

# ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ



### ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### <u>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ</u> <u>ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΩΝ ΣΕ ΑΓΩΓΗΜΑ</u> <u>ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ</u> <u>ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ</u>

Σπουδάστρια: Βεζύρη Μαρία – Μαριάννα Α.Μ: 4914

Εισηγήτρια: Βερνάρδου Δήμητρα

# **HEPIEXOMENA**

ПЕРІЛНѰН	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1º: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.1 Σημασία εξοικονόμησης ενέργειας	5
1.2 Η ανάγκη της ενεργειακής αποθήκευσης	5
1.3 Διατάξεις ενεργειακής αποθήκευσης	6
1.4 Τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά διατάξεων ενεργειακής αποθήκευση	ς7
1.5 Αποθήκευση ενέργειας σε χημική μορφή – τεχνολογία μπαταριών	8
1.6 Οξείδιο Βαναδίου	10
1.7 Βιβλιογραφία	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	12
2.1 Πειραματική διάταξη	12
2.2 Περιγραφή πειραματική διαδικασίας	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3º:ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ	
ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΠΑΝΩ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΓΥΑΛΙΟΥ FTO	16
3.1 Καμπύλες ρεύματος-τάσης (Ι-V)	16
3.2 Καμπύλες φορτίου-χρόνου (Q-t)	18
3.3 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4º: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ	
ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΠΑΝΩ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΣΥΡΜΑΤΟΣ Mesh	23
4.1 Καμπύλες ρεύματος-τάσης (Ι-V)	23
4.2 Καμπύλες φορτίου-χρόνου (Q-t)	25
4.3 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ	
ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΠΑΝΩ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ Zn	30
5.1 Καμπύλες ρεύματος-τάσης (Ι-V)	30
5.2 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6º: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	32

### **ABSTRACT**

Today, the lack of energy is a major worldwide problem which encouraged the development of Renewable Energy Sources (RES). Their use in current grids presents minimize the threat has caused global warming and climate change. However, as the amount of power generated by the RES contrary demand creates the need for energy storage, which is obtained through the battery and particularly the lithium battery, which has the ability to absorb and release the electricity for a long period. Based on the above, this thesis will attempt to create a material, through electrochemical deposition, while analyzing the properties for this application in lithium batteries.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σήμερα, η έλλειψη ενέργειας έχει αποτελέσει σημαντικό πρόβλημα σε παγκόσμιο επίπεδο πράγμα που ενθάρρυνε την ανάπτυξη των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ). Η χρήση τους στα σημερινά ηλεκτρικά δίκτυα παρουσιάζει ελαχιστοποίηση της απειλής που έχει προκαλέσει το φαινόμενο του θερμοκηπίου και της κλιματικής αλλαγής. Ωστόσο, καθώς η ποσότητα ισχύος που παράγεται από τις ΑΠΕ αντίκειται της ζήτησης, δημιουργείται η ανάγκη για ενεργειακή αποθήκευση, η οποία επιτυγχάνεται μέσω της μπαταρίας, και συγκεκριμένα της μπαταρίας λιθίου, η οποία έχει την ικανότητα να απορροφά και να αποδεσμεύει την ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλο χρονικό διάστημα. Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα γίνει προσπάθεια δημιουργίας ενός υλικού, μέσω της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης, ενώ παράλληλα θα αναλυθούν οι ιδιότητες αυτού για εφαρμογή στις μπαταρίες λιθίου.

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1º: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>



#### 1.1 Σημασία εξοικονόμησης ενέργειας

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα για το μέλλον της ανθρωπότητας αποτελεί η διαφύλαξη του περιβάλλοντος, καθώς ιδιαίτερα κατά τους δύο τελευταίους αιώνες, η ανθρώπινη παρέμβαση έχει προκαλέσει καταστροφικές συνέπειες σε αυτό. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες ποσότητες ενέργειας που είναι απαραίτητες στη σύγχρονη κοινωνία και της παραγωγής αγαθών που στηρίζονται στην ενέργεια (βιομηχανία, βιοτεχνία, γεωργία, ορυκτός πλούτος).

