



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟ-ΓΑΛΒΑΝΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Μανουράς Βασίλειος

Επιβλέπων: Χριστοφόρου Ευάγγελος
Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις / / 2017

Χριστοφόρου Ευάγγελος, Καθηγητής, (Υπογραφή)

Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια, (Υπογραφή)

Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στόχος της παρούσης εργασίας είναι η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός βιο-γαλβανικών κελιών χρησιμοποιώντας την τεχνική θερμικής εξάχνωσης για επικάλυψη χάρτινων υποστρωμάτων με λεπτά υμένια μετάλλων διαφορετικού πρότυπου ηλεκτροδιακού δυναμικού.

Τα δοκίμια που ήταν αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας εν συνεχεία ενυδατώθηκαν με διάλυμα χλωριούχου νατρίου για να επιβεβαιωθεί η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την ηλεκτροχημική διεργασία που λαμβάνει χώρα στα δοκίμια αυτά, προσομοιάζοντας έτσι την επίδραση που θα έχει η επαφή των δοκιμίων με ανθρώπινο ιδρώτα.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία βασίστηκε σε πρόσφατες έρευνες πάνω στη χρήση σωματικών υγρών ως ηλεκτρολύτες σε διάταξη γαλβανικού κελιού, με στόχο την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ηλεκτροδότηση μικροηλεκτρονικών διατάξεων, με απώτερο σκοπό την εφαρμογή τέτοιων κελιών, ή αντίστοιχών τους, σε εμφυτεύσιμα μικροσυστήματα με χαμηλές ενεργειακές ανάγκες.

Για την εκπόνηση της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κύριο Χριστοφόρου Ευάγγελο, χωρίς του οποίου την καθοδήγηση δεν θα ήταν εφικτή η ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους Στάυρο Δεληγιάννη και Αναστασία Αλεξανδράτου για την πολύτιμη βοήθειά τους στην παραγωγή των δοκιμών. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου μικροηλεκτρονικής, ΜαριλίζαΚούλη, Μπάνη Γεώργιο , Τσέλου Γιώτα και Στεφανή Χριστίνα για την βοήθεια που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και για το φιλικό κλίμα που έχουν καλλιεργήσει εντός του εργαστηρίου. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για τη στήριξη που μου παρείχαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου, καθώς και την Αλεξάνδρα Καλαϊτζιδάκη για τον διπλό ρόλο που επιτέλεσε, αρχικά ως γραφίστρια που επιμελήθηκε της μορφοποίησης του ανά χείρας τόμου, και δευτερευόντως για την στήριξη της στις δυσκολίες των τελευταίων ετών.

Περίληψη

Η διπλωματική εργασία με τίτλο ανάπτυξη και χαρακτηρισμός βιο-γαλβανικών κελιών είχε ως στόχο την δημιουργία γαλβανικών κελιών που λειτουργούν με βιολογικά υγρά, όπως ο ιδρώτας. Στόχος της εργασίας ήταν η απόδειξη ότι το παραπάνω είναι εφικτό, καθώς και η παραγωγή δοκιμίων διαφορετικών συνδυασμών ηλεκτροδίων και υποστρωμάτων για σύγκριση των αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων για την αποδοτικότητα των κελιών αυτών. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την παραγωγή των δοκιμίων ήταν η επικάλυψη με θερμική εξάχνωση χάρτινων υποστρωμάτων και η εμβάπτιση των δοκιμίων σε φυσιολογικό ορό για μέτρηση ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα διηθητικά χαρτιά με οπές και άνευ οπών, καθώς και φυτικό χαρτί (vegetable paper). Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος ήταν μαγνήσιο, ενώ ως κάθοδοι χρησιμοποιήθηκαν χαλκός, ψευδάργυρος και κασσίτερος. Τα κύρια αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν ότι τα διηθητικά χαρτιά ήταν καλύτερα ως υποστρώματα επειδή οι επικαλύψεις είχαν καλύτερη πρόσφυση μαζί τους, αλλά και επειδή είχαν καλύτερη απορροφητικότητα. Τα καλύτερα αποτελέσματα ισχύος ήταν από τα χαρτιά με επικάλυψη χαλκού ή κασσιτέρου. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διάφορες μορφολογίες που βρέθηκαν στην επιφάνεια του χαρτιού, που υποδεικνύουν ότι ανάλογα με το υπόστρωμα και τις συνθήκες εξάχνωσης παράγονται φιλμ με διαφορετικές μορφολογίες οι οποίες επηρεάζουν τα τελικά αποτελέσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα οι πολύ καλές ηλεκτρικές μετρήσεις που έδωσε το φυτικό χαρτί με επικάλυψη κασσιτέρου, οι οποίες οφείλονται στη μορφολογία σφαιριδίων με την οποία επικαλύφθηκε το χαρτί από τον κασσίτερο. Εν κατακλείδι φαίνεται πως χρειάζονται περαιτέρω πειράματα για την διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφολογία και εν τέλει τις ιδιότητες των δοκιμίων.

The diploma thesis entitled development and characterization of Bio-Galvanic Cells is aimed at creating galvanic cells that work with biological fluids such as sweat. The main goal of the thesis was to prove that the above is feasible, as well as to produce samples of different combinations of electrodes and substrates to compare the results and to draw conclusions about the efficiency of these cells. The method followed for the production of the specimens was the coating by thermal evaporation of paper substrates and the immersion of the specimens in a 0.9% saline mixture to measure electrical properties. Substrate papers with holes and without holes as well as vegetable paper were used as substrates. The material used as an anode was magnesium, while copper, zinc and tin were used as cathodes. The main results of the study showed that the filter papers were better as substrates because the coatings had better adhesion with them, but also because they had better absorbency. The best results were from copper or tin coated papers. Interestingly, the various morphologies found on the surface of the paper indicate that depending on the substrate and the sublimation conditions, films with different morphologies are produced which affect the final results. A typical example of very good electrical measurements was given by the tin-coated vegetable paper, due to the bead morphology with which paper was coated with tin. In conclusion, further experiments are needed to investigate the factors that affect the morphology and ultimately the properties of the specimens.

Πίνακας Περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	14
2. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	14
2.1 Μπαταρία.....	14
2.2 Ηλεκτροχημικό κελί.....	15
2.3 Ιστορική αναδρομή.....	15
2.4 Λειτουργία γαλβανικού στοιχείου.....	17
2.5 Το φαινόμενο της Οξειδοαναγωγής.....	17
2.6 Διαφορά γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού κελιού.....	19
2.7 Η δομή του ηλεκτροχημικού κελιού.....	19
2.8 Ηλεκτρεγερτική δύναμη (Emf ή Volts).....	20
2.9 Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (Ampere).....	21
2.10 Ισχύς, ειδική ισχύς.....	21
3. Κατηγοριοποίηση μπαταριών & στοιχείων παραγωγής ενέργειας.....	22
3.1 Primary batteries.....	22
3.2 Secondary batteries.....	22
3.3 Εναλλακτικές μέθοδοι λειτουργίας.....	22
3.3.1 Thin film battery.....	23
3.3.2 Water activated batteries.....	25
3.3.3 Μπαταρίες που λειτουργούν με σωματικά υγρά.....	26
4. Διαδικασία παραγωγής δοκιμών.....	28
4.1 Επιλογή υλικών.....	28
4.2 Απόκτηση υλικών.....	31
4.3 Μέθοδος εναπόθεσης.....	34
5. Πειραματική Διαδικασία.....	38
5.1 Proof of concept.....	38
5.2 Αρχικές δοκιμές.....	38
5.3 Κατηγοριοποίηση δοκιμών.....	39

6. Χαρακτηρισμός Δοκιμών.....	42
6.1 Δοκίμιο 1 ^ο : Χαλκός-διηθητικό χαρτί.....	42
6.2 Δοκίμιο 2 ^ο : Χαλκός-Διηθητικό χαρτί με οπές.....	48
6.3 Δοκίμιο 3 ^ο : Χαλκός-φυτικό χαρτί.....	53
6.4 Δοκίμιο 4 ^ο : Ψευδάργυρος-διηθητικό χαρτί.....	58
6.5 Δοκίμιο 5 ^ο : Ψευδάργυρος-Διηθητικό με οπές.....	63
6.6 Δοκίμιο 6 ^ο : Ψευδάργυρος- Φυτικό χαρτί.....	69
6.7 Δοκίμιο 7 ^ο : Κασσίτερος-διηθητικό χαρτί.....	76
6.8 Δοκίμιο 8 ^ο : Κασσίτερος- Διηθητικό χαρτί με οπές	81
6.9 Δοκίμιο 9 ^ο : Κασσίτερος-Φυτικό χαρτί.....	87
7. Ηλεκτρικές Μετρήσεις Στοιχείων.....	91
7.1 Διαφορά δυναμικού και μέτρο εμπέδησης.....	91
7.2 Ένταση ρεύματος.....	94
7.3 Ισχύς.....	101
8. Συμπεράσματα.....	102
9. Βιβλιογραφία.....	105

Εικόνες –πίνακες-γραφήματα

Εικόνες

Εικόνα 1.1 Βολταϊκός σωρός

Εικόνα 1.2 Σχέδιο βολταϊκού σωρού

Εικόνα 1.3 Daniellcell ψευδαργύρου-χαλκού.

Εικόνα 2.1. SEM image of the cross-section of the as-deposited microbattery.

Εικόνα 2.2. Μικρογραφία κελιού τρισδιάστατης διαταξης

Εικόνα 3.1 Φυσιολογικός ορός που χρησιμοποιήθηκε

Εικόνα 3.2 Standard electrode potentials

Εικόνα 3.3 ρυθμός διάβρωσης με βάση την περιεκτικότητα σε NaCl.

Εικόνα 3.4 Block μαγνησίου, πάνω αριστερά φαίνεται το κομμάτι που κόπηκε με τροχό

Εικόνα 3.5 Κομμάτι μαγνησίου κομμένο από το μπλοκ.

Εικόνα 3.6 Τεμαχίδια για εξάχνωση.

Εικόνα 3.7 Τεμάχια που κόπηκαν από το παραπάνω κομμάτι και boat μαγνησίου για σύγκριση μεγέθους. Τα τεμαχίδια πρέπει να έχουν μήκος μικρότερο από τη διάμετρο του boat.

Εικόνα 3.8 Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, Κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά: Χαλκός, Κασσίτερος, Ψευδάργυρος

Εικόνα 3.9 Σύστημα θερμικής εξάχνωσης BALZERS 010

Εικόνα 3.10 Boat τοποθετημένο εντός του θαλάμου κενού. Στηρίζεται από δύο βραχίονες οι οποίοι μεταφέρουν το ρεύμα σε αυτό.

Εικόνα 3.11 Ένδειξη κενού του μηχανήματος

Εικόνα 3.12 Στο πάνω μέρος της εικόνας βλέπουμε τη βάση που στηρίζεται το δοκίμιο που επικαλύπτουμε καθώς και το γυαλί πάνω στο οποίο το τοποθετούμε. Στο κάτω μέρος φαίνεται το boat βολφραμίου που έχει πυρώσει εξαιτίας του ρεύματος που περνάει

Εικόνα 4.1 Επικάλυψη με χαλκό

Εικόνα 4.2 Επικάλυψη με κασσίτερο

Εικόνα 4.3 Επικάλυψη με ψευδάργυρο

Εικόνα 5.1 Ίνες κυτταρίνης επικαλυμμένες με χαλκό.

Εικόνα 5.2 Στην εικόνα αυτή φαίνονται κάποιες ατέλειες, τα μελανά σημεία στα οποία η επικάλυψη δεν έχει πετύχει.

Εικόνα 5.3 Ίδια εικόνα με την προηγούμενη, με EDSmapping.

Εικόνα 5.4 Χαρτογράφηση επικάλυψης χαλκού-διηθητικού χαρτιού.

Εικόνα 5.5 επικάλυψη μαγνησίου-διηθητικό χαρτί

Εικόνα 5.6 EDSmapping επικάλυψης μαγνησίου

Εικόνα 5.7 Χάρτες περιεκτικότητας στοιχείων, επιφάνεια διηθητικού χαρτιού, επικάλυψη μαγνησίου.

Εικόνα 5.8 Μορφολογία επικάλυψης μαγνησίου.

Εικόνα 5.9. Cross section χαρτιού

Εικόνα 5.10 EDS maps του cross section.

Εικόνα 5.11 Επικάλυψη χαλκού σε διηθητικό χαρτί με σπές.

Εικόνα 5.12 EDSmapping επικάλυψης χαλκού-σε διηθητικό με σπές.

Εικόνα 5.13 Χαρτογράφηση στοιχείων στο Cu-ΔΟ, παρουσία μαγνησίου.

Εικόνα 5.14 Επιφάνεια επικάλυψης μαγνησίου. Διαφαίνονται μερικές ρωγματώσεις

Εικόνα 5.15 Σημειακή ανάλυση με EDS, παρουσία μικροποσότητας νατρίου

Εικόνα 5.16 Νησίδες επικάλυψης μαγνησίου σε χαρτί με οπές.

Εικόνα 5.17 Διεπιφάνεια δοκιμίου, αριστερά χαλκός, δεξιά μαγνήσιο.

Εικόνα 5.18 Χαρτογράφηση με EDS της διεπιφάνειας, Cu-ΔΟ , όπου φαίνεται η έκταση της κάθε επικάλυψης.

Εικόνα 5.19 Επικάλυψη χαλκού,Cu-Veg, με πολλές μελανές κηλίδες, ενδεικτικό του άνθρακα που περιέχεται σε αυτές.

Εικόνα 5.20 EDS της επικάλυψης Cu, όπου φαίνεται περιοχή με πολύ άνθρακα καθώς και η κατανομή των στοιχείων πάνω στο χαρτί.

Εικόνα 5.21 Αναλυτική χαρτογράφηση στοιχείων, ο χαλκός έχει καλύψει όλη την επιφάνεια ενώ το μαγνήσιο είναι διάσπαρτο.

Εικόνα 5.22 Μικρογραφία επικάλυψης μαγνησίου, Cu-veg.

Εικόνα 5.23 Αναλυτική χαρτογράφηση των στοιχείων που αναγνωρίστηκαν από το EDS στο Cu-veg

Εικόνα 5.24 Μικρογραφία διεπιφάνειαςCu-veg

Εικόνα 5.25 Επικάλυψη ψευδαργύρου, Zn-Δ.

Εικόνα 5.26 Χαρτογράφηση με EDS, Zn-Δ, πλευρά ψευδαργύρου.

Εικόνα 5.27 Αναλυτική χαρτογράφηση της 5.26.

Εικόνα 5.28 Μικρογραφία επικάλυψης ψευδαργύρου, η δομή της επικάλυψης μοιάζει με του χαλκού.

Εικόνα 5.29 Μη-επικαλυμμένο κομμάτι χαρτιού με διάσπαρτες εναποθέσεις.

Εικόνα 5.30 Μικρογραφία μεγάλης μεγέθυνσης, χαρτιού χωρίς επικάλυψη.

Εικόνα 5.31 EDSmapping της περιοχής, υπάρχει ελάχιστη ποσότητα ψευδαργύρου, διάσπαρτη.

Εικόνα 5.32 Φαίνονται τα διάφορα σημεία όπου κάηκε το χαρτί, επικάλυψη Zn, Zn-ΔΟ.

Εικόνα 5.33 EDSmapping της 5.32. Στα σκουρόχρωμα σημεία της βλέπουμε ότι αντιστοιχούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις άνθρακα.

Εικόνα 5.34 Φαίνεται η διαφορετική δομή αυτής της επικάλυψης.

Εικόνα 5.35 Η μορφολογία του φιλμ ψευδαργύρου δεν είναι η αναμενόμενη.

Εικόνα 5.36 Διάσπαρτες κουκίδες ψευδαργύρου σε περιοχή με υψηλό άνθρακα.

Εικόνα 5.37 Μικρογραφία όπου φαίνονται οι μικρές κουκίδες στην επιφάνεια της επικάλυψης.

Εικόνα 5.38 Παρατηρούνται κουκίδες ψευδαργύρου, Zn-ΔΟ.

Εικόνα 5.39 Πάχος επικάλυψης και μικροσυγκεντρώσεις ψευδαργύρου, διεπιφάνειαZn-ΔΟ.

Εικόνα 5.40 Αριστερά στην εικόνα παρατηρούμε μία ίνα χαρτιού, την επικάλυψη μαγνησίου με τις νησίδες που δημιουργεί, και διάσπαρτα σωματίδια ψευδαργύρου στην επιφάνεια.

Εικόνα 5.41 Ανάγλυφη επιφάνεια χαρτιού κατόπιν επικάλυψης μαγνησίου,Zn-veg.

Εικόνα 5.42 EDSmapping των στοιχείων που περιέχονται στο υλικό, Zn-veg.

Εικόνα 5.43 Απανθράκωση σε πολλά σημεία του χαρτιού, πλευρά Zn, Zn-veg.

Εικόνα 5.44 Μικρογραφία υψηλής ανάλυσης της πλευράς του ψευδαργύρου που εμφανίζεται η δομή μικρών σωματιδίων.

Εικόνα 5.45 Διακρίνεται το πάχος του χαρτιού και αμυδρά οι δύο επικαλύψεις.

Εικόνα 5.46 Παρατηρείται το χαρτί ανάμεσα στις επικαλύψεις, το πάχος της κάθε επικάλυψης αλλά και η θραύση τους μετά την πίεση που τους ασκήθηκε κατά την κοπή του δοκιμίου.

Εικόνα 5.47 EDSmapping της εικόνας 5.46.

Εικόνα 5.48 Μικρογραφία επικάλυψης μαγνησίου, Sn-Δ.

Εικόνα 5.49 EDSmapping περιοχής μαγνησίου,Sn-Δ.

Εικόνα 5.50 Επικάλυψη κασσιτέρου, μορφολογία σφαίρας,Sn-Δ.

Εικόνα 5.51 Επικάλυψη κασσιτέρου σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, Sn-Δ.

Εικόνα 5.52 Χαρτογράφηση με EDS της 5.51.

Εικόνα 5.53 ανάλυση EDS, όπου φαίνονται οι κορυφές του κασσιτέρου και του «ασβεστίου».

Εικόνα 5.54 Μακροσκοπικές οπές του διάτρητου διηθητικού χαρτιού.

Εικόνα 5.55 Επικάλυψη μαγνησίου με ρωγματώσεις, πλευρά μαγνησίου, Sn-ΔΟ.

Εικόνα 5.56 Παρατηρούνται δύο μορφολογίες επικάλυψης μαγνησίου, Sn-Δο.

Εικόνα 5.57 Στην χαρτογράφηση με EDS εμφανίζεται ένα μοτίβο στη διασπορά των υλικών, με το μαγνήσιο να βρίσκεται στα δεξιά ενώ το ασβέστιο και το χλώριο βρίσκονται στα αριστερά.

Εικόνα 5.58 Αναλυτική χαρτογράφηση με EDS της επικάλυψης μαγνησίου, Sn-ΔΟ.

Εικόνα 5.59 Παρατηρούμε τις σκούρες κηλίδες που απέμειναν στα σημεία όπου μάλλον αποκολλήθηκε υλικό, Sn-ΔΟ.

Εικόνα 5.60 Γράφημα EDS όπου φαίνονται οι κορυφές της ανάλυσης με ακτίνες X.

Εικόνα 5.61 Χαρτογράφηση με EDS , στα σημεία με μπλε χρώμα υπήρχαν σκούρες κηλίδες που φαίνεται ότι περιέχουν άνθρακα και οξυγόνο.

Εικόνα 5.62(αριστερά). Μικρογραφία διεπιφάνειας μαγνησίου-χαρτιού-κασσιτέρου.

Εικόνα 5.63(δεξιά) Μεγέθυνση στην επιφάνεια κασσιτέρου για ανάδειξη σφαιρικών σωματιδίων.

Εικόνα 5.64 Μικρογραφία με την επιφάνεια του χαρτιού, τις κηλίδες απανθράκωσης και τα σημεία φύτευσης κασσιτέρου, Sn-veg.

Εικόνα 5.65 Μικρογραφία μεγάλης μεγέθυνσης, Sn-veg.

Εικόνα 5.66 EDS mapping περιοχής της εικόνας 5.65.

Εικόνα 5.67 Σφαίρες ψευδαργύρου με κενές περιοχές κοντά τους, Sn-veg.

Εικόνα 5.68 Χαρτογράφηση με EDS της εικόνας 5.67.

Πίνακες

Πίνακας 6.1, Μετρήσεις διαφοράς δυναμικού και εμπέδησης Mg-Cu

Πίνακας 6.2 Μετρήσεις διαφοράς δυναμικού και εμπέδησης κελιών Mg-Zn.

Πίνακας 6.3 Μετρήσεις διαφοράς δυναμικού και εμπέδησης δοκιμίων μαγνησίου-κασσιτέρου.

Πίνακας 6.4. Αρχικές μετρήσεις δοκιμίων κασσιτέρου.

Πίνακας 6.5 Μετρήσεις πρώτης δοκιμής, τιμές σε mA.

Πίνακας 6.6 μετρήσεις τρίτης δοκιμής, τιμές σε mA.

Πίνακας 6.7 μετρήσεις τρίτης δοκιμής σε ψευδάργυρο

Πίνακας 6.8 μετρήσεις πρώτης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου

Πίνακας 6.9 μετρήσεις δεύτερης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου

Πίνακας 6.10 μετρήσεις τρίτης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου

Πίνακας 6.11 στοιχεία τάσης, έντασης και ισχύος, από μέσους όρους μετρήσεων

Γράφημα

Γράφημα 1 πρώτης δοκιμής, δοκιμίων χαλκού.

Γράφημα 2 τρίτης δοκιμής, δοκιμίων χαλκού.

Γράφημα 3 τρίτης δοκιμής, σε δοκίμια ψευδαργύρου.

Γράφημα 4 πρώτης δοκιμής σε δοκίμια κασσιτέρου

Γράφημα 5 δεύτερης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου.

Γράφημα 6 τρίτης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διπλωματική εργασία αυτή εκπονήθηκε στο εργαστήριο μικροηλεκτρονικής της σχολής ηλεκτρολόγων μηχανικών και μηχανικών ηλεκτρονικών υπολογιστών υπό την επίβλεψη του καθηγητή Χριστοφόρου Ευάγγελου.

Είναι στη φύση του ανθρώπου να εξελίσσεται διαρκώς με όποιο τρόπο είναι αυτό εφικτό. Στην εποχή μας, η εξέλιξη με την παραδοσιακή έννοια δεν έχει πλέον σημασία, εφόσον ο άνθρωπος έχει καταφέρει, χρησιμοποιώντας την τεχνολογία, να εξελίσσεται μέσα στο χρόνο που διαρκεί μία ζωή.

Η κινητήριος δύναμη της εξέλιξης αυτής είναι η ηλεκτρική ενέργεια. Απόδειξη της παραπάνω δήλωσης είναι η σκέψη ότι χωρίς ρεύμα για μερικές ημέρες αρχίζει να καταρρέει η κοινωνία, πόσο μάλλον αν υπήρχε απώλεια ρεύματος για παραπάνω χρόνο.

Η ανάγκη για παραγωγή ενέργειας και τιθάσευσή της οδήγησε στη δημιουργία διατάξεων που είναι γνωστές ως μπαταρίες, των οποίων η δομική μονάδα είναι το ηλεκτροχημικό κελί. Στην εργασία αυτή συνδυάζεται η τεχνολογία επιμεταλλώσεων με την ηλεκτροχημεία με σκοπό την παραγωγή γαλβανικών κελιών από βιοσυμβατά υλικά για εφαρμογές σαν επιθέματα και ίσως ,μελλοντικά, ως εμφυτεύσιμες πηγές ρεύματος για ηλεκτροδότηση συσκευών όπως οι βηματοδότες.

Στο πρώτο σκέλος θα γίνει αναφορά θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας αυτής, με έμφαση σε κάποιες βασικές έννοιες ηλεκτροχημείας.

Στο δεύτερο σκέλος παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής τέτοιων κελιών

Στο τρίτο σκέλος αποτυπώνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και του χαρακτηρισμού που έγιναν στα κελιά.

Τέλος, γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων και ανάλυσή τους, ενώ γίνονται και κάποιες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Μπαταρία

Μπαταρία ονομάζεται ένα στοιχείο του οποίου κύριο χαρακτηριστικό είναι η δυνατότητα μετατροπής χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Μία μπαταρία είναι μία αντλία ηλεκτρονίων, όπου η κινητήριος δύναμη για τη λειτουργία της είναι η διαφορά δυναμικού. Κάθε μπαταρία αποτελείται από τουλάχιστον δύο γαλβανικά στοιχεία ή κελιά, είναι δηλαδή μία σύνθετη κατασκευή της οποίας ο δομικός λίθος είναι το γαλβανικό κελί.

2.2 Ηλεκτροχημικό κελί

Το ηλεκτροχημικό κελί είναι η μικρότερη μονάδα μετατροπής χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, ή το αντίστροφο, ανάλογα με τη σύστασή του. Αποτελείται από δύο ηλεκτρονιακούς αγωγούς και έναν ιοντικό αγωγό και η λειτουργία του βασίζεται στην αυθόρμητη ανταλλαγή ιόντων και ηλεκτρονίων ανάμεσα στις επιφάνειες αυτές έως ότου επέλθει μία σχετική ισορροπία στο σύστημα, κάτι το οποίο για να πραγματοποιηθεί χρειάζεται τη σύνδεση των δύο ηλεκτρονιακών αγωγών μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, με αποτέλεσμα την παραγωγή ή κατανάλωση ρεύματος.

2.3 Ιστορική αναδρομή

Η μπαταρία θεωρείται ένα από τα μοντέρνα επιτεύγματα του ανθρώπου, κάτι το οποίο μπορεί και να μην είναι απόλυτα σωστό. Η πραγματική ανακάλυψη της μπαταρίας μπορεί να έγινε πολύ παλιά, πριν από δύο χιλιετίες.

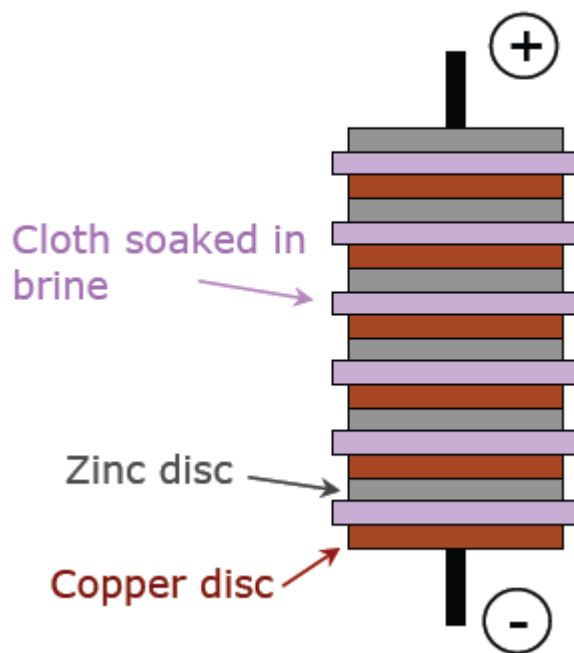
Σε ανασκαφές στη Βαγδάτη το 1936 ανακαλύφθηκε ένα πήλινο δοχείο το οποίο είναι πιθανό να γέμιζε με ξύδι, ή κάποιο άλλο όξινο ηλεκτρολύτη, και στο εσωτερικό του περιείχε μία ράβδο σιδήρου μέσα σε ένα σωλήνα χαλκού, τα δύο ηλεκτρόδια δηλαδή της μπαταρίας, χωρίς αυτά να ακουμπάνε μεταξύ τους. Το παραπάνω αποκαλείται μπαταρία της Βαγδάτης, ή Πάρθια μπαταρία, καθώς βρέθηκε στην περιοχή όπου ζούσε ο αρχαίος πολιτισμός των Παρθίων, στο σημερινό Ιράν. Αξίζει να σημειωθεί ότι μερικοί αρχαιολόγοι αρνούνται τη χρήση του μηχανισμού αυτού ως μπαταρία.

Η δημιουργία της πρώτης μπαταρίας της οποίας η χρήση προοριζόταν για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έγινε από τον Alessandro Volta το 1800 μ.Χ. ο οποίος παρακινήθηκε από τα πειράματα του συμπατριώτη του Luigi Galvani.

Πριν το Βόλτα ο ηλεκτρισμός ήταν ένα στατικό φαινόμενο, το οποίο παραγόταν από την τριβή υλικών μεταξύ τους και τη δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου. Ο Βόλτα ήταν ο πρώτος ο οποίος μετέτρεψε τον ηλεκτρισμό από στατικό σε συνεχές φαινόμενο με τη δημιουργία του βολταϊκού σωρού.



Εικόνα 1.1 Βολταϊκός σωρός



Εικόνα 1.2 Σχέδιο βολταϊκού σωρού

Η μπαταρία αυτή, η οποία φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα, αποτελείτο από δίσκους ψευδαργύρου και χαλκού, εναλλάξ, με έναν διαχωριστή ανάμεσά τους, ο οποίος απορροφούσε τον ηλεκτρολύτη. Ο σωρός αυτός είχε τη δυνατότητα να παράγει από 1 έως 2 Volt.

Ένα χρόνο μετά ο Γάλλος Nicholas Gautherot ανακάλυψε τυχαία την επαναφορτιζόμενη μπαταρία στέλνοντας ρεύμα σε δύο πλάκες χαλκού βυθισμένες σε θειικό οξύ, ο Gautherot δεν αντιλήφθηκε την χρησιμότητα της ανακάλυψης αυτής, με αποτέλεσμα να περάσουν 60 χρόνια για να επαναληφθεί το πείραμα από τον Raymond Gaston Planté και να κατασκευαστεί και επίσημα η πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία, η οποία χρησιμοποιούσε μόλυβδο. Οι μπαταρίες μολύβδου-οξέως χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα ως μπαταρίες αυτοκινήτων.

Το 1802 δημιουργήθηκε η πρώτη μπαταρία μαζικής παραγωγής από τον Dr William Cruikshank, η οποία αποτελούνταν από φύλλα χαλκού και ψευδαργύρου βυθισμένα σε οξύ ή σε άρμη.

Το 1833 ο Faraday δημοσίευσε τα ευρήματά του περί ηλεκτρόλυσης και γαλβανικών αντιδράσεων, τοποθετώντας πλέον την τεχνολογία μπαταριών στον επιστημονικό χάρτη και εδραιώνοντας τα πειράματα που είχαν γίνει μέχρι εκείνη τη στιγμή σε επιστημονικές βάσεις.

Το 1836 ο Βρετανός John Frederic Daniell δημιούργησε το κελί Daniell, ένα κελί με δύο ηλεκτρολύτες όπου το κάθε ηλεκτρόδιο βυθίζεται σε συμβατό ηλεκτρολύτη και τα δύο διαλύματα συνδέονται με γέφυρα αλάτων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αποφυγή του φαινομένου της πόλωσης, δηλαδή της δημιουργίας μονωτικού στρώματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τη διατήρηση της ομαλής παραγωγής ρεύματος. Το στοιχείο Daniell βελτίωσε την απόδοση των μπαταριών, καθιστώντας τις πιο αξιόπιστες.

Το 1841 δημιουργήθηκε η μπαταρία άνθρακα-ψευδαργύρου από τον Robert Wilhelm Bunsen, μία μπαταρία που χρησιμοποιεί πολύ φθηνά υλικά για την παραγωγή της.

Το 1868 δημιουργήθηκε από τον Georges Leclanché το στοιχείο ψευδαργύρου άνθρακα με ηλεκτρολύτη χλωριούχο αμμώνιο και διοξείδιο του μαγγανίου ως μέτρο προστασίας από την πόλωση. Η μπαταρία αυτή παράγεται μέχρι σήμερα και είναι ουσιαστικά ο πρόδρομος των αλκαλικών μπαταριών.

Από το 1868 και μετά υπάρχει μία ανοδική πορεία όπου συνέχεια γίνονται καινούργιες ανακαλύψεις, ή επιβελτιώσεις, στον τομέα των μπαταριών, με αποκορύφωση τη δημιουργία των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου από τον John B. Goodenough το 1979, μία ανακάλυψη τόσο σημαντική ώστε πλέον σχεδόν όλες οι συσκευές που χρησιμοποιούν επαναφορτιζόμενες μπαταρίες να βασίζονται σε κάποια παραλλαγή αυτής της μπαταρίας.

2.4 Λειτουργία γαλβανικού στοιχείου

Ένα γαλβανικό στοιχείο είναι ένα ηλεκτροχημικό κελί το οποίο καταναλώνει αποθηκευμένη χημική ενέργεια με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω μίας αντίδρασης οξειδοαναγωγής.

Η λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου βασίζεται σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση. Η αντίδραση αυτή εξαρτάται από μεγέθη όπως η ηλεκτραρνητικότητα και η ηλεκτροθετικότητα των δύο ηλεκτροδίων δηλαδή η τάση τους να διώχνουν ή να λαμβάνουν ηλεκτρόδια.

Όταν δημιουργείται μία μπαταρία τοποθετούνται μαζί δύο μέταλλα τα οποία έχουν διαφορετικά δυναμικά, και η διαφορά τους είναι γνωστή ως διαφορά δυναμικού. Η διαφορά δυναμικού είναι η κινητήριος δύναμη για την ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει στο κελί, η οποία είναι αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Στο εσωτερικό του κελίου συμβαίνει ταυτόχρονα μία αντίδραση οξείδωσης και μία αντίδραση αναγωγής, τη στιγμή που ολοκληρώνεται το κύκλωμα με τη μπαταρία.

Η αντίδραση συμβαίνει ανάμεσα στο ένα ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη. Στην οξείδωση έχουμε παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων και θετικά φορτισμένων ιόντων, ενώ στην αναγωγή γίνεται πρόσληψη ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και πρόσληψη θετικών ιόντων μέσα από τον ηλεκτρολύτη.

Οι παραπάνω αντιδράσεις προκαλούν κίνηση φορτισμένων σωματιδίων, τα οποία οδεύουν από την άνοδο στην κάθοδο, παράγοντας ρεύμα στην πορεία.

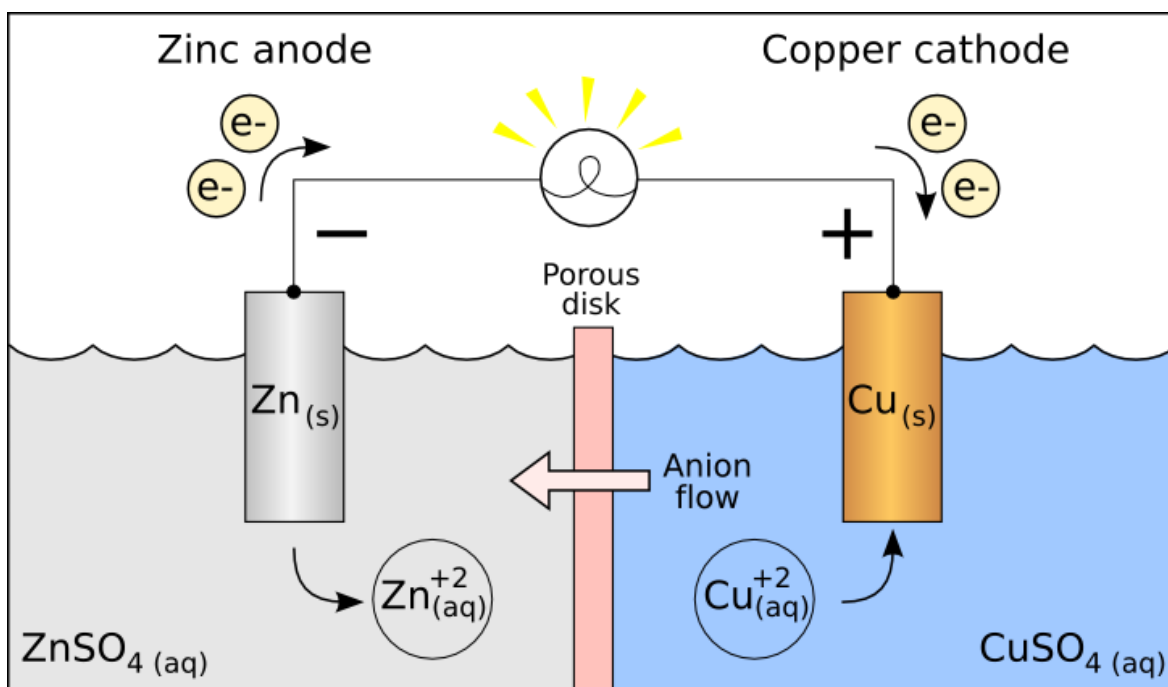
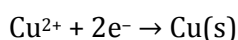
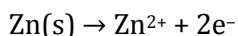
2.5 Το φαινόμενο της οξειδοαναγωγής

Σαν αντιδράσεις οξειδώσεως ή αναγωγής χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις εκείνες, κατά τις οποίες συμβαίνει μεταβολή στον αριθμό οξειδώσεως ορισμένων ατόμων.[1]

Οι παραπάνω αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα και δεν μπορούν να υπάρξουν ανεξάρτητα, καθώς συνδέονται από τη μεταφορά ελεύθερων ηλεκτρονίων που παράγονται.

Κατά την αντίδραση οξείδωσης ένα μέταλλο οξειδώνεται, δηλαδή χάνει ηλεκτρόνια, ενώ κατά την αναγωγή ένα άλλο μέταλλο ανάγεται, δηλαδή λαμβάνει ηλεκτρόνια.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα κλασσικό παράδειγμα οξειδοαναγωγής μέσω των ημι-αντιδράσεων ανάμεσα στο χαλκό και στον ψευδάργυρο σε ένα στοιχείο daniell, όπου το κάθε μέταλλο είναι βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων του:



Εικόνα 1.3 Daniell cell ψευδαργύρου-χαλκού.

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται ότι ο ψευδάργυρος οξειδώνεται, διώχνοντας ηλεκτρόνια και κατιόντα μετάλλου, ενώ ο χαλκός ανάγεται λαμβάνοντας ηλεκτρόνια και κατιόντα από το διάλυμά του. Είναι εμφανές ότι αυτή η αντίδραση δεν μπορεί να συνεχίζεται για πάντα, καθώς το αριστερά διάλυμα θα αποκτήσει θετικό φορτίο λόγω των κατιόντων ψευδαργύρου, ενώ το δεξιά θα αποκτήσει αρνητικό εξαιτίας της θεικής ρίζας που αφήνουν πίσω τα κατιόντα χαλκού που εναποτίθενται στη ράβδο χαλκού. Στο σημείο αυτό έρχεται ο διαχωριστής, μία μεμβράνη η οποία παρέχει ιοντική αγωγιμότητα, αλλά όχι ηλεκτρονιακή και επιτρέπει στα θειικά ανιόντα να περάσουν από το διάλυμα χαλκού στο διάλυμα ψευδαργύρου και να αντιδράσουν με τα ιόντα του ψευδαργύρου, αποκαθιστώντας την ισορροπία φορτίου στο διάλυμα.

Η εξισορρόπηση του φορτίου είναι ύψιστης σημασίας καθώς αν δημιουργηθούν στατικά φορτία εντός του κελιού σταματάει η αντίδραση οξειδοαναγωγής γιατί εξισορροπείται η διαφορά δυναμικού των ηλεκτροδίων.

Για να συνεχίσει να υφίσταται η διαφορά δυναμικού θα πρέπει πάντα να υπάρχει ουδέτερο φορτίο εντός του κελιού, κάτι που σημαίνει ότι ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται μεταφορά αρνητικού φορτίου στο κελί (ηλεκτρονίων) είναι ο ίδιος με το ρυθμό μεταφοράς ιόντων. Τα παραπάνω υποδεικνύουν τη σημασία της επιλογής ηλεκτρολύτη και διαχωριστή σε ένα κελί.

2.6 Διαφορά γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού κελιού

Τα δύο αυτά κελιά βασίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας, με διαφορά ότι στο γαλβανικό κελί οι αντιδράσεις γίνονται αυθόρμητα και έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ στο ηλεκτρολυτικό οι αντιδράσεις δεν μπορούν να γίνουν αυθόρμητα διότι η παροχή ρεύματος είναι αναγκαία για την ολοκλήρωσή τους. Θα λέγαμε ότι το γαλβανικό κελί έχει $\Delta G < 0$, ενώ το ηλεκτρολυτικό έχει $\Delta G > 0$.

Βέβαια αυτό δεν σημαίνει ότι το ηλεκτρολυτικό κελί δεν έχει την ίδια φυσική σημασία με το γαλβανικό, απλά πρόκειται για τις δύο πλευρές του ίδιου νομίσματος. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες αποτελούνται από υλικά τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν στην ίδια διάταξη ως γαλβανικά και ως ηλεκτρολυτικά, ανάλογα με το αν διοχετεύουμε προς αυτά ρεύμα, ή όχι.

Αντιθέτως οι μπαταρίες μίας χρήσης είναι κατασκευασμένες να λειτουργούν ως γαλβανικά κελιά μόνο, χωρίς να επαναφορτίζονται αν συνδεθούν με πηγή ρεύματος.

2.7 Η δομή του ηλεκτροχημικού κελιού

Ένα ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρονιακούς αγωγούς, την άνοδο και την κάθοδο, έναν ιοντικό αγωγό, τον ηλεκτρολύτη και το διαχωριστή.

Άνοδος ονομάζεται το ηλεκτρόδιο το οποίο οξειδώνεται, ανεξαρτήτως του είδους του κελιού στο οποίο βρίσκεται. Στο γαλβανικό κελί είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο, ενώ στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι το θετικό ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 1.4 Άνοδος που χρησιμοποιείται για ανοδική προστασία σε θερμοσίφωνα.

Κάθοδος ονομάζεται το ηλεκτρόδιο το οποίο ανάγεται, στο γαλβανικό κελί είναι το θετικό ηλεκτρόδιο, ενώ στο ηλεκτρολυτικό είναι το αρνητικό.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένας ιοντικός αγωγός, δηλαδή ένα μέσο μεταφοράς ιόντων και συνεπώς φορτίου, ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, χωρίς όμως να γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω αυτού, προς αποφυγή εκκένωσης του κελιού όταν αυτό δεν συνδέεται με εξωτερική πηγή. Η συνηθέστερη μορφή ηλεκτρολύτη είναι χημικά στοιχεία μέσα σε ένα διαλύτη, όπως το νερό, αν και υπάρχουν και στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως gel και κεραμικού τύπου.

Η χρησιμότητα του διαχωριστή είναι να προσφέρει ηλεκτρική μόνωση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, δεν υπάρχει σε όλες τις διατάξεις, διότι μερικές φορές αναλαμβάνει το ρόλο αυτό ο ηλεκτρολύτης.

2.8 Ηλεκτρεγερτική δύναμη (Emf ή Volts)

Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου, είναι η μονάδα μέτρησης της τάσης ενός στοιχείου για δημιουργία οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Αναγκαίο θα ήταν να ειπωθεί ότι η δύναμη αυτή είναι ο καταλύτης για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, και όσο μεγαλύτερη η τιμή του τόσο μεγαλύτερη η ένταση με την οποία θέλει το σύστημα να πραγματοποιήσει τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, ώστε να έρθει σε μία σχετική ισορροπία. Άρα το δυναμικό είναι μία μέτρηση της τάσης προς αντίδραση των μερών του συστήματος, και είναι μία φυσική ιδιότητα η οποία εξαρτάται από την τάση των μερών του συστήματος να διώξουν ή να λάβουν ηλεκτρόνια.

Η τιμή της διαφοράς δυναμικού των γαλβανικών στοιχείων ονομάζεται δυναμικό στοιχείου, ενώ αν η συγκέντρωση των διαλυμάτων του στοιχείου είναι σε πρότυπη κατάσταση (1mol/L , $T=25^\circ\text{C}$, $p=1\text{atm}$) τότε ορίζεται ως κανονικό δυναμικό στοιχείου.[1]

Το δυναμικό ενός στοιχείου μετράται ως προς το πρότυπο δυναμικό υδρογόνου, το οποίο έχει τιμή 0V κατά σύμβαση. Για τη μέτρηση του προτύπου δυναμικού γίνεται χρήση διάταξης αερίου υδρογόνου σε πίεση 1atm , το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα έλασμα λευκόχρυσου μερικώς βυθισμένου σε διάλυμα που περιέχει H^+ σε συγκέντρωση 1M . Στην περίπτωση αυτή ο λευκόχρυσος είναι αδρανές ηλεκτρόδιο το οποίο υπάρχει ως καταλύτης για τη δημιουργία ημιστοιχείου υδρογόνου, H/H^+ , του οποίου το δυναμικό έχει οριστεί ως 0V .

Με μέτρο σύγκρισης το πρότυπο δυναμικό υδρογόνου μπορεί να καθοριστεί το πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου των υπόλοιπων μετάλλων χρησιμοποιώντας την παραπάνω διάταξη ως ένα ηλεκτρόδιο και το εκάστοτε μέταλλο ως το δεύτερο, δημιουργώντας ένα γαλβανικό κελί και μετρώντας τη διαφορά δυναμικού.

Χρησιμοποιώντας τα πρότυπα κανονικά δυναμικά που υπολογίζονται με την παραπάνω μέθοδο γίνεται να υπολογιστεί η θεωρητική μέγιστη διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε δύο μέταλλα, αν δημιουργηθεί με αυτά γαλβανικό κελί. Η διαφορά δυναμικού αυτή ενδέχεται να διαφέρει από την τελική, καθώς οι συνθήκες σε ένα πραγματικό κελί είναι πολύ μακριά από τις ιδανικές.

Η μέτρηση διαφοράς δυναμικού στην παρούσα εργασία έγινε με τη βοήθεια επιτραπέζιου πολυμέτρου υψηλής ακρίβειας.

2.9 Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (Ampere)

Ηλεκτρικό ρεύμα ονομάζεται η προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρικών φορτίων ή φορέων ηλεκτρικού φορτίου κατά μήκος ενός ηλεκτρονιακού αγωγού.

Η μεταφορά φορτίου μέσω των ελεύθερων ηλεκτρονίων ενός μετάλλου αποδίδεται στην ύπαρξη του μεταλλικού δεσμού, ο οποίος επιτρέπει την προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρονίων και μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος, μέσω της δημιουργίας μίας διαφοράς δυναμικού. Η προσανατολισμένη κίνηση αυτή προκαλείται από τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού πεδίου, γύρω από έναν ηλεκτρονιακό αγωγό, ο οποίος συνδέεται με μία πηγή τάσης, όπως μία μπαταρία, και προκαλεί κίνηση ηλεκτρονίων από την περιοχή χαμηλού δυναμικού, δηλαδή τον αρνητικό πόλο, στην περιοχή υψηλού δυναμικού, δηλαδή, το θετικό πόλο.

