

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

TOMEAS $\Phi \Upsilon \Sigma I K H \Sigma$

Μελέτη με φασματοσκοπία σκέδασης Raman, οξειδίων και φερριτών του Λιθίου, με χρήση σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Διπλωματική Εργασία του Βαγγέλη Τσομπάνογλου

Επιβλέποντες:

Ιωάννης Ράπτης Καθηγητής, Ε.Μ.Π.

Αθανάσιος Κόντος Αναπληρωτής Καθηγητής, Ε.Μ.Π.

A Θ HNA, 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη με φασματοσκοπία σκέδασης Raman, οξειδίων και φερριτών του Λιθίου, με χρήση σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Διπλωματική Εργασία του

Βαγγέλη Τσομπάνογλου

Επιβλέποντες:

Ιωάννης Ράπτης Καθηγητής, Ε.Μ.Π.

Αθανάσιος Κόντος Αν. Καθηγητής, Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 7^η Οκτωβρίου, 2022.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

Ιωάννης Ράπτης Αθανάσιος Κόντος Απόστολος Κυρίτσης Καθηγητής ΕΜΠ Αν. Καθηγητής ΕΜΠ Καθηγητής ΕΜΠ

A Θ HNA, 2022

Copyright© – All rights reserved. Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος. Βαγγέλης Τσομπάνογλου. 2022.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήχευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ'αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

(Υπογραφή)

..... Βαγγέλης Τσομπάνογλου

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου κατα το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ιωάννη Ράπτη για τις συμβουλές, την βοήθεια και την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την διάρκεια υλοποίησης της παραπάνω διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για τον χρόνο που αφιέρωσε για να μου λύσει κάθε απορία που είχα σχετικά με το πείραμα. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνεπιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αθανάσιο Κόντο για την υποστήριξη και τις χρήσιμες συμβουλές του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή Ερευνών κύριο Μιχάλη Πίσσα του ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για τις γνώσεις και τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφερε. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω που μου έδωσε την ευκαιρία να γνωρίσω και να εξοικειωθώ με το κομμάτι της σύνθεσης και ανάπτυξης υλικών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Μεταδιδάχτορα Μαριάνθη Παναγοπούλου και στον Υπ. Διδάχτορα Βασίλη Παναγόπουλο για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν, την υποστήριξη και την πολύ ευχάριστη συνεργασία.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου που στηρίζουν τις αποφάσεις μου σε όλα τα στάδια της ζωής μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	. 3
Abstract	. 4
Εισαγωγή στους φερρίτες	. 5
1.1 Σιδηριμαγνητικά υλικά	. 5
1.2 Δομή και ταξινόμηση φερριτών	. 5
1.2.1 Τύποι φερριτών με βάση την κρυσταλλική δομή	. 5
1.2.1.1 Σπινελικοί Φερρίτες	. 5
1.2.1.2 Εξαγωνικοί Φερρίτες	. 7
1.2.1.3 Γρανατικοί Φερρίτες	. 8
1.2.1.4 Ορθοφερρίτες	. 9
1.2.2 Τύποι φερριτών με βάση τις μαγνητικές τους ιδιότητες	. 9
1.2.2.1 Μαλαχοί Φερρίτες	. 9
1.2.2.2 Σκληροί Φερρίτες	. 10
1.3 Εφαρμογές Φερριτών	. 10
1.3.1 Παραγωγή υδρογόνου μέσω διαχωρισμού του H ₂ O	. 10
1.3.2 Αισθητήρες αερίων	. 12
1.3.3 Φερρίτες λιθίου και Εφαρμογές	. 13
Βιβλιογραφικές αναφορές	. 15

2 Εισαγωγή στα μεταλλικά οξείδια με βάση το Li ⁺	16
2.1 Μεταλλικά οξείδια τύπου LiMO ₂ (M=Co,Ni,Mn)	16
$2.1.1$ Δομή και βασικές ιδιότητες των βασικών ενώσεων ${ m LiMO}_2$	16
2.1.1.1 LiCoO ₂	16
2.1.1.2 LiNiO_2	17
2.1.1.3 $LiMnO_2$	18
2.2 Η ένωση $LiAlO_2$	18
2.3 Η δομή LiFeO ₂ \ldots \ldots \ldots \ldots	19
$2.3.1$ Δομή και ιδιότητες του οξειδίου λιθίου σιδήρου \ldots	19
2.4 Εφαρμογές μεταλλικών οξειδίων λιθίου	21
2.4.1 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες	21
Βιβλιογραφικές αναφορές	23

3	Τεγνικές ανάπτυξης υλικών	25
	3.1 Μέθοδοι σύνθεσης φεροιτών και μεταλλικών οξειδίων	25
	311 Η μέθοδος λύματος-πρατής (Sol-gel)	$\frac{-}{25}$
	3.1.2 H boodsouvé dépose	26
	3.1.2 H utility at the second seco	20
	$5.1.5$ II μ = 0000 ζ 0 tepeu ζ λ u tu 0 tu 0 η ζ	20
	Βιρλιογραφικές αναφορές	28
4	Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών	29
	4.1 Φασματοσχοπία Raman	29
	4.1.1 Ιστορική Αναδρομή	29
	4.1.2 Εισαγωγή στην Φασματοσχοπία Raman	30
	4.1.3 Κατανόηση του φαινομένου. Baman	32
	$4.1.4$ K) aggin the quive to an an an $1.1.5$ Katavo (6) π to μ (6) μ (7) μ	32
	4.1.4 $\mathbf{X}_{\mathbf{X}}$	02 94
	4.1.5 $\Sigma \omega \mu \alpha \tau \delta \alpha \lambda \eta \epsilon \kappa \delta \lambda \alpha \tau \delta 0 \phi \alpha \kappa \delta \mu \epsilon \nu \delta 0 \kappa a main$	34
	4.1.6 Ιροποι σονησεις και κανονες επιλογής κατα Raman	35
	4.2 Περίθλαση ακτίνων X-X-ray Diffraction	37
	4.2.1 Νόμος Bragg	37
	Βιβλιογραφικές αναφορές	39
5	Περιγραφή πειραματικής διάταξης	40 40 42
6	Σύνθεση και Χαρακτηρισμός φερριτών και μεταλλικών οξειδίων	
	λιθίου	43
	6.1 Σύνθεση και ανάπτυξη δειγμάτων	43
	6.2 Χαραχτηρισμός των δειγμάτων χατά Raman	54
	6.2.1 1 ^η ομάδα δειγμάτων-Πρώτες ύλες	55
	6.2.2 2 ^η ομάδα δειχμάτων μεροίτες λυθίου	59
	$6.2.2$ 2^{-5} outous conjunctor γ oppring where γ is 2^{-5} 1.2 1	70
	$6.2.4$ 4^{η} $\alpha_{\mu}\alpha_{\lambda}\alpha_{\lambda}\alpha_{\lambda}\alpha_{\lambda}\alpha_{\lambda}\alpha_{\lambda}\alpha_{\lambda}\alpha_{\lambda$	- 10 - 20
	$0.2.4 4$ $0 \mu \alpha 0 \alpha 0 \varepsilon i \gamma \mu \alpha 1 \omega \nu - \text{Diff} e_{1-x} \text{Ai}_x \text{O}_2 \dots \dots$	02
	Βιρλιογραφιχες αναφορες	91
7	Σ υμπεράσματα και Μελλονική Έρευνα $\dots \dots \dots \dots \dots \dots$	93
	Παράρτημα	95

Περίληψη

Τα οξείδια και οι φερρίτες λιθίου είναι ευρέως γνωστό ότι χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ή καθοδικά υλικά σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές όπως επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ηλεκτροχημικοί αισθητήτες και υπερπυκνωτές. Κάποιες ιδιότητες τους διαφέρουν ανάλογα με το πρόσθετο μέταλλο που χρησιμοποιείται, αλλά το κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των υλικών είναι οι άριστες ηλεκτρικές ιδιότητες. Σε τέτοιες ομάδες υλικών συναντάμε υψηλούς κύκλους φόρτισης και χαμηλούς κύκλους αποφόρτισης που σημαίνει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και υψηλές τιμές χωρητικότητας που είναι και το κέντρο μελέτης αυτών των υλικών.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στην ανάπτυξη, αλλά και στο χαρακτηρισμό φερριτών και οξειδίων λιθίου. Πιο συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν οι φερρίτες LiFe₅O₈, τα οξείδια LiMO₂ (M=Fe, Al) και οξείδια πρόσμειξης LiFe_{1-x}Al_xO₂. Η σύνθεση των υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, αλλά στα πλαίσια της εργασίας αυτής επιλέχθηκε η ανάπτυξη των υλικών να γίνει μέσω αντιδράσεων στερεάς κατάστασης. Η μέθοδος σύνθεσης αντιδράσεων στερεάς φάσης, είναι απο τις πιο απλές και διαδεδομένες μεθόδους, καθώς ο αριθμός των παραμέτρων που επηρεάζουν την πραγματοποίηση και την ολοκλήρωση μιας αντίδρασης είναι πολύ μικρός. Πειραματικά, για την ανάπτυξη των υλικών υλικών σε ειδικά φτιαγμένο γουδί, ενώ στην συνέχεια η σκόνη που προχύπτει απο την μείξη των υλικών οδηγείται στην πρέσσα για την δημιουργία παστίλιας. Η παστίλια, έπειτα, θερμαίνεται ώστε να προκληθεί η αντίδραση των υλικών και να σχηματιστεί η ζητούμενη φάση. Ο σχηματισμός των φάσεων των υλικών επικυρώνεται απο συμπληρωματικές μετρήσεις σκέδασης ακτίνων-Χ.

Ως επόμενο βήμα ήταν να πραγματοποιηθεί χαρακτηρισμός των οξειδίων και φερριτών λιθίου με φασματοσχοπία Raman. Μέσω αυτής της μεθόδου θέλουμε να δούμε τις δονητικές καταστάσεις των υλικών αυτών. Σχετικά με το πείραμα, χωρίσαμε τα δείγματα σε τέσσερις ομάδες λάβαμε μετρήσεις με χρήση δέσμης ενός laser στα 532 nm, με εύρος εντάσεων 0.4-4mW ενώ οι χρόνοι μετρήσεων ποιχίλουν ανάλογα με το δείγμα. Η πρώτη ομάδα υλιχών ήταν οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηχαν στην σύνθεση των δειγμάτων. Στην συνέχεια μετρήθηκαν οι φερρίτες λιθίου, ενώ ακολούθησαν τα οξείδια λιθίου και τέλος τα οξείδια πρόσμειξης λιθίου. Οι φασματοσκοπικές μελέτες μας έδειξαν ότι υπάρχει συσχέτιση των αποτελεσμάτων μας με τις αντίστοιχες μετρήσεις των βιβλιογραφικών αναφορών. Τα υλικά με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι τα οξείδια πρόσμειξης, στα οποία οι μελέτες μας απέδειξαν ότι σχηματίζονται δύο φάσεις στο υλικό, η φάση α-LiFeO₂ και η φάση α-LiAlO₂ κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι δεν σχηματίζεται κάποια νέα φάση σε αυτό το υλικό. Ωστόσο, υπάρχει η δυνατότητα να εχμεταλευτεί χάποιος τις ιδιότητες-γαρακτηριστικά και των δύο υλικών, όπως την θερμική σταθερότητα του LiFeO₂ και την υψηλή απόδοση του LiAlO₂. Στο τέλος αυτής της διπλωματικής εργασίας, αναλύονται περισσότερο τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προχύπτουν απο την ολοκληρωμένη μελέτη όλων των υλικών που μελετήθηκαν.

Abstract

The lithium oxides and ferrites are widely known as preferred anodes or cathodes for elechtrochemical applications, such as rechargeable batteries, electrochemical sensors and supercapacitors. Some of their properties differ based on the additive metal that is used, but the common characteristic of all these materials is the excellent electrical properties. In such groups of materials, it is found that they have high charging cycles and low discharging cycles which means that they have long life cycle, and they also have high capacity. These are considered to be the most interesting part of research on these materials.

In this diploma thesis, we focus on synthesizing and characterising lithium ferrites and oxides. More specifically, the materials that are developed in laboratory are lithium ferrites LiFe_5O_8 , lithium oxides LiMO_2 (M=Fe, Al) and doped oxides $\text{LiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. These materials can be produced by using several methods, such as sol-gel method, hydrothermal method or through solid state reaction, but in this thesis the chosen preparation method of samples is through solid state reactions. This is the easiest and most widely used method because the number of parameters which should be under consideration is very small. Experimentally, to synthesize these meterials the raw materials are firstly mixed in a specially made grinding bowl, and afterwards, the powder produced from the raw materials is pressed untill a pastille is formed. The sample, in the form of pastille, is heated in order to start the reaction between the raw materials and finally produce the new material phase. The formation of material phases is confirmed by additional XRD measurements.

In the following step, characterization of lithium oxides and ferrites was made by using Raman spectroscopy, in order to detect vibrational modes of these materials. In the experimental setup, the samples are separated into four groups and are measured using a laser 532 nm, with intensities in the range 0.4-4mW. The duration of measurements was different for every sample. The first group was the precursors, or raw materials, which was used for the synthesis of samples. The second group consisted of lithium ferrites followed by the third group of lithium oxides and lastly the doped oxides. The spectroscopic studies showed that there is a correlation between the experimental results of this thesis and those of the references. The most interesting materials were the doped oxides, in which our studies have shown that there are two phases in the same material, the phase α -LiFeO₂ and the phase α -LiAlO₂ and this indicates that there is no forming of a new phase in this material. However, it is possible to take advantage of both phase materials, due to their different properties, such as the thermal stability of LiFeO₂ and the high performance of LiAlO₂. In the last chapter of this work, we analyze the results and we make a discussion on the complete study of these materials.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στους φερρίτες

1.1 Σιδηριμαγνητικά υλικά

Τα σιδηριμαγνητικά υλικά αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία μαγνητικών υλικών, τα οποία, αργότερα, ονομάστηκαν φερρίτες και είναι κατα βάση κεραμικά υλικά φτιαγμένα απο οξείδια του σιδήρου με προσθήκη ενός ή περισσότερων μετάλλων. Επιπλέον, φερρίτες μπορούμε να θεωρήσουμε κάθε συνδυασμό δύο μεταλλικών οξειδίων όπου το ένα θα είναι το οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃) και το άλλο θα είναι οξείδιο που περιέχει οποιοδήποτε από τα δισθενή μέταλλα (Ni, Mn, Mg, Zn, Cu, Fe κ.λπ.). Πολλές ερευνητικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι φερρίτες παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες κάτι το οποίο εξηγεί το λόγο που επιλέγονται για χρήση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

1.2 Δομή και ταξινόμηση φερριτών

Η ταξινόμηση των φερριτών πραγματοποιείται χυρίως με δύο βασικά χριτήρια, την χρυσταλλική δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες. Οι ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες των φερριτών είναι συνέπεια της περίπλοχης ηλεκτρονιαχής ταξινόμησης και των αμοιβαίων αλληλεπιδράσεων των ιόντων που λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Άρα, η μελέτη της χρυσταλλικής δομής χρίνεται απαραίτητη για την κατανόηση των βασικών ιδιοτήτων αυτών των υλικών. Σύμφωνα με την χρυσταλλική δομή, οι φερρίτες ταξινομούνται σε τέσσερις ομάδες, οι οποίες είναι: Σπινελικοί Φερρίτες (spinel), Εξαγωνικοί Φερρίτες, Γρανατικοί φερρίτες και Ορθοφερρίτες, ενώ σύμφωνα με τις μαγνητικές ιδιότητες, είναι μαλακοί και σχληροί φερρίτες.

1.2.1 Τύποι φερριτών με βάση την κρυσταλλική δομή

1.2.1.1 Σπινελιχοί Φερρίτες

Οι σπινελικοί φερρίτες είναι μαγνητικά υλικά που παρουσιάζουν μια σειρά από ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Διαθέτουν υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και χαμηλές μαγνητικές απώλειες λόγω χαμηλού βρόγχου υστέρησης, επομένως μπορούμε να τους θεωρήσουμε ως μαλακούς μαγνήτες. Επιπλέον, οι φερρίτες με αυτή την κρυσταλλική δομή χρησιμοποιούνται ως εναλλακτική λύση σε μεταλλικούς μαγνήτες, όπως μαγνήτες Fe και σε στρώματα κραμάτων Fe-Si λόγω των εξαιρετικών μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Οι σπινελικοί φερρίτες χαρακτηρίζονται από τον τύπο MFe₂O₄, όπου το M είναι δισθενή μεταλλικά ιόντα(όπως Cu, Ni, Mg,Mn, Co, Zn, Cd). Όσο για το τρισθενές Fe³⁺ μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα τρισθενή ιόντα όπως Al, Cr, Ga. [6]



Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση των φερριτών. [6].

Γενικότερα, η σπινελική δομή καθορίστηκε, αρχικά, από τους Bragg και Nishikawa [6], και αναφορικά με τους σπινελικούς φερρίτες κρυσταλλώνονται στην κυβική δομή. Ένα σπινελικό πλέγμα αποτελείται από μια κλειστή διάταξη ανιόντων οξυγόνου στην οποία τριάντα δύο ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα. Αυτά τα ανιόντα διατάσσονται έτσι ώστε να σχηματίζουν εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC) που αφήνει δύο τύπους κενών μεταξύ των ανιόντων: τετραεδρικό ή Α-θέση, που περιβάλλεται από τέσσερα ιόντα οξυγόνου και οκταεδρική ή Β-θέση, που περιβάλλεται από έξι ιόντα οξυγόνου.

Η κατανομή των κατιόντων στις τετραεδρικές θέσεις και στις οκταεδρικές θέσεις εξαρτάται απο κάποιους πολυ σημαντικούς παράγοντες όπως η ηλεκτρονιακή δομή, ηλεκτροστατική ενέργεια του πλέγματος και η ιοντική ακτίνα [6]. Με βάση αυτό οι σπινελικοί φερρίτες χωρίζονται και σε άλλες τρείς υποκατηγορίες, που είναι:

- Κανονικοί Σπινελικοί Φερρίτες: Τα δισθενή μεταλλικά ιόντα στις τετραεδρικές θέσεις και τα $2Fe^{3+}$ ιόντα στις οκταεδρικές θέσεις.
- Αντίστροφοι Σπινελικοί Φερρίτες: Το ένα τρισθενές Fe³⁺ στις τετραεδρικές θέσεις και το άλλοστις οκταεδρικές μαζί με ένα δισθενές μεταλλικό ιόν M²⁺.
- Τυχαίοι Σπινελικοί Φερρίτες: Ταξινόμιση των δισθενών μεταλλικών ιόντων και των τρισθενών ιόντων σε τυχαίες τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις.



Σχήμα 1.2: Η σπινελική δομή φερρίτη όπου φαίνονται με χρώμα κίτρινο οι θέσεις των ιόντων οξυγόνου, χρώμα κόκκινο οι τετραεδρικές θέσεις και με χρώμα μωβ οι οκταεδρικές θέσεις [6].

1.2.1.2 Εξαγωνικοί Φερρίτες

Οι Εξαφερρίτες , που συχνά ονομάζονται ρομβοεδρικά σιδηρομαγνητικά οξείδια (rhombohedral ferromagnetic oxides), έχουν υψηλό συνεκτικό πεδίο(coercivity) και για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ως σκληρός μαγνήτης διότι η κατεύθυνση της μαγνήτισης του δεν μπορεί να αλλάξει εύκολα σε άλλον άξονα. Χρήση των Εξαφερριτών γίνεται, επίσης, σε συσκευές μικροκυμάτων, σε μαγνητικά μέσα εγγραφής(magnetic recording media) και radar [6]. Περιγράφονται από τον τύπο MFe₁₂O₁₉, όπου το μέταλλο M μπορεί να είναι στοιχείο όπως Ba, Sr, Ca ή Pb. Οι εξαγωνικοί φερρίτες έχουν μια περίπλοκη κλειστά στοιβαγμένη εξαγωνική δομή και για αυτό το λόγο το πλέγμα χωρίζεται ώστε να μελετηθεί. Ο χωρισμός του πλέγματος, λόγω της περίπλοκης αυτής δομής, γίνεται σε blocks-ομάδες (S,R,T) ανάλογα με τις θέσεις των ιόντων στα υποπλέγματα και τον αριθμό των στρωμάτων. Η block-ομάδα S είναι μια spinel block-ομάδα R αποτελείται απο τρία στρώματα οξυγόνων (O₄-BaO₃-O₄) σε συνδυασμό με BaFe₆O₁₁. Τέλος, η block-ομάδα T περίεχει τέσσερα στρώματα ιόντων οξυγόνων (O₄-BaO₃-BaO₃-O₄) σε συνδυασμό με Ba₂Fe₈O₁₄ [6].

Ένας εναλλακτικός τρόπος μελέτης των Εξαφερριτών είναι μέσω της χρήσης υποκατηγοριών-τύπων (M,Y,W,X,U,Z) όπου με τον συνδυασμό αυτών των τύπων μπορούμε να περιγράψουμε μια όλοκληρη δομή ενός εξαγωνικού φερρίτη. Προφανώς, οι περίπλοκες δομές των εξαγωνικών φερριτών μπορούν να περιγραφούν και με τους δύο τρόπους δίχως κάποιον περιορισμό.

Sr. no.	Hexaferrite type	Chemical formula
1	M-type	AFe ₁₂ O ₁₉
2	Y-type	A2Me2Fe12O22
3	W-type	AMe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇
4	X-type	A2Me2Fe28O46
5	U-type	A4Me2Fe36O60
6	Z-type	A3Me2Fe24O41

Σχήμα 1.3: Τύποι των Εξαφερριτών [6].

1.2.1.3 Γρανατικοί Φερρίτες

Οι Γρανατιχοί Φερρίτες χρησιμοποιούνται σε μιχροχυματιχές, αχουστιχές, οπτιχές χαι μαγνητοοπτιχές εφαρμογές. Ο τύπος που περιγράφει τους γρανατιχούς φερρίτες είναι X₃Fe₅O₁₂, όπου περιέχει δύο μεταλλιχά ιόντα με το ένα είναι ο σίδηρος Fe και το άλλο είναι στοιχείο το οποίο ανήχει στις σπάνιες γαίες όπως Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Er,Tm,Lu, ή Y. Ως Γρανάτες, γενιχότερα, είναι γνωστά ως ορυχτά ανόργανα στερεά στις δομές των οποίων τα άτομα τοποθετούνται σε δωδεχαεδριχές, αλλά σε οχταεδριχές και τετραεδριχές θέσεις. Οι Γρανατιχοί Φερρίτες ανήχουν στους σχληρούς μαγνήτες και σχηματίζουν μια ορθορομβιχή χρυσταλιχή δομή με τα οξυγόνα να βρίσχονται στις χορυφές διαφορετιχών χανονιχών πολυέδρων στα χέντρα των οποίων βρίσχονται είτε τα τρισθενοί χατιόντα RE³⁺ είτε τα ιόντα Fe³⁺. Τα τρισθενοί χατιόντα RE³⁺ και Fe³⁺ καταλαμβάνουν τετραεδριχές, θέσεις των οξυγόνων. Με άλλα λόγια η γρανατιχή δομή είναι ένας συνδυασμός οχταεδριχών (τρισθενές χατιόν που περιβάλλονται απο τέσσερα ιόντα οξυγόνου), και δωδεχαεδριχών (τρισθενοί χατιόντα που περιβάλλονται απο 8 ιόντα οξυγόνου) θέσεων. [6]



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση μιας κρυσταλλικής δομής ενός Γρανατικού Φερρίτη με τις θέσεις των κατιόντων [6].



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής με τις θέσεις που σχηματίζουν τα ιόντα [6].

1.2.1.4 Ορθοφερρίτες

Οι ορθοφερρίτες βρίσκουν χρήση σε τεχνικές τηλεπικοινωνιών, σε αισθητήτες μαγνητικού πεδίου και σε οπτικές εφαρμογές. Οι ορθοφερρίτες είναι ενώσεις με τύπο RFeO₃, όπου το R είναι στοιχείο σπάνιων γαιών ή μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης [6]. Η δομή τους είναι ορθορομβική που μοιάζει με δομή πρώτης τάξης των περοβσκιτών, και για αυτό το λόγο ο χημικός τύπος προκύπτει απο την πιο γενική μορφή ABO₃. Έτσι, οι ορθοφερρίτες έχουν υιοθετήσει μία περοσβκιτική δομή όπου η θέση B καταλαμβάνεται από Fe. Πιο αναλυτικά, έχουμε τα μεγάλα δισθενή και τρισθενή ιόντα να καταλαμβάνουν θέσεις στι άκρες της κυβικής δομής. Στην συνέχεια, τα μικρά μεταλλικά τρισθενή ή τετρασθενή ιόντα καταλαμβάνουν το κέντρο της κυβικής δομής, και τέλος τα ιόντα οξυγόνου κατέχουν θέσεις στα κέντρα των εδρών.



Σχήμα 1.6: Περοσβκιτική δομή ενός ορθοφερρίτη [6].

1.2.2 Τύποι φερριτών με βάση τις μαγνητικές τους ιδιότητες

Σύμφωνα με τις μαγνητικές ιδιότητες, οι φερρίτες που εκδηλώνουν αυθόρμητη μαγνήτιση χωρίζονται σε δύο ομάδες: σκληροί και μαλακοί φερρίτες με βάση το συνεκτικό πεδίο που εμφανίζουν. Οι μαλακοί φερρίτες έχουν χαμηλό συνεκτικό πεδίο(coercivity), ενώ οι σκληροί φερρίτες εχουν υψηλό συνεκτικό πεδίο [11]. Επίσης, Οι μαλακοί φερρίτες δεν διατηρούν το μαγνητισμό τους αφού έχουν μαγνητιστεί, όπως ψευδάργυρος(Zn), κοβάλτιο(Co), νικέλιο(Ni), μαγγάνιο(Mn). Απο την άλλη, οι hard ferrites είναι, επίσης, γνωστοί ως παραμένοντες(permanent) μαγνήτες που μπορούν να διατηρήσουν το μαγνητισμό τους αφού μαγνητιστούν.

1.2.2.1 Μαλαχοί Φερρίτες

Οι μαλαχοί φερρίτες είναι τα σιδηριμαγνητικά υλικά που δεν διατηρούν τον μαγνητισμό τους μετά την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου. Επιπλέον, οι μαλαχοί φερρίτες έχουν μια απότομα αυξανόμενη καμπύλη μαγνήτισης, στενή και με μικρό βρόχο υστέρησης, και μικρές απώλειες ενέργειας κατά τη μαγνήτιση. Αυτά τα υλικά μπορούν μπορούν εύκολα να μαγνητιστούν και να απομαγνητιστούν. Επιπλέον, είναι κεραμικοί μονωτές με κυβική κρυσταλλική δομή MFe₂O₄, όπου M είναι ιόντα μετάλλων μετάπτωσης, όπως Ni, Mn, Zn. Επιπροσθέτως, υποστηρίζεται ότι έχουν υψηλές τιμές επιδεκτικότητας και διαπερατότητας (για παράδειγμα, ο φερρίτης νικελίου(Ni) ψευδαργύρου(Zn) έχει 1,26 × 10⁻⁵–2,89 × 10⁻³ H/m) [11].

1.2.2.2 Σκληροί Φερρίτες

Οι σχληροί Φερρίτες είναι επίσης γνωστοί ως παραμένοντα (permanent) μαγνητικά υλικά, επειδή μπορούν να διατηρήσουν τον μαγνητισμό τους αφού μαγνητιστούν. Οι σχληροί φερρίτες είναι εχείνα τα σιδηριμαγνητικά υλικά που έχουν σταδιαχά αυξανόμενη χαμπύλη μαγνήτισης, μεγάλο βρόχος υστέρησης χαι μεγάλες απώλειες ενέργειας κατά τη διάρχεια μαγνήτισης. Επιπλέον, δεν είναι εύχολο να μαγνητίζονται και να απομαγνητίζονται. Οι σχληροί φερρίτες είναι ενώσεις οξειδίων σιδήρου και βαρίου ή στροντίου. Πολλές ερευνητικές μελέτες δείχνουν έχουν υψηλή πυχνότητα ροής χορεσμού, χαμηλή επιδεχ-τιχότητα χαι διαπερατότητα χαι ότι έχουν υψηλό συνεχτικό πεδίο. [11]



Σχήμα 1.7: Βρόγχος υστέρησης για μαλαχούς (a) και για σκληρούς (b) φερρίτες [11].

