Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

<<ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΠΥΚΝΩΤΕΣ>>

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΙΔΗΣ ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ Α.Μ: 5918

ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΒΕΡΝΑΡΔΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ

2017

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ 3
1.1 ΟΞΕΙΔΙΟ ΒΑΝΑΔΙΟΥ 3
1.1.1 ΓΕΝΙΚΑ 3
1.1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ 4
1.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ 4
1.3 ΠΥΚΝΩΤΕΣ 5
1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΡΩΜΙΚΑ ΠΑΡΑΘΥΡΑ 6
1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 9
2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ 9
2.1.1 ΣΥΣΤΗΜΑ AUTOLAB 9
2.1.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ 10
2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ 13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ 14
3.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V) 14
3.2 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου (I-t) 19
3.2.1 Χρόνος απόκρισης 21
3.2.2 Φορτίο 21
3.3 Καμπύλες τάσης – χρονου (V – t) 23
3.4 Καμπύλες τάσης – φορτίου (V – Q) 27
3.5 Καμπύλες εμπέδησης (FRA) 30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συμπεράσματα 32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

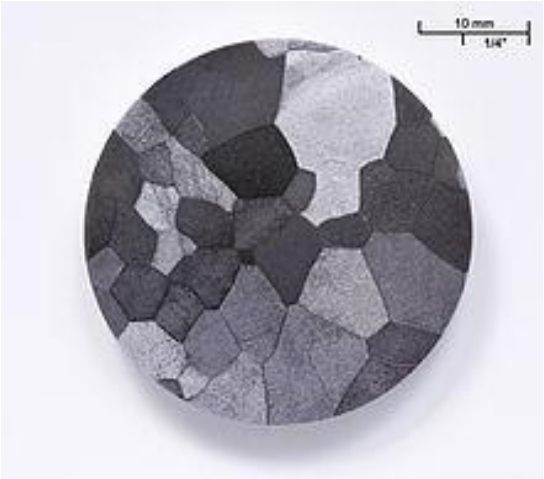
1.1 ΟΞΕΙΔΙΟ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

1.1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το χημικό στοιχείο βανάδιο (Εικόνα 1.1) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 23, ατομικό βάρος 50,94 g/mole και πυκνότητα 6 g/cm^3. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, όπου λέγονται έτσι λόγω του ότι τα άτομα των στοιχείων αυτών, διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στιβάδες.

Το βανάδιο συναντάται σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ο καρνοτίτης ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2.1\text{-}3H_2O$), ο βαναδινίτης ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), ο ροσκοελίτης ($K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ και ο πατρονίτης (VS_4). Επίσης, βρίσκεται σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου, ορυκτών ανθράκων και βιτουμενίτες. Η εμφάνισή του εκεί πρέπει να συνδέεται με την ανεύρεσή του στο κυκλοφορικό σύστημα ορισμένων σύγχρονων κατώτερων οργανισμών (εχινοδέρμων), όπου υποκαθιστά εν μέρει το σίδηρο στην αιμοσφαιρίνη. Τέλος, φασματοσκοπικά έχει εντοπιστεί η ύπαρξή του σε αρκετά άστρα.

Η πιο σταθερή χημική ένωση του οξειδίου βαναδίου, είναι το πεντοξείδιο βαναδίου (V_2O_5). Μια πορτοκαλί σκόνη, όπου χρησιμοποιείται κυρίως σε αισθητήρες, μπαταρίες, καταλύτες και στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.



Εικόνα 1.1: Το βανάδιο μέσα από μικροσκόπιο.

1.1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Το πεντοξείδιο βαναδίου έχει διάφορες εφαρμογές στη καθημερινότητα μας είτε λόγω της μορφής και του χρώματος του, είτε λόγω των ιδιοτήτων του. Η πιο συχνή χρήση του είναι σαν καταλύτης σε διάφορες ενώσεις που δημιουργούν πυρίμαχα υλικά.

Επίσης, αποτελεί βασικό στοιχείο μπαταριών, ως τρόπος φόρτισης και εκφόρτισης τους, παρέχοντας συχνή και συνεχή δυνατότητα κατανάλωσης ενέργειας. Κατά τη διαδικασία της φόρτισης, ιόντα βαναδίου εισέρχονται στη μπαταρία, ενώ κατά την εκφόρτιση εξέρχονται από διαφορετικά σημεία του εσωτερικού της, προκαλώντας μείωση της τάσης και της χωρητικότητας της με τη πάροδο του χρόνου.

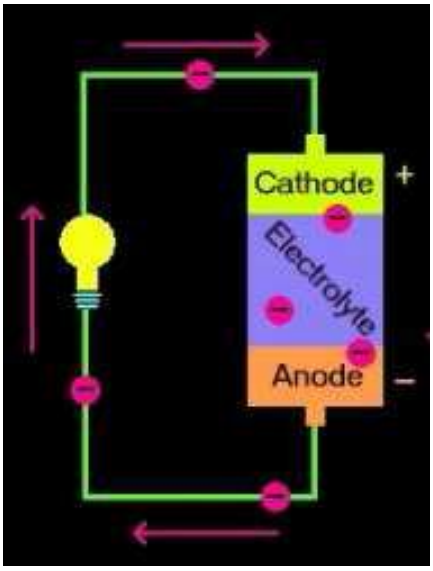
Στο πεντοξείδιο βαναδίου οφείλεται, επίσης, το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο ως οξείδιο του μετάλλου μεταπτώσεως. Συγκεκριμένα, τα οπτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροχρωμικού υμενίου μεταβάλλονται, εφαρμόζοντας εξωτερικό δυναμικό, αποτελούμενο από ιόντα του ηλεκτρολύτη, και ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή, και μπορεί να προκαλέσει μεταβολή του χρώματος από διαφανές, σε σχεδόν πλήρως αδιαφανές, με εφαρμογή τάσης από 1 έως 4 Volt.

1.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

Η εξέλιξη της τεχνολογίας αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας εστιάζει το ενδιαφέρον της κυρίως σε όσα αναφέρονται περί αποθήκευσης μπαταριών. Μια μπαταρία (ή αλλιώς συσσωρευτής) είναι μια χημική πηγή ρεύματος, ικανή να αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια, αφού τη μετατρέψει σε χημική και όταν χρειαστεί να την αποδώσει σε εξωτερικό κύκλωμα (Εικόνα 1.2). Αποτελείται από ένα ή περισσότερα ηλεκτρικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά ή παράλληλα ή και τα δύο, ανάλογα με την επιθυμητή παραγόμενη τάση. Το ηλεκτρικό στοιχείο αποτελείται από δύο πλάκες, φτιαγμένες από διαφορετικά μέταλλα και βυθισμένες σε ένα δοχείο με υγρό. Οι πλάκες, οι οποίες πρέπει να είναι αγώγιμες, ονομάζονται ηλεκτρόδια, ενώ το υγρό είναι και αυτό αγώγιμο και καλείται ηλεκτρολύτης. Τα ηλεκτρόδια αντιδρούν χημικά με τον ηλεκτρολύτη και η αντίδραση περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος/φορτίου. Δηλαδή, η σύνδεση των ηλεκτροδίων σε εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα προκαλεί σε αυτό διέλευση ρεύματος (εκφόρτισης ηλεκτρικής μπαταρίας). Η εκφορτισμένη ηλεκτρική μπαταρία φορτίζεται όταν περάσει από αυτήν συνεχές ρεύμα από άλλη πηγή, ενώ ταυτόχρονα αντίστροφες χημικές διεργασίες μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική.

Ωστόσο, παρόλο που, πλέον, παρατηρείται αύξηση χρησιμοποίησης των τεχνολογιών ενεργειακής αποθήκευσης μπαταρίας, οι εμπορικά διαθέσιμες μπαταρίες είναι οι εμβάπτισης μολύβδου-οξέος, καθώς επίσης και μερικές αλκαλικές (NiCd, NiMH), ενώ οι μπαταρίες που βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της

ανάπτυξης είναι οι ψευδαργύρου-βρωμιδίου, οι λιθίου, οι νατρίου-θείου (NaS) και οι μετάλλου-αέρα.



Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση μπαταρίας.

1.3 ΠΥΚΝΩΤΕΣ

Με τον όρο πυκνωτή ονομάζεται η διάταξη που περιέχει δύο αγώγιμες πλάκες, που ονομάζονται οπλισμοί, και ένα μονωτικό υλικό, το διηλεκτρικό, το οποίο τις χωρίζει. Ο πυκνωτής χρησιμοποιείται για να αξιοποιηθεί η ιδιότητα του να συγκρατεί στις πλάκες το ηλεκτρικό φορτίο, όταν εφαρμοστεί μια τάση V στα άκρα τους (Εικόνα 1.3).

Εικόνα 1.3: Κοινός πυκνωτής εμπορίου 16 μF 450 V.

Η ποσότητα που μπορούν οι οπλισμοί να αντλήσουν και να αποθηκεύσουν, ονομάζεται χωρητικότητα του πυκνωτή, και συμβολίζεται με το αγγλικό γράμμα C.

1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΡΩΜΙΚΑ ΠΑΡΑΘΥΡΑ

Ηλεκτροχρωματισμός ονομάζεται το φαινόμενο της αναστρεπτής μεταβολής των οπτικών χαρακτηριστικών ενός υλικού που προκαλείται όταν εισαχθούν ή εξαχθούν ιόντα μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η ηλεκτρική τάση, ενεργοποιεί μια αντίδραση στα ηλεκτροχρωμικά υλικά, και έτσι αλλάζει ο τρόπος με τον οποίο το υλικό ανακλά ή απορροφά το φως. Αυτό το φαινόμενο επιτυγχάνεται με το οξείδιο βολφραμίου (WO_3), το οξείδιο δημητρίου (CeO_2), το πεντοξείδιο βαναδίου (V_2O_5), ή ηλεκτρολύτες πολυμερών βασισμένους σε άλας λιθίου ($LiClO_4$). Οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις χρησιμοποιούνται στα παράθυρα μεταβαλλόμενης διαπερατότητας, τα λεγόμενα “έξυπνα” παράθυρα (Εικόνα 1.4).

Εικόνα 1.4: Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα είναι μια διάταξη από επάλληλα στρώματα λεπτών υμενίων. Η τυπική μορφή των διατάξεων αυτών είναι: γυαλί / αγώγιμη επίστρωση / ηλεκτροχρωμικό υλικό / αγωγός ιόντων / αποθήκη ιόντων / αγώγιμη επίστρωση / γυαλί. Η μεταβολή της οπτικής διαπερατότητας αυτών των διατάξεων γίνεται με την εφαρμογή συνεχής τάσης με αποτέλεσμα τα ιόντα να κατευθύνονται από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτροχρωμικό υμένιο, κάνοντας το γυαλί αδιαφανές. Όταν αντιστραφεί η πολικότητα της τάσης, τα ηλεκτρόνια οδηγούνται από το ηλεκτροχρωμικό υμένιο στην αποθήκη ιόντων, επαναφέροντας το γυαλί στην διαφανή του κατάσταση.

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα προσφέρουν έλεγχο της οπτικής δυνατότητας και συμβάλλουν στη δημιουργία κατάλληλου κλίματος στον εσωτερικό χώρο εμποδίζοντας την άμεση ηλιακή ακτινοβολία, χωρίς να χρειάζονται κουρτίνες ή περσίδες, όπως τα κοινά τζάμια. Επίσης, οι άπειρες καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα τέτοιο παράθυρο, ανάμεσα στη διαφάνεια και στον χρωματισμό, δίνουν τη δυνατότητα της καλύτερης διαχείρισης του φυσικού φωτός, άρα ελάττωσης του κόστους για τεχνητό φωτισμό. Ο έλεγχος και η λειτουργία τους γίνονται από το σύστημα της κεντρικής διαχείρισης ενέργειας του κτιρίου, που μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των φωτοβολταϊκών με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρή κατανάλωση ενέργειας. Γενικότερα, με την χρήση των

ηλεκτροχρωμικών παραθύρων, τα ενεργειακά κέρδη είναι ποικίλα, όπως η μειωμένη απαιτούμενη ενέργεια για ψύξη, θέρμανση και αερισμό του χώρου. Τέλος, ο μεταβαλλόμενος αυτός μανδύας δίνει μια αισθητική έλξη στο χώρο που πολλοί αρχιτέκτονες χρησιμοποιούν περισσότερο για την εμφάνιση, παρά για της ιδιότητες και τα οφέλη του.

1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1) http://el.wikipedia.org/wiki/βαναδιο

2) "Ηλεκροχημικός χαρακτηρισμός οξειδίου βαναδίου εναποθετημένων σε αγώγιμα υποστρώματα με τη μέθοδο της ηλεκτροεναπόθεσης", πτυχιακή εργασία Βεζύρη Μαρία – Μαριάννα, ΑΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ 2013

3) http:www.howtofixit.gr

4) "Έξυπνα παράθυρα για εξοικονόμηση ενέργειας σε κτίρια -Περιβαλλοντικά, οικονομικά και κοινωνικά οφέλη", πτυχιακή εργασία Μανές Ιωάννης Αλέξανδρος, ΑΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ 2010.

5) https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1

6) http://wikipedia.qwika.com/en2el/Grid_energy_storage

7) http://www.mhzelectronics.com/ebay/manuals/metrohm_autolab-series_analyzer_datasheet.pdf

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό κομμάτι όσον αφορά την διάταξη της κυκλικής βολταμμετρίας όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των δειγμάτων (Εικόνα 2.1). Η κυκλική βολταμμετρία είναι μια μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημεία. Η μέθοδος αυτή παρέχει πληροφορίες για την οξειδωτική ή την αναγωγική διαδικασία. Επιτρέπει την κατανόηση περίπλοκων δράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων στη βιοχημεία και στη χημεία μακρομορίων. Η διάταξη της κυκλικής βολταμμετρίας αποτελείται από:

- Το σύστημα Autolab
- Την ηλεκτροχημική κυψελίδα
- Τον ηλεκτρονικό υπολογιστή

Εικόνα 2.1: Διάταξη κυκλικής βολταμετρίας.

2.1.1 ΣΥΣΤΗΜΑ AUTOLAB

Το Autolab αποτελείται από τη συσκευή PGSTAT302N potentionstat galvanostat, η οποία είναι υπεύθυνη για την διαμόρφωση της τάσης (Εικόνα 2.2). Τα χαρακτηριστικά της συσκευής είναι τα παρακάτω:

- Τάση ρεύματος 30 V
- Συχνότητα λειτουργίας 1 MHz

Εικόνα 2.2: Σύστημα Autolab.

Στο σύστημα Autolab υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης της ηλεκτροχημικής κυψελίδας μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή και του προγράμματος NOVA όπου καταγράφονται οι τιμές ρεύματος για ένα καθορισμένο εύρος τάσης (καμπύλες I-V). Επίσης, μέσα από τη διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης του δοκιμίου, προκύπτουν οι καμπύλες I-t, V-t και V-Q.

2.1.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων αποτελείται από τα παρακάτω:

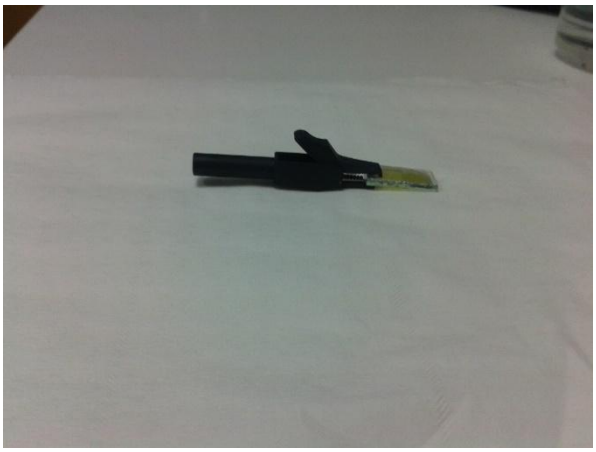
- **Ηλεκτρόδιο αναφοράς:** Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode) έχει ένα σταθερό και γνωστό δυναμικό. Η υψηλή σταθερότητα του δυναμικού επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα οξειδοαναγωγικό μέσο με σταθερές συγκεντρώσεις κάθε στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία ήταν τύπου Ag-AgCl (Εικόνα 2.3).

Εικόνα 2.3: Ηλεκτρόδιο αναφοράς, τύπου Ag-AgCl.

- **Ηλεκτρόδιο μέτρησης:** Το ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode) κλείνει κύκλωμα με το ηλεκτρόδιο εργασίας, οπότε ρυθμίζει τη ροή του ρεύματος προς αυτό. Στις δικές μας μετρήσεις, στην άκρη του ηλεκτροδίου υπάρχει ένα πλακίδιο κατασκευασμένο από πλατίνα (Pt), όπου μέσα από αυτό περνάει το ρεύμα (Εικόνα 2.4).

Εικόνα 2.4: Ηλεκτρόδιο μέτρησης με πλατίνα.

- **Ηλεκτρόδιο εργασίας**: Είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο συγκρατείται το υλικό προς μελέτη (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5: Ηλεκτρόδιο εργασίας.

Και τέλος φαίνεται η ηλεκτροχημική κυψελίδα που είναι συνδεδεμένα και τα τρία παραπάνω ηλεκτρόδια (Εικόνα 2.6).

Εικόνα 2.6: Ηλεκτροχημική κυψελίδα.

2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα περιγράφονται παρακάτω:

- Το εύρος της τάσης στις καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V) ήταν από -1000 mV έως +1000 mV.
- Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 10 mV/sec.
- Ο συνολικός χρόνος που χρειάστηκε για να ολοκληρωθεί η μέτρηση ρεύματος – χρόνου (I-t) ήταν 2000 sec. Αποτελείται από 10 κύκλους όπου ο κάθε κύκλος ολοκληρώνεται σε 200 sec.
- Επίσης στις καμπύλες τάσης – χρόνου (V-t) και τάσης – φορτίου (V-Q) το ρεύμα ήταν $4 * 10^{-5}$ και $-4 * 10^{-5}$ A για 500 sec στη κάθε περίπτωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

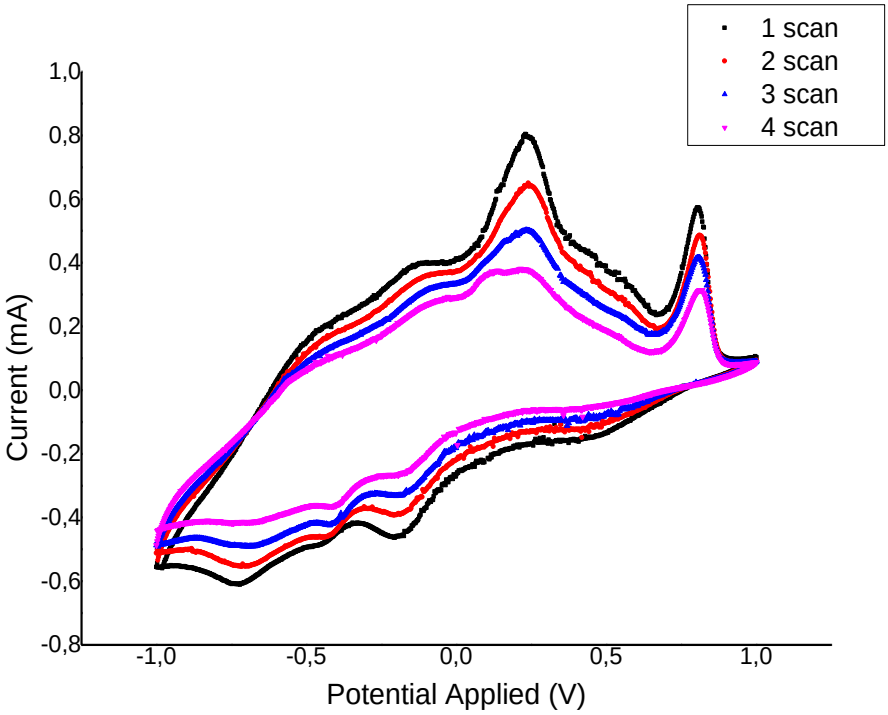
Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χημική εναπόθεση μέσω ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση στα οποία μεταβλήθηκαν οι παρακάτω παράμετροι:

- Η ροή οξυγόνου: 0.2 , 0.4 , 0.6 , 0,8 , 1 L min^{-1}
- Ο χρόνος εναπόθεσης: 5, 7.5, 10 min

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για να μελετηθεί η επαναληψημότητα των δειγμάτων με την πάροδο των σαρώσεων και να υπολογιστεί το φορτίο καθώς και ο χρόνος απόκρισης. Σκοπός των μετρήσεων αυτών είναι να αξιολογηθούν τα δείγματα ως προς την ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους για πιθανές εφαρμογές σε ηλεκτροχρωμικές επιστρώσεις, πυκνωτές ή μπαταρίες. Η μελέτη έγινε μέσω της κυκλικής βολταμετρίας και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης παίρνοντας καμπύλες I-V, I-t, V-t, V-q, -Z’’-Z’.

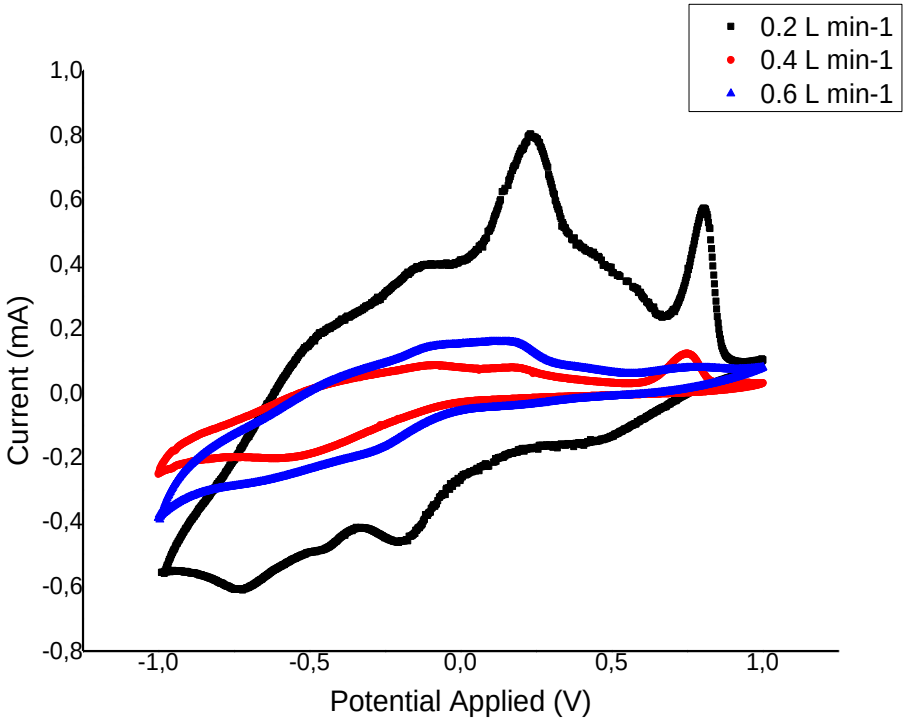
3.1 Καμπύλες ρεύματος – τάσης (I-V)

Η Διάγραμμα 3.1(1) παρουσιάζει τα 4 scans του δείγματος οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.2 L min^{-1} καθώς το δείγμα απομακρύνονταν μέσα στον ηλεκτρολύτη για μεγαλύτερο αριθμό scans. Αυτή η παρατήρηση ισχύει για όλα τα δείγματα της εργασίας. Παρατηρείται ότι οι κορυφές δεν μετατοπίζονται, το οποίο δηλώνει ότι το δείγμα έχει αντιστρεψιμότητα. Τέλος, το χρώμα της επίστρωσης άλλαζε κατά τη διάρκεια της σάρωσης από καφέ, κίτρινο και τέλος σε διαφανές.



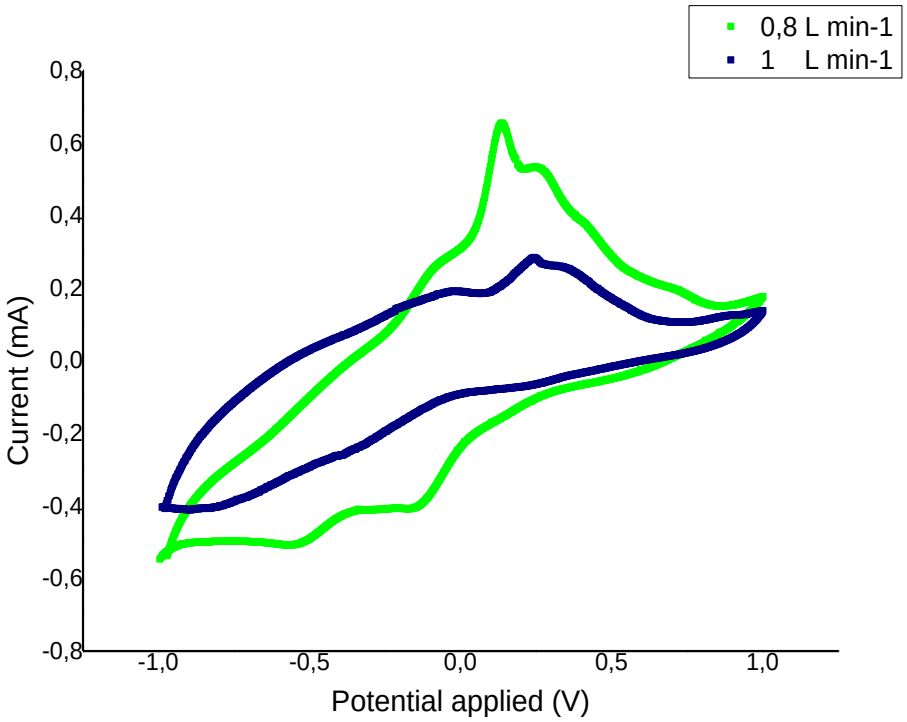
Διάγραμμα 3.1(1): Δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.2 L min^{-1}.

Η Διάγραμμα 3.1(2) δείχνει τα δείγματα με ροή οξυγόνου 0.2, 0.4, 0.6 L min^{-1} όπου παρατηρείται ότι στην άνοδο και στην κάθοδο το πλήθος κορυφών είναι το ίδιο, άρα τα δείγματα έχουν αντιστρεψιμότητα. Επίσης, η ένταση κορυφών είναι μεγαλύτερη στο δείγμα με ροή οξυγόνου 0.2 L min^{-1} που σημαίνει ότι έχει την καλύτερη απόδοση.



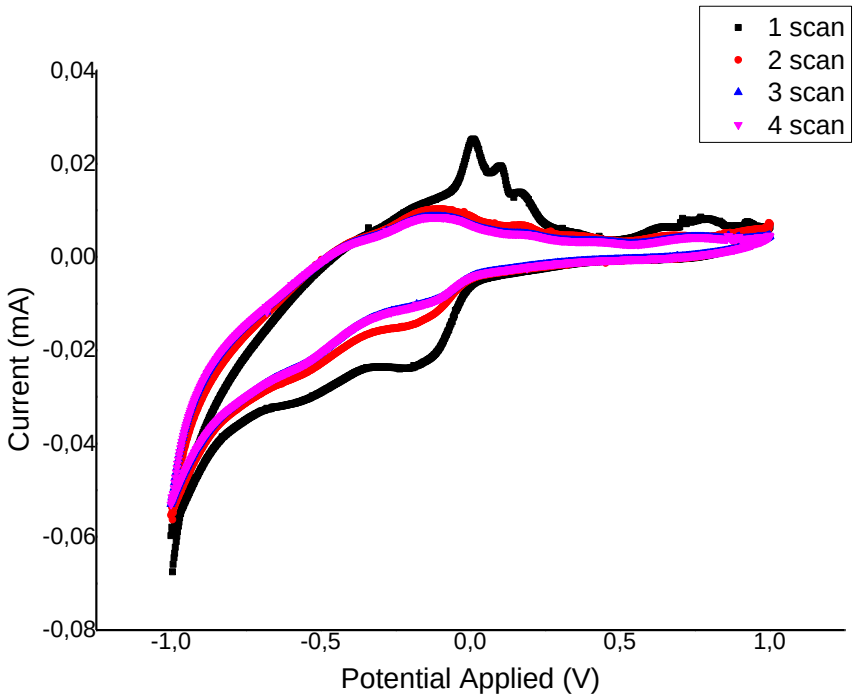
Διάγραμμα 3.1(2): Δείγματα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.2, 0.4, 0.6 L min^{-1}.

Η Διάγραμμα 3.1(3) παρουσιάζει τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.8 και 1 L min^{-1}. Συμπεραίνεται ότι και στα δυο δείγματα, οι κορυφές της ανόδου είναι οι ίδιες με της καθόδου, άρα έχουν αντιστρεψιμότητα. Ακόμη η ένταση των κορυφών του δείγματος με ροή οξυγόνου 0.8 L min^{-1} είναι μεγαλύτερη, άρα έχει καλύτερη απόδοση σε σχέση με εκείνο για 1 L min^{-1}.

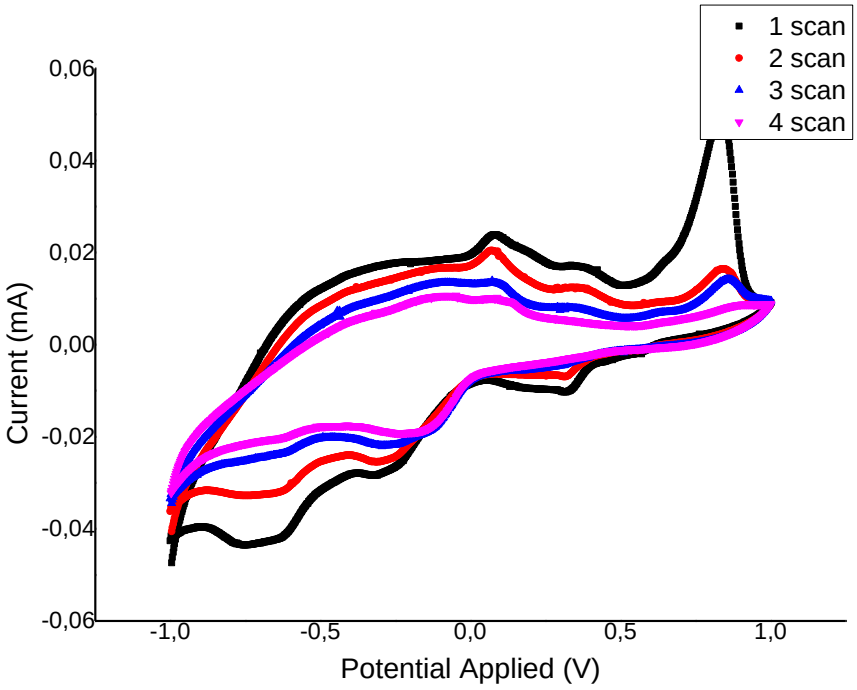


Διάγραμμα 3.1(3): Δείγματα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.8 και 1 L min^{-1}.

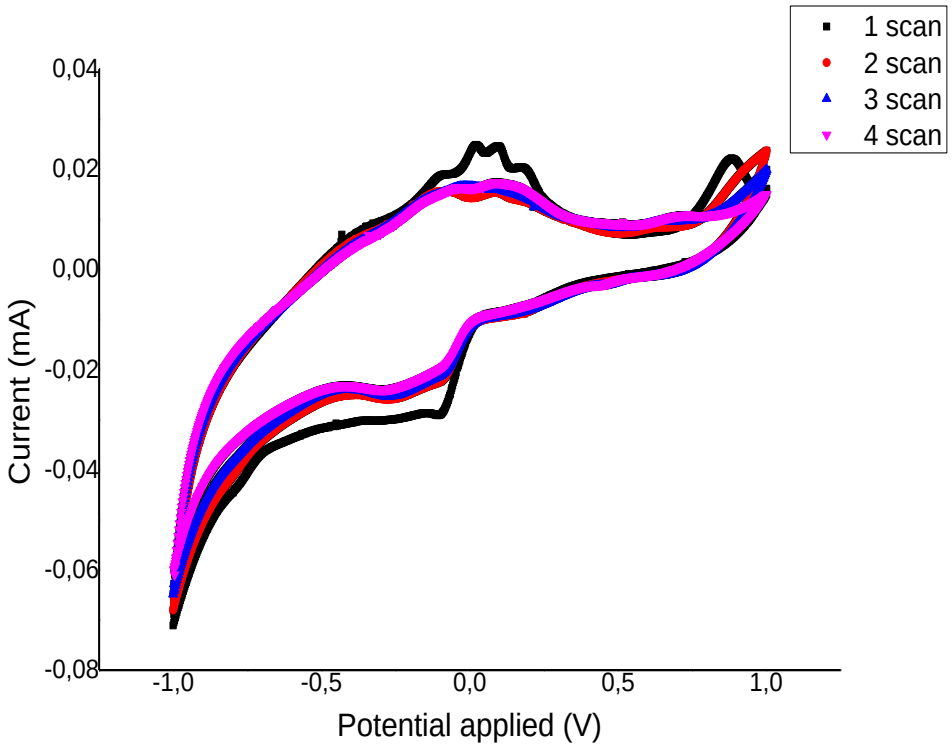
Στις παρακάτω εικόνες, η μεταβλητή παράμετρος είναι ο χρόνος για σταθερή ροή οξυγόνου 0.8 L min^{-1} και ροή αζώτου μέσα στον bubbler αντιδραστηρίου βαναδίου 1.4 L min^{-1}. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα δεν έχουν επαναληψιμότητα καθώς η ένταση μειώνεται με τη πάροδο των τεσσάρων σαρώσεων (υλικό απομακρύνεται μέσα στον ηλεκτρολύτη). Τέλος, το πλήθος των κορυφών δεν είναι ίδιο στην άνοδο και στην κάθοδο δηλώνοντας ότι τα δείγματα της συγκεκριμένης σειράς δεν έχουν αντιστρεψιμότητα.



Διάγραμμα 3.1(4): Δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.8 L min^{-1} και ροή αζώτου μέσα στον bubbler αντιδραστηρίου βαναδίου 1.4 L min^{-1} για 5 min.



Διάγραμμα 3.1(5): Δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.8 L min^{-1} και ροή αζώτου μέσα στον bubbler αντιδραστηρίου βαναδίου 1.4 L min^{-1} για 7.5 min.

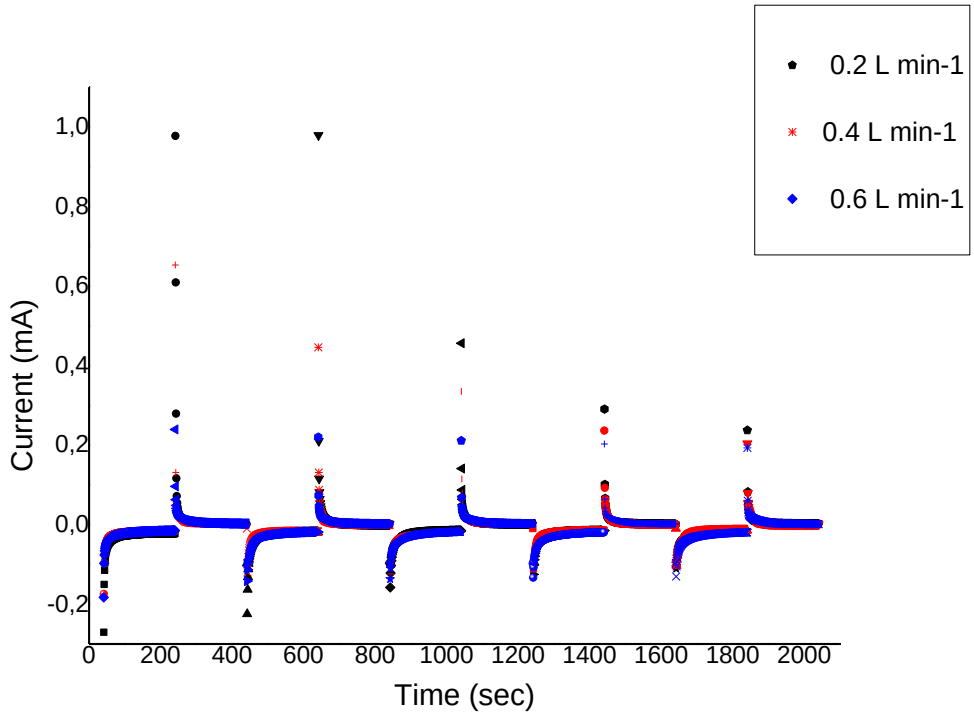


Διάγραμμα 3.1(6): Δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.8 L min^{-1} και ροή αζώτου μέσα στον bubbler αντιδραστηρίου βαναδίου 1.4 L min^{-1} για 10 min.

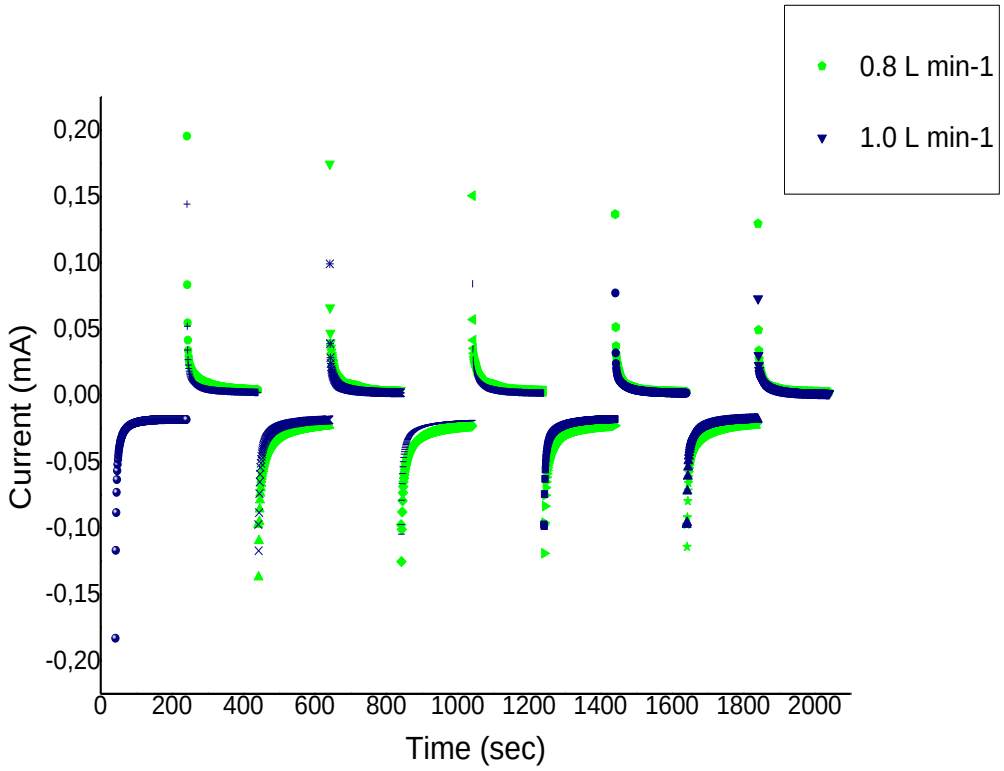
3.2 Καμπύλες ρεύματος – χρόνου (I-t)

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι μετρήσεις ρεύματος – χρόνου (I-t) για όλα τα δείγματα οξειδίου βαναδίου. Παρατηρείται ότι η ένταση μειώνεται με την πάροδο των κύκλων, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις καμπύλες ρεύματος – τάσης.

Επίσης, όσον αφορά τις καμπύλες ρεύματος – χρόνου για τα 3 δείγματα οξειδίου βαναδίου με χρόνο εναπόθεσης 5, 7.5 και 10 λεπτά δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν εξαιτίας της άμεσης απομάκρυνσης υλικού μετά τις μετρήσεις ρεύματος – τάσης.



Διάγραμμα 3.2(1) : Καμπύλες ρεύματος – χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.2, 0.4 και 0.6 L min^{-1}.



Διάγραμμα 3.2(2): Καμπύλες ρεύματος – χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.8 και 1.0 L min^{-1}.

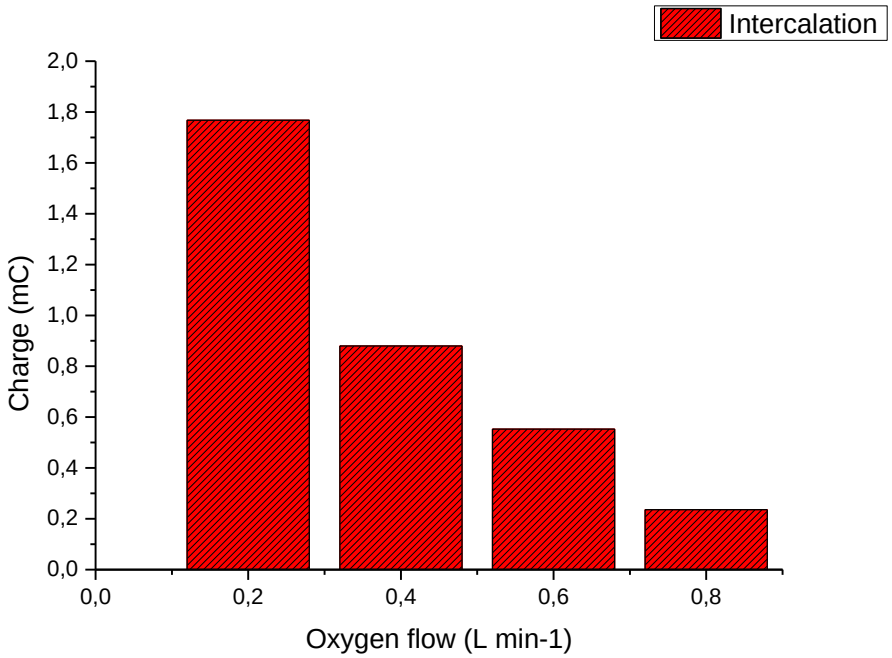
3.2.1 Χρόνος απόκρισης

Ο παρακάτω πίνακας 3.2.1(1) παραθέτει τον χρόνο απόκρισης εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου όλων των δειγμάτων για διαφορετικές σαρώσεις. Αυτοί οι χρόνοι προέκυψαν απο τον μέσο όρο των χρόνων με θετικά φορτία για την εισαγωγή και αντίστοιχα με τον μέσο όρο των χρόνων με αρνητικά φορτία για την εξαγωγή. Γενικά, παρατηρείται ότι ο χρόνος απόκρισης εισαγωγής κατιόντων λιθίου είναι πιο σύντομος εξαιτίας της παραμονής κάποιων ιόντων στο πλέγμα του οξειδίου βαναδίου. Αυτό δηλώνει ότι η διαδικασία δεν είναι αντιστρέψιμη, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις παραπάνω μετρήσεις. Το δείγμα με τον συντομότερο χρόνο απόκρισης εισαγωγής είναι με ροή αζώτου 0.2 L min^{-1}, και το δείγμα με 1.0 L min^{-1} έχει τον γρηγορότερο χρόνο απόκρισης στην εξαγωγή.

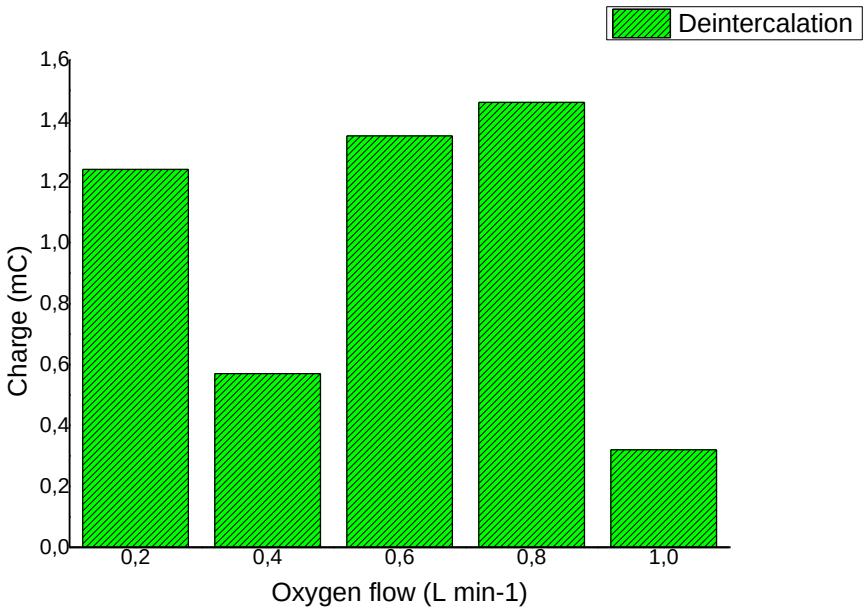
Ροές αζώτου (L min^{-1})	**Χρόνος απόκρισης εισαγωγή (sec)**	**Χρόνος απόκρισης εξαγωγή (sec)**
0.2	6.5	51
0.4	8.5	200
0.6	8	73.6
0.8	14.3	66
1.0	18	37.6

3.2.2 Φορτίο

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται το εισερχόμενο και το εξερχόμενο φορτίο στα διαγράμματα 3.2.2(1) και 3.2.2(2). Το φορτίο υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση της καμπύλης ρεύματος - χρόνου για κάθε δείγμα. Βρέθηκε ότι το μεγαλύτερο φορτίο υπάρχει στο δείγμα με ροή οξυγόνου 0.2 L min^{-1}.



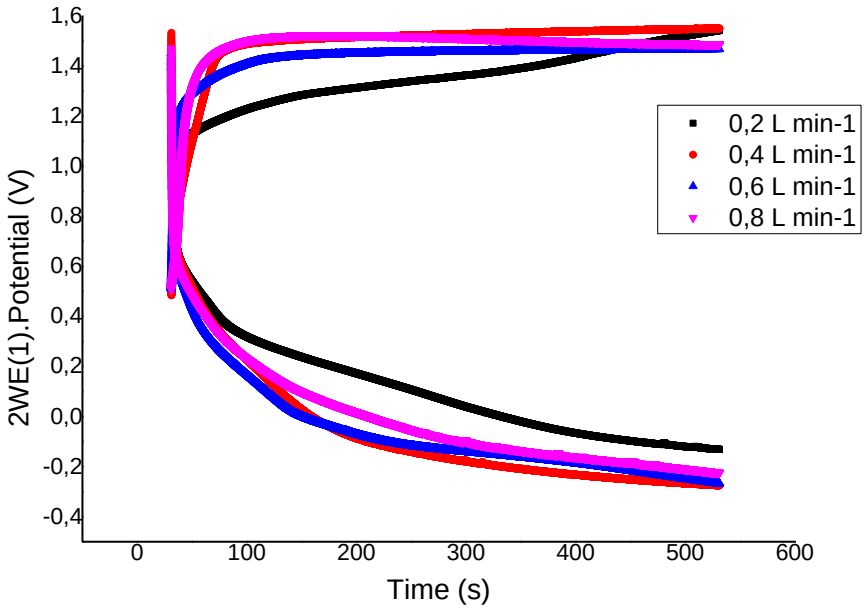
Διάγραμμα 3.2.2(3): Εισερχόμενο φορτίο για όλα τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με διαφορετική ροή O_2.



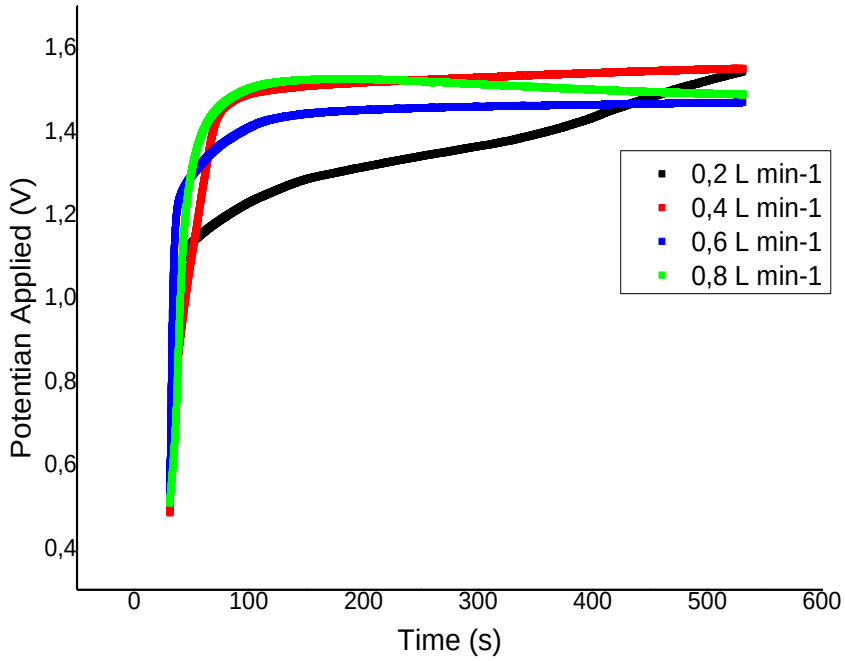
Διάγραμμα 3.2.2 (4): Εξερχόμενο φορτίο για όλα τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με διαφορετική ροή O_2.

3.3 Καμπύλες τάσης – χρονου (V – t)

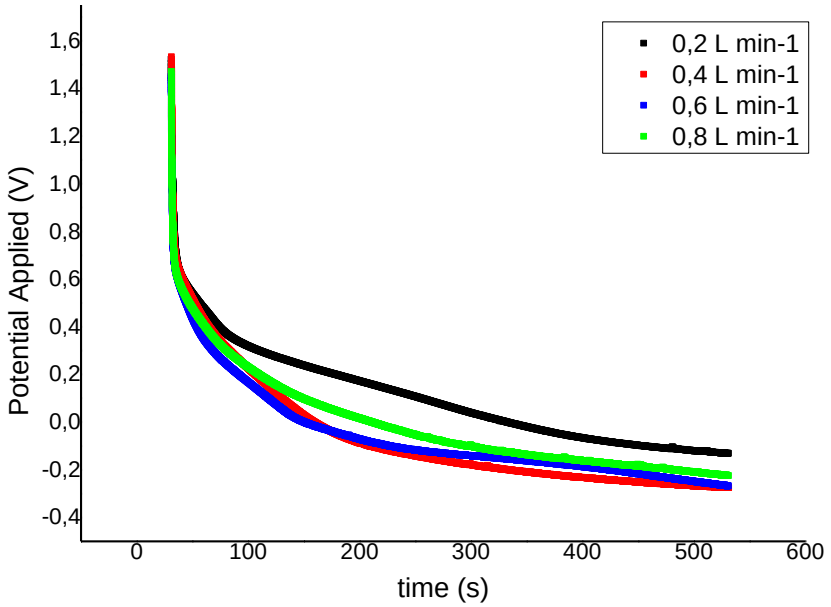
Στα διαγράμματα 3.3 φαίνεται η καμπύλη τάσης – χρόνου για τα δείγματα με ροή οξυγόνου 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 L min^{-1} αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια φόρτισης – εκφόρτισής τους. Οι καμπύλες είναι συμμετρικές σχεδόν για όλα τα δείγματα. Στα δείγματα που δεν φαίνεται τόσο έντονα η συμμετρία οφείλεται στην απομάκρυνση του οξειδίου μέσα στον ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια της μέτρησης το οποίο παρατηρήθηκε εξαιτίας του ότι η ηλεκτροχημική κυψελίδα είναι διαφανής. Επιπλέον, η μεταβολή της τάσης σε σχέση με το χρόνο δεν παρουσιάζει βήματα, το οποίο οφείλεται στη έλλειψη καθορισμού των μεταβάσεων του οξειδίου βαναδίου εξαιτίας μικρής έως ελάχιστης κάλυψης του υποστρώματος από το οξείδιο βαναδίου.



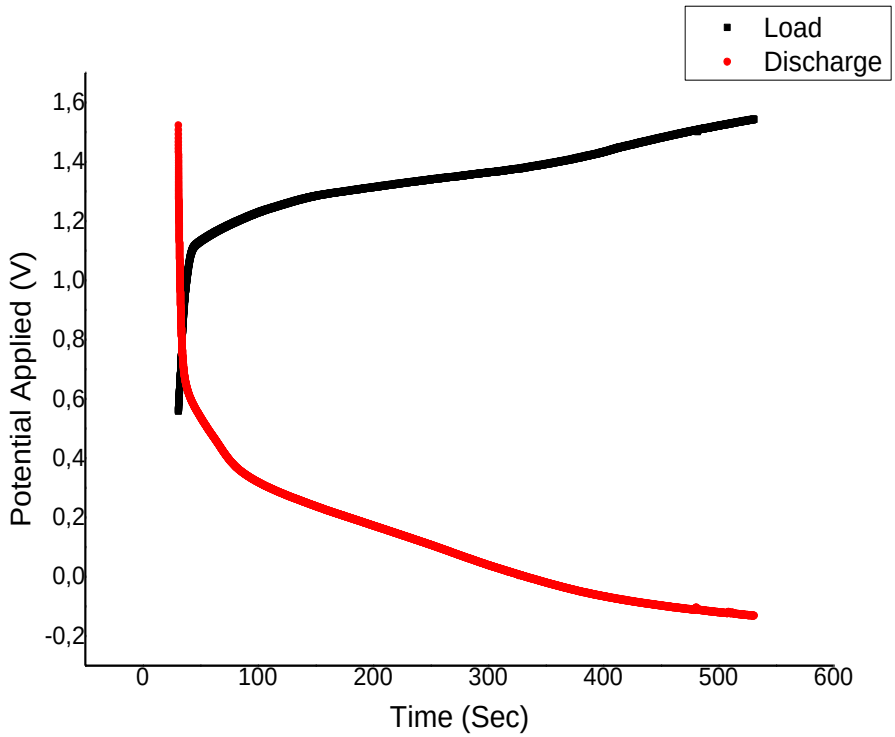
Διάγραμμα 3.3(1): Η διαδικασία φόρτισης – εκφόρτισης για όλα τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με διαφορετική ροή O_2.

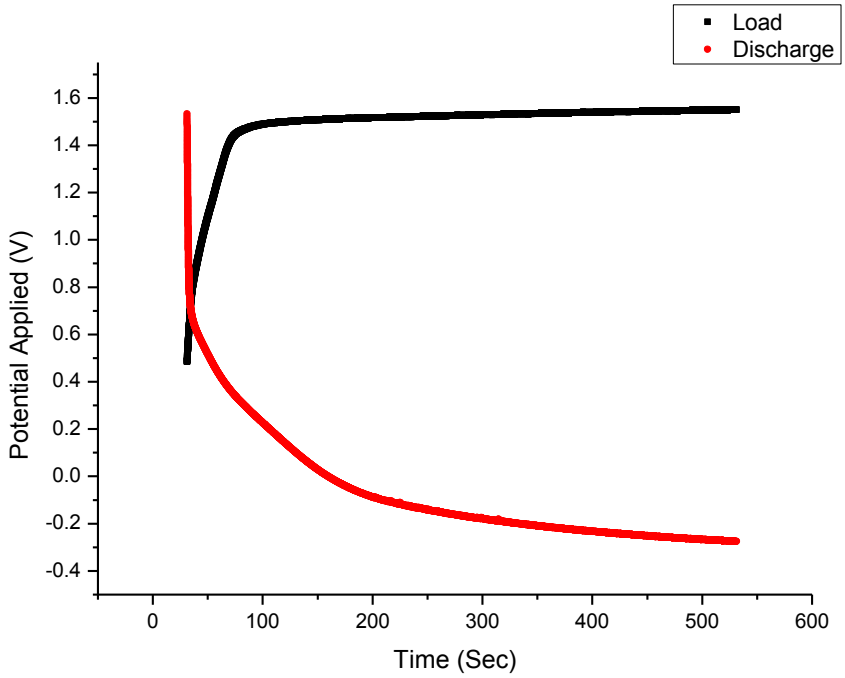


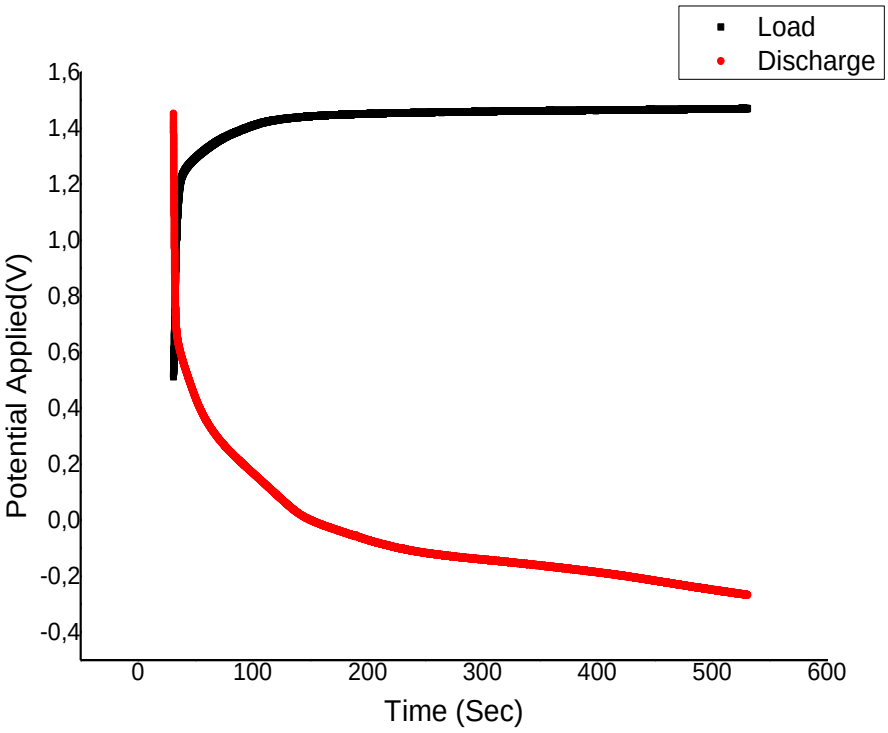
Διάγραμμα 3.3(2): Η διαδικασία φόρτισης για όλα τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με διαφορετική ροή O_2.

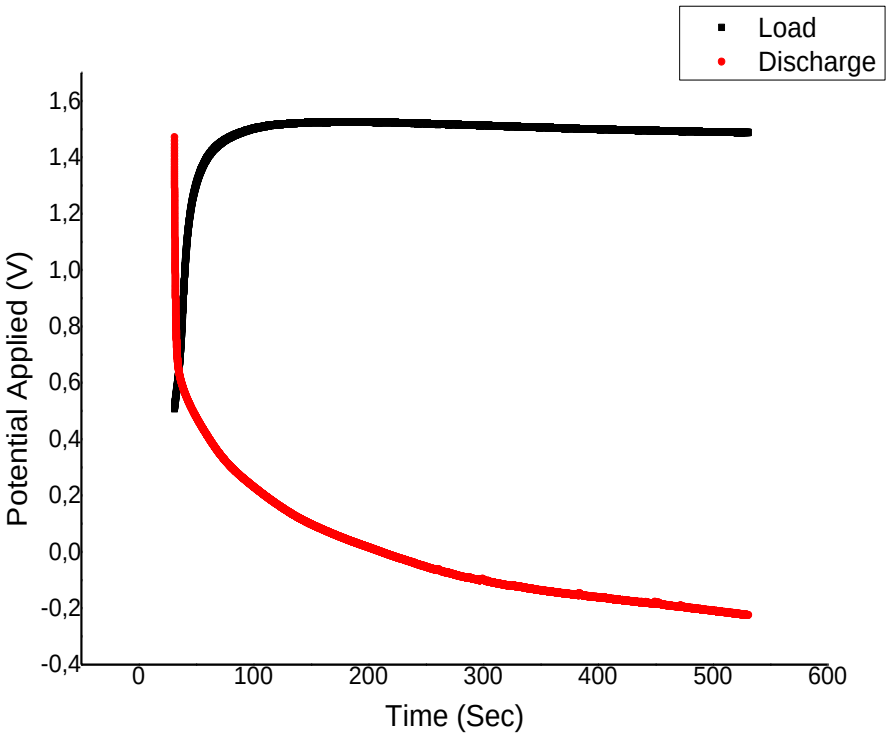


Διάγραμμα 3.3(3): Η διαδικασία εκφόρτισης για όλα τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με διαφορετική ροή O_2.


Load
Discharge
Potential Applied (V)
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
-0,2
0
100
200
300
400
500
600
Time (Sec)


Load
Discharge
Potential Applied (V)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
0
100
200
300
400
500
600
Time (Sec)



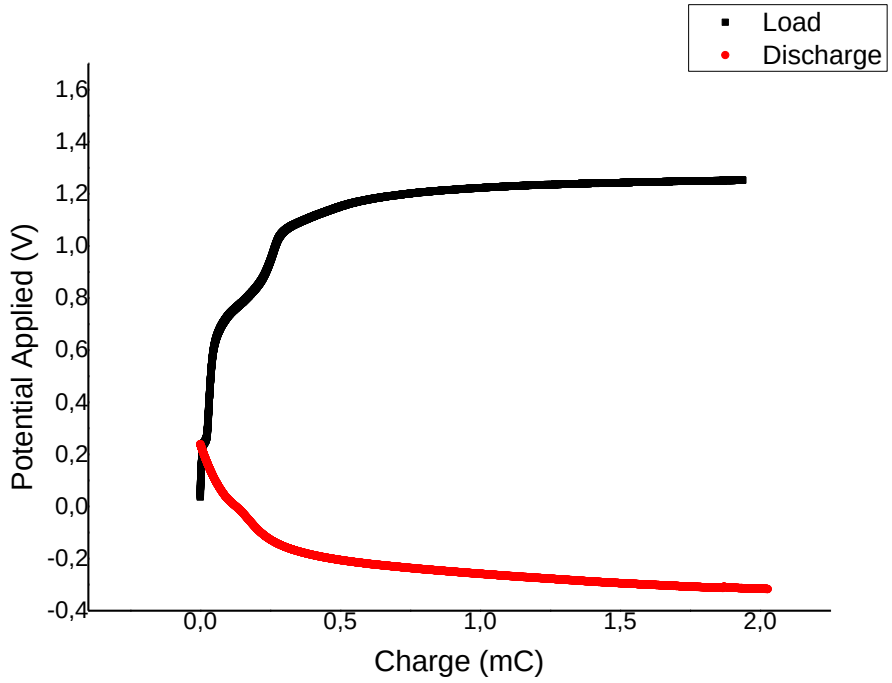


Διάγραμμα 3.3(4): Τάση συναρτήσει χρόνου για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 L min^{-1} αντίστοιχα.

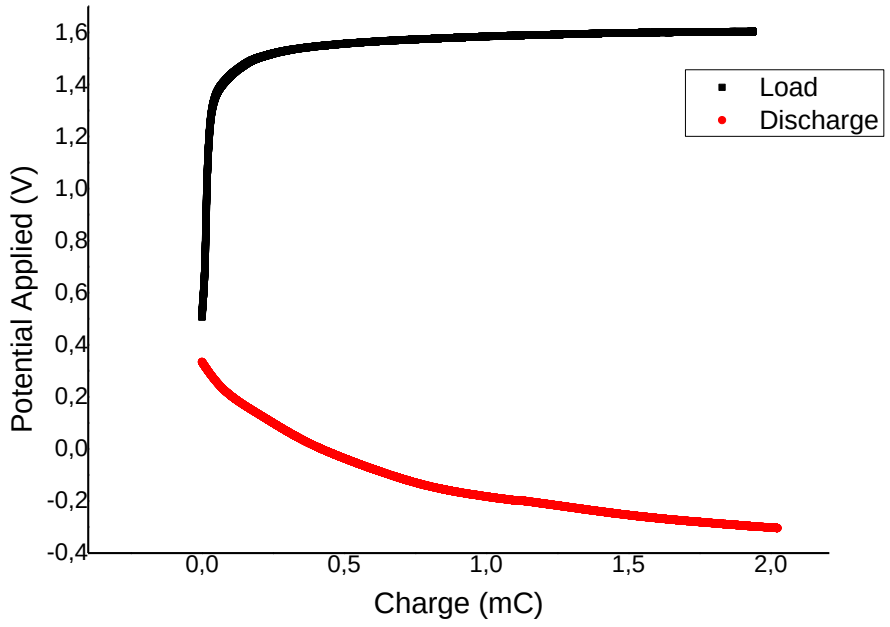
3.4 Καμπύλες τάσης – φορτίου (V – Q)

Σε αυτή την υποενότητα μελετήθηκε η τάση συναρτήσει του φορτίου για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με ροή οξυγόνου 0.2, 0.4, 0.6, 0,8, 1.0 L min^{-1} κατά την διάρκεια φόρτισης – εκφόρτισης τους στα παρακάτω διαγράμματα.

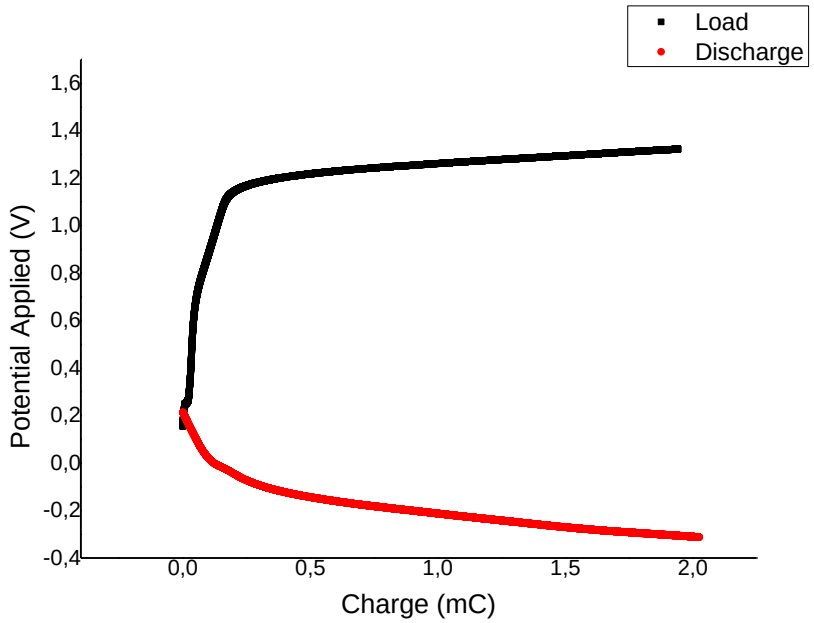
Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από αυτές τις καμπύλες είναι αντίστοιχες με την παραπάνω ενότητα.



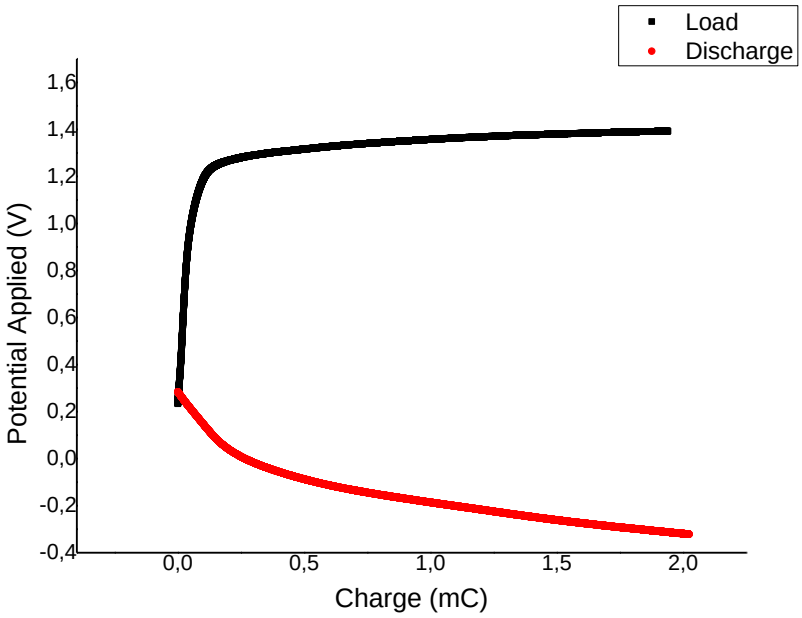
Διάγραμμα 3.4(1): Τάση συναρτήσει φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.2 L min^{-1}.



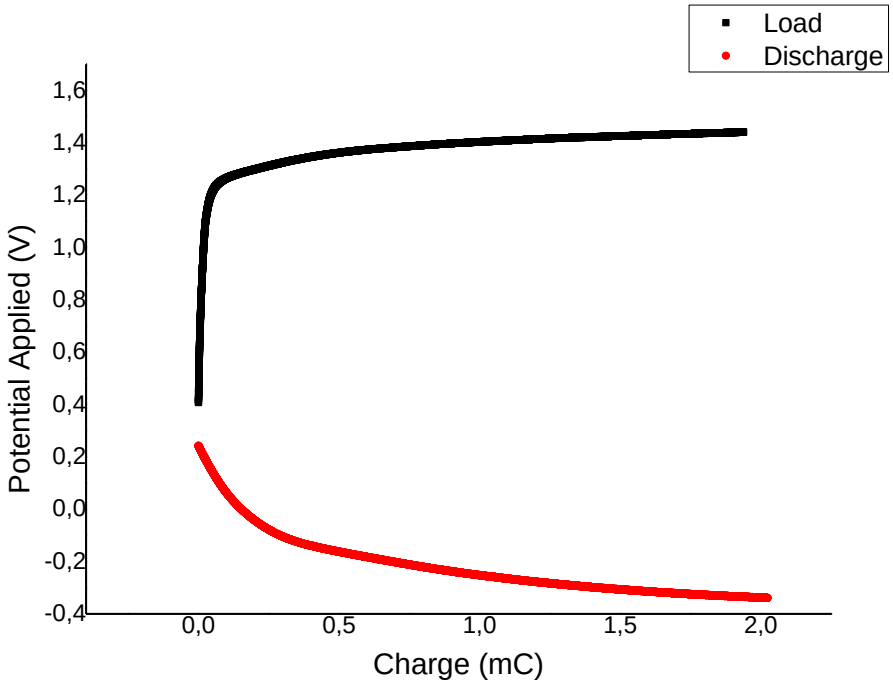
Διάγραμμα 3.4(2): Τάση συναρτήσει φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.4 L min^{-1}.



Διάγραμμα 3.4(3): Τάση συναρτήσει φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.6 L min^{-1}.



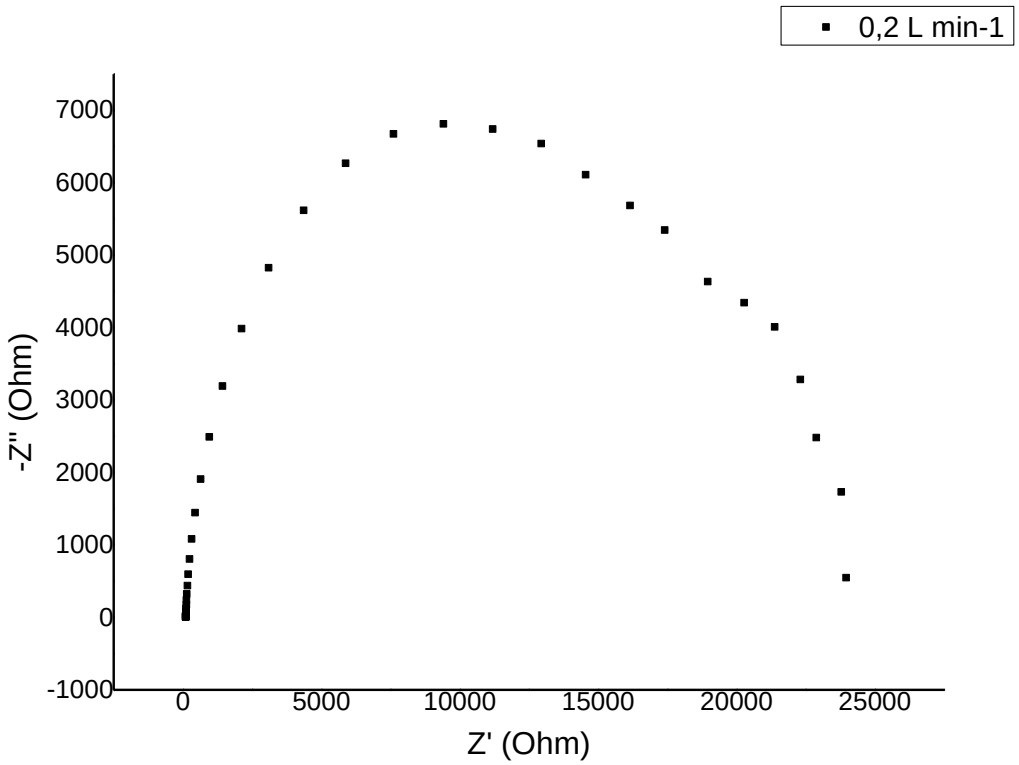
Διάγραμμα 3.4(4): Τάση συναρτήσει φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.8 L min^{-1}.



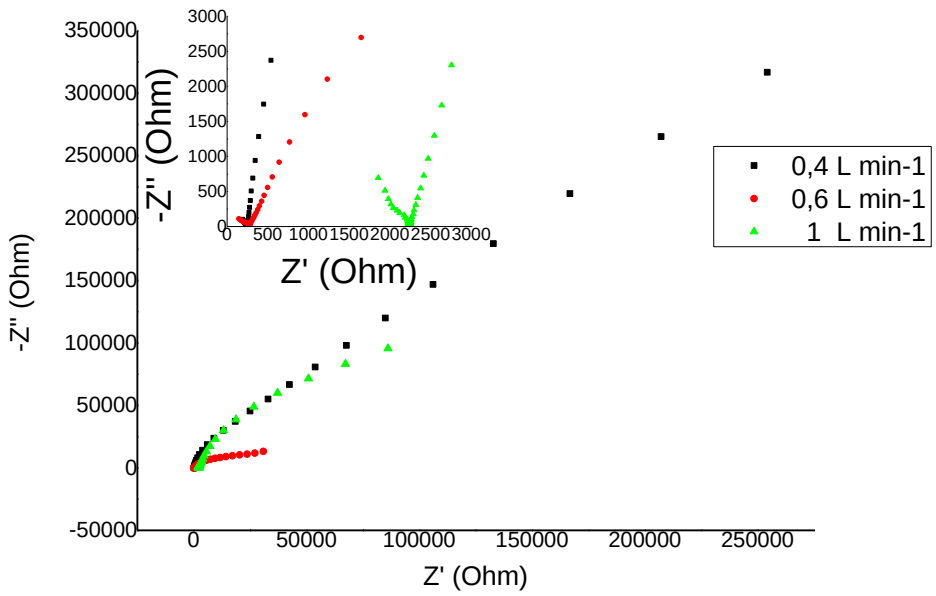
Διάγραμμα 3.4(5): Τάση συναρτήσει φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 1 L min^{-1}.

3.5 Καμπύλες εμπέδησης (FRA)

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι καμπύλες εμπέδησης για τα δείγματα οξειδίου με διαφορετική ροή O_2. Παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα έχουν παρόμοια μορφής καμπύλες δηλαδή ημικύκλιο και ευθεία γραμμή εκτός από εκείνο για 0.2 L min^{-1} που έχει μόνο ημικύκλιο. Αυτό δηλώνει ότι οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα είναι διαφορετικοί εξαιτίας διαφοροποιήσεων στα χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Στη περίπτωση του δείγματος με 0.2 L min^{-1} λαμβάνει χώρα αποκλειστικά η διάχυση των κατιόντων, ενώ σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα είναι συνδυασμός διάχυσης και κινητικής των Li^+.



Διάγραμμα 3.5(1): Καμπύλη εμπέδησης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με 0.2 L min^{-1} ροή οξυγόνου.



Διάγραμμα 3.5(2): Καμπύλες εμπέδησης των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.4, 0.6, 1 L min^{-1}.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συμπεράσματα

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν οξείδια βαναδίου παρασκευασμένα με χημική εναπόθεση μέσω ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση στους 500 ^{o}C μεταβάλλοντας τη ροή O_2 και το χρόνο εναπόθεσης.

Γενικά, παρατηρήθηκε ότι οι επιστρώσεις οξειδίων βαναδίου δεν ήταν σταθερές με την πάροδο των σαρώσεων εξαιτίας απομάκρυνσης τους μέσα στον ηλεκτρολύτη κάτι το οποίο μπορούσε εύκολα να διαπιστωθεί καθώς η ηλεκτροχημική κυψελίδα ήταν διαφανής.

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή O_2 0.2 L min^{-1} έδειξε την καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά, την μεγαλύτερη αποθήκευση φορτίου και τον πιο γρήγορο χρόνο απόκρισης.