Η πηγή τάσης έχει μεγάλη συγκέντρωση αρνητικού φορτίου (ηλεκτρονίων) στον αρνητικό πόλο, ενώ ταυτόχρονα έχει μεγάλη συγκέντρωση θετικού φορτίου (κατιόντων) στο θετικό πόλο. Η κίνηση των ηλεκτρονίων προς το θετικό πόλο εξισορροπείται από την ταυτόχρονη κίνηση ιόντων από το θετικό προς τον αρνητικό πόλο μέσω του ιοντικού αγωγού, δηλαδή του ηλεκτρολύτη.

Η ροή ηλεκτρονίων γίνεται από το θετικό προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, αλλά ροή του ηλεκτρικού ρεύματος θεωρείται ότι γίνεται από τον θετικό προς τον αρνητικό πόλο, κατά σύμβαση.

2.10 Ισχύς, ειδική ισχύς (Watt)

Η ισχύς σε μία μπαταρία μετριέται σε Watt και υπολογίζεται από τον πολλαπλασιασμό του ρεύματος με την τάση, δηλαδή $W=V \cdot I$.

Το μέγεθος αυτό υποδεικνύει το έργο που παράγεται όταν ένα αμπέρ ρεύματος ρέει μέσω μίας διαφοράς δυναμικού ύψους ενός Volt.

Η ισχύς είναι ένα σημαντικό μέγεθος σε μία μπαταρία διότι δίνει το μέτρο της απόδοσης υπό κανονικές συνθήκες.

3.Κατηγοριοποίηση μπαταριών & στοιχείων παραγωγής ενέργειας

Οι μπαταρίες και τα στοιχεία παραγωγής ενέργειας παράγονται σε διάφορες εκδοχές. Θεωρείται σκόπιμο για το στόχο αυτής της εργασίας να γίνει μία σύντομη αναφορά στα διάφορα είδη μπαταριών και την κατηγοριοποίηση αυτών. Αρχικά γίνεται διαχωρισμός σε επαναφορτιζόμενες και μη, και στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε μπαταρίες ή στοιχεία που λειτουργούν με διαφορετικό τρόπο από αυτόν που θα έχει ήδη αναλυθεί.

3.1 Primary batteries

Πρόκειται για το απλούστερο είδος μπαταρίας, μίας χρήσης και φθηνής παραγωγής. Οι μπαταρίες αυτές αποτελούνται από γαλβανικά στοιχεία τα οποία μετατρέπουν χημική ενέργεια σε ηλεκτρική μέσω των διεργασιών που αναλύσαμε μέχρι τώρα. Σημαντική παρατήρηση στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ότι όπως θα αναφερθεί παρακάτω μπορεί το γαλβανικό κελί να αποτελείται από φαινομενικά μόνο ένα ηλεκτρόδιο, στα στοιχεία μετάλλου-αέρα. Στις περιπτώσεις αυτές, παρουσιάζεται το φαινόμενο της δημιουργίας κελιών διαφορικού αερισμού, όπου η διαφορά συγκέντρωσης οξυγόνου σε έναν καταλύτη σε σχέση με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετατρέπει το ηλεκτρόδιο σε άνοδο και το οξυγόνο του αέρα σε κάθοδο.

Τυπικά παραδείγματα των «πρωτογενών» μπαταριών παρακάτω:

- 1) Αλκαλικές μπαταρίες
- 2) Στοιχεία Leclanché γνωστά και ως ψευδαργύρου-άνθρακα
- 3) Μη-επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου
- 4) Στοιχεία ψευδαργύρου-αργύρου
- 5) Στοιχεία ψευδαργύρου-αέρα

3.2 Secondary batteries

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες έχουν το πλεονέκτημα των πολλαπλών χρήσεων, το οποίο αντισταθμίζεται από το αυξημένο κόστος τους. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των κελιών τους είναι συνήθως πιο ακριβά, και η κατασκευή τους είναι πολύπλοκη, συγκριτικά με τα απλά γαλβανικά κελιά, διότι είναι επιθυμητή η λειτουργία τους ως ηλεκτρολυτικά κελιά όταν τους παρέχεται ρεύμα. Τυπικές επαναφορτιζόμενες διατάξεις είναι οι παρακάτω:

- 1) Μπαταρίες λιθίου, επαναφορτιζόμενες
- 2) Μπαταρίες αυτοκινήτων, μολύβδου-οξέως
- 3) Διάφορες μορφολογίες με νικέλιο ως κάθοδο υπό μορφή υδροξειδίου του νικελίου, και ανόδους καδμίου, υδρογόνου, σιδήρου, μεταλλικών υδριδίων λανθανιδών ή ψευδαργύρου

3.3 Εναλλακτικές μέθοδοι λειτουργίας

Οι παραπάνω μπαταρίες βασίζονται στη μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, υπάρχουν όμως και παραδείγματα μετατροπής άλλου είδους ενέργειας σε ηλεκτρική, όπως θερμική μέσω του θερμοηλεκτρικού φαινομένου, δηλαδή του φαινομένου seebeck ή μηχανική, μέσω αποθήκευσης ενέργειας σε ελατήρια.

Επίσης υπάρχουν μπαταρίες τηγμένων αλάτων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες.

Από όλες τις «ασυνήθιστες» μορφολογίες που έχουν δημιουργηθεί, σε αυτή την εργασία χρειάζεται να αναφερθούν τρεις, οι οποίες αποτελούν και τη βάση της κατασκευής των βιογαλβανικών κελιών.

Οι τρεις μορφολογίες αυτές είναι: μπαταρίες thin-film, water activated batteries και μπαταρίες που λειτουργούν με σωματικά υγρά.

3.3.1 Thin film battery

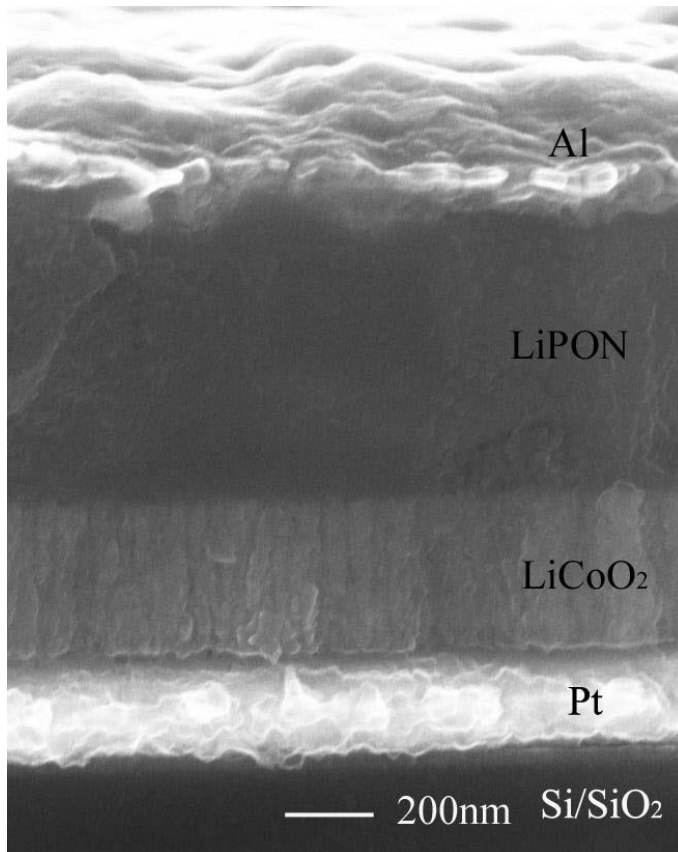
Οι μπαταρίες με τεχνολογία λεπτών υμενίων βρίσκονται ακόμα στα πρώτα στάδια ένταξης σε καθημερινά προϊόντα. Η τεχνολογία μικροσυστημάτων βρίσκεται εδώ και αρκετά χρόνια στο προσκήνιο με τα ηλεκτρονικά να γίνονται όλο και μικρότερα ενώ διατηρούν ή ακόμα και πολλαπλασιάζουν την απόδοσή τους, παρά το μέγεθός τους.

Τα περισσότερα ηλεκτρονικά ή μικρο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) μέχρι πρόσφατα λειτουργούσαν κατ' αποκλειστικότητα με εξωτερικές πηγές ενέργειας [2], δυσανάλογες με το μέγεθος των ίδιων των συστημάτων, ουσιαστικά περιορίζοντας με αυτό τον τρόπο τις πιθανές εφαρμογές τους.

Τα τελευταία χρόνια γίνεται μία προσπάθεια δημιουργίας πηγών ενέργειας σε μεγέθη ίδια με τα συστήματα που έχουν ως στόχο να ηλεκτροδοτήσουν. Αυτή η προσπάθεια γίνεται με διάφορες μεθόδους αποτύπωσης των αντιδρώντων μίας μπαταρίας με μεθόδους λεπτών υμενίων, λιθογραφίας κλπ.

Η γενική ιδέα πίσω από την παραγωγή αυτών των στοιχείων είναι η αναπαραγωγή της μακροσκοπικής διάταξης σε μικροσκοπικό επίπεδο, με τρόπο ώστε να διατηρηθεί η αρχική λειτουργία. Μέσω των επικαλύψεων λεπτών υμενίων είναι δυνατό το να δημιουργηθούν στρώσεις ηλεκτρονιακών και ιοντικών αγωγών σε ένα υπόστρωμα, όπως ένα wafer πυριτίου.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα τέτοιο παράδειγμα από τον JieSong και συνεργάτες [2], όπου αποτυπώθηκε ένα επαναφορτιζόμενο κελί λιθίου, σε υπόστρωμα πυριτίου, με κάθοδο LiCoO_2 , στερεό ηλεκτρολύτη LiPON, άνοδο και current collector το αλουμίνιο και current collector στην κάθοδο ένα στρώμα πλατίνας.

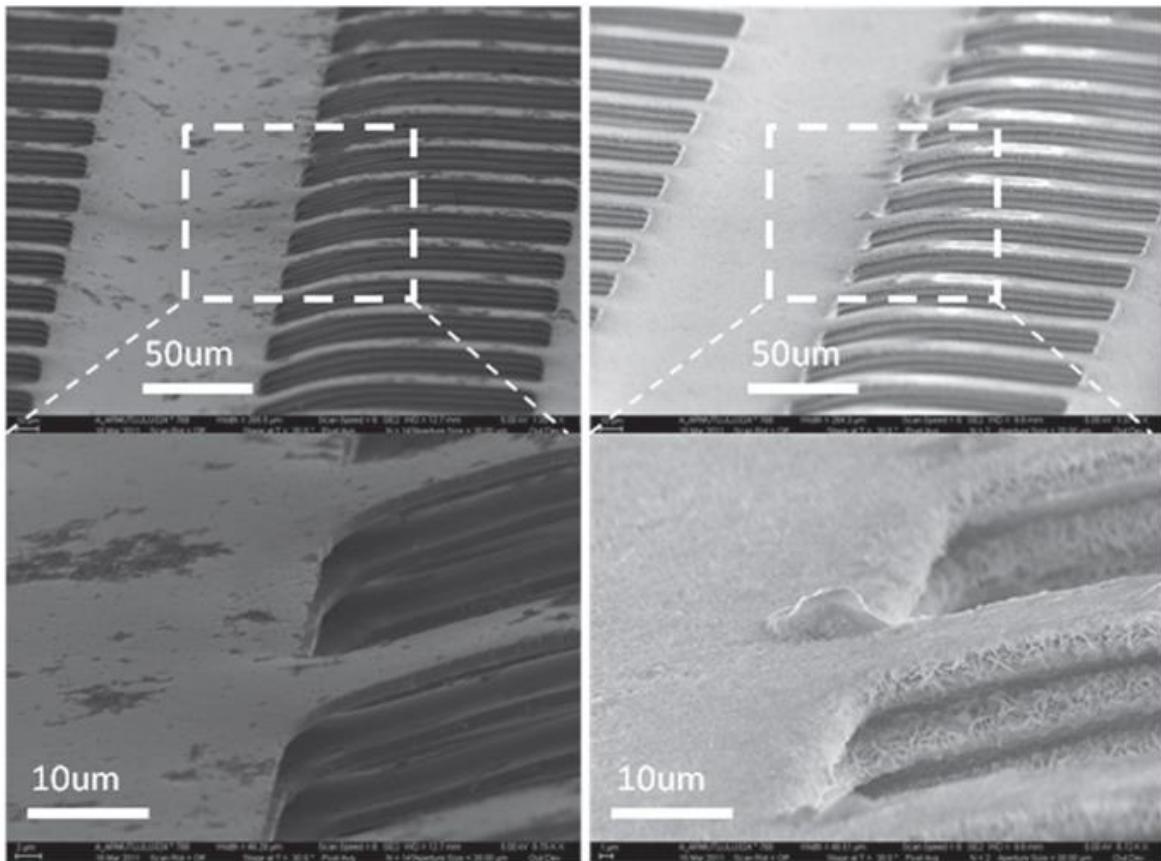


Εικόνα 2.1. SEM image of the cross-section of the as-deposited microbattery.[2]

Η επιτυχία σε αυτές τις μπαταρίες είναι ότι πρόκειται για εξ ολοκλήρου στερεές διατάξεις που μπορούν ακόμα και να «εκτυπωθούν» πάνω στο ίδιο το σύστημα που θα τροφοδοτήσουν, που συνεπάγεται, ότι δεν υπάρχει φόβος διαρροής επικίνδυνων υλικών από αυτές, ένα κοινό πρόβλημα με τις παραδοσιακές μπαταρίες, όπου λόγω λάθους στην κατασκευή μπορεί να διαρρεύσει ο ηλεκτρολύτης εκτός μπαταρίας.

Ανάλογα με την επιφάνεια εναπόθεσης των υμενίων είναι δυνατό το να υπάρχει και ευλυγισία της κατασκευής, κάτι το οποίο με παραδοσιακές διατάξεις είναι αδύνατο. Τέλος το σχήμα και το μέγεθος αυτών των κελιών είναι ρυθμιζόμενο και το κόστος κυμαίνεται ανάλογα με το μέγεθος το οποίο επηρεάζει την ενέργεια που μπορεί να παρέχει το κελί, άρα κάθε συσκευή μπορεί να έχει πάνω της αποτυπωμένο ένα κελί λεπτών υμενίων το οποίο θα είναι κατασκευασμένο με βάση τις προδιαγραφές του εκάστοτε συστήματος.

Τον τελευταίο καιρό η έρευνα έχει στραφεί στην παραγωγή κελιών με τεχνικές λεπτών υμενίων, αλλά σε τρεις διαστάσεις για να εκμεταλλευτούν στο έπακρο τις μικρές διαστάσεις των διατάξεων, όπως στην περίπτωση της έρευνας των A Armutlulu και λοιποί [5], που όπως φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία δημιούργησαν τρισδιάστατες διατάξεις για να έχουν μέγιστη επιφάνεια στον ίδιο χώρο χρησιμοποιώντας ένα μεταλλικό σκελετό πάνω στον οποίο αποτύπωσαν τα ηλεκτρόδια.



Εικόνα 2.2. Μικρογραφία κελιού τρισδιάστατης διατάξης

3.3.2 Water activated batteries

Οι μπαταρίες ενεργοποίησης με νερό ή υδατικό διάλυμα είναι «πρωτογενείς» μπαταρίες, οι οποίες μπορούν να βρίσκονται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε αδρανή κατάσταση. Αυτού του τύπου οι μπαταρίες είναι γνωστές και ως *reserve batteries*, και χρησιμεύουν σε περιπτώσεις ανάγκης όπου υπάρχει έκτακτη ανάγκη για παροχή ενέργειας.

Οι μπαταρίες αυτές αποτελούνται από μη επαναφορτιζόμενα γαλβανικά κελιά τα οποία περιέχουν τα αντιδρώντα αλλά δεν περιέχουν ηλεκτρολύτη, ή τα μέρη τους δεν βρίσκονται σε επαφή μέχρι να βρεθούν στο νερό.

Το συνηθέστερο υλικό που χρησιμοποιείται ως άνοδος σε αυτά τα κελιά είναι το μαγνήσιο ή το αλουμίνιο. Σαν κάθοδος χρησιμοποιούνται χλωρίδια του αργύρου ή χλωρίδια του χαλκού σαν φθηνότερη εναλλακτική.

Οι μπαταρίες αυτές προσφέρουν μία καλή πηγή ενέργειας με χαμηλό βάρος, αφού δεν υπάρχει ηλεκτρολύτης μέσα τους, με αντοχή σε αντίξοες συνθήκες. Μόλις προστεθεί ο ηλεκτρολύτης προσφέρουν μεγάλη πυκνότητα ρεύματος και ισχύ. Τα αρνητικά τους είναι ότι πρόκειται για κελιά μιας χρήσης με μικρή διάρκεια ζωής. Από τη στιγμή ενεργοποίησης και μετά δεν υπάρχει τρόπος απενεργοποίησης του κελιού με αποτέλεσμα τη σταδιακή αυτό-αποφόρτιση του.

Άλλες κάθοδοι που έχουν δοκιμασθεί κατά καιρούς με το μαγνήσιο ως άνοδο είναι[4]:

- Χλωρίδια του μολύβδου
- Ιωδίδια του χαλκού και θείο
- Θειοκυανίδια του χαλκού και θείο
- Διοξειδίο του μαγγανίου

Το μεγάλο μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι ότι η καλύτερη κάθοδος είναι το χλωρίδιο του αργύρου, το οποίο είναι και το ακριβότερο από όλα τα παραπάνω υλικά, με αποτέλεσμα το κόστος της μπαταρίας να είναι απαγορευτικό. Όταν χρησιμοποιείται οποιοδήποτε από τα άλλα υλικά σαν κάθοδος η παραγόμενη ισχύς δεν είναι αρκετή για τις επιθυμητές εφαρμογές των μπαταριών αυτών.

Οι μπαταρίες αυτές έχουν τρεις παραλλαγές λειτουργίας:

- 1) Βυθιζόμενες σε ηλεκτρολύτη για την έναρξη λειτουργίας.
- 2) Με εξαναγκασμένη ροή ηλεκτρολύτη μέσα στα κελιά.
- 3) Με χρήση πορώδους διαχωριστή ο οποίος απορροφάει ηλεκτρολύτη.

3.3.3 Μπαταρίες που λειτουργούν με σωματικά υγρά

Το τελευταίο είδος κελιού-μπαταρίας που θα αναλυθεί λειτουργεί με χρήση των σωματικών υγρών ως ηλεκτρολύτη.

Τα σωματικά υγρά, όπως ο ιδρώτας, τα ούρα, το αίμα αλλά ακόμα και το εγκεφαλονωτιαίο υγρό είναι διαλύματα στα οποία περιέχονται ιόντα. Τα διαλύματα αυτά μπορούν να δράσουν ως ηλεκτρολύτες, με αποτέλεσμα διατάξεις οι οποίες απορροφούν τα υγρά αυτά να παράγουν ρεύμα. Ένας άλλος τρόπος λειτουργίας τέτοιων κελιών είναι η κατάλυση της διάσπασης της γλυκόζης σε υποπροϊόντα με ταυτόχρονη παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων, μία βιομιμητική προσέγγιση, καθώς αυτή η διάσπαση είναι ο τρόπος εξαγωγής ενέργειας του ίδιου του σώματος από τη γλυκόζη.

Άρα τα κελιά που λειτουργούν με σωματικά υγρά μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Βιο-γαλβανικά κελιά μετατροπής χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με χρήση ηλεκτρολύτη από το σώμα.
- Bio fuel cells, (BFCs), με κατάλυση της διάσπασης γλυκόζης.

Η πρώτη περίπτωση βασίζεται στην αρχή λειτουργίας των κλασικών γαλβανικών κελιών, με προϋπόθεση την ύπαρξη δύο ηλεκτρονιακών αγωγών και τη χρήση σωματικών υγρών ως ιοντικών αγωγών.

Στη δεύτερη περίπτωση δημιουργούνται διατάξεις οι οποίες δεσμεύουν στη μία μεριά τους το οξυγόνο και στην άλλη τη γλυκόζη για να δημιουργηθεί ένα κελί διαφορικού αερισμού και στην πορεία να οξειδωθεί η άνοδος, δηλαδή η δεσμευμένη γλυκόζη, για να δώσει ηλεκτρόνια στο κύκλωμα.

Τα κελιά της δεύτερης κατηγορίας χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, τα κελιά όπου χρησιμοποιούνται βιολογικοί παράγοντες ως καταλύτες για τη δέσμευση της γλυκόζης, δηλαδή χρήση πρωτεϊνών, μικροβίων ή ενζύμων, και τα κελιά όπου χρησιμοποιούνται μη βιολογικά υλικά για τη δέσμευση, όπως νανοσωλήνες άνθρακα και ηλεκτρόδια πλατίνας. Οι δύο παραπάνω υποπεριπτώσεις αποκαλούνται Biotically catalyzed BFCs και Abiotically catalyzed BFCs, αντίστοιχα.

Χρήσεις των παραπάνω κελιών μπορούν να βρεθούν σε:

- Bio-MEMS και χρήση σε αναλώσιμες πηγές ενέργειας για ιατρικά τεστ [6]
- Πηγές ενέργειας για εμφυτεύσιμα μικροσυστήματα ή βηματοδότες
- Πηγή παραγωγής ηλεκτρισμού από κατάλυση της διάσπασης γλυκόζης η οποία παράγει 24 ηλεκτρόνια [7]

4. Διαδικασία παραγωγής δοκιμίων

Η ανάπτυξη των βιο-γαλβανικών κελιών έγινε με σκοπό το συνδυασμό των παραπάνω τεχνολογιών, δηλαδή με χρήση τεχνολογίας λεπτών υμενίων για επικάλυψη χάρτινου υποστρώματος και λειτουργία της κατασκευής με χρήση βιολογικών υγρών. Στην εργασία αυτή δεν έγινε χρήση κανονικών βιολογικών υγρών, αλλά φυσιολογικού ορού που παρομοιάζει τη σύνθεση βιολογικών υγρών, από πλευράς διαλυμένων ιόντων.



Εικόνα 3.1 Φυσιολογικός ορός που χρησιμοποιήθηκε

Συνοπτικά τα στάδια που ακολουθήθηκαν για την παραγωγή των δοκιμίων περιγράφονται παρακάτω.

4.1 Επιλογή υλικών

Αρχικά έγινε επιλογή των υποστρωμάτων, δηλαδή των χαρτιών, και των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για την επικάλυψη.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διηθητικό χαρτί, διάτρητο διηθητικό χαρτί και φυτικό χαρτί (vegetable paper), η επιλογή διαφορετικών υποστρωμάτων έγινε έτσι ώστε να ερευνηθεί η επίδρασή τους στα κελιά, καθώς πρόκειται για υλικά με διαφορετική απορροφητικότητα.

Τα μέταλλα επιλέχθηκαν με βασικό γνώμονα την εμπειριστατωμένη βιοσυμβατότητά τους, καθώς πρόκειται να έρχονται σε επαφή με το δέρμα άρα δεν μπορούν να περιέχουν επιβλαβή στοιχεία.

Για το σκοπό αυτό, ως άνοδος επιλέχθηκε το μαγνήσιο, το οποίο είναι πλήρως βιοσυμβατό και αρκετά ηλεκτραρνητικό ώστε να αποτελεί ένα συμβιβασμό ανάμεσα στο καλύτερο ηλεκτρόδιο καθόδου και το φιλικότερο προς τον άνθρωπο.

Ως κάθοδοι επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά υλικά, ψευδάργυρος για τη βιοσυμβατότητά του, κασσίτερος για τη μικρή του αλληλεπίδραση με τον οργανισμό και χαλκός για την αντιμικροβιακή του δράση και γενικά ήπια αλληλεπίδραση με τον οργανισμό.

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρέασε την επιλογή υλικών ήταν η προβλεπόμενη διαφορά κανονικού ηλεκτροδιακού δυναμικού (standard electrode potential).

TABLE 18.1 Standard Reduction Potentials at 25°C page 775

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04

Stronger oxidizing agent (top) / Weaker oxidizing agent (bottom) indicated by a red arrow on the left. Weaker reducing agent (top) / Stronger reducing agent (bottom) indicated by a blue arrow on the right.

Εικόνα 3.2 Standard electrode potentials

Το μαγνήσιο ανήκει στις αλκαλικές γαίες και πρόκειται για ένα αρκετά αντιδραστικό μέταλλο με κανονικό δυναμικό αναγωγής -2.37V.

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται όπως παρουσιάστηκε και παραπάνω, συχνά σε γαλβανικά κελιά σαν άνοδος, αλλά στη συγκεκριμένη περίπτωση καθώς έχει μεγαλύτερο κανονικό ηλεκτροδιακό δυναμικό από το μαγνήσιο, συγκεκριμένα -0.76V, λειτουργεί ως κάθοδος στη συγκεκριμένη περίπτωση, η υπολογιζόμενη μέγιστη διαφορά δυναμικού στην περίπτωση αυτή είναι $2.37 - 0.76 = 1.61V$.

Ο χαλκός ως ευγενές μέταλλο είναι σχετικά ανθεκτικό στην οξείδωση με αποτέλεσμα να αποτελεί καλή κάθοδο για ένα γαλβανικό κελί. Το κανονικό ηλεκτροδιακό δυναμικό του χαλκού έχει τιμή +0.34V. Στην περίπτωση αυτή η υπολογιζόμενη μέγιστη διαφορά δυναμικού θα ήταν $2.37 + 0.34 = 2.71V$.

Η ημι-αντίδραση του κασσιτέρου δίνει ως κανονικό ηλεκτρονιακό δυναμικό τα $-0.15V$ οπότε σε γαλβανικό κελί με το μαγνήσιο θα έχει μέγιστη διαφορά δυναμικού τα $2.37-0.15=2.17V$.

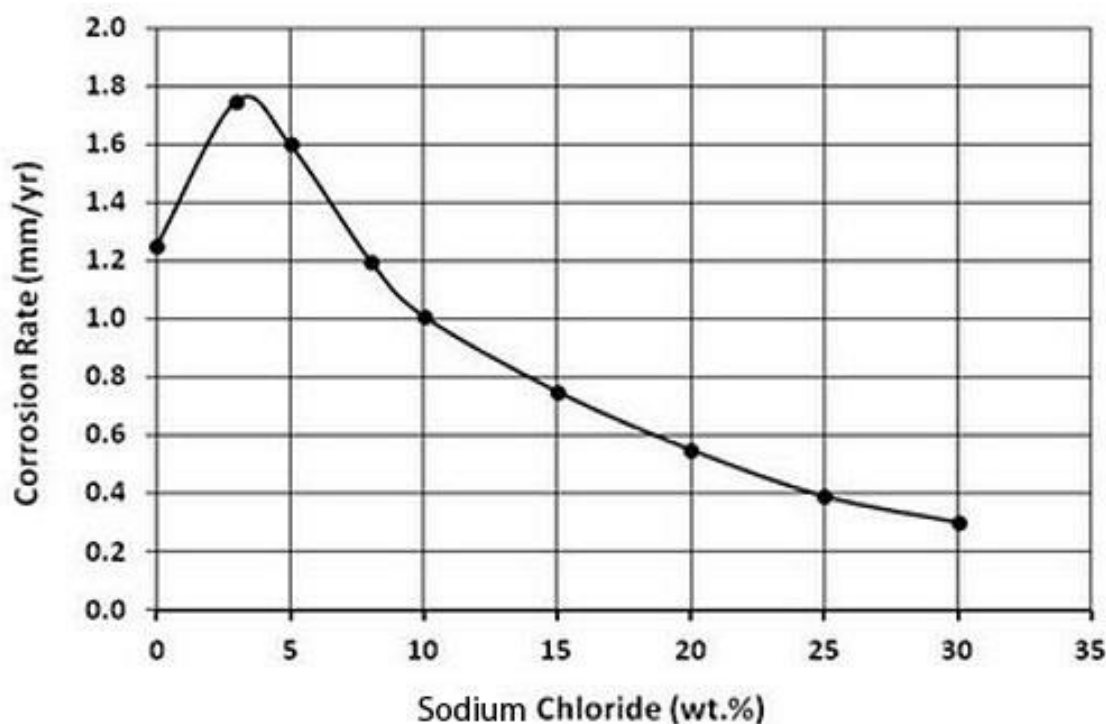
Τα παραπάνω υποθετικά αποτελέσματα προκύπτουν από τις καλύτερες δυνατές συνθήκες που θα μπορούσε να βρεθεί ένα γαλβανικό κελί όπου το κάθε ένα από τα μέταλλα βρίσκεται σε διάλυμα ιόντων του, όπως σε ένα Daniell cell. Στην πραγματικότητα το δυναμικό που μετριέται είναι μικρότερο και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως τον ηλεκτρολύτη, την πίεση και τη θερμοκρασία, μεταξύ άλλων.

Άλλος ένας παράγοντας, είναι ότι το δυναμικό σε κελιά με υδατινό ηλεκτρολύτη έχει μία τιμή την οποία δεν μπορεί να υπερβεί διότι προκαλείται διάσπαση του νερού. Θεωρητικά η τιμή ηλεκτρόλυσης του νερού είναι τα $1.23V$.

Μία άλλη παράμετρος που επηρεάζει το δυναμικό είναι η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε ιόντα. Παράδειγμα αυτής της περίπτωσης είναι το δυναμικό που μπορεί να δημιουργηθεί σε υδατικά διαλύματα με χλωριούχο νάτριο. Για περιεκτικότητα 3% επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή δυναμικού καθώς παρέχεται η καλύτερη δυνατή κινητικότητα των ιόντων του άλατος. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα διαλυμένα ιόντα παρεμποδίζουν την κίνηση του ελεύθερου οξυγόνου, μειώνοντας την ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής αντίδραση.

Αντίστοιχα, για περιεκτικότητες κάτω του 3% υπάρχει μικρότερη ταχύτητα εξισορρόπησης φορτίου λόγω μικρότερης περιεκτικότητας ιόντων στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέγιστο θεωρητικό δυναμικό.

Η τελευταία περίπτωση επηρεάζει και τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας, αφού ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου περιεκτικότητας 0.9%, άρα μικρότερη περιεκτικότητα ιόντων, που συνεπάγεται μικρότερο δυναμικό κελιού.



Εικόνα 3.3 ρυθμός ταχύτητας αντίδρασης με βάση την περιεκτικότητα σε NaCl.

4.2 Απόκτηση υλικών

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν βρέθηκαν μέσα στο εργαστήριο, ή από εξωτερικές πηγές. Τα διηθητικά χαρτιά, διάτρητο και μη, εντός του εργαστηρίου. Το φυτικό χαρτί στο εμπόριο, ως χαρτί αρχιτεκτονικής σχεδίασης.

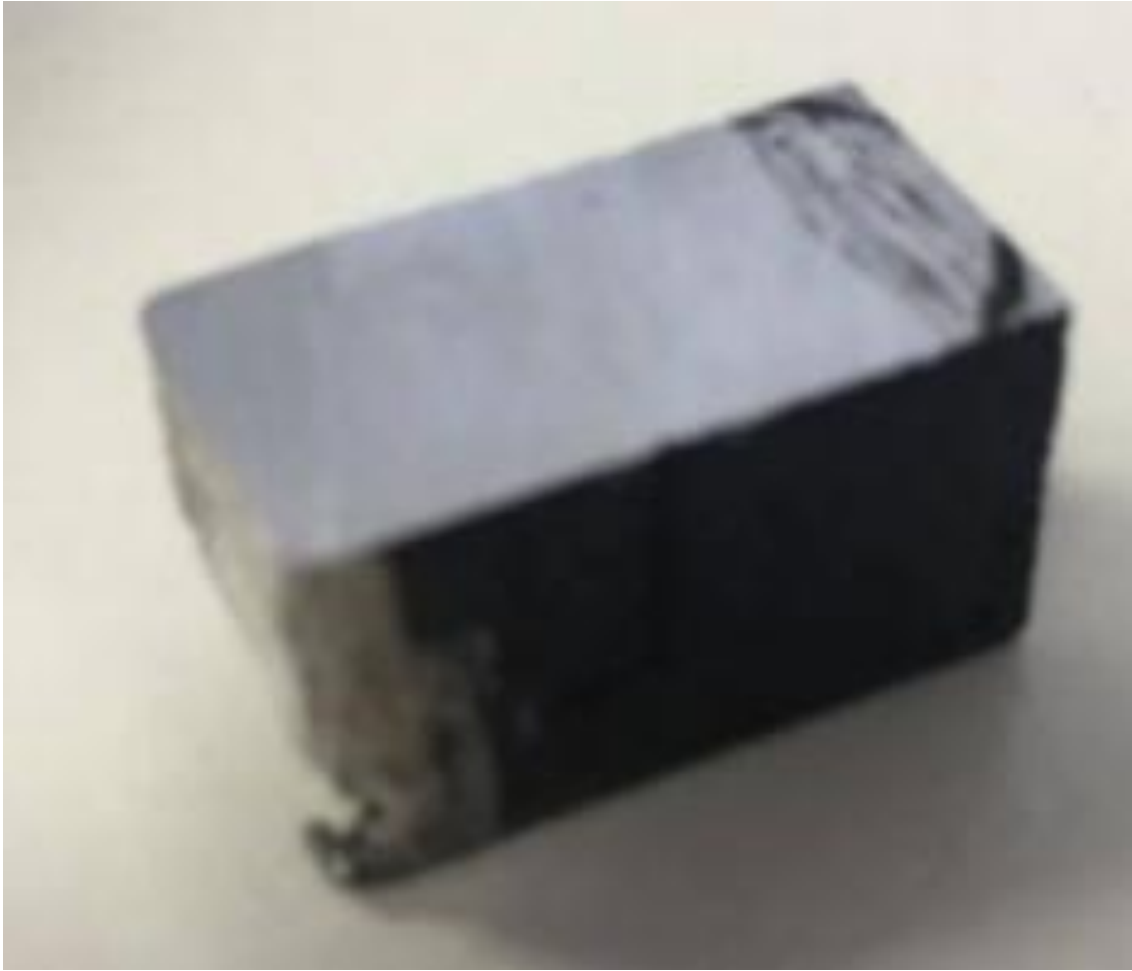
Για current collectors χρησιμοποιήθηκαν ελάσματα χαλκού συγκολλημένα με καλώδια τα οποία συνδέονταν στο εκάστοτε μηχάνημα για να γίνουν οι μετρήσεις.

Τα μεταλλικά υλικά προς επικάλυψη, με εξαίρεση το χαλκό, δεν υπήρχαν στο εργαστήριο.

Το μαγνήσιο βρέθηκε σε μορφή ορθογωνίου τεμαχίου που χρησιμοποιείται για δημιουργία ξυσμάτων μαγνησίου ως προσάναμμα, με περιεκτικότητα 97%. Για την προετοιμασία των προς εξάχνωση τεμαχιδίων χρησιμοποιήθηκε επιτραπέζιος τροχός για να κοπούν κομμάτια ενός εκατοστού και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε μικροτόμος για να κοπεί κάθε ένα από τα παραπάνω κομμάτια σε μικρότερα ώστε να χωράνε στην υποδοχή του μηχανήματος εξάχνωσης. Τέλος έγινε λείανση των τεμαχιδίων για να αποκτήσουν καμπύλες στα άκρα ώστε να ακολουθούν την καμπύλη του boat βολφραμίου.



Εικόνα 3.4 Block μαγνησίου, πάνω αριστερά φαίνεται το κομμάτι που κόπηκε με τροχό



Εικόνα 3.5 Κομμάτι μαγνησίου κομμένο από το μπλοκ.



Εικόνα 3.6 Τεμαχίδια για εξάχνωση.



Εικόνα 3.7 Τεμάχια που κόπηκαν από το παραπάνω κομμάτι και boat μαγνησίου για σύγκριση μεγέθους. Τα τεμαχίδια πρέπει να έχουν μήκος μικρότερο από τη διάμετρο του boat.

Ο χαλκός βρέθηκε σε μορφή σύρματος ή/και λεπτού ελάσματος στο εργαστήριο μικροηλεκτρονικής. Η καθαρότητά του είναι περίπου 99.9%. Για προετοιμασία του υλικού αφαιρέθηκε η προστατευτική μονωτική επικάλυψη με φλόγα και έπειτα χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα.

Ο ψευδάργυρος βρέθηκε από την άνοδο μίας μπαταρίας ψευδαργύρου άνθρακα και έχει περιεκτικότητα 98% Zn [8]. Για την αφαίρεση του υλικού έγινε αγορά μπαταρίας ψευδαργύρου-άνθρακα παλαιού τύπου, όπου ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε μορφή περιβλήματος της υπόλοιπης διάταξης, σε αντίθεση με τις αλκαλικές μπαταρίες που βρίσκεται σε μορφή πάστας μαζί με το διοξείδιο του μαγγανίου. Μετά την αφαίρεσή του έγινε πλύση με αιθυλική αλκοόλη και απιονισμένο νερό για καθαρισμό από υπολείμματα διοξειδίου του μαγγανίου και ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια κόπηκαν τετραγωνικά κομμάτια από το υλικό, στο μέγεθος της υποδοχής του μηχανήματος.

Τέλος ο κασσίτερος βρέθηκε σε σύρμα συγκόλλησης καθαρού κασσιτέρου, με καθαρότητα 99%. Για εξοικονόμηση χώρου και καλύτερα αποτελέσματα τα τεμάχια που χρησιμοποιήθηκαν για την εξάχνωση δημιουργήθηκαν με τήξη του σύρματος πάνω σε επιφάνεια υάλου για να δημιουργηθούν σφαιρίδια, τα οποία μπορούσαν να έρθουν σε επαφή πιο εύκολα με το boat και διευκόλυναν τη διαδικασία της εξάχνωσης.



Εικόνα 3.8 Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, Κατά σειρά από αριστερά προς τα δεξιά: Χαλκός, Κασσίτερος, Ψευδάργυρος

4.3 Μέθοδος εναπόθεσης

Για την εναπόθεση του υλικού χρησιμοποιήθηκε σύστημα θερμικής εξάχνωσης BALZERS 010.



Εικόνα 3.9 Σύστημα θερμικής εξάχνωσης BALZERS 010

Η μέθοδος της θερμικής εξάχνωσης συγκαταλέγεται στις μεθόδους παραγωγής λεπτών υμενίων. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην ατμοποίηση του μετάλλου και εναπόθεσή του επάνω σε έναν στόχο, μία διαδικασία που παρομοιάζει την εξάτμιση του νερού σε ένα μαγειρικό σκεύος και την επικείμενη υγροποίηση στην επιφάνεια του κλείστρου του σκεύους.

Αρχικά γίνεται καθαρισμός του μηχανήματος στο εσωτερικό του διότι τυχόν ακαθαρσίες οι οποίες βρίσκονται επάνω σε επιφάνεια η οποία θα θερμανθεί μπορεί να αποβάλλουν υλικό κατά τη διάρκεια της διαδικασίας με αποτέλεσμα αυτό να οδηγηθεί στο στόχο και να μολύνει το δείγμα.

Στη συνέχεια γίνεται η τοποθέτηση του boat, του «δοχείου», το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για να συγκρατεί το μέταλλο που θα εξαχνωθεί. Χρησιμοποιήθηκαν boats βολφραμίου, εφόσον ελέγχθηκε ότι κανένα από τα μέταλλα δεν επηρεάζεται αρνητικά από το βολφράμιο σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνταν σίδηρος η εξάχνωση δεν θα μπορούσε να συμβεί σε δοχείο βολφραμίου διότι όταν έρχεται σε επαφή ο τηγμένος σίδηρος με το θερμό βολφράμιο παράγονται σύνθετες μεταλλικές ενώσεις των δύο με αποτέλεσμα την ψαθυροποίηση του δοχείου.

Κάθε υλικό είχε το δικό του ξεχωριστό δοχείο ώστε να αποφευχθεί τυχόν επιμόλυνση από υπολείμματα από προηγούμενη επικάλυψη.



Εικόνα 3.10 Boat τοποθετημένο εντός του θαλάμου κενού. Στηρίζεται από δύο βραχίονες οι οποίοι μεταφέρουν το ρεύμα σε αυτό.

Μετά την τοποθέτηση του δοχείου γίνεται η τοποθέτηση του δείγματος που θα επικαλυφθεί. Τα χαρτιά πάνω στα οποία έγινε η επικάλυψη ασφαλίστηκαν επάνω σε πλακέ γυαλί εργαστηρίου, με τη χρήση δύο μικρών clips γραφείου. Στη συνέχεια το γυαλί τοποθετήθηκε πάνω στο βραχίονα του μηχανήματος με χρήση συνδετήρα.

Κατόπιν τοποθέτησης του δοχείου και του στόχου γίνεται η τοποθέτηση του υλικού μέσα στο boat.

- Για το μαγνήσιο είχε προηγηθεί κατεργασία ώστε κάθε κομμάτι να έχει το ίδιο μέγεθος και να χωράνε ακριβώς στο boat.
- Για το χαλκό χρησιμοποιήθηκαν κομμάτια 3*2 εκατοστά διπλωμένα μέχρι να δημιουργείται ένα κομμάτι που να χωράει στο δοχείο.
- Για τον κασσίτερο παρήχθησαν μικρά σφαιρίδια μέσω τήξης σύρματος.
- Για τον ψευδάργυρο ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με το χαλκό.

Με την ολοκλήρωση των παραπάνω διαδικασιών γίνεται «σφράγισμα» του θαλάμου κενού, με κλείσιμο του βραχίονα πάνω στο κυλινδρικό γυαλί και έναρξη λειτουργίας του μηχανήματος.

Αρχικά λειτουργεί η κανονική αντλία μέχρι να φτάσει η πίεση μέσα στο θάλαμο τα 10^{-3} mbar. Από εκεί και έπειτα αρχίζει να λειτουργεί η turbomolecular αντλία, η οποία φτάνει μέχρι και τα 10^{-5} Pa κενό.

Οι επικαλύψεις έγιναν ανάμεσα σε 6×10^{-5} Pa και 4×10^{-5} Pa κενό. Ο χρόνος που χρειαζόταν για να φτάσει σε αυτές τις τιμές κυμαινόταν ανάμεσα σε μισή και μία ώρα λειτουργίας των αντλιών.



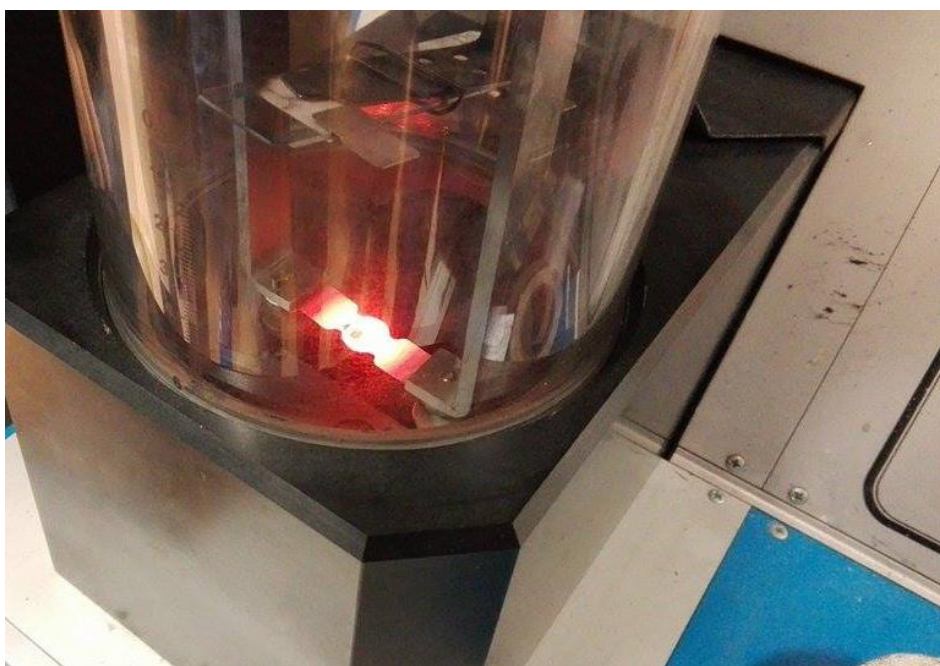
Εικόνα 3.11 Ένδειξη κενού του μηχανήματος

Μετά από την επίτευξη του απαιτούμενου κενού, γίνεται αλλαγή λειτουργίας του μηχανήματος, όπου σταματάει να αυξάνεται το κενό και συγκρατείται στο επίπεδο που βρίσκεται, ενώ ταυτόχρονα ενεργοποιείται ο διακόπτης παροχής ρεύματος στο δοχείο.

Για να επιτευχθεί η εξάχνωση είναι απαραίτητο το υλικό να βρίσκεται υπό κενό, ώστε η μετάβαση από τη στερεή φάση στην αέρια να είναι άμεση, εξαιτίας αύξησης της πίεσης ατμών του υλικού. Αυτό συμβαίνει διότι χωρίς πίεση για διατήρηση του σε ρευστή μορφή αυτό ατμοποιείται αμέσως και καταλαμβάνει όλο το χώρο που του δίνεται. Επίσης είναι απαραίτητο να θερμανθεί αρκετά ώστε να φτάσει τη θερμοκρασία τήξης του, καθώς η

ύπαρξη κενού χαμηλώνει τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης από υγρή σε αέρια, αλλά δεν επηρεάζει τη θερμοκρασία αλλαγής από στερεή σε υγρή φάση.

Η τήξη του υλικού γίνεται με επαγωγική θέρμανση. Μέσω ενός διακόπτη δίνεται η δυνατότητα να ρυθμιστεί το ρεύμα που θα περνάει μέσα από το δοχείο που συγκρατεί το υλικό. Η μέγιστη τιμή ρεύματος είναι τα 5A , στα 120V. Με τη διέλευση ρεύματος από το boat προκαλείται θέρμανσή του, με αποτέλεσμα να θερμαίνεται και το υλικό το οποίο βρίσκεται μέσα σε αυτό και να εξαχνώνεται. Ο παραπάνω μηχανισμός είναι και ο λόγος για τον οποίο τα boats είναι συνήθως βολφραμίου, μολυβδαινίου ή κεραμικά, καθώς το σημείο τήξης αυτών των υλικών είναι πολύ υψηλό, οπότε δεν υπάρχει κίνδυνος να καταστραφεί το δοχείο κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του.



Εικόνα 3.12 Στο πάνω μέρος της εικόνας φαίνεται η βάση που στηρίζεται το δοκίμιο που επικαλύπτεται καθώς και το γυαλί πάνω στο οποίο το τοποθετείται. Στο κάτω μέρος φαίνεται το boat βολφραμίου που έχει πυρώσει εξαιτίας του ρεύματος που περνάει.

Μόλις φτάσει το ρεύμα σε τιμή κατάλληλη ώστε να αρχίσει να γίνεται η επικάλυψη αφήνεται στο σημείο αυτό μέχρι να καλυφθεί το δοκίμιο και να εξαχνωθεί όλο το υλικό. Μετά την περάτωση της επικάλυψης γίνεται επαναφορά στην λειτουργία παραγωγής κενού, και αφήνεται για μικρό χρονικό διάστημα, περίπου 10 λεπτών ώστε να πέσει η θερμοκρασία του υλικού που έχει επικαλυφθεί. Αυτό συμβαίνει για να αποφευχθεί η επαφή θερμού μετάλλου με ατμοσφαιρικό αέρα, που θα έχει ως αποτέλεσμα πιο γρήγορη οξειδωση.

