

ΤΕΙ Κρήτης



Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό
Ίδρυμα Κρήτης

Τ.Ε.Ι ΚΡΗΤΗΣ

*ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ*

*ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*

Ερευνητική πτυχιακή εργασία

«ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ
ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΠΥΚΝΩΤΕΣ.»

“ELECTROCHEMICAL STUDY OF
VANADIUM OXIDE COATINGS FOR THEIR
APPLICATION TO CAPACITORS.”

Σπουδαστής: Μιχαήλ Ρασούλης (Α.Μ.5802)

Εισηγητής: Δήμητρα Βερνάρδου

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, 2017

“Ευχαριστίες”

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Δήμητρα Βερνάρδου, για την άμεση ανταπόκριση της και ανάθεση αυτής της πτυχιακής εργασίας , επίσης θα ήθελα να την ευχαριστήσω που πάντα ήταν πρόθυμη στο να με συμβουλέψει-βοηθήσει σε ότι πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπίσα στην πτυχιακή μου στον ταχύτερο δυνατό Χρόνο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Μαρία Αποστολοπούλου για την πολύτιμη βοήθεια της κυρίως στο πειραματικό μέρος της πτυχιακής μου. Συγκεκριμένα, η συμβολή της ήταν σημαντική στην κατανόηση της λειτουργίας κυκλικής βολταμμετρίας, καθώς και στην παρασκευή διαλυμάτων, αλλά και γενικότερα σε κάποιες απορίες που μου δημιουργήθηκαν, ήταν πάντα διαθέσιμη στην επίλυση τους.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς, με αποτέλεσμα την συνεχή αύξηση κατανάλωσης ενέργειας. Έτσι δημιουργείται η ανάγκη έρευνας, ανάπτυξης και εισαγωγής νέων τεχνολογιών για την μείωση κατανάλωσης ενέργειας. Ένας από τους πολλούς τρόπους είναι η βελτιστοποίηση εξαρτημάτων που έχουν εφαρμογή σε ηλεκτρικά κυκλώματα.

Αντικείμενο της εν λόγω πτυχιακής είναι η ηλεκτροχημική μελέτη επιστρώσεων οξειδίου του βαναδίου για πιθανή εφαρμογή σε πυκνωτές, με σκοπό την βελτίωση της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με 2 διαφορετικές τεχνικές εναπόθεσης:

- Χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD) στους 300 °C, με διαφορετικές ροές αζώτου N₂ μέσα στον bubbler αντιδραστήριου βαναδίου για κάθε δείγμα.
- Ηλεκτροεναπόθεση με ηλεκτρολύτη παρασκευασμένο από ακετυλακετονικό βανάδιο VO(acac)₃ μεταβάλλοντας:
 - Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη
 - Ένταση ρεύματος κατά την διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης.

Για κάθε ένα από τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την χρήση των τεχνικών της κυκλικής βολταμμετρίας και της χρονοαμπερομετρίας, από τις οποίες έγινε εξαγωγή των ανάλογων γραφικών παραστάσεων για να μελετηθούν:

- Σταθερότητα και επαναληψιμότητα των δειγμάτων με την πάροδο του χρόνου.
- Φορτίο αποθήκευσης.
- Χωρητικότητα κατά την εκφόρτιση.
- Χρόνος απόκρισης.

Abstract

Over the last years technology is developing rapidly, resulting in constant rising of energy consumption. In doing so, the need for research, development and introduction of new technologies is created in order to reduce the energy consumption. One of the ways to do it so is the components optimization applied in electric circuits.

The subject of this work is the electrochemical study of vanadium oxide coatings for potential applications in capacitors, aiming to enhance their electrochemical performance. The samples were produced with two different deposition techniques:

- Chemical vapor deposition at atmospheric pressure (APCVD) at 300 °C, with different flow rates of nitrogen N₂ through the vanadium bubbler reagent.
- Electrodeposition using electrolyte based on vanadium acetylacetonate VO(acac)₃ for:
 - Different electrolyte concentrations.
 - Different applied current.

Through the use of cyclic voltammetry and chronoamperometry, measurements were taken, to obtain the following information:

- Stability and repeatability of samples over the time.
- Charge storage.
- Capacitance during discharge.
- Time response.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΧΗΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ	1
1.2 ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	1
1.3 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	2
1.4 ΒΑΝΑΔΙΟ	2
1.4.1. ΒΑΝΑΔΙΟ	2
1.4.2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΒΑΝΑΔΙΟΥ	3
1.4.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	4
1.5.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΠΥΚΝΩΤΩΝ	5
1.5.2. ΤΥΠΟΙ ΠΥΚΝΩΤΩΝ.....	6
1.6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΩΝ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	10
2.1 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ	10
2.1.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ	10
2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	12
ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΥΤΟΛΑΒ	12
ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	13
2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	15
2.4 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΜΕ APCVD	16
3.1. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΤΑΣΗΣ (I-V).....	16
3.2. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΧΡΟΝΟΥ (I-T)	19
3.2.1 ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ	20
3.2.2 ΦΟΡΤΙΟ	21
3.3. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΑΣΗΣ-ΧΡΟΝΟΥ (V-T).....	22
3.4. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΑΣΗΣ-ΦΟΡΤΙΟΥ (V-Q).....	25
3.5. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ (FRA).....	27
<i>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΑΠΟΘΕΣΗ</i>	28
4.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ 28	
4.1.1. ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΤΑΣΗΣ (I-V)	28

4.1.2.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΧΡΟΝΟΥ (I-T)	29
4.1.2.1	ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ	30
4.1.2.2	ΦΟΡΤΙΟ.....	31
4.1.3.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΑΣΗΣ-ΧΡΟΝΟΥ (V-T)	33
4.1.4.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΑΣΗΣ-ΦΟΡΤΙΟΥ (V-Q)	34
4.1.5.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ (FRA).....	35
4.2.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΣΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ	35
4.2.1.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΤΑΣΗΣ (I-V)	35
4.2.2.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΧΡΟΝΟΥ (I-T)	37
4.2.2.1	ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ	38
4.2.2.2	ΦΟΡΤΙΟ.....	38
4.2.3.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΑΣΗΣ-ΧΡΟΝΟΥ (V-T)	40
4.2.4.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΑΣΗΣ-ΦΟΡΤΙΟΥ (V-Q)	41
4.2.5.	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ (FRA).....	42
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Χημικό στοιχείο¹

Τα χημικά στοιχεία είναι τα απλούστερα σώματα που υπάρχουν στην φύση και δεν είναι δυνατό να διασπαστούν ή να τροποποιηθούν σε πιο απλά. Είναι ουσίες αποτελούμενες από άτομα και καθορίζονται από τον αριθμό πρωτονίων που υπάρχουν στους πυρήνες των ατόμων τους (ατομικός αριθμός). Στη συνέχεια ο αριθμός των πρωτονίων στον ατομικό πυρήνα καθορίζει το ηλεκτρικό φορτίο του, άρα και τον αριθμό των ηλεκτρονίων του ατόμου, εφόσον δεν βρίσκεται στην κατάσταση ιόντος. Τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε ατομικά τροχιακά, που καθορίζουν τις διάφορες χημικές ιδιότητες του χημικού στοιχείου, ενώ ο αριθμός των νετρονίων του πυρήνα συνήθως έχει πολύ λίγη επίδραση στις χημικές ιδιότητες. Τα χημικά στοιχεία διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, με πιο γνωστά παραδείγματα όπως:

- Μέταλλα (αλουμίνιο, σίδηρος, χαλκός, χρυσός, μόλυβδος)
- Μεταλλοειδή (πυρίτιο, αρσενικό, γερμάνιο)
- Αμέταλλα (άνθρακας, υδρογόνο, οξυγόνο) [1]

1.2 Περιοδικός πίνακας των χημικών στοιχείων²

Ο περιοδικός πίνακας των χημικών στοιχείων (εικόνα 1.1) είναι ένας κατάλογος, σε μορφή δισδιάστατου πίνακα, των χημικών στοιχείων, τα οποία παρουσιάζονται κατά αύξοντα ατομικό αριθμό σε μια διάταξη οργανωμένη με βάση τον ατομικό αριθμό, την ηλεκτρονική δομή και τις επαναλαμβανόμενες χημικές τους ιδιότητες. Η τυποποιημένη μορφή του πίνακα αποτελείται από 7 οριζόντιες γραμμές, που ονομάζονται περίοδοι, και 18 κάθετες στήλες, που ονομάζονται ομάδες, ενώ συμπληρώνεται από κάτω με 2 επιπλέον οριζόντιες γραμμές. Ο διαχωρισμός του πίνακα γίνεται επίσης και σε 4 ορθογώνιους τομείς:

- 1) Τον **τομέα s**, που αποτελείται από τις δυο πρώτες από αριστερά ομάδες του κυρίως πίνακα.
- 2) Τον **τομέα p**, που αποτελείται από τις 6 πρώτες από δεξιά ομάδες του κυρίως πίνακα.
- 3) Τον **τομέα d**, που αποτελείται από τις υπόλοιπες ομάδες του κυρίως πίνακα.
- 4) Τον **τομέα f**, που αποτελείται από τις δύο έξτρα οριζόντιες γραμμές, κάτω από τον κυρίως πίνακα. [2]

¹ [Πηγή: <https://el.wikipedia.org>]

² [Πηγή: <https://el.wikipedia.org>]

Periodic Table of the Elements

1 H																	2 He																												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																												
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Uun																																				
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td> </tr> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																

Εικόνα 1.1 Περιοδικός πίνακας χημικών στοιχείων.

1.3 Στοιχεία μετάπτωσης³

Στοιχεία μετάπτωσης ονομάζονται τα 24 μεταλλικά χημικά στοιχεία που ανήκουν στον **τομέα d** του περιοδικού πίνακα και βρίσκονται μεταξύ των **Ομάδων II** και **III**. Η ονομασία τους προκύπτει επειδή τα άτομα των στοιχείων αυτών διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στιβάδες (στάθμες). Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική στιβάδα, ενώ η εξωτερική στιβάδα σε όλα σχεδόν τα στοιχεία αυτά παραμένει με 2 ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν πολλές κοινές ιδιότητες όπως:

- Μεταλλικό χαρακτήρα.
- Πολλοί αριθμοί οξειδωσης.
- Είναι παραμαγνητικά (επειδή διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στιβάδα δημιουργείται έλξη μεταξύ αυτών και του μαγνητικού πεδίου).
- Σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα.
- Σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις.
- Ικανότητα κατάλυσης αντιδράσεων. [3]

1.4 Βανάδιο⁴ και οξείδιο βαναδίου⁵

1.4.1. Βανάδιο

Το βανάδιο (εικόνα 1.2) είναι στοιχείο το οποίο ανήκει στην χημική ομάδα των μετάλλων, στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Διακρίνεται από το αργυρόλευκο χρώμα του με ισχυρή λάμψη σε πρόσφατες τομές του, είναι μαλακό και εύθρυπτο. Συμβολίζεται με το κεφαλαίο λατινικό γράμμα (V),

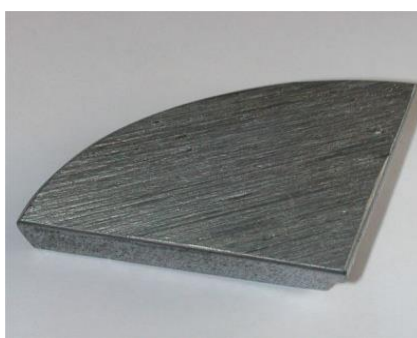
³ [Πηγή: <https://el.wikipedia.org>]

⁴ [Πηγή: <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%B4%CE%B9%CE%BF>]

⁵ [Πηγή: [https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium\(V\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium(V)_oxide)]

έχει ατομικό αριθμό 23, πυκνότητα 6 g/cm^3 και ατομικό βάρος $50,9414 \text{ g/mole}$. Η ατομική του ακτίνα είναι $132,1 \text{ pm}$, το σημείο τήξης είναι στους $1910 \text{ }^\circ\text{C}$ και το σημείο βρασμού στους $3407 \text{ }^\circ\text{C}$. Παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην διάβρωση, εφόσον δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλια, υδροχλωρικό οξύ, θειικό οξύ και θαλάσσιο νερό. Επιπλέον δεν αντιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, εκτός των σχετικά μέσων θερμοκρασιών των $660 \text{ }^\circ\text{C}$ και λόγω αυτού χρησιμοποιείται υπό μορφή κραμάτων και όχι αυτούσιο. Μια από τις μορφές κραμάτων είναι η ανάμειξη πεντοξειδίου του βαναδίου με χάλυβα (βαναδιούχοι χάλυβες).

Η ύπαρξη του βαναδίου αποδεικνύεται σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά. Τα κυριότερα από αυτά είναι ο καρνοτίτης, ο βαναδινίτης, ο ροσκοελίτης και ο πατρονίτης. Υπάρχει επίσης σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου, ορυκτά ανθράκων και βιτουμενίτες, ενώ φασματοσκοπικά έχει εντοπιστεί και σε αρκετά άστρα.



Εικόνα 1.2 Βανάδιο (V)

1.4.2. Οξείδιο βαναδίου

Το οξείδιο βαναδίου (εικόνα 1.3) είναι η ανόργανη ένωση οξυγόνου και βαναδίου με μοριακό τύπο V_2O_5 , γνωστό και ως πεντοξειδίο βαναδίου. Προκύπτει από διαδοχικές χημικές αντιδράσεις. Μετάλλευμα βαναδίου ή ένα πλούσιο βαναδιούχο υπόλειμμα κατεργάζεται με ανθρακικό νάτριο για να παραχθεί μεταβαναδικό νάτριο NaVO_3 . Αυτό το υλικό στην συνέχεια υποβάλλεται σε οξίνιση χρησιμοποιώντας θειικό οξύ H_2SO_3 (pH 2-3) και τέλος τήκεται στους $690 \text{ }^\circ\text{C}$ για να παραχθεί το ακατέργαστο V_2O_5 . Χαρακτηρίζεται ως την πιο συνηθισμένη και σταθερή χημική ένωση του οξειδίου βαναδίου και διακρίνεται από την μορφή σκόνης σε πορτοκαλί απόχρωση. Λόγω του υψηλού αριθμού οξειδωσής του, συμπεριφέρεται και ως επαμφοτερίζουσα ουσία (μπορεί να συμπεριφερθεί είτε ως οξύ, είτε ως βάση) και ως οξειδωτικό μέσο (περιέχει χημικά στοιχεία που μπορούν να αποσπών ηλεκτρόνια από άλλα στοιχεία). [4.1 - 4.4]



Εικόνα 1.3 Οξειδίο βαναδίου V_2O_5 .

1.4.3. Εφαρμογές οξειδίου βαναδίου

Το πεντοξείδιο βαναδίου έχει πολλές εφαρμογές στην καθημερινότητα μας κυρίως λόγω των ιδιοτήτων του. Χρησιμοποιείται στην κεραμική για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών και επίσης σαν καταλύτης στην πετροχημική βιομηχανία καθώς και για την παρασκευή θειικού οξέος. Επιπλέον, κάποιες ενώσεις χρησιμοποιούνται σε συμπληρώματα διατροφής καθώς η κατανάλωση τους αυξάνει την παραγωγή ινσουλίνης.

Εκτός αυτού εξίσου σημαντική είναι η χρήση σαν βασικό στοιχείο στις μπαταρίες, κατά την διαδικασία της φόρτισης και εκφόρτισης τους, καθώς παρέχουν συνεχή δυνατότητα κατανάλωσης ενέργειας. Κατά την φόρτιση ιόντα εισέρχονται στην μπαταρία ενώ κατά την εκφόρτιση εξέρχονται, και δημιουργούν μείωση τάσης και χωρητικότητας της μπαταρίας.

Επίσης, το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο δημιουργείται εξ' αιτίας του πεντοξειδίου βαναδίου. Τα οπτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροχρωμικού υμενίου αλλάζουν εάν εφαρμοστεί εξωτερικό δυναμικό αποτελούμενο από ιόντα ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Μια διαδικασία η οποία είναι αναστρέψιμη και μεταβάλλει το χρώμα από διαφανές σε πλήρως αδιαφανές με την εφαρμογή τάσης 1 έως 4 Volt.

1.5. Πυκνωτές^{6,7}

Ο πυκνωτής (εικόνα 1.4) χαρακτηρίζεται ως μια προσωρινή αποθήκη ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της ιδιότητας του να απορροφά και να αποθηκεύει ηλεκτρικό φορτίο. Η διάταξή του αποτελείται από δύο αγωγίμες πλάκες ανάμεσα στις οποίες παρεμβάλλεται μονωτικό υλικό. Οι αγωγίμες πλάκες ονομάζονται οπλισμοί του πυκνωτή και το μονωτικό υλικό ονομάζεται διηλεκτρικό, το οποίο είναι κατασκευασμένο από μη αγώγιμα υλικά.

Όταν ένας πυκνωτής είναι φορτισμένος, οι οπλισμοί του έχουν ηλεκτρικά φορτία κατά μέτρο ίσα και αντίθετα. **Φορτίο** του πυκνωτή (Q_c) ονομάζεται το φορτίο του θετικά φορτισμένου οπλισμού του. Μεταξύ των οπλισμών ενός φορτισμένου πυκνωτή αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού, η οποία ονομάζεται **τάση του**

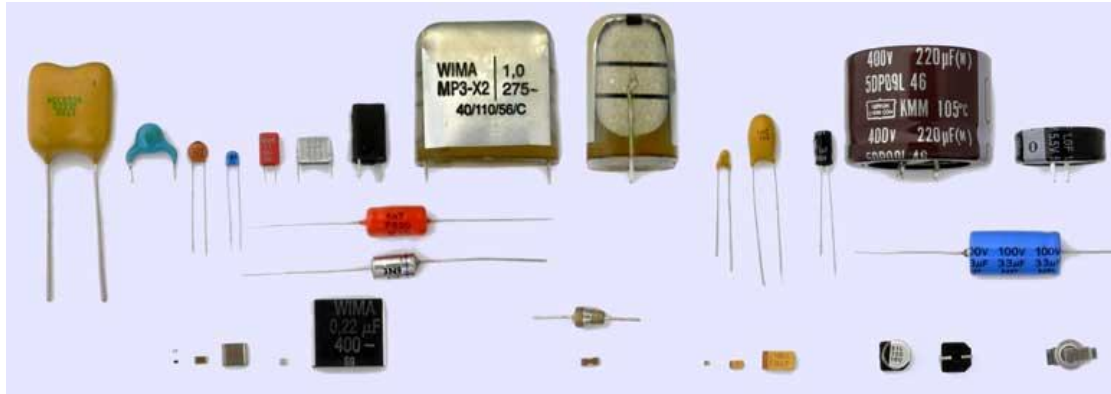
⁶ <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%85%CE%BA%CE%BD%CF%89%CF%84%CE%AE%CF%82>

⁷ <http://www.electroniccircuits.gr/pyknwtes.html>

Πυκνωτή (V_c). Το σταθερό πηλίκο του φορτίου ενός πυκνωτή προς την τάση του ονομάζεται **χωρητικότητα** του πυκνωτή (C) και ισχύει ότι:

$$C = \frac{Q}{V}$$

Η μονάδα μέτρησης της χωρητικότητας (C) είναι το **Farad (F)** που αντιστοιχεί σε Coulomb (C) ανά Volt (V). [5.1]



Εικόνα 1.4: Διάφοροι πυκνωτές.

1.5.1. Χαρακτηριστικά μεγέθη πυκνωτών

- 1) **Ονομαστική χωρητικότητα.** Είναι η χωρητικότητα για την οποία έχει υπολογιστεί και κατασκευαστεί ένας πυκνωτής σε συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών και συχνοτήτων λειτουργίας. Εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των οπλισμών του πυκνωτή, την απόσταση μεταξύ τους και την διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού. Ισχύουν οι σχέσεις του παρακάτω πίνακα (πίνακας 1.1) για επίπεδο, κυλινδρικό και σφαιρικό πυκνωτή.

Πυκνωτής	Χωρητικότητα πυκνωτή
	$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$
	$C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{l}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$
	$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$

Πίνακας 1.1: Υπολογισμός χωρητικότητας πυκνωτή.

Όπου: C η χωρητικότητα του πυκνωτή

ϵ_r η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού

ϵ_0 η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού

- 2) **Ανοχή χωρητικότητας.** Η τιμή της ονομαστικής χωρητικότητας είναι η ιδανική τιμή για την οποία έχει κατασκευαστεί ο πυκνωτής. Πρακτικά όμως υπάρχει ολίσθηση της ονομαστικής τιμής, που εκφράζεται ως ανοχή της τιμής του πυκνωτή. Συνήθως οι ανοχές στους πυκνωτές κυμαίνονται από $\pm 0.5\%$ και $\pm 1\%$ (πυκνωτές ακριβείας), $\pm 2\%$, $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ έως και $\pm 20\%$.
- 3) **Τάση λειτουργίας.** Είναι η μέγιστη τάση την οποία δίνει ο κατασκευαστής για την σωστή λειτουργία του πυκνωτή. Αναγράφεται στο κέλυφος του πυκνωτή μαζί με την ονομαστική χωρητικότητα και μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας. Η εφαρμογή πολύ μεγαλύτερης τάσης στα άκρα του από την μέγιστη που δίνει ο κατασκευαστής προκαλεί θέρμανση και καταστροφή του διηλεκτρικού του πυκνωτή.
- 4) **Τάση δοκιμής.** Είναι μια συνεχής τάση λίγο μεγαλύτερη από την μέγιστη που δίνει ο κατασκευαστής, η οποία εφαρμόζεται για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα (1 λεπτό περίπου) για να δοκιμαστεί η αντοχή του διηλεκτρικού υλικού στο εργοστάσιο κατασκευής του.
- 5) **Συχνότητα αναφοράς.** Η ονομαστική χωρητικότητα του πυκνωτή δίνεται για ένα ορισμένο φάσμα συχνοτήτων, διότι σε πολύ υψηλές συχνότητες ένας πυκνωτής μπορεί να παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση της ονομαστικής χωρητικότητάς του.
- 6) **Αντίσταση μόνωσης.** Η αντίσταση μόνωσης είναι η αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του πυκνωτή καθώς και η αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και του περιβλήματος του πυκνωτή. [5.2]

1.5.2. Τύποι πυκνωτών

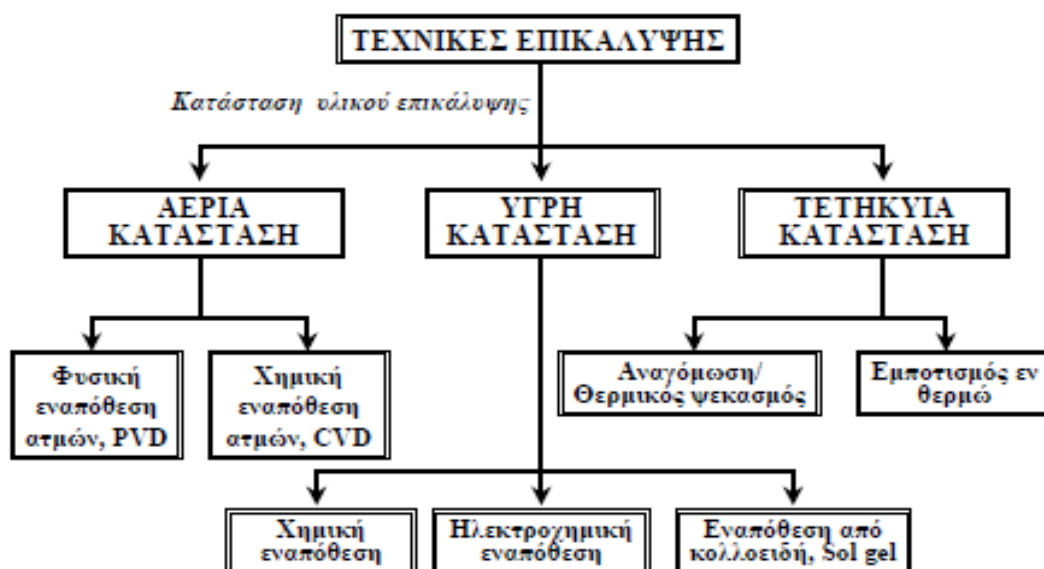
Οι πυκνωτές χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες τους διηλεκτρικούς (μη ηλεκτρολυτικούς) και τους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές. Η αρχή λειτουργίας είναι η ίδια και στις δύο βασικές κατηγορίες πυκνωτών, όμως διαφέρουν στην κατασκευή λόγω ιδιοτήτων των υλικών τους θέτοντας περιορισμούς που καθορίζουν το πεδίο εφαρμογής τους. Στον παρακάτω πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι διάφορες κατηγορίες πυκνωτών και τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους.

Είδη πυκνωτών						
Διηλεκτρικοί πυκνωτές			Ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές			
Σταθερής χωρητικότητας	Μεταβλητής χωρητικότητας		Αλουμινίου		Τανταλίου	
	Μεταβλητοί πυκνωτές	Ρυθμιζόμενοι πυκνωτές	Υγρού ηλεκτρολύτη	Στερεού ηλεκτρολύτη	Υγρού ηλεκτρολύτη	Στερεού ηλεκτρολύτη
• Χαρτιού • Πλαστικών • Μίκας • Γυαλιού • Κεραμικού • Αέρος • Κενού						

Πίνακας 1.2: Κατηγορίες πυκνωτών.

1.6. Τεχνικές εναποθέσεων^{8,9}

Οι τεχνικές δημιουργίας επικαλύψεων περιλαμβάνουν τις επιφανειακές εκείνες κατεργασίες κατά τις οποίες υλικό, διαφορετικής χημικής σύστασης από το μέταλλο βάσης, με ιδιότητες τις επιθυμητές ιδιότητες επιφάνειας του αντικειμένου εναποτίθεται σχηματίζοντας επιπρόσθετο στρώμα, το οποίο καλείται επίστρωμα, ή επικάλυψη. Οι διεργασίες επικάλυψης συνοψίζονται στον πίνακα 1.3.



Πίνακας 1.3: Τεχνικές επικάλυψης.

Για την παραγωγή τέτοιων λεπτών στρωμάτων, κυρίαρχες σήμερα σε βιομηχανικό επίπεδο είναι οι τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών καθώς και η μέθοδος της ηλεκτροεναπόθεσης διότι δεν απαιτούν ακριβό εξοπλισμό, δεν χρησιμοποιούν τοξικά αντιδραστήρια και γενικά οι παράμετροι εναπόθεσης είναι αρκετά ήπιοι. Στην συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία, τα δείγματα οξειδίου βαναδίου που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν από τεχνικές επικάλυψης χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD) και ηλεκτροεναπόθεσης. [7]

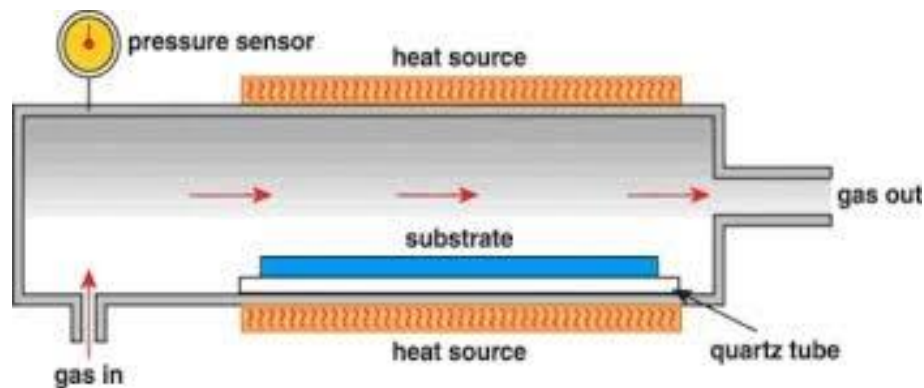
1.6.1. Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition) είναι μια σύνθετη διαδικασία, κατά την οποία αντιδρώντα συστατικά αντιδρούν στην αέρια φάση, κοντά ή πάνω στο υπόστρωμα, το οποίο θερμαίνεται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό στερεών επικαλυπτικών στρωμάτων. Ο σχηματισμός αυτός καθορίζεται από συγκεκριμένες βασικές αρχές, που επιβάλλονται από τη χημεία, τη θερμοδυναμική, τη χημική κινητική, και τα φαινόμενα μεταφοράς. Κάποιες από τις τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης ατμών απεικονίζονται στην εικόνα 1.5 και είναι οι παρακάτω:

⁸ [Πηγή : http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf]

⁹ [Πηγή : <http://triblab.teipir.gr/files/Heat%20Treatments/Part%20A%20Surface%20Engineering.pdf>]

- Πυρόλυση
- Αναγωγή
- Οξειδωση
- Νιτρίδωση



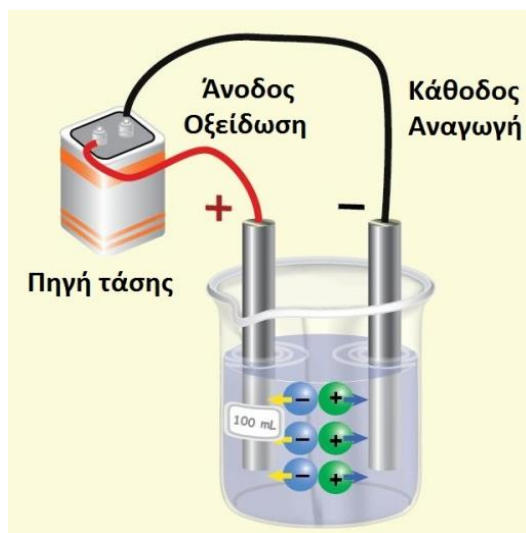
Εικόνα 1.5: Διαδικασία χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).

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

- 1) Τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στον αντιδραστήρα κάτω από συνθήκες ελεγχόμενης ροής και πίεσης που κυμαίνεται από 1Pa (ατμοσφαιρική πίεση) έως 7 Pa.
 - 2) Απορρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
 - 3) Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια επαφής.
 - 4) Εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης.
 - 5) Διάχυση των αερίων παραπροϊόντων μέσω του δυναμικού οριακού στρώματος.
- [6]

1.6.2. Ηλεκτροεναπόθεση

Η ηλεκτροεναπόθεση είναι τεχνική κατά την οποία σχηματίζεται ένα επίστρωμα από μέταλλο κυρίως, πάνω σε μια επιφάνεια με το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρόλυση είναι το χημικό φαινόμενο που πραγματοποιείται όταν το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει το ρεύμα μέσω των ιόντων και διασπάται. Στη μάζα των διαλυμάτων ή των τηγμάτων των ηλεκτρολυτών υπάρχουν ανιόντα και κατιόντα ελεύθερα να κινηθούν στο διάλυμα κάτω υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και έλκονται από το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα (εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6: Διαδικασία ηλεκτροεναπόθεσης

Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται κάθοδος και εκεί προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (αναγωγή). Αντίθετα τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, την άνοδο και εκεί αποβάλλοντας τα επιπλέον ηλεκτρόνια αποφορτίζονται (οξείδωση). Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια και έτσι οι ουσίες που δημιουργούνται είναι δυνατόν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά. Αυτός είναι ο μηχανισμός με τον οποίο σχηματίζονται οι ηλεκτροχημικές επικαλύψεις. Είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης και χρησιμοποιείται κυρίως:

- Για την προστασία μεταλλικών αντικειμένων από διαφορές χημικές αντιδράσεις και μηχανικές δράσεις
- Προκειμένου να αποκτήσουν τα υλικά συγκεκριμένες μηχανικές, μαγνητικές, χημικές και άλλες ιδιότητες
- Για διακοσμητικούς λόγους και βελτίωση της εμφάνισής τους. [6]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 Κυκλική Βολταμμετρία¹⁰

Μια από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται για την μελέτη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε σταθερά ή περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια είναι αυτή της κυκλικής βολταμμετρίας. Αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο με την οποία διαπιστώνεται :

- Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού.
- Η αντιστρεψιμότητα ή μη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης.
- Η διεξαγωγή της σε ένα ή περισσότερα στάδια.
- Η πιθανή παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων.
- Αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης.
- Αν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης.
- Αν η ηλεκτροχημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις κ.λπ.

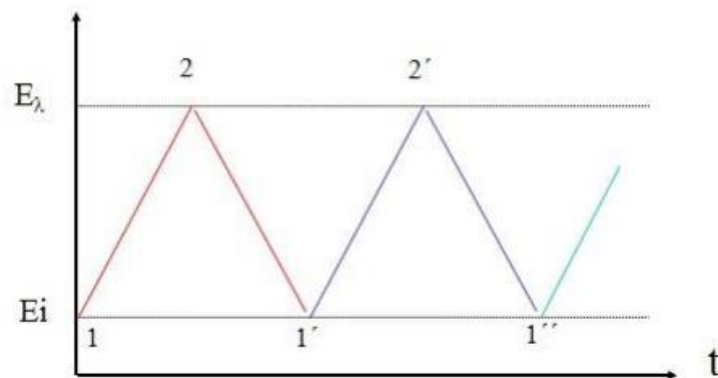
Βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων τάσης-έντασης (καμπύλες V-I).

Για τους παραπάνω λόγους, η κυκλική βολταμμετρία αποτελεί την καταλληλότερη ηλεκτροχημική τεχνική για την μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. [8.1 – 8.2]

2.1.1 Αρχή λειτουργίας της κυκλικής βολταμμετρίας

Στην κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψελίδα για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αποτελείται από σύστημα τριών ηλεκτροδίων που μεταξύ τους παρεμβάλλεται το 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 στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 2.1).

¹⁰ [Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry]



Εικόνα 2.1 : Διάγραμμα τριγωνικής μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου

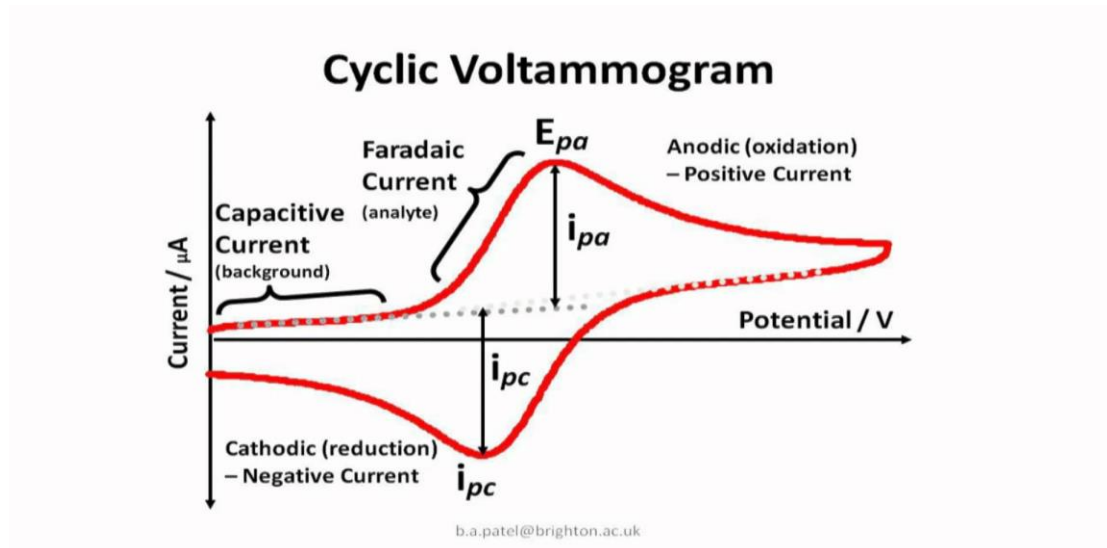
Η γραμμική σάρωση γίνεται μεταξύ δύο τιμών δυναμικού E_i και E_λ ($E_i > E_\lambda$), είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1. Τα τμήματα 1-2-1', 1'-2'-1'' κ.λπ. αποτελούν τον πρώτο, δεύτερο κ.λπ. κύκλο σάρωσης δυναμικού, ενώ τα ανερχόμενα (1-2, 1'-2') και κατερχόμενα (2-1', 2'-1'') τμήματα κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε καθοδική και ανοδική σάρωση αντίστοιχα. Κατά τις καθοδικές σαρώσεις διεξάγονται αναγωγικές αντιδράσεις, ενώ οι ανοδικές σαρώσεις συνδέονται από οξειδωτικές αντιδράσεις.

Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V) λέγονται κυκλικά βολταμμογραφήματα ή απλά βολταμμογραφήματα (εικόνα 2.2) και οι όποιες διαφορές παρατηρούνται στη μορφή αυτών, μεταξύ των διαδοχικών σαρώσεων, αποτελούν σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό διεξαγωγής της εξεταζόμενης ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Χαρακτηρίζονται κυρίως από τα καθοδικά (E_{pc}) και ανοδικά (E_{pa}) δυναμικά κορυφής καθώς και τα καθοδικά (i_{pc}) και ανοδικά (i_{pa}) ρεύματα κορυφής. Αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας είναι περισσότερο θετικό σχετικά με το είδος μέσα στο διάλυμα, αυτά τα είδη μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο και να οξειδωθούν, παράγοντας ένα ανοδικό ρεύμα. Αντιστρόφως, αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας είναι περισσότερο αρνητικό, τα ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να ρέουν από το ηλεκτρόδιο ώστε να προκαλέσουν την αναγωγή των ειδών, παράγοντας ένα καθοδικό ρεύμα.

Η επαναληψιμότητα του βολταμμογραφήματος επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως:

- Την σταθερότητα του ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.
- Το πόσο καθαρός είναι ο ηλεκτρολύτης.
- Το ανοδικό και καθοδικό εύρος δυναμικού.
- Τον ρυθμό σάρωσης.

Η επιλογή του ρυθμού σάρωσης αποτελεί ιδιαιτερότητα της επιμέρους ερευνητικής μελέτης του ηλεκτροδίου εργασίας με τον βασικό σκοπό την επίτευξη μόνιμης κατάστασης και την σωστή λειτουργία του ηλεκτρολύτη κατά την μέτρηση.



Εικόνα 2.2: Κυκλικό βολταμμογράφημα (I-V)

Το σύστημα ξεκινάει με ένα δυναμικό κατά το οποίο δεν δημιουργείται οξειδοαναγωγή. Σε μια τιμή δυναμικού κατά την σάρωση το ηλεκτροενεργό συστατικό αρχίζει να ανάγεται, ενώ κατά την αντίστροφη διαδικασία οξειδώνεται. [8.1 – 8.2]

2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις καθώς και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εν λόγω πτυχιακή εργασία, πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο κυκλικής βολταμμετρίας, η οποία αποτελείται από τα παρακάτω βασικά στοιχεία:

- Ηλεκτρονικός υπολογιστής.
- Σύστημα Autolab.
- Σύστημα τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτροχημική κυψελίδα).

Σύστημα Autolab

Το σύστημα Autolab (εικόνα 2.3), είναι το βασικό εξάρτημα κάθε ηλεκτροχημικής έρευνας που σαν μηχανισμό αντίδρασης σχετίζεται με την οξειδοαναγωγική χημεία. Αποτελείται από την συσκευή PGSTAT302N potentiationstat galvanostat, η οποία είναι υπεύθυνη για το καθορισμό της τάσης στις μετρήσεις. Στο σύστημα Autolab, συνδέεται η ηλεκτροχημική κυψελίδα όπου μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή και του λογισμικού NOVA γίνεται καταγραφή των τιμών ρεύματος για

καθορισμένο εύρος τάσης (καμπύλες I-V). Εκτός αυτού μέσω της διαδικασίας φόρτισης και εκφόρτισης του δοκιμίου από το ηλεκτρόδιο εργασίας προκύπτουν οι καμπύλες V-t, I-t και V-Q.



Εικόνα 2.3: Σύστημα Autolab.

Σύστημα τριών Ηλεκτροδίων

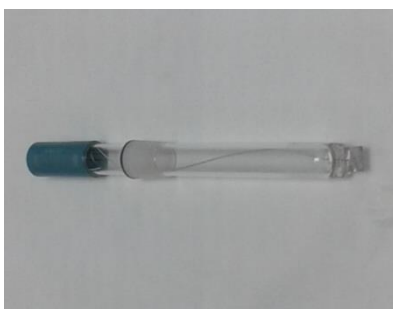
Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων, γνωστό και ως ηλεκτροχημική κυψελίδα, αποτελείται από τα παρακάτω τρία ηλεκτρόδια:

1. **Ηλεκτρόδιο αναφοράς:** Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ή RE (Reference Electrode) έχει γνωστό και σταθερό δυναμικό. Η υψηλή σταθερότητα του δυναμικού επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα οξειδοαναγωγικό μέσο με σταθερές συγκεντρώσεις κάθε στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη είναι τύπου Ag-AgCl (εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4: Ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag-AgCl.

2. **Ηλεκτρόδιο μέτρησης:** Το ηλεκτρόδιο μέτρησης ή CE (Counter Electrode) κλείνει κύκλωμα με το ηλεκτρόδιο εργασίας και ρυθμίζει τη ροή του ρεύματος προς αυτό. Στις μετρήσεις εργαστηρίου χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο στην άκρη του οποίου υπήρχε ένα πλακίδιο κατασκευασμένο από πλατίνα (Pt), όπου μέσα από αυτό ρέει το ρεύμα (εικόνα 2.5).



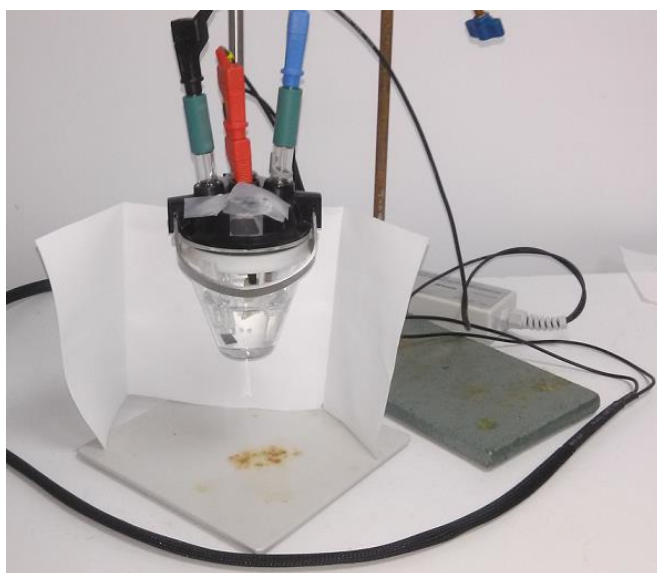
Εικόνα 2.5: Ηλεκτρόδιο μέτρησης με πλατίνα.

3. **Ηλεκτρόδιο εργασίας:** είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο συγκρατείται το δοκίμιο προς μελέτη (εικόνα 2.6).



Εικόνα 2.6: Ηλεκτρόδιο εργασίας

Τέλος, παρουσιάζεται η ηλεκτροχημική κυψελίδα που είναι συνδεδεμένα και τα τρία παραπάνω ηλεκτρόδια (εικόνα 2.7).



Εικόνα 2.7: Ηλεκτροχημική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων.

2.3 Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη αποτελείται από διάλυμα νερού και υδροξειδίου του λιθίου με συγκέντρωση 1 M. Συγκεκριμένα σε 50ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν 1,2 gr υδροξειδίου του λιθίου.

$$C = \frac{n}{v} \Rightarrow n = c \cdot v = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot Mr = 0,05 \cdot 23,95 = 1,2 \text{ gr}$$

Όπου: **C** η συγκέντρωση (M)

n ο αριθμός των mol (mol)

V ο όγκος μείγματος (L)

m η μάζα (gr)

2.4 Παράμετροι πειραματικής διαδικασίας

Παρακάτω, περιγράφονται οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων

- Το εύρος της τάσης κυμάνθηκε από -1.0 V έως +0.6 V
- Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 10 mV/sec
- Ο συνολικός χρόνος που χρειάστηκε για να ολοκληρωθεί η μέτρηση ρεύματος –χρόνου (I-t) για σταθερή τάση ήταν 2000 sec

Γίνανε μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) και ρεύματος-χρόνου (I-t) προκειμένου να υπολογιστεί ο χρόνος απόκρισης και το φορτίο. Εν συνεχεία έγιναν μετρήσεις εμπέδησης (FRA impedance potentiostatic) και τέλος τάσης-χρόνου (V-t) και τάσης-φορτίου (V-Q)

Για τις μετρήσεις εμπέδησης οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Measurement's potentiostatic's AC amplitude: -0.1
- Set Potential: -0.6

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

- Ρεύμα: -4μΑ και +4μΑ
- Χρόνος μέτρησης: 500sec για κάθε τιμή ρεύματος

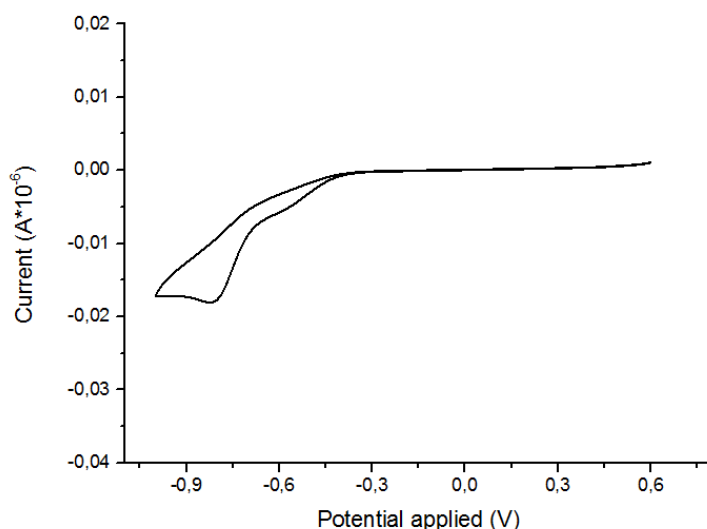
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΜΕ APCVD

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα του οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με χημική τεχνική εναπόθεσης μέσω ατμών (APCVD) σε ατμοσφαιρική πίεση, στους 300 °C.

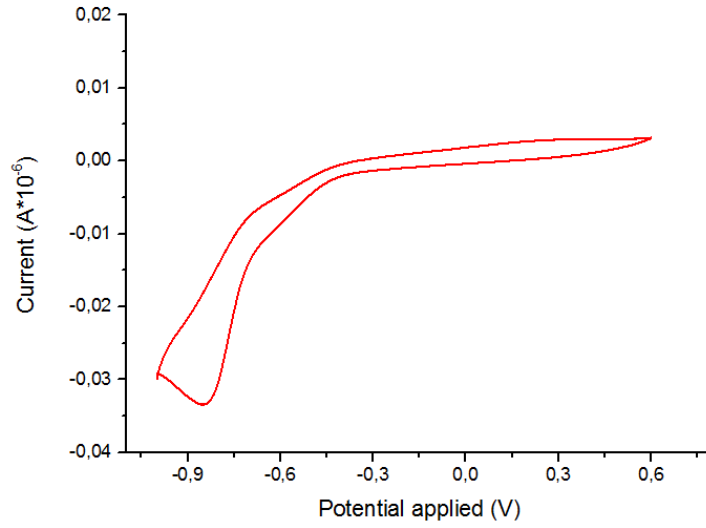
Σκοπός της μελέτης είναι η αξιολόγηση των παραπάνω δειγμάτων ως προς την ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά για πιθανή εφαρμογή σε πυκνωτές. Η μελέτη έγινε μέσω της κυκλικής βολταμετρίας και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης παίρνοντας καμπύλες I-V, I-t, V-t, V-q και z'-z''.

3.1. Καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V)

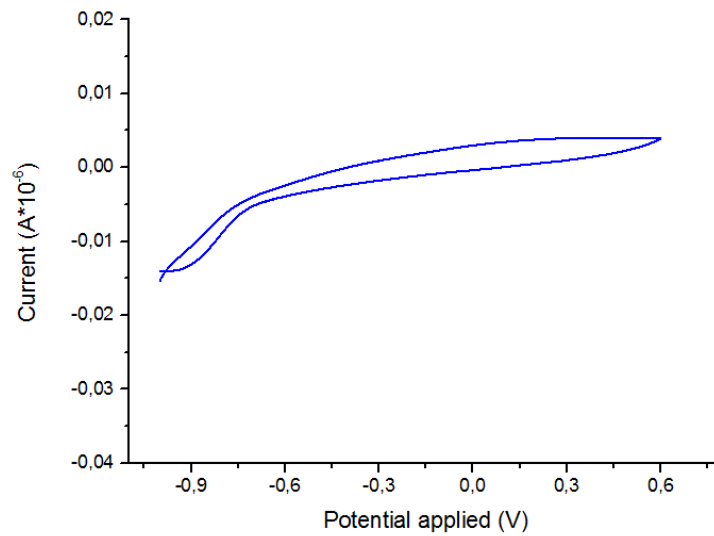
Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 3.1 - 3.4 ρεύματος-τάσης για όλα τα δείγματα του οξειδίου βαναδίου ξεχωριστά, για τον 3^ο κύκλο σάρωσης. Γενικά, παρατηρείται σε όλες τις μετρήσεις, ότι με την πάροδο των σαρώσεων, η ένταση ρεύματος μειώνεται εξαιτίας απομάκρυνσης του οξειδίου μέσα στον ηλεκτρολύτη. Διαπιστώνεται εύκολα λόγω του ότι η κυψελίδα ήταν διαφανής, οπότε συμπεραίνεται η έλλειψη σταθερότητας και επαναληψιμότητας των δειγμάτων σε συνεχής κύκλος φόρτισης/εκφόρτισης.



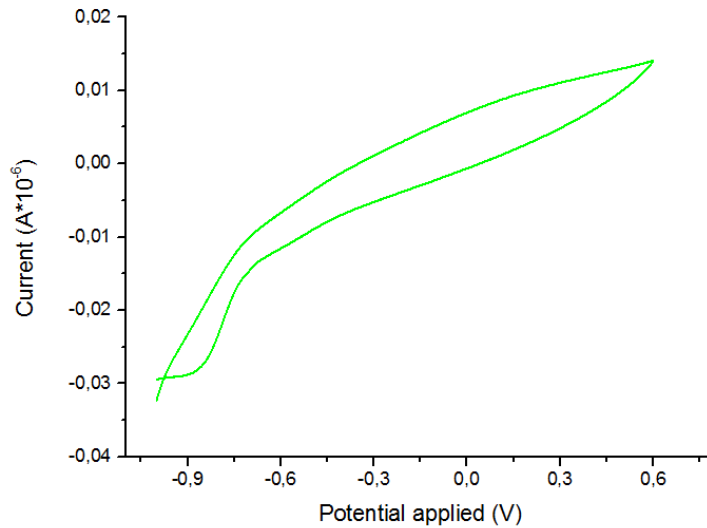
Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη ρεύματος-τάσης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N₂ 2,5 L min⁻¹ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 3.2: Καμπύλη ρεύματος-τάσης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 $3 L min^{-1}$ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

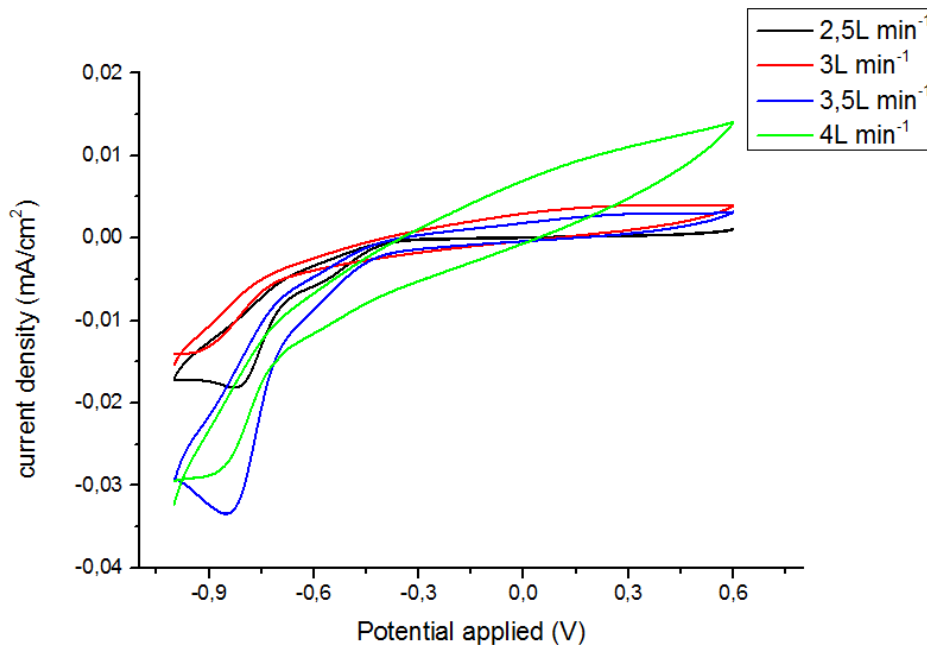


Διάγραμμα 3.3: Καμπύλη ρεύματος-τάσης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 $3,5 L min^{-1}$ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 3.4: Καμπύλη ρεύματος-τάσης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 4 L min^{-1} κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

Το επόμενο διάγραμμα 3.5 παρουσιάζει τις συγκεντρωτικές καμπύλες ρεύματος-τάσης των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου. Παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν μια σχετική απόκλιση μεταξύ τους ιδίως στην μετατόπιση κορυφών, το οποίο δηλώνει ότι λαμβάνουν χώρα διαφορετικές μεταπτώσεις του υλικού εξαιτίας της διαφοροποίησης των ιδιοτήτων τους.

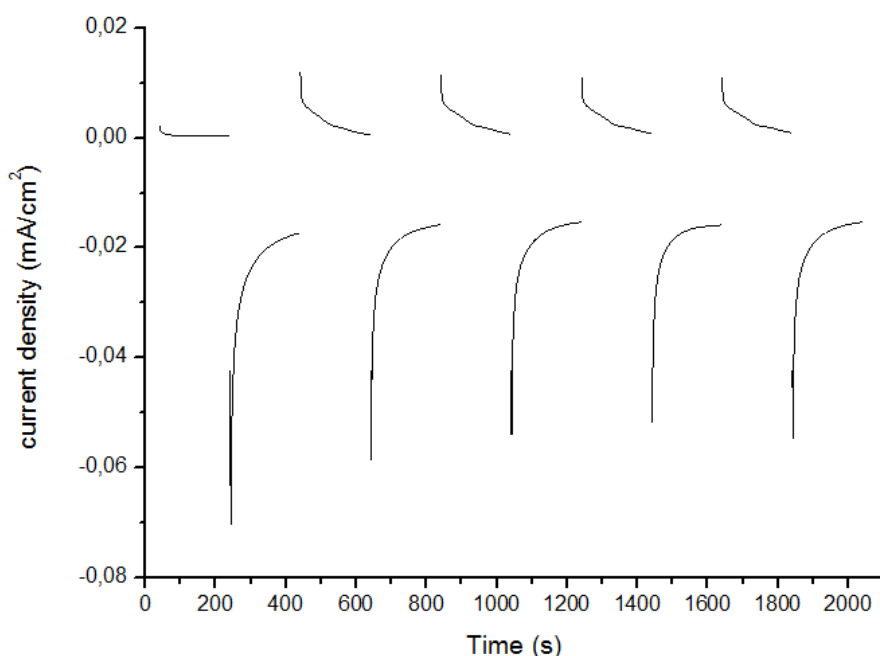


Διάγραμμα 3.5: Καμπύλες ρεύματος-τάσης δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N_2 κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

3.2. Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)

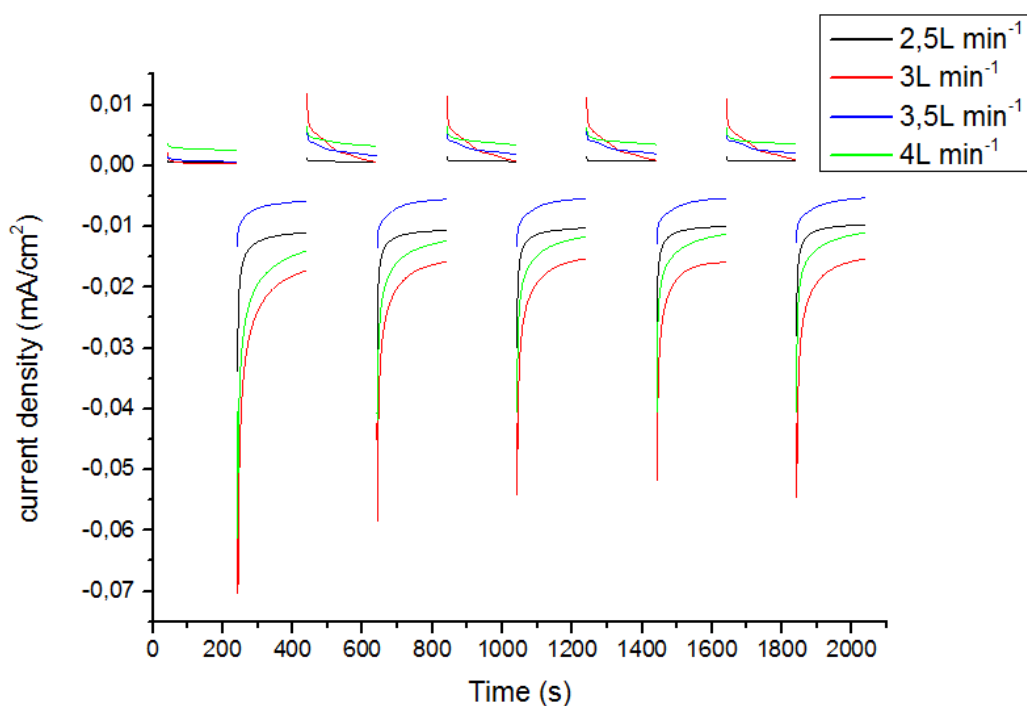
Η τεχνική της χρονοαμπερομετρίας είναι η συνεχής μέτρηση του ρεύματος μετά από κάθε παλμό-βήμα δυναμικού. Με την τεχνική αυτή, υπολογίζεται η χρονική απόκριση της μεταβολής του ηλεκτρικού ρεύματος υπό σταθερό εφαρμοζόμενο δυναμικό. Η μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου οφείλεται στην μεταβολή της συγκέντρωσης των χημικών ουσιών, λόγω του δυναμικού που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας με ένα βήμα τάσης.

Στο παρακάτω διάγραμμα 3.6 απεικονίζεται η καμπύλη ρεύματος-χρόνου του δείγματος οξειδίου βαναδίου με ροή αζώτου N_2 $3 L min^{-1}$. Παρατηρείται ότι υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις στην τιμή του ρεύματος με την πάροδο των κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης, που χαρακτηρίζουν την έλλειψη επαναληψιμότητας του δείγματος.



Διάγραμμα 3.6: Καμπύλη ρεύματος-χρόνου δείγματος οξειδίου του βαναδίου με ροή αζώτου N_2 $3 L min^{-1}$ μέσα από τον bubbler αντιδραστήριου βαναδίου.

Το επόμενο διάγραμμα 3.7 παρουσιάζει τις καμπύλες ρεύματος-χρόνου των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για τις διαφορετικές ροές αζώτου N_2 που μελετήθηκαν. Παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους, εκτός από εκείνο για ροή N_2 $3 L min^{-1}$, που έχει απότομη πτώση του ρεύματος συναρτήσει με το χρόνο κατά την εκφόρτιση.



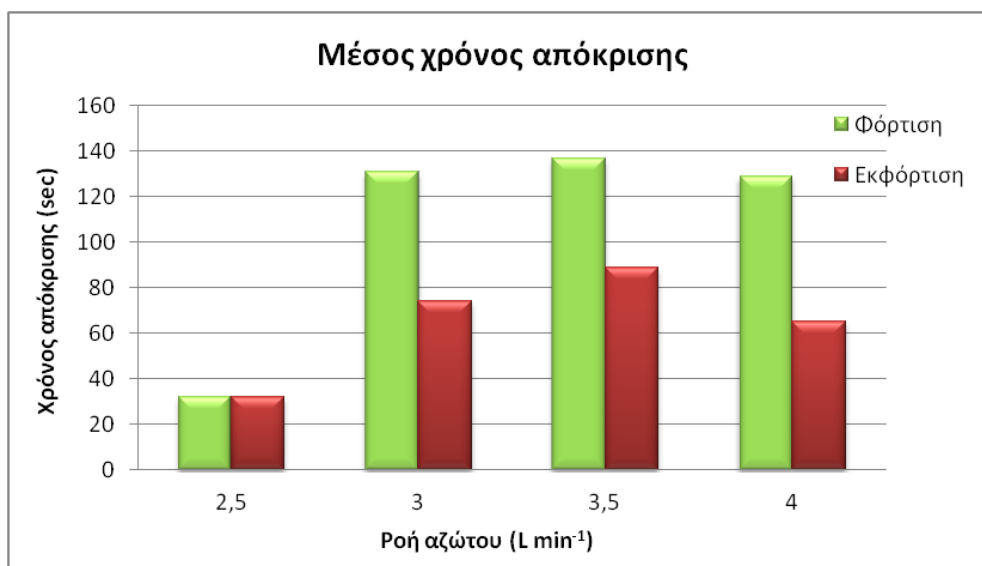
Διάγραμμα 3.7: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N₂.

3.2.1 Χρόνος Απόκρισης

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται ο μέσος όρος χρόνου απόκρισης εισαγωγής και εξαγωγής ιόντων δηλαδή κατά τη διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης για το κάθε δείγμα (πίνακας 3.1 και διάγραμμα 3.8). Παρατηρείται ότι το ταχύτερο χρόνο απόκρισης των ιόντων ανάμεσα στα δοκίμια κατά τη διάρκεια της εισαγωγής και εξαγωγής τους, έχει το δείγμα με ροή αζώτου N₂ 2,5 L min⁻¹ έχοντας μέσο όρο 32 sec. Φαίνεται, επίσης, ότι ο χρόνος απόκρισης είναι πιο αργός κατά την εισαγωγή ιόντων στη διάρκεια της φόρτισης στα υπόλοιπα δείγματα, σε σχέση με την εξαγωγή τους στην διάρκεια της εκφόρτισης.

Ροες αζώτου N ₂ (L min ⁻¹)	Εισαγωγή +ve (sec)	Εξαγωγή -ve (sec)
2,5	32	32
3	131	74
3,5	137	89
4	129	65

Πίνακας 3.1: Μέσος χρόνος απόκρισης φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N₂.



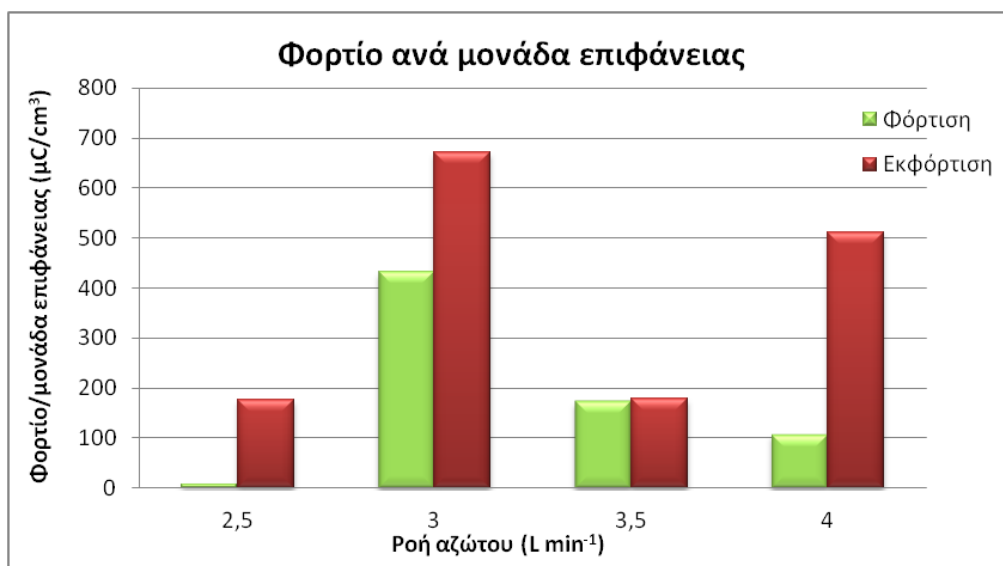
Διάγραμμα 3.8: Μέσος χρόνος απόκρισης φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N₂.

3.2.2 Φορτίο

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται το εισερχόμενο και το εξερχόμενο φορτίο του κάθε δείγματος κατά τη διάρκεια της φόρτισης/εκφόρτισης του (πίνακας 3.2 και διάγραμμα 3.9). Το φορτίο υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση της καμπύλης ρεύματος - χρόνου για κάθε δείγμα. Παρατηρείται ότι το φορτίο είναι αρκετά μεγαλύτερο κατά την διάρκεια της εκφόρτισης σε όλα τα δείγματα οξειδίου βαναδίου εκτός του δείγματος με ροή αζώτου N₂ 3,5 L min⁻¹, όπου η τιμή του φορτίου είναι σχεδόν ίση και στις δυο καταστάσεις.

Φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας		
Ροες αζώτου N ₂ (L min ⁻¹)	Φορτίο/μονάδα επιφάνειας φόρτισης (μC/cm ²)	Φορτίο/μονάδα επιφάνειας εκφόρτισης (μC/cm ²)
2,5	9,09	176,5
3	430,5	671,6
3,5	172,3	179,22
4	106,46	511,05

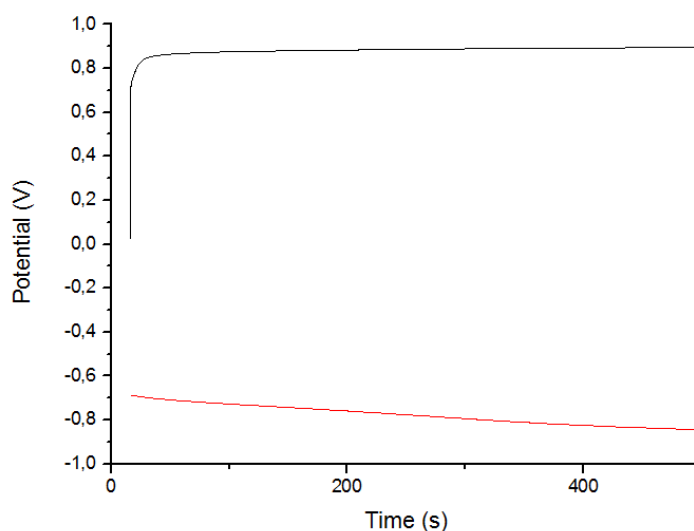
Πίνακας 3.2: Φορτίο κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N₂.



