

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΤΟΜΕΑΣ 1: ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

***“ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΜΕΝΙΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΑΓΩΓΙΜΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ –
ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ ”***

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΟΥΠΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέων τον Επίκουρο Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο, για την πολύτιμη βοήθειά του καθ'όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας καθώς επίσης και τον Αντώνη Βλασόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του στο εργαστήριο όπως επίσης και για τις διορθώσεις του. Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου για την υπομονή που έκαναν κατά τη φοίτησή μου στο Ε.Μ.Π.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την κατασκευή ηλεκτροδίων με ανάπτυξη υμενίων νανοσωλήνων άνθρακα σε αγώγιμο υπόστρωμα καθώς επίσης και τη χρήση τους σε φωτοβολταϊκά κελιά φωτοευαίσθητης βαφής (DSSCs).

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με τη διαδικασία καταλυτικής πυρόλυσης οργανομεταλλικής ένωσης, συγκεκριμένα φερροκενίου σε τολουόλιο. Διεξήχθησαν μία σειρά πυρολύσεων, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του φερροκενίου και την θερμοκρασία πυρόλυσης, με σκοπό την βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής και την απομόνωση τελικού προϊόντος καλύτερης ποιότητας.

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για την κατασκευή ηλεκτροδίων, ως αντιηλεκτρόδια σε DSSCs και μελετήθηκε η απόδοση της λειτουργίας τους.

Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκαν οι τάσεις ανοιχτού κυκλώματος, ελήφθησαν τα αντίστοιχα διαγράμματα τάσης-έντασης (καμπύλες V-I), και παρατίθενται και τα αντίστοιχα διαγράμματα τάσης σε σχέση με την περιεκτικότητα σε CNTs.

Η μελέτη αυτή έδειξε ότι ορισμένα από τα DSSCs εμφάνισαν αποδόσεις αντίστοιχες ή και υψηλότερες από αυτές της πλατίνας.

ABSTRACT

A.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ	σελ.6
2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΝΑΝΟΥΪΚΩΝ	σελ.7
2.1	Νανοδομές μηδενικών διαστάσεων : Νανοςωματίδια	σελ.7
2.1.1	Σύνθεση	σελ.7
2.1.2	Μέθοδοι Ατμών (Vapor methods)	σελ.8
2.1.3	Παραγωγή νανοςωματιδίων με τις τεχνικές της ιοντοβολής (sputtering), θερμικής εξαέρωσης και λέιζερ (laser)	σελ.8
2.1.4	Μέθοδοι σύνθεσης από αέρια φάση (Gas phase synthesis methods)	σελ.10
2.1.5	Ιδιότητες νανοςωματιδίων	σελ.11
2.2	Μονοδιάστατες δομές : Νανοκαλώδια	σελ.13
2.2.1	Σύνθεση	σελ.13
2.2.2	Ηλεκτροχημική εναπόθεση (Electrochemical Deposition)	σελ.14
2.2.3	Εναπόθεση ατμών (Vapor Deposition)	σελ.14
2.3	Διδιάστατες νανοδομές : Λεπτά υμένια	σελ.16
2.3.1	Σύνθεση	σελ.16
2.3.2	Εναπόθεση λεπτών υμενίων	σελ.17
2.3.3	Χημική εναπόθεση ατμών(CVD)	σελ.18
2.3.4	Παραλλαγές της CVD	σελ.19
2.3.5	Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD)	σελ.21
2.3.6	Τεχνικές της μεθόδου PVD	σελ.22
2.4	Ειδικά νανοϋλικά	σελ.24
2.5	Νανοδομές κατασκευασμένες με φυσικές μεθόδους	σελ.24
2.6	Φυσικές ιδιότητες των Νανοϋλικών	σελ.25
2.7	Εφαρμογές Νανοϋλικών	σελ.26
3.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs)	σελ.27
3.1	Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα – CNTs	σελ.27
3.2	Δομή – Ιδιότητες νανοςωλήνων άνθρακα	σελ.28
3.3	Τεχνικές παρασκευής νανοςωλήνων άνθρακα	σελ.29
3.4	Εφαρμογές των νανοςωλήνων άνθρακα	σελ.36
3.5	Οι CNTs ως ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα	σελ.37
3.6	Μηχανικές ιδιότητες των CNTs	σελ.38
3.7	Ηλεκτρονικές ιδιότητες	σελ.39
3.8	Προφυλάξεις	σελ.39
4.	ΗΛΙΑΚΑ ΚΕΛΙΑ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΗΣ ΒΑΦΗΣ	σελ.39
5.	ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗΣ (Χρωστική)	σελ.40
5.1	Ιδιότητες ευαισθητοποιητή	σελ.41
5.2	Κατηγορίες ευαισθητοποιητών	σελ.42
6.	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	σελ.48
6.1	Ιδιότητες ηλεκτρολύτη	σελ.48
6.2	Υγροί ηλεκτρολύτες	σελ.49
6.3	Ιοντικοί υγροί ηλεκτρολύτες	σελ.50
6.4	Στερεοί ηλεκτρολύτες	σελ.51
7.	ΑΝΤΙΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ	σελ.52
7.1	Ιδιότητες αντιηλεκτροδίου	σελ.52
7.2	Αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)	σελ.52
7.3	Αντιηλεκτρόδιο άνθρακα	σελ.53

B.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.	ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ-ΠΑΡΑΓΩΓΗ CNTs.....	σελ.55
2.	ΠΥΡΟΛΥΣΕΙΣ.....	σελ.57
2.1	Πείραμα PCNT1.....	σελ.57
2.2	Πείραμα PCNT2.....	σελ.57
2.3	Πείραμα PCNT3.....	σελ.57
2.4	Πείραμα PCNT4.....	σελ.57
2.5	Πείραμα PCNT5.....	σελ.58
3.	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	σελ.58
3.1	Διαδικασία παρασκευής.....	σελ.58
3.2	Συστατικά/ Αντιδραστήρια.....	σελ.58
3.3	Δείγμα A31/ Δείγμα A32.....	σελ.58
4.	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ-ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΚΕΛΙΩΝ.....	σελ.59
4.1	Σειρά δειγμάτων CA09.....	σελ.59
4.2	Σειρά δειγμάτων CA10.....	σελ.60
4.3	Σειρά δειγμάτων CA11.....	σελ.60
4.4	Σειρά δειγμάτων CA12.....	σελ.61
4.5	Σειρά δειγμάτων CA13.....	σελ.62
4.6	Σειρά δειγμάτων CA14.....	σελ.63
4.7	Σειρά δειγμάτων CA15 και CA16.....	σελ.64
4.8	Σειρά δειγμάτων CA17.....	σελ.65
5.	ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ.....	σελ.66
Γ.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
1.	ΑΝΑΛΥΣΗ δειγμάτων με περίθλαση ακτινών X.....	σελ.68
1.1	PCNT1: προϊόν πρώτης πυρόλυσης σε σκόνη.....	σελ.68
1.2	PCNT2: προϊόν δεύτερης πυρόλυσης σε σκόνη.....	σελ.68
1.3	PCNT2: φλοιός από τη δεύτερη πυρόλυση.....	σελ.69
1.4	PCNT3: προϊόν τρίτης πυρόλυσης σε σκόνη.....	σελ.69
1.5	PCNT4: προϊόν τέταρτης πυρόλυσης σε σκόνη.....	σελ.70
2.	ΑΝΑΛΥΣΗ δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	σελ.71
2.1	Για το προϊόν πυρόλυσης CNT1.....	σελ.71
2.2	Για το προϊόν πυρόλυσης CNT2.....	σελ.72
2.3	Για το προϊόν πυρόλυσης CNT3.....	σελ.72
2.4	Για το προϊόν πυρόλυσης CNT4.....	σελ.73
3.	ΠΙΝΑΚΕΣ ΤΑΣΗΣ ΑΝΟΙΚΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ.....	σελ.74
4.	ΠΙΝΑΚΑΣ FF-Jsc-Eff-Pmax-Voc.....	σελ.77
5.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΑΣΗΣ-ΡΕΥΜΑΤΟΣ (καμπύλη V-I).....	σελ.78
6.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ CNTs.....	σελ.84
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	σελ.92
Δ.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών χρησιμοποιεί ημιαγώγιμα υλικά σε μορφή κυψέλης (cell) διαφόρων cm^2 σε μέγεθος. Από την όψη της φυσικής στερεάς κατάστασης, μια κυψέλη είναι ουσιαστικά μια εκτεταμένη σε μέγεθος δίοδος p - n, με την ένωση (junction) των δύο στρωμάτων να βρίσκεται κοντά στην πάνω επιφάνεια. Η κυψέλη μετατρέπει άμεσα το ηλιακό φως σε συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα. Πολυάριθμες κυψέλες συνδέονται μαζί σε ένα πλαίσιο (module) ώστε να παράγουν την απαιτούμενη ισχύ.



Κύρια πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών είναι:

- Μικρός χρόνος σχεδίασης, τοποθέτησης και εκκίνησης μιας εγκατάστασης.
- Εύκολα προσαρμοζόμενη ισχύς εξόδου στις μέγιστες απαιτήσεις του φορτίου.
- Σταθερή κατασκευή, χωρίς κινητά μέρη, επομένως χωρίς θόρυβο.
- Μεγάλη διάρκεια ζωής με μικρή συντήρηση.
- Μεγάλη δυνατότητα παραγωγής ισχύος ανά μονάδα βάρους.
- Δυνατότητα εύκολης μεταφοράς λόγω μικρού βάρους.

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας φωτοβολταϊκής κυψέλης βασίζονται κυρίως σε:

1. Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (Single - Crystalline Silicon).
2. Λεπτά στρώματα (μεμβράνες) ενώσεων, όπως το γαλλιούχο αρσένιο (Thin Films).
3. Άμορφο πυρίτιο (Amorphous Silicon).

Κάποιες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται λιγότερο σήμερα είναι αυτή του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Polycrystalline), καθώς και αυτή που χρησιμοποιεί οπτικά κρύσταλλα για να αυξήσει την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην κυψέλη δημιουργώντας τις κυψέλες εστίασης (Concentrated Cells).

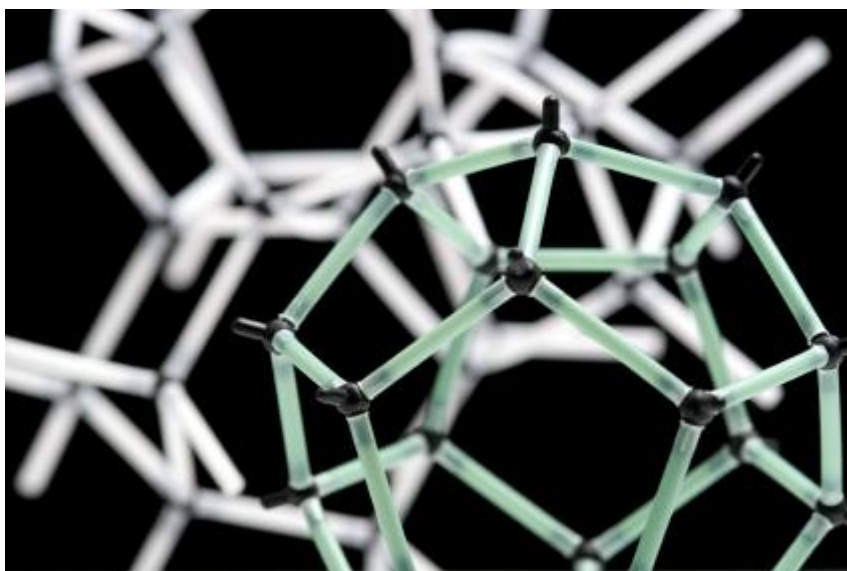
Η πιο διαδεδομένη τεχνολογία σήμερα είναι η αυτή του κρυσταλλικού πυριτίου. Η διαδικασία παραγωγής κελιών έχει υψηλό κόστος, αλλά οδηγεί στον μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης σε σχέση με αυτήν των υπολοίπων τεχνολογιών που αναφέρθηκαν.

Μια φωτοβολταϊκή εγκατάσταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τροφοδοτήσει με ρεύμα μια περιοχή που είναι αποκομμένη από το δίκτυο παροχής ρεύματος (Stand - Alone System), ή για να παρέχει ισχύ στο δίκτυο εφόσον έχουν ικανοποιηθεί οι ηλεκτρικές της ανάγκες (Grid - Connected System). Εφαρμόζεται, επίσης, η χρήση των φωτοβολταϊκών σε συνδυασμό με γεννήτρια, δημιουργώντας έτσι ένα υβριδικό σύστημα (Hybrid System) σε περιπτώσεις όπου απαιτείται αδιάλειπτη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, η απλούστερη περίπτωση χρήσης φωτοβολταϊκών είναι αυτή κατά την οποία τροφοδοτείται άμεσα κάποιο φορτίο συνεχούς ρεύματος.

2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ

2.1 Νανοδομές μηδενικών διαστάσεων: Νανοσωματίδια

Νανοσωματίδιο ονομάζεται κάθε σωματίδιο με μέσο μέγεθος περίπου 100 nm, με μέγιστο ανώτερο όριο τα 500 nm. Σε αυτό το μέγεθος οι φυσικές ιδιότητες αλλάζουν. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν νέες ή βελτιωμένες ιδιότητες που στηρίζονται σε συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως τη μορφολογία ή τη φάση ή ακόμα και το μέγεθός τους [1].



2.1.1 Σύνθεση

Έχει αποδειχθεί ότι οι διάφορες τεχνικές διεργασιών (processing) για την παραγωγή νανοδομημένων υλικών, όπως η τεχνική sol-gel ή η τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης (sintering), είναι αποτελεσματικότερες όταν το υλικό συντίθεται από λεπτόκοκκα σωματίδια και όχι από μεγαλύτερα σωματίδια με την ίδια πυκνότητα συσσωμάτωσης. Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι, για τη

σύνθεση και τον έλεγχο των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από το είδος του υλικού, όσο και από τη χρήση για την οποία προορίζεται. Τα νανοσωματίδια μπορούν να σχηματιστούν από ένα μεγάλο εύρος υλικών όπως κοινά μέταλλα, κεραμικά, μεταλλικά οξείδια, πυρίτιο ή ακόμη και πολυμερή. Η μορφολογία τους παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία και καθορίζεται από τη χρήση τους και από τις ιδιότητες που πρέπει να προσδοθούν σε αυτά [2]. Για όλα τα νανοκρυσταλλικά υλικά, που παρασκευάζονται από διάφορες μεθόδους σύνθεσης, ιδιαίτερο ρόλο έχει η μόλυνση της επιφάνειας και των ενδοεπιφανειών [3].

Η σύνθεση, όσον αφορά τις μεθόδους με τις οποίες αναπτύσσονται τα νανοσωματίδια, χωρίζονται ως εξής [2, 4-10] :

- Μέθοδος στερεάς κατάστασης ή μηχανικές διεργασίες (Solid states method ή mechanical processes)
- Μέθοδοι ατμού (Vapor methods)
- Χημική σύνθεση ή υγρές χημικές διεργασίες (Chemical synthesis ή wet chemical processes)
- Μέθοδοι σύνθεσης από αέρια φάση (Gas phase synthesis methods)

Κάθε κατηγορία περιλαμβάνει κάποιες συγκεκριμένες μεθόδους, οι οποίες ανάλογα με την επιλογή των υλικών και χρήση των νανοσωματιδίων, παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και κάποια μειονεκτήματα έναντι άλλων.

2.1.2 Μέθοδοι Ατμών (Vapor methods)

Η ανάπτυξη στερεών από ατμούς (συμπύκνωση) στηρίζεται στο μετασχηματισμό φάσης από μια μη-κρυσταλλική σε μια κρυσταλλική κατάσταση. Η συμπύκνωση αρχίζει με τη δημιουργία πυρήνων (clusters). Το είδος της πυρηνοποίησης εξαρτάται από το μέσο δημιουργίας των πυρήνων. Αν οι πυρήνες αναπτυχθούν μέσα σε αέριο, το οποίο συμπυκνώνεται για να σχηματίσει πρωτογενείς πυρήνες, αναφερόμαστε σε ομογενή πυρηνοποίηση, ενώ αν αναπτυχθούν σε ξένα σωματίδια που υπάρχουν στο αέριο (π.χ. ιόντα, σωματίδια σκόνης ή επιφάνειες), τότε μιλάμε για ετερογενή πυρηνοποίηση [11,12].

Η παραγωγή πυρήνων ή μεγαλύτερων νανοσωματιδίων από την αέρια φάση απαιτεί τη δημιουργία υπερκορεσμού με μια από τις δύο παρακάτω τεχνικές : α) με διαστολή των ατμών και β) άμεση θερμική εξαέρωση, ιοντοβολή (sputtering), ή αποκόλληση με λέιζερ.

Στην πρώτη περίπτωση, η οποία δεν χρησιμοποιείται εκτενώς, η διαστολή πραγματοποιείται από μια πηγή αερίου υψηλής πίεσης σε ένα χαμηλή πίεσης περιβάλλον. Τέτοιες τεχνικές, είναι η free jet expansion, η οποία βασίζεται στην ισεντροπική διαστολή ατμού, ο οποίος έχει προηγουμένως αναμιχθεί με ένα αδρανές αέριο (συνήθως He ή Ar), με ακροφύσιο σε μια περιοχή όπου η ροή γίνεται χωρίς παρεμπόδιση και παύει να είναι ισεντροπική. Κατά τη διάρκεια τη διαστολής οι αμοί ψύχονται, ξεπερνούν το όριο συνύπαρξης υγρού/στερεού και γίνονται υπέρκοροι. Η πυκνότητα των πυρήνων που δημιουργούνται εξαρτώνται από το βαθμό υπερκορεσμού. Πυρήνες μπορούν, επίσης, να κατασκευαστούν με κλιβάνους, με δέσμες λέιζερ εξαέρωσης και λέιζερ φωτόλυσης [11].

2.1.3 Παραγωγή νανοσωματιδίων με τις τεχνικές της ιοντοβολής (sputtering), θερμικής εξαέρωσης και λέιζερ (laser).

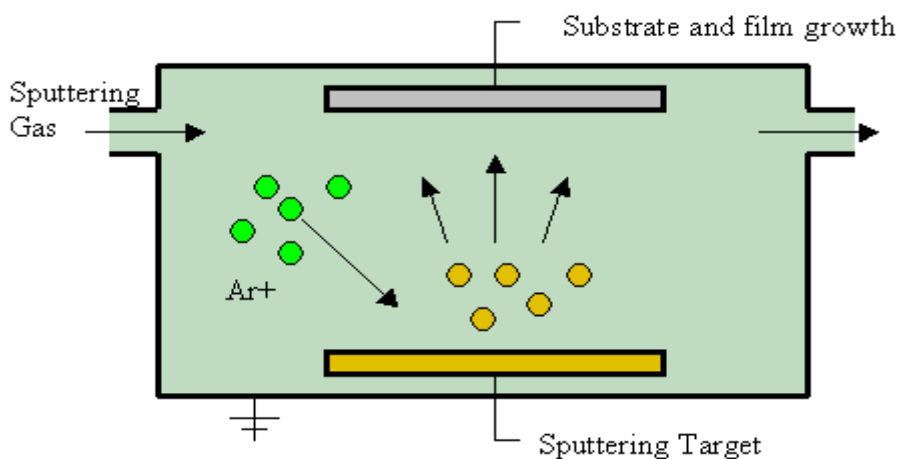
Παρόλο που η θεωρία για την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη των πυρήνων εφαρμόζεται και στις τεχνικές ιοντοβολής, θερμικής εξαέρωσης και λέιζερ, υπάρχουν δύο σημαντικές διαφορές ανάμεσα στους πυρήνες και στα νανοσωματίδια. Πρώτον τα νανοσωματίδια που παράγονται απ' ευθείας από υπέρκορους ατμούς είναι συνήθως μεγαλύτερα (1-100 nm) από τους πυρήνες που αναφέρθηκαν παραπάνω και δεύτερον τα νανοσωματίδια παράγονται, συνήθως, σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από τους πυρήνες [11].

Η παραγωγή νανοσωματιδίων απ' ευθείας από υπέρκορους ατμούς είναι μία από τις πρώτες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν και έχει το πλεονέκτημα να είναι αντιστρέψιμη, εύκολη στη χρήση, με υψηλής καθαρότητας σωματίδια και τελικό προϊόν λεπτά υμένια ή επικαλύψεις. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι, ενώ παράγει μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με άλλες μεθόδους (όπως η free jet expansion), το κόστος παραγωγής παραμένει υψηλό.

Μια τυπική διάταξη παραγωγής νανοσωματιδίων από υπέρκορους ατμούς στην απλούστερη μορφή της αποτελείται από μία πηγή ατμών, η οποία βρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού ή αδρανούς αερίου (Ar ή He). Ο υπερκορεσμός πραγματοποιείται επάνω από την πηγή ατμών και σχηματίζονται τα νανοσωματίδια. Επάνω από την πηγή είναι η επιφάνεια συλλογής των νανοσωματιδίων, η οποία συχνά ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Ανάμεσα στην ψυχρή επιφάνεια και στη θερμή περιοχή κοντά στην πηγή υπάρχει ροή θερμότητας, λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας, έτσι τα νανοσωματίδια μεταφέρονται στην ψυχρή επιφάνεια, από όπου και συλλέγονται.

Εκτός από τις τεχνικές της διαστολής, που συζητήθηκαν, ο υπερκορεσμός μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τη θερμική εξάχνωση (thermal evaporation), την ιοντοβολή (sputtering), την εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation), την αποκόλληση με λέιζερ (laser ablation) κ.ά. [12].

Η θερμική εξάχνωση έχει το μειονέκτημα ότι το εύρος των θερμοκρασιών που μπορεί να λειτουργήσει περιορίζεται από το υλικό που έχει επιλεγεί για το χωνευτήριο. Η τεχνική της ιοντοβολής έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να εφαρμοστεί για μια μεγάλη γκάμα υλικών, ενώ η θερμική εξάχνωση περιορίζεται στα μέταλλα. Στο θάλαμο αερίου, η διαδικασία γίνεται υπό κενό ή παρουσία αδρανούς αερίου. Ο λόγος χρήσης αδρανούς αερίου είναι ότι οι συνεχείς συγκρούσεις με τα άτομα του αδρανούς αερίου μειώνουν το ρυθμό διάχυσης των ατόμων μακριά από την περιοχή της πηγής. Αν ο ρυθμός διάχυσης δεν περιοριστεί ικανοποιητικά, δεν επιτυγχάνεται υπερκορεσμός και ξεχωριστά άτομα ή συμπλέγματα επικάθονται στην επιφάνεια συλλογής [12].



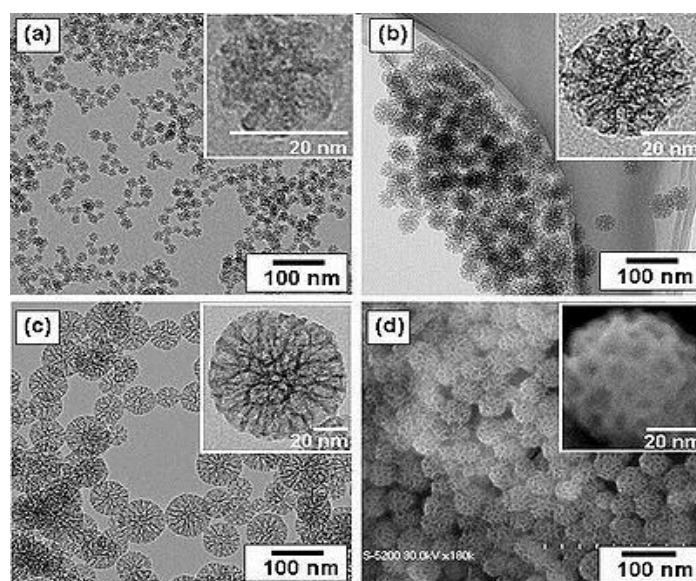
Σχήμα 1: Σχηματικό διάγραμμα συστήματος για εναπόθεση με ιοντοβολή (sputtering)

Οι τεχνικές εξάχνωσης με λέιζερ για την παραγωγή νανοσωματιδίων παρέχουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως, παραγωγή υψηλής πυκνότητας ατμών οποιουδήποτε μετάλλου μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (10^{-8} s) και δημιουργία υψηλής ταχύτητας, κατευθυντικής ροής μεταλλικού ατμού από τον στερεό στόχο. Μια νεότερη έκδοση αυτής της τεχνικής συνδυάζει τη διαδικασία της εξάχνωσης με λέιζερ με ελεγχόμενη συμπύκνωση σε ένα θάλαμο διάχυσης νέφους με σκοπό να ελέγχει την κατανομή του μεγέθους και την χημική σύσταση των σωματιδίων [11].

Εκτός από τη δημιουργία υπέρκορων ατμών, σημαντικό φαινόμενο είναι η συσσωμάτωση σωματιδίων (agglomeration). Αν η πυκνότητα των σωματιδίων είναι σχετικά μικρή και ο χρόνος, πριν συλληθθούν τα σωματίδια, είναι σχετικά μικρός, τότε το ποσοστό συσσωμάτωσής τους είναι μικρό. Με την πάροδο του χρόνου, αφού σχηματιστούν τα σωματίδια, συγκρούονται και είτε ενώνονται το ένα με το άλλο για να σχηματίσουν ένα μεγαλύτερο σωματίδιο, είτε θρομβώνονται (coagulate). Το ποια από τις δύο διαδικασίες θα προκύψει εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη διαθέσιμη ενέργεια.

2.1.4 Μέθοδοι σύνθεσης από αέρια φάση (Gas phase synthesis methods)

Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν την πυρόλυση φλόγας (flame pyrolysis), την electro-explosion, την αποκόλληση με λέιζερ (laser ablation), την εξάχνωση υψηλής θερμοότητας (high temperature evaporation) και τις τεχνικές πλάσματος (plasma synthesis techniques). Η παραγωγή φουλερενίων (fullerenes) και νανοσωλήνων άνθρακα είναι τα προϊόντα αυτών των μεθόδων. Η μέθοδος της πυρόλυσης με φλόγα θεωρείται μια πολύ γρήγορη μέθοδος, η οποία όμως υστερεί όσον αφορά την ποιότητα και τη μορφολογία της επιφάνειας. Η electro-explosion είναι μια μέθοδος αργή και με υψηλό κόστος και χρησιμοποιείται μόνο για ορισμένα υλικά. Η αποκόλληση με λέιζερ έχει πολύ υψηλό κόστος εξοπλισμού με πολύ μικρό φάσμα εναπόθεσης. Τέλος στις τεχνικές πλάσματος αποτρεπτικός παράγοντας είναι το πολύ υψηλό κόστος.

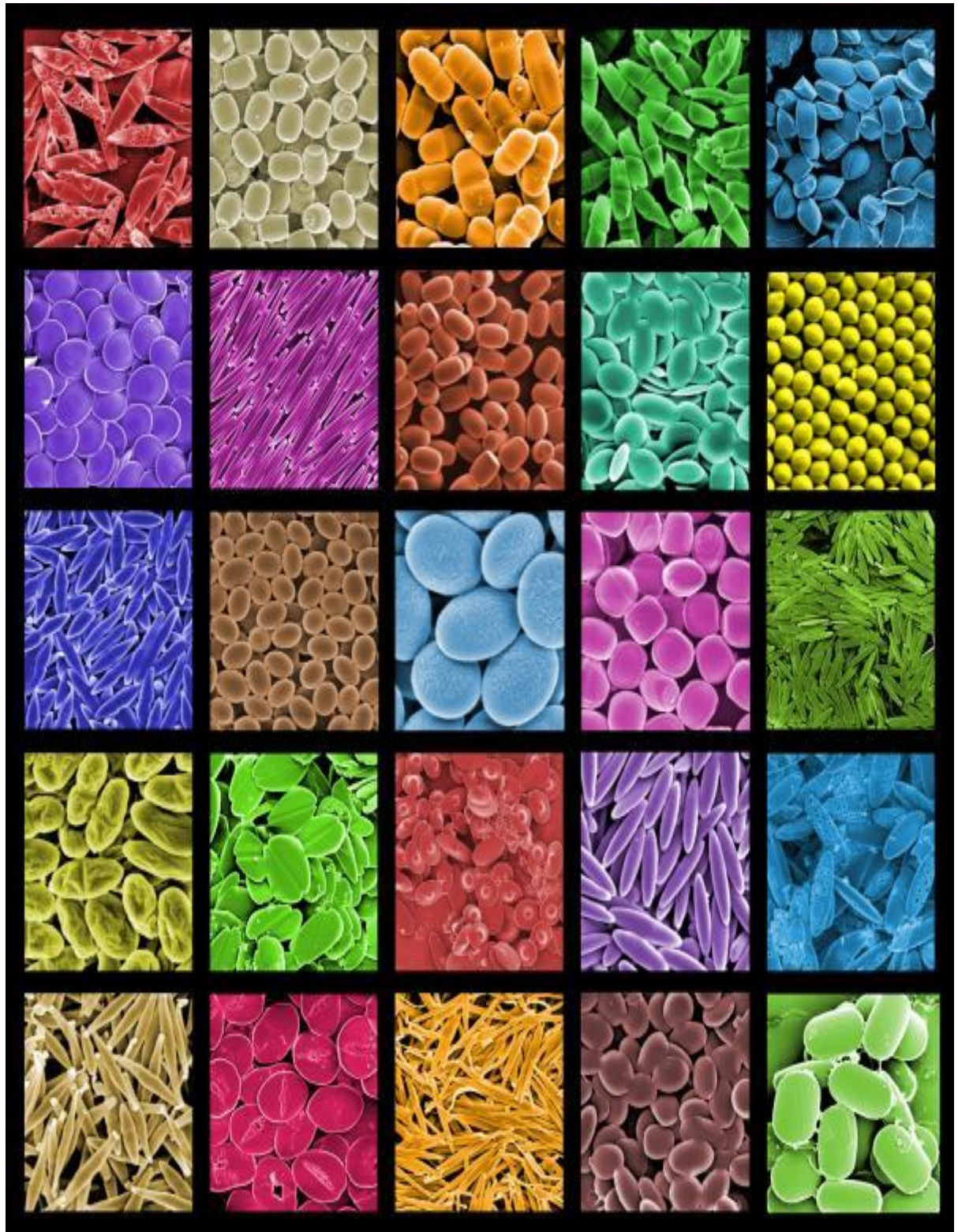


Εικόνα 1: TEM (a, b, και c) μεσοπορώδων νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου με μέση εξωτερική διάμετρο: (a) 20nm, (b) 45nm, και (c) 80nm. SEM (d) που αντιστοιχεί στην εικόνα (b). Τα ένθετα είναι υψηλότερη μεγέθυνση.

2.1.5 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν κάποιες ιδιαίτερα ελκυστικές ιδιότητες.

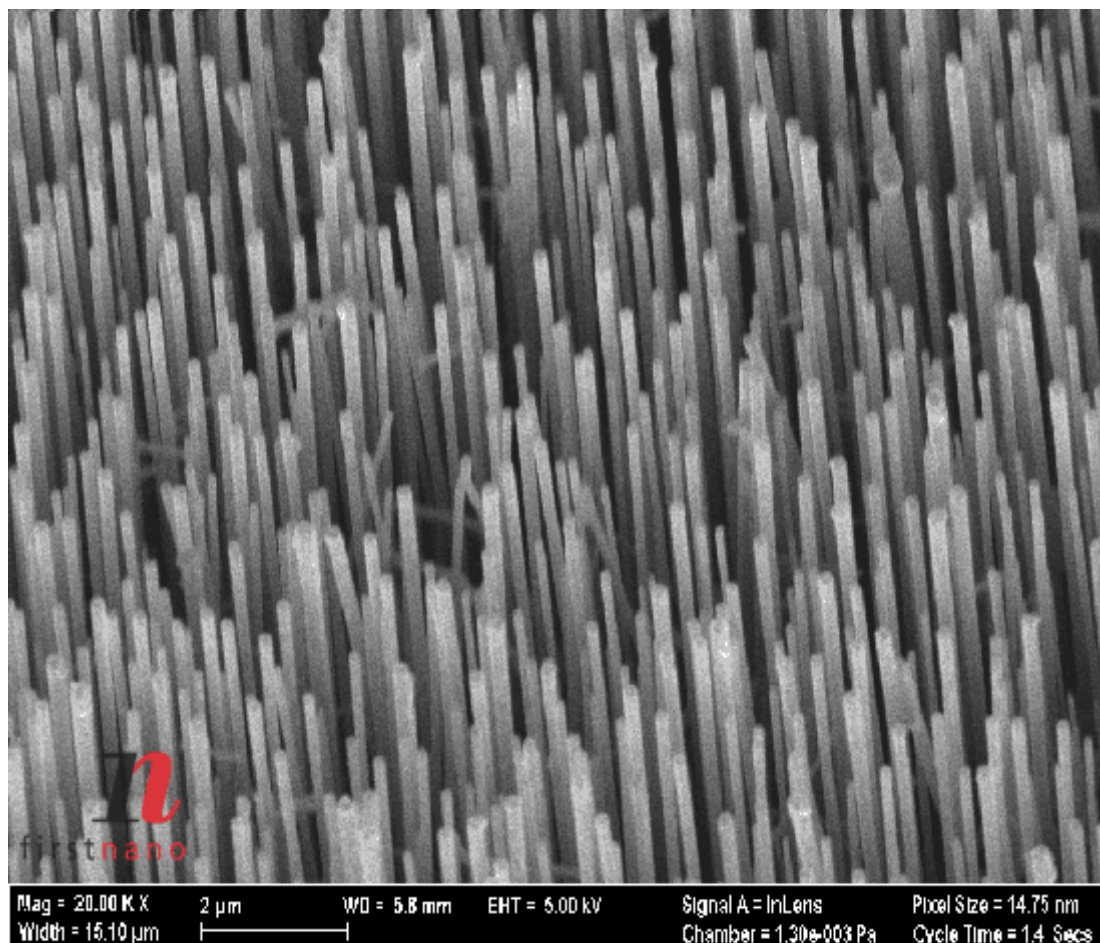
- Ειδική επιφάνεια: η επιφάνεια είναι υπεύθυνη για την καταλυτική αγωγιμότητα και άλλες ιδιότητες αν και η σταθεροποίηση της επιφάνειας, η τοπολογία των νανοσωματιδίων και η επιφάνεια με πρόσθετα υποστηρικτικά υλικά είναι καθοριστικοί παράγοντες.
- Μαγνητικές ιδιότητες: η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (στη νανοκλίμακα) έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων. Είναι πολύ καλά μαγνητικά υλικά, αλλά υπάρχουν ταυτόχρονα και πολύ σκληρά υλικά, τα οποία είναι κατασκευασμένα από δομικούς κύβους νανοδιαστάσεων. Μεγάλη σημασία αποκτούν οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων λόγω της μεγάλης ικανότητας αποθήκευσης που παρουσιάζουν τα τελευταία και οφείλεται ακριβώς σε αυτές.
- Οπτικές ιδιότητες: η απορρόφηση ή η εκπομπή των μηκών κύματος μπορεί να ελεγχθεί με βάση την επιλογή του μεγέθους, της αλληλεπίδρασης με τους υποκαταστάτες (ligands) και τις εξωτερικές διαταραχές. Σημαντικό ρόλο παίζει η διαφάνεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί αν το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι μικρότερο από το κρίσιμο μήκος κύματος του φωτός.
- Ηλεκτρικές ιδιότητες: Οι ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να ελεγχθούν μέσω των μεμονωμένων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Η χημική φύση και το μέγεθος καθορίζουν το ιοντικό δυναμικό και την έλξη ηλεκτρονίων.
- Θερμικές ιδιότητες: αν υπάρξει ομογενοποίηση, τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν να επιτύχουν σημαντική βελτίωση στις θερμικές ιδιότητες πολυμερικών συστημάτων, οδηγώντας σε μικρότερους χρόνους επεξεργασίας. Η θερμοκρασία συμπύκνωσης και τήξης μειώνονται με τη μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Επιπλέον τα μικρά σωματίδια ενσωματώνονται καλύτερα σε μήτρες και παρέχουν καλύτερη θερμική αγωγιμότητα.
- Χημικές ιδιότητες: η κατάλυση ενισχύεται από την υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου και την υψηλή ομοιογένεια των νανοσωματιδίων.
- Μηχανικές ιδιότητες: με βάση την ποικιλία συνθέσεων και της χημείας των νανοσωματιδίων μπορούν να επιτευχθούν μηχανικές ιδιότητες με ποικίλα επίπεδα ενίσχυσης.



Εικόνα 2 : Νανοδοματίδια διαφορετικών σχημάτων και μεγεθών

2.2 Μονοδιάστατες δομές : Νανοκαλώδια

Ένα νανοκαλώδιο (nanowire) είναι ένα κυλινδρικό στερεό καλώδιο με διάμετρο από 10 έως 100 nm και μήκος της τάξης μικρών. Μπορεί να κατασκευαστεί από ένα εύρος υλικών όπως πυρίτιο, νιτρίδια γαλλίου, γερμάνιο, μέταλλα, οξείδια. Η δομή μπορεί να είναι κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή σχεδόν άμορφη.



Εικόνα 3: Νανοκαλώδια πυριτίου

2.2.1 Σύνθεση

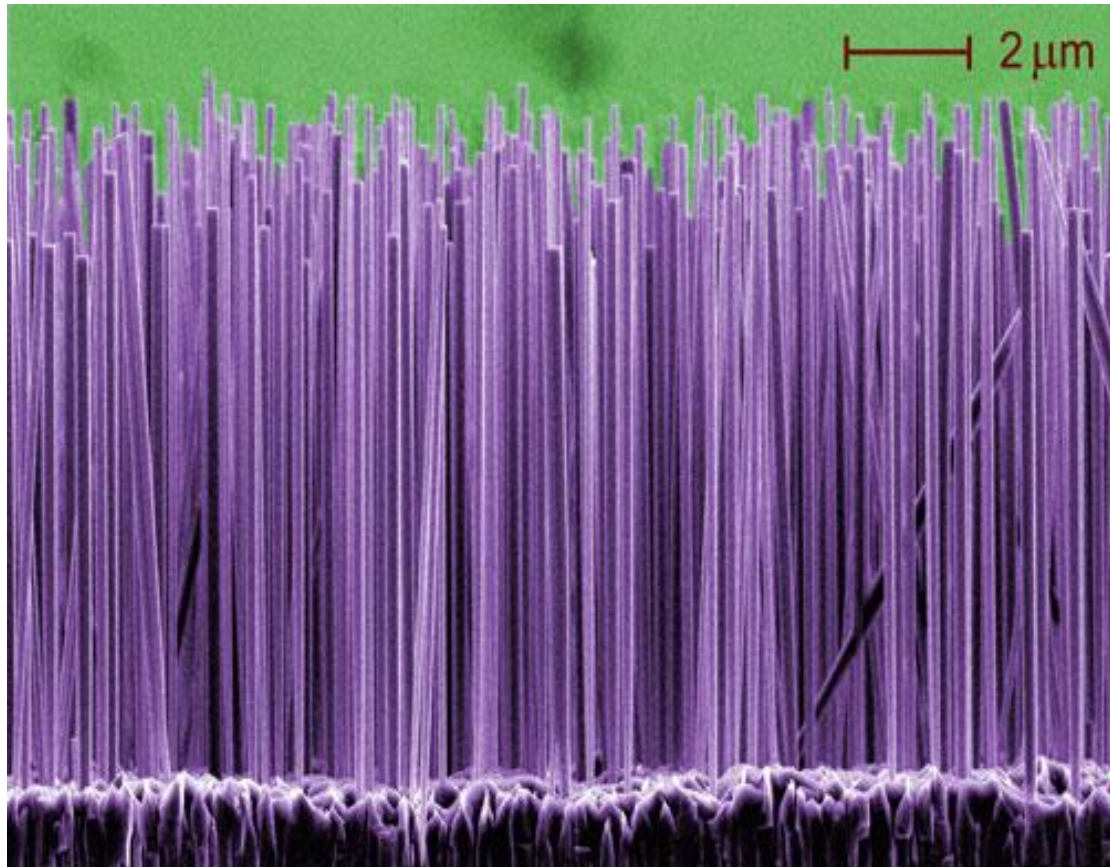
Τα νανοκαλώδια αναπτύσσονται σε τρισδιάστατο κρυσταλλικό προσανατολισμό γύρω από το καλώδιο. Η κατασκευή των νανοκαλωδίων βασίζεται σε πολύπλοκες τεχνικές που συμπεριλαμβάνουν τις διαδικασίες αυτοοργάνωσης, όπου άτομα διευθετούνται μόνο τους φυσικά πάνω σε βηματικές επιφάνειες, τη χημική εναπόθεση με ατμούς (CVD) πάνω σε καλούπι από υποστρώματα και τέλος τη γαλβανισμένη ή μοριακή επίταξη φωτός [electroplating or molecular beam epitaxy (MBE)].

2.2.2 Ηλεκτροχημική εναπόθεση (Electrochemical Deposition)

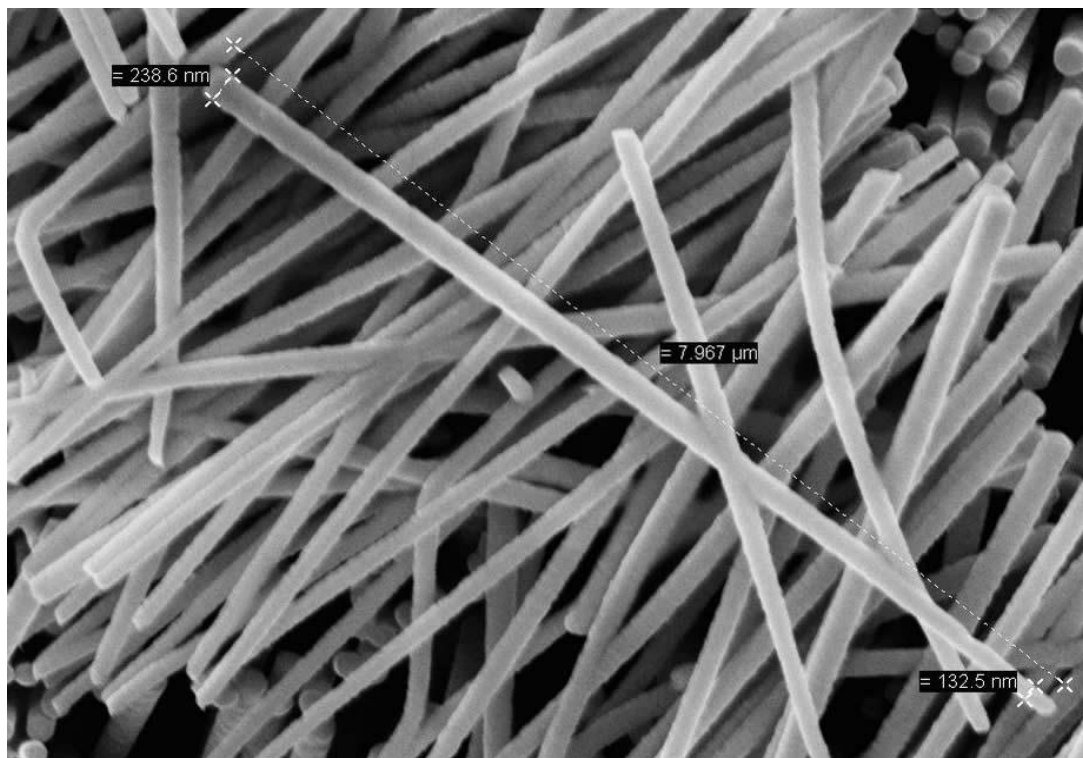
Η μέθοδος ηλεκτροχημικής εναπόθεσης παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον ως μια εναλλακτική μέθοδο σύνθεσης νανοκαλωδίων. Παραδοσιακά, η ηλεκτροχημεία χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων σε αγωγίμες επιφάνειες. Καθώς η ηλεκτροχημική ανάπτυξη είναι ελεγχόμενη στις επιφάνειες του υποστρώματος, η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί στη σύνθεση μηδενικών ή μονοδιάστατων νανοδομών, αν η εναπόθεση περιοριστεί μέσα στους πόρους μιας κατάλληλης μήτρας. Στις ηλεκτροχημικές μεθόδους, ένα ημιαγωγίμο μεταλλικό λεπτό υμένιο επικαλύπτει μια πλευρά της πορώδης μεμβράνης για να λειτουργήσει ως κάθοδος για την επιμετάλλωση. Το μήκος των εναποτιθέμενων νανοκαλωδίων μπορεί να ελεγχθεί μέσω της διάρκειας της επιμετάλλωσης. Αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση ποικίλων νανοκαλωδίων όπως π.χ. μέταλλα (Bi, Co, Fe, Cu, Ni, Ag, Au), αγωγιμα πολυμερή, υπεραγωγούς (Pb), ημιαγωγούς (CdS) και ακόμα υπερπλέγμα νανοκαλωδίων με συστατικά A/B (όπως Cu/Co). Στην ηλεκτροχημική μέθοδο, η επιλεγόμενη μήτρα πρέπει να είναι χημικά σταθερή στον ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Ρωγμές και ελαττώματα στη μήτρα είναι επιβλαβή για την ανάπτυξη των νανοκαλωδίων, καθώς η διαδικασία εναπόθεσης πρώτα λαμβάνει χώρα στις πιο προσιτές ρωγμές, αφήνοντας τους περισσότερους νάνο-πόρους άδειους. Ένα πλεονέκτημα της μεθόδου ηλεκτροχημικής εναπόθεσης είναι η δυνατότητα σύνθεσης πολυστρωματικών δομών μέσα στα νανοκαλώδια. Με την αλλαγή των καθοδικών δυναμικών στον ηλεκτρολύτη που περιέχει δύο διαφορετικά είδη ιόντων, τα διαφορετικά στρώματα μετάλλων μπορούν να εναποτεθούν ελεγχόμενα. Με αυτόν τον τρόπο έχουν συντεθεί πολυστρωματικά νανοκαλώδια Co/Cu. Αυτή η μέθοδος ηλεκτροεναπόθεσης παρέχει μια χαμηλού κόστους προσέγγιση στη σύνθεση πολυστρωματικών μονοδιάστατων δομών.

2.2.3 Εναπόθεση ατμών (Vapor Deposition)

Η μέθοδος απόθεσης ατμών των νανοκαλωδίων περιλαμβάνει τη φυσική εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition-PVD) [13], τη χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition-CVD) [14] και την οργανομεταλλική χημική εναπόθεση ατμών (metal organic chemical vapor deposition-MOCVD) [15]. Όπως και στην ηλεκτροχημική εναπόθεση, η εναπόθεση ατμών είναι συνήθως σε θέση να συνθέσει νανοκαλώδια μικρότερης διαμέτρου (≤ 20 nm) από τις μεθόδους εγχύσεως υπό πίεση, δεδομένου ότι δε στηρίζεται στην υψηλή πίεση και στην επιφανειακή τάση για να παρεμβάλει το υλικό στους πόρους. Στη μέθοδο φυσικής εναπόθεσης ατμών, το υλικό που προορίζεται για να πληρώσει τις οπές, θερμαίνεται αρχικά για να παραχθεί ατμός, ο οποίος εισάγεται έπειτα μέσα στους πόρους της μήτρας και ψύχεται για να σταθεροποιηθεί.



Εικόνα 4: Ένα "δάσος" από νανοκαλώδια.



Εικόνα 5: εικόνα νανοκαλωδίων από SEM

2.3 Διδιάστατες νανοδομές : Λεπτά υμένια

Η εξέλιξη της επιστημονικής έρευνας έδειξε ότι η σύνθεση και ο έλεγχος των υλικών σε διαστάσεις νανομέτρων αναδεικνύει νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά των συστημάτων. Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες οδήγησε προς την Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (Thin Film Technology).

Λεπτό υμένιο ονομάζεται η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια έχουν ιδιότητες που είναι εν γένει διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων είναι πολύ διαφορετικές από τις αντίστοιχες ιδιότητες των στερεών (bulk) υλικών. Από αυτήν την άποψη μπορούμε να πούμε ότι τα λεπτά υμένια δεν είναι ούτε διδιάστατες, ούτε τριδιάστατες δομές αλλά κάτι το ενδιάμεσο. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά Å έως μερικά μm (για υμένια με πάχος >1 μm έχει επικρατήσει ο όρος επικάλυψη). Τα λεπτά υμένια, με πάχη που κυμαίνονται από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες που είναι διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν τα πάχη τους είναι πολύ μικρά ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελευθέρων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεή φάση.

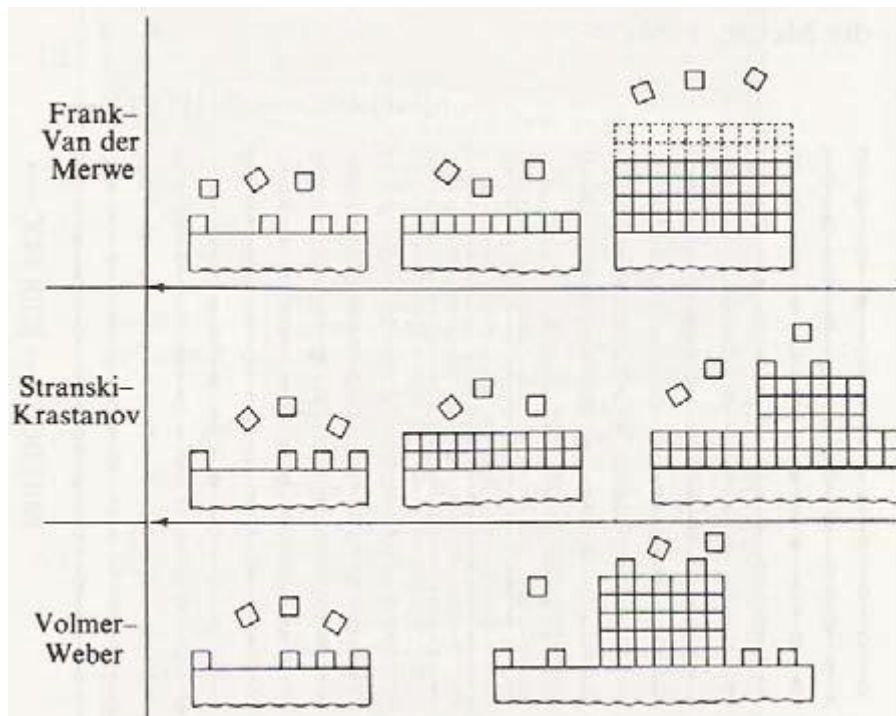
Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου bulk υλικού, ενώ η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostructured materials), το σχηματισμό πόρων, πλεγματικών ατελειών κ.λ.π.

2.3.1 Σύνθεση

Γενικά η νανοτεχνολογία παρέχει τα εργαλεία για τον έλεγχο τριών παραμέτρων που αφορούν την απόδοση των λεπτών υμενίων: την σύνθεση, το πάχος και την τοπογραφία (συμπεριλαμβανομένης της διαμόρφωσης στη νανοκλίμακα της επιφάνειας των λεπτών υμενίων).

Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικούς τρόπους-μηχανισμούς:

1. Ο μηχανισμός της ανάπτυξης νησίδων (Volmer-Weber)
2. Ο μηχανισμός της ανάπτυξης διαδοχικών ατομικών επιπέδων (layer-by-layer ή FrankVan der Merwe)
3. Ο μηχανισμός Stranski-Krastanov



Σχήμα 2: Η διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια ανάλογα με τον μηχανισμό ανάπτυξης. (Μόνον ο μηχανισμός Frank Van der Merwe οδηγεί σε σχηματισμό ατομικώς λείων επιφανειών).

2.3.2 Εναπόθεση λεπτών υμενίων

Στη σύγχρονη εποχή, υπάρχει πληθώρα διαδικασιών και τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες μπορούν να χαρακτηριστούν αμιγώς φυσικές ή χημικές διαδικασίες.

Στη βιομηχανική παραγωγή λεπτών υμενίων και στρωματικών υλικών, δύο είναι οι σημαντικότερες κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης που χρησιμοποιούνται [16]:

- Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition, P.V.D)
- Η Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, C.V.D)

Σε μικρότερη κλίμακα η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων δύναται να γίνει τόσο με ηλεκτρολυτικό τρόπο όσο και με συνδυασμό των πιο πάνω τεχνικών. Κοινό στοιχείο των προαναφερόμενων τεχνικών (P.V.D και C.V.D) είναι η εναπόθεση από την αέρια φάση ενώ συχνά υποστηρίζονται από διαδικασίες ιοντοβολής. Θεωρείται, ότι ο βομβαρδισμός με ιόντα συμβάλλει στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των εναποτιθέμενων υμενίων [16].

Η βασικότερη διαφορά τους έγκειται στην εκκίνηση της διαδικασίας εναπόθεσης των λεπτών υμενίων, που στην περίπτωση της P.V.D γίνεται με φυσική μεταφορά ατόμων, ιόντων ή μορίων, ενώ στην C.V.D μέσω μιας χημικής αντιδράσεως [17].

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται λεπτομερέστερα οι διαδικασίες της φυσικής και της χημικής εναπόθεσης λεπτών υμενίων με ατμούς.

2.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών(CVD)

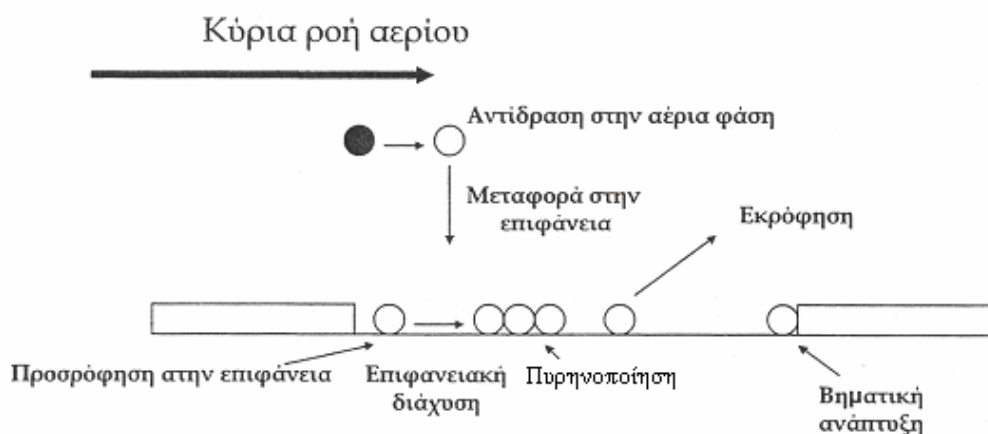
Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μια αμιγώς χημική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υποστρώματα.

Κατά την μέθοδο αυτή, λαμβάνει χώρα μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ υλικών που καλούνται πρόδρομα υλικά (precursors) και βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος στην περίπτωση του κλασσικού C.V.D. Υπάρχουν όμως και παραλλαγές της μεθόδου, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

Οι αντιδράσεις λοιπόν αυτές πραγματοποιούνται στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα κενού ή σε περιβάλλον αδρανούς αερίου, ο οποίος αποτελεί κεντρικό τμήμα της πειραματικής διάταξης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αντιδραστήρες κενού είναι συστήματα τα οποία διαιρούνται σε τέσσερα επιμέρους τμήματα [18, 19]:

- Το δοχείο του αντιδραστήρα, στο οποίο αναπτύσσεται το υλικό.
- Τη διάταξη ανάμειξης των πρόδρομων υλικών.
- Την πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας, που οδηγεί στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων.
- Το σύστημα απαγωγής των αερίων.

Τα παραπροϊόντα της μεθόδου θεωρούνται δηλητηριώδη, εύφλεκτα και διαβρωτικά με συνέπεια να απαιτείται η ανάπτυξη μιας ελεγχόμενης διαδικασίας απομάκρυνσης τους [17].



Σχήμα 3: Βασικές Διεργασίες κατά τη χημική εναπόθεση από ατμό [18]

Επίσης τα τοιχώματα των αντιδραστήρων είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε με την κατάλληλη ρύθμιση να θερμαίνονται ή να ψύχονται. Με την ψύξη των τοιχωμάτων μειώνεται η συσσωμάτωση και τα προβλήματα προσμίξεων που παρουσιάζονται από αποθέσεις στα τοιχώματα. Με τη θέρμανση εξάλλου, μειώνονται οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασιακές βαθμίδες (επιτυγχάνεται σταθερή τιμή της θερμοκρασίας σε όλο τον αντιδραστήρα) και κατά συνέπεια εμποδίζεται η δημιουργία περίπλοκων δευτερευουσών ανωστικών ροών που παρεμποδίζουν την εναπόθεση του υλικού [18].

Τέλος η δημιουργία κενού κρίνεται απαραίτητη για δυο λόγους:

- Μειώνεται η πίεση του αερίου τόσο όσο τα αεριοποιημένα άτομα να έχουν μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή εντός του δοχείου του αντιδραστήρα και να μη μπορούν να δημιουργήσουν μέσω συγκρούσεων με το περιβάλλον αέριο κάποιο ανεπιθύμητο ίζημα.
- Μειώνεται το επίπεδο «μόλυνσης» του υμενίου και ελέγχονται καλύτερα οι συνθήκες ανάπτυξής του. Ειδικότερα η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών (C.V.D) ξεκινά με τη μεταφορά των πρόδρομων υλικών εντός του αντιδραστήρα, τη διάχυση και την προσρόφηση μέρους αυτών από την επιφάνεια. Στη συνέχεια με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας ξεκινά η χημική αντίδραση μεταξύ τους, η οποία μπορεί να λάβει χώρα τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος όσο και στον αέριο χώρο πάνω από την επιφάνεια. Συγκροτείται επομένως κρυσταλλικό πλέγμα και αρχίζει η δημιουργία στερεών λεπτών υμενίων. Τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η εκρόφιση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, η αέρια μεταφορά και απομάκρυνση τους από τον χώρο της αντίδρασης.

2.3.4 Παραλλαγές της CVD

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της C.V.D που χρησιμοποιούνται ευρέως [20, 21].

- AP-C.V.D (Atmospheric Pressure CVD).

Η διαδικασία της εναπόθεσης γίνεται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης.

- AL-C.V.D (Atomic Layer CVD).

Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως Atomic Layer Epitaxy και ως Atomic Layer Deposition (ALD).

Χαρακτηριστικό της AL-C.V.D είναι η ύπαρξη δυο πρόδρομων υλικών (π.χ. Al (CH₃)₃ και H₂O) τα οποία συμπληρώνουν το ένα το άλλο και εισάγονται εναλλακτικά εντός του δοχείου του αντιδραστήρα. Κανονικά, ένα από τα δύο πρόδρομα υλικά θα προσροφηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς όμως να μπορεί να αντιδράσει όταν απουσιάζει το δεύτερο υλικό. Καταφέρνει όμως να καλύψει μέρος της επιφάνειας η ανάπτυξη δε του υμενίου αρχίζει μόνο μετά την εισαγωγή και του δεύτερου πρόδρομου υλικού. Για αυτό το λόγο, με τη συγκεκριμένη διαδικασία εναπόθεσης επιτυγχάνεται έλεγχος του πάχους του υμενίου μέσω του αριθμού των κύκλων (επαναλήψεων εισαγωγής) των πρόδρομων υλικών. Η AL-CVD επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο του πάχους και της ομοιομορφίας του υμενίου.

- AA-CVD (Aerosol Assisted CVD ή AA-CVD).

Σε αυτή τη διαδικασία τα πρόδρομα υλικά μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω υγρού /αερίου aerosol και διεγείρονται με τη βοήθεια υπερήχων. Η AA-CVD είναι κατάλληλη στην περίπτωση μη πτητικών πρόδρομων υλικών.

- LP-CVD (Low Pressure CVD).

Η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές πιέσεις (κάτω της ατμοσφαιρικής) με σκοπό την εξάλειψη των ανεπιθύμητων αντιδράσεων της αέριας φάσης και τη βελτίωση της ομοιομορφίας του υμενίου σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. “Ο ρυθμός εναπόθεσης καθορίζεται κυρίως από την ταχύτητα της αντίδρασης των πρόδρομων υλικών” [22]

- MO-CVD (Metal Organic CVD).

Βασίζεται σε οργανομεταλλικά υλικά όπως είναι το αιθοξείδιο του τανταλίου ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) για την παραγωγή Ta_2O_5 . Στην περίπτωση που γίνεται κάτω από υπερύψηλό κενό καλείται Metal Organic Molecular Beam Epitaxy (Οργανομεταλλική επιταξία μοριακής δέσμης MOMBE).

- PE-CVD (Plasma Enhanced CVD).

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τη δημιουργία πλάσματος ως το μέσο βελτίωσης του ρυθμού της χημικής αντίδρασης μεταξύ των πρόδρομων υλικών. Με την εφαρμογή εναλλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας δημιουργείται το πλάσμα, το οποίο ionίζει τα άτομα του αερίου και παράγει ιόντα και ηλεκτρόνια. Η PECVD χρησιμοποιείται στην παραγωγή ημιαγωγών λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών εναπόθεσης στις οποίες λειτουργεί.

- RT-CVD (Rapid Thermal CVD).

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας αυτής είναι η θέρμανση του υποστρώματος με τη χρήση θερμαντικών λαμπτήρων ή ακόμη και με αλλά μέσα. Πιστεύεται ότι η θέρμανση μόνο του υποστρώματος αντί του αερίου ή των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδρασης συντελεί στη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων αέριας φάσης, που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό σωματιδίων.

- RPE –CVD (Remote Plasma Enhanced CVD).

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει αρκετές ομοιότητες με την PE-CVD με τη μόνη διαφορά ότι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το υλικό δεν βρίσκεται στη περιοχή της εκκένωσης του πλάσματος. Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία της μεθόδου σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

- UHV-CVD (Ultra High Vacuum CVD).

Η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές πιέσεις της τάξης των 1 έως 10Pa (Pascals).

- L-CVD (Laser Induced CVD).

Η διάσπαση των μορίων στην επαγόμενη από laser χημική εναπόθεση ατμών, μπορεί να ενεργοποιηθεί:

› Θερμικά (πυρολυτικό LCVD) όπου είτε το πρόδρομο υλικό είτε το υπόστρωμα θερμαίνεται τοπικά απορροφώντας την ενέργεια της δέσμης του laser και κατά συνέπεια έχουμε τη διάσπαση ή τη θερμική ενεργοποίηση των αντιδράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Για τη διαδικασία αυτή γίνεται χρήση κυρίως laser εκπομπής στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος.

› Μη Θερμικά (φωτολυτικό LCVD). Η χημική αντίδραση προωθείται από την επενέργεια φωτονίων υψηλής ενέργειας που παράγονται συνήθως με laser υπεριώδους ακτινοβολίας. Η ενέργεια της δέσμης του laser απορροφάται από τα αντιδρώντα, τα οποία φωτοδιασπώνται ή/και αντιδρούν φωτοχημικά μεταξύ τους στο υπόστρωμα. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πρακτικά γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελούν οι χαμηλοί ρυθμοί εναπόθεσης και η περιορισμένη διάθεση των κατάλληλων πρόδρομων ουσιών [23, 24].

› Με συνδυασμό των δυο παραπάνω τρόπων (φωτοφυσικό LCVD).

Γενικότερα η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης με ατμούς (CVD) παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή ακόμη και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών και ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους των λεπτών υμενίων [24].

Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα όπως είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες πολλές φορές δε και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά υποστρώματα. Επιπλέον λόγω του περιορισμένου αριθμού πρόδρομων υλικών δεν είναι δυνατή η εναπόθεση οποιουδήποτε υλικού. Τέλος η χρήση διαβρωτικών και τοξικών αντιδραστηρίων αυξάνει την πιθανότητα να επηρεαστεί το υπόστρωμα, το οποίο πρέπει να είναι καθαρό και προστατευμένο από την ύπαρξη ανεπιθύμητων σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως καταστρεπτικοί παράγοντες στη χημική σύσταση του επιστρώματος.

Στις μέρες μας η πλειοψηφία των εταιρειών που ασχολούνται με την ανάπτυξη λεπτών υμενίων χρησιμοποιούν τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών με σκοπό την εναπόθεση λεπτών υμενίων πάνω σε επιφάνειες υλικών για την προστασία τους από φθορά και διάβρωση. Επιπλέον η CVD παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας λεπτών υμενίων με συγκεκριμένες ιδιότητες σε αντίθεση με άλλες μεθόδους. Η ικανότητα της CVD να ελέγχει τη μικροδομή και/ή τη χημική σύσταση του εναποτιθέμενου υλικού την καθιστά ιδιαίτερα σημαντική για ορισμένες εφαρμογές, όπως είναι η εναπόθεση επικαλύψεων και ο σχηματισμός σύνθετων υλικών, σφαιρικών εξαρτημάτων, συνθετικών διαμαντιών, καταλυτών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων υλικών και διάφορων διηλεκτρικών με υψηλό συντελεστή διηλεκτρικής σταθεράς k . Η πλειοψηφία των παραπάνω υλικών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών για την παραγωγή συστημάτων όπως για παράδειγμα φωτοβολταϊκών, οπτό-ηλεκτρονικών συσκευών κ.α [20, 25].

2.3.5 Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD)

Ο όρος φυσική εναπόθεση ατμών δόθηκε από τους συγγραφείς C.F. Powell, J.H. Oxley και J.M. Blocher Jr. στο βιβλίο τους «Vapor Deposition» του 1966 παρόλο που διαδικασίες PVD είχαν αναπτυχθεί νωρίτερα [26].

Κατά τη μέθοδο της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD) η διαδικασία της ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ιόντων, ατόμων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος. Με τον όρο «φυσική μεταφορά» εννοείται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμιά χημική αντίδραση, όπως συμβαίνει στη Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) [21].

Η φυσική εναπόθεση ατμών αφορά ξηρές μεθόδους εναπόθεσης σε περιβάλλον κενού όπου το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται εντός ενός περιβάλλοντος υψηλής ενέργειας και εντροπίας έτσι ώστε σωματίδια (ιόντα, άτομα, μόρια) να διαφεύγουν από την επιφάνεια του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια των σωματιδίων που φθάνουν στην επιφάνειά του, επιτρέποντας τον σχηματισμό ενός στερεού επιστρώματος. Η ύπαρξη περιβάλλοντος κενού μέσα στο οποίο γίνεται η διαδικασία της εναπόθεσης εξυπηρετεί την ανεμπόδιστη από συγκρούσεις μεταφορά των

σωματιδίων. Ουσιαστικά αυξάνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων. Καθώς τα περισσότερα σωματίδια έχουν την τάση να ακολουθούν μια ευθεία διαδρομή, τα εναποτιθέμενα με φυσικό τρόπο υμένα είναι τις περισσότερες φορές καλά διατεταγμένα [20].

Οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες αποτελούν παραλλαγές της φυσικής εναπόθεσης ατμών συνδυάζουν [25]:

- Μια μέθοδο εναπόθεσης του μετάλλου
- Ένα αντιδρών αέριο όπως είναι το οξυγόνο, το μεθάνιο, το άζωτο κ.α.
- Βομβαρδισμό με πλάσμα του υποστρώματος για τη δημιουργία πυκνού και σκληρού επιστρώματος.

2.3.6 Τεχνικές της μεθόδου PVD

Οι πιο χαρακτηριστικές τεχνικές της μεθόδου PVD είναι:

- Η Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation) σε περιβάλλον κενού. Στην τεχνική αυτή γίνεται χρήση μιας ηλεκτρικής αντίστασης, ενός ηλεκτρικού τόξου ή μιας δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) για τη θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού πάνω από το σημείο ζέσεως. Κατά συνέπεια οι ατμοί που προέρχονται από το θερμαινόμενο υλικό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του ψυχρού υποστρώματος υπό μορφή λεπτών υμενίων. Η συγκεκριμένη μέθοδος διακρίνεται για τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης (75μm/min) και τη σχετικά απλή και φθηνή διάταξη. Ανασταλτικός παράγοντας στην εφαρμογή της αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας, καθώς επίσης και η παρατηρούμενη μειωμένη πρόσφυση του υμενίου. Χρησιμοποιείται κυρίως για το σχηματισμό επικαλύψεων καθρεφτών, διακοσμητικών επιστρωμάτων, ηλεκτρικά αγώγιμων υμενίων και επικαλύψεων για προστασία από τη διάβρωση. Τέλος όταν χρησιμοποιείται για εναπόθεση μετάλλων καλείται Μεταλλοποίηση εν κενώ (vacuum metallization) [17, 18, 19, 20, 24, 27].

- Η Ιοντική Επιμετάλλωση (Ion Plating) είναι μια υβριδική μέθοδος η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φθάσει στο υπόστρωμα. Ο ιονισμός των σωματιδίων επιτυγχάνεται είτε με εκκένωση αίγλης αερίου είτε συνηθέστερα με δημιουργία πλάσματος. Στην περίπτωση της ιοντικής επιμετάλλωσης με τη βοήθεια πλάσματος, τα ιόντα επιταχύνονται λόγω του υψηλού αρνητικού δυναμικού (5KV) που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα. Τα επιταχυνόμενα ιόντα και τα υψηλής ενέργειας ουδέτερα άτομα λόγω των φαινομένων ανταλλαγής φορτίου μέσα στο πλάσμα εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με ένα εύρος ενεργειών [25]. Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές είναι η καλή σύμφυση τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων αυτών όπως του τιτανίου, αργιλίου, χαλκού, χρυσού και παλλαδίου. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή θαλάμων ακτινών X (X-Ray tubes), παρεμβυσμάτων από αργίλιο για θαλάμους κενού, διακοσμητικών ειδών, εξαρτημάτων για αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.α.

- Η ιοντοβολή (sputtering) αποτελεί την πιο εμπορική μη θερμική τεχνική παραγωγής ημιαγωγικών στρωμάτων. Η κύρια εφαρμογή της είναι η εναπόθεση υλικών τα οποία είναι δύσκολο να αναπτυχθούν με την CVD ή την MOCVD λόγω της έλλειψης κατάλληλων πρόδρομων υλικών. Στα παραπάνω υλικά περιλαμβάνονται οι μεταλλικές ωμικές συνδέσεις (όπως αλουμινίου, χαλκού, χρυσού και βολφραμίου), τα φράγματα διαχύσεως όπως είναι το TiN και οι ηλεκτρικοί μονωτές όπως είναι το SiO₂. Στον ερευνητικό τομέα ωστόσο η ιοντοβολή χρησιμοποιείται για την εναπόθεση παρόμοιων σύνθετων υλικών και νανοδομών, με αυτά που εναποτίθενται με την Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD).

- Και η Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD) κατά την οποία ένας στερεός στόχος, με τη βοήθεια ενός laser παλμικής λειτουργίας, αποδομείται με αποτέλεσμα την παραγωγή πλάσματος και την εναπόθεση σωματιδίων του πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η διάταξη της παλμικής εναπόθεσης με Laser (PLD) φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



2.4 Ειδικά νανοϋλικά

Εκτός από τα νανοϋλικά που περιγράφησαν με τις παραπάνω μεθόδους, υπάρχουν και κάποια σημαντικά νανοϋλικά που δε μπορούν να ενταχθούν στις παραπάνω κατηγορίες, εξαιτίας της μοναδικότητας των τεχνικών παρασκευής τους.

Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα ομοιόμορφα μεσοπορώδη υλικά (ordered mesoporous materials), τα οργανικά-ανόργανα υβρίδια (organic-inorganic hybrids), οι ενώσεις παρεμβολής (intercalation compounds) και οι δομές πυρήνα – φλοιού οξειδίου – μετάλλου.

Επιπρόσθετα, η ογκώδης ύλη με δομικές μονάδες νανοδιαστάσεων, όπως τα κεραμικά νανοκοκκομετρίας ή τα νανοςύνθετα. Τα περισσότερα από αυτά τα υλικά είναι μοναδικά, δεν συναντώνται στη φύση και είναι πραγματικά τεχνητά. Έχουν το καθένα μοναδικές φυσικές ιδιότητες και υπόσχονται δυναμικές και σημαντικές εφαρμογές. Γι' αυτό το λόγο, καθένα από αυτά τα υλικά αποτελεί από μόνο του ένα δραστικό πεδίο έρευνας, καθώς αναμένεται η ανακάλυψη όλο και περισσότερων ιδιοτήτων και εφαρμογών τους.

2.5 Νανοδομές κατασκευασμένες με φυσικές μεθόδους

Εκτός από τη σύνθεση και παρασκευή νανοδομών με χημικές μεθόδους, όπως αναλύθηκε παραπάνω, είναι δυνατό να παρασκευαστούν νανοδομές και με φυσικές μεθόδους. Σε σύγκριση με τις γενικές μεθόδους χημικής παρασκευής και επεξεργασίας, οι τεχνικές φυσικής παρασκευής για την παραγωγή νανοδομών προέρχονται κυρίως από τις τεχνικές που εφαρμόζονται για την κατασκευή μικροδομών στη βιομηχανία ημιαγωγών. Συγκεκριμένα, οι αρχές και οι βασικές προσεγγίσεις βασίζονται κυρίως στις μικροπαρασκευές.

Οι τεχνικές αυτές συνοψίζονται σε :

- Λιθογραφικές τεχνικές
- Νανοχειρισμό και Νανολιθογραφία
- Soft Λιθογραφία
- Αυτό-οργανωμένα νανοσωματίδια ή νανοςύρματα
- Άλλες συνδυασμένες τεχνικές (λιθογραφία – ηλεκτροαπόθεση – δημιουργία μήτρας- LIGA, Τεχνικές λέιζερ και νάνο-μηχανική κ.α.)

Πρέπει να αναφερθεί ότι δεν έχουν όλες οι παραπάνω μέθοδοι την ίδια ικανότητα για την παρασκευή νανοδομών και οι αρχές αρκετών από αυτές τις μεθόδους διαφέρουν σημαντικά. Κάθε μέθοδος έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και τους δικούς της περιορισμούς.

2.6 Φυσικές ιδιότητες των Νανοϋλικών

Η ύλη σε κανονικές διαστάσεις έχει σημαντικά διαφορετικές φυσικές ιδιότητες από ότι στις ατομικές διαστάσεις. Αυτές οι διαφορετικές ιδιότητες δεν είναι όλες γνωστές και αναμένεται να ανακαλυφθούν κι άλλες. Κάποιες από τις γνωστές φυσικές ιδιότητες των νανοϋλικών είναι διαφορετικής προέλευσης π.χ. εμφανίζονται εξαιτίας:

- i. του μεγάλου ποσοστού επιφανειακών ατόμων
- ii. της μεγάλης επιφανειακής ενέργειας
- iii. του χωρικού περιορισμού
- iv. του μειωμένου αριθμού ατελειών.

Αυτά φαίνονται καλύτερα στα παρακάτω παραδείγματα:

1. Τα νανοϋλικά έχουν σημαντικά χαμηλότερα σημεία τήξης ή θερμοκρασίες μετάβασης φάσης και σημαντικά χαμηλότερες σταθερές πλέγματος εξαιτίας του τεράστιου ποσοστού επιφανειακών ατόμων σε σχέση με το σύνολο των ατόμων.
2. Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοϋλικών μπορεί να φτάσουν σε θεωρητικά επίπεδα αντοχής, μία ή δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτήν του μονοκρυσταλλου της ογκώδους ύλης (bulk). Η αύξηση της μηχανικής αντοχής οφείλεται στο μειωμένο αριθμό ατελειών που εμφανίζουν τα νανοϋλικά.
3. Οι οπτικές ιδιότητες των νανοϋλικών μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές, π.χ. η κορυφή του διαγράμματος οπτικής απορρόφησης ενός νανοσωματιδίου ημιαγωγού μετακινείται σε μικρότερο μήκος κύματος εξαιτίας της αύξησης του ενεργειακού διάκενου (bandgap). Το χρώμα των μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να αλλάξει με το μέγεθός τους εξαιτίας του συντονισμού του επιφανειακού πλάσματος.
4. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται όσο μειώνονται οι διαστάσεις εξαιτίας της επιφανειακής σκέδασης. Όμως, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοϋλικών θα μπορούσε επίσης να αυξάνεται σημαντικά εξαιτίας της καλύτερης τάξης οργάνωσης της μικροδομής, όπως συμβαίνει στις πολυμερικές ίνες.
5. Όσον αφορά στις μαγνητικές ιδιότητες των νανοϋλικών, ο φερρομαγνητισμός (ιδιότητα της ογκώδους ύλης) εξαφανίζεται και μετατρέπεται σε υπερπαραμαγνητισμό στη νανοκλίμακα εξαιτίας της τεράστιας επιφανειακής ενέργειας.
6. Ο αυτοκαθαρισμός είναι αποκλειστική θερμοδυναμική ιδιότητα των νανοδομών και νανοϋλικών. Οποιαδήποτε θερμική κατεργασία αυξάνει τη διάχυση των 'ακαθαρσιών' και των εσωτερικών δομικών ατελειών, έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να απωθηθούν στην κοντινότερη επιφάνεια. Η αυξημένη τελειότητα θα είχε αξιοσημείωτες επιπτώσεις σε χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως π.χ. αύξηση της χημικής σταθερότητας.

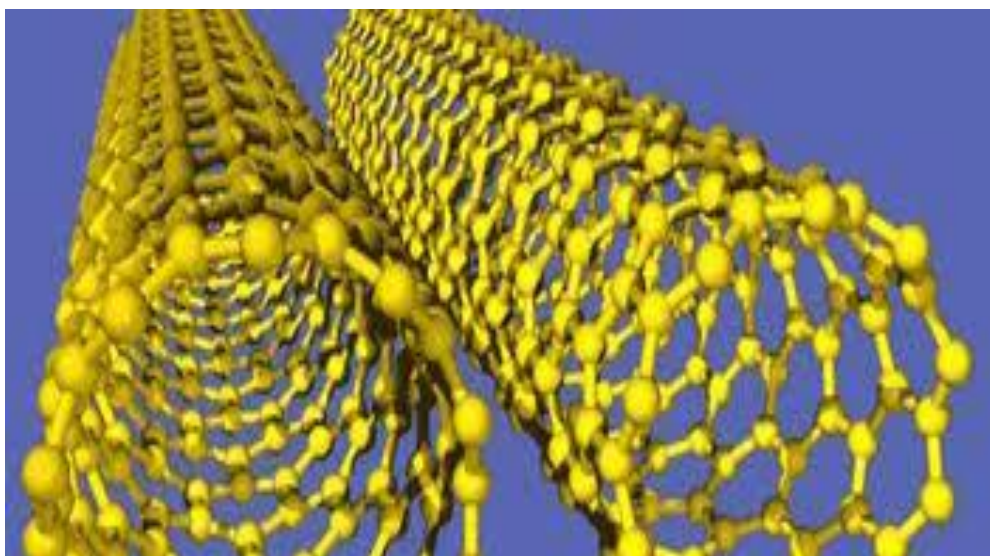
2.7 Εφαρμογές Νανοϋλικών

Οι δυνατότητες εφαρμογών των νανοϋλικών είναι απεριόριστες. Υπάρχουν νανοσυστήματα και νανοσυσκευές που έχουν κατασκευαστεί και μελετηθεί, αλλά η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας σε διαφορετικά πεδία, τα οποία έχουν διαφορετικές απαιτήσεις, δημιουργεί συνεχώς την ανάγκη να δημιουργούνται νέες μέθοδοι και προσεγγίσεις π.χ. στην Ιατρική γίνεται ήδη ανάλυση σε μοριακό επίπεδο αλλά ζητείται η χρήση μικρομηχανών, οι οποίες κυκλοφορώντας μέσα στο ανθρώπινο σώμα θα ανακαλύπτουν παθογένειες ή θα εξουδετερώνουν χημικές τοξίνες. Είναι γνωστό ότι οι εφαρμογές των νανοϋλικών βασίζονται στις ιδιαίτερες ιδιότητες που έχουν λόγω των μικρών διαστάσεών τους. Για παράδειγμα, νανοσωματίδια χρυσού χρωματίζουν το γυαλί και δρουν ως καταλύτες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Εξαιτίας της αυξημένης επιφάνειας, η τιτανία χρησιμοποιείται σαν φωτο- ηλεκτροχημικό κύτταρο και σαν αισθητήρας.

Οι εφαρμογές και χρήσεις των νανοϋλικών στηρίζονται πάντα σε ιδιότητες, οι οποίες εν κατακλείδι προέρχονται από τις μικρές διαστάσεις τους.

Τα κύρια πεδία εφαρμογών των νανοϋλικών μπορούν να συνοψισθούν σε:

1. μοριακή ηλεκτρονική και νανοηλεκτρονική
2. νανορομποτική
3. βιολογικές εφαρμογές των νανοσωματιδίων
4. κατάλυση με νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων
5. συσκευές quantum διακένου
6. νανομηχανική
7. εκπομποί νανοσωλήνων μετάλλων και ημιαγωγών (π.χ. άνθρακα)
8. φωτοηλεκτροχημικά κύτταρα
9. φωτονικοί κρύσταλλοι και οδηγοί κυμάτων πλάσματος (Plasmon wave guides)

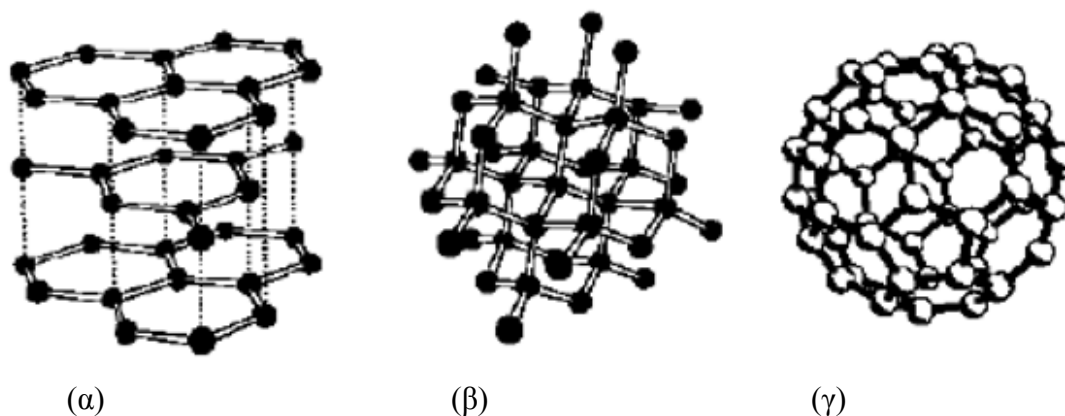


3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs)

3.1 Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα – CNTs

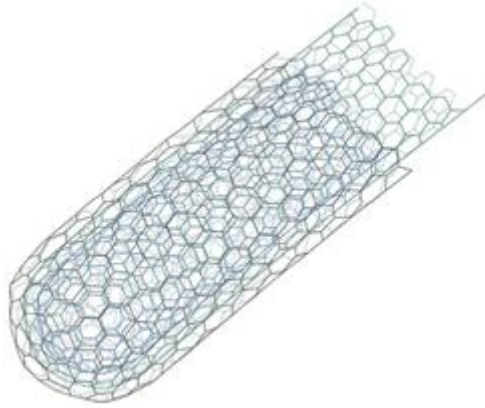
Ο άνθρακας συναντάται στην φύση σε δύο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές (allotropic crystalline form), σαν γραφίτης και σαν διαμάντι. Ο γραφίτης αποτελείται από επίπεδα με άτομα από άνθρακα σε sp^2 υβριδισμό σχηματίζοντας τη χαρακτηριστική δομή του σχήματος (4α). Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο είναι δυνατοί και άκαμπτοι, κάνοντας έτσι ένα υλικό που μπορεί να παραμείνει σε στερεά κατάσταση (απουσία οξυγόνου) μέχρι και τους 3300°C. Οι δεσμοί αντίθετα που ενώνουν άτομα άνθρακα μεταξύ δύο επιπέδων είναι ασθενείς τύπου van der Waals με χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση. Το διαμάντι αποτελείται από άτομα άνθρακα σε sp^3 υβριδισμό δημιουργώντας δεσμούς ισοδύναμα άκαμπτους και με μεγάλη αντοχή (Σχήμα 4β). Είναι ικανό να αντέξει μέχρι τους 1800°C πέραν των οποίων μετατρέπεται σε γραφίτη, λόγω της μεγάλης ενεργειακής σταθερότητας του sp^2 υβριδισμού πέρα από αυτή τη θερμοκρασία [28].