1.3 Εφαρμογές Φερριτών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι φερρίτες είναι εξαιτερικά υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές, καθώς τα χαρακτηριστικά τους βελτιώνονται με αρκετά γρήγορους ρυθμούς. Η εξέλιξη αυτών των υλικών, άνοιξε τον δρόμο για νέες εφαρμογές. Στην συνέχεια θα αναλυθούν δύο νέες τεχνολογικές εφαρμογές όπου γίνεται χρήση αυτών των υλικών.

1.3.1 Παραγωγή υδρογόνου μέσω διαχωρισμού του H_2O

Πρόσφατα, το υδρογόνο έχει λάβει μεγάλη προσοχή ως ενεργειακό υλικό της επόμενης γενιάς. Ενώ πολλές τεχνολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου, μόνο μερικές από αυτές μπορεί να θεωρηθούν φιλικές προς το περιβάλλον. Υπάρχει η γενική αντίληψη ότι το υδρογόνο αποκτάται μέσω καθαρών τεχνολογιών, αλλά αυτό μπορεί να μην ισχύει πάντα. Εάν το υδρογόνο παράγεται από φυσικό αέριο (steam reforming), απο γαιάνθρακα ή την βιομάζα (gasification), χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα ενέργειας, για να μην αναφέρουμε ότι μια πολύ σημαντική ποσότητα CO₂ παράγεται ως υποπροϊόν. [7]

Για να αποφευχθεί η παραγωγή CO2 και η υψηλή κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρχεια της παραγωγής υδρογόνου, ο διαχωρισμός των μορίου νερού, μαζί με τη χρήση μιας εναλλαχτικής πηγής ενέργειας, όπως η υδροηλεχτρική(hydraulic), η αιολική και η ηλιαχή ενέργεια, μπορεί να θεωρηθεί ως η χαλύτερη επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου. Από αυτές τις εναλλαχτιχές πηγές ενέργειας, η ηλιαχή ενέργεια είναι η πιο ελπιδοφόρα προσέγγιση, δεδομένου ότι οι περιορισμοί που σχετίζονται με τον απαιτούμενο χώρο είναι λιγότερο απαιτητικοί. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω του διαχωρισμού του μορίου νερού που χρησιμοποιεί ηλιαχή ενέργεια ταξινομείται σε τρεις τύπους: θερμοχημιχή, φωτοβιολογική (photobiological) και φωτοκαταλυτική [7]. Η αρχή της διαίρεσης του νερού γίνεται με θερμοχημική μέθοδο με τη χρήση συγκεντρωτών για τη συλλογή θερμότητας από τον Ήλιο, όπου συνήθως μπορεί να φτάσει περίπου 2000°C, και χρησιμοποιώντας τη συλλεγόμενη θερμότητα για να τροφοδοτείσει και να πραγματοποιήση την αντίδραση διαχωρισμού του μορίου νερού παρουσία ενός καταλύτη. Αν και αυτή η τεχνική φαίνεται να είναι εκλεπτυσμένη, η διαχείριση/έλεγχος της θερμότητας και η αναζήτηση ανθεκτικών υλικών για μεγάλες θερμοκρασίες έχουν γίνει μεγάλη πρόκληση. Επιπλέον, τα υψηλής συγκέντρωσης ηλιακά συστήματα είναι απαραίτητα για την συλλογή περισσότερης θερμιχής ενέργειας ώστε να φτάσουμε σε παρα πολύ υψηλές θερμοχρασίες, χάτι το οποίο είναι κια αρκετά δαπανηρό. [7]

Απο την άλλη, ο φωτοβιολογικός (photobiological) διαχωρισμός του νερού είναι μία ιδιαίτερα περίπλοκη διαδικασία, η οποία απαιτεί περισσότερο χρόνο και έχει και μεγαλύτερο κόστος, καθώς είναι ακόμα σε στάδια εξέλιξης. Ίσως η πιο ελπιδοφόρα μέθοδος να αποτελεί η φωτοκαταλυτική διάσπαση του μορίου του νερού, που είναι μία συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία για την παραγωγή "καθαρού" υδρογόνου. Σε σύγκριση με τις θερμοχημικές και φωτοβιολογικές διεργασίες, αυτή η τεχνολογία διαθέτει χαμηλό κόστος επεξεργασίας, μας προσφέρει την δυνατότητα διαχωρισμού του υδρογόνου και οξυγόνου που αναπτύσσεται κατά την αντίδραση και επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατάλληλα συστήματα για οικιακές εφαρμογές με μικρούς αντιδραστήρες,παρέχοντας τεράστιες δυνατότητες αγοράς. Η διαδικασία αυτή για την παραγωγή υδρογόνου είναι μοναδική στην ιδέα ότι παράγεται από ηλιακή ενέργεια, η οποία θα ήταν μια καθαρή και οικονομική λυση για την παραγωγή ενέργειας [7].

Είναι σημαντικό το ότι η χρήση ενός φωτοκαταλυτη κατά την έκθεση του σε ηλιακή ακτινοβολία (ορατό φως χαταλαμβάνει το 43% του ηλιαχού φάσματος) είναι υψηλά αποτελεσματική. Οι φερρίτες είναι χρήσιμα εναλλακτικά υλικά σε σύγκριση με το ${
m TiO}_2$ για χρήση ως φωτοχαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Τα μεταλλιχά στοιχεία μετάπτωσης έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα, με πιο σημαντικό το χαμηλό τους κόστος, έπειτα ότι είναι καλοί καταλύτες, έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση και τέλος το πιο σημαντικό είναι το ευρύ φάσμα ζωνών τους που βρίσκεται μέσα στο ορατό φάσμα φωτός. Η επιλογή των υλικών βασίζεται στην οξειδο-αναγωγικές τους ιδιότητες και πιο σημαντικά στην ικανότητά τους να αποθηχεύουν οξυγόνο στο χρυσταλλιχό πλέγμα. Οι φερρίτες έχουν την τάση, όταν θερμαίνονται σε αρχετά υψηλές θερμοχρασίες και κάτω απο μειωμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες, να σχηματίζουν ενώσεις με έλλειψη οξυγόνου, και έτσι ευνοείται η διαδικασία κατα την οποία τα ιόντα οξυγόνου λαμβάνουν θέσεις στις ήδη υπάρχουσες χενές θέσεις του πλέγματος. Ως εκ τούτου, τα υλικά αυτά είναι εξαιρετικοί υποψήφιοι για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό στην παροχή ηλιαχής ενέργειας. Ο διαχωρισμός νερού είναι μια διαδικασία που επιτρέπει την παραγωγή υδρογόνου μέσω άμεσης αποσύνθεσης του νερού απο τα στοιχεία του [7].

Γενικά, οι διαδικασίες διαχωρισμού του νερού χωρίζονται σε κατηγορίες με βάση τον τύπο της πηγής ενέργειας που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή της αντίδρασης, όπως

είδαμε την ηλεκτρόλυση, θερμόλυση ή φωτόλυση. Ο ηλεκτρολυτικός διαχωρισμός του νερού πραγματοποιείται όταν ηλεκτρικού ρεύμα διέρχεται μέσω του νερού, όπου η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας στη χημική ενέργεια λαμβάνει χώρα στα ηλεκτρόδια.

1.3.2 Αισθητήρες αερίων

Οι αισθητήρες αερίων είναι κατα βάση χημικοί αισθητήρες υψίστης σημασίας. Ένας χημικός αισθητήρας περιλαμβάνει μορφοτροπέα(transducer) και ένα ενεργό στρώμα για τη μετατροπή των χημικών πληροφοριών σε άλλη μορφή ηλεκτρονικού σήματος, όπως η μεταβολή συχνότητας, η μεταβολή ρεύματος ή μεταβολή τάσης. Η χρήση των αισθητήρων αερίων αποτελεί επιτακτική ανάγκη ώστε να ανιχνευθεί η παρουσία επικίνδυνων αερίων στο περιβάλλον στο οποίο κατοικούμε εμείς, αλλά και τα φυτά και τα ζώα και για αυτό το λόγο χρειάζεται να μεριμνήσουμε, για την ύψηστη ασφάλεια όλων. Γενικά, στις πιο κλασσικές μεθόδους ανίχνευσης χρησιμοποιούνται συστήματα ειδοποίησης συναγερμών ήχου για τυχόν διαρροές αερίων. Ωστόσο, κατα περιόδους, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες αισθητήρων αερίου που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση διαφορετικών αερίων, για παράδειγμα αισθητήρες αερίου ημιαγωγών, καταλυτικοί αισθητήρες αερίων, ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αερίων, οπτικοί αισθητήρες αερίων και ακουστικοί αισθητήρες αερίων [7].

Το χαρακτηριστικό της επίδοσης κάθε αισθητήρα βασίζεται σε ορισμένες ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της ευαισθησίας (sensitivity), της επιλεκτικότητας (selectivity), το όριο ανίχνευσης, τον χρόνος απόκρισης και τον χρόνος αποκατάστασης. Η ευαισθησία (S) του αισθητήρα προσδιορίζεται ως $\Delta f/\Delta c$, όπου Δf μπορεί να είναι η μεταβολή συχνότητας, τάσης, ρεύματος ανάλογα με την μορφή του σήματος που μετατρέπεται απο την χημιχή πληροφορία χαι Δε είναι η μεταβολή της συγχέντρωσης της ουσίας που μελετάμε. Αν το S εκφράζει τον ρυθμό μεταβολής της συχνότητας με την συγκέντρωση τότε μετριέται σε Hz ppm⁻¹ ή Hz vol⁻¹%. Η επιλεκτικότητα αναφέρεται στο αν ένας αισθητήρας μπορεί να ανταποκριθεί επιλεκτικά στην χημική ουσία, αναλύτη, που υπόκειται ανάλυση ή ομάδα αναλυτών. Όριο ανίχνευσης είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση της ουσίας που αναλύεται, που μπορεί να ανιχνευθεί από τον αισθητήρα υπό δεδομένες συνθήχες. Ο Χρόνος απόχρισης είναι ο χρόνος που απαιτείται για τον αισθητήρα να δράσει σε μια αλλαγή συγκέντρωσης. Ο χρόνος ανάρρωσης αντιστοιχεί στον χρόνο που χρειάζεται για το σήμα να επιστρέψει στην αρχική του τιμή μετά από μια μεταβολή της συγκέντρωσης. Η ανίχνευση αερίου προσελκύει όλο και περισσότερο, καθώς κατέχει έναν σημαντικό ρόλο για μια σειρά διαφορετικών αναγκών, όπως η προστασία του περιβάλλοντος, η ασφάλεια (ανίχνευση εκρηκτικών αερίων), η διάγνωση και η παρακολούθηση των ασθενών και η οιχιαχή χρήση για την ανίχνευση εύφλεκτων αερίων [7].



Σχήμα 1.8: Διάταξη ανίχνευσης αερίων χρησιμοποιώντας φερρίτες ως ουσία ανίχνευσης. [7]

Υπάρχει αυξανόμενη ανάγχη ενσωμάτωσης αισθητήρων σε έξυπνες συσχευές για τηλεανίχνευση, και έτσι η φορητότητα και η συμβατότητα με τα λειτουργικά συστήματα υποστηρίζουν την ταχύτερη ανάπτυξη αισθητήρων που βασίζονται σε ηλεκτρική ανίχνευση. Υπάρχει ενδιαφέρον για την εξεύρεση νέων υλικών για την ανάπτυξη αισθητήρων αερίου υψηλής απόδοσης. Οι αισθήτες αερίων που βασίζονται σε φερρίτες είναι αποδοτικοί και σχετικά φθηνοί και εκτός απο αυτό έχει αποδειχτεί ότι είναι εξαιρετικοί ανιχνευτές. Όταν μια χημική αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια φερριτών, θα υπάρχει διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων του αερίου και της επιφάνειας του φερρίτη, με αποτέλεσμα τη διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας/αντίστασης. Πιο συγκεκριμένα, οι σπινελικοί φερρίτες φαίνεται να είναι μια εναλλακτική και φθηνή λύση υλικών για την κατασκευή αισθητήρων αερίου [7].

Πολλές αναφορές έχουν γίνει για το CdFeO₄ το οποίο έχει αποδειχθεί ότι έχει υψηλή ευαισθησία(sensitivity) σε αέριο αιθανόλης. Επίσης, πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί για το NiFe₂O₄ και έχουν δείξει ότι μπορεί να ανιχνεύσει το διατομικό Cl₂ στην ατμόσφαιρα. Γενικότερα, έχουν πραγματοποιηθεί πολλά πειράματα και μετρήσεις πάνω στους φερρίτες και έχουν δείξει ότι καλύπτουν τις προσδοκίες των επιστημόνων στον κλάδο των ανιχνευτικών διατάξεων [7].

1.3.3 Φερρίτες λιθίου και Εφαρμογές

Ο χυβιχός φερρίτης λιθίου(lithium ferrite) (σχήμα 1.9), με σπινελιχή δομή φερρίτη, είναι μια από τις σημαντιχότερες ενώσεις φερριτών, χαι ανήχει στην ομάδα των μαλαχών φερριτών, με υψηλή θερμοχρασία Curie (620 °C), μεγάλο βρόγχο υστέρησης χαι υψηλή μαγνήτιση. Ο φερρίτης λιθίου έχει μελετηθεί ευρέως χαι έχει επιβεβαιωθεί ότι έχει δύο χρυσταλλιχές μορφές: β-LiFe5O8 (ομάδα συμμετρίας Fd3m), γνωστή ως άταχτη (Disordered) LiFe₅O₈ δομή, χαι η δομή α-LiFe₅O₈ (ομάδα συμμετρίας P4₁32 / P4₃32), που ονομάζεται διατεταγμένη (Ordered) σπινελιχή φάση [8].

Στην διατεταγμένη μορφή, στον φερρίτη α-LiFe₅O₈, οι δωδεκαεδρικές 12d και τετραεδρικές 8c θέσεις είναι κατειλημμένες από ιόντα σιδήρου, Fe³⁺, και οι οκταεδρικές 4b θέσεις είναι κατειλημμένες από ιόντα λιθίου, Li⁺, σε μια κυβική μοναδιαία κυψελίδα. Η άτακτη δομή, β-LiFe₅O₈, έχει μια αντίστροφη σπινελική δομή, όπου οι τετραεδρικές 8a θέσεις είναι κατειλημμένες από τα ιόντα Fe³⁺ και τα ιόντα Li⁺ και Fe³⁺ κατανέμονται τυχαία πάνω στις υπόλοιπες 16d οκταεδρικές θέσεις [8].

Γενικά, ο σιδηρομαγνητικός φερρίτης λιθίου, LiFe₅O₈, φαίνεται να είναι υποψήφιο για χρήση σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Οι περισσότερες εφαρμογές αυτού του υλικού είναι πάνω σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου και σε μαγνητικές συσκευές αποθήκευσης(magnetic storage devices), ως σιδηριμαγνήτης με υψηλή θερμοκρασία Κιουρί (620 °C).



Σχήμα 1.9: Οι θέσεις των ατόμων σε τρείς διαστάσεις για τις δύο νανοδομές α, β-LiFe₅O₈ [2].

Επειδή οι φερρίτες έχουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση και κατάλληλη αγωγιμότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε κελιά αποθήκευσης ενέργειας. Το λίθιο είναι ένα μαλακό και ελαφρύ αλκαλικό μέταλλο. Έχει ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερικό του στοιβάδα και για αυτό έχει τη μικρότερη ενέργεια ιονισμού ίση με 520 kJ / mol. Το λίθιο έχει σημείο τήξεως 179,55 °C, σημείο βρασμού από 1340 °C, ειδικό βάρος 0.55 (20 °C), και χημικό σθένος 1. Η πυκνότητα του είναι περίπου η μισή εκείνης του νερού. Είναι ένα εξαιρετικά δραστικό μέταλλο μεταξύ άλλων, το οποίο γίνεται σταθερό αν είναι με τη μορφή οξειδίων, και επομένως αποτελεί εξαιρετική επιλογή για την κατασκευή ηλεκτροδίων μιας μπαταρίας όταν αναμιγνύεται με φερρίτες. Λόγω της υψηλής δραστικότητας, μπορεί να παράγει αρχετά υψηλή τάση, το οποίο δεν είναι δυνατό από συμβατιχά χελιά αποθήχευσης. Η ενεργειαχή πυχνότητα του είναι 2,5-4,5 φορές μεγαλύτερη από τα συμβατιχά χελιά. Οι μπαταρίες λιθίου έχουν υψηλό εύρος λειτουργίας, δηλαδή μπορούν να λειτουργήσουν μεταξύ 42 και 72 °C. Επειδή, το λίθιο έχει χαμηλή ενέργεια ιονισμού, με αποτέλεσμα να μπορεί εύχολα να ιονίζεται και η διαδικασία φόρτισης μπορεί να ενεργοποιηθεί ακαριαία, αν προσθέσουμε λίθιο σε φερρίτη, τότε η αγωγιμότητα του υλιχού μπορεί να αυξηθεί. Έτσι, αναμένεται οι φερρίτες λιθίου να μπορούν να προσφέρουν μέγιστη αγωγιμότητα και χωρητικότητα αποθήκευσης, και περισσότερους κύκλους ζωής λόγω του ότι η φόρτιση γίνεται σε μικρό χρονικό διάστημα, ενώ η αποφόρτιση γίνεται πολύ αργά. Οι φερρίτες λιθίου έχουν προσελκύσει τον ερευνητικό κλάδο λόγω των εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων τους, και για αυτό επιλέγονται σε ένα μεγάλο εύρος τεχνολογικών εφαρμογών τους. Για το λόγο αυτό, οι φερρίτες λιθίου θεωρείται ότι ίσως είναι υποψήφια υλικά για χρήση σε ηλεκτρόδια μπαταριών ιόντων λιθίου (LIB). [1]

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Mukhtar Ahmad, Muhammad Shahid, Yousef Mohammed Alanazi, Atiq ur Rehman, Muahmmad Asif, and Charles W Dunnill. Lithium ferrite (Li0.5Fe2.5O4): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *Journal of Materials Research and Technology*, 18:3386–3395, 2022.
- [2] Mahshid Chireh and Mahmoud Naseri. Effect of calcination temperature on the physical properties of LiFe5O8 nanostructures. Advanced Powder Technology, 30(5):952–960, 2019.
- [3] W. Cook and M. Manley. Raman characterization of α and β -LiFe5O8 prepared through a solid-state reaction pathway. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(2):322–326, 2010.
- [4] Balaji Gautam Ghule, Zeenat Parveen Shaikh, and Rajaram S Mane. Ferrites for batteries. In Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices, pages 147–172. Elsevier, 2020.
- [5] M. N. Iliev, V. G. Ivanov, N. D. Todorov, V. Marinova, M. V. Abrashev, R. Petrova, Y.-Q. Wang, and A. P. Litvinchuk. Lattice dynamics of the α and β phases of LiFe5O8. *Physical Review B*, 83(17):174111, 2011.
- [6] Vijaykumar V. Jadhav, Shubhangi D. Shirsat, Umakant B. Tumberphale, and Rajaram S. Mane. Properties of ferrites. In *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, pages 35–50. Elsevier, 2020.
- [7] Shoyebmohamad F. Shaikh, Mohd Ubaidullah, Rajaram S. Mane, and Abdullah M. Al-Enizi. Types, synthesis methods and applications of ferrites. In *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, pages 51–82. Elsevier, 2020.
- [8] Sílvia Soreto, Manuel Graça, Manuel Valente, and Luís Costa. Lithium ferrite: synthesis, structural characterization and electromagnetic properties. *Magnetic* spinels-synth. Prop. Applications. InTech, pages 31–50, 2017.
- [9] Richa Srivastava and Bal Chandra Yadav. Ferrite materials: introduction, synthesis techniques, and applications as sensors. International Journal of Green Nanotechnology, 4(2):141–154, 2012.
- [10] Mitsuo Sugimoto. The past, present, and future of ferrites. Journal of the American Ceramic Society, 82(2):269–280, 1999.
- [11] Ajitanshu Vedrtnam, Kishor Kalauni, Sunil Dubey, and Aman Kumar. A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. *AIMS Materials Science*, 7(6):800–835, 2020.
- [12] Kaidi Wu, Jianzhi Li, and Chao Zhang. Zinc ferrite based gas sensors: A review. *Ceramics International*, 45(9):11143–11157, 2019.
- [13] Wei Zhou, Yourong Wang, Liping Zhang, Guangsen Song, and Siqing Cheng. Capacitive nanosized spinel α-LiFe5O8 as high performance cathodes for lithium-ion batteries. Int. J. Electrochem. Sci, 10:5061–5068, 2015.

Κεφάλαιο 2

Εισαγωγή στα μεταλλικά οξείδια με βάση το Li⁺

2.1 Μεταλλικά οξείδια τύπου LiMO₂ (M=Co,Ni,Mn)

Η ανάπτυξη και η ανακάλυψη καθοδικών υλικών με ανώτερες επιδόσεις φαίνεται να είναι τεράστιες προκλήσεις για τους ειδικούς πάνω στις μπαταρίες λιθίου. Από τη στιγμή που έγινε εφικτή η σύνθεση ενώσεων της μορφής LiMO₂ (1970) [6], οι στρωματικές δομές του Li με μεταλλικά στοιχεία μετάπτωσης (M: Co, Ni, Mn) θεωρήθηκαν ως λαμπρή ανακάλυψη για την παγκόσμια έρευνα λόγω των καινοτόμων εφαρμογών που θα μπορούσαν να έχουν. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις οξειδίων λιθίου LiMO₂ με ένα και μοναδικό μεταλλικό ιόν, όπου θεωρούνται ότι δεν είναι αρκετά ασφάλή και επίσης ότι έχουν ασταθή δομή. Μάλιστα, κατα περιόδους έχει αμφισβητηθεί η χρησιμότητα αυτών των υλικών στις μπαταρίες ιόντων λιθίου απο την επιστημονική κοινότητα. Στις μέρες μας, τα μεικτά μεταλλικά οξείδια λιθίου ψεγάλης κλίμακας με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Παρακάτω παρέχονται περισσότερες πληροφορίες για την οικογένεια ενώσεων μεταλλικών οξειδίων λιθίου.

2.1.1 Δομή και βασικές ιδιότητες των βασικών ενώσεων ${ m LiMO}_2$

$2.1.1.1 \quad LiCoO_2$

Το μεταλλικό οξείδιου λιθίου κοβαλτίου (LiCoO₂) προσέλκυσε την παγκόσμια ερευνητική κοινότητα για την εφαρμογή του ως καθοδικό υλικό για μπαταρίες ιόντων λιθίου, καθώς μέσα απο διάφορες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι εμφανίζει αντιστρέψιμη χωρητικότητα (reversible capacity) μεταξύ 130-140mAh/g, διατηρεί την αποθηκευμένη ενέργεια(low self-discharge)και έχει μεγάλη διάρκεια ζωής. Σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές προτιμάται η χρήση λεπτών στρωμάτων LiCoO₂ λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του [2].

Αναφορικά με την κρυσταλλική δομή, το LiCoO₂ παρουσιάζει δύο δομές, ανάλογα με τις θερμοκρασίακες συνθήκες που έχει συντεθεί. Όταν η σύνθεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κάτω των 400 °C σχηματίζεται μια σπινελική κυβική δομή (ομάδα συμμετρίας Fd3m), ενώ όταν η σύνθεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 850-900 °C σχηματίζεται μια εξαγωνική δομή(τριγωνικό σύστημα,ομάδα συμμετρίας R3m). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η εξαγωνική δομή μπορεί κάποιες φορες να σχηματιστεί σε πολύ πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Γενικά, οι εξαγωνικές και οι κυβικές δομές βασίζονται στο ίδιο υποπλέγμα οξειδίου και διακρίνονται από τις χωρικές θέσεις που καταλαμβάνουν τα κατιόντα [2].



Σχήμα 2.1: Η κρυσταλλική εξαγωνική δομή του LiCoO2. Τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν στρώματαεπίπεδα και στοιβάζονται σε σειρά. Πάνω σε αυτά και με τον ίδιο τρόπο τα ιόντα κοβαλτίου και λιθίου καταλαμβάνουν εναλλασσόμενα στρώματα οκταεδρικών θέσεων [14].

Απο το παραπάνω σχήμα μπορούμε να παρατηρήσουμε την περίπλοκη εξαγωνική δομή του LiCoO₂.

$2.1.1.2 \quad LiNiO_2$

Το οξείδιο λιθίου νικελίου (LiNiO₂) αποτελεί και αυτό με την σειρά του ένα απο τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτοχημικές εφαρμογές, και πιο συγκεκριμένα σε θετικά ηλεκτρόδια επαναφορτιζόμενων μπαταριών υψηλής ενέργειας. Ηλεκτροχημικές μελέτες πάνω στο LiNiO₂ δείχνουν ότι έχει ένα πλεονέκτημα σε σχέση με άλλα καθοδικά ύλικά λόγω του ότι έχει υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα(reversible capacity) 170-200 mAh g¹, με άριστο χύχλο ζωής και μεγάλη χωρητικότητα κατά την αποφόρτιση. Το LiNiO₂ έχει κρυσταλλική δομή παρόμοια με την δομή του LiCoO2 και έχει χαμηλότερο κόστος από το LiCoO₂, λόγος για τον οποίο ελκύει τα βλέμματα της επιστημονικής κοινότητας. Ω στόσο, σε υψηλές θερμοχρασίες, τόσο το LiNiO₂ όσο χαι το LiCoO₂ τείνουν να υφίστανται σταδιαχή μετάβαση φάσης από την εξαγωνιχή σε χυβιχή δομή, χαι ενώ η εξαγωνιχή φάση είναι ηλεκτροχημικά ενεργή, η κυβική δεν είναι. Είναι αναγκαίο να τονιστεί ότι η μετάβαση φάσης για το LiCoO2 είναι αναστρέψιμη, ενώ η φάση που σχηματίζεται στο LiNiO₂ είναι μερικώς αναστρέψιμη και αργή. Αν και το LiNiO₂ έχει υψηλή χωρητικότητα, είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί η σύνθεση του, καθώς δεν σχηματίζεται εύκολα η φάση του, και δεν είναι εύκολο να παρασκευαστεί σε μεγάλη κλίμακα λόγω της χαμηλότερης θερμοδυναμικής σταθερότητάς σε σχέση με το LiCoO2 και λόγω της παρουσίας περίσσειας νιχελίου στις θέσεις των ιόντων Li⁺. Αυτές, οι διαταραχές στην χρυσταλλιχή δομή του LiNiO₂ επηρεάζουν έντονα τις ηλεκτρογημικές ιδιότητες στις μπαταρίες. Επιπλέον, όταν το LiNiO2 κατασκευάζεται μέσω της μέθοδου στερεάς φάσης, δεν διαθέτει μεγάλη χωρητικότητα κατά την αποφόρτιση και δεν παρουσιάζει καλούς και ολοκληρώμένους κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης, πιθανώς επειδή έχει χαμηλή κρυσταλλικότητα, και μικρότερο κλάσμα της φάσης LiNiO₂ λόγω της παρουσίας προσμίξεων [12].

Διάφορες ερευνητικές μελέτες, έδειξαν ότι το LiNiO₂ έχει ένα πλεονέκτημα έναντι του άλλων καθοδικών ύλικών λόγω της άνευ προηγουμένου χωρητικότητάς(reversible capacity) του 170–200 mAh/g, λόγω του άριστου κύκλου ζωής με αμελητέα μείωση της χωρητικότητας και καλή ικανότητα εκφόρτισης για πολύ κάτω των 2 V [12].