Μετά το πέρας του δεκαλέπτου απενεργοποιείται το μηχάνημα και σταδιακά γίνεται επαναφορά της ατμοσφαιρικής πίεσης εντός του θαλάμου. Μόλις η πίεση επανέλθει στα φυσιολογικά επίπεδα ανοίγεται ο θάλαμος και παραλαμβάνεται το δοκίμιο.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για κάθε ένα από τα δοκίμια, πρώτα για να επικαλυφθούν όλα από τη μία μεριά με μαγνήσιο και έπειτα για επικάλυψη με το εκάστοτε μέταλλο από την άλλη.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Proof of concept

Το πρώτο στάδιο στην δημιουργία των βιογαλβανικών κελιών ήταν η απόδειξη ότι η ιδέα αυτή είναι υλοποιήσιμη. Η βιβλιογραφία στο αντικείμενο αυτό είναι μεν υπαρκτή αλλά όχι εκτενής, με αποτέλεσμα να μην συμβαδίζουν τα υλικά και οι μέθοδοι εναπόθεσης με άλλες έρευνες.

Αρχικά έγινε μία πρόχειρη δοκιμή για να επιβεβαιωθεί η δυνατότητα εναπόθεσης λεπτού υμενίου στην επιφάνεια χαρτιού. Στη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε χαρτί A4 καθώς και διηθητικό χαρτί, με εναπόθεση στρώματος χαλκού. Τα αποτελέσματα ήταν θετικά και η διαδικασία προχώρησε στο δεύτερο στάδιο, δηλαδή, την εναπόθεση υμενίου στην άλλη πλευρά του χαρτιού και στη συνέχεια την εμβάπτιση του χαρτιού σε διάλυμα ηλεκτρολυτών. Η δεύτερη εναπόθεση έγινε με αλουμίνιο, καθώς στο εργαστήριο υπάρχει σύρμα αλουμινίου υψηλής καθαρότητας και ήδη γινόταν επικάλυψη με το υλικό αυτό. Επίσης, ο συνδυασμός αλουμινίου-χαλκού παρέχει αρκετή διαφορά δυναμικού ώστε να είναι μετρήσιμη με πολύμετρο.

Κατά την εμβάπτιση του χαρτιού έγινε μέτρηση της διαφοράς δυναμικού του πρόχειρου αυτού κελιού, το οποίο απέφερε 0.6V.

Στο σημείο αυτό έγινε εμφανές ότι το χαρτί A4 δεν είχε την επιθυμητή απορροφητικότητα με αποτέλεσμα να απορριφθεί.

Με τη δοκιμή να δείχνει ότι η ιδέα μπορεί να υλοποιηθεί στο εργαστήριο ξεκίνησε η διαδικασία της επιλογής των υλικών που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

5.2 Αρχικές δοκιμές

Με την ολοκλήρωση του παραπάνω πειράματος λήφθηκε η απόφαση να χρησιμοποιηθεί διηθητικό χαρτί δύο ειδών, με και άνευ οπών, καθώς και φυτικό χαρτί που χρησιμοποιείται στο σχέδιο, και στην αρχιτεκτονική, για αντιγραφή σκίτσων. Η επιλογή του φυτικού χαρτιού έγινε διότι ήταν επιθυμητό να χρησιμοποιηθεί και ένα διαφορετικό είδος από το διηθητικό, με ενδιάμεση απορροφητικότητα και συνοχή, δηλαδή κάτι ανάμεσα στο A4 και στο διηθητικό.

Κατόπιν επιλογής των υλικών ξεκίνησαν αντίστοιχα πειράματα με τα προηγούμενα, όπου έγινε δοκιμή της ποσότητας του υλικού που χρειαζόταν για επικάλυψη.

Κάθε υλικό είχε διαφορετική συμπεριφορά εντός του θαλάμου εναπόθεσης. Το μαγνήσιο, για παράδειγμα, είχε την τάση να εκτινάσσεται εκτός του boat εάν η θερμοκρασία αυξανόταν απότομα, κατά πάσα πιθανότητα εξαιτίας της μικρής του πυκνότητας, άρα και μικρού του βάρους, που είχε σαν αποτέλεσμα να συμπαρασύρεται το υλικό από τη βίαιη εξάχνωση του χαμηλότερου στρώματός του.

Αντίστοιχα προβλήματα υπήρχαν με όλα τα υλικά, άρα έγιναν κάποιες δοκιμές για να βρεθεί ο βέλτιστος τρόπος επικάλυψης κάθε ενός από αυτά.

Με την επίλυση των τεχνικών προβλημάτων που παρουσιάστηκαν ξεκίνησε η παραγωγή των δοκιμών.

Εφόσον πρόκειται για δοκίμια τα οποία έχουν από τη μία μεριά μαγνήσιο ,η διαφορά τους έγκειται στο χαρτί και στο δεύτερο υλικό επικάλυψης άρα θα γίνεται αναφορά στα δοκίμια με δύο όρους:

- Το πρώτο μισό θα αποτελείται από το δεύτερο υλικό επικάλυψης, ήτοι χαλκός,Cu, κασσίτερος, Sn, ψευδάργυρος, Zn.
- Το δεύτερο μισό θα υποδεικνύει το χαρτί που χρησιμοποιήθηκε, Δ, για το διηθητικό, ΔΟ, για διηθητικό με οπές, Veg, για φυτικό.

Για παράδειγμα, ένα δοκίμιο που αποτελείται από διηθητικό χαρτί και κασσίτερο θα ονομάζεται Sn-Δ.

5.3 Κατηγοριοποίηση δοκιμών

Υπάρχουν εννέα πιθανοί συνδυασμοί των τριών χαρτιών και των τριών υλικών .

	Διηθητικό	Διηθ. Οπές	Φυτικό
Χαλκός	Cu- Δ	Cu- ΔΟ	Cu- Veg
Ψευδάργυρος	Zn-Δ	Zn- ΔΟ	Zn-Veg
Κασσίτερος	Sn-Δ	Sn- ΔΟ	Sn-Veg

Πίνακας 1. Συνδυασμοί υλικών και χαρτιών

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται τα δοκίμια που παρήχθησαν σε κάθε περίπτωση, κατηγοριοποιημένα με βάση το μέταλλο επικάλυψης.



Εικόνα 4.1 Επικάλυψη με χαλκό



Εικόνα 4.2 Επικάλυψη με κασσίτερο



Εικόνα 4.3 Επικάλυψη με ψευδάργυρο

6.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

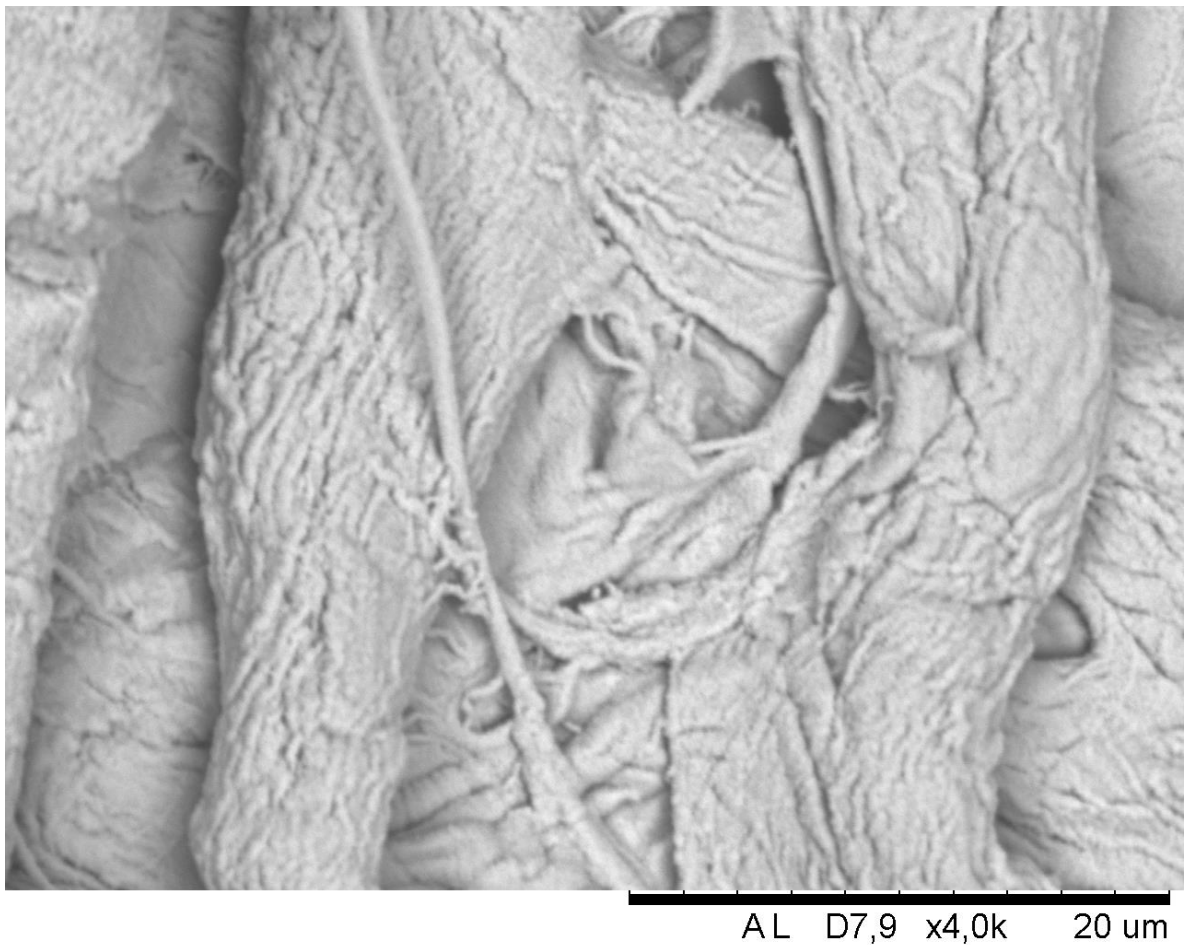
Για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με σύστημα EDS , με το οποίο έγινε χαρτογράφηση περιοχών και ανάδειξη της κατανομής των υλικών στην επιφάνεια του χαρτιού.

Παρακάτω εμφανίζονται τα αποτελέσματα για τα διάφορα δοκίμια.

6.1 Δοκίμιο 1^ο : Χαλκός-διηθητικό χαρτί

Cuside

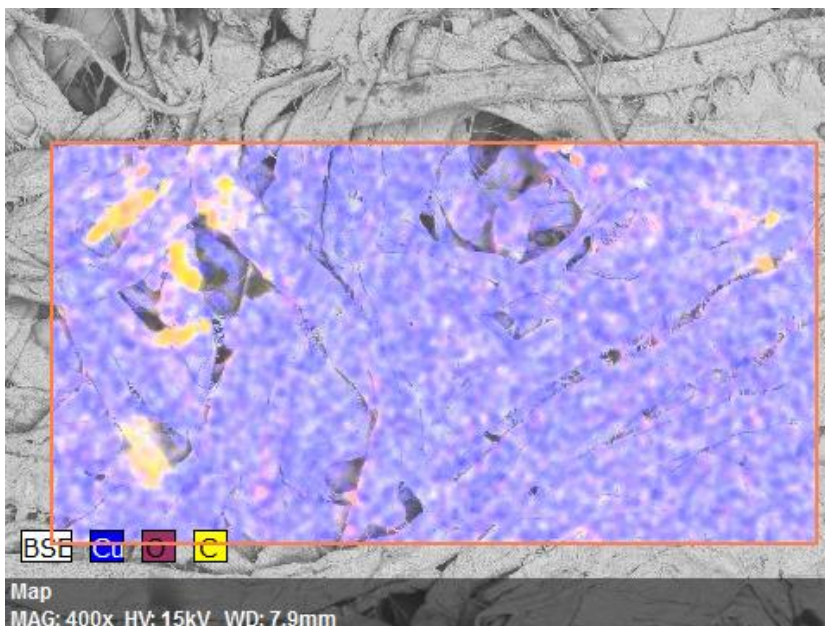
Στο πρώτο δοκίμιο, Δ-Cu, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, η επικάλυψη είναι αρκετά συνεκτική, με το χαλκό να έχει καλύψει όλο το δοκίμιο. Υπάρχουν κάποιες μικρές ατέλειες, στα σκουρόχρωμα σημεία, όπου το χαρτί κήκε από τη θερμότητα εντός του θαλάμου, αυτό γίνεται αντιληπτό από το συσχετισμό των μελανών σημείων σε συνδυασμό με την ανάλυση EDS. Από την παρακάτω εικόνα γίνεται επίσης αισθητό ότι ο χαλκός έχει εναποτεθεί πάνω στις ίνες και τις ακολουθεί, χωρίς να φτιάχνει ανάγλυφο ο ίδιος.



Εικόνα 5.1 Ίνες κυτταρίνης επικαλυμμένες με χαλκό.

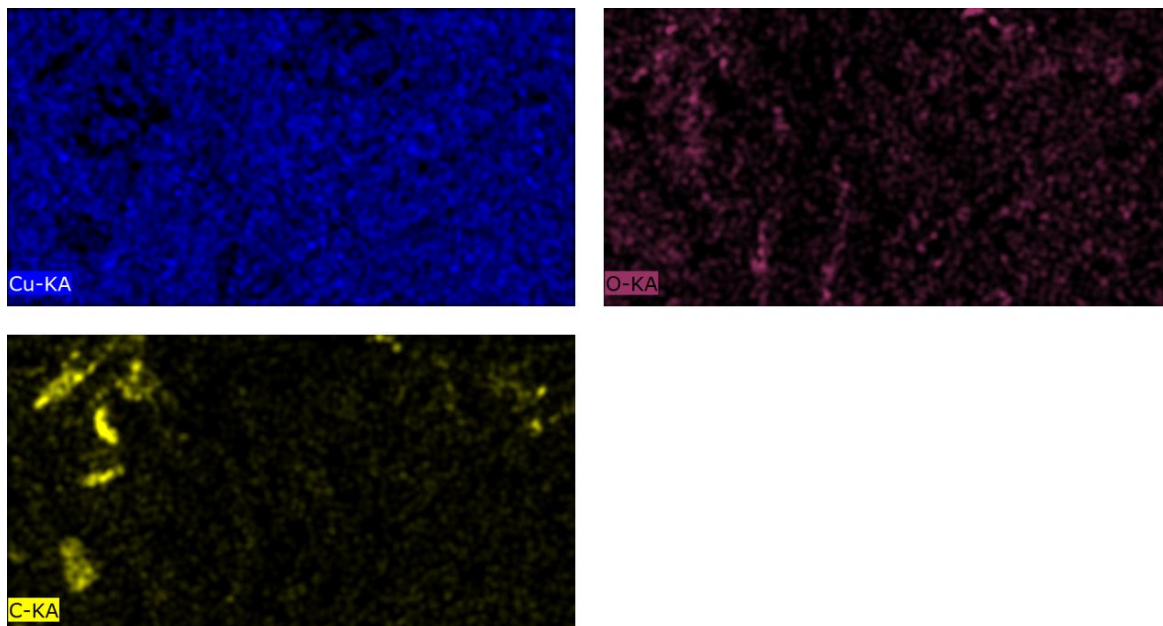


Εικόνα 5.2 Στην εικόνα αυτή φαίνονται κάποιες ατέλειες, τα μελανά σημεία στα οποία η επικάλυψη δεν έχει πετύχει.



Εικόνα 5.3 Ίδια εικόνα με την προηγούμενη, με EDSmapping.

Από το EDSmapping βλέπουμε την κατανομή των στοιχείων στην επιφάνεια του δοκιμίου. Υπάρχει διάσπαρτη μία μικρή ποσότητα οξυγόνου και άνθρακα. Στο ίδιο σημείο όπου φαινόταν οι μελανές οπές στην εικόνα παρουσιάζεται τώρα μία συγκέντρωση άνθρακα, ενδεικτικό ότι το χαρτί απανθρακώθηκε στο σημείο αυτό. Παρακάτω φαίνεται ο χάρτης κάθε ενός από τα στοιχεία της παραπάνω εικόνας ξεχωριστά, όπου είναι ακόμα πιο εμφανής η συγκέντρωση του άνθρακα.

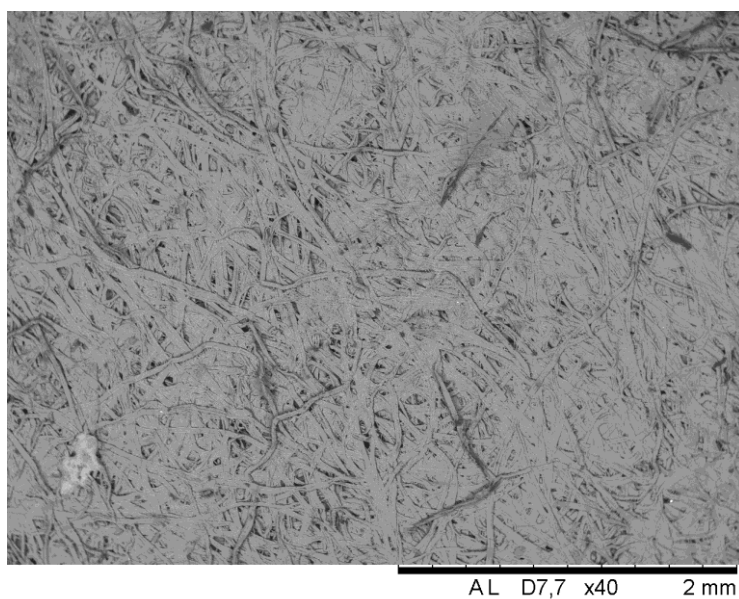


Εικόνα 5.4 Χαρτογράφιση επικάλυψης χαλκού-διηθητικού χαρτιού.

Εν τέλει, η επικάλυψη από αυτή την πλευρά είναι αρκετά καλή με το χαλκό να έχει εισχωρήσει στις κοιλότητες του χαρτιού, άρα είναι εύλογο, εφόσον και η επικάλυψη με το μαγνήσιο είναι στο ίδιο επίπεδο, ότι θα υπάρξουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες.

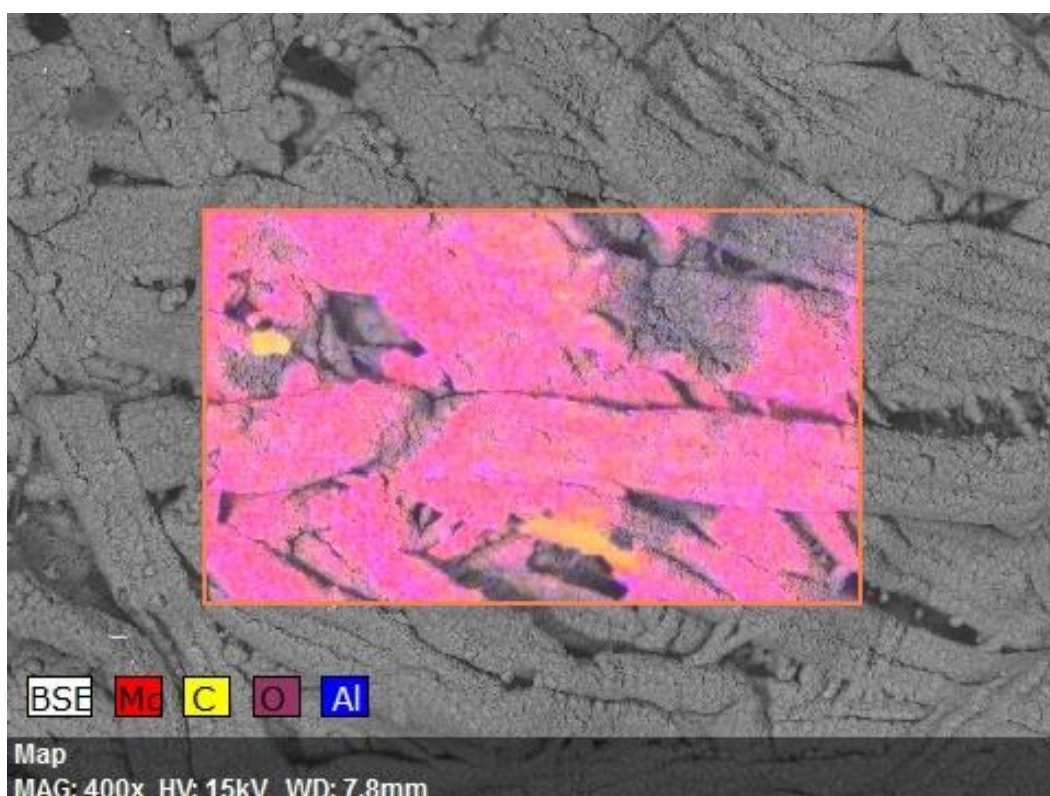
Mgside

Η πλευρά με το μαγνήσιο έχει μία αντίστοιχη ποιότητα επικάλυψης, όπου όλο το δοκίμιο είναι καλυμμένο. Σε κάποια σημεία έχει μία μικρή συσσώρευση άνθρακα, ακριβώς όπως και στην πλευρά του χαλκού.

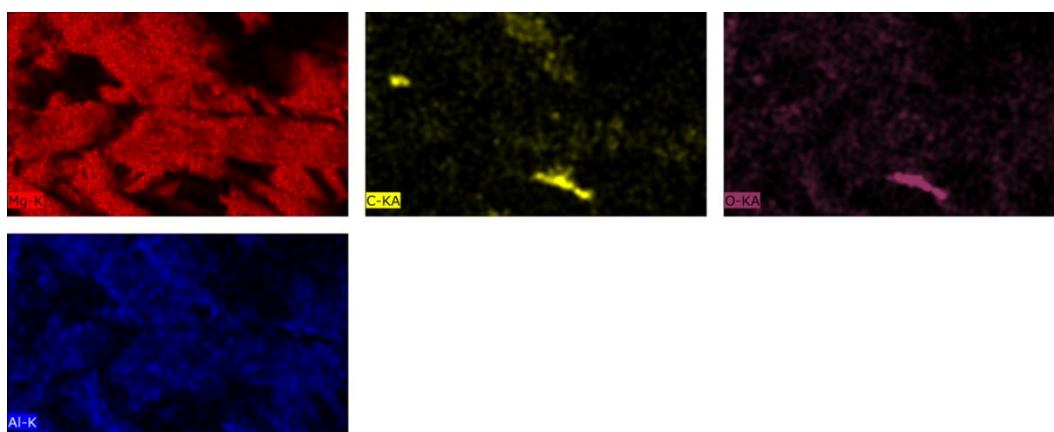


Εικόνα 5.5 επικάλυψη μαγνησίου-διηθητικό χαρτί

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση το δοκίμιο, όπου με EDSmapping έγινε σημειακή ανάλυση και χαρτογράφηση των στοιχείων στην επιφάνεια του υλικού. Διαφαίνονται δύο περιοχές όπου κήκε το χαρτί, με το υπόλοιπο δοκίμιο να έχει μία πολύ ικανοποιητική επικάλυψη. Με διαχωρισμό των χαρτών των στοιχείων φαίνεται ότι στην ίδια περιοχή με την επικάλυψη μαγνησίου υπάρχει μία μικρότερη διασπορά αλουμινίου, αυτό είναι αποτέλεσμα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε, καθώς η ράβδος μαγνησίου εμπεριείχε μία μικροποσότητα αλουμινίου. Σε όλες τις επικαλύψεις μαγνησίου βρέθηκε η ίδια περιεκτικότητα, άρα για τη σύγκριση των δοκιμών μεταξύ τους η ύπαρξη αλουμινίου μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

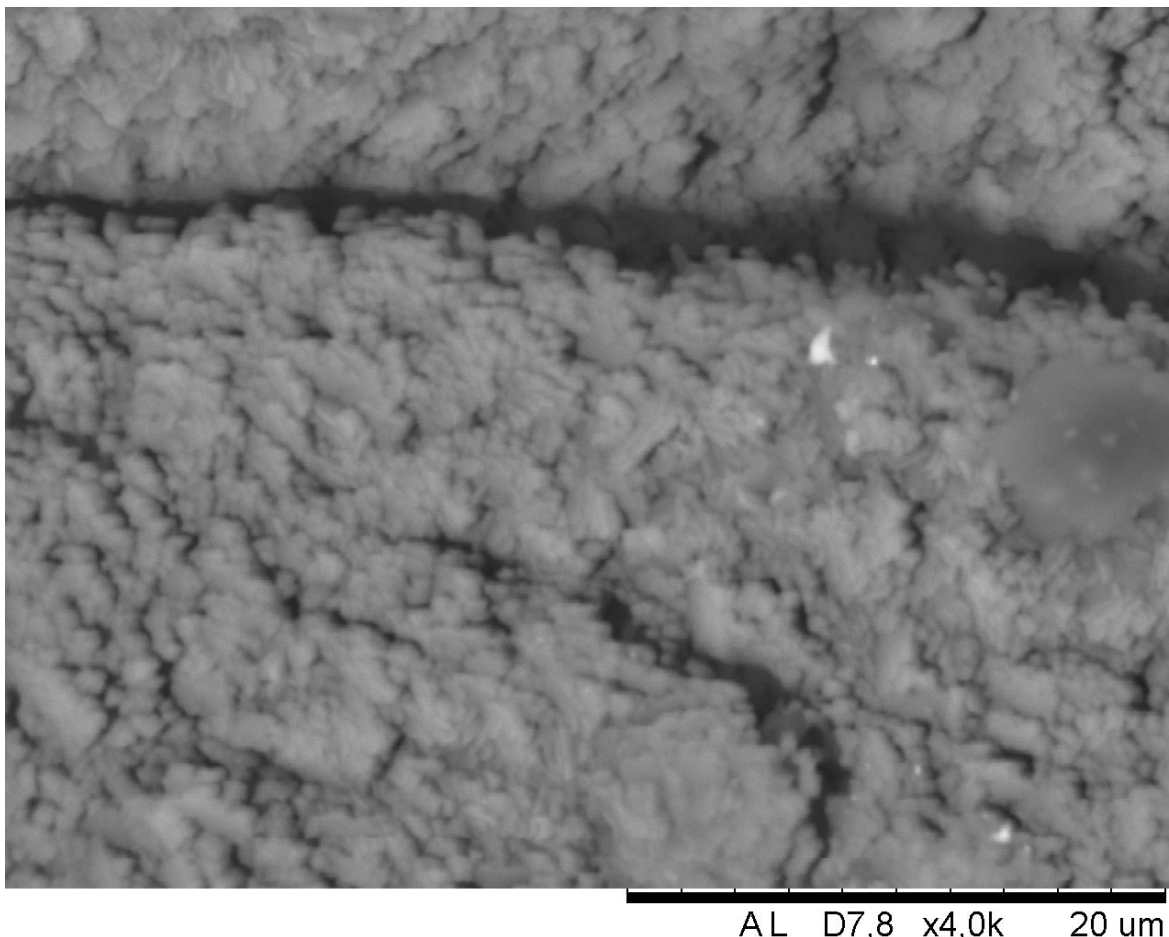


Εικόνα 5.6EDSmapping επικάλυψης μαγνησίου



Εικόνα 5.7Χάρτες περιεκτικότητας στοιχείων, επιφάνεια διηθητικού χαρτιού, επικάλυψη μαγνησίου.

Μία ακόμη παρατήρηση στο σημείο αυτό είναι ότι η επικάλυψη του μαγνησίου, σε αντίθεση με του χαλκού, δεν ακολουθεί ακριβώς τις ίνες του χαρτιού, αντιθέτως τείνει να σχηματίζει νησίδες υλικού σε κάποια σημεία, με αποτέλεσμα να υπάρχει ένα ανάγλυφο στην επιφάνεια του υλικού. Αυτό φαίνεται καθαρά στην παρακάτω εικόνα μεγάλης μεγέθυνσης.

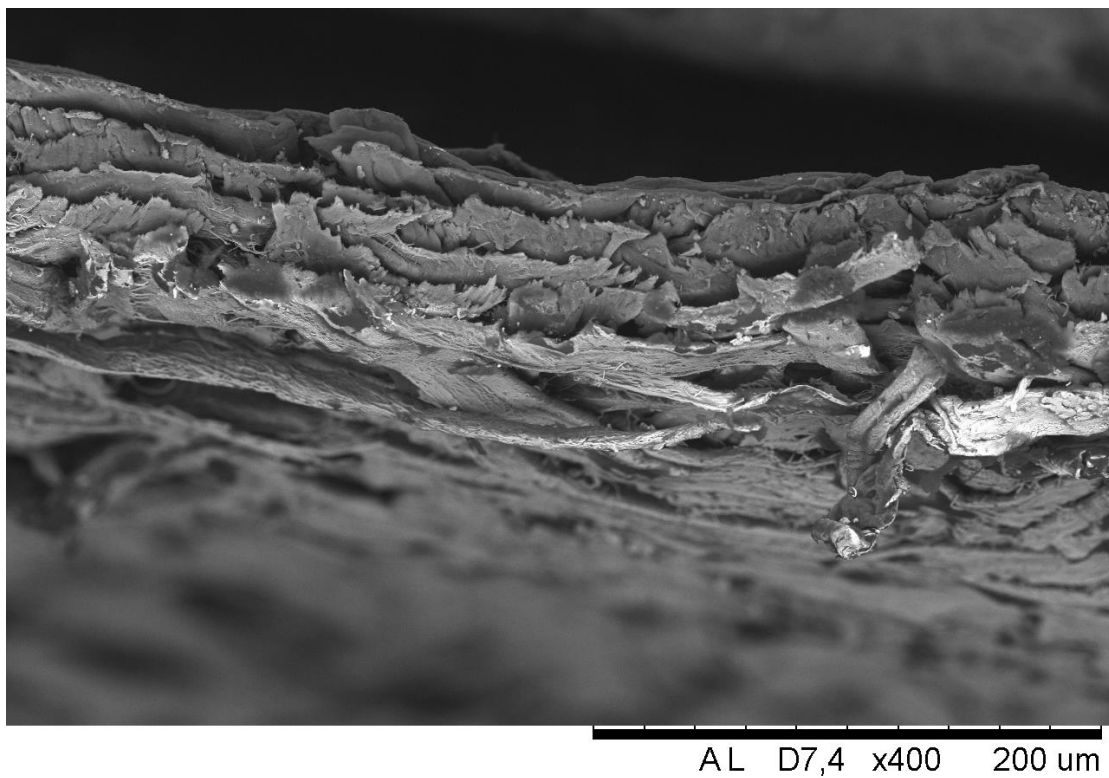


Εικόνα 5.8 Μορφολογία επικάλυψης μαγνησίου.

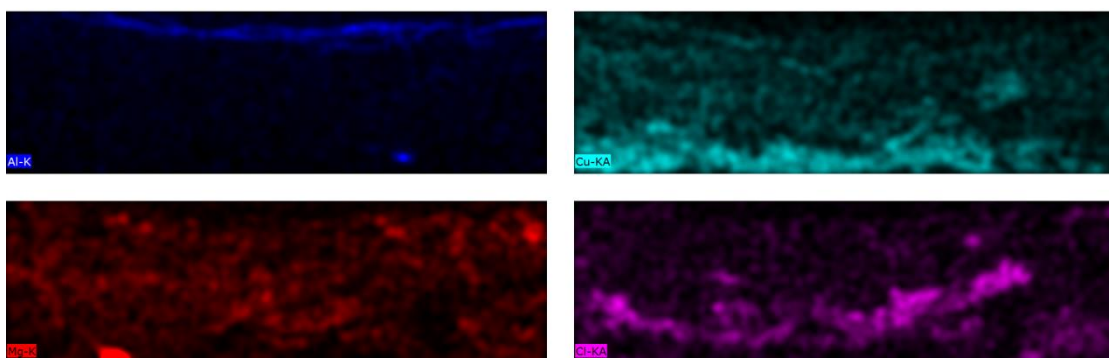
Η ανάπτυξη της επικάλυψης με αυτές τις νησίδες είναι πιθανό να προκαλείται από τις δυνάμεις συνοχής του ίδιου του υλικού. Το ανάγλυφο αυτό δίνει μία καλή επιφάνεια, άρα αυξάνονται οι πιθανότητες να έχει καλές ιδιότητες αυτό το δοκίμιο, αφού αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Crosssection

Ολοκληρώνοντας την ανάλυση του Δ-Cu, παρουσιάζεται μία εικόνα από το προφίλ του υλικού. Καθώς δεν υπήρχε κατάλληλο εργαλείο ώστε να γίνει μία «χειρουργική» τομή και να παραμείνουν ανέπαφα τα στρώματα του υλικού, η τομή έγινε με ψαλίδι, με αποτέλεσμα να συμπαρασυρθεί αρκετή ποσότητα υλικού στο κέντρο. Παρόλα αυτά, η εικόνα μας δίνει κάποια στοιχεία, ως προς το πάχος του χαρτιού πρωτίστως, αλλά και ως προς το βάθος διείσδυσης της επικάλυψης. Ιδεατά θα έπρεπε να υπάρχει μία μικρή διείσδυση στους πόρους του χαρτιού για δημιουργία μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, αλλά δεν επιζητείται τόσο μεγάλη διείσδυση ώστε να φτάσει στην άλλη μεριά η κάθε επικάλυψη.



Εικόνα 5.9. Cross section χαρτιού



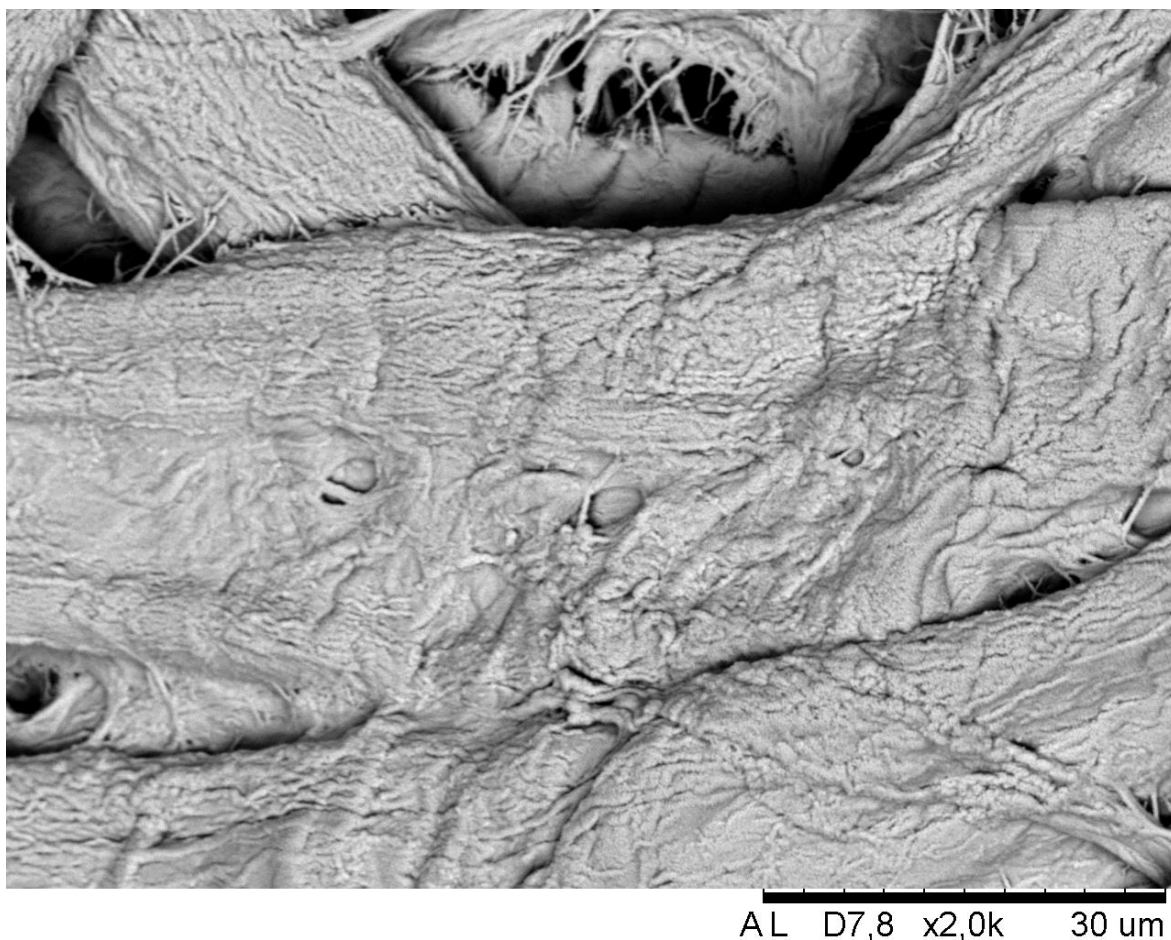
Εικόνα 5.10 EDS maps του cross section.

Παρατηρείται στη χαρτογράφιση με EDS, ότι το στρώμα χαλκού είναι αρκετά περιορισμένο, καθώς και το στρώμα υπολειπόμενου αλουμινίου. Το μαγνήσιο φαίνεται να είναι πιο διεσπαρμένο, αλλά είναι πιθανό να παρασύρθηκε μεγαλύτερη ποσότητα από αυτό.

6.2 Δοκίμιο 2^ο : Χαλκός-Διηθητικό χαρτί με οπές.

Cuside

Στην περίπτωση Δ0-Cu, η επικάλυψη είναι επιτυχής σε όλο το εύρος του χαρτιού, ακριβώς όπως στο προηγούμενο δοκίμιο. Επίσης δεν φαίνεται να υπάρχουν ενδείξεις καμένου χαρτιού. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται σε μεγάλη μεγέθυνση το δοκίμιο. Είναι φανερό ότι το διηθητικό με οπές διαφέρει κυρίως μακροσκοπικά από το απλό διηθητικό, με αποτέλεσμα στην ποιότητα της επικάλυψης να μην υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις.

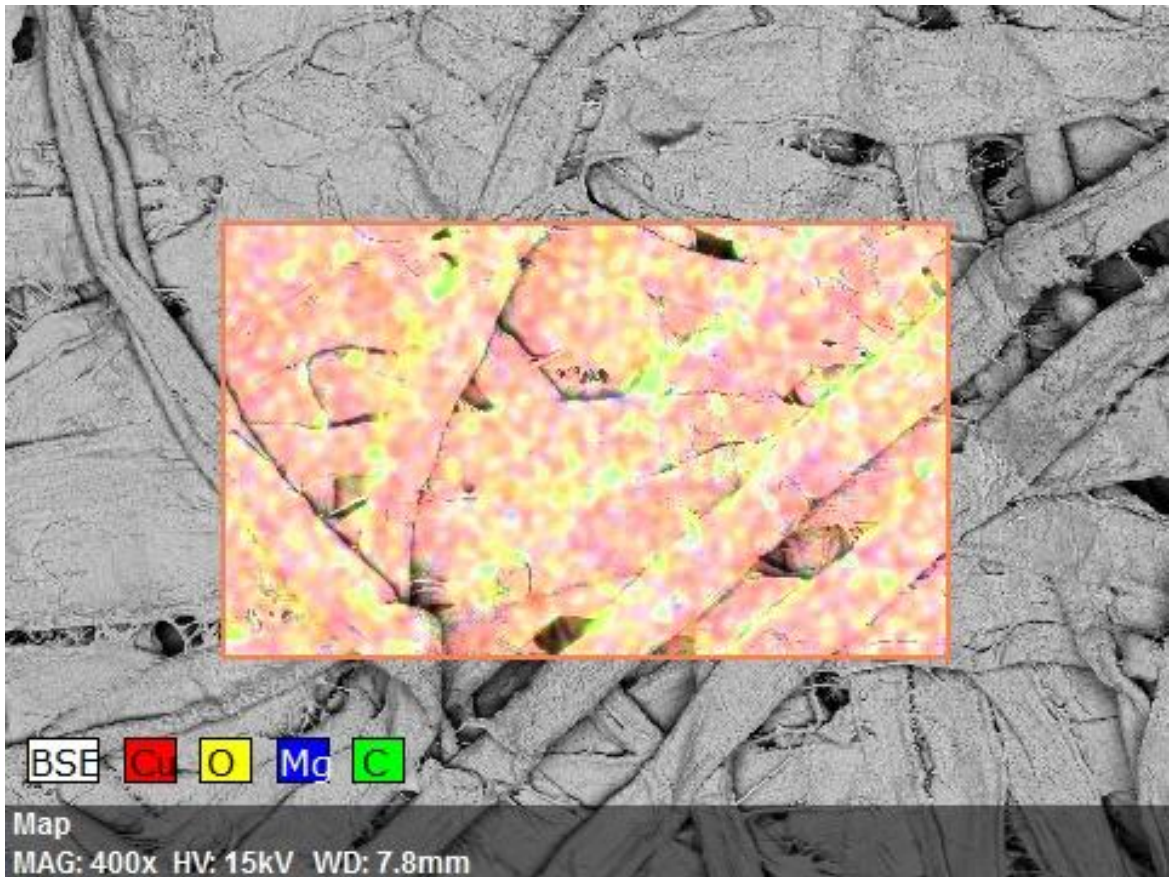


Εικόνα 5.11 Επικάλυψη χαλκού σε διηθητικό χαρτί με οπές.

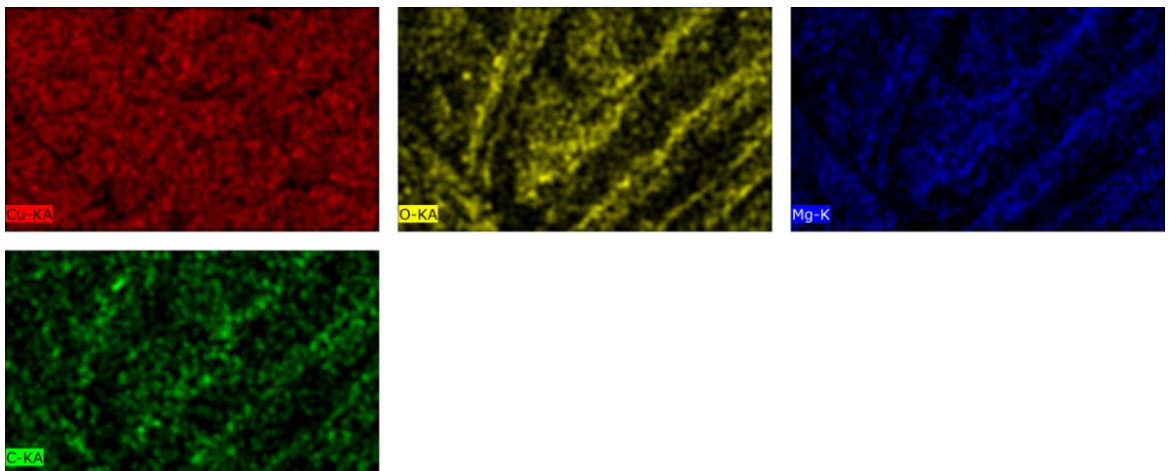
Μέσω ανάλυσης EDS παρατηρείται ότι υπάρχει διασπορά του χαλκού σε όλη την επιφάνεια του χαρτιού. Επίσης υπάρχουν μικροποσότητες άνθρακα και οξυγόνου, διεσπαρμένες σε όλο το υλικό, κάτι που και πάλι εξηγείται από τη δομή του χαρτιού. Παρουσιάζεται όμως μία διαφορά σε σχέση με το Δ-Cu.

Στην πλευρά της επικάλυψης χαλκού υπάρχει παρουσία μαγνησίου, αυτό πιθανότατα εξηγείται από τις μακροσκοπικές οπές από τις οποίες είναι πιθανό να πέρασε κατά τη διάρκεια της εναπόθεσής του.

Το αποτέλεσμα αυτής της ανάμειξης των υλικών θα μπορούσε να είναι μία ελαφρώς μικρότερη τιμή διαφοράς δυναμικού εξαιτίας της τοπικής εξουδετέρωσης του από την παρουσία και των δύο στοιχείων ταυτόχρονα. Δεν αναμένεται όμως να επηρεαστεί κατά πολύ το δοκίμιο, εάν τελικά επηρεαστεί, καθώς η ποσότητα του μαγνησίου που βρίσκεται σε αυτή τη πλευρά είναι πού μικρή.



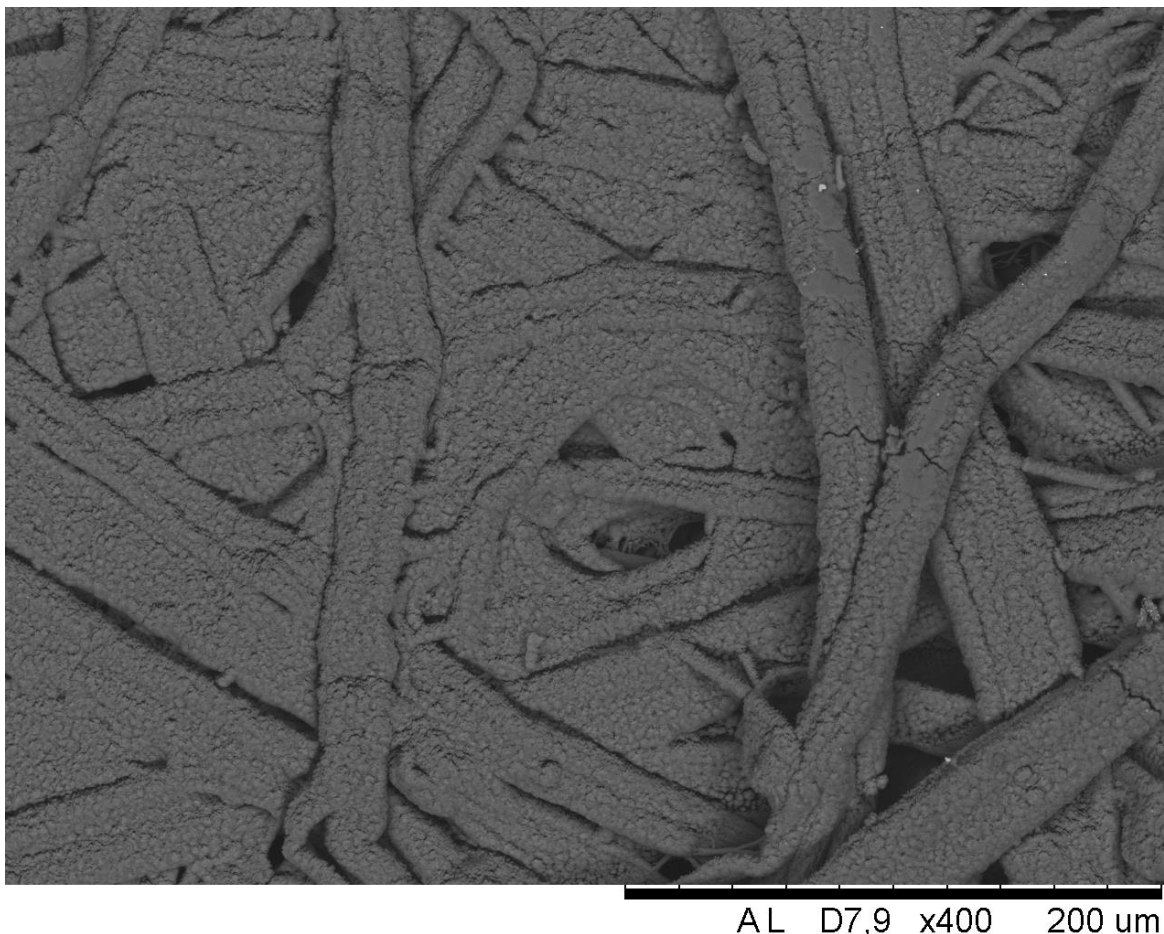
Εικόνα 5.12 EDS mapping επικάλυψης χαλκού-σε διηθητικό με σπές.



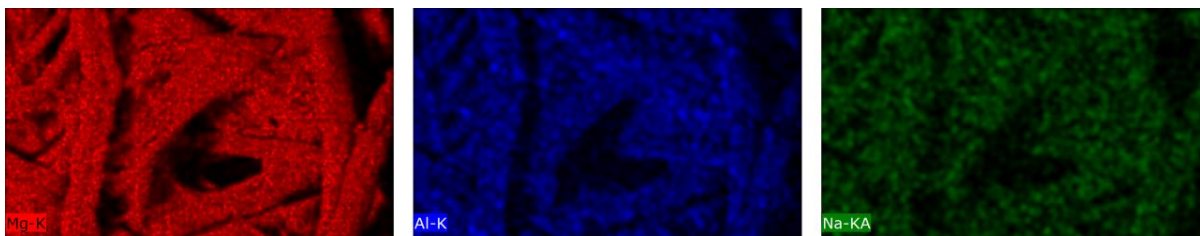
Εικόνα 5.13 Χαρτογράφηση στοιχείων στο Cu-ΔΟ, παρουσία μαγνησίου.

Mgside

Όπως και στο Δ-Cu, οι μικρογραφίες δείχνουν το μαγνήσιο να έχει φτιάξει ένα συνεκτικό στρώμα πάνω στις ίνες του χαρτιού και να δημιουργεί νησίδες υλικού επάνω στο στρώμα της επικάλυψης. Ο λόγος της στερεοποίησης κατά αυτό τον τρόπο παραμένει ίδιος με πριν, δηλαδή το μαγνήσιο δείχνει μία προτίμηση στη δημιουργία συσσωματωμάτων παρά στην δημιουργία λείων υμενίων. Το δεδομένο αυτό βοηθάει για άλλη μία φορά στις τελικές ιδιότητες καθώς αυξάνεται η ειδική επιφάνεια, άρα και η επιφάνεια των ηλεκτροδίων.



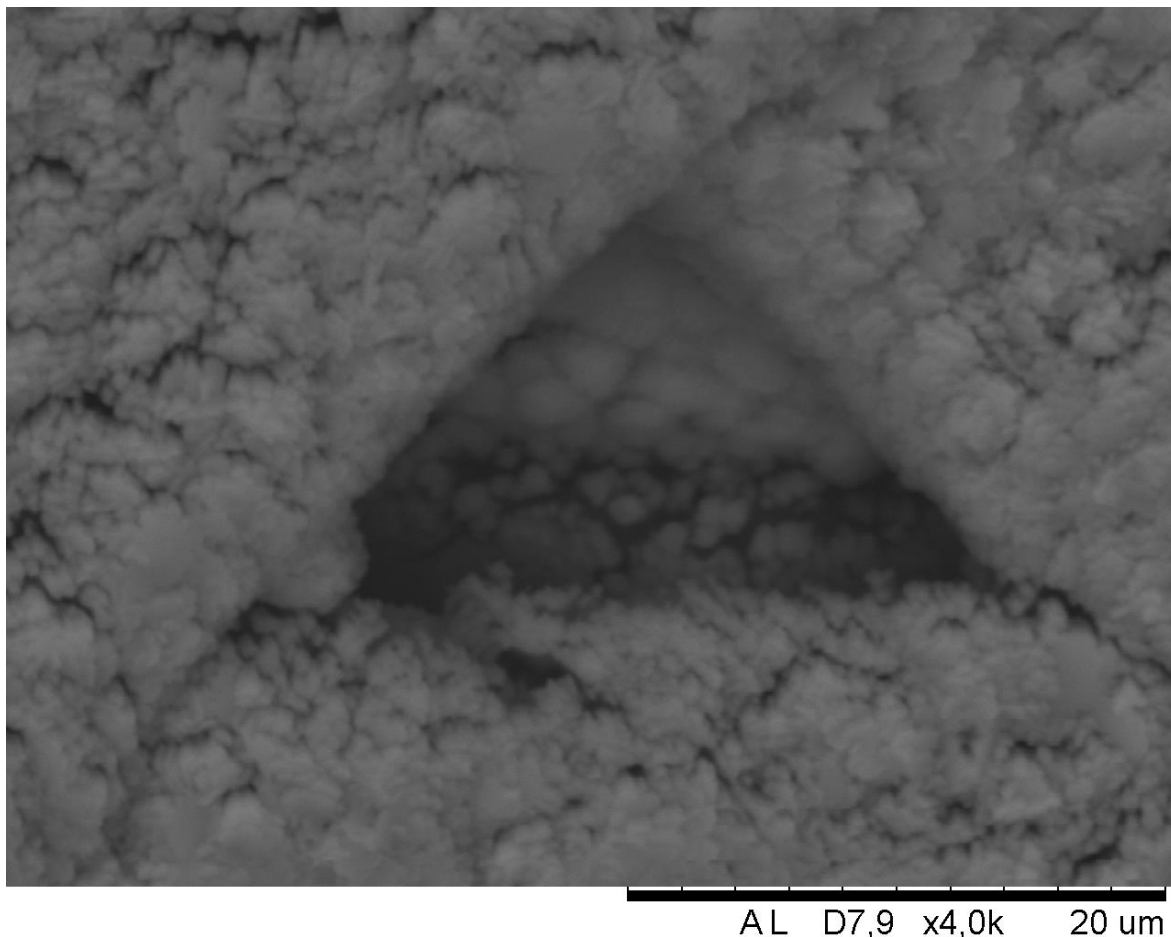
Εικόνα 5.14 Επιφάνεια επικάλυψης μαγνησίου. Διαφαίνονται μερικές ρωγματώσεις.



Εικόνα 5.15 Σημειακή ανάλυση με EDS, παρουσία μικροποσότητας νατρίου

Στην ανάλυση με EDS φαίνεται η πολύ καλή επικάλυψη με μαγνήσιο και το αλουμίνιο το οποίο προέρχεται από την πρώτη ύλη. Επίσης βλέπουμε μία μικρή ποσότητα νατρίου, που επίσης είναι πιθανό να αποδίδεται στην πρώτη ύλη, σε κάποια επιμόλυνση ή σε λάθος μέτρηση. Δεδομένης της εμφάνισης νατρίου και σε άλλα δείγματα, πιθανότερο είναι το σενάριο να υπάρχει σε μικρή ποσότητα στην πρώτη ύλη.

Παρακάτω ακολουθεί μικρογραφία όπου φαίνονται αρκετά καθαρά οι δομές που δημιουργεί το μαγνήσιο κατά την επικάλυψη του χαρτιού.

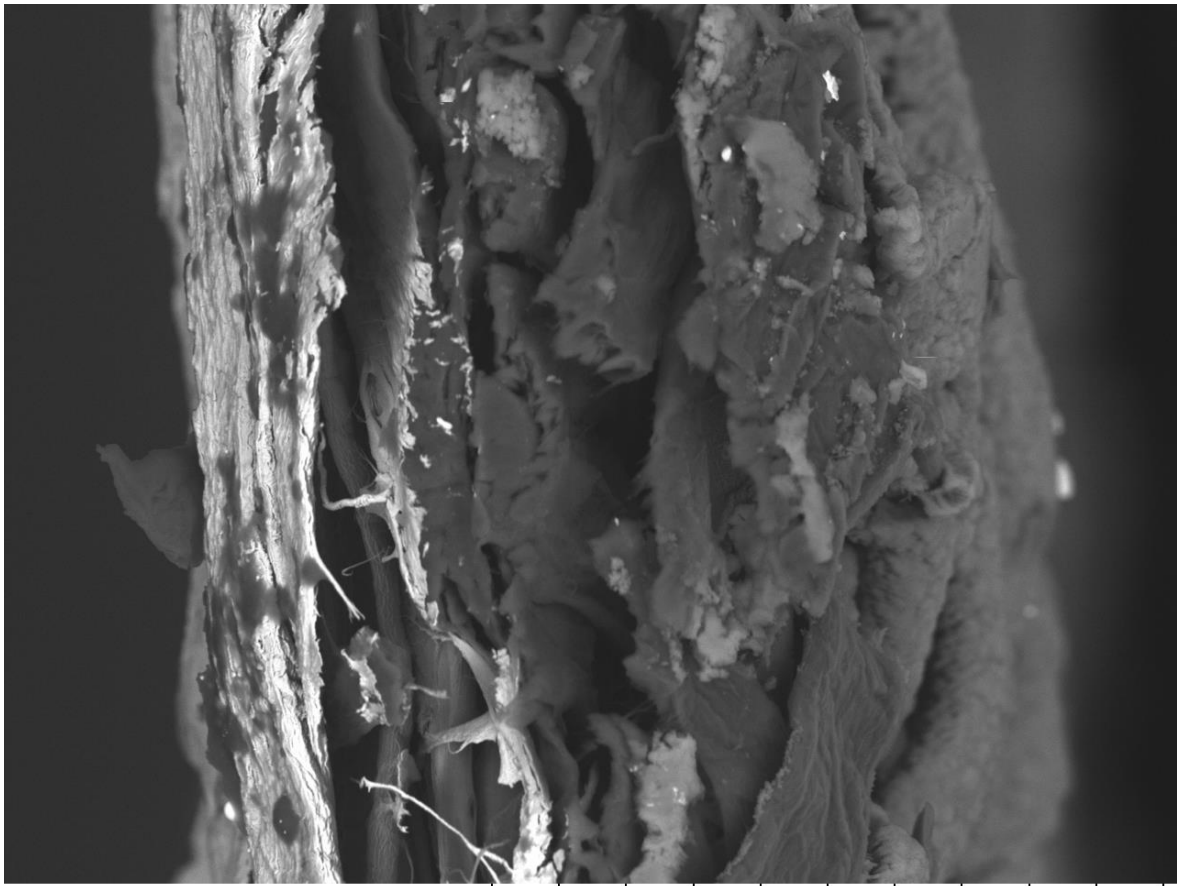


Εικόνα 5.16 Νησίδες επικάλυψης μαγνησίου σε χαρτί με σπές.

Crosssection

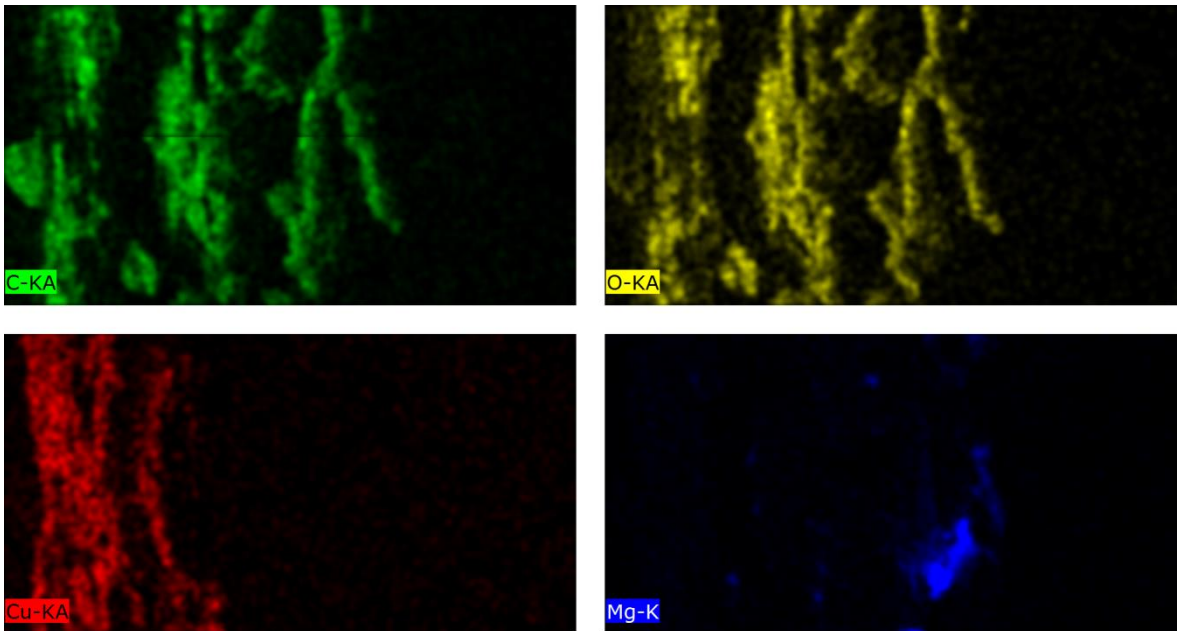
Στο δοκίμιο αυτό η διεπιφάνεια ήταν ελαφρώς καλύτερη από την προηγούμενη φορά με αποτέλεσμα δίνεται η ευκαιρία να παρατηρηθούν και οι δύο επικαλύψεις καθώς και η χαρτογράφησή στην επιφάνεια του χαρτιού.

Όπως φαίνεται στην παρακάτω μικρογραφία, και από τη δομή αλλά και από το χρώμα, στα δεξιά είναι η επικάλυψη μαγνησίου ενώ στα αριστερά η επικάλυψη χαλκού. Στην ανάλυση EDS βλέπουμε τα υλικά από κάθε πλευρά δεν έχουν διεισδύσει στην αντίθετη.



AL D7,3 x1,0k 100 μm

Εικόνα 5.17 Διεπιφάνεια δοκιμίου Cu-ΔO, αριστερά χαλκός, δεξιά μαγνήσιο.



Εικόνα 5.18 Χαρτογράφηση με EDS της διεπιφάνειας, Cu-ΔO, όπου φαίνεται η έκταση της κάθε επικάλυψης.

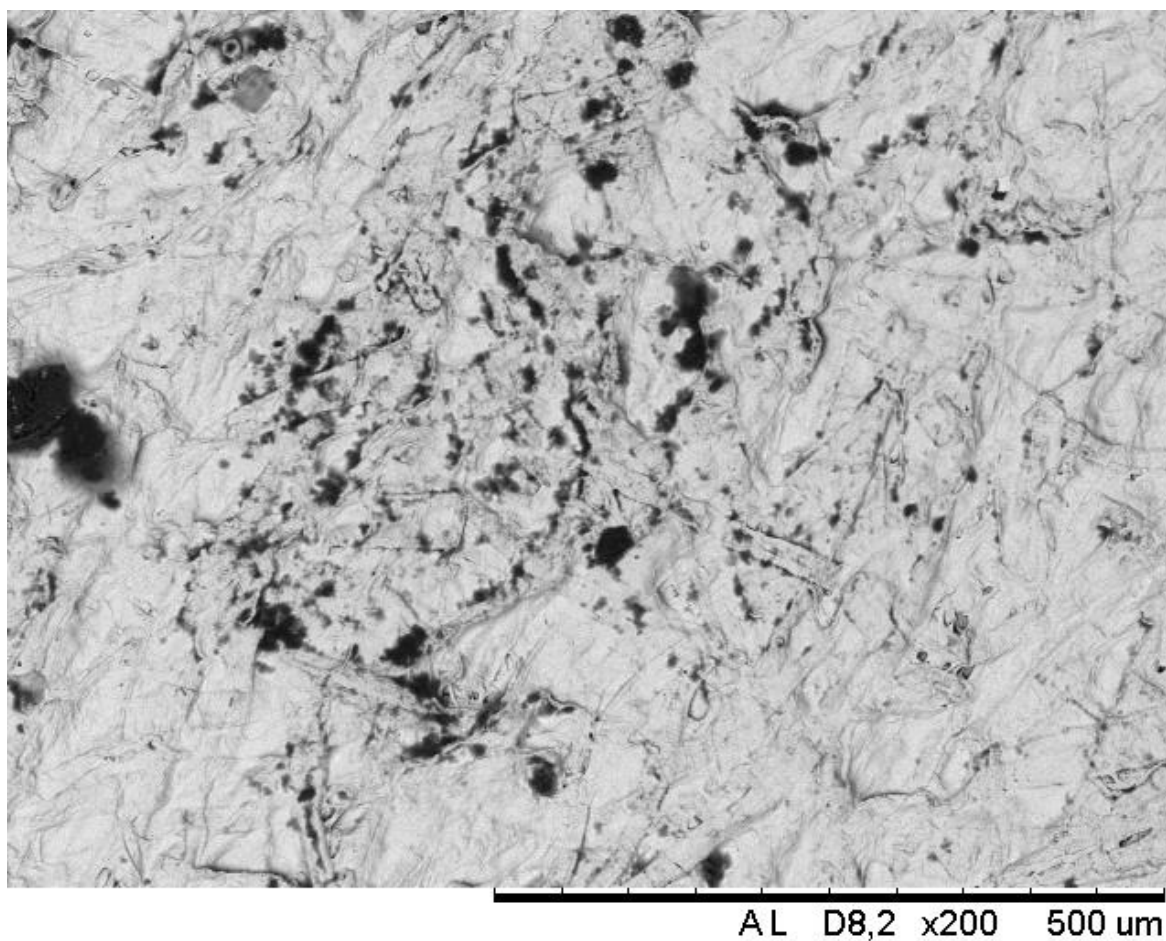
6.3 Δοκίμιο 3^ο: Χαλκός-φυτικό χαρτί

Cuside

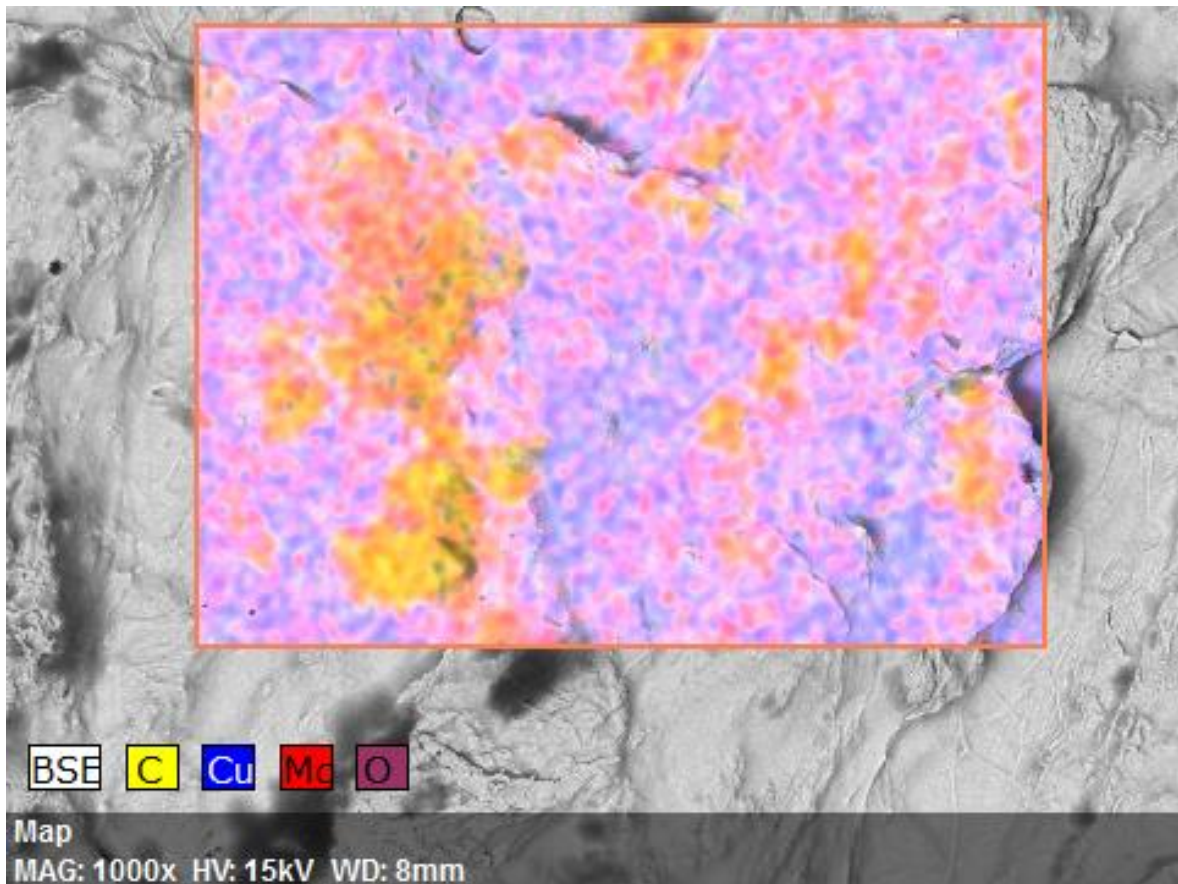
Το φυτικό χαρτί διαφέρει από τα άλλα στα μικροσκοπικά του χαρακτηριστικά και αυτό επηρεάζει τις επικαλύψεις που γίνονται στην επιφάνειά του. Η απουσία πόρων και τρισδιάστατης δομής όπως στα διηθητικά χαρτιά κάνει το χαρτί αυτό «απρόβλεπτο» όσο αφορά την αλληλεπίδρασή του με άλλα υλικά, με αποτέλεσμα να έχει ενίοτε καλές και άλλοτε κακές ηλεκτρικές ιδιότητες, ανάλογα με το υλικό που γίνεται η επικάλυψη. Επίσης επειδή πρόκειται για πολύ λεπτό χαρτί είναι πολύ πιο πιθανό να «καεί» σε περισσότερα σημεία.

Παρακάτω παρουσιάζεται μία μικρογραφία του υλικού από την πλευρά της επικάλυψης χαλκού. Παρατηρείται ότι τα σημεία όπου έχει μεγάλη συγκέντρωση άνθρακα, συνεπώς σημεία όπου κήκε το χαρτί είναι περισσότερα από ότι στα άλλα χαρτιά.

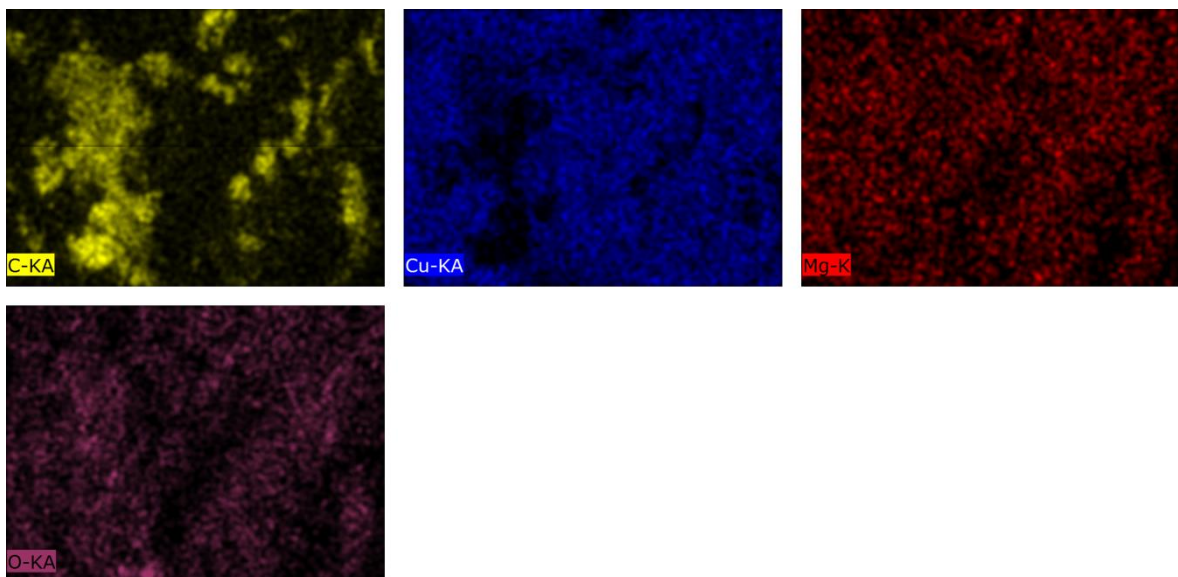
Η παρουσία τόσο μεγάλης ποσότητας άνθρακα σίγουρα θα προκαλέσει πρόβλημα κατά τις μετρήσεις. Στην αναλυτική χαρτογράφηση φαίνεται ότι υπάρχει μία μικρή ποσότητα διάσπαρτου μαγνησίου. Αυτό είτε έχει προέλθει από κάποιο κενό ανάμεσα στο γυάλινο υπόστρωμα και το χαρτί, ή πιθανότερα, ανιχνεύεται από το EDS εξαιτίας της μικρής διατομής του χαρτιού.



Εικόνα 5.19 Επικάλυψη χαλκού, Cu-Veg, με πολλές μελανές κηλίδες, ενδεικτικό του άνθρακα που περιέχεται σε αυτές.



Εικόνα 5.20 EDS της επικάλυψης Cu, όπου φαίνεται περιοχή με πολύ άνθρακα καθώς και η κατανομή των στοιχείων πάνω στο χαρτί.



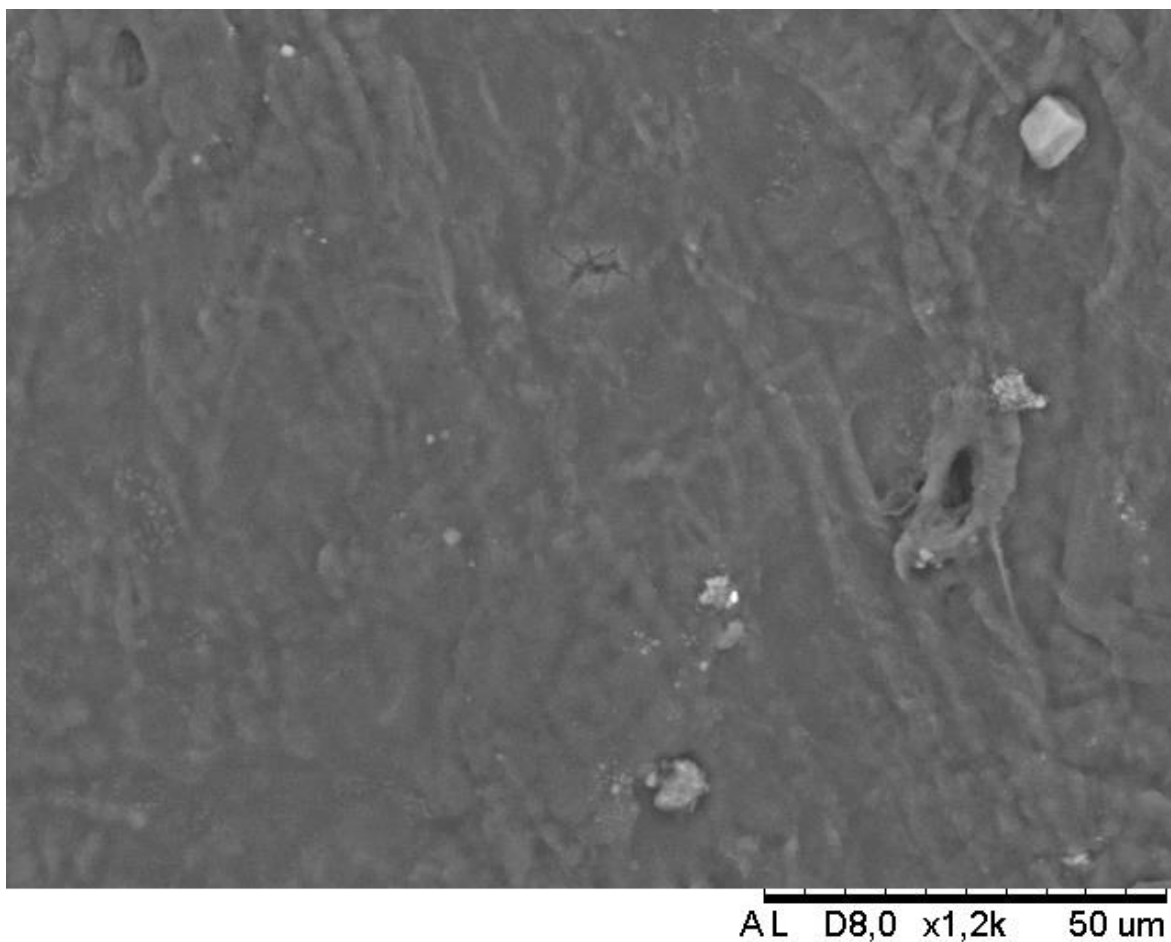
Εικόνα 5.21 Αναλυτική χαρτογράφηση στοιχείων, ο χαλκός έχει καλύψει όλη την επιφάνεια ενώ το μαγνήσιο είναι διάσπαρτο.

Mgside

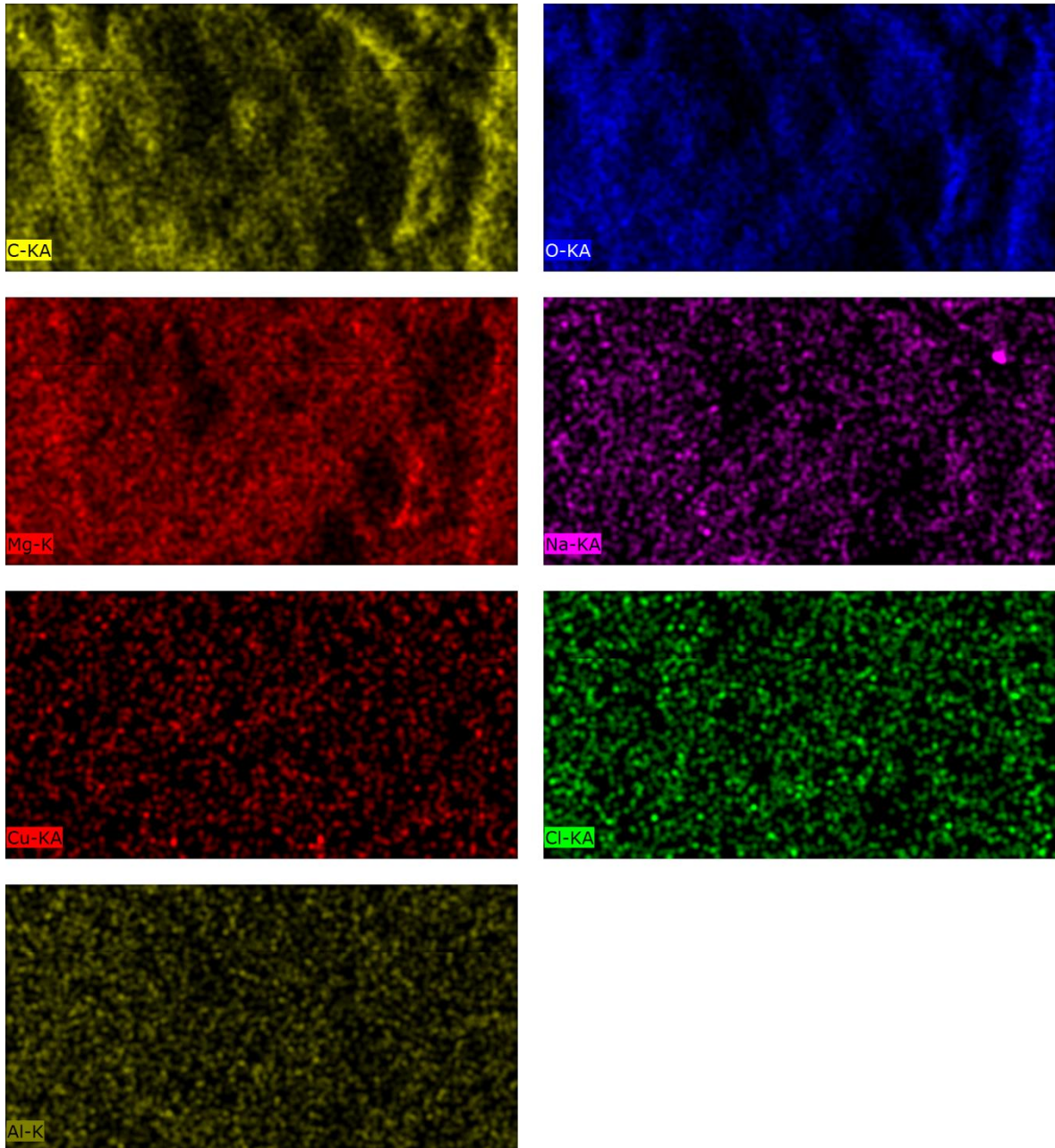
Στην πλευρά αυτή έχει γίνει η επικάλυψη μαγνησίου, και αντλείται το μεγαλύτερο μέρος των πληροφοριών από τη χαρτογράφηση με EDS.

Το EDS ανίχνευσε διάφορα στοιχεία σε αυτή την περίπτωση. Όπως και προηγουμένως, ανίχνευσε το χαλκό από την αντίθετη πλευρά του χαρτιού, καθώς και τον άνθρακα και το οξυγόνο που περιέχονται εντός του υλικού. Από την επικάλυψη ανιχνεύτηκε κανονική ποσότητα μαγνησίου που δείχνει ότι έχει επικαλυφθεί πλήρως η πλευρά αυτή, καθώς και μικροποσότητες αλουμινίου και νατρίου, προσμίξεις της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την εξάχνωση.

Τέλος φαίνεται να ανιχνεύεται διάσπαρτο το στοιχείο του χλωρίου, το οποίο ίσως είναι ένα από τα υλικά του χαρτιού, ή μπορεί και να ανιχνεύτηκε από λάθος του συστήματος.



Εικόνα 5.22 Μικρογραφία επικάλυψης μαγνησίου, Cu-veg.



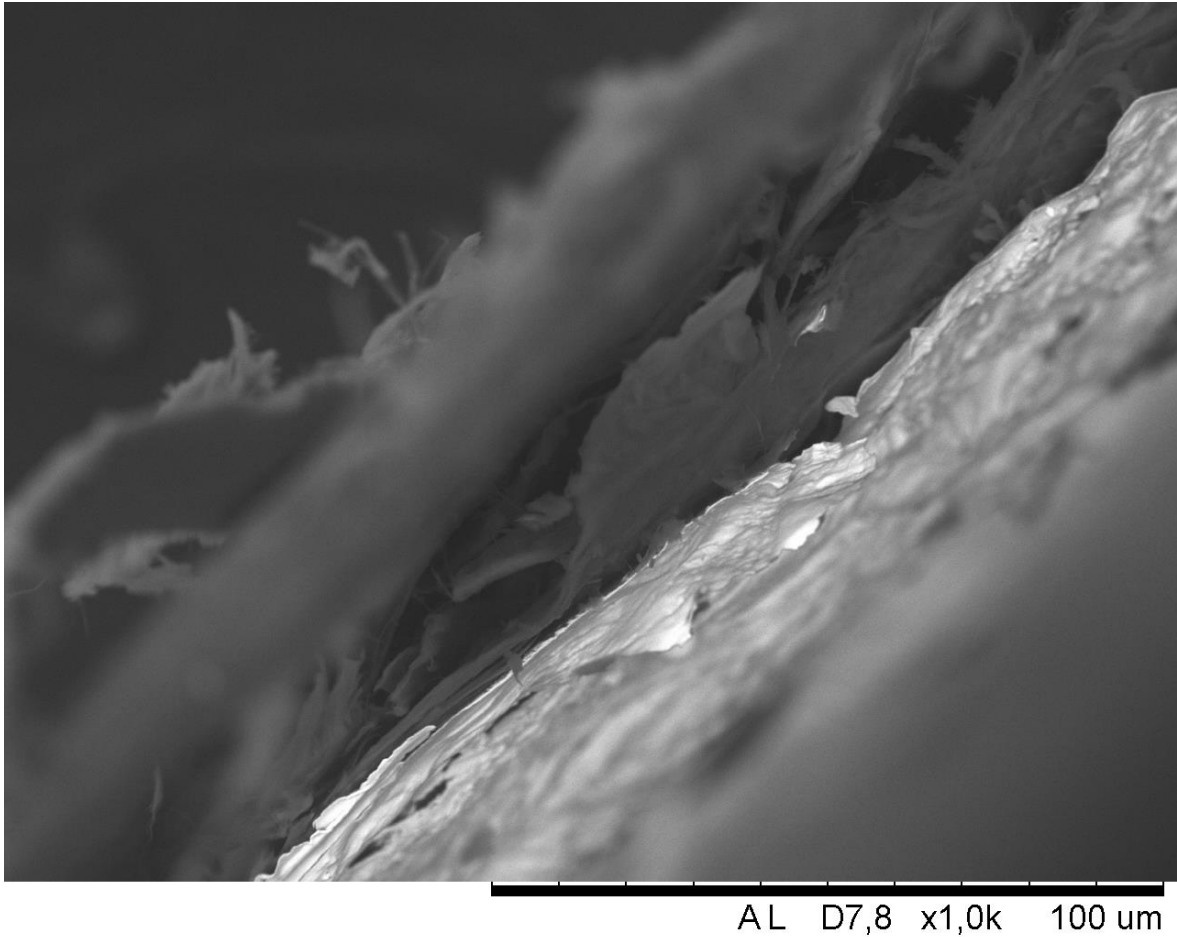
Εικόνα 5.23 Αναλυτική χαρτογράφηση των στοιχείων που αναγνωρίστηκαν από το EDS στο Cu-veg

Όπως φαίνεται και στο EDSmapping παραπάνω, τα κύρια στοιχεία που υπάρχουν στο χαρτί είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο και το μαγνήσιο. Τα υπόλοιπα στοιχεία βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις και διάσπαρτα στο υλικό.

Crosssection

Στην παρακάτω μικρογραφία φαίνεται καθαρά η επικάλυψη του χαλκού πάνω στο χαρτί, στο κάτω δεξιά κομμάτι της εικόνας 5.24. Επίσης φαίνεται να υπάρχει μία συνεκτικότητα στο φιλμ, χωρίς όμως να είναι προσκολλημένο στο χαρτί, δηλαδή φαίνεται σαν να έχει αποκολληθεί το υμένιο, πράγμα που σημαίνει ότι μπορεί η επικάλυψη να έγινε σωστά, αλλά να μην προσκολλήθηκε για οποιοδήποτε λόγο το υλικό στην επιφάνεια. Στην περίπτωση

αυτή το δοκίμιο θα διαλυθεί μόλις έρθει σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, αφού θα δοθεί η ευκαιρία στο φιλμ να αποκολληθεί εντελώς. Το φυτικό χαρτί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο, και οι υψηλές θερμοκρασίες που χρειάζονται για την τήξη του χαλκού προκαλούν απανθράκωση του. Τα αποτελέσματα των άλλων υλικών με φυτικό χαρτί είναι καλύτερα. Επίσης φαίνεται ότι στα σημεία όπου υπάρχει υψηλή συγκέντρωση άνθρακα δεν γίνεται επικάλυψη, άρα μπορεί η συνοχή υμενίου-υποστρώματος να επηρεάζεται από αυτό.



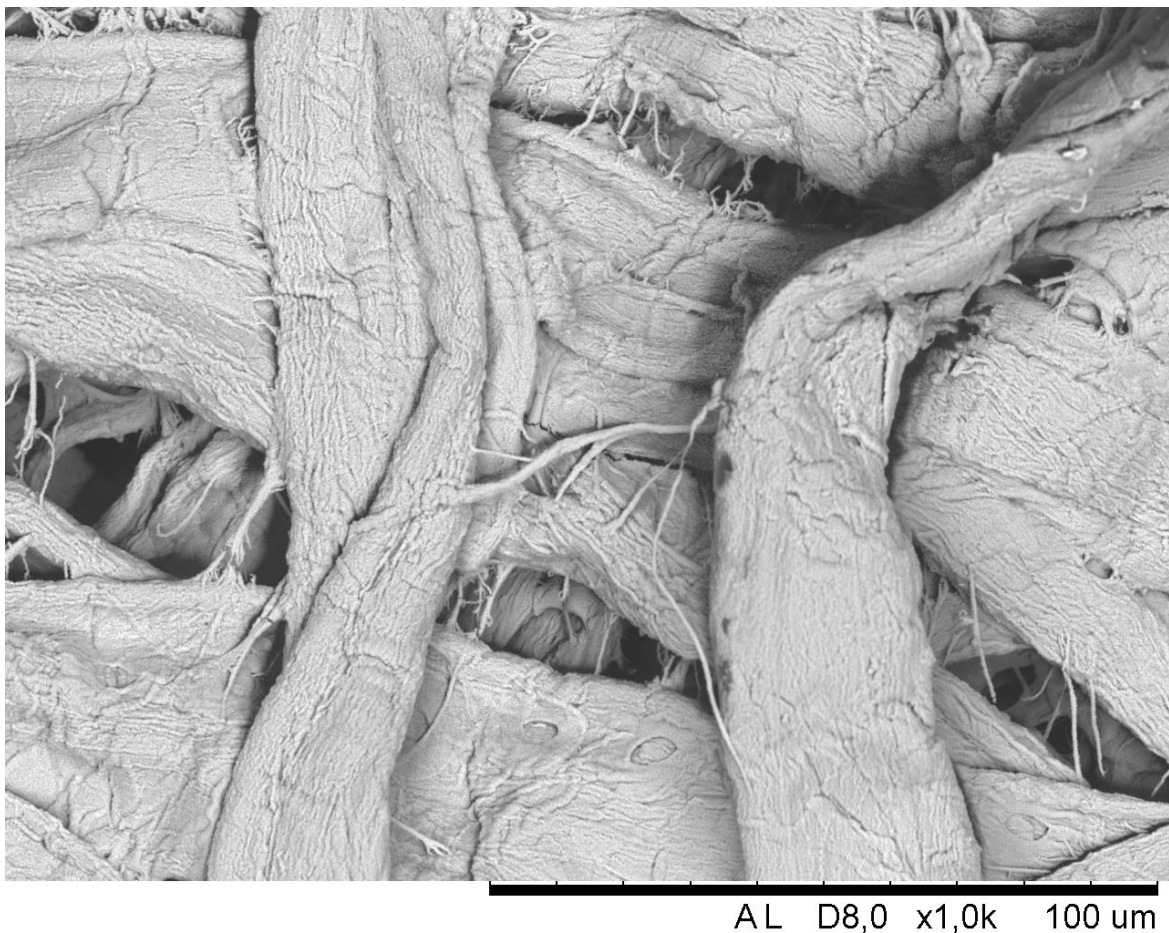
Εικόνα 5.24 Μικρογραφία διεπιφάνειαςCu-veg

6.4 Δοκίμιο 4^ο : Ψευδάργυρος-διηθητικό χαρτί

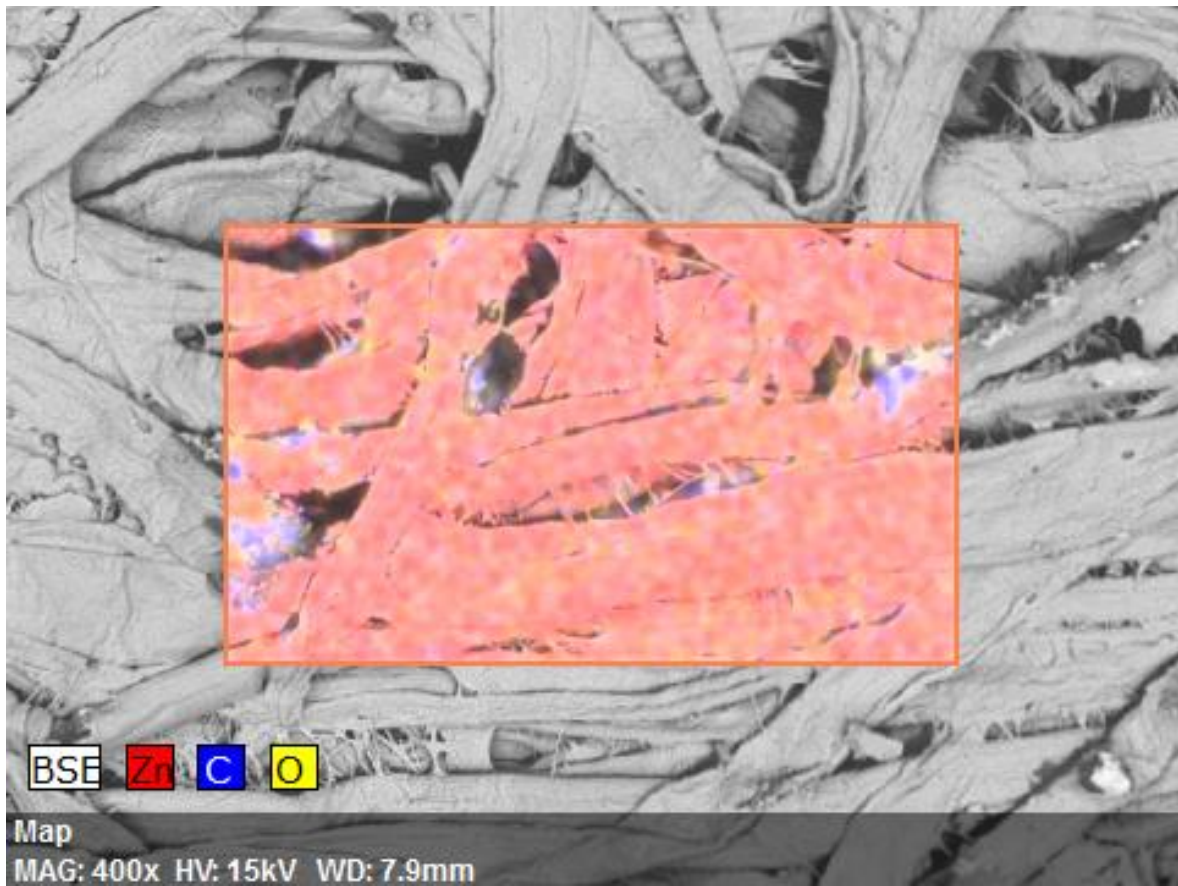
Znside

Η επικάλυψη ψευδαργύρου στο διηθητικό χαρτί σύμφωνα με τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, αλλά και τη χαρτογράφηση EDS, φαίνεται να είναι επιτυχημένη. Δεν παρουσιάζονται ανωμαλίες ούτε περιοχές όπου έχει καεί το χαρτί. Η απουσία περιοχών με μεγάλη περιεκτικότητα άνθρακα εξηγείται από τη χαμηλή θερμοκρασία τήξης του ψευδαργύρου, δηλαδή το boat δεν χρειάζεται να φτάσει θερμοκρασίες όπου να ακτινοβολεί πολύ θερμότητα, με αποτέλεσμα να προστατεύεται το χαρτί από ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Στη συγκεκριμένη επικάλυψη δεν αναπτύχθηκε παραπάνω θερμοκρασία από την αναγκαία για την εξάχνωση του υλικού.

