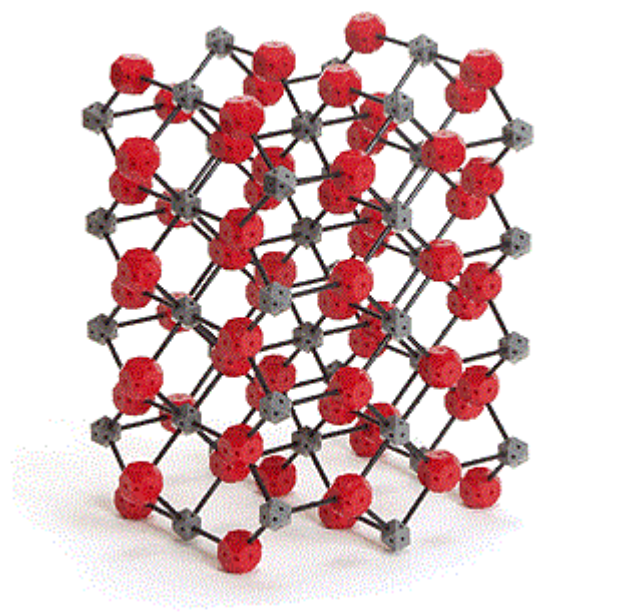




Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης
Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών
Τμήμα Μηχανολογίας



Τίτλος πτυχιακής:

Ανάπτυξη WO_3 υμενίων για έξυπνα παράθυρα

Όνοματεπώνυμο σπουδαστή: Φιλίππου Γεώργιος

A.M.: 4264

Εισηγητές: Βερνάρδου Δήμητρα και Σπανάκης Εμμανουήλ

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες καθηγητές της πτυχιακής εργασίας, την κ. Βερνάρδου Δήμητρα και τον κ. Σπανάκη Μανώλη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν δίνοντας μου τη δυνατότητα να εκπονήσω την πτυχιακή μου εργασία στον επιστημονικό τομέα που επιθυμούσα. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για τη διάθεση τους να με βοηθήσουν και να μου λύσουν οποιαδήποτε απορία είχα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την συμφοιτήτρια μου Νικηφοράκη Ευαγγελία για της χρήσιμες συζητήσεις και συμβουλές της.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 ^ο Εισαγωγή	Σελ. 1
1.1 Οξείδια	Σελ. 1
1.2 Βολφράμιο	Σελ. 2
1.3 Οξείδιο βολφραμίου	Σελ. 2
1.4 Ηλεκτροχρωμικές διατάξεις	Σελ. 3
1.5 Τρόποι παρασκευής WO ₃	Σελ. 4
1.6 Βιβλιογραφία	Σελ. 5
Κεφάλαιο 2 ^ο Πειραματική Διαδικασία	Σελ. 6
2.1 Εναπόθεση λεπτών υμενίων WO ₃ σε Corning γυαλί χρησιμοποιώντας την ίδια ποσότητα αντιδραστηρίου βολφραμίου για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH στους 95 °C	Σελ. 7
2.2 Εναπόθεση WO ₃ για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης διατηρώντας σταθερή την ποσότητα βολφραμίου και τη συγκέντρωση NaOH στους 95 °C	Σελ. 8
2.3 Εναπόθεση WO ₃ χρησιμοποιώντας KOH στους 95 °C για χρόνους εναπόθεσης 1 – 30 ώρες	Σελ. 8
2.4 Εναπόθεση WO ₃ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με τη σειρά 2 σε SnO ₂ εναποθετημένο σε γυαλί Pilkington	Σελ. 9
Κεφάλαιο 3 ^ο Τεχνικές χαρακτηρισμού	Σελ. 10
3.1 Φασματοσκοπία Raman	Σελ. 10
3.2 Ορατή φασματοσκοπία διαπερατότητας	Σελ. 11
3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	Σελ. 12
3.4 Κυκλική βολταμμετρία	Σελ. 13

3.5 Βιβλιογραφία	Σελ. 14
Κεφάλαιο 4 ^ο Εναπόθεση WO ₃ για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης στους 95 °C	
Σελ. 15	
4.1 Περίθλαση ακτίνων-X	Σελ. 15
4.2 Φασματοσκοπία Raman	Σελ. 16
4.3 Διαπερατότητα	Σελ. 17
4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	Σελ. 18
4.5 Κυκλική βολταμμετρία (cyclic voltametry)	Σελ. 19
4.6 Βιβλιογραφία	Σελ. 22
Κεφάλαιο 5 ^ο Εναπόθεση WO ₃ για διαφορετικές συγκεντρώσεις KOH στους 95°C	
	Σελ. 23
5.1 Φασματοσκοπία Raman	Σελ. 23
5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	Σελ. 24
5.3 Διαπερατότητα	Σελ. 25
5.4 Βιβλιογραφία	Σελ. 26
Κεφάλαιο 6 ^ο Εναπόθεση WO ₃ για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH σε γυαλιά Pilkington	
	Σελ. 27
6.1 Φασματοσκοπία Raman	Σελ. 27
6.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	Σελ. 27
6.3 Κυκλική βολταμμετρία	Σελ. 29
Κεφάλαιο 7 ^ο Συμπεράσματα	Σελ. 30

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Οξείδια

Οξείδια ονομάζονται οι ενώσεις των χημικών στοιχείων με το οξυγόνο. Προέρχονται από την οξείδωση των μεταλλικών στοιχείων με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

Τα οξείδια είναι είτε μοριακές ενώσεις (όταν το στοιχείο είναι αμέταλλο) είτε ιοντικές ενώσεις (όταν το στοιχείο είναι δραστικό μέταλλο), είτε μακρομοριακές ενώσεις (βρίσκονται δηλαδή με μορφή "γιγάντιου" μορίου) όπως π.χ. το οξείδιο με χημικό τύπο $[K_2O]_n$. Εκτός από το διφθοριούχο οξυγόνο με χημικό τύπο OF_2 , τα οξείδια έχουν ως ηλεκτραρνητικό τμήμα το O^{2-} και μπορούν να παρασταθούν μ' ένα γενικό τρόπο ως εξής:



όπου M = χημικό στοιχείο, x = αριθμός οξείδωσης του M και y = αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου. Παραδείγματα χημικών τύπων οξειδίων: Na_2O , CaO , CO_2 , SO_2 , N_2O_5 , N_2O_3 , KO_2 , Na_2O_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 κ.α.

Στη παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με το οξείδιο βολφραμίου (WO_3) για εφαρμογές σε «έξυπνα» παράθυρα και πιο συγκεκριμένα σε ηλεκτροχρωμικές επιστρώσεις.

1.2 Βολφράμιο

Το χημικό στοιχείο, βολφράμιο, είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 74 και ατομικό βάρος $183,85 \text{ g mol}^{-1}$. Έχει θερμοκρασία τήξης $3410 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ και θερμοκρασία βρασμού $5660 \text{ }^\circ\text{C}$. Το βολφράμιο είναι ένα σκληρό και βαρύ στοιχείο, το οποίο βρίσκεται σε πολλά μεταλλεύματα συμπεριλαμβανομένου του βολφραμίτη. Ξεχωρίζει για τις φυσικές του ιδιότητες, ιδιαίτερα για το γεγονός ότι έχει το υψηλότερο σημείο τήξεως από όλα τα καθαρά μέταλλα και το δεύτερο υψηλότερο από όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μετά τον άνθρακα.

Η καθαρή του μορφή χρησιμοποιείται κυρίως στις ηλεκτρικές εφαρμογές. Επίσης, πολλές από τις ενώσεις και τα κράματα του χρησιμοποιούνται στη κατασκευή πυρίμαχων υλικών και στολών πυροσβεστών, λειαντικών μέσων και εργαλείων κτλ.

1.3 Οξείδιο βολφραμίου

Το οξείδιο βολφραμίου βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής. Χρησιμοποιείται ως αισθητήρας αερίων, φωτοκαταλύτης, ηλεκτροχρωμική επίστρωση όπως επίσης ως χρωστική ουσία στην κεραμική και τα χρώματα, λόγω του πλουσίου χρώματος του.

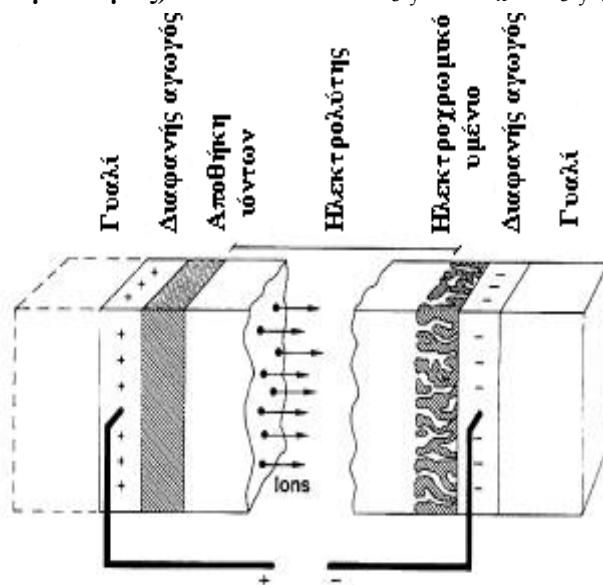
Την τελευταία δεκαετία, έχει τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών και της βιομηχανίας στην παραγωγή ηλεκτροχρωμικών επιστρώσεων για «έξυπνα» παράθυρα εξαιτίας της παγκόσμιας αναγκαιότητας που παρουσιάζεται για εξοικονόμηση ενέργειας.

1.4 Ηλεκτροχρωμικές διατάξεις

Το οξείδιο βολφραμίου είναι το υλικό που χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή ηλεκτροχρωμικών διατάξεων, δηλαδή διατάξεων με ηλεκτρικά ελεγχόμενη οπτική διαπερατότητα. Γενικά, οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις βρίσκουν εφαρμογές σε παράθυρα («έξυπνα» παράθυρα) κτιρίων και μέσων μεταφοράς, σε καθρέπτες αυτοκινήτου, σε γυαλιά μυωπίας και ήλιου κ.α.

Είναι διατάξεις που αποτελούνται από επάλληλες επιστρώσεις μεταξύ δυο διαφανών και ηλεκτρικά αγώγιμων επιφανειών. Η τυπική μορφή αυτών των διατάξεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, είναι γυαλί / αγώγιμη επίστρωση / ηλεκτροχρωμική επίστρωση / επίστρωση αγωγού ιόντων / επίστρωση αποθήκης ιόντων (ηλεκτροχρωμική επίστρωση) / αγώγιμη επίστρωση / γυαλί.

Με εφαρμογή συνεχούς τάσης στα άκρα της διάταξης εισάγονται στην ηλεκτροχρωμική επίστρωση ιόντα Li^+ από τον ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Η μεταβολή στην ηλεκτρονική πυκνότητα της ηλεκτροχρωμικής επίστρωσης είναι υπεύθυνη για τη μεταβολή των οπτικών της ιδιοτήτων. Η οπτική διαπερατότητα αυτών των διατάξεων μπορεί να μεταβάλλεται αντιστρεπτά ανάμεσα σε δυο ακραίες καταστάσεις: την πλήρως διαφανή και την πλήρως χρωματισμένη. Η παρακάτω αντίδραση περιγράφει αυτή τη διαδικασία για το οξείδιο του βολφραμίου.



Σχήμα 1. Ηλεκτροχρωμική διάταξη.

1.5 Τρόποι παρασκευής WO₃

Έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία ότι το WO₃ έχει κυρίως παρασκευαστεί με χημικούς τρόπους όπως χημική εναπόθεση μέσω ατμών (Chemical vapour deposition, CVD), σύστημα κολλοειδούς γέλης (Sol-gel) και με φυσικούς τρόπους όπως βομβαρδισμό επιφανειών με σωματίδια (Sputtering).

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία, θα παρασκευαστεί με χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων. Τα πλεονεκτήματα της έναντι των άλλων τεχνικών είναι ότι έχει χαμηλό κόστος, είναι φιλική προς το περιβάλλον και τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων μπορούν να μεταβληθούν ελέγχοντας τις συνθήκες εναπόθεσης όπως συγκέντρωση διαλύματος, χρόνο και θερμοκρασία εναπόθεσης.

1.6 Βιβλιογραφία

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_trioxide#Structure

[2] C.-C. Liao, F.-R. Chen, J.-J. Kai, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 91 (2007) 1282.

[3] C.G. Granqvist, A. Azens, J. Isidorsson, M. Kharrazi, L. Kullman, T. Lindström, G. A. Niklasson, C.-G. Ribbing, D. Rönnow, M. Strømme Mattsson, M. Veszelei, J. Non-Cryst. Solids 218 (1997) 273.

Κεφάλαιο 2^ο

Πειραματική Διαδικασία

Το κεφάλαιο 2 αφορά τη πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εναπόθεση των δειγμάτων και χωρίζεται σε τέσσερις ενότητες:

- 1) Εναπόθεση λεπτών υμενίων WO_3 σε Corning γυαλί χρησιμοποιώντας σταθερή ποσότητα αντιδραστηρίου βολφραμίου για διαφορετικές συγκεντρώσεις $NaOH$ στους $95\text{ }^\circ C$,
- 2) Εναπόθεση WO_3 για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης διατηρώντας σταθερή την ποσότητα βολφραμίου και τη συγκέντρωση $NaOH$ στους $95\text{ }^\circ C$,
- 3) Εναπόθεση WO_3 χρησιμοποιώντας KOH ως διαλύτη στους $95\text{ }^\circ C$ για χρόνους εναπόθεσης 1 – 30 ώρες,
- 4) Εναπόθεση WO_3 ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με τη σειρά 2 σε SnO_2 εναποθετημένο σε γυαλί Pilkington.

Στόχος μας ήταν η εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου βολφραμίου, WO_3 με επαναλήψιμες και ελεγχόμενες ιδιότητες χρησιμοποιώντας χημική εναπόθεση μέσω διαλυμάτων σε χαμηλή θερμοκρασία.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήσαμε σε όλες τις σειρές τοποθετήθηκαν σε μηχανήμα ultrasonic (Εικόνα 2) για καθαρισμό της επιφάνειας πάνω στην οποία θα γίνει η εναπόθεση του οξειδίου. Χρησιμοποιήθηκαν ποτήρια ζέσεως μέσα στα οποία τοποθετήθηκαν τα υποστρώματα, τα οποία στη συνέχεια καθαριστήκαν με ισοπροπανόλη και ακετόνη για 10 λεπτά σε κάθε περίπτωση, ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και ξηράθηκαν με αέριο N_2 .



Εικόνα 2. Μηχάνημα καθαρισμού υποστρωμάτων ultrasonic.

2.1 Εναπόθεση λεπτών υμενίων WO_3 σε Corning γυαλί χρησιμοποιώντας την ίδια ποσότητα αντιδραστηρίου βολφραμίου για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH στους 95 °C

Η σειρά αυτή περιλαμβάνει την εναπόθεση οξειδίου βολφραμίου μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση NaOH σε σταθερή θερμοκρασία, χρόνο και ποσότητα αντιδραστηρίου βολφραμίου (Πίνακας 2.1). Σε κάθε περίπτωση, τα αντιδραστήρια προστέθηκαν όλα μαζί και αναδεύτηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταγγίστηκε σε ένα μπουκάλι Pyrex στο πάτο του οποίου είχε τοποθετηθεί το υπόστρωμα και μεταφέρθηκε στο φούρνο στους 95 °C για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά το τέλος του χρόνου εναπόθεσης, το μπουκάλι απομακρύνθηκε από το φούρνο μέχρι να κρυώσει και το υπόστρωμα ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράθηκε στους 95 °C.

