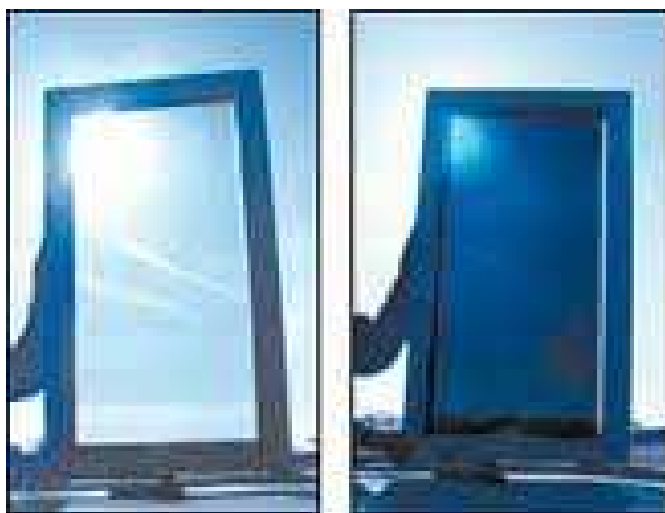




Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης
Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών
Τμήμα Μηχανολογίας

*Ηλεκτροχημικές ιδιότητες επιστρώσεων TiO_2 και ZnO
παρασκευασμένων με χημική τεχνική στους $95\text{ }^\circ\text{C}$*



Όνομα/επώνυμο σπουδαστή **ΚΥΡΙΑΖΙΔΗΣ ΘΩΜΑΣ**

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ

ΒΕΡΝΑΡΔΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή	4
1.1 Τι είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου και τι το διοξείδιο του τιτανίου	4
1.2 Δομή ZnO	5
1.3 Δομή TiO ₂	6
1.4 Εφαρμογές ZnO	7
1.5 Εφαρμογές TiO ₂	7
1.6 Το φαινόμενο του ηλεκτροχρωμισμού	8
1.7 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα	8
1.8 Βιβλιογραφία	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Πειραματική Μέθοδος.....	11
2.1 Εναπόθεση οξειδίου ψευδαργύρου σε γυαλί μικροσκοπίου	11
2.2 Εναπόθεση διοξειδίου τιτανίου σε γυαλί μικροσκοπίου	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	12
3.1 Φασματοσκοπία Raman.....	12
3.2 Φασματοφωτόμετρο	12
3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	12
3.4 Κυκλική βολταμετρία	13
3.5 Βιβλιογραφία	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Εναπόθεση και παραμετρική μελέτη οξειδίων ψευδαργύρου.....	15
4.1 Φασματοσκοπία Raman.....	15
4.2 Διαπερατότητα.....	15
4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	17
4.4 Κυκλική βολταμετρία	20
4.5 Ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Εναπόθεση και παραμετρική μελέτη διοξειδίου τιτανίου	24
5.1 Φασματοσκοπία Raman.....	24
5.2 Διαπερατότητα	26
5.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	29
5.4 Κυκλική βολταμετρία.....	29
5.5 Ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Συμπεράσματα	35

1. Εισαγωγή

1.1 Τι είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου και τι το διοξείδιο του τιτανίου;

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι μια χημική ένωση οξυγόνου και ψευδαργύρου, με μοριακό τύπο ZnO . Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό αλλά διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη κοινώς γνωστή ως το «λευκό του ψευδαργύρου» (εικόνα 1.1). Παραμένει λευκή όταν εκτεθεί στο σουλφίδιο του υδρογόνου όπως και στην υπεριώδη ακτινοβολία. Επιπλέον, το κρυσταλλικό οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και είναι θερμοχρωμικό (δηλαδή αλλάζει χρώμα από λευκό σε κίτρινο όταν θερμανθεί και επανακτά το λευκό όταν επανέλθει στην αρχική του θερμοκρασία). Τέλος, έκθεση του ανθρώπου σε οξείδιο του ψευδαργύρου αιωρούμενο στον αέρα όπως επίσης και κατά τη διάρκεια συγκόλλησης μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις προκαλώντας νευρική ασθένεια γνωστή ως «ασθένεια του μεταλλικού καπνού». [1]



Εικόνα 1.1. Οξείδιο ψευδαργύρου [1].

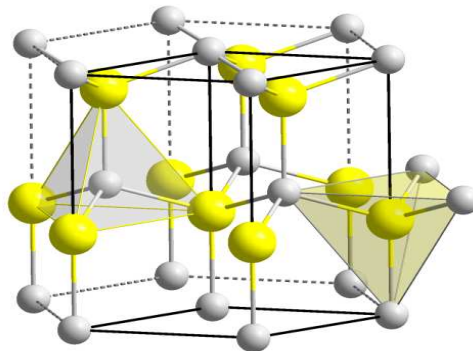
Το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτάνια είναι η ένωση τιτανίου με οξυγόνο με χημικό τύπο TiO_2 . Όταν χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία ονομάζεται λευκό τιτάνιο (εικόνα 1.2), λευκή χρωστική 6 ή CI 77891. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών από χρώματα σε αντηλιακά έως τον χρωματισμό των τροφίμων για τον οποίο έχει αριθμό E171. [2]



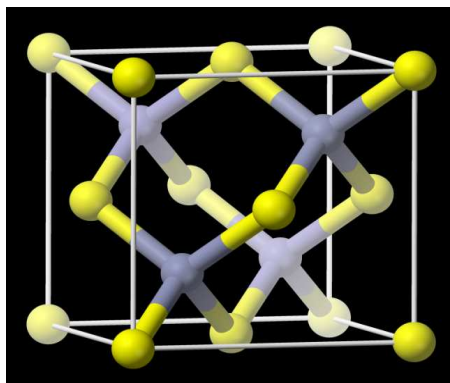
Εικόνα 1.2. Διοξείδιο τιτανίου.[2]

1.2 Δομή ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να βρεθεί σε τρεις φάσεις: εξαγωνικό wurtzite (εικόνα 1.3), κυβικό zincblende (εικόνα 1.4) και κυβικό rocksalt. Η δομή wurtzite είναι η πιο σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος από τις άλλες δυο με πλεγματικές σταθερές a και c σε αναλογία $c/a = 1.633$. [1]



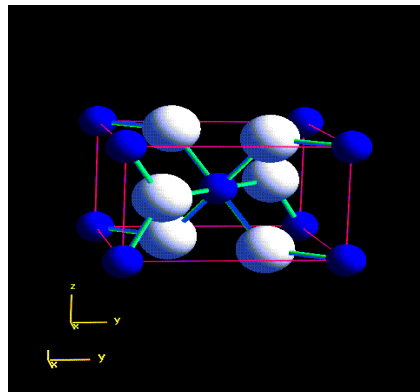
Εικόνα1.2. Εξαγωνική δομή wurtzite ZnO.[1]



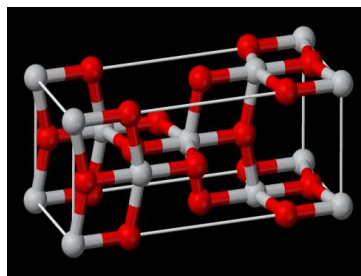
Εικόνα1.3. Κυβικό zincblende ZnO. [1]

1.3 Δομή TiO_2

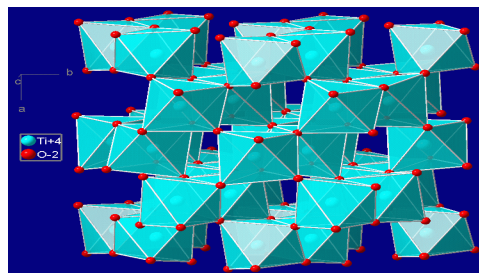
Το διοξείδιο του τιτανίου έχει τρεις διαφορετικούς τύπους δομής: ρουτίλιο (εικόνα 1.5), ανατάσιο (εικόνα 1.6) και βρουκίτη (εικόνα 1.7). Όλες αυτές οι κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 εμφανίζονται στη φύση ως ορυκτά, αλλά μόνο το ρουτίλιο και το ανατάσιο συντίθενται σε καθαρή μορφή και σε χαμηλή θερμοκρασία. Επιπλέον, οι φάσεις ανατασίου και ρουτιλίου ανήκουν στο τετραγωνικό σύστημα κρυστάλλων και έχουν ευρέως μελετηθεί για τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Ωστόσο, η φάση ανατασίου είναι γνωστό ότι εμφανίζει υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση έναντι εκείνη του ρουτιλίου. Τέλος, λίγες μόνο προσπάθειες έχουν γίνει για τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τις ιδιότητες της δομής βρουκίτη, η οποία ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα.[2]



Εικόνα 1.4. Δομή ρουτιλίου TiO_2 . [2]



Εικόνα 1.5. Δομή ανατασίου TiO_2 . [2]



Εικόνα 1.6. Δομή βρουκίτη TiO_2 . [2]

1.4 Εφαρμογές ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου βρίσκει εφαρμογές σε διαφορετικούς τομείς της καθημερινότητας όπως: [1]

♦ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

- 1) Βελτίωση μηχανικής αντοχής,
- 2) Αύξηση αυθεντικότητας,
- 3) Βελτίωση θερμικής αντοχής,
- 4) Αύξηση αντοχής στη φωτιά,
- 5) Προστασία πλαστικών από τη φθορά του χρόνου και την υπεριώδη ακτινοβολία.

♦ Βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών

- 1) Ειδικά χαρακτηριστικά σε μια ποικιλία φαρμάκων και καλλυντικών,
- 2) Απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, προστασία δέρματος και προσώπου από τον ήλιο.

♦ Λιπαντικά

- 1) Μείωση της οξείδωσης και της φθοράς του κινητήρα,
- 2) Απόδοση ειδικών ιδιοτήτων σε πολλούς τύπους λιπαντικών και γράσων.

♦ Μπογιές

- 1) Καλύτερη επικάλυψη,
- 2) Ανθεκτικότητα,
- 3) Διατήρηση φωτεινότητας των χρωμάτων.

♦ ZnO varistors

- 1) Προστασία κυκλωμάτων από υπερφόρτιση,
- 2) Ηλεκτροχρωμισμός.

♦ Αισθητήρες

- 1) Υψηλή ευαισθησία σε τοξικά αέρια,
- 2) Χημική σταθερότητα,
- 3) Χαμηλό κόστος.

1.5 Εφαρμογές TiO₂

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη χρωστική ουσία κυρίως λόγω της φωτεινότητας και του πολύ υψηλού δείκτη διάθλασής ($n =$

2.7) που έχει. Ως χρωστική ουσία χρησιμοποιείται σε διηλεκτρικούς καθρέφτες και μερικούς πολύτιμους λίθους, σε χρώματα, επιστρώσεις, πλαστικά, μελάνια, τρόφιμα, φάρμακα (δηλ. χάπια και ταμπλέτες) καθώς επίσης και στις περισσότερες οδοντόπαστες. Επίσης, συναντάτε ως άσπρος χρωματισμός τροφίμων με τον αριθμό E E171. Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται συχνά για να λευκάνει το αποβουτυρωμένο γάλα ενώ, στα καλλυντικά ως χρωστική ουσία. Ακόμα το διοξείδιο τιτανίου χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τις άσπρες γραμμές στα γήπεδα αντισφαίρισης. Τέλος, χρησιμοποιείται στην ιατρική σε διαφόρους τομείς και σε ηλεκτροχρωμικές διατάξεις όπως τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα .[2]

1.6 Το φαινόμενο του ηλεκτροχρωμισμού

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 και κυρίως στα οξειδία: βολφραμίου (WO_3), μολυβδαινίου (MoO_3), νικελίου (NiO) και βαναδίου (V_2O_5).

Οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε παράθυρα μεταβαλλόμενης οπτικής διαπερατότητας. Είναι διατάξεις που αποτελούνται από επάλληλα στρώματα λεπτών υμενίων κατάλληλων υλικών που εναποτίθενται σε γυαλί. Με εφαρμογή συνεχούς τάσης η οπτική διαπερατότητα αυτών των διατάξεων μπορεί να μεταβάλλεται αντιστρεπτά ανάμεσα σε δύο ακραίες καταστάσεις: την πλήρως διαφανή και την πλήρως χρωματισμένη.[3]

1.7 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα ανήκουν στα λεγόμενα «έξυπνα» παράθυρα και είναι διατάξεις δυναμικού ελέγχου της ηλιακής ακτινοβολίας. Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες παθητικές και συμβατικές διατάξεις. 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. Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα δεν έχουν κινητά μέρη και 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. Μπορούν να έχουν άπειρες καταστάσεις ανάμεσα στη διαφανή και τη χρωματισμένη. Εμποδίζουν την είσοδο τόσο της άμεσης όσο και της διάχυτης ηλιακής ακτινοβολίας σε αντίθεση με τα παθητικά συστήματα σκίασης. Επομένως, προσφέρουν δυνατότητα καλύτερης χρήσης του φυσικού φωτός ελαττώνοντας το κόστος για τεχνητό φωτισμό.

Ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο υπερτερεί σημαντικά σε σχέση με τα καλύτερα σύγχρονα θερμομονωτικά παράθυρα. Τα πρωτογενή ενεργειακά του 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. Ως τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα θα αναφέρουμε την 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.[4]

1.8 Βιβλιογραφία

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide

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

[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.

2. Πειραματική Μέθοδος

2.1 Εναπόθεση οξειδίου ψευδαργύρου σε γυαλί μικροσκοπίου

Η εναπόθεση του οξειδίου μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια:

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη κοπή και το καθαρισμό των υποστρωμάτων. Τα υποστρώματα κόβονται και τοποθετούνται σε ποτηράκια ζέσεως τα οποία έχουν πρώτα ξεπλυθεί με MilliQ νερό. Ο καθαρισμός των υποστρωμάτων γίνεται με αιθανόλη για δέκα λεπτά χρησιμοποιώντας ultrasonic σε θερμοκρασία δωματίου. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και με την ακετόνη. Στην συνέχεια ξεπλένονται με MilliQ νερό και ξηραίνονται με άζωτο όπου τοποθετούνται τέλος μέσα σε μπουκαλάκια Pyrex.

Το δεύτερο στάδιο είναι η παρασκευή του διαλύματος – εναπόθεση του υλικού. Η παρασκευή του διαλύματος ξεκινά με την τοποθέτηση 0,7 ml, MilliQ νερού και 90 ml, μεθανόλης σε ποτήρι ζέσεως. Αφού το διάλυμα έχει αναδευτεί για 10 λεπτά, στη συνέχεια 0,298 gr, zinc acetate τοποθετούνται με συνεχή ανάδευση μέχρι να διαλυθούν πλήρως. Τέλος, το διάλυμα τοποθετείται στο μπουκαλάκι Pyrex που υπάρχει ήδη το υπόστρωμα και μεταφέρεται στο φούρνο στους 95 °C.

Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει τη ξήρανση του δείγματος. Το δείγμα αφού βγει απ' το φούρνο στον επιθυμητό χρόνο ξεπλένεται με MeOH και μεταφέρεται στο φούρνο στους 95 °C για 10 λεπτά. Η ίδια διαδικασία θα επαναληφθεί πέντε φορές για 20, 30, 40, 50 και 70 hr.

2.2 Εναπόθεση διοξειδίου τιτανίου σε γυαλί μικροσκοπίου

Και σε αυτή τη περίπτωση, η διαδικασία χωρίζεται σε τρία στάδια όπου το πρώτο είναι το ίδιο όπως παραπάνω.

Το δεύτερο στάδιο είναι η παρασκευή του διαλύματος – εναπόθεση του υλικού. Η παρασκευή του διαλύματος ξεκινά με την τοποθέτηση 0,7 ml, MilliQ νερού και 90 ml, ισοπροπανόλης σε ποτήρι ζέσεως. Αφού αναδευτούν για 10 λεπτά, 1 ml, προποξειδίο τιτανίου τοποθετείται στο διάλυμα με συνεχή ανάδευση μέχρι να διαλυθεί πλήρως. Τέλος, το διάλυμα τοποθετείται σε μπουκαλάκι Pyrex στο οποίο υπάρχει ήδη το υπόστρωμα και μεταφέρεται στο φούρνο στους 95 °C.

Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει τη ξήρανση του δείγματος . Το δείγμα αφού βγει απ' το φούρνο στον επιθυμητό χρόνο ξεπλένεται με ισοπροπανόλη και ξηραίνεται στο φούρνο στους 95 °C. Η ίδια διαδικασία θα επαναληφθεί για 20, 30, 40, 50 και 70 hr.

3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού

3.1 Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Στη φασματοσκοπία Raman, μια μονοχρωματική δέσμη διαπερνά το δείγμα και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία καταγράφεται. Η τελευταία περιλαμβάνει κορυφές έντασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος που αντιστοιχούν οι δονητικές, περιστροφικές και χαμηλής συχνότητας διεγέρσεις του δείγματος που μελετάται.[1]

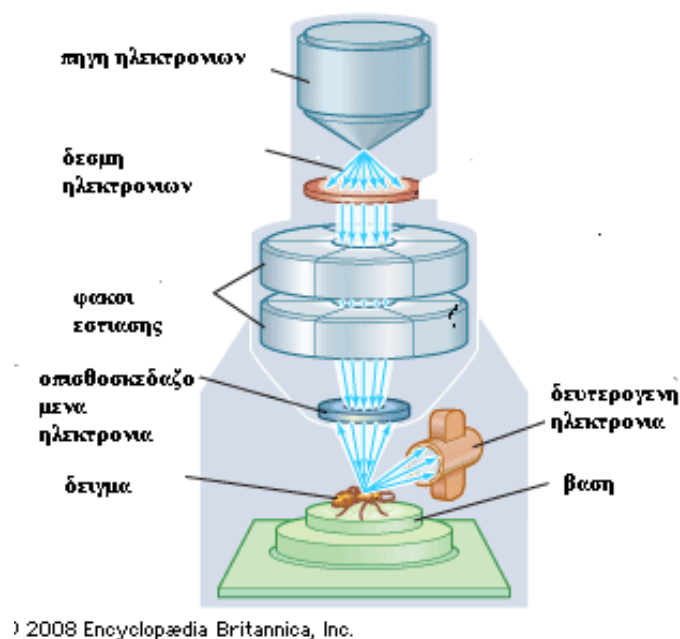
3.2 Φασματοφωτόμετρο

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από μια πηγή φωτός ευρέως φάσματος, οπτικά εξαρτήματα για τη δημιουργία μιας δέσμης μονοχρωμάτορα και ένα ανιχνευτή για τη μέτρηση της ποσότητας του φωτός που διαπερνά το δείγμα .

Η μέτρηση διαπερατότητας έγινε για μήκη κύματος 250 – 800 nm σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας γυαλί μικροσκοπίου σαν πρότυπο δείγμα αναφοράς.[1]

3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (εικόνα 3.1) βασίζεται στη χρήση μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία περνάει από μια ακολουθία δυο ή τριών φακών εστίασης, καταλήγει να έχει διάμετρο 2 – 10 nm. Η λεπτή αυτή δέσμη σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE = Secondary electrons), με ενέργειες 2 έως 5 eV και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE = Backscattered electrons), με ενέργειες που κυμαίνονται από την ενέργεια ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής καθοδικής δέσμης, η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση. Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυμένη απεικόνιση, στη φθορίζουσα οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου.



Εικόνα 3.1. Απεικόνιση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

3.4 Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημεία. Η μέθοδος αυτή παρέχει πληροφορίες για την οξειδωτική ή την αναγωγική διαδικασία. Επιτρέπει την κατανόηση περίπλοκων δράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων στη βιοχημεία και στη χημεία μακρομορίων. Η κυκλική βολταμετρία αποτελείται από τη κεντρική μονάδα και την ηλεκτροχημική κυψελίδα.

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) το οποίο μπορεί να είναι από Pt, Au, Ag, το counter electrode το οποίο κλείνει το κύκλωμα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το σύστημα ξεκινάει με ένα αρχικό δυναμικό στο οποίο δεν λαμβάνει χώρα καμία διαδικασία οξειδοαναγωγής. Σε μία τιμή δυναμικού στη διάρκεια της σάρωσης το ηλεκτροενεργό συστατικό αρχίζει να ανάγεται, ενώ κατά την αντίστροφη διαδικασία οξειδώνεται. Το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας αυξάνει από μια αρχική τιμή δυναμικού σε μια ανώτατη επιθυμητή και στη συνέχεια ελαττώνεται γραμμικά στην αρχική του τιμή. Σε κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο σημείο επαφής των δύο φάσεων, η μεταφορά μάζας των ηλεκτροενεργών ειδών στη κοινή επιφάνεια πραγματοποιείται με διάχυση ή μετανάστευση. Η μετανάστευση εμποδίζεται από τη χρήση “φέρον ηλεκτρολύτη” ο οποίος καταστεί το διάλυμα καλό ιονικό αγωγό. [3]

3.5 Βιβλιογραφία

[1] Εργαστηριακό εγχειρίδιο Στερεών υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Σπανάκης Μανώλης – Στρατάκης Μανώλης (2005).

[2] <http://www.iop.org/>

[3] http://www.earlham.edu/~chem/chem341/c341_labs_web/cyclic_voltammetry.pf

4. Εναπόθεση και παραμετρική μελέτη οξειδίου ψευδαργύρου

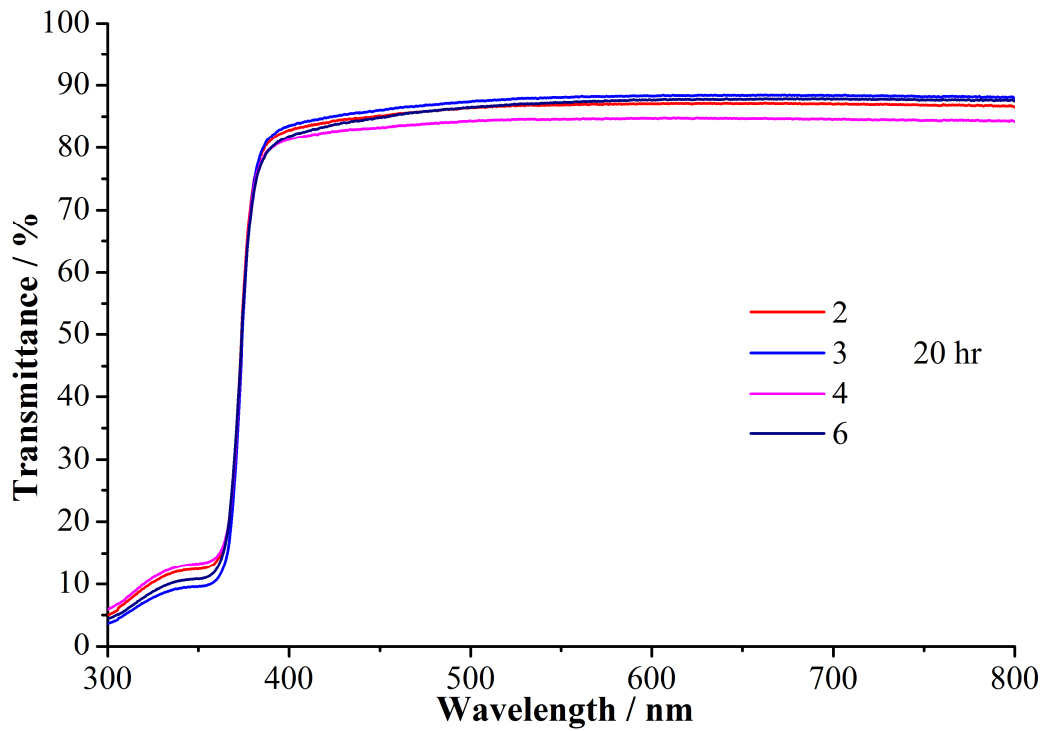
4.1 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα. Τα φάσματα δεν έδειξαν κάποια χαρακτηριστική κορυφή οξειδίου ψευδαργύρου. Η συμπεριφορά αυτή ίσως να οφείλεται στο λεπτό πάχος του δείγματος ή στην τυχόν απομάκρυνση υλικού κατά τη διάρκεια του ξεπλύματος.

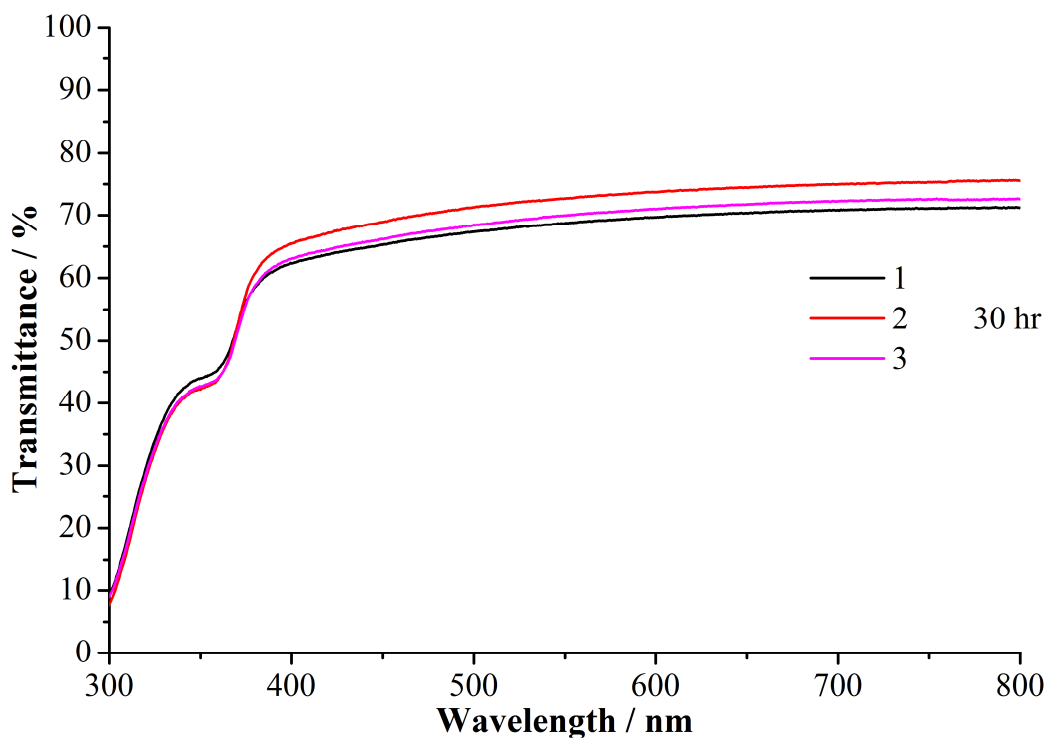
4.2 Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης καταγράφηκε σε μήκος κύματος εύρους 250 έως 800 nm. Από τα παρακάτω διαγράμματα 4.1-4.5 φαίνεται ότι στα δείγματα υπάρχει μια σχετική ομοιομορφία. Παρατηρείται λοιπόν ότι για χρόνο εναπόθεσης 20 hr, η διαπερατότητα του οξειδίου στα 700 nm κυμαίνεται από 84 % στο επάνω μέρος του δείγματος έως και 88 % στο αριστερό άκρο του. Αυτή η συμπεριφορά είναι παρόμοια για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στις 40, 50 και 70 hr. Ωστόσο, στις 30 hr, η διαπερατότητα του δείγματος στα 700 nm ξεκινά από 70 % στο κάτω μέρος και φτάνει το 74 % στο κέντρο του.

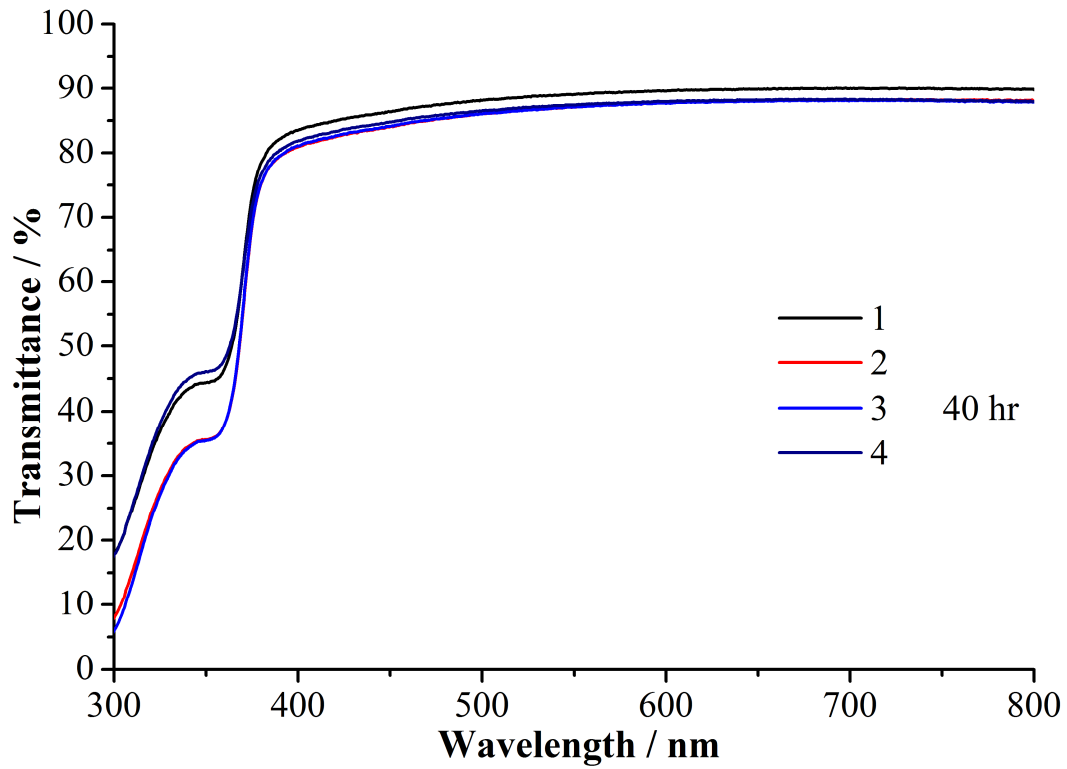
Γενικά παρατηρείται ότι τα δείγματα είναι λεπτά στο πάχος και διαφανή αφού τα ποσοστά διαπερατότητας είναι πάνω από 80 % εκτός από το δείγμα που παρασκευάστηκε για χρόνο εναπόθεσης 30 hr.



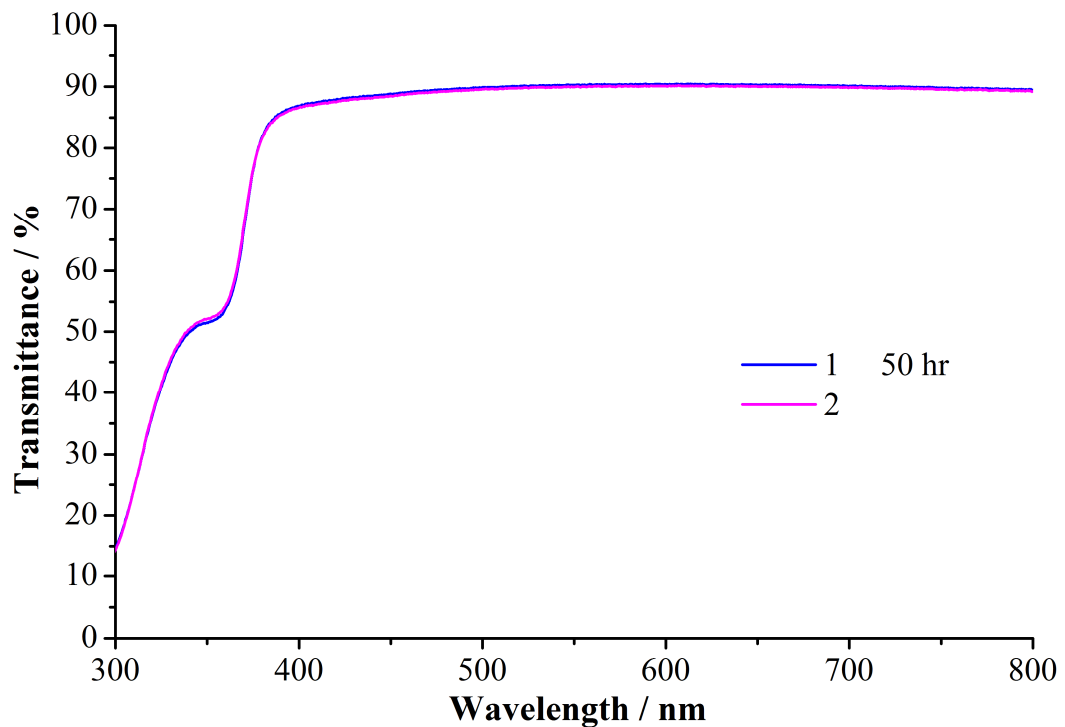
Διάγραμμα 4.1. Φάσματα διαπερατότητας σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα(2-πάνω μέρος, 3-μεση ,4-κατω μέρος,6-ακρο δεξι μέρος) ZnO παρασκευασμένο στις 20 hr.



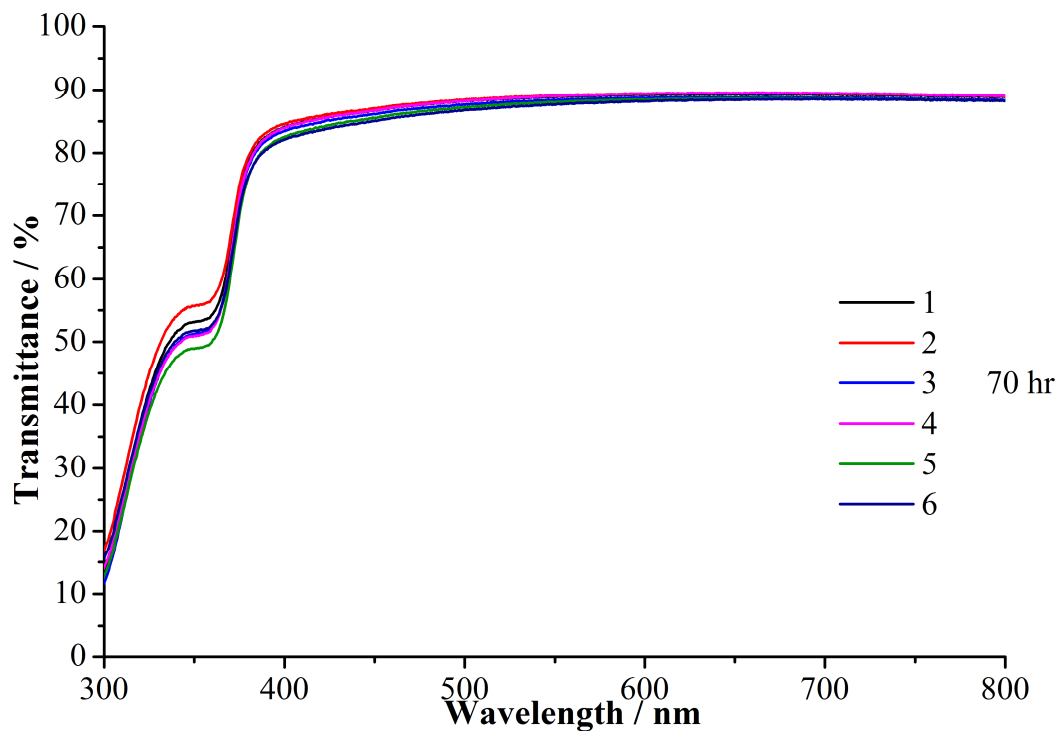
Διάγραμμα 4.2. Φάσματα διαπερατότητας για ZnO παρασκευασμένο στις 30 hr σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα.(1-πάνω μέρος ,2-μεση,3-κατω μέρος)



Διάγραμμα 4.3. Φάσματα διαπερατότητας για ZnO παρασκευασμένο στις 40 hr σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα.(1-επάνω μέρος,2-μεση,3-κατω μέρος)



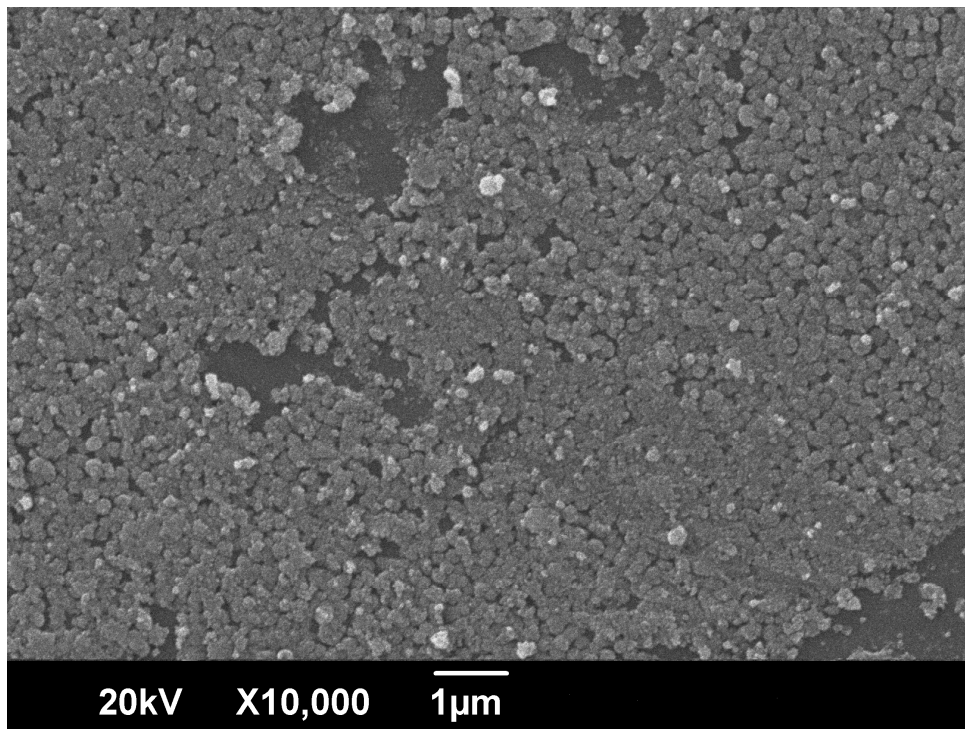
Διάγραμμα 4.4. Φάσματα διαπερατότητας σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα.(1- πάνω μέρος ,2-κεντρο) ZnO παρασκευασμένο στις 50 hr



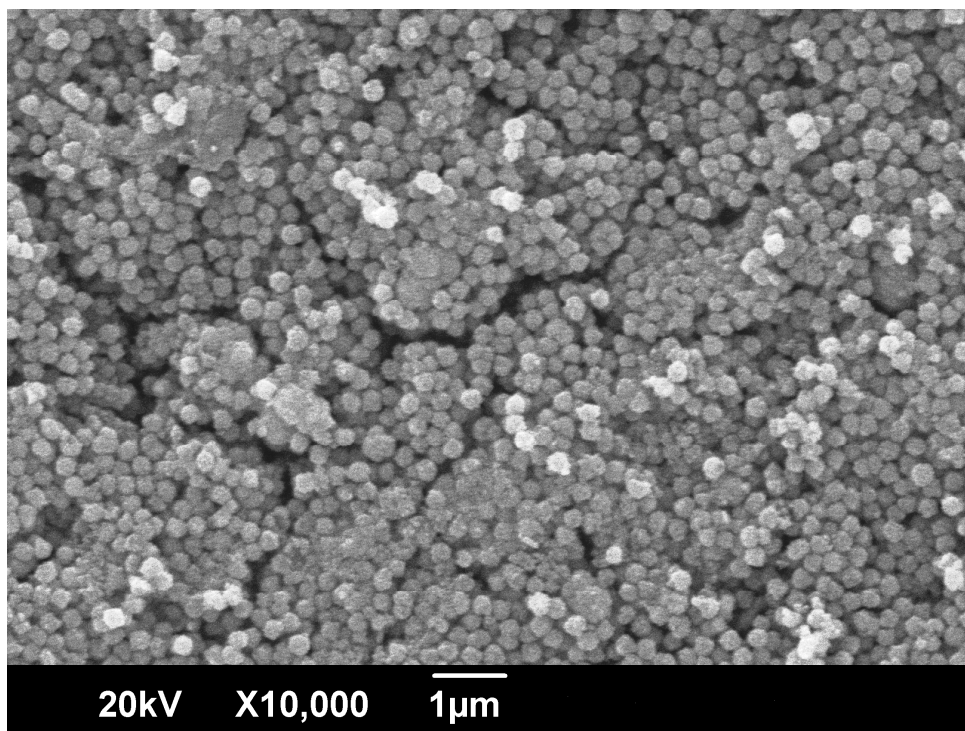
Διάγραμμα 4.5. Φάσματα διαπερατότητας σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα(1-πανω μερος,2-κεντρο,3-κεντρο ,4-κατω μερος,5-αριστερο μερος,6-δεξι μερος) ZnO παρασκευασμένο στις 70 hr.

4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Οι παρακάτω εικόνες 4.1 και 4.2 δείχνουν την μορφολογία των δειγμάτων οξειδίου ψευδαργύρου για 20 και 50 hr εναπόθεσης. Από τις παρακάτω εικόνες του μικροσκοπίου σάρωσης παρατηρείται ότι για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης το μέγεθος των σωματιδίων μεγαλώνει. Επίσης, φαίνεται ότι για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης τα σωματίδια είναι πιο ομοιόμορφα σε μέγεθος και πιο συμπαγή.



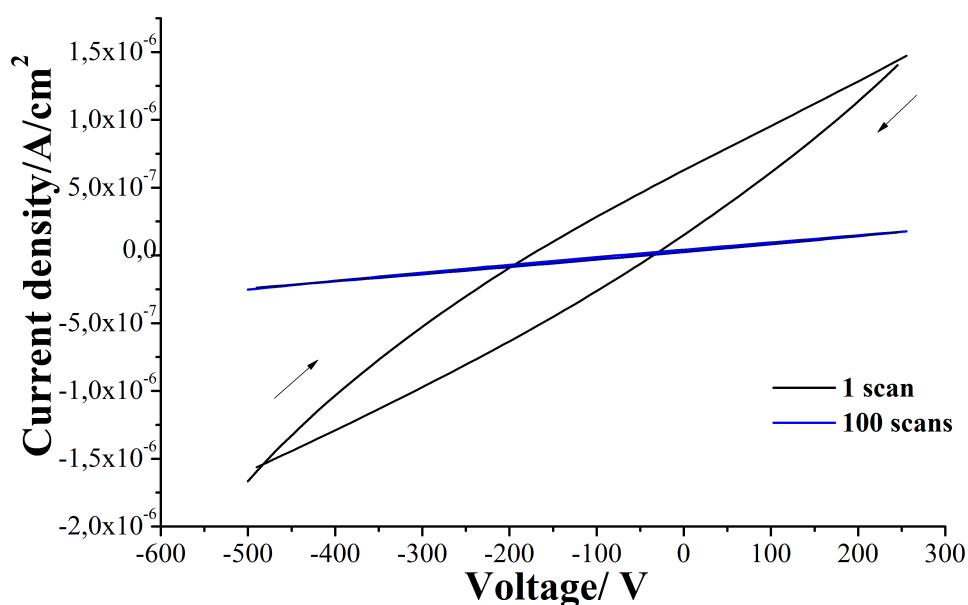
Εικόνα 4.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για το δείγμα ZnO των 20 hr.



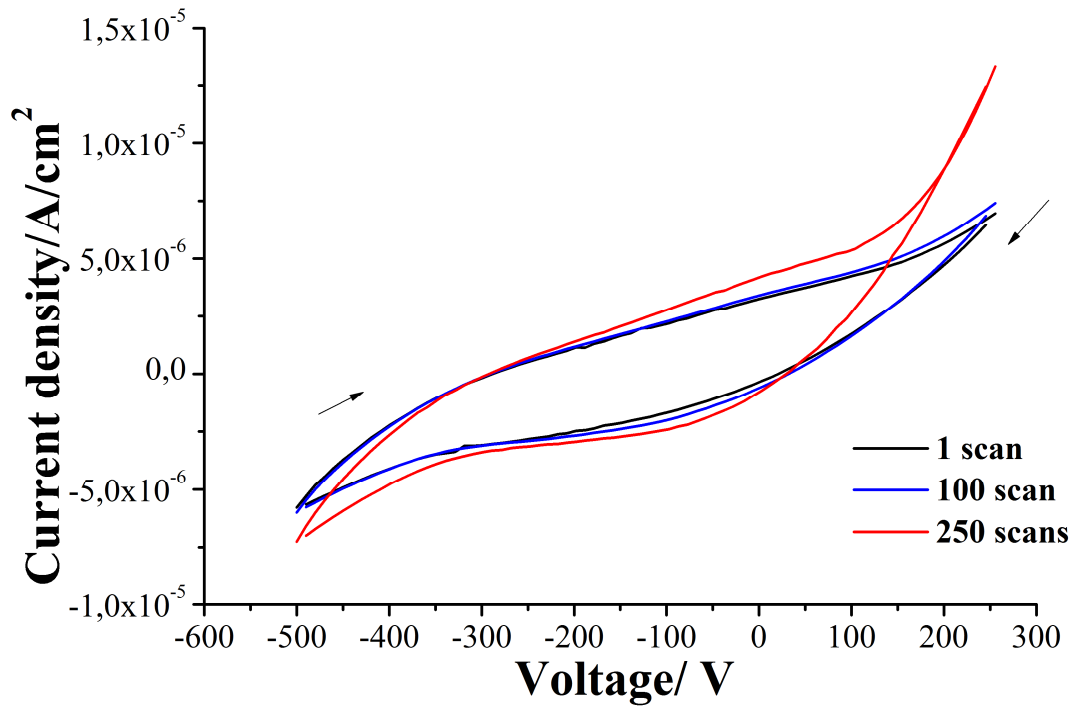
Εικόνα 4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για το δείγμα ZnO των 50 hr.

4.4 Κυκλική βολταμετρία

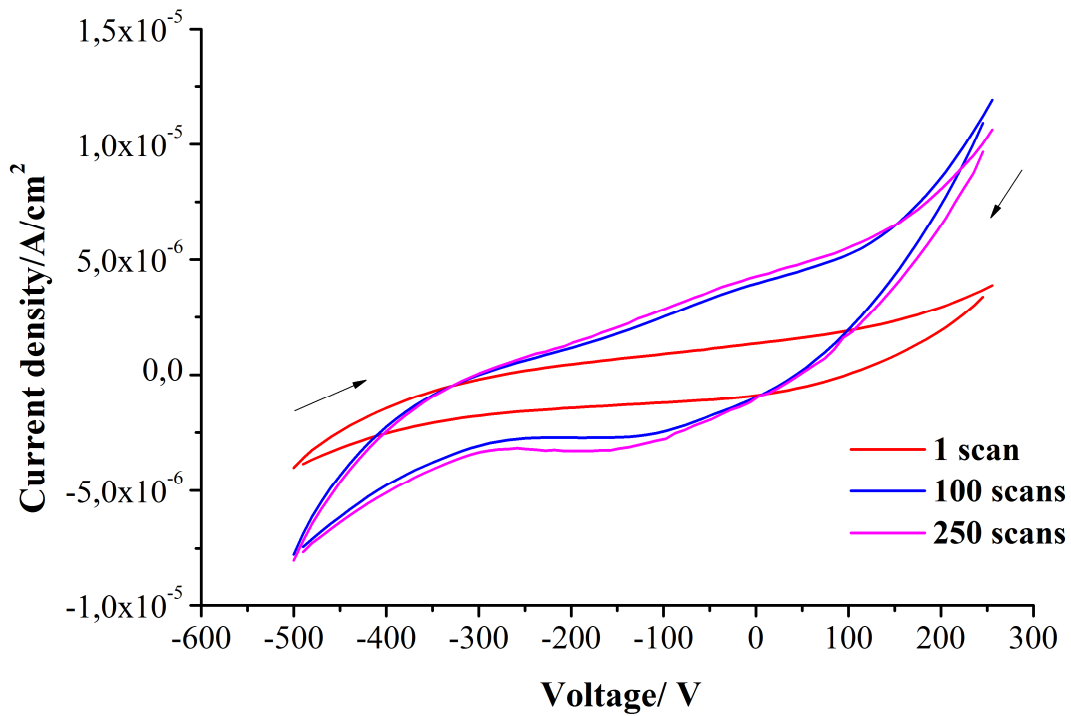
Στο παρακάτω διάγραμμα (4.6) φαίνεται η γραφική παράσταση ρεύματος - τάσης του δείγματος για χρόνο εναπόθεσης 20 hr. Από τη γραφική παράσταση προκύπτει ότι με την πάροδο των σαρώσεων το υλικό απομακρύνεται από τον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα το ρεύμα να τείνει στο μηδέν. Η ίδια συμπεριφορά παρουσιάζεται για τα δείγματα παρασκευασμένα με χρόνους εναπόθεσης 50 και 70 hr. Αντίθετα για τα δείγματα σε χρόνους εναπόθεσης 30 και 40 hr (4.7 και 4.8) παρατηρείται ότι με τη πάροδο των σαρώσεων το ρεύμα αυξάνεται, το οποίο δηλώνει ότι χρειάζεται κάποιος χρόνος εώς ότου σταθεροποιηθεί το δείγμα.



Διάγραμμα 4.6. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα ZnO των 20 hr.



Διάγραμμα 4.7. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα ZnO των 30 hr.



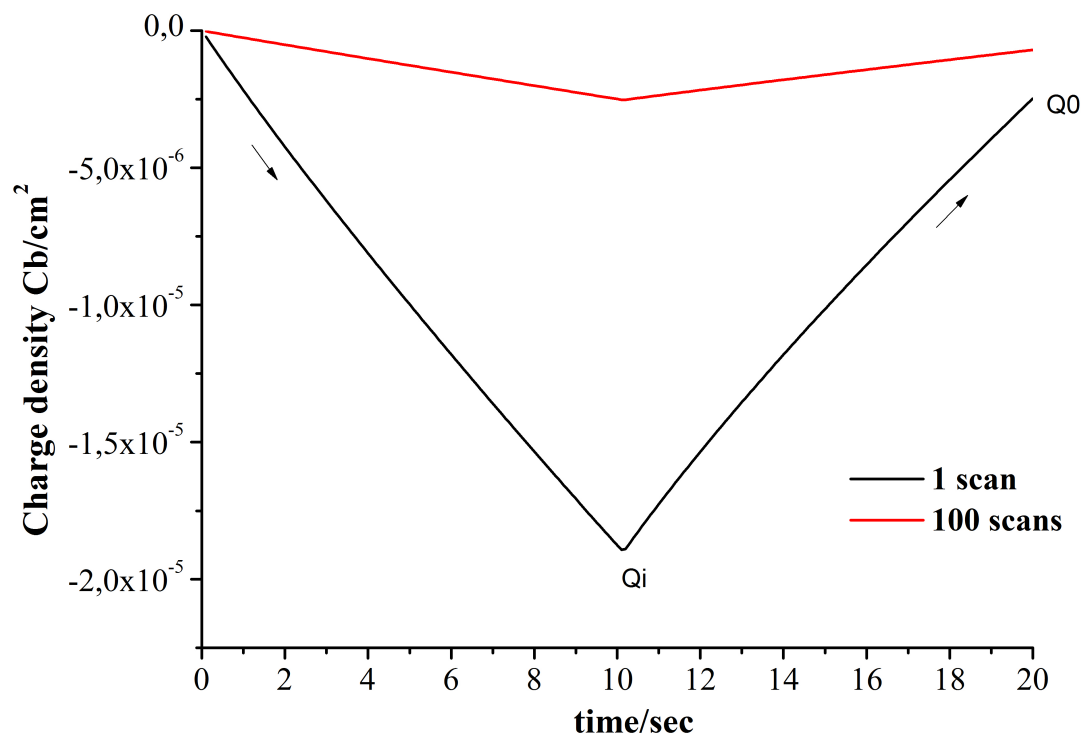
Διάγραμμα 4.8. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα ZnO των 40 hr.

4.5 Ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα

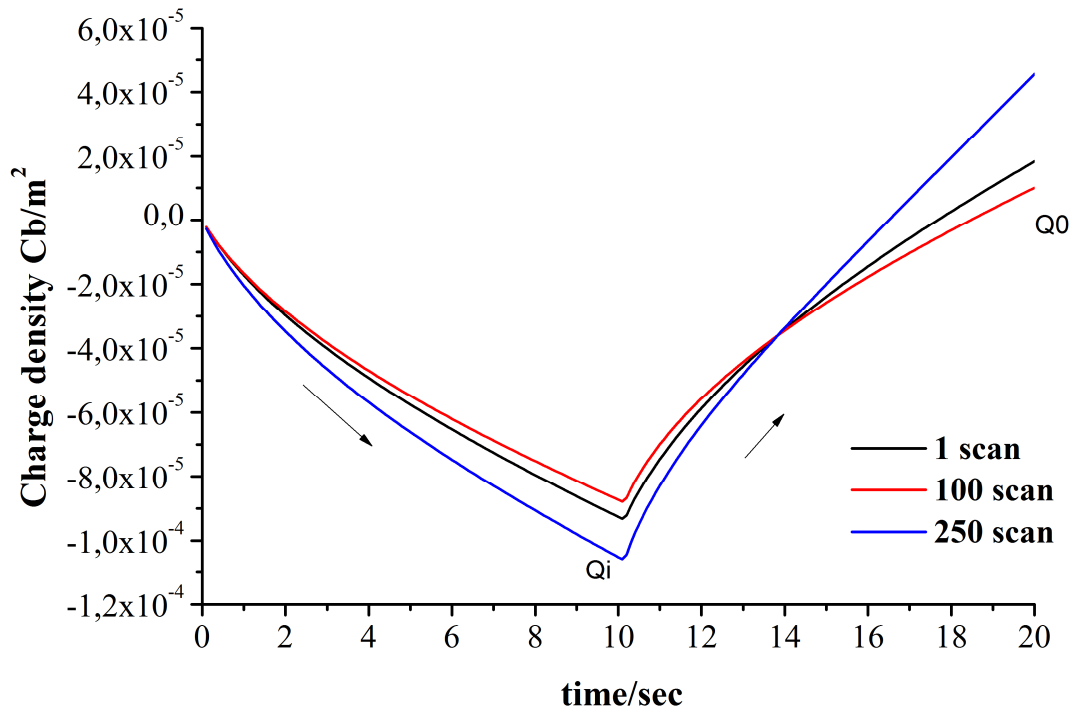
Η ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα υπολογίστηκε για όλα τα δείγματα οξειδίου ψευδαργύρου με τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις φορτίου – χρόνου να παρατίθενται παρακάτω. Ο λόγος $Q_i - Q_0 / Q_i$ επί τοις εκατό εκφράζει την απώλεια φορτίου ανά τετραγωνικό εκατοστό δείγματος. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται το φορτίο που χάνεται με το πέρασμα των σαρώσεων και εκτιμάται η ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα του κάθε δείγματος.

Για χρόνο εναπόθεσης, 20 hr το φορτίο που χάνεται κατά τη διάρκεια της πρώτης σάρωσης είναι της τάξης του 30 %. Στις επόμενες σαρώσεις, το υλικό απομακρύνεται πιθανώς από τον ηλεκτρολύτη όποτε το φορτίο που εισέρχεται στο οξείδιο είναι αμελητέο (διάγραμμα 4.9). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται για τα δείγματα παρασκευασμένα σε χρόνους εναπόθεσης 50 και 70 hr.

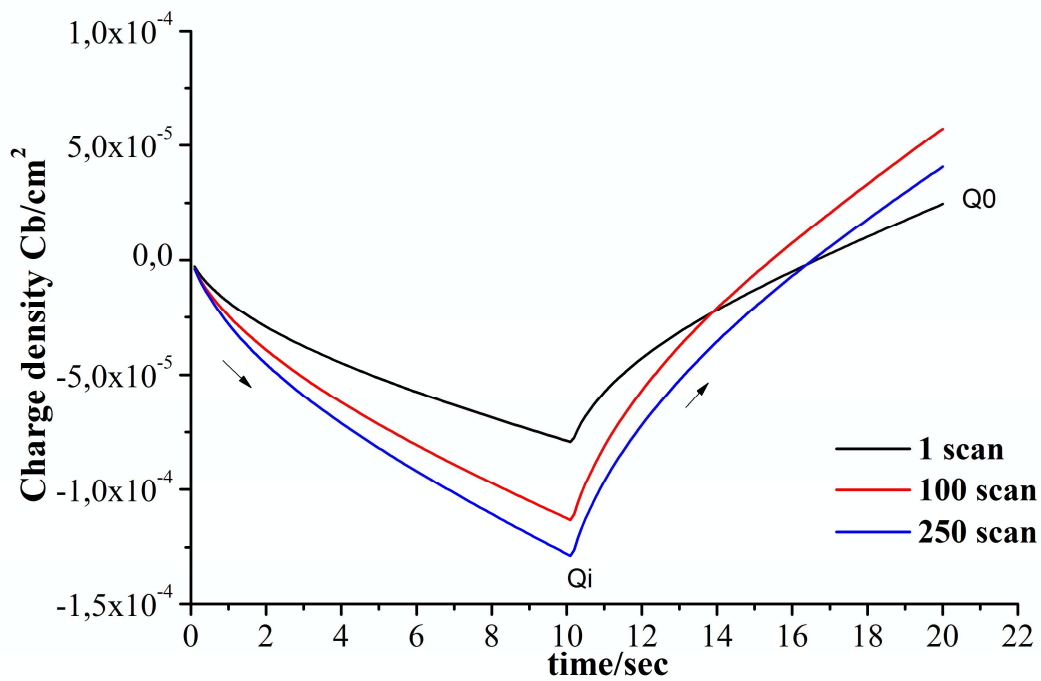
Για χρόνους εναπόθεσης 30 και 40 hr (διάγραμμα 4.10 και 4.11) παρατηρείται ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη κατά τη διάρκεια όλων των σαρώσεων.



Διάγραμμα 4.9. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα ZnO των 20 hr.



Διάγραμμα 4.10. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα ZnO των 30 hr.

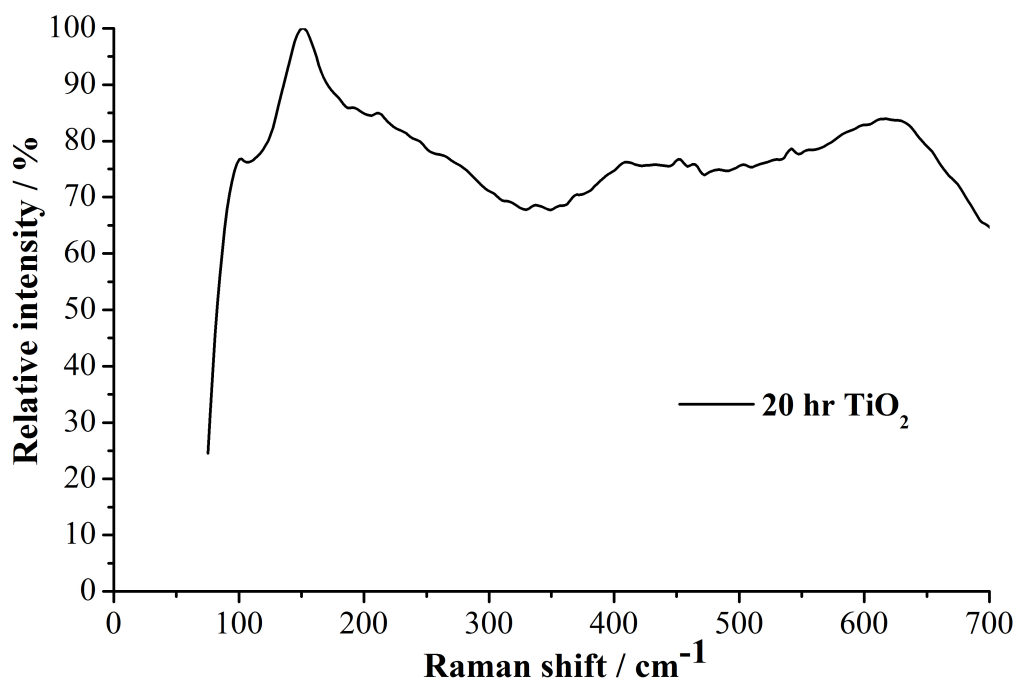


Διάγραμμα 4.11. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα ZnO των 40 hr.

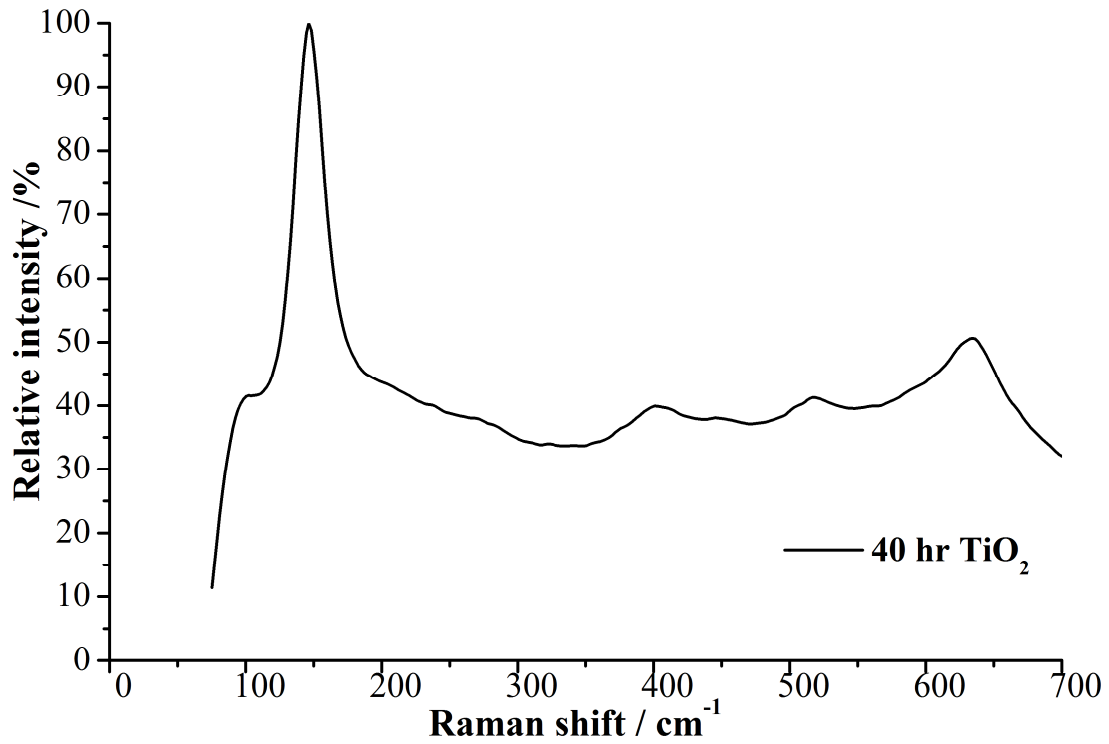
5. Εναπόθεση και παραμετρική μελέτη διοξειδίου τιτανίου

5.1 Φασματοσκοπία Raman

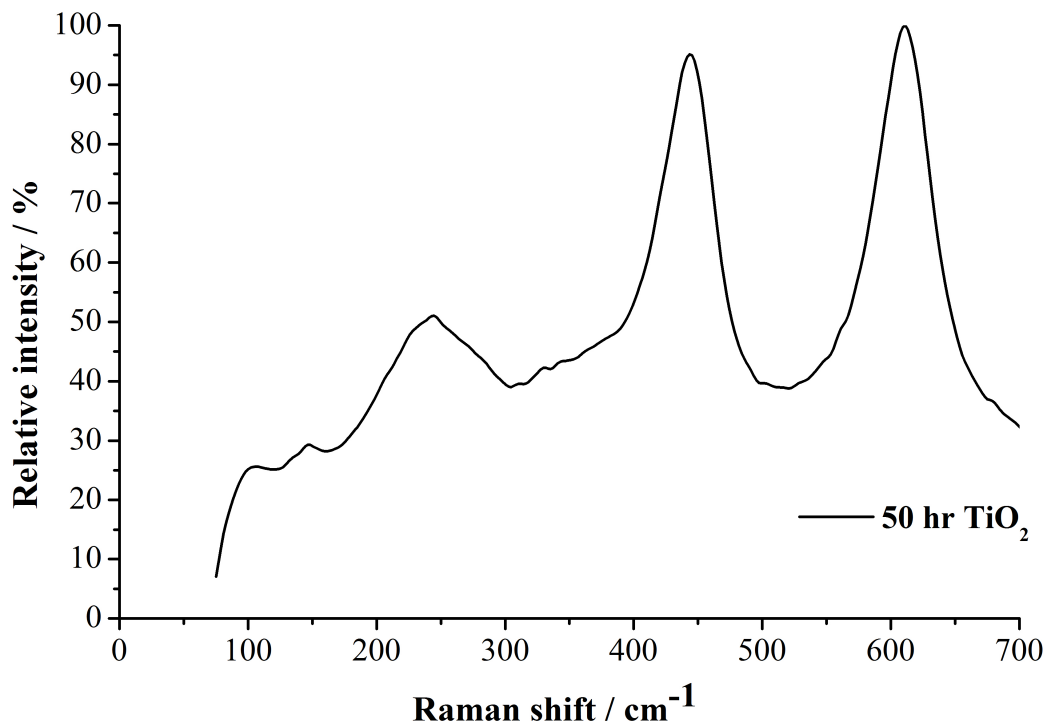
Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζεται το φάσμα Raman δείγματος για χρόνο εναπόθεσης 20 hr με χαρακτηριστικές κορυφές στα 149.98 cm^{-1} και 620 cm^{-1} . Επίσης, παρατίθενται τα διαγράμματα των 40 hr (δες 5.2) με χαρακτηριστικές κορυφές στα 149.66 cm^{-1} , 431.61 cm^{-1} , 605 cm^{-1} και 616.96 cm^{-1} και των 50 hr (δες 5.3) στα 146 cm^{-1} , 444.25 cm^{-1} και 611.24 cm^{-1} . Παρατηρείται ότι όσο ο χρόνος εναπόθεσης των δειγμάτων αυξάνεται τόσο οι χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων γίνονται μεγαλύτερες και πιο οξείες. Επίσης, από τα παρακάτω διαγράμματα προκύπτει ότι τα δείγματα παρασκευασμένα για χρόνους εναπόθεσης 20, 30, 40 hr εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές ανατάσιου, ενώ εκείνα στις 50 και 70 hr εμφανίζουν δομή ρουτιλίου TiO_2 .



Διάγραμμα 5.1. Φάσμα Raman διοξειδίου τιτανίου που παρασκευάστηκε στις 20 hr.



Διάγραμμα 5.2. Φάσμα Raman διοξειδίου τιτανίου που παρασκευάστηκε στις 40 hr.

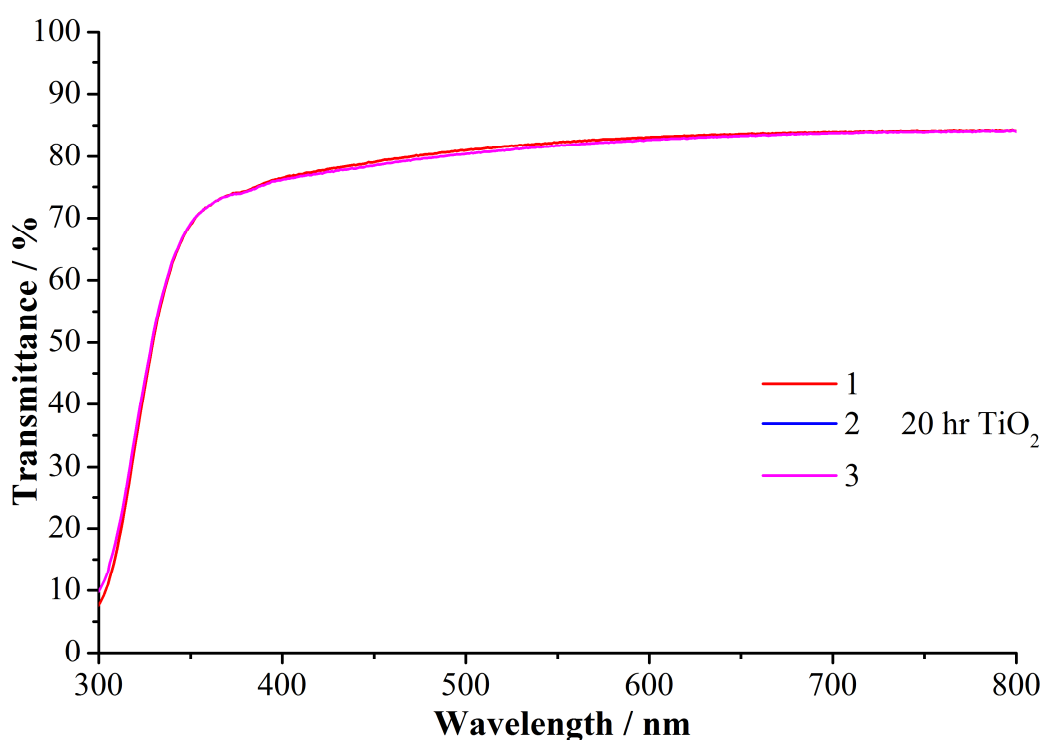


Διάγραμμα 5.3. Φάσμα Raman διοξειδίου τιτανίου που παρασκευάστηκε στις 50 hr.

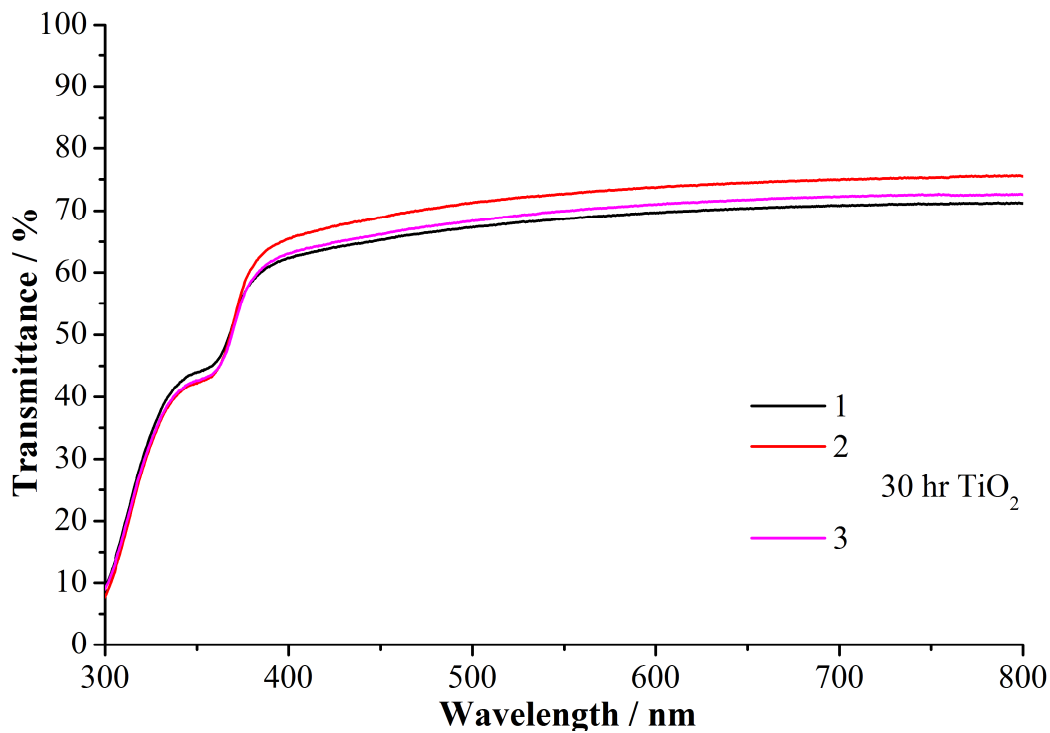
5.2 Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης καταγράφηκε σε μήκος κύματος εύρους 250 έως 800 nm.

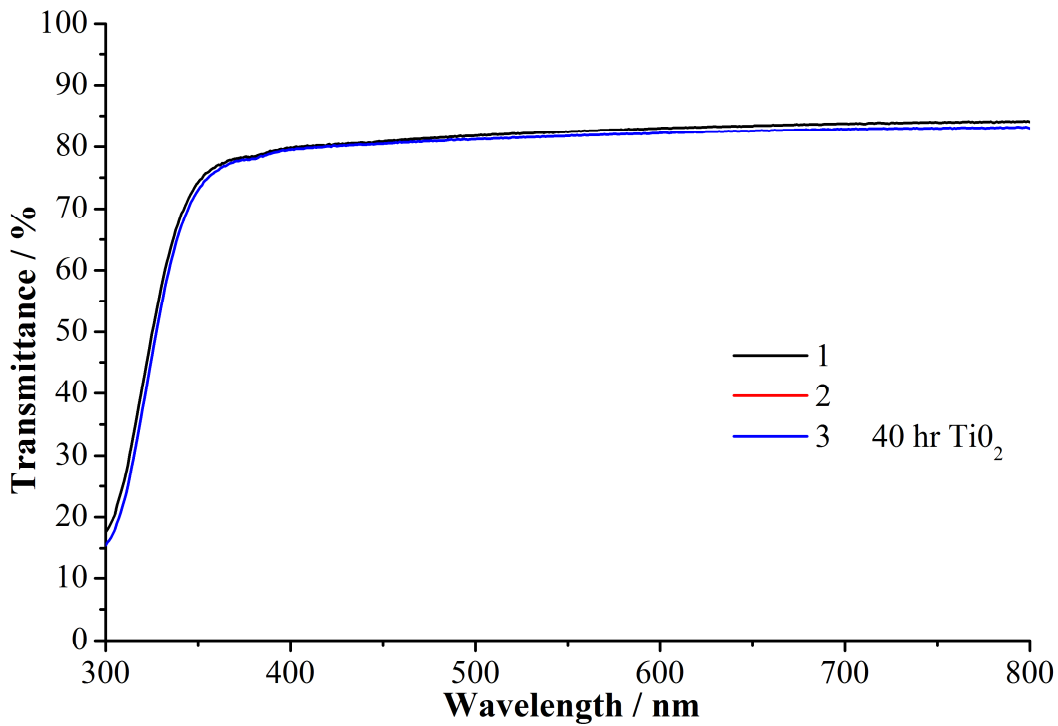
Για χρόνο εναπόθεσης 30 hr (δες διάγραμμα 5.5), η διαπερατότητα κυμαίνεται από 71 % (στο κάτω μέρος του δείγματος) έως και 74 % (στο κέντρο του δείγματος), ενώ για τις 50 hr εναπόθεσης (δες διάγραμμα 5.7) από 77 % (στο κάτω μέρος του δείγματος) έως και 80 % (στο πάνω μέρος του δείγματος) στα 700 nm μήκος κύματος. Επίσης, για το δείγμα των 70 hr (δες διάγραμμα 5.8), η διαπερατότητα του είναι από 78 % (στο πάνω μέρος του δείγματος) έως και 82 % (στο κάτω μέρος του δείγματος) για το ίδιο μήκος κύματος όπως παραπάνω. Τέλος, τα δείγματα των 20 (δες διάγραμμα 5.4) και 40 hr (δες διάγραμμα 5.6) έχουν την ίδια διαπερατότητα σε όλη την επιφάνεια του δείγματος.



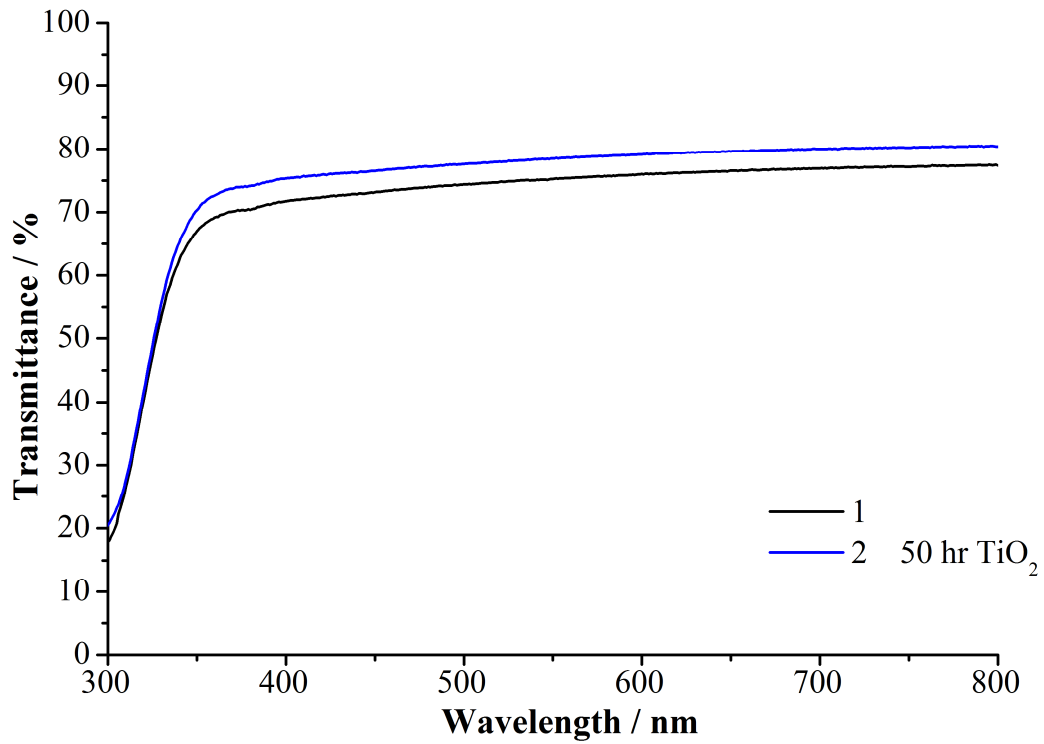
Διάγραμμα 5.4. Φάσματα διαπερατότητας σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα(1-πάνω μέρος,2-κέντρο,3-κάτω μέρος)TiO₂ παρασκευασμένο στις 20 hr.



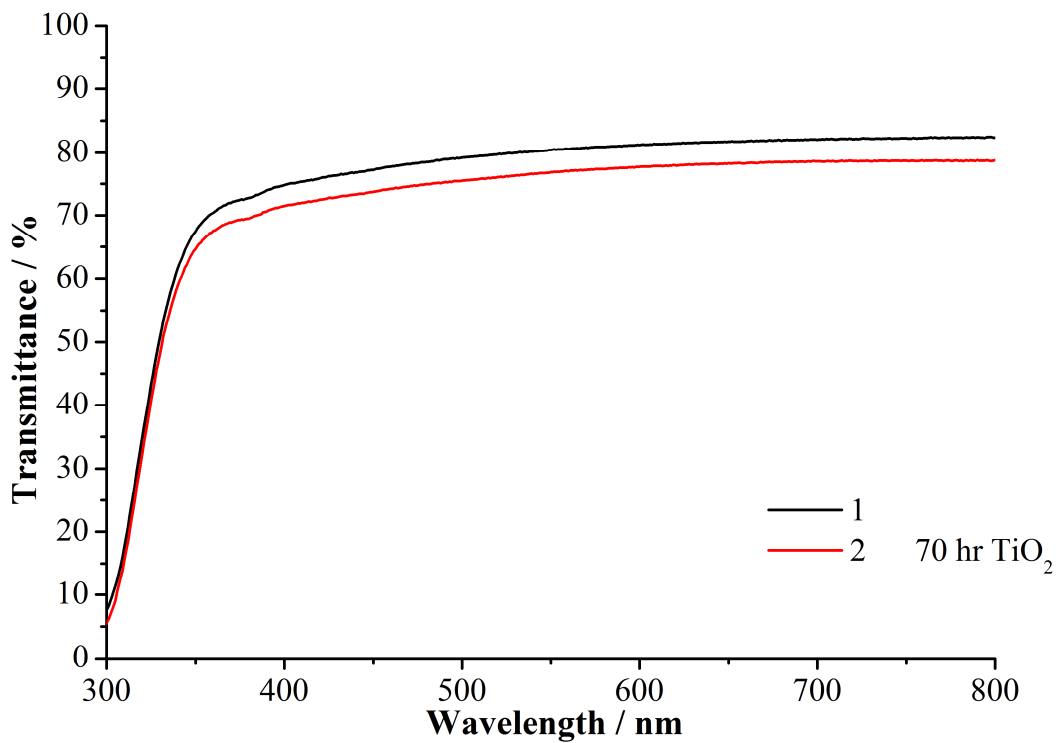
Διάγραμμα 5.5. Φάσματα διαπερατότητας σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα(1-πανω μερος, 2-κεντρο,3-δεξι ακρο)TiO₂ παρασκευασμένο στις 30 hr.



Διάγραμμα 5.6. Φάσματα διαπερατότητας σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα(1-πανω μερος,2-κεντρο,3-κατω μερος) TiO₂ παρασκευασμένο στις 40 hr.



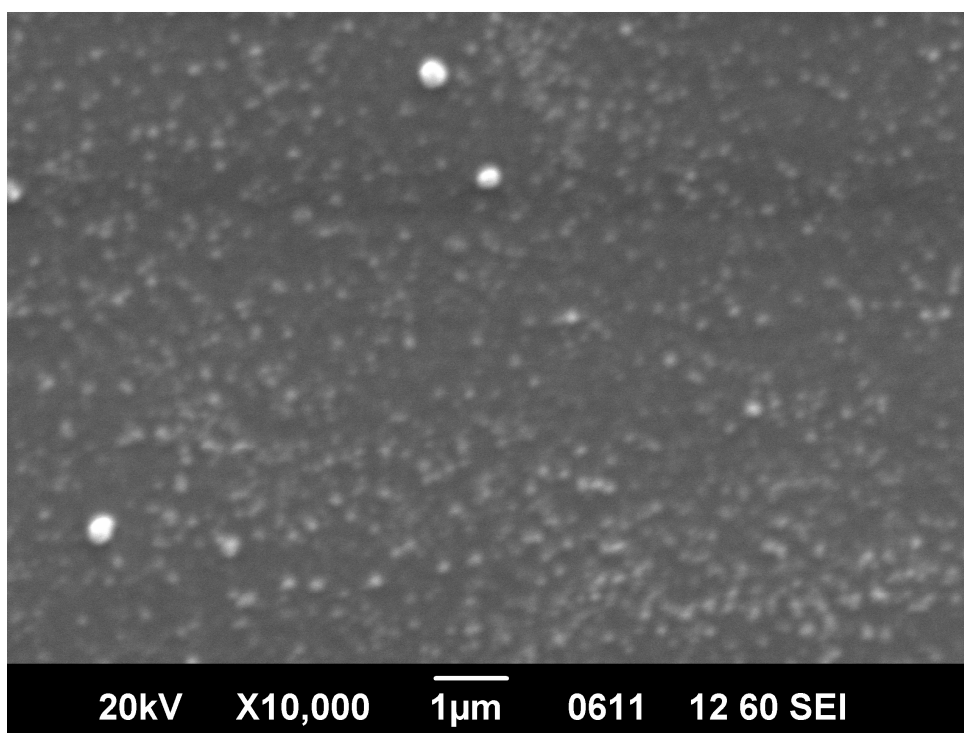
Διάγραμμα 5.7. Φάσματα διαπερατότητας για TiO₂ παρασκευασμένο στις 50 hr σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα.(1-πάνω μέρος,2-κατω μέρος)



Διάγραμμα 5.8. Φάσματα διαπερατότητας σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα(1-πάνω μέρος,2-κατω μέρος) TiO₂ παρασκευασμένο στις 70 hr.

5.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

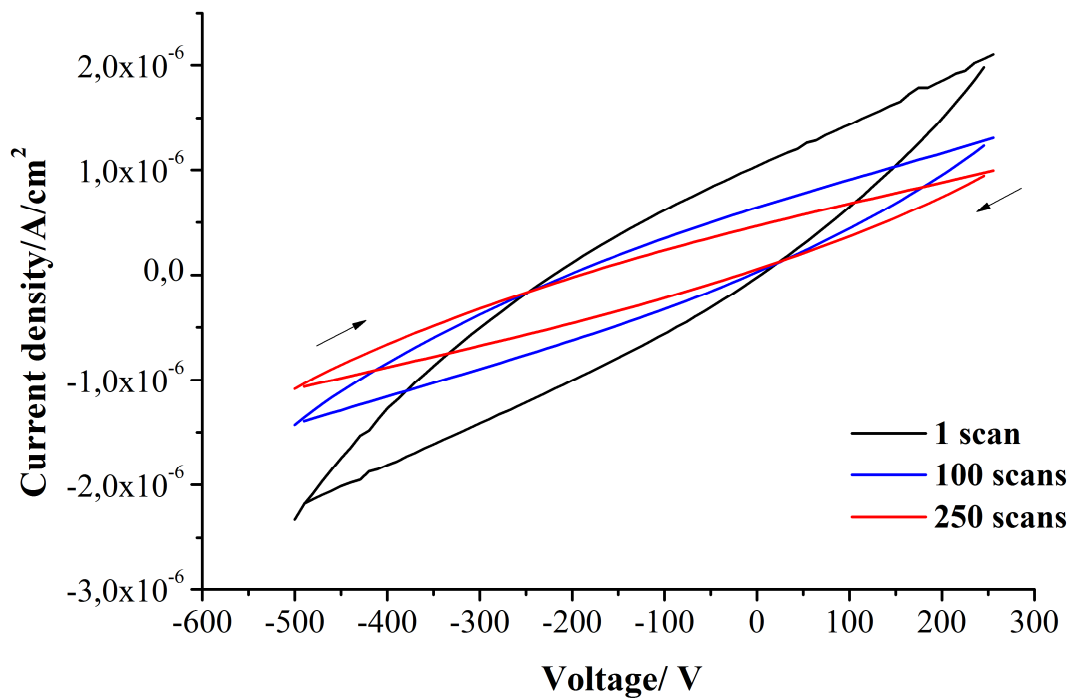
Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήθηκαν όλα τα δείγματα, τα οποία δεν παρουσίασαν σημαντικές αλλαγές στη μορφολογία τους με την πάροδο του χρόνου εναπόθεσης. Η παρακάτω εικόνα 5.1 παρουσιάζει το δείγμα των 50 hr και είναι αντιπροσωπευτική όλων των δειγμάτων.



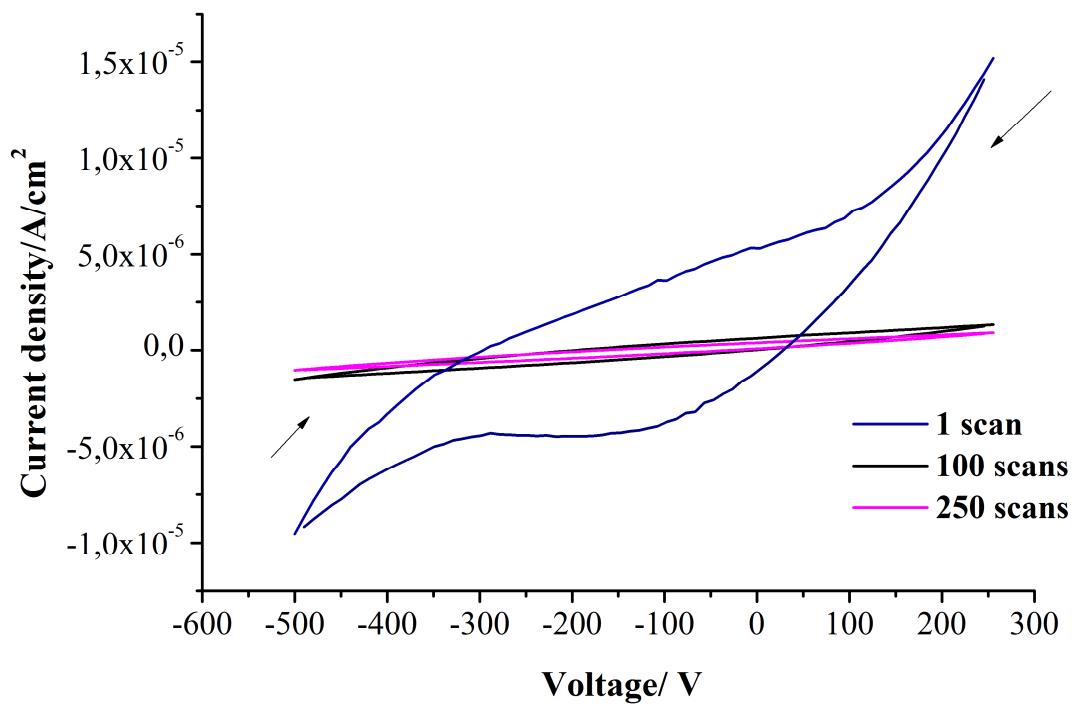
Εικόνα 5.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για το δείγμα TiO_2 που παρασκευάστηκε στις 50 hr.

5.4 Κυκλική βολταμετρία

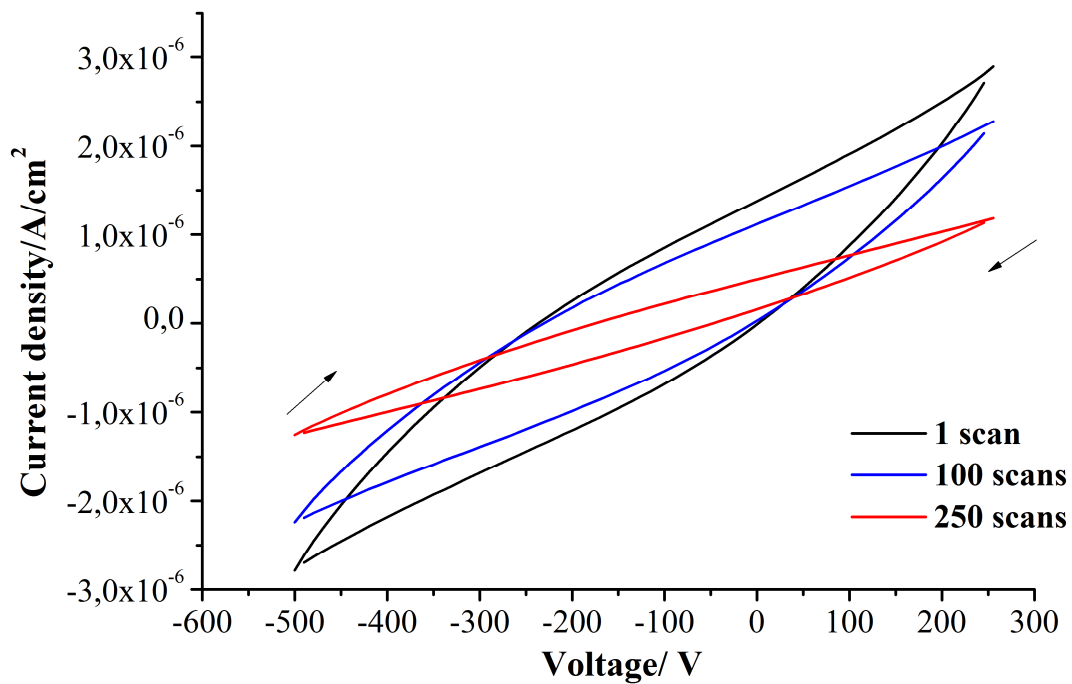
Στα παρακάτω διαγράμματα 5.9–5.12 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – τάσης για τα δείγματα παρασκευασμένα στις 20, 30, 40 και 70 hr. Γενικά παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται με την πάροδο των σαρώσεων με πιο έντονη συμπεριφορά για το δείγμα των 30 hr. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση υλικού από τον ηλεκτρολύτη.



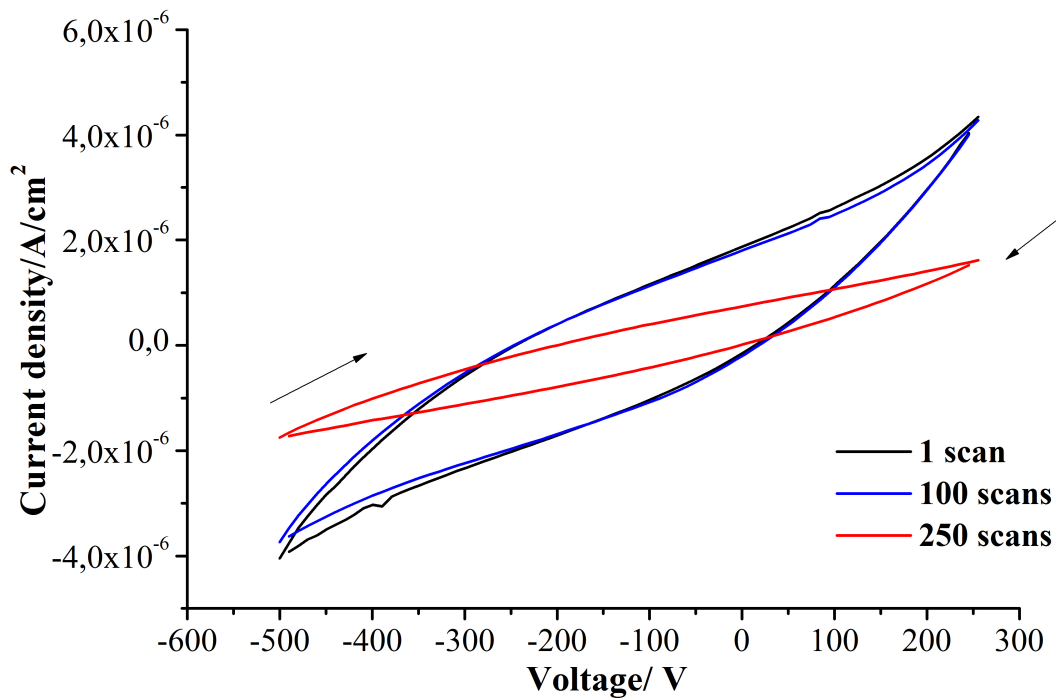
Διάγραμμα 5.9. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα TiO_2 των 20 hr.



Διάγραμμα 5.10. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα TiO_2 των 30 hr.



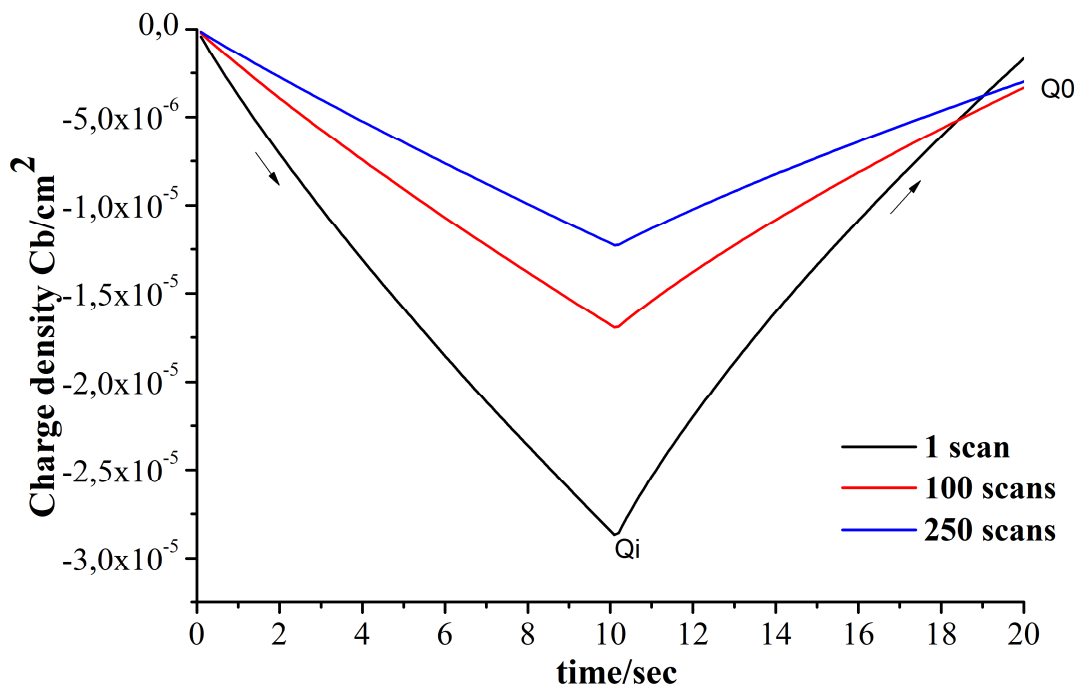
Διάγραμμα 5.11. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα TiO₂ των 40 hr.



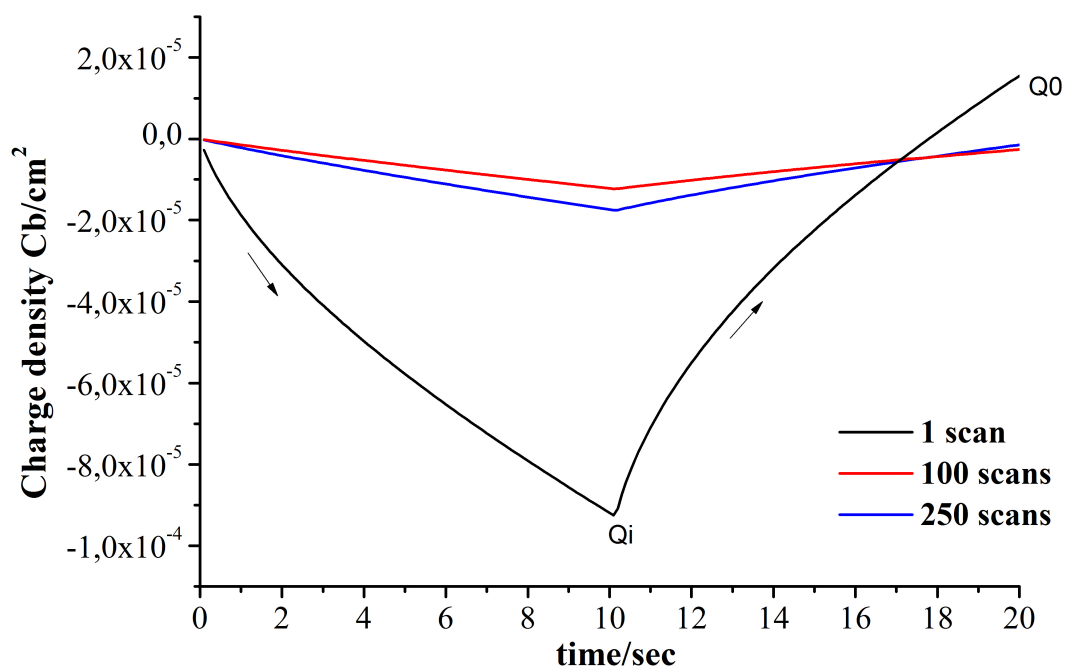
Διάγραμμα 5.12. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα TiO₂ των 70 hr.

5.5 Ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα

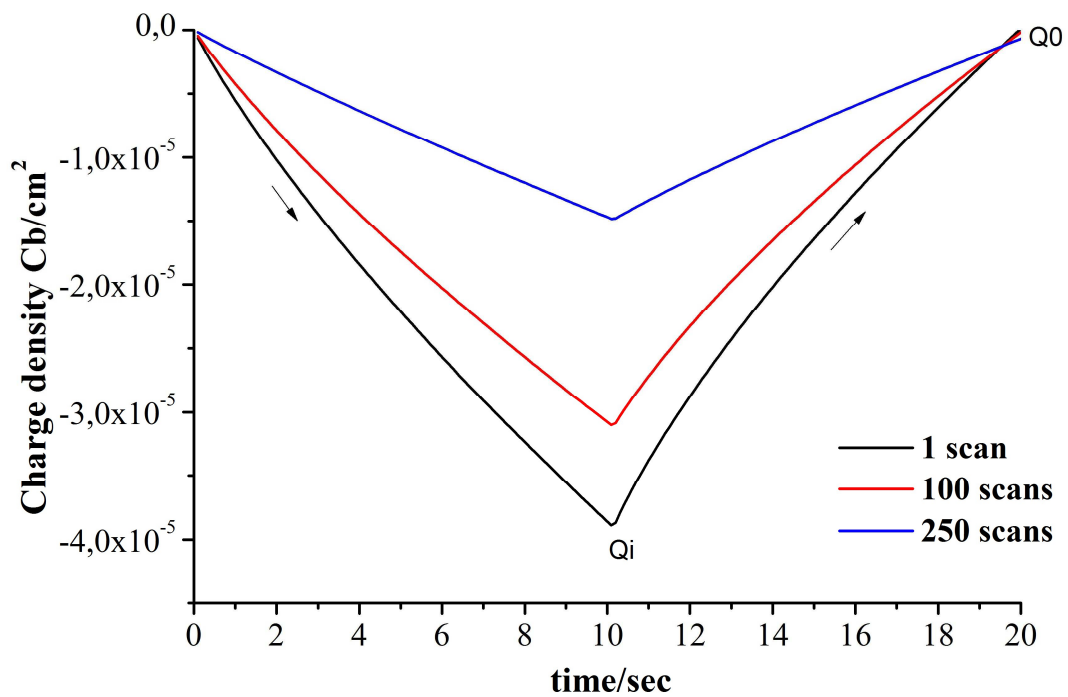
Η ηλεκτροχρωμική αντιστρεψιμότητα των δειγμάτων υπολογίστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως στην παραπάνω ενότητα με το οξείδιο ψευδαργύρου. Παρατηρείται από τα παρακάτω διαγράμματα 5.13-5.16 ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη με την πάροδο των σαρώσεων.



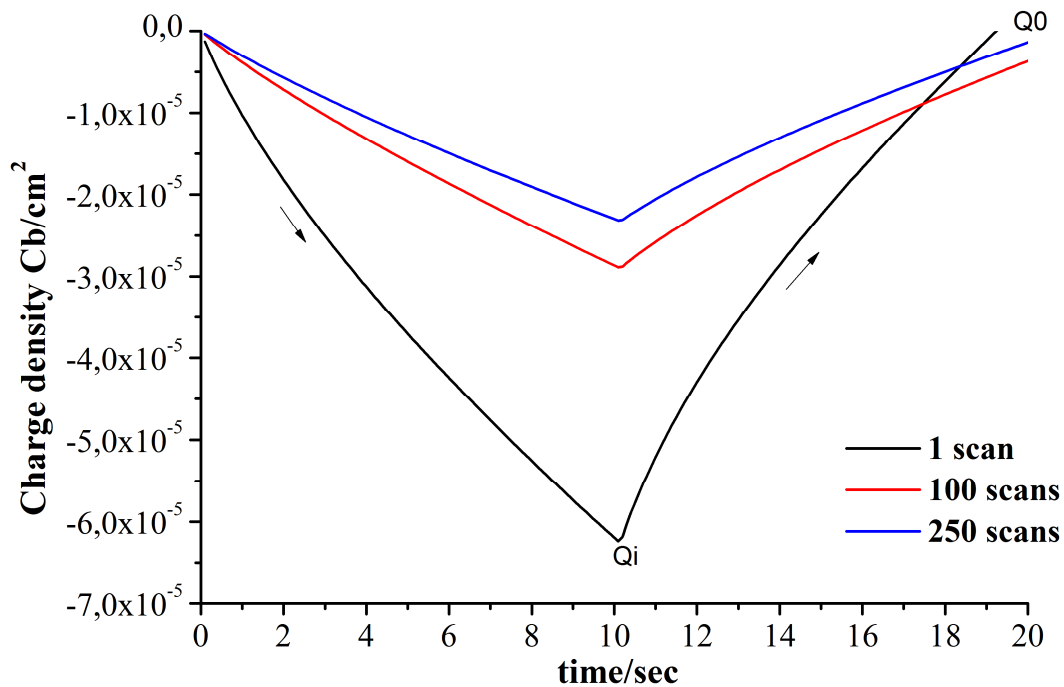
Διάγραμμα 5.13. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα TiO_2 των 20 hr.



Διάγραμμα 5.14. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα TiO_2 των 30 hr.



Διάγραμμα 5.15. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα TiO_2 των 40 hr.



Διάγραμμα 5.16. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα TiO_2 των 70 hr.

6. Συμπεράσματα

Οι εναποθέσεις οξειδίου ψευδαργύρου και διοξειδίου τιτανίου σε γυαλί μικροσκοπίου πραγματοποιήθηκαν με χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων σε σταθερή συγκέντρωση και θερμοκρασία διαλύματος για πέντε διαφορετικούς χρόνους. Οι δομικές, μορφολογικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετήθηκαν για εφαρμογές σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman έδειξαν ότι τα δείγματα διοξειδίου τιτανίου παρουσίασαν τη δομή ανατάσιου για χρόνους εναπόθεσης 20 έως και 40 hr, ενώ για 50 και 70 hr τη δομή ρουτιλίου. Σε αντίθεση με τα δείγματα οξειδίου ψευδαργύρου όπου δεν έδειξαν χαρακτηριστικές κορυφές.

Οι μετρήσεις διαπερατότητας για όλα τα δείγματα έδειξαν ότι έχουν μια σχετική ομοιομορφία σε όλη την επιφάνεια τους.

Από τις παρατηρήσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προκύπτει ότι τα σωματίδια είναι πιο ομοιόμορφα σε μέγεθος και πιο συμπαγή όσο μεγαλώνει ο χρόνος εναπόθεσης για τα δείγματα ZnO. Αντίθετα, όσον αφορά τα δείγματα TiO₂ δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στη μορφολογία των δειγμάτων με την πάροδο του χρόνου εναπόθεσης.

Τέλος, όλα τα δείγματα έδειξαν ηλεκτροχημική συμπεριφορά χωρίς όμως να είναι επαναλήψιμη και αντιστρέψιμη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση υλικού από τον ηλεκτρολύτη με την πάροδο των σαρώσεων.