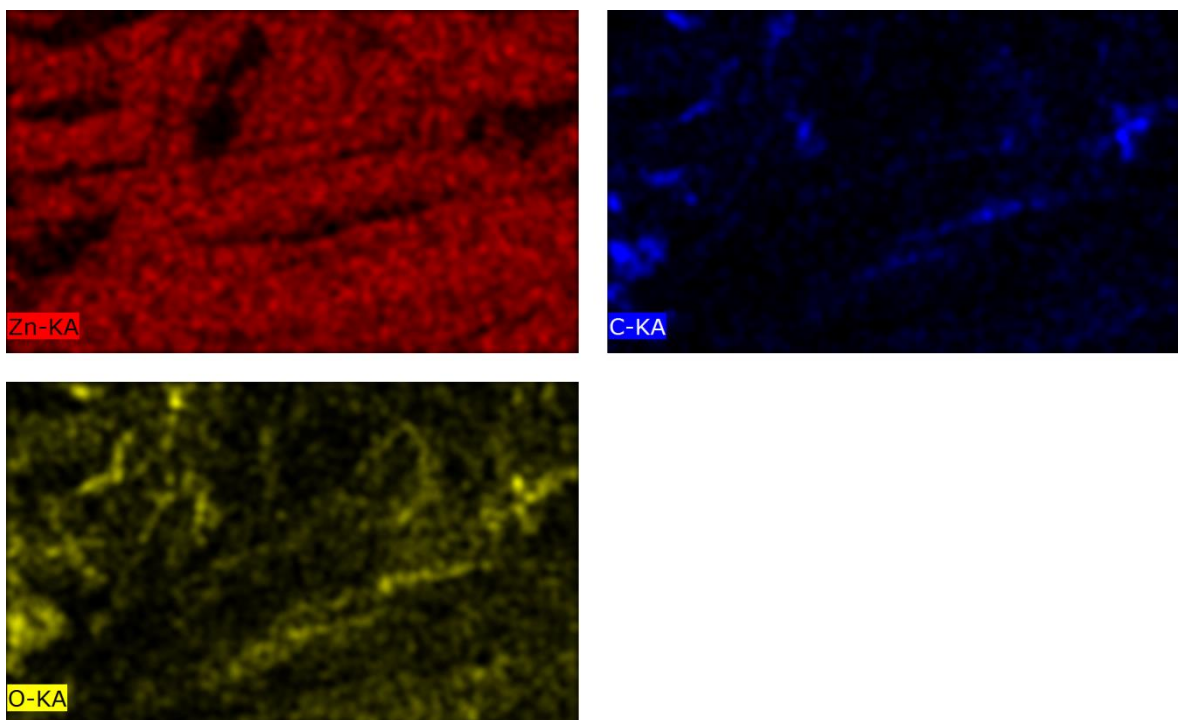
Από τις μικρογραφίες είναι επίσης φανερό ότι το φιλμ ψευδαργύρου ακολουθεί την ίδια δομή με του χαλκού, δηλαδή επικαλύπτει τις ίνες του χαρτιού, χωρίς να δημιουργεί νησίδες, όπως το μαγνήσιο.



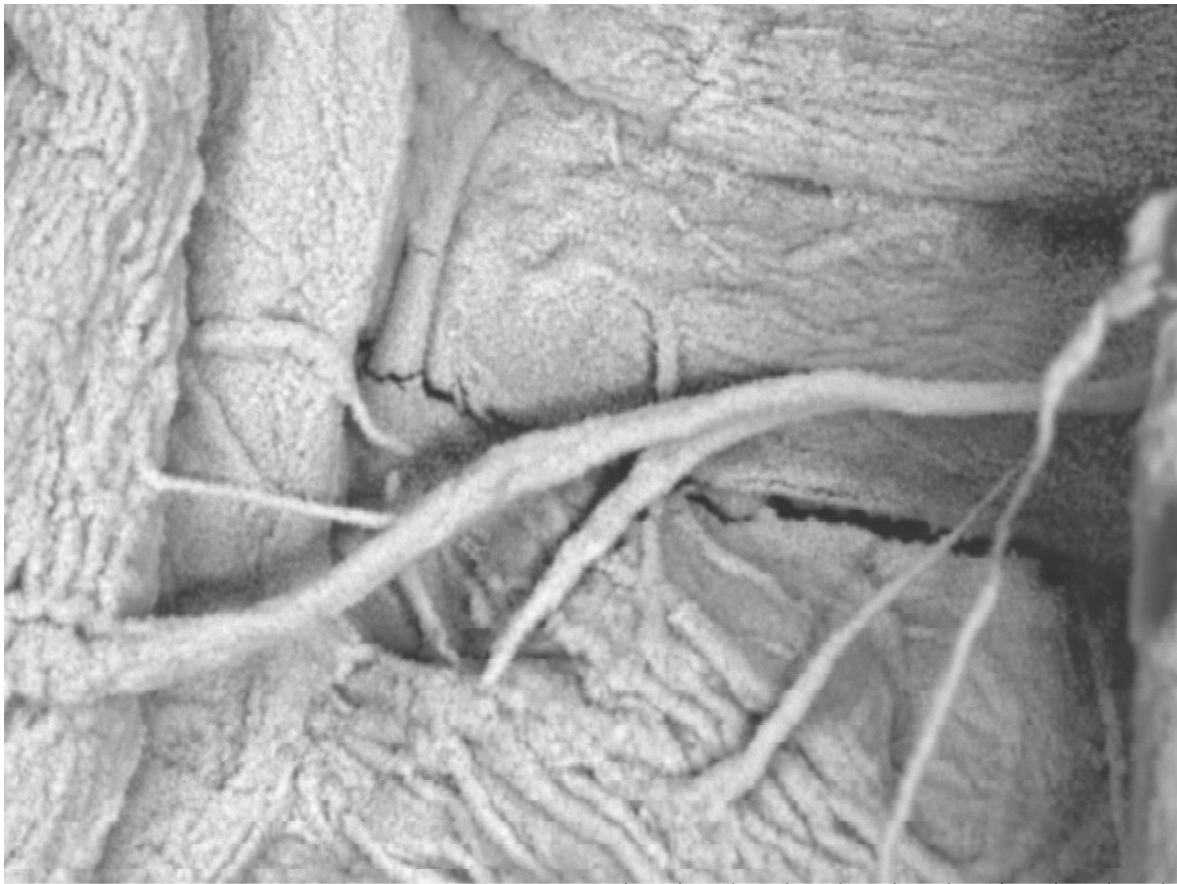
Εικόνα 5.25 Επικάλυψη ψευδαργύρου, Zn-Δ.



Εικόνα 5.26 Χαρτογράφηση με EDS, Zn-Δ, πλευρά ψευδαργύρου.



Εικόνα 5.27 Αναλυτική χαρτογράφηση της 5.26.



AL D8,0 x4,0k 20 um

Εικόνα 5.28 Μικρογραφία επικάλυψης ψευδαργύρου, η δομή της επικάλυψης μοιάζει με του χαλκού.

Mg side

Η επικάλυψη μαγνησίου είχε ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά με το Cu-Δ. Δεν παρατηρήθηκαν διαφορές ανάμεσα στις δύο επικαλύψεις.

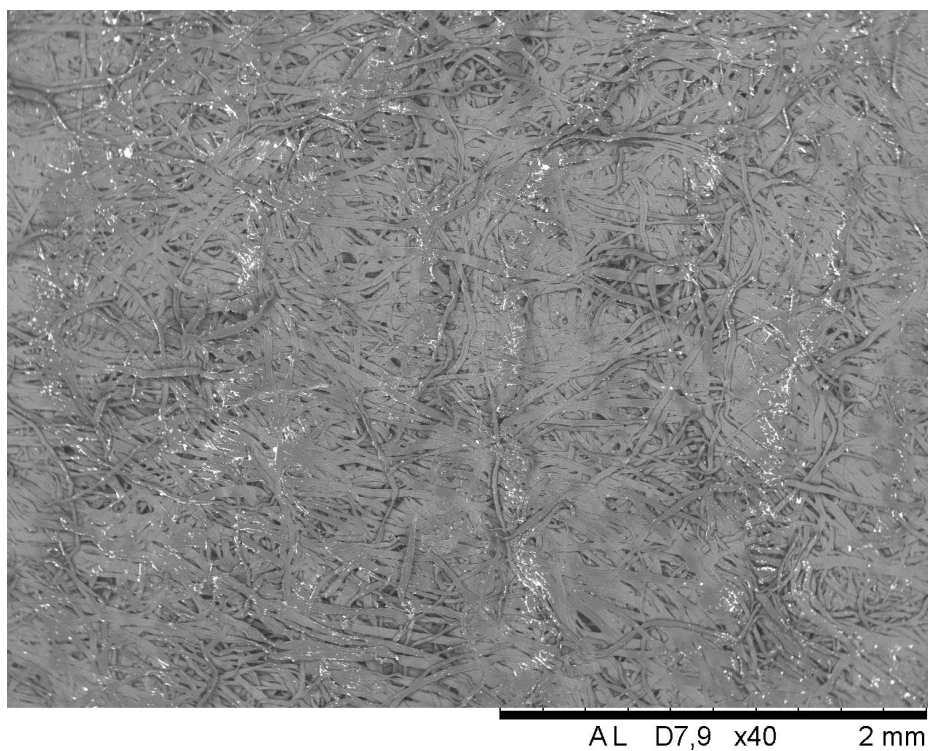
Αφού δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές στις επικαλύψεις Cu-Δ και Zn-Δ, από την πλευρά του μαγνησίου, αν οποιαδήποτε από τις δύο επικαλύψεις δώσει καλά αποτελέσματα στις ηλεκτρικές ιδιότητες, μπορεί να αφαιρεθεί η επικάλυψη μαγνησίου ως πιθανή αιτία προβλημάτων και να αφιερωθεί περισσότερος χρόνος αναζητώντας προβλήματα σε άλλους τομείς, όπως η συμβατότητα μετάλλου ηλεκτρολύτη, ή η πόλωση.

Χωρίς επικάλυψη

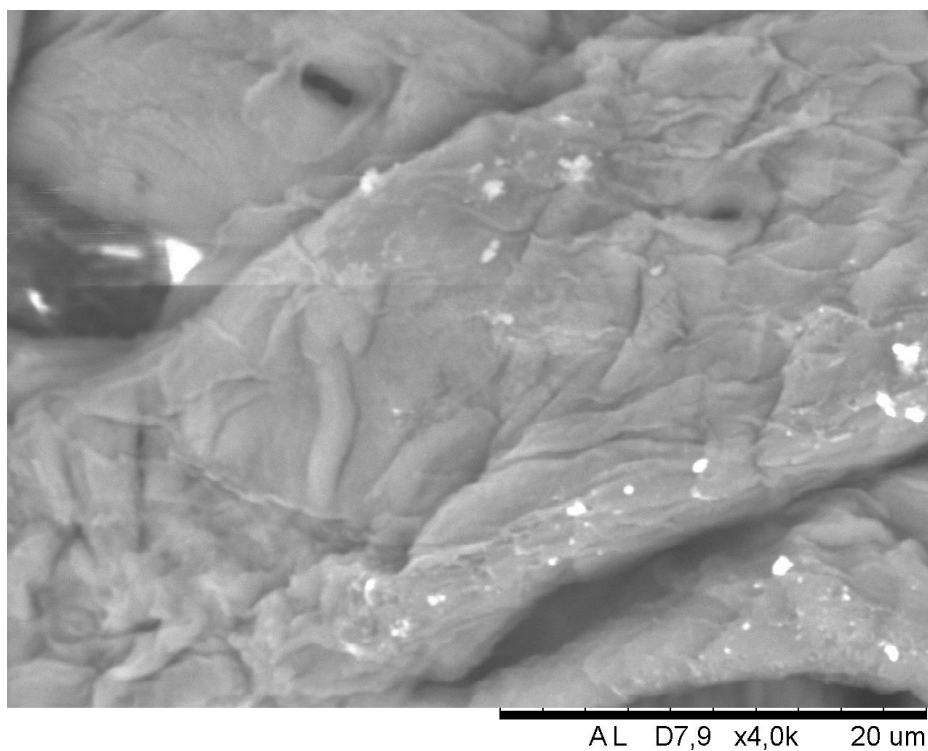
Παρακάτω φαίνονται μερικές μικρογραφίες από το σημείο στο οποίο είχε τοποθετηθεί ο συνδετήρας που χρησιμοποιήθηκε για να στερεωθεί το δείγμα επάνω στο γυαλί κατά τη διάρκεια της επικάλυψης με ψευδάργυρο.

Μπορεί ο συνδετήρας να εμποδίζει την ουσιαστική επικάλυψη στο σημείο εκείνο, αλλά δεν εφάπτεται επί ολόκληρης της περιοχής και δεν την κλείνει ερμητικά, με αποτέλεσμα να υπάρχουν μικρο-εναποθέσεις στην ευρύτερη περιοχή.

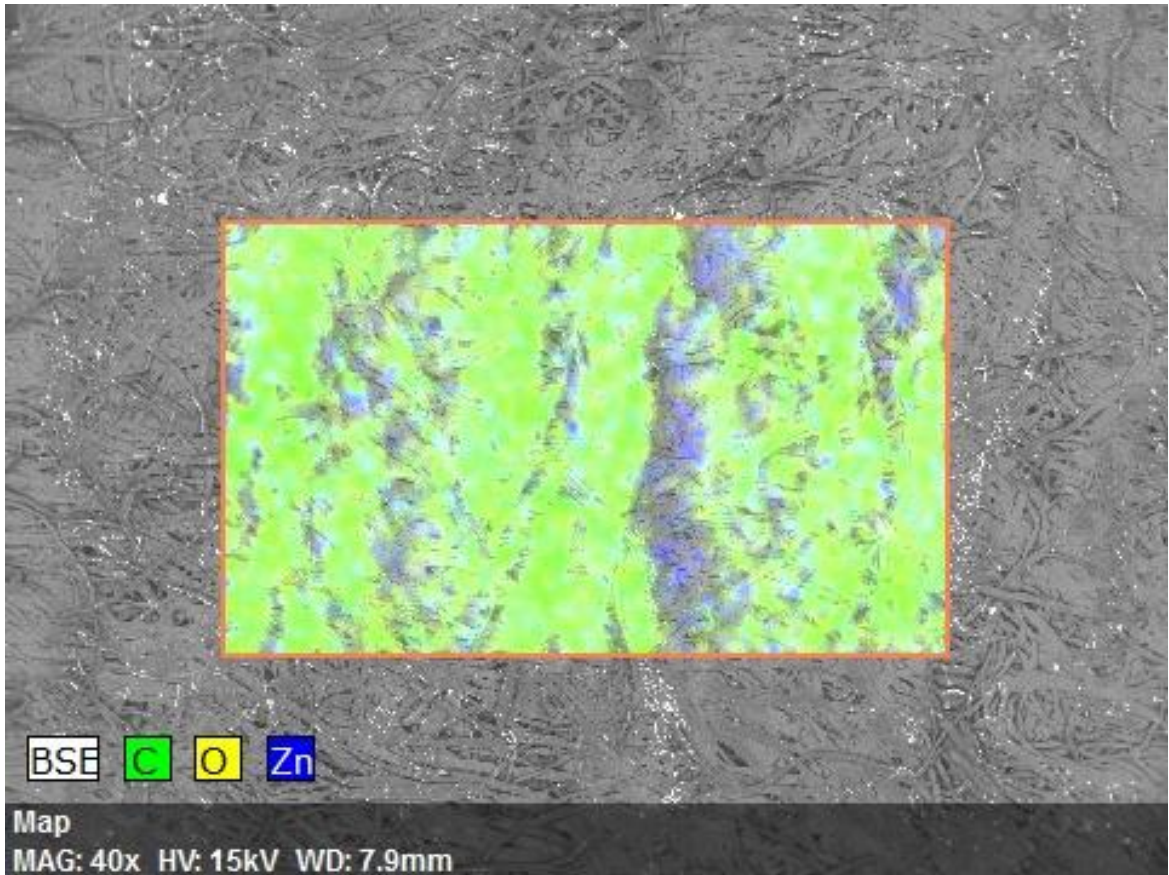
Οι μικρογραφίες αυτές χρησιμεύουν ως ενδεικτικές για τη δομή του υλικού άνευ επικάλυψης.



Εικόνα 5.29 Μη-επικαλυμμένο κομμάτι χαρτιού με διάσπαρτες εναποθέσεις.



Εικόνα 5.30 Μικρογραφία μεγάλης μεγέθυνσης, χαρτιού χωρίς επικάλυψη.



Εικόνα 5.31EDSmapping της περιοχής, υπάρχει ελάχιστη ποσότητα ψευδαργύρου, διάσπαρτη.

6.5 Δοκίμιο 5° : Ψευδάργυρος-Διηθητικό με οπές

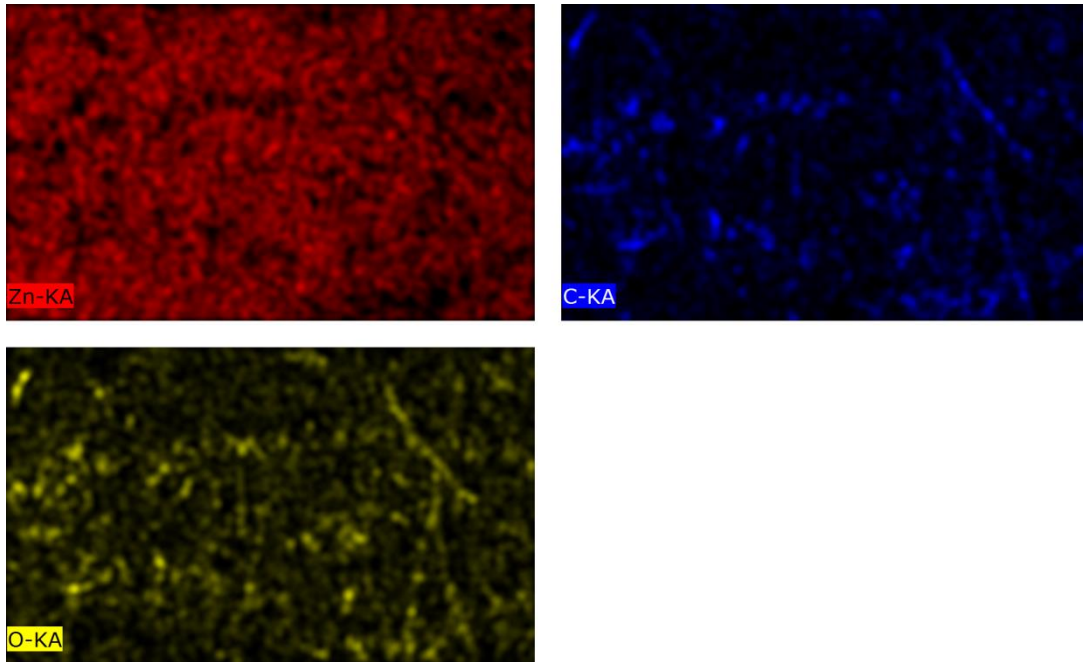
Znside

Κατά τη διάρκεια αυτής της επικάλυψης χρειάστηκε να αυξηθεί η θερμοκρασία παραπάνω διότι δεν μπορούσε να δημιουργηθεί εξίσου καλό κενό με τις υπόλοιπες δοκιμές. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ποιότητα της επικάλυψης να μην είναι τόσο καλή, καθώς έχει καεί σε μερικά σημεία το χαρτί. Αυτό που είναι ενδιαφέρον είναι ότι η δομή του φιλμ αυτή τη φορά έχει απόκλιση από την αντίστοιχη δομή του Zn-Δ, καθώς παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ένα ενιαίο συνεκτικό φιλμ, αλλά αντιθέτως πολλές κουκκίδες ψευδαργύρου που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια του χαρτιού. Ο λόγος για την επικάλυψη αυτή μπορεί να είναι το χαμηλότερο κενό, η αλληλεπίδραση του υποστρώματος με το μέταλλο ή ακόμα και η ύπαρξη πολλαπλών σημείων όπου έχει καεί το χαρτί με αποτέλεσμα ο άνθρακας να προσφέρει σημεία πυρήνωσης θα μπορούσε να εξηγήσει αυτού του είδους την επικάλυψη, αφού υπάρχει προηγούμενη έρευνα που δείχνει κάποια σύνδεση ανάμεσα στα άτομα άνθρακα και το είδος της εναπόθεσης [9].

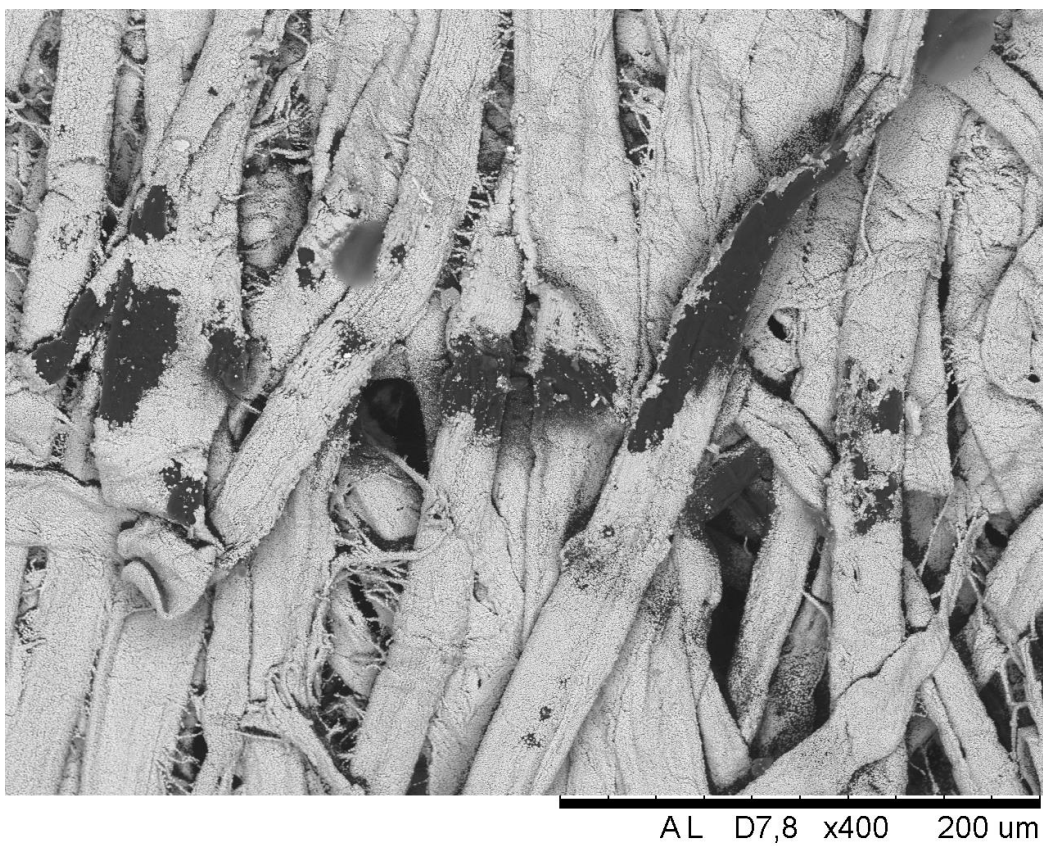


AL D7,8 x40 2 mm

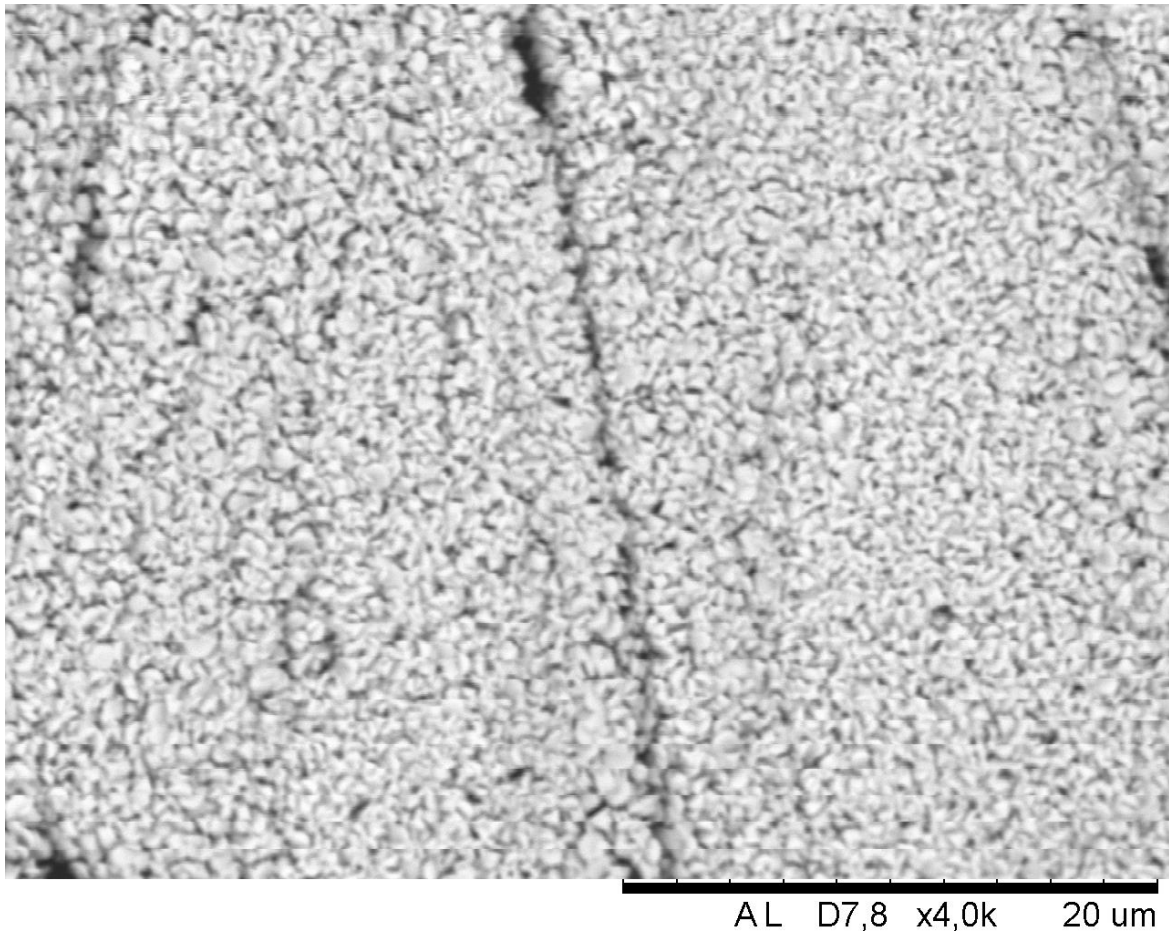
Εικόνα 5.32 Φαίνονται τα διάφορα σημεία όπου καήκε το χαρτί, επικάλυψη Zn, Zn-Δ0.



Εικόνα 5.33, EDS mapping της 5.32. Στα σκουρόχρωμα σημεία της φαίνεται ότι αντιστοιχούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις άνθρακα.



Εικόνα 5.34 Φαίνεται η διαφορετική δομή αυτής της επικάλυψης.

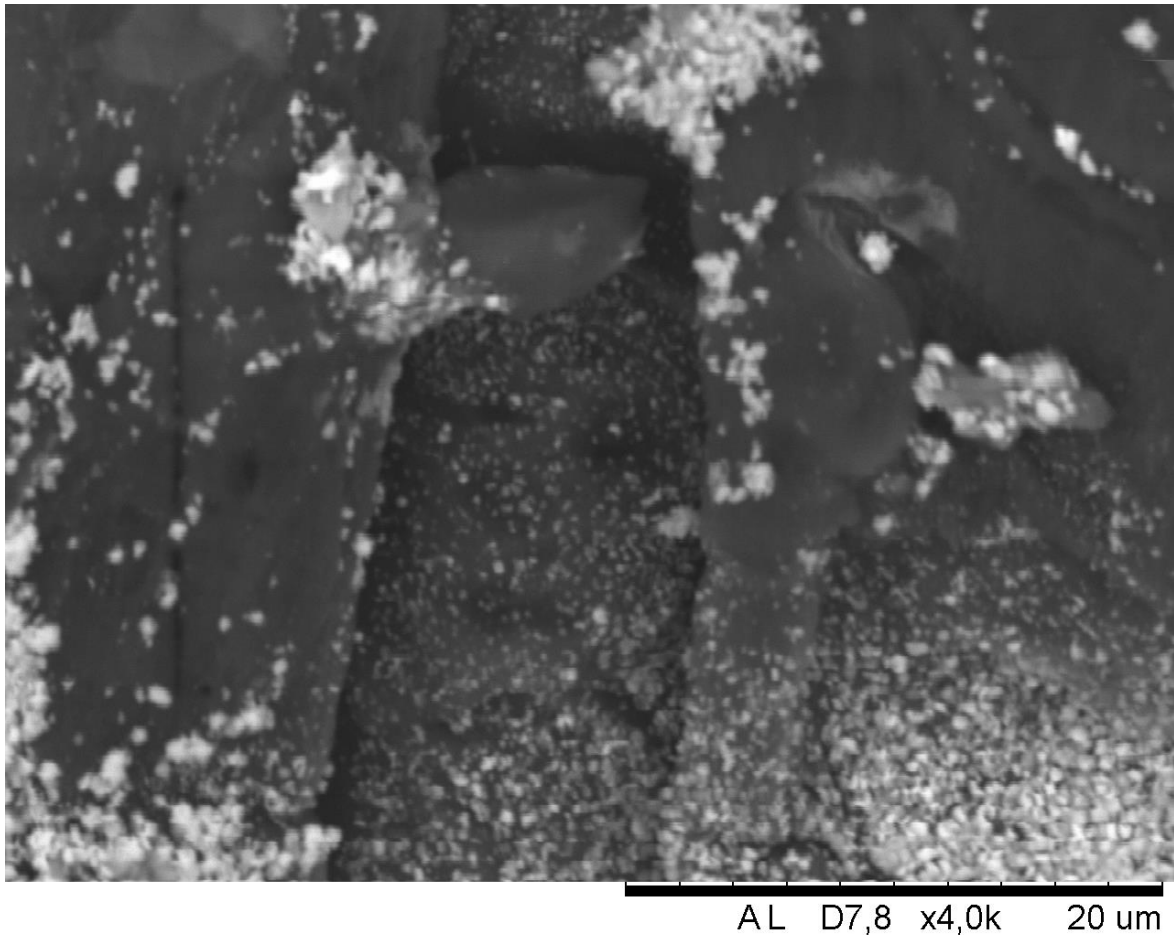


Εικόνα 5.35 Η μορφολογία του φιλμ ψευδαργύρου δεν είναι η αναμενόμενη.

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται ότι το φιλμ δεν είναι συνεκτικό, αντιθέτως υπάρχουν δομές οι οποίες φαίνεται να έχουν κάποιο σχήμα, ίσως τύπου platelet. Ο προσδιορισμός του σχήματος θα χρειαζόταν τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης.

Φαίνεται λοιπόν πως η δομή μπορεί να επηρεάστηκε από τη θερμοκρασία ή το υπόστρωμα. Για την εφαρμογή βέβαια που πραγματεύεται αυτή η εργασία, μία τέτοια δομή θα μπορούσε να είναι χρήσιμη από άποψη ειδικής επιφάνειας. Επίσης, η ηλεκτροχημική αντίδραση στην περίπτωση μαγνησίου-ψευδαργύρου μπορεί να εξαρτάται από την ταχύτητα οξείδωσης του μαγνησίου, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η ταχύτητα της αντίδρασης, ανεξαρτήτως της δομής του ψευδαργύρου.

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται μία «καμένη» περιοχή όπου υπάρχει μικρότερη ποσότητα επικάλυψης, αλλά φαίνονται οι ίδιες δομές.



Εικόνα 5.36 Διάσπαρτες κουκίδες ψευδαργύρου σε περιοχή με υψηλό άνθρακα, Zn-Δ0.

Mgside

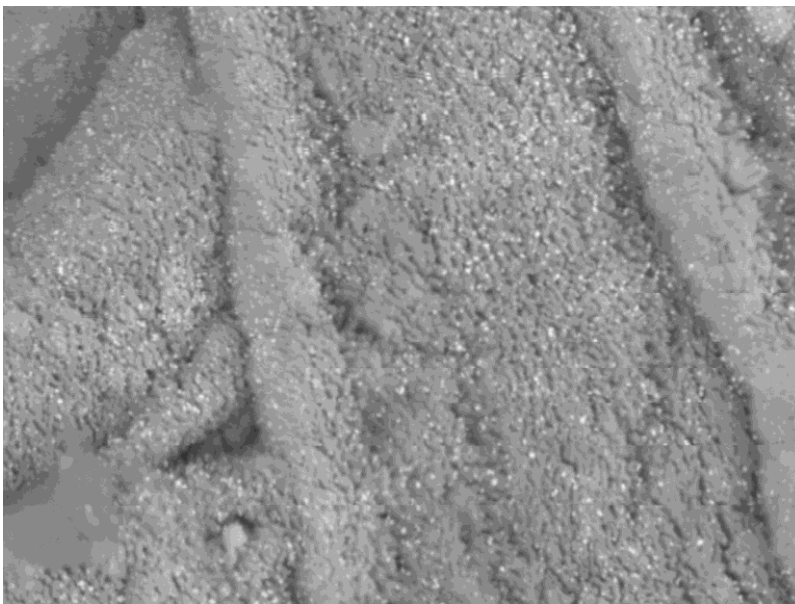
Η επικάλυψη μαγνησίου στην περίπτωση αυτή ακολουθεί την ίδια δομή που έχει πάντα, με μία διαφορά. Σε όλα τα δοκίμια έγιναν πρώτα οι επικαλύψεις μαγνησίου και μετά των άλλων υλικών. Κατά τη διάρκεια της επικάλυψης με ψευδάργυρο από την άλλη πλευρά, φαίνεται να διέφυγε υλικό μέσα από τις οπές του χαρτιού και να πέρασε από τη μεριά του μαγνησίου με αποτέλεσμα να δημιουργήσει μικρές επιφανειακές κουκίδες πάνω στο στρώμα μαγνησίου. Ως γνωστών τα βαρύτερα μέταλλα έχουν πιο ανοιχτό χρώμα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, άρα οι μικρές λευκές κουκίδες επάνω στο γκριζο στρώμα μαγνησίου είναι ψευδάργυρος.

Παρακάτω φαίνεται μία μικρογραφία μέσης μεγέθυνσης και αμέσως μετά μία μεγαλύτερης μεγέθυνσης όπου διακρίνονται αυτές οι δομές. Δυστυχώς, για άλλη μία φορά, η αναγνώριση του σχήματος των δομών θα χρειαζόταν τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης, και η δομή των «νησίδων» αυτών δεν αποτελεί σημαντική παρατήρηση για τη συγκεκριμένη εργασία.



AL D7,6 x1,0k 100 um

Εικόνα 5.37 Φαίνονται οι μικρές κουκίδες στην επιφάνεια της επικάλυψης Zn, Zn-ΔO.



AL D7,6 x4,0k 20 um

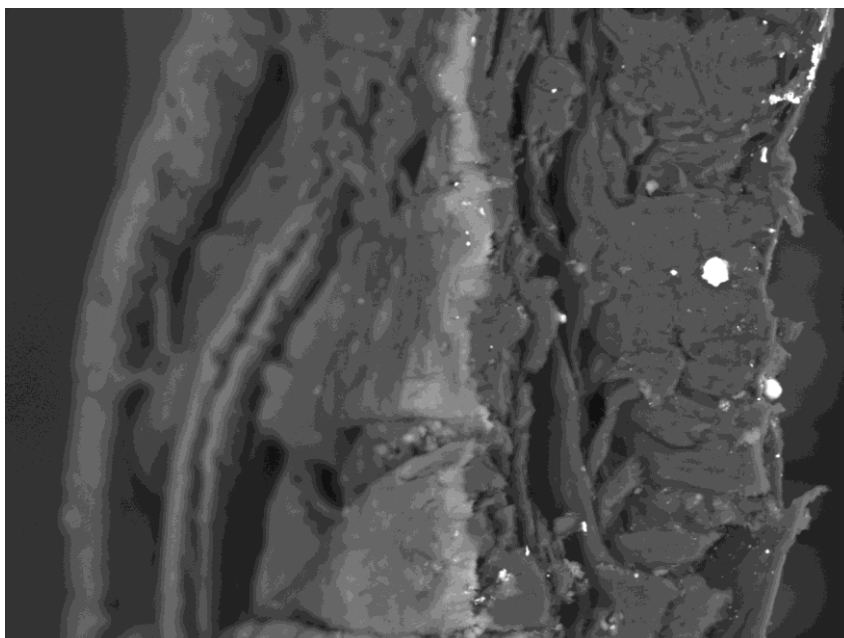
Εικόνα 5.38 Παρατηρούνται κουκίδες ψευδαργύρου, Zn-ΔO.

Είναι πιθανό η επιφάνεια του φιλμ μαγνησίου, επάνω στην οποία είχαν ήδη σχηματιστεί νησίδες, να παρέχει πρόσφορο έδαφος για την πυρήνωση συσσωματωμάτων ψευδαργύρου, με αποτέλεσμα την τελική εμφάνιση που παρομοιάζει τα doped νανοσωματίδια.

Στην εφαρμογή αυτής της εργασίας θα μπορούσε η συγκέντρωση αυτών των σωματιδίων σε αυτή τη μεριά του χαρτιού να δράσει αρνητικά ως προς τα τελικά αποτελέσματα, καθώς θα μειώνει τη διαφορά δυναμικού του στοιχείου, αλλά η ποσότητα είναι τόσο μικρή που δεν υπάρχει λόγος ανησυχίας.

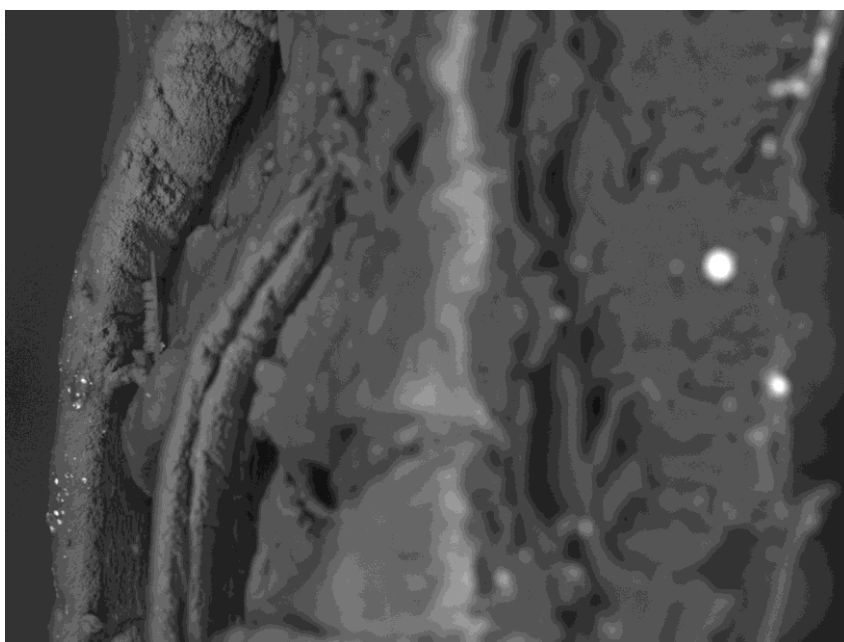
Crosssection

Στη διεπιφάνεια των στρωμάτων μπορεί να επισημανθεί το πάχος της επικάλυψης μαγνησίου, καθώς και οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στην επιφάνειά της.



AL D7,5 x1,0k 100 um

Εικόνα 5.39 Πάχος επικάλυψης και μικροσυγκεντρώσεις ψευδαργύρου, διεπιφάνεια Zn-ΔΟ.



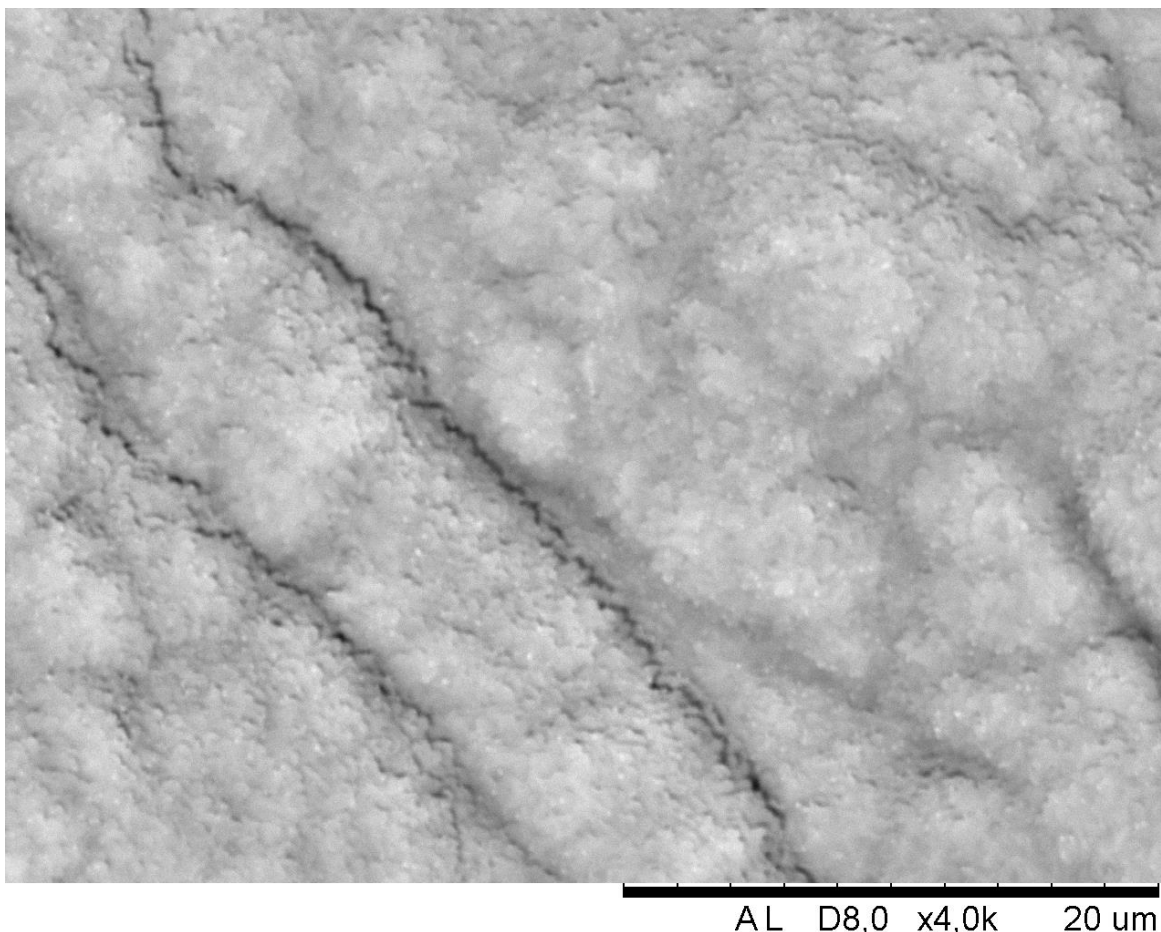
AL D7,9 x1,0k 100 um

Εικόνα 5.40 Αριστερά στην εικόνα παρατηρείται μία ίνα χαρτιού, την επικάλυψη μαγνησίου με τις νησίδες που δημιουργεί, και διάσπαρτα σωματίδια ψευδαργύρου στην επιφάνεια.

6.6 Δοκίμιο 6^ο : Ψευδάργυρος- Φυτικό χαρτί

Mgside

Στην πλευρά του μαγνησίου, στο δοκίμιο Zn-Veg, παρουσιάζεται η τυπική πλέον επικάλυψη μαγνησίου με κάποια σημεία ελαφρώς απανθρακωμένα και την δομή μικρών νησίδων που δημιουργεί την εικόνα ανάγλυφης επικάλυψης του χαρτιού.



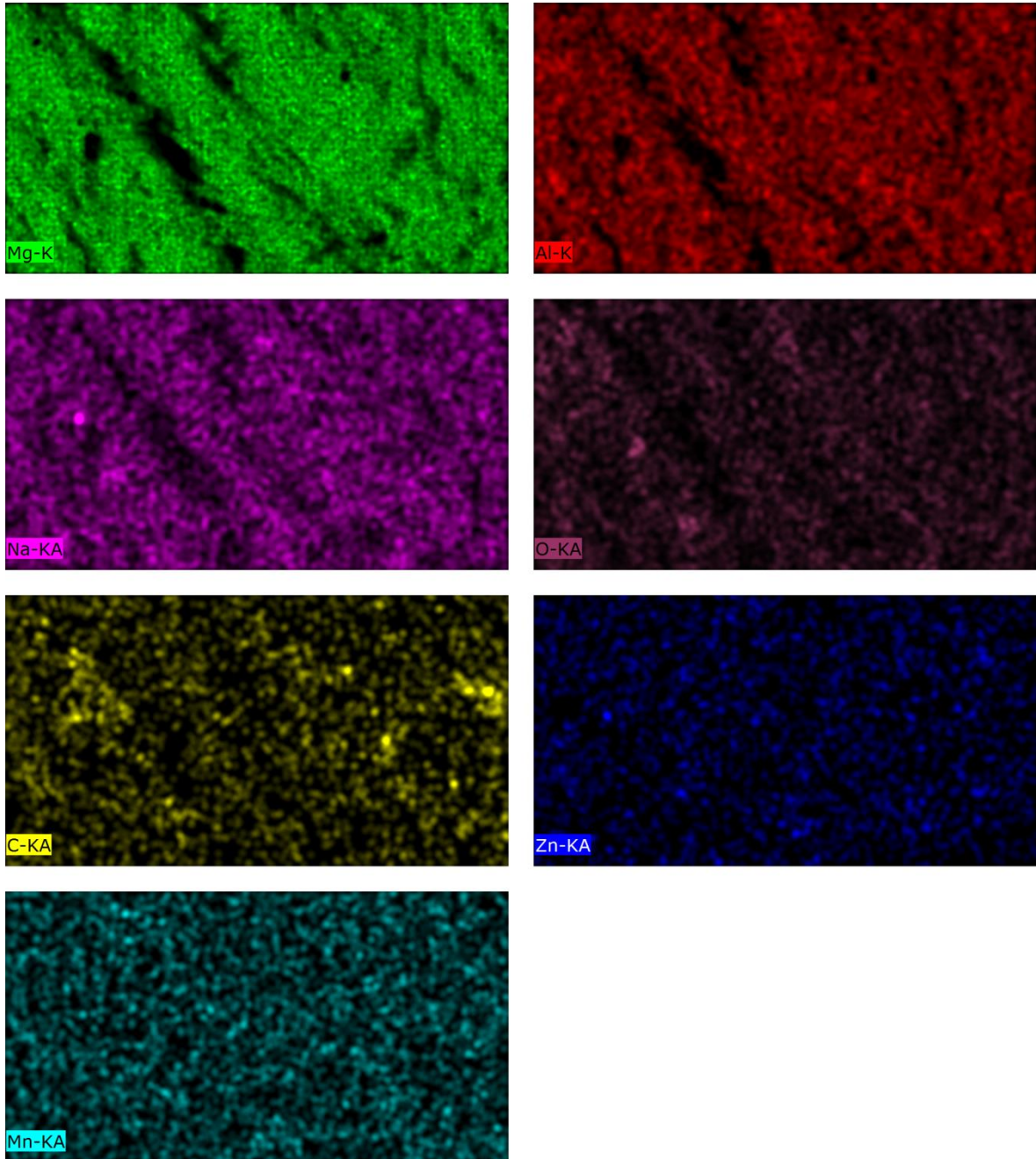
Εικόνα 5.41 Ανάγλυφη επιφάνεια χαρτιού κατόπιν επικάλυψης μαγνησίου,Zn-veg.

