



*Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών*

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ:

**«Μελέτη Ανόργανου Περοβσκήτη ως Ηλεκτρόδιο
Ανόδου για Μπαταρίες Λιθίου»**

**«Study of All-Inorganic Perovskite as an Anode
Electrode for Li-ion Batteries»**

Υπεύθυνη Φοιτήτρια: Μακρή Δήμητρα
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Βερνάρδου Δήμητρα

Ευχαριστίες

Η παρούσα ερευνητική διπλωματική εργασία έγινε στο πλαίσιο του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου Κρήτης του Τμήματος Μηχανολόγων – Μηχανικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Βερνάρδου Δήμητρα για την αμέριστη συμπαράσταση και κυρίως την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Για τις γνώσεις που μου μετέδωσε όλα αυτά τα χρόνια φοίτησής μου στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και για τις γνώσεις όσον αφορά την κυκλική βολταμμετρία. Υπήρξε ένας από τους ανθρώπους που πίστεψε σε εμένα και στις δυνατότητές μου. Ήταν κάθε στιγμή δίπλα μου και διαθέσιμη για να μου λύσει κάθε απορία που προέκυπτε. Υπομονετική και προσιτή. Είναι για εμένα μέντορας και πρότυπο. Η καίρια συμβολή της με βοήθησε να εξελιχθώ και να πιστέψω σε εμένα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τα εφόδια και κυρίως την στήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια. Χωρίς τη δική τους στήριξη δε θα μπορούσα να υλοποιήσω τα όνειρα για εξέλιξη και πρόοδο. Σε αυτούς οφείλω αυτό που είμαι σήμερα. Η παρούσα διπλωματική εργασία ήταν και αυτή μία αφορμή για να αντιληφθώ την αμέριστη αγάπη τους και στήριξη τους. Να ευχαριστήσω επίσης, τα αδέρφια μου, για τη βοήθεια, την προθυμία και την συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, να ευχαριστήσω τους δικούς μου ανθρώπους, τους φίλους μου, για την ηθική και τεχνική συμπαράστασή τους, τόσο για την αποπεράτωση της διπλωματικής, όσο και για την συνολική μου πορεία στο Τμήμα.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η αυξημένη ανάγκη να αντιμετωπιστούν τα ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα που προκύπτουν από τα οχήματα εξαιτίας της κατανάλωσης πετρελαίου και εκπομπής αερίων θερμοκηπίου, καθιστά απαραίτητη την εύρεση εναλλακτικών τρόπων αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού. Μια άμεση λύση που εφαρμόζεται σιγά – σιγά σε διάφορες χώρες του εξωτερικού, είναι αυτή των ηλεκτρικών οχημάτων. Οι μπαταρίες αποτελούν επιλογή παραγωγής ενέργειας και η χρήση τους έχει γίνει απαραίτητη σε διάφορες συσκευές καθημερινά.

Παρά τη σημαντική απόδοση που έχουν μέχρι σήμερα οι μπαταρίες λιθίου, το κόστος παρασκευής ηλεκτροδίων, η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου και τα θέματα ασφάλειας και σταθερότητας που προκύπτουν από τον οργανικό ηλεκτρολύτη, έχουν περιορίσει την προώθησή τους σε μεγάλη κλίμακα.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η ηλεκτροχημική μελέτη ανόργανου περοβσκίτη ως ηλεκτρόδιο ανόδου που έχει παρασκευαστεί με χημική τεχνική σε ήπιες συνθήκες. Η επίδραση της μορφολογίας του ηλεκτροδίου στην ηλεκτροχημική απόδοση και τη χωρητικότητα του κατά τη διαδικασία φόρτισης/ εκφόρτισης του σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου λιθίου θα μελετηθεί σε αυτή την εργασία.

Ανάλογα με την δομή και τη μορφολογία του υλικού αυτού, τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαφέρουν ως προς τη σταθερότητα σε συνεχής κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης, την απόδοση και τη χωρητικότητα. Υλοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές 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 (I-V), Ρεύματος – Χρόνου (I-T), καθώς και καμπύλων εμπέδησης μέσω της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης.

Λέξεις Κλειδιά: Μπαταρίες, κυκλική βολταμμετρία, περοβσκίτης, χρόνος φόρτισης – εκφόρτισης.

Abstract

The necessity for alternative energy sources is due to the everlasting need to solve the energy and environmental issues that arise from the excessive use of oil and the emission of greenhouse gases. One rising solution to this problem seems to be the use of electric cars, which is quite popular in foreign countries. Batteries are the most common source of energy and are now embedded in everyday life.

Despite the important efficiency of lithium batteries nowadays, the production cost of the electrodes, the electrode's capacity and the safety and constancy issues of the organic electrolyte have reduced the high scale promotion.

The aim of this work is the electrochemical study of the inorganic perovskite as an anode electrode that has been produced with a chemical technique under mild conditions. This paper explores the effect of the electrode's morphology on the electrochemical output and the capacity during charge-discharge time in an aqueous solution of lithium chloride.

Depending on the structure and the morphology of the material, the experiments' results may vary regarding the stability during continuous charge-discharge cycles, the output and the capacity. Electrochemical measurements were taken with use of circular voltammeter and chronoamperometry techniques with Autolab (PGSTAT302N) equipment. Those measurements were exported to Current-Voltage and Current-Time graphs, as well as impedance curves.

Keywords: batteries, circular voltmeter, perovskites, charge – discharge time

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Περίληψη..... | 1 |
| Abstract..... | 2 |
| Περιεχόμενα | 3 |
| Κατάλογος Εικόνων – Πινάκων | 4 |
| 1. Εισαγωγικές Έννοιες | 6 |
| 1.1. Περοβσκήτης..... | 6 |
| 1.2. Εφαρμογές Περοβσκήτη | 7 |
| 1.3. Μπαταρίες..... | 9 |
| 1.4. Είδη Μπαταριών | 11 |
| 1.5. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Μπαταριών | 13 |
| 1.6. Στόχοι διπλωματικής εργασίας..... | 14 |
| 2. Πειραματική Διαδικασία | 16 |
| 2.1. Κυκλική Βολταμμετρία..... | 16 |
| 2.2. Αρχή λειτουργίας Κυκλικής Βολταμμετρίας | 17 |
| 2.3. Σύστημα AutoLab..... | 19 |
| 2.4. Σύστημα τριών ηλεκτροδίων | 20 |
| 2.5. Ηλεκτρολύτης..... | 22 |
| 2.6. Παράμετροι Πειραματικής Διαδικασίας..... | 22 |
| 3. Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες Περοβσκήτης | 24 |
| 3.1. Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης ($I - V$)..... | 24 |
| 3.2. Καμπύλες Ρεύματος – Χρόνου ($I - t$) | 26 |
| 3.3. Καμπύλες Εμπέδησης (FRA)..... | 29 |
| 4. Συμπεράσματα | 31 |
| 5. Βιβλιογραφία | 32 |
| Παράρτημα..... | 34 |

Κατάλογος Εικόνων – Πινάκων

- 1) *Εικόνα 1.1.1: Δομή περοβσκίτη .*
- 2) *Εικόνα 1.2.1: Ηλιακά κύτταρα και ενέργεια.*
- 3) *Εικόνα 1.2.2: Ο περοβσκίτης στα ηλιακά κύτταρα.*
- 4) *Εικόνα 1.2.3: Ο περοβσκίτης στα ηλιακά κύτταρα.*
- 5) *Εικόνα 1.3.1: Επαναφόρτιση μπαταρίας.*
- 6) *Εικόνα 1.3.2: Μέρη της μπαταρίας*
- 7) *Εικόνα 1.4.1: Αλκαλικές μπαταρίες*
- 8) *Εικόνα 1.4.2: Μπαταρίες λιθίου*
- 9) *Εικόνα 1.5.1: Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες*
- 10) *Εικόνα 2.1.1: Η λογική της Κυκλικής Βολταμμετρίας*
- 11) *Εικόνα 2.1.2: Εξοπλισμός Κυκλικής Βολταμμετρίας*
- 12) *Εικόνα 2.2.: Ηλεκτρόδια Κυκλικής Βολταμμετρίας*
- 13) *Εικόνα 2.3.1: Κεντρικό σύστημα AutoLab μοντέλου PGSTAT302N.*
- 14) *Πίνακας 1.: Τεχνικά χαρακτηριστικά AutoLab μοντέλου PGSTAT302N.*
- 15) *Εικόνα 2.4.1: Ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag/AgCl.*
- 16) *Εικόνα 2.4.2: Ηλεκτρόδιο μέτρησης.*
- 17) *Εικόνα 2.4.3: Ηλεκτρόδιο εργασίας*
- 18) *Εικόνα 2.4.4: Εξεταζόμενο δείγμα.*
- 19) *Διάγραμμα 3.1.1: Καμπύλες ρεύματος – τάσης που απεικονίζει τους διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης του ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή cubes).*
- 20) *Διάγραμμα 3.1.2: Καμπύλες ρεύματος – τάσης του ανόργανου περοβσκίτη που απεικονίζει τη μεταβολή της μορφής της καμπύλης στο πέρασμα των σαρώσεων.*
- 21) *Διάγραμμα 3.2.1: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη μετά από 250 scans.*
- 22) *Διάγραμμα 3.2.2: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη μετά από 1000 scans.*
- 23) *Διάγραμμα 3.2.3: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή cubes) μετά από 2000 scans.*

24) Διάγραμμα 3.3.1: Καμπύλες εμπέδησης ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή *cubes*) ανάλογα με τον αριθμό σαρώσεων.

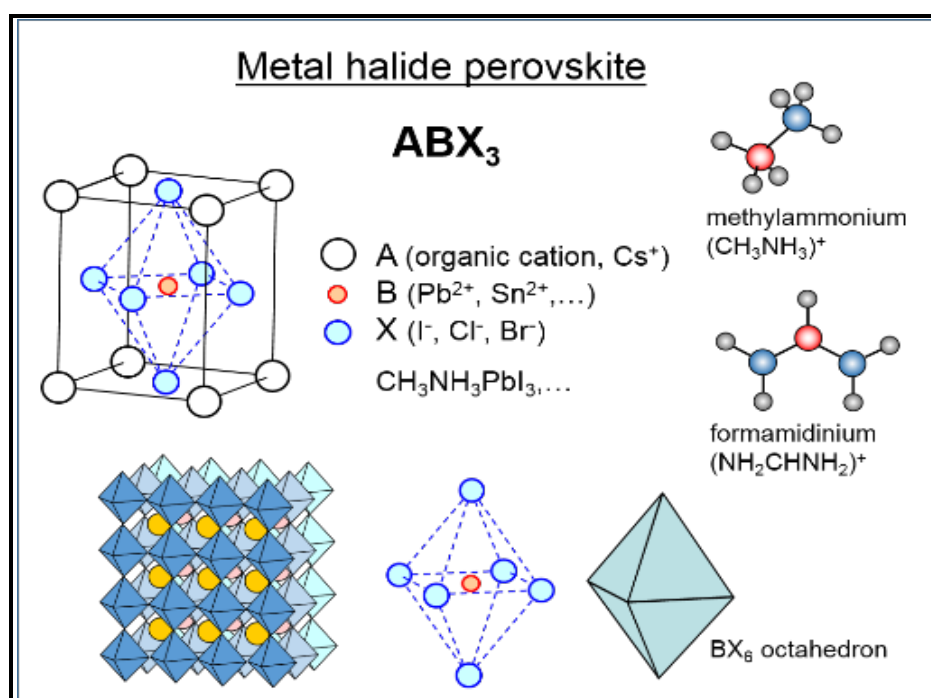
1. Εισαγωγικές Έννοιες

1.1. Περοβσκίτης

Έχουν γίνει αρκετές έρευνες και έχουν δημοσιευθεί πολλά επιστημονικά άρθρα για τον περοβσκίτη ως ένα πολλά υποσχόμενο νέο υλικό. Ιδιαίτερα, οι οργανικές και ανόργανες ενώσεις του περοβσκίτη, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω της μοναδικής δομής του.

Οι οργανικές και ανόργανες ενώσεις του περοβσκίτη είναι κατηγορίες της ευρύτερης οικογένειας του περοβσκίτη. Έχει μεγάλη ευελιξία ώστε να επιτευχθούν διάφορες παραλλαγές μεταβάλλοντας τις διαστάσεις, τον προσανατολισμό καθώς και τον συνδυασμό διαφορετικών οργανικών – ανόργανων συστατικών. (Cheng και Lin 2010)

Οι ιδιότητες των οργανικών ενώσεων συμβάλλουν σημαντικά στην τελική δομή του περοβσκίτη. Οι διαστάσεις του περοβσκίτη προσδιορίζονται κυρίως από την αναλογία αυτών των συστατικών. Ανάλογα με τη δομή και τις ιδιότητες των υλικών, έχουν παρατηρηθεί πολλές μοναδικές ηλεκτρονικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες βασισμένες στους διαφορετικούς συνδυασμούς των συστατικών αυτών. (Fan, Sun και Wang 2015)



Εικόνα 1.1.1: Δομή περοβσκίτη .

