



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ  
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ZnO ΣΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ  
ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Α. ΓΕΩΡΓΙΑ**

Διπλωματούχος Αρχιτέκτων Μηχανικός  
Πανεπιστημίου Πατρών

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

Λ. Ζουμπουλάκης,  
Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2016**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ  
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ZnO ΣΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ  
ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Α. ΓΕΩΡΓΙΑ**

Διπλωματούχος Αρχιτέκτων Μηχανικός  
Πανεπιστημίου Πατρών

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2016**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και σύνθετα υλικά» του Τομέα III «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κατά το χρονικό διάστημα 2015-2016.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε αυτούς που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας με οποιονδήποτε τρόπο.

Συγκεκριμένα:

Τον κ. Λ. Ζουμπουλάκη, Αναπλ. Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την επιλογή και ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη βοήθειά και συμβουλές, γενικότερα κατά την εκπόνηση της παρούσης εργασίας.

Την Δρ. Π. Γεωργίου, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για την επιμέλεια των κειμένων καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Την Ε. Κανελοπούλου, ΕΤΕΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για τις πολύτιμες συμβουλές της κατά την εκπόνηση της παρούσης εργασίας, το ενδιαφέρον της και τη συμπαράσταση που έδειξε σε όλη αυτή την προσπάθεια.

Τέλος ευχαριστώ το σύζυγο μου για την υπομονή που επέδειξε όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Εξαιρετικά αφιερωμένο στον Στέφανο και στην Ειρήνη.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2016

Κωνσταντίνου Γεωργία

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρησιμότητά των νανοϋλικών είναι μεγάλη σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας μας, όπως στη βιομηχανία τροφίμων, στην ηλεκτρονική/μικροηλεκτρονική, στη βιομηχανία φαρμάκων, κλπ. Εμφανίζουν, σαφώς διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά σε μακροκλίμακα αφενός μεν, λόγω του μεγέθους τους, αφετέρου δε, λόγω άλλων φυσικών ή χημικών χαρακτηριστικών που διαθέτουν, όπως το σχήμα και η επιφάνειά τους.

Στην οικογένεια των νανοϋλικών ανήκει και το οξείδιο του ψευδαργύρου,  $ZnO$ , ένας ημιαγωγός τύπου II-IV που εμφανίζει πολύ καλές ιδιότητες όπως μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το οξείδιο του ψευδαργύρου ξεχωριστό και εμφανίζει μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές σε τεχνολογίες αιχμής ενώ παράλληλα συνεχίζονται οι έρευνες για νέους τομείς χρησιμοποίησής του.

Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην κατασκευή μονοδιάστατων (1D) νανοδομών  $ZnO$  και στο συσχετισμό της μορφολογίας τους με τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που σχετίζονται με το μέγεθός τους. Το  $ZnO$  είναι ευπροσάρμοστο λειτουργικό υλικό, το οποίο μπορεί να έχει διάφορες μορφές ανάπτυξης, όπως νανοτελείες, νανοράβδους, νανονήματα, νανοζώνες, νανοσωλήνες, νανογέφυρες, νανοτοιχία, νανοέλικες, συνεχείς νανοδακτύλιους, κλπ..

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι να μελετηθεί η υδροθερμική απόθεση νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου ( $ZnO$ ) πάνω σε εμπορικές ίνες άνθρακα, το οποίο αποτελεί ένα μονολιθικό υλικό, για το οποίο υπάρχει μεγάλη ερευνητική εμπειρία στην ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου και μπορεί εύκολα να χειρισθεί ως ηλεκτρόδιο είτε για την επιφανειακή τροποποίησή του με εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων ή και  $Zn/ZnO$ , είτε για τη χρησιμοποίησή του σε μεταγενέστερο στάδιο ως υβριδικό ηλεκτρόδιο ινών άνθρακα-οξειδίου του ψευδαργύρου (CF- $ZnO$ ).

Απώτερος μελλοντικός στόχος είναι η βελτιστοποίηση των συνθηκών απόθεσης ZnO ώστε να μπορεί αργότερα η τεχνική να εφαρμοσθεί και σε ένα εργαστηριακά παραγόμενο μονολιθικό καθώς και πολυκοκκώδες ανθρακούχο υλικό (με κατάλληλο συνδυασμό ρητίνης και γεωργικού παραπροϊόντος), το οποίο θα αποτελεί μια οικονομικά συμφέρουσα λύση υβριδικού ηλεκτροδίου άνθρακα C-ZnO.

Στα πλαίσια αυτής της Μεταπτυχιακής Εργασίας μελετήθηκε η υδροθερμική απόθεση ZnO σε εμπορικές ίνες άνθρακα χωρίς και με οξειδωτική προ-επεξεργασία. Η προεπεξεργασία των ινών πραγματοποιήθηκε σε δύο περιοχές δυναμικού, τη στενή / N (-1→+1.5→-1 V, 20 κύκλοι) όπου δεν διασπάται ο ηλεκτρολύτης (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% w/w) και στην ευρεία περιοχή δυναμικού / W (-3→+3→-3 V, 10 κύκλοι) όπου παράγεται οξυγόνο από τη διάσπαση του ηλεκτρολύτη. Οι συνθήκες αυτές της προεπεξεργασίας των ινών άνθρακα επιλέχθηκαν με βάση αποτελέσματα προηγούμενης έρευνας [55] του εργαστηρίου. Οι ίνες άνθρακα που προεπεξεργάστηκαν στη στενή περιοχή δυναμικού φέρουν κυρίως επιφανειακές κινσιδείς (κινόνης/υδροκινόνης) οξυγονούχες ομάδες, ενώ αυτές που προεπεξεργάστηκαν στην ευρεία περιοχή δυναμικού φέρουν πληθώρα «επιφανειακών οξειδίων» και «οξειδίων ατελειών» του τύπου COOH, CO, OH, κλπ. καθώς επίσης και οξείδια γραφενίου από τις εμφωλιασμένες αλατοειδείς ενώσεις C<sub>n</sub><sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>•2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και γραφιτικά οξείδια (GO) [55].

Στη συνέχεια οι ίνες χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια είτε για την ηλεκτροαπόθεση στρώματος Zn στην επιφάνειά τους είτε για τη δημιουργία λεπτού στρώματος ZnO κατόπιν εμβάπτισής τους σε αιθανολικό διάλυμα οξεικού ψευδαργύρου και ανόπτησής τους μέχρι τους 300 °C για 30 min, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Η υδροθερμική αντίδραση έλαβε χώρα χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες ποσότητες δις-απεσταγμένου H<sub>2</sub>O, μητρικού διαλύματος Zn<sup>2+</sup> παρουσία ισχυρής βάσης NaOH ή ασθενούς βάσης (υδατικό διάλυμα NH<sub>3</sub>, εξαμεθυλενοτετραμίνης/HEXA) με μοριακή αναλογία Zn<sup>2+</sup>: OH<sup>-</sup> (1:16), καθώς και πολυαιθυλενογλυκόλης. Πραγματοποιήθηκε επίσης ποτενσιοστατική απόθεση Zn/ZnO σε δυναμικό -1.1 V, για 15 min σε προ-επεξεργασμένη στην ευρεία περιοχή δυναμικού ίνα άνθρακα, ώστε να επικαλυφθούν πλήρως οι μονοΐνες που την

αποτελούν και να μελετηθεί το συγκεκριμένο υβριδικό ηλεκτρόδιο για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις της σε ρυθμιστικό διάλυμα (pH10).

Όλες οι ίνες άνθρακα μετά την υδροθερμική επεξεργασία τους καθώς και τα προϊόντα ZnO που παραλήφθηκαν ως ιζήματα και ξηράθηκαν σε μορφή σκόνης, χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) και μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων χαρακτηρισμού είναι σε πλήρη συμφωνία σχετικά με τις ευνοϊκότερες συνθήκες για την κάλυψη των ινών άνθρακα με νανοδομές ZnO, που οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η προ-επεξεργασία των ινών είναι υψίστης σημασίας. Επίσης, συμφωνία παρατηρείται και στα μεγέθη των δομών που δημιουργούνται σε κάθε περίπτωση μητρικού διαλύματος που μελετήθηκε. Έτσι, η παρουσία NH<sub>3</sub> οδηγεί σε μικρότερες δομές έναντι του NaOH και της HEXA με την ακόλουθη σειρά : NH<sub>3</sub> < HEXA < NaOH.

Συμπερασματικά, για την ομοιόμορφη απόθεση ZnO στις εμπορικές ίνες άνθρακα, απαιτείται η προ-επεξεργασία τους με κυκλική βολταμετρία στη στενή ή ευρεία ή περιοχή δυναμικού, W, όπου δημιουργούνται είτε κινσιδείς δομές (στενή περιοχή) είτε "επιφανειακά οξείδια" και "οξείδια ατελειών" π.χ. τύπου COOH, CO, OH κλπ. Επίσης, η δημιουργία λεπτού στρώματος Zn/ZnO ή μέσω ηλεκτροαπόθεσης Zn στις προ-επεξεργασμένες ίνες άνθρακα ή με εμβάπτιση σε οξεικό ψευδάργυρο, οδήγησε σε βελτιωμένες αποθέσεις ZnO σε αυτές. Τέλος, η υδροθερμική απόθεση ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα με διάλυμα NH<sub>3</sub>, σε χαμηλές θερμοκρασίες για την αποφυγή αποικοδόμησής των ινών άνθρακα, παρουσία PEG φαίνεται να παρέχει την πιο ομοιόμορφη και μεγάλη σε ποσοστό επικάλυψη των ινών με νανοδομές ZnO μορφολογίας λουλουδιών. Θα πρέπει όμως να γίνει πλήρης επικάλυψη του ανθρακούχου υλικού, ώστε να μπορεί στη συνέχεια το τροποποιημένο ανθρακούχο υλικό να χρησιμοποιηθεί σε περαιτέρω εφαρμογές π.χ. ως αισθητήρας ανίχνευσης ουσιών.

## **ABSTRACT**

The utility of nanomaterials is great in multiple sectors of our everyday life, such as in food industry, in electronics, in medicine etc. They exhibit different properties than the corresponding in macroscale, not only because of their size but also because of other physical or chemical characteristics, such as their shape and surface.

The zinc oxide, ZnO, an II-IV type semiconductor, belongs to the nanomaterials family and demonstrates remarkable properties, such as mechanical, electric, thermal, optical. It is because of these properties that the zinc oxide is considered a perfect material and displays scientific and technological interest. In recent years it is used in various applications in leading-edge technology, while ongoing research takes place investigating new sectors of its use.

The last decades, research has focused on constructing one-dimensional (1D) nanostructures ZnO and on the correlation of their morphology with the optical and electrical properties related to their size. ZnO is a versatile, functional material, which may have various forms of development, such as nanodots, nanorods, nanowires, nanozones, nanotubes, nanobridges, nanowalls, nanohelicons, continuous nanorings etc.

The aim of this Thesis is to study the hydrothermal deposition of ZnO nanostructures on commercial carbon fibre, a monolithic material, for which there is a huge experience in the research team of the laboratory this Thesis was carried out. Carbon fibres can easily be used as electrode for their surface modification for the formation of oxygenous groups on their surface, or even for the deposition of Zn/ZnO on them. They can also be easily used as hybrid electrodes of CF-ZnO for further research.

The endmost future set goal is the optimization of the experimental conditions of ZnO deposition through the hydrothermal route, so that they can be applied on a laboratory produced monolithic or polygranular carbonaceous material (with suitable combination

of a polymeric resin and an agricultural byproduct). This constitutes a convenient and economical alternative of hybrid C-ZnO electrode.

In the present Thesis, the hydrothermal deposition of ZnO on commercial non modified or surface modified carbon fibres is studied. The pretreatment of the carbon fibres was performed in two potential regions, the narrow (N) (-1→+1.5→-1 V, 20 cycles) and the wide (W) (-3→+3→-3 V, 10 cycles), in the presence of sulfuric acid 5% w/w. In the N, region no oxygen is released during the oxidation, while it is present after electrolyte decomposition in the W region. These experimental conditions were selected based on research experience of the team. Carbon fibres treated in the N region possess surface quinoid groups while the fibres treated in the W region, a wide variety of "surface oxides" or "defect oxides" of the type COOH, CO, OH, or even intercalated compounds and graphite oxides (GO) are formed [55].

Afterwards, the carbon fibres were used as electrodes for the electrodeposition of Zn on their surface or they are immersed in an ethanolic solution of zinc acetate overnight and then annealed up to 300 °C, for 30 min in the presence of atmospheric air. The hydrothermal growth was carried out by using specific volumes or quantities of bidistilled water, mother solution of Zn<sup>2+</sup> in the presence of a strong alkali (NaOH) or a weak alkali (aqueous NH<sub>3</sub>, hexamethylenetetramine/HEXA) with molar ratio Zn<sup>2+</sup>: OH<sup>-</sup> (1:16), and polyethyleneglycol. As well as, Zn/ZnO potentiostatic deposition took place on surface modified (W region) carbon fibres at -1.1 V for 15 min for the complete coverage of their monofilaments by Zn/ZnO. The latter electrode was used as anode in electrochemical cell for the ethanol detection diluted in a buffer solution (pH10) in various concentrations (by its decomposition voltamogram).

All carbon fibres after their hydrothermal treatment along with the ZnO collected nanostructures in powder form (after their drying) were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Both methods are in accordance with the favourable conditions for the coverage of carbon fibres with ZnO



nanostructures, which lead to the conclusion that the surface surface pre-treatment of carbon fibres is a key factor. Furthermore, the crystal dimensions are in accordance between the two methods for the structures that are formed by using different mother solution. Thus, the presence of  $\text{NH}_3$  leads to smaller structures compared to those in the presence the presence of NaOH and hexmethylenetetramine, according to the following order :  $\text{NH}_3 < \text{HEXA} < \text{NaOH}$ .

In conclusion, the pre-treatment of carbon fibres is prerequisite for their uniform coverage with ZnO. This can be performed with the aid of cyclic voltammetry in the N or W region where quinoids groups (N region) of "surface groups" and "defect groups" of COOH, CO, OH type (W region) are formed. Furthermore, the formation of a layer of Zn / ZnO on pre-treated carbon fibre either by electrodeposition of Zn or by their immersion in ethanolic solution of zinc acetate, led to a better ZnO deposition on them. Finally, the hydrothermal deposition of ZnO using  $\text{NH}_3$  in the mother solution, at low temperatures, in order to avoid carbon fibres' decomposition, and in the presence of PEG gave the most uniformly and high % coverage of carbon fibres with ZnO nanostructures of flower form. For the further use of those electrodes in sensing applications, a complete coverage of their surface by ZnO nanostructures is needed.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

Σελ.

1. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	1
1.1. Γενικά .....	1
1.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	2
1.3. ΔΟΜΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	4
1.4. ΚΑΤΗΓΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΤΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	8
1.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	9
1.5.1 Μηχανικές Ιδιότητες .....	9
1.5.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες .....	14
1.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	15
2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ .....	17
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
2.2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ZnO.....	21
2.3. ΤΥΠΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΟΥ ZnO .....	24
2.3.1. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	25
2.3.2 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	29
2.3.3 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	32
2.3.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	33
2.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ.....	35
2.5. ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ZnO ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥΣ .....	38
2.5.1 ΝΑΝΟΡΑΒΔΟΙ .....	38
2.5.2. ΝΑΝΟΖΩΝΕΣ.....	42
2.5.3. ΝΑΝΟΧΤΕΝΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΡΙΟΝΙΑ.....	43

2.5.4. ΝΑΝΟΕΛΑΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΕΛΙΚΕΣ .....	44
2.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	45
2.7. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ZnO .....	48
3. ΣΚΟΠΟΣ .....	53
4. ΑΠΟΘΕΣΗ ZnO ΣΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	58
4.1. ΓΕΝΙΚΑ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ-ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ.....	58
4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn) ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	68
4.3.1. ΓΕΝΙΚΑ .....	68
4.4. ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΥΝΕΧΟΥΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ .....	72
4.5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ, ΑΠΟΘΕΣΗΣ Zn ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ZnO.....	74
4.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	79
4.6.1. Ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία των ινών άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού (N) $-1 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1$ V.....	79
4.6.2. Ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία των ινών άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού (W) $-3 \rightarrow +3 \rightarrow -3$ V.....	80
4.6.3. Ηλεκτροχημική απόθεση ZnO στην επιφάνεια των ινών άνθρακα μέσω ποτενσιομετρίας (σταθερό δυναμικό).....	81
4.6.4. Ηλεκτροχημική απόθεση ZnO στην επιφάνεια των ινών άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας .....	82
4.7. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	91
5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	93
5.1. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	93
5.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	98
5.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	112
6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM/EDS).....	114
6.1. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	114
6.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	120
6.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ – ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (SEM/EDS).....	121

5.4. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	139
7.1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ .....	141
7.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	142
7.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	142
8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	144
8.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	144
8.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	147

# A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 1.1. ΓΕΝΙΚΑ

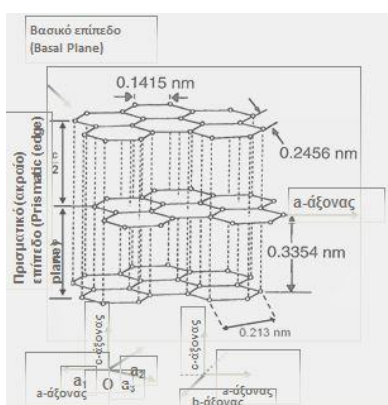
Η επιστημονική κοινότητα άρχισε να μελετάει τις ίνες άνθρακα από το 1960 εξαιτίας των πολύ καλών ιδιοτήτων τους, όπως το υψηλό μέτρο ελαστικότητας (200-500 GPa), η υψηλή αντοχή (3-7 GPa), η χαμηλή πυκνότητά (1,75-2,00 g/cm<sup>3</sup>), η θλιπτική αντοχή (1-3 GPa), το μέτρο διάτμησής τους (10-15 GPa). Στην παραγωγή τους, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται πολυμερικές ίνες πολυακρυλονιτρίλιου (PAN), ίνες τεχνητής μέταξας (rayon) και πίσσα [1].

Οι ίνες άνθρακα που παρασκευάζονται από την πίσσα μπορεί να παρουσιάζουν συντελεστή αγωγιμότητας, αλλά και θερμικές και ηλεκτρικές αγωγιμότητες πολύ υψηλές, 900 GPa, 1000 W/mK, και 106 S/m, αντίστοιχα.

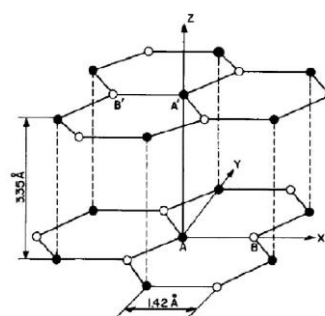
Η υπεροχή αυτή, οφείλεται στη φύση του στοιχείου άνθρακα και τους ενδοατομικούς δεσμούς που σχηματίζει με άλλα άτομα άνθρακα. Ο γραφίτης αποτελείται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες, των οποίων η ανισοτροπία εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους. Αποτέλεσμα του ισχυρού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών παράλληλα στο διαμήκη άξονα των ανθρακονημάτων είναι η υψηλή ακαμψία και αντοχή σε θραύση και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής κατά τη διεύθυνση αυτή. Στη γραφίτική δομή τα άτομα C διατάσσονται πολύ πυκνά με τη μορφή εξαγωνικών επιπέδων (Σχήμα 1.1). Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ των ατόμων C εντός των εξαγωνικών επιπέδων οδηγεί σε εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Αντίθετα, ο ασθενής τύπου Van der Waals δεσμός που υφίσταται μεταξύ γειτονικών επιπέδων, έχει ως αποτέλεσμα ένα μικρότερο μέτρο ελαστικότητας σε αυτή τη διεύθυνση.

## 1.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στο γραφίτη, τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα με την μορφή φύλλων από εξαγωνικούς αρωματικούς δακτυλίους. Η δομή των ινών άνθρακα προσομοιάζει με τη δομή του γραφίτη, και αποτελείται από φύλλα μακριά και λεπτά, ως ταινίες. Ένα σύνολο από τέτοιες ταινίες (λωρίδες) μαζί αποτελούν μια ίνα άνθρακα (Σχήμα 1.8). Οι ίνες αυτές χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν άλλα (θερμοστατικά) υλικά, όπως εποξειδικές ρητίνες κ.α. [2]. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή του γραφίτη.



Σχήμα 1.1. Στη γραφίτική δομή τα άτομα C διατάσσονται πολύ πυκνά με τη μορφή εξαγωνικών επιπέδων [14]



Σχήμα 1.2. Κρυσταλλική δομή του γραφίτη [14]

Ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με χρησιμοποίηση ως πρώτης ύλης:

- Ίνες πολυακρilonιτριλίου (PAN),
- Ίνες κυτταρίνης (Rayon),
- Μεσοφασικής πίτσας (κατόπιν κατάλληλης ινοποίησης)

Για την παραγωγή των ινών άνθρακα απαιτείται να ακολουθηθεί μία σειρά βημάτων (Σχήμα 1.3):

- Διαδικασία ινοποίησης-οξειδωσης και σταθεροποίησης της ίνας για την παραγωγή ενός πρόδρομου υλικού

Οξείδωση των ινών σε αέρα και σε χαμηλή θερμοκρασία (100-300 °C), με ταυτόχρονη εφαρμογή τάσης, η οποία είναι απαραίτητη για την ευθυγράμμιση των αλυσίδων του πολυμερούς. Αυτό συμπεριλαμβάνει υγρό και στεγνό στροβιλισμό ακολουθούμενο από τέντωμα των ινών.

- Διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται ανθρακοποίηση με σκοπό τη δημιουργία της δομής γραφενίων

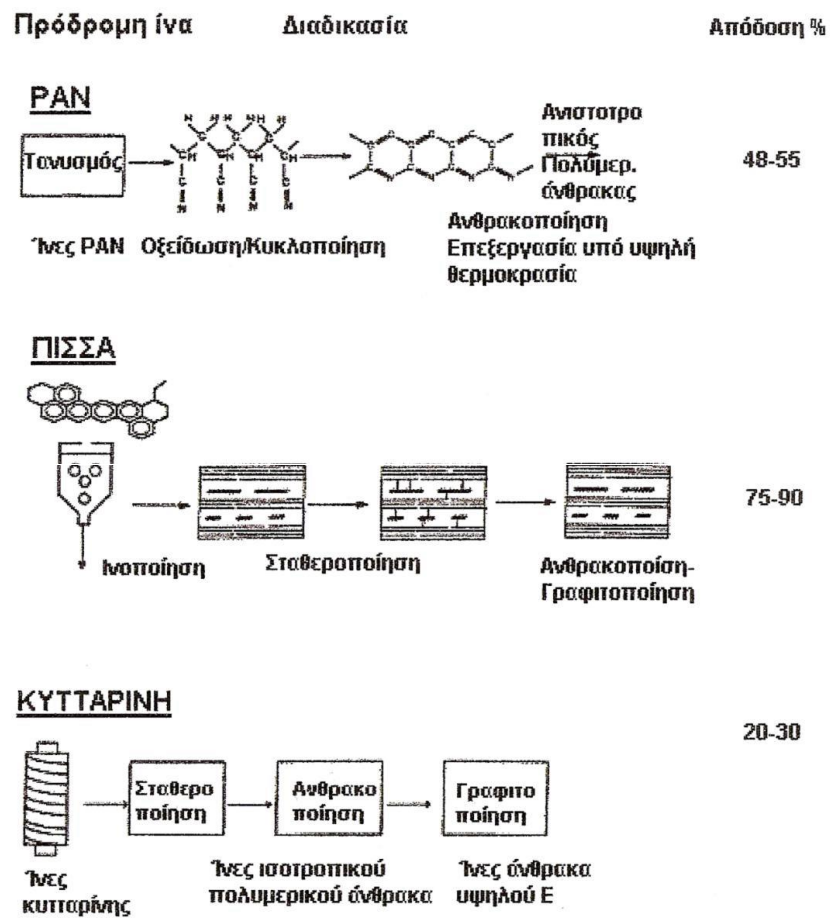
Πυρόλυση, υπό τάση, σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασία 1100- 1500 °C. Οι παραγόμενες ίνες στο στάδιο χαρακτηρίζονται ως ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής (high strength carbon fibers) και η αντοχή τους φτάνει τα 3000 MPa.

- Διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται γραφίτοποίηση και η οποία βελτιώνει τις ιδιότητες που έχει αποκτήσει η ίνα από τη διαδικασία της ανθρακοποίησης [2]

Η θέρμανση σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα συνεχίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (2500-3000 °C), οπότε πραγματοποιείται γραφίτωση, με ταυτόχρονη ανακρυστάλλωση, που οδηγεί σε ισχυρό προσανατολισμό των κρυσταλλινών. Οι παραγόμενες ίνες σε αυτό το στάδιο χαρακτηρίζονται ως ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus carbon fibers) και έχουν μέτρο ελαστικότητας περίπου 400 GPa, η δε διάμετρός τους είναι περίπου 10 μm.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί πως για να παραχθεί ίνα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας, θα πρέπει να προσανατολιστούν κατάλληλα οι γραφίτικοί κρύσταλλοι. Το γεγονός αυτό επιτυγχάνεται από ποικίλα είδη θερμικών και εφελκυστικών διαδικασιών. Για παράδειγμα, εφαρμογή μιας συνεχούς δύναμης για μεγάλο χρονικό διάστημα θα οδηγούσε σε έντονη επιμήκυνση της ίνας και κατ' επέκταση σε παράλληλη μείωση υλικού κατά περιοχές και σε πιθανή αστοχία υλικού [2].





Σχήμα 1.3. Διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες πολυακρυλονιτριλίου, από πίσσα και από κυτταρίνη [3]

### 1.3. ΔΟΜΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ



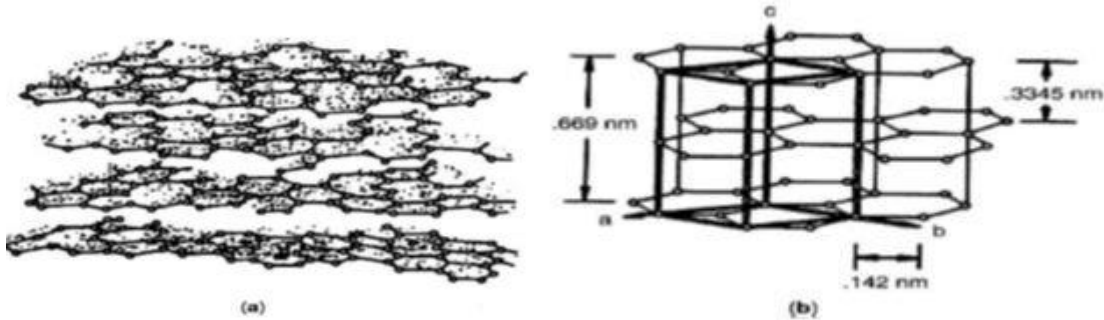
Σχήμα 1.4. Εμπορικές ίνες άνθρακα

### Δομή γραφιτικού άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα είναι μακριές λεπτές ίνες με διάμετρο 0.005-0.010 nm και αποτελούνται από άτομα άνθρακα σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99%. Η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα είναι μεγαλύτερη από 0.34 nm, ενώ για τα γραφιτικά επίπεδα είναι περίπου 0.3440 nm. Διακρίνονται σε ισότροπες και ανισότροπες ίνες. Οι πρώτες ίνες που κατασκευάστηκαν με πρόδρομο υλικό την πίσσα είχαν ισότροπη δομή και οι γραφιτικές στοιβάδες δεν παρουσίαζαν κανένα προσανατολισμό, ενώ το μέτρο ελαστικότητας τους ήταν χαμηλό. Χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες ελαστικές σταθερές: C11 = 1060 GPa, C33 = 36,5 GPa, C44 = 4,5 GPa. Οι ίνες αυτές με πλαστική παραμόρφωση σε υψηλές θερμοκρασίες (τανυσμός κατά τη γραφίτοποίησή τους) μπορούν να μετατραπούν σε ανισότροπες ίνες άνθρακα έχοντας μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας. Ωστόσο, μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ίνες, οι οποίες είναι ανισότροπες ήδη από το στάδιο της ανθρακοποίησής τους [4]. Επίσης, οι ίνες αυτές αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από καθαρό άνθρακα, σε ποσοστό 99.9%. Δεν είναι χημικές ενώσεις ή κράματα, όπως τα συμβατικά υλικά κατασκευής για παράδειγμα το αλουμίνιο ή το ασάλι που συνήθως περιέχουν μικρά ποσά από άλλα μέταλλα [5].

Το δομικό συστατικό των ινών αυτών είναι μονοϊνίδια (monofilaments), τα οποία είναι προσανατολισμένα παράλληλα στον άξονα της ίνας. Κάθε μονοϊνίδιο αποτελείται από στρώματα γραφιτικών επιπέδων, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, ενώ τα άτομα άνθρακα κάθε στρώματος ενώνονται με ισχυρούς δεσμούς sp<sup>2</sup>. Έχουν παρατηρηθεί και μελετηθεί τόσο άμορφες αλλά και κρυσταλλικές περιοχές δομής γραφίτη, που εναλλάσσονται με τυχαίο τρόπο. Ανάλογα με την τελική θερμοκρασία γραφίτοποίησης, τα γραφιτικά πλέγματα άλλοτε μπορεί να είναι εκτεταμένα και συνεχή κατά μήκος της ίνας και άλλοτε όχι, ενώ δεν παρουσιάζουν την τυπική A-B-A τοποθέτηση κατά τον άξονα Z, γεγονός που σε συνδυασμό με την απόσταση μεταξύ τους (που στον γραφίτη είναι ελαφρώς μικρότερη) δομικά διαφοροποιεί τις ίνες άνθρακα από τον γραφίτη [5]. Ο γραφίτης, λόγω της sp<sup>2</sup>-

υβριδοποίησης των ατόμων άνθρακα έχει δομή στοιβάδων, όπου κάθε στοιβάδα αποτελείται από σειρά εξαγώνων συνδεδεμένων μεταξύ τους. Κάθε στοιβάδα βρίσκεται πάνω στην άλλη σε αλληλουχία ABABA. Η δομή αυτή προσδίδει τον έντονα ανισοτροπικό χαρακτήρα στον γραφίτη.



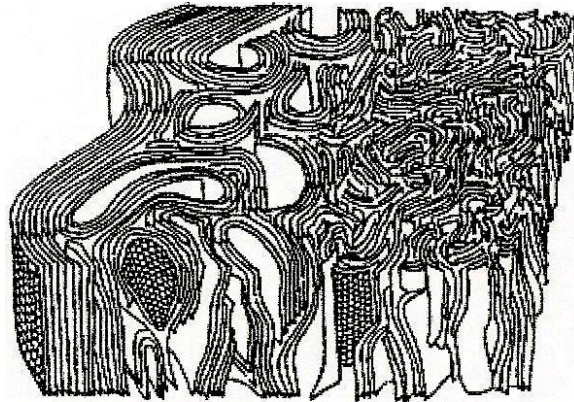
Σχήμα 1.5.α) Στροβιλοστρωματικά ανθρακικά επίπεδα, β) Δομή ιδανικών γραφιτικών στοιβάδων [6]

#### Δομή επιφανειακά επεξεργασμένων ινών άνθρακα

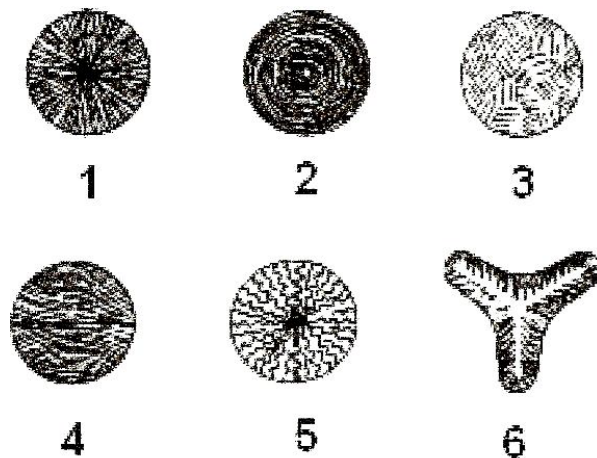
Η επιφανειακή σύσταση των ινών άνθρακα, οι οποίες προέρχονται από διάφορες παραγωγικές διαδικασίες, αποτελείται από σεβαστές ποσότητες οξυγόνου καθώς και ίχνη αζώτου και υδρογόνου. Το οξυγόνο αυτό μπορεί να προέρχεται είτε από την πρώτη ύλη, η οποία γίνεται μέρος της χημικής δομής της ίνας σαν αποτέλεσμα ατελούς ανθρακοποίησης είτε ενώνεται χημικά με την επιφάνεια μέσω κάποιας επιφανειακής επεξεργασίας των ινών. Όλες οι επιφανειακές επεξεργασίες τείνουν να τροποποιήσουν την διεπιφανειακή περιοχή των ινών άνθρακα αυξάνοντας την επιφανειακή περιοχή, και έτσι αυξάνεται ο αριθμός των σημείων επαφής ή αυξάνεται η αντιδραστικότητα της περιοχής μέσω σχηματισμού επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, οι οποίοι παρέχουν χημικό δεσμό μεταξύ ρητίνης και μήτρας [7].

Η ακριβής δομή των ινών άνθρακα διαφέρει ανάλογα με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιφανειακής επεξεργασίας. Έτσι, για παράδειγμα, όσο αφορά τις οξειδωτικές επεξεργασίες, όταν η οξείδωση γίνεται από την αέρια φάση σε υψηλές θερμοκρασίες,

προκαλείται υποβάθμιση των ινών και δημιουργία 'βελονών' στη δομή τους με αποτέλεσμα να μειώνονται οι αντοχές τους ενώ όταν η διεργασία της οξείδωσης γίνεται από την υγρή φάση είναι πιο ήπια και δεν προκαλεί υποβάθμιση των ινών. Όσο αφορά τις μη οξειδωτικές μεθόδους, κατά την επικάλυψη των ινών με πολυμερή (συνήθως με πιο ενεργές μορφές άνθρακα, π.χ. whiskers), οι αντοχές των ινών και κυρίως η αντοχή σε διάτμηση αυξάνονται λόγω του ότι δημιουργείται ένας ισχυρός δεσμός των whiskers στο γραφιτικό υπόβαθρο [8].



Σχήμα 1.6. Σχηματική απεικόνιση της δομής και της μορφολογίας ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας [3]



Σχήμα 1.7. Εγκάρσια μικροδομή ινών άνθρακα από πίσσα [3]

#### 1.4. ΚΑΤΗΓΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΤΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Με βάση την τελική θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας κατά την παραγωγή τους:

- Ίνες άνθρακα με περιεχόμενο 80–98% σε στοιχειακό άνθρακα, οι οποίες παράγονται από ανθρακούχα υλικά με θερμική επεξεργασία μέχρι περίπου τους 1600 °C
- Ίνες γραφίτη με περιεχόμενο πάνω από 98% σε στοιχειακό άνθρακα, οι οποίες παράγονται με θερμική επεξεργασία των ινών άνθρακα πάνω από περίπου 2400 °C

Με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες, τον τρόπο παρασκευής και τις διεργασίες που έχουν υποστεί [8,9] :

- Κανονικός τύπος (Normal-Type : N-Type ή A-Type)
- Τύπος υψηλής αντοχής εφελκυσμού (High Tensile : HT-Type ή Type-II,  $\rho = 1.7 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma > 3 \text{ GPa}$  και  $E = 200 - 250 \text{ GPa}$ )
- Τύπος υψηλού μέτρου ελαστικότητας (High Modulus : HM-Type ή Type-I,  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 2000 - 2500 \text{ MPa}$  και  $E = 300 - 700 \text{ GPa}$ )
- Τύπος υψηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλής αντοχής εφελκυσμού (High Modulus High Tensile : HMT,  $\sigma = 1700 - 2500 \text{ MPa}$  και  $E = 400 - 450 \text{ GPa}$ )
- Τύπος χαμηλού μέτρου ελαστικότητας (Low Modulus : LM-Type,  $\sigma = 500 \text{ MPa}$  και  $E = 50 - 150 \text{ GPa}$ )
- HT (υψηλής αντοχής) : Αυτές οι ίνες είναι πολύ δυνατές και εμφανίζουν μεγάλο ποσοστό επιμήκυνσης
- IM (ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας) : Οι ίνες αυτές εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ένα υπολογίσιμο ποσοστό επιμήκυνσης
- HM (υψηλού μέτρου ελαστικότητας) : Εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και πολύ μικρή επιμήκυνση

Παρακάτω, στον Πίνακα 1.1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των δύο βασικών τύπων ινών άνθρακα.

Πίνακας 1.1. Χαρακτηριστικά ινών άνθρακα

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	HT -ΙΝΕΣ	HM-ΙΝΕΣ
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	180-230	350-420
Αντοχή σε εφέλκυσμό (MPa)	2500-3500	2000-2300
% περιεκτικότητα σε άνθρακα	95-98	99
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,8	1,9
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	2000	2500

## 1.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

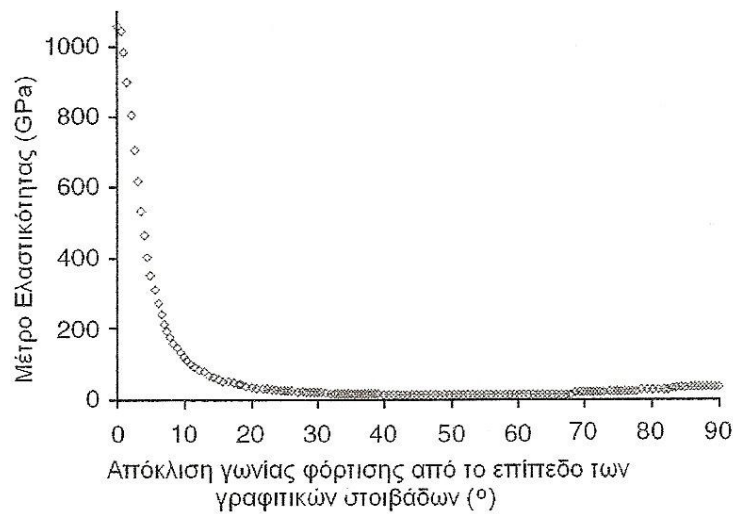
### 1.5.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Η σπουδαιότερη χρησιμοποίηση των ινών άνθρακα μέχρι σήμερα γίνεται ασφαλώς στον τομέα των ενισχυμένων συνθετικών ρητινών. Σε αυτή την εφαρμογή ενδιαφέρουν οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα, καθώς επίσης η χρησιμοποίηση κατάλληλης μήτρας πολυμερικού υλικού και η συνάφεια μεταξύ των ινών άνθρακα και της μήτρας, έτσι ώστε να αξιοποιούνται πληρέστερα οι σπουδαίες μηχανικές ιδιότητες των ινών αυτών [10].

Πίνακας 1.2. Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες ινών άνθρακα υψηλών επιδόσεων [6]

ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	AS4	T300	T650/35	P-55S	K-800X	M35JB
ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ (GPa)	4.27	3.75	4.28	1.90	2.34	4.70
ΤΑΣΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ (GPa)	228	231	255	379	896	343
ΕΠΙΜΗΚΥΝΣΗ (%)	1.87	1.4	1.7	0.5	–	1.4
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm <sup>3</sup> )	1.79	1.76	1.77	1.90	2.20	1.75
ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (W/mK)	–	8	14	120	900- 1000	–
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (S/m)	6.54*10 <sup>4</sup>	5.56*10 <sup>4</sup>	6.67*10 <sup>4</sup>	1.18*10 <sup>5</sup>	6.67*10 <sup>5</sup> - 8.33*10 <sup>5</sup>	–

Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα συσχετίζονται με τη μικροδομή και τη μορφολογία τους. Κατά την ανθρακοποίηση των οξειδωμένων ινών πολυακρυλονιτριλίου, αυτές μετατρέπονται σε πολυμερή άνθρακα, η δομή του οποίου μοιάζει με εκείνη του γραφίτη. Ως συνέπεια του τανυσμού κατά την οξείδωση και την επακολουθούσα ανθρακοποίηση, οι στοιβάδες του άνθρακα αποκτούν κατεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα της ίνας. Η σχηματιζόμενη μικροδομή χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή και ακαμψία. Η επιμήκυνση των ινών αυτών είναι πλήρως ελαστική και η αντίσταση σε κόπωση καθώς και η διαβροχική ικανότητά τους είναι άριστη [7].

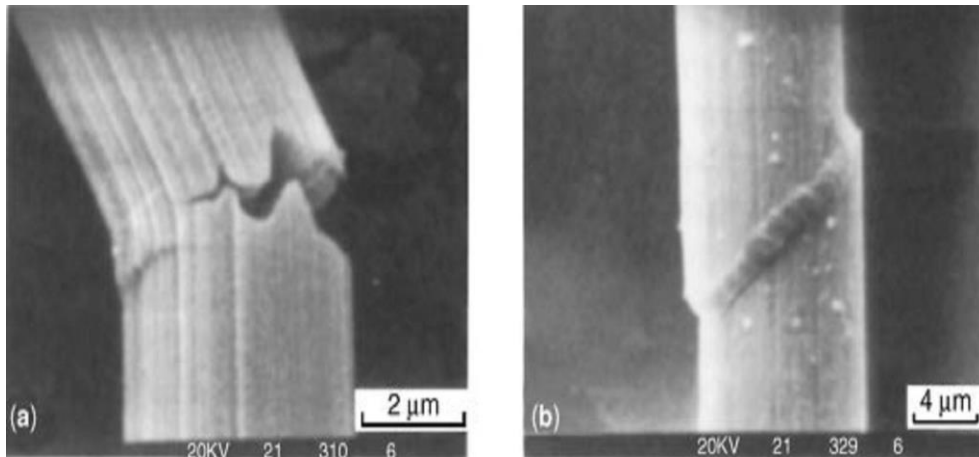


Σχήμα 1.8. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας γραφίτη συναρτήσει της γωνίας επιβολής φορτίου [6] Παρατηρείται ότι για μεγάλες αποκλίσεις γωνίας από το επίπεδο των γραφιτικών στοιβάδων, το μέτρο ελαστικότητας αποκτά σχεδόν μηδενικές τιμές [6]

Οι εφελκυστικές ιδιότητες μπορούν να μετρηθούν είτε σε μεμονομένες μονοΐνες είτε σε μια δέσμη ινών. Η διάμετρος των ινών άνθρακα, μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου για τις μεν μεμονομένες μονοΐνες ή με λέιζερ για τη δέσμη ινών.

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα από PAN και μεσοφασική πίσσα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας των ινών. Αντίστοιχα, για τις πρώτες, η αντοχή εφελκυσμού είναι μέγιστη για θερμική επεξεργασία στους 1500 – 2000 °C, ενώ για τις δεύτερες η αντοχή εφελκυσμού αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας [6]. Η αξονική αντοχή σε θλίψη των ινών άνθρακα από PAN είναι υψηλότερη από αυτή των ινών άνθρακα από πίσσα, ενώ και στις δύο περιπτώσεις ινών μειώνεται με την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε εφελκυσμό. Οι ίνες άνθρακα από PAN τυπικά αστοχούν με λυγισμό ύστερα από μεγάλη παραμόρφωση (Σχήμα 1.9 (α)), δηλαδή είναι περίπτωση όλκιμης θραύσης, ενώ οι ίνες άνθρακα από πίσσα αστοχούν με μηχανισμούς διάτμησης (Σχήμα 1.9 (β)), δηλαδή με ψαθυρή θραύση.





Σχήμα 1.9. Τρόποι αστοχίας σε θλίψη ινών άνθρακα από (α) PAN και (β) πίσσα [6]

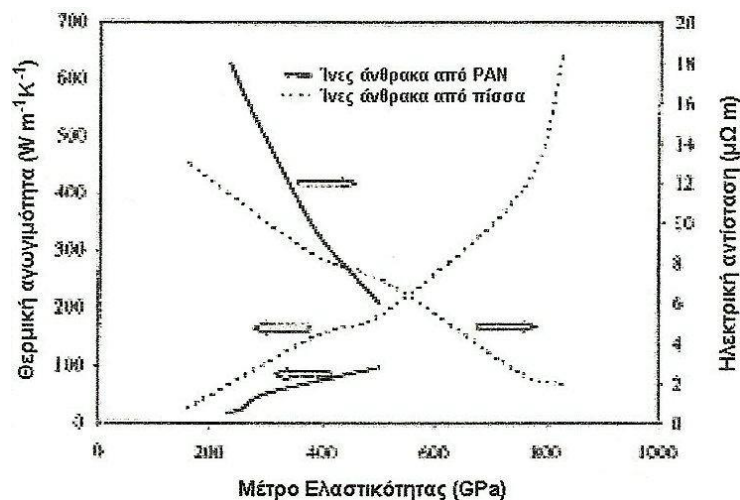
Αύξηση της θλιπτικής αντοχής των ινών άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί με:

- αλλαγές στην γεωμετρία των ινών,
- ενδυνάμωση της πρόσφυσης μεταξύ ίνας και μήτρας
- αύξηση της δυσκαμψίας της μήτρας
- “κολλάρισμα”-“ sizing”( εξωτερική επεξεργασία που βοηθά στην καλύτερη συνάφεια της ίνας με το υλικό σύνδεσης, με μειονέκτημα της, σε μεγάλους χρόνους αποθήκευσης, η προστατευτική αυτή επιφάνεια σκληραίνει και η ίνα δεν είναι πλέον εύκαμπτη [6,11]

Τα τελευταία χρόνια έχουν παραχθεί ίνες άνθρακα με ακόμα καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Οι σπουδαιότερες αυτές βελτιώσεις αναφέρονται στη μεγάλη βελτίωση της επιμήκυνσης θραύσεως σε 2% με μια ουσιώδη αύξηση της αντοχής, ενώ το μέτρο ελαστικότητας παρουσίασε μια μικρότερη βελτίωση σε περίπου 240 GPa, στην εισαγωγή του ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας ινών άνθρακα ( $E=300$  GPa) με αντοχή εφελκυσμού μεγαλύτερη από 5 GPa και αντίστοιχη επιμήκυνση θραύσεως μέχρι 1.7% και στις αρκετά υψηλότερες τιμές της αντοχής εφελκυσμού (3 GPa) και του μέτρου ελαστικότητας (440 GPa) στην περίπτωση των HM-ινών άνθρακα.

Δεν έχουν μαγνητικές ιδιότητες ενώ εμφανίζουν καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κατά τον παράλληλο άξονα στα γραφιτικά επίπεδα, η οποία οφείλεται σε απεντοπισμένα π-ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων αυτών. Εξαιτίας της καλής αγωγιμότητας των ινών, πρέπει να αποφεύγεται η παρεμβολή τους (π.χ. σε περίπτωση πυρκαγιάς) σε ηλεκτρικά κυκλώματα [12].

Οι ηλεκτρικές και οι θερμικές ιδιότητες εξαρτώνται από το μέγεθος, τον προσανατολισμό και την απουσία ατελειών των κρυσταλλικών περιοχών. Το μέτρο ελαστικότητας, σχετίζεται άμεσα με τις παραμέτρους της μικροδομής. Συνεπώς, υπάρχει συσχετισμός μεταξύ του μέτρου ελαστικότητας και των ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των ινών άνθρακα. Γενικά, οι ίνες άνθρακα από PAN έχουν χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τις ίνες άνθρακα από πίσσα. Οι υψηλών επιδόσεων ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα μπορούν να επιδείξουν πολύ υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας [3,6].



Σχήμα 1.10. Μέτρο ελαστικότητας, θερμική αγωγιμότητα και ηλεκτρική αντίσταση ινών άνθρακα εμπορίου. (Η ηλεκτρική και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της ίνας, και συνεπώς και από την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας στην οποία υποβάλλονται. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την θερμοκρασία επεξεργασίας, διότι αυξάνεται η πυκνότητα καθώς και η κινητικότητα των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών)) [3]

Οι φυσικές ιδιότητες του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζονται και στην ινώδη μορφή του υπό την αλλοτροπική δομή του γραφίτη. Έτσι, οι ίνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης υπό κανονική πίεση, έχουν μικρή τάση ατμών μέχρι υψηλές θερμοκρασίες, υψηλό σημείο εξαχνωσης και πολύ χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής που δίνει στην ίνα άνθρακα και στα σύνθετα υλικά ένα μεγάλο βαθμό διαστασιακής σταθερότητας [4]. Σε αντίθεση με τις ίνες υάλου, οι ίνες άνθρακα είναι ισχυρά ανισότροπες. Η ανισοτροπία αυτή επηρεάζει και τον συντελεστή θερμικής διαστολής, ο οποίος σε διεύθυνση παράλληλη του άξονα των ινών είναι διαφορετικός από αυτόν σε διεύθυνση κάθετη στον άξονα των ινών [13].

Είναι χημικά αδρανές υλικό, με υψηλή αντίσταση στα περισσότερα οξέα, άλατα και διαλύτες, εκτός ισχυρών οξειδωτικών μέσων, ενώ δεν απορροφούν σχεδόν καθόλου νερό. Η θερμική σταθερότητά τους είναι αξιοσημείωτη απουσία οξυγόνου μέχρι τους 3000 °C, καθώς είναι άτηκτες και άφλεκτες, ενώ παρουσία του καίγονται γύρω στους 400 °C. Λόγω της χημικής τους αδράνειας δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία, εκτός από ερεθισμούς στο δέρμα που μπορούν να προκληθούν λόγω του μεγέθους των ινιδίων. Είναι επίσης βιοσυμβατές με το ανθρώπινο σώμα (π.χ εφαρμογή τους σε τεχνητές αρθρώσεις) [8].

#### 1.5.2. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι ίνες άνθρακα δεν έχουν μαγνητικές ιδιότητες ενώ εμφανίζουν καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κατά τον παράλληλο άξονα στα γραφίτικα επίπεδα, η οποία οφείλεται σε απεντοπισμένα π-ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων αυτών. Εξαιτίας της καλής αγωγιμότητας των ινών, πρέπει να αποφεύγεται η παρεμβολή τους (π.χ. σε περίπτωση πυρκαγιάς) σε ηλεκτρικά κυκλώματα [9].

## 1.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ίνες άνθρακα συνδυάζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή εφελκυσμού με χαμηλή πυκνότητα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η χρήση τους σε κατασκευές υλικών προηγμένης τεχνολογίας.

Πολυμερή σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή αθλητικού εξοπλισμού και ειδών αναψυχής (καλάμι ψαρέματος, μπαστούνια γκολφ, ρακέτες τένις) σε καλύμματα μηχανών πυραύλων, σε δοχεία πίεσης και σε δομικά εξαρτήματα αεροσκαφών, στρατιωτικών και εμπορικών, σταθερού πτερυγίου και ελικοπτέρων, σε πολλά κατασκευαστικά τμήματα υπερηχητικών αεροπλάνων, διαστημικών οχημάτων, δορυφόρων κ.λ.π, όπου η εξοικονόμηση βάρους οδηγεί σε μεγαλύτερες διαδρομές και μεγαλύτερο ωφέλιμο φορτίο. Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για τον σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα κλπ., ακόμα και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Περισσότερο από 50 kg ινών άνθρακα υπολογίζεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή κάθε αυτοκινήτου με σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας όχι μόνο κατά την κατασκευή του αυτοκινήτου, αλλά ακόμα περισσότερο κατά τη χρήση του λόγω μικρότερης κατανάλωσης πετρελαίου, εφόσον τέτοια υλικά μπορούν να αντικαταστήσουν αντίστοιχα μεταλλικά τμήματα [8].

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης για χημικό προστατευτικό ιματισμό, ηλεκτρομαγνητικά προστατευτικά καλύμματα και ως επιβραδυντικό εξάπλωσης πυρκαγιάς [14].

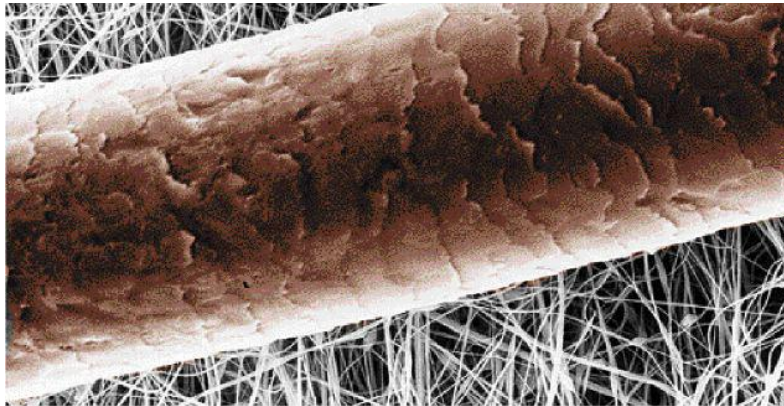
Άλλες εφαρμογές αφορούν την κατασκευή δεξαμενών υψηλών τάσεων για αέρια, για προστατευτικούς σωλήνες στην εξόρυξη πετρελαίου από την θάλασσα, την κατασκευή περιοδικά κινούμενων τμημάτων (π.χ. διαφόρων μηχανών) κλπ. [8]. Τέλος, στην ανθρώπινη χειρουργική, οι ίνες άνθρακα με την μορφή ενισχυμένων πολυμερών έχουν ξεκινήσει να παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο.

Επίσης, τα ανθρακούχα υλικά και νανοϋλικά (νανοσωλήνες άνθρακα, νανοϊνες άνθρακα, γραφένιο, διατεταγμένος άνθρακας με μεσοπορώδες κ.λ.π), εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειάς τους, της πολύ καλής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν, της χημικής αδράνειας τους καθώς και των ατελειών που εμφανίζουν στις άκρες των βασικών επιπέδων τους, ή ακόμη και της δυνατότητας εμφωλιασμού τους, μπορούν να τροποποιούνται κατάλληλα και να βρίσκουν εφαρμογές ως ηλεκτρόδια στο πεδίο της ηλεκτροανάλυσης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός βιολογικών υγρών όπως του ουρικού οξέος [15], ή φαρμακευτικών ουσιών όπως του αντιφλεγμονώδους μη στεροειδούς φαρμάκου diclofenac (DCF) [16].

## 2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

### 2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νανοϋλικά είναι υλικά τα οποία έχουν διάμετρο έως και 10.000 φορές μικρότερη από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας (Σχήμα 2.1), και είναι συγκρίσιμα σε μέγεθος με τα άτομα και τα μόρια, εξ' ου και η ονομασία τους, νανοϋλικά, επειδή είναι μικροσκοπικά σωματίδια. Περιέχουν σωματίδια με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις εντός της κλίμακας μεγέθους 1 nm –100 nm (δηλαδή ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου ή ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστόμετρου), με άτομα διευθετημένα σε συμπλέγματα νανοδιαστάσεων, τα οποία αποτελούν τους δομικούς κόκκους ή τα δομικά σύμπλοκα των υλικών [17].



Σχήμα 2.1. Τρίχα από ανθρώπινο κεφάλι, ενώ τριγύρω είναι τα προϊόντα της νανοτεχνολογίας

Η χρησιμότητά των νανοϋλικών είναι μεγάλη σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας μας, όπως τρόφιμα, ηλεκτρονικά, φάρμακα, διότι έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά σε μεγαλύτερη κλίμακα αφενός μεν λόγω του μεγέθους τους, αφετέρου δε λόγω άλλων φυσικών ή χημικών χαρακτηριστικών που διαθέτουν, όπως το σχήμα και η επιφάνεια τους.

Στην οικογένεια των νανοϋλικών ανήκει και το οξείδιο του ψευδαργύρου,  $ZnO$ , ένας ημιαγωγός τύπου II-IV που εμφανίζει πολύ καλές ιδιότητες όπως μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το οξείδιο του ψευδαργύρου ξεχωριστό και εμφανίζει μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές σε τεχνολογίες αιχμής ενώ παράλληλα συνεχίζονται οι έρευνες για νέους τομείς χρησιμοποίησής του.

Το οξείδιο του Ψευδαργύρου ( $ZnO$ ) είναι μια χημική ένωση οξυγόνου (O) και ψευδαργύρου (Zn), εξ' ου και οξείδιο, με μοριακό τύπο  $ZnO$ . Είναι μια ένωση σχεδόν αδιάλυτη στο νερό αλλά διαλυτή σε οξέα ή αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη, κοινώς γνωστή ως το «λευκό του ψευδαργύρου» σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους.

Παραμένει λευκή όταν εκτεθεί στο σουλφίδιο του υδρογόνου όπως και την υπεριώδη ακτινοβολία. 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 θερμοκρασία). Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και στο οξυγόνο στους  $1975\text{ }^{\circ}\text{C}$  περίπου [18].

Το υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικό  $ZnO$  είναι σχεδόν διαφανές. Ατμοί οξειδίου του ψευδαργύρου παράγονται κατά το λιώσιμο ορειχάλκου διότι το σημείο τήξης του ορειχάλκου είναι κοντά στο σημείο τήξης του ψευδαργύρου. Έκθεση του ανθρώπου σε οξείδιο του ψευδαργύρου αιωρούμενου στον αέρα όπως επίσης και κατά τη διάρκεια συγκόλλησης μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις, προκαλώντας νευρική ασθένεια γνωστή ως «ασθένεια του μεταλλικού καπνού». Το οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζεται στη φύση στο ορυκτό του ψευδαργυρίτη (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2. ZnO υπό μορφή σκόνης

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός τύπου II-IV με άμεσο ενεργειακό χάσμα ( $E_g=3.37$  eV) σε θερμοκρασία δωματίου και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV). Η υψηλή ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου στον κρύσταλλο του ZnO μπορεί να εξασφαλίσει ικανοποιητική εκπομπή εξιτονίων σε θερμοκρασία δωματίου (Wang, 2004 a)[18].

Πίνακας 2.1. Φυσικά Χαρακτηριστικά Μεγέθη του ZnO

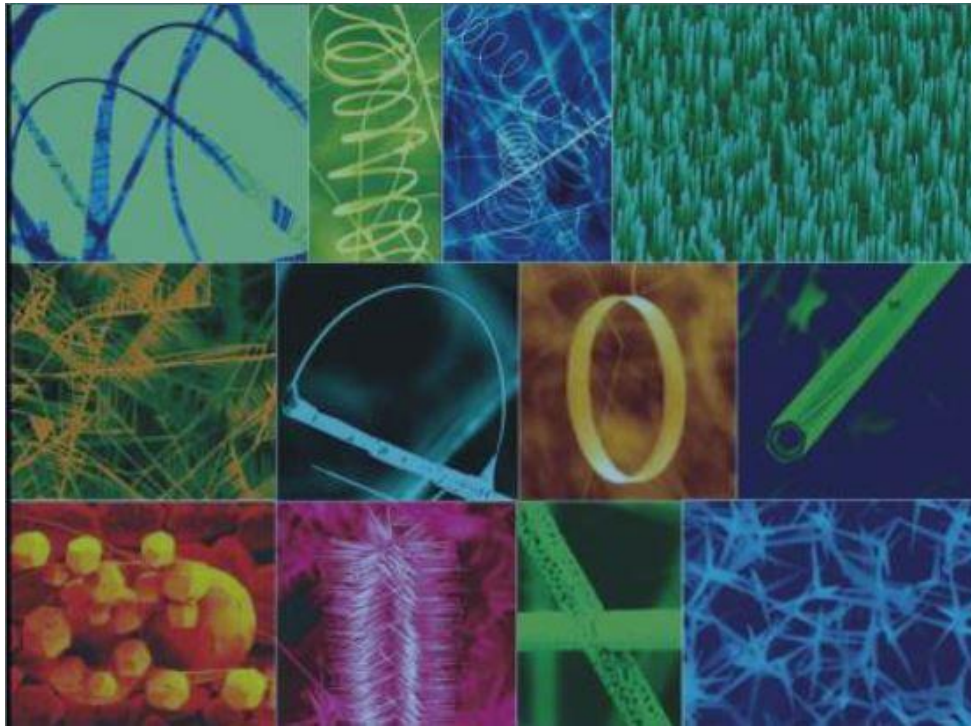
Χρώμα	Λευκό
Φάση	Στερεά
Μοριακό Βάρος	81,41 gr/mol
Πυκνότητα	5.606 gr/cm <sup>3</sup>
Σημείο Τήξης	1975 °C
Σημείο Βρασμού	-----
Ενεργειακό Διάκενο	3,4 eV
Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού $\Delta H_f^\circ$ solid	-348,0 KJ/mol



Πρότυπη Μοριακή Ενθαλπία $S^\circ$ solid	43,9 J/(K* mol)
--	-----------------

Το ZnO μπορεί να γίνει ιδιαίτερα αγώγιμο με προσμίξεις. Απαντάται στη φύση με την ονομασία zincite. Το ορυκτό συνήθως περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα μαγνησίου και άλλων στοιχείων και έχει είτε κίτρινο είτε κόκκινο χρώμα. Εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, το καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου είναι άχρωμο [18].

Ένα ακόμα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι το γεγονός ότι ως υλικό είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Επιπλέον, το ZnO είναι βιοασφαλές και βιοσυμβατό, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιοιατρικές εφαρμογές χωρίς επικάλυψη [19]. Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην κατασκευή μονοδιάστατων (1D) νανοδομών ZnO και στο συσχετισμό της μορφολογίας τους με τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που σχετίζονται με το μέγεθός τους. Το ZnO είναι ευπροσάρμοστο λειτουργικό υλικό, το οποίο μπορεί να έχει διάφορες μορφές ανάπτυξης, όπως νανοτελείες, νανοράβδους, νανονήματα, νανοζώνες, νανοσωλήνες, νανογέφυρες, νανοτοιχία, νανοέλικες, συνεχείς νανοδακτύλιους (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3. Διάφορες νανοδομές ZnO [20].

## 2.2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΖΝΟ

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένας ημιαγωγός ο οποίος έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο περίπου 3,4 eV. Ο δεσμός του είναι ιοντικός, και έχει άμεση σχέση με την υψηλή πιεζοηλεκτρική του ικανότητα. Η κρυσταλλική δομή του είναι σπάνια για οξείδιο μετάλλου.

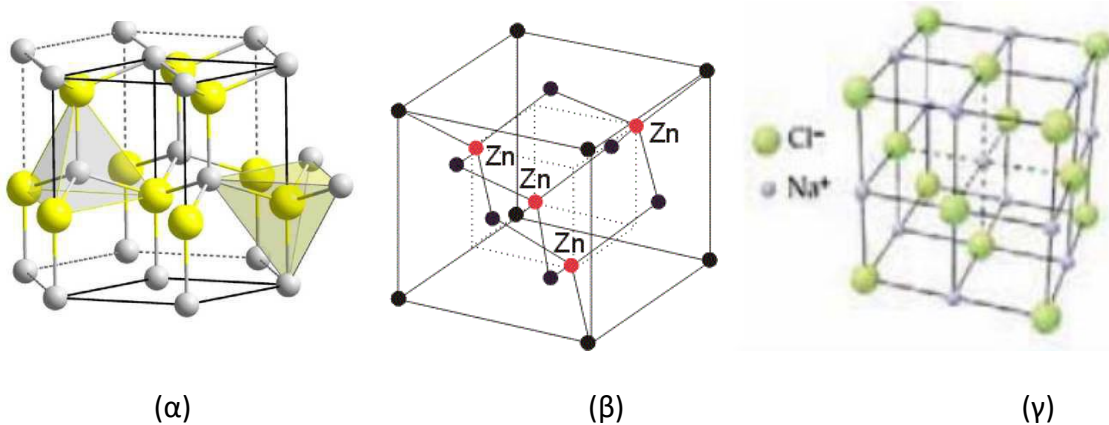
Το ZnO έχει τρεις δυνατές κρυσταλλικές δομές: την εξαγωνική δομή του βουρτσίτη (wurtzite), την κυβική δομή του σφαλερίτη (zinc blende) και την κυβική δομή του ορυκτού άλατος (rock salt) (Σχήμα 2.4) [17]. Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η σταθερή θερμοδυναμική φάση είναι αυτή του βουρτσίτη.

Το ZnO με δομή βουρτσίτη έχει εξαγωνική δομή με πλεγματικές σταθερές  $a=0.32495$  nm,  $c=0.52069$  nm και  $u=0.382$  [17], [21]. Είναι γνωστό ότι στην ιδανική περίπτωση στην οποία ο λόγος  $c/a$  ισούται με 1.6333 και ο εσωτερικός παράγοντας  $u$  ισούται με

0.375, η δομή του βουρτσίτη διαφέρει από την δομή του σφαλερίτη μόνο στη σειρά με την οποία είναι τοποθετημένα τα άτομα A και B στην διεύθυνση [111] του μείγματος AB. Όμως, όπως και στους περισσότερους κρυστάλλους με δομή βουρτσίτη, έτσι και με το οξείδιο του ψευδαργύρου, ο λόγος  $c/a$  και ο  $u$  αποκλίνουν ελάχιστα από τις ιδανικές τιμές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα δυο ελαφρώς διαφορετικές γειτονικές αποστάσεις: τη μια με μήκος  $R^{(1)}=uc$  και τις άλλες τρεις με μήκος :

$$R^{(2)} = \left[ \frac{a^2}{3} + \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Για την ιδανική δομή του βουρτσίτη ισχύει :  $R^{(1)} = R^{(2)}$  .



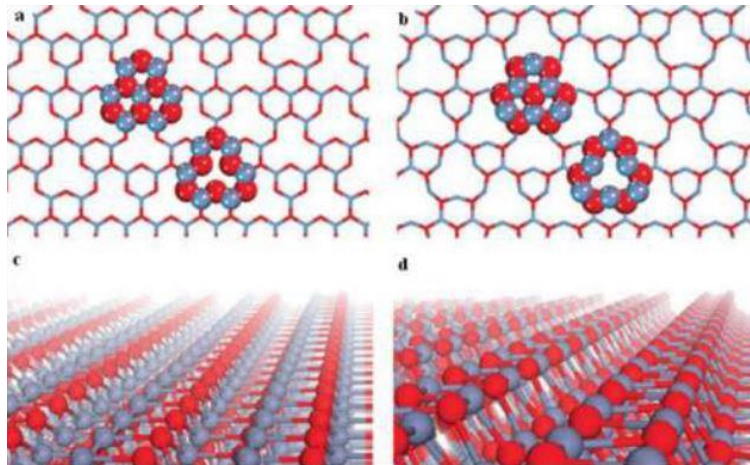
Σχήμα 2.4. (α) Κρυσταλλική Δομή του ZnO τύπου βουρτσίτη (wurtzite) (β) Κρυσταλλική Δομή του ZnO τύπου σφαλερίτη (γ) Κυβική δομή άλατος (NaCl)

Επιπλέον, το κρυσταλλικό πεδίο  $\Delta_{cr}$ , το οποίο εμφανίζεται στις δομές βουρτσίτη είναι ανάλογο της απόκλισης των παραμέτρων  $c/a$  και  $u$  από τις ιδανικές τους τιμές, αντίστοιχα. Η δομή του βουρτσίτη μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύνολο εναλλασσόμενων επιπέδων στον άξονα  $c$ . Τα εναλλασσόμενα επίπεδα αποτελούνται από τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα  $O^{2-}$  και  $Zn^{2+}$ .

Αυτή η τετραεδρική διάταξη έχει ως αποτέλεσμα την έλλειψη του κέντρου μάζας και συνεπώς εμφάνιση πιεζοηλεκτρικών και πυροηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Το ZnO με δομή σφαλερίτη είναι μετασταθές και μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο με ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε κυβικά υποστρώματα, όπως τα ZnS, GaAs/ZnS και Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, απεικονίζοντας τοπολογική συμβατότητα για να ξεπεραστεί η ενδογενής τάση σχηματισμού της δομής του βουρσίτη. Όπως και με άλλους II-VI ημιαγωγούς, το οξείδιο του ψευδαργύρου με δομή βουρσίτη μπορεί να μετατραπεί και να πάρει τη δομή του ορυκτού άλατος σε σχετικά υψηλές πιέσεις. Αυτή η μετατροπή οφείλεται στην μείωση των πλεγματικών διαστάσεων [17]. Ωστόσο, η δομή του ορυκτού άλατος δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί με επιταξιακή ανάπτυξη.

Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό του ZnO είναι οι πολικές επιφάνειες. Η περισσότερο κοινή επιφάνεια είναι η βασική επιφάνεια. Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα παράγουν θετικά φορτισμένες Zn-(0001) και αρνητικά φορτισμένες O-(0001) επιφάνειες (Σχήμα 2.5). Για να παραμείνει η δομή σταθερή, οι πολικές επιφάνειες έχουν επίπεδα ή εμφανίζουν συμπαγείς αναδομημένες επιφάνειες. Οι επιφάνειες των επιπέδων ZnO ±(0001) αποτελούν εξαίρεση, είναι ατομικά επίπεδες, σταθερές χωρίς αναδόμηση. Τα άλλα δυο κοινά επίπεδα για το ZnO είναι το {2110} και το {0110} τα οποία είναι μη πολικές επιφάνειες και έχουν χαμηλότερη ενέργεια από το {0001} επίπεδο [20].

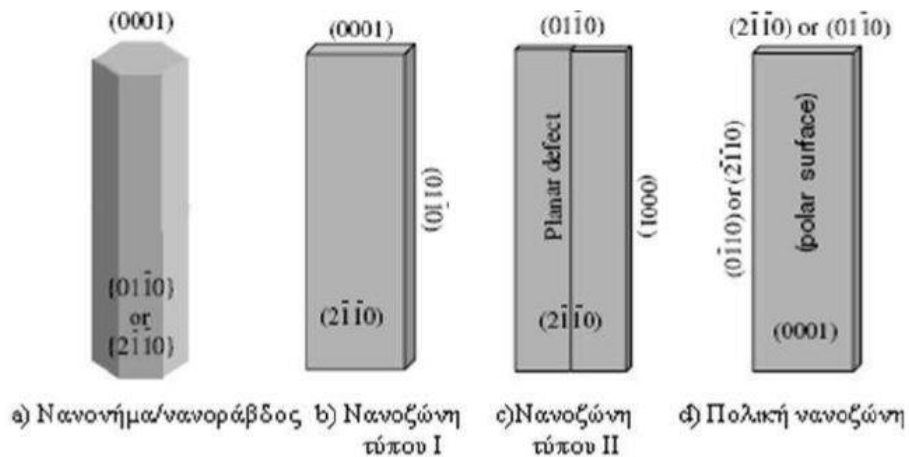


Σχήμα 2.5. Σταθερές επιφάνειες του ZnO a) η πολική επιφάνεια Zn-(0001), b) η πολική επιφάνεια O-(0001), c) η μη πολική επιφάνεια (0010), d) η μη πολική επιφάνεια (11 2 0) [22]

### 2.3. ΤΥΠΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΟΥ ΖΝΟ

Δομικά, το ZnO έχει τρεις τύπους διευθύνσεων γρήγορης ανάπτυξης:  $\langle 2110 \rangle$  ( $\pm[2110]$ ,  $\pm[1210]$ ,  $\pm[1120]$ ),  $\langle 0110 \rangle$  ( $\pm[0110]$ ,  $\pm[1010]$ ,  $\pm[1100]$ ), και  $\pm[0001]$ . Μαζί με τις πολικές επιφάνειες, εξαιτίας των ατομικών περιορισμών, το ZnO παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα νέων δομών που μπορούν να αναπτυχθούν ρυθμίζοντας τον ρυθμό ανάπτυξης στις παραπάνω διευθύνσεις [20]. Ένας από τους παράγοντες που καθορίζει την μορφολογία είναι οι σχετικές ενεργότητες των επιφανειών διαφόρων επιπέδων ανάπτυξης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Μακροσκοπικά, ένας κρύσταλλος έχει διαφορετικές κινητικές παραμέτρους στα διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες ανάπτυξης. Έτσι, μετά από μια αρχική περίοδο πυρηνογένεσης και επώασης, ένας κρυσταλλίτης θα αναπτυχθεί σε ένα τρισδιάστατο αντικείμενο με καλά καθορισμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα χαμηλών δεικτών. Στο Σχήμα 2.6 βλέπουμε μερικές τυπικές μορφολογίες ανάπτυξης μονοδιάστατων νανοδομών του ZnO. Αυτές οι δομές τείνουν να μεγιστοποιήσουν τις περιοχές των  $\{2110\}$  και  $\{0110\}$  επιπέδων εξαιτίας της χαμηλότερης ενέργειας. Στην μορφολογία που φαίνεται στην Σχήμα 2.6 κυριαρχούν οι πολικές επιφάνειες, οι οποίες μπορούν να αναπτυχθούν

εισάγοντας ατέλειες στο επίπεδο, παράλληλα στις πολικές επιφάνειες. Περιστασιακά παρατηρούνται ατέλειες και διδυμίες παράλληλα στο (0001) επίπεδο, ενώ διαταραχές παρατηρούνται σπάνια.



Σχήμα 2.6. Τυπικές μορφολογίες ανάπτυξης μονοδιάστατων νανοδομών ZnO και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα [20]

### 2.3.1. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών περιλαμβάνουν τις διάφορες έννοιες όπως η σκληρότητα, η ακαμψία, και οι πιεζοηλεκτρικές σταθερές του μαζικού συντελεστή και της δύναμης παραγωγής. Τα στερεά είναι παραμορφωμένα κάτω από την επίδραση των εξωτερικών δυνάμεων και η παραμόρφωση περιγράφεται από τη φυσική ειδική παραμόρφωση. Η εσωτερική μηχανική δύναμη που αντιστέκεται στην παραμόρφωση και τείνει να επιστρέψει το στερεό στη μη-παραμορφωμένη αρχική του κατάσταση περιγράφεται από τη φυσική ποσότητα τάσης. Μέσα στο ελαστικό όριο, στο οποίο επιτυγχάνεται μια πλήρης ικανότητα ανάκαμψης με την αφαίρεση της πίεσης, η τάση  $s$  είναι ανάλογη της παραμόρφωσης  $\epsilon$ .

Οι μέθοδοι μικροϋπολογιστών και νανοεγκοπών έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για να καθορίσουν τη σκληρότητα του οξειδίου του ψευδαργύρου πέρα από ένα θερμοκρασιακό εύρος. Οι μετρήσεις για τη σκληρότητα πραγματοποιούνται συνήθως στην επιφάνεια [0001] του κρυστάλλου χρησιμοποιώντας τη συμβατική πυραμιδική ή σφαιρική άκρη διαμαντιών, ή εναλλακτικά, με αιχμηρό τριγωνικό indenter. Οι μετρήσεις εγκοπών σε βάθος χρόνου παρέχουν πλήρεις πληροφορίες για τη σκληρότητα και την πίεση των ημιαγωγικών υλικών που προκλήθηκαν από το μετασχηματισμό φάσης. Ο Πίνακας 2.1 παρουσιάζει τις μετρημένες και υπολογισμένες μηχανικές παραμέτρους για το ZnO που κρυσταλλώθηκε με τη μορφή του βουρτσίου, του σφαιριώδη και των ορυκτών αλάτων.

Πίνακας 2.2. Μηχανικές παράμετροι ZnO, προσδιορισμένες θεωρητικά και πειραματικά

Παράμετρος	Πειραματική	Θεωρητική
Bulk Young's modulus, E (GPa)	111.2 ± 4.7 <sup>a</sup>	
Bulk hardness, H (GPa)	5.0 ± 0.1 <sup>a</sup>	
Epitaxial Young's modulus, E (GPa)	310 ± 40 <sup>b</sup>	
Epitaxial hardness, H (GPa)	5.75 ± 0.5 <sup>b</sup>	
Bulk modulus, B (GPa)	142.4	156.8 <sup>c</sup>
dB/dP	3.6	3.6 <sup>c</sup>
e <sub>33</sub> (C m <sup>-2</sup> )	0.96	1.19 <sup>d</sup>
e <sub>31</sub> (C m <sup>-2</sup> )	-0.62	-0.55 <sup>d</sup>
e <sub>15</sub> (C m <sup>-2</sup> )	-0.37	-0.46 <sup>d</sup>
Spontaneous polarization (C m <sup>-2</sup> )		-0.047 <sup>e</sup>

$c_{11}$ (GPa)	209	246 <sup>d</sup>
$c_{33}$ (GPa)	216	246 <sup>d</sup>
$c_{12}$ (GPa)	120	127 <sup>d</sup>
$c_{13}$ (GPa)	104	105 <sup>d</sup>
$c_{44}$ (GPa)	44	56 <sup>d</sup>
Born effective charge, $Z^*$		21 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Spherical indentation on bulk ZnO

<sup>b</sup> Spherical indentation on epitaxial ZnO

<sup>c</sup> Ab initio Hartree Fock calculation

<sup>d</sup> Ab initio Hartree Fock calculation

<sup>e</sup> Calculation using LDA and Hartree Fock

Πίνακας 2.3. Βασικές ιδιότητες για το ZnO [21]

Πλεγματικές σταθερές στους 300 K $a_0$	0.324 95 nm
$c_0$	0.520 69 nm
$c_0/a_0$	1.602 (για ιδανική εξαγωνική δομή 1.633)
$\mu$	0.345
Πυκνότητα	5.606 gr cm <sup>-3</sup>
Σταθερή φάση στους 300 K	Βουρτσιτής
Μήκος δεσμού	1.977 $\mu$ m
Σημείο τήξης	1975 °C



Θερμική αγωγιμότητα	0.6, 1-1.2
Γραμμικός συντελεστής διαστολής (/C)	$a_0: 6.5 \times 10^{-6}$ $c_0: 3.9 \times 10^{-6}$
Στατική διηλεκτρική σταθερά	8.656
Συντελεστής διάθλασης	2.008, 2.029
Ενδογενής συγκέντρωση φορτίου	$<106 \text{ cm}^{-3}$
Ενεργειακό χάσμα	3.37 eV, άμεσο
Τάση εκκένωσης ( $10^6 \text{ V cm}^{-1}$ )	5.0
Ταχύτητα κορεσμού ( $10^7 \text{ cm s}^{-1}$ )	3.0
Ενέργεια δεσμού εξιτονίου	60 meV
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου	$0.24m_e$
Ενεργός μάζα οπής	$0.59m_e$
Σκληρότητα Κνσορ	$0.5 \text{ N/cm}^2$
Ελάχιστη πίεση στο σημείο τήξης	7.82 atm
Θερμοχωρητικότητα	9.6 cal/mol K
Θερμότητα κρυστάλλωσης	62 KJ/mol
Μέτρο του Young (bulk ZnO)	$111 .2 \pm 4.7 \text{ GPa}$

Για το ZnO, οι θεωρητικές προβλέψεις εμφανίζουν συμφωνία με τα πειραματικά συμπεράσματα για ορισμένες ιδιότητες. Η ποιότητα των κρυστάλλων και οι θεωρητικές προσεγγίσεις είναι αρχικής σπουδαιότητας για τον ακριβή προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων.

Ο μαζικός συντελεστής και το ποσοστό αλλαγής του με την πίεση για όλες τις φάσεις συμφωνεί με τα διάφορα πειραματικά συμπεράσματα καθώς επίσης και με τις θεωρητικές προβλέψεις με μερικές όμως εξαιρέσεις. Οποιαδήποτε απόκλιση μπορεί να αποδοθεί στην ποιότητα των δειγμάτων, στην ακρίβεια κάθε πειραματικής μεθόδου και στη διασπορά φωνονίων. Επίσης κάθε μέθοδος υπολογισμού έχει τις παραμέτρους βασικού υλικού, τα σύνολα βάσης, και τις ακρίβειες που χρησιμοποιούνται εκτός από τις προσεγγίσεις της ίδιας της μεθόδου και σε παραλλαγές στις υπολογισμένες παραμέτρους.

Έναντι της ομάδας III των νιτριδίων (π.χ., για GaN  $C_{11}=296$  GPa,  $C_{12}=130$  GPa,  $C_{13}=120$  GPa,  $C_{33}=395$  GPa,  $C_{44}=241$  GPa,  $B=190-245$  GPa), οι ελαστικοί και μαζικοί συντελεστές του ZnO είναι μικροί. Τα υπερηχητικά πειράματα στα μονοκρυσταλλικά δείγματα της βουρτσιτικής (B4) φάσης του ZnO έχουν δείξει ότι, υπό πίεση, αυτό το υλικό γίνεται μαλακότερο ενάντια στις διατμητικού-τύπου ακουστικές διαστρεβλώσεις[23].

### 2.3.2 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι οπτικές μεταβάσεις στο ZnO έχουν μελετηθεί από ποικίλες πειραματικές τεχνικές όπως η οπτική απορρόφηση, μετάδοση, αντανάκλαση, φωτοανάκλαση (photoreflexion), φασματοσκοπική ελλειψομετρία (ellipsometry), PL, CL, θερμιδομετρική φασματοσκοπία, κ.α. Η φωταύγεια από το μαζικό ZnO επεκτείνεται από την άκρη ζωνών στην πράσινη ή την πορτοκαλί φασματική σειρά με μια κοινή ευρεία ζώνη κεντροθετημένη περίπου στα 2.45 eV. Οι αιχμηρές γραμμές που υπάρχουν στην άκρη των φασμάτων προέρχονται από τα διάφορα συνδεδεμένα εξιτόνια (εξιτόνια που δεσμεύονται στους ουδέτερους χορηγούς, DOX, ή/και τους αποδέκτες, AOX) που ακολουθούνται από τα διαμήκη οπτικά φωνόνια (LO) με ενεργειακό χάσμα 72 meV. Στην υψηλής ενέργειας πλευρά, συνδεδεμένα εξιτόνια ή μεταβάσεις ελεύθερων εξιτονίων εμφανίζονται στην α ζώνη σθένους (FXA) που τοποθετείται στα 3.377 eV. Στις χαμηλότερες ενέργειες από 3.34 έως 3.31 eV, παρατηρούνται ουδέτερες γραμμές συνδεδεμένων εξιτονίων (TES) [24].

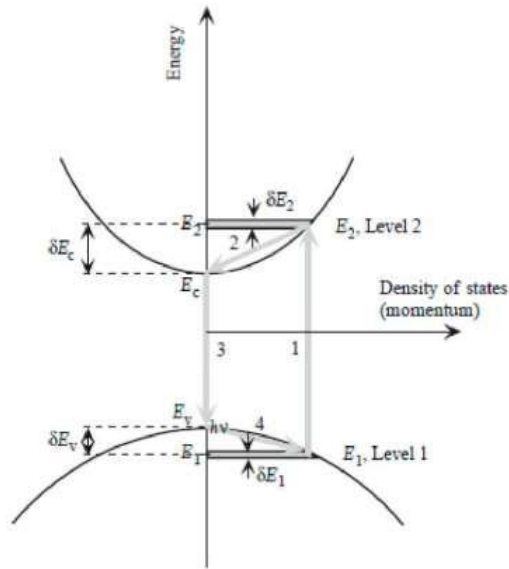
Μια από τις μοναδικές ιδιότητες των άμεσων ημιαγωγών που έγιναν στον τομέα της οπτικοηλεκτρονικής είναι η δυνατότητά τους να παράγουν ελαφριά εκπομπή σε απάντηση στη διέγερση κυρίως με τη βοήθεια της ηλεκτρικής ή οπτικής έγχυσης των μεταφορέων μειονότητας. Η ελαφριά εκπομπή μέσω οποιασδήποτε διαδικασίας εκτός από την ακτινοβολία του μέλανος σώματος καλείται φωταύγεια και απαιτεί την εξωτερική διέγερση δεδομένου ότι είναι μια διαδικασία μη ισορροπίας. Όταν η εξωτερική τάση εφαρμόζεται πέρα από μια μπροστινή σύνδεση p-n, όπως στην περίπτωση των LEDs και των λέιζερ, τα ηλεκτρόνια και οι οπές που εγχέονται στο μέσο από τις αντίστοιχες άκρες τους επανασυνδέονται, με συνέπεια την ελαφριά εκπομπή η οποία αποκαλείται ηλεκτροφωταύγεια (EL). Το εκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια ίση με τη διαφορά της ενέργειας που έχουν τα ηλεκτρόνια και οι οπές πριν από την επανασύνδεση. Εντούτοις, στους έμμεσους ημιαγωγούς, η ενεργειακή χαλάρωση πραγματοποιείται κυρίως μέσω φωνονίων, τα οποία κάνουν αυτήν την οικογένεια των ημιαγωγών να εκπέμπουν ελαφριά εκτός και αν χρησιμοποιούνται τα ιδιαίτερα εντοπισμένα κέντρα στο χώρο, όπως το N στο GaP. Ένα άλλο μέσο της ελαφριάς εκπομπής, καλείται φωτοφωταύγεια (photoluminescence) (PL) και είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης συναφών φωτονίων που παράγουν τα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών και εκπέμπουν ένα φωτόνιο διαφορετικού μήκους κύματος. Τα συναφή φωτόνια, όταν απορροφώνται, διεγείρουν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω της ορμής των διαδικασιών επειδή η αντίσταση των φωτονίων είναι αμελητέα. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές αποδιεγείρονται μέσω φωνονίων εκπομπής (thermalize) σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις των αντίστοιχων ζωνών τους, πέρα από τη θεμελιώδη ζώνη χάσματος ή τα επίπεδα ατέλειας μέσα στη ζώνη χάσματος και εκπέμπονται φωτόνια αντίστοιχων ενεργειών. Αν και δεν εφαρμόζεται σε συμπαγείς συσκευές, η PL είναι συνήθως υιοθετημένη στην εξαγωγή των σημαντικών φυσικών ιδιοτήτων και στον χαρακτηρισμό υλικών. Η ελαφριά εκπομπή μπορεί επίσης να προκληθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας του ημιαγωγού (θερμοφωταύγεια) και με την υποβολή του ημιαγωγού στην ακτινοβολία ηλεκτρονίων (καθοδοφωταύγεια) ή άλλης υψηλής ενέργειας ακτινοβολίας μορίων. Όλα αυτά τα σχέδια διέγερσης

χρησιμοποιούνται γενικά για να αποκαλύψουν τις διαδικασίες που περιλαμβάνονται στην ελαφριά εκπομπή, κυρίως ως εργαλείο χαρακτηρισμού.

Η απορρόφηση και η εκπομπή φωτονίων είναι οι σημαντικότερες οπτικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται στους ημιαγωγούς. Επομένως διάφορες τεχνικές φασματοσκοπίας απορρόφησης και εκπομπής εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες αυτών των υλικών για να συγκεντρώσουν τα στοιχεία που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τις συσκευές. Ο ημιαγωγός είναι διαφανής κάτω από τη ζώνη χάσματος απορροφώντας ακτινοβολία πάνω από τη ζώνη χάσματος. Η εξιτονική απορρόφηση επιβάλλεται πάνω από την απορρόφηση band-to-band, η οποία το καθιστά κατάλληλο να ερευνήσει το ρόλο εξιτονίων στις δομές συσκευών.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει μία άμεση ζώνη χάσματος και έναν μεγάλο συντελεστή απορρόφησης με τιμές  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  πάνω από τη ζώνη χάσματος, το οποίο είναι πολύ καλό για οπτικές συσκευές όπως LEDs, λέιζερ και ανιχνευτές.

Το επίπεδο ενέργειας E1 και το επίπεδο ενέργειας E2 στους ημιαγωγούς αντιπροσωπεύονται από τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7. Στην εξέταση των μεταβάσεων που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.7, πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι και η ορμή και η ενέργεια, εκτός από την περιστροφή, πρέπει να συντηρηθούν. Επειδή οι μεταβάσεις περιλαμβάνουν την εκπομπή ή την απορρόφηση των φωτονίων και δεδομένου ότι η ορμή των φωτονίων είναι σχεδόν μηδέν, οι μεταβάσεις 1 και 3 είναι ευθείες πάνω και κάτω από την ορμή. Αυτό σημαίνει ότι μια μετάβαση από το επίπεδο E1 στο επίπεδο E2 με τη διαδικασία 1 πρέπει να πραγματοποιηθεί μακριά από το κέντρο ζώνης.



Σχήμα 2.7. Οπτικές μεταβάσεις σε μία άμεση ζώνη χάσματος ημιαγωγού [25]

### 2.3.3 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι θερμικές ιδιότητες ενός υλικού προσδιορίζονται με τον συντελεστή θερμικής διαστολής, τη θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμότητα.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής περιγράφει την παραμόρφωση του πλέγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Για το ZnO που έχει κρυσταλλωθεί στην δομή του βουρσίτη ο συντελεστής αυτός για τον κρυσταλλογραφικό άξονα α είναι  $a_c = 4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  και για τον c είναι  $a_c = 2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  στους 300K. [26]

Η θερμική αγωγιμότητα,  $\kappa$  ( $\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ενός ημιαγωγού είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα ιδιαίτερα για διατάξεις που λειτουργούν σε υψηλή ισχύ και σε υψηλή θερμοκρασία. Είναι μια κινητική ιδιότητα και επηρεάζεται από τους δονητικούς, περιστροφικούς και ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας. Το ZnO όπως και οι περισσότεροι ημιαγωγοί, εμπεριέχει μεγάλο αριθμό ατελειών οι οποίες έχουν σημαντική επιρροή στην θερμική του αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα n-τύπου ZnO υπολογίζεται να είναι  $\kappa = 1.16 \pm 0.08 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [27].

Η ειδική θερμότητα εξαρτάται από τις δονήσεις του πλέγματος, τους ελεύθερους φορείς και τις ατέλειες του υλικού. Σε κρυστάλλους υψηλής ποιότητας η ειδική θερμότητα επηρεάζεται από τις δονήσεις του πλέγματος. Η βιβλιογραφία που αναφέρεται σε μετρήσεις της ειδικής θερμότητας του ZnO είναι περιορισμένη, ωστόσο το Handbook of Chemistry and Physics δίδει την ειδική θερμότητα του υπό σταθερή πίεση να είναι  $C_p = 4.3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

#### 2.3.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το ZnO είναι ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3.4 eV) και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60meV), στους 300K [17].

Είναι ημιαγωγός αμέσου ενεργειακού χάσματος και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να καθοριστούν με την συγκέντρωση των προσμίξεων (dopants) που εισάγονται σε αυτόν. Οι προσμίξεις αυτές εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις επιτρεπόμενες ενεργειακές ζώνες του υλικού και αλλάζουν το ενεργειακό του χάσμα (π.χ. προσθήκη Cd προκαλεί μείωση του ενεργειακού χάσματος σε ~3.0 eV, ενώ η προσθήκη Ga αύξηση σε ~4.0 eV) [28].

Εξαιτίας της ύπαρξης ατελειών όπως οπή λόγω έλλειψης οξυγόνου και ύπαρξη ψευδαργύρου σε διάκενο του πλέγματός του, τα νανοσύρματα ZnO συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί τύπου n. Το κυριότερο εμπόδιο για την ευρεία και εκτεταμένη εφαρμογή του ZnO στην ηλεκτρονική και φωτονική έγκειται στη δυσκολία ντοπαρίσματος p. Το επιτυχημένο ντοπάρισμα τύπου p των νανοδομών ZnO θα αυξήσει κατά πολύ τις μελλοντικές εφαρμογές τους στην ηλεκτρονική και στην οπτικοηλεκτρονική σε νανοκλίμακα. Τα τύπου p και n νανοσύρματα ZnO μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δίοδοι ενώσεων pn και δίοδοι εκπομπής φωτός (Σχήμα 2.8) [29].



Σχήμα 2.8. Αριστερά στην εικόνα είναι ένας ZnO Varistor και δεξιά ένα LED

Ελεγχόμενη πρόσμειξη τύπου n στο ZnO μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί με την αντικατάσταση των ατόμων ψευδαργύρου με στοιχεία της ομάδας III του περιοδικού πίνακα (Al, Ga, In). Εναλλακτικά μπορεί να επιτευχθεί με αντικατάσταση του οξυγόνου από στοιχεία της ομάδας VII του περιοδικού πίνακα (Cl, I).

Πρόσφατες εξελίξεις στον έλεγχο της αγωγιμότητας του ZnO και η επίδειξη αγωγιμότητας τύπου p (με εισαγωγή προσμίξεων αρσενικού As), έχουν εντείνει το ενδιαφέρον για το υλικό αυτό. Η επίδειξη αγωγιμότητας τύπου p στο ZnO, το καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές ως μεταβλητή αντίσταση (varistors) σε μεγάλης ισχύος ηλεκτρονικά κυκλώματα, για διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και αισθητήρων χημικών ουσιών και αερίων. Παρόλα αυτά η πρόσμειξη τύπου p του ZnO παραμένει να είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί. Η δυσκολία αυτή σχετίζεται με την χαμηλή διαλυτότητα που έχουν οι προσμίξεις τύπου p (στοιχεία της ομάδας I και V) και στο πλεόνασμα των n τύπου προσμίξεων που έχει το ZnO. Αντίστοιχο πρόβλημα παρατηρείται και με παρόμοιες ενώσεις όπως το GaN και το ZnSe [17].

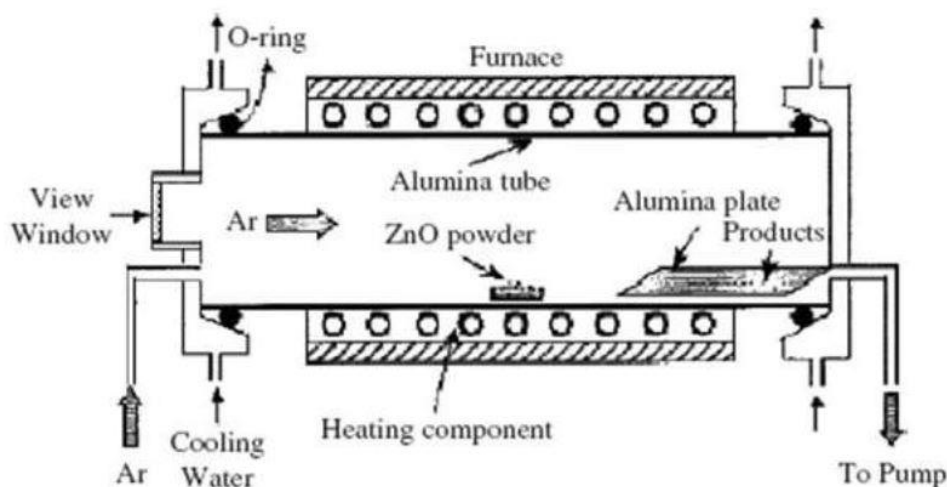
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO είναι δύσκολο να καθοριστούν με ακρίβεια διότι εξαρτώνται άμεσα από την ποιότητα των δειγμάτων που εξετάζονται. Ωστόσο η συγκέντρωση των φορέων έχει υπολογιστεί να είναι  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , για n-προεμεμιγμένο ZnO είναι  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ηλεκτρόνια και για p-νοθευμένο ZnO  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  οπές [3.10]. Η

αντίστοιχη κινητικότητα Hall στους 300 K για n-τύπο είναι  $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και για p-τύπο  $\mu = 5-50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### 2.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Οι νανοδομές οξειδίου που αναφέρονται παρακάτω έχουν παρασκευαστεί με τη διαδικασία στερεού-αερίου (solid-vapor process) [20]. Η τεχνική αυτή είναι μια απλή διαδικασία, στην οποία συμπυκνωμένα ή με την μορφή σκόνης υλικά εξατμίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια η αέρια φάση συμπυκνώνεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, κ.α.) για να σχηματισθεί το επιθυμητό προϊόν. Οι διαδικασίες αυτές πραγματοποιούνται σε έναν οριζόντιο σωληνωτό φούρνο, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.8. Η συσκευή αποτελείται από έναν οριζόντιο φούρνο, έναν σωλήνα από αλούμινα, ένα σύστημα αντλίας και ένα σύστημα ελέγχου και παροχής αερίου. Στα αριστερά του σωλήνα αλούμινας υπάρχει ένα παράθυρο παρατήρησης, το οποίο χρησιμεύει για τον έλεγχο της διαδικασίας ανάπτυξης. Το δεξιό μέρος του σωλήνα αλούμινας είναι συνδεδεμένο με την περιστροφική αντλία. Τα δυο άκρα του σωλήνα αλούμινας είναι σφραγισμένα με ελαστικούς δακτυλίους. Το τελικό κενό για αυτή τη διαμόρφωση είναι  $2 \times 10^{-3}$  Torr. Το φέρον αέριο εισέρχεται από το αριστερό άκρο του σωλήνα αλούμινας και αντλείται από το δεξί άκρο. Το υλικό ή τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη εισάγονται σε ένα σκαφίδιο αλούμινας και τοποθετούνται στο κέντρο του σωλήνα, όπου επιτυγχάνεται και η υψηλότερη θερμοκρασία. Στην κατεύθυνση ρεύματος τοποθετούνται υποστρώματα αλούμινας για την περισυλλογή των προϊόντων ανάπτυξης. Με αυτή την απλή συσκευή, μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό έλεγχο του τελικού προϊόντος.





Σχήμα 2.9. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νανοδομών οξειδίων μέσω της μεθόδου στερεού-αερίου [20]

Υπάρχουν αρκετοί παράμετροι, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, το φέρον αέριο (δηλαδή το είδος του αερίου και η ταχύτητα ροής του), το υπόστρωμα και ο χρόνος εξάχνωσης, που πρέπει να ελεγχθούν και να επιλεγούν κατάλληλα πριν και κατά τη διάρκεια της θερμικής εξάχνωσης. Η επιλογή της αρχικής θερμοκρασίας εξαρτάται κυρίως από την πτητικότητα του πρωτογενούς υλικού. Συνήθως είναι λίγο πιο κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού. Η πίεση καθορίζεται από το ρυθμό εξάχνωσης ή την τάση ατμών του πρωτογενούς υλικού. Η θερμοκρασία του υποστρώματος μειώνεται όσο απομακρυνόμαστε από το πρωτογενές υλικό. Η θερμοκρασία κάθε υποστρώματος καθορίζει το είδος του προϊόντος το οποίο θα παραχθεί.

### Μαγνητικό Ντοπάρισμα

Το ZnO έδειξε να είναι υποσχόμενος ξενιστής φερομαγνητικού ντοπαρίσματος. Ο φερομαγνητισμός στο ZnO παρατηρήθηκε όταν τα  $C_0^{147,148}$  και  $Fe^{149,150}$  χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα ντοπαρίσματος. Επίσης έχει αναφερθεί η προσπάθεια ανάπτυξης φερομαγνητικών νανοσυρμάτων  $Zn_{1-x}Mn_xO$  με  $x=0,13$  σε θερμοκρασία 37 K.

Εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος του φερομαγνητικού ZnO, θεωρείται εξαιρετικό υλικό για μικρού μήκους κύματος μαγνητο-οπτικών διατάξεων [29].

### Πιεζοηλεκτρικό Φαινόμενο και Πολικές επιφάνειες

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του ZnO είναι ο πιεζοηλεκτρισμός, το ZnO έχει μελετηθεί εκτενώς σε πολλές εφαρμογές όπως σε αισθητήρες ισχύος, σε ηχεία ακουστικού κύματος, σε οπτικο- ακουστικούς διαμορφωτές κλπ. Η προέλευση του πιεζοηλεκτρισμού βρίσκεται στην κρυσταλλική δομή του ZnO, στην οποία τα άτομα του οξυγόνου και ψευδαργύρου συνδέονται τετραεδρικά. Σε μια τέτοια δομή μη κεντροσυμμετρική δομή, το κέντρο του θετικού φορτίου και του αρνητικού μπορεί να μετατοπιστεί εξαιτίας παραμόρφωσης του πλέγματος από εξωτερική πίεση. Η μετατόπιση αυτή οδηγεί σε τοπική διπολική ροπή, επομένως μακροσκοπική διπολική ροπή εμφανίζεται σε όλο τον κρύσταλλο. Μεταξύ των τετραεδρικά συνδεόμενων ημιαγωγών, το ZnO εμφανίζει τον μεγαλύτερο πιεζοηλεκτρικό τανυστή, ο οποίος παρέχει μεγάλη ηλεκτρομηχανική σύζευξη. Η πιεζοηλεκτρική ιδιότητα των νανοδομών ZnO μελετήθηκε για δυναμικές εφαρμογές τους σε νανο- ηλεκτρομηχανικά συστήματα [29].

Ένα άλλο ενδιαφέρον αποτέλεσμα της μη κεντροσυμμετρικής κρυσταλλικής δομής του ZnO είναι η αυθόρμητη πόλωση και οι νανοδομές που κυριαρχούν οι πολικές θέσεις. Τα τετράεδρα της δομής του ZnO στοιβάζονται στη διεύθυνση [0001]. Εξαιτίας της αυθόρμητης πόλωσης, η θέση του θετικού φορτίου μετατοπίζεται από τη θέση του αρνητικού φορτίου και η διεύθυνση μετατόπισης είναι επίσης η διεύθυνση [0001]. Το αποτέλεσμα αυτής της αυθόρμητης πόλωσης είναι μια φορτισμένη επιφάνεια ZnO στη διεύθυνση (0001). Για να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια, η φορτισμένη επιφάνεια αυτή οδηγεί σε μια μοναδική δομή νανοδακτυλίου και νανοέλικας [29].

## 2.5. NANOΔΟΜΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥΣ

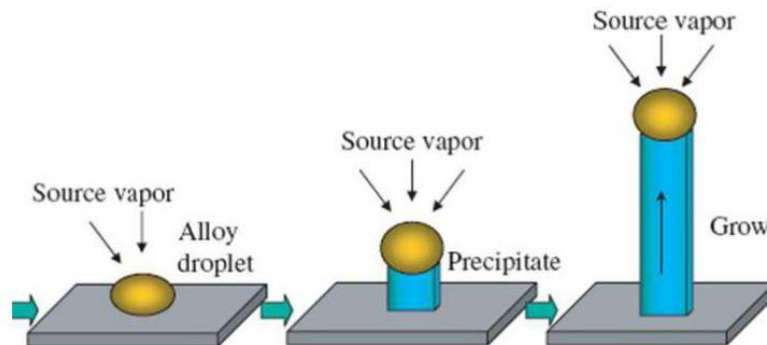
Οι διάφορες δομές της επιφάνειας του ZnO προκαλούν ανισοτροπική ανάπτυξη. Κάτω από συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, η έδρα με υψηλή επιφανειακή ενέργεια έχει συνήθως μικρό εμβαδό, ενώ οι έδρες με χαμηλή ενέργεια έχουν μεγάλο εμβαδό. Πιο συγκεκριμένα, στην ανάπτυξη του ZnO, ο μεγαλύτερος ρυθμός ανάπτυξης είναι κατά μήκος του άξονα C και οι μεγαλύτερες έδρες είναι συνήθως στις διευθύνσεις  $\{0\ 1\ 1\ 0\}$  και  $\{2\ 1\ 1\ 0\}$ . Ελέγχοντας την κινητική του συστήματος, είναι πιθανό να αλλάξει η συμπεριφορά ανάπτυξης των νανοζωνών ZnO [20]. Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους σύνθεσης, όπως η θερμοκρασία και η πίεση εναπόθεσης, καθώς και ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου, μπορούμε να πάρουμε διάφορες νανοδομές ZnO. Οι νανοδομές του οξειδίου του ψευδαργύρου με διαφορετικές μορφολογίες μπορούν να παρασκευαστούν με ποικίλες διαδικασίες, όπως η θερμική εξάχνωση στερεού-αερίου, οι υδροθερμικές μέθοδοι, η ηλεκτροχημική εναπόθεση, και μέθοδοι ήπιων χημικών διαλυμάτων [30, 31, 32, 33].

Οι νανοδομές του ZnO που παρουσιάζονται παρακάτω περιλαμβάνουν τις νανοράβδους, τις νανοζώνες, τα νανοχτένια και τα νανοπριόνια, τα νανοελατήρια και τις νανοέλικες, τους συνεχείς νανοδακτύλιους, τα νανοτοιχία, τις ευθυγραμμισμένες νανοπροπέλλες και τα νανοτόξα.

### 2.5.1 NANOPABΔΟΙ

Η ανάπτυξη μιας μονοδιάστατης νανοδομής ακολουθεί συχνά τη διαδικασία αερίου-υγρού-στερεού (vapor-liquid-solid, VLS), κατά την οποία συντίθεται σταγόνα υγρού κράματος από μέταλλο-καταλύτη (όπως Au, Fe) και συστατικό νανονήματος (όπως Si) κάτω από συνθήκες αλληλεπίδρασης [20]. Το μέταλλο που χρησιμοποιείται ως καταλύτης μπορεί να επιλεγεί από το διάγραμμα φάσεων, προσδιορίζοντας σε ποια μέταλλα τα συστατικά του νανονήματος είναι ευδιάλυτα στην υγρή φάση, αλλά δεν σχηματίζουν στερεά συστατικά περισσότερο σταθερά από την επιθυμητή φάση του νανονήματος.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο για την ανάπτυξη μονοδιάστατων νανοημάτων ZnO μέσω της διαδικασίας VLS είναι ο χρυσός (Au). Η υγρή σταγόνα λειτουργεί ευνοϊκά για απορρόφηση των υγρών αντιδρώντων και ως θέση πυρηνογένεσης και κρυστάλλωσης όταν το διάλυμα γίνει υπέρκορο (Σχήμα 2.10). Η ανάπτυξη του νανοήματος ξεκινάει όταν το υγρό γίνει υπέρκορο σε αντιδρώντα και συνεχίζεται εφόσον το κράμα του καταλύτη παραμένει στην υγρή κατάσταση και υπάρχει περίσσεια αντιδρώντων. Κατά την διάρκεια της ανάπτυξης, η σταγόνα του καταλύτη ελέγχει την κατεύθυνση ανάπτυξης του νανοήματος και καθορίζει τη διάμετρο του. Τελικά, η ανάπτυξη τερματίζεται όταν η θερμοκρασία είναι κάτω από την ευτηκτική θερμοκρασία του κράματος που λειτουργεί ως καταλύτης ή όταν δεν υπάρχει πλέον περίσσεια αντιδρώντων. Ως αποτέλεσμα, το νανοήμα που προκύπτει με την μέθοδο VLS έχει ένα στερεό καταλυτικό σωματίδιο ως άκρο με διάμετρο συγκρίσιμη με αυτή των συνεκτικών νανοημάτων. Έτσι, αυτό που καθορίζει εάν η ανάπτυξη του νανοήματος έχει γίνει μέσω της μεθόδου VLS ή οποιασδήποτε άλλης μεθόδου, είναι το καταλυτικό σωματίδιο στην μια άκρη του νανοήματος [20].

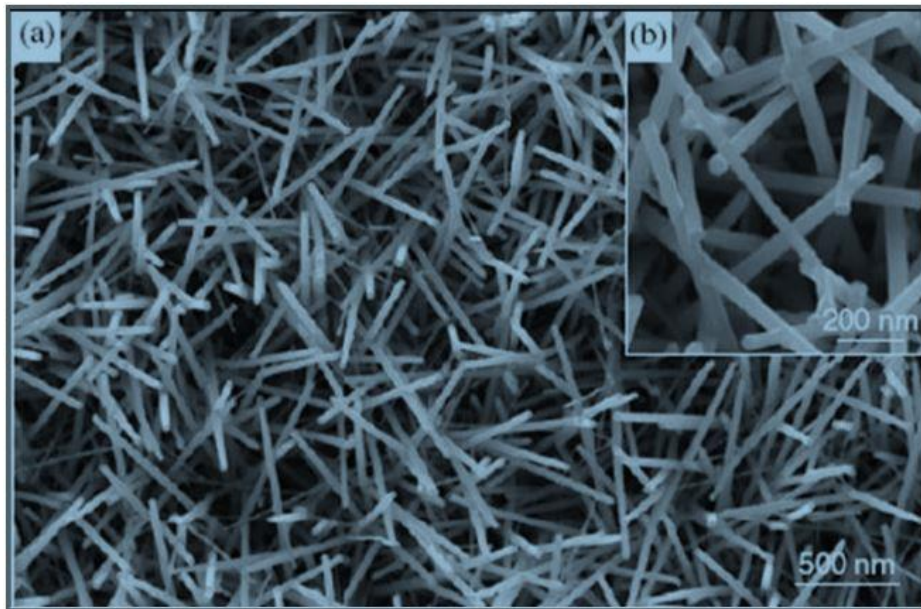


Σχήμα 2.10. Διάγραμμα που δείχνει την ανάπτυξη ευθυγραμμισμένου νανοήματος με τη μέθοδο αερίου-υγρού-στερεού [20]

Ο μηχανισμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης VLS προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Wagner και Ellis το 1964 έχοντας ως στόχο την ανάπτυξη τριχιδίων πυριτίου (Si) [20]. Τα τριχίδια αυτά είχαν διαμέτρους μερικών μικρομέτρων και αναπτύχθηκαν με αναγωγή υδρογόνου στο χλωροπυρίτιο ( $\text{SiCl}_4$ ) παρουσία καταλύτη χρυσού (Au), λευκόχρυσου

(Pt), αργύρου (Ag), παλαδίου (Pd), χαλκού (Cu) και νικελίου (Ni). Αργότερα, οι Westwater και Lieber βελτίωσαν το μηχανισμό και παρασκεύασαν νήματα πυριτίου, τα οποία μετρούνταν σε νανομετρική κλίμακα, μέσω πυρόλυσης του  $\text{SiH}_4$  παρουσία χρυσού, και αποκόλληση με λέιζερ από στόχους  $\text{Si}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$  αντίστοιχα [34, 35].

Το Σχήμα 2.11 δείχνει φωτογραφία από SEM (scanning electron microscopy) νανοράβδων/νανονημάτων ZnO που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας Au ως καταλύτη σε πολυκρυσταλλικό υπόστρωμα αλούμινας [20]. Παρατηρούμε ότι δεν εμφανίζουν προσανατολισμό και είναι διασκορπισμένα, αλλά οι διάμετροι τους και τα μήκη τους είναι ομοιόμορφα, καθώς καθορίζονται από το μέγεθος του Au. Οι νανοράβδοι αναπτύσσονται κατά μήκος της διεύθυνσης [0001] και οι πλευρικές επιφάνειες εσωκλείονται στο επίπεδο {2 11 0}.

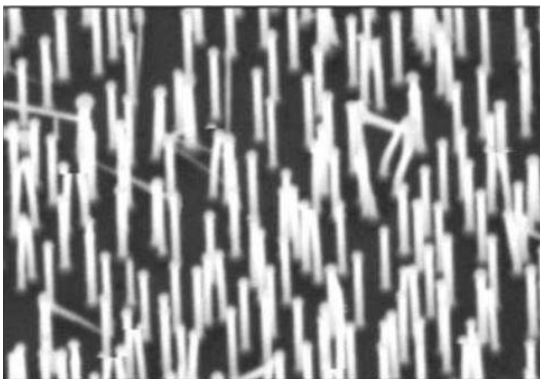


Σχήμα 2.11. a) Νανοράβδοι ZnO ανεπτυγμένοι χρησιμοποιώντας χρυσό ως καταλύτη. b) Μεγεθυμένη εικόνα των νανοράβδων (διακρίνονται τα σωματίδια χρυσού στις άκρες) [20]

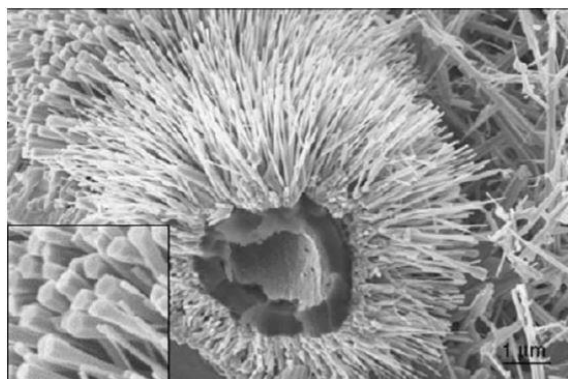
Πρόσφατα, ανακαλύφθηκε ότι ως αποτελεσματικός καταλύτης για την ανάπτυξη νανοράβδων ZnO μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο κασσίτερος (Sn) [20].

Χρησιμοποιώντας επιταξιακή ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε κρύσταλλο ZnO, προκύπτουν ευθυγραμμισμένοι νανοράβδοι (Σχήμα 2.12). Σε αυτή την περίπτωση, η διεύθυνση ανάπτυξης των νανοράβδων καθορίζεται από τον Sn που λειτουργεί ως καταλύτης και ο επιταξιακός προσανατολισμός καθορίζεται από το υπόστρωμα, το οποίο προσδιορίζει την ευθυγραμμισμένη ανάπτυξη. Επίσης, οι νανοράβδοι προσανατολίζονται επειδή τείνουν να παίρνουν την κατεύθυνση με τη μικρότερη ασυμβατότητα με το υπόστρωμα. Η επιλογή του υποστρώματος είναι σημαντική για την επιταξιακή ανάπτυξη. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και η κρυσταλλογραφική δομή, καθώς επίσης και οι επιφάνειες που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη. Ενώ, μια πρόσφατη ανακάλυψη έδειξε ότι η ατομική κατάληξη και η κατάσταση φορτίου της επιφάνειας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την μορφολογία των αναπτυσσόμενων νανοράβδων. Νανοράβδοι που αναπτύσσονται σε υποστρώματα ZnO που καταλήγουν στο επίπεδο Zn (0001) διαφέρουν σημαντικά από αυτές που καταλήγουν στο επίπεδο O (0001), παρόλο που χρησιμοποιείται ο ίδιος τύπος καταλύτη (Sn).

Η μορφολογία των νανοράβδων ZnO επηρεάζεται επίσης από το γεωμετρικό σχήμα του υποστρώματος. Στο Σχήμα 2.13 βλέπουμε ευθυγραμμισμένες νανοράβδους αναπτυσσόμενες σε κυλινδρικό υπόστρωμα. Οι νανοράβδοι αναπτύσσονται κατά μήκος του επιπέδου [0001], αλλά η περιοχή της διασταύρωσης αυξάνεται ακτινικά καθώς αυξάνεται η ακτίνα (ένθετο Σχήματος 2.13). Οι νανοράβδοι που προκύπτουν έχουν μορφή καρφιού.



Σχήμα 2.12. Ευθυγραμμισμένοι νανοράβδοι. Νανονήματα ZnO που αναπτύχθηκαν επιταξιακά σε υπόστρωμα ZnO χρησιμοποιώντας Sn ως καταλύτη [20]

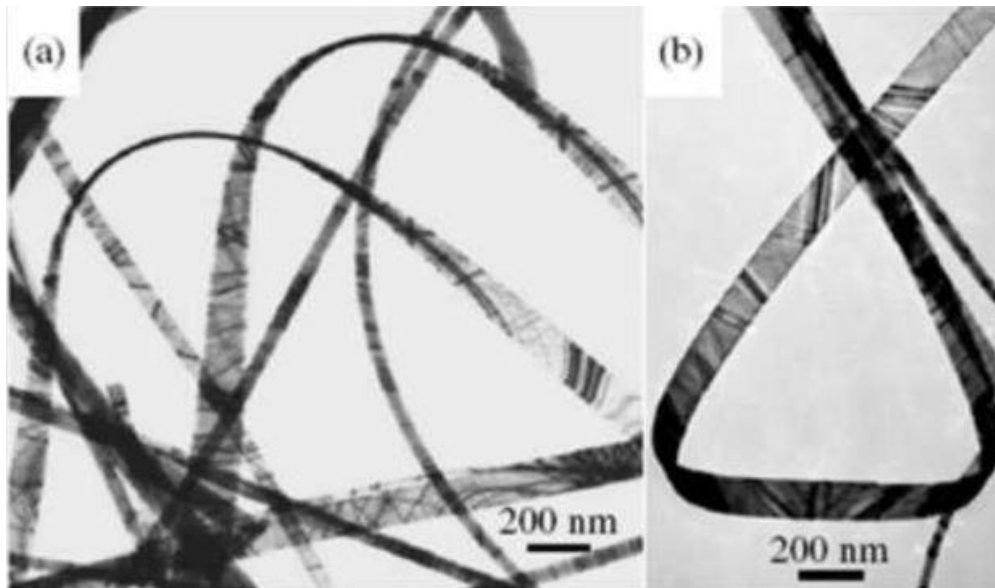


Σχήμα 2.13. Νανονήματα και νανοκαρφιά ZnO που αναπτύχθηκαν ακολουθώντας το κυλινδρικό σχήμα του υποστρώματος [20]

### 2.5.2. NANOΖΩΝΕΣ

Οι νανοζώνες είναι νανονήματα με καλά ορισμένο γεωμετρικό σχήμα. Συνήθως οι νανοζώνες του ZnO αναπτύσσονται με εξάχνωση σκόνης ZnO χωρίς χρήση καταλύτη [20].

Στο Σχήμα 2.14 βλέπουμε φωτογραφία από TEM με νανοζώνες ZnO που δείχνει διαφορετικές μορφολογίες από αυτές των νανονημάτων και των νανοράβδων. Κάθε νανοζώνη έχει ομοιόμορφο πλάτος σε όλο το μήκος, ενώ τα τυπικά πλάτη για τις νανοζώνες κυμαίνονται από 50 έως 300 nm και τα πάχη από 10 έως 30 nm. Στο τέλος των νανοζωνών δεν παρατηρείται σωματίδιο. Η αντίθεση που μοιάζει με κυματισμό που εμφανίζεται στην εικόνα από το TEM είναι εξαιτίας της πίεσης που οφείλεται στην κάμψη της ζώνης. Οι νανοζώνες αναπτύσσονται κατά μήκος της διεύθυνσης [0110], με τις πάνω και τις κάτω επίπεδες επιφάνειες στα επίπεδα  $\pm (2110)$  και τις πλευρικές επιφάνειες στα επίπεδα  $\pm (0001)$ .



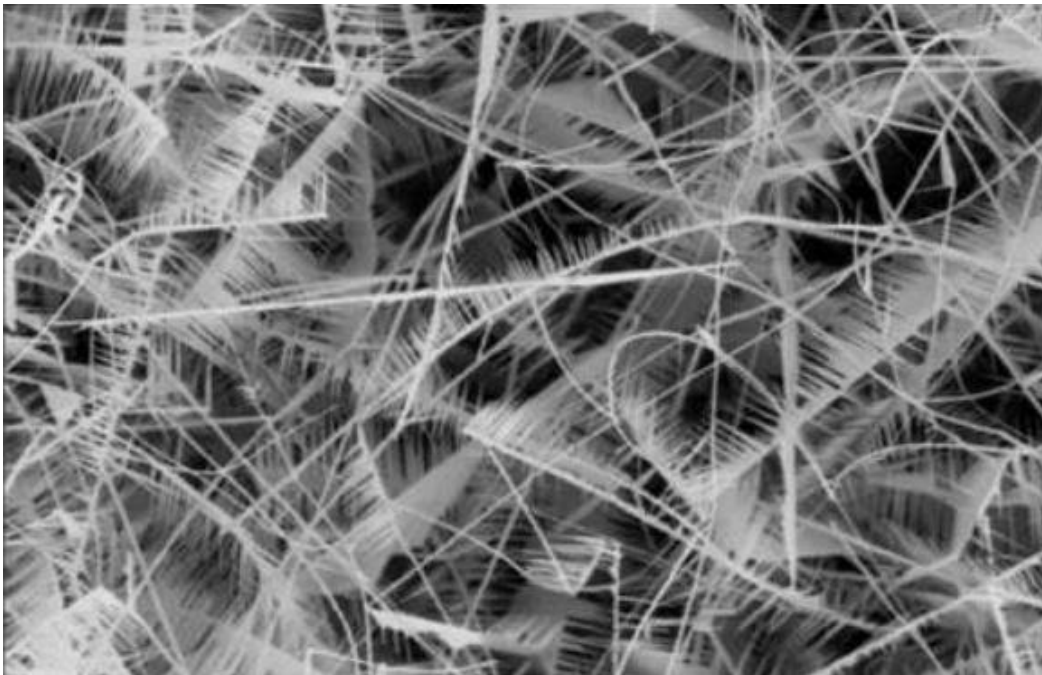
Σχήμα 2.14. Φωτογραφίες από TEM με νανοζώνες ZnO με ομοιόμορφη μορφολογία

[20]

### 2.5.3. NANOΧΤΕΝΙΑ ΚΑΙ NANOΠΡΙΟΝΙΑ

Ο μηχανισμός που μας οδηγεί στην ανάπτυξη νανοδομών ZnO που μοιάζουν με χτένια δεν ήταν λεπτομερής μέχρι πρόσφατα. Στο Σχήμα 2.15, βλέπουμε τέτοιες δομές ανεπτυγμένες κατά μήκος της διεύθυνσης [0001], οι πάνω/κάτω επιφάνειες αναπτύσσονται στα επίπεδα  $\pm(01\ 1\ 0)$  και οι πλευρικές επιφάνειες στα επίπεδα  $\pm(2\ 11\ 0)$ .

Χρησιμοποιώντας περίθλαση συγκλίνουσας δέσμης ηλεκτρονίων (CBED) [20], προκύπτουν δομές με την μορφή χτενιών που αναπτύσσονται ασύμμετρα κατά μήκος της διεύθυνσης Zn - [0001]. Η θετικά φορτισμένη επιφάνεια Zn [0001] είναι χημικά ενεργή και η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια O-(000 1) είναι σχετικά αδρανής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μακριών δακτύλων κατά μήκος της διεύθυνσης [0001]. Μέσω HRTEM, προκύπτει ότι η επιφάνεια (0001), η οποία τερματίζεται με Zn, έχει μικροσκοπικά σμήνη Zn, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε αυτό-καταλυόμενη ανάπτυξη χωρίς την παρουσία ξένου καταλύτη. Η χημικά ανενεργή επιφάνεια (000 1) γενικά δεν αναπτύσσει δομές νανοζωνών.

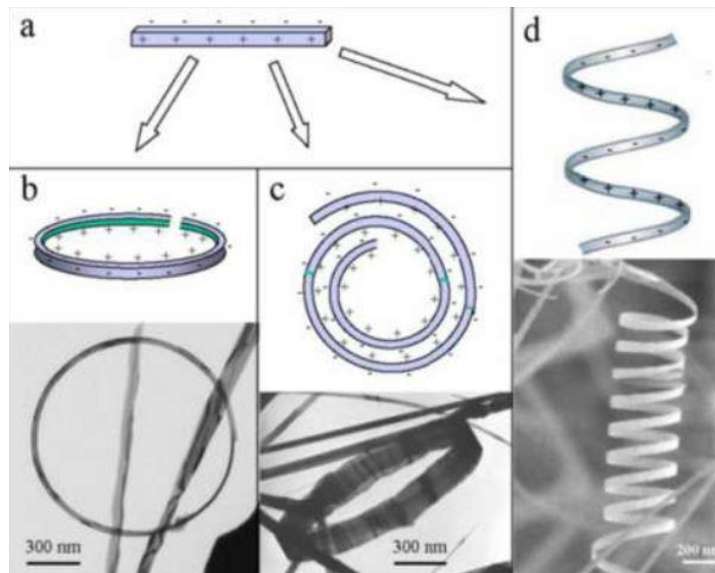


Σχήμα 2.15 Φωτογραφία από SEM, διατάξεων ZnO που μοιάζουν με χτένια [20].



#### 2.5.4. NANOΕΛΑΤΗΡΙΑ ΚΑΙ NANOΕΛΙΚΕΣ

Εξαιτίας των διαφορών των επιφανειακών ενεργειών των επιφανειών (0001), {0110} και {21 10}, στις ελεύθερες νανοζώνες και νανονήματα από ZnO κυριαρχούν οι χαμηλής ενέργειας μη πολικές επιφάνειες όπως οι {0110} και {2110} [36]. Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν εμπλουτισμένες νανοζώνες ZnO (με Iη ή/και Li) στις πολικές επιφάνειες (0001). Οι νανοζώνες αναπτύσσονται στον α άξονα ([2110]), με τις πάνω/κάτω επιφάνειες στα επίπεδα  $\pm$  (0001) και τις πλευρικές επιφάνειες στα επίπεδα  $\pm$  (0110). Εξαιτίας του μικρού πάχους που κυμαίνεται από 5 έως 20 nm και της μεγάλης αναλογίας όψεως (1:4), η ελαστικότητα και η αντοχή των νανοζωνών είναι ιδιαίτερα υψηλές. Μια νανοζώνη, η οποία έχει αναπτυχθεί πάνω σε πολική επιφάνεια, μπορεί να προσεγγιστεί ως ένας πυκνωτής με δυο φορτισμένα παράλληλα επίπεδα (Σχήμα 2.16a). Η πολωμένη νανοζώνη τείνει να δημιουργήσει ένα κλειστό δακτύλιο για να μειώσει την ηλεκτροστατική ενέργεια (Σχήμα 2.16b)). Μορφή έλικας μπορεί επίσης να μειώσει την ηλεκτροστατική ενέργεια (Σχήμα 2.16c). Ο σχηματισμός των νανοδακτυλίων και των νανοέλικων μπορεί να κατανοηθεί από τη φύση των πολικών επιφανειών. Εάν τα φορτία των επιφανειών δεν είναι ισοσταθμισμένα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, η αυθόρμητη πόλωση προκαλεί ηλεκτροστατική ενέργεια εξαιτίας της διπολικής ροπής, αλλά πλησιάζει να σχηματίσει ένα κυκλικό δακτύλιο που ελαχιστοποιεί ή εξουδετερώνει τη συνολική διπολική ροπή, μειώνοντας την ηλεκτροστατική ενέργεια. Από την άλλη πλευρά, η κάμψη της νανοζώνης παράγει ελαστική ενέργεια. Το σταθερό σχήμα της νανοζώνης καθορίζεται από την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας που παράγεται από την αυτόματη πόλωση και την ελαστικότητα.



Σχήμα 2.16. Στάδια ανάπτυξης νανοελατηρίου ZnO [36]

Εάν η νανοζώνη τυλιχθεί με διαδοχικούς βρόγχους, η απωστική δύναμη ανάμεσα στις φορτισμένες επιφάνειες επεκτείνει το νανοελατήριο, ενώ η δύναμη ελαστικής παραμόρφωσης έλκει τους βρόγχους να ενωθούν και η ισορροπία μεταξύ των δυο δομών σχηματίζει ένα νανοελατήριο με ελαστικότητα. Το νανοελατήριο έχει ομοιόμορφο σχήμα με ακτίνα να κυμαίνεται από 500 έως 800 nm και ομοιόμορφα κατανεμημένους βρόγχους. Το καθένα είναι φτιαγμένο από ομοιόμορφα παραμορφωμένη μονοκρυσταλλική νανοζώνη ZnO [36].

## 2.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Η σύνθεση για την ανάπτυξη ημιαγωγικών νανοδομών ZnO πραγματοποιείται με πολλές μεθόδους:

### Σύνθεση μέσω φερόντων αερίων

Η επικρατέστερη μέθοδος σύνθεσης είναι μέσω φερόντων αερίων. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μείγμα αεριοποιημένο Zn και αερίου οξυγόνου φέρεται και αντιδρά το ένα με το άλλο. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την αεριοποίηση Zn και O. Η αποικοδόμηση του ZnO είναι άμεση και εύκολη μέθοδος, αλλά περιορίζεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (~1400 °C). Άλλη μία άμεση μέθοδος είναι η θέρμανση σκόνης

Zn σε ροή οξυγόνου. Η μέθοδος αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (500-700 °C) αλλά ο λόγος πίεσης των δύο αερίων πρέπει να ρυθμίζεται προσεχτικά για τον σχηματισμό επιθυμητών νανοδομών ZnO. Οι έμμεσες μέθοδοι για την αεριοποίηση του Zn περιλαμβάνουν ένα οργανομεταλλικό υπόστρωμα ανάπτυξης από 'αέρια' φάση, κατά την οποία χρησιμοποιείται οργανομεταλλική ένωση Zn υπό κατάλληλη ροή οξυγόνου ή N<sub>2</sub>O [29].

Ανάλογα με τους διαφορετικούς μηχανισμούς δημιουργίας νανοδομών η μέθοδος αυτή μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε αυτή όπου δε χρησιμοποιείται καταλύτης και είναι γνωστή ως μέθοδος αερίου-στερεού (VS), και σε αυτή όπου χρησιμοποιείται καταλύτης και είναι γνωστή ως μέθοδος αερίου-υγρού-στερεού (VLS). Η πρώτη μέθοδος βασίζεται στη δημιουργία νανοδομών με διαδικασία συμπύκνωσης από αέρια φάση. Ενώ παράγεται πληθώρα νανοδομών με τη μέθοδο αυτή δεν εξασφαλίζει έλεγχο της γεωμετρίας, ευθυγράμμισης και ακριβή εντοπισμό των νανοδομών ZnO. Με τη δεύτερη μέθοδο μπορεί να επιτευχθεί ελεγχόμενη ανάπτυξη νανοσυρμάτων / νανοράβδων / νανოსωλήνων ZnO.

Ανάπτυξη σε καλούπια και κάθετη ευθυγράμμιση νανοσειράς – νανοπαράταξης (nano-array) ZnO.

Η προοπτική εφαρμογής των νανοδομών ZnO βασίζεται κατά πολύ στην ικανότητα ελέγχου της θέσης, της ευθυγράμμισης και της πυκνότητας στοίβαξής τους. Για τον έλεγχο της θέσης των νανοσυρμάτων ZnO, έχουν χρησιμοποιηθεί λιθογραφικές και μη τεχνικές καλουπιών. Με τη φωτολιθογραφική τεχνική δημιουργήθηκε τετραγωνική και εξαγωνική νανοπαράταξη κουκκίδων καταλυτικού χρυσού πάνω σε υπόστρωμα από ζαφείρι και μέσω της μεθόδου αερίου-υγρού-στερεού (VLS) αναπτύχθηκαν νανοςύρματα ZnO μικρής διαμέτρου από τα καλούπια των καταλυτών. Μια απλή μέθοδος δημιουργίας καλουπιών παράταξης καταλυτών είναι η χρήση σκιερών καλυμμάτων για την εναπόθεση του καταλύτη [29]. Η κάθετη ευθυγράμμιση των νανοδομών ZnO μπορεί να γίνει με ηλεκτρικό πεδίο, αλλά και με τη χρήση πλέγματος όμοιο με αυτό του ZnO και του υποστρώματος.

### Υδροθερμική Μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος είναι μια εύκολη και συμφέρουσα μέθοδος για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας καλά διευθετημένων νανοσυρμάτων / νανοράβδων ZnO. Η μέθοδος αυτή παρασκευής δομών ZnO παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες (υδατικό διάλυμα, ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλές θερμοκρασίες) ενώ παράλληλα επιτρέπει τη ρύθμιση της κρυσταλλικής μορφολογίας του υλικού μέσω της διαφοροποίησης των συνθηκών του αρχικού διαλύματος ή ακόμα και την εισαγωγή μικρών οργανικών μορίων κατά τη διεργασία ανάπτυξής του. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η προσθήκη κιτρικού άλατος στο αρχικό διάλυμα που οδηγεί στην ανάπτυξη κρυστάλλων με βασικό επίπεδο (basal plane) μεγάλης επιφάνειας ενώ η προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης οδηγεί σε κρυστάλλους με μεγάλη επιφάνεια την πρισματική πλευρά (prismatic face)[37]. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [38] ότι η ποιότητα των παρατεταγμένων νανοράβδων ZnO παραγόμενων υδροθερμικά δεν είναι τόσο καλή όσο οι αντίστοιχοι που παράγονται με τη μέθοδο αερίου – υγρού – στερεού (VLS). Γενικά η υδροθερμική σύνθεση λαμβάνει χώρα σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας ένα αρχικό διάλυμα το οποίο θερμαίνεται σταδιακά και υπόκειται γήρανση για ώρες ή ακόμα και για μέρες. Κατά τη θέρμανση και την απόψυξη γίνεται μια υδροθερμική αντίδραση που οδηγεί σε πυρήνα και ακολουθεί κρυσταλλική ανάπτυξη του υλικού.

### Άλλες μέθοδοι σύνθεσης

Η μέθοδος σύνθεσης μέσω φερώντων αερίων είναι η επικρατέστερη για την ανάπτυξη ημιαγωγικών νανοδομών όπως νανοσυρμάτων ZnO, GaN και Si, αλλά παράλληλα έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι ανάπτυξης όπως η μέθοδος ηλεκτροαπόθεσης, η μέθοδος λύμματος-πηκτής (sol-gel), η μέθοδος ανάπτυξης με βοήθεια πολυμερούς. Με αυτές τις μεθόδους μπορούν να παράγονται νανοδομές ZnO σε χαμηλές θερμοκρασίες [29].

## 2.7. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΖΝΟ

Το ZnO είναι υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές που στηρίζονται στις ιδιαίτερες ιδιότητές του. Μερικές από τις εφαρμογές του είναι:

### *Επικαλύψεις*

Το λευκό του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε μπογιές και είναι πιο διαυγές από την λιθοφώνη, αλλά λιγότερο διάφανο από το διοξείδιο του τιτανίου. Χρησιμοποιείται επίσης ως επίστρωση χαρτιών. Το κινέζικο λευκό είναι μια ειδική βαθμίδα του ψευδαργύρου η οποία χρησιμοποιείται ως καλλιτεχνική χρωστική ουσία.

### *Τεχνολογία της νανοηλεκτρονικής και φωτονικές εφαρμογές*

Το γεγονός ότι το ZnO μπορεί να αναπτυχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες σε φτηνά υποστρώματα όπως το γυαλί, το κάνει επίσης ελκυστικό για τα διαφανή ηλεκτρονικά. Τα νανοϋλικά βασισμένα στο ZnO αποτελούν πολλά υποσχόμενους υποψηφίους για την τεχνολογία της νανοηλεκτρονικής και των φωτονικών εφαρμογών. Συγκρινόμενο με άλλα ημιαγωγικά υλικά, το ZnO παρουσιάζει υψηλότερη exciton binding energy (60 meV), είναι περισσότερο ανθεκτικό έναντι της ακτινοβολίας και πολυλειτουργικό (πιεζοηλεκτρικό, φερροηλεκτρικό και φερρομαγνητικό). Νανοσυρματίδια τοποθετημένα σε σωστή στοίχιση, μπορούν να αναπτυχθούν σε ποικίλα υποστρώματα με χρήση της μεθόδου MOCVD σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχει επίσης παρατηρηθεί η επιλεκτική ανάπτυξη νανοσυρματιδίων ZnO σε υπόστρωμα προσχηματισμένου SOS (Silicon On s-Sapphire), τεχνική η οποία υπόσχεται την ανάπτυξη ημιαγωγών βασισμένων στο ZnO και συσκευών βασισμένων σε νανοσυρματίδια, επάνω σε υπόστρωμα ενός και μόνο chip.

Μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει για την κατασκευή καναλιού ZnO λυχνιών λεπτής μεμβράνης για εφαρμογές σε διαφανείς επίπεδες πλαισιωμένες απεικονίσεις. Άλλα διαφανή ημιαγωγικά οξείδια όπως Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$ , Al-doped ZnO, and Sb-doped  $\text{SnO}_2$

έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για διαφανή ηλεκτρόδια για εικόνες υγρού κρυστάλλου, οργανικές διόδους που εκπέμπουν φως και ηλιακά κύτταρα.

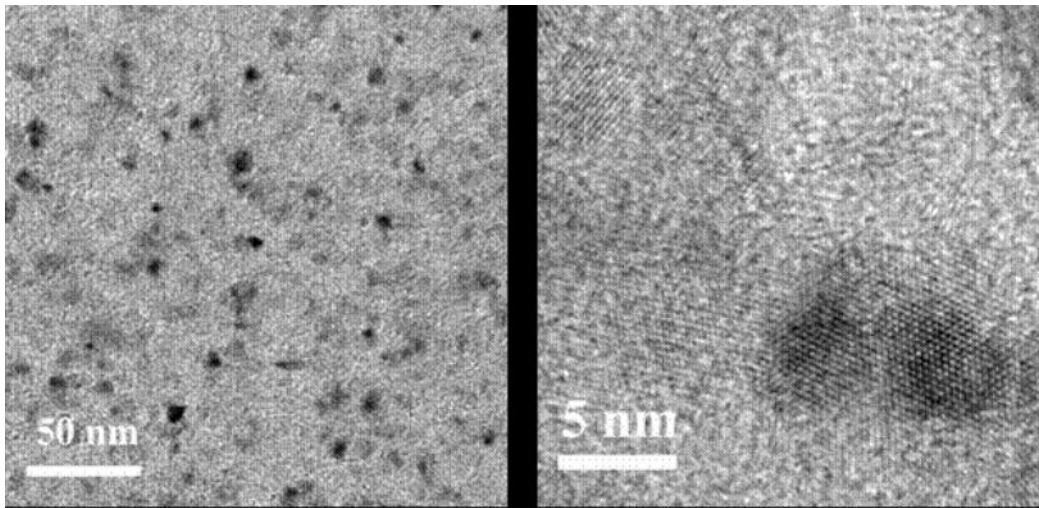
### *Λεπτά υμένια*

Τα λεπτά υμένια τύπου-n μετά από ντοπάρισμα (n-type doped films) χρησιμοποιούνται συχνά στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων, όπου το οξείδιο του ψευδαργύρου εξυπηρετεί ως Διαφανές Οξείδιο Αγωγής (Transparent Conducting Oxide - TCO). Η προσθήκη τύπου-n καθίσταται δυνατή με εισαγωγή διαμέσων ατελειών υδρογόνου ή ψευδαργύρου. Οι ατέλειες οφειλόμενες στο οξυγόνο δεν θεωρείται πλέον πως συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα τύπου-n διότι οι στάθμες αυτές εντοπίζονται πολύ βαθιά στο ενεργειακό διάκενο. Η προσθήκη τύπου-p είναι δύσκολη και αποτελεί ένα σύγχρονο πεδίο έρευνας.

Ηλιακοί συλλέκτες λεπτών υμενίων, LCD και επίπεδες οθόνες αποτελούν τυπικές εφαρμογές αυτού του υλικού. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι διαφανές και αγωγίμο με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η χρήση του ως διαφανές ηλεκτρόδιο. Το Indium tin oxide (ITO) αποτελεί άλλο ένα παράδειγμα διαφανούς αγωγίμου οξειδίου το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στην μικροηλεκτρονική.

Στον τομέα της νανοτεχνολογίας τώρα, μπορούν να αναπτυχθούν λεπτά υμένια και νανοδομές ZnO σε υποστρώματα με πλεγματικές σταθερές που είναι σύμφωνες με αυτό, όπως το ζαφείρι.

Η ανάπτυξη τέτοιων νανοδομών σε υποστρώματα Si είναι πολύ δύσκολη καθώς η πλεγματική ασυμφωνία ZnO-Si είναι πολύ μεγαλύτερη, αλλά ταυτόχρονα είναι πολύ ελκυστική καθώς θα μας επιτρέψει την ενσωμάτωση αυτών των νανοδομών στις ήδη υπάρχουσες διατάξεις Si.



Σχήμα 2.17. Νανοσωματίδια ZnO ανεπτυγμένα επάνω σε (100) Si

#### *Βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών*

Τα οξειδία του ψευδαργύρου χάρη στις οπτικές και βιοχημικές ιδιότητες του χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία φαρμάκων και καλλυντικών. Η χρήση τους στα προϊόντα αυτά έγινε διότι απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία οπότε προστατεύουν το δέρμα από τον ήλιο και τα εγκαύματα.

#### *ZnO varistor*

Λόγω της κεραμικής του φύσης ο ρόλος του είναι σημαντικός για τη λειτουργία κυκλωμάτων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ή τάσεις διότι προστατεύει τα ηλεκτρονικά κυκλώματα και ειδικά τα κυκλώματα από υπερφόρτωση σε βιομηχανίες διανομής ηλεκτρικής ενέργειας και μετάδοσης πληροφοριών. Τέλος λόγω της κεραμικής τους φύσεως υπάρχουν διάφορα σχήματα και μεγέθη οπότε διευκολύνουν σε μεγάλο βαθμό τον χρήστη

### *Φίλτρα τσιγάρων*

Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως συστατικό στα φίλτρα των τσιγάρων διότι απομακρύνει σημαντική ποσότητα υδροκυάνιου και υδρόθειου από τον καπνό του τσιγάρου χωρίς να επηρεάζεται η γεύση του.

### *Ελαστικά*

Το οξείδιο του ψευδαργύρου και το στεατικό οξύ (stearic acid) αποτελούν σημαντικά συστατικά στην εμπορική βιομηχανία ελαστικών ειδών. Το ZnO είναι χρήσιμο επειδή συνεισφέρει στη χημική ενδυνάμωση των ελαστικών και στην αποτροπή της γήρανσης λόγω υπερθέρμανσης και πίεσης, επιταχύνει τη διαδικασία σκλήρυνσης των ελαστικών και τέλος απορροφάει την υπεριώδη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να προστατεύει από τον ήλιο τα ελαστικά που εκτίθενται μακροχρόνια στον ήλιο.

### *Αισθητήρες*

Η επιστημονική κοινότητα δείχνει μεγάλο ενδιαφέρον στην εφαρμογή των νανοδομών ZnO ως αισθητήρων, δεδομένου ότι αξιοποιούνται οι ποικίλες ιδιότητες που εμφανίζουν οι συγκεκριμένες δομές. Οι αισθητήρες αερίων (*gas sensors*) εκμεταλλεύονται τις μεταβολές της αγωγιμότητας με την αντιστρεπτή χημορρόφηση δραστικών αερίων στην επιφάνεια του ZnO. Μόλις προσροφηθούν στην επιφάνεια του ZnO μόρια των αναγωγικών αερίων H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> και CH<sub>4</sub> αντιδρούν με τα προσροφημένα ιόντα O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> ή O<sup>2-</sup> και απελευθερώνουν τα ηλεκτρόνια πίσω στις νανοδομές ZnO. Τα οξειδωτικά αέρια NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub> και O<sub>2</sub> επίσης ανιχνεύονται από αισθητήρες νανοδιμών ZnO αλλά ακολουθώντας αντίθετο μηχανισμό από αυτόν των αναγωγικών αερίων. Η ανίχνευση χημικών αερίων επίσης είναι πολύ σημαντική σε χημικά εργαστήρια ή ιατρικές εγκαταστάσεις εξαιτίας της πτητικότητάς τους, της τοξικότητάς τους και της εύκολης καύσης τους. Με τη βοήθεια διαφόρων ειδών νανοδομών ZnO μπορούν να ανιχνευθούν χημικά αέρια όπως μεθανόλη, αιθανόλη,



ακετόνη, βουτάνιο, διμεθυλαμίνη, τριαιθυλαμίνη, χλωροβενζόλιο και υγροποιημένο πετρωλαϊκό αέριο. Οι αισθητήρες πίεσεως (*Pressure sensors*) βασίζονται στις πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες που εμφανίζει το ZnO. Οι βιοαισθητήρες (*Biosensors*) αξιοποιούν τη βιοσυμβατότητα και μη τοξικότητα του ZnO. Χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ουρίας, ακολουθίας DNA χοληστερόλης, αντιγόνων υδατανθράκων καθώς και γλυκόζης. Άλλες τέτοιες εφαρμογές είναι ως αισθητήρες pH, υπεριώδης ακτινοβολίας, υγρασίας, αισθητήρες νανοδύναμης κλπ. [38].

### 3. ΣΚΟΠΟΣ

Τα ανθρακούχα υλικά και νανοϋλικά (νανοσωλήνες άνθρακα, ίνες / νανοϊνες άνθρακα, γραφίτης/γραφένιο, διατεταγμένος άνθρακας με μεσοπορώδες κ.λ.π), εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειάς τους, της πολύ καλής αγωγιμότητάς που παρουσιάζουν, της χημικής αδράνειάς τους, των ατελειών που εμφανίζουν στις άκρες των βασικών επιπέδων τους, καθώς και της δυνατότητας εμφωλιασμού τους, μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα με αποτέλεσμα να βρίσκουν εφαρμογές ως ηλεκτρόδια στο πεδίο της ηλεκτροανάλυσης.

Το οξειδίο το ψευδαργύρου είναι ένας II-VI ημιαγωγός τύπου-n που έχει εξαγωνική δομή βουρτσιτή και εμφανίζει μεγάλο ενεργειακό χάσμα 3.3 eV. Είναι μια μοναδική ένωση που η οποία εμφανίζει μεγάλη ποικιλία μορφολογίας νανοδομών (σωματίδια, πρισματικές δομές, ράβδοι μεμονομένες ή συνενωμένες υπό μορφή λουλουδιών, νυφάδες, σφαίρες, έλικες, σύρματα κλ.π) και έχει πολύ καλές χημικές, οπτικές, ηλεκτρικές, πιεζοηλεκτρικές, πυροηλεκτρικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων, μαζί με τις μορφολογίες που απαντάται, καθώς και την ειδική επιφάνειά του που μπορεί να ρυθμιστεί, καθιστούν το ZnO ένα περιζήτητο υλικό για πολλές εφαρμογές, όπως αισθητήρες, φωτο-εκπομπούς, αντιστάτες, μετατροπείς ενέργειας. Μπορεί να παρασκευασθεί με ποικίλες μεθόδους όπως : πυρολυτική, χημική απόθεση ατμών από μεταλλοργανική ένωση (MOCVD), μικρογαλάκτωμα αιθανόλης σε έλαιο, ηλεκτροαπόθεση, οξείδωση Zn, λύμματος-πηκτής (sol-gel), απόθεση ατομικού στρώματος, απόθεση με παλμικό λέιζερ (PLD), καθώς επίσης και με περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον και ενεργειακά συμφέρουσες χημικές μεθόδους όπως η υδροθερμική και η αλκαλική ιζηματοποίηση, με τη δυνατότητα παρασκευής του ZnO σε μεγάλη κλίμακα.

Ο συνδυασμός των ανθρακούχων υλικών με νανοδομές ZnO οδηγεί σε ένα πολλά υποσχόμενο υβριδικό υλικό το οποίο ανάλογα με το είδος του ανθρακούχου υποστρώματος μπορεί να είναι είτε εύκαμπτο (ίνες άνθρακα, ανθρακοϋφασμα, ανθρακούχο χαρτί) είτε συμπαγές (πολυμερής άνθρακας ή σύνθετο υλικό άνθρακα-

άνθρακα) και να βρίσκει ανάλογες προσελκυστικές εφαρμογές που απαιτούν υλικά με χαμηλό βάρος, μεγάλη αντοχή, ανθεκτικότητα στη διάβρωση, θερμική σταθερότητα και άριστες μηχανικές ιδιότητες.

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι να μελετηθεί η υδροθερμική απόθεση νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) πάνω σε εμπορικές ίνες άνθρακα, το οποίο αποτελεί ένα μονολιθικό υλικό, για το οποίο υπάρχει μεγάλη ερευνητική εμπειρία στην ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου και μπορεί εύκολα να χειρισθεί ως ηλεκτρόδιο είτε για την επιφανειακή τροποποίησή του με εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων ή και Zn/ZnO, είτε για τη χρησιμοποίησή του σε μεταγενέστερο στάδιο ως υβριδικό ηλεκτρόδιο ινών άνθρακα-οξειδίου του ψευδαργύρου (CF-ZnO).

Απώτερος μελλοντικός στόχος είναι η βελτιστοποίηση των συνθηκών απόθεσης ZnO ώστε να μπορεί αργότερα η τεχνική να εφαρμοσθεί και σε ένα εργαστηριακά παραγόμενο μονολιθικό καθώς και πολυκοκκώδες ανθρακούχο υλικό (με κατάλληλο συνδυασμό ρητίνης και γεωργικού παραπροϊόντος), το οποίο θα αποτελεί μια οικονομικά συμφέρουσα λύση υβριδικού ηλεκτροδίου άνθρακα C-ZnO.

Για να πραγματοποιηθεί η υδροθερμική απόθεση του ZnO στις ίνες άνθρακα μελετήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι :

α) ηλεκτροχημική προεπεξεργασία ή μη εμπορικών ινών άνθρακα με κυκλική βολταμετρία στη στενή, N (απουσία οξυγόνου) ή ευρεία, W (παρουσία οξυγόνου) περιοχή δυναμικού για την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στη δομή τους, στην 1<sup>η</sup> περίπτωση του τύπου κινουιδίων οξειδίων ενώ στη 2<sup>η</sup> περίπτωση πληθώρας «επιφανειακών οξειδίων» και «οξειδίων ατελειών» τύπου COOH, CO, OH κλπ, καθώς επίσης και αύξηση της επιφανειακής τους τραχύτητας

β) ηλεκτροχημική απόθεση ψευδαργύρου Zn μέσω κυκλικής βολταμετρίας στις προεπεξεργασμένες ή μη εμπορικές ίνες άνθρακα ακολουθώντας τις βέλτιστες συνθήκες όπως προέκυψαν από προγενέστερη μεταπτυχιακή εργασία (απόθεση Zn: 12 at.% για την προεπεξεργασμένη ίνα στην ευρεία περιοχή δυναμικού και 6 at.% για την

προεπεξεργασμένη ίνα στη στενή περιοχή δυναμικού), ούτως ώστε να αποτελέσει το πρόδρομο στρώμα για την ανάπτυξη των νανοδομών ZnO μέσω της υδροθερμικής αντίδρασης

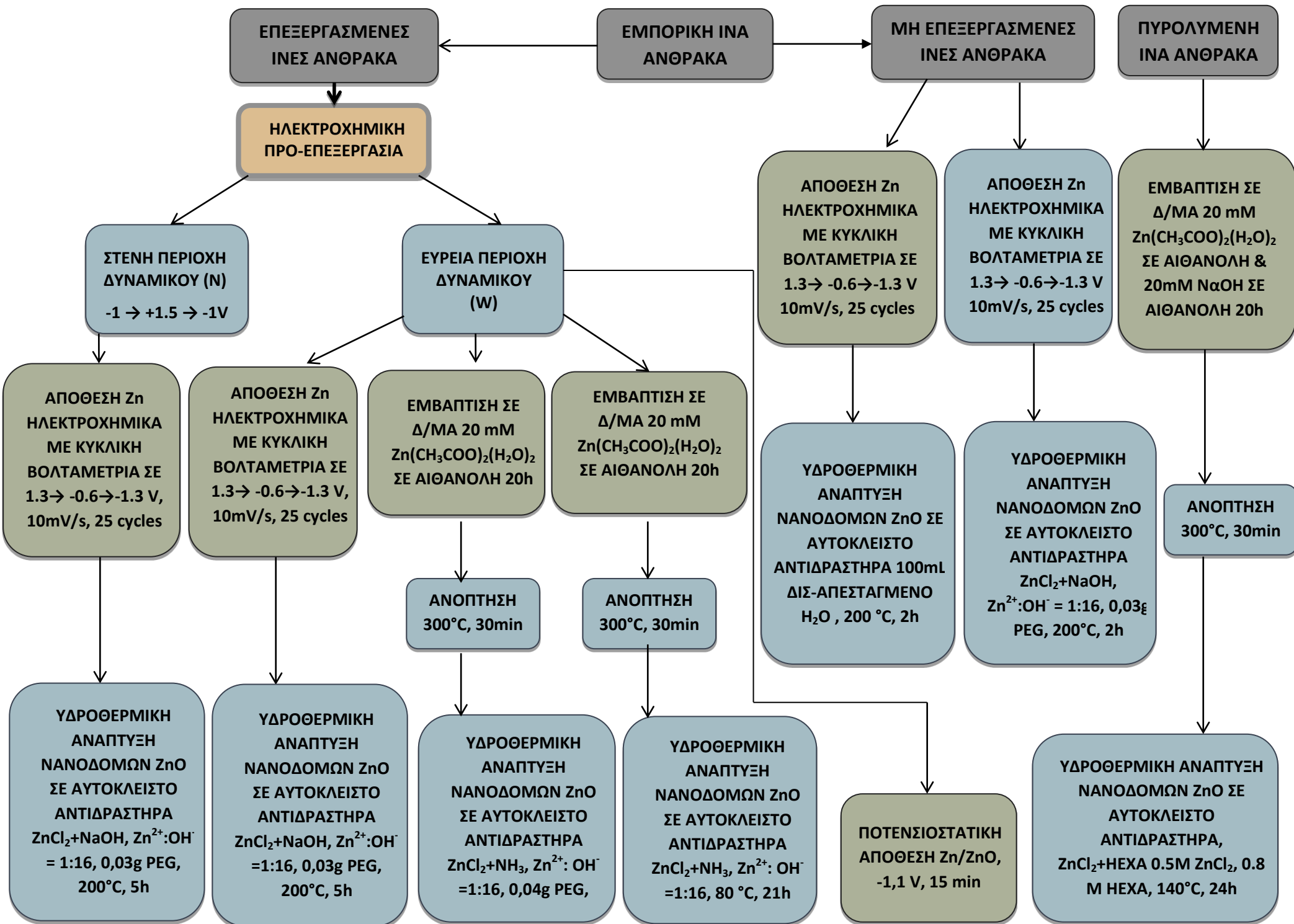
β') αντί της ηλεκτροχημικής απόθεσης ψευδαργύρου Zn, δημιουργία λεπτού στρώματος (seed layer) ZnO με εμφύπτιση των ινών άνθρακα σε αιθανολικό διάλυμα οξεικού ψευδαργύρου και ανόπτησή τους στους 300 °C, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα

γ) υδροθερμική αντίδραση χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες ποσότητες δις-απεσταγμένου H<sub>2</sub>O, μητρικού διαλύματος Zn<sup>2+</sup> παρουσία ισχυρής βάσης NaOH ή ασθενούς βάσης (NH<sub>3</sub>, εξαμεθυλενοτετραμίνης) με μοριακή αναλογία Zn<sup>2+</sup>: OH<sup>-</sup> (1:16), όπου από προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου δεν αποτελεί κορεσμένο διάλυμα αλλά βρίσκεται στο όριο καθώς και πολυαιθυλενογλυκόλης. Οι συγκεκριμένες συνθήκες επιλέχθηκαν ώστε να δημιουργούν νανοδομές ZnO μορφολογίας "λουλουδιών" όπου εμφανίζουν μεγαλύτερη επιφάνεια και κρυσταλλικότητα σε πολλά επίπεδα

δ) ποτενσιοστατική απόθεση Zn/ZnO στις ίνες άνθρακα, ώστε να επικαλυφθούν πλήρως οι μονοϊνες που την αποτελούν και να μελετηθεί το συγκεκριμένο υβριδικό ηλεκτρόδιο για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος (pH10)

Οι ίνες άνθρακα, μετά την υδροθερμική απόθεση ZnO σε αυτές θα χαρακτηρισθούν μέσω της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) και μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Θα χαρακτηρισθούν επίσης και τα ιζήματα ως προϊόντα ZnO από κάθε πείραματική διαδικασία που θα προκύψουν. Στο τέλος θα χρησιμοποιηθεί η πλήρως επικαλυμμένη με ZnO ίνα άνθρακα ως προς την ηλεκτροχημική οξείδωση αιθανόλη σε ρυθμιστικό διάλυμα pH10.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παρούσης εργασίας :



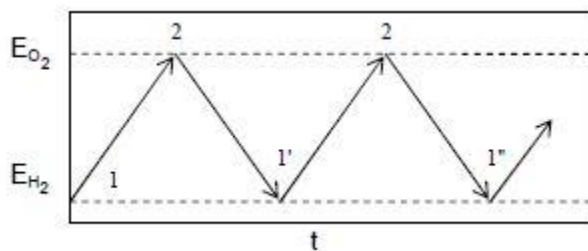
## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### 4. ΑΠΟΘΕΣΗ ZnO ΣΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

##### 4.1. ΓΕΝΙΚΑ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ-ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (cyclic linear sweep voltammetry) είναι μια από τις ηλεκτροχημικές τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού η οποία εμπίπτει στην κατηγορία των ποτενσιοδυναμικών πειραματικών μεθόδων. Εξαιτίας της ραγδαίας ανάπτυξης των ελεγχόμενων από υπολογιστές πειραματικών εξαρτημάτων με αυτόματη συλλογή δεδομένων καθώς και εξαιτίας της ανάπτυξης μαθηματικής μοντελοποίησης για την περιγραφή ποτενσιοδυναμικών καμπυλών, η χρήση αυτών των πειραματικών μεθόδων έχει αυξηθεί πολύ τις τελευταίες δεκαετίες. Οι τεχνικές επιτρέπουν στον πειραματιστή να εξασφαλίσει τα βασικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος, κυρίως όσον αφορά τον μηχανισμό των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια καθώς και τις κινητικές τους παραμέτρους σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα [39].

Η κυκλική βολταμετρία επιπλέον χαρακτηρίζεται ως μη στατική μέθοδος σάρωσης δυναμικού, γιατί το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβάλλεται συνεχώς, με ελεγχόμενο ρυθμό. Είναι η κατ' εξοχήν διαγνωστική μέθοδος, χρησιμοποιούμενη για την αρχική μελέτη του μηχανισμού ηλεκτροχημικών δράσεων (στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια των τιμών των κινητικών παραμέτρων) και γενικότερα στην έρευνα ηλεκτροχημικών συστημάτων στα οποία οι ποσοτικοί προσδιορισμοί δεν έχουν μεγάλη αξία, συγκριτικά με τα ποιοτικά συμπεράσματα για τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στο σύστημα. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το επιβαλλόμενο δυναμικό μεταβάλλεται τριγωνικά. Στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται σε κελί χωρίς οποιασδήποτε μορφής ανάδευση του ηλεκτρολύτη, επιβάλλεται μια γραμμικά μεταβαλλόμενη με το χρόνο τάση,  $E = E_i \pm ut$ , ξεκινώντας από μια αρχική τιμή  $E_i$ , που συνήθως είναι η τάση ισορροπίας, μέχρι κάποια τελική τάση  $E_f$  με μια ταχύτητα  $u$ . Στη συνέχεια αντιστρέφεται η φορά σάρωσης και συνήθως με την ίδια ταχύτητα επαναφέρεται η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού στην αρχική τιμή  $E_i$ .



**Σχήμα 4.1.** Μεταβολή του δυναμικού σάρωσης ως προς το χρόνο [40]

Τα ανερχόμενα και τα κατερχόμενα τμήματα κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε ανοδική και καθοδική σάρωση του ηλεκτροδίου, που διαδέχονται η μια την άλλη. Στις ανοδικές σαρώσεις διεξάγονται οξειδωτικές δράσεις, ενώ οι καθοδικές σαρώσεις συνεπάγονται αναγωγικές δράσεις. Τα πιο συνήθη όρια σάρωσης δυναμικού είναι τα δυναμικά έκλυσης  $H_2$  και  $O_2$ , προκειμένου να αναγεννάται και να ενεργοποιείται συνεχώς η ηλεκτροδιακή επιφάνεια, αφού με την έκλυση των αερίων απομακρύνονται τα κατάλοιπα των οποιοδήποτε αντιδράσεων.

Η καρδιά του συστήματος είναι το ηλεκτρολυτικό κελί με χρήση διάταξης τριών ηλεκτροδίων, ενώ το δυναμικό ελέγχεται εξωτερικά μέσω μια ηλεκτρονικής διάταξης, γνωστής ως ποτενσιοστάτης. Το κελί των τριών ηλεκτροδίων περιέχει τρία ηλεκτρόδια, για τον έλεγχο της ρυθμιζόμενης μεταβλητής (δυναμικό) και τη μέτρηση της απόκρισης (ρεύμα).

Το ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται η αντίδραση – και ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) – πρέπει να παρουσιάζει τη συμπεριφορά του πολωμένου ηλεκτροδίου σε όσο το δυνατό μεγαλύτερο εύρος δυναμικού – παράθυρο δυναμικού – για την ελεύθερη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Γι' αυτό πρέπει να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση, να εμφανίζουν πάνω σ' αυτό μεγάλη υπέρταση η καθοδική έκλυση του  $H_2$  και η ανοδική έκλυση  $O_2$  (οι δύο κυριότερες αντιδράσεις που καθορίζουν τα όρια του παράθυρου δυναμικού), ανάλογα με τον διαλύτη, και επιπλέον να διαθέτει ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες ή εκλεκτικότητα στο ηλεκτροχημικό σύστημα που εξετάζεται. Βασικό ρόλο στο εύρος του παράθυρου



δυναμικού διαδραματίζουν οι φέροντες ηλεκτρολύτες (ουσίες ευδιάλυτες στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη, που διαθέτουν ιόντα μεγάλης ευκινησίας και δίστανται πλήρως), που προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα για να αυξήσουν την αγωγιμότητά του, να μειώσουν το φαινόμενο της ιοντικής μετανάστευσης και να ρυθμίσουν την ιοντική του ισχύ σε συγκεντρώσεις που είναι  $10^2$ - $10^4$  φορές μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας παίρνουν οι (μη-οξειδωμένες) ίνες άνθρακα.

Από την άλλη, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode – RE) πρέπει να εμφανίζει συμπεριφορά ιδανικά μη-πολούμενου ηλεκτροδίου, δηλαδή, να διατηρεί σταθερό δυναμικό ακόμα και αν διαρρέεται από μικρής έντασης ρεύμα. Συνήθως, ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται το ηλεκτρόδιο καλομέλανα και το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl. Το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode – CE), που αποτελείται από αδρανές ηλεκτροδιακό υλικό (Pt ή γραφίτη). Η επιφάνεια αυτού του ηλεκτροδίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του WE, ώστε τα φαινόμενα πόλωσης να μην επηρεάζουν το δυναμικό του. Συνήθως, ανάμεσα στους χώρους του WE και του CE παρεμβάλλεται γέφυρα άλατος, για την αποφυγή δημιουργίας παράσιτου δυναμικού. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να συνδυάζουν μερικά βασικά χαρακτηριστικά, όπως να είναι ηλεκτροχημικά ανενεργοί, να έχουν καλή διαλυτική ικανότητα ως προς όλα τα συστατικά του διαλύματος (και ειδικά τις ηλεκτρενεργές ουσίες), να είναι υψηλής καθαρότητας, να διατηρούν την υγρή κατάσταση και τις φυσικές ιδιότητές τους για την περιοχή των θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται, καθώς επίσης να διαθέτουν τις απαιτούμενες από τις εκάστοτε συνθήκες πρωτικότητες και διηλεκτρικές σταθερές.

Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού λαμβάνει τιμές από λίγα  $mVs^{-1}$  μέχρι  $10^6 mVs^{-1}$ . Για ταχύτητες σάρωσης ως και  $5 mVs^{-1}$  η αντίδραση διεξάγεται κάτω από ημιστατικές συνθήκες, γιατί το δυναμικό του ηλεκτροδίου παραμένει σταθερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για ταχύτητες άνω των  $10 mVs^{-1}$  στο σύστημα επικρατούν πλέον μη

στατικές συνθήκες, ενώ μέχρι τα  $50\text{mVs}^{-1}$  περίπου, οι συνθήκες χαρακτηρίζονται σαν ψευδοτενσιοστατικές και για μεγαλύτερες τιμές ποτενσιοδυναμικές. Πολύ μεγάλες ταχύτητες, ωστόσο, συνήθως αποφεύγονται διότι δημιουργούν αρκετά προβλήματα (πχ. η επίδραση της φόρτισης της διπλοστοιβάδας και της πτώσης τάσης γίνεται μεγαλύτερη) [40,41,42].

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος ως συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, επομένως και του χρόνου. Η παράσταση της μεταβολής της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελί συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού λέγεται (κυκλικό) βολταμμογράφημα. Στην ανοδική σάρωση η απόκριση του ρεύματος είναι το βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού με το  $O$  να ανάγεται σε  $R$ . Στην αντίστροφη (καθοδική) σάρωση, τα στοιχεία  $R$  κοντά στο ηλεκτρόδιο οξειδώνονται σε  $O$ , οπότε προκύπτει η ανοδική κορυφή. Το διάγραμμα ρεύματος – χρόνου συνήθως διπλώνεται στο σημείο αντιστροφής, κι έτσι πρακτικά προκύπτει η συγκεκριμένη μορφή καμπύλης. Είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε σαν ανοδικό και άλλοτε σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο, οπότε και το μετρούμενο ρεύμα αλλάζει αντίστοιχα πρόσημο [40,42].

Η ύπαρξη ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου γίνεται αντιληπτή από την απότομη αύξηση της απόλυτης τιμής της έντασης του ρεύματος σε κάποιο δυναμικό, ανάλογα του φαινομένου και της ταχύτητας σάρωσης, παρουσιάζοντας έτσι μια κορυφή (peak) στο βολταμμογράφημα. Από την μελέτη των κορυφών είναι δυνατόν να προκύψουν συμπεράσματα για την αντιστρεπτότητα του φαινομένου, για το αν παρεμβάλλονται ενδιάμεσα προϊόντα, αν το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα ή σε περισσότερα στάδια, αν ακολουθεί ή προηγείται χημική αντίδραση, αν παρουσιάζονται φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμποδισμού. Γενικότερα, αποκτούνται επαρκή στοιχεία για τη διαλεύκανση του ηλεκτροχημικού μηχανισμού [40].

Λεπτομερής ανάλυση της κυκλικής βολταμμετρίας καταλήγει επίσης σε ολοκληρωτικές εξισώσεις, οι οποίες ζητείται να μπορούν να επιλυθούν αριθμητικά. Γενικά υπάρχουν

δύο ακραίες περιπτώσεις του μελετούμενου συστήματος: μια διεργασία πλήρως αντιστρεπτού ηλεκτροδίου και μια διεργασία πλήρως αναντιστρεπτού ηλεκτροδίου.

▪ Αντιδράσεις αντιστρεπτού ηλεκτροδίου:

Κάθε κορυφή ρεύματος της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης αντιστοιχεί σε κάθε αντίδραση του ηλεκτροδίου. Εάν τα δυναμικά ισορροπίας των ηλεκτροδίων είναι παραπλήσια, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτά μπορεί να υπερκαλύπτονται (να συμπίπτουν). Κάθε βολταμμογράφημα χαρακτηρίζεται από κάποια βασικά δεδομένα.

Αυτά είναι:

- I. δυναμικό ( $E_p$ ) και ρεύμα ( $I_p$ ) της κορυφής
- II. δυναμικό ημίσεως κύματος (half-wave potential) ( $E_{1/2}$  όταν  $I=I_{d/2}$ )
- III. δυναμικό στο μισό της κορυφής ( $E_{p/2}$  όταν  $I=I_{p/2}$ ).

Στην υπόθεση αντίδρασης του πλήρως αντιστρεπτού ηλεκτροδίου, η συγκέντρωση των ενεργών ιόντων στην επιφάνεια, σε κάθε σημείο του της καμπύλης πόλωσης, πρέπει να ακολουθεί την εξίσωση του Nernst:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{o,r}}{C_{r,r}} \quad (3.1)$$

Η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από το χρόνο μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$E_t = E_i - \nu t \quad (3.2)$$

Οπότε προκύπτει μια σχέση της εξάρτησης του ρυθμού της συγκέντρωσης των οξειδωμένων και ανηγμένων ειδών από το χρόνο και το ρυθμό σάρωσης του δυναμικού:

$$\frac{C_{o,t}}{C_{r,t}} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E_i - \nu t - E^{\ominus}) \right] \quad (3.3)$$

Οι εξισώσεις αυτές αποτελούν την βάση για την παραγωγή μιας μαθηματικής περιγραφής του γενικού σχήματος της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης πόλωσης. Το ρεύμα (max) κορυφής δίνεται από την σχέση:

$$i_p = 0,4463nFc_o^* \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2} \quad (3.4)$$

ενώ τα δυναμικά κορυφής και μισής κορυφής ικανοποιούνται από τις:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (3.5)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \frac{RT}{nF} \quad (3.6)$$

Είναι προφανές ότι από τις πιο πάνω εξισώσεις μπορεί να καθοριστεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση ή να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης των ηλεκτροδραστικών ειδών.

- Αντιδράσεις αναντιστρεπτού ηλεκτροδίου

Η οριακή συνθήκη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την περίπτωση αυτή δίνεται ικανοποιητικά από τη εξίσωση:

$$\frac{i}{nFA} = D_o \left( \frac{dc_o(x, \tau)}{dx} \right)_{x=0} = k(\tau) c_o(0, \tau) \quad (3.7)$$

$$k(\tau) = k^o \exp \left\{ -a \frac{nF}{RT} (E_\tau - E^o) \right\} \quad (3.8)$$

Όπου

Με επίλυση των εξισώσεων αυτών λαμβάνεται μια γενικά περιγραφή της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης πόλωσης. Έτσι, το ρεύμα κορυφής δίνεται από:

$$i_p = 0,4958nFc_o^* \left( \frac{anF}{RT} \right)^{1/2} D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.9)$$

ενώ τα δυναμική κορυφής και μισής κορυφής δίνονται από τις [exp7]:

$$i_p = 0,4958nFc_o^* \left( \frac{anF}{RT} \right)^{1/2} D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{18,57RT}{anF} \quad (3.11)$$

Ωστόσο, μπορούμε να πάρουμε μια ποιοτική αίσθηση του πειράματος χωρίς πολλά μαθηματικά. Αν η ανοδική σάρωση πραγματοποιηθεί πέρα από την καθοδική κορυφή, έτσι ώστε το στρώμα διάχυσης να είναι πολύ πυκνό και το καθοδικό ρεύμα να εξασθενίσει ώστε να τείνει στο μηδέν, τότε η συγκέντρωση του R στην επιφάνεια του

ηλεκτροδίου ισοδυναμεί με  $C_o^*$  (στα πλαίσια ενός παράγοντα  $\sqrt{D_o/D_R}$ ). Συνεπώς, η ποσότητα του R που είναι διαθέσιμη για οξειδωση στην αντίστροφη σάρωση είναι ίση με την διαθέσιμη ποσότητα O στην ανοδική σάρωση και η κορυφή του ρεύματος έχει το ίδιο σχήμα και ένταση με το ρεύμα της ανοδικής σάρωσης, αλλά αναδιπλωμένο στο  $E = E_{1/2}$  και με άλλο σύμβολο [42].

Η μαθηματική επίλυση του προβλήματος αυτού λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις που ισχύουν όταν η ταχύτητα των ηλεκτροδραστικών ιόντων ελέγχεται από τη διάχυση και με τις αρχικές οριακές συνθήκες που αναφέρθηκαν καταλήγει στη σχέση:

$$I_c = zFSC_{ox}^b \cdot \sqrt{\pi D_{ox} a} \cdot \chi(at) \quad (3.12)$$

όπου  $\alpha = zFu/RT$  και  $u$ : η ταχύτητα σάρωσης ( $Vs^{-1}$ ).

Η εξίσωση εκφράζει τη συνάρτηση ρεύματος στην περίπτωση μιας απλής αντιστρεπτής δράσης με διαλυτό προϊόν αναγωγής, για την οποία η γραφική παράσταση της

συνάρτησης ρεύματος  $\sqrt{\pi} \cdot x(at)$  συναρτήσει του δυναμικού ( $E - E_{1/2}$ ).  $z$  δίνεται στο Σχήμα 47. [39].

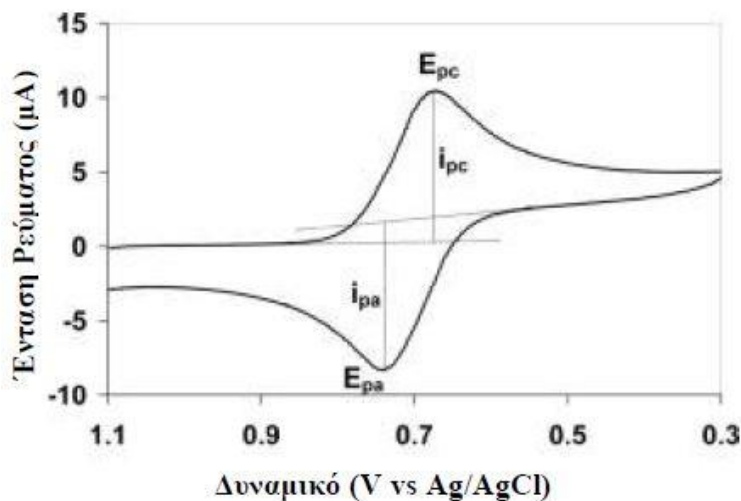
Όταν η συνάρτηση  $\sqrt{\pi} \cdot x(at)$  παίρνει την μέγιστη τιμή, η μετρούμενη πυκνότητα ρεύματος της βολταμπερομετρικής κορυφής σε Amperes δίνεται από τη σχέση:

$$I_{pc} = 0,4463 \cdot zFC_{ox}^b \left( \frac{zF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} D_{ox}^{1/2} \quad (3.13)$$

Αποδεικνύεται επίσης ότι για τα χαρακτηριστικά μεγέθη του βολταμπερομετρικού κύματος ισχύουν οι σχέσεις:

$$E_{pc/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{zF} \quad (3.14)$$

$$\left| E_{pc} - E_{pc/2} \right| = \left| E_{pc} - E_{pa} \right| = 2,2 \frac{RT}{zF} \quad (3.15)$$



**Σχήμα 4.2.** Τυπικό βολταμμογράφημα και αντίστοιχα χαρακτηριστικά του

Όταν το δυναμικό αντιστροφής είναι λιγότερο αρνητικό και τέτοιο ώστε το καθοδικό ρεύμα να είναι ακόμη σημαντικό στο σημείο αντιστροφής, το στρώμα διάχυσης είναι λεπτότερο, η συγκέντρωση του R φτάνει πιο γρήγορα στο μηδέν λόγω απόστασης από το ηλεκτρόδιο, και η προκύπτουσα ανοδική κορυφή είναι μικρότερη. Ωστόσο, προκύπτει ότι, αν το ανοδικό ρεύμα της κορυφής μετρηθεί από μια γραμμή ίση με το καθοδικό ρεύμα, το οποίο θα έχει ρεύσει κατά την διάρκεια της ανοδικής κορυφής, και με την σάρωση του δυναμικού να κατευθύνεται προς την αρνητική φορά, τότε ο λόγος του ανοδικού προς το καθοδικό ρεύμα ισοδυναμεί με 1 ακριβώς [40]:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (3.16)$$

Ο διαχωρισμός κορυφών συχνά χρησιμοποιείται ως κριτήριο για το κατά πόσο μια διεργασία είναι αντιστρεπτή. Εφόσον η κατεύθυνση του δυναμικού είναι διαφορετική για κάθε κορυφή, το σήμα του  $iR$  είναι επίσης διαφορετικό έτσι ώστε η ωμική πτώση δυναμικού στο διάλυμα να αυξάνει το διαχωρισμό των κορυφών.

Εξαγωγή σε μηδενική ταχύτητα σάρωσης επιτρέπει την διόρθωση. Εφόσον το σήμα της σάρωσης δυναμικού αλλάζει στο σημείο αντιστροφής, το σήμα του χωρητικού ρεύματος επίσης αλλάζει. Έτσι, στο σημείο αντιστροφής συνήθως παρατηρείται ασυνέχεια ρεύματος. Άλλα διαγνωστικά κριτήρια της κυκλικής βολταμετρίας για την περίπτωση απλής αντιστρεπτής δράσης είναι:

$$\left| E_{pc} - E_{pa} \right| = 0,853(RT / zF) \quad (3.17)$$

$$\left| E_{pc} - E_{pc/2} \right| = 0,853(RT / zF) \quad (3.18)$$

$$I_{pc} / \nu^{1/2} \quad (3.19)$$

$$E_{pc} \quad (3.20)$$

$$E_d = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{ox}^b \quad (3.21)$$

όπου όλα τα παραπάνω είναι σταθερά μεγέθη, ανεξάρτητα της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού.

Η απόκριση του δεύτερου και των επακόλουθων κύκλων ενός κυκλικού βολταμμογραφήματος είναι ποιοτικά παρόμοια με αυτή του πρώτου κύκλου αλλά με τις κορυφές του ρεύματος να μειώνονται κάπως σε πλάτος. Ο λόγος για τη μείωση αυτή είναι ότι η συγκέντρωση των O και R δεν επιστρέφει στις αρχικές συνθήκες σε κάθε

τέλος ενός κύκλου. Κατά την πορεία του πρώτου κύκλου, αρχικά,  $C_O(x) = C_O^*$  και

$C_R(x) = 0$ . Ακολουθώντας την καθοδική κορυφή, το O εξαντλείται σταδιακά από την

επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το R που σχηματίζεται διαχέεται μακριά από το ηλεκτρόδιο. Στην αντίστροφη σάρωση, η μορφή R οξειδώνεται σε O αλλά παραμένει

μια περιοχή όπου  $C_O < C_O^*$  και  $C_R > 0$ . Στους επακόλουθους κύκλους, στην

απόκριση φαίνεται η συγκέντρωση της μάζας του O να έχει μειωθεί. Στους πολλαπλούς κύκλους, αποκαθίσταται μια κατάσταση ισορροπίας, με φθίνοντα κύματα συγκέντρωσης να διαδίδονται μέσα στο διάλυμα [40,42].

Είναι αρκετά σύνηθες ένα ή και τα δύο μέλη ενός ζεύγους ηλεκτροδίων να προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, φαινόμενο που αν και παρουσιάζει ενδιαφέρον, είναι στην προκειμένη περίπτωση ανεπιθύμητο. Μπορεί να μειωθεί ή να εξαλειφθεί με την αλλαγή του υλικού του διαλύματος ή του ηλεκτροδίου. Τα φαινόμενα προσρόφησης στη κυκλική βολταμετρία είναι αρκετά έντονα και συνήθως μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν.



### 4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZN) ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

#### 4.3.1. ΓΕΝΙΚΑ

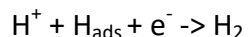
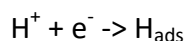
Οι ηλεκτροαποθέσεις ψευδαργύρου και των ορυκτών του είναι υψηλής πρακτικής σημασίας για την βελτίωση της αντίστασης έναντι διάβρωσης (κυρίως υποστρωμάτων σιδήρου κλπ.) [43,44]. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση. Διαφορετικές μορφολογίες και υφές (textures) ηλεκτροαποθέσεων ψευδαργύρου έχουν αναφερθεί μεταβάλλοντας τις παραμέτρους της ηλεκτροαπόθεσης [43,44]. Αυτές οι παράμετροι περιλαμβάνουν την πυκνότητα ρεύματος, τη θερμοκρασία, το pH, την επιφάνεια του υποστρώματος και τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, διάφορα πρόσθετα κ.α. [43,44].

Παρόλο που είναι γνωστή η ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου, η διαδικασία της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή [43,44]. Κάποιες αναφορές στη βιβλιογραφία υποστηρίζουν ότι η ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου είναι ταχεία, αυτοκαταλυόμενη και ελεγχόμενη από ηλεκτρονική μεταφορά φορτίου, ενώ άλλες αναφέρουν ότι είναι ελεγχόμενη από τη διάχυση. Πολύ λίγες αναφορές αναφέρουν τις παραμέτρους πυρήνωσης της ηλεκτροαπόθεσης ψευδαργύρου σε υπόστρωμα άνθρακα [43,44]. Το κυριότερο πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα για την ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου είναι το γεγονός ότι πρόκειται για σχετικά αδρανές υπόστρωμα και είναι δυνατή η μελέτη της πυρήνωσης και ανάπτυξης κρυστάλλων αγνοώντας την αλληλεπίδραση μετάλλου – μετάλλου, σε διαφορετική περίπτωση [43,44].

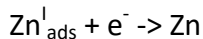
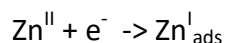
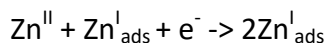
#### 4.3.2. Μηχανισμός Ηλεκτροαπόθεσης Ψευδαργύρου, Zn

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο μηχανισμός της καθοδικής δράσης σε όξινα χλωριούχα ηλεκτρολυτικά λουτρά, περιλαμβάνει τις ακόλουθες ηλεκτρονιακές δράσεις :

α) ένα μέρος του ηλεκτροδίου καλύπτεται από προσροφημένο ατομικό υδρογόνο, το οποίο καταναλώνεται μερικώς κατά την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου :



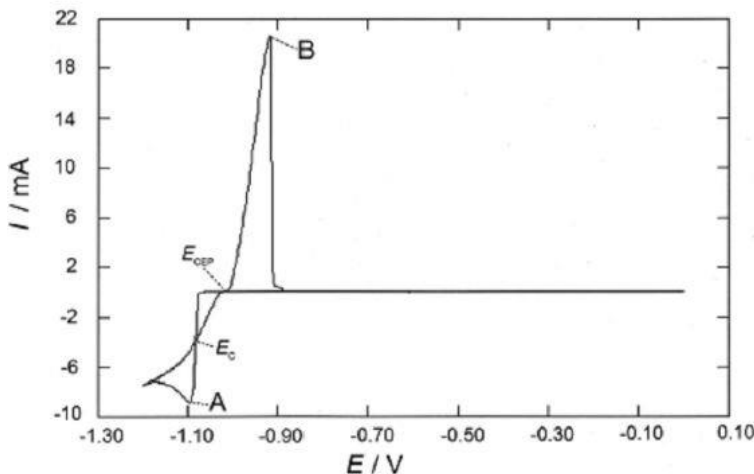
β) όσον αφορά την ηλεκτροκρυστάλλωση του ψευδαργύρου, θεωρείται ότι ανιόντα  $\text{Zn}_{\text{ads}}^{\text{I}}$  είναι ασθενώς προσροφημένα στο ηλεκτρόδιο και μπορούν να διαχέονται κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και υφίστανται τις παρακάτω αντιδράσεις :



Οι τελευταίες δύο αντιδράσεις οδηγούν στην ανάπτυξη της απόθεσης Zn [45]. Επίσης, όταν κατά την ανοδική σάρωση εμφανίζεται κορυφή οξείδωσης σε αρνητικά δυναμικά π.χ. -0.90 V, αυτή αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping peak) κάποιας φάσης του Zn, η οποία δημιουργήθηκε στο ηλεκτρόδιο κατά τη διαδικασία πυρήνωσης στην καθοδική δράση [44,46]

Με βάση τη βιβλιογραφία [44] στο Σχήμα 3.3 απεικονίζεται ένα τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s, το οποίο αντιστοιχεί στην απόθεση ψευδαργύρου πάνω σε γραφίτικο ηλεκτρόδιο άνθρακα (GCE), από διάλυμα που περιέχει 0.5 M  $\text{ZnCl}_2$  και 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Κατά την εμπρόσθια σάρωση του δυναμικού εμφανίζεται η κορυφή A στα -1.098 V. Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού εμφανίζονται δύο διασταυρώσεις (crossovers) EC και ECEP. Το δυναμικό διασταύρωσης EC (-1.090 V) αντιστοιχεί στο σχηματισμό μιας νέας φάσης που περιλαμβάνει μια διαδικασία πυρήνωσης. Επίσης το προηγούμενο δυναμικό συσχετίζεται με ένα ηλεκτροκαταλυτικό σημείο. Το δεύτερο δυναμικό διασταύρωσης ECEP στα -1.02 V και συσχετίζεται με το δυναμικό ισοδύναμο δυναμικό (conditional 100 equilibrium potential) του ζεύγους  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ . Στην ανοδική περιοχή εμφανίζεται η κορυφή B περίπου

στα  $-0.918\text{ V}$ , της οποίας η ύπαρξη υποδηλώνει την παρουσία αποτεθειμένου ψευδαργύρου κατά την εμπρόσθια σάρωση.



**Σχήμα 4.3.** Τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα που λήφθηκε από το σύστημα GCE (graphite carbon electrode) /  $0.5\text{ M ZnCl}_2$  και  $0.4\text{ M H}_3\text{BO}_3$  (pH 4.5). Η σάρωση του δυναμικού ξεκίνησε από τα  $0\text{ V}$  προς περισσότερο αρνητικά δυναμικά με ρυθμό σάρωσης  $5\text{ mV/s}$  [44]

#### 4.3.3. Μηχανισμός υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών ZnO

Η υδροθερμική ανάπτυξη νανοσυρμάτων ZnO πάνω σε ένα υπόστρωμα ακολουθεί την παρακάτω πορεία [47 ]:

α) ένα λεπτό στρώμα νανοσωματιδίων ZnO εμφυτεύεται (seeded) στο συγκεκριμένο υπόστρωμα. Αυτό το στρώμα προάγει την πυρηνοποίηση για την ανάπτυξη νανοσυρμάτων εξαιτίας της ελάττωσης του θερμοδυναμικού φράγματος

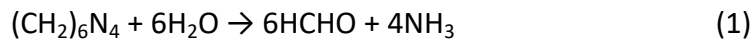
β) Ως πρόδρομο διάλυμα ανάπτυξης χρησιμοποιούνται : ένα αλκαλικό αντιδραστήριο (όπως NaOH ή hexamethylenetetramine) και ένα άλας  $\text{Zn}^{2+}$  (όπως  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , κλπ.)

γ) Το υπόστρωμα με το εμφυτευμένο στρώμα ZnO τοποθετείται στο πρόδρομο διάλυμα ανάπτυξης και διατηρείται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα

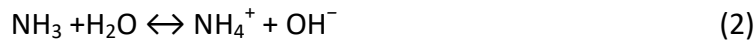
δ) Μετά την αντίδραση παραλαμβάνεται το υπόστρωμα με το ανεπτυγμένο στρώμα του νανοϋλικού, εκπλένεται και ξηραίνεται.

Όταν στο πρόδρομο διάλυμα ανάπτυξης χρησιμοποιείται εξαμεθυλενοτετραμίνη ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) και Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες [48]:

Αντίδραση διάσπασης :



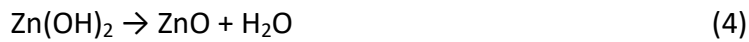
Διάσταση προς σχηματισμό ιόντων υδροξυλίου :



Αντίδραση υπερκορεσμού :



Αντίδραση ανάπτυξης νανοσυρμάτων ZnO :

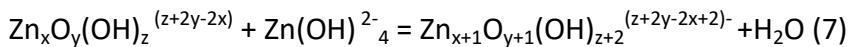
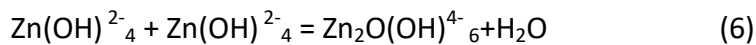


Ειδικότερα, με βάση τη βιβλιογραφία [61] η μονάδα ανάπτυξης του κρυστάλλου του ZnO είναι το σύμπλοκο Zn(OH)<sup>2-</sup><sub>4</sub>.

Ο μηχανισμός του σχηματισμού του κρυσταλλίτη ZnO υπό υδροθερμικές συνθήκες ξεκινά με το σχηματισμό της μονάδας ανάπτυξης :



και προχωρεί με την ενσωμάτωση της μονάδας ανάπτυξης στο νεοσχηματισμένο κρυσταλλικό πλέγμα σύμφωνα με την αντίδραση συμπύκνωσης με απομάκρυνση νερού (oxolation reaction) σε συνθήκες υπερκορεσμού:



Τελικά, όταν το μέγεθος των συμπλόκων Zn<sub>x+1</sub>O<sub>y+1</sub>(OH)<sub>z+2</sub><sup>(z+2y-2x+2)<sup>-</sup></sup> φθάσει το μέγεθος του καλούμενου «κρίσιμου πυρήνα» (“critical nucleus”) τότε καθιζάνει ίζημα ZnO υπό μορφή κόνεως.

Μία από τις παραμέτρους κλειδιά για την ανάπτυξη νανοσυρμάτων ZnO είναι η ρύθμιση των συνθηκών υπερκορεσμού των αντιδρώντων. Γενικά θεωρείται ότι τα υψηλά επίπεδα υπερκορεσμού ευνοούν την πυρηνοποίηση ενώ τα χαμηλά επίπεδα υπερκορεσμού ευνοούν την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Επίσης, εάν παράγονται ιόντα υδροξυλίου  $\text{OH}^-$  σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, τα ιόντα  $\text{Zn}^{2+}$  στο διάλυμα θα καθιζάνουν γρήγορα εξαιτίας της υψηλής τιμής του pH και επομένως τα ιόντα αυτά θα συνεισφέρουν ελάχιστα στην ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ZnO και τελικά θα καταναλωθούν γρήγορα τα πρόδρομα συστατικά και θα εμποδιστεί η περαιτέρω ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ZnO. Επομένως, θα πρέπει να ελέγχεται η συγκέντρωση των  $\text{OH}^-$  στο διάλυμα, για να διατηρούνται χαμηλά επίπεδα υπερκορεσμού κατά την συνολική διαδικασία ανάπτυξης νανοσυρμάτων [47].

#### 4.4. ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΥΝΕΧΟΥΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Στην κατασκευή ενός ηλεκτροχημικού κελιού λαμβάνονται υπόψη οι ιδιομορφίες που παρουσιάζουν οι ίνες άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε σχέση με μεταλλικές ή άλλες επιφάνειες που συνήθως χρησιμοποιούνται. Η ίνα άνθρακα που αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας περνάει από έναν υάλινο, διάτρητο σε όλο το μήκος του, σωλήνα, ο οποίος είναι εμβαπτισμένος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά τον τρόπο αυτό η ίνα βρίσκεται κάθετα στο διάλυμα διατηρώντας επίσης τη μορφή της. Το σήμα λαμβάνεται από την κορυφή του σωλήνα του ηλεκτροδίου, μέσω ενός σύρματος πλατίνας που βρίσκεται εκεί στερεωμένο, με τέτοιο τρόπο ώστε να έρχεται σε συνεχή και σταθερή επαφή με την ίνα. Το κελί συνδέεται με ποτενσιοστάτη μέσω ειδικού καλωδίου, που έχει πέντε ακροδέκτες: ένα για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα για το μετρητικό ηλεκτρόδιο, δύο για το ηλεκτρόδιο εργασίας (ένα για τη μέτρηση της εφαρμοζόμενης τάσης και ένα για την καταγραφή του διερχόμενου από το κελί ρεύματος) και ένα για τη γείωση.

Επιτρέπεται, επίσης, ο έλεγχος της σάρωσης μέσω κομβίων στον ποτενσιοστάτη. Είναι δυνατόν να γίνουν σαρώσεις δυναμικού από λίγα κλάσματα του mV έως και  $\pm 10V$ , με ταχύτητες από λίγα mV/s μέχρι και 100 V/s. Τα σήματα που συλλέγονται από το κελί μέσω του ποτενσιοστάτη, αφού υποστούν κατάλληλη τροποποίηση, είναι δυνατό να καταγραφούν μέσω δύο ζευγών ακροδεκτών, όπου το ένα ζεύγος είναι η έξοδος του σήματος της τάσης και το άλλο του σήματος του διερχόμενου ρεύματος. Τα σήματα καταγράφονται σε υπολογιστή υπό μορφή τιμών δυναμικού και ρεύματος μεταβαλλόμενων με το χρόνο, και με επεξεργασία τους προκύπτουν τα αντίστοιχα βολταμογραφήματα.

Κατά το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν το κορεσμένο ηλεκτρόδιο του καλομέλανα ( $Hg_2Cl_2$ ) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, μια κυκλικής διατομής επιφάνεια πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ίνες άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας.

Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην επεξεργασία των ινών παρασκευάστηκαν με αραιώση των αντίστοιχων καθαρών αντιδραστηρίων:  $H_2SO_4$  95-97% w/w. Η τελική συγκέντρωση των χρησιμοποιηθέντων διαλυμάτων ήταν 5% κ.β.

Για την παραγωγή  $ZnO$  ως νανοδομή πάνω σε ίνες άνθρακα με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιήθηκε κελί τριών χώρων ιδιοκατασκευής του εργαστηρίου.

Πριν από κάθε πείραμα μετريέται το μήκος της εμβαπτισμένης ίνας, και ρυθμίζεται το αρχικό δυναμικό,  $E_i$ , η ταχύτητα σάρωσης  $V$ , η συχνότητα και το εύρος σάρωσης καθώς και ο αριθμός των κύκλων επεξεργασίας / απόθεσης. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή τόσο υπό τη μορφή δεδομένων όσο και υπό την μορφή βολταμογραφήματος μόνο στην οθόνη του Η/Υ.



Φωτογραφία 4.1Α.



Φωτογραφία 4.1Β.

Διάταξη κυκλικής βολταμετρίας : Ποτενσιοστάτης, Ηλεκτροχημικό κελί τριών χώρων ιδιοκατασκευή.

4.5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ, ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ  
Χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα εμπορίου της εταιρίας NEOTEX (Carbon roving Tenax® HTS 40, 1600 tex), προκειμένου αυτές να υποστούν ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Ο αριθμός των μονοϊνών που τις αποτελούν, είναι περίπου 24000 και η πυκνότητα τους ισούται με  $\rho_c = 1,77 \text{ g/cm}^3$ . Είναι υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό ίνες άνθρακα (HT) (4300 MPa) και μέτρο ελαστικότητας 238 GPa.

Οι περιπτώσεις ινών άνθρακα που μελετήθηκαν, καθώς και οι συνθήκες επεξεργασίας τους παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Συνθήκες ηλεκτροχημικής προ-επεξεργασίας ινών άνθρακα, απόθεσης Zn στην επιφάνειά τους, καθώς και ανάπτυξης νανοδομών ZnO

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΙΝΑ ΚΩΔΙΚΟΣ (σύμβολο : CF)	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (διάλυμα: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% κ.β., ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, 10 ή 20 κύκλοι)	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ Zn (διάλυμα: ZnCl <sub>2</sub> 0.5 M, pH = 4 - 4.5 ρυθμισμένο με HCl 2 M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0.4M)										
		Κυκλική βολταμετρία (σύμβολο : cv)			Υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα						Ποτενσιοστατική μέθοδος (p)	
		Περιοχή Σάρωσης Δυναμικού(V) (σύμβολο: N, W <sub>10</sub> )	Απόθεση Zn ηλεκτροχημικά ή με δημιουργία στρώματος εμφύτευσης ZnO (seed layer)	Ταχύ- τητα (mV/s)	Αριθμ. Κύκλων c	Δις- απεστα- γμένο H <sub>2</sub> O (mL)	Μητρικό διάλυμα Zn <sup>2+</sup> (mL)	PEG (g)	T	t	Δυναμι- κό (V)	Χρόνος απόθεσης (h)
<b>CF-W<sub>20</sub>-Zn/ZnO- p- 0.25h</b>	-3 → +3 → -3 (W <sub>20</sub> )									-1.1	0.25 (15 min)	
<b>CF-Zn-cv-ZnO</b>		-1.3→ -0.6→ -1.3	10	25	100			200	5			
<b>CF-Zn-cv-ZnO- NaOH (file 040615)</b>		-1.3→ -0.6→ -1.3	10	25	105	(ZnCl <sub>2</sub> + NaOH) Zn <sup>2+</sup> : OH <sup>-</sup> (1:16) 15	0.031	200	5			



<b>CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH</b> (file 071015)	-1 → +1.5 → -1 (N)	-1.3 → -0.6 → -1.3	10	25	105	(ZnCl <sub>2</sub> + NaOH) Zn <sup>2+</sup> / OH <sup>-</sup> (1:16) 15	0.03	200	5		
<b>CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH</b> (file 071015C)	-3 → +3 → -3 (W)	-1.3 → -0.6 → -1.3									
<b>CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-NH<sub>3</sub></b> (file 230216α)	3 → +3 → -3	1.Εμβάπτιση σε διάλυμα με 20 mM Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> σε αιθανόλη για 20 h 2.Ανόπτηση στους 300 °C για 30 min	10	20	140	(ZnCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> ) Zn <sup>2+</sup> / OH <sup>-</sup> (1:16) 20	0.04	80	21		
<b>CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-NH<sub>3</sub> (χωρίς PEG)</b> (file 230216β)	3 → +3 → -3	1.Εμβάπτιση σε διάλυμα με 20 mM Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> σε αιθανόλη για 20 h 2.Ανόπτηση στους 300 °C για 30 min	10	20	140	(ZnCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> ) Zn <sup>2+</sup> / OH <sup>-</sup> (1:16) 20	όχι	80	21		
<b>CF-P-ZnOseed-HEXA</b> (file 110716α)		1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 20 mM Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> σε αιθανόλη με 20 mM NaOH σε αιθανόλη με για 20 h 2. Ανόπτηση στους 300 °C για 30 min			140	(ZnCl <sub>2</sub> + HEXA) (0.5 M ZnCl <sub>2</sub> , 0.8 M HEXA) 20ml	όχι	140	24		

Υπόμνημα: CF-P: πυρολυμένη ίνα άνθρακα, HEXA : εξαμεθυλενοτετραμίνη, PEG: πολυαιθυλενογλυκόλη

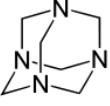
Οι ίνες άνθρακα που επεξεργάζονται έχουν συνήθως ενεργό μήκος 5-6 cm. Με την προεπεξεργασία των ινών άνθρακα σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5% w/w επιδιώκεται η δημιουργία επιφανειακών οξειδίων για την καλύτερη απόθεση Zn ή ανάπτυξη λεπτού στρώματος ZnO. Επιλέγονται οι περιοχές σάρωσης δυναμικού ήπια (N)  $-1 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1$  V (συνθήκες μη ηλεκτρολυτικής διάσπασης του θειϊκού οξέος και επομένως απουσία  $\text{O}_2$ ) καθώς και έντονη (W)  $-3 \rightarrow +3 \rightarrow -3$  V (συνθήκες ηλεκτρολυτικής διάσπασης και επομένως παρουσία  $\text{O}_2$  στην ανοδική δράση και  $\text{H}_2$  στην καθοδική δράση). Η προεπεξεργασία των ινών άνθρακα στην περιοχή N οδηγεί κυρίως σε κινουειδείς ομάδες κατά την ανοδική δράση και στην αναγωγή τους προς δομές υδροκινόνης κατά την καθοδική δράση. Η επεξεργασία στην περιοχή W οδηγεί στο σχηματισμό πληθώρας και ποικιλίας επιφανειακών ομάδων (carboxylic, hydroxyl, lactonic) στα ακραία και βασικά επίπεδα καθώς και οξειδίων «ατελειών» σε ελαττωματικές θέσεις. Επίσης, η συγκεκριμένη επεξεργασία πιθανόν να οδηγεί και στη δημιουργία γραφιτικών οξειδίων (GO) στη μάζα των ινών. Οι συνθήκες αυτές επιλέχθηκαν με βάση τα αποτελέσματα πρώτης έρευνας διδακτορικής διατριβής του εργαστηρίου [49]

Για την ηλεκτροχημική απόθεση Zn (ή και ZnO) στις ίνες άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιείται διάλυμα ( $\text{ZnCl}_2$  0.5 M και  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,4 M) με pH από 4 έως 4,5, το οποίο ρυθμίζεται με προσθήκη HCl 2 M. Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιούνται δείκτες (πεχαμετρικό χαρτί) στο πέρας κάθε σει κύκλων και ανάλογα με τη μέτρηση ρυθμίζεται η οξύτητα του διαλύματος (δεδομένου ότι η απόθεση Zn γίνεται σε χαμηλά pH). Η παρουσία του βορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει ως στόχο να δρα ως ρυθμιστικό μέσο προσελκύνοντας τα ιόντα  $\text{OH}^-$  που σχηματίζονται κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως συνέπεια της έκλυσης  $\text{H}_2$ . Με αυτό τον τρόπο παρεμποδίζεται η αύξηση του pH στη γειτονιά του ηλεκτροδίου και διατηρείται ο όξινος χαρακτήρας του λουτρού [50]. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο του καλομέναλα (κορεσμένο) SCE. Η σάρωση δυναμικού έγινε με 10 mV/s, για 25 κύκλους στην περιοχή  $-1,3$  V  $\rightarrow$   $-0,6$ V  $\rightarrow$   $-1,3$ V.

Για τη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος ZnO στις ίνες άνθρακα, ως πρόδρομο στρώμα για την περαιτέρω ανάπτυξη των νανοδομών ZnO, ακολουθείται η εξής διαδικασία : Προ-επεξεργασμένες ή μη ίνες άνθρακα εμβαπτίζονται σε διάλυμα 20 mM ένυδρου οξεικού ψευδάργυρου  $Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2$  σε αιθανόλη για 20 h και στη συνέχεια υποβάλλονται προς ανόπτηση σε φούρνο παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα μέχρι θερμοκρασία 300 °C για χρόνο παραμονής 30 min. Στην τελευταία όμως περίπτωση του Πίνακα 4.1. (κωδικός ίνας CF-P-Zn-seed-HEXA) το αιθανολικό διάλυμα του ένυδρου οξεικού ψευδάργυρου  $Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2$  καθώς και το αιθανολικό διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου θερμάνθηκαν ξεχωριστά στους 50 °C για 30 min και 1 h αντίστοιχα, και μετά την απόψυξή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενοποιήθηκαν και θερμάνθηκαν εκ νέου στους 70 °C για 2 h. Μετά την απόψυξη του τελευταίου διαλύματος τοποθετήθηκαν οι συγκεκριμένες ίνες άνθρακα στο διάλυμα αυτό για την περαιτέρω διαδικασία ανάπτυξης του λεπτού στρώματος ZnO.

Στη συνέχεια οι ίνες άνθρακα είτε τοποθετούνται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα (σε υψηλές θερμοκρασίες, σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1) για να αναπτυχθούν νανοδομές ZnO παρουσία μόνο  $H_2O$  είτε παρουσία διαλύματος  $Zn^{2+}:OH^-$  μοριακής αναλογίας 1:16.

Ως αρχικό ή μητρικό διάλυμα χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα  $ZnCl_2$  (0.5 M) - NaOH (8 M) στο οποίο η βάση (NaOH) είναι ισχυρή και διΐσταται αμέσως προς υδροξύλια σε υδατικό διάλυμα. Επίσης ως βάση χρησιμοποιήθηκαν η αμμωνία ( $NH_3$ , 24.9%) (8 M), η οποία σε υδατικό διάλυμα βρίσκεται ως υδροξείδιο αμμωνίου ( $NH_4OH$ ), καθώς και η

εξαμεθυλενοτετραμίνη (HEXA)  $(CH_2)_6N_4$  . Οι συγκεκριμένες βάσεις είναι ασθενείς με αποτέλεσμα να μην διΐστανται εξαρχής προς υδροξύλια αλλά με την πρόοδο της κάθε αντίδρασης.

Το διάλυμα  $Zn^{2+} / OH^-$  τοποθετείται σε υπέρηχους για 40 λεπτά και στη συνέχεια αναμειγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα δις-απεσταγμένου νερού και προστίθεται ή όχι σε αυτό συγκεκριμένη ποσότητα πολυεθυλενογλυκόλης (PEG), σύμφωνα με τον

Πίνακα 4.1. Στη συνέχεια μεταφέρεται στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα, όπου πραγματοποιείται η υδροθερμική αντίδραση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρόνο παραμονής (βλ. Πίνακα 4.1.).

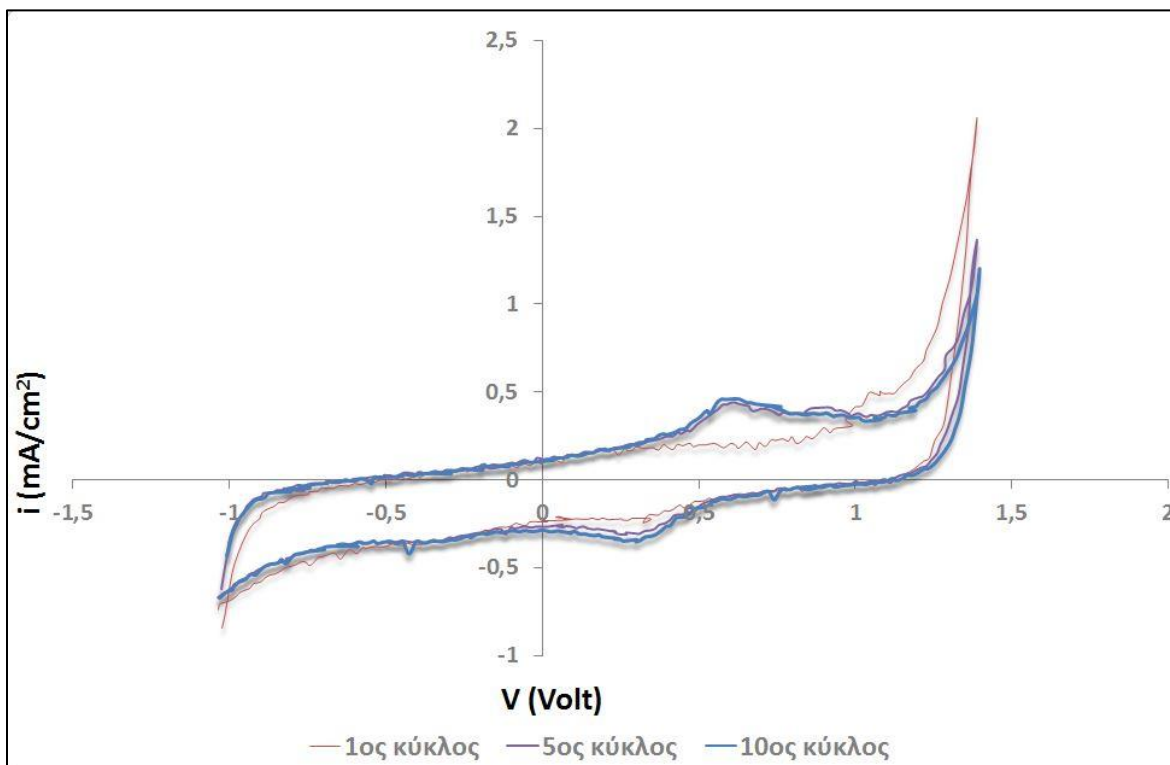
Μετά το πέρας της αντίδρασης διακόπτεται η θέρμανση και αφήνεται το αυτόκλειστο να αποψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια παραλαμβάνονται οι ίνες και εάν έχει σχηματισθεί ίζημα και το υπερκείμενο διάλυμα δεν είναι διαυγές τότε παραλαμβάνεται το ίζημα με φυγοκέντρηση στις 4000 rpm για 30 min.

Για συγκριτικούς σκοπούς, στην πρώτη περίπτωση του Πίνακα 4.1 (κωδικός ίνας CF-W<sub>20</sub>-Zn-p-0.25h) το οξείδιο του ZnO αποτίθεται ποτενσιοστατικά στις συγκεκριμένες ίνες άνθρακα σε δυναμικό -1.1 V για χρόνο απόθεσης 15 min.

#### 4.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.6.1. Ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία των ινών άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού (N) -1 → +1.5 → -1 V

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των ινών άνθρακα, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μικρό κελί, στη στενή περιοχή δυναμικού, N, (-1V→+1.5V→-1V) (κωδικός CF-N). Παρατηρείται ότι σε ανοδικές τιμές δυναμικού εμφανίζεται μια μικρή ανοδική κορυφή (περίπου στα +0.6 V), η οποία αντιστοιχεί στη δημιουργία 'επιφανειακών οξειδίων' ('surface oxides') τύπου κινουειδών οξειδίων (quinone-like oxides). Κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού εμφανίζεται μια μικρή καθοδική κορυφή σε θετική τιμή δυναμικού στο ίδιο εύρος δυναμικού (περίπου +0.2 V), που αποδίδεται στην αναγωγή των κινουειδών ομάδων προς δομές υδροκινονών [51, 52].

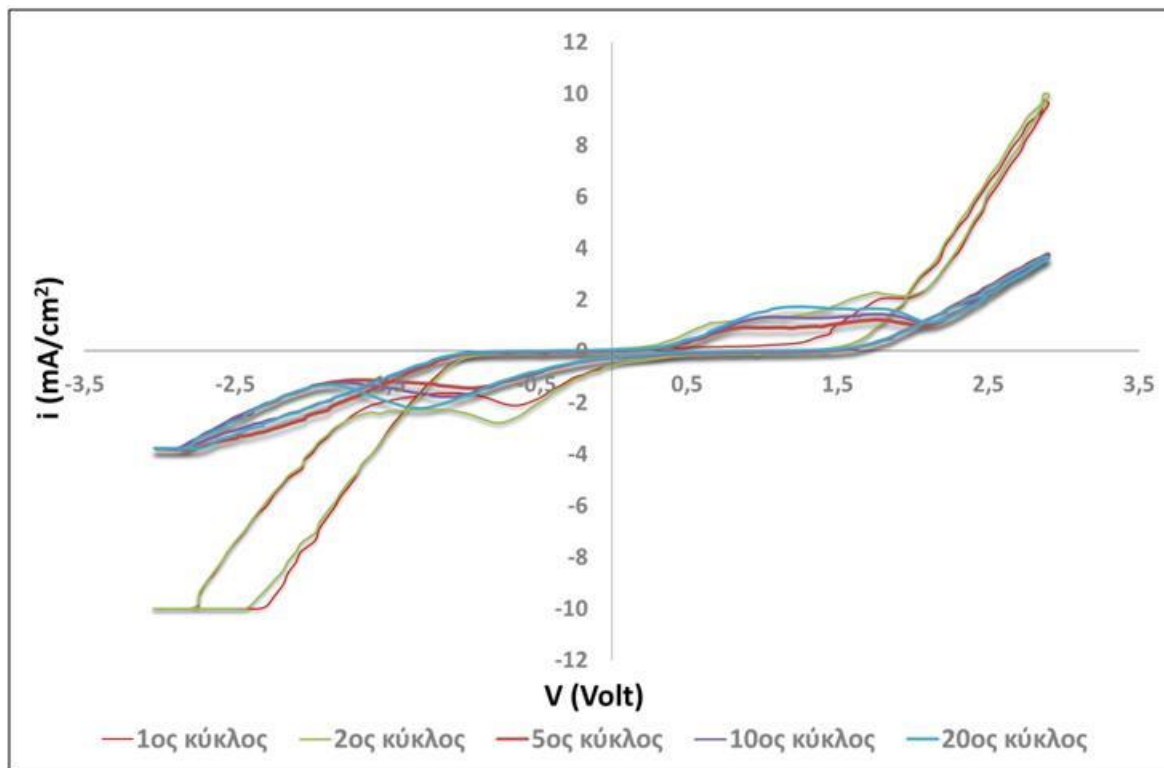


**Σχήμα 4.4.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροχημικής επεξεργασίας σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας (μικρό κελί), στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός CF-N). Περιοχή σάρωσης δυναμικού:  $-1 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1$  V (στενή/N), ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, κύκλοι σάρωσης : 10

#### 4.6.2. Ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία των ινών άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού (W) $-3 \rightarrow +3 \rightarrow -3$ V

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των ινών άνθρακα, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μικρό κελί, στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, ( $-3V \rightarrow +3V \rightarrow -3V$ ) (κωδικός CF-W<sub>20</sub>). Παρατηρείται ότι σε ανοδικές τιμές δυναμικού εμφανίζεται ένα πλατό αυξημένης πυκνότητας ρεύματος (+1 έως +2 V), το οποίο αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενώσεων εμφωλιασμού stage I  $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$  ανά ένα επίπεδο γραφενίου (+1.2 V) [49]. Επίσης, η ανοδική αυτή κορυφή μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό των καλούμενων 'οξειδίων ατελειών' ('defect oxides') που προέρχονται από ελαττωματικές θέσεις της γραφιτικής δομής [53]. Σε μεγαλύτερες τιμές δυναμικού (+1.5 V) η αύξηση της πυκνότητας

ρεύματος αντιστοιχεί σε περαιτέρω οξείδωση προς το μερικώς ομοιοπολικό γραφитικό οξείδιο 'GO'. Κατά την καθοδική σάρωση εμφανίζεται μια μικρή μείωση της πυκνότητας ρεύματος σε θετικές τιμές δυναμικού (+0.7 V) η οποία αντιστοιχεί σε αναγωγή των γραφитικών οξειδίων 'GO' και σε αντιδράσεις απο-εμφωλιασμού [53].



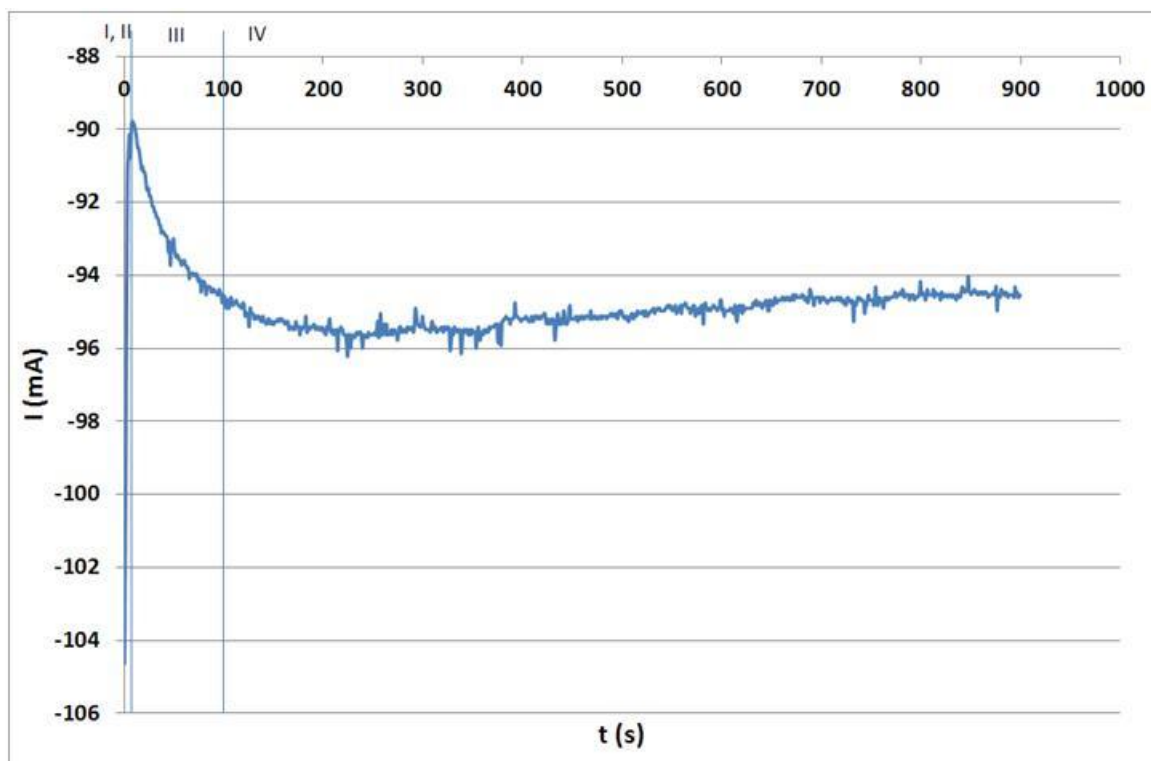
**Σχήμα 4.5.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροχημικής επεξεργασίας σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας (μικρό κελί), στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός CF-W<sub>20</sub>). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: -3→+3→-3 V (ευρεία/W), ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, κύκλοι σάρωσης : 20

4.6.3. Ηλεκτροχημική απόθεση ZnO στην επιφάνεια των ινών άνθρακα μέσω ποτενσιομετρίας (σταθερό δυναμικό)

Κωδικός ίνας : CF-W<sub>20</sub>-ZnO-p-0.25h

Στο Σχήμα 4.6. παρουσιάζεται το βολταμογράφημα της ποτενσιοστατικής απόθεσης ZnO σε προ-επεξεργασμένες ίνες άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού. Η καμπύλη της εντάσεως ρεύματος συναρτήσει του χρόνου απόθεσης Zn στην ίνα άνθρακα μπορεί

να διακριθεί σε τέσσερις ζώνες με βάση τη βιβλιογραφία [10,54]. Η Ζώνη I αντιστοιχεί σε ρεύμα φόρτισης της διπλοστοιβάδας και έναρξη της πυρήνωσης (nucleation process). Στη Ζώνη II, όπου το ρεύμα αντιστοιχεί σε ρεύμα εναπόθεσης, παρατηρείται μικρή αύξηση ρεύματος εξαιτίας της ελεύθερης ανάπτυξης ανεξαρτήτων πυρήνων εναπόθεσης και σχηματισμού νέων θέσεων πυρήνωσης χωρίς φαινόμενα επικάλυψης. Στη Ζώνη III, όπου παρατηρείται ανάπτυξη ανεξαρτήτων πυρήνων, καθώς και φαινόμενα επικάλυψής τους. Τέλος, στη Ζώνη IV, όπου παρατηρείται ελάττωση της έντασης ρεύματος εξαιτίας της επικάλυψης των ζωνών διάχυσης των διαφορετικών πυρήνων και της συσσωμάτωσης των κέντρων ανάπτυξης [55,56].



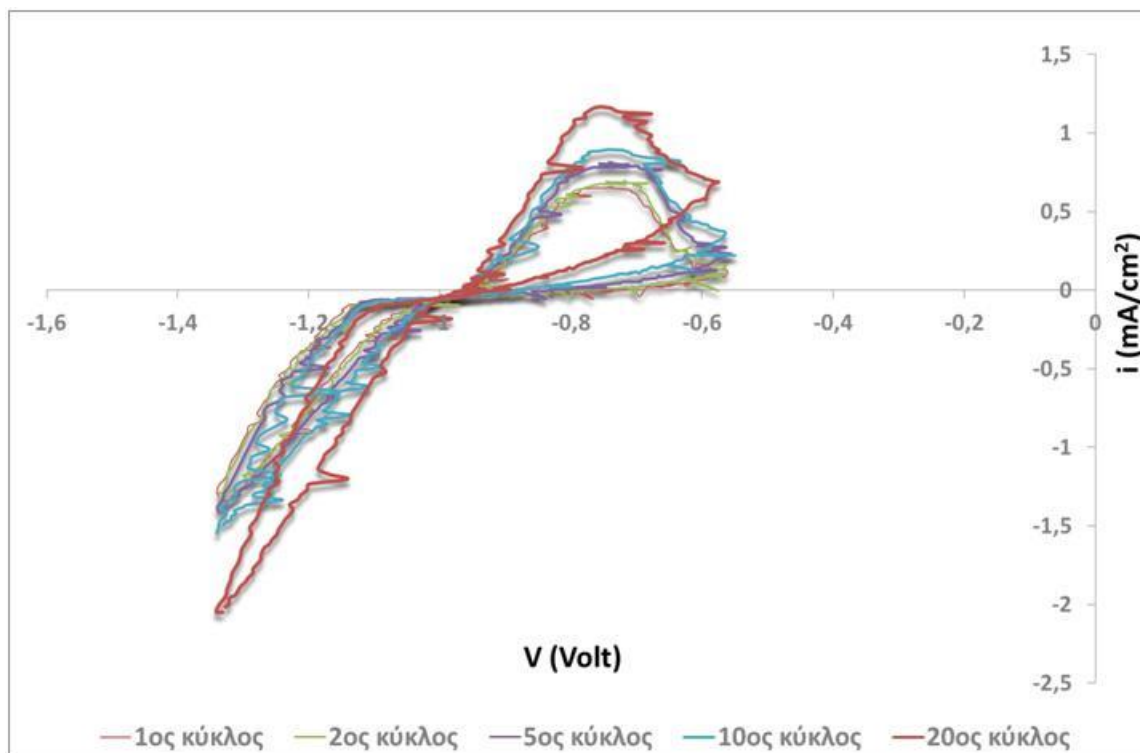
**Σχήμα 4.6.** Ποτενσιοστατική απόθεση Zn/ZnO, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην προ-επεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός CF-W<sub>20</sub>-ZnO-p-0.25h). Δυναμικό απόθεσης: -1.1 V, χρόνος απόθεσης : 0.25 h (15 min)

#### 4.6.4. Ηλεκτροχημική απόθεση ZnO στην επιφάνεια των ινών άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας

Κωδικός ίνας : CF-Zn/ZnO-cv-ZnO

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στη μη προ-επεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα. Η έναρξη της σάρωσης του δυναμικού από τα -1.3 V, ταυτίζεται με τις καθοδικές δράσεις έκλυσης H<sub>2</sub> και απόθεσης Zn, σύμφωνα με τις δράσεις που περιγράφηκαν στο μηχανισμό (§4.3.2). Ακολούθως εμφανίζεται μια ανοδική κορυφή στα -0.75 V (για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο) που αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping peak) κάποιας φάσης του Zn, η οποία δημιουργήθηκε στο ηλεκτρόδιο κατά τη διαδικασία πυρήνωσης κατά την καθοδική δράση (§4.3.2). Η ανοδική σάρωση συνεχίζει μέχρι τα -0.57 V, με σχεδόν μηδενική πυκνότητα ρεύματος και ακολούθως αντιστρέφεται η φορά σάρωσης μέχρι τα -1.3 V. Σε δυναμικό -1.0 V παρατηρείται διασταύρωση της ανοδικής και καθοδικής σάρωσης και καλείται ως δυναμικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>0</sup> (conditional equilibrium potential, ECEP). Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας παρατηρείται μια πολύ μικρή μετατόπιση της ανοδικής κορυφής σε ηλεκτροθετικότερα δυναμικά, -0.75 V → -0.80 V, καθώς και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (0.8– 1.0 mA/cm<sup>2</sup>) από τον 6<sup>ο</sup> μέχρι τον 20<sup>ο</sup> κύκλο.



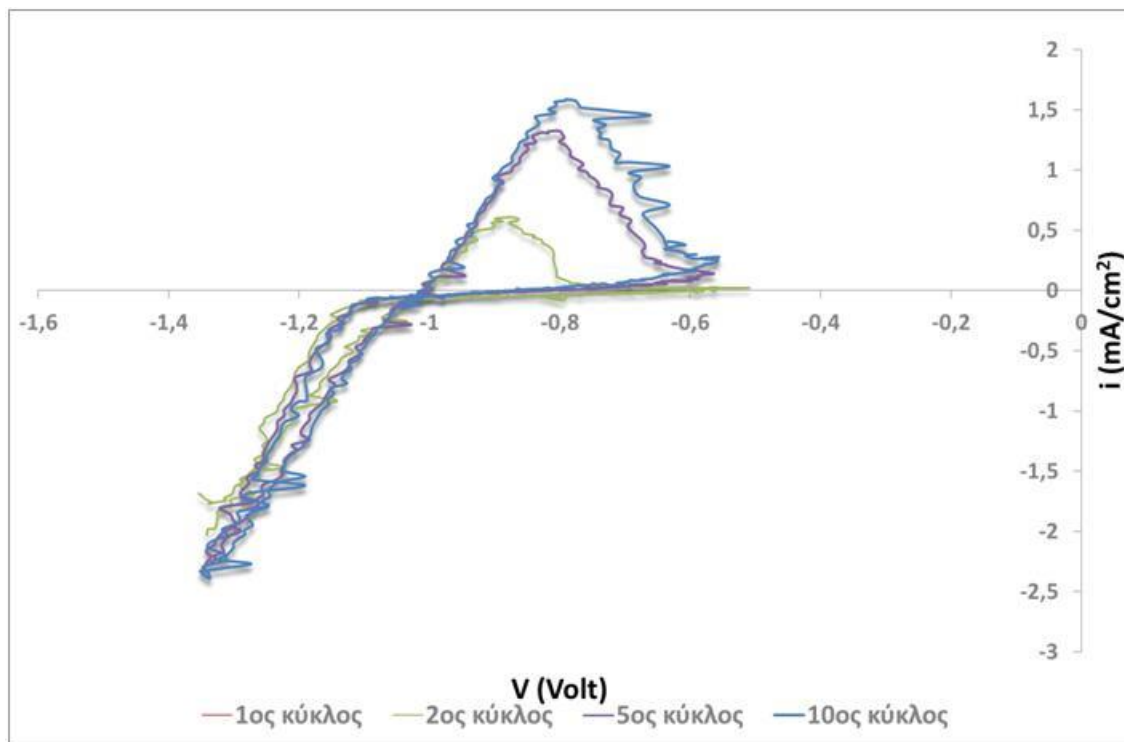


**Σχήμα 4.7.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός CF-Zn-cv-ZnO). Περιοχή σάρωσης δυναμικού:  $-1.3 \rightarrow -0.6 \rightarrow -1.3$  V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 25

#### Κωδικός ίνας : CF-N-Zn-cv-ZnO

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μεγάλο κελί, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός CF-N-Zn-cv-ZnO). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης  $H_2$  και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.5 V μέχρι το δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους  $Zn^{2+}/Zn^0$  που εμφανίζεται περίπου στα -1 V. Κατά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο σάρωσης εμφανίζεται ανοδική κορυφή περίπου στα -0.7 V) που αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping peak) κάποιας φάσης του Zn, η οποία δημιουργήθηκε στο ηλεκτρόδιο κατά τη διαδικασία πυρήνωσης στην καθοδική δράση (§4.3). Η ανοδική σάρωση συνεχίζει μέχρι τα -0.6 V, με σχεδόν μηδενική πυκνότητα ρεύματος και ακολούθως αντιστρέφεται η φορά σάρωσης μέχρι τα -1.5 V. Σε δυναμικό -1.07 V

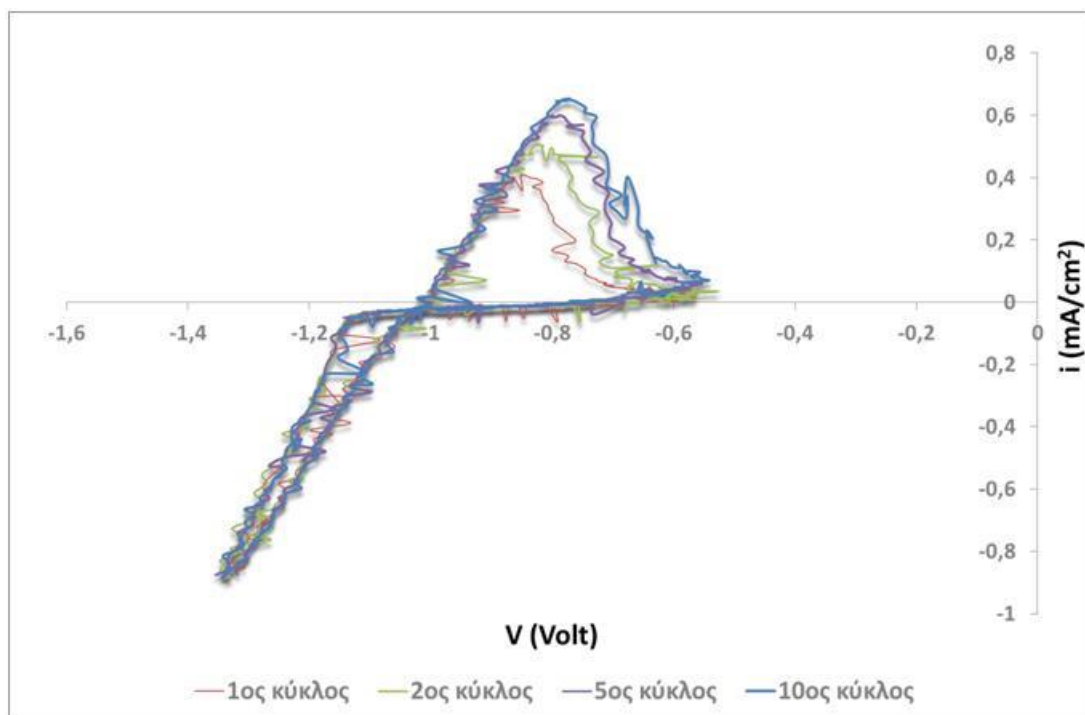
παρατηρείται διασταύρωση της ανοδικής και καθοδικής σάρωσης και καλείται ως δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους  $Zn^{2+}/Zn^0$  (conditional equilibrium potential, ECEP). Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας παρατηρείται μια πολύ μικρή μετατόπιση της ανοδικής κορυφής σε ηλεκτροθετικότερα δυναμικά,  $-0.9\text{ V} \rightarrow -0.75\text{ V}$ , καθώς και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ( $0.5 - 1.5\text{ mA/cm}^2$ ) από τον 1<sup>ο</sup> μέχρι τον 10<sup>ο</sup> κύκλο.



**Σχήμα 4.8.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός CF-N-Zn-cv-ZnO) Περιοχή σάρωσης δυναμικού:  $-1.5 \rightarrow -1 \rightarrow -0.5\text{V}$ , ταχύτητα σάρωσης δυναμικού :  $10\text{ mV/s}$ , κύκλοι απόθεσης : 20

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μικρό κελί, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N, ( $-1 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1\text{ V}$ ). Οι συγκεκριμένες ίνες εμφανίζουν ίδιας μορφής βολταμογραφήματα απόθεσης Zn με την εμπορική μη ηλεκτροχημικά προεπεξεργασμένη ίνα, με μόνη διαφορά τη μικρότερη πυκνότητα

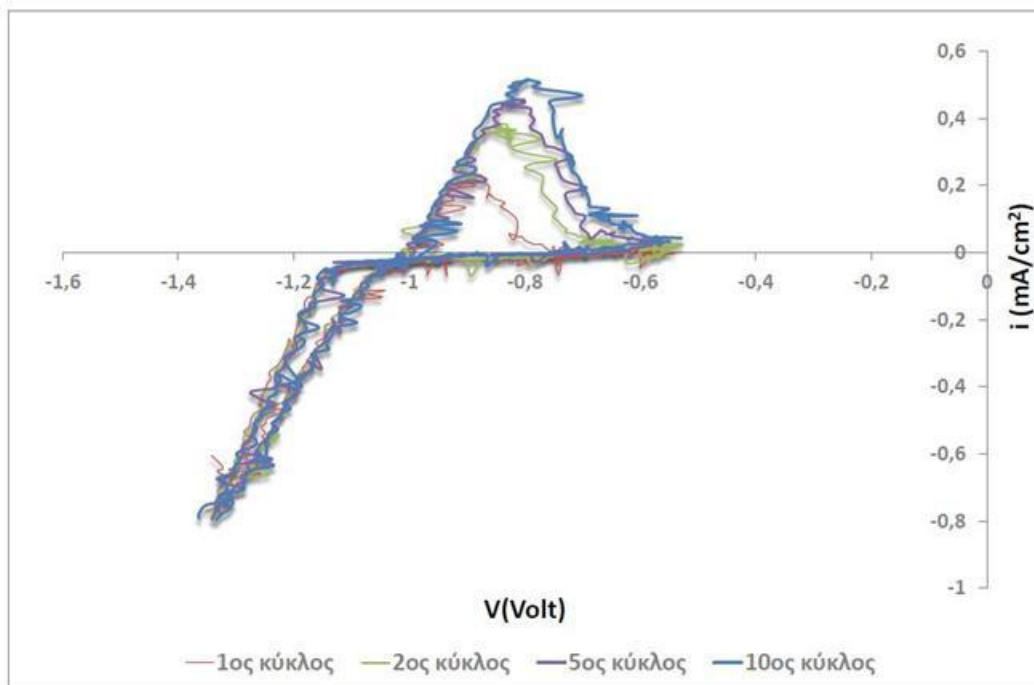
ρεύματος της ανοδικής κορυφής στις συγκεκριμένες ίνες (0.4 - 0.6 mA/cm<sup>2</sup>). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H<sub>2</sub> και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.35 V μέχρι το δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>0</sup> που εμφανίζεται στα -1.0 V. Η ανοδική κορυφή απογύμνωσης φάσης του Zn εμφανίζεται για τον 1ο κύκλο στα -0.85 V και μετατοπίζεται προς ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μεταξύ -0.85 V → -0.75 V, καθώς παρατηρείται και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος της συγκεκριμένης κορυφής αυξανόμενων των κύκλων απόθεσης.



**Σχήμα 4.9.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N, (-1→+1.5→-1 V) (κωδικός CF-N-Zn-cv-ZnO). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: -1.3→+0.5→-1.3V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 25

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μικρό κελί, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N, (-1→+1.5→-1 V), ίδια περίπτωση όπως και στα 4.8 και 4.9. Οι συγκεκριμένες ίνες εμφανίζουν ίδιας μορφής

βολταμογραφήματα απόθεσης Zn με την εμπορική μη ηλεκτροχημικά προεπεξεργασμένη ίνα, με μόνη διαφορά τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής στις συγκεκριμένες ίνες ( $0.2 - 0.6 \text{ mA/cm}^2$ ). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης  $\text{H}_2$  και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα  $-1.35 \text{ V}$  μέχρι το δυναμικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$  που εμφανίζεται στα  $-1.0 \text{ V}$ . Η ανοδική κορυφή απογύμνωσης φάσης του Zn εμφανίζεται για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο στα  $-0.9 \text{ V}$  και μετατοπίζεται προς ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μεταξύ  $-0.9 \text{ V} \rightarrow -0.8 \text{ V}$ , καθώς παρατηρείται και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος της συγκεκριμένης κορυφής αυξανόμενων των κύκλων απόθεσης.

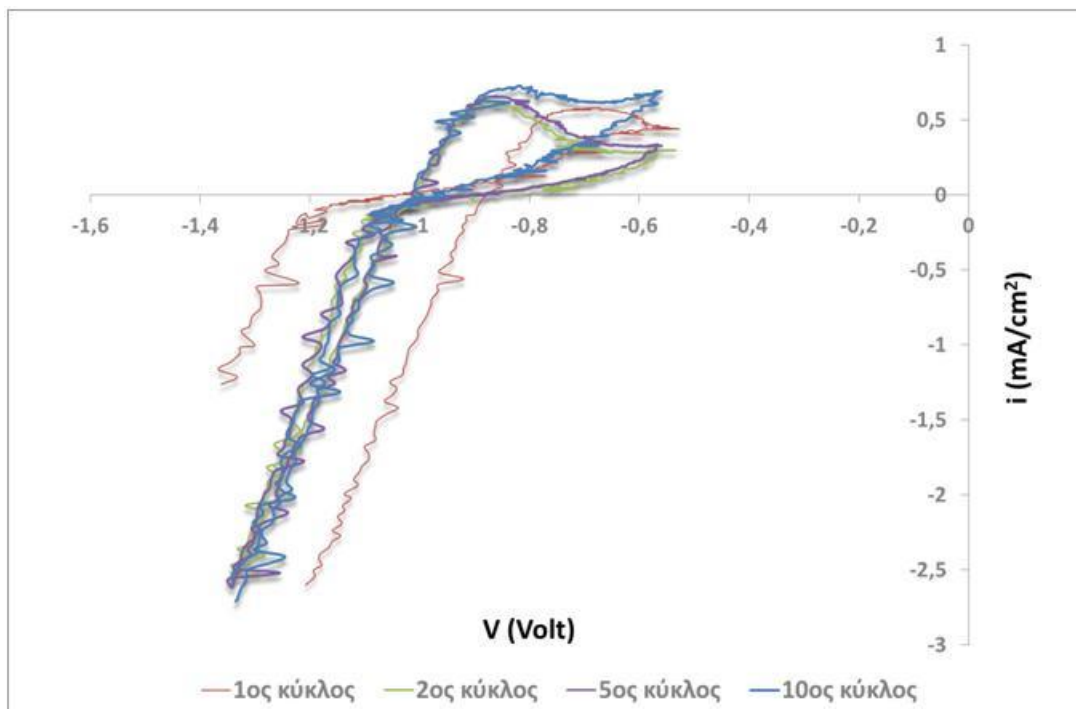


**Σχήμα 4.10.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N, ( $-1 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1 \text{ V}$ ) (κωδικός CF-N-Zn-cv-ZnO). Περιοχή σάρωσης δυναμικού:  $-1.3 \rightarrow +0.5 \rightarrow -1.3 \text{ V}$ , ταχύτητα σάρωσης δυναμικού :  $10 \text{ mV/s}$ , κύκλοι απόθεσης : 25

Κωδικός ίνας : CF-W-Zn-cv-ZnO

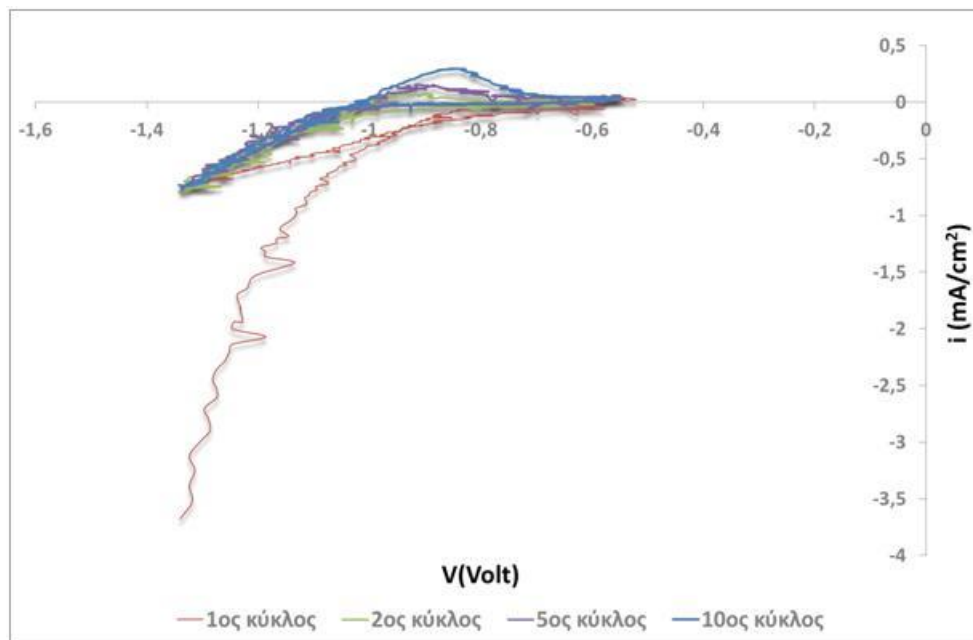
Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μεγάλο κελί, στην εμπορική ίνα άνθρακα

(κωδικός CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H<sub>2</sub> και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.5 V μέχρι το δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>0</sup> που εμφανίζεται περίπου στα -1 V. Κατά τον 2ο κύκλο σάρωσης εμφανίζεται ανοδική κορυφή περίπου στα -0.7 V που αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping peak) κάποιας φάσης του Zn, η οποία δημιουργήθηκε στο ηλεκτρόδιο κατά τη διαδικασία πυρήνωσης στην καθοδική δράση (§4.3). Η ανοδική σάρωση συνεχίζει μέχρι τα -0.5 V, με σχεδόν μηδενική πυκνότητα ρεύματος και ακολούθως αντιστρέφεται η φορά σάρωσης μέχρι τα -1.5 V. Σε δυναμικό -1 V παρατηρείται διασταύρωση της ανοδικής και καθοδικής σάρωσης και καλείται ως δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>0</sup> (conditional equilibrium potential, ECEP). Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας παρατηρείται μια πολύ μικρή μετατόπιση της ανοδικής κορυφής σε ηλεκτροθετικότερα δυναμικά, -0.9 V → -0.8 V, καθώς και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (0.5 – 0.7 mA/cm<sup>2</sup>) από τον 1<sup>ο</sup> μέχρι τον 10<sup>ο</sup> κύκλο.



**Σχήμα 4.11.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: -3 → +3 → -3 V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 20

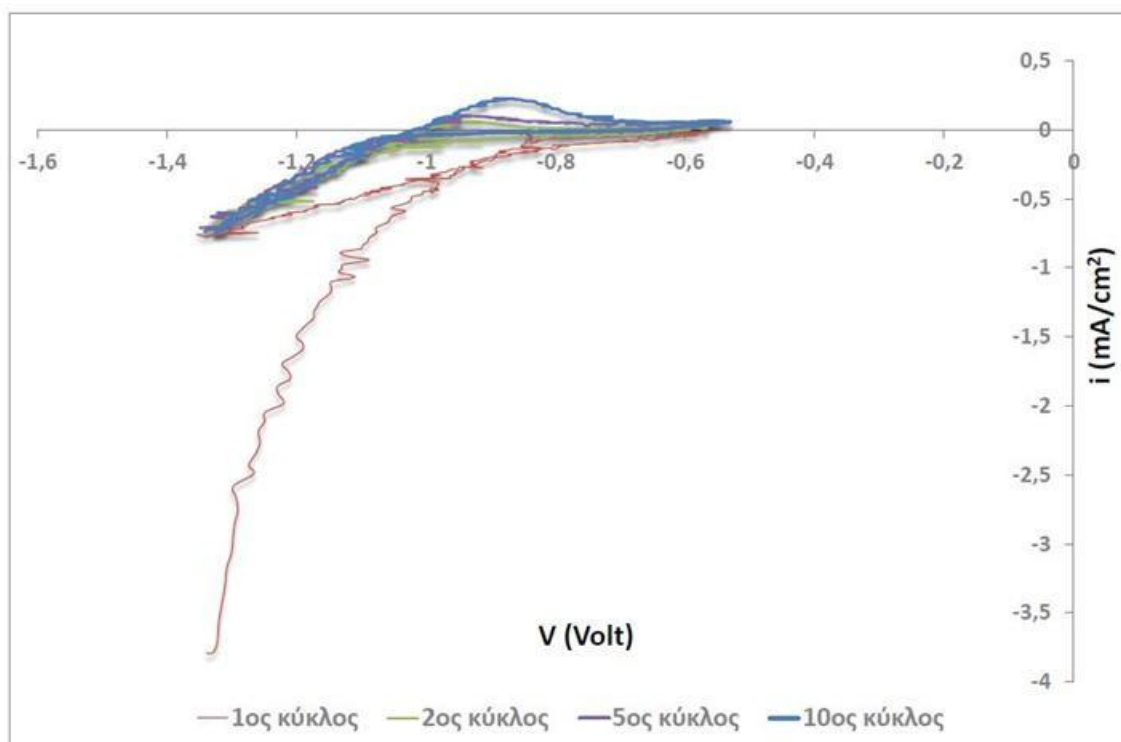
Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μικρό κελί, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3V→+3V→-3V) (κωδικός CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO). Οι συγκεκριμένες ίνες εμφανίζουν διαφορετικής μορφής βολταμογραφήματα απόθεσης Zn συγκριτικά με την εμπορική μη ηλεκτροχημικά προεπεξεργασμένη ίνα αλλά και με την προ-επεξεργασμένη στη στενή περιοχή δυναμικού. Η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής στις συγκεκριμένες ίνες είναι πολύ μικρή (0.3 - 0.5 mA/cm<sup>2</sup>). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H<sub>2</sub> και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.3 V μέχρι το δυναμικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>0</sup> που εμφανίζεται περίπου στα -1.1 V. Στον 1<sup>ο</sup> κύκλο δεν εμφανίζεται ανοδική κορυφή απογύμνωσης φάσης του Zn ενώ στον 2<sup>ο</sup> κύκλο εμφανίζεται στα -0.9 V και μετατοπίζεται προς ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μεταξύ -0.9 V → -0.85 V, καθώς παρατηρείται και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος της συγκεκριμένης κορυφής αυξανόμενων των κύκλων απόθεσης.



**Σχήμα 4.12.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3→+3→-3 V) (κωδικός CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-25c). Περιοχή σάρωσης

δυναμικού : - 1.3→+0.5→-1.3V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 25

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας σε μικρό κελί, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3V→+3V→-3V) (κωδικός CF-W<sub>10</sub>-Zn-cn- 25c). Παρατηρούμε τα ίδια , όπως και στη πιο πάνω περίπτωση του σχήματος 3.16. Οι συγκεκριμένες ίνες εμφανίζουν διαφορετικής μορφής βολταμογραφήματα απόθεσης Zn συγκριτικά με την εμπορική μη ηλεκτροχημικά προ-επεξεργασμένη ίνα αλλά και με την προ-επεξεργασμένη στη στενή περιοχή δυναμικού. Η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής στις συγκεκριμένες ίνες είναι πολύ μικρή (0.0 - 0.4 mA/cm<sup>2</sup>). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H<sub>2</sub> και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.3 V μέχρι το δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό ECEP του ζεύγους Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>0</sup> που εμφανίζεται περίπου στα -1.1 V. Στον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> κύκλο δεν εμφανίζεται ανοδική κορυφή απογύμνωσης φάσης του Zn ενώ στον 5<sup>ο</sup> κύκλο εμφανίζεται στα -0.95 V και μετατοπίζεται προς ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μεταξύ -0.95V→-0.85 V, καθώς παρατηρείται και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος της συγκεκριμένης κορυφής αυξανόμενων των κύκλων απόθεσης.



**Σχήμα 4.13.** Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε υθήκες ασυνεχούς λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3→+3→-3 V) (κωδικός CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO). Περιοχή σάρωσης δυναμικού : - 1.3→ +0.5→-1.3V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 25

#### 4.7. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η ηλεκτροχημική απόθεση Zn στην προ-επεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N, (-1→+1.5→-1 V), παρουσιάζει ίδιας μορφής βολταμογραφήματα απόθεσης Zn με την εμπορική μη ηλεκτροχημικά προ-επεξεργασμένη ίνα (σύγκριση Σχήμα 4.6 με 4.7 έως 4.9).

Συγκρίνοντας τα βολταμογραφήματα των προ-επεξεργασμένων ινών άνθρακα σε στενή και σε ευρεία περιοχή δυναμικού, τα τελευταία παρουσιάζουν μικρότερη πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής (Σύγκριση Σχήματα 4.6 έως 4.9 με 4.10 έως 4.12).

Γενικά παρατηρείται ότι σε όλες τις ίνες άνθρακα, προ-επεξεργασμένες ή μη πραγματοποιείται απόθεση Zn.



Κατά την παραλαβή των ινών άνθρακα με κωδικούς CF-Zn-cv-ZnO-NaOH, CF-W-Zn-cv-ZnO-NH<sub>3</sub>, CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-seed-NH<sub>3</sub> και CF-P-Zn-seed-HEXA από το αυτόκλειστο παρατηρείται ότι δημιουργήθηκε και ίζημα. Στην περίπτωση της ίνας CF-Zn-cv-ZnO-NaOH, το ίζημα εμάνισε γκρι χρώμα, που οφείλεται σε πιθανή αποσύνθεση της ίνας άνθρακα σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον και υψηλές θερμοκρασίες, καθόσον ήταν προ-οξειδωμένη στην ευρεία περιοχή δυναμικού [57-60]. Στις περιπτώσεις των ινών CF-W-Zn-cv-ZnO-NH<sub>3</sub> και CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-seed-NH<sub>3</sub> η ύπαρξη της αμμωνίας δεν οδήγησε σε χρωματισμό του ιζήματος, το οποίο είχε λευκό χρώμα ενώ στην περίπτωση της ίνας CF-P-Zn-seed-HEXA, το ίζημα είχε καφετί χρώμα που οφείλεται στην HEXA.

## 5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

### 5.1. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ, έχει προσφέρει μία μεγάλη ποικιλία σπουδαίων πληροφοριών στην επιστήμη και τη βιομηχανία. Χρησιμοποιείται για τη μελέτη διαφόρων παραμέτρων της κρυσταλλικότητας ενός νανοδομημένου υλικού, όπως οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες κτλ. Όπως επίσης, μπορεί να γίνει και ταυτοποίηση ενός άγνωστου υλικού, στην πληρέστερη κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων μετάλλων, πολυμερών υλικών και άλλων στερεών σωμάτων. Έχει πρωταρχική σημασία για την διευκρίνιση των δομών πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, όπως τα στεροειδή, οι βιταμίνες και τα αντιβιοτικά [62].

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ από υλικά σε μορφή σκόνης αποτελεί τη μοναδική αναλυτική τεχνική, η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Για παράδειγμα με ανάλυση σκόνης μπορεί να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα σε KBr και NaCl σε στερεό μίγμα των δύο ενώσεων. Οι άλλες αναλυτικές τεχνικές παρέχουν μόνο την περιεκτικότητα του δείγματος σε  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  και  $Br^-$  [62]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ότι το φάσμα περίθλασης των ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως, εάν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του αυθεντικού δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη [62].

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κρυσταλλικότητας αποτελείται από μια πηγή ακτίνων Χ, με ακτινοβολία η οποία συνήθως προέρχεται από μια λυχνία Cu ή Mo, έναν δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων Χ είναι μέσω επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από δυναμικό τάξης μεγέθους των δεκάδων χιλιάδων βολτ και πρόσπτωσή τους σε στόχο, ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους, εφόσον υφίστανται επιβράδυνση από τα άτομα του υλικού του στόχου.

Η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση αυτών των στοιβάδων με ηλεκτρόνια από υψηλότερη στάθμη και έτσι παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες Χ.

Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει την κονιοποίηση του δείγματος με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών του δείγματος προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι διασφαλίζεται η ανάκλαση κατά Bragg της δέσμης από μεγάλο αριθμό μικροκρυσταλλιτών. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικούς υποδοχείς (δειγματοφορέα) από μη κρυσταλλικό υλικό, ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση- μέσα σε έναν ειδικό θάλαμο και αρχίζει να περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιομέτρου με σταθερό ρυθμό. Κατά την περιστροφή του δείγματος, δημιουργείται συνεχώς καινούρια γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων Χ.

Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

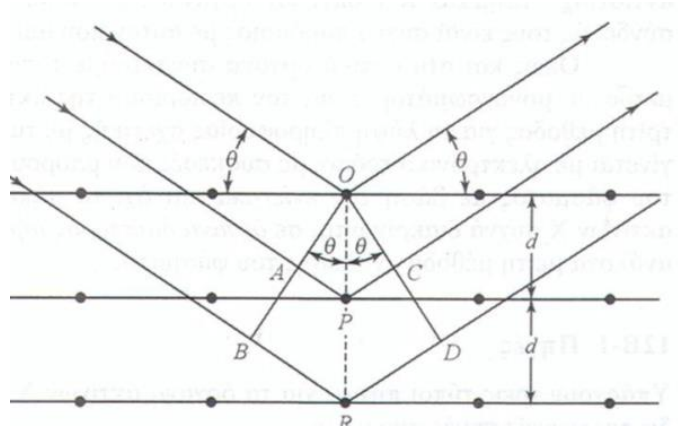
Από τα φάσματα περίθλασης, εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού. Όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση, τόσο μεγαλύτεροι είναι και οι κρύσταλλοι του υλικού. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών,  $l$ , στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Scherrer:

$$l = k\lambda/B\cos\theta$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ,  $B$  το πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της,  $\theta$  η γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή και  $k$  μια σταθερά, η οποία έχει συνήθως την τιμή 0.9 .

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης. Η ακρίβειά της, πάντως,

είναι καλή όταν οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι από 40 Å και το ποσοστό της μελετούμενης φάσης στο σύνολο του υλικού είναι πάνω από 1%.



Σχήμα 5.1. Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [63]

Το 1912 ο W.L. Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1. Η στενή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου υπό γωνία  $\theta$ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι :

$$AP + PC = n \lambda \quad (1)$$

όπου  $n$  είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X. Ισχύει όμως η σχέση :

$$AP + PC = d \sin \vartheta \quad (2)$$

όπου  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για την γωνία  $\theta$  δίνεται από την σχέση :

$$n \lambda = d \sin \vartheta \quad (3)$$

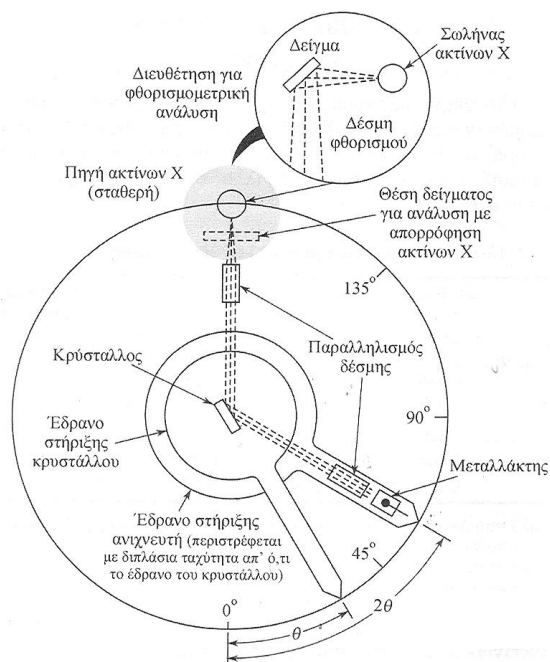
Η εξίσωση (3) είναι γνωστή ως *εξίσωση του Bragg* και είναι θεμελιώδους σημασίας. Να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί την σχέση :

$$2d \cdot \sin \vartheta = n \lambda \quad (4)$$

Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική [62]

Οι προσδιορισθείσες αποστάσεις  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της ποιότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία  $\theta$  [64].

Η περιθλαση των ακτίνων X είναι δυνατή επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών μονάδων των κρυστάλλων. Η τυπική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W, ενώ η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού.



Σχήμα 5.2. Μονοχρωμάτορας ακτίνων X με τον ανιχνευτή [62]

Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο του φθορισμού. Η αρχή λειτουργίας του φίλτρου στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου. Τα απλά φίλτρα απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής και τοποθετούνται στο παράθυρο της λυχνίας. Ο ανιχνευτής που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο ως άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή από 0-90° συνήθως και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 [64].

Η ακτινοβολία αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στο δείγμα. Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία αφού διέλθει από μία σειρά σχισμών καταλήγει στον ανιχνευτή. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας για μία δεδομένη γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X ως προς δείγμα, γίνεται αντιληπτή με καταγραφή υψηλής έντασης από τον ανιχνευτή [65].

Για αναλυτικές μελέτες περίθλασης, το υλικό λειοτριβείται μέχρις ότου μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη [62]. Το μέγεθος και η ομοιομορφία των κόκκων επηρεάζουν τη διαχωριστική ικανότητα της μέτρησης. Μία καλή κοκκομετρία είναι εκείνη που βρίσκεται κάτω από τα 25  $\mu\text{m}$ . Έτσι όταν μία δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του υλικού, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα είναι προσανατολισμένα έτσι, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων [62].

## 5.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

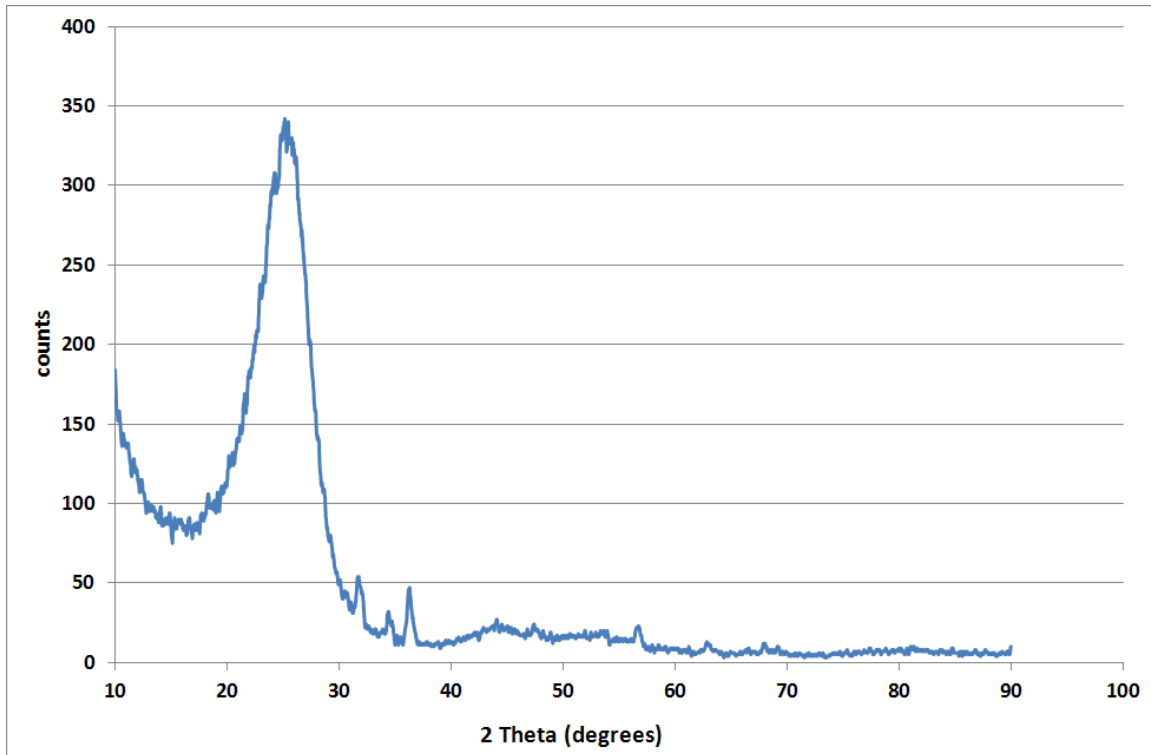
Οι ίνες άνθρακα τοποθετούνται κατάλληλα στο δειγματοφορέα, ο οποίος εισέρχεται στο γωνιόμετρο σε θέση ακτινοβολήσης και εφόσον επιλεγούν οι εκάστοτε παράμετροι, λαμβάνονται οι μετρήσεις υπό μορφή γραφημάτων περίθλασης. Επιλέχθηκε σάρωση στην περιοχή γωνιών  $2\theta$  από  $10-75^\circ$  με βήμα  $0.020^\circ$ . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο όργανο D5000 της εταιρίας SIEMENS και το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DIFFRAC PLUS Search Programm (SIEMENS).

Με βάση τη βιβλιογραφία [66,67] πραγματοποιήθηκε η αντιστοίχιση των κορυφών περίθλασης γωνίας  $2\theta$  με τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα Zn και ZnO, όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 5.1. Κρυσταλλικά επίπεδα Zn / ZnO

Γωνία $2\theta$	Κρυσταλλικό επίπεδο	
	ZnO	Zn
$32^\circ$	(100)	
$35^\circ$	(002)	
$37^\circ$	(101)	
$39^\circ$		(100)
$43^\circ$		(101)
$47^\circ$	(102)	
$54^\circ$		(102)
$57^\circ$	(110)	
$63^\circ$	(103)	
$67^\circ$	(200)	
$68^\circ$	(112)	
$69^\circ$	(201)	
$72^\circ$	(004)	
$76^\circ$	(202)	
$81^\circ$	(104)	
89	(203)	

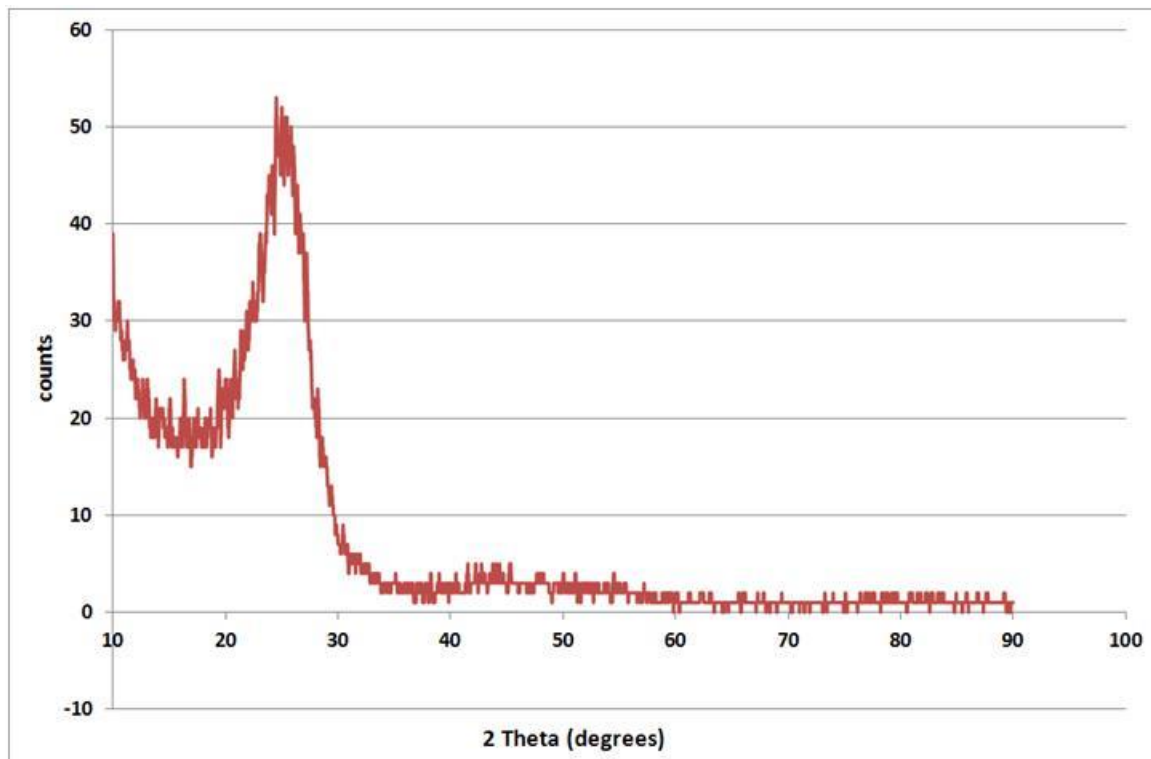
Παρακάτω στα Σχήματα 5.3 – 5.11 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD των ινών άνθρακα με απόθεση ZnO, καθώς και των ιζημάτων ZnO από την κάθε περίπτωση που μελετήθηκε στον Πίνακα 4.1. / Κεφ. 4.



Σχήμα 5.3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των ινών άνθρακα με κωδικό CF-Zn-cv-ZnO

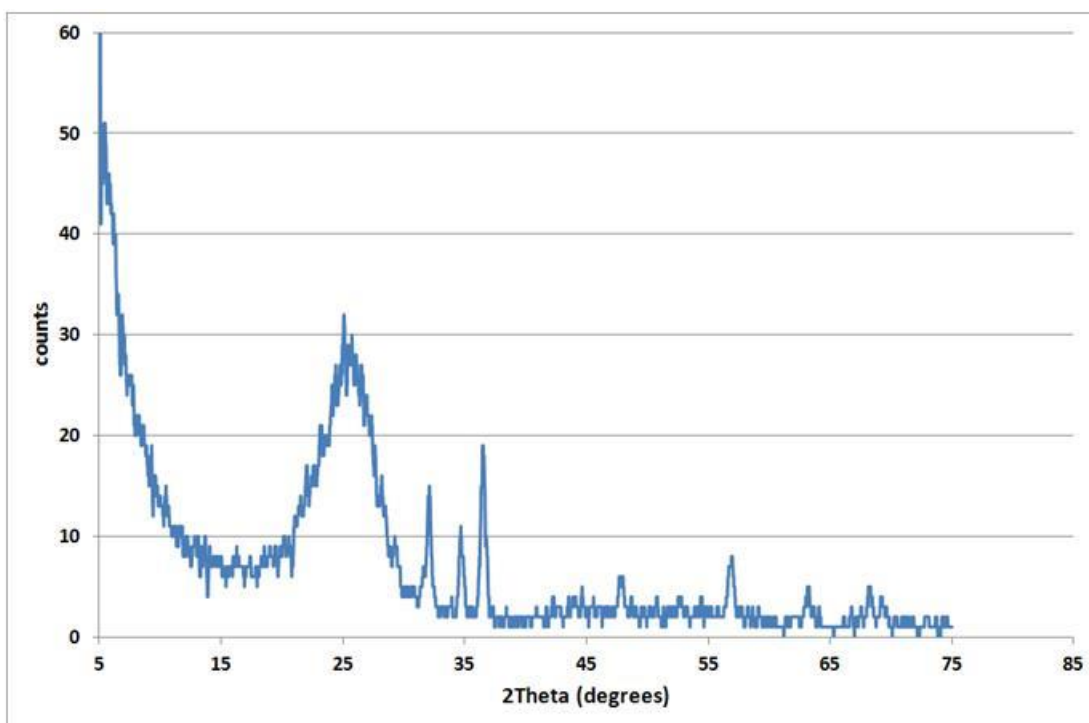
Στο Σχήμα 5.3. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της ίνας άνθρακα με κωδικό CF-Zn-cv-ZnO. Η συγκεκριμένη ίνα άνθρακα χωρίς πρότερη ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία υποβλήθηκε σε ηλεκτροαπόθεση Zn για 25 κύκλους με κυκλική βολταμετρία, και ανάπτυξη δομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, παρουσία μόνο δις-απεσταγμένου νερού. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία  $2\theta$  ίση με  $26^\circ$  που αντιστοιχεί στη γραφιτική κορυφή GR(002) της ίνας άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν τάξη [68]. Επίσης εμφανίζει κορυφές με αρκετά μικρή ένταση σε γωνίες  $2\theta$  :  $31.6^\circ$ ,  $34^\circ$  και  $36^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (100), (002) και (101).





Σχήμα 5.4. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ιών άνθρακα με κωδικό CF-Zn-cv-ZnO-NaOH

Στο Σχήμα 5.4. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της ίνας άνθρακα με κωδικό CF-Zn-cv-ZnO-NaOH. Η συγκεκριμένη ίνα άνθρακα χωρίς πρώτη ηλεκτροχημική επεξεργασία υποβλήθηκε σε ηλεκτροαπόθεση Zn για 25 κύκλους με κυκλική βολταμετρία, και ανάπτυξη δομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, παρουσία NaOH. Εμφανίζει μόνο την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με  $26^\circ$  που αντιστοιχεί στη γραφιτική κορυφή GR(002) της ίνας άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν τάξη [68].



Σχήμα 5.5. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ινών άνθρακα με κωδικό CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH

Στο Σχήμα 5.5. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της ίνας άνθρακα με κωδικό CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH. Η συγκεκριμένη ίνα άνθρακα έχει υποστεί ηλεκτροχημική προεπεξεργασία σε στενή περιοχή δυναμικού για εισαγωγή οξυγονούχων κινσιδών ομάδων και ακολούθως ηλεκτροαπόθεση Zn για 25 κύκλους με κυκλική βολταμετρία, και ανάπτυξη δομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, παρουσία NaOH. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία  $2\theta$  ίση με  $26^\circ$  που αντιστοιχεί στη γραφιτική κορυφή GR(002) της ίνας άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν τάξη [76]. Επίσης εμφανίζει κορυφές σε γωνίες  $2\theta$  :  $32^\circ$ ,  $35^\circ$  και  $36.5^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (100), (002) και (101). Επίσης, εμφανίζει κορυφές σε γωνίες  $2\theta$ :  $48^\circ$ ,  $57^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $68^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (102) (110), (103) και (112), αντίστοιχα.

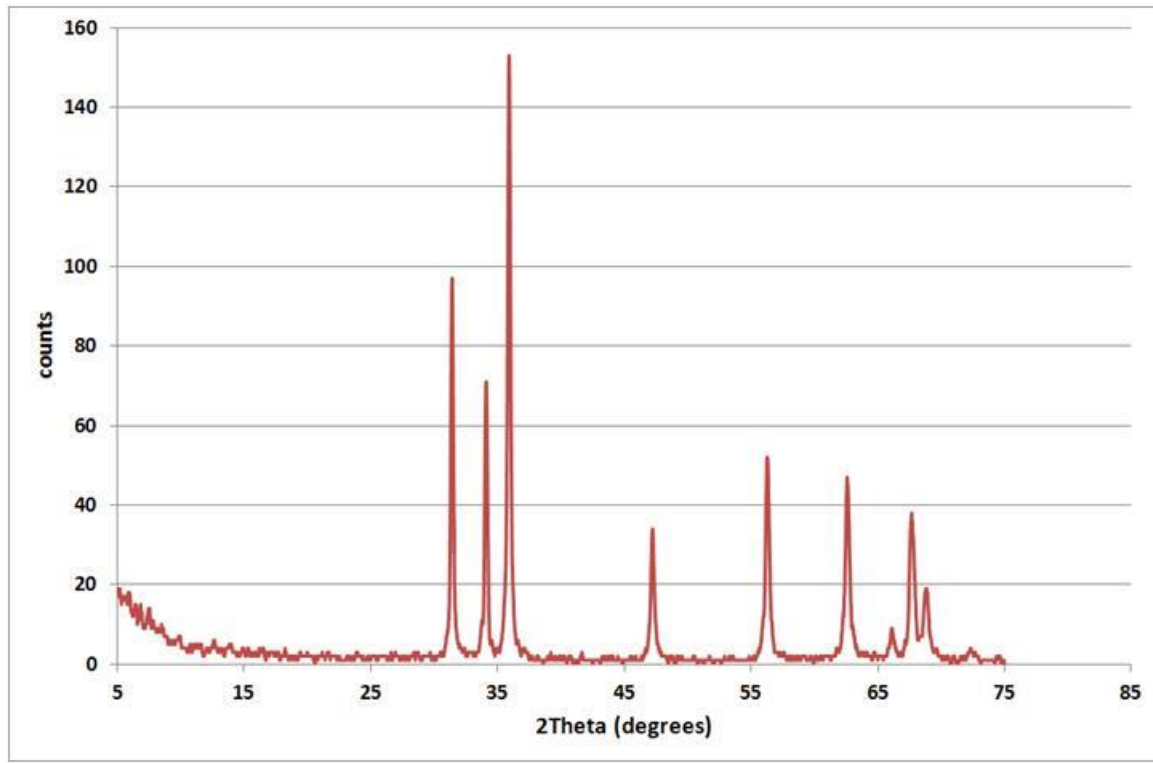
Υπολογισμός των μεγεθών  $L_c$  και  $L_a$  του ZnO της ίνας CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH

Τα μεγέθη των κρυστάλλων  $L_c$  (ύψος στοίβαξης / stack height) και  $L_a$  (πλάτος στοίβαξης / stack width) του ZnO που αποτέθηκε στις ίνες άνθρακα υπολογίζονται με βάση την εξίσωση των Debye–Scherrer [69] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2:

$$L_{c,a} = (K * \lambda) / (\beta_{c,a} * \cos\theta)$$

**Πίνακας 5.2.** Μεγέθη  $L_c$  και  $L_a$  των κρυστάλλων του ZnO της ίνας CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH

ΔΕΔΟΜΕΝΑ	32 <sup>0</sup> (100)	34 <sup>0</sup> (002)	36 <sup>0</sup> (101)
$\beta$ =FWHM in radian	0,255	0,211	0,229
K	0,89	1,84	1,84
$\lambda$	0,154 nm	0,154 nm	0,154 nm
<b><math>L_a</math> (nm)</b>	66.21	-	74,65
<b><math>L_c</math> (nm)</b>	-	39	



Σχήμα 5.6. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του ιζήματος ZnO της περίπτωσης των ινών άνθρακα με κωδικό CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH

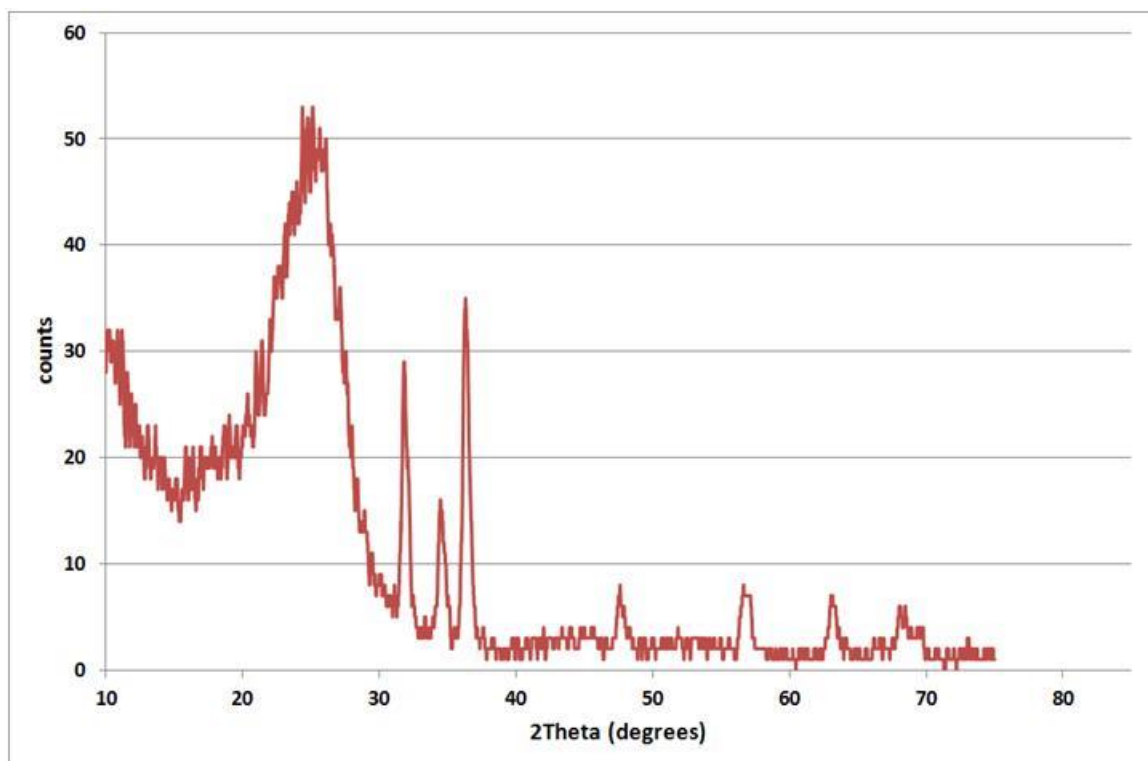
Στο Σχήμα 5.6. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του ιζήματος ZnO της περίπτωσης των ινών άνθρακα με κωδικό CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH. Το ZnO εμφανίζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες  $2\theta$  :  $32^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $62.5^\circ$ ,  $66^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $69^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδά ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201).

#### Υπολογισμός των μεγεθών $L_c$ και $L_a$ του ιζήματος ZnO της περίπτωσης της ίνας CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH

Προσδιορίστηκαν όπως και στην προηγούμενη περίπτωση τα μεγέθη των κρυστάλλων  $L_c$  και  $L_a$  και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

**Πίνακας 5.3.** Μεγέθη  $L_c$  και  $L_a$  των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της περίπτωσης της ίνας CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH

ΔΕΔΟΜΕΝΑ	32° (100)	34° (002)	36° (101)
$\beta$ =FWHM in radian	0,254	0,248	0,283
$\kappa$	0,89	1,84	1,84
$\lambda$	0,154nm	0,154nm	0,154nm
$L_a$ (nm)	98,62		73,56
$L_c$ (nm)		37,85	



Σχήμα 5.7. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ινών άνθρακα με κωδικό CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH

Στο Σχήμα 5.7. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της ίνας άνθρακα CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH. Η συγκεκριμένη ίνα άνθρακα έχει υποστεί ηλεκτροχημική προεπεξεργασία σε ευρεία περιοχή δυναμικού για εισαγωγή πληθώρας οξυγονούχων και ακολούθως

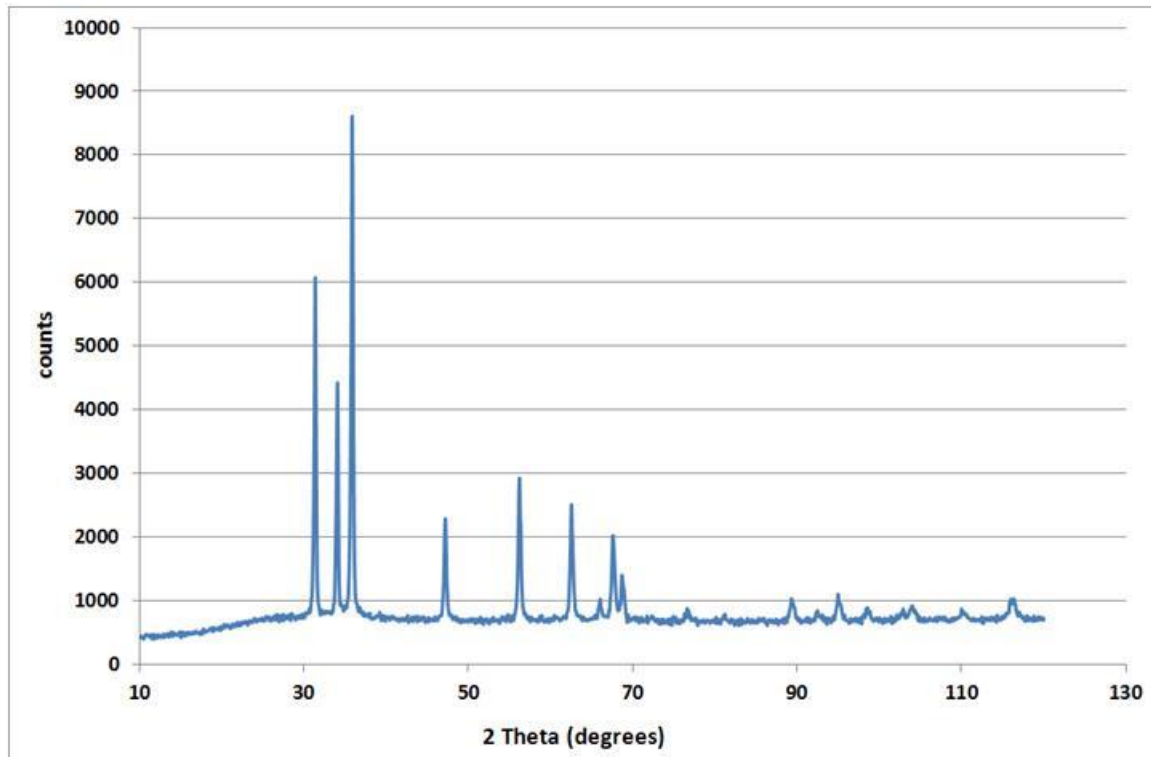
ηλεκτροαπόθεση Zn για 25 κύκλους με κυκλική βολταμετρία, και ανάπτυξη δομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, παρουσία NaOH. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία  $2\theta$  ίση με  $26^\circ$  που αντιστοιχεί στη γραφική κορυφή GR(002) της ίνας άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν τάξη [68]. Επίσης εμφανίζει κορυφές σε γωνίες  $2\theta$  :  $32^\circ$ ,  $34^\circ$  και  $36^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (100), (002) και (101). Επίσης, εμφανίζει κορυφές σε γωνίες  $2\theta$ :  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $68^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (102) (110), (103) και (112), αντίστοιχα.

#### Υπολογισμός των μεγεθών $L_c$ και $L_a$ του ZnO της ίνας CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH

Προσδιορίστηκαν όπως και στην προηγούμενη περίπτωση τα μεγέθη των κρυστάλλων  $L_c$  και  $L_a$  και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.

**Πίνακας 5.4.** Μεγέθη  $L_c$  και  $L_a$  των κρυστάλλων του ZnO της ίνας CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH

ΔΕΔΟΜΕΝΑ	$32^\circ$ (100)	$34^\circ$ (002)	$36^\circ$ (101)
$\beta$ =FWHM in radian	0,279	0,229	0,408
$K$	0,89	1,84	1,84
$\lambda$	0,154nm	0,154nm	0,154nm
$L_a$ (nm)	60,52		41,88
$L_c$ (nm)		35,91	



Σχήμα 5.8. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του ιζήματος ZnO της περίπτωσης ιών άνθρακα με κωδικό CF-W-Zn-cv-ZnO-NaOH

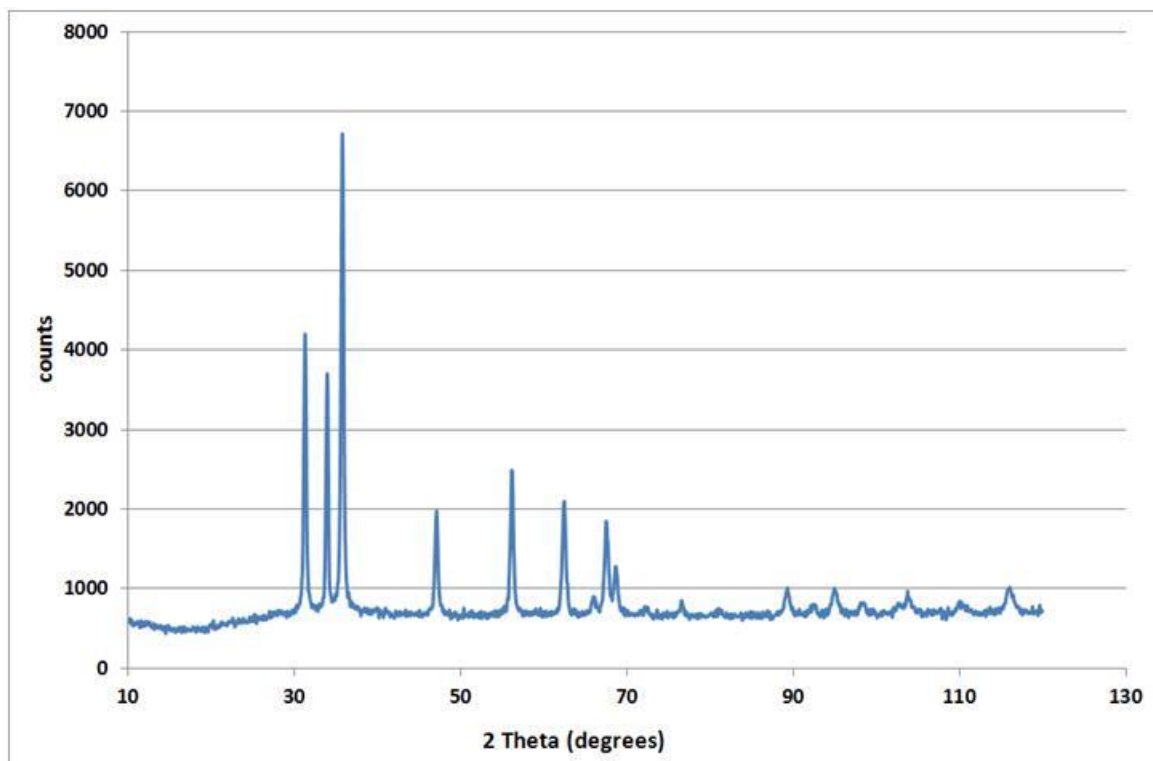
Στο Σχήμα 5.8. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του ιζήματος ZnO της περίπτωσης των ιών άνθρακα με κωδικό CF-Zn-cv-ZnO-NaOH. Το ZnO εμφανίζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες  $2\theta$  :  $31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $62.5^\circ$ ,  $66^\circ$ ,  $67.5^\circ$ ,  $69^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα του ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201).

Υπολογισμός των μεγεθών  $L_c$  και  $L_a$  του ιζήματος ZnO της περίπτωσης των ιών άνθρακα CF-Zn-cv-ZnO-NaOH

Τα μεγέθη των κρυστάλλων  $L_c$  (ύψος στοίβαξης / stack height) και  $L_a$  (πλάτος στοίβαξης / stack width) του ιζήματος ZnO υπολογίζονται με βάση την εξίσωση των Debye-Scherrer και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5 :  $L_{c,a} = (K * \lambda) / (\beta_{c,a} * \cos\theta)$

**Πίνακας 5.5.** Μεγέθη  $L_c$  και  $L_a$  των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της περίπτωσης των ινών άνθρακα CF-W-Zn-cv-ZnO-NaOH

ΔΕΔΟΜΕΝΑ	32° (100)	34° (002)	36° (101)
$\beta$ =FWHM in radian	0,259	0,248	0,283
$K$	0,89	1,84	1,84
$\lambda$	0,154 nm	0,154 nm	0,154 nm
$L_a$ (nm)	65.1	-	60.32
$L_c$ (nm)	-	33,11	



Σχήμα 5.9. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του ιζήματος ZnO της περίπτωσης των ινών άνθρακα με κωδικό CF-W<sub>10</sub>-ZnO-seed-NH<sub>3</sub>

Στο Σχήμα 5.9. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του ιζήματος ZnO των ινών άνθρακα με κωδικό CF-W<sub>10</sub>-ZnO-seed NH<sub>3</sub>. Το ZnO οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες 2θ : 32°, 34°, 36°, 47°, 56°, 62.5°, 66°, 68°, 69°, οι οποίες



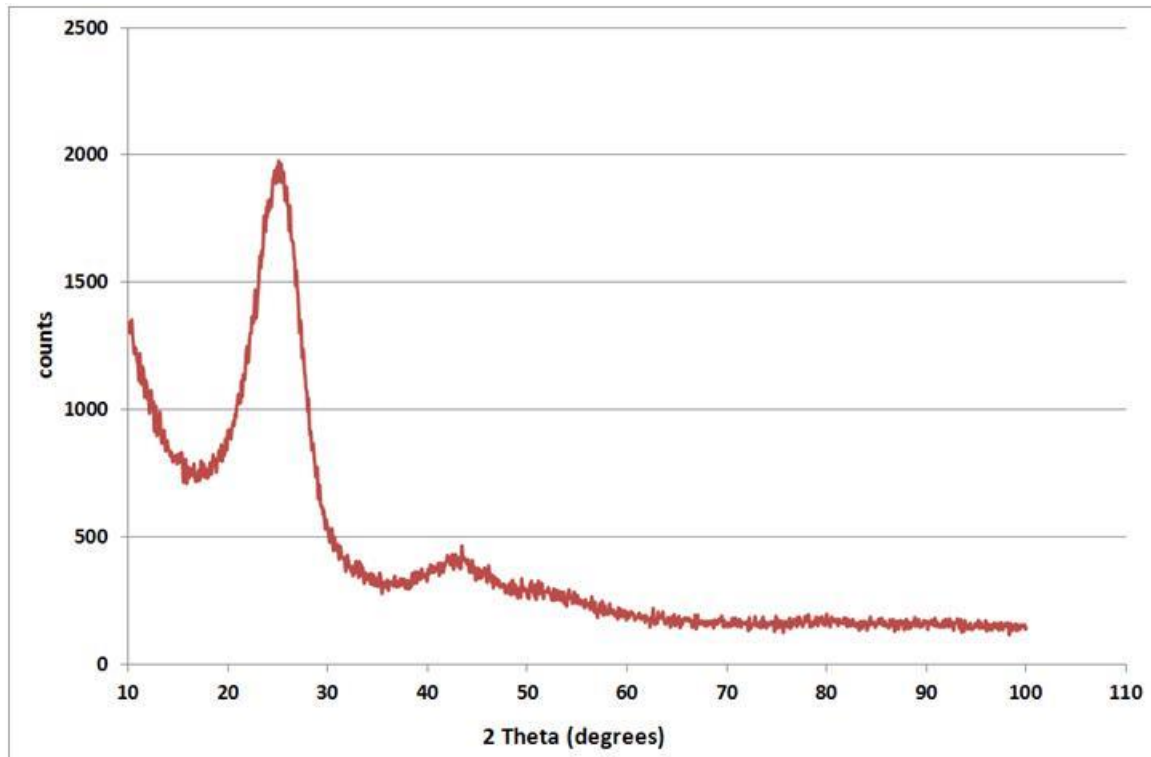
αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201).

Υπολογισμός των μεγεθών  $L_c$  και  $L_a$  του ιζήματος ZnO της ίνας CF-W<sub>10</sub>-ZnO-seed-NH<sub>3</sub>

Προσδιορίστηκαν όπως και στην προηγούμενη περίπτωση τα μεγέθη των κρυστάλλων  $L_c$  και  $L_a$  και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.

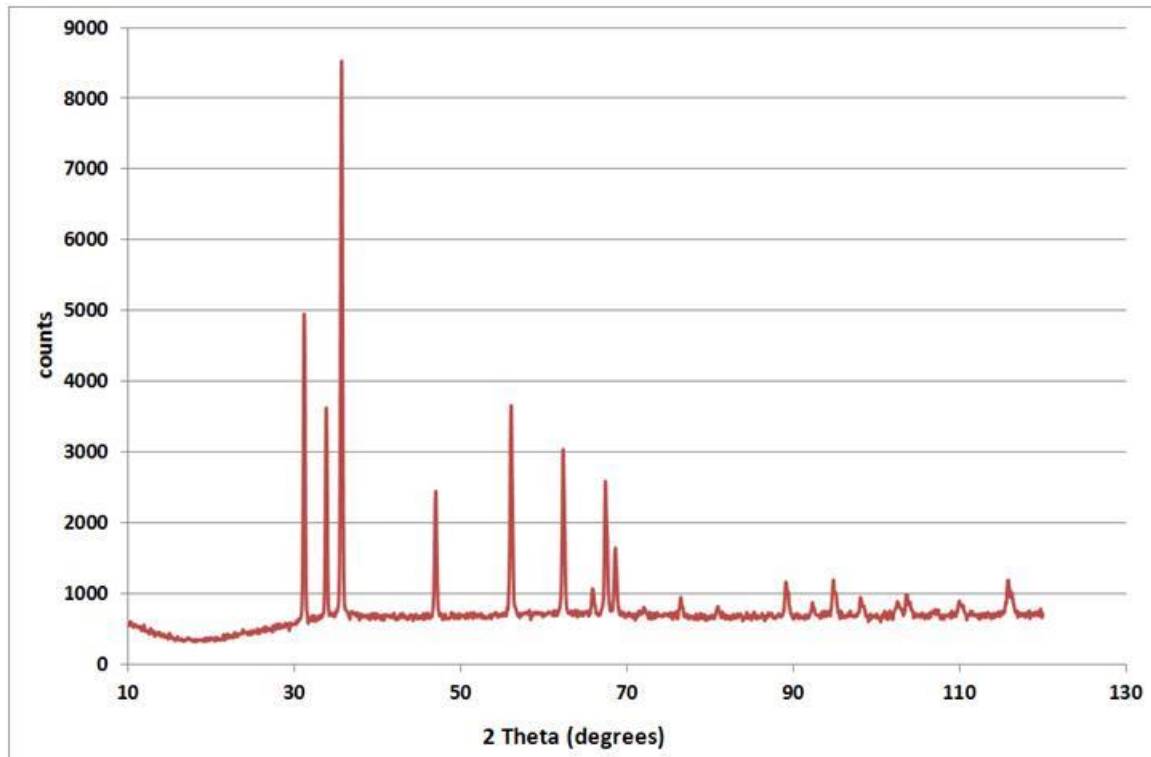
**Πίνακας 5.6.** Μεγέθη  $L_c$  και  $L_a$  των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της ίνας CF-W<sub>10</sub>-ZnO-seed-NH<sub>3</sub>

ΔΕΔΟΜΕΝΑ	32 <sup>0</sup> (100)	34 <sup>0</sup> (002)	36 <sup>0</sup> (101)
$\beta$ =FWHM in radian	0,353	0,328	0,365
K	0,89	1,84	1,84
$\lambda$	0,154nm	0,154nm	0,154nm
$L_a = D$	47,89	-	46,73
$L_c = D$	-	25	



Σχήμα 5.10. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ινών άνθρακα με κωδικό CF-P-ZnOseed-HEXA

Στο Σχήμα 5.10. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της πυρολυμένης ίνας άνθρακα με κωδικό CF-P-ZnOseed-HEXA. Η συγκεκριμένη πυρολυμένη ίνα άνθρακα δεν έχει υποστεί πρώτη ηλεκτροχημική προεπεξεργασία, αλλά εμβαπτίσθηκε σε αιθανολικό διάλυμα οξικού ψευδαργύρου για την ανάπτυξη λεπτού στρώματος ZnO στην επιφάνειά της. Στη συνέχεια έγινε ανάπτυξη δομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, παρουσία HEXA. Η συγκεκριμένη ίνα άνθρακα εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία  $2\theta$  ίση με  $26^\circ$  που αντιστοιχεί στη γραφιτική κορυφή GR(002) της ίνας άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν τάξη [68]. Επίσης εμφανίζει ακόμη μία μικρή κορυφή σε γωνία  $2\theta : 42^\circ$  του GR(100). Δεν παρατηρείται κορυφή που να αντιστοιχεί στα κρυσταλλικά επίπεδα του ZnO.



Σχήμα 5.11. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του ιζήματος ZnO της περίπτωσης των ινών άνθρακα με κωδικό CF-P-ZnOseed-HEXA

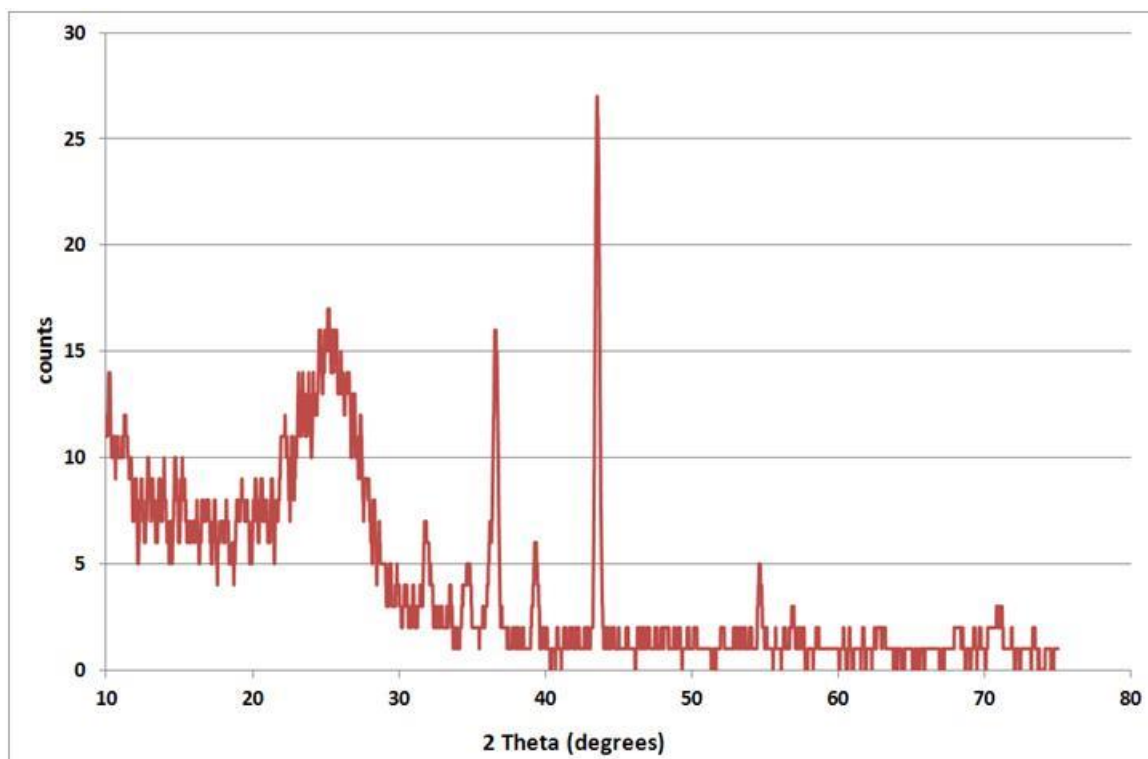
Στο Σχήμα 5.11. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του ιζήματος της περίπτωσης των ινών άνθρακα με κωδικό CF-P-ZnOseed-HEXA. Το ZnO εμφανίζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες  $2\theta$  :  $32^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $62.5^\circ$ ,  $66^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $69^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201).

#### Υπολογισμός των μεγεθών $L_c$ και $L_a$ του ιζήματος ZnO της ίνας CF-P-ZnOseed-HEXA

Προσδιορίστηκαν όπως και στην προηγούμενη περίπτωση τα μεγέθη των κρυστάλλων  $L_c$  και  $L_a$  και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

**Πίνακας 5.6.** Μεγέθη  $L_c$  και  $L_a$  των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της ίνας CF-P-ZnOseed-HEXA

ΔΕΔΟΜΕΝΑ	32° (100)	34° (002)	36° (101)
$\beta$ =FWHM in radian	0,353	0,328	0,365
K	0,89	1,84	1,84
$\lambda$	0,154nm	0,154nm	0,154nm
$L_a = D$	68,80	-	63,39
$L_c = D$	-	33,36	



Σχήμα 5.12. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ιών άνθρακα με κωδικό CF-W<sub>20</sub>-Zn/ZnO-p-0.25h

Στο Σχήμα 5.12. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της ίνας άνθρακα με κωδικό CF-W<sub>20</sub>-Zn/ZnO-p-0.25h. Η συγκεκριμένη ίνα άνθρακα έχει υποστεί ηλεκτροχημική προεπεξεργασία σε ευρεία περιοχή δυναμικού για εισαγωγή πληθώρας οξυγονούχων

και ακολούθως ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση ZnO για 15 min σε δυναμικό -1.1 V. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 26° που αντιστοιχεί στη γραφική κορυφή GR(002) της ίνας άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν τάξη [68]. Επίσης εμφανίζει κορυφές σε γωνίες 2θ : 31.7°, 34.4° και 36.5°, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (100), (002) και (101). Επίσης, εμφανίζει κορυφές σε γωνίες 2θ: 39.2°, 43,5° και 54.6°, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101) και (102), αντίστοιχα.

### 5.3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

- ❖ Από όλες τις περιπτώσεις των ινών άνθρακα του Πίνακα 4.1. που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες επεξεργασίες, οι μη ηλεκτροχημικά προ-επεξεργασμένες ίνες άνθρακα (CF-Zn-cv-ZnO, CF-Zn-cv-ZnO-NaOH, CF-P-ZnOseed-HEXA) δεν εμφάνισαν ή εμφάνισαν πολύ μικρές κορυφές ανάκλασης επιπέδων ZnO στην επιφάνειά τους. Οι υπόλοιπες ίνες που επεξεργάστηκαν είτε στη στενή περιοχή δυναμικών -1 → +1.5 → -1 V είτε στην ευρεία περιοχή δυναμικών -3 → +3 → -3 V, εμφάνισαν κορυφές ανάκλασης επιπέδων ZnO. Επομένως, η ηλεκτροχημική προεπεξεργασία που οδηγεί στη δημιουργία οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ινών άνθρακα, υπό μορφή είτε ως κινουιδίων οξειδίων είτε ως άλλων τύπων οξειδίων (-COOH, -OH, carbonyl, lactonic, κλπ), ευνοεί την ανάπτυξη νανοδομών ZnO στις ίνες άνθρακα
- ❖ Παράλληλα με την απόθεση ZnO στις ίνες άνθρακα παράγεται και ίζημα ZnO, το οποίο παραλαμβάνεται και χαρακτηρίζεται μέσω περίθλασης ακτίνων X και το ακτινοδιάγραμμά του εμφανίζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες 2θ : 32°, 34°, 36°, 47°, 56°, 62.5°, 66°, 68°, 69°, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδά ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201)
- ❖ Τα μεγέθη των κρυστάλλων του ZnO στην επιφάνεια των ινών άνθρακα παίρνουν τιμές  $L_{a(100)}=60.5-66$  nm,  $L_{a(101)}=42-75$  nm,  $L_{c(002)}=36-39$  nm. Τα

αντίστοιχα μεγέθη που αφορούν το ίζημα ZnO εμφανίζουν διαστάσεις  $L_{a(101)}=48-65$  nm,  $L_{a(101)}=47-74$  nm και  $L_{c(002)}=25-38$  nm. Επίσης, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία  $NH_3$  (αντί του NaOH) οι διαστάσεις των κρυστάλλων ZnO είναι μικρότερες,  $L_{a(100)}=48$  nm,  $L_{a(101)}=47$  nm,  $L_{c(002)}=25$  nm.

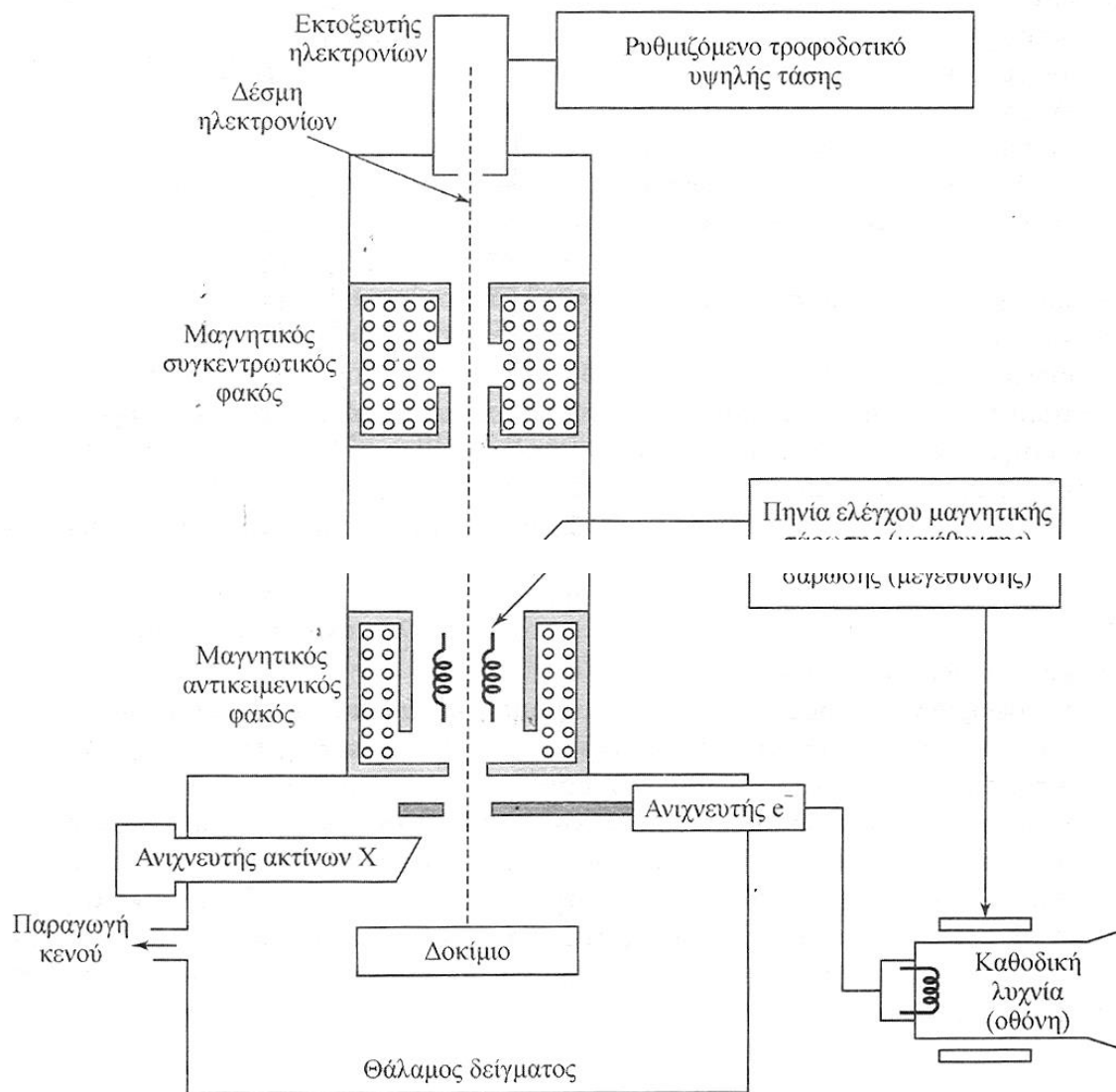
## 6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM/EDS)

### 6.1. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για το σκοπό αυτό. Ωστόσο η διακριτική ικανότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Σήμερα λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) [62].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) και τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη [62].

Στο Σχήμα 6.1. παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός οργάνου, που συνδυάζει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ένα μικροσκόπιο σάρωσης μικροδειγματολήπτη. Χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ηλεκτρονίων και το ίδιο σύστημα εστίασης ηλεκτρονίων, αλλά για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ενώ για τον μικροδειγματολήπτη χρησιμοποιείται ανιχνευτής ακτίνων X [62].



Σχήμα 6.1. Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [62]

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με τον συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό (Σχήμα 6.1.), χρησιμεύει για την σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 έως 200 nm επάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για την διάδοση της ηλεκτρονιακής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονιακής δέσμης που προσπίπτει



στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 έως 15 cm [62].

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό (Σχήμα 5.1). Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στην διεύθυνση  $x$  και το άλλο στην διεύθυνση  $\psi$ . Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης, έτσι ώστε η ηλεκτρονιακή δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία  $x$ ), η ηλεκτρονιακή δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στην συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά την συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία  $y$ ) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία  $x$ . Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με την δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται αναλογικά ή ψηφιακά. Το σήμα ( $z$ ) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση ( $x,y$ ) της δέσμης [62]. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα  $z$ ) για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων.

Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος όπου υπάρχει συσχέτιση ένα-προς-ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μία συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση ( $M$ ) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$M = W/w (1)$$

όπου  $W$  είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και  $w$  το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος. Επειδή το  $W$  είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του  $w$ . Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μία

δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο μία ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή 10x έως 100.000x [62].

#### Δείγμα και υποδοχέας δείγματος

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιασθεί έτσι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιτευχθεί η μείωση της πίεσης στα  $10^{-4}$  torr ή και χαμηλότερα. Ο υποδοχέας ή έδρανο, στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Το έδρανο μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις χ, ψ και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες [62].

#### Σύστημα κενού

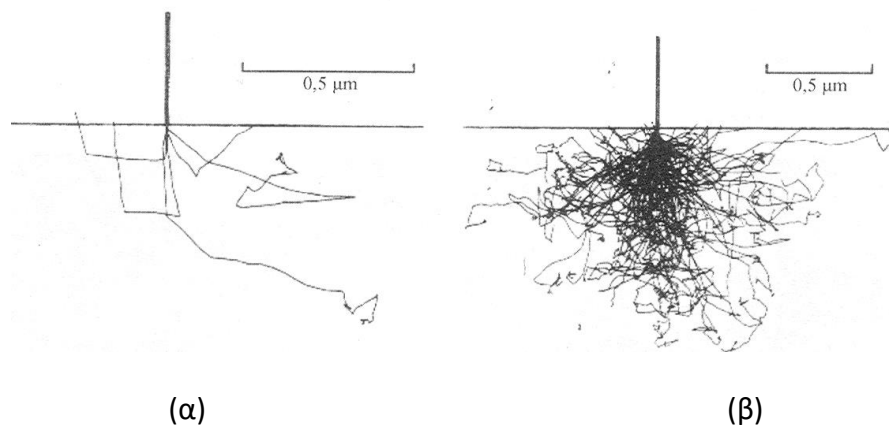
Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στον θάλαμο δείγματος της τάξης των  $10^{-4}$  Pa, αν και ορισμένα τμήματα του μικροσκοπίου πρέπει να βρίσκονται σε διαφορετικό 'κενό'. Συγκεκριμένα η πίεση στο σύστημα παραγωγής δέσμης πρέπει να είναι χαμηλότερη των  $10^{-4}$  Pa για χρήση συμβατικών νημάτων βολφραμίου, ή μικρότερη από  $10^{-5}$  Pa για χρήση πηγής LaB6. Συνήθως το σύστημα παραγωγής δέσμης βρίσκεται σε ξεχωριστό κενό σε σχέση με την στήλη επιτρέποντας την μεταβολή πίεσης στον θάλαμο δείγματος. Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη λειτουργία του μικροσκοπίου. Γενικά είναι επιθυμητή η λειτουργία του μικροσκοπίου σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις στον θάλαμο δείγματος, ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα που έχει σαν επακόλουθο την σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητάς της [64].

### Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα

Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης και του μικροδειγματολήπτη για την μελέτη στερεών οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μία δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους και τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος [62].

### Ελαστική σκέδαση

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική ενέργειά του παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μία δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να ποικίλει από 0° έως 180°. Στο Σχήμα 5.2. παρουσιάζεται προσομοίωση της τυχαίας συμπεριφοράς 5 και 100 ηλεκτρονίων, όταν αυτά εισέρχονται σε ένα στερεό κάθετα στην επιφάνεια. Η ενέργεια της ακτίνας θεωρείται ότι είναι 20 keV, η οποία αποτελεί μία τυπική τιμή. Να σημειωθεί ότι μία τέτοια δέσμη διεισδύει σε βάθος 1,5 μm ή περισσότερο. Μερικά από τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Ωστόσο η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Έχει σημασία και πρέπει να τονισθεί ότι η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [62].



Σχήμα 6.2. Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20 keV σε δείγμα σιδήρου α) 5 ηλεκτρόνια, β) 100 ηλεκτρόνια [62]

#### Παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης, από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι γενικά ο μισός έως το ένα πέμπτο ή ακόμα λιγότερο του αριθμού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από βάθος μόνο 50 έως 100 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να εμποδισθούν να φθάσουν στον μεταλλάκτη με εφαρμογή μικρής αρνητικής πόλωσης στο περίβλημά του [62].

## 6.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρείας FEI (Σχήμα 6.3). Το συγκεκριμένο μοντέλο πληρεί όλα όσα απαιτούνται σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σύμφωνα με αυτά που περιγράφηκαν παραπάνω.

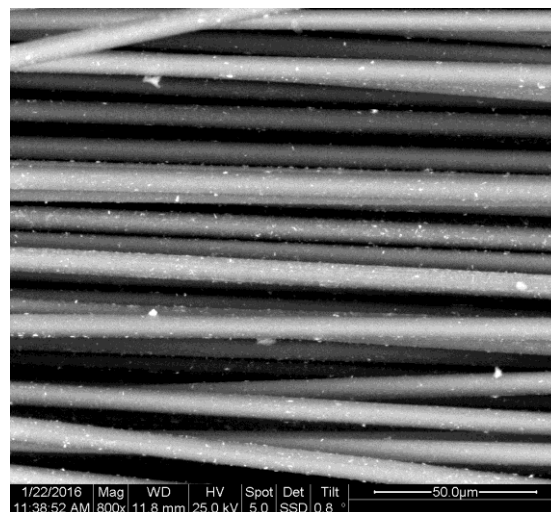
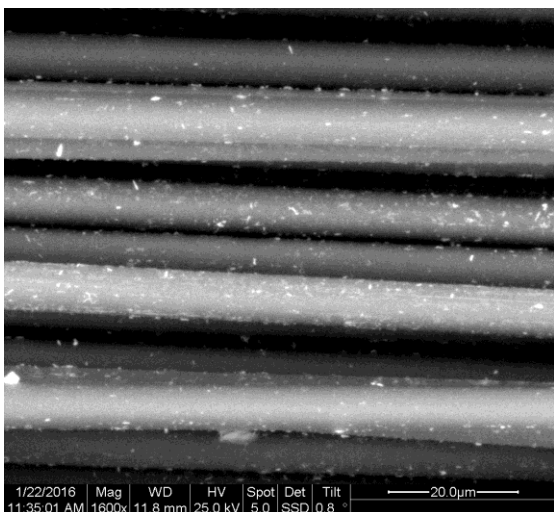
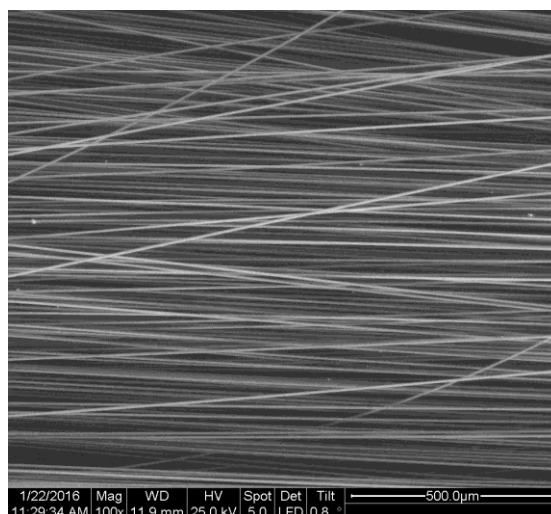
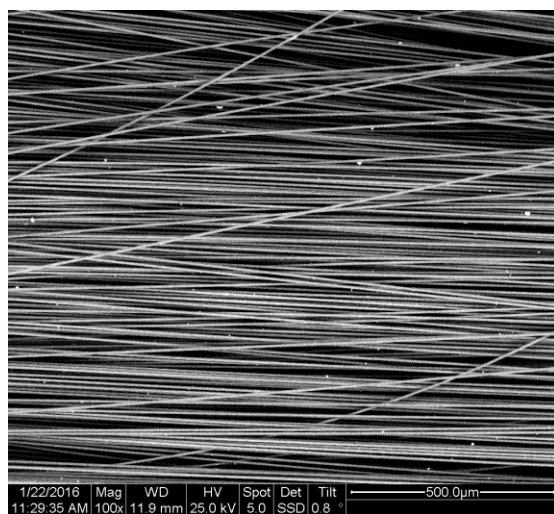
Η ακόλουθη πορεία της μέτρησης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ακολουθήθηκε για όλα τα εξεταζόμενα υλικά που φαίνονται στον Πίνακα 6.1. Η πορεία της μέτρησης είχε ως εξής: τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον ειδικό δειγματοφορέα, ο οποίος εισήχθη στο όργανο σε κατάλληλη θέση ακτινοβολήσης και έγινε έναρξη της λειτουργίας του οργάνου. Η ανάλυση της μικροδομής των δειγμάτων έγινε σε διάφορες μεγεθύνσεις που κυμαίνονταν από 100x έως 5000x, ενώ σε ορισμένα από αυτά πραγματοποιήθηκε και ανάλυση κατανομής ενέργειας (EDS), για ποιοτική και ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση, των στοιχείων εκείνων του δείγματος που εκλύουν ακτινοβολία X μετά από τον βομβαρδισμό του δείγματος από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια της δέσμης. Σε κάθε χαρακτηρισμό εφαρμόστηκε υψηλό κενό σε τάση 30 KV.

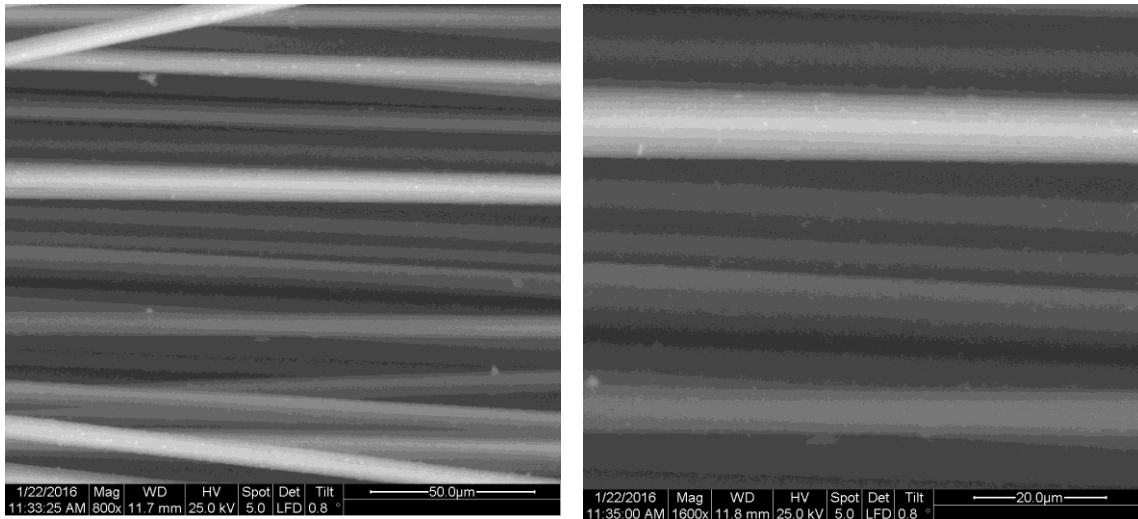


Σχήμα 6.3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης QUANTA 200 της εταιρείας FEI.

### 6.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ – ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (SEM/EDS)

Παρακάτω στα Σχήματα 6.4 έως 6.11 παρουσιάζονται επιλεγμένες φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά την απόθεση Zn, που λήφθηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ενώ στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση (EDS).





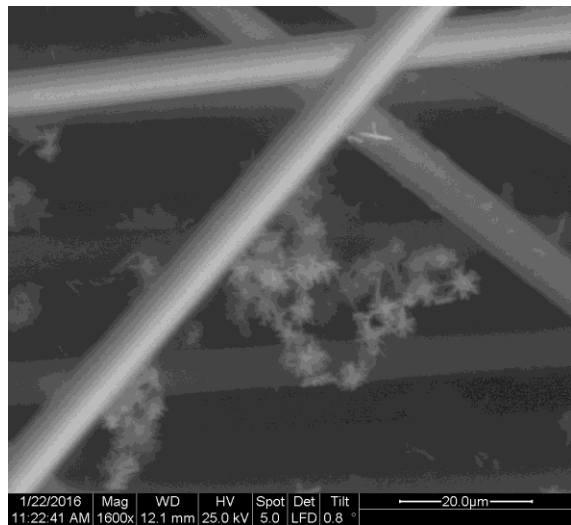
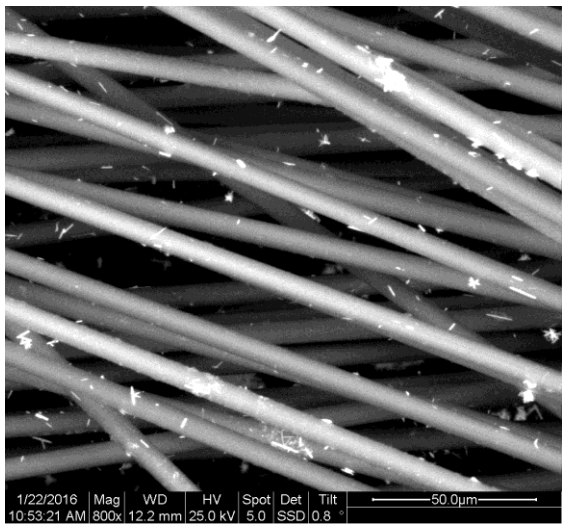
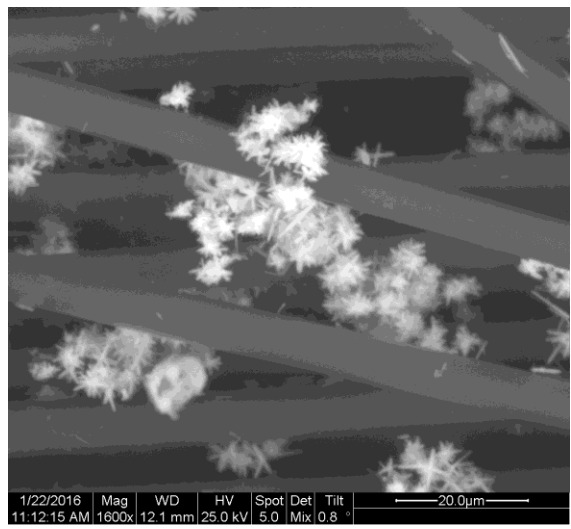
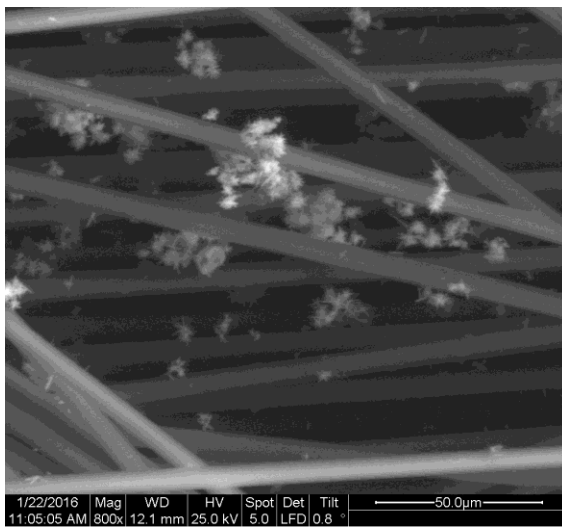
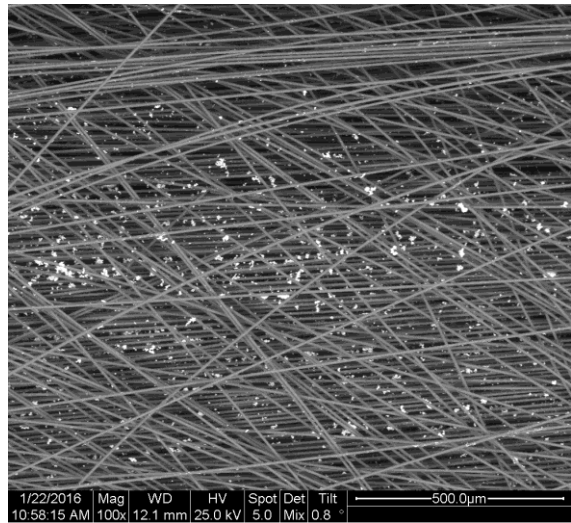
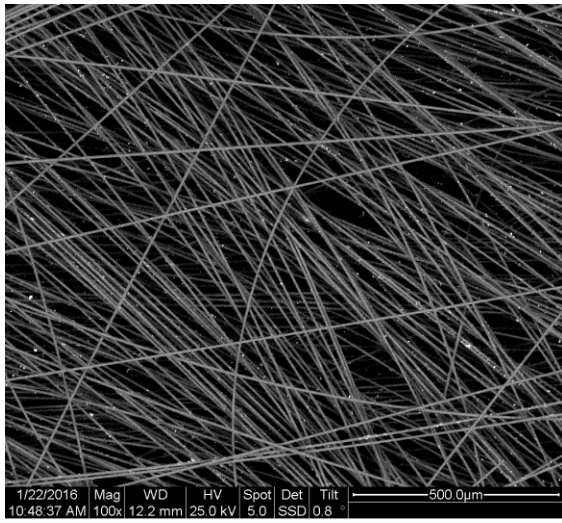
### CF-Zn-cv-ZnO

Σχήμα 6.4. Φωτογραφίες των μη προ-επεξεργασμένων ινών άνθρακα που υποβλήθηκαν σε ηλεκτροαπόθεση Zn με κυκλική βολταμετρία και στη συνέχεια υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία H<sub>2</sub>O. Μεγεθύνσεις: 100x, 800x, 1600x

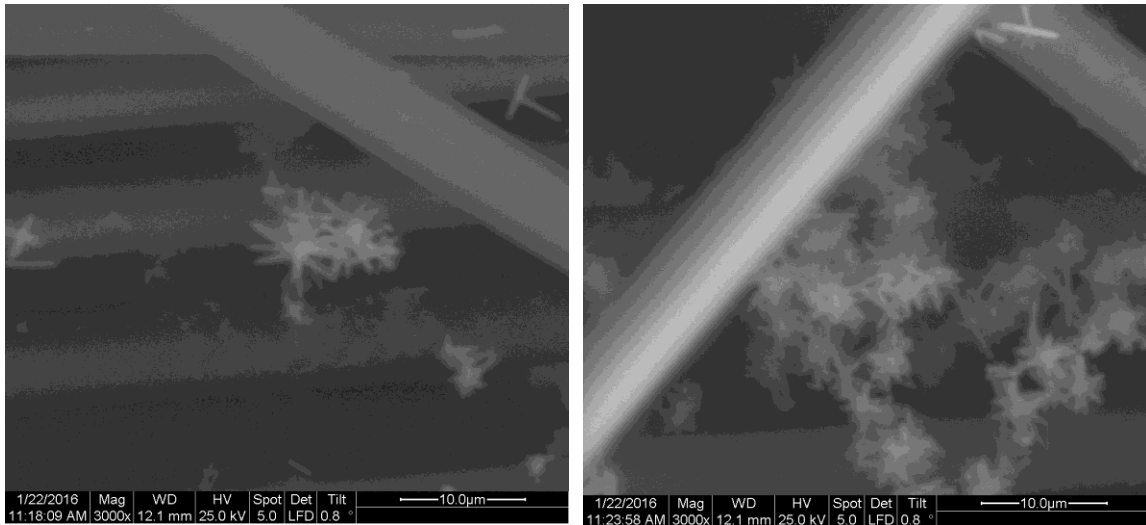
### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH	C		Zn		O	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map) 100x	94.60	96.54	1.18	0.22	4.22	3.23
2 (map) 800x	93.65	95.98	1.49	0.28	4.86	3.74
3 (map) 1600x	93.42	96.16	2.13	0.40	4.45	3.44
4 (map) 1600x	94.01	95.85	0.75	0.14	5.25	4.01
<b>M.O.</b>	<b>93.92</b>	<b>96.13</b>	<b>1.39</b>	<b>0.26</b>	<b>4.70</b>	<b>3.61</b>

Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM της επικαλυμμένης ίνας CF-Zn-cv-ZnO. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, η απόθεση ZnO είναι πολύ μικρή. Οι ίνες έχουν επικαλυφθεί ελάχιστα αλλά ομοιόμορφα με ZnO (λευκή περιοχή). Το σχήμα που έχουν τα λευκά στίγματα είναι μικρά σωματίδια / κόκκοι. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε μέση απόθεση Zn 0.26 at.%.







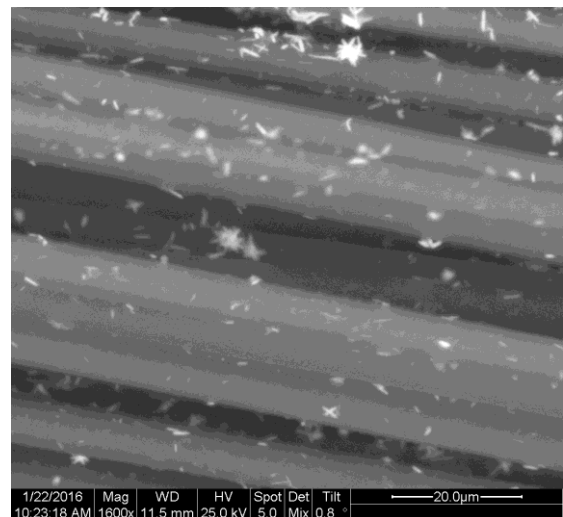
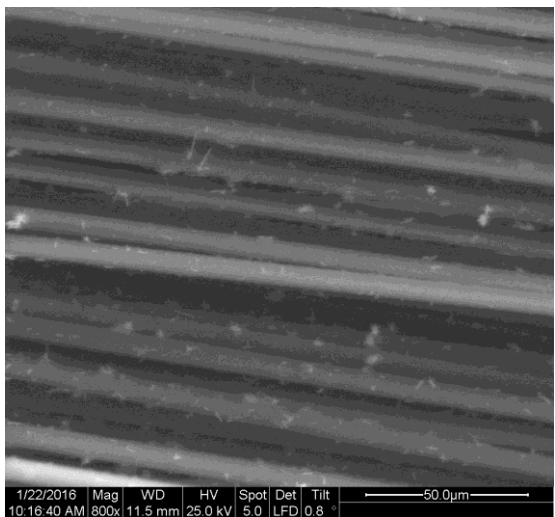
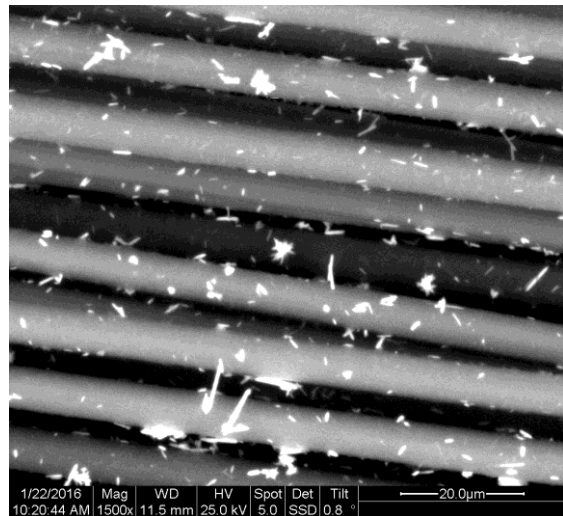
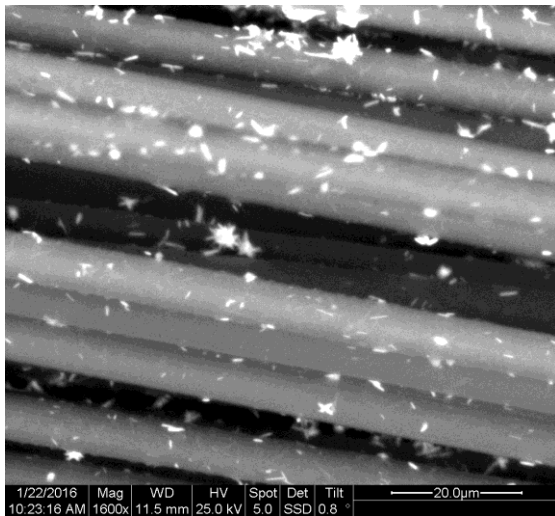
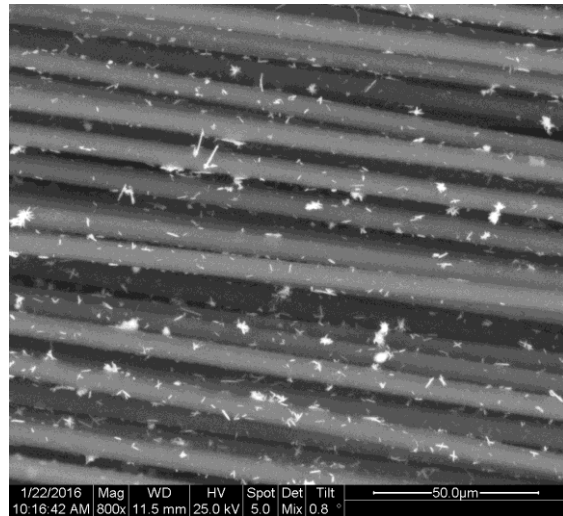
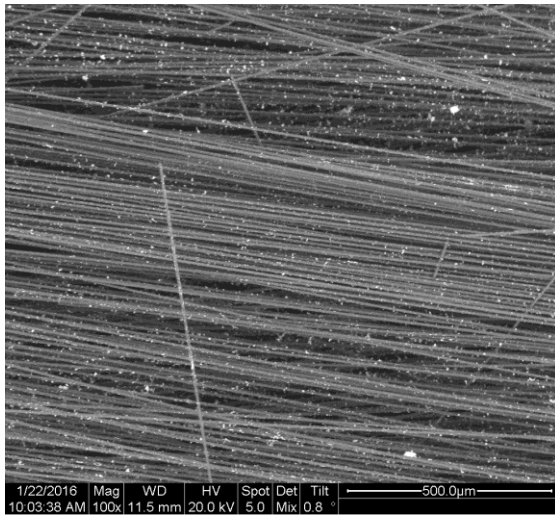
### CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH

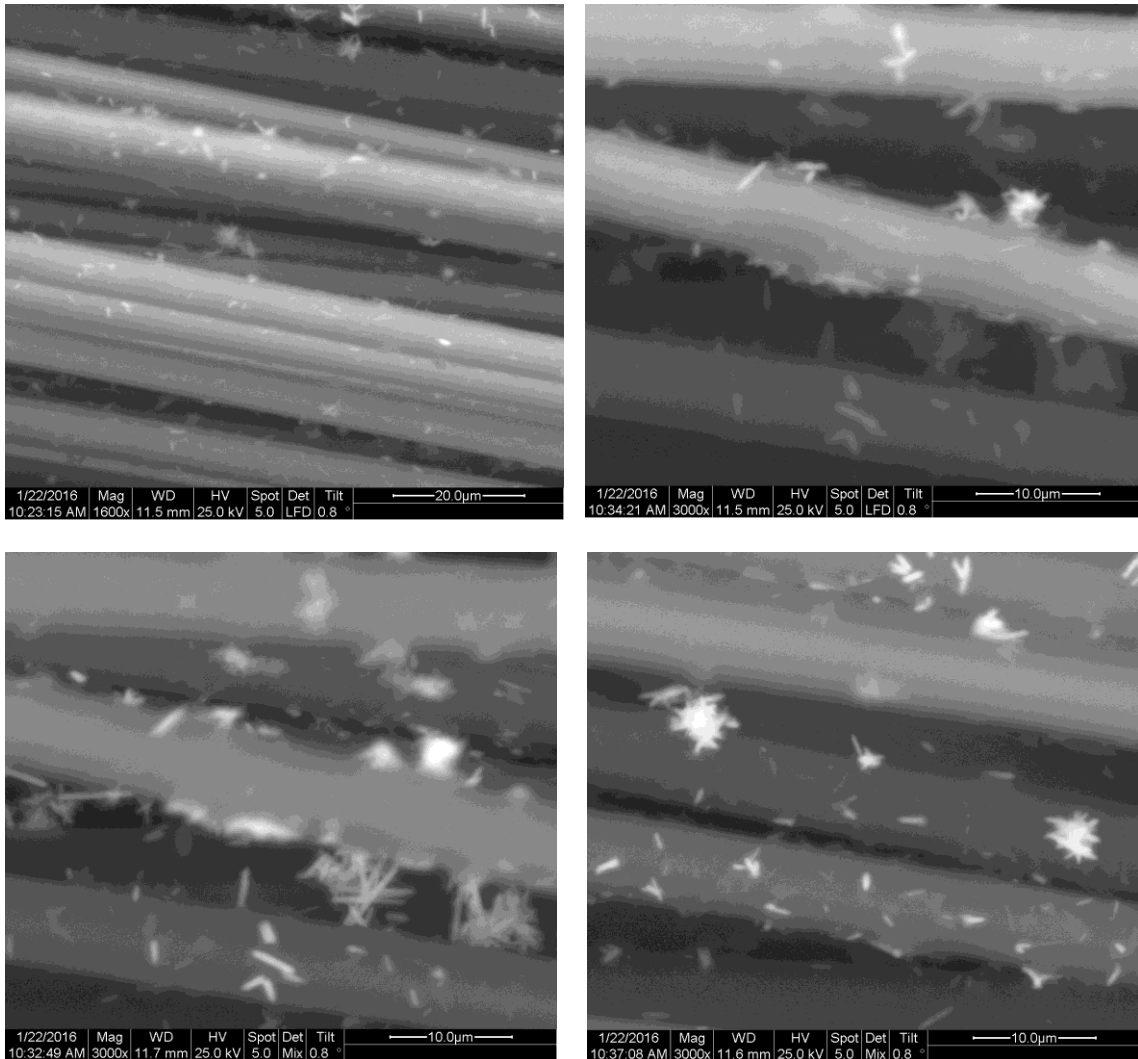
Σχήμα 6.5. Φωτογραφίες των προ-επεξεργασμένων ινών άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού (-1→+1.5→-1V) που υποβλήθηκαν σε ηλεκτροαπόθεση Zn με κυκλική βολταμετρία και στη συνέχεια υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία NaOH. Μεγεθύνσεις :100x, 800x, 1600x, 3000x

### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH	C		Zn		O	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map) 100x	90.73	95.69	5.05	0.98	4.21	3.34
2 (map) 800x	92.69	96.01	2.89	0.55	4.42	3.44
3 (map) 800x	85.99	94.06	8.96	1.80	5.04	4.14
4 (map) 1600x	81.32	92.93	13.83	2.90	4.85	4.16
5 (map) 3000x	79.23	92.39	15.99	3.43	4.78	4.18
<b>M.O.</b>	<b>85.99</b>	<b>94.22</b>	<b>9.35</b>	<b>1.93</b>	<b>4.66</b>	<b>3.85</b>

Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM της επικαλυμμένης ίνας CF-N-Zn-cv-ZnO-NaOH. Όπως διαπιστώνεται στις φωτογραφίες, οι μονοϊνες που απαρτίζουν την ίνα άνθρακα δεν έχουν επικαλυφθεί ομοιόμορφα με νανοδομές ZnO αλλά παρατηρούνται περιοχές όπου λευκά στίγματα ZnO περιβάλλουν μία ή περισσότερες μονοϊνες και έχουν μορφή λουλουδιών. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε μέση απόθεση Zn 1.93 at.%.





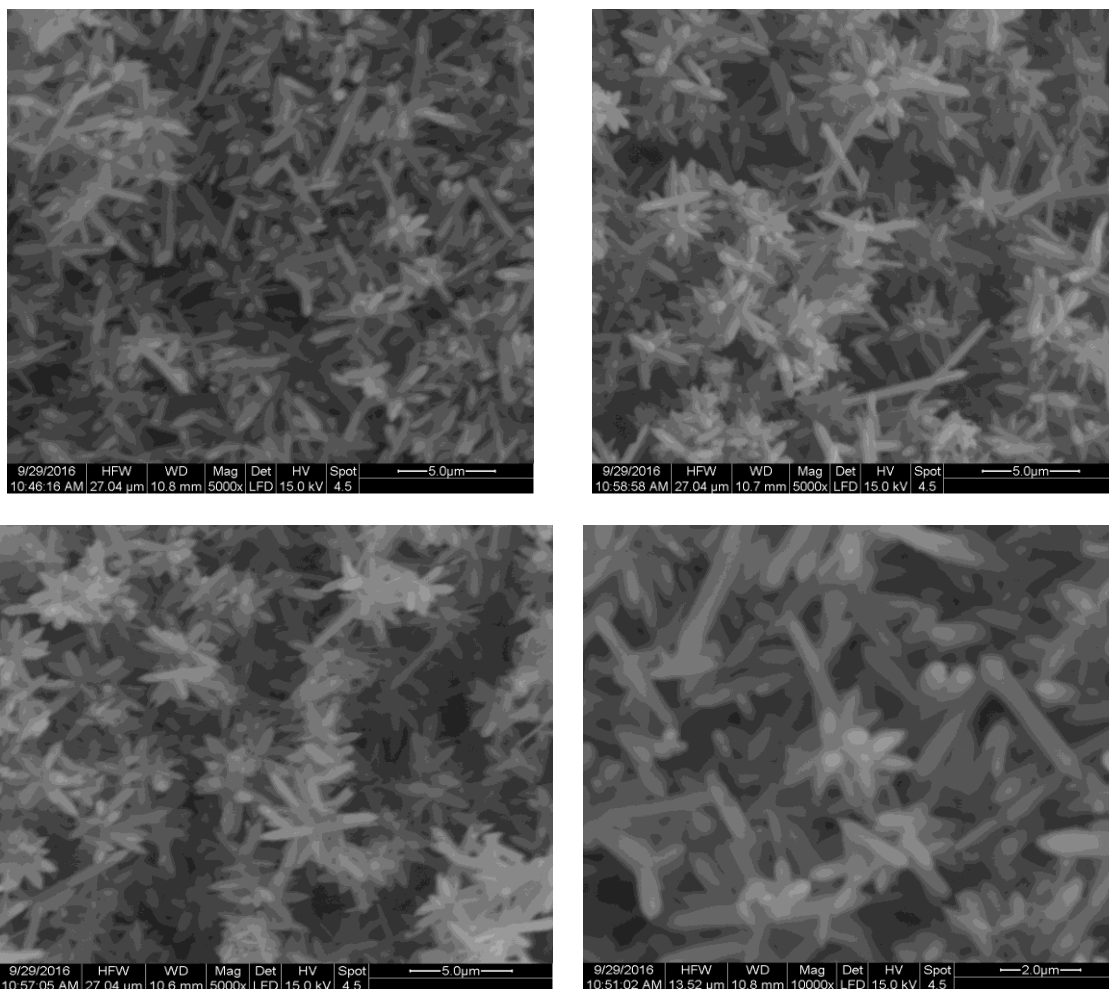
### CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH

Σχήμα 6.6. Φωτογραφίες των προ-επεξεργασμένων ιών άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού (-3→+3→-3V) που υποβλήθηκαν σε ηλεκτροαπόθεση Zn με κυκλική βολταμετρία και στη συνέχεια υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία NaOH. Μεγεθύνσεις :100x, 800x, 1600x, 3000x

### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W <sub>10</sub> -Zn-cv-ZnO-NaOH	C		Zn		O	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map) 100x	81.11	88.62	6.63	1.33	12.26	10.05
2 (map) 800x	81.21	87.99	5.34	1.06	13.45	10.94
4 (map) 800x	80.45	87.63	5.85	1.17	13.70	11.20
3 (map) 1600x	81.79	87.16	2.87	0.56	15.34	12.27
<b>M.O.</b>	<b>81.14</b>	<b>87.85</b>	<b>5.17</b>	<b>1.03</b>	<b>13.69</b>	<b>11.12</b>

Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM της επικαλυμμένης ίνας CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, οι ίνες έχουν επικαλυφθεί σε μεγαλύτερο ποσοστό με ZnO, παρατηρούνται λευκά στίγματα ZnO, τα οποία είναι ομοιόμορφα διάσπαρτα πάνω στις ίνες και μονοϊνες άνθρακα, χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα ZnO. Η επικάλυψη των ινών σε μεγέθυνση έχει τη μορφολογία μεμονομένων ράβδων και λουλουδιών. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε μέση απόθεση Zn 1.03 at.%.

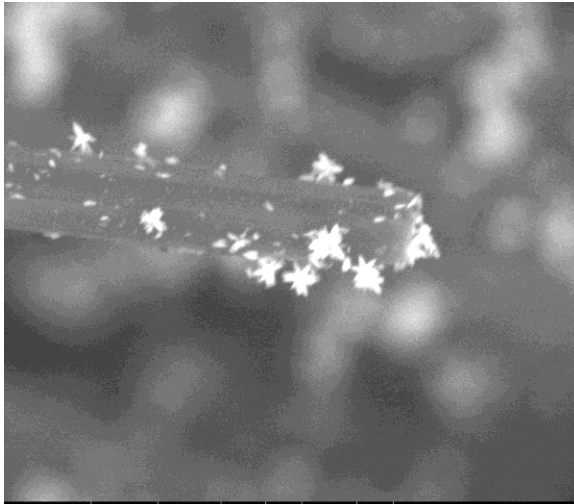


Σχήμα 6.7. Φωτογραφίες του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία NaOH στο διάλυμα και της ίνας με κωδικό CF-W<sub>10</sub>-Zn-cv-ZnO-NaOH. Μεγεθύνσεις : 1000x, 2000x

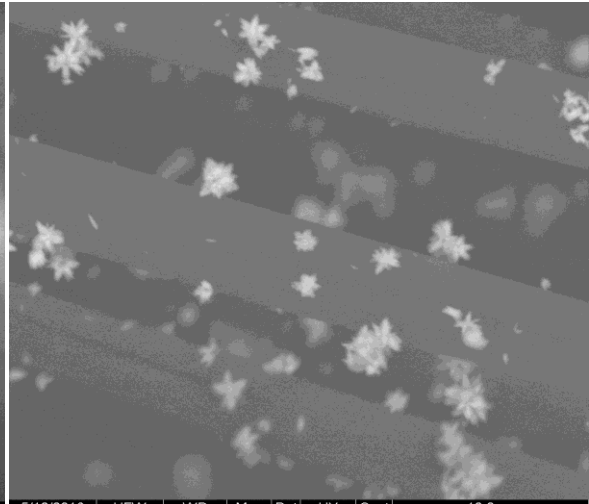
### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W <sub>10</sub> -Zn-cv-ZnO- NaOH	C		Zn		O		Si	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map)	3.33	10.94	79.88	48.17	16.34	40.26	0.45	0.63
2 (map)	10.97	29.44	71.32	35.17	17.36	34.98	0.35	0.40
<b>M.O.</b>	<b>7.15</b>	<b>20.19</b>	<b>75.60</b>	<b>41.67</b>	<b>16.85</b>	<b>37.62</b>	<b>0.40</b>	<b>0.52</b>

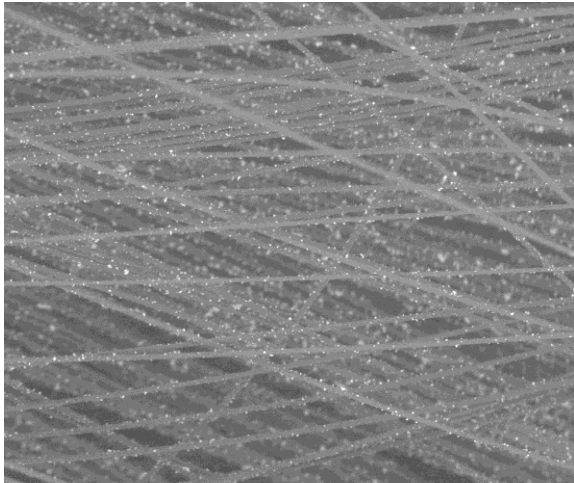
Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία καυστικού νατρίου.. Το νανοϋλικό ZnO που παράχθηκε έχει μορφολογία λεπτών και μακρινών ράβδων οι οποίες είναι είτε μεμονομένες, είτε βρίσκονται κυρίως συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς "λουλουδιών". Το συγκεκριμένο προϊόν εμφάνισε γκρίζο χρώμα το οποίο προέρχεται από πιθανή αποικοδόμηση της ίνας άνθρακα εφόσον η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 200 °C σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον. Αυτό επιβεβαιώνεται και με βάση τη στοιχειακή ανάλυση (C=20.19 at.%).



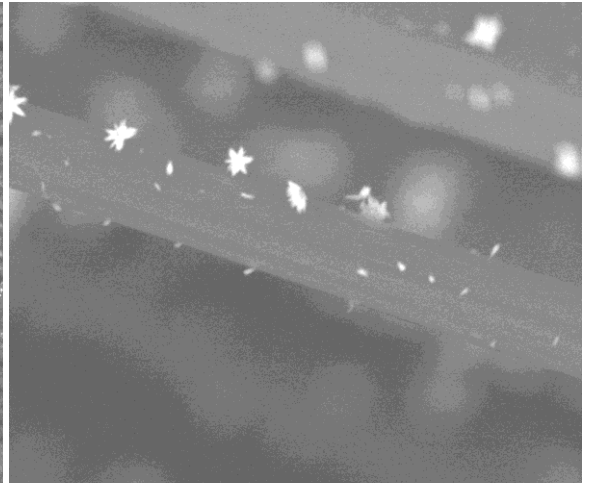
5/10/2016 12:05:45 PM HFW 45.07 μm WD 10.9 mm Mag 3000x Det SSD HV 15.0 kV Spot 5.0



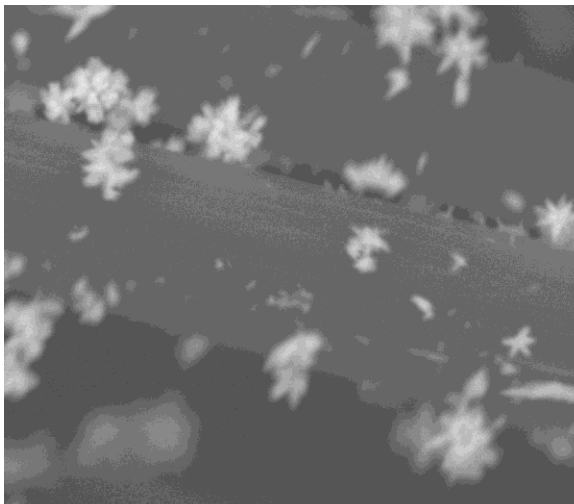
5/10/2016 11:59:02 AM HFW 45.07 μm WD 10.9 mm Mag 3000x Det Mix HV 15.0 kV Spot 5.0



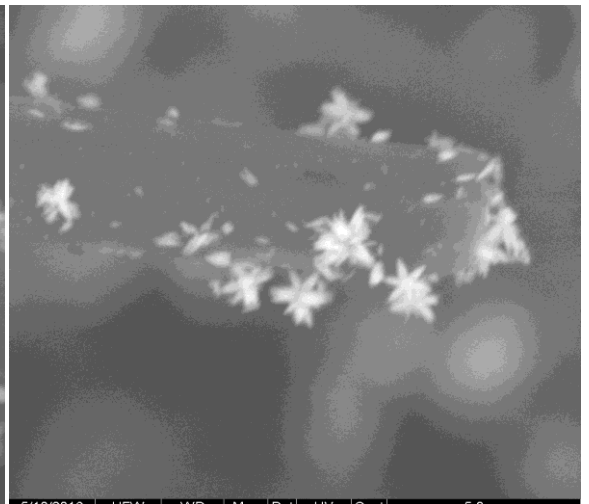
5/10/2016 11:48:40 AM HFW 0.68 mm WD 10.9 mm Mag 200x Det SSD HV 15.0 kV Spot 5.0



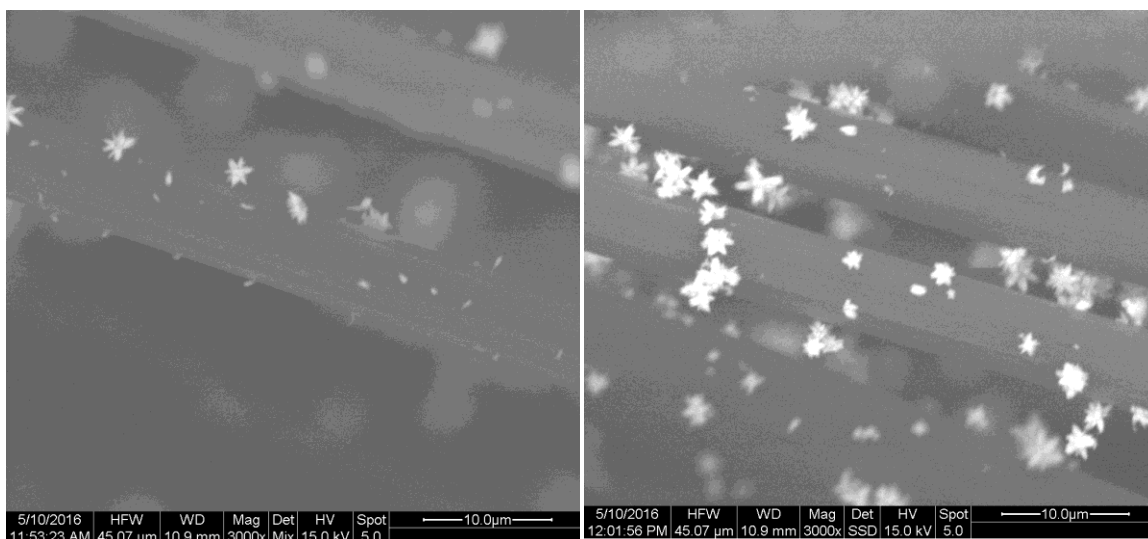
5/10/2016 11:53:23 AM HFW 45.07 μm WD 10.9 mm Mag 3000x Det SSD HV 15.0 kV Spot 5.0



5/10/2016 12:14:29 PM HFW 27.04 μm WD 11.3 mm Mag 5000x Det Mix HV 15.0 kV Spot 5.0



5/10/2016 12:10:46 PM HFW 27.04 μm WD 10.9 mm Mag 5000x Det Mix HV 15.0 kV Spot 5.0



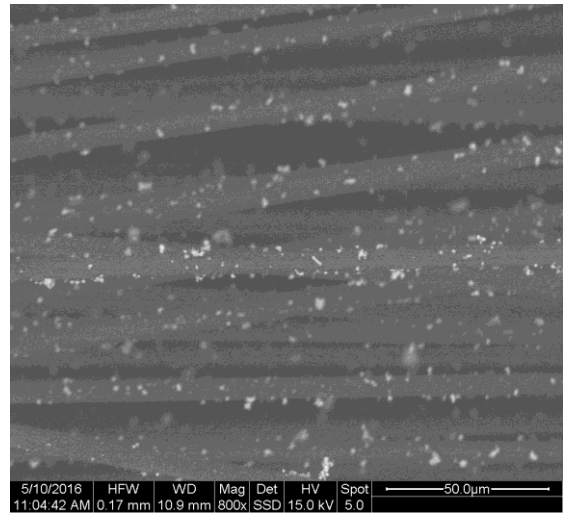
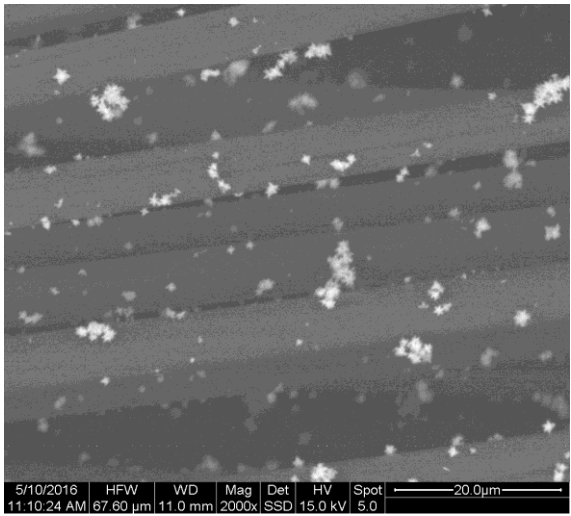
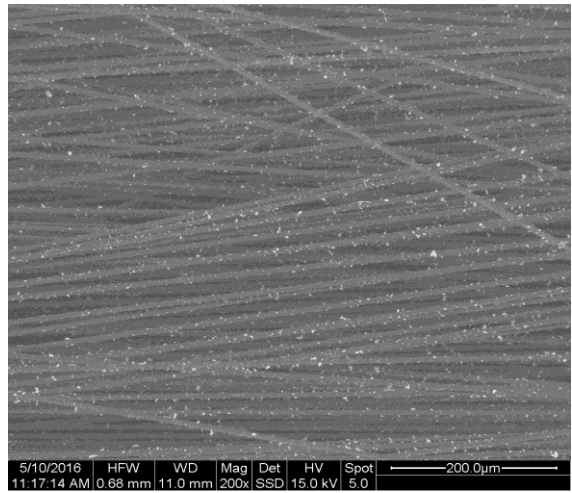
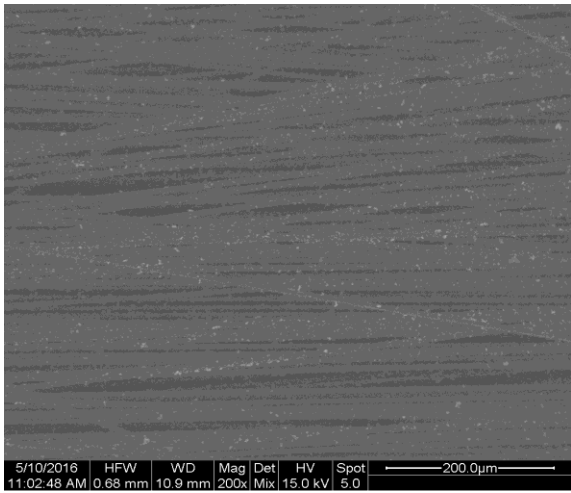
### CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-NH<sub>3</sub> (με PEG) (a)

Σχήμα 6.8. Φωτογραφίες των προ-επεξεργασμένων ινών άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού (-3→+3→-3V) που υποβλήθηκαν απόθεση στρώματος ZnO από διάλυμα οξεικού ψευδαργύρου και στη συνέχεια υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία NH<sub>3</sub> και PEG. Μεγεθύνσεις :200x, 3000x, 5000x, 3000x

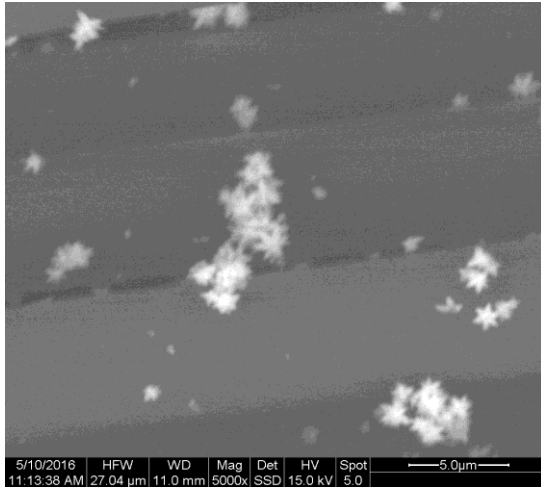
### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W <sub>10</sub> -ZnOseed-NH <sub>3</sub> (με PEG) (a)	C		Zn		O	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map)	87.27	93.41	6.01	1.18	6.73	5.41

Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM της επικαλυμμένης ίνας **CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-NH<sub>3</sub> (a)**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, η απόθεση είναι αρκετά μεγάλη και σχεδόν ομοιόμορφη, αλλά όχι πλήρης. Παρατηρούνται λευκά στίγματα ZnO, τα οποία είναι ομοιόμορφα διάσπαρτα πάνω στις μονοϊνες άνθρακα, χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα ZnO. Η επικάλυψη των ινών σε μεγέθυνση έχει τη μορφολογία λουλουδιών. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε απόθεση Zn 1.18 at.%.







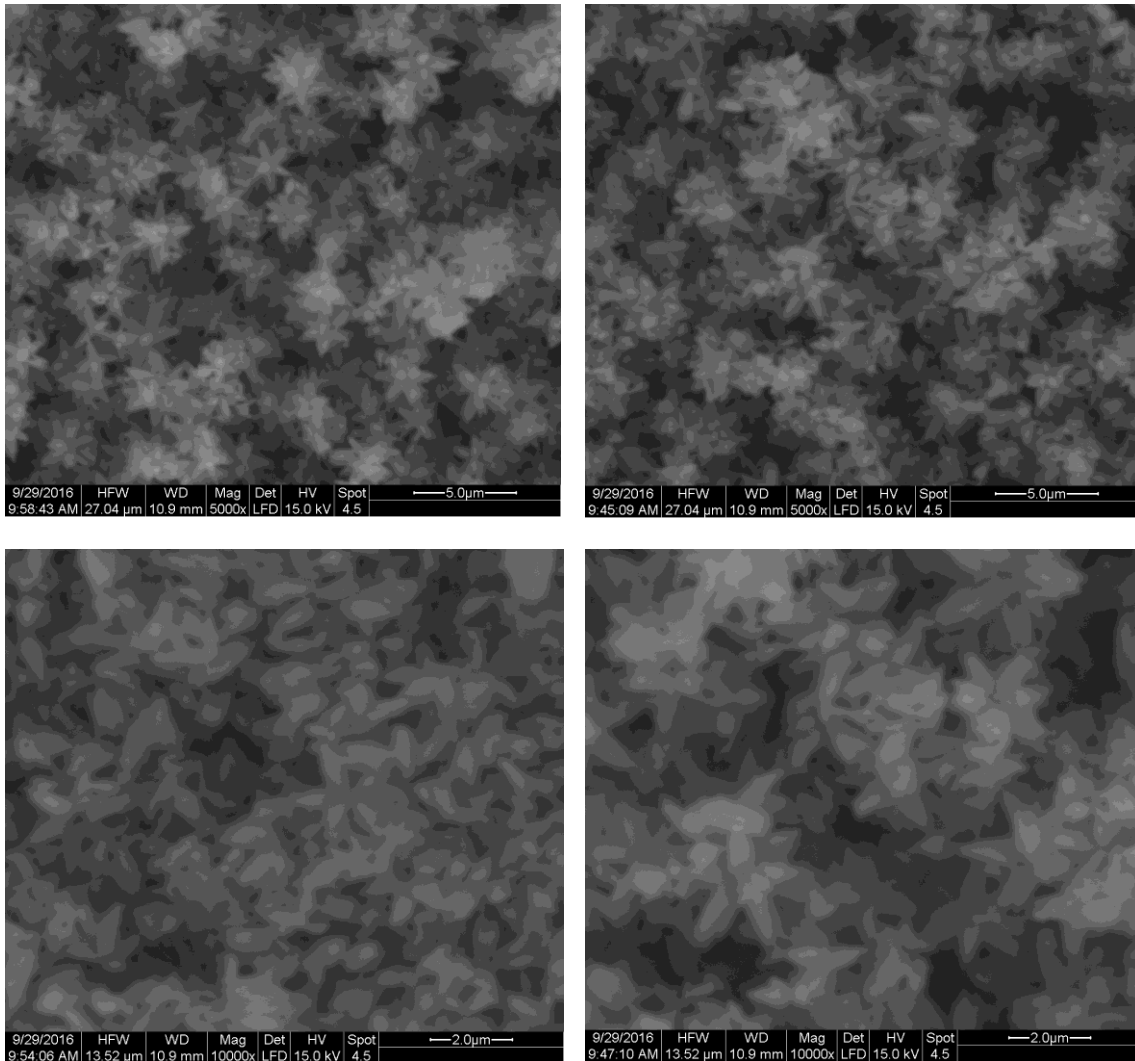
### CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-NH<sub>3</sub> (χωρίς PEG) (β)

Σχήμα 6.9. Φωτογραφίες των προ-επεξεργασμένων ινών άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού (-3→+3→-3V) που υποβλήθηκαν απόθεση στρώματος ZnO από διάλυμα οξεικού ψευδαργύρου και στη συνέχεια υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία NH<sub>3</sub> χωρίς PEG. Μεγεθύνσεις :200x, 800x, 2000x, 5000x

### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W <sub>10</sub> -ZnOseed-NH <sub>3</sub> (χωρίς PEG) (β)	C		Zn		O	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map)	90.73	95.29	3.87	0.84	4.91	3.87

Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM της επικαλυμμένης ίνας CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-NH<sub>3</sub> (χωρίς PEG). Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, η απόθεση είναι αρκετά μεγάλη και σχεδόν ομοιόμορφη, αλλά όχι πλήρης. Παρατηρούνται λευκά στίγματα ZnO, τα οποία είναι ομοιόμορφα διάσπαρτα πάνω στις μονοϊνες άνθρακα (λευκή περιοχή), χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα ZnO. Η επικάλυψη των ινών σε μεγέθυνση έχει τη μορφολογία σωματιδίων και λουλουδιών. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε απόθεση Zn 0.84 at.%.



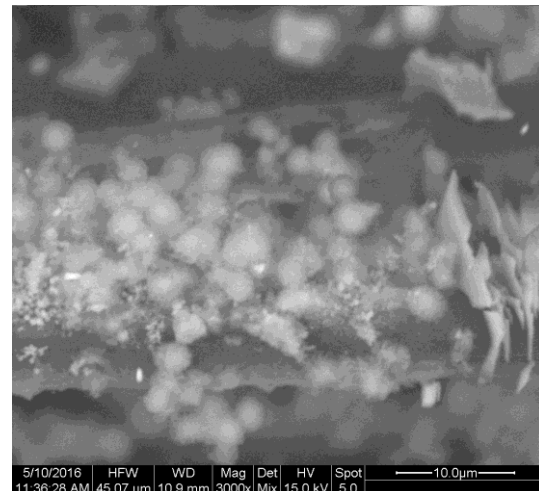
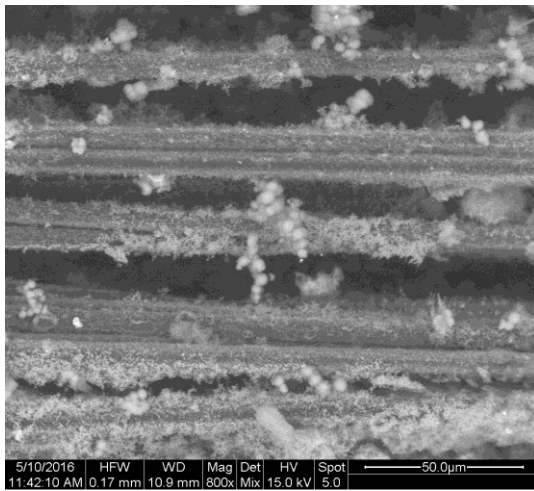
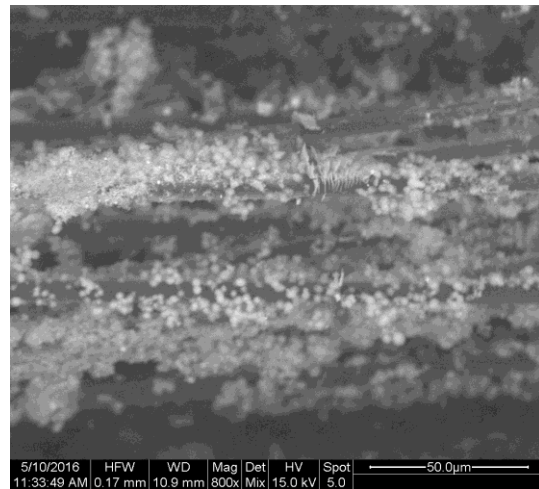
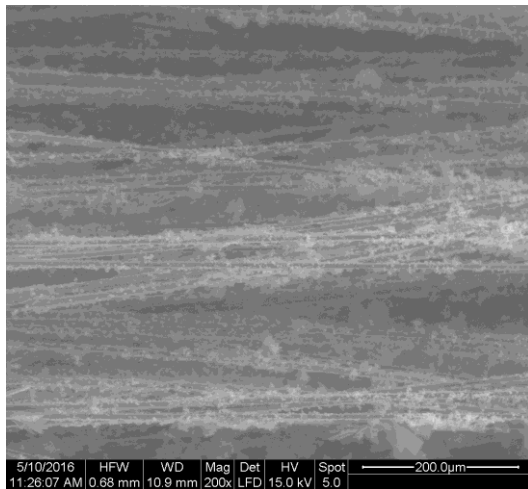
### ZnOseed-NH<sub>3</sub> (με PEG) (β)

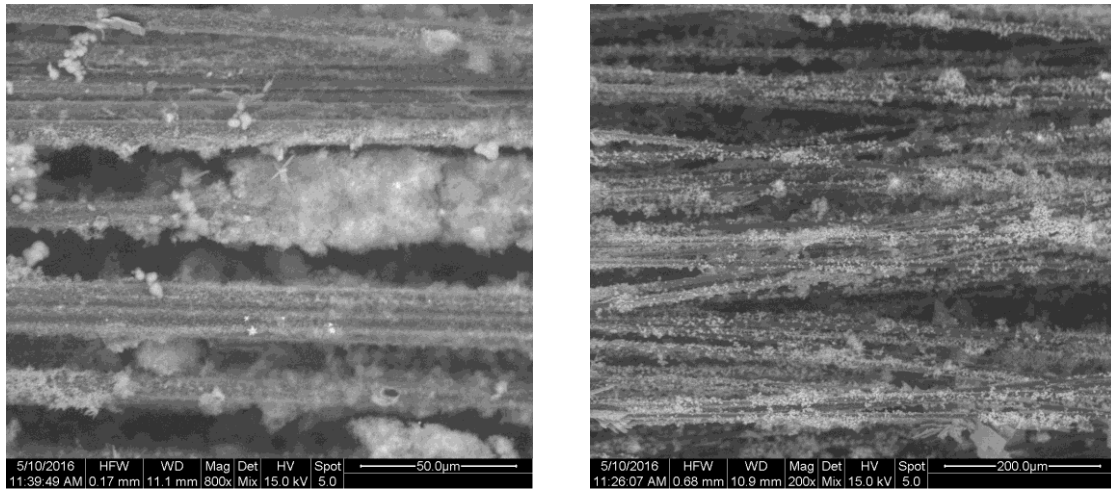
Σχήμα 6.10. Φωτογραφίες του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία NH<sub>3</sub> στο διάλυμα και της ίνας με κωδικό CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-NH<sub>3</sub> (χωρίς PEG). Μεγεθύνσεις : 1000x, 20000x

### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

ZnOseed-NH <sub>3</sub> (με PEG) (β)	C		Zn		O		Cl	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map)	2.63	9.21	83.16	53.46	14.21	37.32		
2 (map)	2.37	8.07	81.40	51.02	15.76	40.35	0.48	0.55
<b>M.O.</b>	<b>2.50</b>	<b>8.64</b>	<b>82.28</b>	<b>52.24</b>	<b>14.99</b>	<b>38.84</b>		

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία NH<sub>3</sub>. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, το νανοϋλικό ZnO που παράχθηκε έχει μορφολογία χοντρών και κοντών σχετικά ράβδων οι οποίες βρίσκονται συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς κυρίως "λουλουδιών".





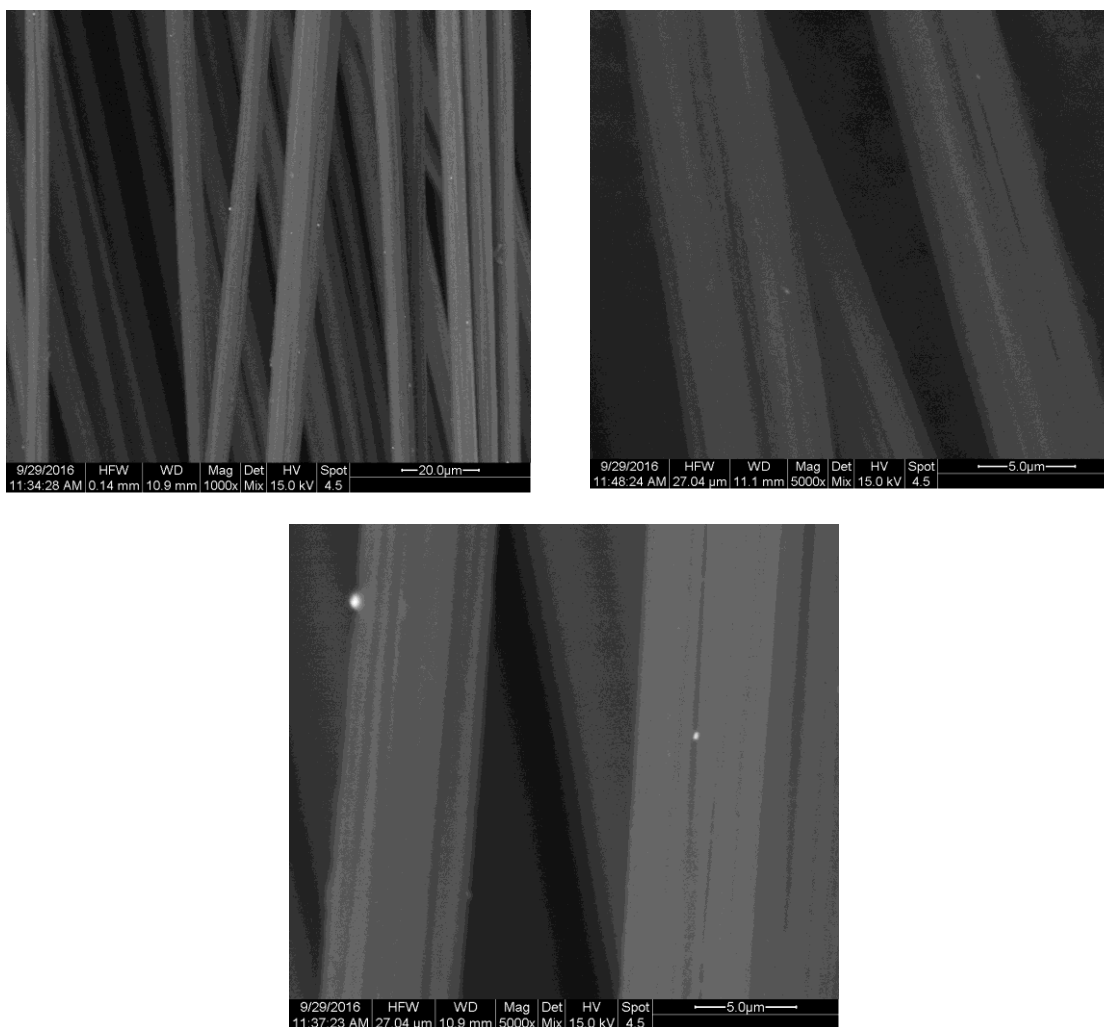
### CF-W<sub>20</sub>-Zn-p-0.25h

Σχήμα 6.11. Φωτογραφίες των προ-επεξεργασμένων ινών άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού (-3→+3→-3V) που υποβλήθηκαν σε 15 min ποτενσιοστατικής ηλεκτροαπόθεσης Zn/ZnO. Μεγεθύνσεις :200x, 800x, 3000x

### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W <sub>20</sub> -Zn-p-0.25h	C		Zn		O		P		Cl	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	wt.%	wt.%	at.%	at.%	at.%
1 (map)	41.18	59.73	23.83	6.35	27.49	1.79	5.39	3.03	0.33	0.16

Στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM της επικαλυμμένης ίνας **CF-W<sub>20</sub>-Zn/ZnO-p-0.25h**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες οι ίνες είναι πλήρως επικαλυμμένες χωρίς όμως να παρουσιάζουν ομοιόμορφη επικάλυψη με Zn/ZnO. Αρκετές μονοΐνες περικλείονται από ογκώδη συσσωματώματα αποθέσεων. Διακρίνονται επίσης και μικρά συσσωματώματα ελεύθερα μη προσκολλημένα στις μονοΐνες. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε απόθεση Zn 6.35 at.%.

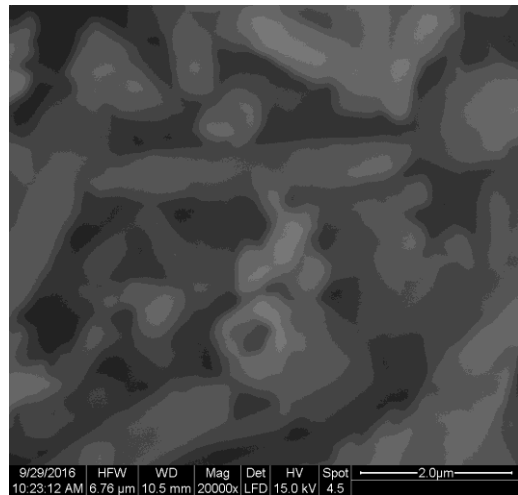
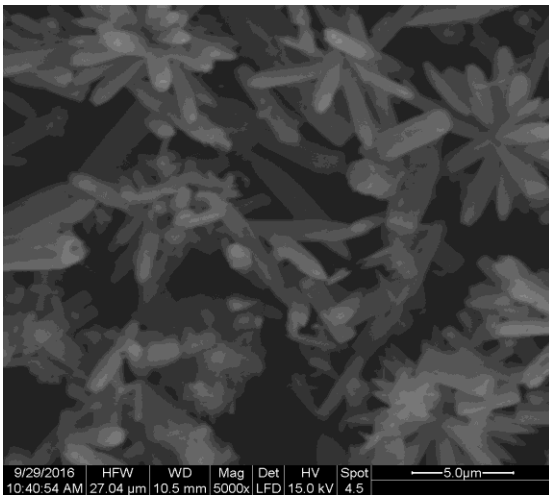
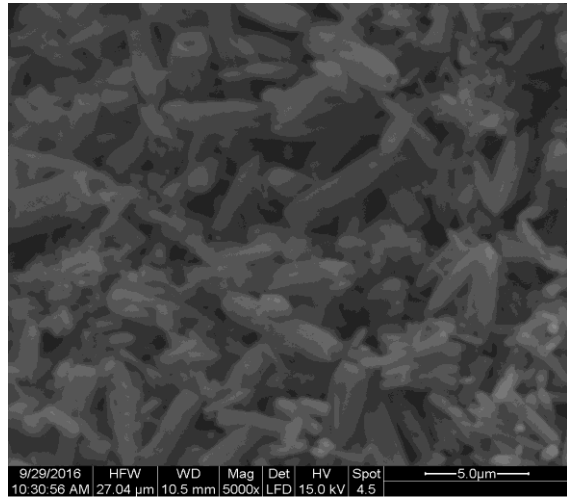
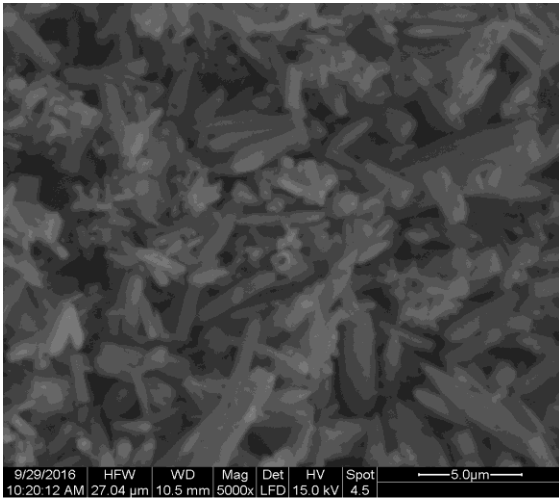
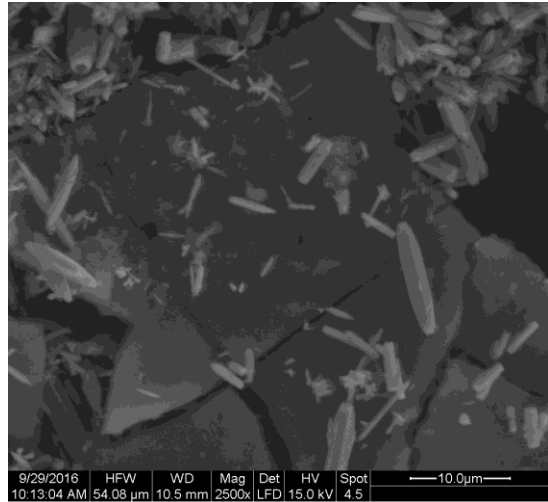
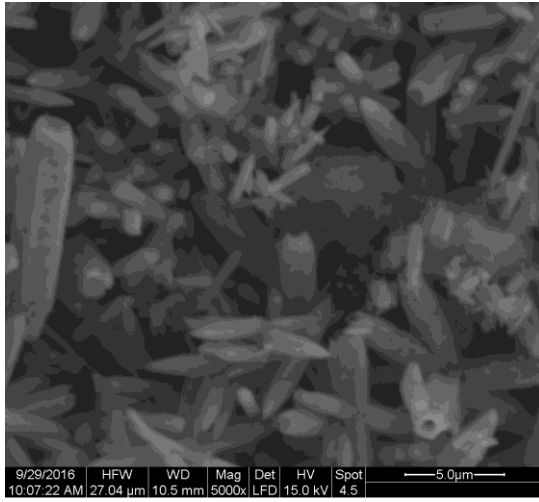


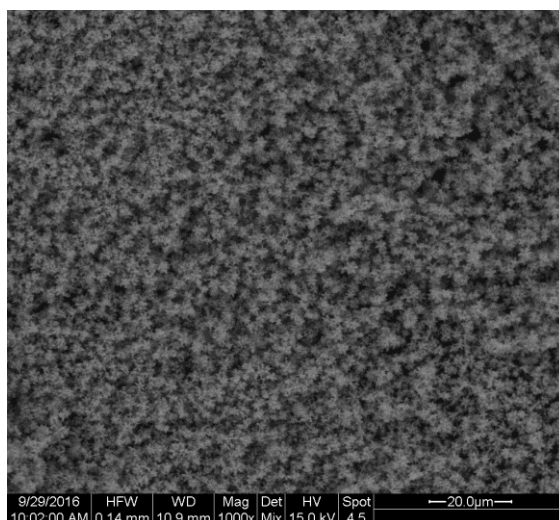
### CF-P-ZnOseed-HEXA

Σχήμα 6.12. Φωτογραφίες των πυρολυμένων ιών άνθρακα που υποβλήθηκαν σε απόθεση στρώματος ZnO από διάλυμα οξεικού ψευδαργύρου και στη συνέχεια υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία HEXA. Μεγεθύνσεις : 1000x, 5000x

Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM της ίνας **CF-P-ZnOseed-HEXA**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες οι ίνες δεν είναι επικαλυμμένες, δεν εμφανίζονται νανοδομές ZnO σε καμία περιοχή γύρω ή πάνω στις ίνες άνθρακα αλλά παρατηρούνται ελάχιστα λευκά στίγματα ZnO.

Για να διερευνηθεί η μορφολογία του παραγόμενου ιζήματος ZnO της περίπτωσης αυτή, μελετήθηκε και αυτό μέσω SEM και παρακάτω Στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες φωτογραφίες.





### ZnOseed-HEXA

Σχήμα 6.13. Φωτογραφίες του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία HEXA στο διάλυμα και της ίνας με κωδικό **CF-W<sub>10</sub>-ZnOseed-HEXA**. Μεγεθύνσεις : 1000x, 5000x, 20000x

### Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

ZnOseed- HEXA	C		Zn		O		Cu / (Al)		Cl	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	wt.%	wt.%	at.%	at.%	at.%
1 (map)	16.47	39.96	66.52	29.64	16.44	29.94			0.56	0.46
2 (map)	15.60	35.63	58.02	24.35	21.96	37.66	3.08	1.33	1.33	1.03
3 (map)	9.09	26.95	76.34	41.57	13.71	30.50	(0.37)	(0.48)	0.49	0.49
<b>M.O.</b>	<b>13.72</b>	<b>34.18</b>	<b>66.96</b>	<b>31.85</b>	<b>17.37</b>	<b>32.70</b>			<b>0.79</b>	<b>0.66</b>

Στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών ZnO, παρουσία HEXA. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, σχηματίζονται δομές ZnO μεγαλύτερου μεγέθους από τις προηγούμενες που λήφθηκαν παρουσία NH<sub>3</sub> στο αντιδρών μείγμα. Υπάρχει πολύ μεγάλη και ομοιόμορφη κατανομή δομών ZnO σε σχήμα μεμονωμένων ράβδων ή λουλουδιών. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται πρισματικοί ράβδοι που στο άκρο τους φαίνεται να υπάρχει κεντρική οπή που ίσως να συνεχίζει και στο εσωτερικό τους, το οποίο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Το συγκεκριμένο προϊόν εμφάνισε καφετί χρώμα το οποίο προέρχεται από τη HEXA (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> και από πιθανή αποικοδόμηση της ίνας

άνθρακα εφόσον η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 140 °C, το οποίο επιβεβαιώνεται με βάση τη στοιχειακή ανάλυση (C=34.18 at.%).

#### 5.4. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

- ❖ Οι εμπορικές ίνες άνθρακα που δεν προ-επεξεργάζονται ηλεκτροχημικά με κυκλική βολταμετρία για εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων κυρίως στην επιφάνειά τους, εμφανίζουν πολύ μικρή απόθεση ZnO (απόθεση Zn =0.26 at.%)
- ❖ Οι προ-επεξεργασμένες ίνες άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού όπου εισάγονται κινσιδικές ομάδες στην επιφάνειά τους, εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό αποθέσεων ZnO (απόθεση Zn =1.93 at.%). Διακρίνονται περιοχές αποθέσεων ZnO με μορφολογία λουλουδιών να περιβάλλουν μία ή περισσότερες μονοϊνες. Οι ίνες δεν έχουν επικαλυφθεί ομοιόμορφα αλλά η απόθεση είναι σαφέστατα μεγαλύτερη από τη μη προεπεξεργασμένη ίνα
- ❖ Αντίστοιχα, στις προεπεξεργασμένες ίνες στην ευρεία περιοχή δυναμικού οι οποίες διαθέτουν "επιφανειακά οξείδια" και "οξείδια ατελειών" του τύπου COOH, CO, OH κλπ., παρατηρούνται αποθέσεις ZnO υπό μορφή ράβδων ή λουλουδιών, ομοιόμορφα διεσπαρμένες πάνω στις μονοϊνες, χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα ZnO (απόθεση Zn =1.03 at.%). Το ίζημα ZnO που παραλήφθηκε έφερε γκρίζο χρώμα από πιθανή αποικοδόμηση της επεξεργασμένης ίνας σε υψηλές θερμοκρασίες και αλκαλικό περιβάλλον, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη πληθώρας οξυγονούχων ομάδων στη δομή της. Το νανοϋλικό ZnO που παράχθηκε έχει μορφολογία λεπτών και μακριών ράβδων οι οποίες είναι είτε μεμονομένες, είτε βρίσκονται κυρίως συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς "λουλουδιών".
- ❖ Η παρουσία διαλύματος NH<sub>3</sub> (παρουσία PEG) αντί του NaOH στο μείγμα αντίδρασης οδηγεί σε ελαφρώς μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης με ZnO μορφολογίας λουλουδιών των μονοϊνών άνθρακα (απόθεση Zn =1.18 at.%). Η παρουσία διαλύματος NH<sub>3</sub> (απουσία PEG) δεν ευνόησε τη απόθεση λουλουδιών αλλά περισσότερο σωματιδίων ZnO στις ίνες άνθρακα. Το νανοϋλικό ZnO που



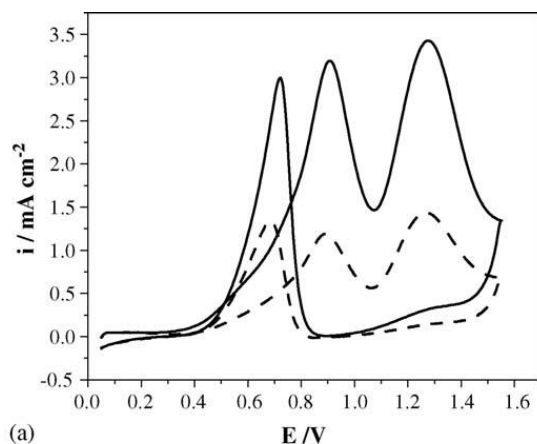
παράχθηκε έχει μορφολογία χοντρών και κοντών σχετικά ράβδων οι οποίες βρίσκονται συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς κυρίως "λουλουδιών".

- ❖ Η ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση Zn/ZnO στις ηλεκτροχημικά προεπεξεργασμένες ίνες στην ευρεία περιοχή δυναμικού, οδήγησε σε πλήρη αλλά ανομοιόμορφη κάλυψη των μονοϊνών άνθρακα με Zn/ZnO. Αρκετές μονοϊνες περικλείονται από ογκώδη συσσωματώματα αποθέσεων (απόθεση Zn =6.35 at.%).
- ❖ Δεν παρατηρήθηκε απόθεση δομών ZnO σε πυρολυμένες ίνες άνθρακα παρουσία HEXA στο μείγμα αντίδρασης. Παρόλα αυτά, το ίζημα που καταβυθίστηκε παρουσιάζει δομές ZnO μεμονομένων ράβδων ή λουλουδιών μεγαλύτερου μεγέθους από τις προηγούμενες που λήφθηκαν παρουσία NH<sub>3</sub> στο αντιδρών μείγμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται πρισματικοί ράβδοι που στο άκρο τους φαίνεται να υπάρχει κεντρική οπή που ίσως να συνεχίζει και στο εσωτερικό τους, το οποίο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι για την ομοιόμορφη απόθεση ZnO στις εμπορικές ίνες άνθρακα, απαιτείται η προεπεξεργασία τους με κυκλική βολταμετρία στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, όπου δημιουργείται πληθώρα "επιφανειακών οξειδίων" και "οξειδίων ατελειών" π.χ. τύπου COOH, CO, OH κλπ. Επίσης, και η ηλεκτροαπόθεση Zn στις προαναφερθείσες ίνες καθώς και η δημιουργία λεπτού στρώματος ZnO με εμβάπτιση σε οξεικό ψευδάργυρο, οδηγεί σε βελτιωμένες αποθέσεις ZnO στις ίνες άνθρακα. Τέλος η απόθεση ZnO υδροθερμικά σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα με διάλυμα NH<sub>3</sub>, σε χαμηλές θερμοκρασίες για την αποφυγή αποικοδόμησής των ινών άνθρακα, παρουσία PEG φαίνεται να παρέχει την πιο ομοιόμορφη και μεγαλύτερη σε ποσοστό επικάλυψη των ινών με νανοδομές ZnO μορφολογίας λουλουδιών. Θα πρέπει όμως να γίνει πλήρης επικάλυψη του ανθρακούχου υλικού, ώστε να μπορεί στη συνέχεια το τροποποιημένο ανθρακούχο υλικό να χρησιμοποιηθεί σε περαιτέρω εφαρμογές.

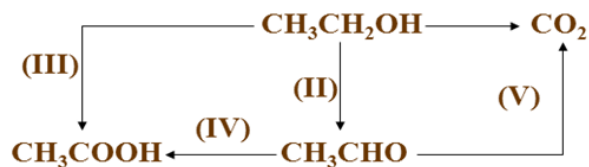
## 7. ΕΦΑΡΜΟΓΗ : ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

### 7.1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ



Σχήμα 7.1. Κυκλικό βολταμογράφημα οξείδωσης της διαλύματος αιθανόλης συγκέντρωσης  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ethanol παρουσία  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  σε ηλεκτρόδιο Pt (διακεκομμένη γραμμή) και σε ηλεκτρόδιο Pt/Rh/Pt (ευθεία γραμμή). Ηλεκτρόδιο αναφοράς : RHE Ταχύτητα σάρωσης  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ . [70]

Με βάση τη βιβλιογραφία [άνω κίτρινο] η διαδικασία οξείδωσης της αιθανόλης πάνω σε ηλεκτρόδιο Pt έχει τη μορφή του Σχήματος 6.1. Σε θετικές τιμές δυναμικού δύο ανοδικές κορυφές παρατηρούνται (0.9 V και 1.3 V). Τα κύρια προϊόντα οξείδωσης τα οποία προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και ανιχνεύονται με χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές μεθόδους είναι: CO,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (βλ. Σχήμα 6.2). Η πρώτη ανοδική κορυφή αντιστοιχεί στην πρώτη ομάδα ενώσεων και η δεύτερη στην ακεταλδεΐδη [71,72]. Η τρίτη ανοδική κορυφή που εμφανίζεται κατά την καθοδική σάρωση  $+1.6 \rightarrow 0 \text{ V}$  αντιστοιχεί στην επανοξείδωση της αιθανόλης και στα ενδιάμεσα είδη (π.χ.  $\text{Pt-OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Pt-CHOH-CH}_3$ ,  $(\text{Pt})_2=\text{COH-CH}_3$ ,  $\text{Pt-COCH}_3$  και  $\text{Pt-CO}$ ) τα οποία σχηματίζονται από την ατελή οξείδωση της αιθανόλης κατά την ανοδική σάρωση [71,72].



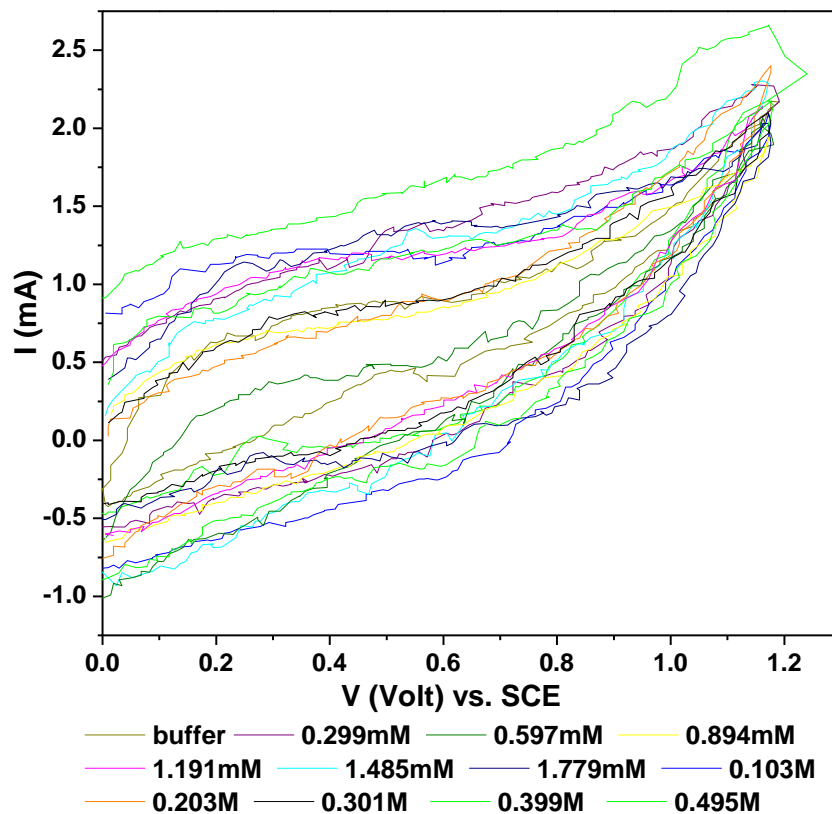
Σχήμα 7.2. Μονοπάτια οξείδωσης της αιθανόλης

## 7.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η ίνα άνθρακα που παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόθεση ZnO (CF-W<sub>20</sub>-Zn/ZnO-p-0.25h) χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας για την οξείδωση της αιθανόλης σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα διαφόρων συγκεντρώσεων αιθανόλης (από 0.3 mM έως 0.5 M) σε ρυθμιστικό διάλυμα (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/KCl/NaOH) με pH 10, ώστε να μην διαλύεται η απόθεση ZnO. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφ. 3.

## 7.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζονται τα βολταμογραφήματα που λήφθηκαν κατά την οξείδωση αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων σε ρυθμιστικό διάλυμα pH 10, μέσω κυκλικής βολταμετρίας στο ηλεκτρόδιο CF-W<sub>20</sub>-Zn-p-0.25h, στην περιοχή δυναμικού 0 → +1.2 V → 0 V.



Σχήμα 7.3. Κυκλικά βολταμογραφήματα οξείδωσης της αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων σε ρυθμιστικό διάλυμα pH10, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο ίνας άνθρακα (CF-W<sub>20</sub>-Zn-p-0.25h) με απόθεση ZnO (περιοχή δυναμικού 0 → +1.2 V → 0 V, ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s για 10 κύκλους σάρωσης)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.3., στα βολταμογραφήματα δεν παρατηρούνται διακριτές ανοδικές κορυφές οξείδωσης της αιθανόλης στο συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο ίνας άνθρακα.

Συνεπώς, η απόθεση του ZnO πάνω σε ανθρακούχα ηλεκτρόδια χρήζει ουσιαστικότερης έρευνας για να είναι δυνατή η χρησιμοποίησή ενός ανθρακούχου ηλεκτροδίου γενικότερα, τροποποιημένου μέσω απόθεσης ZnO για την ποσοτική ανίχνευση αιθανόλης και άλλων ενώσεων από διαλύματα τους.

## 8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 8.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια αυτής της Μεταπτυχιακής Εργασίας μελετήθηκε η υδροθερμική απόθεση ZnO σε εμπορικές ίνες άνθρακα χωρίς και με οξειδωτική προ-επεξεργασία. Η προεπεξεργασία των ινών πραγματοποιήθηκε σε δύο περιοχές δυναμικού, τη στενή / N (-1→+1.5→-1 V, 20 κύκλοι) όπου δεν διασπάται ο ηλεκτρολύτης (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% w/w) και στην ευρεία περιοχή δυναμικού / W (-3→+3→-3 V, 10 κύκλοι) όπου παράγεται οξυγόνο από τη διάσπαση του ηλεκτρολύτη. Οι συνθήκες αυτές της προεπεξεργασίας των ινών άνθρακα επιλέχθηκαν με βάση αποτελέσματα προηγούμενης έρευνας [55] του εργαστηρίου. Οι ίνες άνθρακα που προεπεξεργάστηκαν στη στενή περιοχή δυναμικού φέρουν κυρίως επιφανειακές κινοειδείς (κινόνης/υδροκινόνης) οξυγονούχες ομάδες, ενώ αυτές που προεπεξεργάστηκαν στην ευρεία περιοχή δυναμικού φέρουν πληθώρα «επιφανειακών οξειδίων» και «οξειδίων ατελειών» του τύπου COOH, CO, OH, κλπ. καθώς επίσης και οξείδια γραφενίου από τις εμφωλιασμένες αλατοειδείς ενώσεις C<sub>n</sub><sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>•2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [55].

Στη συνέχεια οι ίνες χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια είτε για την ηλεκτροαπόθεση στρώματος Zn στην επιφάνειά τους είτε για τη δημιουργία λεπτού στρώματος ZnO κατόπιν εμβάπτισής τους σε αιθανολικό διάλυμα οξεικού ψευδαργύρου και ανόπτησής τους μέχρι τους 300 °C για 30 min, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Η υδροθερμική αντίδραση έλαβε χώρα χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες ποσότητες δις-απεσταγμένου H<sub>2</sub>O, μητρικού διαλύματος Zn<sup>2+</sup> παρουσία ισχυρής βάσης NaOH ή ασθενούς βάσης (NH<sub>3</sub>, εξαμεθυλενοτετραμίνης/HEXA) με μοριακή αναλογία Zn<sup>2+</sup>: OH<sup>-</sup> (1:16), καθώς και πολυαιθυλενογλυκόλης/PEG. Πραγματοποιήθηκε επίσης ποτενσιοστατική απόθεση Zn/ZnO σε δυναμικό -1.1 V, για 15 min σε προ-επεξεργασμένη στην ευρεία περιοχή δυναμικού ίνα άνθρακα, ώστε να επικαλυφθούν πλήρως οι μονοϊνες που την αποτελούν και να μελετηθεί το συγκεκριμένο υβριδικό ηλεκτρόδιο για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις της σε ρυθμιστικό διάλυμα (pH10).

Με βάση τα αποτελέσματα από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) :

1) Οι ηλεκτροχημικά προ-επεξεργασμένες εμπορικές ίνες άνθρακα με κυκλική βολταμετρία, οι οποίες φέρουν οξυγονούχες ομάδες, κυρίως στην επιφάνειά τους, εμφανίζουν πολύ καλύτερη απόθεση ZnO από τις μη προ-επεξεργασμένες ίνες άνθρακα (ποσοστό απόθεσης Zn: 0.26 at.% για τις μη επεξεργασμένες, και 1 έως 2 at.% για τις προεπεξεργασμένες ίνες άνθρακα). Οι αποθέσεις αυτές είναι υπό μορφή είτε μεμονομένων ράβδων είτε συννεομένων προς μορφολογίες "λουλουδιών".

2) Η παρουσία διαλύματος NH<sub>3</sub> (παρουσία PEG) αντί του NaOH στο μητρικό διάλυμα αντίδρασης οδηγεί σε ελαφρώς μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης με ZnO μορφολογίας "λουλουδιών" των μονοϊνών άνθρακα. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι με την παρουσίας NH<sub>3</sub> και κατ'επέκταση NH<sub>4</sub>OH, αποφεύχθηκε η παραμονή των προ-οξειδωμένων ινών σε πολύ αλκαλικό περιβάλλον και σε υψηλές θερμοκρασίες, που οδηγεί σε αποσύνθεσή τους. Η παρουσία διαλύματος NH<sub>3</sub> (απουσία PEG) δεν ευνόησε την απόθεση λουλουδιών αλλά περισσότερο σωματιδίων ZnO στις ίνες άνθρακα.

3) Η ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση Zn/ZnO στις ηλεκτροχημικά προ-επεξεργασμένες ίνες στην ευρεία περιοχή δυναμικού, οδήγησε σε πλήρη αλλά ανομοιόμορφη κάλυψη των μονοϊνών άνθρακα με Zn/ZnO (ποσοστό απόθεσης Zn=6,35 at.%). Επίσης αρκετές μονοΐνες περικλείονται από ογκώδη συσσωματώματα αποθέσεων. Δεν παρατηρήθηκε απόθεση δομών ZnO σε πυρολυμένες ίνες άνθρακα παρουσία HEXA στο μείγμα αντίδρασης. Παρόλα αυτά, το ίζημα που καταβυθίστηκε παρουσιάζει δομές ZnO μεμονομένων ράβδων ή λουλουδιών μεγαλύτερου μεγέθους από τις προηγούμενες που λήφθηκαν παρουσία NH<sub>3</sub> στο αντιδρών διάλυμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται πρισματικοί ράβδοι που στο άκρο τους φαίνεται να υπάρχει κεντρική οπή που ίσως να συνεχίζει και στο εσωτερικό τους, το οποίο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

4) Το νανοϋλικό ZnO που παρασκευάστηκε ως ίζημα όταν στο μητρικό διάλυμα που υπήρχε NaOH έφερε γκρίζο χρώμα (από αποικοδόμηση των ινών άνθρακα) και είχε μορφολογία λεπτών και μακριών ράβδων οι οποίες είναι είτε μεμονομένες, είτε

βρίσκονται κυρίως συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς "λουλουδιών".

5) Το νανοϋλικό ZnO που παράχθηκε όταν στο μητρικό διάλυμα υπήρχε NH<sub>3</sub> έφερε καφετί χρώμα και είχε μορφολογία χοντρών και κοντών σχετικά ράβδων οι οποίες βρίσκονται συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς κυρίως "λουλουδιών".

Με βάση τα αποτελέσματα από την Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD):

1) Από όλες τις περιπτώσεις των ινών άνθρακα του Πίνακα 4.1. που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες επεξεργασίες, οι μη ηλεκτροχημικά προ-επεξεργασμένες ίνες άνθρακα (CF-Zn-cv-ZnO, CF-Zn-cv-ZnO-NaOH, CF-P-ZnOseed-HEXA) δεν εμφάνισαν ή εμφάνισαν πολύ μικρές κορυφές ανάκλασης επιπέδων ZnO στην επιφάνειά τους. Οι υπόλοιπες ίνες που επεξεργάστηκαν είτε στη στενή περιοχή δυναμικών -1 → +1.5 → -1 V είτε στην ευρεία περιοχή δυναμικών -3 → +3 → -3 V, εμφάνισαν κορυφές ανάκλασης επιπέδων ZnO. Επομένως, η ηλεκτροχημική προεπεξεργασία που οδηγεί στη δημιουργία οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ινών άνθρακα, υπό μορφή είτε ως κινουειδών οξειδίων είτε ως άλλων τύπων οξειδίων (-COOH, -OH, carbonyl, lactonic, κλπ), ευνοεί την ανάπτυξη νανοδομών ZnO στις ίνες άνθρακα

2) Το νανοϋλικό που παράχθηκε ως ίζημα εμφανίζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες 2θ : 32°, 34°, 36°, 47°, 56°, 62.5°, 66°, 68°, 69°, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδά ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201)

3) Τα μεγέθη των κρυστάλλων του ZnO στην επιφάνεια των ινών άνθρακα παίρνουν τιμές  $L_{a(100)}=60.5 - 66$  nm,  $L_{a(101)}=42 - 75$  nm,  $L_{c(002)}=36-39$  nm. Τα αντίστοιχα μεγέθη που αφορούν το ίζημα ZnO εμφανίζουν διαστάσεις  $L_{a(101)}=48 - 65$  nm,  $L_{a(101)}=47 - 74$  nm και  $L_{c(002)}=25-38$  nm. Επίσης, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία NH<sub>3</sub> (αντί του NaOH) οι διαστάσεις των κρυστάλλων ZnO είναι μικρότερες,  $L_{a(100)}=48$  nm,  $L_{a(101)}=47$  nm,  $L_{c(002)}=25$  nm.

Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων χαρακτηρισμού είναι σε πλήρη συμφωνία σχετικά με τις ευνοϊκότερες συνθήκες για την κάλυψη των ινών άνθρακα με νανοδομές ZnO, που οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η προ-επεξεργασία των ινών είναι υψίστης σημασίας. Επίσης, συμφωνία παρατηρείται και στα μεγέθη των δομών που δημιουργούνται σε κάθε περίπτωση μητρικού διαλύματος που μελετήθηκε. Έτσι, η παρουσία NH<sub>3</sub> οδηγεί σε μικρότερες δομές έναντι του NaOH και της HEXA με την ακόλουθη σειρά : NH<sub>3</sub> < HEXA < NaOH.

Συμπερασματικά, για την ομοιόμορφη απόθεση ZnO στις εμπορικές ίνες άνθρακα, απαιτείται η προ-επεξεργασία τους με κυκλική βολταμετρία στη στενή ή ευρεία ή περιοχή δυναμικού, W, όπου δημιουργούνται είτε κινσιδείς δομές (στενή περιοχή) είτε "επιφανειακά οξείδια" και "οξείδια ατελειών" π.χ. τύπου COOH, CO, OH κλπ. Επίσης, η δημιουργία λεπτού στρώματος Zn/ZnO ή μέσω ηλεκτροαπόθεσης Zn στις προ-επεξεργασμένες ίνες άνθρακα ή με εμβάπτιση σε οξεικό ψευδάργυρο, οδηγεί σε βελτιωμένες αποθέσεις ZnO σε αυτές. Τέλος, η απόθεση ZnO υδροθερμικά σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα με διάλυμα NH<sub>3</sub>, σε χαμηλές θερμοκρασίες για την αποφυγή αποικοδόμησής των ινών άνθρακα, παρουσία PEG φαίνεται να παρέχει την πιο ομοιόμορφη και μεγάλη σε ποσοστό επικάλυψη των ινών με νανοδομές ZnO μορφολογίας λουλουδιών. Θα πρέπει όμως να γίνει πλήρης επικάλυψη του ανθρακούχου υλικού, ώστε να μπορεί στη συνέχεια το τροποποιημένο ανθρακούχο υλικό να χρησιμοποιηθεί σε περαιτέρω εφαρμογές π.χ. ως αισθητήρας ανίχνευσης ουσιών.

## 8.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Προτείνεται η συνέχιση της έρευνας στο συγκεκριμένο θέμα και ειδικότερα:

- ✓ Να διερευνηθούν περαιτέρω οι συνθήκες : (α) απόθεσης λεπτού στρώματος Zn / ZnO στην επιφάνεια των ινών άνθρακα είτε ηλεκτροχημικά είτε με απλό εμποτισμό τους από κατάλληλο διάλυμα (β) της υδροθερμικής αντίδρασης



σχηματισμού νανοδομών ZnO πάνω στις ίνες άνθρακα, ώστε να επικαλυφθούν πλήρως

- ✓ Να μελετηθεί η απόθεση άλλων μορφολογιών νανοδομών ZnO (όπως π.χ. νανοράβδοι) πάνω στις ίνες άνθρακα με τυχαίο ή όχι προσανατολισμό
- ✓ Να πραγματοποιηθεί απόθεση νανοδομών ZnO σε εργαστηριακά παραγόμενο μονολιθικό καθώς και πολυκοκκώδες ανθρακούχο υλικό (με κατάλληλο συνδυασμό ρητίνης και γεωργικού παραπροϊόντος), το οποίο θα αποτελεί μια οικονομικά συμφέρουσα λύση υβριδικού ηλεκτροδίου άνθρακα C-ZnO
- ✓ Να χρησιμοποιηθούν τα υβριδικά ηλεκτρόδια άνθρακα - ZnO ως προς την ανίχνευση ενώσεων όπως η αιθανόλη, μεθανόλη κλπ. μέσω της ηλεκτρολυτικής διάσπασής τους σε υδατικά διαλύματα γνωστής συγκεντρωσής τους και να προσδιορισθεί η περιεκτικότητάς τους σε άγνωστα διαλύματα

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Krishan K. Chawla, "Composite Materials, Science Engineering, Second Edition", USA 1998, p 23-27.
2. S.T. Peters, Handbook of Composites, Second Edition, Charpman and Hall
3. A. Mortensen, Concise Encyclopaedia of composite materials, Elsevier, 2007, pp. 86-96
4. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354, 354- 356 (1991)
5. [http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/3543/12/Nemertes\\_Alexiadis.pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/3543/12/Nemertes_Alexiadis.pdf)
6. M.L. Minus, S. Kumar, Carbon Fibers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Materials : Science and Technology, 26, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.729-749
7. M.L. Minus, S. Kumar, Carbon Fibers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Materials : Science and Technology, 26, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.729-749
8. Ι.Χρ. Σιμιτζής, «Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων υλικών, Σημειώσεις ΔΠΜΣ, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 28-62
9. J. Simitzis, "Polyacrilonitrile", in Handbook of Thermoplastics, O. Olabisi, ed. Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 177-191
10. Ι. Σιμιτζής, Καθ. ΕΜΠ, «Πολυμερή και Σύνθετα υλικά», Μέρος Α, Σημειώσεις για τους φοιτητές του 8ου εξαμήνου Χημικών Μηχανικών / Κατεύθυνση Υλικών, Αθήνα, Ιανουάριος 2007, σελ. 119-128.
11. J.G. Lavin, "Fracture of carbon fibers", Fiber Fracture, M. Elices, J.L. Lorca(eds.) Elsevier, 2002, pp.157-179
12. [http://en.wikipedia.org/wiki/C70\\_fullerene](http://en.wikipedia.org/wiki/C70_fullerene)
13. M.O.W. Richardson, "Polymer Engineering Composites", Applied Science Publishers, London, 1977, pp. 1-35, 68-89, 318-361, 412-555
14. Ι. Χρ. Σιμιτζής, Τεχνικά Χρονικά, Ιαν.-Φεβρ.-Μαρτ., 1978, σελ. 398-407
15. Jiao Du, Ruirui Yue, Zhangquan Yao, Fengxing Jiang, Yukou Du, Ping Yang, Chuanyi Wang, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 419 (2013) 94– 99

16. Chelladurai Karuppiah & Srikanth Cheemalapathi & Shen-Ming Chen & Selvakumar Palanisamy, IONICS, 2014
17. Ozgur ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morko9 H., "A *comprehensive review of ZnO materials and devices*", Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005)
18. Klingshirn C., "ZnO: *Material, Physics and Applications*", ChemPhysChem 8, 782-803 (2007)
19. Yi Gyn-Chul, Wang C., Park W. II, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications", Semicond. Sci. Technol. 20, S22-S34 (2005)
20. Wang Z.L., "Nanostructures of zinc oxide", *Materials Today*, 7, 26-33 (2004)
21. Sajjad H., "Investigation of structural and optical properties of *nanocrystalline ZnO*", Thesis Report, Linkopings University (2008)
22. Catlow R., French S., Sokol A., Al-Sunaidi A., Woodley S.M., "Zinc Oxide: A case study in *contemporary computational solid state chemistry*", Journal of Computational Chemistry 29, 2234-2249 (2008)
23. Murnaghan, F.D. (1944) Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 30, 244.
24. Hadis Morkoc and Omit Ozgür, "Zinc Oxide: *fundamentals, materials and device Technology*", Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
25. Bhattacharjee A.K., Perez-Conde J., "Optical Properties of *semiconductor nanocrystals: A symmetry-based tight-binding approach*", Revista Mexicana de Fisica 49, 168-171(2003)
26. Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, (2005)
27. D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J. Appl. Phys. 91 (2002) 890
28. D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, Klp, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner *Materials Today* 7 2004 34

29. Zhiyong Fan, Jia G. Lu, "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and properties", University of California, Irvine, 2005
30. Bouropoulos N, Tsiaoussis I, Pouloupoulos P, et al. "*ZnO controllable sized quantum dots produced by polyol method: An experimental and theoretical study*", Source: MATERIALS LETTERS Volume: 62 Issue: 20 Pages: 3533- 3535 Published: JUL 31 2008
31. Baskoutas S, Giabouranis P, Yannopoulos SN, et al. Preparation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of zinc alginate THIN SOLID FILMS Volume: 515 Issue: 24 Pages: 8461-8464 (2007).
32. Chrissanthopoulos A, Baskoutas S, Bouropoulos N, et al. "*Novel ZnO nanostructures grown on carbon nanotubes by thermal evaporation*", THIN SOLID FILMS Volume: 515 Issue: 24, 8524-8528 (2007).
33. Kyriazis F, Yannopoulos SN, Chrissanthopoulos A, et al., «ZnO Nanostructures grown by thermal evaporation and thermal decomposition methods» Conference Information: NATOAdvanced- Study-Institute on Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications, JUN 01-13, 2008 Sozopol, BULGARIA Source: Nanostructured materials for advanced technological applications. Book Series: NATO Science for Peace and Security Series B - Physics and Biophysics Pages: 211-214 Published: 2009
34. "Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid- solid reaction", J. Vac. Sci. Technol. B 15, 554 -557 (1997)
35. Morales A., Lieber C. "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires ", Science, 279, 208-211 (1998) Westwater J., Gosain D.P., Tomiya S., Usui S., Ruda H.
36. Wang Z.L., "Novel Zinc Oxide nanostructures discovery by electron microscopy", Journal of Physics: Conference Series 26, 1-6 (2006)
37. Nathan Johann Nicholas, George V. Franks and William A. Ducker, CrystEngComm, 2012, 14, 1232
38. Ang Wei, Liuhua Pan, Wei Huang Materials Science and Engineering B 176 (2011) 1409– 1421

39. P. Kounaves Samuel, "Voltammetric Techniques", Settle, Frank A. ed. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997
40. N. Κουλουμπή, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμεών, 2002, σελ. 349-356
41. A. Bismarck, M.E. Kumru, J. Springer, J. Simitzis, Applied Surface Science 143, 1999, 45–55
42. D. Grosser, Jr.; "Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of reaction mechanisms"; VCH, 1st edition, New York 1993, 1-80
43. M. Granados-Neri, L. Humberto Mendoza Huizar y C. Hilda Rios-Reyes, Quim. Nova, Vol. 34, No. 3, 2011, 439-443
44. Luis Humberto Mendoza-Huizar, Clara Hilda Rios-Reyes, and María Guadalupe Gómez-Villegas, J. Mex. Chem. Soc. 2009, 53(4), 243-247
45. R. Winand, "Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys", Chapter 10, Modern Electroplating, Fifth Edition Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic, 2010 John Wiley & Sons, Inc., p.285-307
46. A.P. Abbott, J.C. Barron and K.S. Ryder, Transactions of the Institute of Metal Finishing 87, 4, 2009, pp.201-207
47. Yangyang Zhang, Manoj K. Ram, Elias K. Stefanakos, and D. Yogi Goswami, Journal of Nanomaterials, Volume 2012, 22 pages
48. M. Ladanov, M. K. Ram, G. Matthews, and A. Kumar, "Structure and opto-electrochemical properties of ZnO nanowires grown on n-Si substrate," Langmuir, vol. 27, no.14, pp. 9012–9017, 2011
49. Π. Γεωργίου, «Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ιών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και Χαρακτηρισμός- Συσχέτιση με τη δομή τους», Διδακτορική Διατριβή, Ιανουάριος 2011
50. M. Supicova, R. Rozik, L. Trnkova, R. Orinakova, M. Galova, J. Solid State Electrochem. (2006) 10: 61–68

51. J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. Williams, "Thermosetting polymers", Marcel Dekker, 2002
52. K. Forsdyke, T. Starr, "Thermoset resins", Rarpa Technology, 2002
53. S. Goodman, "Handbook of thermoset plastics", Noyes Publications, 2<sup>nd</sup> edition, 1998
54. <http://asserttrue.blogspot.gr/2013/03/olive-oil-fullerene-and-lifespan.html>
55. S. Dominguez – Dominguez, J. Arias – Pardilla, A. Berenguer – Murcia, E. Morallon, D. Cazorla – Amoros, J. Appl. Electrochem. (2008), 38: 259
56. F. Montilla, E. Morallon, I. Duo, Ch. Comninellis, J.L. Vasquez, Electrochimica Acta 48 (2003) 3891.
57. J.O. Besenhard and H.P. Fritz, Angew. Chem. Inr. Ed. Engl. 22, 1983, 950-975
58. E. Theodoridou, J.O. Besenhard and H.P. Fritz, J. Electroanal. Chem. 122, 1981, 67-71
59. E. Frackowiak, W. Kaiser, H. Krohn and F. Beck, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 244, 1994, 221226
60. A. Swiatkowski, M. Pakula and S. Biniak, Electrochim. Acta 42, 9, 1997, 1441-1447
61. H.S. Qian, S.H. Yu, J.Y. Gong, L.B. Luo and L.L. Wen: Crystal Growth & Design, Vol. 5, No. 3, (2005), p. 935
62. Skoog, Holler, Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, 2002, σελ. 331-332, 350-352, 633-638
63. D.D.L. Chung, "Carbon Fiber Composites" Butterworth-Heinemann, Chapter Newton, 1994, pp. 81-83
64. Μ.Οξενκιούν – Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης εργαστηριακές ασκήσεις», δεύτερη έκδοση, Αθήνα 2003, σελ.21-26
65. Σ. Λιοδάκης, «Αναλυτική χημεία», Αθήνα 2001, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ.263-265
66. J. Zeng, H. Fan, Y. Wang, S. Zhang, J. Xue, C. Zhang, Journal of Alloys and Compounds 524 (2012) 59– 62
67. J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, and L.L. Yang, Cryst. Res. Technol. 44, No. 1, 87 – 91 (2009)

68. S. Wang, Z.-Hui Chen, W.-Jun Ma, Q.-Song Ma, *Ceramics International* 32 (2006) 291– 295
69. R. Farma, M. Deraman, Awitdrus, I.A. Talib, R. Omar, J.G. Manjunatha, M.M. Ishak, N.H. Basri and B.N.M. Dolah, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 257 – 273
70. R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, B.G. Marcussi, S.T. Tanimoto, L.O.S. Bulhões a,c, E.C. Pereira, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 212–216
71. H. Razmi, Es. Habibi and H. Heidari, *Electrochimica Acta* 53, 2008, 8178, T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochimica Acta* 39, 1994, 531-537,
72. Α. Πικάση, «Σύνθεση κοκκωδών ανθράκων βασιζόμενων σε γεωργικά παραπροϊόντα για ηλεκτροχημικές εφαρμογές» Διδακτορική Διατριβή, 2013