Σε αυτή την πλευρά του φυτικού χαρτιού, σε σχέση με τις προηγούμενες επικαλύψεις η ανάλυση με EDS βρήκε διάφορα στοιχεία. Εντοπίστηκαν από το σύστημα: το μαγνήσιο, το αλουμίνιο, το νάτριο, τα οποία στοιχεία προέρχονται από την πρώτη ύλη της επικάλυψης.

Έπειτα αναγνωρίστηκαν ποσότητες οξυγόνου και άνθρακα, που προέρχονται από το ίδιο το χαρτί. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη διάσπαρτου ψευδαργύρου, αλλά είναι αμφίβολο αν βρίσκεται από την πλευρά του μαγνησίου, καθώς είναι πολύ πιθανό να εντοπίστηκε από την άλλη πλευρά του χαρτιού, λόγω διείσδυσης των ηλεκτρονίων σε βαθύτερα στρώματα του υλικού.

Τέλος βρέθηκε μία μικρή συγκέντρωση μαγγανίου αγνώστου προέλευσης, όπως ακριβώς είχε βρεθεί και στην ανάλυση του Cu-veg, στη μεριά του μαγνησίου το στοιχείο του χλωρίου.

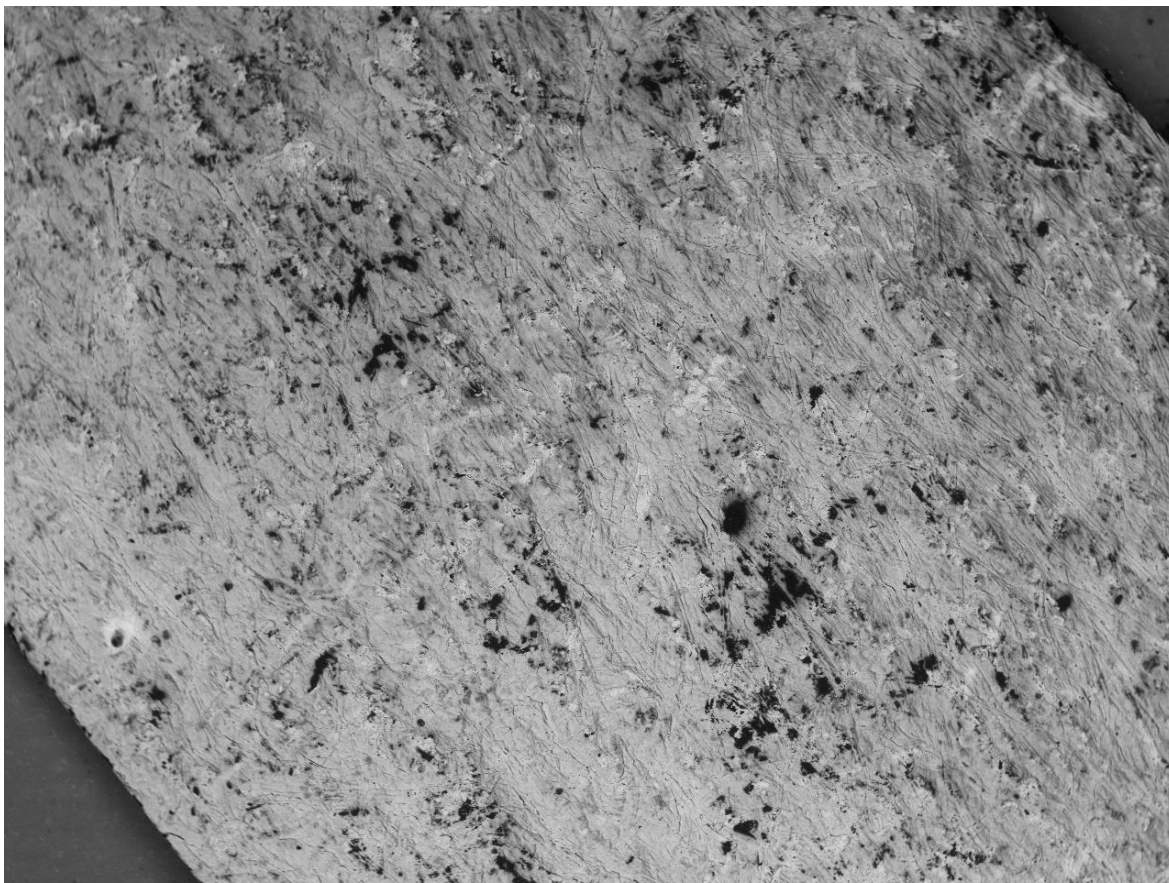
Είναι πιθανό και πάλι να πρόκειται για υλικό που περιέχεται στο χαρτί, ή για λάθος αναγνώριση κορυφής από το μηχάνημα, αλλά είναι επίσης πιθανό να υπάρχει κάποια άλλη αιτία για την εμφάνιση του, καθώς σε όλες τις επικαλύψεις σε φυτικό χαρτί παρουσιάζεται περιεκτικότητα σε κάποιο στοιχείο χωρίς αιτιολόγηση, πάντα μόνο από τη μεριά του μαγνησίου.



Εικόνα 5.42 EDSmapping των στοιχείων που περιέχονται στο υλικό, Zn-veg.

Znside

Η επικάλυψη στην πλευρά του ψευδαργύρου φαίνεται να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια του χαρτιού. Υπάρχουν πολλές ενδείξεις απανθράκωσης στο χαρτί, που στηρίζει την υπόθεση ότι το χαρτί αυτό δεν είναι όσο ανθεκτικό όσο τα άλλα δύο.

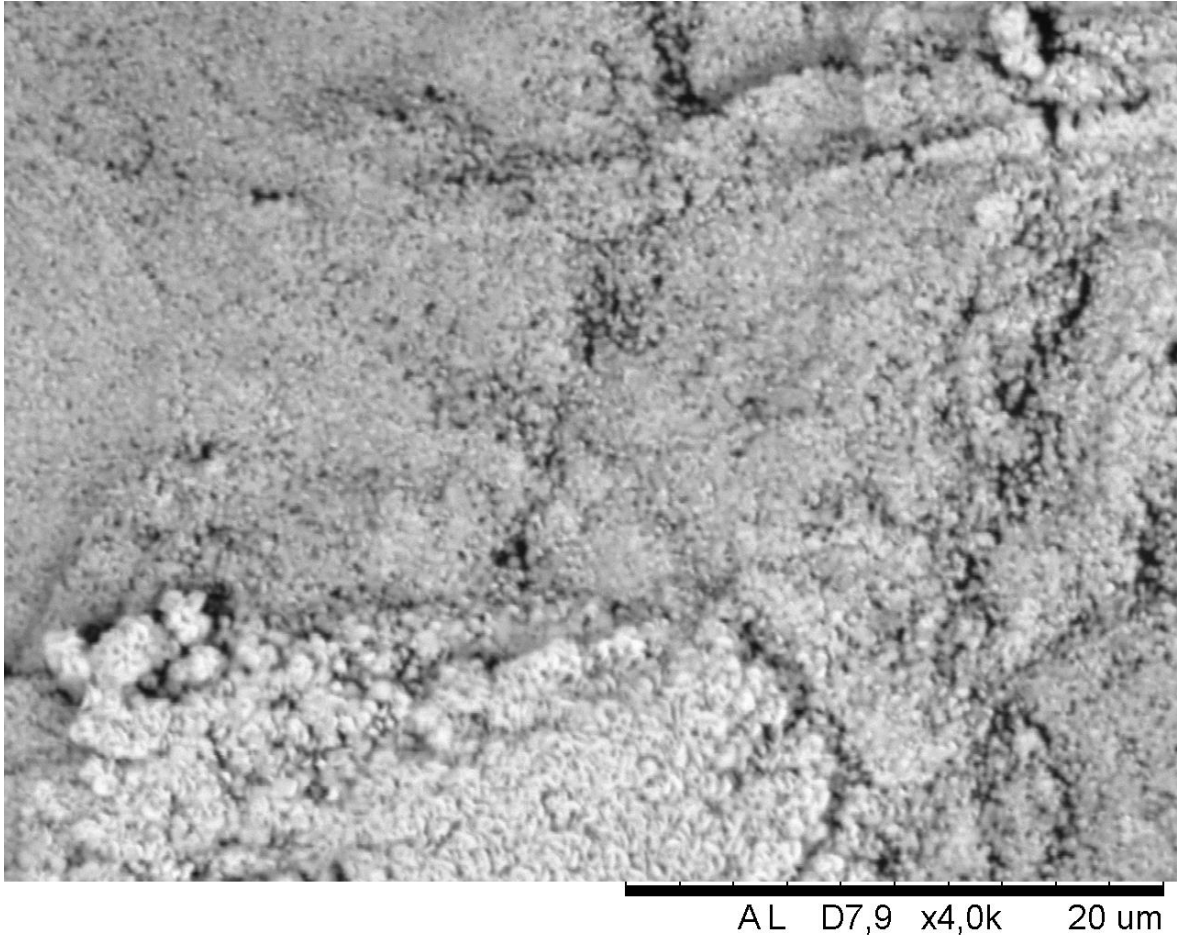


AL D7,9 x40 2 mm

Εικόνα 5.43 Απανθράκωση σε πολλά σημεία του χαρτιού, πλευρά Zn, Zn-veg.

Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση παρουσιάζεται η δημιουργία ενός στρώματος ψευδαργύρου στην επιφάνεια του υλικού, αλλά δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα συνεκτικό, καθώς παρουσιάζει την ίδια μορφολογία με προηγούμενα δείγματα, όπου φαίνεται να έχει αναπτυχθεί σε πολύ μικρές νησίδες το υλικό.

Πάλι σε αυτό το δείγμα μία εικόνα μεγαλύτερης μεγέθυνσης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης θα βοηθούσε στην κατανόηση της δομής του φιλμ, αλλά ακόμα και με αυτή την ανάλυση είναι εμφανές ότι η δομή της επικάλυψης είναι αρκετά περίπλοκη και αυτό μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα στην απόδοση του υλικού, εάν δεν αποκολληθεί κατά την επαφή με το νερό.

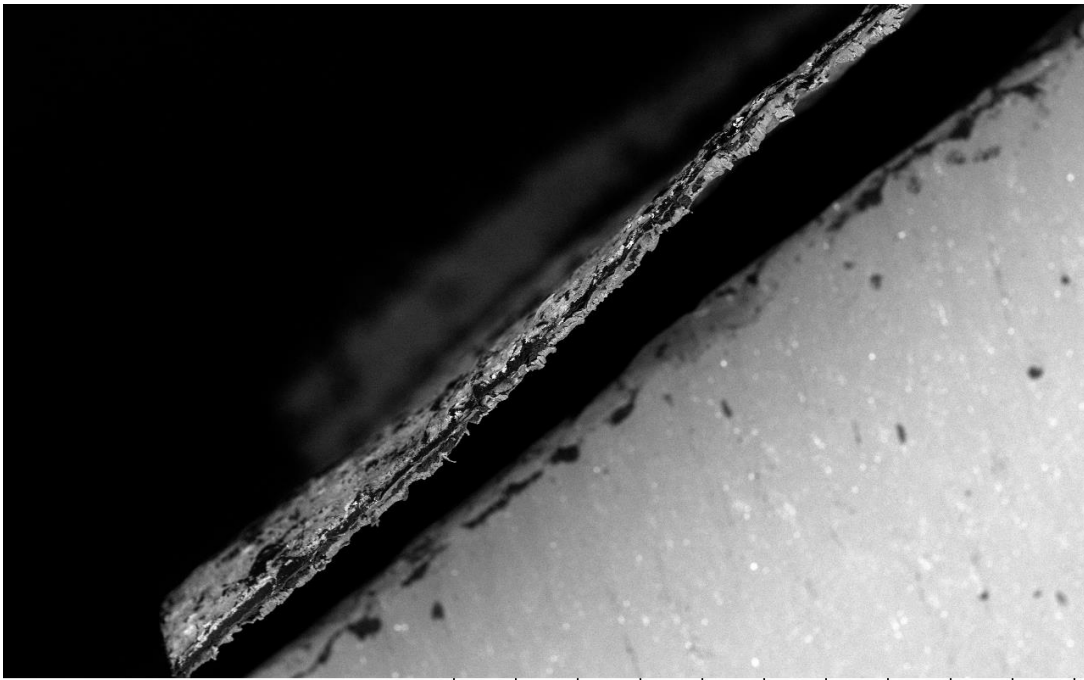


Εικόνα 5.44 Μικρογραφία υψηλής ανάλυσης της πλευράς του ψευδαργύρου που εμφανίζεται η δομή μικρών σωματιδίων.

Crosssection

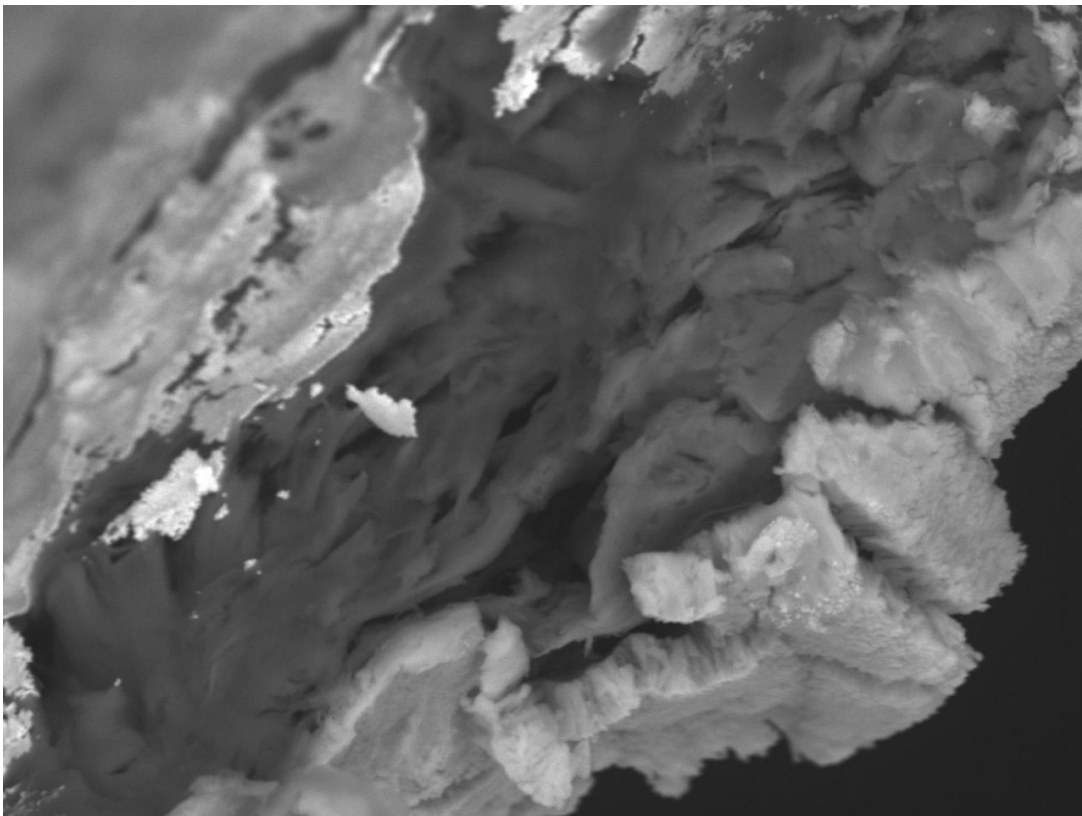
Στις μικρογραφίες διεπιφάνειας παρουσιάζεται το πάχος του χαρτιού, καθώς και των στρωμάτων, επίσης, επειδή κόπηκε με ψαλίδι, μπορεί να παρατηρηθεί η θραύση των επικαλύψεων εκατέρωθεν του υποστρώματος και να εξαχθούν συμπεράσματα για την αντοχή τους.

Υποθετικά λοιπόν, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του στοιχείου αυτού δεν θα είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικές, καθώς υπάρχει μία ανισότητα στο πάχος των επικαλύψεων αλλά και στην αντοχή τους, αφού η στρώση ψευδαργύρου έχει πολύ μικρό πάχος, στην περιοχή μερικών εκατοντάδων νανομέτρων, που συνδυαστικά με τη χαμηλή συνεκτικότητα του φιλμ σημαίνει ότι η επαφή με το νερό θα έχει αρνητικά αποτελέσματα, εκτός και αν το φιλμ κρατιέται κολλημένο στην επιφάνεια του χαρτιού με πίεση.



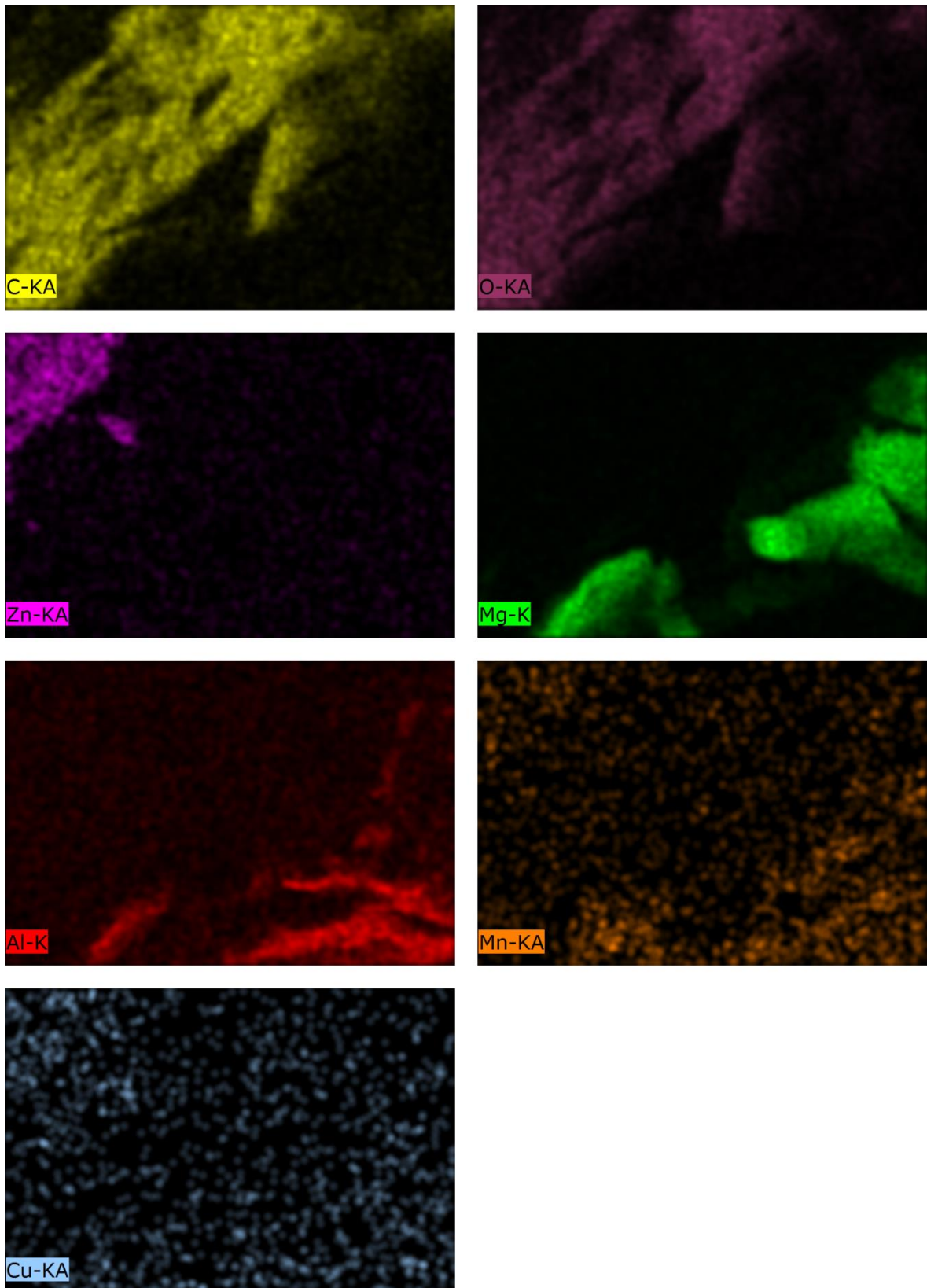
AL D7,1 x100 1 mm

Εικόνα 5.45 Διακρίνεται το πάχος του χαρτιού και αμυδρά οι δύο επικαλύψεις.



AL D7,2 x2,5k 30 um

Εικόνα 5.46 Παρατηρείται το χαρτί ανάμεσα στις επικαλύψεις, το πάχος της κάθε επικάλυψης αλλά και η θραύση τους μετά την πίεση που τους ασκήθηκε κατά την κοπή του δοκιμίου.



Εικόνα 5.47EDSmapping της εικόνας 5.46.

Παρατηρείται στη σημειακή ανάλυση της διεπιφάνειας ότι τα στρώματα ψευδαργύρου και μαγνησίου είναι καλά ορισμένα στην εκάστοτε πλευρά τους, χωρίς να υπάρχει ανταλλαγή

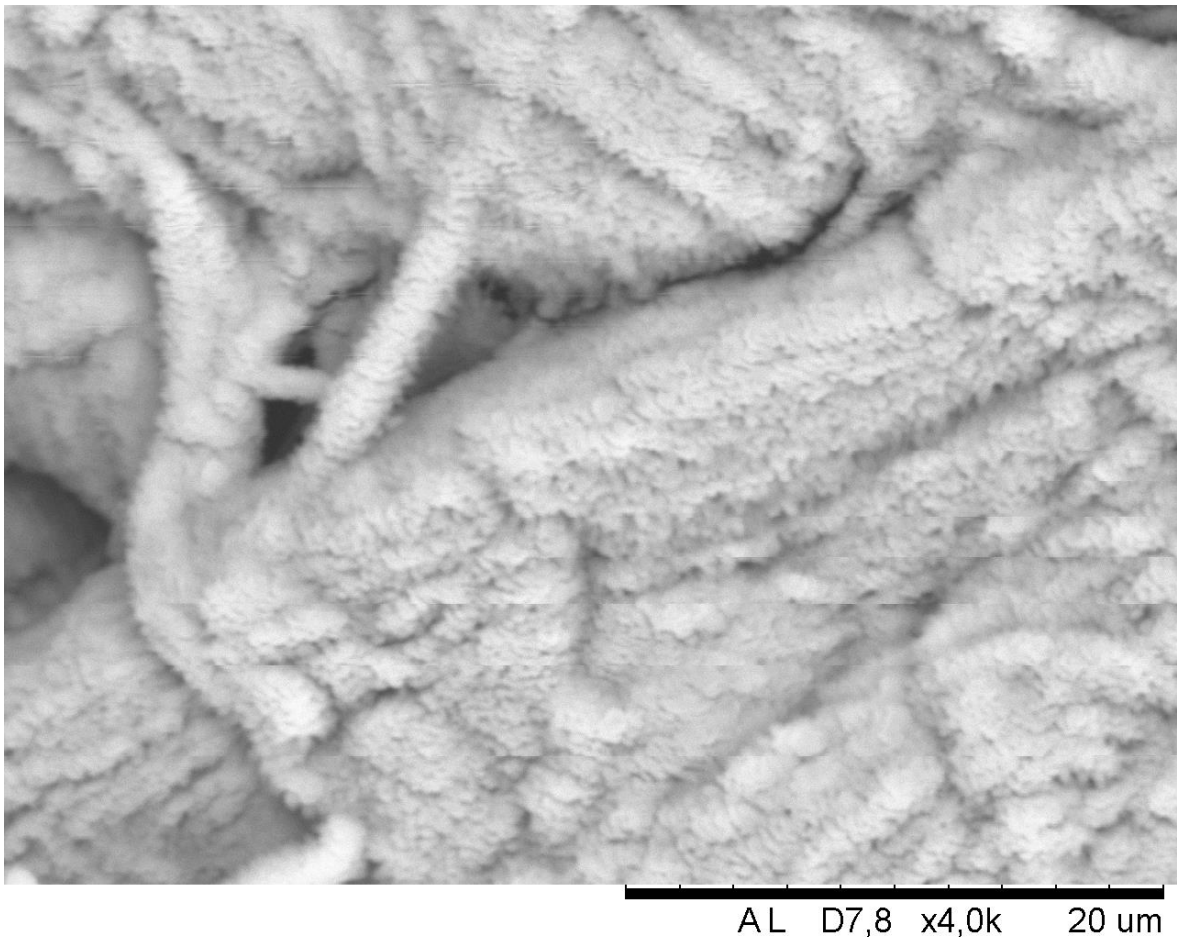
υλικού μεταξύ τους, και με το διαχωριστικό χαρτί να αποτελείται εξ ολοκλήρου από άνθρακα και οξυγόνο χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο από τα αντιδρώντα. Παράλληλα, όπως είναι αναμενόμενο, μικρές ποσότητες αλουμινίου στην πλευρά του μαγνησίου, καθώς και μαγγάνιο το οποίο, όπως προαναφέρθηκε μπορεί να είναι μέρος της δομής του χαρτιού, ή κάποιο λάθος, στην επικάλυψη ή την ανάλυση.

Τέλος παρουσιάζεται μικροποσότητα χαλκού που μάλλον αποδίδεται σε επιμόλυνση από προηγούμενη επικάλυψη. Η μικρή περιεκτικότητα σε χαλκό δεν μπορεί να έχει ιδιαίτερα αρνητικά αποτελέσματα στις ηλεκτρικές ιδιότητες, αντιθέτως ίσως τις αυξήσει και λίγο, καθώς είναι ευγενέστερο μέταλλο από τον ψευδάργυρο.

6.7 Δοκίμιο 7° : Κασσίτερος-διηθητικό χαρτί

Mgside

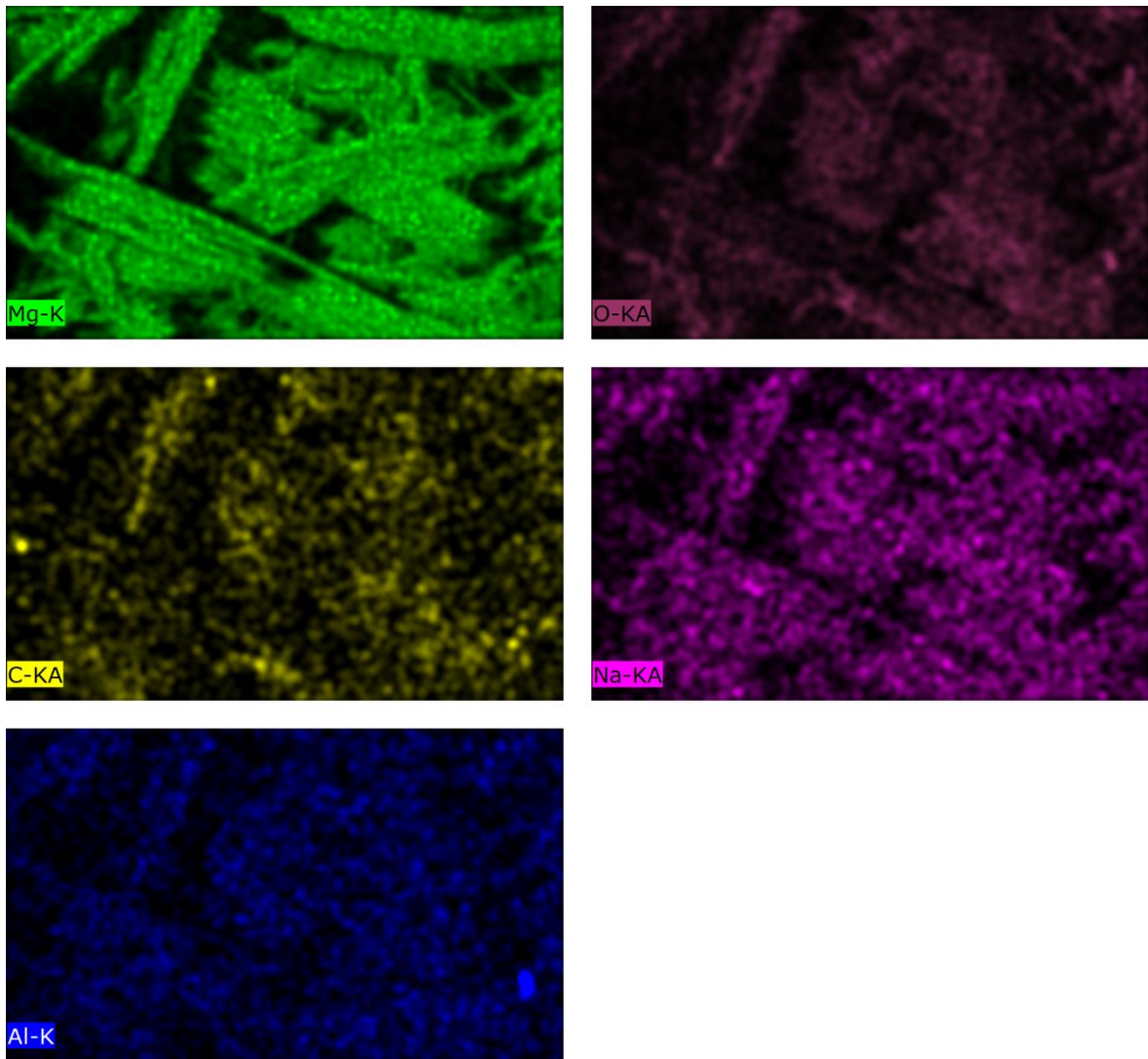
Η επικάλυψη μαγνησίου κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τα υπόλοιπα δοκίμια, δεν υπάρχει διαρροή κασσιτέρου από την αντίθετη πλευρά και δεν υπάρχουν ενδείξεις για εκτεταμένη απανθράκωση.



Εικόνα 5.48 Μικρογραφία επικάλυψης μαγνησίου, Sn-Δ.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, η δομή της επικάλυψης είναι η ίδια με τις προηγούμενες, που σημαίνει ότι οι ιδιότητες του υλικού δεν θα επηρεαστούν από αυτή την επικάλυψη.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται μία αναλυτική απεικόνιση με EDS , όπου παρατηρείται η διασπορά των υλικών της επικάλυψης, καθώς και η ποσότητά τους. Μεταξύ των υλικών παρουσιάζεται το μαγνήσιο, το αλουμίνιο και το νάτριο, περιεχόμενα της πρώτης ύλης της επικάλυψης, καθώς και οξυγόνο και άνθρακα, προερχόμενα από το ίδιο το χαρτί.



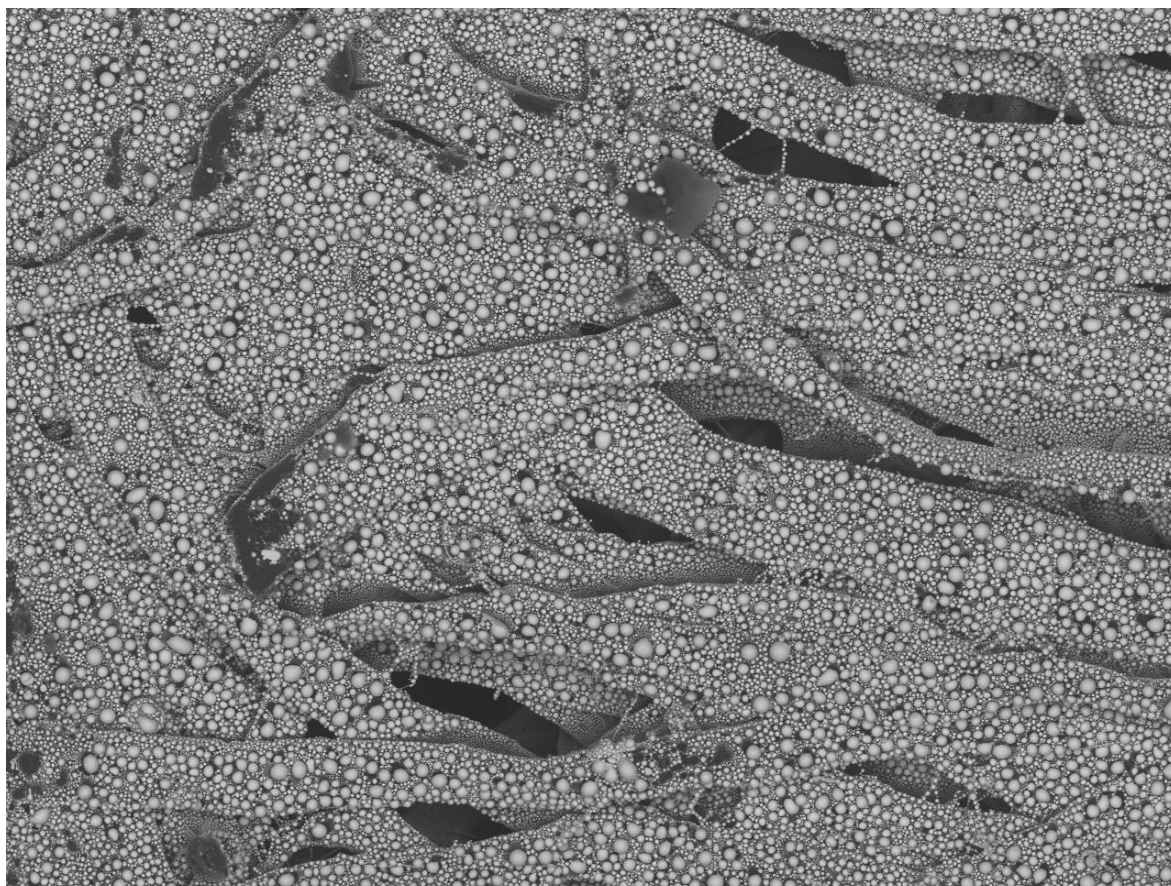
Εικόνα 5.49EDSmapping περιοχής μαγνησίου,Sn-Δ.

Snside

Η μεριά όπου έγινε επικάλυψη κασσιτέρου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς η μορφολογία στην οποία στερεοποιήθηκε το υλικό είναι διαφορετική από ότι έχει αναφερθεί έως τώρα στην παρούσα εργασία.

Ο κασσίτερος προσκολλήθηκε στην επιφάνεια του χαρτιού και σχημάτισε σφαιρικές μορφολογίες διαφόρων μεγεθών, από 10μm έως και μερικές εκατοντάδες νανόμετρα.

Επισημαίνεται ότι δεν υπάρχει σημείο στο οποίο να παρουσιάζεται δημιουργία συνεχούς φιλμ, αλλά αντιθέτως παρουσιάζονται μόνο αυτά τα σφαιρίδια, ακόμα και σε περιοχές με πολύ μεγάλη πυκνότητα σωματιδίων.



AL D8,0 x400 200 um

Εικόνα 5.50 Επικάλυψη κασσιτέρου, μορφολογία σφαίρας, Sn-Δ.

Μία εξήγηση για αυτή την μορφολογία μπορεί να είναι ότι ο κασσίτερος δεν μπορεί να απορροφηθεί από το χαρτί πριν προλάβει να στερεοποιηθεί ή ότι οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων κασσιτέρου είναι πιο δυνατές από τις δυνάμεις κασσιτέρου-υποστρώματος.

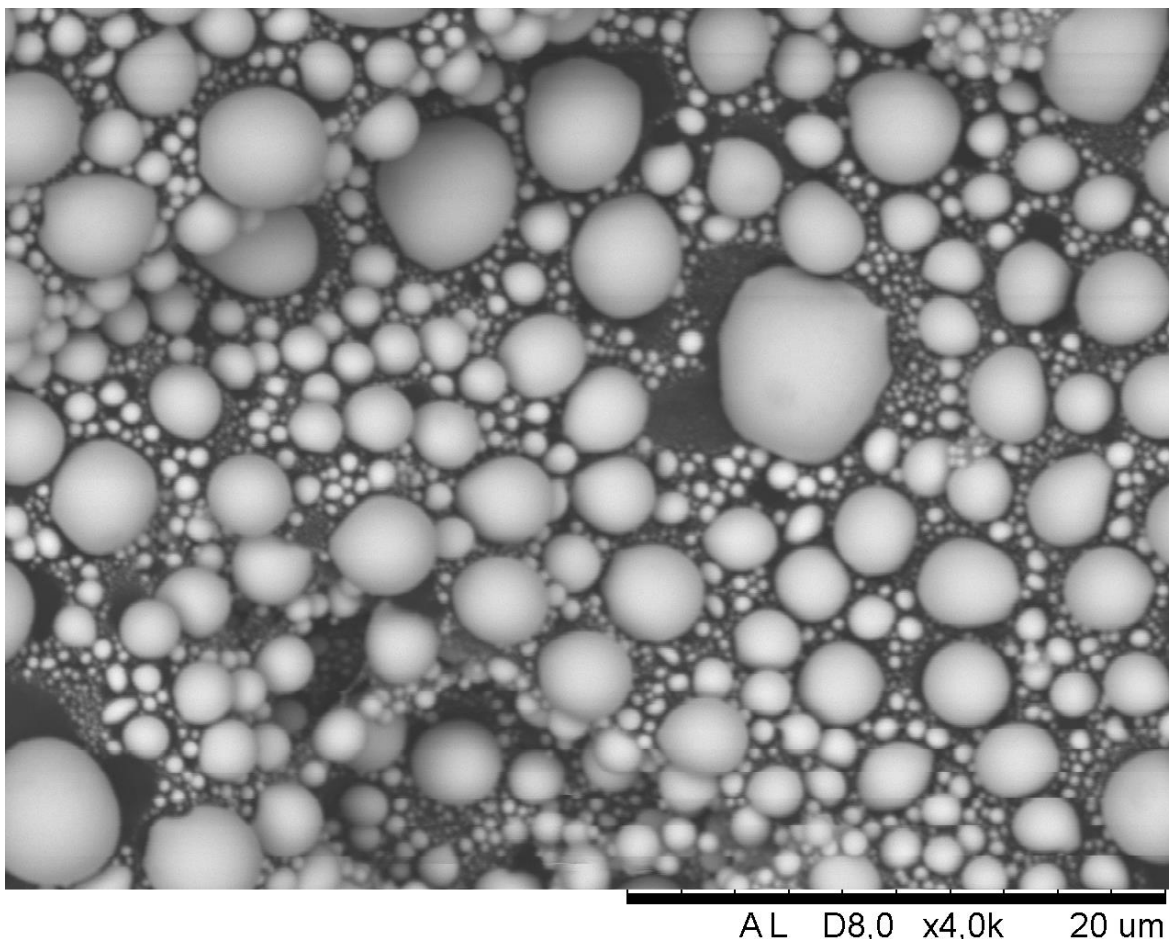
Εναλλακτικά μπορεί να είναι προτιμότερο, από θερμοδυναμικής άποψης να δημιουργεί σφαιρίδια ο κασσίτερος για μείωση της επιφανειακής ενέργειας.

Για να απαντηθεί το ερώτημα αυτό πρέπει να αναλογιστεί η ιδιαιτερότητα αυτού του υλικού, σε σχέση με τα υπόλοιπα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.

Ο κασσίτερος είναι ένα υλικό με πολύ χαμηλό σημείο τήξης, αλλά πολύ υψηλό σημείο εξάτμισης. Για να συμπέσει η θερμοκρασία τήξης με τη θερμοκρασία εξάτμισης μέσω εφαρμογής υψηλού κενού στο υλικό, χρειάζονται τιμές αρκετά υψηλότερες από αυτές που μπορούσε να προσφέρει το σύστημα θερμικής εξάχνωσης. Αποτέλεσμα της ιδιαιτερότητας αυτή του κασσιτέρου και του κενού που εφαρμόστηκε ήταν η τήξη του υλικού εντός του boat και η μετάβασή του σε υγρή φάση για συγκεκριμένη τιμή ρεύματος. Το υγρό δεν είχε την τάση να εξατμιστεί, καθώς χρειαζόταν επιπλέον ενέργεια για να φτάσει στην κατάλληλη θερμοκρασία. Από τη συμπεριφορά αυτή του υλικού μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι ενδοατομικές δυνάμεις είναι αρκετά δυνατές ώστε να προσπαθεί το υλικό να μείνει ενωμένο και να μειώσει την περίσσεια ενέργειας που δημιουργείται από την ύπαρξη υπερβολικά

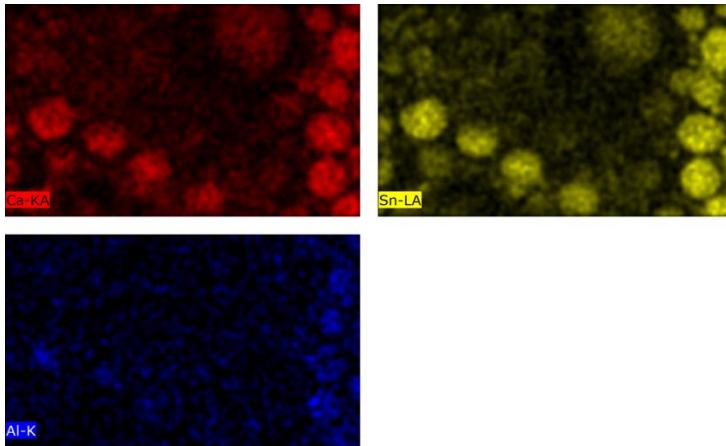
μεγάλης επιφάνειας, άρα εξηγείται η μορφολογία που είδαμε ως μείωση της επιφανειακής ενέργειας.

Το ερώτημα που προκύπτει είναι εάν αυτή η μορφολογία δημιουργήθηκε κατά την επαφή με το υλικό ή κατά τη διαδρομή από το boat στο υποστρώμα. Για να αποκλείσουμε κάποιο από τα δύο θα πρέπει να μειώσουμε την απόσταση του υποστρώματος από την πηγή της εξαχνωσης, εξαλείφοντας την συσσωμάτωση στον κενό χώρο, ή εναλλακτικά να έχουμε μεγαλύτερο κενό στο θάλαμο ώστε να αποφύγουμε την υγρή φάση που θα έχει ως αποτέλεσμα την εξάλειψη της συσσωμάτωσης στην επιφάνεια του υποστρώματος.



Εικόνα 5.51 Επικάλυψη κασσιτέρου σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, Sn-Δ.

Τα παραπάνω μας οδηγούν στο κρίσιμο ερώτημα, πώς θα επηρεάσει την απόδοση του υλικού αυτή η μορφολογία; Η δημιουργία πολλαπλών σφαιρών προϋποθέτει για μία μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, δηλαδή μεγαλύτερη επιφάνεια ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Για οποιοδήποτε άλλο υλικό, ένα μη συνεκτικό φιλμ θα σήμαινε μία ασταθή δομή, αλλά δεδομένης της προσκόλλησης του κασσιτέρου στην επιφάνεια για μείωση της επιφανειακής ενέργειας, είναι αρκετά πιθανό να μην δημιουργηθούν προβλήματα αποκόλλησης του φιλμ. Με βάση τα παραπάνω μάλλον θα ληφθούν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, εφόσον υπάρχει συμβατότητα ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 5.52 Χαρτογράφηση με EDS της 5.51.

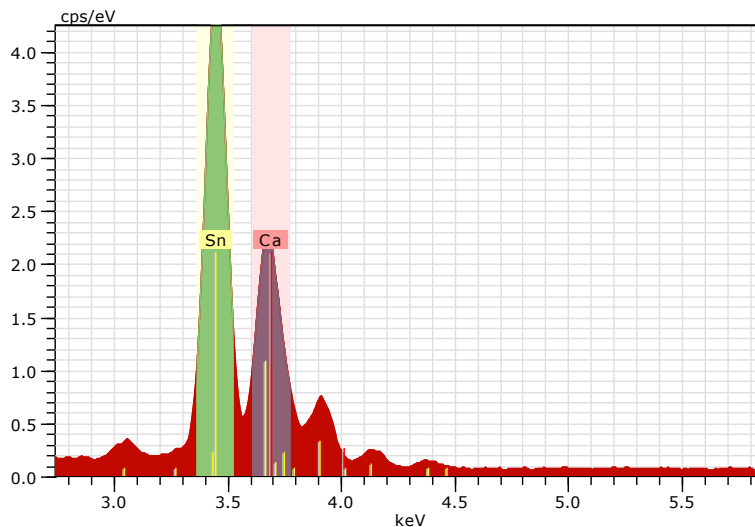
Από το EDS λαμβάνονται επίσης αρκετά σημαντικά αποτελέσματα, φαίνεται πως έχει γίνει και επικάλυψη ασβεστίου, αλλά όπως θα εξηγηθεί παρακάτω, μάλλον πρόκειται για λάθος αναγνώριση κορυφής.

Παρατηρούνται στην εικόνα μερικές σκούρες περιοχές περιμετρικά των μεγάλων σφαιριδίων κασσιτέρου, οι οποίες δημιουργήθηκαν είτε από απορρόφηση του υλικού από το μεγαλύτερο σφαιρίδιο, είτε από απανθράκωση της περιοχής λόγω θερμοκρασίας.

Επίσης παρουσιάζονται μικροποσότητες αλουμινίου οι οποίες ακολουθούν τη γενική κατανομή του κασσιτέρου, που σημαίνει ότι πρέπει να είναι μέρος της πρώτης ύλης ή πιθανότερο να πρόκειται για επιμόλυνση του υλικού.

Το αλουμίνιο βρίσκεται σε πολύ μικρή ποσότητα μέσα στο υλικό και δεν θα επηρεάσει πολύ τις ηλεκτρονικές μετρήσεις. Μία εναλλακτική εξήγηση για την παρουσία ασβεστίου είναι η λάθος ταυτοποίηση των κορυφών από το ίδιο το σύστημα.

Ο Κασσίτερος δίνει δύο κορυφές στο EDS, οι οποίες βρίσκονται η μία δίπλα στην άλλη. Η δεύτερη κορυφή που το σύστημα έχει ταυτίσει ως ασβέστιο είναι πιθανό να είναι κορυφή του κασσιτέρου.