(Nickel, Rappich and Dittrich n.d.)

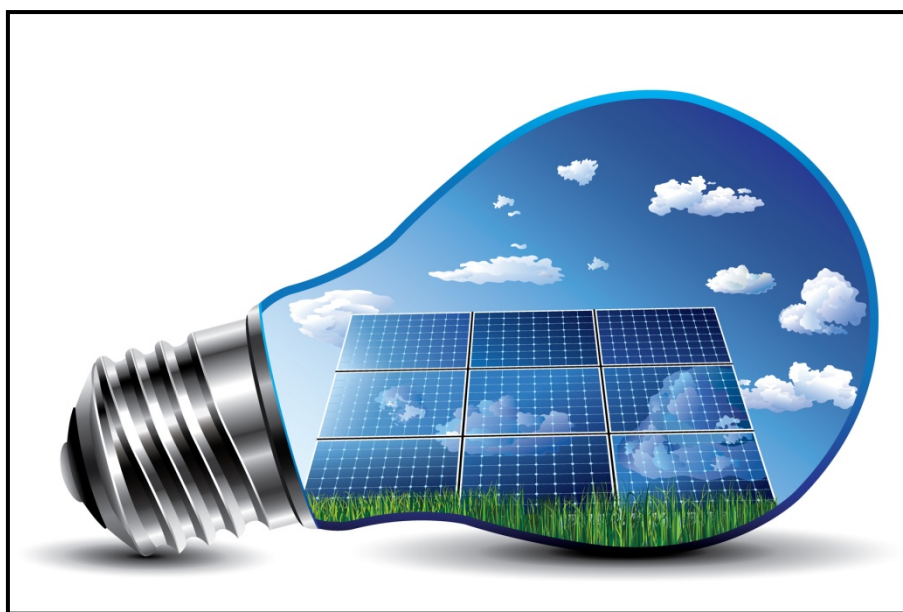
Η βασική δομή του περοβσκίτη είναι σχετικά απλή. Η ιδανική δομή, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1.1, μπορεί να εκφραστεί από ένα γενικευμένο τύπο και να συμβολιστεί ως εξής: ABX_3 , όπου τα μεταλλικά ιόντα A και B καταλαμβάνουν τη γωνία και το κέντρο του σώματος του κυττάρου και το

ανιόν X βρίσκεται στο προσκήνιο. Σημαντικό είναι εδώ να τονιστεί και η δομή corner - linked ABX_6 . Τα ιόντα A και B μπορεί να είναι Pb^{2+} , Sn^{2+} και το ανιόν X, μπορεί να είναι Br^- , I^- , Cl^- κτλ. (Cheng και Lin 2010)

Πολλές έρευνες και δημοσιεύσεις αναφέρουν πως η σύνθεση του περοβσκίτη είναι ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα και θα απασχολήσει αρκετά μελλοντικές έρευνες και πειραματικές εργασίες στον τομέα της χημείας, της φυσικής και φυσικά στον τομέα της επιστήμης των υλικών.

1.2. Εφαρμογές Περοβσκίτη

Ο Περοβσκίτης αποτελεί ένα σχετικά νέο υλικό στο χώρο της έρευνας και της παραγωγής, σε σχέση με άλλα υλικά. Ήδη έχουν γίνει δοκιμές για να βρεθεί η απόδοση του στον τομέα της ηλιακής ενέργειας. Έχει χαρακτηριστεί η επόμενη επανάσταση στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Εικόνα 1.2.1), προσδίδοντας στα ηλιακά κύτταρα αρκετά ικανοποιητική απόδοση. Μειονέκτημα αυτού είναι πως τα υδατοδιαλυτά και ηλιακά κύτταρα Περοβσκίτη συνήθως δεν έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής εκτός εργαστηρίου.



Εικόνα 1.2.1: Ηλιακά κύτταρα και ενέργεια.

(Energy press .)

Τα ηλιακά κύτταρα είναι το πλέον διαδεδομένο μέσο μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τα ηλιακά κύτταρα χρησιμοποιούν ως κύριο στοιχείο το πυρίτιο. Μία λύση λοιπόν θα μπορούσε να είναι η αντικατάσταση του πυριτίου από τον Περοβσκίτη. (Μανωλούδης 2016)

Υλικά που θα είναι φθηνότερα και αποτελεσματικότερα από το πυρίτιο, και ταυτόχρονα θα μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια, θα αποτελέσουν λύση για την ανάπτυξη της επόμενης γενιάς φωτοβολταϊκών. Ο Περοβσκίτης όντως θα μπορούσε να αντικαταστήσει το πυρίτιο και αυτό

αποτελεί σημαντικό εύρημα για μελλοντικά ερευνητικά προγράμματα. Ωστόσο απέχει αρκετά από τη χρήση του στην παραγωγή.

Μία ομάδα αποτελούμενη από έντεκα άτομα Ελβετικής καταγωγής, κατάφερε να κρατήσει ένα ηλιακό κύτταρο Περοβσκίτη (Εικόνα 1.2.2) με σταθερή απόδοση σε πραγματικές συνθήκες, για περισσότερο από ένα χρόνο. (Naftemporiki.gr 2017)



Εικόνα 1.2.2: Ο περοβσκίτης στα ηλιακά κύτταρα.

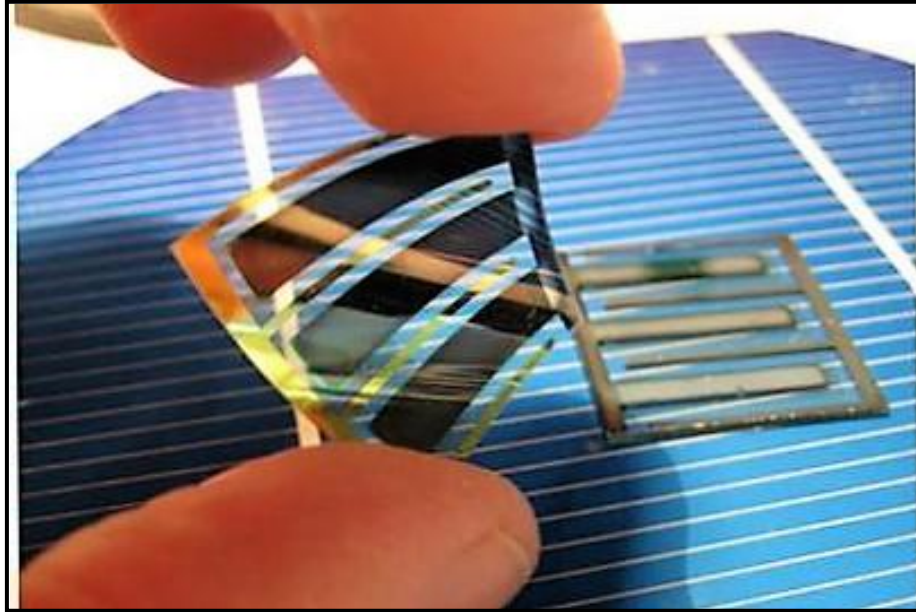
(Power Electronics .)

Ηλιακά κύτταρα από τον άφθονο και φθινό Περοβσκίτη έχουν ήδη κατασκευαστεί με απόδοση άνω του 22%, αλλά σε συνθήκες εργαστηρίου. Το οξυγόνο και η υγρασία καταστρέφουν γρήγορα ένα κύτταρο υπό κανονικές συνθήκες. (Naftemporiki.gr 2017)

Ερευνητές σχεδίασαν ένα υβριδικό κύτταρο δισδιάστατου και τρισδιάστατου Περοβσκίτη. Τα ηλιακά κύτταρα κατασκευάστηκαν ανά στρώματα, τοποθετώντας διαφορετικά συστατικά το ένα πάνω στο άλλο. Δημιουργήθηκαν τετράγωνα ηλιακά πάνελ που ανέρχονται στα 100cm², χρησιμοποιώντας μία πλήρως εκτυπώσιμη διαδικασία βιομηχανικής κλίμακας και χαμηλού κόστους. (Μανωλούδης 2016)

Τα συγκεκριμένα υβριδικά κύτταρα Περοβσκίτη είναι ανθεκτικά σε οξυγόνο και υγρασία, ενώ παράλληλα είναι ικανά να μεταφέρουν ηλεκτρικά φορτία και να λαμβάνουν φως από όλο το ορατό φάσμα. Τα αποτελέσματα αυτής της προσπάθειας απέδωσε 11,2% και για αυτό δε θεωρείται καλή. Ωστόσο η απόδοση ήταν σταθερή για πάνω από 10.000 ώρες, με μηδενικές απώλειες.

Σύμφωνα με έρευνες που έχει πραγματοποιήσει το ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Τεχνολογίας της Κορέας, τα πάνελ που κατασκευάζονται από Περοβσκίτη (Εικόνα 1.2.3) ήδη πλησιάζουν το ποσοστό μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική σε σχέση με το ποσοστό απόδοσης του πυριτίου. (Jung, et al. 2019) (Energy press .)



Εικόνα 1.2.3: Ο περοβσκήτης στα ηλιακά κύτταρα.

(3Dresyns .)

Ερευνητές επισημαίνουν πως εάν ο Περοβσκήτης χρησιμοποιηθεί σε υβριδικά πάνελ, το ποσοστό μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, μπορεί να ξεπεράσει το 40% έναντι των απλών πάνελ, που το ποσοστό ανέρχεται στα 24,2%. (Naftemporiki.gr 2017) (Wikihow 2019)

1.3. Μπαταρίες

Η ιστορία της μπαταρίας ξεκινά το 1800, όταν ο Alessandro Volta, καθηγητής της φυσικής φιλοσοφίας περιγράφει τα αποτελέσματα των ερευνών του σχετικά με την αποθήκευση ενέργειας. Χρειάστηκαν ακόμη 70 χρόνια μέχρι να κατασκευαστεί πρακτικά η πρώτη ηλεκτρική γεννήτρια, ή δυναμό.

Η ανάγκη χρήσης ενέργειας, η οποία είναι ήδη αποθηκευμένη κάπου (μπαταρίες) είναι σύνηθες και καθημερινό φαινόμενο σήμερα. Ιδανικό θα ήταν μεγάλη ποσότητα αποθηκευμένης ενέργειας σε όσο το δυνατόν μικρό χώρο αποθήκευσης που να είναι σε θέση να παρέχει και να διοχετεύει την απαραίτητη ενέργεια κάθε φορά. Θα πρέπει επίσης να είναι οικονομική, ασφαλής και να μην απαιτεί ιδιαίτερη συντήρηση. (Crompton 1990)

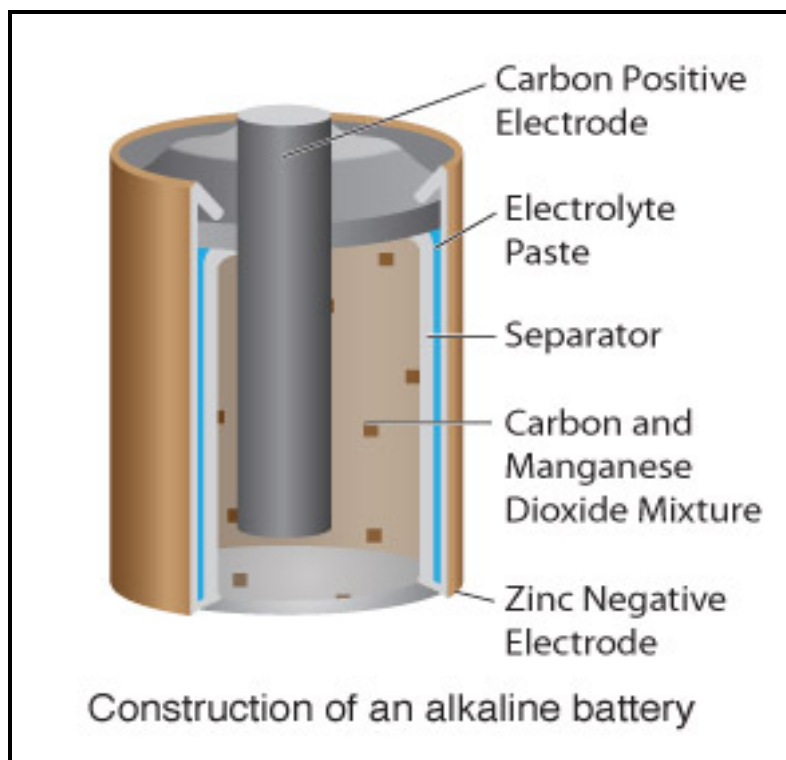


Εικόνα 1.3.1: Επαναφόρτιση μπαταρίας.

(Wikihow 2019)

Η μπαταρία λοιπόν, είναι μία συσκευή η οποία αποθηκεύει χημική ενέργεια και την αποδεσμεύει με μορφή ηλεκτρισμού. Τα συστατικά μέρη της μπαταρίας, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.3.2, είναι:

- Το ενεργό υλικό, το οποίο συνιστά την θετική και αρνητική πλάκα από ένα συνδυασμό υλικών που ευθύνεται για την ηλεκτροχημική αντίδραση μέσα στην κυψελίδα.
- Μέρος της αποτελεί ο ηλεκτρολύτης, το αγώγιμο μέσο που επιτρέπει τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω της ανταλλαγής των ηλεκτρονίων.
- Το πλέγμα, το πλαίσιο δηλαδή, από κράμα μολύβδου, το οποίο υποστηρίζει το ενεργό υλικό πάνω στις πλάκες και είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος.
- Οι πλάκες, που αποτελούνται από το πλέγμα και από το ενεργό υλικό.
- Ο διαχωριστής, που αποτελεί σημαντικό μέρος της μπαταρίας, αφού είναι ένα πορώδες μέσο μεταξύ των πλακών και εμποδίζει την αγώγιμη επαφή του θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου.
- Πόλοι ή τερματικού πόλοι που είναι εξωτερικές θετικές και αρνητικές ηλεκτρικές συνδέσεις.



Εικόνα 1.3.2: Μέρη της μπαταρίας

(*Standard Operating Procedures For Cyclic Voltammetry .*)

Η χωρητικότητα μιας μπαταρίας αποτελεί το μετρήσιμο μέγεθος και εκφράζει την ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα συσσωρευτή ή που μπορεί να αποδοθεί από αυτόν. Εκφράζεται με το γράμμα C και καθορίζεται συνήθως για ένα συγκεκριμένο ρυθμό φόρτισης και εκφόρτισης. Εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως την ειδική πυκνότητα του ηλεκτρολύτη, την ποσότητα του ενεργού υλικού, τον αριθμό, τον σχεδιασμό και τις φυσικές ιδιότητες των πλακών (ηλεκτροδίων (RodosReport 2018)). (Δαφνομήλης 2012)

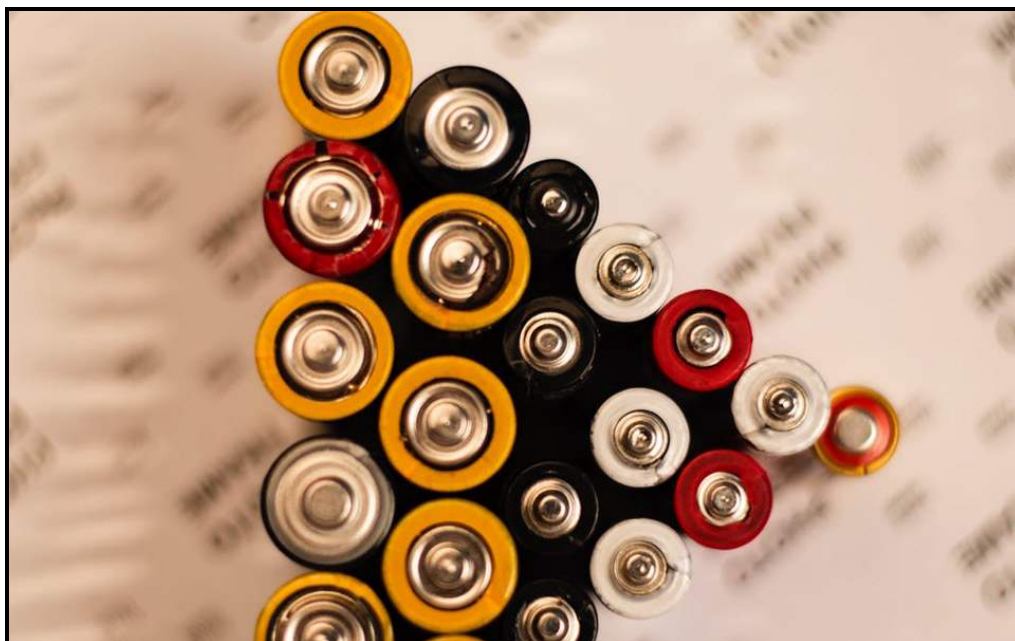
Επίσης, μία μπαταρία χαρακτηρίζεται από τον λόγο της ποσότητας των Ah που αποδίδεται κατά την εκφόρτιση προς την ποσότητα που απορροφάται κατά την φόρτιση. Και τέλος χαρακτηρίζεται από το βαθμό απόδοσης της, δηλαδή το λόγο της ενέργειας που αποδίδεται κατά την εκφόρτιση προς την ενέργεια που απορροφάται κατά την φόρτιση. (Δαφνομήλης 2012)

1.4. Είδη Μπαταριών

Ανάλογα κάθε φορά με την ανάγκη της ενέργειας που απαιτείται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η αντίστοιχη μπαταρία. (Ανδρουλάκης 2018)νείς μπαταρίες. (Ανδρουλάκης 2018)

Πρωτογενείς μπαταρίες είναι ουσιαστικά οι μπαταρίες που είναι εύκολες και απλές στη χρήση τους καθώς έχουν λίγες απαιτήσεις στην συντήρησή τους. Έχουν τέτοιο σχήμα και μέγεθος που μπορούν και προσαρμόζονται σε

διάφορες συσκευές. Τέλος, είναι αξιόπιστες με αποδεκτό κόστος σε συνάρτηση με την καλή διάρκεια ζωής και ισχύος. (Ανδρουλάκης 2018)



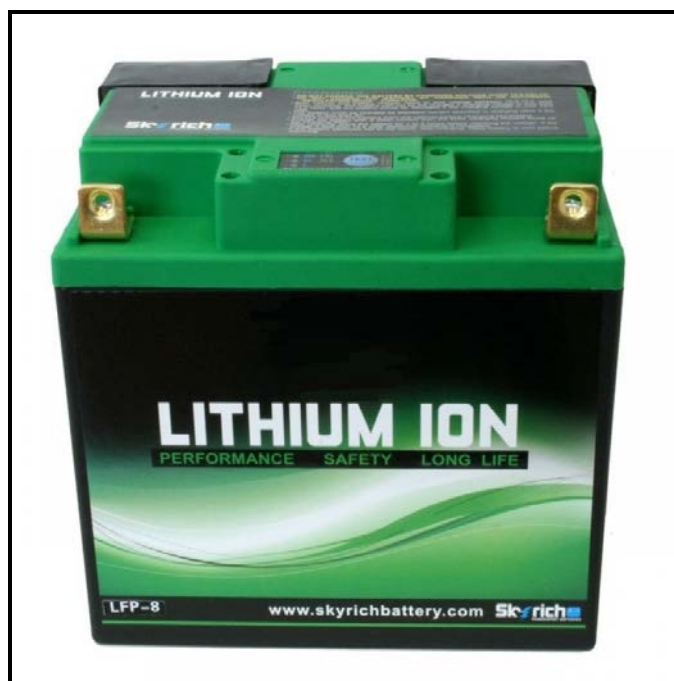
Εικόνα 1.4.1: Αλκαλικές μπαταρίες

(RodosReport 2018)

Τέτοιες μπαταρίες είναι για παράδειγμα:

- Μπαταρίες ψευδαργύρου/άνθρακα (Zn/C), οι ευρέως γνωστές.
- Μπαταρίες ψευδαργύρου/χλωριδίου (Zn/Cl), με λίγο μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.
- Αλκαλικές Μαγγανίου (Εικόνα 1.4.1), με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τις δύο προηγούμενες και φιλικότερες προς το περιβάλλον.
- Λιθίου (Εικόνα 1.4.2), με μεγάλη διάρκεια ζωής
- Ψευδαργύρου – αέρα, που αντί θετικού πόλου, χρησιμοποιείται ο ατμοσφαιρικός αέρας.
- Υδραργύρου, με οξείδια υδράργυρου που χρησιμοποιείται κυρίως σε ιατρικές συσκευές, όμως είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον.

Δευτερογενείς, είναι μπαταρίες που έχουν την δυνατότητα να επαναφορτίζονται ηλεκτρικά και χρησιμοποιούνται σχεδόν παντού.



Εικόνα 1.4.2: Μπαταρίες λιθίου

(BatteryClub .)

Κατηγορίες Δευτερογενών μπαταριών είναι οι εξής:

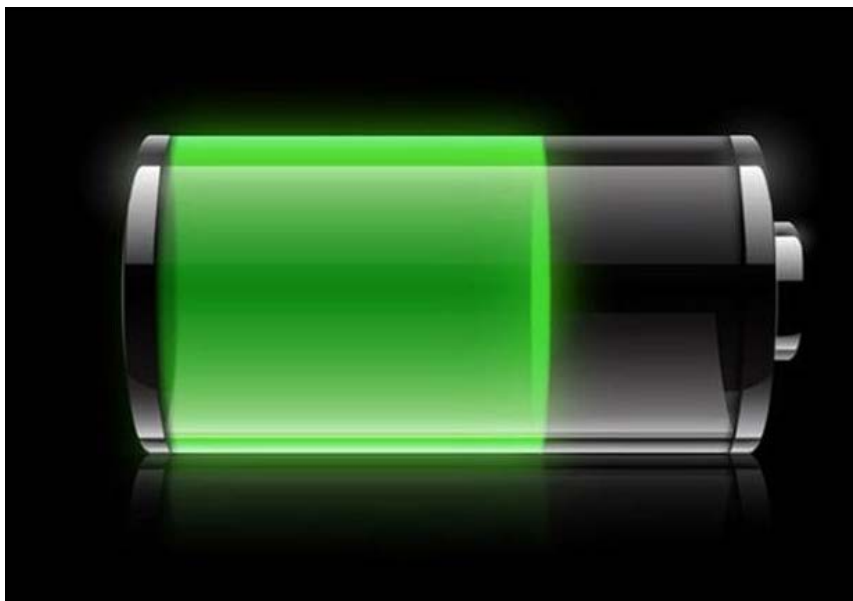
- *Μπαταρίες Μολύβδου Οξέως (Pb)*, όπου η ανακάλυψή τους, έφερε επανάσταση στην αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς οι περισσότερες μπαταρίες αυτοκινήτων ανήκουν σε αυτή την κατηγορία. Λόγω της επικινδυνότητας του μολύβδου προς το περιβάλλον, γίνεται ήδη προσπάθεια συλλογής και ανακύκλωσης τους.
- *Μπαταρίες Νικελίου Καδμίου (NiCd)*, όπου αποτελούν τις πρώτες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Λόγω επικινδυνότητας του καδμίου, γίνονται προσπάθειες αντικατάστασής του. Χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά εργαλεία κ.α.
- *Μπαταρίες Νικελίου Υδριδίου Μετάλλου (NiMH)*, που τείνουν να αντικαταστήσουν τις Νικελίου Καδμίου, είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον και με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.
- *Μπαταρίες Νατρίου Θείου (NaS)*, όπου αποτελούν μία νέα τεχνολογία αποθήκευσης, αλλά προς το παρόν καταλαμβάνει ένα σχετικά μικρό μερίδιο της αγοράς.

(Τσοπουρίδης 2012)

1.5. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Μπαταριών

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (Εικόνα 1.5.1) παρουσιάζουν πολλά οικονομικά και τεχνολογικά πλεονεκτήματα, καθώς έχουν τη δυνατότητα απόσβεσης του κόστους αγοράς τους. Αυτό, διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές. Λειτουργούν σε υψηλές και χαμηλές

θερμοκρασίες και έχουν υψηλή απόδοση στο μεγαλύτερο μέρος της λειτουργίας τους. (Τσοπουρίδης 2012)



Εικόνα 1.5.1: Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες

(AndroidAbility 2017)

Αντίθετα, παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα σχετικά με τη δομή και την λειτουργία τους. Κάποια από αυτά είναι τα εξής:

- Έχουν την υψηλότερη διηλεκτρική απορρόφηση από κάθε είδους πυκνωτή.
- Το ποσοστό εκφόρτισής τους είναι σημαντικά υψηλότερο από εκείνο μίας ηλεκτροχημικής μπαταρίας
- Όπως και με κάθε πυκνωτή, η τάση μεταβάλλεται ανάλογα με την ενέργεια που αποθηκεύεται. Αυτό έχει ως αντίκτυπο την αποτελεσματική αποθήκευση και ανάκτηση της ενέργειας να απαιτεί πολύπλοκο ηλεκτρονικό έλεγχο και την αλλαγή εξοπλισμού με συνέπεια απώλειες της ενέργειας.
- Η γραμμική τάση εμποδίζει τη χρήση του πλήρους φάσματος της ενέργειας. (Τσακανίκας 2012)

1.6. Στόχοι Διπλωματικής εργασίας

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η εκμάθηση της κυκλικής βολταμμετρίας, ως μέθοδος μελέτης ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, (παρακάτω αναφέρονται σχετικές πληροφορίες της μεθόδου) και πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτροχημική μελέτη του ανόργανου περοβσκίτη (Cs_4PbBr_6) ως ηλεκτρόδιο ανόδου που έχει παρασκευαστεί με χημική τεχνική σε ήπιες συνθήκες.

Επίσης, θα μελετηθεί η επίδραση της μορφολογίας του ηλεκτροδίου στην ηλεκτροχημική απόδοση και τη χωρητικότητα του κατά τη διαδικασία φόρτισης/εκφόρτισης του σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου λιθίου.

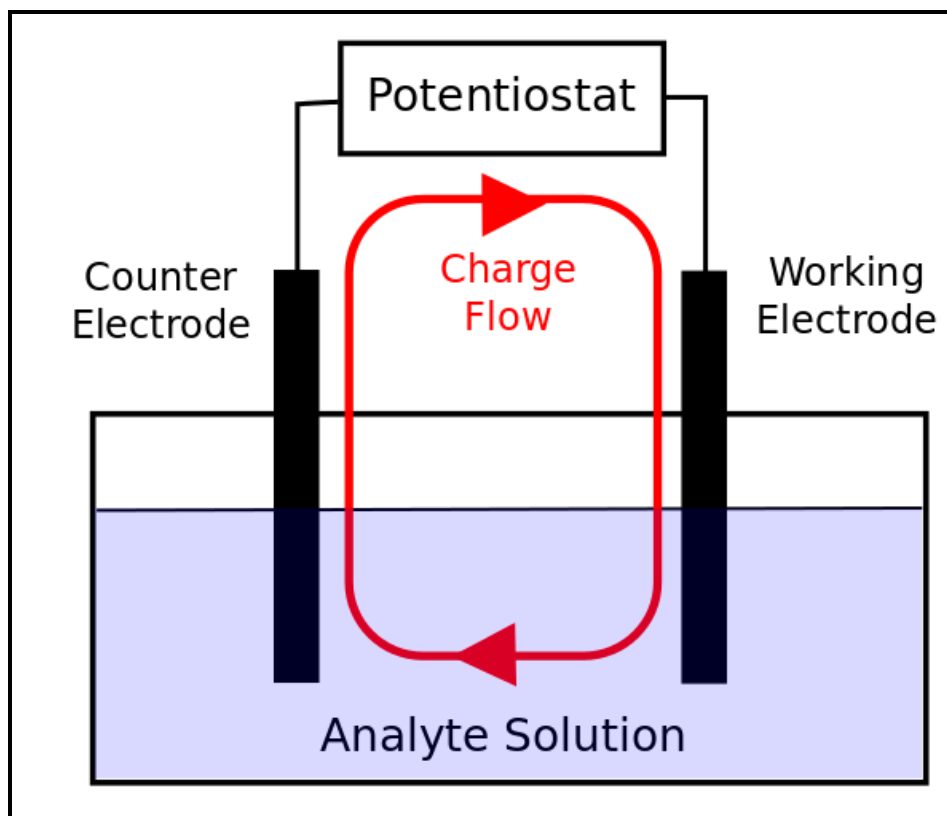
Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια συνεργασίας με το Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΤΕ) που μας παρείχαν τα υλικά ανόδου.

2. Πειραματική Διαδικασία

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις που έγιναν με σκοπό να παρθούν αποτελέσματα όσον αφορά στη συμπεριφορά του δείγματος πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας. Παρακάτω, παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας της κυκλικής βολταμμετρίας και γενικές πληροφορίες σχετικά.

2.1. Κυκλική Βολταμμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης έχει καθιερωθεί τα τελευταία χρόνια ως η δημοφιλέστερη τεχνική για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αποτελεί την κατ' εξοχήν διαγνωστική μέθοδο, με την οποία μπορεί να διαπιστωθεί εάν μία ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή, ή όχι, εάν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης. Διαπιστώνεται επιπλέον αν η ηλεκτροχημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις, ή η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού κ.α. (Φλώρου 2018)



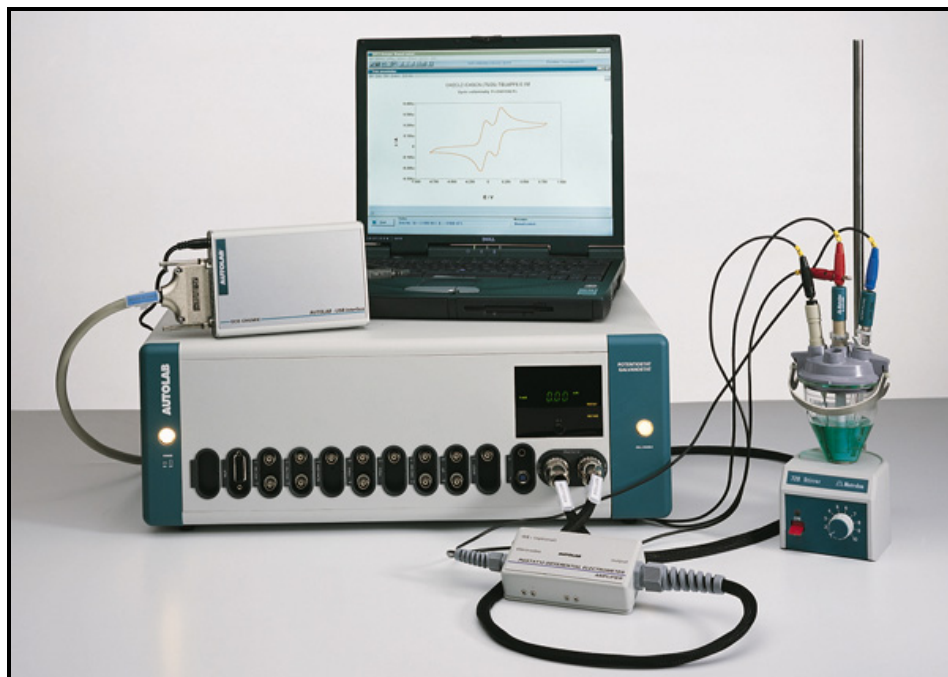
Εικόνα 2.1.1: Η λογική της Κυκλικής Βολταμμετρίας

(Φλώρου 2018)

Η ευκολία των μετρήσεων συντελεί στην εκτεταμένη χρήση της κυκλικής βολταμμετρίας στα πεδία της ηλεκτροχημείας, της ανόργανης και οργανικής χημείας και της βιοχημείας. Η αποτελεσματικότητα της κυκλικής βολταμμετρίας οφείλεται στην ικανότητα της για γρήγορη παρατήρηση της

οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς διαφόρων ενώσεων σε μία ευρεία περιοχή δυναμικών. (Μπέη 2016)

Βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής αποτελεί η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων τάσης – έντασης (καμπύλες I-V). (Μπέη 2016)



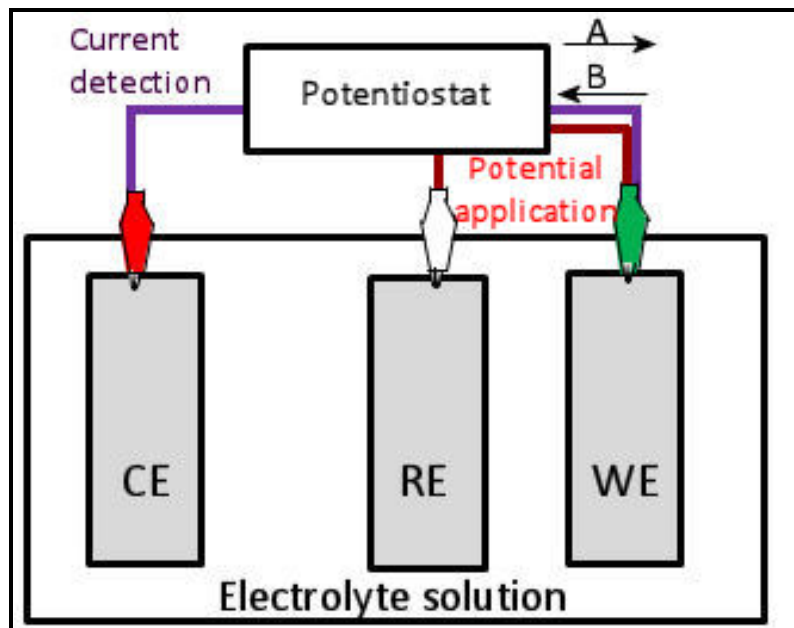
Εικόνα 2.1.2: Εξοπλισμός Κυκλικής Βολταμμετρίας

(Standard Operating Procedures For Cyclic Voltammetry .)

Για τους παραπάνω λόγους, η κυκλική βολταμμετρία (Εικόνα 2.1.2) αποτελεί την πλέον καταλληλότερη ηλεκτροχημική τεχνική για τη μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. (Σαμολαδάς 2008)

2.2. Αρχή λειτουργίας Κυκλικής Βολταμμετρίας

Στην κυκλική βολταμμετρία, όπως και σε όλες τις τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού, το δυναμικό εφαρμογής στο ηλεκτροχημικό στοιχείο ελέγχεται από τον ποτενσιοστάτη και τις γεννήτριες παλμών. Στις σύγχρονες ηλεκτροχημικές διατάξεις, ο ποτενσιοστάτης ελέγχεται από ηλεκτροχημικό λογισμικό (software) πολλαπλών δυνατοτήτων μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Το δυναμικό, που εφαρμόζεται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) και στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο, παράγεται σε μια κατάλληλη πηγή δυναμικού (P), που συνδέεται στην είσοδο ενός τελεστικού ενισχυτή τάσης, ο οποίος με τη σειρά του αποτελεί το βασικό στοιχείο του ποτενσιοστάτη.



Εικόνα 2.2.: Ηλεκτρόδια Κυκλικής Βολταμμετρίας

(Standard Operating Procedures For Cyclic Voltammetry .)

Από τον ποτενσιοστάτη τροφοδοτείται η κυψελίδα με ρεύμα, ώστε αφενός η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο να παραμείνει σταθερή και αφετέρου να μη διέρχεται ρεύμα και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE). Η κυψελίδα αυτή ονομάζεται κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων, η οποία φαίνεται στην εικόνα 2.2 και θα παρουσιαστεί παρακάτω.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως μεταξύ των τριών ηλεκτροδίων παρεμβάλλεται ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης εφαρμόζεται τάση, η οποία αυξάνεται μέχρι μια ορισμένη τιμή και στην συνέχεια ελαττώνεται μέχρι την αρχική της τιμή. Η αυξομείωση της τάσης (μεταβολή δυναμικού) σε σχέση με τον χρόνο γίνεται με γραμμικό τρόπο, γνωστό και ως ρυθμό σάρωσης του πειράματος (V / s) και απεικονίζεται σε διαγράμματα.

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 επαναληφθούν 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, οι λεγόμενες καμπύλες. (Ρασούλης 2017)

Επιπρόσθετα, 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

ηλεκτρόδιου εργασίας και του ηλεκτρόδιου αναφοράς, ενώ το ρεύμα μετράται μεταξύ του ηλεκτρόδιου εργασίας και του ηλεκτρόδιου μέτρησης. (Μπέη 2016)

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.

Η μελέτη απόκρισης ρεύματος – χρόνου, δίνει πληροφορίες για τις αλλαγές των συγκεντρώσεων των ουσιών εντός του δείγματος. (Μπέη 2016)

2.3. 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 Metrohm PGSTAT302N potentiostat galvanostat (εικόνα 2.3.1). (Μπέη 2016)



Εικόνα 2.3.1: Κεντρικό σύστημα AutoLab μοντέλου PGSTAT302N.

(Μπέη 2016)

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 ($I - t$), καθώς και τάσης – χρόνου απόκρισης ($V - t$) μέσα από την διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης του δοκιμίου. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1) παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μοντέλου που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο

Πίνακας 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά AutoLab μοντέλου PGSTAT302N.

| 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 | |

(Μπέη 2016)

2.4. Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων ή γνωστό και ως ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode RE), το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode CE) και τέλος το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode WE) των οποίων τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται παρακάτω. (Μπέη 2016)

Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode RE): 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. (Ρασούλης 2017) (Μπέη 2016)

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, το οποίο εμφανίζει συμπεριφορά ιδανικά μη – πολωμένων ηλεκτροδίων (Εικόνα 2.4.1).



Εικόνα 2.4.1: Ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag/AgCl.

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 ρέει το ρεύμα (Εικόνα 2.4.2). (Μπέη 2016)



Εικόνα 2.4.2: Ηλεκτρόδιο μέτρησης.

Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode): Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Εικόνα 2.4.3) συγκρατεί με την βοήθεια ενός clip το δείγμα υπό μελέτη (Εικόνα 2.4.4). Πρέπει να παρουσιάζουν συμπεριφορά ιδανικά πολωμένων ηλεκτροδίων, ώστε να υπάρχει μια μεγάλη εύρους περιοχή δυναμικών, ελεύθερη για τη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων (Pt, Au, Pd, Ag, Ir), άνθρακα (υαλώδης άνθρακας, γραφίτης, σκόνη γραφίτη), υδραργύρου, αγώγιμων αλάτων και οξειδίων μετάλλων. (Εικόνα 2.4.3). (Μπέη 2016)



Εικόνα 2.4.3: Ηλεκτρόδιο εργασίας. clip με εξεταζόμενο δείγμα (δεξιά).



Εικόνα 2.4.4: Εξεταζόμενο δείγμα.

2.5. Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα σε πολικό διαλύτη μιας τουλάχιστον ιοντικής ένωσης υψηλής αγωγιμότητας. Η παρουσία διαλύτη είναι απαραίτητη για την ύπαρξη ιοντικής αγωγιμότητας. (Μπέη 2016) Για τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε υδατικός ηλεκτρολύτης LiClO_4 συγκέντρωσης 0,05 M.

2.6. Παράμετροι Πειραματικής Διαδικασίας

Οι παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας αφορούν τα στοιχεία εκείνα που συμβάλουν στη σωστή διεκπεραίωση του πειράματος και της συνολικής διαδικασίας της διπλωματικής εργασίας.

Το δείγμα είναι ανόργανος περοβσκίτης σε μορφή cubes και έχει το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας.

Αρχικά, το δείγμα υποβλήθηκε σε μετρήσεις διαφορετικών ρυθμών σάρωσης, τα λεγόμενα different scan rate. Έπειτα, ανά 50 scans μετρήσεων ρεύματος - τάσης (I-V), έγινε ένα set μετρήσεων που περιλάμβανε μετρήσεις ρεύματος – χρόνου (I-t) και καμπυλών εμπέδησης (FRA)

Όσον αφορά στις μετρήσεις ρεύματος – τάσης (I-V), οι παράμετροι ήταν οι εξής:

- Το εύρος τάσης ήταν από -1,0 V έως + 0,5 V
- Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδατικό διάλυμα LiClO_4 , συγκέντρωσης 0,05 M.
- Ο ρυθμός σάρωσης έγινε στα 10mV/sec

Πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετα μετρήσεις ρεύματος – χρόνου (I-t), όπου το εύρος τάσης ήταν από -1,0 V έως +0,5 V με βήμα 200 sec για συνολικό χρόνο 2000 sec.

Οι μετρήσεις εμπέδησης (FRA) προέβλεπαν εύρος ρεύματος (current range) 1mA.

Όσον αφορά τις μετρήσεις διαφορετικών ρυθμών σάρωσης (different scan rate), έγιναν στα 2 mV s^{-1} , 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 30 mV s^{-1} , 40 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 60 mV s^{-1} , 70 mV s^{-1} , 80 mV s^{-1} , 90 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 200 mV s^{-1} .

Ακολουθούν σε επόμενες ενότητες, οι σχετικές καμπύλες έπειτα από επεξεργασία των δεδομένων, καθώς και τα αντίστοιχα σχόλια.

3. Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες Περοβσκίτης

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν όλα τα αποτελέσματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα του περοβσκίτη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι εμφανής η μεταβολή των δεδομένων ανάλογα με την πάροδο των σαρώσεων και την αλλαγή του εύρους τάσης.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι αρχικά η καταγραφή των δεδομένων, η επεξεργασία τους και τέλος η διαλογή των αποτελεσμάτων καθώς και η αξιολόγησή αυτών.

Οι μετρήσεις που πάρθηκαν αφορούν μεγέθη όπως τάση, ρεύμα και χρόνο. Ο συνδυασμός των μεγεθών αυτών κάθε φορά συμβάλλει ώστε να δημιουργηθούν κατάλληλες καμπύλες που δείχνουν την πορεία του δείγματος. Οι καμπύλες κάνουν σαφή τη μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων του υλικού, καθώς και την αντοχή του στο πέρασμα του χρόνου. Τέτοιες καμπύλες παρουσιάζονται παρακάτω.

Οι αρχικές μετρήσεις που έγιναν ήταν αυτές των διαφορετικών ρυθμών σαρώσεων, τα λεγόμενα different scan rate, ώστε να ενεργοποιηθεί το δείγμα στις διαδικασίες εισαγωγής/εξαγωγής Li^+ . Αμέσως μετά, το δείγμα πέρασε από μία σειρά σαρώσεων: σαρώσεις ρεύματος – τάσης ($I - V$) και σαρώσεις που δείχνουν την αντίσταση του υλικού στο πέρασμα του χρόνου (FRA).

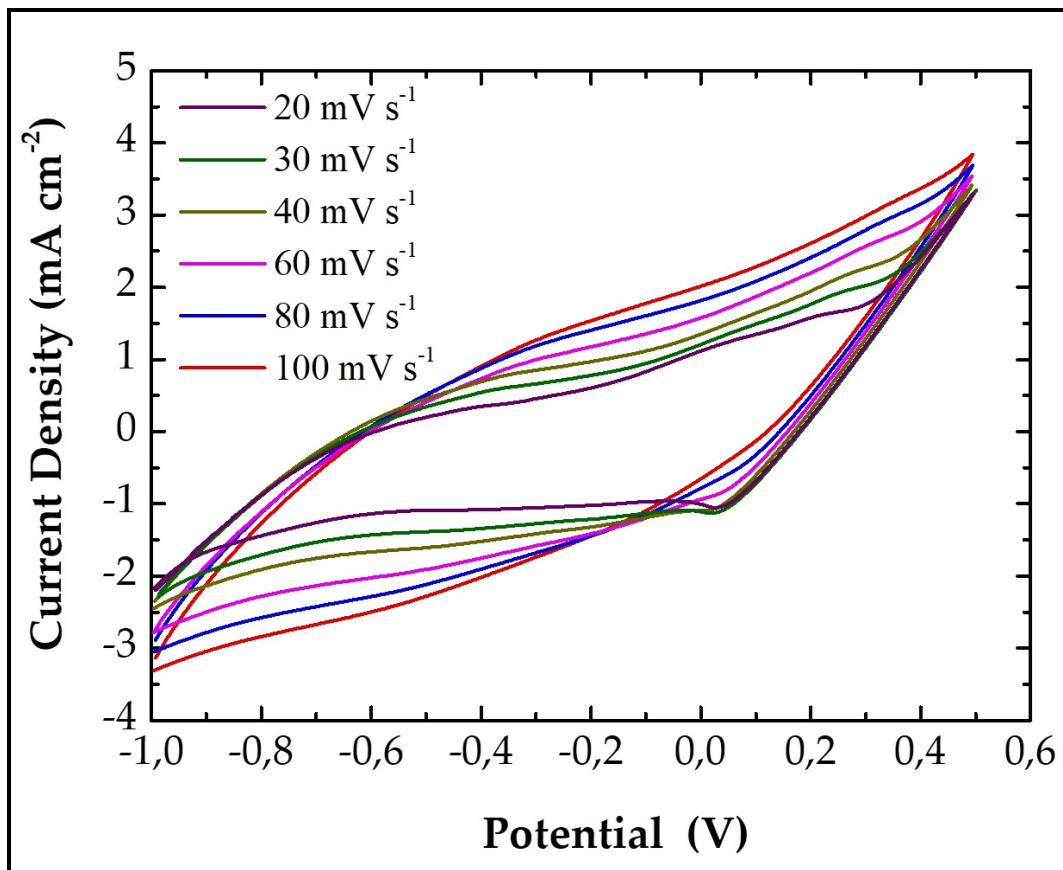
Οι επόμενες μετρήσεις ρεύματος – τάσης ($I - V$) αφορούσαν μία επανάληψη σαρώσεων αποτελούμενη από πενήντα κύκλους σάρωσης. Γίνονταν μετρήσεις $I - t$ (ρεύματος – χρόνου) και αντίστασης (FRA) του υλικού κάθε 50 σαρώσεις, μέχρι το υλικό να υποστεί 2000 σαρώσεις.

Αφού ολοκληρώθηκαν τα σετ των μετρήσεων και η επεξεργασία των δεδομένων, σειρά είχε η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και η διαλογή των αντιπροσωπευτικών καμπυλών σε κάθε κατηγορία μετρήσεων.

3.1. Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης ($I - V$)

Παρακάτω στο διάγραμμα 3.1.1 παρουσιάζονται διάφορες αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης – ρεύματος με την κάθε καμπύλη να δείχνει και έναν διαφορετικό ρυθμό σάρωσης.

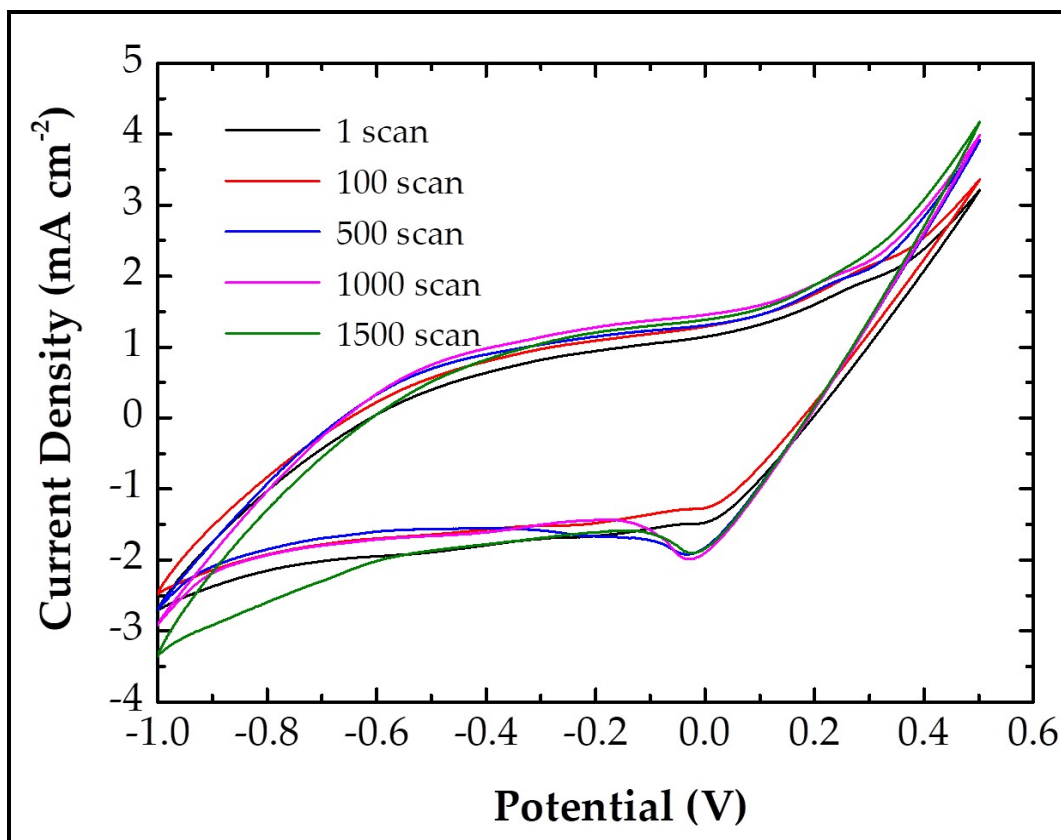
Αρχικά έγιναν μετρήσεις με διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, τα different scan rate, όπου και παρατηρείται αύξηση του ρεύματος όταν μεγαλώνει και ο ρυθμός σάρωσης, το οποίο ήταν αναμενόμενο. Αυτό συμβαίνει διότι τα κατιόντα λιθίου είναι περισσότερα, όσο αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης, με αποτέλεσμα να εισέρχονται στο πλέγμα περισσότερα κατιόντα λιθίου και να αυξάνεται το ρεύμα.



Διάγραμμα 3.1.1: Καμπύλες ρεύματος – τάσης που απεικονίζει τους διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης του ανόργανου περοβσκήτη (σε μορφή cubes).

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ρεύματος – τάσης για το δείγμα του περοβσκήτη για ρυθμό σάρωσης 10 mV s^{-1} και αριθμό σαρώσεων 1, 100, 500, 1000 και 1500. Γενικά, παρατηρείται μία κυκλική μεταβολή όπου με την πάροδο των σαρώσεων, η ένταση του ρεύματος αυξάνεται και όταν φτάσει στη μέγιστη τιμή ξεκινάει η μείωση του.

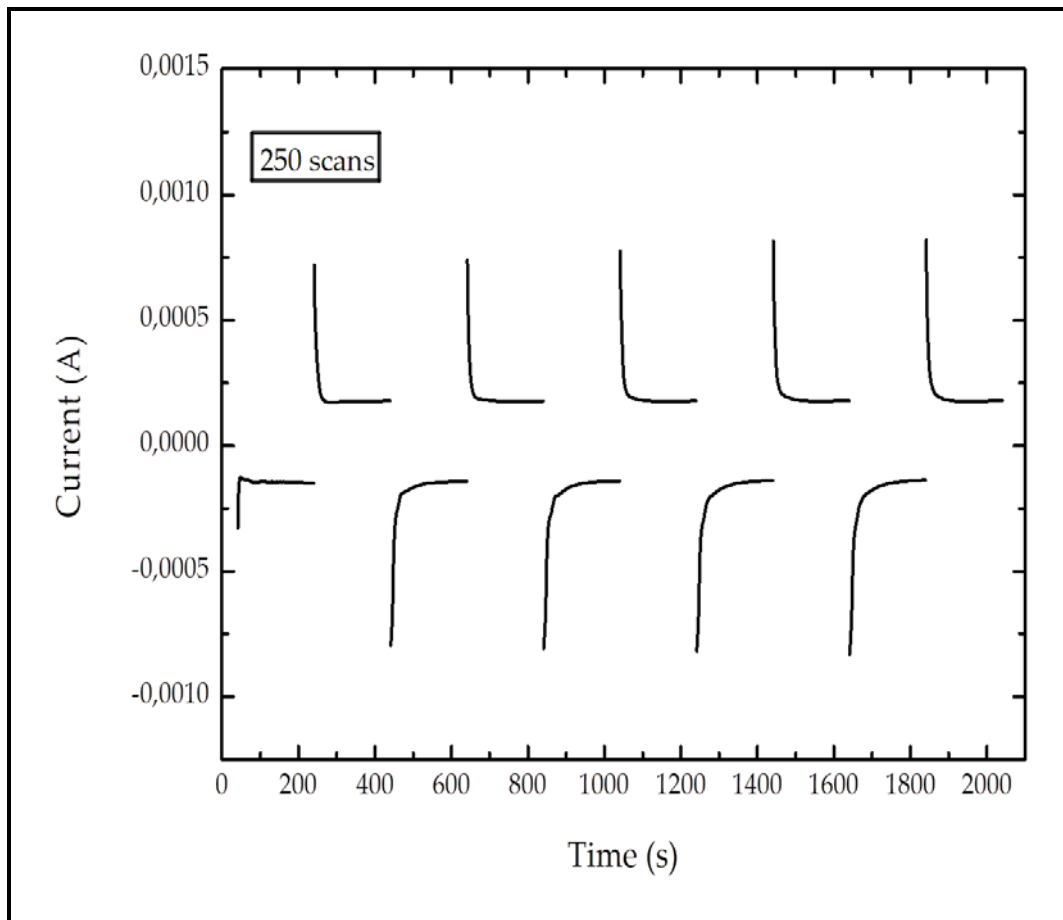
Στο διάγραμμα 3.1.2 είναι εμφανής μία επαναληψιμότητα των καμπυλών στο πέρασμα των σαρώσεων με τη μόνη διαφορά ότι το μέγιστο ρεύμα αυξάνεται. Παρατηρείται επίσης ότι από τις 500 σαρώσεις και πάνω, οι καμπύλες σχεδόν συμπίπτουν. Το δείγμα δείχνει να σταθεροποιείται μετά το πέρασμα των 500 σαρώσεων.



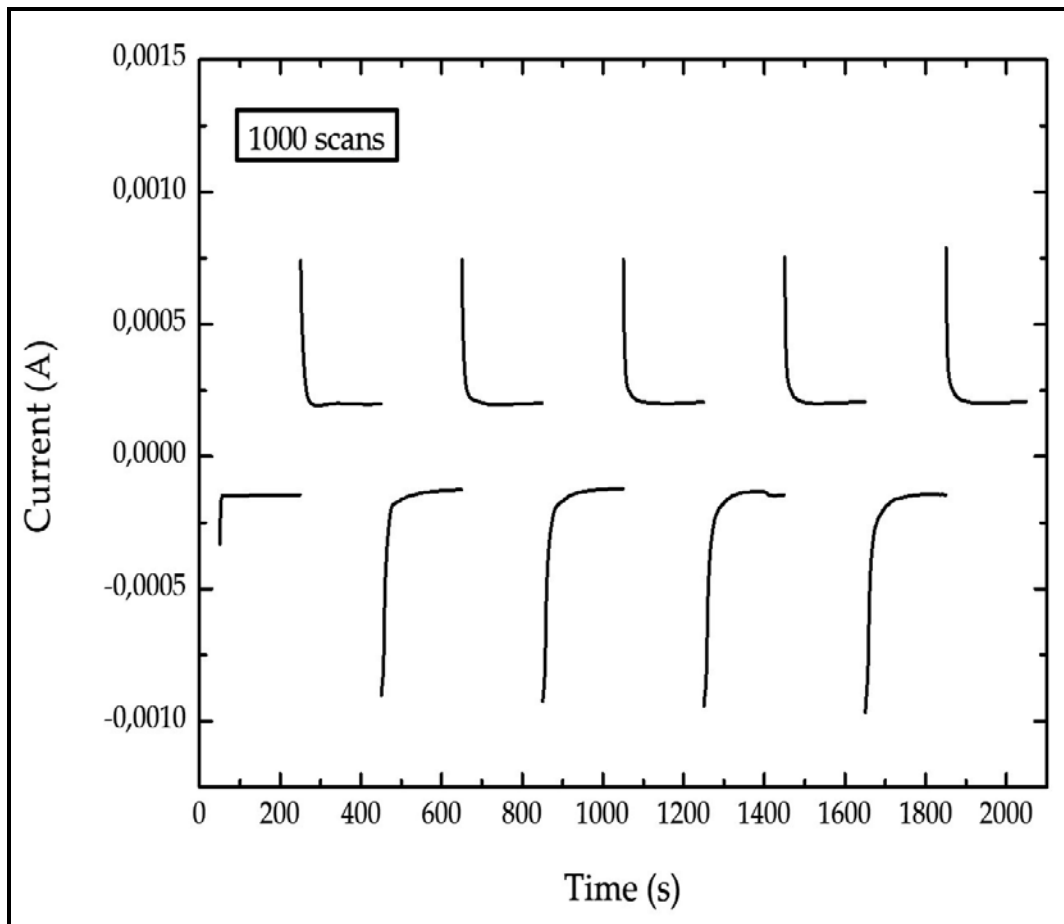
Διάγραμμα 3.1.2: Καμπύλες ρεύματος – τάσης του ανόργανου περοβοσκίτη που απεικονίζει τη μεταβολή της μορφής της καμπύλης στο πέρασμα των σαρώσεων.

3.2. Καμπύλες Ρεύματος – Χρόνου (I – t)

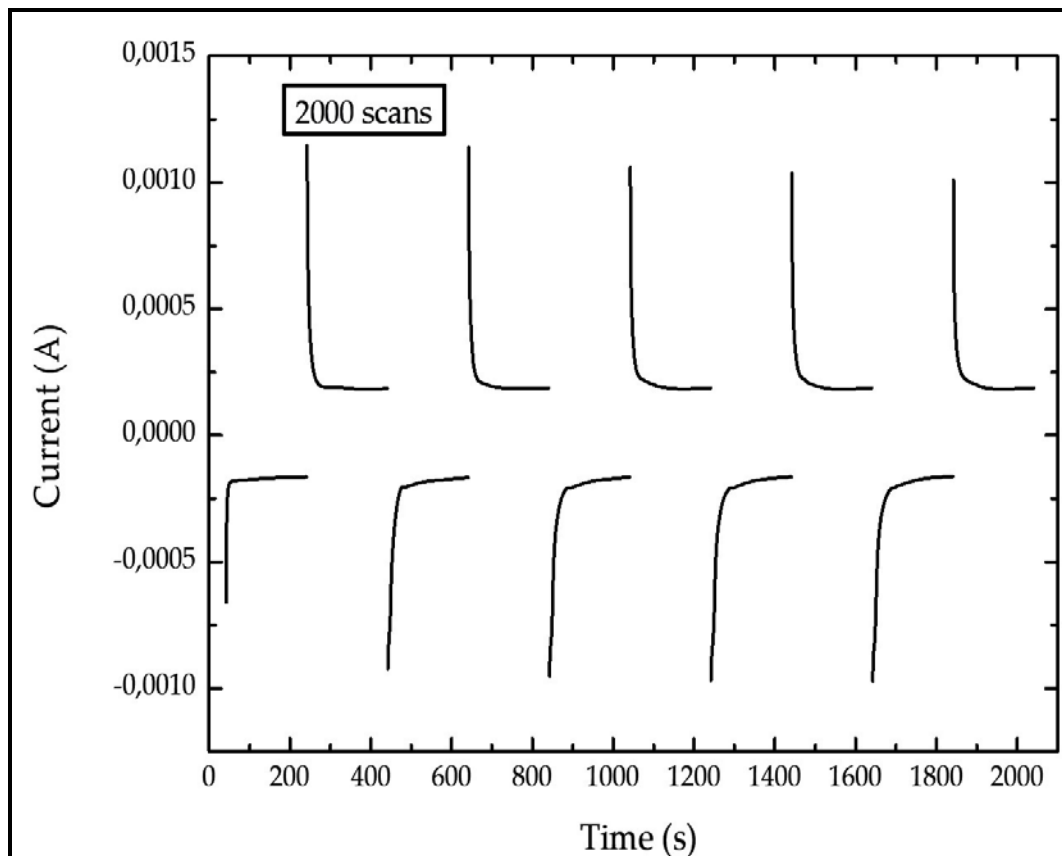
Στο δείγμα του περοβοσκίτη, τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται να παρουσιάζουν μία επαναληψιμότητα όσον αφορά τις καμπύλες ρεύματος-χρόνου. Η μόνη αισθητή διαφορά είναι ότι το ρεύμα, με την πάροδο των σαρώσεων αυξάνεται τόσο στην φόρτιση όσο και στην εκφόρτιση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρουσιάζονται παρακάτω συμβαδίζουν με τις μετρήσεις ρεύματος (I) – τάσης (V) που παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.1.2. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια διαγράμματα από τις μετρήσεις ρεύματος – χρόνου στα 250 scans (Διάγραμμα 3.2.1), στα 1000 scans (Διάγραμμα 3.2.2.) καθώς και στα 2000 scans (Διάγραμμα 3.2.3).



Διάγραμμα 3.2.1: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη μετά από 250 scans.



Διάγραμμα 3.2.2: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη μετά από 1000 scans.

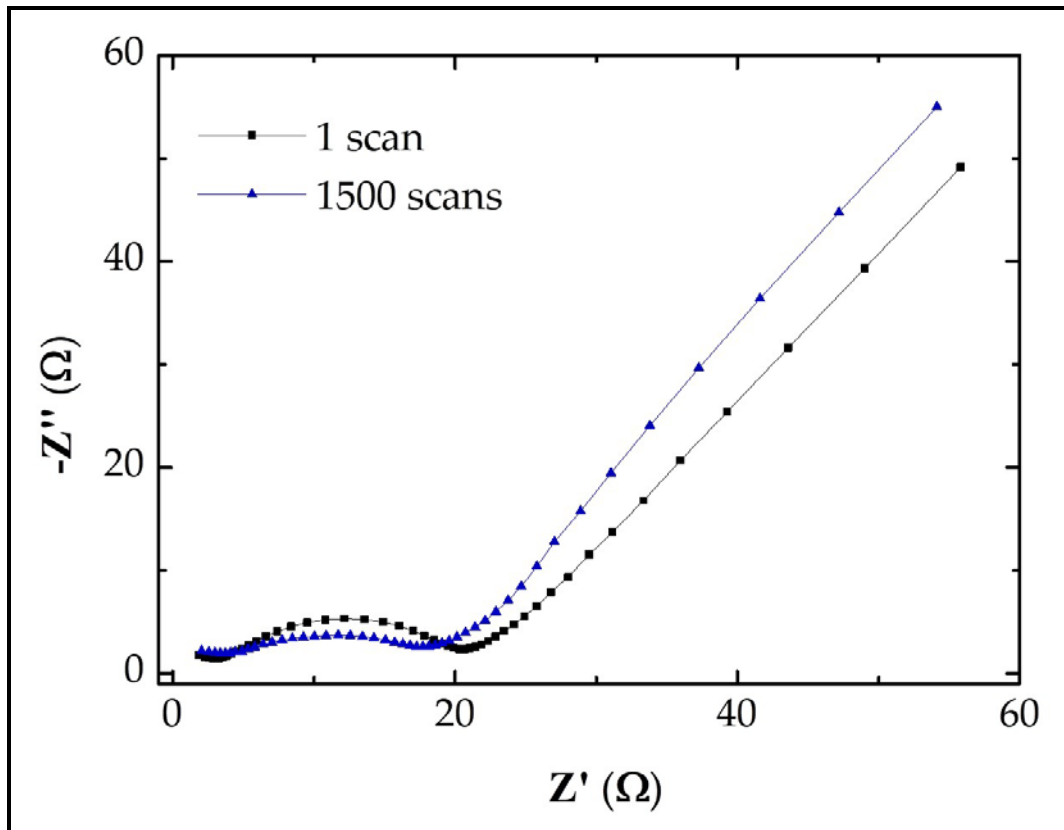


Διάγραμμα 3.2.3: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή cubes) μετά από 2000 scans.

3.3. Καμπύλες Εμπέδησης (FRA)

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται το διάγραμμα με τις καμπύλες εμπέδησης (FRA), δηλαδή καμπύλες που αφορούν την αγωγιμότητα του υλικού στο πέρασμα των σαρώσεων. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των σαρώσεων τόσο πιο απότομη η κλίση και μικρότερο το ημικύκλιο, το οποίο σημαίνει μικρή αντίσταση μεταφοράς φορτίου, μεγαλύτερη αγωγιμότητα και συνεπώς καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά και απόδοση.

Στο διάγραμμα 3.3.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες εμπέδησης (FRA). Με μαύρο χρώμα (γραμμή με τετράγωνα), είναι η καμπύλη που δείχνει την συμπεριφορά του δείγματος στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας και με μπλε χρώμα (γραμμή με τρίγωνα), δείχνει την εμπέδηση του υλικού στα 1500 scans.



Διάγραμμα 3.3.1: Καμπύλες εμπέδησης ανόργανου περοβσκήτη (σε μορφή cubes) ανάλογα με τον αριθμό σαρώσεων.

4. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζει την πορεία μία έρευνας πάνω στον ανόργανο περοβσκίτη. Ξεκίνησε, με την εκμάθηση του εξοπλισμού και του λογισμικού που ήταν αναγκαία για την ολοκλήρωση της έρευνας. Το επόμενο στάδιο ήταν η συλλογή πληροφοριών σχετικά με το υλικό και παράλληλα η μελέτη επιστημονικών άρθρων και διατριβών.

Όταν ετοιμάστηκαν τα δείγματα σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, ξεκίνησε η παρασκευή των διαλυμάτων. Άρχισε η ηλεκτροχημική μελέτη με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας, ενώ παράλληλα γινόταν αξιολόγηση και λήψη ανατροφοδότησης (feedback).

Αφού ολοκληρώθηκε η ηλεκτροχημική μελέτη του ανόργανου περοβσκίτη προέκυψαν οι καμπύλες που δείχνουν την αλλαγή της απόδοσης και της χωρητικότητάς του και παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν θετικά ως προς τις ιδιότητες του υλικού, αφού από τις καμπύλες εμπέδησης προέκυψε μικρή αντίσταση και μεγάλη αγωγιμότητα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των καμπυλών ρεύματος – χρόνου και ρεύματος – τάσης, έδειξαν την ίδια επαναληψιμότητα και σταθερότητα στις τιμές τους αποδεικνύοντας ότι το δείγμα σταθεροποιείται μετά από έναν συγκεκριμένο αριθμό σαρώσεων. Έτσι τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά για να χρησιμοποιηθεί ο ανόργανος περοβσκίτης (Cs_4PbBr_6) ως ηλεκτρόδιο ανόδου σε μπαταρίες.

5. Βιβλιογραφία

3Dresyns. . www.3dresyns.com.

BatteryClub. . batteryclub.gr.

Cheng, Ziyong, και Jun Lin. «Layered organic - inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering.» *CrystEngComm*, 2010.

Crompton, T. R. *Battery Reference Book*. Boston: Butterworth, 1990.

Energy press. . www.energypress.gr.

Fan, Zhen, Kuan Sun, και John Wang. «Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic - inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites.» *Journal of Materials Chemistry A*, 2015.

Jung, Eui Hyuk, και συν. «Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3-hexylthiophene).» *Research Letter*, 2019.

Mitzi, David B. «Templating and structural engineering in organic - inorganic perovskites.» *DALTON*, 2000.

Naftemporiki.gr. 2017. www.naftemporiki.gr.

Nickel, Norbert, Jorg Rappich, και Thomas Dittrich. *Helmholtz Zentrum Berlin*. <https://www.helmholtz-berlin.de>.

Power Electronics. . www.powerelectronics.com.

RodosReport. 2018. rodosreport.gr.

Standard Operating Procedures For Cyclic Voltammetry. . www.sop4cv.com.

WIKIHOW. 2019. www.wikihow.com.

AndroidAbility. 2017. www.androidability.com.

Ανδρουλάκης, Νικόλαος. «Έρευνα αγοράς συσσωρευτών ηλεκτρικής ενέργειας.» Ηράκλειο Κρήτης, 2018.

Δαφνομήλης, Σταύρος. Πτυχιακή Εργασία "Μπαταρίες Λιθίου". Ηράκλειο Κρήτης: ΑΤΕΙ Κρήτης, 2012.

Κολλιόπουλος, Νίκος. *Βασική Ηλεκτρολογία*. Εκδόσεις Ίων, 2010.

Μανωλούδης, Παύλος. Πτυχιακή Εργασία "Φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς με οργανομεταλλικό περοβσκήτη". Θεσσαλονίκη: Τμήμα Φυσικής Αριστοτελείου Πανεπιστημίου, 2016.

Μπέη, Αντωνία. *Διπλωματική Εργασία "Ηλεκτροχημική μελέτη APCVD οξειδίων βαναδίου ως ηλεκτροενεργές επιστρώσεις για πυκνωτές"*. Ηράκλειο Κρήτης: Τμήμα Μηχανολογίας ΤΕΙ Κρήτης, 2016.

Ρασούλης, Μιχαήλ. *Πτυχιακή Εργασία "Ηλεκτροχημική Μελέτη Επιστρώσεων Οξειδίου του Βαναδίου για Εφαρμογή σε Πυκνωτές"*. Ηράκλειο Κρήτης: ΤΕΙ Κρήτης, 2017.

Σαμολαδάς, Αντώνιος. *Διπλωματική Εργασία "Μορφοποίηση οξειδωμένων ινών άνθρακα με το σύμπλοκο παλλαδίου-νιτροπρωσσικού νατρίου- Μελέτη της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς με κυκλική βολταμμετρία και φασματοσκοπία εμπέδησης"*. Θεσσαλονίκη: Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου, 2008.

Τσακανίκας, Μιχαήλ. *Διπλωματική Εργασία "Μελέτη συσσωρευτών τύπου AGM"*. Αθήνα: Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και ΜΗχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ, 2012.

Τσοπουρίδης, Ανέστης. *Πτυχιακή Εργασία "Αναδρομή, σημερινή τεχνολογία και προοπτική της μπαταρίας"*. Ηράκλειο Κρήτης: Τμήμα Ηλεκτρολογίας ΤΕΙ Κρήτης, 2012.

Φλώρου, Αγγελική. *Βασικές Αρχές Κυκλικής Βολταμμετρίας*. Ιωάννινα: Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2018.

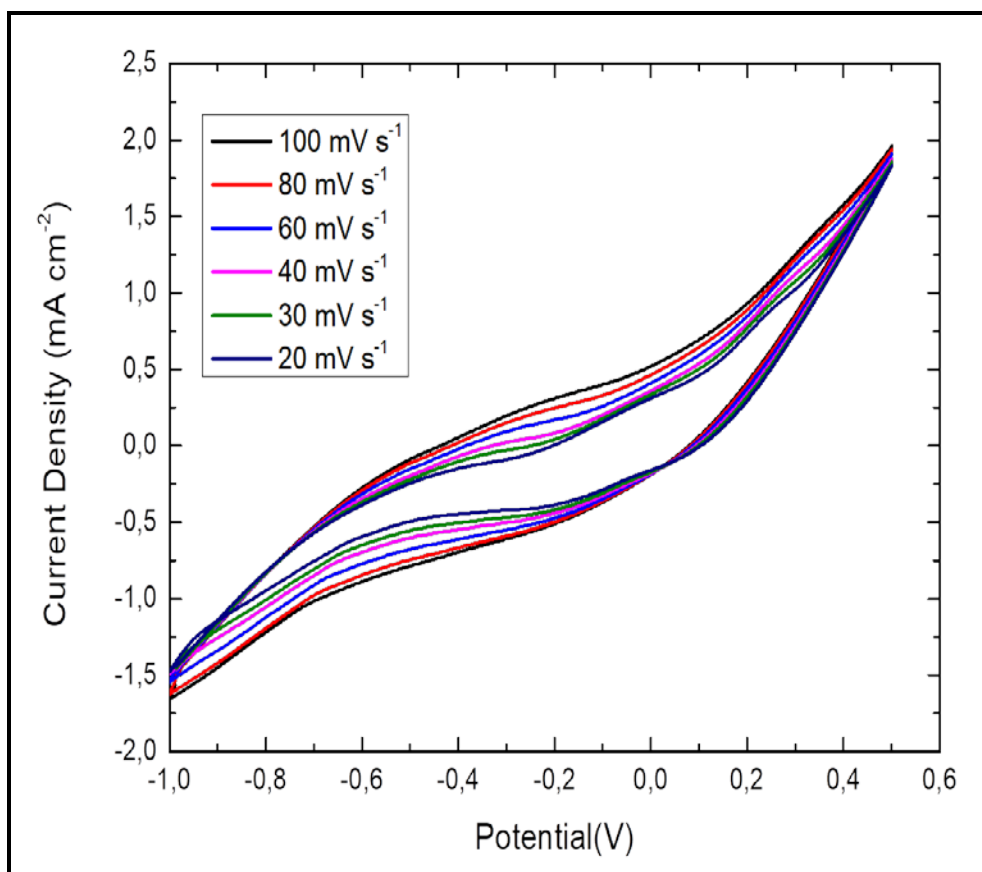
Παράρτημα

Στο πλαίσιο της ερευνητικής διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε ακόμη ένα δείγμα περοβσκίτη. Το δείγμα αυτό διαφέρει μορφολογικά από το δείγμα που παρουσιάζεται στο κυρίως κείμενο της διπλωματικής. Το δείγμα είναι ανόργανος περοβσκίτης σε μορφή tubes. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν ακολουθώντας τις ίδιες παραμέτρους της πειραματικής διαδικασίας όπως και στα cubes.

Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I – V)

Παρακάτω στο διάγραμμα Π1 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης – ρεύματος για διαφορετικό ρυθμό σάρωσης.

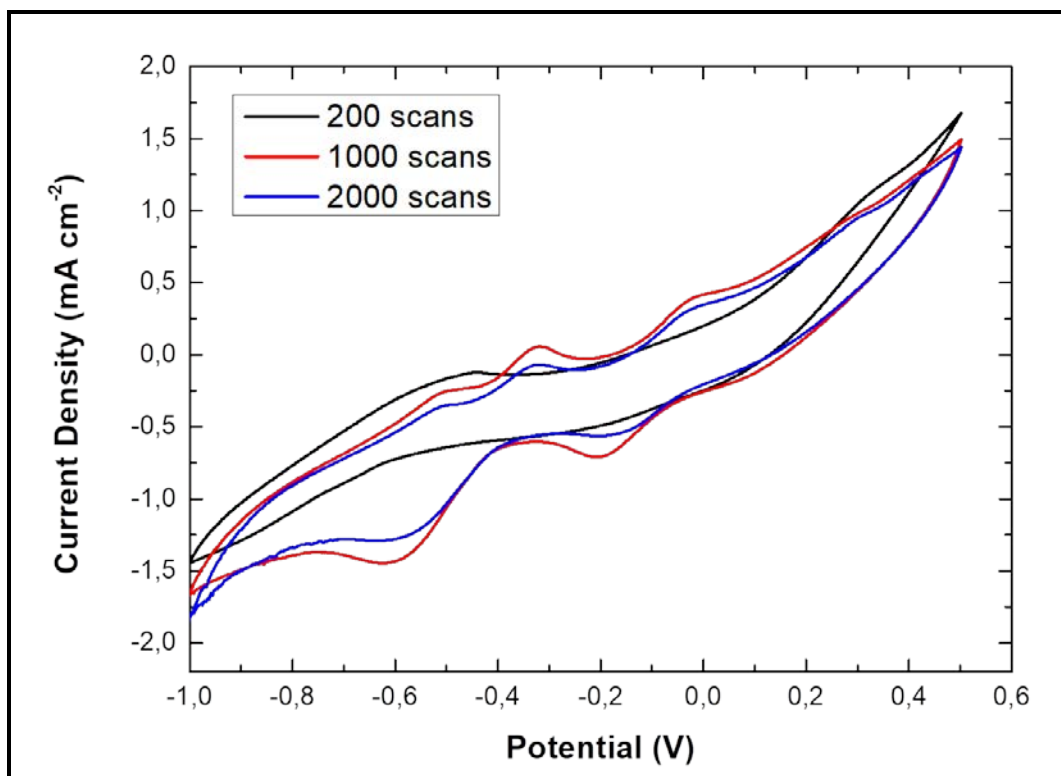
Παρατηρείται αύξηση του ρεύματος όταν μεγαλώνει ο ρυθμός σάρωσης, το οποίο ήταν αναμενόμενο. Αυτό συμβαίνει διότι τα κατιόντα είναι περισσότερα, όσο αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης, με αποτέλεσμα να εισέρχονται στο πλέγμα περισσότερα κατιόντα μαγνησίου και να αυξάνεται το ρεύμα.



Διάγραμμα Π1: Καμπύλες ρεύματος – τάσης για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης του ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή tubes).

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ρεύματος – τάσης για το δείγμα του περοβσκίτη. Γενικά, παρατηρείται μία κυκλική μεταβολή όπου με την πάροδο των σαρώσεων, η ένταση του ρεύματος αυξάνεται και όταν φτάσει στη μέγιστη τιμή ξεκινάει η μείωση του.

Στο διάγραμμα Π2 είναι εμφανής μία επαναληψιμότητα των καμπυλών στο πέρασμα των σαρώσεων με τη μόνη διαφορά ότι το μέγιστο ρεύμα μειώνεται και εμφανίζονται επιπλέον οξειδοαναγωγικές κορυφές. Παρατηρείται ότι το δείγμα σταθεροποιείται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των σαρώσεων.

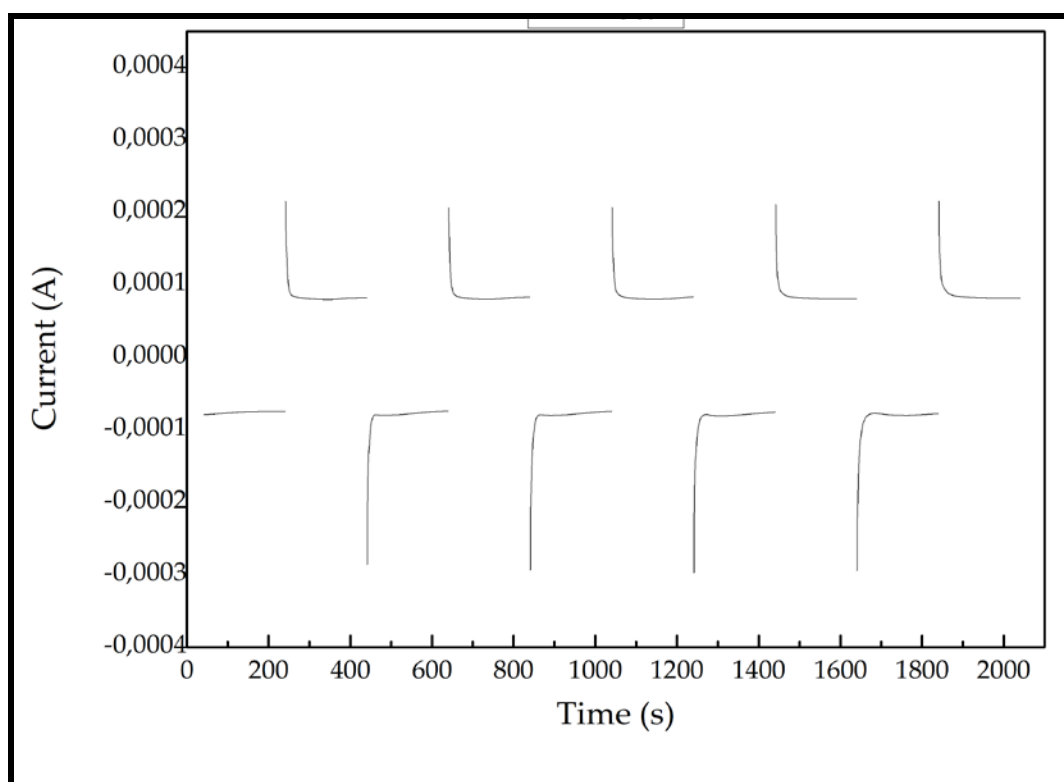


Διάγραμμα Π2: Καμπύλες ρεύματος – τάσης ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή tubes) που απεικονίζει τη μεταβολή της μορφής της καμπύλης στο πέρασμα των σαρώσεων.

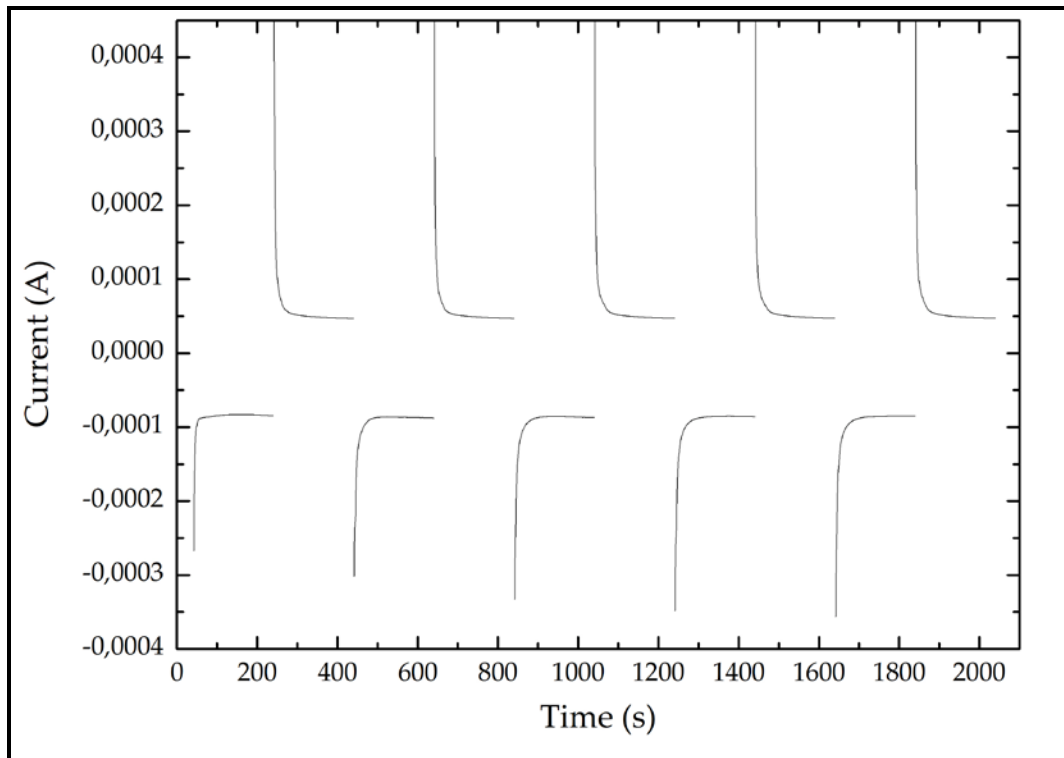
Καμπύλες Ρεύματος – Χρόνου (I – t)

Στο δείγμα του περοβσκίτη, τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται να παρουσιάζουν μία επαναληψιμότητα όσον αφορά τους κύκλους στις καμπύλες. Η μόνη αισθητή διαφορά είναι ότι το ρεύμα, με την πάροδο των σαρώσεων αυξάνεται τόσο στην φόρτιση όσο και στην εκφόρτιση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρουσιάζονται παρακάτω συμβαδίζουν με τις μετρήσεις ρεύματος (I) – τάσης (V) που φαίνονται στο διάγραμμα Π2.

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά η πρώτη σάρωση στο διάγραμμα Π3 και οι 2000 σαρώσεις στο διάγραμμα Π4.



Διάγραμμα Π3: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή tubes) μετά από 1 scan.

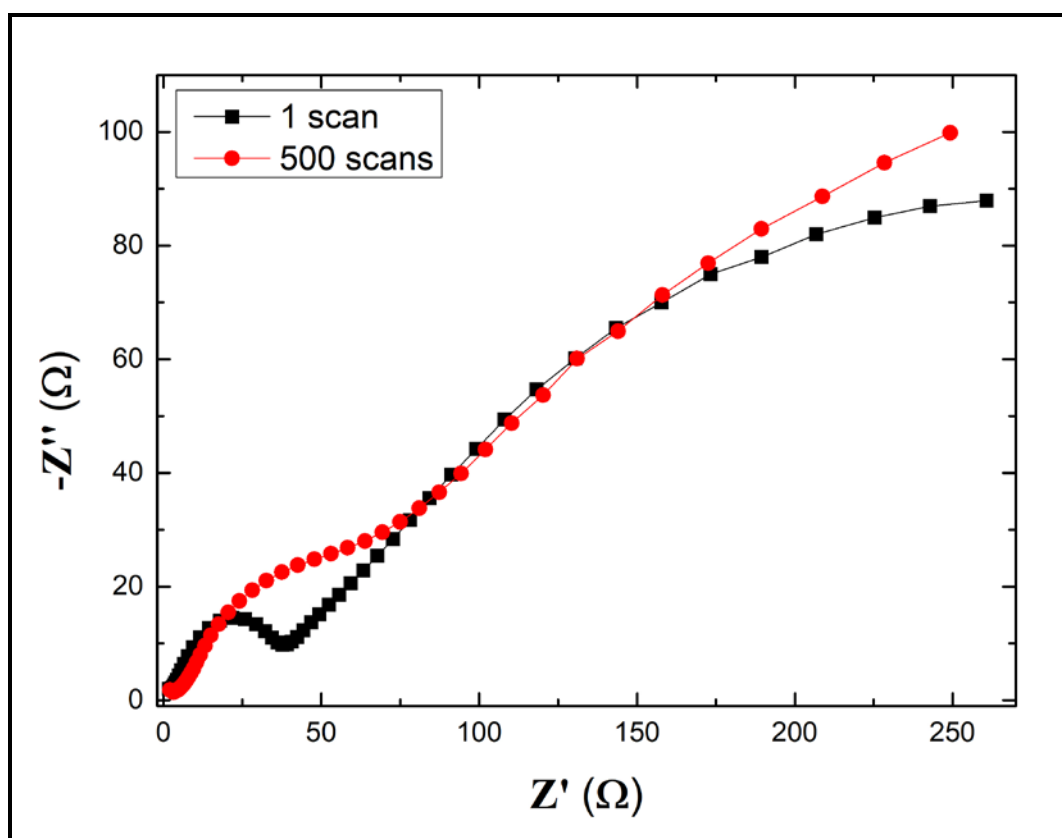


Διάγραμμα Π4: Καμπύλες ρεύματος – χρόνου ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή tubes) μετά από 2000 scans.

Βασική παρατήρηση είναι ότι με την πάροδο των σαρώσεων οι καμπύλες ρεύματος (I) – χρόνου (t) παρουσιάζουν την ίδια σταθερότητα όπως ακριβώς και οι καμπύλες ρεύματος (I) – τάσης (V)

Καμπύλες Εμπέδησης (FRA)

Στο διάγραμμα Π5 παρουσιάζονται οι καμπύλες εμπέδησης (FRA). Με μαύρο χρώμα (γραμμή με τετράγωνα) είναι η καμπύλη που δείχνει την συμπεριφορά του δείγματος στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας και με μπλε χρώμα (γραμμή με κύκλους), δείχνει την εμπέδηση του υλικού στα 500 scans. Φαίνεται ότι με τη πάροδο των σαρώσεων, η μορφή της καμπύλης αλλάζει δραστικά δείχνοντας αλλαγή διαδικασίας εισαγωγής Mg^{2+} .



Διάγραμμα Π5: Καμπύλες εμπέδησης ανόργανου περοβσκίτη (σε μορφή tubes) ανάλογα με τον αριθμό σαρώσεων.