Έτσι, η αναγνώριση της ενεργειακής κρίσης από πλευράς κρατών, τους οδήγησε στη θέσπιση μέτρων, ικανών να επιτύχουν σε βάθος χρόνου μια βιώσιμη ενεργειακή ανάπτυξη με εξοικονόμηση ενέργειας [1], απαλλαγμένη από περιβαλλοντικές απειλές.

Η αξιοποίηση της εξοικονόμησης ενέργειας, αφενός μεν θα ελαχιστοποιήσει την εφαρμογή ακριβής εισαγόμενης ενέργειας, αφετέρου θα ενδυναμώσει τις προσπάθειες για επίτευξη του στόχου της αύξησης της ασφάλειας του εφοδιασμού, και τέλος, θα μειώσει τις εκπομπές των αερίων θερμοκηπίου προς το περιβάλλον.

### 1.2 Η ανάγκη της ενεργειακής αποθήκευσης

Η ανάγκη αποθήκευσης ενέργειας έχει προκύψει εξαιτίας του γεγονότος, ότι οι θερμικές μονάδες δεν είναι ευέλικτες, με αποτέλεσμα σε συγκεκριμένα τμήματα ενός 24ώρου, για παράδειγμα την νύχτα, η ενέργεια που παράγουν να είναι μεγαλύτερη της ζήτησης. Έχει, επίσης, παρατηρηθεί ότι η ενέργεια που παράγεται από τα φωτοβολταϊκά ή τις ανεμογεννήτριες (ενεργειακά συστήματα ΑΠΕ) διαφέρει σημαντικά σε ημερήσια, ωριαία και εποχιακή βάση, λόγω της μεταβολής στη διαθεσιμότητα του ήλιου, του ανέμου και των άλλων ανανεώσιμων πηγών. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η αποθήκευση ενέργειας είναι απαραίτητη, αφού επιφέρει σημαντικά οφέλη στο περιβάλλον και κατ' επέκταση στην ανθρωπότητα.

Γενικότερα, τα σημαντικότερα οφέλη που προκύπτουν από την ενεργειακή αποθήκευση [2] είναι τα ακόλουθα:

• Η εφαρμογή των διατάξεων των ανανεώσιμων πηγών σε συνδυασμό με τα συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης, παρέχουν ευελιξία εγκατάστασης στις ανανεώσιμες πηγές, ελαχιστοποιώντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Ως παραγωγική πηγή, η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να επιφέρει εξοικονόμηση στις λειτουργικές δαπάνες ή την επένδυση κεφαλαίων.
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η στρεφόμενη εφεδρεία για την προσωρινή υποστήριξη της παραγωγής, η ρύθμιση της συχνότητας για τις αυτόνομες μονάδες, η αναβολή εγκατάστασης νέων μονάδων παραγωγής.

 Τέλος, η ενεργειακή αποθήκευση μπορεί να βοηθήσει τους πελάτες στον έλεγχο διαχείρισης της ζήτησης, με αποτέλεσμα την παραγωγή ανταποδοτικών υπηρεσιών, περιλαμβανομένων της ποιότητας ισχύος σε βυθίσεις ή κυματισμούς που διαρκούν λιγότερο από πέντε δευτερόλεπτα, της αδιάλειπτης τροφοδοσίας με ηλεκτρικό ρεύμα σε διακοπές λειτουργίας που διαρκούν για περίπου δέκα λεπτά, και τη μείωση της ζήτησης αιχμής ώστε να μειωθούν οι λογαριασμοί του ηλεκτρισμού.

#### 1.3 Διατάξεις ενεργειακής αποθήκευσης

Οι διατάξεις [3] περί ενεργειακής αποθήκευσης επικεντρώνονται κυρίως στην αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς την χαρακτηρίζει η εύκολη μεταφορά της σε μεγάλες αποστάσεις. Αν και η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά, εντούτοις η διαδικασία μετατροπής της σε άλλη μορφή, με σκοπό την απευθείας αποθήκευση, την καθιστά οικονομικά ανέφικτη. Παρακάτω είναι οι μορφές στις οποίες μπορεί να αποθηκευτεί η ηλεκτρική ενέργεια:

Σε χημική μορφή (μπαταρίες).

Σε μηχανική μορφή υπό την μορφή κινητικής ενέργειας σε σφόνδυλο.

Υπό μορφή ηλεκτροστατικού πεδίου, λόγω διαφορετικού ηλεκτρικού φορτίου στους οπλισμούς (υπερ-πυκνωτές).

Υπό μορφή μαγνητικού πεδίου (υπεραγώγιμο μαγνητικό σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης).

Υπό μορφή πεπιεσμένου αέρα (συστήματα αποθήκευσης ενέργειας συμπιεσμένου αέρα).

Σε υδραυλική μορφή (συστήματα αντλησιοταμίευσης).

Υπό μορφή υδρογόνου (κυψέλες καυσίμου).

### 1.4 Τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά διατάξεων ενεργειακής αποθήκευσης

Η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί σε διαφορετικές μορφές, με βάση την διάταξη ενεργειακής αποθήκευσης που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση. Ωστόσο, εξαιτίας της διαφορετικότητας των ενεργειακών μορφών αποθήκευσης, οι σχετικές διατάξεις εμφανίζουν σημαντικές διαφορές τεχνικών και οικονομικών χαρακτηριστικών. Συνεπώς, για την βέλτιστη επιλογή τεχνολογίας, απαιτείται η σύγκριση των τεχνολογιών αποθήκευσης, που στηρίζεται στα εκάστοτε χαρακτηριστικά. Ορισμένοι όροι που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των χαρακτηριστικών των διατάξεων ενεργειακής αποθήκευσης, περιγράφονται ως ακολούθως:

<u>Αποθηκευτική ικανότητα (storage capacity</u>). Ορίζεται η ποσότητα της διαθέσιμης ενέργειας στο σύστημα αποθήκευσης μετά τη φόρτιση. Συχνά η εκφόρτιση δεν είναι πλήρης, και για το λόγο αυτό, η αποθηκευτική ικανότητα καθορίζεται βάσει της συνολικής ενέργειας που αποθηκεύεται, η οποία είναι μεγαλύτερη από αυτή που αποδίδεται, λόγω των ενεργειακών απωλειών. Η αποθηκευτική ικανότητα εκφράζεται συνήθως σε MWh.

Εκτιμώμενη ενέργεια. Η εκτιμώμενη ενέργεια καθίσταται σημαντική στον καθορισμό του χρονικού διαστήματος. για το οποίο η διάταξη αποθήκευσης μπορεί να παρέχει ενέργεια και εκφράζεται σε kWh ή MWh.

Ενεργειακή απόδοση (energy efficiency) της διάταξης αποθήκευσης ενέργειας ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας που αποδίδεται προς την ενέργεια που αποθηκεύεται. Κατά τη διαδικασία αποθήκευσης της ενέργειας και εν συνεχεία της εναπόδοσής της στην κατανάλωση, δημιουργούνται απώλειες, με αποτέλεσμα η ενέργεια που αποδίδεται να είναι μικρότερη από την ενέργεια που αποθηκεύεται. Έχει παρατηρηθεί, ότι τα συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης εμφανίζουν απώλειες φόρτισης, αυτό-εκφόρτισης, καθώς και απώλειες λόγω απουσίας φορτίου, ενώ απώλειες εμφανίζονται, επίσης, και κατά τη μεταφορά της ενέργειας στον τόπο κατανάλωσης, αλλά και την μετατροπή του ηλεκτρικού ρεύματος προκειμένου να μπορεί να εκμεταλλευτεί με ασφάλεια και αξιοπιστία από τα φορτία. Γενικά, για την βέλτιστη λειτουργία της αποθήκευσης ενέργειας, κρίνεται σκόπιμο να περιορίζονται οι ενεργειακές απώλειες.

Ο χρόνος εκφόρτισης (discharge time). Ορίζεται ως η χρονική περίοδος κατά τη διάρκεια της οποίας μια διάταξη ενεργειακής αποθήκευσης αποδεσμεύει την ενέργεια που έχει αποθηκεύσει.

Η αυτό-εκφόρτιση (self-discharge). Ορίζεται ως το ποσοστό της ενέργειας που αποθηκεύτηκε αρχικά στη διάταξη ενεργειακής αποθήκευσης και παρέμεινε τελείως αναξιοποίητο. Εκφράζεται συνήθως σε ποσοστό % ανά ώρα ή σε ποσοστό % ανά ημέρα.

Η διάρκεια ζωής (life-time). Αναφέρεται στον χρόνο λειτουργίας που ορίζει η διάταξη ενεργειακής αποθήκευσης, και εκφράζεται σε έτη ή κύκλους. Εκφραζόμενη σε κύκλους, αναφέρεται στο μέγιστο αριθμό των κύκλων (Ν) που η μονάδα αποθήκευσης μπορεί να αποδεσμεύσει την ποσότητα της ενέργειας για την οποία σχεδιάστηκε, μετά από κάθε επαναφόρτιση. Κάθε κύκλος αντιστοιχεί σε μια φόρτιση και μια εκφόρτιση.

<u>Τα κόστη (costs)</u> των διατάξεων ενεργειακής αποθήκευσης. Αναγράφονται συνήθως ως κόστος/kWh ή κόστος/kW. Τα κόστη σχετίζονται συνήθως με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται οι διατάξεις.

#### 1.5 Αποθήκευση ενέργειας σε χημική μορφή – τεχνολογία μπαταριών

Η εξέλιξη της τεχνολογίας αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας, σήμερα, εστιάζει το ενδιαφέρον της κυρίως σε όσα αναφέρονται περί αποθήκευσης μπαταριών. Μια μπαταρία [4] (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 1.1). Σχηματίζεται 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 (εκφόρτιση της ηλεκτρικής μπαταρίας). Η εκφορτισμένη ηλεκτρική μπαταρία φορτίζεται όταν περάσει από αυτήν συνεχές ρεύμα από άλλη πηγή, ενώ ταυτόχρονα αντίστροφες γημικές διεργασίες μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε γημική.



Εικόνα 1.1. Σχηματική αναπαράσταση μπαταρίας.

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.

Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα εργασία θα γίνει παρασκευή υλικών καθόδου μέσω ηλεκτροχημικής εναπόθεσης, ενώ ταυτόχρονα θα παρατεθούν τα χαρακτηριστικά των ιδιοτήτων τους για μπαταρίες λιθίου.

#### 1.6 Οξείδιο Βαναδίου

Το οξείδιο βαναδίου είναι μια χημική ένωση οξυγόνου και βαναδίου με μοριακό τύπο V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, γνωστό και ως πεντοξείδιο βαναδίου [5]. Είναι μια πορτοκαλί σκόνη (Εικόνα 1.2) και είναι η πιο συνηθισμένη και σταθερή χημική ένωση του βαναδίου. Γενικά βρίσκει εφαρμογές σε αισθητήρες, μπαταρίες, καταλύτες και ηλεκτροχρωμικά παράθυρα.



Εικόνα 1.2. Πεντοξείδιο βαναδίου

### 1.7 Βιβλιογραφία

- [1] <u>http://energy.gov/oe/technology-development/energy-storage</u>
- [2] <u>http://www.storiesproject.eu/docs/energystorage\_greek.pdf</u>
- [3] <u>http://wikipedia.qwika.com/en2el/Grid\_energy\_storage</u>

[4]<u>http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CF%80%CE%B1%CF%84%CE%B1%CF</u> %81%CE%AF%CE%B1

[5] http://www.vanadiumsite.com/vanadium-pentoxide-v2o5/

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ</u>

#### 2.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη (Εικόνα 2.1) της κυκλικής βολταμμετρίας που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροχημική εναπόθεση και τις μετρήσεις των δειγμάτων αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Σύστημα Autolab
- Σύστημα τριών ηλεκτροδίων (Εικόνα 2.2)
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή



Εικόνα 2.1. Πειραματική διάταξη. Εικόνα 2.2. Σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

#### 2.1.1 Σύστημα Autolab

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό της τάσης σε κάθε μέτρηση είναι το μοντέλο PGSTAT302N potentiostat galvanostat της εταιρείας AUTOLAB (Εικόνα 2.3).

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα συνδέεται με το Autolab, το οποίο με την σειρά του συνδέεται με έναν Η/Υ όπου του έχει εγκατασταθεί το αντίστοιχο λογισμικό έτσι ώστε να καταγράφονται και να αποθηκεύονται σε αυτό οι τιμές ρεύματος για συγκεκριμένο εύρος τάσης, όπως επίσης και οι τιμές ρεύματος και φορτίου συναρτήσει χρόνου κάτω από διαδικασίες φόρτισης-εκφόρτισης. Το σύστημα αυτό αποτελεί τη βάση των σύγχρονων ηλεκτροχημικών ερευνών για μηχανισμούς αντίδρασης που σχετίζονται με την οξειδοαναγωγική χημεία και άλλα χημικά φαινόμενα.





#### 2.1.2 Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια όπως παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode)

Είναι ηλεκτρόδιο, το οποίο έχει ένα σταθερό και γνωστό δυναμικό. Η υψηλή σταθερότητα του δυναμικού συνήθως επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα οξειδοαναγωγικό μέσο με σταθερές συγκεντρώσεις του κάθε στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε στο δικό μας πείραμα ήταν τύπου Ag-AgCl (Εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4. Ηλεκτρόδιο αναφοράς.

#### 2. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode)

Το ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται για βολταμμετρικές αναλύσεις ή για άλλες αντιδράσεις όπου υπάρχει ροή ρεύματος. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης συχνά κατασκευάζεται από ηλεκτροχημικά αδρανές υλικά, όπως χρυσός ή πλατίνα. Στο ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήσαμε υπάρχει στην άκρη του ένα πλακίδιο, το οποίο είναι κατασκευασμένο από πλατίνα μέσω του οποίου ρέει το ρεύμα (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5. Ηλεκτρόδιο μέτρησης.

#### 3. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode)

Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το υλικό προς μελέτη. Συγκρατείται με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6.



Εικόνα 2.6. Ηλεκτρόδιο εργασίας.

### 2.2 Περιγραφή πειραματική διαδικασίας

### 2.2.1 Παράμετροι εναπόθεσης

Αρχικά, γίνεται η παρασκευή 0.06 M διαλύματος ammonium metavanadate σε νερό. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται σε ένα ποτήρι Pyrex και τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στην ηλεκτροχημική κυψελίδα με το υπόστρωμα γυαλιού στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η εναπόθεση επιτυγχάνεται διατηρώντας σταθερή την ένταση ρεύματος στα 40 mA cm<sup>-2</sup> για χρόνους εναπόθεσης 600, 1200 και 2000 s. Μετά την ολοκλήρωση της εναπόθεσης, πραγματοποιείται ξήρανση των δειγμάτων στον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι εναποθέσεις έγιναν σε γυαλί με επίστρωση FTO (Fluorine doped Tin Oxide) εξαιτίας των εξαιρετικών οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Συγκεκριμένα, έχει υψηλή διαπερατότητα και δεν επηρεάζει σημαντικά τους οπτικούς χαρακτηρισμούς των δειγμάτων. Επιπλέον, είναι αγώγιμο στο ηλεκτρικό ρεύμα, αναγκαία προϋπόθεση για την πραγματοποίηση εναπόθεσης και χαρακτηρισμού με την μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις οξειδίου βαναδίου πάνω σε mesh και Zn.

#### 2.2.2 Παράμετροι μέτρησης

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν οι ακόλουθοι:

Το εύρος τάσης ήταν -0.5 - +0.25 V.

• Ο ηλεκτρολύτης ήταν ένα διάλυμα 1 M, LiClO<sub>4</sub> διαλυμένο σε polycarbonate.

• Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 10 mV s<sup>-1</sup>.

Ο αριθμός των σαρώσεων που πραγματοποιήθηκαν για κάθε δείγμα ήταν 1,
100, 250 και 500.

• Τέλος, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου που είχε εμβαπτιστε<br/>ί μέσα στον ηλεκτρολύτη ήταν 1  $\rm cm^2.$ 

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος-τάσης, φορτίου-χρόνου και ρεύματοςχρόνου για να αξιολογηθεί η αντιστρεψιμότητα και η επαναληψιμότητα όλων των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου. Τέλος, η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα υπολογίστηκε μέσω του τύπου:

Ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα =  $Q_i$ - $Q_{di}/Q_i$ 

Όπου Qi: η μέγιστη κατά απόλυτη τιμή εισαγόμενου φορτίου.

 $Q_{di}$ : η apólutη timή tou exercómenou fortíou.

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>°</sup>:ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</u> <u>ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΠΑΝΩ ΣΕ</u> <u>ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΓΥΑΛΙΟΥ FTO</u>

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σειρά κατά την οποία πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δείγματα οξειδίου βαναδίου εναποθετημένα πάνω σε FTO με ηλεκτροεναπόθεση. Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και ο υπολογισμός του χρόνου απόκρισης και του φορτίου των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους εισαγωγήςεξαγωγής κατιόντων λιθίου. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ήταν ρεύματος-τάσης, φορτίου-χρόνου και ρεύματος-χρόνου.

#### 3.1 Καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V)

Στο διάγραμμα 3.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης 600 και 2000 s αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι το δείγμα στα 600 s δεν παρουσιάζει επαναληψιμότητα λόγω γήρανσης ή απομάκρυνσης του οξειδίου στον ηλεκτρολύτη με την πάροδο των σαρώσεων και η πυκνότητα ρεύματος είναι αρκετά χαμηλή με εξαίρεση το B εξαιτίας της μεγαλύτερης κάλυψης του υποστρώματος από το οξείδιο.



Διάγραμμα 3.1. Καμπύλες ρεύματος-τάσης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ηλεκτροεναπόθεση για 600 (A) και 2000 s (B).

#### 3.2 Καμπύλες φορτίου-χρόνου (Q-t)

Στο διάγραμμα 3.2 (A) και (B) παρουσιάζονται οι καμπύλες φορτίου-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για χρόνο εναπόθεσης 600 και 2000 s αντίστοιχα. Το φορτίο που εισάγεται είναι πολύ μικρότερο από το φορτίο που εξάγεται και η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα είναι σχετικά χαμηλή. Επίσης, παρουσιάζεται αυξητική τάση εξερχόμενου φορτίου σε κάθε σάρωση.





Διάγραμμα 3.2. Καμπύλες φορτίου-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένων με ηλεκτροεναπόθεση για 600 (A) και 2000 s (B).

Παρακάτω φαίνεται η μεταβολή του εισερχόμενου φορτίου συναρτήσει του αριθμού σαρώσεων για όλα τα δείγματα (Διάγραμμα 3.3). Το φορτίο παρουσιάζει αυξομειώσεις τόσο στο δείγμα των 600 όσο και στο δείγμα των 2000 s, το οποίο δηλώνει την παρουσία μετασταθούς (meta-stable) κατάστασης οξειδίου βαναδίου. Σε αντίθεση με τα δυο δείγματα, εκείνο στα 1200 s παρουσιάζει αύξηση στα 100 scan εξαιτίας της παρουσίας της ίδιας κατάστασης όπως στα άλλα δείγματα και μετά παραμένει σταθερό μέχρι και τα 500 scan.



Διάγραμμα 3.3. Καμπύλες εισερχόμενου φορτίου-αριθμού σαρώσεων, δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένων με ηλεκτροχημική εναπόθεση για 600 και 2000 s.

#### 3.3 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)

Παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή ρεύματος με το χρόνο για τα δείγματα στα 600 και 2000 s σε διάφορες σαρώσεις (Διάγραμμα 3.4). Η μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο είναι η ίδια με εκείνη του φορτίου με το χρόνο. Επίσης και εδώ παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι μεγαλύτερη για το δείγμα στα 2000 s. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη κάλυψη του υποστρώματος από το οξείδιο, το οποίο ευνοεί την εισαγωγή κατιόντων λιθίου καθώς υπάρχει περισσότερο ενεργό υλικό.



Διάγραμμα 3.4. Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένων με ηλεκτροχημική εναπόθεση για 600 (A) και 2000 s (B).

Ο παρακάτω πίνακας 3.1 παραθέτει τον χρόνο απόκρισης εισαγωγήςεξαγωγής κατιόντων λιθίου όλων των δειγμάτων για διαφορετικές σαρώσεις. Γενικά παρατηρείται ότι ο χρόνος απόκρισης εξαγωγής 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 μετρήσεις φορτίου-χρόνου.

Πίνακας 3.1. Χρόνος απόκρισης εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα για 600, 1200 και 2000 s σε αριθμό σαρώσεων 1, 100, 250 και 500.

Χρόνος Εναπόθεσης	1 scan		100 scan		250 scan		500 scan	
	εισαγωγή	εξαγωγή	εισαγωγή	εξαγωγή	εισαγωγή	εξαγωγή	εισαγωγή	εξαγωγή
600 s	13.4	19	15	15.25	18	15.25	58.4	17.5
1200 s	57.2	33.5	69.2	30	65	26.5	69.6	24
2000 s	52	33	82.2	29.75	72.4	25.75	58.6	23.25

#### ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</u> ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΠΑΝΩ ΣΕ <u>ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΣΥΡΜΑΤΟΣ Mesh</u>

Στην παρακάτω ενότητα παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα οξειδίου βαναδίου εναποθετημένα πάνω σε σύρμα (mesh) με ηλεκτροεναπόθεση. Οι μετρήσεις που έγιναν ήταν ρεύματος-τάσης, φορτίου-χρόνου και ρεύματος-χρόνου για την αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς.

#### 4.1 Καμπύλες ρεύματος-τάσης (Ι-V)

Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης 600, 1200 και 2000 s αντίστοιχα. Το δείγμα Α παρουσιάζει θόρυβο πράγμα που δεν επιτρέπει την περαιτέρω σάρωση του δείγματος. Παρόμοια συμπεριφορά έχουν και τα δείγματα Β και Γ. Αυτό οφείλεται στην κακή πρόσφυση του οξειδίου πάνω στο υπόστρωμα σε όλες τις συνθήκες εναπόθεσης. Ωστόσο, το δείγμα στα 600 s έχει μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με τα άλλα, το οποίο έρχεται σε αντίθεση με ότι παρατηρήθηκε στα οξείδια πάνω σε FTO. Ίσως λοιπόν το οξείδιο πάνω σε mesh διαλύεται σε μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης.





Διάγραμμα 4.1. Καμπύλες ρεύματος-τάσης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ηλεκτροεναπόθεση για 600 s (A), 1200 s (B) και 2000 s (Γ).

#### 4.2 Καμπύλες φορτίου-χρόνου (Q-t)

Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες φορτίου-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για χρόνο εναπόθεσης 600 s, 1200 s και 2000 s αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο εισερχόμενο φορτίο παρατηρείται για το δείγμα στα 600 s, το οποίο συμφωνεί με το συμπέρασμα που προκύπτει από τις παραπάνω καμπύλες. Επιπλέον, όλα τα δείγματα δεν παρουσιάζουν καλή αντιστρεψιμότητα όπως επίσης και εκείνα πάνω σε FTO.





Διάγραμμα 4.2. Καμπύλες φορτίου-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ηλεκτροεναπόθεση για 600 s (A), 1200 s (B) και 2000 s (Γ).

#### 4.3 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)

Στο διάγραμμα 4.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για χρόνο εναπόθεσης 600 s, 1200 s και 2000 s αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις παραπάνω καμπύλες.





Διάγραμμα 4.3. Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένων με ηλεκτροχημική εναπόθεση για χρόνο 600 s (A), 1200 s (B) και 2000 s (Γ).

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</u> ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΠΑΝΩ ΣΕ <u>ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ Ζη</u>

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η σειρά στην οποία πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δείγματα οξειδίου βαναδίου εναποθετημένα πάνω σε υπόστρωμα ψευδάργυρου. Πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επαναληψιμότητας, της αντιστρεψιμότητας και ο υπολογισμός του χρόνου απόκρισης καθώς και του φορτίου των δειγμάτων σε συνεχείς κύκλους εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου.

#### 5.1 Καμπύλες ρεύματος-τάσης (Ι-V)

Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος-τάσης του δείγματος οξειδίου βαναδίου για χρόνο εναπόθεσης 600 s. Το δείγμα δεν παρουσίασε επαναληψιμότητα καθώς το οξείδιο απομακρύνθηκε μέσα στον ηλεκτρολύτη με την πάροδο των σαρώσεων. Επίσης, δεν προέκυψαν αντίστοιχες καμπύλες για τα άλλα δείγματα διότι δεν ήταν εφικτή η εναπόθεση οξειδίου σε μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης.



Διάγραμμα 5.1. Καμπύλη ρεύματος-τάσης δείγματος οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ηλεκτροεναπόθεση για 600 s.

#### 5.2 Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)

Στο διάγραμμα 5.2 παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος-χρόνου του δείγματος οξειδίου βαναδίου για χρόνο εναπόθεσης 600 s. Παρατηρείται ότι υλικό απομακρύνεται από το υπόστρωμα με την πάροδο των κύκλων καθώς μετά τα 1200 s, η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται σημαντικά.



Διάγραμμα 5.2. Καμπύλη ρεύματος-χρόνου δείγματος οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ηλεκτροχημική εναπόθεση για 600 s.

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>

Η παρασκευή δειγμάτων οξειδίου βαναδίου πραγματοποιήθηκε με ηλεκτροχημική τεχνική πάνω σε υποστρώματα γυαλιού FTO, σύρματος Mesh και Zn, για χρόνο εναπόθεσης 600, 1200 και 2000 s. Σκοπός των μετρήσεων ήταν η σύγκριση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των δειγμάτων οξειδίου στα διάφορα υποστρώματα. Η επαναληψιμότητα και αντιστρεψιμότητα των δειγμάτων μελετήθηκαν σε συνεχής κύκλους εισαγωγής-εξαγωγής κατιόντων λιθίου καθώς και το φορτίο και ο χρόνος απόκρισης υπολογίστηκαν στις διαφορετικές σαρώσεις.

Βρέθηκε ότι τα οξείδια παρουσίασαν διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες τους ανάλογα με το υπόστρωμα FTO > mesh > Zn. Αυτό μπορεί να οφείλεται αφενός στην καλύτερη πρόσφυση του υλικού και αφετέρου στις δομές που αναπτύχθηκαν. Φάνηκε ότι οι εναποθέσεις πάνω σε Zn δεν ευνοούνται για χρόνο > 600 s. Ίσως το οξείδιο απομακρύνεται μέσα στον ηλεκτρολύτη αντί να εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα εξαιτίας της κακής πρόσφυσης του.

Οι ιδιότητες του οξειδίου βαναδίου μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω είτε αλλάζοντας το αντιδραστήριο βαναδίου είτε την συγκέντρωση του ήδη υπάρχοντος διαλύματος.