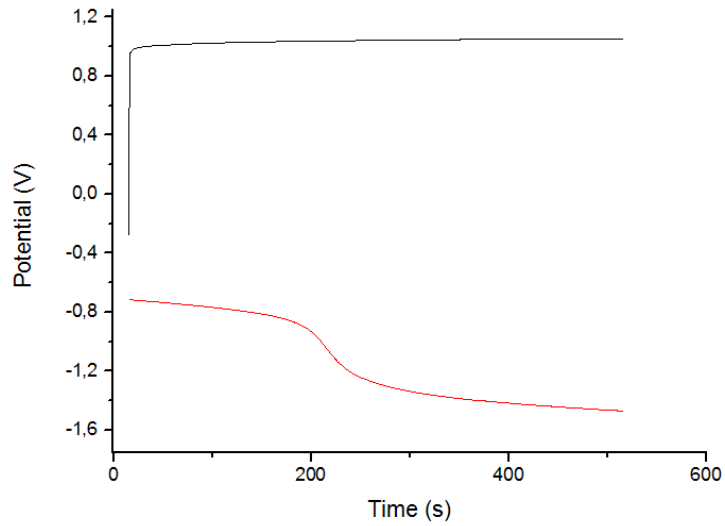
Διάγραμμα 3.9: Φορτίο κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N₂.

3.3. Καμπύλες τάσης-χρόνου (V-t)

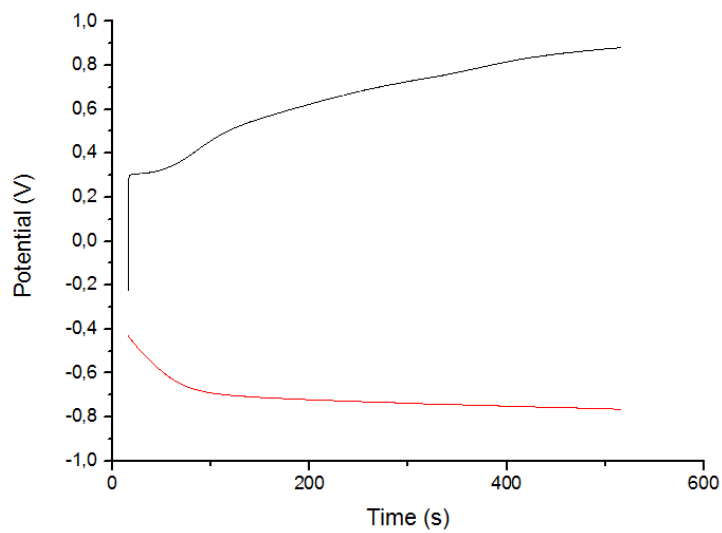
Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 3.10 - 3.13 με τις καμπύλες τάσης-χρόνου για όλα τα δείγματα. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης δεν είναι συμμετρικές, το οποίο αναμενόταν σύμφωνα με τις παραπάνω αναλύσεις.



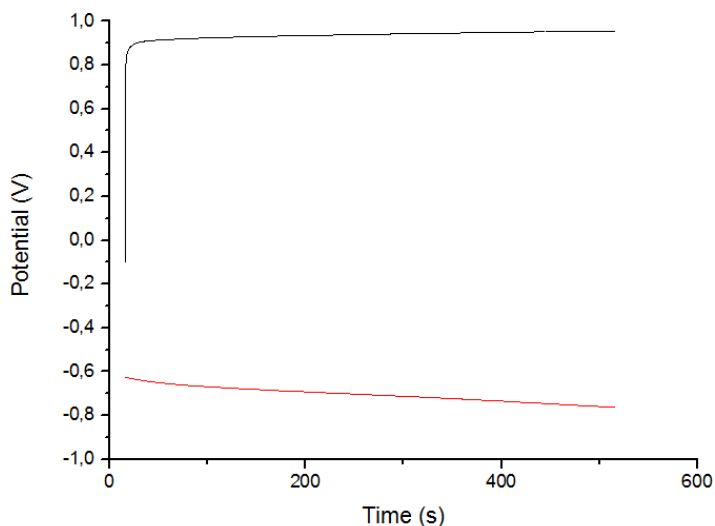
Διάγραμμα 3.10: Καμπύλες τάσης-χρόνου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N₂ 2,5 L min⁻¹ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 3.11: Καμπύλες τάσης-χρόνου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 3 L min^{-1} κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

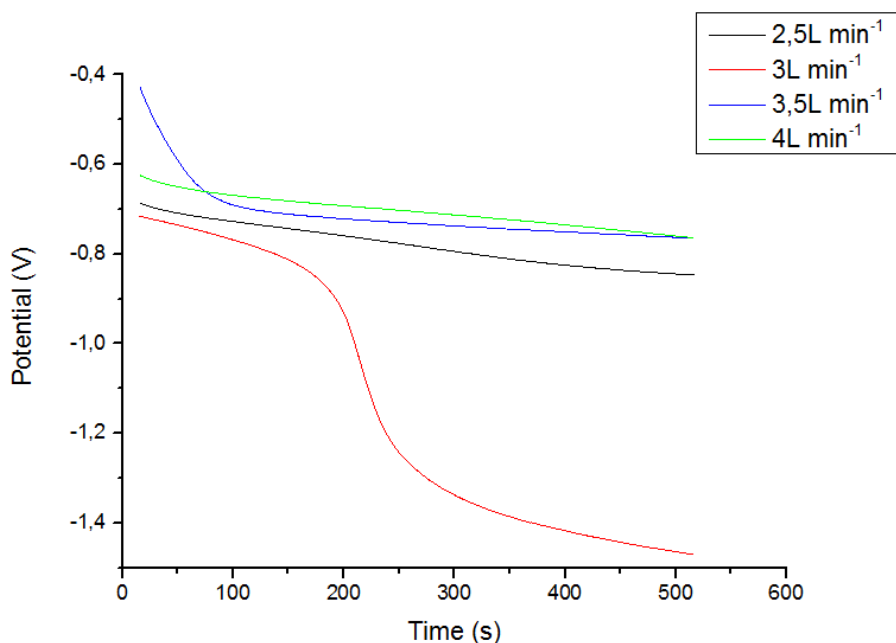


Διάγραμμα 3.12: Καμπύλες τάσης-χρόνου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 $3,5\text{ L min}^{-1}$ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 3.13: Καμπύλες τάσης-χρόνου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 4 L min^{-1} κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

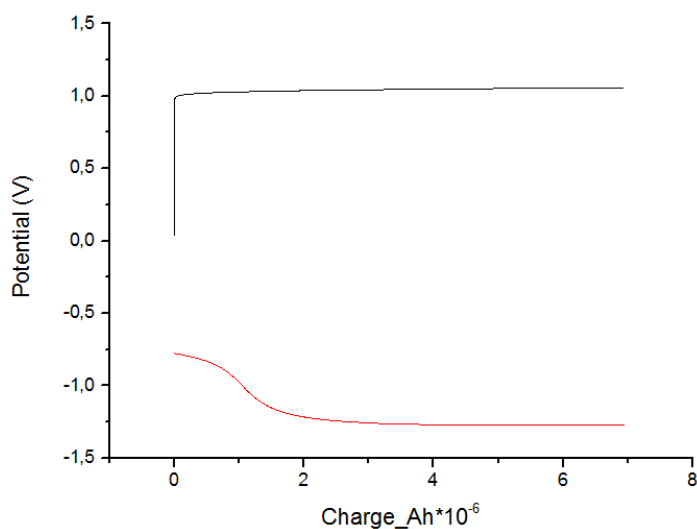
Το επόμενο διάγραμμα 3.14 παρουσιάζει τις συγκεντρωτικές καμπύλες τάσης-χρόνου των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου κατά την διάρκεια εκφόρτισης. Παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν μια σχετική απόκλιση μεταξύ τους όσον αφορά την μορφή των καμπύλων, ενώ το δείγμα με τον πιο γρήγορο χρόνο εκφόρτισης φαίνεται να είναι εκείνο για ροή αζώτου 3 L min^{-1} .



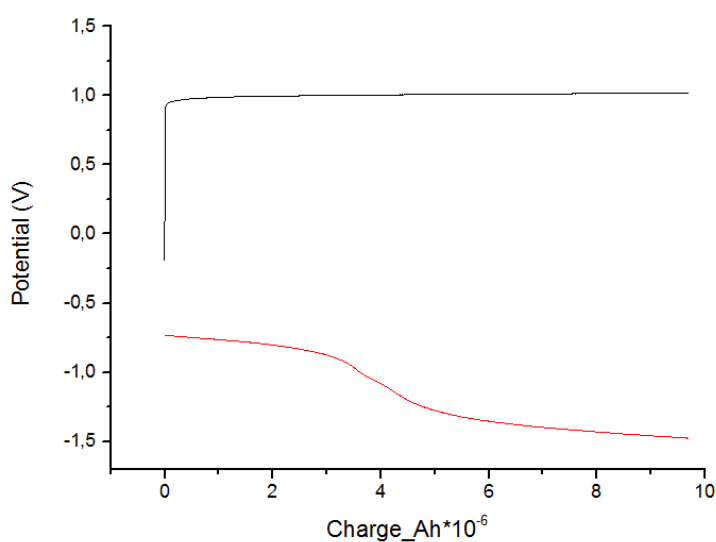
Διάγραμμα 3.14: Συγκεντρωτικές καμπύλες τάσης-χρόνου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N_2 κατά την διάρκεια εκφόρτισης.

3.4. Καμπύλες τάσης-φορτίου (V-Q)

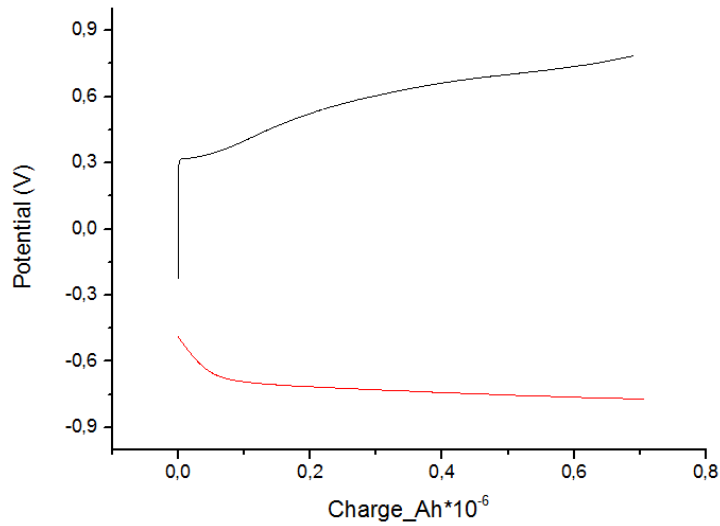
Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 3.15 - 3.18 με τις καμπύλες τάσης-φορτίου για όλα τα δείγματα. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης είναι παρόμοιες με την προηγούμενη ενότητα (καμπύλες τάση-χρόνου), οπότε συνεπώς δεν είναι συμμετρικές.



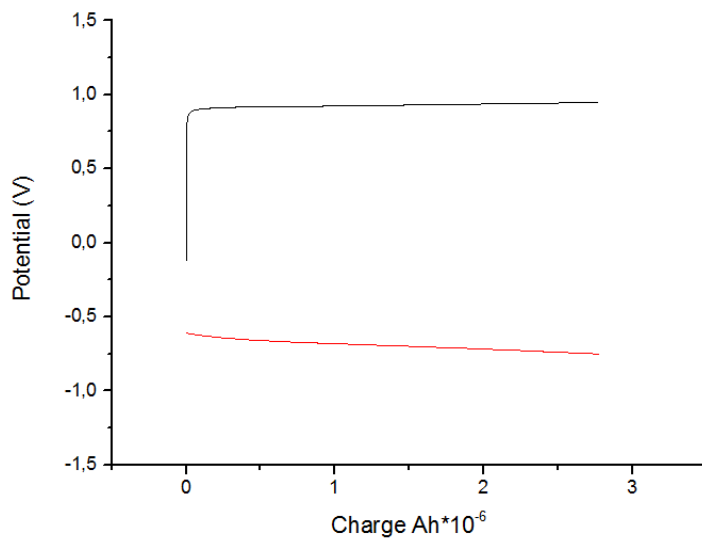
Διάγραμμα 3.15: Καμπύλες τάσης-φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N₂ 2,5 L min⁻¹ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 3.16: Καμπύλες τάσης-φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N₂ 3 L min⁻¹ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

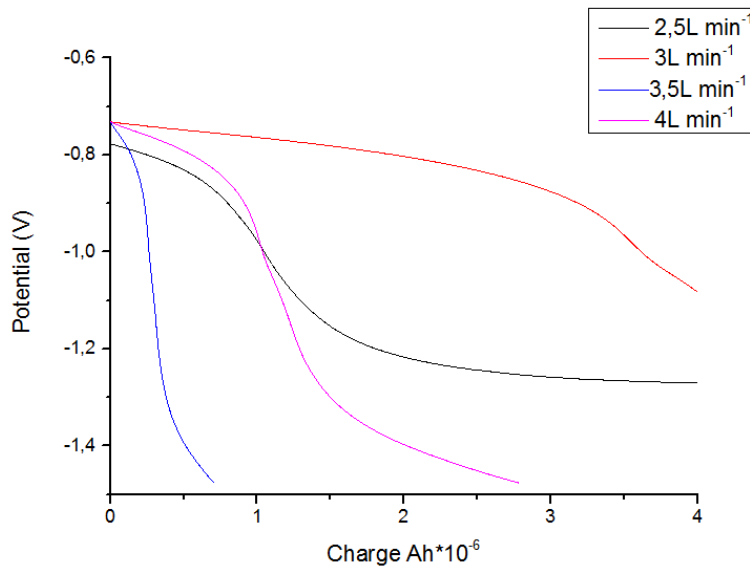


Διάγραμμα 3.17: Καμπύλες τάσης-φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 $3,5 L min^{-1}$ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 3.18: Καμπύλες τάσης-φορτίου για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με ροή N_2 $4 L min^{-1}$ κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

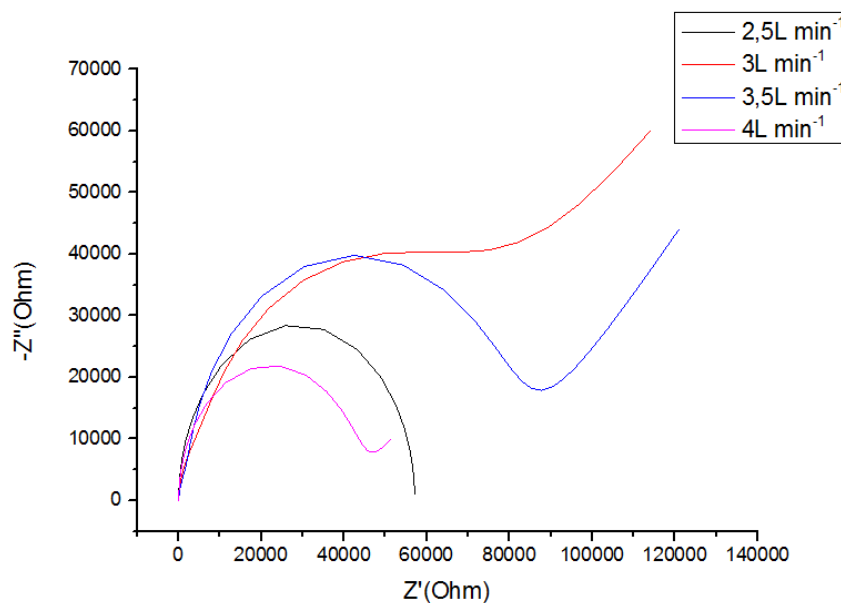
Το επόμενο διάγραμμα 3.19 παρουσιάζει τις συγκεντρωτικές καμπύλες τάσης-φορτίου των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου κατά την διάρκεια της εκφόρτισης. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες τάσης-φορτίου παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ τους σε σύγκριση με τις καμπύλες τάσης-χρόνου της προηγούμενης ενότητας.



Διάγραμμα 3.19: Συγκεντρωτικές καμπύλες τάσης-φορτίου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N₂ κατά την διάρκεια εκφόρτισης.

3.5. Καμπύλες εμπέδησης (FRA)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται το διάγραμμα 3.20 με τις καμπύλες εμπέδησης για τα όλα τα δείγματα συγκεντρωτικά. Παρατηρήθηκε ότι για την μεγαλύτερη ροή N₂ τόσο πιο μικρό είναι το ημικύκλιο (μικρή αντίσταση μεταφοράς φορτίου), το οποίο σημαίνει μεγαλύτερη αγωγιμότητα και συνεπώς καλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση.



