



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**<<ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ
ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ
ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ>>**



Σπουδαστές: Αντωνίου Γεώργιος Α.Μ:3944

Δουμουσιάρης Κωνσταντίνος Α.Μ:4030

Εισηγήτρια: Βερνάρδου Δήμητρα

Ευχαριστίες

Ευχαριστούμε θερμά τους παρακάτω:

Βερνάρδου Δήμητρα και

Κατσαράκη Νικόλαο

για την στήριξη, την καθοδήγηση τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους που συνέβαλαν καθοριστικά στην εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	1
1.1 Αναγκαιότητα εξοικονόμησης ενέργειας.....	1
1.2 Κτιριακός τομέας.....	1
1.3 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.....	3
1.4 Εμπορικές ηλεκτροχρωμικές διατάξεις.....	5
1.5 Βελτιώσεις που μπορούν να γίνουν στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.....	8
1.6 Περιγραφή ηλεκτροχρωμικού φαινομένου.....	10
1.7 Οξείδιο βαναδίου V_2O_5	11
1.8 Οξείδιο βολφραμίου WO_3	12
1.9 Βιβλιογραφία.....	13
Κεφάλαιο 2: Πειραματική μέθοδος	14
2.1 Πειραματική διάταξη.....	14
2.1.1 Σύστημα Autolab.....	14
2.1.2 Σύστημα τριών ηλεκτροδίων.....	15
2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	17
Κεφάλαιο 3: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών	18

3.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V).....	18
3.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου (Q-t).....	21
3.3 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου (I-t).....	23

**Κεφάλαιο 4: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική
εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου.....**

4.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V).....	25
4.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου (Q-t).....	28
4.3 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου (I-t).....	32

**Κεφάλαιο 5: Ηλεκτροχημικές ιδιότητες οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική
εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με
φθόριο.....**

5.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V).....	35
5.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου (Q-t).....	38
5.3 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου (I-t).....	42

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία.....

6.1 Συμπεράσματα.....	45
6.2 Μελλοντική εργασία.....	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αναγκαιότητα εξοικονόμησης ενέργειας

Το ενεργειακό πρόβλημα, είναι σήμερα ένα από τα πιο σημαντικά θέματα παγκοσμίως. Η ενέργεια είναι ένα αναντικατάστατο αγαθό που εξυπηρετεί κοινωνικές και αναπτυξιακές ανάγκες, παρουσιάζει όμως συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, ενώ παράλληλα, οι επιπτώσεις από την αλόγιστη χρήση της στο περιβάλλον και στην οικονομία είναι καθοριστικές.

Σήμερα, το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής ενέργειας στηρίζεται στα συμβατικά καύσιμα, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, που καλύπτουν το 80 % της παγκόσμιας κατανάλωσης, με το υπόλοιπο 20 % να καλύπτεται από την πυρηνική, την υδροηλεκτρική ενέργεια και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες τα αποθέματα των συμβατικών καυσίμων επαρκούν για λίγες δεκαετίες ακόμα.

Στην κατανάλωση των ενεργειακών αποθεμάτων συμβάλλουν διάφοροι τομείς όπως τα μέσα μεταφοράς, τα εργοστάσια, ο φωτισμός δρόμων και πόλεων και οι κτιριακές εγκαταστάσεις.

Σε αυτή την εργασία θα επικεντρωθούμε κυρίως σε ότι αφορά την εξοικονόμηση ενέργειας στις κτιριακές εγκαταστάσεις, καθώς πολλά από τα κτίρια δεν έχουν καλή μόνωση ενώ διαθέτουν μονά τζάμια.

1.2 Κτιριακός τομέας

Γενικά, τα παράθυρα αποτελούν βασικά δομικά χαρακτηριστικά των κτιρίων, η βασική λειτουργία των οποίων είναι η διέλευση του ηλιακού φωτός αλλά και η καλή ορατότητα προς το περιβάλλον. Όμως, η διαπερατότητά τους στο φως είναι σταθερή και επομένως, η δημιουργία της επιθυμητής κατά περίπτωση έντασης φωτισμού, επιβάλλει εγκαταστάσεις σκίασης και τεχνητού φωτισμού, που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους κατασκευής αλλά και των ενεργειακών απαιτήσεων για φωτισμό.

Η μεγάλη επίδραση στις ενεργειακές απαιτήσεις του κτιρίου προέρχεται από το γεγονός ότι τα παράθυρα μπορούν να επενεργήσουν θετικά ή αρνητικά στην ενεργειακή αποδοτικότητα. Είναι γνωστό ότι αυτά συνεισφέρουν σημαντικά στις ενεργειακές απώλειες κατά τη θέρμανση ή

ψύξη στο κτίριο, καθώς συνδέονται με ένα πολύ μεγάλο ποσοστό (50 % το χειμώνα και 70 % το καλοκαίρι) ανταλλαγής θερμότητας [1].

Επομένως, η ανάπτυξη «έξυπνων», κατάλληλων ενεργειακά παραθύρων όπως των ηλεκτροχρωμικών στα οποία θα υπάρχει η δυνατότητα αυτόνομου ελέγχου της διαπερατότητας στο ορατό (φως) ή και στο υπέρυθρο (θερμότητα), αποτελεί θεμελιώδες βήμα για την εξοικονόμηση ενέργειας στα κτίρια [2]. Τα έξυπνα αυτά παράθυρα θα έχουν ως αποτέλεσμα την απαίτηση για μικρότερα συστήματα θέρμανσης-ψύξης, την απαλλαγή από συστήματα ελέγχου του φωτισμού αλλά και χαμηλότερους λογαριασμούς για την ενεργειακή κατανάλωση.

Παράλληλα βέβαια, η ευρύτερη εφαρμογή κατάλληλων ενεργειακά παραθύρων αποτελεί απαίτηση για ένα καλύτερο κτιριακό περιβάλλον (σπίτια, επαγγελματικούς χώρους, εμπορικά κέντρα, σχολεία, πανεπιστήμια (εικόνα 1.1), νοσοκομεία, ξενοδοχεία κ.α.), εντός του οποίου βιώνουν όλοι οι άνθρωποι το 80 % περίπου της ζωής τους. Είναι λοιπόν προφανής η επίδραση της ποιότητας του εσωτερικού κλίματος τόσο στην υγεία και την άνεση, όσο και στην παραγωγικότητα των ανθρώπων.



Εικόνα 1.1: Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα στο κολέγιο Chabot, Hayward, CA.

1.3 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα ανήκουν στα λεγόμενα «έξυπνα» παράθυρα (εικόνα 1.2) και είναι διατάξεις δυναμικού ελέγχου της ηλιακής ακτινοβολίας [3]. Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες παθητικές και συμβατικές διατάξεις [4]. Για παράδειγμα, δεν εμποδίζουν την ορατότητα όπως οι κουρτίνες ή οι περσίδες, ενώ ταυτόχρονα προσφέρουν έλεγχο της οπτικής όχλησης που προέρχεται από τις διάχυτες ηλιακές ακτίνες και μπορούν να συμβάλουν στη δημιουργία κατάλληλου κλίματος στον εσωτερικό χώρο των κτιρίων. Δεν έχουν κινητά μέρη, άρα ελάχιστο κόστος συντήρησης. Απαιτούν μικρή κατανάλωση ενέργειας (μπορούν να λειτουργούν και με φωτοβολταϊκά) και ο έλεγχος της λειτουργίας τους μπορεί να ενσωματωθεί στο σύστημα κεντρικής διαχείρισης ενέργειας του κτιρίου. Επίσης, μπορούν να έχουν άπειρες καταστάσεις ανάμεσα στη διαφανή και στη χρωματισμένη. Τέλος, εμποδίζουν την είσοδο τόσο της άμεσης όσο και της διάχυτης ηλιακής ακτινοβολίας σε αντίθεση με τα παθητικά συστήματα σκίασης.

Τα πρωτογενή ενεργειακά τους κέρδη είναι: μειωμένα ενεργειακά φορτία για ψύξη, θέρμανση και αερισμό, καθώς και η δυνατότητα ελάττωσης της ανάγκης για τεχνητό φωτισμό με κατάλληλη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων του παραθύρου και διαχείριση του εισερχόμενου ηλιακού φωτός. Το τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα είναι η αισθητική έλξη που προσφέρει η δυνατότητα ενός δυναμικά μεταβαλλόμενου μανδύα σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Πολλές σχεδιαστικές αποφάσεις λαμβάνονται με βασικό γνώμονα όχι τα ανταποδοτικά οφέλη ή το κόστος της εγκατάστασης αλλά με βάση το στυλ και την εμφάνιση.



Εικόνα 1.2: Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.

Πέρα των πλεονεκτημάτων, οι διατάξεις των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων αντιμετωπίζουν και ορισμένα προβλήματα λόγω του ότι δεν έχουν τελειοποιηθεί ακόμα. Οι ερευνητές πειραματίζονται ακόμα συνεχώς έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσουν όσο μπορούν τα προβλήματα. Μερικά από τα προβλήματα που αντιμετωπίζει μια ηλεκτροχρωμική διάταξη είναι τα ακόλουθα:

1. Δεν θα είναι ποτέ εντελώς αδιαφανής.
2. Εισέρχεται υπέρυθρη ηλιακή ακτινοβολία που δεν είναι επιθυμητή.
3. Μειώνει την φωτεινότητα του χώρου όταν βρίσκεται σε πλήρη χρωματισμό.
4. Δεν μεταβάλλει τη διαπερατότητά της στιγμιαία αλλά χρειάζεται αρκετό χρόνο για να εισέλθει από το διαφανές στάδιο στον πλήρη χρωματισμό.
5. Δεν προσφέρει τόση μόνωση ώστε να μην επηρεάζεται καθόλου από τις εξωτερικές μεταβολές της θερμοκρασίας.

6. Μειωμένη διάρκεια ζωής.

7. Κόστος συντήρησης.

8. Το κόστος αγοράς και εγκατάστασης. Η τιμή των ήδη υπάρχοντων υψηλής ποιότητας θερμομονωτικών παραθύρων είναι περίπου 80 €/m^2 , ενώ η τιμή για τα απλά ηλεκτροχρωμικά παράθυρα υπολογίζεται να είναι περίπου $800\text{-}900 \text{ €/m}^2$. Η αντίστοιχη τιμή λιανικής πώλησης για το E-Control της Pilkington (συνδυασμός ηλεκτροχρωμικού και θερμομονωτικού παραθύρου) είναι περίπου 900 €/m^2 .

9. Η επιπλέον πολυπλοκότητα του παραθύρου από την άποψη της κατασκευής, της συναρμολόγησης και της εγκατάστασης.

1.4 Εμπορικές ηλεκτροχρωμικές διατάξεις

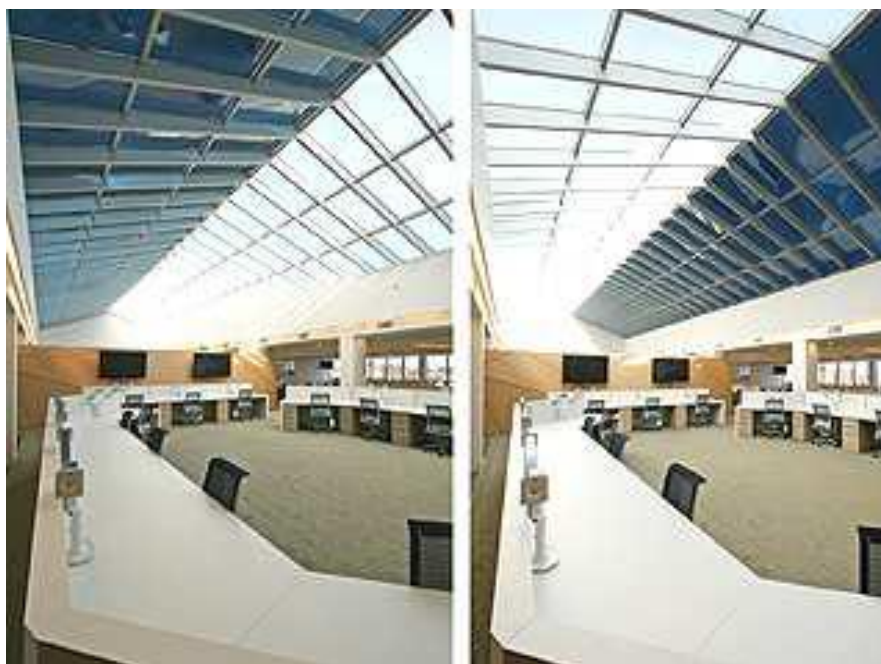
Παρακάτω αναφέρονται εμπορικά ηλεκτροχρωμικά παράθυρα με τα βασικά χαρακτηριστικά τους:

- Pilkington E-Control™ [5]. Αποτέλεσε την πρώτη προσπάθεια παραγωγής ηλεκτροχρωμικού παραθύρου και προώθησής του στην αγορά. Στο συγκεκριμένο παράθυρο χρησιμοποιούνται υμένα (WO_3) (ενεργό ηλεκτροχρωμικό υλικό) και ($\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$) (αποθήκη ιόντων) που παρασκευάζονται με τη μέθοδο της αποσάθρωσης ανόδου ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται άλας λιθίου διαλυμένο σε οργανικό πολυμερές. Το E-Control ενσωματώνει και ένα θερμομονωτικό τμήμα με διάκενο που περιέχει αδρανές αέριο (αργό). Η οπτική διαπερατότητα στη διαφανή και χρωματισμένη κατάσταση της διάταξης είναι 50 και 15 % αντίστοιχα. Ο χρόνος για τον πλήρη χρωματισμό (ή αποχρωματισμό) είναι περίπου 8 λεπτά/ m^2 και η καταναλισκόμενη ισχύς λιγότερη από $0,5 \text{ Wh/m}^2$ ή 8 W/m^2 (εφαρμοζόμενη τάση $< 3 \text{ V}$). Οι διαστάσεις των παραγόμενων παραθύρων ξεκινούν από τα $40 \times 40 \text{ cm}$ και φτάνουν το μέγιστο των $120 \times 200 \text{ cm}$, ενώ η αντοχή τους δεν ξεπερνά τη μέγιστη χρήση των 6000 ηλεκτροχρωμικών κύκλων ανά πέντε έτη. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του Fraunhofer Institute for Building Physics (Holzkirchen, Germany) που δίνει η εταιρεία, η

ενσωμάτωση του E-Control σε κτίρια μπορεί να βοηθήσει στην εξοικονόμηση 50 % του πρωτεύοντος ποσού ενέργειας που καταναλώνεται για κλιματισμό.

- Asahi Glass. Η ιαπωνική εταιρεία Asahi [6] είναι η πρώτη εταιρεία που εφάρμοσε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα σε κτίριο μεγάλης κλίμακας το 1988 (Seto Bridge Museum, Japan). Η εταιρεία αυτή τη στιγμή δεν κυκλοφορεί στο εμπόριο κάποιο ηλεκτροχρωμικό παράθυρο αλλά μελετά δύο λύσεις: ένα παράθυρο με οργανικό ηλεκτρολύτη πολυμερούς και τελευταία μία εξελιγμένη συμμετρική ηλεκτροχρωμική διάταξη με υμένια WO_3 , NiO και με ανόργανο ηλεκτρολύτη Ta_2O_5 σε μορφή λεπτού υμενίου. Η συγκεκριμένη διάταξη, η οποία θα αποτελέσει την πιθανότερη εμπορική πρόταση της εταιρείας μπορεί να μεταβάλλει τη διαπερατότητά της από το 73 % στο 18 % με διάρκεια ζωής πάνω από 100.000 κύκλους ή περισσότερο από 10 χρόνια. Ωστόσο, δεν έχουν λυθεί ακόμη τα προβλήματα με τα παράθυρα μεγάλου μεγέθους.

- SAGE Glass. Η αμερικάνικη εταιρεία SAGE [7] δεν έχει ακόμα προχωρήσει σε μαζική παραγωγή του πρότυπου ηλεκτροχρωμικού της παραθύρου με κωδικό όνομα SAGE Glass™. Έχει όμως προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό τις πειραματικές μελέτες για αυτό το προϊόν κυρίως σε ότι αφορά στα θέματα αντοχής και αξιοπιστίας. Το ηλεκτροχρωμικό παράθυρο της εταιρείας (εικόνα 1.3) στηρίζεται στην τεχνολογία αποσάθρωσης ανόδου για την παρασκευή των υμενίων και χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη σε μορφή υμενίου. Η μεταβολή στη διαπερατότητά του είναι από 55 % έως 8 %.



Εικόνα 1.3: Παράθυρα της Sage Electrochromics με ηλεκτροχρωμικό γυαλί που μπορούν να χρωματιστούν σε λίγα λεπτά με το πάτημα ενός κουμπιού. Το κτίριο αυτό, δείχνει πόσο διαφορετικά μπορούν να χρωματιστούν τα παράθυρα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.

- Gentex [8]. Η εταιρεία παράγει ηλεκτροχρωμικούς καθρέπτες για αυτοκίνητα (εικόνα 1.4), ενώ δεν έχει προχωρήσει στην παραγωγή ηλεκτροχρωμικού παραθύρου. Χρησιμοποιεί υμένα που κατασκευάζονται με την τεχνολογία κολλοειδούς γέλης και ηλεκτρολύτη πολυμερούς για ελασματοποίηση της τελικής διάταξης.



Εικόνα 1.4: Ηλεκτροχρωμικός καθρέπτης αυτοκινήτου της εταιρίας Gentex.

Στις παραπάνω εταιρείες θα πρέπει να προσθέσουμε και άλλες μεγάλες πολυεθνικές εταιρείες όπως η Glaverbell, Saint Gobain και η Intepane, οι οποίες δραστηριοποιούνται με επενδύσεις σημαντικών κεφαλαίων προς τη μελέτη και παραγωγή ηλεκτροχρωμικών διατάξεων.

Παρατηρείται λοιπόν ότι τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι εταιρείες για την άμεση προώθηση τους στην αγορά είναι το κόστος, ο χρόνος απόκρισης, η διάρκεια και η ασφάλεια.

1.5 Βελτιώσεις που μπορούν να γίνουν στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα

Οι βελτιώσεις που μπορούν να γίνουν στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα είναι οι ακόλουθες:

1. Ελεγχόμενη απομόνωση από τις εξωτερικές συνθήκες. Ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο δεν θα είναι ποτέ εντελώς αδιαφανές. Έτσι ανεξάρτητα από την ένταση χρωματισμού ο χρήστης που βρίσκεται στον εσωτερικό χώρο μπορεί πάντα να βλέπει διαμέσου του παραθύρου. Ο στόχος των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων δεν είναι η δημιουργία συνθηκών πλήρους απομόνωσης, αλλά η ελεγχόμενη μεταβολή των οπτικών του χαρακτηριστικών (διαπερατότητα) και ταυτόχρονα η αποτροπή εισόδου στον εσωτερικό χώρο της ηλιακής θερμικής ακτινοβολίας.

2. Ελαχιστοποίηση της εισερχόμενης υπέρυθρης ηλιακής ακτινοβολίας. Μπορεί να επιτευχθεί με χρήση ειδικών επιστρώσεων χαμηλής εκπεμπιμότητας.

3. Βελτιστοποίηση του φωτισμού των εσωτερικών χώρων. Η βελτίωση της φωτεινότητας μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική εξοικονόμηση χρημάτων λόγω αυξημένης παραγωγικότητας από τους εργαζομένους.

4. Ελεγχόμενη μεταβολή των οπτικών χαρακτηριστικών. Ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο δε πρέπει μεταβάλλει τη διαπερατότητά του στιγμιαία. Αυτό μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πρόβλημα καθώς η γρήγορη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων μπορεί να προκαλέσει θερμικά σοκ σε επιμέρους τμήματα του παραθύρου. Ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο πρέπει να παρέχει δυνατότητα μεταβολής των οπτικών του παραμέτρων με ταυτόχρονη ελάττωση των θερμικών κερδών. Αυτό επιτυγχάνεται με την απορρόφηση σημαντικού ποσοστού υπέρυθρης ηλιακής ακτινοβολίας από τα επιμέρους υμένα της ηλεκτροχρωμικής διάταξης. Εάν η μεταβολή αυτή

είναι πολύ γρήγορη είναι πιθανό να συμβεί θερμικό σοκ. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο πρέπει η μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των παραθύρων να γίνεται με ελεγχόμενο τρόπο έτσι ώστε να ελέγχονται οι θερμοκρασιακές μεταβολές και ταυτόχρονα να έχουμε ομοιόμορφη εμφάνιση σε ολόκληρο το παράθυρο.

5. Ελαχιστοποίηση των θερμικών απωλειών - κερδών με ταυτόχρονη ελάττωση των εξόδων κλιματισμού. Η συνδυασμένη χρήση ηλεκτροχρωμικών διατάξεων και υμενίων χαμηλής εκπεμπιμότητας μπορεί να οδηγήσει στην κατασκευή παραθύρων που θα προστατεύουν τον εσωτερικό χώρο από τις θερμοκρασιακές μεταβολές του περιβάλλοντος μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος κλιματισμού. Η ανάπτυξη και ενσωμάτωση βελτιστοποιημένων ηλεκτροχρωμικών παραθύρων σε κτίρια μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (25 % σε ανακαινιζόμενα και 35 – 50 % σε νέα κτίρια). Μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μείωση σε ποσοστό 30 % της συνολικής ετήσιας κατανάλωσης ενέργειας. Μείωση της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για κλιματισμό μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τον έλεγχο των θερμικών κερδών κατά την περίοδο του καλοκαιριού λόγω της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας.

6. Αυξημένη διάρκεια ζωής. Η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής για τις ηλεκτροχρωμικές διατάξεις δεύτερης γενιάς αναμένεται να ξεπερνά τους 100.000 συνεχείς κύκλους χρωματισμού - αποχρωματισμού χωρίς ίχνη γήρανσης. Αυτό αντιστοιχεί σε 10 κύκλους ανά ημέρα για περίπου 29 χρόνια ή δύο κύκλους την ημέρα για 142 χρόνια.

7. Μειωμένο κόστος συντήρησης. Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα δεν έχουν κινητά μέρη και έτσι σε σχέση με αντίστοιχα συστήματα όπως π.χ. παράθυρα με ενσωματωμένα μηχανικά συστήματα σκίασης (ηλεκτρικές περσίδες), θα παρουσιάζουν μειωμένο κόστος συντήρησης. Πρέπει να αναφέρουμε ότι στη συνολική διάρκεια ζωής ενός κτιρίου το κόστος κατασκευής αποτελεί περίπου το 15 % του συνόλου ενώ το υπόλοιπο 85 % αντιστοιχεί στα έξοδα λειτουργίας και συντήρησης. Έτσι μπορούμε να κατανοήσουμε πόσο σημαντικό είναι να έχουμε κτίρια με ελάχιστα έξοδα συντήρησης.

8. Σχετικά χαμηλό κόστος αγοράς και εγκατάστασης. Το κόστος των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων πρέπει να γίνει ανταγωνιστικό για να μπορέσει να ικανοποιήσει τις προσδοκίες της αγοράς για οικονομικά "έξυπνα" παράθυρα ελέγχου των ηλιακών κερδών - απωλειών.

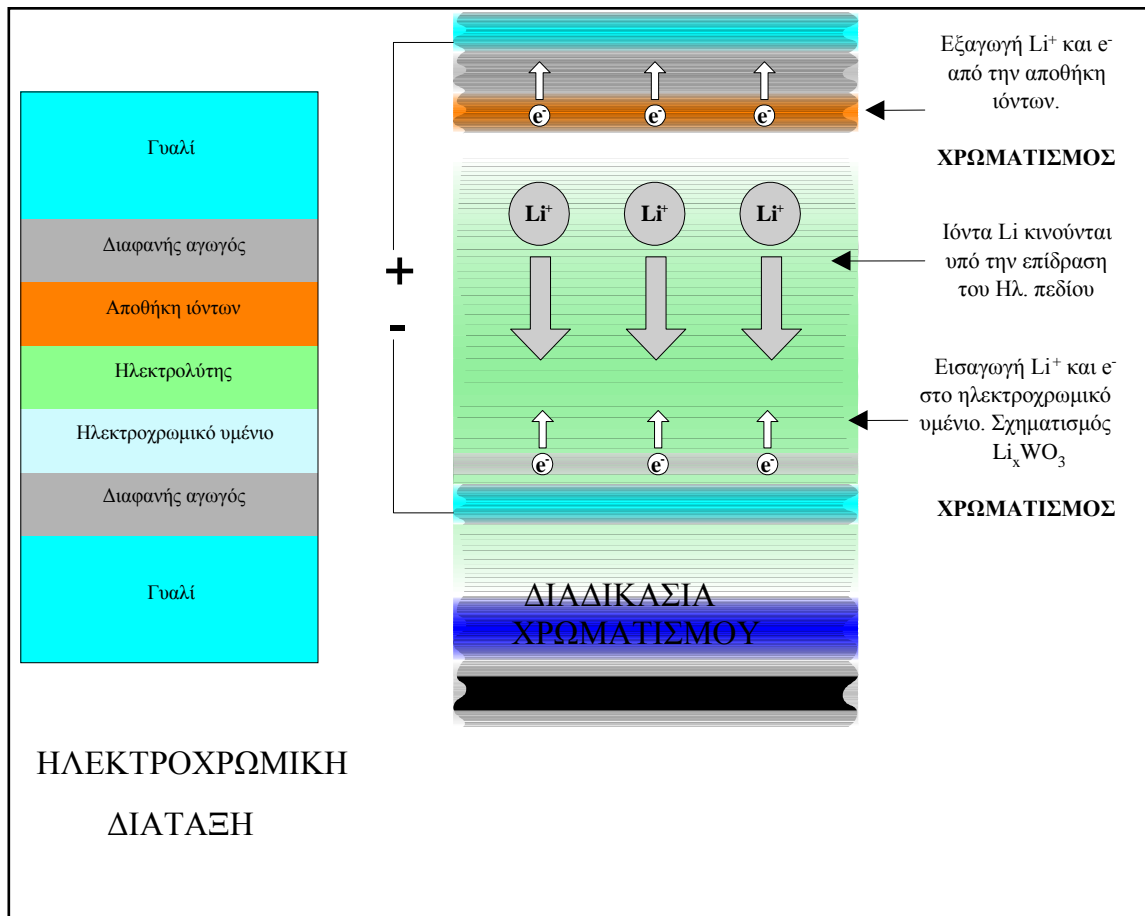
1.6 Περιγραφή ηλεκτροχρωμικού φαινομένου

Που βασίζεται λοιπόν το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο που αναφέρθηκε εκτεταμένα παραπάνω; στο φαινόμενο της αντιστρεπτής μεταβολής των οπτικών χαρακτηριστικών ενός υλικού που προκαλείται από την εισαγωγή – εξαγωγή ιόντων σε αυτό υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο εμφανίζεται ιδιαίτερα έντονο στα οξειδία των μετάλλων μεταπτώσεως και κυρίως στα οξειδία των: βολφραμίου (WO_3), μολυβδαινίου (MoO_3), νικελίου (NiO) και βαναδίου (V_2O_5).

Οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις είναι διατάξεις που αποτελούνται από επάλληλα στρώματα λεπτών υμενίων που εναποτίθενται σε αγωγίμο γυαλί. Η τυπική μορφή αυτών των διατάξεων, όπως φαίνεται παρακάτω (εικόνα 1.5), είναι: γυαλί / αγωγή επίστρωση / ηλεκτροχρωμικό υλικό / αγωγός ιόντων / αποθήκη ιόντων / αγωγή επίστρωση / γυαλί [3]. Ο χρωματισμός της διάταξης οφείλεται στη μεταβολή των οπτικών χαρακτηριστικών του ενεργού ηλεκτροχρωμικού υμενίου, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια εφαρμογής συνεχούς τάσης στα άκρα της διάταξης. Με την εφαρμογή του εξωτερικού δυναμικού εισάγονται στο ηλεκτροχρωμικό υμένιο ιόντα (Li^+) από τον ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Η μεταβολή στην ηλεκτρονική πυκνότητα του ηλεκτροχρωμικού υμενίου είναι υπεύθυνη για τη μεταβολή των οπτικών του ιδιοτήτων.

Η διαδικασία χρωματισμού μίας ηλεκτροχρωμικής διάταξης είναι πλήρως αντιστρεπτή με την αλλαγή της πολικότητας του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Η απόδοση χρωματισμού της διάταξης αυξάνεται με τη χρήση του υμενίου αποθήκης ιόντων το οποίο χρωματίζεται συμπληρωματικά με το βασικό ηλεκτροχρωμικό υμένιο. Στις συγκεκριμένες διατάξεις είναι δυνατή η μεταβολή του χρώματος από διαφανές σε σχεδόν πλήρως αδιαφανές με εφαρμογή συνεχούς τάσης 1-4 Volt.

Τα υλικά που έχουν τραβήξει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι κυρίως τα οξειδία βολφραμίου (WO_3) ως ηλεκτροχρωμικά υμένα και βαναδίου (V_2O_5) ως υμένα αποθήκης ιόντων.



Εικόνα 1.5: Ηλεκτροχρωμική διάταξη και διαδικασία χρωματισμού.

1.7 Οξείδιο βαναδίου (V_2O_5)

Το οξείδιο βαναδίου είναι μία χημική ένωση οξυγόνου και βαναδίου με μοριακό τύπο V_2O_5 , γνωστό και ως πεντοξείδιο βαναδίου. Υφίσταται ως πορτοκαλί σκόνη (εικόνα 1.6) και είναι η πιο συνηθισμένη και σταθερή χημική ένωση του βαναδίου [9].

Γενικά, βρίσκει εφαρμογές σε αισθητήρες, μπαταρίες, καταλύτες και ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.



Εικόνα 1.6: Πεντοξείδιο βαναδίου [9].

1.8 Οξείδιο βολφραμίου (WO_3)

Το οξείδιο βολφραμίου είναι μια χημική ένωση που περιέχει οξυγόνο και βολφράμιο με μοριακό τύπο WO_3 γνωστό ως τριοξείδιο βολφραμίου (εικόνα 1.7).

Χρησιμοποιείται για πολλούς σκοπούς της καθημερινότητας όπως σε στολές πυροπροστασίας, σε αισθητήρες αερίων και σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα [10]. Επιπλέον, λόγω του πλούσιου κίτρινου χρώματος του χρησιμοποιείται ως βαφή σε κεραμικά και σε πίνακες ζωγραφικής.



Εικόνα 1.7: Τριοξείδιο βολφραμίου.

1.9 Βιβλιογραφία

[1] <http://www.elke.teicrete.gr/LinkClick.aspx?fileticket=TsGFaT77Meg%3D&tabid=721>

[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Smart_glass

[3] Granqvist C.G., "Handbook of inorganic electrochromic materials", 1995, Amsterdam, Elsevier.

[4] Selkowitz S.E., Rubin M., Lee E.S. and Sullivan R., "A review of electrochromic window performance factors", Lawrence Berkeley National Laboratory, presented at the SPIE International Symposium on Optical Materials Technology for Solar Energy Conversion XIII, Freiberg, Germany, 1994

[5] <http://www.pilkington.com>

[6] <http://www.agc.com>

[7] <http://www.sage-ec.com>

[8] <http://www.gentex.com>

[9] [http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium\(V\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium(V)_oxide)

[10] http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_trioxide.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

2.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη (εικόνα 2.1) της κυκλικής βολταμετρίας που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις των δειγμάτων αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Σύστημα Autolab
- Σύστημα τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτροχημική κυψελίδα)
- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής (Η/Υ)



Εικόνα 2.1: Πειραματική διάταξη.

2.1.1 Σύστημα Autolab

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό της τάσης σε κάθε μέτρηση είναι το μοντέλο PGSTAT302N potentiationstat galvanostat της εταιρίας AUTOLAB (εικόνα 2.2).

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα συνδέεται με το Autolab και με τη βοήθεια ενός Η/Υ στον οποίο έχει εγκατασταθεί το αντίστοιχο λογισμικό καταγράφονται οι τιμές ρεύματος για συγκεκριμένο εύρος τάσης όπως επίσης οι καμπύλες ρεύματος-χρόνου και φορτίου-χρόνου κάτω από διαδικασίες φόρτισης-εκφόρτισης. Στη συνέχεια, τα δεδομένα αποθηκεύονται στον Η/Υ για την περαιτέρω μελέτη και επεξεργασία τους.

Αυτό το σύστημα αποτελεί τη βάση των σύγχρονων ηλεκτροχημικών ερευνών για μηχανισμούς αντίδρασης που σχετίζονται με την οξειδοαναγωγική χημεία και άλλα χημικά φαινόμενα.



Εικόνα 2.2: Σύστημα Autolab.

2.1.2 Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια όπως παρουσιάζονται παρακάτω:

- 1) Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) έχει ένα σταθερό και γνωστό δυναμικό. Η υψηλή σταθερότητα του δυναμικού συνήθως επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα οξειδοαναγωγικό μέσο με σταθερές συγκεντρώσεις του κάθε στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε στο δικό μας πείραμα ήταν τύπου Ag-AgCl (εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3: Ηλεκτρόδιο αναφοράς.

- 2) Το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode) κλείνει κύκλωμα με το ηλεκτρόδιο εργασίας και ρυθμίζει τη ροή του ρεύματος προς αυτό. Στην άκρη του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιήσαμε στις δικές μας μετρήσεις υπάρχει ένα πλακίδιο κατασκευασμένο από πλατίνα μέσω του οποίου ρέει το ρεύμα όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4: Ηλεκτρόδιο μέτρησης.

- 3) Ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) είναι το δείγμα υπό μελέτη όπως φαίνεται παρακάτω με κόκκινο χρώμα (εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5: Ηλεκτροχημική κυψελίδα.

2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων είναι οι ακόλουθοι:

A) Το εύρος τάσης ήταν $-0,5 \text{ V} - +0.25 \text{ V}$.

B) Ο ηλεκτρολύτης ήταν ένα διάλυμα $0,1 \text{ M}$, LiClO_4 διαλυμένο σε polypropylene carbonate.

Γ) Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 10 mV/sec

Δ) Ο αριθμός των σαρώσεων που πραγματοποιήθηκε για κάθε δείγμα ήταν $1, 50, 100, 200, 400$ και 800 .

Ε) Τέλος, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου που είχε εμβαπτιστεί μέσα στον ηλεκτρολύτη ήταν 1 cm^2 .

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος-τάσης, φορτίου-χρόνου και ρεύματος-χρόνου για να αξιολογηθεί η αντιστρεψιμότητα και η επαναληψιμότητα του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνεχείς κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης σε όλα τα δείγματα.

Ο υπολογισμός της ηλεκτροχρωμικής αντιστρεψιμότητας υπολογίστηκε μέσω του τύπου: $Q_i - Q_{di}/Q_i$

Όπου Q_i : η μέγιστη κατά απόλυτη τιμή εισαγόμενου φορτίου.

Q_{di} : η απόλυτη τιμή του εξερχόμενου φορτίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ

ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

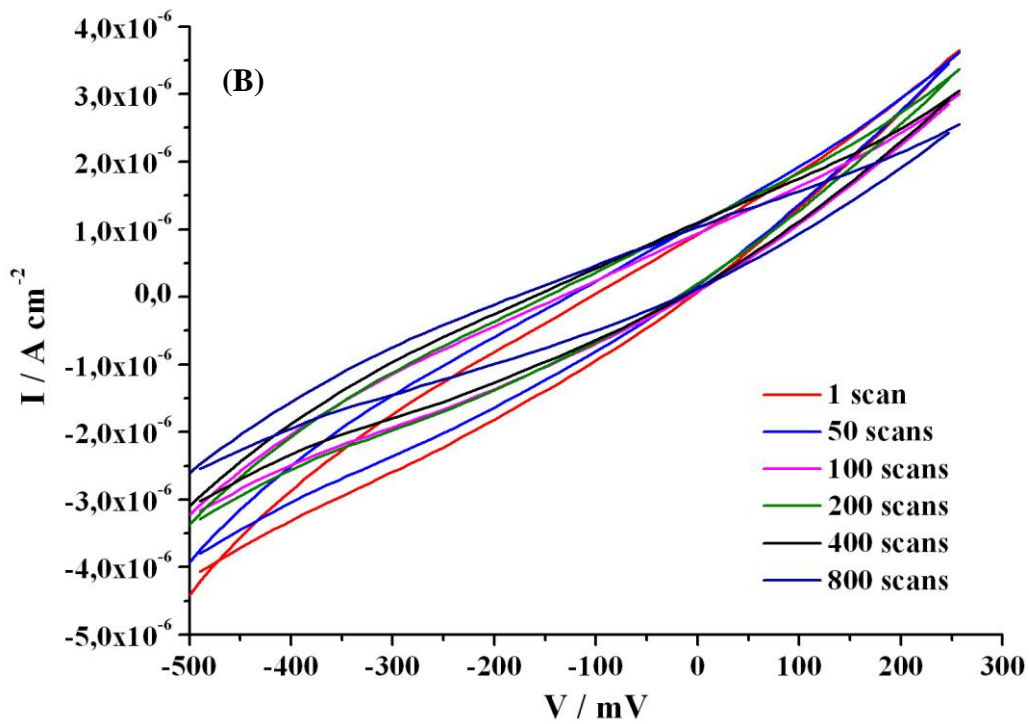
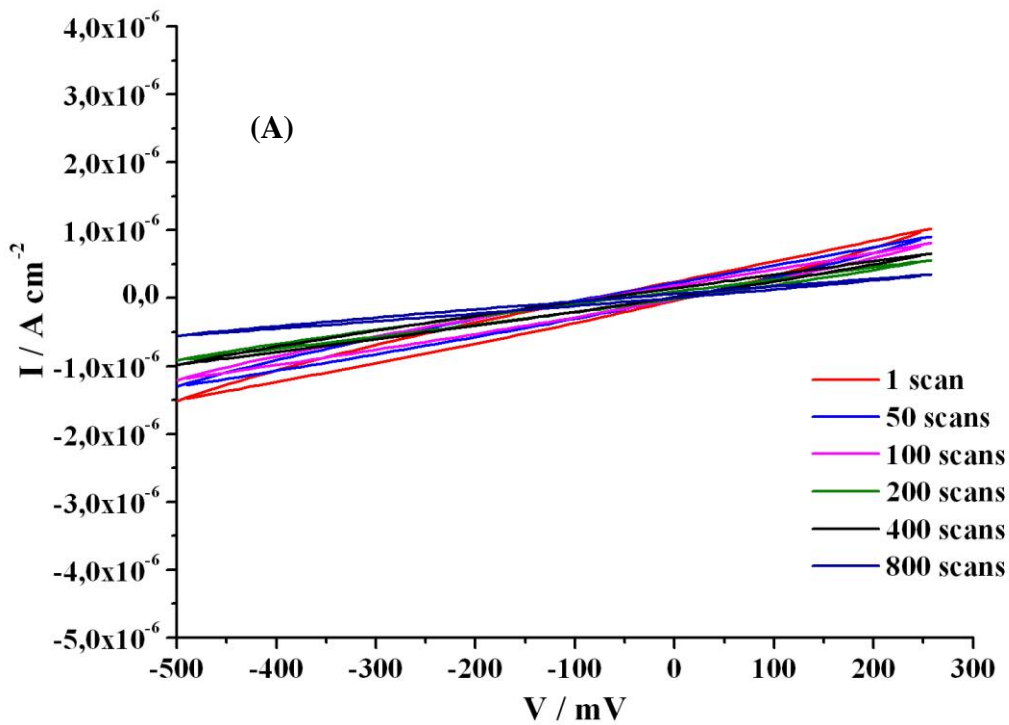
ΜΕΣΩ ΑΤΜΩΝ

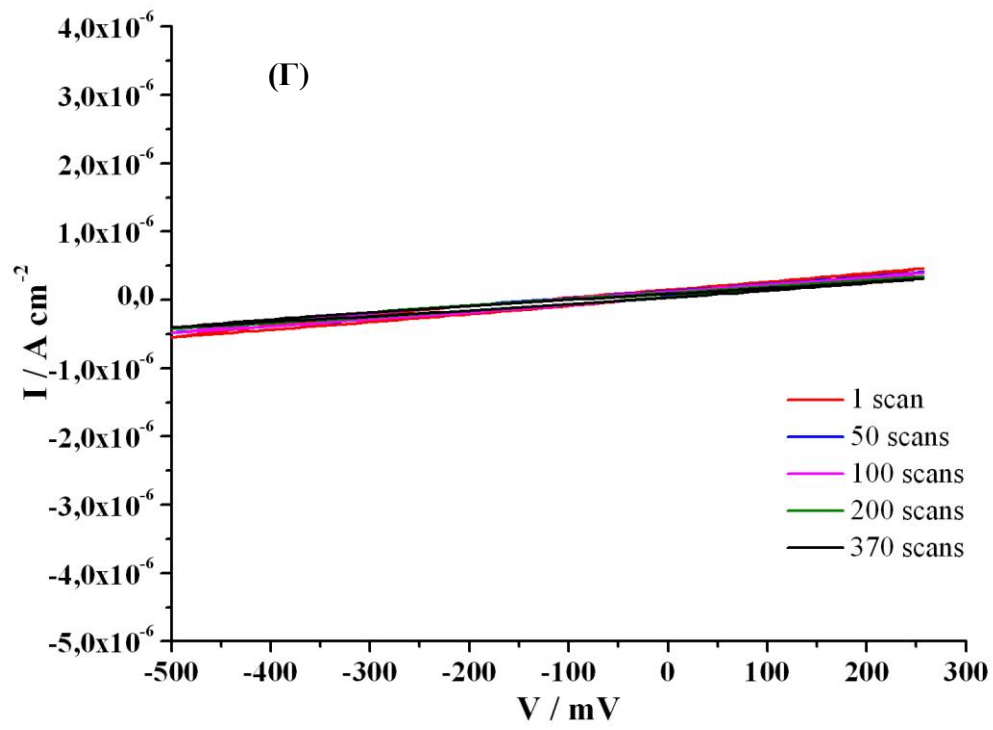
Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σειρά κατά την οποία πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δείγματα οξειδίου βαναδίου. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με χημική εναπόθεση μέσω ατμών μεταβάλλοντας την αναλογία των αντιδρώντων $VCl_4:H_2O$, 1:1, 1:3, 1:5 και 1:7 για θερμοκρασία και χρόνο εναπόθεσης 450 °C και 2 min αντίστοιχα.

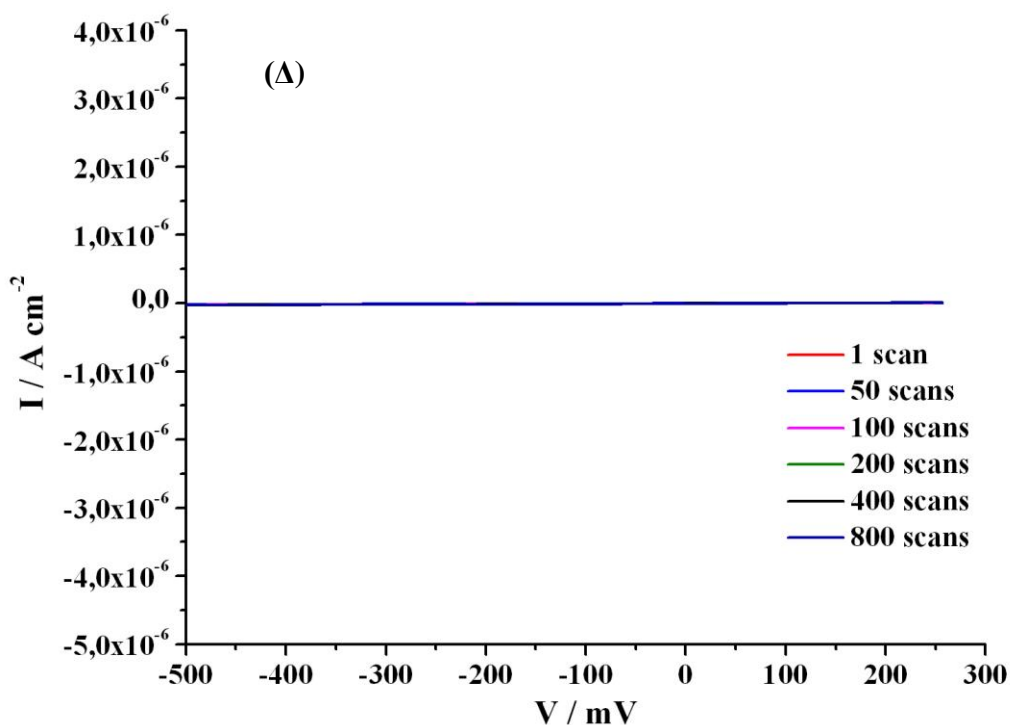
Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και του χρόνου απόκρισης των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ήταν ρεύματος – τάσης, φορτίου – χρόνου και ρεύματος – χρόνου.

3.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V)

Στο διάγραμμα 3.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετικές αναλογίες $VCl_4:H_2O$. Παρατηρείται ότι τα δείγματα δεν παρουσιάζουν επαναληψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων και η πυκνότητα ρεύματος σε κάθε περίπτωση είναι αρκετά χαμηλή με μόνη εξαίρεση το δείγμα Β (1:3). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην εναπόθεση V_2O_5 κάτω από αυτές τις συνθήκες καθώς και στη πορώδη μορφολογία του δείγματος, η οποία επιτρέπει την μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη πιο εύκολα.



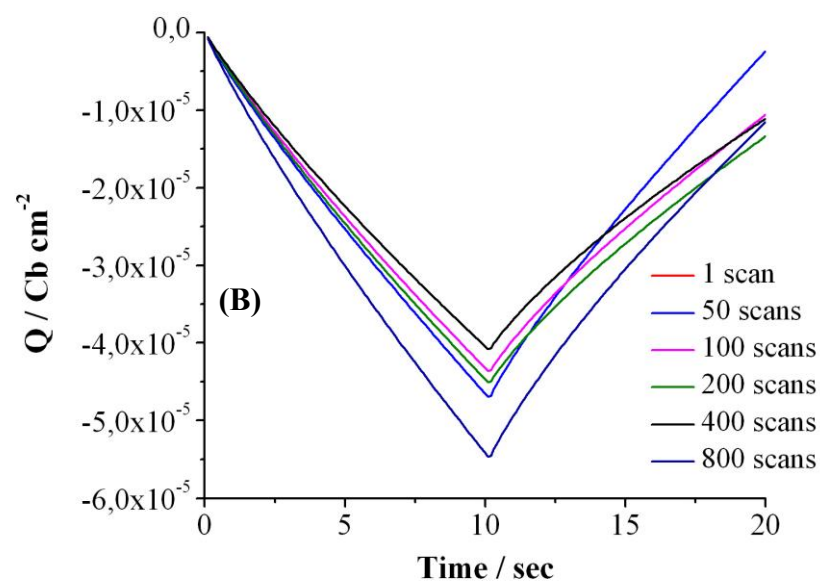
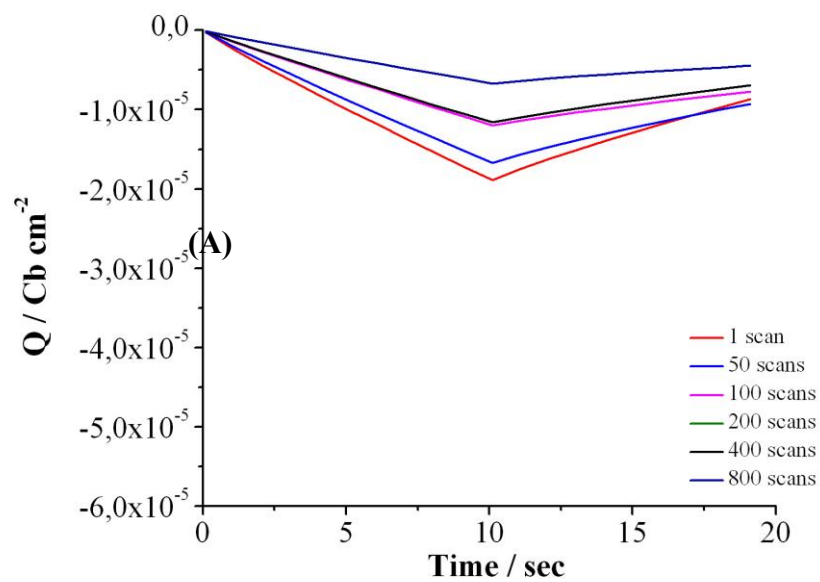




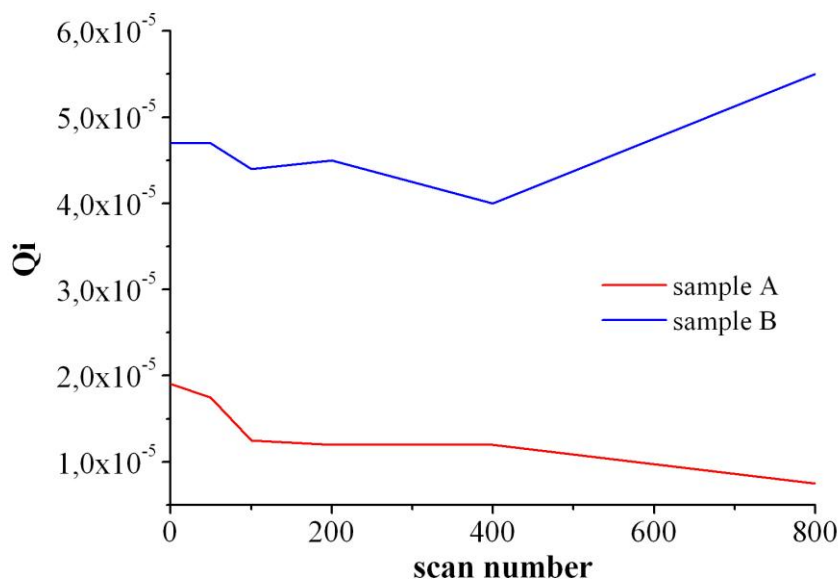
Διάγραμμα 3.1: Καμπύλες ρεύματος-τάσης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών στους 450 °C για χρόνο 2 min και αναλογία $VCl_4:H_2O$, 1:1 (A), 1:3 (B), 1:5 (Γ) και 1:7 (Δ).

3.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου ($Q-t$)

Τα δείγματα δεν παρουσιάζουν ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα με εξαίρεση τα δείγματα A και B. Στο διάγραμμα 3.2 φαίνονται οι καμπύλες φορτίου – χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για $VCl_4:H_2O$, 1:1 και 1:3. Το δείγμα B παρουσιάζει περίπου 100 % ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων καθώς το φορτίο που εισάγεται είναι σχεδόν το ίδιο με εκείνο που εξάγεται. Σε αντίθεση με το δείγμα A όπου το φορτίο που εισάγεται είναι πολύ μικρότερο και η ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα είναι σχετικά χαμηλή (40 % περίπου). Επίσης, παρατηρείται ότι το φορτίο που εισάγεται μικραίνει με την πάροδο των σαρώσεων το οποίο δείχνει πιθανή γήρανση του δείγματος (διάγραμμα 3.3) σε αντίθεση με το δείγμα A που παρουσιάζει αυξητική τάση πιθανώς εξαιτίας του χρόνου που απαιτείται για να σταθεροποιηθεί το ηλεκτρόδιο εργασίας.



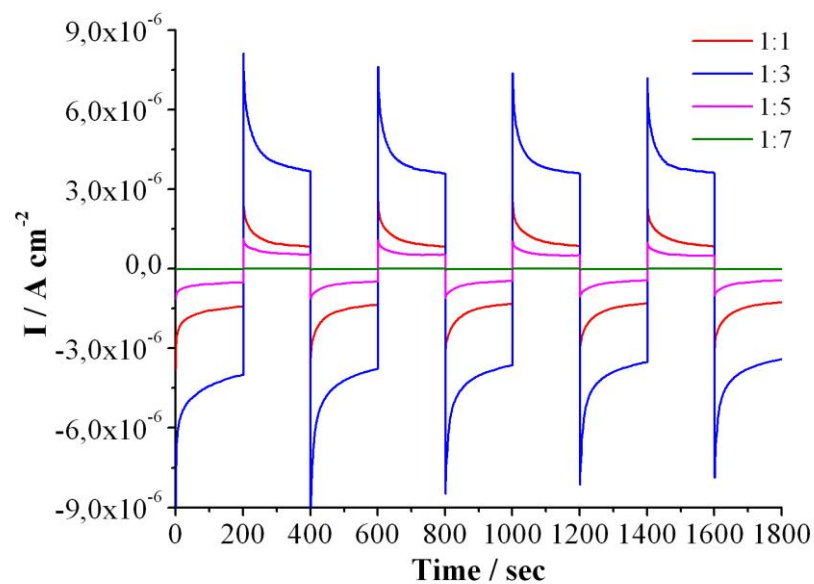
Διάγραμμα 3.2: Καμπύλες φορτίου-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών στους 450 °C για χρόνο 2 min και αναλογία $VCl_4:H_2O$, 1:1 (A) και 1:3 (B).



Διάγραμμα 3.3: Καμπύλες εισερχόμενου φορτίου – αριθμού σαρώσεων, δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών στους 450 °C για χρόνο 2 min και αναλογία $VCl_4:H_2O$, 1:1 (A) και 1:3 (B).

3.3 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ($I-t$)

Το διάγραμμα 3.4 παρουσιάζει καμπύλες ρεύματος – χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου. Παρατηρείται ότι ο χρόνος απόκρισης χρωματισμού-αποχρωματισμού είναι πιο γρήγορος για το δείγμα B. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στους ίδιους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί στην ενότητα 3.1.



Διάγραμμα 3.4: Καμπύλες ρεύματος - χρόνου δειγμάτων οξειδίων βαναδίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών στους 450 °C για χρόνο εναπόθεσης 2 min μεταβάλλοντας την αναλογία VCl₄:H₂O, 1:1, 1:3, 1:5 και 1:7.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ **ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ** **ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΑΤΜΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΟ** **ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ**

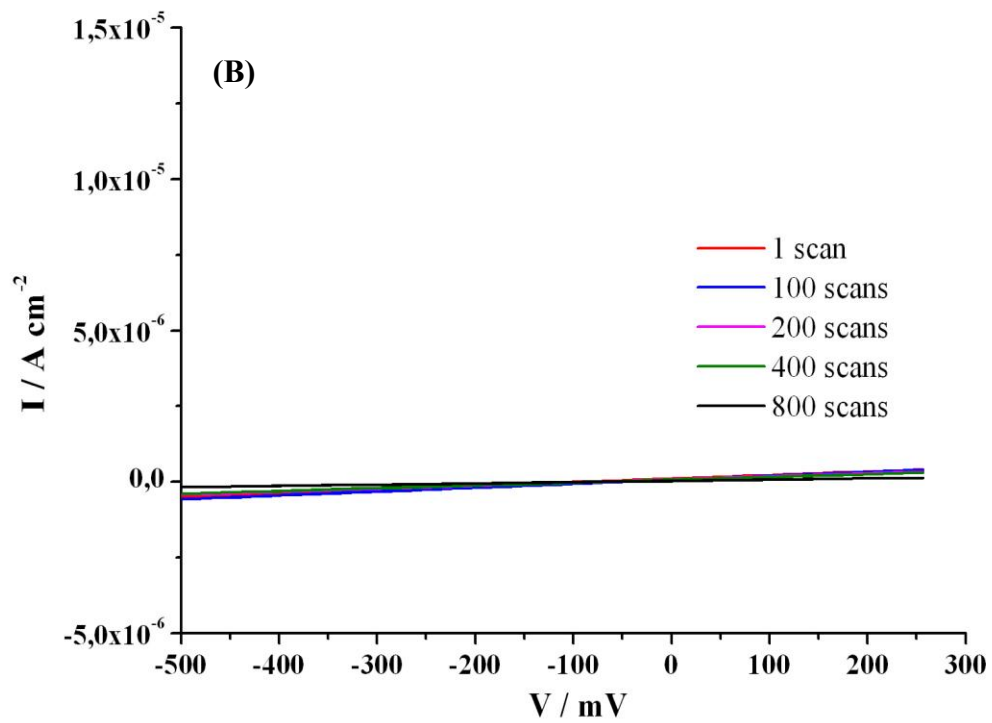
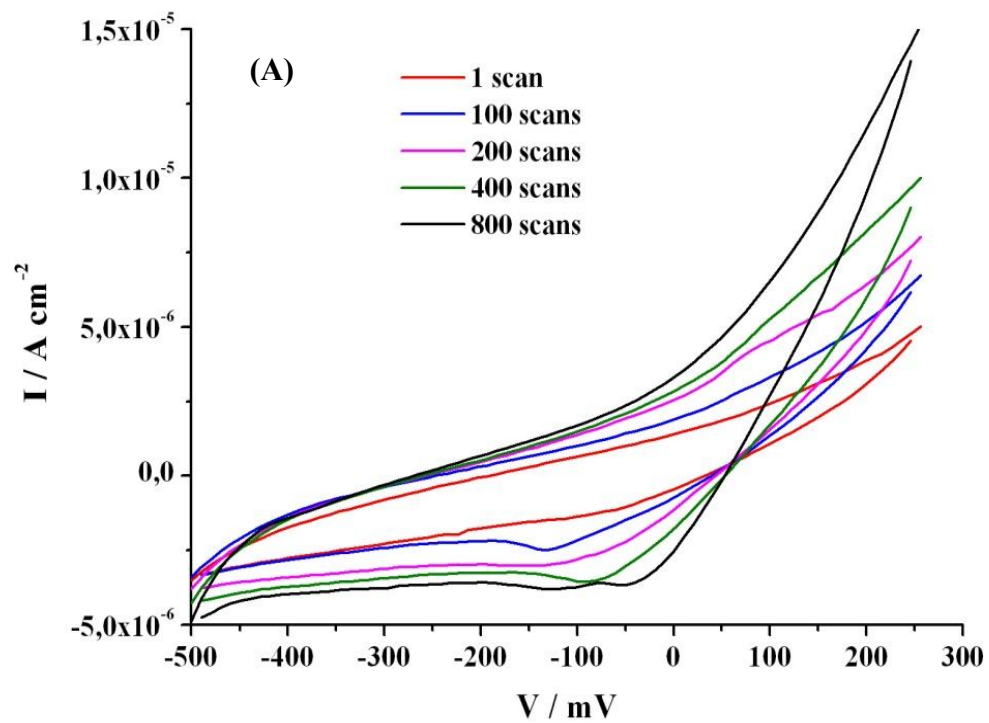
Στην παρακάτω ενότητα παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα οξειδίου βολφραμίου. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου (SnO_2) για χρόνους 2, 4 και 6 min με σταθερή θερμοκρασία εναπόθεσης, 500 °C. Επίσης, παρουσιάζεται το δείγμα WO_3 , το οποίο παρασκευάστηκε για χρόνο εναπόθεσης, 2 min στους 550 °C για να συγκριθεί με το αντίστοιχο σε χαμηλότερη θερμοκρασία εναπόθεσης.

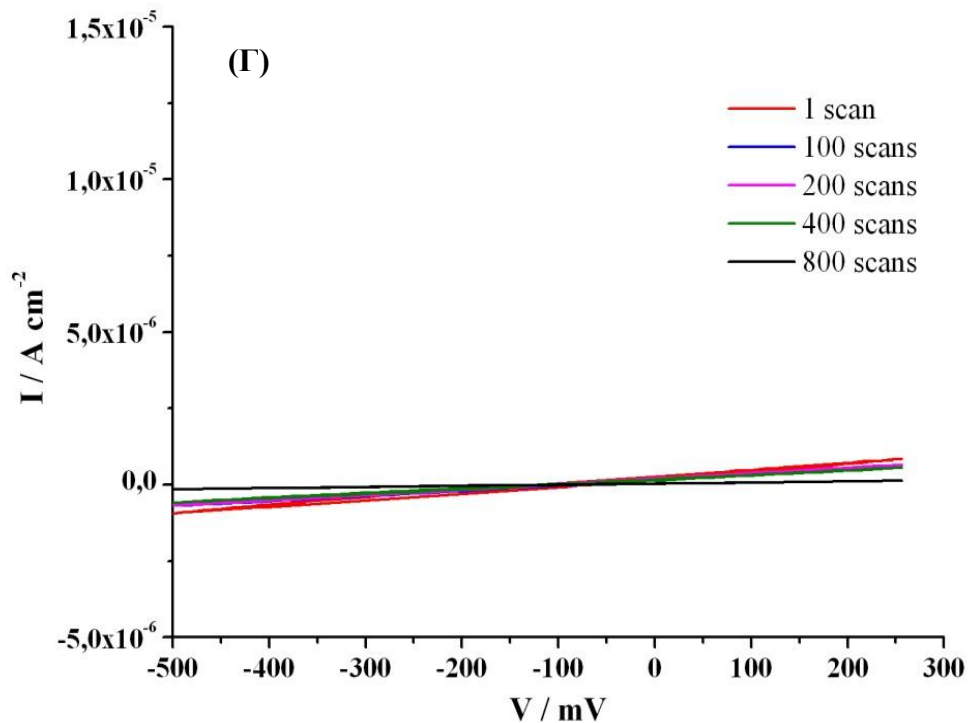
Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και του χρόνου απόκρισης των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης όπως επίσης η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας εναπόθεσης στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ήταν ρεύματος – τάσης, φορτίου – χρόνου και ρεύματος – χρόνου.

4.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V)

Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης, τα δείγματα παρουσιάζουν γήρανση με την πάροδο των σαρώσεων. Ωστόσο, θα περίμενε κανείς να έχουν βελτιωμένη απόκριση καθώς υπάρχει περισσότερο υλικό, το οποίο έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Συνεπώς, απαιτείται να πραγματοποιηθούν περαιτέρω μετρήσεις γι' αυτή τη σειρά δειγμάτων, καθώς και οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δεν έδειξαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων.

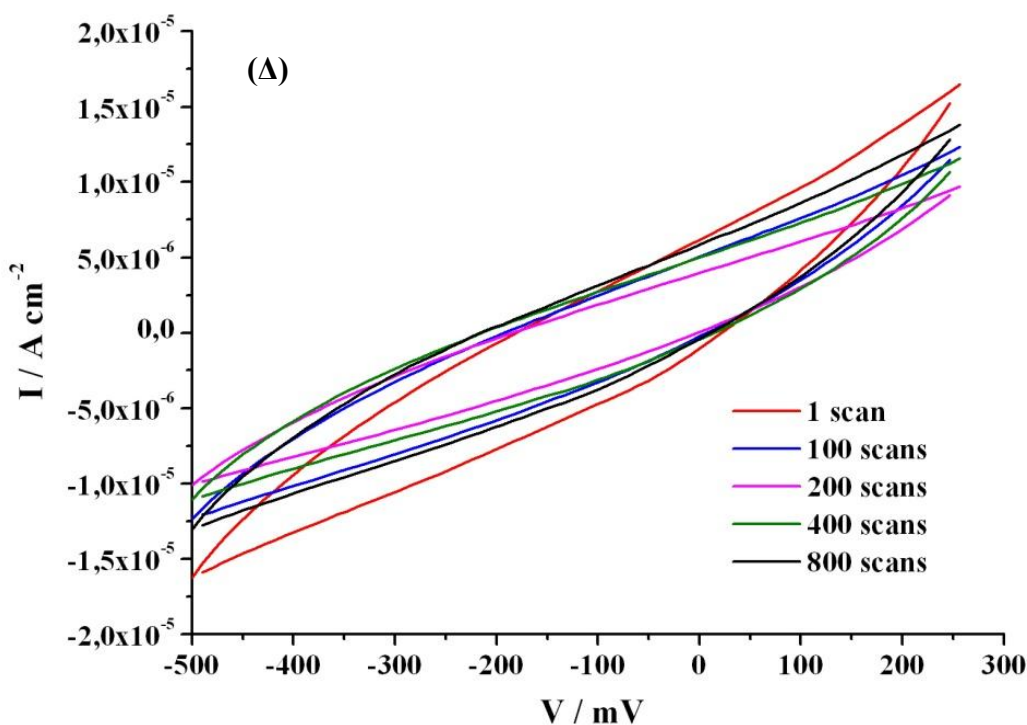
Επιπλέον, για το δείγμα των 2 min παρατηρείται ότι ο βρόχος γίνεται μεγαλύτερος με την πάροδο των σαρώσεων πράγμα που πιθανώς δηλώνει ότι χρειάζεται αρκετός χρόνος σταθεροποίησης του ηλεκτροδίου εργασίας. Τέλος, παρουσιάζονται κορυφές στην άνοδο σε διαφορετικές τιμές ρευμάτων με την πάροδο των σαρώσεων εξαιτίας των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο.





Διάγραμμα 4.1: Καμπύλες ρεύματος-τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους 500 °C για χρόνο εναπόθεσης 2 min (A), 4 min (B), 6 min (Γ).

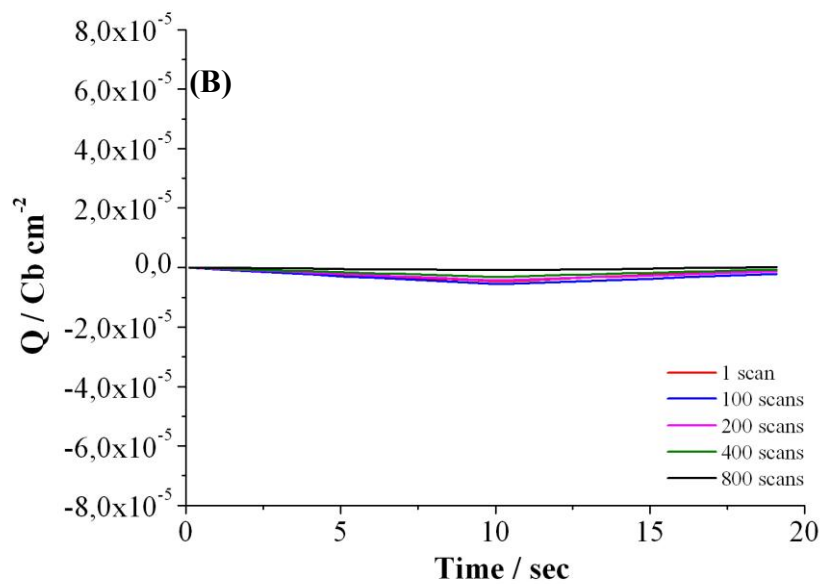
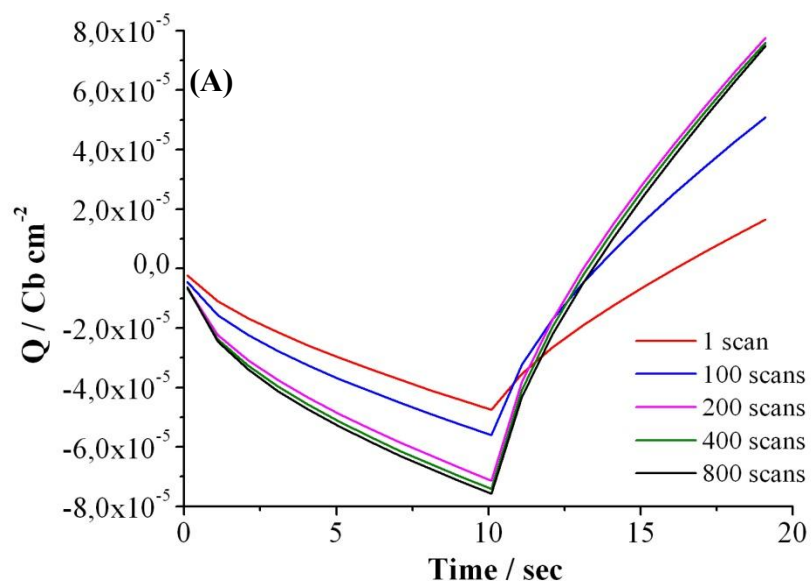
Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις ρεύματος – τάσης για το δείγμα οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για 2 min στους 550 °C. Παρατηρείται ότι ο βρόχος γίνεται μικρότερος μετά τις πρώτες σαρώσεις. Ωστόσο όμως το δείγμα παρουσιάζει μια σχετική επαναληψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων καθώς οι καμπύλες ταυτίζονται.

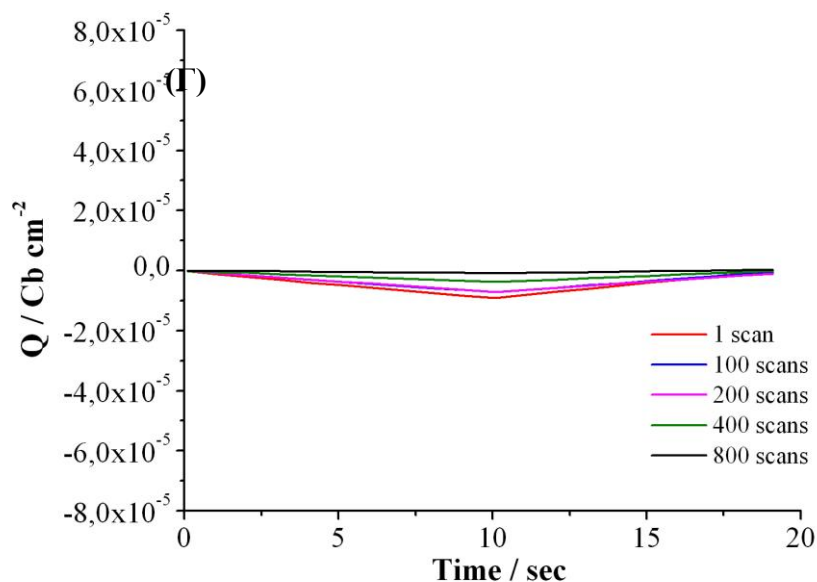


Διάγραμμα 4.2: Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους 550 °C για χρόνο εναπόθεσης 2 min (Δ).

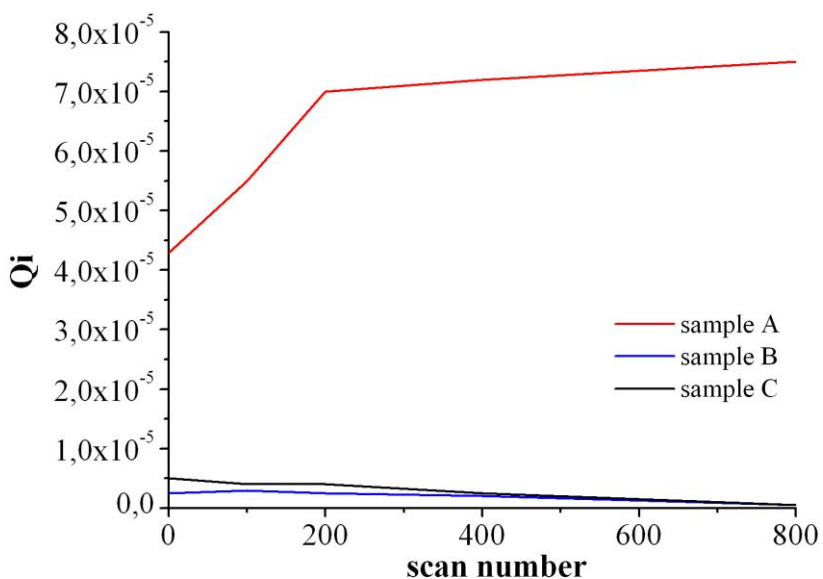
4.2 Καμπύλες φορτίου - χρόνου ($Q-t$)

Τα δείγματα δεν παρουσιάζουν ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα με εξαίρεση εκείνο των 2 min όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.3. Παρατηρείται ότι το φορτίο που εισέρχεται ($5,5 \cdot 10^{-5}$) αυξάνεται για αριθμό σαρώσεων > 100 και παραμένει σχεδόν το ίδιο μέχρι και τις 800 σαρώσεις (διάγραμμα 4.4). Ωστόσο, φαίνεται σε όλες τις μετρήσεις ότι το φορτίο που εξέρχεται είναι μεγαλύτερο από αυτό που εισέρχεται πράγμα που κρίνει απαραίτητο την επανάληψη των μετρήσεων.



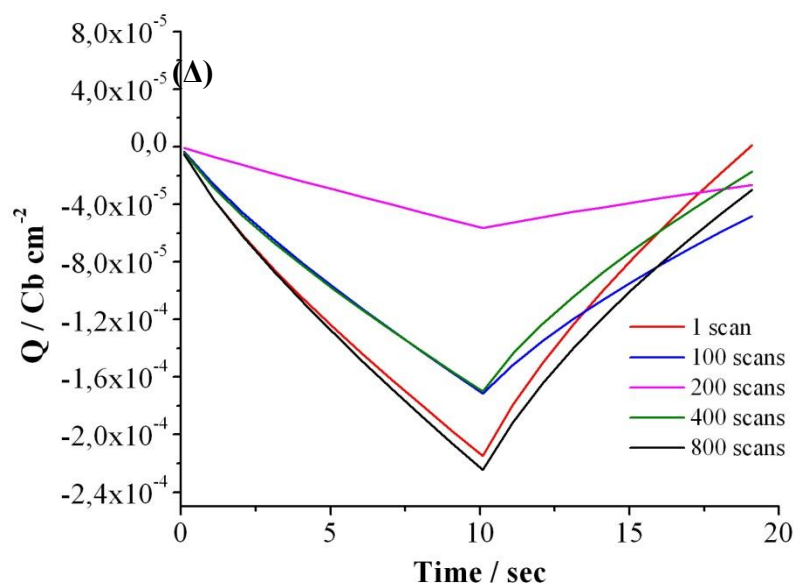


Διάγραμμα 4.3: Καμπύλες φορτίου-χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους 500 °C για χρόνο εναπόθεσης 2 min (A), 4 min (B) και 6 min (Γ).

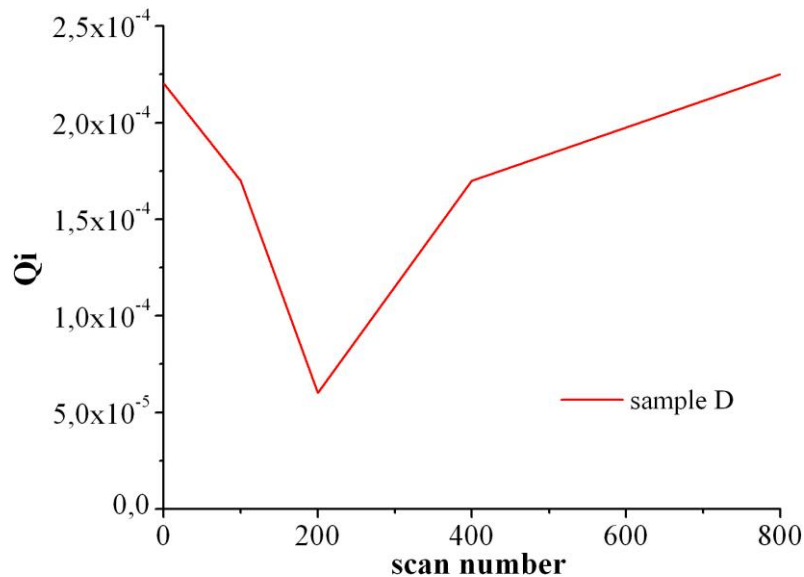


Διάγραμμα 4.4: Καμπύλες εισερχόμενου φορτίου – αριθμού σαρώσεων, δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους 500 °C για χρόνο εναπόθεσης 2 min (A), 4 min (B) και 6 min (Γ).

Στο διάγραμμα 4.5, το δείγμα παρουσιάζει καλή αντιστρεψιμότητα (100 % περίπου) με την πάροδο των σαρώσεων καθώς το φορτίο που προσλαμβάνεται είναι σχεδόν ίδιο με αυτό που αποβάλλεται. Ωστόσο, παρατηρείται ότι το φορτίο που εισάγεται μειώνεται με την πάροδο των σαρώσεων με εξαίρεση εκείνο στις 800 σαρώσεις που είναι το ίδιο με εκείνο στη 1 σάρωση (διάγραμμα 4.6).



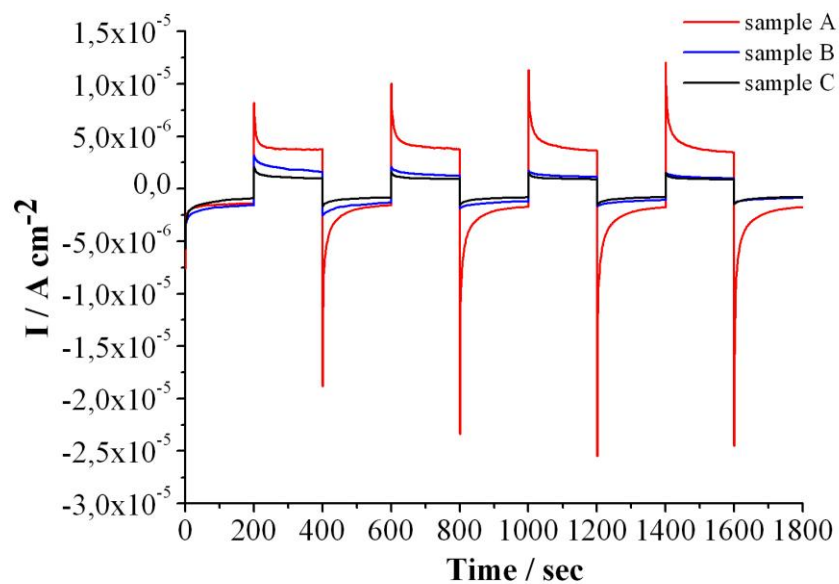
Διάγραμμα 4.5: Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους 550 °C για χρόνο εναπόθεσης 2 min (Δ).



Διάγραμμα 4.6: Καμπύλη εισερχόμενου φορτίου – αριθμού σαρώσεων, δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους 550 °C για χρόνο εναπόθεσης 2 min.

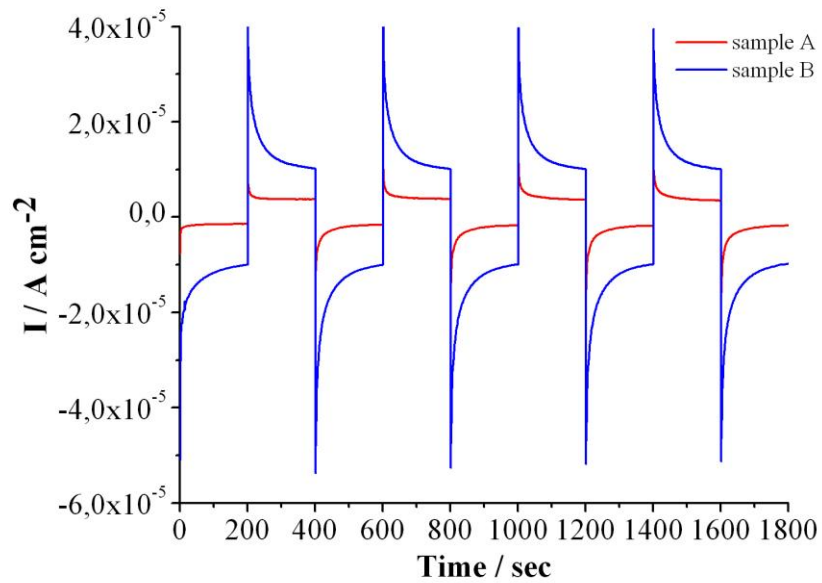
4.3 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ($I-t$)

Στο διάγραμμα 4.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου. Παρατηρείται ότι ο χρόνος χρωματισμού – αποχρωματισμού είναι πιο γρήγορος για το δείγμα των 2 min. Η συμπεριφορά αυτή χρειάζεται να μελετηθεί περαιτέρω με επιπλέον μετρήσεις όπως έχει ήδη αναφερθεί στις παραπάνω ενότητες.



Διάγραμμα 4.6: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους 500 °C για χρόνους εναπόθεσης 2 min (A), 4 min (B), 6 min (Γ).

Στο διάγραμμα 4.7 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου για τα δείγματα των 500 και των 550 °C. Παρατηρείται ότι η αυξημένη θερμοκρασία εναπόθεσης ευνοεί τον χρόνο χρωματισμού-αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 4.7: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου στους $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) και στους $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (B) αντίστοιχα, για χρόνο εναπόθεσης 2 min.

