



ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ TiO_2 ,
 WO_3 ΚΑΙ V_2O_5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΑ
ΜΕ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΤΟΥΣ 95°C .

Σπουδαστής: Χαράλαμπος Σ. Δρόσος
Α.Μ:4720

Εισηγήτρια: Δρ. Δήμητρα Βερνάρδου

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ Θερμά τους παρακάτω:

Δήμητρα Βερνάρδου

Εμμανουήλ Κουδουμά

Νικόλαο Κατσαράκη

για την στήριξη, την υπομονή, την καθοδήγησή τους και τις πολύτιμες συμβουλές που συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την υπομονή και την στήριξη τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

«Στους γονείς οφείλομεν το ζην, στους δε διδασκάλους το ευ ζην.»

*Μέγας Αλέξανδρος, Βασιλεύς των Μακεδόνων,
356-323 π.Χ*

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή.....	5
1.1 Αναγκαιότητα εξοικονόμησης ενέργειας.....	5
1.2 Κτιριακός τομέας.....	6
1.3 Περιγραφή ηλεκτροχρωμικού φαινομένου.....	7
1.4 Οξείδιο βαναδίου (V_2O_5).....	9
1.5 Οξείδιο βολφραμίου (WO_3).....	9
1.6 Διοξείδιο τιτανίου (TiO_2).....	10
1.6.1 Δομή διοξειδίου τιτανίου και εφαρμογές του.....	11
1.7 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.....	11
1.8 Εμπορικές ηλεκτροχρωμικές διατάξεις.....	13
1.9 Βελτιώσεις που μπορούν να επιδεχθούν τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.....	16
1.10 Βιβλιογραφία.....	19
Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματική μέθοδος.....	20
2.1 Πειραματική διάταξη.....	20
2.1.1 Σύστημα Autolab.....	21
2.1.2 Σύστημα τριών ηλεκτροδίων.....	21
2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	23
2.3 Παρασκευή οξειδίου τιτανίου.....	24
2.3.1 Προετοιμασία υποστρώματος.....	24
2.3.2 Προετοιμασία διαλύματος.....	25
2.3.3 Εναπόθεση οξειδίου.....	25
2.3.4 Ξήρανση του δείγματος.....	26
2.4 Παρασκευή οξειδίου βολφραμίου.....	26
2.4.1 Προετοιμασία διαλύματος.....	27

2.5	Παρασκευή οξειδίου βαναδίου.....	27
2.5.1	Προετοιμασία διαλύματος.....	27
Κεφάλαιο 3^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις δειγμάτων WO₃ εναποθετημένων με χημική εναπόθεση στους 95^οC.....		
3.1	Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I-V).....	28
3.2	Καμπύλες Φορτίου – Χρόνου (Q-t).....	31
Κεφάλαιο 4^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις δειγμάτων TiO₂ εναποθετημένων με χημική εναπόθεση στους 95^οC.....		
4.1	Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I-V).....	31
4.2	Καμπύλες Φορτίου – Χρόνου (Q-t).....	37
Κεφάλαιο 5^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις δειγμάτων V₂O₅ εναποθετημένων με χημική εναπόθεση στους 95^ο C.....		
5.1	Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I-V).....	40
5.2	Καμπύλες Φορτίου – Χρόνου (Q-t).....	45
Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα		
6.1	Συμπεράσματα.....	48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αναγκαιότητα εξοικονόμησης ενέργειας στις μέρες μας

Η αναγκαιότητα ενίσχυσης των προσπαθειών εξοικονόμησης ενέργειας στη χώρα μας είναι πια περισσότερο από προφανής. Εξοικονόμηση ενέργειας σημαίνει μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο του οποίου η τιμή διεθνώς αυξάνεται ραγδαία αλλά και προστασία του περιβάλλοντος από την ατμοσφαιρική ρύπανση που συνεπάγεται η παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα.

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/ΕΚ](#) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 16ης 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 έχει καταδείξει επανειλημμένως περιβαλλοντικές οργανώσεις όπως η Greenpeace.

Στην παρούσα εργασία θα επικεντρωθούμε κυρίως σε ό,τι 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 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].

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.



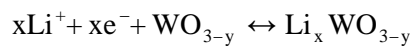
Εικόνα 1.1 Ηλεκτροχρωμικό παράθυρο της εταιρείας SAGE.

1.3 Περιγραφή Ηλεκτροχρωμικού Φαινομένου

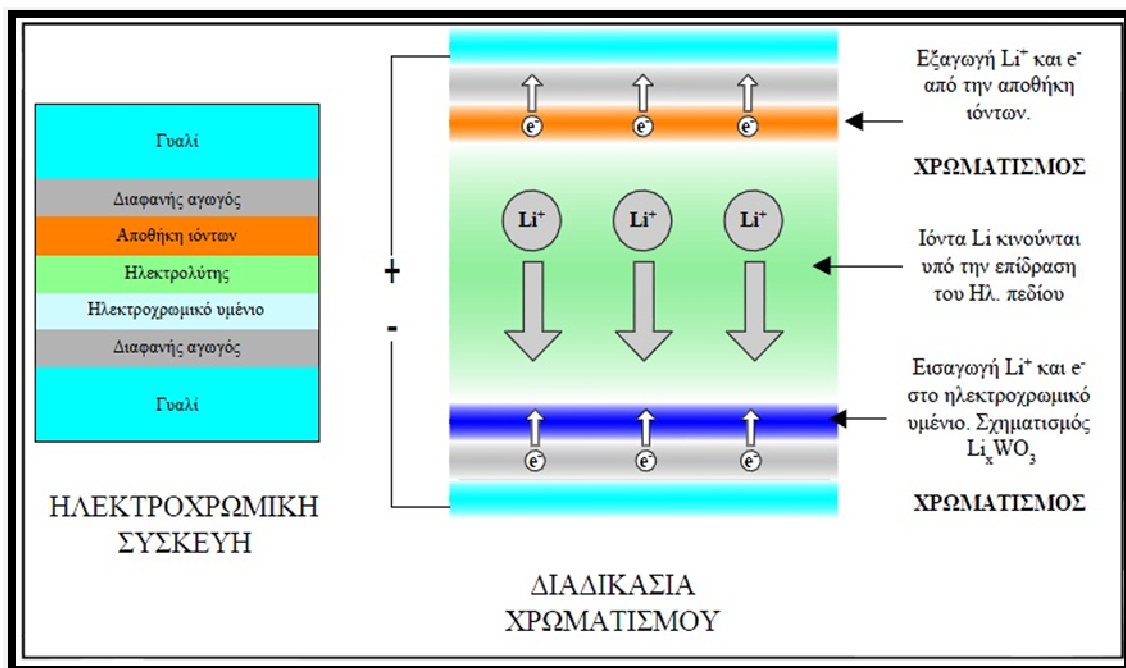
Ηλεκτροχρωμισμός ονομάζεται το φαινόμενο της αντιστρεπτής μεταβολής των οπτικών χαρακτηριστικών ενός υλικού που προκαλείται από την εισαγωγή-εξαγωγή ιόντων σε αυτό υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Εμφανίζεται σε αρκετά ανόργανα και οργανικά υλικά με τα πρώτα να είναι περισσότερο γνωστά λόγω των δυνατοτήτων που έχουν για πρακτικές εφαρμογές. 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 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 / αγώγιμη 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 αντίδραση 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.



Σχήμα 1.1 Ηλεκτροχρωμική διάταξη και διαδικασία χρωματισμού.

1.4 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 1.2) και είναι η πιο συνηθισμένη και σταθερή χημική ένωση του βαναδίου [9]. Γενικά, βρίσκεται εφαρμογές σε αισθητήρες, μπαταρίες, καταλύτες και ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.



Εικόνα 1.2 Πεντοξείδιο βαναδίου [9].

1.5 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 1.3). 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 1.3 Τριοξείδιο βολφραμίου.

1.6 Διοξείδιο Τιτανίου

Το διοξείδιο τιτανίου (εικόνα 1.4) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα και πολλά υποσχόμενα υλικά σε εφαρμογές όπως: ηλιακές κυψελίδες, φωτοκαταλύτες για αποσύνθεση οργανικών ρύπων καθώς και σε μια πληθώρα λοιπών εφαρμογών όπως π.χ για δημιουργία αυτό-καθαριζόμενων γυαλιών και έξυπνων υλικών.



Εικόνα 1.6 Διοξείδιο τιτανίου.

1.6.1 Δομή Διοξειδίου Τιτανίου και εφαρμογές του

Το TiO_2 βρίσκεται στην φύση σε τρεις μορφές: ανατάσιο, ρουτίλιο και βρουκίτη. Παρόλο που η χημική σύσταση των δομών αυτών είναι πανομοιότυπη, εντούτοις έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα εφαρμογών οι περισσότερες εκ των οποίων αποτελούν αντικείμενο μελέτης για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών. Ενδεικτικά αναφέρονται ορισμένες:

- Περιβαλλοντικές εφαρμογές (φωτοκατάλυση, ηλιακές κυψελίδες),
- Ηλεκτρονικές εφαρμογές (Laser, DBR),
- Βιομηχανικές εφαρμογές (αυτό-καθαριζόμενα γυαλιά).

Ωστόσο παρουσιάζουν κάποια προβλήματα σε βιομηχανικό επίπεδο όπως το υψηλό κόστος παρασκευής τους, τη χαμηλή αναλογία επιφάνειας ανά όγκο μειώνοντας την απόδοσή τους και την αδυναμία ενεργοποίησής τους στο ορατό (φωτοκατάλυση).

1.7 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα ανήκουν στα λεγόμενα «έξυπνα» παράθυρα (εικόνα 1.7) 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 1.7: 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:

- 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.

1.8 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 υμένια (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. 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 WO₃, NiO και με ανόργανο ηλεκτρολύτη Ta₂O₅ 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. 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 1.8) 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 1.8: 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 1.9), 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 1.9: 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 Interpane, 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.

1.9 Βελτιώσεις που μπορούν να επιδεχθούν τα 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 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 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.

1.10 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

Το κεφάλαιο 2 περιλαμβάνει την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εναπόθεση οξειδίων μετάλλων καθώς και την διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή των ηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων.

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 (H/Y)



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

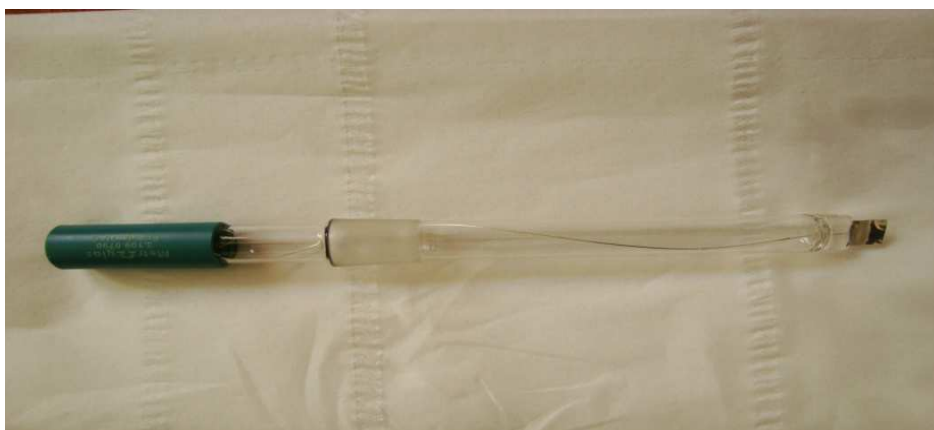
Η ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια όπως παρουσιάζονται παρακάτω:

- 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.

- 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 (Counter Electrode).

- 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 ήταν 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.

E) 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.

2.3 Παρασκευή οξειδίου τιτανίου

Για την εναπόθεση οξειδίων του τιτανίου (TiO_2) σε υπόστρωμα γυαλιού αντικειμενοφόρου πλάκας μικροσκοπίου με χημική μέθοδο μέσω διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- Τετραϊσοπροποξείδιο του τιτανίου (Titanium Tetraisopropoxide, TTIP) ως πηγή Ti,
- Ισοπροπανόλη (2-propanol) και
- Νερό MilliQ.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε τέσσερα στάδια και περιγράφεται αναλυτικά στις παρακάτω ενότητες:

1. Καθαρισμός των υποστρωμάτων,
2. Προετοιμασία του διαλύματος,
3. Εναπόθεση TiO_2 και
4. Ξήρανση του δείγματος για σταθεροποίηση της εναπόθεσης.

2.3.1 Προετοιμασία υποστρώματος

Όλα τα γυάλινα υποστρώματα καθαρίστηκαν πριν την χρήση τους. Η διαδικασία καθαρισμού είχε ως εξής:

1. Καθαρισμός με ισοπροπανόλη για 10 min σε συσκευή ultrasonic,
2. Καθαρισμός με ακετόνη για 10 min σε συσκευή ultrasonic,
3. Ξέπλυμα με νερό MilliQ,
4. Στέγνωμα με αέριο άζωτο.

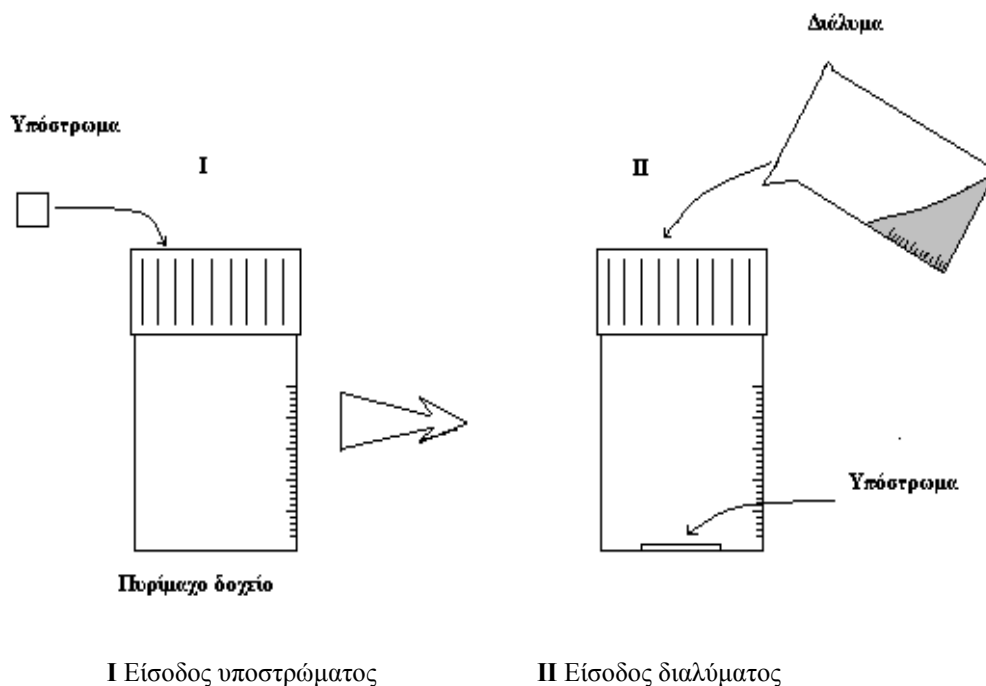
Κατόπιν το κάθε υπόστρωμα τοποθετήθηκε σε σφραγισμένο πυρίμαχο γυάλινο μπουκάλι των 100 ml.

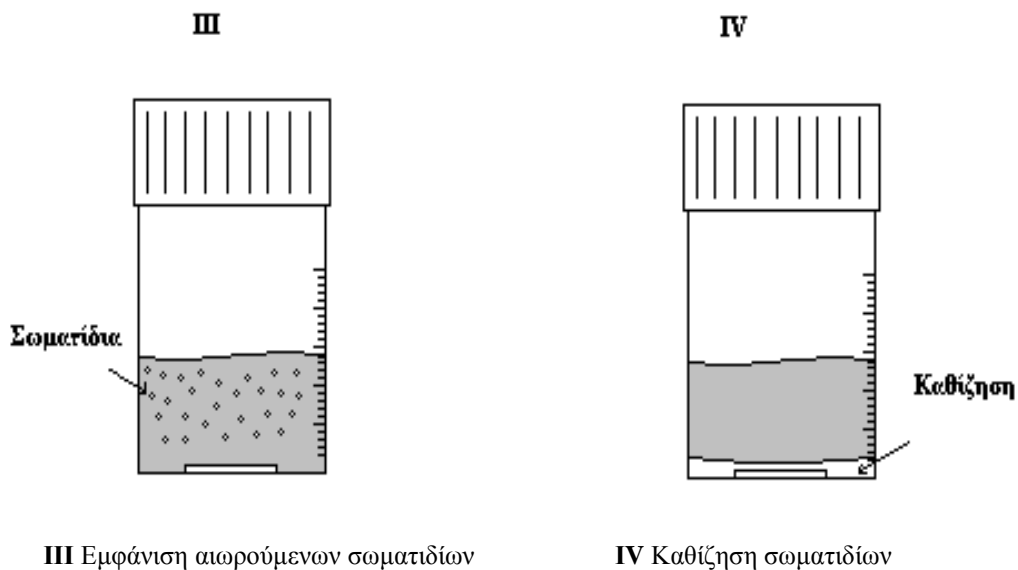
2.3.2 Προετοιμασία διαλύματος

Σε ποτήρι ζέσεως των 150 ml εισήχθησαν αρχικά 0,7 ml MilliQ νερό και 90 ml ισοπροπανόλης. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 10 λεπτά ώστε να ομογενοποιηθεί. Κατόπιν ακολούθησε στο υπό ανάδευση διάλυμα είσοδος 1 ml TTIP με σύριγγα. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για μερικά ακόμη δευτερόλεπτα ώστε το TTIP να διαλυθεί πλήρως. Τέλος, το παρασκευασθέν διάλυμα προστέθηκε προσεκτικά στο πυρίμαχο σκεύος όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί το υπόστρωμα. Το σκεύος σφραγίστηκε καλά για να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύτη (ισοπροπανόλη) και τοποθετήθηκε σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας, 95 °C. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε μεταβάλλοντας το χρόνο εναπόθεσης (1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 και 50 ώρες).

2.3.3 Εναπόθεση οξειδίου

Η εναπόθεση του TiO_2 πραγματοποιήθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στον φούρνο όπως φαίνεται στα στάδια III και IV της εικόνας 2.6. Αρχικά, παρατηρήθηκαν αιωρούμενα σωματίδια στο διάλυμα, τα οποία με την πάροδο του χρόνου άρχισαν να καθιζάνουν στον πυθμένα του δοχείου όπου είχε τοποθετηθεί το υπόστρωμα.





Εικόνα 2.6 Αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας.

2.3.4 Ξήρανση του δείγματος

Μετά την πάροδο του χρόνου εναπόθεσης, το μπουκάλι απομακρύνθηκε από το φούρνο και το δείγμα ξεπλύθηκε με ισοπροπανόλη. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε σε αλουμινένιο δοχείο και ξηράθηκε στους 95 °C για 15 λεπτά. Σκοπός του τελευταίου σταδίου είναι η σταθεροποίηση της εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα.

2.4 Παρασκευή οξειδίου βολφραμίου

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

- Οξείδιο Βολφραμίου (Tungsten Trioxide) ως πηγή W,
- Υδροξείδιο Νατρίου (Sodium Hydroxide) και
- Νερό MilliQ.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε τέσσερα στάδια όπως παραπάνω. Το μόνο στάδιο που άλλαξε ήταν η προετοιμασία του διαλύματος, η οποία περιγράφεται παρακάτω.

2.4.1 Προετοιμασία διαλύματος

Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml εισήχθησαν αρχικά 50 ml, 0,3 M NaOH και στη συνέχεια 0,354 gr WO_3 . Το διάλυμα αναδεύτηκε για 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί πλήρως το οξείδιο βολφραμίου. Τέλος, το παρασκευασθέν διάλυμα προστέθηκε προσεκτικά στο πυρίμαχο σκεύος όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί το υπόστρωμα. Το σκεύος σφραγίστηκε καλά για να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύτη (νερό) και τοποθετήθηκε σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας, 95 °C. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε όπως και στο οξείδιο τιτανίου μεταβάλλοντας το χρόνο εναπόθεσης για 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 και 50 ώρες.

2.5 Παρασκευή οξειδίου βαναδίου

Για την εναπόθεση οξειδίων του βαναδίου (V_2O_5) σε υπόστρωμα γυαλιού αντικειμενοφόρου πλάκας μικροσκοπίου με χημική μέθοδο μέσω διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- Οξείδιο βαναδίου ως πηγή V,
- Υδροξείδιο Νατρίου (Sodium Hydroxide) και
- Νερό MilliQ.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε τέσσερα στάδια όπως έχει ήδη αναφερθεί για τα άλλα οξείδια αλλάζοντας μόνο την προετοιμασία διαλύματος.

2.5.1 Προετοιμασία διαλύματος

Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml εισήχθησαν αρχικά 50 ml, 0,3 M NaOH και στη συνέχεια 0,354 gr V_2O_5 . Το διάλυμα αναδεύτηκε για 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί πλήρως το οξείδιο βαναδίου. Τέλος, το παρασκευασθέν διάλυμα προστέθηκε προσεκτικά στο πυρίμαχο σκεύος όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί το υπόστρωμα. Το σκεύος σφραγίστηκε καλά για να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύτη (νερό) και τοποθετήθηκε σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας, 95 °C.

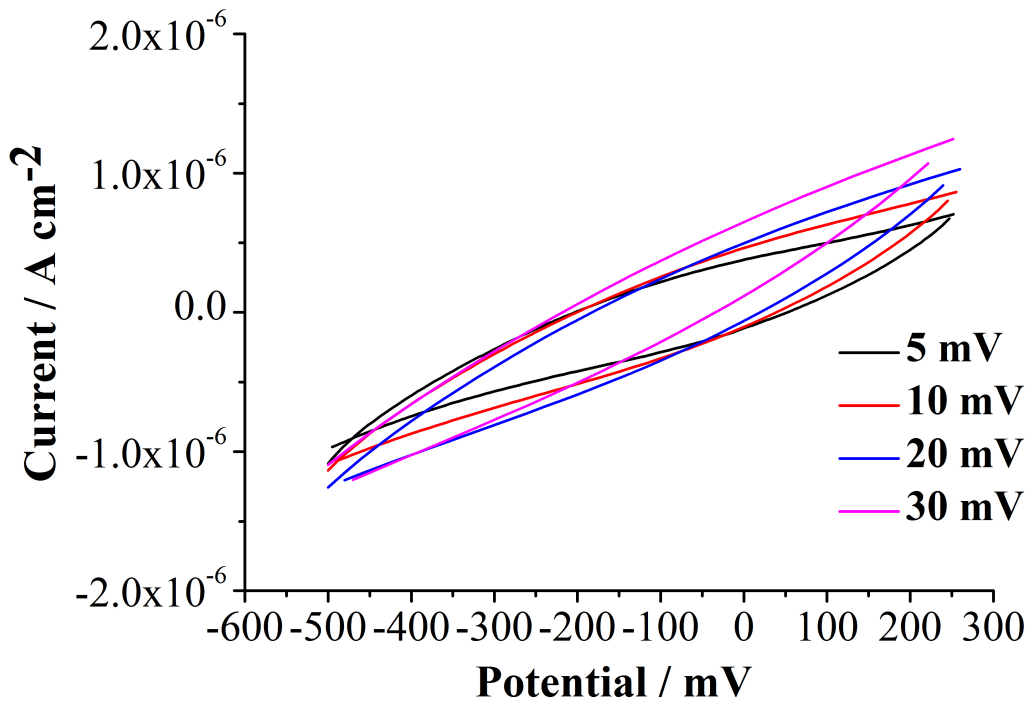
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις δειγμάτων WO_3 εναποθετημένων με χημική εναπόθεση στους 95 °C

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της σειράς δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης (20 hr και 30 hr).