Διάγραμμα 3.20: Συγκεντρωτικές καμπύλες εμπέδησης FRA δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου για διαφορετική ροή αζώτου N₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα του οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με ηλεκτροεναπόθεση. Η εναπόθεση στα δείγματα έγινε μέσω ηλεκτρολύτη παρασκευασμένου από ακετυλακετονικό βανάδιο $\text{VO}(\text{acac})_3$.

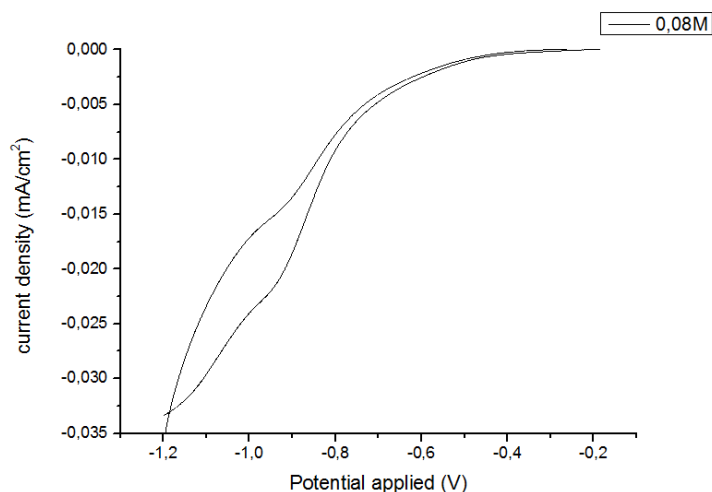
Σκοπός της μελέτης είναι η αξιολόγηση των παραπάνω δειγμάτων ως προς την ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά για πιθανή εφαρμογή σε πυκνωτές. Η μελέτη έγινε μέσω της κυκλικής βολταμετρίας και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης παίρνοντας καμπύλες I-V, I-t, V-t, V-q και z'-z'', ακριβώς όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο.

4.1. Επίδραση συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες οξειδίου βαναδίου

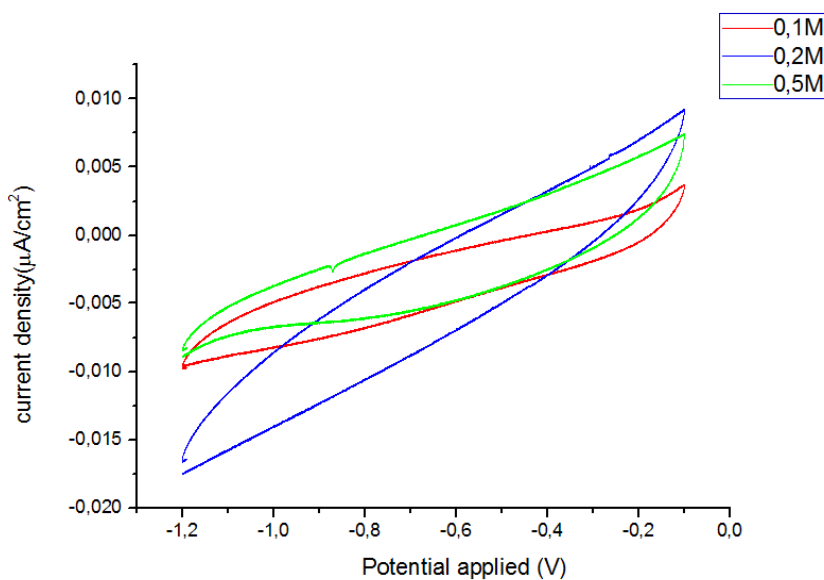
Σε αυτήν την ενότητα μελετήθηκαν τα δείγματα οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με ηλεκτροεναπόθεση, με ηλεκτρολύτη από ακετυλακετονικό βανάδιο $\text{VO}(\text{acac})_3$, μεταβάλλοντας τη διαφορετική συγκέντρωση του.

4.1.1. Καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.1 και 4.2 ρεύματος-τάσης για όλα τα δείγματα του οξειδίου βαναδίου, για τον 3^ο κύκλο φόρτισης/εκφόρτισης. Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρατηρείται σε όλες τις μετρήσεις, ότι με την πάροδο των σαρώσεων, η ένταση ρεύματος μειώνεται εξαιτίας απομάκρυνσης του οξειδίου μέσα στον ηλεκτρολύτη. Διαπιστώνεται εύκολα λόγω του ότι η κυψελίδα ήταν διαφανής, οπότε συμπεραίνεται η έλλειψη σταθερότητας και επαναληψιμότητας των δειγμάτων σε συνεχής κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης. Επίσης παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην τιμή του ρεύματος από το πρώτο δείγμα με συγκέντρωση 0,08 M, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, τα οποία παρουσιάζονται σε ξεχωριστά διαγράμματα.



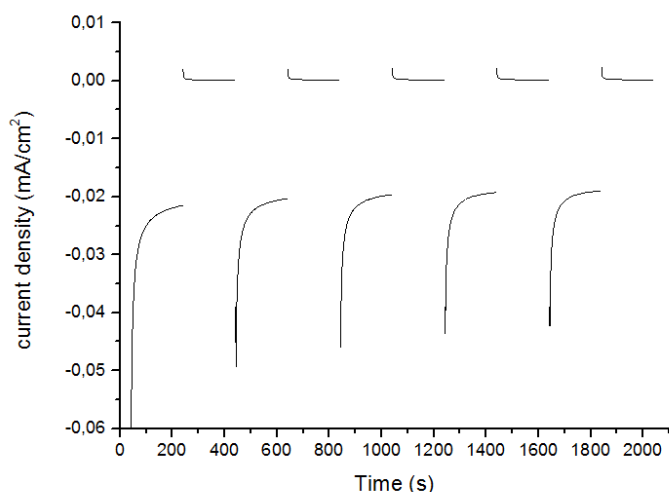
Διάγραμμα 4.1: Καμπύλη ρεύματος-τάσης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου με συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,08 M κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 4.2: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου με διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

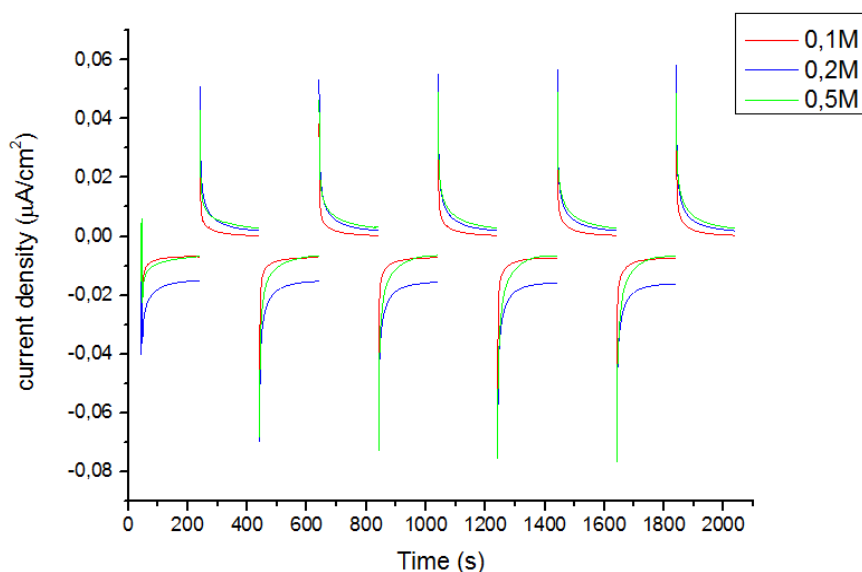
4.1.2. Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)

Στο παρακάτω διάγραμμα 4.3 απεικονίζεται η καμπύλη ρεύματος-χρόνου του δείγματος οξειδίου βαναδίου με ροή συγκέντρωση 0,08 M. Παρατηρείται ότι υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις στην τιμή του ρεύματος με την πάροδο των κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης, που χαρακτηρίζουν την έλλειψη επαναληψιμότητας του δείγματος. Επίσης φαίνεται μεγάλη διαφορά στην τιμή του ρεύματος του δείγματος με συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,08 M σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα όπως ακριβώς και στο προηγούμενο διάγραμμα ρεύματος-τάσης και παρουσιάζεται ξεχωριστά.



Διάγραμμα 4.3: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δείγματος οξειδίου του βαναδίου με συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,08M.

Το επόμενο διάγραμμα 4.4 παρουσιάζει τις καμπύλες ρεύματος-χρόνου των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη που μελετήθηκαν. Παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους και υπάρχει σχετική σταθερότητα και επαναληψιμότητα με την πάροδο του χρόνου.



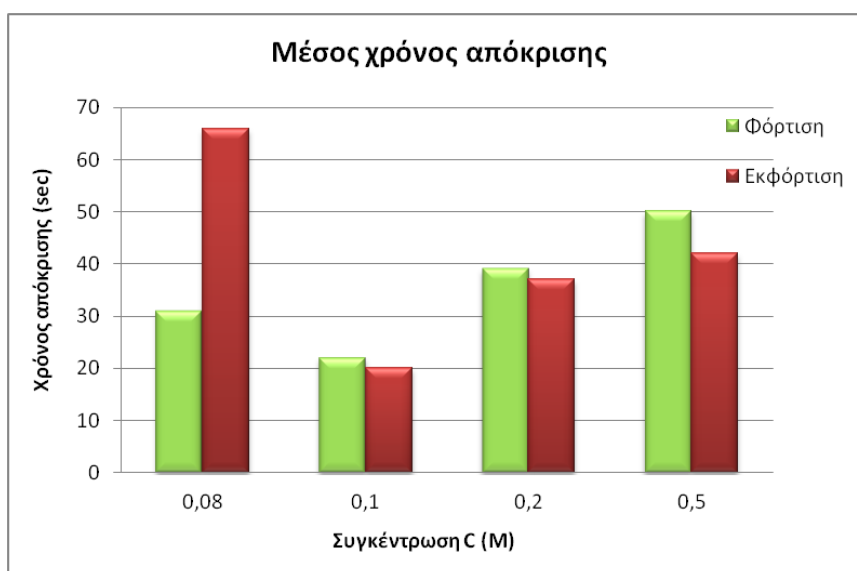
Διάγραμμα 4.4: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου με διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

4.1.2.1 Χρόνος Απόκρισης

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται ο μέσος όρος χρόνου απόκρισης κατά τη διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης για το κάθε δείγμα (πίνακας 4.1 και διάγραμμα 4.5). Παρατηρείται ότι το ταχύτερο χρόνο απόκρισης, έχει το δείγμα με συγκέντρωση 0,1M έχοντας μέσο όρο 22 sec στην φόρτιση και 20 sec στην εκφόρτιση.

Χρόνος απόκρισης		
Συγκέντρωση C (M)	Εισαγωγή +ve (sec)	Εξαγωγή -ve (sec)
0,08	31	66
0,1	22	20
0,2	39	37
0,5	50	42

Πίνακας 4.1: Μέσος χρόνος φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.



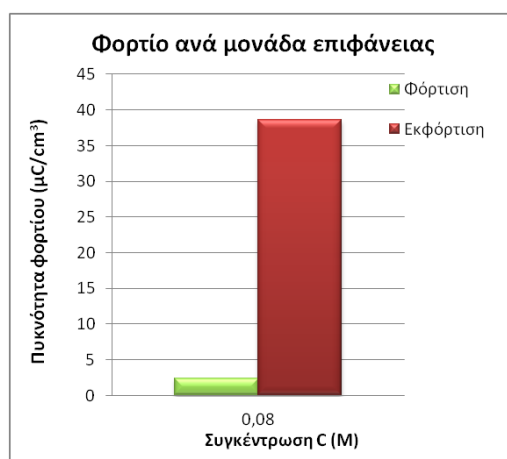
Διάγραμμα 4.5: Μέσος χρόνος φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

4.1.2.2 Φορτίο

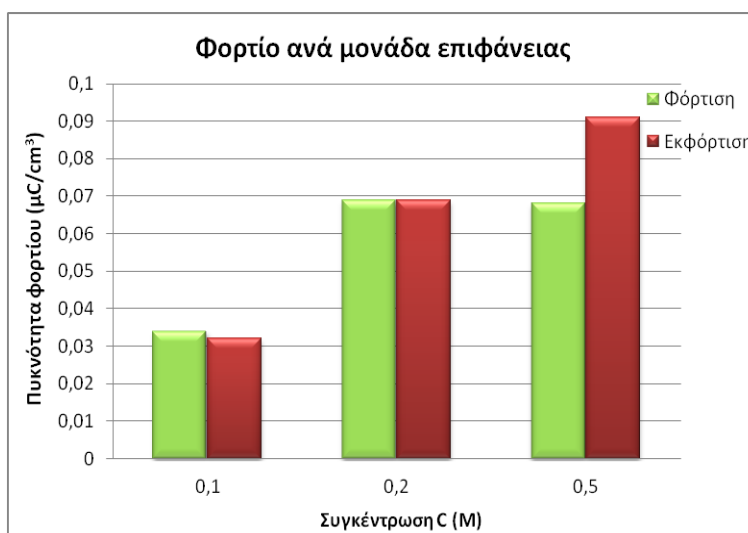
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται το εισερχόμενο και το εξερχόμενο φορτίο του κάθε δείγματος κατά τη διάρκεια της φόρτισης/εκφόρτισης του (πίνακας 4.2 και διάγραμμα 4.6). Το φορτίο υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση της καμπύλης ρεύματος - χρόνου για κάθε δείγμα. Παρατηρείται ότι η τιμή του φορτίου είναι αρκετά μεγαλύτερη στο δείγμα με συγκέντρωση 0,08 M σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας		
Συγκέντρωση C (M)	Φορτίο/μονάδα επιφάνειας φόρτισης ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Φορτίο/μονάδα επιφάνειας εκφόρτισης ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
0,08	2,31	38,56
0,1	0,034	0,032
0,2	0,069	0,069
0,5	0,068	0,091

Πίνακας 4.2: Φορτίο κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.



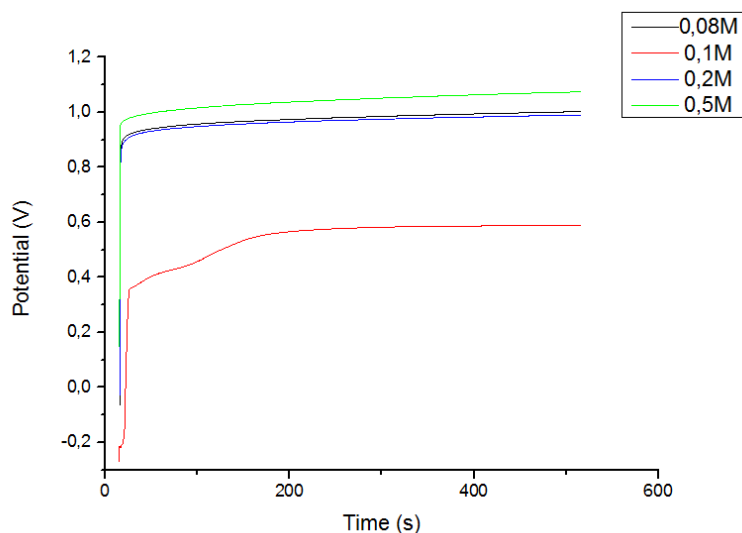
Διάγραμμα 4.6: Φορτίο κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης δείγματος οξειδίου βαναδίου με συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,08 M.



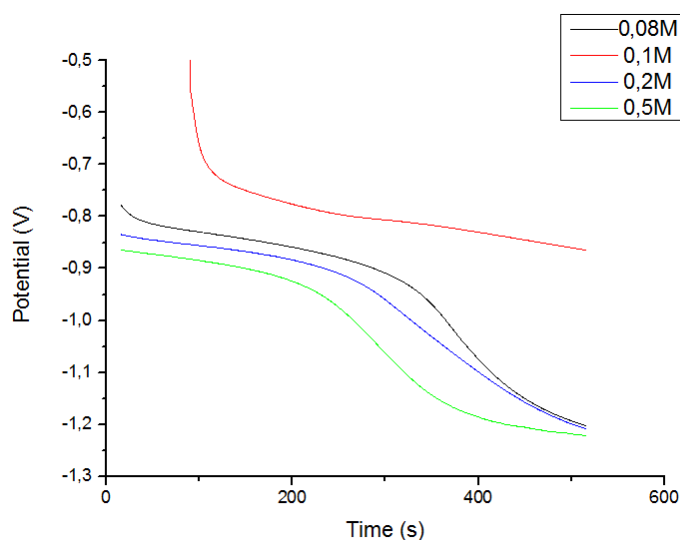
Διάγραμμα 4.7: Φορτίο κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

4.1.3. Καμπύλες τάσης-χρόνου (V-t)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.8 και 4.9 με τις καμπύλες τάσης-χρόνου για όλα τα δείγματα κατά την διάρκεια φόρτισης και εκφόρτισης αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους, εκτός του δείγματος με συγκέντρωση 0,1 M.