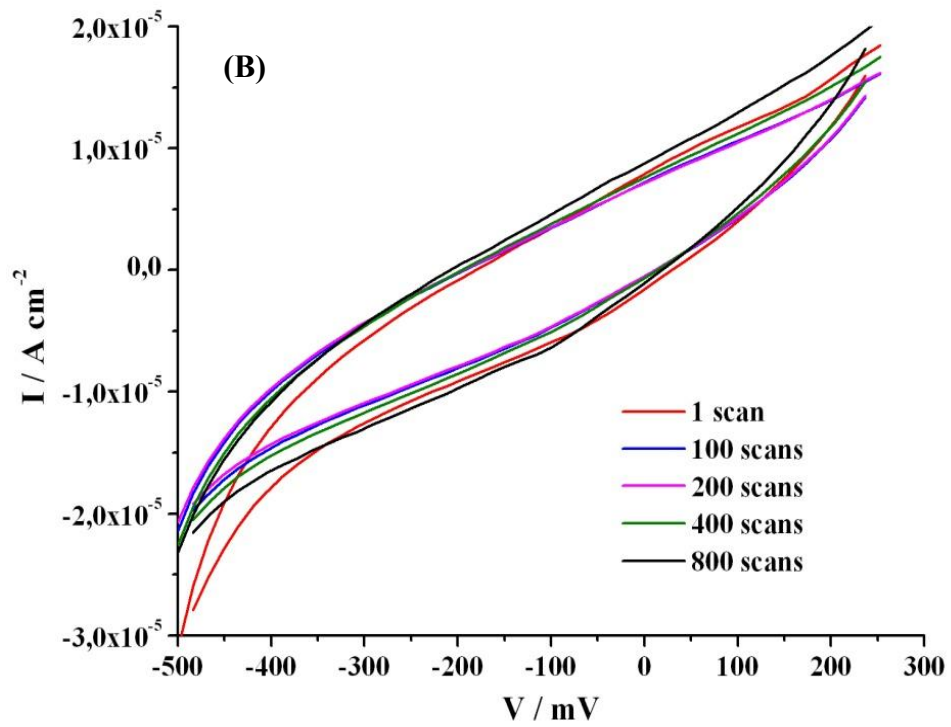
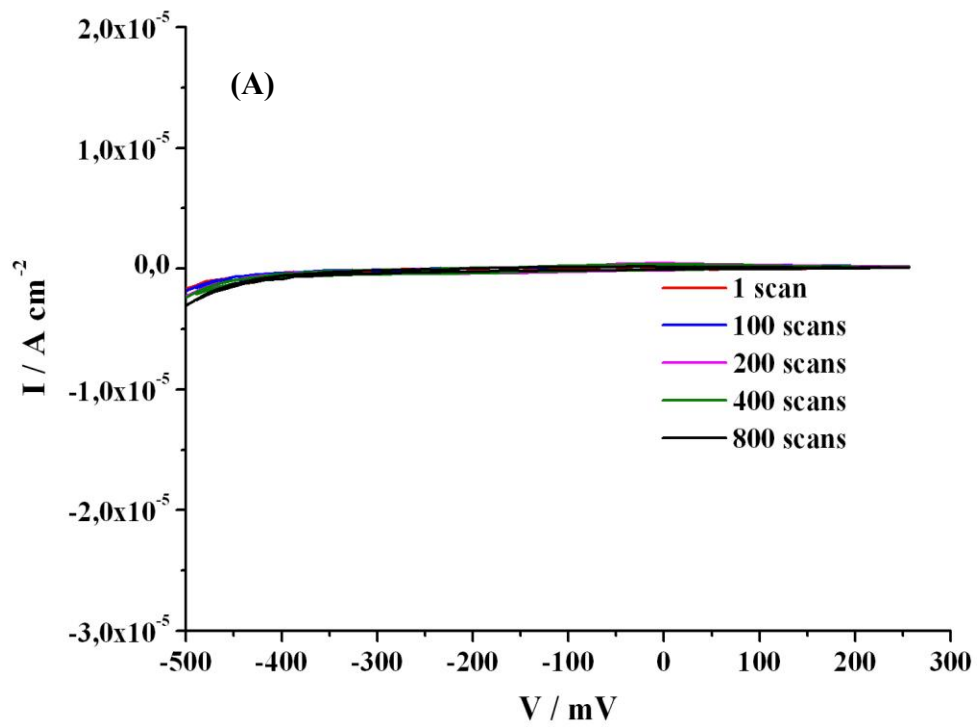
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΑΤΜΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΟ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΜΕ ΦΘΟΡΙΟ

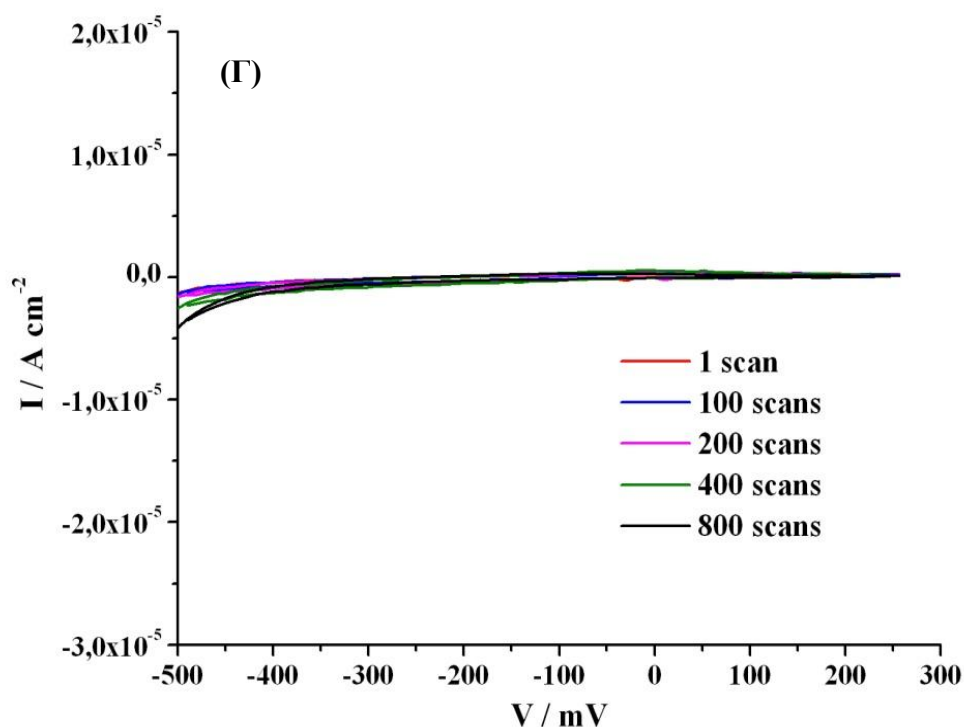
Στην παρακάτω ενότητα παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο για χρόνο 2 min και θερμοκρασίες εναπόθεσης 500 °C, 550 °C και 600 °C. Επιπλέον, παρουσιάζονται μετρήσεις δείγματος παρασκευασμένο για 4 min στους 500 °C για να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου εναπόθεσης στις ιδιότητες των δειγμάτων.

Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και του χρόνου απόκρισης των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης και η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου εναπόθεσης σε αυτές τις ιδιότητες.

5.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V)

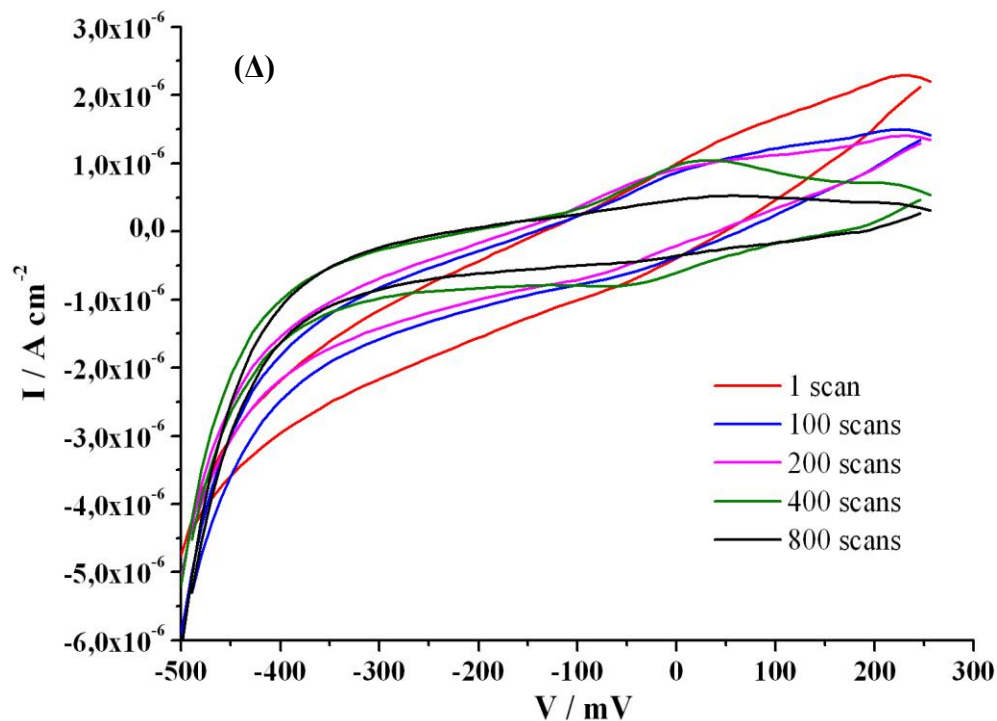
Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου για διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης. Παρατηρείται ότι τα δείγματα δεν παρουσιάζουν επαναληψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων και το ρεύμα κατά την άνοδο και κάθοδο είναι μικρό με μόνη εξαίρεση εκείνο στους 550 °C. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην μεγαλύτερη ευκολία της μεταφοράς φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.





Διάγραμμα 5.1: Καμπύλες ρεύματος-τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο για σταθερό χρόνο εναπόθεσης 2 min στους 500 °C (A), 550 °C (B) και 600 °C (Γ).

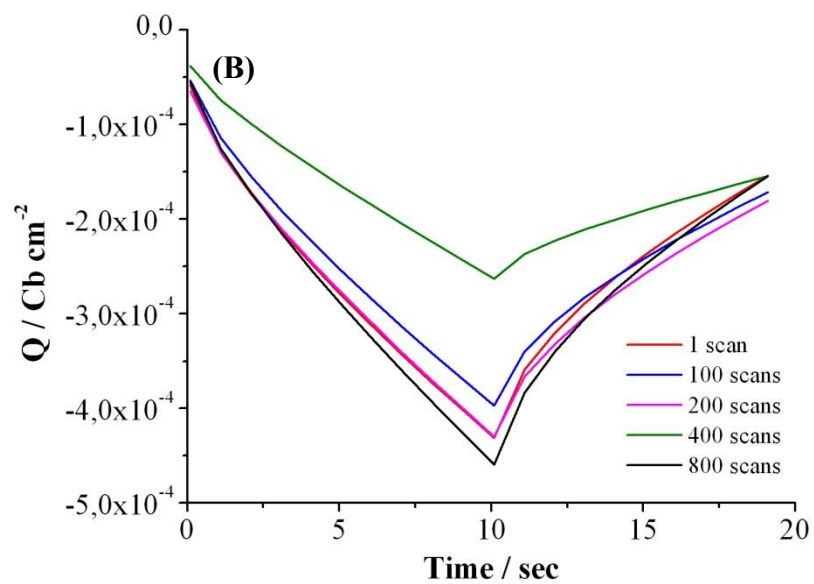
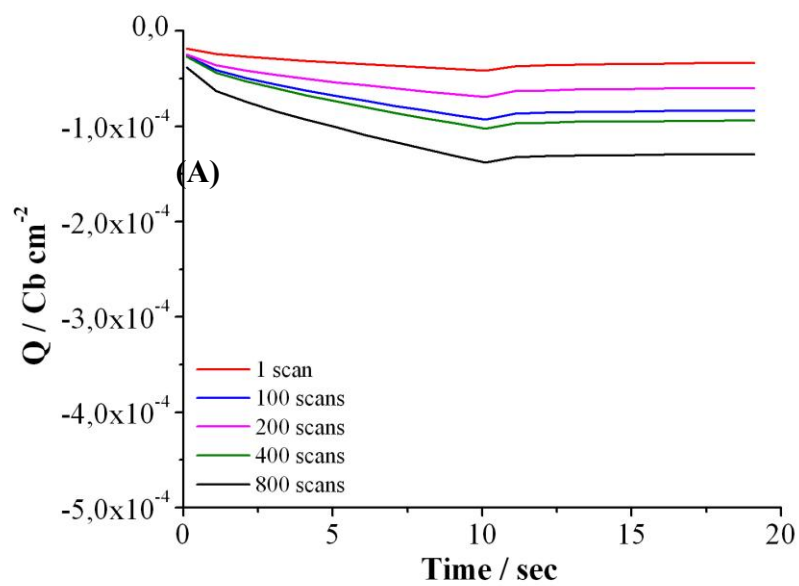
Στο διάγραμμα 5.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για χρόνο εναπόθεσης 4 min στους 500 °C. Παρατηρείται ότι δεν παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων, ενώ το σχήμα των καμπύλων είναι αντίστοιχα αρκετά διαφορετικό πιθανώς λόγω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο.

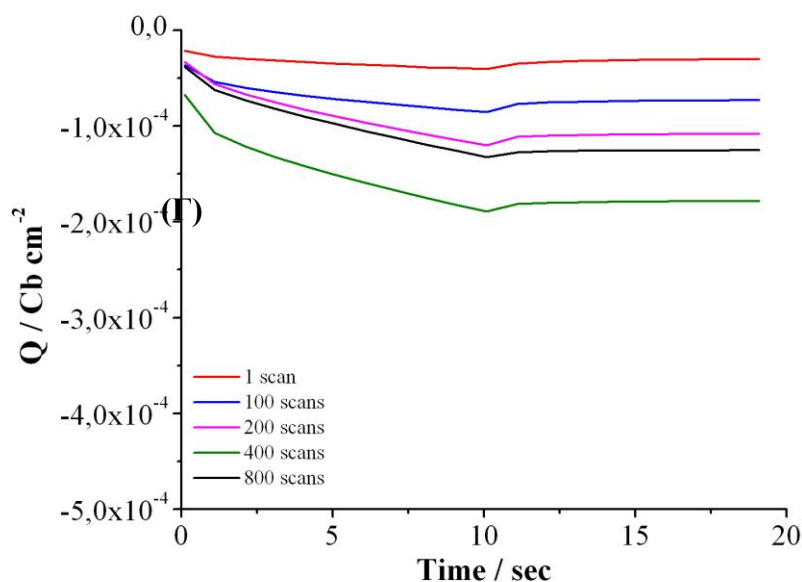


Διάγραμμα 5.2: Καμπύλες ρεύματος-τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένου με φθόριο στους 500 °C για χρόνο εναπόθεσης 4 min (Δ).

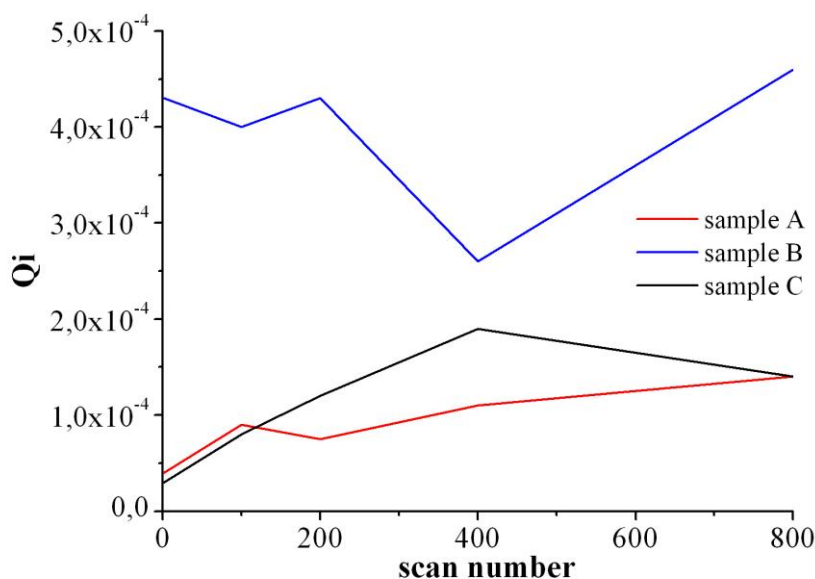
5.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου ($Q-t$)

Τα δείγματα δεν παρουσιάζουν ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα με εξαίρεση εκείνο των 550 °C (75 %) (διάγραμμα 5.3). Επίσης παρατηρείται ότι το φορτίο που εισάγεται αυξάνεται με την πάροδο των σαρώσεων το οποίο δείχνει ότι χρειάζεται αρκετός χρόνος σταθεροποίησης του ηλεκτροδίου (διάγραμμα 5.4).



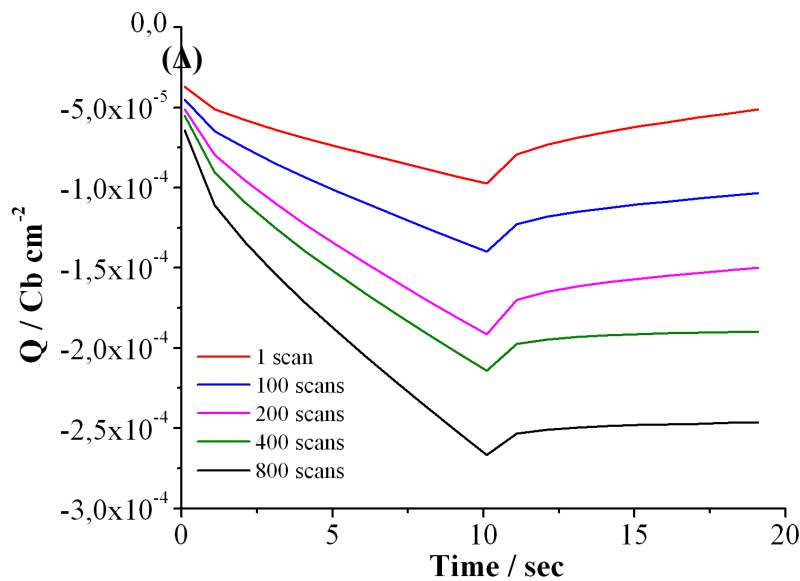


Διάγραμμα 5.3: Καμπύλες φορτίου-χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο για χρόνο 2 min στους 500 °C (Α), 550 °C (Β) και 600 °C (Γ).

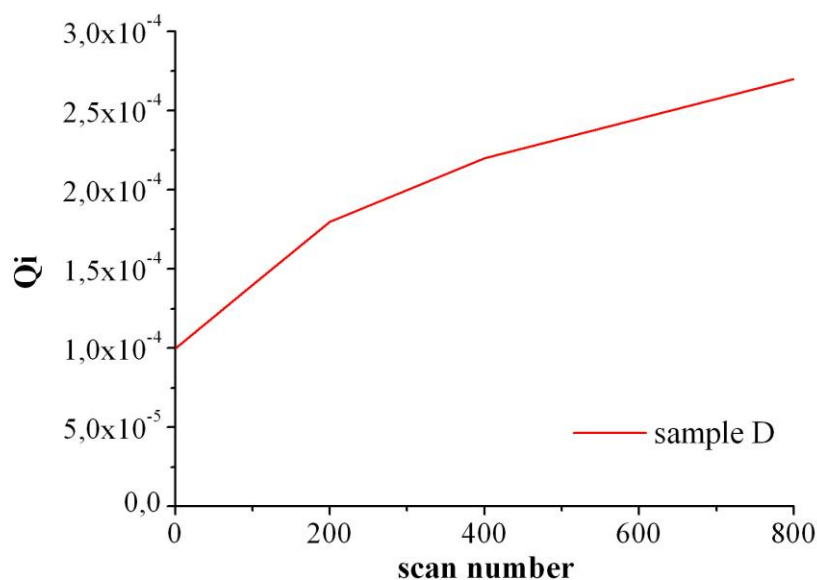


Διάγραμμα 5.4: Καμπύλες εισερχόμενου φορτίου – αριθμού σαρώσεων, δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο για χρόνο 2 min στους 500 °C (Α), 550 °C (Β) και 600 °C (Γ).

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα 5.5 στο οποίο παρουσιάζεται το δείγμα των 4 min στους 500 °C. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει καλή αντιστρεψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων καθώς το φορτίο που εξάγεται είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το φορτίο που εισάγεται. Επίσης παρατηρείται ότι το φορτίο που εισέρχεται είναι μεγαλύτερο με την πάροδο των σαρώσεων πιθανώς εξαιτίας του χρόνου που χρειάζεται το ηλεκτρόδιο για να σταθεροποιηθεί (διάγραμμα 5.6).



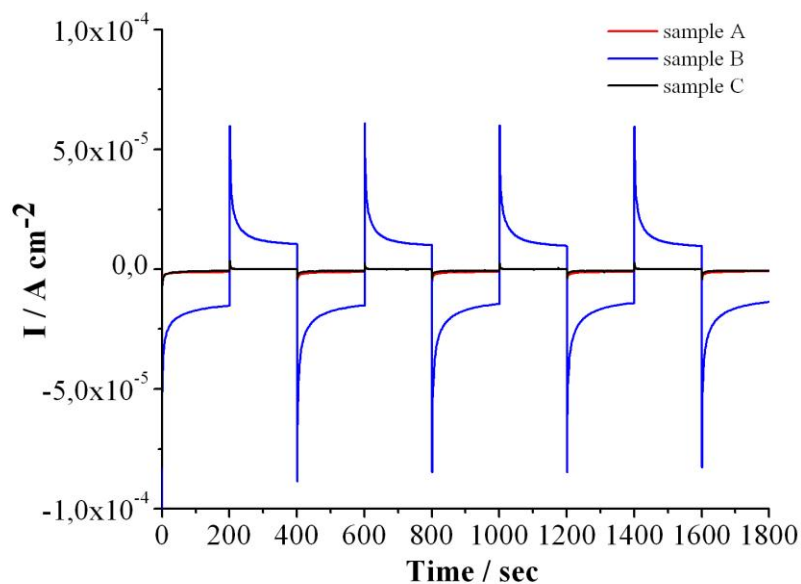
Διάγραμμα 5.5: Καμπύλες φορτίου-χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο στους 500 °C και για χρόνο εναπόθεσης 4 min (Δ).



Διάγραμμα 5.6: Καμπύλη εισερχόμενου φορτίου – αριθμού σαρώσεων, δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο στους 500 °C για χρόνο εναπόθεσης 4 min.

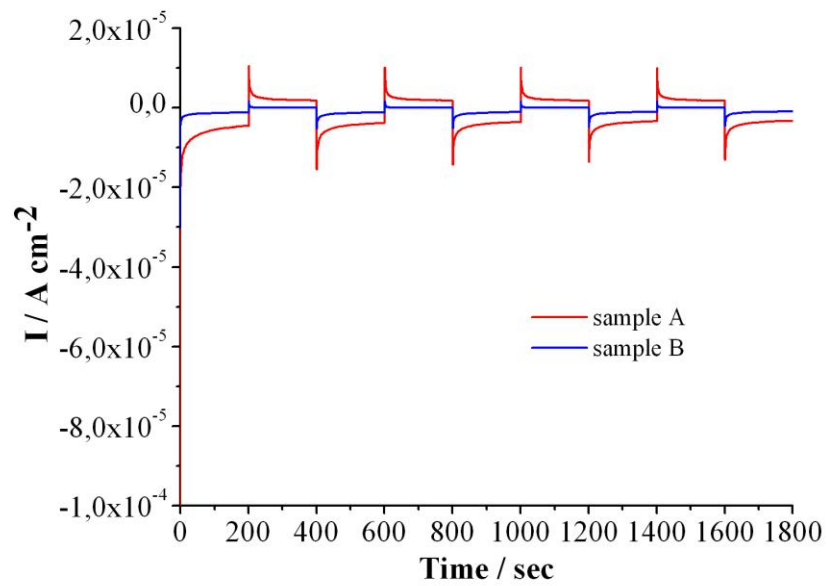
5.3 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου (*I-t*)

Στο διάγραμμα 5.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου. Παρατηρείται ότι ο χρόνος της διαδικασίας χρωματισμού – αποχρωματισμού είναι πιο γρήγορος για το δείγμα των 550 °C. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στους ίδιους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί στην ενότητα 5.1.



Διάγραμμα 5.5: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίων βολφραμίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο με σταθερό χρόνο εναπόθεσης 2 min για θερμοκρασίες 500 °C (Α), 550 °C (Β) και 600 °C (Γ).

Στο διάγραμμα 5.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου για τα δείγματα των 2 και 4 min στους 500 °C. Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης συμβάλει στον καλύτερο χρόνο χρωματισμού – αποχρωματισμού του δείγματος.



Διάγραμμα 5.6: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίων βολφραμίου παρασκευασμένων με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο στους 500 °C για 2 (A) και 4 min (B).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ

ΕΡΓΑΣΙΑ

6.1 Συμπεράσματα

Η παρασκευή δειγμάτων οξειδίου βαναδίου πραγματοποιήθηκε με χημική εναπόθεση μέσω ατμών μεταβάλλοντας την αναλογία των αντιδρώντων $VCl_4:H_2O$ για σταθερή θερμοκρασία και χρόνο εναπόθεσης. Δεν παρατηρήθηκε καλή ηλεκτροχρωμική απόκριση με εξαίρεση το δείγμα με αναλογία αντιδρώντων, 1:3. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στην εναπόθεση V_2O_5 κάτω από αυτές τις συνθήκες καθώς και στη πορώδη μορφολογία του δείγματος, η οποία επιτρέπει την μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη πιο εύκολα.

Όσον αφορά τα δείγματα οξειδίου βολφραμίου, παρασκευάστηκαν και αυτά με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης σε σταθερή θερμοκρασία. Επίσης παρασκευάστηκε ακόμη ένα δείγμα σε υψηλότερη θερμοκρασία για χρόνο εναπόθεσης, 2 min για λόγους σύγκρισης. Παρατηρήθηκε ότι το δείγμα με το μικρότερο χρόνο εναπόθεσης (2 min) είχε την καλύτερη ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα. Επίσης, το δείγμα που παρασκευάστηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία (550 °C) και μικρότερο χρόνο εναπόθεσης, παρατηρήθηκε ότι οι δύο αυτές συνιστώσες συνέβαλαν σημαντικά στην βελτίωση των ιδιοτήτων του σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Τέλος, δείγματα οξειδίου βολφραμίου παρασκευάστηκαν με χημική εναπόθεση μέσω ατμών πάνω σε οξείδιο κασσιτέρου εμπλουτισμένο με φθόριο για σταθερό χρόνο (2 min) και διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης. Το δείγμα με θερμοκρασία εναπόθεσης, 550 °C παρουσίασε την καλύτερη ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά. Επίσης, το δείγμα με το μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης (4 min) και τη χαμηλότερη θερμοκρασία (500 °C) παρουσίασε βελτιωμένα χαρακτηριστικά σε σχέση με το δείγμα της ίδιας θερμοκρασίας λόγω του αυξημένου χρόνου εναπόθεσης.

6.2 Μελλοντική εργασία

- Εναποθέσεις οξειδίου βαναδίου και οξειδίου βολφραμίου σε διαφορετικά υποστρώματα
- Μεγαλύτερους αριθμούς σαρώσεων για την παρακολούθηση της συμπεριφοράς του υλικού σε περισσότερους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης
- Καταγραφή του χρόνου απόκρισης σε συνεχείς κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης
- Διαφορετικά αντιδραστήρια, μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης