



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΛΗΡΗΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΕΡΓΟΥ ΤΡΙΟΞΕΙΔΙΟΥ
ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟΥ ΜΕ
ΥΔΡΟΘΕΡΜΗ ΤΕΧΝΙΚΗ**

Σπουδάστρια: Καλλιόπη Χρήστου

A.M.:5139

Εισηγήτρια: Δρ. Δήμητρα Βερνάρδου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Δήμητρα Βερνάρδου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντας μου τη δυνατότητα να εκπονήσω την πτυχιακή μου εργασία στον επιστημονικό τομέα που επιθυμούσα. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω για τη διάθεσή της να με βοηθήσει και να μου λύσει οποιαδήποτε απορία είχα.

Επιπροσθέτως, τον Διδακτορικό φοιτητή στο UCL του Λονδίνου, Μηχανολόγο Μηχανικό, κ. Χαράλαμπο Δρόσο, που συνέβαλλε ουσιαστικά με τις χρησιμότερες συμβουλές του στην εκπόνηση αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Εν κατακλείδι, τους γονείς μου για την υπομονή και την στήριξη τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Σύγχρονη Αναγκαιότητα Εξοικονόμησης Ενέργειας.....	5
1.2 Τομείς Εφαρμογής.....	7
1.3 Περιγραφή Ηλεκτροχρωμικού Φαινομένου.....	9
1.4 Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα – Άλλες Ηλεκτροχρωμικές Εφαρμογές.....	10
1.5 Εμπορικές Ηλεκτροχημικές Διατάξεις.....	12
1.6 Βελτιώσεις που μπορούν να Επιδεχθούν τα Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα και γενικότερα οι Ηλεκτροχρωμικές Εφαρμογές – Διατάξεις.....	15
1.7 Τριοξειδίο Βολφραμίου – Ιστορικά Στοιχεία.....	17
1.8 Δομή Τριοξειδίου Βολφραμίου.....	18

Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματική μέθοδος

2.1 Πειραματική Διάταξη.....	23
2.1.1 Σύστημα Autolab.....	24
2.1.2 Σύστημα Τριών Ηλεκτροδίων.....	24
2.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	26
2.3 Προετοιμασία Υποστρώματος.....	28
2.3.1 Οξείδιο Κασσιτέρου με Πρόσμειξη Ινδίου πάνω σε γυαλί (ITO – Glass).....	28
2.3.2 Καθαρισμός Υποστρώματος.....	29
2.4 Παρασκευή Τριοξειδίου Βολφραμίου.....	29
2.5 Προετοιμασία Διαλύματος.....	30

Κεφάλαιο 3^ο: Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Δειγμάτων Τριοξειδίου Βολφραμίου με Χημική Εναπόθεση

3.1 Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I-V) για Σταθερό Ρυθμό Σάρωσης.....	32
3.2 Καμπύλη Ρεύματος – Χρόνου (I-t).....	36
3.3 Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης για Διαφορετικούς Ρυθμούς Σάρωσης.....	40
3.4 Καμπύλες Ρεύματος – $\sqrt{\text{Ρυθμού σάρωσης}}$	42

Κεφάλαιο 4^ο: Συμπεράσματα.....

«Δεν υπάρχει τίποτε αδύνατο γι' αυτόν που θα προσπαθήσει.»

Μέγας Αλέξανδρος, Βασιλεύς των Μακεδόνων, 356 – 323 π.Χ

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

Πρόλογος

Η λήψη μέτρων που οδηγούν σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας αποτελούν τον ταχύτερο και πιο αποτελεσματικό τρόπο για μείωση της εξάρτησης της χώρας από τις ενεργειακές εισαγωγές με ταυτόχρονο περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Σήμερα, η ανάγκη για εξοικονόμηση και ορθολογική χρήση ενέργειας, καθώς και για βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά την τελική χρήση είναι πλέον επιτακτική, τόσο στο δημόσιο όσο και στον ιδιωτικό τομέα.

Μελέτες και ενεργειακές επιθεωρήσεις που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, για την Υπηρεσία Ενέργειας, δείχνουν ότι υπάρχει σε όλους τους τομείς σημαντικό δυναμικό εξοικονόμησης ενέργειας, της τάξης του 25 % της καταναλισκόμενης ενέργειας. Η Ελλάδα, έχει υποβάλει στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή, τον Ιούνιο του 2007, Εθνικό Σχέδιο Δράσης βάσει του οποίου υιοθετεί ενδεικτικό εθνικό στόχο για εξοικονόμηση ενέργειας ίσο με 10 % της μέσης τελικής κατανάλωσης, μέχρι το 2016. Για επίτευξη του πιο πάνω στόχου, θα πρέπει ετησίως να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας κατά 1.1 %, από το 2008 μέχρι το 2016.

1.1 Σύγχρονη Αναγκαιότητα Εξοικονόμησης Ενέργειας

Η εξοικονόμηση ενέργειας είναι αναμφίβολα ο ταχύτερος, ο οικονομικότερος και ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα καθώς και για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της χρήσης τους. Το σκεπτικό της εξοικονόμησης ενέργειας βασίζεται στην προσπάθεια για εξεύρεση τρόπων που θα μειώσουν την κατανάλωση ενέργειας και θα βελτιώσουν την ενεργειακή απόδοση του εξοπλισμού που καταναλώνει ενέργεια, χωρίς να επηρεάζονται οι συνθήκες άνεσης των χρηστών. Με το τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μείωση της ζήτησης ενέργειας και συνεπώς μείωση της κατανάλωσης καυσίμων.

Οι όροι *εξοικονόμηση ενέργειας* και *ενεργειακή απόδοση* είναι δύο συσχετιζόμενες αλλά διαφορετικές έννοιες. Υπάρχουν πολλά μέτρα που μπορούμε να λάβουμε για να χρησιμοποιούμε λιγότερη ενέργεια (εξοικονόμηση) με έξυπνο τρόπο (αποδοτικά).

Εξοικονόμηση Ενέργειας είναι η συμπεριφορά που οδηγεί στο αποτέλεσμα λιγότερης κατανάλωσης ενέργειας. Όπως για παράδειγμα, το κλείσιμο των φώτων του δωματίου όταν φεύγουμε, είναι μια συμπεριφορά που βοηθά στη εξοικονόμηση ενέργειας.

Ενεργειακή Απόδοση είναι η χρήση τεχνολογίας που παράγει το ίδιο αποτέλεσμα με λιγότερη ενέργεια. Η χρήση λαμπτήρων φθορισμού αντί των συνήθων λαμπτήρων πυρακτώσεως, οι οποίοι παράγουν την ίδια ποσότητα φωτός χρησιμοποιώντας λιγότερη ενέργεια, είναι ένα παράδειγμα ενεργειακής απόδοσης. Ωστόσο, η απόφαση αντικατάστασης των λαμπτήρων πυρακτώσεως με λαμπτήρες καλύτερης ενεργειακής απόδοσης είναι μια δράση εξοικονόμηση ενέργειας.

Σύμφωνα με στοιχεία του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, ποσοστό περίπου 30 % της ετήσιας ενεργειακής κατανάλωσης στη χώρα μας καλύπτει ενεργειακές ανάγκες κτιρίων (κατοικίας και τριτογενή τομέα). Ειδικά, ο ευρύτερος δημόσιος τομέας μπορεί να έχει υποδειγματικό ρόλο στην προώθηση της εξοικονόμησης και την ορθολογική χρήση της ενέργειας στον κτιριακό τομέα αφού τα κτίρια του δημόσιου και ευρύτερου δημόσιου τομέα είναι περίπου 200.000 και αντιπροσωπεύουν το 5 % του τριτογενή τομέα.

Σε σχετική μελέτη του ΚΑΠΕ, εκτιμάται ότι οι ετήσιες ενεργειακές δαπάνες των δημόσιων κτιρίων στην Ελλάδα ξεπερνούν τα 450 εκατ. ευρώ. Η ίδια μελέτη έδειξε ότι η μέση ετήσια εξοικονόμηση ενέργειας, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με οικονομικά αποδοτικό κόστος, είναι της τάξης του 22 % της προβλεπόμενης συμβατικής κατανάλωσης στα νέα ή ανακατασκευαζόμενα δημόσια κτίρια. Η εφαρμογή μέτρων εξοικονόμησης στα κτίρια αυτά, θα μειώσει τις μέσες ετήσιες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά 425.000 χιλιάδες τόνους CO₂ / έτος, ενώ θα επιφέρει οικονομικά οφέλη της τάξης των 110 εκατ. € / έτος.

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο οι παραπάνω αναγκαιότητες οδήγησαν στην έκδοση της Οδηγίας 2002/91/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 16^{ης} Δεκεμβρίου 2002, για την ενεργειακή απόδοση των κτιρίων. Σύμφωνα με αυτή την οδηγία τα κράτη μέλη οφείλουν να εφαρμόζουν ελάχιστες απαιτήσεις ενεργειακής απόδοσης για νέα και υφιστάμενα κτίρια, να μεριμνούν για την πιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης των κτιρίων και να επιβάλλουν την τακτική επιθεώρηση των λεβήτων και των εγκαταστάσεων κλιματισμού στα κτίρια. Η οδηγία αφορά τον τομέα της κατοικίας και τον τριτογενή τομέα(γραφεία,δημόσια κτίρια κ.λπ.). Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η κατανάλωση ενέργειας για τις υπηρεσίες που

σχετίζονται με τα κτίρια αντιπροσωπεύει σχεδόν το ένα τρίτο της ενεργειακής κατανάλωσης της ΕΕ.

Στην Ελλάδα απουσιάζουν και τα μέτρα αντιμετώπισης της ενεργειακής σπατάλης. Είναι ενδεικτικό ότι η χώρα μας δεν προωθεί αποτελεσματικά ούτε καν την ορθολογική ενεργειακή διαχείριση διακοσίων χιλιάδων κτιρίων του Δημοσίου και του ευρύτερου δημοσίου τομέα, όπως έχουν καταδείξει επανειλημμένως περιβαλλοντικές οργανώσεις όπως η Greenpeace. Στην παρούσα 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 Τομείς Εφαρμογής

Η εξοικονόμηση ενέργειας αλλά και η ορθολογική χρήση της αποτελεί πρωταρχικό μέτρο για την προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και για την περιστολή της διαρροής συναλλάγματος από την εθνική οικονομία της χώρας μας, για την εξασφάλιση ορυκτών καυσίμων κυρίως του πετρελαίου. Η κατανάλωση ενέργειας (τόσο πρωτογενούς μορφής, όσο και τελικής) ευθύνεται για το σημαντικότερο μέρος των συνολικών εκπομπών CO₂ και αέριων ρύπων (Ambrosone et al., 1980).

Η ανάγκη για εξοικονόμηση ενέργειας είναι ιδιαίτερα εμφανής στα ελληνικά κτίρια του οικιακού και τριτογενή τομέα, όπου η χρήση των ηλεκτρομηχανολογικών εγκαταστάσεων και συσκευών καλύπτει ένα ποσοστό 30 % περίπου της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στη χώρα, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 4 % από τα μέσα της δεκαετίας του 1970 (Καλδέλλης, 2001).

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 συνεισφέρουν σημαντικά στις ενεργειακές απώλειες κατά τη θέρμανση ή ψύξη στο κτίριο, επειδή συνδέονται με ένα πολύ μεγάλο ποσοστό (50 % το χειμώνα και 70 % το καλοκαίρι) ανταλλαγής θερμότητας [1].

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.

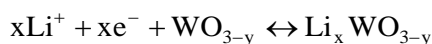


Εικόνα 1.1 Ηλεκτροχρωμικό παράθυρο της εταιρείας Pilkington –NSG .

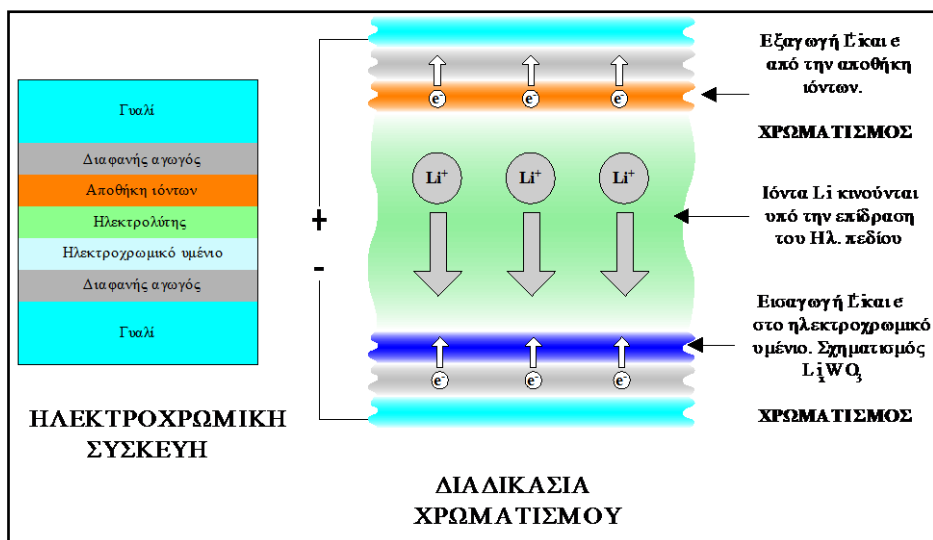
1.3 Περιγραφή Ηλεκτροχρωμικού Φαινομένου

Ηλεκτροχρωμισμός ονομάζεται το φαινόμενο της αντιστρεπτής μεταβολής των οπτικών χαρακτηριστικών ενός υλικού που προκαλείται από την εισαγωγή-εξαγωγή ιόντων σε αυτό υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Εμφανίζεται σε αρκετά ανόργανα και οργανικά υλικά με τα πρώτα να είναι περισσότερο γνωστά λόγω των δυνατοτήτων που έχουν για πρακτικές εφαρμογές [2]. 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 συσκευές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε "έξυπνα" παράθυρα μεταβαλλόμενης διαπερατότητας. Αποτελούνται από επάλληλα στρώματα υλικών μεταξύ δύο διαφανών και ηλεκτρικά αγωγίμων υμενίων. Η τυπική μορφή αυτών των διατάξεων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.1**, είναι: γυαλί / αγωγήμη επίστρωση / ηλεκτροχρωμικό υλικό / αγωγός ιόντων / αποθήκη ιόντων / αγωγήμη επίστρωση / γυαλί. 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 παρακάτω σχηματική αναπαράσταση περιγράφει φαινομενολογικά αυτή τη διαδικασία για την περίπτωση του οξειδίου του βολφραμίου:



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.



Σχήμα 1.1 Ηλεκτροχρωμική διάταξη και διαδικασία χρωματισμού-αποχρωματισμού.

1.4 Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα – Άλλες Ηλεκτροχρωμικές Εφαρμογές

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα ανήκουν στα λεγόμενα «έξυπνα» παράθυρα (Εικόνα 1.2) και είναι διατάξεις δυναμικού ελέγχου της ηλιακής ακτινοβολίας [2]. Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες παθητικές και συμβατικές διατάξεις [3]. Για παράδειγμα, δεν εμποδίζουν την ορατότητα όπως οι κουρτίνες ή οι περσίδες, ενώ ταυτόχρονα προσφέρουν έλεγχο της οπτικής όγλησης 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.



Εικόνα 1.2 Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα

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.

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:

- ❖ Δεν θα είναι ποτέ εντελώς αδιαφανής.
- ❖ Εισέρχεται υπέρυθρη ηλιακή ακτινοβολία που δεν είναι επιθυμητή.
- ❖ Μειώνει την φωτεινότητα του χώρου όταν βρίσκεται σε πλήρη χρωματισμό.

- ❖ Δεν μεταβάλλει τη διαπερατότητά της στιγμιαία αλλά χρειάζεται αρκετό χρόνο για να εισέρθει από το διαφανές στάδιο στον πλήρη χρωματισμό.
- ❖ Δεν προσφέρει τόση μόνωση ώστε να μην επηρεάζεται καθόλου από τις εξωτερικές μεταβολές της θερμοκρασίας.
- ❖ Μειωμένη διάρκεια ζωής.
- ❖ Κόστος συντήρησης.
- ❖ Το κόστος αγοράς και εγκατάστασης. Η τιμή των ήδη υπάρχοντων υψηλής ποιότητας θερμομονωτικών παραθύρων είναι περίπου 80 €/m², ενώ η τιμή για τα απλά ηλεκτροχρωμικά παράθυρα υπολογίζεται να είναι περίπου 800-900 €/m². Η αντίστοιχη τιμή λιανικής πώλησης για το E-Control της Pilkington (συνδυασμός ηλεκτροχρωμικού και θερμομονωτικού παραθύρου) είναι περίπου 900 €/m².
- ❖ Η επιπλέον πολυπλοκότητα του παραθύρου από την άποψη της κατασκευής, της συναρμολόγησης και της εγκατάστασης.

1.5 Εμπορικές Ηλεκτροχημικές Διατάξεις

Παρακάτω αναφέρονται εμπορικά ηλεκτροχρωμικά παράθυρα με τα βασικά χαρακτηριστικά τους:

Pilkington E-Control™ [4]. Αποτέλεσε την πρώτη προσπάθεια παραγωγής ηλεκτροχρωμικού παραθύρου και προώθησής του στην αγορά. Στο συγκεκριμένο παράθυρο χρησιμοποιούνται υμένα (WO₃) (ενεργό ηλεκτροχρωμικό υλικό) και (Li_yV₂O₅) (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/m² και η καταναλισκόμενη ισχύς λιγότερη από 0.5 Wh/m² ή 8 W/m² (εφαρμοζόμενη τάση < 3 V). Οι διαστάσεις των παραγόμενων παραθύρων ξεκινούν από τα 40X40 cm και φτάνουν το μέγιστο των 120X200 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 [5]. Η ιαπωνική εταιρεία Asahi 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 μεταβάλει 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 [6]. Η αμερικάνικη εταιρεία SAGE 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 Electrochromic με ηλεκτροχρωμικό γυαλί που μπορούν να χρωματιστούν σε λίγα λεπτά με το πάτημα ενός κουμπιού.

Gentex [7]. 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 (sol – gel) και ηλεκτρολύτη πολυμερούς για ελασματοποίηση της τελικής διάταξης.



Εικόνα 1.4 Ηλεκτροχρωμικός καθρέπτης αυτοκινήτου της εταιρείας Gentex.

Στις παραπάνω εταιρείες θα πρέπει να προσθέσουμε και άλλες μεγάλες πολυεθνικές όπως τη Glaverbell, Saint Gobain και τη 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.

1.6 Βελτιώσεις που μπορούν να Επιδεχθούν τα Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα και γενικότερα οι Ηλεκτροχημικές Εφαρμογές – Διατάξεις

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 εκπεμψιμότητας.

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 δεν πρέπει να 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 εκπεμψιμότητας 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.

1.7 Τριοξείδιο Βολφραμίου - Ιστορικά Στοιχεία

Το βολφράμιο ανακαλύφθηκε το 1781 από το Σουηδό χημικό Carl Wilhelm Scheele. Ο Scheele κατάφερε να απομονώσει βολφραμικό οξύ (tungstic acid) από το λευκό ορυκτό σκιλίτη (scheelite), του οποίου το βασικό συστατικό είναι το βολφραμικό ασβέστιο (CaWO_4). Το οξύ παρασκευάστηκε μετά από αντίδραση του ορυκτού με νιτρικό οξύ και βρέθηκε να είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο οξύ του μολυβδαινίου, με τη διαφορά ότι ήταν λιγότερο πτητικό και περισσότερο όξινο. Δύο χρόνια αργότερα, οι αδερφοί d'Elhuyar, χημικοί από την Ισπανία, απομόνωσαν το ίδιο οξύ από βολφραμίτη (wolframite), ένα μίγμα MnWO_4 και FeWO_4 , από το οποίο πήρε το όνομά του το νέο μέταλλο.

Η περιεκτικότητα του γήινου φλοιού σε βολφράμιο (1.55 ppm (*parts per million*)), του δίνει την 74^η θέση στην κατάταξη αφθονίας των γνωστών στοιχείων. Φυσικό λοιπόν είναι η περιεκτικότητα των ορυκτών σκιλίτη και βολφραμίτη σε βολφράμιο να είναι σχετικά μικρή (2-3 %). Γι' αυτό το λόγο τα ορυκτά υφίστανται κατάλληλη επεξεργασία (αρχικά άλεση και στη συνέχεια διαχωρισμό με καταβύθιση ή επίπλευση) ώστε να εξαχθούν συμπυκνώματα με περιεκτικότητα τουλάχιστον 60 % σε WO₃. Ο σκιλίτης (CaWO₄) διασπάται από το υδροχλωρικό οξύ στο αντίστοιχο βολφραμικό. Το βολφραμικό ασβέστιο μπορεί επίσης να ληφθεί και από το βολφραμίτη, ύστερα από παράλληλη έγνηση (roasting) του ορυκτού με ανθρακικό και νιτρικό νάτριο, απομάκρυνση των διαλυτών ουσιών με διέλευση κατάλληλου διαλύτη (leaching), διήθηση για απομάκρυνση των οξειδίων Fe₂O₃ και Mn₃O₄ και προσθήκη CaCl₂ για την κατακρήμνιση του επιθυμητού προϊόντος. Κατόπιν, το βολφραμικό οξύ οξειδώνεται με θέρμανση προς παρασκευή WO₃, το οποίο τελικά ανάγεται από υδρογόνο για να δώσει μέταλλο. Η σκόνη βολφραμίου συμπιέζεται σε ράβδους και πυροσυσσωματώνεται (παρουσία υδρογόνου) για τη λήψη συμπαγούς μετάλλου. Το 1904 για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε μεταλλικό βολφράμιο για την κατασκευή νημάτων σε λαμπτήρες πυρακτώσεως, κυρίως εξαιτίας του πολύ υψηλού σημείου τήξεώς του (3410 °C). Επίσης, το καθαρό βολφράμιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή στοιχείων αντλιών κενού, ηλεκτροδίων, επαφών και άλλων ηλεκτρικών εξαρτημάτων καθώς και πιο ειδικότερα στην χρησιμοποίησή του πάνω στις ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές.

1.8 Δομή Τριοξειδίου Βολφραμίου

Το τριοξείδιο βολφραμίου (**Εικόνα 1.5**) ή οξείδιο βολφραμίου (VI) (Tungsten oxide, WO₃), έχει παρατηρηθεί πως έχει μικρό ενεργειακό χάσμα 2.5-2.8 eV, το οποίο το καθιστά ικανό να απορροφά μήκη κύματος στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος (≈443 - 496 nm). Η μεγάλης διάρκειας σταθερότητά του κατά την ακτινοβόληση σε διάφορα είδη υδατικών ηλεκτρολυτών (μικρή φωτοδιάβρωση), το καθιστά ενδεχομένως ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό φωτοκαταλυτικό υλικό, ακόμα και για εφαρμογές σε εσωτερικούς χώρους.



Εικόνα 1.5 Τριοξείδιο Βολφραμίου.

Το τριοξείδιο βολφραμίου παρουσιάζει κυβική δομή, που αποτελεί και τη βάση των περοβσκιτών (ψευδοκυβική) σύμφωνα με την κατανομή γωνιών των οκταέδρων WO_6 , με τα άτομα O (τα άτομα W) στη γωνία (κέντρο) του κάθε οκτάεδρου (**Εικόνα 1.6 (a)**).

Το κρυσταλλικό δίκτυο μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμά της εναλλασσόμενης παράταξης επιπέδων O και WO_2 , τοποθετημένων κατά κανόνα σε κάθε κύρια κρυσταλλογραφική κατεύθυνση. Η δομή αυτή απαντάται επίσης στο τριοξείδιο του ρηνίου (ReO_3) από το οποίο παίρνει την κοινή του ονομασία (ReO_3 - δομή). Η δομή αυτή είναι από μόνη της σχετικά ασυνήθιστη, ωστόσο, αποτελεί τη βάση των περοβσκιτών.

Δομικές αναλύσεις του WO_3 έχουν αποκαλύψει σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική κυβική δομή των περοβσκιτών, με στρεβλώσεις που αντιστοιχούν σε αντιπαράλληλες μετατοπίσεις ατόμων W και σε κοινές περιστροφές οκταέδρων οξυγόνου. Όπως στις περισσότερες-παρόμοιες με περοβσκίτη-ουσίες, το μέγεθος της στρέβλωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Στην πραγματικότητα, η συμμετρία του οξειδίου του βολφραμίου διαφέρει από την ιδανική ReO_3 - δομή κατά δύο στρεβλώσεις:

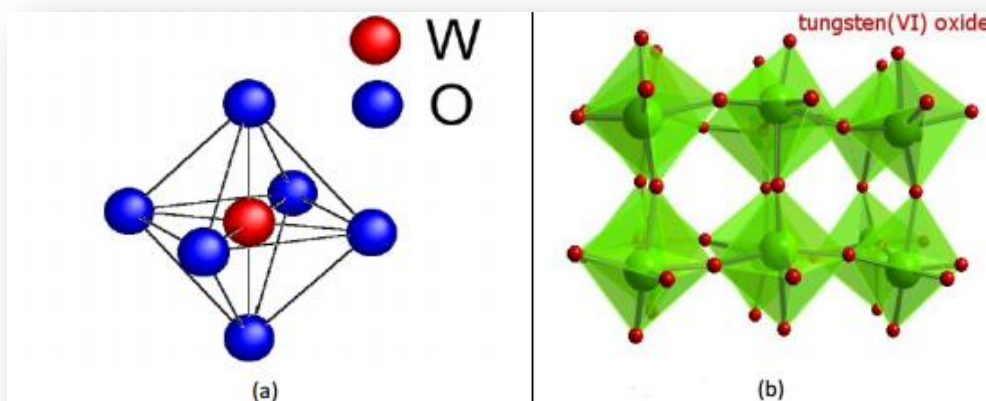
- ✓ κλίση του WO_6 οκταέδρου

και

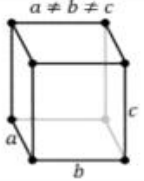
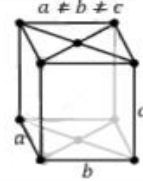
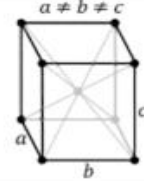
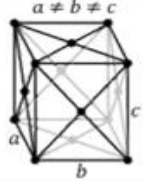
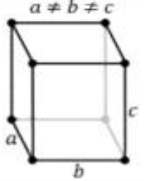
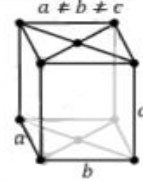
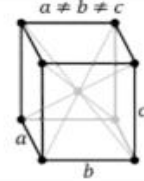
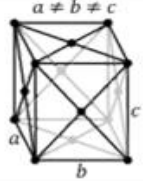
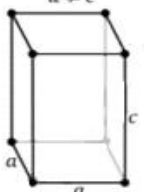
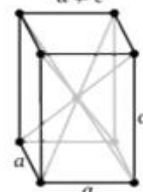
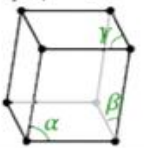
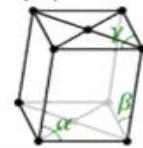
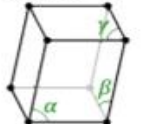
- ✓ μετατόπιση του ατόμου του βολφραμίου από το κέντρο του οκτάεδρου του (**Εικόνα 1.5 (b)**).

Διακυμάνσεις στις λεπτομέρειες των εν λόγω στρεβλώσεων οδηγούν σε πολλές μεταβατικές φάσεις. Πράγματι, το τριοξείδιο βολφραμίου υιοθετεί τουλάχιστον πέντε

ξεχωριστές κρυσταλλογραφικές τροποποιήσεις μεταξύ του απόλυτου μηδέν και του σημείου τήξεώς του στους 1473 °C. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται από το σημείο τήξης, η κρυσταλλογραφική συμμετρία του WO_3 αλλάζει με την εξής σειρά: τετραγωνική-ορθορομβική-μονοκλιής-τρικλιής- μονοκλιής (**Εικόνα 1.6**).



Εικόνα 1.5 (a) Σχηματικό μοντέλο κρυσταλλικού WO_3 στην ιδανική μη παραμορφωμένη κυβική φάση. Το μοναδιαίο οκτάεδρο παρουσιάζει το άτομο του βολφραμίου στο κέντρο και 6 ισοδύναμα άτομα οξυγόνου στις γωνίες. **(b)** Πραγματική κρυσταλλική συμμετρία του WO_3 με απόκλιση από την ιδανική ReO_3 δομή [8].

Ορθορομβικό	απλό	μονοεδρικά κεντρωμένα	ενδοκεντρωμένο	ολοεδρικά κεντρωμένο
	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
				
				
Τετραγωνικό	απλό	ενδοκεντρωμένο		
	$a \neq c$	$a \neq c$		
				
Μονοκλινές	απλό	Κεντρωμένο		
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$		
				
Τρικλινές	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$			
				

Εικόνα 1.6 Σχηματική απεικόνιση κρυσταλλικών μορφών WO_3 .

Βιβλιογραφία

[1]

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

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

[3] 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.

[4]

<http://www.pilkington.com/europe/uk+and+ireland/english/products/bp/bybenefit/solarcontrol/solar-e/default.htm>

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

[6] <http://sageglass.com/uk/>

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

[8] http://en.wikipedia.org/wiki/Rhenium_trioxide

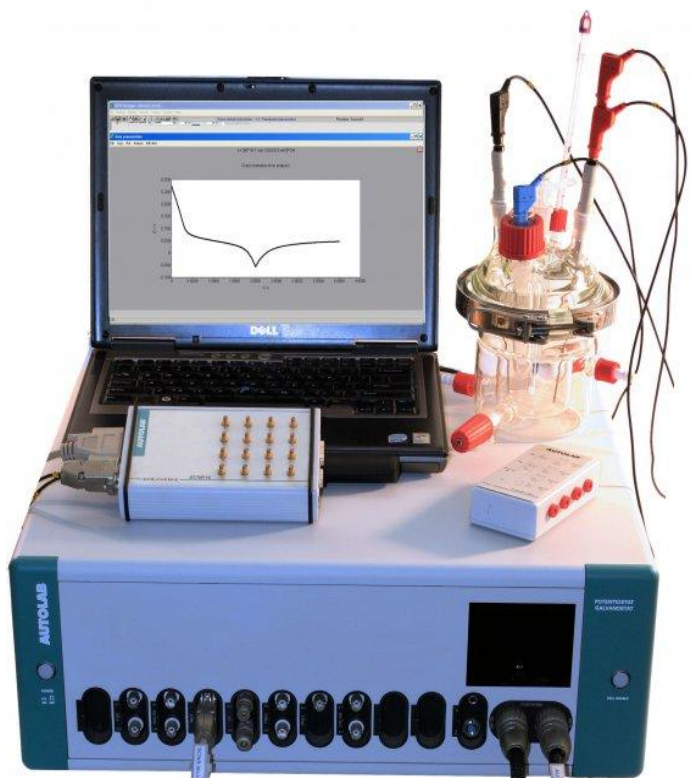
Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματική Μέθοδος

Στο δεύτερο κεφάλαιο, θα γίνει η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του «Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής» στο ΤΕΙ Ηρακλείου. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εναπόθεση οξειδίων μετάλλων καθώς και την διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή των ηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων.

2.1 Πειραματική Διάταξη

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθούν οι ηλεκτροχημικοί χαρακτηρισμοί των εξεταζόμενων δειγμάτων, απαρτίζεται από την διάταξη της κυκλικής βολταμετρίας (**Εικόνα 2.1**), η οποία αποτελείται από τα εξής:

- ✓ Σύστημα Autolab με το απαραίτητο λογισμικό διαχείρισης του προγράμματος,
- ✓ Σύστημα τριών ηλεκτροδίων που αποτελεί την ηλεκτροχημική κυψελίδα και τέλος,
- ✓ Ηλεκτρονικό υπολογιστή για την διαχείριση όλων των λειτουργιών.



Εικόνα 2.1 Διάταξη κυκλικής βολταμετρίας.

2.1.1 Σύστημα Autolab

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό των διάφορων παραμέτρων σε κάθε μέτρηση είναι το μοντέλο PGSTAT 302N potentiostat galvanostat της εταιρίας Metrohm 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 και οι καμπύλες ρεύματος-χρόνου κάτω από συνεχής σαρώσεις εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου. 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:

- ✓ 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).

(α)



(β)



Εικόνα 2.3 (α) Τυπικό ηλεκτρόδιο αναφοράς του εμπορίου. Τα εικονιζόμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι τύπου Ag-AgCl και προμηθεύτηκαν για τις ανάγκες των εργαστηριακών μετρήσεων από την εταιρεία Metrohm UK Ltd. **(β)** Διαστάσεις του εικονιζόμενου ηλεκτροδίου αναφοράς της ανωτέρω εταιρείας.

- ✓ 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 Τυπικό Ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode) του εμπορίου. Το εικονιζόμενο ηλεκτρόδιο μέτρησης είναι τύπου Pt και προμηθεύτηκε για τις ανάγκες των εργαστηριακών μετρήσεων από την εταιρεία Metrohm UK Ltd.

- ✓ Ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) όπου τοποθετείται το δείγμα που βρίσκεται υπό μελέτη όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.5**.



Εικόνα 2.5 Ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο προμηθεύτηκε για τις ανάγκες των εργαστηριακών μετρήσεων από την εταιρεία Metrohm UK Ltd.

2.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

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

- A) Το εύρος τάσης ήταν $-1\text{ V} - +1\text{ V}$.
- B) Ο ηλεκτρολύτης ήταν ένα διάλυμα 1 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 και 100.
- E) Τέλος, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου που είχε εμβαπτιστεί μέσα στον ηλεκτρολύτη ήταν 1 cm^2 .

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος-τάσης και ρεύματος-χρόνου για να αξιολογηθεί η αντιστρεψιμότητα και η επαναληψιμότητα του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνεχείς κύκλους εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου.

2.3 Προετοιμασία Υποστρώματος

2.3.1 Οξείδιο Κασσιτέρου με Πρόσμειξη Ινδίου πάνω σε γυαλί (ITO – Glass)

Το ITO είναι ένα μεικτό οξείδιο με αναλογία $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (90:10 % κατά βάρος), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σαν ηλεκτρόδιο αλλά και σαν υπόστρωμα σε πολυάριθμες ηλεκτρονικές διατάξεις όπως ηλεκτροχρωμικές οθόνες, αισθητήρες αερίων και βιοαισθητήρες, φωτοεκπομπές διόδων οργανικών υλικών (OLEDs), ηλιακά και φωτοβολταϊκά στοιχεία, οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFETs), σε ηλεκτρονικούς πίνακες αφής και σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Η ευρεία εφαρμογή του ITO στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών διατάξεων οφείλεται σε αξιόλογες ιδιότητες αυτού του οξειδίου. Το ITO είναι ένας εκφυλισμένος ημιαγωγός με προσμίξεις τύπου $-n$ και με ενεργειακό χάσμα 3.3 – 4.3 eV, το οποίο μεταβάλλεται ανάλογα με το ποσοστό του ινδίου κατά την σύνθεση του. Παρουσιάζει εξαιρετική διαπερατότητα στο ορατό και το εγγύς υπέρυθρο μέρος του οπτικού φάσματος και για τον λόγο αυτό αποτελεί και το διαπερατό στο φως ηλεκτρόδιο στις περισσότερες διατάξεις όπου εφαρμόζεται. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι αρκετά υψηλή ($10 - 10^3$ S/cm) σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ παρουσιάζει μέγιστη συγκέντρωση φορέων φορτίου της τάξης των $10^{21}/\text{cm}^3$ [1] και έχει μικρή ηλεκτρική ειδική αντίσταση.

Διαφανή αγωγή υμένα ITO παρασκευάζονται με διάφορες μεθόδους (reactive electron beam evaporation, DC magnetron sputtering, evaporation, reactive thermal deposition, spray pyrolysis, laser ablation και sol – gel), με πιο αποτελεσματική αυτή της εναπόθεσης από χημικό διάλυμα (sol – gel), για την παραγωγή δειγμάτων με επιθυμητές δομές καθώς και τη δυνατότητα ελέγχου του βαθμού προσθήκης προσμείξεων (doping level), της συγκέντρωσης του διαλύματος και της ομοιογένειάς του χωρίς την χρήση ακριβών και σύνθετων οργάνων σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Ωστόσο, ο τρόπος παραγωγής επηρεάζει τόσο τη σύσταση όσο και τη μορφολογία της επιφάνειας του ITO, με αποτέλεσμα να ποικίλουν οι ιδιότητες των υμενίων που προκύπτουν άρα και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων συσκευών, όπου αυτά εφαρμόζονται.

2.3.2 Καθαρισμός Υποστρώματος

Η διαδικασία καθαρισμού των υποστρωμάτων είχε ως εξής:

1. Καθαρισμός με ισοπροπανόλη για 10 min σε συσκευή υπερήχων καθαρισμού ultrasonic (**Εικόνα 2.6**).
2. Καθαρισμός με ακετόνη για 10 min στην ίδια συσκευή.
3. Ξέπλυμα με αποσταγμένο νερό.
4. Στέγνωμα με αέριο άζωτο.

Κατόπιν το κάθε υπόστρωμα τοποθετήθηκε σε σφραγισμένο πυρίμαχο γυάλινο μπουκάλι των 100 ml.



Εικόνα 2.6 Συσκευή υπερήχων καθαρισμού ultrasonic.

2.4 Παρασκευή τριοξειδίου του βολφραμίου

Για την εναπόθεση οξειδίων του βολφραμίου (WO_3) σε υπόστρωμα ITO με χημική μέθοδο μέσω διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

Σειρά 1^η

- Οξείδιο βολφραμίου (Tungsten Trioxide) ως πηγή W
- Υδροξείδιο νατρίου (Sodium Hydroxide) (**Εικόνα 2.7**)
- Αποσταγμένο νερό

Σειρά 2^η

- Οξείδιο βολφραμίου (Tungsten Trioxide) ως πηγή W
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl)
- Αποσταγμένο νερό



Εικόνα 2.7 Υδροξείδιο νατρίου (Sodium hydroxide).

2.5 Προετοιμασία Διαλύματος

Σε ποτήρι ζέσεως των 150 ml εισήχθησαν αρχικά 50 ml, αποσταγμένο νερό και διαφορετικές ποσότητες WO_3 0.354 gr, 0.708 gr και 1.4 gr. Το διάλυμα αναδεύτηκε με τη βοήθεια των stirrer bars, για 30 λεπτά ώστε να ομογενοποιηθεί. Κατόπιν, ακολούθησε στο υπό ανάδευση διάλυμα, μέτρηση και καταγραφή pH. Στη συνέχεια προστέθηκε με σύριγγα υδροχλωρικό οξύ, HCl, συγκέντρωσης 2 M, 4 M, 6 M, 8 M, 10 M ώστε να ρυθμιστεί το pH σε 1, 1.5, 2, 2.5, 3 και 3.5. Τέλος, το παρασκευασθέν διάλυμα μεταφέρθηκε προσεκτικά στο πυρίμαχο σκεύος όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί το υπόστρωμα. Το σκεύος σφραγίστηκε επαρκώς για να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύτη και τοποθετήθηκε σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας της τάξης των 95.5 °C. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε μεταβάλλοντας το χρόνο εναπόθεσης μεταξύ 30 λεπτών, 1, 2, 5, 12, 24, 48 και 72 ωρών. Μετά το τέλος εναπόθεσης, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε βάσεις ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της ξήρανσης στους 95.5°C για 2 ώρες. Στην συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 200 °C και τα δείγματα παρέμειναν στον φούρνο για 72 ώρες επιπλέον. Σκοπός του τελευταίου σταδίου ήταν η σταθεροποίηση της εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε παρόμοια διαδικασία με την παραπάνω, αλλά με την προσθήκη NaOH συγκέντρωσης 0.04 M, 0.08 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M για την ρύθμιση του pH σε 6, 8, 9, 10 και 11.5.

Βιβλιογραφία

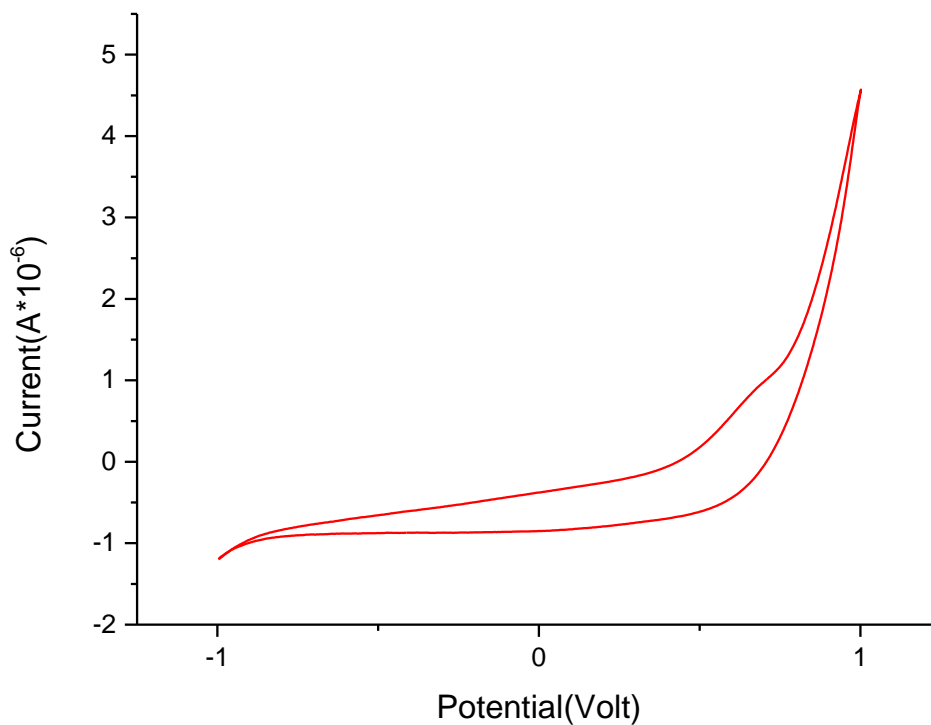
[1] M. J. Alam, D.C.Cameron, Thin Solid Films 377-378 (2000) 455.

Κεφάλαιο 3^ο: Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Δειγμάτων Τριοξειδίου Βολφραμίου με Χημική Εναπόθεση

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται η περιγραφή και η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία στα εργαστήρια του «Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής» στο ΤΕΙ Ηρακλείου. Συγκεκριμένα, το κεφάλαιο περιλαμβάνει τις μετρήσεις μέσω της κυκλικής βολταμετρίας που αφορούν τις καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V) για σταθερό ρυθμό σάρωσης καθώς και για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, ρεύματος – χρόνου (I-t) και τέλος ρεύματος – $\sqrt{(\text{ρυθμού σαρώσεων})}$.

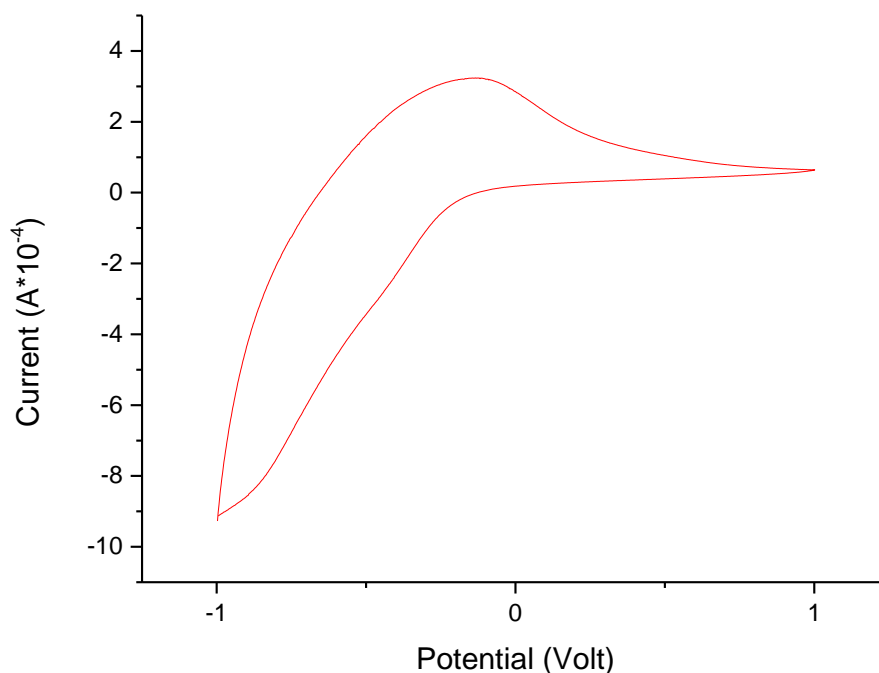
3.1 Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I-V) για Σταθερό Ρυθμό Σάρωσης

Στο **Διάγραμμα 3.1** παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου που παρασκευάστηκαν για 24 h στους 95 °C με την προσθήκη 10 M, HCl για ρυθμό σάρωσης 10 mV s⁻¹. Στην προκείμενη περίπτωση, δεν παρουσιάζονται κορυφές στην κάθοδο και στην άνοδο δηλώνοντας την άμορφη συμπεριφορά του δείγματος. Επιπλέον, το ρεύμα μειώθηκε κατά δυο τάξεις μεγέθους με την πάροδο των σαρώσεων εξαιτίας είτε απομάκρυνσης του υλικού μέσα στον ηλεκτρολύτη είτε γήρανσης του δείγματος. Τέλος, η καμπύλη κλείνει στο σημείο που ξεκίνησε αποδεικνύοντας ότι η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη.



Διάγραμμα 3.1 Καμπύλη ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 10 M, HCl για pH 2.5.

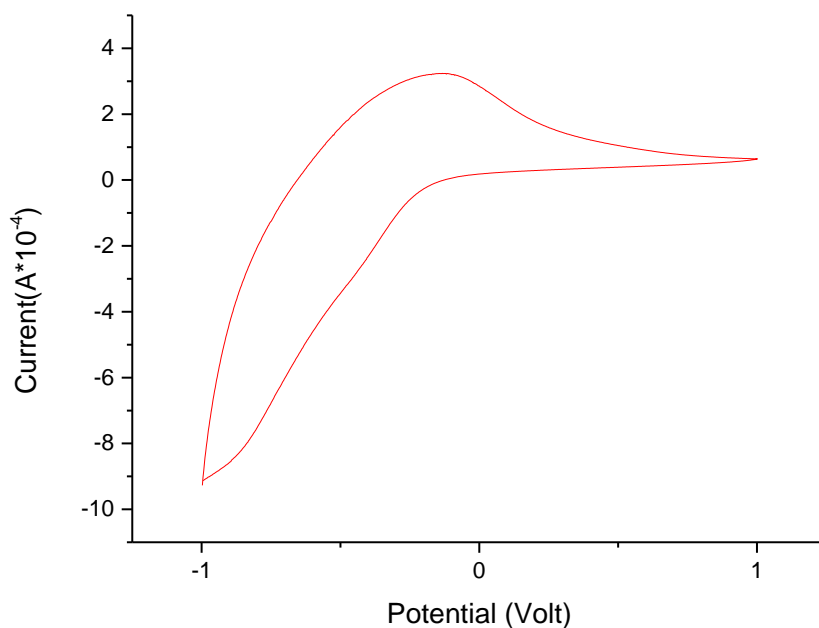
Στο **Διάγραμμα 3.2** παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για 24 h στους 95 °C, αλλά με προσθήκη 8 M, HCl. Η καμπύλη παρουσιάζει μια κορυφή στην άνοδο, το οποίο δηλώνει την αλλαγή χρώματος από κίτρινο σε μπλε κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και οπτικά καθώς η ηλεκτροχημική κυψελίδα είναι διαφανής. Ωστόσο, δεν παρουσιάστηκε αντίστοιχη κορυφή στην κάθοδο εξαιτίας της μη-αντιστρεψιμότητας της διαδικασίας. Η τάξη μεγέθους του ρεύματος είναι μεγαλύτερη κατά δυο φορές σε σχέση με το δείγμα που παρασκευάστηκε με 10 M, HCl εξαιτίας της ύπαρξης περισσότερου ενεργού υλικού, το οποίο ευνοεί την αυξανόμενη ανταλλαγή κατιόντων Li^+ μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του οξειδίου.



Διάγραμμα 3.2 Καμπύλη ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 8 M, HCl για pH 2.5.

Όσον αφορά τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τις ίδιες συνθήκες όπως και παραπάνω, αλλά με χαμηλότερη συγκέντρωση HCl παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με εκείνο στα 10 M, HCl. Αυτή η συμπεριφορά αποδεικνύει ότι υπάρχει μια βέλτιστη συμπεριφορά στα 8 M, HCl, το οποίο μπορεί να οφείλεται στο ότι τόσο η χημεία διαλύματος όσο και ο ρυθμός καθίζησης παίζουν σημαντικό ρόλο στην εναπόθεση του υλικού και συνεπώς στις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες. Αναφέρθηκε ο ρυθμός καθίζησης καθώς παρατηρήθηκε μεγαλύτερη κάλυψη στο δείγμα των 8 M.

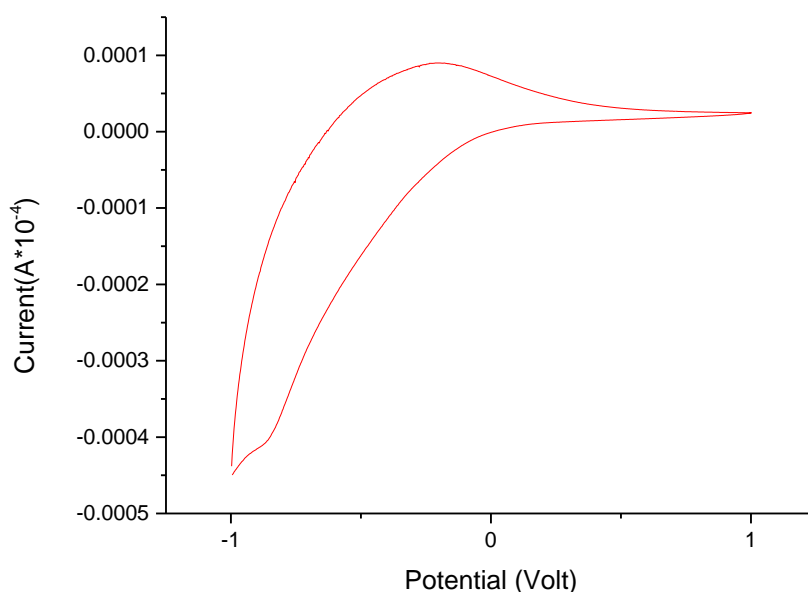
Στη συνέχεια, προχωράμε στη σειρά που αφορά την ρύθμιση του pH διαλύματος με τη βοήθεια του καυστικού νατρίου. Στο **Διάγραμμα 3.3** παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου που παρασκευάστηκαν στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 0.04 M, NaOH για ρυθμό σάρωσης 10 mV s⁻¹. Παρατηρείται μια μέγιστη τιμή έντασης στα 0.3 mA στην περιοχή της ανόδου, το οποίο αντιστοιχεί στην αλλαγή χρώματος του οξειδίου από κίτρινο σε μπλε. Καθώς όμως δεν παρουσιάζεται μια αντίστοιχη κορυφή στην κάθοδο, η διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων λιθίου δεν είναι αντιστρέψιμη.



Διάγραμμα 3.3 Καμπύλη ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 0.04 M, NaOH για pH 11.5.

Στο **Διάγραμμα 3.4** παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 0.3 M, NaOH. Η καμπύλη έχει παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη του **Διαγράμματος 3.3**, ωστόσο το ρεύμα είναι λίγο μικρότερο για το 0.3 M δείγμα, πιθανώς εξαιτίας είτε της έλλειψης ενεργού υλικού διαθέσιμου για την ανταλλαγή των κατιόντων λιθίου είτε της μη καλής πρόσφυσης του υλικού.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και για τα δείγματα, τα οποία παρασκευάστηκαν με προσθήκη NaOH για εύρος συγκέντρωσης 0.05 -0.2 M, οι οποίες ήταν παρόμοιες με εκείνες στα 0.04 M και δεν συμπεριλαμβάνονται στην εργασία για χάριν συντομίας. Τέλος, κανένα από τα δείγματα δεν παρουσίασε επαναληψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων πιθανώς για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω για το HCl.



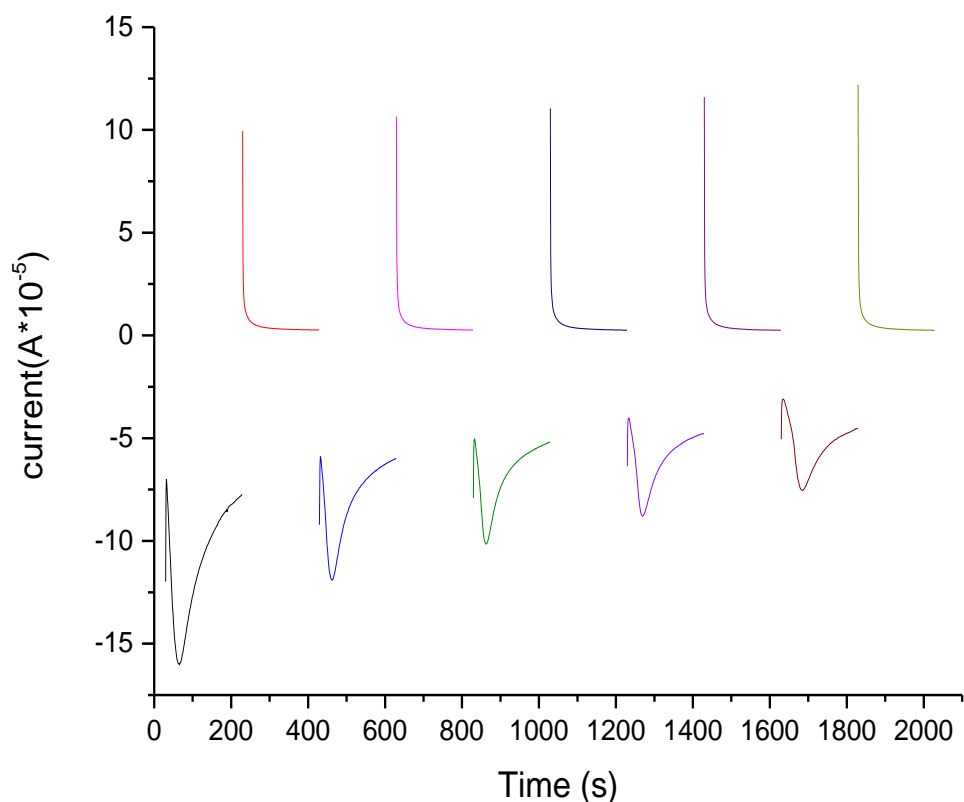
Διάγραμμα 3.4 Καμπύλη ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 0.3 M, NaOH για pH 11.5.

3.2 Καμπύλη ρεύματος – χρόνου (I-t)

Στο **Διάγραμμα 3.5** παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος - χρόνου για το οξείδιο βολφραμίου, το οποίο παρασκευάστηκε στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 10 M, HCl για την ρύθμιση του pH διαλύματος. Παρατηρείται ότι οι κύκλοι δεν είναι επιλήψιμοι μεταξύ τους, το οποίο μπορεί να οφείλεται σε πιθανή γήρανση του δείγματος όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω.

Στη συνέχεια μέσω του **Διαγράμματος 3.5** υπολογίστηκε το φορτίο που εισάγεται και εξάγεται μέσω της ολοκλήρωσης της καμπύλης χρησιμοποιώντας το Origin (**Πίνακας 3.1**). Παρατηρείται αρχικά ότι το φορτίο που εξάγεται είναι μικρότερο από εκείνο που εισάγεται δηλώνοντας ότι κάποιο φορτίο παραμένει στο πλέγμα του οξειδίου. Επιπλέον, οι τιμές του εξαγόμενου φορτίου παρουσιάζουν μια απόκλιση ± 0.010 mC, ενώ οι τιμές του εισερχόμενου φορτίου έχουν μεγαλύτερη απόκλιση.

Επίσης, ο χρόνος απόκρισης καθορίστηκε από την ίδια καμπύλη όπως φαίνεται στο **Πίνακα 3.2**. Φαίνεται ότι ο χρόνος απόκρισης του εξερχόμενου φορτίου είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με του εισερχόμενου αποδεικνύοντας την μη-αντιστρεψιμότητα της διαδικασίας.



Διάγραμμα 3.5 Καμπύλη ρεύματος – χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 10 M, HCl για pH 2.5.

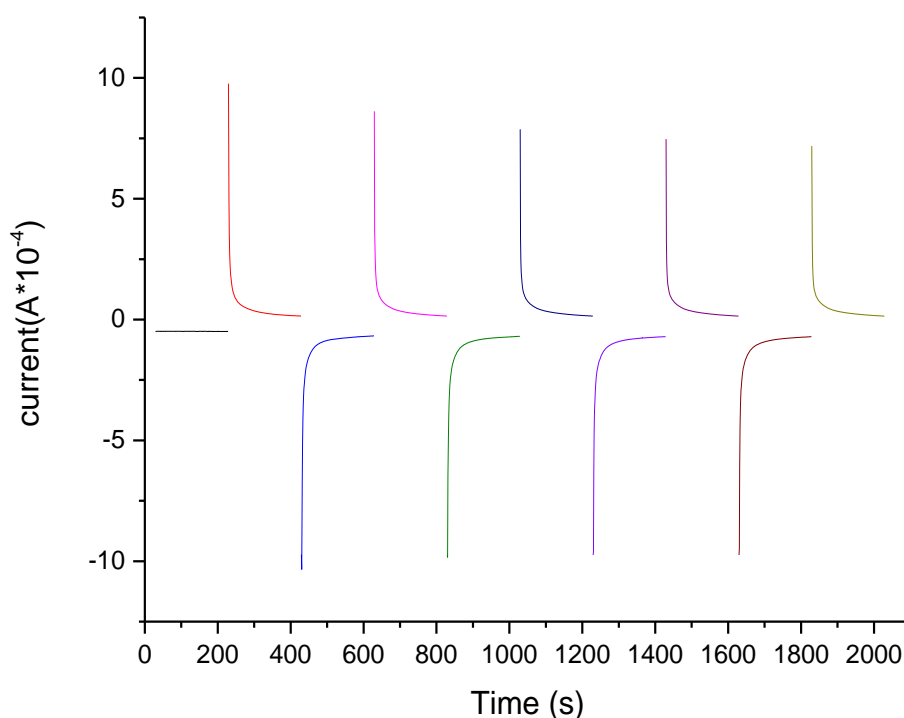
Πίνακας 3.1 Υπολογισμός εξερχόμενου και εισερχόμενου φορτίου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 10 M, HCl για pH 2.5

Χρόνος (s)	Εξερχόμενο φορτίο (mC)	Χρόνος (s)	Εισερχόμενο φορτίο (mC)
400-600	0.4	600-800	3.03
800-1000	0.414	1000-1200	2.62
1200-1400	0.422	1400-1600	2.36
M.O	0.412	M.O	2.67

Πίνακας 3.2 Υπολογισμός χρόνου απόκρισης εξερχόμενου και εισερχόμενου φορτίου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 10 M, HCl για pH 2.5

Χρόνος (s)	Χρόνος απόκρισης εξερχόμενου φορτίου (s)	Χρόνος (s)	Χρόνος απόκρισης εισερχόμενου φορτίου (s)
400-600	53	600-800	32
800-1000	54	1000-1200	34
1200-1400	54	1400-1600	40
M.O	53.66	M.O	35.33

Στο **Διάγραμμα 3.6** παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος - χρόνου για το οξύδιο βολφραμίου, το οποίο παρασκευάστηκε στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 8 M, HCl για την ρύθμιση του pH διαλύματος. Παρατηρείται ότι οι κύκλοι και σε αυτή την περίπτωση δεν είναι επιλήψιμοι πιθανώς για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω για το δείγμα των 10 M.



Διάγραμμα 3.6 Καμπύλη ρεύματος – χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 8 M, HCl για pH 2.5.

Στη συνέχεια μέσω του **Διαγράμματος 3.6** υπολογίστηκε το φορτίο που εισάγεται και εξάγεται από την ολοκλήρωση της καμπύλης χρησιμοποιώντας το Origin (**Πίνακας 3.3**) όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω. Το φορτίο που εξάγεται είναι μικρότερο από εκείνο που εισάγεται αποδεικνύοντας ότι κάποιο φορτίο παραμένει στο πλέγμα του οξειδίου. Στην περίπτωση του 8 M, τα φορτία είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερα σε σχέση με εκείνα του 10 M για λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί στις παραπάνω ενότητες. Αυτή η συμπεριφορά δηλώνει ότι οι μετρήσεις (ρεύματος – τάσης και ρεύματος – χρόνου) μεταξύ τους συμφωνούν. Επιπλέον φαίνεται ότι η απόκριση των φορτίων μεταξύ των κύκλων είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση του 8 M σε σχέση με εκείνη του 10 M.

Πίνακας 3.3 Υπολογισμός εξερχόμενου και εισερχόμενου φορτίου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 8 M, HCl για pH 2.5.

Χρόνος (s)	Εξερχόμενο φορτίο (mC)	Χρόνος (s)	Εισερχόμενο φορτίο (mC)
400-600	28	600-800	41.6
800-1000	26.7	1000-1200	39
1200-1400	25.9	1400-1600	37.2
MO	26.86	MO	39.26

Επίσης, ο χρόνος απόκρισης καθορίστηκε από την ίδια καμπύλη όπως φαίνεται στο **Πίνακα 3.4**. Φαίνεται ότι ο χρόνος απόκρισης τόσο του εξερχόμενου όσο του εισερχόμενου φορτίου είναι πολύ μεγαλύτερος στην περίπτωση του 8 M σε σχέση με εκείνη του 10 M δείχνοντας ότι η διαδικασία είναι πιο αργή.

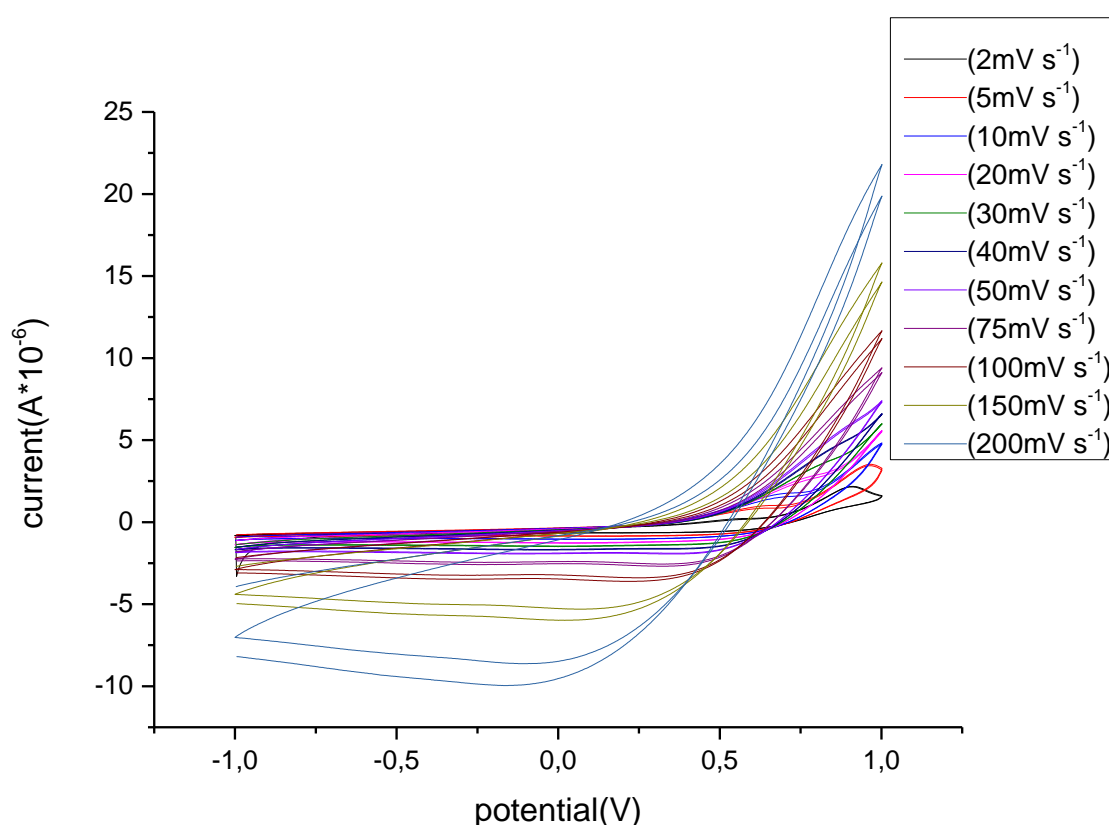
Πίνακας 3.4 Υπολογισμός χρόνου απόκρισης εξερχόμενου και εισερχόμενου φορτίου δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h με προσθήκη 8 M, HCl για pH 2.5

Χρόνος (s)	Χρόνος απόκρισης εξερχόμενου φορτίου (s)	Χρόνος (s)	Χρόνος απόκρισης εισερχόμενου φορτίου (s)
400-600	202	600-800	119
800-1000	195	1000-1200	111
1200-1400	189	1400-1600	106
MO	195.33	MO	112

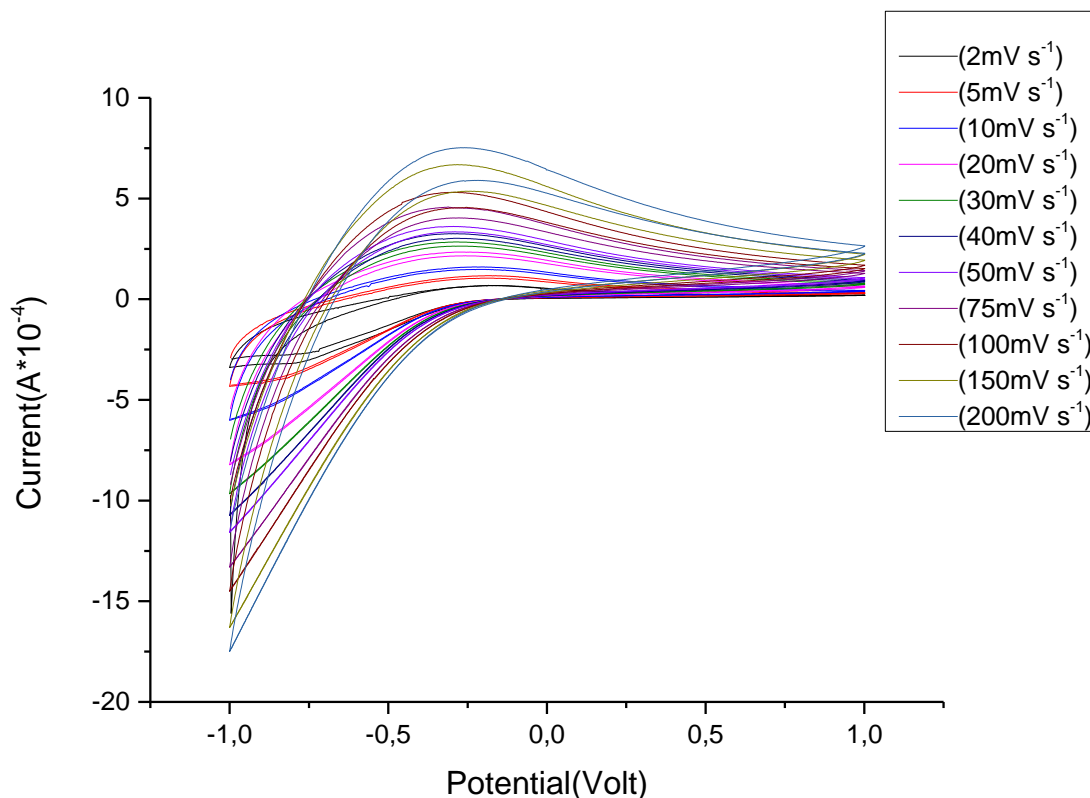
Σχετικά με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας καυστικό νάτριο ως ρυθμιστή του pH διαλύματος δεν ήταν δυνατό να καταγραφεί η καμπύλη ρεύματος – χρόνου καθώς το οξείδιο είχε πολύ κακή πρόσφυση με αποτέλεσμα το ρεύμα να πέσει αρκετές τάξεις μεγέθους.

3.3 Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης για Διαφορετικούς Ρυθμούς Σάρωσης

Στα **Διαγράμματα 3.7 και 3.8** φαίνονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης σε διαφορετικούς ρυθμούς σαρώσεων για τα δείγματα οξειδίου βολφραμίου, τα οποία παρασκευάστηκαν στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας ως ρυθμιστή pH διαλύματος 10 και 8 M, HCl για pH 2.5 αντίστοιχα. Παρατηρείται και στις δυο περιπτώσεις ότι η μέγιστη τιμή ρεύματος αυξάνεται για μεγαλύτερους ρυθμούς σάρωσης κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς ο ρυθμός με τον οποίο εισέρχονται τα κατιόντα λιθίου μέσα στο πλέγμα του οξειδίου είναι μεγαλύτερος.

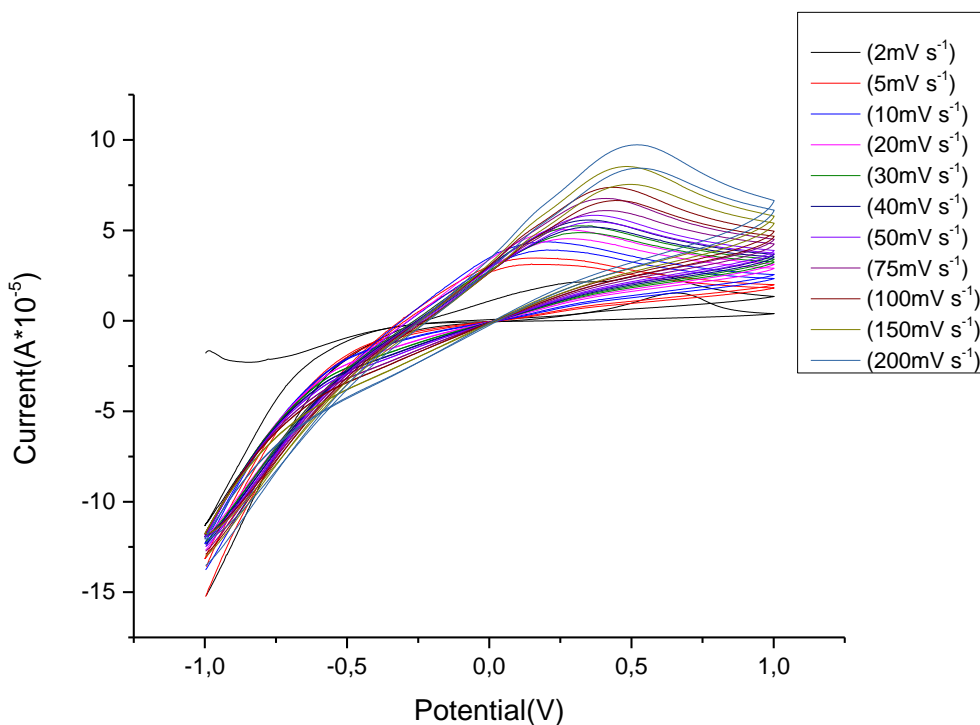


Διάγραμμα 3.7 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 10 M, HCl για pH 2.5.



Διάγραμμα 3.8 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 8 M, HCl για pH 2.5.

Στο **Διάγραμμα 3.9** παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης για το οξύδιο βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 0.04 M, NaOH για pH 2.5. Οι καμπύλες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά όπως με τα παραπάνω δείγματα.



Διάγραμμα 3.9 Καμπύλες ρεύματος – τάσης για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 0.04 M, NaOH για pH 11.5.

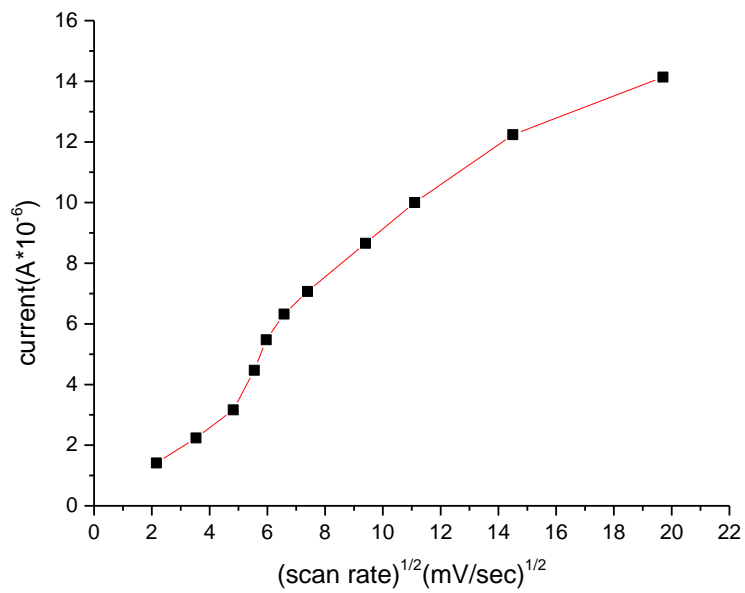
3.4 Καμπύλες Ρεύματος – \sqrt{v} Ρυθμού σάρωσης

Στα **Διαγράμματα 3.10** και **3.11** παρατίθενται οι καμπύλες ρεύματος - \sqrt{v} ρυθμού σάρωσης για τα δείγματα οξειδίου βολφραμίου, τα οποία παρασκευάστηκαν στους 95 °C για 24 h με 10 και 8 M, HCl αντίστοιχα. Φαίνεται ότι η σχέση των δυο παραμέτρων και για τα δυο δείγματα είναι ανάλογη ικανοποιώντας την εξίσωση Randles-Sevcik [1]:

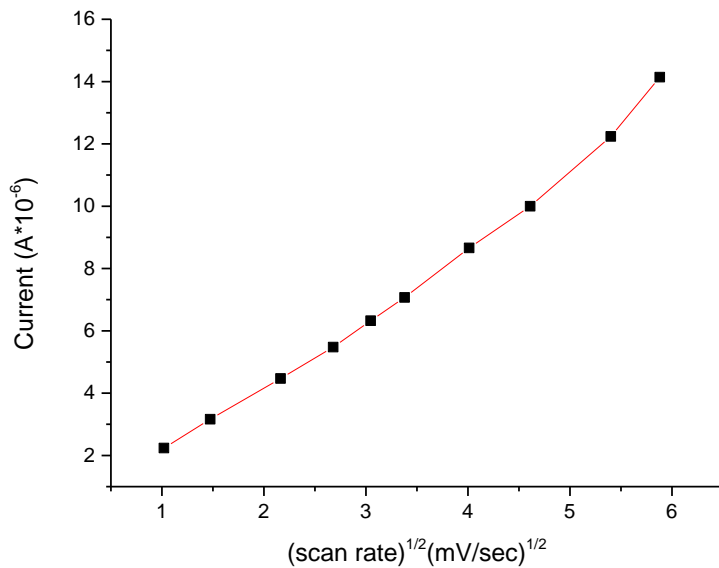
$$i_p = (2,687 \times 10^5) \cdot n^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot C$$

όπου n , είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμφανίζονται στην μισή αντίδραση για τις φάσεις της οξείδωσης και αναγωγής, v , είναι ο αριθμός σάρωσης, C , D είναι η συγκέντρωση του συντελεστή διάχυσης των διαχεόμενων στοιχείων όπου είναι προφανές ότι οι μονάδες του C είναι mol^{-1} και η τετραγωνική ρίζα του καθόσον η θερμοκρασία υποθέτουμε πως είναι 23 °C.

Η συμπεριφορά αυτή δηλώνει ότι ο μηχανισμός εισαγωγής των κατιόντων λιθίου βασίζεται στην διάχυση του Li^+ στο πλέγμα του οξειδίου.



Διάγραμμα 3.10 Καμπύλη ρεύματος – $\sqrt{\text{ρυθμού σάρωσης}}$ δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 10 M, HCl για pH 2.5.



Διάγραμμα 3.11 Καμπύλη ρεύματος – $\sqrt{\text{ρυθμού σάρωσης}}$ δείγματος οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο στους 95 °C για 24 h χρησιμοποιώντας 8 M, HCl για pH 2.5.

Βιβλιογραφία

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Randles-Sevcik_equation

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Συμπεράσματα

Κατά την διάρκεια αυτής της μελέτης παρασκευάστηκαν επιστρώσεις οξειδίου βολφραμίου με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης μέσω διαλυμάτων χρησιμοποιώντας HCl και NaOH για την ρύθμιση του pH διαλύματος. Οι σειρές των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν είχαν ως στόχο την παρατήρηση των μεταβολών που υφίσταται το οξύ ως προς τις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες συναρτήσει του ρυθμιστή pH καθώς και της συγκέντρωσης του οξέος και της βάσης.

Έναυσμα για αυτήν την μελέτη αποτέλεσε η προσπάθεια βελτίωσης της εφαρμογής της μεθόδου επιστρώσεων του οξειδίου βολφραμίου στην διαδικασία της ηλεκτροχρωμικότητας.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία, το οξύ βολφραμίου παρουσίασε πληθώρα θετικών στοιχείων για τέτοιου είδους ερευνητικές εφαρμογές όπως το μεγάλο εισερχόμενο και εξερχόμενο φορτίο καθώς και ο μικρός χρόνος απόκρισης.

Οι μελλοντικές εργασίες πάνω στο οξύ βολφραμίου θα μπορούσαν να αποδείξουν πως δεν αποτελεί τυχαία ένα από τα πολλά υποσχόμενα υλικά μιας και μπορεί να προσαρμοστεί στις ανάγκες πολλών πειραματικών διατάξεων.