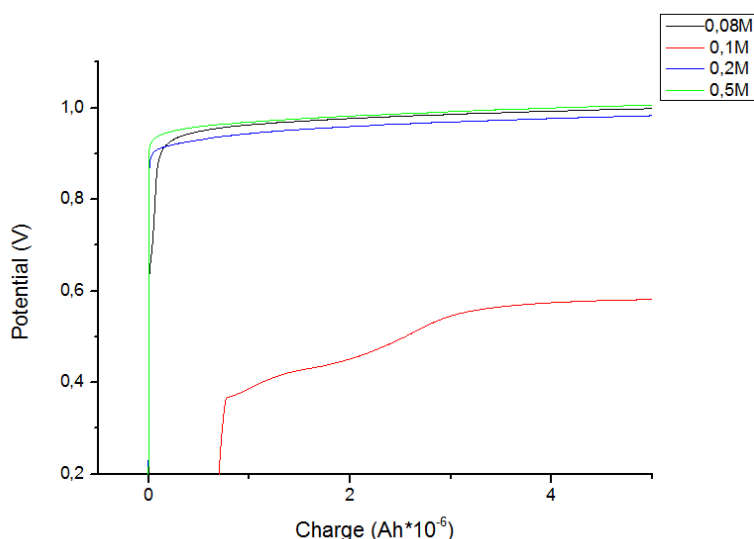
Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες τάσης-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου με διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια φόρτισης.



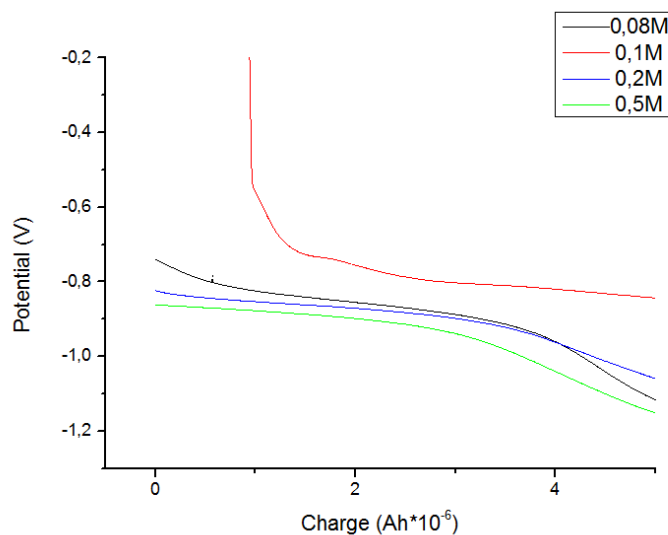
Διάγραμμα 4.9: Καμπύλες τάσης-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου με διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια εκφόρτισης.

4.1.4. Καμπύλες τάσης-φορτίου (V-Q)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.10 και 4.11 με τις καμπύλες τάσης-φορτίου για τα όλα τα δείγματα κατά την διάρκεια φόρτισης και εκφόρτισης αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους, εκτός του δείγματος με συγκέντρωση 0,1 M, το οποίο αναμενόταν και από το προηγούμενο διάγραμμα τάσης-χρόνου.



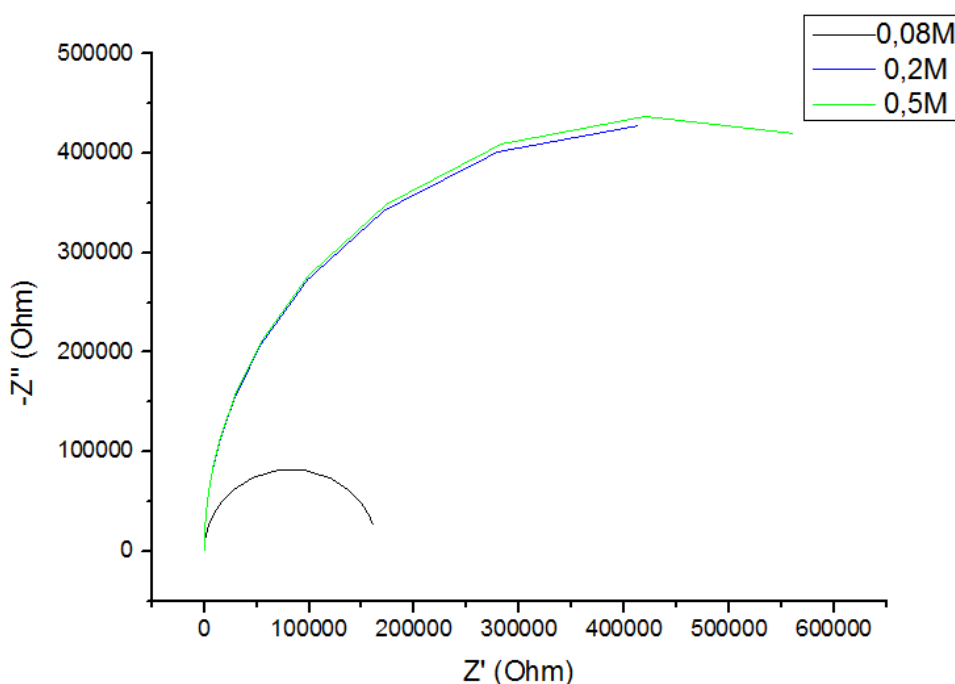
Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες τάσης-φορτίου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου με διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια φόρτισης.



Διάγραμμα 4.11: Καμπύλες τάσης-φορτίου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου με διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια εκφόρτισης.

4.1.5. Καμπύλες εμπέδησης (FRA)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται το διάγραμμα 4.12 με τις καμπύλες εμπέδησης για τα όλα τα δείγματα συγκεντρωτικά. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια παρασκευής των δειγμάτων, αυξάνεται η κλίση της καμπύλης (μεγάλη αντίσταση μεταφοράς φορτίου), το οποίο σημαίνει μικρότερη αγωγιμότητα. Συνεπώς για την καλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση προτιμάται το δείγμα με την χαμηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.



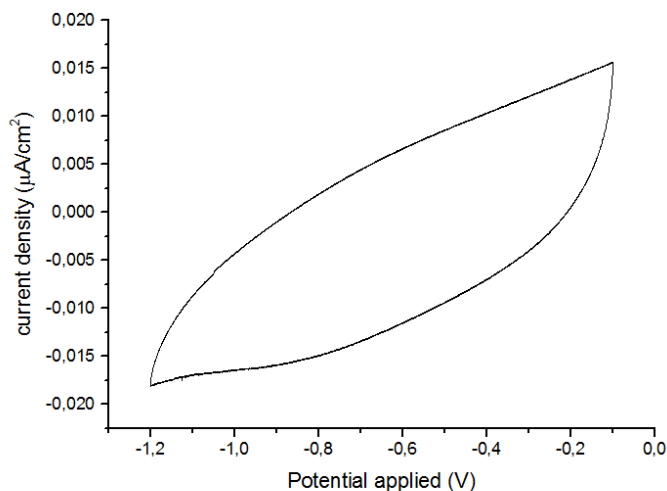
Διάγραμμα 4.12: Συγκεντρωτικές καμπύλες εμπέδησης FRA δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου για διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

4.2. Επίδραση έντασης στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες οξειδίου βαναδίου

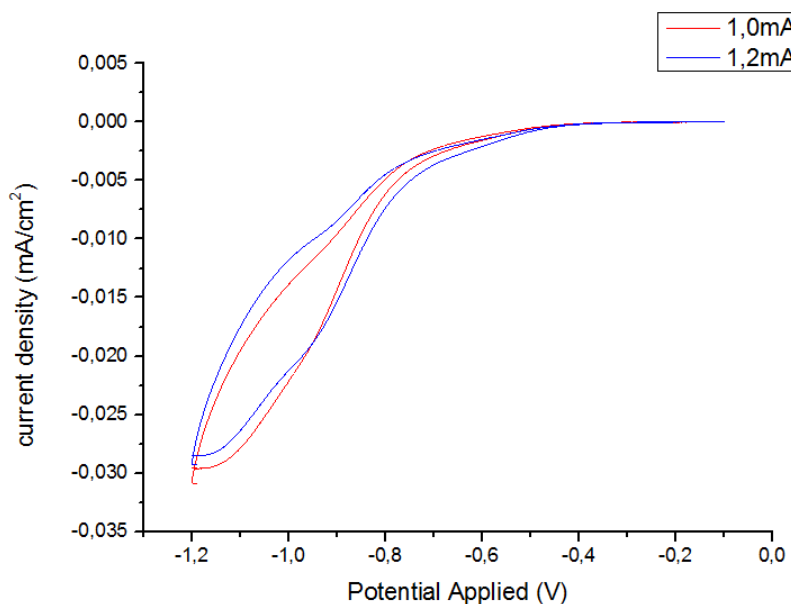
Σε αυτήν την ενότητα μελετήθηκαν τα δείγματα οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με ηλεκτροεναπόθεση, σε ηλεκτρολύτη από ακετυλακετονικό βανάδιο $\text{VO}(\text{acac})_3$, με διαφορετική ένταση ρεύματος.

4.2.1. Καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.13 και 4.14 ρεύματος-τάσης για όλα τα δείγματα του οξειδίου βαναδίου, για τον 3^ο κύκλο φόρτισης/εκφόρτισης. Παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην τιμή του ρεύματος του πρώτου δείγματος με ένταση ρεύματος 0,7 mA, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, τα οποία παρουσιάζονται σε ξεχωριστά διαγράμματα.



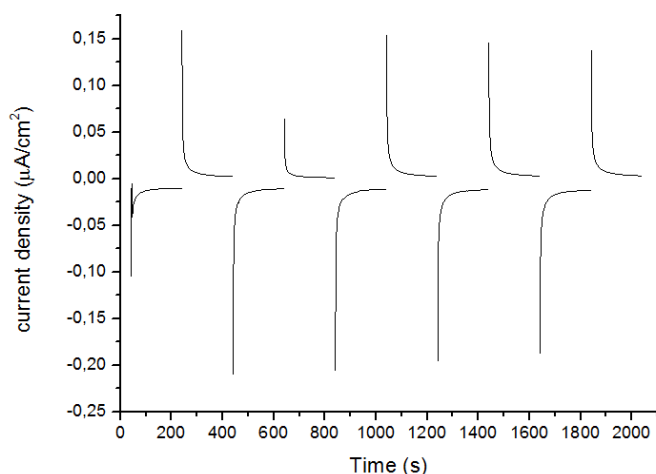
Διάγραμμα 4.13: Καμπύλη ρεύματος-τάσης για το δείγμα οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένο με ένταση 0.7 mA κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.



Διάγραμμα 4.14: Καμπύλες ρεύματος-τάσης για τα δείγματα οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης.

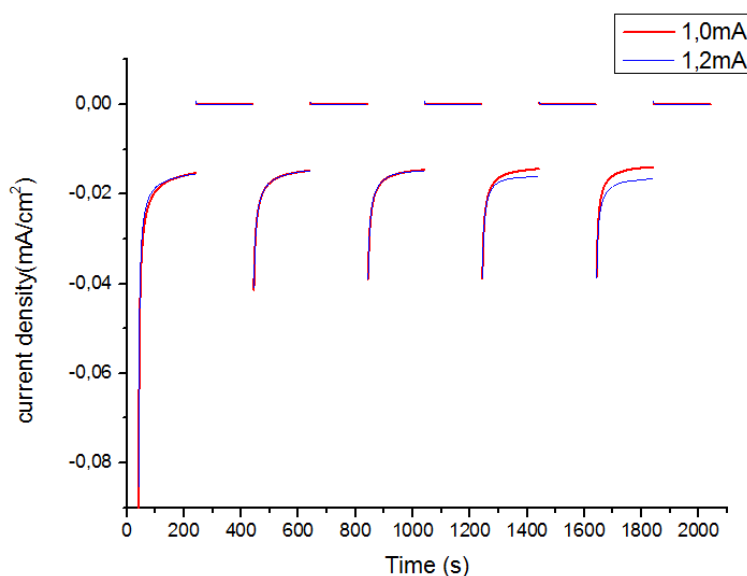
4.2.2. Καμπύλες ρεύματος-χρόνου (I-t)

Στο παρακάτω διάγραμμα 4.15 απεικονίζεται η καμπύλη ρεύματος-χρόνου του δείγματος οξειδίου βαναδίου με ένταση ρεύματος 0,7 mA. Παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην τιμή του ρεύματος σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα όπως ακριβώς και στο προηγούμενο διάγραμμα ρεύματος-τάσης και παρουσιάζεται ξεχωριστά από τα υπόλοιπα δείγματα.



Διάγραμμα 4.15: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου παρασκευασμένα με ένταση 0,7 mA.

Το επόμενο διάγραμμα 4.16 παρουσιάζει τις καμπύλες ρεύματος-χρόνου των δειγμάτων οξειδίου βαναδίου για τις διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος που μελετήθηκαν. Παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους, με μικρές αποκλίσεις που γίνονται εμφανή με την πάροδο του χρόνου.



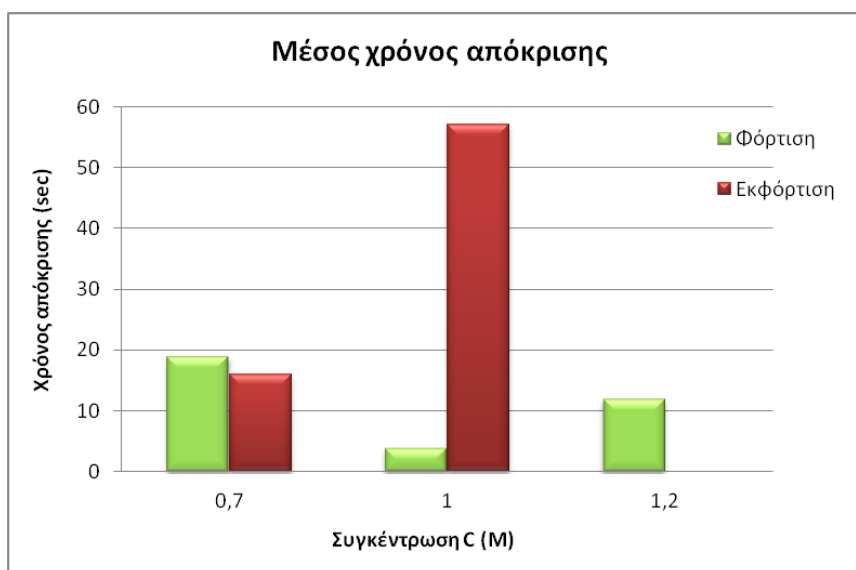
Διάγραμμα 4.16: Καμπύλες ρεύματος-χρόνου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση.

4.2.2.1 Χρόνος Απόκρισης

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται ο μέσος όρος χρόνου απόκρισης κατά τη διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης για το κάθε δείγμα (πίνακας 4.3 και διάγραμμα 4.17). Παρατηρείται ότι το δείγμα με ένταση 0,7 mA έχει μικρή διαφορά στους χρόνους απόκρισης φόρτισης/εκφόρτισης, ενώ το δείγμα με ένταση 1 mA, έχει πιο γρήγορο χρόνο εισαγωγής 4 sec, σε σχέση με την εξαγωγή 57 sec.

Χρόνος απόκρισης		
Ρεύμα I (mA)	Εισαγωγή +ve (sec)	Εξαγωγή -ve (sec)
0,7	19	16
1	4	57
1,2	12	-

Πίνακας 4.3: Μέσος χρόνος φόρτισης/εκφόρτισης δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση.



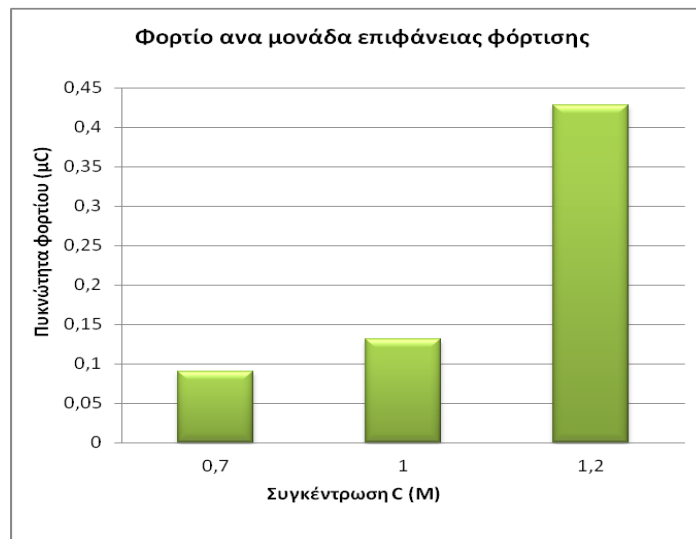
Διάγραμμα 4.17: Μέσος χρόνος φόρτισης/εκφόρτισης, δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση.

4.2.2.2 Φορτίο

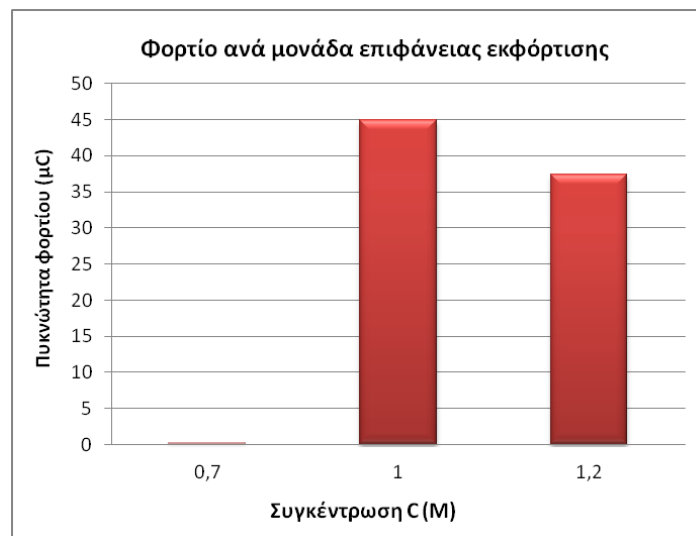
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται το εισερχόμενο και το εξερχόμενο φορτίο του κάθε δείγματος κατά τη διάρκεια της φόρτισης/εκφόρτισης του (πίνακας 4.4 και διαγράμματα 4.18, 4.19). Το φορτίο υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση της καμπύλης ρεύματος - χρόνου για κάθε δείγμα. Παρατηρείται ότι η τιμή του φορτίου κατά την διάρκεια φόρτισης είναι αρκετά μικρότερη, σε σχέση με την διάρκεια εκφόρτισης.

Φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας		
Ρεύμα I (μΑ)	Φορτίο/μονάδα επιφάνειας φόρτισης (μC/cm ²)	Φορτίο/μονάδα επιφάνειας εκφόρτισης (μC/cm ²)
0,7	0,09	0,119
1	0,131	44,98
1,2	0,428	37,43

Πίνακας 4.4: Φορτίο κατά την διάρκεια φόρτισης/εκφόρτισης, δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση.



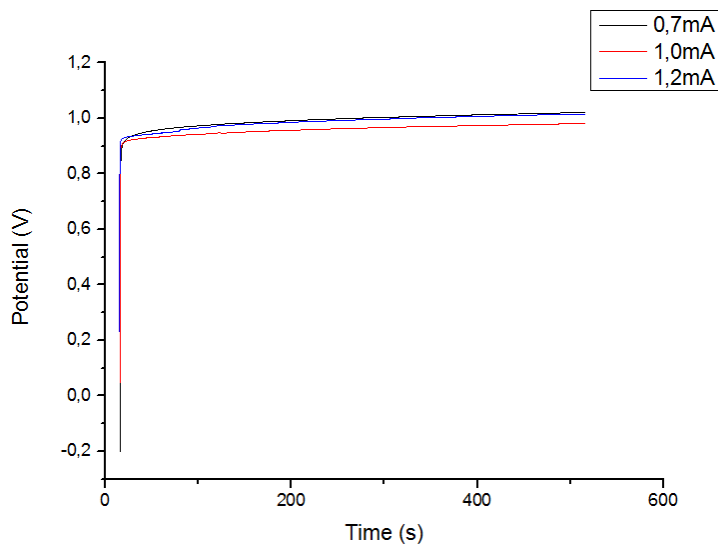
Διάγραμμα 4.18: Φορτίο κατά την διάρκεια φόρτισης, δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση.



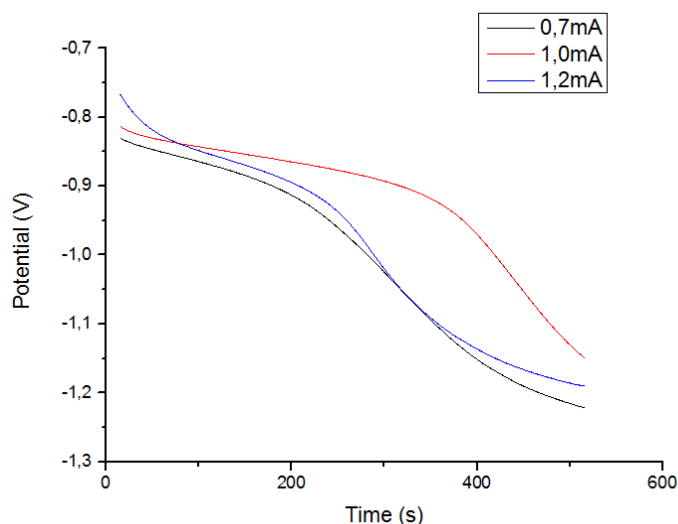
Διάγραμμα 4.19: Φορτίο κατά την διάρκεια εκφόρτισης, δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση.

4.2.3. Καμπύλες τάσης-χρόνου (V-t)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.20 και 4.21 με τις καμπύλες τάσης-χρόνου για τα όλα τα δείγματα κατά την διάρκεια φόρτισης και εκφόρτισης αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους, με μικρές αποκλίσεις στην τιμή της τάσης κατά την διάρκεια εκφόρτισης του δείγματος με ένταση ρεύματος 1,0 mA.



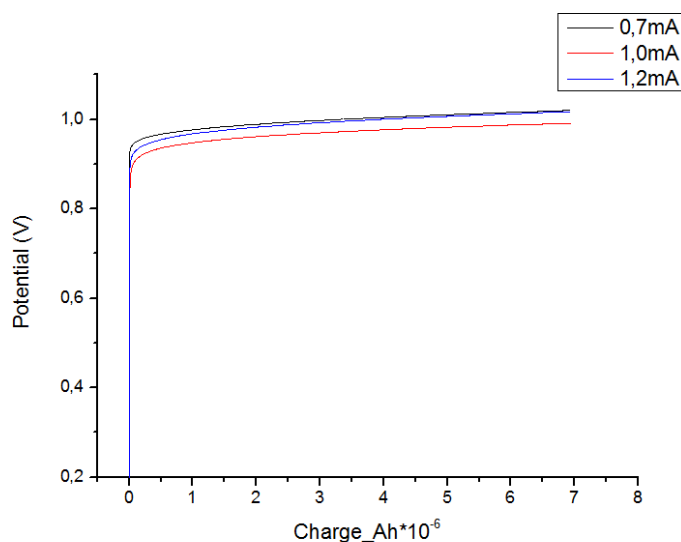
Διάγραμμα 4.20: Καμπύλες τάσης-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση κατά την διάρκεια φόρτισης.



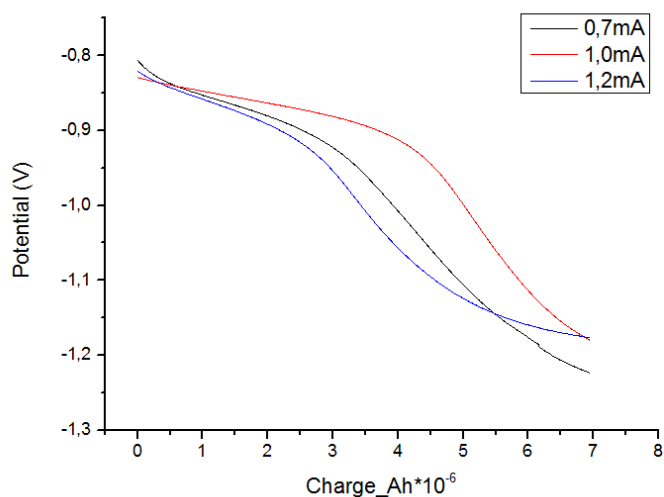
Διάγραμμα 4.21: Καμπύλες τάσης-χρόνου δειγμάτων οξειδίου βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση κατά την διάρκεια εκφόρτισης.

4.2.4. Καμπύλες τάσης-φορτίου (V-Q)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα 4.22 και 4.23 με τις καμπύλες τάσης-φορτίου για όλα τα δείγματα κατά την διάρκεια φόρτισης και εκφόρτισης αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ τους, με μικρές αποκλίσεις κατά την διάρκεια εκφόρτισης για το δείγμα με ένταση ρεύματος 1,0 mA, το οποίο αναμενόταν και από το προηγούμενο διάγραμμα τάσης-χρόνου.



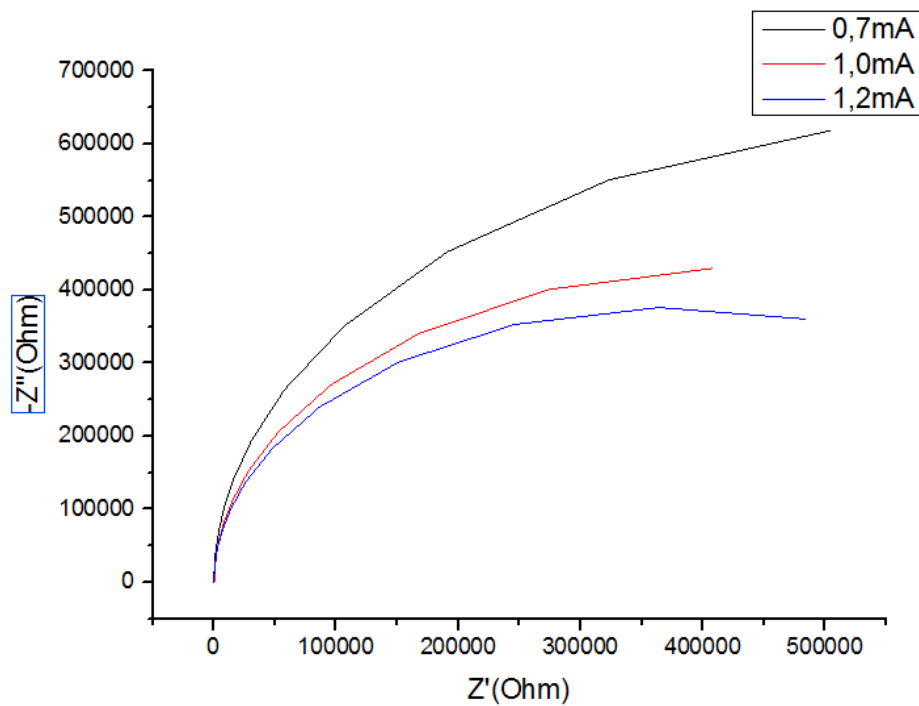
Διάγραμμα 4.22: Καμπύλες τάσης-φορτίου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση κατά την διάρκεια φόρτισης.



Διάγραμμα 4.23: Καμπύλες τάσης-φορτίου δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου με διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια εκφόρτισης.

4.2.5. Καμπύλες εμπέδησης (FRA)

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται το διάγραμμα 4.24 με τις καμπύλες εμπέδησης για όλα τα δείγματα. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η ένταση κατά την διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης (παρασκευή των δειγμάτων), μειώνεται η κλίση της καμπύλης (μικρή αντίσταση μεταφοράς φορτίου), το οποίο σημαίνει μεγαλύτερη αγωγιμότητα και συνεπώς καλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση.



Διάγραμμα 4.28: Καμπύλες εμπέδησης FRA δειγμάτων οξειδίου του βαναδίου παρασκευασμένα με διαφορετική ένταση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1. Δείγματα παρασκευασμένα με APCVD

Γενικά, σε όλα τα δείγματα, παρατηρήθηκε μια σχετική απόκλιση μεταξύ τους, ιδίως στην μετατόπιση κορυφών στο διάγραμμα ρεύματος-τάσης, το οποίο δηλώνει ότι λαμβάνουν χώρα διαφορετικές μεταπτώσεις του υλικού εξαιτίας της διαφοροποίησης των ιδιοτήτων τους.

Επιπλέον, υπήρχαν αρκετές διαφοροποιήσεις στην τιμή του ρεύματος, στα διαγράμματα ρεύματος-χρόνου, με την πάροδο των σαρώσεων, που χαρακτηρίζουν την έλλειψη επαναληψιμότητας. Συγκεκριμένα, η απόλυτη τιμή του ρεύματος μειωνόταν.

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι το δείγμα V_2O_5 με ροή N_2 4 L min^{-1} μέσα στον bubbler αντιδραστήριου βαναδίου παρουσιάζει το πιο μικρό ημικύκλιο της καμπύλης στις μετρήσεις εμπέδησης. Συνεπώς, έχει μικρότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου, το οποίο σημαίνει καλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση.

5.2. Δείγματα παρασκευασμένα με ηλεκτροεναπόθεση

Γενικά και στις δυο σειρές δειγμάτων ηλεκτροεναπόθεσης, παρατηρήθηκαν μικρές αποκλίσεις, ιδίως στην μετατόπιση κορυφών στο διάγραμμα ρεύματος-τάσης, το οποίο δηλώνει ότι λαμβάνουν χώρα διαφορετικές μεταπτώσεις του υλικού εξαιτίας της διαφοροποίησης των ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, στα δείγματα που μελετάται η επίδραση συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες οξειδίου του βαναδίου, το δείγμα με την συγκέντρωση 0.08 M παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερη ένταση ρεύματος σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα (0.1 M , 0.2 M και 0.5 M). Αντίστοιχα, στα δείγματα όπου μελετήθηκε η επίδραση της διαφορετικής έντασης στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες οξειδίου του βαναδίου, ξεχωρίζει το δείγμα με 0.7 mA καθώς έχει πολύ μικρότερη ένταση ρεύματος σε σχέση με τα υπόλοιπα (1.0 mA και 1.2 mA), τα οποία παρουσιάζουν μεταξύ τους μικρές διαφορές.

Στην συνέχεια, υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις στην τιμή του ρεύματος, στα διαγράμματα ρεύματος-χρόνου, με την πάροδο των σαρώσεων, που χαρακτηρίζουν την έλλειψη επαναληψιμότητας όλων των δειγμάτων. Όσον αφορά τα δείγματα που διαφοροποιούνται στις δυο σειρές, τα αποτελέσματα που προκύπτουν συμφωνούν με εκείνα από τις καμπύλες ρεύματος-τάσης.

Τέλος, το δείγμα με συγκέντρωση 0.08 M παρουσιάζει το πιο μικρό ημικύκλιο άρα είναι και το πιο αποδοτικό ηλεκτροχημικά σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Όσον αφορά την σειρά με την μεταβολή έντασης, το δείγμα με 1.2 mA παρουσιάζει αντίστοιχα την μικρότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ηλεκτρονικό αρχείο

[7] «Θερμικές κατεργασίες» σημειώσεις μαθήματος ΤΕΙ Πειραιά, Δρ. Πανδώρα Ψυλλάκη, 2013

<http://triblab.teipir.gr/files/Heat%20Treatments/Part%20A%20Surface%20Engineering.pdf>

[8.2] «Ανοδικά ηλεκτρόδια Pt-TiO₂ για την ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών» ειδική ερευνητική εργασία ΜΠΙΟΡΝ ΧΑΣΑ, 2013

Ιστοσελίδες

[1]

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%83%CF%84%CE%BF%CE%B9%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF>

[2]

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CF%84%CE%BF%CE%B9%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%B1%CE%BC%CE%B5%CF%84%CE%AC%CF%80%CF%84%CF%89%CF%83%CE%B7%CF%82>

[3]

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CF%81%CE%B9%CE%BF%CE%B4%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%82%CF%80%CE%AF%CE%BD%CE%B1%CE%BA%CE%B1%CF%82%CF%84%CF%89%CE%BD%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD%CF%83%CF%84%CE%BF%CE%B9%CF%87%CE%B5%CE%AF%CF%89%CE%BD>

[4.1]

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%B4%CE%B9%CE%BF>

[4.2]

[https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium\(V\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium(V)_oxide)

[4.3]

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CF%80%CE%B1%CE%BC%CF%86%CE%BF%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%AF%CE%B6%CE%BF%CF%85%CF%83%CE%B1%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CE%AD%CE%BD%CF%89%CF%83%CE%B7>

[4.4]

https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9F%CE%BE%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CE%BF%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%B9%CE%BA%CE%AC_%CF%83%CF%8E%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1

[5.1]

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%85%CE%BA%CE%BD%CF%89%CF%84%CE%AE%CF%82>

[5.2]

<http://www.electroniccircuits.gr/pyknwtes.html>

[6]

http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf

[8.1]

https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry