



Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης
(Τ.Ε.Ι. Κρήτης)

Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών (Σ.Τ.ΕΦ)

Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών.

Τμήμα Μηχανολόγων – Μηχανικών Τ.Ε.

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ APCVD
ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΕΡΓΕΣ
ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΥΚΝΩΤΕΣ.»**

**“ELECTOCHEMICAL STUDY OF APCVD
VANADIUM OXIDES AS ELECTROACTIVE
LAYERS TOWARDS THEIR APPLICATION IN
CAPACITORS.”**

ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ: ΜΠΕΗ ΑΝΤΩΝΙΑ (ΑΜ: 5947)

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΡ. ΒΕΡΝΑΡΔΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ 2016

Εστη οικογένειά μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα ερευνητική πτυχιακή εργασία έγινε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Κρήτης, του τμήματος Μηχανολόγων – Μηχανικών Τ.Ε. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλλαν άμεσα ή έμμεσα στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Βερνάρδου Δήμητρα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αυτά τα χρόνια και αναγνωρίζοντας τον ζήλο μου για γνώση και εξέλιξη. Υπήρξε για μένα μέντορας και πρότυπο. Επίσης ευχαριστώ πολύ την κυρία Αποστολοπούλου Μαρία και τον κύριο Σαρρή Ανδρέα για τις γνώσεις που μου μετέφεραν σχετικά με την κυκλική βολταμμετρία και την χρονοαμπερομετρία. Ακόμα ευχαριστώ τον κύριο Λουλουδάκη Δημήτριο για τις πολύτιμες συμβουλές του και την καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για τις εναποθέσεις που υλοποίησε.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κύριο Ψηφή Κωνσταντίνο για όλα αυτά που μου έχει προσφέρει απλόχερα από τότε που τον γνώρισα καθώς και για την ευκαιρία να δουλέψω για αυτόν στα πλαίσια της πρακτικής μου άσκησης. Τέτοιου είδους άνθρωποι σπανίζουν στην εποχή μας και θεωρώ τον εαυτό μου πολύ τυχερό που τον γνώρισα.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συμφοιτητές μου Γιάννηλερ Σπύρο, Πορφυράκη Μανώλη, Αφρουδάκη Χρήστο και Νικηφόρου Αγάπη, τόσο για την ηθική και τεχνική τους υποστήριξη όσο και για την πίστη τους σε μένα σε κάθε νέο μου ξεκίνημα.

Τέλος θα ήθελα να πω ένα πραγματικά μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Μπέη Γεώργιο και Βρυλιώτου Μαριάννα για όλες τις θυσίες που έκαναν για μένα ώστε να φτάσω μέχρι εδώ καθώς και στην μεγάλη μου αδερφή Κυράννη που αποτελεί σημαντικό πυλώνα στην ζωή μου και καριέρα μου. Εύχομαι να σας κάνω πάντα περήφανους και να σας 'χαρίσω τον κόσμο όλο'. Ακολούθως και σε άλλα συγγενικά μέλη που με στήριξαν και συνεχίζουν να με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται στην αγορά εργασίας όλο και μεγαλύτερη ζήτηση για συσσωρευτές με καλύτερα χαρακτηριστικά όπως η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, η μεγαλύτερη δύναμη και ενέργεια καθώς και σταθερότητα μεταξύ των κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Σκοπός αυτής της πτυχιακής εργασίας είναι να περιγράψει την δημιουργία, σε ερευνητική κλίμακα, συσσωρευτών με όσο το δυνατόν πιο καλά χαρακτηριστικά (supercapacitors) σε χαμηλό κόστος, μικρό μέγεθος, μεγάλη ανθεκτικότητα και χωρητικότητα καθιστώντας τους απόλυτα ασφαλείς στην χρήση.

Για την επίτευξη αυτού του στόχου έχουν γίνει ανά τα χρόνια πειράματα με χρήση νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes), οξειδίων μετάλλου (metal oxides), αγώγιμων πολυμερών (conducting polymers), νανοσύνθετων (nanocomposites) κ.α. Καθένα ηλεκτρόδιο παρουσιάζει και διαφορετική μορφολογική δομή (flower, nanofibers, nanowires, nanorod, nanoporous) ^[1].

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η ηλεκτροχημική μελέτη επιστρώσεων οξειδίων βαναδίου που παρασκευάστηκαν με χημική εναπόθεση μέσω ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση μεταβάλλοντας την ροή και την πηγή O₂. Μελετήθηκαν η επίδραση της δομής και της μορφολογίας στην επαναληψιμότητα συνεχών κύκλων εισαγωγής-εξαγωγής Li⁺, στο φορτίο αποθήκευσης, στο χρόνο απόκρισης καθώς και στη χωρητικότητα κατά την εκφόρτιση με σκοπό τον καθορισμό ιδιοτήτων που αποσκοπούν στη βέλτιστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά.

Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές πηγές οξυγόνου, αυτή της προπανόλης, της αιθανόλης καθώς και του αέριου οξυγόνου. Συνολικά έγιναν μετρήσεις για 3 δείγματα με ίδιες ροές το καθένα. Όλα τα δείγματα έχουν υποστεί εναπόθεση σε θερμοκρασία 500 °C για χρονικό διάστημα 7,5 min και ροή εναπόθεσης N₂ μέσα στο

bubbler αντιδραστηρίου βαναδίου $1,4 \text{ lt min}^{-1}$. Για κάθε ένα από τα δείγματα αυτά υλοποιήθηκαν ηλεκτροαναλυτικές μετρήσεις με την χρήση των τεχνικών της κυκλικής βολταμμετρίας και της χρονοαμπερομετρίας (Autolab PGSTAT302N) από τις οποίες έγινε η εξαγωγή των γραφικών παραστάσεων Ρεύματος – Τάσης, Ρεύματος – Χρόνου, Τάσης – Χρόνου καθώς και Τάσης - Φορτίου από τα οποία αντλούμε πληροφορίες όπως η ύπαρξη μη σταθερότητας των δειγμάτων με την πάροδο του χρόνου, η επαναληψιμότητα ή η αντιστρεψιμότητα των οξειδοαναγωγικών κορυφών κ.α.

Οι ροές που μελετήθηκαν για κάθε σειρά είναι οι εξής:

- ✚ Ροές προπανόλης : $0,8 \text{ lt min}^{-1}$
- ✚ Ροές αιθανόλης : $0,8 \text{ lt min}^{-1}$
- ✚ Ροές οξυγόνου : $0,8 \text{ lt min}^{-1}$

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Συσσωρευτές, κύκλοι φόρτισης – εκφόρτισης, ηλεκτρόδιο, κυκλική βολταμμετρία, αμπερομετρία.

Abstract




In the last few years, there's been a constantly growing demand for batteries in the market, possessing better features such as longer life, greater power and energy, as well as stability between the charging and discharging cycles. The aim of this work is to describe the creation of capacitors, in a research scale, with features as good as possible (supercapacitors) at minimum cost, small size, high durability and capacity and safe to use.

To achieve this goal, experiments have been carried out over the years using carbon nanotubes, metal oxides, conductive polymers, nanocomposites etc. Each electrode displays a different morphological structure (flower, nanofibers, nanowires, nanorod, nanoporous etc.).

In this work, the electrochemical study of APCVD vanadium oxide coatings was performed. The influence of structure and morphology in the reproducibility of consecutive charging and discharging Li^+ cycles, the storage charge, the response time as well as the capacity during discharge was carried out to determine the properties aimed at optimum electrochemical behavior.

Three different oxygen sources were studied, i.e. propanol, ethanol and oxygen gas. All samples were deposited at 500 °C for a period of 7,5 min and N_2 deposition flux in a bubbler with vanadium reagent at $1,4 \text{ lt min}^{-1}$. For each of these samples, electroanalytical measurements were carried out using cyclic voltammetry and chronoamperometry (Autolab PGSTAT302N) from which information such as stability of the samples over time, replication or reversibility of redox peaks was extracted.

The flows were studied for each set are:

-  Propanol flows: $0,8 \text{ lt min}^{-1}$
-  Ethanol flows: $0,8 \text{ lt min}^{-1}$
-  Oxygen flows: $0,8 \text{ lt min}^{-1}$

KEYWORDS: Capacitors, charging and discharging cycles, electrode, cyclic voltammetry, chronoamperometry.

Περιεχόμενα

«ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ APCVD ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΕΡΓΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΥΚΝΩΤΕΣ.»	1
“ELECTOCHEMICAL STUDY OF APCVD VANADIUM OXIDES AS ELECTROACTIVE LAYERS TOWARDS THEIR APPLICATION IN CAPACITORS.”	1
Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	5
Abstract	7
Κατάλογος Εικόνων – Πινάκων	11
Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγικές Έννοιες.	13
1.1 Βανάδιο και Οξείδια Βαναδίου	13
1.1.1 Εφαρμογές.....	14
1.2 Συσσωρευτές.....	16
1.2.1 Είδη Συσσωρευτων.....	17
1.2.2 Μειονεκτήματα Συσσωρευτών	17
1.3 Τεχνικές Εναποθέσεων.....	18
1.3.1 Φυσικές Τεχνικές Εναπόθεσης (PVD).....	19
1.3.2 Χημικές Τεχνικές Εναπόθεσης (CVD).....	19
1.4 Χημικές Εναποθέσεις Ατμών σε Ατμοσφαιρική Πίεση (APCVD).....	21
1.4.1 Πλεονεκτήματα της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών σε Ατμοσφαιρική Πίεση (APCVD)	23
1.4.2 Μειονεκτήματα της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών σε Ατμοσφαιρική Πίεση (APCVD).	23
Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματική Διαδικασία.	24
2.1 Κυκλική Βολταμμετρία.....	24
2.2 Σύστημα AutoLab.	25
2.3 Σύστημα Τριών Ηλεκτροδίων.....	26
2.4 Ηλεκτρολύτης.....	29
2.5 Παράμετροι Πειραματικής Διαδικασίας.....	29
Κεφάλαιο 3^ο: Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες Οξειδίου Βαναδίου.	30
3.1 Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I – V).....	30
3.2 Καμπύλες Ρεύματος – Χρόνου (I – t).....	32

3.3	Χρόνος Απόκρισης (Time Response).	34
3.4	Καμπύλες Τάσης – Χρόνου Απόκρισης ($V - t$) και Τάσης – Πυκνότητας Φορτίου ($V - Q$).	35
3.5	Καμπύλες Τάσης – Πυκνότητας Φορτίου ($V - Q$).	38
Κεφάλαιο 4^ο: Συμπεράσματα & Μελλοντική Εργασία.		42
4.1	Συμπεράσματα.	42
4.2	Μελλοντική Εργασία.	43
Βιβλιογραφία		44
Βιβλία:		44
Ηλεκτρονικό Αρχείο:		44
Ιστοσελίδες:		44
Παράρτημα Α		47

Κατάλογος Εικόνων – Πινάκων

Εικόνα 1: Μικρού μήκους πλακίδιο βαναδίου.

Εικόνα 1.1: Μοριακή δομή διοξειδίου του βαναδίου.

Εικόνα 1.3: Απεικόνιση της λειτουργίας της πιο κοινής χημικής τεχνικής CVD.

Εικόνα 1.4: Αντιδραστήρας για την χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση. (μέθοδος APCVD).

Εικόνα 2.1: Εργαστηριακή διάταξη κυκλικής βολταμμετρίας (CV).

Εικόνα 2.2: Κεντρικό σύστημα AutoLab μοντέλου PGSTAT302N.

Εικόνα 2.3.1: Ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag/AgCl.

Εικόνα 2.3.2: Ηλεκτρόδιο μέτρησης.

Εικόνα 2.3.2: Ηλεκτρόδιο εργασίας (αριστερά) και clip με εξεταζόμενο δείγμα (δεξιά).

Πίνακας 2.2.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά AutoLab μοντέλου PGSTAT302N.

Πίνακας 3.3: Χρόνος απόκρισης των επιστρώσεων στους 500 °C για 0.8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και οξυγόνου.

Πίνακας 3.4.1: Πυκνότητα φορτίου των επιστρώσεων στους 500 °C για 0.8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και οξυγόνου.

Γράφημα 3.1: Κυκλικά βολταμμογράμματα της πρώτης σάρωσης για τις επιστρώσεις οξειδίου του βαναδίου (APCVD) για 0.8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και O₂, για γεωμετρικά ενεργή περιοχή του ηλεκτροδίου το 1 cm². Μεγιστοποιημένη καμπύλη κυκλικού βολταμμογράμματος για την περιοχή των -0.2 V - + 1 V της επίστρωσης οξειδίου του βαναδίου χρησιμοποιώντας προπανόλη ως ένθετο.

Γράφημα 3.2: Κυκλικά χρονοαμπερογράμματα της πρώτης σάρωσης για τις επιστρώσεις οξειδίου του βαναδίου (APCVD) για 0.8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και O₂, για γεωμετρικά ενεργή περιοχή του ηλεκτροδίου το 1 cm².

Γράφημα 3.2.1: Κυκλικό χρονοαμπερόγραμμα της πρώτης σάρωσης που καταγράφηκε σε -1 V και $+1\text{ V}$ για διάστημα 200 s των επιστρώσεων στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ για 0.8 L min^{-1} ρυθμό ροής προπανάλης.

Γράφημα 3.4: Γραφήματα τάσης – χρόνου απόκρισης ($V - t$) των επιστρώσεων στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ με την σειρά που παρουσιάζονται για 0.8 L min^{-1} ρυθμό ροής προπανάλης και O_2 .

Γράφημα 3.4.2: Φόρτιση και εκφόρτιση ειδικού φορτίου σε συνάρτηση με την πηγή οξυγόνου.

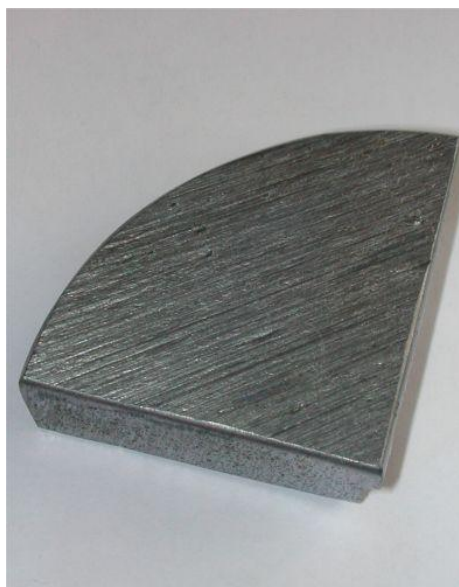
Γράφημα 3.5: Οι χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες για τα δείγματα σε $500\text{ }^\circ\text{C}$ για $7,5$ λεπτά, ρυθμού ροής $0,8\text{ L min}^{-1}$ προπανάλης, αιθανόλης και O_2 κάτω από ένα σταθερό ρεύμα 2 A g^{-1} και της κυμαινόμενης τάσης από $0,1\text{ V}$ έως $0,6\text{ V}$. Στο ένθετο περιλαμβάνεται η 1000ή σάρωση για ρυθμό ροής $0,8\text{ L min}^{-1}$ προπανάλης.

Γράφημα 3.5.1: Γραφήματα τάσης – φορτίου ($V - Q$) των επιστρώσεων στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ με την σειρά που παρουσιάζονται για 0.8 L min^{-1} ρυθμό ροής προπανάλης, αιθανόλης και O_2 .

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγικές Έννοιες.

1.1 Βανάδιο και Οξείδια Βαναδίου

Το βανάδιο (V) είναι ένα στοιχείο που ανήκει στην χημική ομάδα των μετάλλων με ατομικό αριθμό 23, ατομικό βάρος 50,9414 g/mol, ατομική ακτίνα 132,1 pm και πυκνότητα 6 gr cm⁻³. Ανήκει στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, λόγω του ότι διαθέτει ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στιβάδες. Πρόκειται για ένα αργυρόλευκο μέταλλο με μεγάλη λάμψη, μαλακό και εύθρυπτο (βλέπε εικόνα 1). Εμφανίζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην διάβρωση αφού δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλια, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ. Δεν αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ούτε προσβάλλεται από το θαλάσσιο νερό. Ωστόσο, σε σχετικά μέσες θερμοκρασίες (660 C) αντιδρά άμεσα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Για τον λόγο αυτό δεν χρησιμοποιείται αυτούσιο αλλά με μορφή κραμάτων μαζί με σίδηρο παράγοντας βαναδιούχους χάλυβες όχι από καθαρό μέταλλο αλλά με ανάμιξη πεντοξειδίου του βαναδίου με χάλυβα.



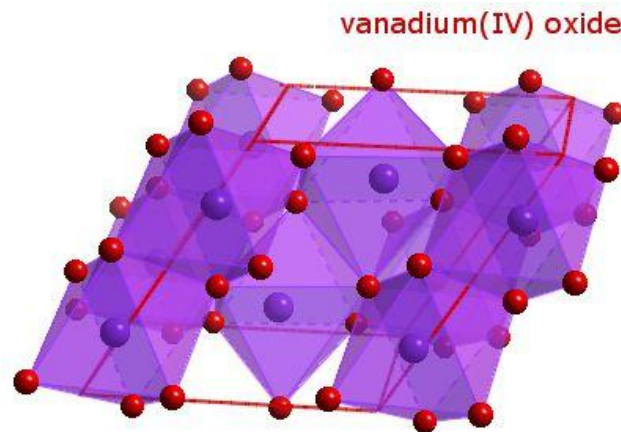
Εικόνα 1: Μικρού μήκους πλακίδιο βαναδίου ^[1.1].

Οι χρήσεις που βρίσκει συχνά το βανάδιο είναι στην κατασκευή κραμάτων όπως ο χάλυβας καθώς αποτελεί σημαντικό παράγοντα σταθεροποίησης των σιδηροκαρβιδίων [2].

1.1.1 Εφαρμογές

Το διοξείδιο του βαναδίου (IV) είναι μια ανόργανη ένωση με τον χημικό τύπο VO_2 . Είναι ένα σκούρο μπλε στερεό. Σε διάλυσή του σε μη-οξειδωτικά οξέα δίνει το μπλε ιόν βαναδυλίου, $[\text{VO}]^{2+}$ και σε αλκάλια, το καφέ $[\text{V}_4\text{O}_9]^{2-}$ ιόν, ή σε υψηλό pH το $[\text{VO}_4]^{4-}$. Έχει μια μεταβατική φάση πολύ κοντά στην θερμοκρασία δωματίου ($\sim 66^\circ\text{C}$). Η ηλεκτρική του αντίσταση, η αδιαφάνειά του, κλπ, μπορεί να αλλάξουν αρκετές φορές. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε επιφανειακή επικάλυψη, αισθητήρες, κ.α. Πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση του σε συσκευές μνήμης.

Σε θερμοκρασίες κάτω από την $T_c = 340 \text{ K}$, το διοξείδιο του βαναδίου έχει μια μονοκλινή κρυσταλλική δομή (space group $P21 / c$) όπως φαίνεται και στην εικόνα (1.1). Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία (T_c), η δομή του είναι τετραγωνική, όπως αυτή που έχει το ρουτίλιο TiO_2 . Στην μονοκλινική φάση, τα V^{4+} ιόντα σχηματίζουν ζεύγη κατά μήκος του άξονα γ , που οδηγεί σε εναλλασσόμενες βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες V-V αποστάσεις των 2,65 Å και 3,12 Å. Σε σύγκριση, με το ρουτίλιο, τα V^{4+} ιόντα διαχωρίζονται σε μία σταθερή απόσταση της τάξης των 2,96 Å. Ως αποτέλεσμα, ο αριθμός των ιόντων V^{4+} στη κρυσταλλογραφική κυψελίδα διπλασιάζεται από εκείνο του ρουτιλίου στην μονοκλινική φάση.



Εικόνα 1.1: Μοριακή δομή διοξειδίου του βαναδίου [2.2].

Το διοξείδιο του βαναδίου παρουσιάζει μια βελονοειδή μορφολογία στα σωματίδιά του, τα οποία είναι περιορισμένα μεταξύ (110) επιφανειών που αποτελούν τα πιο σταθερά τερματικά επίπεδα. Η επιφάνεια τείνει να οξειδωθεί σε σχέση με την στοιχειομετρική της σύνθεση, με το οξυγόνο να απορροφάται επί των (110) επιφανειών, σχηματίζοντας είδη βαναδυλίου. Η παρουσία των V^{5+} ιόντων στην επιφάνεια των VO_2 ταινιών (film) έχει παρατηρηθεί σε μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS).

Το VO_2 εκφράζει θερμοκρασιακά εξαρτώμενες ανακλαστικές ιδιότητες. Όταν θερμαίνεται από την θερμοκρασία δωματίου έως $80\text{ }^\circ\text{C}$, η θερμική ακτινοβολία του υλικού αυξάνεται κανονικά μέχρι τους $74\text{ }^\circ\text{C}$ έως ότου εμφανίσει μια ξαφνική πτώση γύρω στους $20\text{ }^\circ\text{C}$. Σε θερμοκρασία δωματίου, το VO_2 είναι σχεδόν διαφανές στο υπέρυθρο φως. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του σταδιακά αλλάζει σε ανακλαστικό. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως ένα ιδιαίτερα απορροφητικό διηλεκτρικό.

Άλλες πιθανές εφαρμογές των θερμικών ιδιοτήτων του περιλαμβάνουν παθητικό καμουφλάζ, θερμικοί φάροι, κ.α. Το διοξείδιο του βαναδίου μπορεί να δράσει εξαιρετικά γρήγορα σε οπτικά παντζούρια, οπτικούς διαμορφωτές, υπέρυθρους διαμορφωτές για τα συστήματα καθοδήγησης βλημάτων, κ.α. Η θερμοχρωμική

φάση μεταξύ του διαφανούς ημιαγωγού και του ανακλαστικού αγώγιμου, που συμβαίνει στους 68 °C, μπορεί να συμβεί σε περίοδο 100 femtoseconds ^[3].

1.2 Συσσωρευτές

Στην ηλεκτρολογία, συσσωρευτής ονομάζεται κάθε χημική πηγή ρεύματος ικανή να αποθηκεύσει ηλεκτρική ενέργεια και όταν χρειαστεί να την αποδώσει σε εξωτερικό κύκλωμα. Αποτελείται από δοχείο κατασκευασμένο από μονωτικό υλικό με ηλεκτρολύτη, στο οποίο βυθίζονται τα ηλεκτρόδια. Με την σύνδεσή τους σε εξωτερικό κύκλωμα προκαλείται εκφόρτιση του ηλεκτρικού συσσωρευτή. Ο εκφορτισμένος ηλεκτρικός συσσωρευτής φορτίζεται όταν περάσει από αυτόν συνεχές ρεύμα από άλλη πηγή ^[4].

Ο κάθε συσσωρευτης χαρακτηρίζεται απο:

- ❖ Την χωρητικότητά του, δηλαδή την ποσότητα του ηλεκτρισμού σε αμπερώρια, που μπορεί ο συσσωρευτής να δώσει στο κύκλωμα που τροφοδοτεί, από τη μέση τάση σε Volt κατά το χρόνο της φόρτισης και εκφόρτισης.
- ❖ Την ειδική του ενέργεια κατά βάρος και κατ'όγκο , δηλαδή την ενέργεια σε βατώρια που παρέχεται κατά την εκφόρτιση από 1 kgr βάρους ή 1 δεκατόμετρο του όγκου του ηλεκτρικού συσσωρευτή.
- ❖ Τον λόγο της ποσότητας των αμπερωρίων που αποδίδεται κατά την εκφόρτιση προς την ποσότητα των αμπερωρίων που απορροφάται κατά τη φόρτιση.
- ❖ Τον βαθμό απόδοσης , δηλαδή το λόγο της ενέργειας που αποδίδεται κατά την εκφόρτιση προς την ενέργεια που απορροφάται κατά τη φόρτιση ^[4.1].

1.2.1 Είδη Συσσωρευτων

1. **Επαναφορτιζόμενο σύστημα νικελίου - καδμίου (Ni-Cd):** Οι πρώτες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που φτιάχτηκαν ποτέ. Χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά εργαλεία, φορητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, παιχνίδια, κ.λ.π., με διάρκεια ζωής 4-5 χρόνια. Λόγω όμως επικινδυνότητας του καδμίου γίνονται προσπάθειες να απομακρυνθεί αυτό το είδος μπαταρίας από την αγορά, και όπου είναι δυνατόν να αντικατασταθεί ^[5].
2. **Επαναφορτιζόμενο σύστημα μολύβδου (Pb):** Η ανακάλυψή τους έφερε επανάσταση στην αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς οι περισσότερες μπαταρίες αυτοκινήτων ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία. Επίσης και ο μόλυβδος είναι επικίνδυνος για το περιβάλλον, γι' αυτό γίνεται ήδη προσπάθεια να συλλέγονται οι άδειες μπαταρίες από τα συνεργεία αυτοκινήτων και να ανακυκλώνονται ^[6].
3. **Σύστημα νικελίου - μετάλλου υδριδίου (NiMH):** Είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον από τις Ni-Cd τις οποίες τείνουν να αντικαταστήσουν και με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ^[7].

1.2.2 Μειονεκτήματα Συσσωρευτών

Κατά την διάρκεια της χρήσης ενός συσσωρευτή εντοπίζονται αρκετά μειονεκτήματα σχετικά με την δομή και την λειτουργία τους ^[7.1].

1. Η ποσότητα της ενέργειας που αποθηκεύεται ανά μονάδα βάρους είναι σημαντικά χαμηλότερη από εκείνη ενός ηλεκτροχημικού συσσωρευτή, και είναι περίπου 1 / 10,000ό της ογκομετρικής πυκνότητας ενέργειας της βενζίνης.
2. Όπως και με κάθε πυκνωτή, η τάση μεταβάλλεται ανάλογα με την ενέργεια που αποθηκεύεται, με αντίκτυπο η αποτελεσματική αποθήκευση και

ανάκτηση της ενέργειας να απαιτεί πολύπλοκο ηλεκτρονικό έλεγχο και την αλλαγή εξοπλισμού με συνέπεια απώλειες της ενέργειας.

3. Έχουν την υψηλότερη διηλεκτρική απορρόφηση από κάθε είδους πυκνωτή.
4. Το ποσοστό εκφόρτισης είναι σημαντικά υψηλότερο από εκείνο μιας ηλεκτροχημικής μπαταρίας.
5. Οι κυψέλες έχουν χαμηλές τάσεις, ενώ οι σειριακές συνδέσεις απαιτούν υψηλότερες τάσεις για να επιτύχουν. Σε περίπτωση που περισσότεροι από τρεις πυκνωτές συνδέονται σε σειρά τότε απαιτείται εξισορρόπηση της τάσης.
6. Η γραμμική τάση εμποδίζει τη χρήση του πλήρους φάσματος της ενέργειας.

1.3 Τεχνικές Εναποθέσεων




Με τον όρο εναπόθεση περιγράφεται η διαδικασία εφαρμογής μιας λεπτής επίστρωσης υλικού σε μια άλλη επιφάνεια. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, η εναπόθεση γίνεται στη επιφάνεια του υποστρώματος και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, αρκετά χαμηλότερες από το σημείο τήξης του εκάστοτε υποστρώματος. Υπό τις συνθήκες αυτές διάφορες μονοστρωματικές ή πολυστρωματικές δομές λεπτών υμενίων δημιουργούνται στο επάνω μέρος του υλικού του υποστρώματος. Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων έχει συμβάλει πολύ στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών με καινούριες ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Υπάρχουν πολλές τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων σε υποστρώματα (π.χ. επίπεδο γυαλί.), οι οποίες χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες, τις φυσικές και τις χημικές. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν χημικές εναποθέσεις ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD).

1.3.1 Φυσικές Τεχνικές Εναπόθεσης (PVD)

Στις φυσικές τεχνικές εναπόθεσης ατμών, κατά τη μεταφορά και συμπύκνωση του ατμού δε συμβαίνει καμιά χημική αντίδραση. και το προς εναπόθεση υλικό αλλάζει δόμη. Η τεχνική αυτή βρίσκει συχνά χρήσεις σε επιμεταλλώσεις, δηλαδή τη δημιουργία ωμικών επαφών και ηλεκτρικών συνδέσεων πάνω στο ολοκληρωμένο κύκλωμα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται και για την εναπόθεση διοξειδίου του πυριτίου. Οι φυσικές τεχνικές εναπόθεσης είναι εξώθερμες τεχνικές και θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον. Γίνονται σε συνθήκες κενού αέρος και χαρακτηρίζονται από τρεις βασικές αρχές ^[8].

1. Εξάτμιση του υλικού σε υψηλή θερμοκρασία και συνθήκες κενού.
2. Μεταφορά του υλικού σε συνθήκες κενού στην επιφάνεια του υποστρώματος.
3. Συμπύκνωση του υλικού στο υπόστρωμα ώστε να δημιουργηθούν λεπτά υμένα.

Οι κυριότερες μέθοδοι φυσικής τεχνικής εναπόθεσης ατμών είναι οι εξής:

-  Εξάχνωση υπό κενό (Vacuum evaporation).
-  Μοριακή επιταξία δέσμης (Molecular Beam Epitaxy [MBE]).
-  Θρυμματισμός (Sputtering).

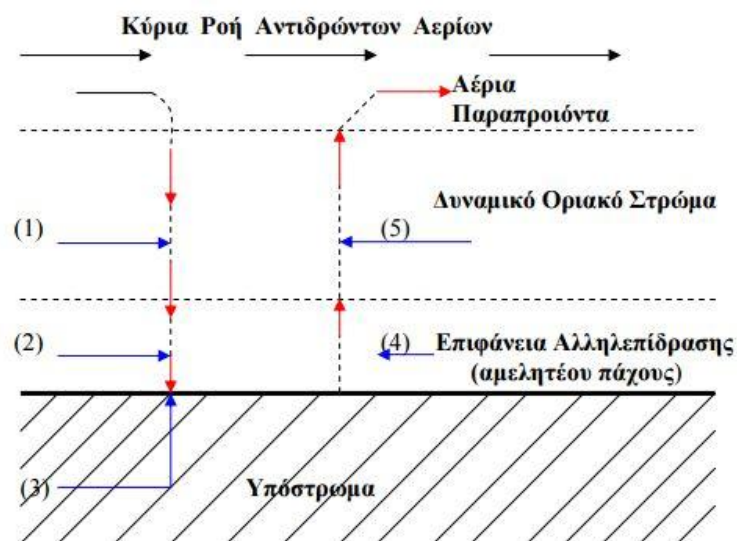
1.3.2 Χημικές Τεχνικές Εναπόθεσης (CVD)

Αντίθετα με τις φυσικές τεχνικές εναπόθεσης, στις χημικές τεχνικές εναπόθεσης τα αντιδρώντα αντιδρούν στην αέρια φάση πάνω στην επιφάνει του υποστρώματος, το οποίο θερμαίνεται με αποτέλεσμα την δημιουργία στερεών στρωμάτων. Επίσης, οι χημικές τεχνικές εναπόθεσης χωρίζονται σε υγρές και ξηρές. Υγρές τεχνικές χημικών εναποθέσεων είναι η ηλεκτροεναπόθεση και η ηλεκτρολυτική εναπόθεση,

ενώ η ξηρή τεχνική, είναι η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition [CVD]). Κάποιες από τις τυπικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε έναν αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης ατμών είναι οι παρακάτω :

- ✚ Πυρόλυση
- ✚ Αναγωγή
- ✚ Οξείδωση
- ✚ Νιτρίδωση

Το συνηθέστερο σύστημα CVD είναι το θερμικό, στο οποίο η απαιτούμενη ενέργεια για την ενεργοποίηση της αντίδρασης δίδεται μέσω είτε ηλεκτρικής αντίστασης είτε μέσω επαγωγικών ρευμάτων όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα (1.3) ^[9].



Εικόνα 1.3: Απεικόνιση της λειτουργίας της πιο κοινής χημικής τεχνικής CVD ^[9.1].

Οι διεργασίες των βημάτων 1 έως και 5, που απεικονίζονται στο παραπάνω σχήμα, αποδίδονται περιληπτικά ως εξής:

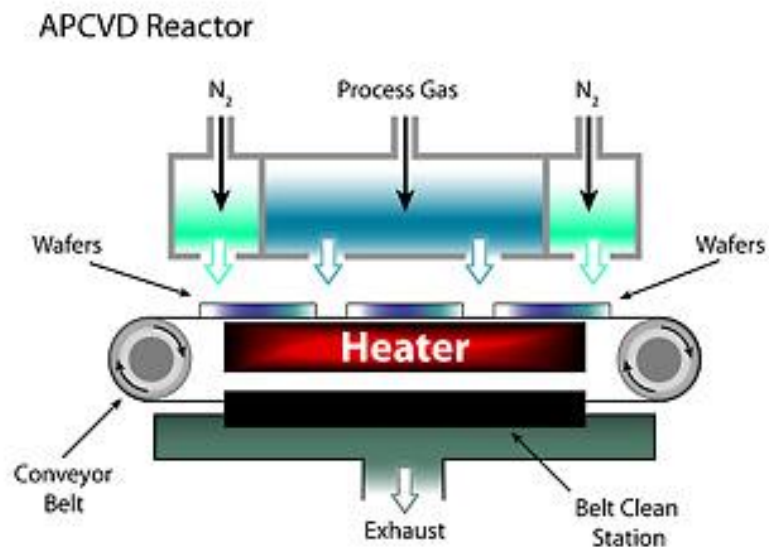
- 1) Τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στον αντιδραστήρα υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής και εν συνεχεία, διαχέονται μέσω ενός δυναμικού οριακού στρώματος (boundary layer), αναλυτική περιγραφή του οποίου γίνεται παρακάτω.
- 2) Απορρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- 3) Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια επαφής.
- 4) Εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης.
- 5) Διάχυση των αερίων παραπροϊόντων, μέσω του δυναμικού οριακού στρώματος.

Αρκετά διαδεδομένα είναι και τα ακόλουθα συστήματα CVD:

- ✚ Χημική εναπόθεση ατμών με τεχνολογία πλάσματος (Plasma CVD)
- ✚ Χημική εναπόθεση ατμών με τεχνολογία λέιζερ και φωτός
 - Laser CVD.
 - Photo CVD.

1.4 Χημικές Εναποθέσεις Ατμών σε Ατμοσφαιρική Πίεση (APCVD).

Αν και υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παραγωγή υψηλής απόδοσης ηλιακών κυψελών δεν έχει υλοποιηθεί ακόμα ο πιο βέλτιστος με βάση τα όσα ζητάει η εμπορική αγορά. Οι χημική εναπόθεση (APCVD) αντιπροσωπεύει μια γενιά πέρα από τη μέθοδο CSS (η CSS μέθοδος επιστρέφει μία ή περισσότερες ιδιότητες του συλλ για τα επιλεγμένα στοιχεία). Οι μέθοδος APCVD συνδυάζει την CSS μαζί με τις αρχές της state of art μηχανολογίας για να επιτρέψει το σχεδιασμό των λεπτών υμένων εναπόθεσης. Στην εικόνα (1.4) που ακολουθεί παρουσιάζεται ένας αντιδραστήρας για την μέθοδο εναπόθεσης (APCVD) ^[10].



Εικόνα 1.4: Αντιδραστήρας για την χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (μέθοδος APCVD) ^[10.1].

Τα αντιδρώντα αέρια ρέουν μέσα από το κεντρικό τμήμα του αντιδραστήρα και περιέχονται από κουρτίνες αζώτου στα άκρα. Με την τοποθέτηση του πλακιδίου οριζόντια και στη συνέχεια μετακινώντας το κάτω ρεύμα αερίου εξασφαλίζεται ομοιόμορφη εναπόθεση.

1.4.1 Πλεονεκτήματα της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών σε Ατμοσφαιρική Πίεση (APCVD).

- ✚ Χαμηλό κόστος του εξοπλισμού επειδή δεν θα χρειαστούν συστήματα άντλησης όπως θάλαμος κενού.
- ✚ Μεγάλη ομοιομορφία στην επιφάνεια επιτυγχάνεται μέσω του ελέγχου της θερμοκρασίας και της ροής του αερίου μετά από αυστηρό μηχανικό σχεδιασμό.

1.4.2 Μειονεκτήματα της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών σε Ατμοσφαιρική Πίεση (APCVD).

- ✚ Η μέθοδος APCVD είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην οξείδωση, λόγω της αυξημένης πυκνότητας και διαμονής του αερίου.
- ✚ Ο ρυθμός ανάπτυξης ελέγχεται κυρίως από τη θερμοκρασία του bubbler.
- ✚ Οι εφικτά μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης με APCVD είναι μόνο $\sim 0,1 \mu\text{m} / \text{min}$.

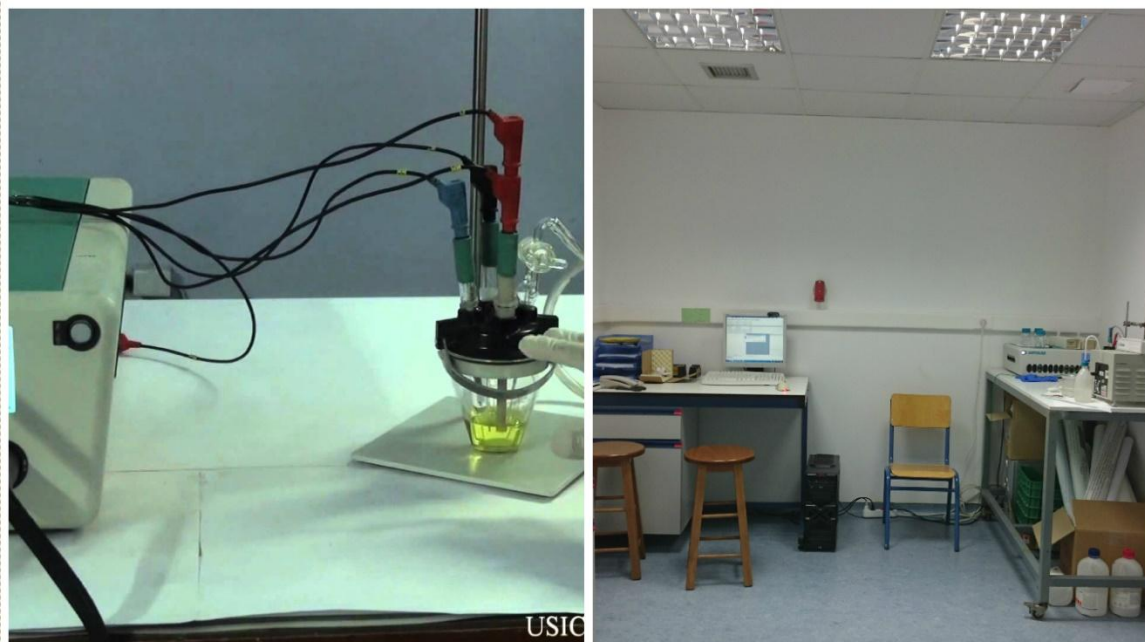
Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματική Διαδικασία.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις που έγιναν στην συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας (CV), η οποία αποτελείται από τρία βασικά συστήματα (AutoLab, τρία ηλεκτρόδια και ηλεκτρονικό υπολογιστή) όπως αναλύονται εκτενέστερα παρακάτω.

2.1 Κυκλική Βολταμμετρία.

Κυκλική βολταμμετρία (CV) (βλέπε εικόνα 2.1) είναι ένας τύπος ποτενσιοδυναμικής ηλεκτροχημικής μέτρησης. Σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας επεκτείνεται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου. Στην κυκλική βολταμμετρία όταν η συνολική τάση επιτευχθεί, τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας στρέφεται προς την αντίθετη κατεύθυνση προκειμένου να επιστρέψει στο αρχικό δυναμικό που είχε. Αυτοί οι κύκλοι του δυναμικού μπορούν να απαναληφθούν όσες φορές χρειάζεται. Το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας σχεδιάζεται συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (δηλαδή, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας) για να δώσει το κυκλικό βολταμμογραμμικό ίχνος. Η κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται γενικά για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων ενός αναλύτη σε ένα διάλυμα ^[11].

Στην κυκλική βολταμμετρία, το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι σε γραμμική συνάρτηση με τον χρόνο, σε κυκλικές φάσεις. Ο ρυθμός μεταβολής της τάσης με το χρόνο κατά τη διάρκεια κάθε μίας από αυτές τις φάσεις, είναι γνωστός ως ρυθμός σάρωσης του πειράματος (V / s). Το δυναμικό εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, ενώ το ρεύμα που μετράται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου μέτρησης.



Εικόνα 2.1: Εργαστηριακή διάταξη κυκλικής βολταμμετρίας (CV) ^[11.1].

2.2 Σύστημα AutoLab.

Τα τελευταία χρόνια το σύστημα AutoLab αποτελεί ίσως το πιο αξιόπιστο μέσο για την εξαγωγή αποτελεσμάτων κάθε ηλεκτροχημικής έρευνας και ιδιαίτερα της οξειδοαναγωγικής χημείας. Το σύστημα αποτελείται από την κεντρική μονάδα και πιο συγκεκριμένα από το μοντέλο της εταιρίας PGSTAT302N potentiostat galvanostat (εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2: Κεντρικό σύστημα AutoLab μοντέλου PGSTAT302N ^[11.2].

Η κεντρική μονάδα AutoLab συνδέεται με την ηλεκτροχημική κυψελίδα καθώς και με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y). Ο υπολογιστής αυτός χρησιμοποιεί το λογισμικό NOVA για την εξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων αλλά και την απεικόνιση των αντίστοιχων γραφημάτων. Κάποια από τα στοιχεία που καταγράφονται είναι οι καμπύλες ρεύματος – τάσης ($I - V$), ρεύματος – χρόνου ($I - t$), τάσης – χρόνου απόκρισης ($V - t$) καθώς και τάσης – φορτίου ($V - Q$) μέσα από την διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης του δοκιμίου. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 2.2.1) παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μοντέλου που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο ^[12].

Key features		Compatible modules
Electrode connections	2, 3 and 4	EQCM
Potential range	+/- 10 V	FRA32M
Compliance voltage	+/- 30 V	BA
Maximum current	+/- 2 A (20 A with BOOSTER20A)	BOOSTER20A/10A
Current ranges	1 A to 10 nA (100 pA with ECD module)	ECD
Potential accuracy	+/- 0.2 %	SCAN250
Potential resolution	0.3 μ V	ADC10M
Current accuracy	+/- 0.2 %	MUX
Current resolution	0.0003 % (of current range)	FI20
Input impedance	> 1 T Ω m	pX1000
Potentiostat bandwidth	1 MHz	ECN
Computer interface	USB	
Control software	NOVA	

Πίνακας 2.2.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά AutoLab μοντέλου PGSTAT302N ^[12.1].

2.3 Σύστημα Τριών Ηλεκτροδίων.

Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων ή γνωστό και ως ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια (ηλεκτρόδιο αναφοράς, ηλεκτρόδιο μέτρησης και ηλεκτρόδιο εργασίας) των οποίων τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται παρακάτω.

1. **Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode):** Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει μια γνωστή και σταθερή τάση και χρησιμοποιείται σαν αναφορά στη μέτρηση της τάσης του ηλεκτροδίου εργασίας. Η υψηλή σταθερότητα επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα οξειδοαναγωγικό μέσο με σταθερές συγκεντρώσεις κάθε στοιχείου. Επιπλέον, τοποθετείται κοντά στο ηλεκτρόδιο εργασίας για να λιγοστέψει η αντίσταση του διαλύματος μεταξύ τους. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι σε καμία περίπτωση δεν διαρρέει ρεύμα το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Για τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag / AgCl (Εικόνα 2.3.1).



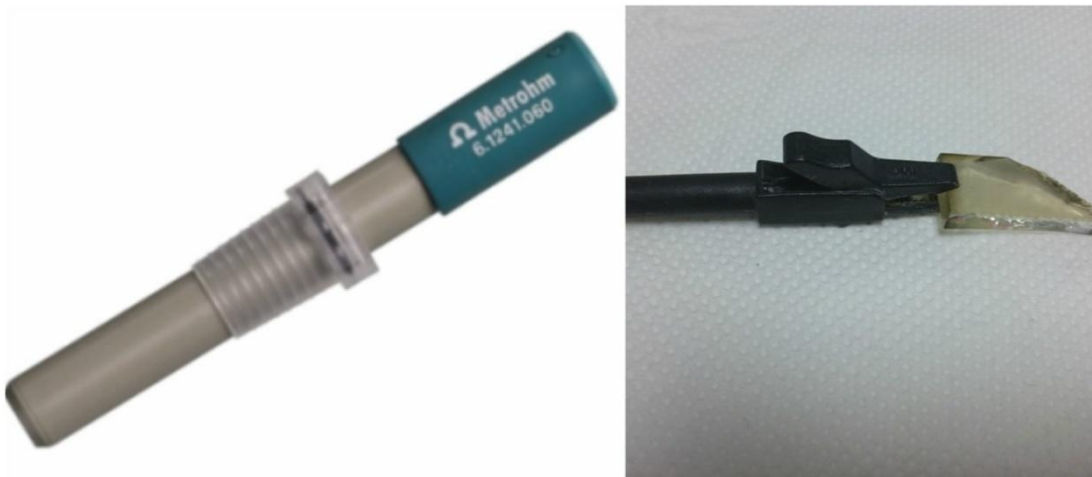
Εικόνα 2.3.1: Ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag/AgCl^[12,2].

2. **Ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode):** Το ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται για την εξισορρόπηση του ρεύματος που μετράται στο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ρεύμα που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι πολύ μικρό. Για τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο στην άκρη του οποίου υπήρχε ένα πλακίδιο κατασκευασμένο από πλατίνα (Pt), μέσα από το οποίο έρρεε το ρεύμα (Εικόνα 2.3.2).



Εικόνα 2.3.2: Ηλεκτρόδιο μέτρησης [12.3].

3. Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode): Το ηλεκτρόδιο εργασίας συγκρατεί με την βοήθεια ενός clip το δείγμα υπό μελέτη. (Εικόνα 2.3.3).



Εικόνα 2.3.2: Ηλεκτρόδιο εργασίας (αριστερά ^[12.4]) και clip με εξεταζόμενο δείγμα (δεξιά).

2.4 Ηλεκτρολύτης.

Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα σε πολικό διαλύτη μιας τουλάχιστον ιοντικής ένωσης υψηλής αγωγιμότητας. Η παρουσία διαλύτη είναι απαραίτητη για την ύπαρξη ιοντικής αγωγιμότητας. Για τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης LiOH συγκέντρωσης 1 Μ.

2.5 Παράμετροι Πειραματικής Διαδικασίας.

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων γι' αυτή τη διπλωματική εργασία είναι οι ακόλουθοι:

1. Το εύρος τάσης ήταν από -1 V έως +1 V.
2. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν διάλυμα, LiOH συγκέντρωσης 1M διαλυμένο σε νερό.
3. Ο ρυθμός σάρωσης γινόταν με επίπεδο τάξης των 10 mV / sec.
4. Ο αριθμός των σαρώσεων που πραγματοποιήθηκε ήταν 4, 100, 250, 500 και 1000.
5. Η εμβαπτιζόμενη επιφάνεια του ηλεκτροδίου που ήταν μέσα στον ηλεκτρολύτη ήταν 1 cm².

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος – τάσης, τάσης – χρόνου, ρεύματος – χρόνου και τάσης – φορτίου για να αξιολογηθεί η αντιστρεψιμότητα και η επαναληψιμότητα του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνεχείς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης σε όλα τα δείγματα.

Για τις καμπύλες τάσης - χρόνου (V - t) και τάσης - φορτίου (V – Q):

- Εύρος ρεύματος: -4 μΑ έως +4 μΑ.
- Χρόνος μέτρησης: 550 sec ή ~ 9 min περίπου.

Κεφάλαιο 3ο: Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες Οξειδίου Βαναδίου.

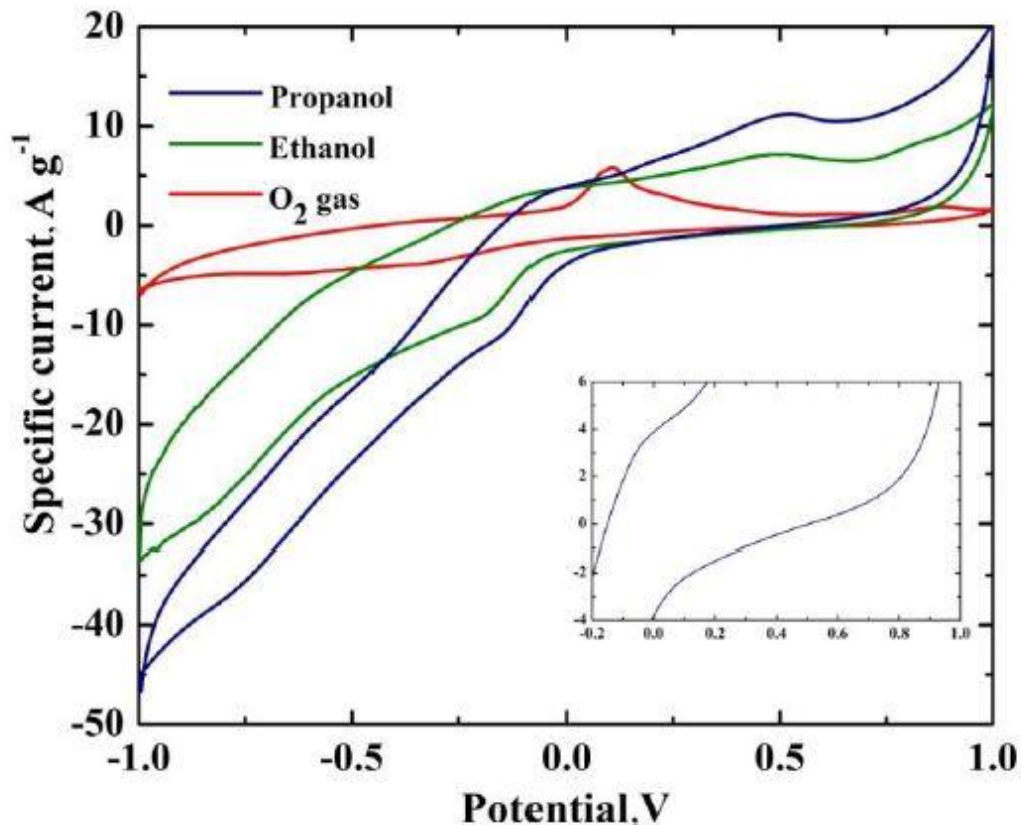
Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν όλα τα αποτελέσματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα του οξειδίου βαναδίου. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με χημική τεχνική εναπόθεσης σε ατμοσφαιρική πίεση μέσω ψεκασμού (APCVD). Ο ρυθμός ροής N_2 διαμέσου του bubbler βαναδίου ήταν $1,4 \text{ L min}^{-1}$, για θερμοκρασία ανάπτυξης 500°C στην περίοδο των 7,5 λεπτών. Επιπλέον, ο ρυθμός ροής της προπανόλης (99,5%, Sigma-Aldrich), αιθανόλης ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich) και του οξυγόνου O_2 (99,9%) ήταν $0,8 \text{ L min}^{-1}$. Τέλος, ο συνολικός ρυθμός ροής N_2 κρατήθηκε σε 12 L min^{-1} σε όλα τα πειράματα CVD [13].

Σκοπός της μελέτης αυτής είναι η αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς την ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους για εφαρμογές σε συσσωρευτές που αποσκοπεί στην βελτίωση των τεχνικών χαρακτηριστικών τους. Η μελέτη έγινε μέσω της κυκλικής βολταμετρίας και της χρονοαμπερομετρίας παίρνοντας καμπύλες $I - V$, $I - t$, $V - t$, $V - Q$.

3.1 Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I – V).

Από το γράφημα 3.1 μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι επιστρώσεις οξειδίου του βαναδίου χρησιμοποιώντας προπανόλη ,παρουσιάζουν δύο ανοδικές κορυφές στα -0.05 V και 0.52 V και δύο καθοδικές κορυφές στα $-0,15 \text{ V}$ και $\approx + 0,64 \text{ V}$ (vs. $Ag / AgCl$), οι οποίες συνοδεύονται από την αλλαγή του χρώματος από πράσινο, μπλε σε κίτρινο και, στη συνέχεια, από κίτρινο, μπλε σε πράσινο. Δεδομένου ότι, η ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από γυαλί, καταφέραμε να παρατηρήσουμε αυτές τις αλλαγές χρώματος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Βάση αυτών των αποτελεσμάτων μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα V^{+5} ιόντα μειώνονται σε V^{+4} και

V^{+3} , δεδομένου ότι παρατηρούνται δύο ανοδικές κορυφές. Μια παρόμοια εξήγηση μπορεί να δοθεί για τις κορυφές οξειδωσης, δηλαδή V^{+3} ιόντων που οξειδώνονται σε V^{+4} και V^{+5} . Αυτές οι αλλαγές χρώματος οφείλονται στην φόρτιση και εκφόρτιση του Li^+ .



Γράφημα 3.1: Κυκλικά βολταμογράμματα της πρώτης σάρωσης για τις επιστρώσεις οξειδίου του βαναδίου (APCVD) για 0.8 L min^{-1} ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και O_2 για γεωμετρικά ενεργή περιοχή του ηλεκτροδίου το 1 cm^2 . Μεγιστοποιημένη καμπύλη κυκλικού βολταμογράμματος για την περιοχή των $-0.2 \text{ V} - +1 \text{ V}$ της επιστρωσης οξειδίου του βαναδίου χρησιμοποιώντας προπανόλη ως ένθετο.

Από την άλλη πλευρά, το σχήμα της καμπύλης για την εναπόθεση οξειδίου του βαναδίου χρησιμοποιώντας O_2 είναι διαφορετική υποδεικνύοντας μία ανοδική κορυφή στα $0,11 \text{ V}$ και μία καθοδική κορυφή στα $-0,34 \text{ V}$ συνοδευόμενη από αλλαγή χρώματος από πράσινο σε κίτρινο και το αντίστροφο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη διαφορετικού προσανατολισμού στα επίπεδα VO_2 σε σχέση

με εκείνο που παρατηρήθηκε για τις αλκοόλες. Επιπλέον, η πυκνότητα ρεύματος των επιστρώσεων με την χρήση των αλκοολών ως πηγή οξυγόνου είναι η υψηλότερη, παρουσιάζοντας μια βελτιωμένη ηλεκτροχημική συμπεριφορά.

3.2 Καμπύλες Ρεύματος – Χρόνου (I – t).

Η χρονοαμπερομετρία είναι μια τεχνική που αφορά την συνεχή μέτρηση του ρεύματος μετά από παλμικά βήματα δυναμικού. Η μέτρηση ρεύματος, με αυτήν την τεχνική γίνεται υπό σταθερό εφαρμοζόμενο δυναμικό. Με την χρήση αυτής της τεχνικής, μετριέται η χρονική απόκριση της μεταβολής του ηλεκτρικού ρεύματος. Στην τεχνική, αυτή, το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας δίνεται με ένα βήμα τάσης, προκαλώντας μεταβολή στην συγκέντρωση χημικών ουσιών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή στο ρεύμα συναρτήσει του χρόνου.

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, το φορτίο είναι ανάλογο με την ποσότητα των χημικών ουσιών που κερδίζουν (κατά την οξείδωση) ή χάνουν (κατά την αναγωγή) ηλεκτρόνια όπως αυτό φαίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

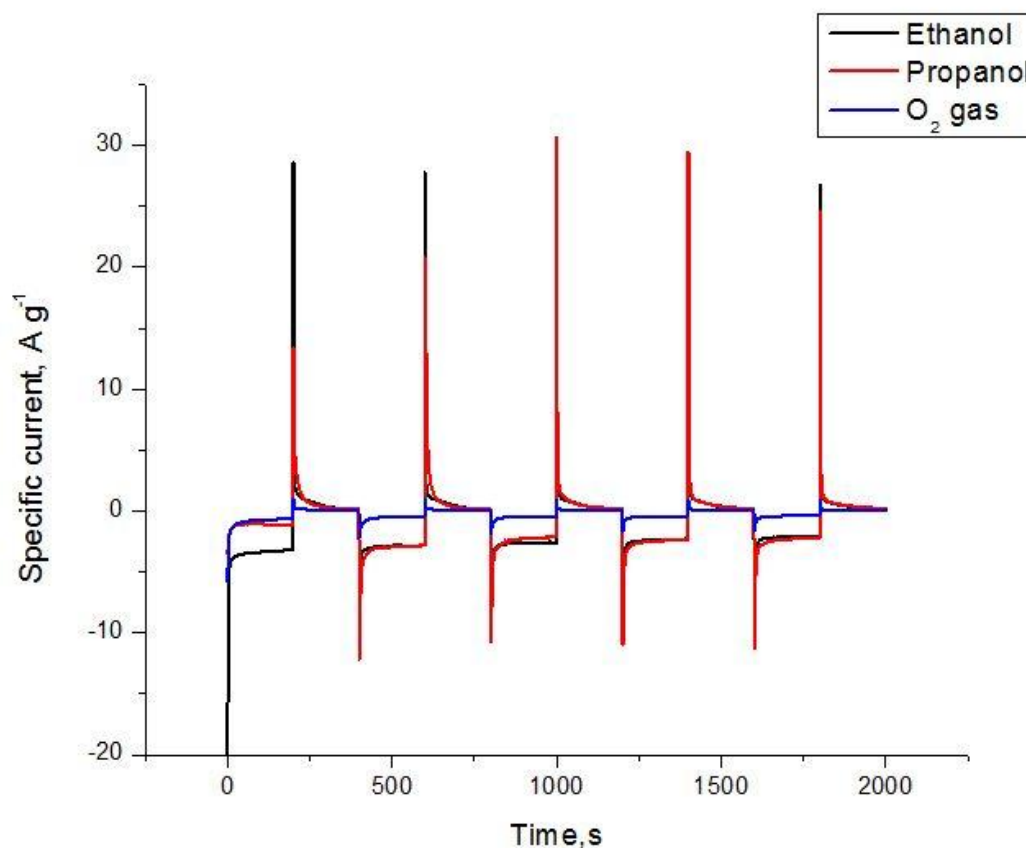
$$Q = n * F * e$$

Όπου :

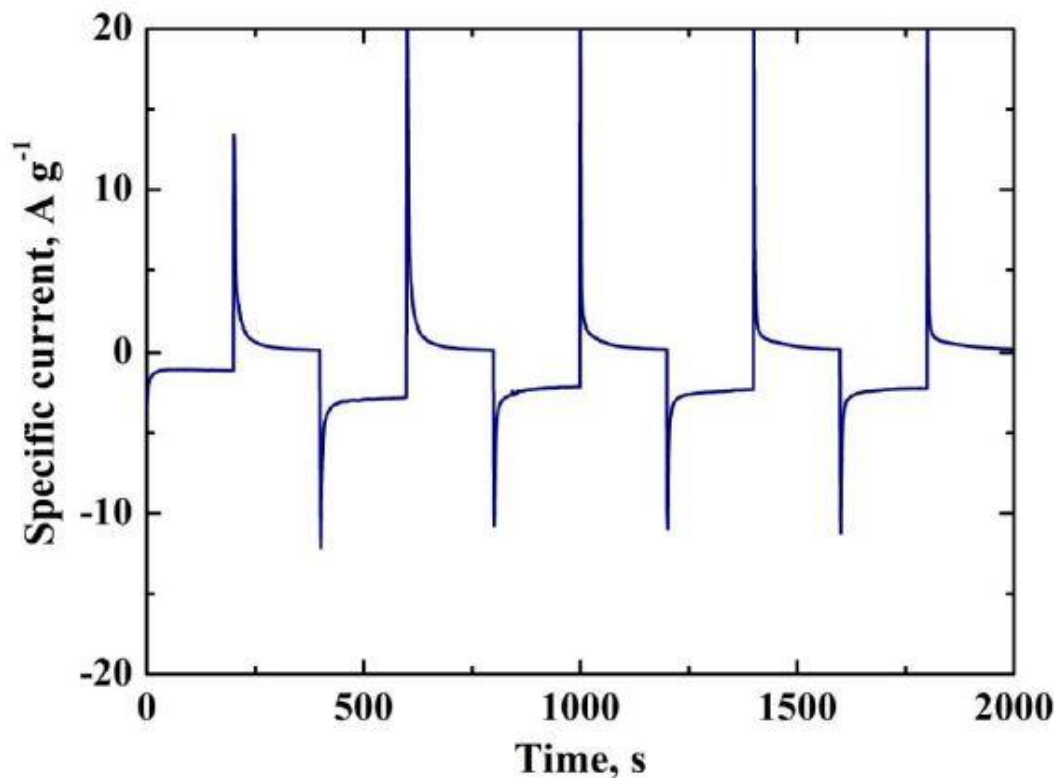
- Q: Το συνολικό φορτίο.
- n: Ο αριθμός moles.
- F: Σταθερά Faraday 96,487 C / mol.
- e: Αριθμός ηλεκτρονίων ανά μόριο.

Συμπερασματικά η μελέτη απόκρισης ρεύματος – χρόνου, δίνει πληροφορίες για τις αλλαγές των συγκεντρώσεων των ουσιών εντός του δείγματος.

Μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας πραγματοποιήθηκαν επίσης για τον υπολογισμό του ειδικού φορτίου κατά τη διάρκεια φόρτισης / εκφόρτισης του Li^+ . Ο υπολογισμός αυτός έγινε με την ολοκλήρωση της περίσσειας ρεύματος που μετράται κατά την αλλαγή του δυναμικού πόλωσης με τον χρόνο όπως φαίνεται στο γράφημα 3.2 για τα οξειδία του βαναδίου χρησιμοποιώντας $0,8 \text{ L min}^{-1}$ προπανόλης, αιθανόλης και O_2 . Τέλος, παρατηρείται από το γράφημα 3.2.1 ότι το δείγμα της προπανόλης παρουσιάζει καλύτερη επαναληψιμότητα μεταξύ των κύκλων.



Γράφημα 3.2: Κυκλικά χρονοαμπερογράμματα της πρώτης σάρωσης για τις επιστρώσεις οξειδίου του βαναδίου (APCVD) για $0,8 \text{ L min}^{-1}$ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και O_2 , για γεωμετρικά ενεργή περιοχή του ηλεκτρόδιου το 1 cm^2 .



Γράφημα 3.2.1: Κυκλικό χρονοαμπερόγραμμα της πρώτης σάρωσης που καταγράφηκε σε -1 V και +1 V για διάστημα 200 s των επιστρώσεων στους 500 °C για 0.8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης.

3.3 Χρόνος Απόκρισης (Time Response).

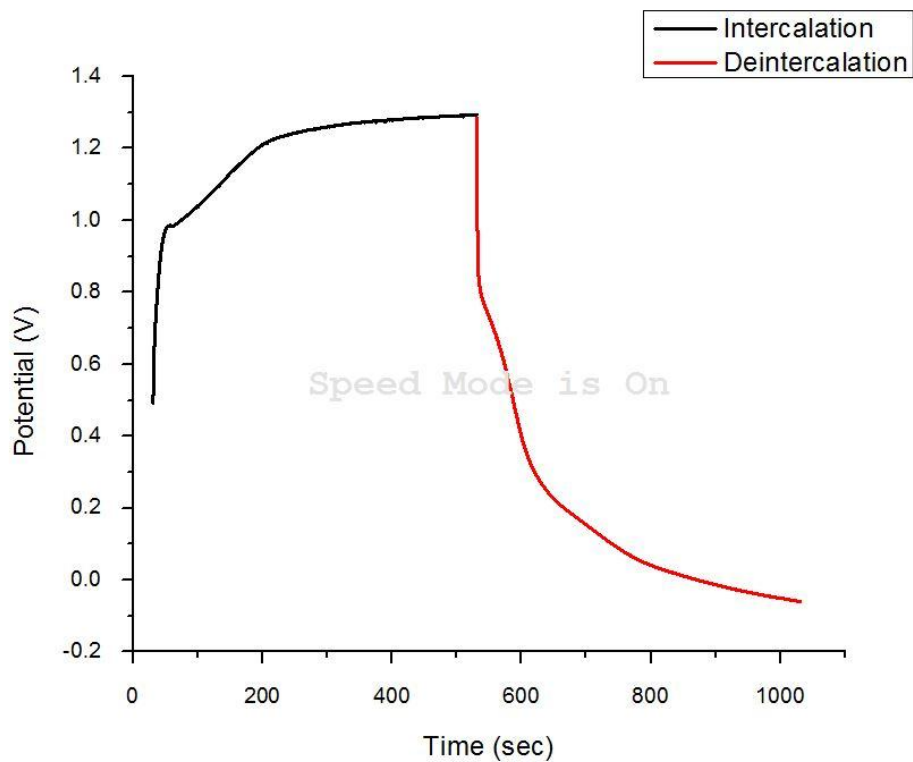
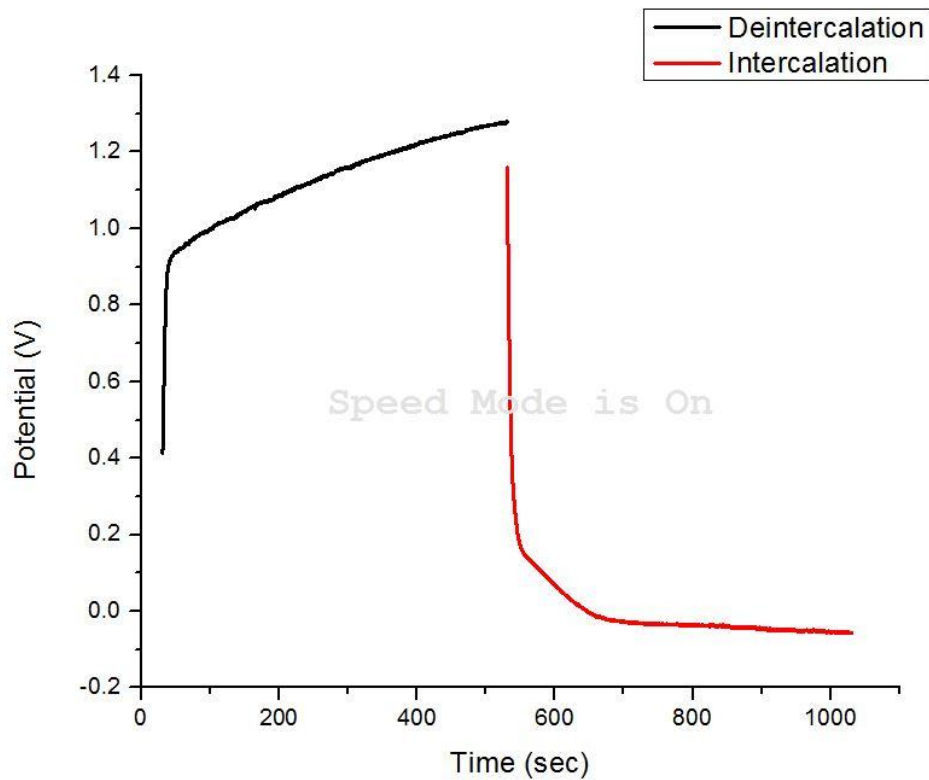
Ο πίνακας 3.3 παρουσιάζει το μέσο όρο χρόνου απόκρισης για το κάθε δείγμα. Παρατηρείται ότι το ταχύτερο χρόνο απόκρισης των ιόντων ανάμεσα στα δοκίμια, κατά τη διάρκεια της εισαγωγής τους, τον έχει το δείγμα της αιθανόλης με μέσο όρο 2,67 sec, καθώς και για την διαδικασία της εξαγωγής, με μέσο όρο 13,67 sec. Όλα τα δείγματα έχουν παρόμοια συμπεριφορά, με τον χρόνο απόκρισης να μειώνεται με τη πάροδο των σαρώσεων, και στην διαδικασία της εισαγωγής, αλλά και στην διαδικασία της εξαγωγής. Παρατηρείται, επίσης, ότι ο χρόνος απόκρισης είναι πιο αργός κατά την εξαγωγή ιόντων, το οποίο δηλώνει ότι πιθανώς κάποια παραμένουν στο πλέγμα του οξειδίου βαναδίου.

Calculated Time Response / Χρόνος Απόκρισης									
Δείγμα:	Scans	Εισαγωγή +ve (sec)				Εξαγωγή -ve (sec)			
		600- 800 sec	1000 - 1200 sec	1400- 1600 sec	Average	400- 600 sec	800- 1000 sec	1200- 1400 sec	Average
ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ	1 scan	17	4	4	8,33	23	23	18	21,33
ΑΙΘΑΝΟΛΗ	1 scan	3	3	2	2,67	13	14	14	13,67
O ₂	1 scan	26	18	15	19,67	83	65	50	66,00

Πίνακας 3.3: Χρόνος απόκρισης των επιστρώσεων στους 500°C για 0.8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και οξυγόνου.

3.4 Καμπύλες Τάσης – Χρόνου Απόκρισης (V – t) και Τάσης – Πυκνότητας Φορτίου (V – Q).

Στα γραφήματα 3.4 φαίνεται η καμπύλη τάσης – χρόνου για όλα τα δείγματα κατά τη διάρκεια φόρτισης – εκφόρτισης τους. Οι καμπύλες είναι συμμετρικές σχεδόν για όλα τα δείγματα εκτός από αυτές της αιθανόλης.



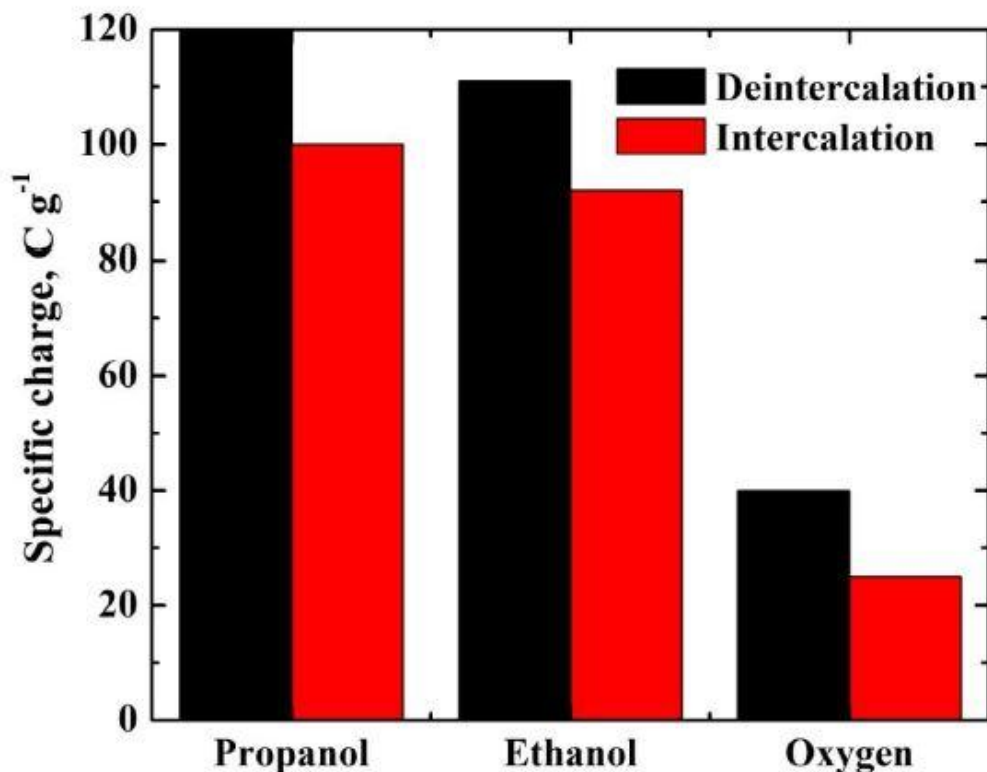
Γράφημα 3.4: Γραφήματα τάσης – χρόνου απόκρισης ($V-t$) των επιστρώσεων στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ με την σειρά που παρουσιάζονται για 0.8 L min^{-1} ρυθμό ροής προπανόλης και O_2 .

Στην συνέχεια παρουσιάζονται το εισερχόμενο και το εξερχόμενο φορτίο για κάθε δείγμα. Το φορτίο υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση της καμπύλης ρεύματος - χρόνου για κάθε δείγμα. Βρέθηκε ότι υπάρχει γήρανση ή απομάκρυνση του οξειδίου μέσα στον ηλεκτρολύτη μεταξύ των κύκλων για το διάστημα των 2000 sec παρουσιάζοντας απόκλιση ± 2 . Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο φορτίο το έχει το δείγμα της προπανόλης, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις, όπως αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4.1.

Calculated Charge Density / Πυκνότητα Φορτίου									
Δείγμα:	Scans	Εισαγωγή (mC/cm ²) +ve				Εξαγωγή (mC/cm ²) -ve			
		600-800 sec	1000-1200 sec	1400-1600 sec	Average	400-600 sec	800-1000 sec	1200-1400 sec	Average
ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ	1 scan	17,38	10,82	10,10	12,77	-8,49	-8,16	-7,55	-8,06
ΑΙΘΑΝΟΛΗ	1 scan	10,87	10,51	9,85	10,41	-5,67	-7,03	-6,92	-6,54
O ₂	1 scan	0,79	0,64	0,57	0,67	-2,24	-1,67	-1,32	-1,75

Πίνακας 3.4.1: Πυκνότητας φορτίου των επιστρώσεων στους 500°C για 0.8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και οξυγόνου.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η ποσότητα του φορτίου για το δείγμα της προπανόλης βρέθηκε να είναι 120 °C g⁻¹, η οποία είναι τρεις φορές υψηλότερη από εκείνη του O₂ (γράφημα 3.4.2).

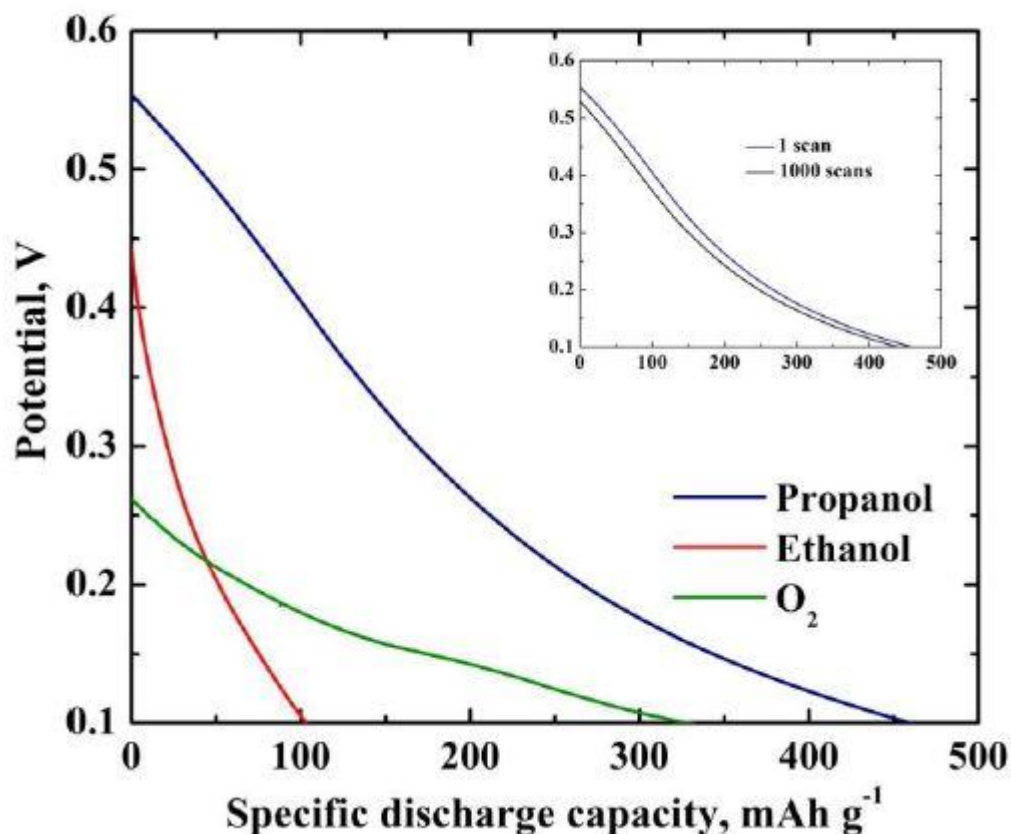


Γράφημα 3.4.2: Φόρτιση και εκφόρτιση ειδικού φορτίου σε συνάρτηση με την πηγή οξυγόνου.

3.5 Καμπύλες Τάσης – Πυκνότητας Φορτίου (V – Q).

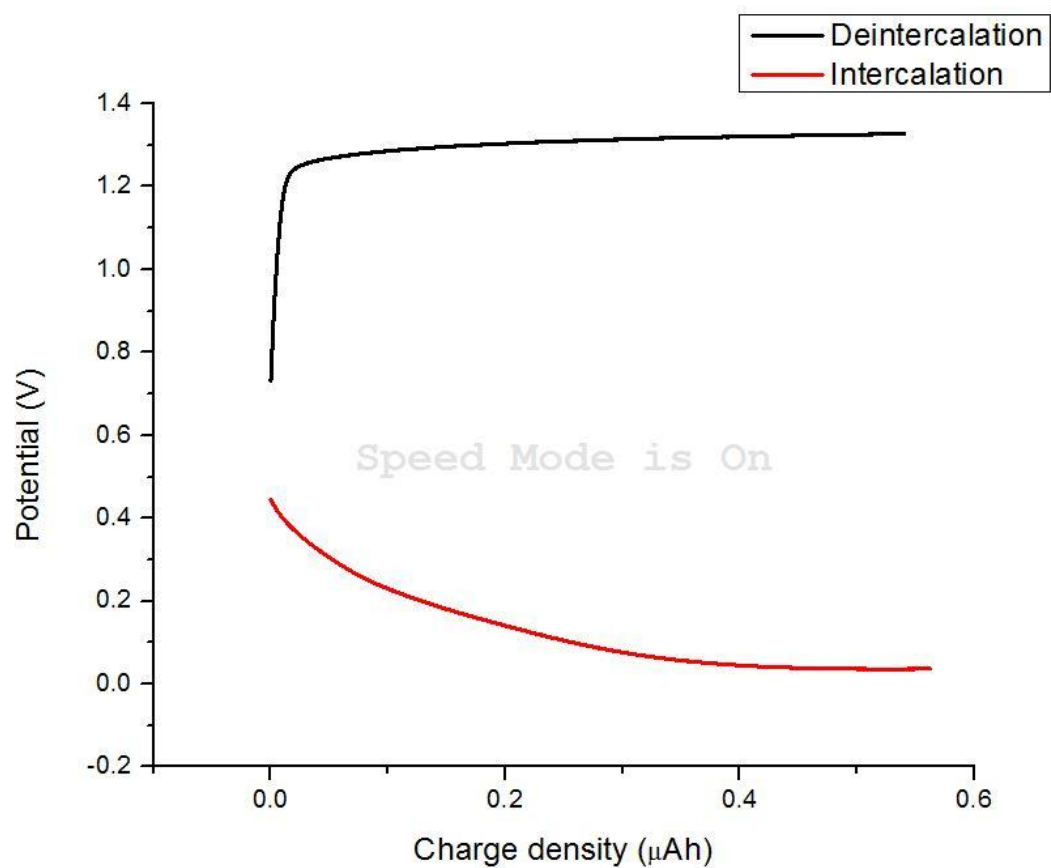
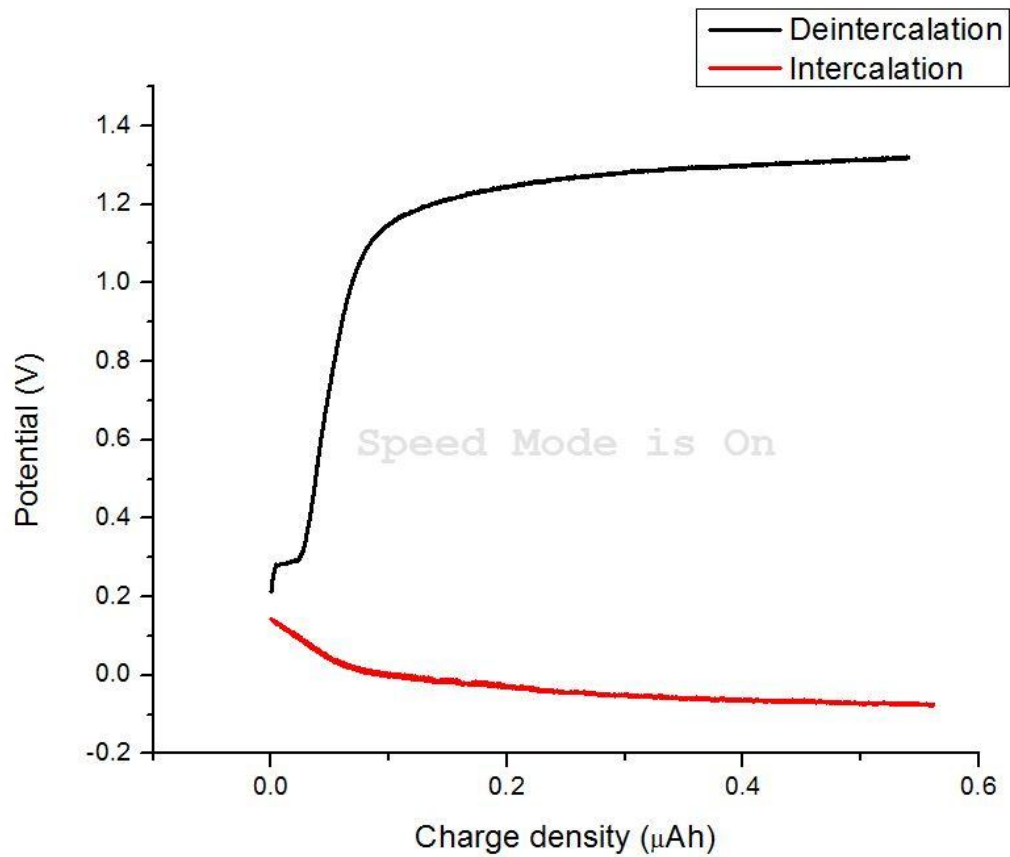
Στο γράφημα 3.5 παρουσιάζονται οι χωρητικότητες εκφόρτισης των επιστρώσεων στους 500 °C για 7,5 min με τη χρήση 0,8 L min⁻¹ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και O₂ σε σταθερό ρεύμα 2 A g⁻¹. Η καμπύλη της προπανόλης δείχνει δύο plateaus σε περίπου 0,25 V και 0.5 V, τα οποία παρουσιάζουν τα δύο -βήματα της διαδικασίας εισαγωγής Li⁺ όπως παρατηρείται επίσης και στην ανάλυση της κυκλικής βολταμμετρίας. Η χωρητικότητα εκφόρτισης ήταν 459 mAh g⁻¹, με χωρητικότητα συγκράτησης του 97 % μετά τις 1000 σαρώσεις όπως αυτό παρουσιάζεται στο ένθετο του γραφήματος 3.6 διατηρώντας το αρχικό σχήμα τύπου σκάλας, το οποίο είναι πολλά υποσχόμενο για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου.

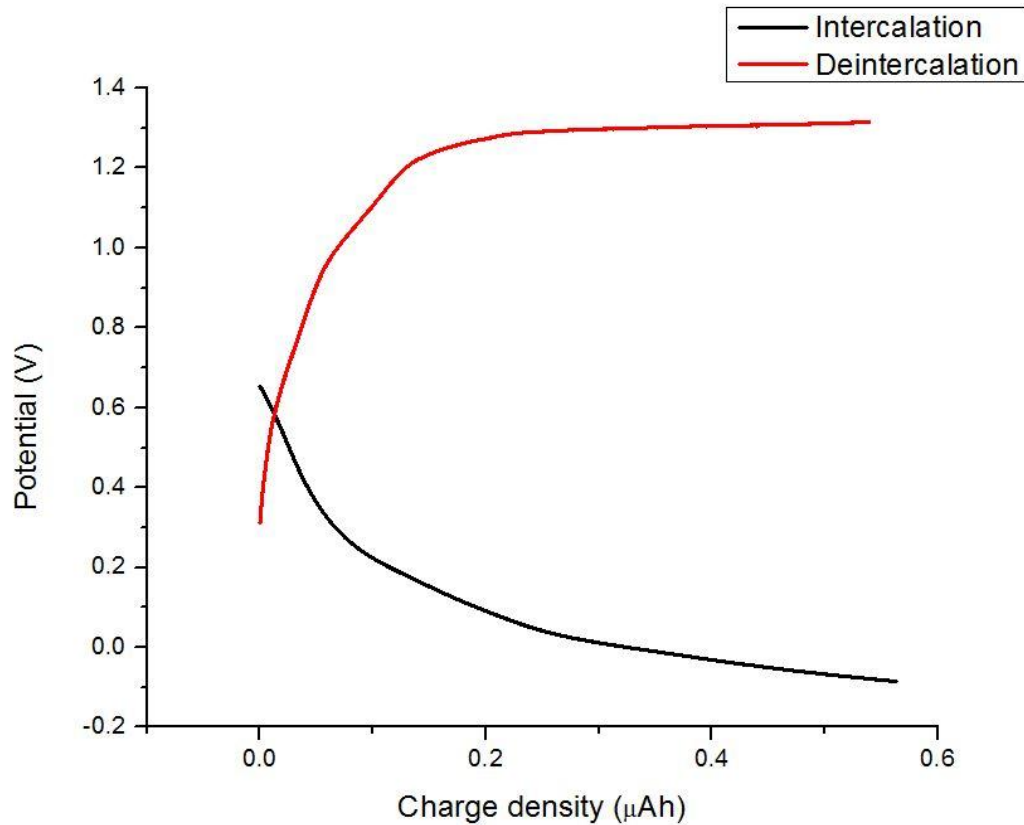
Η συγκεκριμένη χωρητικότητα εκφόρτισης ήταν υψηλότερη από το μετασταθές APCVD και το 022 - oriented μονοκλινικό VO_2 . Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να προκύψει λόγω του μεγαλύτερου πάχους του δείγματος προπανόλης, το οποίο διευκολύνει την εισαγωγή μεγαλύτερου αριθμού Li^+ εντός του πλέγματος του οξειδίου του βαναδίου.



Γράφημα 3.5: Οι χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες για τα δείγματα σε 500 °C για 7,5 λεπτά, ρυθμού ροής 0,8 L min⁻¹ προπανόλης, αιθανόλης και O₂ κάτω από ένα σταθερό ρεύμα 2 A g⁻¹ και της κυμαινόμενης τάσης από 0,1 V έως 0,6 V. Στο ένθετο περιλαμβάνεται η 1000^η σάρωση για ρυθμό ροής 0,8 L min⁻¹ προπανόλης.

Στο γράφημα 3.5.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται ξεχωριστά οι καμπύλες τάσης – φορτίου (V – Q) για κάθε ένα από τα τρία δείγματα.





Γράφημα 3.5.1: Γραφήματα τάσης – φορτίου ($V-Q$) των επιστρώσεων στους $500^{\circ}C$ με την σειρά που παρουσιάζονται για $0.8 L min^{-1}$ ρυθμό ροής προπανόλης, αιθανόλης και O_2 .

Κεφάλαιο 4^ο: Συμπεράσματα & Μελλοντική Εργασία.

4.1 Συμπεράσματα.

Τα διοξείδια βαναδίου διαφορετικού κρυσταλλικού προσανατολισμού αναπτύχθηκαν από χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD) στους 500 °C για 7,5 λεπτά χρησιμοποιώντας προπανόλη, αιθανόλη και O₂. Η a - axis μονοκλινής δομή επιτεύχθηκε με την προπανόλη και την αιθανόλη, ενώ το 022 - oriented μονοφασικό VO₂ αποκτήθηκε με O₂. Κατά συνέπεια, τα δείγματα με διαφορετικούς προσανατολισμούς κατείχαν διαφορετικές μορφολογίες, στον a - axis η μορφολογία των επικαλύψεων έδειξε κόκκους, ενώ στην 022 - κατεύθυνση παρουσιάζεται συσσωμάτωση των κόκκων σχηματίζοντας δομές τύπου ράβδου.

Η ηλεκτροχημική ανάλυση έδειξε ότι η a - axis κατεύθυνση του μονοκλινούς VO₂ που αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας προπανόλη έχει πολλά μοναδικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, πράγμα που την καθιστά πολλά υποσχόμενο υλικό ηλεκτροδίων για μπαταρίες ιόντων λιθίου. Αυτά περιλαμβάνουν το πάχος, το οποίο διευκολύνει την πρόσβαση Li⁺ σε μεγάλο όγκο του ενεργού υλικού και την χωρητικότητα εκφόρτισης των 459 mAh g⁻¹ με χωρητικότητα κατακράτησης 97 % μετά από 1000 σαρώσεις υπό σταθερό ρεύμα 2 A g⁻¹ υποδεικνύοντας τόσο τον υψηλό ρυθμό απόδοσης, όσο και την καλή σταθερότητα.

4.2 Μελλοντική Εργασία.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μπορεί να θεωρηθεί σαν την αρχή μιας σειράς πειραμάτων μελλοντικών εργασιών προκειμένου να φτάσουν σε όσο το δυνατόν πιο βέλτιστο αποτέλεσμα για την δημιουργία των supercapacitors. Κάποια από αυτά τα πειράματα ίσως να πραγματεύονται σε κάτι από τα εξής:

- ✚ Μεγαλύτερο αριθμό σαρώσεων για την καλύτερη παρακολούθηση και κατανόηση της συμπεριφοράς του υλικού μέσα από τους κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης.
- ✚ Μελέτη διαφορετικών ηλεκτρολυτών όπως επίσης και της περιεκτικότητάς τους. Η αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη ενδέχεται να μεταβάλει σημαντικά την συμπεριφορά των δειγμάτων, λόγω της πιο εύκολης μετακίνησης ιόντων μέσα σε αυτόν κατά την διάρκεια των κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης.
- ✚ Μελέτη της μεταβολής του εύρους τάσης που εφαρμόζεται στα δείγματα. Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα φάνηκε ότι σχετίζεται άμεσα με την συμπεριφορά των δειγμάτων και η περαιτέρω διερεύνηση του έχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον.
- ✚ Χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων καθώς και μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης.

Βιβλιογραφία

Βιβλία:

[4] Δρ. Μηχ. Νίκος Κολλιόπουλος (Καθηγητής ΤΕΙ Αθήνας), Βασική Ηλεκτρολογία, Εκδόσεις Ίων , 2010

Ηλεκτρονικό Αρχείο:

[4.1] « Μπαταρίες Λιθίου », πτυχιακή εργασία Δαφνομήλη Σταύρου, ΑΤΕΙ Κρήτης , 2012.

[7.1] An Overview of Electrochemical Energy Storage Devices of Various Electrodes and Morphological Studies of Supercapacitors. Authors: R. Ramachandran, Shen-Ming Chen, G. Gnana kumar, 34 pages, year2015, Vol 10 (Paper).

[13] Oxygen source - oriented control of atmospheric pressure chemical vapor deposition of VO₂ for capacitive applications. Authors Dimitra Vernardou, Antonia Bei, Dimitris Louloudakis,, Nikolaos Katsarakis, Emmanouil Koudoumas , 9 pages , year 2016 Vol 6 (Paper).

Ιστοσελίδες:

[1] <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/101210355.pdf>

[1.1]https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%B4%CE%B9%CE%BF#/media/File:Vanadium_1.jpg

- [2]<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%B4%CE%B9%CE%BF>
- [2.2]https://www.webelements.com/_media/compounds/V/O2V1-12036214.jpg
- [3] [https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium\(IV\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium(IV)_oxide)
- [5] <http://www.afis.gr/typoi-mpatarion>
- [6] <https://en.wikipedia.org/wiki/Capacitor>
- [7] http://www.radio-electronics.com/info/data/capacitor/capacitor_types.php
- [8] http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf
- [9] <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/32761.pdf>
- [9.1] http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf
- [10] <http://www.materials.uoi.gr/images/e-grammateia/Sputtering.pdf>
- [10.1] http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf
- [11] https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry
- [11.1] <https://i.ytimg.com/vi/OUu5bhGGj8/maxresdefault.jpg>
- [11.2]<http://www.metrohm.com/~media/metrohm%20hq/431x242/pft%20modular%20line.png?h=260&la&w=431>
- [12]<http://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/NSeriesFolder/PGSTAT302N>
- [12.1]<http://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/NSeriesFolder/PGSTAT302N>
- [12.2]<http://easydb.metrohm.com/eas/partitions-inline/2/0/9000/9155/18fce9c141abf676c5c22bb4f56f8cd54bc5919d/image/jpeg/60726100.jpg>

[12.3] http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/15372-3336543.jpg

[12.4] <http://www.metrohm->

[autolab.com/pics/Accessories554/HOLD554.jpg?__scale=w:554,h:400,t:3,c:C9E6](http://www.metrohm-autolab.com/pics/Accessories554/HOLD554.jpg?__scale=w:554,h:400,t:3,c:C9E6)

EE,q:95

Παράρτημα Α

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά