, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρουσία ή μη ουρίας και θειουρίας.

Τα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά εξετάστηκαν με την τεχνική DSC, οι καμπύλες των μετρήσεων κατά τον κύκλο θέρμανσης και ψύξης παρουσία ή μη πρόσθετων ουσιών στο αρχικό διάλυμα παρουσιάζονται στο Σχ.3.2.15 Από αυτές υπολογίστηκαν η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης φάσης T_C, το πλάτος υστέρησης ΔT_C, το FWHM και το ύψος των κορυφών. Οι παραπάνω τιμές αναγράφονται στον Πίν.3.2.10 που ακολουθεί. Όπως προκύπτει από τα δεδομένα, όταν εκλείπει από το διάλυμα η ουρία ή η θειουρία οι κορυφές που υποδεικνύουν τη μετάβαση από την ημιαγώγιμη φάση στην μεταλλική ή αντίστροφα είναι διευρυμένες και αρκετά μικρότερου ύψους εν συγκρίσει με εκείνες των δειγμάτων όπου αυτές χρησιμοποιήθηκαν. Από αυτό το γεγονός συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για υλικό χαμηλής κρυσταλλικότητας επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί από το XRD για το εν λόγω δείγμα. Η θερμοκρασία μετάβασης φάσης για το δείγμα όπου δεν προστέθηκε ουρία ή θειουρία, είναι μειωμένη πιθανότατα λόγω της μείωσης του μεγέθους του

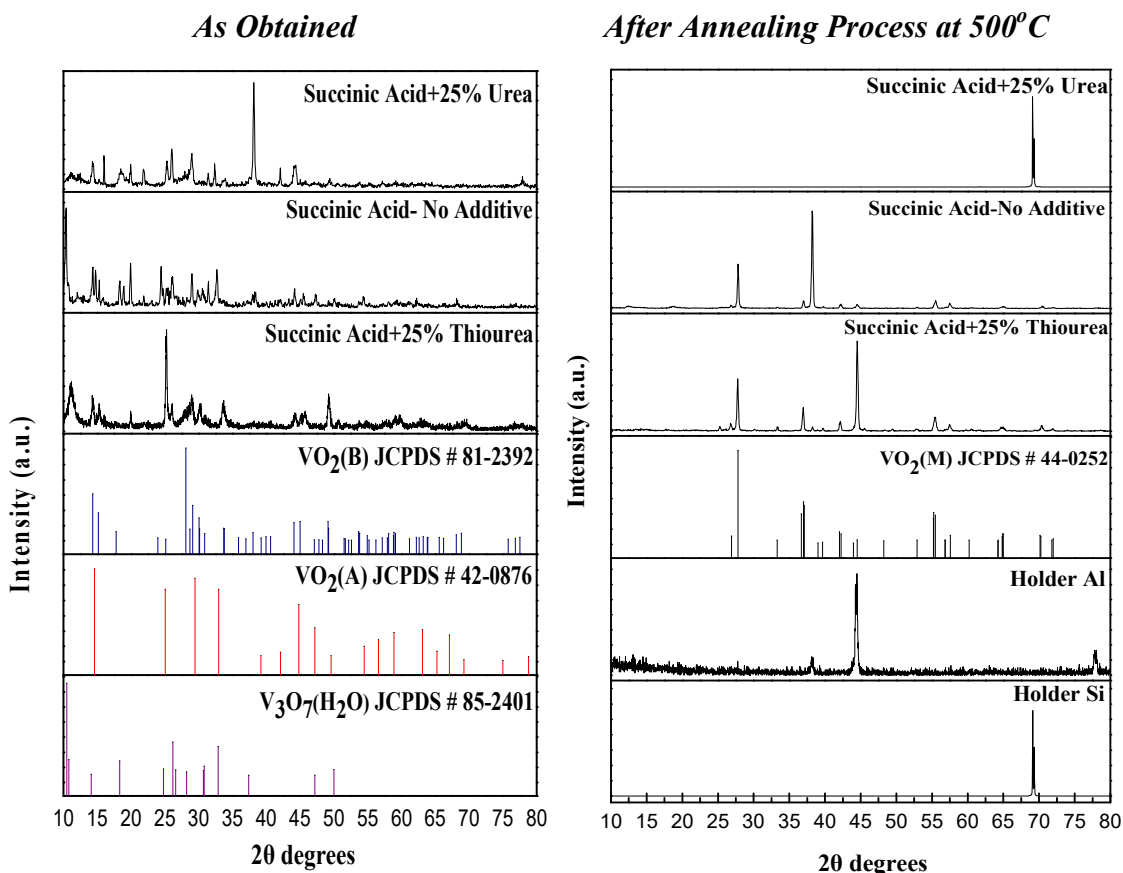
κρυσταλλίτη και τη παρουσία άλλων οξειδίων του βαναδίου πέραν του θερμοχρωμικού που υποβοηθούν τη μετάβαση, όπως έχει αναλυθεί προηγουμένως. Όσον αφορά το πλάτος υστέρησης, φαίνεται πως η προσθήκη της ουρίας και της θειουρίας οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους αυτού.

Πίνακας 3.2.10: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτινών- X , $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και υπέστη θερμική ανόπτηση στους $600^\circ C$.

| Additives | $FWHM_C$ ($^\circ C$) | $FWHM_H$ ($^\circ C$) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27,8}$ (rad)(10^{-3}) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C ($^\circ C$) | T_C ($^\circ C$) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Thiourea | 4.0 | 4.9 | 0.34 | 0.25 | 4.0 | 35.9 | 5.9 | 63.4 | $VO_2(M)$ |
| No Additive | 6.3 | 5.0 | 0.18 | 0.16 | 4.3 | 32.2 | 5.1 | 63.3 | $VO_2(M)$, $H_{3.78}V_6O_{13}$ |
| Urea | 6.9 | 9.9 | 0.5 | 0.37 | 3.6 | 39.8 | 9.8 | 64.1 | $VO_2(M)$ |

3.2.6 Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C

3.2.6.a Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C-Γραφήματα XRD



Σχήμα 3.2.17: Γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης VO₂ που αναπτύχθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόσθετες ουσίες σε ορισμένη αναλογία (4:1) ως προς τη πηγή βαναδίου (V₂O₅), αριστερά όπως λαμβάνεται μετά την υδροθερμική σύνθεση (as obtained), δεξιά μετά την θερμική ανόπτηση στους 700°C (annealed).

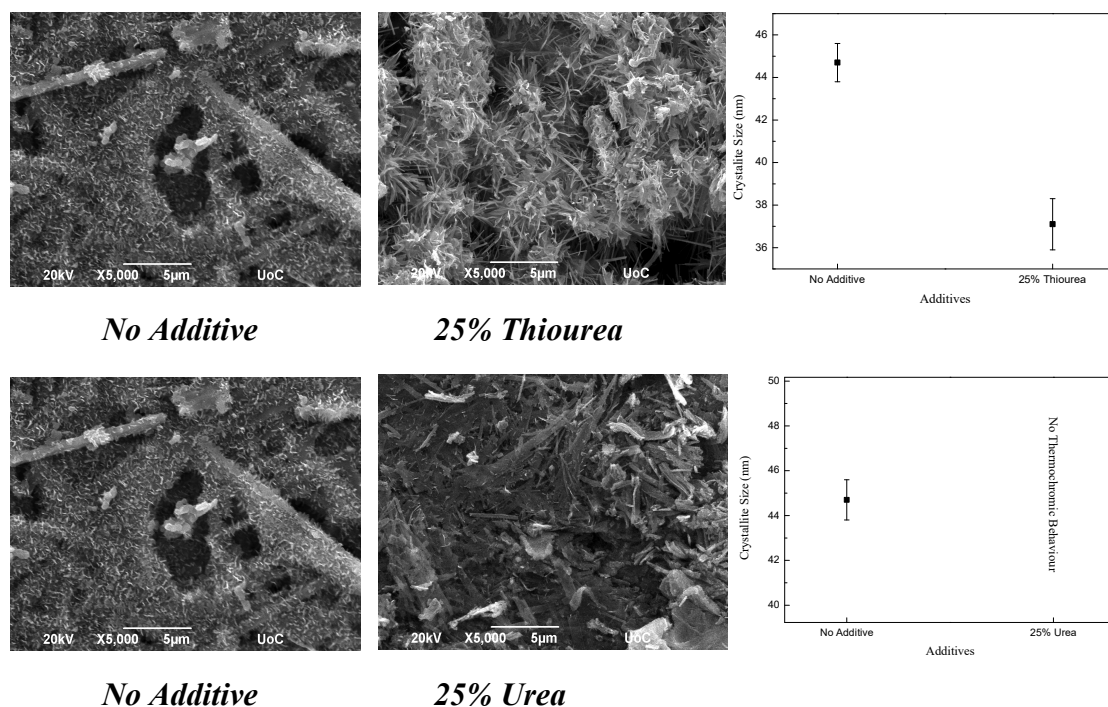
Στην παραπάνω Σχ.3.2.17 παρουσιάζονται τα γραφήματα XRD για τα δείγματα που προέκυψαν από την υδροθερμική σύνθεση (αριστερά) καθώς και τα φάσματα περίθλασης αυτών μετά την θερμική ανόπτηση στους 500°C (δεξιά). Από τη μελέτη του διαγράμματος που αφορά τα δείγματα τα οποία προέκυψαν από την υδροθερμική διαδικασία συμπεραίνουμε ότι για το δείγμα στο οποίο περιέχεται θειουρία ταυτοποιείται η μονοκλινής δομή VO₂(B) (JCPDS # 81-2392) και η τετραγωνική δομή VO₂(A) (JCPDS # 42-0876) ενώ για το δείγμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η ουρία ταυτοποιήθηκε επίσης η μονοκλινής δομής VO₂(B). Όσον αναφορά το δείγμα όπου δεν έγινε χρήση πρόσθετης ουσίας ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις VO₂(B) και η ένυδρη ορθορομβική δομή V₄O₇(H₂O) (JCPDS # 85-2401). Ωστόσο, σε αυτή τη περίπτωση όπου η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 500°C τα

αποτελέσματα διαφέρουν εν συγκρίσει με εκείνα των υψηλότερων θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα για το δείγμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η ουρία ως πρόσθετη ουσία δε παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφών που να αντιστοιχούν σε κάποιο οξείδιο του βαναδίου παρά μόνο η κορυφή στις $2\theta=69.08^\circ$ που αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική κορυφή του δειγματοφορέα πυριτίου (Si). Η ανάπτυξη της χαρακτηριστικής κορυφής στις $2\theta=27.8^\circ$ η οποία υποδεικνύει τον σχηματισμό του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου $\text{VO}_2(\text{M})$ παρατηρείται για το δείγμα όπου έγινε χρήση θειουρίας αλλά και για αυτό όπου εκλείπει ενώ δεν ταυτοποιήθηκε κανένα άλλο οξείδιο του βαναδίου. Για το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια από τις προαναφερθείσες πρόσθετες ουσίες προέκυψε τελικό προϊόν υψηλότερης κρυσταλλικότητας (μειωμένη τιμή FWHM) και μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλίτη όμως η απόδοση της αντίδρασης αμέσως μετά την θερμική ανόπτηση στους 500°C είναι ιδιαίτερα μικρή. Τα παραπάνω δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίν.3.2.11 που ακολουθεί. Στο διάγραμμα περίθλασης ακτινών-X του τελευταίου, παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφής στις $2\theta=38.2^\circ$ περίπου η οποία αντιστοιχεί στο αλουμίνιο (Al) το οποίο περιέχεται στον δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη μέτρηση.

Πίνακας 3.2.11: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), FWHM και απόδοση των δειγμάτων που συνετέθησαν με το **σουκινικό οξύ** και εν συνεχεία υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 500°C

| Additives | Crystallite Size(nm) | FWHM _{27.8°} (rad)(10 ⁻³) | Identified Vanadium Oxide | Yield % |
|-------------|----------------------|--|---------------------------|---------|
| Thiourea | 37.1 | 3.8 | $\text{VO}_2(\text{M})$ | 84.7 |
| No-Additive | 44.7 | 3.2 | $\text{VO}_2(\text{M})$ | 2.7 |
| Urea | - | - | Amorphous | 15.8 |

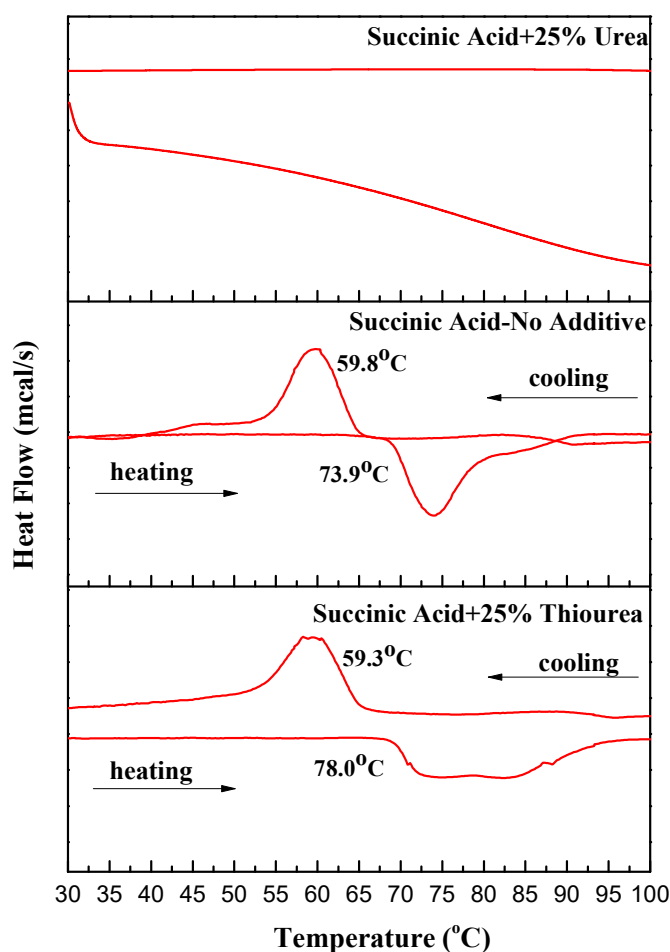
3.2.6.b Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C-Εικόνες SEM



Σχήμα 3.2.14: Εικόνες SEM σκόνης VO₂(M), μετά από θερμική ανόπτηση στους 500°C, η οποία συντέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας Σουκινικό Οξύ ως αναγωγικό παράγοντα παρουσία ή μη πρόσθετων ουσιών.

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό παράγοντα το οξαλικό οξύ τα οποία εν συνεχεία υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση στους 500°C. Όπως προκύπτει από αυτές, η προσθήκη των πρόσθετων αντιδραστηρίων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη περισσότερο ομοιόμορφων δομών καθώς επίσης και μικρότερης κλίμακας. Τα αποτελέσματα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρατηρούνται για το δείγμα όπου έγινε χρήση του αντιδραστηρίου της θειουρίας όπου η προκύπτουσα δομή έχει ακανθώδη όψη. Αντίθετα στο δείγμα όπου τα αντιδραστήρια αυτά εκλείπουν, η μορφολογία του τελικού προϊόντος χαρακτηρίζεται ως συμπαγής καθώς δεν παρατηρείται ο σχηματισμός μικροδομών.

3.2.6.c Επίδραση Πρόσθετων Ουσιών-Σουκινικό Οξύ-500°C-Γράφημα DSC



Σχήμα 3.2.19: DSC καμπύλες σκόνης VO₂(M), μετά από θερμική ανόπτηση στους 500°C, η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρουσία ή μη ουρίας και θειουρίας.

Τα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων εξετάστηκαν με τη τεχνική DSC. Οι καμπύλες κατά τον κύκλο θέρμανσης και ψύξης παρουσία ή απουσία θειουρίας ή ουρίας παρουσιάζονται στο παραπάνω Σχ.3.2.19 Όπως προκύπτει από τη μελέτη αυτού, στο δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε η ουρία δεν παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφής που να υποδεικνύει τη μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς το φάσμα περίθλασης ακτινών-X για το εν λόγω δείγμα υπέδειξε την ανάπτυξη άμορφου υλικού. Αντίθετα, για το δείγμα όπου έγινε χρήση της θειουρίας και που ο σχηματισμός θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου VO₂(M) στέφθηκε με επιτυχία, η θερμοκρασία μετάβασης φάσης εκτιμάται στους 68.7°C ενώ το πλάτος υστέρησης στους 18.7°C. Αναφορικά με το δείγμα όπου δεν έγινε προσθήκη πρόσθετων ουσιών, η ανάπτυξη VO₂(M) ήταν και σε αυτή τη περίπτωση επιτυχής με τη θερμοκρασία μετάβασης από τη μονοκλινή φάση M (ημιαγώγιμη) στη ρουτιλική R (μεταλλική) να υπολογίζεται στους 66.7°C και το

πλάτος υστέρησης στους 14.1°C. Από την τεχνική DSC εξάγονται επίσης συμπεράσματα για τη κρυσταλλικότητα του προς εξέταση δείγματος και τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η μετάβαση φάσης. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλότερες κορυφές αλλά και οι μεγαλύτερες περιοχές κάτω από αυτές υποδηλώνουν τον σχηματισμό υλικού υψηλής κρυσταλλικότητας ενώ το εύρος αυτών το οποίο περιγράφεται από το FWHM μας πληροφορεί για τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η μετάβαση από την ημιαγώγιμη στη μεταλλική φάση ή και αντίστροφα. Μεγαλύτερο εύρος και μικρότερο ύψος συνεπάγονται μια πιο αργή μετάβαση. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίν.3.2.12 για το δείγμα όπου δεν έγινε χρήση πρόσθετης ουσίας οι τιμές FWHM τόσο κατά τον κύκλο θέρμανσης όσο και τον κύκλο ψύξης είναι μικρότερες εν συγκρίσει με το δείγμα όπου είναι παρούσα η θειουρία ενώ τα ύψη των κορυφών μετάβασης έχουν μεγαλύτερες τιμές.

Πίνακας 3.2.10: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτινών-Χ, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και υπέστη θερμική ανόπτηση στους 500°C.