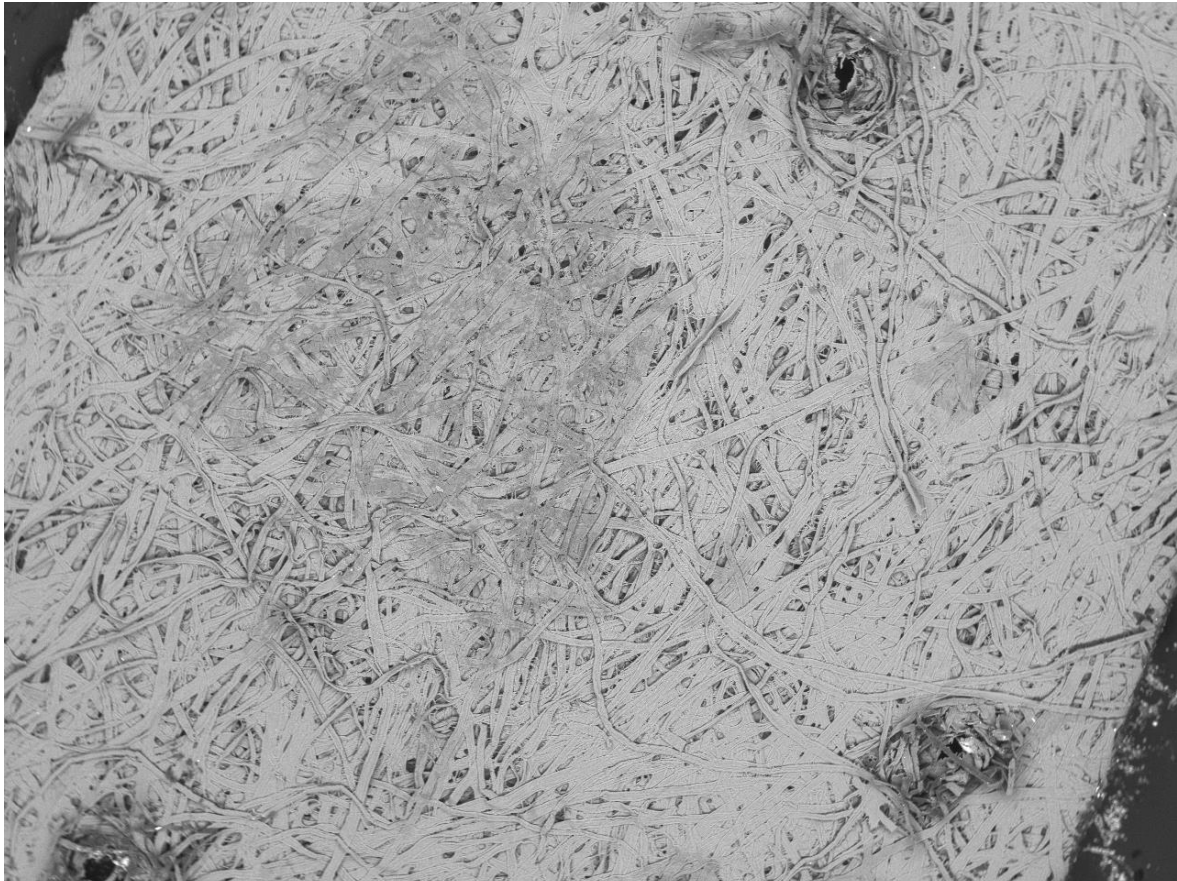


Εικόνα 5.53 ανάλυση EDS, όπου φαίνονται οι κορυφές του κασσιτέρου και του «ασβεστίου».

6.8 Δοκίμιο 8^ο : Κασσίτερος- Διηθητικό χαρτί με οπές

Mgside

Στην πλευρά του μαγνησίου, σε αυτό το δοκίμιο, παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα οι οπές που έχει αυτό το διηθητικό χαρτί. Οι οπές αυτές ίσως ενεργήσουν βοηθητικά ως προς την ταχεία ενυδάτωση του υλικού.



AL D7,8 x40 2 mm

Εικόνα 5.54 Μακροσκοπικές οπές του διάτρητου διηθητικού χαρτιού.

Η επικάλυψη είναι πλήρης, αλλά αυτή τη φορά φαίνεται σαν να έχει ραγίσει σε διάφορα σημεία, όπως φαίνεται και παρακάτω. Το φαινόμενο αυτό κατά πάσα πιθανότητα εξηγείται από υπερβολικό λυγισμό του δοκιμίου, σε οποιαδήποτε στιγμή μετά την εναπόθεση του υμενίου. Τα φιλμ τα οποία δημιουργούνται στην επιφάνεια δεν είναι ιδιαίτερα ευλύγιστα, αλλά το γεγονός ότι δεν έχει αποκολληθεί κανένα κομμάτι παρά τη ρωγμάτωση μας δείχνει ότι το υλικό μπορεί να αντέξει μερική πίεση μέχρι να διαλυθεί.

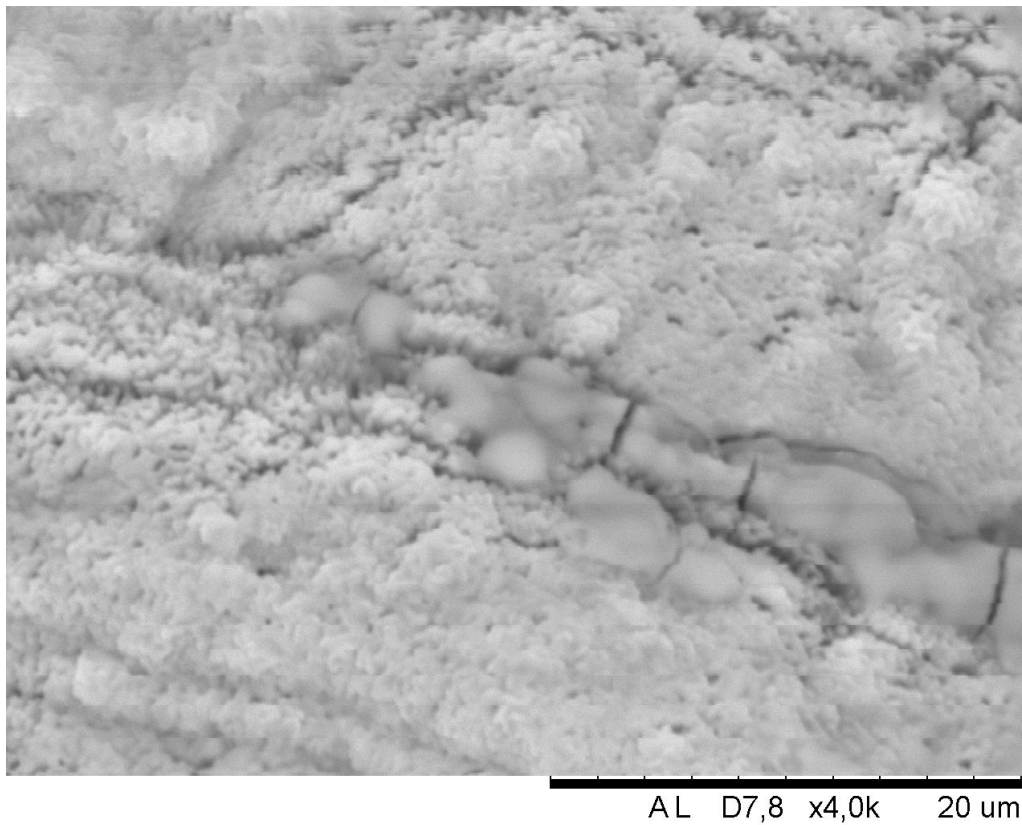


Εικόνα 5.55Επικάλυψη μαγνησίου με ρωγματώσεις, πλευρά μαγνησίου, Sn-Δ0.

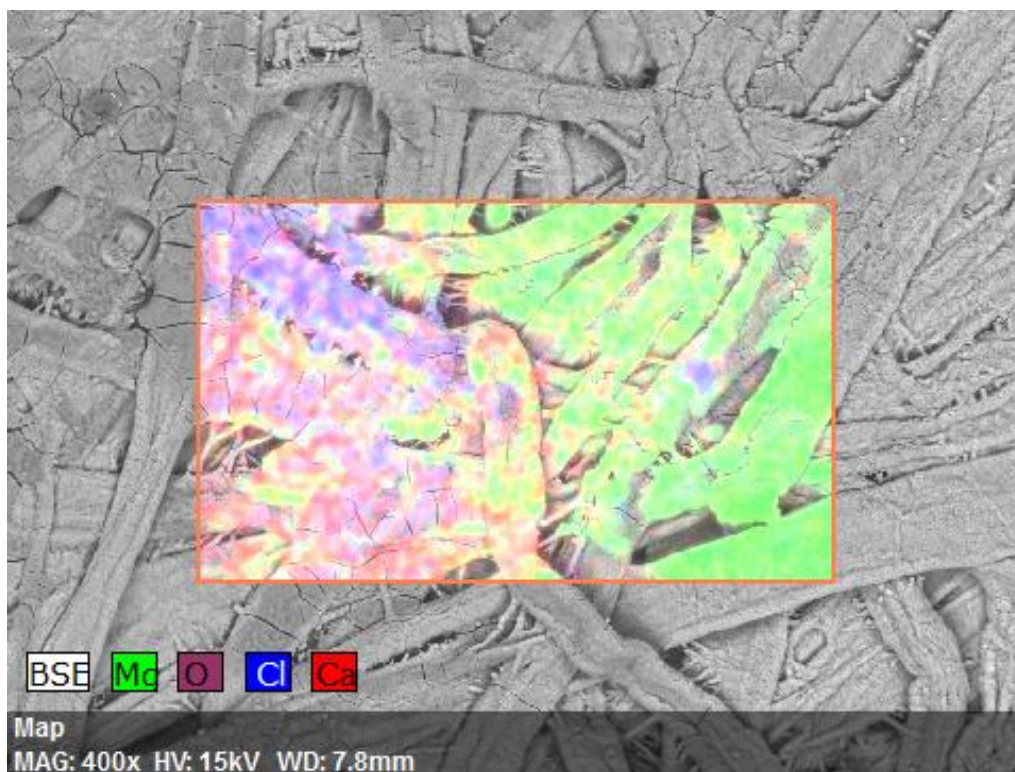
Ένα άλλο χαρακτηριστικό που γίνεται αντιληπτό σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, είναι ότι στην πραγματικότητα υπάρχουν δύο μορφολογίες στην επιφάνεια του φιλμ. Η τυπική τραχειά μορφολογία του μαγνησίου που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα δοκίμια, αλλά και μία άλλη, αυτή που είναι πιο επιρρεπής στη ρωγμάτωση, η οποία φαίνεται σαν στερεοποιημένο ρευστό.

Η ανάλυση με EDS παρέχει επίσης διαφορούμενα αποτελέσματα, καθώς εμφανίζονται ποσότητες ασβεστίου και χλωρίου, σε μεγαλύτερη πυκνότητα σε περιοχές όπου εμφανίζεται αυτού του τύπου η μορφολογία.

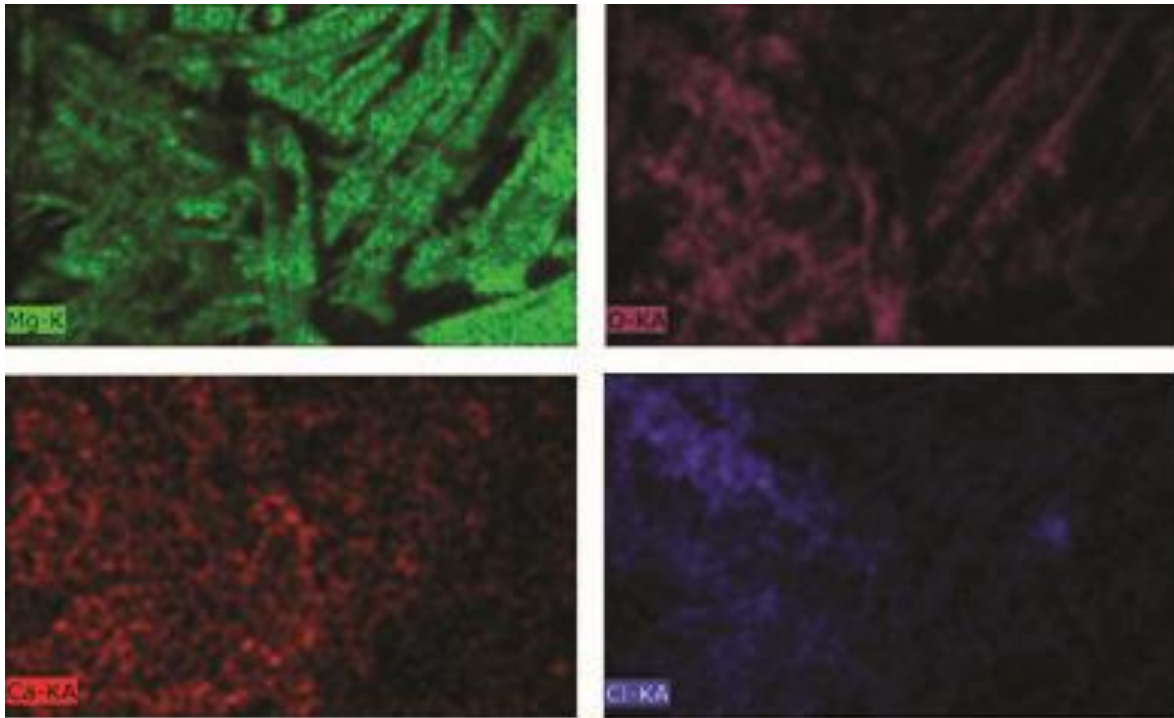
Τα δεδομένα που υπάρχουν για το συγκεκριμένο δοκίμιο δεν είναι αρκετά στην περίπτωση αυτής της επικάλυψης και μελλοντικά ίσως χρειαστεί περαιτέρω ανάλυση για ταυτοποίηση αυτής της μορφολογίας και του λόγου που δημιουργήθηκε, εάν φανεί να επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.



Εικόνα 5.56 Παρατηρούνται δύο μορφολογίες επικάλυψης μαγνησίου, Sn-Δο.



Εικόνα 5.57 Στην χαρτογράφηση με EDS εμφανίζεται ένα μοτίβο στη διασπορά των υλικών, με το μαγνήσιο να βρίσκεται στα δεξιά ενώ το ασβέστιο και το χλώριο βρίσκονται στα αριστερά.



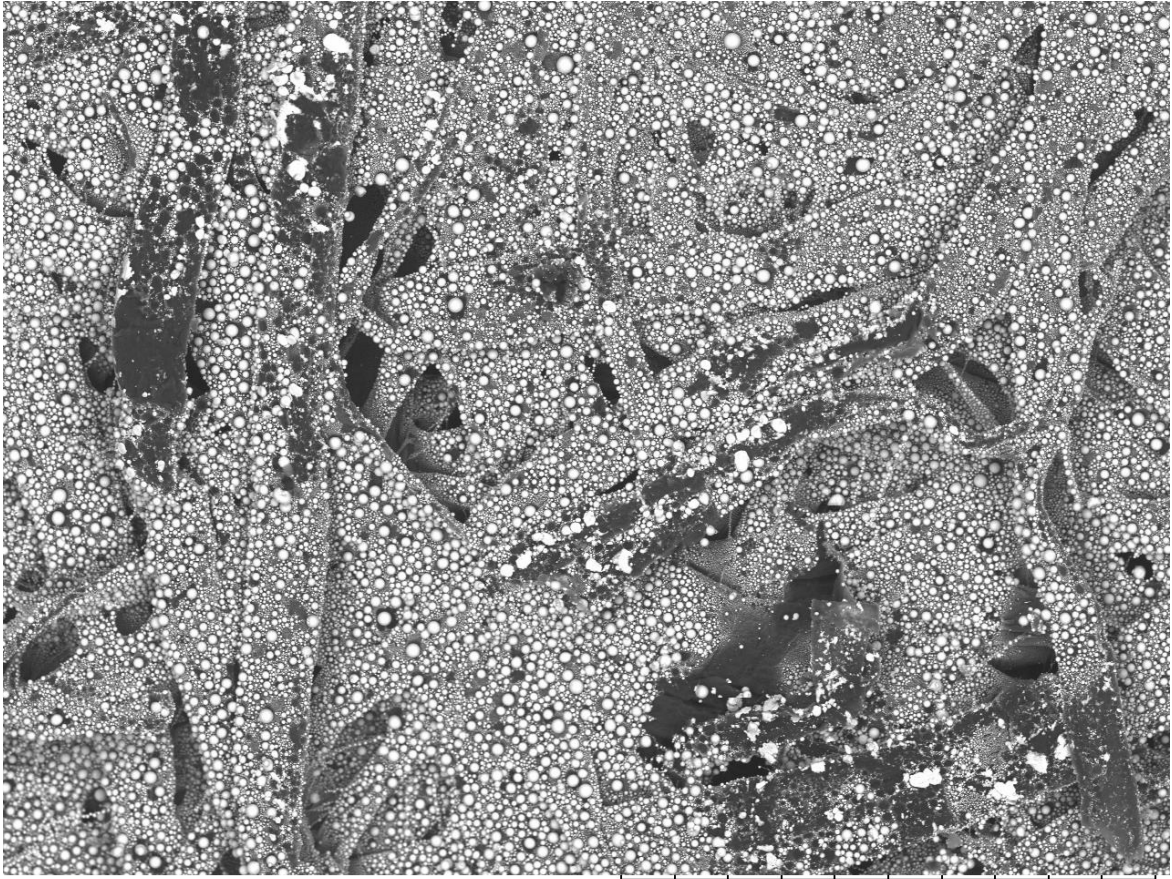
Εικόνα 5.58 Αναλυτική χαρτογράφηση με EDS της επικάλυψης μαγνησίου, Sn-ΔΟ.

Snside

Η πλευρά όπου έγινε η επικάλυψη κασσιτέρου έχει την ίδια μορφολογία με το προηγούμενο δοκίμιο. Σε αρκετά σημεία φαίνονται μαύρες κηλίδες σε σφαιρικό σχήμα, που σημαίνει ότι έχει συμβεί απανθράκωση από σφαιρίδια κασσιτέρου που βρίσκονταν εκεί, αλλά μάλλον αποκολλήθηκαν. Είναι πιθανό να έχει συμβεί απανθράκωση κάτω από όλα τα σφαιρίδια, αλλά να μην ανιχνεύεται ο άνθρακας εάν βρίσκεται κάτω από τον κασσίτερο.

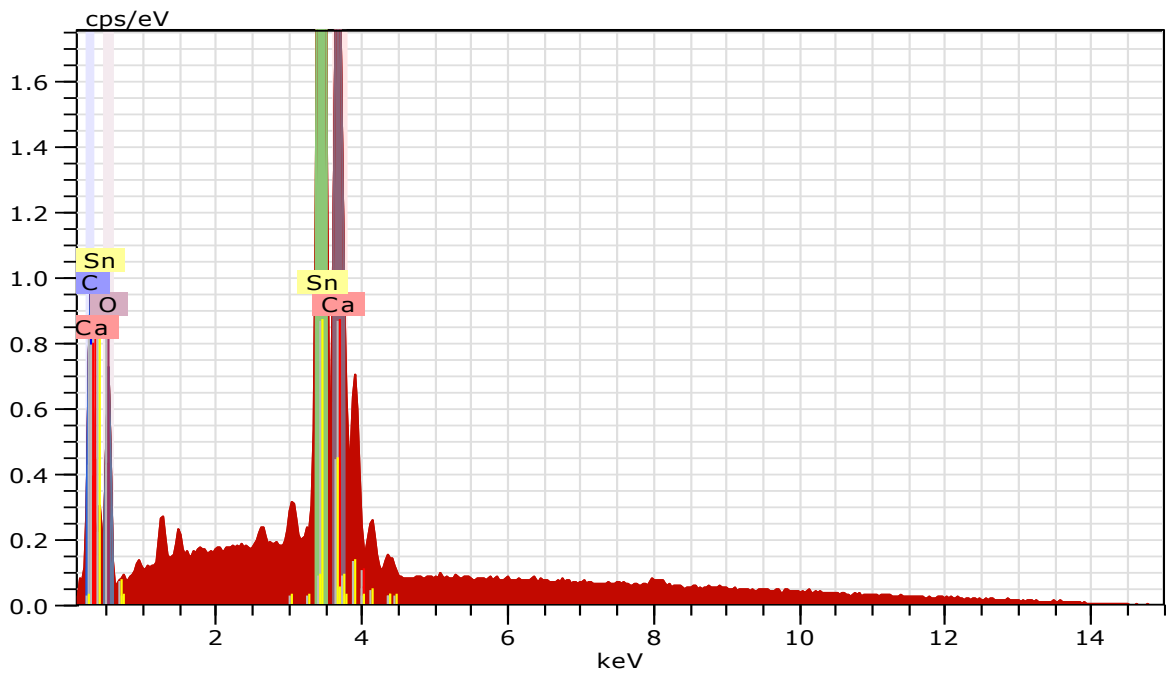
Επίσης, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση ανιχνεύεται ασβέστιο στην επιφάνεια, με την ίδια ακριβώς διασπορά. Παρακάτω φαίνεται το γράφημα του EDS που δείχνει τις κορυφές που καταγράφηκαν, όπου φαίνεται ότι η κορυφή του ασβεστίου πέφτει εκεί που θα βρισκόταν η δεύτερη κορυφή του κασσιτέρου. Για να αποδειχθεί αυτός ο ισχυρισμός θα χρειαζόταν η γνωμοδότηση ατόμου με εμπειρία στην ανάγνωση αποτελεσμάτων φασματογραφίας ακτίνων X. Από βιβλιογραφικής απόψεως υπάρχουν έρευνες όπου η ανάλυση με EDS σε δείγμα που περιέχει κασσίτερο έδωσε αντίστοιχες κορυφές με το διάγραμμα [10].

Η χαρτογράφηση με σημειακή ανάλυση επιβεβαιώνει την ύπαρξη άνθρακα στις σκουρόχρωμες περιοχές της επιφάνειας.

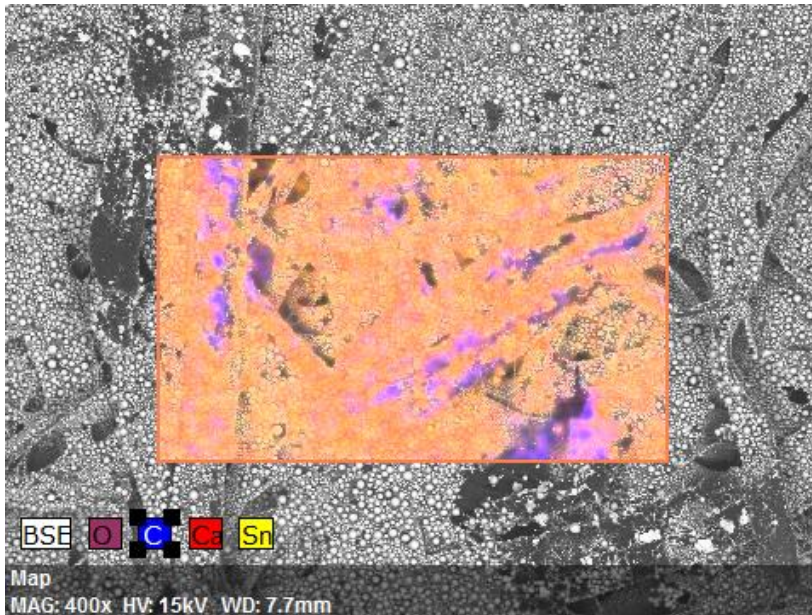


AL D7,7 x400 200 μ m

Εικόνα 5.59 Παρουσιάζονται οι σκούρες κηλίδες που απέμειναν στα σημεία όπου μάλλον αποκολλήθηκε υλικό, Sn- Δ 0.



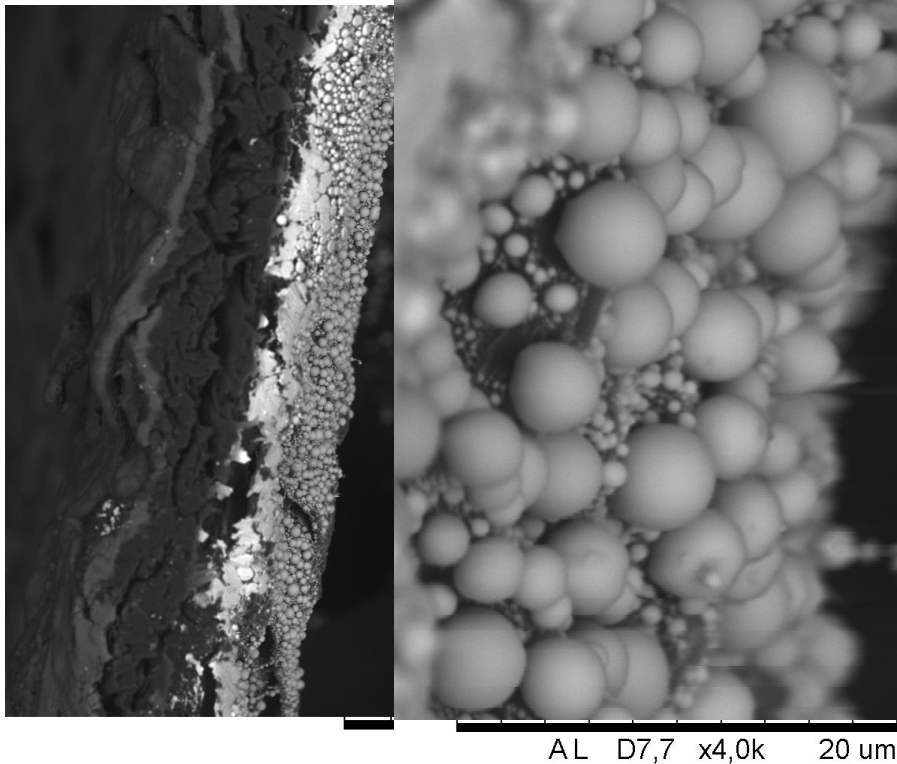
Εικόνα 5.60 Γράφημα EDS όπου φαίνονται οι κορυφές της ανάλυσης με ακτίνες X.



Εικόνα 5.61 Χαρτογράφηση με EDS , στα σημεία με μπλε χρώμα υπήρχαν σκούρες κηλίδες που φαίνεται ότι περιέχουν άνθρακα και οξυγόνο.

Crosssection

Στη μικρογραφία της διεπιφάνειας διακρίνεται το πάχος του στρώματος μαγνησίου, καθώς και επιβεβαιώνεται η πλήρης σφαιρικότητα των σωματιδίων κασσιτέρου.



Εικόνα 5.62(αριστερά). Μικρογραφία διεπιφάνειας μαγνησίου-χαρτιού-κασσιτέρου.

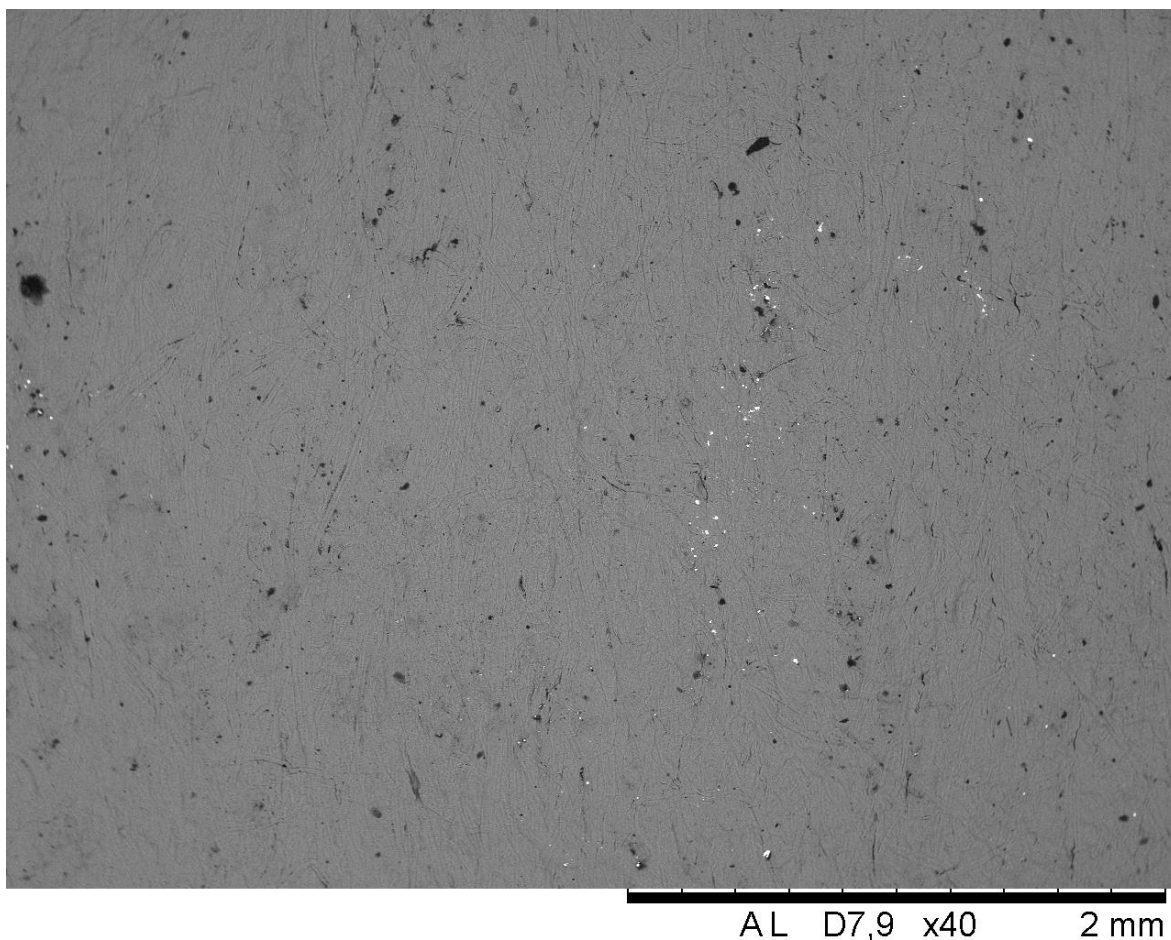
Εικόνα 5.63(δεξιά) Μεγέθυνση στην επιφάνεια κασσιτέρου για ανάδειξη σφαιρικών σωματιδίων.

6.9 Δοκίμιο 9^ο : Κασσίτερος-Φυτικό χαρτί

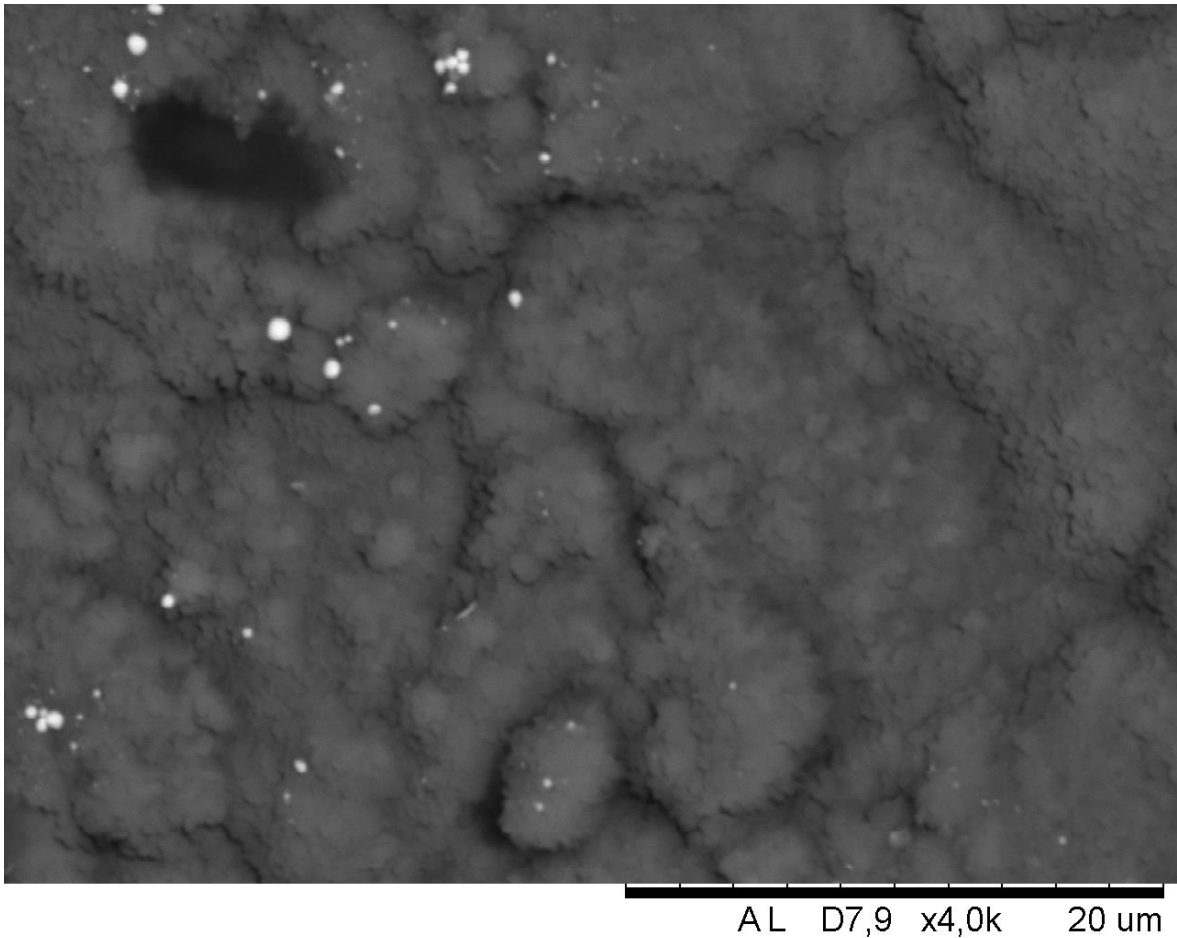
Mgside

Η επικάλυψη είναι επιτυχής καθώς το μαγνήσιο βρίσκεται σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Παρατηρούνται στην πρώτη εικόνα πολλές περιοχές απανθράκωσης, όπως και σε άλλες επικαλύψεις σε αυτόν τον τύπο χαρτιού.

Ταυτόχρονα μερικές λευκές κηλίδες βρίσκονται διάσπαρτες στο υπόστρωμα. Οι κηλίδες αυτές είναι στην πραγματικότητα κασσίτερος, και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση φαίνεται να έχει βρεθεί επάνω στο μαγνήσιο σε ορισμένα σημεία. Είναι πιθανό να πρόκειται για μόλυνση κατά τη διάρκεια της επικάλυψης του χαρτιού με κασσίτερο αλλά η μικρή περιεκτικότητα στο στοιχείο αυτό θα επηρεάσει οριακά τις μετρήσεις των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

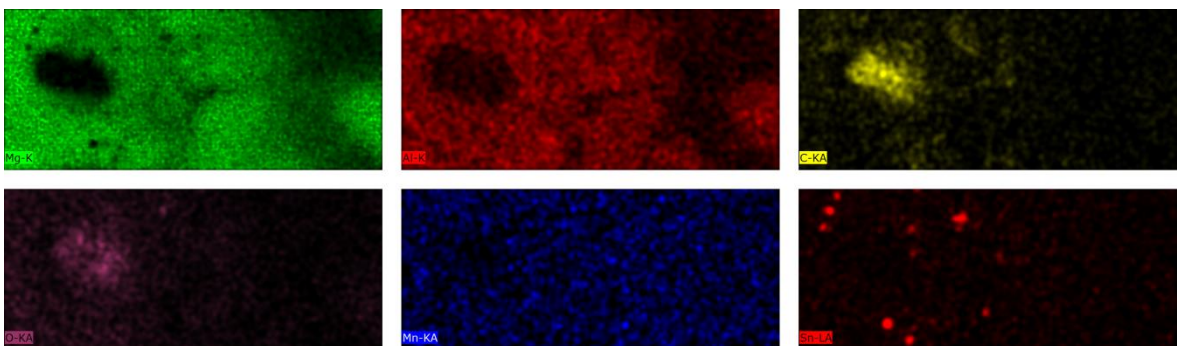


Εικόνα 5.64 Μικρογραφία με την επιφάνεια του χαρτιού, τις κηλίδες απανθράκωσης και τα σημεία φύτευσης κασσιτέρου, Sn-veg.



Εικόνα 5.65 Μικρογραφία μεγάλης μεγέθυνσης, Sn-veg.

Στην παραπάνω εικόνα σε μεγάλη μεγέθυνση και καλή ανάλυση φαίνεται το μαγνήσιο με τη χαρακτηριστική μορφή επικάλυψης πάνω σε χαρτί και τον κασσίτερο να έχει δημιουργήσει πολύ μικρά σωματίδια επάνω στην επικάλυψη μαγνησίου σε ορισμένα σημεία. Επίσης παρουσιάζεται μία σκούρα κηλίδα όπου έχει συμβεί απανθράκωση και δεν έχει επικαλυφτεί με κανένα μέταλλο στο σημείο αυτό.

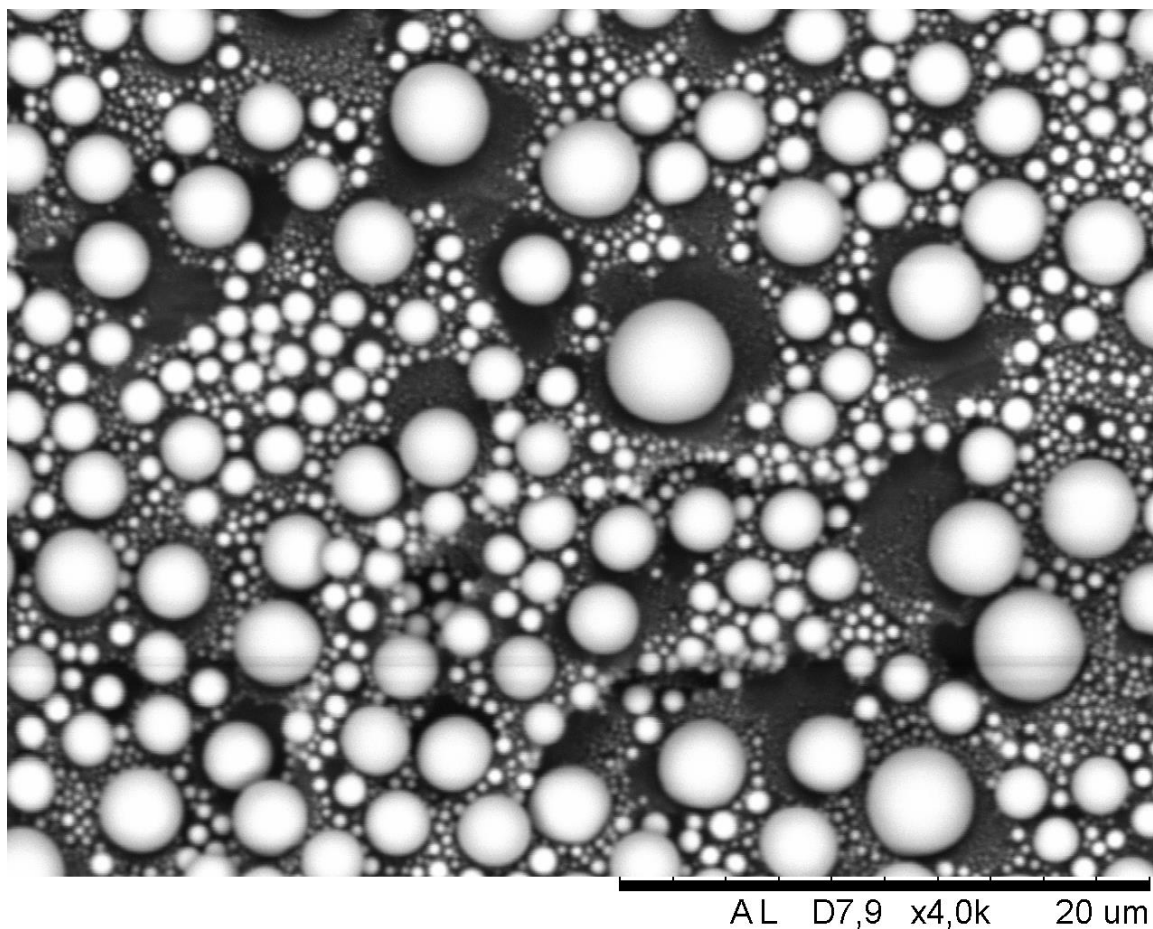


Εικόνα 5.66 EDS mapping περιοχής της εικόνας 5.65.

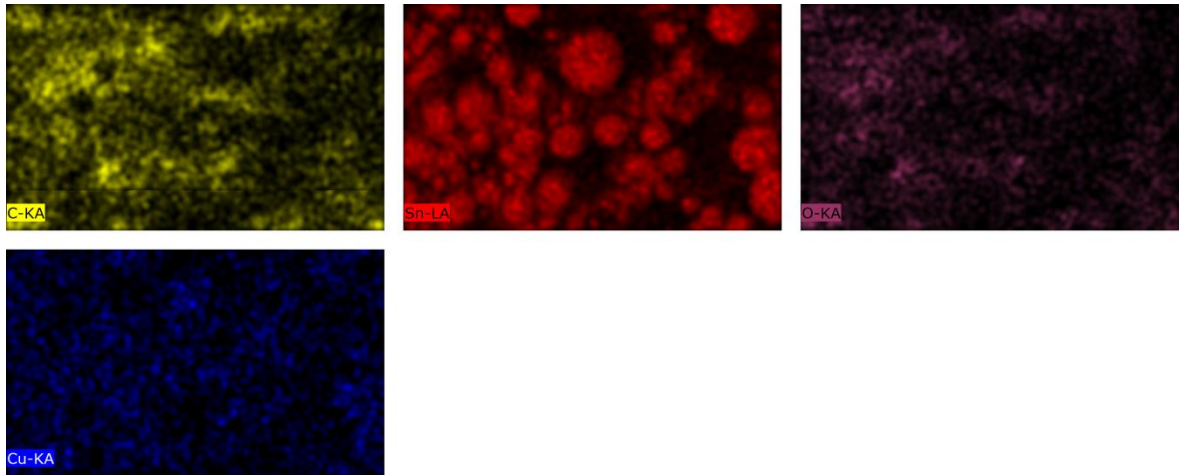
Στη χαρτογράφηση με EDS που έγινε σε περιοχή αντίστοιχη με την παραπάνω μικρογραφία, λαμβάνεται η συγκέντρωση οξυγόνου και άνθρακα σε μία περιοχή, ενώ ο κασσίτερος βρίσκεται συγκεντρωμένος στα σημεία όπου παρουσιάζονται λευκά σωματίδια. Τέλος το μαγνήσιο και το αλουμίνιο καλύπτουν όλη την επιφάνεια, ενώ επίσης παρουσιάζεται μαγγάνιο στο υλικό, και για το οποίο ισχύει ότι και για το Zn-veg.

Snside

Στην πλευρά της επικάλυψης κασσιτέρου εμφανίζεται πάλι η ίδια σφαιρική μορφολογία που παρουσίασε και στα άλλα δείγματα το υλικό. Εδώ φαίνονται επίσης οι σκουρόχρωμες περιοχές που προαναφέρθηκαν γύρω από μεγάλες σφαίρες κασσιτέρου. Δεν αποκλείεται να πρόκειται για περιοχές που απανθρακώθηκαν με αποτέλεσμα να μην επιτρέπεται σε περαιτέρω υλικό να εναποτεθεί, αφού σε όλα τα δοκίμια έως τώρα οι σκούρες κηλίδες φαίνεται να αποτρέπουν την εναπόθεση υλικού. Η απουσία αναγνώρισης άνθρακα στις περιοχές αυτές φαίνεται να καταρρίπτει τη θεωρία, αλλά αναλογιζόμενοι ότι η αναγνώριση μέσω EDS του στοιχείου του άνθρακα, ενός πολύ ελαφρού στοιχείου, μπορεί να επισκιαστεί από βαρύτερα μέταλλα στη γύρω περιοχή, δίνει μία πιθανή εξήγηση για την απουσία δαχτυλιδιών άνθρακα γύρω από τις σφαίρες ψευδαργύρου.



Εικόνα 5.67 Σφαίρες ψευδαργύρου με κενές περιοχές κοντά τους, Sn-veg.



Εικόνα 5.68 Χαρτογράφηση με EDS της εικόνας 5.67.

Από την παραπάνω εικόνα της αναλυτικής χαρτογράφησης ο άνθρακας παρουσιάζεται διεσπαρμένος σε όλη την επιφάνεια, αλλά δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια συσχέτιση της εμφάνισής του με τα σωματίδια κασσιτέρου. Επίσης η ανάλυση βρήκε χαλκό, αλλά καθώς πρόκειται για ένα συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό για επικαλύψεις στο εργαστήριο, η παρουσία του αποδίδεται σε μόλυνση. Η εμφάνιση τέτοιων επιμολύνσεων είναι ένα λογικό φαινόμενο, καθώς σε τέτοιες θερμοκρασίες και τιμές κενού που λειτουργεί ο εξαχνωτής η παραμικρή ποσότητα υλικού μπορεί να οδηγηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η μικρή περιεκτικότητα σε χαλκό δεν επηρεάζει πάρα πολύ στα αποτελέσματα που θα ληφθούν, ειδικά επειδή εφόσον στη μεριά της καθόδου, άρα θα λειτουργήσει ίσως και προσθετικά ως προς το τελικό αποτέλεσμα.

7. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των γαλβανικών κελιών που δημιουργήθηκαν ήταν απαραίτητο να γίνουν και οι αντίστοιχες μετρήσεις ηλεκτρικών ιδιοτήτων, όπως η διαφορά δυναμικού, το μέτρο της εμπέδησης, η ένταση ρεύματος και η ισχύς.

Οι παραπάνω έννοιες αναλύθηκαν σαν ορισμοί στο πρώτο κεφάλαιο και αποτελούν τα κύρια χαρακτηριστικά με βάση τα οποία γίνεται η κατηγοριοποίηση μίας μπαταρία ή ενός ηλεκτροχημικό στοιχείο.

Για κάθε μία από τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν κομμάτια από τα δείγματα που ετοιμάστηκαν και στη συνέχεια εμποτίστηκαν με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 0.9% κ.β. σε απιονισμένο νερό, δηλαδή με φυσιολογικό ορό, για την ενεργοποίησή τους.

7.1 Διαφορά δυναμικού και μέτρο εμπέδησης

Η διαφορά δυναμικού αρχικά μετρήθηκε με ένα τυπικό φορητό πολύμετρο, αλλά η ακρίβειά του δεν ήταν ικανοποιητική, με αποτέλεσμα να στραφούμε στη χρήση επιτραπέζιου βολτομέτρου με ακρίβεια 7 δεκαδικών.

Το μέτρο εμπέδησης μετρήθηκε με impedance meter RLC για να μετρηθεί η αντίσταση του στοιχείου στην κίνηση του ρεύματος, καθώς η μέτρηση αυτή δεν μπορούσε να γίνει με ένα απλό πολύμετρο.

Για τις δύο αυτές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν καλώδια απογυμνωμένα με ακροδέκτες στο σχήμα γάντζων που σφηνώναν το δοκίμιο ανάμεσα σε μία πλαστική επιφάνεια και σε ένα έλασμα για να γίνει όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή, και επομένως πιο ακριβής μέτρηση.