Ο γραφίτης και το διαμάντι όμως δεν είναι οι μόνες αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα. Το 1985, κατά την εκπομπή μιας δέσμης laser σε γραφίτη κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, δημιουργήθηκε μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα γνωστή ως φουλερένιο (fullerene). Τα μόρια των φουλερενίων απαρτίζονται από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα στην sp^2 κατάσταση σε πεντάγωνα και εξάγωνα με αποτέλεσμα να σχηματίζουν ένα σφαιρικό μόριο. Το πιο κοινό μόριο φουλερενίων είναι αυτό που απαρτίζεται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}) και φαίνεται στο σχήμα (4γ)



Σχήμα 4: (α) Γραφίτης, (β) Διαμάντι, (γ) Φουλερένιο

Το 1991 και κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ερευνών για τα φουλερένια ανακαλύφθηκε και μια άλλη νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes). Οι νανοσωλήνες είναι δομές σχετικές με τα φουλερένια και είναι φτιαγμένοι από γραφιτικά επίπεδα που έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους των οποίων τα άκρα στη συνέχεια κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια (σχήμα 5).

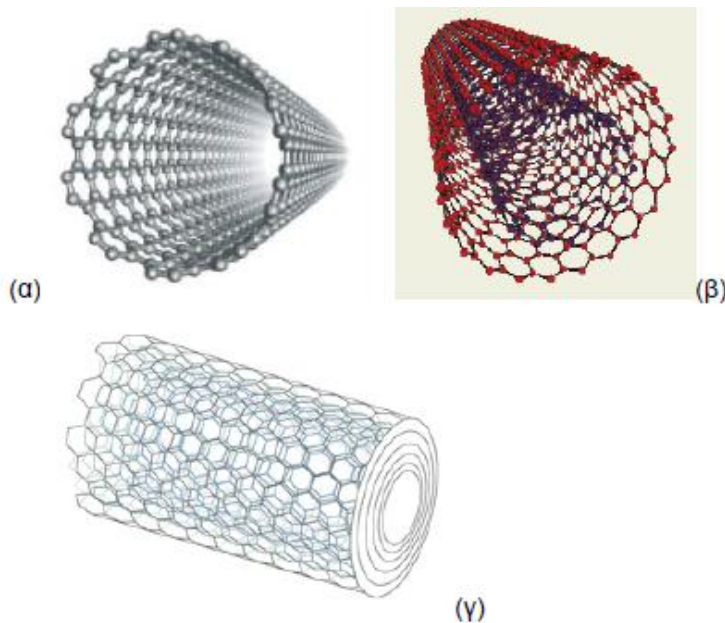


Σχήμα 5: Άκρο νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.

3.2 Δομή – Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

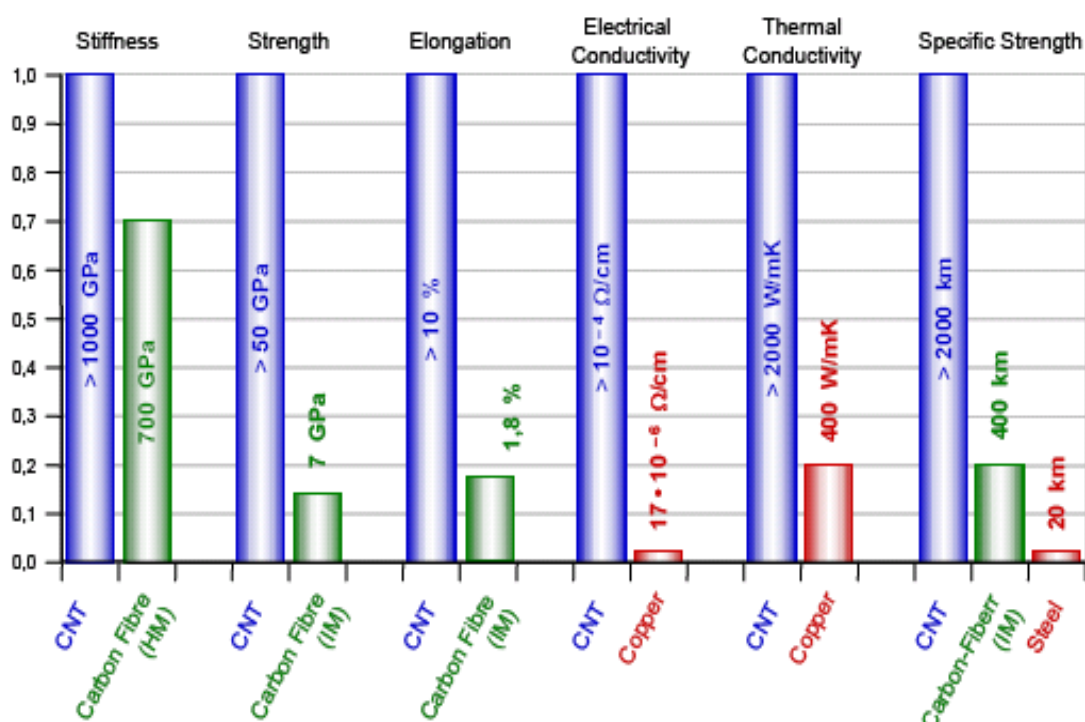
Οι νανοσωλήνες έχουν διάμετρο από ένα μέχρι μερικές δεκάδες νανόμετρα και μπορούν να φθάσουν σε μήκος μέχρι 1mm. Έχουν ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων, ενώ ο κύλινδρος τους μπορεί να έχει ένα (Single-Walled Carbon NanoTubes) ή περισσότερα του ενός τοιχώματα από γραφιτικά επίπεδα. Αυτό το φάσμα των ιδιοτήτων τους δίνει τη δυνατότητα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές τρέχουσες και μελλοντικές εφαρμογές.

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες νανοσωλήνων άνθρακα, εμπορικά διαθέσιμες,
 α) Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes),
 β) οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος, DWCNTs (Double-Walled Carbon Nanotubes)
 γ) οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων, MWCNTs (Multi-Walled Carbon Nanotubes)



Σχήμα 6: Νανοσωλήνες άνθρακα (α) μονού τοιχώματος, (β) διπλού τοιχώματος και (γ) πολλαπλών και ομόκεντρων τοιχωμάτων.

Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η ιδιαίτερη σωληνοειδής δομή τους καθώς και οι πολύ καλές ιδιότητες που εμφανίζουν συγκριτικά με τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα (Σχήμα 7).



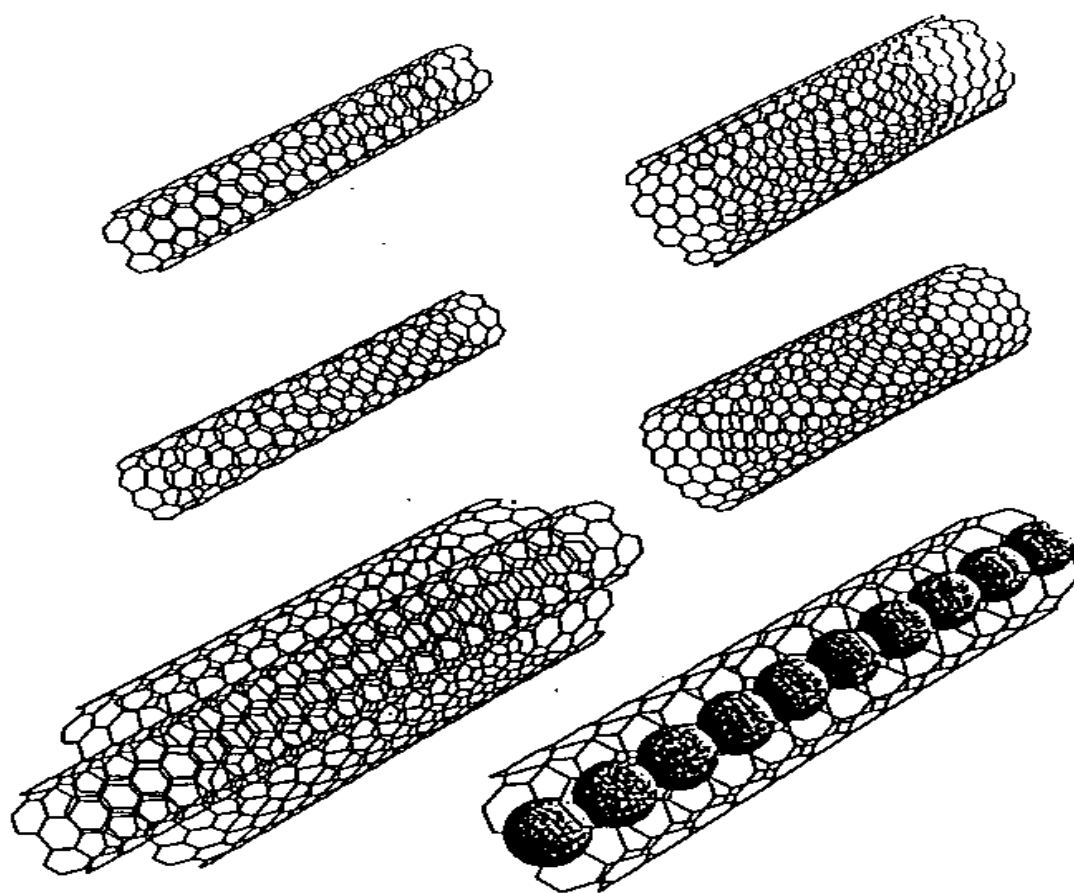
Σχήμα 7: Οι εξαιρετικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σε σύγκριση με αυτές των ινών άνθρακα, του χαλκού και του χάλυβα.

3.3 Τεχνικές παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα

Από τότε που ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα περίπου πριν δύο δεκαετίες, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές παραγωγή τους. Ο Iijima [29] πρώτος παρατήρησε νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων, και οι Iijima et al. [30] και οι Bethune et al. [31] ανεξάρτητα ανέφεραν την σύνθεση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος λίγα χρόνια αργότερα. Οι πρωταρχικές μέθοδοι σύνθεσης για νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων περιλαμβάνουν τη δημιουργία ηλεκτρικού τόξου (arc discharge)[30, 32], την εξάχνωση μέσω λέιζερ (laser ablation) [33], καταλυτική ανάπτυξη αέριας φάσης από μονοξείδιο άνθρακα HiPCO [34], και την χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD) από υδρογονάνθρακες [35,36]. Οι διαδικασίες αέριας φάσης τείνουν να παράγουν νανοσωλήνες με λιγότερες προσμείξεις και είναι ιδανικές για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Οι τεχνικές αέριας φάσης, όπως η CVD, για ανάπτυξη νανοσωλήνων προσφέρουν το μεγαλύτερο δυναμικό για την αύξηση παραγωγής των νανοσωλήνων για χρήση σε σύνθετα υλικά. Σε αυτή την ενότητα, ανασκοπούμε τις κύριες τεχνικές για την παραγωγή νανοσωλήνων και μερικά από τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα για την κάθε τεχνική.

Νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν μέσω των παρακάτω τεχνικών:

- Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (electric-arc discharge technique).
- Φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση laser (laser ablation, laser evaporation technique). Ένα κομμάτι άνθρακα εξατμίζεται με ακτινοβολία από laser σε υψηλή θερμοκρασία και αδρανή ατμόσφαιρα. Οι παραγόμενοι σωλήνες έχουν μικρή διασπορά ως προς τη διάμετρο.
- Καταλυτική χημική απόθεση ατμών (catalytical chemical vapor deposition, CCVD). Αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα) διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe, Co, Ni) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση.



Τα προϊόντα μπορεί να είναι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες ή μονοφλοϊικοί ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου. Γενικά, ενώ οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες μπορούν να συντεθούν και χωρίς τη χρήση καταλύτη, οι μονοφλοϊικοί απαιτούν την παρουσία του. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι παρασκευής, ωστόσο αναφέρθηκαν οι πιο σημαντικές.

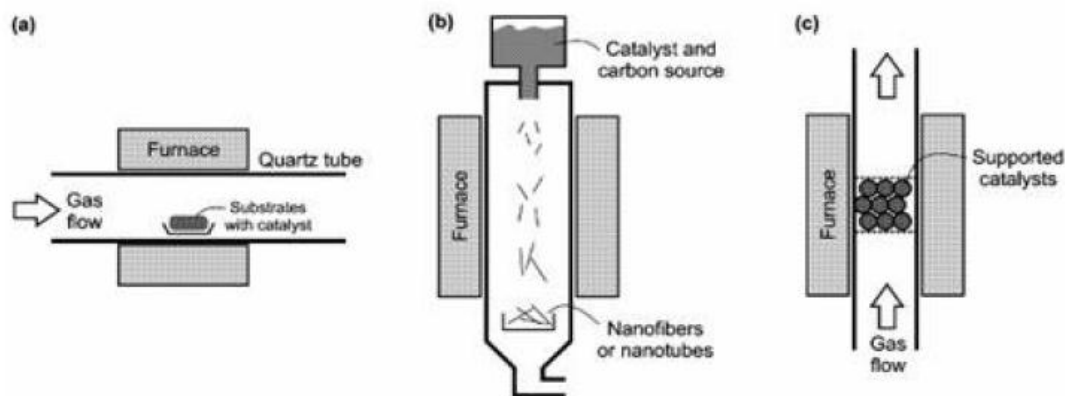
Στη συνέχεια θα εξεταστεί αναλυτικότερα η καταλυτική χημική απόθεση ατμών. Η σημαντικότητά της έγγυται στα πλεονεκτήματα χρήσης της έναντι των άλλων δηλαδή της εξάχνωσης ηλεκτροδίων άνθρακα μέσω εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου και της φωτοδιάσπασης με χρήση laser.

Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

- Οι θερμοκρασίες που τη χαρακτηρίζουν είναι αρκετά χαμηλότερες (τάξεως 700 – 1400 K) από αυτές των άλλων τεχνικών σύνθεσης (>3000 K).
- Χαρακτηρίζεται από καλύτερη ικανότητα ελέγχου της δομής του τελικού προϊόντος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επομένως για να δώσει δομές νανοσωλήνων άνθρακα κατάλληλες για διάφορες χρήσεις σε αντίθεση με τις άλλες όπου δίνουν υψηλά εναγκαλισμένες δομές (entangled forms) με αρκετές προσμίξεις. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι σημαντική έρευνα γίνεται πάνω στην επίτευξη μεγαλύτερου ελέγχου.

Η αντιδρούσα ουσία μετατρέπεται σε αέρια μορφή με πυρόλυση και είναι συνθέστερα ακετυλένιο ($\text{HC} \equiv \text{CH}$), αιθυλένιο ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$), μεθάνιο (CH_4) ή μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι της CVD μπορεί να είναι από λεπτά έως ώρες σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους που είναι μικροί ($\mu\text{s} - \text{ms}$). Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες (για παράδειγμα με χρήση μεταλλικών καταλυτών ενσωματωμένων στους μεσοπόρους διοξειδίου του πυριτίου) δίνει δέσμες νανοσωλήνων άνθρακα, ευθυγραμμισμένους μεταξύ τους (aligned carbon nanotube bundles). Νανοσωλήνες τέτοιας δομής μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν διατάξεις εκπομπής πεδίου σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Μέθοδοι για παραγωγή μεγάλων ωστόσο ποσοτήτων τέτοιας μορφής δεν έχουν επιτευχθεί ακόμα.

Στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 8) βλέπουμε CCVD διατάξεις. Στην πρώτη περίπτωση (a) τα καταλυτικά σωματίδια βρίσκονται επί υποστρώματος μέσα σε οριζόντιο φούρνο και οι νανοσωλήνες (ή οι νανοϊνες) σχηματίζονται κάθετα στο υπόστρωμα. Οι κατακόρυφοι φούρνοι των εικόνων (b) και (c) είναι πιο κατάλληλοι για μαζική παραγωγή ενώ βλέπουμε πως στο φούρνο (b) ο καταλύτης δεν είναι στηριζόμενος.



Σχήμα 8: (a) οριζόντιος και (b), (c) κατακόρυφοι φούρνοι CCVD. Στους (a) και (c) η καταλυτική φάση είναι στηριζόμενη ενώ στον (b) όχι.

Μέχρι σήμερα, δεν έχει κατανοηθεί πλήρως ο μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων αλλά και νανοϊνών με τη CVD μέθοδο.

Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι στηριζόμενος, έχουμε δύο μηχανισμούς ανάπτυξης νανοσωλήνων. Κατά τον πρώτο, το καταλυτικό σωματίδιο απομακρύνεται από το υπόστρωμα καθώς ο νανοσωλήνας σχηματίζεται σταδιακά μεταξύ αυτού και του υποστρώματος. Κατά το δεύτερο, το καταλυτικό σωματίδιο παραμένει επί του υποστρώματος και ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται με άνθρακες να

προστίθενται συνεχώς στη βάση του. Ο πρώτος μηχανισμός λέγεται κατακόρυφη ανάπτυξη (tip growth) και ο δεύτερος ανάπτυξη βάσης (root growth). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο μηχανισμός κατά τον οποίο άτομα άνθρακα προστίθενται συνεχώς στο νανοσωλήνα.

Ένας από τους πιο αποδεκτούς μηχανισμούς έχει προταθεί από τον Baker et al. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό το αέριο υδρογονάνθρακα διασπάται στην επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη. Παράγεται υδρογόνο και άνθρακας και ο δεύτερος διαχέεται μέσα στο καταλυτικό σωματίδιο μέχρι την πίσω όψη του. Καθώς η διάσπαση είναι εξώθερμη δημιουργείται μια βαθμίδα θερμοκρασίας κατά μήκος του σωματιδίου. Καθώς ο συντελεστής διάχυσης του άνθρακα στο μέταλλο είναι ανάλογος της θερμοκρασίας, θα παρατηρηθεί συσσώρευση του στην πιο ψυχρή πλευρά, στην πίσω δηλαδή όψη του σωματιδίου. Ο άνθρακας θα συνεχίζει να εναποτίθεται στην πίσω μεριά του σωματιδίου και να χτίζει τη δομή όσο η μπροστινή πλευρά του καταλυτικού σωματιδίου είναι ενεργή. Στην περίπτωση που ο άνθρακας καλύψει ολοκληρωτικά αυτή την πλευρά, ο καταλύτης δηλητηριάζεται και η ανάπτυξη της δομής του άνθρακα σταματά. Η παραπάνω διαδικασία δικαιολογεί το πώς το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα ή της ίνας. Για σωματίδια μέσης διαμέτρου μεταξύ 1 και 5 nm ευνοείται η δημιουργία μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων, ενώ για διαμέτρους σωματιδίων μεταξύ 5 και 25 nm ευνοούνται οι πολυφλοιϊκοί. Η ανάπτυξη κορυφής μπορεί να εξηγηθεί από αυτό το μοντέλο.

Το μοντέλο αυτό ωστόσο δεν είναι τέλειο. Καταρχάς, δεν είναι όλες οι αντιδράσεις διάσπασης εξώθερμες (όπως συμβαίνει με τη διάσπαση του μεθανίου), ωστόσο παρατηρείται δημιουργία καρβονικών δομών. Επιπλέον, η θερμοβαθμίδα την οποία δέχεται το μοντέλο δε μπορεί να δικαιολογηθεί καθώς τα μέταλλα παρουσιάζουν μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μια μικρή βάρμωση της θερμοκρασίας θα είχε ως αποτέλεσμα πολύ μεγάλη ροή θερμότητας μέσω του σωματιδίου, πράγμα το οποίο δεν ισχύει.

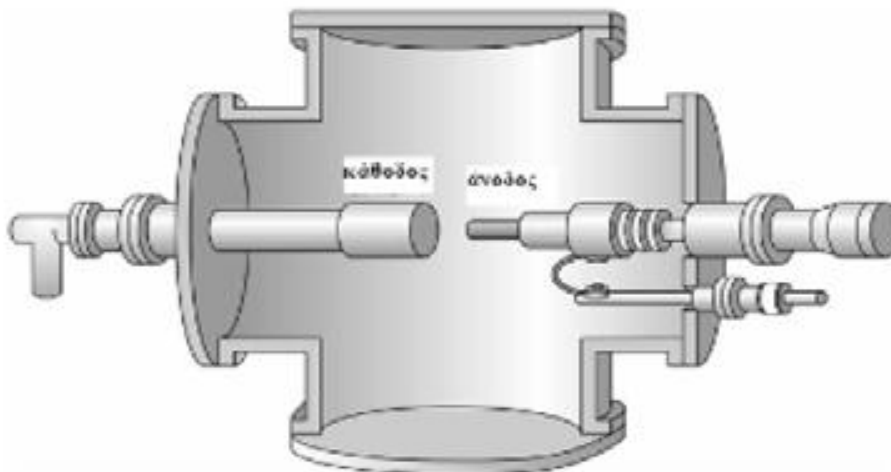
Ένα μοντέλο που προτάθηκε από τον Oberlin συνιστά ότι ο άνθρακας δε διαχέεται διαμέσου του μεταλλικού σωματιδίου αλλά στην επιφάνειά του. Μια κυλινδρική δομή αρχίζει να σχηματίζεται ξεκινώντας από την περιφέρεια του καταλυτικού σωματιδίου. Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να εφαρμοστεί εξίσου στην ανάπτυξη κορυφής όσο και στην ανάπτυξη βάσης.

Οι δύο παραπάνω μηχανισμοί εφαρμόζονται και σε καταλυτική φάση σε κολλοειδή μορφή. Άνθρακας καλύπτει το ένα ημισφαίριο του καταλύτη και ο νανοσωλήνας άνθρακα αναπτύσσεται καθώς άτομα άνθρακα αρχίζουν να προστίθενται στην περιφέρεια του καταλυτικού σωματιδίου. Καθώς εξελίσσεται αυτή η διαδικασία το σωματίδιο απομακρύνεται όλο και περισσότερο από την αρχικά σχηματισμένη ημισφαιρική επιφάνεια άνθρακα ενώ η ανάπτυξη του νανοσωλήνα τερματίζεται όταν το σωματίδιο καλυφθεί τελικά εντελώς από άνθρακες.

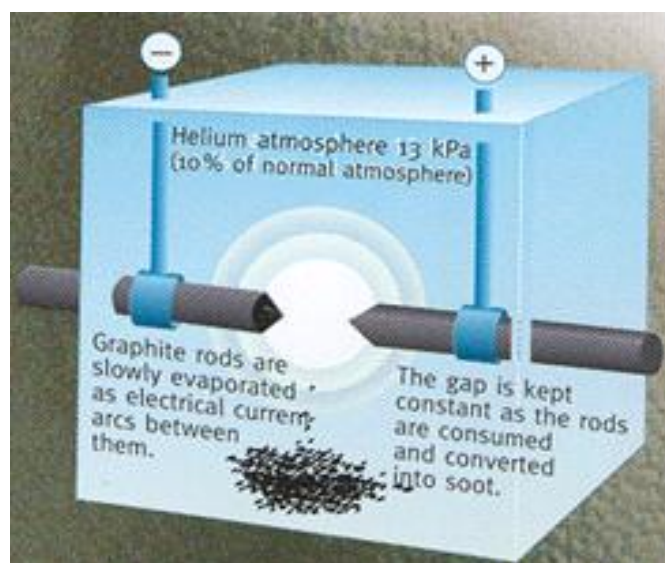
Μοντέλα που ο νανοσωλήνας σχηματίζεται γύρω από φουλερένια τα οποία φέρουν δεσμούς με καταλυτικά άτομα (Ni ή Co) έχουν επίσης προταθεί, καθώς φουλερένια βρίσκονται σε εικόνες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας εγκλωβισμένα σε νανοσωλήνες. Τέλος, είναι δυνατόν ο πραγματικός μηχανισμός να αποτελείται από περισσότερους του ενός από τους μηχανισμούς που περιγράφησαν παραπάνω.

- Τεχνική Ηλεκτρικής εκκένωσης (Arc-discharge)

Ο Iijima [29] πρώτος παρατήρησε τους νανοσωλήνες που παράγονται από την τεχνική electric-arc discharge. Όπως φαίνεται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα, η τεχνική arc discharge γενικά περιέχει την χρήση δύο υψηλής καθαρότητας γραφιτικών ηλεκτροδίων ως ανόδου και καθόδου.



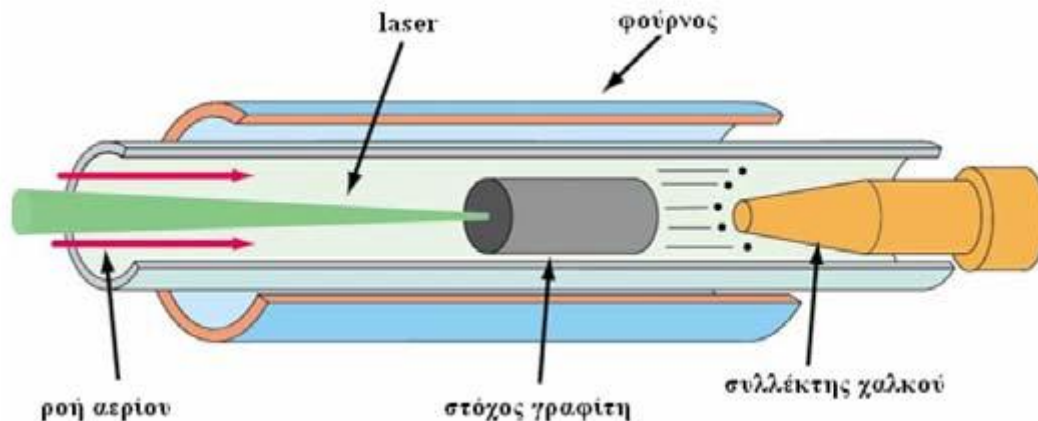
Οι πόλοι πλησιάζουν ο ένας τον άλλο υπό ατμόσφαιρα ηλίου και μια τάση εφαρμόζεται μέχρι να επιτευχθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό τόξο (arc). Η ακριβής διαδικασία ποικίλει ανάλογα το μέγεθος των γραφιτικών πόλων. Καθώς καταναλώνεται η άνοδος, ένα σταθερό κενό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου διατηρείται προσαρμόζοντας την θέση της ανόδου. Το υλικό έπειτα εναποτίθεται πάνω στην κάθοδο για να σχηματίσει μία ανάπτυξη (build-up) που αποτελείται από ένα εξωτερικό κέλυφος από τηγμένο υλικό και ένα μαλακότερο ινώδη πυρήνα που περιέχει νανοσωλήνες και άλλα σωματίδια άνθρακα. Για να επιτύχουνε νανοσωλήνες άνθρακα, τα ηλεκτρόδια ντοπάρονται με μια μικρή ποσότητα από σωματίδια μεταλλικού καταλύτη [30,31,37].



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου arc-discharge [37]

- Η Τεχνική Εξάχνωσης γραφίτη με χρήση δεσμών laser (Laser Ablation)

Η Laser Ablation αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση φουλερενίων. Έπειτα από χρόνια, η τεχνική έχει βελτιωθεί για να επιτρέψει την παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχώματος [33, 38]. Σε αυτήν την τεχνική, ένα laser χρησιμοποιείται για να εξαερώνει ένα γραφιτικό στόχο που συγκρατείται σε ένα φούρνο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας σε θερμοκρασίες κοντά στους 1200°C. Η διάταξη της laser ablation φαίνεται στο Σχήμα 10. Για να παραχθούν νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, ο γραφιτικός στόχος ντοπάρεται με καταλύτη κοβάλτιο και νικέλιο [33]. Το συμπυκνωμένο υλικό έπειτα συλλέγεται πάνω σε ένα υδρόψυκτο στόχο.



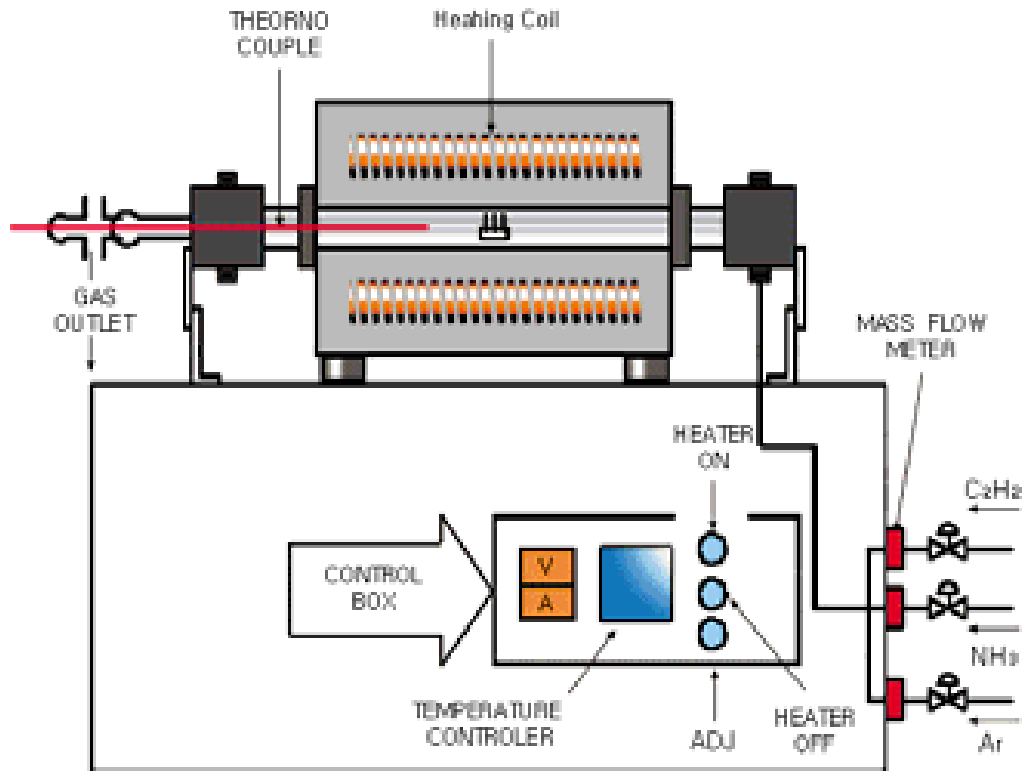
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας laser ablation.

Και οι δύο τεχνικές arc-discharge και laser ablation περιορίζονται από τον όγκο του δείγματος που μπορούν να παράγουν σε σχέση με το μέγεθος της πηγής άνθρακα (η άνοδος στη arc discharge και ο στόχος στην laser ablation). Επιπρόσθετα, απαιτούνται επιπλέον βήματα καθαρισμού για να διαχωρίσουμε τους νανοσωλήνες από ανεπιθύμητα παρα-προϊόντα. Αυτοί οι περιορισμοί έχουν υποκινήσει την ανάπτυξη των τεχνικών αέριας φάσης, όπως τη μέθοδο chemical vapor deposition (CVD), όπου οι νανοσωλήνες σχηματίζονται από την αποσύνθεση ενός αερίου που περιέχει άνθρακα. Οι τεχνικές αέριας φάσης είναι αποδεκτές για συνεχείς διαδικασίες αφού η πηγή άνθρακα αντικαθίσταται συνεχώς από ρέον αέριο. Επί πρόσθετα, η τελική καθαρότητα των νανοσωλήνων που παράγονται μπορεί να είναι αρκετά υψηλή, ελαχιστοποιώντας έτσι τα επιπλέοντα βήματα καθαρισμού.

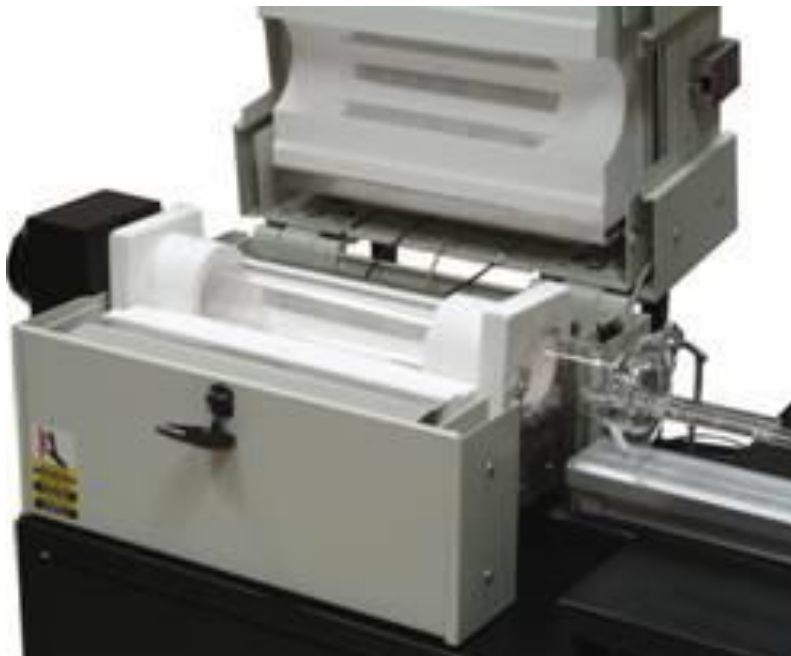
- Η Τεχνική Χημικής εναπόθεσης Ατμών (CVD-Chemical Vapour Deposition)

Οι τεχνικές αέριας φάσης χρησιμοποιούν αέρια υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή και των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων μέσω της CVD [39,40]. Ο Nikolaev και οι συνεργάτες του [34] συμπέραναν ότι οι υδρογονάνθρακες πυρολύονται γρήγορα πάνω σε επιφάνειες γύρω στους 600-700°C. Σαν συνέπεια αυτού, οι νανοσωλήνες που αναπτύσσονται από υδρογονάνθρακες μπορούν να έχουν ουσιαστικά αποθέματα άμορφου άνθρακα πάνω στην επιφάνεια των σωλήνων και θα απαιτούν περισσότερα βήματα καθαρισμού. Παρόλο που η ασυνεργία των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες επιδρά στην καθαρότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων, η χαμηλότερη θερμοκρασία

επεξεργασίας ενεργοποιεί την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε μια ποικιλία υποστρωμάτων, περιλαμβανομένου και του γυαλιού.



(α)



(β)

Σχήμα 11: (α) Σχέδιο και (β) φωτογραφία διάταξης CVD για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα.

- Η Τεχνική μετατροπής CO με υψηλή πίεση (HiPCO)

Οι Nikolaev et al. [34] περιγράφουν την ανάπτυξη αέριας φάσης των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος με το μονοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα. Αυτοί ανέφεραν την παρασκευή νανοσωλήνων μονού τοιχώματος σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (1200°C και 10 atm). Οι νανοσωλήνες HiPCO (high-pressure conversion of carbon monoxide) είναι ιδιαίτερα προσεγμένοι και έχουν εμπορευματοποιηθεί από την Carbon Nanotechnologies Inc (Houston, TX) η οποία ασχολείται με την παραγωγή μεγάλης κλίμακας νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος υψηλής καθαρότητας.

3.4 Εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα από τα πλέον διαδεδομένα σύγχρονα και προηγμένα μοριακά υλικά τα οποία έχουν τεράστιο εύρος εφαρμογών λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Οι εφαρμογές τους αγγίζουν όλους τους τομείς της επιστήμης των υλικών.

Ορισμένες από αυτές τις εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι ακόλουθες:

Μικροηλεκτρονική/ημιαγωγοί, ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων, τεχνητοί μύες, υπερ-πυκνωτές, μπαταρίες, νανο-ηλεκτρονική, νανο-λαβίδες, αποθήκευση δεδομένων, νανο-τροχοί, ενεργοποιητής νανοσωλήνας, αποθήκευση υδρογόνου, αποθήκευση ηλιακής ενέργειας, μοριακά κβαντικά καλώδια, φίλτρα διάλυσης, ηλεκτρομαγνητική θωράκιση, υλικά προστασίας από σύγκρουση, αεροναυτική ηλεκτρονική, θερμική προστασία, ενιαίες κρυσταλλολυχνίες ηλεκτρονίων, ενισχυμένα σύνθετα με νανοσωλήνες, ενίσχυση τεθωρακισμένων, ενίσχυση πολυμερών κ.α.

Οι προοπτικές εφαρμογών αυτού του επιπέδου είναι πολύ σημαντικές. Αυτή τη στιγμή κυριότερα εμπόδια στην προώθησή τους είναι η περιορισμένη στη μονάδα του χρόνου δυνατότητα παραγωγής των νανοσωλήνων, καθώς και η δυσκολία συνένωσής τους σε μακροδομές (νήματα) που θα διατηρούν τις ιδιότητές τους. Τελευταίες έρευνες και πειράματα δείχνουν πως αυτά τα εμπόδια είναι εφικτό να ξεπεραστούν.

3.5 Οι CNTs ως ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα

Από την ανακάλυψη τους το 1991, οι CNTs έχουν δημιουργήσει μεγάλη δραστηριότητα στους περισσότερους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων τους. Κανένα προηγούμενο υλικό δεν έχει εμφανίσει τον συνδυασμό μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζει τους CNTs. Αυτές οι ιδιότητες κάνουν τους CNTs ιδανικό υλικό όχι μόνο για ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών [41] αλλά και για πεδίο έρευνας για βασική έρευνα [42].

Ειδικά, αυτός ο συνδυασμός των ιδιοτήτων τα κάνει ιδανικούς υποψήφιους ως προηγμένο ενισχυτικό μέσο για νανοσύνθετα. Οι ερευνητές έχουν οραματιστεί να εκμεταλλευτούν την αγωγιμότητά τους και τον υψηλό λόγο διαστάσεων (aspect ratio) για να δημιουργήσουν αγωγίμα πλαστικά με εξαιρετικά χαμηλά όρια κατωφλίου (percolation thresholds). Σε άλλο τομέα, θεωρείται ότι η μεγάλη θερμική αγωγιμότητα τους μπορεί να προωθήσει την παρασκευή θερμικά αγωγίμων συνθέτων [43]. Όμως, πιθανά η πιο υποσχόμενη περιοχή της έρευνας των νανοσυνθέτων περιλαμβάνει την ενίσχυση πλαστικών με την χρήση των CNTs ως ενισχυτικό μέσο.

Τα τελευταία χρόνια οι ίνες κατασκευασμένες από υλικά όπως αλούμινα, ύαλο, καρβίδιο του πυριτίου και άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε σύνθετα. Όμως αυτές οι συμβατικές ίνες έχουν διαμέτρους δεκάδων μικρομέτρων και μήκη της τάξεως των χιλιοστών. Οι μηχανικές ιδιότητες είναι εντυπωσιακές, με τις ίνες άνθρακα να εμφανίζουν δυσκαμψία και αντοχή της τάξεως των 230-725 GPa και 1.5-4.8 GPa αντίστοιχα [44]. Τα τελευταία χρόνια, οι νανοϊνες άνθρακα παράγονται από την αέρια φάση με διαμέτρους της τάξεως των 100 nm και με μήκη μεταξύ 20 και 100 μm. Αυτές οι μικρές διαστάσεις σημαίνουν ότι έχουν πολύ υψηλότερη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου από ότι οι συμβατικές ίνες άνθρακα, επιτρέποντας πολύ μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τις μήτρες των συνθέτων.

Αυτές τείνουν να έχουν εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες, με μέτρα ελαστικότητας της τάξεως των 100–1000 GPa και αντοχές μεταξύ 3.5 GPa [45]. Ωστόσο, το απόλυτο μηχανικά ενισχυτικό μέσο θα μπορούσε να είναι οι CNTs. Οι CNTs μπορούν να έχουν διαμέτρους που έχουν εύρος από 1–100 nm και μήκη μέχρι και χιλιοστά [46]. Η πυκνότητά τους μπορεί να είναι χαμηλή ως $\sim 1.3 \text{ g cm}^{-3}$ και το μέτρο ελαστικότητας τους είναι ανώτερο των άλλων ινών άνθρακα, με τιμές μεγαλύτερες του 1 TPa [47].

Από την άλλη πλευρά, η αντοχή τους είναι αυτό που τους διαχωρίζει από τα υπόλοιπα ενισχυτικά μέσα. Η υψηλότερη τιμή που έχει μετρηθεί για έναν CNT είναι 63 GPa [48]. Αυτή είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την υψηλότερη αντοχή των ινών άνθρακα. Ακόμα και ο ασθενής τύπος των CNTs έχει αντοχές των μερικών GPa [49].

Όμως ένας μεγάλος αριθμός εργασιών πρέπει να γίνει πριν μπορέσουμε να εκμεταλλευτούμε το μέγιστο των μηχανικών ιδιοτήτων των CNTs.

3.6 Μηχανικές ιδιότητες των CNTs

Οι γενικές ιδιότητες των CNTs έχουν συζητηθεί σε μεγάλο αριθμό δημοσιεύσεων [41,50,61]. Σε αυτή την εργασία θα συζητήσουμε μόνο τις μηχανικές ιδιότητες τους. Από την στιγμή που ανακαλύφθηκαν, αναμένεται ότι θα εμφανίσουν υπέρτατες μηχανικές ιδιότητες αναλογικά με τον γραφίτη. Είναι επίσης γνωστό ότι ο γραφίτης έχει ένα μέτρο ελαστικότητας των 1.06 TPa [52] και οι CNTs αναμένεται να εμφανίσουν παρόμοιο δυσκαμψία.

Ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό του γραφίτη δεν ήταν καθορισμένη ακριβώς, ο Perepelkin είχε εκτιμήσει ότι μπορεί να είναι υψηλή ως 130 GPa από τις ιδιότητες των C-C δεσμών [31]. Επί πρόσθετα Bacon είχε κατασκευάσει γραφιτικούς μονοκρυστάλλους το 1960 με αντοχή 20 GPa [54]. Έτσι, αναμένεται ότι οι CNTs θα μπορούσαν να είναι σε μία κατηγορία με δικά τους όρια υψηλών αντοχών και δυσκαμψίας.

Πολύ πριν αρχίσει η παραγωγή μεγάλης κλίμακας των CNTs αρκετές μελέτες είχαν χρησιμοποιήσει υπολογιστική προσομοίωση για να ερευνήσουν τις ιδιότητες τους. Το 1993 οι 26 Overney et al. [55] υπολόγισαν το μέτρο ελαστικότητας 1500 GPa, παρόμοιο με αυτό του γραφίτη. Στην συνέχεια ακολούθησε μία ποικιλία άρθρων που προέβλεπαν το μέτρο ελαστικότητας των CNTs περίπου στο 1 TPa ανεξαρτήτως του τύπου του CNT και της διαμέτρου του [56]. Οι πρώτες μηχανικές μετρήσεις έγιναν σε MWCNTs που είχαν παρασκευαστεί με την μέθοδο arc-discharge. Καθώς μικρή ποσότητα ήταν διαθέσιμη οι μετρήσεις έγιναν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM).

Οι Treacy et al.[57] μέτρησαν το πλάτος των ενδογενών θερμικών δονήσεων που παρατηρήθηκαν από το TEM. Το χρησιμοποίησαν για να υπολογίσουν το μέτρο ελαστικότητας μεταξύ 0.41 και 4.15 TPa για έναν αριθμό σωλήνων. Η πρώτη άμεση μέτρηση έγινε από τους Wong et al. το 1997 [47]. Αυτοί χρησιμοποίησαν το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) για να μετρήσουν την σταθερά δυσκαμψίας των μονόπακτων arc-MWCNTs. Αυτοί έδωσαν μία μέση τιμή για το μέτρο ελαστικότητας 1.28 TPa. Οι Salvétat et al. χρησιμοποίησαν το AFM για να κάμψουν ένα arc-MWCNT που ήταν αμφίπακτος πάνω από μια οπή [58] καθορίζοντας έτσι μία μέση τιμή μέτρου ελαστικότητας των 810 GPa.

Όμως, οι απόλυτες μετρήσεις έγιναν από τους Yu et al. το 2000 όταν προσπάθησαν να εφαρμόσουν μετρήσεις τάσης- παραμόρφωσης σε μεμονωμένους arc-MWCNTs μέσα σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [48]. Για ένα εύρος σωλήνων, αυτοί καθόρισαν τιμές μέτρου ελαστικότητας των 0.27–0.95 TPa. Επιπλέον έδειξαν ότι οι MWCNTs θραύονται σε παραμορφώσεις μέχρι 12% και με αντοχές των 11–63 GPa. Επι πρόσθετα, αστοχία παρατηρήθηκε στο εξωτερικό σωλήνα με τα εσωτερικά τοιχώματα να απομακρύνονται τηλεσκοπικά.

Όμως, οι CNTs παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από την μέθοδο χημικής εναπόθεση ατμών (CVD) αναμένεται να εμφανίσουν σημαντικά μειωμένες τιμές. Οι πρώτες μετρήσεις σε CVD MWCNTs διεξήχθησαν από τους Salvétat et al. χρησιμοποιώντας την τεχνική AFM, οι οποίοι μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας μεταξύ 12 και 50 GPa [58]. Στην συνέχεια ακολούθησαν οι Xie et al. που εφάρμοσαν μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης σε νήματα CVD-MWNTs [49]. Αυτοί μέτρησαν μέτρο ελαστικότητας 0.45 TPa και αντοχή σε εφελκυσμό ~4 GPa. Η μεγάλη απόκλιση στο μέτρο ελαστικότητας των CVD-MWNTs συγκριτικά με των arc-MWNTs δείχνει ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι πολύ ευαίσθητο στην συγκέντρωση και στον τύπο των ατελειών.

3.7 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών όπου μπορεί αυτοί να έχουν. Όπως και στα φουλερένια, η καμπυλότητα των φύλλων γραφίτη περιμένουμε να επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Ο κυριότερος παράγοντας ο οποίος καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός νανοσωλήνα είναι ότι τα ηλεκτρόνια του είναι χωρικά περιορισμένα. Μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη κι όχι κατά την κάθετη στον άξονα διεύθυνση στο φύλλο του γραφίτη.

Επιπλέον, καθώς το μήκος του είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρο του οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση θα είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή. Επομένως θεωρείται πως τα ηλεκτρόνια του νανοσωλήνα χαρακτηρίζονται από κυματανύσματα αξονικής διεύθυνσης.

Όπως αναμένεται, η πεπερασμένη περιφέρεια και μήκος του νανοσωλήνα εισάγουν οριακές συνθήκες οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα διακριτές ενεργειακές στάθμες και οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν τόσο μεταλλική όσο και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Για νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου ο νανοσωλήνας μπορεί να παρουσιάσει μεταλλική ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά.

Επιπλέον, έχει δειχθεί ότι στους πολυφλοϊκούς νανοσωλήνες το ρεύμα άγεται από το εξωτερικό στρώμα μόνο και όχι από όλο τον όγκο του νανοσωλήνα.

Τέλος, είναι δυνατόν να εισαχθούν προσμίξεις στους νανοσωλήνες αντικαθιστώντας άτομα άνθρακα από άλλα άτομα, όπως το Βόριο ή το άζωτο προκειμένου να δοθούν στο νανοσωλήνα ημιαγώγιμες ιδιότητες τύπου p ή n αντίστοιχα. Συνδυασμοί των δύο παραπάνω είναι επίσης εφικτοί.

3.8 Προφυλάξεις

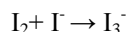
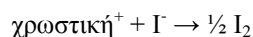
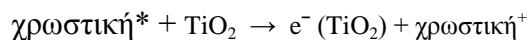
Οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες παραγωγής προϊόντων βασισμένων στους νανοσωλήνες άνθρακα θα πρέπει να λαμβάνουν τις κατάλληλες προφυλάξεις δεδομένου ότι οι νανοσωλήνες έχουν ενοχοποιηθεί για ανοσοτοξικότητα. Η εισπνοή πέραν των 5 mg. ανά m³ αέρα είναι δυνατόν να προσβάλλει τα κύτταρα T του ανοσοποιητικού συστήματος.

4. ΗΛΙΑΚΑ ΚΕΛΙΑ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΗΣ ΒΑΦΗΣ

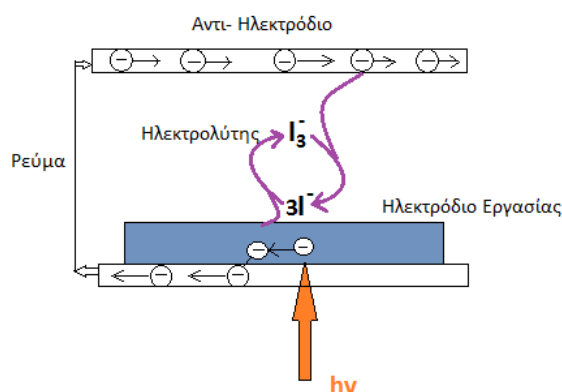
Τα ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης βαφής (Dye Sensitized Solar Cells – DSSCs) βρίσκονται στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος τις τελευταίες δυο δεκαετίες.

Η αρχή λειτουργίας των DSSCs βασίζεται σε μια προσομοίωση της φωτοσύνθεσης και περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές δράσεις. Συνοπτικά, η προσπίπτουσα φωτεινή ακτινοβολία διεγείρει τον φωτοευαίσθητοποιητή ο οποίος διαχέει ένα ηλεκτρόνιο στην επίστρωση τιτανίας (άνοδος). Το ηλεκτρόνιο περνάει

στο αντιηλεκτρόδιο όπου δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα ενώ η χρωστική επανέρχεται στην αρχική μορφή μέσω της οξειδαναγωγικής δράσης του ηλεκτρολύτη.



Ένας επιτυχημένος φωτοευαισθητοποιητής (χρωστική) θα πρέπει να συλλέγει ηλιακό φως μέχρι τα 920 nm, να περιέχει τις κατάλληλες συνδετικές ομάδες όπως καρβοξυλομάδες και να παρουσιάζει σταθερότητα στις οξειδαναγωγικές δράσεις που αναπτύσσονται στο κελί [101].



Σχήμα 1. Σχεδιάγραμμα φωτοχημικών δράσεων σε ένα DSSC.

5. ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗΣ (Χρωστική)

Η ευαισθητοποίηση στερεών υλικών με χρωστικές ουσίες, οι οποίες απορροφούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία, συναντάται από τα πρώτα στάδια της έγχρωμης φωτογραφίας, όπου οι χρωστικές χρησιμοποιούνταν για να διευρύνουν το φάσμα απορρόφησης των αλογονιδίων του αργύρου. Από τα τέλη της δεκαετίας του '60 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '80, η διαδικασία της ευαισθητοποίησης επικεντρώθηκε σε μονοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς. Για πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του '60, οξείδια ημιαγωγών όπως το ZnO και το SnO_2 ευαισθητοποιήθηκαν με χρωστικές ουσίες για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε ηλιακές κυψελίδες.

Στις αρχές της δεκαετίας του '90, με την ταχύτατη ανάπτυξη της επιστήμης των νανοδομημένων υλικών, η διαδικασία ευαισθητοποίησης επικεντρώθηκε σε νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς [64].

5.1 Ιδιότητες ευαισθητοποιητή

Η επιλογή της χρωστικής, η οποία θα χρησιμοποιηθεί στην ευαισθητοποίηση του ηλεκτροδίου, θα πρέπει να γίνει με την προϋπόθεση να προκύψει μια κυψελίδα υψηλής απόδοσης. Για το λόγο αυτό, ο ευαισθητοποιητής θα πρέπει να πληρεί τις παρακάτω προδιαγραφές :

- Το φάσμα απορρόφησής του πρέπει να φθάνει τα 920 nm, δηλαδή ο ευαισθητοποιητής χαρακτηρίζεται ως παγχρωματικός [65] και είναι ανάλογος με έναν ημιαγωγό ενεργειακού χάσματος 1,4 eV [66]. Όσο ευρύτερο είναι το φάσμα απορρόφησής του στο ορατό φως, τόσο αποδοτικότερος είναι ο ευαισθητοποιητής [64].
- Καλή και σταθερή προσρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού, η οποία επιτυγχάνεται με την ύπαρξη καρβοξυλικών ή φωσφονικών ομάδων. Με τον τρόπο αυτό, εξασφαλίζεται η αποδοτική έκχυση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και αποφεύγεται η βαθμιαία διύλιση του από τον ηλεκτρολύτη [67].
- Κατά τη διέγερση, η διαδικασία έκχυσης των ηλεκτρονίων θα πρέπει να είναι αρκετά γρήγορη και με κβαντική απόδοση που να πλησιάζει τη μονάδα [68], έτσι ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεση με τα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού [66].
- Η ενεργειακή στάθμη της διεγερμένης κατάστασης του ευαισθητοποιητή θα πρέπει να βρίσκεται υψηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, για να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες ενέργειας κατά την έκχυση των ηλεκτρονίων.
- Η ενεργειακή στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης της οξειδωμένης χρωστικής πρέπει να είναι αρκετά υψηλότερη από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη, έτσι ώστε να είναι εφικτή η γρήγορη αναγωγή της από τα ιόντα ιωδιδίου [68].
- Ο συντελεστής απόσβεσης αποτελεί το μέτρο του πόσο ισχυρά απορροφά ο ευαισθητοποιητής σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής απόσβεσης τόσο μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από τον ευαισθητοποιητή.
- Η χρωστική θα πρέπει να είναι διαλυτή σε ορισμένους διαλύτες λόγω της καλύτερης προσρόφησης στην επιφάνεια του ημιαγωγού, καθώς και της δυνατότητας να εισχωρεί στους πόρους του υμενίου κατά τη διαδικασία της ευαισθητοποίησης.
- Η χρωστική θα πρέπει να είναι χημικά αδρανής κατά την επαφή της με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη [65], γιατί διαφορετικά δε θα μπορεί να πραγματοποιηθεί η έκχυση των ηλεκτρονίων αφού η διεγερμένη της κατάσταση θα αποσβένεται τόσο γρήγορα, ώστε να αποκλείεται η διάχυσή της προς το ηλεκτρόδιο [69].

- Ο ευαισθητοποιητής θα πρέπει να είναι αρκετά σταθερός, χωρίς να αλλάζουν σημαντικά οι ιδιότητές του, έτσι ώστε να αντέχει το λιγότερο σε 108 επαναλαμβανόμενους οξειδοαναγωγικούς κύκλους υπό συνθήκες φωτισμού, οι οποίοι αντιστοιχούν σε περίπου 20 χρόνια έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία [65].
- Χαμηλός κόστος, όσον αφορά τον τρόπο παρασκευής και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται.

5.2 Κατηγορίες ευαισθητοποιτητών

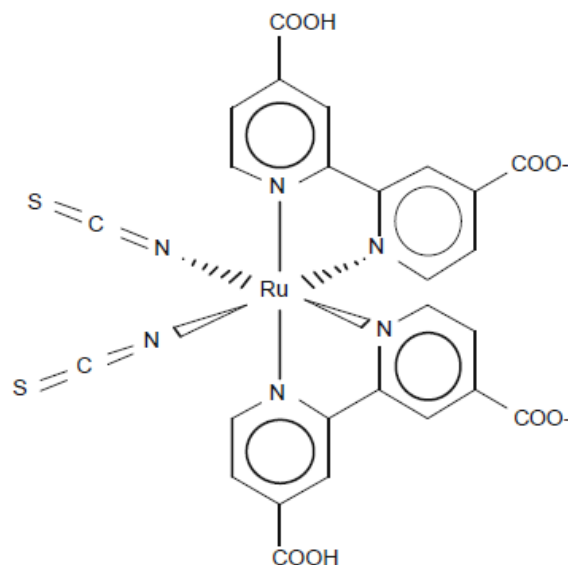
Οι χρωστικές, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ευαισθητοποίηση διαφόρων ημιαγωγών, διακρίνονται σε ανόργανες και οργανικές, ανάλογα με τη δομή τους. Οι οργανικές και ανόργανες χρωστικές είναι μέρος μιας ομάδας χημικών γνωστές ως "χρωμοφόρες" και η χρήση τους ως ευαισθητοποιητές, εντείνει την ικανότητα των ημιαγωγών να απορροφούν μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στις ανόργανες χρωστικές συμπεριλαμβάνονται εκείνες που περιέχουν μεταλλικά σύμπλοκα, όπως αυτές του ρουθηνίου και του οσμίου. Στις οργανικές χρωστικές συμπεριλαμβάνονται τόσο οι φυσικές, όπως η πορφυρίνη, τα παράγωγα της γλωροφύλλης, όσο και οι συνθετικές, όπως η ροδαμίνη, η Rose Bengal κ.α [64].

Από το σύνολο των ανόργανων χρωστικών, τα σύμπλοκα του ρουθηνίου και του οσμίου παρουσιάζουν πολύ υψηλές φωτοβολταϊκές επιδόσεις όσον αφορά τις καλές αποδόσεις που προσφέρουν, αλλά και τη μακρόχρονη σταθερότητά τους.

Ευαισθητοποιητές οι οποίοι έχουν τη γενική δομή $ML_2(X)_2$, όπου το L αντιστοιχεί σε 2,2 -bipyridyl-4,4 -dicarboxylic acid, M είναι είτε το Ru είτε το Os, και το X αντιστοιχεί σε αλογονίδιο, κυανιούχο άλας, θειοκυανικό άλας, θειοκαρβαμιδικό άλας ή κάποιο υδατικό υποκατάστατο, είναι πολλά υποσχόμενοι [68].

Τα σύμπλοκα του Ru (II), (Ruthenium (II) polypyridyl complexes), έχουν ερευνηθεί εκτενώς για την χρήση τους ως ευαισθητοποιητές στις ηλιακές κυψελίδες, από τη στιγμή που ο Grätzel και οι συνεργάτες του ανέφεραν τις αξιοσημείωτες ιδιότητές τους. Αυτά τα σύμπλοκα έχουν άριστες φωτοχημικές ιδιότητες [70]. Έχουν χρησιμοποιηθεί για την ευαισθητοποίηση ηλεκτροδίων TiO_2 και παρουσίασαν αποδόσεις της τάξεως του 11 %. Επιπροσθέτως, αρκετά σύμπλοκα, τα οποία έχουν ευαισθητοποιήσει κάποιους ημιαγωγούς, διατηρούν αποδόσεις της τάξεως του 7 % και μεγαλύτερες για τουλάχιστον 1000 ώρες. Αυτή η μακρόχρονη σταθερότητα είναι ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των συμπλόκων του ρουθηνίου έναντι των οργανικών χρωστικών. Ένα δεύτερο εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα των συμπλόκων του Ru έναντι των οργανικών είναι ότι απορροφούν σε ευρύτερη περιοχή μηκών κύματος μέχρι τα 800 nm [64].

Το σύμπλοκο του Ru, cis-dithiocyanatobis (4,4'-dicarboxylic acid-2,2'bipyridine) – ruthenium (II), γνωστό και ως χρωστική N3, αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1993 και αποτελεί έναν από τους πιο αποδοτικούς ευαισθητοποιητές για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες. Παρουσιάζει υψηλές αποδόσεις και υψηλή φωτοχημική σταθερότητα [71]. Το φάσμα απορρόφησης του παρουσιάζει μέγιστα στα 518 και 380 nm [68]. Ένα βασικό του μειονέκτημα είναι ότι δεν απορροφά στην ερυθρή περιοχή του ορατού φάσματος [64]. Δεν παύει όμως να θεωρείται ως μέτρο σύγκρισης για τις νέες χρωστικές που παρασκευάζονται για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες [71]. Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε τη μοριακή δομή της χρωστικής N3.



Σχήμα 12 : Συντακτικός τύπος χρωστικής N3 [68].

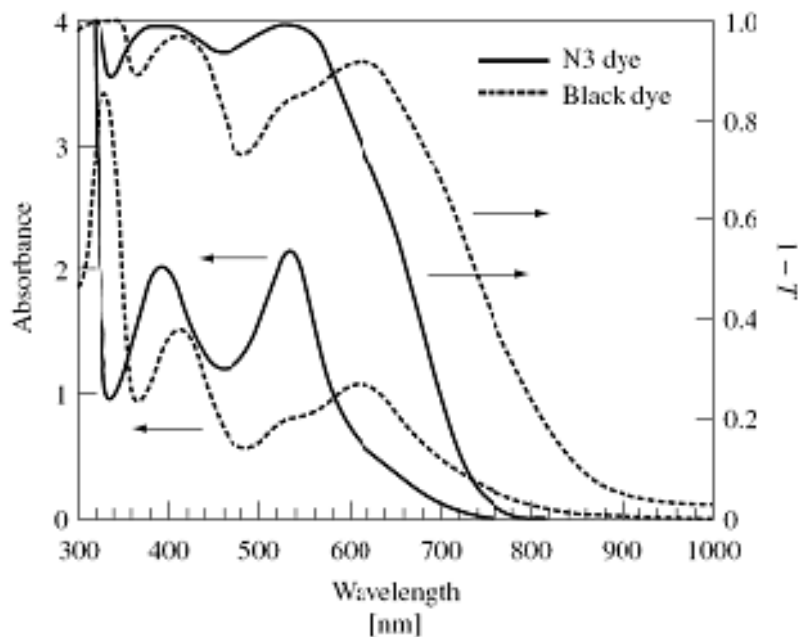
Το 2001, έκανε την εμφάνισή του ένα νέο σύμπλοκο του ρουθηνίου γνωστό και ως μαύρη χρωστική (black dye), tri(cyanato)-2,2'2"-terpyridyl-4,4'4"- tricarboxylate) Ru (II), το οποίο παρουσίασε απόδοση της τάξεως του 10,4 %. Το πλεονέκτημα της μαύρης χρωστικής είναι ότι η απόκρισή της επεκτείνεται 100 nm περισσότερο προς το υπέρυθρο φάσμα έναντι της N3 [68].

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μοριακή δομή της μαύρης χρωστικής.



Σχήμα 13 : Συντακτικός τύπος μαύρης χρωστικής [67].

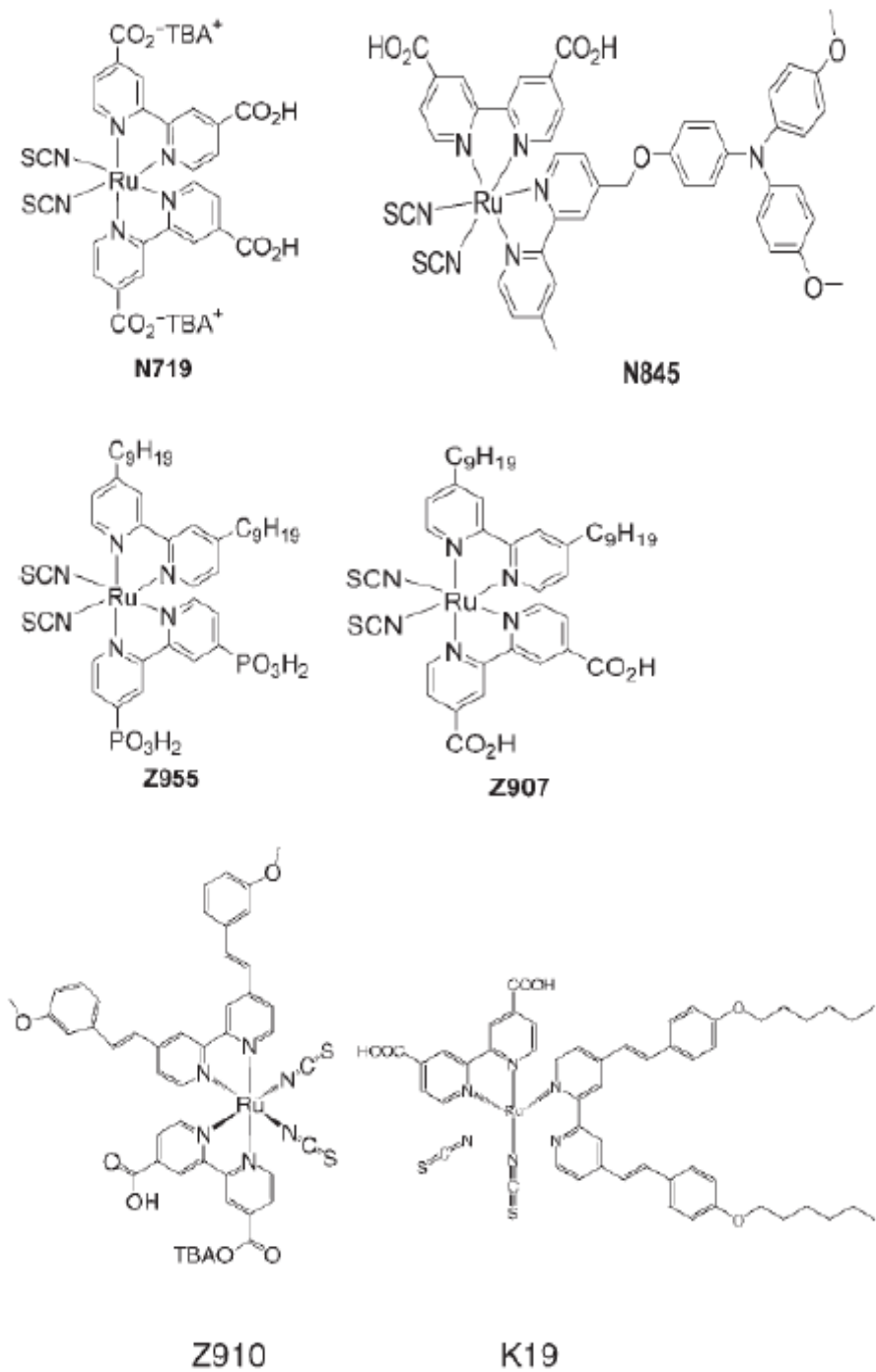
Στο σχήμα που ακολουθεί βλέπουμε τα φάσματα απορρόφησης των ευαισθητοποιητών N3 και μαύρης χρωστικής.



Σχήμα 14 : Φάσματα απορρόφησης των χρωστικών N3 και Black dye.

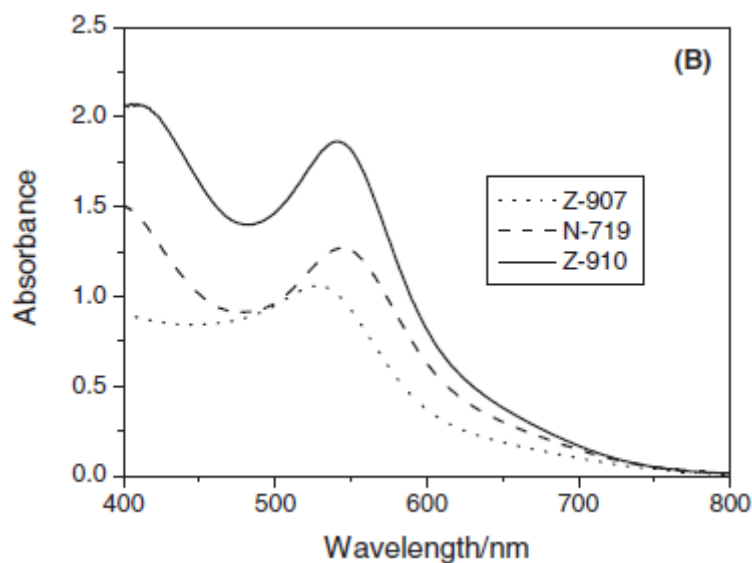
Ο Wang και οι συνεργάτες του ευαισθητοποίησαν υμένα TiO_2 με τρία διαφορετικά σύμπλοκα του ρουθηνίου: N-719, Z-907 και Z-910. Η χρωστική Z-907 παρουσίασε μακρόχρονη θερμική σταθερότητα, αλλά είχε μικρότερο μοριακό συντελεστή απόσβεσης σε σχέση με τη χρωστική N-719. Η χρωστική Z-910 είχε μεγάλο μοριακό συντελεστή απόσβεσης και παρουσίασε επίσης καλή σταθερότητα. Η απόδοση που παρουσίασε η χρωστική Z-910 ήταν υψηλή της τάξεως του 10,2%, ενώ οι αποδόσεις που παρουσίασαν οι χρωστικές N-719 και Z-907 ήταν της τάξεως του 7% [72].

Στο σχήμα που ακολουθεί, φαίνεται η μοριακή δομή διαφόρων συμπλόκων του ρουθηνίου που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ευαισθητοποίηση ημιαγωγών για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες.



Σχήμα 15 : Συντακτικοί τύποι συμπλόκων του ρουθηνίου [67,73].

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης των χρωστικών N-719, Z-907 και Z-910.



Σχήμα 16 : Φάσματα απορρόφησης των χρωστικών N-719, Z-907 και Z-910 [72].

Οι χρωστικές του ρουθηνίου είναι αδιαμφισβήτητα οι πιο πολλά υποσχόμενοι ευαίσθητοποιητές μέχρι σήμερα, αλλά έχουν ένα βασικό μειονέκτημα. Το υψηλό κόστος και οι αυξημένες απαιτήσεις τα τελευταία χρόνια έχουν καταστήσει τη χρήση των συμπλόκων του ρουθηνίου σε ηλιακές κυψελίδες οικονομικά ασύμφορη. Οι εισαγωγές ρουθηνίου τριπλασιάστηκαν μεταξύ των ετών 2002 και 2006, ενώ το κόστος διπλασιάστηκε από το 2005 μέχρι το 2006 [64].

Άλλα μεταλλικά σύμπλοκα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι τα σύμπλοκα σιδήρου Fe, ρηνίου Re και λευκόχρυσου Pt. Ένα ναοκρυσταλλικό ηλιακό κελί TiO₂ ευαίσθητοποιημένο από ένα σύμπλοκο Pt (II), το οποίο περιείχε 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine και quinoxaline-2,3-dithiolate υποκαταστάτες (ligands), παρουσίασε απόδοση της τάξεως του 2,6 % [74].

Εναλλακτικά, λοιπόν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικές χρωστικές για την ευαίσθητοποίηση ημιαγωγών των ηλιακών κυψελίδων. Βασικό μειονέκτημά τους είναι ότι παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις και χαμηλότερη σταθερότητα έναντι των μεταλλικών συμπλόκων. Συγκρινόμενες με τις ανόργανες όμως, οι οργανικές χρωστικές παρουσιάζουν πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως χαμηλότερο κόστος, εύκολο σχεδιασμό, υψηλότερο συντελεστή απορρόφησης, αφθονία σε σχέση με τις περιορισμένες πηγές μετάλλων, δυνατότητα ανακύκλωσης χωρίς να γίνεται αφαίρεση κάποιου μετάλλου κ.α. [75].

Από τις οργανικές χρωστικές, οι πορφυρίνες και οι φθαλοκυανίνες αποσπών ιδιαίτερο ενδιαφέρον όσον αφορά τη δομή τους, λόγω αναλογίας με την φυσική διαδικασία της φωτοσύνθεσης, αλλά και λόγω της χρήσης τους σε φωτοχημικές και φωτοθεραπευτικές εφαρμογές. Όμως, οι πορφυρίνες δεν μπορούν να συναγωνιστούν τους ευαίσθητοποιητές N3 και μαύρη χρωστική, αφού παρουσιάζουν χαμηλή απορρόφηση στο ερυθρό και κοντινό υπέρυθρο. Από την άλλη μεριά, οι φθαλοκυανίνες παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση σε αυτή την φασματική περιοχή.

Πρόσφατα, ο Hara και οι συνεργάτες του παρουσίασαν ένα αξιοσημείωτο πλεονέκτημα που προσφέρει η χρήση οργανικών χρωστικών σε ηλιακές κυψελίδες. Χρησιμοποιώντας κουμαρίνη ως ευαίσθητοποιητή παρουσίασαν υψηλές αποδόσεις που άγγιζαν το 7,7% [68].

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των χρωστικών της κουμαρίνης είναι η σταθερότητα μικρής διάρκειας που τις χαρακτηρίζει, η οποία αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα για το σχεδιασμό των ηλιακών κυψελίδων.

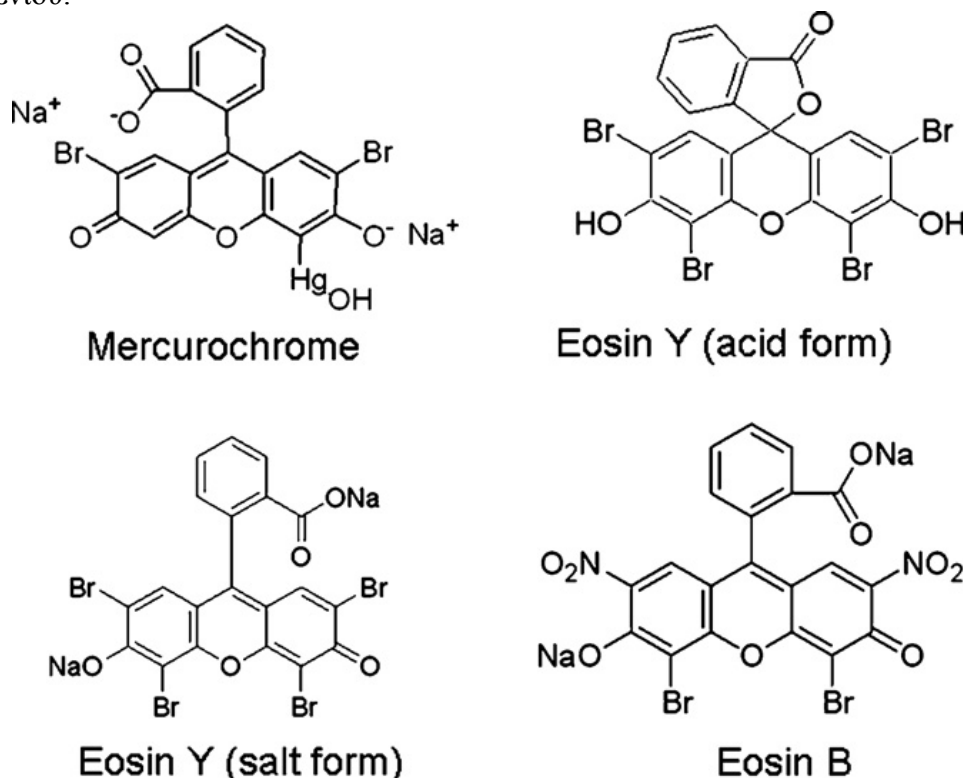
Ο Wang και οι συνεργάτες του παρουσίασαν το 2007 μια νέα χρωστική κουμαρίνης τη NKX – 2883, η οποία έδωσε απόδοση 6% και τη διατήρησε για χρονική περίοδο 1000 ωρών. Η χρωστική αυτή έχει παρόμοια δομή με τις άλλες χρωστικές της κουμαρίνης με τη διαφορά ότι διαθέτει μια πρόσθετη ομάδα –CN, η οποία επεκτείνει το μέγιστο απορρόφησης από τα 511 στα 552 nm [64].

Οι χρωστικές της κυανίνης έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητές. Ένα ναοκρυσταλλικό ηλιακό κελί TiO₂ επιφάνειας 0,25 cm² ευαισθητοποιημένο με την χρωστική της μεροκυανίνης (merocyanin) παρουσίασε απόδοση 4,2 % [74].

Μια άλλη κατηγορία οργανικών χρωστικών που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι χρωστικές του ξανθενίου (xanthene dyes), όπως Eosin Y, Mercurochrome, Rose Bengal, Eosin B κ.α. Έχουν χαμηλό κόστος και βρίσκονται σε αφθονία.

Επιπροσθέτως, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με το ZnO, λόγω των μειονεκτημάτων που προκύπτουν από τη χρήση των χρωστικών του ρουθηνίου με το συγκεκριμένο οξείδιο [76].

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η μοριακή δομή διαφόρων χρωστικών του ξανθενίου.



Σχήμα 17 : Συντακτικοί τύποι χρωστικών του ξανθενίου [76].

Ένας άλλος τρόπος για να επεκτείνουμε το φάσμα απορρόφησης σε όλη την ορατή και κοντινή υπέρυθη περιοχή είναι να χρησιμοποιήσουμε συνδυασμό δύο χρωστικών, οι οποίες θα συμπληρώνουν έτσι τα φασματικά τους χαρακτηριστικά.

Ένας τέτοιος συνδυασμός χρωστικών έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε υμένα TiO₂ και αποτελείται από πορφυρίνες και φθαλοκυανίνες. Το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν ενθαρρυντικό αφού τα φάσματα απορρόφησης των δύο ευαισθητοποιητών ήταν συμπληρωματικά. [68].

6. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

Ο ηλεκτρολύτης απαρτίζεται από ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, το διαλύτη και θετικά ιόντα, συστατικά τα οποία επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας. Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι καθοριστικός όσον αφορά την αναστρέψιμη λειτουργία της ηλιακής κυψελίδας. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη αναλαμβάνει την αναγέννηση της χρωστικής, καθώς και τη μεταφορά οπών ($3 I^-$) προς το αντιηλεκτρόδιο, εξασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο ότι κατά την διάρκεια της λειτουργίας δεν παράγονται, αλλά ούτε καταναλώνονται διάφορες χημικές ουσίες [77].

6.1 Ιδιότητες ηλεκτρολύτη

Ο ηλεκτρολύτης που θα χρησιμοποιηθεί σε μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα, καθώς και τα επιμέρους συστατικά που τον απαρτίζουν, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες :

- Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι αρκετά διαφανής στο ορατό φάσμα, έτσι ώστε να μην απορροφά μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δηλαδή να έχουμε περισσότερο διαθέσιμο φως για ενεργειακή μετατροπή, άρα μεγαλύτερη απόδοση.
- Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος θα πρέπει να είναι αρκετά ευδιάλυτο στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη σε αντίθεση με τη χρωστική, διάλυση της οποίας θα επιφέρει σοβαρά προβλήματα στην απόδοση της κυψελίδας.
- Ο διαλύτης, καθώς επίσης και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος θα πρέπει να αντέχουν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας [65].
- Ο διαλύτης πρέπει να είναι μη πτητικός, καθώς επηρεάζει σημαντικά τη μακρόχρονη σταθερότητα της ηλιακής κυψελίδας [77].
- Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πρέπει να είναι πλήρως αντιστρεπτό και να μην παρουσιάζει ιδιαίτερη απορρόφηση της ακτινοβολίας στην ίδια φασματική περιοχή με εκείνη της χρωστικής.
- Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πρέπει να έχει μεγάλη σταθερά διάχυσης, αφού η μεταφορά των φορέων γίνεται κυρίως με διάχυση.

- Ο διαλύτης με τη σειρά του θα πρέπει να επιτρέπει τη γρήγορη διάχυση των φορέων, χωρίς να προκαλείται "αφαίρεση" της χρωστικής από την επιφάνεια του ημιαγωγού [78].
- Το δυναμικό οξειδοαναγωγής πρέπει να είναι κατάλληλο σε σχέση με το δυναμικό οξειδοαναγωγής της χρωστικής, ώστε να έχουμε αποδοτικότερη αναγέννηση της χρωστικής και μεγαλύτερο φωτορεύμα [79].
- Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι χημικά αδρανής με τα υπόλοιπα μέρη της κυψελίδας, για παράδειγμα με το υμένιο του ημιαγωγού.
- Τέλος, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να έχει χαμηλό κόστος και να είναι μη τοξικός για το περιβάλλον, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εμπορικές εφαρμογές [77].

6.2 Υγροί ηλεκτρολύτες

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είναι συχνά υγρές μορφές, λόγω της μεγάλης ποικιλίας που μας προσφέρουν, της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας, της καλής επαφής με τα νανοσωματίδια και της καλής προσρόφησής τους στο υμένιο του ημιαγωγού [77]. Οι υψηλότερες αποδόσεις έχουν επιτευχθεί με την χρήση υγρού ηλεκτρολύτη, 10 – 11%, ο οποίος αποτελείται από οργανικά συστατικά όπως acetonitrile (ACN), propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC) ως διαλύτες και iodide/tri-iodide (I^- / I_3^-) ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος [80].

Όμως, οι υγροί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν τα ακόλουθα σημαντικά μειονεκτήματα:

- Η διαρροή του υγρού ηλεκτρολύτη δυσχεραίνει το σφράγισμα της κυψελίδας και είναι πιθανή μια αντίδραση όταν έρθει σε επαφή με το μέσο στεγανοποίησης.
- Οι τοξικοί οργανικοί διαλύτες των υγρών ηλεκτρολυτών είναι μειονεκτικοί για την παραγωγή ηλιακών κυψελίδων, ακόμη και για το ίδιο το περιβάλλον.
- Οι πτητικοί οργανικοί διαλύτες επηρεάζουν σημαντικά τη μακρόχρονη σταθερότητα των ηλιακών κυψελίδων.
- Το σχήμα και το μέγεθος μιας ηλιακής κυψελίδας περιορίζεται όταν χρησιμοποιείται υγρός ηλεκτρολύτης [77].
- Υπάρχει πιθανότητα διάβρωσης του αντιηλεκτροδίου, καθώς επίσης και διάλυση της χρωστικής στον ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η απόδοση της κυψελίδας [80].

Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος που χρησιμοποιείται ευρέως στην περίπτωση των υγρών ηλεκτρολυτών είναι το ζεύγος I^- / I_3^- (iodide/triiodide), αφού έχει ένα ηλεκτροχημικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό κατάλληλο για την αναγωγή διαφόρων οξειδωμένων χρωστικών και παρουσιάζει τις καλύτερες κινητικές ιδιότητες. Παρόλα

αυτά, αφού τα διαλύματα του I_3^- έχουν κοκκινωπό χρώμα και απορροφούν μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή του φάσματος, υψηλές συγκεντρώσεις του ίσως μειώσουν την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τη χρωστική [78]. Επίσης, υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων τριωδίου αυξάνουν την πιθανότητα επανασύνδεσης των ιόντων αυτών με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Το ρεύμα σκότους προκαλείται από την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με τα ιόντα $[I_3^-]$ του ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να μειώνεται το φωτόρευμα. Για το λόγο αυτό, η συγκέντρωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους πρέπει να βελτιστοποιηθεί [81,82]. Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I/I_3^- δεν είναι ικανοποιητικό για την αναγέννηση κάποιων χρωστικών, όπως των ευαισθητοποιητών Os (II) bipyridyl, οι οποίοι χρειάζονται ένα ισχυρότερο μέσο αναγωγής.

Άλλα οξειδοαναγωγικά ζεύγη τα οποία έχουν διαφορετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως $(SeCN)_2/SeCN$ και $(SCN)_2/SCN$ σε διαλυτή ακετονιτριλίου (acetonitrile). Τα ζεύγη αυτά παρουσιάζουν ένα θετικότερο δυναμικό ισορροπίας σε σχέση με το ζεύγος I/I_3^- , όμως το φωτοδυναμικό της ηλιακής κυψελίδας δεν αυξάνεται όπως θα έπρεπε και έτσι παρουσιάζουν χαμηλές αποδόσεις.

Ο Bignozzi και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν εναλλακτικά ένα μίγμα συμπλόκων Co(II) και Co(III) με υποκαταστάτες διπυριδίνης (bipyridine ligands). Η απόδοση της κυψελίδας που προέκυψε ήταν μικρότερη σε σχέση με εκείνη που περιείχε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I/I_3^- , παρουσίασε όμως υψηλό συντελεστή μετατροπής προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα (IPCE) της τάξεως του 80% [78].

Οι Suri και Mehra παρασκεύασαν ένα ηλιακό κελί ZnO ευαισθητοποιημένο με την Eosin Y και χρησιμοποίησαν ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος Br^-/Br_3^- . Παρατήρησαν μια αύξηση στο ρεύμα βραχυκυκλώσεως και στην τάση ανοικτού κυκλώματος σε σύγκριση με το ζεύγος I/I_3^- , ενώ ο παράγοντας πληρότητας μειώθηκε ελαφρά [79].

Ο Oskam και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν ψευδό – αλογόνα στη θέση του ζεύγους I/I_3^- και παρατήρησαν ότι το δυναμικό ισορροπίας ήταν κατά 0,43 V μεγαλύτερο από εκείνο του καθιερωμένου ζεύγους [65].

6.3 Ιοντικοί υγροί ηλεκτρολύτες

Οι ιοντικοί υγροί ηλεκτρολύτες (molten salts) σε θερμοκρασία δωματίου έχουν διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με άλλες επιλογές, όπως αμελητέα πτητικότητα και ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα. Είναι υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλο ιξώδες, αλλά έχει αποδειχθεί από τον μηχανισμό Grotthuss ότι εξαιτίας της ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ I και I_3^- μέσα στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος, ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει ικανοποιητική αγωγιμότητα [83,84]. Η αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών ηλεκτρολυτών βελτιώνεται ακόμη περισσότερο με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιωδίου. Αύξηση όμως της συγκέντρωσης του ιωδίου συνεπάγεται ισχυρή απορρόφηση ακτινοβολίας από το ίδιο το ιώδιο στο ορατό φάσμα.

Από τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα ιωδιούχα ιοντικά υγρά σε συνδυασμό με μια ευμετάβλητη υψηλή συγκέντρωση ιωδίου μπορούν να δώσουν έναν ικανοποιητικό ηλεκτρολύτη για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες.

Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι τετηγμένα άλατα βασισμένα στο ιωδιούχο ιμιδαζόλιο παρουσιάζουν χαρακτηριστικά υψηλής σταθερότητας, αλλά έχουν μεγάλο

ιξώδες. Οι κυψελίδες που παρασκευάστηκαν με αυτόν τον ιοντικό ηλεκτρολύτη, ο οποίος δεν περιείχε διαλύτη, παρουσίασαν αποδόσεις μεγαλύτερες του 7 % [85].

Επίσης, οι Berginc, Krašovec, Hočevar και Torič παρασκεύασαν μια ηλιακή κυψελίδα χρησιμοποιώντας ένα μίγμα ιοντικών ηλεκτρολυτών με 1-propyl-3-methylimidazolium iodide ως πηγή ιωδίου και για διαλύτες τους 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide και 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate. Οι αποδόσεις όμως δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλές και πλησίασαν μόλις το 4,1 % [86].

Μπορεί η πητικότητα των ιοντικών υγρών ηλεκτρολυτών να είναι αμελητέα, όμως δε μπορούν να αποφευχθούν οι διαρροές σε υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες επηρεάζουν την απόδοσή της. Για το λόγο αυτό, κάποιοι ερευνητές εισήγαγαν φορείς πηκτώσεως (gelators) στον ιοντικό ηλεκτρολύτη με σκοπό τη μείωση των διαρροών. Ο ηλεκτρολύτης όμως πρέπει να είναι αρκετά υγρός ώστε να μπορεί να διεισδύσει στους πόρους του ημιαγωγού. Η συνηθέστερη επιλογή είναι να χρησιμοποιηθούν φορείς πηκτώσεως με σταδιακά αυξανόμενη στερεοποίηση έτσι ώστε το υγρό να διεισδύσει στους πόρους του υμενίου.

Οι Jovanovski, Σταθάτος, Orel και Λιανός παρασκεύασαν έναν ιοντικό ηλεκτρολύτη με propylmethylimidazolium iodide και με μια ομάδα trimethoxysilane. Οι αποδόσεις που επετεύχθησαν ήταν της τάξεως του 3 % .

Επιπλέον, ο Yanagida και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν ως φορείς πηκτώσεως νανοσωματίδια διαφόρων υλικών, όπως SnO₂, SiO₂, TiO₂, ITO κ.α. Παρατήρησαν ότι όταν χρησιμοποιούσαν σωματίδια SiO₂ η απόδοση της κυψελίδας δεν μειωνόταν, ενώ με τη διασπορά νανοσωματιδίων TiO₂ η απόδοση αυξανόταν [87].

6.4 Στερεοί ηλεκτρολύτες

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν ένα βασικό πλεονέκτημα έναντι των υγρών και των ιοντικών ηλεκτρολυτών. Δεν εξατμίζονται, συνεπώς οι κυψελίδες δε χρειάζονται στεγανοποίηση [77]. Η διάταξη που προκύπτει χρησιμοποιώντας στερεούς ηλεκτρολύτες είναι πιο συμπαγής, με αποτέλεσμα ο σχεδιασμός της να γίνεται ακόμα πιο εύκολος.

7. Αντιηλεκτρόδιο

Το αντιηλεκτρόδιο είναι ένα από τα σημαντικότερα μέρη μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας. Ο ρόλος που διαδραματίζει είναι αρκετά ιδιαίτερος γιατί εκεί συλλέγονται τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα, δηλαδή παίζει το ρόλο της καθόδου στην ηλιακή κυψελίδα. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αυτά μεταφέρονται στον οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του τριωδιδίου σε ιωδίδιο, διαδικασία αρκετά σημαντική για τη λειτουργία της διάταξης [88].

Το αντιηλεκτρόδιο λοιπόν, αποτελεί ένα βασικό παράγοντα στο σχεδιασμό μιας κυψελίδας και γι' αυτό το λόγο η επιλογή του θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να προσφέρει την καλύτερη δυνατή απόδοση.

7.1 Ιδιότητες αντιηλεκτροδίου

Το αντιηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται στην παρασκευή μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες ιδιότητες :

- Καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή η αντίσταση στη μεταφορά των φορέων να είναι μικρή.
- Υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την αναγωγή του τριωδιδίου, έτσι ώστε η κατάλυση να είναι αποτελεσματική.
- Καλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα όταν έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη [89].
- Μεγάλο παράγοντα τραχύτητας, δηλαδή θα πρέπει να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια ώστε να υπάρχουν πολλές καταλυτικά ενεργές περιοχές [88].
- Καλή προσκόλληση στο χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα, εύκαμπτο ή μη [69].
- Σταθερότητα στο χρόνο.
- Να είναι μη τοξικό και να έχει χαμηλό κόστος παρασκευής.

7.2 Αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)

Τα αντιηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται συνήθως σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είναι γυάλινα υποστρώματα (FTO) στα οποία έχει γίνει απόθεση ενός λεπτού υμενίου λευκόχρυσου. Ο λευκόχρυσος παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται ως αντιηλεκτρόδια, όπως άριστη καταλυτική δράση με αποτέλεσμα η αναγωγή του τριωδιδίου να γίνεται πολύ γρήγορα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και καλή χημική σταθερότητα [90]. Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματά του είναι το υψηλό του κόστος, το οποίο περιορίζει την εφαρμογή αντιηλεκτροδίων λευκόχρυσου σε μεγάλης κλίμακας διατάξεις [88].

Η απόθεση του λευκόχρυσου σε άκαμπτα ή μη υποστρώματα γίνεται με διάφορες τεχνικές παρασκευής λεπτών υμενίων, όπως sputtering (τεχνική αποσάθρωσης ανόδου), θερμική απόθεση, ηλεκτροαπόθεση, ψεκασμό, εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation), ηλεκτροχημική απόθεση [91], χημική εξάχνωση ατμών [92], screen-printing [73], κ.α.

Οι Li P, Wu, Lin, Huang, Lan και Li Q παρασκεύασαν ένα αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου με ηλεκτροαπόθεση για χρήση σε ηλιακή κυψελίδα. Το αντιηλεκτρόδιο

που προέκυψε ήταν διαφανές και παρουσίαζε υψηλή καταλυτική δράση. Η ηλιακή κυψελίδα παρουσίασε απόδοση 6,4 % σε συνθήκες 1.5 AM [91].

Οι Kim S, Nah, Noh, Jo και Kim D παρασκεύασαν δύο αντιηλεκτρόδια λευκόχρυσου με ηλεκτροαπόθεση χρησιμοποιώντας για το πρώτο συνεχές ρεύμα (dc), ενώ για το δεύτερο "παλλόμενο" ρεύμα (pulse current). Οι αποδόσεις που επετεύχθησαν ήταν 3,68 % και 5,03 % αντίστοιχα [93].

Οι Fang, Ma, Guan, Akiyama, Kida και Abe χρησιμοποιώντας την τεχνική r.f. magnetron sputtering παρασκεύασαν αντιηλεκτρόδια λευκόχρυσου διαφορετικού πάχους. Το υμένιο εκείνο που είχε πάχος 2 nm παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόδοση και ήταν της τάξεως του 5 % [94].

Οι Yoon, Vittal, Lee, Chae και Kim παρασκεύασαν τρία αντιηλεκτρόδια λευκόχρυσου με διαφορετικές τεχνικές απόθεσης, το πρώτο με ηλεκτροαπόθεση, το δεύτερο με την τεχνική sputtering και το τρίτο με θερμική απόθεση. Μεγαλύτερη απόδοση παρουσίασε το αντιηλεκτρόδιο που παρασκευάστηκε με ηλεκτροαπόθεση και έδωσε 7,6 %, ενώ τα αντιηλεκτρόδια που προέκυψαν από τις άλλες δύο μεθόδους παρουσίασαν απόδοση 6,4 % [95].

Εναλλακτικά, αντί για γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά, στα οποία γίνεται η απόθεση του υμενίου του λευκόχρυσου. Μεταλλικά υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αντιηλεκτροδίων, όπως ανοξείδωτο ατσάλι, νικέλιο, χαλκός, αλουμίνιο, κ.α., έχουν παρουσιάσει καλές αποδόσεις της τάξεως του 5% [92]. Το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι όταν το οξειδοαγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη έρθει σε επαφή με αυτά τα μέταλλα τα διαβρώνει. Όμως, αν οι επιφάνειές τους καλυφθούν πλήρως με αντιδιαβρωτικά υλικά, όπως με άνθρακα ή SnO₂, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα πάνω στα οποία γίνεται η απόθεση. Τα μεταλλικά υποστρώματα έχουν το προνόμιο να παρουσιάζουν υψηλό παράγοντα πληρότητας σε μεγάλης κλίμακας διατάξεις λόγω της μικρής τους αντίστασης (sheet resistance).

Ο Ma και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας ανοξείδωτο ατσάλι και νικέλιο ως υποστρώματα για την απόθεση του λευκόχρυσου, παρουσίασαν αποδόσεις 5,24 % και 5,13 % αντιστοίχως. Επίσης, χρησιμοποίησαν διαφορετικές τεχνικές απόθεσης του λευκόχρυσου στο ανοξείδωτο ατσάλι, όπως τεχνική αποσάθρωσης ανόδου (sputtering), επιμετάλλωση με ηλεκτρόλυση (electroplating) και θερμική απόθεση. Στην περίπτωση αυτή, η τεχνική sputtering παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα με ρεύμα βραχυκυκλώσεως 12,4 mA/cm², τάση ανοικτού κυκλώματος 703 mV και παράγοντα πληρότητας 60 % .

7.3 Αντιηλεκτρόδιο άνθρακα

Το υψηλό κόστος του λευκόχρυσου ανάγκασε τους επιστήμονες να στρέψουν το ενδιαφέρον τους στην αντικατάστασή του με χαμηλού κόστους υλικά πλούσια σε άνθρακα. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καλή χημική σταθερότητα δηλαδή δεν διαβρώνονται όταν έρχονται σε επαφή με το I₂, υψηλή καταλυτική δράση για την αναγωγή του τριωδίου και χαμηλό κόστος . Υλικά πλούσια σε άνθρακα που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι ο γραφίτης, ο άνθρακας (carbon black), ο ενεργός άνθρακας (activated carbon), νανοσωλήνες άνθρακα, συμπαγή σφαιρίδια άνθρακα (hard carbon sphere) κ.α. [88]. Κρίσιμο σημείο κατά την παρασκευή ενός τέτοιου αντιηλεκτροδίου αποτελεί ο σχηματισμός ενός υψηλής ποιότητας υμενίου άνθρακα πάνω στο αγώγιμο υπόστρωμα. Διάφορες τεχνικές έχουν

χρησιμοποιηθεί για την απόθεση ενός τέτοιου υμενίου, όπως screen printing και doctor blade [96].

Το 1996 οι Kay και Grätzel χρησιμοποίησαν άνθρακα σε συνδυασμό με γραφίτη προς αντικατάσταση του λευκόχρυσου και παρουσίασαν απόδοση 6,7 %. Ο γραφίτης αυξάνει την πλευρική αγωγιμότητα του αντιηλεκτροδίου και ο άνθρακας προσφέρει την καταλυτική του δράση για την αναγωγή του τριωδιδίου, όπως και ο λευκόχρυσος.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν υψηλή διαμήκη αγωγιμότητα. Ο Suzuki και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (single-wall carbon nanotubes) για την παρασκευή ενός αντιηλεκτροδίου. Η απόθεσή τους πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικά υποστρώματα, δηλαδή σε ένα αγωγίμο γυάλινο υπόστρωμα (FTO) και σε μία μεμβράνη Teflon και παρουσίασαν αποδόσεις 3,5 % και 4,5 % αντίστοιχα [97].

Οι Murakami και Grätzel χρησιμοποίησαν υψηλής απόδοσης άνθρακα ως καταλύτη και ανοξειδωτο ατσάλι ως υπόστρωμα. Ο συνδυασμός ενός χαμηλού κόστους καταλύτη και ενός χαμηλού κόστους υποστρώματος παρέχει ένα φθινό αντιηλεκτρόδιο. Χρησιμοποίησαν SUS-304 και SUS-316 ως υποστρώματα λόγω της υψηλής τους σταθερότητας στη διάβρωση σε σχέση με άλλα είδη ανοξειδωτού ατσαλιού και παρουσίασαν αποδόσεις 8,86 % και 9,15 % αντίστοιχα.

Οι Chen, Li K, Luo, Guo, Li D, Deng, Huang και Meng παρασκεύασαν ένα αντιηλεκτρόδιο με εύκαμπτα φύλλα γραφίτη για υπόστρωμα και για καταλύτη χρησιμοποίησαν άνθρακα. Οι αποδόσεις που επετεύχθησαν ήταν μεταξύ των τιμών 5% και 6,46% [78].

Ο Huang και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν άκαμπτα σφαιρίδια άνθρακα (hard carbon spherule, HCS) για την παρασκευή του αντιηλεκτροδίου μιας ηλιακής κυψελίδας TiO_2 , η οποία παρουσίασε απόδοση της τάξεως του 5,7 %.

Οι Li K, Luo, Yu, Deng, Li D και Meng χρησιμοποίησαν πορώδη άνθρακα για την παρασκευή ενός αντιηλεκτροδίου και παρουσίασε απόδοση 6,1 %, η οποία είναι συγκρίσιμη με εκείνες που προκύπτουν όταν χρησιμοποιείται λευκόχρυσος [96].

Οι Ramasamy, Lee W, Lee D και Song χρησιμοποίησαν νανοδομημένη σκόνη άνθρακα και η απόθεσή της έγινε σε αγωγίμο γυάλινο υπόστρωμα με σκοπό την παρασκευή αντιηλεκτροδίων για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες TiO_2 . Το αντιηλεκτρόδιο αυτό παρουσίασε καλή σταθερότητα με απόδοση 6,73 % [98].

Οι Wang, Xing και Zhuo χρησιμοποίησαν μεσοπορώδη άνθρακα ως καταλύτη για την παρασκευή ενός αντιηλεκτροδίου και παρατήρησαν απόδοση της τάξεως του 6,18 % [99].

Το 2008 οι Ramasamy, Lee W, Lee D και Song χρησιμοποίησαν νανοδομημένο άνθρακα ως καταλύτη για την παρασκευή ενός αντιηλεκτροδίου και παρουσίασαν απόδοση της τάξεως του 7,56 %. Επίσης, παρατήρησαν ότι μετά από χρονικό διάστημα 60 ημερών η ηλιακή κυψελίδα που είχαν παρασκευάσει διατηρούσε σχετικά την απόδοσή της, η οποία είχε μειωθεί μόνο κατά 16 % [100].

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

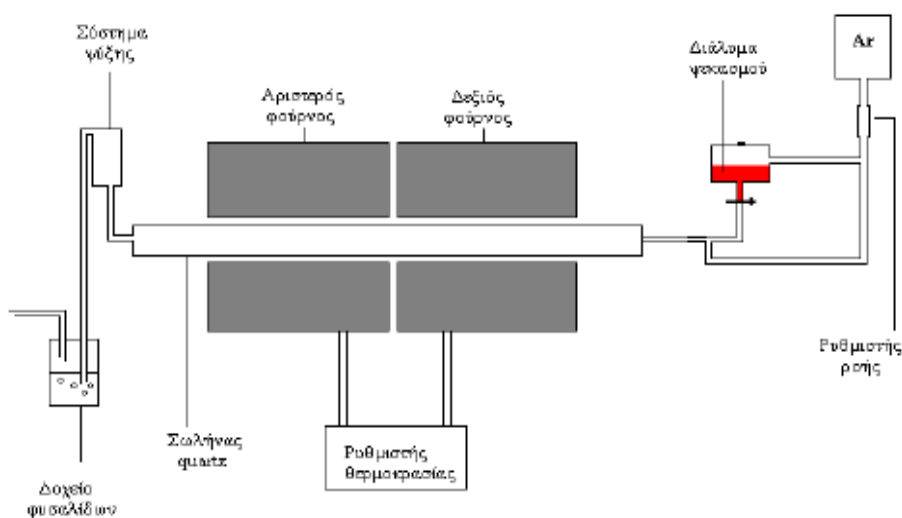
1. Καταλυτική πυρόλυση-Παραγωγή Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η πειραματική διάταξη, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της καταλυτικής πυρόλυσης ψεκασμού διαλύματος, αποτελούνταν από έναν οριζόντιο κυλινδρικό φούρνο, το σύστημα εισόδου και το σύστημα εξόδου ή ψύξης.

Στο εσωτερικό του φούρνου τοποθετείται σωλήνας χαλαζία (quartz) έτσι ώστε το αριστερό άκρο του να προεξέχει από τον αριστερό φούρνο ενώ το δεξί από τον δεξιό φούρνο.

Στην είσοδο του συστήματος διοχετεύεται Ar, το οποίο χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο. Η ροή του αερίου στο σύστημα μπορεί και ελέγχεται με ρυθμιστή ροής. Με την είσοδο του Ar στο σύστημα πριν ξεκινήσει η διαδικασία της πυρόλυσης, απομακρύνεται ο αέρας που υπάρχει στον σωλήνα, ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του υλικού με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, η είσοδος του συστήματος είναι εφοδιασμένη με κατάλληλο δοχείο που επιτρέπει την είσοδο του διαλύματος προς πυρόλυση.

Στην έξοδο του συστήματος τοποθετείται δοχείο φυσαλίδων για την παρακολούθηση της ροής του Ar, ενώ υπάρχει και κατάλληλο σύστημα ψύξης των θερμών αερίων που παράγονται κατά την πυρόλυση.



Σχήμα 18: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με την τεχνική της πυρόλυσης μέσω ψεκασμού διαλύματος.



Εικόνα 6: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με την τεχνική της πυρόλυσης μέσω ψεκασμού διαλύματος.

Κατά τη διαδικασία των καταλυτικών πυρόλυσεων που έγιναν με σκοπό την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα χρειάστηκε αρκετή προσοχή σε συγκεκριμένα θέματα.

- Σε όλες τις επαφές του σωλήνα έπρεπε να εξασφαλιστεί η στεγανοποίηση, δηλαδή ότι δεν μπορούσε να πραγματοποιηθεί είσοδος αέρα.
- Μετά την τοποθέτηση του σωλήνα στο φούρνο, κλείστηκαν οι τρύπες μεταξύ φούρνου-σωλήνα με υαλοβάμβακα, με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας σταθερής σε όλο το σωλήνα.
- Ο υαλοβάμβακας αφαιρείται με το κλείσιμο του φούρνου.
- Αφού εισαχθεί ολόκληρη η ποσότητα του διαλύματος προς πυρόλυση, ο φούρνος αφήνεται στην ίδια θερμοκρασία για 10min με υψηλή ροή Ar.
- Μετά το κλείσιμο του φούρνου, όταν η θερμοκρασία φτάσει περίπου στους 350-300 °C είναι δυνατή και η διακοπή της παροχής Ar με το κλείσιμο της βάνας στο πάνω μέρος της μπουκάλας που περιέχει το Ar.

Πραγματοποιήθηκαν 5 πυρόλυσεις με αντίστοιχα 5 παραγόμενα προϊόντα νανοσωλήνων άνθρακα PCNT1, PCNT2, PCNT3, PCNT4 και PCNT5.

2. Πυρόλυσεις

2.1 Πείραμα PCNT1:

Το διάλυμα προς πυρόλυση που τοποθετήθηκε στο κατάλληλο δοχείο ήταν διάλυμα φερροκενίου (Ferrocene) σε τολουόλιο (Toluene) περιεκτικότητας 2,5% w/w και η θερμοκρασία και των 2 φούρνων ήταν 850°C.

Παρασκευή διαλύματος:

- 50mL Toluene φέρονται σε κωνική φιάλη
- 1,08g Ferrocene προστίθενται
- Το διάλυμα τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων (sonication) για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά του φερροκενίου στο τολουόλιο.

2.2 Πείραμα PCNT2:

Το διάλυμα προς πυρόλυση που τοποθετήθηκε στο κατάλληλο δοχείο ήταν διάλυμα φερροκενίου (Ferrocene) σε τολουόλιο (Toluene) περιεκτικότητας 1,5% w/w και η θερμοκρασία και των 2 φούρνων ήταν 850°C.

Παρασκευή διαλύματος:

- 50mL Toluene φέρονται σε κωνική φιάλη
- 0,648g Ferrocene προστίθενται
- Το διάλυμα τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων (sonication) για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά του φερροκενίου στο τολουόλιο.

2.3 Πείραμα PCNT3:

Το διάλυμα προς πυρόλυση που τοποθετήθηκε στο κατάλληλο δοχείο ήταν διάλυμα φερροκενίου (Ferrocene) σε τολουόλιο (Toluene) περιεκτικότητας 1,5% w/w και η θερμοκρασία και των 2 φούρνων ήταν 900°C.

Παρασκευή διαλύματος:

- 50mL Toluene φέρονται σε κωνική φιάλη
- 0,648g Ferrocene προστίθενται
- Το διάλυμα τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων (sonication) για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά του φερροκενίου στο τολουόλιο.

2.4 Πείραμα PCNT4:

Το διάλυμα προς πυρόλυση που τοποθετήθηκε στο κατάλληλο δοχείο ήταν διάλυμα φερροκενίου (Ferrocene) σε τολουόλιο (Toluene) περιεκτικότητας 1% w/w και η θερμοκρασία και των 2 φούρνων ήταν 900°C.

Παρασκευή διαλύματος:

- 50mL Toluene φέρονται σε κωνική φιάλη
- 0,432g Ferrocene προστίθενται
- Το διάλυμα τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων (sonication) για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά του φερροκενίου στο τολουόλιο.

2.5 Πείραμα PCNT5:

Το διάλυμα προς πυρόλυση που τοποθετήθηκε στο κατάλληλο δοχείο ήταν διάλυμα φερροκενίου (Ferrocene) σε τολουόλιο (Toluene) περιεκτικότητας 1% w/w και η θερμοκρασία και των 2 φούρνων ήταν 900°C.

Παρασκευή διαλύματος:

- 150mL Toluene φέρονται σε κωνική φιάλη
- 1,296g Ferrocene προστίθενται
- Το διάλυμα τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων (sonication) για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά του φερροκενίου στο τολουόλιο.

3. Παρασκευή υμενίων Τιτανίας για χρήση ως ηλεκτρόδια εργασίας

3.1 Διαδικασία παρασκευής

Η διαδικασία επίστρωσης ηλεκτροδίων εργασίας απαρτίζεται γενικά από τα παρακάτω στάδια:

- 1) Καθαρισμός αγωγίμου υάλινου υποστρώματος (TCO)
- 2) Προετοιμασία κολλοειδούς (ανάδευση ή υπέρηχοι)
- 3) Επίστρωση με την επιλεγμένη τεχνική (spin coating ή doctor blading στη συγκεκριμένη εργασία)
- 4) Ξήρανση δείγματος σε θερμοκρασία 80-110°C
- 5) Πυροσυσσωμάτωση σε θερμοκρασία 300-500°C
- 6) Εμβάπτιση των ηλεκτροδίων εργασίας σε διάλυμα φωτοευαισθητοποιητή όταν αυτά ψυχθούν (σε ξηραντήρα) στους 80°C
- 7) Καθαρισμός με απιονισμένο νερό και αιθανόλη

3.2 Συστατικά/ Αντιδραστήρια

Σε κάθε διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς διαλύματος χρησιμοποιούνται κάποιες συγκεκριμένες κατηγορίες αντιδραστηρίων. Οι κατηγορίες αυτές είναι πηγή τιτανίας, επιφανειοδραστικός παράγοντας (surfactant Triton X-100), διαλύτης, ρεοντολογικός παράγοντας (Cellulose ή Ethyl-Cellulose) και ένα πολυμερές που ενισχύει την ομοιογένεια του δείγματος (PEG 8000). Εξάιρεση αποτελεί το πείραμα N17 όπου παράγεται διάλυμα TiO_2 από υδρόλυση ισοπροποξειδίου του τιτανίου.

3.3 Δείγμα A31/ Δείγμα A32

Σε γουδί ομογενοποιούνται το TiO_2 με τον διαλύτη. Το παραγόμενο κολλοειδές φέρεται σε ποτήρι ζέσεως όπου προστίθενται και τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Η ομογενοποίηση γίνεται πιο εύκολη όταν ο διαλύτης θερμαίνεται σε

θερμοκρασία 80°C. Η μηχανική ανάδευση διαρκεί 24 ώρες χωρίς περαιτέρω θέρμανση. Έπειτα το δείγμα φέρεται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά και αφήνεται για γήρανση για μια ημέρα.

Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 30 min ακολουθήθηκε πριν από οποιαδήποτε διαδικασία επίστρωσης.

	Αντιδραστήριο	A31	A32
Πηγή Τιτανίας	TiO ₂ P25	0.4g	0,4g +50mg TiNTs (51)
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	30mg	30mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	50μl	50μl
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	6ml	6ml
Surfactant	Triton X-100	50μl	50μl

Στο δείγμα A32 προστίθεται η αναγραφόμενη ποσότητα νανοσωλήνων τιτανίας όπως παράχθηκαν στο πείραμα TINT51. Η προσθήκη γίνεται κατά τη διάρκεια της χειροκίνητης ομογενοποίησης (γουδί).

Τέλος γίνεται πυροσυσσωμάτωση (sintering) στους 450°C για 45 min κατά την οποία αποβλήθηκαν οι οργανικές ενώσεις και σχηματίστηκε το τελικό (έτοιμο προς εμφάνιση) υμένιο. Η εμφάνιση σε φωτοεναισθητοποιητή γίνεται όταν το υμένιο έχει θερμοκρασία 80°C.

4. Παρασκευή κολλοειδών-Επίστρωση στα κελιά

4.1 Σειρά δειγμάτων CA09:

Πειραματική διαδικασία : τεχνική σύνθεσης επιστρώσιμου κολλοειδούς και επίστρωσης σε ύαλο μικροσκοπίου (2 τετραγωνακία).

Παρασκευή κολλοειδούς :

- 4,485g ZnCl₂ φέρονται σε γουδί άλεσης.
- Προστίθενται 2,175mL H₂O (απιονισμένο)
- Συγχρόνως με την άλεση/ομογενοποίηση του μίγματος προστίθεται και 0,34g cellulose (κυτταρίνη)
- Τέλος κι ενώ το μίγμα συνεχίζει να αλέθεται στο γουδί με το γουδοχέρι προστίθεται και το 1g PCNT1 (προϊόν πυρόλυσης).

Αφού ομογενοποιηθεί εντελώς το μίγμα, γίνεται η επίστρωση με τη μέθοδο doctor blading στην επιφάνεια του γυαλιού μικροσκοπίου. Υστέρα το υάλινο υπόστρωμα με την επίστρωση τοποθετείται στο φούρνο στους 450 °C για 1h.

4.2 Σειρά δειγμάτων CA10 :

Παρασκευή κολλοειδούς :

- 425mg TiO_2 (A-31) φέρονται σε γουδί και αλέθονται με παράλληλη προσθήκη 1,5mL απιονισμένου νερού.
- Αφού το μίγμα ομογενοποιηθεί προστίθενται 325mg από το προϊόν πυρόλυσης PCNT1 και επιπλέον 1mL απιονισμένο νερό.
- Προστίθεται ακόμα 0,5mL (10 σταγόνες) Triton X-100 και συνεχίζεται η άλεση μέχρι το μίγμα να ομογενοποιηθεί εντελώς.
- Εν συνεχεία προστίθενται 5mL ισοπροπανόλης, η οποία είναι ένας πτητικός διαλύτης, έτσι ώστε να έχουμε ένα ομοιογενές ρευστό.
- Το δείγμα τοποθετείται σε φιαλίδιο οπού αναγράφεται ο κωδικός του και τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων (sonication) για 25min.
- Τέλος το δείγμα επιστρώνεται στο υάλινο υπόστρωμα με τη διαδικασία spin coating.

4.3 Σειρά δειγμάτων CA11 :

Παρασκευάζονται αντί-ηλεκτρόδια άνθρακα για ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης βαφής. Σαν πηγή άνθρακα χρησιμοποιείται το προϊόν πυρόλυσης PCNT και ενεργός άνθρακας σε συγκεκριμένες αναλογίες.

Πειραματική διαδικασία : τεχνική σύνθεσης επιστρώσιμου κολλοειδούς και επίστρωσης σε αγώγιμο υάλινο υπόστρωμα (TCO 30-8) σε διαφορετικές περιεκτικότητες PCNT1.

Προηγείται ο καθαρισμός των υαλινών υποστρωμάτων με καθαριστικό, έκπλυση με απιονισμένο νερό, sonication(λουτρό υπερήχων) με απιονισμένο νερό και τέλος καθαρισμός με αιθανόλη.

Τα υποστρώματα φέρονται καλυμμένα σε πυριατήριο (110 °C) για να ξηραθούν. Με χρήση κολλητικής ταινίας Scotch 3M οριοθετείται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τα υποστρώματα επιστρέφουν στο πυριατήριο μέχρι την επίστρωση.

Παρασκευή κολλοειδούς :

- 100mg TiO_2 P25 Nanopowder φέρονται σε γουδί και αλέθονται με παράλληλη προσθήκη 0,5mL απιονισμένου νερού, το οποίο προστίθεται στάγδην.
- Αφού το μίγμα ομογενοποιηθεί προστίθεται η ποσότητα άνθρακα (παρακάτω πίνακας) και επιπλέον 1mL απιονισμένο νερό.
- Προστίθεται ακόμα 0,5mL (10 σταγόνες) Triton X-100 και συνεχίζεται η άλεση μέχρι το μίγμα να ομογενοποιηθεί εντελώς.
- Με σπάτουλα το δείγμα μεταφέρεται σε φιαλίδιο, οπού αναγράφεται και ο κωδικός του.
- Το δείγμα φέρεται σε λουτρό υπερήχων(sonication) για 10min με σκοπό τη διασπορά των συσσωματωμάτων.
- Τέλος το δείγμα επιστρώνεται στο υάλινο υπόστρωμα με τη μέθοδο Doctor Blading και αναγράφεται ο κωδικός του στο κελί.

Πίνακας 1.11

Κωδικός	PCNT1(mg)	Activated Carbon (mg)	Αναλογία
CA11a	260	65	80/20
CA11b	195	130	60/40
CA11c	130	195	40/60
CA11d	65	260	20/80

Λόγω των μέτριων ρεολογικών ιδιοτήτων του δείγματος CA11b, παρασκευάστηκε δεύτερο δείγμα CA11b⁺ με επιπλέον 0,5mL H₂O με σκοπό την πιο ομοιόμορφη επίστρωση.

4.4 Σειρά δειγμάτων CA12 :

Πειραματική διαδικασία: τεχνική σύνθεσης επιστρώσιμου κολλοειδούς και επίστρωσης σε αγώγιμο υάλινο υπόστρωμα (TCO 30-8) σε διαφορετικές περιεκτικότητες PCNT2.



Ο παρακάτω πίνακας που δείχνει τις ποσότητες PCNT2 και ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν, διαμορφώθηκε με βάση την ποσότητα του PCNT2, η οποία ζυγίστηκε.

Πίνακας 1.12

Κωδικός	PCNT2 (mg)	Activated carbon (mg)	Αναλογία
CA12	180	0	100/0
CA12a	144	36	80/20
CA12b	108	72	60/40
CA12c	72	108	40/60
CA12d	36	144	20/80

Υπολογίστηκε και η ποσότητα του TiO₂ P25 Nanopowder που θα χρησιμοποιούσαμε στα 55mg.

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία καθαρισμού των 5 υαλινών υποστρωμάτων με την προηγούμενη φορά.

Παρασκευή κολλοειδούς :

- 55mg TiO₂ P25 Nanopowder φέρονται σε γουδί και αλέθονται με παράλληλη προσθήκη 0,25mL απιονισμένου νερού, το οποίο προστίθεται στάγδην.
- Αφού το μίγμα ομογενοποιηθεί προστίθεται η ποσότητα άνθρακα (παρακάτω πίνακας) και επιπλέον 0,5mL απιονισμένο νερό.
- Προστίθεται ακόμα 0,25mL (5 σταγόνες) Triton X-100 και συνεχίζεται η άλεση μέχρι το μίγμα να ομογενοποιηθεί εντελώς.
- Τέλος το δείγμα επιστρώνεται στο υάλινο υπόστρωμα με τη μέθοδο Doctor Blading και αναγράφεται ο κωδικός του στο κελί.

4.5 Σειρά δειγμάτων CA13:

Πειραματική διαδικασία: τεχνική σύνθεσης επιστρώσιμου κολλοειδούς και επίστρωσης σε αγώγιμο υάλινο υπόστρωμα (TCO 30-8) σε διαφορετικές περιεκτικότητες PCNT3.

- Σε ποτήρι ζέσεως φέρονται 80g ZnCl₂
- Προστίθενται 40mL H₂O (απιονισμένο)
- Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα στους 90 °C.
- Γίνεται ανάδευση με μια υάλινη ράβδο με σκοπό την ομογενοποίηση του μίγματος.
- Προστίθενται 6g κυτταρίνης και συνεχίζει η ανάδευση του μίγματος με ένα μαγνητάκι με τη θερμοκρασία της πλάκας να βρίσκεται πάντα στους 80-90 °C.

Επειδή η κυτταρίνη που προστέθηκε στο διάλυμα μάλλον αντέδρασε με το χλωριούχο ψευδάργυρο, όπως διαπιστώθηκε από την εμφάνιση μαύρου χρώματος, έγινε προσθήκη άλλων 3g κυτταρίνης για να αποκτήσει το μίγμα μας το κατάλληλο ιξώδες.

Παρασκευή κολλοειδούς :

- Ζυγίστηκαν 2,4g από το μίγμα που παρασκευάστηκε και τα τοποθετήθηκαν στο γουδί.
- Υστέρα προστέθηκε η ποσότητα του άνθρακα (PCNT3/activated carbon όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα).
- Το μίγμα αλέθεται και ομογενοποιείται.
- Αφού ομογενοποιηθεί γίνεται η επίστρωση με doctor blading στο υάλινο υπόστρωμα και αναγράφεται και ο κωδικός του κάθε δείγματος στο κελί.

Πίνακας 1.13

Κωδικός	PCNT3 (mg)	Activated carbon (mg)	Αναλογία	Cellulose (mg)	ZnCl ₂ (mg)	H ₂ O (mL)
CA13	350	-	100/0	120	1570	0,76
CA13a	280	70	80/20	120	1570	0,76
CA13b	210	140	60/40	120	1570	0,76
CA13c	140	210	40/60	120	1570	0,76
CA13d	70	280	20/80	120	1570	0,76

4.6 Σειρά δειγμάτων CA14:

Πειραματική διαδικασία : τεχνική σύνθεσης επιστρώσιμου κολλοειδούς και επίστρωσης σε αγώγιμο υάλινο υπόστρωμα (TCO 30-8) σε διαφορετικές περιεκτικότητες PCNT4.

Λόγω του ότι οι αναλογίες των Cellulose/ZnCl₂/H₂O είναι οι ίδιες με την προηγούμενη σειρά δειγμάτων CA13, χρησιμοποιήθηκε το ίδιο μίγμα που είχε παρασκευαστεί την προηγούμενη φορά.

Παρασκευή κολλοειδούς :

- Ζυγίστηκαν 0,7g από το μίγμα που παρασκευάστηκε και τα τοποθετήθηκαν στο γουδί.
- Υστέρα προστέθηκε η ποσότητα του άνθρακα (PCNT3/activated carbon όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα).
- Το μίγμα αλέθεται και ομογενοποιείται.
- Αφού ομογενοποιηθεί γίνεται η επίστρωση με doctor blading στο υάλινο υπόστρωμα και αναγράφεται και ο κωδικός του κάθε δείγματος στο κελί.

Πίνακας 1.14

Κωδικός	PCNT4 (mg)	Activated carbon (mg)	Αναλογία	Cellulose (mg)	ZnCl ₂ (mg)	H ₂ O (mL)
CA14	120	-	100/0	34	448,5	0,2175
CA14a	96	24	80/20	34	448,5	0,2175
CA14b	72	48	60/40	34	448,5	0,2175
CA14c	48	72	40/60	34	448,5	0,2175
CA14d	24	96	20/80	34	448,5	0,2175

4.7 Σειρά δειγμάτων CA15 και CA16:

Πειραματική διαδικασία : τεχνική σύνθεσης επιστρώσιμου κolloειδούς και επίστρωσης σε αγώγιμο υάλινο υπόστρωμα (TCO 30-8) σε διαφορετικές περιεκτικότητες PCNT5.

Η σειρά δειγμάτων CA15 (πίνακας 1.15) αποτελείται από καθαρά υάλινα υποστρώματα ενώ η σειρά CA16 (πίνακας 1.16) αποτελείται από υάλινα υποστρώματα, τα οποία είναι επικαλυμμένα με πλατίνα (Pt).



Παρασκευή κolloειδούς :

- 75mg TiO₂ P25 Nanopowder φέρονται σε γουδί και αλέθονται/αναμιγνύονται με 380μL H₂O (απιονισμένο), το οποίο προστίθεται στάγδην.
- Αφού το μίγμα ομογενοποιηθεί προστίθεται η ποσότητα άνθρακα (παρακάτω πίνακες) και επιπλέον 0,75mL απιονισμένο νερό.
- Προστίθεται ακόμα 0,35mL (7 σταγόνες) Triton X-100 και συνεχίζεται η άλεση μέχρι το μίγμα να ομογενοποιηθεί εντελώς.
- Τέλος το δείγμα επιστρώνεται στο υάλινο υπόστρωμα με τη μέθοδο Doctor Blading και αναγράφεται ο κωδικός του στο κελί.

Πίνακας 1.15

Κωδικός	PCNT5 (mg)	Activated carbon (mg)	Αναλογία
CA15	245	-	100/0
CA15a	196	49	80/20
CA15b	147	98	60/40
CA15c	98	147	40/60
CA15d	49	196	20/80

Πίνακας 1.16

Κωδικός	PCNT5 (mg)	Activated carbon (mg)	Αναλογία
CA16	245	-	100/0
CA16a	196	49	80/20
CA16b	147	98	60/40
CA16c	98	147	40/60
CA16d	49	196	20/80

4.8 Σειρά δειγμάτων CA17:

Πειραματική διαδικασία : τεχνική σύνθεσης επιστρώσιμου κολλοειδούς και επίστρωσης σε υάλιο μικροσκοπίου.

Παρασκευή κολλοειδούς :

- 1,346g ZnCl₂ φέρονται σε γουδί άλεσης.
- Προστίθενται 0,653mL H₂O (απιονισμένο)
- Συγχρόνως με την άλεση/ομογενοποίηση του μίγματος προστίθεται και 102mg cellulose (κυτταρίνη)
- Τέλος κι ενώ το μίγμα συνεχίζει να αλέθεται στο γουδί με το γουδοχέρι προστίθεται και το 300mg PCNT5 (προϊόν πυρόλυσης).

Αφού ομογενοποιηθεί εντελώς το μίγμα, γίνεται η επίστρωση με τη μέθοδο spin coating στην επιφάνεια του γυαλιού μικροσκοπίου.

Υστέρα το υάλινο υπόστρωμα με την επίστρωση τοποθετείται στο φούρνο στους 450 °C για 1h.

5. Σχετικά με τους φωτοευαισθητοποιητές:

- **RCiii** : με σύσταση 70g κόκκινο λάχανο και 100mL διαλύτη

Η περιεκτικότητα του διαλύτη είναι : 60% H₂O, 39,5% C₂H₅OH (αιθανόλη) και 0,5% HCl.

Η διαδικασία παρασκευής του φωτοευαισθητοποιητή είναι η ακόλουθη:
Το δείγμα τεμαχίζεται μηχανικά και μένει υπό ανάδευση για 24h, σε συνθήκες, θερμοκρασίας δωματίου και απουσία φωτός.
Μετά την παρέλευση των 24 ωρών, ο φωτοευαισθητοποιητής παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό.

- **RCiiiS** : με σύσταση 70g κόκκινο λάχανο και 100mL διαλύτη

Η περιεκτικότητα του διαλύτη είναι : 60% H₂O, 39,5% C₂H₅OH (αιθανόλη) και 0,5% HCl.

Η διαδικασία παρασκευής του φωτοευαισθητοποιητή είναι η ακόλουθη:
Το δείγμα τεμαχίζεται μηχανικά και αντί να μένει σε ανάδευση 24h, φέρεται σε λουτρό υπερήχων για 30min και σε θερμοκρασία 40°C.
Στη συνέχεια παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό.

Ο φωτοευαισθητοποιητής κατεξοχήν συνίσταται από ανθοκυανίνη προερχόμενη από τρεις διαφορετικές πηγές: *Myrtus communis*, *Aronia Melanocarpa* και κόκκινο λάχανο (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*). Κριτήρια για την επιλογή των συγκεκριμένων πηγών ανθοκυανίνης αποτέλεσαν η υψηλή περιεκτικότητα τους σε φαινολικά σύμπλοκα καθώς και η διαθεσιμότητα τους.

Πίνακας 1

Πηγή Ανθοκυανίνης	Μίγμα Διαλυτών Εκχύλισης	Ονομασία Φωτοευαισθητοποιητή
Κόκκινο λάχανο (<i>Brassica oleracea</i> var. <i>capitata</i> f. <i>rubra</i>)	59% H ₂ O 39% CH ₃ CH ₂ OH 2% HCl	RC1
Μύρτο (<i>Myrtus communis</i>)	55% H ₂ O 35% CH ₃ CH ₂ OH 10% CH ₃ COOH	M1
Αρόνια (<i>Aronia</i> <i>Melanocarpa</i>)	95% H ₂ O 5% CH ₃ COOH	Ar1

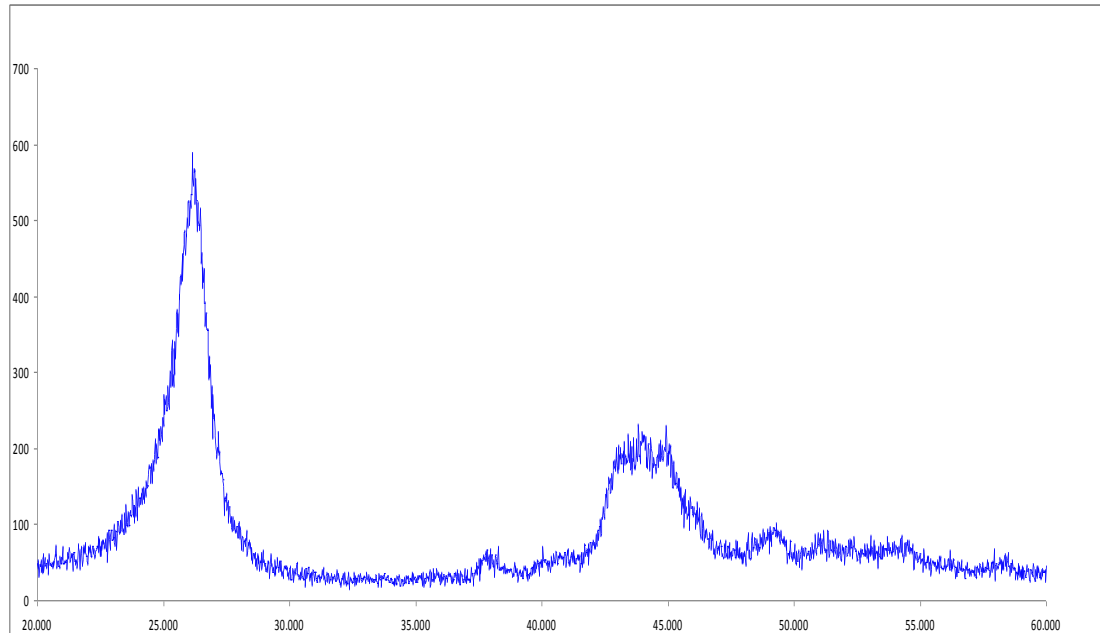
Οι ανθοκυανίνες που εμπεριέχονται στο κόκκινο λάχανο και την *Aronia* είναι σύμπλοκα και ισομερή συμπλόκων της κυανιδίνης, ενώ στον καρπό του μύρτου συναντάται ποικιλία ανθοκυανινών και κυρίως σακχαρίδια της πετουνιδίνης, πεονιδίνης και κυανιδίνης .

Τα συλλεχθέντα δείγματα φυτών εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και πολτοποιήθηκαν. Στη συνέχεια αναμίχθηκαν με τον διαλύτη και το μέσο όξυνσης εντός δοχείου και επακολούθησε ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (20°C), σε συνθήκες σκότους. Ακολούθησε φυγοκέντρωση για 10 λεπτά στις 3800 rpm και αποχωρισμός του υπερκείμενου υγρού το οποίο κατόπιν διηθήθηκε υπό κενό και φυλάχθηκε σε σκοτεινό μέρος (3°C) μέχρι τη χρήση. Στην περίπτωση της Αροπία δεν πραγματοποιήθηκε πολτοποίηση αλλά ο καρπός του φυτού αναδεύτηκε στο μίγμα εκχύλισης για 8 ημέρες και κατόπιν ακολούθησε διήθηση υπό κενό. Τα εκχυλίσματα, εξετάστηκαν μέσω φασματομετρίας UV-Vis και χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές στα κατασκευασθέντα φωτοβολταϊκά κελιά.

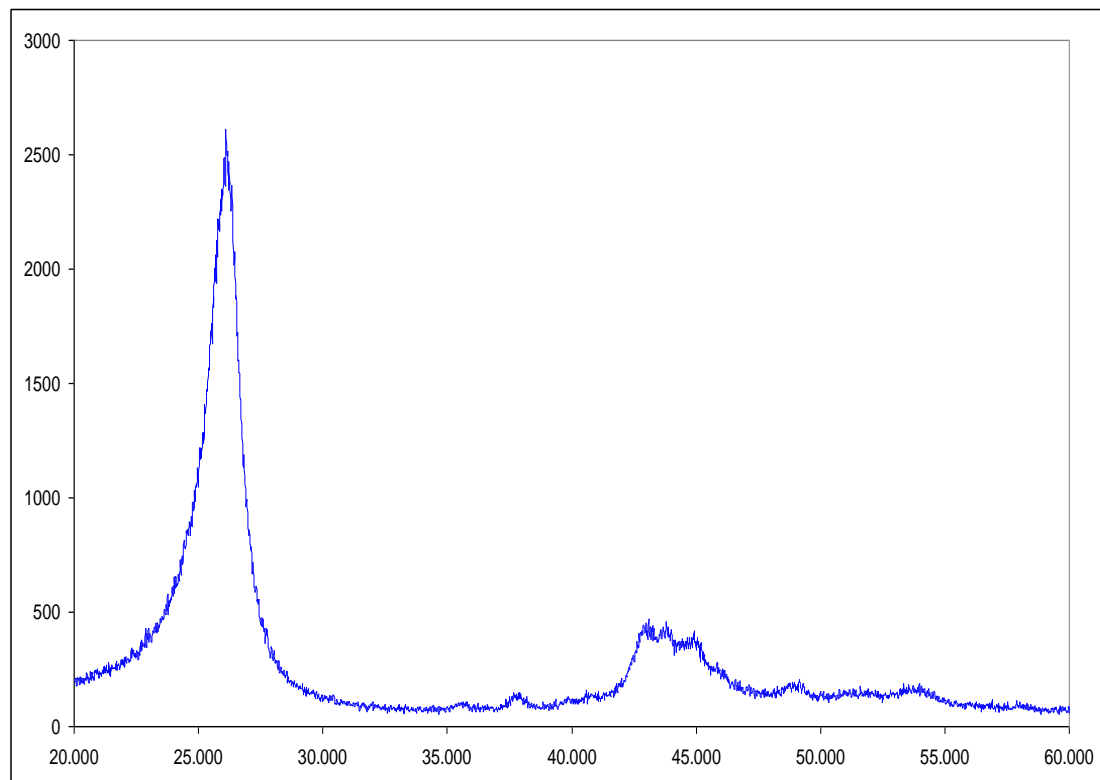
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1. Ανάλυση δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X

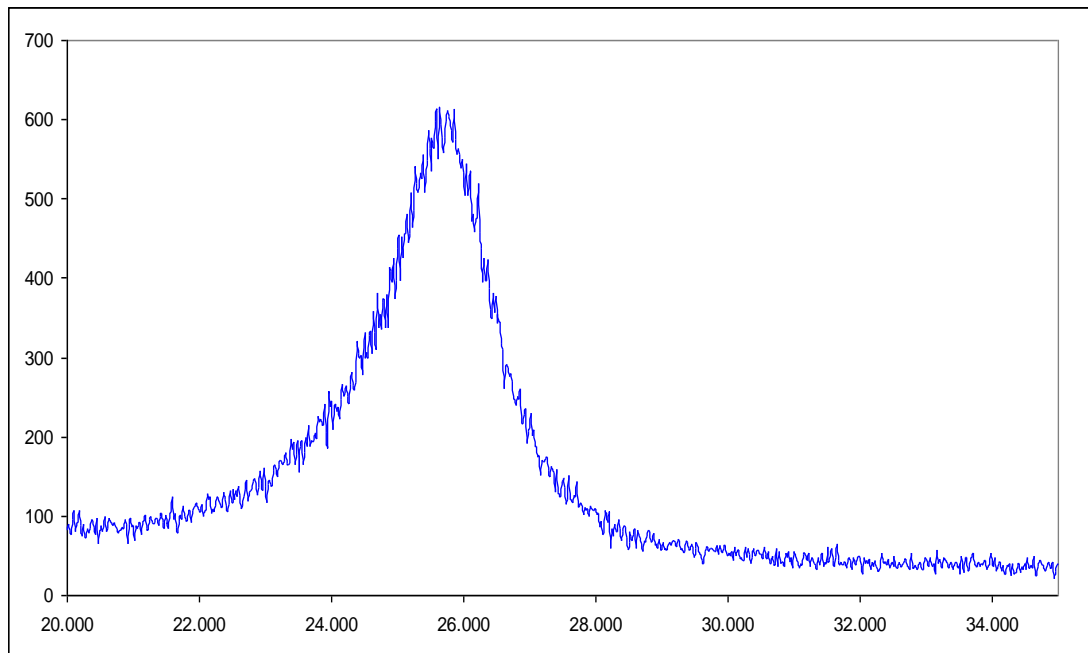
Τα προϊόντα των πυρόλυσεων που πραγματοποιήθηκαν, αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD).



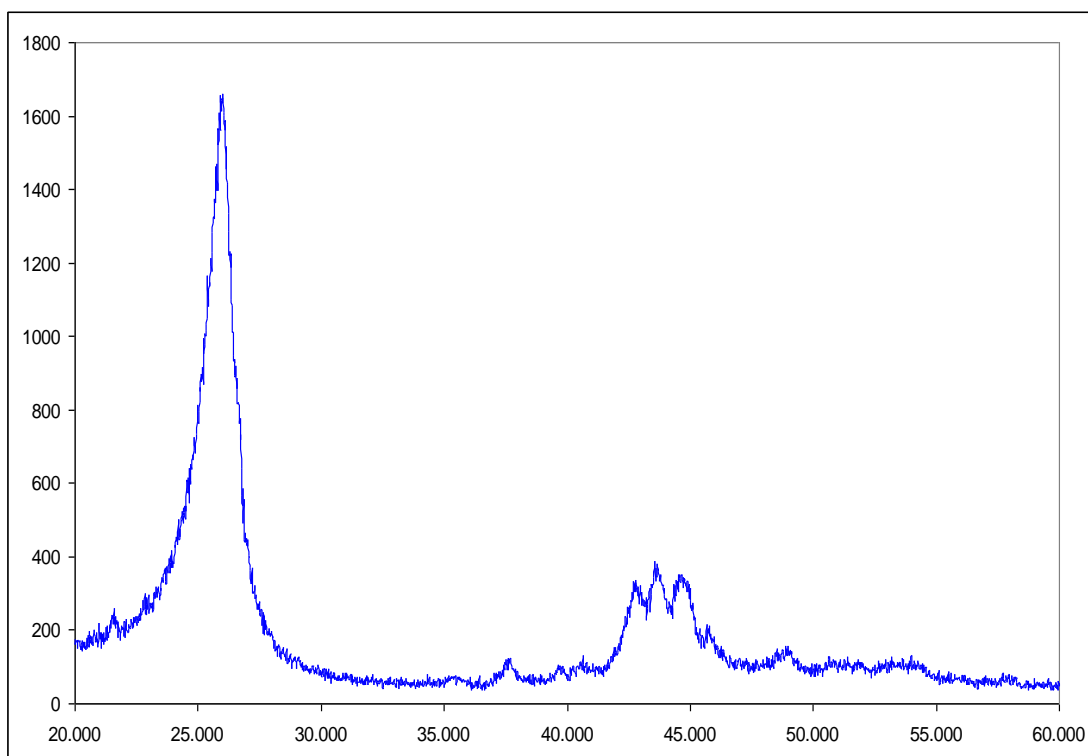
Εικόνα 1.1: PCNT1: προϊόν πρώτης πυρόλυσης σε σκόνη



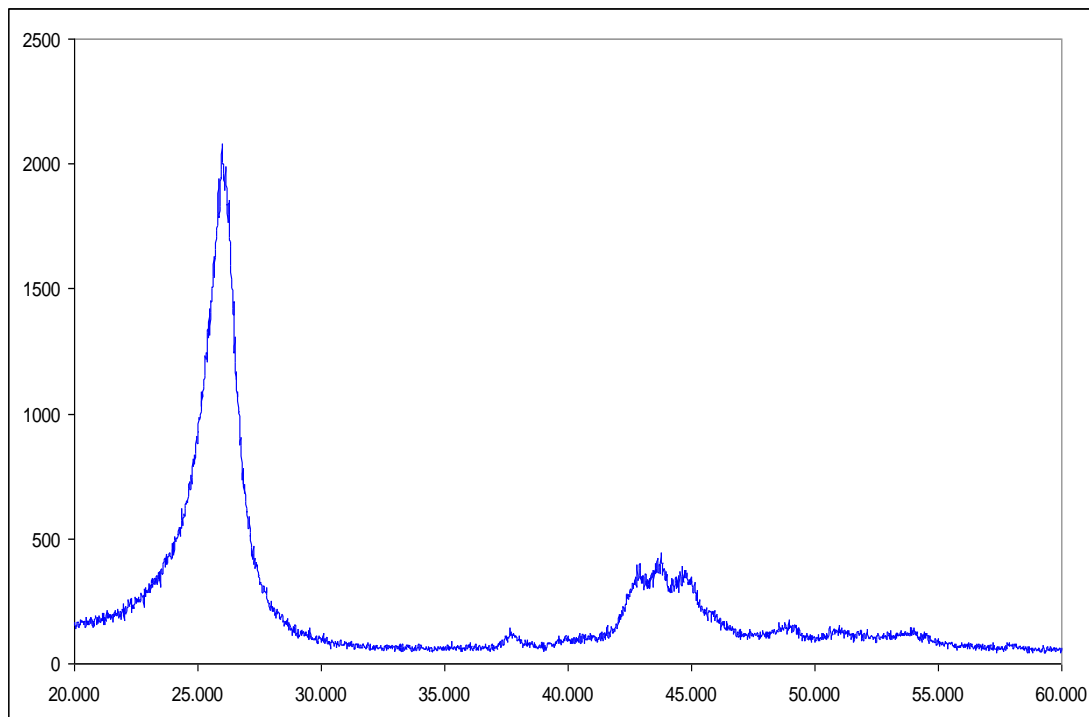
Εικόνα 1.2: PCNT2: προϊόν δεύτερης πυρόλυσης σε σκόνη



Εικόνα 1.3: PCNT2: φλοιός από τη δεύτερη πυρόλυση



Εικόνα 1.4: PCNT2: προϊόν τρίτης πυρόλυσης σε σκόνη



Εικόνα 1.4: PCNT2: προϊόν τέταρτης πυρόλυσης σε σκόνη

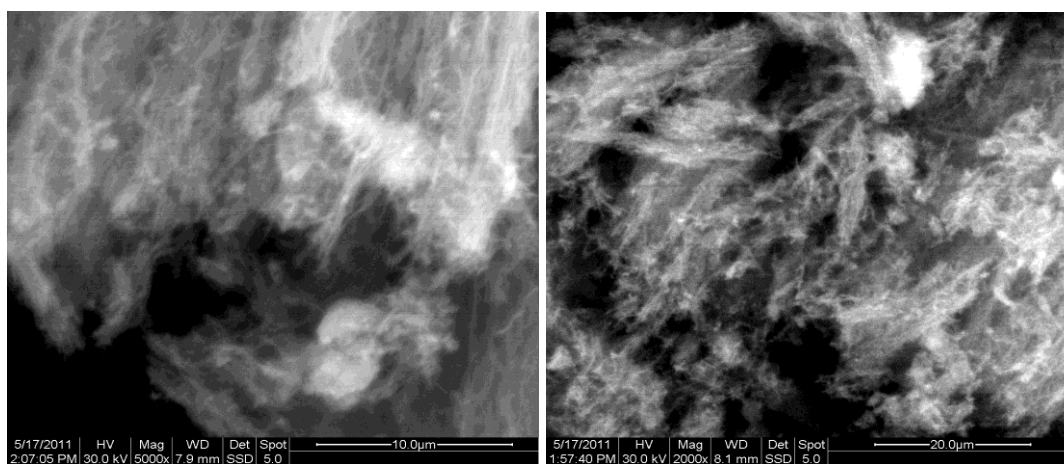
Τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων που ελήφθησαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι παρόμοια και εμφανίζουν έναν αριθμό κορυφών για τις διάφορες τιμές της γωνίας 2θ . Στις κορυφές αυτές έγινε ταυτοποίηση χρησιμοποιώντας τα στοιχεία βάσης δεδομένων. Από την ταυτοποίηση αυτή προκύπτει ότι οι κορυφές ανήκουν στο χαρακτηριστικό φάσμα των γραφιτικών δομών ($2\theta=25^\circ$) και στο καρβίδιου του σιδήρου σεμεντίτη (Fe_3C). Οι κορυφές του φάσματος των γραφιτικών δομών οφείλονται στην ύπαρξη των νανοσωλήνων άνθρακα στα υλικά, όπως ταυτοποιείται και από την ανάλυση SEM, η οποία ακολουθεί. Ο σεμεντίτης σχηματίστηκε από την αντίδραση των ατόμων άνθρακα και σιδήρου κατά τη θερμική διάσπαση της πηγής άνθρακα και καταλύτη, του φερροκενίου.

2. Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Τα προϊόντα των πυρόλυσεων χαρακτηρίστηκαν, επίσης, και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για να παρατηρηθούν τα χαρακτηριστικά των κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν.



2.1 Για το προϊόν πυρόλυσης CNT1:



Εικόνα SEM 2.1.1

(σε μεγέθυνση x5000):

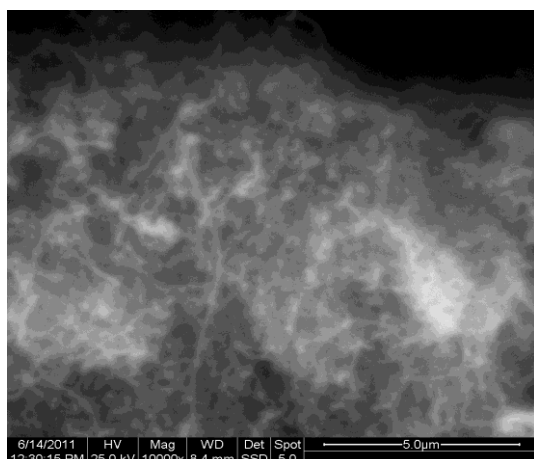
φαίνονται bundles νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Από την πυρόλυση το συντριπτικό ποσοστό παρεληφθέντων νανοσωλήνων βρίσκονταν σε κατάσταση συσσωματωμάτων τα οποία διασκορπίστηκαν με διεργασία υπερήχων.

Εικόνα SEM 2.1.2

(σε μεγέθυνση x2500):

φαίνεται πλέγμα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.

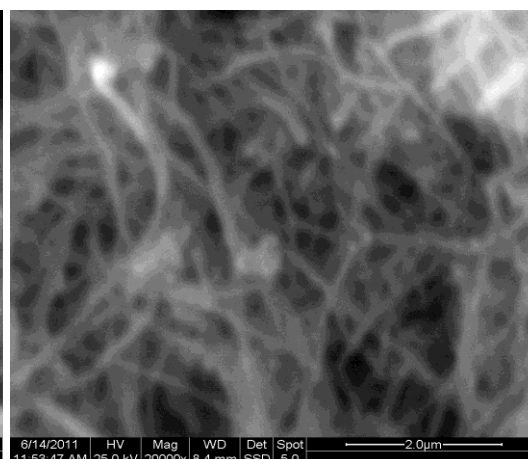
2.2 Για το προϊόν πυρόλυσης CNT2:



Εικόνα SEM 2.2.1

(σε μεγέθυνση x10000):

σε αυτή την εικόνα φαίνεται και ένα ποσοστό άμορφου άνθρακα.

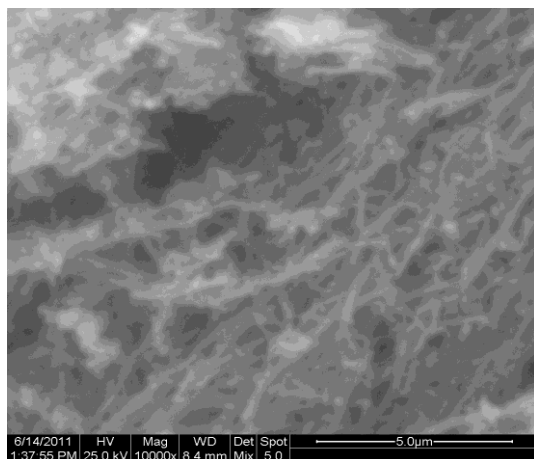


Εικόνα SEM 2.2.2

(σε μεγέθυνση x20000):

Νανοσωλήνες άνθρακα. Σε αυτή την εικόνα μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για το μέγεθος της διαμέτρου τους που υπολογίζεται στα 160-200nm. Σε αυτή την τάξη μεγέθους πρόκειται για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.

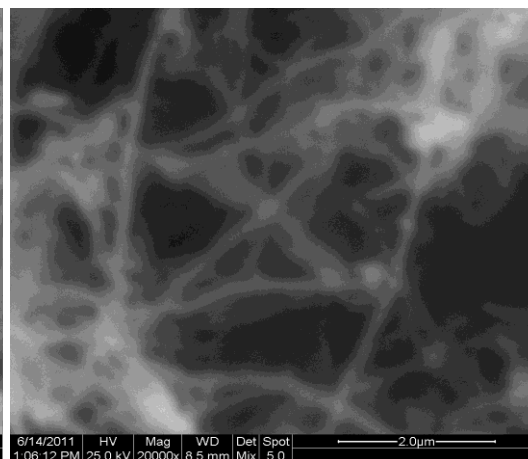
2.3 Για το προϊόν πυρόλυσης CNT3:



Εικόνα SEM 2.3.1

(σε μεγέθυνση x10000):

φαίνονται bundles νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Από την πυρόλυση το συντριπτικό ποσοστό παρεληφθέντων νανοσωλήνων βρίσκονταν σε κατάσταση συσσωματωμάτων, η διασπορά των οποίων έγινε με διεργασία υπερήχων.

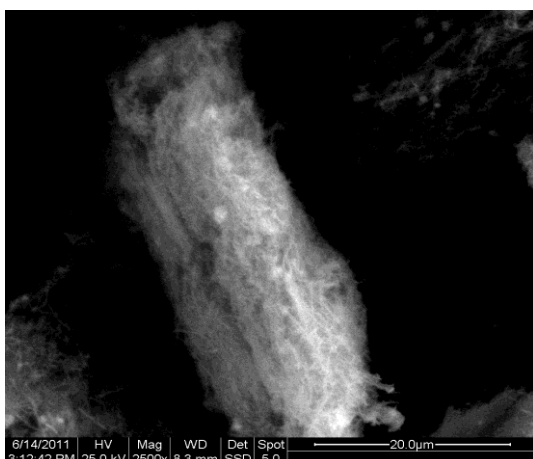


Εικόνα SEM 2.3.2

(σε μεγέθυνση x20000):

Νανοσωλήνες άνθρακα. Σε αυτή την εικόνα μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για το μέγεθος της διαμέτρου τους που υπολογίζεται στα 150-200nm. Σε αυτή την τάξη μεγέθους πρόκειται για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.

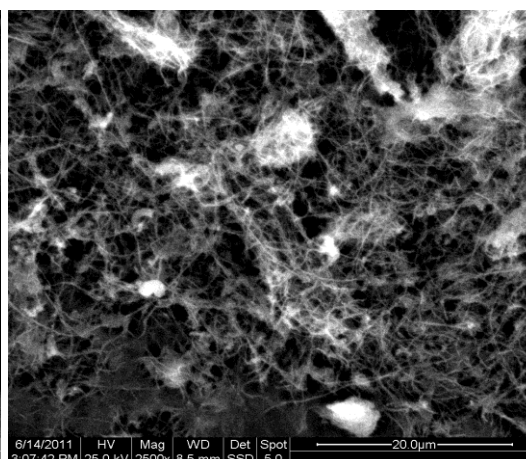
2.4 Για το προϊόν πυρόλυσης CNT4:



Εικόνα SEM 2.4.1

(σε μεγέθυνση x2500):

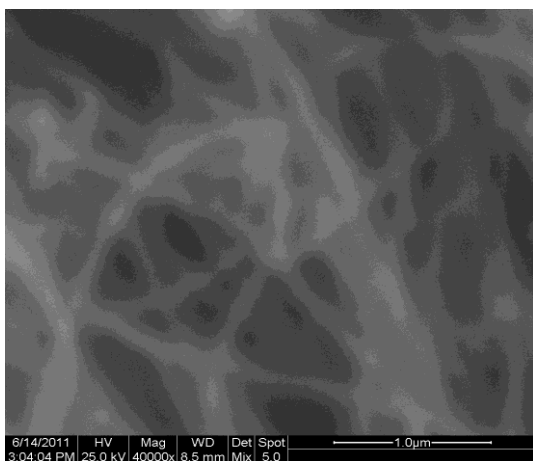
φαίνονται bundles νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Από την πυρόλυση το συντριπτικό ποσοστό παρεληφθέντων νανοσωλήνων βρίσκονταν σε κατάσταση συσσωματωμάτων, η διασπορά των οπίων έγινε με διεργασία υπερήχων.



Εικόνα SEM 2.4.2

(σε μεγέθυνση x2500):

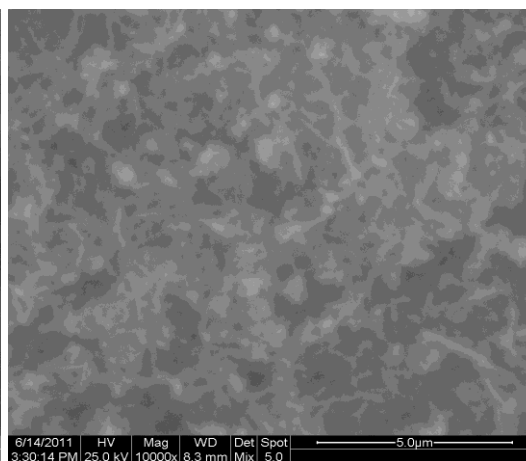
φαίνεται πλέγμα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.



Εικόνα SEM 2.4.3

(σε μεγέθυνση x40000):

Νανοσωλήνες άνθρακα. Σε αυτή την εικόνα μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για το μέγεθος της διαμέτρου τους που υπολογίζεται στα 80-100nm. Σε αυτή την τάξη μεγέθους πρόκειται για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.



Εικόνα SEM 2.4.4

(σε μεγέθυνση x10000):

σε αυτή την εικόνα φαίνεται και ένα ποσοστό άμορφου άνθρακα.

3. Πίνακες Τάσης Ανοικτού Κυκλώματος Voc (mV)

Αντι- ηλεκτρόδια	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ TiO ₂ (Παράρτημα 1)									
	33	35	51b	37	n17	36	37	31	51	52
C(Pt)	280	73	217	167	190	286	368	137	247	12
CA11a	4,7	3	4	4	5	5	2	4	20	0
b	2	3	2	1	1	3	2	3	3	4
b+	2,1	3	2	2	3	4	3	4	254	3
c	2,5	3	6	1	1	2	1	2	40	5
c	0,3	0	3	0	0	0	0	0	12	0
d	3,8	2	27	1	2	3	4	3	32	3
CA12	12	70	34	0	0	0	0	70	110	2
a	17	34	36	0	0	0	0	19	0	3
b	125	44	20	0	69	6	0	114	150	10
c	137	46	41	0	145	40	0	86	7	2
d	100	62	33	1	38	9	0	24	50	3
CA13	11	2	1	1	2	1	0	1	69	3
a	32	4	2	25	12	9	0	3	100	30
b	12	3	205	1	13	2	0	21	190	10
c	3	1	13	1	77	103	61	30	145	63
d	8,7	3	5	31	54	10	84	71	154	116
CA14	21	3	80	1	95	62	10	52	0	4
a	46	2	2	1	48	41	11	23	0	0
b	47	3	40	30	41	109	0	39	1	0
c	30	2	30	105	43	151	2	26	11	1
d	142	2	41	22	57	30	3	40	3	0
9DB	75	145	32	150	167	190	403	255	0	0
10	50	20	32	4	4	72	3	3	1	15

	46	35	40	43	61	62	63	64
C(Pt)	220	370	170	387	417	88	406	148
CA11a	0	3	4	2	2	3	4	3
b	30	0	3	210	190	2	3	30
b+	130	16	0	84	245	2	8	10
c	27	0	0	2	7	0	7	0
c	6	0	0	0	0	0	0	0
d	69	1	65	10	84	0	1	10
CA12	2	0	2	1	3	2	5	3
a	4	0	2	1	2	3	3	4
b	23	2	18	200	240	20	51	100
c	8	6	3	3	5	3	4	2
d	115	50	48	22	209	0	0	0
CA13	12	4	0	41	4	59	4	37
a	85	38	0	215	15	150	3	285
b	190	72	0	45	3	270	3	196
c	170	60	6	125	24	225	5	253
d	260	135	25	333	240	207	120	257
CA14	2	3	3	4	3	2	5	1
a	2	5	2	5	2	2	4	2
b	2	3	4	1	3	1	5	4
c	3	3	2	3	1	4	2	3
d	4	3	3	3	3	5	2	6
9DB	3	3	3	5	5	2	4	4
10	4	5	1	2	4	1	1	4

	50	51	58	54	53	57
C(pt)	402	175	270	282	311	436
CA15	94	60	2	212	274	350
a	150	84	12	100	17	295
b	96	20	2	3	4	2
c	80	30	13,5	20	105	293
d	117	32	76	10	75	326
CA16	102	42	1,5	18	95	337
a	107	16	6,5	11	163	293
b	80	5	1	2	3	4
c	92	8	61	100	226	303
d	99	20	25	4	142	297

Όπως φαίνεται σχεδόν σε όλα τα κελιά υπάρχουν περιπτώσεις που οι Voc ηλεκτροδίου πλατίνας και νανοσωλήνων άνθρακα βρίσκονται σε κοντινά επίπεδα. Σε αρκετές περιπτώσεις όπως πχ του 62 και 64 οι Voc του κελιού με άνθρακα είναι υψηλότερες. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί τα ηλεκτρόδια εργασίας έχουν διαφορετική μορφολογία αλλά και σύσταση όπως στα 62 και 64 που περιέχουν 40% νανοσωλήνες τιτανίας με υδροθερμική διεργασία 96h. Η ύπαρξη νανοσωλήνων και στα δυο ηλεκτρόδια λειτουργεί ευεργετικά για την διαδρομή των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των PCNT3 φαίνεται πως η καταλυτική δράση των CNTs είναι αποδοτική με γενικά υψηλές Voc. Είναι άλλωστε γνωστό πως η Voc ορίζεται από τη διαφορά μεταξύ του δυναμικού αναγωγής του ηλεκτρολύτη και της στοιβάδας Fermi του TiO_2 .

Στην περίπτωση του PCNT4 που έδωσε απογοητευτικά αποτελέσματα η αιτία πιθανότατα βρίσκεται στο κολλοειδές από το οποίο παρασκευάστηκαν τα ηλεκτρόδια. Παρά το γεγονός ότι η πυρόλυση PCNT4 απέδωσε τους καλύτερης ποιότητας CNTs, το κολλοειδές έδειξε ασταθή συμπεριφορά με σωματίδια άνθρακα να αποσπώνται από το ηλεκτρόδιο και να επικολλώνται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του σκοτεινού ρεύματος (dark current) με αποτέλεσμα την μείωση της Voc. Μείωση της Voc μπορεί να προκαλέσει και το πάχος του αντιηλεκτροδίου, πέρα από ένα μέγεθος περίπου 10-12 μm .

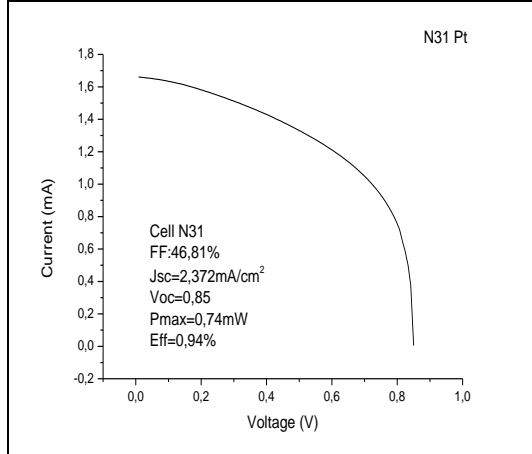
4. ΠΙΝΑΚΑΣ FF-Jsc-Eff-Pmax-Voc

		FF(%)	Jsc(mA/cm ²)	Eff (%)	Pmax(mW)	Voc (V)
N31	Pt	46,81	2,372	0,94	0,74	0,85
N31	CA11bi+	29,38	4,72	0,76	0,534	0,55
N31	CA11ci	29,07	6,42	1,25	0,8754	0,67
N31	CA11di	30,21	4,944	0,89	0,672	0,6
N31	CA10	33,42	1,66	0,33	0,233	0,363
N31	CA11bi+	32,45	0,782	0,17	0,119	0,67
N31	CA11	33,19	2,2	0,43	0,307	0,599
N31	CA12	29,8	2,39	0,57	0,4	0,789
N31	CA12ai	40,42	4,1	1,13	0,795	0,8
N31	CA12bi	36,29	0,056667	0,014	0,01	0,85
N31	CA12ci	30,52	0,125	0,013	0,009	0,395
N33	Pt	40,64	0,468	0,15	0,106	0,8
N33	CA10	27,43	0,123	0,011	0,008	0,4
N33	CA11D	27,64	0,31	0,03	0,025	0,501
N33	CA12	39,23	0,105	0,02	0,016	0,67
N33	CA12B	29,52	1,475	0,21	0,151	0,58
N33	CA12C	32,26	0,581	0,06	0,045	0,404
N30	Pt	42,35	2,4017	0,741	0,519	0,85
N30	CA11ai	25,31	29,7000	3,221	2,255	0,5
N30	CA11bi+	27,64	27,5667	4,572	3,200	0,7
N30	CA11bi	27,49	30,2117	4,984	3,489	0,7
N30	CA11ci	26,29	38,8883	6,135	4,295	0,7
N30	CA11cii	26,05	41,9450	6,556	4,589	0,7
N30	CA11di	28,11	4,9583	0,836	0,585	0,7
N51	Pt	31,54	1,0300	0,069	0,048	0,247
N51	CA11b	29,17	0,2267	0,014	0,010	0,254
N51	CA12	25,07	0,2317	0,005	0,004	0,11
N51	CA12b	38,28	0,0300	0,001	0,001	0,15
N51	CA13a	24,93	1,5883	0,034	0,024	0,1
N51	CA13b	26,04	1,4150	0,060	0,042	0,19
N51	CA13c	37,13	0,1300	0,006	0,004	0,145
N51	CA13d	43,53	0,0367	0,002	0,001	0,154

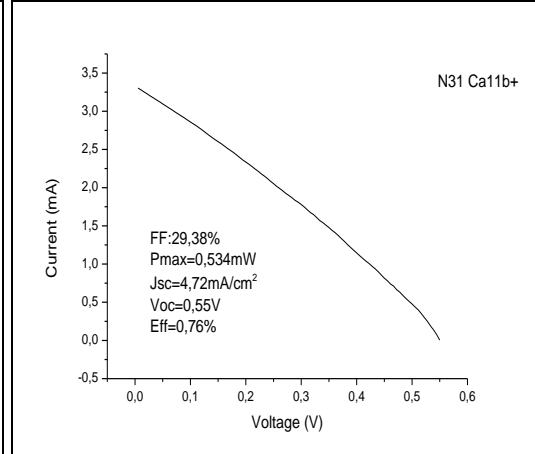
5. Μετρήσεις τάσης – ρεύματος (V-I)

Οι κρίσιμες παράμετροι στην I-V καμπύλη είναι η τάση ανοιχτών ακροδεκτών (V_{oc}), το ρεύμα βραχυκυκλώματος (J_{sc}) και το σημείο μέγιστης ισχύος (P_{max}).

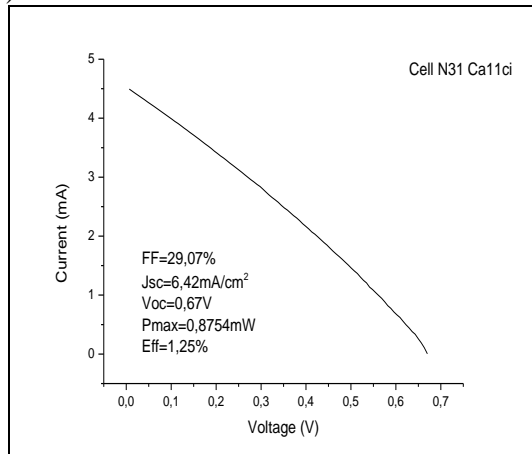
1) Cell N31-Pt



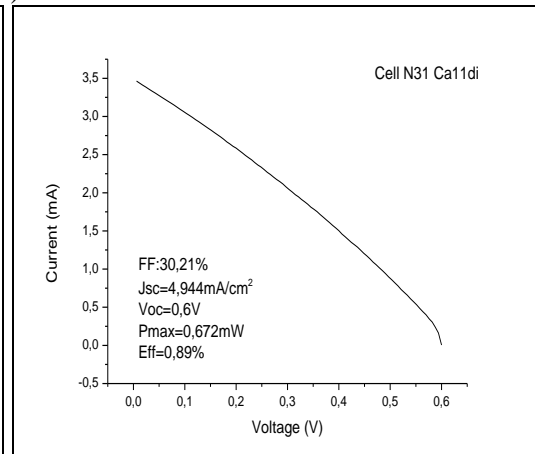
2) Cell N31-CA11b+



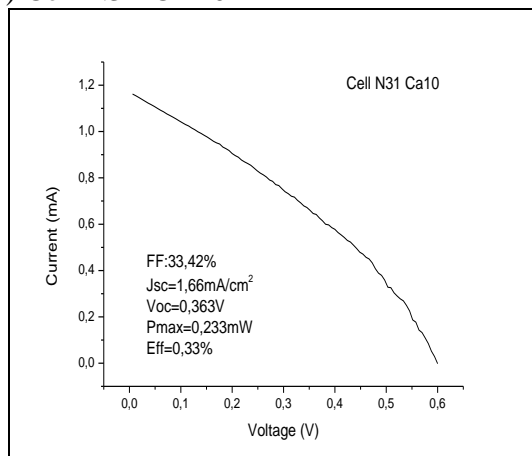
3) Cell N31-CA11c



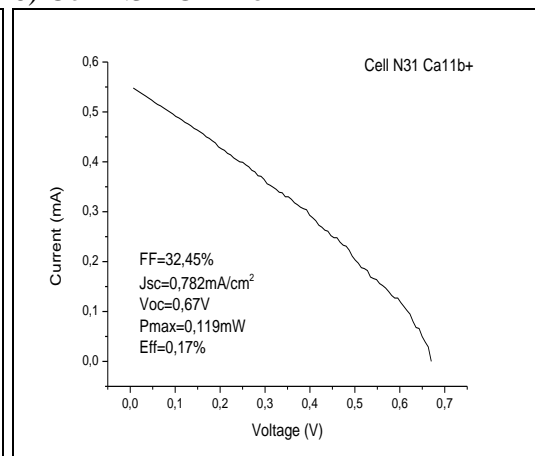
4) Cell N31-CA11d



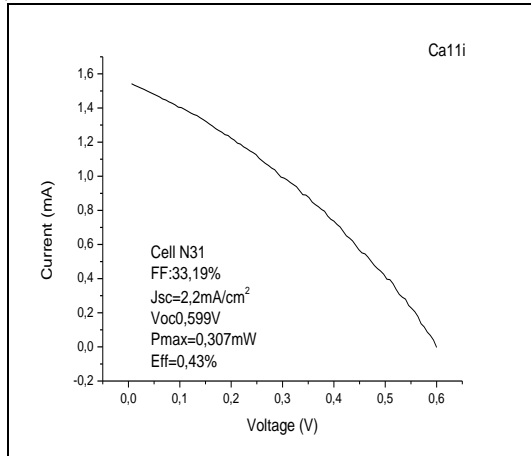
5) Cell N31-CA10



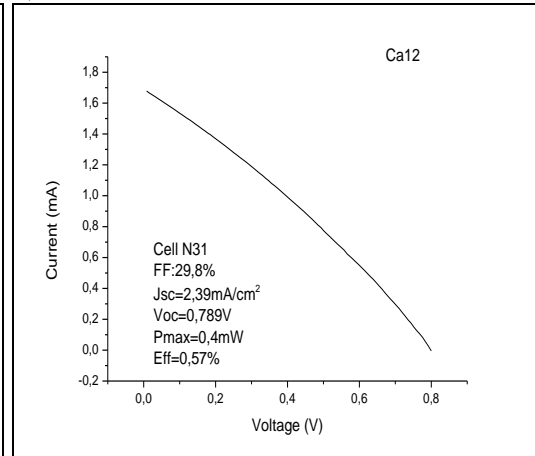
6) Cell N31-CA11b+



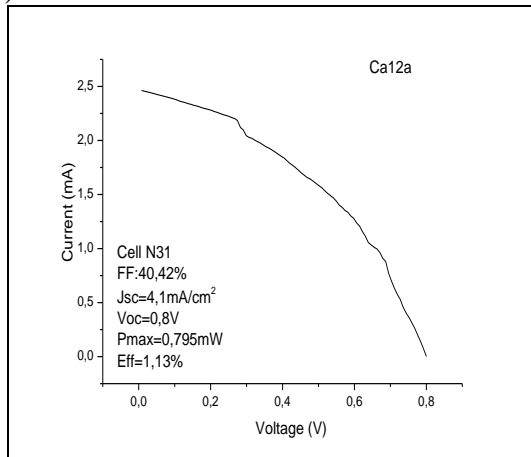
7) Cell N31-CA11



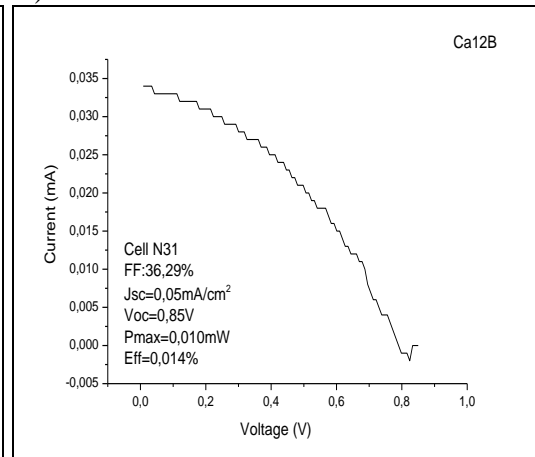
8) Cell N31-CA12



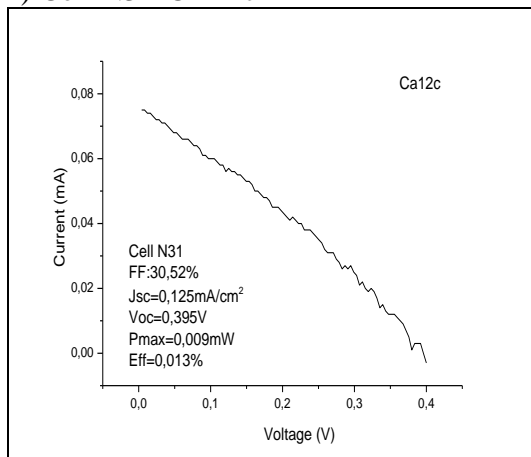
9) Cell N31-CA12a



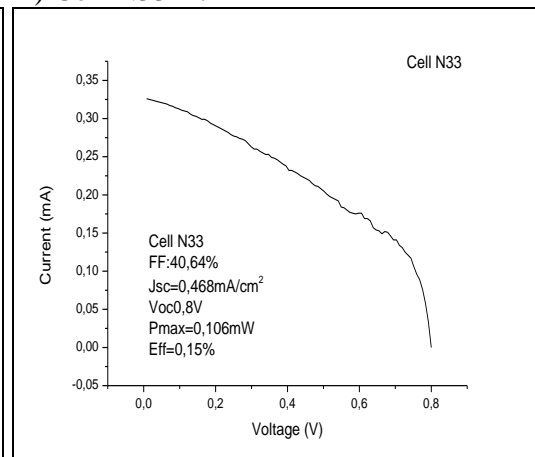
10) Cell N31-CA12b



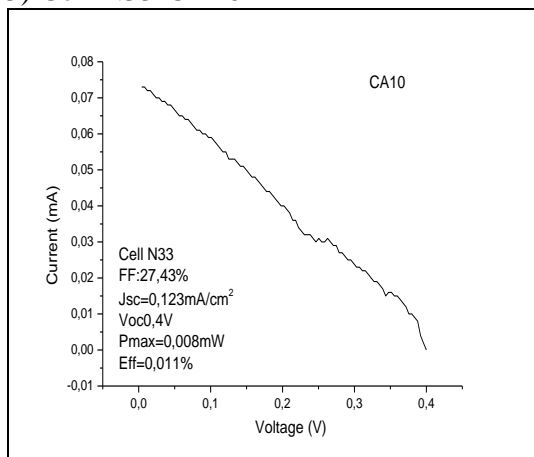
11) Cell N31-CA12c



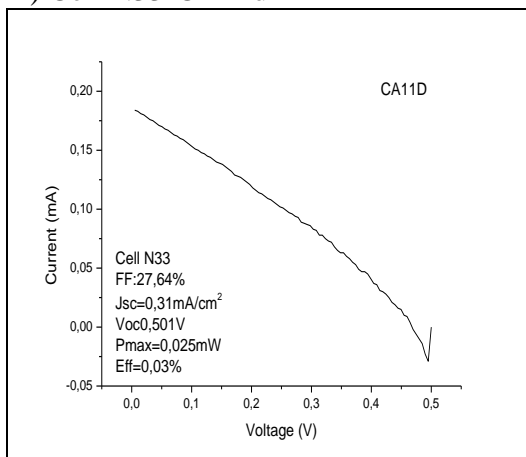
12) Cell N33-Pt



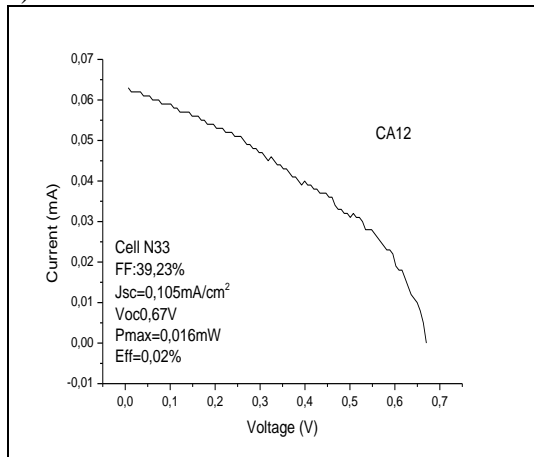
13) Cell N33-CA10



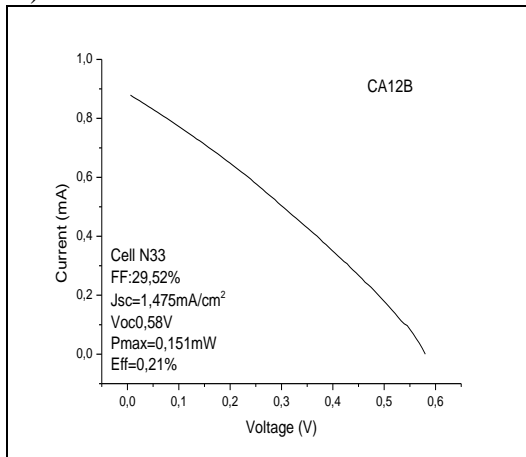
14) Cell N33-CA11d



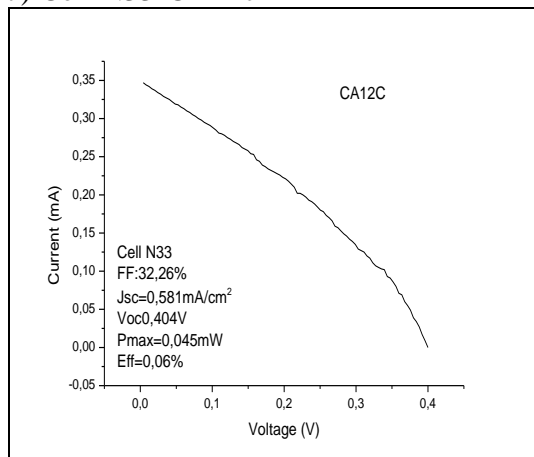
15) Cell N33- CA12



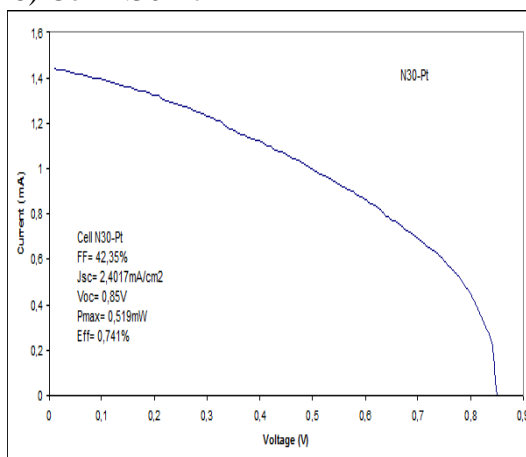
16) Cell N33-CA12b



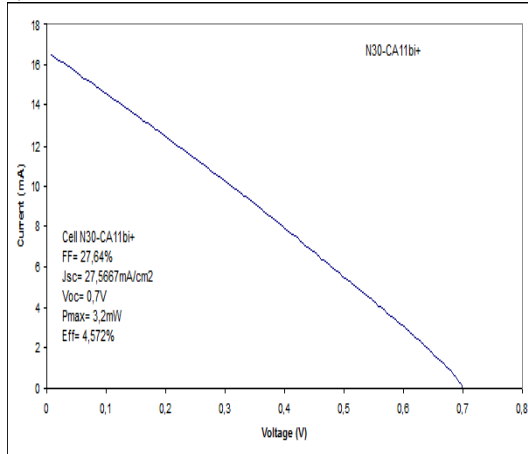
17) Cell N33-CA12c



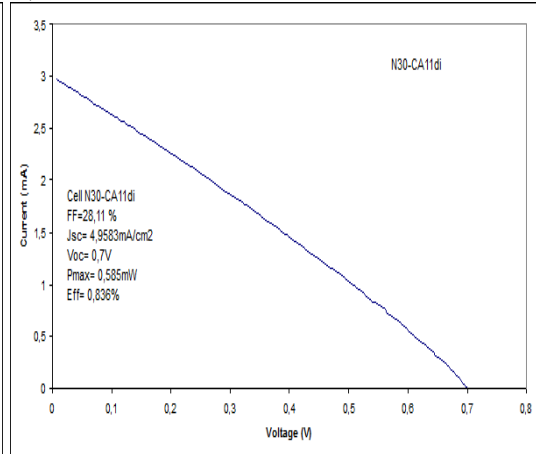
18) Cell N30-Pt



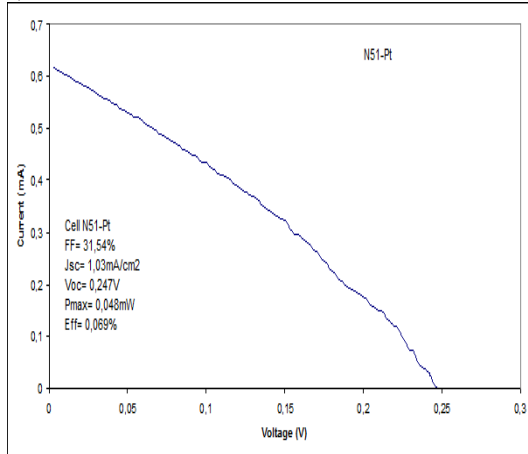
19) Cell N30-CA11b+



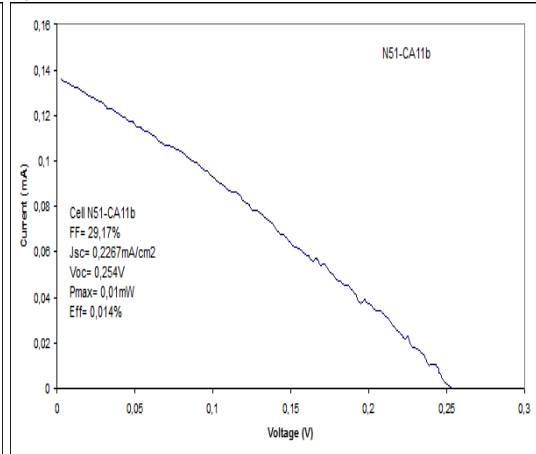
20) Cell N30-CA11d



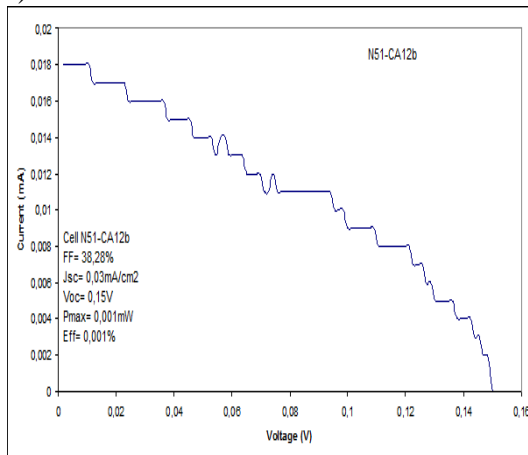
21) Cell N51-Pt



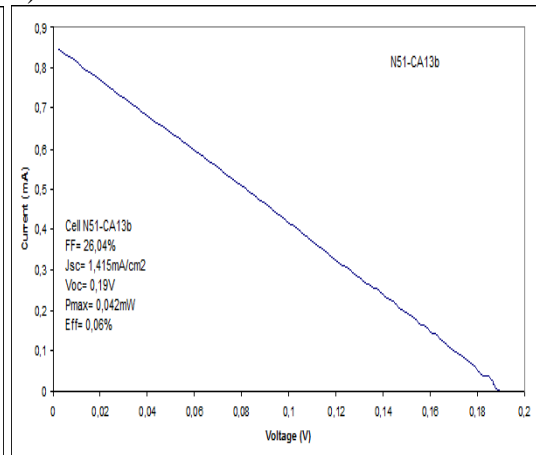
22) Cell N51-CA11b



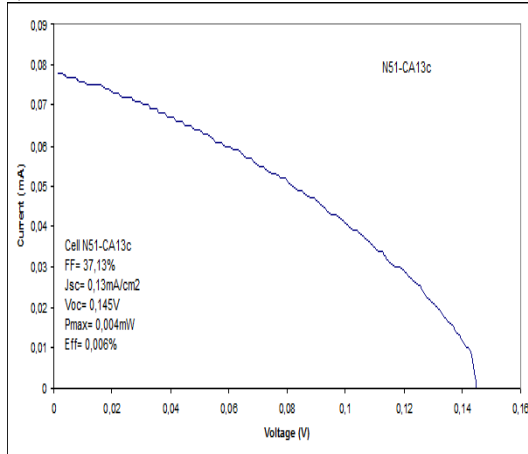
23) Cell N51-CA12b



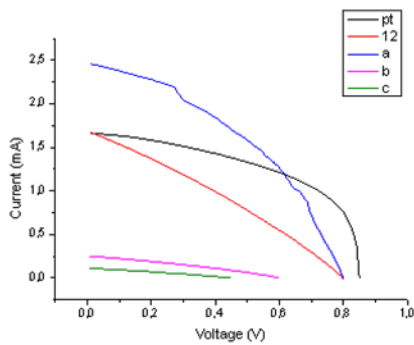
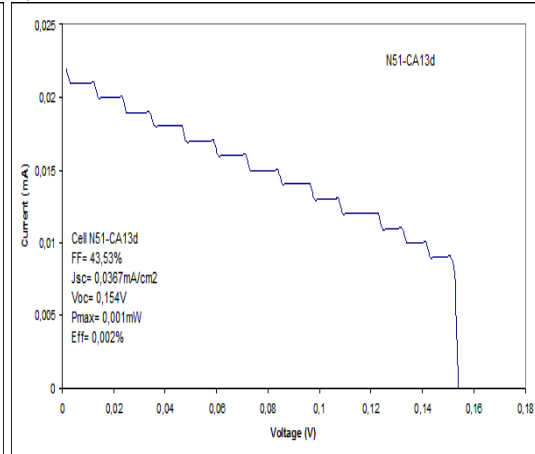
24) Cell N51-CA13b



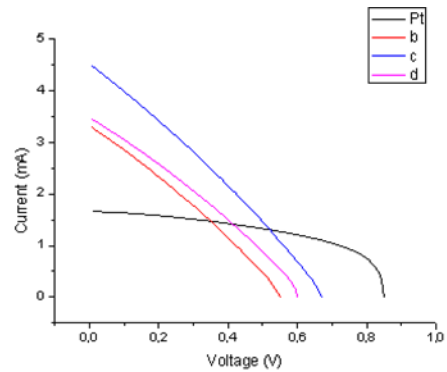
25) Cell N51-CA13c



26) Cell N51-CA13d



N31 Ca12



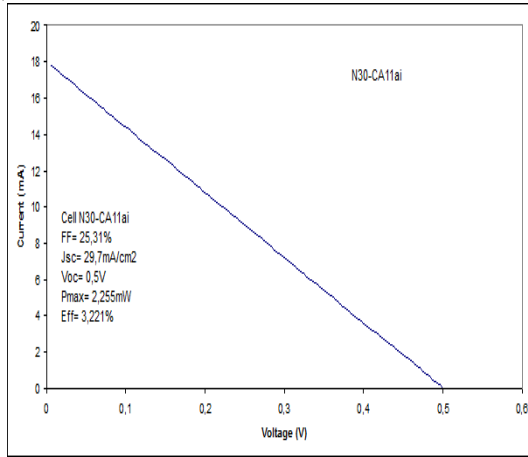
N31 Ca11

		FF(%)	Jsc(mA/cm ²)	Eff (%)	Pmax(mW)	Voc (V)
N31	Pt	46,81	2,372	0,94	0,74	0,85
N31	CA11b	29,38	4,72	0,76	0,534	0,55
N31	CA11c	29,07	6,42	1,25	0,8754	0,67
N31	CA11d	30,21	4,944	0,89	0,672	0,6
N31	CA11	33,19	2,2	0,43	0,307	0,599
N31	CA12	29,8	2,39	0,57	0,4	0,789
N31	CA12a	40,42	4,1	1,13	0,795	0,8
N31	CA12b	36,29	0,056667	0,014	0,01	0,85
N31	CA12c	30,52	0,125	0,013	0,009	0,395

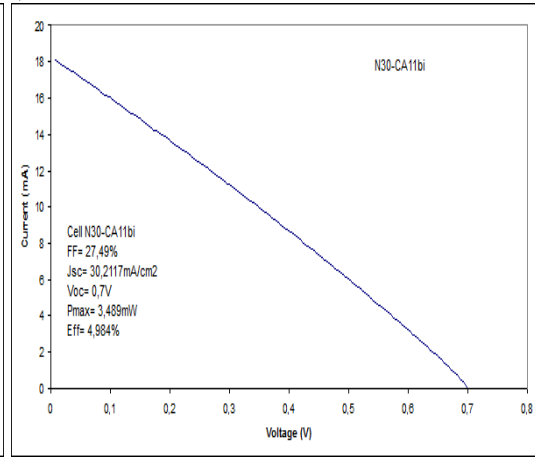
Στον N31 τα 11c και 12a οι αποδόσεις ξεπερνούν εκείνες του ηλεκτροδίου Pt. Τα εν λόγω δείγματα έχουν 40 και 60% περιεκτικότητα CNT. Αυτό είναι αποτέλεσμα της έντονης καταλυτικής ικανότητας των CNTs σε αντίθεση με την Pt. Στα κελιά που συμβαίνει το αντίθετο η Pt ενισχύει το ρεύμα με το φαινόμενο της αντανάκλασης, δηλαδή τα φωτόνια που φτάνουν στο ηλεκτρόδιο πλατίνας ανακλώνται πίσω στο κελί, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης. Γενικά η μεγάλη ειδική επιφάνεια που εμφανίζουν οι CNTs έχει σαν αποτέλεσμα την έντονη καταλυτική δραστηριότητα όμως το γεγονός πως στερούνται αυτήν την ικανότητα ανάκλασης μειώνει την απόδοσή τους. Η καταλυτική δραστηριότητα αυτή αποτυπώνεται και στην πυκνότητα ρεύματος Jsc.

Οι παρακάτω καμπύλες I-V, όπως φαίνεται, απεικονίζουν μια ευθεία γραμμή, κάτι που τις αποκλείει από τα επιθυμητά αποτελέσματα και απλά παρατίθενται.

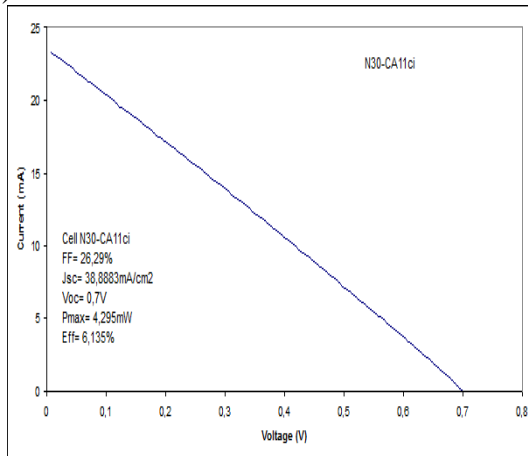
1) Cell N30-CA11a



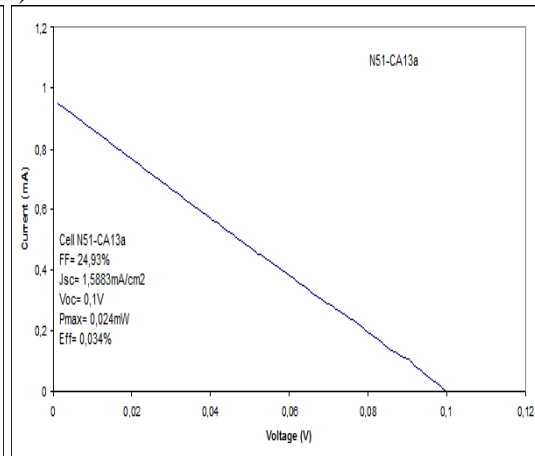
2) Cell N30-CA11b



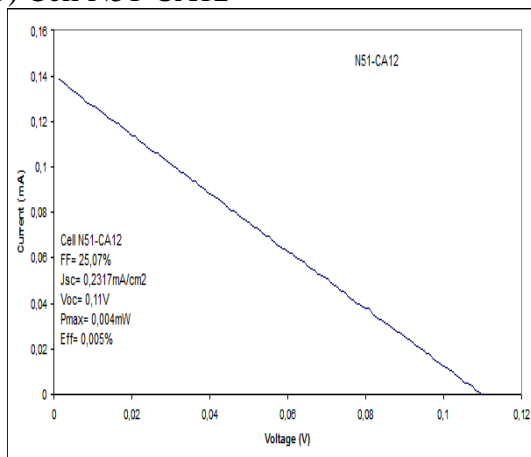
3) Cell N30-CA11c



4) Cell N51-CA13a



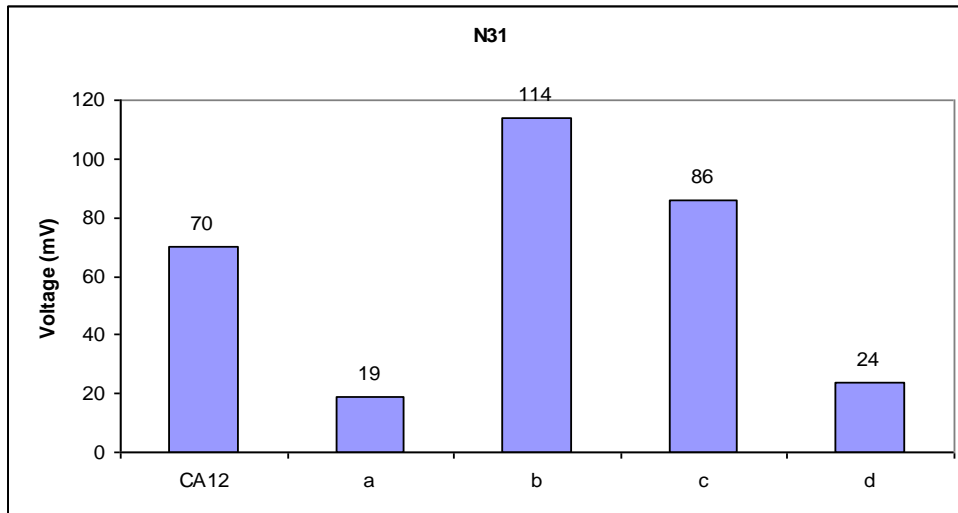
5) Cell N51-CA12



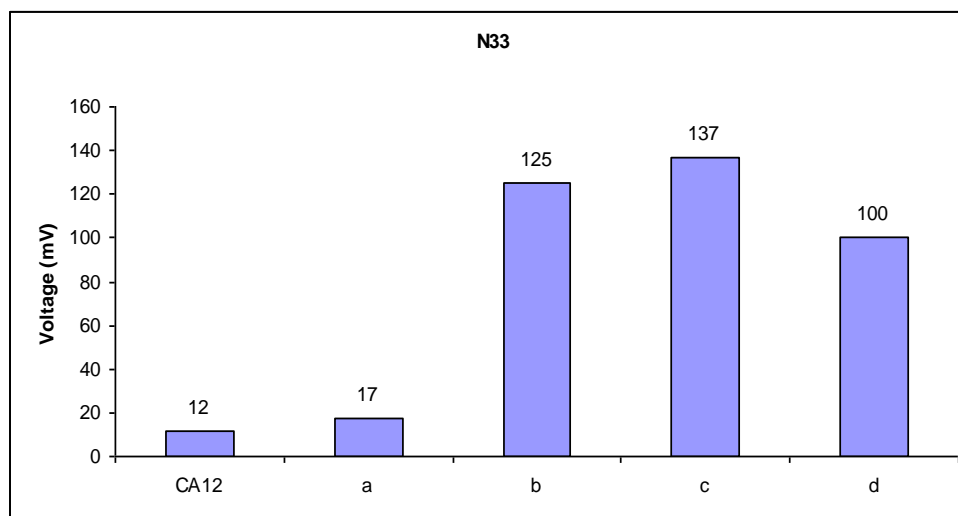
6. Διαγράμματα Τάσης-Περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες

(Σε όλα τα διαγράμματα η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα είναι 100%, 80%, 60%, 40% αντιστοίχα σε κάθε στήλη από αριστερά προς τα δεξιά).

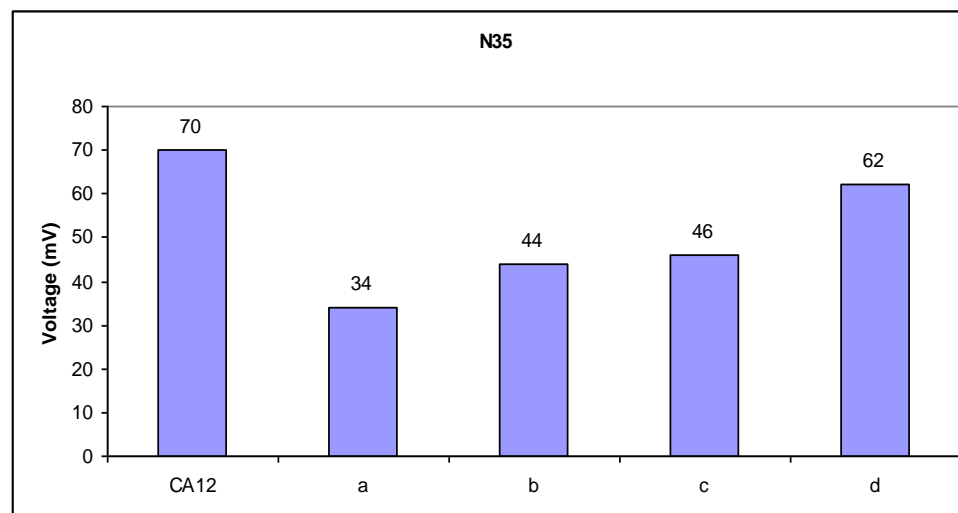
1) Cell N31-CA12



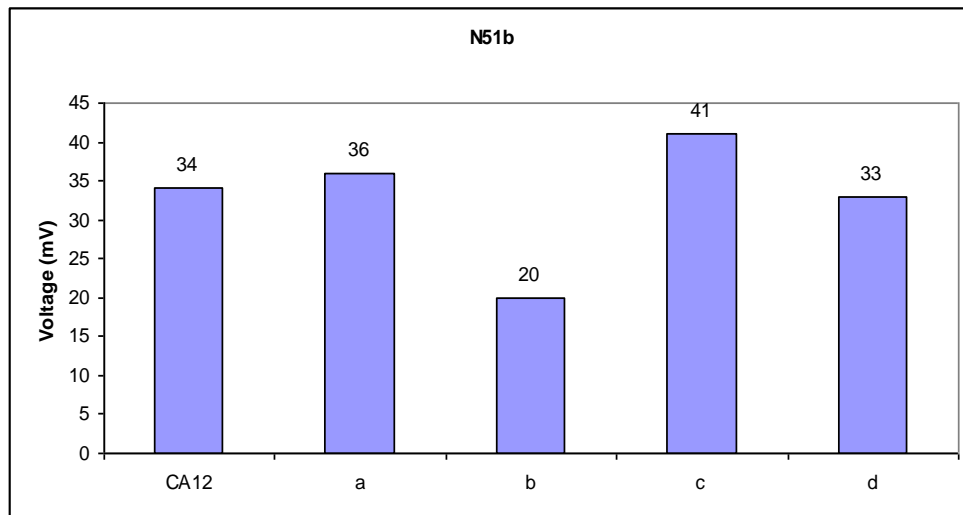
2) Cell N33-CA12



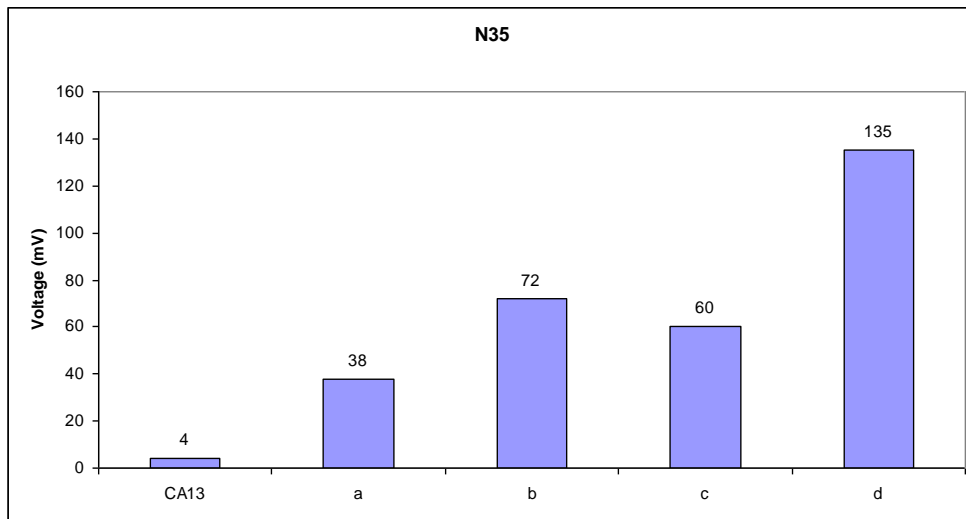
3) Cell N35-CA12



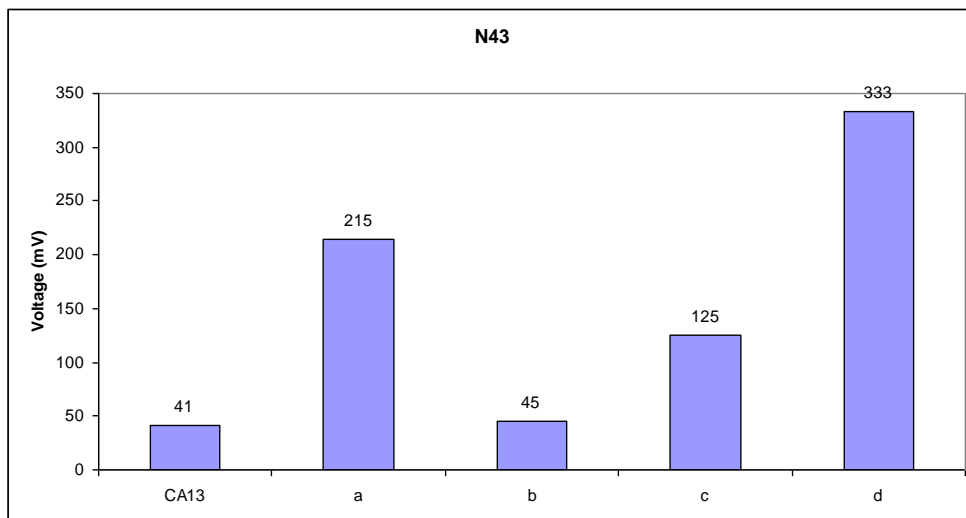
4) Cell N51b-CA12



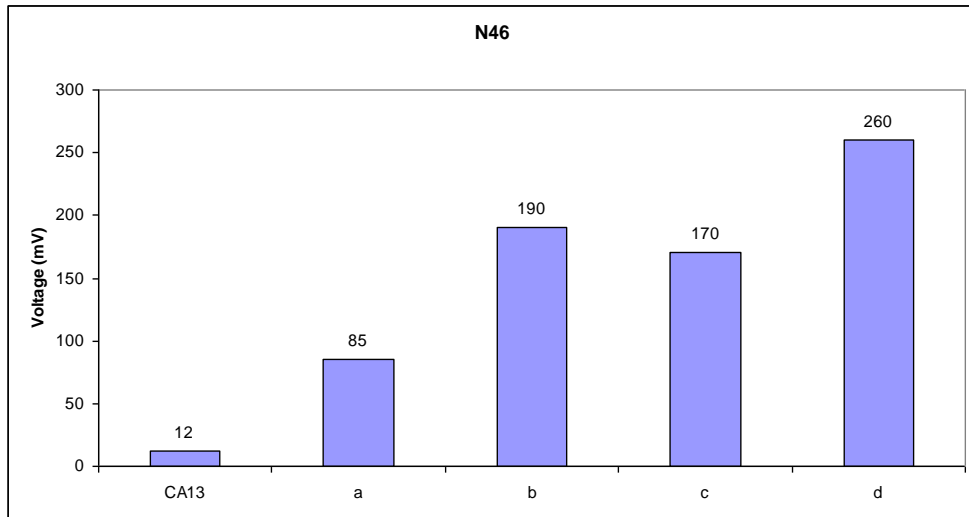
5) Cell N35-CA13



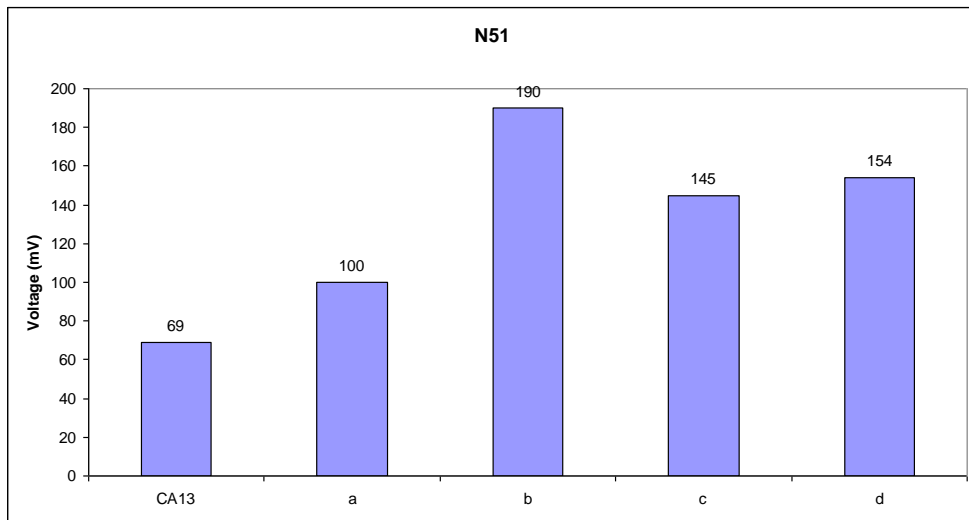
6) Cell N43-CA13



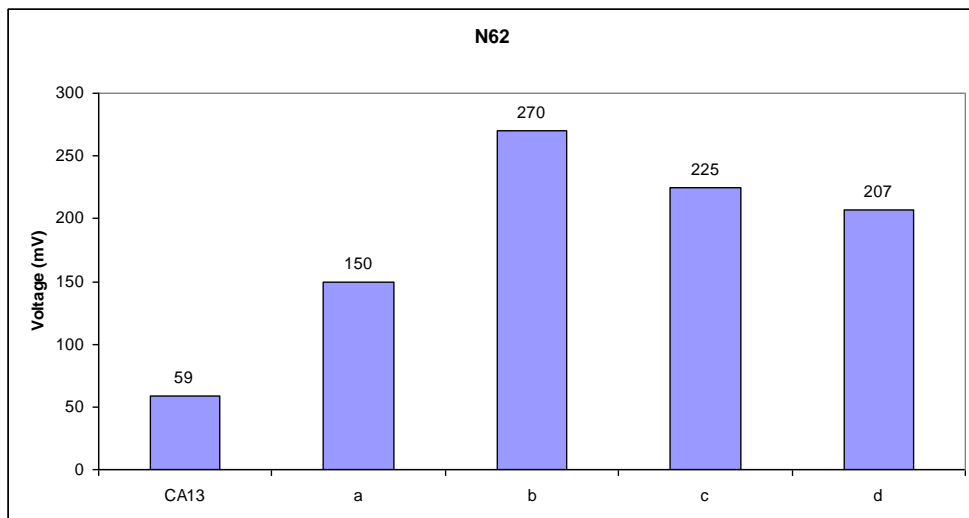
7) Cell N46-CA13



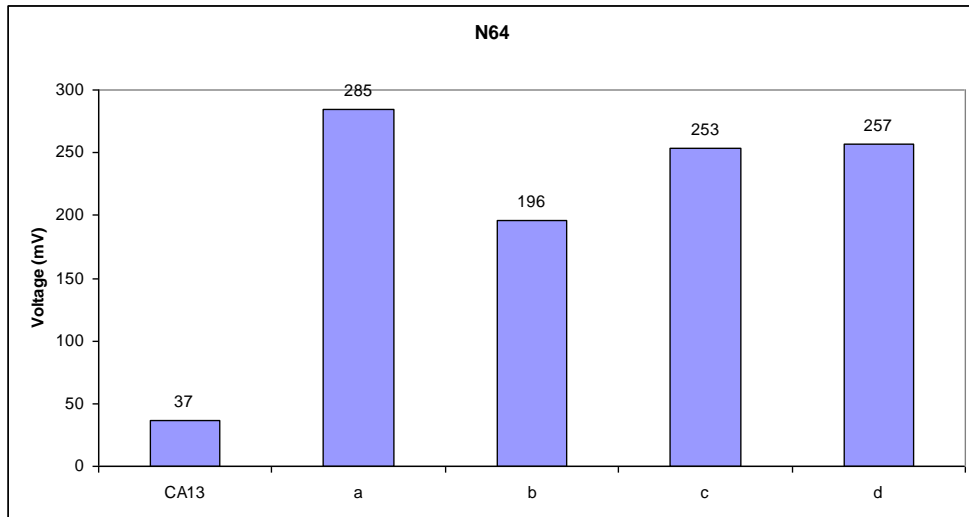
8) Cell N51-CA13



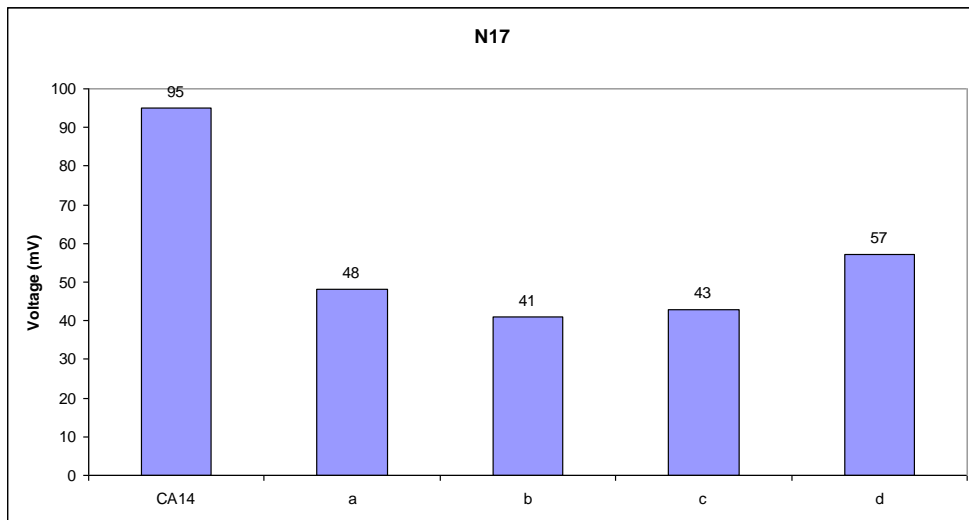
9) Cell N62-CA13



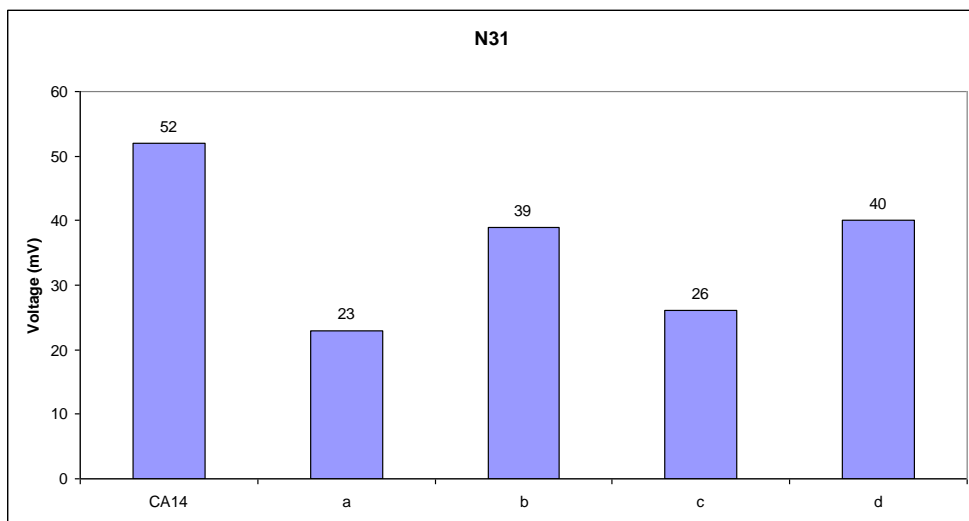
10) Cell N64-CA13



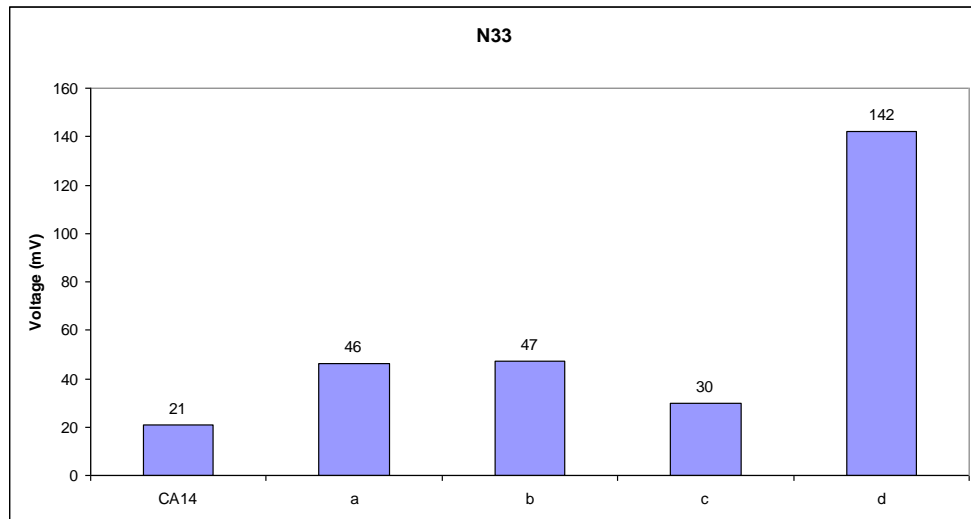
11) Cell N17-CA14



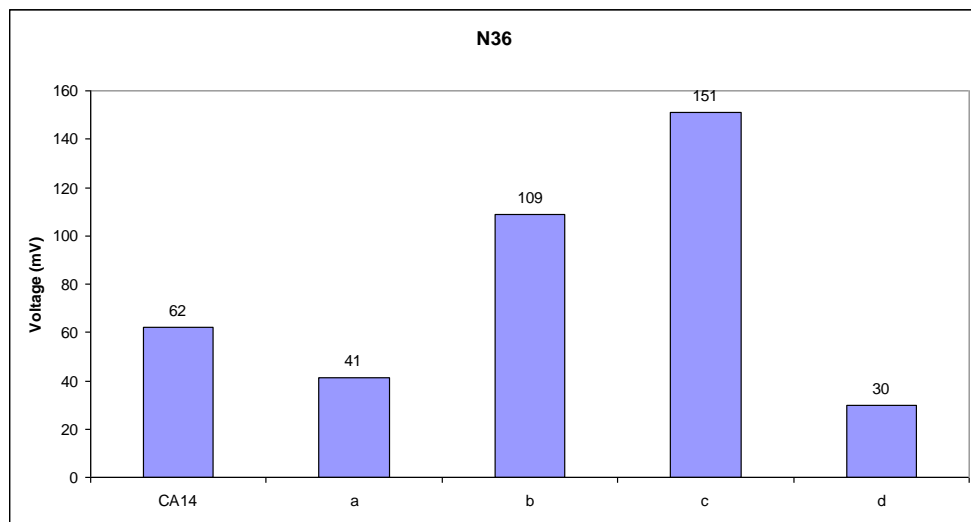
12) Cell N31-CA14



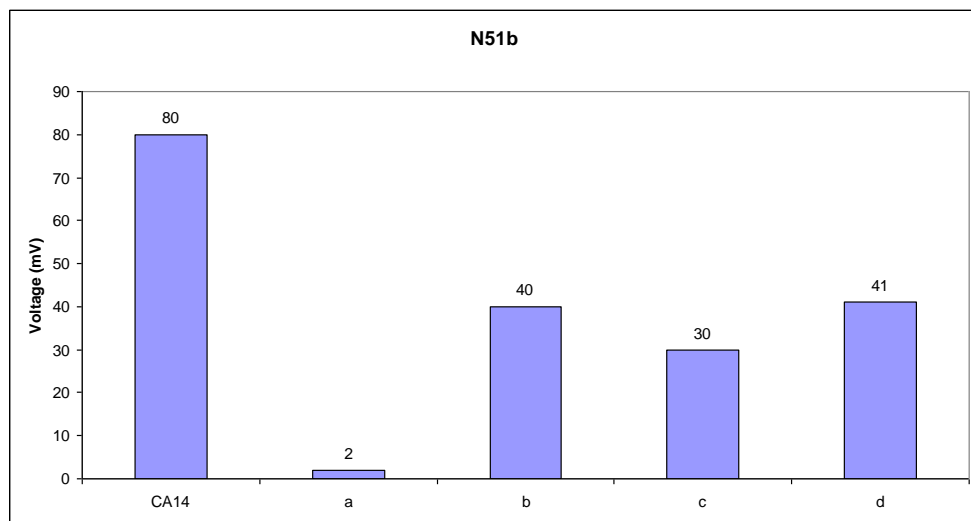
13) Cell N33-CA14



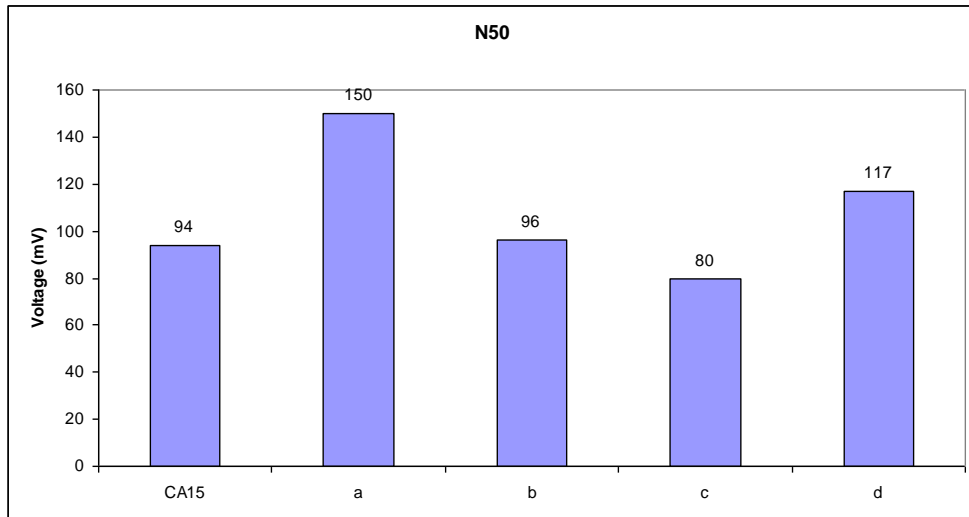
14) Cell N36-CA14



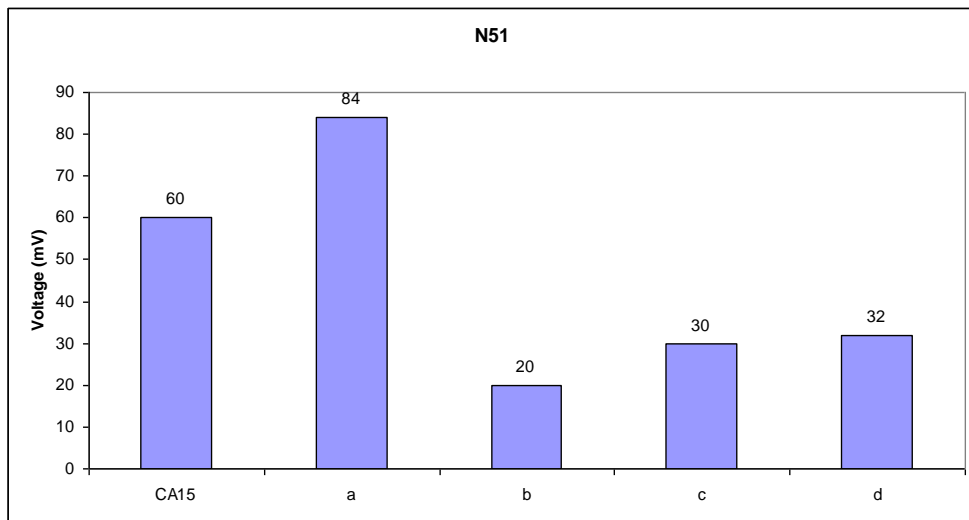
15) Cell N51b-CA14



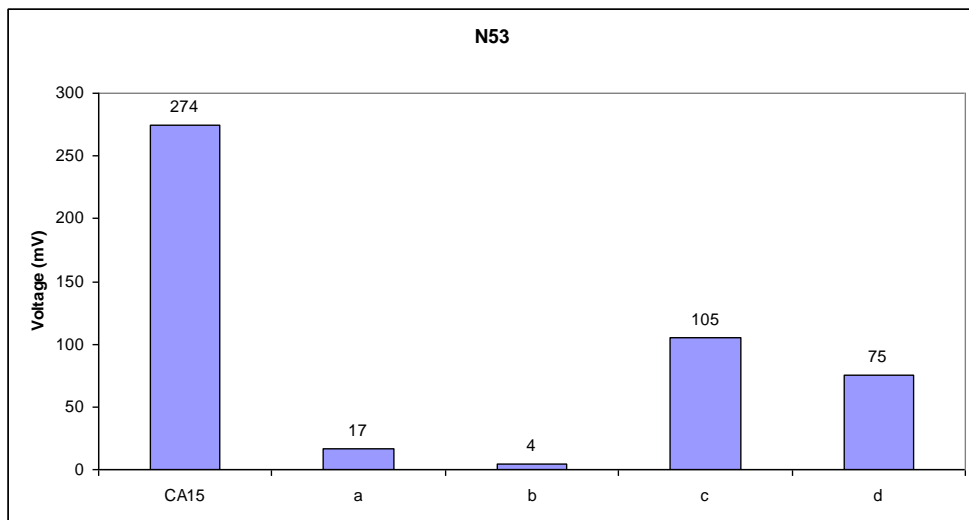
16) Cell N50-CA15



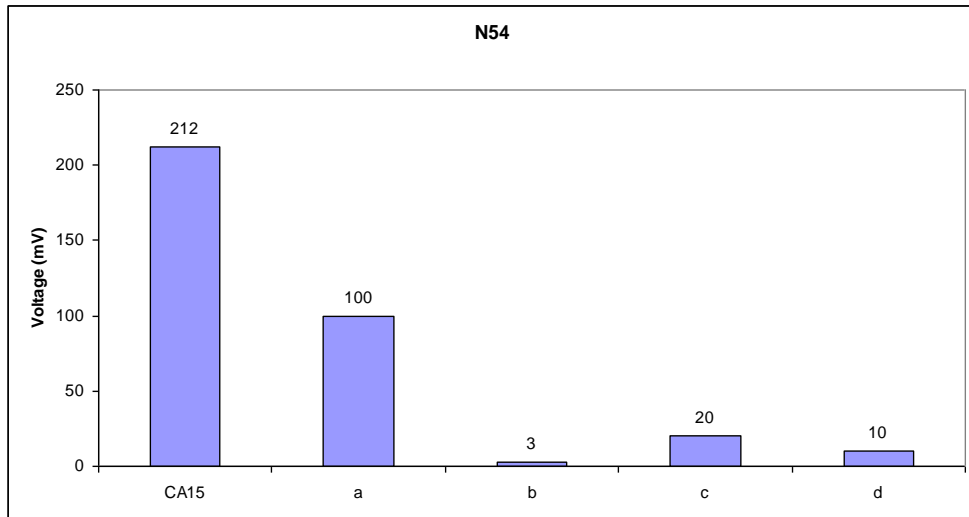
17) Cell N51-CA15



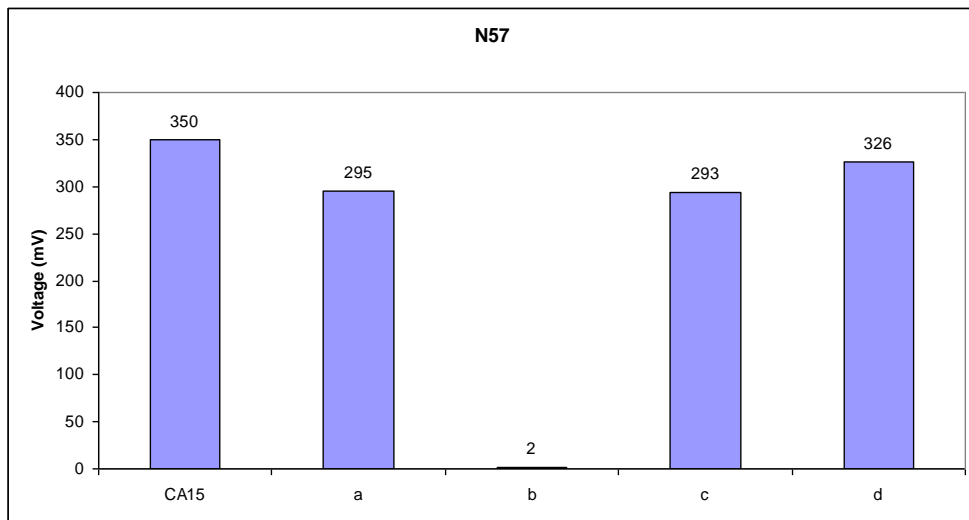
18) Cell N53-CA15



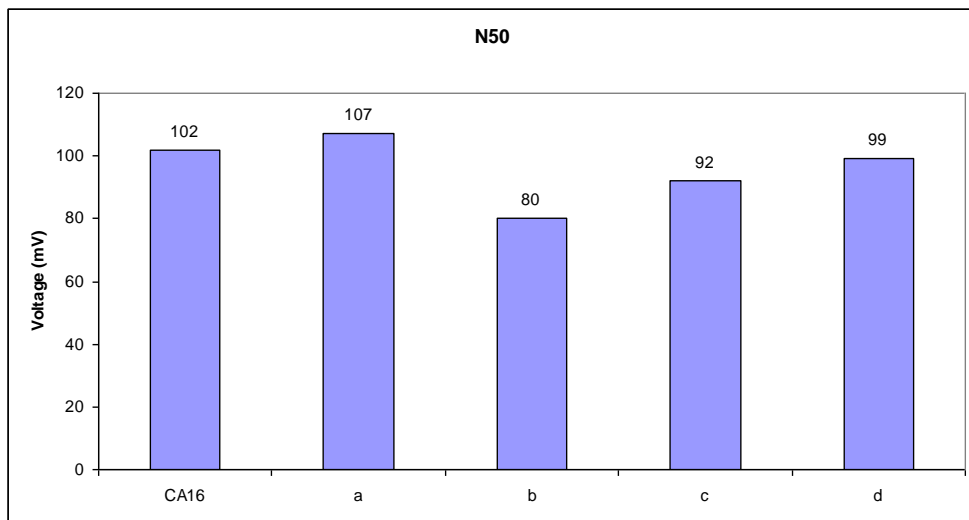
19) Cell N54-CA15



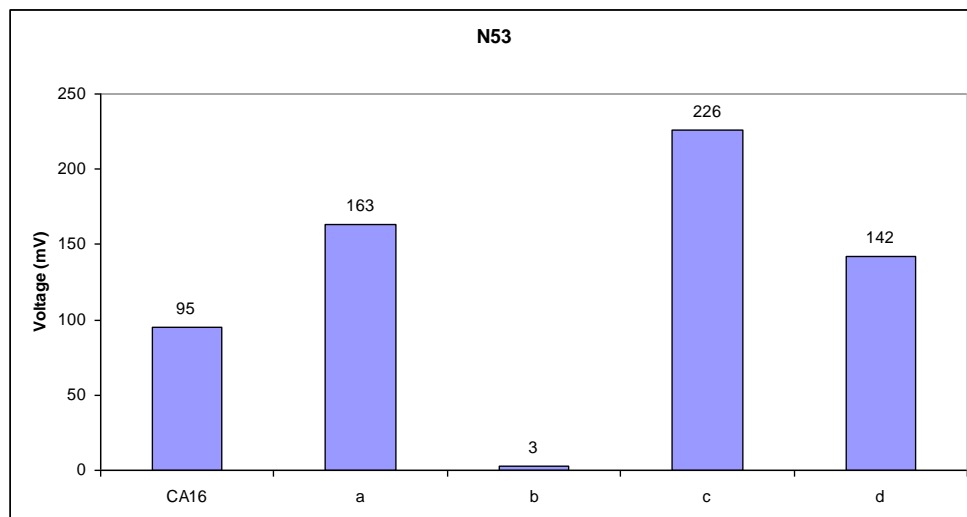
20) Cell N57-CA15



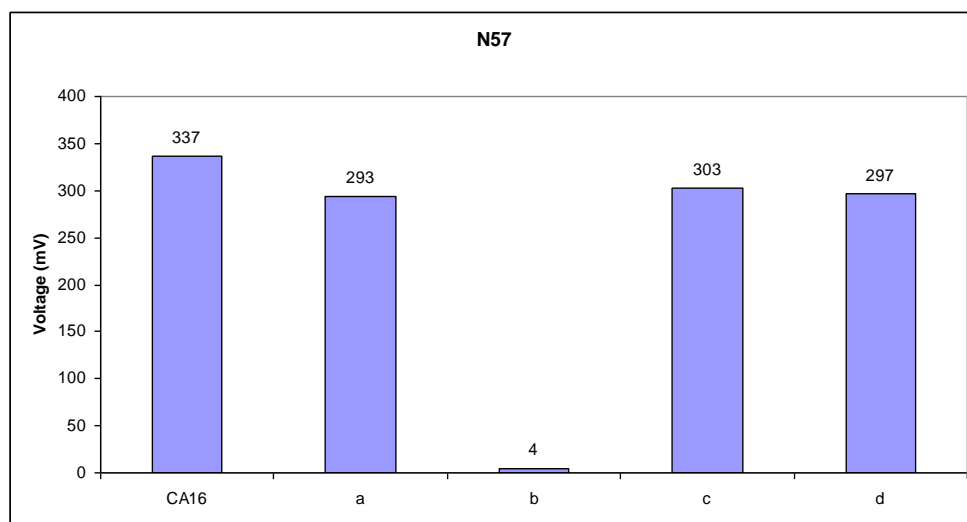
21) Cell N50-CA16



22) Cell N53-CA16



23) Cell N57-CA16



Σε δείγματα όπως το N53 και N57 έχουμε μεγάλη απόκλιση σε ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο, αυτό με 60% CNT loading. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω λάθος χειρισμών κατά την κατασκευή του υμενίου ή την μέτρηση του. Το πείραμα PCNT5 αποτελεί επανάληψη του PCNT4 που απέδωσε νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων σε πλέγματα καθώς και μεμονωμένα συσσωματώματα άμορφου άνθρακα. Κατά τη επίστρωση του υμενίου το δείγμα μπορεί να μην έχει ομογενοποιηθεί σωστά με αποτέλεσμα μικρότερη ή μεγαλύτερη παρουσία αυτού του άμορφου άνθρακα. Επιπλέον καθώς τα δείγματα έγιναν σε ήδη υπάρχοντα υμένα πλατίνας και με δεδομένο πως η μέθοδος επίστρωσης της πλατίνας είναι drop casting, είναι γνωστό πως τα αποτελέσματα στα κελιά δεν είναι πάντα απόλυτα επιλήψιμα.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία κατασκευάστηκαν ηλεκτρόδια με ανάπτυξη υμενίων νανοσωλήνων άνθρακα σε αγώγιμα υποστρώματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως αντιηλεκτρόδια αντικαθιστώντας την Pt σε φωτοβολταϊκά κελιά φωτοευαίσθητης βαφής (DSSCs).

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με τη διαδικασία καταλυτικής πυρόλυσης οργανομεταλλικής ένωσης, συγκεκριμένα φερροκενίου σε τολουόλιο. Διεξήχθησαν μία σειρά πυρολύσεων, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του φερροκενίου και την θερμοκρασία πυρόλυσης, με σκοπό την βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής και την απομόνωση τελικού προϊόντος καλύτερης ποιότητας. Η ανάλυση των παραγόμενων υλικών έδειξε ότι οι πυρολύσεις σε θερμοκρασία 900°C διαλυμάτων 1 και 1,5 % w/w φερροκενίου σε τολουόλιο παρήγαγαν νανοσωλήνες άνθρακα καλύτερης ποιότητας, πιο ομοιόμορφους και με μικρότερη ποσότητα άμορφου υλικού.

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ηλεκτροδίων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε DSSCs και μελετήθηκε η απόδοση της λειτουργίας τους.

Στην πλειοψηφία των σειρών δειγμάτων είχαμε συγκρίσιμα αποτελέσματα στις τάσεις ανοιχτού κυκλώματος μεταξύ κελιών με αντιηλεκτρόδια νανοσωλήνων άνθρακα και πλατίνας. Παρατηρήθηκε, με ελάχιστες εξαιρέσεις, έντονη και αποτελεσματική καταλυτική δράση των CNTs με αποτέλεσμα υψηλές Voc. Ενδεχομένως, η μη καλή διασπορά των CNTs κατά την παρασκευή σταθερών κολλοειδών διαλυμάτων να οδηγεί στην εναπόθεση υμενίων πάνω στα αγώγιμα υποστρώματα, τα οποία να μην είναι σταθερά και ομοιόμορφα με αποτέλεσμα να εμφανίζονται χαμηλές πυκνότητες ρεύματος βραχυκυκλώματος Jsc. Τα υμένια που παρασκευάστηκαν με τους νανοσωλήνες από τις πυρολύσεις 3 και 4 που έδειξαν την καλύτερη ποιότητα, δεν είχαν την ίδια σταθερότητα και ομοιογένεια με αυτά που είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άμορφο άνθρακα (πυρολύσεις 1 και 2). Παρά δηλαδή το γεγονός ότι η πυρόλυση PCNT4 απέδωσε τους καλύτερης ποιότητας CNTs, το κολλοειδές έδειξε ασταθή συμπεριφορά με σωματίδια άνθρακα να αποσπώνται από το ηλεκτρόδιο και να επικολλώνται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του σκοτεινού ρεύματος (dark current) με αποτέλεσμα την μείωση της Voc. Μείωση της Voc μπορεί να προκαλέσει και το πάχος του αντιηλεκτροδίου, πέρα από ένα μέγεθος περίπου 10-12μm.

Σε δύο αντιηλεκτρόδια με περιεκτικότητα αντίστοιχα 40 και 60 % σε CNTs, οι αποδόσεις ξεπέρασαν εκείνες του ηλεκτροδίου Pt. Αυτό είναι αποτέλεσμα της έντονης καταλυτικής ικανότητας των CNTs σε αντίθεση με την Pt. Στα κελιά που συμβαίνει το αντίθετο, η Pt ενισχύει το ρεύμα με το φαινόμενο της αντανάκλασης, δηλαδή τα φωτόνια που φτάνουν στο ηλεκτρόδιο πλατίνας ανακλώνται πίσω στο κελί, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης. Γενικά η μεγάλη ειδική επιφάνεια που εμφανίζουν οι CNTs έχει σαν αποτέλεσμα την έντονη καταλυτική δραστηριότητα, όμως το γεγονός πως στερούνται αυτήν την ικανότητα ανάκλασης μειώνει την απόδοσή τους. Η καταλυτική δραστηριότητα αυτή αποτυπώνεται και στην πυκνότητα ρεύματος Jsc.

Συμπερασματικά, τα αντιηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν με διάφορες περιεκτικότητες CNTs χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς σε DSSCs, ορισμένα από τα οποία εμφάνισαν αποδόσεις αντίστοιχες ή και υψηλότερες από αυτές της πλατίνας.

Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κ. Α. Χαριτίδης, ‘Νανοδομές & Νανοϋλικά, Σημειώσεις, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2007
- [2] P. M. Nagy, Characterisation of layered materials by combined Nanoindentation and AFM, microscopy and analysis, vol.92, 2004 ,p.13
- [3] Work document of Nanomaterials, Willems & van der Wildenberg (W&W), October 2004, NRM nanoroadmap project
- [4] Nanomaterials – the driving force, Michael J. Pitkenthly, Nanotoday, December 2004, www.sciencedirect.com
- [5] The MicroJetReactor for Producing Nanoparticles, Synthesechemie GmbH, home.t-online.de/home/penth/ebesch.htm
- [6] Kava Technology (2004), www.kavatechnology.com/index.html
- [7] Mayes, E. L., J. Mag. Soc. Jap. (2002) 26 (8), 932
- [8] Choy, K. L., Process principles and applications of novel and cost-effective ESA VD based methods. In Innovative Processing of Films and Nanocrystalline Powders, World Scientific Publishing, Singapore, 2002
- [9] Dresselhaus, M. S., et al., Carbon nanotubes – Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, (2001)
- [10] Nanomaterials: synthesis, properties and applications, A.S. Edelstein, R.C.
- [11] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nucleation>
- [12] C. R. Martin: Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach, Science 266 (1994) 1961-1966
- [13] G.S. Cheng, L. D. Zhang, S. H. Chen, Y. Li, L. Li, X. G. Zhu, Y. Zhu, G. T. Fei, Y. Q. Mao: Ordered nanostructure of single-crystalline GaN nanowires in a honeycomb structure of anodic alumina, J. Mater. Res. 15 (2000) 347-350
- [14] A. D. Berry, R. J. Tonucci, M. Fatemi: Fabrication of GaAs and InAs wires in nanochannel glass, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2846-2848
- [15] R. S. Wagner, W. C. Ellis: Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 89-90
- [16] Δ. Παπαδημητρίου, Καθ. ΕΜΠ, ‘Σύγχρονες Τεχνολογίες Παρασκευής Υμενίων’, Σημειώσεις μαθήματος «Φασματοσκοπικές Αρχές και Μέθοδοι Φασματοσκοπίας» του Δ.Π.Μ.Σ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»
- [17] Διπλωματική Εργασία Α. Σαράντη, “Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Ta, TaOx και TiCN με Παλμική Εναπόθεση με Laser. Μέθοδος Μείωσης των Σωματιδίων με τη χρήση δεύτερου παλμικού Laser”, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ (2002)
- [18] Διπλωματική Εργασία Ν. Μπρίλη, “Μελέτη Στοιχείων Αίσθησης Υδρογόνου, βασισμένων σε Λεπτά Υμένια Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO)”, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ (2004)
- [19] www.kolzer.com (vacuum dep. Processing equipment)
- [20] wikipedia, search: thin film deposition
- [21] M. Agrawal, “Thin Film Growth/Deposition”, (2004), from author’s homepage <http://www.stanford.edu/~mukul>
- [22] Διπλωματική Εργασία Ι. Φασάκη, “Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων ZnO και NiO με τη Μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser και Οπτικός και Δομικός Χαρακτηρισμός τους”, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ (2005)

- [23] Pierson H. O. "Handbook of Chemical Vapor Deposition", Noyes Publications, p99-116
- [24] Μεταπτυχιακή Εργασία Ν. Βακάκη, "Ανάπτυξη Πολυστρωματικής Δομής Ta/TaO_x/Ta με Παλμική Εναπόθεση με Laser", Δ.Π.Μ.Σ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ», (2001)
- [25] EPA. 1995. "Waste Minimization for Metal Finishing Facilities", Washington, DC: Office of Solid Waste
- [26] www.pvd-coatings.co.uk/theory-ofpvd-coatings-magnetron-sputtering.html
- [27] Bunshah R. F and Deshpandeg C. V "Evaporation Processes", MRS BULLETIN 33-39 (Dec 1988)
- [28] Jenkins G M, Kawamura K, "Polymeric Carbons", Cambridge University Press, Cambridge.
- [29] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon". Nature, 354, pp. 56– 58, (1991).
- [30] S. Iijima and T. Ichlhashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". Nature, 363, pp. 603–605, (1993).
- [31] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et al., "Cobaltcatalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". Nature, 363, pp. 605– 607, (1993).
- [32] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant et al., "Largescale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique". Nature, 388, pp. 756–758, (1997).
- [33] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman and F.J.etal. Rodriguez-Macias, "Largescale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product and characterization". Applied Physics A, 67, 1, pp. 29–37, (1998).
- [34] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Fohmund, D.T. Colbert and K.A.etal. Smith, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide". Chemical Physics Letters, 313, 1-2, pp. 91–97, (1999).
- [35] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, D.Z. Wang, J.G. Wen and J.H.etal. Wang , "Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot" . Applied Physics Letters, 75, 8, pp. 1086–1088, (1999).
- [36] M. Ge and K. Sattler, "Bundles of carbon nanotubes generated by vapor-phase growth". Applied Physics Letters, 64, 6, pp. 710–711., (1994). 86
- [37] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata and T. Matsumoto, "Carbon nanocapsules and singlelayered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge". Journal of Applied Physics, 80, 5, pp. 3062–3067, (1996).
- [38] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit and J., et al. Robert, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes". Science, 273, pp. 483–487, (1996).
- [39] H. Cui, O. Zhou and B.R. Stoner, "Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition". Journal of Applied Physics, 88, 10, pp. 6072–6074, (2000).
- [40] M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yaguchi and S. Sasaki, "Structure of carbon nanotubes grown by microwave-plasma-enhanced chemical vapor deposition". Applied Physics Letters, 77, 21, pp. 3468–3470, (2000).
- [41] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Science 2002, 297, 787
- [42] J. Cao, Q. Wang, M. Rolandi, H. Dai, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 216 803.

- [43] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2767.
- [44] W. D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed., Wiley, New York 2003.
- [45] G. G. Tibbetts, C. P. Beetz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1987, 20, 292.
- [46] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 2004, 306, 1362.
- [47] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* 1997, 277, 1971.
- [48] M. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, *Science* 2000, 287, 637
- [49] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun, *J. Phys. Chem. Solids* 2000, 61, 1153.
- [50] O. Breuer, U. Sundararaj, *Polym. Compos.* 2004, 25, 630.
- [51] P. J. F. Harris, *Int. Mater. Rev.* 2004, 49, 31.
- [52] B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science, London 1981.
- [53] K. Perepelkin, *Sov. Mater. Sci.* 1972, 8, 198.
- [54] R. Bacon, *J. Appl. Phys.* 1960, 31, 283.
- [55] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* 1993, 27, 93.
- [56] J. P. Lu, *J. Phys. Chem. Solids* 1997, 58, 1649.
- [57] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* 1996, 381, 678.
- [58] J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, L. Forro, *Adv. Mater.* 1999, 11, 161.
- [59] A. Kelly, N. H. Macmillan, *Strong Solids*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, UK 1986.
- [60] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Adv. Mater.* 2000, 12, 750.
- [61] L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 3842.
- [62] S. L. Ruan, P. Gao, X. G. Yang, T. X. Yu, *Polymer* 2003, 44, 5643.
- [63] C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall, *Composites*, P
- [64] Cutillo M. *Photoelectrochemical Cells : The Energy Source of the Future*. University of Pennsylvania, Philadelphia, 2007
- [65] Nazeeruddin MD.K, Grätzel M. Conversion and storage of solar energy using dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ cells. 2003, *Τομ. 9*, σσ. 719 – 758.
- [66] Wan H. Dye sensitized solar cells. University of Alabama, Department of Chemistry, 2004.
- [67] Robertson N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. 2006, *Τομ. 45*, σσ. 2338 – 2345.
- [68] Grätzel M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*. 2003, *Τομ. 4*, σσ. 145 - 153. 238
- [69] Συρροκόστας Γ. Μελέτη και παρασκευή ευαισθητοποιημένων ηλεκτροχημικών κυψελίδων – Οργανικά Φ/Β. Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία, Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, Πάτρα : Τμήμα Φυσικής, 2007
- [70] Funaki T, Yanagida M, Onozawa-Komtsuzaki N, Kasuga K, Kawanishi Y, Kurashige M, Sayama K, Sugihara H. *Inorganic Chemistry Communications*. 2009, *Τομ. 12*, σσ. 842 – 845.

- [71] Song H, Park Y, Han C, Jee J. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009, Τομ. 15, σσ. 62 – 65.
- [72] Wang P, Zakeeruddin S.M., Moser J, Humphry-Baker R, Comte P, Aranyos V, Hagfeldt A, Nazeeruddin M.K, Grätzel M. *Advanced Materials*. 2004, Τομ. 16, σσ. 1806 – 1811.
- [73] Kroon J, Bakker N, Smit H, Liska P, Thampi K, Wang P, Zakeerudin S, Grätzel M, Hinsch A, Hore S, Würfel U, Sastrawan R, Durrant J, Palomares E, Pettersson H, Gruszecki T, Walter J, Skupien K, Tulloch G. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*. 2007, Τομ. 15, σσ. 1 – 18.
- [74] Arakawa H, Hara K. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2003, Κεφ. 25, σσ. 663.
- [75] Lee W, Okada H, Wakahara A, Yoshida A. *Ceramics International*. 2006, Τομ. 32, σσ. 495 – 498.
- [76] Guillén E, Casanueva F, Anta J, Vega-Poot A, Oskam G, Alcántara R, Fernández-Lorenzo C, Martín-Calleja J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008, Τομ. 200, σσ. 364 – 370.
- [77] Hongli A, Bofei X, Dongmei L, Qingbo M, Lin G. *Progress in Natural Science*. 2006, Τομ. 16, σσ. 679 – 683.
- [78] Nogueira A, Longo C, Paoli M.-A. *Coordination Chemistry Reviews*. 2004, Τομ. 248, σσ. 1455 – 1468.
- [79] Suri P, Mehra R.M. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2007, Τομ. 91, σσ. 518– 524.
- [80] Wang Y. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009, Τομ. 93, σσ. 1167 – 1175. 239
- [81] Kebede Z, Lindquist S.E. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 1998, Τομ. 51, σσ. 291 – 303.
- [82] Liu Y, Hagfeldt A, Xiao X.R, Lindquist S.E. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 1998, Τομ. 55, σσ. 267 – 281.
- [83] Papageorgiou N, Athanassov Y, Armand M, Bouhote P, Pettersson A, Azam A, Grätzel M. *J. Electrochem. Soc*. 1996, Τομ. 143, σσ. 3099.
- [84] Kawano R, Matsui H, Matsuyama C, Sato A, Susan M, Tanabe N, Watanabe M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004, Τομ. 164, σσ. 87.
- [85] Grätzel M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004, Τομ. 164, σσ. 3 – 14.
- [86] Berginc M, Krašovec U, Hočevar M, Topič M. *Thin Solid Films*. 2008, Τομ. 516, σσ. 7155 – 7159.
- [87] Yanagida S. *Comptes Rendus Chimie*. 2006, Τομ. 9, σσ. 597 – 604.
- [88] Chen J, Li K, Luo Y, Guo X, Li D, Deng M, Huang S, Meng Q. *Carbon*. 2009, Τομ. 47, σσ. 2704 – 2708.
- [89] Longo C, Paoli M. *J.Braz.Chem.Soc*. 2003, Τομ. 14, σσ. 889 – 901.
- [90] Lee K, Chen P, Hsu C, Huang J, Ho W, Chen H, Ho K. *Journal of Power Sources*. 2009, Τομ. 188, σσ. 313 – 318.
- [91] Li P, Wu J, Lin J, Huang M, Lan Z, Li Q. *Electrochimica Acta*. 2008, Τομ. 53, σσ. 4161 – 4166.
- [92] Bönnemann H, Khelashvili G, Behrens S, Hinsch A, Skupien K, Dinjus E. *Journal of Cluster Science*. 2007, Τομ. 18, σσ. 141 – 155. 240
- [93] Kim S, Nah Y, Noh Y, Jo J, Kim D. *Electrochimica Acta*. 2006, Τομ. 51, σσ. 3814 – 3819.

- [94] Fang X, Ma T, Guan G, Akiyama M, Kida T, Abe E. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004, Τομ. 570, σσ. 257 – 263.
- [95] Yoon C, Vittal R, Lee J, Chae W, Kim K. *Electrochimica Acta*. 2008, Τομ. 53, σσ. 2890 – 2896.
- [96] Li K, Luo Y, Yu Z, Deng M, Li D, Meng Q. *Electrochemistry Communications*. 2009, Τομ. 11, σσ. 1346 – 1349.
- [97] Suzuki K, Yamamoto M, Kumagai M, Yanagida S. *Chemistry Letters*. 2003, Τομ. 32, σσ. 28.
- [98] Ramasamy E, Lee W, Lee D, Song J. *Applied Physics Letters*. 2007, Τομ. 90, σσ. 1 -3 (173103).
- [99] Wang G, Xing W, Zhuo S. *Journal of Power Sources*. 2009, Τομ. 194, σσ. 568 –573.
- [100] Lee W, Ramasamy E, Lee D, Song J. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2008, Τομ. 92, σσ. 814 – 818.
- [101] M. Grätzel *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (2003) 145–153.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κωδικός	Δείγμα	Επίστρωση
N33	A31	Spc (x10)
N35	A31	Spc (x20)
N51B	TINT53	DB
N37	A31	Spc (x8)
N17	TIPO3	Spc (x4)
N36	A31	Spc (x10)
N37	A31	Spc (x8)
N31	A31	Spc (x15)
N51	TINT54	Spc (x16)
N52	TINT52	DB
N40	A05	Spc (x10)
N43	A05	Spc (x8)
N45	A32	Spc (x8)
N46	A32	Spc (x10)
N61	TINT51	Spc (x8)
N62	TINT53	Spc (x8)
N63	TINT51	Spc (x4)
N64	TINT53	Spc (x4)
N50	TINT54	Spc (x8)
N53	902	Spc (x4)
N54	902	Spc (x8)
N57	PSXM	Spc (x10)
N58	PSXM	Spc (x8)

Πίνακας 1: Ηλεκτρόδια εργασίας που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις. Οι επιστρώσεις που εφαρμόστηκαν ήταν Doctor Blading (DB) και Spin Coating (Spc). Η παρένθεση δίπλα στο Spc υποδηλώνει τις επαναλήψεις της διαδικασίας με δεδομένο πως μια επανάληψη x1 ισούται με 100μL κολλοειδούς.

ΔΕΙΓΜΑ ΠΣΧΜ

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγωγίμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω. Στο Πείραμα ΠΣΧΜ τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h. Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 15 min ήταν απαραίτητη πριν τη διαδικασία επίστρωσης. Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blade, δηλαδή την παλινδρομική επάλειψη επί του ημιαγωγίμου γυαλιού με υάλινη ράβδο. Έπειτα έγινε πυροσυσσωμάτωση (sintering) στους 450°C για 45 min κατά την οποία αποβλήθηκαν οι οργανικές ενώσεις και σχηματίστηκε το τελικό (έτοιμο προς εμφάνιση) υμένιο και εμφάνιση σε φωτοευαίσθητοποιητή.

ΠΣΧΜ	Τεχνική/Αντιδραστήριο	Λεπτομέρειες/Ποσότητες
Τύπος Διαδικασίας	Υμένιο οξειδίου μετάλλου	Doctor Blade
Πηγή Τιτανίας	TiO ₂ P25	1g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	200mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	20μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0,6mL

ΔΕΙΓΜΑ 902

Εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και ζirkονία (ZrO₂) προστέθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) για υδροθερμική σύνθεση στους 150°C για 72 h, μίγματος προς παρασκευή επιστρώσιμου κολλοειδούς. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω.

Ακολούθησε απλή διήθηση, θέρμανση στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 110°C για 24 h για εξάτμιση της υγρασίας, εκπλύσεις με HNO₃ μέχρι όξινου pH και εκ νέου τοποθέτηση στο πυριαντήριο στην ίδια θερμοκρασία για 72 h. Έπειτα έγινε πυροσυσσωμάτωση στον φούρνο στους 480°C για 45 min και τέλος ξήρανση. Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 30min ήταν απαραίτητη πριν τη διαδικασία επίστρωσης. Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating) για το προϊόν του Πειράματος 902. Έπειτα έγινε εμφάνιση σε φωτοευαίσθητοποιητή.

9_2	Τεχνική/Αντιδραστήριο	Λεπτομέρειες/Ποσότητες
Πηγή Τιτανίας	P25 Degussa	0,7gr
Πηγή Οξειδίου Zr	ZrO ₂	0,1gr
Διαδικασία	Αυτόκλειστο	150°C 4d
Διαλύτης	NaOH	10mL 10M
	Τεχνική/Αντιδραστήριο	Λεπτομέρειες/Ποσότητες
Τύπος Διαδικασίας	Υμένιο οξειδίου μετάλλου	Doctor Blade
Πηγή Τιτανίας	TiO ₂ P25	0,8g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	200mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	20μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0,6mL

ΔΕΙΓΜΑ A05

Εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και ζirkονία προστέθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) για υδροθερμική σύνθεση στους 130°C για 48 h, μίγματος προς παρασκευή επιστρώσιμου κολλοειδούς. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω. Ακολούθησε φυγοκέντρωση για 5 min. Η ταχύτητα περιστροφής ήταν 3000 rpm. Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating), καθώς και εμφάνιση σε φωτοευαίσθητοποιητή.

ΔΕΙΓΜΑ A05	Τεχνική/Αντιδραστήριο	Λεπτομέρειες/Ποσότητες
Τύπος Διαδικασίας	Υδροθερμική σύνθεση	
Πηγή Τιτανίας	P25 Degussa	0,9gr
Πηγή Οξειδίου Zr	ZrO ₂	0,1gr
Διαδικασία	Αυτόκλειστο	150°C 48h
Διαλύτης	NaOH	10mL 10M
Πηγή Τιτανίας	TiO ₂ P25 (PA04)	0,81g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	200mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0,8mL

ΔΕΙΓΜΑ N17

Πείραμα TiPO3

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγωγίμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω.

Στο Πείραμα TiPO3 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε θερμοκρασία 80°C για 24 h.

TiPO3	Αντιδραστήριο	TiPO3
Πηγή Τιτανίας	TiPO ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)	25mL
Διαλύτης	Ethanol (Dry N2 atm)	50mL
Παράγοντας Οξίνισης	HNO ₃ 70%	1,06mL
H ₂ O	Dropwise	500ml 0°C

Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή απόσταξης με περιστρεφόμενη φιάλη, Rotary Evaporator, έτσι ώστε να αποκτήσει τελικό όγκο $V_{\text{τελ}} = 100 \text{ mL}$. Τελικώς ο όγκος μειώθηκε, μέσω των εξατμίσεων, στα 80 ml και σε αυτά έγινε προσθήκη ακετυλακετόνης. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα παρακάτω.

Η σχολαστική διαδικασία καθαρισμού της σφαιρικής φιάλης στη διάταξη του Rotanavor περιελάμβανε πλύσιμο με υγρό σαπούνι, απιονισμένο νερό, ακετόνη και τέλος εισαγωγή στο πυριαντήριο για εξάτμιση της υγρασίας. Ακολούθησε και ζύγιση της. Τέλος ακολούθησε έκπλυση του δείγματος με 139,2 mL οργανικού διαλύτη 2-αιθυλεν-1-εξανόλης και μετά από 3 μέρες έγινε προσθήκη 0,1 g κυτταρίνης στο δείγμα υπό ανάδευση. Τέλος, έπειτα από 1 ακόμη μέρα, έγινε προσθήκη 0,1 g κυτταρίνης υπό λειτουργία.

TIPO3	Τεχνική/Αντιδραστήριο	Λεπτομέρειες/Ποσότητες
Πηγή Τιτανίας	TiPO	25mL
Διαλύτης	Ethanol (Dry N2 atm)	50mL
Παράγοντας Οξίνισης	HNO ₃	1,06mL
Διαλύτης	H ₂ O	500mL 0°C

Πείραμα 12 (TiNT 51-52-53-54)

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από τετρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγωγίμο υπόστρωμα. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωλήνων τιτανίας. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω.

Το μίγμα που προέκυψε από τα αντιδραστήρια υπέστη ψύξη σε κάθετο ψυκτήρα, ζελοποίηση, ανόπτηση και διεργασία αυτόκλειστου δοχείου. Ακολούθησε έκπλυση με H₂O και HCl έως ουδέτερου pH, θέρμανση σε θερμοκρασία 110°C για 1 ώρα και

τέλος πυροσυσσωμάτωση. Οι συνθήκες για τις διεργασίες που αναφέρονται παραθέτονται παρακάτω:

TiNT 51	Αντιδραστήριο	TiNT 51	52	53	54
Πηγή Τιτανίας	TiPO	23,5mL	8	8	8
Αντιδραστήρια	TeOS, Tetraethyl orthosilicate [Si(OC ₂ H ₅) ₄]	4,5mL	1,5	1,5	1,5
Διαλύτης	EtOH	23mL	7,5	7,5	7,5
Παράγοντας οξίνισης	HCl	25,49mL 37%	8,3mL 37%	8,3mL 37%	8,3mL 37%

TINT51	TINT52	TINT53	TINT54	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
3d 40°C	3d 40°C	3d 40°C	3d 40°C	Κάθετος ψυκτήρας
3d 40°C	3d 40°C	3d 40°C	3d 40°C	Gelation (χωρίς ψυκτήρα)
600°C 2h	600°C 2h	600°C 2h	600°C 1h	Annealing
72h	48h	96h	72h	Autoclave
450°C 30min	450°C 60min	450°C 30min	450°C 40min	Sintering

Ακολούθησε διεργασία παρασκευής κολλοειδούς προς επίστρωση με την παρακάτω σύσταση:

TINT51	TINT52	TINT53	TINT54	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ
200mg/400mg	166.7mg/ 433.3mg	250mg 350mg	12mg 240mg	Πηγή Τιτανίας	P25/TINT
50mg	50mg	50mg	51mg	Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel
200μL	200μL	250μL	250μL	Binder	Polyethylene Glycol 8000MW
10mL	10mL	10mL	3,5mL	Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol
0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL	0,2mL	Surfactant	Triton X-100