$2.1.1.3 \quad LiMnO_2$

Το οξείδιο του μαγγανίου έχει χαμηλότερο χόστος και είναι λιγότερο τοξικό από τα μεταλλικά οξείδια λιθίου του κοβαλτίου ή του νικελίου, και έχει αποδειχθεί ότι είναι πιο ασφαλές κατά την υπερφόρτιση, με μοναδικό μειονέκτημα ότι δεν αγγίζει τις ίδιες τιμές χωρητικότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια. Έτσι, το οξειδίο λιθίου μαγγανίου έχοντας διατηρήσει κάποια στοιχεία του οξειδίου του μαγγανίου φαίνεται να αποκτά αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον. Η δομή του LiMnO₂ είναι πιο περίπλοκη από εκείνη του LiCoO₂ ή του LiNiO₂, καθώς παρουσιάζει διάφορες παραλλαγές. Η δομή που παρουσιάζει την μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα είναι η ορθορομβική δομή με συμμετρία Pmmn, αλλά δεν παρουσιάζει καλή ηλεκτροχημική ενεργότητα στα κελιά λιθίου. Ωστόσο υπάρχουν δομές που σχηματίζονται, ανάλογα με την διαδικασία και τις συνθήκες σύνθεσης, όπως η ζιγκ-ζαγκ-ορθορομβική LiMnO₂ με συμμετρία C2/m που καθιστούν το υλικό ηλεκτροχημικά ενεργό [6].

2.2 Η ένωση $LiAlO_2$

Το LiAlO₂ ανήχει και αυτό στην κατηγορία των υλικών που χρησιμοποιούνται για ηλεκτρόδια μπαταριών ιόντων λιθίου αλλά επιπλέον χρησιμοποιείται και για κυψέλες καυσίμου λόγω της υψηλής πυκνότητας ισχύος και ενέργειας που έχει,του χαμηλού κόστους και της φυσικής και χημική σταθερότητας του σε υψηλές θερμοκρασίες. Στις κυψέλες καυσίμου MCFC (molten carbonate fuel cels), το LiAlO₂, κατέχει σημαντικό ρόλο για τη διατήρηση του υγρού ηλεκτρολύτη και αποτρέπει επαρκώς την ανάμειξη και την εισχώρηση αερίων μέσω της πορώδους επιφάνειας-δομής που διαθέτει. Το LiAlO₂ κατα βάση σχηματίζεται σε δύο αλλοτροπικές δομές: μία ρομβοεδρική α-LiAlO₂ και μία τετραγωνική γ-LiAlO₂. Το α-LiAlO₂ κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα (R3m, ομάδα συμμετρίας 166) υιοθετώντας την δομή του α-NaFeO₂ [4].

Στην φάση α-LiAlO₂, τα ιόντα Al³⁺ και Li⁺ καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις στην κλειστά στοιβαγμένη κυβική δομή, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια ρομβοεδρική δομή. Διάφορα μεταλλικά οξείδια όπως το LiCoO₂, το LiNiO₂ και το NaMnO₂ έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή με την φάση α του LiAlO₂. Η δομή γ-LiAlO₂ αποτελείται από τετράεδρα LiO₄ με τα ιόντα Li⁺ να βρίσκονται στις γωνιακές και κορυφαίες θέσεις των οκταέδρων. Η ομάδα συμμετρίας της γ-φάσης είναι η P4₁2₁2 που είναι μη-κεντροσυμμετική(acentric) και μας δείχνει ότι μπορεί να παρουσιάζει πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες [10].

Γενικά. παρά την ευρεία χρήση του LiAlO₂, υπάρχουν λίγες θεωρητικές μελέτες σε αυτό το υλικό, με αποτέλεσμα να μην έχει μελετηθεί πλήρως η επιφανειακή δομή και η μορφολογία του κρυστάλλου του υλικού.



Σχήμα 2.2: Η κρυσταλλική δομή του α-LiAlO₂

2.3 Η δομή LiFeO₂

2.3.1 Δομή και ιδιότητες του οξειδίου λιθίου σιδήρου

Το οξείδιο του λιθίου σιδήρου LiFeO₂ (LFO) έχει μελετηθεί ως πιθανή εναλλακτική του LiCoO₂ για τα θετικά ηλεκτρόδια λόγω ασφάλειας, χαμηλότερου κόστους, και επιπλέον χαμηλότερων θερμοκρασιών για την σύνθεση των υλικών αυτών. Ανάλογα με τις πρώτες ύλες και κυρίως τις μεθόδους σύνθεσης που χρησιμοποιούνται, τα οξείδια LFOs παρουσιάζουν διάφορες πολυμορφικές κρυσταλλικές δομές. Η άτακτη α-LiFeO₂ φάση έχει κυβική δομή (ομάδα συμμετρίας Fm3m), ενώ η διατεταγμένη γ-LiFeO₂ φάση έχει τετραγωνική δομή(ομάδα συμμετρίας I41/amd) όπου τα ιόντα Li⁺ και Fe³⁺ καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις, καθώς και οι β-LiFeO₂ κρυσταλλώνεται σε μια δομή τύπου NaCl, στην οποία τα άτομα λιθίου (Li) και σιδήρου (Fe) καταλαμβάνουν τυχαία τις οκταεδρικές θέσεις στο κλειστό κυβικό πλέγμα ατόμων οξυγόνου [1].

Ένα μεγάλο μειονέχτημα των οξειδίων λιθίου σιδήρου ως ηλεχτροδίων αποτελεί η χαμηλή απόδοσή τους κατα τους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης και η χαμηλή τάση λειτουργίας. Ωστόσο, ορισμένες δομές Li-Fe-O, φαίνεται να παρουσιάζουν ίδιες χωρητικότητες με εκείνες των LiCoO₂ και LiFePO₄. Γενικά, το οξειδίο λιθίου του σιδήρου αποτελεί μια νέα και καινοτόμα ιδέα στον κλάδο της ηλεκτροχημείας, η οποία είναι ακομά υπο μελέτη προχειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση. Φυσικά, αυτό συμβαίνει διότι, όπως γνωρίζουμε, η χρυσταλλική δομή συμβάλλει αρχετά στις αποδόσεις ενός υλικού. Τέλος, με την προσθήκη του σιδήρου σε οξείδια λιθίου, προσδίδονται στο υλικό νέες μαγνητικές ιδιότητες οι οποίες παρέχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί το υλικό αυτό και σε πολλές άλλες εφαρμογές.



Σχήμα 2.3: Οι βασικές κρυσταλλικές δομές του ${\rm LiFeO}_2$

2.4 Εφαρμογές μεταλλικών οξειδίων λιθίου

Γενικά, το ενδιαφέρον για τα μεταλλικά οξείδια με βάση το λιθίο τείνει προς χρήση τους σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές, όπως η ηλεκτροκατάλυση, ηλεκτροχημικοί αισθητήτες και επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Κάποιες εφαρμογές είναι κοινές με τις αντίστοιχες των φερριτών και φερριτών λιθίου, εφόσον η κεντρική ιδέα παραμένει ίδια, δηλαδή να παρασκευασθούν υλικά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρόδια είτε για χρήση σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες είτε για μπαταρίες. Βέβαια, οι εφαρμογές των φερριτών ποικίλουν λόγω της προσθήκης του σιδήρου, που παρέχει στο υλικό εξαιρετικές μαγνητικές ιδιότητες. Στην συνέχεια, θα αναλυθεί η κεντρική ιδέα των επαναφορτιζόμενων μπαταριών όπου βρίσκουν εφαρμογή τα οξείδια λιθίου.

2.4.1 Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες

Όπως αναφέραμε προηγουμένως τα μεταλλικά οξείδια Li+ είναι υλικά τα οποία κατα βάση χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρόδια επαναφαρτιζόμενων μπαταριών ιόντων λιθίου. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούν τον πιο συνηθισμένο τρόπο μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας, καθώς έχουν διερευνηθεί και χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε πολλά πεδία εφαρμογών, όπως για παράδειγμα σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, ακόμα και σε αεροδιαστημική τεχνολογία. Κατέχοντας αρκετές ελκυστικές ιδιότητες όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, ο μεγάλος κύκλος ζωής, το μικρό μέγεθος, το χαμηλό βάρος, και η χαμηλή ρύπανση, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν αναγνωριστεί ως μια πιθανή λύση για την αποθήκευση ηλεκτρικής ισχύος στο μέλλον.

Όπως υπονοεί το όνομά της, η λειτουργία μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου βασίζεται χυρίως σε επαναλαμβανόμενη μεταφορά ιόντων λιθίου μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Η άνοδος, η οποία ονομάζεται επίσης και αρνητικό ηλεκτρόδιο, απελευθερώνει ιόντα λιθίου μέσα στον ηλεκτρολύτη και τα κατευθύνει στην κάθοδο, που ονομάζεται και θετικό ηλεκτρόδιο που απορροφά ιόντα στην διαδικασία αποφόρτισης. Τώρα, κατά της διαδικασία της φόρτισης, συμβαίνει η αντίστροφή διαδικασία, δηλαδή τα ιόντα λιθίου μεταφέρονται από την κάθοδο στην άνοδο με την βοήθεια του ηλεκτρολύτη. Η δομή του της δευτερεύουσας μπαταρίας απειχονίζεται στο Σχήμα 2.3. Ένα απο τα πιο σημαντικά μέρη της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας, είναι η άνοδος η οποία μπορεί να αλλάξει, σε μεγάλο βαθμό τις επιδόσεις ολόκληρης της μπαταρίας. Επί του παρόντος, τα περισσότερα ανοδικά στοιχεία μπαταριών στο εμπόριο είναι κατασκευασμένα από γραφίτη λόγω της ιδιαίτερης δομής του. Ο λόγος που προτιμάται ο γραφίτης είναι επειδή τα ιόντα λιθίου όταν εισέχονται μέσα στην άνοδο, λαμβάνουν θέσεις μεταξύ των στρωμάτων άνθρακα λόγω του σχετικού εύρους χώρου που υπάρχει μεταξύ δύο γειτονικών στρωμάτων άνθρακα. Με τον τρόπο αυτό απαλλάσεται ο κατασκευαστής να επιλέξει ηλεκτρόδια απο υλικά με συγκεκριμένη δομή, σχήμα και διαστάσεις [11].

Για την αξιολόγηση των επιδόσεων των μπαταρίων, υπάρχουν ορισμένες σημαντικοί παράμετροι, όπως η αναστρέψιμη/ μη αναστρέψιμη χωρητικότητα, ρυθμός χωρητικότητας(rate capacity) και άλλα. Η αναστρέψιμη ανακύκλωση ιόντων λιθίου είναι ο κύριος λόγος που οι μπαταρίες ιόντων λιθίου κεντρίζουν το ενδιαφέρον, αλλά στην πραγματικότητα υπάρχουν διάφορες απώλειες που δεν μπορούν να αποφευχθούν κατα την διαδικασία αλληλεπίδρασης. Μια τεράστια απώλεια προέρχεται από το στρώμα ηλεκτρολυτικής διεπαφής στερεάς φάσης(Solid Electrolytic Interface), η οποία σχηματίζεται κατά την πρώτη διαδικασία φόρτισης-αποφόρτισης ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη το οποίο βοηθά στην μετακίνηση και την κυκλοφορία των ιόντων λιθίου, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει την εισαγωγή των διαλυτών στο ηλεκτρόδιο. Όμως, κατά την διαδικασία σχηματισμού χάνονται κάποια ιόντα λιθίου και το στρώμα SEI αναπόφευκτα προκαλεί, μη αναστρέψιμη χωρητικότητα στις μπαταρίες, και είναι ένα πρόβλημα που χρειάζεται να επιλυθεί. Επιπλέον η αποσύνθεση των ηλεκτρολυτών, καθώς και οι οι φυσικές και χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδα μπορούν να μειώσουν την απόδοση των μπαταριών. Για αυτό τον λόγο, έχουν τραβήξει την προσοχή υλικά τα οποία παρέχουν μεγάλη χωρητικότητα χωρίς μεγάλες τιμές ρεύματος, και έτσι υπάρχει δυνατότητα να αυξηθεί ο χρόνος ζωής μιας επαναφοτιζόμενης μπαταρίας. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι μέσω της συνεχής φόρτισης και αποφόρτισης των μπαταριών ιόντων λιθίου μπορεί να προκληθεί μόνιμη βλάβη στην άνοδο και στην κάθοδο [11].

Στις περισσότερες ηλεκτροχημικές εφαρμογές, είναι γνωστό ότι στα ανοδικά στοιχεία χρησιμοποιούνται ενώσεις άνθρακα και στις καθόδους γίνεται χρήση μεταλλικών οξείδιων λιθίου με βασικό τύπο LiMO₂. Αναφορικά με αυτό, ανάλογα με την κάθοδο που χρησιμοποιείται αλλάζει η ειδική χωρητικότητα, η ογκομετρική χωρητικότητα και η πυκνότητα ισχύος. Επιπροσθέτως, πολλές φορές πραγματοποιούνται κατασκευές ηλεκτροδίων πάρα πολύ μικρών διαστάσεων και μικρότερης μάζας, τα οποία ενδέχεται να είναι ο αποτελεσματικότερος τρόπος για την αύξηση της πυκνότητας ισχύος μιας μπαταρίας για τη μείωση τόσο της πυκνότητας ρεύματος όσο και της αντίστασης. Αυτός είναι και ο λόγος που η έρευνα στοχεύει σε συνθέσεις στρωμάτων απο υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια στην προκειμένη περίπτωση [11].



Σχήμα 2.4: Διαδικασία φόρτισης και αποφόρτισης μιας μπαταρίας λιθίου [5]

Βιβλιογραφικές αναφορές

- A. E. Abdel-Ghany, A. Mauger, H. Groult, K. Zaghib, and C. M. Julien. Structural properties and electrochemistry of α-LiFeO2. *Journal of Power Sources*, 197:285–291, 2012.
- [2] Ermete Antolini. LiCoO2: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid state ionics*, 170(3-4):159–171, 2004.
- [3] A. Robert Armstrong, Daniel W. Tee, Fabio La Mantia, Petr Novak, and Peter G. Bruce. Synthesis of tetrahedral LiFeO2 and its behavior as a cathode in rechargeable lithium batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11):3554–3559, 2008.
- [4] Jian Gao, Siqi Shi, Ruijuan Xiao, and Hong Li. Synthesis and ionic transport mechanisms of α -LiAlO2. Solid State Ionics, 286:122–134, 2016.
- [5] Mahammad A. Hannan, Md. Murshadul Hoque, Aini Hussain, Yushaizad Yusof, and Pin Jern Ker. State-of-the-art and energy management system of lithiumion batteries in electric vehicle applications: Issues and recommendations. *Ieee Access*, 6:19362–19378, 2018.
- [6] Ping He, Haijun Yu, Haoshen Zhou, et al. Layered lithium transition metal oxide cathodes towards high energy lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(9):3680–3695, 2012.
- [7] Su Jeong Heo, Rohit Batra, Rampi Ramprasad, and Prabhakar Singh. Crystal morphology and phase transformation of LiAlO2: combined experimental and first-principles studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(50):28797– 28804, 2018.
- [8] Palanichamy Kalyani and Nallathamby Kalaiselvi. Various aspects of LiNiO2 chemistry: A review. Science and technology of advanced materials, 6(6):689, 2005.
- [9] Jiangang Li, Jianjun Li, Jing Luo, Li Wang, and Xiangming He. Recent advances in the LiFeO2-based materials for li-ion batteries. Int. J. Electrochem. Sci, 6:1550–1561, 2011.
- [10] M. Marezio and J. P. Remeika. High-pressure synthesis and crystal structure of α -LiAlO2. The Journal of Chemical Physics, 44(8):3143–3144, 1966.
- [11] Wen Qi, Joseph G. Shapter, Qian Wu, Ting Yin, Guo Gao, and Daxiang Cui. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37):19521–19540, 2017.
- [12] Hafizah Rajaa Shaari and V. Sethuprakhash. Review of electrochemical performance of LiNiO2 and their derivatives as cathode material for lithium-ion batteries. Jurnal Teknologi, 70(1), 2014.

- [13] S. Q. Wu, Z. F. Hou, and Z. Z. Zhu. First-principles study on the structural, elastic, and electronic properties of γ -LiAlO2. Computational materials science, 46(1):221-224, 2009.
- [14] H. Xia, Shirley Y. Meng, Li Lu, and Gerbrand Ceder. Electrochemical behavior and Li diffusion study of LiCoO2 thin film electrodes prepared by pld. 2007.
- [15] Shuji Yamada, Masashi Fujiwara, and Motoya Kanda. Synthesis and properties of LiNiO2 as cathode material for secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 54(2):209–213, 1995.

Κεφάλαιο 3

Τεχνικές ανάπτυξης υλικών

3.1 Μέθοδοι σύνθεσης φερριτών και μεταλλικών οξειδίων

Οι ιδιότητες των φερριτών, γενικότερα, επηρεάζονται από την μέθοδο σύνθεσης. Οι ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι για σύνθεση φεριττών είναι η μέθοδος sol-gel,η υδροθερμική μέθοδος, και η μέθοδος στερεάς κατάστασης. Φυσικά υπάρχουν και άλλες μέθοδοι όπως η ηλεκτροχημική μέθοδος και η μέθοδος θερμικής διάσπασης για την σύνθεση τέτοιων υλικών.

3.1.1 Η μέθοδος λύματος-πηκτής (Sol-gel)

Η διαδικασία Λύματος-Πηκτής(Sol-gel) είναι μία χημική μέθοδος για τη σύνθεση υπό χαμηλές θερμοκρασιές ενός ή πολλαπλών συστατικών υλικών που είναι σε μορφή πολύ λεπτής σκόνης. Πιο συγκεκριμένα, αυτή η μέθοδος αποτελεί μια διαδικασία πολλαπλών βημάτων που περιλαμβάνει χημικές και φυσικές διεργασίες που συνδέονται με την υδρόλυση, τον πολυμερισμό, την δημιουργία λύματος(gelation), συμπύκνωση (condensation), θέρμανση-εξάτμηση και πύκνωση. Στην τεχνική sol-gel, τα υλικά που βρίσκονται στο διάλυμα περνάνε απο την διαδικασία του σχηματισμού ενός λύματος(gel) [4].

Υπάρχουν δύο επιλογές για να ακολουθήσει κάποιος, να φτιάξει διάλυμα μεταλλοοργανικών ενώσεων με προσθήκη μεταλλικών αλκοξειδίων σε οργανικούς διαλύτες και να φτιάξει διάλυμα οργανικών ενώσεων με προσθήκη μεταλλικού άλατος μέσα σε υδατικό διάλυμα (χλωρίδιο,οξυχλωρίδιο, νιτρικό άλας). Η διαδικασία σύνθεσης ανόργανων ενώσεων είναι πολύ πιο φθηνή και πιο εύκολη στο χειρισμό από τα αλκοξείδια, αλλά οι αντιδράσεις των ανόργανων ενώσεων δεν είναι τόσο ελεγχόμενες. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον έλεγχο του σχηματισμού της φάσης, με την επιθυμητή στοιχειομετρία και ομοιομορφία στο μέγεθος των σωματιδίων [4].

Υπάρχει μια στοιχειώδης διαφορά μεταξύ της σύνθεσης με την μέθοδο στερεάς κατάστασης και της μεθόδου λύματος-πηκτής, και αυτό είναι ότι η μέθοδος λύματος-πηκτής δεν απαιτεί την διαδικασία της ανάμειξης-διάλυσης(grinding) πρώτων υλών για την επίτευξη ομοιογενών μεμονωμένων φασικών κεραμικών υλικών, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει η πιθανότητα μόλυνσης των υλικών. Υπάρχουν επίσης ορισμένα μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel, επειδή οι πρώτες ύλες που χρειάζονται για αυτή την διαδικασία έχουν υψηλό κόστος σε σύγκριση τα στερεά υλικά υόντων μετάλλων, καθώς και η διαδικασία της επεξεργασίας κατέχει αρκετή δυσκολία και απαιτεί πολύ χρόνο σε σχέση με άλλες μεθόδους [4].

3.1.2 Η υδροθερμική μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος είναι απλή, έχει χαμηλό κόστος και είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους για παρασκευή φερριτών και μεταλλικών οξειδίων. Η διαδικασία αυτή παρέχει ικανοποιητικό ποσοστό αντίδρασης για την παραγωγή οξειδίων και φερριτών. Στη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης, ένα διάλυμα απο μεταλλικά άλατα τοποθετείται σε μία βάση που παραμένει σε αυτόχλειστο(autoclaved) που είναι ένα χλειστό μεταλλικό δοχείο στο οποίο μπορούν να αναπτυχθούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Στη μέθοδο αυτή, διάφορες χρυσταλλοδομές (μεμβράνες, νανοσωματίδια,μεμονωμένοι κρύσταλλοι κ.λπ.) έχουν αναπτυχθεί από υδατικά διαλύματα σε συνθήκες υψηλής τάσης ατμών. Στη συνέχεια, μόλις πραγματοποιείται η καθίζηση των πρόδρομων υλικών τότε το μείγμα τοποθετείται στο αυτόχλειστο και θερμαίνεται πολύ αργά για διαφορετιχές θερμοκρασίες και χρόνο. Μετά από αυτή τη διαδικασία, το καθένα απο τα προϊόντα καθαρίζεται επιμελώς με αραιωμένο διάλυμα οξικού οξέος, επειδή το οξικό οξύ μπορεί εύκολα να διαλύσει τις μεταλλικές ενώσεις που σχηματίζονται ως υποπροϊόντα. Στο τελευταίο στάδιο, το νέο προϊον σε μορφή σκόνης-σωματιδίων καθαρίζεται με απιονισμένο νερό και ξηραίνεται. Σε αυτή τη διαδικασία, το μέγεθος των κόκκων σκόνης (ή σωματιδίων) εξαρτάται από το ποσοστό υδρόλυσης και την διαλυτότητα του μεταλλικού οξειδίου [4].

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μη συμβατικής διαδικασίας είναι το μεγάλο ποσοστό καθαρότητας, η χημικής ομοιογένεια, το μικρό και ομοιόμορφο μεγέθος κόκκων σκόνηςσωματιδίων καθώς και η διαμόρφωση του σχήματος. Τα μειονεκτήματα αυτής της μέθοδου σύνθεσης είναι ότι χρειάζεται να υπάρχει γνώση της διαλυτότητας των αρχικών υλικών, το σχετικώς ακριβό αυτόκλειστο που χρησιμοποιείται, και αρνητικό είναι ότι οι υδροθερμικές κατεργασίες διαβρώνουν, και είναι επικίνδυνες λόγω πιθανής έκρηξης σε δοχεία υπό υψηλές πιέσης [4].

3.1.3 Η μέθοδος στερεάς κατάστασης

Η μέθοδος στερεάς κατάστασης είναι η πιο απλή μέθοδος σύνθεσης, καθώς ο αριθμός των ενεργών παραμέτρων είναι σχετικά μικρός αλλά ταυτόχρονα και δύσκολο να ελεγχθεί. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για τη σύνθεση μονοκρυστάλλων και πολυκρυσταλλικών ενώσεων φωσφορικού ιόντος σε μορφή σκόνης [2].

Η μέθοδος της στερεάς κατάστασης περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις αποσύνθεσης, κατά τις οποίες ένα μείγμα στερεών σωμάτων θερμαίνεται για την παραγωγή ενός νέου στερεού το οποίο συνοδεύεται απο έκλυση αερίων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή σύνθετων οξειδίων(complex oxides) από απλά οξείδια, ανθρακικά άλατα, νιτρικά άλατα, υδροξείδια, αλκοξείδια και άλλα μεταλλικά άλατα. Συνήθως, η διαδικασία περιλαμβάνει διάφορα στάδια ανόπτησης με πολλαπλά ενδιάμεσα στάδια άλεσης για την αύξηση της ομοιογένειας του μείγματος και μείωση του μέγεθους σωματιδίων της σκόνης. Επιπλέον, η παραπάνω άλεση κάνει τη σκόνη πιο ενεργή κατά την διάρκεια θερμικής επεξεργασίας. Η διαδικασία στερεάς κατάστασης είναι σχετικά φθηνή και απαιτεί απλό εξοπλισμό. Μέσω αυτής της μεθόδου μπορούν να παρασκευαστούν μεγάλες ποσότητες σκόνης με σχετικά απλό τρόπο [1].

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι είναι πολύ αργή και απαιτεί πολύ ενέργεια. Είναι γεγονός ότι, η αντίδραση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (500-2000 °C) για αρκετές ώρες και κάποιες φορές για αρκετές ημέρες, κάτι το οποίο καθιστά αυτή την μέθοδο μη ελεγχόμενη και χρονοβόρα. Επίσης, η θέρμανση σε αυτές τις θερμοκρασίες μπορεί να αποσυνθέσει την επιθυμητή ένωση, δηλαδή μπορεί η αντίδραση να έχει πραγματαποιηθεί αλλά λόγω των υψηλών θερμοχρασιών το προϊόν της αντίδρασης να αλλοιωθεί ή αχόμα και να καταστραφεί. Για αυτό το λόγο, χρίνεται απαραίτητο να υπάρχει έλεγχος ώστε να πραγματοποιείται ο πλήρης σχηματισμός των προϊόντων χωρίς απώλειες. Τέλος, ο ρυθμός ψύξης είναι ένας πολύ σημαντιχός παράγοντας για την επίτευξη ενός μονοχρυστάλλου με καλό ποσοστό χρυσταλλιχότητας. Για να επιτευχθεί αυτό, ο ρυθμός ψύξης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αργός και να συνεχιστεί τουλάχιστον εως 50 °C κάτω από τη θερμοχρασία χρυστάλλωσης [2].



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης φερριτών με την μέθοδο στερεάς κασταστάσης [4].

Βιβλιογραφικές αναφορές

- A Buekenhoudt, A Kovalevsky, IJ Luyten, and F Snijkers. Basic aspects in inorganic membrane preparation, comprehensive membrane science and engineering, 2008.
- [2] Youssef Ben Smida, Riadh Marzouki, Savaş Kaya, Sultan Erkan, Mohamed Faouzi Zid, and Ahmed Hichem Hamzaoui. Synthesis methods in solid-state chemistry. In Synthesis Methods and Crystallization. IntechOpen, 2020.
- [3] Richa Srivastava and Bal Chandra Yadav. Ferrite materials: introduction, synthesis techniques, and applications as sensors. *International Journal of Green Nanotechnology*, 4(2):141–154, 2012.
- [4] Ajitanshu Vedrtnam, Kishor Kalauni, Sunil Dubey, and Aman Kumar. A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. *AIMS Materials Science*, 7(6):800–835, 2020.

Κεφάλαιο 4

Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών

4.1 Φασματοσκοπία Raman

4.1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η θεωρητική πρόβλεψη της σκέδασης Raman έγινε το 1923 από τον Adolf Smekal και μελετήθηκε και αποδείχθηκε πειραματικά το 1928 από δύο ανεξάρτητες ερευνητικές ομάδες: C. V. Raman και K. S. Krishnan στην Ινδία καιG. Landsberg και L. Mandelstam στη Ρωσία. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη ερευνητική ομάδα είχε επικεντρωθεί στην μελέτη του φαινομένου πάνω σε οργανικά υγρά, ενώ η δεύτερη σε ανόργανους κρυστάλλους. Ωστόσο, η ανακάλυψη αυτού του φαινομένου αποδόθηκε μόνο στην πρώτη ομάδα και μάλιστα απονεμήθηκε στον C. V. Raman το Νόμπελ Φυσικής το 1930 ως αναγνώριση αυτού του επιτεύγματος. Κοντά στην ίδια χρονική περίοδο, το 1930, ο ιταλός ερευνητής Franco Rasseti πραγματοποίησε παρατηρήσεις με την μέθοδο Raman στα αέρια, κάτι το οποίο λειτούργησε θετικά για την επιστημονική κοινότητα ώστε να συνεχιστούν οι μελέτες πάνω σε αυτή την μέθοδο.

Για να καταφέρουν οι C. V. Raman και K. S. να παρατηρήσουν την λεγόμενη σκέδαση Raman, η οποία βασίζεται στην σκέδαση ακτινοβολίας με μετατροπή της συχνότητας, πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα. Σε ένα από τα πειράματα του Raman που επιδεικνύει την ανελαστική σκέδαση, χρησιμοποίησε το φώς του Ήλιου ως πηγή το οποίο εστιαζόταν σε μία δέσμη υψηλής έντασης χρησιμοποιώντας ένα τηλεσκόπιο. Αυτό περνούσε από ένα μονοχρωματικό φίλτρο, και στη συνέχεια μέσα από κάποια υγρά δείγματα όπου μέσα σε αυτά πραγματοποιήθηκε η σκέδαση.



Σχήμα 4.1: Τα βασικά χαρακτηριστικά του πειράματος Raman [11].

Αφού διαδιδόταν μέσα από αυτά, η σκεδαζόμενη δέσμη διερχόταν απο ένα διαχωριστικό φίλτρο που απορροφούσε το αρχικό μονοχρωματικό φως. Το φως που διαπερνούσε το φίλτρο έδειχνε ότι το μήκος κύματος του είχε αλλάξει.

4.1.2 Εισαγωγή στην Φασματοσχοπία Raman

Η φασματοσχοπία Raman αποτελεί μια φασματοσχοπιχή τεχνιχή η οποία στηρίζεται, όπως είδαμε, στην ανελαστιχή σχέδαση φωτός από χάποιο υλιχό σύστημα. Όταν έχουμε χάποιο υλιχό σύστημα το οποίο αχτινοβολείται με μονοχρωματιχή δέσμη τότε η αχτινοβολία που σχεδάζεται σε διάφορες διευθύνσεις παρατηρούμε ότι αποδίδει νέες φασματιχές περιοχές. Αυτές οι φασματιχές περιοχές είναι διαφορετιχές από εχείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας αχτινοβολίας. Επιπλέον, η διαφορά μεταξύ των συχνοτήτων, μαζί με χάποια άλλα χαραχτηριστιχά των εμπλεχόμενων αχτινοβολιών, παρέχει διάφορες, πληροφορίες σχετιχά με την χημιχή δομή, την φάση χαι την πολυμορφία, την χρυσταλλιχότητα χαι τις μοριαχές αλληλεπιδράσεις του συστήματος υλιχού. Η τεχνιχή αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερεών, υγρών χαι αέριων δειγμάτων.

Η λογική πίσω απο την τεχνική φασματοκοπίας Raman είναι ότι το δείγμα ακτινοβολείται και διεγείρεται με μονοχρωματική ακτινοβολία (laser) συχνότητας ω_{laser}. Το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας σκεδάζεται ελαστικά, δηλαδή παραμένει με συχνότητα ω_{laser} και παρέχει αρκετά χρήσιμες πληροφορίες, όπου αναφέρεται ως σκέδαση Rayleigh. Στη σχέδαση Rayleigh, ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα μόριο, με αποτέλεσμα την πολώση του νέφους ηλεκτρονίων και την διέγερση του μορίου σε μια «εικονική» ενεργειακή κατάσταση. Η ενεργειαχή χατάσταση που βρίσχεται το διεγερμένο μόριο έχει πολύ μιχρό χρόνο ζωής (της τάξης των 10^{-14} δευτερολέπτων) και το μόριο σύντομα μεταβαίνει στη βασική του κατάσταση, απελευθερώνοντας ένα φωτόνιο. Αυτό μπορεί να απελευθερωθεί και να σχεδαστεί σε οποιαδήποτε χατεύθυνση. Ωστόσο, δεδομένου ότι το μόριο επιστρέφει στην ίδια κατάσταση στην οποία ξεκίνησε, η ενέργεια που μεταφέρεται στο φωτόνιο είναι ίδια με την ενέργεια από το αρχικό φωτόνιο, απο το οποίο συμπαιρένουμε ότι το σκεδαζόμενο φως έχει το ίδιο μήκος κύματος. Παρολαυτά, υπάρχει ένα μικρό ποσοστό της σχεδαζόμενης αχτινοβολία η οποία οφείλεται σε ανελαστιχή σχέδαση (Σχέδαση Raman). Με αυτό τον τρόπο, τα φωτόνια χάνουν ή αποκτούν ενέργεια κατά τη σκέδαση, χαι επομένως αυξάνεται ή μειώνεται χαι το μήχος χύματος τους. Εάν το μόριο μεταβεί απο την βασική κατάσταση σε μια εικονική κατάσταση και στη συνέχεια πέσει πίσω σε μια κατάσταση δόνησης (υψηλότερης ενέργειας), τότε το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει λιγότερη ενέργεια από το προσπίπτον φωτόνιο, και επομένως μεγαλύτερο μήκος κύματος. Αυτό ονομάζεται σκέδαση Stokes και το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει συχνότητα ω_{laser}-ω₀. Εάν το μόριο βρίσχεται σε χατάσταση δόνησης στην αρχή χαι μετά τη σχέδαση βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση, τότε το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει περισσότερη ενέργεια και επομένως μικρότερο μήκος κύματος. Αυτό ονομάζεται σκέδαση Anti-Stokes και το φωτόνιο έχει συχνότητα $\omega_{laser} + \omega_0$.

Ωστόσο, όταν αναφερόμαστε σε ένα σύνολο μορίων, η πλειοψηφία των μορίων θα βρίσκεται στην βασική κατάσταση πριν την διέγερση και επομένως η σκέδαση Stokes είναι η στατιστικά πιο πιθανή διαδικασία. Ως αποτέλεσμα, η σκέδαση Stokes Raman είναι πάντα πιο έντονη από την αντί-Stokes και για αυτόν τον λόγο, είναι σχεδόν πάντα η σκέδαση Raman Stokes που μετράται στη φασματοσκοπία Raman.

Παρακάτω, στο Σχήμα 4.2 δίνονται οι μεταπτώσεις με βάση την σκέδαση που λαμβάνει χώρα κατα το φαινόμενο Raman.



Σχήμα 4.2: Ενεργειακό διάγραμμα μεταπτώσεων της διαδικασίας σκέδασης του φωτός για την ελαστική σκέδαση Rayleigh και την ανελαστική σκέδαση Raman για τις δύο διαδικασίες Stokes και Anti-Stokes.

Οι νέες φασματικές περιοχές πλευρικά στη ζώνη ελαστικής σκέδασης Rayleigh ($\omega_{scatterred} = \omega_{Laser}$) έχουν εντάσεις ασθενέστερες της ελαστικής ζώνης και εμφανίζονται ανά δύο σε ίσες αποστάσεις συχνότητας από τη διεγείρουσα συχνότητα Οι παρατηρίσιμες ζώνες για συχνότητες σκέδασης μικρότερες απο την συχνότητα διέγερσης, όπως γνωρίζουμε, είναι οι Stokes (ω_{laser} - $\omega_{scattered} < 0$) οι οποίες εμφανίζουν υψηλότερες εντάσεις ασχνότητες σκέδασης από τις ζώνες Anti-stokes (ω_{laser} - $\omega_{scattered} > 0$) στις οποίες συναντάμε υψηλότερες συχνότητες σκέδασης απο την συχνότητα διέγερσης.

Ένα τυπικό φάσμα Raman, στο οποίο καταγράφεται η έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, συναρτήσει της συχνότητας, έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχ. 4.3.



Σχήμα 4.3: Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο φαίνονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και οι ζώνες μη-ελαστικής σκέδασης (Stokes και Anti-Stokes) [12].
4.1.3 Κατανόηση του φαινομένου Raman

Τα φάσματα Raman παρέχουν πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μονοχρωματικής ακτινοβολίας και υλικού, που ερμηνεύονται ως διεγέρσεις του υλικού συστήματος. Αυτές οι διεγέρσεις μπορεί να περιγράφουν είτε ως σωματιδιακές κινήσεις(κινήσεις ατόμων, ηλεκτρονίων), είτε ως συλλογικές κινήσεις που μπορεί να είναι πλεγματικές ταλαντώσεις, τα λεγόμενα φωνόνια, ταλαντώσεις πλάσματος, αλλά ακόμα και ταλαντώσεις μαγνητικών ροπών(μαγνόνια). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις και οι κινήσεις των σωματιδίων μπορούν να εξηγηθούν είτε μέσω μια κλασσικής περιγραφής, δηλαδή την ηλεκτρομαγνητική θεωρία του Maxwell, είτε μέσω μιας κβαντικής περιγραφής που πηγάζει απο την σωματιδιακή φυσική.

4.1.4 Κλασσική περιγραφή του φαινομένου Raman

Η κλασσική περιγραφή της σκέδασης Raman βασίζεται στην θεμελιώδη θεωρία της πολωσιμότητας(Polarizability) των υλικών, η οποία αντανακλά στο πόσο εύκολα μπορεί να παραμορφωθεί ένα ηλεκτρονιακό νέφος ενός μορίου από ηλεκτρικό πεδίο.

Έστω ένα υλικό σύστημα, στο οποίο εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} , τότε αναπτύσσεται μια επαγόμενη πόλωση \vec{P} (Polarization), η οποία εκφράζει την διπολική ροπή ανα μόριο, ή ανα μονάδα όγκου, ή ανα μοναδιαία κυψελίδα ανάλογα με το είδος του υλικού συστήματος που μελετάται. Αν θεωρηθεί γραμμική προσέγγιση για το υλικό σύστημα, τότε η επαγώμενη πόλωση θα δίνεται:

$$\vec{P} = \tilde{a}\vec{E} \tag{1}$$

Το ã είναι πολωσιμότητα ανα μόριο, ανα μονάδα όγκου, ανά μοναδιαία κυψελίδα. Η πολωσιμότητα ã περιγράφεται απο έναν τανυστή ο οποίος απλοποιείται ανάλογα με το σύστημα, και εκφράζει την ευκολία του πεδίου να πολώσει το μέσο για οποιαδήποτε κατεύθυνση.

Εφόσον το ηλεκτρικό πεδίο παράγεται απο μονοχρωματική ακτινοβολία, δηλαδή ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα τότε:

$$\vec{P} = \tilde{a}\vec{E_o}sin(\omega_i t) \tag{2}$$

Φαίνεται ότι η παραπάνω σχέση που απαντά στην αλληλεπίδραση του μοριαχού συστήματος λαμβάνει την μορφή ενός αρμονιχού ταλαντωτή για το ηλεχτριχό πεδίο με συχνότητα ω_i . Παρόλα αυτά, πολλές φορές, η πολωσιμότητα παρουσιάζει διαχυμάνσεις λόγω διάφορων εσωτεριχών χινήσεων του υλιχού συστήματος. Αυτές οι εσωτεριχές χινήσεις θα μπορούσαν να αιτιολογηθούν ως ταλαντώσεις ή αχόμα χαι ως περιστροφές. Για ευχολία θα θεωρήσουμε ότι οι εσωτεριχές χινήσεις προέρχονται απο χανονιχούς τρόπους ταλάντωσης του συστήματος. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να περιγράψουμε τις διαχυμάνσεις της πολωσιμότητας με χρήση σειράς Taylor:

$$\vec{a} = \tilde{a_o} + \frac{\partial \tilde{a_{ij}}}{\partial Q_1} \bigg|_{Q_1=0} Q_1 + \dots$$
(3)

όπου \mathbf{a}_o η πολωσιμότητα στην κατάσταση ισορροπίας και \mathbf{Q}_1 η δι
έργερση-ταλάντωση του συστήματος.

Επειδή, οι διαχυμάνσεις δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την πολωσιμότητα, καθώς επιδρούν σε μικρό ποσοστό στον τανυστή πολωσιμότητας, μπορούμε να λάβουμε υπόψη μονάχα τον πρώτο όρο της σειράς Taylor και άρα άμεσα προκύπτει ότι:

$$\vec{a} = \tilde{a_o} + \frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_1} \bigg|_{Q_1 = 0} Q_{01} sin(\omega_{01} t)$$
(4)

Έτσι αυτό που λαμβάνουμε τελικά είναι ότι η πολωσιμότητα θα δίνεται απο:

$$\vec{a} = \tilde{a_o} + \tilde{\beta}sin(\omega_{01}t) \tag{5}$$

όπου β είναι ο πρώτης τάξης όρος της Taylor και αντιστοιχεία στο πλάτος μεταβολής της πολωσιμότητας.

Στην συνέχεια, αν χρησιμοποιήσουμε την παραπάνω σχέση (5) και την αντικαταστήσουμε στην αρχική σχέση που συνδέει την επαγόμενη πόλωση και το ηλεκτρικό πεδίο (2) τότε έχουμε ότι:

$$\vec{P} = [\tilde{a_o} + \tilde{\beta}sin(\omega_{01}t)]\vec{E_o}sin(\omega_i t) = \tilde{a_o}\vec{E_o}sin(\omega_i t) + \tilde{\beta}\vec{E_o}sin(\omega_{01}t)sin(\omega_i t)$$
$$\vec{P} = \tilde{a_o}\vec{E_o}sin(\omega_i t) + \frac{\tilde{\beta}\vec{E_o}}{2}[cos((\omega_i - \omega_{01})t - cos((\omega_i + \omega_{01})t])$$
(6)

Όπως φαίνεται και στην παραπάνω σχέση η επαγόμενη πόλωση εξαρτάται απο αυτούς τους τρείς διαφορετικούς όρους. Ο πρώτος όρος προκύπτει απο την ελαστική σκέδαση (Reyleigh) με συχνότητα ω_i , ενώ οι άλλοι δύο όροι προκύπτουν από τις σκεδάσεις Stokes με συχνότητα ($\omega_i - \omega_{01}$) και Antistokes με συχνότητα ($\omega_i + \omega_{01}$) που απαρτίζουν την σκέδαση Raman. Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι για να είναι μια δόνηση ενεργή κατά Raman θα πρέπει η ποσότητα $\tilde{\beta}$ να είναι διάφορη του μηδενός, δηλαδή θα πρέπει να παρατηρείται μεταβολή της πολωσιμότητας κατά τη διάρκεια της δόνησης και όσο πιο πολύ αυξάνεται αυτή η μεταβολή τόσο πιο πολύ αυξάνεται η πιθανότητα να παρατηρηθεί το φαινόμενο Raman.

4.1.5 Σωματιδιακή εικόνα του φαινομένου Raman

Παραπάνω παρουσιάστηκε η κλασσική περιγραφή του φαινομένου Raman, που αποτελεί μια ποιοτική επεξήγηση για την κατανόηση του ίδιου του φαινομένου. Ωστόσο, για την πλήρη περιγραφή του φαινομένου χρειάζεται να εισάγουμε την κβαντική περιγραφή. Στην κβαντική περιγραφή αντικαθίσταται η κλασσική έννοια του ηλεκτρομαγνητικού κύματος με την ροή φωνονίων, που το καθένα, έχει καθορισμένη ενέργεια ($E = \hbar \omega_i$) και ορμή ($p = \hbar \vec{k_i}$) με $\omega_i = c\vec{k_i}$, όπου c ταχύτητα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος στο υλικό μέσο και $\vec{k_i}$ το κυματάνυσμα διάδοσης. Επιπλέον, τα κβάντα των δονητικών διεγέρσεων περιγράφονται ως φωνόνια, στην κβαντομηχανική εξήγηση, όπου και αυτά έχουν καθορισμένή ενέργεια ($E = \hbar \omega_0$) και ορμή ($p = \hbar \vec{q_0}$) όπου $\omega_0 = \omega_0(\vec{q_0})$ η σχέση διασποράς.



Σχήμα 4.4: Σχηματικό διάγραμμα με τις σκεδάσεις Raman και Rayleigh [10].

Η διεργασία της ανελαστικής σκέδασης ενός φωτονίου από ένα φωνόνιο παριστάνεται γραφικά στο σχήμα. Σύμφωνα με το παραπάνω κβαντομηχανικό μοντέλο, κατά την σύγκρουση ενός φωτονίου σε ένα κρυσταλλικό υλικό λαμβάνει χώρα μια σειρά αλληλεπιδράσεων. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι μεταξύ φωτονίων και πλέγματος ή μεταξύ φωτονίων και ηλεκτρονίων. Επομένως, απο την κβαντική περιγραφή της σκέδασης Raman, εύλογα προκύπτει ότι πρέπει να ισχύει η διατήρηση ενέργειας και ορμής αντίστοιχα:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_q \tag{7}$$

$$\hbar \vec{k}_i = \hbar \vec{k}_s \pm \hbar \vec{k}_q,\tag{8}$$

όπου ω_i η συχνότητα του προσπίπτωντος φωτονίου, ω_s η συχνότητα του σχεδαζόμενου φωτονίου και ω_q η συχνότητα φωνονίου. Η σχέση διατήρησης της ενέργειας μπορεί να θεωρηθεί γνωστή απο την κλασσική περιγραφή, και προκύπτει εύκολα ότι το θετικό πρόσημο (+) αντιστοιχεί στην σκέδαση Stokes, ενώ το αρνητικό πρόσημο (-) αντιστοιχεί στην σκέδαση Anti-Stokes. Γνωρίζοντας τις ορμές του προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, μπορούμε να υπολογίσουμε την ορμή του φωνονίου που μετράμε σε ένα πείραμα Raman, υπολογίζουμε την ορμή της συλλογικής κίνησης, στην συγκεκριμένη περίπτωση του φωνονίου, συμμετέχει στη σκέδαση. Απο αυτόν τον υπολογισμό μπορούμε να συλλέξουμε χρήσιμες πληροφορίες για το υλικό σύστημα μας. Η πληροφορία μπορεί να αφορά το ίδιο το κρυσταλλικό σύστημα ή ακόμα και το είδος των φωνονίων.

4.1.6 Τρόποι δόνησεις και κανόνες επιλογής κατα Raman

Επιστρέφοντας στην κλασσική περιγραφή είδαμε ότι όταν η παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς την κανονική συνεταγμένη γύρω από την κατάσταση ισορροπίας δεν μεταβάλλεται, δηλαδή ο παράγοντας $\tilde{\beta}$ είναι μηδενικός, τότε οι εσωτερικές διεγέρσεις του υλικού δεν συμμετέχουν στην σκέδαση Raman. Με βάση αυτό θεωρούνται ενεργές κατα Raman οι εσωτερικές διεγέρσεις όταν αυτές, οι παράγωγοι, είναι μη μηδενικές. Υπάρχει ένας γενικότερος κανόνας που περιγράφει το παραπάνω:

 Για να είναι ενεργή κατα Raman μια εσωτερική διεγέρση όπως είναι η περιστροφή ή ταλάντωση ενός μορίου, πρέπει η διέγερση να αντιστοιχει σε μη μηδενική παράγωγο της πολωσιμότητας ως προς την κανονική μεταβλητή, γύρω από το σημείο ισορροπίας του τανυστή της πολωσιμότητας.

Φυσικά με το παραπάνω εννοείται μετατροπή στο μέγεθος ή στον προσανατολισμό της πολωσιμότητας.

Για την πλήρη επεξήγηση των κανόνων επιλογής, θα πραγματοποιηθεί μια αναπαράσταση σκεδάσεων Raman χρησιμοποιώντας ως υλικά συστήματα συγκεκριμένα μόρια θεωρώντας ως εσωτερικές διεγέρσεις συγκεκριμένες ταλαντώσεις αυτών των μορίων. Παρόμοια συμπεράσματα θα προέκυπταν αν λαμβάναμε υπόψη ως διέγερση περιστροφικές κινήσεις.

Ας θεωρήσουμε ένα συμμετρικό διατομικό μόριο, όπως είναι το H_2 , για το οποίο η πολωσιμότητα είναι ανισότροπη, δηλαδή είναι διαφορετική κατά μήκος του χημικού δεσμού από ότι εγκάρσια στο χημικό δεσμό. Τα δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους κατανέμονται συμμετρικά κατα μήκος του μοριακού δεσμού. Εύλογα προκύπτει ότι τα ηλεκτρόνια πολώνονται ευκολότερα κατά μήκος του δεσμού εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό πεδίο, παρά όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετα στον άξονα αυτόν. Απο την σχέση, που προκύπτει απο την κλασσική περιγραφή του φαινομένου αναμένεται κατά την ταλάντωση του μορίου, όταν τα δύο άτομα πλησιάζουν, να ασκούν μεγαλύτερη έλξη στα ηλεκτρόνια και επομένως η πολωσιμότητα να μειώνεται, ενώ το αντίθετο θα συμβαίνει κατά την απομάκρυνση των ατόμων. Παρακάτω στο Σχήμα 4.5 δίνεται η σχηματική αναπαράσταση της ταλάντωσης του μορίου του υδρογόνου όπου φαίνεται και η επίδραση που έχει στην πολωσιμότητα του μορίου που αναφέρθηκε προηγουμένως.



Σχήμα 4.5: Η πολωσιμότητα και η ταλάντωση του διατομικού μορίου $\rm H_2$ [1].

Παρατηρείται ότι η μοναδική ταλαντωτική διέγερση του διατομικού μορίου είναι ενεργή κατα Raman εφόσον η παράγωγος της πολωσιμότητας, περί το σημείο ισορροπίας, είναι μη-μηδενική, κάτι το οποίο φαίνεται και στο σχήμα 4.5.

Η πολωσιμότητα σχεδιάζεται ως ένα ελλειψοειδές τέτοιο ώστε το μέτρο της πολωσιμότητας, κατά μήκος μίας διεύθυνσης να είναι αντιστρόφως ανάλογο της ρίζας της αντίστοιχης απόστασης της επιφάνειας του ελλειψοειδούς από το κέντρο του, το οποίο φαίνεται και στο σχήμα παραπάνω. Εφόσον η πολωσιμότητα του διατομικού μορίου είναι ίδια για όλες τις κατευθύνσεις στις ορθές γωνίες στον άξονα που σχηματίζεται ο δεσμός, το ελλειψοειδές έχει κυκλική διατομή σε αυτή την διεύθυνση. Όλα τα διατομικά μόρια, όπως είναι τα CO, HCl, και τα γραμμικά πολυατομικά μόρια, όπως είναι το CO₂ έχουν ελλειψοειδή του ίδιου σχήματος, αλλά διαφορετικού μεγέθους ως προς τους κύριους άξονες και τους ημιάξονες. Το γεγονός ότι έχουν ίδιο σχήμα δεν σημαίνει ότι η πολωσιμότητα παραμένει ίδια, αντιθέτως, αλλάζει ανάλογα με το μόριο.

Ως επόμενο παράδειγμα, μπορούμε να μελετήσουμε ένα τριατομικό γραμμικό μόριο. Σε αυτή την περίπτωση, εκτός από τις ταλαντώσεις έκτασης κατά μήκος του άξονα του μορίου, υπάρχει και μία ταλάντωση κάμψης των δύο χημικών δεσμών περί το κεντρικό άτομο

Για την πλήρη κατανόηση των δονητικών κινήσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα μόριο, καθώς και τον τρόπο που μεταβάλλεται η πολωσιμότητα θα δώσουμε το παράδειγμα του γραμμικού τριατομικού μορίου του CO₂. Στο μόριο του διοξειδίου του άνθρακα πέρα από τις ταλαντώσεις που λαμβάνουν χώρα κατα μήκος του άξονα του μορίου, παρουσιάζονται και ταλαντώσεις κάμψης.



Σχήμα 4.6: Η πολωσιμότητα και η ταλάντωση του τριατομικού μορίου CO₂ [1].

Για τον χάθε τρόπο ταλάντωσης έχει δοθεί ένας διαφορετιχός συμβολισμός που αντιστοιχεί στις κανονικές συντεταγμένες. Όπως φαίνεται και στο σχήμα οι τρόποι ταλάντωσεις είναι τρείς και περιγράφονται απο συγκεκριμένες συντεταγμένες $\left(Q_1,Q_2,Q_3
ight)$, που αντιστοιχούν με την σειρά στην συμμετριχή δόνηση τάσης, ασύμμετρη δόνηση τάση και δόνηση κάμψης. Η συμμετρική δόνηση τάσης αντιστοιχεί σε μη-μηδενική παράγωγο πολωσιμότητας, το οποίο φαίνεται και στο σχήμα ότι η πολωσιμότητα μεταβάλλεται. Ωστόσο στην περίπτωση της ασύμμετρης ταλάντωσης τάσης και την ταλάντωσης κάμψης έχουμε μηδενική παράγωγο πολωσιμότητας, καθώς η πολωσιμότητα αλλάζει αλλά με συμμετρικό τρόπο, περί το σημείο ισορροπίας, με αποτέλεσμα η τοπική παράγωγος να είναι μηδενική. Αρα το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η Q1 τρόπος δόνησης είναι ενεργός κατα Raman, ενώ οι άλλοι δύο Q2 και Q3 δεν είναι. Επομένως, με την χρήση των κανόνων επιλογής, έχουμε την δυνατότητα να κρίνουμε αν μία συγκεκριμένη ταλαντωτική διέγερση είναι ενεργός κατά Raman. Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν για την περίπτωση των κρυσταλλικών υλικών, για τα οποία η πολωσιμότητα αναφέρεται ως προς τους χρυσταλογραφιχούς άξονες ως τανυστής δεύτερης τάξης. Η παράγωγος των στοιχείων αυτού του τανυστή, ως προς την κανονική συντεταγμένη κάθε πλεγματικής ταλάντωσης παράγει έναν τανυστή τρίτης τάξης που είναι γνωστός ως τανυστής Raman.

4.2 Περίθλαση ακτίνων X-X-ray Diffraction

Γενικά, περίθλαση ακτίνων-χ είναι μία πολύπλευρη, μη καταστρεπτική μέθοδος για την ανάλυση ιδιοτήτων υλικών όπως είναι η σύσταση των φάσεων, η δομή τους, η υφή τους αλλά και πολλών άλλων, για υλικά σε μορφή σκόνης, στερεά, αλλά και υγρά. Όταν ένα κύμα ακτίνων X συναντά μερικά κανονικά κατανεμημένα σωματίδια, όπου το μήκος κύματος βρίσκεται στην ίδια τάξη μεγέθους με τη απόσταση των δομικών μονάδων, τότε συμβαίνει η περίθλαση και το αποτέλσμα της συμβολής που προκύπτει εξαρτάται από τις φάσεις των διαθλώμενων κυμάτων.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα με υψηλές ενέργειες και μικρά μήκη κύματος, όπως και οι ατομικές αποστάσεις στα στερεά. Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπέσει σε ένα στερεό υλικό, τότε κάποια απο τα κύματα σκεδάζονται σε όλες τις κατευθύνσεις λόγω της σύγκρουσης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων που απαρτίζουν το στερεό. Ωστόσο, δεν εμφανίζονται όλα τα διαθλώμενα κύματα, αλλά τα κύματα που είναι σε φάση μεταξύ τους, δηλαδή όταν έχουμε συμβολή κυμάτων. Ο νόμος του Bragg συχετίζει την ένταση της διαθλώμενης δέσμης με τη γωνία μεταξύ της αυτής δέσμης και του στερεού(κρυσταλλικού πλέγματος).

4.2.1 Νόμος Bragg

Έστω ότι έχουμε έναν κρύσταλλο με παράλληλα επίπεδα A και B όπως φαίνεται στο σχήμα . Η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων δίνεται από d_{hkl}, όπου h, k και l είναι οι δείκτες Miller του επιπέδου. Μελετάμε την κατοπτρική ανάκλαση ακτίνων X, μήκους κύματος λ, από τα δύο παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα, όταν προσπίπτει και ανακλάται από αυτά υπό γωνία θ (βλ. Σχήμα 4.7). Έστω ότι η ανάκλαση από τα δύο διαδοχικά επίπεδα γίνεται μέσω σκέδασης από τα άτομα Π και Q, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.7: Διάθλαση X-ray χυμάτων απο τα χρυσταλλογραφικά επίπεδα [5].

Η ενισχυτική συμβολή των δύο κυμάτων συμβαίνει όταν τα διαθλώμενα κύματα έχουν την ίδια φάση. Με βάση αυτό, η διαφορά της απόσταση μεταξύ κυμάτων 1 + 1' και 2 + 2' θα πρέπει να είναι ίση με ακριβώς ένα (ή περισσότερα) μήκη κύματος. Η διαφορά διαδρομής είναι |SQ| + |QT|, η οποία ισούται με $2d_{hkl} \sin(\theta)$. Απο αυτό προκύπτει ο νόμος του Bragg, που είναι:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta \quad , \ n \in \mathbf{N} \tag{1}$$

Από την παραπάνω σχέση προχύπτει το συμπέρασμα ότι ο νόμος του Bragg σχετίζει την γωνία διάθλασης με την απόσταση των επιπέδων που δίνεται απο το dhkl. Στη συνέχεια, η εξίσωση, η οποία συσχετίζει την απόσταση μεταξύ των επιπέδων με τις πλεγματικές παραμέτρους a, b και c και τους δείκτες Miller h, k και l, είναι:

$$d_{hkl} = \left(\frac{\kappa^2}{a^2} + \frac{h^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{-1/2} \tag{2}$$

Χρήσιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις μπορούμε να συλλέξουμε αρχετές πληροφορίες για τα υλικό που μελετάμε. Για παράδειγμα, μπορούμε να χαραχτηρίσουμε ένα χρυσταλλικό υλικό, να προσδιορίσουμε τις διαστάσεις της μοναδιαίας χυψελίδας, να μετρήσουμε την χαθαρότητα ενός δείγματος, αλλά να προσδιορίσουμε και τις φάσεις και τα ποσοστά των φάσεων που έχουν σχηματιστεί κατά την σύνθεση ενός υλικού.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Chapter 2 interaction of matter and electromagnetic radiation. In Andreas Braeuer, editor, *In situ Spectroscopic Techniques at High Pressure*, volume 7 of *Supercritical Fluid Science and Technology*, pages 41–192. Elsevier, 2015.
- [2] A. H. Abdelrahman, M. A. Ahmed, I. M. K. Medani, M. Izldeen, M. D. Abd-Alla, and Mubarak M. Ahmed. Interpretation of raman effect on the basis of quantum theory. *Academic Research International*, 5(2):107, 2014.
- [3] C.N. Banwell. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. European chemistry series. McGraw-Hill, 1972.
- [4] J. N. Ferraro, K. Nakamoto. Introductory Raman Spectroscopy. Academic Press, CA 1994.
- [5] Callister Jr, D. William, and David G. Rethwisch. *Fundamentals of materials science and engineering*, volume : 471660817. London: Wiley, 2000.
- [6] Coleman Krawczyk. The raman effect. 2009.
- [7] J.J. Laserna. An introduction to raman spectroscopy: introduction and basic principles. *Edu. Art*, 2014.
- [8] Hery Mitsutake, Ronei J. Poppi, and Márcia C. Breitkreitz. Raman imaging spectroscopy: history, fundamentals and current scenario of the technique. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30:2243–2258, 2019.
- [9] Rachael Smith, Karen L Wright, and Lorna Ashton. Raman spectroscopy: an evolving technique for live cell studies. *Analyst*, 141(12):3590–3600, 2016.
- [10] Ujjal Kumar Sur. Surface-enhanced raman scattering. In Khan Maaz, editor, Raman Spectroscopy and Applications, chapter 14. IntechOpen, Rijeka, 2017.
- [11] C.V. Raman the Raman effect landmark. American Chemical Society. (n.d.). Retrieved August 14 and 2022.
- [12] Ι. Ράπτης. Συμπληρωματικές σημειώσεις για το εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών». ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ (2010).

Κεφάλαιο 5

Περιγραφή πειραματικής διάταξης

5.1 Διάταξη micro-Raman

Τα απαραίτητα στοιχεία σε ένα πείραμα σχέδασης Raman είναι: (α) μία μονοχρωματιχή πηγή φωτός Laser για την διέγερση του δείγματος, (β) ένα μέσο ανάλυσης της σχεδαζόμενης αχτινοβολίας(φίλτρο ή φασματόμετρο), (γ) ένα μέσο χαταγραφής της αναλυόμενης αχτινοβολίας(στοιχεία φωτοδιόδων, CCD ή φωτοπολλαπλασιαστής). Προφανώς, μια ολοχληρωμένη διάταξη Raman αποτελείται απο περισσότερα στοιχεία όπως ένα σύστημα αχτινοβόλησης, ένα οπτιχό σύστημα συλλογής φωτός χαι ένα οπτιχό μιχροσχόπιο. Το μιχροσχόπιο στην συγχεχριμένη διάταξη micro-Raman λειτουργεί ως οδηγός της δέσμης, την οποία χατευθύνει προς το δείγμα χαι ταυτόχρονα συλλέγει την σχεδαζόμενη αχτινοβολία οδηγόντας την στην σχισμή του φασματομέτρου.



Σχήμα 5.1: Τυπική διάταξη micro-Raman [1].

Στην πειραματική διάταξη του εργαστηρίου micro-Raman του Τομέα φυσικής χρησιμοποιείται μία πηγή Laser (μοντέλο Verdi της εταιρείας Coherent), που έχει ως βάση έναν κρύσταλλο Nd:YAG, με αρχικό μήκος κύματος 1064 nm, το οποίο μέσω διπλασιασμού συχνότητας μετατρέπεται στο τελικό μήκος κύματος εκπομπής των 532 nm, που αποτελεί και το μήκος εκπομπής διέγερσης της διαδικασίας Raman.

Η παραγόμενη δέσμη laser οδηγείται σε ένα ειδικό φίλτρο αποκοπής γραμμών πλάσματος του laser, για την απαλλαγή από ανεπιθύμητες παρασιτικές συνιστώσες και έπειτα διέρχεται απο έναν περιστροφέα πόλωσης που χρησιμοποιείται για την επιλογή δέσμης με συγκεκριμένη πόλωση. Για την επιλογή έντασης της δέσμης χρησιμοποιείται ένα φίλτρορυθμιστή έντασης ώστε να μην τροποποιείται η ένταση απο το laser για τις μετρήσεις. Στην συνέχεια, η δέσμη οδηγείται σε έναν διαχωριστή δέσμης και εστιάζεται στο δείγμα μέσω του φακού του μικροσκοπίου. Αφού πραγματοποιηθεί η συλλογή της σκεδαζόμενης δέσμης μέσω του φακού, η δέσμη οδηγείται στην σχισμή του φασματομέτρου αφού διέλθει πρώτα απο τον αναλυτή συχνοτήτων και τον περιστροφέα πόλώσης. Ο συνδυασμός του αναλυτή με τον περιστροφέα πόλωσης, επιτρέπει την επιλογή των επιθυμητών συνιστωσών σχέδασης Raman(κανόνες επιλογής) για κάθετες ή παράλληλες πολώσεις.

Ως μέσο ανάλυσης της σχεδαζόμενης αχτινοβολίας χρησιμοποιείται το τριπλό φασματόμετρο T64000 της εταιρείας Jobin-Yvon που αποτελείται από τρείς βαθμίδες ανάλυσης, χάθε μία από τις οποίες έχει ένα φράγμα περίθλασης και σύστημα κατόπτρων. Όπως αναφέρθηκε, ο σχοπός του φασματομέτρου είναι η ανάλυση της αχτινοβολίας σε διάφορες συχνότητες μέσω των διάφορων κατόπτρων που εμπεριέχει στο σύστημα και έπειτα εστιάζεται στην ανιχνευτική συσκευή(CCD). Μετά την ανιχνευτική συσκευή, το συλλεγόμενο ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται και ψηφιοποιείται με την βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή με τον οποίο ταυτόχρονα μπορεί και ρυθμίζεται το φασματόμετρο ώστε να λάβουμε την επιθυμητή φασματική περιοχή. Τέλος, με την βοήθεια του φασματομέτρου υπάρχει η δυνατότητα συλλογής φασμάτων χωρικών περιοχών σε ελάχιστη διάσταση της τάξης των μm.



Σχήμα 5.2: Η διάταξη στο εργαστήριο Micro-Raman του Τομέα Φυσικής ΕΜΠ [2].

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Yi-Hung Chiang, Stewart Wu, Yichun Kuo, Howfoo Chen, Arthur Chiou, and Oscar Lee. Raman spectroscopy for grading of live osteosarcoma cells. *Stem cell* research therapy, 6:81, 04 2015.
- [2] Σ. Παπάζογλου. Διεργασίες laser στο γραφένιο, Μεταπτυχιακή Εργασία. ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ (2013).
- [3] Ι. Ράπτης. Συμπληρωματικές σημειώσεις για το εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών». ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ (2010).

Κεφάλαιο 6

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός φερριτών και μεταλλικών οξειδίων λιθίου

6.1 Σύνθεση και ανάπτυξη δειγμάτων

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφερθήκαμε στις πιο γνωστές μεθόδους σύνθεσης φερριτών και μεταλλικών οξειδίων. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε τον τρόπο που χρησιμοποιήσαμε ωστε να συνθέσουμε τα δείγματα για το πειραματικό μέρος της εργασίας αυτής. Όλα τα δείγματα, αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο σύνθεσης και μελέτης υλικών του ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) «Δημόκριτος».

Η ανάπτυξη των υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω αντιδράσεων στη στερεά φάση(solid state reactions). Η μέθοδος σύνθεσης στερεάς κατάστασης είναι η περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενη. Είδαμε ότι αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει, κυρίως, ανάμειξη πρώτων υλών με την μορφή στερεών υλικών. Αρχικά υπολογίζονται ακριβώς οι μάζες των πρωτογενών υλικών που αντιστοιχούν στη στοιχειομετρική σύνθεση της επιθυμητής ένωσης. Στη συνέχεια, στο εργαστήριο ανάπτυξης υλικών, η ανάμειξη στερεών (πρώτες ύλες σε μορφή σκόνης) γίνεται μέσα σε ένα ειδικά φτιαγμένο γουδί ώστε να υπάρχει αρκετός χώρος για να αναμειχθούν αποτελεσματικά τα υλικά χωρίς να υπάρξουν απώλειες μαζών. Αφού αναμειχθούν πλήρως τα υλικά, τότε μεταφέρεται το νέο δείγμα στην πρέσσα ώστε να παρασκευασθούν παστίλιες σε συνθήκες κατάλληλης πίεσης. Με τον τρόπο αυτό, κατασκευάζεται μια ομοιόμορφη παστίλια απο την νέα, πλέον, σκόνη που λάβαμε από την ανάμειξη των πρώτων υλών. Στην συνέχεια, η παστίλια τοποθετείται σε ειδικό φούρνο προχειμένου, μέσω ελεγχόμενης θέρμανσης, να προσφερθεί κατάλληλη θερμική ενέργεια στα δύο αντιδρώντα ώστε να πραγματοποιηθεί η μεταξύ τους θερμοχημική αντίδραση.

Για να ολοκληρωθεί πλήρως η αντίδραση απαιτείται χρονικό διάστημα απο μερικές ώρες μέχρι και αρκετές ημέρες, ανάλογα με την θερμοκρασια και τον χρόνο που απαιτείται για να αντιδράσουν τα πρωτογενή υλικά. Σε αυτή την διαδικασία λαμβάνεται πρόνοια ώστε η θερμοκρασία να μην υπερβεί τα σημεία τήξης των υλικών, με βάση την βιβλιογραφία. Παρακάτω δίνονται εικόνες του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για την τεχνική ανάπτυξης.



Σχήμα 6.1: Γουδί απο αχάτη, ζυγός ακριβείας και εργαλεία σχηματοποίησης (καλούπια δισκίων)



Σχήμα 6.2: Αριστερά ο φούρνος για την θερμική κατεργασία των υλικών και δεξιά η πρέσσα για την κατασκευή των παστιλιών απο σκόνες υλικών

Στο εργαστήριο, παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα έχοντας ως κεντρική ιδέα την ανάπτυξη των κρυσταλλικών φάσεων α,γ του LiFeO₂ και των φάσεων άτακτης(Disordered) και διατεταγμένης(Ordered) δομής του LiFe₅O₈. Για όλα τα δείγματα α-LiFeO₂ και γ-LiFeO₂ στοιχειομετρικά χρησιμοποιήθηκαν 1.4711g Li₂CO₃ και 3.1792g Fe₂O₃ για την παρασκευή 2.5g τελικού προϊόντος, ενώ για όλα τα δείγματα LiFe₅O₈ χρησιμοποιήθηκαν 0.3228g Li₂CO₃ και 3.4877g Fe₂O₃ για την παρασκευή 2.5g τελικού προϊόντος. Κάποια απο τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν σε μορφή παστίλιας, ενώ σε κάποια άλλα πραγματοποιήθηκε σπάσιμο και τρίψιμο του τελικού προϊόντος μορφής παστίλιας για την δημιουργία τελικού δείγματος σε μορφή σκόνης.Με την χρήση της περίθλασης ακτίνων κ επιβεβαιώθηκε ότι πραγματοποιήθηκε πλήρως η αντίδραση των πρωτογενών υλών, σε όλα τα δείγματα που θα δωθούν στην συνέχεια.

Τα πρώτα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο

Μεταλλικά οξείδια λιθίου

1. Δείγμα παστίλιας BP065 2.5
g α-LiFeO_2

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFeO_2 + CO_2$ ↑

<u>Θερμική κατεργασία</u>: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 850 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 100h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης α-LiFeO_2.

2. Δείγμα παστίλιας BP081(A) 2.5g γ-LiFeO2

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFeO_2 + CO_2^{\uparrow}$

Θερμική κατεργασία: Με χρήση του δείγματος BP065 το οποίο είχε ήδη υποβληθεί σε θερμική κατεργασία στους 600 (°C) για 240h, το ίδιο δείγμα παρέμεινε στον φούρνο για επιπλέον 120h σε θερμοκρασία των 620 (°C) ώστε να λάβουμε το τελικό προϊόν φάσης γ-LiFeO₂ με κωδική ονομασία BP081(A).

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης γ-LiFeO₂ που για να πραγματοποιηθεί, με βάση την βιβλιογραφία, χρειάζεται να έχει προηγηθεί ο σχηματισμός της α- φάσης.

3. Δείγμα σκόνης BP062 2.5g α-LiFeO2

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFeO_2 + CO_2↑$

Θερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 900 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 72h, σε αυτή την θερμοκρασία. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε απότομη ψύξη του δείγματος σε νερό θερμοκρασίας δωματίου.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης α-LiFeO₂. Για να έχουμε το δείγμα σε μορφή σκόνης ακολουθήθηκε σπάσιμο και τρίψιμο της παστίλιας.

4. Δείγμα παστίλιας BP062G1 1.2g α-LiFeO2

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFeO_2 + CO_2$ ↑

<u>Θερμική κατεργασία</u>: Πραγματοποιήθηκε τροποποίηση του BP062 το οποίο είχε ήδη υποβληθεί σε θερμική κατεργασία στους 900 (°C) Έπειτα, λάβαμε 1.2g του ίδιου δείγματος και το θερμάναμε για επιπλέον 4h σε θερμοκρασία 1000 (°C) ωστε να λάβουμε το νέο δείγμα ίδιας φάσης α-LiFeO₂ με κωδική ονομασία BP062G1.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο την παρατήρηση της συμπεριφοράς των ιόντων ${\rm Li}^+$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

5. Δείγμα παστίλιας BP062G2 $m < 1.2 {\rm g}$ α-LiFeO $_2$

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFeO_2 + CO_2↑$

Θερμική κατεργασία: Πραγματοποιήθηκε τροποποίηση του BP062G1 το οποίο
 είχε ήδη υποβληθεί σε θερμική κατεργασία στους 1000 (°C)
 Έπειτα, λάβαμε ένα μέρος(m <1.2g) του ίδιου δείγματος και
 το θερμάναμε για επιπλέον 3h σε θερμοκρασία 1050 (°C)
 ωστε να λάβουμε το νέο δείγμα ίδιας φάσης α-LiFeO2 με
 κωδική ονομασία BP062G2.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο την παρατήρηση της συμπεριφοράς των ιόντων ${\rm Li}^+$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

6. Δείγμα παστίλιας BP062G3 $m < 1.2 {\rm g}$ α-LiFeO $_2$

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFeO_2 + CO_2\uparrow$

Θερμική κατεργασία: Πραγματοποιήθηκε τροποποίηση του BP062G1 το οποίο
 είχε ήδη υποβληθεί σε θερμική κατεργασία στους 1000 (°C)
 Έπειτα, λάβαμε ένα μέρος(m <1.2g) του ίδιου δείγματος και
 το θερμάναμε για επιπλέον 3h σε θερμοκρασία 1100 (°C)
 ωστε να λάβουμε το νέο δείγμα ίδιας φάσης α-LiFeO2 με
 κωδική ονομασία BP062G3.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο την παρατήρηση της συμπεριφοράς των ιόντων ${\rm Li^+}$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Φερρίτες λιθίου

7. Δείγμα σκόνης BP014B 2.5g διατεταγμένης φάσης LiFe₅O₈

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + 5Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFe_5O_8 + CO_2$ ↑

<u>Θερμική κατεργασία</u>: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 1000 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 48h, σε αυτή την θερμοκρασία. Στην συνέχεια, το δείγμα παστίλιας υποβλήθηκε σε σπάσιμο και τρίψιμο, και έπειτα τοποθετήθηκε στον φούρνο για 24h για ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες. Αφού προήγηθηκε η παραπάνω διαδικασία, φτιάχτηκε το δείγμα ξανά σε μορφή παστίλιας και θερμάνθηκε στους 700 (°C) για τελικό χρονικό διάστημα 170h.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε ήταν απαραίτητη για τον σχηματισμό της διατεταγμένης φάσης του LiFe₅O₈.

8. Δείγμα παστίλιας BP021A 2.5g διατεταγμένης φάσης LiFe₅O₈

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + 5Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFe_5O_8 + CO_2$ ↑

Θερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT)
 προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 1200 (°C) όπου
 η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό
 διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον
 ειδικό φούρνο για 40h, σε αυτή την θερμοκρασία.
 Στην συνέχεια, μειώθηκε η θερμοκρασία του φούρνου στους
 700 (°C) όπου παρέμεινε το δείγμα για επιπλέον 290h.

Η παραπάνω θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε με στόχο τον σχηματισμό της διατεταγμένης φάσης του $\rm LiFe_5O_8$ και για την παρατήρηση της συμπεριφοράς των ιόντων $\rm Li^+$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

9. Δείγμα παστίλιας BP021B $m < 2.5 {\rm g}$ άτα
κτης φάσης LiFe₅O₈

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + 5Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFe_5O_8 + CO_2↑$

Θερμική κατεργασία: Πραγματοποιήθηκε χρήση του δείγματος BP021A το οποίο είχε ήδη υποβληθεί σε θερμική κατεργασία στους 1200 (°C)
 Έπειτα, λάβαμε ένα μέρος(m <2.5g) του ίδιου δείγματος και συνθέσαμε μια νέα παστίλια. Στο επόμενο βήμα, θερμάναμε την νέα παστίλια για επιπλέον 48h σε θερμοκρασία 1200 (°C) και μετά απο αυτό πραγματοποιήθηκε ψύξη σε νέρο θερμοκρασίας δωματίου ωστε να λάβουμε το νέο δείγμα της άτακτης φάσης LiFe₅O₈ με κωδική ονομασία BP021B.

Η παραπάνω θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε με στόχο τον σχηματισμό της διατεταγμένης φάσης του $\rm LiFe_5O_8$ και για την παρατήρηση της συμπεριφοράς των ιόντων $\rm Li^+$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

10. Δείγμα σκόνης BP036A 2.5g διατεταγμένης φάσης LiFe₅O₈

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + 5Fe_2O_3 \longrightarrow 2LiFe_5O_8 + CO_2$ ↑

Θερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT)

προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 800 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 72h, σε αυτή την θερμοκρασία. Ακολούθησε απότομη ψύξη σε νερό θερμοκρασίας δωματίου και έπειτα, τοποθετήθηκε ξανά στο φούρνου για 24h σε θερμοκρασία των 900 (°C).

Η διαφορετική θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της άτακτης φάσης του $\rm LiFe_5O_8.$

Τα παραπάνω δείγματα αποτελούν το πρώτο μέρος της σύνθεσης δειγμάτων, και στο επόμενο κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί πλήρης ανάλυση χαρακτηρισμού των δειγμάτων.

Εφόσον φτιάχτηκαν αυτά τα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν διάφορες αλλες δοκιμές παρασκευής δειγμάτων οξειδίων λιθίου με χρήση ενός μόνο οξειδίου αλλά και με στοιχειο μετρική προσθήκη δύο οξειδίων. Σε πρώτο στάδιο, δοκιμάστηκε η παρασκευή της ένωσης LiCo_{0.975}Fe_{0.025}O₂ ώστε να παρατηρήσουμε πως επηρεάζεται η αρχική ένωση LiCoO₂ με μία στοιχειομετρικά μικρή προσθήκη ενός παραπάνω μετάλλου. Ωστόσο, μία ένωση που φάνηκε να έχει ερευνητικό ενδιαφέρον και δεν έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό σε πειραματικό στάδιο, ήταν η LiFe_{1-x}Al_xO₂(το x συμβολίζει τις διάφορες στοιχειομετρικές αναλογίες που μπορεί να υπάρχουν). Για την μελέτη αυτής της ένωσης xρίθηκε σημαντικό, αρχικά, να πραγματοποιηθεί παρασκευή και χαρακτηρισμός των φάσεων της ένωσης LiAlO₂. Επομένως, το επόμενο βήμα που ακολούθησε, στα πλαίσια ανάπτυξης των υλικών, ήταν να παρασκευαστεί ένας ικανοποιητικός αριθμός δειγμάτων οξειδίων που περιέχει πρώτα Al και έπειτα Al και Fe μαζί, ώστε να συλλέξουμε όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες.

Σε αυτό το μέρος σύνθεσης υλικών, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν δεν ήταν ίδιας μάζας οπότε εχουμε διαφορετικές στοιχειομετρικές αναλογίες. Επίσης, τα δείγματα ενώσεων LiAlO₂ και LiFe_{1-x}Al_xO₂ φτιάχτηκαν σε μορφή παστίλιας. Κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι πολλά απο τα δείγματα εξετάστηκαν με χρήση της τεχνικής χαρακτηρισμού κρυσταλλογραφίας ακτίνων X και αποδείχτηκε ότι δεν είχε πραγματοποιηθεί κάποιος σχηματισμός φάσης. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήσαμε διαφορετικές πρώτες ύλες και αλλάζαμε τον χρόνο και την θερμοκρασία επεξεργασίας ώστε να καταφέρουμε να λάβουμε ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα.

Τα επόμενα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο

Μεταλλικά οξείδια λιθίου

1. Δείγμα παστίλιας BP072 1.2g α-LiAlO2

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Al_2O_3 \longrightarrow 2LiAlO_2 + CO_2↑$

Μάζες: m(Li₂CO₃)=0.6725g και m(AlO₃)=0.9280g

Οερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 900 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 72h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης α-LiAlO₂. Η τεχνική ακτίνων κ έδειξαν ότι δεν σχηματίστηκε κάποια φάση του LiAlO₂, και η αιτία για αυτό μάλλον είναι ότι είχαμε αυξήσει αρκετά την θερμοκρασία (προβλεπόμενη θερμοκρασία σχηματισμού: 600 (°C) με βάση την βιβλιογραφία). Υπάρχουν κάποιες πιθανότητες να πραγματοποιήθηκε πυροσυσσωμάτωση, καθώς το υλικό πέρασε σε μια φάση αποσύνθεσης και ταυτόχρονα έναν σχηματισμό μιας υγρής φάσης. 2. Δείγμα παστίλιας BP074 1.2g α-LiAlO₂

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Al_2O_3 \longrightarrow 2LiAlO_2 + CO_2\uparrow$

Μάζες: m(Li₂CO₃)=0.6725g και m(AlO₃)=0.9280g

Οερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 600 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 72h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης α-LiAlO₂. Με την βοήθεια της περίθλασης ακτίνων κ είδαμε ότι δεν σχηματίστηκε κάποια φάση του LiAlO₂ και κατα πάσα πιθανότητα σε αυτή την πείπτωση ευθύνεται ο χρόνος θερμικής κατεργασίας. Ο χρόνος που θερμαινόταν το δείγμα στο φούρνο φαίνεται να μην ήταν αρκετός για να προκληθεί και να πραγματοποιηθεί πλήρως η αντίδραση των δύο πρωτογενών υλών.

3. Δείγμα παστίλιας BP075 1.2g α-LiAlO $_2$

Αντίδραση: Li₂CO₃ + 2Al $\xrightarrow{O2}$ 2LiAlO₂ + CO₂↑

Μάζες: m(Li₂CO₃)=0.6725g και m(AlO₃)=0.4912g

Θερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 600 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 48h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Πραγματοποιήθηκε χρήση μεταλλικού αλουμινίου Al αντί του οξειδίου Al₂O₃ δοκιμαστικά για να παρατηρήσουμε αν με το μεταλλικό αλουμίνιο μπορεί να σχηματιστεί ευκολότερα η ένωση LiAlO₂. Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης α-LiAlO₂. Με την βοήθεια της περίθλασης ακτίνων x είδαμε ότι δεν σχηματίστηκε κάποια φάση του LiAlO₂ και μάλλον ο λόγος είναι ότι δεν πραγματοποιείται η αντίδραση με την χρήση του μεταλλικού αλουμινίου. 4. Δείγμα παστίλιας BP076 1.2g α-LiAlO₂

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Al_2O_3 \longrightarrow 2LiAlO_2 + CO_2\uparrow$

Μάζες: m(Li₂CO₃)=0.6725g και m(AlO₃)=0.9280g

<u>Θερμική κατεργασία</u>: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 600 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 144h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης α-LiAlO₂. Με την βοήθεια της περίθλασης ακτίνων x είδαμε ότι σχηματίστηκε αλλά όχι πλήρως η φάση α-LiAlO₂. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ήταν αναγκαίο να αυξηθεί ο χρόνος και η θερμοκρασία παραμονής του δείγματος στον ειδικό φούνο. Με αυτό τον τρόπο, καταφέρνουμε να προσδόσουμε στο σύστημα την κατάλληλη ενέργεια που χρειάζεται για να αντιδράσουν πλήρως οι πρώτες ύλες και να λάβουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα.

5. Δείγμα παστίλιας BP076A 1.2g α-LiAlO₂

Αντίδραση: $Li_2CO_3 + Al_2O_3 \longrightarrow 2LiAlO_2 + CO_2↑$

Μάζες: m(Li₂CO₃)=0.6725g και m(AlO₃)=0.9280g

Θερμική κατεργασία: Πραγματοποιήθηκε χρήση του δείγματος BP076 το οποίο είχε ήδη υποβληθεί σε θερμική κατεργασία στους 600 (°C) Έπειτα, το ίδιο το δείγμα τοποθετήθηκε ξανά στον ειδικό φούρνο. Αυτό που ακολούθησε ήταν θέρμανση του υλικού για επιπλέον 72h σε θερμοκρασία 700 (°C) ώστε να λάβουμε το νέο πλέον δείγμα φάσης α-LiAlO₂ με κωδική ονομασία BP076A.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο τον σχηματισμό της φάσης α-LiAlO₂. Με την βοήθεια της περίθλασης ακτίνων x είδαμε ότι τελικά σχηματίστηκε η επιθυμητή φάση α-LiAlO₂.

6. Δείγμα παστίλιας BP077 0.8
g LiFe_{0.8}Al_{0.2}O_2

<u>Αντίδραση</u>: $5 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + 4 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 \longrightarrow 10 \operatorname{Li}_{\operatorname{Fe}_{0.8}} \operatorname{Al}_{0.2} \operatorname{O}_2 + 5 \operatorname{CO}_2 \uparrow$

Μάζες: m(Li₂CO₃)=0.3320g, m(Al₂O₃)=0.0916g και m(Fe₂O₃)=0.5741g

Θερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 700 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 144h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο την πλήρη αντίδραση των πρώτων υλών και τον σχηματισμό της ένωσης LiFe_{0.8}Al_{0.2}O₂.

7. Δείγμα παστίλιας BP078 0.8g LiFe_{0.6}Al_{0.4}O₂
<u>Αντίδραση</u>: 5Li₂CO₃ + 3Fe₂O₃ + 2Al₂O₃ → 10LiFe_{0.6}Al_{0.4}O₂ + 5CO₂↑
<u>Μάζες</u>: m(Li₂CO₃)=0.3551g, m(AlO₃)=0.1960g και m(Fe₂O₃)=0.4604g
<u>Θερμική κατεργασία</u>: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 700 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 144h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο την πλήρη αντίδραση των πρώτων υλών και τον σχηματισμό της ένωσης $\rm LiFe_{0.6}Al_{0.4}O_2.$

8. Δείγμα παστίλιας BP079 0.8
g LiFe_{0.4}Al_{0.6}O_2

 $\underline{A \nu \tau (\delta \rho \alpha \sigma \eta)}: 5 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + 2 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + 3 \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 \longrightarrow 10 \operatorname{Li}_{\operatorname{Fe}_{0.4}} \operatorname{Al}_{0.6} \operatorname{O}_2 + 5 \operatorname{CO}_2 \uparrow \\ \underline{M \alpha \zeta \epsilon \varsigma}: m(\operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3) = 0.3815 \text{g}, m(\operatorname{AlO}_3) = 0.3159 \text{g}$ και m(Fe₂O₃) = 0.3298 g $\underline{\Theta \epsilon \rho \mu \kappa \eta} \text{ κατεργασία}: \text{ Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT)} \\ \pi \rho o \gamma \rho \alpha \mu \mu \alpha \tau i \sigma \alpha \mu \epsilon \tau o v \phi o \dot{\nu} \rho v o \sigma \tau o \upsilon \varsigma 700 (°C) \acute{\sigma} \sigma \upsilon \\ \eta \theta \epsilon \rho \mu o \kappa \rho \alpha \sigma i \alpha \alpha \upsilon \xi \acute{\alpha} v \epsilon \tau \alpha \tau \rho \alpha \mu \mu \kappa \acute{\alpha} \mu \epsilon \sigma \alpha \sigma \epsilon \chi \rho o v \kappa \acute{\delta} i \acute{\alpha} \sigma \tau \eta \mu \alpha \tau \omega v 10 \min, \epsilon v \acute{\omega} \tau o \delta \epsilon i \gamma \mu \alpha \pi \alpha \rho \acute{\epsilon} \mu \epsilon v \epsilon \sigma \tau o v \\ \epsilon i \delta \kappa \acute{o} \phi o \acute{\nu} \rho v o \gamma \kappa a 144 h, \sigma \epsilon \alpha \upsilon \tau \acute{\eta} \tau \eta v \theta \epsilon \rho \mu o \kappa \rho \alpha \sigma i \alpha .$

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο την πλήρη αντίδραση των πρώτων υλών και τον σχηματισμό της ένωσης $\rm LiFe_{0.4}Al_{0.6}O_2.$

9. Δείγμα παστίλιας BP080 0.8
g LiFe_{0.2}Al_{0.8}O_2

Aντίδραση: $5 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + 4 \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 \longrightarrow 10 \operatorname{Li}_{\operatorname{Fe}_{0.2}} \operatorname{Al}_{0.8} \operatorname{O}_2 + 5 \operatorname{CO}_2 \uparrow$

Μάζες: m(Li₂CO₃)=0.4123g, m(AlO₃)=0.4551g και m(Fe₂O₃)=0.1782g

Θερμική κατεργασία: Αρχίζοντας με θερμοκρασία δωματίου (συνθήκες RT) προγραμματίσαμε τον φούρνο στους 700 (°C) όπου η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά μέσα σε χρονικό διάστημα των 10 min, ενώ το δείγμα παρέμεινε στον ειδικό φούρνο για 144h, σε αυτή την θερμοκρασία.

Η θερμική κατεργασία που ακολούθησε είχε ως στόχο την πλήρη αντίδραση των πρώτων υλών και τον σχηματισμό της ένωσης LiFe_{0.2}Al_{0.8}O₂.

Για όλα τα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η ίδια μέθοδος παρασκευής και οι επιλογές των θερμοκρασιών αλλά και των χρόνικών διαστημάτων κατεργασίας πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια βιβλιογραφικών αναφορών. Παρόλα αυτά, πολλά απο τα δείγματα όπως αναφέρθηκε δεν είχαν σχηματιστεί και αυτό μπορεί να οφείλεται σε λόγους απωλειών ενέργειας απο τον ειδικό φούρνο, ή ακόμα και σε μη ορθή προεργασία. Σε κάθε περίπτωση, η ιδέα για την σύνθεση των οξειδίων λιθίου πρόσμειξης των δύο Al₂O₃ και Fe₂O₃ προέχυψε κατα την διάρκεια μελέτης των προηγούμενων δειγμάτων.

6.2 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων κατά Raman

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, αναλύθηκε το κομμάτι της σύνθεσης δειγμάτων. Τα δείγματα που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο ήταν συνολικά 19, αλλά χαρακτηρισμός κατα Raman πραγματοποιήθηκε μονάχα σε 15 απο αυτά. Σε ένα μέρος δειγμάτων που αναπτύχθηκαν, φάνηκε απο την περίθλαση ακτίνων-Χ ότι δεν είχαν σχηματιστεί πλήρως οι ζητούμενες φάσεις. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε αυτός ο συγκεκριμένος αριθμός δειγμάτων.

	Κωδικός	Δείγμα	Επεξεργασία
	BP065	α -LiFeO ₂	850(°C) για 100h
	BP062	α -LiFeO ₂ (powder)	900(°C) για 72h q.H2O
	BPO81(A)	γ -LiFeO ₂	600(°C) για 10d και 620(°C) για 5d
	BP062G1	α -LiFeO ₂	1000(°C) για 4h
	BP062G2	α -LiFeO ₂	1050(°C) για 3h
Οξείδια λιθίου	BP062G3	α -LiFeO ₂	1100(°C) για 3h
	BP076A	α -LiAlO ₂	$600(^{ m oC})$ yia $6d$ xai $700(^{ m oC})$ yia $3d$
	BP077	$LiFe_{0.8}Al_{0.2}O_2$	700(°C) για 3d
	BP078	$LiFe_{0.6}Al_{0.4}O_2$	700(°C) για 3d
	BP079	$LiFe_{0.4}Al_{0.6}O_2$	700(°C) για 3d
	BP080	$LiFe_{0.8}Al_{0.2}O_2$	700(°C) για 3d
	DD014D	$LiFe_5O_8$ (powder)	$1000(^{\circ}{ m C})$ για $48{ m h}+24{ m h}$ (ενδιάμεσο τρίψιμο)
	DF 014D	Ordered	χαι $700(^{ m oC})$ για $7{ m d}$
Φερρίτες λιθίου	BP021A	$LiFe_5O_8$	$1200(^{\circ}C)$ way 40b year $700(^{\circ}C)$ way 12d
		Ordered	1200(-C) yia 4011 kai 700(-C) yia 12a
	BP036A	$LiFe_5O_8$ (powder)	800C για 72h (ψύξη σε νερό θερμοχρασίας δωματίου)
		Disordered	και 900C 24h (ψύξη σε νερό θερμοκρασίας δωματίου)
	BD091B	$\rm LiFe_5O_8$	1200(9C) + 48h = H2O
	DF 021D	Disordered	1200(10) + 400 q. 1120

Πίνακας 1: Δείγματα φασματοσκοπικής μελέτης.

Οι δύο βασικές κατηγορίες υλικών που συζητήσαμε και στον παραπάνω πίνακα είναι τα μεταλλικά οξείδια και φερρίτες λιθίου. Ωστόσο, για ευκολία αποφασίστηκε τα δείγματα να χωριστούν και να μελετηθούν σε 4 ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείται απο τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των παραπάνω δειγμάτων. Στις πρώτες ύλες καταγράφηκαν τα φάσματα Raman ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί συσχέτιση αυτών με τα φάσματα των δειγμάτων. Στην συνέχεια, θα ακολουθήσει η δεύτερη ομάδα των φερριτών λιθίου και έπειτα θα παρουσιαστεί η τρίτη ομάδα των μεταλλικών οξειδίων λιθίου. Στο τέλος θα αναλυθούν τα φάσματα Raman της τέταρτης ομάδας μεταλλικών οξειδίων λιθίου LiFe_{1-x}Al_xO₂.

Σκοπός των μετρήσεων ήταν να προσδιοριστούν ποιες ζώνες εμφανίζονται και σε τι συχνότητες, ο τρόπος που μεταβάλλονται το μέγιστό τους (Raman intensity (a.u.)), η ολοκληρωμένη ένταση τους (Integrated Intensity), το εύρος (FWHM (cm⁻¹)) και η θέση τους (Phonon Peak Position (cm⁻¹)). Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με διαφορετικές τιμές έντασης της δέσμης laser και χρόνους καταγραφής. Για κάθε ομάδα δειγμάτων, αλλά και για τα δείγματα, θα δίνονται οι συνθήκες καταγραφής των φασμάτων. Τα φάσματα που καταγράφηκαν, στην συνέχεια επεξεργάστηκαν μέσω του προγράμματος Origin. Για κάθε ομάδα, έχει επιλεχθεί συγκεκριμένη συνάρτηση προσαρμογής για να εφαρμοστεί, και είναι είτε Lorentzian είτε Gaussian με γραμμή αναφοράς(baseline). Για κάθε ομάδα θα αναφέρονται ονομαστικά οι συναρτήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για προσαρμογή, καθώς και θα δίνονται περισσότερες πληροφορίες για τις συνθήκες μέτρησης του κάθε δείγματος.

6.2.1 1^{η} ομάδα δειγμάτων-Πρώτες ύλες

Στο πρώτο στάδιο μετρήσεων, λήφθηχαν τα φάσματα Raman απο τα πρωτογενή υλιχά, που είναι σε μορφή σχόνης, τα οποία χρησιμοποιήσαμε για να αναπτύξουμε τα μεταλλιχά οξείδια χαι τους φερρίτες λιθίου που αναφέρθηχαν προηγουμένως. Όλα τα φάσματα των πρώτων υλών που χαταγράφηχαν έγιναν με laser στα 532 nm χαι με φαχό εστίασης 100x. Οι εντάσεις της δέσμης laser χαι ο χρόνος χαταγραφής μετρήσεων διέφεραν για χάθε υλιχό. Πιο συγχεχριμένα, στις μετρήσεις για το Al₂O₃ χρησιμοποιήθηχε δέσμη laser έντασης 1.5 mW χαι ο χρόνος χάθε μέτρησης ήταν 10 λεπτά, ενώ για το Fe₂O₃ η δέσμη laser είχε ένταση 0.75mW χαι ο χρόνος χάθε μέτρησης ήταν 30 λεπτά. Όσο για το Li₂CO₃, η προσπίπτουσα δέσμη laser είχε ένταση 0.5mW χαι η χάθε υλιχό στην συγχεχιμένη διπλωματιχή εργασία. Το χάθε φάσμα έχει επεξεργαστεί μέσω του προγράμματος Origin, χαι η συνάρτηση προσαρμογής που χρησιμοποιήθηχε σε αυτό το χομμάτι ήταν η Lorentzian.

Παρακάτω δίνεται το φάσμα Raman (Σχήμα 6.3) του καθαρού οξειδίου του αλουμινίου Al_2O_3 .



Σχήμα 6.3: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman Al₂O₃.

Απο το φάσμα της καθαρής αλουμίνας παρατηρούμε 6 στο σύνολο κορυφές, όπου είναι οι 380, 418, 431, 450, 579, 647 και 752 cm⁻¹ οι οποίες συμφωνούν με την βιβλιογραφία. Οι κορυφές 418 και 647 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε A_{1g} καταστάσεις φωνονίων, ενώ οι κορυφές 380,431,450, 579 και 752 cm⁻¹ σε E_{q} καταστάσεις φωνονίων. [11]



Σχήμα 6.4: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman Fe_2O_3 .

Απο το φάσμα του καθαρού οξειδίου του σιδήρου λάμβάνουμε 7 κορυφές στο σύνολο, εκ των οποίων οι 2 αντιστοιχούν σε A_{1g} καταστάσεις φωνονίων(phonon modes) και οι 4 απο τις υπόλοιπες 5 αντιστοιχούν σε E_g , με βάση την βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο κορυφές 222 cm⁻¹ και 498 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε A_{1g} φωνόνια και οι 241, 290, 406,608 σε E_g φωνόνια. Όλες οι δονητικές καταστάσεις που αναφέρθηκαν είναι ενεργές κατα Raman [12, 18].



Σχήμα 6.5: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman Li₂CO₃.

Απο το φάσμα του καθαρού ανθραχικού λιθίου λάμβάνουμε 6 κορυφές στο σύνολο, που αντιστοιχούν στις συχνότητες 93, 125, 154, 191, 293 και 1093 cm⁻¹. Οι στενές κορυφές υψηλών εντάσεων μεταξύ 93-191 cm⁻¹ συσχετίζονται με τις περιστροφικές και την ευθύγραμμες κινήσεις του ιόντος CO_3^{2-} επειδή οι χαμηλές αυτές ζώνες φαίνεται να μην επηρεάζονται απο την υποκατάσταση ισοτόπων λιθίου, σύμφωνα με τον MH Brooker [3]. Η αμέσως επόμενη κορυφή χαμηλής έντασης που συναντάμε στα 293 cm⁻¹ δεν έχει ακόμα χαρακτηριστεί, και η τελευταία κορυφή που βλέπουμε στα 1093 cm⁻¹ (A_{1g} φωνόνια) περιγράφει την συμμετρική επιμήκυνση των ιόντων CO_3^{2-} [14].

Εφόσον ολοκληρώθηκε η παρουσίαση της ομάδας φασμάτων των πρώτων υλών, θα συνεχίσουμε με τις ομάδες που ήταν το κύριο κομμάτι αυτής της διπλωματικής εργασίας. Πριν απο αυτό, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι σε όλα τα δείγματα και τις μετρήσεις που θα ακολουθήσουν σε αυτη την εργασία μετρούσαμε αρχικά με χαμηλή ισχύ λέιζερ στα 0.4mW και μετα με υψηλή ώστε να δούμε αν επηρεάζει η ισχύς του λέιζερ το υλικό και προκαλεί κάποια αλλαγή φάσης. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.6, είναι εμφανής η ομοιότητα των φασμάτων και άρα η ισχύς του λέιζερ δεν προκαλεί καμία αλλαγή στο υλικό. Για το λόγο αυτό, επιλέξαμε την υψηλή ισχύ για να έχουμε καλύτερο λόγο του σήματος ως προς τον θόρυβο (signal-to-noise ratio) στα φασματα μας.



Σχήμα 6.6: Κανονικοποιημένο και μη φάσμα Raman ενός τυχαίου δείγματος α-LiAlO2 με χρήση δέσμης δύο διαφορετικών εντάσεων

6.2.2 2^η ομάδα δειγμάτων-φερρίτες λιθίου

Στο δεύτερο μέρος μετρήσεων, λήφθηκαν τα φάσματα Raman απο δείγματα φερριτών λιθίου. Όλα τα φάσματα που καταγράφηκαν έγιναν με laser στα 532 nm και με φακό εστίασης 100x. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε δέσμη laser με διαφορετικές εντάσεις 1.5mW και 4mW. Για το λόγο ότι καταγράφηκε ένας μεγάλος αριθμός φασμάτων, ήταν αναγκαίο να επιλέξουμε τα φάσματα που αποδίδουν την περισσότερη πληροφορία, για την παρουσίαση κάθε δείγματος. Επειδή υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των μετρήσεων ως προς την ένταση της δέσμης και τον χρόνο μέτρησης, σε κάθε φάσμα που θα δίνεται, θα παρέχεται και η σχετική πληροφορία για τον χρόνο και την ένταση της δέσμης laser. Το κάθε φάσμα έχει επεξεργαστεί μέσω του προγράμματος Origin, και η συνάρτηση προσαρμογής που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το μέρος ήταν η Lorentzian.

Το πρώτο δείγμα που ακολουθεί, είναι το δείγμα BP021A και στο σχήμα 6.7 απεικονίζεται το φάσμα Raman της διατεταγμένης δομής LiFe₅O₈. Επειδή παρατηρήθηκε κορυφή μετά τα 650 cm⁻¹ πήραμε μία παραπάνω μέτρηση στην φασματική περιοχή μεταξύ των 550 με 1150 cm⁻¹. Το αποτέλεσμα ήταν να καταγραφεί η κορυφή που αντιστοιχεί σε συχνότητα 718 cm⁻¹.





Σχήμα 6.7: Φάσματα Raman δύο διαφορετικών φασματικών περιοχών για ίδιο σημείο του δείγματος παστίλιας BP021A.

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	$ m E$ ύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	80	6	2298	918
	91	14	5290	935
	123	4	30049	5830
	199	5	13719	2326
	234	6	5706	1328
	260	6	10620	1814
	268	5	2926	1032
	282	8	3286	935
	298	10	18558	1874
BD021 A	316	14	15753	1406
DI 021A	357	10	33991	3102
Διατεταχμένη	380	7	30724	3555
LiFe ₅ O ₈	400	9	11532	1525
	436	6	2242	899
	445	12	3907	1142
	469	6	1452	855
	493	14	32315	2175
	523	13	26420	2000
	558	35	8864	864
	611	15	11614	1171
	663	37	31785	1236
	718	31	310894	6691

Πίνακας 2: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος

Στο παραπάνω πίναχα, έχουμε συγχεντρώσει όλες τις συχνότητες που εμφανίζονται στην καταγραφή των φασμάτων, καθώς και τις απαιραίτητες πληροφορίες που προχύπτουν απο τα fitting. Φαίνεται απο το φάσμα ότι η διατεταγμένη φάση του LiFe₅O₈ παρουσιάζει πολλές ενεργές καταστάσεις κατα Raman. Οι συχνότητες με την μεγαλύτερη ένταση είναι σε σειρά οι 123, 199, 357, 380, 493 και 718 cm⁻¹.

Για να έχουμε ένα παραπάνω μέτρο σύγχρισης μεταξύ των δειγμάτων ίδιας φάσης υπολογίσαμε το λόγο των εμβαδών χάποιων χορυφών μεταξύ των δειγμάτων. Για το δείγμα BP021A διαλέξαμε το εμβαδόν συχνότητας 380 cm⁻¹ ως σταθερό χαι πήραμε το λόγο $\frac{PeakArea}{30724}$ για τις συχνότητες 199, 234, 260, 298, 316, 357, 493, 523 χαι 718 (cm⁻¹). Παραχάτω δίνουμε σε πίναχα τον λόγο των εμβαδών για χάθε συχνότητα που αναφέρθηχε.

Λόγοι εμβαδών συχνοτήτων δείγματος ΒΡ021Α				
Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εμβαδόν	Λόγος		
199	13719	0.45		
234	5706	0.19		
260	10620	0.34		
298	18558	0.60		
316	15753	0.51		
357	33991	1.11		
380	30723	1.00		
493	32315	1.05		
523	26420	0.86		
718	310894	10.12		

Πίνακας 3: Υπολογιστικά δεδομένα.

Στην συνέχεια, μετρήθηκε το δείγμα BP014B στο οποίο έχει σχηματιστεί η διατεταγμένη φάση LiFe₅O₈, αλλά έχει ακολουθήσει διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης, ενώ αυτο δείγμα είναι σε μορφή σκόνης. Αναμένεται ο τρόπος σύνθεσης να μην επηρεάσει ιδιαίτερα την ζητούμενη φάση, εφόσον μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ έδειξαν ότι έχει σχηματιστεί η διατεταγμένη φάση του LiFe₅O₈.



Σχήμα 6.8: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman διατεταγμένης φάσης $\rm LiFe_5O_8$ του δείγματος σκόνης BP014B.

Δείγμα	Συχνότητα $(m cm^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	200	5	5475	706
	235	4	802	146
	261	5	2366	292
	299	12	6209	336
BP014B	316	12	3127	168
	357	12	9779	523
Διατεταγμένη	381	19	8824	548
$LiFe_5O_8$	436	14	1175	54
(Σκόνη)	493	20	16197	508
	519	16	1902	76
	554	10	695	46
	610	16	4517	181
	716	38	29473	490

Πίνακας 4: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Ομοίως έχουμε συγκεντρώσει όλες τις συχνότητες που εμφανίζονται στην καταγραφή των φασμάτων, καθώς και τις απαιραίτητες πληροφορίες που προκύπτουν απο τα fitting. Οι συχνότητες με την μεγαλύτερη ένταση είναι σε σειρά οι 200, 357,381,493 και 716 $\rm cm^{-1}.$

Με τον ίδιο τρόπο, θα υπολογίσουμε τους λόγους των εμβαδών για τις συχνότητες 200, 235,261, 299,316,357,381, 493,519 και 716 cm⁻¹ έχοντας ως σταθερό εμβαδόν την συχνότητα στο 381 cm⁻¹. Η επιλογή των συχνοτήτων γίνεται με βάση το ύψος και την ευκρίνεια των κορυφών. Για να γίνει σύγκριση των δύο διαφορετικών δειγμάτων χρειάζεται να επιλέξουμε τις σχετικά κοντινές μεταξύ τους συχνότητες. Παρακάτω δίνουμε τον πίνακα με τους λόγους των εμβαδών για το δείγμα BP014B.

Λόγοι εμβαδών συχνοτήτων δείγματος ΒΡ014Β				
Συχνότητα $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Λόγος		
200	5475	0.62		
235	802	0.09		
261	2366	0.27		
299	6209	0.70		
316	3127	0.35		
357	9779	1.11		
381	8824	1.00		
493	16197	1.84		
519	1902	0.22		
716	29473	3.34		

Πίναχας 5: Υπολογιστιχά δεδομένα.

Παραπάνω παρουσιάστηκαν τα δύο φάσματα της διατεταγμένης φάσης LiFe₅O₈ δύο διαφορετικών δειγμάτων. Τα δύο δείγματα διαφέρουν ως προς τις συνθήκες ανάπτυξης, αλλά και ως προς την υφή-μορφή της επιφάνειας διότι το ένα είναι ένα δείγμα σκόνης και το άλλο ένα δείγμα παστίλιας. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως υπάρχει ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων που είναι ενεργές κατα Raman. Στην συνέχεια, θα δώσουμε τις συχνότητες των δειγμάτων που είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους, καθώς και τις ενεργές καταστάσεις κατα Raman στις οποίες αντιστοιχούν.

Κοινές πειραματικές συχνότητες ενεργών καταστάσεων κατά Raman					
των δειγμάτων διατεταγμένης φάσης ${ m LiFe}_5{ m O}_8$					
Συχνότητες $(m cm^{-1})$ [BP021A]	Συχνότητες $(m cm^{-1})$ [BP014B]	Ενεργές καταστάσεις κατα Raman			
187	187	F ₂			
199	200	F_2			
234	235	E			
260	261	E			
298	299	E			
316	316	E			
357	357	E			
380	381	E			
435	436	-			
493	493	F_2			
523	519	E			
611	610	F ₂			
718	716	A ₁			

Πίνακας 6: Δεδομένα σύγκρισης φασμάτων.

Και στα δύο δείγματα καταγράφηκαν κορυφές οι οποίες είτε δεν έχουν χαρακτηριστεί είτε έχουν χαρακτηριστεί αλλά είναι σχετικά αδύναμες και δεν παρουσιάζονται και στα δύο δείγματα οπότε δεν υπάρχει και η δυνατότητα σύγκρισης. Ωστόσο, είναι αξιοσημείωτο ότι υπάρχουν συχνότητες που αντιστοιχούν σε κορυφές μεγάλου εύρους εντάσεων.

Εκτός απο την συσχέτιση των κορυφών χρειάζεται να εξετάσουμε και σε ποιές ταλαντώσεις μορίων αντιστοιχούν. Σύμφωνα με τον Prajna P.Mohapatra ([13]) οι συχνότητες μεταξύ 472-710 cm⁻¹ που αναφέρονται στην ενεργή κατάσταση φωνονίων F₂ δηλώνουν την επιμήκυνση(stretching) του δεσμού Fe-O στις τετραεδρικές θέσεις του πλέγματος. Για τα δικά μας φάσματα, θεωρούμε ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτή την ενεργή κατάσταση είναι οι 493 και 611 cm⁻¹. Επιπλέον, η κορυφή που εμφανίζεται στην υψηλότερη συχνότητα των 716 cm⁻¹ δηλώνει την ταλάντωση του ομοιοπολικού δεσμού Fe-O [6]. Αναμενόμενο, είναι ότι κάποιες απο τις κορυφές χαμηλών συχνοτήτων θα συσχετίζονται με τις κινήσεις των ιόντων λιθίου. Η χαρακτηριστική κορυφή γύρω στα 300 cm⁻¹ και για τα δύο δείγματα περιγράφει την ταλάντωση του μορίου Li-O στις τετραεδρικές θέσεις [13].



Σχήμα 6.9: Χαρακτηριστικά φάσματα Raman διατεταγμένης φάσης $\rm LiFe_5O_8$ δύο διαφορετικών δειγμάτων.

Στο παραπάνω σχήμα (6.9) παρουσιάζονται τα φάσματα των δύο διαφορετικών δειγμάτων διατεταγμένης φάσης LiFe₅O₈, αλλά σε κοινό διάγραμμα. Για να πραγματοποιηθεί η σύγκριση επιλέχθηκε το διάστημα των 150-800 cm⁻¹, λόγω της μικρότερης φασματικής περιοχής που καταγράφηκε στο δείγμα BP014B. Μετά απο αυτή την ενέργεια, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των δύο φασμάτων.

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι ενώ χρησιμοποιείται δέσμη ίδιας έντασης laser(1.5mW) στο δείγμα BP014B λαμβάνουμε χαμηλότερες σε ένταση χορυφές απο ότι στο δείγμα BP021A. Πιθανότατα η ανομοιογένεια της επιφάνειας του υλιχού, ειδιχά στην μορφή σχόνης, να επηρεάζει άμεσα τον αριθμό των σχεδάσεων των φωνονίων στον χρύσταλλο. Ειδιχότερα, υπάρχουν χορυφές που εμφανίζονται στο δείγμα παστίλιας, ενώ στο δείγμα σχόνης για να λάβουμε αυτές τις χορυφές ίσως χρειαζόταν ισχυρότερη ένταση του laser.

Απο τους λόγους των εμβαδών μπορούμε να επιβεβαιωθούμε για το παραπάνω και να έχουμε μια πλήρης εικόνα για τα δύο δείγματα μας. Αναφορικά με την συχνότητα 716 $m cm^{-1}$ παρατηρούμε ότι για το δείγμα παστίλιας η ένταση είναι πολύ υψηλη και μάλιστα σχεδόν διπλάσια σε ένταση και δεκαπλάσια σε εμβαδόν απο την 381 cm^{-1} . Απο την άλλη στο δείγμα σκόνης το ύψος της ίδιας κορυφής είναι στο ίδιο επίπεδο με την $381~{
m cm^{-1}}$ και με εμβαδόν σχεδόν τριπλάσιο. Γενικά, οι υψηλότερες συχνότητες υποδυκεικνύουν παραμένουσες τάσεις στο πλέγμα-χρύσταλλο του υλιχού. Η υψηλότερη ένταση μάλλον σχετίζεται με την μεγαλύτερη συγκέντρωση κέντρων σκέδασης (λόγω συμπίεσης) και την αποτελεσματικότερη διείσδυση της διεγείρουσας δέσμης λόγω χαμηλότερης διάχυσης (η οποία διάχυση επιτείνεται στην περίπτωση της σκόνης). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρούμε και στις υπόλοιπες κορυφές, καθώς αν κοιτάξουμε στο σχήμα 6.9 κορυφές όπως οι 400, 436, 523 και 554 σχεδόν εξαφανίζονται στο δείγμα σκόνης. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στο δείγμα παστίλιας εκτός απο το ότι λαμβάνουμε περισσότερες κορυφές, όλες οι κορυφές έχουν μικρότερο εύρος (FWHM) που απο αυτό προκύπτει και το συμπέρασμα ότι η μορφή του δείγματος BP021A και η διαφορετική θερμική κατεργασία που έχει υποστεί, ευννοεί την καλύτερη κρυστάλλωση του υλικού.

Στην συνέχεια θα δοθούν τα δύο φάσματα άταχτης φάσης LiFe₅O₈ δύο διαφορετιχών δειγμάτων. Και αυτά τα δύο δείγματα διαφέρουν ως προς τις συνθήχες ανάπτυξης, αλλά χαι ως προς την υφή-μορφή της επιφάνειας διότι το ένα είναι ένα δείγμα σχόνης χαι το άλλο ένα δείγμα παστίλιας.



Σχήμα 6.10: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman άτακτης φάσης LiFe₅O₈ του δείγματος BP036A.

Δ είγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	192	12	34150	1862
	286	74	157662	1358
BP036A	345	21	32421	1004
	371	49	88042	1144
Άτακτη	482	51	203000	2550
$\mathbf{LiFe}_{5}\mathbf{O}_{8}$	596	35	63333	1149
(Σκόνη)	700	76	521822	4357
	875	114	110816	620
	1096	133	110836	532

Πίνακας 7: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Παραπάνω βλέπουμε το φάσμα που λάβαμε απο την μέτρηση του δείγματος BP036A, καθώς και τον πίνακα με τις πληροφορίες απο την προσαρμογή των καμπυλών με χρήση της Lorentzian. Οι συχνότητες που αποδίδουν σε υψηλότερη ένταση είναι οι 192, 345, 482, και 700 $\rm cm^{-1}.$

Υπολογίσαμε τους λόγους των εμβαδών για τις εντάσεις 192, 345, 371, 482 και 596 έχοντας ως κορυφή αναφοράς την 700 $\rm cm^{-1}$ για τον υπολογισμό των λόγων. Οι τιμές που λάβαμε κατά αύξουσα σειρά των συχνοτήτων είναι οι 0.07, 0.06, 0.16, 0.40 και 0.12.



Σχήμα 6.11: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman άτα
κτης φάσης $\rm LiFe_5O_8$ του δείγματος BP021B.

Δ είγμα	Σ υχνότητες $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	198	14	20878	984
	265	25	11242	290
BP021B	310	35	14660	268
	361	115	207846	1148
Άτακτη	487	72	185735	1636
$\mathbf{LiFe}_{5}\mathbf{O}_{8}$	536	17	10025	375
	704	42	296994	4545
	883	53	28199	340

Πίνακας 8: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Με όμοιο τρόπο, παρουσιάζεται το φάσμα Raman της άταχτης φάσης LiFe₅O₈ του δείγματος BP021B και αχολουθεί ο σχετιχός πίναχας με τις απαιραίτητες πληροφορίες. Οι συχνότητες που αποδίδουν σε υψηλότερη ένταση είναι οι 198, 361, 487, και 704 cm⁻¹. Υπολογίσαμε τους λόγους των εμβαδών για τις εντάσεις 198, 361 και 487 έχοντας ως χορυφή αναφοράς την 704 cm⁻¹ για τον υπολογισμό των λόγων. Οι τιμές που λάβαμε κατά αύξουσα σειρά των συχνοτήτων είναι οι 0.07, 0.70, 0.63.

Παραχάτω θα δώσουμε τις συχνότητες των δειγμάτων που είναι αρχετά χοντά μεταξύ τους, χαθώς χαι τις ενεργές χαταστάσεις χατα Raman στις οποίες αντιστοιχούν.
Κοινές πειραματικές συχνότητες ενεργών καταστάσεων κατά Raman των δειγμάτων άτακτης φάσης LiFe ₅ O ₈					
Συχνότητες (cm ⁻¹) Συχνότητες (cm ⁻¹) [BP021B] [BP036A] Ενεργές καταστάσεις κατα Ran					
198	192	F_{2g}			
487	482	F_{2g}			
704	700	A_{1g}			
883	875	-			

Πίνακας 9: Δεδομένα σύγκρισης φασμάτων.

Απο τα φάσματα καταλαβαίνουμε ότι η άτακτη φάση έχει λιγότερες ενεργές καταστάσεις κατα Raman. Επιπλέον, κάποιες καταστάσεις φωνονίων που λαμβάνουμε στην διατεταγμένη φάση εμφανίζονται και στην άτακτη φάση. Οι συχνότητες προσεγγιστικά γύρω απο τα 200, 490 και 700 cm⁻¹ είναι κοινές και για τις δύο φάσεις του υλικού, και πιθανότητα συσχετίζονται με την ίδια ταλάντωση μορίου, σύμφωνα με τον Sílvia Soreto [16]. Θεωρούμε ότι η κορυφή στα 700 cm⁻¹, αντιστοιχεί στην ταλάντωση του μορίου Fe-O οκταεδρικής θέσης όπως και στην διατεταγμένη φάση του LiFe₅O₈. Αντίστοιχα, η κορυφή κοντά στα 490 cm⁻¹ θεωρούμε ότι αντιστοιχεί στην επιμήκυνση (stretching) του δεσμού Fe-O τετραεδρικής θέσης, διότι στην περιοχή 472-710 cm⁻¹ συναντάμε επιμηκύνσεις αυτού δεσμού, όπως ανέφερε και ο Prajna P.Mohapatra [13].



Σχήμα 6.12: Χαραχτηριστικά φάσματα Raman άταχτης φάσης LiFe₅O₈ δύο διαφορετικών δειγμάτων.

Τώρα που τα δύο φάσματα είναι σε ένα κοινό διάγραμμα, παρατηρούμε ότι έχουν διαφορές ως προς το ύψος των κορυφών, αλλά και ως προς την θέση των κορυφών. Ένα πρόβλημα που εμφανίζεται είναι ότι κάποιες κορυφές φαίνεται να είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες συχνότητες αν κοιτάξουμε απο το δείγμα BP036A στο δείγμα BP021B. Αυτές οι αποκλίσεις θα μπορούσαν να οφείλονται στην διαφορετική μορφολογία των δύο δειγμάτων, και επομένως για αυτό λαμβάνουμε και μετατοπισμένες κορυφές.

Μια ποιοτικά καλύτερη εξήγηση για την μετατόπιση των κορυφών, είναι ότι στο δείγμα παστίλιας το οποίο για να φτιαχτεί έχει συμπιεστεί σκόνη με την χρήση της πρέσσας, έτσι δημιουργούνται κάποιες τάσεις στο πλέγμα του υλικού, όπως αναφέραμε και στα δείγματα της διατεταγμένης φάσης. Με αυτό τον τρόπο επηρεάζεται ο δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων και αυτό μεταφράζεται ως μια μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερες συχνότητες.

Παράλληλα, στο χοινό διάγραμμα φαίνεται ότι στο δείγμα σχόνης το εύρος (FWHM) χάποιων χορυφών μεγαλώνει που μεταφράζεται ως μείωση των χρυσταλλιτών του υλιχού. Με αυτό εννοούμε ότι, το δείγμα σχόνης πιθανότατα να είναι πιο άμορφο απο το δείγμα παστίλιας χαι αυτό αιτιολογείται απο το γεγονός ότι το δείγμα παστίλιας συντέθηχε χάτω απο υψηλότερες θερμοχρασίες. Εφόσον αναπτύσσονται μεγαλύτερες θερμοχρασίες είναι λογιχό το υλιχό τελιχά να είναι περισσότερο χρυσταλλιχό, χαι επομένως για αυτό λαμβάνουμε εμείς χάποιες πιο στενές χορυφές. Το συμπέρασμα για το εύρος των χορυφών μπορεί να επιβεβαιωθεί χαι απο τους πίναχες δεδομένων 7 χαι 8.



Σχήμα 6.13: Εικόνες των δειγμάτων LiFe₅O₈ με χρήση φακού 100x.

6.2.3 3^η ομάδα δειγμάτων–Μεταλλικά οξείδια λιθίου

Στο τρίτο μέρος μετρήσεων, λήφθηκαν τα φάσματα Raman απο δείγματα μεταλλικών οξειδίων λιθίου. Όλα τα φάσματα που καταγράφηκαν έγιναν με laser στα 532 nm και με φακό εστίασης 100x. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε δέσμη laser με διαφορετικές εντάσεις 0.4mW, 1.2mW, 1.5mW και 4mW. Λόγω του μεγάλου όγκου μετρήσεων, ήταν αναγκαίο να επιλέξουμε τα φάσματα που αποδίδουν την περισσότερη πληροφορία, για την παρουσίαση κάθε δείγματος. Επειδή υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των μετρήσεων ως προς την ένταση της δέσμης και τον χρόνο μέτρησης, σε κάθε φάσμα που θα δίνεται, θα παρέχεται και η σχετική πληροφορία για τον χρόνο και την ένταση της δέσμης laser. Το κάθε φάσμα έχει επεξεργαστεί μέσω του προγράμματος Origin, και η συνάρτηση προσαρμογής που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το μέρος ήταν η Lorentzian.

Η παρουσίαση των δειγμάτων φάσης α-LiFeO₂ θα γίνει με βάση τις θερμοκρασιακές συνθήκες ανάπτυξης. Το πρώτο δείγμα που ακολουθεί σε αυτό το κομμάτι, είναι το δείγμα BP065 το οποίο φτιάχτηκε στους 850 °C.



Σχήμα 6.14: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman α-LiFeO2 του δείγματος BP065.

Δείγμα	Συχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	166	112	227039	1294
BD065	291	93	40239	276
DI 005	403	272	862559	2022
~ LiFoO	524	98	119685	774
α -LifeO ₂	600	90	254789	1803
	659	88	217244	1581

Πίνακας 10: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Στο σχήμα (6.14) φαίνεται το φάσμα Raman της φάσης α-LiFeO4₂ και ακολουθεί ο σχετικός πίνακας με τα δεδομένα απο την προσαρμογή των καμπυλών. Οι συχνότητες που αποδίδουν σε υψηλότερη ένταση είναι οι 403, 524 600 και 659 cm⁻¹. Υπολογίσαμε τους λόγους των εμβαδών για τις εντάσεις 403, 524 και 659 έχοντας ως κορυφή αναφοράς την 600 cm⁻¹ για τον υπολογισμό των λόγων. Οι τιμές που λάβαμε κατά αύξουσα σειρά των συχνοτήτων είναι οι 3.39, 0.47 και 0.85.

Ωστόσο, όταν ολοκληρώθηκαν κάποιες πρώτες μετρήσεις σε ένα τυχαία επιλεγμένο σημείο μετακινίσαμε την δέσμη σε άλλο σημείο του δείγματος. Σε αυτό το σημείο το φάσμα Raman που καταγράφηκε ήταν:



Σχήμα 6.15: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman α-LiFeO2 ενός άλλου σημείου του δείγματος BP065.

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	165	84	144169	1091
BD065	389	381	1602290	2674
α -LiFeO ₂	509	42	17213	260
	605	70	96196	875
	655	72	101946	898

Πίναχας	11:	Δεδομένα	γαραχτηριστιχού	φάσματος.
			V	1

Τα φάσματα που λαμβάνουμε είναι αρχετά διαφορετικά μεταξύ τους, καθώς κάποιες κορυφές όπως οι 403, 524 και 659 cm⁻¹ έχουν μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες και δίνουν καταστάσεις φωνονίων στα 389, 509 και 655 cm⁻¹ αντίστοιχα. Επιπλέον, ενώ η συχνότητα γύρω στα 600-605 cm⁻¹ έδινε την υψηλότερη ένταση, τώρα έχει λάβει την θέση της η 389 cm⁻¹. Πιθανότατα αυτές οι διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος.

Στο σχήμα (6.14) φαίνεται το φάσμα Raman της φάσης α-LiFeO4₂ για το δείγμα σκόνης BP062 που φτιάχτηκε στους 900 °C και ακολουθεί ο σχετικός πίνακας με τα δεδομένα απο την προσαρμογή των καμπυλών.



Σχήμα 6.16: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman α-LiFeO2 του δείγματος σκόνης BP062.

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	165	84	58038	438
BP062	299	100	36617	232
	396	236	401810	1082
α -LiFeO $_2$	515	81	49650	390
(Σκόνη)	595	103	194710	1204
	656	95	194913	1312

Πίνακας 12: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Οι συχνότητες που αποδίδουν σε υψηλότερη ένταση είναι οι 396, 515, 595 και 656 cm⁻¹. Υπολογίσαμε τους λόγους των εμβαδών για τις εντάσεις 396, 515 και 656 έχοντας ως κορυφή αναφοράς την 595 cm⁻¹ για τον υπολογισμό των λόγων. Οι τιμές που λάβαμε κατά αύξουσα σειρά των συχνοτήτων είναι οι 2.06, 0.25 και 1.00, αντίστοιχα.

Ωστόσο, όταν ολοκληρώθηκαν κάποιες πρώτες μετρήσεις σε ένα τυχαία επιλεγμένο σημείο μετακινίσαμε την δέσμη σε άλλο σημείο του δείγματος. Σε αυτό το σημείο το φάσμα Raman που καταγράφηκε ήταν:



Σχήμα 6.17: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman α-LiFeO2 ενός άλλου σημείου του δείγματος σκόνης BP062.

Δ είγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	$ m E$ ύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	177	144	225213	998
	255	26	8926	215
BP062 α-LiFeO2 (Σκόνη)	285	37	19328	331
	324	91	48983	344
	376	158	203353	817
	479	117	127792	695
	527	72	22492	196
	583	80	58320	462
	653	186	296771	1018

Πίνακας 13: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Από το φάσμα του δείγματος σκόνης που καταγράφηκε σε διαφορετικό σημείο, καταλαβαίνουμε ότι υπάρχουν πολλές διαφορές μεταξύ των δύο σημείων. Πράγματι, δεν μπορούμε να αποφανθούμε για τις διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο σημείων εφόσον αναφερόμαστε στο ίδιο δείγμα. Κάποιες συχνότητες φαίνεται να παραμένουν, αλλά είναι αρκετά μετατοπισμένες και δεν μπορεί να γίνει ταυτοποίηση.

Θα συνεχίσουμε με τα δείγματα τα οποία φτιάχτηκαν μέσω τροποποίησης του δείγματος BP062. Ακολουθεί το δείγμα BP062G1, το οποίο αναπτύχθηκε υποβάλλοντας το BP062 σε παραπάνω θεμική κατεργασία στους 1000 °C. Στο σχήμα (6.18) φαίνεται το φάσμα Raman της φάσης α-LiFeO₂ του δείγματος BP062G1 και ακολουθεί ο σχετικός πίνακας με τα δεδομένα απο την προσαρμογή των καμπυλών.



Σχήμα 6.18: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman α-LiFeO2 του δείγματος BP062G1.

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	$ m E$ ύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	170	91	217006	1507
	305	91	71132	496
BP062G1	400	216	772526	2273
$lpha$ -LiFeO $_2$	521	115	235028	1292
	604	92	394176	2728
	661	80	296861	2350

Πίνακας 14: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Το φάσμα Raman που καταγράφηκε φαίνεται να μοιάζει με τα αντίστοιχα φάσματα των προηγούμενων δειγμάτων. Οι συχνότητες φαίνεται να παραμένουν ίδιες με μια σχετικά μικρή απόκλιση, και επίσης βλέπουμε ότι οι συχνότητες υψηλών εντάσεων παραμένουν οι 400, 521, 604 και 661 cm⁻¹. Υπολογίσαμε τους λόγους των εμβαδών για τις εντάσεις 400, 521 και 661 έχοντας ως κορυφή αναφοράς την 604 cm⁻¹ για τον υπολογισμό των λόγων. Οι τιμές που λάβαμε κατά αύξουσα σειρά των συχνοτήτων είναι οι 1.96, 0.60 και 0.75, αντίστοιχα.

Στην συνέχεια ακολουθεί το δείγμα BP062G2, το οποίο αναπτύχθηκε υποβάλλοντας το BP062G1 σε παραπάνω θεμική κατεργασία στους 1050 °C. Στο σχήμα (6.19) φαίνεται το φάσμα Raman της φάσης α-LiFeO₂ του δείγματος BP062G2 και ακολουθεί ο σχετικός πίνακας με τα δεδομένα απο την προσαρμογή των καμπυλών.



Σχήμα 6.19: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman α-LiFeO2 του δείγματος BP062G2.

Δ είγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	172	98	254001	1646
	299	95	69313	463
BP062G2	396	219	828602	2405
α -LiFeO $_2$	525	126	315609	1589
	601	76	299363	2493
	660	98	514099	3345

Πίνακας 15	: Δεδομένα	χαρακτηριστικού	φάσματος.
-	(

Οι συχνότητες και για αυτό το δείγμα φαίνεται να παραμένουν ίδιες με μια σχετικά μικρή απόκλιση, και οι συχνότητες υψηλών εντάσεων είναι οι 396, 525, 601 και 660 cm⁻¹. Υπολογίσαμε τους λόγους των εμβαδών για τις εντάσεις 396, 525 και 660 έχοντας ως κορυφή αναφοράς την 601 cm⁻¹ για τον υπολογισμό των λόγων. Οι τιμές που λάβαμε κατά αύξουσα σειρά των συχνοτήτων είναι οι 2.77, 1.05 και 1.72, αντίστοιχα.

Το τελευταίο δείγμα της σειράς LiFeO₂ είναι το δείγμα BP062G3, το οποίο αναπτύχθηκε υποβάλλοντας το BP062G1 σε παραπάνω θεμική κατεργασία στους 1100 °C. Στο σχήμα (6.20) φαίνεται το φάσμα Raman της φάσης α-LiFeO₂ του δείγματος BP062G3 και ακολουθεί ο σχετικός πίνακας με τα δεδομένα απο την προσαρμογή των καμπυλών.



Σχήμα 6.20: Χαραχτηριστικό φάσμα Raman α-LiFeO2 του δείγματος BP062G3.

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	170	102	231237	1437
	301	101	66592	418
BP062G3	402	214	669828	1988
α-LiFeO $_2$	529	116	247575	1354
	601	84	330783	2504
	660	90	412925	2921

Πίνανας	16.	Λεδομένα	ναραντροιστικού	ωάσματος
IIIVUNUL	10.	Δευσμενά	Xupux inplo lixoo	φασματός.

Οι συχνότητες και για αυτό το δείγμα φαίνεται να παραμένουν και για αυτή την περίπτωση ίδιες με μια σχετικά μικρή απόκλιση, και οι συχνότητες υψηλών εντάσεων είναι οι 402, 528, 601 και 660 cm⁻¹. Υπολογίσαμε τους λόγους των εμβαδών για τις εντάσεις 402, 528 και 660 cm⁻¹ έχοντας ως κορυφή αναφοράς την 601 cm⁻¹ για τον υπολογισμό των λόγων. Οι τιμές που λάβαμε κατά αύξουσα σειρά των συχνοτήτων είναι οι 2.02, 0.75 και 1.25, αντίστοιχα.

Εφόσον παρουσιάστηκαν τα φάσματα όλων των δειγμάτων της φάσης α-LiFeO₂ μπορούμε να περάσουμε στο κομμάτι συσχέτισης των δειγμάτων. Παρακάτω τοποθετήθηκαν σε κοινό πίνακα οι συχνότητες των δειγμάτων που είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους με τις ενεργές καταστάσεις κατα Raman στις οποίες αντιστοιχούν. Έπειτα ακολουθεί κοινό διάγραμμα με τα καταγεγραμμένα φάσματα όλων των δειγμάτων, τα οποία αναπτύχθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες, ώστε να εξεταστούν και να συσχετιστούν οι κοινές συχνότητες.

K	Κοινές πειραματικές συχνότητες ενεργών καταστάσεων κατά Raman					
		των	δειγμάτων	της φάσης α	α-LiFeO ₂	
BP062	BP062	BP062G1	BP062G2	BP062G3	Ενεργές καταστάσεις κατα Raman	
166	165	170	172	170	-	
291	299	305	299	301	E_g Fe-O stretching of FeO ₆ octahedral	
403	396	400	396	402	E_g Fe-O stretching of FeO ₆ octahedral	
524	515	521	525	529	$F_{1g}+F_{2g}$ O-Fe-O bending of FeO ₆ octahedral	
600	595	603	601	601	-	
659	656	661	660	660	$F_{1g}+F_{2g}$ Fe-O stretching of FeO ₆ octahedral	

Πίναχας 17: Δεδομένα σύγχρισης φασμάτων.



Σχήμα 6.21: Χαρακτηριστικά φάσματα Raman δειγμάτων της φάσης α-LiFeO2 για διάφορες θερμοκρασίες ανάπτυξης.

Απο τις τιμές των συχνοτήτων και με βάση το διάγραμμα παρατηρείται μια στοιχειώδη μετατόπιση των κορυφών ανάλογα με τις θεμοκρασιακές συνθήκες ανάπτυξης. Ωστόσο, φαίνεται ότι υπάρχει μια προτίμηση γύρω απο συγκεκριμένες συχνότητες, και επομένως καταλήγουμε ότι παραμένει η οργάνωση των ατόμων που υπάρχει στο πλέγμα. Αυτό το συμπέρασμα προκύπτει απο το γεγονός ότι ενώ το δείγμα BP062 υπέστει παραπάνω θερμική κατεργασία, αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 1000, 1050 και 1100 °C, ώστε να φτιαχτούν τα δείγματα BP062-G1,G2 και G3 δεν επηρέασε την κρυσταλλική φάση α-LiFeO₂.

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέραμε ότι στόχος σύνθεσης των δειγμάτων α-LiFeO₂ υψηλότερης θερμοκρασίας κατεργασίας ήταν και να παρατηρήσουμε την συμπεριφορά των ιόντων Li⁺. Παρόλο που το λίθιο θεωρείται ασταθές και γνωρίζοντας ότι είναι απο τα ελαφρύτερα μέταλλα στην φύση φαίνεται ότι τα ιόντα λιθίου διατηρούν τις θέσεις τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό μας επιβεβαιώνει και για το ότι η φάση α-LiFeO₂ διατηρείται σε τέτοιες θερμοκρασίες και δεν τείνει να σχηματιστεί κάποια άλλη φάση [1, 2,10,15]. Αντιθέτα, σε ηλεκτροχημικές διαδικασίες, μετα απο διαδοχικούς κύκλους φόρτισης εκφόρτισης, η απομάκρυνση και η επανεισαγωγή του λιθίου στο πλέγμα εκδηλώνεται στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά Raman (Βλέπε Σχήμα 13 [1] και σχετική συζήτηση).

Μία άλλη παρατήρηση είναι ότι το εύρος των κορυφών είναι πάρα πολύ μεγάλο. Για να επιβεβαιωθούμε για αυτό μπορούμε να δούμε τις τιμές για το εύρος που προκύπτουν απο τις προσαρμογές (fitting) των κορυφών, που φαίνονται και στους πίνακες δεδομένων. Το εύρος κορυφών γνωρίζουμε ότι περιγράφει τον βαθμό κρυσταλλικότητας ενός υλικού, και στην προκειμένη περίπτωση φαίνεται ότι το υλικό έχει μεγάλο βαθμό κρυσταλλικής αταξίας.



Σχήμα 6.22: Εικόνες των δειγμάτων φάσης α-LiFeO2 με χρήση φακού 100x.

Στην συνέχεια, βλέπουμε στο σχήμα (6.23) το φάσμα Raman της φάσης γ-LiFeO2 και ακολουθεί ο πίνακας δεδομένων για τις συχνότητες που λαμβάνουμε.



Σχήμα 6.23: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman γ-LiFeO2 του δείγματος BPO81(A) .

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	$ m E$ ύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	182	15	19465	811
	234	15	3622	150
	265	187	160984	546
	321	11	4477	266
BP081(A)	338	34	10243	191
	407	41	19123	297
γ -LiFeO $_2$	436	167	163200	620
	525	99	94186	606
	572	40	16395	254
	606	30	5591	117
	654	127	190218	956

Πίνακας 18: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Απο το διάγραμμα της φάσης γ-LiFeO₂ προχύπτει εύχολα το συμπέρασμα ότι υπάρχουν περρισσότερες ενεργές χαταστάσεις φωνονίων απο ότι στην φάση α-LiFe₂. Έχουμε καταγράψει στο σύνολο 11 χορυφές, και φαίνεται ότι χάποιες είναι αρχετά στενές χάτι το οποίο μπορούμε να το επιβεβαιώσουμε απο τις τιμές του εύρους στον πίναχα δεδομένων. Ένα εύλογο συμπέρασμα είναι ότι η γ φάση είναι πιο χρυσταλλιχή, σε σχέση με την α που φαίνεται το υλιχό να είναι χατα ένα μεγάλο ποσοστό άμορφο. Επιπροσθέτως, παρατηρήσαμε ότι υπάρχει ταυτοποίηση χάποιων συχνοτήτων με τις συχνότητες που συναντήσαμε στην α-LiFeO₂ όπως είναι οι συχνότητες 182,407, 525, 606 και 654 cm⁻¹. Αυτό είναι λογικό καθώς για να σχηματιστεί η φάση γ-LiFeO₂ πρέπει να έχει περάσει πρώτα απο την φάση α-LiFeO₂ [10]. Υπάρχει περίπτωση αυτές οι συχνότητες να συσχετίζονται με τις ίδιες ταλαντώσεις μορίων της α-LiFeO₂.

Είναι εξίσου σημαντικό να δούμε ότι το φάσμα της φάσης γ-LiFeO₂ που καταγράφηκε μοιάζει αρκετά με το φάσμα που λάβαμε απο το δείγμα σκόνης BP062 απο ένα άλλο σημείο (Σχήμα 6.17). Απο αυτό συμπεραίνουμε ότι μπορεί το δείγμα BP062 να μην ήταν τελείως καθαρή φάση α-LiFeO₂ και να είχε σχηματιστεί κατα ένα μικρό ποσοστό η γ-LiFeO₂. Αφού μετρήθηκε το δείγμα BP081(A) μπορέσαμε να καταλάβουμε το λόγο που συναντήσαμε αυτή την διαφοροποίηση στα φάσματα μεταξύ των δύο σημείων του δείγματος BP062.

Οι επόμενες μετρήσεις αφορούν το δείγμα BP076A που είναι η φάση α-LiAlO₂, και παρακάτω δίνεται το φάσμα που καταγράψαμε με την πειραματική διάταξης.



Σχήμα 6.24: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman α-LiAlO2 του δείγματος BPO76A .

Δείγμα	Συχνότητα $(m cm^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	122	4.7	18970	2573
	257	8.6	32544	2406
	266	6	42712	4414
	364	3	1273	249
	393	112	75040	428
BP076A	506	9	213374	15278
	540	30	19490	426
α -LiAlO ₂	611	8	25108	2112
	653	12	6159	333
	808	7	36020	3318
	842	6	13752	1572

Πίνακας 19: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

 ${
m A}$ πο την καταγραφή του δείγματος φάσης α- ${
m LiAlO}_2$ φαίνεται ότι υπάρχουν αρκετές ενεργές καταστάσεις κατα Raman, καθώς στο φάσμα που λαμβάνουμε μπορούμε να το χαραχτηρίσουμε ως πλούσιο λόγω του μεγάλου αριθμού συχνοτήτων που εμφανίζονται. Το φάσμα του LiAlO₂ χωρίζεται με βάση την βιβλιογραφία στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (χάτω από τα 500 cm^{-1}) και στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων (πάνω από τα 500 $\rm cm^{-1}).$ Η περιοχή υψηλών συχνοτήτων περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο τις ταλαντώσεις Al-O, ενώ η περιοχή χαμηλών συχνοτήτων αποτελείται από ταλαντώσεις του δεσμού Li-O, καθώς και μια μίξη των Li-O και Al-O [7]. Η συχνότητα στα 266 ${\rm cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στην επιμήχυνση (stretching) του μορίου Li-O-Al, ενώ οι συχνότητες στα 364 και 394 cm^{-1} συσγετίζονται με ταλαντώσεις του μορίου Li-O. Στα 364 cm^{-1} έγουμε την χάμψη (bending) του δεσμού Li-O και στα 394 cm⁻¹ βλέπουμε την χάμψη (stretching) του ίδιου δεσμού. Επίσης, οι συχνότητες στ
α506 και $611~{\rm cm^{-1}}$ έχουν να κάνουν με την χάμψη του δεσμού Al-O, ενώ η μεσαία συχνότητα στα 540 cm^{-1} δείχνει την επιμήχυνση του ίδιου δεσμού. Οι τελευταίες συχνότητες που συναντάμε στα 808 και 842 cm^{-1} , σύμφωνα με την βιβλιογραφία περιγράφουν την επιμήχυνση χαι αντίστοιχα την χάμψη του δεσμού Al-O [17].

Πέρα απο τις συχνότητες, είναι αναγκαίο να κοιτάξουμε το εύρος όλων αυτών των κορυφών. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι περισσότερες κορυφές έχουν πάρα πολύ μικρό εύρος που απο αυτό προκύπτει το συμπέρασμα ότι το δείγμα είναι καθαρό κρυσταλλικό υλικό.



Σχήμα 6.25: Εικόνες των δειγμάτων γ-LiFeO2 και α-LiAlO2 με χρήση φακού 100x.

6.2.4 4^η ομάδα δειγμάτων $-{ m LiFe}_{1-x}{ m Al}_x{ m O}_2$

Στο τελευταίο μέρος μετρήσεων, θα παρουσιαστούν τα φάσματα Raman απο δείγματα μεταλλικών οξειδίων λιθίου με τύπο LiFe_{1-x}Al_xO₂. Όλα τα φάσματα που καταγράφηκαν έγιναν με laser στα 532 nm και με φακό εστίασης 100x. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε δέσμη laser με διαφορετικές εντάσεις 0.4mW, 1.2mW, 1.5mW και 4mW. Λόγω του μεγάλου όγκου μετρήσεων, ήταν αναγκαίο να επιλέξουμε τα φάσματα που αποδίδουν την περισσότερη πληροφορία, για την παρουσίαση κάθε δείγματος. Επειδή υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των μετρήσεων ως προς την ένταση της δέσμης και τον χρόνο μέτρησης, σε κάθε φάσμα που θα δίνεται, θα παρέχεται και η σχετική πληροφορία για τον χρόνο και την ένταση της δέσμης laser. Το κάθε φάσμα έχει επεξεργαστεί μέσω του προγράμματος Origin, και η συνάρτηση προσαρμογής που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το μέρος ήταν η Lorentzian.

Γενικά, επειδή τα υλικά αυτά αποτελούν μια σχετικά νέα πειραματική προσέγγιση και δεν υπάρχουν σχετικές αναφορές για φασματοσκοπικές μελέτες Raman πάνω σε αυτά τα υλικά, κρίθηκε απαραίτητο να μετρήσουμε σε αρκετά μεγάλου εύρους φασματική περιοχή 0-1200 cm⁻¹. Με αυτό τον τρόπο θα έχουμε και μια πλήρη εικόνα για τις ενεργές καταστάσεις που εμφανίζονται στο υλικό. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κάποιες μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ που πραγματοποιήθηκαν σε ένα απο τα τέσσερα δείγματα, έδειξαν ότι σχηματίζονται και επικρατούν δύο διαφορετικές φάσεις στο υλικό. Οι φάσεις που σχηματίζονται είναι οι α-LiFeO₂ και α-LiAlO₂.

Το πρώτο δείγμα που ακολουθεί, είναι το δείγμα BP077 και στο σχήμα 6.26 απεικονίζεται το φάσμα Raman του υλικού LiFe_{0.8}Al_{0.2}O₂.



(a) Фа
 фатих
н́ періох
́%: 100-700 $\rm cm^{-1}$



(b) Фа
 филтик
ή περιοχή : 600-1200 ${\rm cm}^{-1}$

Σχήμα 6.26: Φάσματα Raman ενός σημείου αλλά δύο διαφορετικών φασματικών περιοχών του δείγματος BP077

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	186	105	197864	1192
	298	129	489391	2407
	352	48	188499	1688
	394	21	5972	177
$\mathbf{BP077}$ $\mathbf{LiFe}_{0.8}\mathbf{Al}_{0.2}\mathbf{O}_{2}$	423	108	170442	1007
	487	113	331877	1866
	574	113	315595	1778
	765	167	343909	1932
	882	67	28322	398
	960	120	70306	549
	1070	113	39748	330

Πίνακας 20: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Απο την καταγραφή των φασμάτων φαίνεται να εμφανίζονται αρκετές κορυφές. Για το λόγο ότι δεν υπάρχει κάποια σχετική βιβλιογραφική αναφορά για να γίνει και αντιστοίχιση των συχνοτήτων, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των κορυφών με τις πρώτες ύλες και τις δύο φάσεις α-LiFeO₂ και α-LiAlO₂.

Οι πιο έντονες συχνότητες και υψηλότερης έντασης που καταγράφηκαν, είναι οι 298, 352, 487 και 765 cm⁻¹. Κάνοντας συσχέτιση μεταξύ του δείγματος με τις πρώτες ύλες, δεν παρατηρείται καποια κορυφη που να αντιστοιχει στις χαρακτηριστικες κορυφες τις πρωτης υλης Al_2O_3 . Αυτό είναι λογικό, εφόσον έχουμε αρκετά μικρή συνεισφορά της αλουμίνας, ενώ σε ποσοστό επικρατεί το οξείδιο του σιδήρου Fe_2O_3 . Επίσης, φαίνεται ότι στην περιοχη μεταξύ 150-380 cm⁻¹, οι κορυφές προκύπτουν απο την συνεισφορά του Fe_2O_3 . Συγκρίνοντας τις φάσεις α-LiFeO₂ και α-LiAl₂ με το δείγμα φαίνεται να εμφανίζεται μια φαρδιά ζωνη στα 186 cm⁻¹ η οποία κατα πάσα πιθανότητα οφειλεται στην συνεισφορά της φάσης LiFeO₂

Στην συνέχεια το δείγμα που μετρήθηκε είναι το δείγμα BP078 και στο σχήμα 6.27 απεικονίζεται το φάσμα Raman του LiFe_{0.6}Al_{0.4}O₂.





(b) Фа
оцатіх
ή περιοχή : 600-1200 ${\rm cm}^{-1}$

Σχήμα 6.27: Φάσματα Raman ενός σημείου αλλά δύο διαφορετικών φασματικών περιοχών του δείγματος BP078

Δείγμα	Συχνότητα $(m cm^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	191	30	15646	327
	302	196	427464	1388
	358	68	29090	274
	422	98	56325	368
BP078	439	12	1591	84
DI 078	490	74	144595	1250
$\mathbf{LiFe}_{0.6}\mathbf{Al}_{0.4}\mathbf{O}_2$	579	133	223090	1064
	651	12	1974	161
	780	163	130587	753
	886	64	8256	122
	1009	234	71974	289
	1083	27	1903	66

Πίνακας 21: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Απο την μέτρηση του δείγματος BP078 καταγράφηκαν αρκετές κορυφές όπως και στο προηγούμενο δείγμα. Οι κορυφές υψηλότερης έντασης για αυτό το δείγμα είναι οι 302, 358, 490 και 780 cm⁻¹. Φαίνεται να υπάρχει παρόμοια συσχέτιση με τις πρώτες ύλες όπως και στο δείγμα BP077. Απο μια σύγκριση που έγινε με τα πειραματικά φάσματα των φάσεων α-LiFe₂ και α-LiAl₂, παρατηρούμε ότι η συχνότητα 505 cm⁻¹ του LiAlO₂ δινει την πιο φαρδια ζωνη στα 490 cm⁻¹. Επίσης, η φαρδια ζωνη στα 191 cm⁻¹ οφειλεται στην συνεισφορα της φασης LiFeO₂, η οποία όπως είδαμε εμφανίζεται και στο δείγμα BP077 σε συχνότητα 186 cm⁻¹

Επειδή παρατηρήθηκε ότι τα δύο δέιγματα BP077 και BP078 έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά, έχουμε βάλει σε κοινό διάγραμμα τα δύο φάσματα για να κάνουμε μια σύγκριση των δύο δειγμάτων.



Σχήμα 6.28: Χαρακτηριστικά φάσματα Raman δειγμάτων με τύπο ${\rm LiFe}_{1-x}{\rm Al}_x{\rm O}_2$ με διαφορετική αναλογία Fe-Al.

Αρχικά, απο το κοινό φάσμα διαπιστώνουμε ότι πράγματι υπάρχουν ομοιότητες μεταξύ των δύο δείγμάτων λόγω του μεγάλου ποσοστού συνεισφοράς του Fe_2O_3 . Παράλληλα, επιβαβαιωνόμαστε ότι κάποιες απο τις παρατηρήσεις που κάναμε ισχύουν και για τα δύο δείγματα, όπως για παράδειγμα ότι συναντάμε την ίδια φαρδία ζώνη σε χαμηλές συχνότητες μεταξύ 185-195 cm^{-1} που οφείλεται στην συνεισφορά του Fe_2O_3 .

Μια σημαντική παρατήρηση και για τα δύο δείγματα είναι ότι η κορυφή στα 350^{-1} είναι πολύ πιο έντονη στο δείγμα 77 απο ότι στο 78. Επιπλέον, στην περιοχή 150-380 cm⁻¹ βλέπουμε πιο έντονες και καθαρές κορυφές στο δείγμα 77 λόγω του μεγαλύτερου

ποσοστού σιδήρου. Άξιο παρατήρησης αποτελεί το γεγονός ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του αλουμινίου, η χορυφή στα 485-490 cm⁻¹ γίνεται πιο χαθαρή χαι έντονη. Για αυτό το λόγο στο δείγμα BP078 η συχνότητα στα 490 cm⁻¹ αποδίδει αρχετά υψηλή ένταση. Προφανώς, όλα τα παραπάνω μπορούν να επιβαβαιωθούν χαι απο τις τιμές των εμβαδών χαι εντάσεων στον πίναχα δεδομένων.

Στην συνέχεια το δείγμα που μετρήθηκε είναι το δείγμα BP079 και στο σχήμα 6.27 απεικονίζεται το φάσμα Raman του LiFe $_{0.4}Al_{0.6}O_2$



Σχήμα 6.29: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman του δείγματος BPO79 .

Δείγμα	Σ υχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	165	109	294932	1728
	260	13	21017	1034
	405	79	88760	718
	405	460	2E6	3068
$\begin{array}{c} \mathbf{BP079}\\ \mathbf{LiFe}_{0.4}\mathbf{Al}_{0.6}\mathbf{O}_2 \end{array}$	503	12	104036	5625
	599	52	268231	3278
	653	59	470078	5104
	804	6	9951	1083
	838	7	4798	425
	992	43	6524	96

Πίνακας 22: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Στο φάσμα του δείγματος BP079 που περιγράφει το υλικό με τύπο LiFe_{0.4}Al_{0.6}O₂, λαμβάνουμε ένα τελείως διαφορετικό φάσμα σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα. Το γεγονός ότι πλέον επικρατεί σε ποσοστό το αλουμίνιο, επηρεάζει αρκετά τα αποτελέσματα των φασματικών μετρήσεων.

Οι συχνότητες υψηλών εντάσεων, αποτελούν οι 405, 503, 599 και 653 cm⁻¹. Απο συσχέτιση που πραγματοποιήθηκε με τις πρώτες ύλες , παρατηρήσαμε ότι η κορυφή στα 653 cm⁻¹ πρέπει να αντιστοιχεί στην συχνότητα υψηλής έντασης 647 cm⁻¹ που λαμβάνουμε στο πειραματικό φάσμα Raman της αλουμίνας. Επίσης, η κορυφή κοντά στα 420 cm⁻¹ (δίπλα απο την 405 cm⁻¹) αντιστοιχεί στην συχνότητα 418 cm⁻¹ που λάβαμε απο το φάσμα του Al_2O_3 .

Το τελευταίο δείγμα που μετρήθηκε είναι το δείγμα BP080 και στο σχήμα 6.27 απεικονίζεται το φάσμα Raman του LiFe_{0.2}Al_{0.8}O₂



Σχήμα 6.30: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman του δείγματος BPO80 .

Απο το φάσμα του δείγματος BP080 παρατηρούμε ότι υπάρχουν αρχετές ομοιόμητες με το φάσμα που λάβαμε απο το BP079 με χάποιες διαφορές στις εντάσεις επιμέρους χορυφών. Οπότε οι συσχετίσεις των πρώτων υλών που έγιναν για το δείγμα BP079, ισχύουν και για το δείγμα BP080. Οι κορυφές υψηλότερης έντασης για αυτό το δείγμα είναι οι 419, 502, 626 και 650 cm¹. Στην συνέχεια, δίνεται ο πίνακας δεδομένων με τις αναλυτικές τιμές μεγεθών που καταγράφηκαν απο την προσαρμογή των καμπυλών.

Δείγμα	Συχνότητα $({ m cm}^{-1})$	Εύρος $(m cm^{-1})$	Εμβαδόν	Ένταση (a.u.)
	169	72	57063	507
	260	14	33080	1532
	394	223	841283	2404
	419	14	16108	733
BP080	502	12	163352	8527
	626	144	986970	4367
$\mathbf{LiFe}_{0.2}\mathbf{Al}_{0.8}\mathbf{O}_2$	650	15	104043	4550
	803	8	21856	1713

Πίνακας 23: Δεδομένα χαρακτηριστικού φάσματος.

Απο το φάσμα του δείγματος BP080 παρατηρούμε ότι υπάρχουν αρχετές ομοιόμητες με το φάσμα που λάβαμε απο το BP079 με χάποιες διαφορές στις εντάσεις επιμέρους χορυφών. Οπότε οι συσχετίσεις των πρώτων υλών που έγιναν για το δείγμα BP079, ισχύουν χαι για το δείγμα BP080. Οι χορυφές υψηλότερης έντασης για αυτό το δείγμα είναι οι 419, 502, 626 χαι 650 cm⁻¹.

Για το λόγο ότι υπάρχουν ομοιότητες μεταξύ των φασμάτων, παραχάτω στο σχήμα (6.31) έχουμε τα δύο φάσματα σε χοινό διάγραμμα χαι επιπλέον έχουμε προσθέσει τα φάσματα απο τις φάσεις α-LiFeO₂ α-LiAlO₂. Τα φάσματα των δύο φάσεων οξειδίου λιθίου προστειθενται για να αποφανθούμε για τα νέα χαραχτηριστιχά των οξειδίων πρόσμειξης.



Σχήμα 6.31: Χαρακτηριστικά φάσματα Raman δειγμάτων με τύπο ${\rm LiFe}_{1-x}{\rm Al}_x{\rm O}_2$ με διαφορετική αναλογία Fe-Al.

Αρχικά, γίνεται ξεκάθαρο απο το διάγραμμα ότι τα φάσματα των δειγμάτων BP079 και BP080 ότι τα δύο υλικά δεν διαφέρουν πολύ ως προς την κρυσταλλική δομή, εφόσον φαίνεται να έχουν και κοινές συχνότητες. Η παραπάνω προσθήκη αλουμίνας σίγουρα έχει τροποποιήσει την δομή, δηλαδή πήραμε διαφορετικά φάσματα απο τα BP077 και BP078 που ο σίδηρος ήταν σε μεγαλύτερο ποσοστό απο οτι σε αυτά τα δείγματα.

Στο διαγραμμα φαίνονται οι κοινές κορυφές μεταξύ των δειγμάτων BP079(LiFe_{0.4}Al_{0.6}O₂) και BP078(LiFe_{0.2}Al_{0.8}O₂). Παρατηρούμε ότι κάποιες κορυφές αντιστοιχούν και στις φάσεις α-LiFeO₂ και α-LiAlO₂, κάτι το οποίο μας επιβαβαιώνει ότι το υλικό είναι μια μίξη των δύο αυτών φάσεων. Οι κορυφές στα 163, 419, 606 cm⁻¹ εμφανίζονται και στο φάσμα LiFeO₂, φυσικά πάντα με μια μικρή απόκλιση. Αν το φάσμα χωριστεί σε ζώνες γύρω απο αυτές τις κορυφές, γίνεται πιο κατανοητή η αντιστοίχιση των κορυφών.

Παράλληλα, επειδή το αλουμίνιο επικρατεί σε ποσοστό ήταν αναμενόμενο να εμφανιστούν περισσότερες συχνότητες απο την φάση α-LiAlO₂. Οι συχνότητες στα 260, 503, 653, 804 και 838 cm⁻¹ εμφανίζονται και στην φάση α-LiAlO₂, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Μια ακόμα σημαντική παρατήρηση είναι ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό αλουμινίου, αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι κορυφές που αντιστοιχούν και στην φάση α-LiAlO₂ να γίνονται πιο έντονες, δηλαδή φαίνεται σαν στο πλέγμα να υπάρχει μια ροπή ή τάση να σχηματιστεί η δομή α-LiAlO₂. Αυτό γίνεται εύκολα να το παρατηρήσει κάποιος κοιτώντας τα δύο διαγράμματα των δειγμάτων πρόσμειξης, αλλά και συγκρίνονται το εμβαδόν και το ύψος των εντάσεων μεταξύ των δειγμάτων.

Μετά απο την ανάλυση φασμάτων των υλικών $\text{LiFe}_{1-x}Al_xO_2$, φαίνεται να επικρατούν δύο φάσεις στο υλικό, και δεν σχηματίζεται μια νέα φάση η οποία θα εμφάνιζε νέες και διαφορετικές συχνότητες απο τις αντίστοιχες των δύο αρχικών φάσεων. Ανάλογα με το ποσοστό Al-Fe επικρατεί και διαφορετική φάση στο υλικό, με αποτέλεσμα τα φάσματα να αλλάζουν κατα πολύ στο κομβικό σημείο, που είναι για x=0.5.



Σχήμα 6.32: Εικόνες των δειγμάτων $\text{LiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ με χρήση φακού 100x.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] AE Abdel-Ghany, A Mauger, H Groult, K Zaghib, and CM Julien. Structural properties and electrochemistry of α -LiFeO₂. Journalof PowerSources, 197 : 285 -291, 2012.
- [2] Rasmita Barik, KT Leung, and Mamata Mohapatra. Solvent specific synthesis of nano corpse flowery lithiated iron oxide as an energy storage and gas sensing material. New Journal of Chemistry, 40(1):475–484, 2016.
- [3] Murray H Brooker and Jianfang Wang. Raman and infrared studies of lithium and cesium carbonates. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 48(7):999–1008, 1992.
- [4] Mahshid Chireh and Mahmoud Naseri. Effect of calcination temperature on the physical properties of life508 nanostructures. Advanced Powder Technology, 30(5):952–960, 2019.
- [5] Li He, Shao-Bo Mi, Xiaowei Jin, Hui Zhang, Di Zhou, Feng Xiang, Haibo Yang, and Hong Wang. Order-disorder phase transition and magneto-dielectric properties of (1- x) LiFe₅O₈-xLi₂ZnTi₃O₈ spinel-structured solid solution ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 98(7):2122-2129, 2015.
- [6] Li He, Jianhong Wang, Chao Zhang, Hongwei Xie, and Li Qun. A spinel-related solid solution ceramic 0.7 LiFe₅O₈-0.3 Li₂MgTi₃O₈ with high permeability and excellent microwave dielectric properties. *Materials Letters*, 232:157–159, 2018.
- [7] Qiwei Hu, Li Lei, Xiaodong Jiang, Zhe Chuan Feng, Mingjun Tang, and Duanwei He. Li ion diffusion in LiAlO₂ investigated by raman spectroscopy. *Solid State Sciences*, 37:103–107, 2014.
- [8] MN Iliev, VG Ivanov, ND Todorov, V Marinova, MV Abrashev, R Petrova, Y-Q Wang, and AP Litvinchuk. Lattice dynamics of the α and β phases of LiFe₅O₈. *Physical Review B*, 83(17):174111, 2011.
- [9] CM Julien, F Gendron, A Amdouni, and M Massot. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries. vi: Ordered spinels. *Materials Science and Engineering: B*, 130(1-3):41–48, 2006.
- [10] Jiangang Li, Jianjun Li, Jing Luo, Li Wang, and Xiangming He. Recent advances in the LiFeO₂-based materials for li-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6:1550–1561, 2011.
- [11] Yong Liu, Bo Cheng, Kang-Kai Wang, Guo-Ping Ling, Jun Cai, Chen-Lu Song, and Gao-Rong Han. Study of raman spectra for γ -Al₂O₃ models by using first-principles method. *Solid state communications*, 178:16–22, 2014.
- [12] Craig P Marshall, William JB Dufresne, and Carson J Rufledt. Polarized raman spectra of hematite and assignment of external modes. *Journal of Raman Spec*troscopy, 51(9):1522–1529, 2020.

- [13] Prajna P Mohapatra and Pamu Dobbidi. Magnetic and broadband dielectric studies of calcium-substituted LiFe₅O₈. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 500:166354, 2020.
- [14] P Pasierb, S Komornicki, M Rokita, and M Rkas. Structural properties of Li₂CO₃-BaCO₃ system derived from ir and raman spectroscopy. *Journal of molecular structure*, 596(1-3):151–156, 2001.
- [15] P. Rosaiah and Owais Hussain. Microstructural and electrochemical properties of rf-sputtered LiFeO₂ thin films. *Journal of Nanoscience*, 2014, 03 2014.
- [16] Sílvia Soreto, Manuel Graça, Manuel Valente, and Luís Costa. Lithium ferrite: synthesis, structural characterization and electromagnetic properties. *Magnetic* spinels-synth. Prop. Applications. InTech, pages 31–50, 2017.
- [17] P Tarte. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of alo4 tetrahedra and AlO₆ octahedra. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 23(7):2127–2143, 1967.
- [18] Martín Testa-Anta, Miguel A Ramos-Docampo, Miguel Comesaña-Hermo, Beatriz Rivas-Murias, and Verónica Salgueiriño. Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications. *Nanoscale Advances*, 1(6):2086–2103, 2019.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα και Μελλονική Έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγιναν πολλές προσπάθειες για την σύνθεση αρκετών υλικών, ενώ ακολούθησε φασματοσκοπική μελέτη σε κάποια απο τα δείγματα που αναπτύχθηκαν. Η φασματική ανάλυση είχε ως κύριο στόχο την μελέτη των δονητικών καταστάσεων στα οξείδια και τους φερρίτες λιθίου και έπειτα τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζονται απο τις συνθήκες σύνθεσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι θερμοκρασιακές συνθήκες δεν επηρεάζουν τόσο πολύ την δομή αυτών των υλικών όταν αναφερόμαστε σε διαφορά θερμοκρασιών ανάπτυξης 0-150 °C μεταξύ των δειγμάτων. Γενικά, η θερμοκρασία αποτελεί μια σημαντική παράμετρος εφόσον απο αυτή καθορίζεται κρυστάλλωση του υλικού, και μάλιστα αναφέραμε ότι σε κάποια δείγματα φερριτών ίσως η παραπάνω θερμική κατεργασία να εννοείσε και να επιτάχυνε την κρυστάλλωση. Όμως, στο οξείδιο λιθίου σιδήρου με φάση α-LiFeO₂, απο τα φάσματα, αλλά και απο φωτογραφίες που τραβήχταν στο μικροσκόπιο, παρατήσαμε ότι σε δείγματα θερμικής κατεργασίας 850 εως 1100 °C κατα πάσα πιθανότητα δεν είχε επηρεαστεί το υλικό, και ούτε παρατηρήθηκε κάποια μετάβαση φάσης.

Ωστόσο, ο τρόπος ή η διαδικασία σύνθεσης που ακολουθεί φαίνεται να αλλάζει τον κρύσταλλο, επιδρώντας στους δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων. Τα δείγματα σκόνης και παστίλιας διέφεραν στο ότι η παστίλια λόγω της παραπάνω συμπίεσης που έχει δεχτεί έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση των συχνοτήτων ή την αύξηση των σκεδάσεων, δηλαδή μεγαλύτερη ένταση, στο φάσμα Raman που καταγράφεται. Επιπλέον, να προσθέσουμε ότι και τα ενδιάμεσα τριψίματα που έγιναν σε κάποια απο τα δείγματα σίγουρα βοήθησαν στον σχηματισμό καλύτερης φάσης του υλικού, και αυτό φάνηκε στα διαγράμματα.

Αναφορικά με την τελευταία ομάδα δειγμάτων LiFe_{1-x}Al_xO₂, οι μετρήσεις έδειξαν ότι δεν σχηματίζεται κάποια νέα φάση, αλλά επικρατούν δύο φάσεις α-LiFeO₂ και α-LiAlO₂ και μάλιστα ανάλογα με την αναλογία Fe-Al επικρατεί και διαφορετική φάση. Δυστυχώς, οι δοκιμές που έγιναν με την σκέψη ότι θα φτιαχτεί μια νέα φάση στο υλικό δεν είχαν κάποιο αντίκτυπο, και ίσως η ηλεκτρονιακή κατανομή να μην ευννοεί τον σχηματισμό αυτού του υλικού. Παρόλα αυτά θα μπορούσαμε να εκμεταλευτούμε κάποια θετικά χαρακτηριστικά και των δύο υλικών. Είδαμε ότι το LiAlO₂ χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμου που σημαίνει ότι έχει πολύ καλή απόδοση σαν υλικό, ενώ το LiFeO₂ μπορεί να έχει μικρή απόδοση αλλά έχει αρκετά καλή θερμική σταθερότητα λόγω του σιδήρου. Άρα, πράγματι θα μπορούσε κάποιος να εκμεταλευτεί τις ιδιότητες και των δύο υλικών. Ως συνέχεια αυτής της διπλωματικής και για μελλοντική έρευνα, θα ήταν να γίνουν άκομα κάποιες προσπάθειες για σχηματισμό ενός νέου υλικού LiFe_{1-x}Al_xO₂, με διαφορετικές συνθήκες κατεργασίας. Αν υπάρχει η δυνατότητα να αυξηθεί ο χρόνος και η θερμοκρασία κατεργασίας, τότε θα μπορούσε να αποφανθεί κάποιος για το αν όντως σχηματίζεται κάποια νέα φάση. Ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι σημαντικοί παράγοντες, καθώς απο αυτές τις παραμέτρους κρίνεται η σχηματοποίηση ενός υλικού. Κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία και αυξάνοντας τον χρόνο ευννοεί τον σχηματισμό καλύτερων κρυσταλλιτών, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την αντίδραση και τα μόρια αλληλεπιδρούν με μεγαλύτερες ενέργειες. Τέλος, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν ηλεκτρικές και μαγνητικές μετρήσεις σε όλα τα δείγματα, αλλά και συγκεκριμένα στα οξείδια πρόσμειξης για να μελετηθούν οι αποδόσεις των υλικών για πιθανές εφαρμογές.

Παράρτημα

Παρακάτω παρουσιάζονται χαρακτηριστικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ για τις διαφορετικές φάσεις των υλικών:



Σχήμα 7.1: Περιθλασσίγραμμα της διατεταγμένης φάσης LiFe₅O₈.



Σχήμα 7.2: Περιθλασσίγραμμα της άτακτης φάσης LiFe₅O₈.



Σχήμα 7.3: Περιθλασσίγραμμα της φάσης α-LiFeO2.



Σχήμα 7.4: Περιθλασσίγραμμα της φάσης γ-LiFeO_8.