Πίνακας 2.1. Παράμετροι εναπόθεσης οξειδίου βολφραμίου.

Συγκέντρωση NaOH (M)	0.1-30
Ποσότητα οξειδίου βολφραμίου WO ₃ (gr)	0.025
Χρόνος εναπόθεσης (h)	20
Όγκος νερού H ₂ O (ml)	50
Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)	95

2.2 Εναπόθεση WO₃ για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης διατηρώντας σταθερή την ποσότητα βολφραμίου και τη συγκέντρωση NaOH στους 95 °C

Μετά την πρώτη πειραματική σειρά, φάνηκε ότι ικανοποιητική εναπόθεση WO₃ (πλήρης κάλυψη του υποστρώματος) πραγματοποιείται για συγκέντρωση 0.3 M, NaOH. Έτσι, προχωρήσαμε στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, η οποία περιλαμβάνει την εναπόθεση οξειδίου βολφραμίου μεταβάλλοντας το χρόνο εναπόθεσης και διατηρώντας σταθερή την ποσότητα βολφραμίου και τη συγκέντρωση NaOH.

2.3 Εναπόθεση WO₃ χρησιμοποιώντας KOH στους 95 °C για χρόνους εναπόθεσης 1–30 ώρες

Η συγκεκριμένη πειραματική σειρά (Πίνακας 2.2) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας KOH ως διαλύτη αντί για NaOH και διατηρώντας τις άλλες παραμέτρους εναπόθεσης σταθερούς (ενότητα 2.2). Στόχος της σειράς αυτής ήταν η μελέτη της επίδρασης του διαλύτη στα χαρακτηριστικά των οξειδίων.

Πίνακας 2.2. Παράμετροι εναπόθεσης οξειδίου βολφραμίου.

Συγκέντρωση KOH (M)	0.3
Ποσότητα οξειδίου βολφραμίου WO ₃ (gr)	0.025
Χρόνος εναπόθεσης (h)	1-30
Όγκος νερού H ₂ O (ml)	50
Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)	95

2.4 Εναπόθεση WO₃ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με τη σειρά 2 σε SnO₂ εναποθετημένο σε γυαλί Pilkington

Η συγκεκριμένη πειραματική σειρά (Πίνακας 2.3) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας SnO₂ εναποθετημένο σε γυαλί Pilkington αντί για γυαλί Corning διατηρώντας σταθερή την ποσότητα βολφραμίου και τη συγκέντρωση NaOH στους 95 °C. Στόχος της συγκεκριμένης πειραματικής σειράς ήταν η μελέτη της επίδρασης υποστρώματος στα χαρακτηριστικά των οξειδίων.

Πίνακας 2.3. Παράμετροι εναπόθεσης οξειδίου βολφραμίου.

Συγκέντρωση NaOH (M)	0.3
Ποσότητα οξειδίου βολφραμίου WO ₃ (gr)	0.025
Χρόνος εναπόθεσης (h)	10-30
Όγκος νερού H ₂ O (ml)	50
Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)	95

Κεφάλαιο 3^ο

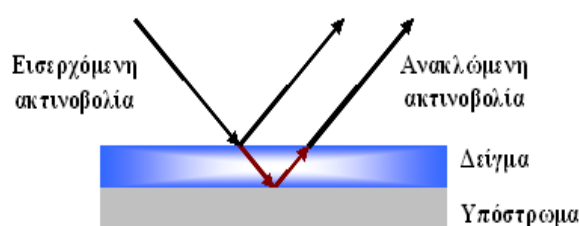
Τεχνικές χαρακτηρισμού

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι παρακάτω:

- 1) Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy).
- 2) Ορατή φασματοσκοπία διαπερατότητας (UV-Vis transmittance spectroscopy).
- 3) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM).
- 4) Κυκλική βολταμετρία (Cyclic voltammetry).

3.1 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διάφανη ουσία (Σχήμα 3.1. [1]). Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98 %) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοια με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), ωστόσο ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η διάχυση αυτή ονομάζεται Raman (παρατηρήθηκε από τον Raman το 1928).



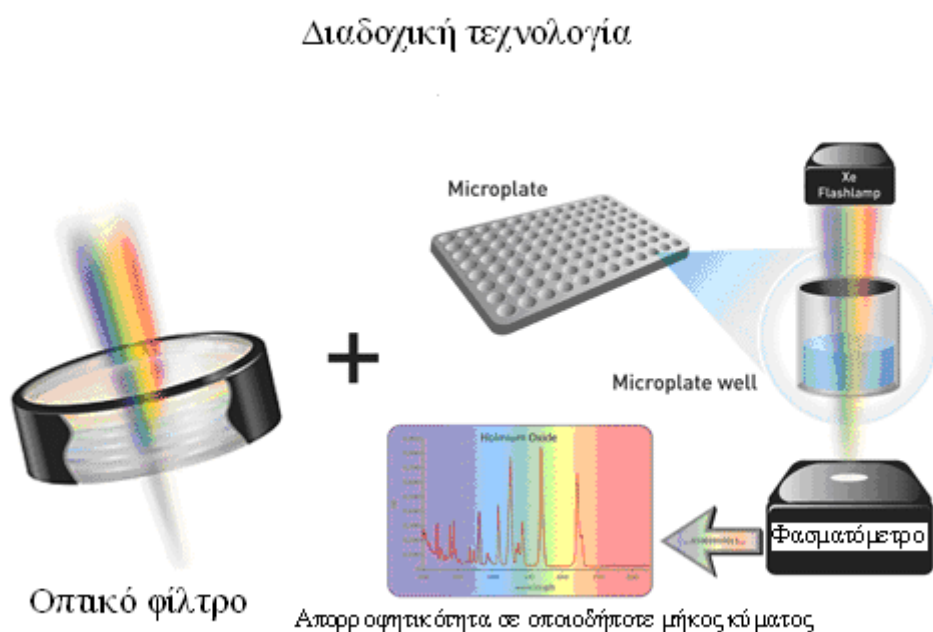
Σχήμα 3.1. Φασματοσκοπία Raman.

Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο Nicolet Almega XR με συνθήκες λειτουργίας: λέιζερ, 473 nm, ισχύ 100 % για χρόνο 3 s και κυματάρημο (wavenumber) 100 – 1000 cm^{-1} .

3.2 Ορατή φασματοσκοπία διαπερατότητας

Η φασματοσκοπία διαπερατότητας (Σχήμα 3.2.) αποτελείται από μια πηγή φωτός, οπτικά εξαρτήματα για την δημιουργία μιας δέσμης μονοχρωματικού φωτός και έναν ανιχνευτή για την μέτρηση της ποσότητας του φωτός που διαπερνά το δείγμα.

Η μέτρηση διαπερατότητας έγινε για μήκη κύματος, 200 – 700 nm σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας τα υποστρώματα (γυαλί Corning 7059 και SnO₂-προεναποθετημένο υπόστρωμα γυαλιού (Pilkington, Ηνωμένο Βασίλειο)) σαν πρότυπα δείγματα αναφοράς.