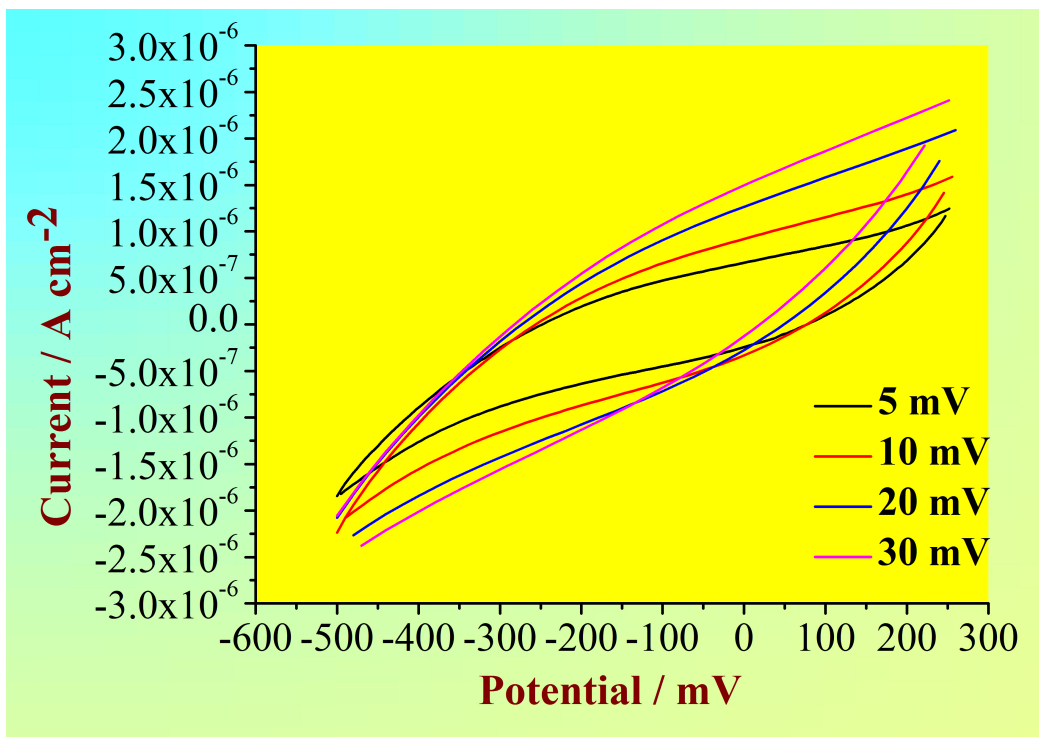
Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και του χρόνου απόκρισης των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης όπως επίσης η επίδραση του χρόνου εναπόθεσης στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό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

3.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V)

Στα διαγράμματα 3.1 και 3.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης για τα οξείδια που παρασκευάστηκαν για 20 και 30 ώρες αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή της έντασης (κάθοδος και άνοδος) παρουσιάζει αύξηση όσο ο ρυθμός σάρωσης μεγαλώνει. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην αύξηση των εισερχόμενων και εξερχόμενων κατιόντων λιθίου με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης. Ωστόσο, οι καμπύλες με ρυθμό σάρωσης 20 και 30 mV/sec δεν κλείνουν στο σημείο που ξεκίνησαν το οποίο δηλώνει ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη για το δείγμα των 30 ωρών.

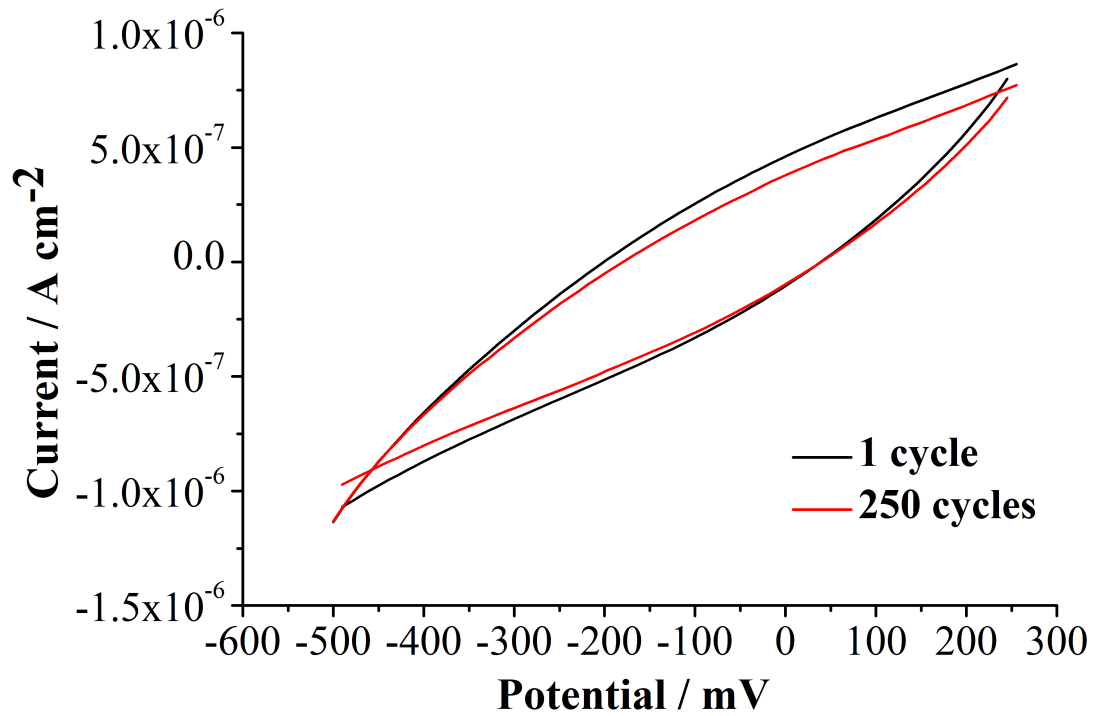


Διάγραμμα 3.1: Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου στις 20 hr.

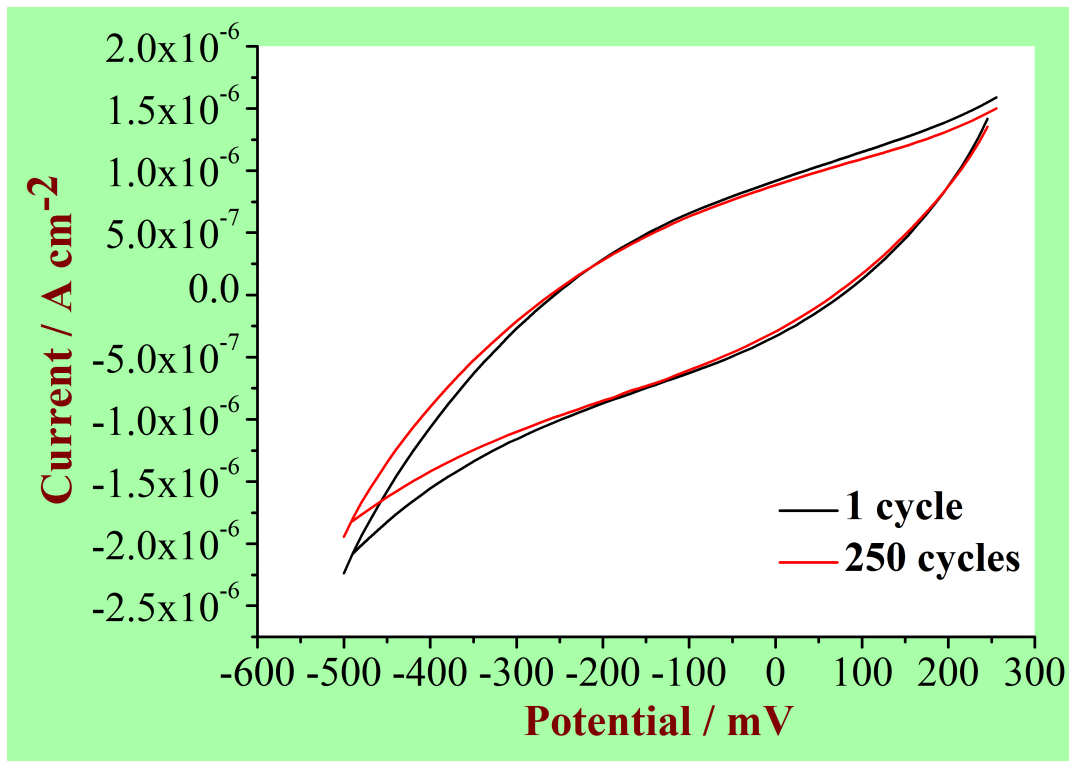


Διάγραμμα 3.2: Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βολφραμίου στις 30 hr.

Στα διαγράμματα 3.3 και 3.4 παρουσιάζονται οι μετρήσεις ρεύματος – τάσης για ρυθμό σάρωσης 10 mV sec^{-1} . Παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν μια σχετική επαναληψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων καθώς οι καμπύλες ταυτίζονται.



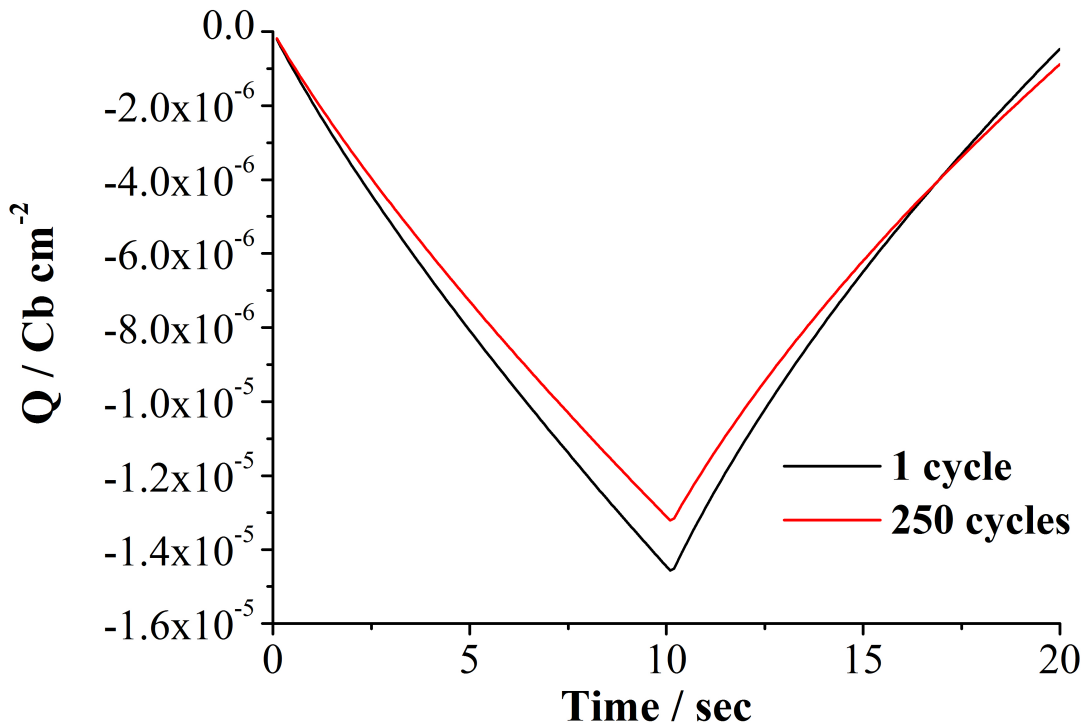
Διάγραμμα 3.3. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου στις 20 hr.



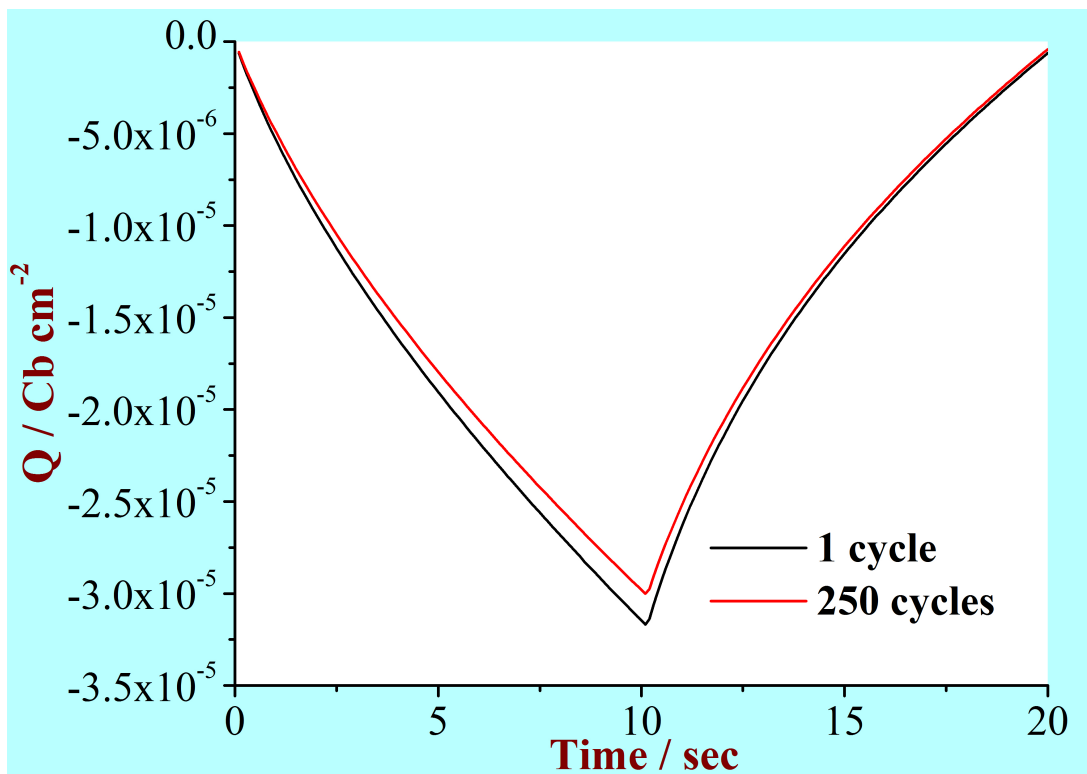
Διάγραμμα 3.4. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου στις 30 hr.

3.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου ($Q-t$)

Στα διαγράμματα 3.5 και 3.6, τα δείγματα παρουσιάζουν πολύ καλή αντιστρεψιμότητα (100 % περίπου) με την πάροδο των σαρώσεων καθώς το φορτίο που προσλαμβάνεται είναι σχεδόν ίδιο με αυτό που αποβάλλεται. Επίσης, παρατηρείται ότι το φορτίο που εισάγεται μικραίνει με την πάροδο των σαρώσεων το οποίο δείχνει πιθανή γήρανση του δείγματος.



Διάγραμμα 3.5 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης στις 20 hr.



Διάγραμμα 3.6: Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου βολφραμίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης στις 30 hr.

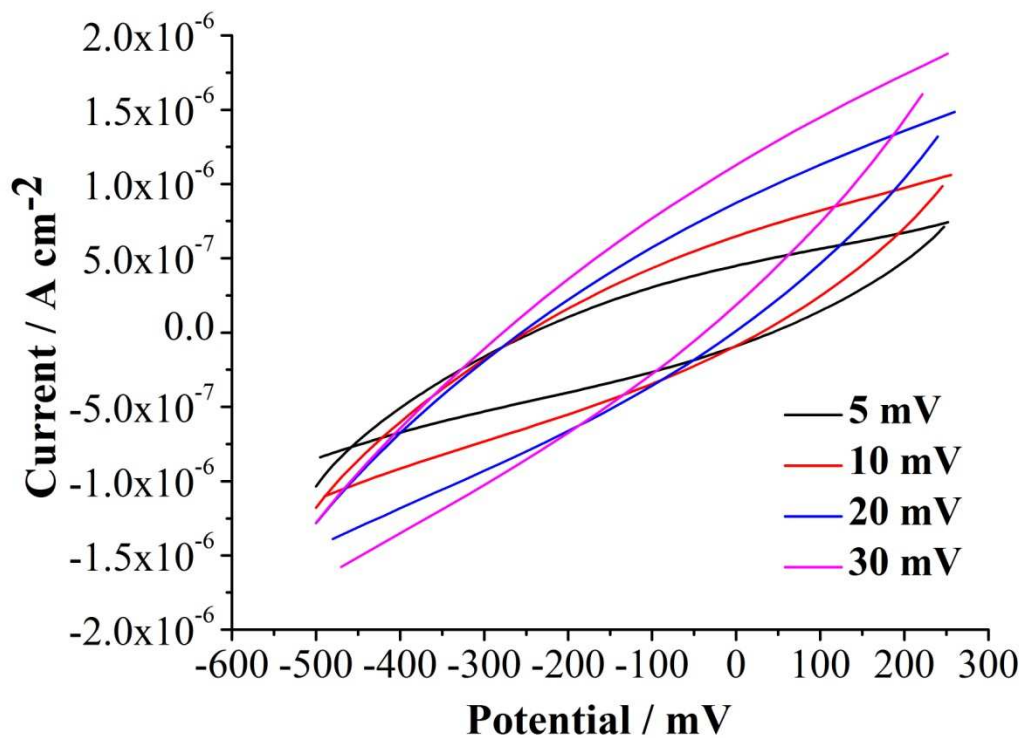
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις δειγμάτων TiO₂ εναποθετημένων με χημική εναπόθεση στους 95 °C

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της σειράς δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης (30 hr, 40 hr και 50 hr).

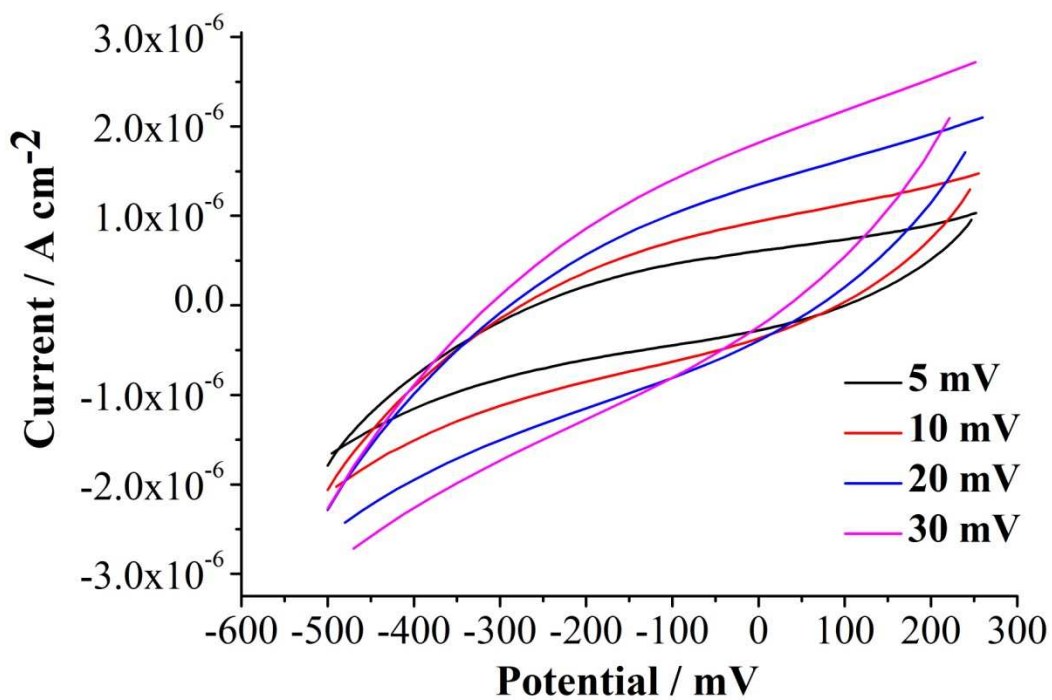
Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και του χρόνου απόκρισης των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης όπως επίσης η επίδραση του χρόνου εναπόθεσης στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό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

4.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V)

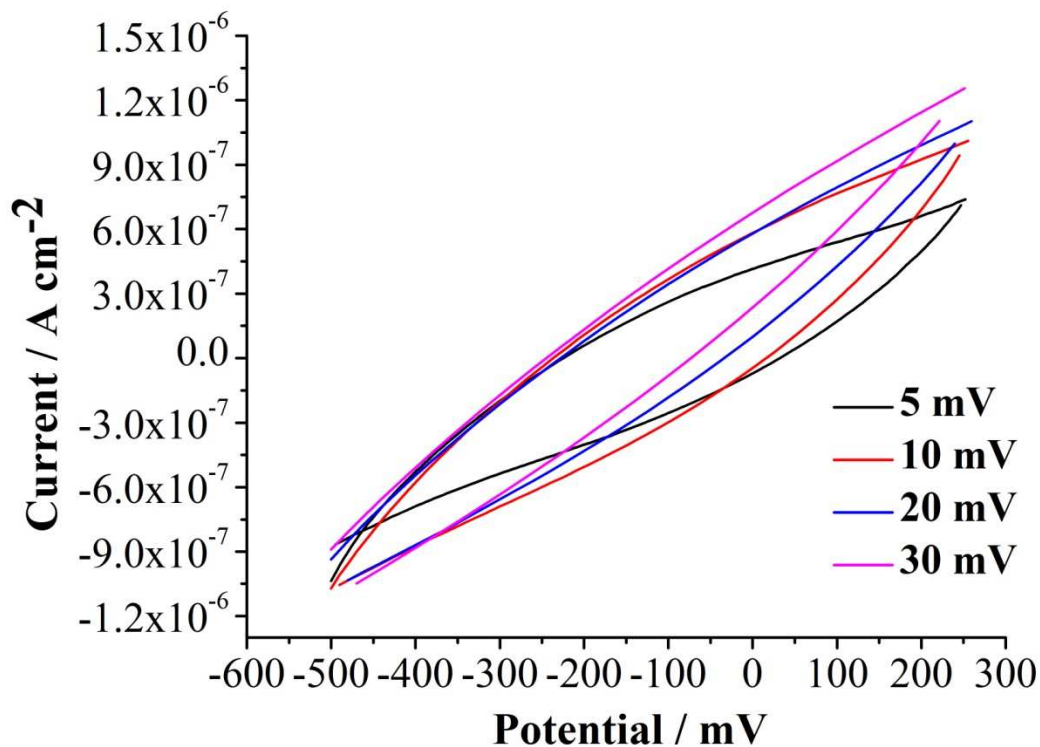
Στα διαγράμματα 4.1, 4.2, 4.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου τιτανίου για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης και για χρόνους της τάξης των 30, 40 και 50 ωρών αντίστοιχα. Η συμπεριφορά των δειγμάτων είναι παρόμοια όπως και στη περίπτωση του οξειδίου βολφραμίου. Ωστόσο, η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη σε όλα τα δείγματα για ρυθμούς σάρωσης 20 και 30 mV/sec καθώς δεν κλείνουν στο σημείο που ξεκίνησαν.



Διάγραμμα 4.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου τιτανίου για 30 hr.

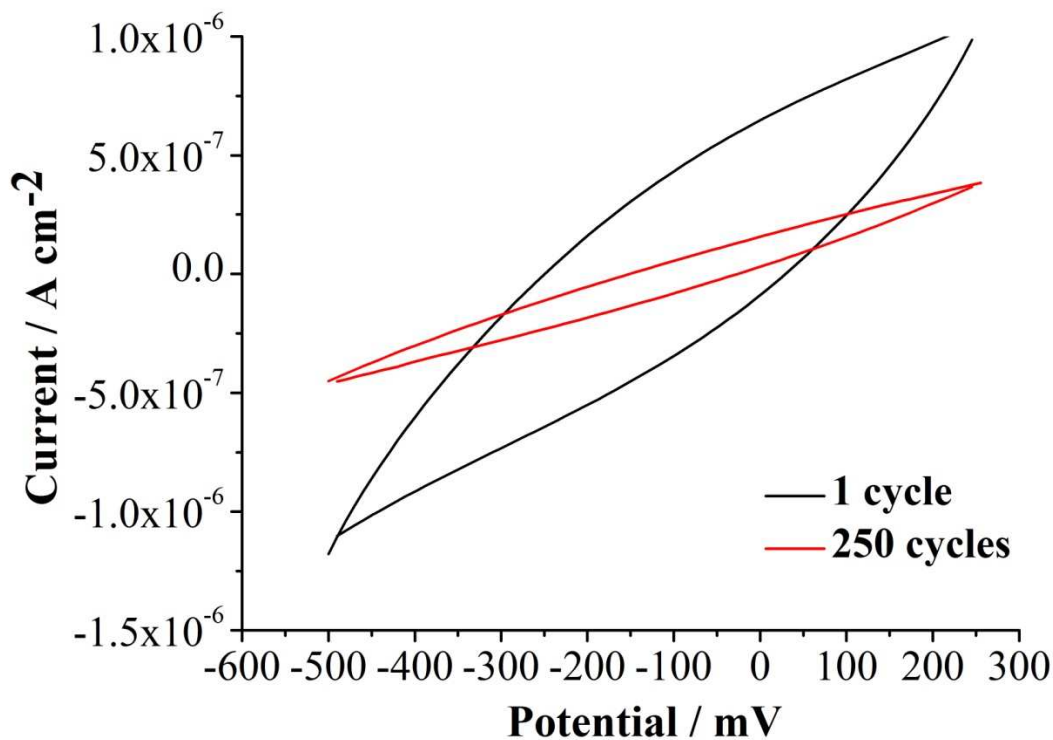


Διάγραμμα 4.2 Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου τιτανίου για 40 hr.

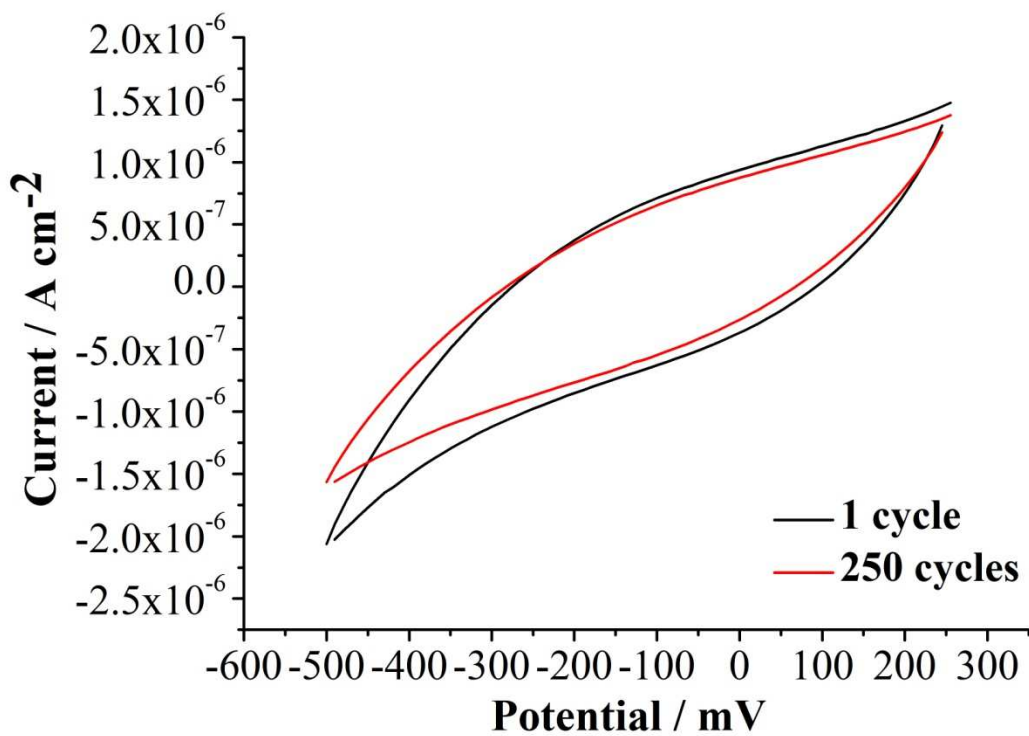


Διάγραμμα 4.3: Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου τιτανίου για 50 hr.

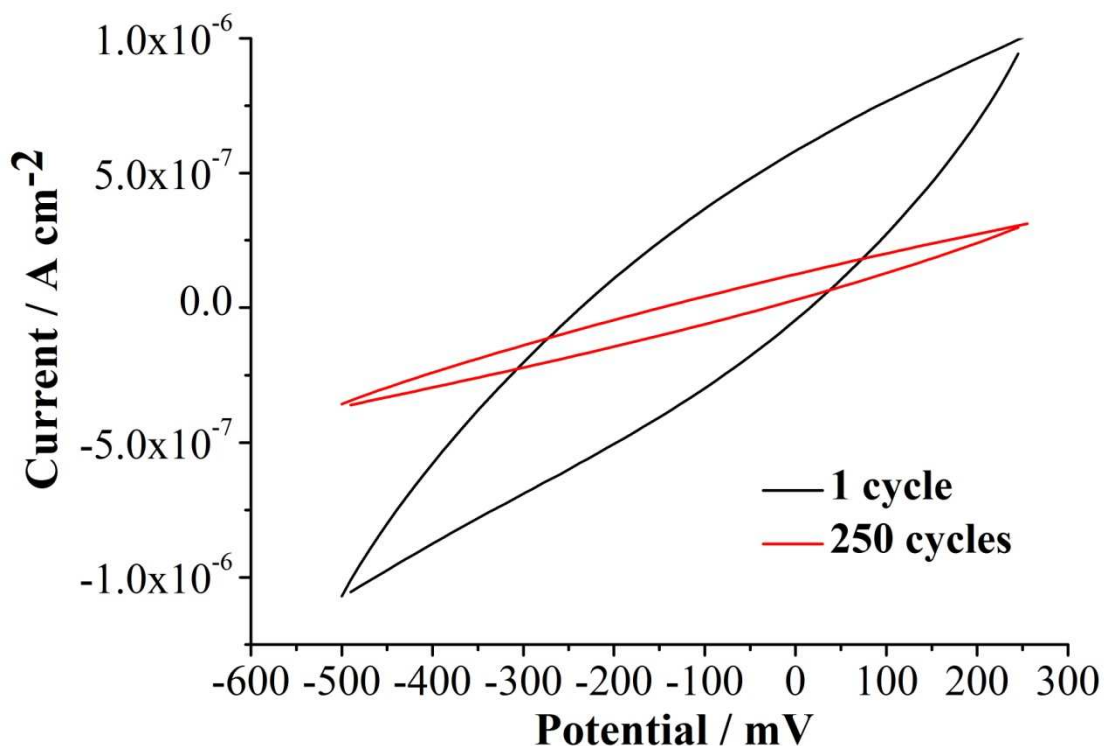
Στα διαγράμματα 4.4, 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα οξειδίου τιτανίου. Παρατηρείται ότι μόνο το δείγμα των 40 ωρών έχει μια σχετική επαναληψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων καθώς οι καμπύλες ταυτίζονται. Όσον αφορά τα δείγματα των 30 και 50 ωρών φαίνεται ότι το ρεύμα μειώνεται μετά την πρώτη σάρωση, το οποίο πιθανώς δηλώνει ότι υλικό έχει απομακρυνθεί από τον ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 4.4. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου για 30 hr.



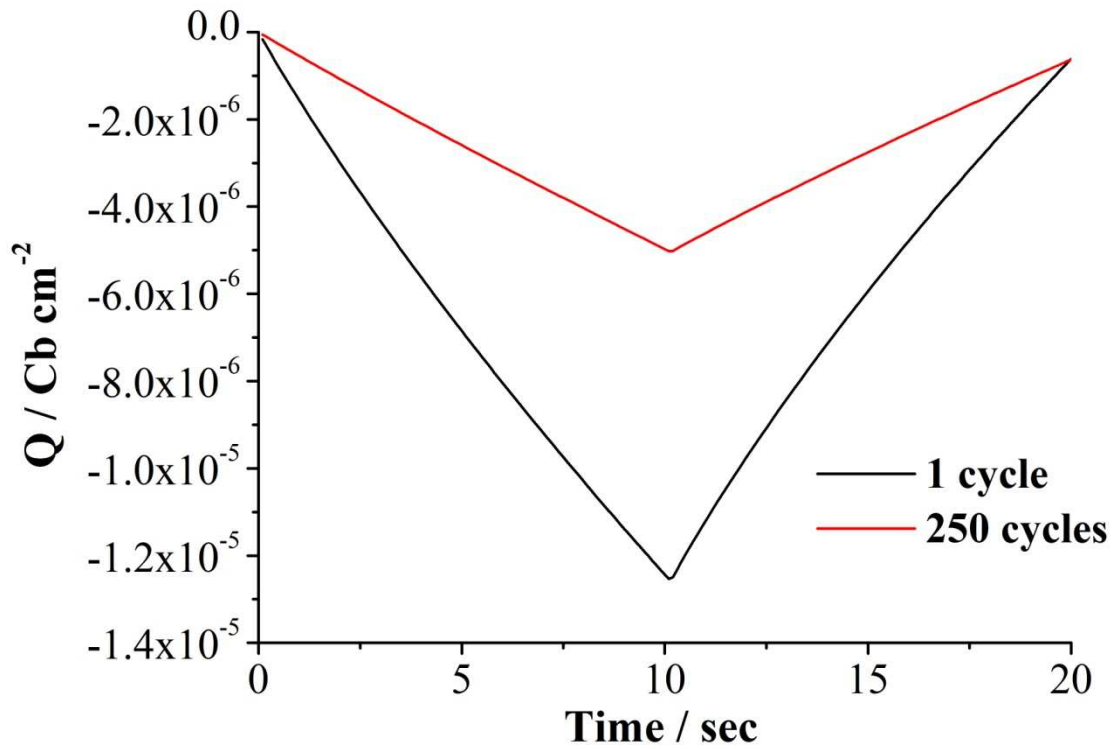
Διάγραμμα 4.5. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου για 40 hr.



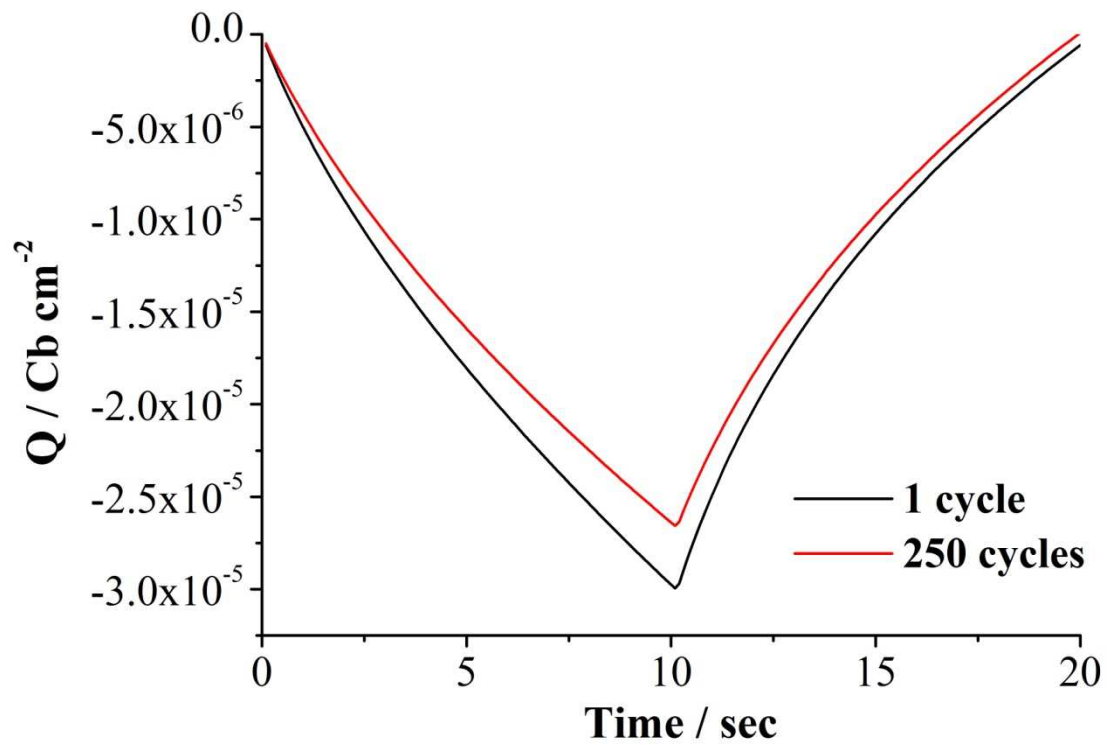
Διάγραμμα 4.6. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου για 50 hr.

4.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου ($Q-t$)

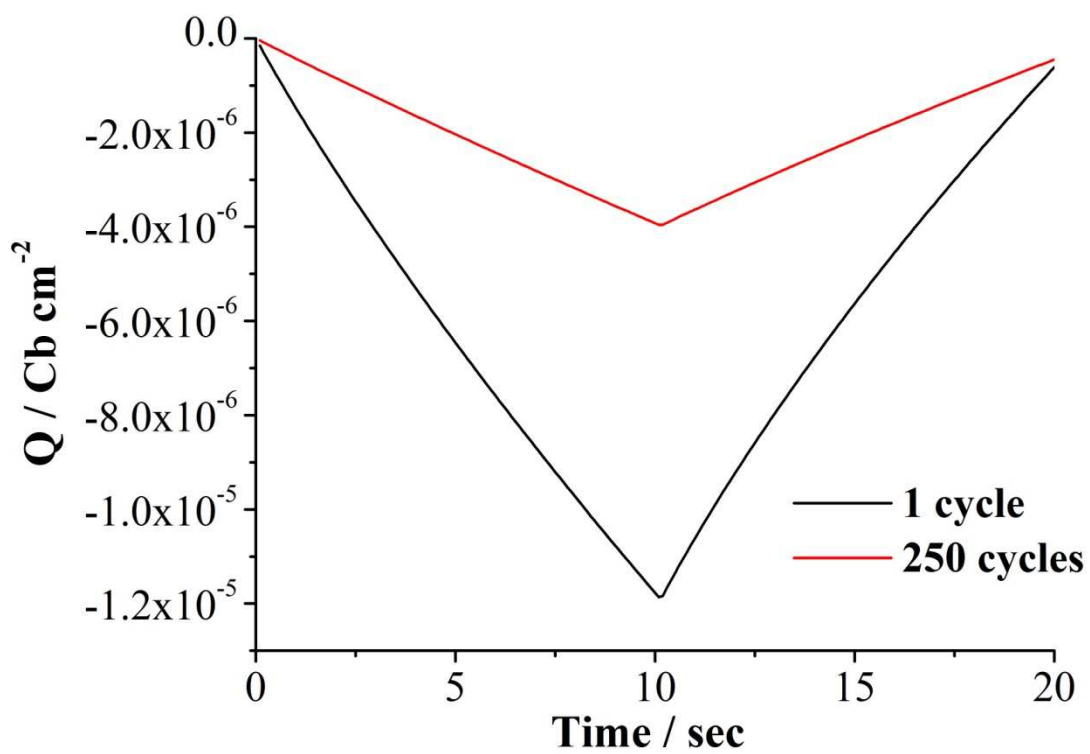
Στα διαγράμματα 4.7, 4.8 και 4.9, τα δείγματα παρουσιάζουν πολύ καλή αντιστρεψιμότητα (100 % περίπου) με την πάροδο των σαρώσεων καθώς το φορτίο που προσλαμβάνεται είναι σχεδόν ίδιο με αυτό που αποβάλλεται. Επίσης, παρατηρείται ότι το φορτίο που εισάγεται για τα δείγματα των 30 και 50 ωρών συγκριτικά με εκείνο των 40 ωρών μικραίνει σε σημαντικό βαθμό με την πάροδο των σαρώσεων το οποίο δείχνει πιθανή γήρανση.



Διάγραμμα 4.7 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου τιτανίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης στις 30 hr.



Διάγραμμα 4.8 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου τιτανίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης στις 40 hr.



Διάγραμμα 4.9 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου τιτανίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης στις 50 hr.

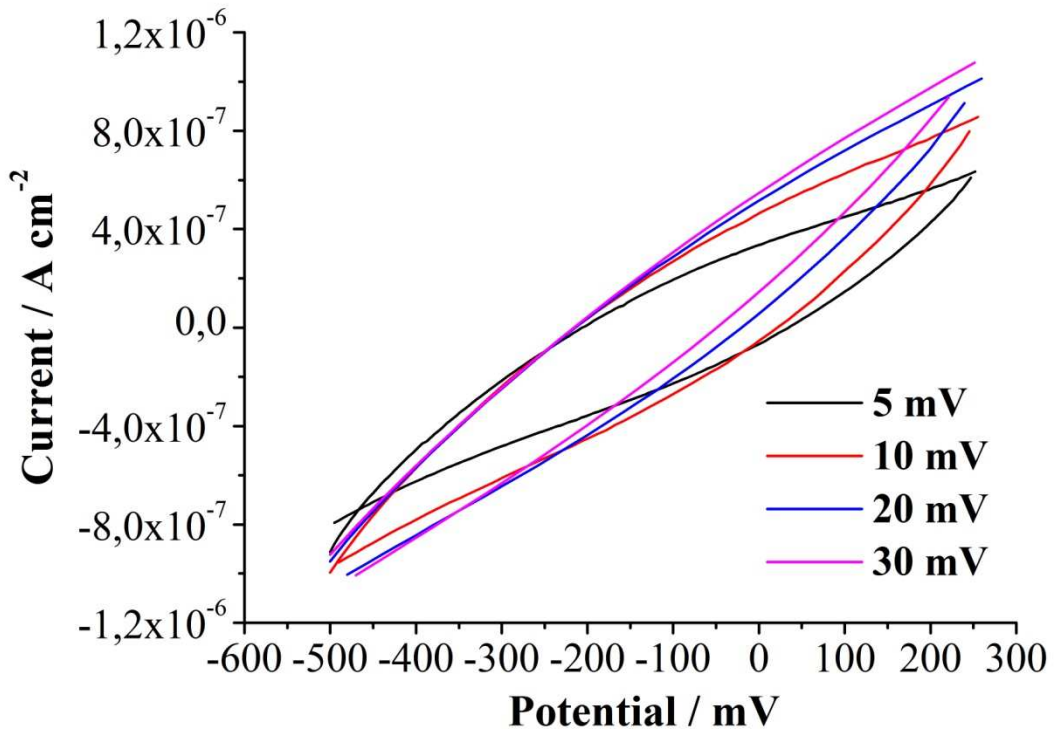
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις δειγμάτων V_2O_5 εναποθετημένων με χημική εναπόθεση στους 95 °C

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της σειράς δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης (1 hr, 2 hr, 3 hr και 4 hr).

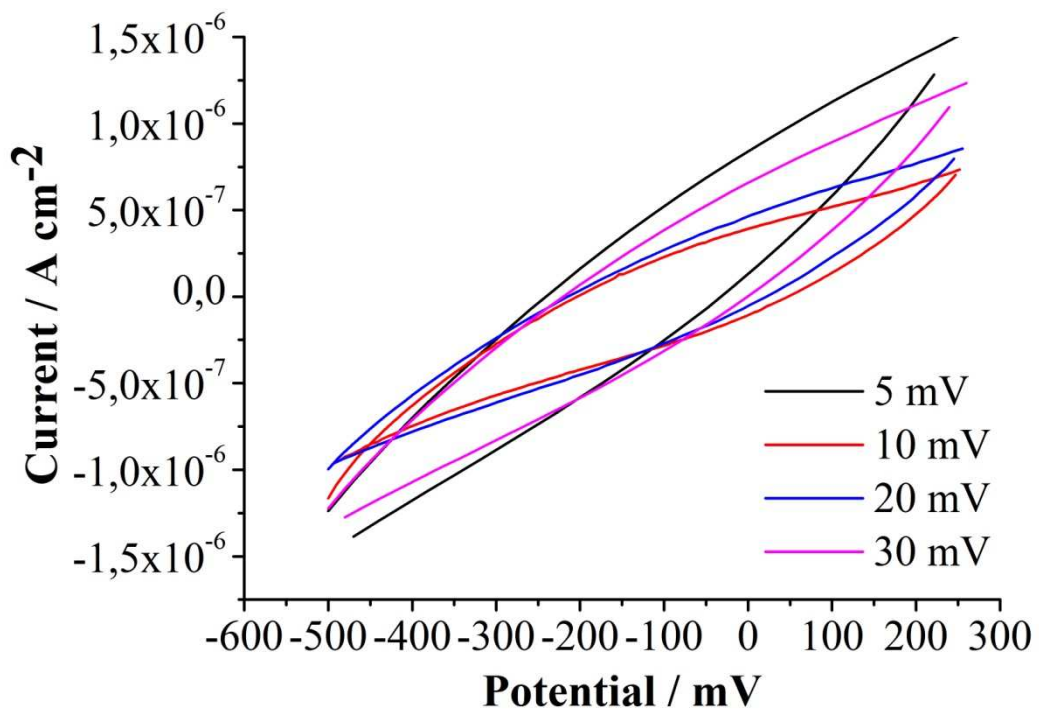
Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και του χρόνου απόκρισης των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης όπως επίσης η επίδραση του χρόνου εναπόθεσης στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό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

5.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V)

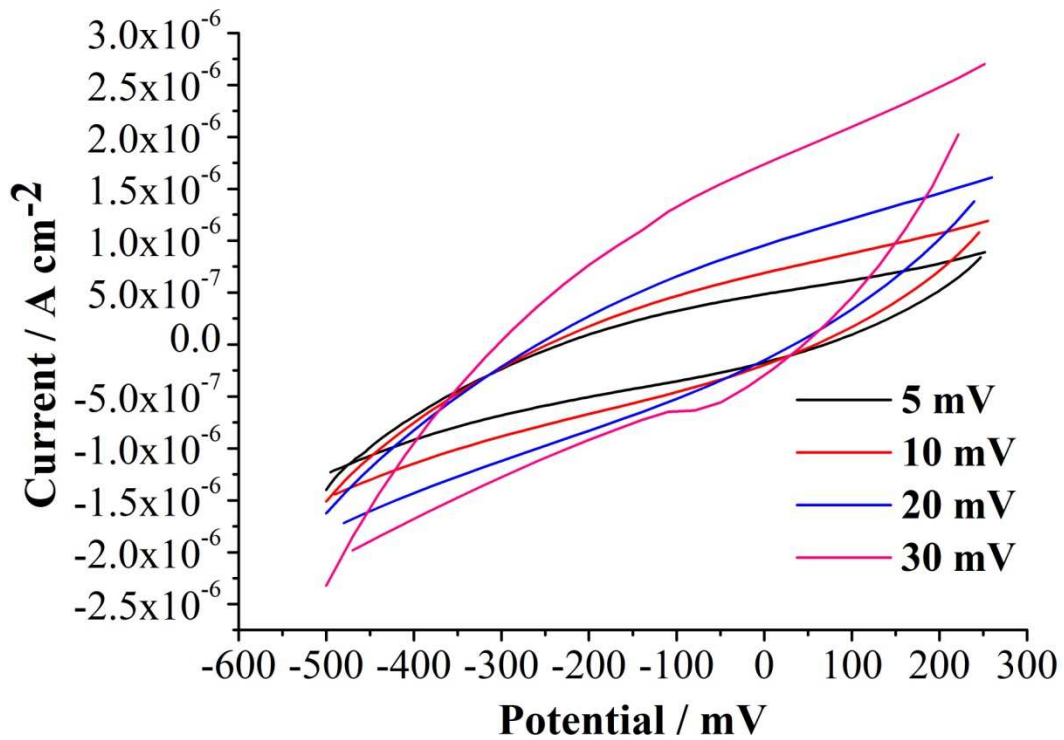
Στα διαγράμματα 5.1, 5.2, 5.3 και 5.4 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης και για χρόνους της τάξης των 1, 2, 3 και 4 ωρών αντίστοιχα. Η συμπεριφορά των δειγμάτων είναι παρόμοια όπως στα άλλα οξείδια. Ωστόσο, η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη σε όλα τα δείγματα εκτός των 4 ωρών για τους υψηλούς ρυθμούς σάρωσης.



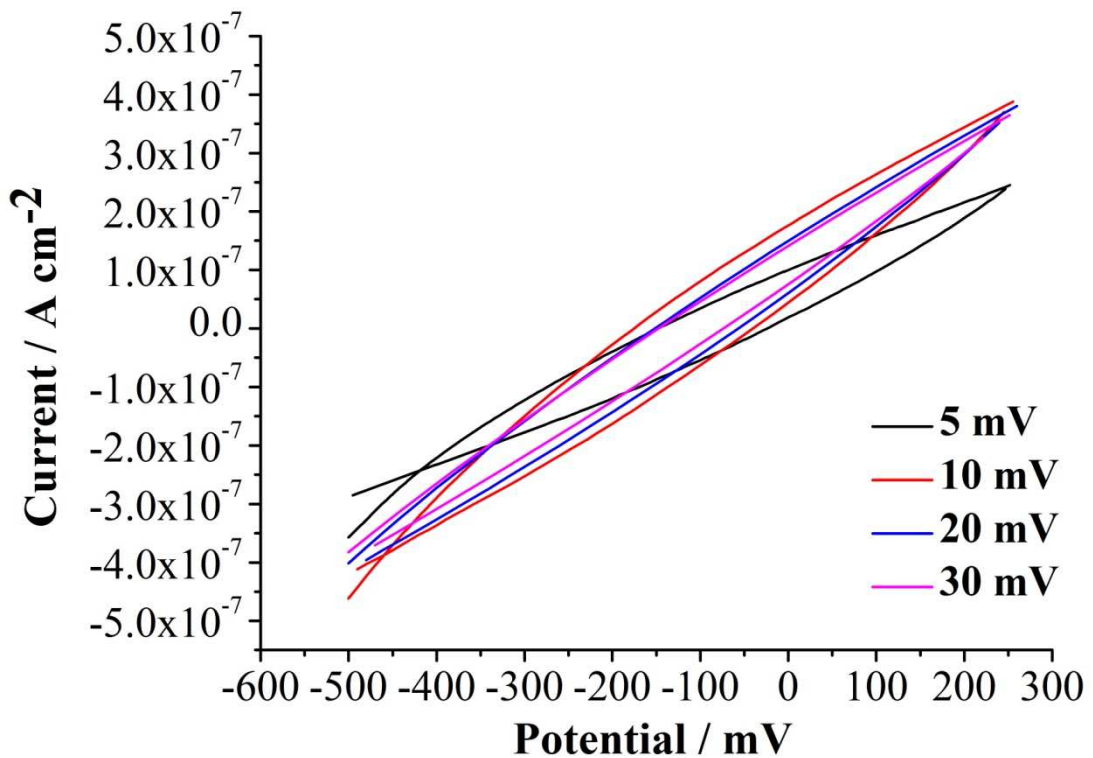
Διάγραμμα 5.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βαναδίου στην 1 hr.



Διάγραμμα 5.2 Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βαναδίου στις 2 hr.

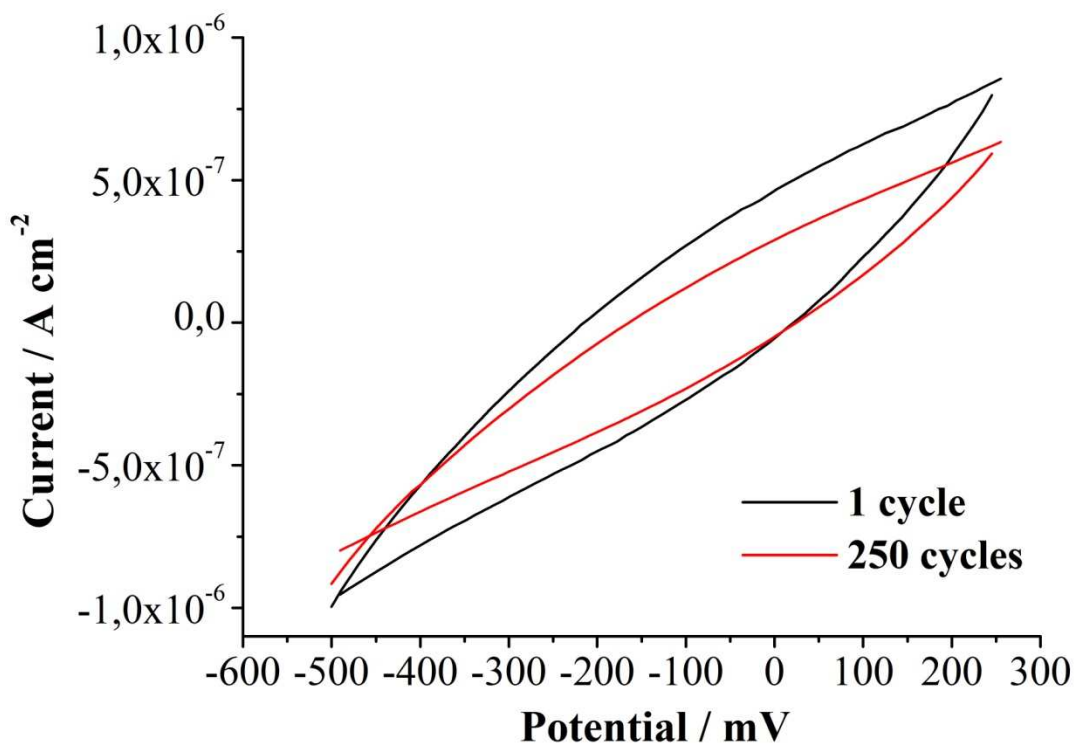


Διάγραμμα 5.3 Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βαναδίου στις 3 hr.

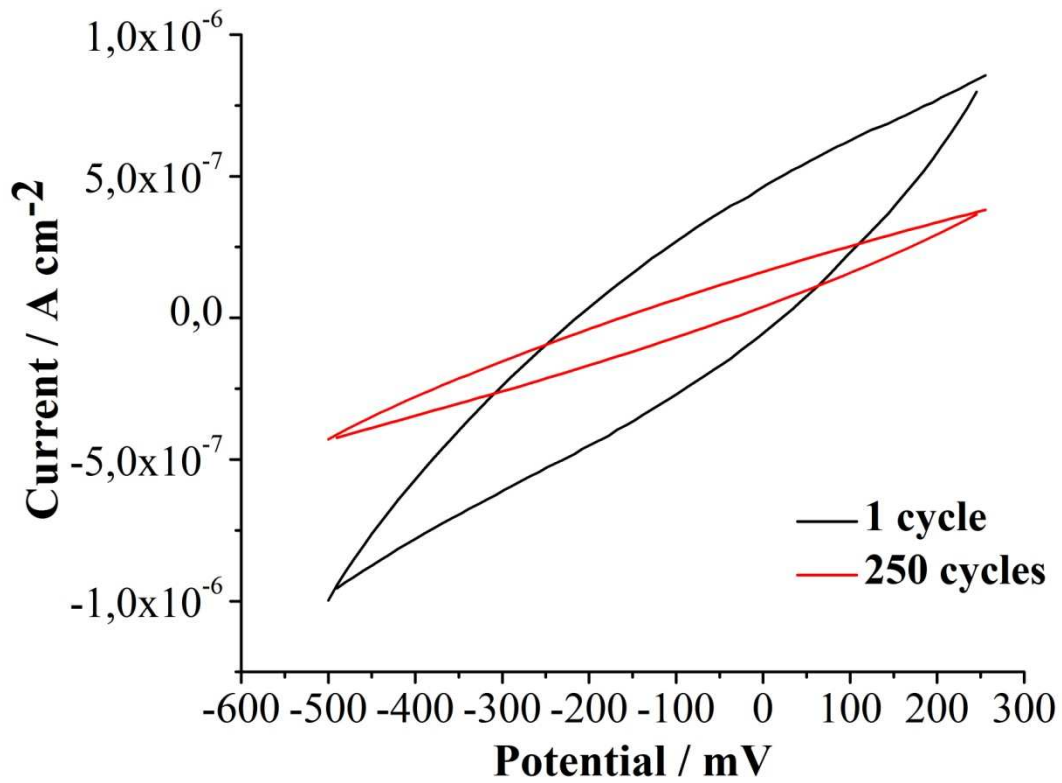


Διάγραμμα 5.4 Καμπύλες ρεύματος – τάσης δείγματος οξειδίου βαναδίου στις 4 hr.

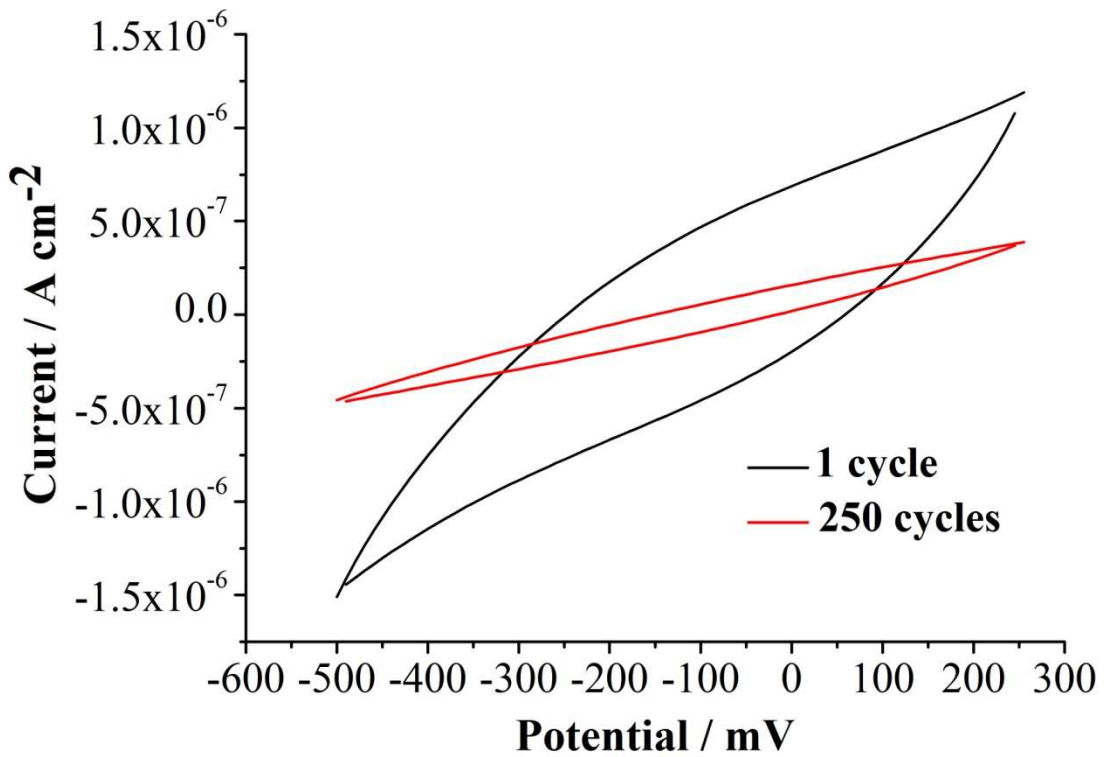
Στα διαγράμματα 5.5, 5.6, 5.7 και 5.8 παρουσιάζονται οι μετρήσεις ρεύματος – τάσης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου. Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται μετά την πρώτη σάρωση εξαιτίας απομάκρυνσης του οξειδίου από τον ηλεκτρολύτη.



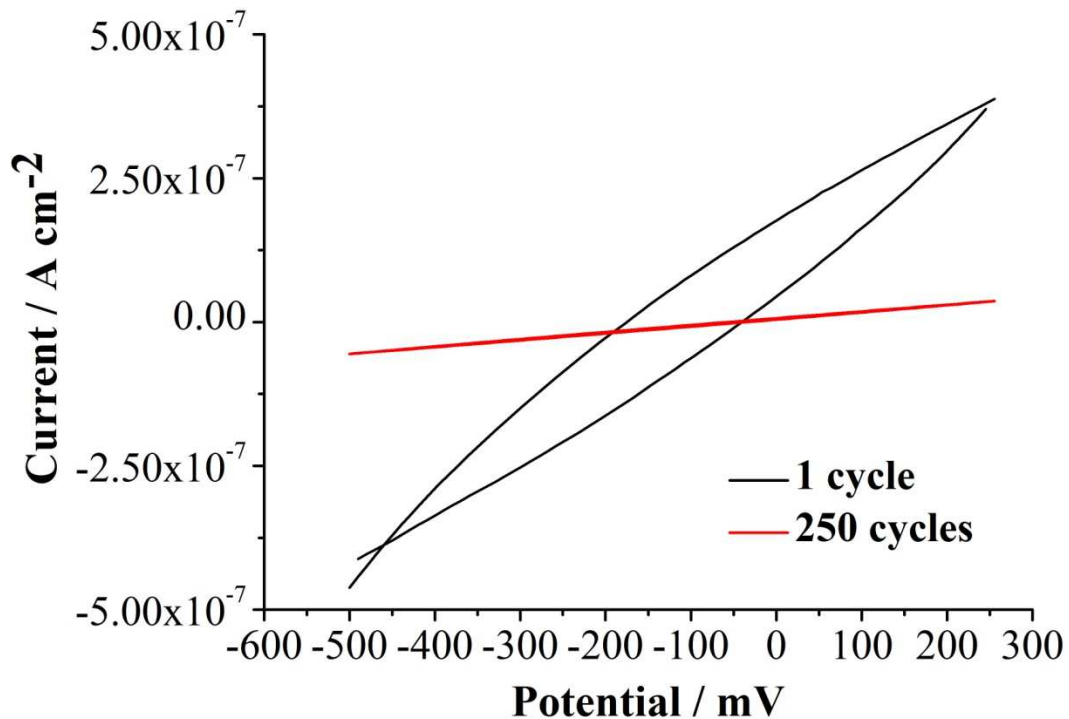
Διάγραμμα 5.5. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου για 1 hr.



Διάγραμμα 5.6. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου για 2 hr.



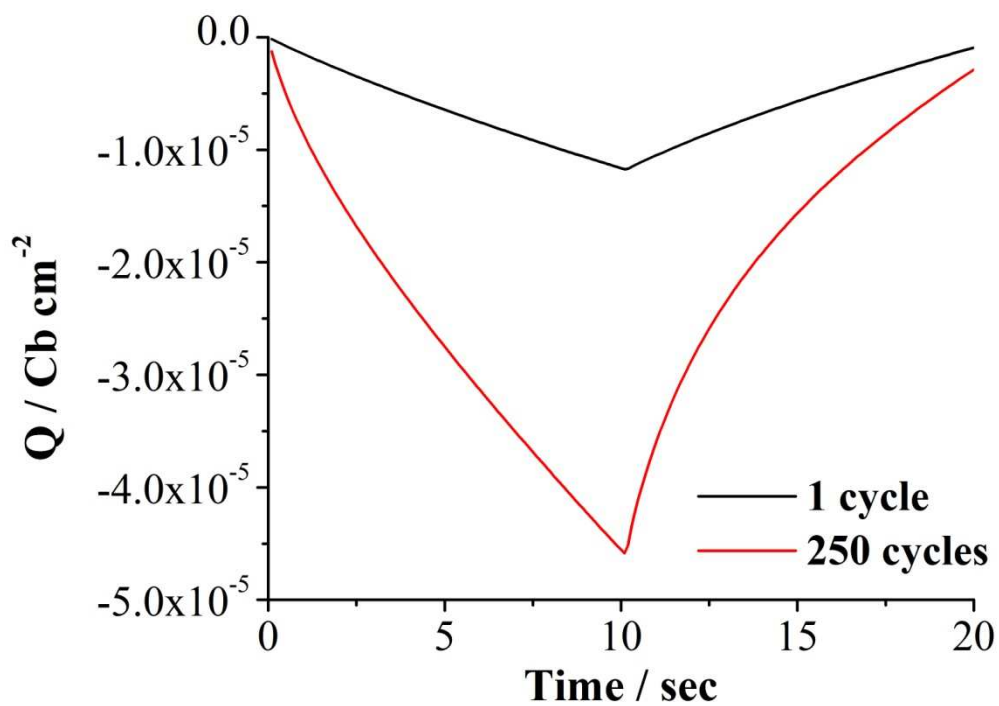
Διάγραμμα 5.7. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου για 3 hr.



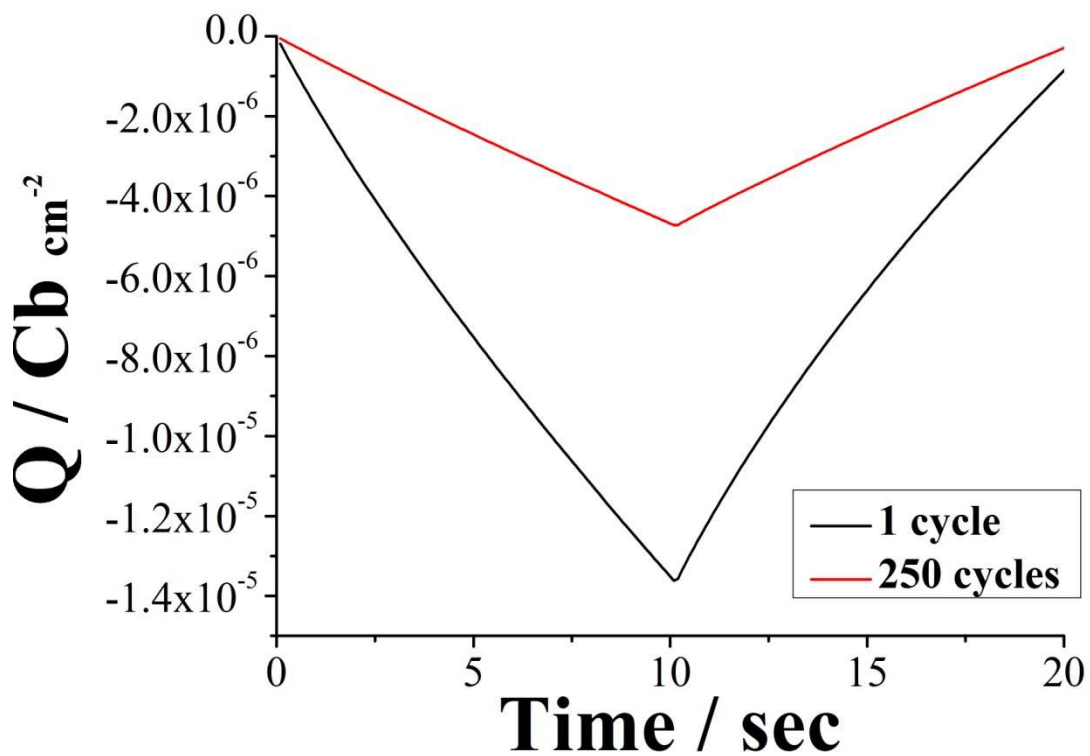
Διάγραμμα 5.8. Γραφική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας του 1^{ου} και του 250^{ου} κύκλου για 4 hr.

5.2 Καμπύλες φορτίου – χρόνου ($Q-t$)

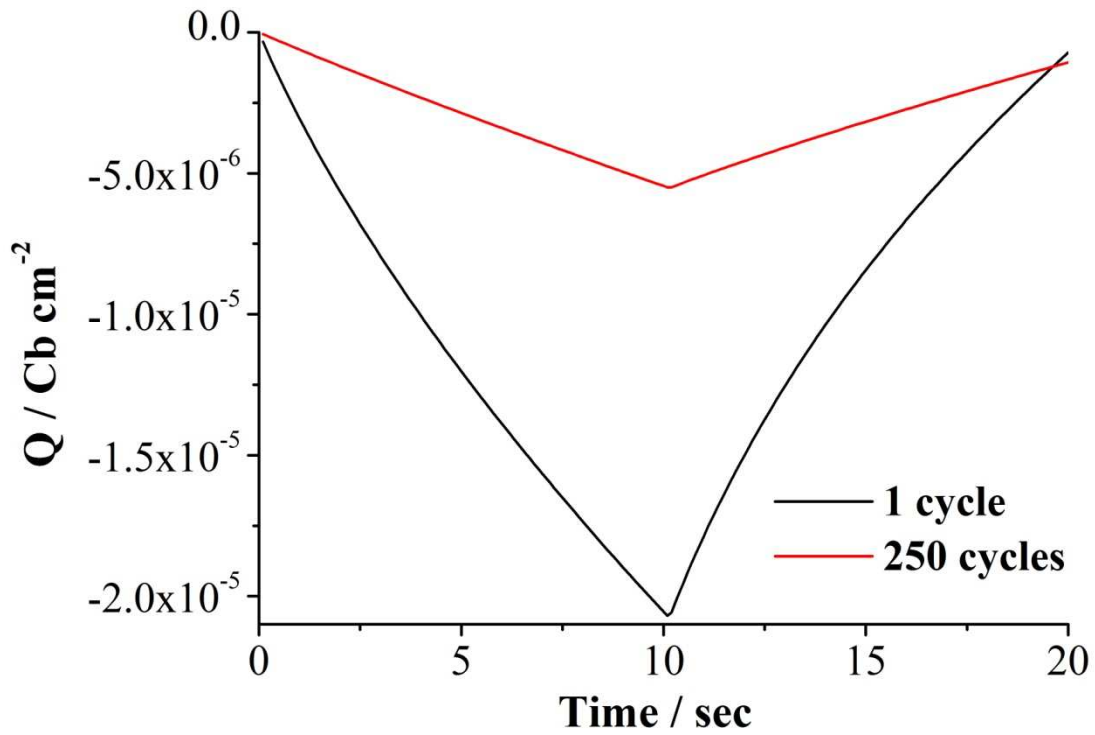
Στα διαγράμματα 5.9, 5.10, 5.11 και 5.12, τα δείγματα παρουσιάζουν πολύ καλή αντιστρεψιμότητα (100 % περίπου) με την πάροδο των σαρώσεων καθώς το φορτίο που προσλαμβάνεται είναι σχεδόν ίδιο με αυτό που αποβάλλεται. Επίσης, παρατηρείται ότι το φορτίο που εισάγεται μικραίνει με την πάροδο των σαρώσεων το οποίο δείχνει πιθανή γήρανση των δειγμάτων.



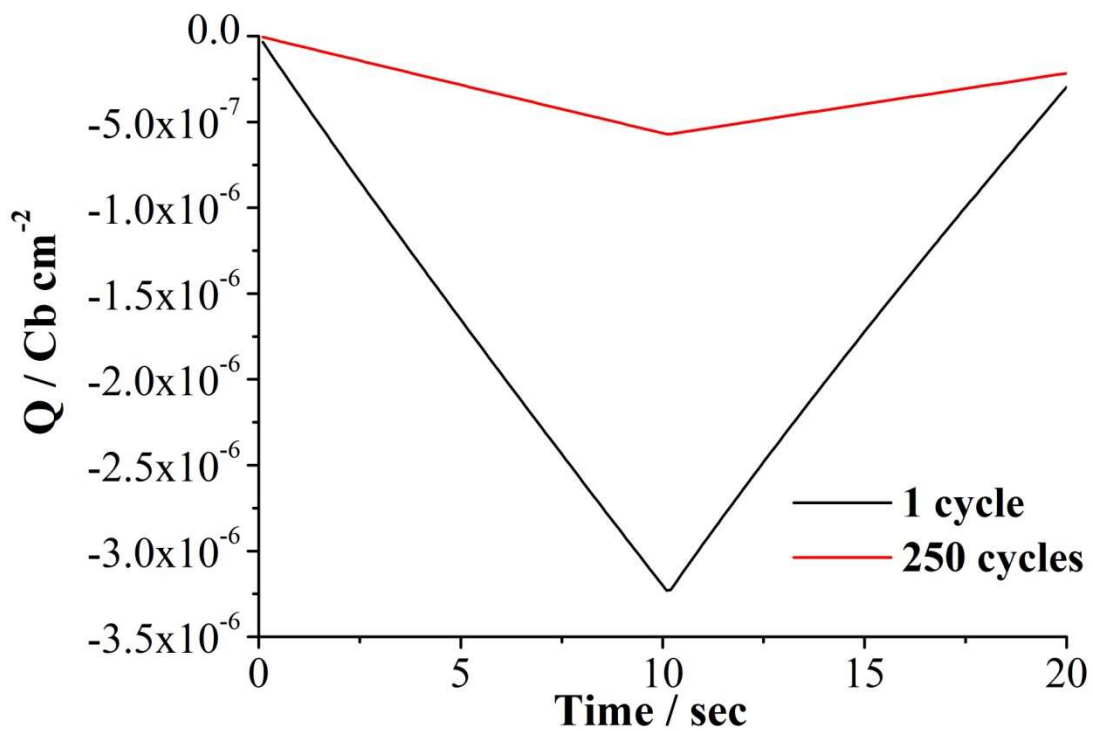
Διάγραμμα 5.9 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου βαναδίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης για 1 hr.



Διάγραμμα 5.10 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου βαναδίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης για 2 hr.



Διάγραμμα 5.11 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου βαναδίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης για 3 hr.



Διάγραμμα 5.12 Καμπύλες φορτίου – χρόνου δείγματος οξειδίου βαναδίου για 1 και 250 κύκλους σάρωσης για 4 hr.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά την διάρκεια αυτής της μελέτης παρασκευάσθηκαν επιστρώσεις τιτανίου, βαναδίου και βολφραμίου με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης μέσω διαλυμάτων. Οι σειρές των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν είχαν ως στόχο την παρατήρηση των μεταβολών που υφίστανται τα τρία οξείδια ως προς τις ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης. Έναυσμα για αυτήν την μελέτη αποτέλεσε η προσπάθεια βελτίωσης των εφαρμογών των επιστρώσεων τιτανίου, βαναδίου και βολφραμίου στην φωτοκατάλυση καθώς και το πλήθος εφαρμογών όσον αφορά τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα. Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν κατά την διάρκεια της παρασκευής των οξειδίων ήταν ο χρόνος εναπόθεσης, ενώ ως μέθοδος εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε η χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων.

Στην παρούσα μελέτη ,μόνο το οξείδιο του βολφραμίου έδειξε αρκετά υψηλή επαναληψιμότητα και αντιστρεψιμότητα. Όσον αφορά το οξείδιο του τιτανίου και το οξείδιο του βαναδίου παρουσίασαν σε γενικές γραμμές μείωση του ρεύματος με την πάροδο των σαρώσεων εξαιτίας της απομάκρυνσης του οξειδίου από τον ηλεκτρολύτη.