Στους παρακάτω πίνακες αναγράφονται οι τιμές διαφοράς δυναμικού και εμπέδησης που μετρήθηκαν, ενώ ακολουθούν τα σχόλια που έγιναν παρατηρώντας τη συμπεριφορά του υλικού, όπου αυτά υφίστανται. Αρχικά αναγράφονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια μαγνησίου-χαλκού, στη συνέχεια για τα δοκίμια μαγνησίου-ψευδαργύρου και τέλος για τα δοκίμια μαγνησίου-κασσιτέρου.

Μαγνήσιο - χαλκός	Volt	Μέτρο Εμπέδησης
Mg-Cu-Δ	0.9 V	150 Ω
Mg-Cu-ΔO	1.04V	165 Ω
Mg-Cu-veg	0.3V	240Ω

Πίνακας 6.1, Μετρήσεις διαφοράς δυναμικού και Μέτρου Εμπέδησης Mg-Cu

Σχόλια Mg-Cu

Το διηθητικό χαρτί άνευ οπών είχε μία ελαφρώς χαμηλότερη επίδοση από το διηθητικό με οπές, που ίσως εξηγείται λόγω της καλύτερης απορρόφησης του υγρού από το χαρτί, ενώ το φυτικό χαρτί είχε κάκιστη επίδοση συγκριτικά. Παρατηρήθηκε μία δυσκολία στο να εμποτιστεί το φυτικό χαρτί συγκριτικά με τα υπόλοιπα, καθώς οι επικαλύψεις έδωσαν μία υδροφοβική ιδιότητα σε όλα τα χαρτιά.

Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για να γίνει σωστή απορρόφηση του ηλεκτρολύτη από το υλικό οι οπές δρουν ευεργετικά ως σημεία όπου το νερό μπορεί να εισχωρήσει εντός των ινών χωρίς να χρειαστεί να περάσει από το στρώμα μετάλλου το οποίο είναι σε σημεία μη περατό.

Οι διαφορές ανάμεσα στο Cu-Δ και στο Cu-ΔO φαίνονται σχετικά μικρές. Στις δύο αυτές περιπτώσεις η αρχική τιμή διαφοράς δυναμικού ήταν υψηλότερη, όπως και η αρχική εμπέδηση, αλλά μετά από μερικά δευτερόλεπτα σταθεροποιήθηκε γύρω από τις εικονιζόμενες τιμές, φαινόμενο που μάλλον οφείλεται στην πόλωση λόγω συγκέντρωσης. Οι αρχικές τιμές του Cu-Δ ήταν 1.15V και 305Ω, ενώ για το Cu-ΔO ήταν 1.1V και 320Ω.

Τέλος, για το Cu-Veg, η τιμή διαφοράς δυναμικού ήταν ίδια στην αρχή και στο τέλος, ενώ η χαμηλότερη τιμή εμπέδησης ήταν η παραπάνω, η οποία ακολούθησε στη συνέχεια μία ανοδική πορεία έως ότου έφτασε στα 360Ω. Σε αντίθεση με τα διηθητικά χαρτιά η επικάλυψη χαλκού σε αυτό το χαρτί αποκολλήθηκε με αποτέλεσμα την καταστροφή του δείγματος. Για αυτό ευθύνεται η τάση του χαρτιού να τυλίγεται όταν βραχεί με αποτέλεσμα να ασκούνται πιέσεις που δεν μπορεί να αντέξει το λεπτό υμένιο, το οποίο σε συνδυασμό με την κακή πρόσφυση στην επιφάνεια του υποστρώματος το αναγκάζει να αποκολληθεί.

Μαγνήσιο-Ψευδάργυρος	Volt	Μέτρο Εμπέδησης
Mg-Zn-Δ	0.52V	282Ω
Mg-Zn-ΔO	0.43V	202Ω
Mg-Zn-Veg	0.34V	300Ω

Πίνακας 6.2 Μετρήσεις διαφοράς δυναμικού και Μέτρου Εμπέδησης κελιών Mg-Zn.

Σχόλια Mg-Zn

Στην περίπτωση του ψευδαργύρου η επίδοση των διηθητικών άνευ και με οπές είναι πάλι σχετικά κοντά, με διαφορά μεταξύ των δύο υποστρωμάτων μόλις 0.09V. Η εμπέδηση του Zn-Δ είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του Zn-ΔO, αλλά η γενική εικόνα είναι ότι η διαφορά δυναμικού είναι πολύ μικρή για όλα τα δείγματα, ουσιαστικά το μισό από του χαλκού. Αυτό είναι λογικό, καθώς ακόμα και στα πρότυπα ηλεκτρονιάκα δυναμικά, όπου αναλύθηκε η μέγιστη δυνατή διαφορά δυναμικού, με βάση τις πρότυπες συνθήκες, βρέθηκε ότι το μέγιστο δυναμικό του συστήματος μαγνησίου-ψευδαργύρου είχε μόλις το 60% του δυναμικού του μαγνησίου-χαλκού, κάτι το οποίο σε συνδυασμό με την περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη και την ενδεχόμενη πόλωση από απελευθέρωση αερίων οδηγεί στη μειωμένη τιμή που λήφθηκε.

Σε αμφότερες περιπτώσεις, χρειάστηκε λίγος χρόνος μέχρι να επιτευχθεί η μέγιστη τιμή διαφοράς δυναμικού, αλλά και η μέγιστη εμπέδηση που μάλλον σημαίνει ότι εμφανίζεται το φαινόμενο πόλωσης λόγω αντίστασης στο υλικό. Οι αρχικές τιμές των Zn-Δ και Zn-Δο είναι 0.45V/195Ω και 0.3V/185Ω αντίστοιχα.

Όπως και στο προηγούμενο δοκίμιο φυτικού χαρτιού, η επικάλυψη αποκολλήθηκε μετά από λίγο, εξαιτίας του ίδιου του χαρτιού, ενώ οι τιμές διαφοράς δυναμικού και εμπέδησης ήταν οι χειρότερες από τα τρία δοκίμια.

Σε όλα τα δοκίμια εμφανίζονται φυσαλίδες, καθώς παράγονται αέρια παραπροϊόντα (H ή O), αλλά στα μαγνησίου-ψευδαργύρου η παρουσία φυσαλίδων ήταν ιδιαίτερα έντονη, που σημαίνει ότι μπορεί να υπάρχει πόλωση λόγω αερίου, γεγονός που επηρεάζει την επίδοση των κελιών.

Μαγνήσιο-κασσίτερος	Volt	Μέτρο Εμπέδησης
Mg-Sn-Δ	0.6 V	250Ω
Mg-Sn-ΔO	0.65V	360Ω
Mg-Sn-Veg	0.68V	250Ω

Πίνακας 6.3 Μετρήσεις διαφοράς δυναμικού και Μέτρου Εμπέδησης δοκιμών μαγνησίου-κασσιτέρου.

Σχόλια Mg-Sn

Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια με τον κασσίτερο δεν ακολουθούν το παράδειγμα των προηγούμενων. Η υψηλότερη διαφορά δυναμικού με τη χαμηλότερη αντίσταση εμφανίζεται στο δοκίμιο με το φυτικό χαρτί, ενώ τα άλλα δύο δείχνουν να βρίσκονται σχετικά κοντά σε επιδόσεις. Για το λόγο αυτό, παρατίθεται και ο πίνακας με τις τιμές των πρώτων μετρήσεων που πάρθηκαν, δηλαδή αμέσως μετά την ενεργοποίηση του εκάστοτε δοκιμίου.

Μαγνήσιο-κασσίτερος	Volt	Μέτρο Εμπέδησης
Mg-Sn-Δ	0.7V	600Ω
Mg-Sn-ΔO	0.73V	400Ω
Mg-Sn-Veg	0.98V	355Ω

Πίνακας 6.4. Αρχικές μετρήσεις δοκιμών κασσιτέρου.

Με τον παραπάνω πίνακα δημιουργείται μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τα δοκίμια αυτά. Στα δοκίμια με τα διηθητικά χαρτιά φαίνεται να μην υπάρχει μεγάλη διαφορά στις τιμές, με μία μικρή πτώση σε διαφορά δυναμικού και μεγαλύτερη σε εμπέδηση.

Όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν μία πόλωση λόγω συγκέντρωσης η οποία εξαφανίζεται μετά από μερικά δευτερόλεπτα όπου και έρχεται η ισορροπία στις μετρήσεις.

Το δοκίμιο που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το δοκίμιο με το φυτικό χαρτί, το οποίο έχει τις καλύτερες επιδόσεις με τη χαμηλότερη αντίσταση, κάτι το οποίο είναι αντίθετο με όσα αναλύθηκαν μέχρι τώρα στα άλλα δοκίμια, όπου τα υποστρώματα φυτικού χαρτιού είναι, κατά κανόνα, τα χειρότερα.

Η αυξημένη επίδοση είναι πιθανό να οφείλεται στον τύπο της επικάλυψης που έγινε με τον κασσίτερο. Το φυτικό χαρτί, καθώς δεν έχει πόρους είναι πιθανό να μην είχε ελεύθερη επιφάνεια για να εισχωρήσει ο ηλεκτρολύτης, με αποτέλεσμα να δημιουργείται πρόβλημα στην ενεργοποίηση του δοκιμίου και στη συνέχεια στην απελευθέρωση αερίων παραπροϊόντων με αποτέλεσμα την ρωγμάτωση και καταστροφή του υμενίου.

Στην περίπτωση του κασσιτέρου, η επικάλυψη με σφαιρίδια μάλλον έδωσε τη δυνατότητα στον ηλεκτρολύτη να εισχωρήσει στο χαρτί και στα αέρια παραπροϊόντα να εξέλθουν, με αποτέλεσμα να είναι και το μοναδικό δοκίμιο αυτού του τύπου που δεν διαλύθηκε μέχρι να ολοκληρωθούν οι μετρήσεις.

Φαίνεται λοιπόν πως κάτω από τις κατάλληλες προϋποθέσεις, ακόμα και τα δοκίμια με φυτικό χαρτί μπορούν να δώσουν καλές μετρήσεις.

7.2 Ένταση ρεύματος

Η ένταση ρεύματος μετρήθηκε στο εργαστήριο με χρήση semiconductor meter, το οποίο μπορεί να μετρήσει ακόμα και 10^{-9} ampere υπό κανονικές συνθήκες, με συνδεδεμένα τα καλώδια που χρειάζονταν για τις μετρήσεις, άρα για την συγκεκριμένη εφαρμογή βρίσκεται εντός της αναμενόμενης παραγωγής ρεύματος από τα δοκίμια. Η εσωτερική αντίσταση του μηχανήματος είναι 1.1 Ω, οπότε όλες οι μετρήσεις έγιναν με την αντίσταση αυτή.

Έγιναν μέχρι και τρεις μετρήσεις ρεύματος για το κάθε είδος δοκιμίου, σε διαφορετικά κομμάτια υλικού. Αυτές οι μετρήσεις έδωσαν διάφορα αποτελέσματα και έγιναν υπό διαφορετικές συνθήκες, για να ελεγχθεί η αντίδραση του υλικού σε συγκεκριμένες καταστάσεις, όπως πίεση για καλύτερη επαφή ελασμάτων με το στοιχείο και διάφορα επίπεδα ενυδάτωσης. Οι μετρήσεις αυτές είναι ενδεικτικές των δυνατοτήτων του υλικού και δείχνουν την τιμή του ρεύματος που μπορεί να αποδώσει το κάθε στοιχείο, αλλά δεν μετράνε τη χωρητικότητα του κάθε στοιχείου σε mAh, άρα για τέτοια αποτελέσματα θα χρειαζόντουσαν επιπλέον μετρήσεις. Οι μετρήσεις έγιναν με διαφορά μισής ώρας.

Το πρώτο είδος μέτρησης έγινε ενεργοποιώντας το στοιχείο με σταγόνες, μέσω σύριγγας και στη συνέχεια τοποθετώντας το ανάμεσα σε δύο χάλκινες επιφάνειες τις οποίες συγκρατούσε στην επιφάνεια του στοιχείου ένα μανταλάκι.

Η δεύτερη μέτρηση έγινε ενυδατώνοντας το υλικό με εμβάπτιση σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει τον ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια τοποθέτησή του στο μανταλάκι. Τα δείγματα χαλκού και ψευδαργύρου δεν άντεξαν την παρατεταμένη διάρκεια παραμονής στον ηλεκτρολύτη και διαλύθηκαν, οπότε αποτελέσματα για αυτή τη μέτρηση υπάρχουν μόνο από τα δείγματα κασσιτέρου.

Τέλος, στο τρίτο είδος μέτρησης, τοποθετήθηκαν τα δοκίμια στην επιφάνεια ορθογώνιων γυαλιών, ενυδατώθηκαν με σύριγγα και στη συνέχεια εφαρμόστηκε πίεση με τανάλια η οποία όταν πατηθεί κλειδώνει σε συγκεκριμένο σημείο. Σε αυτή τη μέτρηση δόθηκαν οι σταθερότερες μετρήσεις. Σε όλες τις μετρήσεις λαμβάνονταν οι τιμές ανά μισή ώρα.

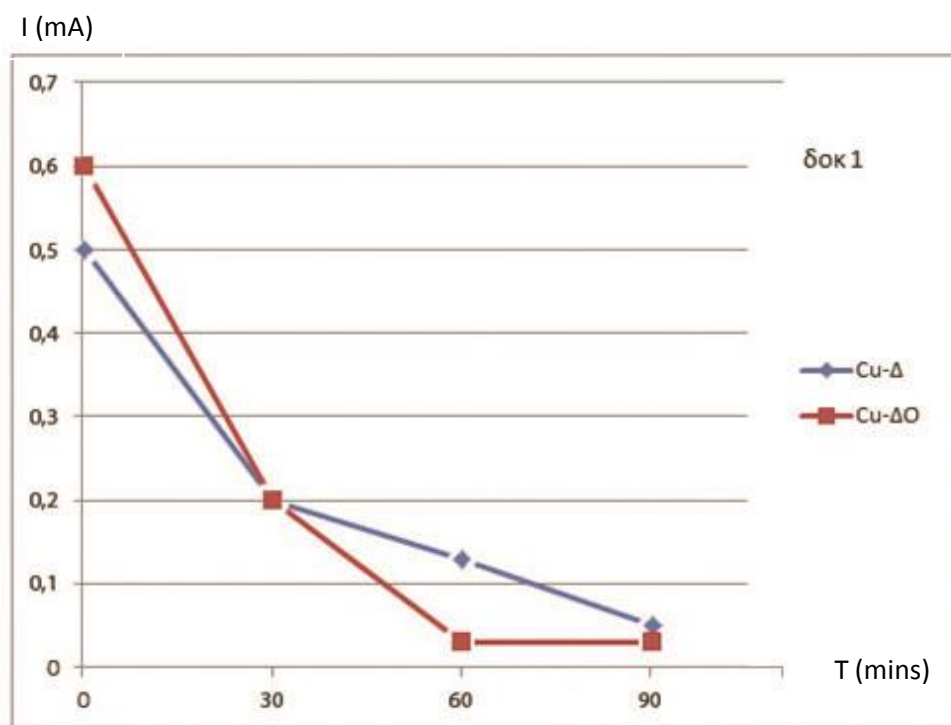
Δείγματα χαλκού

Ξεκινώντας από τα δείγματα χαλκού, τα δείγματα που είχαν για υπόστρωμα το φυτικό χαρτί δεν έδωσαν αποτελέσματα διότι η επικάλυψη από την μεριά του χαλκού καταστρεφόταν σχεδόν αμέσως με την ενυδάτωση.

Τα άλλα δύο δοκίμια έδωσαν καλά αποτελέσματα στις δοκιμές 1 και 3, ενώ στη δεύτερη φαίνεται ο χρόνος που περάσανε τα δοκίμια μέσα στον ηλεκτρολύτη να έχουν ως αποτέλεσμα την καταστροφή της επίστρωσης. Από τις δοκιμές αυτές φαίνεται ότι τα δύο υποστρώματα έχουν σχετικά κοντινές αποδόσεις, με το διηθητικό με σπές να έχει ένα πλεονέκτημα καθώς έχει σταθερά ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή από το σκέτο διηθητικό. Όταν βέβαια ασκείται επιπλέον πίεση στο δοκίμιο, στο σημείο όπου φαίνεται η κορυφή, το διηθητικό χαρτί με σπές φαίνεται να έχει πολύ καλύτερη απόδοση, δίνοντας τιμές μέχρι και 2 mA στιγμιαία, ενώ η μεγαλύτερη σταθερή μέτρηση ήταν το 1 mA. Αντιθέτως το απλό διηθητικό χαρτί έχει σταθερή απόδοση, και ακόμα και με πίεση έφτασε μόνο τα 0,5mA.

		Δοκιμή 1		
	Μέτρηση 1 ^η (0min)	Μέτρηση 2 ^η (30mins)	Μέτρηση 3 ^η (60 mins)	Μέτρηση 4 ^η (90 mins)
Cu-Δ	0,5	0,2	0,13	0,05
Cu-ΔO	0,6	0,2	0,03	0,03

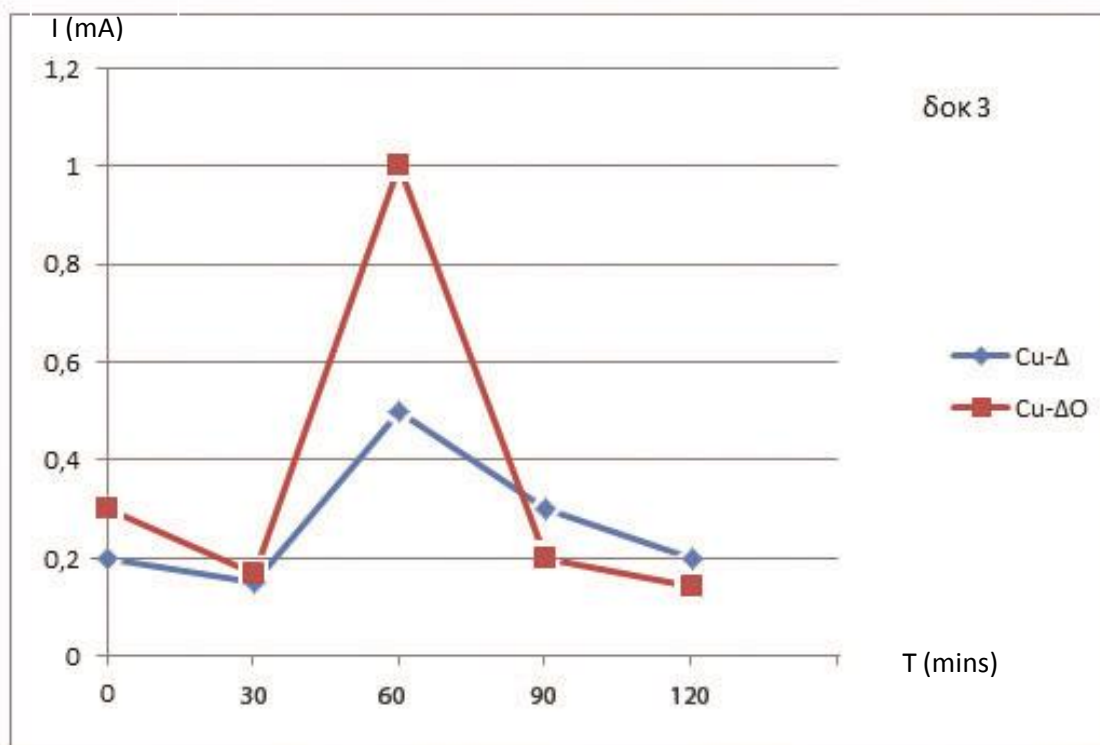
Πίνακας 6.5 Μετρήσεις πρώτης δοκιμής, τιμές σε mA, .



Γράφημα 1 πρώτης δοκιμής, δοκιμών χαλκού (mAh-Χρόνος (mins)).

	Δοκιμή 3				
	Μέτρηση 1 ^η (0min)	Μέτρηση 2 ^η (30mins)	Μέτρηση 3 ^η (60 mins)	Μέτρηση 4 ^η (90 mins)	Μέτρηση 5 ^η (120 mins)
Cu-Δ	0,2	0,15	0,5	0,3	0,2
Cu-ΔO	0,3	0,17	1	0,2	0,14

Πίνακας 6.6 μετρήσεις τρίτης δοκιμής, τιμές σε mA.



Γράφημα 2 τρίτης δοκιμής, δοκιμών χαλκού.

Όπως φαίνεται και από τα γραφήματα, υπάρχει μία συνεχής εκφόρτιση από τη στιγμή της ενεργοποίησης του κελιού, η οποία ρίχνει σταθερά τις τιμές που λαμβάνουμε. Το διηθητικό χαρτί με οπές έχει ταχύτερη πτώση αλλά καλύτερη ένταση ρεύματος, που σημαίνει ότι έχει ταχύτερη αποφόρτιση.

Οι περισσότερες τιμές βρίσκονται πάνω από το 0,1 mA και οι καμπύλες είναι αρκετά ομαλές που σημαίνει ότι εάν βρεθεί ένας περιοριστικός παράγοντας στην αποφόρτιση του υλικού και περιοριστεί το φαινόμενο της πόλωσης που επηρεάζει τις μετρήσεις, τότε θα ληφθούν πολύ σταθερότερα αποτελέσματα.

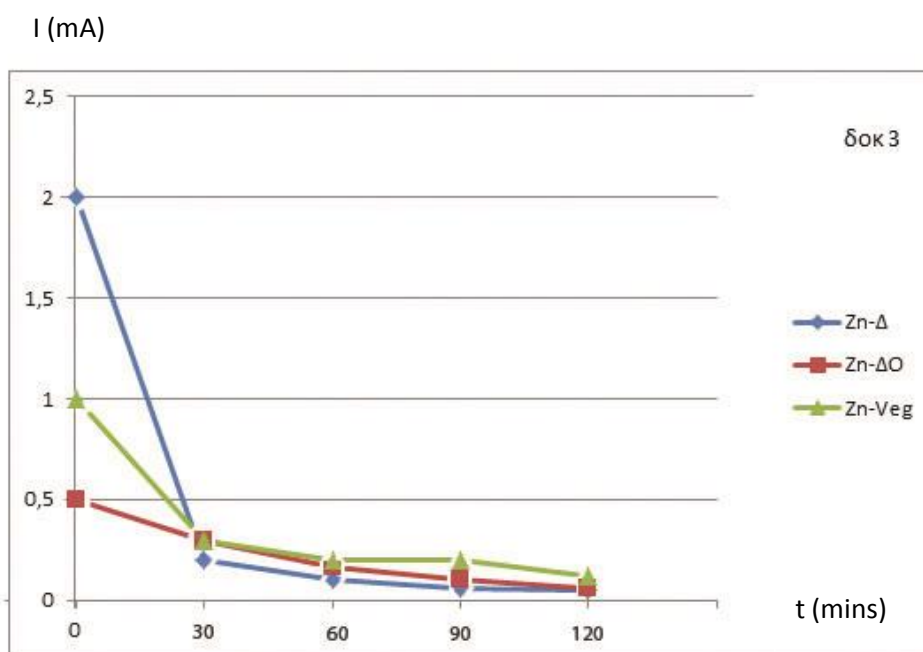
Δείγματα ψευδαργύρου

Τα δείγματα ψευδαργύρου έδωσαν αξιόπιστα αποτελέσματα μόνο κατά τη διάρκεια της τρίτης δοκιμής, όπου εφαρμοζόταν αρκετή πίεση στο υλικό και δεν υπήρχε υπερβολική ενυδάτωση. Στα αποτελέσματα αυτά υπήρξαν υψηλές τιμές ρεύματος στην πρώτη δοκιμή, με απότομη πτώση και σταθερά αποτελέσματα στη συνέχεια. Κατά πάσα πιθανότητα παρατηρείται το φαινόμενο της πόλωσης ή οι αρνητικές επιδράσεις του στρώματος αερίου που παράγεται και ίσως παγιδεύεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Κατά σειρά την καλύτερη αρχική επίδοση έχουν το διηθητικό άνευ οπών, μετά το φυτικό και τέλος το διηθητικό χαρτί με οπές.

Μόλις όμως εξομαλυνθούν οι τιμές στη δεύτερη μέτρηση, παρουσιάζει καλύτερες επιδόσεις το φυτικό χαρτί και μετά το διηθητικό με οπές, αφήνοντας τελευταίο το απλό διηθητικό.

	Δοκιμή 3				
	Μέτρηση 1 ^η (0min)	Μέτρηση 2 ^η (30mins)	Μέτρηση 3 ^η (60 mins)	Μέτρηση 4 ^η (90 mins)	Μέτρηση 5 ^η (120 mins)
Zn-Δ	2	0,2	0,1	0,06	0,05
Zn-ΔΟ	0,5	0,3	0,16	0,1	0,06
Zn-Veg	1	0,3	0,2	0,2	0,12

Πίνακας 6.7 μετρήσεις τρίτης δοκιμής σε ψευδάργυρο



Γράφημα 3 τρίτης δοκιμής, σε δοκίμια ψευδαργύρου.

Οι επιδόσεις του ψευδαργύρου ήταν οι χαμηλότερες στις τιμές του ρεύματος, όπως και στη διαφορά δυναμικού και ακόμα και οι τιμές που λήφθηκαν ήταν υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η ισχύς του στοιχείου αναμένεται χαμηλή και τα δοκίμια αυτού του τύπου δεν φαίνονται πολλά υποσχόμενα. Ίσως με κάποιο παράγοντα που αντιμετώπιζε την πόλωση, και με διαφορετική δομή της μπαταρίας να υπήρχαν καλύτερα αποτελέσματα, αλλά με τα δεδομένα που φαίνονται παραπάνω, το μόνο θετικό αυτού του είδους στοιχείου θα ήταν η πολύ χαμηλότερη τιμή του, συγκριτικά με τις υπόλοιπες διατάξεις.

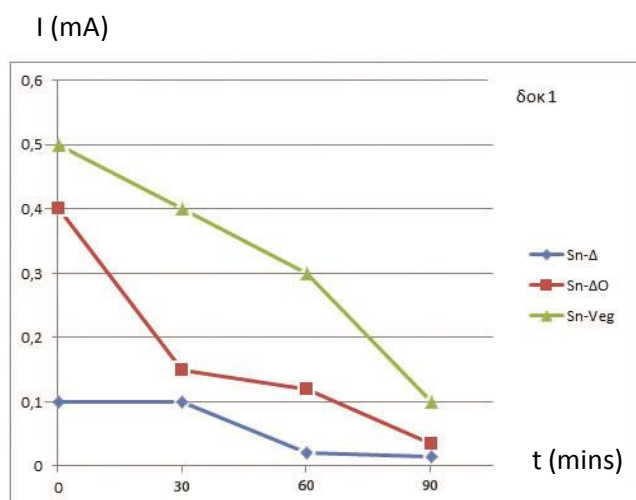
Η υψηλότερη τιμή των δοκιμών ήταν 2 mA για το Zn-Δ, 1 mA για το Zn-veg και 0,5 mA για το Zn-ΔO. Μετά από την πρώτη μέτρηση υπήρχε μία σύγκλιση τιμών σε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα.

Δείγματα κασσιτέρου

Τα δείγματα κασσιτέρου ήταν τα μοναδικά που επιβίωσαν από όλες τις δοκιμές και επίσης έδωσαν σχετικά σταθερά αποτελέσματα για σύγκριση των τριών δοκιμών μεταξύ τους. Οι επιδόσεις τους πρέπει να εξαρτώνται από την διαφορετική μορφολογία επικάλυψης, τύπου σφαιριδίων, πάνω στο χαρτί. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα σωματίδια ήταν αρκετά καλά κολλημένα πάνω στο χαρτί, ώστε ακόμα και στη δοκιμή εμβάπτισης να μην καταστρέφονται τα δοκίμια, ενώ φαίνεται να υπάρχει ένας σταθερός ρυθμός εκφόρτισης που ίσως αποδίδεται στο σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων και στην ειδική τους επιφάνεια.

	Δοκιμή 1			
	Μέτρηση 1 ^η (0min)	Μέτρηση 2 ^η (30mins)	Μέτρηση 3 ^η (60 mins)	Μέτρηση 4 ^η (90 mins)
Sn-Δ	0,1	0,1	0,02	0,015
Sn-ΔO	0,4	0,15	0,12	0,035
Sn-Veg	0,5	0,4	0,3	0,1

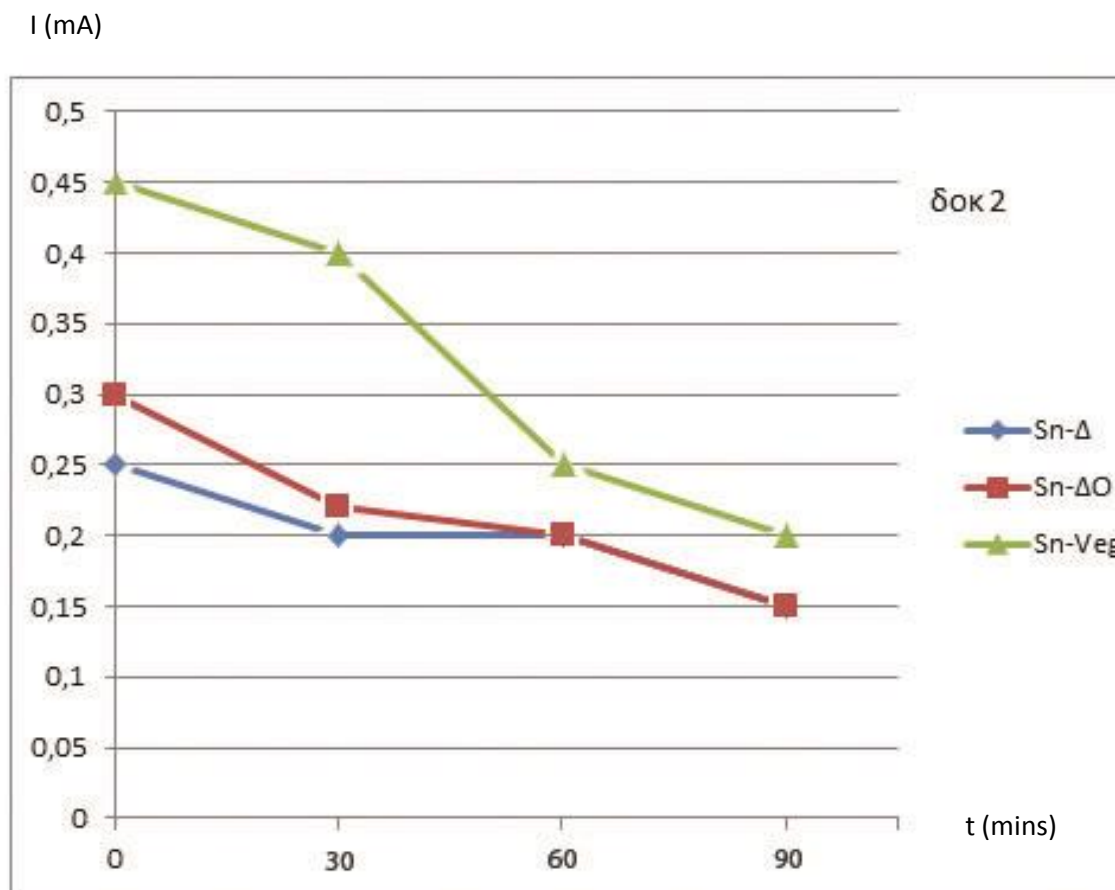
Πίνακας 6.8 μετρήσεις πρώτης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου



Γράφημα 4 πρώτης δοκιμής σε δοκίμια κασσιτέρου

	Δοκιμή 2			
	Μέτρηση 1 ^η (0min)	Μέτρηση 2 ^η (30mins)	Μέτρηση 3 ^η (60 mins)	Μέτρηση 4 ^η (90 mins)
Sn-Δ	0,25	0,2	0,2	0,15
Sn-ΔO	0,3	0,22	0,2	0,15
Sn-Veg	0,45	0,4	0,25	0,2

Πίνακας 6.9 μετρήσεις δεύτερης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου



Γράφημα 5 δεύτερης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου.

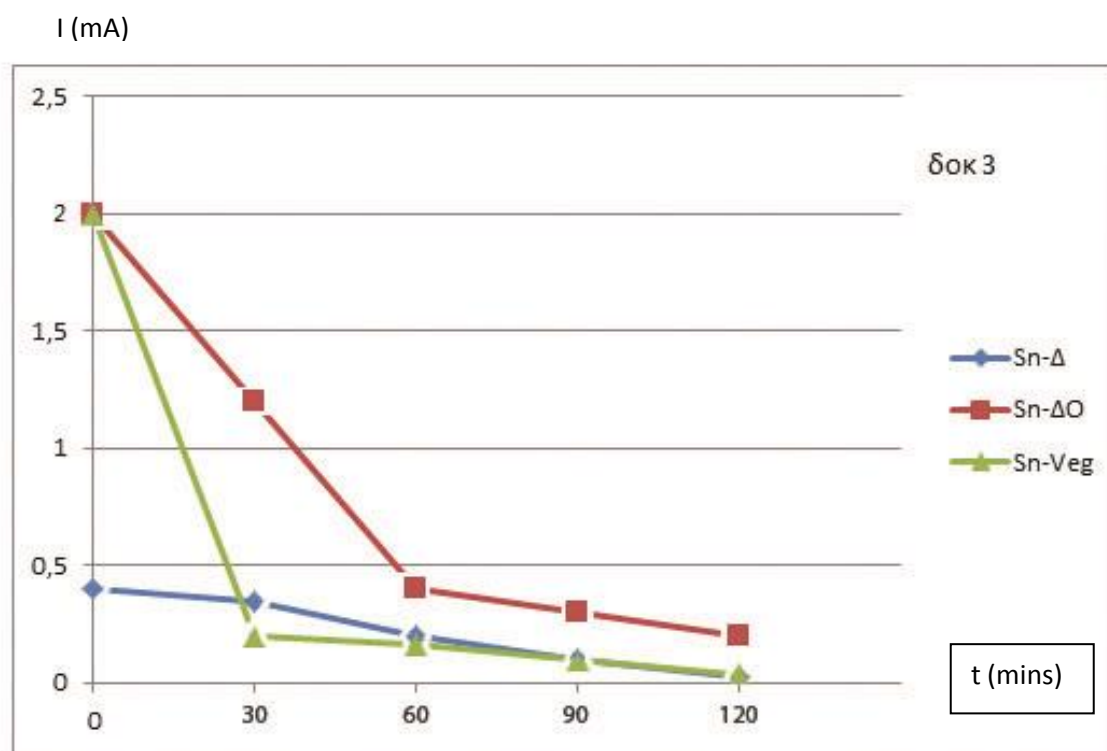
Συμπεραίνεται από τα παραπάνω δύο γραφήματα, ότι οι καλύτερες επιδόσεις προέρχονται από το υπόστρωμα φυτικού χαρτιού, που μάλλον δείχνει ότι όταν υπάρχει η δυνατότητα να απορροφήσει ηλεκτρολύτη, μπορεί να δώσει καλύτερες τιμές ρεύματος. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα, στο δείγμα κασσιτέρου υπήρχε κενό ανάμεσα στην επικάλυψη, παρέχοντας τη δυνατότητα να εισχωρήσει σε βάθος ο ηλεκτρολύτης. Επίσης παρατηρείται ότι το απλό διηθητικό χαρτί έχει τις χειρότερες επιδόσεις από τα τρία, ενώ το διηθητικό με σπές βρίσκεται στο ενδιάμεσο.

Όπως και σε προηγούμενα δοκίμια, το μοναδικό που πιάνει στιγμιαία πολύ υψηλές τιμές συγκριτικά με τα υπόλοιπα είναι το δοκίμιο με υπόστρωμα ΔO. Αυτό δεν είναι σίγουρο γιατί συμβαίνει, αλλά κατά τη διάρκεια της πρώτης δοκιμής, κατά την επαφή με το χαλκό, έδωσε

τιμή 1,5mA και από εκεί ξεκίνησε να πέφτει μέχρι να φτάσει τα 0,4 ,ενώ στην τελευταία δοκιμή, ξεκίνησε από 12 mA και έπεσε γρήγορα στα 2mA. Δεν είναι γνωστό τι προκαλεί αυτές τις ξαφνικές κορυφές στην απόδοση.

	Δοκιμή 3				
	Μέτρηση 1 ^η (0min)	Μέτρηση 2 ^η (30mins)	Μέτρηση 3 ^η (60 mins)	Μέτρηση 4 ^η (90 mins)	Μέτρηση 5 ^η (120 mins)
Sn-Δ	0,4	0,35	0,2	0,1	0,02
Sn-ΔO	2	1,2	0,4	0,3	0,2
Sn-Veg	2	0,2	0,16	0,1	0,03

Πίνακας 6.10 μετρήσεις τρίτης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου



Γράφημα 6 τρίτης δοκιμής σε δείγματα κασσιτέρου.

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δοκίμια, τα δείγματα κασσιτέρου δεν έδειξαν καλύτερα αποτελέσματα υπό πίεση, αλλά έδωσαν παρόλα αυτά αποτελέσματα, καλύτερα από αυτά του ψευδαργύρου.

Τελικά φαίνεται πως τις καλύτερες επιδόσεις τις είχαν τα δοκίμια χαλκού, σε συνθήκες πίεσης και μη, αλλά τα δοκίμια κασσιτέρου και συγκεκριμένα με το φυτικό χαρτί είχαν μία σταθερότερη αποφόρτιση από του χαλκού και ήταν πιο ανθεκτικά σε όλες τις δοκιμές δίνοντας καλά αποτελέσματα.

Τα δοκίμια ψευδαργύρου είχαν τις χειρότερες αποδόσεις, και σε διαφορά δυναμικού, αλλά και σε ένταση ρεύματος, ενώ παράλληλα είχαν και τη χειρότερη αντοχή με αποτέλεσμα να διαλύεται εύκολα η επικάλυψη.

7.3 Ισχύς

Η ισχύς των στοιχείων προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της τάσης επί την ένταση ηλεκτρικού ρεύματος. Συνδυάζοντας λοιπόν τις παραπάνω μετρήσεις θα γίνει εφικτός ένας συγκριτικός πίνακας επιδόσεων για τα υλικά.

Για τις ανάγκες αυτής της μέτρησης αφαιρέθηκαν οι υψηλές τιμές έντασης κατά την ενεργοποίηση των δοκιμών και χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των εντάσεων ρεύματος τα παραπάνω αποτελέσματα για να βρεθεί μία μέση ισχύς των δοκιμών.

Αυτό φαίνεται να βοηθάει εν τέλει τα δοκίμια με τον ψευδάργυρο να αποκτήσουν τιμή μεγαλύτερη από αυτή που θα είχαν υπό κανονικές συνθήκες, αλλά τοποθετούνται στον πίνακα για να υπάρχουν συγκεντρωτικά όλα τα στοιχεία, αφού με μία δοκιμή και χωρίς peak σε απόδοση βρίσκονται εκτός συναγωνισμού από τα άλλα, θα έλεγε κανείς ότι για τα δοκίμια χαλκού και κασσιτέρου στον πίνακα παρουσιάζεται η χειρότερη απόδοση, ενώ για τον ψευδάργυρο μόνο η καλύτερη.

Άρα για το κάθε υλικό επικάλυψης και χαρτιού δίνεται στον παρακάτω πίνακα ο μέσος όρος έντασης καθώς και η διαφορά δυναμικού και στο τέλος η ισχύς τους.

	Cu-Δ	Cu-Δ0	Cu-veg	Zn-Δ	Zn-Δ0	Zn-veg	Sn-Δ	Sn-Δ0	Sn-veg
Volt	0,9	1,04	0,3	0,52	0,43	0,34	0,6	0,65	0,68
mA	0,175	0,153	X	0,1	0,155	0,2	0,16	0,225	0,2575
mWatt	0,157	0,16	X	0,052	0,06	0,07	0,1	0,146	0,175

Πίνακας 6.11 στοιχεία τάσης, έντασης και ισχύος, από μέσους όρους μετρήσεων.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω το τελικό αποτέλεσμα δείχνει ότι το καλύτερο δοκίμιο από άποψη ισχύος είναι αυτό με το υπόστρωμα φυτικού χαρτιού και επικάλυψη κασσιτέρου, ενώ ακολουθούν τα δύο δοκίμια χαλκού. Τα δοκίμια ψευδαργύρου έχουν πολύ χαμηλή απόδοση, κάτι που ισχύει και για το δοκίμιο χαλκού-φυτικού χαρτιού, για το οποίο δεν ήταν δυνατόν να γίνουν μετρήσεις.

Για να υπάρξει καλύτερο πόρισμα, θα χρειαζόντουσαν περισσότεροι έλεγχοι σε μεγαλύτερο δείγμα υλικών, αλλά με τα δεδομένα που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία, πιθανές μελλοντικές έρευνες θα εστιάσουν περισσότερο σε συγκεκριμένους συνδυασμούς υλικών και υποστρωμάτων περιορίζοντας τον απαιτούμενο χρόνο για παρασκευή των δοκιμών.

8.Συμπεράσματα

Αρχικά συμπεραίνεται ότι υπάρχει άμεση επίδραση της επιλογής υποστρώματος στο τελικό αποτέλεσμα, με τα υποστρώματα να προωθούν συγκεκριμένο τρόπο φύτρωσης, όπως φαίνεται από το ανάγλυφο που δημιουργείται στην επιφάνεια των επικαλύψεων μαγνησίου, σε υποστρώματα διηθητικού χαρτιού, αλλά και στη μορφολογία που δημιουργείται στις επικαλύψεις ψευδαργύρου, σε κάποια δείγματα. Πιθανός έλεγχος της μορφολογίας σημαίνει ταυτόχρονα και έλεγχος της επιφάνειας που εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη, άρα και έλεγχος ταχύτητας αντίδρασης.

Το είδος του υποστρώματος επηρεάζει τα τελικά αποτελέσματα και με την περατότητα του, μία ιδιότητα που είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν χρησιμοποιούνται μεταλλικά υδροφοβικά φιλμ, με αποτέλεσμα η ελεύθερη επιφάνεια για εισχώρηση νερού να περιορίζεται σε περιοχές δίχως επικάλυψη, όπως το crosssection ή οι οπές. Στις περιπτώσεις όπου η υδροπερατότητα δεν αποτέλεσε πρόβλημα, δηλαδή στα δοκίμια κασσιτέρου, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το φυτικό χαρτί προσφέρει πολύ καλές ιδιότητες, ενώ από όλα τα υπόλοιπα αποτελέσματα είχαμε ενδείξεις για το αντίθετο.

Σημειώνεται επίσης, ότι υπάρχει ανάγκη για μέτρα ελάττωσης του φαινομένου της πόλωσης, καθώς οι μετρήσεις που λήφθηκαν δεν ήταν αρκετά σταθερές. Αυτό θα μπορούσε να γίνει με χρήση χαρτιού το οποίο περιέχει συγκεκριμένο υλικό που αντιδράει με τα παραπροϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και διατηρεί την ισορροπία εντός του στοιχείου.

Τέλος, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο κασσίτερος και ο χαλκός είχαν τις καλύτερες επιδόσεις, άρα είναι και τα πλέον υποσχόμενα δοκίμια, αλλά αν γίνει συσχετισμός τιμής-απόδοσης, ίσως ανατραπεί αυτό το πόρισμα, καθώς στην συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται αποδόσεις μίας κυψελίδας, ενός μόνο στοιχείου, αλλά εάν επιθυμείται εφαρμογή, θα μπορούσε να δημιουργηθεί διάταξη μπαταριών, όπου ξεπερνιούνται οι χαμηλές μετρήσεις του ενός στοιχείου εάν συμφέρει από οικονομικής πλευράς.

Αναφερόμενες πάνω στην εργασία αυτή, μελλοντικές εργασίες θα μπορούσαν:

- 1) Να συσχετίσουν το οικονομικό κομμάτι με την απόδοση.
- 2) Να προσδιορίσουν τον τρόπο με τον οποίο το υπόστρωμα επηρεάζει τη μορφολογία των εναποτιθέμενων υλικών.
- 3) Να χρησιμοποιήσουν αυτή ή κάποια παρόμοια πηγή ενέργειας για τροφοδότηση κάποιου μικροσυστήματος.
- 4) Να γίνουν επιπλέον μετρήσεις ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Τα ηλεκτρονικά συστήματα μικρού μεγέθους έχουν εισχωρήσει πλέον στις ζωές των ανθρώπων και αναπτύσσονται με γοργά βήματα. Η παραγωγή ενέργειας, και συγκεκριμένα οι μπαταρίες θα πρέπει αναγκαστικά να ακολουθήσουν την ανάπτυξη αυτή και από άποψη μείωσης μεγέθους, αλλά και σε απόδοση ισχύος.

Η τεχνολογία μπαταριών έχει παραμείνει σχετικά στάσιμη από την ανακάλυψη των μπαταριών λιθίου αλλά με τις πρόσφατες προόδους στον τομέα, ίσως ο επιστημονικός κόσμος βρίσκεται στο κατώφλι μίας μεγάλης ανακάλυψης που θα αλλάξει τον τρόπο που παράγεται ενέργεια, ίσως η στασιμότητα των περασμένων ετών ήταν απλά η ηρεμία πριν την καταιγίδα.

9.Βιβλιογραφία

- [1] Γεωργίου Ε. Μανουσάκη, *Γενική και ανόργανη χημεία*.
- [2] Jie Song, Xi Yang, Shuang-Shuang Zeng, Min-Zhen Cai, Liang-Tang Zhang, Quan-Feng Dong, Ming-Sen Zheng, Sun-Tao Wu and Qi-Hui Wu, *Solid-state microscale lithium batteries prepared with microfabrication processes*, J. Micromech. Microeng. Vol19, No4, 2009, p045004
- [3] Α. Τσετσέκου *Σημειώσεις Τεχνολογίας επιφανειών*.
- [4] Ralph F. Koontz and R. David Lucero *magnesium water-activated batteries*, Handbook of batteries, chapter 17, p 17.1
- [5] A Armutlulu, Y Fang, S H Kim, C H Ji, S A Bidstrup Allen and M G Allen, *AMEMS-enabled 3D zinc-air microbattery with improved discharge characteristics based on a multilayer metallic substructure*, 21, p. 104011, 2011
- [6] Ki Bang Lee, *Urine-activated paper batteries for Biosystems*, 15, S210-S214
- [7] Zhiguang Zhu, Tsz Kin Tam, Fangfang Sun, Chun You & Y.-H. Percival Zhang, *A high-energy-density sugar biobattery based on a synthetic enzymatic pathway*, Nat. Commun. ,2014, Vol 5, p.3026
- [8] *Characterization of Spent Household Zinc-Carbon Dry Cell Batteries in the Process of Recovery of Value Metals*
- [9] Gunther Richter, Karla Hillerich, Daniel S. Gianola, Reiner Mo'nig, Oliver Kraft, and Cynthia A. Volkert *Ultrahigh Strength Single Crystalline Nanowhiskers Grown by Physical Vapor Deposition*, Nano Letters, Vol 9, p.3048-3052
- [10] G. E. Patil, D. D. Kajale, V. B. Gaikwad, and G. H. Jain *Spray Pyrolysis Deposition of Nanostructured Tin Oxide Thin Films*, ISRN Technol 2012 (1-5), 275872 (2012)