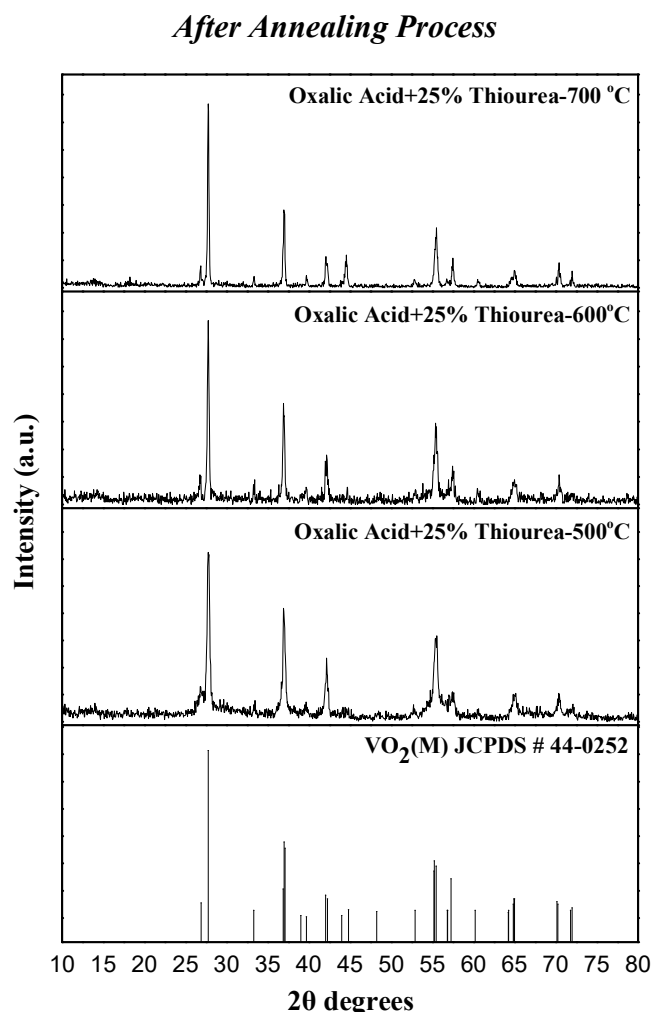
| Additives | $FWHM_C$ (°C) | $FWHM_H$ (°C) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27,8}$ (rad)(10 ⁻³) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C (°C) | T_C (°C) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------|------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------|----------------------|---------------|---------------------------------|
| Thiourea | 7.9 | 18.3 | 0.20 | 0.15 | 3.8 | 37.1 | 18.7 | 68.7 | VO ₂ (M) |
| No Additive | 6.3 | 7.0 | 0.28 | 0.25 | 3.2 | 44.7 | 14.1 | 66.9 | VO ₂ (M) |
| Urea | - | - | - | - | - | - | - | - | Amorphous |

3.3 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης

Στην ενότητα αυτή, διερευνάται η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στα δομικά, μορφολογικά και φυσικά τα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των προς εξέταση δειγμάτων. Συνολικά οι διαφορετικές τιμές στις οποίες πραγματοποιήθηκε η θερμική ανόπτηση (annealing procedure) των δειγμάτων ήταν τρεις, στους 500°C, 600°C και τέλος στους 700°C ενώ οι υπόλοιπες συνθήκες όπως ο χρόνος που διήρκησε η θερμική κατεργασία ή ο τύπος και ο ρυθμός αερίου διατηρήθηκαν σταθερές. Η επιλογή των χαμηλότερων τιμών στις οποίες έλαβε χώρα η θερμική ανόπτηση σχετίζεται με την διερεύνηση αναφορικά με τον επιτυχή σχηματισμό του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου VO₂(M) είτε αμιγούς είτε παρουσία και άλλων οξειδίων. Επιπλέον αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η εύρεση θερμοκρασίας στην οποία παρατηρούνται βέλτιστα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά δηλαδή μειωμένη τιμή κρίσιμης θερμοκρασίας, όπου πραγματοποιούνται οι αλλαγές στη δομή έτσι ώστε η τιμή της να είναι πλησιέστερη σε αυτή της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Επιπροσθέτως σκοπός ήταν και η μείωση στο πλάτος υστέρησης. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα πραγματοποιηθεί σε έξι υποενότητες ανάλογα με τον αναγωγικό παράγοντα και τα πρόσθετα αντιδραστήρια (θειουρία, ουρία) που χρησιμοποιήθηκαν για τις διαφορετικές θερμοκρασίας ανόπτησης.

3.3.1 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία

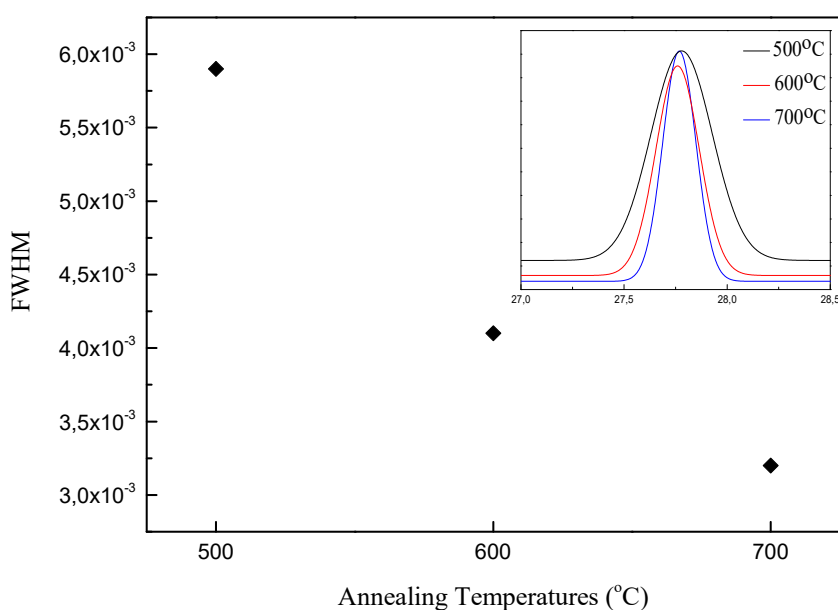
3.3.1.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα XRD



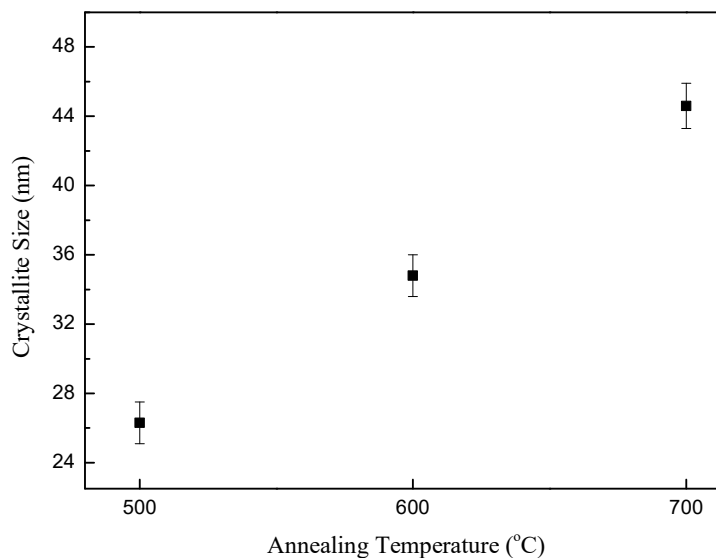
Σχήμα 3.3.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που συνετέθησαν με το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και το πρόσθετο αντιδραστήριο της θειουρίας και ακολούθως υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 500, 600 και 700°C.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου όπου το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του V_2O_5 σε VO_2 ενώ στο αρχικό διάλυμα προστέθηκε και το αντιδραστήριο της θειουρίας. Έπειτα από την υδροθερμική σύνθεση τα δείγματα κατεργάστηκαν περαιτέρω θερμικά προκειμένου να ληφθεί η μονοκλινής φάση. Η διαφοροποίηση των δειγμάτων έγκειται στη διαφορετική θερμοκρασία όπου έλαβε χώρα η θερμική ανόπτηση. Η μελέτη των παραπάνω δεδομένων υπέδειξε τον σχηματισμό του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου $VO_2(M)$ (JCPDS # 44-0252) ενώ δεν ταυτοποιήθηκε κάποια άλλη πρόδρομη ένωση

του εν λόγω στοιχείου. Ωστόσο, με τη μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης η κύρια κορυφή στις $2\theta=27.8^\circ$ παρουσιάζεται με μειωμένη ένταση και πιο διευρυμένη. Από την μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος του κρυσταλλίτη για την κύρια κορυφή στις ($2\theta=27.8^\circ$) κάνοντας χρήση της εξίσωσης Scherrer καθώς και το εύρος των κορυφών το οποίο αντιπροσωπεύεται από το FWHM (πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο μιας κατανομής). Το τελευταίο αποτελεί ένδειξη της κρυσταλλικότητας του προς εξέταση δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, μικρή τιμή του FWHM υποδεικνύει τον σχηματισμό υλικού υψηλής κρυσταλλικότητας. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον Πίν.3.3.1 που ακολουθεί. Όπως προκύπτει από το γράφημα του Σχ.3.3.2, το εύρος των καμπυλών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης συμπεραίνοντας πως στις υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η ανάπτυξη υλικού υψηλότερης κρυσταλλικότητας.



Σχήμα 3.3.2: Μεταβολή της κρυσταλλικότητας του δείγματος που συνετέθη με οξαλικό οξύ και θειουρία συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης.



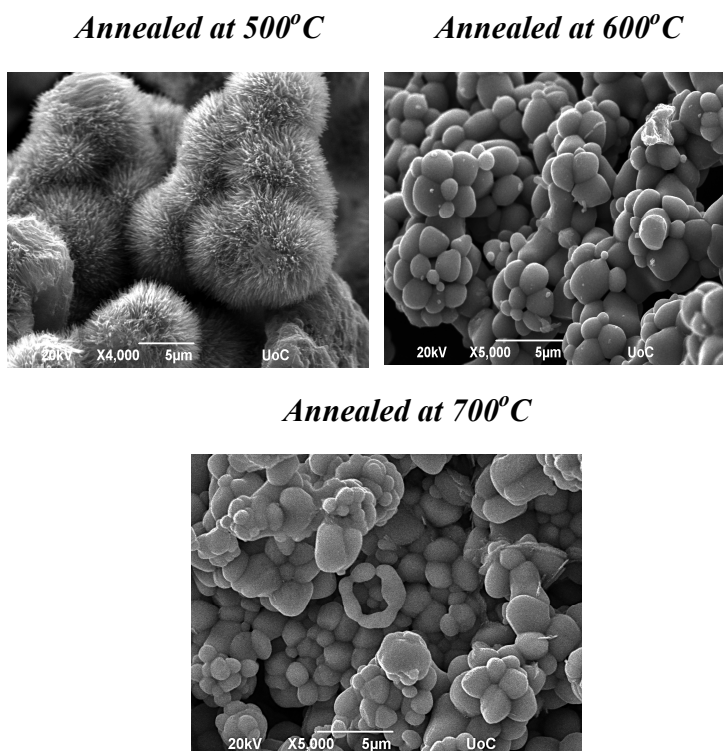
Σχήμα 3.3.3: Συσχέτιση μεγέθους του κρυσταλλίτη του δείγματος που συνετέθη με οξαλικό οξύ και θειουρία με τη θερμοκρασία ανόπτησης.

Από τη μελέτη του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο πείραμα αυτό είναι ενδόθερμες καθώς προσφέρεται ενέργεια υπό μορφή θερμότητας. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνεται και το ποσό ενέργειας που παρέχεται στο σύστημα. Τα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας ευνοούν την κρυστάλλωση. Με τον όρο κρυστάλλωση αναφερόμαστε στη διαδικασία σχηματισμού στερεού όπου τα άτομα ή τα μόρια του υλικού οργανώνονται σε μια δομή. Η διεργασία της κρυστάλλωσης διακρίνεται σε δύο στάδια την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η απόσταση μεταξύ των μορίων του υλικού είναι μεγαλύτερη, γεγονός που επιτρέπει στους κρυστάλλους να σχηματίζουν μεγαλύτερα και πιο ευδιάκριτα σχήματα με πιο ομοιόμορφο ρυθμό από ότι συμβαίνει σε ψυχρότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.3.1: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), $FWHM$ και κρυσταλλική δομή των τριών δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το **οξαλικό οξύ** ως αναγωγικό παράγοντα, **θειουρία** και υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους **500°C, 600°C και 700°C** αντίστοιχα.

| Annealing Temperature (°C) | Crystallite Size(nm) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------------------|----------------------|--|---------------------------|
| 500 | 23.5 | 6.0 | VO ₂ (M) |
| 600 | 33.2 | 4.3 | VO ₂ (M) |
| 700 | 46.2 | 3.0 | VO ₂ (M) |

3.3.1.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτωσης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία-Εικόνες SEM

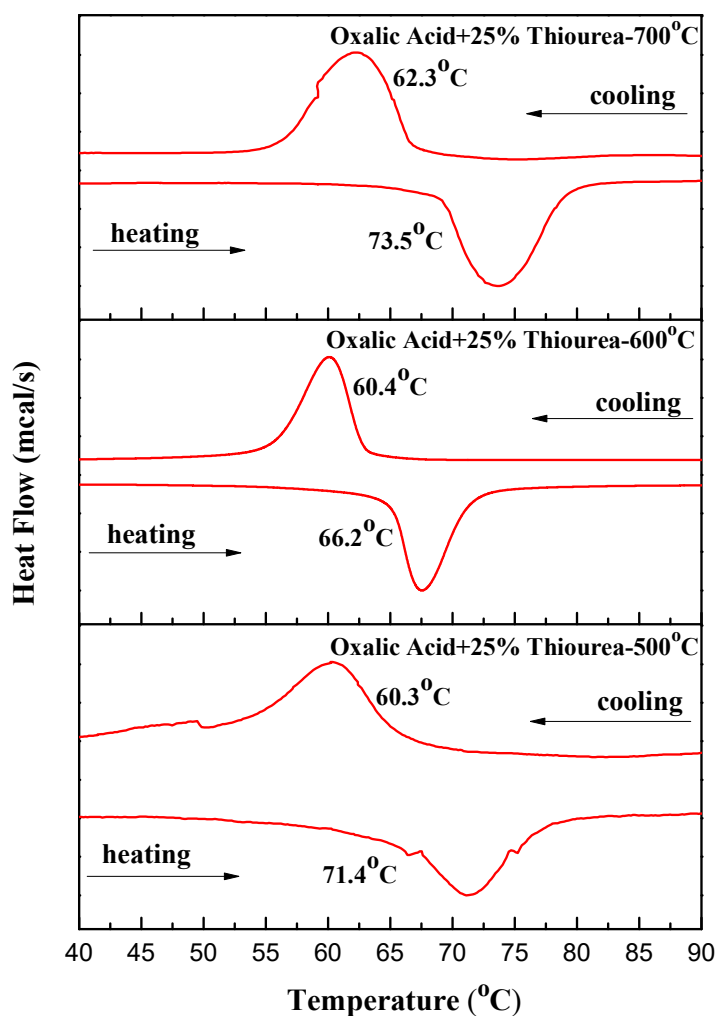


Σχήμα 3.3.4: Εικόνες SEM τριών δειγμάτων τα οποία συνετέθησαν με τη μέθοδο της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την θειουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Η θερμική ανόπτωση των τριών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες 500°C, 600°C και 700°C, αντίστοιχα.

Στο παραπάνω Σχ. 3.3.4 απεικονίζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων για τα οποία το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας ενώ επιπλέον το αντιδραστήριο της θειουρίας χρησιμοποιήθηκε στο αρχικό διάλυμα. Το κάθε δείγμα υπεβλήθη σε θερμική ανόπτωση σε διαφορετική θερμοκρασία, στους 500, 600 και 700°C υπό σταθερή ροή αερίου N₂ για 2 ώρες. Η επίδραση της θερμοκρασίας όπου έλαβε χώρα η θερμική ανόπτωση είναι σαφής στη μορφολογία των δειγμάτων καθώς για το δείγμα όπου υπεβλήθη σε θερμική ανόπτωση στους 500°C ο κύριος σχηματισμός είναι αυτός των σφαιρικών σωματιδίων τα οποία αποτελούνται από νάνο-τριχίδια το μέγεθος των οποίων εκτιμάται στα 7μm. Στην περίπτωση των υψηλότερων θερμοκρασιών οι δομές είναι συμπαγής σφαιρικές και διατάσσονται σε συσσωματώματα σχηματίζοντας μια όψη λουλουδιού ενώ τόσο στους 600°C όσο και στους 700°C το μέγεθος των σφαιριδίων είναι αρκετά μικρότερο συγκεκριμένα περίπου 1.0-1.5μm. Οι σφαιρικές αυτές δομές αποτελούνται από κρυσταλλίτες το

μέγεθος των οποίων έχει προσδιοριστεί μέσα από τη τεχνική περίθλασης ακτίνων-X από όπου προέκυψε ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την ανάπτυξη του κρυσταλλίτη καθώς προσφέρεται περισσότερη ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο σύστημα.

3.3.1.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα DSC



Σχήμα 3.3.5: Καμπύλες DSC σκόνης VO₂ η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και τη θειουρία ως αντιδραστήριο, ενώ η θερμική ανόπτηση που ακολούθησε έλαβε χώρα στους 500°C, 600°C και 700°C.

Στο Σχ.3.3.5 απεικονίζονται τα γραφήματα DSC, τόσο κατά τον κύκλο θέρμανσης όσο και τον κύκλο ψύξης, σκόνης VO₂ η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Κατά τη σύνθεση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το οξαλικό οξύ για την

αναγωγή του V_2O_5 σε VO_2 καθώς επίσης και το αντιδραστήριο της θειουρίας. Όπως έχει περιγραφεί στις παραπάνω ενότητες, η χρήση της θειουρίας έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ομοιόμορφων μικροδομών ενώ οδηγεί στην ανάπτυξη αμιγούς θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου $VO_2(M)$. Στη συνέχεια, τα δείγματα υποβλήθηκαν στη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης με τη θερμοκρασία να είναι διαφορετική για κάθε δείγμα και συγκεκριμένα στους 500°C , 600°C και 700°C . Σε αυτή την ενότητα περιγράφεται η επίδραση των διαφορετικών θερμοκρασιών στα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Από τα δεδομένα του Πίν.3.3.2, παρατηρούμε ότι για το δείγμα που η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 600°C προκύπτουν τα βέλτιστα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά εν συγκρίσει με τα δείγματα που κατεργάστηκαν θερμικά στους 500°C και 700°C . Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία μετάβασης φάσης για τον εν λόγω δείγμα υπολογίζεται στους 63.9°C που είναι σαφώς μικρότερη από εκείνες των δειγμάτων που θερμάνθηκαν στους 500 και 700°C . Γεγονός που είναι ιδιαίτερα σημαντικό όσον αφορά την πρακτική εφαρμογή του υλικού καθώς η χαμηλότερη τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης φάσης σηματοδοτεί μικρότερη τιμή της απαιτούμενης ενέργειας προκειμένου να λάβει χώρα το φαινόμενο του θερμοχρωμισμού. Επιπλέον, το πλάτος υστέρησης είναι σαφώς μικρότερο για το εν λόγω δείγμα 6.7°C . Αντίθετα, για τις θερμοκρασίες ανόπτησης στους 500°C και 700°C η τιμή του πλάτους υστέρησης ανέρχεται στους 11°C . Η απόκλιση στις τιμές του πλάτους υστέρησης, μεταξύ των τριών δειγμάτων για τα οποία η θερμική κατεργασία έλαβε χώρα σε διαφορετική θερμοκρασία, σχετίζεται κυρίως την μειωμένη τιμή θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο θέρμανσης (T_2) για το δείγμα των 600°C , ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο ψύξης (T_1) δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, για τη θερμοκρασία ανόπτησης στους 600°C η T_2 υπολογίζεται στους 66.2°C ενώ για τις θερμοκρασίες ανόπτησης στους 500°C και 700°C η τιμή της T_2 εκτιμάται στους 71.4°C και 73.5°C , αντίστοιχα. Η μικρή τιμή της θερμοκρασίας T_2 αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό του υλικού όσον αναφορά τη πρακτική του εφαρμογή κατά τους θερινούς μήνες, καθώς η έναρξη του φαινομένου του θερμοχρωμισμού συντελείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την ανάκλαση της IR ακτινοβολίας και άρα την αποτροπή αύξησης της θερμοκρασίας του εσωτερικού χώρου. Οι μετρήσεις FWHM των καμπυλών DSC υποδεικνύει τον ρυθμό με τον οποίο συντελείται η μετάβαση από την ημιαγώγιμη φάση (μονοκλινή) στην μεταλλική (ρουτιλική) ή και αντίστροφα. Για το δείγμα όπου η θερμική ανόπτηση

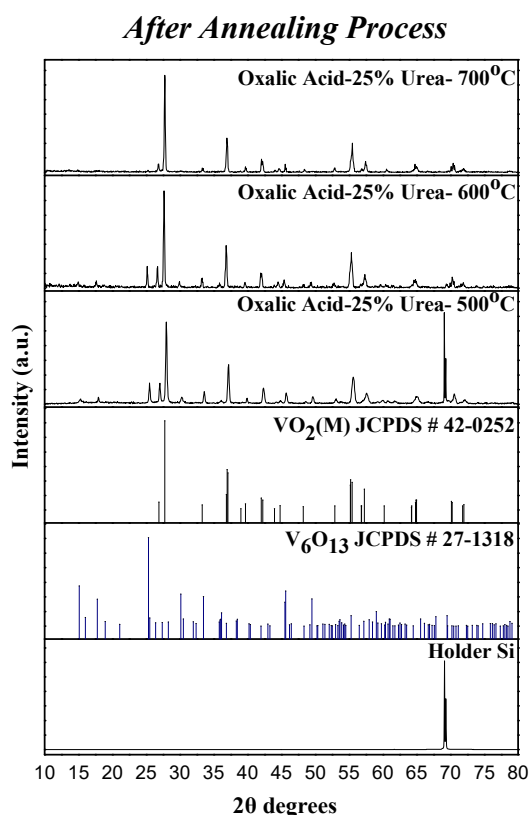
πραγματοποιήθηκε στους 600°C, οι τιμές FWHM κατά την ψύξη και θέρμανση είναι αισθητά μειωμένες υποδηλώνοντας την πιο άμεση πραγματοποίηση του φαινομένου. Τέλος, από τα δεδομένα των καμπυλών DSC εξάγονται συμπεράσματα για τη κρυσταλλικότητα των προς εξέταση δειγμάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εκτιμώντας το ύψος των κορυφών εφαρμόζοντας γκαουσιανή (Gaussian) προσαρμογή για τις κορυφές αυτές. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι το δείγμα με την υψηλότερη κρυσταλλικότητα είναι αυτό όπου επεξεργάστηκε στους 700°C καθώς τα ύψη των κορυφών που αντιπροσωπεύουν τη ροή θερμότητας είναι υψηλότερες καθώς επίσης και οι περιοχές κάτω από τις κορυφές για το εν λόγω δείγμα είναι μεγαλύτερες. Αντίθετα, για το δείγμα που κατεργάστηκε θερμικά στους 500°C οι τιμές ροής θερμότητας είναι σαφώς μικρότερες όπως και οι περιοχές κάτω από τις κορυφές που υποδεικνύουν τη μετάβαση φάσης του υλικού. Επιπλέον προκύπτει πως η κρυσταλλικότητα μειώνεται γραμμικά με την μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη τεχνική περίθλασης ακτίνων-X.

Πίνακας 3.3.2: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη υδροθερμικά με το οξζαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και θειουρία ως πρόσθετη ουσία και υπέστη θερμική ανόπτηση στους 500°C, 600°C και 700°C.

| Annealing Temperature (°C) | $FWHM_C$ (°C) | $FWHM_H$ (°C) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10 ⁻³) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C (°C) | T_C (°C) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------------------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|--|----------------------|-------------------|-------------|---------------------------|
| 700 | 6.30 | 5.73 | 0.47 | 0.47 | 3.0 | 46.2 | 11.2 | 67.8 | VO ₂ (M) |
| 600 | 4.1 | 4.2 | 0.42 | 0.42 | 4.3 | 33.2 | 6.7 | 63.9 | VO ₂ (M) |
| 500 | 8.10 | 6.88 | 0.3 | 0.3 | 6.0 | 23.5 | 10.9 | 65.9 | VO ₂ (M) |

3.3.2 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία

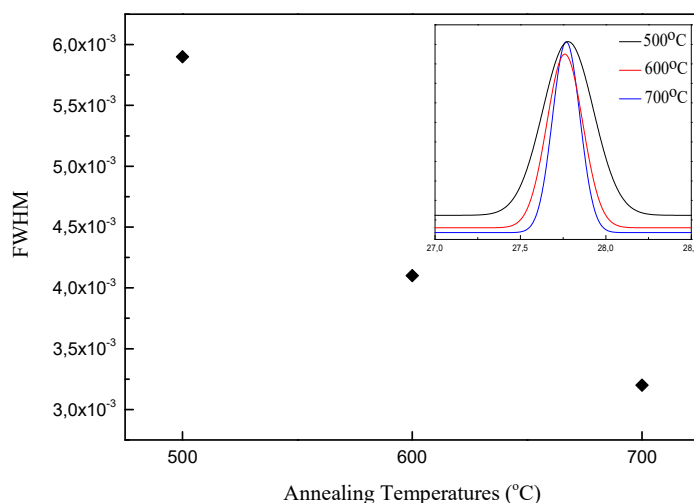
3.3.2.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα XRD



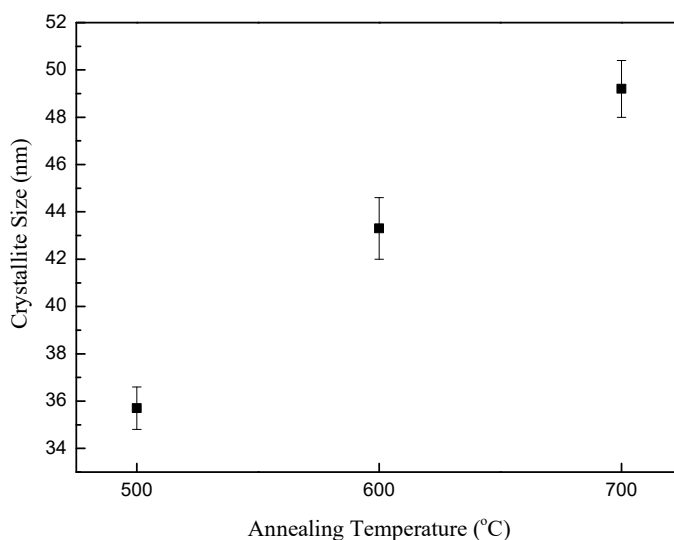
Σχήμα 3.3.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με αναγωγικό μέσο το οξαλικό οξύ και πρόσθετο αντιδραστήριο την ουρία και ακολούθως υπεβλήθησαν σε θερμική ανόπτηση στους 500°C, 600°C και 700°C.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.6 παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X για τα δείγματα που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ για την αναγωγή του V₂O₅ σε VO₂(M) ενώ στο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε και το αντιδραστήριο της ουρίας. Το κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση για διαφορετική θερμοκρασία, συγκεκριμένα στους 500°C 600°C και 700°C. Από τη μελέτη του παραπάνω διαγράμματος συμπεραίνουμε ότι ο σχηματισμός του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου VO₂(M) (JCPDS # 42-0252) ήταν επιτυχής για κάθε θερμοκρασία. Ωστόσο, η κύρια κορυφή η οποία εντοπίζεται στις 2θ=27.8° εμφανίζει διαφοροποιήσεις για τις διάφορες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα όσο μειώνεται η θερμοκρασία ανόπτησης παρατηρείται σταδιακή μείωση στην έντασή της καθώς επίσης και αύξηση του εύρους τους (FWHM) συμπεραίνοντας πως η μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης επιφέρει μείωση στη κρυσταλλικότητα του υλικού. Επιπλέον, για το δείγμα όπου επεξεργάστηκε θερμικά στους 600°C η κύρια κορυφή είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά ενώ ακόμη

ταυτοποιήθηκε η επίσης μονοκλινής ένωση V_6O_{13} (JCPDS # 27-1318) όπως και για το δείγμα που υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση στους 500°C συμπεραίνοντας την μη πλήρη αναγωγή του βαναδίου από V^{5+} σε V^{4+} . Η ύπαρξη των επιπλέον αυτών κορυφών συνδέεται με την διεύρυνση της κύριας κορυφής στις 27.8° . Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 3.3.7: Μεταβολή της κρυσταλλικότητας για το δείγμα που συνετέθη με οξαλικό οξύ και ουρία συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης.



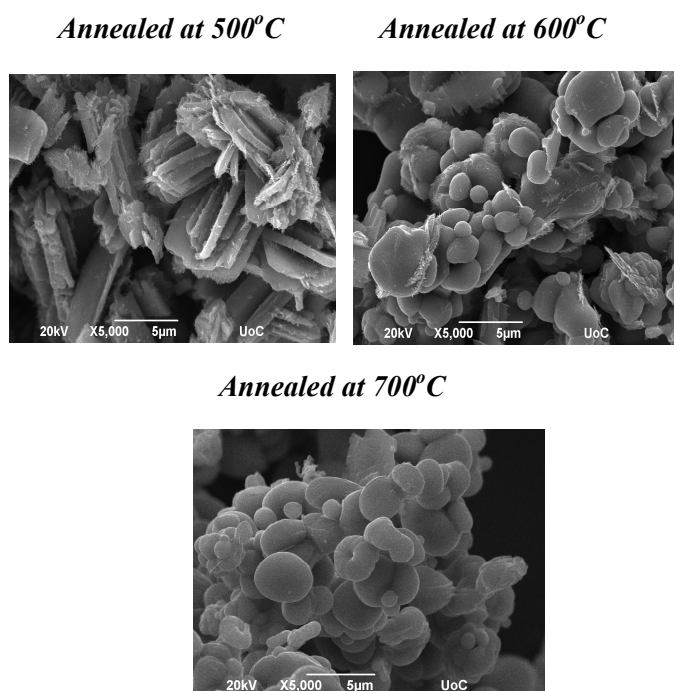
Σχήμα 3.3.8: Συσχέτιση μεγέθους του κρυσταλλίτη για το δείγμα που συνετέθη με το οξαλικό οξύ και ουρία με τη θερμοκρασίας ανόπτησης.

Από τη μελέτη του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνεται και το ποσό ενέργειας, υπό μορφή θερμότητας, που παρέχεται στο σύστημα. Όπως έχει αναφερθεί, τα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας ευνοούν την ανάπτυξη του κρυστάλλου. Η μείωση στο μέγεθος του κρυσταλλίτη στις

χαμηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης μπορεί ακόμη να εξηγηθεί με την ανάπτυξη επιπλέον φάσεων. Ο σχηματισμός μεικτών οξειδίων στα δείγματα αυτά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας των ορίων κόκκων παρέχοντας μεγαλύτερο αριθμό ατελειών που με τη σειρά τους επιφέρουν μείωση στο μέγεθος του κρυσταλλίτη. Τα δεδομένα που αφορούν το μέγεθος του κρυσταλλίτη και τη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων αναγράφονται στον Πίν.3.3.3 που ακολουθεί.

| Πίνακας 3.3.3: Μέγεθος κρυσταλλίτη (<i>D</i>), <i>FWHM</i> και κρυσταλλική δομή των τριών δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα, ουρία και ακολούθως υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 500°C, 600°C και 700°C , αντίστοιχα. | | | |
|---|------------------------------|--|---|
| Annealing Temperature (°C) | Crystallite Size (nm) | FWHM_{27.8°} (rad)(10⁻³) | Identified Vanadium Oxide |
| 500 | 35.7 | 4.0 | VO ₂ (M), V ₆ O ₁₃ |
| 600 | 44.8 | 3.2 | VO ₂ (M), V ₆ O ₁₃ |
| 700 | 49.5 | 2.8 | VO ₂ (M) |

3.3.2.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία-Εικόνες SEM

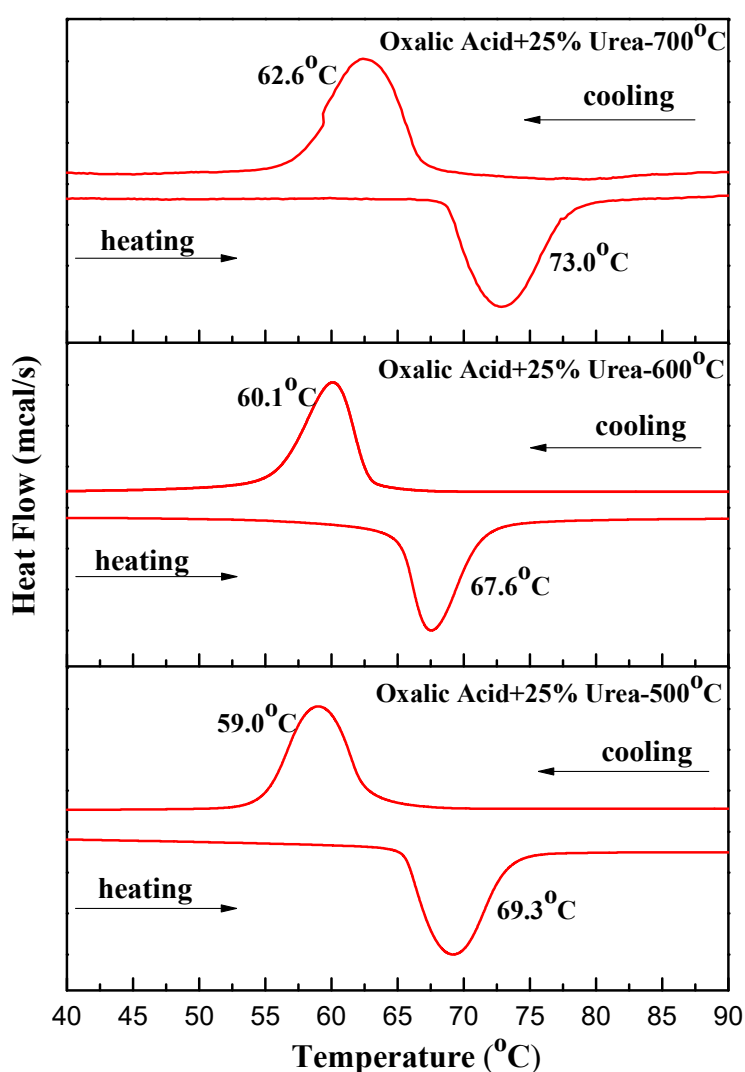


Σχήμα 3.3.9: Εικόνες SEM των δειγμάτων όπου συντέθηκαν με την μέθοδο της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την ουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες 500°C, 600°C και 700°C.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.9 απεικονίζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων για τα οποία το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας ενώ επιπλέον το αντιδραστήριο της ουρίας χρησιμοποιήθηκε στο αρχικό διάλυμα. Το κάθε δείγμα κατεργάστηκε θερμικά σε διαφορετική θερμοκρασία, στους 500, 600 και 700°C υπό σταθερή ροή αερίου N₂ για 2 ώρες. Η επίδραση της θερμοκρασίας όπου έλαβε χώρα η θερμική ανόπτηση είναι σαφής στη μορφολογία των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, για το δείγμα όπου επεξεργάστηκε στους 500°C η παρατηρούμενη μορφολογία είναι η αστεροειδής (star-like) με τη διάμετρο των προκυπτόντων δομών να υπολογίζεται στα 2.5μm και το μήκος τους περίπου στα 5μm. Αντίθετα για τα δείγματα όπου η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 600°C και 700°C παρατηρείται ο σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, στους 600°C εκτός από τις σφαιρικές δομές το μέγεθος των οποίων εκτιμάται στα 1μm παρατηρούνται και πιο πεπλατυσμένες δομές οι οποίες πιθανόν οφείλονται στο μίγμα φάσεων VO₂(M) και V₆O₁₃ ενώ για το δείγμα όπου επεξεργάστηκε θερμικά στους 700°C και

ταυτοποιήθηκε η ανάπτυξη αμιγούς διοξειδίου του βαναδίου $\text{VO}_2(\text{M})$ ο κυρίαρχος σχηματισμός είναι αυτός των σφαιρικών σωματιδίων μέσου μεγέθους $2.5\mu\text{m}$. Οι μικροδομές αποτελούνται από κρυσταλλίτες το μέγεθος των οποίων έχει προσδιοριστεί μέσα από τη τεχνική περίθλασης ακτινών-X από όπου προέκυψε ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την ανάπτυξη του κρυσταλλίτη καθώς προσφέρεται περισσότερη ενέργεια (θερμότητα) στο σύστημα.

3.3.2.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα DSC



Σχήμα 3.3.10: Καμπύλες DSC σκόνης VO_2 η οποία συντετέθη μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και τη θειουρία ως αντιδραστήριο, ενώ η θερμική ανόπτηση που ακολούθησε έλαβε χώρα στους 500 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$ και 700 $^{\circ}\text{C}$.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.10 παρουσιάζονται τα γραφήματα DSC των δειγμάτων που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου στα οποία το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας και η ουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Τα δείγματα διαφοροποιούνται ως προς την θερμοκρασία όπου έλαβε χώρα η θερμική ανόπτηση. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η επίδραση της θερμικής ανόπτησης στα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Από τα δεδομένα του Πίν.3.3.4 που ακολουθεί παρατηρείται πως και σε αυτή τη περίπτωση το υλικό με τη βέλτιστη θερμοχρωμική συμπεριφορά είναι αυτό όπου υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση στους 600°C. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία μετάβασης για το εν λόγω δείγμα εκτιμάται στους 63.9 °C που είναι μειωμένη εν συγκρίσει με τα δείγματα όπου επεξεργάστηκαν στους 500°C και 700°C όπου οι τιμές ανέρχονται στους 64.2°C και 67.8°C αντίστοιχα. Επιπλέον, το πλάτος υστέρησης για το δείγμα που υπεβλήθη σε θερμική ανόπτηση στους 600°C υπολογίζεται στους 7.5°C ενώ για τις άλλες τιμές θερμοκρασιών εκτιμάται περίπου στους 10.0°C. Η απόκλιση στις τιμές του πλάτους υστέρησης, μεταξύ των τριών δειγμάτων για τα οποία η θερμική κατεργασία έλαβε χώρα σε διαφορετική θερμοκρασία, σχετίζεται κυρίως με την σαφώς μειωμένη τιμή θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο θέρμανσης (T_2) για το δείγμα των 600°C, ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο ψύξης (T_1) δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, για τη θερμοκρασία ανόπτησης στους 600°C η T_2 υπολογίζεται στους 67.6°C ενώ για τις θερμοκρασίες ανόπτησης στους 500°C και 700°C η τιμή της T_2 εκτιμάται στους 69.3°C και 73.0°C, αντίστοιχα. Η μικρή τιμή της θερμοκρασίας T_2 αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό του υλικού όσον αναφορά τη πρακτική του εφαρμογή κατά τους θερινούς μήνες, καθώς η έναρξη του φαινομένου του θερμοχρωμισμού συντελείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την ανάκλαση της IR ακτινοβολίας και άρα την αποτροπή αύξησης της θερμοκρασίας του εσωτερικού χώρου. Οι τιμές FWHM τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και τον κύκλο ψύξης υποδηλώνουν τον ρυθμό με τον οποίο συντελείται η μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή ή και αντίστροφα. Οι μικρότερες τιμές αυτής της ποσότητας υποδηλώνουν την πιο άμεση μετάβαση του υλικού. Στους 600°C οι τιμές FWHM είναι μειωμένες εν συγκρίσει με αυτές των 500°C και 700°C. Τέλος από τα δεδομένα των καμπυλών DSC εξάγονται συμπεράσματα για τη κρυσταλλικότητα των προς εξέταση δειγμάτων. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι το δείγμα με την υψηλότερη κρυσταλλικότητα είναι αυτό όπου επεξεργάστηκε στους 700°C καθώς τα

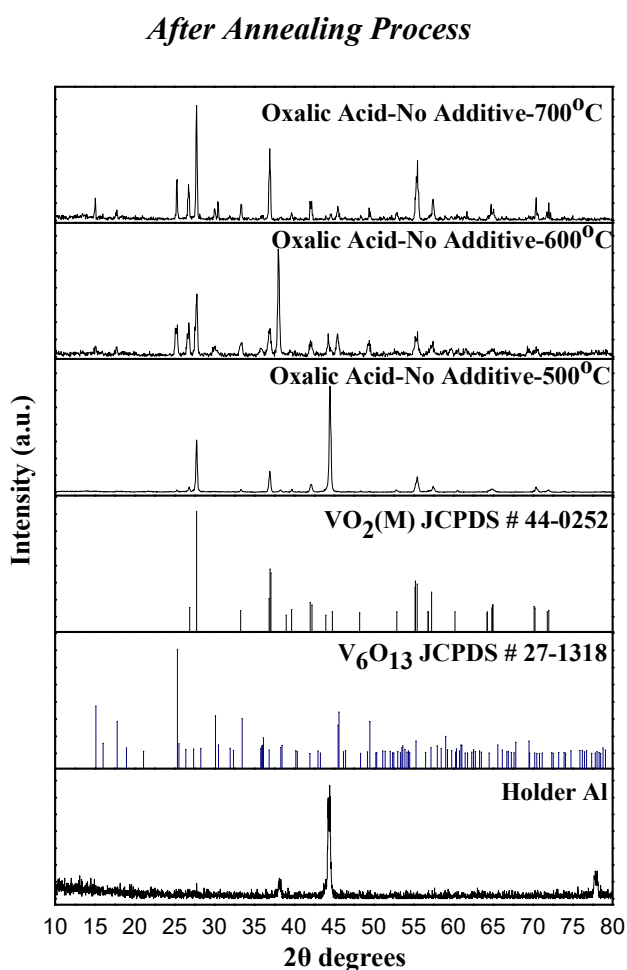
ύψη των κορυφών που αντιπροσωπεύουν τη ροή θερμότητας είναι υψηλότερες καθώς επίσης και οι περιοχές κάτω από τις κορυφές για το εν λόγω δείγμα είναι μεγαλύτερες. Αντίθετα, για το δείγμα όπου επεξεργάστηκε θερμικά στους 500°C οι τιμές ροής θερμότητας είναι σαφώς μικρότερες όπως και οι περιοχές κάτω από τις κορυφές που υποδεικνύουν τη μετάβαση φάσης του υλικού. Επιπλέον προκύπτει πως η κρυσταλλικότητα μειώνεται με την μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη τεχνική περίθλασης ακτίνων-X.

Πίνακας 3.3.4: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συντετέθη με το **οξαλικό οξύ** ως αναγωγικό παράγοντα και **ουρία** ως πρόσθετη ουσία και υπέστη θερμική ανόπτηση στους **500°C**, **600°C** και **700°C**.

| Annealing Temperature (°C) | $FWHM_C$ (°C) | $FWHM_H$ (°C) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10 ⁻³) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C (°C) | T_C (°C) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------------------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|--|----------------------|-------------------|-------------|---|
| 700 | 5.6 | 5.5 | 0.49 | 0.45 | 2.8 | 49.5 | 10.6 | 67.8 | VO ₂ (M) |
| 600 | 4.0 | 4.2 | 0.43 | 0.41 | 3.2 | 44.7 | 7.5 | 63.9 | VO ₂ (M),V ₆ O ₁₃ |
| 500 | 4.8 | 4.8 | 0.35 | 0.36 | 4.0 | 35.9 | 10.1 | 64.2 | VO ₂ (M), V ₆ O ₁₃ |

3.3.3 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ

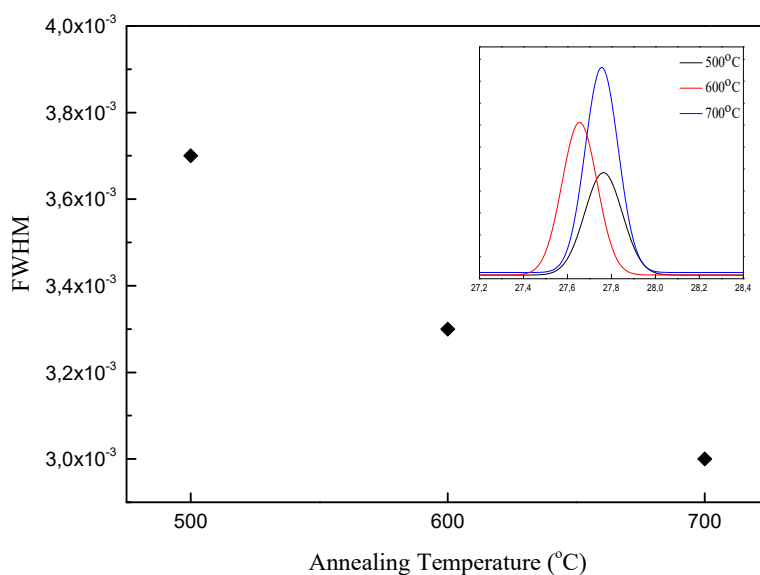
3.3.3.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ-Γραφήματα XRD



Σχήμα 3.3.11: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα για τα οποία η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 500°C, 600°C και 700°C.

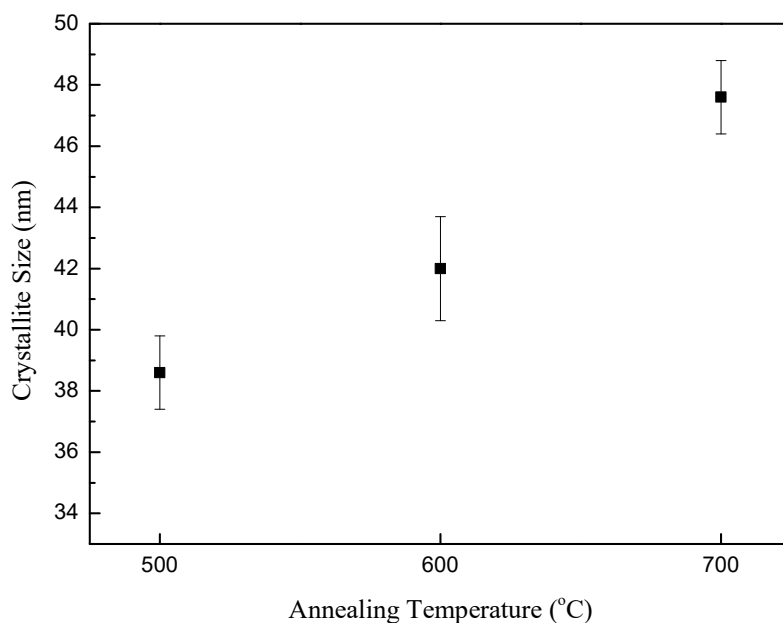
Στο παραπάνω Σχ.3.3.11 παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X για τα δείγματα όπου συνετέθησαν με την υδροθερμική μέθοδο για τα οποία το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας ενώ δεν προστέθηκε κάποιο πρόσθετο αντιδραστήριο όπως η ουρία ή η θειουρία. Κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση για διαφορετική θερμοκρασία, στους 500°C 600°C 700°C. Η μελέτη των δεδομένων αυτών υποδεικνύει τον επιτυχή σχηματισμό του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου για κάθε θερμοκρασία ανόπτησης ενώ για τα δείγματα όπου επεξεργάστηκαν στους 600°C και 700°C ταυτοποιήθηκε επιπλέον η ένωση V_6O_{13} (JCPDS # 27-1318). Επιπλέον, για το δείγμα όπου η θερμική ανόπτηση

πραγματοποιήθηκε στους 600°C παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφής αυξημένης έντασης στις 38.2° η οποία αντιστοιχεί στο στοιχείο του Al το οποίο περιέχεται στον δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη μέτρηση των δειγμάτων.



Σχήμα 3.3.12: Μεταβολή της κρυσταλλικότητας του δείγματος το οποίο συνετέθη με το οξαλικό οξύ απουσία πρόσθετου αντιδραστηρίου συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης.

Το παραπάνω Σχ.3.3.12 μας πληροφορεί για την επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στη κρυσταλλικότητα των προς εξέταση δειγμάτων. Οι αναγραφόμενες τιμές FWHM υπολογίστηκαν για την κύρια κορυφή $2\theta=27.8^\circ$ εφαρμόζοντας γκαουσιανή προσαρμογή. Όπως έχει εξηγηθεί, το FWHM αποτελεί μέτρο της κρυσταλλικότητας. Μικρότερες τιμές της παραμέτρου αυτής υποδηλώνουν τον σχηματισμό κορυφής μικρότερου εύρους και μεγαλύτερης έντασης και ως εκ τούτου υψηλότερης κρυσταλλικότητας. Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι το δείγμα με την υψηλότερη κρυσταλλικότητα είναι αυτό όπου υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση στους 700°C. Αντίθετα, το δείγμα με τη χαμηλότερη κρυσταλλικότητα είναι αυτό όπου επεξεργάστηκε στους 500°C



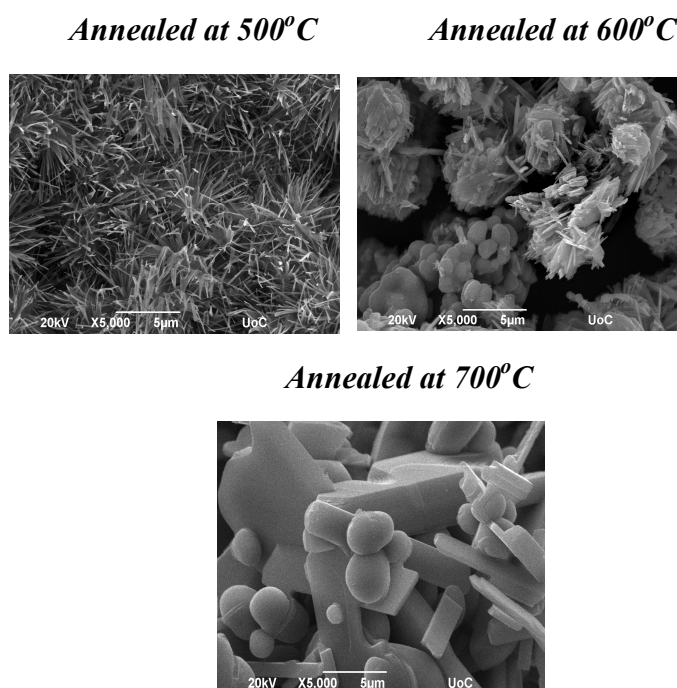
Σχήμα 3.3.13: Συσχέτιση μεγέθους του κρυσταλλίτη με τη θερμοκρασία ανόπτησης.

Στο γράφημα του Σχ.3.313 παρουσιάζεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης. Αναμφίβολα, η θερμοκρασία ανόπτησης επέδρασε στην ανάπτυξη του κρυσταλλίτη καθώς το μέγεθος του κρυσταλλίτη μειώνεται γραμμικά με τη μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης.

Πίνακας 3.3.5: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), $FWHM$ και κρυσταλλική δομή των τριών δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και ακολούθως υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 500°C , 600°C και 700°C , αντίστοιχα.

| Annealing Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | Crystallite Size (nm) | $FWHM_{27.8^{\circ}}$ (rad)(10^{-3}) | Identified Vanadium Oxide |
|--|-----------------------|--|--|
| 500 | 38.6 | 3.7 | $\text{VO}_2(\text{M}), \text{V}_6\text{O}_{13}$ |
| 600 | 42.0 | 3.3 | $\text{VO}_2(\text{M}), \text{V}_6\text{O}_{13}$ |
| 700 | 47.6 | 3.0 | $\text{VO}_2(\text{M})$ |

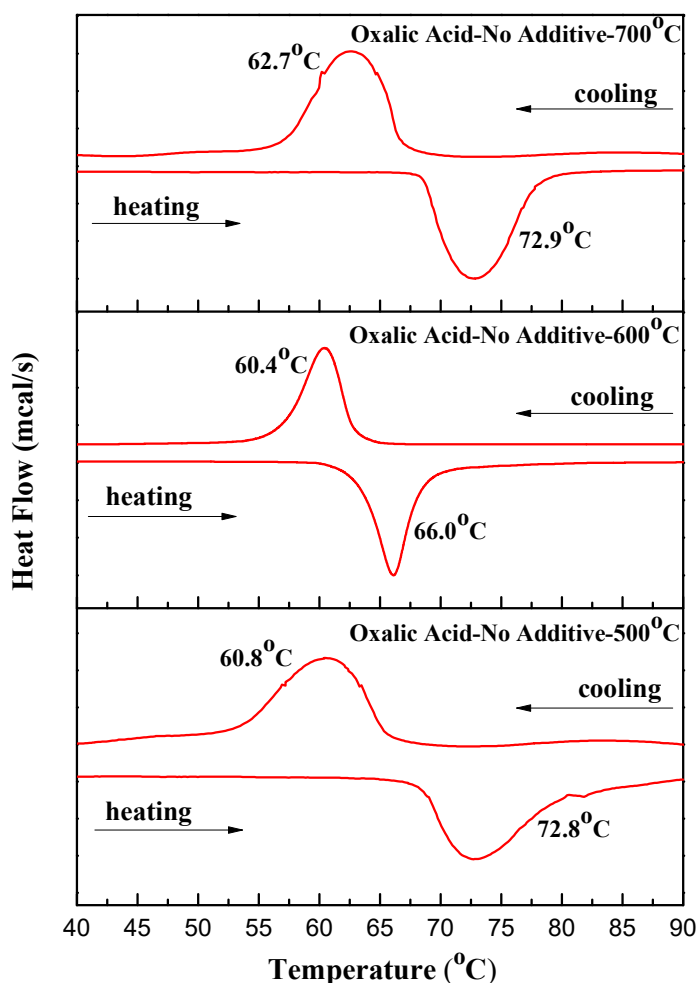
3.3.3.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ-Εικόνες SEM



Σχήμα 3.3.14: Εικόνες SEM των δειγμάτων όπου συνετέθησαν με την μέθοδο της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες 500°C 600°C και 700°C.

Στο Σχ.3.3.14 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για τις διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης συγκεκριμένα στους 500°C, 600°C και 700°C. Όπως προκύπτει από αυτές, στους 500°C ο κυρίαρχος σχηματισμός είναι αυτός των νάνο-τριχιδίων ενώ στους 600°C παρατηρείται ο σχηματισμός ράβδων μικρού εύρους οι οποίες διατάσσονται με τέτοιο τρόπο που σχηματίζουν συσσωματώματα ενώ ακόμη διακρίνονται και σφαιρικά σωματίδια μέσου μεγέθους 1μm. Η ύπαρξη των δύο αυτών σχηματισμών πιθανότατα οφείλεται στο μίγμα φάσης $\text{VO}_2(\text{M})$ και V_6O_{13} . Τέλος, για το δείγμα που επεξεργάστηκε θερμικά στους 700°C ο σχηματισμός που παρατηρείται είναι αυτός των ράβδων το μήκος των οποίων εκτιμάται στα 10μm ενώ είναι εμφανείς και σφαιρικές μορφολογίες.

3.3.3.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Οξαλικό Οξύ-Γραφήματα DSC



Σχήμα 3.3.15: Καμπύλες DSC σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα, ενώ η θερμική ανόπτηση που ακολούθησε έλαβε χώρα στους 500°C, 600°C και 700°C.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.15 παριστάνονται οι καμπύλες DSC των δειγμάτων που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου όπου το οξαλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του V_2O_5 σε VO_2 ενώ δε χρησιμοποιήθηκε κάποιο από τα προτεινόμενα πρόσθετα αντιδραστήρια. Κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση για διαφορετική θερμοκρασία, στους 500°C, 600°C και 700°C. Στην ενότητα αυτή αναλύεται η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Από τα δεδομένα του Πίν.3.3.6 που ακολουθεί, προκύπτει ότι το δείγμα με τα βέλτιστα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά είναι αυτό όπου η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 600°C καθώς η θερμοκρασία μετάβασης είναι αισθητά μειωμένη και συγκεκριμένα υπολογίζεται στους 63.2°C. Σε αντίθεση,

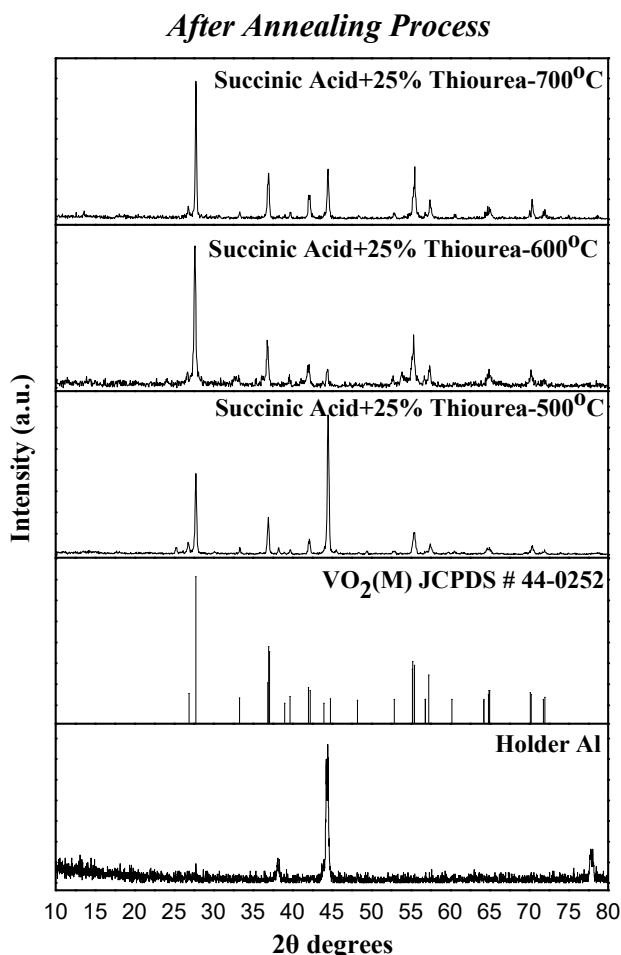
τα δείγματα που επεξεργάστηκαν στους 500°C και 700°C η τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης ανέρχεται στους 66.8°C και 67.8 °C αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όσον αφορά την πρακτική εφαρμογή του υλικού καθώς η χαμηλότερη τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης φάσης σηματοδοτεί μικρότερη τιμή της απαιτούμενης ενέργειας προκειμένου να λάβει χώρα η δομική αλλαγή. Αναφορικά με το πλάτος υστέρησης, η ελάχιστη τιμή αντιστοιχεί στο δείγμα των 600 °C η οποία μάλιστα υπολογίζεται στους 5.6°C ενώ για τα δείγματα όπου υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση στους 500°C και 700°C η τιμή αυτού του μεγέθους εκτιμάται στους 12.0°C και 10.2°C, αντίστοιχα. Η απόκλιση στις τιμές του πλάτους υστέρησης, μεταξύ των τριών δειγμάτων για τα οποία η θερμική κατεργασία έλαβε χώρα σε διαφορετική θερμοκρασία, σχετίζεται κυρίως με την σαφώς μειωμένη τιμή θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο θέρμανσης (T_2) για το δείγμα των 600°C, ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο ψύξης (T_1) δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, για τη θερμοκρασία ανόπτησης στους 600°C η T_2 υπολογίζεται στους 66.0°C ενώ για τις θερμοκρασίες ανόπτησης στους 500°C και 700°C η τιμή της T_2 εκτιμάται στους 72.8°C και 72.9°C, αντίστοιχα. Η μικρή τιμή της θερμοκρασίας T_2 αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό του υλικού όσον αναφορά τη πρακτική του εφαρμογή κατά τους θερινούς μήνες, καθώς η έναρξη του φαινομένου του θερμοχρωμισμού συντελείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την ανάκλαση της IR ακτινοβολίας και άρα την αποτροπή αύξησης της θερμοκρασίας του εσωτερικού χώρου. Τα εξαγόμενα FWHM των καμπυλών DSC για τους κύκλους θέρμανσης και ψύξης, έχουν σαφώς μειωμένη τιμή για την θερμοκρασία των 600°C υποδηλώνοντας τη μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή και αντίστροφα με πιο γρήγορο ρυθμό. Αντίθετα, το δείγμα όπου επεξεργάστηκε στους 500°C παρουσιάζει αυξημένες τιμές FWHM από το οποίο προκύπτει ότι η δομική μετάβαση πραγματοποιείται με πιο αργό ρυθμό. Τέλος, από τα παραπάνω γραφήματα προκύπτουν συμπεράσματα για την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων καθώς αν συγκρίνουμε τα ύψη των κορυφών καθώς και τις περιοχές κάτω από τις καμπύλες για τις δύο ακραίες τιμές θερμοκρασιών (500°C και 700°C) παρατηρούμε ότι για την υψηλότερη τιμή θερμοκρασίας ανόπτησης οι τιμές αυτές είναι αυξημένες υποδεικνύοντας τον σχηματισμό τελικού προϊόντος υψηλότερης κρυσταλλικότητας, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα από την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X.

Πίνακας 3.3.6: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα. DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συντετέθη με το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και υπέστη θερμική ανόπτηση στους $500^\circ C$, $600^\circ C$ και $700^\circ C$.

| Annealing Temperature ($^\circ C$) | $FWHM_C$ ($^\circ C$) | $FWHM_H$ ($^\circ C$) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C ($^\circ C$) | T_C ($^\circ C$) | Identified Vanadium Oxide |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|--|----------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------|
| 700 | 6.0 | 5.8 | 0.50 | 0.48 | 3.0 | 47.6 | 10.2 | 67.8 | $VO_2(M), V_6O_{13}$ |
| 600 | 3.6 | 3.3 | 0.41 | 0.44 | 3.3 | 42.0 | 5.6 | 63.2 | $VO_2(M), V_6O_{13}$ |
| 500 | 7.9 | 7.3 | 0.29 | 0.25 | 3.7 | 38.6 | 12.0 | 66.8 | $VO_2(M)$ |

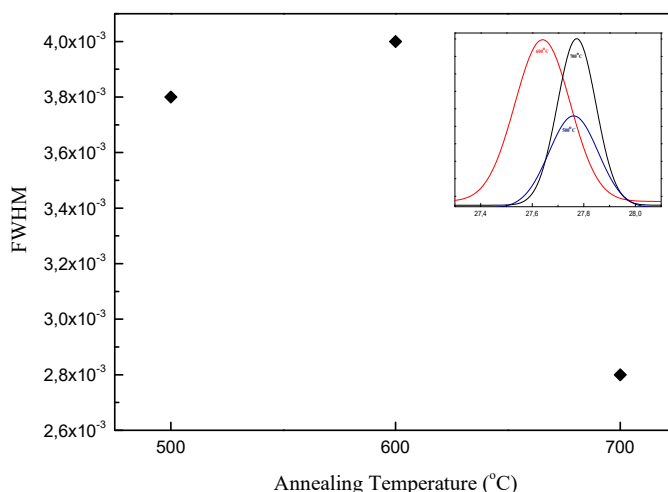
3.3.4 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία

3.3.4.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα XRD

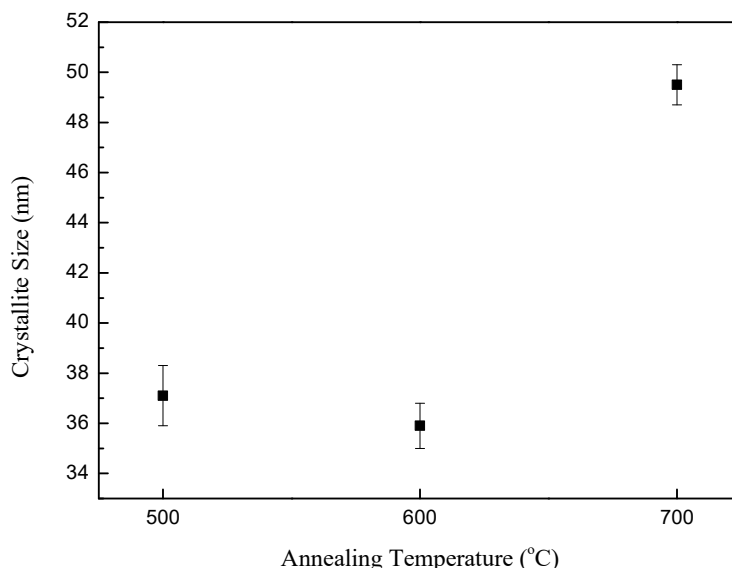


Σχήμα 3.3.16: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που συντετέθησαν υδροθερμικά με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και το πρόσθετο αντιδραστήριο της θειουρίας για τα οποία η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους $500^\circ C$, $600^\circ C$ και $700^\circ C$.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.16 παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X για τα δείγματα που συνετέθησαν χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ για την αναγωγή του V_2O_5 σε VO_2 . Επιπλέον, το αντιδραστήριο της θειουρίας προστέθηκε στο αρχικό διάλυμα για κάθε δείγμα. Η διαφοροποίηση των δειγμάτων έγκειται στη διαφορετική θερμοκρασία όπου πραγματοποιήθηκε η θερμική ανόπτηση. Η μελέτη των γραφημάτων υπέδειξε τον σχηματισμό του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου $VO_2(M)$ (JCPDS # 42-0252) για κάθε θερμοκρασία ανόπτησης. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία ανόπτησης μειώνεται στους 500°C παρατηρείται μείωση της έντασης της κύριας κορυφής στις 27.8° συγκριτικά με το δείγμα όπου η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 700°C . Επιπλέον, το εύρος της κορυφής αυξάνεται για το δείγμα όπου κατεργάστηκε θερμικά στους 500°C , εξάγοντας το συμπέρασμα ότι η ελάττωση της θερμοκρασίας ανόπτησης επιφέρει μείωση στη κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος. Τέλος η κύρια κορυφή στους 600°C εμφανίζεται μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 3.3.17: Μεταβολή της κρυσταλλικότητας για το δείγμα που συνετέθη με σουκινικό οξύ και ουρία συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης.



Σχήμα 3.3.18: Συσχέτιση μεγέθους του κρυσταλλίτη για το δείγμα που συνετέθη με σουκινικό οξύ και θειουρία με τη θερμοκρασίας ανόπτησης.

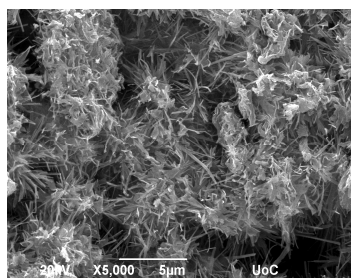
Στο διάγραμμα του Σχ.3.3.18 απεικονίζεται η μεταβολή του μεγέθους του κρυσταλλίτη με τη θερμοκρασία ανόπτησης. Από τη μελέτη του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη μειώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Ωστόσο, για το δείγμα όπου η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 600°C το μέγεθος του κρυσταλλίτη παρουσιάζεται ελάχιστα μειωμένο εν συγκρίσει με το δείγμα όπου υπεβλήθη σε θερμική ανόπτηση στους 500°C. Σε κάθε περίπτωση όμως είναι εμφανής η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων για τις δύο ακραίες τιμές θερμοκρασιών. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία ανόπτησης τόσο πιο θερμό θα είναι το διάλυμα με αποτέλεσμα την εντονότερη κίνηση των μορίων του. Η ανάπτυξη κρυστάλλου μπορεί να λάβει χώρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.3.7: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), $FWHM$ και κρυσταλλική δομή των τριών δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό μέσο, θειουρία και ακολούθως υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 500°C, 600°C και 700°C, αντίστοιχα.

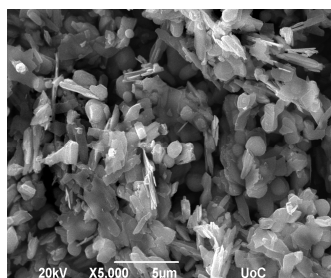
| Annealing Temperature (°C) | Crystallite Size(nm) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------------------|----------------------|--|---------------------------|
| 500 | 37.1 | 3.8 | VO ₂ (M) |
| 600 | 35.9 | 4.0 | VO ₂ (M) |
| 700 | 49.5 | 2.8 | VO ₂ (M) |

3.3.4.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία-Εικόνες SEM

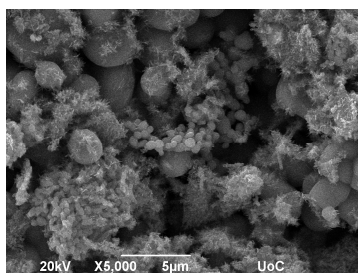
Annealed at 500°C



Annealed at 600°C



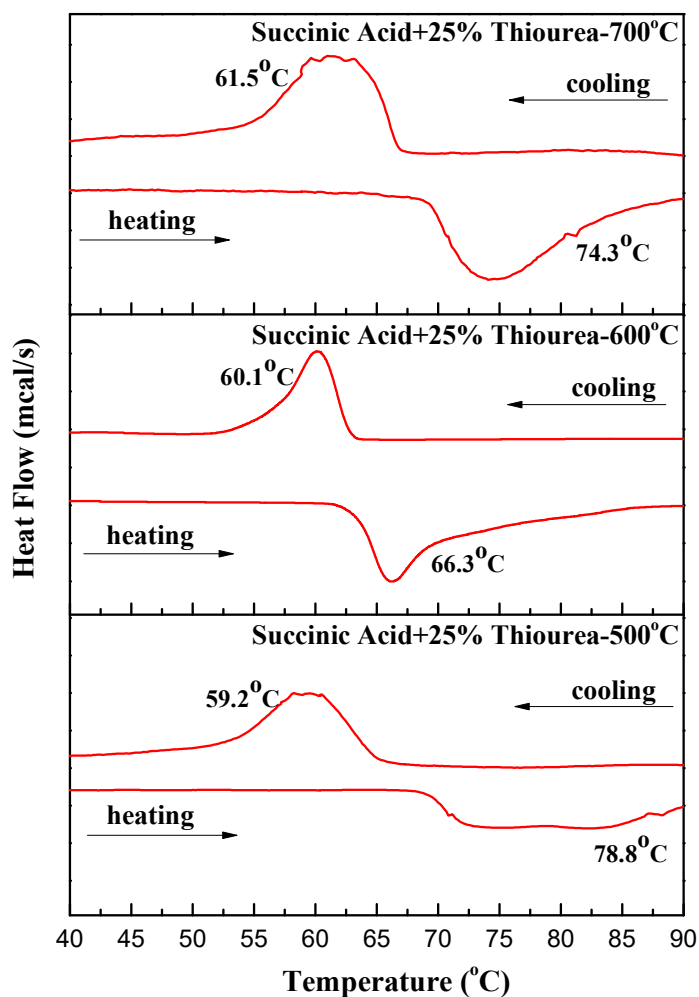
Annealed at 700°C



Σχήμα 3.3.19: Εικόνες SEM των δειγμάτων όπου συνετέθησαν με την μέθοδο της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την θειουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες 500°C, 600°C και 700°C.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.19 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας όπου το σουκινικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του V_2O_5 σε VO_2 και η ουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση για διαφορετική θερμοκρασία και στην ενότητα αυτή εξετάζεται η επίδρασή της στη μορφολογία των δειγμάτων. Όπως προκύπτει από τις εικόνες SEM, στους 600°C όσο και στους 700°C ο κυρίαρχος σχηματισμός είναι αυτός των συμπαγών σφαιρικών σωματιδίων τα οποία διατάσσονται σε συσσωματώματα. Το μέγεθος των δομών αυτών εκτιμάται στα 0.7µm για το δείγμα των 600°C ενώ για το δείγμα των 700°C παρατηρείται ο σχηματισμός σωματιδίων και μεγαλύτερου μεγέθους, συγκριμένα 2.5µm. Επιπλέον, παρατηρούνται μορφολογίες όπως νάνο-ινίδια και nano-flakes. Αντίθετα, το δείγμα που κατεργάστηκε θερμικά στους 500°C παρατηρείται μόνο ο σχηματισμός νάνο-τριχιδίων.

3.3.4.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Θειουρία-Γραφήματα DSC



Σχήμα 3.3.20: Καμπύλες DSC σκόνης VO₂ η οποία συντετέθη μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την θειουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο, ενώ η θερμική ανόπτηση που ακολούθησε έλαβε χώρα στους 500°C, 600°C και 700°C.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.20 παρουσιάζονται τα γραφήματα DSC των δειγμάτων που συντετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου στα οποία το σουκινικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας και η θειουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η επίδραση της θερμικής ανόπτησης στα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Από τα δεδομένα του Πίν.3.3.8 που ακολουθεί παρατηρείται πως και σε αυτή τη περίπτωση το υλικό με τη βέλτιστη θερμοχρωμική συμπεριφορά είναι αυτό όπου υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση στους 600°C. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία μετάβασης για το εν λόγω δείγμα εκτιμάται στους 63.2°C που είναι αισθητά μειωμένη εν συγκρίσει με τα δείγμα

όπου επεξεργάστηκε στους 700°C όπου η τιμή της ανέρχεται στους 67.9°C. Όσον αφορά το δείγμα που υποβλήθηκε σε ανόπτηση στους 500°C δε μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για τη θερμοκρασία μετάβασης φάσης καθώς η κορυφή κατά την θέρμανση όπου υποδηλώνει μετάβαση εμφανίζεται πεπλατυσμένη. Επιπλέον, το πλάτος υστέρησης για το δείγμα των 600°C υπολογίζεται στους 7.5°C ενώ για την θερμοκρασία των 700°C η τιμή της εκτιμάται στους 12.8°C. Η απόκλιση στις τιμές του πλάτους υστέρησης, μεταξύ των δειγμάτων για τα οποία η θερμική κατεργασία έλαβε χώρα σε διαφορετική θερμοκρασία, σχετίζεται κυρίως με την σαφώς μειωμένη τιμή θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο θέρμανσης (T_2) για το δείγμα των 600°C, ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο ψύξης (T_1) δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, για τη θερμοκρασία ανόπτησης στους 600°C η T_2 υπολογίζεται στους 66.3°C ενώ για τη θερμοκρασία ανόπτησης στους 700°C η τιμή της T_2 εκτιμάται στους 74.3°C, αντίστοιχα. Η μικρή τιμή της θερμοκρασίας T_2 αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό του υλικού όσον αναφορά τη πρακτική του εφαρμογή κατά τους θερινούς μήνες, καθώς η έναρξη του φαινομένου του θερμοχρωμισμού συντελείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την ανάκλαση της IR ακτινοβολίας και άρα την αποτροπή αύξησης της θερμοκρασίας του εσωτερικού χώρου. Όπως έχει περιγραφεί και σε προηγούμενη ενότητα, η τιμή της ποσότητας FWHM των κορυφών θέρμανσης και ψύξης περιγράφει τον ρυθμό με τον οποίο συντελείται η μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή, με τις μικρότερες τιμές αυτής της ποσότητας υποδηλώνουν αμεσότερη μετάβαση. Παρατηρείται ότι στους 600°C, οι τιμές FWHM είναι εμφανώς μειωμένες συμπεραίνοντας την άμεση μετάβαση φάσης εν αντιθέσει με τα δείγματα των 500°C και 700°C. Τέλος από τα δεδομένα των καμπυλών DSC εξάγονται συμπεράσματα για τη κρυσταλλικότητα των προς εξέταση δειγμάτων. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι το δείγμα με την υψηλότερη κρυσταλλικότητα είναι αυτό όπου επεξεργάστηκε στους 700°C καθώς τα ύψη των κορυφών που αντιπροσωπεύουν τη ροή θερμότητας είναι υψηλότερες καθώς επίσης και οι περιοχές κάτω από τις κορυφές για το εν λόγω δείγμα είναι μεγαλύτερες, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη τεχνική περίθλασης ακτίνων-X.

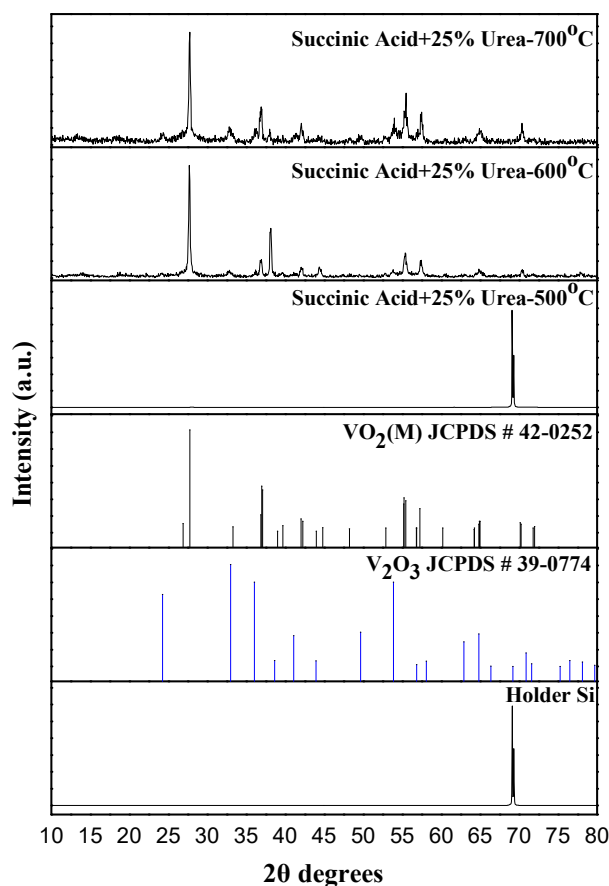
Πίνακας 3.3.8: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του φάσματος περίθλασης ακτίνων- X , $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και υπέστη θερμική ανόπτηση στους $500^\circ C$, $600^\circ C$ και $700^\circ C$.

| Annealing Temperature ($^\circ C$) | $FWHM_C$ ($^\circ C$) | $FWHM$ ($^\circ C$) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C ($^\circ C$) | T_C ($^\circ C$) | Identified Vanadium Oxide |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|--|----------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------|
| 700 | 8.6 | 10.0 | 0.41 | 0.40 | 2.8 | 49.5 | 12.8 | 67.9 | $VO_2(M)$ |
| 600 | 4.2 | 5.2 | 0.35 | 0.25 | 4.0 | 35.9 | 6.2 | 63.2 | $VO_2(M)$ |
| 500 | 6.7 | 17.3 | 0.21 | 0.14 | 3.8 | 37.1 | - | - | $VO_2(M)$ |

3.3.5 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία

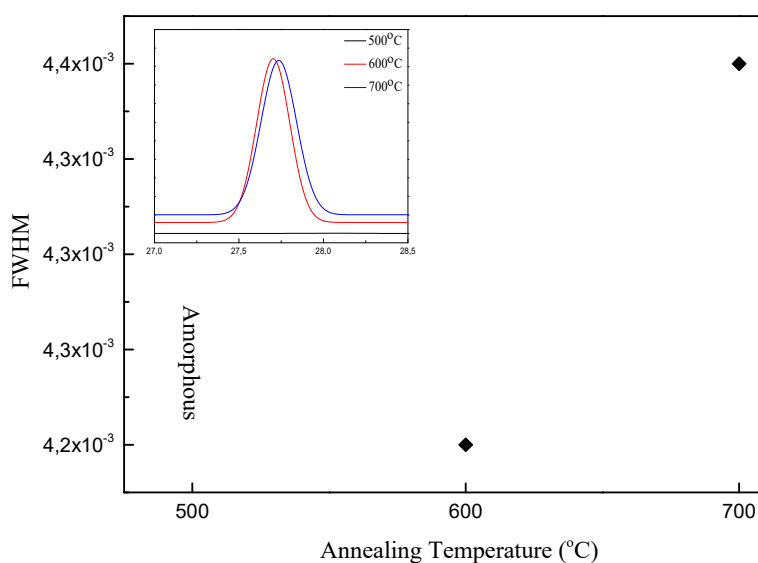
3.3.5.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα XRD

After Annealing Process



Σχήμα 3.3.21: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X των δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και το πρόσθετο αντιδραστήριο της ουρίας για τα οποία η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους $500^\circ C$, $600^\circ C$ και $700^\circ C$.

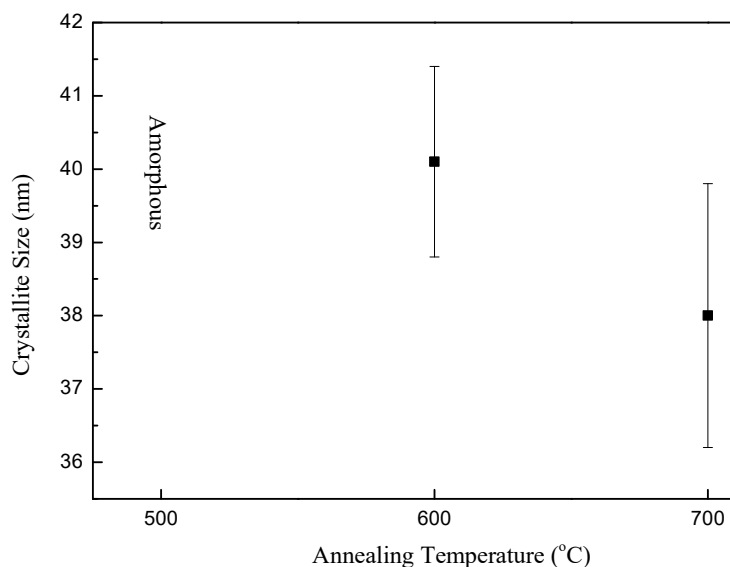
Στο παραπάνω Σχ.3.3.21 παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X για τα δείγματα που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου όπου το σουκινικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του πεντοξειδίου του βαναδίου στο διοξείδιο ενώ επιπλέον προστέθηκε και το αντιδραστήριο της ουρίας στο αρχικό διάλυμα κάθε δείγματος. Στην ενότητα αυτή, ερευνάται η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Όπως προκύπτει από τα ανωτέρω διαγράμματα, για τα δείγματα που υπεβλήθησαν σε θερμική ανόπτηση στους 600°C και 700°C ταυτοποιήθηκε η ένωση του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου VO₂(M) (JCPDS # 70-3131). Επιπλέον, για το δείγμα που επεξεργάστηκε στους 700°C ταυτοποιήθηκε και η ένωση V₂O₃ (JCPDS # 39-0774) συμπεραίνοντας την περαιτέρω αναγωγή του βαναδίου από την οξειδωτική κατάσταση 5+ στην οξειδωτική κατάσταση 3+. Σχετικά με το δείγμα για το οποίο η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 500°C χαρακτηρίζεται ως άμορφο καθότι δεν παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφής η οποία ταυτοποιείται από κάποια ένωση. Η μοναδική κορυφή που παριστάνεται στο γράφημα του εν λόγω δείγματος παρατηρείται στις 2θ=69.3° και αντιστοιχεί στον δειγματοφορέα πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την μέτρηση.



Σχήμα 3.3.22: Μεταβολή της κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης για το δείγμα που συνετέθη με το σουκινικό οξύ και ουρία.

Στο παραπάνω γράφημα παριστάνεται η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στην κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Όπως παρατηρούμε, για τη θερμοκρασία ανόπτησης στους 500°C το τελικό προϊόν είναι άμορφο και ως εκ τούτου δεν παρατηρείται η ανάπτυξη χαρακτηριστικής κορυφής. Στη θερμοκρασία των 600°C η

κύρια κορυφή στις $2\theta=27.8^\circ$ εμφανίζεται με αυξημένη ένταση και με μικρότερο εύρος συγκριτικά με εκείνη του δείγματος που επεξεργάστηκε θερμικά στους 700°C συμπεραίνοντας πως το δείγμα που υποβλήθηκε σε ανόπτηση στους 600°C είναι πιο κρυσταλλικό, με μικρή ωστόσο διαφορά.



Σχήμα 3.3.23: Συσχέτιση μεγέθους του κρυσταλλίτη με τη θερμοκρασία ανόπτησης για το δείγμα που συνετέθη με το σουκινικό οξύ και ουρία.

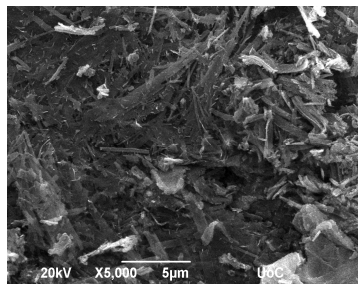
Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε τη μεταβολή του μεγέθους του κρυσταλλίτη με τη θερμοκρασία ανόπτησης. Όπως προκύπτει από αυτό, το μέγεθος του κρυσταλλίτη παρουσιάζει μέγιστη τιμή για το δείγμα όπου η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 600°C και όχι στη θερμοκρασία των 700°C . Το αποτέλεσμα αυτό, αντίκειται στην αναμενόμενη τάση η οποία προβλέπει ότι οι υψηλότερες τιμές θερμοκρασιών ευνοούν την ανάπτυξη κρυστάλλου. Μια πιθανή εξήγηση αποτελεί η παρουσία της ένωσης V_2O_3 στο εν λόγω δείγμα η οποία έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ατελειών που σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές επιφέρουν μείωση στο μέγεθος του κρυσταλλίτη.

Πίνακας 3.3.9: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), $FWHM$ και κρυσταλλική δομή των τριών δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα, ουρία και ακολούθως υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 500°C , 600°C και 700°C , αντίστοιχα.

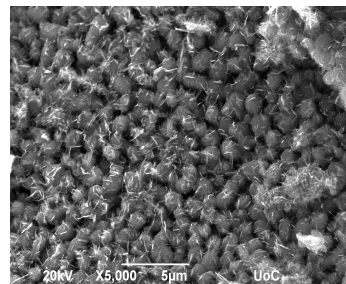
| Annealing Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | Crystallite Size (nm) | $FWHM_{27.8^{\circ}}$ (rad)(10^{-3}) | Identified Vanadium Oxide |
|--|-----------------------|--|---|
| 500 | - | - | Amorphous |
| 600 | 40.1 | 4.2 | $\text{VO}_2(\text{M})$ |
| 700 | 38.0 | 4.4 | $\text{VO}_2(\text{M}), \text{V}_2\text{O}_3$ |

3.3.5.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία-Εικόνες SEM

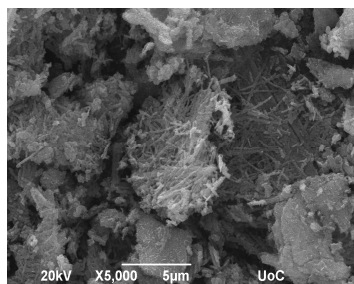
Annealed at 500°C



Annealed at 600°C



Annealed at 700°C

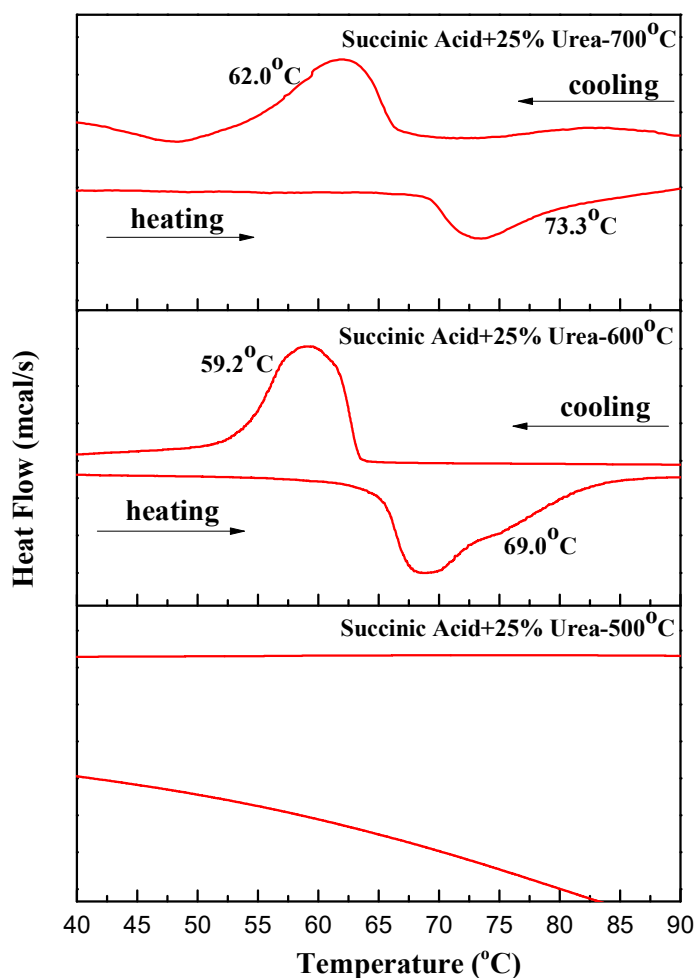


Σχήμα 3.3.24: Εικόνες SEM των δειγμάτων όπου συνετέθησαν με την μέθοδο της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την ουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες 500°C , 600°C και 700°C .

Στο Σχ.3.3.24 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για τις διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης των δειγμάτων που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου με το

σουκινικό οξύ να χρησιμοποιείται ως αναγωγικός παράγοντας και η ουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Όπως προκύπτει από αυτές, η θερμοκρασία ανόπτησης επέδρασε στη μορφολογία των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, στους 500°C η προκύπτουσα μορφολογία δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη ομοιομορφία. Οι σχηματισμοί που προκύπτουν έχουν την όψη ράβδων μήκους περίπου 5μm οι οποίες διατάσσονται σε συμπαγείς δομές. Σε αντίθεση με το δείγμα για το οποίο η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 600°C που χαρακτηρίζεται από υψηλή ομοιομορφία με τις προκύπτουσες δομές να έχουν σφαιρικό σχήμα μικρού μεγέθους περίπου ίσου με 1μm. Όσον αφορά το δείγμα το οποίο επεξεργάστηκε στους 700°C, η κυρίαρχη δομή είναι αυτή των λεπτών ράβδων ενώ παρατηρείται και ο σχηματισμός συσσωματωμάτων που απαρτίζονται από σφαιρικά σωματίδια το μέγεθος των οποίων εκτιμάται στο 0.5μm. Συμπεραίνουμε ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης ευνοούν την ανάπτυξη ομοιόμορφων μορφολογιών.

3.3.5.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ και Ουρία-Γραφήματα DSC



Σχήμα 3.3.25: Καμπύλες DSC σκόνης VO₂ η οποία συνετέθη μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την θειουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο, ενώ η θερμική ανόπτηση που ακολούθησε έλαβε χώρα στους 500°C, 600°C και 700°C.

Τα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά εξετάστηκαν μέσω της τεχνικής DSC. Οι καμπύλες των μετρήσεων τόσο κατά τον κύκλο θέρμανσης όσο και τον κύκλο ψύξης παρουσιάζονται στο Σχ.3.3.25. Τα δείγματα που εξετάζονται σε αυτή την ενότητα, συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας με το σουκινικό οξύ να χρησιμοποιείται ως αναγωγικός παράγοντας και την ουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο. Από τις τιμές που αναγράφονται στον Πίν.3.3.10 που ακολουθεί, διαπιστώνουμε ότι οι βέλτιστες θερμοχρωμικές ιδιότητες παρατηρούνται για το δείγμα για το οποίο η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 600°C. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία στην οποία συντελείται η μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή ή και αντίστροφα ανέρχεται στους 64.1°C, τιμή αισθητά

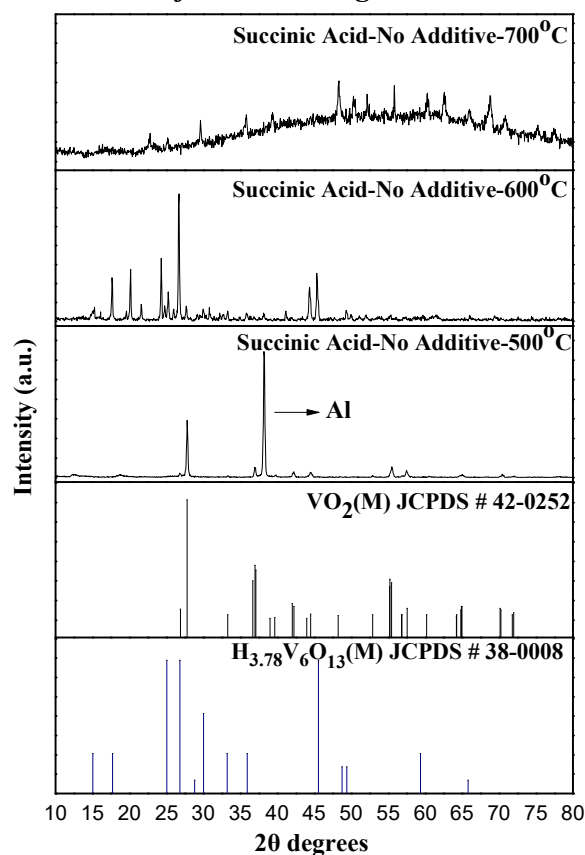
μειωμένη συγκριτικά με το δείγμα όπου κατεργάστηκε θερμικά στους 700°C όπου η τιμή της ποσότητας εκτιμάται στους 67.7°C. Η χαμηλότερη τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης υποδηλώνει και τη μικρότερη τιμή της απαιτούμενης ενέργειας προκειμένου να λάβει χώρα η μετάβαση φάσης του υλικού. Επίσης, το πλάτος υστέρησης είναι μειωμένο για το εν λόγω δείγμα. Αναφορικά με το δείγμα για το οποίο η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 500°C, δεν παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφής που υποδεικνύει μετάβαση το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς το φάσμα περίθλασης ακτινών-X για το εν λόγω δείγμα υπέδειξε την απόκτηση άμορφου τελικού προϊόντος. Τέλος, από τις καμπύλες DSC προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Τα ύψη των κορυφών καθώς και οι περιοχές κάτω από αυτές είναι σαφώς αυξημένες για το δείγμα που υπεβλήθη σε θερμική ανόπτηση στους 600°C συμπεραίνοντας πως πρόκειται για υλικό υψηλότερης κρυσταλλικότητας συγκριτικά με αυτό των 700°C επιβεβαιώνοντας τα συμπεράσματα από την τεχνική XRD.

Πίνακας 3.3.10: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτινών-X, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συντέθη με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την σουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο και υπέστη θερμική ανόπτηση στους 500°C, 600°C και 700°C.

| Annealing Temperature (°C) | $FWHM_C$ (°C) | $FWHM_H$ (°C) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10 ⁻³) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C (°C) | T_C (°C) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------------------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|--|----------------------|-------------------|-------------|---------------------------|
| 700 | 7.3 | 8.0 | 0.27 | 0.16 | 4.4 | 38.0 | 11.3 | 67.7 | VO ₂ (M) |
| 600 | 6.1 | 10.1 | 0.50 | 0.40 | 4.2 | 40.1 | 9.8 | 64.1 | VO ₂ (M) |
| 500 | - | - | - | - | - | - | - | - | Amorphous |

3.3.6 Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ

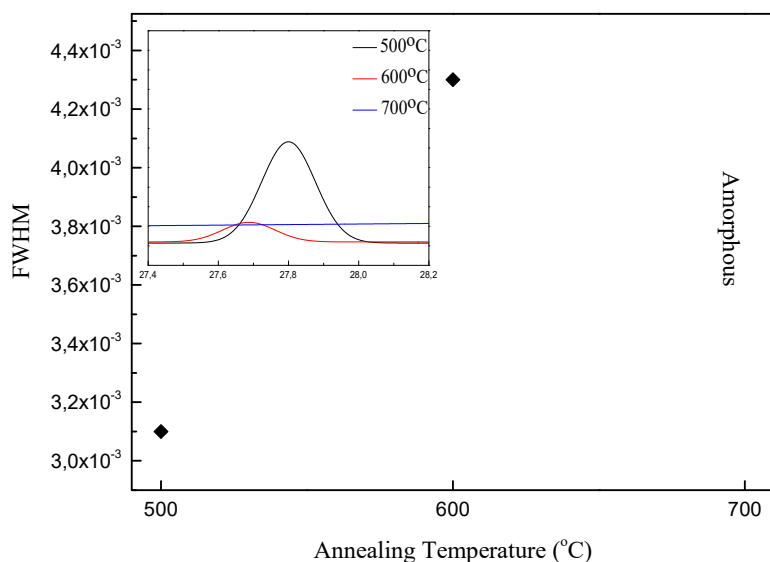
3.3.6.a Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ -Γραφήματα XRD *After Annealing Process*



Σχήμα 3.3.26: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που συνετέθησαν υδροθερμικά με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα για τα οποία η θερμική ανόπτηση έλαβε χώρα στους 500°C, 600°C και 700°C.

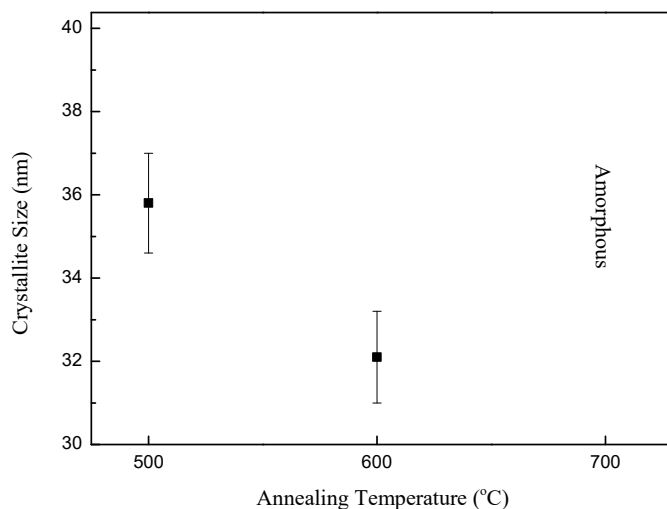
Στο παραπάνω Σχ.3.3.26 παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-X για τα δείγματα που συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου με το σουκινικό οξύ να χρησιμοποιείται για την αναγωγή του V₂O₅ ενώ δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιο πρόσθετο αντιδραστήριο. Η διαφοροποίηση των δειγμάτων έγκειται στη θερμοκρασία όπου πραγματοποιήθηκε η θερμική ανόπτηση. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, ο σχηματισμός του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου δεν ήταν επιτυχής για το προϊόν που προέκυψε από τη θερμική ανόπτηση των 700°C ενώ δεν ταυτοποιήθηκε κάποια άλλη ένωση του βαναδίου συμπεραίνοντας πως πρόκειται για άμορφο υλικό. Για το δείγμα όπου επεξεργάστηκε θερμικά στους 600°C, ταυτοποιήθηκε το διοξείδιο του βαναδίου VO₂(M) (JCPDS # 70-3131) ωστόσο η ένταση της κύριας κορυφής στις 2θ=27.8° είναι ιδιαίτερα ασθενής. Επιπλέον για το δείγμα αυτό ταυτοποιήθηκε η μονοκλινή ένωση H_{3.78}V₆O₁₃ (JCPDS # 38-0008). Όσον αφορά το δείγμα για το οποίο η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους

500°C η ταυτοποίηση υπέδειξε τον σχηματισμό αμιγούς VO₂(M) ενώ η κύρια κορυφή έχει σαφώς αυξημένη ένταση συγκριτικά με το δείγμα που επεξεργάστηκε στους 600°C. Η κορυφή που εντοπίζεται στις 38.18° αντιστοιχεί στο αργίλιο (Al) το οποίο εντοπίζεται στον δειγματοφορέα πάνω στον οποίο εναποτέθηκε η σκόνη VO₂ κατά τη μέτρηση. Η ταυτοποίηση της ανωτέρω ένωσης υποδεικνύει την περαιτέρω αναγωγή του βαναδίου από την οξειδωτική κατάσταση 5+ στην οξειδωτική κατάσταση 1.8+.



Σχήμα 3.3.27: Μεταβολή της κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας απόπτωσης για το δείγμα το οποίο συνετέθη με σουκινικό οξύ χωρίς την παρουσία πρόσθετου αντιδραστηρίου.

Στο παραπάνω διάγραμμα παριστάνεται επίδραση της θερμοκρασίας απόπτωσης στη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Όπως προκύπτει, το δείγμα για το οποίο η θερμική απόπτωση πραγματοποιήθηκε στους 500°C είναι πιο κρυσταλλικό καθώς κύρια κορυφή στις 27.8° για αυτό το δείγμα έχει αυξημένη ένταση και μικρότερο εύρος εν συγκρίσει με εκείνο όπου επεξεργάστηκε θερμικά στους 600°C. Επιπλέον η κύρια κορυφή για το δείγμα των 600°C είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Τα αποτελέσματα αυτά αποκλίνουν από την αναμενόμενη τάση η οποία προβλέπει πως οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τον σχηματισμό τελικού προϊόντος υψηλότερης κρυσταλλικότητας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε άλλες ενώσεις βαναδίου οι εντάσεις των οποίων είναι αισθητά αυξημένες συγκριτικά με τη κορυφή των 27.8° που αποτελεί την κύρια κορυφή του θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου.



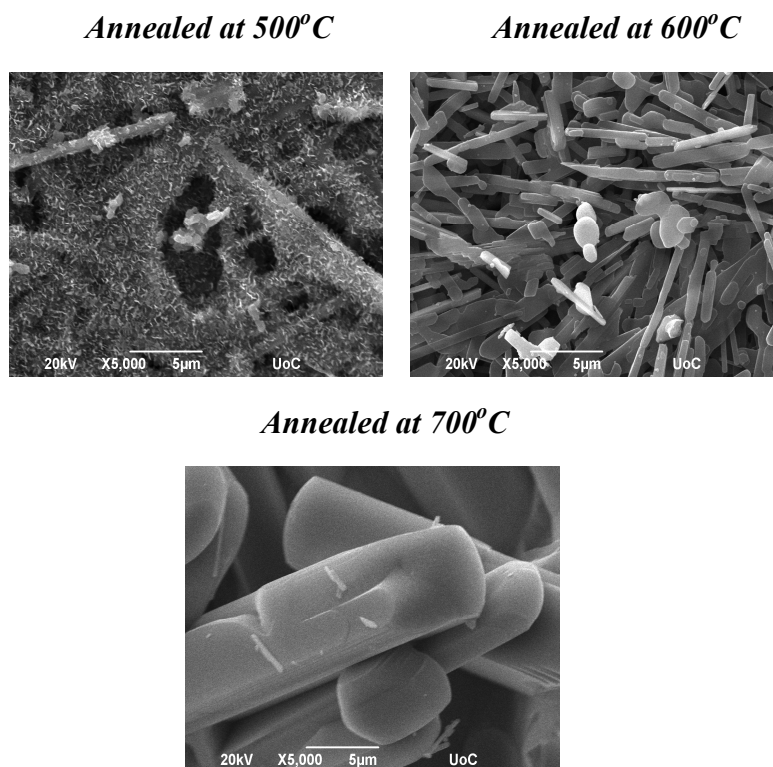
Σχήμα 3.3.28: Συσχέτιση μεγέθους του κρυσταλλίτη με τη θερμοκρασία ανόπτησης για το δείγμα που συνετέθη με το σουκινικό οξύ χωρίς τη παρουσία πρόσθετου αντιδραστηρίου.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του μεγέθους του κρυσταλλίτη με τη θερμοκρασία ανόπτησης. Από τη μελέτη του διαγράμματος προκύπτει ότι το δείγμα με το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη είναι αυτό για το οποίο η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 500°C ενώ η μικρότερη ένδειξη της ποσότητας αυτής αντιστοιχεί στο δείγμα των 600°C. Επιπλέον, ο προσδιορισμός του μεγέθους του κρυσταλλίτη δεν είναι δυνατός για το δείγμα που επεξεργάστηκε στους 700°C καθότι αυτό είναι άμορφο. Τα δεδομένα αυτά αντίκεινται στην αναμενόμενη τάση η οποία προβλέπει πως οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τον σχηματισμό κρυσταλλιτών μεγαλύτερου μεγέθους. Μια πιθανή εξήγηση για το παραπάνω αποτέλεσμα είναι η ύπαρξη επιπλέον ενώσεων βαναδίου για το δείγμα των 600°C οι οποίες όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενες ενότητες επιφέρουν μείωση στο μέγεθος του κρυσταλλίτη.

Πίνακας 3.3.11: Μέγεθος κρυσταλλίτη (D), $FWHM$ και κρυσταλλική δομή των τριών δειγμάτων που συνετέθησαν με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και ακολούθως υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 500°C, 600°C και 700°C, αντίστοιχα.

| Annealing Temperature(°C) | Crystallite Size(nm) | $FWHM_{27,8}^{\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Identified Vanadium Oxide |
|---------------------------|----------------------|--|---|
| 500 | 44.7 | 3.1 | VO ₂ (M) |
| 600 | 32.2 | 4.3 | VO ₂ (M), H _{3.78} V ₆ O ₁₃ |
| 700 | - | - | Amorphous |

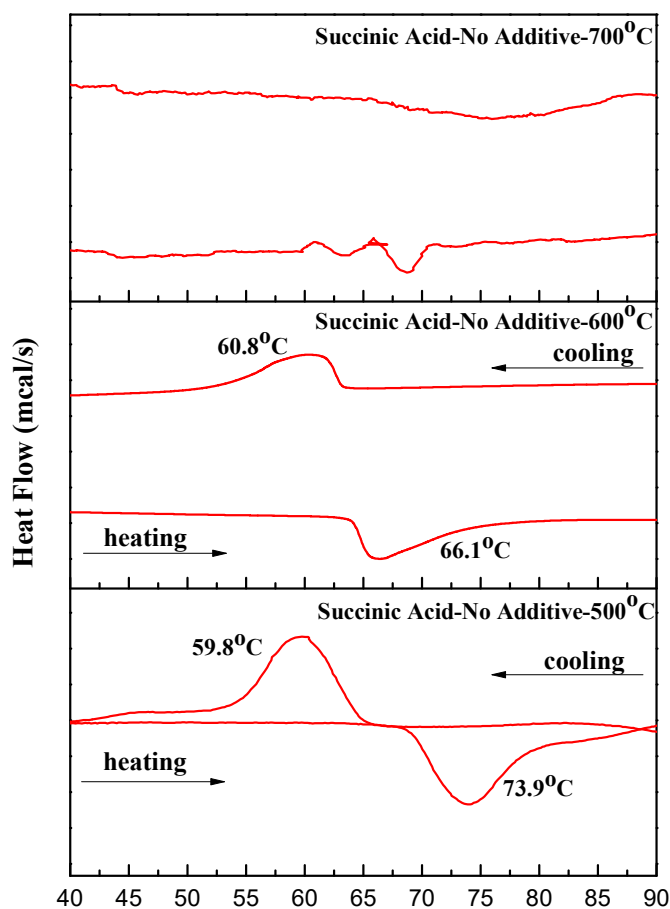
3.3.6.b Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτησης-Σουκινικό Οξύ-Εικόνες SEM



Σχήμα 3.3.29: Εικόνες SEM των δειγμάτων όπου συνετέθησαν με την μέθοδο της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες 500°C, 600°C και 700°C.

Στο παραπάνω Σχ.3.3.29 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για τα δείγματα που συνετέθησαν με το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα ενώ δεν έγινε χρήση κάποιου άλλου αντιδραστηρίου. Κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε θερμική ανόπτηση για διαφορετική θερμοκρασία. Η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης είναι εμφανής και σε αυτή την περίπτωση καθώς στη θερμοκρασία των 500°C η προκύπτουσα δομή είναι ακανόνιστη καθώς επίσης παρατηρούνται συμπαγείς δομές. Αντίθετα, για τα δείγματα όπου η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκεκριμένα στους 600°C και 700°C, οι κυρίαρχοι σχηματισμοί είναι αυτοί των ράβδων. Για το δείγμα των 600°C, το μήκος των ράβδων εκτιμάται στα περίπου στα 5μm και το εύρος τους στα 0.5μm ενώ για αυτό των 700°C το μήκος των ράβδων ξεπερνά τα 10 μm και το πάχος τους εκτιμάται στα 5μm.

3.3.6.c Επίδραση Θερμοκρασίας Ανόπτωσης-Σουκινικό Οξύ-Γραφήματα DSC



Σχήμα 3.3.30: Καμπύλες DSC σε διαφορετικές θερμοκρασίες (500°C, 600°C και 700°C) για συνετέθη μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας το σουκινικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα, ενώ η θερμική ανόπτωση που ακολούθησε έλαβε χώρα στους 500°C, 600°C και 700°C.

Τα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά εξετάστηκαν μέσω της τεχνικής DSC. Οι καμπύλες των μετρήσεων τόσο κατά τον κύκλο θέρμανσης όσο και τον κύκλο ψύξης παρουσιάζονται στο Σχ.3.3.30. Τα δείγματα που εξετάζονται σε αυτή την ενότητα, συνετέθησαν μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας με το σουκινικό οξύ να χρησιμοποιείται ως αναγωγικός παράγοντας ενώ δεν έγινε προσθήκη κάποιου άλλου αντιδραστήριου. Από τις τιμές που αναγράφονται στον Πίν.3.3.12 που ακολουθεί, διαπιστώνουμε ότι οι βέλτιστες θερμοχρωμικές ιδιότητες παρατηρούνται για το δείγμα όπου η θερμική ανόπτωση πραγματοποιήθηκε στους 600°C. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία στην οποία συντελείται η μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική δομή ή και αντίστροφα ανέρχεται στους 63.5°C, τιμή αισθητά μειωμένη συγκριτικά με το δείγμα όπου επεξεργάστηκε στους 500°C όπου η τιμή της ποσότητας εκτιμάται στους 66.9°C. Η χαμηλότερη τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης υποδηλώνει

και τη μικρότερη τιμή της απαιτούμενης ενέργειας προκειμένου να λάβει χώρα η μετάβαση φάσης του υλικού. Επίσης, το πλάτος υστέρησης είναι μειωμένο για το εν λόγω δείγμα συγκεκριμένα η τιμή του εκτιμάται στους 5.3°C. Αντίθετα, για το δείγμα που υπεβλήθη σε θερμική ανόπτηση στους 500°C, το πλάτος υστέρησης εκτιμάται στους 14.1°C. Η απόκλιση στις τιμές του πλάτους υστέρησης, μεταξύ των δειγμάτων για τα οποία η θερμική κατεργασία έλαβε χώρα σε διαφορετική θερμοκρασία, σχετίζεται κυρίως με την σαφώς μειωμένη τιμή θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο θέρμανσης (T_2) για το δείγμα των 600°C, ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας μετάβασης κατά τον κύκλο ψύξης (T_1) δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, για τη θερμοκρασία ανόπτησης στους 600°C η T_2 υπολογίζεται στους 66.1°C ενώ για τις θερμοκρασία ανόπτησης στους 500°C η τιμή της T_2 εκτιμάται στους 73.9°C. Η μικρή τιμή της θερμοκρασίας T_2 όπως έχει περιγραφεί και σε προηγούμενη ενότητα αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό του υλικού όσον αναφορά τη πρακτική του εφαρμογή κατά τους θερινούς μήνες, καθώς η έναρξη του φαινομένου του θερμοχρωμισμού συντελείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την ανάκλαση της IR ακτινοβολίας και άρα την αποτροπή αύξησης της θερμοκρασίας του εσωτερικού χώρου. Οι τιμές FWHM τόσο για τον κύκλο θέρμανσης όσο και τον κύκλο ψύξης είναι μειωμένες για το δείγμα των 600°C συμπεραίνοντας πως για αυτό το δείγμα η μετάβαση από τη μονοκλινή στη ρουτιλική φάση ή και αντίστροφα είναι πιο άμεση συγκριτικά με το δείγμα των 700°C. Αναφορικά με το δείγμα για το οποίο η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 700°C, δεν παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφής που υποδεικνύει μετάβαση το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το εν λόγω δείγμα υπέδειξε την απόκτηση άμορφου τελικού προϊόντος. Τέλος, από τις καμπύλες DSC προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Τα ύψη των κορυφών καθώς και οι περιοχές κάτω από αυτές είναι σαφώς αυξημένες για το δείγμα που επεξεργάστηκε στους 500°C συμπεραίνοντας πως πρόκειται για υλικό υψηλότερης κρυσταλλικότητας συγκριτικά με αυτό των 600°C επιβεβαιώνοντας τα συμπεράσματα από την τεχνική XRD.

Πίνακας 3.3.12: Κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης (T_C), πλάτος καμπύλης υστέρησης διαπερατότητας (ΔT_C), μέγεθος κρυσταλλίτη, $FWHM$ κύριας κορυφής του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X, $FWHM$ κατά τον κύκλο θέρμανσης ($FWHM_H$) και ψύξης ($FWHM_C$) των κορυφών που προκύπτουν από τα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών αυτών σκόνης VO_2 η οποία συνετέθη με το **σουκινικό οξύ** και επεξεργάστηκε θερμικά στους **500°C, 600°C και 700°C**.

| Annealing Temperature (°C) | $FWHM_C$ (°C) | $FWHM_H$ (°C) | Height _C (mcal/s) | Height _H (mcal/s) | $FWHM_{27.8^\circ}$ (rad)(10^{-3}) | Crystallite Size(nm) | ΔT_C (°C) | T_C (°C) | Identified Vanadium Oxide |
|----------------------------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|--|----------------------|-------------------|-------------|------------------------------|
| 700 | - | - | - | - | - | - | - | - | Amorphous |
| 600 | 6.1 | 5.5 | 0.16 | 0.16 | 4.3 | 32.5 | 5.3 | 63.5 | $VO_2(M), H_{3.78}V_6O_{13}$ |
| 500 | 6.5 | 7.1 | 0.30 | 0.27 | 3.1 | 35.8 | 14.1 | 66.9 | $VO_2(M)$ |

Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός σκόνης VO_2 . Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η υδροθερμική μέθοδος αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την παραγωγή θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου $\text{VO}_2(\text{M})$ υψηλής ποιότητας καθώς και άλλων πολυμορφικών καταστάσεων του εν λόγω οξειδίου.
- Η μελέτη αναφορικά με τη χρήση διαφόρων αναγωγικών παραγόντων κατά την υδροθερμική σύνθεση, υπέδειξε ότι το οξαλικό (oxalic acid) και το σουκινικό οξύ (succinic acid) είναι κατάλληλα για την ανάπτυξη αμιγούς VO_2 , δηλαδή της επιτυχούς αναγωγής V^{5+} σε V^{4+} , ενώ η απόδοση των τελικών προϊόντων που συνετέθησαν με βάση τα δύο αυτά οξέα είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική.
- Η χρήση αιθανικού οξέος (acetic acid) είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη θερμοχρωμικού VO_2 παρουσία ωστόσο και της πρόδρομης ένωσης του βαναδίου V_6O_{13} , συμπεραίνοντας την μη πλήρη αναγωγή του V^{5+} σε V^{4+} . Επιπλέον, για το εν λόγω δείγμα η απόδοση του τελικού προϊόντος εκτιμάται στο 33%, ποσοστό που δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικό ενώ για το γλυκολικό (glycolic acid), κιτρικό (citric acid) και στεατικό οξύ (stearic acid) έγινε η ταυτοποίηση της ένωσης V_2O_3 πέραν του VO_2 συμπεραίνοντας την περαιτέρω αναγωγή του βαναδίου από την οξειδωτική κατάσταση 5+ (V_2O_5) στην οξειδωτική κατάσταση 3+ (V_2O_3).
- Η χρήση διαφόρων αναγωγικών παραγόντων δεν επέδρασε στη θερμοκρασία μετάβασης των δειγμάτων καθώς αυτή κυμαίνεται μεταξύ των τιμών: $67.5^\circ\text{C} \leq T_C \leq 68.5^\circ\text{C}$.
- Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση των πρόσθετων αντιδραστηρίων, της ουρίας και της θειουρίας, για διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης για τους δύο αναγωγικούς παράγοντες όπου προέκυψαν τα βέλτιστα χαρακτηριστικά. Βρέθηκε πως η παρουσία του αντιδραστηρίου της θειουρίας στις υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης (600°C και 700°C) είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υλικού υψηλής κρυσταλλικότητας ενώ ακόμη συνέβαλε στην λήψη αμιγούς $\text{VO}_2(\text{M})$ εν αντιθέσει με τα δείγματα όπου δεν περιείχαν θειουρία

είναι λιγότερο κρυσταλλικά ενώ ακόμη ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις V_2O_3, V_6O_{13} πέραν του $VO_2(M)$. Επιπλέον η προσθήκη θειουρίας συνέβαλε στη ανάπτυξη τελικών προϊόντων υψηλότερης απόδοσης συγκριτικά με τα δείγματα όπου το αντιδραστήριο αυτό εξέλειπε. Αντίθετα, όταν η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους $500^\circ C$, τόσο στη περίπτωση του οξαλικού όσο και στη περίπτωση του σουκινικού οξέος η κρυσταλλικότητα ήταν μειωμένη συγκριτικά με το δείγμα που δεν έγινε χρήση αυτής.

- Η χρήση της θειουρίας συνέβαλε επίσης στην απόκτηση ομοιόμορφων δομών. Οι προκύπτοντες σχηματισμοί είχαν κατά κύριο λόγο σφαιρικό σχήμα το μέγεθος των οποίων κυμάνθηκε από 0.5 έως $2\mu m$.
- Η χρήση της ουρίας για τις θερμοκρασίες ανόπτησης στους $600^\circ C$ και $700^\circ C$ συνέβαλε στην ανάπτυξη VO_2 υψηλότερης κρυσταλλικότητας συγκριτικά με τα δείγματα όπου η ουσία αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο για το εν λόγω αντιδραστήριο, έγινε η ταυτοποίηση και πρόδρομων ενώσεων του VO_2 κάτι που δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση όπου η θειουρία αποτέλεσε το πρόσθετο αντιδραστήριο στα πειράματά μας. Στη χαμηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης που εξετάστηκε σε αυτή τη διατριβή δηλαδή στους $500^\circ C$, τα αποτελέσματα εμφανίζουν διαφοροποιήσεις. Συγκεκριμένα, για το δείγμα όπου συντετέθη με το οξαλικό οξύ ως αναγωγικό παράγοντα και την ουρία ως πρόσθετο αντιδραστήριο η κρυσταλλικότητα κυμάνθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με το δείγμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε ουρία ενώ στη περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε το σουκινικό οξύ και η ουρία για την εν λόγω θερμοκρασία ανόπτησης, το προκύπτον υλικό χαρακτηρίστηκε ως άμορφο.
- Η προσθήκη της ουρίας είχε ως αποτέλεσμα την λήψη τελικών προϊόντων υψηλότερης απόδοσης συγκριτικά με τα δείγματα όπου δεν έγινε χρήση πρόσθετου αντιδραστηρίου.
- Επιπλέον εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης για το οξαλικό και σουκινικό οξύ τόσο παρουσία των αντιδραστηρίων της ουρίας και της θειουρίας όσο και απουσία αυτών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X για τα δείγματα που συντέθηκαν με βάση το οξαλικό οξύ υπέδειξαν πως η κρυσταλλικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης καθώς επίσης και ότι

οι υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης ευνοούν την ανάπτυξη κρυσταλλινών (crystal growth) τόσο παρουσία της ουρίας ή της θειουρίας όσο και απουσία αυτών.

- Στην περίπτωση όπου το σουκινικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή της πηγής βαναδίου, η αύξηση της κρυσταλλικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας όπου πραγματοποιείται η θερμική ανόπτηση, παρατηρήθηκε μόνο όταν η θειουρία χρησιμοποιήθηκε στο αρχικό διάλυμα. Παρουσία της ουρίας, η λήψη θερμοχρωμικού διοξειδίου του βαναδίου στους 500°C δεν ήταν δυνατή. Ο σχηματισμός VO₂(M) επετεύχθη στους 600°C και 700°C. Τέλος, στην περίπτωση όπου δεν έγινε χρήση των εν λόγω αντιδραστηρίων η ανάπτυξη του VO₂(M) δεν ήταν δυνατή για τους 700°C ενώ στους 600°C η ένταση της κύριας κορυφής στο γράφημα XRD ήταν ιδιαίτερα ασθενής ως εκ τούτου το υλικό εμφανίζει μειωμένη κρυσταλλικότητα. Οι κορυφές υψηλής έντασης για το δείγμα που υπεβλήθη σε θερμική ανόπτηση στους 600°C ταυτοποιήθηκαν από την ένυδρη ένωση του βαναδίου H_{3.78}V₆O₁₃ η οποία έχει μονοκλινή δομή. Στους 500°C παρουσιάστηκε η υψηλότερη τιμή κρυσταλλικότητας.
- Η μελέτη της τεχνικής DSC αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων υπέδειξε πως για κάθε εξεταζόμενο δείγμα η θερμοκρασία ανόπτησης στους 600°C προκύπτουν τα βέλτιστα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά. Ο όρος βέλτιστα θερμοχρωμικά χαρακτηριστικά αναφέρεται στη χαμηλή θερμοκρασία μετάβασης και του πλάτους υστέρησης. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης φάσης τόσο μικρότερη είναι η απαιτούμενη ενέργεια προκειμένου συντελεστεί η δομική αλλαγή και άρα είναι καταλληλότερο για πρακτική εφαρμογή. Τέλος, η μειωμένη τιμή του πλάτους υστέρησης υποδηλώνει την διάδοση της δομικής αλλαγής με ταχύτερο ρυθμό.
- Από τη μελέτη των εικόνων SEM προκύπτει πως σε γενικές γραμμές οι υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης ευνοούν τον σχηματισμό περισσότερο ομοιόμορφων δομών.

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1

[1] Ming, L., Shlomo, M., Yanfeng, G., Yi, L. (2017). Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows. *Advanced Science News*.

[2] Granqvist, C. G. (2016). Recent progress in thermochromics and electrochromics: A brief survey. *Thin Solid Films*, 614, 90–96.

[3] Granqvist, C. G. (2008). Oxide electrochromics: Why, how, and whither. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2), 203–208.

[4] Granqvist, C. G. (1990). Chromogenic materials for transmittance control of large-area windows. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 16(5), 291–308.

[5] Parkin, I. P., Manning, T. D. (2006). Intelligent thermochromic windows. *Journal of Chemical Education*, 393.

[6] Wikipedia

[7] Vanadium and Vanadium Compounds, © 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.a27_367.

[8] Pergament, A. L., Stefanovich, G. B., & Velichko. (2013). Oxide Electronics and Vanadium Dioxide Perspective: A Review. *Journal on Selected Topics in Nano Electronics and Computing*, 1(1), 24–43.

[9] Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides, *Materials*, pp. 4174-4195, 2012.

[10] Andersson, G. (1954). Studies on Vanadium Oxides. *Acta Chem. Scand.*, 8(9), 1599–1606.

[11] Wriedt, H. A. (1989). The O-V (Oxygen-Vanadium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 10(3), 271–277.

[12] Wu C., Feng F., Xie Y. (2013). Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications. *Chemical Society Reviews*, 5157-5183.

[13] Wikipedia

[14] Meyer, J., Zilberberg, K., Riedl, T., Kahn, A. (2011). Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials.

- [15] Grigorieva, A. V., Tarasov, A. B., Goodilin, E. A., Volkov, V. V., Yu. D. Tretyakov, Yu. D.(2007). Synthesis, structure, and properties of vanadium pentoxide nanotubes. 232-236.
- [16] Enjalbert, R., Galy, J.(1986).A refinement of the structure of V_2O_5 . *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1467–1469.
- [17] H. G. Bachmann, F. R. Ahmed και W. H. Barnes, 1961. The crystal structure of vanadium pentoxide. *Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials*, 110–131.
- [18] Julien, C. (1999). Growth of V_2O_5 thin films by pulsed laser deposition and their applications in lithium microbatteries. *Materials Science and Engineering*, 170–176.
- [19] Zhang, S., Shang, B., Yang, J., Yan, W., Xie, Y. (2011). From $VO_2(B)$ to $VO_2(A)$ nanobelts: first hydrothermal transformation, spectroscopic study and first principles calculation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15873-15881.
- [20] Goodenough, J. B. (1971). The Two Components of the Crystallographic Transition in VO_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, 490–500.
- [21] Heckingbottom, R., Linnett, J. W. (1962). Structure of Vanadium Dioxide. *Nature*, 678.
- [22] Ni, S., Zeng, H., Yang, X. (2011). Fabrication of $VO_2(B)$ nanobelts and their application in lithium ion batteries. *Journal of Nanomaterials*.
- [23] Kang, Q., Zhang, Y., Bao, S., Zhang, G. (2019). Eco-friendly synthesis of VO_2 with stripped pentavalent vanadium solution extracted from vanadium-bearing shale by hydrothermal process in high conversion rate. *Royal Society Open Science*.
- [24] Zylbersztejn, A., Mott, N. F. (1975). Metal-insulator transition in vanadium dioxide. *Physical Review B*, 4383.
- [25] Eyert, V. (2002). The metal-insulator transitions of VO_2 :A band theoretical approach. *Annalen der Physik*, 11, 650–704.
- [26] Warwick, M., Binions, R. (2014). Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10), 3275–3292.
- [27] Saeli, M. (2010). Energy modeling studies of thermochromic glazing. *Energy and Buildings*, 1666–1673.
- [28] Kiria, P., Hyettb, G., Binionsa, G. (2010). Solid state thermochromic materials. *Adv. Mat. Lett.*, 1(2), 86–105.

Κεφάλαιο 2

- [1] Zouridi, L. (2017). Thermo-chromic Vanadium Dioxide for energy saving applications: A study on solution-based synthetic approach. *Bachelor Thesis, Department of Chemistry, ITE-FORTH, Heraklion.*
- [2] Schaf, O., Ghobarkar, H., Knauth, P. (1998). Hydrothermal Synthesis of Nano-Materials. *Electronic Materials: Science and Technology*, 8.
- [3] Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001). Hydrothermal Technology-Principles and Applications. *Handbook of Hydrothermal Technology*. Elsevier.
- [4] Γκαγκαουδάκης, Μ. (2019). Μελέτη θερμοχρωμικών υλικών χαμηλής θερμοκρασίας ανάπτυξης, με βάση το διοξείδιο του βαναδίου (VO₂). *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, ITE-FORTH, Heraklion.*
- [5] Amesh, E. S. (2019). A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105, 3289-3302.
- [6] Ηλιόπουλος, Ε. (2019). *Προχωρημένα Εργαστήρια Φυσικής. Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 84-92.*
- [7] Abdullah, A., Mohammed, A. (2019). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics- HERVEX.*
- [8] Κυριακίδης, Γ., Μπίνας Β. (2014). *Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία. Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης.*
- [9] Τσιτσιλιάνης, Κ. (2016). *Εργαστήριο Πολυμερών. Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.*
- [10] Ψαρράς, Γ. Χ. (2014). *Εργαστήριο Έξυπνων Υλικών. Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.*

Κεφάλαιο 3

- [1] Zhang, Y., Wu, Z., Yang, W., Jiang, Y. (2014). Transversal grain size effect on the phase-transition hysteresis width of vanadium dioxide films comprising spheroidal nanoparticles. *Vacuum*, 104, 47-50.
- [2] Miller, M. J., Wang, J. (2015). Influence of grain size on transition temperature of thermochromic VO₂. *Journal of Applied Physics*, 117(3).
- [3] Brassard, D., Fourmaux, S., Jean-Jacques, M., Kieffer, J. C., El Khakani, M. A. (2005). Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 87(5).
- [4] Qiao, M. T., Swihart, L. (2017). Solution-phase synthesis of transition metal oxide nanocrystals: Morphologies, formulae and mechanisms. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 244, 199-266.
- [5] Li, W., Ji, S., Li, Y., Huang, A., Luo, A., Jin, P. (2014). Synthesis of VO₂ nanoparticles by a hydrothermal-assisted homogeneous precipitation approach for thermochromic applications. *Royal Society of Chemistry*, 4, 13026, 2014.
- [6] Zouridi, L. (2017). Thermochromic Vanadium Dioxide for energy saving applications: A study on solution- based synthetic approach. *Bachelor Thesis, Department of Chemistry, ITE-FORTH, Heraklion*.
- [7] Walker, D. G., Shaw, W. H. R. (1956). The Decomposition of Thiourea in Water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5769-5772.
- [8] Berlicki, L., Bochno, M., Grabowiecka, A., Bialas, A., Kosikowska P., Kafarski, P. (2012). N-substituted aminomethanephosphonic and aminomethane-P-methylphosphinic acids as inhibitors of ureases. *Amino Acids*, 42, 1937-1945.