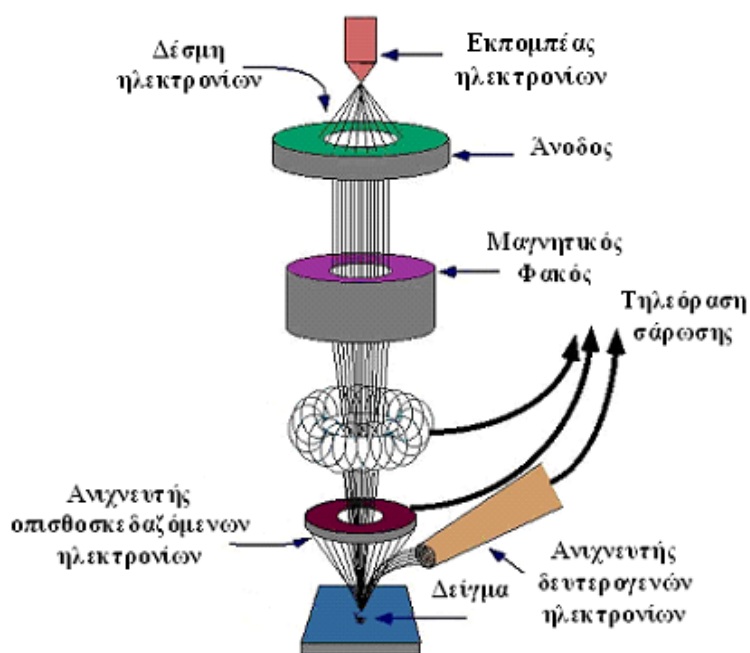


Σχήμα 3.2. Ορατή φασματοσκοπία διαπερατότητας.

3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 3.3. [2]) χρησιμοποιεί μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, καταλήγει να έχει διάμετρο 2 - 10 nm. Η λεπτή αυτή δέσμη κατευθύνεται με τη βοήθεια πηνίου οδήγησης, έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Εκπέμπονται επίσης ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας.

Τα προηγούμενα σήματα, αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής (ανεξάρτητης) καθοδικής δέσμης, η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση. Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυνόμενη απεικόνιση, στη φθορίζουσα οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου. Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος.



Σχήμα 3.3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

3.4 Κυκλική βολταμμετρία

Είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την απόκτηση ποιοτικών πληροφοριών σχετικά με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η σπουδαιότητα της κυκλικής βολταμμετρίας έγκειται στην ικανότητά της να παρέχει γρήγορα σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμοδυναμική της οξειδοαναγωγής διαδικασιών και την κινητική της μεταφοράς αντιδράσεων. Η κυκλική βολταμμετρία είναι συχνά το πρώτο πείραμα που εκτελείται σε μια ηλεκτροαναλυτική μελέτη. Ειδικότερα, προσφέρει μια ταχεία θέση της δυνατότητας οξειδοαναγωγής των ηλεκτροενεργών θέσεων.

3.5 Βιβλιογραφία

[1] <http://research.memphis.edu/msr/spectrofac.shtml>

[2] <http://www.purdue.edu>

Κεφάλαιο 4^ο

Εναπόθεση WO_3 για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης στους $95\text{ }^\circ\text{C}$

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η σειρά παρασκευής δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου αλλάζοντας το χρόνο εναπόθεσης στους $95\text{ }^\circ\text{C}$ καθώς επίσης και η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων αυτών στις δομικές, μορφολογικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες τους. Η συγκέντρωση του διαλυτή (NaOH) επιλέχθηκε να είναι 0.3 M , διότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις δεν ήταν εφικτή η προσρόφηση του υλικού αλλά η παρουσία “cracks”, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις δεν μπορούσε να πραγματοποιηθεί πλήρης κάλυψη του υλικού.

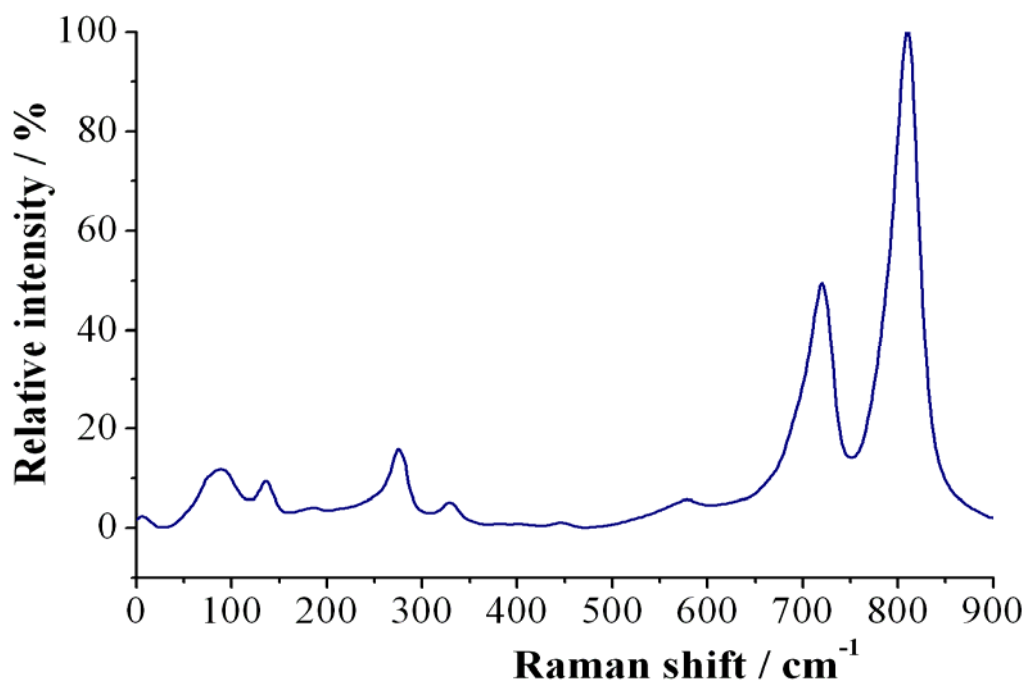
Κάθε τεχνική χαρακτηρισμού, πραγματοποιήθηκε σε τουλάχιστον τρία διαφορετικά δείγματα, παρασκευασμένα με τις ίδιες συνθήκες για την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

4.1 Περίθλαση ακτίνων-X

Η περίθλαση ακτίνων-X πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα για την μελέτη της κρυσταλλικότητας τους. Τα φάσματα δεν έδειξαν χαρακτηριστική κορυφή οξειδίου βολφραμίου. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται είτε στο λεπτό πάχος των υμενίων είτε στην παρουσία άμορφου υλικού, αφού η θερμοκρασία εναπόθεσης είναι αρκετά χαμηλή ($95\text{ }^\circ\text{C}$).

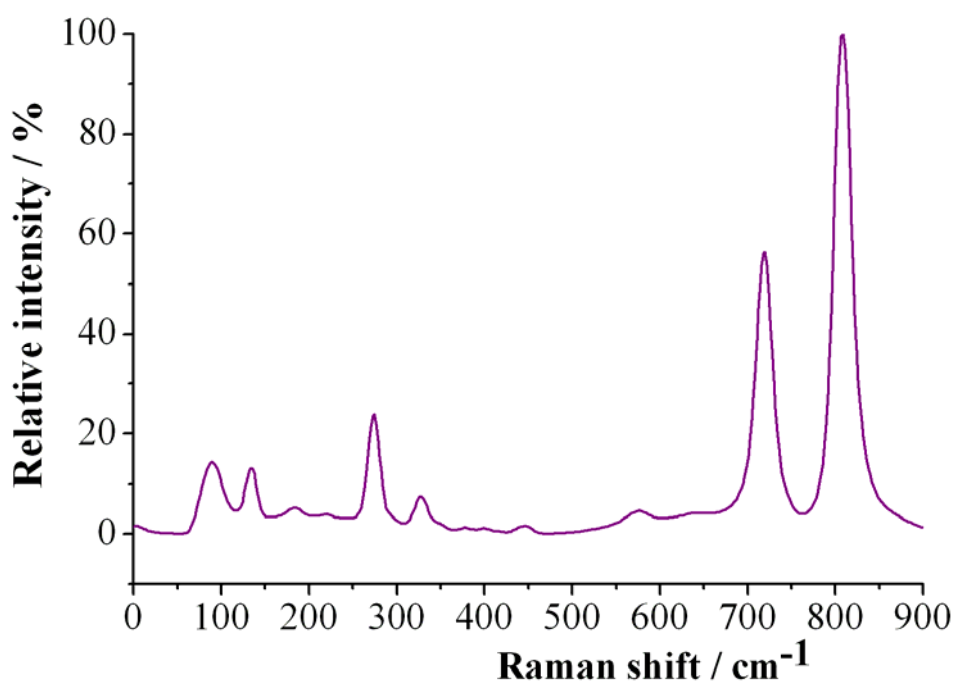
4.2 Φασματοσκοπία Raman

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4.1) παρουσιάζεται το φάσμα Raman δειγμάτων για χρόνο εναπόθεσης 2 ώρες στο οποίο εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίου βολφραμίου στα 88.17 cm⁻¹, 135.35 cm⁻¹, 274.94 cm⁻¹, 328.95 cm⁻¹, 718.76 cm⁻¹, 809.54 cm⁻¹. Όλες οι κορυφές αντιστοιχούν σε μονοκλινικό WO₃ [1].



Διάγραμμα 4.1. Φάσμα Raman δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένων στους 95 °C για χρόνο 2 ώρες.

Επίσης, το διάγραμμα 4.2 παρουσιάζει ένα φάσμα Raman δειγμάτων για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες στο οποίο εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίου βολφραμίου στα 89.02 cm⁻¹, 134.02 cm⁻¹, 273.58 cm⁻¹, 326.41 cm⁻¹, 718.69 cm⁻¹, 808.04 cm⁻¹. Και σε αυτή την περίπτωση όλες οι κορυφές αντιστοιχούν σε μονοκλινικό WO₃ [1].



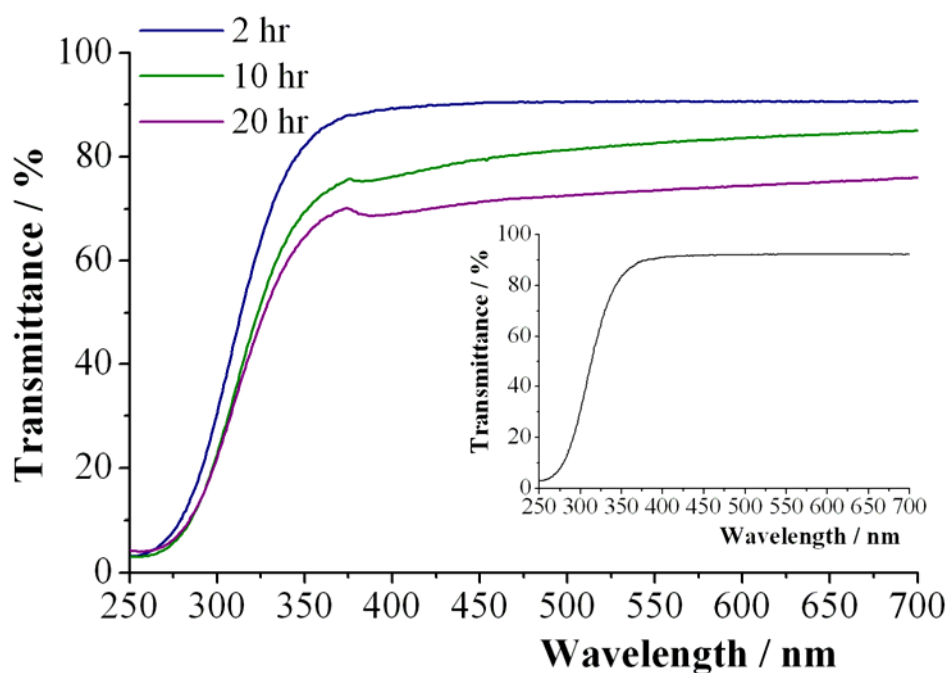
Διάγραμμα 4.2. Φάσμα Raman δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένων στους 95 °C για χρόνο 20 ώρες.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω προκύπτει ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης, οι κορυφές είναι πιο οξείες και μεγαλύτερης έντασης. Αυτό μάλλον οφείλεται στο αρχικό στάδιο της εναπόθεσης για χρόνους, < 5 ώρες.

4.3 Διαπερατότητα

Σε περιοχή που υπήρχε εναπόθεση υλικού καταγράφηκε η διαπερατότητα των δειγμάτων σε μήκος κύματος εύρους 250 έως 700 nm. Η μη ομοιόμορφη κάλυψη του υποστρώματος μπορεί να οφείλεται είτε στον τρόπο ξεπλύματος των δειγμάτων είτε στην τοποθέτηση του υποστρώματος μέσα στο μπουκάλι για την εναπόθεση.

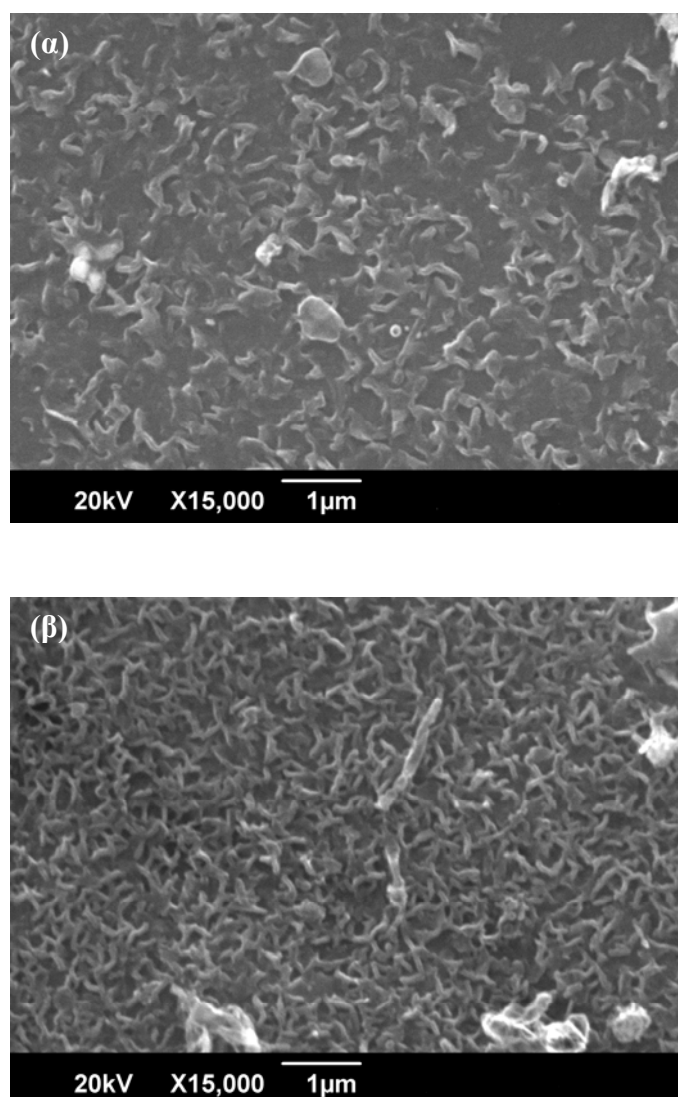
Φάσματα διαπερατότητας για τα δείγματα παρασκευασμένα σε 2, 10, 20 ώρες και του υποστρώματος ως αναφορά, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.3. Παρατηρείται ότι το δείγμα των 2 ωρών έχει την μεγαλύτερη διαπερατότητα πλησιάζοντας εκείνη του υποστρώματος. Αυτό ίσως να οφείλεται στο ότι βρίσκεται στο αρχικό στάδιο της εναπόθεσης.



Διάγραμμα 4.3. Φάσματα διαπερατότητας δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένα για 2, 10 και 20 ώρες στους $95\text{ }^\circ\text{C}$ χρησιμοποιώντας καυστικό νάτριο ως διαλύτη. Φάσμα διαπερατότητας υποστρώματος γυαλιού Corning στο ένθετο.

4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα. Οι ακόλουθες εικόνες έδειξαν ότι για χρόνο εναπόθεσης, 2 ώρες (εικόνα 4.1 (α)) τα δείγματα αποτελούνται από δομές μικρότερων διαστάσεων σε σχέση με των 20 ωρών (εικόνα 4.1 (β)). Επίσης, παρατηρείται ομοιόμορφη και πλήρης κάλυψη του υποστρώματος για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης.

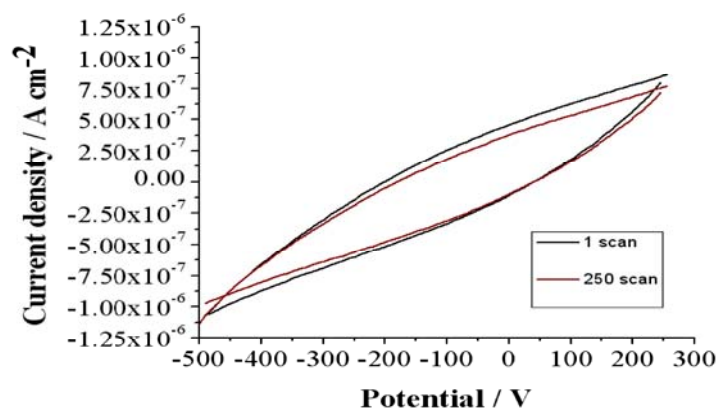


Εικόνα 4.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για τα δείγματα WO_3 των 2 (α) και των 20 ωρών (β) σε θερμοκρασία, $95\text{ }^\circ\text{C}$.

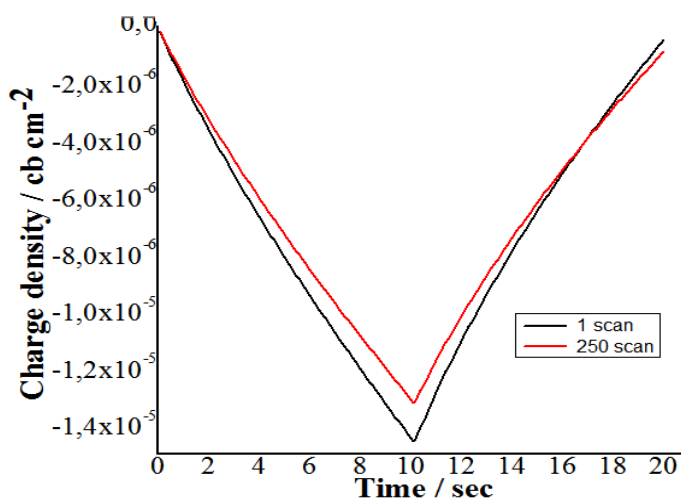
4.5 Κυκλική βολταμμετρία (cyclic voltammetry)

Μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα για 1 και 250 σαρώσεις για την μελέτη της επαναληψιμότητας και της αντιστρεψιμότητας τους (Διαγράμματα 4.4, 4.5, 4.6 και 4.7). Ωστόσο, μόνο τα δείγματα οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένα για 20 και 30 ώρες ήταν μετρήσιμα καθώς στα υπόλοιπα δείγματα, η επίστρωση του οξειδίου απομακρύνονταν με την εμφύσηση τους μέσα στον ηλεκτρολύτη.

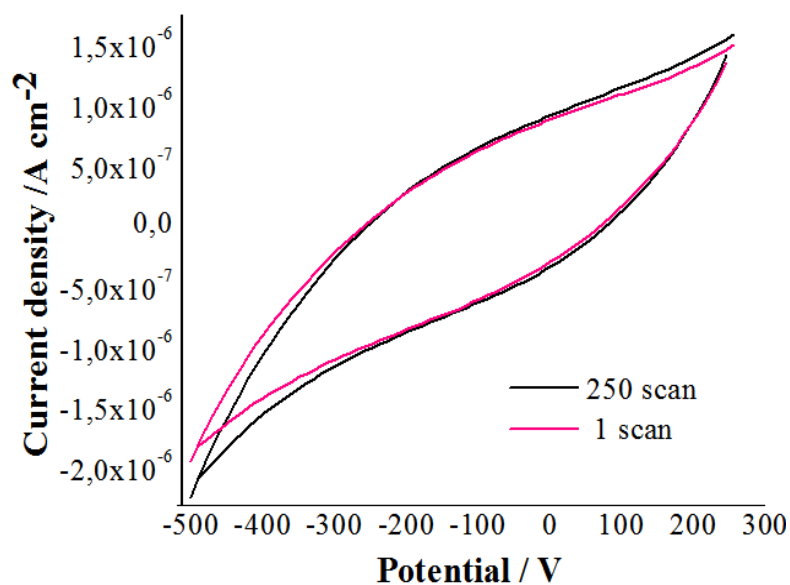
Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν για χρόνο > 20 ώρες παρουσίασαν ικανοποιητική επαναληψιμότητα και αντιστρεψιμότητα με την πάροδο των σαρώσεων. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στην καλή προσρόφηση των οξειδίων πάνω στα υποστρώματα γυαλιού.



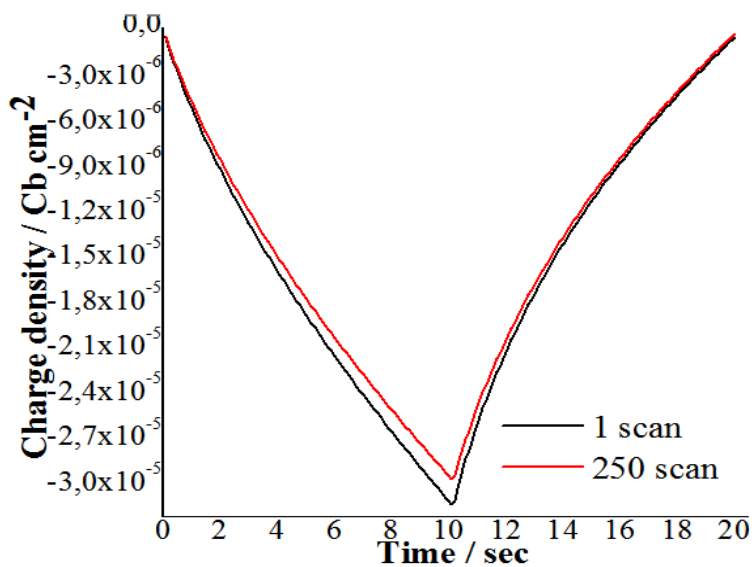
Διάγραμμα 4.4. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για 20 ώρες μετά από 1 και 250 σαρώσεις.



Διάγραμμα 4.5. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για 20 ώρες μετά από 1 και 250 σαρώσεις.



Διάγραμμα 4.6. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για 30 ώρες μετά από 1 και 250 σαρώσεις.



Διάγραμμα 4.7. Καμπύλες φορτίου – χρόνου για το δείγμα οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για 30 ώρες μετά από 1 και 250 σαρώσεις.

4.6 Βιβλιογραφία

- [1] E. Salje, Acta Crystallogr. Sect. A 31 (1975) 360.

Κεφάλαιο 5^ο

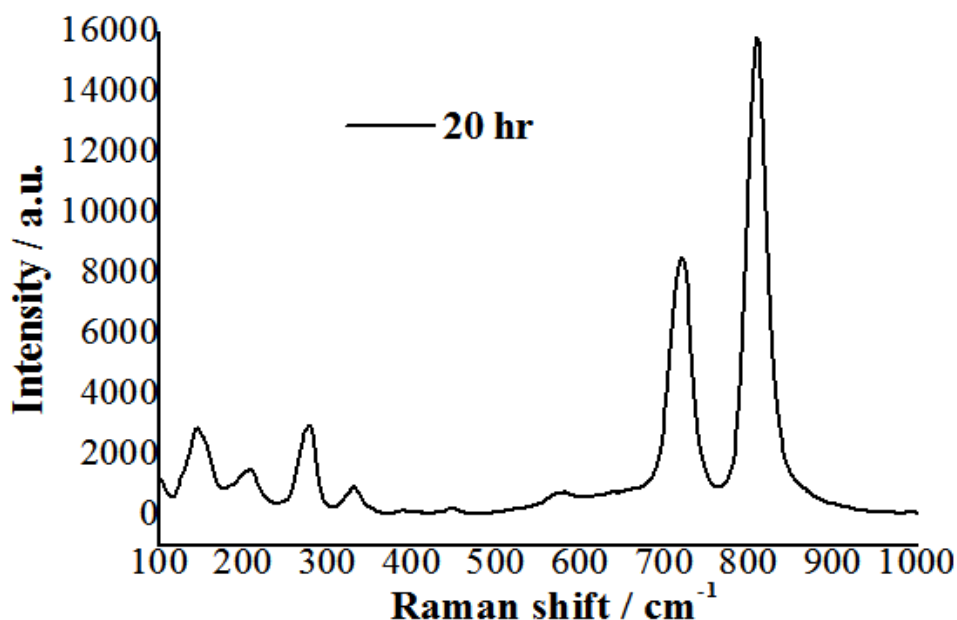
Εναπόθεση WO₃ για διαφορετικές συγκεντρώσεις KOH στους 95 °C

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε την επίδραση του καυστικού καλίου στα χαρακτηριστικά των δειγμάτων μας.

Το καυστικό κάλιο [1] είναι μια ανόργανη ένωση, η οποία είναι άχρωμη με ισχυρή βάση. Η διάλυση της στο νερό προκαλεί εξώθερμη αντίδραση με αποτέλεσμα να εκλύει σημαντική θερμότητα.

5.1 Φασματοσκοπία Raman

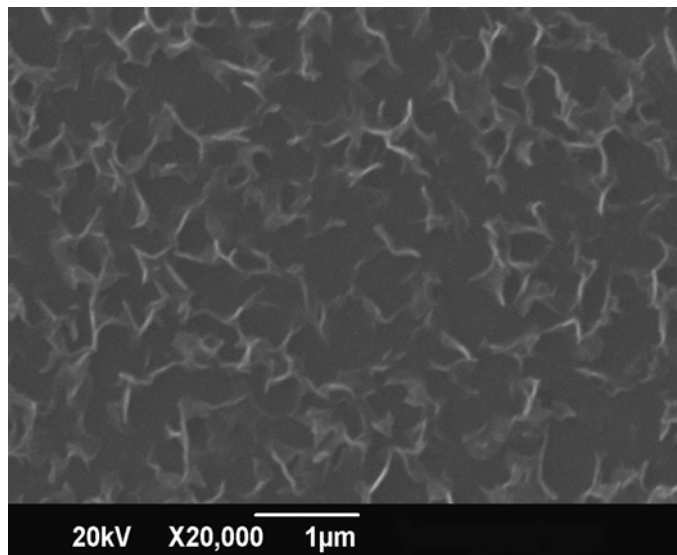
Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζεται το φάσμα Raman οξειδίου βολφραμίου με ποσότητα βολφραμίου 0.0255 gr και χρόνο 20 ώρες, το οποίο έχει χαρακτηριστικές κορυφές στα 145.46 cm⁻¹, 277.91 cm⁻¹, 719.98 cm⁻¹, 808.64 cm⁻¹. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε μονοκλινικό WO₃ [2].



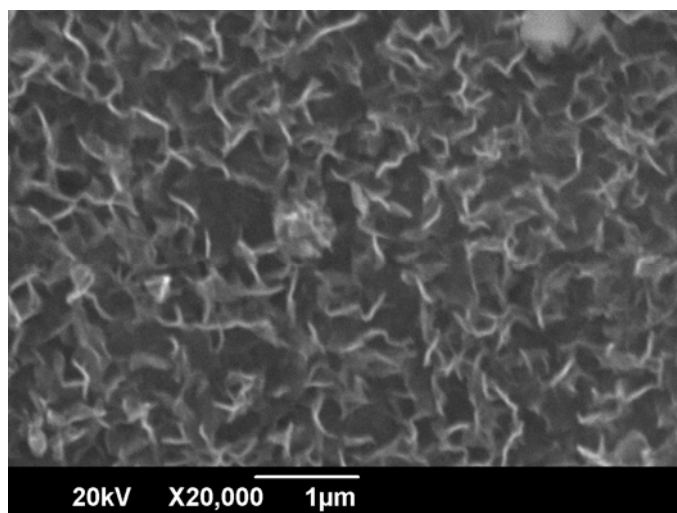
Διάγραμμα 5.1. Φάσμα Raman WO₃ παρασκευασμένο με καυστικό κάλιο για 20 ώρες.

5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα. Οι εικόνες 5.1 και 5.2 έδειξαν ότι η κάλυψη του υποστρώματος αυξάνεται για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης.



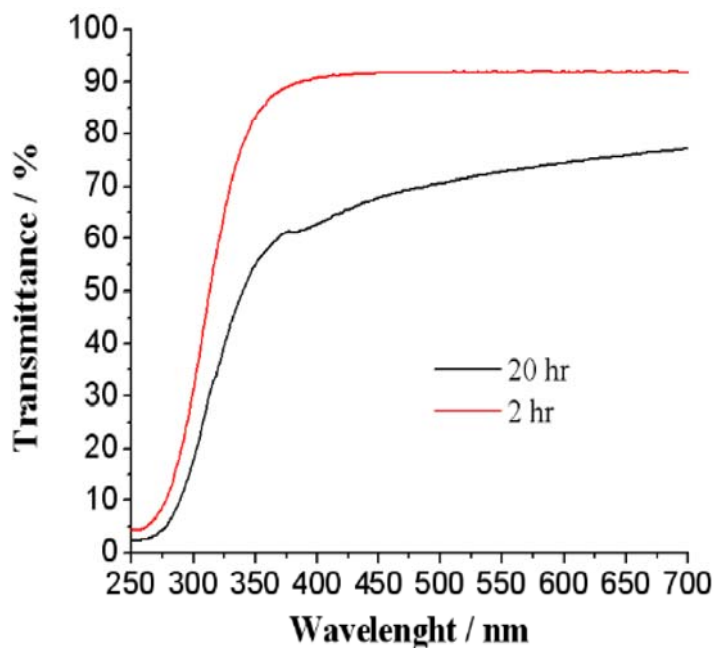
Εικόνα 5.1. Οξείδιο βολφραμίου παρασκευασμένο με καυστικό κάλιο για 2 ώρες.



Εικόνα 5.2. Οξείδιο βολφραμίου παρασκευασμένο με καυστικό κάλιο για 20 ώρες.

5.3 Διαπερατότητα

Μετρήσεις διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα για μήκος κύματος 250 έως 700 nm. Παρατηρείται ότι η διαπερατότητα των δειγμάτων είναι μικρότερη για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης εξαιτίας της μεγαλύτερης κάλυψης του υλικού κάτω από αυτές τις συνθήκες (Διάγραμμα 5.2).



Διάγραμμα 5.2. Φάσματα διαπερατότητας δειγμάτων οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένα για 2 και 20 ώρες στους $95\text{ }^\circ C$ χρησιμοποιώντας καυστικό κάλιο ως διαλύτη.

Δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας καθώς σε όλα τα δείγματα, το υλικό απομακρύνονταν με την εμβάπτιση του δείγματος μέσα στον ηλεκτρολύτη.

5.4 Βιβλιογραφία

[1] http://el.wikipedia.org/wiki/Υδροξείδιο_του_καλίου

[2] E. Salje, Acta Crystallogr. Sect. A 31 (1975) 360.

Κεφάλαιο 6^ο

Εναπόθεση WO_3 για διαφορετικές συγκεντρώσεις $NaOH$ σε γυαλιά Pilkington

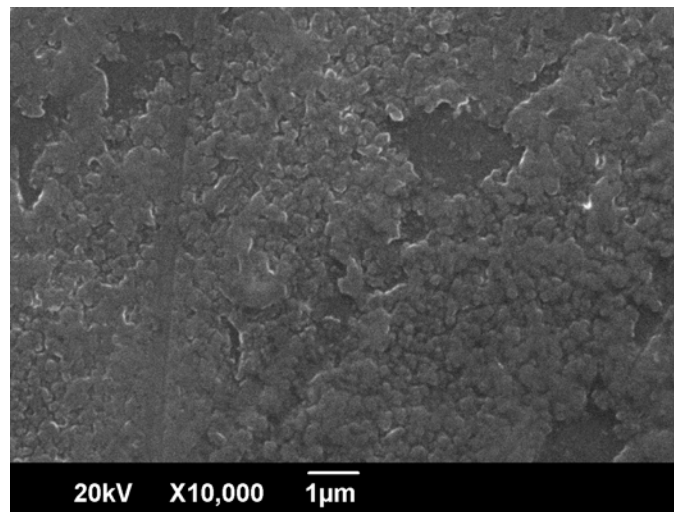
Σ' αυτή την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν γυαλιά Pilkington με επικάλυψη διοξειδίου κασσιτέρου ως υποστρώματα για την εναπόθεση του υλικού. Ο χρόνος εναπόθεσης των δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι 10, 20 και 30 ώρες.

6.1 Φασματοσκοπία Raman

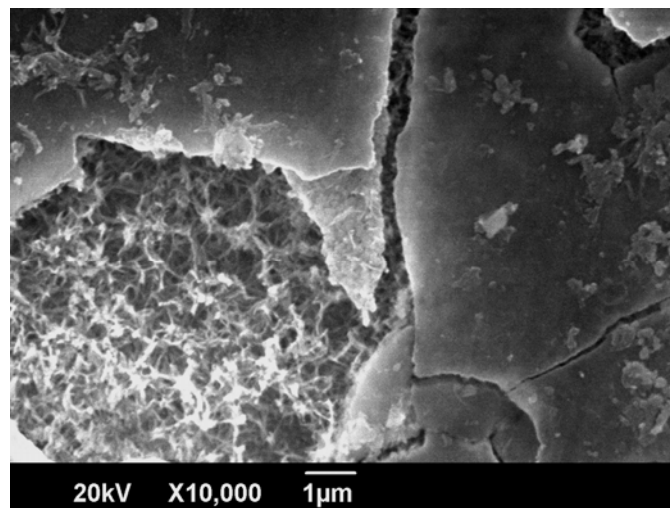
Στη φασματοσκοπία Raman δεν μπορέσαμε να πάρουμε φάσματα εξαιτίας της κακής προσρόφησης των δειγμάτων και συνεπώς του πολύ λεπτού τους πάχους.

6.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα (Εικόνες 6.1 και 6.2), τα οποία παρουσιάζουν ρωγμές και η επικάλυψη τους δεν είναι ομοιόμορφη.



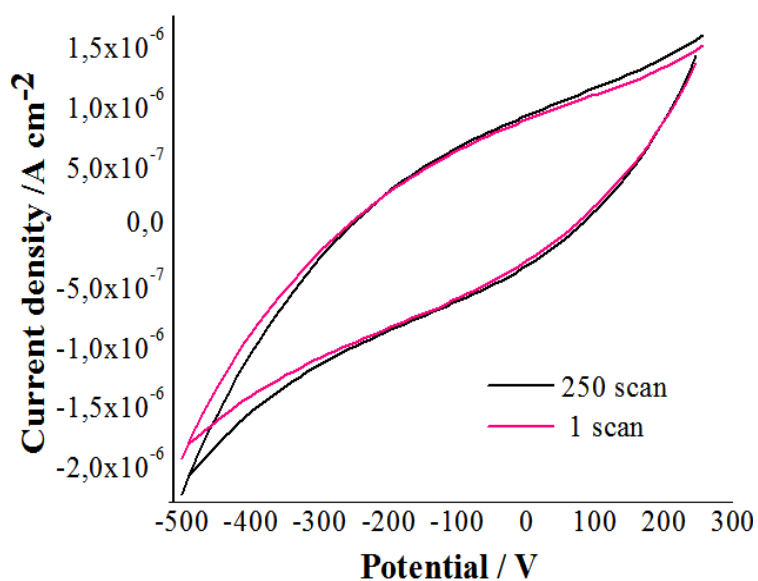
Εικόνα 6.1. Δείγμα οξειδίου βολφραμίου για χρόνο εναπόθεσης 20 ώρες πάνω σε γυαλί Pilkington.



Εικόνα 6.2. Δείγμα οξειδίου βολφραμίου για χρόνο εναπόθεσης 30 ώρες πάνω σε γυαλί Pilkington.

6.3 Κυκλική βολταμετρία

Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα. Μόνο στο δείγμα που παρασκευάστηκε για 30 ώρες (Διάγραμμα 6.1) μπορέσαμε να πάρουμε καμπύλες ρεύματος - τάσης καθώς στα άλλα δείγματα, το οξείδιο απομακρύνονταν με την εμφάνισή τους στον ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 6.1. Καμπύλες ρεύματος – τάσης για το δείγμα οξειδίου βολφραμίου παρασκευασμένο για 30 ώρες μετά από 1 και 250 σαρώσεις.

Κεφάλαιο 7^ο

Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις οξειδίου βολφραμίου με χημική εναπόθεση μέσω ατμών μεταβάλλοντας παραμέτρους εναπόθεσης όπως χρόνο, συγκέντρωση διαλύτη και διαλύτη.

Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλώνει ο χρόνος εναπόθεσης περισσότερο υλικό εναποτίθεται, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται η διαπερατότητα των δειγμάτων όσον αφορά τα οπτικά χαρακτηριστικά τους και να παρουσιάζονται φάσματα Raman με μεγαλύτερης έντασης και πιο οξείες κορυφές όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά τους. Διαπιστώθηκε ότι στην κυκλική βολταμμετρία ευνοούνται οι μεγάλοι χρόνοι εναπόθεσης καθώς το υλικό έχει προσροφηθεί καλύτερα πάνω στο υπόστρωμα και δεν απομακρύνεται κατά την διάρκεια των μετρήσεων κυκλικής βολταμμετρίας.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν όσον αφορά τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας καυστικό κάλιο ως διαλύτη.

Τέλος, όσον αφορά τα δείγματα που παρασκευάστηκαν πάνω σε γυαλί Pilkington έχουν καλύτερη προσρόφηση εκείνα για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης, ωστόσο η επιφάνεια τους είναι μη ομοιόμορφη και γεμάτη ρωγμές.