



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Μελέτη Υδροθερμικής Ανάπτυξης Οξειδίου του Χαλκού σε  
Εύκαμπτα Υποστρώματα**

**ΑΡΕΤΗ ΚΩΣΤΑΚΗ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2024**



## **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Μελέτη Υδροθερμικής Ανάπτυξης Οξειδίου του Χαλκού σε Εύκαμπτα Υποστρώματα

**ΑΡΕΤΗ ΚΩΣΤΑΚΗ**

**A.M.:** 7111142200008

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:**

**Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη**, Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη**, Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

**Ελένη Μακαρώνα**, Κύρια Ερευνήτρια, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας,  
ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

**Μαρίνος Πιτσικάλης**, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 17/10/2024



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του δισθενούς χαλκού (CuO) πάνω σε υπόστρωμα με συνδυασμό κατάλληλων μεθόδων. Πιο συγκεκριμένα η ανάπτυξη έγινε με τις μεθόδους Κολλοειδούς Πηκτώματος (Sol-Gel Method) και Υδροθερμικής Σύνθεσης (Hydrothermal Synthesis). Μελετήθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη των νανοδομών του οξειδίου σε τρία υποστρώματα: δισκία πυριτίου, δισκία πυριτίου επικαλυμμένα με χρυσό και πολυϊμίδιο Karton.

Το οξείδιο παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Είναι εξαιρετικός ημιαγωγός p τύπου και γενικά διαθέτει εξαιρετικές ηλεκτρικές, καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Όσον αφορά τις νανοδομές του, το οξείδιο μπορεί να πάρει διάφορες μορφολογίες, όπως νανοφύλλα, νανοσφαίρες, νανοράβδους, νανοσωματίδια κ.ά.. Η μορφολογία των διαφόρων νανοδομών μπορεί να ελεγχθεί μέσω των διαφόρων παραμέτρων της μεθόδου σύνθεσης. Με κάθε διαφορετική νανοδομή ενισχύονται διαφορετικές ιδιότητες του υλικού. Έτσι είναι δυνατή η χρήση των δομών για συγκεκριμένες εφαρμογές, καθιστώντας το οξείδιο κατάλληλο για χρήση σε πολλούς διαφορετικούς τομείς.

Στην εργασία εδώ οι μέθοδοι κολλοειδούς πηκτώματος και υδροθερμικής σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του οξειδίου. Οι 2 μέθοδοι είναι αρκετά εύκολες στη χρήση, χαμηλού κόστους και φιλικές προς το περιβάλλον. Μελετήθηκαν οι συνθήκες κατά το στάδιο της μεθόδου κολλοειδούς πηκτώματος, κρατώντας σταθερές τις συνθήκες της υδροθερμικής σύνθεσης

Σκοπός της εργασίας είναι ο έλεγχος της συμβατότητας του οξειδίου του δισθενούς χαλκού με το πολυϊμίδιο Karton. Αρχικά μελετήθηκε η σύνθεση του οξειδίου σε διάφορες συνθήκες πάνω σε υποστρώματα πυριτίου και χρυσού για να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη πάνω στο εύκαμπτο υπόστρωμα Karton. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη πάνω στο επιθυμητό υπόστρωμα. Τέλος, τα δείγματα με υπόστρωμα πολυϊμίδιο Karton χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) και Διάθλασης Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction – XRD).

**Λέξεις-Κλειδιά:** νανοδομές, οξείδιο του δισθενούς χαλκού, μέθοδος sol-gel, υδροθερμική σύνθεση, υπόστρωμα Karton

## ABSTRACT

In the present study, the development of nanostructures of copper(II) oxide (CuO) was studied on top of a substrate with the combination of suitable methods, specifically the Sol-Gel Method and the Hydrothermal Synthesis. The conditions for the synthesis of nanostructures of the oxide were studied on 3 types of substrates: silicon wafers, silicon wafers covered with gold and polyimide Kapton.

Copper(II) oxide presents interesting properties, some of which surpass even those of metallic copper. The oxide is an excellent p type semiconductor and has in general good electrical, catalytic and antimicrobial properties. The production is possible with a variety of methods and in general its synthesis is not particularly difficult. As for its nanostructures, the oxide can have many forms, like nanosheets, nanospheres, nanorods, nanoparticles etc. The morphology of the different nanostructures can be controlled through the control of the parameters of the synthesis method. With every nanostructure, different properties of the material are intensified. So the use of specific structures for specific applications is possible and the oxide is used in many areas.

On this study, the sol-gel method and hydrothermal synthesis was used for the development of the oxide. The 2 methods are quite easy to use, low cost and environmentally friendly. The conditions during the sol-gel stage were studied, while keeping the conditions for the hydrothermal synthesis the same.

The purpose of this study is the control of the compatibility of copper(II) oxide with Kapton. Initially the synthesis of the oxide under different conditions was studied on silicon and gold substrates to find the ideal conditions for the development on Kapton. Next the development on the desired substrate was carried out and then the oxide layer was characterized by different characterization methods. Lastly, the samples which had Kapton as substrate were characterized with the methods of Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD), in order to pinpoint the morphology of the nanostructures of the oxide and its crystalline structure and composition.

**KeyWords:** nanostructures, copper(II) oxide, sol-gel method, hydrothermal synthesis, Kapton substrate



*Στην οικογένειά μου,  
για την υποστήριξή της σε  
μια δύσκολη περίοδο.*



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή.....	21
1.1 Νανοτεχνολογία.....	21
1.2 Νανοϋλικά.....	23
1.2.1 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει της προέλευσης.....	24
1.2.2 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει του αριθμού των διαστάσεων στη νανοκλίμακα.....	24
1.2.3 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει του τρόπου παρασκευής.....	26
1.2.4 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει τη χημική σύσταση.....	27
1.2.5 Χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοϋλικών.....	29
1.3 Εφαρμογές νανοϋλικών .....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Οξειδίο του Χαλκού.....	33
2.1 Το χημικό στοιχείο Χαλκός: Ιδιότητες και Ιστορία.....	33
2.2 Οξειδία του Χαλκού.....	35
2.2.1 Οξειδίο του μονοσθενούς (+1) χαλκού, $Cu_2O$ .....	36
2.2.2 Οξειδίο του δισθενούς (+2) χαλκού, $CuO$ .....	36
2.3 Παρασκευές του οξειδίου του χαλκού (II).....	37
2.4 Αντιδράσεις του οξειδίου του χαλκού (II).....	38
2.5 Μορφολογία νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II).....	39
2.6 Εφαρμογές οξειδίου του χαλκού (II).....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μεθοδολογίες ανάπτυξης νανοδομών και μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	45
3.1 Γενικά.....	45
3.2 Μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II).....	46
3.2.1 Ηλεκτροχημική Εναπόθεση (Electrochemical Deposition).....	46
3.2.2 Μέθοδος Κολλοειδούς πηκτώματος ή Πηκτώματος Γέλης (Sol-gel Methode) .....	47

3.2.3 Υδροθερμική/Σολβοθερμική Σύνθεση (Hydrothermal/Solvothermal Synthesis).....	52
3.2.4 Θερμική Οξείδωση (Thermal Oxidation) .....	54
3.2.5 Θερμική Διάσπαση (Thermal Decomposition) .....	55
3.2.6 Λιθογραφία.....	56
3.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II).....	58
3.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	58
3.3.2 Διάθλαση Ακτινών Χ (X-ray Diffraction, XRD).....	62
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ανάπτυξη νανοδομών σε υποστρώματα.....</b>	<b>64</b>
4.1 Πυρίτιο (Silicon, Si).....	64
4.2 Χρυσός (Au).....	67
4.3 Πολυϊμίδιο Karton.....	71
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Πειραματική μελέτη.....</b>	<b>74</b>
5.1 Στόχος Εργασίας.....	74
5.2 Διαδικασία ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II) μέσω υδροθερμικής ανάπτυξης και μεθόδου κολλοειδούς πηκτώματος.....	74
5.3 Υπόστρωμα 1: Δισκίο Πυριτίου.....	77
5.3.1 Πείραμα 1 <sup>ο</sup> .....	77
5.3.2 Πείραμα 2 <sup>ο</sup> .....	79
5.3.3 Πείραμα 3 <sup>ο</sup> .....	81
5.3.4 Πείραμα 4 <sup>ο</sup> .....	83
5.3.5 Πείραμα 5 <sup>ο</sup> .....	84
5.3.6 Πείραμα 6 <sup>ο</sup> .....	88
5.3.7 Πείραμα 7 <sup>ο</sup> .....	91
5.3.8 Πείραμα 8 <sup>ο</sup> .....	93
5.3.9 Πείραμα 9 <sup>ο</sup> .....	95
5.3.10 Πείραμα 10 <sup>ο</sup> .....	96

5.3.11 Σύνοψη.....	98
<b>5.4 Υπόστρωμα 2: Δισκίο πυριτίου επικαλυμμένο με στρώμα Χρυσού.....</b>	<b>100</b>
5.4.1 Πείραμα 11°.....	101
5.4.2 Πείραμα 12°.....	104
5.4.3 Σύνοψη.....	106
<b>5.5 Υπόστρωμα 3: Φιλμ πολυϊμιδίου Karton.....</b>	<b>108</b>
5.5.1 Πείραμα 13° .....	108
5.5.2 Πείραμα 14° .....	114
5.5.3 Πείραμα 15° .....	118
5.5.4 Χαρακτηρισμός δειγμάτων με υπόστρωμα Karton.....	121
5.5.5 Σύνοψη .....	126
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συμπεράσματα.....</b>	<b>128</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>131</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Παραδείγματα διάφορων διαστάσεων για την κατανόηση της νανοκλίμακας.....	21
Εικόνα 2: Ορισμένες κατηγορίες ταξινόμησης νανοϋλικών.....	24
Εικόνα 3: Κατηγορίες νανοϋλικών με βάση τον αριθμό των διαστάσεων των υλικών στη νανοκλίμακα.....	25
Εικόνα 4: Οι δύο προσεγγίσεις παρασκευής νανοϋλικών και ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα.....	27
Εικόνα 5: Δύο από τις βασικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, φουλένιο και νανοσωλήνες άνθρακα.....	28
Εικόνα 6: Τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται ή μελετάται η χρήση των νανοϋλικών.....	32
Εικόνα 7: Χαλκός σε μορφή σύρματος.....	35
Εικόνα 8: Τα 2 οξείδια του χαλκού (η μαύρη σκόνη είναι το δισθενές οξείδιο, ενώ η κόκκινη το μονοσθενές οξείδιο).....	35
Εικόνα 9: Κρυσταλλική δομή (a) σε τρισδιάστατη και (b) σε δισδιάστατη μορφή του οξειδίου του δισθενούς (+2) χαλκού (CuO).....	37
Εικόνα 10: Εικόνες SEM διαφόρων νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II), με τη μορφή: (a) εξαγωνικής κυψελίδας, (b) τριγωνικών φύλλων, (c) φύλλων, (d) εξαγώνων, (e) λουλουδιών, (f) φύλλων και (g) συρμάτων.....	40
Εικόνα 11: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης ρύπων από ημιαγωγό.....	42
Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής μπαταρίας λιθίου.....	42
Εικόνα 13: Διάγραμμα αρχής λειτουργίας φωτοβολταϊκών.....	43
Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για τη σύνθεση νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II), CuO.....	47
Εικόνα 15: Απεικόνιση της σύνθεσης sol-gel για την παρασκευή a) λεπτών φιλμ και b) σκόνης (με νανοδομές).....	49

Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση των δύο μορφών επικάλυψης με εμβάπτιση α) σε παρτίδες και β) σε συνεχή ροή.....	50
Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση της επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτώμενη από γωνία.....	50
Εικόνα 18: Στάδια επικάλυψης με περιστροφή 1) τοποθέτηση διαλύματος, 2) περιστροφή, 3) σταμάτημα περιστροφής και 4) εξάτμιση διαλύτη.....	51
Εικόνα 19: Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής υδροθερμική σύνθεση νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II).....	53
Εικόνα 20: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) νανοσυρμάτων CuO που συντέθηκαν με θέρμανση μεταλλικού χαλκού στους 500 °C και σε αέρα για 4 h σε δύο επίπεδα εστίασης (a, b).....	55
Εικόνα 21: Απεικόνιση μιας απλής διάταξης θερμικής διάσπασης.....	56
Εικόνα 22: Διαδικασία οπτικής λιθογραφίας σε φωτοευαίσθητες πολυμερικές μήτρες θετικού και αρνητικού τόνου.....	57
Εικόνα 23: Διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) με ανιχνευτές ηλεκτρονίων και ακτινών Χ.....	59
Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της διείδυσης μίας δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα δείγμα.....	61
Εικόνα 25: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.....	62
Εικόνα 26: Τυπικό διαθλασόμετρο για την ανάλυση σκονών.....	62
Εικόνα 27: Κομμάτι καθαρού πυριτίου.....	65
Εικόνα 28: Δισκία πυριτίου σε διάφορα μεγέθη.....	67
Εικόνα 29: Κομμάτι χρυσού.....	68
Εικόνα 30: Χρυσός και κράματα χρυσού σε ηλεκτρονικές συσκευές.....	70
Εικόνα 31: Δομές χρυσού πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα για χρήση σε ηλεκτρονικές συσκευές.....	70
Εικόνα 32: Τα 2 στάδια σύνθεσης του πολυϊμιδίου Kapton.....	71
Εικόνα 33: Φιλμ πολυϊμιδίου Kapton.....	72
Εικόνα 34: Φιλμ Kapton με επικάλυψη από ηλεκτρόδια χαλκού.....	73

<b>Εικόνα 35: Δομή αιθανολαμίνης.....</b>	<b>75</b>
<b>Εικόνα 36: Διάλυμα sol-gel οξικού χαλκού πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την προσθήκη αιθανολαμίνης.....</b>	<b>75</b>
<b>Εικόνα 37: Δομή εξαμεθυλενοτετραμίνης.....</b>	<b>76</b>
<b>Εικόνα 38: Δομή ουρίας.....</b>	<b>76</b>
<b>Εικόνα 39: Σχηματική απεικόνιση του δείγματος S8 (δισκίο πυριτίου με επικάλυψη από διάλυμα sol-gel).....</b>	<b>88</b>
<b>Εικόνα 40: Σχηματική απεικόνιση για ένα από τα δείγματα A1, A2 και A3 (και τα τρία δείγματα έχουν παρόμοια απεικόνιση).....</b>	<b>102</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Παραδείγματα χαρακτηριστικών των νανοϋλικών τα οποία μπορεί να διαφέρουν από τα συμβατικά υλικά.....	22
Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχειακού χαλκού.....	33
Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχειακού πυριτίου.....	64
Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχειακού χρυσού.....	68
Πίνακας 5: Συνοπτικός πίνακας διαλυμάτων sol-gel που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με υποστρώματα πυριτίου.....	77
Πίνακας 6: Φωτογραφίες του δείγματος S1 A) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Β) της περιοχής 1 και Γ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	78
Πίνακας 7: Φωτογραφίες του δείγματος S2 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	80
Πίνακας 8: Φωτογραφίες του δείγματος S3 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	81
Πίνακας 9: Φωτογραφίες του δείγματος S4 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	83
Πίνακας 10: Φωτογραφίες του δείγματος S5 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	85
Πίνακας 11: Φωτογραφίες του δείγματος S6 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	86
Πίνακας 12: Φωτογραφίες του δείγματος S7 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	89

Πίνακας 13: Φωτογραφίες του δείγματος S8 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	90
Πίνακας 14: Φωτογραφίες του δείγματος S9 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη και B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα).....	91
Πίνακας 15: Φωτογραφίες του δείγματος S10 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα) και Γ) της περιοχής 1 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	92
Πίνακας 16: Φωτογραφίες του δείγματος S11 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο) .....	94
Πίνακας 17: Φωτογραφίες του δείγματος S12 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη και B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα).....	95
Πίνακας 18: Φωτογραφίες του δείγματος S13 A) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο).....	97
Πίνακας 19: Συνοπτικός πίνακας των διαφόρων πειραματικών συνθηκών των δειγμάτων S1-13.....	98
Πίνακας 20: Συνοπτικός πίνακας διαλυμάτων sol-gel που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με υποστρώματα χρυσού.....	101
Πίνακας 21: Φωτογραφίες των δειγμάτων A1, A2 και A3. Με τους αριθμούς 1, 2 και 3 υποδεικνύονται οι περιοχές που έχουν μία, δύο και τρεις (αντίστοιχα) επικαλύψεις.....	102
Πίνακας 22: Φωτογραφίες του δείγματος A4 A) πριν και B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη.....	103
Πίνακας 23: Φωτογραφίες του δείγματος A5 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για A) επιστρώσεις με διαλύματα οξικού χαλκού και B) επιστρώσεις με διαλύματα νιτρικού χαλκού. Τα νούμερα αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση (mM) του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για τις επιστρώσεις.....	105
Πίνακας 24: Φωτογραφίες του δείγματος A6 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για A) επιστρώσεις με διαλύματα οξικού χαλκού και B) επιστρώσεις με	



διαλύματα νιτρικού χαλκού. Τα νούμερα αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση (mM) του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για τις επιστρώσεις.....	105
Πίνακας 25: Συνοπτικός πίνακας των διαφόρων πειραματικών συνθηκών των δειγμάτων A1-6.....	106
Πίνακας 26: Συνοπτικός πίνακας διαλυμάτων sol-gel που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με υποστρώματα Kapton.....	108
Πίνακας 27: Φωτογραφίες του δείγματος K1 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Kapton) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από οπτικό μικροσκόπιο.....	110
Πίνακας 28: Φωτογραφίες του δείγματος K2 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Kapton) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από οπτικό μικροσκόπιο.....	111
Πίνακας 29: Φωτογραφίες του δείγματος K3 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Kapton) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από οπτικό μικροσκόπιο.....	112
Πίνακας 30: Φωτογραφίες του δείγματος K4 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Kapton) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	113
Πίνακας 31: Φωτογραφίες του δείγματος K5 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για A) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), B) το Kapton και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο).....	115
Πίνακας 32: Φωτογραφίες του δείγματος K6 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για A) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), B) το Kapton και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο).....	116
Πίνακας 33: Φωτογραφίες του δείγματος K7 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για A) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), B) το Kapton και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο).....	117
Πίνακας 34: Φωτογραφίες του δείγματος K8 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για A) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), B) το Kapton και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο).....	119

Πίνακας 35: Φωτογραφίες του δείγματος K9 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για Α) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), Β) το Karton και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο).....	120
Πίνακας 36: Χαρακτηρισμός δείγματος K4 στο SEM.....	121
Πίνακας 37: Χαρακτηρισμός δείγματος K6 στο SEM.....	122
Πίνακας 38: Συνοπτικός πίνακας των διαφόρων πειραματικών συνθηκών των δειγμάτων K1-9.....	126

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ**

<b>Γράφημα 1: Μέτρηση XRD καθαρού υποστρώματος Karton.....</b>	<b>124</b>
<b>Γράφημα 2: Μέτρηση XRD δείγματος K9 χωρίς υδροθερμική σύνθεση.....</b>	<b>125</b>
<b>Γράφημα 3: Μέτρηση XRD δείγματος K9 με υδροθερμική σύνθεση.....</b>	<b>125</b>

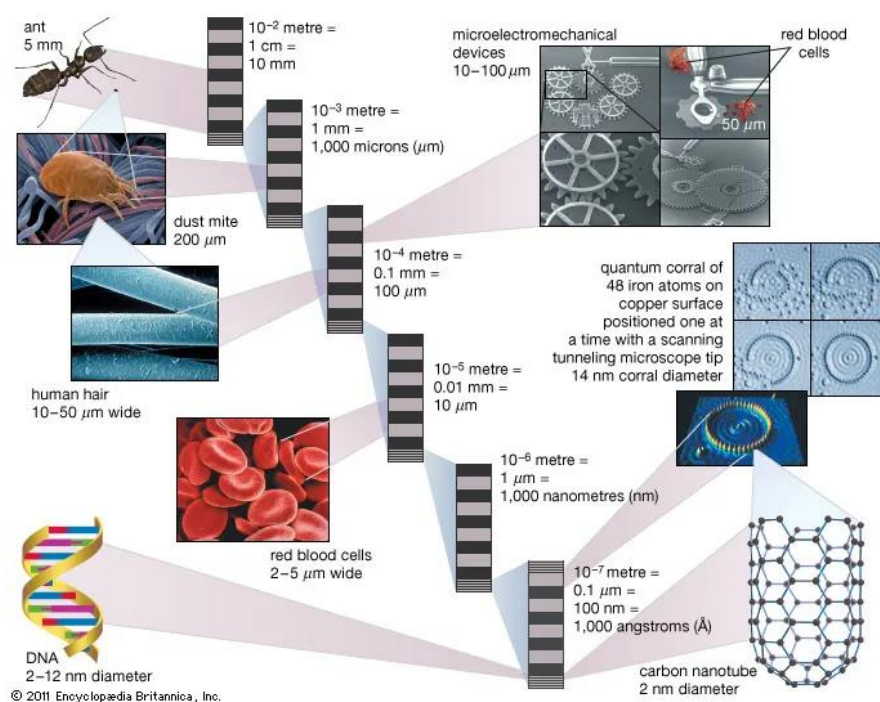


# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

## Εισαγωγή

### 1.1 Νανοτεχνολογία

Ως «νανοτεχνολογία» ορίζεται το κομμάτι της επιστήμης, το οποίο ασχολείται με τη κατανόηση, τον έλεγχο, τη σύνθεση και χρήση υλικών και συστημάτων στην κλίμακα των νανομέτρων, δηλαδή στην τάξη των μορίων και των ατόμων. Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά που παρασκευάζονται διαθέτουν διαστάσεις από 1 έως 100 νανόμετρα (nm ή  $10^{-9}$  m). Η σημασία των υλικών αυτών έγκειται στην ιδιότητες που παρουσιάζουν, οι οποίες διαφέρουν από τις αντίστοιχες δομές υλικών με μεγαλύτερες διαστάσεις.<sup>[1-8]</sup>



Εικόνα 1: Παραδείγματα διάφορων διαστάσεων για την κατανόηση της νανοκλίμακας<sup>[9]</sup>

Η ιδέα της νανοτεχνολογίας αναφέρθηκε πρώτη φορά από το νομπελίστα Richard P. Feynman το 1959 σε μία ομιλία του στην Αμερικανική Κοινότητα Φυσικής (American Physical Society) με τίτλο «There's Plenty of Room at the Bottom» (Μετάφραση: Υπάρχει άπλετος χώρος στον πάτο).<sup>[2-6]</sup> Ωστόσο, ο όρος «νανοτεχνολογία» ειπώθηκε πιθανότατα πρώτη φορά από το Norio

Taniguchi το 1974, ο οποίος δήλωσε «η νανοτεχνολογία αποτελείται κυρίως από τις διαδικασίες του διαχωρισμού, της ένωση και της παραμόρφωσης υλικών από ένα άτομο ή ένα μόριο». [4]

Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα υλικά που προκύπτουν (ή νανοϋλικά όπως ονομάζονται) διαθέτουν μεγάλη σημασία λόγω των ιδιοτήτων που εμφανίζουν. Οι ξεχωριστές αυτές ιδιότητες οφείλονται σε δύο λόγους. Ο πρώτος είναι η αναλογία μεταξύ επιφάνειας και όγκου. Σε αντίθεση με τα συμβατικά υλικά, εδώ το ποσοστό επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο του υλικού είναι αρκετά μεγαλύτερο. Έτσι, όλα τα άτομα του υλικού βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια ή κάποια διεπιφάνεια, ενώ ταυτόχρονα έρχονται σε επαφή με λιγότερα γειτονικά άτομα, με αποτέλεσμα η συμπεριφορά των ατόμων να επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό τις ιδιότητες του υλικού.

Ο δεύτερος λόγος είναι τα επονομαζόμενα κβαντικά φαινόμενα. Το μικρό μέγεθος των νανοϋλικών προωθεί την επιρροή των ιδιοτήτων τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το μέγεθος των υλικών είναι παρόμοιο με τα μήκη κύματος των μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων. Είναι, λοιπόν, δυνατό να δημιουργηθούν παρεμβολές στις μεταπτώσεις και, επομένως, να μεταβληθούν οι ιδιότητες των υλικών. [1],[2],[5],[9]

Εξαιτίας των δυο παραπάνω λόγων, τα νανοϋλικά παρουσιάζουν ένα εύρος ιδιοτήτων, το οποίο απουσιάζει από τα αντίστοιχα υλικά μεγαλύτερων διαστάσεων. Οι ιδιότητες που επηρεάζονται μπορεί να είναι φυσικές, οπτικές, μηχανικές, ηλεκτρομαγνητικές ή/και χημικές. Ορισμένα παραδείγματα φαίνονται παρακάτω. [5],[6],[10],[11]

**Πίνακας 1: Παραδείγματα χαρακτηριστικών των νανοϋλικών τα οποία μπορεί να διαφέρουν από τα συμβατικά υλικά**

<b>Κατηγορίες Ιδιοτήτων</b>	<b>Ιδιότητες</b>
<b>Φυσικές</b>	Σημείο Ζέσης, Θερμική Αγωγιμότητα
<b>Οπτικές</b>	Χρώμα, Απορρόφηση και Ανάκλαση του Ορατού Φωτός και της Υπεριώδης Ακτινοβολίας

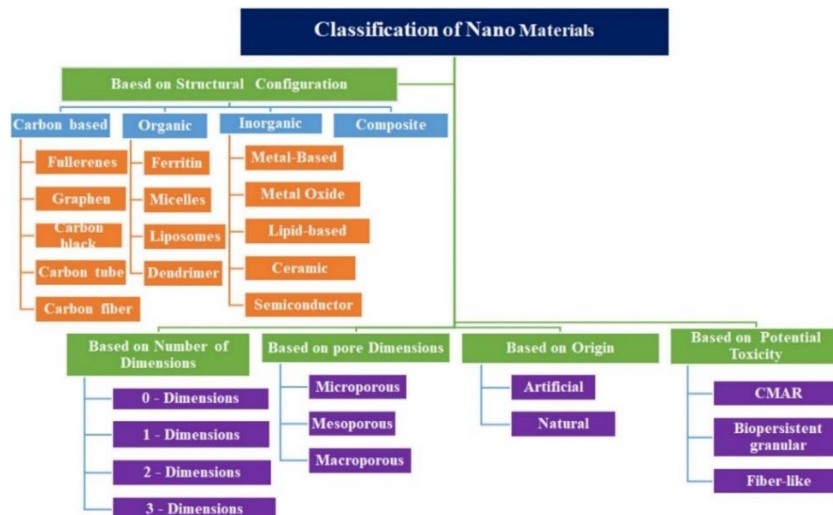
<b>Μηχανικές</b>	Ελαστικότητα, Αντοχή, Ολκιμότητα
<b>Ηλεκτρομαγνητικές</b>	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα, Αντίσταση, Μαγνητική/Παραμαγνητική Συμπεριφορά
<b>Χημικές</b>	Δραστικότητα, Ευαισθησία σε Υγρασία, Ζέστη, Φως κ.τ.λ.

Παρόλο που σαν τεχνολογία έχει λίγες δεκαετίες όπου έχει αναπτυχθεί, η χρήση νανοϋλικών γινόταν από την αρχαιότητα. Νανοΐνες αμίαντου χρησιμοποιούνταν για την ενίσχυση κεραμικών μειγμάτων πριν από 4500 χρόνια. Στην αρχαία Αίγυπτο χρησιμοποιούσαν νανοσωματίδια PbS ως μαύρη βαφή μαλλιών. Η βαφή αυτή παρασκευαζόταν από εσβεσμένη άσβεστο (οξείδιο του ασβεστίου), οξείδιο του μολυβδου και νερό. Στη συνέχεια το μείγμα αντιδρούσε με θείο και παραγόntonταν τα νανοσωματίδια.

Το πιο γνωστό ίσως παράδειγμα είναι το κύπελο του Λυκούργου. Το συγκεκριμένο κύπελο εμφανίζει διαφορετικό χρώμα ανάλογα με τον τρόπο που πέφτει το φως. Όταν το φως πέφτει από την εξωτερική πλευρά (π.χ. φυσικό φως) το κύπελο εμφανίζεται πράσινο. Όμως όταν το φως εκπέμπεται από μέσα (π.χ. φως ενός κεριού), τότε το χρώμα του γίνεται κόκκινο. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στην ύπαρξη νανοσωματιδίων Au και Ag στο κύπελο.<sup>[4],[5],[7]</sup>

## 1.2 Νανοϋλικά

Υλικά τα οποία διαθέτουν τουλάχιστον μία εξωτερική διάσταση ή κάποια εσωτερική δομή σε μέγεθος μεταξύ 1-100nm ( $10^{-9}$ m) μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοϋλικά. Τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες εξαιτίας των μικρών τους διαστάσεων και επομένως αποτελούν μεγάλο τομέα έρευνας. Η ποικιλία τους είναι αρκετά ευρεία και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ταξινόμησή τους, έτσι ώστε να μπορούν να διαχωριστούν με μεγαλύτερη ευκολία.<sup>[1],[4],[6],[11]</sup>



Εικόνα 2: Ορισμένες κατηγορίες ταξινόμησης νανοϋλικών<sup>[11]</sup>

### 1.2.1 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει της προέλευσης

Τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την προέλευσή τους σε φυσικά και τεχνητά υλικά.

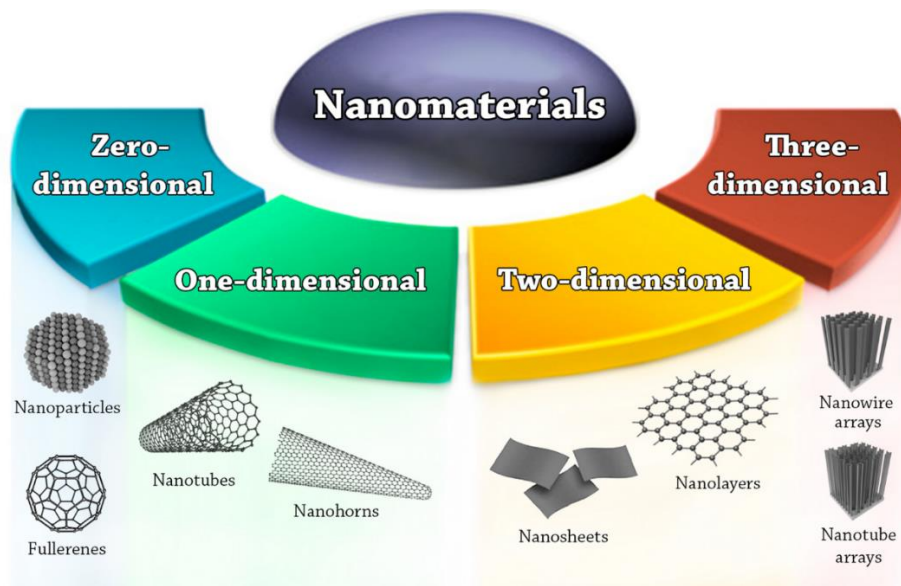
Φυσικά νανοϋλικά: Τα συγκεκριμένα υλικά μπορούν να βρεθούν στη φύση χωρίς να έχουν υποστεί κάποια ανθρώπινη επεξεργασία. Βρίσκονται τόσο στο περιβάλλον όσο και μέσα στους ίδιους τους οργανισμούς. Παραδείγματα αυτών είναι τα σωματίδια που αποτελούν την ηφαιστειακή τέφρα, ο πηλός (γενικά κεραμικά υλικά), κελύφη ζώων, πρωτεΐνες, η αιμογλοβίνη, ακόμα και οι ιοί.

Τεχνητά νανοϋλικά: Έτσι χαρακτηρίζονται τα υλικά τα οποία παρασκευάζονται από τον ίδιο τον άνθρωπο μέσα από διάφορες μεθόδους επεξεργασίας. Πολλοί πλέον τομείς ερευνούν και χρησιμοποιούν τα υλικά αυτά. Ορισμένα παραδείγματα αποτελούν τομείς όπως της υγείας (φάρμακα), των ηλεκτρονικών συστημάτων (ημιαγώγιμα υλικά), της βιομηχανίας και άλλα πολλά. Το πιο χαρακτηριστικό ίσως παράδειγμα είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα.<sup>[6],[7],[11]</sup>

### 1.2.2 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει του αριθμού των διαστάσεων στη νανοκλίμακα

Ανάλογα τον αριθμό των διαστάσεων των υλικών που βρίσκονται στη νανοκλίμακα (1-100nm), χωρίζονται τα υλικά στις εξής κατηγορίες:





**Εικόνα 3: Κατηγορίες νανοϋλικών με βάση τον αριθμό των διαστάσεων των υλικών στη νανοκλίμακα<sup>[5]</sup>**

Μηδενικής διάστασης νανοϋλικά (0-D): Στην κατηγορία αυτή ανήκουν υλικά στα οποία και οι τρεις διαστάσεις βρίσκονται στη νανοκλίμακα. Μπορούν να έχουν διάφορα σχήματα ή διατάξεις και να ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες υλικών (κεραμικά, πολυμερή κ.τ.λ.). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι κβαντικές τελείες, τα φουλερένια και τα νανοσωματίδια.

Μιας διάστασης νανοϋλικά (1-D): Στην κατηγορία αυτή ανήκουν υλικά στα οποία οι δύο διαστάσεις βρίσκονται στη νανοκλίμακα, ενώ η τρίτη διάσταση είναι εκτός αυτών των ορίων. Αντίστοιχα με τα μηδενικής διάστασης υλικά μπορούν να έχουν διάφορα σχήματα ή διατάξεις και να ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες υλικών (κεραμικά, πολυμερή κ.τ.λ.). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι νανοσωλήνες, οι νανοϊνες, οι νανοράβδοι και τα νανοσύρματα.

Δύο διαστάσεων νανοϋλικά (2-D): Στην κατηγορία αυτή ανήκουν υλικά στα οποία μία μόνο διάσταση βρίσκεται στη νανοκλίμακα, ενώ οι άλλες δύο διαστάσεις ανήκουν σε μεγαλύτερη κλίμακα. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες κατηγορίες, τα υλικά εδώ εμφανίζουν κυρίως επίπεδα και πλατιά σχήματα, ωστόσο μπορούν να ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες υλικών (κεραμικά, πολυμερή κ.τ.λ.). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα νανοφύλλα, τα νανοφιλμ και τα νανοστρώματα.

Τριών διαστάσεων νανοϋλικά (3-D): Στην κατηγορία αυτή ανήκουν υλικά στα οποία καμία από τις διαστάσεις τους δεν ανήκει στη νανοκλίμακα, αλλά

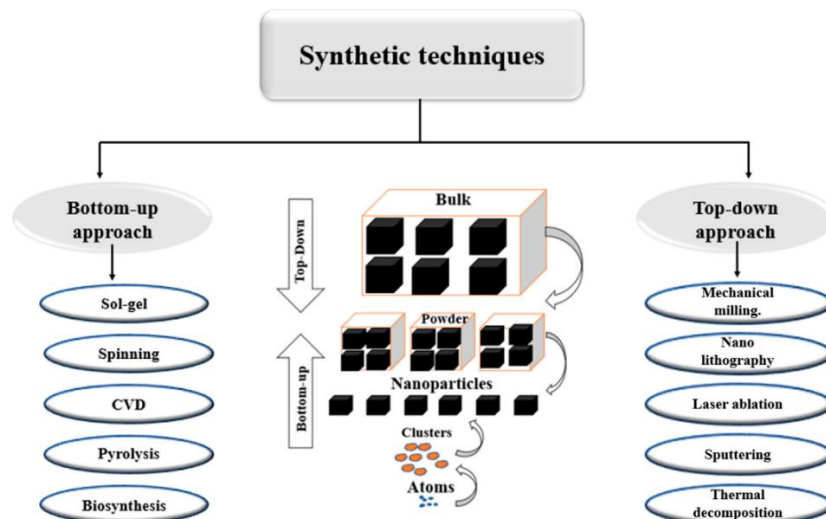
αποτελούνται από δομικά μέρη τα οποία βρίσκονται στη νανοκλίμακα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν διασπορές νανοσωματιδίων, διατάξεις πολλών νανοσυρμάτων ή νανοσωλήνων και πολλαπλά νανοστρώματα ή νανοφιλμ.<sup>[5],[6],[11]</sup>

### 1.2.3 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει του τρόπου παρασκευής

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης είναι με βάση τον τρόπο παρασκευής των υλικών. Υπάρχουν δύο είδη προσεγγίσεων: οι top-down διεργασίες και οι bottom-up διεργασίες.

Top-down: Στις συγκεκριμένες διαδικασίες περιλαμβάνεται ουσιαστικά η αποδόμηση ενός υλικού μέχρι την παρασκευή των νανοϋλικών (ονομάζονται και καταστρεπτικές μέθοδοι). Είναι σχετικά εύκολες μέθοδοι, όμως δεν είναι δυνατή η παραγωγή πολλών και περίπλοκων αρχιτεκτονικών, ενώ ταυτόχρονα οι συσκευές που χρησιμοποιούν έχουν υψηλό κόστος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η μηχανική κονιοποίηση, διάφορες λιθογραφικές μέθοδοι, η αφαίρεση με τη βοήθεια λέιζερ, η μέθοδος ψεκασμού ατόμων κ.τ.λ..

Bottom-up: Εδώ περιλαμβάνονται διεργασίες οι οποίες παρασκευάζουν νανοϋλικά από το ατομικό επίπεδο. Ουσιαστικά «χτίζουν» τα υλικά από τα άτομα μέχρι να φτάσουν στο τελικό προϊόν. Με τις συγκεκριμένες μεθόδους παρασκευάζεται μια ευρεία ποικιλία αρχιτεκτονικών και διατάξεων, ενώ είναι και σχετικά φθηνές μέθοδοι. Ωστόσο δεν είναι εύκολη η χρήση τους από τη βιομηχανία. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η παρασκευή μέσω sol-gel διαλυμάτων, η χημική εναπόθεση ατμών, η υδροθερμική-σολβοθερμική μέθοδος κ.τ.λ..<sup>[4],[10],[11]</sup>



Εικόνα 4: Οι δύο προσεγγίσεις παρασκευής νανοϋλικών και ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα<sup>[10]</sup>

#### 1.2.4 Ταξινόμηση νανοϋλικών βάσει τη χημική σύσταση

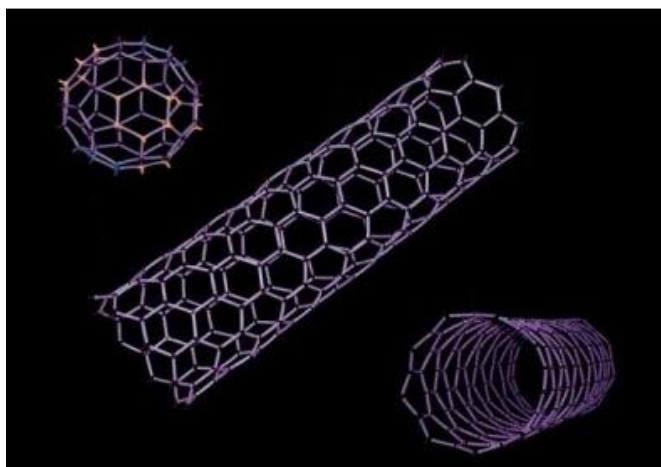
Μία από τις πιο σημαντικές κατηγορίες ταξινόμησης των νανοϋλικών αποτελεί η χημική τους σύσταση. Εδώ τα υλικά κατατάσσονται σε 4 κατηγορίες: οργανικά, ανόργανα, βασισμένα στον άνθρακα και νανοσύνθετα υλικά.

Οργανικά νανοϋλικά: Σε αυτή την κατηγορία κατατάσσονται υλικά τα οποία αποτελούνται από οργανικά μέρη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι πρωτεΐνες (γνωστό παράδειγμα η φερριτίνη), τα μικκύλια, διάφορα πολυμερή, τα λιποσώματα και πολλά άλλα. Τα συγκεκριμένα υλικά είναι συνήθως μη τοξικά, βιοδιασπώμενα, ενώ εμφανίζουν επίσης ευαισθησία στη θερμική και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (θέρμανση, φως κ.τ.λ.). Εξαιτίας των χαρακτηριστικών τους μελετώνται ως εναλλακτική μέθοδος για τη μεταφορά φαρμάκων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Ανόργανα νανοϋλικά: Σε αντίθεση με την προηγούμενη κατηγορία, εδώ τα νανοϋλικά χαρακτηρίζονται από την έλλειψη ατόμων άνθρακα στη χημική τους σύσταση. Χωρίζεται στις εξής υποκατηγορίες: μεταλλικά υλικά, ημιαγώγιμα υλικά και κεραμικά υλικά. Στα μεταλλικά υλικά ανήκουν τόσο τα μέταλλα όσο και τα αντίστοιχα οξειδία τους. Παρουσιάζουν καλές οπτικές, ηλεκτρικές, θερμικές καταλυτικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες. Βρίσκουν έτσι εφαρμογή ως καταλύτες, αισθητήρες και άλλα πολλά. Τα ημιαγώγιμα υλικά παρουσιάζουν τόσο ιδιότητες μετάλλων όσο και μονωτών. Διαθέτουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να βρίσκουν εφαρμογή σε

ηλεκτρονικά μέρη διάφορων συσκευών. Τέλος, τα κεραμικά υλικά διαφέρουν με τις προηγούμενες υποκατηγορίες διότι μπορεί να περιέχουν άτομα άνθρακα αλλά δεν αποτελούνται από οργανικά μέρη. Μπορεί να αποτελούνται από καρβίδια, φωσφίδια, οξειδία μετάλλων κ.ό.. Διαθέτουν υψηλή αντοχή και σταθερότητα και επομένως βρίσκουν εφαρμογή σε καταλυτικά και οπτοηλεκτρικά συστήματα, αλλά και σε φάρμακα κατά του καρκίνου.

Νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα: Μία ιδιαίτερη κατηγορία νανοϋλικών, καθώς αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα. Τα υλικά αυτά βασίζονται κυρίως στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: γραφένιο, γραφίτης, φουλερένιο, διαμάντι και νανοσωλήνες άνθρακα. Οι ιδιότητές τους οφείλονται στους  $sp^2$  υβριδισμένους δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Παρουσιάζουν βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντοχή, δύναμη καθώς και άλλες ιδιότητες. Λόγω της πολυπλοκότητας και ποικιλίας των υλικών βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς όπως φάρμακα, αποθήκευση ενέργειας, φωτοβολταϊκά υλικά κ.τ.λ..<sup>[5],[6],[10],[11]</sup>



**Εικόνα 5: Δύο από τις βασικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, φουλερένιο και νανοσωλήνες άνθρακα<sup>[4]</sup>**

Νανοσύνθετα νανοϋλικά: Στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν νανοϋλικά τα οποία αποτελούνται από διάφορα ήδη νανοϋλικών ή από κάποιο νανοϋλικό και κάποιο άλλο υλικό μεγαλύτερων διαστάσεων. Είναι ουσιαστικά ένα μείγμα μεταξύ διαφορετικών συστατικών το ένα εκ των οποίων (τουλάχιστον) χαρακτηρίζεται ως νανοϋλικό. Οι κύριες κατηγορίες υλικών με τις οποίες αναμειγνύονται είναι κεραμικές, μεταλλικές και πολυμερικές μήτρες. Συνήθως

παρουσιάζουν καλές θερμικές, μηχανικές ιδιότητες και κυρίως εξαιρετική θερμική αντίσταση.<sup>[6],[7],[11]</sup>

Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες με τις οποίες μπορούν να ταξινομηθούν τα νανοϋλικά όπως είναι η μορφολογία (σφαιρική, ραβδοειδές, φιλμ κ.τ.λ.), η πυκνότητα, η τοξικότητα και το μέγεθος των πόρων (εάν το υλικό είναι πορώδες). Ωστόσο, οι παραπάνω κατηγορίες θεωρούνται οι πιο βασικές και για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας.<sup>[6],[11]</sup>

### 1.2.5 Χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοϋλικών

Θα ήταν χρήσιμο σε αυτό το σημείο να αναφερθούν μερικά παραδείγματα νανοϋλικών, τα οποία έχουν εμφανίσει εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες και οι ερευνητές είναι αρκετά αισιόδοξοι ως προς τις πιθανές εφαρμογές τους.

Νανოსωλήνες άνθρακα: Το υλικό αυτό ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1990 από το S. Iijima και παρουσίασε εξαιρετικές ιδιότητες. Οι νανოსωλήνες αποτελούνται από άτομα άνθρακα  $sp^2$  υδριβισμένα, τα οποία σχηματίζουν ένα φύλλο από εξαγωνικές δομές. Στη συνέχεια το φύλλο τυλίγεται και δημιουργείται ο νανοςωλήνας. Οι σωλήνες μπορούν να είναι μονού τοιχώματος ή πολλαπλού τοιχώματος, δηλαδή τυλίγονται οι σωλήνες γύρω από άλλους σωλήνες. Ανάλογα με το τύλιγμα μπορεί ο σωλήνας να πάρει διαφορετική διάταξη (zigzag, armchair, chiral). Μπορεί επίσης να είναι ανοιχτός ή κλειστός στις άκρες του. Όλα τα παραπάνω χαρίζουν στους σωλήνες βελτιωμένες ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Διαθέτουν μεγαλύτερη σκληρότητα και αντοχή από ένα διαμάντι αλλά είναι αρκετά εύκαμπτοι. Επίσης εξαιτίας του συστήματος  $sp^2$  που έχουν, εμφανίζουν εξαιρετική αγωγιμότητα. Επομένως, λοιπόν, χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα ως πρόσθετα ενίσχυσης σε άλλα υλικά καθώς επίσης και για την αποθήκευση υδρογόνου και γενικά ως μέσα αποθήκευσης ενέργειας.

Φουλερένια: Μια άλλη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα αποτελούν τα φουλερένια, τα οποία ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά το 1985. Η δομή τους βασίζεται σε ένα πλέγμα πενταγώνων και εξαγώνων από άτομα άνθρακα, το οποίο στη συνέχεια σχηματίζει μια σφαιρική δομή (μοιάζει σαν μία μπάλα ποδοσφαίρου). Το πιο απλό και πιο γνωστό φουλερένιο είναι το C<sub>60</sub>.

Παρουσιάζουν χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες και μπορούν σχετικά εύκολα να αντιδράσουν με διάφορα αντιδραστήρια και να τροποποιηθούν. Έχουν βρει χρήση στην αποθήκευση ενέργειας (αποθήκευση ιόντων λιθίου), στη σύνθεση πολυμερών, σε διάφορες περιβαλλοντικές χρήσεις καθώς και ως μέρη οργανικών ηλεκτρονικών συσκευών.<sup>[4],[7],[10],[12]</sup>

Γραφένιο: Μία ιδιαίτερη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα καθώς υποθετικά θα μπορούσαν να κατασκευαστούν από αυτή άλλες μορφές όπως ο γραφίτης ή οι νανοσωλήνες. Αποτελείται από ένα και μόνο πλέγμα εξάγωνων από άτομα άνθρακα. Η συγκεκριμένη δομή το καθιστά ένα από τα πιο λεπτά υλικά που έχουν κατασκευαστεί. Διαθέτει εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα, καθώς επίσης και καλές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Σαν υλικό είναι σχεδόν διάφανο και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή διάφανων πάνελ. Πέρα από το καθαρό γραφένιο χρησιμοποιείται αρκετά στην τροποποιημένη μορφή του ως οξειδίο. Το οξειδίο είναι πιο εύκολο στην παραγωγή και οι ιδιότητες του είναι σε μεγάλο βαθμό όμοιες με του καθαρού γραφενίου. Είναι λοιπόν μια εξαιρετική εναλλακτική. Γενικά χρήσεις του γραφενίου περιλαμβάνουν υλικά συσκευασίας, ευαίσθητα ηλεκτρονικά συστήματα και αντιδιαβρωτικά υλικά.<sup>[4],[10],[12]</sup>

Μεταλλικά νανοϋλικά: Σε γενικές γραμμές τα νανοϋλικά με βάση τα καθαρά μέταλλα εμφανίζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες και επομένως χρησιμοποιούνται κυρίως ως καταλύτες. Τα οξειδία τους ωστόσο μελετώνται για μία τελείως διαφορετική χρήση. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται έντονη μελέτη στον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας. Μέχρι στιγμής οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι οι καλύτερες στην αγορά. Ωστόσο, σημαντικές μελέτες γίνονται για την κατασκευή μπαταριών με βάση το ιόν νατρίου καθώς βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στη φύση και είναι πιο φθινό στην αγορά του. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν αυτή τη στιγμή κατάλληλα ηλεκτρόδια για να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιου είδους μπαταρίες. Εδώ έρχονται να παίξουν το ρόλο τους τα νανοϋλικά με βάση τα οξειδία μετάλλων, καθώς διαθέτουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες. Έτσι καθίσταται δυνατή η κατασκευή καλύτερων και πιο αποδοτικών ηλεκτροδίων σε σχέση με τα ηλεκτρόδια καθαρών μετάλλων. Μπορούν επίσης τα ηλεκτρόδια αυτά να

χρησιμοποιηθούν και σε αισθητήρες, φωτοβολταϊκά, σε ηλεκτρονικά συστήματα, καθώς και διάφορες ιατρικές και φαρμακευτικές χρήσεις.<sup>[4],[13]</sup>

### **1.3 Εφαρμογές νανοϋλικών**

Από όσα έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής είναι δυνατόν να συμπεράνει κανείς πως γενικά τα νανοϋλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Κυριότερες κατηγορίες θεωρούνται η χρήση στα φάρμακα, στα ηλεκτρονικά συστήματα, στα τρόφιμα, στη μηχανική στήριξη και στην επικάλυψη επιφανειών.

Μεταφορά φαρμάκων και ιατρική: Γενικά, τα νανοϋλικά εξελίσσονται σε ένα εξαιρετικό εργαλείο για τον τομέα της ιατρικής. Αρχικά, χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά φαρμάκων καθώς εμφανίζουν βιοσυμβατότητα και προστατεύουν καλύτερα τη δραστική ουσία μέχρι να φτάσει στο σημείο-στόχο της. Επίσης χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο και τη διάγνωση για διάφορες ασθένειες. Τέλος, λόγω των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων που κατέχουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα εργαλεία ή αναλώσιμα υλικά όπως γάζες.

Ηλεκτρονικά συστήματα: Οι δυνατότητες των νανοϋλικών προσφέρουν βελτιωμένες εφαρμογές σε διάφορα ηλεκτρονικά μέρη συσκευών. Αρχικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ηλεκτροδίων σε μπαταρίες και αισθητήρες καθώς παρουσιάζουν αυξημένες χωρητικότητες και αποδόσεις. Χρησιμοποιούνται επίσης κατά κόρον σε διόδους εκπομπής φωτός (light-emitting diodes ή LEDs), βελτιώνοντας έτσι τις ήδη υπάρχουσες οθόνες σε τηλεοράσεις, κινητά τηλέφωνα, υπολογιστές κ.τ.λ.. Τέλος χρησιμοποιούνται σε τρανζίστορ, βοηθώντας να μειωθεί το μέγεθος και επομένως να αυξηθεί η επεξεργαστική δυνατότητα των υπολογιστών.<sup>[3],[5],[7-10]</sup>

Τρόφιμα: Στη βιομηχανία τροφίμων τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται κυρίως ως υλικά συσκευασίας, διότι διαθέτουν αρκετά καλές αντιβακτηριακές και γενικά αντιμικροβιακές ιδιότητες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης σαν συντηρητικά καθώς προωθούν τη διατήρηση των τροφίμων για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Έχουν γίνει αναφορές και για χρήση των νανοϋλικών για την ενίσχυση των καλλιεργειών και βελτιστοποίηση της συγκομιδής.<sup>[5],[7],[9],[10]</sup>

Μηχανική στήριξη και επικάλυψη επιφανειών: Τα νανοϋλικά διαθέτουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Επομένως, είναι λογικό και επόμενο να χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα σε άλλα υλικά έτσι ώστε να βελτιωθεί η αντοχή, δύναμη και ασφάλεια των υλικών, ενώ είναι ταυτόχρονα ελαφριά. Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελεί η χρήση τους ως πρόσθετα σε πολυμερικά υλικά. Τα πολυμερή από μόνα τους διαθέτουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Όταν αναμειγνύονται με τα νανοϋλικά, τότε δημιουργείται ένας ιδιαίτερος συνδυασμός με εξαιρετικές δυνατότητες. Χρησιμοποιούνται επίσης και για την επικάλυψη διαφόρων επιφανειών, εκμεταλλευόμενοι κάθε φορά κάποια από τις ιδιότητές τους. Προσδίδουν έτσι σε επιφάνειες αντιδιαβρωτικές, αντιμικροβιακές, μονωτικές, υδροφοβικές κ.ά. ιδιότητες.<sup>[3],[8-10]</sup>

Οι παραπάνω κατηγορίες αποτελούν ορισμένες μόνο από τις δυνατότητες που παρουσιάζονται με τη χρήση των νανοϋλικών. Άλλοι τομείς ιδιαίτερου ενδιαφέροντος αποτελούν η βιομηχανία των καλλυντικών, τα είδη ρουχισμού, η κατάλυση, διάφορες περιβαλλοντικές χρήσεις (π.χ. καθαρισμός από μόλυνση και ρύπους), η νανορομποτική αλλά και η αεροναυπηγική. Γενικά, τα νανοϋλικά εμφανίζουν και θα συνεχίσουν να εμφανίζουν μελλοντικά μεγάλο ενδιαφέρον για τους περισσότερους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας.<sup>[3],[7],[10]</sup>



**Εικόνα 6:** Τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται ή μελετάται η χρήση των νανοϋλικών<sup>[4]</sup>



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

### Οξείδιο του Χαλκού

#### 2.1 Το χημικό στοιχείο Χαλκός: Ιδιότητες και Ιστορία

Ο χαλκός είναι ένα από τα σημαντικότερα μέταλλα στην ανθρώπινη ιστορία. Έχει το χημικό σύμβολο Cu, ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546 g/mol. Ανήκει στην ομάδα 11 (μαζί με τον άργυρο και το χρυσό) και στην περίοδο 4 του περιοδικού πίνακα, όπως επίσης και στην 1<sup>η</sup> ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης. Κατατάσσεται στα μέταλλα, έχει κοκκινωπό χρώμα (από τα λιγότερα που διαθέτουν χρώμα πέρα του γκρίζου ή του λευκού), είναι εύπλαστο και όλκιμο, ενώ διαθέτει εξαιρετική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (δεύτερο μόλις μετά τον άργυρο). Δεν είναι ιδιαίτερα σκληρό υλικό αλλά ούτε και εύθραυστο. Στη φύση βρίσκεται κυρίως με τη μορφή ενώσεών του, παρά ως καθαρό μέταλλο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν ο αζουρίτης ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), ο μαλαχίτης ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), ο χαλκοσίνης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ο τενορίτης ( $\text{CuO}$ ) και άλλα πολλά. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένες από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες (πίνακας 2).

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχειακού χαλκού

Ηλεκτρονιακή Κατανομή	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Φάση σε θερμοκρασία δωματίου (20°C)	Στερεή
Σημείο Τήξης	1083 °C
Σημείο Ζέσης	2595 °C
Πυκνότητα (στους 20 °C)	8,96 g/cm <sup>3</sup>
Ηλεκτρονιακές Καταστάσεις	0, +1, +2
Ηλεκτραρνητικότητα	1,90

Γενικά, ο χαλκός διαθέτει 2 σταθερά ισότοπα, τα  $^{63}\text{Cu}$  και  $^{65}\text{Cu}$ . Ωστόσο διαθέτει και άλλα ασταθή, από τα οποία ορισμένα είναι και ραδιενεργά. Είναι βασικό συστατικό ορισμένων από των πιο γνωστών κραμάτων, όπως ο μπρούτζος (κράμα χαλκού και κασσιτέρου-θεωρείται το πρώτο κράμα που έφτιαξε ο άνθρωπος) και ο ορείχαλκος (κράμα χαλκού και ψευδαργύρου). Είναι χημικά σταθερό, αν και όταν έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα δημιουργεί ένα πρασινωπό στρώμα που ονομάζεται πατίνα και αποτελείται από διάφορες σουλφιδικές και υδροξυανθρακικές ενώσεις. Επιπλέον, είναι αναγκαίο στοιχείο για τους οργανισμούς καθώς βοηθάει στη κατάλυση της αιμοβλοβίνης, ενώ σε ορισμένους οργανισμούς βοηθάει στη μεταφορά του οξυγόνου.<sup>[14-21]</sup>

Η ιστορία του χαλκού βαδίζει μαζί με την ανθρώπινη ιστορία από αρχαιοτάτων χρόνων. Τα αρχαιότερα δείγματα βρέθηκαν στην περιοχή του Ιράκ και χρονολογούνται γύρω στα 9000 π.Χ.. Στη Μεσοποταμία, περίπου το 4000 π.Χ., ξεκίνησε η τεχνική της μεταλλουργίας όπου έπαιρναν το χαλκό από τα διάφορα πετρώματα και αργότερα έφτιαχναν και κράματα. Ο χαλκός χρησιμοποιούνταν σε σκεύη, κοσμήματα και διάφορα διακοσμητικά. Οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι προμηθεύονταν χαλκό από την Κύπρο όπου και πήρε το όνομά του (corper), καθώς ο λατινικός όρος «Cyprium» σημαίνει μέταλλο της Κύπρου. Αργότερα, με την ανάπτυξη της επιστήμης, μελετήθηκε εκτενέστερα και βρήκε καινούργιες χρήσεις χάρις των εξαιρετικών ιδιοτήτων του.<sup>[14],[17],[19-21]</sup>

Σήμερα, παράγονται παγκοσμίως σχεδόν 28 εκατομμύρια τόνοι χαλκού ετησίως για να καλυφθούν οι ανθρώπινες ανάγκες. Πλέον ο χαλκός χρησιμοποιείται κυρίως σε καλώδια και γενικά σε ηλεκτρονικά συστήματα. Αποτελεί ακόμα αντικείμενο μελέτης καθώς συνεχώς βρίσκονται νέες ιδιότητες και χρήσεις του. Το γεγονός ότι μπορεί και ανακυκλώνεται σχεδόν σε οποιαδήποτε μορφή και σε μεγάλες ποσότητες το καθιστά ιδανικό για την ενεργειακή μετάβαση που προσπαθεί η ανθρωπότητα να επιτύχει.

Χρησιμοποιείται επίσης στον τομέα της κατασκευής και των υποδομών, όπως σε επιφάνειες, σε υδραυλικά συστήματα κ.ό..<sup>[14],[16],[17],[19],[20],[21]</sup>



Εικόνα 7: Χαλκός σε μορφή σύρματος<sup>[17]</sup>

## 2.2 Οξειδία του Χαλκού

Ο όρος «Οξείδιο» χρησιμοποιείται για τις ενώσεις διαφόρων στοιχείων με το οξυγόνο. Ο χαλκός διαθέτει 2 κύρια οξείδια, το  $\text{Cu}_2\text{O}$  και το  $\text{CuO}$ . Υπάρχουν και άλλες ενώσεις, ωστόσο είτε εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες είτε βρίσκονται στη σφαίρα του θεωρητικού. Για τους σκοπούς της συγκεκριμένης εργασίας, αρκεί να αναφερθούμε στα 2 παραπάνω οξείδια του χαλκού και κυρίως στο  $\text{CuO}$ .



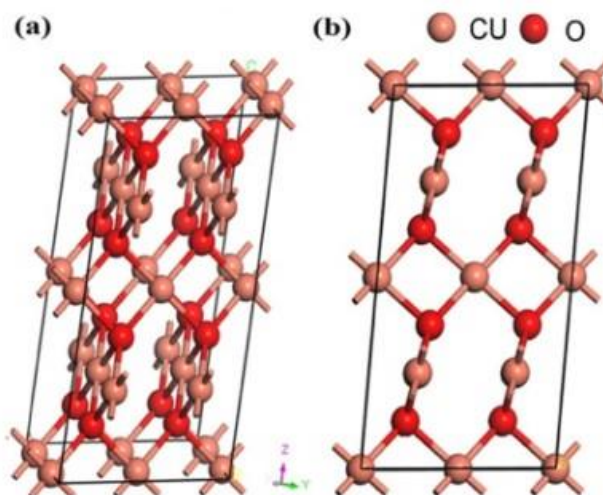
Εικόνα 8: Τα 2 οξείδια του χαλκού (η μαύρη σκόνη είναι το δισθενές οξείδιο, ενώ η κόκκινη το μονοσθενές οξείδιο)<sup>[22]</sup>

### 2.2.1 Οξειδίο του μονοσθενούς (+1) χαλκού, $\text{Cu}_2\text{O}$

Το μονοσθενές (+1) οξειδίο του χαλκού,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , διαθέτει κοκκινωπό/καφετί χρώμα, αν και μπορεί να εμφανίσει και κιτρινωπό χρώμα ανάλογα το μέγεθος των σωματιδίων του. Έχει μοριακό βάρος 143,08 g/mol, πυκνότητα (στους 25 °C) 6,04 g/cm και σημείο τήξης 1232 °C. Στη φύση βρίσκεται με τη μορφή του ορυκτού «κυπρίτης». Η κρυσταλλική του δομή είναι βάσει του κυβικού συστήματος. Δεν διαλύεται στο νερό, όμως είναι διαλυτό στην αμμωνία και στο υδροχλωρικό οξύ. Χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε βαφές πλοίων (για την αποφυγή επικαθήσεων μικροοργανισμών και άλγης), σε γυαλιά, σε κεραμικά υλικά και σε καλλιέργειες ως μυκητοκτόνο.<sup>[14],[18],[22]</sup>

### 2.2.2 Οξειδίο του δισθενούς (+2) χαλκού, $\text{CuO}$

Το οξειδίο του δισθενούς (+2) χαλκού,  $\text{CuO}$ , διαθέτει μαύρο χρώμα, έχει μοριακό βάρος 79,55 g/mol, πυκνότητα (στους 25 °C) 6,31 g/cm, σημείο ζέσης 2000 °C και σημείο τήξης 1326 °C. Στη φύση βρίσκεται με τη μορφή του ορυκτού «τενορίτης». Ο κρύσταλλός του ανήκει στο μονοκλινές σύστημα. Αποτελεί επίσης έναν p τύπου ημιαγωγό και θεωρείται γενικά αρκετά σταθερό. Διαλύεται σε οξέα αλλά και σε αλκαλικά διαλύματα. Διαθέτει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες δρα ως υπεραγωγός, ενώ έχει αντιμικροβιακές και καταλυτικές ιδιότητες κ.ά.. Χρησιμοποιείται αρκετά σε καταλυτικά συστήματα ως οξειδωτικό, σε καλλιέργειες ως παρασιτοκτόνο, σε βαφές, στην επεξεργασία του πετρελαίου (απομάκρυνση του θείου), στα πυροτεχνήματα ως προωθητικό, ακόμα και σαν συντηρητικό σε τρόφιμα και ποτά. Μία από τις πλέον κυριότερες χρήσεις του είναι σε ηλεκτρονικά συστήματα.<sup>[14],[22-29]</sup>

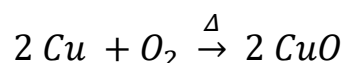


**Εικόνα 9: Κρυσταλλική δομή (a) σε τρισδιάστατη και (b) σε δισδιάστατη μορφή του οξειδίου του δισθενούς (+2) χαλκού (CuO)<sup>[27]</sup>**

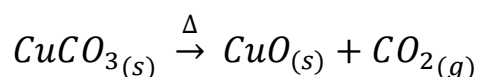
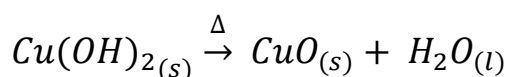
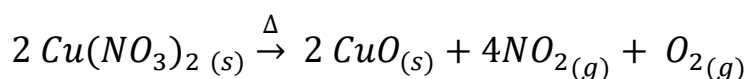
Για το υπόλοιπο της εργασίας θα μας απασχολήσει μόνο το οξείδιο του δισθενούς χαλκού, CuO. Για λόγους ευκολίας, λοιπόν, θα αναφέρεται από εδώ και πέρα ως οξείδιο του χαλκού(II).

### 2.3 Παρασκευές του οξειδίου του χαλκού (II)

Ένας από τους βασικότερους τρόπους παρασκευής του οξειδίου του χαλκού (II) αποτελεί η θέρμανση του μεταλλικού χαλκού στον αέρα ως εξής:

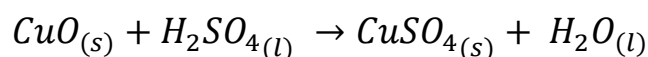


Απαιτεί βέβαια προσοχή καθώς με τον τρόπο αυτό μπορεί επίσης να σχηματιστεί και το μονοθενές (+1) οξείδιο του χαλκού, Cu<sub>2</sub>O. Καλύτερη αντίδραση παρασκευής αποτελεί η θέρμανση νιτρικού χαλκού (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ή υδροξειδίου του χαλκού (Cu(OH)<sub>2</sub>) ή ανθρακικού χαλκού (CuCO<sub>3</sub>), όπως φαίνεται στις εξισώσεις παρακάτω<sup>[18],[26]</sup>:

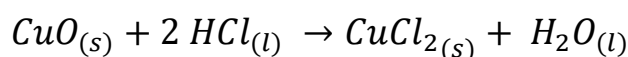
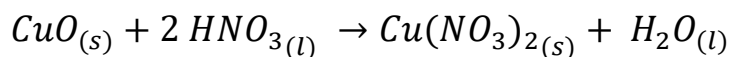


## 2.4 Αντιδράσεις του οξειδίου του χαλκού (II)

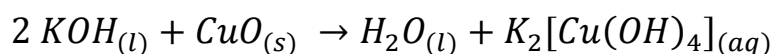
Το οξείδιο του χαλκού (II) αποτελεί μια ιδιαίτερη χημική ένωση καθώς θεωρείται επαμφοτερίζον. Επαμφοτερίζουσες χαρακτηρίζονται οι ενώσεις εκείνες που μπορούν να δράσουν τόσο σαν οξύ όσο και σαν βάση. Με τη λογική αυτή, το οξείδιο του χαλκού (II) μπορεί και αντιδρά τόσο με οξέα όσο και με βάσεις, δρώντας κάθε φορά ως το αντίθετο. Έτσι, μπορεί και αντιδρά με το θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ), όπως φαίνεται παρακάτω<sup>[30]</sup> :



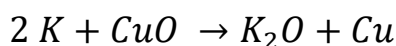
Αντίστοιχα, το οξείδιο μπορεί να αντιδράσει και με άλλα ισχυρά οξέα, όπως το νιτρικό οξύ ( $HNO_3$ ) και το υδροχλωρικό οξύ ( $HCl$ ).



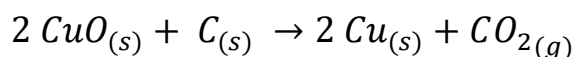
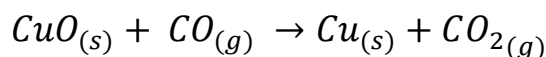
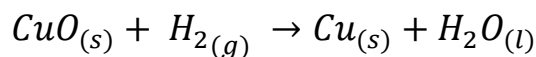
Επιπλέον, το οξείδιο αντιδρά και με υδροξείδια των αλκαλίων προς σχηματισμό του αντίστοιχου άλατος. Παρακάτω φαίνεται η αντίδραση με το υδροξείδιο του καλίου.<sup>[26]</sup>



Μπορεί επίσης να αντιδράσει με καθαρό κάλιο προς παρασκευή μεταλλικού χαλκού και του οξειδίου του καλίου σε υψηλές θερμοκρασίες<sup>[31]</sup>:



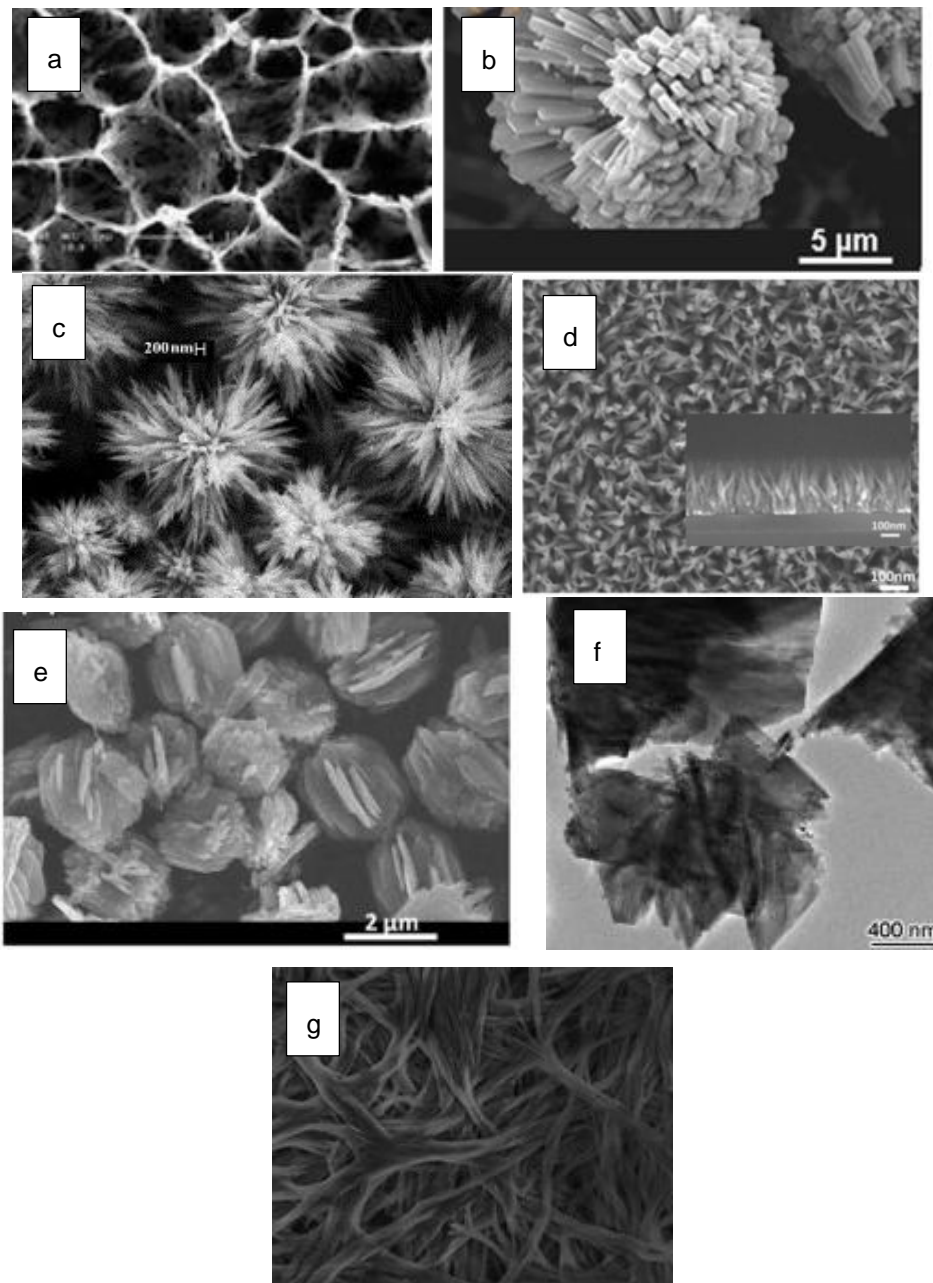
Τέλος, αντιδρά με το υδρογόνο, τον άνθρακα και το μονοξείδιο του άνθρακα προς παρασκευή μεταλλικού χαλκού, μέσω αναγωγής<sup>[26],[32],[33]</sup>:



## 2.5 Μορφολογία νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II)

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα σημεία αποτελεί ίσως η ποικιλία στη μορφολογία των νανοδομών. Γενικά ανάλογα με το σχήμα και τη δομή του νανοϋλικού μπορεί να εμφανίζουν διάφορες μορφολογίες. Μερικά αξιοσημείωτα παραδείγματα είναι νανοκύβοι (nanocubes), νανοράβδοι (nanorods), νανοσφαίρες (nanospheres), νανοσωλήνες (nanotubes), νανοςύρματα (nanowires), νανοφύλλα (nanosheets), νανολουλούδια (nanoflowers), νανοβελόνες (nanoneedles), νανοιφάδες (nanoflakes) και πολλές ακόμα κατηγορίες (Εικόνα 10). Οι επιστήμονες μελετούν με ιδιαίτερο ενδιαφέρον τις διάφορες μορφολογίες καθώς η κάθε μορφολογία προωθεί συγκεκριμένες ιδιότητες του υλικού. Αυτό σημαίνει ότι συγκεκριμένες μορφολογίες είναι καλύτερες για συγκεκριμένες χρήσεις. Για παράδειγμα μπορεί τα νανοςύρματα να εμφανίζουν καλύτερη απόδοση σε ηλεκτρονικά συστήματα (π.χ. αισθητήρες) σε αντίθεση με τους νανοκύβους.

Οι νανοδομές του οξειδίου του χαλκού (II) μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους (θα αναπτυχθούν σε επόμενο κεφάλαιο), όπως είναι η ηλεκτροχημική εναπόθεση (electrochemical decomposition), η υδροθερμική σύνθεση (hydrothermal synthesis), η θερμική οξείδωση (thermal oxidation) και η μέθοδος κολλοειδούς πηκτώματος ή πηκτώματος γέλης (sol-gel method). Ανάλογα τη μέθοδο παρασκευάζονται και διαφορετικές μορφολογίες. Επιπλέον με βάση τις συνθήκες που επικρατούν σε κάθε διεργασία είναι δυνατό να παρασκευαστούν πολλαπλές μορφολογίες. Για παράδειγμα, στην υδροθερμική σύνθεση οι δομές που παρασκευάζονται επηρεάζονται από το ποια αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται (π.χ. άλας χαλκού), τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, τη θερμοκρασία, την πίεση, το pH, το χρόνο αντίδρασης κ.τ.λ.. Με τον έλεγχο των παραπάνω παραμέτρων είναι δυνατός ο έλεγχος τόσο της μορφολογίας όσο και του μεγέθους και της ομοιομορφίας των νανοδομών.<sup>[29],[34-42]</sup>



**Εικόνα 10:** Εικόνες SEM διαφόρων νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II), με τη μορφή: (a) εξαγωνικής κυψελίδας<sup>[34]</sup>, (b) τριγωνικών φύλλων<sup>[37]</sup>, (c) φύλλων<sup>[36]</sup>, (d) εξαγώνων<sup>[38]</sup>, (e) λουλουδιών<sup>[40]</sup>, (f) φύλλων<sup>[41]</sup> και (g) συρμάτων<sup>[42]</sup>

## 2.6 Εφαρμογές οξειδίου του χαλκού (II)

Εξαιτίας της ποικιλίας στη μορφολογία των νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II) και των ιδιοτήτων που προσφέρονται, γίνεται εκτενής μελέτη για τη χρήση του οξειδίου σε διάφορους τομείς. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα παρατίθενται στη συνέχεια.



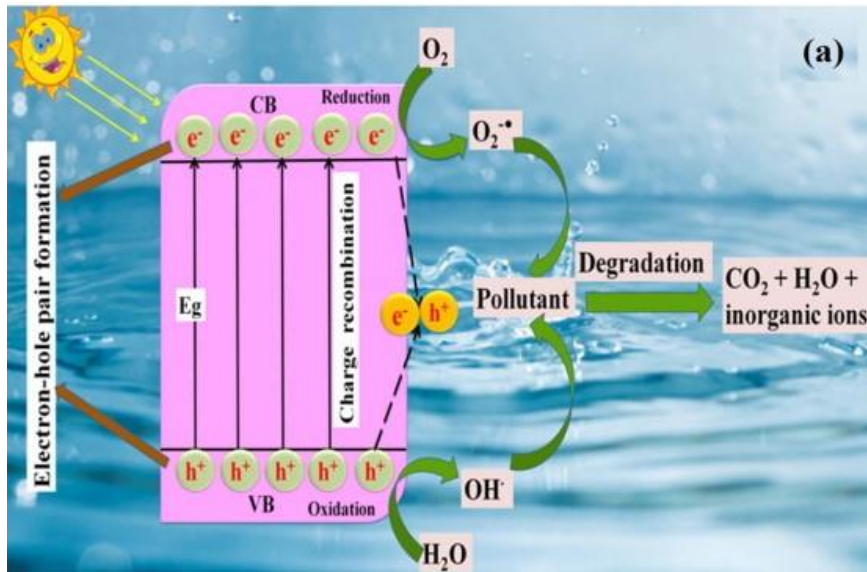
Ως χρωστική ουσία: Χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε κεραμικά υλικά, όπου παρουσιάζει διάφορα χρώματα, μαύρο, κόκκινο, μπλε, ακόμα και γκρι ή ροζ. Η μεγάλη ποικιλία των χρωμάτων οφείλεται τόσο στις διαφορετικές μορφολογίες όσο και στο μέγεθος των σωματιδίων του οξειδίου.<sup>[26],[28]</sup>

Ως αισθητήρας: Μία από τις σημαντικότερες ίσως εφαρμογές του οξειδίου καθώς οι αισθητήρες που κατασκευάζονται έχουν χαμηλό κόστος, σταθερότητα και καλύτερη απόδοση. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται καθαρά στο οξείδιο του χαλκού (II), το οποίο είναι p-τύπου ημιαγωγός και μπορεί να μεταφέρει με ευκολία ηλεκτρόνια, μιας και έχει ενεργειακό χάσμα 1,2 eV.

Φυσικά, η μορφολογία παίζει σημαντικό ρόλο. Για παράδειγμα, σε αισθητήρες γλυκόζης φαίνεται καλύτερα αποτελέσματα να εμφανίζουν μορφολογίες όπως νανοσύρματα (nanowires) ή νανοδισκία (nanoplatelets). Αντιθέτως, μία μελέτη νανοδομών του οξειδίου σε μορφή βελόνας (nanoneedles) έδειξε πως ανιχνεύουν με εξαιρετική απόδοση αέριο H<sub>2</sub>S. Σε ορισμένες περιπτώσεις βοηθάει η ανάμειξη με άλλα συστατικά, όπως για παράδειγμα με την προσθήκη αλουμινίου σε οξείδιο με μορφή νανοφύλλων, που χρησιμεύει στην ανίχνευση CO.<sup>[28],[34],[42],[43]</sup>

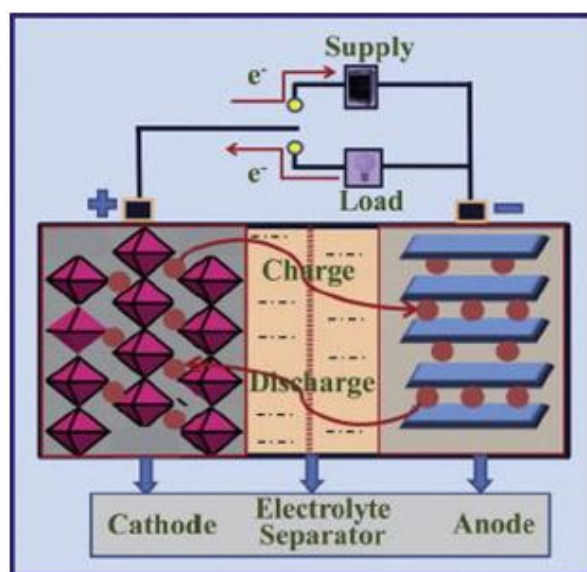
Ως καταλύτης: Γενικά το οξείδιο του χαλκού (II) αποτελεί έναν αρκετά καλό καταλύτη. Ωστόσο, όταν βρίσκεται υπό τη μορφή νανοδομών η καταλυτική του δυνατότητα αυξάνεται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό επιφανείας σε σχέση με τον όγκο του υλικού. Παραδείγματος χάριν είναι δυνατή η οξειδωση του CO από το οξείδιο του χαλκού (II) σε μορφή νανοζωνών (nanobelts) ή νανοδισκίων (nanoplatelets).

Μία ξεχωριστή κατηγορία θεωρείται η φωτοκατάλυση. Εδώ, ο καταλύτης, στην περίπτωση μας το CuO, ενεργοποιείται από το ορατό φως και την υπεριώδη ακτινοβολία. Μεγάλη χρήση βρίσκει στον καθαρισμό των υδάτων από διάφορους ρύπους, όπως για παράδειγμα απόβλητα βιομηχανιών. Το οξείδιο διαθέτει καλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα και αγωγιμότητα, ενώ σε συνδυασμό με την υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο και την αναγωγική του δυνατότητα καθίσταται κατάλληλο για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.<sup>[27],[28],[34],[43],[44]</sup>



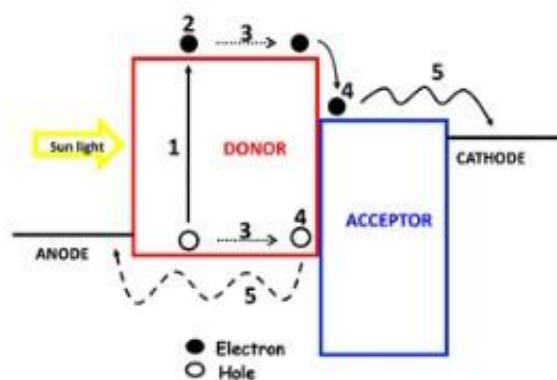
Εικόνα 11: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης ρύπων από ημιαγωγό<sup>[27]</sup>

Ως κάθοδο σε μπαταρίες: Μορφολογίες 2 ή 3 διαστάσεων (2D ή 3D), όπως τα νανοφύλλα (nanosheets), μελετώνται ιδιαίτερα για τη χρήση τους σαν κάθοδο σε μπαταρίες λιθίου. Η καλή αγωγιμότητα, η σταθερότητα και υψηλή χωρητικότητα καθιστούν τις νανοδομές του οξειδίου του χαλκού (II) καλύτερες εναλλακτικές σε σχέση με τα υλικά που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή στην αγορά αλλά και από τις δομές του οξειδίου σε μεγαλύτερες διαστάσεις. Εάν μπει και στην εξίσωση η εύκολη και φιλική προς το περιβάλλον παρασκευή και το χαμηλό κόστος, το ενδιαφέρον για τα υλικά αυτά αυξάνεται.<sup>[26],[34],[43],[45]</sup>



Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής μπαταρίας λιθίου<sup>[34]</sup>

Ως υλικό φωτοβολταϊκών: Ως ημιαγωγός, το οξειδίο του χαλκού (II) έχει ενεργειακό χάσμα  $1.2\text{eV}$  που το καθιστά κατάλληλο για τη χρήση σαν ηλεκτρόδιο. Σε συνδυασμό με την αρκετά υψηλή απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας και τις καλές ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκά, και συγκεκριμένα ως κάθοδος. Το πλεονέκτημα του οξειδίου του χαλκού σε σχέση με άλλα υλικά είναι η μη τοξικότητα του και ο εύκολος και φιλικός προς το περιβάλλον τρόπος παρασκευής του. Για τη συγκεκριμένη εφαρμογή φαίνεται ότι μορφολογίες όπως νανοράβδοι (nanorods), νανοσύρματα (nanowires), νανοβελόνες (nanoneedles) και νανοφιλμ (nanofilm) παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση.<sup>[28],[34]</sup>



**Εικόνα 13: Διάγραμμα αρχής λειτουργίας φωτοβολταϊκών<sup>[46]</sup>**

Ως υδροφοβική επιφάνεια: Γενικά από νανοϋλικά φαίνεται πως μπορούν να παρασκευαστούν εξαιρετικές υδροφοβικές επιφάνειες. Μία επιφάνεια για να εμφανίσει υδροφοβικό χαρακτήρα πρέπει να πληροί 2 βασικά κριτήρια: να είναι επιφάνεια χαμηλής ενέργειας και υψηλής τραχύτητας. Οι νανοδομές του  $\text{CuO}$  του τύπου νανοφιλμ (nanofilm) ή νανοφύλλα (nanosheets) μπορούν με λίγη τροποποίηση να γίνουν υδρόφοβες. Για παράδειγμα τροποποίηση μιας επιφάνειας οξειδίου του χαλκού (II) σε μορφή νανοφιλμ με αμίνες ή θειόλες εμφανίζουν εξαιρετικά αποτελέσματα.<sup>[34]</sup>

Ως συμπλήρωμα διατροφής: Μια ίσως λιγότερο προφανής χρήση του οξειδίου του χαλκού αλλά με μεγάλο ενδιαφέρον είναι ως συμπλήρωμα διατροφής. Ο χαλκός αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για διάφορες διεργασίες του οργανισμού. Επομένως πρέπει η διατροφή του ανθρώπου να περιέχει πηγές χαλκού. Ωστόσο δεν είναι πάντα εύκολο καθώς πολλές ενώσεις του χαλκού παρουσιάζουν παρενέργειες στον οργανισμό. Το οξειδίο του χαλκού (II)

αποτελεί μια από τις πιο ασφαλείς επιλογές και έτσι προστίθεται πολλές φορές σε βιταμίνες και συμπληρώματα διατροφής.<sup>[26]</sup>

Οι παραπάνω εφαρμογές αποτελούν ορισμένα παραδείγματα των δυνατοτήτων των νανοδομών του οξειδίου του χαλκού. Όμως υπάρχουν και πολλές άλλες που θα ήταν ίσως λίγο πιο δύσκολο να φανταστεί κανείς. Λόγω των καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπεραγωγός. Επίσης χρησιμοποιείται σε διάφορα εμπορικά προϊόντα, όπως μαξιλάρια, και ιατρικό εξοπλισμό εξαιτίας των αντιμικροβιακών χαρακτηριστικών που εμφανίζει. Χρησιμοποιείται σε διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές, σε βιολογικούς αισθητήρες, αλλά και για την αποθήκευση εκρηκτικών, προωθητικών και πυροτεχνικών υλικών.<sup>[25],[26],[28],[34],[41]</sup>

Για όλες τις παραπάνω εφαρμογές μεγάλη σημασία έχει η ανάπτυξη των νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II) με μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον αλλά και την ανθρώπινη υγεία. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την παρασκευή CuO (όπως θα αναπτυχθεί σε επόμενο κεφάλαιο), οι οποίες είναι εύκολες και το κόστος τους αρκετά χαμηλό. Ωστόσο δεν ανήκουν όλες στην κατηγορία «φιλικές προς το περιβάλλον». Για αυτόν το λόγο είναι σημαντικό να συνεχιστεί η ερευνα ώστε να βρεθούν νέοι ή να βελτιωθούν ήδη υπάρχοντες τρόποι για την ανάπτυξη νανοδομών όλων των ειδών.

Στο πνεύμα αυτής της λογικής, στη συγκεκριμένη εργασία (όπως θα αναφερθεί παρακάτω) για την παρασκευή του οξειδίου του χαλκού (II) χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός υδροθερμικής σύνθεσης και κolloειδούς πηκτώματος (sol-gel).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

### Μεθοδολογίες ανάπτυξης νανοδομών και μέθοδοι χαρακτηρισμού

#### 3.1 Γενικά

Από τα προηγούμενα κεφάλαια είναι κατανοητό πόσο σημαντικά είναι πλέον τα νανοϋλικά σε μία μεγάλη ποικιλία τομέων όπως στην ηλεκτρονική, στην ιατρική, στα τρόφιμα, στις καλλιέργειες κ.τ.λ.. Επομένως είναι επίσης σημαντικό να βρεθούν εύκολες, προσιτές, οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον μέθοδοι παραγωγής. Η ελεγχόμενη παρασκευή των νανοδομών έχει μεγάλη σημασία έτσι ώστε να έχουν τη συγκεκριμένη επιθυμητή μορφολογία, και επομένως τις επιθυμητές ιδιότητες. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι οι οποίες χωρίζονται σε μεγάλες κατηγορίες.<sup>[4],[10],[11],[34],[47],[48]</sup>

Bottom-up μέθοδοι: Διεργασίες οι οποίες παρασκευάζουν νανοϋλικά από το ατομικό επίπεδο. Πιο συγκεκριμένα εδώ κατατάσσονται οι μέθοδοι:

- ❖ Ηλεκτροχημική Εναπόθεση (Electrochemical Deposition)
- ❖ Θερμική Οξείδωση (Thermal Oxidation)
- ❖ Μέθοδος Κολλοειδούς Πηκτώματος ή Πηκτώματος Γέλης (Sol-gel Method)
- ❖ Υδροθερμική/Σολβοθερμική Σύνθεση (Hydrothermal Synthesis)
- ❖ Μικρογαλάκτωμα (Microemulsion)
- ❖ Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)
- ❖ Μέθοδος Πυρόλυσης (Pyrolysis Method)
- ❖ Μέθοδος Βιοσύνθεσης (Biosynthesis Method)
- ❖ Χημική Κατακρήμνιση (Chemical Precipitation)
- ❖ Μέθοδος Αντίστροφου Μικκυλίου (Reverse Micelle Method)

Top-down μέθοδοι: Διαδικασίες όπου γίνεται αποδόμηση ενός υλικού μέχρι την παρασκευή των νανοϋλικών. Πιο συγκεκριμένα στην κατηγορία αυτή ανήκουν μέθοδοι όπως:

- ❖ Θερμική Διάσπαση (Thermal Decomposition)
- ❖ Μηχανική Κονιοποίηση (Mechanical Milling)

- ❖ Λιθογραφία (Lithography)
- ❖ Απομάκρυνση με λέιζερ (Laser Ablation)
- ❖ Εκτόξευση (Sputtering)

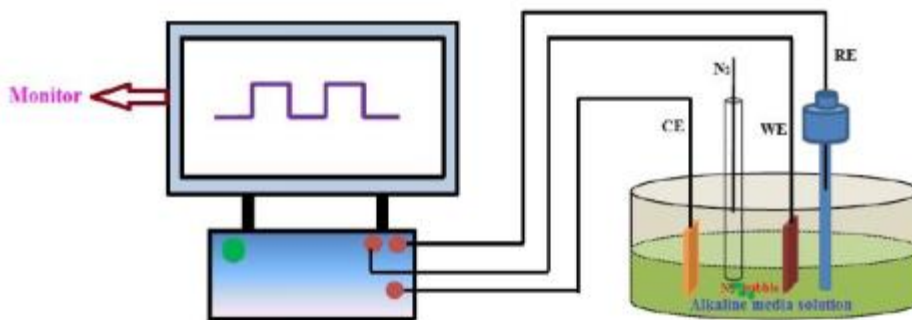
Από τις παραπάνω τεχνικές θα αναπτυχθούν σε αυτό το κεφάλαιο ορισμένες από αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο τα τελευταία χρόνια ή θεωρούνται πολλά υποσχόμενες για την παραγωγή του οξειδίου του χαλκού (II). Συγκεκριμένα θα αναπτυχθούν περαιτέρω οι τεχνικές: (α) ηλεκτροχημική εναπόθεση, (β) μέθοδος κολλοειδούς πηκτώματος, (γ) υδροθερμική/σολβοθερμική σύνθεση, (δ) θερμική οξειδωση, (ε) θερμική διάσπαση, και (στ) λιθογραφία.

Επιπλέον σε αυτό το κεφάλαιο θα αναπτυχθούν και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στο ερευνητικό μέρος της εργασίας, δηλαδή η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron spectroscopy, SEM) και η διάθλαση μέσω ακτινών Χ (X-ray diffraction, XRD).

## **3.2 Μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II)**

### **3.2.1 Ηλεκτροχημική Εναπόθεση (Electrochemical Deposition)**

Ηλεκτροχημική εναπόθεση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία ένα λεπτό στρώμα υλικού επικαλύπτει μία αγώγιμη επιφάνεια (ηλεκτρόδιο) που είναι βυθισμένη σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η εναπόθεση γίνεται μέσω ηλεκτρόλυσης, η οποία λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βυθίζεται σε κατάλληλο διάλυμα ηλεκτρολύτη μαζί με ένα άλλο ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια το σύστημα τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ιόντα που αντιδρούν με τη μεταλλική επιφάνεια και εναποτίθενται σε αυτή με τη μορφή του επιθυμητού προϊόντος.



**Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για τη σύνθεση νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II),  $\text{CuO}$ <sup>[34]</sup>**

Με αυτή τη μέθοδο μπορούν να παρασκευαστούν μορφολογίες όπως νανοφίλμ (nanofilm) ή νανوسύρματα (nanowires) και νανοσωλήνες (nanotubes) εάν η μήτρα που γίνεται η εναπόθεση είναι πορώδης. Η μέθοδος υπερτερεί σε σχέση με άλλες καθώς είναι απλή και εύκολη στη χρήση, δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, έχει σχετικά χαμηλό κόστος και είναι δυνατή η χρήση σε βιομηχανικό επίπεδο. Επίσης μπορεί να ελεγχθεί με αρκετά μεγάλη ακρίβεια η μορφολογία του τελικού προϊόντος μέσω ελέγχου των διαφόρων παραμέτρων (τάση ρεύματος, pH διαλύματος ηλεκτρολύτη, θερμοκρασία κ.ά.).<sup>[34],[49]</sup>

Πέρα από την κλασική μέθοδο υπάρχουν και 2 παραλλαγές. Στην πρώτη η ηλεκτρόλυση γίνεται χωρίς τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος αλλά αυτοκαταλύεται από το ίδιο το σύστημα διαλύματος ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων (electro-less deposition). Στη δεύτερη εναλλακτική το διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι ένα εναιώρημα, δηλαδή υπάρχει αδιάλυτο στερεό μέσα στο διάλυμα (electrophoretic deposition). Αυτό ωστόσο δεν εμποδίζει την ηλεκτρόλυση. Με την εναλλακτική αυτή παρασκευάζονται φωτοάνοδοι για φωτοβολταϊκά.<sup>[48]</sup>

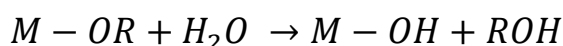
### **3.2.2 Μέθοδος Κολλοειδούς πηκτώματος ή Πηκτώματος Γέλης (Sol-gel Method)**

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για την παρασκευή μεταλλικών οξειδίων (συντά από τα αντίστοιχα μεταλλικά αλκοξείδια) αλλά μπορούν να παρασκευαστούν και κεραμικά υλικά ή γυαλιά. Η διαδικασία είναι αρκετά απλή και βασίζεται στη δημιουργία ενός κολλοειδούς διαλύματος (sol)

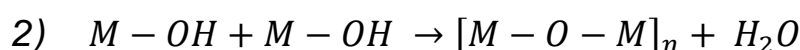
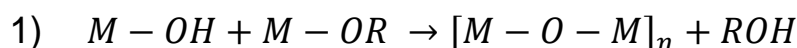
το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε ένα πήκτωμα (gel). Τα βασικά βήματα της μεθόδου είναι 2. Αρχικά πραγματοποιείται μια υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης (συνήθως κάποιο άλας) έτσι ώστε να δημιουργηθεί το κολλοειδές διάλυμα (sol) και στη συνέχεια ακολουθεί μία πολυσυμπύκνωση για την παρασκευή του πηκτώματος (gel). Έπειτα γίνεται κατακρήμνιση των νανοδομών και με απομάκρυνση του διαλύτη φτάνει στην επιθυμητή μορφή. Μπορεί επίσης να συνδυαστεί με μια τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση ή περιστροφή (dip-coating και spin-coating) έτσι ώστε να παρασκευαστούν λεπτά φιλμ πάνω σε υποστρώματα.

Συνήθως χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα ή διαλύματα με αλκοόλη. Η χρήση τέτοιου είδους διαλυτών βοηθάει στις διαδικασίες της υδρόλυσης και της πολυσυμπύκνωσης. Κατά την παρασκευή μεταλλικών οξειδίων από τα αντίστοιχα αλκοξείδια σε υδατικό διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

Υδρόλυση:

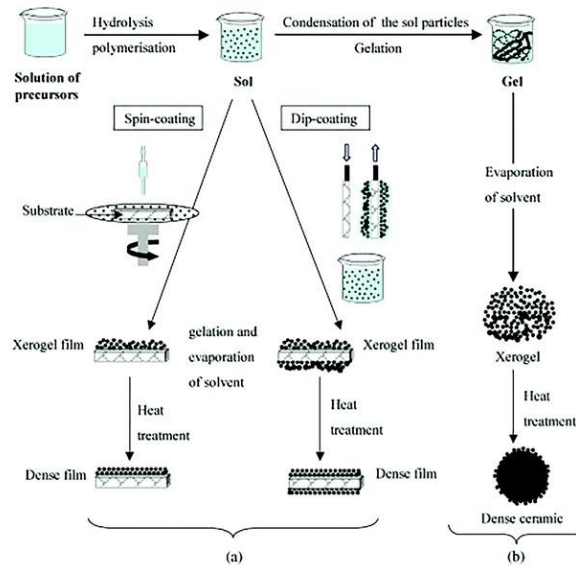


Πολυσυμπύκνωση:



Η μέθοδος διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα. Θεωρείται αρκετά εύκολη, δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες ή πίεση, παράγονται γενικά ομοιογενείς και καθαρές δομές από δευτερογενή προϊόντα και είναι οικονομικά προσιτή. Μπορούν να παραχθούν διάφορες μορφολογίες ελέγχοντας τις διάφορες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης, η θερμοκρασία, το pH (η μέθοδος μπορεί να λάβει χώρα ανάλογα τα αντιδραστήρια και σε όξινο και σε βασικό περιβάλλον) και ο χρόνος αντίδρασης.<sup>[4],[10],[11],[47],[48],[50],[51]</sup>



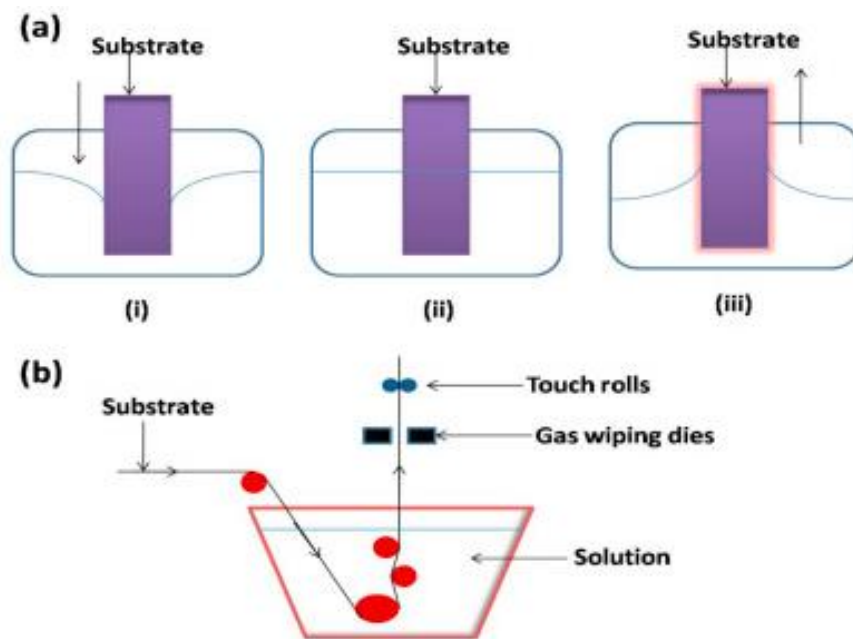


**Εικόνα 15: Απεικόνιση της σύνθεσης sol-gel για την παρασκευή a) λεπτών φιλμ και b) σκόνης (με νανοδομές)<sup>[4]</sup>**

Ανάλογα την επεξεργασία μετά τη παρασκευή του διαλύματος παρατηρούνται συνήθως νανοδομές της μορφής νανοφιλμ (nanofilm), νανοσωματιδίων (nanoparticles), νανοσφαίρες (nanospheres), δικτύων με πόρους, ακόμα και νανοϊνών (nanofibers).<sup>[10]</sup> Από τις παραπάνω δομές τα νανοφιλμ παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον, ειδικά στην εφαρμογή τους σε ηλεκτρονικά συστήματα. Επομένως σε αυτό το σημείο καλό θα είναι να αναφερθούν οι βασικές τεχνικές για τη δημιουργία των νανοφιλμ.

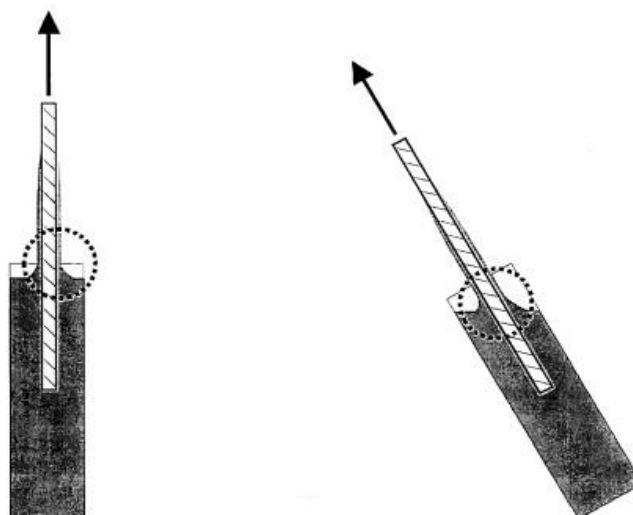
### **Τεχνική Επικάλυψης με Εμβάπτιση (Dip-Coating)**

Η τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση αποτελεί μια από τις παλαιότερες τεχνικές για την παρασκευή λεπτών φιλμ ή επικάλυψη υποστρωμάτων από λεπτά φιλμ και από τις 2 πλευρές του υποστρώματος. Η διαδικασία είναι αρκετά απλή. Κατάλληλο υπόστρωμα βυθίζεται σε διάλυμα νανοϋλικού με κατάλληλο πτητικό διαλύτη, παραμένει για λίγη ώρα στο διάλυμα και στη συνέχεια απομακρύνεται και αφήνεται να στεγνώσει για να φύγει ο διαλύτης. Το στάδιο της απόσυρσης από το διάλυμα είναι το πιο σημαντικό, καθώς η ταχύτητα απομάκρυνσης, η θερμοκρασία και η καθαρότητα της ατμόσφαιρας παίζουν σημαντικό ρόλο στην ομοιομορφία και στο πάχος του φιλμ. Η επικάλυψη μπορεί να γίνει σε παρτίδες (όταν το υπόστρωμα είναι άκαμπτο ή σε κομμάτια) ή σε συνεχή ροή (εάν το υπόστρωμα είναι εύκαμπτο όπως μεγάλα φύλλα πλαστικού).<sup>[48],[52]</sup>



Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση των δύο μορφών επικάλυψης με εμβάπτιση α) σε παρτίδες και β) σε συνεχή ροή<sup>[48]</sup>

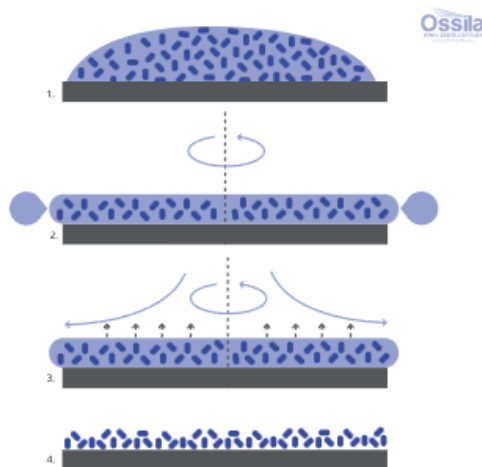
Σε ορισμένες περιπτώσεις εφαρμόζεται μια εναλλακτική τεχνική όπου η εμβάπτιση γίνεται υπό γωνία (επικάλυψη με εμβάπτιση εξαρτώμενη υπό γωνία, angle-dependent dip-coating) με αποτέλεσμα να δημιουργείται διαφορετικού πάχους φιλμ στις 2 πλευρές του υποστρώματος. Η διαδικασία καθώς και όλοι οι σχετικοί παράμετροι παραμένουν ίδια.<sup>[53]</sup>



Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση της επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτώμενη από γωνία<sup>[53]</sup>

## Τεχνική Επικάλυσης με Περιστροφή (Spin-Coating)

Μια ακόμα εξαιρετικά αποτελεσματική τεχνική για την επικάλυση ενός υποστρώματος με ένα λεπτό φιλμ είναι η επικάλυση με περιστροφή (spin-coating). Όπως και η προηγούμενη τεχνική, είναι απλή και εύκολη στη χρήση. Η διαδικασία βασίζεται στη φυγόκεντρο δύναμη που αναπτύσσεται. Αρχικά, το υπόστρωμα τοποθετείται στο μηχάνημα περιστροφής (spinner), το οποίο συγκρατείται με τη βοήθεια κενού. Στη συνέχεια τοποθετείται το επιθυμητό διάλυμα νανοϋλικού πάνω στο υπόστρωμα και αρχίζει η περιστροφή (συνήθως από τις 500 rpm έως τις 10.000 rpm). Τέλος αφαιρείται το υπόστρωμα από τη συσκευή και αφήνεται να φύγει ο διαλύτης, ώστε να δημιουργηθεί το φιλμ.



**Εικόνα 18: Στάδια επικάλυσης με περιστροφή 1) τοποθέτηση διαλύματος, 2) περιστροφή, 3) σταμάτημα περιστροφής και 4) εξάτμιση διαλύτη<sup>[54]</sup>**

Η ομοιόμορφη επίστρωση οφείλεται τόσο στη φυγόκεντρο δύναμη όσο και στην επιφανειακή τάση του διαλύματος. Λόγω της φυγόκεντρου το διάλυμα καλύπτει το υπόστρωμα και φεύγει προς τα έξω, ωστόσο εξαιτίας της επιφανειακής τάσης ένα στρώμα παραμένει πάνω στο υπόστρωμα. Φυσικά, η ομοιομορφία και το πάχος του φιλμ που δημιουργείται εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος, την ταχύτητα και το χρόνο περιστροφής.

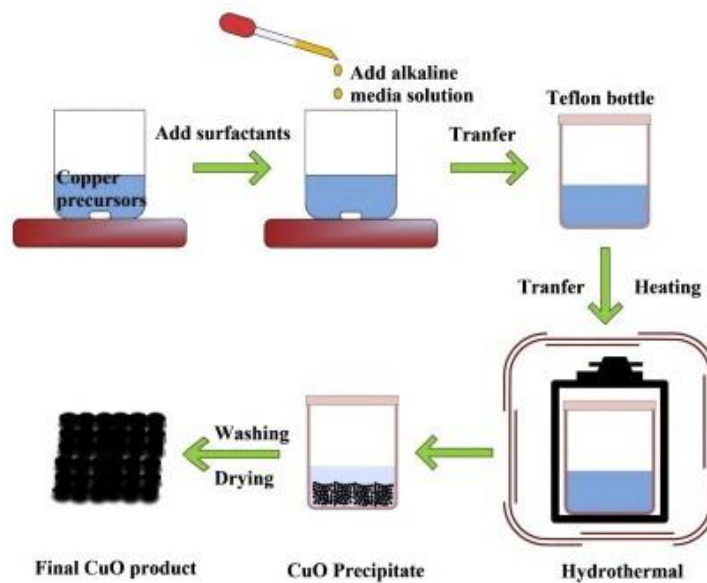
Η τεχνική πλεονεκτεί στην ευκολία και απλότητά της, στο λιγιστό χρόνο των διεργασιών (από μερικά δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά), χαμηλές θερμοκρασίες και το χαμηλό κόστος της. Ωστόσο δεν είναι δυνατή η ταυτόχρονη επικάλυση πολλών υποστρωμάτων στο ίδιο μηχάνημα, μεγάλη

ποσότητα του διαλύματος που χρησιμοποιείται πάει χαμένη καθώς πετάγεται από τα πλάγια του υποστρώματος, ενώ ορισμένες φορές η εξάτμιση του διαλύτη γίνεται πολύ γρήγορα με αποτέλεσμα να παράγονται ανομοιόμορφα φιλμ. Παρ' όλα αυτά με προσοχή και σωστές συνθήκες είναι εξαιρετικά αξιόπιστη τεχνική.<sup>[48],[54]</sup>

### **3.2.3 Υδροθερμική/Σολβοθερμική Σύνθεση (Hydrothermal/Solvothermal Synthesis)**

Η υδροθερμική σύνθεση αποτελεί μια από πιο χρησιμοποιημένες μεθόδους για την παρασκευή νανοϋλικών, καθώς είναι απλή, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον. Η μελέτη της ξεκίνησε έτσι ώστε να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της δημιουργίας των διαφόρων πετρωμάτων στο φλοιό της Γης, και συγκεκριμένα τη δράση του νερού κάτω από υψηλές συνθήκες θερμοκρασιών και πίεσης. Η σύνθεση βασίζεται σε μια ετερογενής αντίδραση σε ένα υδατικό διάλυμα κάτω από ελεγχόμενη θερμοκρασία (>100 °C) και πίεση (>1 bar). Η διαδικασία ξεκινάει με τη δημιουργία ενός υδατικού διαλύματος από πρόδρομη ένωση του επιθυμητού προϊόντος και στη συνέχεια θερμαίνεται (μέχρι να ξεπεραστεί το κρίσιμο σημείο του διαλύματος) το διάλυμα μέσα σε ένα αεροστεγή κλωβό. Εκεί αυξάνεται η πίεση στα επιθυμητά επίπεδα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να παρασκευαστούν διάφορες νανοδομές, όπως νανούρματα (nanowires), νανοράβδοι (nanorods), νανοφύλλα (nanosheets), νανοσφαίρες (nanospheres) κ.τ.λ.. Γίνεται συνεχώς εντατική μελέτη ώστε να αξιοποιηθεί η μέθοδος αυτή για τη σύνθεση νανοϋλικών. Γενικά είναι δυνατή η σύνθεση μιας μεγάλης ποικιλίας προϊόντων εξαιτίας του υδάτινου μέσου διάλυσης. Το νερό θεωρείται ως ο καλύτερος διαλύτης για την παρασκευή διαλυμάτων. Βρίσκεται σε αφθονία, έχει χαμηλό κόστος, είναι φιλικό προς το περιβάλλον και δεν παρουσιάζει τοξικότητα. Επιπλέον μεγάλο εύρος ενώσεων διαλύονται σε αυτό, με αποτέλεσμα να γίνονται πιο γρήγορα και αποτελεσματικά οι αντιδράσεις, αφού τα αντιδραστήρια βρίσκονται στο ίδιο μέσο. Τέλος, πολλοί επιστήμονες θεωρούν πως η πολικότητα του νερού προωθεί την ανάπτυξη νανοκρυστάλλων.



**Εικόνα 19: Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής υδροθερμική σύνθεση νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II)<sup>[34]</sup>**

Η μορφολογία των νανοδομών καθορίζεται από πολλούς παράγοντες. Οι κυριότεροι είναι η πίεση που ασκείται, η θερμοκρασία, το είδος των πρόδρομων ενώσεων, η συγκέντρωση αυτών, το pH του διαλύματος, ο χρόνος αντίδρασης αλλά και τα μικρά μόρια που μπορεί να προστεθούν για τη ρύθμιση της ανάπτυξης νανοκρυστάλλων. Γενικά η επιλογή των συνθηκών και των αντιδραστηρίων βασίζεται στα χαρακτηριστικά των αντιδραστηρίων και του τελικού προϊόντος. Η διαδικασία απαιτεί προσπάθεια για να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός, ωστόσο οι προοπτικές ξεπερνούν κατά πολύ τις δυσκολίες .<sup>[4],[11],[34],[43],[55],[56]</sup>

Συγκεκριμένα, η σύνθεση του οξειδίου του χαλκού (II) γίνεται σε 2 στάδια. Στο πρώτο στάδιο, κάτω από βασικές συνθήκες, σχηματίζεται το υδροξείδιο του χαλκού (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  από ένα πρόδρομο άλας. Στο δεύτερο στάδιο το υδροξείδιο μετατρέπεται στο οξείδιο του χαλκού (II)  $\text{CuO}$  μέσω αφυδάτωσης μέσα στον κλωβό και με σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Οι βασικές συνθήκες στο πρώτο στάδιο δημιουργούνται με προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου, όπως το υδροξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ).

Στην παρούσα εργασία προστέθηκε η εξαμεθυλενοτετραμίνη (HMTA) ως βασική ένωση, μιας και επιδρά επίσης στη δομή των κρυστάλλων που

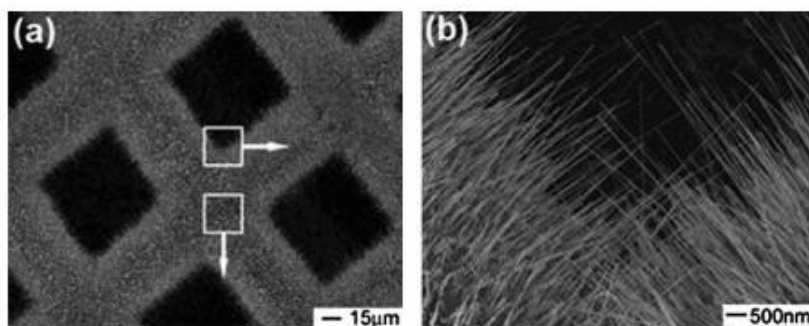
αναπτύσσονται (περαιτέρω ανάλυση για τη διαδικασία σε επόμενο κεφάλαιο).<sup>[34],[43],[56-58]</sup>

Μια όμοια μέθοδος είναι η σολβοθερμική σύνθεση. Η διαδικασία είναι ακριβώς ίδια με την υδροθερμική με μόνη διαφορά ο διαλύτης που χρησιμοποιείται. Στην υδροθερμική σύνθεση, ο διαλύτης είναι το νερό. Αντίθετα, στη σολβοθερμική χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες. Η μέθοδος πλεονεκτεί της υδροθερμικής στη σύνθεση νανοδομών για ενώσεις των οποίων οι πρόδρομες ενώσεις δεν διαλύονται στο νερό. Επίσης η αύξηση της πίεσης γίνεται αυτόματα μέσω της τάσης ατμών του διαλύτη, ενώ στην υδροθερμική απαιτείται βοήθεια. Έτσι λοιπόν απαιτούνται θερμοκρασίες πάνω από το σημείο βρασμού του διαλύτη. Από την άλλη, η μέθοδος είναι λιγότερο φιλική προς το περιβάλλον, διότι χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες. Παρ' όλα αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδος.<sup>[56],[59]</sup>

Τόσο η υδροθερμική όσο και η σολβοθερμική σύνθεση χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοϋλικών για τομείς όπως τα ηλεκτρονικά συστήματα, η ιατρική, τα φάρμακα και πολλούς άλλους. Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα εφαρμογή αποτελεί η σύνθεση μονών κρυστάλλων quartz, διότι παρουσιάζουν πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες (δηλαδή παράγουν ηλεκτρική τάση όταν υφίστανται πίεση).<sup>[59]</sup>

#### 3.2.4 Θερμική Οξειδωση (Thermal Oxidation)

Εξαιρετική και απλή μέθοδος για τη σύνθεση μεταλλικών οξειδίων, και επομένως οξείδιο του χαλκού (II), αποτελεί η θερμική οξειδωση. Η οξειδωση του μετάλλου λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία αέρα, δημιουργώντας έτσι νανοδομές οξειδίου. Η διαδικασία μπορεί να γίνει είτε σε αέρα περιβάλλοντος είτε σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, που προωθεί την καύση του μετάλλου και τη σύνθεση του οξειδίου. Η συνήθης μορφολογία νανοδομών που παρασκευάζεται με αυτόν τον τρόπο είναι τα νανοσύρματα (nanowires), ωστόσο είναι δυνατή η σύνθεση γενικά μιας διάστασης (1D) νανοϋλικών.



**Εικόνα 20:** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) νανοσυρμάτων CuO που συντέθηκαν με θέρμανση μεταλλικού χαλκού στους 500 °C και σε αέρα για 4 h σε δύο επίπεδα εστίασης (a, b)<sup>[34]</sup>

Η μορφολογία καθώς και τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος επηρεάζονται από τη θερμοκρασία καύσης (για το CuO συνήθως κυμαίνεται από 400 °C έως 700 °C), το είδος της ατμόσφαιρας (αέρας ή οξυγόνο) και τη ροή, το χρόνο αντίδρασης, αλλά και την τραχύτητα του υποστρώματος. Επιπλέον απαιτείται καλός καθαρισμός του υποστρώματος (για το μεταλλικό Cu χρησιμοποιείται HCl και απιονισμένο νερό) πριν την οξείδωση για να απομακρυνθούν τυχόν φυσικά οξείδια από την επιφάνεια.

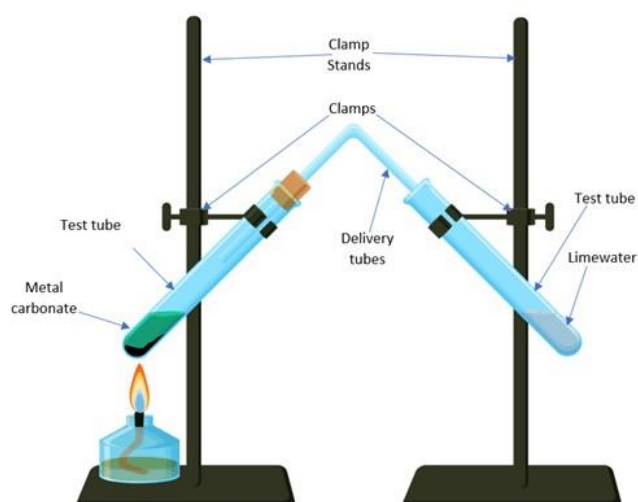
Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η απλότητα στη χρήση, το χαμηλό κόστος και δυνατότητα χρήσης σε βιομηχανικό επίπεδο. Μειονεκτήματα της διεργασίας είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται και η μικρή ποικιλία προϊόντων και δομών που συντίθενται μέσω της οξείδωσης (κυρίως οξείδια και νανοδομές μιας διάστασης).<sup>[34],[43],[48],[60],[61]</sup>

### 3.2.5 Θερμική Διάσπαση (Thermal Decomposition)

Η θερμική διάσπαση αποτελεί μια ακόμα διαδικασία εξαιρετική για τη σύνθεση του οξειδίου του χαλκού (II). Βασίζεται στη διάσπαση μιας πρόδρομης ένωσης και σχηματισμό του προϊόντος κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για παραγωγή κυρίως νανοσωματιδίων (nanoparticles), αλλά μπορούν να παραχθούν και άλλες δομές, όπως νανοσύρματα. Η διάσπαση μπορεί να γίνει σε διάλυμα ή σε στερεή φάση. Στο διάλυμα χρειάζεται, πέρα από την πρόδρομη ένωση, κατάλληλος διαλύτης (συνήθως οργανικός), επιφανειοδραστικές ουσίες και καταλύτης, που θα βοηθήσουν στο σχηματισμό των νανοσωματιδίων. Αντίθετα, η διάσπαση σε στερεή φάση δεν απαιτεί κάτι παραπάνω εκτός της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης. Γενικά προτιμάται από

το διάλυμα, καθώς είναι πιο γρήγορη, χαμηλότερου κόστους και φιλικότερη προς το περιβάλλον. Οι πρόδρομες ενώσεις μπορεί να είναι άλατα, σύμπλοκα μετάλλων ή οργανομεταλλικές ενώσεις.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μονοδιασπορά των νανοσωματιδίων που συντίθενται. Θεωρείται ίσως η μόνη μέθοδος που μπορεί να παρασκευάσει νανοσωματίδια αυστηρά σε συγκεκριμένο μέγεθος και δομή. Το μέγεθος καθορίζεται από τη θερμοκρασία, το χρόνο αντίδρασης, το διαλύτη και τις επιφανειοδραστικές ουσίες (όπου χρησιμοποιούνται). Η διάσπαση είναι μια ενδόθερμη διεργασία και για την αποφυγή παραπροϊόντων απαιτείται καλός έλεγχος της θερμοκρασίας και του συστήματος. Επιπλέον είναι κατάλληλη μέθοδος για χρήση από τη βιομηχανία. [10],[11],[47],[56],[62],[63]



**Εικόνα 21: Απεικόνιση μιας απλής διάταξης θερμικής διάσπασης<sup>[64]</sup>**

Ωστόσο παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες, καθώς δεν είναι εύκολος ο έλεγχος του συστήματος. Αποτέλεσμα είναι να προκύπτουν μικρές αποδόσεις. Επίσης, ορισμένες πρόδρομες ενώσεις παρουσιάζουν δυσκολία διάσπασης, καθιστώντας τη διαδικασία ακόμα πιο πολύπλοκη. [10],[56]

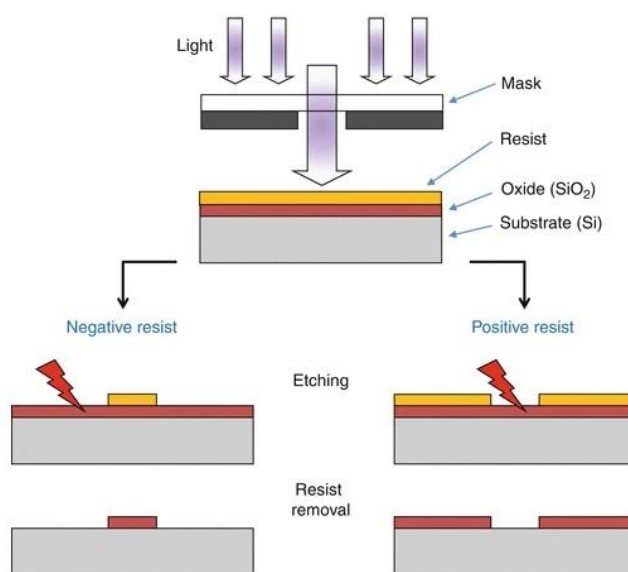
### 3.2.6 Λιθογραφία

Λιθογραφία ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία ένα σχήμα ή μια δομή μεταφέρεται αρχικά σε ένα φωτοευαίσθητο υλικό και στη συνέχεια σε ένα επιθυμητό υπόστρωμα/στρώμα άλλου υλικού. Αποτελεί τη βασική διαδικασία για την παρασκευή τρανζίστορ και άλλων μερών μικρών διαστάσεων σε ηλεκτρονικά συστήματα. Υπάρχουν διάφορα είδη λιθογραφίας με κύρια την



οπτική λιθογραφία ή φωτολιθογραφία. Η διαδικασία ακολουθεί τα εξής βήματα:

- ❖ Επικάλυψη του επιθυμητού προς επεξεργασία υποστρώματος με φωτοευαίσθητο υλικό (συνήθως κάποιο πολυμερές)
- ❖ Τοποθέτηση από πάνω μάσκας με το επιθυμητό σχέδιο ή δομή για μεταφορά
- ❖ Έκθεση σε ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος (συνήθως UV) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα
- ❖ Αφαίρεση της μάσκας και έπειτα επεξεργασία έτσι ώστε να φύγει το μη επιθυμητό μέρος του φωτοευαίσθητου υλικού
- ❖ Επεξεργασία (χημική ή με λέιζερ) για να περαστεί το σχήμα ή η δομή στο υπόστρωμα
- ❖ Αφαίρεση του υπόλοιπου φωτοευαίσθητου υλικού



**Εικόνα 22: Διαδικασία οπτικής λιθογραφίας σε φωτοευαίσθητες πολυμερικές μήτρες θετικού και αρνητικού τόνου<sup>[65]</sup>**

Όπως φαίνεται και στη εικόνα 22 υπάρχουν 2 είδη λιθογραφίας ανάλογα με το φωτοευαίσθητο υλικό. Στη θετικού τόνου αυξάνεται με την έκθεση η διαλυτότητα του υλικού σε συγκεκριμένο διαλύτη με αποτέλεσμα να φεύγει με βύθιση σε αυτόν. Αντίθετα, στην αρνητικού τόνου το φωτοευαίσθητο υλικό που εκτίθεται μειώνει τη διαλυτότητά του, π.χ. δημιουργεί σταυροδεσμούς, κάνοντας το αδιάλυτο σε κατάλληλο διαλύτη. Ανάλογα τα υλικά και τη χρήση μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε από τις 2 μεθόδους.

Οι δομές που κατασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν διαστάσεις αντίστοιχες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στην οποία εκτίθενται, δηλαδή της τάξης των νανομέτρων. Οι ακριβείς διαστάσεις και η καθαρότητα των σχημάτων/δομών εξαρτάται από το μήκος κύματος έκθεσης, το φωτοευαίσθητο υλικό, το χρόνο έκθεσης, τη μετέπειτα επεξεργασία κ.ά.. Γενικά είναι μια αρκετά πολύπλοκη διεργασία, ωστόσο η απόδοση και επαναληψιμότητά της είναι εξαιρετικά υψηλές. Επιπλέον είναι δυνατή η χρήση της σε βιομηχανικό επίπεδο. Βέβαια, η τεχνολογία, και επομένως τα μηχανήματα, που απαιτούνται είναι αρκετά εξελιγμένα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται κατά πολύ το κόστος της μεθόδου.<sup>[4],[10],[11],[65]</sup>

Πέρα από την οπτική λιθογραφία υπάρχουν και άλλα είδη τα οποία δεν χρησιμοποιούν όλα μάσκα για να μεταφέρουν το σχήμα στο φωτοευαίσθητο υλικό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι λιθογραφίες δέσμης ηλεκτρονίων, δέσμης ιόντων, δέσμης πρωτονίων, ακραίου υπεριώδους, ακτινών X και με χρήση εύπλαστων υλικών.<sup>[65]</sup>

### **3.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II)**

Σε κάθε έρευνα, ο χαρακτηρισμός των προϊόντων αποτελεί σημαντικό μέρος, ώστε να μπορούν να βγουν σωστά και έγκυρα αποτελέσματα. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι για το χαρακτηρισμό των νανοδομών, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και η διάπλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD). Στη συνέχεια θα γίνει σύντομη περιγραφή αυτών των δύο μεθόδων.

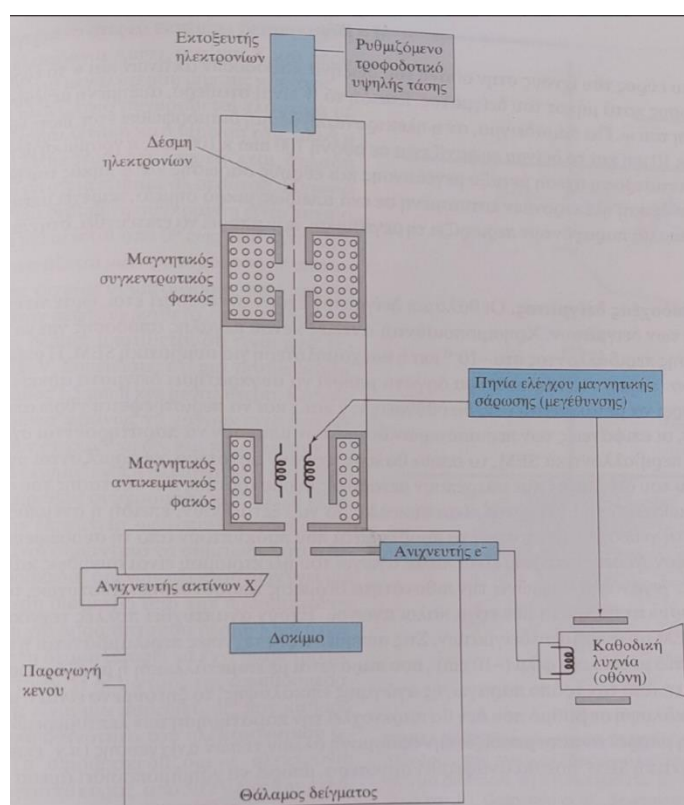
#### **3.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μια τεχνική, η οποία ανήκει σε μια μεγαλύτερη κατηγορία τεχνικών, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Η διαδικασία βασίζεται στη επίδραση μίας δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και η ανίχνευση των δευτερευόντων ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης. Η τεχνική πλεονεκτεί έναντι της κλασσική οπτικής μικροσκοπίας, καθώς μπορεί να μεγεθύνει από 5 έως 300.000 φορές, ενώ η μεγέθυνση της οπτικής μικροσκοπίας φτάνει μέχρι 1.000 μόνο φορές. Το πρώτο μικροσκόπιο τύπου SEM κατασκευάστηκε το 1933 από τους Ruska και

Knoll. Από τότε το μικροσκόπιο που χρησιμοποιείται για την τεχνική αυτή και η ίδια η τεχνική έχουν υποστεί αρκετές αλλαγές και βελτιώσεις. Σήμερα θεωρείται μία από τις πιο βασικές μεθόδους για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με επιφάνειες με υψηλή ευκρίνεια.

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- ❖ Μια πηγή ηλεκτρονίων (συνήθως ονομάζεται εκτοξευτής ηλεκτρονίων)
- ❖ Μια στήλη, από όπου η δέσμη ηλεκτρονίων περνάει μέσα από μία σειρά φακών έτσι ώστε να συγκεντρωθεί η δέσμη και να εστιαστεί έτσι ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη μεγέθυνση
- ❖ Έναν θάλαμο, όπου μπαίνει το δείγμα
- ❖ Ηλεκτρονικούς ανιχνευτές, για την ανίχνευση δευτερογενών και οπισθωσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων
- ❖ Υπολογιστικό σύστημα, για τον έλεγχο των διαφόρων παραμέτρων, επεξεργασία των σημάτων και εμφάνιση της τελικής εικόνας



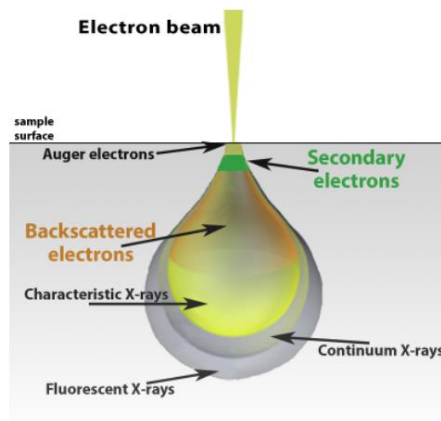
**Εικόνα 23: Διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) με ανιχνευτές ηλεκτρονίων και ακτίνων Χ<sup>[66]</sup>**

Η διαδικασία της ανάλυσης ξεκινάει με τη δημιουργία της δέσμης ηλεκτρονίων, μέσω θέρμανσης κάποιου μεταλλικού σύρματος (συνήθως βολφραμίου) ή με

επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Στη συνέχεια, η δέσμη κατευθύνεται προς τη στήλη με τους φακούς, ώστε να μειωθεί το μέγεθος της και να παραχθεί καθαρή εικόνα. Τόσο η στήλη όσο και ο θάλαμος του δείγματος βρίσκονται υπό κενό, έτσι ώστε να μην επηρεαστεί η δέσμη. Συνήθως η δέσμη έχει ενέργεια 1-50 KeV, το μέγεθος της δεν ξεπερνάει τα 10 nm και μπορεί να διεισδύσει σε βάθος 1μm. Έπειτα, με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών πηνίων κατευθύνεται η δέσμη στο σημείο σάρωσης του δείγματος. Καθώς η δέσμη έρχεται σε επαφή με το δείγμα, ένα μέρος των ηλεκτρονίων απορροφάται από το δείγμα και επανεκπέμπεται ως δευτερογενή ηλεκτρόνια, ενώ ένα άλλο μέρος της δέσμης υπόκειται οπισθωσκέδαση (ανακλώνται). Και τα 2 είδη ηλεκτρονίων συλλέγονται από τον αντίστοιχο ανιχνευτή και αναλύεται το σήμα στο υπολογιστικό σύστημα, όπου ρυθμίζεται η φωτεινότητα και η καθαρότητα της τελικής εικόνας.

Όταν ηλεκτρόνια προσκρούονται με μεγάλη ταχύτητα πάνω σε ένα υλικό τότε αυτά είτε διεισδύουν σε αυτό και απορροφούνται είτε ανακλώνται. Η ανάκλαση μπορεί να γίνει και στο εσωτερικό του υλικού, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του υλικού και εξέρχονται χωρίς να έχουν υποστεί αλλαγές. Αυτά είναι τα οπισθωσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Από τα ηλεκτρόνια που απορροφήθηκαν, ορισμένα επανεκπέμπονται λόγω ιονισμού. Ωστόσο, είναι μικρότερης ενέργειας και μικρότερης ποσότητας σε σχέση με τα οπισθωσκεδαζόμενα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες για την εσωτερική δόμηση του δείγματος, ενώ τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης για την επιφάνεια του δείγματος. Υπάρχουν και άλλου τύπου αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όπως εκπομπή ακτινών X, όμως απαιτείται ειδικός ανιχνευτής.

Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων φτάνει στο δείγμα, διεισδύει σε μία συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος και όχι σε όλο τον όγκο του. Η περιοχή αυτή εξαρτάται από την ταχύτητα της δέσμης και την πυκνότητα του δείγματος. Όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα και λιγότερο πυκνό το δείγμα τόσο πιο βαθιά γίνεται η διείσδυση. [66-70]



**Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της διεξόδου μιας δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα δείγμα<sup>[68]</sup>**

Υπάρχουν 3 βασικά είδη SEM: το συμβατικό, το περιβαλλοντικό και το χαμηλού κενού.

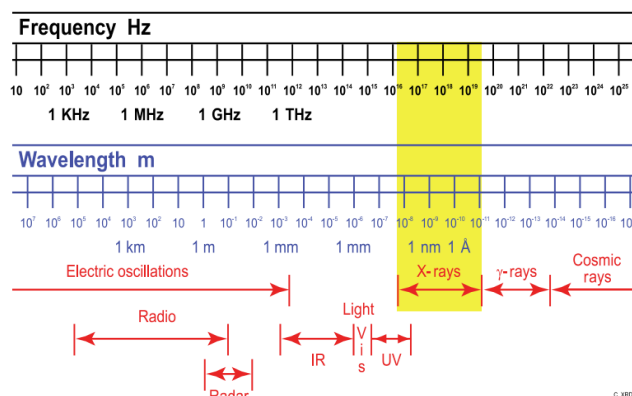
- i. Στο συμβατικό SEM (conventional), η δέσμη φωτός αλληλοεπιδρά με το δείγμα υπό κενό ( $10^{-6}$  torr). Έτσι μειώνεται κατά πολύ η πιθανότητα σύγκρουσης των ηλεκτρονίων με μόρια του αέρα. Βέβαια σε ορισμένα δείγματα δημιουργείται αφυδάτωση και προκαλεί προβλήματα στην ανάλυση.
- ii. Στο περιβαλλοντικό SEM (environmental), η δέσμη φωτός αλληλοεπιδρά με το δείγμα υπό πίεση (1-50 torr) στο θάλαμο του δείγματος. Αυτό βοηθάει στη αποφυγή αφυδάτωσης των δειγμάτων και στη μείωση της προκατεργασίας των δειγμάτων. Ωστόσο μπορεί να μειωθεί η διακριτική ικανότητα εξαιτίας των κρούσεων των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα στο θάλαμο του δείγματος.
- iii. Στο χαμηλού κενού SEM (low vacuum), η δέσμη φωτός αλληλοεπιδρά με το δείγμα υπό χαμηλό κενό. Εδώ δεν είναι δυνατή η ανάλυση υγρών δειγμάτων όπως στο περιβαλλοντικό SEM, αλλά είναι πολύ καλό για στερεά υλικά.<sup>[66],[67]</sup>

Όσον αφορά τα νανοϋλικά, είναι ξεκάθαρο πως με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθορίζεται με μεγάλη ευκολία η μορφολογία των νανοδομών και επομένως μπορεί να γίνει σύνδεση με τις ιδιότητες που παρουσιάζει χάρις τη μορφολογία αυτή.

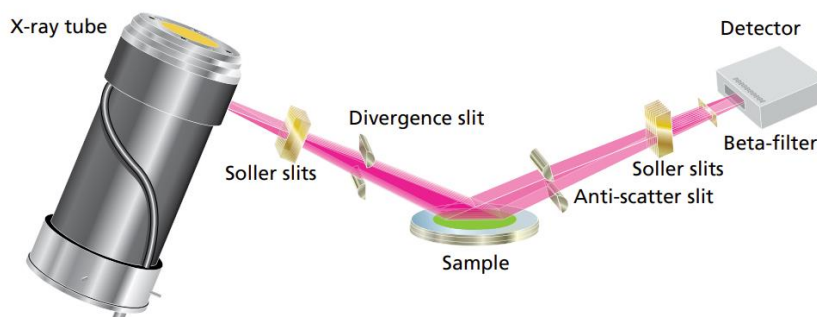
### 3.3.2 Διάθλαση Ακτινών Χ (X-ray Diffraction, XRD)

Η διάθλαση ακτινών Χ αποτελεί μια αναλυτική τεχνική, δηλαδή μπορούν μέσω αυτής να συλλεχθούν πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή, το μέγεθος του κρυστάλλου, τη φάση του δείγματος, ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για ένα καθαρό δείγμα ή ένα μείγμα, αλλά και το πάχος ενός δείγματος. Η τεχνική βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτινών Χ με την ύλη. Έτσι όταν γίνεται αλληλεπίδραση μεταξύ των 2 τότε οι ακτίνες Χ είτε εξασθενούν είτε απορροφούνται είτε ανακλώνται/διαθλώνται. Η διάθλαση των ακτινών χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη τεχνική.

Ένα σύστημα που πραγματοποιεί τέτοιου είδους μετρήσεις αποτελείται από μια πηγή ακτινών Χ, μια θήκη για να κρατάει σταθερό το διάλυμα και έναν ανιχνευτή. Η πηγή των ακτινών μπορεί να είναι ένα κατάλληλο υλικό (άνοδος) το οποίο βομβαρδίζεται από μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή εκτροπή ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας από ηλεκτρομαγνητικά πεδία.



Εικόνα 25: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας<sup>[72]</sup>



Εικόνα 26: Τυπικό διαθλασόμετρο για την ανάλυση σκονών<sup>[72]</sup>

Η διαδικασία είναι σχετικά απλή. Παράγονται οι ακτίνες Χ, οι οποίες κατευθύνονται προς το δείγμα όπου και διαθλώνται. Έπειτα φτάνουν στον

ανιχνευτή όπου γίνεται η ανάλυση της έντασής τους. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διάφορες γωνίες μετακινώντας είτε το δείγμα είτε τον ανιχνευτή. Σαν τεχνική είναι μη καταστρεπτική και μπορεί να γίνει σε στερεά δείγματα ή σκόνες. Η ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων γίνεται μέσα από κατάλληλη βάση δεδομένων.

Θεωρείται ως η πλέον αξιόπιστη, γρήγορη και ακριβής τεχνική για την ταυτοποίηση αγνώστων δειγμάτων. Η ευρεία χρήση της οφείλεται πέρα από τη μη καταστρεπτική της φύση στην ελάχιστη επεξεργασία των δειγμάτων που απαιτείται και στην ευκολία χρήσης της μεθόδου και των μηχανημάτων της.

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σαν εργαλείο στην έρευνα για την ανάπτυξη νέων υλικών σε τομείς όπως οι ημιαγωγοί και τα φάρμακα. Χρησιμοποιείται αρκετά και από τη βιομηχανία για έλεγχο των προϊόντων αλλά και αύξηση της απόδοσης και ταχύτητας της παραγωγικής διαδικασίας.

Συνήθως η τεχνική τελείται κάτω από περιβαλλοντικές συνθήκες. Ωστόσο υπάρχει η δυνατότητα να πραγματοποιηθούν μετρήσεις κάτω από αυξημένες ή μειωμένες θερμοκρασίες, πιέσεις, κενό, ειδικές ατμόσφαιρες (π.χ. αδρανής ατμόσφαιρα με κάποιο ευγενές αέριο) και διάφορα άλλα. Αυτό όμως απαιτεί κατάλληλο θάλαμο όπου μπορεί να γίνει έλεγχος των διαφόρων παραμέτρων.<sup>[71-73]</sup>

Στην κατηγορία των τεχνικών διάθλασης ακτινών Χ ανήκουν διάφορες παραλλαγές ανάλογα με μικροδιαφορές στη διαδικασία, στις συνθήκες ή στον τύπο δείγματος. Μερικές από αυτές παρατίθενται στη συνέχεια.<sup>[72]</sup>

- ❖ Μονού κρυστάλλου XRD, όπου γίνεται ανάλυση σε έναν και μόνο κρύσταλλο του δείγματος
- ❖ Διάθλαση σκόνης, όταν το δείγμα είναι σε μορφή σκόνης
- ❖ Διάθλαση ακτινών Χ μικρής γωνίας, όπου αναλύονται τα μέσα μεγέθη και σχήματα σε υλικά με πολλές φάσεις ή μέρη
- ❖ Pair Distribution Function (PDF) ανάλυση, όπου εδώ είναι δυνατή η ανάλυση και άμορφων υλικών

Είναι λοιπόν κατανοητό πως με την τεχνική αυτή συλλέγονται πληροφορίες για το μέγεθος των νανοδομών, τη ακριβή μορφοποίηση, αλλά και την καθαρότητα του δείγματος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

### Ανάπτυξη νανοδομών σε υποστρώματα

Στην παρούσα εργασία, η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων οξειδίου του χαλκού (II) πραγματοποιείται πάνω σε υπόστρωμα. Επομένως σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μια περιγραφή των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία είναι: α) πυρίτιο (Si), β) χρυσός (Au) και γ) το πολυϊμίδιο Kardon .

#### 4.1 Πυρίτιο (Silicon, Si)

Το πυρίτιο, με χημικό σύμβολο Si, ανήκει στην ομάδα του άνθρακα, δηλαδή στην 14<sup>η</sup> ομάδα και στην 3<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 14 και ατομικό βάρος 28.085 g/mol. Ανήκει στην κατηγορία των μεταλλοειδών και έχει δυο αλλοτροπικές μορφές: την κρυσταλλική και την άμορφη. Στην κρυσταλλική είναι στερεό με σκούρο γκρι χρώμα και μεταλλική λάμψη. Η δομή του κρυστάλλου είναι οκταεδρική σε κυβικό σύστημα (όπως του διαμαντιού) και είναι σχετικά σκληρό. Στην άμορφη δομή συναντάται ως σκούρα καφέ σκόνη και είναι πιο εύκαμπτο από την κρυσταλλική μορφή. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένες από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες (πίνακας 3).

Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχειακού πυριτίου

<b>Ηλεκτρονιακή Κατανομή</b>	<b>[Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup></b>
<b>Φάση σε θερμοκρασία δωματίου (20°C)</b>	Στερεή
<b>Σημείο Τήξης</b>	1410 °C
<b>Σημείο Ζέσης</b>	3265 °C
<b>Πυκνότητα (στους 20 °C)</b>	2.33 g/cm <sup>3</sup>
<b>Ηλεκτρονιακές Καταστάσεις</b>	-4, 0, +4



<b>Ηλεκτρ αρνητικότητα</b>	1,9
<b>Κρυσταλλική Δομή</b>	Οκταεδρική κυβική



**Εικόνα 27: Κομμάτι καθαρού πυριτίου<sup>[74]</sup>**

Αποτελεί το 2<sup>ο</sup> σε αφθονία στοιχείο στο φλοιό της Γης (μετά το οξυγόνο) και το 8<sup>ο</sup> γενικά στο σύμπαν. Το όνομά του (silicon) προέρχεται από τα λατινικά «silix» ή «silicis» που σημαίνουν πυρόλιθος ή σκληρή πέτρα. Εξαιτίας της δραστηρότητας του δεν βρίσκεται στη φύση σαν καθαρό πυρίτιο αλλά σε διάφορες ενώσεις (κυρίως με το οξυγόνο) και πετρώματα όπως διοξείδιο του πυριτίου, χαλαζία, άμμο ή αμίαντο. Από όλες τις ενώσεις του το πυρίτιο βρίσκεται κυρίως ως διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Στη φύση υπάρχουν 3 σταθερά ισότοπα: <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si και <sup>30</sup>Si. Ωστόσο διαθέτει και 5 ραδιενεργά και ασταθή ισότοπα. Είναι αδιάλυτο στο νερό και σε πολλά υδατικά διαλύματα, αλλά μπορεί να διαλυθεί σε μείγμα νιτρικού οξέος και υδροφθορικού οξέος.<sup>[74-76]</sup>

Συνήθως το καθαρό πυρίτιο παράγεται με αναγωγή σε υψηλές θερμοκρασίες του διοξειδίου του πυριτίου με σπτόνθρακα (ορυκτό με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα που προκύπτει από θέρμανση άνθρακα/κάρβουνο σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία αέρα). Σε μικρές ποσότητες μπορεί επίσης να παρασκευαστεί και με αναγωγή του διοξειδίου με αλουμίνιο.<sup>[77]</sup> Το καθαρό πυρίτιο μπορεί και αντιδρά με το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες προς παραγωγή διοξειδίου ή με αέριο άζωτο (επίσης σε υψηλές θερμοκρασίες)

προς παραγωγή SiN ή Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Μπορεί επιπλέον να αντιδράσει με ορισμένα οξέα, βάσεις και αλογόνα.<sup>[75]</sup>

Παρ' όλο που το καθαρό στοιχείο απομονώθηκε πρώτη φορά το 1824 από το σουηδό χημικό Jöns Jacob Berzelius, ενώσεις του πυριτίου χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα. Πολλοί αρχαίοι πολιτισμοί, όπως οι Αιγύπτιοι και οι Κινέζοι, χρησιμοποιούσαν ενώσεις του πυριτίου για την παρασκευή χαντρών και μικρών βάζων. Αργότερα, οι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν το διοξείδιο του πυριτίου (σε μορφή άμμου) για την κατασκευή γυαλιού, ενώ πολλές άλλες ενώσεις χρησιμοποιούνταν με τη μορφή κονιάματος για την κατασκευή των πρώτων σπιτιών.

Σήμερα, το πυρίτιο χρησιμοποιείται και σε πιο εξελιγμένες τεχνολογίες ως καθαρό πυρίτιο. Χρησιμοποιείται ακόμα για την κατασκευή σκυροδέματος, τούβλων, θερμοανθεκτικών και στεγανωτικών υλικών, γυαλιών, κεραμικών υλικών και πολλά άλλα. Χρησιμοποιείται επίσης στη μεταλλουργία ως αναγωγικός παράγοντας. Μια ιδιαίτερη χρήση του διοξειδίου του πυριτίου είναι ως απορροφητικό για την υγρασία. Συναντάται πολύ σε διάφορα προϊόντα σε ένα μικρό σακουλάκι (silica gel). Επίσης το πυρίτιο αποτελεί βασικό συστατικό μιας κατηγορίας πολυμερών, τις σιλικόνες, τα οποία πολυμερή εμφανίζουν ένα εύρος ιδιοτήτων. Ξεκινούν από πολύ μαλακά υλικά έως αρκετά σκληρά. Άλλο ένα σπουδαίο παράδειγμα είναι το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) το οποίο είναι δεύτερο σε σκληρότητα πίσω από το διαμάντι.<sup>[74],[75]</sup>

Ωστόσο, η πιο σημαντική χρήση του πυριτίου είναι σε ηλεκτρονικά συστήματα. Το πυρίτιο κατατάσσεται στην κατηγορία των ημιαγωγών, δηλαδή σε ορισμένες περιπτώσεις λειτουργεί ως αγωγός ενώ σε άλλες ως μονωτής. Συνήθως εμπλουτίζεται με κάποιο άλλο στοιχείο, ώστε να δημιουργηθεί είτε έλλειψη είτε περίσσεια ηλεκτρονίων (p και n τύπου). Η ιδιότητα αυτή το καθιστά κατάλληλο για τη χρήση σε κυκλώματα, τρανζίστορ, τσιπ υπολογιστών, διόδους, οθόνες, ακόμα και φωτοβολταϊκά. Σε αυτή την εφαρμογή μεγάλο ρόλο παίζει η μικροδομή (ή πλέον η νανοδομή) του πυριτίου και των υπόλοιπων υλικών ώστε να έχουν πιο γρήγορη απόκριση και καλύτερη απόδοση.<sup>[74],[75],[77]</sup>

Μεγάλη σημασία έχει το πυρίτιο και για διάφορους οργανισμούς. Είναι απαραίτητο για την επιβίωση των φυτών και των λαχανικών, ενώ βοηθάει στη διατήρηση απολιθωμάτων. Ακόμα και για τον ανθρώπινο οργανισμό έχει μεγάλη σημασία, καθώς προωθεί την παραγωγή κολλαγόνου, είναι υπεύθυνο για την ελαστικότητα του δέρματος και γενικά του συνδετικού ιστού στο σώμα, δυναμώνει τα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων και προάγει τη φωσφορυλίωση πρωτεϊνών, σακχάρων και νουκλεοτιδίων. Ωστόσο απαιτείται προσοχή καθώς επαφή κρυσταλλικού πυριτίου με το δέρμα προκαλεί ερεθισμό, ενώ εισπνοή κρυσταλλικού διοξειδίου του πυριτίου δημιουργεί προβλήματα στους πνεύμονες.<sup>[75]</sup>

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα δισκία κρυσταλλικού πυριτίου για την ανάπτυξη των νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II).



Εικόνα 28: Δισκία πυριτίου σε διάφορα μεγέθη<sup>[78]</sup>

#### 4.2 Χρυσός (Au)

Ο χρυσός, με χημικό σύμβολο Au, ανήκει στην 11<sup>η</sup> ομάδα (μαζί με το χαλκό και τον άργυρο) και στην 6<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 79 και ατομικό βάρος 196,966 g/mol. Ανήκει στα μέταλλα και έχει κιτρινωπό χρώμα (σε αντίθεση με τα περισσότερα μέταλλα) και μεταλλική λάμψη. Βέβαια σε μορφή νανοσωματιδίου μπορεί να εμφανίσει και άλλα χρώματα (κόκκινο, μπλε κ.τ.λ.) ανάλογα το μέγεθός τους. Σε αντίθεση με την κοινή πεποίθηση είναι ένα αρκετά μαλακό υλικό. Βρίσκεται συχνά στη

στοιχειακή του μορφή, αλλά και σε μείγματα με άλλα μέταλλα (χαλκό, παλλάδιο, τελούριο κ.τ.λ.). Παρακάτω παρατίθενται ορισμένες από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες (πίνακας 4).<sup>[79-81]</sup>



Εικόνα 29: Κομμάτι χρυσού<sup>[79]</sup>

Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχειακού χρυσού

<b>Ηλεκτρονιακή Κατανομή</b>	<b>[Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>1</sup></b>
<b>Φάση σε θερμοκρασία δωματίου (20°C)</b>	Στερεή
<b>Σημείο Τήξης</b>	1064 °C
<b>Σημείο Ζέσης</b>	2970 °C
<b>Πυκνότητα (στους 20 °C)</b>	19,32 g/cm <sup>3</sup>
<b>Ηλεκτρονιακές Καταστάσεις</b>	0, +1, +3
<b>Ηλεκτραρνητικότητα</b>	2,54

Αποτελεί ένα από τα πιο πυκνά μέταλλα, ενώ ταυτόχρονα είναι και εξαιρετικά ελατό, δηλαδή μπορεί να μεταποιηθεί σε φύλλα ή σύρματα με μεγάλη ευκολία. Είναι εξαιρετικός αγωγός τόσο ηλεκτρισμού όσο και θερμότητας. Το γεγονός

αυτό οφείλεται στην ελευθερία των ηλεκτρονίων του και στη δυνατότητα δόνησης των μορίων του, έτσι ώστε να μεταφερθεί η θερμότητα από τη μια άκρη του υλικού στην άλλη. Δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από διάβρωση ή σκουριά και για το λόγο αυτό τράβηξε από την αρχαιότητα το ενδιαφέρον της ανθρωπότητας. Παρ' όλα αυτά, η αφθονία του στο φλοιό της Γης είναι αρκετά μικρή, της τάξης των 0,002 και 0,005 ppm (parts per million, μέρη στο εκατομμύριο), συνεισφέροντας έτσι στην πολυτιμότητα του μετάλλου.

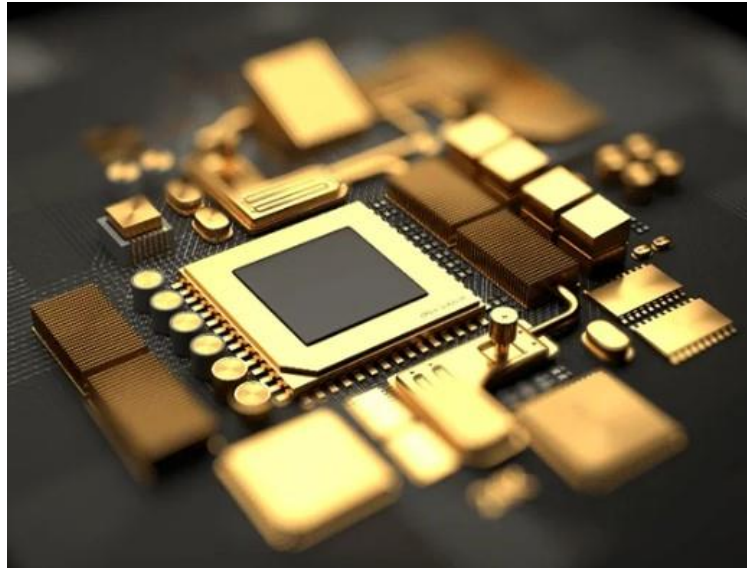
Όσον αφορά τα ισότοπα του χρυσού διαθέτει 35 με γνωστούς χρόνους ημιζωής. Ωστόσο, το μόνο σταθερό ισότοπο είναι το  $^{197}\text{Au}$ . Εξαιτίας της μαλακότητας του υλικού δεν είναι εύκολη η διαχείριση και χρήση του. Επομένως χρησιμοποιείται συνήθως ως κράμα σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα. Δεν αντιδρά με το οξυγόνο, το νερό, τα περισσότερα οξέα ή το θείο, όμως αντιδρά με τα αλογόνα και με μείγμα νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος. Επίσης μπορεί να διαλυθεί σε διάλυμα κυανίου και μπορεί να διαβρωθεί από το φθόριο.

Όσον αφορά την ιστορία του μετάλλου, ο χρυσός χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα (πάνω από 6.000 χρόνια) κυρίως ως διακοσμητικό μέταλλο, για κοσμήματα ή ως μέσο ανταλλαγής (νομίσματα). Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, οι Μινωίτες, οι Ασσύριοι και οι Ετρούσκοι ήταν γνωστοί για την εξαιρετική διαχείριση του μετάλλου. Το όνομά του (gold) προέρχεται από την Αγγλο-Σαξονική λέξη για το κίτρινο «geolo», αλλά το σύμβολό του (Au) προέρχεται από τη λατινική λέξη για το χρυσό «aurum». Μέχρι και τον 19 αιώνα χρησιμοποιούνταν ως αντικείμενο ανταλλαγής μέχρι την εφεύρεση του νομισματικού συστήματος με χαρτί. Ωστόσο συνέχισε να έχει μεγάλη ανταλλακτική αξία, ενώ ακόμα και σήμερα, οι κυβερνήσεις και οι τράπεζες διαθέτουν απόθεμα χρυσού ως ανταλλακτικό μέσο σε περιπτώσεις ανάγκης.

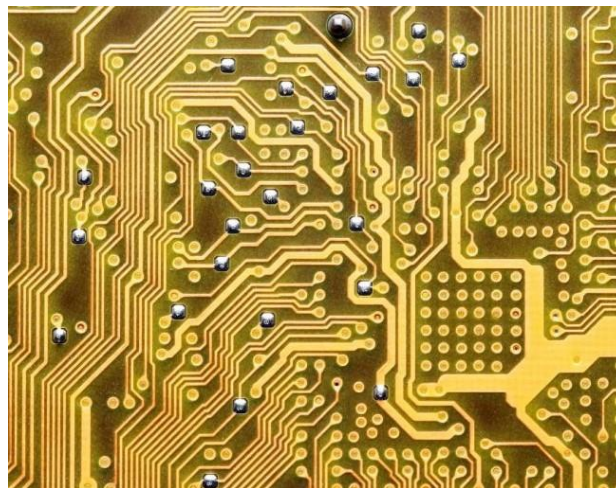
Σήμερα, ο χρυσός αποτελεί ακόμα ένα πολύτιμο υλικό και χρησιμοποιείται σε κοσμήματα και σε διακοσμητικά. Όμως, πλέον έχει βρει και άλλες χρήσεις. Μια σημαντική του χρήση είναι σε ηλεκτρονικά συστήματα τόσο εξαιτίας την καλής του ηλεκτρικής αγωγιμότητας όσο και για την αντίστασή του στη διάβρωση και μη δραστηριότητά του. Προστίθεται επίσης σε επιφάνειες για να ανακλά τη θερμότητα και να κρατά σταθερή τη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται και σε δορυφόρους. Επιπλέον χρησιμοποιείται στην

οδοντιατρική (εμφυτεύματα), αλλά και σε φάρμακα για θεραπείες ενάντια στον καρκίνο.<sup>[79],[80]</sup>

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δίσκία κρυσταλλικού πυριτίου επικαλυμμένα με ένα φιλμ χρυσού για την ανάπτυξη των νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II).



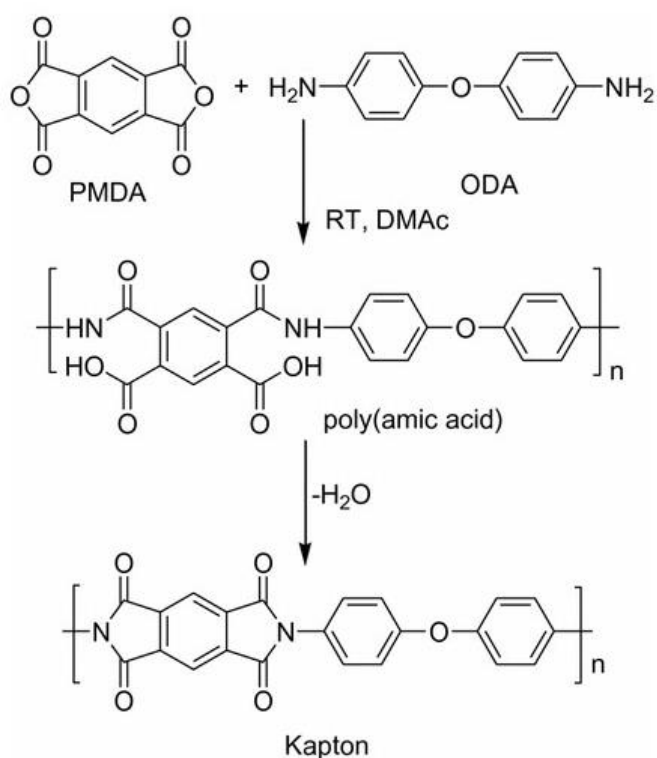
**Εικόνα 30: Χρυσός και κράματα χρυσού σε ηλεκτρονικές συσκευές<sup>[82]</sup>**



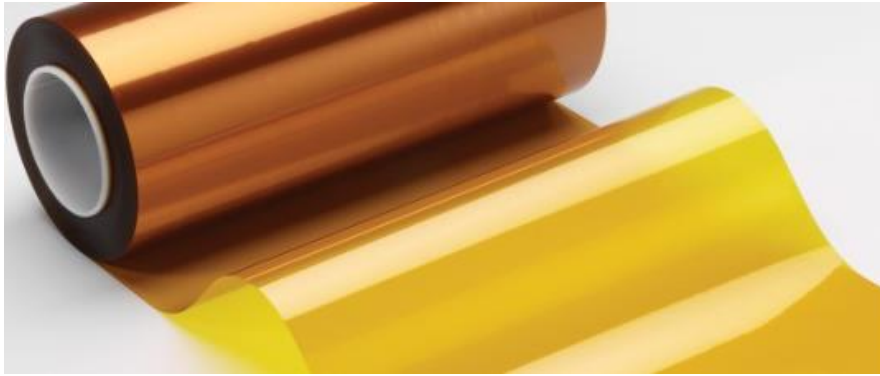
**Εικόνα 31: Δομές χρυσού πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα για χρήση σε ηλεκτρονικές συσκευές<sup>[83]</sup>**

### 4.3 Πολυϊμίδιο Kapton

Το πολυϊμίδιο με την εμπορική ονομασία Kapton είναι το πολυμερές πολύ(4,4'-οξυδιφαινυλο-πυρομελλιτιμίδιο) ή  $(C_{22}H_{10}N_2O_5)_n$ . Το συγκεκριμένο πολυμερές διαθέτει ιδιαίτερες ιδιότητες, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για μία ποικιλία εφαρμογών. Παρασκευάστηκε πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας 1960 από την εταιρία DuPont, όπου και παράγεται μέχρι και σήμερα. Το Kapton παρασκευάζεται μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης μεταξύ μιας αρωματικής διαμίνης και ενός αρωματικού διανυδρίτη. Συγκεκριμένα συντίθεται από την αντίδραση μεταξύ του πυρομελλιτικού διανυδρίτη (pyromellitic dianhydride, PMDA) και της 4,4'-οξυδιανιλίνης (λέγεται και 4,4'-διαμινο-διφαινυλ-αιθέρας). Η συγκεκριμένη σύνθεση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια (εικόνα 35). Το πρώτο είναι το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης όπου παράγεται πολυαμικό οξύ. Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται αφυδάτωση μέσω θέρμανσης του πολυαμικού οξέος προς το τελικό πολυϊμίδιο, το Kapton. <sup>[84-86]</sup>



Εικόνα 32: Τα 2 στάδια σύνθεσης του πολυϊμιδίου Kapton<sup>[85]</sup>



**Εικόνα 33: Φιλμ πολυϊμιδίου Kapton<sup>[84]</sup>**

Σαν υλικό διαθέτει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, θερμική αντοχή αλλά και χημική σταθερότητα. Εξαιτίας της θερμικής αντοχής του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε χαμηλές ( $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες ( $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Διαθέτει μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό, αν και η ιδιότητα αυτή μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι εξαιρετικά εύκαμπτο, ωστόσο με έκθεση σε βραστό νερό για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να χάσει ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη σύνθεση του πολυμερούς από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, καθιστώντας το έτσι ικανό να επηρεαστεί από το νερό. Γενικά, το Kapton διαθέτει θερμική αντοχή, όμως σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα μειώνεται η διάρκεια ζωής του, όπως επίσης και κάτω από υψηλές πιέσεις. Αλλά σε συνθήκες χαμηλού οξυγόνου (π.χ. στο διάστημα) οι υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζουν σε μικρότερο βαθμό τη διάρκεια ζωής του πολυμερούς.

Επιπλέον διαθέτει εξαιρετική ηλεκτρική αντίσταση, η οποία δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από υψηλές θερμοκρασίες, αλλά επηρεάζεται από την υψηλή υγρασία. Το Kapton είναι επίσης γνωστό καθώς δεν είναι διαπερατό από την ακτινοβολία  $\gamma$  και γενικά στην υπεριώδη ακτινοβολία, ιδιαίτερα σε περιβάλλον υψηλού κενού. Ωστόσο με την επίδραση της υγρασίας και του οξυγόνου μπορεί να μειωθεί η ιδιότητα αυτή.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές του Kapton με μικροδιαφορές στη σύνθεση του ή τροποποίηση του υλικού (πχ επικάλυψη με κάποιο φθοροπολυμερές). Συγκεκριμένα, αυτή τη στιγμή η εταιρία DuPont διαθέτει 17 διαφορετικά φιλμ του πολυμερούς, το κάθε ένα με ορισμένες ενισχυμένες ιδιότητες ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται.



Με βάση την παραπάνω περιγραφή είναι ξεκάθαρο ότι το Karton μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μονωτής σε διάφορα ηλεκτρονικά συστήματα, καλώδια και ως βάση για την κατασκευή εύκαμπτων υποστρωμάτων. Χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε συστήματα με προορισμό το διάστημα (δορυφόροι, διαστημικοί σταθμοί κ.τ.λ.) για προστασία από τις χαμηλές θερμοκρασίες και από την ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως υλικό συσκευασίας διαφόρων ηλεκτρονικών συστημάτων.<sup>[84]</sup>

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φιλμ πολυϊμιδίου Karton πάχους 125 μm το οποίο είχε επικαλυφθεί με ηλεκτρόδια μεταλλικού χαλκού ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II).



**Εικόνα 34: Φιλμ Karton με επικάλυψη από ηλεκτρόδια χαλκού**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

### Πειραματική μελέτη

#### 5.1 Στόχος Εργασίας

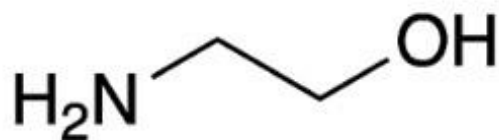
Η συγκεκριμένη εργασία αποσκοπεί στην εύρεση κατάλληλων συνθηκών για την ανάπτυξη νανοδομών οξειδίων του χαλκού (II) (ή CuO) πάνω σε υπόστρωμα Karton επικαλυμμένο με ηλεκτρόδια μεταλλικού χαλκού. Η ανάπτυξη των νανοδομών έγινε μέσω συνδυασμού της υδροθερμικής σύνθεσης και της μεθόδου κολλοειδούς πηκτώματος (sol-gel). Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος sol-gel, οι συνθήκες και η μέθοδος επίστρωσης στο υπόστρωμα του υμενίου πυρήνωσης (seeding layer), καθώς και οι συνθήκες υδροθερμικής ανάπτυξης από το υμένιο πυρήνωσης.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν δισκία πυριτίου και δισκία πυριτίου επικαλυμμένα με χρυσό για τη μελέτη της ανάπτυξης του οξειδίου σε διάφορες συνθήκες. Στη συνέχεια η μελέτη επικεντρώθηκε σε υποστρώματα πολυϊμιδίου Karton.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναπτυχθούν οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν μαζί με τα αποτελέσματα και το χαρακτηρισμό.

#### 5.2 Διαδικασία ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II) μέσω υδροθερμικής ανάπτυξης και μεθόδου κολλοειδούς πηκτώματος

Στην αρχή της διαδικασίας παρασκευάζεται το διάλυμα κολλοειδούς πηκτώματος (sol-gel). Για να παρασκευαστεί διαλύεται κατάλληλη ποσότητα είτε οξικού χαλκού (Copper(II) Acetate Monohydrate -  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) είτε νιτρικού χαλκού (Copper(II) Nitrate Hemi(pentahydrate) -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) σε κατάλληλη ποσότητα αιθανόλης (EtOH). Στη συνέχεια αναδεύεται και θερμαίνεται μέχρι να φτάσει το διάλυμα σε θερμοκρασία 60 °C, όπου και προστίθεται στάγδην αιθανολαμίνη (Εικόνα 38) ως βάση και ακολουθεί θέρμανση στους 60 °C για άλλη 1,5 ώρα. Με την προσθήκη της αιθανολαμίνης (Ethanolamine) γίνεται μετατροπή του άλατος του χαλκού σε υδροξείδιο του χαλκού ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).



Εικόνα 35: Δομή αιθανολαμίνης<sup>[87]</sup>

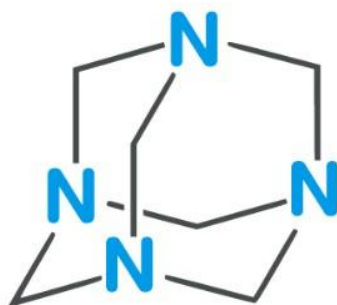
Μετά τη θέρμανση μετριέται το pH του διαλύματος, το οποίο πρέπει να είναι περίπου 9-9,5 και αφήνεται για μία μέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη μέρα το διάλυμα αναδεύεται για 15 λεπτά, φιλτράρεται μέσω φίλτρου PTFE 0,20 μm και στη συνέχεια επιστρώνεται στο επιθυμητό υπόστρωμα είτε με τη μέθοδο επικάλυψης με περιστροφή (spin-coating) είτε με στάξιμο σταγόνας στο υπόστρωμα πάνω σε θερμαντική πλάκα (hotplate). Όπου η επίστρωση έγινε με περιστροφή, οι συνθήκες ήταν περιστροφή στις 3000rpm για 30s για κάθε επίστρωση. Μετά από κάθε επίστρωση το υπόστρωμα θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία για 10 έως 30 λεπτά (ανάλογα τη θερμοκρασία) και στη συνέχεια αφήνεται για μερικά δευτερόλεπτα σε μεταλλική πλάκα ώστε να φτάσει θερμοκρασία δωματίου. Εάν χρειάζεται η διαδικασία, επίστρωση διαλύματος και θέρμανση, επαναλαμβάνεται όσες φορές είναι επιθυμητό.



Εικόνα 36: Διάλυμα sol-gel οξικού χαλκού πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την προσθήκη αιθανολαμίνης

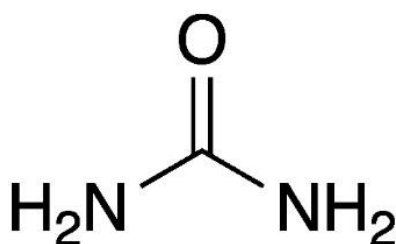
Το επόμενο στάδιο είναι η υδροθερμική σύνθεση. Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων η διαδικασία της υδροθερμικής σύνθεσης παρέμεινε ίδια, από τις ποσότητες των αντιδραστηρίων μέχρι τις συνθήκες και το χρόνο αντίδρασης. Αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα ανάπτυξης με 3,7214 g νιτρικού χαλκού

και 2,2430 g εξαμεθυλενοτετραμίνης (Hexamethylenetetramine/HMTA –  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ), για τη δημιουργία βασικών συνθηκών, σε 400 ml απιονισμένου νερού, ώστε η συγκέντρωση των αντιδρώντων να είναι  $C=40\text{mM}$ .



Εικόνα 37: Δομή εξαμεθυλενοτετραμίνης<sup>[88]</sup>

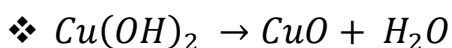
Το διάλυμα αναδεύεται (γαλάζιο χρώμα) και θερμαίνεται μέσα σε υδρόλουτρο μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία 83-87 °C, όπου προστίθεται 0,4 g ουρίας (urea), ώστε να έχει συγκέντρωση 0,1% w/v, και θερμαίνεται μέχρι να αποκτήσει ελαφρώς γκρίζο χρώμα. Τότε προστίθενται στο διάλυμα τα υποστρώματα με τα υμένα πυρήνωσης, τα οποία παραμένουν για 2 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία. Μετά το πέρας της δεύτερης ώρας τα υποστρώματα αφαιρούνται από το διάλυμα, ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων με απιονισμένο νερό για 15 λεπτά. Τέλος, τα υποστρώματα ξεπλένονται μία ακόμα φορά με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται με προσοχή σε ροή αερίου  $\text{N}_2$ . Το στρώμα οξειδίου του χαλκού (II) που προκύπτει έχει το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα.



Εικόνα 38: Δομή ουρίας<sup>[89]</sup>

Κατά την υδροθερμική σύνθεση λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:

- ❖  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCHO} + 4\text{OH}^- + 4\text{NH}_4^+$
- ❖  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2(\text{NO}_3)^-$
- ❖  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$



Τόσο η ουρία όσο και η εξαμεθυλενοτετραμίνη χρησιμοποιούνται για την προώθηση της ανάπτυξης και καταβύθισης των νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II) σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100). Συνήθως με τη χρήση της εξαμεθυλενοτετραμίνης συντίθενται νανοδομές σε μορφή νανοφύλλων.<sup>[90]</sup>

### 5.3 Υπόστρωμα 1: Δισκίο Πυριτίου

Στην αρχή της εργασίας, τα πειράματα ανάπτυξης οξειδίου του χαλκού (II) έγιναν πάνω σε δισκία πυριτίου, με σκοπό τη μελέτη της δυνατότητας σύνθεσης του οξειδίου κάτω από διάφορες συνθήκες. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας θέρμανσης και του αριθμού των επιστρώσεων του στρώματος πυρήνωσης στην υδροθερμική ανάπτυξη οξειδίου. Για ευκολία στην αναγνώριση, κάθε δείγμα θα φέρει το γράμμα S και τον αντίστοιχο αριθμό ώστε να ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα, ενώ κάθε διάλυμα θα έχει το γράμμα Δ μαζί με τον αντίστοιχο αριθμό. Για τα πειράματα με υπόστρωμα πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με την παρακάτω σύνθεση (πίνακας 5).

Πίνακας 5: Συνοπτικός πίνακας διαλυμάτων sol-gel που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με υποστρώματα πυριτίου

Τύπος Διαλύματος	Συγκέντρωση, C(mM)	Προσθήκη Αιθανολαμίνης (EA)	Ποσότητα Αιθανολαμίνης (EA) σε ml	Άλας Χαλκού
<b>Δ1</b>	40	Ναι	2	Οξικός χαλκός
<b>Δ2</b>	20	Ναι	1	
<b>Δ3</b>	20	Όχι	-	

#### 5.3.1 Πείραμα 1<sup>ο</sup>

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα sol-gel οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης (2ml), με συγκέντρωση C=40mM. Το διάλυμα

θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 60 °C (διάλυμα Δ1<sub>α</sub>). Μετρήθηκε και το pH του διαλύματος το οποίο ήταν 9.

Από το διάλυμα Δ1<sub>α</sub> έγινε επίστρωση σε κομμάτι δισκίου πυριτίου με περιστροφή στις 3000rpm για 30s και στη συνέχεια το δισκίο θερμάνθηκε σε θερμαντική πλάκα στους 350 °C για 10min. Επαναλήφθηκε η διαδικασία μέχρι που πραγματοποιήθηκαν συνολικά 5 επιστρώσεις. Επομένως συνολικά το δισκίο θερμάνθηκε για 50min (δείγμα S1).

Στη συνέχεια το δείγμα S1 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 6) φαίνονται φωτογραφίες του δείγματος S1 σε διαφορετική μεγέθυνση (οι φωτογραφίες χωρίς μεγέθυνση ελήφθησαν από απλή κάμερα κινητού και οι φωτογραφίες με μεγέθυνση πάρθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο).

**Πίνακας 6: Φωτογραφίες του δείγματος S1 A) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), B) της περιοχής 1 και Γ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S1
A) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη	
B) Περιοχή 1	



Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 6, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S1 ήταν εξαιρετική. Το χρώμα του ήταν μαύρο, ενώ εμφάνιζε κόκκινες και πράσινες χροιές όταν έπεφτε κατάλληλα το φως, γεγονός που οφείλεται στις νανοδομές του. Η επικάλυψη ήταν σχεδόν τέλεια με ελάχιστα κενά, όπως ήταν αναμενόμενο.

### 5.3.2 Πείραμα 2<sup>ο</sup>

Στη συνέχεια δοκιμάστηκε να γίνει η επικάλυψη με στάξιμο σταγόνας πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα. Έτσι χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη διάλυμα sol-gel Δ1<sub>α</sub> (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 2ml, με συγκέντρωση C=40Mm). Μετρήθηκε και το pH του διαλύματος το οποίο ήταν στην περιοχή του 9.

Από το διάλυμα Δ1<sub>α</sub> επιστρώθηκε κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C , ενώ έπειτα το δισκίο αφέθηκε στη θερμαντική πλάκα στους 200 °C για 10min. Επαναλήφθηκε η διαδικασία μέχρι ώσπου πραγματοποιήθηκαν συνολικά 5 επιστρώσεις. Μετά το τέλος όλων των επιστρώσεων, το δισκίο θερμάνθηκε στους 350 °C για 20min. Επομένως συνολικά το δισκίο θερμάνθηκε για 70min (δείγμα S2).

Στη συνέχεια το δείγμα S2 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 7) φαίνονται φωτογραφίες του δείγματος S2 σε διαφορετική μεγέθυνση.

Πίνακας 7: Φωτογραφίες του δείγματος S2 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχή 1 και Δ) της περιοχή 2 (από οπτικό μικροσκόπιο)

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S2
Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	
Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη	
Γ) Περιοχή 1	
Δ) Περιοχή 2	

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 7, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S2 ήταν μέτρια, καθώς φαίνεται πως επηρεάζεται με τον



τρόπο που πέφτουν και κάθονται οι σταγόνες πάνω στο δισκίο. Η επικάλυψη δεν είναι ιδιαίτερα καλή, καθώς υπάρχουν πολλά κενά και εμφανίζει μεγάλη ανομοιομορφία. Ωστόσο σε πολλά σημεία το χρώμα είναι μαύρο, που σημαίνει ότι έχει γίνει ανάπτυξη του οξειδίου, παρ' όλο που το στρώμα δεν είναι ενιαίο. Ξεκάθαρα το στάξιμο με πιπέτα δεν οδηγεί σε ομοιόμορφα στρώματα, όπως η επικάλυψη με spin-coating.


### 5.3.3 Πείραμα 3<sup>ο</sup>

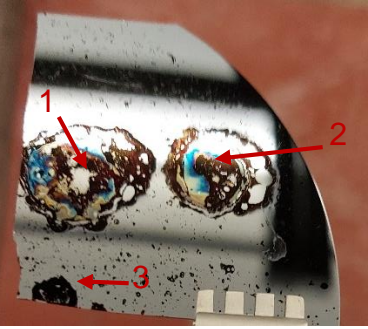
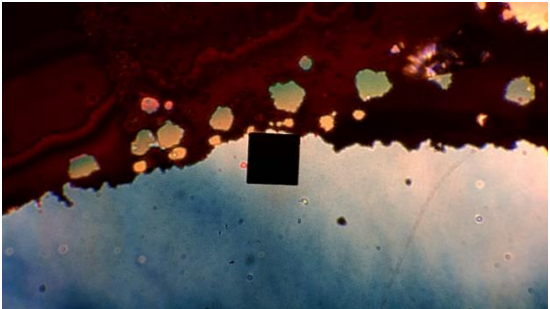
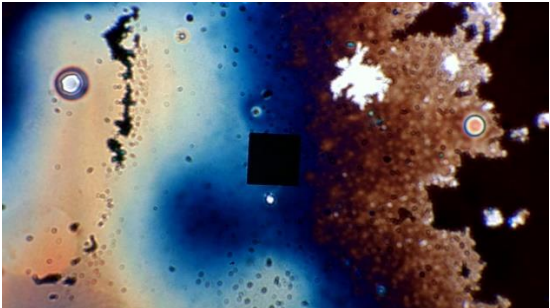
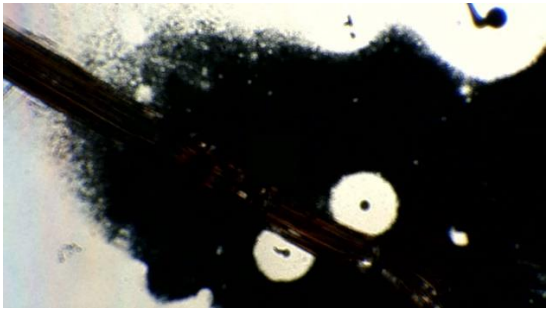
Στη συνέχεια μελετήθηκε η επικάλυψη με στάξιμο σταγόνας με λιγότερες επιστρώσεις από το προηγούμενο πείραμα. Για την επικάλυψη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα sol-gel Δ1<sub>α</sub> (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 2ml, με συγκέντρωση C=40Mm).

Από το διάλυμα Δ1<sub>α</sub> επιστρώθηκε κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C , ενώ μετά το δισκίο θερμάνθηκε σε θερμαντική πλάκα στους 350 °C για 10min. Επαναλήφθηκε η διαδικασία μία ακόμα φορά (συνολικά 2 επιστρώσεις). Επομένως συνολικά το δισκίο θερμάνθηκε για 20min (δείγμα S3).

Στη συνέχεια το δείγμα S3 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 8) δίνονται οι φωτογραφίες του δείγματος S3 σε διαφορετική μεγέθυνση.

**Πίνακας 8: Φωτογραφίες του δείγματος S3 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S3
<p><b>A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	

<p><b>Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 1</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2</b></p>	
<p><b>Ε) Περιοχή 3</b></p>	

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 8, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S3 δεν ήταν καλή, αφού και πάλι φαίνεται να επηρεάζεται η επικάλυψη από τον τρόπο που πέφτει και απλώνεται η σταγόνα. Φαίνεται καθαρά η διαφορά στο χρώμα στα σημεία που έχει γίνει ανάπτυξη (μαύρο) και σε αυτά που δεν έχει γίνει (εδώ εμφανίζεται μπλε χροιά). Βέβαια σε σημεία όπου

είχε πιπιλιστεί διάλυμα καθώς έπεσε η σταγόνα φαίνεται να έχει γίνει κανονικά ανάπτυξη (περιοχή 3), αφού εμφανίζει μαύρο χρώμα.



#### 5.3.4 Πείραμα 4<sup>ο</sup>

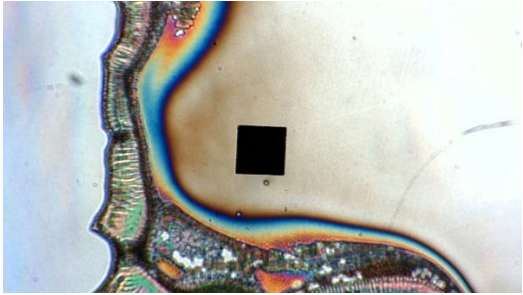
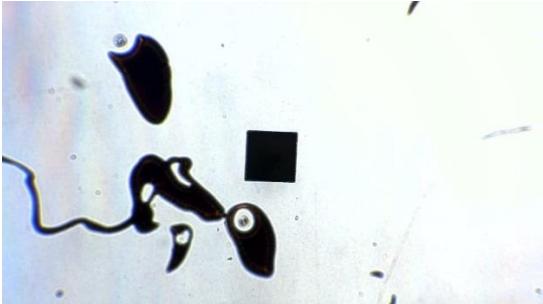
Έπειτα έγινε προσπάθεια επικάλυψης με στάξιμο σταγόνας σε θερμαινόμενη πλάκα και θέρμανση μόνο σε θερμοκρασία 200 °C. Για την επικάλυψη χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα sol-gel Δ1<sub>α</sub> (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 2ml, με συγκέντρωση C=40Mm).

Από διάλυμα τύπου Δ1<sub>α</sub> έγινε επίστρωση σε κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C , ενώ μετά το δισκίο παρέμεινε στη θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C για 30min (δείγμα S4).

Στη συνέχεια το δείγμα S4 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 9) παρατίθενται φωτογραφίες του δείγματος S4 σε διαφορετική μεγέθυνση.

**Πίνακας 9: Φωτογραφίες του δείγματος S4 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S4
<b>A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b>	
<b>B) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b>	

<p><b>Γ) Περιοχή 1</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2</b></p>	

Είναι εμφανές από τις φωτογραφίες του πίνακα 9 ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί υδροθερμική ανάπτυξη. Το χρώμα δεν πλησιάζει καν το μαύρο, παρά μόνο σε σημεία όπου έχει πιπιλιστεί το διάλυμα sol-gel κατά την επίστρωση. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι απαιτείται θέρμανση σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από τους 200 °C για τη δημιουργία του υμενίου πυρήνωσης, καθώς στα προηγούμενα δύο πειράματα (πειράματα 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup>), όπου θερμάνθηκαν τελικά σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (350 °C) τα δείγματα εμφάνισαν ανάπτυξη, αν και όχι καλή. Επομένως είναι καθοριστική η σημασία της θέρμανσης μετά την επίστρωση του διαλύματος sol-gel.


### 5.3.5 Πείραμα 5<sup>ο</sup>

Στο προηγούμενο πείραμα έγινε αντιληπτό ότι όταν το υμένιο πυρήνωσης θερμαίνεται σε θερμοκρασίες έως 200 °C δεν αναπτύσσεται σε αυτό οξείδιο χαλκού στη μετέπειτα υδροθερμική ανάπτυξη. Για το λόγο αυτό στη συνέχεια δοκιμάστηκε επικάλυψη με στάξιμο σταγόνας με θέρμανση σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία. Για την επικάλυψη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα sol-gel Δ1<sub>α</sub> (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 2ml, με συγκέντρωση C=40Mm).

Έτσι από διάλυμα Δ1<sub>α</sub> έγινε επίστρωση σε κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C , ενώ μετά το δισκίο θερμάνθηκε σε θερμαντική πλάκα στους 240 °C για 30min (δείγμα S5). Ταυτόχρονα, επιστρώθηκε ένα δεύτερο δισκίο πυριτίου επίσης με στάξιμο με πιπέτα σε μέρος του δισκίου σε θερμαινόμενη πλάκα στους 100 °C και έπειτα θερμάνθηκε στους 240 °C για 30min (δείγμα S6).

Στη συνέχεια τα δείγματα S5 και S6 τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 10 και 11) φαίνονται διάφορες φωτογραφίες των δειγμάτων S5 και S6 σε διαφορετική μεγέθυνση.

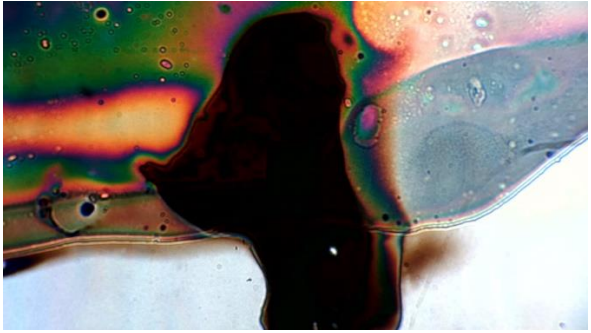
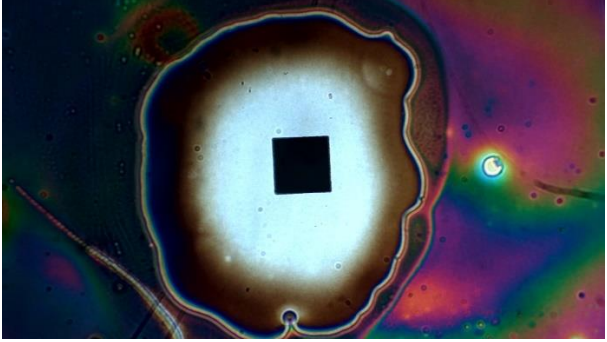
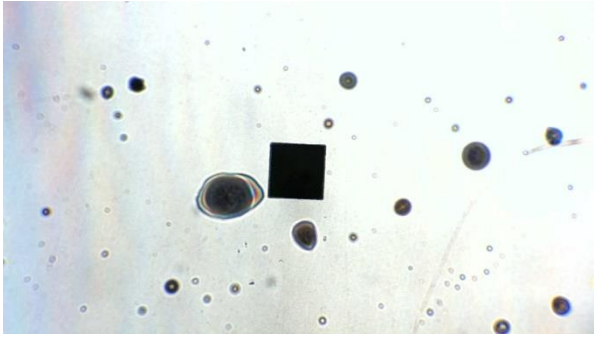
**Πίνακας 10: Φωτογραφίες του δείγματος S5 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S5
<p><b>A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>B) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	

<p>Γ) Περιοχή 1</p>	
<p>Δ) Περιοχή 2</p>	

Πίνακας 11: Φωτογραφίες του δείγματος S6 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο)

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S6
<p>Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</p>	
<p>Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</p>	

<p><b>Γ) Περιοχή 1</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2</b></p>	
<p><b>Ε) Περιοχή 3</b></p>	

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 10, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S5 ήταν καλύτερη σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα (πείραμα 4<sup>ο</sup>), ωστόσο ήταν και πάλι ανομοιομορφη η επικάλυψη. Σε σχέση με τα πειράματα 2 και 3 η ανάπτυξη είναι ελαφρώς χειρότερη, ωστόσο οι διαφορές τους δεν είναι και τόσο σημαντικές εάν υπολογιστεί το γεγονός ότι ο αριθμός επιστρώσεων είναι μικρότερος στο δείγμα S5 από τα δείγματα S2 και S3.

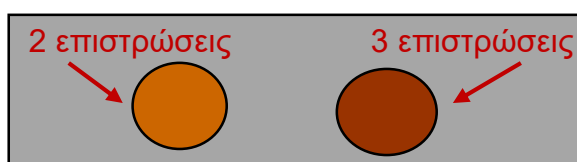
Επιπλέον από τις φωτογραφίες του πίνακα 11 φαίνεται πως η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S6 ήταν επίσης καλύτερη από το προηγούμενο πείραμα (πείραμα 4<sup>ο</sup>) και ελαφρώς χειρότερη από τα πειράματα 2 και 3. Από αυτό βγαίνει το συμπέρασμα ότι έχει μεγάλη σημασία η

θερμοκρασία θέρμανσης μετά την επικάλυψη του υποστρώματος από το διάλυμα. Απαιτείται τουλάχιστον θερμοκρασία θέρμανσης 240 °C, έτσι ώστε να παρατηρηθεί έστω και μια μέτρια ανάπτυξη

### 5.3.6 Πείραμα 6°

Έπειτα μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος sol-gel, και επομένως του υμενίου πυρήνωσης, στην υδροθερμική ανάπτυξη των δομών του χαλκού. Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα sol-gel οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης (1ml), με συγκέντρωση C=20mM. Το διάλυμα θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 60 °C (διάλυμα Δ2). Μετρήθηκε και το pH του διαλύματος το οποίο ήταν στο 9.

Έτσι από το διάλυμα Δ2 έγινε επίστρωση σε κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C και παρέμεινε σε θερμαινόμενη πλάκα στους 240 °C για 30min (δείγμα S7). Ταυτόχρονα, επιστρώθηκε ένα δεύτερο δισκίο πυριτίου επίσης με στάξιμο με πιπέτα σε μέρος του δισκίου σε θερμαινόμενη πλάκα σε ίδιες συνθήκες (στους 200 °C και έπειτα θερμάνθηκε στους 240 °C για 30min) απλά πραγματοποιήθηκαν 2 και 3 επιστρώσεις σε διαφορετικά σημεία του δισκίου (δείγμα S8). Η διαμόρφωση του δείγματος S8 φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 39). Συνολικά, δηλαδή, το δείγμα S8 θερμάνθηκε για 90min.



**Εικόνα 39: Σχηματική απεικόνιση του δείγματος S8 (δισκίο πυριτίου με επικάλυψη από διάλυμα sol-gel)**

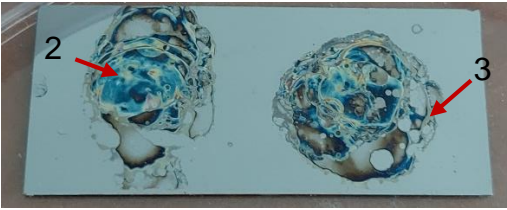

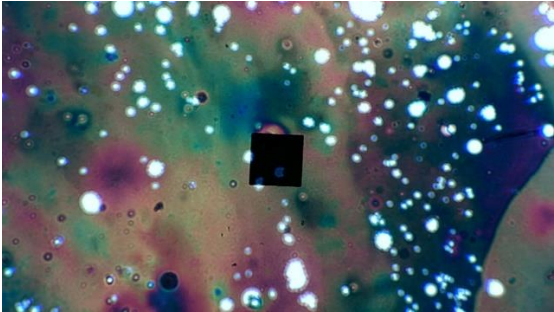
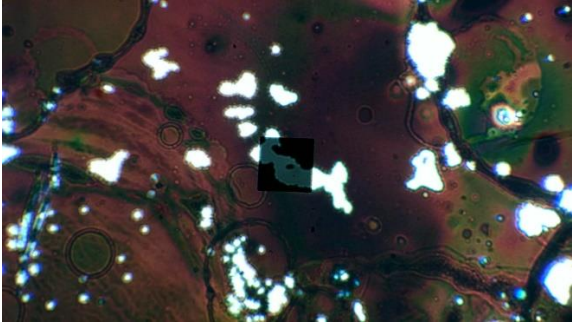
Στη συνέχεια τα δείγματα S7 και S8 τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 12 και 13) φαίνονται διάφορες φωτογραφίες των δειγμάτων S7 και S8.



**Πίνακας 12: Φωτογραφίες του δείγματος S7 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S7
<p><b>Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 1</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2</b></p>	

**Πίνακας 13: Φωτογραφίες του δείγματος S8 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 και Δ) της περιοχής 2 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S8
Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	
Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη	
Γ) Περιοχή 1 (διπλή επίστρωση)	
Δ) Περιοχή 2 (τριπλή επίστρωση)	

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 12, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S7 ήταν αρκετά καλή παρά τη μικρότερη συγκέντρωση του διαλύματος sol-gel. Το χρώμα ήταν αρκετά σκούρο, αλλά, όπως και στα προηγούμενα δείγματα που επιστρώθηκαν με στάξιμο, παρουσιάζεται έντονη ανομοιομορφία του στρώματος.

Αντίστοιχα, από τις φωτογραφίες του πίνακα 13, μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι περισσότερες επιστρώσεις οδηγούν σε πιο παχύ και πιο ομοιόμορφο στρώμα οξειδίου του χαλκού. Το δείγμα S8 παρουσιάζει καλύτερη ομοιομορφία από το δείγμα S7 και πιο σκούρο χρώμα. Αυτό μπορεί και να σημαίνει ότι το στρώμα του οξειδίου είναι πιο παχύ στο δείγμα S8.


### 5.3.7 Πείραμα 7°

Από τα παραπάνω πειράματα είναι εμφανής η σημασία της θέρμανσης των δειγμάτων μετά την επίστρωση. Για την οριστική λοιπόν επιβεβαίωση αυτής της παρατήρησης, στο πείραμα αυτό συνδυάστηκαν διάφορες θερμοκρασίες και αριθμό επιστρώσεων με διάλυμα sol-gel Δ2 (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 1ml, με συγκέντρωση  $C=20Mm$ ).

Από το διάλυμα Δ2 επιστρώθηκε ένα πρώτο κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 120 °C , ενώ το δισκίο παρέμεινε στη θερμαινόμενη πλάκα στους 120 °C για 1h (δείγμα S9). Στη συνέχεια, επιστρώθηκε ένα δεύτερο δισκίο πυριτίου επίσης με στάξιμο με πιπέτα σε μέρος του δισκίου σε θερμαινόμενη πλάκα σε ίδιες συνθήκες (στους 120 °C και έπειτα θερμάνθηκε στους 120 °C για 1h) απλά πραγματοποιήθηκαν 2 επιστρώσεις, με συνολική θέρμανση 2h (δείγμα S10).

Στη συνέχεια τα δείγματα S9 και S10 τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 14 και 15) φαίνονται διάφορες φωτογραφίες των δειγμάτων S9 και S10.

**Πίνακας 14: Φωτογραφίες του δείγματος S9 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη και B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα)**

Περιγραφή	Φωτογραφία δείγματος S9
A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	

<p><b>B) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
--	--

**Πίνακας 15: Φωτογραφίες του δείγματος S10 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα) και Γ) της περιοχής 1 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

<p><b>Περιγραφή</b></p>	<p><b>Φωτογραφία δείγματος S10</b></p>
<p><b>A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>B) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 1</b></p>	

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 14, στο δείγμα S9 μετά την υδροθερμική ανάπτυξη δεν υπάρχει ούτε το υμένιο πυρήνωσης. Μια ακόμα φορά επιβεβαιώνεται η σημασία της θερμοκρασίας θέρμανσης για τη

δημιουργία του υμενίου πυρήνωσης αλλά και της μετέπειτα υδροθερμικής ανάπτυξης.

Αντίστοιχα για το δείγμα S10, όπως και στο δείγμα S9, δεν υπάρχει ανάπτυξη. Το υμένιο πυρήνωσης είτε διαλύθηκε στο διάλυμα της υδροθερμικής ανάπτυξης είτε έχασε την πρόσφυση στο δισκίο πυριτίου και αποκολλήθηκε κατά την υδροθερμική ανάπτυξη. Ελάχιστο στρώμα πυρήνωσης έμεινε πάνω στο υπόστρωμα και φαίνεται να μην έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα οξειδίο του χαλκού (έλλειψη χαρακτηριστικού μαύρου χρώματος).

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι κάτω από μία θερμοκρασία (<240 °C) δεν είναι δυνατή η σύνθεση νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II) μέσω του συνδυασμού των μεθόδων κolloειδούς πηκτώματος και υδροθερμικής σύνθεσης.


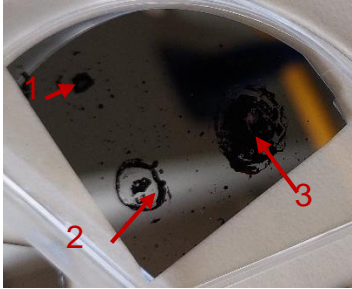
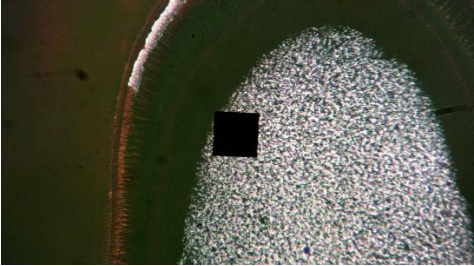
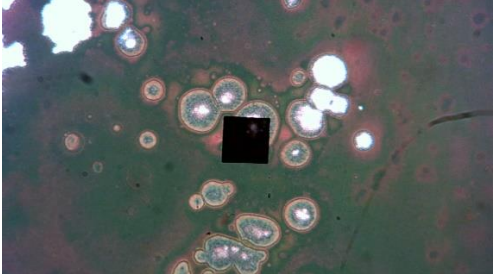
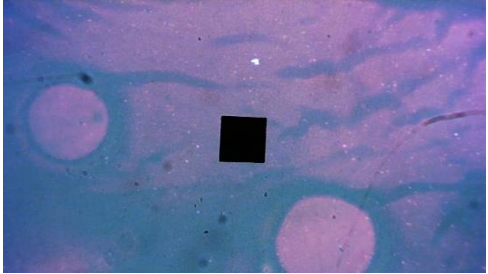
#### 5.3.8 Πείραμα 8°

Έπειτα επαναλήφθηκε η επίστρωση δισκίου πυριτίου με πιπέτα σε θερμαντική πλάκα σε χαμηλή θερμοκρασία (<190 °C) και στη συνέχεια θέρμανση στους 350 °C. Χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα sol-gel Δ2 (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 1ml, με συγκέντρωση C=20Mm).

Από το διάλυμα Δ2 επιστρώθηκε ένα κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 190 °C και μετά θερμάνθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα στους 350 °C για 10min ανά επίστρωση. Πραγματοποιήθηκαν σε 3 διαφορετικά σημεία του δισκίου μονή, διπλή και τριπλή (αντίστοιχα) επίστρωση. Δηλαδή συνολικά το δισκίο θερμάνθηκε για 30min (δείγμα S11).

Στη συνέχεια το δείγμα S11 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 16) φαίνονται διάφορες φωτογραφίες του δείγματος S11 σε διάφορες μεγεθύνσεις.

**Πίνακας 16: Φωτογραφίες του δείγματος S11 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφία δείγματος S11
Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	
Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη	
Γ) Περιοχή 1 (μονή επίστρωση)	
Δ) Περιοχή 2 (διπλή επίστρωση)	
Ε) Περιοχή 3 (τριπλή επίστρωση)	

Από τις φωτογραφίες του πίνακα 16 φαίνεται πως το στρώμα του οξειδίου του χαλκού αναπτύχθηκε σε όλα τα υμένα πυρήνωσης του δείγματος S11 (θέρμανση στους 350 °C) και γίνεται προοδευτικά πιο έντονο όσο αυξάνεται ο αριθμός των επιστρώσεων. Το χρώμα είναι παντού μαύρο και η ομοιομορφία του στρώματος φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού επιστρώσεων.

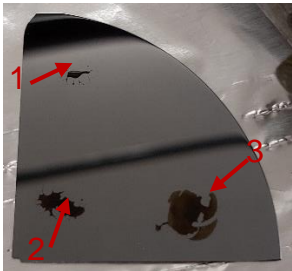
### 5.3.9 Πείραμα 9<sup>ο</sup>

Είναι πλέον ξεκάθαρο πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος της θέρμανσης μετά την επίστρωση του διαλύματος sol-gel. Μελετήθηκε στη συνέχεια εάν μπορεί να προωθηθεί η σύνθεση του οξειδίου του χαλκού χρησιμοποιώντας θέρμανση του υμενίου πυρήνωσης σε μικρότερη θερμοκρασία αλλά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (π.χ. 24h). Στο συγκεκριμένο πείραμα για την επικάλυψη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα sol-gel Δ2 (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 1ml, με συγκέντρωση C=20Mm).

Από το διάλυμα Δ2 έγινε επίστρωση σε κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 110 °C. Έγινε μονή, διπλή και τριπλή επίστρωση σε διαφορετικά σημεία του δισκίου. Μετά τις επιστρώσεις, το δισκίο θερμάνθηκε σε φούρνο στους 120 °C για μία μέρα (δείγμα S12).

Στη συνέχεια το δείγμα S12 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 17) φαίνονται διάφορες φωτογραφίες του δείγματος S12.

**Πίνακας 17: Φωτογραφίες του δείγματος S12 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη και B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S12
A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	

**B) Μετά την υδροθερμική  
ανάπτυξη**



Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 17, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S12 είναι ελάχιστη. Είναι επομένως κατανοητό ότι σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των νανοδομών οξειδίου του χαλκού από το στρώμα πυρήνωσης παίζει η θερμοκρασία θέρμανσης και όχι ο χρόνος θέρμανσης. Εάν η θερμοκρασία δεν είναι πάνω από μία τιμή ( $>240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) δεν είναι δυνατή η σύνθεση του οξειδίου του χαλκού (II) από το στρώμα πυρήνωσης όπως έχει γίνει ήδη κατανοητό.

**5.3.10 Πείραμα 10°**

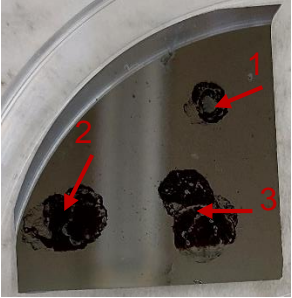
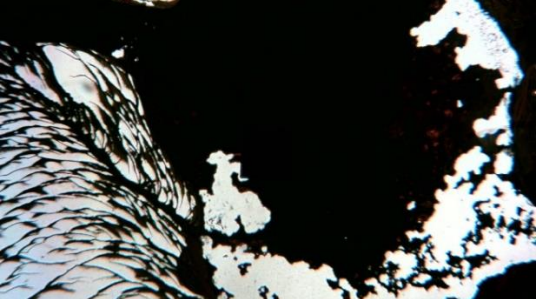

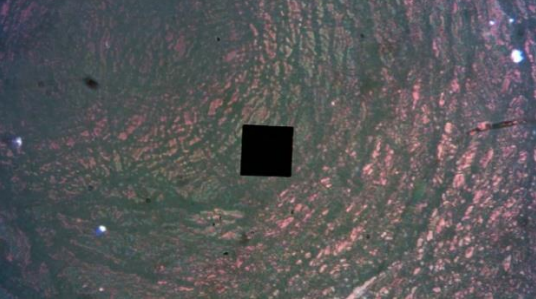
Στο τελευταίο πείραμα με υπόστρωμα δισκίο πυριτίου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα sol-gel χωρίς προσθήκη βάσης. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκε διάλυμα sol-gel οξικού χαλκού με αιθανόλη χωρίς τη βάση (αιθανολαμίνη), με συγκέντρωση  $C=20\text{mM}$ . Το διάλυμα θερμάνθηκε για 2 ώρες στους  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (διάλυμα Δ3). Το pH του διαλύματος, σε αντίθεση με τα προηγούμενα διαλύματα ήταν 6.

Έτσι από το διάλυμα τύπου Δ3 έγινε επίστρωση σε κομμάτι δισκίου πυριτίου με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ενώ μετά το δισκίο θερμάνθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα στους  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 10min. Έγιναν μονή, διπλή και τριπλή επιστρώσεις σε διαφορετικά σημεία του δισκίου. Επομένως συνολικά το δισκίο θερμάνθηκε για 30min (δείγμα S13).

Στη συνέχεια το δείγμα S13 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 18) φαίνονται διάφορες φωτογραφίες του δείγματος S13.



**Πίνακας 18: Φωτογραφίες του δείγματος S13 Α) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1, Δ) της περιοχής 2 και Ε) της περιοχής 3 (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος S13
<p><b>Α) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Β) Περιοχή 1 (μονή επίστρωση)</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 2 (διπλή επίστρωση)</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 3 (τριπλή επίστρωση)</b></p>	

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 18, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στο δείγμα S13 είναι αρκετά καλή παρά την έλλειψη της

αιθανολαμίνης από το διάλυμα sol-gel. Τόσο το χρώμα όσο και η ομοιομορφία είναι παρόμοια με εκείνα προηγούμενων δειγμάτων που επιστρώθηκαν με διάλυμα sol-gel με αιθανολαμίνη (π.χ. δείγματα S2 και S3) Είναι λοιπόν ξεκάθαρο πως η αντίδραση σύνθεσης του οξειδίου του χαλκού μπορεί να λάβει χώρα ακόμα και χωρίς κάποιο αντιδραστήριο βάσης, απλά ίσως με μικρότερη απόδοση σε σχέση με ένα διάλυμα sol-gel στο οποίο έχει προστεθεί κάποια βάση.

### 5.3.11 Σύνοψη

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 19) φαίνονται συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες για όλα τα δείγματα με υπόστρωμα δισκίο πυριτίου, έτσι ώστε να είναι εύκολη η σύγκριση μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων. Στη συνέχεια συνοψίζονται τα συμπεράσματα από τα παραπάνω πειράματα (1<sup>ο</sup>-10<sup>ο</sup>).

**Πίνακας 19: Συνοπτικός πίνακας των διαφόρων πειραματικών συνθηκών των δειγμάτων S1-13**

Δείγμα	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
Διάλυμα sol-gel	Δ1 <sub>α</sub>						Δ2					Δ3	
Μέθοδος επίστρωσης	Spi n- co ati ng	Στάξιμο με πιπέτα											
T(°C) κατά την επίστρωση	-	200	200	200	200	100	200	200	120	120	190	110	190
T(°C) θέρμανσης/χρόνο μετά	35 0 / 10	200/ 10 +350/ 20	350 / 10	200/ 30	240/ 30	240/ 30	240/ 30	240/ 30	120/ 60	120 / 60	350 / 10	120	350 / 10

από κάθε επί- στρω- ση (min)													
Χρόνο ς θέρμα νσης (min) Συνο- λικά	50	70	20	30	30	30	30	90	60	120	30	1 μέρ α	30
Αριθ- μός επι- στρώ- σεων	5	5	2	1	1	1	1	2+3	1	2	1+2 +3	1+2 +3	1+2 +3
Συγκέ- ντρω- ση διαλύ- ματος υδρο- θερμι- κής ανά- πτυξης C(mM)	40												
Συγκέ- ντρω- ση ουρίας (w/v)	0,1%												
Χρόνο υδρο- θερμι- κής Ανά- πτυξη	2												

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II) είναι δυνατή μόνο όταν η θερμοκρασία είναι πάνω από ένα όριο (>240 °C). Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία ακόμα και για χρόνο θέρμανσης 24h το υμένιο πυρήνωσης είτε διαλύεται είτε χάνει την πρόσφυσή του στο δισκίο του πυριτίου κατά την υδροθερμική ανάπτυξη.

Δοκιμάστηκαν επίσης διαλύματα sol-gel σε 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις (20 και 40 mM) και συμπεραίνεται ότι με διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης η επικάλυψη είναι καλύτερη και το στρώμα του οξειδίου που δημιουργείται είναι πιο ομοιόμορφο. Παρ' όλ' αυτά και με το διάλυμα των 20mM είναι δυνατό να παρασκευαστεί υμένιο. Επίσης μελετήθηκε η παρουσία βάσης στο διάλυμα sol-gel και παρατηρήθηκε ότι μπορεί να αναπτυχθεί το οξείδιο και χωρίς βάση, αλλά με μικρότερη απόδοση.

Τέλος, δημιουργήθηκαν υμένια πυρήνωσης με 1, 2, 3 και 5 επιστρώσεις διαλύματος sol-gel και παρατηρήθηκε πως οι 3 με 5 επιστρώσεις δημιουργούν τα καλύτερα υμένια για την ανάπτυξη των νανοδομών οξειδίου του χαλκού(II). Γενικά με την αύξηση του αριθμού των επιστρώσεων του διαλύματος sol-gel φαίνεται πως αυξάνεται η ομοιομορφία του στρώματος του οξειδίου μετά την ανάπτυξη.

#### **5.4 Υπόστρωμα 2: Δισκίο πυριτίου επικαλυμμένο με στρώμα Χρυσού**

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα χρυσού για τη μελέτη ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού, καθώς ως υλικό ο χρυσός έχει παρόμοιες ιδιότητες με το χαλκό μιας και βρίσκονται στην ίδια ομάδα στον περιοδικό πίνακα και χρησιμοποιείται ευρέως σε ηλεκτρόδια και αισθητήρες. Για να ξεχωρίζουν τα δείγματα μεταξύ τους θα αναφέρονται με το γράμμα Α και τον αντίστοιχο αριθμό. Για τα πειράματα με υπόστρωμα χρυσού χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με την παρακάτω σύνθεση (πίνακας 20).

**Πίνακας 20: Συνοπτικός πίνακας διαλυμάτων sol-gel που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με υποστρώματα χρυσού**

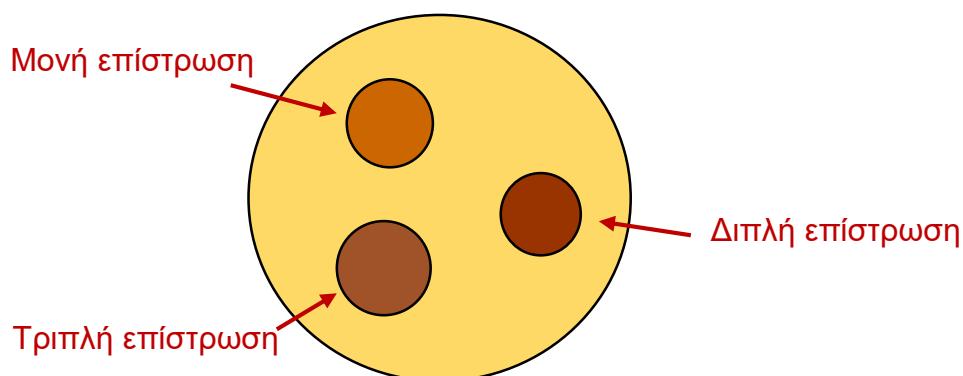
Τύπος Διαλύματος	Συγκέντρωση C(mM)	Προσθήκη Αιθανολαμίνης (EA)	Ποσότητα Αιθανολαμίνης (EA) σε ml	Άλας Χαλκού
<b>Δ4</b>	38	Ναι	1	Οξικός χαλκός
<b>Δ5</b>	73		2	
<b>Δ6</b>	105		3	
<b>Δ7</b>	100		2,5	
<b>Δ8</b>	120		3	Νιτρικός χαλκός
<b>Δ9</b>	100		2,5	
<b>Δ10</b>	120		3	

#### 5.4.1 Πείραμα 11°

Παρασκευάστηκαν λοιπόν 3 διαλύματα sol-gel οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης με συγκεντρώσεις C=38mM με EA=1ml (διάλυμα Δ4), C=73mM με EA=2ml (διάλυμα Δ5) και C=105mM με EA=3ml (διάλυμα Δ6). Και τα 3 θερμάνθηκαν για 2 h στους 60°C. Το pH μετρήθηκε και για τα 3 διαλύματα και ήταν 9.

Έτσι από τα διαλύματα Δ4, Δ5 και Δ6 επιστρώθηκαν 3 κομμάτια δισκίου πυριτίου επικαλυμμένο με χρυσό, χρησιμοποιώντας στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C και στη συνέχεια παρέμειναν στη θερμαινόμενη πλάκα στους 200 °C για 30min. Πραγματοποιήθηκαν 1, 2 και 3 επιστρώσεις σε διαφορετικά σημεία του κάθε δισκίου, με συνολικό χρόνο για κάθε δισκίο 90min. Επομένως, σε κάθε κομμάτι δισκίου, σε 3 διαφορετικά σημεία του, πραγματοποιήθηκαν μονή, διπλή και τριπλή επίστρωση με τα διαλύματα Δ4 (δείγμα A1), Δ5 (δείγμα A2) και Δ6 (δείγμα A3). Στην εικόνα 40

φαίνεται σχηματική αναπαράσταση ενός από τα 3 δείγματα. Επιπλέον από το διάλυμα τύπου Δ5 έγινε επίστρωση σε ένα τέταρτο κομμάτι δισκίου πυριτίου επικαλυμμένο με χρυσό, χρησιμοποιώντας επικάλυψη με περιστροφή (spin-coating στις 3000rpm για 30s) και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 200 °C για 30min (δείγμα A4).



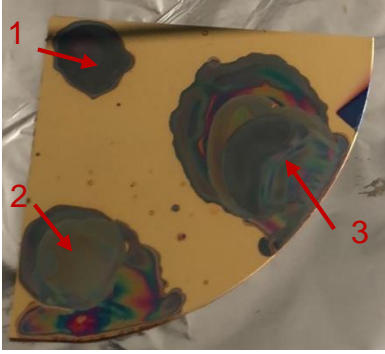
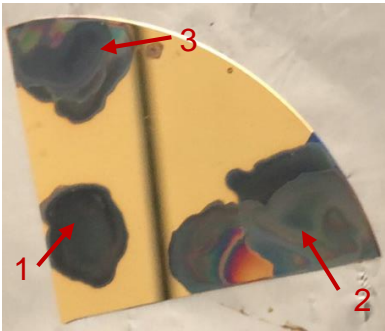
**Εικόνα 40: Σχηματική απεικόνιση για ένα από τα δείγματα A1, A2 και A3 (και τα τρία δείγματα έχουν παρόμοια απεικόνιση)**

Για δείγματα A1, A2 και A3 δεν πραγματοποιήθηκε υδροθερμική ανάπτυξη, καθώς σκοπός αποτελούσε η μελέτη της επίστρωσης των διαλυμάτων sol-gel στο υπόστρωμα χρυσού. Αντίθετα, το δείγμα A4 τοποθετήθηκε σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2.

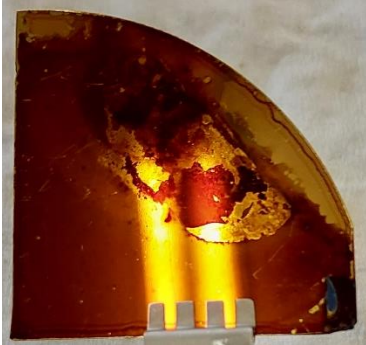
Στον πίνακα 21 φαίνονται οι φωτογραφίες των δειγμάτων A1, A2 και A3, ενώ στον πίνακα 22 φαίνονται οι φωτογραφίες του δείγματος A4.

**Πίνακας 21: Φωτογραφίες των υμενίων πυρήνωσης των δειγμάτων A1, A2 και A3. Με τους αριθμούς 1, 2 και 3 υποδεικνύονται οι περιοχές που έχουν μία, δύο και τρεις (αντίστοιχα) επικαλύψεις**

Δείγματα	Φωτογραφίες δειγμάτων
Δείγμα A1	

<p><b>Δείγμα A2</b></p>	
<p><b>Δείγμα A3</b></p>	

**Πίνακας 22: Φωτογραφίες του δείγματος A4 A) πριν και B) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη**

<p><b>Περιγραφή</b></p>	<p><b>Φωτογραφίες δείγματος A4</b></p>
<p><b>A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>B) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	

Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του πίνακα 21, η ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού στα δείγματα A1, A2 και A3 ήταν αρκετά καλή για όλες τις συγκεντρώσεις διαλυμάτων sol-gel που χρησιμοποιήθηκαν. Ωστόσο φαίνεται πως τα υμένια βελτιώνονται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος sol-gel που χρησιμοποιήθηκε, ενώ ο αριθμός των επιστρώσεων δε φαίνεται να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το αποτέλεσμα. Η ομοιομορφία του υμενίου πυρήνωσης φαίνεται αρκετά καλή και στα τρία δείγματα, ενώ το χρώμα τους είναι αρκετά σκούρο.

Αντίστοιχα, από τον πίνακα 22 φαίνεται πως ακόμα και από 1 επίστρωση είναι δυνατό να παρασκευαστεί ένα ικανοποιητικό στρώμα οξειδίου του χαλκού (II). Προφανώς η ομοιομορφία του είναι αρκετά καλή, αφού η επικάλυψη έγινε με spin-coating.

#### 5.4.2 Πείραμα 12<sup>ο</sup>



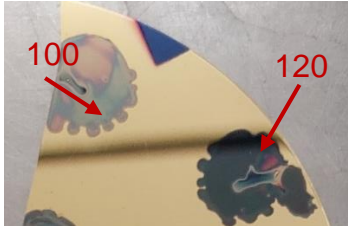
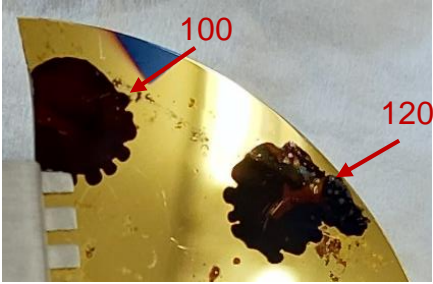
Στη συνέχεια μελετήθηκε η χρήση διαφορετικού άλατος του χαλκού στην παρασκευή του διαλύματος sol-gel. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν 2 διαλύματα με οξικό χαλκό και 2 διαλύματα νιτρικού χαλκού σε αιθανόλη παρουσία αιθανολαμίνης. Τα 2 διαλύματα οξικού χαλκού είχαν συγκεντρώσεις  $C=100\text{mM}$  με  $EA=2,5\text{ml}$  (διάλυμα Δ7) και  $C=120\text{mM}$  με  $EA=3\text{ml}$  (διάλυμα Δ8). Αντίστοιχα και τα διαλύματα νιτρικού χαλκού είχαν συγκεντρώσεις  $C=100\text{mM}$  με  $EA=2,5\text{ml}$  (διάλυμα Δ9) και  $C=120\text{mM}$  με  $EA=3\text{ml}$  (διάλυμα Δ10).

Από κάθε διάλυμα (Δ7, Δ8, Δ9 και Δ10) επιστρώθηκε ένα κομμάτι δισκίου πυριτίου επικαλυμμένο με χρυσό, χρησιμοποιώντας στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , όπου και παρέμεινε για 30min. Συγκεκριμένα, σε ίδιο δισκίο (σε διαφορετικά μέρη του) έγινε επικάλυψη και από τα 4 διαλύματα (δείγμα A5). Για όλα τα διαλύματα πραγματοποιήθηκε μόνο μία επίστρωση. Σε δεύτερο δισκίο επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία, αλλά η επίστρωση και η θέρμανση μετά την επίστρωση γίνονται σε θερμοκρασία  $150\text{ }^\circ\text{C}$  για 30min (δείγμα A6).

Στη συνέχεια τα δείγματα A5 και A6 τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 23 και 24) φαίνονται διάφορες φωτογραφίες των δειγμάτων.

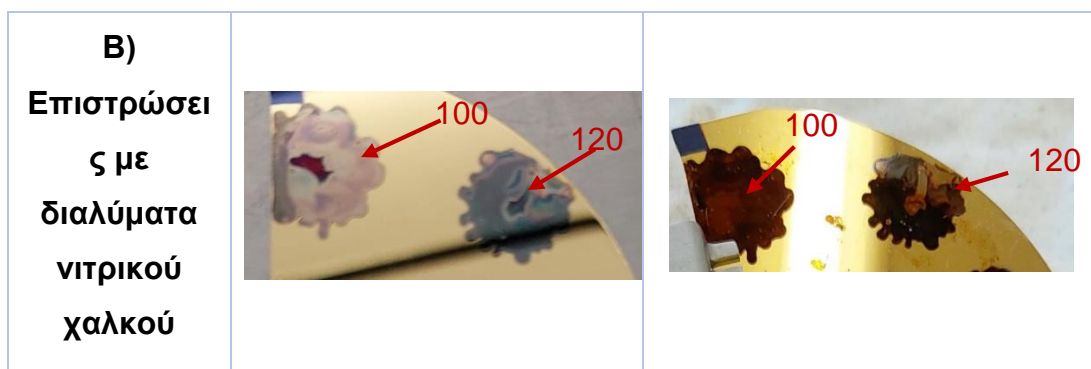


Πίνακας 23: Φωτογραφίες του δείγματος A5 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη  
 Α) επιστρώσεις με διαλύματα οξικού χαλκού και Β) επιστρώσεις με διαλύματα νιτρικού χαλκού. Τα νούμερα αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση (mM) του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για τις επιστρώσεις.

Περιγραφή	Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη
Α) Επιστρώσεις διαλύματος οξικού χαλκού		
Β) Επιστρώσεις διαλύματος νιτρικού χαλκού		

Πίνακας 24: Φωτογραφίες του δείγματος A6 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη  
 για Α) επιστρώσεις με διαλύματα οξικού χαλκού και Β) επιστρώσεις με διαλύματα νιτρικού χαλκού. Τα νούμερα αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση (mM) του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για τις επιστρώσεις.

Περιγραφή	Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη
Α) Επιστρώσεις με διαλύματα οξικού χαλκού		



Από τις φωτογραφίες των 2 δισκίων είναι κατανοητό ότι η χρήση και των 2 αλάτων (οξικού και νιτρικού χαλκού) για την παρασκευή των διαλυμάτων sol-gel οδηγεί στη σύνθεση εξαιρετικών στρωμάτων οξειδίου του χαλκού. Επίσης, σε αντίθεση με το πυρίτιο, η ανάπτυξη του οξειδίου ήταν δυνατή και σε μικρότερη θερμοκρασία για τα υμένα πυρήνωσης που δημιουργήθηκαν από οξικό χαλκό (δείγμα A6 - 150 °C), ωστόσο δεν ήταν τόσο καλό το υμένιο όσο στο δείγμα A5 (μεγαλύτερη θερμοκρασία). Η ομοιομορφία στα στρώματα οξειδίου και για τα δύο άλατα είναι προφανώς μεγαλύτερη και αντίστοιχα το χρώμα πιο σκούρο σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (δείγμα A5 – 200 °C).

#### 5.4.3 Σύνοψη

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 25) φαίνονται συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες για όλα τα δείγματα με υπόστρωμα δισκίο πυριτίου επικαλυμμένο με στρώμα χρυσού, έτσι ώστε να είναι εύκολη η σύγκριση μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων. Στη συνέχεια συνοψίζονται τα συμπεράσματα από τα παραπάνω πειράματα (11<sup>ο</sup>-12<sup>ο</sup>).

**Πίνακας 25: Συνοπτικός πίνακας των διαφόρων πειραματικών συνθηκών των δειγμάτων A1-6**

Δείγμα	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Διάλυμα sol-gel	Δ4	Δ5	Δ6	Δ5	Δ7+Δ8+Δ9+ Δ10	Δ7+Δ8+Δ9+ Δ10
Μέθοδος επίστρωσης	Στάξιμο με πιπέτα			Spin-coating	Στάξιμο με πιπέτα	

<b>Τ(°C) κατά την επίστρωση</b>	200	-	200	150
<b>Τ(°C) θέρμανσης/ χρόνος μετά από κάθε επίστρωση (min)</b>	200 / 30	200 / 30	200 / 30	150 / 30
<b>Χρόνος θέρμανσης (min) Συνολικά</b>	90	30		
<b>Αριθμός επιστρώσεων</b>	1+2+3	1		
<b>Συγκέντρωση διαλύματος υδροθερμικής ανάπτυξης C(mM)</b>	40			
<b>Συγκέντρωση ουρίας (w/v)</b>	0,1%			
<b>Χρόνος υδροθερμικής ανάπτυξης (h)</b>	2			

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων 11<sup>ο</sup> και 12<sup>ο</sup> συμπεραίνεται ότι και το άλας νιτρικού χαλκού στο διάλυμα sol-gel μπορεί να οδηγήσει σε ομοιόμορφα υμένα οξειδίου του χαλκού (II). Τόσο η ομοιομορφία των στρωμάτων πυρήνωσης όσο και το χρώμα τους είναι παρόμοιο για τα διαλύματα sol-gel

και των 2 αλάτων. Επίσης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος sol-gel τόσο βελτιώνεται η απόδοση και η ομοιομορφία του στρώματος του οξειδίου. Τέλος, επιβεβαιώνεται η σημασία της θερμοκρασίας θέρμανσης μετά την επίστρωση του διαλύματος sol-gel, μιας και με μεγαλύτερη θερμοκρασία το υμένιο του οξειδίου φαινόταν καλύτερο.

### 5.5 Υπόστρωμα 3: Πολυϊμιδίο Kapton

Στα τελευταία πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα φιλμ πολυϊμιδίου Kapton το οποίο είχε επικαλυφθεί με ηλεκτρόδια χαλκού. Το συγκεκριμένο ήταν και το επιθυμητό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II). Για να ξεχωρίζουν τα δείγματα μεταξύ τους θα αναφέρονται με το γράμμα K και τον αντίστοιχο αριθμό. Για τα πειράματα με υπόστρωμα πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με την παρακάτω σύνθεση (πίνακας 26).

**Πίνακας 26:** Συνοπτικός πίνακας διαλυμάτων sol-gel που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με υποστρώματα Kapton

Τύπος Διαλύματος	Συγκέντρωση C(mM)	Προσθήκη Αιθανολαμίνης (EA)	Ποσότητα Αιθανολαμίνης (EA) σε ml	Άλας Χαλκού
<b>Δ1</b>	40	Ναι	1	Οξικός Χαλκός
<b>Δ11</b>	80		2	

#### 5.5.1 Πείραμα 13°

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα sol-gel Δ1β (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης (1ml), με συγκέντρωση C=40Mm) για την επίστρωση των υποστρωμάτων.

Από το διάλυμα Δ1β επιστρώθηκε ένα πρώτο μέρος δείγματος Kapton με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 220 °C , ενώ μετά το δείγμα παρέμεινε στη θερμαντική πλάκα στους 220 °C για 30min (δείγμα K1). Στη συνέχεια, επιστρώθηκε ένα δεύτερο μέρος επίσης με στάξιμο με πιπέτα

σε θερμαινόμενη πλάκα σε ίδιες συνθήκες (στους 220 °C και έπειτα παρέμεινε στους 220 °C για 30min). Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 επιστρώσεις (δείγμα K2), με συνολική θέρμανση 90min. Ένα τρίτο μέρος επιστρώθηκε μία φορά σε θερμαντική πλάκα στους 250 °C και αφέθηκε στη θερμαινόμενη πλάκα στους 250 °C για 30min (δείγμα K3), ενώ ένα τέταρτο επιστρώθηκε 3 φορές στους 250 °C και με θέρμανση στη συνέχεια στους 250 °C για 30min μετά από κάθε επίστρωση, δηλαδή συνολικά 90min (δείγμα K4).



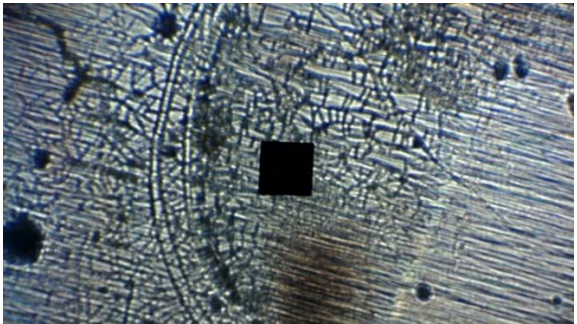
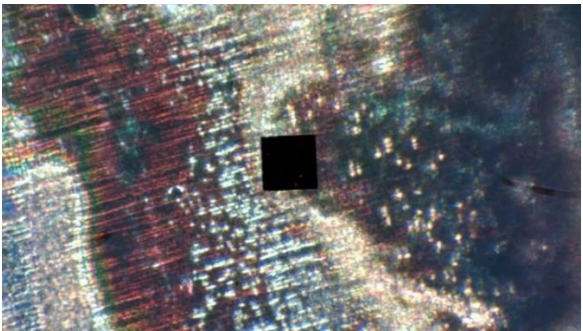
Στη συνέχεια τα δείγματα K1, K2, K3 και K4 τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 27, 28, 29 και 30) φαίνονται οι φωτογραφίες των δειγμάτων K1, K2, K3 και K4 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη αλλά και σε διαφορετική μεγέθυνση.

Σημείωση: Το διάλυμα sol-gel σε αυτή τη σειρά πειραμάτων δεν διηθήθηκε από φίλτρο πριν τις επιστρώσεις, ωστόσο δε φαίνεται να επηρεάστηκαν ιδιαίτερα τα δείγματα.



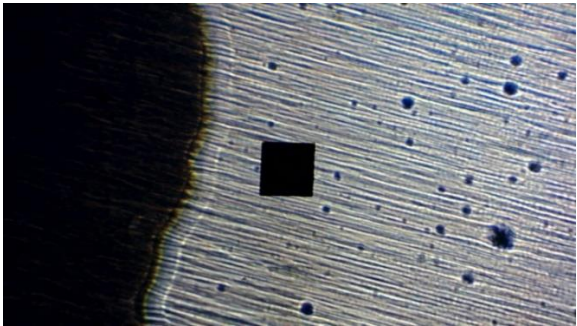
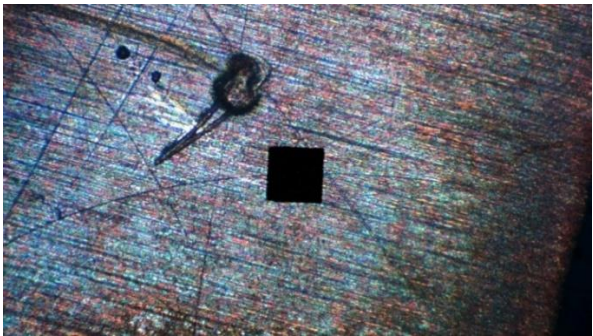
Πίνακας 27: Φωτογραφίες του δείγματος K1 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Καρτον) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από οπτικό μικροσκόπιο

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος K1
<p><b>Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 1 (Καρτον)</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2 (Ηλεκτρόδια Χαλκού)</b></p>	

**Πίνακας 28: Φωτογραφίες του δείγματος K2 A) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Καρτον) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από οπτικό μικροσκόπιο**



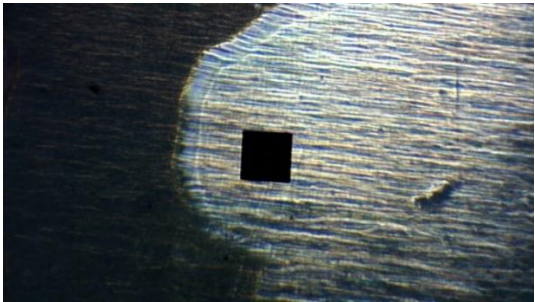
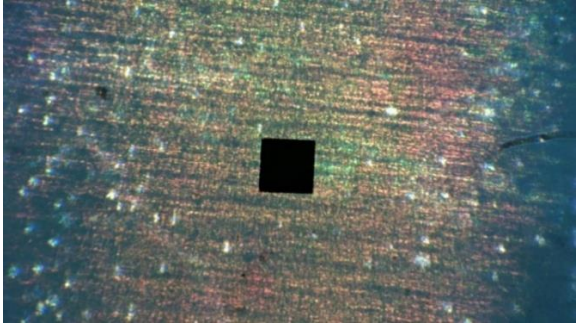
Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος K2
<p><b>A) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>B) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 1 (Καρτον)</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2 (Ηλεκτρόδια Χαλκού)</b></p>	

**Πίνακας 29: Φωτογραφίες του δείγματος K3 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Καρτον) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από οπτικό μικροσκόπιο**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος K3
<p><b>Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 1 (Καρτον)</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2 (Ηλεκτρόδια Χαλκού)</b></p>	



**Πίνακας 30: Φωτογραφίες του δείγματος K4 Α) πριν την υδροθερμική ανάπτυξη, Β) μετά την υδροθερμική ανάπτυξη (από κάμερα), Γ) της περιοχής 1 (Καρτον) και Δ) της περιοχής 2 (ηλεκτρόδια χαλκού) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο**

Περιγραφή	Φωτογραφίες δείγματος K4
<p><b>Α) Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Β) Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη</b></p>	
<p><b>Γ) Περιοχή 1 (Καρτον)</b></p>	
<p><b>Δ) Περιοχή 2 (Ηλεκτρόδια Χαλκού)</b></p>	

Από τις φωτογραφίες στους πίνακες παραπάνω, καλύτερη στρώμα οξειδίου του χαλκού δημιουργείται στη μεγαλύτερη θερμοκρασία θέρμανσης (250 °C) και σε μεγαλύτερο αριθμό επιστρώσεων (3). Αυτό φαίνεται από το πιο σκούρο χρώμα που παρουσιάζουν τα δείγματα K3 και K4 (μεγαλύτερη θερμοκρασία) και ιδιαίτερα το δείγμα K4 (περισσότερες επιστρώσεις), κυρίως από τις φωτογραφίες στο οπτικό μικροσκόπιο. Εάν παρατηρηθεί προσεκτικά φαίνεται και καλύτερη ομοιομορφία του στρώματος οξειδίου σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και αριθμό επιστρώσεων.

### 5.5.2 Πείραμα 14°




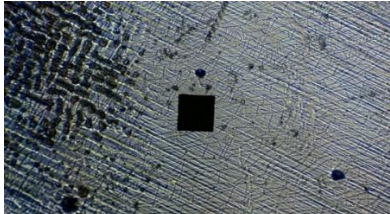
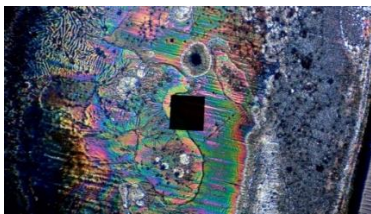
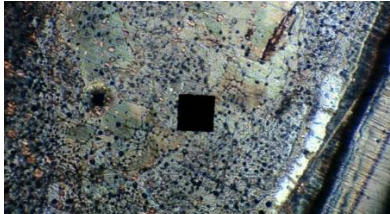
Εν συνεχεία μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης πυκνότερου διαλύματος sol-gel για τη δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης ως προς την ομοιομορφία του στρώματος του οξειδίου του χαλκού. Συνεπώς παρασκευάστηκε διάλυμα sol-gel οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης (2ml), με συγκέντρωση  $C=80\text{Mm}$  (διάλυμα Δ11). Το διάλυμα θερμάνθηκε για 2h στους 60 °C. Το pH μετρήθηκε στην περιοχή του 9.

Έπειτα από το διάλυμα Δ11 επιστρώθηκε ένα πρώτο μέρος υποστρώματος Karton με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 250 °C , ενώ μετά παρέμεινε στη θερμαινόμενη πλάκα στους 250 °C για 30min. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι να φτάσουν οι επιστρώσεις συνολικά τις 3 και συνολική θέρμανση 90min (δείγμα K5). Στη συνέχεια, επιστρώθηκε ένα δεύτερο κομμάτι Karton επίσης με στάξιμο με πιπέτα σε θερμαινόμενη πλάκα σε ίδιες συνθήκες (στους 250 °C και παραμονή στους 250 °C για 30min) για 5 επιστρώσεις (δείγμα K6), με συνολική θέρμανση 2,5h. Ένα τρίτο κομμάτι Karton επιστρώθηκε 3 φορές με spin-coating στις 3000rpm για 30s και μετέπειτα θερμάνθηκε στους 250 °C για 20min (δείγμα K7). Για να μπορέσει να επιστρωθεί το δείγμα K7 με περιστροφή κολλήθηκε σε δισκίο πυριτίου (ως «κόλλα» χρησιμοποιήθηκε μια σταγόνα του φωτοπολυμερούς AZ και θέρμανση στους 125 °C για 10 λεπτά και μετά στους 250 °C για 5 λεπτά). Ο συνολικός χρόνος θέρμανση του δείγματος K7 ήταν 75min.




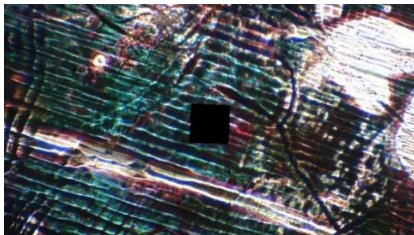
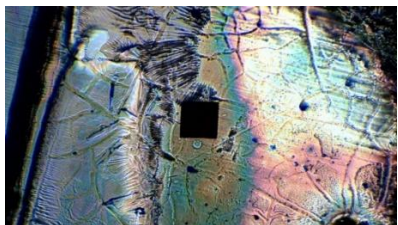
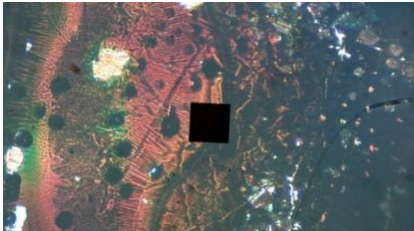
Στη συνέχεια τα δείγματα K5, K6 και K7 τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στους

παρακάτω πίνακες (πίνακες 31, 32 και 33) φαίνονται οι φωτογραφίες των δειγμάτων K5, K6 και K7.

**Πίνακας 31: Φωτογραφίες του δείγματος K5 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για Α) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), Β) το Καρτον και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη
<p><b>Α)</b> Ολόκληρο υπόστρωμα</p>		
<p><b>Β)</b> Καρτον</p>		
<p><b>Γ)</b> Ηλεκτρόδια Χαλκού</p>		

**Πίνακας 32: Φωτογραφίες του δείγματος Κ6 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για Α) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), Β) το Καρτον και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη
<p><b>Α)</b> Ολόκληρο υπόστρωμα</p>		
<p><b>Β)</b> Καρτον</p>		
<p><b>Γ)</b> Ηλεκτρόδια Χαλκού</p>		

**Πίνακας 33: Φωτογραφίες του δείγματος K7 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για Α) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), Β) το Kapton και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη
<b>Α) Ολόκληρο υπόστρωμα</b>		
<b>Β) Kapton</b>		
<b>Γ) Ηλεκτρόδια Χαλκού</b>		

Από τις φωτογραφίες στους πίνακες παραπάνω φαίνεται ότι η πενταπλή επικάλυψη είναι αρκετά καλύτερη από την τριπλή, καθώς το στρώμα του οξειδίου φαίνεται πιο ομοιόμορφο, αλλά και το χρώμα του είναι πιο σκούρο. Επίσης, αν και η τριπλή επίστρωση με περιστροφή δεν δίνει τα ίδια αποτελέσματα με την πενταπλή επικάλυψη, το υμένιο οξειδίου του χαλκού που δημιουργείται εμφανίζει μεγαλύτερη ομοιομορφία σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα που η επικάλυψη έγινε με στάξιμο με πιπέτα. Αξίζει λοιπόν να μελετηθεί περαιτέρω η σύγκριση μεταξύ της επίστρωσης με περιστροφή και με στάξιμο.

### 5.5.3 Πείραμα 15°


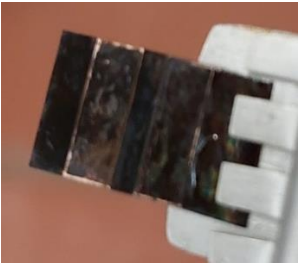
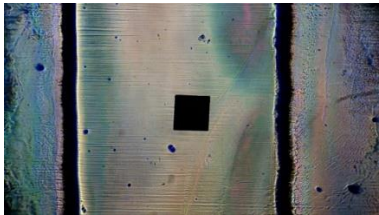
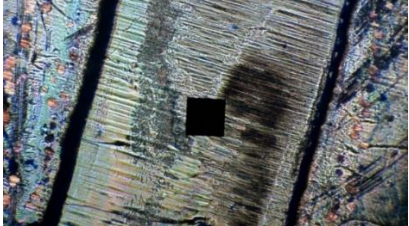
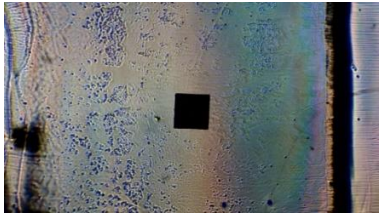
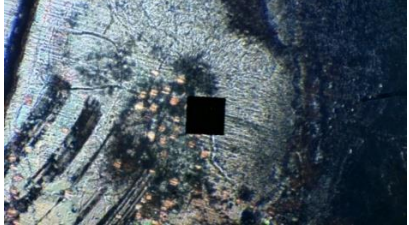
Στο τελευταίο πείραμα της εργασίας έγινε σύγκριση μεταξύ των μεθόδων επικάλυψης (περιστροφική επίστρωση ή στάξιμο). Μετά την επικάλυψη κάθε δείγμα χωρίστηκε στη μέση με στόχο τη σύγκριση των υμενίων του οξειδίου του χαλκού πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη.

Για την επικάλυψη χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα sol-gel Δ1<sub>γ</sub> (οξικού χαλκού με αιθανόλη παρουσία βάσης αιθανολαμίνης 1ml, με συγκέντρωση C=40Mm). Μετρήθηκε και το pH του διαλύματος το οποίο ήταν 9.

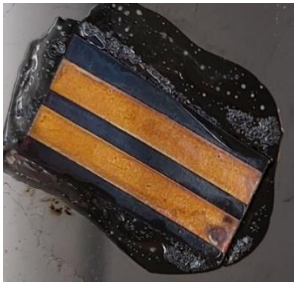

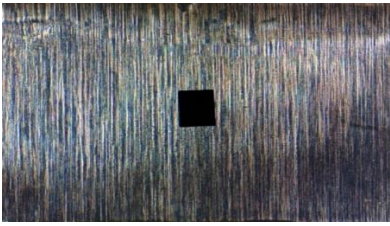
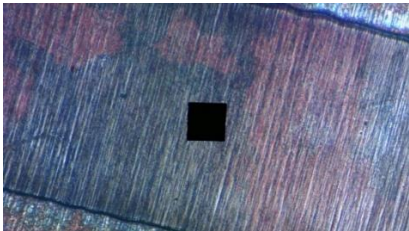

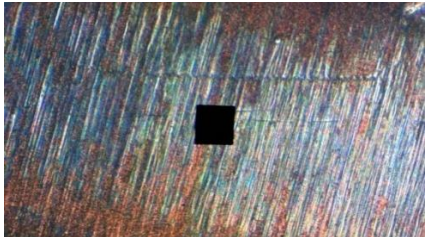
Από το διάλυμα Δ1<sub>γ</sub> επιστρώθηκε ένα κομμάτι Karton με στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα στους 250 °C , το οποίο παρέμεινε στη θερμαινόμενη πλάκα στους 250 °C για 30min. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι να φτάσουν οι επιστρώσεις συνολικά τις 5 και συνολική θέρμανση 2,5h (δείγμα K8). Ένα δεύτερο κομμάτι φιλμ επιστρώθηκε 5 φορές με spin-coating στις 3000rpm για 30s και μετέπειτα θερμάνθηκε στους 250 °C για 30min (δείγμα K9). Για να μπορέσει να επιστρωθεί το δείγμα K9 με περιστροφή κολλήθηκε σε δισκίο πυριτίου (ως «κόλλα» χρησιμοποιήθηκε μια σταγόνα του φωτοπολυμερούς AZ και θέρμανση στους 125 °C για 10 λεπτά και μετά στους 250 °C για 5 λεπτά). Άρα ο συνολικός χρόνος θέρμανση του δείγματος K9 ήταν 165min. Μετά την επίστρωση και τα δύο υποστρώματα κόπηκαν στη μέση.

Τέλος, τα δείγματα K8 και K9 τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, έτσι ώστε να γίνει ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II), όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.2. Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 34 και 35) φαίνονται οι φωτογραφίες των δειγμάτων K8 και K9.

**Πίνακας 34: Φωτογραφίες του δείγματος K8 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για Α) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), Β) το Καρτον και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη
<p><b>Α)</b> Ολόκληρο υπόστρωμα</p>		
<p><b>Β)</b> Καρτον</p>		
<p><b>Γ)</b> Ηλεκτρόδια Χαλκού</p>		

**Πίνακας 35: Φωτογραφίες του δείγματος K9 πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη για Α) ολόκληρο το υπόστρωμα (από κάμερα), Β) το Karton και Γ) τα ηλεκτρόδια χαλκού (από οπτικό μικροσκόπιο)**

Περιγραφή	Πριν την υδροθερμική ανάπτυξη	Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη
<p><b>Α)</b> <b>Ολόκληρο</b> <b>υπόστρωμα</b></p>		
<p><b>Β) Karton</b></p>		
<p><b>Γ)</b> <b>Ηλεκτρόδια</b> <b>Χαλκού</b></p>		

Από τις φωτογραφίες στους παρακάτω πίνακες δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές στα δείγματα πριν και μετά την υδροθερμική ανάπτυξη. Μετά την υδροθερμική ανάπτυξη το χρώμα του στρώματος είναι ελαφρώς πιο σκούρο. Αυτό σημαίνει ότι η ανάπτυξη δεν είναι και πολύ έντονη, το οποίο δεν συνάδει με το προηγούμενο πείραμα, ειδικά για την επικάλυψη με στάξιμο (σύγκριση δειγμάτων K6 και K8) Επιπλέον, και στα δύο το στρώμα του οξειδίου του χαλκού είναι αρκετά καλό, αλλά με την επικάλυψη με περιστροφή φαίνεται πιο ομοιόμορφο.



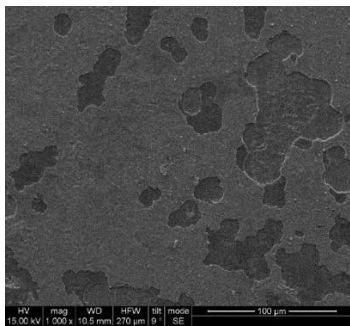
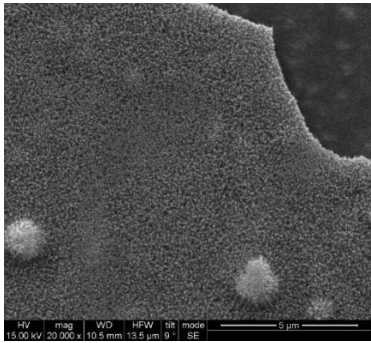
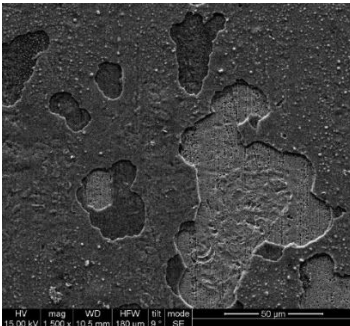
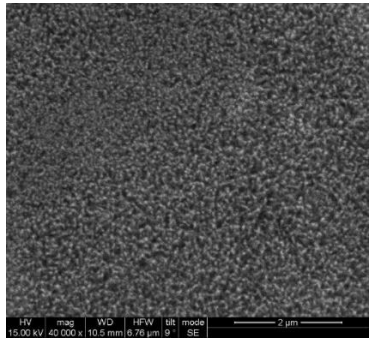
#### 5.5.4 Χαρακτηρισμός δειγμάτων με υπόστρωμα Karton

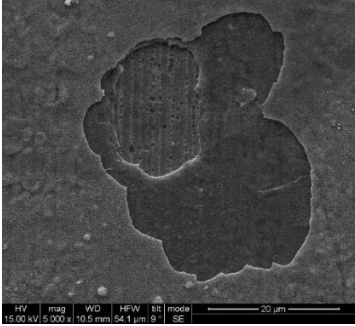
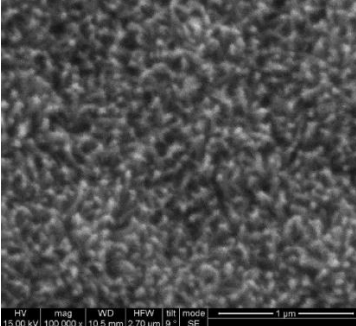
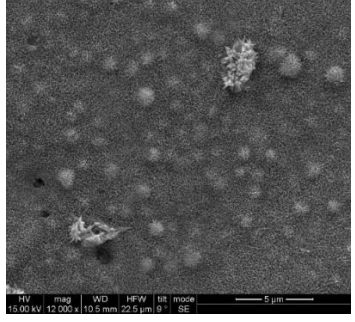
Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού (II) σε υποστρώματα Karton με ηλεκτρόδια χαλκού για εφαρμογές στην περιοχή των αισθητήρων. Για το λόγο αυτό τα δείγματα Karton χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διάθλαση ακτίνων X (XRD).

#### Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

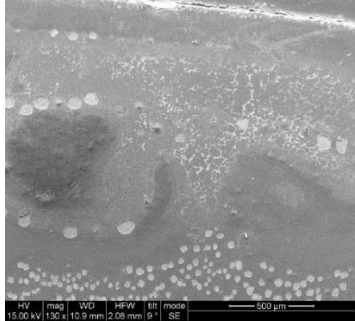
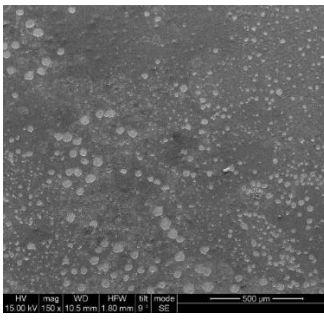
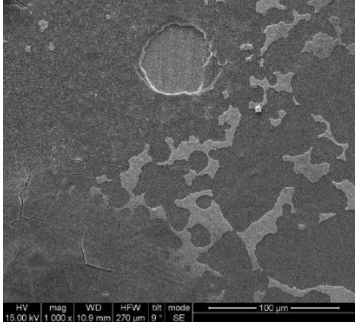
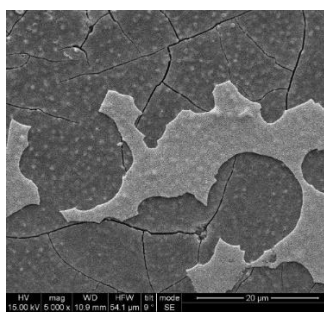
Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 36 και 37) δίνονται οι φωτογραφίες από το χαρακτηρισμό στο SEM των δειγμάτων K4 και K6 με υπόστρωμα Karton.

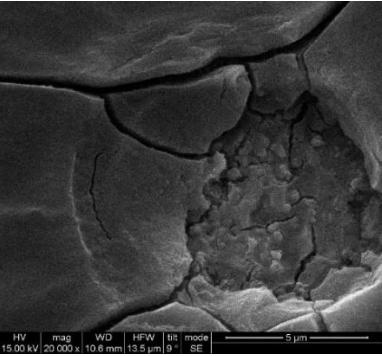
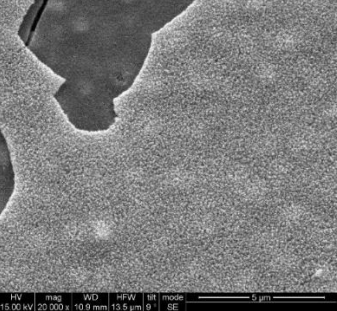
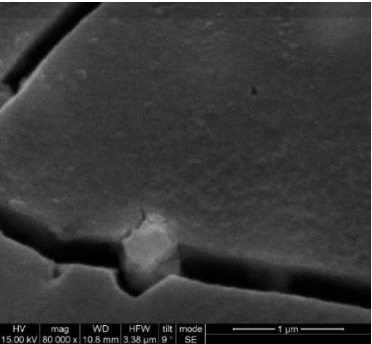
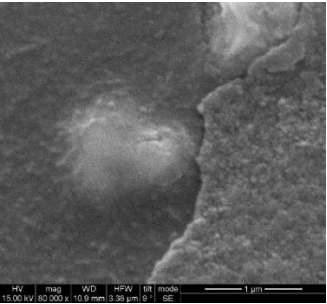
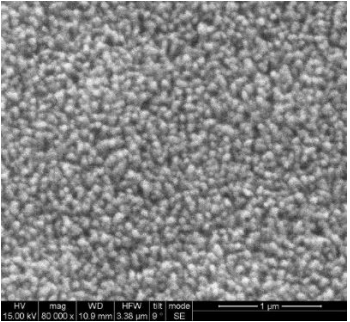
**Πίνακας 36: Χαρακτηρισμός δείγματος K4 στο SEM**

Μεγέθυνση	Φωτογραφίες δείγματος K4	Μεγέθυνση	Φωτογραφίες δείγματος K4
x1.000		x20.000	
x1.500		x40.000	

<p><b>x5.000</b></p>		<p><b>x100.000</b></p>	
<p><b>x12.000</b></p>			

**Πίνακας 37: Χαρακτηρισμός δείγματος Κ6 στο SEM**

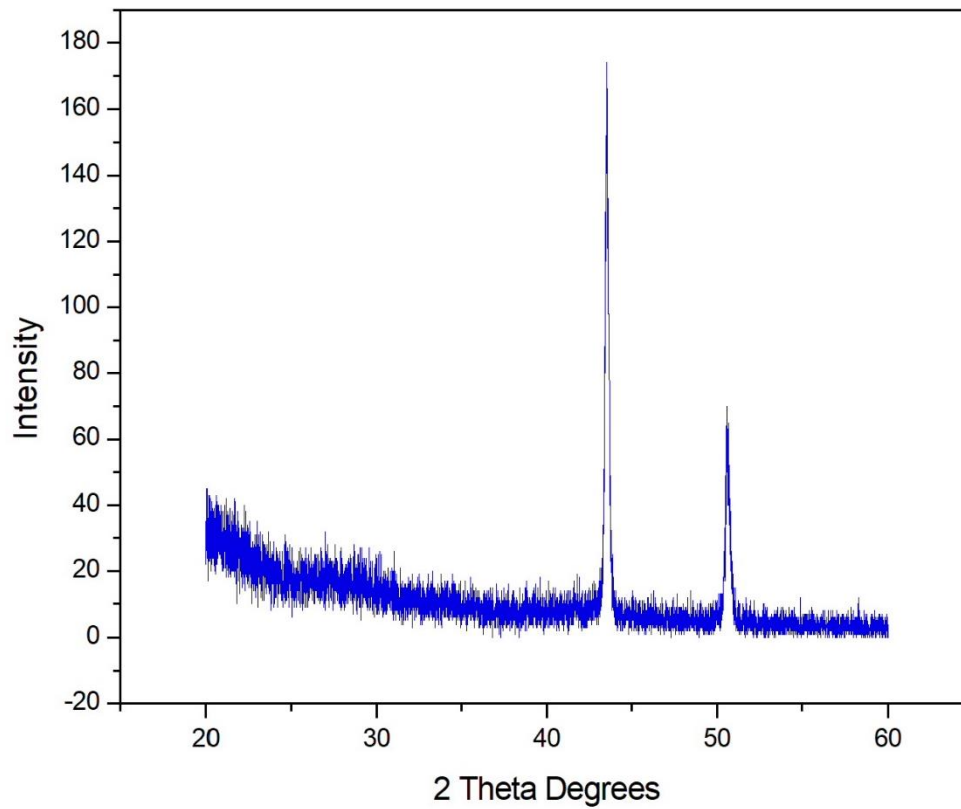
Μεγέθυνση	Φωτογραφίες δείγματος Κ6	Μεγέθυνση	Φωτογραφίες δείγματος Κ6
<p><b>x130</b></p>		<p><b>x150</b></p>	
<p><b>x1.000</b></p>		<p><b>x5.000</b></p>	

<p><b>x20.000 (1)</b></p>		<p><b>x20.000 (2)</b></p>	
<p><b>x80.000 (1)</b></p>		<p><b>x80.000 (2)</b></p>	
<p><b>x80.000 (3)</b></p>			

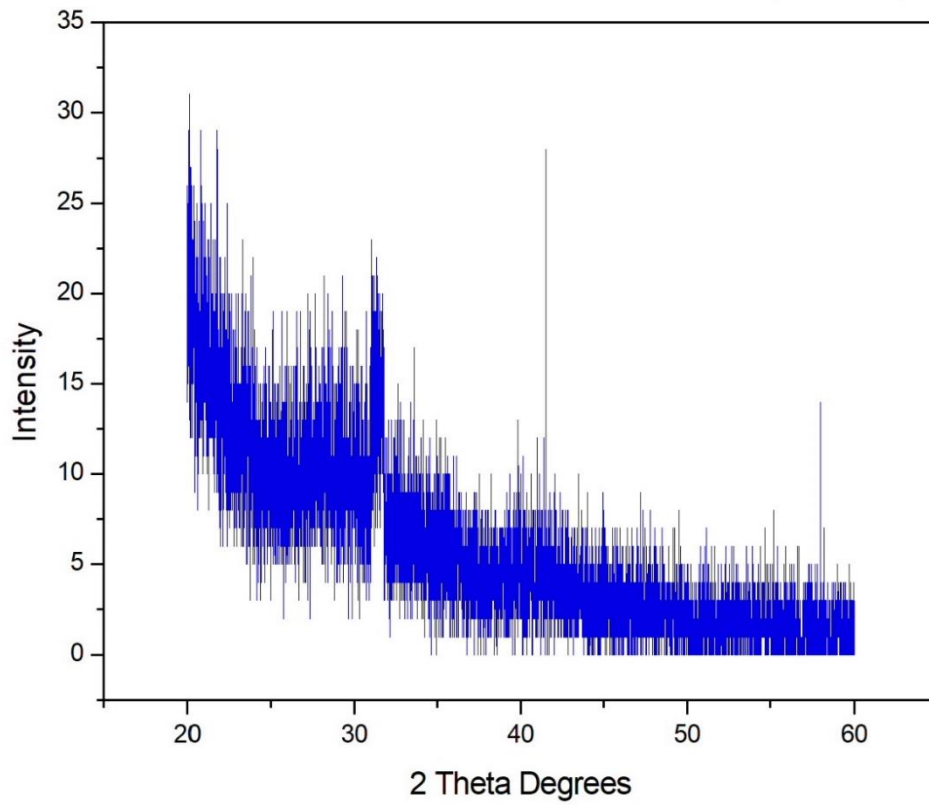
Από τις φωτογραφίες SEM φαίνονται καθαρά ότι οι νανοδομές του οξειδίου του χαλκού (II) έχουν τη μορφή νανοφύλλων (nanosheets). Παρατηρούνται επίσης στο δείγμα K6 ρωγμές στην επιφάνεια του στρώματος του οξειδίου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγάλη πυκνότητα του διαλύματος sol-gel (80 mM) και επομένως στο μεγάλο πάχος του στρώματος πυρήνωσης και τη δημιουργία ρωγμών κατά την επίστρωση του στη θερμαινόμενη πλάκα ή στη μετέπειτα θέρμανσή του. Τέλος, φαίνεται πως η επικάλυψη με στάξιμο αφήνει αρκετά κενά και ανομοιομορφίες στο στρώμα του οξειδίου, όπως ήταν αναμενόμενο διότι γίνεται χωρίς κάποιον έλεγχο.

### Διάθλαση Ακτινών Χ (XRD)

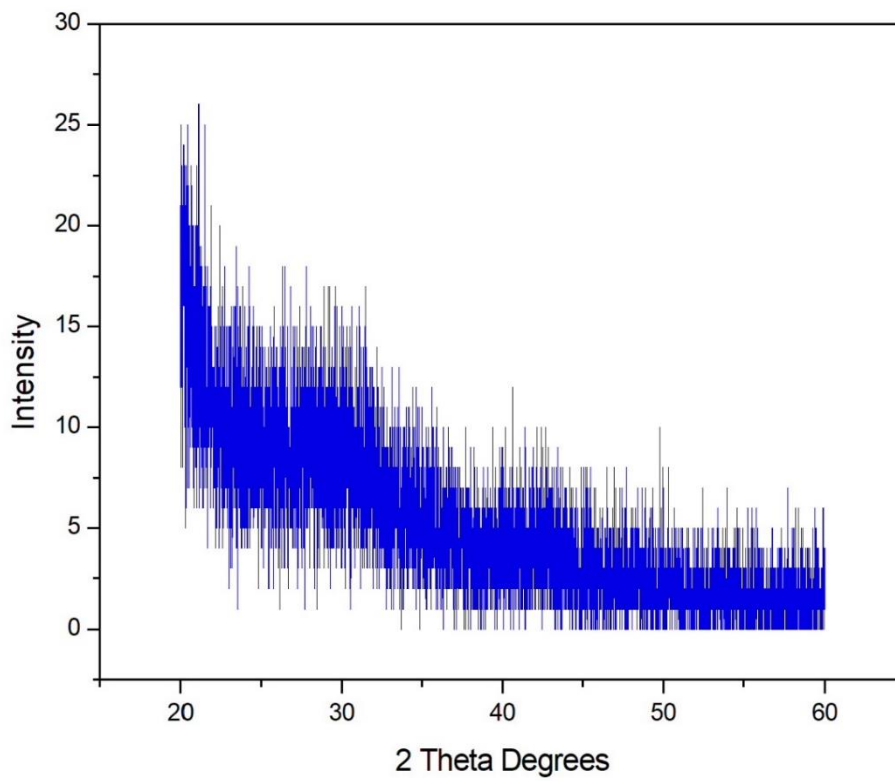
Στα παρακάτω γραφήματα φαίνονται οι μετρήσεις XRD ενός καθαρού υποστρώματος Karton αλλά και του δείγματος K9 με υδροθερμική και χωρίς υδροθερμική σύνθεση.



**Γράφημα 1: Μέτρηση XRD καθαρού υποστρώματος Karton**



**Γράφημα 2: Μέτρηση XRD δείγματος K9 χωρίς υδροθερμική σύνθεση**



**Γράφημα 3: Μέτρηση XRD δείγματος K9 με υδροθερμική σύνθεση**

Δυστυχώς από τα παραπάνω γραφήματα δεν μπορούμε να λάβουμε ιδιαίτερες πληροφορίες. Στο γράφημα 1 φαίνεται καθαρά το σήμα του μεταλλικού χαλκού, όμως στα άλλα δύο δεν φαίνεται, γεγονός που υποδεικνύει πως όντως ένα στρώμα έχει δημιουργηθεί πάνω στο υπόστρωμα. Ωστόσο από τα άλλα δύο γραφήματα δεν φαίνεται κάποιο σήμα που να αντιστοιχεί σε κρυσταλλική δομή του οξειδίου, ενώ η ένταση του σήματος είναι αρκετά μικρή. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι το στρώμα του οξειδίου δεν είναι αρκετά καλό για να γίνει η μέτρηση και χάνεται το σήμα μέσα στο θόρυβο.

### 5.5.5 Σύνοψη

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 38) φαίνονται συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες για όλα τα δείγματα με υπόστρωμα Kapton, έτσι ώστε να είναι εύκολη η σύγκριση μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων. Στη συνέχεια συνοψίζονται τα συμπεράσματα από τα παραπάνω πειράματα (13°-15°).

**Πίνακας 38: Συνοπτικός πίνακας των διαφόρων πειραματικών συνθηκών των δειγμάτων K1-9**

Δείγμα	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
Διάλυμα sol-gel	Δ1 <sub>β</sub>			Δ11			Δ1 <sub>γ</sub>		
Μέθοδος επίστρωσης	Στάξιμο με πιπέτα						Spin-coating	Στάξιμο με πιπέτα	Spin-coating
T(°C) κατά την επίστρωση	220		250			-	250	-	
T(°C) θέρμανσης/ χρόνος μετά από κάθε επίστρωση (min)	220 / 30		250 / 30			250 / 20	250 / 30		
Χρόνος θέρμανσης	30	90	30	90	90	150	75	150	150

<b>(min)</b> <b>Συνολικά</b>									
<b>Αριθμός</b> <b>επιστρώσεων</b>	1	3	1	3	3	5	3	5	5
<b>Συγκέντρωση</b> <b>διαλύματος</b> <b>υδροθερμικής</b> <b>ανάπτυξης</b> <b>C(mM)</b>	40								
<b>Συγκέντρωση</b> <b>ουρίας (w/v)</b>	0,1%								
<b>Χρόνος</b> <b>υδροθερμικής</b> <b>ανάπτυξης</b> <b>(h)</b>	2								

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων 13°-15° , αλλά και το χαρακτηρισμό ορισμένων από τα δείγματα με υπόστρωμα Karton συμπεραίνεται (και σε αυτό το υπόστρωμα) ότι η θερμοκρασία θέρμανσης μετά την επικάλυψη κατέχει μεγάλη σημασία στην ανάπτυξη του οξειδίου του χαλκού (II), καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία παρατηρείται δημιουργία καλύτερου υμενίου πυρήνωσης. Επίσης με αύξηση των επιστρώσεων φαίνεται πως αυξάνεται η επικάλυψη και το στρώμα οξειδίου γίνεται πιο ομοιόμορφο. Ωστόσο, όσο αφορά την ομοιομορφία, καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν όταν η επίστρωση έγινε με περιστροφή (spin-coating) και όχι με στάξιμο με πιπέτα. Τέλος, από το χαρακτηρισμό, παρατηρήθηκε ότι πολύ πυκνά διαλύματα κολλοειδούς πυκνώματος μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές στο υμένιο του οξειδίου, και επομένως καλύτερο είναι να αποφεύγεται η χρήση πολύ πυκνών διαλυμάτων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:

### Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του δισθενούς (+2) χαλκού με συνδυασμό των μεθόδων Κολλοειδούς Πηκτώματος (Sol-Gel Method) και Υδροθερμικής Σύνθεσης (Hydrothermal Synthesis) πάνω σε υπόστρωμα. Μελετήθηκαν τρία υποστρώματα, δισκία πυριτίου, δισκία πυριτίου με χρυσό και πολυϊμίδιο Karton με ηλεκτρόδια χαλκού. Οι συνθήκες που μελετήθηκαν αφορούσαν τη μέθοδο κολλοειδούς πηκτώματος (sol-gel), ενώ οι συνθήκες της υδροθερμικής σύνθεσης παρέμειναν ίδιες καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι παρακάτω συνθήκες: η συγκέντρωση του διαλύματος sol-gel, ο τρόπος επίστρωσης του πάνω στο υπόστρωμα, ο αριθμός των επιστρώσεων, καθώς και ο χρόνος και η θερμοκρασία θέρμανσης μετά την επίστρωση. Αφού βρέθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες ανάπτυξης πάνω σε υποστρώματα πυριτίου και χρυσού, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πάνω σε φιλμ Karton και τα δείγματα με τα καλύτερα αποτελέσματα χαρακτηρίστηκαν με SEM και XRD.

Σκοπός του χαρακτηρισμού ήταν ο προσδιορισμός της μορφολογίας των νανοδομών του οξειδίου, καθώς επίσης και διαφόρων χαρακτηριστικών που αφορούν την κρυσταλλική δομή και σύσταση του υλικού. Για το χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) και της Διάθλασης Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction-XRD).

Αρχικά, τα πειράματα διεξάχθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου. Μελετήθηκε ιδιαίτερα η θερμοκρασία θέρμανσης μετά την επίστρωση του διαλύματος (sol-gel). Παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία αυτή κατέχει πολύ σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (<240 °C) το στρώμα πυρήνωσης διαλυόταν ή έχανε πρόσφυση με το υπόστρωμα κατά την υδροθερμική ανάπτυξη ακόμα και αν η θέρμανση αφηνόταν για 24h.



Επίσης για χρόνο θέρμανσης μεγαλύτερο από 30min ανά επίστρωση δεν παρατηρούνται διαφορές στα αποτελέσματα.

Επιπλέον δοκιμάστηκε η χρήση διαφορετικής συγκέντρωσης διαλυμάτων sol-gel και παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (40mM) φαίνεται να εμφανίζουν καλύτερα αποτελέσματα με λιγότερες επιστρώσεις. Επίσης μελετήθηκε η παρασκευή διαλύματος sol-gel χωρίς την προσθήκη βάσης (αιθανολαμίνης), όπου δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη διαφορά από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν από διάλυμα sol-gel με βάση.

Στη συνέχεια διεξάχθηκαν πειράματα πάνω σε υπόστρωμα χρυσού. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα sol-gel από δύο διαφορετικά άλατα χαλκού για την παρασκευή του διαλύματος sol-gel, από τον οξικό χαλκό νιτρικό χαλκό. Παρατηρήθηκε ότι και για τα 2 άλατα, η επικάλυψη του υποστρώματος από οξείδιο του χαλκού (II) ήταν αρκετά ικανοποιητική και δεν φάνηκε κάποια ιδιαίτερη διαφορά μεταξύ των 2 ειδών διαλύματος sol-gel. Επίσης και στα πειράματα με υπόστρωμα χρυσού επιβεβαιώθηκε η σημασία της θερμοκρασίας θέρμανσης μετά την επίστρωση, αλλά και της συγκέντρωσης του διαλύματος. Μεγαλύτερη συγκέντρωση (100-120 mM) οδήγησε και στα υποστρώματα χρυσού σε καλύτερα στρώματα οξειδίου του χαλκού.

Τέλος, διεξάχθηκαν πειράματα σε υπόστρωμα Kapton. Μία ακόμα φορά επιβεβαιώθηκε η σημασία της θερμοκρασίας θέρμανσης για την ανάπτυξη του οξειδίου. Επίσης ήταν εμφανές πως όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των επιστρώσεων, τόσο καλύτερη είναι η επίστρωση του υμενίου πυρήνωσης και τόσο πιο ομοιόμορφο είναι το στρώμα του οξειδίου που προκύπτει μετά την υδροθερμική ανάπτυξη.

Επίσης συγκρίθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων sol-gel (40 mM και 80 mM) και με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατηρήθηκε ότι σε συγκέντρωση 80 mM δημιουργούνται ρωγμές στην επιφάνεια του στρώματος του οξειδίου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγάλη πυκνότητα του διαλύματος sol-gel ή στον τρόπο επίστρωσης, ο οποίος ήταν στάξιμο με πιπέτα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα. Όσον αφορά τον τρόπο επίστρωσης παρατηρήθηκε ότι ενώ με στάξιμο τα στρώματα

φαινόντουσαν καλύτερα ως προς το χρώμα του στρώματος οξειδίου του χαλκού μετά την υδροθερμική ανάπτυξη, η επίστρωση με περιστροφή (spin-coating) εμφάνισε καλύτερη ομοιομορφία στα υμένια πυρήνωσης και άρα στο στρώμα του οξειδίου του χαλκού, όπως ήταν αναμενόμενο.

Από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με υπόστρωμα Karton βρέθηκε πως η μορφολογία των νανοδομών του οξειδίου του χαλκού (II) είναι τύπου νανοφύλλων. Ωστόσο από τις μετρήσεις XRD δεν κατέστη δυνατό να πάρουμε σημαντικές πληροφορίες για το στρώμα του οξειδίου, καθώς τα σήματα δεν ταίριαζαν με αυτά του οξειδίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται και στην παραγωγή πολύ μικρού σήματος από τα δείγματα, με αποτέλεσμα να χάνεται μέσα στο θόρυβο. Το μόνο που φάνηκε καθαρά ήταν το σήμα του μεταλλικού χαλκού στο καθαρό υπόστρωμα, το οποίο μετρήθηκε για σύγκριση. Το γεγονός ότι στα άλλα γραφήματα δεν φαίνεται το σήμα του μεταλλικού χαλκού υποδεικνύει ξεκάθαρα ότι υπάρχει κάποιο υμένιο πάνω από τα φιλμ του Karton, απλά δεν προσφέρονται περαιτέρω πληροφορίες.

Συμπερασματικά, η παρούσα εργασία έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τη συμβατότητα του οξειδίου του χαλκού (II) με το υπόστρωμα Karton και τις συνθήκες σύνθεσης του οξειδίου πάνω σε αυτό. Ωστόσο χρήζει περαιτέρω μελέτη έτσι ώστε να διευκρινιστούν οι ακριβείς ιδιότητες του οξειδίου πάνω στο Karton και κατ' επέκταση οι πιθανές εφαρμογές. Αξίζει επίσης να μελετηθεί εκτενέστερα η νανοδομή του οξειδίου του χαλκού (II) πάνω στο υπόστρωμα και η πιθανή βελτίωση της σύνθεσης μέσα από επεξεργασία των συνθηκών της μεθόδου σύνθεσης. Οι δυνατότητες που προσφέρονται μέσω του συνδυασμού των δύο υλικών (οξείδιο και Karton) είναι αρκετές έτσι ώστε να ωθήσει τη συνέχεια της έρευνάς τους περαιτέρω.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]: [www.ec.europa.eu/health/scientific-committees/opinions-layman/en/nanotechnologies/l-e/1-introduction.htm](http://www.ec.europa.eu/health/scientific-committees/opinions-layman/en/nanotechnologies/l-e/1-introduction.htm)
- [2]: [www.britannica.com/technology/nanotechnology](http://www.britannica.com/technology/nanotechnology)
- [3]: A. Kumar, M. Jeyε, *Nanotechnology: A Review of Applications and Issues*, IJITEE, Vol. 3 Issue 4, pp. 89-92, (2013)
- [4]: N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, *Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress and challenges*, Mater.Adv., 2, pp. 1821-1871, (2021)
- [5]: N. Joudeh, D. Linke, *Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization and applications: a comprehensive review for biologist*, J. Nanotechnol, Vol. 20, 262, (2022)
- [6]: S. Singh, P. Maurya, K. Soni, *Nanoparticles: Their Classification, Types and Properties*, IJIRT, Vol. 9 Issue 8, pp. 159-166, (2023)
- [7]: [www.education.nationalgeographic.org/resource/nanotechnology](http://www.education.nationalgeographic.org/resource/nanotechnology)
- [8]: V.P. Sharma, U. Sharma, M. Chattopadhyay, V.N. Shukla, *Advance Applications of Nanomaterials: A Review*, MaterialsToday: Proceedings, Vol. 5 Issue 2 Part 1, pp. 6376-6380, (2018)
- [9]: [www.britannica.com/science/nanoparticle](http://www.britannica.com/science/nanoparticle)
- [10]: Y. Khan, H. Sadia, S.Z.A. Shah, M.N. Khan, A.A. Shah, N. Ullah, M.F. Ullah, H. Bibi, O.T. Bafakeeh, N.B. Khedher, S.M. Eldin, B.M. Fadhl, M.I. Khan, *Classification, Synthetic and Characterization Approaches to Nanoparticles and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology: A Review*, Catalysts, Vol. 12 Issue 11, 1386, (2022)
- [11]: B. Mekuye, B. Abera, *Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization and applications*, Nano Select, Vol. 4 Issue 8, pp. 486-501. (2023)
- [12]: V. Sharma, V. Soni, *Advancement in Carbon Nanoparticle Synthesis and Their Application: A Comprehensive Review*, Am. J. Nano Res. Appl., Vol. 12 Issue 1, pp. 1-14, (2024)

- [13]: H. Kumar, V. Nagasamy, B. Himangshu, K. Anuttam, *Metallic Nanoparticle: A Review*, Biomed J Sci & Tech Res, Vol.4 Issue 2, pp. 3765-3775, (2018)
- [14]: [www.britannica.com/science/copper](http://www.britannica.com/science/copper)
- [15]: [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23978](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23978)
- [16]: [www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm](http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm)
- [17]: [www.internationalcopper.org/sustainable-copper/about-copper/](http://www.internationalcopper.org/sustainable-copper/about-copper/)
- [18]: O. Glemser, H. Sauer, "Copper, Silver, Gold". In G. Brauer e(d), *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed. Vol. 1, NY, NY: Academic Press, (1963)
- [19]: [www.scienceinfo.com/copper-cu-element-properties-applications/](http://www.scienceinfo.com/copper-cu-element-properties-applications/)
- [20]: [www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper](http://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper)
- [21]: [www.webelements.com/copper](http://www.webelements.com/copper)
- [22]: [www.meghachem.org/types-of-copper-oxide-and-its-uses.php](http://www.meghachem.org/types-of-copper-oxide-and-its-uses.php)
- [23]: [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper-oxide](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper-oxide)
- [24]: [www.citychemical.com/blog/what-is-cupric-oxide.html](http://www.citychemical.com/blog/what-is-cupric-oxide.html)
- [25]: R.P. Allaker, K. Memarzadeh, *Nanoparticles and the control of oral infections*, Int. J. Antimicrob. Agents, Vol. 43 Issue 2, pp. 95-104, (2014)
- [26]: Δ. Γκουτζηκώστας, *Σύνθεση και μελέτη νανοσωματιδίων χαλκού οξειδίων του*, ΑΠΘ, (2013)
- [27]: P. Raizada, A. Sudhaik, S. Patial, V. Hasija, A. ParwazKhan, P. Singh, S. Gautam, M. Kaur, V.-H. Nguyen, *Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges*, Arab. J. Chem., Vol. 13 Issue 11, pp.8424-8457, (2020)
- [28]: [www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3395](http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3395)
- [29]: H. Liu, S. Wang, R. Zhuo, Y. Duan, J. Wang, Y. Li, J. Yang, *Size-controlled synthesis of copper oxide nanoparticles with supercritical hydrothermal synthesis method*, Powder Technology, Vol. 444, (2024)

- [30]: [www.edu.rsc.org/experiments/reacting-copperii-oxide-with-sulfuric-acid/1917.article](http://www.edu.rsc.org/experiments/reacting-copperii-oxide-with-sulfuric-acid/1917.article)
- [31]: M.G. Barker, A.P. Dawson, *The reactions of the oxides Cu<sub>2</sub>O and CuO with potassium monoxide and liquid potassium*, J. Less-Common metals, Vol. 64 Issue 1, pp. 127-134, (1979)
- [32]: S.J. Ahmadi, M. Outokesh, M. Hosseinpour, T. Mousavand, A simple granulation technique for preparing high-porosity nano copper oxide(II) catalyst beads, Particuology, Vol. 9 Issue 5, pp. 480-485, (2011)
- [33]: [www.spmchemistry.blog.onlinetuition.com.my/2012/12/redox-reaction-in-terms-of-gain-and-loss-of-oxygen.html](http://www.spmchemistry.blog.onlinetuition.com.my/2012/12/redox-reaction-in-terms-of-gain-and-loss-of-oxygen.html)
- [34]: Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, *CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties and applications*, Prog. Mater. Sci., Vol. 60, pp. 208-337. (2014)
- [35]: K. Ali, M. Sajid, S.A. Bakar, A. Younus, H. Ali, M.Z. Rashid, *Synthesis of copper oxide (CuO) via coprecipitation method: Tailoring structural and optical properties of CuO nanoparticles for optoelectronic device applications*, Hybrid Advances, Vol. 6, (2024)
- [36]: V. Constantoudis, I. Ioannou-Sougleridis, A. Dimou, A. Ninou, M. Chatzichristidi, E. Makarona, *A symmetry-based approach to the characterization of complex surface morphologies: Application in CuO and NiO nanostructures*, Micro Nano Eng., Vol. 16, (2022)
- [37]: M.A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y.S. Kim, J.M. Sohn, W.B. Kim, H.S. Shin, *Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism*, Appl. Surf. Sci., Vol. 255 Issue 12, pp. 6279-6284, (2009)
- [38]: M. Abaker, A. Umar, S. Baskoutas, S.H. Kim, S.W. Hwang, *Structural and optical properties of CuO layered hexagonal discs synthesized by a low-temperature hydrothermal process*, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol 44, (2011)

- [39]: R.A. Abaas, E.T. Salim, R.O. Mahdi, *A Sight of View on Hydrothermal Synthesis of Copper Oxide*, Engineering and Technology Journal, Vol. 41, pp. 592-602, (2023)
- [40]: D. Li, Y.H. Leung, A.B. Djurišić, Z.T. Liu, M.H. Xie, J. Gao, W.K. Chan, *CuO nanostructures prepared by a chemical method*, J. Cryst. Growth, Vol. 282 Issues 1-2, pp.105-111, (2005)
- [41]: K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy, *Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity*, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 29 Issue 10, pp. 909-914, (2013)
- [42]: X. Zhang, G. Wang, X. Liu, J. Wu, M. Li, J. Gu, H. Liu, B. Fang, *Different CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Applications for Glucose Sensors*, J. Phys. Chem. C, Vol. 112 Issue 43, pp. 16845-16849, (2008)
- [43]: O. Baranov, K. Bazaka, T. Belmonte, C. Riccardi, H. E. Roman, M. Mohandas, S. Xu, U. Cvelbar, I. Levchenko, *Recent innovations in the technology and applications of low-dimensional CuO nanostructures for sensing, energy and catalysis*, Nanoscale Horiz., Vol. 8, pp. 568-602, (2023)
- [44]: S. Konar, H. Kalita, N. Puvvada, S. Tantubay, M.Kr. Mahto, S. Biswas, A. Pathak, *Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures*, J. Catalysis, Vol. 336, pp. 11-22, (2016)
- [45]: J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, M. Sánchez, *Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells*, Thin Solid Films, Vol. 474 Issues 1-2, pp. 133-140, (2005)
- [46]: M. Seri, F. Mercuri, G. Ruani, Y. Feng, M. Li, Z.X. Xu, M. Muccini, *Toward Real Setting Applications of Organic and Perovskite Solar Cells: A Comparative Review*, Energy Technol., Vol. 9 Issue 5, (2021)
- [47]: Th.A. Singh, J. Das, P. Sil, *Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks*, Adv. Colloid and Interface Sci., Vol.286, (2020)

- [48]: M. Shakeel Ahmad, A.K. Pandey, N. Abd Rahim, *Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review*, *Renew. Sustain. Energy Rev*, Vol. 77, pp. 89-108, (2017)
- [49]: C.A.D Rodriguez, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochemical Deposition*. In: Q.J. Wang, Y.W. Chung, (eds) *Encyclopedia of Tribology*, Springer, Boston, MA, (2013)
- [50]: [www.slideshare.net/slideshow/topdown-and-bottomup-approach-in-synthesis-of-nanoparticlespptx/262873004](http://www.slideshare.net/slideshow/topdown-and-bottomup-approach-in-synthesis-of-nanoparticlespptx/262873004)
- [51]: M. Niederberger, G. Garnweitner, *Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles*, *Chem. Eur. J.*, Vol. 12 Issue 28, pp. 7282-7302, (2006)
- [52]: [www.ossila.com/pages/dip-coating](http://www.ossila.com/pages/dip-coating)
- [53]: A. Eberle, A. Reich, *Angle-dependent dip-coating technique (ADDC) an improved method for the production of optical filters*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 218, pp. 156-162, (1997)
- [54]: [www.ossila.com/pages/spin-coating](http://www.ossila.com/pages/spin-coating)
- [55]: A. Rabenau, *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 24 Issue 12, pp. 1026-1040, (1985)
- [56]: Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase*, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 40, pp. 5492-5513, (2011)
- [57]: M.P. Neupane, Y.K. Kim, I.S. Park, K.A. Kim, M.H. Lee, T.S. Bae, *Temperature driven morphological changes of hydrothermally prepared copper oxide nanoparticles*, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 41, pp. 259-263, (2009)
- [58]: M.A. Dar, Y.S. Kim, W.B. Kim, J.M. Sohn, H.S. Shin, *Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method*, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 254 Issue 22, pp. 7477-7481, (2008)

- [59]: G. Demazeau, *Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials*, J. Mater. Sci., Vol. 43, pp. 2104-2114, (2008)
- [60]: L. Yuan, G. Zhou, *Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper*, J. Electrochem. Soc., Vol. 159, pp. 205-209, (2012)
- [61]: Z. Shi, S. Shao, Y. Wang, *Improved the Surface Roughness of Silicon Nanophotonic Devices by Thermal Oxidation Method*, J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 276, (2011)
- [62]: F. Bakhtiari, E. Darezereshki, *One-step synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from  $Cu_4(SO_4)(OH)_6$  by direct thermal-decomposition method*, Mater. Lett., Vol. 65 Issue 2, pp. 171-174, (2011)
- [63]: X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, H. Zheng, *Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate*, Solid-State Electron., Vol. 52 Issue 2, pp. 245-248, (2008)
- [64]: [www.shalom-education.com/courses/ks3-chemistry/lessons/chemical-reactions/topic/thermal-decomposition/](http://www.shalom-education.com/courses/ks3-chemistry/lessons/chemical-reactions/topic/thermal-decomposition/)
- [65]: D.E. Kim, I.H. Sung, *Lithography*. In: Q.J. Wang, Y.W. Chung, (eds) *Encyclopedia of Tribology*, Springer, Boston, MA, (2013)
- [66]: D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6<sup>th</sup> ed., Belmont (Calif.): Thomson Brooks/Cole, (2007)
- [67]: A. Mohammed, A. Abdullah, *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review*, Proceeding of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX, Băile Govora, Romania, (2018)
- [68]: [www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/](http://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/)
- [69]: Γ. Κυριακίδης, Β. Μπίνας, *Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης*, (2014)
- [70]: C. Ni, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. In: Q.J. Wang, Y.W. Chung, (eds) *Encyclopedia of Tribology*, Springer, Boston, MA, (2013)
- [71]: [www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/x-ray-diffraction](http://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/x-ray-diffraction)



- [72]: M. Ermrich, D. Opper, X-Ray Powder Diffraction, PANalytical GmbH, (2013)
- [73]: S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N.T.K. Thanh, *Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties*, *Nanoscale*, Vol. 10, pp. 12871-12934, (2018)
- [74]: [www.britannica.com/science/silicon](http://www.britannica.com/science/silicon)
- [75]: [www.scienceinfo.com/siliconsi-element/](http://www.scienceinfo.com/siliconsi-element/)
- [76]: [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5461123](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5461123)
- [77]: J. Frühauf, E. Gärtner and E. Jänsch, *Silicon as a plastic material*, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 9, pp. 305-312, (1999)
- [78]: [www.waferpro.com/what-is-a-silicon-wafer/](http://www.waferpro.com/what-is-a-silicon-wafer/)
- [79]: [www.scienceinfo.com/gold-au-element-properties-applications/](http://www.scienceinfo.com/gold-au-element-properties-applications/)
- [80]: [www.britannica.com/science/gold-chemical-element](http://www.britannica.com/science/gold-chemical-element)
- [81]: [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gold](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gold)
- [82]: [www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4995](http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4995)
- [83]: [www.rockngem.com/is-gold-used-in-gaming-devices/](http://www.rockngem.com/is-gold-used-in-gaming-devices/)
- [84]: [www.dupont.com/electronics-industrial/kapton-polyimide-film.html](http://www.dupont.com/electronics-industrial/kapton-polyimide-film.html)
- [85]: P. Thiruvassagam, *Synthesis and characterization of AB-type monomers and polyimides: a review*, *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 16 Issue 3, pp. 197- 221, (2013)
- [86]: Z. Xu, Z.L. Croft, D. Guo, K. Cao, G. Liu, *Recent development of polyimides: Synthesis, processing and application in gas separation*, *J. Polym. Sci.*, Vol. 59 Issue 11, pp. 943-962, (2021)
- [87]: [www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/e/ethanolamine.html](http://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/e/ethanolamine.html)
- [88]: [www.byjus.com/chemistry/hexamine/](http://www.byjus.com/chemistry/hexamine/)
- [89]: [www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/u/urea.html](http://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/u/urea.html)

[90]: Q. Luo, M. Peng, X. Sun, A.M. Asiri, *Hierarchical nickel oxide nanosheet@nanowire arrays on nickel foam: an efficient 3D electrode for methanol electro-oxidation*, Catal. Sci. Technol., Vol. 6, pp. 1157-1161, (2016)