



**ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ**  
**Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών (Σ.Τ.ΕΦ)**

Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών.  
Τμήμα Μηχανολόγων – Μηχανικών Τ.Ε.

**Πτυχιακή εργασία**

**Χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού σε ατμοσφαιρική πίεση καθόδου με υψηλό ποσοστό απόδοσης για μπαταρίες βασισμένες σε υδατικό ηλεκτρολύτη.**

**Thesis**

**Chemical deposition through spraying in the atmospheric force cathode with high percentage performance for batteries based in aqueous electrolyte.**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΣΥΛΛΑΣ ΧΑΛΚΙΑΔΑΚΗΣ (Α.Μ 6516)**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΡ. ΒΕΡΝΑΔΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2020**

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	2
<b>ABSTRACT</b> .....	3
<b>Κατάλογος εικόνων-πινάκων</b> .....	4-5
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΟΙΕΣ</b> .....	6
1. Βανάδιο .....	6
1.2 Οξείδια βαναδίου.....	7
1.3 Πεντοξείδιο βαναδίου.....	7
1.4 Χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού .....	8
1.5 Μπαταρίες Λιθίου .....	9
1.5.1 Τι είναι οι μπαταρίες λιθίου και ποια τα χαρακτηριστικά τους? .....	9
<b>1.5.2 Αρχή λειτουργίας μπαταριών λιθίου</b> .....	10
<b>1.5.3 Πλεονεκτήματα και εφαρμογές μπαταριών λιθίου</b> .....	11
1.6 Μπαταρίες με υδατικούς ηλεκτρολύτες.....	11
1.7 Σύγκριση μπαταριών λιθίου με παλαιότερες τεχνολογίες .....	12-15
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	16
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b> .....	17
2.1 Κυκλική βολταμετρία .....	17
2.2 Σύστημα AutoLab .....	17
2.3 Σύστημα τριών ηλεκτροδίων.....	18
Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode):.....	19
Ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode):.....	19
Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode):.....	20
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b> .....	22
3.1 Ηλεκτρολύτης χλωριούχου μαγνησίου.....	22
3.1.1 Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V).....	22
3.1.2 Καμπύλη ρεύματος-χρόνου (I-t) .....	23
3.1.3 Διαφορετικός ρυθμός σάρωσης .....	24
3.1.4 Ειδική χωρητικότητα .....	25
3.2 Ηλεκτρολύτης χλωριούχου λιθίου .....	26
3.2.1 Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V).....	26
3.2.2 Διαφορετικός ρυθμός σάρωσης .....	27
3.2.3 Χωρητικότητα.....	28
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	29-30

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τεχνολογική ανάπτυξη αποτελεί το λόγο που η κατανάλωση ενέργειας έχει ολοένα και μεγαλύτερη ζήτηση και ως αποτέλεσμα τούτου, η βελτίωση της τεχνολογίας των μπαταριών κατέχει πρωτεύοντα στόχο για την επιστήμη. Η αυξανόμενη ζήτηση και χρήση τους στην καθημερινότητα μας, αποτελεί ανάγκη βελτίωσης των τεχνικών χαρακτηριστικών τους, όπως είναι η γρήγορη φόρτιση, το βάρος, η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, η υψηλότερη απόδοση, η αμελητέα αποφόρτιση, ακόμα και η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την αλόγιστη χρήση και απόρριψη τους στο περιβάλλον.

Στην συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία παρουσιάζεται η ηλεκτροχημική μελέτη επιστρώσεων οξειδίων του βαναδίου που παρασκευάστηκαν με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού σε ατμοσφαιρική πίεση με υψηλό ποσοστό απόδοσης. Αρχικά, γίνεται μία σύντομη αναφορά για το βανάδιο, τα οξείδια βαναδίου καθώς και για την χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού. Επίσης, δίδεται ιδιαίτερη έμφαση στις μπαταρίες Λιθίου, όσον αφορά την αρχή λειτουργίας τους, τα χαρακτηριστικά καθώς και τα πλεονεκτήματα στα οποία υπερτερούν σε σχέση με παλαιότερους ή διαφορετικούς τύπους μπαταριών. Στη συνέχεια, ακολουθεί η περιγραφή του όρου της Κυκλικής Βολταμετρίας (τι είναι και πως χρησιμοποιείται).

Εξετάζεται επίσης η διαδικασία λειτουργίας και χρησιμοποίησης του συστήματος AUTOLAB.

Ως αποτέλεσμα όλων των παραπάνω, ακολουθεί η περιγραφή και ανάλυση των διαγραμμάτων για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου Μαγνησίου και για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου Λιθίου.

## ABSTRACT

Technological growth constitutes the reason that energy consumption has increasingly more and more demand and as a result, technology improvement of batteries owns primate target for science. Their increasingly demand and usage in our daily basis, constitute necessity to improve their technical characteristics such as fast charging, weight, longest battery life, higher performance, negligible discharging, even the reduction of environmental effects by their wasteful usage and disposal in the environment.

At this specific work, the electrochemical study of vanadium oxides that have been produced with aerosol-assisted chemical vapor deposition at atmospheric pressure, is presented. Firstly, a short reference about vanadium, the vanadium oxides as well as the chemical growth through spraying are outlined. Also, a particular emphasis is given on lithium batteries, regarding their operating principle, characteristics as well as the advantages of lithium batteries outweigh comparing to older or different types of batteries. Following with the description of cyclic voltammetry, what it is and how it is used. As a result of all the above, the description and the analysis of the diagrams utilizing magnesium chloride and lithium chloride as electrolytes are indicated.

## Κατάλογος εικόνων-πινάκων

Εικόνα 1.1: Βανάδιο (μικροσκοπική εικόνα).

Εικόνα 1.2: Οξειδίο του βαναδίου.

Εικόνα 1.3: Μηχανισμός εναπόθεσης με την τεχνική του ψεκασμού.

Εικόνα 1.4: Σχηματικό διάγραμμα και φωτογραφία διεργασίας εναπόθεσης με την τεχνική του ψεκασμού.

Εικόνα 1.5: Διαδικασία φόρτισης μπαταρίας.

Εικόνα 1.6: Διαδικασία εκφόρτισης μπαταρίας.

Εικόνα 1.7: Η μπαταρία κατά τη διάρκεια της φόρτισης.

Εικόνα 1.8: Σύγκριση αυτονομίας και απόδοσης μπαταριών.

Εικόνα 1.9: Σύγκριση αποφόρτισης μπαταριών νικελίου (τύπου Cluster) έναντι μπαταριών λιθίου (τύπου Slide-on).

Εικόνα 1.10: Βαθμός εμφάνισης του φαινομένου της μνήμης.

Εικόνα 2.1: Κεντρικό σύστημα AutoLab μοντέλου PGSTAT302N.

Εικόνα 2.2: Ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag/AgCl.

Εικόνα 2.3: Ηλεκτρόδιο μέτρησης.

Εικόνα 2.4: Ηλεκτρόδιο εργασίας με κλιπ.

Γράφημα 3.1: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη 0,075 M, χλωριούχου μαγνησίου και ρυθμό σάρωσης 10 mV s<sup>-1</sup>.

Γράφημα 3.2: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη 0,075 M, χλωριούχου μαγνησίου και ρυθμό σάρωσης 10 mV s<sup>-1</sup>.

Γράφημα 3.3: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη 0,075 M, χλωριούχου μαγνησίου και διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης για εύρος 10 έως 100 mV s<sup>-1</sup>.

Γράφημα 3.4: Καμπύλες ειδικής χωρητικότητας κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση πεντοξειδίου βαναδίου με ιόντα μαγνησίου για τη 1<sup>η</sup> και τη 5000<sup>η</sup> σάρωση σε σταθερό ειδικό ρεύμα 15 A g<sup>-1</sup>.

Γράφημα 3.5: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη 0,075 M, χλωριούχου λιθίου και ρυθμό σάρωσης 10 mV s<sup>-1</sup>.

Γράφημα 3.6: Καμπύλες διαφορετικού ρυθμού σάρωσης για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου λιθίου.

Γράφημα 3.7: Καμπύλες χωρητικότητας στα 2,4 A/g, 3,9 A/g και 15 A/g για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου λιθίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΟΙΕΣ.

### 1. Βανάδιο

Το χημικό στοιχείο βανάδιο (Εικόνα 1.1) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 23, ατομικό βάρος 50,9414 g/mole και πυκνότητα 6 g/cm<sup>3</sup>. Το βανάδιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο, με ισχυρή λάμψη σε πρόσφατες τομές του, μαλακό και εύθρυπτο.



**Εικόνα 1.1:** Βανάδιο (μικροσκοπική εικόνα)<sup>1</sup>.

Το βανάδιο απαντάται σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά<sup>1</sup>. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ο Καρνονίτης ( $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$ ), ο Βαναδίτης ( $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ), ο Ροσκοελίτης ( $K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ ) και ο Πατρονίτης ( $VS_4$ ). Επίσης, βρίσκει εφαρμογές σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου, ορυκτών ανθράκων και βιτουμενίτες. Η εμφάνισή του στους βιτουμενίτες συνδέεται με την εύρεση του στο κυκλοφοριακό σύστημα ορισμένων σύγχρονων κατώτερων οργανισμών, όπου υποκαθιστά εν μέρει το σίδηρο στην αιμοσφαιρίνη.

Ανήκει στην 1<sup>η</sup> κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης και παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση, καθώς 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. Γι' αυτό το λόγο, δε χρησιμοποιείται αυτούσιο, αλλά υπό μορφή κραμάτων, ιδιαίτερα με σίδηρο δίνοντας βαναδιούχους χάλυβες, οι οποίοι παρασκευάζονται όχι από καθαρό μέταλλο αλλά με ανάμιξη πεντοξειδίου του βαναδίου με χάλυβα.

Τέλος, το βανάδιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ειδικών κραμάτων, ιδιαίτερα χαλύβων, καθώς αποτελεί σημαντικό παράγοντα σταθεροποίησης των σιδηροκαρβιδίων<sup>1</sup>.

## 1.2 Οξείδια βαναδίου

Τα κύρια οξείδια του βαναδίου είναι  $V_2O_5$  (Εικόνα 1.2),  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  και  $VO$ . Στα οξείδια αυτά, η κύρια κατάσταση οξειδωσης του βαναδίου μεταβάλλεται από το +5 στο +2. Μεγαλύτερη αναγωγή προς το  $V_2O_3$  οδηγεί σε οξείδια μικτού σθένους, όπως τα  $V_4O_7$ ,  $V_5O_9$  και  $V_7O_{13}$ , που έχουν τον γενικό τύπο  $V_nO_{2n-1}$  (Magneli phases). Το διάγραμμα φάσης βαναδίου-οξυγόνου περιλαμβάνει επίσης οξείδια μεικτού σθένους που περιέχουν 2 καταστάσεις οξειδωσης, όπως το  $V_6O_{13}$ , με  $V^{5+}$  και  $V^{4+}$ , καθώς και μια σειρά από οξείδια μεταξύ του  $VO_2$  και του  $V_2O_3$  ( $V_8O_{15}$ ,  $V_7O_{13}$ ,  $V_6O_{11}$ , κλπ.) που περιέχουν  $V^{4+}$  και  $V^{3+}$ . Τα οξείδια μεικτού σθένους δημιουργούνται με την εισαγωγή ατελειών-κενού οξυγόνου. Έτσι, το αποτέλεσμα είναι μια σειρά οξειδίων με συγγενική στοιχειομετρία, όπως οι φάσεις Magneli με  $V_nO_{2n-1}$  και οι φάσεις Wadsley<sup>2</sup>.



**Εικόνα 1.2:** Οξείδιο του βαναδίου<sup>3</sup>.

## 1.3 Πεντοξείδιο βαναδίου

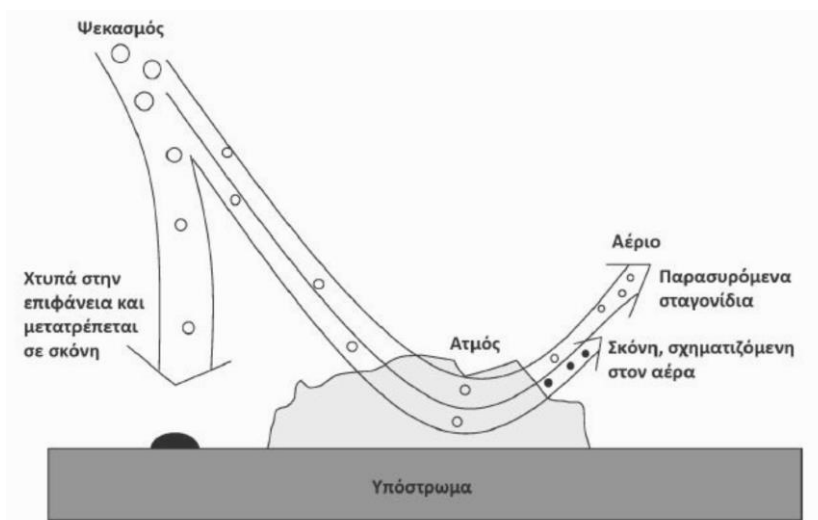
Η πιο σταθερή χημική ένωση του οξειδίου βαναδίου, είναι το πεντοξείδιο βαναδίου ( $V_2O_5$ ). Χαρακτηρίζεται ως η πιο συνηθισμένη και σταθερή χημική ένωση του οξειδίου βαναδίου και διακρίνεται από την μορφή σκόνης σε πορτοκαλί απόχρωση<sup>4</sup>. Το  $V_2O_5$  είναι ένας ιδιαίτερα αποτελεσματικός καταλύτης με πολλές εφαρμογές, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές διαδικασίες και σε πρόσφατες ερευνητικές εφαρμογές στα νανοϋλικά. Συγκεκριμένα, έχει εφαρμογές στη καθημερινότητα μας είτε λόγω της μορφής και του χρώματος του, είτε λόγω των ιδιοτήτων του. Χρησιμοποιείται σαν καταλύτης σε ενώσεις που δημιουργούν πυρίμαχα υλικά και σε συμπληρώματα διατροφής, διότι η κατανάλωση του αυξάνει την παραγωγή ινσουλίνης. Αποτελεί βασικό στοιχείο μπαταριών ως προς τη φόρτιση και την εκφόρτιση τους



παρέχοντας συχνή και συνεχή δυνατότητα κατανάλωσης ενέργειας. Συγκεκριμένα, κατά την φόρτιση ιόντα εισέρχονται στην μπαταρία, ενώ κατά την εκφόρτιση εξέρχονται, και δημιουργούν μείωση τάσης και χωρητικότητας μπαταρίας. Στο πεντοξείδιο βαναδίου οφείλεται, επίσης, το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο ως οξείδιο του μετάλλου μεταπτώσεως. Πρόκειται για αντιστρεπτή διαδικασία, και μπορεί να προκαλέσει μεταβολή του χρώματος από διαφανές σε σχεδόν πλήρως αδιαφανές, με εφαρμογή τάσης από 1 έως 4 Volt. Επιπρόσθετες εφαρμογές του  $V_2O_5$  περιλαμβάνουν παθητικό καμουφλάζ, θερμικοί φάροι, κ.α.

#### 1.4 Χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού

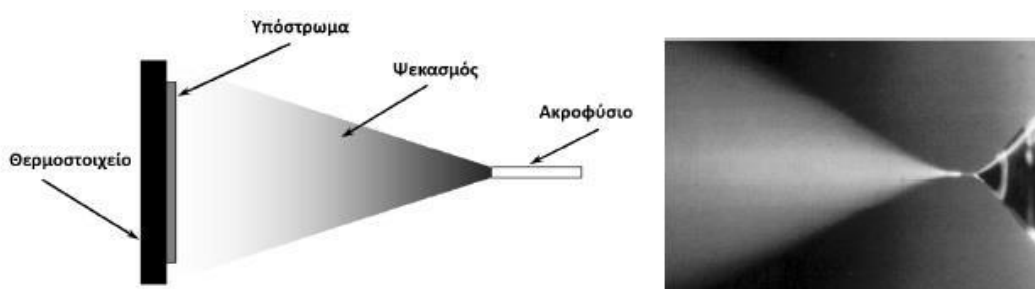
Η εναπόθεση μέσω ψεκασμού είναι μια τεχνική γνωστή για την απλότητά της και τη δυνατότητα εναπόθεσης σε μεγάλες επιφάνειες με μικρό κόστος. Στη τεχνική αυτή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3, ένα πρόδρομο διάλυμα προωθείται με την μορφή νέφους, σε πολύ λεπτά σταγονίδια, για να φθάσει στο θερμό υπόστρωμα όπου θα γίνει η εναπόθεση. Τα συστατικά του διαλύματος αντιδρούν επάνω στο υπόστρωμα σε κατάλληλη θερμοκρασία, σχηματίζοντας την επιθυμητή επίστρωση. Τα χημικά αντιδραστήρια επιλέγονται έτσι ώστε τα τελικά προϊόντα, εκτός από την επιθυμητή επίστρωση, να είναι πτητικά στη θερμοκρασία της εναπόθεσης<sup>5</sup>.



**Εικόνα 1.3:** Μηχανισμός εναπόθεσης με την τεχνική του ψεκασμού<sup>5</sup>.

Ένα τυπικό σύστημα εναπόθεσης ψεκασμού αποτελείται κυρίως από το ακροφύσιο ψεκασμού όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.4, το πρόδρομο διάλυμα, το θερμοστοιχείο για

τον έλεγχο της θερμοκρασίας του υποστρώματος και την πηγή της θερμοκρασίας. Συχνά, η ροή του πρόδρομου διαλύματος στην επιφάνεια γίνεται υπό κλίση, ρυθμίζοντας είτε τη θέση του υποστρώματος, είτε του ακροφυσίου, ή και των δύο. Μερικές φορές, το σύστημα ψεκασμού τοποθετείται σε έναν κινούμενο διάδρομο έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εναπόθεση σε μεγαλύτερες επιφάνειες. Οι ιδιότητες των εναποτιθέμενων δειγμάτων εξαρτώνται από την αναλογία ανιόντων/κατιόντων, το ρυθμό ψεκασμού, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων, την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, το μέγεθος των σταγονιδίων και τέλος το ρυθμό ψύξης μετά την εναπόθεση. Το πάχος των δειγμάτων εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου ψεκασμού και του υποστρώματος, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων, τη συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος και τον όγκο του διαλύματος που ψεκάζεται<sup>5</sup>.



**Εικόνα 1.4:** Σχηματικό διάγραμμα και φωτογραφία διεργασίας εναπόθεσης με την τεχνική του ψεκασμού<sup>5</sup>.

Λόγω της απλότητας της διάταξης και της δυνατότητας εναπόθεσης σε μεγάλη κλίμακα, αποτελεί έναν ελκυστικό τρόπο για το σχηματισμό λεπτών υμενίων και νανοδομών ευγενών μετάλλων, οξειδίων μετάλλων, σπινελίων και υπεραγωγίων ενώσεων.

## 1.5 Μπαταρίες Λιθίου

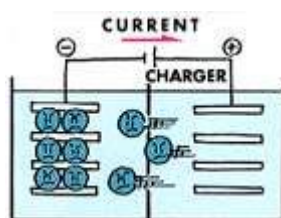
### 1.5.1 Τι είναι οι μπαταρίες λιθίου και ποια τα χαρακτηριστικά τους?

Οι μπαταρίες λιθίου είναι πρωτογενείς μπαταρίες που αναφέρονται σε μία οικογένεια από μεταλλικό λίθιο με διαφορετικές χημικές ιδιότητες, περιλαμβάνοντας πολλούς τύπους καθόδων και ηλεκτρολυτών, αλλά όλες οι μπαταρίες έχουν μεταλλικό λίθιο ως άνοδο. Ξεχωρίζουν από τις άλλες μπαταρίες λόγω της υψηλής πυκνότητας φορτίου (μεγάλης διάρκειας ζωής) και του υψηλού κόστους ανά μονάδα. Ανάλογα με τον

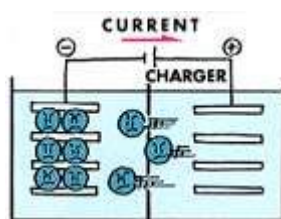
σχεδιασμό και τις χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις, τα στοιχεία λιθίου μπορούν να παράγουν τάσεις από 1,5 V (παρόμοια με μπαταρίες ψευδαργύρου- άνθρακα ή αλκαλικές μπαταρίες) μέχρι περίπου 3,7 V<sup>6</sup>.

### 1.5.2 Αρχή λειτουργίας μπαταριών λιθίου

Κατά τη διάρκεια της φόρτισης (Εικόνα 1.5), τα ιόντα λιθίου μεταναστεύουν μέσω των ηλεκτρολυτών στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, τα ιόντα λιθίου αντιδρούν για να σχηματίσουν άτομα λιθίου. Αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια των ηλεκτρονίων, τα οποία μεταφέρονται στα ηλεκτρόδια μέσω της εξωτερικής διαδρομής. Η αντίστροφη διαδικασία λαμβάνει χώρα κατά την εκφόρτιση (Εικόνα 1.6), όπου είναι ουσιαστικά η αλλαγή ατόμων λιθίου σε ιόντα λιθίου με απελευθέρωση ηλεκτρονίων. Αυτά μεταναστεύουν μέσω του διαχωριστή στο θετικό ηλεκτρόδιο. Στο θετικό ηλεκτρόδιο, τα ιόντα λιθίου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό ατόμων λιθίου. Ο διαχωριστής διαχωρίζει το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο ώστε να αποτρέψει ένα εσωτερικό βραχυκύκλωμα<sup>7</sup>.



**Εικόνα 1.5:** Διαδικασία φόρτισης μπαταρίας<sup>8</sup>.



**Εικόνα 1.6:** Διαδικασία εκφόρτισης μπαταρίας<sup>8</sup>.

### 1.5.3 Πλεονεκτήματα και εφαρμογές μπαταριών λιθίου

Οι μπαταρίες λιθίου λόγω της αναμενόμενης μεγάλης αγοράς προσελκύουν το έντονο ενδιαφέρον της βιομηχανίας σε ένα ανταγωνιστικό περιβάλλον για την εξασφάλιση πρώτων υλών, αλλά και με προσπάθειες για την εξέλιξη της τεχνολογίας. Παρουσιάζουν μερικά ιδιαίτερα χαρακτηριστικά έναντι των άλλων τεχνολογιών αποθήκευσης, που τις κάνουν περιζήτητες και ανταγωνιστικές στην αγορά. Έχουν το μικρότερο ειδικό βάρος αποθήκευσης, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής με υψηλό αριθμό φορτίσεων/εκφορτίσεων διατηρώντας την χωρητικότητα σε αποδεκτά όρια και υψηλότερο βαθμό απόδοσης στον πλήρη κύκλο (round-trip) φόρτιση/εκφόρτιση, οπότε προσφέρονται για εφαρμογές στις κινητές συσκευές και στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα<sup>9</sup>.

Οι μπαταρίες λιθίου βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές κρίσιμες συσκευές με μεγάλη διάρκεια ζωής, όπως βηματοδότες και άλλες εμφυτεύσιμες ηλεκτρονικές ιατρικές συσκευές. Αυτές οι συσκευές χρησιμοποιούν ειδικές μπαταρίες λιθίου-ιωδίου που είναι σχεδιασμένες να κρατήσουν 15 ή περισσότερα χρόνια. Ωστόσο, για άλλες λιγότερο κρίσιμες συσκευές όπως στα παιχνίδια, οι μπαταρίες λιθίου μπορεί στην πραγματικότητα να διαρκέσουν περισσότερο από τη συσκευή. Σε τέτοιες περιπτώσεις, οι ακριβές μπαταρίες λιθίου δεν συμφέρουν. Χρησιμοποιούνται επίσης αντί για τα συνηθισμένα αλκαλικά στοιχεία σε πολλές συσκευές όπως σε ρολόγια και φωτογραφικές μηχανές<sup>6</sup>. Αν και είναι πιο ακριβές, τα στοιχεία λιθίου παρέχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, ελαχιστοποιώντας συνεπώς την αντικατάσταση της μπαταρίας. Όμως, θα πρέπει να δοθεί προσοχή στην πιο υψηλή τάση που αναπτύσσεται από τα στοιχεία λιθίου πριν χρησιμοποιηθούν ως προσωρινοί αντικαταστάτες σε συσκευές που κανονικά χρησιμοποιούν στοιχεία ψευδαργύρου. Τα τελευταία χρόνια, οι μπαταρίες λιθίου βρίσκουν τεράστια εφαρμογή για χρήση σε ποδήλατα με ηλεκτρική υποβοήθηση καθώς και σε αυτοκίνητα. Συγκεκριμένα, για τα αυτοκίνητα οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούν μία παρεμβλλόμενη ένωση του λιθίου ως υλικό του ενός ηλεκτροδίου<sup>10</sup>.

### 1.6 Μπαταρίες με υδατικούς ηλεκτρολύτες

Οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της υπερφόρτισης των υδατικών ηλεκτρολυτών στις μπαταρίες, είναι η ηλεκτρολυτική οξείδωση και η αναγωγή του νερού<sup>10</sup>.

Αντίδραση οξείδωσης στο θετικό ηλεκτρόδιο:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Αντίδραση αναγωγής στο αρνητικό ηλεκτρόδιο:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

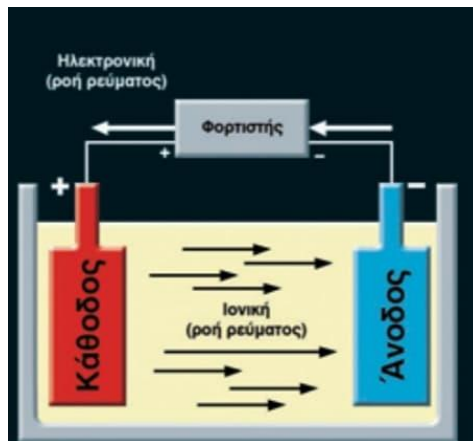
Συνολική αντίδραση:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στην παραγωγή οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) στο θετικό ηλεκτρόδιο και υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) στο αρνητικό, δηλαδή ένα εκρηκτικό μείγμα. Φυσικά, η εσωτερική πίεση του στοιχείου αυξάνει με το σχηματισμό του φυσικού αερίου. Αυτές οι αντιδράσεις επίσης αφαιρούν το νερό από τον ηλεκτρολύτη και έτσι, εάν δεν ελεγχθούν, μπορεί να στεγνώσει η μπαταρία, μειώνοντας την απόδοσή της. Μια βαλβίδα εξαερισμού μερικές φορές είναι μέρος ενός σχεδίου μπαταρίας, που μπορεί να ελαφρύνει τις υπερβολικές πιέσεις του αερίου. Οι σχεδιαστές των μπαταριών μπορούν επίσης να επωφεληθούν από ηλεκτροχημικές αντιδράσεις για την ελαχιστοποίηση των κινδύνων που συνδέονται με τις αντιδράσεις υπερφόρτισης. Αν κάνει το δρόμο του προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το  $\text{O}_2$  που σχηματίζεται στο θετικό ηλεκτρόδιο θα ανάγεται σε  $\text{H}_2\text{O}$ . Έτσι, μειώνεται η πίεση του αερίου οξυγόνου και ανακτάται  $\text{H}_2\text{O}$ . Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως ανασυνδυασμός και είναι πιο αποτελεσματική όταν ο ρυθμός της υπερφόρτισης δεν υπερβαίνει την ταχύτητα διάχυσης του  $\text{O}_2$  και της αντίδρασης στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Άλλα είδη επαναφορτιζόμενων μπαταριών με υδατικούς ηλεκτρολύτες: Μπαταρίες Μολύβδου-οξέος (Lead-Acid Batteries), Μπαταρίες Νικελίου-καδμίου, Μπαταρίες Νικελίου – υδριδίου μετάλλου, Μπαταρίες Ψευδαργύρου-διοξειδίου του μαγγανίου<sup>10</sup>.

## 1.7 Σύγκριση μπαταριών λιθίου με παλαιότερες τεχνολογίες

Σε σύγκριση με την παραδοσιακή τεχνολογία μπαταριών, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου φορτίζονται πιο γρήγορα (Εικόνα 1.7), διαρκούν περισσότερο, είναι πιο ελαφριές και διαθέτουν υψηλότερη πυκνότητα για μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Η περιγραφή των παρακάτω πλεονεκτημάτων της σειράς μπαταριών Li-ion εν συγκρίσει με τις συμβατικές μπαταρίες θα βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση του ότι πρόκειται για μια πραγματική επανάσταση στο χώρο της ενέργειας<sup>11</sup>.



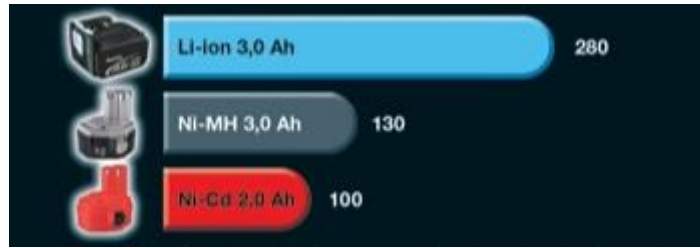
**Εικόνα 1.7:** Η μπαταρία κατά τη διάρκεια της φόρτισης<sup>11</sup>.

- Έχουν μικρότερο βάρος και μέγεθος.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι μέχρι και 40 % πιο ελαφριές από τις μπαταρίες νικελίου αφού το λίθιο είναι το πιο ελαφρύ μέταλλο. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη διαφορετική δομή των μπαταριών λιθίου σε σχέση με τις συμβατικές, τις καθιστά ταυτόχρονα πιο ελαφριές και πιο συμπαγείς. Η δομή των μπαταριών λιθίου είναι Τύπου Slide-on (παράλληλης τοποθέτησης των κελιών), ενώ των μπαταριών νικελίου είναι Τύπου Cluster (κάθετης τοποθέτησης των κελιών). Ο διαφορετικός τύπος δομής των μπαταριών λιθίου, αλλά και συγκράτησής τους πάνω στη διάταξη έχει σαν αποτέλεσμα όχι μόνο το μειωμένο βάρος τους, αλλά και τη καλύτερη ισορροπία καθώς και πιο συμπαγές μέγεθος<sup>11</sup>.

- Έχουν υψηλότερη απόδοση.

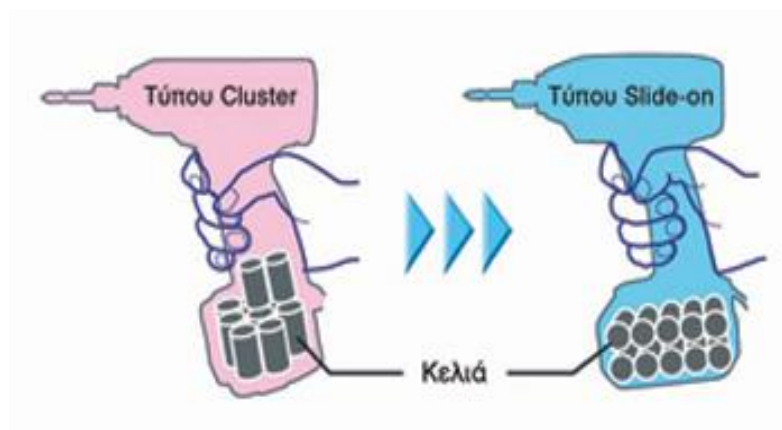
Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου περιέχουν υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας από τις μπαταρίες νικελίου με αποτέλεσμα να παρατείνεται η διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Πέρα από αυτό όμως έχουν τη δυνατότητα λόγω ποιοτικότερων χημικά συστατικών να επιτυγχάνουν υψηλότερες τάσεις. Οι μπαταρίες λιθίου διαθέτουν μια εσωτερική αντίσταση που διασφαλίζει την υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων και με την υψηλή ταχύτητα παροχής ρεύματος στα κατιόντα λιθίου αποφεύγεται η δημιουργία κρυστάλλων, που αποτελούν σύνθητες πρόβλημα στις μπαταρίες νικελίου (Εικόνα 1.8)<sup>11</sup>.



**Εικόνα 1.8:** Σύγκριση αυτονομίας και απόδοσης μπαταριών<sup>11</sup>.

- Αμελητέα αποφόρτιση.

Για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου το ποσοστό αποφόρτισής τους (περίπου 1 % / μήνα) είναι πραγματικά αμελητέο αν αναλογιστεί κανείς ότι στις μπαταρίες Ni-Cd, το αντίστοιχο ποσοστό ανέρχεται σε 1 % ημερησίως<sup>11</sup>.



**Εικόνα 1.9:** Σύγκριση αποφόρτισης μπαταριών νικελίου (τύπου Cluster) έναντι μπαταριών λιθίου (τύπου Slide-on)<sup>11</sup>.

- Με το τσιπ “μνήμης” χρησιμοποιώντας μπαταρία λιθίου στη διάταξη, είναι πάντα φορτισμένη και έτοιμη για χρησιμοποίηση. Αυτό συμβαίνει, γιατί όταν δε χρησιμοποιείται η μπαταρία ιόντων λιθίου κρατάει τη φόρτισή της 6 φορές περισσότερο από τις συμβατικές μπαταρίες<sup>11</sup>.

- Ελάσματα επαφής.

Ο καινούριος συρταρωτός σχεδιασμός των μπαταριών λιθίου εξασφαλίζει τέλεια επαφή της μπαταρίας με τη διάταξη που ενσωματώνεται. Δεν αφήνει περιθώρια

ταλάντευσης ή μετακίνησης της μπαταρίας ακόμα και κατά τη διάρκεια εργασιών με πολλούς κραδασμούς. Επιπλέον, όταν η επαφή των ελασμάτων είναι η σωστή αποφεύγονται ζημιές γιατί η παροχή ρεύματος είναι συνεχής<sup>11</sup>.

- Εξάλειψη του φαινομένου «μνήμης».

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο «μνήμης». Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι μπορούμε να τις επαναφορτίσουμε όποτε το θελήσουμε χωρίς να καταστρέφεται η χωρητικότητα της μπαταρίας. Επίσης, δεν απαιτείται κάθε φορά πλήρης αποφόρτιση και έπειτα φόρτιση όπως στις μπαταρίες νικελίου προκειμένου να μη δημιουργηθούν κρύσταλλοι στη μπαταρία, οι οποίοι εμποδίζουν την πλήρη φόρτιση και εν τέλει μειώνουν την αυτονομία και την απόδοση της μπαταρίας. Το γεγονός ότι η μπαταρία δε «θυμάται», άρα δεν επηρεάζεται από προηγούμενες χρήσεις που έχει υποστεί, εξασφαλίζεται ότι θα παρέχει κάθε φορά τη μέγιστη δυνατή απόδοση (Εικόνα 1.10)<sup>11</sup>.



**Εικόνα 1.10:** Βαθμός εμφάνισης του φαινομένου της μνήμης<sup>11</sup>.



## Βιβλιογραφία

- 1) <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%B4%CE%B9%CE%BF>
- 2) Μαριάνθη Α. Παναγοπούλου, Εναπόθεση και μελέτη οξειδίων του βαναδίου σε διηλεκτρικά υποστρώματα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Νοέμβριος 2016.
- 3) [https://www.google.gr/search?q=%CE%BF%CE%BE%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CE%B9%CE%BF+%CF%84%CE%BF%CF%85+%CE%B2%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B4%CE%B9%CE%BF%CF%85&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjS9tz3nZDeAhVIMewKHVxZAkEQ\\_AUIDigB&biw=1745&bih=881#imgrc=544dpCLCYie7zM](https://www.google.gr/search?q=%CE%BF%CE%BE%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CE%B9%CE%BF+%CF%84%CE%BF%CF%85+%CE%B2%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B4%CE%B9%CE%BF%CF%85&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjS9tz3nZDeAhVIMewKHVxZAkEQ_AUIDigB&biw=1745&bih=881#imgrc=544dpCLCYie7zM)
- 4) Μιχαήλ Ρασούλης, Ηλεκτροχημική μελέτη επιστρώσεων οξειδίου του βαναδίου για εφαρμογή σε πυκνωτές, ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο 2017.
- 5) Στυλιανός Μ. Βογιατζής, Εναπόθεση υμενίων νανοδομημένης ζirkονίας για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2014.
- 6) [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1\\_%CE%BB%CE%B9%CE%B8%CE%AF%CE%BF%CF%85](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%B1_%CE%BB%CE%B9%CE%B8%CE%AF%CE%BF%CF%85)
- 7) <https://www.stihl.gr/funktionsprinzip-akku.aspx>
- 8) [http://9lyk-thess.thess.sch.gr/Batteries/li\\_ion.htm](http://9lyk-thess.thess.sch.gr/Batteries/li_ion.htm)
- 9) <https://www.energia.gr/article/145387/h-eisodos-ths-horas-sthn-epohh-toy-hlektrikoy-aytokinhtoy>
- 10) Δαφνομήλης Σταύρος, Μπαταρίες λιθίου, ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο 2012.
- 11) <http://www.toolservice.gr/mpataries-li-ion-makita-ergaleia-mpatarias.el.aspx>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 2.1 Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία είναι μία ποτενσιοδυναμική τεχνική, η οποία κατέχει εξέχουσα θέση στην μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τόσο σε σταθερά ηλεκτρόδια όσο και σε περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια. Η ιδιαίτερη σημασία της κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση, εκτός του ότι λαμβάνεται γρήγορα, έγκειται στο γεγονός ότι προσφέρεται για μια πρώτη μελέτη μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης παρέχοντας τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά χαρακτηριστικά. Παρότι η κυκλική βολταμετρία δεν ανήκει στις αναλυτικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψελίδα (σύστημα δυο ή τριών ηλεκτροδίων) για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων τάσης-έντασης. Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δυο ακραίες τιμές, οι οποίες τις πιο πολλές φορές ορίζονται από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του  $O_2$  και καθοδικής έκλυσης του  $H_2$  σε υδατικά τουλάχιστον διαλύματα. Η σάρωση είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Με τον τρόπο αυτόν, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων ενεργοποιείται συνεχώς, αφού τα κατάλοιπα των ενδιάμεσων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων αντιδρούν με την έκλυση των αερίων  $H_2$  και  $O_2$ .<sup>1</sup>

### 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 2.1)<sup>2</sup>.



**Εικόνα 2.1:** Κεντρικό σύστημα AutoLab μοντέλου PGSTAT302N<sup>3</sup>.

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 ( $V - t$ ) καθώς και τάσης – φορτίου ( $V - Q$ ) μέσα από την διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης του δοκιμίου.

### 2.3 Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων ή αλλιώς ηλεκτροχημική κυψελίδα, αποτελείται από τα παρακάτω τρία ηλεκτρόδια:

- ηλεκτρόδιο αναφοράς.
- ηλεκτρόδιο μέτρησης.
- ηλεκτρόδιο εργασίας.

### Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode):

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Εικόνα 2.2) 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 λιγιστέψει 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 εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag / AgCl (Εικόνα 2.2)<sup>2</sup>.



**Εικόνα 2.2:** Ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag/AgCl<sup>4</sup>.

### Ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode):

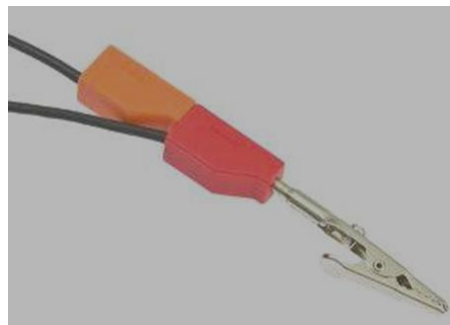
Το ηλεκτρόδιο μέτρησης (Εικόνα 2.3) χρησιμοποιείται για την εξισορρόπηση του ρεύματος που μετράται στο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Κλείνει κύκλωμα με το ηλεκτρόδιο εργασίας, κι έτσι ρυθμίζεται η ροή του ρεύματος προς αυτό. Κατασκευάζεται συνήθως από ηλεκτροχημικά αδρανή υλικά όπως χρυσός ή πλατίνα<sup>3</sup>.



**Εικόνα 2.3:** Ηλεκτρόδιο μέτρησης<sup>2</sup>.

Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode):

Το ηλεκτρόδιο εργασίας συγκρατεί με την βοήθεια ενός κλίπ το δείγμα υπό μελέτη (Εικόνα 2.4).



**Εικόνα 2.4:** Ηλεκτρόδιο εργασίας με κλίπ<sup>3</sup>.

## Βιβλιογραφία

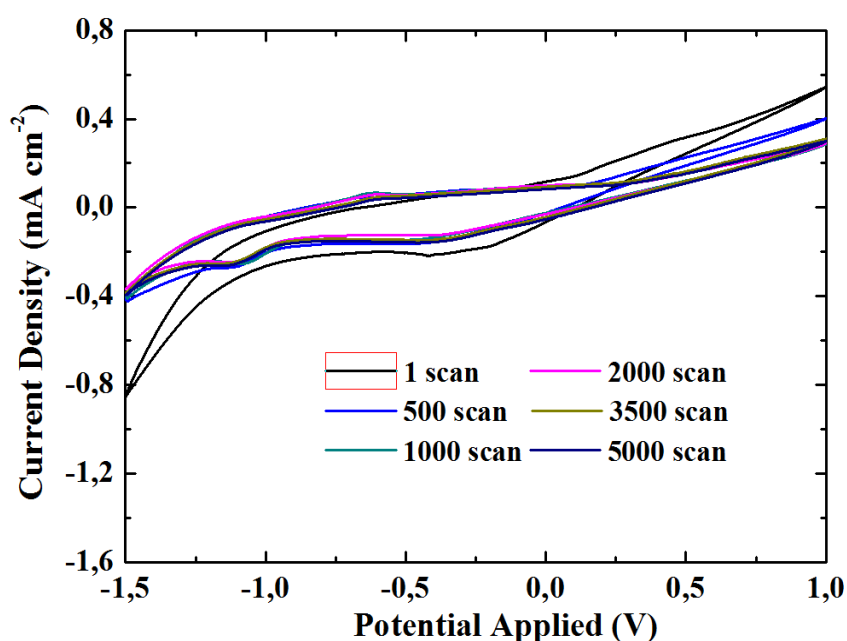
- 1) Καλαμαράς Ευάγγελος, Ανοδικά ηλεκτρόδια Pt-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> για την ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2013.
- 2) Μπέη Αντωνία, Ηλεκτροχημική μελέτη APCVD οξειδίων βαναδίου ως ηλεκτροενεργές επιστρώσεις για πυκνωτές, ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο 2016.
- 3) Μαραθιανού Ειρήνη, Ηλεκτροχημική μελέτη Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> και Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> υμενίων για εφαρμογές σε πυκνωτές. ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο 2014.
- 4) <https://slideplayer.gr/slide/2011669/>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 3.1 Ηλεκτρολύτης χλωριούχου μαγνησίου

#### 3.1.1 Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V)

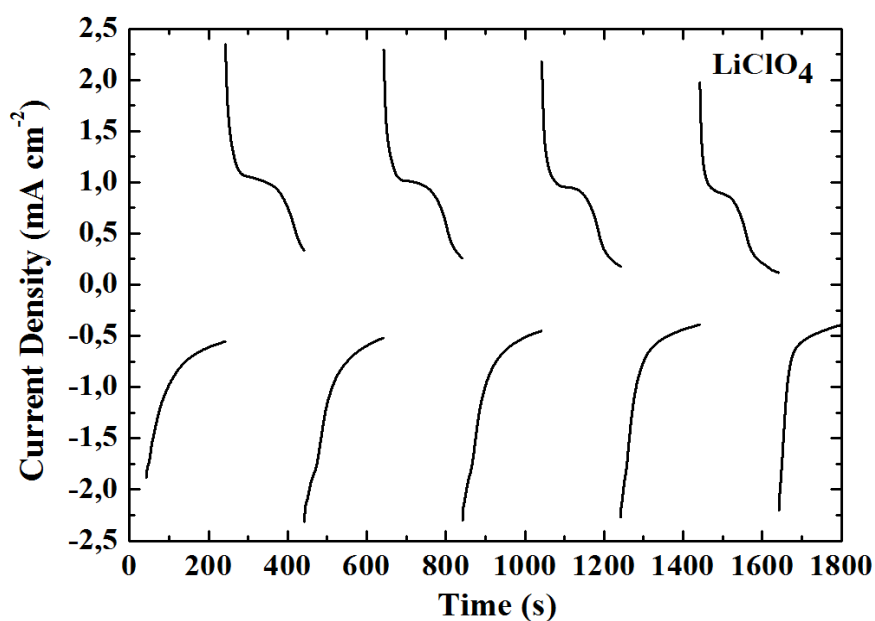
Από το γράφημα 3.1, μπορεί να παρατηρηθεί ότι στο πρώτο scan (1 scan), φαίνονται δύο οξειδοαναγωγικές κορυφές, οι οποίες είναι εμφανείς μέχρι και τις 5000 σαρώσεις. Η συμπεριφορά αυτή δηλώνει ότι η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη σε συνεχής κύκλους εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων μαγνησίου. Συγκεκριμένα, το δείγμα μεταβαλλόταν από ανοιχτό πράσινο σε σκούρο πράσινο. Με την πάροδο των σαρώσεων, το ρεύμα μειώνεται από το 1<sup>ο</sup> στο 500<sup>ο</sup> κύκλο και από τον 500<sup>ο</sup> στον 1000<sup>ο</sup> κύκλο. Από τον 1000<sup>ο</sup> έως τον 5000<sup>ο</sup> κύκλο το ρεύμα παραμένει σταθερό, όπως φαίνεται στο γράφημα 3.1, καθώς οι καμπύλες ρεύματος-τάσης σχεδόν συμπίπτουν. Συνεπώς, το δείγμα παρουσιάζει καλή σταθερότητα, αντιστρεψιμότητα και επαναληψιμότητα δηλώνοντας ότι δεν έχει αλλάξει δομικά. Στην αντίθετη περίπτωση, οι κορυφές θα ήταν μετατοπισμένες ή δεν θα υπήρχαν εάν το ηλεκτρόδιο διαλύονταν στον ηλεκτρολύτη.



**Γράφημα 3.1:** Καμπύλες ρεύματος-τάσης για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη 0,075 M, χλωριούχου μαγνησίου και ρυθμό σάρωσης 10 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.1.2 Καμπύλη ρεύματος-χρόνου (I-t)

Στο γράφημα 3.2, βλέπουμε πως μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου. Η τάση παραμένει αρχικά σταθερή στα  $-1,5\text{ V}$  για βήμα  $200\text{ s}$  και μετά εναλλάσσεται στα  $+1,0\text{ V}$  για το ίδιο βήμα και συνολικό χρόνο μέτρησης  $1800\text{ s}$ . Εδώ παρατηρούμε πως κατά την εξαγωγή κατιόντων μαγνησίου, οι κύκλοι είναι σχεδόν ίδιοι για όλο το χρονικό διάστημα από τα  $0\text{ sec}$  έως τα  $1800\text{ sec}$  ενώ κατά την εισαγωγή κατιόντων μαγνησίου υπάρχει μία μικρή μείωση της έντασης του ρεύματος. Τόσο στην εξαγωγή όσο και στην εισαγωγή το δείγμα φαίνεται να έχει σταθερότητα όπου διακρίνεται καλή επαναληψιμότητα μεταξύ των κύκλων διατηρώντας σχεδόν σταθερό το ρεύμα. Συγκεκριμένα, η παρακάτω μέτρηση έγινε μετά το πρώτο scan και έτσι δικαιολογείται αυτή η μικρή πτώση της έντασης του ρεύματος με τη πάροδο των κύκλων.

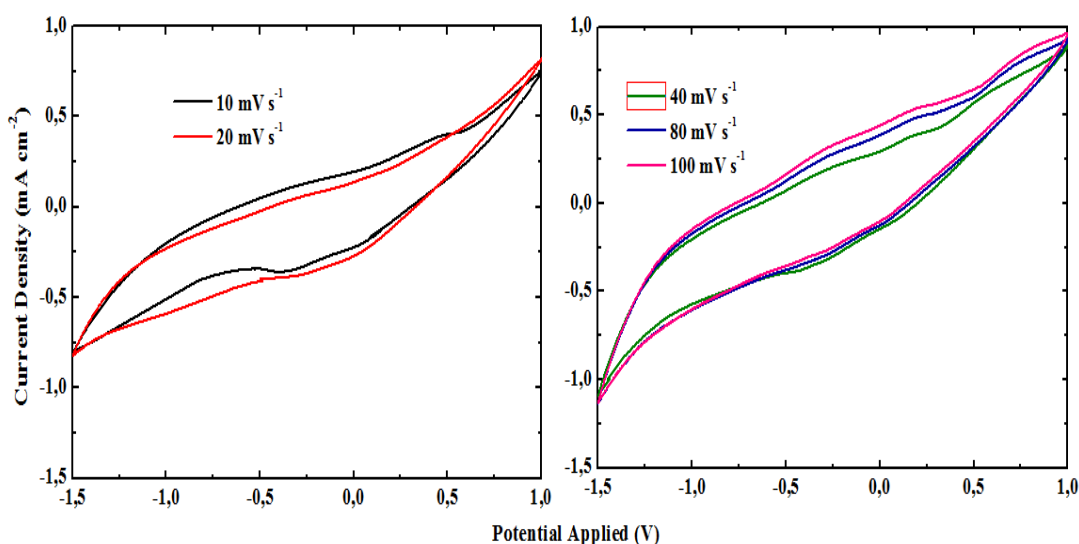


**Γράφημα 3.2:** Καμπύλες ρεύματος-χρόνου για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη  $0,075\text{ M}$ , χλωριούχου μαγνησίου και ρυθμό σάρωσης  $10\text{ mV s}^{-1}$ .



### 3.1.3 Διαφορετικός ρυθμός σάρωσης

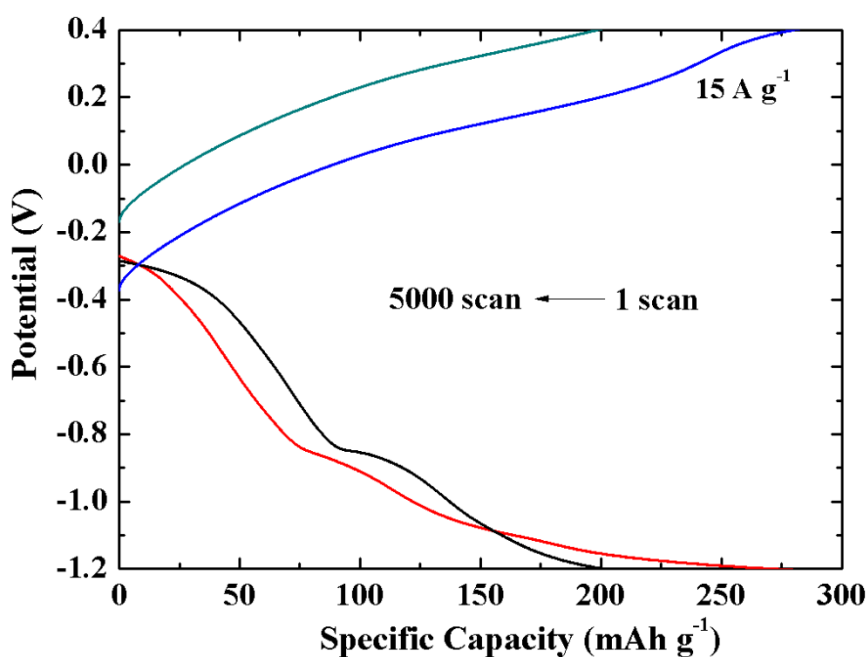
Στο γράφημα 3.3 παρουσιάζονται καμπύλες ρεύματος-τάσης για το δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης. Συγκεκριμένα, σε μικρούς ρυθμούς σάρωσης ( $10\text{mV s}^{-1}$  και  $20\text{mV s}^{-1}$ ) διακρίνονται οι οξειδοαναγωγικές κορυφές, ωστόσο η μορφή της καμπύλης αλλάζει με την πάροδο του ρυθμού σάρωσης. Επιπρόσθετα, όσο μεγαλώνει ο ρυθμός σάρωσης, αυξάνονται τα κατιόντα λιθίου που εισέρχονται μέσα στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μεγαλώνει η ένταση του ρεύματος όπως φαίνεται στο γράφημα 3.3. Παρολαυτά, οι οξειδοαναγωγικές κορυφές φαίνονται πολύ αχνά έως και καθόλου (η μορφή καμπύλης δεν αλλάζει). Αυτό σημαίνει πως στους μεγάλους ρυθμούς σάρωσης ( $>40\text{mV s}^{-1}$ ), υπάρχει μηχανισμός διάχυσης και η διαδικασία είναι αργή ενώ για μικρούς ρυθμούς σάρωσης ( $<40\text{mV s}^{-1}$ ), αυτό δεν ισχύει. Επομένως, για μέτρηση ρεύματος-τάσης με ρυθμό σάρωσης  $< 5\text{ mV s}^{-1}$ , οι κορυφές πιθανώς να ήταν ακόμα πιο έντονες.



**Γράφημα 3.3:** Καμπύλες ρεύματος-τάσης για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη 0,075 M, γλωριούχου μαγνησίου και διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης για εύρος 10 έως 100  $\text{mV s}^{-1}$ .

### 3.1.4 Ειδική χωρητικότητα

Στο γράφημα 3.4 παρουσιάζονται καμπύλες τάσης-ειδικής χωρητικότητας κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση κατιόντων μαγνησίου για σταθερό ειδικό ρεύμα  $15 \text{ A g}^{-1}$  και 5000 σαρώσεις. Η μορφή των καμπυλών δεν αλλάζει με τη πάροδο των σαρώσεων αποδεικνύοντας τη καλή σταθερότητα του ηλεκτροδίου. Επιπλέον, οι καμπύλες δείχνουν plateaus, τα οποία είναι σε συμφωνία με τη κυκλική βολταμμετρία (αντίστοιχες κορυφές οξείδωσης και αναγωγής). Για την πρώτη σάρωση (1 scan), η χωρητικότητα μετριέται σε  $275 \text{ mAh g}^{-1}$ , ενώ για τη 5000<sup>η</sup> σάρωση, η χωρητικότητα μετριέται σε  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ . Συνεπώς, το ποσοστό μείωσης της ειδικής χωρητικότητας είναι  $(200/275) \cdot 100 = 72,7 \%$ , από το 1<sup>ο</sup> στο 5000<sup>ο</sup> κύκλο.

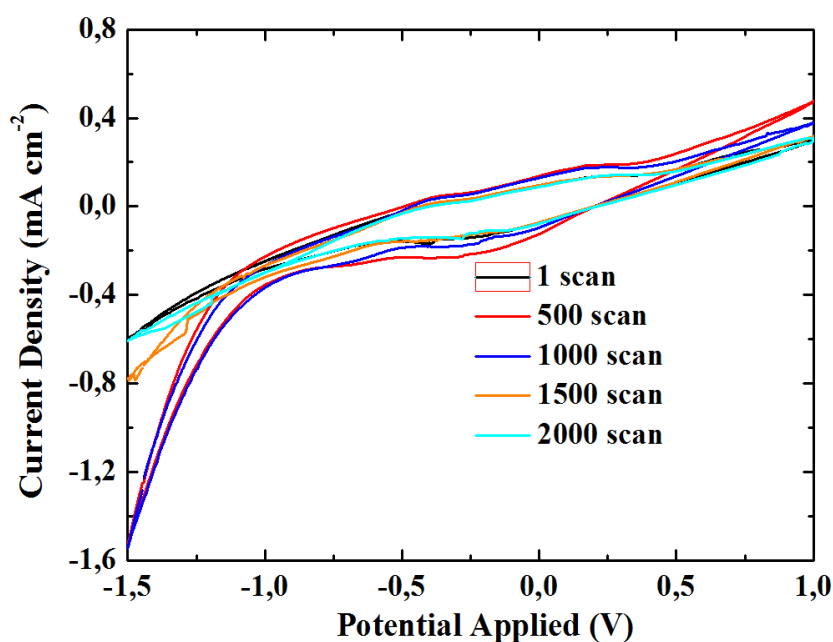


**Γράφημα 3.4:** Καμπύλες ειδικής χωρητικότητας κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση πεντοξειδίου βαναδίου με ιόντα μαγνησίου για τη 1<sup>η</sup> και τη 5000<sup>η</sup> σάρωση σε σταθερό ειδικό ρεύμα  $15 \text{ A g}^{-1}$ .

## 3.2 Ηλεκτρολύτης χλωριούχου λιθίου

### 3.2.1 Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V)

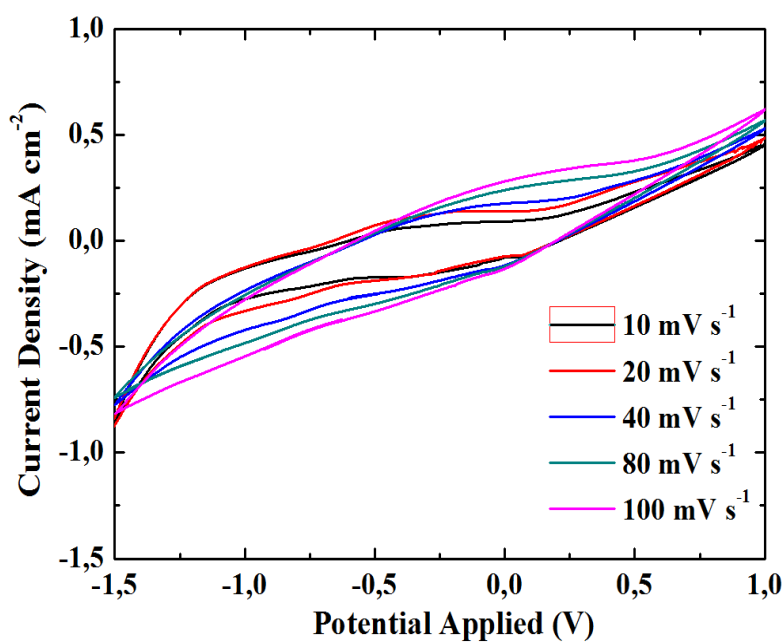
Εδώ παρατηρούμε πως ο μέγιστος αριθμός σάρωσης φτάνει το 2000. Οι καμπύλες έχουν πάρα πολύ θόρυβο όμως η μορφή τους είναι η ίδια και δεν παρουσιάζονται οξειδοαναγωγικές κορυφές. Μόλις το δείγμα τοποθετούνταν μέσα στο διάλυμα χλωριούχου λιθίου απομακρύνονταν, μη έχοντας καθόλου σταθερότητα. Αυτό γινόταν αντιληπτό από τον θόρυβο στις καμπύλες.



**Γράφημα 3.5:** Καμπύλες ρεύματος-τάσης για δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου εναποθετημένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη 0,075 M, χλωριούχου λιθίου και ρυθμό σάρωσης 10 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.2.2 Διαφορετικός ρυθμός σάρωσης

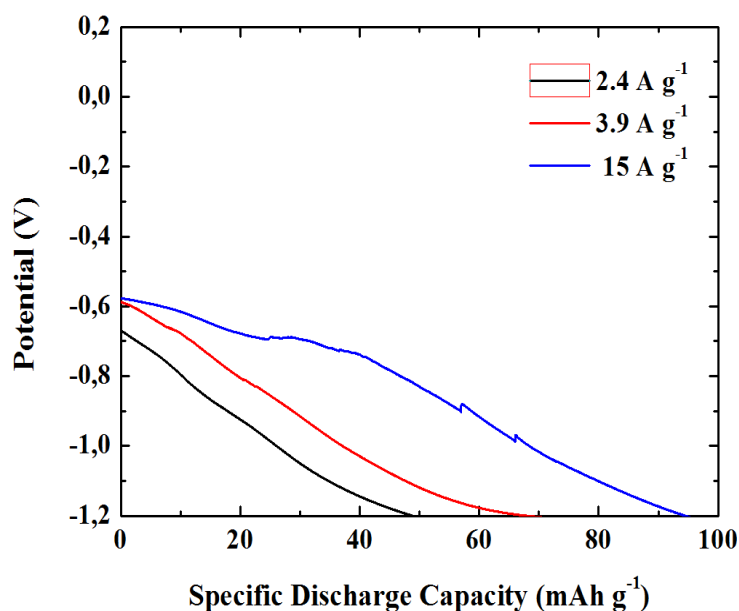
Στο γράφημα 3.6 παρουσιάζονται καμπύλες ρεύματος-τάσης για το δείγμα πεντοξειδίου βαναδίου για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης. Παρατηρούμε πως όσο μεγαλώνει ο ρυθμός σάρωσης, αυξάνεται η ένταση του ρεύματος καθώς τα κατιόντα λιθίου που εισέρχονται μέσα στο πλέγμα είναι περισσότερα. Οι οξειδοαναγωγικές κορυφές φαίνονται πολύ αχνά έως και καθόλου (η μορφή καμπύλης δεν αλλάζει). Αυτό σημαίνει πως στους παρακάτω ρυθμούς σάρωσης, υπάρχει μηχανισμός διάχυσης και η διαδικασία είναι αργή.



**Γράφημα 3.6:** Καμπύλες διαφορετικού ρυθμού σάρωσης για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου λιθίου.

### 3.2.3 Χωρητικότητα.

Η χωρητικότητα κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης είναι εκεί που ουσιαστικά η καμπύλη στο παρακάτω σχήμα συναντά τον άξονα x και βρίσκεται στο σημείο 94 mAh g<sup>-1</sup> (γράφημα 3.7). Παρατηρείται ότι οι καμπύλες έχουν την ίδια μορφή σε όλες τις τιμές έντασης/βάρους (A/g) με την υψηλότερη τιμή ειδικής έντασης να παρουσιάζει θόρυβο παρότι η μέτρηση επαναλήφθηκε τουλάχιστον τρεις φορές. Οι καμπύλες δεν παρουσιάζουν κορυφές. Ακόμα και τα plateaus είναι πολύ αγνά, το οποίο είναι σε συμφωνία με τις καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας.



**Γράφημα 3.7:** Καμπύλες χωρητικότητας στα 2,4 A/g, 3,9 A/g και 15 A/g για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου λιθίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου Μαγνησίου και για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου Λιθίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταγράφηκαν σε καμπύλες ρεύματος-τάσης και ρεύματος-χρόνου. Όσον αφορά τις καμπύλες τάσης-ειδικής χωρητικότητας κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση κατιόντων Μαγνησίου έγιναν για σταθερό ειδικό ρεύμα  $15 \text{ A g}^{-1}$  και 5000 σάρωσεις. Για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου Λιθίου οι αντίστοιχες καμπύλες πραγματοποιήθηκαν για  $2,4 \text{ A g}^{-1}$ ,  $3,9 \text{ A g}^{-1}$  και  $15 \text{ A g}^{-1}$ .

Για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου Μαγνησίου παρατηρούμε πως με την πάροδο των σάρωσεων, το ρεύμα μειώνεται σταδιακά από το 1<sup>ο</sup> έως και τον 1000<sup>ο</sup> κύκλο, όμως από τον 1000<sup>ο</sup> έως τον 5000<sup>ο</sup> κύκλο, το ρεύμα παραμένει σταθερό, καθώς οι καμπύλες ρεύματος-τάσης σχεδόν συμπίπτουν. Το δείγμα παρουσιάζει καλή σταθερότητα, αντιστρεψιμότητα και επαναληψιμότητα παραμένοντας δομικά το ίδιο. Από την άλλη, πραγματοποιήθηκαν καμπύλες ρεύματος-τάσης με τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου Λιθίου, με μέγιστο αριθμό σάρωσης το 2000. Οι καμπύλες εδώ έχουν πάρα πολύ θόρυβο όμως η μορφή των καμπυλών είναι η ίδια και δεν παρουσιάζονται οξειδοαναγωγικές κορυφές. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται καθώς το δείγμα απομακρύνεται μόλις τοποθετούνταν στο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (πολύ χαμηλή σταθερότητα).

Για την μέτρηση ρεύματος-χρόνου όταν χρησιμοποιούμε ηλεκτρολύτη χλωριούχου Μαγνησίου, διακρίνουμε πως όταν εξέρχονται κατιόντα μαγνησίου, οι κύκλοι είναι σχεδόν ίδιοι για όλο το χρονικό εύρος, ενώ κατά την εισαγωγή κατιόντων μαγνησίου υπάρχει μία μικρή μείωση της έντασης του ρεύματος. Η παραπάνω μείωση μπορεί να δικαιολογηθεί καθώς η καμπύλη ρεύματος-χρόνου έγινε μετά το πρώτο scan (δείτε κυκλική βολταμετρία->σημαντική μείωση μετά το 1<sup>ο</sup> scan).

Επιπρόσθετα, οι καμπύλες ρεύματος-τάσης για διαφορετικό ρυθμό σάρωσης έδειξαν πως το ρεύμα αυξάνεται και οι καμπύλες δεν αλλάζουν μορφή με τη πάροδο του ρυθμού σάρωσης. Αυτή η συμπεριφορά δηλώνει ότι ο μηχανισμός εισαγωγής κατιόντων βασίζεται στη διάχυση, το οποίο δεν ισχύει για τον ηλεκτρολύτη

χλωριούχου μαγνησίου στους μικρούς ρυθμούς σάρωσης όπου οι καμπύλες αλλάζουν μορφή για 10 και 20 mV s<sup>-1</sup>.

Βρέθηκε ότι η χωρητικότητα εκφόρτισης για τον ηλεκτρολύτη χλωριούχου μαγνησίου φτάνει τα 275 mAh g<sup>-1</sup> με ποσοστό μείωσης από το 1<sup>ο</sup> στο 5000<sup>ο</sup> scan 72,7 %. Όσον αφορά τις μετρήσεις με ηλεκτρολύτη χλωριούχου λιθίου, πραγματοποιήθηκαν καμπύλες για σταθερή ειδική ένταση 15 A g<sup>-1</sup>, όπως και με τα κατιόντα μαγνησίου, όπου όμως παρουσίασε θόρυβο με χωρητικότητα εκφόρτισης 94 mAh g<sup>-1</sup>.

Από τις παραπάνω μετρήσεις, κάποιος μπορεί να συμπεράνει ότι το ηλεκτρόδιο πεντοξειδίου βαναδίου ανεπτυγμένο με χημική εναπόθεση μέσω ψεκασμού είναι υποσχόμενο υλικό καθόδου για μπαταρίες μαγνησίου καθώς έχει καλή απόδοση και υψηλή σταθερότητα. Όσον αφορά τις μετρήσεις με κατιόντα λιθίου, θα μπορούσαν να μελετηθούν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη για να αποφευχθεί η απομάκρυνση του υλικού μέσα στον ηλεκτρολύτη.