



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΣΠΥΡΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2023

«Η υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», 2014-2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας».



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΣΠΥΡΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2023

«Η υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», 2014-2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας».



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Ημερομηνία αίτησης της κα. Σπύρου Αναστασίας: 13/09/2018

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 19/09/2018

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: κ. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

κ. Κωνσταντίνος Σαλμάς, Αναπληρωτής Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

κ. Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 19/09/2018

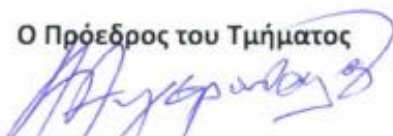
Τίτλος: Σύνθετα πορώδη υλικά άνθρακα για ενεργειακές εφαρμογές.

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 10/10/2023

- | | |
|-------------------------|---|
| 1) Καρακασίδης Μιχαήλ | Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων |
| 2) Σαλμάς Κωνσταντίνος | Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών
Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων |
| 3) Γουρνής Δημήτριος | Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης |
| 4) Αγαθόπουλος Συμεών | Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων |
| 5) Δούβαλης Αλέξιος | Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων |
| 6) Μπουρλίνος Αθανάσιος | Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Φυσικής,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων |
| 7) Κούτσελας Ιωάννης | Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης των Υλικών,
Πανεπιστήμιο Πατρών |

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 25/10/2023

Ο Πρόεδρος του Τμήματος


Απόστολος Αυγερόπουλος

Καθηγητής



Η Γραμματέας του Τμήματος


Μαρία Κόντου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για την υλοποίησή της, συνέβαλαν μια σειρά ανθρώπων, τους οποίους οφείλω να ευχαριστήσω.

*Αρχικά, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή κ. **Μιχαήλ Καρακασίδη**, ο οποίος με τίμησε προσφέροντάς μου μία θέση στην ερευνητική του ομάδα. Τον ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση του θέματος, την εξαιρετική επιστημονική καθοδήγηση, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για όλες τις γνώσεις, τις ευκαιρίες και τις συμβουλές που μου χάρισε.*

*Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής. Τον αναπληρωτή καθηγητή κ. **Κωνσταντίνο Σαλμά**, ο οποίος από το ξεκίνημα της διατριβής μου παρείχε απεριόριστη επιστημονική βοήθεια, βοηθώντας με να ξεπεράσω οποιαδήποτε δυσκολία αντιμετώπισα. Τον καθηγητή κ. **Δημήτριο Γουρνή** για την άψογη συνεργασία, τις θεωρητικές και εμπειρικές του γνώσεις, καθώς και για την ενθάρρυνση, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.*

*Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα Μέλη που συμπληρώνουν την Εξεταστική Επιτροπή. Πρωτίστως, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον καθηγητή κ. **Συμεών Αγαθόπουλο**, ο οποίος με αμέριστο ενδιαφέρον και υπομονή ήταν πάντα πρόθυμος να με καθοδηγήσει και να με συμβουλέψει, από θέματα επιστημονικής φύσεως έως και το «ταξίδι» μου με το πρόγραμμα Erasmus. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. **Αλέξιο Δούβαλη** για την άμεση ανταπόκριση και τη βοήθειά του για την εξέλιξη της διατριβής. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή κ. **Αθανάσιο Μπουρλίνο** για τις θεωρητικές και εμπειρικές γνώσεις που προσέφερε για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. **Ιωάννη Κούτσελα** για τη βοήθεια και τη συμβολή του στη παρούσα διατριβή και συγκεκριμένα για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.*

*Ένα μεγάλο ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου οφείλω στη Δρα. **Μαρία Μπαϊκούση**, η οποία αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της διατριβής μου, προσφέροντάς μου με μεγάλη καλοσύνη και υπομονή, ανιδιοτελή βοήθεια κάθε φορά που χρειάστηκα τις γνώσεις και την εμπειρία της. Επιπλέον, θα αποτελούσε παράληψη να μην*

ευχαριστήσω τον Δρ. **Κωνσταντίνο Βασιλόπουλο** για την πολύτιμη βοήθειά του οποιαδήποτε στιγμή τον χρειάζομαι και την αγαπημένη μου Δρα. **Χριστίνα Γιώτη** τόσο για την υποστήριξή της όσο και για τη φιλία της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω έναν πολύ σημαντικό άνθρωπο για μένα την κα. **Σουζάννα Παππά**, υπεύθυνη για την τεχνική υποστήριξη του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, για τα τόσα χρόνια που με στηρίζει και με συμβουλεύει. Ταυτόχρονα, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω να πω στους συναδέλφους και συγχρόνως πολύ καλούς μου φίλους από το Εργαστήριο. Τους υποψήφιους διδάκτορες **Βικτώρια Σακαβίτση**, **Γιώργο Ασημακόπουλο**, **Σεβαστή Γκιουζέλ**, **Άτζελα Καλούδη**, τον Δρ. **Θεοδόση Γιούση** και την Δρα. **Γιούλη Ζυγούρη**.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. **Κωνσταντίνο Σπύρου** για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X και την σημαντική βοήθειά του, καθώς και την κυρία **Παπαχρηστοδούλου Χριστίνα** για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων- X. Παράλληλα ευχαριστώ, τον Δρ. **Δημήτριο Μοσχόβα** για τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, όπως επίσης και τον καθηγητή του τμήματος κ. **Απόστολο Αυγερόπουλο**.

Για τη συνεισφορά τους στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές **Maria Assunta Navarra** και **Sergio Brutti**, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα **Graziano Di Donato** από το τμήμα Χημικού του Πανεπιστημίου Sapienza της Ρώμης, στην Ιταλία. Επιπλέον, σημαντική συνεισφορά στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις είχαν, ο καθηγητής του Τμήματος Φυσικοχημείας στο Πανεπιστήμιο Palacky στην Τσεχία **Radek Zboril**, ο Δρ. **Αριστείδης Μπακανδρίτσος** και ο Δρ. **Ιωσήφ Τάντης** από το Ερευνητικό Κέντρο Regional Centre of Advanced Technologies and Materials στο Ολομουντς της Τσεχίας.

Για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής έλαβα υποτροφία από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (IKY) το οποίο και ευχαριστώ για τη χρηματοδότησή του.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου **Βασίλη** και **Μαριάννα**, στον αδερφό μου **Ανδρέα** και στον σύντροφό μου **Παντελή**, οι οποίοι στέκονται δίπλα μου και με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια με περίσσεια υπομονή και αγάπη.

Σπύρου Αναστασία

Ιωάννινα 2023

*Στους γονείς μου
και στον αδερφό μου.*

Σύνθετα πορώδη υλικά άνθρακα για ενεργειακές εφαρμογές

Διδακτορική Διατριβή

Σπύρου Αναστασία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται μια μεγάλη πρόκληση στο πεδίο της αποθήκευσης ενέργειας για τα συστήματα μπαταριών νέας γενιάς λιθίου-θείου. Το αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής αφορά τον σχεδιασμό τρισδιάστατων πορώδων δομών άνθρακα που λειτούργησαν ως μήτρες για την ενθυλάκωση του θείου (ενεργό υλικό της καθόδου των μπαταριών), βελτιώνοντας έτσι την απόδοση της καθόδου κατά τη λειτουργία της μπαταρίας. Οι κρίσιμοι περιορισμοί/ μειονεκτήματα της μπαταρίας λιθίου- θείου σχετίζονται με τη χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του θείου και τη διαλυτοποίηση/διάχυση στον ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων πολυθειούχων ενώσεων που παράγονται κατά τη λειτουργία της μπαταρίας και οδηγούν πρακτικά στη μειωμένη χωρητικότητα και τη γρήγορη εξασθένησή της.

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής ερευνάται η ανάπτυξη και η μελέτη, καινοτόμων προηγμένων υλικών άνθρακα με ιεραρχημένους πόρους καθώς και τα αντίστοιχα υβριδικά μεταλλικά καρβίδια τους. Η ανάπτυξη αυτών των δομών επικεντρώθηκε σε τρία διαφορετικά πεδία: Α) Χημική ενεργοποίηση βιομάζας (φύλλωμα Ποσειδωνίας), οδηγώντας σε ενεργό άνθρακα (AC_PG), ιεραρχημένου πορώδους, με υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Β) Ανάπτυξη ιεραρχημένων πορώδων δομών άνθρακα SA_C και RA_C, οι οποίες προέκυψαν με τη μέθοδο συμπλοκοποίησης και συγκαταβύθισης του τετραγωνικού (SA) και ροδιζονικού οξέος (RA) με οξικό ψευδάργυρο, αντίστοιχα. Ακολούθησε τροποποίηση της πορώδους δομής SA_C με ετερομάδες αζώτου, κατά την οποία άλλαξε η επιφανειακή χημεία του άνθρακα ώστε να προσροφά χημικά και φυσικά τα πολυσουλφίδια λιθίου. Γ) Τροποποίηση των πορώδων δομών άνθρακα SA_C, AC_PG και CMK-3 με νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου (BC_{nw}). Τα υβριδικά υλικά C/ BC_{nw} έδειξαν πολύ καλή ικανότητα προσρόφησης των πολυσουλφιδίων λιθίου, γεγονός το οποίο οφείλεται στο συνδυασμό φυσικής προσρόφησης, λόγω του πορώδους, και χημικής προσρόφησης, λόγω των νανοκαλωδίων BC_{nw}.

Επιπλέον, μελετήθηκε η παρασκευή σύνθετων δομών άνθρακα/θείου για τον αποτελεσματικό εγκλεισμό υψηλής ποσότητας θείου στις πορώδεις μήτρες των υλικών, σύμφωνα με το θεωρητικό ποσοστό θείου που έχει τη δυνατότητα να φιλοξενήσει η κάθε μήτρα. Στη συνέχεια, τα σύνθετα υλικά άνθρακα/θείου αξιολογήθηκαν ως υλικά καθόδου σε μπαταρίες λιθίου θείου, με τα περισσότερα εξ αυτών να επιδεικνύουν υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας και σταθερότητα στην απόδοση.

Παράλληλα, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση εμπορικού διαχωριστή μπαταριών, με το υβριδικό υλικό AC_PG/BC_{pw}, το οποίο εμφάνισε την βέλτιστη ικανότητα προσρόφησης των πολυσουλφιδίων λιθίου, συγκριτικά με τα υπόλοιπα υβριδικά υλικά. Ως αποτέλεσμα, σύμφωνα με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, προκύπτει ότι το κελί με τον τροποποιημένο διαχωριστή περιόρισε σημαντικά τη διάλυση και τη διάχυση πολυσουλφιδίων, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση της μπαταρίας σε σύγκριση με το κελί αναφοράς, στο οποίο δεν υπήρξε κάποια τροποποίηση.

Porous carbon composite materials for energy applications

PhD thesis

Spyrou Anastasia

ABSTRACT

This PhD thesis addresses a major challenge in the field of energy storage for new generation lithium-sulfur battery systems. The subject of the PhD thesis concerns the design of 3D porous carbon structures that acted as matrices for the encapsulation of sulfur (active material of the batteries' cathode), thereby improving the performance of the cathode during battery operation. The critical limitations/disadvantages of the lithium-sulfur battery are related to the low electrical conductivity of sulfur and the dissolution/diffusion in the electrolyte of intermediate polysulfide compounds produced during battery operation and practically lead to reduced capacity and rapid deterioration.

In the framework of the PhD thesis, the development and study of innovative advanced carbon materials with hierarchical structures as well as their corresponding hybrid materials with metal carbides, are researched. The development of these structures focused on three different fields: A) Chemical activation of biomass (*Posedonia oceanica*), leading to activated carbon (AC_PG) with hierarchical porosity, high specific surface area and pore volume. B) The development of hierarchical porous carbon structures SA_C and RA_C, which were obtained by complexing and co-precipitating squaric (SA) and rhodizonic acid (RA) with zinc acetate, respectively. Subsequently, the modification of the SA_C porous structure with nitrogen heteroatoms took place, in which the surface chemistry of the carbon was changed to combine chemical and physical adsorption of lithium polysulfides. C) The modification of SA_C, AC_PG and CMK-3 porous carbon structures with boron carbide nanowires (BCnw). The C/BCnw hybrid materials showed very good lithium polysulfide adsorption capacity, which is attributed to the combination of physical adsorption, due to the porosity, and chemical adsorption, due to the BCnw nanowires.

In addition, the preparation of composite carbon/sulfur structures was studied for the effective inclusion of high amount of sulfur in the porous matrices of the materials, according to the theoretical percentage of sulfur loading that each matrix

can accommodate. Carbon/sulfur composites were then evaluated as cathode materials in lithium-sulfur batteries, with most of them exhibiting high specific capacity values and performance stability.

At the same time, within the framework of this thesis, a modification of a commercial battery separator was carried out. The hybrid material AC_PG/BCnw, showed the best adsorption capacity of lithium polysulfides, compared to the other hybrid materials. As a result, according to the electrochemical measurements, it appears that the cell with the modified separator significantly reduced the dissolution and diffusion of polysulfides, thus improving the battery performance compared to the reference cell, in which there was no modification.

Περιεχόμενα	
Περίληψη	i
Abstract	iii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο – Εισαγωγή	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο – Θεωρητικό μέρος- Βασικές έννοιες	5
2.1. Ο άνθρακας.....	6
2.2. Πορώδη υλικά άνθρακα	9
2.2.1. Τρόποι σύνθεσης πορώδων υλικών άνθρακα.....	10
2.3. Ενεργός άνθρακας από βιομάζα	12
2.4. Ιεραρχημένες πορώδεις δομές άνθρακα (HPC).....	16
2.5. Μεσοπορώδης άνθρακας οργανωμένης δομής CMK-3	20
2.6. Τροποποίηση πορώδων υλικών άνθρακα.....	22
2.6.1. Τροποποίηση πορώδων υλικών άνθρακα με νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου ...	22
2.6.2. Τροποποίηση άνθρακα με ετερομάδες αζώτου	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο – Βιβλιογραφική ανασκόπηση- καινοτομία και σκοπός διατριβής	29
3.1 Αρχή λειτουργίας των μπαταριών λιθίου- θείου και τα βασικά τους μειονεκτήματα.....	30
3.2 Τρόποι βελτίωσης της απόδοσης των μπαταριών λιθίου- θείου	33
3.3 Χρήση των πορώδων υλικών άνθρακα σε καθόδους μπαταριών λιθίου- θείου	35
3.4. Τροποποίηση υλικών άνθρακα με ετερομάδες αζώτου για τη βελτίωση της απόδοσης των LiSB	39
3.5. Μέθοδοι παρασκευής σύνθετων υλικών πορώδους άνθρακα/ θείου.....	41
3.6. Τροποποίηση διαχωριστή των μπαταριών λιθίου- θείου	43
3.7. Σκοπός διατριβής.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο – Πειραματικό μέρος	49
4.1. Χημικά.....	50
4.2 Ενεργός άνθρακας από βιομάζα ως υλικό καθόδου μπαταρίας Li-S	51
4.2.1. Σύνθεση πορώδους δομής ενεργού άνθρακα από Ποσειδωνία	51
4.2.2. Παρασκευή σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα – θείου.....	52
4.2.3. Δοκιμή των σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα από βιομάζα/θείου ως υλικά καθόδου σε κελιά μπαταρίας Li- S.....	54
4.2.3.α. Δοκιμή του υλικού AC_PG@Sm ως υλικό καθόδου μπαταρίας Li- S	54
4.2.3.β. Δοκιμή του υλικού AC_PG@Sch ως υλικό καθόδου μπαταρίας Li- S.....	55
4.3 Πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ ως υλικά καθόδου μπαταριών Li-S	56
4.3.1. Σύνθεση πορώδων δομών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ	56

4.3.2. Τροποποίηση της πορώδους δομής άνθρακα από τετραγωνικό οξύ SA_C με ετερομάδες αζώτου.....	57
4.3.3. Πειράματα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου από τις πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ	59
4.3.4. Παρασκευή σύνθετων υλικών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ με θείο	60
4.3.5. Δοκιμή των σύνθετων υλικών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ με θείο ως υλικά καθόδου σε κελιά μπαταρίας Li-S	60
4.4 Υβριδικές δομές άνθρακα/καρβιδίου του βορίου ως υλικά καθόδου και ως τροποποιητές εμπορικού διαχωριστή σε μπαταρίες Li-S.....	61
4.4.1. Σύνθεση υβριδικών δομών άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου	61
4.4.2. Προετοιμασία σύνθετων υλικών υβριδικών δομών C/BCnw με θείο	63
4.4.3 Δοκιμή των σύνθετων δομών C/BCnw@S ως υλικά καθόδου σε κελιά μπαταρίας Li-S.....	63
4.4.4 Πειράματα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου από τις υβριδικές δομές άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου	64
4.4.5 Τροποποίηση εμπορικού διαχωριστή με χρήση του υβριδικού υλικού ενεργού άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου	65
4.5. Οργανολογία.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο – Αποτελέσματα- Ενεργός άνθρακας από βιομάζα ως υλικό καθόδου σε συστήματα μπαταριών λιθίου θείου.	71
5.1.Εισαγωγή κεφαλαίου.....	72
5.2. Μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων του ενεργού άνθρακα από βιομάζα AC_PG	73
5.2.1. Περίθλαση ακτίνων – X	73
5.2.2. Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου FT-IR.....	74
5.2.3. Φασματοσκοπία Raman	75
5.2.4. Θερμική ανάλυση DTA/TG	76
5.2.5. Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας- ποροσιμετρία αζώτου.....	78
5.2.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM και διέλευσης TEM.....	80
5.2.7. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS).....	82
5.3. Σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα-θείου.....	83
5.3.1. Θερμική ανάλυση TGA.....	83
5.3.2. Περίθλαση ακτίνων – X	87
5.3.3. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS).....	90
5.3.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	91
5.4. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός μπαταρίας με το υλικό AC_PG@Sm στην κάθοδο.....	93
5.5. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός μπαταρίας με το υλικό AC_PG@Sch στην κάθοδο	97

5.6. Σύνοψη κεφαλαίου	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο – Αποτελέσματα- Ιεραρχημένες πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ ως υλικά καθόδου σε συστήματα μπαταριών λιθίου/θείου	103
6.1. Εισαγωγή κεφαλαίου	104
6.2 Μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των πορωδών δομών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ	105
6.2.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR	105
6.2.2. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS)	107
6.2.3. Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας- ποροσιμετρία αζώτου	109
6.2.4. Θερμική ανάλυση DTA/TG	112
6.2.5. Περίθλαση ακτίνων – X	113
6.2.6. Φασματοσκοπία Raman	114
6.2.7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM και διέλευσης TEM	115
6.3. Προσρόφηση πολυσουλφιδίων λιθίου από τις πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ	118
6.4 Σύνθετα υλικά πορωδών δομών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ, με θείο	123
6.4.1. Θερμική ανάλυση DTA/TG	123
6.4.2. Περίθλαση ακτίνων – X	131
6.5. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	134
6.6. Σύνοψη κεφαλαίου	140
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο - Αποτελέσματα -Υβριδικές δομές άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου ως υλικά προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου, και τροποποιητές διαχωριστή μπαταριών λιθίου-θείου	143
7.1. Εισαγωγή κεφαλαίου	144
7.2. Μελέτη δομής και ιδιοτήτων των υβριδικών δομών άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου ..	144
7.2.1. Περίθλαση ακτίνων – X	144
7.2.2. Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου FT-IR	146
7.2.3. Φασματοσκοπία Raman	147
7.2.4. Θερμική ανάλυση DTA/TG	148
7.2.5. Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας- ποροσιμετρία αζώτου	150
7.2.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	153
7.3. Προσρόφηση πολυσουλφιδίων λιθίου από τις υβριδικές δομές άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου	155
7.4. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των κελιών Li-S με καθόδους τα σύνθετα υλικά άνθρακα/ BCnw@θείο	161

7.5. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των κελιών με τροποποιημένους διαχωριστές	162
7.6. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM)	167
7.7. Σύνοψη κεφαλαίου	169
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο - Συμπεράσματα διατριβής	171
Παράρτημα	175
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	199

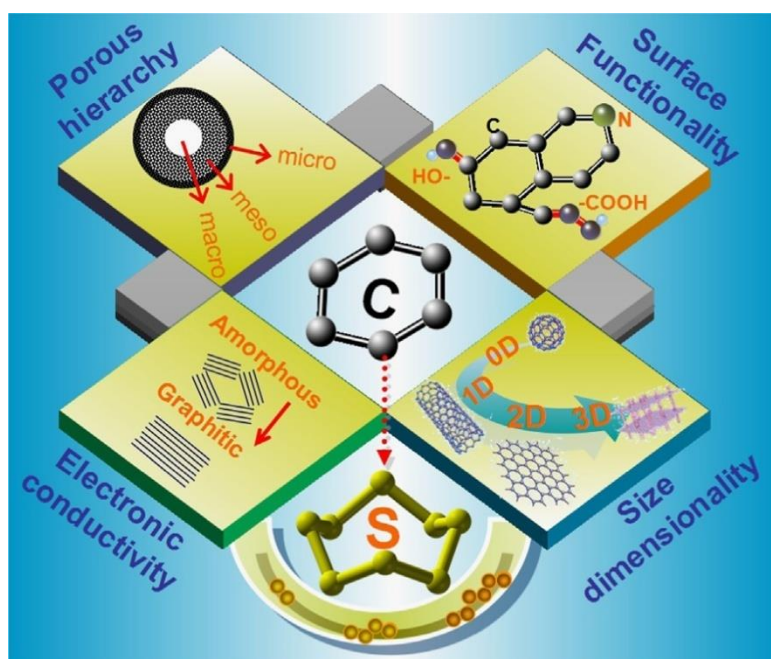
1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, με τη ραγδαία τεχνολογική ανάπτυξη, έχει δημιουργηθεί τεράστια ζήτηση σε πορώδη νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, σε εφαρμογές οι οποίες αφορούν πολλά επιστημονικά πεδία, όπως της ιατρικής και των βιοϋλικών, της φυσικής και της χημείας. Τα πορώδη υλικά άνθρακα εμφανίζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως χημική σταθερότητα, χαμηλή τοξικότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια, μηχανική σταθερότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι οποίες τα καθιστούν ελκυστικά, ιδιαίτερα σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές. Επιπλέον, ανάλογα με τις απαιτήσεις τις κάθε εφαρμογής οι ιδιότητες των πορώδων υλικών άνθρακα μπορούν να ελεγχθούν, επιλέγοντας κατάλληλες πηγές άνθρακα και μεθόδους σύνθεσης. Ακολουθώς, υπάρχει δυνατότητα να παραχθούν πορώδη υλικά άνθρακα διαφορετικής μορφολογίας και δομής, καθώς και ποικίλων πορώδων χαρακτηριστικών (μεγέθη και σχήματα πόρων), ενώ είναι εύκολα τροποποιήσιμα όσον αφορά την επιφανειακή τους χημεία. [1]–[3]

Στη σημερινή εποχή, οι απαιτήσεις για ηλεκτρική ενέργεια ολοένα και αυξάνονται θέτοντας ως στόχο την εύρεση νέων πηγών ενέργειας, πιο αποδοτικών στην παραγωγή και την αποθήκευση ενέργειας, φιλικές προς το περιβάλλον και λιγότερο κοστοβόρες σε ερευνητικό επίπεδο. Λόγω των ελκυστικών και ποικίλων χαρακτηριστικών τους, τα πορώδη υλικά άνθρακα χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, ενώ τα σύνθετα υλικά πορώδους άνθρακα/θείου έχουν σημαντικό ρόλο, σε ερευνητικό επίπεδο, ως υλικά καθόδου σε συστήματα μπαταριών λιθίου-θείου.[4]

Στο εμπόριο από το 1990 μέχρι και σήμερα κυριαρχούν οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου (LiBs) καθώς αποδίδουν υψηλότερη ειδική ενέργεια συγκριτικά με άλλες συμβατές μπαταρίες. Ωστόσο, τόσο η ειδική τους ενέργεια ($\text{Specific energy density}_{\text{theoretical}} = 387 \text{ Wh/kg}$) όσο και η ειδική τους χωρητικότητα ($\text{Specific capacity}_{\text{theoretical}} \leq 300 \text{ mAh/g}$), οι οποίες έχουν φτάσει στα θεωρητικά όριά τους, δεν αρκούν για να καλύψουν τις τεράστιες ενεργειακές απαιτήσεις της σημερινής εποχής. Αντιθέτως, μεγάλη έρευνα πραγματοποιείται στο πεδίο των μπαταριών λιθίου-θείου (LiSBs), οι οποίες εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλή θεωρητική χωρητικότητα (1675 mAh/g) και θεωρητική ειδική ενέργεια έως και 2600 Wh/kg . Σε συνδυασμό με την ασφαλή τάση στην οποία λειτουργούν ($2.15 \text{ V vs. Li/Li}^+$), τη μη τοξική φύση τους, την αφθονία και το χαμηλό κόστος του θείου, οι μπαταρίες λιθίου-θείου είναι πολύ πιθανό στο άμεσο μέλλον να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, εφόσον ξεπεραστούν κάποιοι κρίσιμοι περιορισμοί.[5]–[7] Το 2009 η L. Nazar και οι

συνεργάτες της χρησιμοποίησαν το μεσοπορώδες υλικό άνθρακα CMK-3, ως μήτρα ενθυλάκωσης του θείου σε κάθοδο μπαταρίας LiSB, περιορίζοντας κάποια από τα προβλήματα τα οποία εμφανίζονται στα συγκεκριμένα συστήματα.[8] Έκτοτε μέχρι και σήμερα, τα πορώδη υλικά άνθρακα έχουν συγκεντρώσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον ως μήτρες καθόδου αλλά και ως τροποποιητές διαχωριστών LiSB, καθώς κρατούν το κλειδί στην επίλυση των προβλημάτων που εμφανίζουν αυτά τα συστήματα και φέρνουν τις μπαταρίες λιθίου-θείου πιο κοντά στην εμπορευματοποίησή τους.



Εικόνα 1.1. Δομές άνθρακα διαφορετικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως μήτρες ενθυλάκωσης του θείου, με στόχο την βελτιστοποίηση των κελιών LiSB.[7]

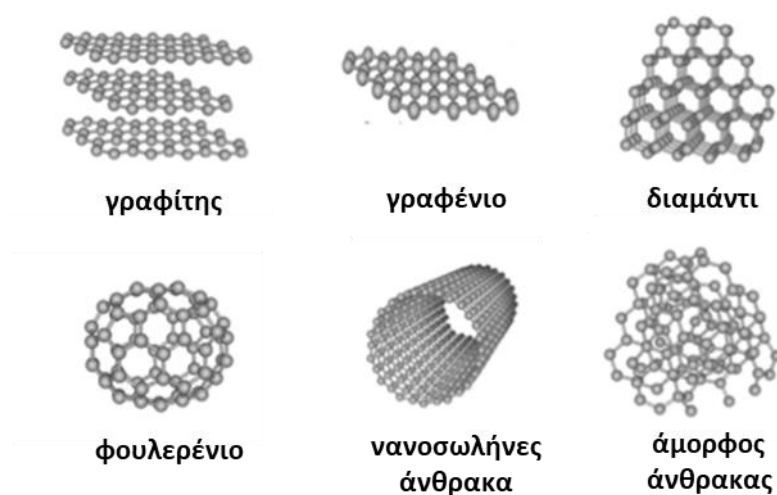
2.Θεωρητικό μέρος

Βασικές έννοιες

2.1 Ο άνθρακας

Ο άνθρακας θεωρείται ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χημικά στοιχεία καθώς μπορεί να υπάρξει σε διαφορετικές αλλοτροπικές μορφές λόγω της ποικιλίας των χημικών δεσμών που μπορεί να σχηματίσει (sp , sp^2 και sp^3). Ανάλογα με τη διάταξη των ατόμων άνθρακα και τη φύση των δεσμών που θα σχηματιστούν, η κάθε αλλοτροπική μορφή άνθρακα αποκτά μοναδικά φυσικά και δομικά χαρακτηριστικά. Απαντάται σε τρισδιάστατη μορφή στη φύση σε άμορφη ή και κρυσταλλική κατάσταση, για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον, με πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών.

Οι κυριότερες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, ο άμορφος άνθρακας, τα φουλλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα. (Εικόνα 2.1)



Εικόνα 2.1. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.

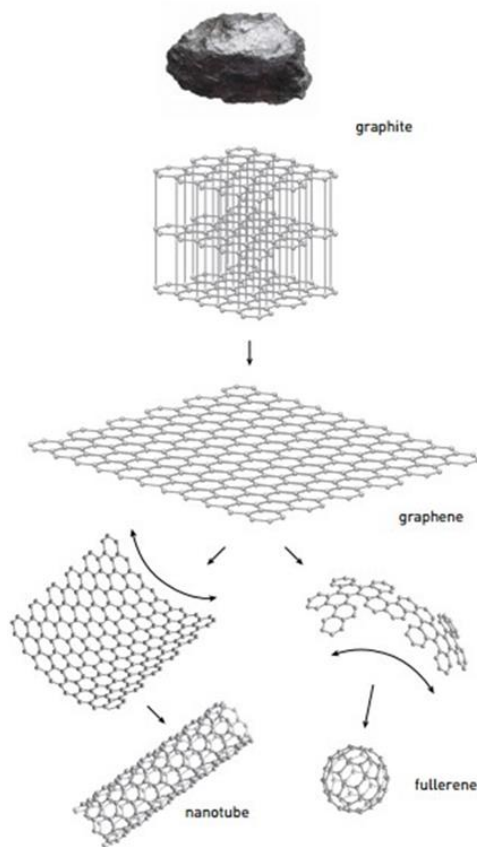
Το διαμάντι είναι μία τρισδιάστατη κρυσταλλική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που ανήκει στο κυβικό κρυσταλλικό σύστημα, στο οποίο κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς (υβριδισμού sp^3). Απόρροια της κρυσταλλικής δομής και των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα, είναι η εξαιρετική σκληρότητά του που το καθιστά το πιο σκληρό γνωστό υλικό της γης. Παράλληλα, χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ενώ έχει πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.[9] Λόγω της οπτικής του διαφάνειας στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και του

υψηλού δείκτη διάθλασης, χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή κοσμημάτων, ενώ λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του βρίσκει εφαρμογές ως εργαλείο κοπής και λείανσης άλλων σκληρών υλικών.

Ο γραφίτης είναι μία ακόμα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, που αποτελείται από εξαγωνικά επίπεδα με διατεταγμένα άτομα άνθρακα (φύλλο γραφενίου) σε ένα επίπεδο συμπυκνωμένου συστήματος δακτυλίων με τα επίπεδα να βρίσκονται στοιβαγμένα το ένα παράλληλο στο άλλο. Τα άτομα άνθρακα που βρίσκονται πάνω σε κάθε επίπεδο συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς sp^2 υβριδισμού, ενώ οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των επιπέδων είναι δεσμοί Van der Waals, δηλαδή ασθενείς δευτερεύουσες δυνάμεις. Βρίσκεται σε κρυσταλλική μορφή αλλά σε αντίθεση με το διαμάντι, η δομή του χαρακτηρίζεται από ανισοτροπία όσον αφορά τις φυσικές του ιδιότητες. Στην παράλληλη διεύθυνση των επιπέδων άνθρακα όπου τα άτομα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, ο γραφίτης εμφανίζει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και καλές μηχανικές ιδιότητες, σε αντίθεση με την κάθετη διεύθυνση όπου τα φύλλα γραφενίου στη δομή του γραφίτη συγκρατούνται με ασθενής δεσμούς Van der Waals που επιτρέπουν την ολίσθηση του ενός στρώματος ως προς το άλλο.[9] Επειδή ο γραφίτης είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτροδίων για ηλεκτρόλυση και στην κατασκευή μπαταριών κυρίως ως υλικό ανόδου.[10] Επίσης, είναι ανθεκτικό υλικό στη διάβρωση, έτσι βρίσκει χρήση σε χωνευτήρια και επικαλύψεις χημικών αντιδραστηρίων, ενώ λόγω της ικανότητας των γραφιτικών επιπέδων να ολισθαίνουν χρησιμοποιείται ευρέως ως στερεό λιπαντικό και ως μέσο γραφής.

Το γραφένιο είναι μία δισδιάστατη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα το οποίο αποτελείται από ένα απομονωμένο φύλλο γραφίτη και έχει πάχος μόλις ένα άτομο άνθρακα, ενώ στο εξαγωνικό του πλέγμα τα άτομα άνθρακα συνδέονται με δεσμούς sp^2 υβριδισμού, όπως και στον αυτοτελή γραφίτη. Η επιτυχής απομόνωση του φύλλου γραφενίου από τον γραφίτη, πραγματοποιήθηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μικρομηχανικού σχισμού (Scotch tape method).[11][12] Για αυτή τους την ανακάλυψη, τους απονεμήθηκε το Νόμπελ Φυσικής το 2010. Το γραφένιο έχει μοναδικές ιδιότητες όπως υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, πολύ μεγάλη σκληρότητα ενώ παράλληλα χαρακτηρίζεται και από μεγάλη ελαστικότητα. Χρησιμοποιείται κατά κόρον σε ηλεκτρικά κυκλώματα, οθόνες αφής, ως ενισχυτικό υλικό κυρίως πολυμερών, καθώς και στην αποθήκευση υδρογόνου. Το

γραφένιο όπως φαίνεται από την Εικόνα 2.2 αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο άλλων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα όπως το φουλερένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα.



Εικόνα 2.2. Το γραφένιο ως δομική μονάδα φουλερενίου και νανοσωλήνων άνθρακα.[13]

Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι εκείνο που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα σε ένα σφαιρικό συγκρότημα, κενό στο εσωτερικό του. Κάθε μόριο αποτελείται από ομάδες ατόμων άνθρακα που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς sp^2 υβριδισμού ώστε να σχηματίζουν εξαγωνικούς και πενταγωνικούς γεωμετρικούς σχηματισμούς, έτσι η μοριακή του επιφάνεια παρουσιάζει τη συμμετρία μπάλας ποδοσφαίρου. Ανακαλύφθηκαν το 1985 από τον Kroto και την ερευνητική του ομάδα που βραβεύτηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1996.[14] Το φουλερένιο λειτουργεί ως μονωτής όμως με κατάλληλες προσμίξεις μπορεί να γίνει πολύ αγωγίμο και ημιαγωγίμο. Επίσης χαρακτηρίζονται ως χημικά αδρανή νανοϋλικά, με εξαιρετικά υψηλή μηχανική αντοχή και χαμηλή πυκνότητα. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως η στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων και ως παράγοντες αντίθεσης σε απεικονίσεις ακτινογραφιών. [15]

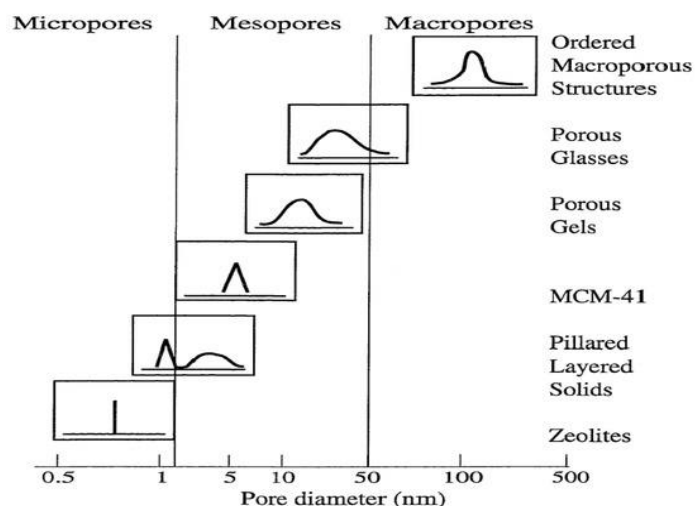
Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iijima [16] και σχηματίζονται από την αναδίπλωση ενός φύλλου γραφενίου γυρισμένο ώστε η δομή τους να μοιάζει με σωλήνα. Οι δύο άκρες των νανοσωλήνων μπορεί να είναι είτε ανοιχτές, είτε κλειστές από ημισφαίριο φουλερενίου. Μερικές από τις ιδιότητές τους είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, και οι εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες, που κάνουν τα συγκεκριμένα υλικά ελκυστικά για ηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές, καθώς και για τη μηχανική ενίσχυση άλλων υλικών.

Ο άμορφος άνθρακας είναι επίσης αλλοτροπική μορφή του άνθρακα όμως σε αντίθεση με το διαμάντι και τον γραφίτη, στερείται κρυσταλλικής δομής μεγάλης εμβέλειας, ενώ σε μικρή εμβέλεια υπάρχει παροδική κρυσταλλικότητα, και παρουσιάζει πολλές ατέλειες στη δομή του. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία σε άμορφους άνθρακες με διαφορετικές μικροδομές. Οι ιδιότητές τους καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την σύνδεση των ατόμων άνθρακα καθώς εμφανίζουν και sp^2 και sp^3 υβριδισμό. Ακολουθώντας, σημαντικός για τον δομικό χαρακτηρισμό τους είναι ο προσδιορισμός του λόγου sp^2 και sp^3 υβριδικών δεσμών που υπάρχουν στον άμορφο άνθρακα. [9] [10] Μερικά παραδείγματα άμορφων ανθράκων είναι ο ενεργός άνθρακας προερχόμενος από βιομάζα και η αιθάλη (carbon black), ενώ το πεδίο εφαρμογών τους είναι πολύ μεγάλο, ανάλογα με τις ιδιότητες που φέρουν.

2.2Πορώδη υλικά άνθρακα

Τα πορώδη υλικά, ανάλογα με τη διάμετρο των πόρων τους ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες κατά IUPAC:

1. Μικροπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων μικρότερη των 2nm
2. Μεσοπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων μεταξύ 2-50 nm
3. Μακροπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη των 50 nm.



Εικόνα 2.3 Ταξινόμηση των πορωδών υλικών ανάλογα με το μέγεθος πόρων.[19]

Τα πορώδη υλικά άνθρακα εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα πορώδη υλικά, και προτιμώνται σε αρκετές εφαρμογές λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, όπως είναι η χημικώς αδρανής φύση τους, η χαμηλή τοξικότητά τους, η μεγάλη επιφάνεια προσρόφησης που παρουσιάζουν, η μεγάλη μηχανική σταθερότητα που επιδεικνύουν, καθώς και σε μερικές περιπτώσεις η υψηλή ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Ανάλογα με το μέγεθος και το είδος των πόρων τους χρησιμοποιούνται ευρέως ως προσροφητικά μέσα για τον καθαρισμό υδάτων[20][21], στην κατάλυση[22][23], ως υπερπυκνωτές αποθήκευσης ενέργειας [24][25], σε βιοϊατρικές εφαρμογές[26], σε μπαταρίες ιόντων λιθίου ως υλικά ανόδου[27]–[30] καθώς σημαντική χρήση βρίσκουν και ως υλικά καθόδου για μπαταρίες λιθίου θείου[31][32], όπως θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

2.2.1 Τρόποι σύνθεσης πορωδών υλικών άνθρακα

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι σύνθεσης πορωδών υλικών άνθρακα ανάλογα με επιθυμητό αποτέλεσμα του είδους και του μεγέθους πόρων καθώς και στα ζητούμενα της κάθε εφαρμογής. Οι μέθοδοι σύνθεσης χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με τη χρήση εκμαγείων (template methods) ή σε εκείνες χωρίς τη χρήση εκμαγείων (non template methods). Μια μεγάλη κατηγορία σύνθεσης πορωδών ανθράκων χωρίς τη χρήση εκμαγείων, αποτελεί η ενεργοποίηση συνήθως υλικών που προέρχονται από βιομάζα, όπου παράγοντες ενεργοποίησης εισέρχονται στην πηγή άνθρακα κατά την

ανθρακοποίηση και δημιουργούν πορώδες. Γενικότερα οι μέθοδοι σύνθεσης πορωδών υλικών χωρίς τη χρήση εκμαγείων είναι εύκολες, γρήγορες και μπορούν να σχηματίζουν πόρους διαφορετικών σχημάτων και μεγεθών. [33] Ωστόσο η πορώδης δομή που σχηματίζεται δεν είναι οργανωμένη και η κατανομή του μεγέθους των πόρων είναι συνήθως ανεξέλεγκτη και χωρίς ομοιογένεια. Αντίθετα, οι συνθέσεις πορωδών υλικών άνθρακα που βασίζονται στη χρήση εκμαγείων έχουν ως αποτέλεσμα δομές με ελεγχόμενες μορφολογίες και πορώδες.

Η μέθοδος μαλακού εκμαγείου περιλαμβάνει την αυτό-οργάνωση οργανικών επιφανειοδραστικών ουσιών (τασιενεργά μόρια) και πηγών άνθρακα σε υδροθερμικές συνθήκες. Ακολουθεί η αφαίρεση του εκμαγείου και η ανθρακοποίηση της πολυμερισμένης πηγής άνθρακα. Τα συμπολυμερή όπως το pluronic F127 ($C_3H_6O \cdot C_2H_4O$)_x [34] και το pluronic P123 (PEO-PPO-PEO) [35] θεωρούνται εξαιρετικά μαλακά εκμαγεία και συνήθως συνδυάζονται με φαινολική ρητίνη ως πηγή άνθρακα. Στο τελικό στάδιο της σύνθεσης, το εκμαγείο απομακρύνεται με θέρμανση ή με ιοντική ανταλλαγή ανάλογα με την φύση του ώστε να προκύψει το πορώδες υλικό. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να συντεθούν πορώδη υλικά άνθρακα με διαφορετική δομή και μορφολογία, ωστόσο τα μαλακά εκμαγεία είναι συνήθως ασταθή περιορίζοντας έτσι τις εφαρμογές τους.[36][37]

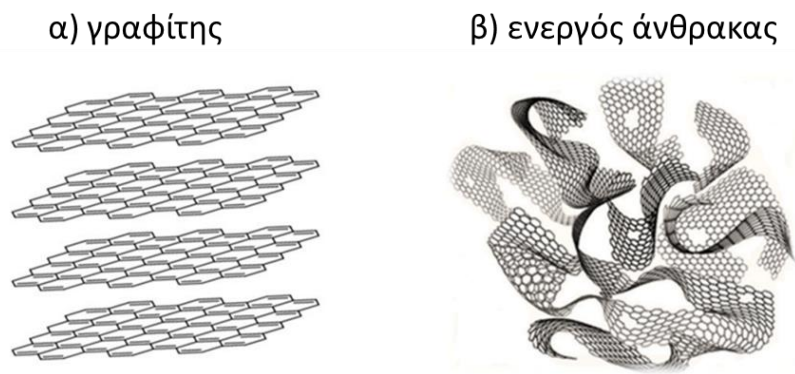
Η μέθοδος σκληρού εκμαγείου κατά την οποία γίνεται χρήση ενός ανόργανου εκμαγείου, όπως σωματίδια σίλικας και SBA-15. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την εισαγωγή κατάλληλης πηγής άνθρακα στους κενούς χώρους του ανόργανου εκμαγείου συνήθως μέσω υγρού εμποτισμού. Στη συνέχεια ακολουθεί ο πολυμερισμός της πηγής άνθρακα μέσω θέρμανσης και η ανθρακοποίηση αυτής σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την απομάκρυνση του σκληρού εκμαγείου (etching), είτε με διάλυση σε διάλυμα υδροφθορίου (HF), είτε σε βασικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH). Σε περίπτωση μεταλλικού εκμαγείου, για την απομάκρυνσή του χρησιμοποιείται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl). Με τη μέθοδο του σκληρού εκμαγείου προκύπτουν υλικά άνθρακα με οργανωμένη πορώδη δομή και ελεγχόμενη μορφολογία και σχήμα. Ωστόσο, δεν υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα σε σκληρά εκμαγεία και η διαδικασία της απομάκρυνσης του εκμαγείου είναι περίπλοκη, μη φιλική προς το περιβάλλον και μπορεί ακόμη να προκαλέσει φθορές στη νανοδομή. [38][36]

Η μέθοδος λυοφιλίωσης (ice template method), επίσης γνωστή ως κρυοξήρανση (Freeze-drying) αποτελεί μέθοδο ξήρανσης, κατά την οποία η υγρασία που περιέχεται

σε ένα υλικό μετατρέπεται σε πάγο ο οποίος στη συνέχεια απομακρύνεται με εξάχνωση. Πιο αναλυτικά, η πηγή άνθρακα αφού έχει διασπαρθεί σε κάποιον διαλύτη συνήθως νερό, παγώνει σε υγρό άζωτο, ενώ στη συνέχεια εφαρμόζεται κενό υπό ψύξη επιτρέποντας έτσι την απομάκρυνση του πάγου που έχει δημιουργηθεί και λειτουργεί ως εκμαγείο, με εξάχνωση, δηλαδή περνώντας απευθείας από τη στερεά μορφή στην οποία βρίσκεται στην αέρια. Καθώς το εκμαγείο πάγου αφαιρείται μένει μια πορώδης δομή στην οποία οι πόροι αποτελούν αρνητικό αντίγραφο του εκμαγείου. Οι πορώδεις δομές που προκύπτουν με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης, όταν δεν συνδυάζονται με άλλα εκμαγεία, δεν εμφανίζουν οργανωμένη δομή καθώς το μίγμα πηγής άνθρακα/διαλύτη παγώνει τυχαία.[39]

2.3 Ενεργός άνθρακας από βιομάζα

Μια μεγάλη κατηγορία ανθρακούχων υλικών αποτελούν οι ενεργοί άνθρακες (activated carbons- AC). Ανήκουν στην κατηγορία των άμορφων ανθράκων και η δομή τους μοιάζει με αυτή του γραφίτη καθώς αποτελούνται από παράλληλα επίπεδα στα οποία υπάρχουν εξαγωνικά διευθετημένα άτομα άνθρακα τα οποία ονομάζονται και πρωτογενείς κρυσταλλίτες (ή στοιχειώδεις μικροκρυσταλλίτες). Ωστόσο ο προσανατολισμός των μικροκρυσταλλιτών είναι τυχαίος, ενώ ενδέχεται να επικαλύπτονται ακανόνιστα. Η διαφορά της απόστασης μεταξύ των μικροκρυστάλλων από την απόσταση μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων του γραφίτη οφείλεται στην ύπαρξη εσωτερικών ατελειών στη δομή των μικροκρυσταλλιτών όπως ασυνέχειες της δομής τους και παρουσία ετεροατόμων (O, H, N, S) υπεύθυνα για τη δημιουργία ετερομάδων στην περιφέρεια των επιπέδων. [40][41]



Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση της μικροδομής ενεργού άνθρακα σε σύγκριση με τη μικροδομή του γραφίτη.[42]

Οι ενεργοί άνθρακες μπορούν να παραχθούν από οποιοδήποτε οργανικό υλικό πλούσιο σε άνθρακα, όμως τα τελευταία χρόνια έχει κυριαρχήσει η βιομάζα ως πρόδρομος ενεργού άνθρακα, σε μία προσπάθεια μείωσης της ρύπανσης του περιβάλλοντος καθώς και μείωσης του κόστους παραγωγής. Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί βιομάζες που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση, με χαμηλό κόστος και φιλικές προς το περιβάλλον όπως ξύλο, φύλλα, κόκκαλα ζώων, κουκούτσια και φλοιοί φρούτων, χρησιμοποιημένος καφές και βαμβάκι. Στην Εικόνα 2.5 δείχνονται διάφορα παραδείγματα βιομάζας καθώς και οι αντίστοιχες εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που φανερώνουν τη μικροδομή τους.



Εικόνα 2.5 Παραδείγματα ενεργών ανθράκων από βιομάζα και οι αντίστοιχες εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).[43]

Σκοπός της ενεργοποίησης αποτελεί η αλλαγή στην εσωτερική δομή των ανθρακούχων υλικών αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια και του όγκου πόρων τους, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητές τους. Οι μέθοδοι παρασκευής τους χωρίζονται σε φυσική και χημική ενεργοποίηση. Κατά τη φυσική ενεργοποίηση, ο πρόδρομος του άνθρακα θερμαίνεται παρουσία οξειδωτικού αερίου. Συνήθως η ανθρακοποίηση ξεκινά σε χαμηλές θερμοκρασίες περίπου 600 °C, ενώ η διαδικασία της ενεργοποίησης ολοκληρώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες 800–1200 °C, απουσία οξυγόνου.

Γενικότερα, η διαδικασία της φυσικής ενεργοποίησης περιλαμβάνει αρχικά την ανθρακοποίηση της βιομάζας με πυρόλυση σε αδρανή ατμόσφαιρα και στη συνέχεια την ενεργοποίηση του ανθρακούχου πλέον υλικού χρησιμοποιώντας ως παράγοντα ενεργοποίησης ατμό ή/και αέριο διοξείδιο του άνθρακα CO_2 . Μέσω της φυσικής ενεργοποίησης, ένα μη πορώδες υλικό άνθρακα προερχόμενο από βιομάζα μπορεί να αποκτήσει πορώδες δίκτυο (κυρίως μικροπορώδες) στη δομή του με απλή και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο και χωρίς ο τελικός άνθρακας να χρειάζεται περαιτέρω καθαρισμό. Παρόλα αυτά, οι αντιδράσεις των αέριων ενεργοποιητών με τον άνθρακα είναι σχετικά ασθενείς, καθιστώντας δύσκολο τον σχηματισμό πορώδους στην δομή του άνθρακα με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Συνήθως η φυσική ενεργοποίηση με ατμό προσδίδει στον άνθρακα ειδική επιφάνεια από 1000–1500 m^2/g ενώ ο όγκος πόρων δεν ξεπερνάει το 1 cm^3/g . Αντίθετα, με τη χημική ενεργοποίηση βιομάζας, ο τελικός άνθρακας χαρακτηρίζεται συνήθως από μικροπόρους και μικρούς μεσοπόρους με εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια που μπορεί να φτάσει ακόμη και στα 3000 m^2/g , καθώς και μεγάλο όγκο πόρων.[44]

Η χημική ενεργοποίηση βασίζεται στην κατεργασία του προδρόμου του άνθρακα με χημικά μέσα σε συνδυασμό με πυρόλυση σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η διαδικασία της ενεργοποίησης ολοκληρώνεται σε χαμηλότερο εύρος θερμοκρασιών (400–900°C) σε σχέση τη φυσική ενεργοποίηση (800–1200 °C), ενώ οι παράγοντες ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν υδροξείδια αλκαλίων όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH) και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), χλωριούχο ψευδάργυρο (ZnCl_2) και φωσφορικό οξύ (H_3PO_4).[45] Η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμιξη ή τον εμποτισμό της βιομάζας με το χημικό μέσο ενεργοποίησης, το οποίο μπορεί να βρίσκεται σε στερεή ή υγρή μορφή. Στη συνέχεια ακολουθεί πυρόλυση του μίγματος σε αδρανή ατμόσφαιρα, ενώ η διαδικασία ολοκληρώνεται με τον καθαρισμό του ενεργού πλέον άνθρακα σε όξινο διάλυμα. Παρότι η μέθοδος της χημικής ενεργοποίησης είναι πολύ δημοφιλής ο μηχανισμός ενεργοποίησης είναι αρκετά περίπλοκος καθώς η φύση και τα χαρακτηριστικά της κάθε βιομάζας είναι διαφορετικά.[46]

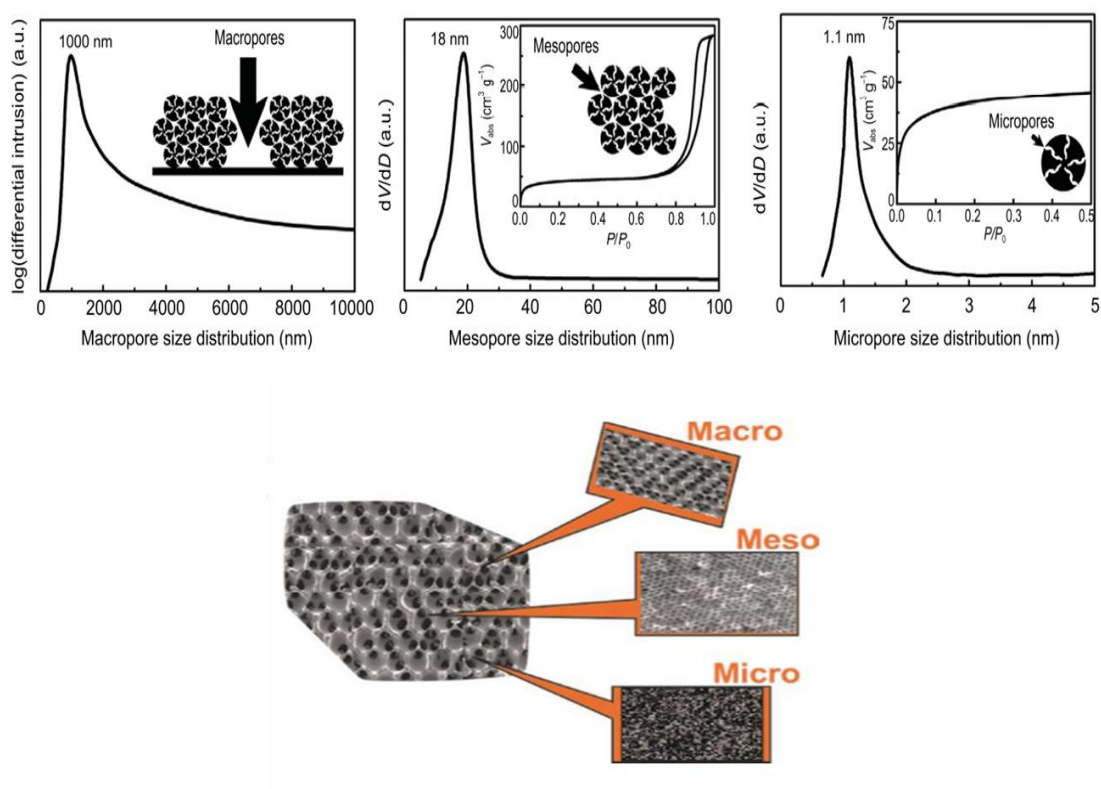
Όσον αφορά την χημική ενεργοποίηση βιομάζας με καυστικό κάλιο, από τον μηχανισμό και τις αντιδράσεις ενεργοποίησης προκύπτουν τρεις βασικές παραδοχές. Υπεύθυνες για τη δημιουργία πορώδους στον άνθρακα είναι οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα μεταξύ διαφόρων ενώσεων του καλίου κατά την πυρόλυση, ενώ παράγονται διάφορα αέρια όπως CO_2 και ατμοί H_2O , τα οποία συμβάλλουν με τη σειρά

τους στην ανάπτυξη του πορώδους με φυσική ενεργοποίηση. Το μεταλλικό κάλιο που παρεμβάλλεται στο πλέγμα του άνθρακα μετά την ολοκλήρωση της θερμικής επεξεργασίας, διαστρεβλώνει περεταίρω τα επίπεδα του άνθρακα, ενώ μετά την απομάκρυνσή του με τη χρήση οξέος αφήνει κενό στην κλίμακα του μικροπορώδους. [45] Έτσι, οι μεγάλες ειδικές επιφάνειες και όγκοι πόρων που προκύπτουν από την συγκεκριμένη μέθοδο είναι συνεργατικό αποτέλεσμα της χημικής ενεργοποίησης, φυσικής ενεργοποίησης και της διόγκωσης του πλέγματος του άνθρακα από την παρεμβολή μεταλλικού καλίου.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενεργών ανθράκων ποικίλουν και επηρεάζονται από πληθώρα παραμέτρων. Αρχικά σημαντική είναι η επιλογή της βιομάζας ώστε να έχει τις κατάλληλες ιδιότητες, στοιχεία, μικροδομή αλλά και ικανοποιητική απόδοση κατά βάρος σε ενεργό άνθρακα μετά την ενεργοποίηση. Ένας ακόμη παράγοντας είναι το είδος της ενεργοποίησης, καθώς όπως αναλύθηκε προηγουμένως, οι δυο μέθοδοι δεν είναι το ίδιο αποδοτικοί όσο αφορά το πορώδες στον τελικό AC. Μια ακόμη παράμετρος αποτελεί η επιλογή κατάλληλου μέσου ενεργοποίησης καθώς και η κατά βάρος αναλογία που θα χρησιμοποιηθεί σε σχέση με την βιομάζα (χαμηλότερη ποσότητα μέσου ενεργοποίησης έχει ως αποτέλεσμα ενεργό άνθρακα με μικρό πορώδες και αντίστροφα). Ιδιαίτερα σημαντικές είναι και οι συνθήκες ενεργοποίησης όπως η θερμοκρασία πυρόλυσης, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας καθώς και ο χρόνος παραμονής, μέσω των οποίων ελέγχονται οι επιφανειακές ομάδες στον ενεργό άνθρακα, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η πορώδης μικροδομή. Οι ενεργοί άνθρακες από βιομάζα εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως η εύκολη σύνθεση, το μικρό κόστος πρώτων υλών και παρασκευής, το πορώδες με υψηλή ειδική επιφάνεια, οι αρκετές επιφανειοδραστικές λειτουργικές ομάδες καθώς και η ποικιλία μικροδομών. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών οι AC έχουν βρει χρήση σε μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως σε περιβαλλοντικές εφαρμογές για την προσρόφηση ρύπων και καθαρισμό υδάτων, για την προσρόφηση CO₂ [46], ακόμη και σε ενεργειακές εφαρμογές όπως υπερπυκνωτές αποθήκευσης ενέργειας [45] αλλά και ως υλικά καθόδου σε μπαταρίες λιθίου-θείου [47].

2.4 Ιεραρχημένες πορώδεις δομές άνθρακα (HPC)

Ως ιεραρχημένες πορώδεις δομές (HPC, Hierarchical Porous Carbon) άνθρακα ορίζονται τα πορώδη υλικά άνθρακα που συνδυάζουν δύο ή και τα τρία είδη πόρων (στη μικρο-, μεσο- και μακρο- περιοχή). Τα HPC εκτός από τις πολλαπλές κλίμακες μεγέθους πόρων που περιέχουν χαρακτηρίζονται επίσης από καλή διασύνδεση των διαφορετικών πόρων μεταξύ τους, σχηματίζοντας κανάλια, υψηλή ειδική επιφάνεια, μεγάλο όγκο πόρων, χαμηλή πυκνότητα και εξαιρετική προσαρμογή σε αλλαγές όγκου[48].



Εικόνα 2.6 Παράδειγμα ιεραρχημένης δομής πορώδους άνθρακα. [49][50]

Όσον αφορά τη δομή και τη μορφολογία τους, οι δομές αυτές εμφανίζουν ποικίλες αρχιτεκτονικές λόγω του συνδυασμού διαφορετικής οργάνωσης, και διαφορετικών δομικών και γεωμετρικών χαρακτηριστικών των πόρων τους που ανήκουν σε διαφορετικές κλίμακες μεγεθών. Τα HPC μπορεί να περιέχουν πόρους μεγέθους σε μία μόνο κλίμακα όπως είναι τα διτροπικά μεσοπορώδη, ή σε πολλαπλές κλίμακες μεγέθους όπως είναι τα μικρο- μεσο-, μέσο- μακρο-, μικρο- μακρο ή ακόμα και μικρο-, μεσο-, μακροπορώδη. Επίσης, σημαντική είναι η αναλογία των μικρότερων σε

σχέση με τους μεγαλύτερους πόρους, καθώς και το σχήμα τους που μπορεί να ποικίλει σε μεγάλο βαθμό.[50] Επιπλέον, οι πόροι σε κάθε HPC μπορεί να είναι οργανωμένοι ή μη οργανωμένοι, αλλά ακόμη και τα κανάλια που σχηματίζουν μπορεί να διευθετούνται παράλληλα, κάθετα ή και με τυχαίο τρόπο. Μέχρι στιγμής έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για τον πλήρη έλεγχο της τελικής δομής των HPC, χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης και πηγές άνθρακα. Ωστόσο η πλειονότητα των μεθόδων παρασκευής εξακολουθούν να είναι περίπλοκες και κοστοβόρες. [50][51] Οι μέθοδοι σύνθεσης των HPCs περιλαμβάνουν μεθόδους με χρήση εκμαγείων και συνδυασμό αυτών [52]–[57], συνδυασμό εκμαγείων/ χημικής ενεργοποίησης[58][56], καθώς και μεθόδους χωρίς τη χρήση εκμαγείων[59][60].

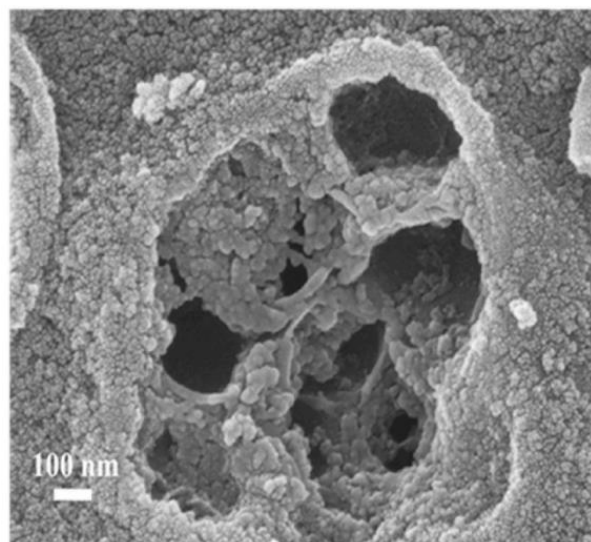
Οι ιεραρχημένες πορώδεις δομές άνθρακα παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα και ποικιλομορφία όσον αφορά τη δομή, το πορώδες και τις ιδιότητές τους γεγονός που κάνει τα HPC ελκυστικά σε πληθώρα εφαρμογών. Τα μοναδικά χαρακτηριστικά τους οφείλονται στη συνύπαρξη πόρων διαφορετικής κλίμακας, όπου κάθε είδος πόρων εξυπηρετεί διαφορετικές λειτουργίες. Οι μικροπόροι προσδίδουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (SSA), οι μεσοπόροι διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας στα κανάλια του HPC, και οι μακροπόροι λειτουργούν ως χώροι αποθήκευσης αντιδραστηρίων και συντομεύουν την απόσταση για τη μεταφοράς μάζας. Η διασύνδεση των ιεραρχημένων πόρων, αυξάνει την προσβασιμότητα των αντιδραστηρίων που εισέρχονται στους πόρους καθώς και τον ρυθμό των αντιδράσεων που συμβαίνουν στο εσωτερικό τους. Έτσι οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες βρίσκουν χρήση σε εφαρμογές όπως είναι η μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας [49][61][62], η απορρόφηση CO₂[63] [64], η κατάλυση (oxygen reduction) [65]–[67] και ο καθαρισμός των υδάτων [68][69].

Τα HPC, παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματά τους, παρουσιάζουν κάποιες δυσκολίες ως προς τον τρόπο σύνθεσής τους που περιλαμβάνει περίπλοκες διαδικασίες με πολλαπλά εκμαγεία, καθώς οι πιο απλές μέθοδοι συνήθως αποτυγχάνουν να ελέγξουν πλήρως το πορώδες και άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Για το λόγο αυτό τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται μεγάλη προσπάθεια για την εύρεση καινοτόμων, αποτελεσματικών και εύκολων μεθόδων σύνθεσης ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων.

Η R. Sahore και οι συνεργάτες της, συνέθεσαν δομές HPC χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο νανοσωματίδια κολλοειδούς σίλικας SiO₂ (σκληρό εκμαγείο) και ζάχαρη ως πηγή άνθρακα με την εξής διαδικασία: αρχικά η διασπορά κολλοειδούς σίλικας και

ζάχαρης «παγώνει» με λυοφιλίωση. Το υλικό ανθρακοποιείται σε αδρανή ατμόσφαιρα και έπειτα το εκμαγείο απομακρύνεται με διάλυση της σίλικας σε διάλυμα καυστικού νατρίου και διήθηση. Στη συνέχεια, ακολουθεί φυσική ενεργοποίηση με αέριο CO_2 ώστε να αναπτυχθούν μικροπόροι και μικροί μεσοπόροι στη δομή του άνθρακα. Στη συγκεκριμένη μέθοδο ο έλεγχος του πορώδους πραγματοποιείται με χρήση διαφορετικού μεγέθους κolloειδούς σίλικας σε κάθε περίπτωση. Οι ιεραρχημένες πορώδεις δομές άνθρακα που προέκυψαν, με τα διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά, χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες θείου σε καθόδους μπαταριών λιθίου-θείου, συσχετίζοντας το κάθε είδος πόρου με την ηλεκτροχημική απόδοση των κελιών.[70]

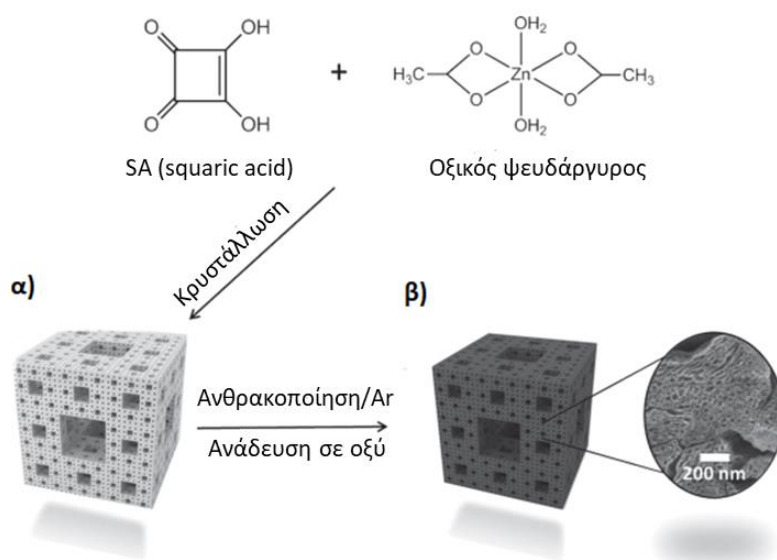
Όσον αφορά τη σύνθεση HPC νανοδομών χωρίς τη χρήση εκμαγείου, ένας αρκετά διαδεδομένος τρόπος είναι η ενεργοποίηση. Ο K. Surya και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της χημικής ενεργοποίησης με σκοπό να παράγουν ενεργό άνθρακα με ιεραρχημένο πορώδες. Ως πηγή άνθρακα επέλεξαν φλούδες λεμονιού και ως παράγοντα ενεργοποίησης το καυστικό κάλιο (KOH). Μετά την πυρόλυση σε αδρανή ατμόσφαιρα προέκυψε ενεργός άνθρακας ιεραρχημένου πορώδους, με συνδεδεμένα “ κανάλια” πόρων, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε σε σύστημα αποθήκευσης ενέργειας (double layer capacitor), με εξαιρετική απόδοση και σταθερότητα.[71]



Εικόνα 2.7 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM ενεργού άνθρακα HPC, ο οποίος προέκυψε από βιομάζα. [71]

Μία ακόμη μέθοδο σύνθεσης HPC νανοδομών χωρίς τη χρήση εκμαγείου προτάθηκε από τον C. Mani και τους συνεργάτες του οι οποίοι συνέθεσαν τρισδιάστατες ιεραρχημένες πορώδεις δομές, κυβικής γεωμετρίας με εσωτερικά

συνδεόμενα κανάλια μικρο-, μέσο- και μακρο- πόρων. Οι συγκεκριμένες νανοδομές προέκυψαν από τη συμπλοκοποίηση και συγκαταβύθιση του τετραγωνικού οξέος (squaric acid - SA) με τον οξικό ψευδάργυρο. [72] Το τετραγωνικό οξύ, έχει χημικό τύπο $H_2C_4O_4$ και ονομάζεται έτσι επειδή τα 4 άτομα άνθρακα σχηματίζουν ένα τετράγωνο. Ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων του άνθρακα και έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει σύμπλοκα με διάφορα μεταλλικά ιόντα, όπως είναι στην προκυμμένη περίπτωση τα κατιόντα οξικού ψευδαργύρου.[73], [74] Στο πρώτο στάδιο της υγρής χημικής σύνθεσης σχηματίζεται το σύμπλοκο ψευδαργύρου/SA με αποτέλεσμα να καταβυθίζονται πορώδεις κρυσταλλικές δομές κυβικής γεωμετρίας (SA/Zn), μεγέθους $\sim 24\mu m$. Ακολουθεί η ανθρακοποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα, ενώ η διαδικασία ολοκληρώνεται με την απομάκρυνση του ψευδαργύρου με οξύ, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.8.



Εικόνα 2.8 Διαδικασία σύνθεσης α) πορώδων κρυστάλλων SA/Zn και β) του τελικού ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα κυβικής γεωμετρίας. [72]

Από εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ποροσιμετρία αζώτου φαίνεται πως στον κάθε κύβο υπάρχουν μακροπόροι διαμέτρου $3\mu m$ σε κάθε πλευρά, μικροπόροι διαμέτρου $\sim 1.5-2\text{ nm}$ και μεσοπόροι διαμέτρου $\sim 5.5\text{ nm}$. Η ειδική επιφάνεια φτάνει στα $1296\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και ο όγκος των πόρων στα $0.94\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. [72] Λόγω των ελκυστικών χαρακτηριστικών του, που είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια, ο μεγάλος όγκος πόρων, οι ιεραρχημένοι πόροι στην μικρο-, μεσο-, μακρο περιοχή, καθώς και η

οργανωμένη κρυσταλλική δομή, το υλικό αυτό δοκιμάστηκε ως υπερπυκνωτής αποθήκευσης ενέργειας (supercapacitors) δείχνοντας πολύ καλή απόδοση όσον αφορά την χωρητικότητα.

2.5 Μεσοπορώδης άνθρακας οργανωμένης δομής CMK-3

Το CMK-3 είναι μεσοπορώδης οργανωμένη δομή άνθρακα η οποία ανήκει στην οικογένεια των CMKs όπου τα αρχικά της ονομασίας τους σημαίνουν Carbon Messtructures of KAIST. Το 1999 ο Ryoo και οι συνεργάτες του συνέθεσαν τον μεσοπορώδη άνθρακα CMK-1 με τη μέθοδο του σκληρού εκμαγείου.[75] Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ζάχαρη ενώ ως εκμαγείο χρησιμοποιήθηκε το πυριτικό μεσοπορώδες υλικό MCM-48, κυβικής δομής $Ia3d$. Μετά την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου παρατηρήθηκε πως η κρυσταλλική μορφολογία του εκμαγείου παρέμεινε στον πορώδη άνθρακα, ωστόσο το CMK-1 δομικά δεν ήταν πιστό αντίγραφο της μεσοπορώδους σίλικας, έχοντας $I4_132$ κυβική δομή. [75][76]

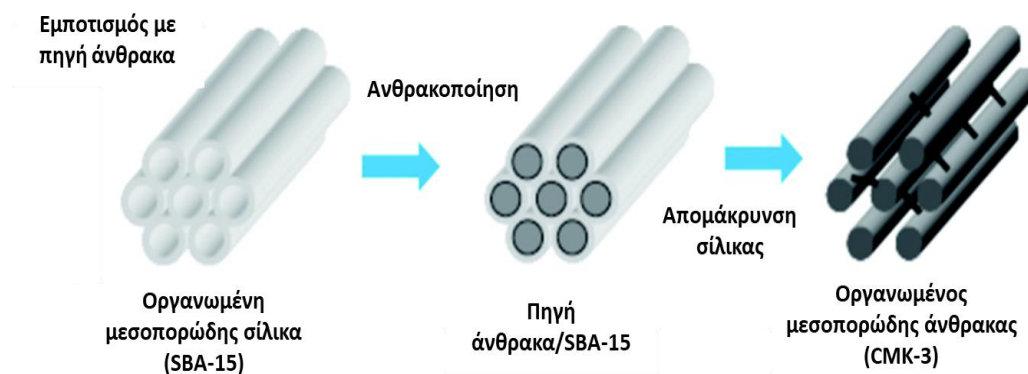
Ακολούθησαν και άλλες οργανωμένες μεσοπορώδεις δομές άνθρακα CMKs με χρήση διαφορετικών σκληρών εκμαγείων, όπως το CMK-2 για τη σύνθεση του οποίου χρησιμοποιήθηκε το πυριτικό εκμαγείο SBA-1 και το CMK-4 που προκύπτει από μερικώς άμορφο MCM-48. Ακόμη το CMK-5 συντέθηκε από το πυριτικό εκμαγείο SBA-15 με τη διαφορά ότι μόνο τα τοιχώματα των πόρων του εκμαγείου επικαλύπτονται από υμένα άνθρακα, με αποτέλεσμα ο τελικός άνθρακας να έχει μορφή νανοαυλών. Το CMK-3 αποτελεί ένα από τα πιο χαρακτηριστικά υλικά της οικογένειας των CMKs. Για τη σύνθεσή του χρησιμοποιείται το μεσοπορώδες πυριτικό υλικό SBA-15 ως εκμαγείο και ως πηγή άνθρακα η ζάχαρη. Το SBA-15 συντέθηκε για πρώτη φορά το 1998 από τον Zhao και τους συνεργάτες του με τη μέθοδο του μαλακού εκμαγείου χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο το συμπολυμερές με την εμπορική ονομασία Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) και ως πηγή πυριτίου το TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$). Τα στάδια της σύνθεσης του SBA-15 περιλαμβάνουν αρχικά τον σχηματισμό του συμπολυμερούς σε σφαιρικά μικκύλια. Στη συνέχεια ακολουθεί ο σχηματισμός των υβριδικών οργανικών/ανόργανων μικκυλίων (συμπολυμερές/πηγή πυριτίου), τα οποία αρχίζουν να μετασχηματίζονται από σφαιρικά σε κυλινδρικά. Ακολουθεί η συσσωμάτωση των κυλινδρικών μικκυλίων σε δισδιάστατη εξαγωνική δομή, όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις συμπίκνωσης. Τέλος, για την απομάκρυνση του

πολυμερικού εκμαγείου το υλικό υπόκειται σε θερμική κατεργασία, οδηγώντας στη μεσοπορώδη κρυσταλλική οργανωμένη δομή SBA-15. Η πυριτική αυτή δομή αποτελείται από ραβδοειδείς μεσοπόρους σε εξαγωνική οργανωμένη διάταξη, που συνδέονται μεταξύ τους με μικροπορώδη κανάλια τυχαίας διεύθυνσης. [77][78]



Εικόνα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση μεσοπορώδους πυριτικής δομής SBA-15.[79]

Έχοντας οργανωμένη μεσοπορώδη δομή υψηλής κρυσταλλικότητας, σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων, καθώς και μεγάλη θερμική σταθερότητα, το SBA-15 χρησιμοποιήθηκε σε αρκετές εφαρμογές όπως είναι η κατάλυση, η προσρόφηση CO₂, ενώ χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς και ως σκληρό εκμαγείο για τη σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3. Πιο αναλυτικά, η σύνθεση του CMK-3 περιλαμβάνει τον εμποτισμό του πυριτικού εκμαγείου SBA-15 με υδατικό διάλυμα ζάχαρης που λειτουργεί ως πηγή άνθρακα και θειικού οξέος ως βοηθητικού καταλύτη για τον πολυμερισμό της ζάχαρης μέσα στους πόρους του εκμαγείου. Ακολουθεί πυρόλυση σε αδρανή ατμόσφαιρα που οδηγεί στην ανθρακοποίηση της ζάχαρης, ενώ η διαδικασία σύνθεσης ολοκληρώνεται με την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου με τη χρήση διαλύματος υδροφθορίου (HF) ή καυστικού νατρίου (NaOH). Τα στάδια μιας τυπικής σύνθεσης μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3 περιγράφονται στην Εικόνα 2.10.



Εικόνα 2.10 Στάδια σύνθεσης μεσοπορώδους οργανωμένου άνθρακα CMK-3 με χρήση πυριτικού εκμαγείου SBA-15. [80]

Η δομή του μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3 αποτελείται από νανοράβδους οργανωμένους σε εξαγωνική διάταξη και αποτελεί πιστό αρνητικό αντίγραφο του πυριτικού εκμαγείου SBA-15 που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή του. Υπεύθυνα για τη διατήρηση της οργανωμένης δομής είναι τα μικροπορώδη κανάλια του SBA-15 που συνδέουν τους κυλινδρικούς μεσοπόρους. Καθώς εμποτίζονται και τα δύο είδη πόρων του εκμαγείου με την πηγή άνθρακα, μετά την ανθρακοποίηση και την απομάκρυνση του SBA-15, ο τελικός άνθρακας διατηρεί την εξαγωνική διευθέτηση χάρις των μικρών αυτών ενώσεων.[81]

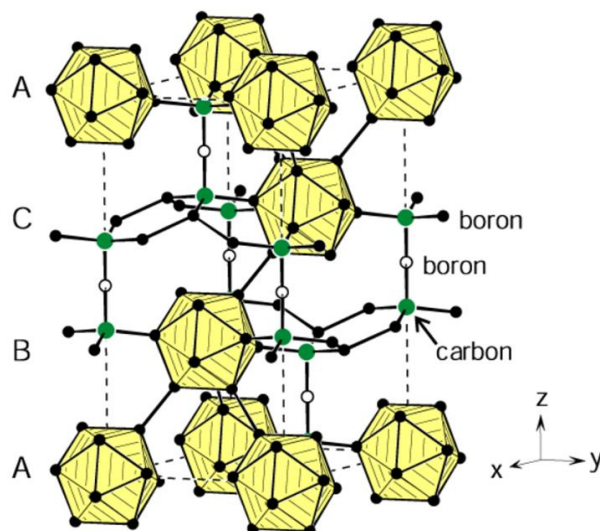
2.6 Τροποποίηση πορωδών υλικών άνθρακα

Οι πορώδεις δομές άνθρακα, κυρίως οι πιο γραφιτικές, θεωρούνται αδρανείς με χαμηλή ικανότητα αντίδρασης και διαβροχής, περιορίζοντας έτσι το πεδίο εφαρμογών τους. Παρόλα αυτά, είναι εύκολα τροποποιήσιμες δομές, αλλάζοντας έτσι τις ιδιότητές τους, με σκοπό να είναι συμβατές με περισσότερες εφαρμογές. Στη συνέχεια αναλύονται οι τροποποιήσεις του άνθρακα με νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου και με ετερομάδες αζώτου που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

2.6.1 Τροποποίηση πορωδών υλικών άνθρακα με νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου

Η ένωση καρβιδίου του βορίου (κρυσταλλική ένωση του βορίου με τον άνθρακα) ανακαλύφθηκε το 1858. Έκτοτε, το 1883 και το 1894 οι Joly και Moissan

αντίστοιχα, δημιούργησαν τις πανομοιότυπες ενώσεις B_3C και B_6C . Ο στοιχειομετρικός τύπος B_4C προτάθηκε το 1934, ενώ μετά το 1950 πραγματοποιήθηκαν πολλές μελέτες που αφορούσαν κυρίως τη δομή και τις ιδιότητές του. [82] Η κρυσταλλογραφική ανάλυση ακτίνων Χ δείχνει ότι η δομή του, η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.11, είναι εξαιρετικά πολύπλοκη με ένα μείγμα αλυσίδων CBC και B_{12} εικοσάεδρα.



Εικόνα 2.11 Η μοναδιαία κυψελίδα του καρβιδίου του βορίου. Τα εικοσάεδρα αποτελούνται από άτομα βορίου, ενώ οι πράσινες σφαίρες αναπαριστούν άτομα άνθρακα. [83]

Η πιο συνηθισμένη μέθοδο παρασκευής καρβιδίου του βορίου περιλαμβάνει την αναγωγή του οξειδίου του βορίου με άνθρακα σε φούρνο ηλεκτρικού τόξου υψηλών θερμοκρασιών βάσει της αντίδρασης:



Εναλλακτικά, μια δεύτερη μέθοδος παρασκευής BC περιλαμβάνει την αναγωγή του B_2O_3 με άνθρακα, παρουσία σκόνης μαγνησίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παρουσία του μαγνησίου μειώνει σημαντικά τη θερμοκρασία σχηματισμού του BC , ενώ μετά την αντίδραση απομακρύνεται συνήθως με όξινο διάλυμα. [82]

Εκτός από τις παραπάνω μεθόδους το καρβίδιο του βορίου μπορεί να συντεθεί είτε με θέρμανση άμορφων σκονών βορίου και άνθρακα σε αδρανή ατμόσφαιρα, είτε με θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία και σε αδρανή ατμόσφαιρα μίγματος βορικού

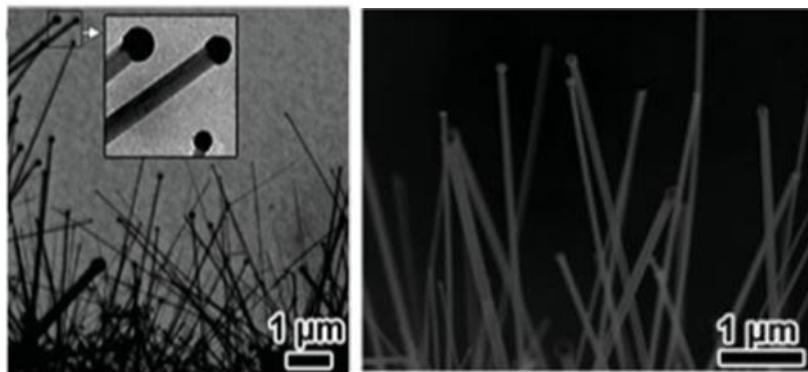
οξέος και γλυκερόλης, καθώς επίσης και μέσω ποικίλων αλληλεπιδράσεων αερίων όπως αλογονίδια βορίου, υδρογονάνθρακες (CH_4 , C_2H_2) και προϊόντα εξάτμισης του βορίου και των οξειδίων του. Ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης και την επιλογή των πρόδρομων ενώσεων βορίου και άνθρακα προκύπτουν διαφορετικές μορφολογίες καρβιδίου του βορίου (νανοσωματίδια, νανοκαλώδια, νανοραβδοί κ.α.). Σημαντική παράμετρος αποτελεί και η θερμοκρασία πυρόλυσης, η οποία επηρεάζει άμεσα το μέγεθος των σωματιδίων BC. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη κρυσταλλιτών και αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων, οδηγώντας στη συσσωμάτωση των σωματιδίων καρβιδίου του βορίου (BC). [84]

Το καρβίδιο του βορίου έχει συγκεντρώσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που εμφανίζει. Αποτελεί το τρίτο πιο σκληρό υλικό στη γη, έχει υψηλό σημείο τήξης, μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, καλή χημική αδράνεια και χαμηλή πυκνότητα. Τα τελευταία χρόνια παρασκευάζονται υβριδικές δομές καρβιδίου του βορίου και άνθρακα. Η χρήση των συγκεκριμένων υβριδικών υλικών συνήθως αφορά την μηχανική και θερμική ενίσχυση πολυμερικής μήτρας[85] ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί και ως υλικά καθόδου σε μπαταρίες λιθίου-θείου[86][87], καθώς και σε μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου[88]. Το καρβίδιο του βορίου βρίσκεται συνήθως στη μορφή των νανοκαλωδίων (nanowires) και αναπτύσσεται στον άνθρακα μέσω μιας καταλυτικής μεθόδου όπου ο εκάστοτε άνθρακας λειτουργεί ως εκμαγείο (ή υπόστρωμα) αλλά και ταυτόχρονα ως πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των νανοκαλωδίων BC. Οι συγκεκριμένες υβριδικές δομές C/BC μπορούν να προκύψουν με 2 τρόπους:

α) Με “in situ” μέθοδο, όπου ο άνθρακας και τα νανοκαλώδια BC σχηματίζονται ταυτόχρονα. Η μέθοδος περιλαμβάνει, την ανάμιξη κατάλληλης πηγής άνθρακα με την πηγή βορίου και τον μεταλλικό καταλύτη. Έτσι κατά την πυρόλυση, απουσία οξυγόνου, η ανθρακοποίηση και η ανάπτυξη νανοκαλωδίων καρβιδίου του βορίου πραγματοποιούνται σε ένα στάδιο παράλληλα. [89]

β) Με “post treatment” μέθοδο, όπου προηγείται η σύνθεση του άνθρακα και σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η τροποποίησή του με την ανάπτυξη BC στη δομή του. Κατά τη διαδικασία αυτή, η δομή του άνθρακα αναμιγνύεται με την πηγή βορίου, και με τον μεταλλικό καταλύτη (π.χ. νικέλιο, κοβάλτιο, σίδηρος κ.α.) και στη συνέχεια το μίγμα πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα για τον σχηματισμό των νανοκαλωδίων BC.

Στην Εικόνα 2.12 δείχνονται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM των νανοκαλωδίων B_4C , το μέγεθος των οποίων συνήθως κυμαίνεται από 50-200 nm σε διάμετρο και μήκος μεγαλύτερο των 4 μm . [90]

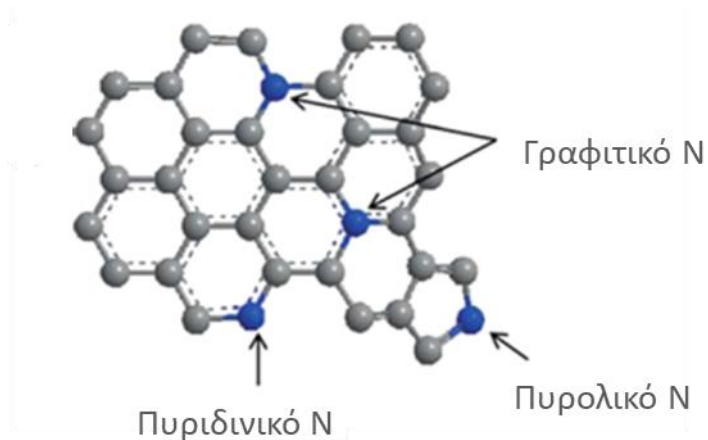


Εικόνα 2.12 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των νανοκαλωδίων καρβιδίου του βορίου. [85]

2.6.2 Τροποποίηση άνθρακα με ετερομάδες αζώτου

Η ανάπτυξη ετερομάδων στο πλέγμα των ανθρακούχων υλικών οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, όπως είναι η αλλαγή στη χημεία της επιφάνειάς τους ενώ παράλληλα επηρεάζονται οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες και η ικανότητα πόλωσής τους, επεκτείνοντας έτσι το πεδίο εφαρμογών τους. Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά ετεροάτομα για την τροποποίηση ανθράκων, ανάμεσά τους και το άζωτο το οποίο εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα. Μερικά από αυτά αφορούν τις εύκολες και πολλές μεθόδους τροποποίησης και την μεγάλη διαθεσιμότητα που υπάρχει στις πηγές αζώτου. Επίσης, έχει παρόμοια ατομική ακτίνα με τον άνθρακα οπότε καθώς εισέρχεται στο γραφитικό του πλέγμα, δεν το παραμορφώνει σε μεγάλο βαθμό. Με την προσθήκη ατόμων αζώτου στο γραφитικό πλέγμα επηρεάζεται η περιστροφική ενέργεια και η κατανομή φορτίων στα γειτονικά άτομα άνθρακα, προκαλώντας έτσι «ενεργές περιοχές» στη γραφитική δομή. Έτσι τα ενεργά αυτά σημεία αλλάζουν τις επιφανειοδραστικές ιδιότητες του άνθρακα και είναι υπεύθυνα για διάφορες καταλυτικές δραστηριότητες. Επίσης η τροποποίηση με ομάδες αζώτου μπορεί να οδηγήσει σε ημιαγωγίμους άνθρακες (n-type), καθιστώντας τα τροποποιημένα υλικά ελκυστικά σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών συστημάτων. [91]

Όσον αφορά την τροποποίηση του άνθρακα με ετερομάδες αζώτου, μπορούν να σχηματιστούν διαφορετικές διαμορφώσεις αζώτου, όπως είναι το γραφιτικό N, το πυρολικό N και το πυριδινικό N (Εικόνα 2.13).



Εικόνα 2.13 Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών διαμορφώσεων αζώτου στο πλέγμα του άνθρακα. [92]

Υπάρχουν πολλοί μέθοδοι τροποποίησης δομών άνθρακα με ετερομάδες αζώτου, οι οποίες κατηγοριοποιούνται σε τεχνικές “post treatment” και “in-situ”. Κατά τις μεθόδους “post treatment” η τροποποίηση λαμβάνει χώρα στον ήδη σχηματισμένο άνθρακα όπου θερμαίνεται παρουσία πρόδρομων ενώσεων αζώτου.[93] Έτσι, η τροποποίηση του άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί με υγρές χημικές μεθόδους ακολουθούμενες από ανθρακοποίηση σε υδροθερμικές συνθήκες ή πυρόλυση. Στη δεύτερη κατηγορία (“in-situ”) ανήκουν οι μέθοδοι κατά τις οποίες ο άνθρακας σχηματίζεται παράλληλα με τις ετερομάδες αζώτου, σε ένα στάδιο. Οι μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνονται στη συγκεκριμένη κατηγορία είναι οι εξής:

α) η χημική εναπόθεση ατμών, όπου η πηγή άνθρακα και η πηγή αζώτου εισάγονται ταυτόχρονα σε αέρια μορφή σε σωληνωτό φούρνο, σε αδρανή ατμόσφαιρα και σε υψηλή θερμοκρασία,

β) η πυρόλυση, σε αδρανή ατμόσφαιρα, πηγών άνθρακα οι οποίες αποτελούν ταυτόχρονα και πηγές αζώτου όπως βιομάζα, διάφορα οργανικά πολυμερή, ιοντικά υγρά και MOFs, και

γ) μέσω υγρής χημικής διεργασίας, όπου αναμιγνύονται οι ανθρακούχες πρόδρομες ενώσεις με πηγές αζώτου και ακολουθεί ανθρακοποίηση.[94]

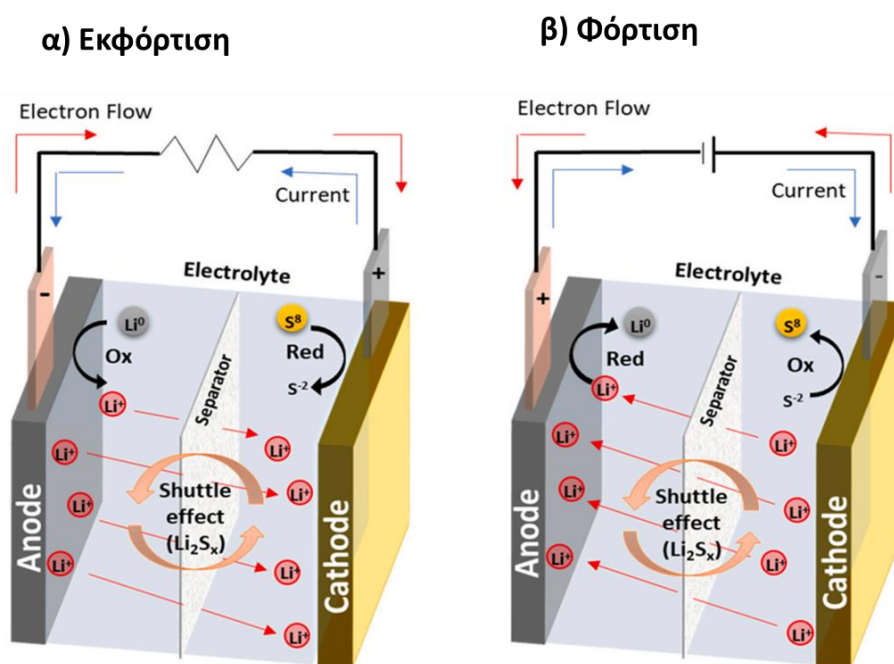
Οι τροποποιημένοι άνθρακες με ετερομάδες αζώτου χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως υπερπυκνωτές αποθήκευσης ενέργειας [95], μπαταρίες

ιόντων λιθίου [96], μπαταρίες λιθίου θείου [97], κελιά καυσίμων [98], φωτοβολταϊκά συστήματα [91], ως χημικοί καταλύτες [99] και στην αποθήκευση υδρογόνου.[100]

3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση- καινοτομία και σκοπός διατριβής

3.1 Αρχή λειτουργίας των μπαταριών λιθίου- θείου και τα βασικά τους μειονεκτήματα

Οι μπαταρίες λιθίου-θείου αποτελούνται από την άνοδο λιθίου, την κάθοδο θείου, έναν πορώδη διαχωριστή και τον ηλεκτρολύτη (συνήθως υγρό). Η λειτουργία τους βασίζεται στην μετακίνηση των ιόντων λιθίου, λόγω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος που συνδέει την άνοδο και την κάθοδο. Ο πορώδης διαχωριστής έχει την ικανότητα να επιτρέπει στα ιόντα λιθίου να τον διαπερνάνε, μέσω του ηλεκτρολύτη, σε αντίθεση με τα ηλεκτρόνια, τα οποία αναγκάζονται να μετακινούνται στο εξωτερικό κύκλωμα.[101] Έτσι, κατά τη φόρτιση/ εκφόρτιση συμβαίνουν αντιστρεπτές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (αντιδράσεις 3-11) μεταξύ του στοιχειακού θείου και των πολυσουλφιδίων λιθίου Li_2S_x , έχοντας ως αποτέλεσμα την αποθήκευση/απελευθέρωση ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αντίθεση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, η λειτουργία των μπαταριών λιθίου-θείου ξεκινά με εκφόρτιση καθώς το θείο στην κάθοδο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση.[102]



Εικόνα 3.1 Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας των μπαταριών λιθίου-θείου.[42]

Κατά την εκφόρτιση, στην πλευρά της ανόδου το λίθιο οξειδώνεται και σχηματίζονται ιόντα λιθίου, σύμφωνα με την αντίδραση 3, τα οποία μετακινούνται στην πλευρά της καθόδου, μέσω του ιοντικά αγώγιμου ηλεκτρολύτη, ενώ τα e^-

μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Στην κάθοδο το θείο ανάγεται και με τα ιόντα λιθίου που προσλαμβάνει, σχηματίζονται Li_2S . Η αντίστροφη διεργασία λαμβάνει χώρα κατά τη φόρτιση όπου τα σουλφίδια λιθίου Li_2S μετατρέπονται ξανά σε λίθιο και θείο ($\text{S} + 2\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$). Ωστόσο, η ηλεκτροχημική αναγωγή του θείου περιλαμβάνει μια σειρά ενδιάμεσων αντιδράσεων (4-10), κατά τις οποίες σχηματίζονται διαλυτά πολυσουλφίδια λιθίου Li_2S_x ($8 \leq x \leq 3$) και αδιάλυτα σουλφίδια $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ στον υγρό ηλεκτρολύτη. [101]

Αντίδραση στην άνοδο:



Αντιδράσεις στην κάθοδο:



Συνολική αντίδραση:



Παρά τα τεράστια πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι μπαταρίες λιθίου- θείου όσον αφορά την εξαιρετική θεωρητική τους ειδική χωρητικότητα ($\sim 1675 \text{ mAh/g}$), ειδική ενέργεια ($\sim 2600 \text{ Wh/kg}$) και χαμηλό κόστος, υπάρχουν ακόμη πολλοί περιορισμοί οι οποίοι εμποδίζουν την εμπορευματοποίησή τους. Ένας από τους μεγαλύτερους περιορισμούς αποτελεί η μονωτική φύση του θείου και των σουλφιδίων λιθίου, τα οποία εμφανίζουν φτωχή ηλεκτρική αγωγιμότητα, $\sim 10^{-30} \text{ S cm}^{-2}$ και $\sim 10^{-13} \text{ S cm}^{-2}$, αντίστοιχα. Επίσης σημαντικό πρόβλημα είναι η εκτόνωση όγκου (volume

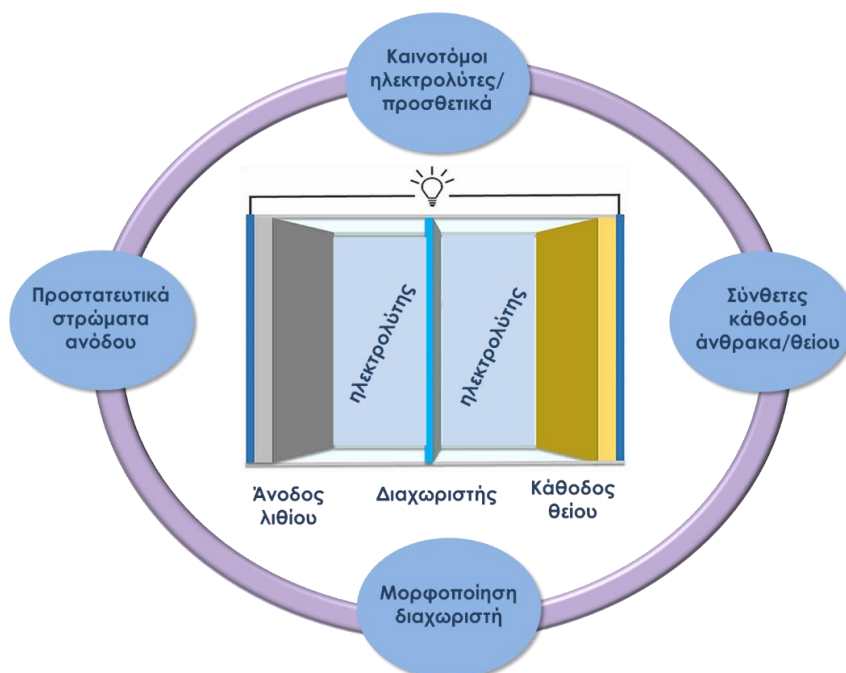
expansion) του θείου στην πλευρά της καθόδου (αλλαγή όγκου ~80%) η οποία οφείλεται στη διαφορά πυκνότητας των Li_2S σε σχέση με το S (πυκνότητα : $\text{S}_8= 2.07 \text{ g/cm}^3$, $\text{Li}_2\text{S}= 1.66 \text{ g/cm}^3$, 1 mol S αποδίδει ~8 mol Li_2S). Συνεπώς, κατά την εκφόρτιση, η μεγάλη αύξηση του όγκου του θείου μπορεί να οδηγήσει σε ρωγμές των ηλεκτροδίων με κίνδυνο να χαθεί η επαφή μεταξύ τους σε πολλά σημεία αυξάνοντας την εσωτερική αντίσταση του κελιού και μειώνοντας ραγδαία την ειδική του χωρητικότητα. Ένας ακόμη κρίσιμος περιορισμός αφορά την υψηλή αντιδραστικότητα που εμφανίζει το λίθιο με τους οργανικούς ηλεκτρολύτες που οδηγεί σε διάφορες μορφολογικές ανωμαλίες της ανόδου από την άνιση εναπόθεση των ιόντων λιθίου που επιστέφουν στην άνοδο (dendrite growth). Τέλος, τεράστιο πρόβλημα στη λειτουργία των κελιών LiSBs αποτελούν τα προαναφερθέντα πολυσουλφίδια λιθίου (αντιδράσεις 4-10) που δημιουργούνται ως ενδιάμεσα προϊόντα και χωρίζονται σε διαλυτά Li_2S_x ($8 \leq x \leq 3$) και αδιάλυτα $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ σε οργανικούς ηλεκτρολύτες. Έτσι, τα υψηλής τάξης πολυσουλφίδια λιθίου διαλύονται στον ηλεκτρολύτη και μετακινούνται εύκολα μεταξύ καθόδου και ανόδου προκαλώντας ένα φαινόμενο που ονομάζεται “shuttle effect”. Συγκεκριμένα, τα διαλυμένα στον ηλεκτρολύτη πολυσουλφίδια λιθίου που διαχέονται προς την άνοδο ανάγονται από το μέταλλο λιθίου σχηματίζοντας μικρότερης τάξης αδιάλυτα πολυσουλφίδια λιθίου, τα οποία με τη σειρά τους επιστρέφουν στην κάθοδο. Ωστόσο, ένα ποσοστό από τα $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ παραμένει στην πλευρά της ανόδου και προσκολλάται (επιμεταλλώνεται) στο μέταλλο του λιθίου δημιουργώντας ένα στρώμα παθητικοποίησης (passivation layer – solid electrolyte interface SEI).[101][103][7]

Επομένως το “shuttle effect” ευθύνεται για μία σειρά αρνητικών επιπτώσεων, όπως:

- α) Συνεχής απώλεια ενεργού υλικού από την κάθοδο, η οποία οδηγεί σε ραγδαία μείωση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια των κύκλων,
- β) Μείωση των τιμών του συντελεστή Coulomb (Coulombic Efficiency CE) λόγω της μη αναστρέψιμης αντίδρασης σχηματισμού πολυσουλφιδίων λιθίου.[104]
- γ) Αύξηση της εσωτερικής ηλεκτρικής αντίστασης του κελιού.
- δ) Αυτοεκφόρτιση (self-discharge), δηλαδή μείωση της αποθηκευμένης ενέργειας της μπαταρίας, λόγω των εσωτερικών χημικών αντιδράσεων χωρίς να υπάρχει σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων ή εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.

3.2 Τρόποι βελτίωσης της απόδοσης των μπαταριών λιθίου- θείου

Τις τελευταίες δεκαετίες και σήμερα πραγματοποιούνται εκτεταμένες έρευνες οι οποίες έχουν ως στόχο τη βελτίωση της απόδοσης των μπαταριών λιθίου-θείου, του χρόνου ζωής τους καθώς και την ασφαλή χρήση τους. Κατά καιρούς οι συγκεκριμένες έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε διαφορετικούς τρόπους βελτίωσης των LiSBs, οι οποίοι απεικονίζονται στην Εικόνα 3.2



Εικόνα 3.2 Στρατηγικές βελτίωσης των μπαταριών λιθίου-θείου.

Βασικά σημεία αποτελούν τα ακόλουθα:

1) Ενθυλάκωση του ενεργού υλικού (θείου) σε πορώδη υλικά άνθρακα, τα οποία λειτουργούν ως μήτρες. Έτσι, τόσο το θείο όσο και τα πολυσουλφίδια λιθίου περιορίζονται στην πλευρά της καθόδου “παγιδευμένα” στους πόρους του άνθρακα, ενώ παράλληλα οι πόροι παραμένουν προσβάσιμοι στον υγρό ηλεκτρολύτη και κατ’επέκταση στα ιόντα λιθίου. Ως αποτέλεσμα, ο περιορισμός των πολυσουλφιδίων λιθίου στην πλευρά της καθόδου καταστέλλει το “shuttle effect” ενισχύοντας την απόδοση της μπαταρίας κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας της.[101] Ωστόσο, οι πορώδεις δομές άνθρακα για να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες θείου στην πλευρά της καθόδου, είναι αναγκαίο να πληρούν ορισμένα κριτήρια όπως: να έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων με σκοπό να μπορούν να φιλοξενήσουν μεγάλη ποσότητα ενεργού υλικού, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, προσβάσιμους πόρους οι οποίοι να

οδηγούν τον ηλεκτρολύτη στο ενεργό υλικό και πορώδες δίκτυο το οποίο μπορεί να αντέξει τις τεράστιες αλλαγές όγκου του θείου.[7][105]

2) Δοκιμή διαφορετικών υγρών ηλεκτρολυτών οι οποίοι να εμφανίζουν χαμηλό ιξώδες και υψηλή ικανότητα διαβροχής ώστε να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα η εσωτερική αντίσταση του κελιού, υψηλή διαλυτότητα στα πολυσουλφίδια λιθίου και καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες όσον αφορά τις αντιδράσεις του θείου. Σήμερα, το μίγμα ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται ευρέως στις LiSBs περιέχει 1M bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium (LiTFSI) σε διαλύτη 1,3-dioxolane (DOL) και 1,2-dimethoxyethene (DME), με ένα μικρό ποσοστό LiNO_3 . Οι ηλεκτρολύτες με βάση τον αιθέρα επιλέγονται συχνά γιατί πληρούν τα παραπάνω κριτήρια.[106] Εκτός από τους υγρούς ηλεκτρολύτες, τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται έρευνα σχετικά με στερεούς ηλεκτρολύτες (πολυμερικοί ή ανόργανοι) οι οποίοι ξεπερνούν σημαντικά προβλήματα όπως η ανεξέλεγκτη διάχυση των πολυσουλφιδίων από την πλευρά της καθόδου στην πλευρά της ανόδου, δεν παρατηρείται εύκολα το φαινόμενο ανάπτυξης δένδριτών στην επιφάνεια του λιθίου “dendrite growth”, ούτε και ανομοιόμορφο στρώμα παθητικοποίησης στην άνοδο. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημά τους αφορά την υψηλή εσωτερική αντίσταση του ηλεκτροχημικού κελιού. [107]

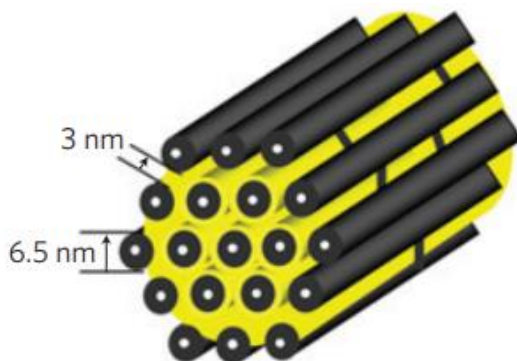
3) Προστασία της ανόδου με χρήση προστατευτικού στρώματος το οποίο τοποθετείται στην πλευρά της ανόδου πριν τη συναρμολόγηση του κελιού. Ένα ιδανικό προστατευτικό στρώμα πρέπει να εμφανίζει χημική/ ηλεκτροχημική σταθερότητα, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και υψηλή αντοχή στις αλλαγές όγκου της ανόδου λιθίου κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας της μπαταρίας.[101] Ωστόσο, υπάρχει και άλλος τρόπος προστασίας της ανόδου ο οποίος είναι περισσότερο δημοφιλής και περιλαμβάνει την διάλυση διαφόρων προσθετικών στον ηλεκτρολύτη, όπως το LiNO_3 . Έτσι, όταν ο ηλεκτρολύτης έρχεται σε επαφή με την άνοδο, σχηματίζεται ένα ελεγχόμενο στρώμα παθητικοποίησης “solid electrolyte interface- SEI”, το οποίο λειτουργεί ως προστατευτικό στρώμα της ανόδου. Και οι δυο τρόποι έχουν ως αποτέλεσμα την προστασία του μετάλλου από τη διάβρωση, ενώ εμποδίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις του λιθίου με τα πολυσουλφίδια και το φαινόμενο ανάπτυξης δένδριτών στην επιφάνεια του λιθίου “dendrite growth” κατά τη λειτουργία της μπαταρίας.[108]

4) Μορφοποίηση εμπορικού διαχωριστή (συνήθως πορώδης πολυμερική μεμβράνη πολυαιθυλένιο PE ή πολυπροπυλένιο PP) στην πλευρά της καθόδου με διάφορα νανοϋλικά τα οποία έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν φυσικά ή χημικά τα

πολυσουλφίδια λιθίου, εμποδίζοντας τη μετακίνησή τους στην πλευρά της ανόδου. Έτσι ο διαχωριστής μετά την τροποποίηση θα πρέπει να παραμένει ιοντικά αγωγίμος, ηλεκτρικά μονωτής και αδιαπέραστος για τα πολυσουλφίδια λιθίου.[109]

3.3 Χρήση των πορωδών υλικών άνθρακα σε καθόδους μπαταριών λιθίου- θείου

Παρότι τα συστήματα μπαταριών λιθίου- θείου υπάρχουν στο προσκήνιο από τη δεκαετία του 1960 [110], τα προαναφερθέντα προβλήματα κατά τη λειτουργία τους εμποδίζουν την εμπορευματοποίησή τους και η έρευνα παρέμεινε στάσιμη μέχρι το 2009. Τα δεδομένα άλλαξε η **L. Nazar** και η ερευνητική της ομάδα, χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά πορώδες υλικό άνθρακα, και συγκεκριμένα το μεσοπορώδες CMK-3, ως αγωγίμη μήτρα για την ενθυλάκωση του ενεργού υλικού (θείο). Τα αποτελέσματα έδειξαν μεγάλη ενίσχυση στην αρχική ειδική χωρητικότητα (κοντά στη θεωρητική τιμή της) καθώς και σταθερότητα κατά τη διάρκεια των κύκλων.[8]



Εικόνα 3.3 Μεσοπορώδες υλικό άνθρακα CMK-3 ως μήτρα ενθυλάκωσης του θείου. [8]

Έκτοτε, η ερευνητική δραστηριότητα και οι δημοσιεύσεις σχετικά με τις μπαταρίες λιθίου-θείου έχουν εκτοξευθεί σε αριθμό, με μεγάλη ποικιλία υλικών άνθρακα, που χρησιμοποιούνται ως μήτρες ενθυλάκωσης του θείου. Σε ένα σύνθετο πορώδες άνθρακα/ θείου, το θείο ενσωματώνεται κυρίως στο εσωτερικό των πόρων του άνθρακα. Επομένως, σημαντικές παράμετροι αποτελούν η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και ο όγκος των πόρων, όπως και η προσβασιμότητά τους. Διαφορετικά μεγέθη πόρων εξυπηρετούν διαφορετικούς σκοπούς στη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Τα μικροπορώδη υλικά άνθρακα είναι ιδανικά για τη δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου και του στοιχειακού θείου, εμφανίζοντας σημαντική βελτίωση στη σταθερότητα και την απόδοση των LiSBs, καταστέλλοντας το “shuttle effect”. Ωστόσο, το ποσοστό θείου (ενεργό υλικό) το οποίο μπορεί να φιλοξενηθεί στους μικροπόρους είναι μικρό. Ο **G. Zhu** και η ερευνητική του ομάδα ανθρακοποίησαν το πολυμερικό υλικό φθοριούχο πολυβινυλιδένιο PVDF, παράγοντας μικροπορώδες υλικό άνθρακα (UMC) με ομοιόμορφη κατανομή πόρων στα 0.55 nm. Ο στόχος ήταν, λόγω του μικρού μεγέθους πόρων, να ενθυλακωθούν μόρια μικρότερης αλυσίδας θείου S₂₋₄ στη μήτρα του άνθρακα και όχι τα μόρια μεγαλύτερης αλυσίδας S₈, αποφεύγοντας κάποιες ενδιάμεσες αντιδράσεις και τα παραπροϊόντα τους. Έτσι, το σύνθετο S/UMC εμφάνισε πολύ καλή απόδοση με παραμένουσα ειδική χωρητικότητα 852 mAh g⁻¹ και CE ~100% έπειτα από 150 κύκλους με 0.1 C.[111] Παρόμοια στρατηγική ακολουθήθηκε από τον **S. Xin** και την ερευνητική του ομάδα, παρασκευάζοντας σύνθετη δομή μικροπορώδους άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα (CNT/MPC) με μέθοδο σύνθεσης μέσω διαλύματος. Μόνο τα μόρια μικρής αλυσίδας θείου εγκλωβίστηκαν στους πόρους του μικροπορώδους άνθρακα και σε συνδυασμό με το 3D αγωγίμο δίκτυο που σχηματίστηκε με την προσθήκη των νανοσωλήνων οδήγησαν το σύνθετο S/(CNT@MPC) σε εξαιρετική απόδοση ως υλικό καθόδου σε LiSBs. Η αρχική του ειδική χωρητικότητα ήταν πολύ κοντά στην θεωρητική 1670 mAh g⁻¹ με 0.1 C και παραμένουσα ειδική χωρητικότητα 1149 mAh g⁻¹ έπειτα από 200 κύκλους. [112]

Τα μεσοπορώδη υλικά άνθρακα έχουν τη δυνατότητα να ενθυλακώσουν υψηλό ποσοστό θείου στους πόρους τους, να αντέξουν τις μεγάλες αλλαγές όγκου του θείου, να δεσμεύσουν φυσικά τα πολυσουλφίδια λιθίου, ενώ οι οργανωμένες μεσοπορώδεις δομές διευκολύνουν τη διάχυση των ιόντων λιθίου μέσω των πορωδών καναλιών τους.[4] Ο **X. Li** και η ερευνητική του ομάδα συνέθεσαν μεσοπορώδη υλικά άνθρακα με διαφορετικά μεγέθη μεσοπόρων (3, 7, 12 και 22 nm), ώστε μετά την ένθεση του θείου στο καθένα, να μελετηθεί η απόδοση τους ως κάθοδοι σε συστήματα LiSBs. Κατέληξαν στο ότι ο άνθρακας με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων εμφανίζει βελτιωμένη αντιστρεπτή ειδική χωρητικότητα, ενώ εκείνος με τους μικρότερους πόρους βελτιώνει κατά πολύ την αρχική ειδική χωρητικότητα.[113] Ο **T. Jeong** και η ερευνητική του ομάδα χρησιμοποίησαν MSUF σίλικα ως σκληρό εκμαγείο με σκοπό να συνθέσουν μεσοπορώδη αφρό άνθρακα με διτροπικούς μεσοπόρους 4 και 30 nm και μεγάλο όγκο πόρων (1.72 cm³/g). Το σύνθετο υλικό MSUF-C/S παρήχθη με τη μέθοδο ανάπτυξης

νανοσωματιδίων θείου στη μήτρα του άνθρακα μέσω διαλύματος, ενώ το ποσοστό φόρτωσης θείου ήταν 73%. Έπειτα από τη χρήση του σύνθετου ως κάθοδο, το ηλεκτροχημικό κελί παρουσίασε υψηλή ειδική χωρητικότητα 889 mAh/g μετά από 100 κύκλους σε 0.2C, καθώς και καλή απόδοση στις αλλαγές ρυθμού εκφόρτισης (879 mAh/g σε 1C και 420 mAh/g σε 2C).[114]

Τα μακροπορώδη υλικά άνθρακα παρότι παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά φόρτωσης θείου, καθώς και γρήγορη διάχυση του ηλεκτρολύτη και των ιόντων λιθίου μέσα στα μεγάλα κανάλια τους, δεν προτιμώνται συνήθως καθώς οι μεγάλοι πόροι δεν μπορούν να συγκρατήσουν αποτελεσματικά τα πολυσουλφίδια λιθίου.[37] Παρόλα αυτά στη βιβλιογραφία υπάρχουν παραδείγματα μακροπορώδων υλικών άνθρακα/θείου τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικά καθόδου σε LiSBs. Ο **C. Wang** και η ερευνητική του ομάδα παρασκεύασαν μία αυτόνομη free-standing κάθοδο για LiSBs, χρησιμοποιώντας ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) ως μήτρα του θείου. Οι μακροπόροι βοήθησαν στην γρήγορη απορρόφηση του ηλεκτρολύτη, επιτυγχάνοντας καλή διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/θείου, ενώ η κάθοδος δεν επηρεάστηκε σημαντικά από τις αλλαγές όγκου του θείου. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν καλή ειδική χωρητικότητα των 800 mAh/g για 200 κύκλους, και εξαιρετικά μικρή υποβάθμιση της χωρητικότητας 0.035% ανά κύκλο.[115]

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται εκτεταμένες έρευνες οι οποίες αφορούν τη χρήση ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων σε καθόδους LiSBs, οι οποίοι συνδυάζουν τις ιδιότητες και τα πλεονεκτήματα είτε δύο διαφορετικών μεγεθών πόρων είτε και των τριών.[116] Για παράδειγμα, ο **S. Choudhury** και η ερευνητική του ομάδα παρασκεύασαν σύνθετη κάθοδο ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα στη μικρο- και μέσο- περιοχή με θείο. Ο άνθρακας συντέθηκε με πολυμερισμό (twin polymerization) σουλφονιωμένων μικροσωματιδίων πολυστυρενίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υβριδικού υλικού φαινολικής ρητίνης/ σίλικας στην επιφάνεια των σωματιδίων πολυστυρενίου. Μετά την πυρόλυση και την απομάκρυνση της σίλικας, προέκυψαν πορώδεις ιεραρχημένες νανοσφαίρες άνθρακα. Το σύνθετο άνθρακα/θείου το οποίο παρασκευάστηκε με τη μέθοδο τήξης διάχυσης, χρησιμοποιήθηκε σε κάθοδο LiSB φτάνοντας σε υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας ανά γραμμάριο ενεργού υλικού (800–1000 mAh g_{sulfur}⁻¹) και παρουσίασε πολύ καλή αναστρέψιμη χωρητικότητα ακόμη και μετά από 200 κύκλους σε 0.1C.[117] Ο **M. Chen** και η ερευνητική του ομάδα χρησιμοποίησαν ως μήτρα για ενθυλάκωση του θείου, ιεραρχημένη δομή

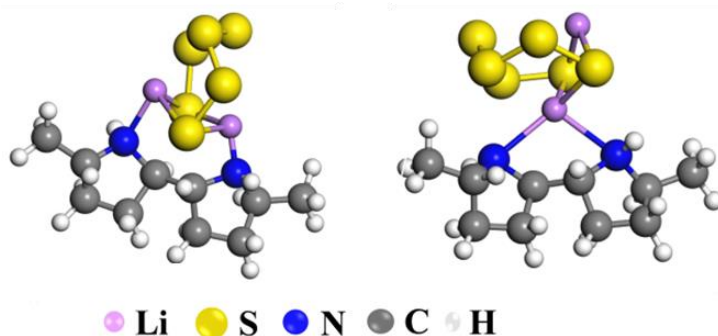
άνθρακα με μορφολογία κοίλων σφαιρών άνθρακα (hollow carbon nanosphere clusters HCNCs), η οποία προέκυψε με συνδυασμό χημικής μεθόδου κολλοειδών νανοσωματιδίων και τεχνολογία ψεκασμού ξηρού νέφους (spray drying). Η κάθοδος HCNC/S εμφάνισε πολύ υψηλή αρχική ειδική χωρητικότητα 1311 mA h g^{-1} σε 0.2C και αναστρέψιμη χωρητικότητα 695 mA h g^{-1} έπειτα από 500 κύκλους, με πολύ χαμηλό ρυθμό μείωσης της χωρητικότητας (0.094% ανά κύκλο).[118] Η **R. Sahore** και η ερευνητική της ομάδα μελέτησαν την συμπεριφορά διαφορετικών ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων με διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά ως μήτρες θείου σε συστήματα LiSBs. Η σύνθεσή τους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκληρού εκμαγείου με χρήση κολλοειδούς σίλικας, ενώ οι HPC που προέκυψαν εμφάνισαν και τις 3 κλίμακες πορώδους (μίκρο-, μέσο και μακρο περιοχή). Μετά το πέρας των ηλεκτροχημικών μετρήσεων κατέληξαν ότι για να επιτευχθεί μεγαλύτερο ποσοστό φόρτωσης θείου στον άνθρακα, ο μεγάλος όγκος πόρων αποτελεί πιο σημαντική παράμετρος σε σχέση με την υψηλή ειδική επιφάνεια, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η μέγιστη συνεισφορά του ενεργού υλικού στην τιμή της χωρητικότητας. Τέλος, η σταθερότητα της ειδικής χωρητικότητας κατά τη διάρκεια των κύκλων είναι ανεξάρτητη του μεγέθους των πόρων που φιλοξενούν το θείο σε κάθε περίπτωση.[70]

Οι πορώδεις άνθρακες από βιομάζα αποτελούν επίσης συχνή επιλογή των ερευνητών σε συστήματα καθόδου LiSBs, καθώς όπως προαναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα κυρίως αφθονίας των πρώτων υλών, μη τοξικότητας και μεγάλης ποικιλίας πορωδών δομών. Ο **A. Benitez** και η ερευνητική του ομάδα παρασκεύασαν μικροπορώδη άνθρακα με χημική ενεργοποίηση κελυφών αμυγδάλων. Με ειδική επιφάνεια $967 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και όγκο πόρων $0.49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, το υλικό αυτό, κατάφερε να φιλοξενήσει 60% θείο στους πόρους του με τη μέθοδο “υγρής εναπόθεσης”. Η κάθοδος εμφάνισε αρχική ειδική χωρητικότητα 915 mAh g^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} , με υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα των 760 mAh g^{-1} έπειτα από 100 κύκλους, ενώ ο συντελεστής Coulomb παρέμεινε πολύ κοντά στο 100% .[119] Η **L. Djuandhi** και η ερευνητική της ομάδα ανθρακοποίησαν σε αδρανή ατμόσφαιρα υπολείμματα χρησιμοποιημένου καφέ, χωρίς περεταίρω ενεργοποίηση. Το σύνθετο πορώδους άνθρακα/ θείου εμφάνισε μεγάλες τιμές συντελεστή Coulomb ακόμη και έπειτα από 100 κύκλους σε 1 C ($\text{CE} > 98\%$), ενώ η παραμένουσα τιμή της ειδικής χωρητικότητας σε 0.1 C ήταν $\sim 340 \text{ mAh g}^{-1}$ μετά από 100 κύκλους.[120] Ο **H. Wu** και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών παραγόντων ενεργοποίησης, στα πορώδη χαρακτηριστικά των τελικών ενεργών ανθράκων, και κατ’

επέκταση στη λειτουργία της μπαταρίας, χρησιμοποιώντας βιομάζα μανιταριού. Ως παράγοντες ενεργοποίησης χρησιμοποιήθηκαν H_3PO_4 , K_2CO_3 , KOH και ZnCl_2 , με αποτέλεσμα τις αρχικές ειδικές χωρητικότητες των 1357, 943, 1013 and 860 mAh g^{-1} , σε 0.1 C, ενώ τα ποσοστά διατήρησης της χωρητικότητας ήταν 54%, 37%, 38% και 35%, μετά από 100 κύκλους, για κάθε σύνθετο αντίστοιχα. Οι διαφορές στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις οφείλονται στα διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά τα οποία ανέπτυξε ο κάθε πορώδης άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα όπως η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων του.[121]

3.4 Τροποποίηση υλικών άνθρακα με ετερομάδες αζώτου για τη βελτίωση της απόδοσης των LiSB

Παρά τα αδιαμφισβήτητα πλεονεκτήματα που προσέφερε η χρήση των πορώδων υλικών άνθρακα ως μήτρες ενθυλάκωσης του θείου στα συστήματα LiSB, ο μη πολικός άνθρακας έχει τη δυνατότητα να περιορίσει τα πολικά πολυσουλφίδια λιθίου μόνο με φυσική δέσμευση στους πόρους του.[122] Συνεπώς, για να επιτευχθεί μεγαλύτερη σταθερότητα της ειδικής χωρητικότητας κατά τη διάρκεια των κύκλων, πραγματοποιούνται εκτεταμένες μελέτες που αφορούν την τροποποίηση των πορώδων υλικών άνθρακα με πολικές ετερομάδες όπως άζωτο [123], οξυγόνο [124] και βόριο [125]. Οι πολικές ετερομάδες αλλάζουν την επιφανειακή χημεία του άνθρακα και αναπτύσσουν ισχυρούς πολικούς δεσμούς με τα πολυσουλφίδια λιθίου. Ειδικά στην περίπτωση της τροποποίησης με άτομα N, παρατηρούνται ισχυρές αλληλεπιδράσεις Li-N, οι οποίες σχετίζονται με την τάση του αζώτου να δίνει ηλεκτρόνια.[105] Έτσι, μία μήτρα πορώδους άνθρακα, τροποποιημένου με ομάδες N, συνδυάζει τη φυσική δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου στο εσωτερικό των πόρων, καθώς και τη χημική δέσμευση από τα άτομα αζώτου.



Εικόνα 3.4 Μοριακή απεικόνιση της χημικής δέσμευσης των πολυσουλφιδίων λιθίου από ομάδες αζώτου [126]

Ο **R. Wu** και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν σύνθετο υλικό πορώδους άνθρακα με ετερομάδες αζώτου (HPNC) και θείο, ως κάθοδο ηλεκτροχημικού κελιού LiSB. Η μήτρα του άνθρακα HPNC προέκυψε με συνδυασμό σκληρού εκμαγείου (SiO_2) και εκμαγείου αλατιού (ZnCl_2), με πηγή άνθρακα και αζώτου την ο-Phenylenediamine (oPD), ενώ μετά την ανθρακοποίηση και την αφαίρεση των εκμαγείων δημιουργήθηκε 3D ιεραρχημένη πορώδης δομή άνθρακα, πλούσια σε ετερομάδες αζώτου. Το ηλεκτρόδιο HPNC-S εμφάνισε αρχική ειδική χωρητικότητα ίση με 1355 mAh g^{-1} σε 0.1 C ($1 \text{ C} = 1675 \text{ mAh g}^{-1}$), με πολύ καλή ανταπόκριση στις αλλαγές πυκνότητας ρεύματος (623 mAh g^{-1} σε 2 C), και πολύ μικρή εξασθένιση της χωρητικότητας 0.13% ανά κύκλο, για πάνω από 300 κύκλους σε 0.2 C . Η πολύ καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου οφείλεται στην ιεραρχημένη πορώδη δομή της μήτρας, περιορίζοντας φυσικά τα πολυσουλφίδια λιθίου, σε συνδυασμό με τη χημική δέσμευσή τους από τις ετερομάδες αζώτου.[127] Ο **Y. Zhao** και η ερευνητική του ομάδα μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών διαμορφώσεων ετερομάδων αζώτου στην δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου. Ο τροποποιημένος άνθρακας με ετερομάδες αζώτου προέκυψε μέσω μια απλής υδροθερμικής μεθόδου, ενώ οι διαφορετικές διαμορφώσεις αζώτου σε κάθε δείγμα αναπτύχθηκαν με ανθρακοποίηση της πηγής άνθρακα με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά παρουσίασε η κάθοδος με ομάδες πυριδινικού αζώτου, με αρχική ειδική χωρητικότητα $\sim 1121 \text{ mAh g}^{-1}$, και παραμένουσα ειδική χωρητικότητα 605 mAh g^{-1} σε 200 mA g^{-1} έπειτα από 100 κύκλους. Συνεπώς, απεδείχθη ότι οι ετερομάδες πυριδινικού αζώτου ακινητοποιούν πιο αποτελεσματικά τα πολυσουλφίδια λιθίου σε σχέση με τις άλλου τύπου διαμορφώσεις αζώτου στον άνθρακα (γραφιτικό N και πυρολικό N), σταθεροποιώντας έτσι σε ένα βαθμό την απόδοση της μπαταρίας. [128]

3.5 Μέθοδοι παρασκευής σύνθετων υλικών πορώδους άνθρακα/ θείου

Κρίσιμη παράμετρος για την πλευρά της καθόδου αποτελεί η μέθοδος παρασκευής των σύνθετων υλικών πορώδους άνθρακα/θείου. Συνήθως, το επιτυχές αποτέλεσμα κρίνεται ως η εισαγωγή υψηλού ποσοστού φόρτωσης του θείου στο εσωτερικό των πόρων του άνθρακα, διότι μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού υλικού συνεπάγεται καλύτερη απόδοση κατά τη διάρκεια των κύκλων της μπαταρίας. Ωστόσο, το θείο πρέπει να βρίσκεται στο εσωτερικό των πόρων και όχι εκτεθειμένο στην εξωτερική επιφάνεια του άνθρακα, εφόσον δεν υπάρχουν κάποιες επιφανειακές ομάδες να το συγκρατούν. Συνεπώς, ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα και την προσβασιμότητα των πόρων του κάθε άνθρακα, επιλέγεται και διαφορετική μέθοδος παρασκευής των σύνθετων υλικών.

Η πιο διαδομένη μέθοδος παρασκευής σύνθετων άνθρακα/θείου είναι η “μέθοδος τήξης- διάχυσης” (“*melt infiltration ή diffusion*”). Το στοιχειακό θείο αρχικά αναμειγνύεται με τον άνθρακα και στη συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου τήξης του θείου (119.6 °C) και μικρότερη του σημείου βρασμού του (445 °C). Έτσι, το θείο μεταβαίνει από στερεό σε τήγμα, εισχωρεί στους πόρους του άνθρακα και εν συνεχεία καθώς ψύχεται στην ατμόσφαιρα στερεοποιείται στο εσωτερικό των πόρων. [129][130] Η διαδικασία συνήθως πραγματοποιείται σε αυτόκλειστο καθώς η μεγάλη πίεση διευκολύνει τη διείσδυση του τήγματος ακόμη και σε μικρότερους πόρους οι οποίοι δεν είναι τόσο εύκολα προσβάσιμοι και η θέρμανση μπορεί να αποτελείται από ένα ή δύο στάδια.[131]

Έναν ακόμη τρόπο παρασκευής σύνθετων άνθρακα/ θείου αποτελεί η “χημική μέθοδος εναπόθεσης” (“*chemical reaction deposition*”), κατά την οποία πραγματοποιείται η ένθεση του θείου στους πόρους του άνθρακα μέσω χημικής αντίδρασης.[131] Οι περισσότερες ενώσεις του θείου όπως Na_2S_x παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από το στοιχειακό θείο και για το λόγω αυτό προτιμώνται στη συγκεκριμένη μέθοδο. Η μήτρα του άνθρακα διασπείρεται στο διάλυμα Na_2S_x , ενώ στη συνέχεια τα ανιόντα σουλφιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα οξειδώνονται σε S^0 , με την προσθήκη κάποιου οξέος όπως υδροχλωρικό ή θειικό οξύ. Συνεπώς, νανοσωματίδια θείου κατακρημνίζονται στους πόρους του άνθρακα.[132] Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις μικροπορώδους άνθρακα

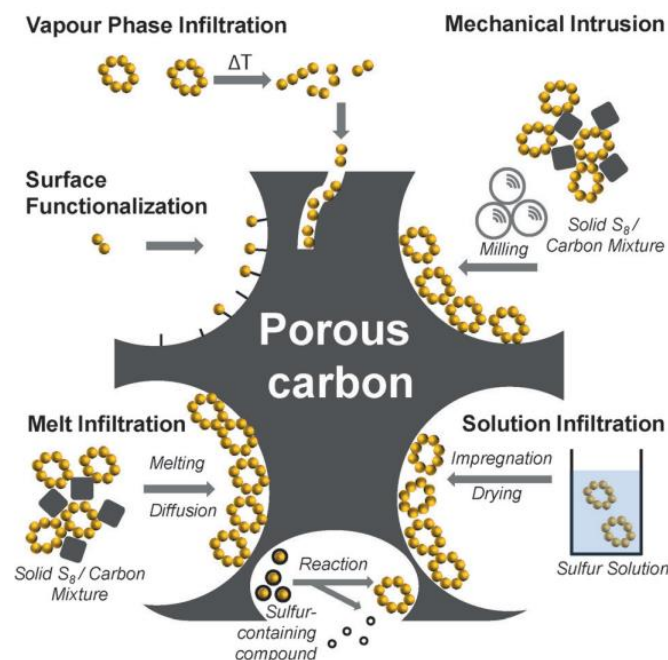
καθώς τα ιόντα σουλφιδίων διεισδύουν πολύ πιο εύκολα στη δομή του σε σχέση με το τήγμα στοιχειακού θείου.

Στη συνέχεια ακολουθεί η μέθοδος “υγρής εναπόθεσης” (*“solution infiltration”*), όπου νανοσωματίδια θείου αναπτύσσονται στη μήτρα του άνθρακα μέσω διαλύματος. Συγκεκριμένα, το θείο διαλύεται συνήθως σε CS₂ δισουλφίδιο άνθρακα ή σε τολουένιο. Στη συνέχεια, ο άνθρακας αναμιγνύεται στο διάλυμα και αφού ο διαλύτης απομακρυνθεί, συνήθως με εξάτμιση, προκύπτει το τελικό σύνθετο άνθρακα/θείου.[131][133]

Η μέθοδος “εναπόθεσης ατμών” (*“vapor phase infiltration”*) αφορά την εισχώρηση νανοσωματιδίων θείου, τα οποία βρίσκονται στην αέρια φάση, στη μήτρα του άνθρακα. Η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 550 °C, μεγαλύτερη της θερμοκρασίας βρασμού του θείου (445 °C), όπου μικρότερες αλλοτροπικές μορφές του θείου S₂₋₄ υπερσχύουν έναντι των μεγάλων αλυσίδων S₆₋₈, κάνοντας τη συγκεκριμένη μέθοδο ιδανική για μήτρες μικροπορώδους άνθρακα.[102]

Αρκετό ενδιαφέρον εμφανίζει και η μέθοδος “επιφανειακής τροποποίησης με θείο” (*“sulfur surface functionalization”*), κατά την οποία το θείο δεσμεύεται ομοιοπολικά σε αγωγία πολυμερή όπως το πολυακρυλονιτρίλιο, ενώ ακολουθεί θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα. Στο τελικό σύνθετο, το θείο βρίσκεται στη μορφή των μικρών -S_x- αλυσίδων και δεσμεύεται ομοιοπολικά στην επιφάνεια του άνθρακα σχηματίζοντας δεσμούς C-S.[134]

Τέλος η “μηχανική μέθοδος” (*“mechanical instruction”*) αφορά τη μηχανική εισαγωγή του στοιχειακού θείου στη μήτρα του άνθρακα, συνήθως με μηχανική άλεση σε μύλο (ball milling). Παρότι η συγκεκριμένη μέθοδος είναι απλή και φιλική προς το περιβάλλον, ενδείκνυται μόνο σε περιπτώσεις όπου τα υλικά άνθρακα αποτελούνται από μεγάλους πόρους και μεγάλες εξωτερικές επιφάνειες.[135]

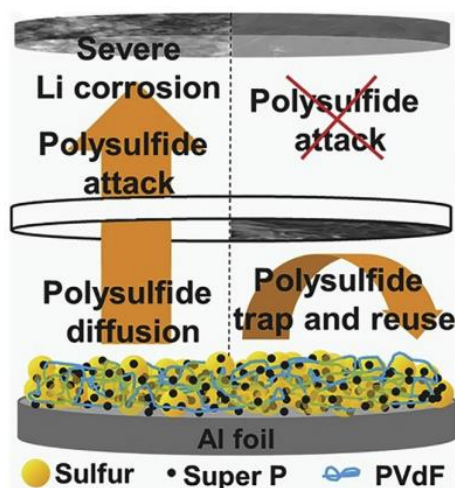


Εικόνα 3.5 Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης συνθέτων άνθρακα/ θείου.[102]

3.6 Τροποποίηση διαχωριστή των μπαταριών λιθίου- θείου

Η τροποποίηση του διαχωριστή σε συστήματα LiSB, αποτελεί διαφορετική μέθοδο περιορισμού του “shuttle effect”, ώστε να βελτιωθεί η απόδοση και η σταθερότητα της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας της μπαταρίας. Οι διαχωριστές που χρησιμοποιούνται ευρέως σε συστήματα μπαταριών λιθίου- θείου αποτελούνται είτε από πολυαιθυλένιο (PE), είτε από πολυπροπυλένιο (PP), ενώ αρκετές φορές από συνδυασμό και των δύο (PE/PP). Τα συγκεκριμένα πολυμερή παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως μικρό βάρος, εξαιρετική χημική σταθερότητα και είναι πολύ καλοί ηλεκτρικοί μονωτές. Ωστόσο, δεν είναι μόνο διαπερατοί από τα ιόντα λιθίου αλλά και από τα πολυσουλφίδια λιθίου, γεγονός το οποίο οφείλεται στο μεγάλο μέγεθος πόρων που διαθέτουν.[101] Πρόσφατα, η έρευνα στον τομέα των μπαταριών λιθίου-θείου στράφηκε στην τροποποίηση των εμπορικών διαχωριστών, στην πλευρά της καθόδου, με χρήση διαφόρων υλικών όπως άνθρακας [136], οξείδια [137] και σουλφίδια μετάλλων [138], πολυμερή [139], κ.α. Γενικά, τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση διαχωριστών πρέπει να προφέρουν ικανοποιητική δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο, να μειώνουν την διεπιφανειακή αντίσταση ανάμεσα στην κάθοδο και τον

διαχωριστή, και παράλληλα να επιτρέπουν τη διέλευση των ιόντων λιθίου στην πλευρά της καθόδου. Παράδειγμα αποτελεί η τροποποίηση PP διαχωριστή με νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), από τον **C. Chang** και την ερευνητική του ομάδα. Η τροποποίηση του διαχωριστή πραγματοποιήθηκε μέσω διηθήσεως σε κενό των SWCNT στην επιφάνεια της πολυμερικής μεμβράνης, ενώ ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε μίγμα στοιχειακού θείου, φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVdF) και Super P άνθρακας (SP), όπως περιγράφεται στην εικόνα 2.6. Το κελί παρουσίασε υψηλή ειδική χωρητικότητα κατά την εκφόρτιση 1132 mA h g^{-1} σε 0.5C, με πολύ μικρή εξασθένιση της χωρητικότητας 0.18 % ανά κύκλο, για 300 κύκλους. Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε κελιά με και χωρίς τροποποιημένο διαχωριστή για λόγους σύγκρισης. Έτσι, συγκριτικά με το κελί αναφοράς, οι τιμές ειδικής χωρητικότητας του κελιού με τον τροποποιημένο διαχωριστή ήταν σχεδόν 3 φορές πιο υψηλές, αποδεικνύοντας τη σημαντικότητα της προσθήκης των SWCNT.[140]



Εικόνα 3.6 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού ακινητοποίησης του SWCNT-τροποποιημένου διαχωριστή, συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο. [140]

Ο **M. He** και οι συνεργάτες του πρότειναν την υβριδική δομή πορώδους άνθρακα/ καρβιδίου του μολυβδαινίου (KB/Mo₂C) ως υλικό τροποποίησης PP διαχωριστή. Το Mo₂C έχει την ικανότητα να δεσμεύει χημικά τα πολυσουλφίδια λιθίου, ενώ ταυτόχρονα δρα ως καταλύτης στην μετατροπή των πολυσουλφιδίων (μικρής σε μεγάλης αλυσίδας και αντίστροφα) μειώνοντας το δυναμικό οξειδωσης των σουλφιδίων λιθίου (Li₂S). Η μπαταρία με τον τροποποιημένο διαχωριστή εμφάνισε πολύ καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά με υψηλή συνεισφορά του θείου στις

αντιδράσεις και σταθερότητα της απόδοσης κατά τη διάρκεια των κύκλων, με χαμηλή εξασθένηση χωρητικότητας 0.076 % ανά κύκλο, για 600 κύκλους σε 1 C.[141]

Ο **P. Zeng** και η ερευνητική του ομάδα χρησιμοποίησαν ως υλικό τροποποίησης διαχωριστή, ιεραρχημένο πορώδη άνθρακα οποίος περιέχει ετεροάτομα αζώτου και φωσφόρου στη δομή του. Η μπαταρία με τον τροποποιημένο διαχωριστή εμφάνισε υψηλή αρχική ειδική χωρητικότητα 1387 mA h g^{-1} και πολύ καλή παραμένουσα ειδική χωρητικότητα 930 mA h g^{-1} έπειτα από 200 κύκλους σε 0.2C. Ακόμη, παρουσίασε εξαιρετική αντοχή σε σχετικά υψηλή πυκνότητα ρεύματος 1C με πολύ χαμηλή εξασθένηση χωρητικότητας 0.06 % ανά κύκλο, για περισσότερους από 900 κύκλους. Η πολύ καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά είναι αποτέλεσμα της τροποποίησης του διαχωριστή ο οποίος συνδυάζει τη φυσική προσρόφηση των πολυσουλφιδίων λιθίου στους πόρους του άνθρακα καθώς και τη χημική δέσμευσή τους σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς N-Li και P-S, χωρίς όμως να επηρεάζεται η διάχυση των ιόντων λιθίου.[142]

3.7 Σκοπός διατριβής

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη καινοτόμων πορώδων υλικών άνθρακα, υβριδικών δομών άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου και σύνθετων δομών άνθρακα-θείου, ως υλικά καθόδου και τροποποιητές διαχωριστών, σε συστήματα μπαταριών λιθίου-θείου. Σκοπός είναι αρχικά η ανάπτυξη πορώδων δομών άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων ώστε να μπορούν να φιλοξενήσουν υψηλό ποσοστό θείου στους πόρους τους. Επιπλέον, στοχεύεται η τροποποίηση των πορώδων ανθράκων είτε με ετερομάδες αζώτου, είτε με νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου, έτσι ώστε να δεσμεύουν χημικά τα πολυσουλφίδια λιθίου, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την ηλεκτροχημική απόδοση των μπαταριών. Συγκεκριμένα οι στόχοι της διατριβής περιλαμβάνουν τα εξής:

- i. Σύνθεση ενεργού άνθρακα, προερχόμενος από βιομάζα φυλλώματος της Ποσειδωνίας (Poseidon grass- PG), με τη μέθοδο χημικής ενεργοποίησης, αποσκοπώντας σε μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων (AC_PG (Activated Carbon from Poseidon Grass)). Το φύλλωμα της Ποσειδωνίας είναι ένα είδος θαλάσσιου φυτού, το οποίο είναι αρκετά διαδεδομένο στην Μεσόγειο θάλασσα και έχει σημαντικό ρόλο στο οικοσύστημα. Ωστόσο, κατά τη φυσική του αποσύνθεση

σχηματίζονται ινώδεις σφαίρες, οι οποίες εναποτίθενται στις ακτές. Το φυσικό αυτό απόβλητο υπάρχει σε αφθονία στις ακτές τις Μεσογείου και σχετίζεται με περιβαλλοντικά και οικονομικά προβλήματα.[143] Συγκεκριμένα, το απόβλητο της Ποσειδωνίας προκαλεί δυάρεστες οσμές στις παραλίες όπου ξεβράζεται, οι οποίες συνδέονται με την απελευθέρωση υδρόθειου, δημιουργώντας προβλήματα με τον τουρισμό.[144] Στην Ελλάδα, το φύλλωμα της Ποσειδωνίας καλύπτει 449.39 km² του βυθού της θάλασσας, ενώ σε όλη την περιοχή της Μεσογείου καλύπτει 12247.07 km² του βυθού, αντίστοιχα.[145] Περίπου 125 kg από ινώδη απόβλητα PG προέρχονται από ~ 1 km περιοχής με θαλάσσιο φυτό.[144] Συνεπώς, οι άφθονες ινώδεις σφαίρες PG αποτελούν πολύ καλή επιλογή πηγής άνθρακα με σκοπό την παραγωγή μεγάλης ποσότητας ενεργού άνθρακα, μειώνοντας παράλληλα με αυτόν τον τρόπο, περιβαλλοντικά και οικονομικά προβλήματα.

- ii. Σύνθεση ιεραρχημένων πορωδών δομών άνθρακα από τη συμπλοκοποίηση και τη συγκαταβύθιση του τετραγωνικού (SA) και ροδιζονικού οξέος (RA) με οξικό ψευδάργυρο, οδηγώντας στις πορώδεις δομές άνθρακα SA_C και RA_C, αντίστοιχα. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται σε σύνθεση η οποία προτάθηκε από τον C. Mani και τους συνεργάτες του, και περιγράφεται στην υποενότητα 2.4.[72] Στην παρούσα διατριβή, στοχεύεται και η τροποποίηση της πορώδους δομής άνθρακα SA_C με ετερομάδες αζώτου μέσω μίας υγρής χημικής διεργασίας (“in-situ” μέθοδος), κατά την οποία αναμιγνύονται οι ανθρακούχες πρόδρομες ενώσεις με πηγές αζώτου πριν την ανθρακοποίηση.
- iii. Τροποποίηση των πορωδών υλικών άνθρακα AC_PG, SA_C και CMK-3 με νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου (BC_{nw}). Η σύνθεση των υβριδικών υλικών C/BC_{nw} βασίζεται σε μέθοδο κατά την οποία τα εκάστοτε υλικά άνθρακα αναμειγνύονται σε γαλάκτωμα B/Ni και τα τελικά υβριδικά υλικά προκύπτουν έπειτα από ανθρακοποίηση (“post treatment” μέθοδος).
- iv. Έπειτα από τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των πορωδών δομών άνθρακα και των υβριδικών υλικών άνθρακα/καρβιδίου του βορίου, μελετάται η ικανότητά τους στην προσρόφηση πολυσουλφιδίων λιθίου. Όπως αναφέρθηκε στην υποενότητα 3.1, τα πολυσουλφίδια λιθίου αναπτύσσονται κατά τη λειτουργία της μπαταρίας από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ του λιθίου και του θείου. Ωστόσο, η μη ελεγχόμενη διάχυσή τους στην πλευρά της ανόδου μέσω του ηλεκτρολύτη, δημιουργεί το φαινόμενο “shuttle effect”, το οποίο είναι υπεύθυνο για την υποβάθμιση της απόδοσης της μπαταρίας.[146][147] Στην παρούσα διατριβή

ελέγχονται οι προαναφερθέντες δομές πορώδους άνθρακα, όπως και οι τροποποιημένες δομές άνθρακα με ετερομάδες αζώτου και με καρβίδια του βορίου, ως προς την δέσμευση πολυσουλφιδίων λιθίου. Οι πορώδεις δομές άνθρακα, έχουν τη δυνατότητα να προσροφήσουν τα πολυσουλφίδια λιθίου στο εσωτερικό των πόρων τους (φυσική προσρόφηση). Επιπλέον, οι τροποποιημένοι πορώδεις άνθρακες συνδυάζουν φυσική και χημική προσρόφηση για την δέσμευση των πολυσουλφιδίων, καθώς τόσο οι ετερομάδες αζώτου, όσο και τα μεταλλικά καρβίδια σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με τα πολυσουλφίδια λιθίου.[87][128]

- v. Παρασκευή σύνθετων υλικών άνθρακα/ θείου, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθόδους, οι οποίες επιλέγονται ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε μήτρας άνθρακα: α) η “χημική μέθοδος εναπόθεσης” (“*chemical reaction deposition*”), κατά την οποία πραγματοποιείται η ένθεση του θείου στους πόρους του άνθρακα μέσω χημικής αντίδρασης,[132] και β) η μέθοδος “τήξης- διάχυσης” (“*melt infiltration ή diffusion*”), όπου το στοιχειακό θείο τήκεται και εισχωρεί με τον τρόπο αυτό στους πόρους του άνθρακα.[129] Στόχο αποτελεί η πλήρωση του εσωτερικού των πόρων, των προαναφερθέντων δομών άνθρακα, με υψηλό ποσοστό στοιχειακού θείου.
- vi. Δοκιμή των σύνθετων υλικών άνθρακα/ θείου ως υλικά καθόδου σε μπαταρίες λιθίου- θείου. Με χρήση ηλεκτροχημικών μετρήσεων όπως κυκλική βολταμετρία και γαλβανοστατικές μετρήσεις, αναλύεται η συμβολή των πορώδων ανθράκων στην βελτίωση της απόδοσης της μπαταρίας. Η πορώδης μήτρα άνθρακα έχει τη δυνατότητα να συγκρατεί το ενεργό υλικό (θείο) στο εσωτερικό των πόρων της, ενώ παράλληλα ευνοεί τη διάχυση του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό της, ο οποίος μεταφέρει τα ιόντα λιθίου, ώστε να πραγματοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις με το θείο. Ταυτόχρονα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η μηχανική αντοχή κατά τις μεγάλες εκτονώσεις όγκου του θείου, αποτελούν επιθυμητά χαρακτηριστικά των δομών άνθρακα, οι οποίες επιλέγονται για τον συγκεκριμένο σκοπό. [37][31]
- vii. Τροποποίηση εμπορικού διαχωριστή με υβριδικές δομές καρβιδίου του βορίου /άνθρακα. Εφόσον, οι συγκεκριμένες δομές έχουν την ικανότητα να συνδυάζουν φυσική (λόγω του πορώδους άνθρακα) και χημική (λόγω των νανοκαλωδίων καρβιδίου του βορίου) προσρόφηση των πολυσουλφιδίων λιθίου, η παρουσία τους στον διαχωριστή δύναται να περιορίζει σημαντικά το “shuttle effect”, αυξάνοντας τον χρόνο ζωής της μπαταρίας.

4. Πειραματικό μέρος

4.1 Χημικά

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

B <i>Boron powder</i>	Καθαρότητας >95% από την Aldrich (15580)
(CH₃CH₂O)₄Si <i>Tetraethyl orthosilicate</i>	Καθαρότητας 98+% από την Sigma-Aldrich (13,190-3).
H₂SO₄ <i>Sulfuric acid</i>	Συγκέντρωσης 95-97% από την Merck (1.00731).
Li₂S <i>Lithium sulfide</i>	Καθαρότητας 99.9% από την AlfaAesar (12839)
EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) <i>Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block- Poly(ethylene glycol)</i>	Συμπολυμερές EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ , από την Aldrich (435465).
KBr <i>Potassium bromide, for IR</i>	Από την Merck (1.04907)
KOH <i>Potassium hydroxide</i>	Από την Riedel-deHaen (30603)
C₁₂H₂₂O₁₁ <i>Sucrose</i>	Από την Aldrich (S5016)
NaOH <i>Sodium hydroxide pellets</i>	Από την Riedel-deHaen (30620)
Na₂O₃S₂*5H₂O <i>Sodium thiosulfate pentahydrate</i>	Από την Merck (106516.0500)
S <i>Sulfur powder</i>	Καθαρότητας 99,8% από την Aldrich (414980)
(CH₃COO)₂Zn*2H₂O <i>Zinc acetate dihydrate</i>	Από την Merck (1088001000)
C₃H₆N₆ <i>Melamine</i>	Καθαρότητας 99% από την Aldrich (M2659)
H₂O	Απεσταγμένο νερό
HCl <i>Hydrochloric acid</i>	Συγκέντρωσης 37% από την Merck (1.00317)
CH₃COCH₃ <i>Acetone</i>	Καθαρότητας 99,95% από την Fisher Scientific (A/0600/17)
Αέριο N₂	Περιεκτικότητας 99,99% από την Linde
Αέριο Ar	Περιεκτικότητας 99,99% από την Linde
Mg	Καθαρότητας>=99% από την Aldrich (13112)

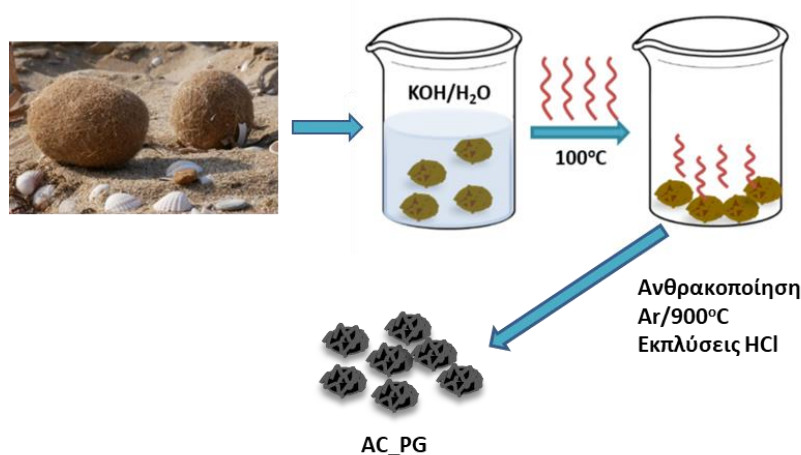
<i>Magnesium powder</i>	
C₅H₉NO <i>1-Methyl-2-pyrrolidone</i>	Καθαρότητας 99,13% από την Aldrich (15780)
C₃H₆O₂ <i>1,3-Dioxolane</i>	Καθαρότητας 99.8% από την Aldrich (271020)
CH₃OCH₂CH₂OCH₃ <i>1,2-Dimethoxyethane</i>	Καθαρότητας 99.5% από την Aldrich (259527)
C₈Na₇O₆ <i>Sodium rhodizonate dibasic</i> <i>(Rhodizonic acid)</i>	Από την Aldrich (R1609)
C₄H₂O₄ <i>3,4dihydroxy3cyclobutene1,2dio</i> <i>ne</i> <i>(Squaric acid)</i>	Καθαρότητας 99% από την Aldrich (123447)
Carbon black <i>(Super P)</i>	Καθαρότητας 99% από την AlfaAesar (H30253)
(CH₂CF₂)_n <i>Poly (vinylidene fluoride)</i> <i>powder</i> <i>(PVDF)</i>	Μοριακού βάρους ~534,000 από την Aldrich (182702)
PP/PE/PP <i>Celgard διαχωριστής 2320</i>	Μεγέθους 20 um* 85mm* 60 m, από την CES (Cambridge Energy Solutions)
Poseidon grass	βιομάζα- ινώδες υλικό διαμορφωμένο σε μπάλες από το φύλλωμα της Ποσειδωνίας PG (θαλάσσιο φυτό), συλλέχθηκε από ακτές της Πρέβεζας, Ελλάδα

4.2 Ενεργός άνθρακας από βιομάζα ως υλικό καθόδου μπαταρίας Li-S

4.2.1 Σύνθεση πορώδους δομής ενεργού άνθρακα από Ποσειδωνία

Η σύνθεση του ενεργού άνθρακα AC_PG πραγματοποιήθηκε με χημική ενεργοποίηση και πυρόλυση, βιομάζας ινώδους υλικού διαμορφωμένο σε μπάλες, από το φύλλωμα της ποσειδωνίας (PG), ένα είδος θαλάσσιου φυτού που βρίσκεται σε αφθονία στη Μεσόγειο θάλασσα.

Συγκεκριμένα, 500 mg PG εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα KOH (500 mg/10 ml H₂O για 1/1 κ.β. αναλογία) και ξηράθηκαν στους 100 °C για 12h. Ακολούθησε πυρόλυση στους 800 °C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα ροής αερίου Ar. Ο τελικός ενεργός άνθρακας προέκυψε μετά από καθαρισμό με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1M για 24 ώρες, αρκετές εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό και ξήρανση στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 4.1 Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του AC_PG.

4.2.2 Παρασκευή σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα – θείου

Για την παρασκευή σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα από βιομάζα ποσειδωνίας (AC_PG) - θείου (S), χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι: α) η μέθοδος τήξης και διάχυσης (AC_PG@Sm) και β) η μέθοδος της ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα μέσω χημικής αντίδρασης (AC_PG@Sch).

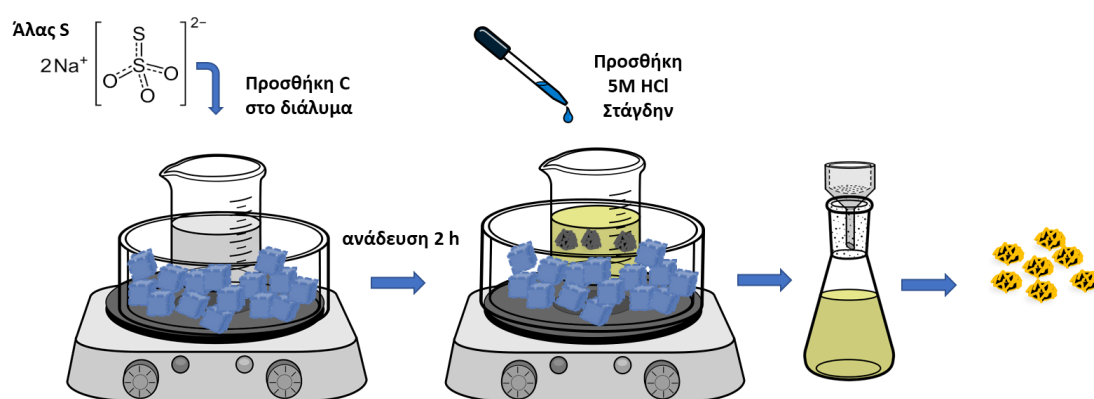
Τα σύνθετα υλικά **AC_PG@Sm** παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο τήξης και διάχυσης σε κλειστή διάταξη υπό κενό, όπου κατάλληλες ποσότητες ενεργού άνθρακα AC_PG και θείου αναμείχθηκαν και λειοτριβήθηκαν μηχανικά σε αχάτινο γουδί μέχρι να ομογενοποιηθούν. Στη συνέχεια τα μίγματα απαερώθηκαν με θέρμανση στους 60 °C υπό κενό $\sim 10^{-6}$ bar για 10 ώρες. Ακολούθησε η τοποθέτηση των μιγμάτων σε σωλήνες χαλαζία όπου σφραγίστηκαν υπό κενό (Εικόνα 4.2). Τέλος οι σφραγισμένες κάψουλες χαλαζία με το μίγμα θερμάνθηκαν στους 160 °C, για 10 ώρες, με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min και στη συνέχεια στους 300°C ,για 2 ώρες, με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες κατά βάρος ενεργού άνθρακα/ θείου

ώστε οι πόροι του άνθρακα να γεμίσουν μεν επαρκώς με θείο χωρίς όμως να υπάρχει περίσσεια θείου έξω από τους πόρους του άνθρακα. Οι κατά βάρος αναλογίες ενεργού άνθρακα-θείου που δοκιμάστηκαν ήταν 1:1.5 , 1:2 και 1:2.5 κατά βάρος.



Εικόνα 4.2 Η σφραγισμένη κάψουλα χαλαζία με το μίγμα ενεργού άνθρακα/θείου υπό κενό, που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο «τήξης-διάχυσης».

Τα σύνθετα **AC_PG @Sch** παρασκευάστηκαν με χημική υγρή μέθοδο για την χημική ένθεση θείου στους πόρους του ενεργού άνθρακα, μέσω χημικής αντίδρασης. Συγκεκριμένα, σε υδατικό διάλυμα ένδρου θειοθειικού νατρίου (sodium sulfate pentahydrate) (80 ml H₂O 4 g Na₂S₂O₃·5H₂O) προστίθενται 200mg πορώδους ενεργού άνθρακα (κατά βάρος αναλογία πορώδους άνθρακα/ ένδρου θειοθειικού νατρίου 1:20) και αναδεύονται για 2 ώρες σε λουτρό πάγου. Στη συνέχεια, προστίθενται σταγόνην 13 ml υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 5 M και το μίγμα αφήνεται για 2 ώρες σε ηρεμία. Τέλος, το υλικό συλλέγεται με διήθηση υπό κενό, εκπλένεται αρκετές φορές με απεσταγμένο νερό έως ότου το υπερκείμενο διάλυμα να φτάσει σε ουδέτερο pH 7 και ξηραίνεται στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 4.3 Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του **AC_PG@Sch**.

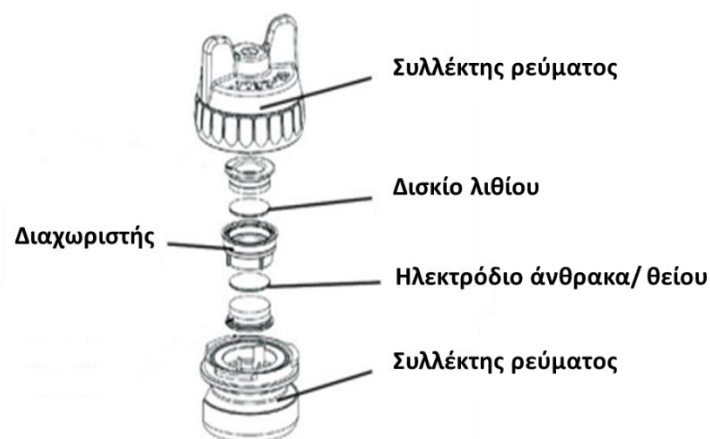
4.2.3 Δοκιμή των σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα από βιομάζα/θείου ως υλικά καθόδου σε κελιά μπαταρίας Li- S

Για τη μελέτη των υλικών AC_PG@Sm και AC_PG@Sch ως κάθοδοι σε κελιά μπαταρίας δοκιμάστηκαν δυο διαφορετικές διατάξεις κελιών, El-cell και coin cell αντίστοιχα. Δοκιμάστηκαν επίσης διαφορετικές κατά βάρος αναλογίες ενεργού υλικού/ αγωγίμου άνθρακα/ συνδετικού υλικού, διαφορετικοί διαχωριστές, διαφορετικά πάχη ηλεκτροδίων, καθώς και διαφορετικοί λόγοι ηλεκτρολύτη/ ενεργού υλικού.

4.2.3.α Δοκιμή του υλικού AC_PG@Sm ως υλικό καθόδου μπαταρίας Li- S

Για τη συναρμολόγηση του ηλεκτροχημικού κελιού σε διάταξη El-cell, παρασκευάστηκε ένα πηκτό μίγμα πολτού, από τη μίξη του σύνθετου υλικού ενεργού άνθρακα/θείου (AC_PG@Sm) με Ketjen black (KB) και polyvinylidene fluoride (PVDF) (ως πολυμερικό συνδετικό υλικό) σε κατά βάρος αναλογία 70:20:10 (συνολική μάζα 50 mg). Η τελική πάστα προέκυψε με την προσθήκη στο μίγμα, 0.5 ml N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Η ομογενοποίηση του μίγματος πραγματοποιήθηκε με λουτρό υπερήχων για 2 ώρες ώστε να διαλυθούν τα συσσωματώματα και μετά από επεξεργασία σε πλανητικό μύλο (Thinky ARV-310LED) για 10 λεπτά στις 1100 rpm υπό κενό. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές.

Μετά τη διαδικασία της ομογενοποίησης το πηκτό μίγμα πολτού επιστρώθηκε σε φύλλο αλουμινίου χρησιμοποιώντας συσκευή doctor blade 180 μm (~ 3 mg συνολικού υλικού σε κάθε ηλεκτρόδιο). Τα υμένια ξηράθηκαν 12 ώρες στους 80 °C υπό κενό. Τα ηλεκτρόδια κόπηκαν σε διάμετρο 18 mm (σχήμα coin) και δοκιμάστηκαν σε ηλεκτροχημικά κελιά τύπου El-cell (Εικόνα 4.4) χρησιμοποιώντας δισκίο λιθίου ως άνοδο (σχήμα κέρματος) και διαχωριστή από υαλόνημα (0.26 mm, El-cell). Ο ηλεκτρολύτης περιείχε 1 M bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium (LiTFSI) σε διαλύτη 1,3-dioxolane (DOL) και 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-Tetrafluoropropyl Ether (TTE, TCI) (DOL/TTE, 1:1 κατ' όγκο). Η ποσότητα ηλεκτρολύτη που εισήχθη στο ηλεκτροχημικό κελί ήταν 80 μL , ενώ ο λόγος ηλεκτρολύτη/ ενεργού υλικού (θείου) ήταν 60 $\mu\text{L}/\text{mg}$. Τα ηλεκτροχημικά κελιά παρασκευάστηκαν σε glovebox σε ατμόσφαιρα αργού.



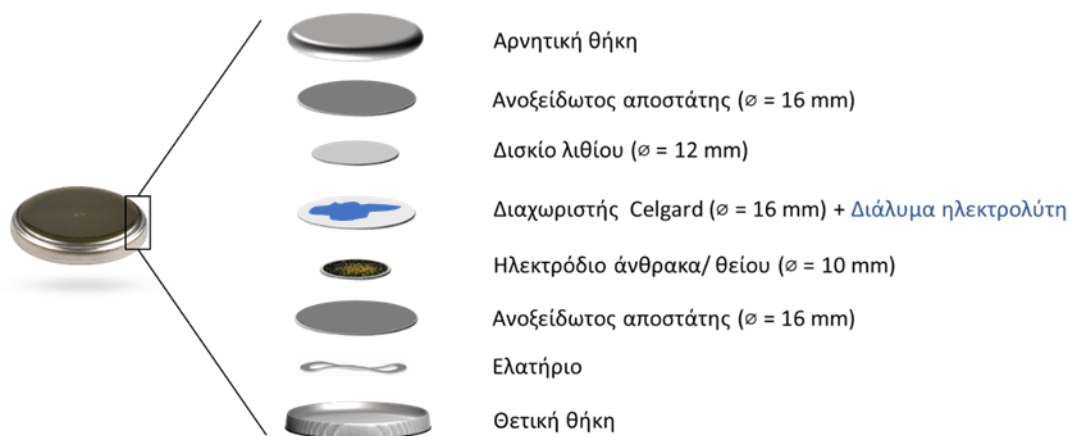
Εικόνα 4.4 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μπαταριών τύπου EI-cell.

4.2.3.β Δοκιμή του υλικού AC_PG@Sch ως υλικό καθόδου μπαταρίας Li- S

Στη περίπτωση των διατάξεων με ηλεκτροχημικά κελιά coin cell, παρασκευάστηκε ένα πηκτό μίγμα πολτού, από τη μίξη του σύνθετου υλικού άνθρακα/θείου (ενεργό υλικό) με Super P (SP) και polyvinylidene fluoride (PVDF) (ως πολυμερικό συνδετικό υλικό) σε κατά βάρος αναλογία 80:10:10 (συνολική μάζα 125 mg). Η τελική πάστα προέκυψε με την προσθήκη στο μίγμα, 0.3 ml N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Η ομογενοποίηση του μίγματος πραγματοποιήθηκε με ανάδευση για 4h στους 60 °C.

Μετά τη διαδικασία της ομογενοποίησης το πηκτό μίγμα πολτού επιστρώθηκε σε φύλλο αλουμινίου χρησιμοποιώντας συσκευή doctor blade 300 μm. Τα υμένια ξηράθηκαν 4 ώρες στους 60 °C. Τα ηλεκτρόδια κόπηκαν σε διάμετρο 10 mm (σχήμα κέρματος) και δοκιμάστηκαν σε ηλεκτροχημικά κελιά τύπου Coin-cell σε glovebox σε αδρανή ατμόσφαιρα (Εικόνα 4.5), χρησιμοποιώντας δισκίο λιθίου ως άνοδο (σχήμα κέρματος) και Celgard 2032 διαχωριστή. Ο ηλεκτρολύτης περιείχε 1 M bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium (LiTFSI) σε διαλύτη 1,3-dioxolane (DOL) και 1,2-dimethoxyethene (DME) (DOL/DME, 1:1 κατ' όγκο) με προσθήκη 2 wt% LiNO₃. Η ποσότητα ηλεκτρολύτη που εισήχθη στο ηλεκτροχημικό κελί ήταν 60 μL, ενώ ο λόγος ηλεκτρολύτη/ ενεργού υλικού (θείου) ήταν 40 μL/mg. Τα ηλεκτροχημικά κελιά παρασκευάστηκαν σε glovebox σε ατμόσφαιρα αργού. Οι ηλεκτρολύτες DOL και DME, πριν χρησιμοποιηθούν ξηράθηκαν για 7 ημέρες με την προσθήκη ζεόλιθων

4Å (ενεργοποιημένοι στους 160 °C για 72 ώρες υπό κενό). Τα πρόσθετα LiTFSI και LiNO₃ ξηράθηκαν στους 120 °C για 24 ώρες, υπό κενό.



Εικόνα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μπαταριών τύπου Coin-cell.

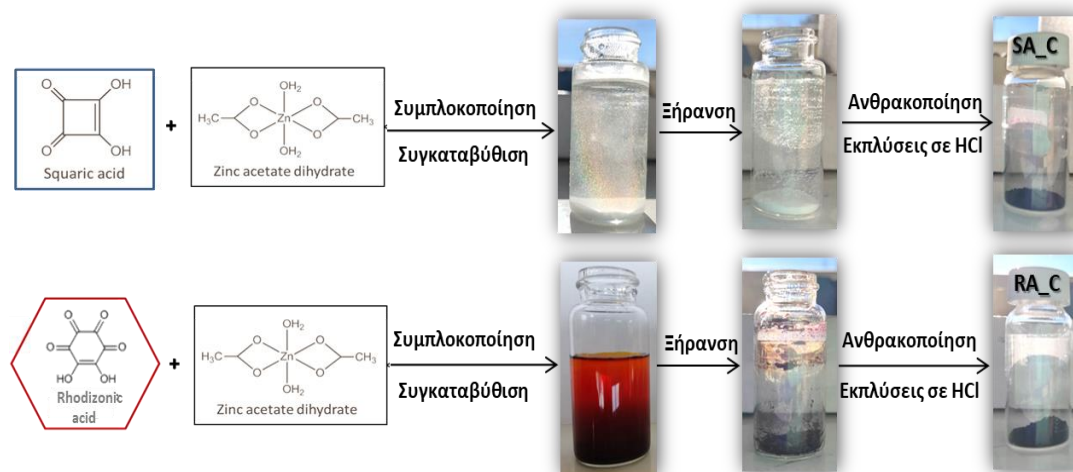
4.3 Πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ ως υλικά καθόδου μπαταριών Li-S

4.3.1 Σύνθεση πορωδών δομών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ

Οι πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ συντέθηκαν με τη μέθοδο συμπλοκοποίησης και συγκαταβύθισης των squaric (C₄H₂O₄) και rhodizonic (C₆H₂O₆) acid (SA και RA αντίστοιχα) με οξικό ψευδάργυρο. Μετά τον σχηματισμό πορωδών κρυστάλλων, την ανθρακοποίησή τους σε αδρανή ατμόσφαιρα και την απομάκρυνση του ψευδαργύρου, προκύπτουν τρισδιάστατες δομές ιεραρχημένου πορώδους.

Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση των **SA_C** και **RA_C**, 259 mg SA ή 492 mg RA διαλύθηκαν σε 15 ml απεσταγμένο νερό, στους 80 °C. Στη συνέχεια προστέθηκαν στάγδην 5 ml υδατικού διαλύματος ένυδρου οξικού ψευδαργύρου (498 mg Zn(CH₃COO)₂·2H₂O). Κατά την προσθήκη αυτή καταβυθίστηκαν κρύσταλλοι λευκού χρώματος η σκούρου καφέ χρώματος αντίστοιχα, που στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο στους 80 °C για 12 ώρες (διαδικασία γήρανσης). Ακολούθησαν τρεις

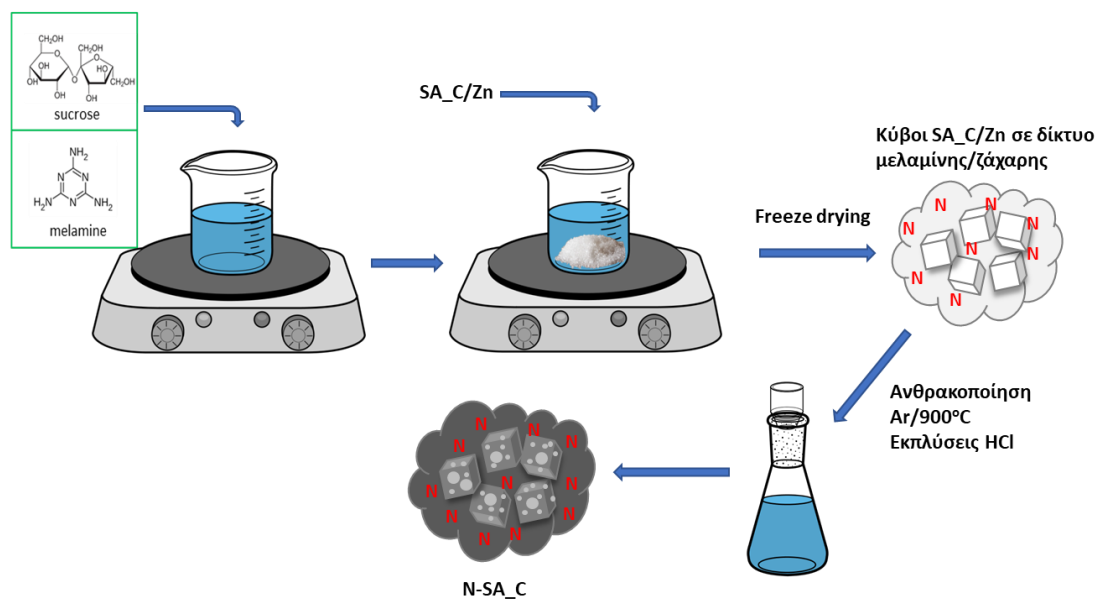
εκπλύσεις με ~15 ml απεσταγμένου νερού, ξήρανση στους 60 °C και ανθρακοποίηση στους 900 °C για 1 ώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ροή αερίου αργού και ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Οι τελικές πορώδεις δομές άνθρακα προέκυψαν μετά από έκπλυση με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1 M για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και ξήρανση στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 4.6 Συνδυασμός του SA ή RA με τον οξικό ψευδάργυρο για τον σχηματισμό ιεραρχημένων πορώδων δομών άνθρακα.

4.3.2 Τροποποίηση της πορώδους δομής άνθρακα από τετραγωνικό οξύ SA_C με ετερομάδες αζώτου

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη ετερομάδων αζώτου στη δομή άνθρακα από τετραγωνικό οξύ, περιλαμβάνει την συμπλοκοποίηση με συγκатаβύθιση του SA με οξικό ψευδάργυρο για τον σχηματισμό πορώδων κρυστάλλων που στη συνέχεια εμποτίζονται με διάλυμα ζάχαρης και μελαμίνης. Μετά από ανθρακοποίηση στους 900 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα και την απομάκρυνση του ψευδαργύρου, προκύπτουν τρισδιάστατες δομές με μικρο-μέσο και μάκρο πόρους και ετερομάδες αζώτου.

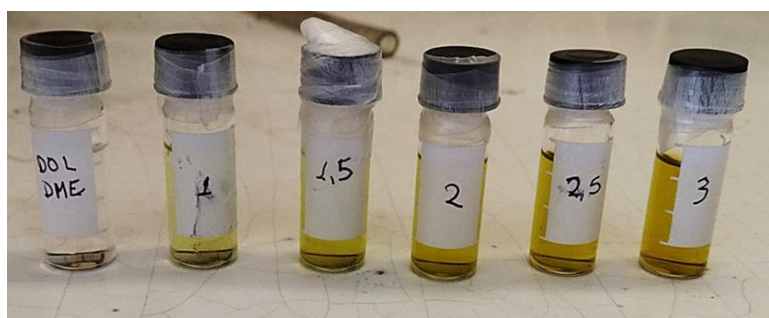


Εικόνα 4.7 Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης τροποποιημένης δομής άνθρακα από τετραγωνικό οξύ με ετερομάδες αζώτου.

Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση του *N-SA_C*, 259 mg SA ($C_4H_2O_4$) διαλύθηκαν σε 15 ml απεσταγμένο νερό, στους $80^\circ C$. Στη συνέχεια προστέθηκαν στάγδην 5 ml υδατικού διαλύματος ένυδρου οξικού ψευδαργύρου (498 mg $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$). Κατά την προσθήκη αυτή καταβυθίζονται κρύσταλλοι λευκού χρώματος που στη συνέχεια τοποθετούνται στο πυριαντήριο στους $80^\circ C$ για 12 ώρες (διαδικασία γήρανσης). Στη συνέχεια οι κρύσταλλοι ξεπλένονται τρεις φορές με απεσταγμένο νερό, ξηραίνονται στους $60^\circ C$ και επαναδιασπείρονται σε υδατικό διάλυμα 50ml που περιέχει 311 mg ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) και 725 mg μελαμίνης ($C_3H_6N_6$). Στη συνέχεια το μίγμα πάγωσε σε λουτρό υγρού αζώτου και ακολούθησε λυοφιλίωση για 24 ώρες. Η διαδικασία της ανθρακοποίησης πραγματοποιήθηκε με θέρμανση στους $900^\circ C$ για 1 ώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ροή αερίου αργού και ρυθμό θέρμανσης $10^\circ C/min$. Η τελική πορώδης δομή των «κελίων» άνθρακα προκύπτει μετά από έκπλυση με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1 M για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και ξήρανση στην ατμόσφαιρα.

4.3.3 Πειράματα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου από τις πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδοζονικό οξύ

Για την ανίχνευση της συγκέντρωσης των πολυσουλφιδίων λιθίου σε διάλυμα ηλεκτρολύτη (DOL:DME 1:1 v/v) κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης στο UV-Vis συναρτήσει της συγκέντρωσης 5 διαλυμάτων πολυσουλφιδίων λιθίου γνωστής συγκέντρωσης (Li_2S_6 1 mM, 1,5 mM, 2 mM, 2,5 mM και 3 mM). Συγκεκριμένα, βάση της αντίδρασης $\text{Li}_2\text{S} + 5\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_6$ διαλύθηκαν κατάλληλες στοιχειομετρικές ποσότητες από Li_2S και S σε διάλυμα DOL:DME (1:1 v/v) και ακολούθησε ανάδευση του μίγματος στους 70 °C για 2 μέρες, σε κλειστό δοχείο, ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M Li_2S_6 , χρώματος σκούρου καφέ. Στη συνέχεια, βάση του νόμου της αραιώσης ($C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$), υπολογίστηκαν οι ζητούμενες συγκεντρώσεις, τελικού όγκου 3 ml για το κάθε διάλυμα. Μετά την πρώτη αραιώση σε 3 mM, το χρώμα του διαλύματος πολυσουλφιδίων άλλαξε σε σκούρο κίτρινο, ενώ όσο οι αραιώσεις μεγάλωναν και η συγκέντρωση μειωνόταν, το χρώμα των διαλυμάτων γινόταν πιο ανοιχτό κίτρινο (Εικόνα 4.8). Οι διαλύτες DOL και DME πριν χρησιμοποιηθούν ξηράθηκαν για 7 ημέρες με την προσθήκη ζεόλιθων 4Å (ενεργοποιημένοι στους 160 °C για 72 ώρες, υπό κενό). Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων μετρήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού UV-Vis.



Εικόνα 4.8 Εικόνα των διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης πολυσουλφιδίων 1, 1,5, 2, 2,5 και 3 mM Li_2S_6 καθώς και το διάλυμα του καθαρού ηλεκτρολύτη DOL:DME.

Ακολούθησαν οι δοκιμές προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου για τα υλικά SA_C, N-SA_C και RA_C, σε συγκέντρωση 3 mM Li_2S_6 . 15 mg από κάθε υλικό προστέθηκαν σε 3 ml διαλύματος πολυσουλφιδίων λιθίου και αφέθηκαν σε ηρεμία για 18 ώρες. Μετά το πέρας των 18 ωρών το υπερκείμενο διάλυμα μετρήθηκε με

φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού UV-Vis. Όλες οι διαδικασίες παρασκευής, αραίωσης διαλυμάτων και προσθήκης υλικών στα διαλύματα, πραγματοποιήθηκαν σε glovebox σε ατμόσφαιρα αργού. Προηγήθηκε ξήρανση των δειγμάτων στους 80 °C για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας πριν προστεθούν στα διαλύματα.

4.3.4 Παρασκευή σύνθετων υλικών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ με θείο

Τα σύνθετα υλικά *SA_C@Sm* και *RA_C@Sm* παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο τήξης και διάχυσης σε κλειστή διάταξη υπό κενό, όπως περιγράφηκε στην υποενότητα 3.3.2 του ενεργού άνθρακα. Οι κατά βάρος αναλογίες SA_C-θείου που δοκιμάστηκαν ήταν 1:2.5 και 1:6, ενώ οι αντίστοιχες αναλογίες RA_C-θείου ήταν 1:6, 1:4, 1:3 και 1:2.

Τα σύνθετα υλικά *SA_C@Sch* και *N-SA_C@Sch* παρασκευάστηκαν με χημική μέθοδο ένθεσης του θείου στους πόρους του ενεργού άνθρακα, μέσω χημικής αντίδρασης, όπως επίσης περιγράφηκε στην υποενότητα 3.3.2. Οι κατά βάρος αναλογίες SA_C- άλας θειοθειικού νατρίου που δοκιμάστηκαν ήταν 1:20, 1:25 και 1:30, ενώ οι αντίστοιχες αναλογίες N-SA_C- άλας θειοθειικού νατρίου ήταν 1:20, 1:23, και 1:25.

4.3.5 Δοκιμή των σύνθετων υλικών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ με θείο ως υλικά καθόδου σε κελιά μπαταρίας Li-S

Οι δοκιμές των σύνθετων *SA_C@Sm*, *RA_C@Sm*, *SA_C@Sch* και *N-SA_C@Sch* ως κάθοδοι σε κελιά μπαταρίας λιθίου-θείου πραγματοποιήθηκαν σε El cell διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού. Για την παρασκευή πηκτού μίγματος πολτού χρησιμοποιήθηκε κατά βάρος αναλογία του σύνθετου υλικού άνθρακα/θείου με Ketjen black (KB) και polyvinylidene fluoride (PVDF) 80:10:10 (συνολική μάζα υλικού 40 mg), Η τελική πάστα προέκυψε με την προσθήκη στο μίγμα, 0.4 ml N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Η ομογενοποίηση του μίγματος πραγματοποιήθηκε με λουτρό υπερήχων για 3 ώρες.

Μετά τη διαδικασία της ομογενοποίησης το πηκτό μίγμα πολτού επιστρώθηκε σε φύλλο αλουμινίου επικαλυμμένο με άνθρακα χρησιμοποιώντας συσκευή doctor blade 180 μm (~ 2 mg συνολικού υλικού σε κάθε ηλεκτρόδιο). Τα υμένια ξηράθηκαν

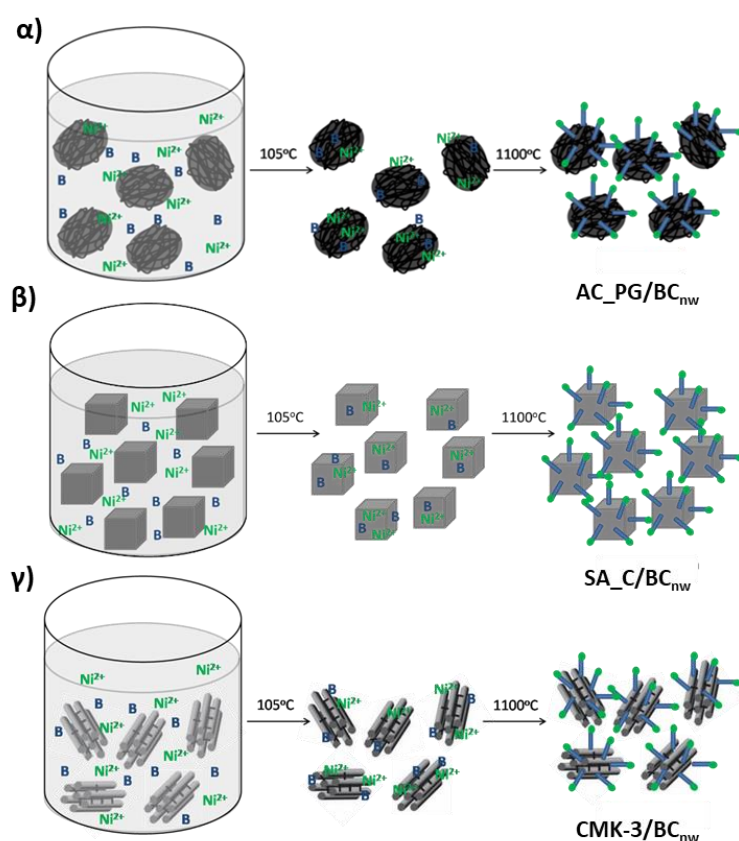
12 ώρες στους 80 °C υπό κενό. Τα ηλεκτρόδια κόπηκαν σε διάμετρο 18 mm (σχήμα κέρματος) και δοκιμάστηκαν σε ηλεκτροχημικά κελιά τύπου El-cell, χρησιμοποιώντας δισκίο λιθίου ως άνοδο (σχήμα κέρματος) και μικροπορώδη πολυπροπυλενική μεμβράνη (Celgard 2400, MTI corp) ως διαχωριστή. Ο ηλεκτρολύτης περιείχε 1 M bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium (LiTFSI) σε διαλύτη 1,3-dioxolane (DOL) και 1,2-dimethoxyethene (DME) (DOL/DME, 1:1 κατ' όγκο) με προσθήκη 1 wt% LiNO₃. Η ποσότητα ηλεκτρολύτη που εισήχθη στο ηλεκτροχημικό κελί ήταν 100 μ L, ενώ ο λόγος ηλεκτρολύτη/ ενεργού υλικού (θείου) ήταν 78 μ L/mg. Τα ηλεκτροχημικά κελιά παρασκευάστηκαν σε glovebox σε ατμόσφαιρα αργού. Οι ηλεκτρολύτες DOL και DME, πριν χρησιμοποιηθούν ξηράθηκαν για 7 ημέρες με την προσθήκη ζεόλιθων 4Å (ενεργοποιημένοι στους 160 °C για 72 ώρες υπό κενό). Τα πρόσθετα LiTFSI και LiNO₃ ξηράθηκαν στους 120 °C για 24 ώρες, υπό κενό.

4.4 Υβριδικές δομές άνθρακα/καρβιδίου του βορίου ως υλικά καθόδου και ως τροποποιητές εμπορικού διαχωριστή σε μπαταρίες Li-S

4.4.1 Σύνθεση υβριδικών δομών άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου

Η τροποποίηση των δομών άνθρακα με νανοκαλώδια του καρβιδίου του βορίου πραγματοποιήθηκε με τον εμποτισμό του εκάστοτε άνθρακα σε γαλάκτωμα σκόνης βορίου/ νικελίου, όπου ο άνθρακας δρα ως εκμαγείο και παράλληλα ως πηγή άνθρακα αντιδρώντας με το βόριο, ενώ το νικέλιο δρα καταλυτικά στην ανάπτυξη των νανοκαλωδίων κατά τη θερμική του επεξεργασία.

Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση των υβριδικών δομών *AC_PG/BC_{mw}*, *SA_C/BC_{mw}* και *CMK-3/BC_{mw}*, παρασκευάστηκε κολλοειδές γαλάκτωμα Ni-B αναμιγνύοντας 100 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O με 100 mg σκόνης βορίου (B) σε 40 ml αιθανόλη με ανάδευση για 1 ώρα και παραμονή σε λουτρό υπερήχων για άλλη 1 ώρα. Ακολούθησε η προσθήκη 100mg ενεργού άνθρακα (AC_PG), ή “κελιών” άνθρακα (SA_C), ή μεσοπορώδους άνθρακα (CMK-3) στο γαλάκτωμα Ni-B και ανάδευση για 2 ώρες. Στη συνέχεια, το μίγμα θερμάνθηκε στους 105 °C για 2 ώρες και τέλος, πυρολύθηκε στους 1100 °C για 4 h σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ροή αερίου αργού. Οι πορείες σύνθεσης των τριών υβριδικών υλικών απεικονίζονται σχηματικά στην Εικόνα 4.9.



Εικόνα 4.9 Σχηματική απεικόνιση, ανάπτυξης καρβιδίου του βορίου α) σε ενεργό άνθρακα AC_PG, β) σε πορώδη άνθρακα από τετραγωνικό οξύ- SA_C και γ) σε μεσοπορώδη δομή άνθρακα CMK-3.

Για τη σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3, ο οποίος τροποποιήθηκε με νανοκαλώδια BC σχηματίζοντας το υβριδικό υλικό CMK-3/BC_{nw}, απαιτείται η σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού SBA-15. Αναλυτικά 4 g του συμπολυμερούς EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) διαλύθηκαν σε 30g νερό και υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (19.9 ml HCl 37 % - 100.1 ml H₂O). Στο διάλυμα προστέθηκαν 8.5 g τετρα(αιθοξείδιο) του πυριτίου υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 38 °C. Το μείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 38 °C για 22 ώρες και στη συνέχεια στους 95 °C για άλλες 24 ώρες. Το υλικό που προέκυψε διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράθηκε στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία δωματίου. Το οργανικό μέρος απομακρύνθηκε από τους πόρους του πυριτικού υλικού με καύση στους 500 °C για 6 ώρες στον αέρα, και με ρυθμό θέρμανσης 1.5 °C/λεπτό.

Για τη σύνθεση του CMK-3, 1 g μεσοπορώδους SBA-15 εμποτίστηκε με διάλυμα 5 g νερού, 1.25 g ζάχαρης και 0.14 g θεικού οξέος (H₂SO₄). Το μείγμα

παρέμεινε σε πυριαντήριο για 6 ώρες στους 100 °C και για άλλες 6 ώρες στους 160 °C. Το σκούρο καφέ υλικό που προέκυψε σε αυτό το στάδιο, εμποτίστηκε ξανά με διάλυμα 5 g νερού, 0.8 g ζάχαρης και 0.07 g θεικού οξέος (H₂SO₄) και τοποθετήθηκε ξανά στο πυριαντήριο στους 100 °C για 6 ώρες και στους 160 °C για άλλες 6 ώρες. Η ανθρακοποίηση της ζάχαρης μέσα στους πόρους του SBA-15, ολοκληρώθηκε με πυρόλυση του υλικού σε ροή αερίου αργού στους 900 °C για 6 ώρες και με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min σε σωληνωτό φούρνο. Το σύνθετο ανθρακούχο-πυριτικό υλικό που προέκυψε μετά την πυρόλυση, εκπλύθηκε 3 φορές με 100 ml διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 1 M (50 % αιθανόλη-50 % νερό κατ' όγκο) στους 80 °C με αναρροή ενώ το τελικό υλικό εκπλύθηκε αρκετές φορές με αιθανόλη και ξηράθηκε για 3 ώρες στους 120°C.

4.4.2 Προετοιμασία σύνθετων υλικών υβριδικών δομών C/BC_{nw} με θείο

Τα σύνθετα *AC_PG/BC_{nw}@Sch*, *SA_C/BC_{nw}@Sch* και *CMK-3/BC_{nw}@Sch* παρασκευάστηκαν με χημική μέθοδο ένθεσης του θείου στους πόρους του ενεργού άνθρακα, όπως περιγράφηκε στην υποενότητα 3.3.2. Η κατά βάρος αναλογία C/BC_{nw} - άλας θειοθειικού νατρίου σε κάθε περίπτωση ήταν 1:25.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των σύνθετων, με περίθλαση ακτίνων X και θερμοβαρυμετρία TG%, παρουσιάζονται στο Παράρτημα στην υποενότητα (Π.3).

4.4.3 Δοκιμή των σύνθετων δομών C/BC_{nw}@S ως υλικά κάθοδου σε κελιά μπαταρίας Li-S

Οι σύνθετες υβριδικές δομές δοκιμάστηκαν σε ηλεκτροχημικά κελιά με διάταξη coin cell, όπου παρασκευάστηκε ένα πηκτό μίγμα πολτού, από τη μίξη του σύνθετου υλικού άνθρακα/θείου (ενεργό υλικό) με Super P (SP) και polyvinylidene fluoride (PVDF) (ως πολυμερικό συνδετικό υλικό) σε κατά βάρος αναλογία 80:10:10 (συνολική μάζα 125 mg). Η τελική πάστα προέκυψε με την προσθήκη στο μίγμα, 0.3 ml N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Η ομογενοποίηση του μίγματος πραγματοποιήθηκε με ανάδευση για 4h στους 60 °C.

Μετά τη διαδικασία της ομογενοποίησης το πηκτό μίγμα πολτού εναποτέθηκε σε φύλλο αλουμινίου χρησιμοποιώντας συσκευή doctor blade 200 μm. Τα υμένια

ξηράθηκαν 4 ώρες στους 60 °C. Τα ηλεκτρόδια κόπηκαν σε διάμετρο 10 mm (σχήμα κέρματος) και δοκιμάστηκαν σε ηλεκτροχημικά κελιά τύπου Coin-cell χρησιμοποιώντας δισκίο λιθίου ως άνοδο (σχήμα κέρματος) και Celgard 2032 διαχωριστή. Ο ηλεκτρολύτης περιείχε 1 M bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium (LiTFSI) σε διαλύτη 1,3-dioxolane (DOL) και 1,2-dimethoxyethene (DME) (DOL/DME, 1:1 κατ' όγκο) με προσθήκη 2 wt% LiNO₃. Η ποσότητα ηλεκτρολύτη που εισήχθη στο ηλεκτροχημικό κελί ήταν 40 μL, ενώ ο λόγος ηλεκτρολύτη/ ενεργού υλικού(θείου) ήταν 60 μL/mg. Τα ηλεκτροχημικά κελιά παρασκευάστηκαν σε glovebox σε ατμόσφαιρα αργού. Οι ηλεκτρολύτες DOL και DME, πριν χρησιμοποιηθούν ξηράθηκαν για 7 ημέρες με την προσθήκη ζεόλιθων 4Å (ενεργοποιημένοι στους 160 °C για 72 ώρες υπό κενό). Τα πρόσθετα LiTFSI και LiNO₃ ξηράθηκαν στους 120 °C για 24 ώρες, υπό κενό.

Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων παρατίθενται στο Παράρτημα στην υποενότητα (Π.4).

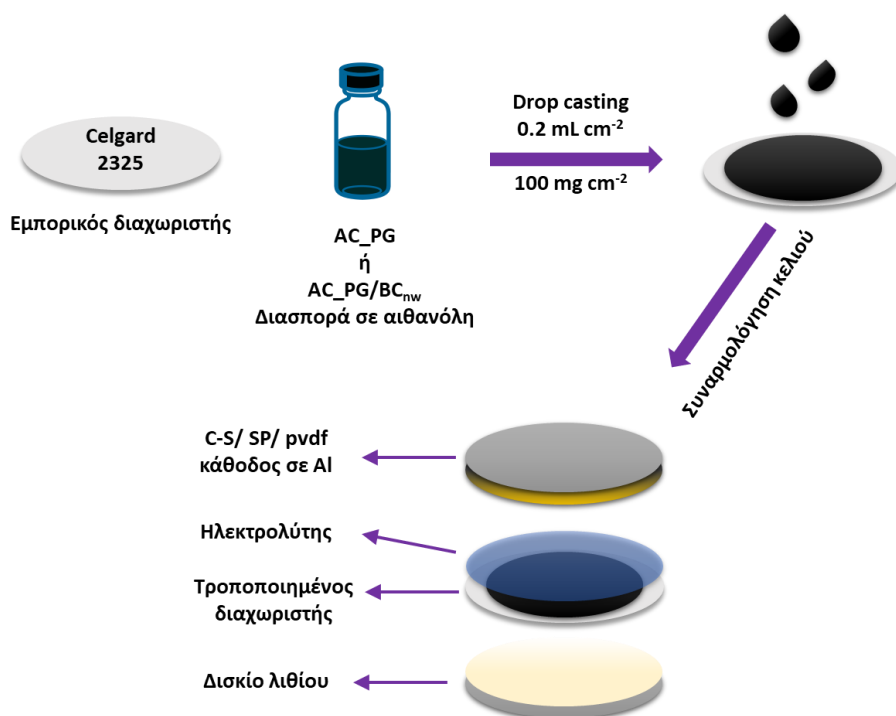
4.4.4 Πειράματα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου από τις υβριδικές δομές άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου

Τα υβριδικά υλικά άνθρακα/BC_{nw} και τα αντίστοιχα υλικά άνθρακα χωρίς την τροποποίηση δοκιμάστηκαν σε πειράματα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου. Για τις συγκεκριμένες δοκιμές επιλέχτηκε η συγκέντρωση 3 mM Li₂S₆, κι αφού πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες αραιώσεις του αρχικού διαλύματος, 15 mg από κάθε υλικό προστέθηκαν σε 3 ml διαλύματος πολυσουλφιδίων λιθίου και αφέθηκαν σε ηρεμία για 18 ώρες. Τέλος, το υπερκείμενο από κάθε διάλυμα μετρήθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού UV-Vis. Όλες οι διαδικασίες παρασκευής, αραιώσης διαλυμάτων και προσθήκης υλικών στα διαλύματα, πραγματοποιήθηκαν σε glovebox σε ατμόσφαιρα αργού. Προηγήθηκε ξήρανση των δειγμάτων στους 80 °C για 24 ώρες, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας πριν προστεθούν στα διαλύματα.

4.4.5 Τροποποίηση εμπορικού διαχωριστή με χρήση του υβριδικού υλικού ενεργού άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου

Για την τροποποίηση του διαχωριστή της μπαταρίας λιθίου-θείου, χρησιμοποιήθηκε εμπορικός ο διαχωριστής Celgard 2325 ο οποίος αποτελείται από 3 στρώματα PP/PE/PP, πάχους 0.025 mm και διαμέτρου 18 mm. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε διασπορά του υλικού AC_PG/BC_{nw} σε διάλυμα αιθανόλης (500 μg ml⁻¹). Ακολούθησε η εναπόθεση του μίγματος στην επιφάνεια του εμπορικού διαχωριστή με τη μέθοδο χύτευσης σταγόνας (drop- casting) (0.2 ml cm⁻²). Αφού το δισκίο ξηράθηκε, η φόρτωση του υλικού στην επιφάνεια του διαχωριστή υπολογίστηκε 100 μg cm⁻².

Για την συναρμολόγηση του κελιού χρησιμοποιήθηκε κάθοδος άνθρακα- θείου πάνω σε φύλλο αλουμινίου, διαμέτρου 10 mm, με υλικό επίστρωσης C-S/SP/pvdf σε αναλογίες 80:10:10 και ποσοστό φόρτωσης 1.5 mg cm⁻². Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε δισκίο λιθίου, διαμέτρου 12 mm και ως διαχωριστής χρησιμοποιήθηκε ο τροποποιημένος Celgard με το υλικό AC_PG/BC_{nw} (Celgard- AC_PG/BC_{nw}), όπως απεικονίζεται στην εικόνα 3.10. Ο ηλεκτρολύτης περιείχε 1 M bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium (LiTFSI) και 0.4 M LiNO₃ σε διαλύτη 1,3-dioxolane (DOL) και 1,2-dimethoxyethene (DME) (DOL/DME, 1:1 κατ' όγκο). Η ποσότητα ηλεκτρολύτη που εισήχθη στο ηλεκτροχημικό κελί ήταν 120 mL cm⁻².



Εικόνα 4.10 Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης του εμπορικού διαχωριστή και της συναρμολόγησης του ηλεκτροχημικού κελιού.

Για λόγους σύγκρισης, ο εμπορικός διαχωριστής τροποποιήθηκε με τον ενεργό άνθρακα AC_PG χωρίς την παρουσία καρβιδίων (Celgard- AC_PG/BC_{nw}). Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία τόσο στην τροποποίηση του διαχωριστή όσο και στη συναρμολόγηση του ηλεκτροχημικού κελιού. Επιπλέον, συναρμολογήθηκε κελί αναφοράς, με τις ίδιες συνθήκες, χωρίς όμως κάποια τροποποίηση στον εμπορικό διαχωριστή (Celgard). Τα ηλεκτροχημικά κελιά παρασκευάστηκαν σε glovebox σε ατμόσφαιρα αργού. Οι ηλεκτρολύτες DOL και DME, πριν χρησιμοποιηθούν ξηράθηκαν για 7 ημέρες με την προσθήκη ζεόλιθων 4Å (ενεργοποιημένοι στους 160 °C για 72 ώρες υπό κενό). Τα πρόσθετα LiTFSI και LiNO₃ ξηράθηκαν στους 120 °C για 24 ώρες, υπό κενό.

4.5 Οργανολογία

Για τη σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εργαστηριακές συσκευές: Θερμαινόμενοι αναδευτήρες, πυριαντήρια Venticell 55, αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1 mg Kern-770, φούρνοι της εταιρείας Thermolab, φυγόκεντρος της εταιρείας HERMLE Labortechnik Z206 A, σωληνωτός φούρνος της Carbolite, αντλία

κενού της εταιρείας Edwards, glovebox της GANUK και freeze dryer της BIOBASE BK-FD10S.

Για το χαρακτηρισμό των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: περίθλαση Ακτίνων-Χ, ποροσιμετρία αζώτου, φασματοσκοπία μέσου Υπερύθρου (FT-IR), φασματοσκοπία μικρο-Raman, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA), Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS), γαλβανοστατικές φορτίσεις/εκφορτίσεις και κυκλική βολταμετρία (CV).

Οι μετρήσεις *περίθλασης ακτίνων-Χ* πραγματοποιήθηκαν με το περιθλασίμετρο D8 Advance της εταιρείας Bruker, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Kα (40kV, 40mA, $\lambda=1.54178\text{\AA}$) και δευτερεύουσα μονοχρωματική ακτίνα γραφίτη. Τα δείγματα υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε κυκλικό μεταφορέα. Τα περιθλασιογραφήματα (ή ακτινογραφήματα) των ακτίνων-Χ καταγράφηκαν στην περιοχή 2θ από 2° ως 80°, με βήμα περιστροφής 0.02° και χρόνο μέτρησης 2s ανά βήμα. Τα δείγματα αρχικά αλέστηκαν σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη.

Οι ισόθερμες *προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου* καταγράφηκαν με μετρήσεις σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) με το ποροσίμετρο Quantachrome Autosorb iQ του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Πριν την μέτρηση, τα δείγματα απαερώθηκαν στους 150 °C για 20 h υπό κενό (10^{-6} mbar). Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller), χρησιμοποιώντας σημεία προσρόφησης με σχετικές πιέσεις P/P_0 από 0,01 έως 0,3. Από τα σημεία εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων και η κατανομή μεγέθους πόρων με τις μεθόδους DFT (Density Functional Theory) καθώς και CPSM (Corrugated Pore Structure Model).[148]

Τα φάσματα *μέσου υπερύθρου*, καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} με Fourier-transform (FT) φασματόμετρο Jasco του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 400-4000 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Τα δείγματα ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5%) και σκόνη KBr (95%) σε γουδί από αχάτη

μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (10 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1,5 mm. Τα δισκία τοποθετήθηκαν στην ειδική υποδοχή του φασματομέτρου, ενώ η καταγραφή έγινε με background αέρα.

Τα φάσματα *υπεριώδους-ορατού* μετρήθηκαν με το φασματομέτρο, UV-2401(PC)-Shimadzu του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα προς μέτρηση διαλύματα, τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα από χαλαζία (path 10 mm), και τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή 800–200 nm, με διακριτική ικανότητα 0,5 nm και χρήση λάμπας δευτερίου και λάμπας αλογόνου ως πηγές της ακτινοβολίας.

Οι *θερμικές μετρήσεις DTA/TGA* πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή DTA/TGA Perkin Elmer Pyris Diamond του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~ 5mg από τα δείγματα, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Τα σύνθετα υλικά θερμάνθηκαν στους 900 °C υπό ροή αερίου αζώτου και με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, ενώ τα υπόλοιπα στους 900 °C, με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min και σε συνθήκες κανονικής ατμόσφαιρας.

Οι εικόνες *SEM* των υλικών AC_PG, RA_C, και N-SA_C (Scanning Electron Microscopy-SEM) ελήφθησαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SU6600(Hitachi) στο Centre for Nanomaterial Research του πανεπιστημίου Palacky στο Olomouc της Τσεχίας. Οι εικόνες SEM των υβριδικών υλικών C/BC_{nw} ελήφθησαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης EVO-MA10, Bruker του τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών, χρησιμοποιώντας νήμα πυρακτώσεως LaB₆. Η χημική ανάλυση των καθόδων έγινε με το σύστημα στοιχειακής μικρο-ανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometry – *EDS*) της εταιρίας OXFORD Instruments του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (scanning electron microscopy – SEM) Jeol Scanning electron Microscope, JSM- 6510 LV του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα δείγματα επικολλήθηκαν μέσω ειδικής ταινίας άνθρακα πάνω στον δειγματοφορέα. Η ηλεκτρονική δέσμη παράχθηκε από θερμαινόμενο δείγμα βολφραμίου και επιταχύνθηκε υπό τάση 20 eV. Το αποτέλεσμα ήταν ο μέσος όρος των μετρήσεων τριών τουλάχιστον διαφορετικών σημείων στο κάθε δείγμα.

Οι εικόνες **TEM** (Transmission Electron Microscopy-TEM) ελήφθησαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης JEM 2010(JEOL) με νήμα πυρακτώσεως LaB₆ στο Centre for Nanomaterial Research του πανεπιστημίου Palacky στο Olomouc της Τσεχίας. Για τη χημική ανάλυση των καθόδων (στοιχειακή χαρτογράφηση EDS) χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο FEI Titan HRTEM, του Centre for Nanomaterial Research του πανεπιστημίου Palacky στο Olomouc της Τσεχίας, με λειτουργία στα 80 kV.

Για τα φάσματα **Raman** των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman (μ-Raman) Renishaw 1000 με δέσμη LASER 532 nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση. Το συγκεκριμένο φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1 μm. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm⁻¹.

Η **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS)**, με την οποία μετρήθηκε το δείγμα N-SA_C, πραγματοποιήθηκε με το φασματόμετρο PHI VersaProbe II (Physical Electronics), του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας πηγή Al Ka (15 kV, 50 W). Η ανάλυση των κορυφών στα φάσματα έγινε με το λογισμικό MultiPak (Ulvac - PHI, Inc.). Η ανάλυση των φασμάτων περιλαμβάνει αφαίρεση του background με Shirley μέθοδο και ανάλυση των κορυφών σε επιμέρους συνιστώσες εφαρμόζοντας Gaussian-Lorentzian μικτές συναρτήσεις. Τα υπόλοιπα φάσματα **φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X** ελήφθησαν σε φασματόμετρο PHI VersaProbe II (Physical Electronics) χρησιμοποιώντας πηγή Al Ka (15 kV, 50 W). Η ανάλυση των κορυφών στα φάσματα έγινε με το λογισμικό MultiPak (Ulvac - PHI, Inc.). Η ανάλυση των φασμάτων περιλαμβάνει αφαίρεση του background με Shirley μέθοδο και ανάλυση των κορυφών σε επιμέρους συνιστώσες εφαρμόζοντας Gaussian-Lorentzian μικτές συναρτήσεις.

Οι **γαλβανοστατικές μετρήσεις φόρτισης/εκφόρτισης** για τα υλικά AC_PG@Sm, SA_C@Sm, SA_C@Sch, RA_C@Sm και N-SA_C@Sch, πραγματοποιήθηκαν σε θερμοστατικό θάλαμο (thermostatic chamber), του πανεπιστημίου Palacky στο Olomouc της Τσεχίας, χρησιμοποιώντας battery tester (Novonix High Precision Charger) σε εύρος δυναμικού από 1.0-2.8 V και σταθερή

θερμοκρασία 25 °C. Τα υπόλοιπα κελιά μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας battery tester (Maccor Series 4000) του πανεπιστημίου Sapienza στη Ρώμη της Ιταλίας, σε εύρος δυναμικού από 1.7-2.8 V και σταθερή θερμοκρασία 25 °C.

Η *κυκλική βολταμετρία* στα κελιά μπαταρίας πραγματοποιήθηκε με ρυθμό σάρωσης from 0.1 mV s⁻¹ to 0.5 mV s⁻¹ σε συσκευή Biologic BCS-810 του Centre for Nanomaterial Research, του πανεπιστημίου Palacky στο Olomouc της Τσεχίας.

5.Αποτελέσματα

“Ενεργός άνθρακας από βιομάζα ως υλικό
καθόδου σε συστήματα μπαταριών λιθίου θείου.”

5.1 Εισαγωγή κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο 5 αρχικά, μελετώνται η δομή, τα πορώδη χαρακτηριστικά και η θερμική συμπεριφορά του ενεργού άνθρακα AC_PG (Activated Carbon from Poseidon Grass), που προέκυψε από τη βιομάζα ινώδους υλικού διαμορφωμένο σε μπάλες, από το φύλλωμα της Ποσειδωνίας. Η μελέτη της δομής του ενεργού άνθρακα πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπίες μέσου υπερύθρου (FT-IR), Raman, και φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS), περίθλαση ακτίνων X, καθώς και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM). Τα πορώδη χαρακτηριστικά του AC_PG μελετήθηκαν με ποροσιμετρία αζώτου και η θερμική του συμπεριφορά με θερμική ανάλυση DTA/TG.

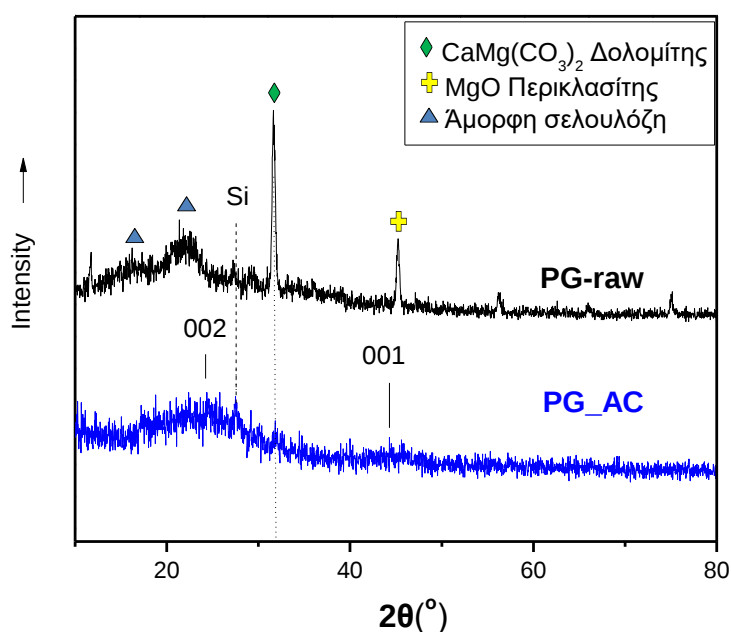
Στη συνέχεια, αναλύονται τα σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα/ θείου (C/S) τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο τήξης-διάχυσης και την in-situ ανάπτυξη νανοσωματιδίων θείου. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού θείου που ενθυλακώθηκε στη μήτρα του άνθρακα, πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση DTA/TG, ενώ με περίθλαση ακτίνων X ελέγχθηκε αν το θείο ενθυλακώθηκε επιτυχώς στο εσωτερικό των πόρων του άνθρακα. Πραγματοποιήθηκε επίσης στοιχειακή χαρτογράφηση (TEM mapping) ώστε να ελεγχθεί η διασπορά του θείου στη μήτρα του άνθρακα, καθώς και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X για την μελέτη της χημικής δομής και των αλληλεπιδράσεων των επιμέρους συστατικών του σύνθετου υλικού.

Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των συνθέτων C/S, όπου ερευνάται η συμπεριφορά τους ως υλικά καθόδου σε μπαταρίες λιθίου θείου. Πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικές μετρήσεις φόρτισης/ εκφόρτισης, από τις οποίες προέκυψαν καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης (voltage profile), προφίλ σταθερότητας και προφίλ σταθερότητας σε διαφορετικούς ρυθμούς εκφόρτισης. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία, ώστε να μελετηθούν οι οξειδω-αναγωγικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στο λίθιο και το θείο κατά τη λειτουργία της μπαταρίας Li-S.

5.2 Μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων του ενεργού άνθρακα από βιομάζα AC_PG

5.2.1 Περίθλαση ακτίνων – X

Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων- X σε γωνίες 2-80° του ενεργού άνθρακα AC_PG καθώς και της βιομάζας PG-raw από όπου προέρχεται. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του PG-raw εμφανίζει μια ευρεία περιοχή ανάκλασης σε $2\theta=10^{\circ}-25^{\circ}$ που οφείλεται στην άμορφη φύση των δομών της κυτταρίνης και της λιγνίνης που είναι συστατικά της βιομάζας.[149] Επίσης οι οξείες κορυφές ανάκλασης σε $2\theta = 31.6$ και 45.2° φανερώνουν την ύπαρξη ανόργανων δομών δολομίτη $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ [JCPDS file No.79-1346] και περικλασίτη MgO [COD 96-901-3227].



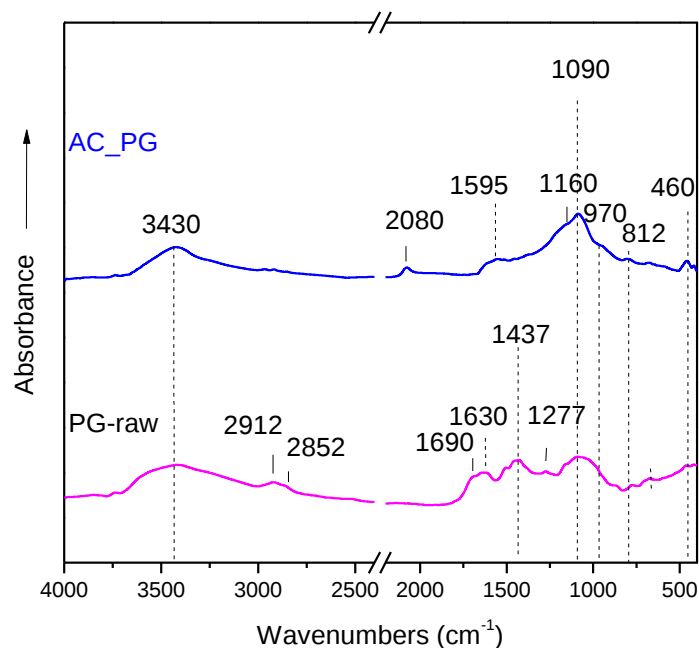
Εικόνα 5.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του ενεργού άνθρακα AC_PG και το αντίστοιχο διάγραμμα της βιομάζας (PG-raw) πριν την χημική ενεργοποίηση.

Στο αντίστοιχο διάγραμμα του άνθρακα AC_PG, απουσιάζουν οι ανακλάσεις των άμορφων δομών της κυτταρίνης, της λιγνίνης και της ανόργανης φάσης του περικλασίτη που υπάρχουν στη βιομάζα. Ωστόσο, υπάρχει σε πολύ μικρή ένταση η κορυφή που αντιστοιχεί στο δολομίτη, ενώ διακρίνεται και η κορυφή σε $\sim 2\theta=28^{\circ}$ η οποία οφείλεται σε ανάκλαση του πυριτίου.[150] Παράλληλα, εμφανίζονται δύο νέες ευρείες κορυφές ανάκλασης σε $2\theta = 23^{\circ}$ και 43° , οι οποίες αντιστοιχούν στις ανάλογες

ανακλάσεις (002) και (100) του γραφίτη, αντίστοιχα. Οι γωνίες στις οποίες εμφανίζονται οι ανακλάσεις αυτές καθώς επίσης και η μικρή τους ένταση, υποδεικνύουν άνθρακα άμορφης δομής.[151] Γενικότερα, ένδειξη οργανωμένης δομής και ύπαρξης γραφιτικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων αποτελεί η κορυφή της ανάκλασης (002) η οποία όσο πιο μετατοπισμένη προς τις 26° και οξεία εμφανίζεται, τόσο πιο γραφιτική θεωρείται η δομή του άνθρακα.[152]

5.2.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου FT-IR

Το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου της Ποσειδωνίας (PG-raw) εμφανίζει αρκετές ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στην φυσική πρώτη ύλη. Συγκεκριμένα οι ταινίες στους 1690 και 1430 cm^{-1} , αντιστοιχούν σε δονήσεις καρβοξυλικών και ανθρακικών αλάτων, αντίστοιχα (COO-M και M-CO_3 , $\text{M: Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ ή Mg^{2+}) τα οποία βρίσκονται στην βιομάζα.[149] Επιπλέον οι ταινίες στους 876 και 712 cm^{-1} αποδίδονται στις κρυσταλλικές φάσεις του καλσίτη και του δολομίτη (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), των οποίων η ύπαρξη ταυτοποιήθηκε και από την περίθλαση ακτίνων X, [153] ενώ οι ταινίες στους ~ 1100 , 814 και 970 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις της άμορφης φάσης του SiO_2 , Si-O και Si-OH , αντίστοιχα. [154] Τέλος οι ταινίες απορρόφησης στους 3440 cm^{-1} και 1630 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης και κάμψης των δεσμών O-H , αντίστοιχα, που υπάρχουν στα προσροφημένα μόρια νερού ενώ οι ταινίες στους 2912 cm^{-1} και 2852 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των ομάδων $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}$ οργανικών μορίων που υπάρχουν στην πρώτη ύλη.



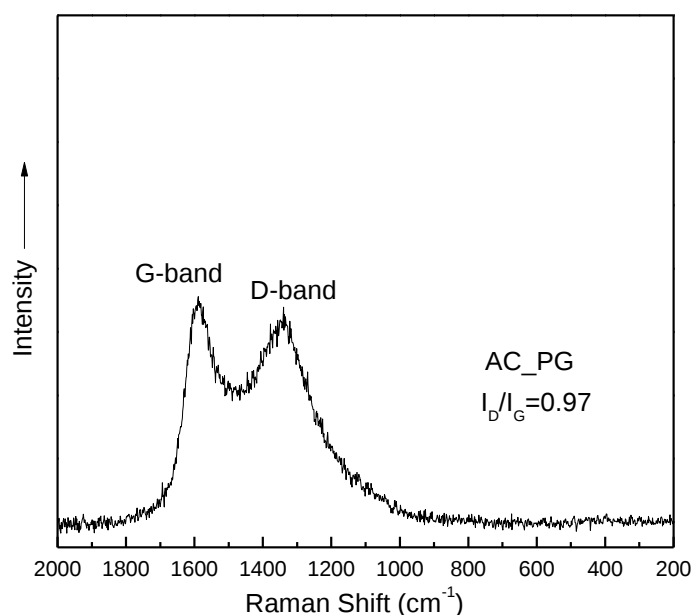
Εικόνα 5.2 Φάσμα FT-IR του ενεργού άνθρακα AC_PG που έχει συντεθεί από Ποσειδωνία και το αντίστοιχο φάσμα της βιομάζας (PG-raw) πριν την χημική ενεργοποίηση.

Στο φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του ενεργού άνθρακα AC_PG οι ταινίες στους 1595 cm^{-1} και 1160 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C και C-H που βρίσκονται σε αρωματικούς δακτυλίους, αντίστοιχα, και είναι χαρακτηριστικές υλικών από άνθρακα. Επιπλέον η τελευταία μπορεί να οφείλεται και σε δονήσεις των δεσμών C-O που βρίσκονται σε αιθερομάδες, φαινολικές ομάδες και εστέρες.[152][155] Η ευρεία ταινία στους $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης δεσμών Si-O-Si που βρίσκονται στην άμορφη φάση του SiO₂, η οποία πιθανόν να επηρεάζεται από την ύπαρξη δονήσεων έκτασης των δεσμών C-O που σχηματίζονται μετά την χημική ενεργοποίηση.[156] Όλες οι υπόλοιπες ταινίες απορρόφησης στην περιοχή των $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις των δολομίτη, καλσίτη και χαλαζία. [20] Συμπερασματικά, το φάσμα υπερύθρου του ενεργού άνθρακα υποδηλώνει την ανάπτυξη δομής άνθρακα με κάποιες ετερομάδες οξυγόνου και ανόργανες κρυσταλλικές φάσεις χαλαζία, καλσίτη και/ή δολομίτη που προϋπάρχουν στην πρώτη ύλη της βιομάζας.

5.2.3 Φασματοσκοπία Raman

Στο φάσμα Raman του ενεργού άνθρακα (Εικόνα 5.3) διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ταινίες στους 1590 και 1338 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις G- και D-

ταινίες αντίστοιχα, των υλικών που αποτελούνται από άνθρακα.[157] Η G-ταινία (G-band) οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των “in plane” δεσμών μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό στους αρωματικούς δακτυλίους του γραφίτη (E_{2g}) και εκφράζει την κρυσταλλικότητα/ γραφιτικότητα του υλικού. Παράλληλα η ταινία D-ταινία (D-band) προκύπτει από δονήσεις δεσμών των ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό που βρίσκονται στις ακμές των δακτυλίων και εκφράζει την αταξία ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό που οδηγούν σε ατέλειες γραφιτικού πλέγματος, καθώς και την ύπαρξη ατόμων άνθρακα με sp^3 υβριδισμό. Ο λόγος των σχετικών εντάσεων I_D/I_G (0.97) υποδηλώνει την ύπαρξη μιας κυρίως άτακτης δομής άνθρακα, με άμορφες περιοχές και μικρές περιοχές με γραφιτική κρυσταλλικότητα.

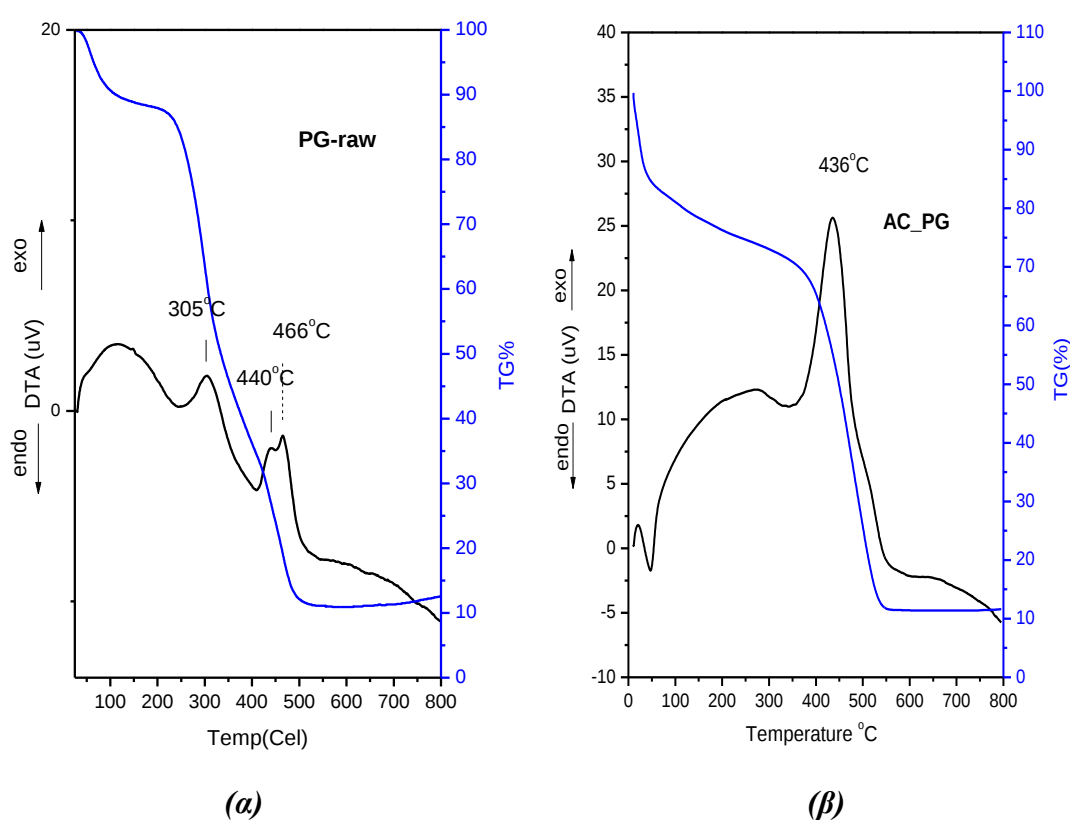


Εικόνα 5.3 Φάσμα Raman του ενεργού άνθρακα AC-PG που έχει συντεθεί από Ποσειδωνία.

5.2.4 Θερμική ανάλυση DTA/TG

Στην καμπύλη θερμοβαρυμετρίας της βιομάζας PG-raw στον αέρα (Εικόνα 5.4.α), υπάρχει αρχικά ~10 % απώλεια μάζας μέχρι τους 100 °C η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των φυσικά προσροφημένων μορίων νερού (υγρασία). Στη συνέχεια η απώλεια μάζας η οποία λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή ~ 220-350 °C αποδίδεται στην αποσύνθεση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης (απομάκρυνση πτητικών ουσιών) οι οποίες βρίσκονται στη βιομάζα. Η απώλεια μάζας που εμφανίζεται

σε θερμοκρασίες μεταξύ των $\sim 350^{\circ}\text{C}$ και 500°C οφείλεται στην αποσύνθεση της λιγνίνης και στην καύση του άνθρακα. [158] Η παραμένουσα μάζα 11.2% μέχρι τους 800°C οφείλεται στις ανόργανες προσμίξεις του πυριτίου και των οξειδίων του μαγνησίου και του ασβεστίου οι οποίες παραμένουν μετά την καύση της βιομάζας, ενώ η μικρή αύξηση μάζας μετά τους 600°C πιθανώς οφείλεται σε οξείδωση κάποιας από τις ανόργανες ουσίες που απέμειναν. Οι εξώθερμες κορυφές που εμφανίζονται στην καμπύλη DTA της βιομάζας σε θερμοκρασίες 305 , 440 και 466°C , αποδίδονται στην αποσύνθεση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης, της λιγνίνης και στην καύση του άνθρακα, αντίστοιχα.



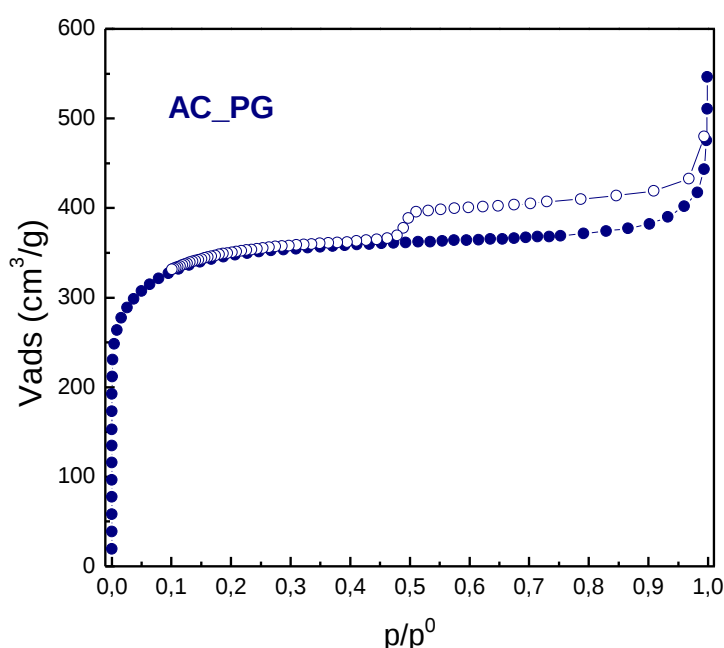
Εικόνα 5.4 Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυμετρίας (TG%) του ενεργού άνθρακα AC_PG (β) και τα αντίστοιχα διαγράμματα της βιομάζας (PG_raw) πριν την χημική ενεργοποίηση (α).

Από την άλλη μεριά, στην αντίστοιχη καμπύλη θερμοβαρυμετρίας του ενεργού άνθρακα (Εικόνα 5.4.β), εμφανίζεται επίσης $\sim 20\%$ απώλεια μάζας σε θερμοκρασιακή περιοχή $< 200^{\circ}\text{C}$ λόγω της απομάκρυνσης της υγρασίας που υπήρχε στο δείγμα. Στη συνέχεια η απώλεια μάζας που παρατηρείται έως τους 550°C οφείλεται στην καύση του ενεργού άνθρακα και αντιστοιχεί στην έντονη εξώθερμη κορυφή που εμφανίζεται

στην καμπύλη DTA στους 436 °C. Η παραμένουσα μάζα 11% μετά τους 550 °C οφείλεται σε ανόργανες φάσεις που υπήρχαν στη βιομάζα και παρέμειναν στον άνθρακα μετά την ενεργοποίηση.

5.2.5 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας- ποροσιμετρία αζώτου

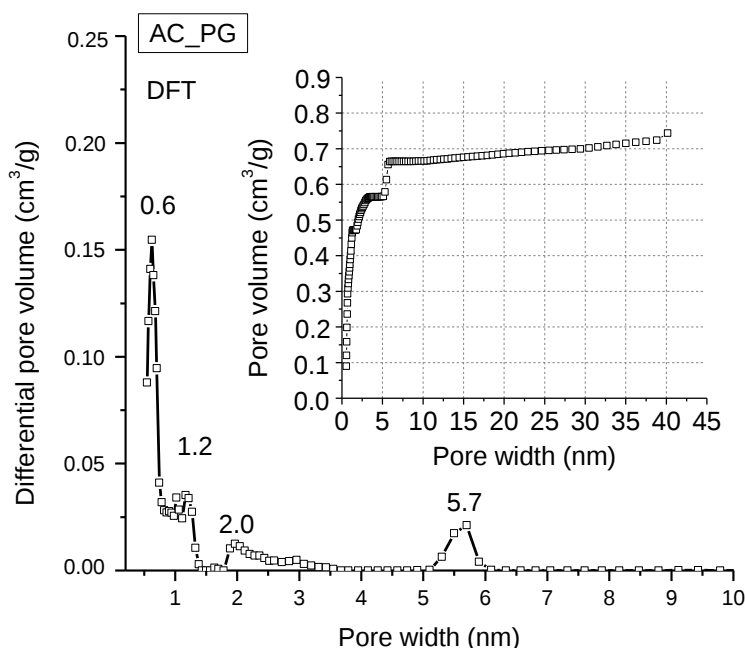
Στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (σε θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K) του ενεργού άνθρακα AC_PG. Στην ισόθερμη προσρόφησης, παρατηρείται ραγδαία αύξηση του προσροφημένου όγκου σε περιοχή χαμηλών σχετικών πιέσεων $P/P^0 < 0.05$, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μικροπορώδους δομής. Επίσης, ο σχηματισμός βρόγχου υστέρησης που ξεκινά σε σχετική πίεση $P/P^0 = 0.45$ υποδεικνύει την ύπαρξη μεσοπόρων, ενώ η ύπαρξη μακροπόρων αποδίδεται στην απουσία πλατό στις υψηλές σχετικές πιέσεις όπου ο προσροφημένος όγκος του αζώτου εμφανίζει απότομη αύξηση.



Εικόνα 5.5 Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου του ενεργού άνθρακα AC_PG.

Στην Εικόνα 5.6 παρουσιάζονται η κατανομή του μεγέθους των πόρων και η καμπύλη του όγκου των πόρων σε σχέση με την διάμετρο πόρων που προέκυψαν μετά από ανάλυση με την μέθοδο DFT. Η κατανομή του μεγέθους των πόρων υποδεικνύει την ύπαρξη μικροπόρων και μεσοπόρων, με διάμετρο 0.6, 1.2, 2.0 και 5.7 nm, ενώ ο συνολικός όγκος πόρων υπολογίστηκε ίσος με 0.74 cm³/g. Από τον συνολικό όγκο

πόρων, $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ αντιστοιχεί στους μικροπόρους και τους μικρούς μεσοπόρους (διάμετρος πόρου μέχρι και 2.5 nm) και το υπόλοιπο $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ στους μεγαλύτερους μεσοπόρους (διάμετρος πόρου $>5.0 \text{ nm}$). Η ύπαρξη και των τριών ειδών πόρων στην περιοχή μικρο-, μεσο- και μακρο-, υποδηλώνει ότι η πορώδης δομή του άνθρακα AC_PG είναι ιεραρχημένη, ενώ παράλληλα εμφανίζει υψηλή ειδική επιφάνεια η οποία υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET ίση με $S_{\text{BET}}=1264 \text{ m}^2/\text{g}$.



Εικόνα 5.6 Κατανομή μεγέθους πόρων και όγκος πόρων του ενεργού άνθρακα AC_PG (DFT ανάλυση).

Το μέγιστο θεωρητικό ποσοστό θείου ($W_{\text{s-theoretical}}$) που μπορεί να φιλοξενήσει η συγκεκριμένη δομή άνθρακα (AC_PG), στο εσωτερικό των πόρων της, σχετίζεται με τον συνολικό όγκο πόρων (V_{pore}) και υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση (12), όπου p_s εκφράζει την πυκνότητα του θείου σε κατάσταση εξάχνωσης ($2.07 \text{ cm}^3/\text{g}$) [159]:

$$W_{\text{s-theoretical}} \% = p_s \times V_{\text{pore}} / (p_s \times V_{\text{pore}} + 1) \times 100\% \quad (12)$$

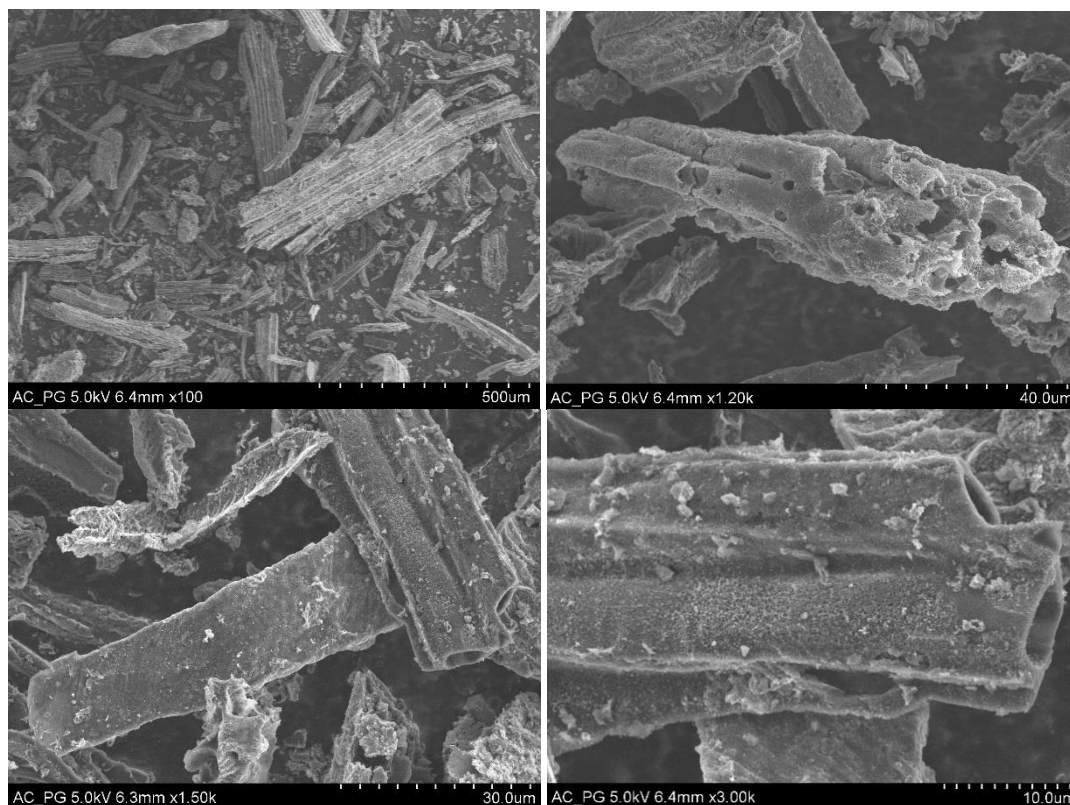
Έτσι για τον συνολικό όγκο πόρων που υπολογίστηκε από τη DFT ανάλυση ίσος με $0.74 \text{ cm}^3/\text{g}$, το θεωρητικό ποσοστό θείου που δύναται να φιλοξενηθεί στη μήτρα του άνθρακα AC_PG υπολογίστηκε 60.5%. Το σύνολο των παραμέτρων που περιγράφηκαν συνοψίζονται στον πίνακα 5.1.

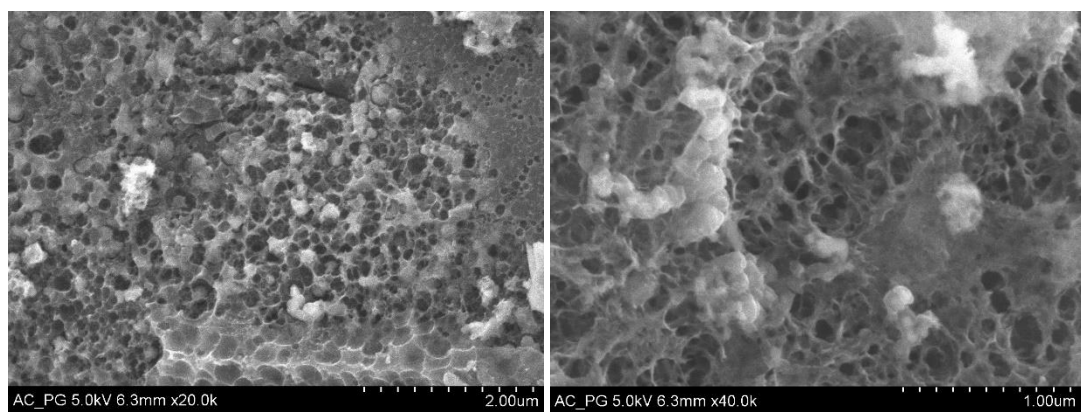
Πίνακας 5.1 Τα πορώδη χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα AC_PG.

S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{DFT mic}}$ (nm)	$D_{\text{DFT mes}}$ (nm)	$V_{\text{DFT pore}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Μέγιστο θεωρητικό ποσοστό S_8 wt%
1264	0.6/1.2	2.0/5.7	0.74	60.5%

5.2.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM και διέλευσης TEM

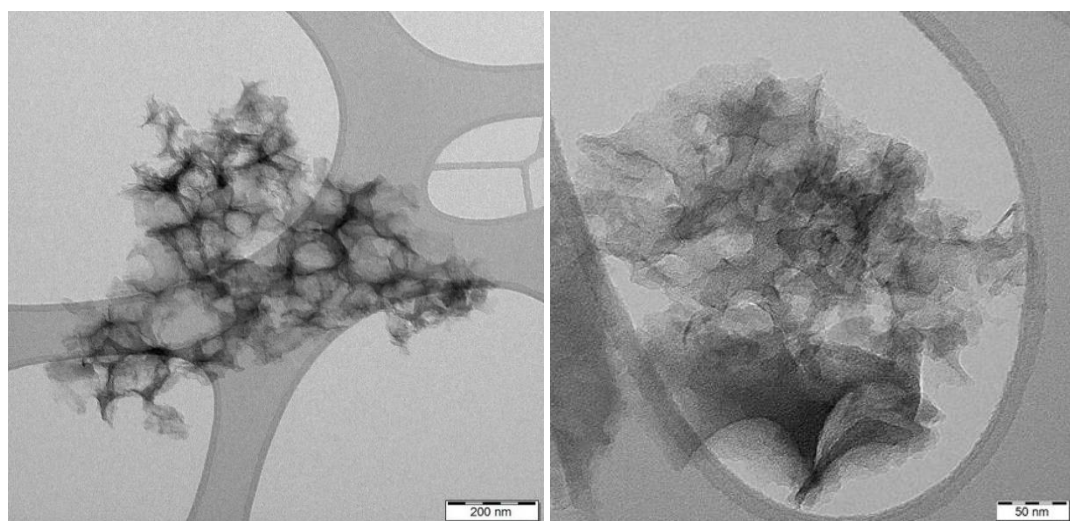
Στην Εικόνα 5.7 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του ενεργού άνθρακα σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Από τις εικόνες με την μικρότερη μεγέθυνση (500 -10 μm) επιβεβαιώνεται η συνύπαρξη διαφορετικών μακροπόρων, ενώ φαίνεται ότι η μορφολογία του AC_PG είναι βελονοειδής (“needle-like”), με μακροπόρους σε σχήμα σωλήνα (“tube-like”) μήκους περίπου 500 μm και πλάτους $\sim 6\mu\text{m}$. Επίσης από τις εικόνες με την μεγαλύτερη μεγέθυνση (2-1 μm) στην επιφάνεια του βελονοειδούς άνθρακα παρατηρείται πορώδης δομή “σφουγγαριού” (“sponge-like”), με μικρότερους και μεγαλύτερους μέσο και μακροπόρους της τάξεως των 30-200 nm.

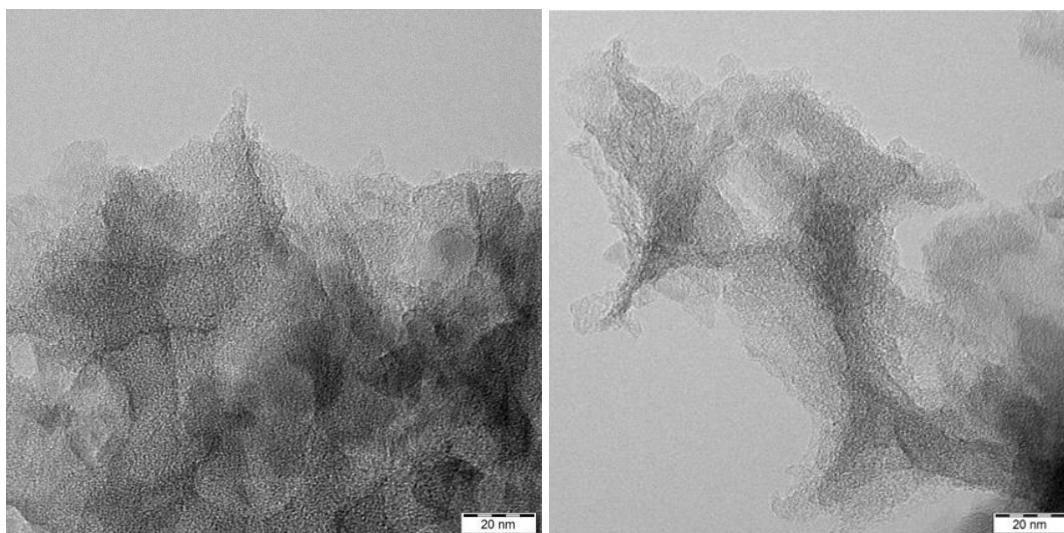




Εικόνα 5.7 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM του ενεργού άνθρακα AC_PG.

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης TEM παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.8 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. στις εικόνες διακρίνονται μακροπόροι και μεσοπόροι σε εύρος από ~30 – 200 nm, καθώς επίσης και άφθονοι μικροπόροι σε πολύ καλή διασπορά, κατάλληλοι για την μετέπειτα ομοιόμορφη κατανομή του θείου στη μήτρα του άνθρακα AC_PG.[160]

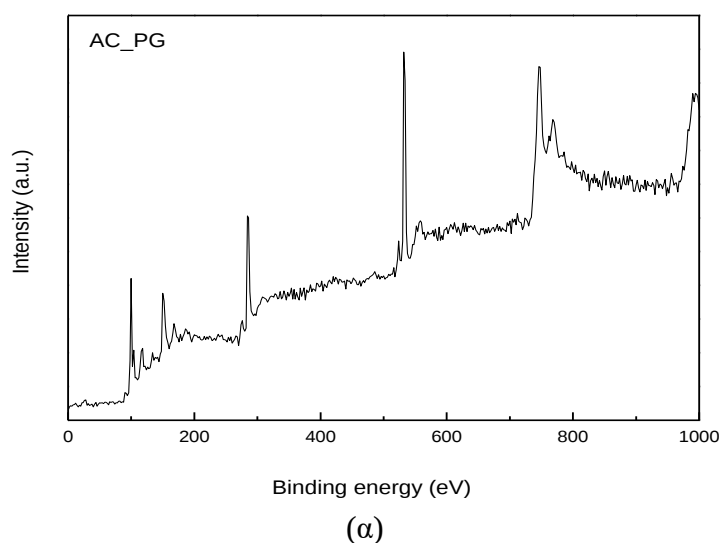


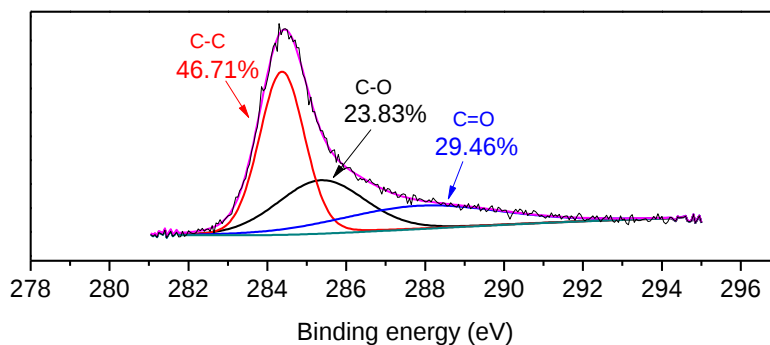


Εικόνα 5.8 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης TEM του ενεργού άνθρακα AC_PG.

5.2.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS)

Σύμφωνα με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS) που πραγματοποιήθηκε στον ενεργό άνθρακα AC_PG (εικόνα 5.9) είναι εμφανής η ύπαρξη δεσμών C-C, C-O και C=O τα ποσοστά των οποίων είναι 46.71%, 23.83% και 29.46%, αντίστοιχα. Το μεγάλο ποσοστό δεσμών άνθρακα- οξυγόνου υποδηλώνει την ανάπτυξη δομής άνθρακα με ετερομάδες οξυγόνου, οι οποίες βοηθούν σημαντικά στη δέσμευση των πολυσουλφιδίων που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια των κύκλων της λειτουργίας της μπαταρίας Li-S, και κατά συνέπεια στη βελτίωση του κύκλου ζωής της.[124]





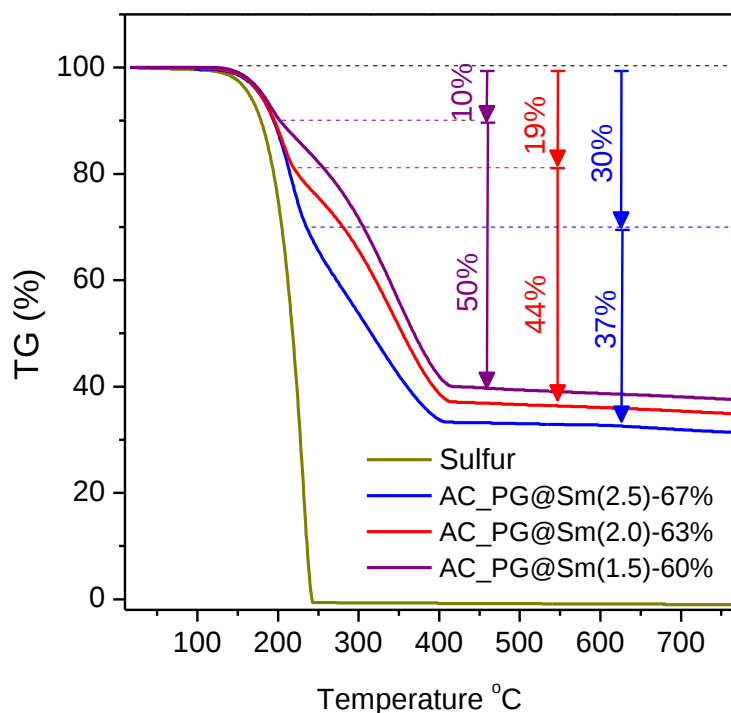
(β)

Εικόνα 5.9 (α) Φάσμα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) του ενεργού άνθρακα AC_PG και (β) ανάλυση του φάσματος XPS σε C1s συνιστώσα.

5.3 Σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα-θείου

5.3.1 Θερμική ανάλυση TGA

Στην Εικόνα 5.10 παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας TGA σε αδρανή ατμόσφαιρα ροής αερίου αζώτου, των σύνθετων υλικών άνθρακα /θείου που προέκυψαν από τη μέθοδο “τήξης και διάχυσης” με τρία διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα AC_PG, συγκριτικά με την αντίστοιχη καμπύλη του στοιχειακού θείου. Στην εικόνα 5.11 παρουσιάζεται το αντίστοιχο γράφημα του σύνθετου που προέκυψε από την χημική ένθεση του θείου στη μήτρα του άνθρακα μέσω αντίδρασης.



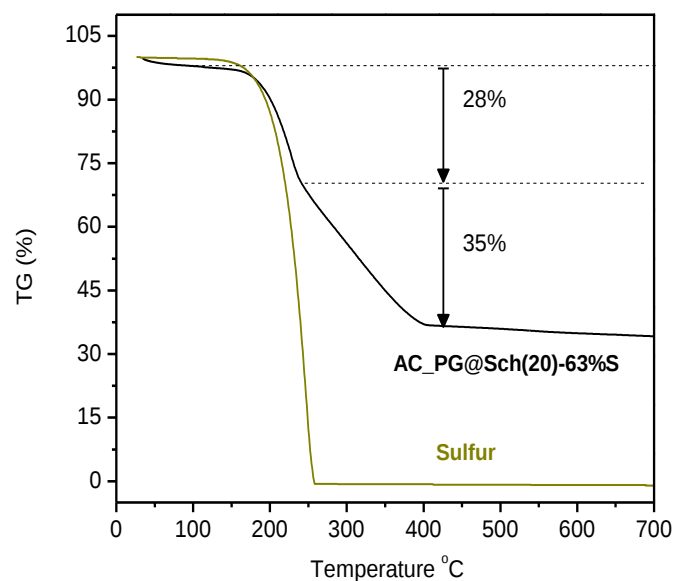
Εικόνα 5.10 Διαγράμματα θερμοβαρυνμετρίας (TG%) των σύνθετων AC_PG@Sm με διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης του θείου, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur).

Οι καμπύλες απώλειας βάρους (TG%) φανερώνουν απώλεια βάρους 2 σταδίων στην περιοχή των 150-415 °C, λόγω της εξάτμισης του θείου. Οι συνολικές απώλειες βάρους των σύνθετων υλικών είναι 67, 63 και 60% για τα κατά βάρος ποσοστά φόρτωσης C/S, 1/2.5, 1/2 και 1/1.5 αντίστοιχα. Σύμφωνα με την καμπύλη TG% του στοιχειακού θείου, που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση, παρατηρείται ότι το θείο εξατμίζεται πλήρως (100% απώλεια μάζας) στη θερμοκρασιακή περιοχή των 150-240 °C, η οποία συμβαίνει σε 1 στάδιο. Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών υπάρχουν 2 στάδια απώλειας μάζας, όπου το 1^ο στάδιο πραγματοποιείται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 150-240 °C και οφείλεται στην εξάτμιση του θείου που βρίσκεται είτε στην εξωτερική επιφάνεια της μήτρας, είτε στους μεγαλύτερους πόρους της. Η δεύτερη απώλεια μάζας (2^ο στάδιο) που λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή των 240-415 °C, αποδίδεται στην εξάτμιση των μορίων του θείου που έχουν εγκλωβιστεί σε μικρότερους μεσοπόρους και μικροπόρους της μήτρας AC_PG. [161][132] Σύμφωνα με τις απώλειες μάζας που παρατηρήθηκαν, υπολογίστηκαν τα ποσοστά θείου που υπάρχουν στο εσωτερικό των μακρο/μεσο πόρων καθώς και των μικρών μέσο/ μικρο πόρων, στο κάθε σύνθετο. Για το σύνθετο AC-PG/Sm(2.5) η πρώτη απώλεια μάζας

αντιστοιχεί στο 30% της συνολικής απώλειας μάζας, ενώ το υπόλοιπο 37% αντιστοιχεί στο δεύτερο στάδιο απώλειας μάζας (1^ο στάδιο/2^ο στάδιο ~ 45/55 % της ολικής μάζας του θείου). Μειώνοντας το ποσοστό φόρτωσης σε 1/2 και 1/1.5, η απώλεια στο 1^ο στάδιο μειώνεται σε 19% και 10% ενώ στο 2^ο στάδιο αυξάνεται σε 44% και 50%, αντίστοιχα (1^ο στάδιο/2^ο στάδιο ~ 30/70 % και 17/83 % της ολικής μάζας του θείου). Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς, στην περίπτωση του σύνθετου υλικού με ποσοστό φόρτωσης 1/1.5, το μεγαλύτερο ποσοστό του θείου (83%) έχει εγκλωβιστεί επιτυχώς στους μικρότερους μεσοπόρους και στους μικροπόρους, ενώ για τα ποσοστά φόρτωσης 1/2 και 1/2.5 ήταν 70 % και 55 % αντίστοιχα.

Μία ακόμη ένδειξη για τις θέσεις που βρίσκεται το θείο μέσα στη μήτρα του άνθρακα, αποτελεί η κλίση της καμπύλης απώλειας μάζας TG%. Η καμπύλη της απώλειας μάζας του στοιχειακού θείου εμφανίζει μία κλίση στη θερμοκρασιακή περιοχή ~ 150–240 °C. Ωστόσο, οι αντίστοιχες καμπύλες TG% των σύνθετων εμφανίζουν δύο διαφορετικές κλίσεις στη θερμοκρασιακή περιοχή ~ 150–415 °C (1^ο και 2^ο στάδιο που περιγράφηκαν προηγουμένως). Η πρώτη κλίση είναι απότομη (γρήγορη απώλεια μάζας), παρόμοια αυτής του στοιχειακού θείου, ενώ η δεύτερη είναι αρκετά πιο ομαλή (αργή απώλεια μάζας). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κλίση των συγκεκριμένων καμπυλών σχετίζεται με τον βαθμό ευκολίας της εξάτμισης του θείου από τη μήτρα του άνθρακα.[162][161] Η απότομη κλίση αντιστοιχεί στην εξάτμιση του θείου που βρίσκεται στην επιφάνεια και στους μακροπόρους του άνθρακα, ενώ η ομαλή κλίση υποδεικνύει την εξάτμιση του θείου που βρίσκεται στους μικρότερους μέσο και μικροπόρους.

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στην καμπύλη ποσοστιαίας απώλειας μάζας του σύνθετου άνθρακα/ θείου που προέκυψε από την χημική μέθοδο ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα AC_PG, μέσω χημικής αντίδρασης (Εικόνα 5.11). Η συνολική απώλεια μάζας είναι 63% και αντιστοιχεί στο συνολικό ποσοστό θείου που υπάρχει στο σύνθετο AC_PG@Sch. Το 1^ο στάδιο απώλειας μάζας είναι 28%, υποδεικνύοντας ότι το ποσοστό θείου που υπάρχει στους μακροπόρους και στους μεγάλους μεσοπόρους είναι 44% του συνολικού ποσοστού θείου, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό θείου που βρίσκεται στους μικρούς μεσοπόρους και στους μικροπόρους (2^ο στάδιο απώλειας μάζας-36%) είναι 56%.



Εικόνα 5.11 Διαγράμματα θερμοβαρθεμετρίας (TG%) του σύνθετου AC_PG@Sch, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur).

Τα 2 στάδια απώλειας μάζας καθώς και η διαφορά στην κλίση της καμπύλης TG που παρατηρείται σε αυτά, οφείλεται στην διαφορετική ενέργεια, με τη μορφή θερμότητας, που χρειάζεται το θείο (το οποίο βρίσκεται εγκλωβισμένο σε διαφορετικά μεγέθη πόρων) για να εξατμιστεί. Συνεπώς, όταν το θείο βρίσκεται σε μικρούς πόρους προστατεύεται περισσότερο από την αύξηση της θερμοκρασίας και η μετάδοση της θερμότητας καθυστερεί, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος και υψηλότερη θερμοκρασία για την εξατίμισή του.

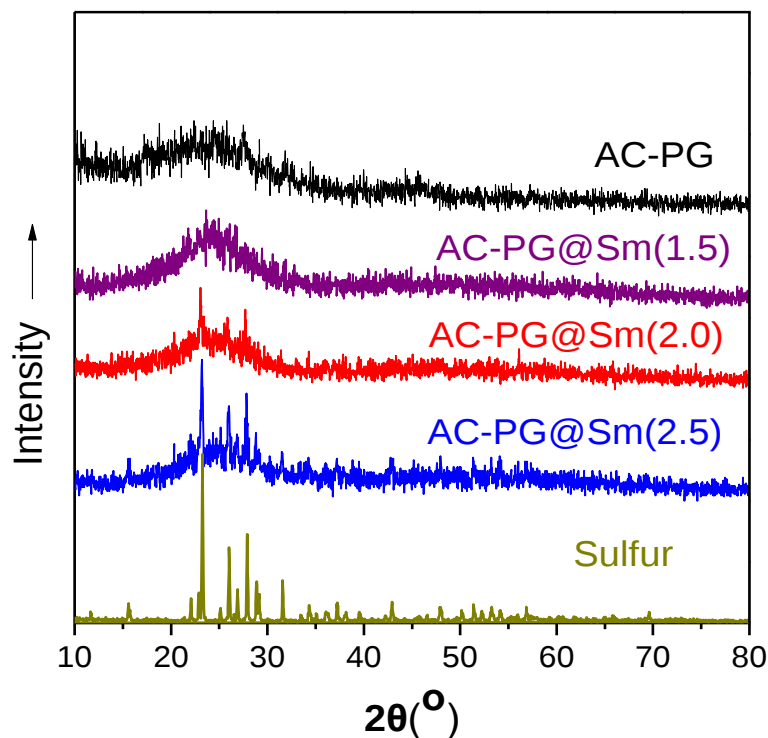
Πίνακας 5.2 Απώλειες μάζας (wt%) οι οποίες προέκυψαν από τις καμπύλες θερμοβαρμετρίας των σύνθετων AC_PG@S και του στοιχειακού θείου.

Υλικό	Συνολικό S (wt%)	1 ^ο στάδιο wt%	2 ^ο στάδιο wt%	Λόγος 1 ^{ου} /2 ^{ου} σταδίου
Θείο S	100	100	---	---
AC-PG@Sm(2.5)	67	30	37	1:1.23
AC-PG@Sm(2.0)	63	19	44	1:2.3
AC-PG@Sm(1.5)	60	10	50	1:5.0
AC_PG@Sch(20)	63	28	35	1:1.25

5.3.2 Περίθλαση ακτίνων – X

Στην Εικόνα 5.12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων υλικών AC_PG@Sm με διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης του θείου, του στοιχειακού θείου, καθώς και το ακτινογράφημα της μήτρας άνθρακα AC_PG χωρίς θείο, για λόγους σύγκρισης.

Όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη υποενότητα (5.2.1), το ακτινογράφημα του άνθρακα AC_PG αποτελεί χαρακτηριστικό ακτινογράφημα άμορφης δομής άνθρακα εμφανίζοντας τις ανακλάσεις (002) και (100) του γραφίτη σε γωνίες $2\theta = 23^\circ$ και 43° , αντίστοιχα, με ευρείες κορυφές και χαμηλές εντάσεις. Στο ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X του σύνθετου υλικού AC_PG@Sm(2.5), το οποίο σύμφωνα με την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG%) περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό θείου (67% S), εμφανίζονται έντονες κορυφές ανάκλασης οι οποίες ταυτοποιούνται με την κρυσταλλική φάση του θείου (JCPDS file No. 08-0247).[163] Όσο το ποσοστό του θείου στη μήτρα του άνθρακα μικραίνει, όπως στο σύνθετο AC_PG@Sm(2.0) (63% S), τόσο μικραίνει η ένταση και το πλήθος των κορυφών ανάκλασης του κρυσταλλικού θείου. Η ύπαρξη των συγκεκριμένων κορυφών στα διαγράμματα των σύνθετων αποτελεί ένδειξη ότι το θείο δεν έχει ενσωματωθεί μόνο στο εσωτερικό των μικροπόρων και των μεσοπόρων του άνθρακα, αλλά υπάρχει περίσσεια θείου στην επιφάνεια και στους μακροπόρους της μήτρας [164][165]. Αντιθέτως, στο διάγραμμα του σύνθετου AC_PG@Sm(1.5) δεν εμφανίζονται καθόλου οι κρυσταλλικές κορυφές του θείου, γεγονός που υποδεικνύει την καλή διασπορά του θείου μέσα στους μικρο/μεσο- πόρους του άνθρακα, πιθανώς ως άμορφο S₈. [165]

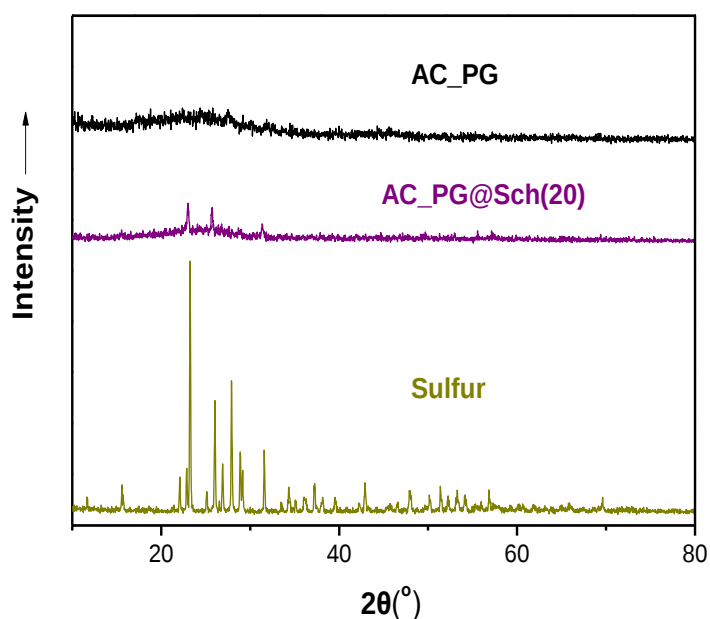


Εικόνα 5.12 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων AC_PG@Sm με διαφορετικά ποσοστά θείου, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur).

Σύμφωνα με τις μετρήσεις θερμοβαρυμετρίας, περίθλασης ακτίνων X και του θεωρητικού υπολογισμού για το ποσοστό φόρτωσης θείου στη μήτρα του άνθρακα, το σύνθετο AC_PG@Sm(1.5), εμπεριέχει το υψηλότερο ποσοστό θείου βάσει της θεωρητικής ανάλυσης χωρίς να υπάρχει περίσσεια στην εξωτερική του επιφάνεια και έτσι επιλέχθηκε με σκοπό να δοκιμαστεί ως υλικό καθόδου σε κελιά μπαταριών λιθίου-θείου.

Στην Εικόνα 5.13 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του σύνθετου που έχει προκύψει με την χημική μέθοδο ένθεσης θείου στη μήτρα του άνθρακα AC_PG, της μήτρας άνθρακα χωρίς θείο και του στοιχειακού θείου για λόγους σύγκρισης.

Το ακτινογράφημα του σύνθετου AC_PG@Sch, το οποίο περιέχει 63% θείο σύμφωνα με τη θερμοβαρυμετρία, εμφανίζει κάποιες κρυσταλλικές κορυφές του θείου όμως σε πολύ χαμηλή ένταση. Εφόσον το θεωρητικό ποσοστό φόρτωσης θείου είναι 60.5%, το μικρό ποσοστό (2.5%) που περισσεύει είναι εκείνο που ευθύνεται για την εμφάνιση των κορυφών.

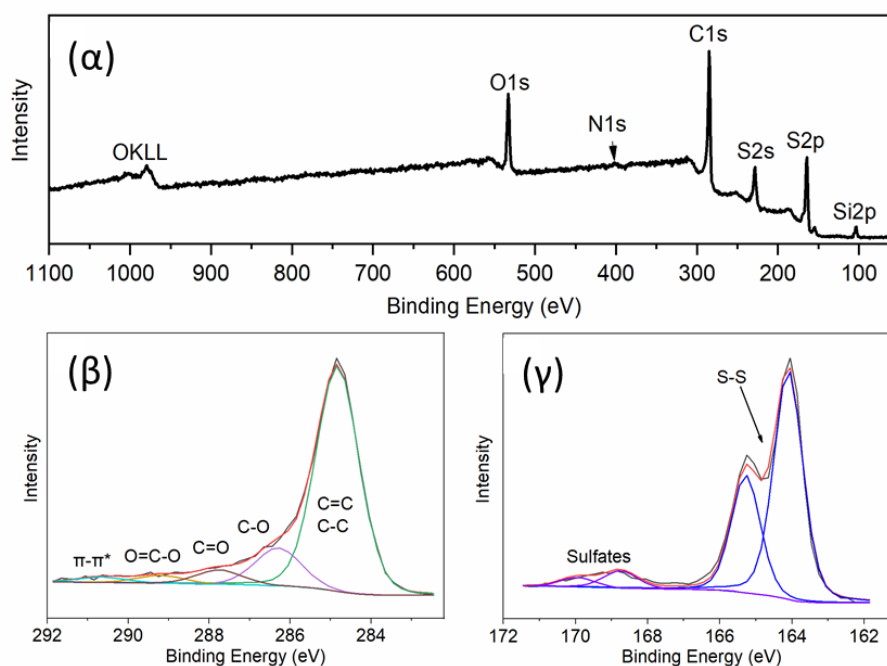


Εικόνα 5.13 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του σύνθετου $AC_PG@Sch$, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (*sulfur*) και του ενεργού άνθρακα AC_PG .

Συγκριτικά, οι δυο μέθοδοι ένθεσης θείου, οι οποίες δοκιμάστηκαν στη μήτρα του άνθρακα, παρότι κατέληξαν σε παρόμοιο αποτέλεσμα, παρουσίασαν κάποιες διαφορές. Τα σύνθετα τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο τήξης- διάχυσης εμφάνισαν μεγάλη ακρίβεια μεταξύ του θεωρητικού και του πραγματικού ποσοστού θείου γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι η συγκεκριμένη διαδικασία είναι εύκολα ελεγχόμενη και επαναλήψιμη. Αντίθετα, στην περίπτωση της μεθόδου η οποία βασίζεται στην χημική ένθεση του θείου στη μήτρα του άνθρακα μέσω χημικής αντίδρασης, το τελικό ποσοστό θείου δεν μπορεί να ελεγχθεί πλήρως. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην χρήση θειοθειικού νατρίου ως πρώτη ύλη του θείου σε αντίθεση με τη μέθοδο τήξης διάχυση όπου χρησιμοποιείται στοιχειακό S_8 . Έτσι, είναι πιο δύσκολο να υπολογιστεί η απόδοση του θειοθειικού νατρίου σε στοιχειακό θείο, το οποίο προκύπτει μετά την αντίδραση με το υδροχλωρικό οξύ. Ωστόσο, βασικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί η εύκολη και γρήγορη διάχυση του θείου ακόμη και σε δύσκολα προσβάσιμους και μικρούς πόρους, καθώς το $Na_2S_2O_3$ διαλύεται εύκολα σε νερό και έτσι κυκλοφορεί σε ιοντική μορφή στους πόρους του άνθρακα. Συνεπώς επιτυγχάνεται ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων θείου στη μήτρα του άνθρακα.

5.3.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS)

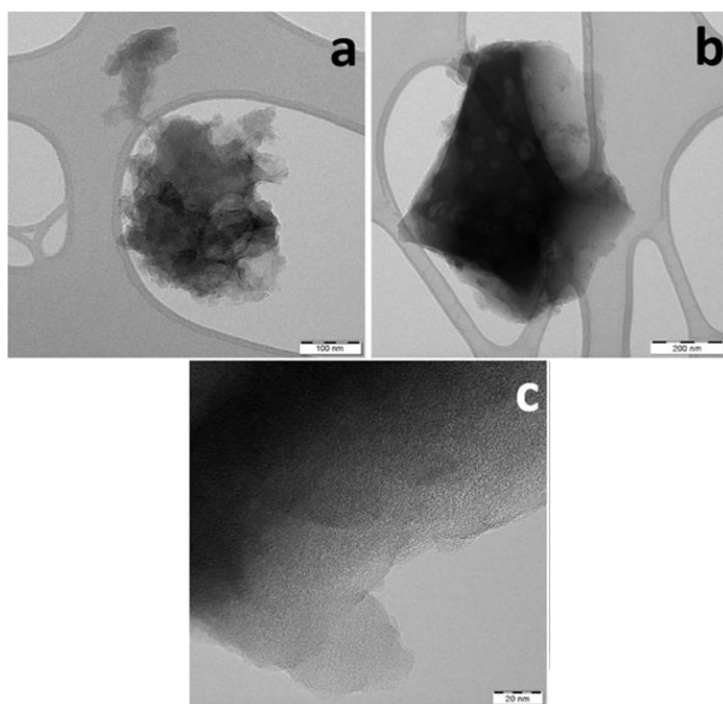
Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS) πραγματοποιήθηκαν στο σύνθετο άνθρακα/θείου AC_PG@Sm(1.5), με στόχο τη μελέτη της χημικής δομής και των αλληλεπιδράσεων (δεσμών) μεταξύ των χημικών στοιχείων από τα οποία αποτελείται το σύνθετο. Σύμφωνα με την ανάλυση του φάσματος (λογισμικό ανάλυσης widedscan), το σύνθετο υλικό αποτελείται σε μεγαλύτερο ποσοστό από άνθρακα (C) με ποσοστό 63.8 at.% , οξυγόνο (O) 16.3 at.% και θείο (S) 14.5 at.%. Επιπλέον παρατηρήθηκαν και πολύ μικρά ποσοστά σε N, Si, K και Ca τα οποία προϋπάρχουν ως ανόργανες φάσεις στη βιομάζα της ποσειδωνίας και παρέμειναν μετά την χημική ενεργοποίηση. Από την ανάλυση του φάσματος C1s σε συνιστώσες κορυφές προκύπτουν κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε άτομα άνθρακα που βρίσκονται σε διαφορετικές χημικές καταστάσεις. Συγκεκριμένα, οι ισχυρής έντασης κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν σε άτομα άνθρακα με sp^2/sp^3 υβριδισμό (284.8 eV, 76.6 %), C-O (286.3 eV, 13.6 %), C=O (287.8 eV, 5.1 %) και O-C=O (289.2 eV, 2.8 %). Η ασθενής κορυφή στα 290.8 eV (1.9 %) αντιστοιχεί στη μετάβαση $\pi-\pi^*$ σε sp^2 συζευγμένους άνθρακες. [166] Το S2p φάσμα εμφανίζει δύο διπλέτες που αντιστοιχούν στη διαφορετική χημική κατάσταση του θείου. Οι πρώτες στα 164.1 eV και 165.2 eV οφείλονται σε S2p_{3/2} και S2p_{1/2} των ατόμων θείου που βρίσκονται στον δακτύλιο S₈ επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη στοιχειακού θείου, ενώ οι κορυφές στα 168.8 eV και στα 170 eV αντιστοιχούν στα άτομα θείου που υπάρχουν σε μικρότερες αλυσίδες θείου S₂₋₄ (σουλφίδια). Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι κατά τη διάρκεια θέρμανσης 2 σταδίων για τον σχηματισμό του σύνθετου, το θείο ενθυλακώθηκε και στους μεγαλύτερους πόρους της μήτρας άνθρακα ως στοιχειακό S αλλά και στους μικροπόρους σχηματίζοντας μόρια μικρότερης αλυσίδας S₂₋₄. [163] [167]



Εικόνα 5.14 (α) Φάσμα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) του σύνθετου υλικού $AC_PG@Sm(1.5)$, (β) ανάλυση του φάσματος XPS σε $C1s$ συνιστώσα και (γ) ανάλυση του φάσματος XPS σε $S2p$ συνιστώσα.

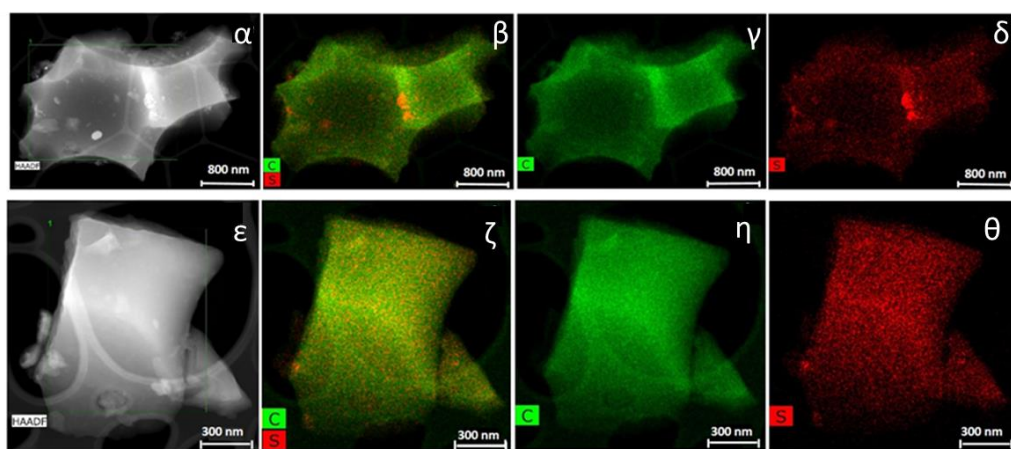
5.3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Για τον έλεγχο της διασποράς του θείου στη μήτρα του άνθρακα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) στο σύνθετο υλικό άνθρακα/θείου $AC_PG@Sm(1.5)$.



Εικόνα 5.15 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) των (a) AC_PG, (b και c) AC_PG@Sm(1.5).

Σύμφωνα με τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης TEM για το σύνθετο υλικό AC_PG@Sm(1.5), η πορώδης δομή του AC_PG άνθρακα, διατηρείται μετά την ένθεση του θείου ευνοώντας την διάχυση των ιόντων λιθίου/μεταφορά ηλεκτρονίων και συμβάλλοντας έτσι στην σταθεροποίηση του κύκλου ζωής της μπαταρίας. Στις εικόνες με μεγάλη μεγέθυνση, δεν παρατηρείται η ύπαρξη κρυσταλλικού θείου γεγονός που υποδηλώνει ότι το θείο είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένο στην μήτρα του άνθρακα.



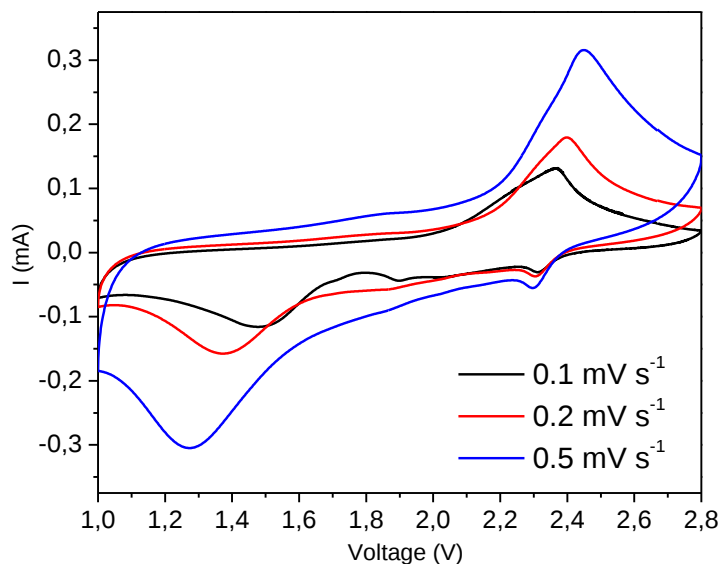
Εικόνα 5.16 Εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης EDX (TEM mapping) του σύνθετου AC_PG@Sm(1.5) σε 2 μεγεθύνσεις 800 nm (α, β, γ, δ) και 300nm (ε, ζ, η, θ).

Από τις εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης που πραγματοποιήθηκαν στο σύνθετο άνθρακα/ θείου σε 2 διαφορετικές αναλύσεις (800 και 300 nm) είναι ευδιάκριτη η ομοιόμορφη κατανομή του θείου στη μήτρα του άνθρακα, χωρίς την ύπαρξη συσσωματωμάτων θείου. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι κάποιοι πόροι παραμένουν κενοί ακόμα και μετά την ένθεση του θείου που ευνοεί την διάχυση των ιόντων λιθίου/μεταφορά ηλεκτρονίων.[168]

5.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός μπαταρίας με το υλικό AC_PG@Sm στην κάθοδο

Μετά τη συναρμολόγηση των ηλεκτροχημικών κελιών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολτεμετρίας (CV) στο σύνθετο AC_PG@Sm(1.5). Τα αποτελέσματα δείχνουν τον μηχανισμό βάσει του οποίου συμβαίνουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις για διαφορετικούς ρυθμούς δυναμικού, χρησιμοποιώντας άνοδο λιθίου και ηλεκτρολύτη 1:1 DOL:TTE με 1 M LiTFSI. Οι καμπύλες της κυκλικής βολταμετρίας (Εικόνα 5.17) επιδεικνύουν χαρακτηριστικά τυπικών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων φόρτισης/εκφόρτισης του στοιχειακού θείου. Στην ανοδική σάρωση παρατηρείται μία ευρεία κορυφή οξείδωσης σε δυναμικό ~2.36 V, ενώ εμφανίζεται και ένας μικρός ώμος σε δυναμικό ~2.33 V, ο οποίος οφείλεται στη διαδικασία οξείδωσης του Li_2S και στον σχηματισμό στοιχειακού θείου. [169][170] Κατά τη διάρκεια της πρώτης καθοδικής σάρωσης σε 0.1 mV s^{-1} , η καμπύλη εμφανίζει 2 κορυφές αναγωγής σε 2.25 V και 1.5 V, οι οποίες αντιστοιχούν στην αναγωγή του θείου (S_8), σε είδη πολυσουλφιδίων μεγάλης αλυσίδας όπως Li_2S_8 και Li_2S_6 σε Li_2S_4 , καθώς και στην αναγωγή του Li_2S_4 σε Li_2S_2 ή Li_2S , αντίστοιχα.[171] Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα ανοδικά δυναμικά, σε σύγκριση με βολταμογραφήματα της βιβλιογραφίας που χρησιμοποιούνται τυπικοί ηλεκτρολύτες όπως DOL/DME,[128] είναι ελαφρώς μετατοπισμένες προ τα κάτω. Αυτή η μετατόπιση οφείλεται στην πιο αργή ηλεκτροχημική αντίδραση λόγω της δύσκολης διαλυτότητας των πολυσουλφιδίων λιθίου στον ηλεκτρολύτη από φθοριούχο αιθέρα ο οποίος έχει πολύ μεγάλο ιξώδες συγκριτικά με τον αντίστοιχο DOL/DME. Έτσι η διάλυση και διάχυση των Li_2S πραγματοποιείται με μεγαλύτερο έλεγχο. [172][173] Οι ανοδικές και καθοδικές κορυφές εμφανίζουν μια μικρή μετατόπιση καθώς αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης του δυναμικού, ειδικά η κορυφή καθόδου στα ~ 1.5 V. Η συμπεριφορά αυτή

αποτελεί ένδειξη πολύ καλής συμπεριφοράς στις αλλαγές ρυθμού κατά την εκφόρτιση (rate capability) και υψηλής ηλεκτροχημικής αναστρεψιμότητας, το οποίο είναι αποτέλεσμα της πορώδους δομής του άνθρακα.



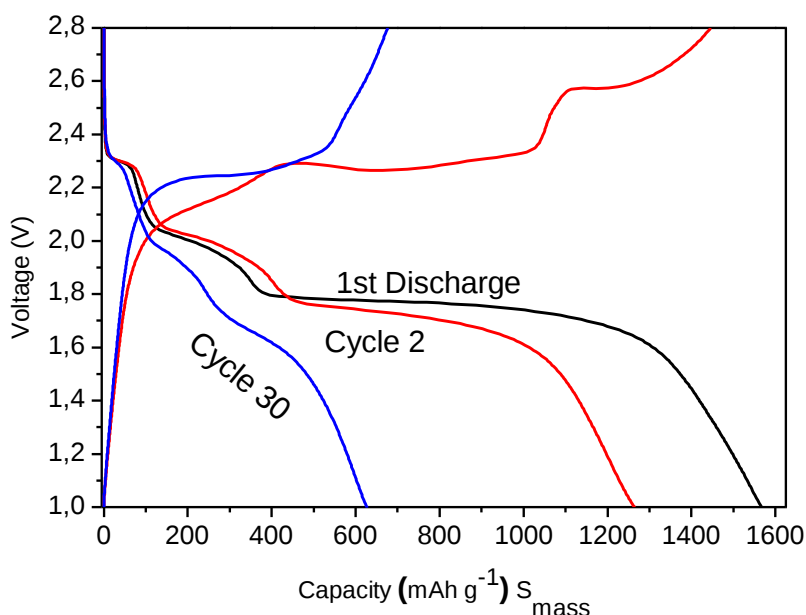
Εικόνα 5.17 Βολταμογράφημα του ηλεκτροχημικού κελιού με κάθοδο AC_PG@Sm(1.5) σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης 0.1, 0.2 και 0.5 mV s^{-1} .

Στην Εικόνα 5.18 παρουσιάζονται τα προφίλ φόρτισης/ εκφόρτισης για το υλικό καθόδου AC_PG@Sm(1.5) για 30 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης με ρυθμό (C rate) 0.2 C. Ο ρυθμός C (C rate) σχετίζεται κατά μία έννοια με το ρυθμό φόρτισης/εκφόρτισης του κελιού βάση της θεωρητικής χωρητικότητας του θείου ($1 \text{ C} = 1672 \text{ mA h g}^{-1}$). Τα ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης εκφράζονται γενικά ως πολλαπλάσια του C και σχετίζονται με το χρόνο που χρειάζεται η μπαταρία για πλήρη φόρτιση ή εκφόρτιση. Έτσι ο ρυθμός 1C σημαίνει πλήρη φόρτιση ή εκφόρτιση της μπαταρίας σε 1 ώρα. Αντίστοιχα, ο ρυθμός C/2 εκφράζει πλήρη φόρτιση ή εκφόρτιση του κελιού σε 2 ώρες, κ.ο.κ. [174]

Επιστρέφοντας στις καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης, εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικά πλατό δυναμικού τα οποία έρχονται σε συμφωνία με τις καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας. Ωστόσο, κατά την εκφόρτιση παρατηρείται ένα τρίτο πλατό, το οποίο πιθανώς να σχετίζεται με υπέρταση ή και με τη διαβροχή του ηλεκτροδίου όταν υπάρχει περίσσεια TTE ηλεκτρολύτη στο σύστημα.[175]

Κατά τον πρώτο κύκλο εκφόρτισης/ φόρτισης η κάθοδος έδειξε εξαιρετικές τιμές αρχικής ειδικής χωρητικότητας των 1539 και 1446 mAh/g, αντίστοιχα, σε 0.2 C,

απουσία πρόσθετων αλάτων στον ηλεκτρολύτη όπως το LiNO_3 , υποδεικνύοντας πολύ υψηλή συνεισφορά του θείου στην αντίδραση (92%).



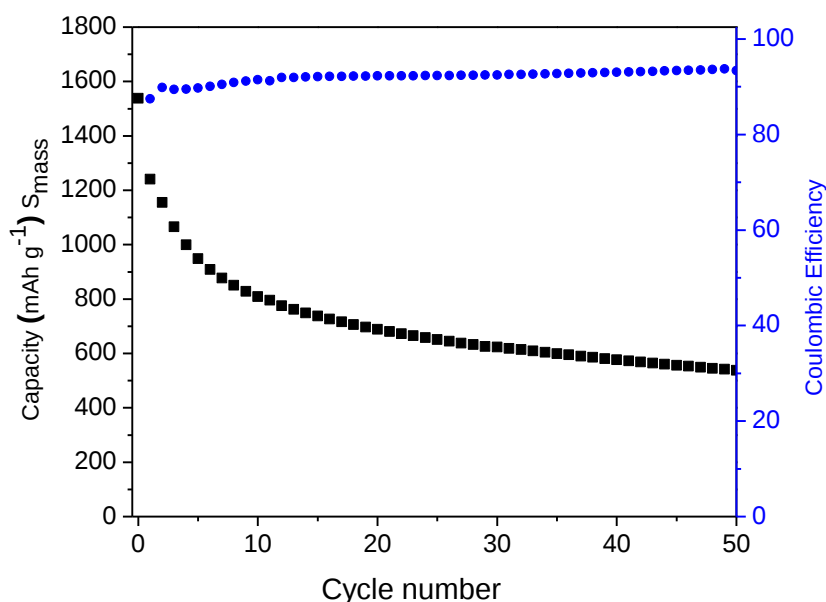
Εικόνα 5.18 Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης του ηλεκτροχημικού κελιού με κάθοδο $\text{AC_PG@Sm}(1.5)$, σε 0.2 C.

Το προφίλ σταθερότητας της καθόδου $\text{AC_PG@Sm}(1.5)$ κατά τη διάρκεια των κύκλων σε 0.2 C, εμφανίζεται στην εικόνα 5.19. Η τιμή της αρχική ειδικής χωρητικότητας όπως έδειξαν και οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης ήταν 1539 mAh/g, ενώ στο τέλος των 50 κύκλων η τιμή της παραμένουσας ειδικής χωρητικότητας ήταν 540 mAh g⁻¹. Παράλληλα, υπολογίστηκε ο συντελεστής Coulomb (CE), ο οποίος ορίζεται από τη σχέση 13.

$$CE = \frac{\text{Ειδική χωρητικότητα εκφόρτισης}}{\text{Ειδική χωρητικότητα φόρτισης}} \quad (13)$$

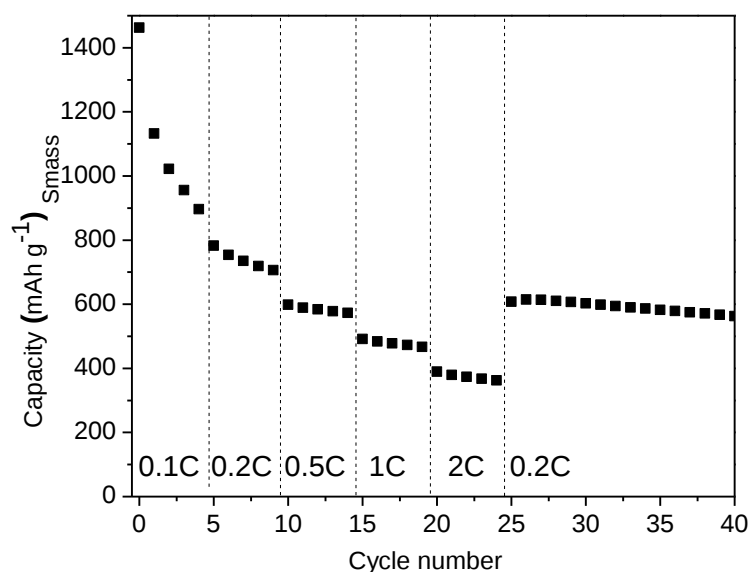
Σε ένα ιδανικό σύστημα μπαταρίας η τιμή του συντελεστή Coulomb παραμένει σταθερή και 100%, το οποίο υποδηλώνει μηδενική απώλεια ενεργού υλικού, πλήρη αναστρεψιμότητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και πλήρη συνεισφορά του ενεργού υλικού στις αντιδράσεις. [104] Ωστόσο, σε ένα πραγματικό κελί μπαταρίας λιθίου-θείου στόχος αποτελεί η σταθερότητα του CE και οι τιμές του να πλησιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο στο 100%. Οι παράπλευρες αντιδράσεις αφορούν και τον σχηματισμό του στρώματος παθητικοποίησης (SEI layer) το οποίο δημιουργείται στην πλευρά της ανόδου συνήθως κατά τον πρώτο κύκλο. Άλλοι παράγοντες οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση Coulomb είναι ο ρυθμός φόρτισης/εκφόρτισης,

η διάρκεια ζωής της μπαταρίας καθώς και η θερμοκρασία λειτουργίας της. Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο CE παρέμεινε σχετικά σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών κύκλων με τιμή 94%, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μικρής απώλειας ενεργού υλικού.



Εικόνα 5.19 Προφίλ σταθερότητας του ηλεκτροχημικού κελιού με κάθοδο AC_PG@Sm(1.5) σε 0.2C.

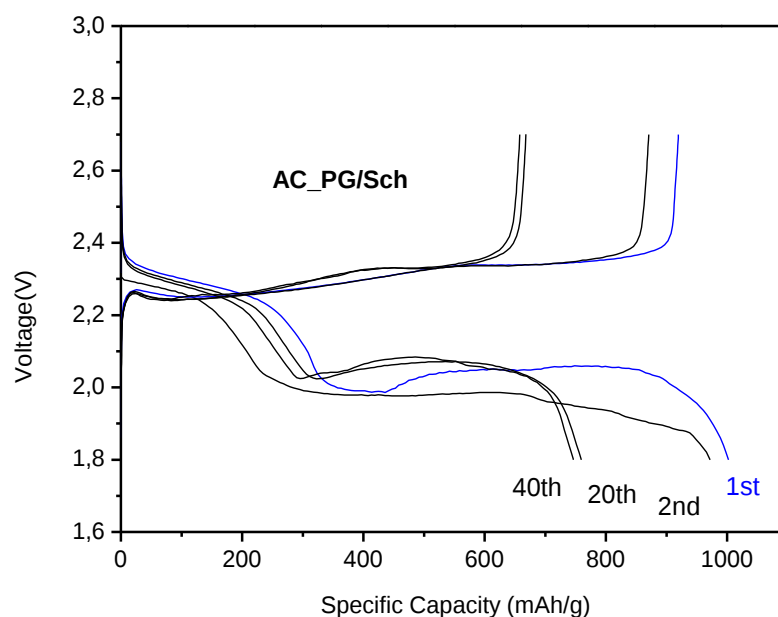
Στην Εικόνα 5.20 παρουσιάζεται η απόδοση της καθόδου κατά τη διάρκεια 40 κύκλων, αυξάνοντας την πυκνότητα ρεύματος ανά 5 κύκλους, ξεκινώντας από 0.1 C σε 2 C και επιστρέφοντας σε 0.2 C. Ως αποτέλεσμα η κάθοδος έδειξε πολύ καλή συμπεριφορά στις αλλαγές ρυθμού κατά την εκφόρτιση, καθώς σημείωσε υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας 1460, 710, 580, 475 και 390 mAh·g⁻¹ για 0.1, 0.2, 0.5, 1 και 2 C, αντίστοιχα. Όταν ο ρυθμός C επέστρεψε στο 0.2 C, η αναστρέψιμη χωρητικότητα αυξήθηκε σε ~600 mAh·g⁻¹ και παρέμεινε σταθερή, υποδεικνύοντας εξαιρετική ηλεκτροχημική αναστρεψιμότητα και καλή σταθερότητα από το σημείο εκείνο και έπειτα.



Εικόνα 5.20 Προφίλ σταθερότητας του ηλεκτροχημικού κελιού με κάθοδο AC_PG@Sm(1.5) σε διαφορετικούς ρυθμούς εκφόρτισης.

5.5 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός μπαταρίας με το υλικό AC_PG@Sch στην κάθοδο

Όσον αφορά το σύνθετο AC_PG@Sch, το οποίο προέκυψε από την χημική μέθοδο ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα, μέσω χημικής αντίδρασης, πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικές μετρήσεις, χρησιμοποιώντας άνοδο λιθίου και ηλεκτρολύτη 1:1 DOL:DME με 1 M LiTFSI, με προσθήκη 2 wt% LiNO₃. Το πρόσθετο LiNO₃, χρησιμοποιείται ευρέως σε συστήματα LiSBs με σκοπό την προστασία της ανόδου Li. Τα νανοσωματίδια LiNO₃ διαχέονται μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο, όπου σχηματίζουν σταθερό στρώμα παθητικοποίησης SEI (solid electrolyte interface) στην επιφάνεια του μετάλλου. [176] Έχει παρατηρηθεί ότι το στρώμα SEI δεν προστατεύει απλώς το μέταλλο της ανόδου από τις αντιδράσεις που προκαλούν τα διαλυτά πολυσουλφίδια λιθίου αλλά επίσης δεν τους επιτρέπει την ηλεκτροχημική αναγωγή στην επιφάνεια της ανόδου. Έτσι, η απόδοση της μπαταρίας βελτιώνεται και η διάρκεια ζωής της αυξάνεται σημαντικά. [177] Ωστόσο, η ανάπτυξη του στρώματος SEI είναι δύσκολα ελεγχόμενη και τυχόν ανομοιογένειες του στρώματος φέρουν τα αντίθετα αποτελέσματα. [178]

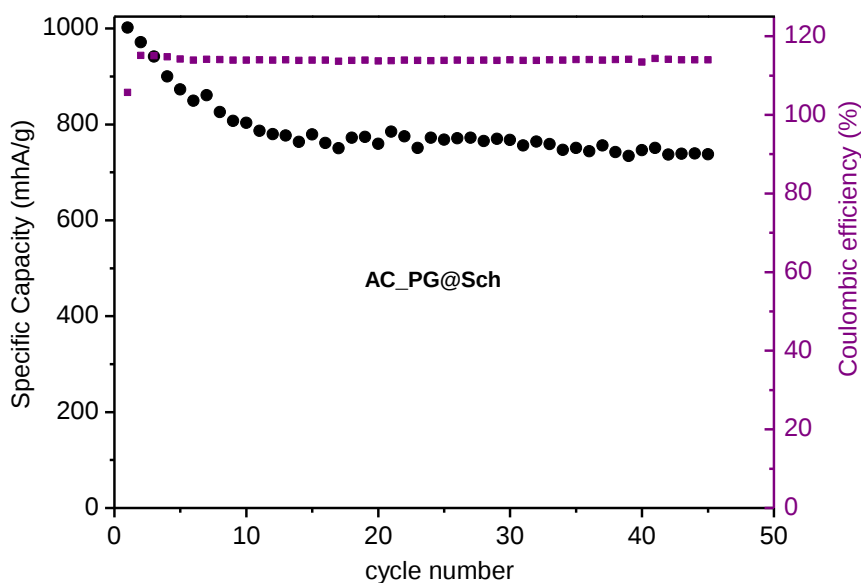


Εικόνα 5.21 Καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης του ηλεκτροχημικού κελιού με κάθοδο AC_PG@Sch, σε 0.1C.

Στην Εικόνα 5.21 παρατίθενται οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης του ηλεκτροχημικού κελιού σε εύρος δυναμικού 1.7- 2.8V. Παρατηρούνται 2 πλατό δυναμικού κατά την εκφόρτιση στα ~2.1 και 2.3V τα οποία αντιστοιχούν στην αναγωγή του ενεργού υλικού (θείο) σε πολυσουλφίδια μεγάλης και μικρής αλυσίδας, αντίστοιχα.[179] Η τιμή της αρχικής ειδικής χωρητικότητας στην πρώτη εκφόρτιση ήταν ίση με ~1000 mAh·g⁻¹, σε 0.1C. Στους επόμενους κύκλους η τιμή της ειδικής χωρητικότητας φθίνει, ενώ μετά τον εικοστό κύκλο παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα. Έπειτα από 40 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης η τιμή της ειδικής χωρητικότητας παρέμεινε σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα και ήταν ίση με 746 mAh·g⁻¹.

Στην Εικόνα 5.22 παρουσιάζεται το προφίλ σταθερότητας της ειδικής χωρητικότητας κατά τη διάρκεια των κύκλων σε 0.1C. Επιβεβαιώνεται ότι η αρχική τιμή της ειδικής χωρητικότητας είναι ~1000 mAh·g⁻¹, ενώ μετά το πέρασμα 45 κύκλων παραμένει στα 738 mAh·g⁻¹. Ο συντελεστής Coulomb ήταν σταθερός αλλά με τιμή μεγαλύτερη του 100%. Η απόκλιση του CE στους πρώτους κύκλους είναι ένα φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται συχνά στις μπαταρίες λιθίου- θείου και συνήθως σχετίζεται με την κατανάλωση του ενεργού υλικού μέχρι να σχηματιστεί το προστατευτικό στρώμα ανόδου (SEI), ενώ στην πορεία σταθεροποιείται σε τιμές <

100%. [179] Ωστόσο, στη συγκεκριμένη περίπτωση η τιμή του CE παραμένει > 100% και κατά τη διάρκεια των υπόλοιπων κύκλων, το οποίο σημαίνει ότι το σύστημα υποφέρει από αυτοεκφόρτιση. Παρά τις απώλειες του ενεργού υλικού που υποδηλώνει η αποκλίνουσα τιμή του CE, η παραμένουσα ειδική χωρητικότητα παρέμεινε αρκετά υψηλή και σταθερή ακόμη και μετά από 45 κύκλους.



Εικόνα 5.22 Προφίλ σταθερότητας του ηλεκτροχημικού κελιού με κάθοδο AC_PG@Sch, σε 0.1C.

5.6 Σύνοψη κεφαλαίου

Βάση των αναλύσεων των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις τεχνικές χαρακτηρισμού της περίθλασης ακτίνων X, των φασματοσκοπιών Raman, FT-IR, XPS και της θερμικής ανάλυσης DTA/TG, η δομή του ενεργού άνθρακα από Ποσειδωνία είναι κατά βάση άμορφη και πλούσια σε επιφανειοδραστικές ομάδες οξυγόνου. Με τη βοήθεια της ποροσιμετρίας αζώτου υπολογίστηκε ότι ο ενεργός άνθρακας έχει υψηλή ειδική επιφάνεια ($1264 \text{ m}^2/\text{g}$) και ιεραρχημένη πορώδη δομή με συνολικό όγκο πόρων $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ που θεωρητικά δύνανται να φιλοξενήσουν στο εσωτερικό τους 60.5% κ.β. θείο. Χρησιμοποιώντας 2 μεθόδους φόρτωσης του θείου στον ενεργό άνθρακα, την μέθοδο “τήξης-διάχυσης” και την χημική μέθοδο ένθεσης του θείου, προέκυψαν σύνθετα υλικά άνθρακα/θείου με 60 και 63 %κ.β. θείο, αντίστοιχα. Με την πρώτη μέθοδο το ποσοστό φόρτωσης του θείου είναι ελεγχόμενο καθώς η πρώτη ύλη είναι

στοιχειακό θείο, σε αντίθεση με την δεύτερη μέθοδο που προκύπτει από αντίδραση του θειοθειικού νατρίου με υδροχλωρικό οξύ και το τελικό ποσοστό στοιχειακού θείου δεν μπορεί να ελεγχθεί με ακρίβεια κατά την σύνθεση.

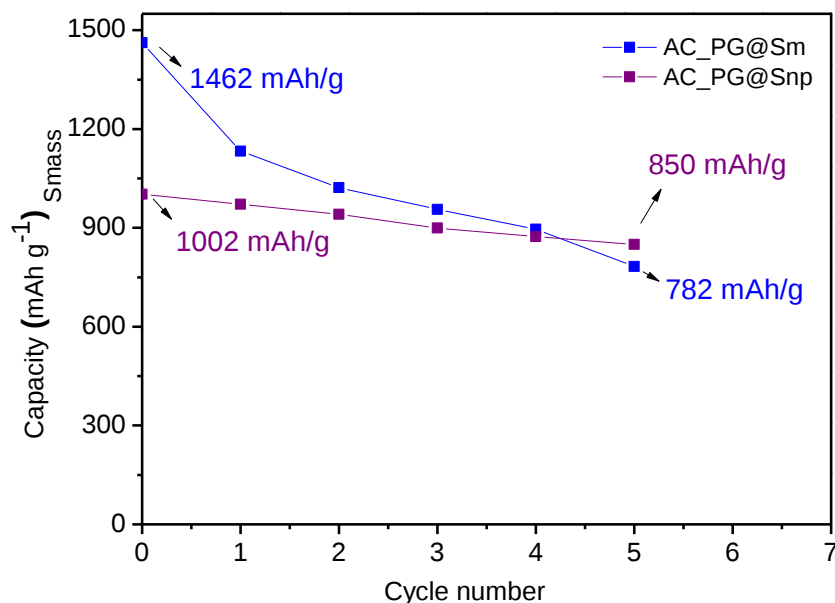
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις επιβεβαίωσαν ότι η συμπεριφορά και των δύο συνθέτων ως κάθοδοι σε κελιά μπαταρίας λιθίου-θείου είναι αρκετά υποσχόμενη και συγκρίσιμη με άλλες μήτρες άνθρακα προερχόμενες από βιομάζα, όπως προκύπτει από τις τιμές της αντίστοιχης βιβλιογραφίας στον πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3 Βιβλιογραφική σύγκριση της χωρητικότητας των υλικών καθόδου AC_PG@Sm και AC_PG@Sch σε σχέση με άλλα υλικά καθόδου προερχόμενα από βιομάζα.

<i>Πηγή άνθρακα</i>	<i>S (wt %)</i>	<i>Αρχική C (mAh g⁻¹)</i>	<i>Παραμένονσα C (mAh g⁻¹)</i>	<i>Κύκλοι</i>	<i>C- rate</i>	<i>Ref.</i>
<i>Πυρήνας καλαμποκιού</i>	44	1600	554	50	0.1	[180]
<i>Τνες καρύδας</i>	60	1350	609	75	0.1	[181]
<i>Κέλυφος καρυδιού</i>	48.75	1350	910	100	0.1	[182]
<i>Φλούδα γκρέιπφρουτ</i>	60	1258	750	100	0.2	[183]
<i>Χιτοζάνη</i>	60	1163	715	100	0.2	[184]
<i>Υπολείμματα καφέ</i>	47.6	1150	613	100	0.2	[185]
<i>Φλοιός δέντρου</i>	48	1159	608	60	0.2	[186]
<i>Μανιτάρι</i>	52	825	650	50	0.3	[121]
<i>Μάνγκο</i>	65	~835	~600	100	0.5	[187]
<i>Φλούδα λίτσι</i>	50	1667	612	200	0.5	[188]
<i>AC_PG@Sm</i>	60	1539	540	50	0.2	
<i>AC_PG@Sch</i>	63	1003	738	45	0.1	

Όσον αφορά τη μεταξύ τους σύγκριση, παρότι οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις των AC_PG@Sm και AC_PG@Sch πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες,

είναι δυνατή για τους 5 πρώτους κύκλους στους οποίους υπήρχε κοινός ρυθμός εκφόρτισης 0.1C.



Εικόνα 5.23 Καμπύλες σταθερότητας των ηλεκτροχημικών κελιών με υλικά καθόδου AC_PG@Sch και AC_PG@Sm(1.5), σε 0.1C.

Οι αρχικές ειδικές χωρητικότητες των δύο καθόδων εμφάνισαν διαφορετικές τιμές, με εκείνη της καθόδου AC_PG@Sm να είναι αρκετά πιο υψηλή (1462 mAh/g) από την αντίστοιχη τιμή της καθόδου AC_PG@Sch (1002 mAh/g). Ωστόσο, η ειδική χωρητικότητα της καθόδου AC_PG@Sm φθίνει με πιο γρήγορο ρυθμό σε σχέση με την ειδική χωρητικότητα της AC_PG@Sch, με αποτέλεσμα η παραμένουσα χωρητικότητα της τελευταίας (850 mAh/g) να ξεπερνά την τιμή της πρώτης (782 mAh/g), με το πέρασμα των 5 πρώτων κύκλων. Το ποσοστό εξασθένησης της ειδικής χωρητικότητας υπολογίστηκε 10.3 και 41.5% για τις καθόδους AC_PG@Sch και AC_PG@Sm αντίστοιχα. Συνεπώς, το σύστημα με κάθοδο το σύνθετο AC_PG@Sch έχει την ικανότητα να διατηρεί μεγαλύτερο ποσοστό της ειδικής χωρητικότητας με την πάροδο των κύκλων σε σχέση με την κάθοδο AC_PG@Sm. Αντίθετα, όσον αφορά τη σταθερότητα των συστημάτων και την ομαλή λειτουργία της μπαταρίας, η κάθοδος AC_PG@Sm πλεονεκτεί έναντι της καθόδου AC_PG@Sch, έχοντας μικρές διακυμάνσεις στις τιμές χωρητικότητας φόρτισης/εκφόρτισης, όπως δείχνει και τιμή του συντελεστή Coulomb (94%).

6. Αποτελέσματα

“Ιεραρχημένες πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ ως υλικά καθόδου σε συστήματα μπαταριών λιθίου/θείου.”

6.1 Εισαγωγή κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο 6 αναλύονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη των δομών άνθρακα που προέρχονται από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ (SA_C, RA_C), και του τροποποιημένου άνθρακα με ετερομάδες αζώτου N-SA_C. Χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές χαρακτηρισμού της περίθλαση ακτίνων X και της φασματοσκοπίας Raman για τη μελέτη της δομής και της γραφικτικότητάς τους. Η μορφολογία τους μελετήθηκε με μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μικροσκοπία διέλευσης (TEM), ενώ τα πορώδη χαρακτηριστικά τους μελετήθηκαν με ποροσιμετρία αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε επίσης θερμική ανάλυση DTA/TG, ενώ στην περίπτωση του τροποποιημένου άνθρακα πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS) με σκοπό την ανίχνευση των ετερομάδων αζώτου που έχουν αναπτυχθεί στη δομή του άνθρακα και τις διαμορφώσεις τους. Επιπλέον, ερευνάται η ικανότητα των υλικών αυτών στην προσρόφιση των πολυσουλφιδίων λιθίου, τα οποία δημιουργούνται κατά τη λειτουργία της μπαταρίας και προκαλούν το “shuttle effect”.

Στη συνέχεια, αναλύονται τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό των σύνθετων υλικών των δομών άνθρακα SA_C, RA_C, N-SA_C και θείου, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού θείου που ενθυλακώθηκε στην εκάστοτε μήτρα άνθρακα, για κάθε μέθοδο και για κάθε ποσοστό φόρτωσης άνθρακα/ θείου, πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση DTA/TG, ενώ με περίθλαση ακτίνων X ελέγχθηκε αν το θείο ενθυλακώθηκε επιτυχώς στο εσωτερικό των πόρων του άνθρακα ή σχηματίστηκε περίσσεια θείου στην εξωτερική επιφάνειά του.

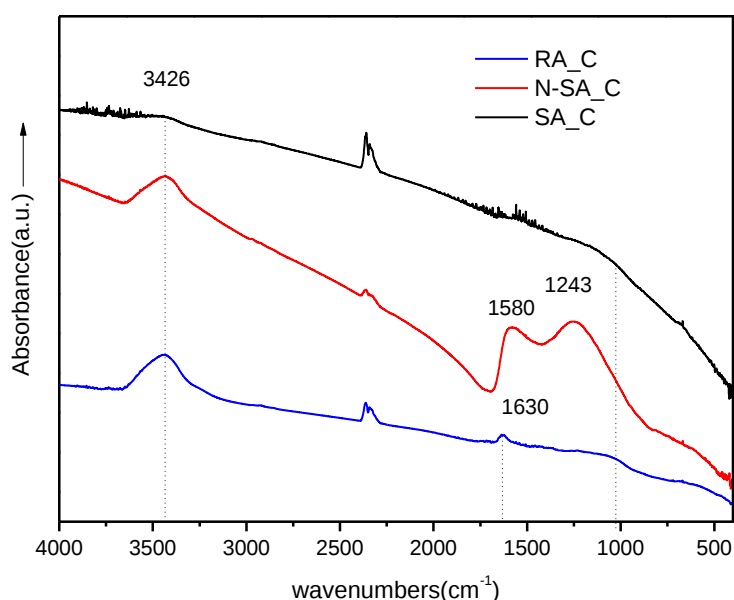
Τέλος, ακολουθεί ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των συνθέτων C/S, με σκοπό να ερευνηθεί η συμπεριφορά τους ως υλικά καθόδου σε μπαταρίες λιθίου θείου. Πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικές μετρήσεις φόρτισης/ εκφόρτισης, από τις οποίες προέκυψαν καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης (voltage profile), προφίλ σταθερότητας και προφίλ σταθερότητας σε διαφορετικούς ρυθμούς εκφόρτισης. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία, ώστε να μελετηθούν οι οξειδω-αναγωγικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στο λίθιο και το θείο κατά τη λειτουργία της μπαταρίας Li-S.

6.2 Μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των πορωδών δομών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ

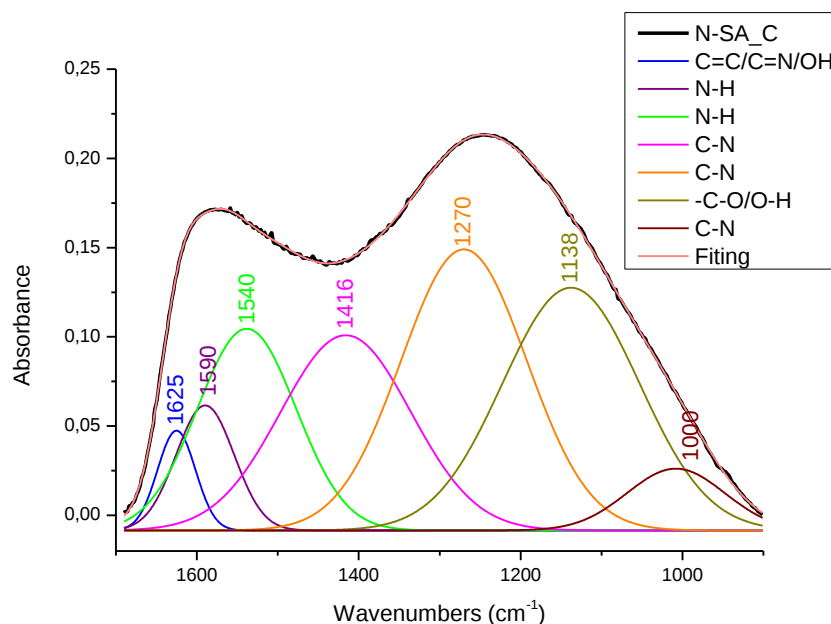
6.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR

Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου FT-IR των πορωδών δομών άνθρακα που προέκυψαν από ροδιζονικό και τετραγωνικό οξύ RA_C, SA_C αντίστοιχα, καθώς και του τροποποιημένου άνθρακα με ετερομάδες αζώτου N-SA_C. Η ευρεία κορυφή με κέντρο τους 3430 cm^{-1} η οποία υπάρχει και στα τρία φάσματα απορρόφησης αντιστοιχεί σε δονήσεις έκτασης των δεσμών O-H και οφείλεται στα φυσικά προσροφημένα μόρια νερού που υπάρχουν στα δείγματα. Η ταινία απορρόφησης στους 1630 cm^{-1} αποδίδεται είτε σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C των ατόμων άνθρακα που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους, είτε/ και σε δονήσεις κάμψης H-O-H των μορίων του νερού.[189] Οι ευρείες ταινίες σε εύρος $1020\text{ -}1045\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O που βρίσκονται σε αλκοξυ ομάδες.[190] Στο φάσμα απορρόφησης του τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C εμφανίζονται δύο νέες ευρείες ταινίες απορρόφησης με κέντρο στους 1580 και 1243 cm^{-1} , οι οποίες δεν υπάρχουν στο αντίστοιχο φάσμα του SA_C. Τα φάσματα IR των τροποποιημένων ανθράκων με ετερομάδες αζώτου εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης στην ίδια περιοχή κυματαριθμών, με τα αντίστοιχα φάσματα των δομών άνθρακα χωρίς τις ομάδες αζώτου. Αυτό συμβαίνει διότι οι δονήσεις των δεσμών C-N εμφανίζονται σε παρόμοιο εύρος συχνοτήτων με τις δονήσεις των δεσμών του άνθρακα όπως C-C ($1300\text{ -}1600\text{ cm}^{-1}$). Μετά από ανάλυση των ταινιών αυτών σε συνιστώσες ταινίες, με τη βοήθεια του προγράμματος Origin 8.5 (Εικόνα 6.2), αποκαλύπτεται η ύπαρξη 7 συνιστωσών ταινιών που σύμφωνα με την βιβλιογραφία μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις δεσμών C=C, C=N, C-N, O-H και N-H.[191]–[194] Ωστόσο, υπάρχει διαφωνία στη βιβλιογραφία όσον αφορά τη συνεισφορά αυτών των δεσμών στο φάσμα του IR καθώς σύμφωνα με μελέτη του Ferrari, οι ταινίες αυτές δεν μπορούν να αποδοθούν ξεκάθαρα σε δονήσεις αυτών των δεσμών και η περιοχή αυτή αποδίδεται μόνο σε μίξη δονήσεων C=C και C=N. Παρότι οι δεσμοί C-N δημιουργούν δίπολα, οι δονήσεις που σχετίζονται με αυτά τα δίπολα δεν συνεισφέρουν σημαντικά στο φάσμα IR. Από την άλλη πλευρά, έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη του αζώτου στη δομή του άνθρακα αυξάνει την ένταση των ταινιών απορρόφησης, οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις C=C των ατόμων του άνθρακα. Γενικώς, το άζωτο επηρεάζει έμμεσα το

φάσμα IR καθώς προσδίδει στο σύστημα πολικούς δεσμούς και στατικό φορτίο. Ωστόσο, ο δεσμός C-N δεν είναι αρκετά πολικός, έτσι η επιρροή του N περιορίζεται στην αύξηση του στατικού φορτίου των ατόμων άνθρακα τα οποία είναι δεσμευμένα με άτομα αζώτου. Αυτό συμβαίνει διότι το άζωτο, παρόλο που δεν συνεισφέρει απευθείας με ένα έξτρα ηλεκτρόνιο στις π αλληλεπιδράσεις του συστήματος, αυξάνει την πολικότητα σε όλους τους δεσμούς sp^2 υβριδισμού των ατόμων άνθρακα, στις περιπτώσεις που είναι τερματικό άτομο.[195] Προκειμένου να προσδιοριστούν με σαφήνεια οι διαφορετικές διαμορφώσεις των ετερομάδων αζώτου στο πλέγμα του άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X, τα αποτελέσματα της οποίας αναλύονται στην επόμενη υποενότητα 6.2.2.



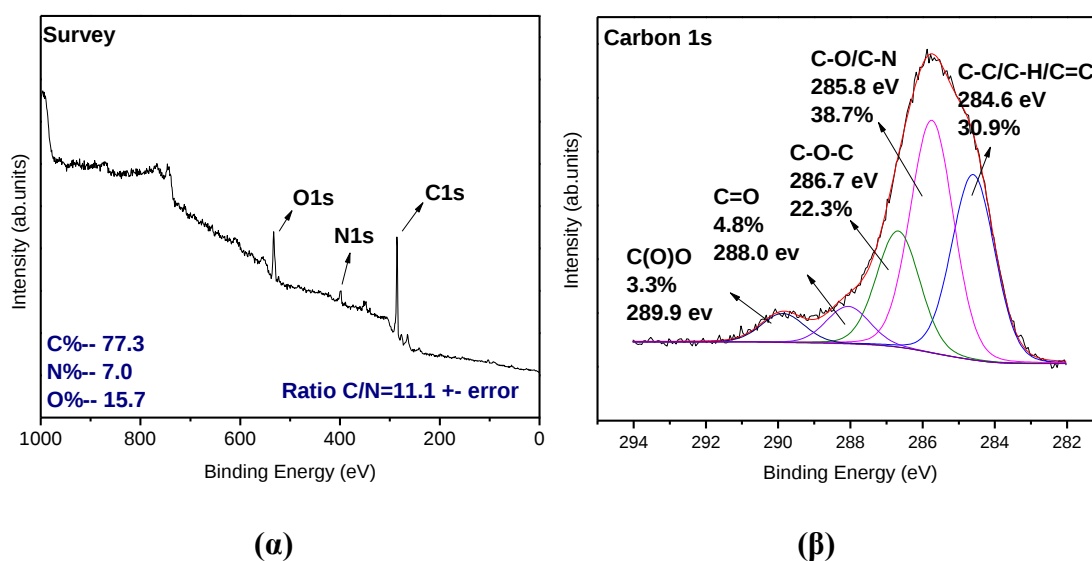
Εικόνα 6.1 Φάσματα FT-IR των δομών άνθρακα RA_C, SA_C, καθώς και του τροποποιημένου άνθρακα με ετερομάδες αζώτου N-SA_C.



Εικόνα 6.2 Ανάλυση του φάσματος FT-IR του τροποποιημένου άνθρακα με ετερομάδες αζώτου N-SA_C, σε συνιστώσες ταινίες.

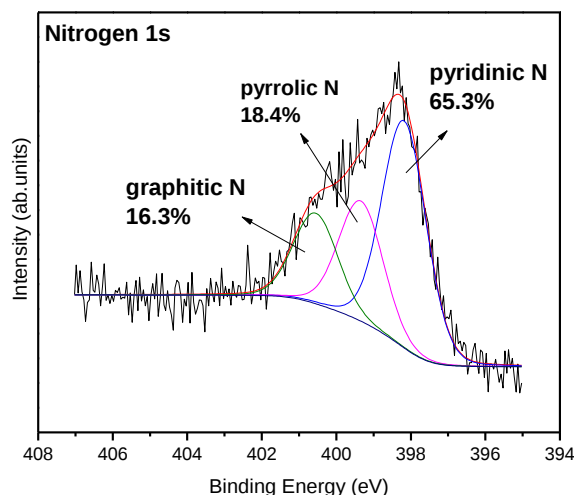
6.2.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS)

Στην Εικόνα 6.3 παρουσιάζεται το φάσμα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS) του υλικού N-SA-C, που χρησιμοποιήθηκε για να επιβεβαιώσει την επιτυχή τροποποίηση του άνθρακα SA-C με ετερομάδες αζώτου. Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι ετερομάδες αζώτου καθώς και οι ετερομάδες οξυγόνου δεσμεύουν τα πολυσουλφίδια κατά τη διάρκεια των κύκλων της μπαταρίας, βελτιώνοντας έτσι τη σταθερότητα και την απόδοσή της. Συγκεκριμένα, τα ατομικά ποσοστά που βρέθηκαν ήταν τα εξής: C(77.3%), N(7%) και O(15.7%), ενώ ο λόγος των ατομικών ποσοστών C/N υπολογίστηκε ίσος με 11.1. Από την ανάλυση του φάσματος C1s σε συνιστώσες κορυφές (Εικόνα 6.3.β) προκύπτουν κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε άτομα άνθρακα που βρίσκονται σε διαφορετικές χημικές καταστάσεις αποκαλύπτοντας τις λειτουργικές ενεργές ομάδες που υπάρχουν στη δομή του. Οι έντονες κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν σε άτομα άνθρακα με sp^2/sp^3 υβριδισμό (284.6 eV, 30.9%), C-O/C-N (285.8 eV, 38.7 %), C-O-O (286.7 eV, 22.3%), C=O (288.0 eV, 4.8 %) και C(O)O (289.9 eV, 3.3 %).



Εικόνα 6.3 α) Φάσμα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων Χ (XPS) της δομής άνθρακα N-SA_C και β) η ανάλυση του φάσματος C1s σε συνιστώσες κορυφές.

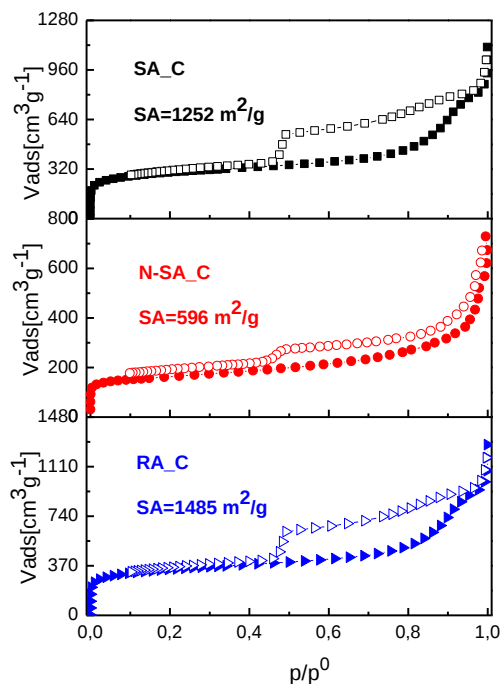
Από την ανάλυση του φάσματος N1s σε συνιστώσες κορυφές (Εικόνα 6.4), προέκυψε η ύπαρξη ατόμων αζώτου διαφορετικών διαμορφώσεων, τα οποία συνδέονται με άτομα άνθρακα. Συγκεκριμένα, η κορυφή που εμφανίζεται στα 400.6 eV αντιστοιχεί σε άτομα αζώτου τα οποία συνδέονται με τους εξαγωνικούς δακτυλίους του άνθρακα (γραφιτικό N), με ποσοστό 16.3%. Η κορυφή στα 399.4 eV αποδίδεται σε άτομα αζώτου τα οποία συνδέονται σε περιοχές ατελειών του ανθρακικού πλέγματος (πυρολικό N), με ποσοστό 18.4%. Τέλος, η κορυφή στα 398.2 eV οφείλεται σε άτομα αζώτου τα οποία συνδέονται σε εξαγωνικούς δακτυλίους στην άκρη του ανθρακικού πλέγματος (πυριδινικό N), με ποσοστό 65.3%. [196][92] Οι δυο τελευταίες διαμορφώσεις του αζώτου (πυρολικό N και πυριδινικό N) είναι πιο ενεργές όσον αφορά την δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου, όπως προκύπτει και από διάφορες θεωρητικές μελέτες οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί σε πρόσφατες ερευνητικές εργασίες. [197][126] Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα άτομα αζώτου τα οποία συνδέονται με 3 άτομα άνθρακα (γραφιτικό N) δεν μπορούν εύκολα να σχηματίσουν δεσμούς με τα πολυσουλφίδια λιθίου καθώς πρέπει πρώτα να σπάσει ο δεσμός άνθρακα-αζώτου.



Εικόνα 6.4 Ανάλυση του φάσματος φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) $N1s$ της δομής άνθρακα $N-SA_C$, σε συνιστώσες κορυφές.

6.2.3 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας- ποροσιμετρία αζώτου

Στην Εικόνα 6.5 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 (σε θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K) των δομών άνθρακα RA_C , SA_C , καθώς και του αντίστοιχου τροποποιημένου άνθρακα με ετερομάδες αζώτου $N-SA_C$.

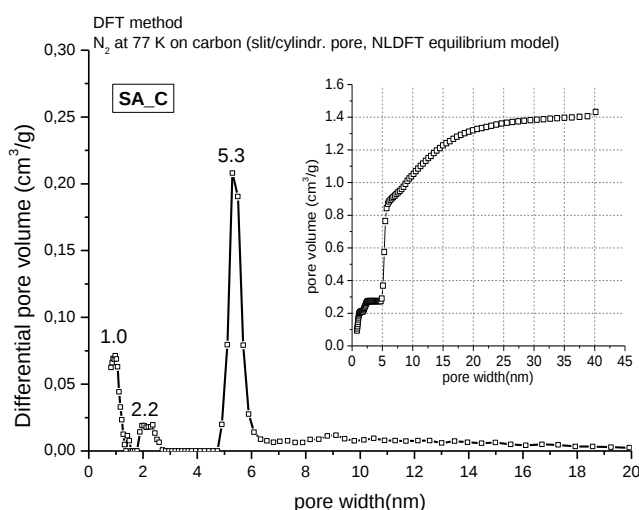


Εικόνα 6.5 Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 των υλικών RA_C , SA_C , καθώς και του τροποποιημένου άνθρακα $N-SA_C$.

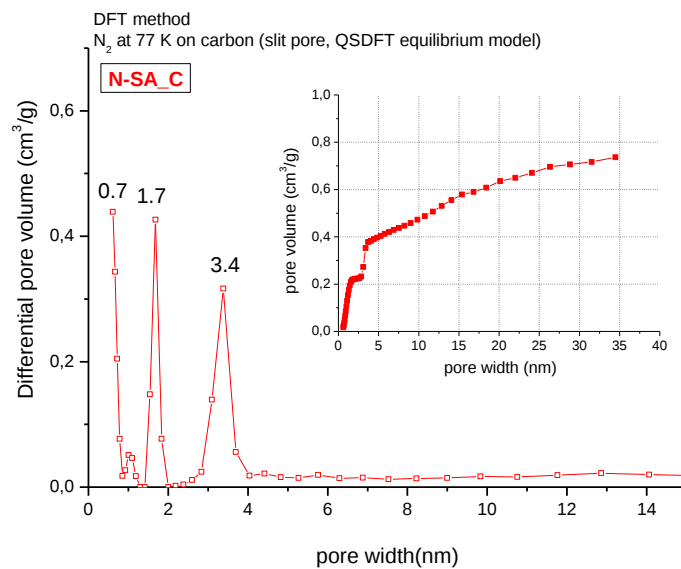
Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 των SA_C και RA_C εμφανίζουν συνδυαστικά χαρακτηριστικά καμπυλών τύπου I (απότομη αύξηση προσροφημένου όγκου σε περιοχή χαμηλών πιέσεων $P/P^0 < 0.05$ -μικροπορώδης δομή) και τύπου IV (σχηματισμός βρόγχου υστέρησης που ξεκινά σε σχετική πίεση $P/P^0 = 0.45$ -μεσοπορώδης δομή). Παράλληλα η απουσία πλατό των ισόθερμων σε μεγάλες σχετικές πιέσεις, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη μακροπόρων, δείχνοντας ότι τα δύο υλικά περιέχουν και τα τρία είδη πόρων. Οι ειδικές επιφάνειες των SA_C και RA_C υπολογίστηκαν με τη μέθοδο BET (Παράρτημα Π.5) και βρέθηκαν 1252 και $1485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, αντίστοιχα.

Η ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης N_2 του τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C έχει την ίδια μορφή με την ισόθερμη του SA_C υποδεικνύοντας την ύπαρξη μικροπόρων, μεσοπόρων και μακροπόρων και την διατήρηση της μορφολογίας του υλικού και μετά την διαδικασία της τροποποίησης. Ωστόσο η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων έχουν υποβαθμιστεί στην περίπτωση του N-SA_C πιθανόν εξαιτίας της ύπαρξης επιπλέον μάζας μη πορώδους άνθρακα που προέρχεται από το επιφανειακό στρώμα του ανθρακοποιημένου μίγματος μελαμίνης/ζάχαρης.

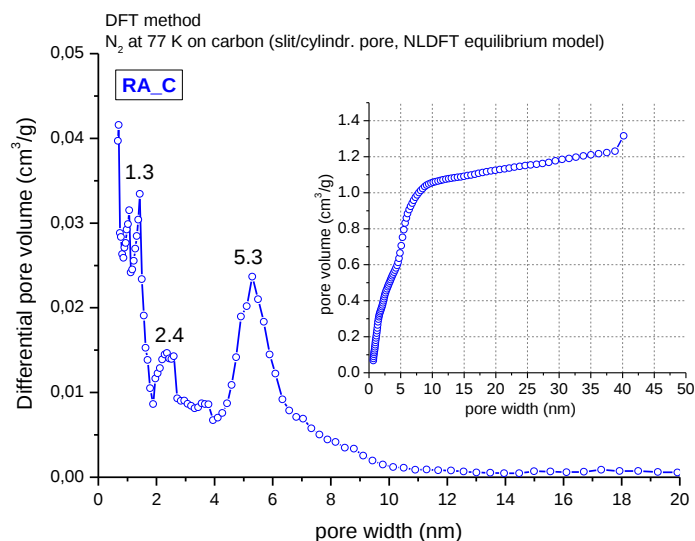
Με τη μέθοδο DFT προέκυψαν τα διαγράμματα της Εικόνας 6.6, της κατανομής του μεγέθους των πόρων και του όγκου των πόρων των τριών υλικών. Από τα διαγράμματα αυτά, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη μικροπόρων και μεσοπόρων και στις 3 περιπτώσεις, ενώ η ειδική επιφάνεια, η διάμετρος των πόρων και ο συνολικός όγκος πόρων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.1.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 6.6 Κατανομές μεγέθους πόρων και όγκος πόρων των υλικών α)SA_C, β)N-SA_C και γ) RA_C (DFT ανάλυση).

Από τον συνολικό όγκο πόρων των υλικών υπολογίστηκε το μέγιστο θεωρητικό ποσοστό φόρτωσης θείου, που μπορεί να φιλοξενηθεί στο εσωτερικό των πόρων τους σύμφωνα με την σχέση 12, και τα αποτελέσματα σημειώνονται επίσης στον Πίνακα 6.1.

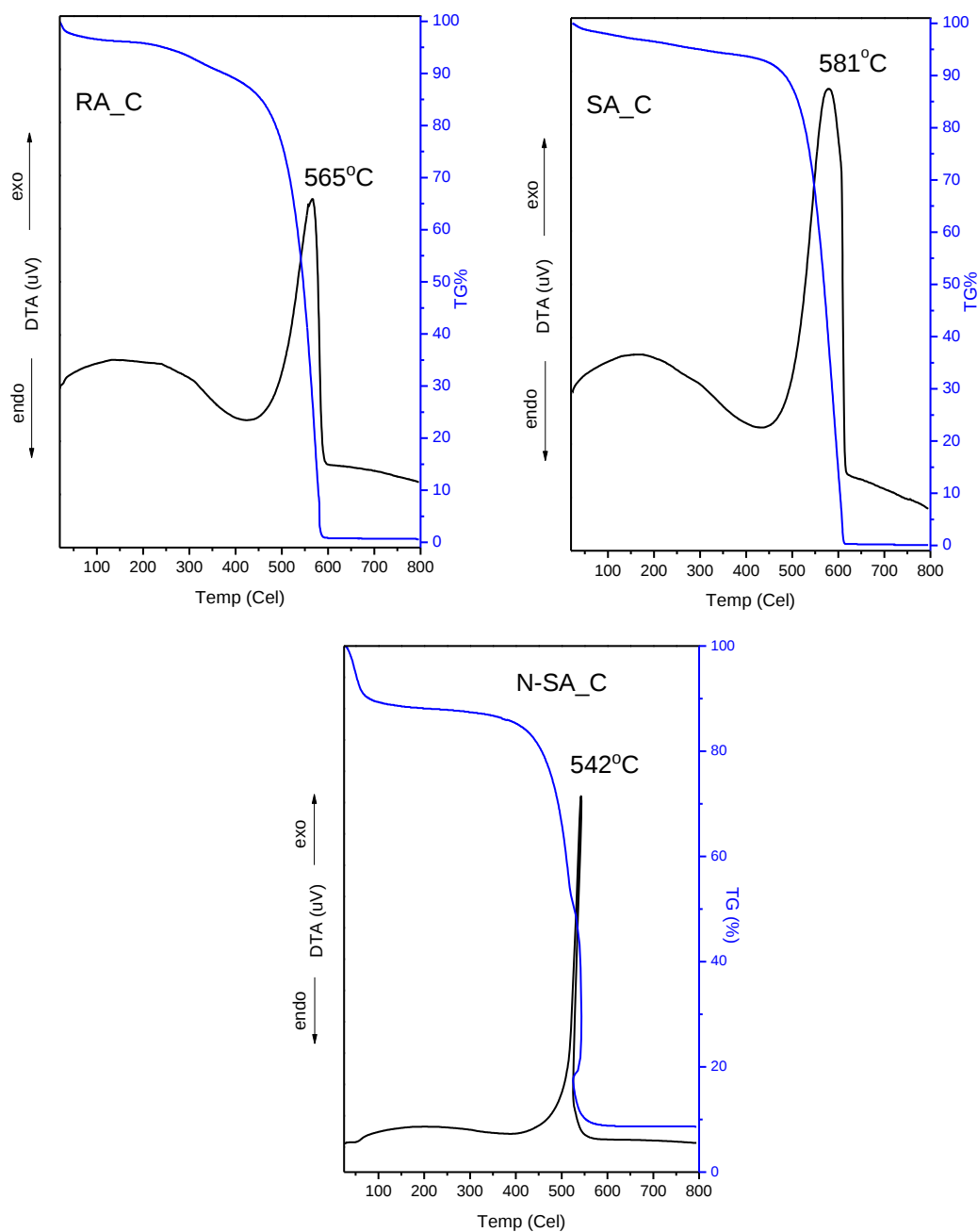
Πίνακας 6.1 Τα πορώδη χαρακτηριστικά των δομών άνθρακα RA_C, SA_C και N-SA_C.

Όνομα άνθρακα	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$D^{\text{DFT}}_{\text{mic}}$ (nm)	$D^{\text{DFT}}_{\text{mes}}$ (nm)	$V^{\text{DFT}}_{\text{pore}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Μέγιστο θεωρητικό ποσοστό S_8 wt%
RA_C	1485	0.7/1.3	5.3/2.4	1.32	73%
SA_C	1252	1.0	5.3/2.2	1.25	72%
N-SA_C	596	0.7/1.7	3.4	0.74	60%

6.2.4 Θερμική ανάλυση DTA/TG

Στην εικόνα 6.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την θερμική ανάλυση DTA/TG που πραγματοποιήθηκε και στις 3 δομές άνθρακα στον αέρα και σε εύρος θερμοκρασιών 25-800 °C. Οι άνθρακες RA_C, SA_C και ο τροποποιημένος άνθρακας N-SA_C παρουσιάζουν μια μικρή απώλεια μάζας ~5-10% σε χαμηλή θερμοκρασία <200 °C λόγω της απομάκρυνσης της υγρασίας. Οι μεγαλύτερες και πιο απότομες απώλειες μάζας που εμφανίζονται και στα 3 δείγματα, συνοδεύονται από έντονες εξώθερμες κορυφές στις καμπύλες DTA και οφείλονται στην καύση του εκάστοτε άνθρακα. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες καύσης για τους άνθρακες RA_C, SA_C και N-SA_C είναι 565 °C, 581 °C και 542 °C, αντίστοιχα. Η καύση τους λαμβάνει χώρα σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες από του άμορφου άνθρακα (~300 °C) και κοντινές με αυτές του γραφίτη (>650 °C)[198].

Επιπλέον, οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας TG% των υλικών RA_C και SA_C εμφανίζουν 100% απώλεια μάζας, γεγονός που σημαίνει ότι και τα δύο υλικά είναι καθαρές δομές άνθρακα, απαλλαγμένες από τα μέταλλα ψευδαργύρου που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για τη σύνθεσή τους. Αντίθετα, στην καμπύλη TG% του N-SA_C υπάρχει παραμένουσα μάζα 8.7%, η οποία πιθανότατα οφείλεται σε εγκλωβισμένο ψευδάργυρο στη δομή του άνθρακα. Όπως αναλύθηκε στην ποροσιμετρία αζώτου, λόγω της τροποποίησης του SA_C άνθρακα με ετερομάδες αζώτου, δημιουργήθηκε στη νανοδομή του άνθρακα SA_C μια επιπλέον μη πορώδης δομή άνθρακα στην επιφάνεια του υλικού, η οποία προέκυψε από την ανθρακοποίηση της μελαμίνης και της ζάχαρης. Έτσι, η επιπλέον αυτή δομή του άνθρακα πιθανόν να εγκλώβισε σε κάποια σημεία τα μεταλλικά ιόντα και δεν ήταν εφικτή η επαφή τους με το διάλυμα του οξέος ώστε να απομακρυνθούν πλήρως.

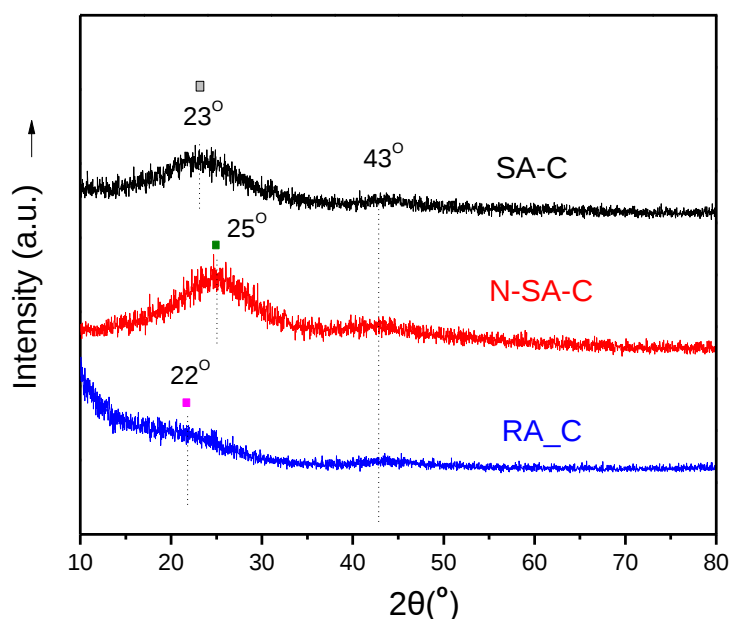


Εικόνα 6.7 Διαγράμματα DTA/TG των πορωδών δομών άνθρακα RA_C, SA_C, καθώς και του τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C, στον αέρα.

6.2.5 Περίθλαση ακτίνων – X

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πορωδών δομών άνθρακα από ροδιζονικό και τετραγωνικό οξύ, καθώς και του τροποποιημένου άνθρακα με ετερομάδες αζώτου (εικόνα 6.8), είναι χαρακτηριστικά ακτινογραφήματα υλικών άνθρακα με άμορφη δομή. Η ανάκλαση (002) του γραφίτη εμφανίζεται με ευρεία κορυφή σε $2\theta = 23^\circ$, 25° και 22.3° για τα SA_C, N-SA_C και RA_C αντίστοιχα, ενώ η

ανάκλαση (100) του γραφίτη εμφανίζεται στις $\sim 43^\circ$, και για τα τρία υλικά. Τα ακτινογραφήματα του SA_C και του N-SA_C είναι παρόμοια, με μια μικρή μετατόπιση της ανάκλασης (002) του τροποποιημένου άνθρακα σε μεγαλύτερες γωνίες, που σημαίνει ότι η προσθήκη της μελαμίνης δεν αλλάζει σημαντικά τη δομή του άνθρακα. Η μικρή μετατόπιση πιθανώς οφείλεται στο επιπλέον στρώμα άνθρακα που υπάρχει στο N-SA_C, το οποίο προέκυψε από την ανθρακοποίηση της μελαμίνης/ζάχαρης και εμφανίζει ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες σε σχέση με τον άνθρακα που προέκυψε από το τετραγωνικό οξύ. Ωστόσο, η μορφή της καμπύλης έχει παραμείνει ευρεία υποδηλώνοντας την ύπαρξη άμορφου άνθρακα. Παράλληλα, απουσιάζουν οι ανακλάσεις του ZnO ($2\theta = 31.7^\circ, 34.5^\circ, 36.3^\circ, 47.6^\circ$, και 56.6°)[199] που σχηματίστηκε μετά την ανθρακοποίηση στους 900°C . Το γεγονός αυτό, αποτελεί ένδειξη είτε επιτυχούς απομάκρυνσης του μετάλλου Zn μετά τις εκπλύσεις με 1M HCl, για την περίπτωση των SA_C και RA_C, είτε παραμονής μικρού ποσοστού του, στη δομή του άνθρακα και πιθανώς στην εσωτερική δομή του, για την περίπτωση του N-SA_C, όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα DTA/TG.

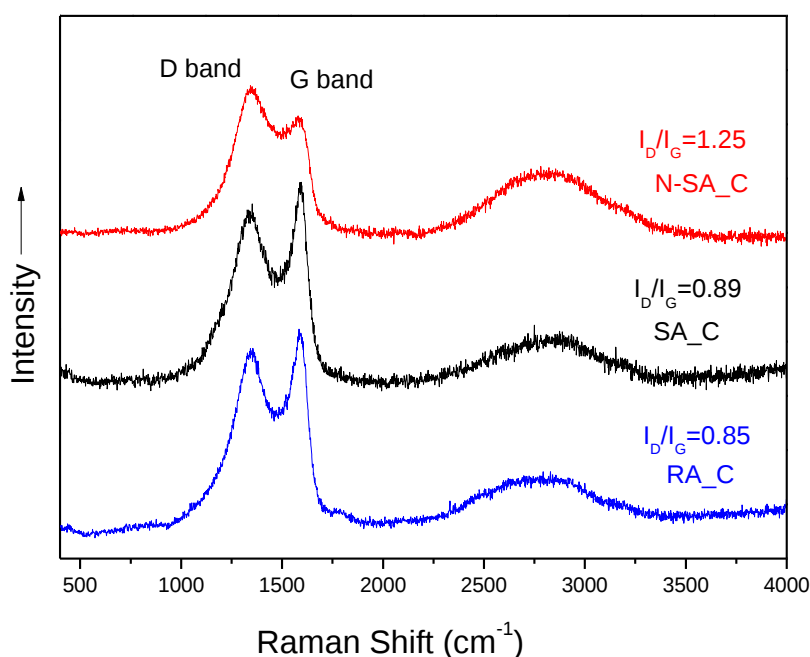


Εικόνα 6.8 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πορωδών δομών άνθρακα RA_C, SA_C, καθώς και του τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C.

6.2.6 Φασματοσκοπία Raman

Στην εικόνα 6.9 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των πορωδών δομών άνθρακα RA_C, SA_C και N-SA_C. Και στα τρία φάσματα εμφανίζονται οι

χαρακτηριστικές ταινίες G και D band στους 1590 και 1338 cm^{-1} , αντίστοιχα, των υλικών άνθρακα. Τα φάσματα των RA_C και SA_C εμφανίζουν λόγο σχετικών εντάσεων I_D/I_G ίσο με 0.85 και 0.89, αντίστοιχα, με την ταινία G να είναι και στις δυο περιπτώσεις αρκετά οξεία, υποδεικνύοντας μια σχετικά καλή γραφικότητα και χαμηλό ποσοστό ατελειών στη δομή τους. Αντίθετα, ο λόγος των σχετικών εντάσεων I_D/I_G του άνθρακα SA_C αυξήθηκε σημαντικά σε 1.25, μετά την τροποποίηση με ετερομάδες αζώτου (N-SA_C), καθώς αυξήθηκε η ένταση της ταινίας D, η οποία εκφράζει τις ατέλειες που υπάρχουν στο πλέγμα του άνθρακα.[200][201] Η αύξηση των ατελειών στο πλέγμα του άνθρακα πιθανώς συνδέεται με τον σχηματισμό δεσμών των ατόμων άνθρακα με ομάδες αζώτου C-N είτε στις άκρες του πλέγματος, είτε στους δακτυλίους. Επίσης, το στρώμα άμορφου άνθρακα που δημιουργήθηκε από την ανθρακοποίηση ζάχαρης/μελαμίνης κατά την σύνθεση, επηρέασε σημαντικά τον αριθμό των ατελειών, μειώνοντας τη γραφικότητα του τροποποιημένου υλικού σε σχέση με τον αρχικό άνθρακα SA_C.

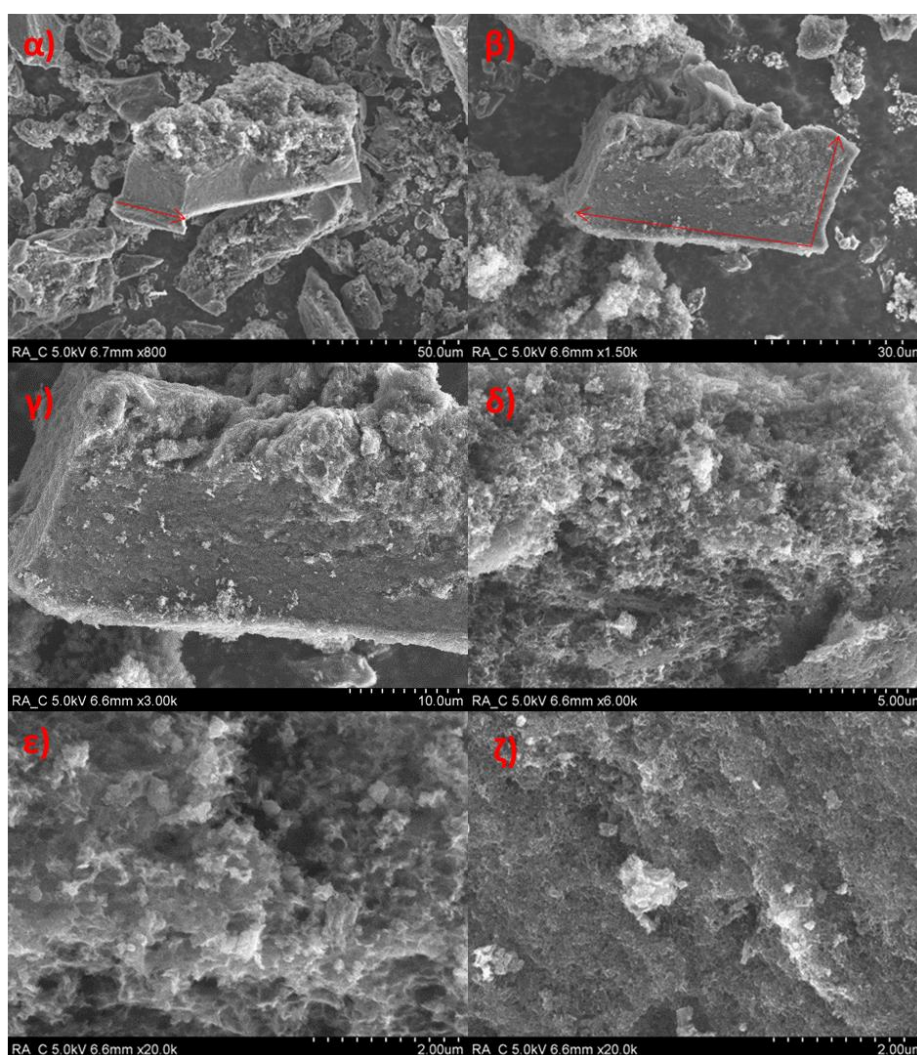


Εικόνα 6.9 Φάσματα Raman των πορώδων δομών άνθρακα RA_C, SA_C, και N-SA_C.

6.2.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM και διέλευσης TEM

Στην Εικόνα 6.10 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM του πορώδους άνθρακα RA_C, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στις πιο

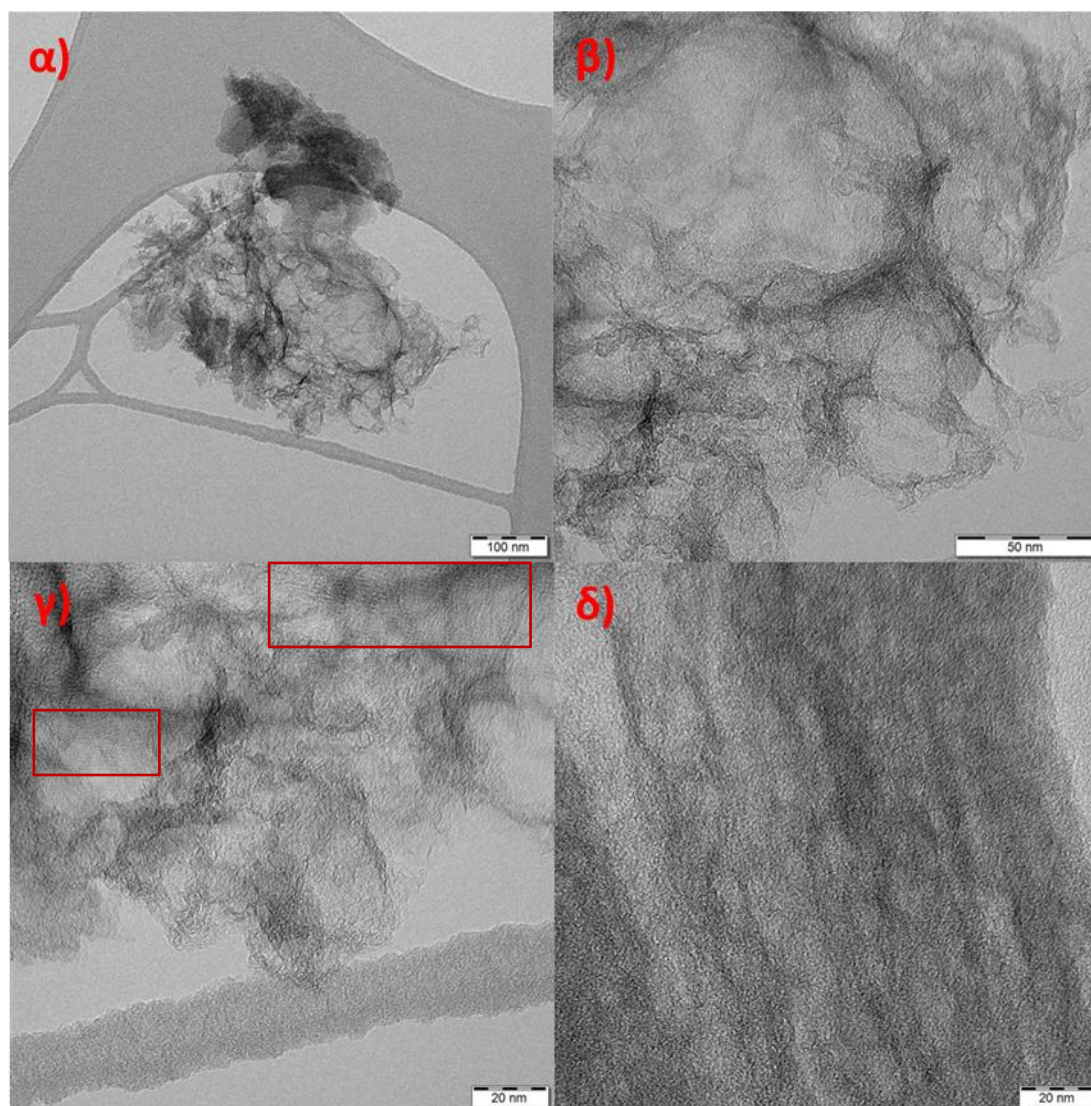
μακρινές εικόνες (Εικόνες 6.10α, β και γ) διακρίνονται, μεταξύ ακαθόριστων σχηματισμών, νανοδομές άνθρακα ορθογώνιου σχήματος. Οι πλευρές τους έχουν μήκος 47 μm , ύψος 20 μm ενώ το πλάτος τους ξεπερνά τα 19 μm . Επίσης σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, στις Εικόνες 6.10δ και ε παρατηρείται η ύπαρξη άφθονων μακροπόρων και μεγάλων μεσοπόρων διαμέτρου 36-50 nm, 77-150 nm και 0.38-1.8 μm . Συνεπώς, σε συνδυασμό με την ποροσιμετρία αζώτου, επιβεβαιώνεται ότι το υλικό RA_C έχει ιεραρχημένη πορώδη δομή.



Εικόνα 6.10 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του άνθρακα RA_C, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του πορώδους άνθρακα RA_C σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (Εικόνα 6.11) διακρίνονται μεσοπόροι διαμέτρου 10, 20 και 28 nm. Στην Εικόνα 6.11.γ διακρίνονται αρκετές περιοχές, όπως

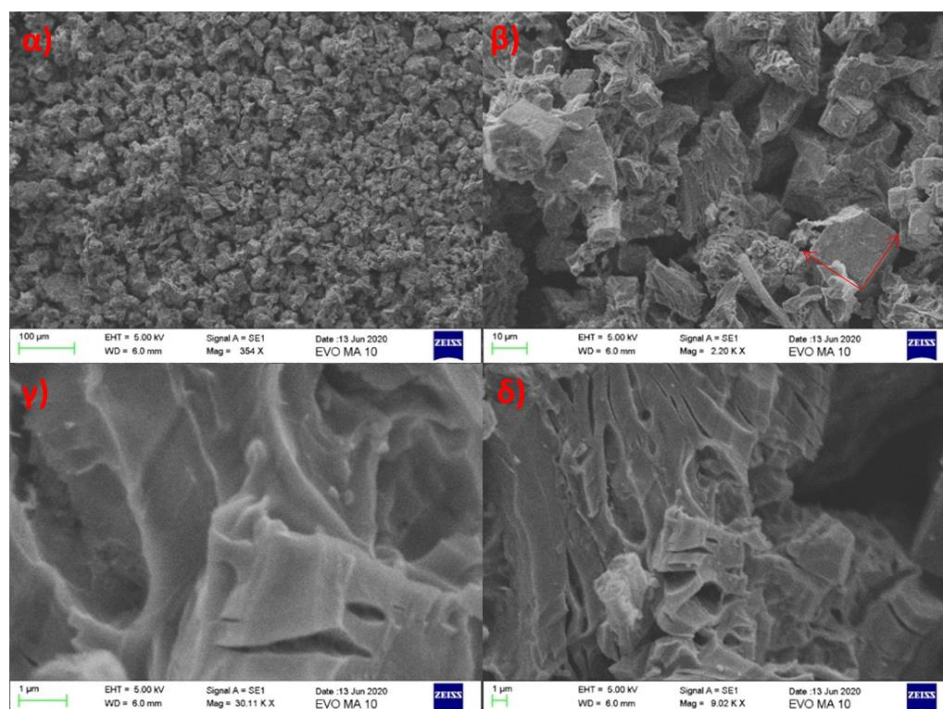
αυτές που σημειώνονται με κόκκινο πλαίσιο, που εμφανίζουν παράλληλα γραφίτικά επίπεδα.



Εικόνα 6.11 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του άνθρακα RA_C, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Ακολουθούν οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM του τροποποιημένου άνθρακα με ετερομάδες αζώτου N-SA_C σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (Εικόνα 6.12). Στις Εικόνες 6.12.α και β με κλίμακα μεγέθους 100 και 10 μm , διακρίνονται σχηματισμοί κυβικής γεωμετρίας με μήκος πλευρών περίπου 18 μm , οι οποίοι αντιστοιχούν στον άνθρακα SA_C.[72] Παράλληλα, διακρίνεται και άμορφο στρώμα άνθρακα, χωρίς συγκεκριμένη γεωμετρία το οποίο προέκυψε από την ανθρακοποίηση της ζάχαρης/ μελαμίνης. Στις Εικόνες 6.12.γ και δ με κλίμακα

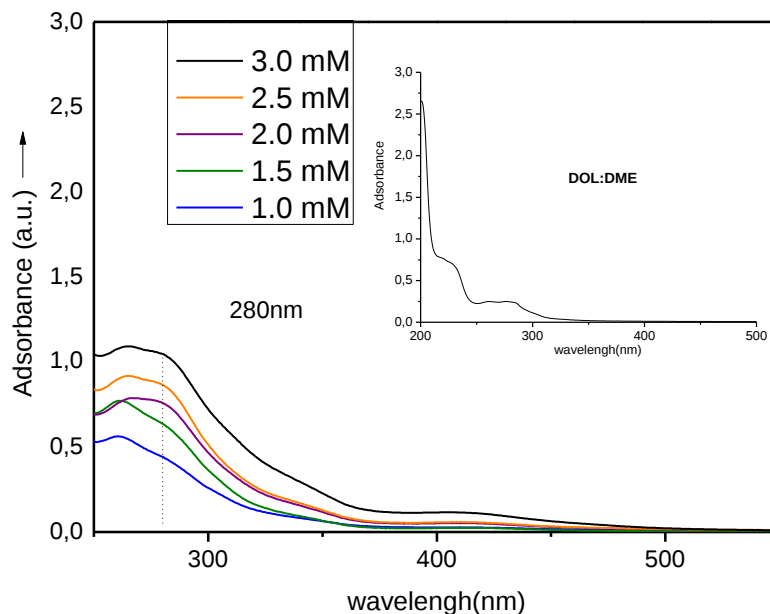
μεγέθους 1 μm εμφανίζονται μακροπόροι διαφόρων σχημάτων, διαμέτρου $\sim 0.3, 0.6, 1.3$ και $1.7 \mu\text{m}$.



Εικόνα 6.12 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

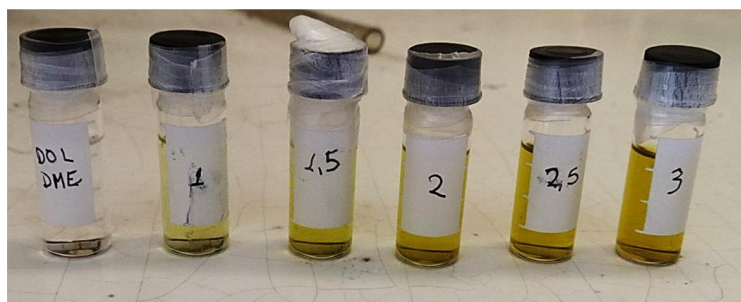
6.3 Προσρόφηση πολυσουλφιδίων λιθίου από τις πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ

Στα πλαίσια της μελέτης της ικανότητας των πορώδων δομών άνθρακα στην προσρόφηση πολυσουλφιδίων λιθίου, αρχικά, κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης, για την ανίχνευση της συγκέντρωσης των πολυσουλφιδίων λιθίου στο διάλυμα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης προέκυψαν μετρώντας τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό-υπεριώδες UV-Vis, 5 διαλυμάτων πολυσουλφιδίων λιθίου γνωστών συγκεντρώσεων (1, 1.5, 2, 2.5 και 3 mM). Το είδος των πολυσουλφιδίων λιθίου το οποίο επιλέχθηκε ήταν το Li_2S_6 , καθώς αν τα υλικά προς μέτρηση προσροφούν τα συγκεκριμένα πολυσουλφίδια λιθίου μεγάλης αλυσίδας, τότε είναι ικανά να προσροφήσουν και τα αντίστοιχα πολυσουλφίδια μικρότερης αλυσίδας (Li_2S_4 , Li_2S_2 , Li_2S).

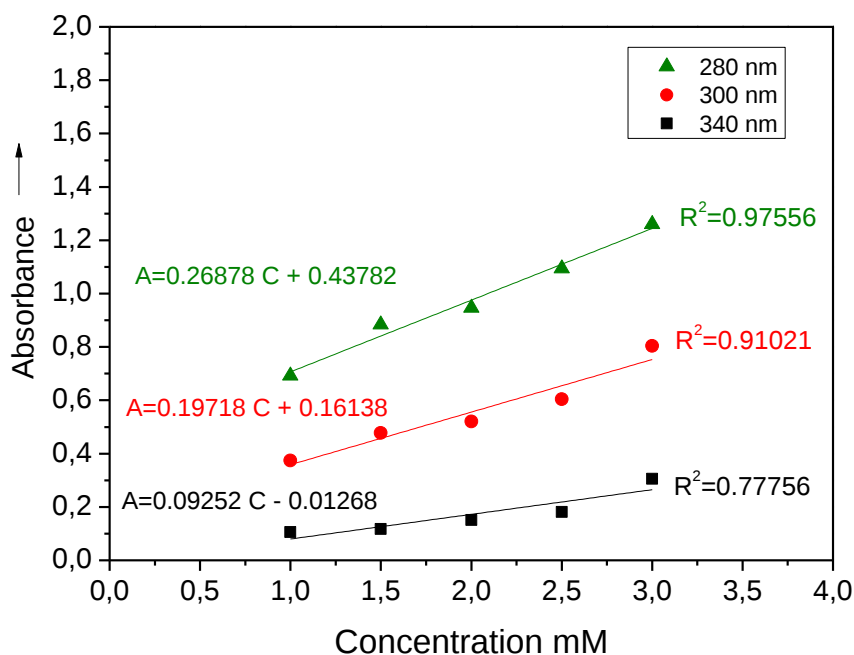


Εικόνα 6.13 Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους- ορατού UV-Vis των διαφορετικών συγκεντρώσεων Li_2S_6 , συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα του διαλύτη DOL:DME (ένθετο).

Τα φάσματα UV-Vis των διαφορετικών συγκεντρώσεων Li_2S_6 είναι παρόμοια με αντίστοιχα φάσματα της βιβλιογραφίας, με το συγκεκριμένο είδος πολυσουλφιδίων να εμφανίζει κορυφές στο φάσμα του υπεριώδους (250- 350 nm) και στο φάσμα του ορατού (~400- 430 nm). [202] Επίσης, το κίτρινο χρώμα του διαλύματος Li_2S_6 , αλλάζει καθώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση των πολυσουλφιδίων λιθίου στο διάλυμα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εμφανίζουν πιο σκούρο κίτρινο χρώμα ενώ οι μικρότερες πιο ανοιχτό (Εικόνα 6.14.α). Στην Εικόνα 6.14.β παρατίθενται οι καμπύλες βαθμονόμησης οι οποίες προέκυψαν από τα φάσματα της εικόνας 6.13, με γραφική αναπαράσταση της απορρόφησης στα 280, 300 και 340 nm συναρτήσει της αντίστοιχης συγκέντρωσης των πολυσουλφιδίων. Από τις τιμές R^2 προέκυψε ότι η καμπύλη βαθμονόμησης στα 280 nm είναι πιο γραμμική από τις υπόλοιπες και κατ' επέκταση πιο αξιόπιστη όσον αφορά τη μέτρηση άγνωστων συγκεντρώσεων Li_2S_6 .



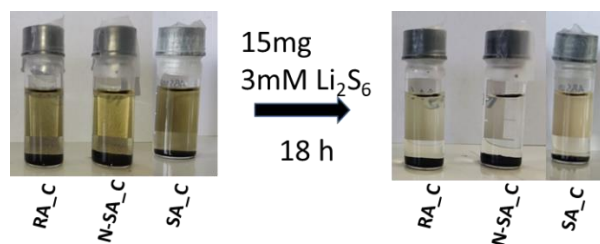
(α)



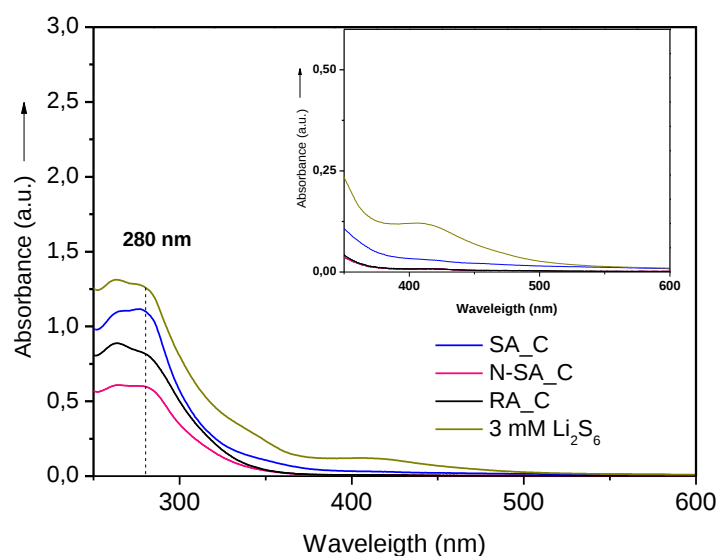
(β)

Εικόνα 6.14 α) Τα διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης πολυσουλφιδίων 1- 3 mM Li_2S_6 και ο διαλύτης DOL:DME. β) Καμπύλες βαθμονόμησης της απορρόφησης στα 280, 300 και 340 nm, συναρτήσει της συγκέντρωσης των Li_2S_6 στο διάλυμα.

Στην Εικόνα 6.15.α απεικονίζονται τα διαλύματα Li_2S_6 συγκέντρωσης 3 mM, από τα πειράματα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου παρουσία των υλικών RA_C, N-SA_C και SA_C. Αρχικά το υπερκείμενο διάλυμα των μιγμάτων είχε το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα των διαλυμάτων Li_2S_6 συγκέντρωσης 3 mM. Μετά το πέρας των 18 ωρών που τα μίγματα αφέθηκαν σε ηρεμία, παρατηρείται πλήρης αποχρωματισμός των διαλυμάτων τα οποία περιέχουν τα υλικά RA_C και N-SA_C, και μερικός αποχρωματισμός του διαλύματος που περιέχει το SA_C, υποδηλώνοντας ότι και τα 3 υλικά προσροφούν σε κάποιο βαθμό τα πολυσουλφίδια λιθίου.



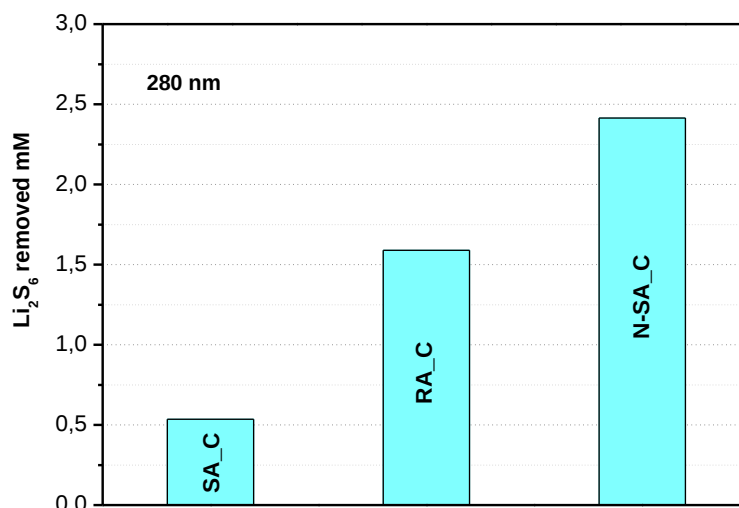
(α)



(β)

Εικόνα 6.15 α) Τα διαλύματα πολυσουλφιδίων 3 mM Li_2S_6 με τις πορώδεις δομές άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ, πριν και μετά το πέρας 18 ωρών, και β) τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησής τους στο UV-Vis.

Τα διαλύματα μετά την προσρόφηση μετρήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού και τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης φαίνονται στην Εικόνα 6.15.β. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ένταση της απορρόφησης των κορυφών που αντιστοιχούν στα Li_2S_6 , μειώνεται για τα διαλύματα μετά την προσρόφηση, σε σχέση με το αρχικό διάλυμα 3 mM Li_2S_6 , τόσο στην περιοχή του ορατού όσο και του υπεριώδους. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα υλικά RA_C , N-SA_C και SA_C έχουν προσροφήσει κάποια ποσότητα πολυσουλφιδίων λιθίου και η συγκέντρωσή τους στα διαλύματα έχει μειωθεί. Για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των άγνωστων συγκεντρώσεων των διαλυμάτων αυτών, χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης στα 280 nm. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκριτικά για τα τρία υλικά στο γράφημα της Εικόνας 6.16.



Εικόνα 6.16 Γράφημα μείωσης της συγκέντρωσης Li_2S_6 σε mM (αρχική συγκέντρωση 3 mM), μετά τα πειράματα της προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου, παρουσία των υλικών SA_C, RA_C και N-SA_C.

Σύμφωνα με την Εικόνα 6.16, το υλικό SA_C απομάκρυνε μόλις 0.55 mM από τα 3 mM της αρχικής συγκέντρωσης Li_2S_6 , το οποίο αντιστοιχεί σε απομάκρυνση του 17% του συνόλου των πολυσουλφιδίων λιθίου. Το RA_C εμφανίζει καλύτερη ικανότητα προσρόφησης πολυσουλφιδίων αφού απομάκρυνε 1.59 mM, δηλαδή 53% του συνόλου. Τέλος, ο τροποποιημένος άνθρακας με ετερομάδες αζώτου επιδεικνύει εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης, απομακρύνοντας 2.41 mM, το οποίο αντιστοιχεί στο 80.5% του συνόλου. Τα αποτελέσματα αυτά συγκεντρώνονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα μείωσης της συγκέντρωσης των Li_2S_6 σε mM και % μετά τα πειράματα της προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου παρουσία των υλικών SA_C, RA_C και N-SA_C.

Υλικό	Συγκέντρωση προσροφημένων Li_2S_6 (mM)	Συγκέντρωση προσροφημένων Li_2S_6 (%)
N-SA_C	2.41	80.5 %
RA_C	1.59	53 %
SA_C	0.55	17.8 %

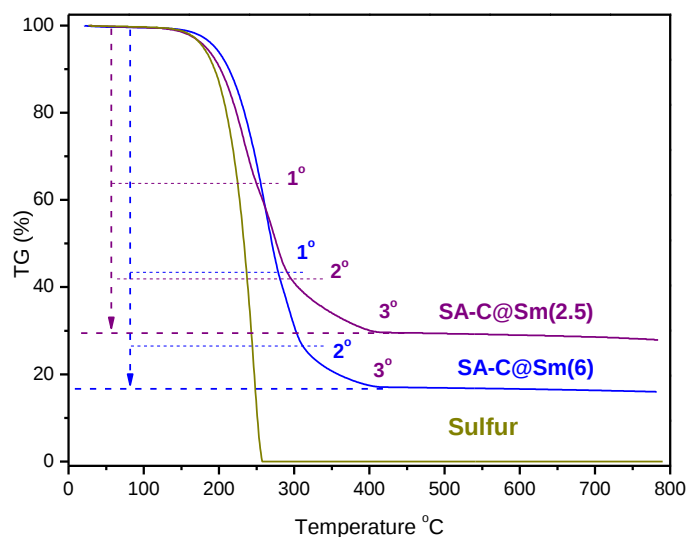
Η ικανότητα προσρόφησης των πολυσουλφιδίων λιθίου είναι σημαντική ιδιότητα σε υλικά που χρησιμοποιούνται είτε ως διαχωριστές είτε στην κάθοδο των μπαταριών LiSBs, καθώς με τον τρόπο αυτό, περιορίζεται ένα σημαντικό πρόβλημα που αναπτύσσεται στα συγκεκριμένα συστήματα μπαταριών, το φαινόμενο “shuttle effect” το οποίο αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2. Η προσρόφηση μπορεί να είναι φυσική και να είναι αποτέλεσμα τριχοειδών φαινομένων, όπου τα πολυσουλφίδια εγκλωβίζονται στους πόρους του άνθρακα, και χημική όπου διάφορες ετερομάδες οι οποίες υπάρχουν στη δομή του άνθρακα, δεσμεύουν χημικά τα είδη πολυσουλφιδίων σχηματίζοντας δεσμούς. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα υλικά SA_C και RA_C βασίζονται κυρίως στη φυσική προσρόφηση καθώς στις δομές τους υπάρχει περιορισμένος αριθμός ετερομάδων, όπως αναλύθηκε από την φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR). Αντίθετα, στην περίπτωση του τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C μπορεί να συμβαίνει ταυτόχρονα και χημική και φυσική προσρόφηση καθώς στην πορώδη δομή του υπάρχει μεγάλο ποσοστό ετερομάδων αζώτου (7%) και οξυγόνου (15.7%), όπως ανιχνεύτηκε από την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών – X (XPS).

6.4 Σύνθετα υλικά πορωδών δομών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ, με θείο

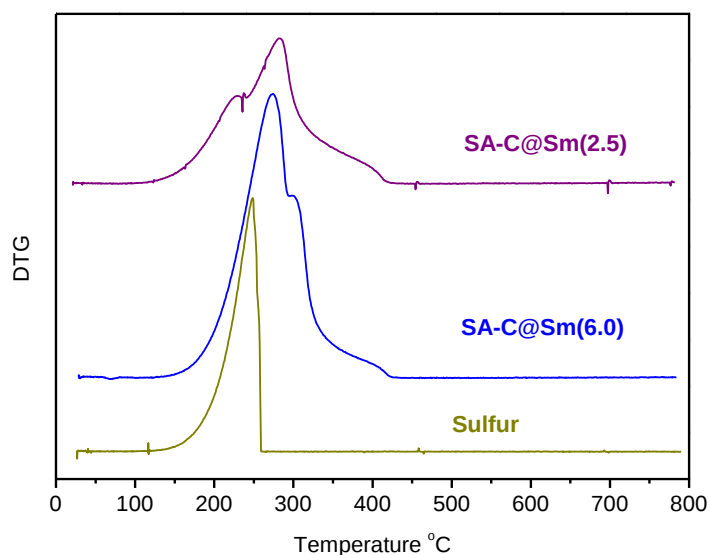
6.4.1 Θερμική ανάλυση DTA/TG

Στην Εικόνα 6.17 παρουσιάζονται (α) οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας (TG) και (β) οι αντίστοιχες καμπύλες της πρώτης παραγώγου του σήματος TG (DTG) των σύνθετων SA_C@Sm, τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο ένθεσης του θείου “τήξης - διάχυσης”, με διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης θείου. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται η ποσοστιαία απώλεια μάζας (%) των σύνθετων υλικών με ποσοστό φόρτωσης θείου 1:2.5 και 1:6 κ.β. άνθρακα/θείο. Η απώλεια μάζας σε όλες τις περιπτώσεις οφείλεται στην εξάτμιση του θείου που υπάρχει στο κάθε σύνθετο, με συνολικό ποσοστό 70 και 83% S, αντίστοιχα. Με τη βοήθεια των καμπυλών DTG προσδιορίστηκαν τα διαφορετικά στάδια απώλειας μάζας, που λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές, καθώς στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν ήταν αρκετά εμφανή μόνο από την διαφορά κλίσης των καμπυλών θερμοβαρυμετρίας (TG). Και στα

δύο σύνθετα παρατηρείται απώλεια μάζας τριών σταδίων. Αντίθετα, στην περίπτωση του στοιχειακού θείου η απώλεια μάζας λαμβάνει χώρα σε ένα απότομο στάδιο με 100% απώλεια μάζας.



(α)



(β)

Εικόνα 6.17 Διαγράμματα α) θερμοβαρυμετρίας TG και (β) DTG των σύνθετων SA_C @Sm, με διαφορετικά ποσοστά θείου, συγκριτικά με τα αντίστοιχα διαγράμματα του θείου (sulfur), σε αδρανή ατμόσφαιρα ροής N₂.

Βάση της ανάλυσης που προηγήθηκε στο κεφάλαιο 5, η θερμοκρασία στην οποία εξατμίζεται το θείο από τη μήτρα του άνθρακα συνδέεται με το μέγεθος των

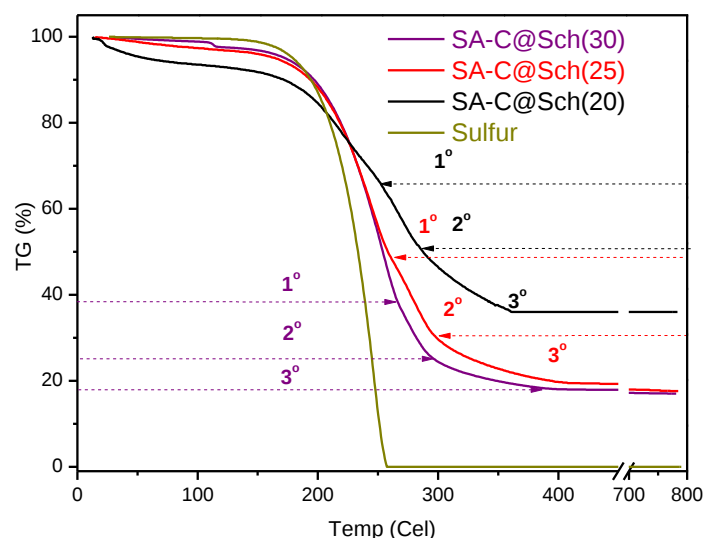
πόρων στους οποίους έχει ενθυλακωθεί κατά την παρασκευή του σύνθετου. Συγκεκριμένα, όταν το θείο στο σύνθετο εξατμίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από το στοιχειακό θείο, συνεπάγεται ότι βρίσκεται σε μικροπόρους ή σε μικρούς μεσοπόρους.[161][132] Σύμφωνα με τις απώλειες μάζας που παρατηρήθηκαν, υπολογίστηκαν τα ποσοστά θείου που υπάρχουν στο εσωτερικό των μακρο/μεσο πόρων καθώς και των μικρών μέσο/ μικρο πόρων, στο κάθε σύνθετο και συνοψίζονται στον Πίνακα 6.3 . Για το σύνθετο SA_C@Sm(6.0) η πρώτη απώλεια μάζας, που λαμβάνει χώρα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (< 280 °C), αντιστοιχεί στο 67% της συνολικής απώλειας μάζας του υλικού. Ένα ποσοστό 22 % αντιστοιχεί στο δεύτερο στάδιο που λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (280-310 °C), ενώ το υπόλοιπο 11% αντιστοιχεί στο τρίτο στάδιο απώλειας μάζας που λαμβάνει χώρα στις πιο υψηλές θερμοκρασίες (>310 °C). Μειώνοντας το ποσοστό φόρτωσης σε 1:2.5, η απώλεια στο 1^ο στάδιο μειώνεται σε 50%, ενώ στο 2^ο και 3^ο στάδιο αυξάνεται κατά 33 και 17%, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς, στην περίπτωση του σύνθετου υλικού με ποσοστό φόρτωσης 1:2.5, το 50 % του συνολικού ποσοστού θείου έχει εγκλωβιστεί επιτυχώς στους μικρότερους μεσοπόρους και στους μικροπόρους, ενώ για το ποσοστό φόρτωσης 1:6 το αντίστοιχο ποσοστό ήταν 32 %.

Πίνακας 6.3 Απώλεια μάζας (wt%) που προέκυψε από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας των σύνθετων υλικών άνθρακα/ θείου.

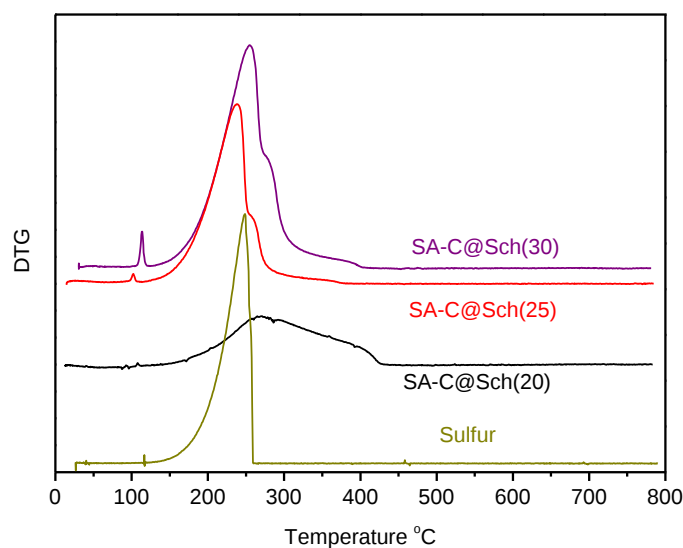
Υλικό	Συνολικό S (wt%)	1 ^ο στάδιο wt%	2 ^ο στάδιο wt%	3 ^ο στάδιο wt%	Μέγιστο θεωρητικό ποσοστό S ₈ wt%
Θείο S	100	100	---	---	---
SA_C@Sm(2.5)	70	35	23	12	72
SA_C@Sm(6.0)	83	56	18	9	72

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στις καμπύλες TG που προέκυψαν από τη χημική μέθοδο ένθεσης του θείου στη μήτρα του SA_C (Εικόνα 6.18.α), χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλογίες άνθρακα/ άλατος θειοθειικού νατρίου, 1:20, 1:25 και 1:30 κ.β.. Με την προσθήκη οξέος πραγματοποιήθηκε η οξείδωση του άλατος σε στοιχειακό θείο τα ποσοστά του οποίου σε κάθε σύνθετο βρέθηκαν σύμφωνα με την συνολική απώλεια μάζας, 56, 77 και 79% S, αντίστοιχα. Εφόσον οι αλλαγές κλίσης των καμπυλών θερμοβαρυμετρίας δεν είναι αρκετά εμφανείς και σε αυτή την

περίπτωση, χρησιμοποιήθηκαν και οι αντίστοιχες καμπύλες της πρώτης παραγώγου του σήματος TG (DTG), ώστε να προσδιοριστούν τα διαφορετικά στάδια απώλειας μάζας, που αναλύθηκαν στην περίπτωση του SA_C@Sm. Σύμφωνα με τις καμπύλες DTG, υπάρχουν και σε αυτή τη περίπτωση 3 στάδια απώλειας μάζας και υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα ποσοστά του θείου, τα οποία παρατίθενται συνοπτικά στον Πίνακα 6.4.



(α)



(β)

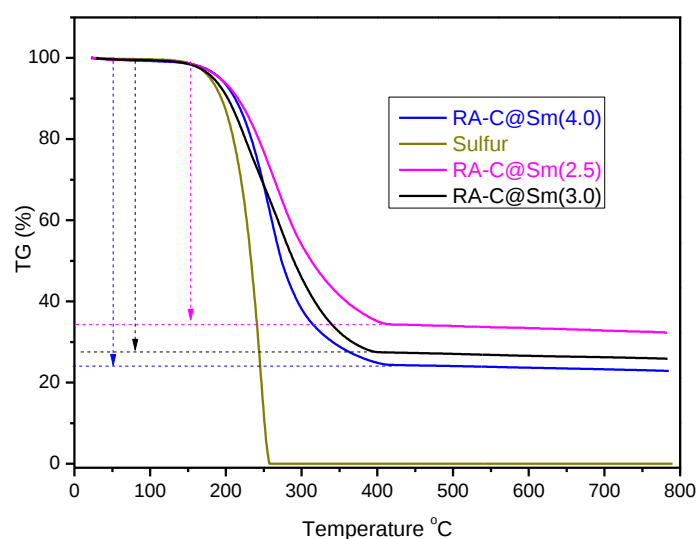
Εικόνα 6.18 Διαγράμματα α) θερμοβαρυμετρίας TG και β) DTG των σύνθετων SA_C @Sch, με διαφορετικά ποσοστά θείου, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur), σε αδρανή ατμόσφαιρα ροής N₂.

Από τις τιμές του Πίνακα 6.4, παρατηρείται ότι στο σύνθετο με ποσοστό φόρτωσης 1:20, το 54 % του συνολικού ποσοστού θείου έχει εγκλωβιστεί επιτυχώς στους μικρότερους μεσοπόρους και στους μικροπόρους, ενώ για τα ποσοστά φόρτωσης 1:25 και 1:30 το αντίστοιχα ποσοστά ήταν 39 και 23 %. Ωστόσο, στην περίπτωση του SA_C@Sch(20) το συνολικό ποσοστό θείου στη μήτρα του άνθρακα είναι 56% το οποίο εμφανίζει μεγάλη απόκλιση σε σχέση με το θεωρητικό ποσοστό φόρτωσης θείου της συγκεκριμένης μήτρας.

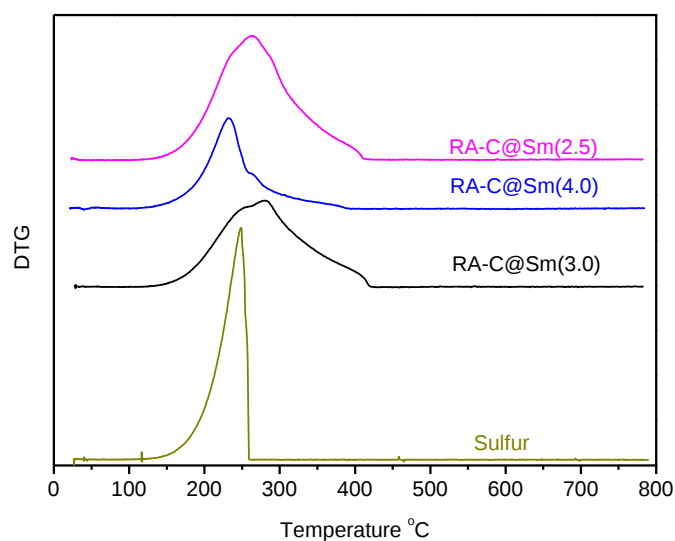
Πίνακας 6.5 Απώλειες μάζας (wt%) των σύνθετων SA_C@Sch, οι οποίες προέκυψαν από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας.

Υλικό	Συνολικό S (wt%)	1 ^ο στάδιο wt%	2 ^ο στάδιο wt%	3 ^ο στάδιο wt%	Μέγιστο θεωρητικό ποσοστό S ₈ wt%
Θείο S	100	100	---	---	---
SA_C@Sch(20)	56	26	16	14	72
SA_C@Sch(25)	77	47	19	11	72
SA_C@Sch(30)	79	61	12	6	72

Ακολουθούν τα διαγράμματα θερμοβαρυμετρίας των σύνθετων υλικών άνθρακα/ θείου με μήτρα άνθρακα το RA_C, τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο “τήξης-διάχυσης” (Εικόνα 6.19). Για τα υλικά με αναλογίες άνθρακα/θείου 1:2.5, 1:3 και 1:4 κ.β. το συνολικό ποσοστό φόρτωσης θείου είναι 66, 73 και 76% S, αντίστοιχα.



(α)



(β)

Εικόνα 6.19 Διαγράμματα α) θερμοβαρυμετρίας TG και (β) DTG των σύνθετων RA_C@Sm, με διαφορετικά ποσοστά θείου, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur), σε αδρανή ατμόσφαιρα ροής N₂.

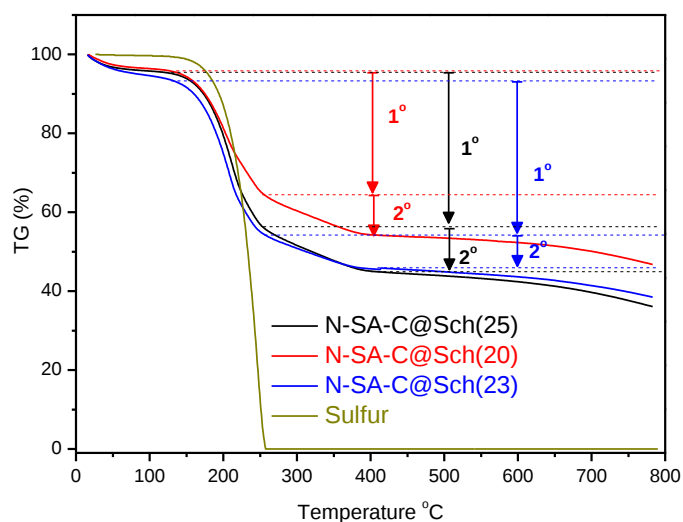
Ομοίως με τα παραπάνω συστήματα, και σε αυτή τη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκαν οι καμπύλες DTG, οι οποίες δείχνουν ότι τα σύνθετα εμφανίζουν απώλεια μάζας ενός σταδίου με μεγάλο εύρος. Ωστόσο, από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας παρατηρείται μία μετατόπιση στην εξάχνωση του θείου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σχέση με το στοιχειακό θείο. Επιπλέον, η απώλεια μάζας, στις καμπύλες των σύνθετων υλικών, εμφανίζεται πιο ομαλή συγκριτικά με την αντίστοιχη απώλεια μάζας του στοιχειακού θείου, γεγονός που οφείλεται στην πιο αργή εξάχνωση του θείου εξαιτίας της δέσμευσής του στην πορώδη μήτρα του άνθρακα με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη θερμότητα για την απομάκρυνσή του.

Πίνακας 6.6 Απώλειες μάζας (wt%) των σύνθετων RA_C@Sm, οι οποίες προέκυψαν από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας.

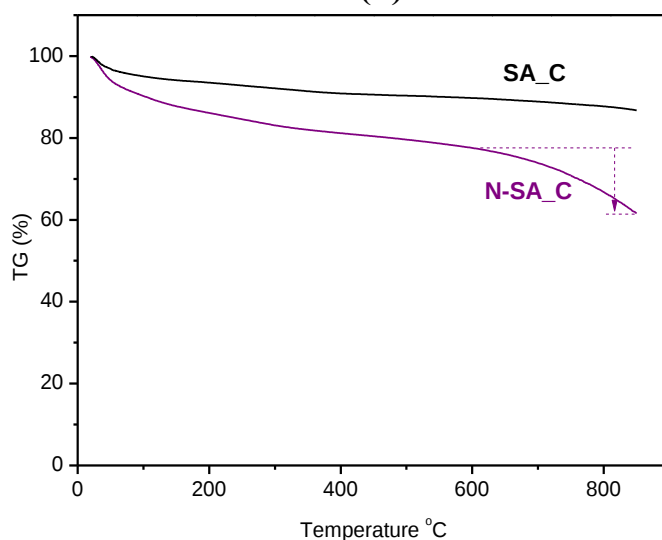
Υλικό	Συνολικό S (wt%)	Μέγιστο θεωρητικό ποσοστό S _g wt%
Θείο S	100	---
RA_C@Sm(2.5)	66	73
RA_C@Sm(3.0)	73	73
RA_C@Sm(4.0)	76	73

Στη συνέχεια παρατίθενται οι καμπύλες TG των σύνθετων υλικών του N-SA_C με θείο (Εικόνα 6.20). Βάσει της ποροσιμετρίας N₂ ο όγκος πόρων και η ειδική επιφάνεια του N-SA_C μειώθηκαν σε σχέση με το αρχικό υλικό SA_C, καθώς υπάρχουν στη δομή του περισσότερες μη πορώδεις περιοχές από ανθρακοποιημένη μελαμίνη/ ζάχαρη και πιθανόν να υπάρχει και μπλοκάρισμα κάποιων πόρων από τις μάζες αυτές. Κατά συνέπεια, η πρόσβαση του θείου στους πόρους της μήτρας, στην περίπτωση αυτού του υλικού, μπορεί να είναι πιο δύσκολη με την μέθοδο τήξης-διάχυσης και για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε η χημική μέθοδος εναπόθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα, μέσω αντίδρασης. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο το θείο βρίσκεται σε ιοντική μορφή στο διάλυμα κάνοντας πιο εύκολη την πρόσβαση στους πόρους της μήτρας σε σχέση με το θείο σε μορφή τήγματος.

Στην Εικόνα 6.20.α, παρατηρούνται απώλειες μάζας 2 σταδίων, όπου το πρώτο ξεκινά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 200 °C και τελειώνει στους 255 °C, ενώ το δεύτερο ξεκινά στους 255 °C και καταλήγει στους 397 °C. Η εμφάνιση δύο σταδίων απώλειας μάζας οφείλεται και σε αυτήν την περίπτωση, στην εξάτμιση του θείου που βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια ή στους μεγάλους πόρους της μήτρας (1^ο στάδιο- απότομη κλίση καμπύλης), καθώς και στην εξάτμιση του θείου το οποίο είναι έγκλειστο στους μικρότερους πόρους της μήτρας (2^ο στάδιο- ομαλή κλίση καμπύλης).[161][162] Το άθροισμα των απωλειών μάζας και των δύο σταδίων αποτελεί το συνολικό ποσοστό του θείου στη μήτρα του άνθρακα το οποίο αντιστοιχεί σε 52, 49 και 42% S για τα σύνθετα N-SA@Sch(25), N-SA@Sch(23) και N-SA@Sch(20), αντίστοιχα.



(α)



(β)

Εικόνα 6.20 Διαγράμματα θερμοβαρυμετρίας TG α) των σύνθετων N-SA_C@Sch, με διαφορετικά ποσοστά θείου, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur) και β) των δομών SA_C και N-SA_C, σε αδρανή ατμόσφαιρα ροής N₂.

Η απώλεια μάζας που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (>450 °C) δεν οφείλεται στην εξαέρωση του θείου και δεν λαμβάνεται υπόψιν ως ποσοστό S. Για τη διερεύνησή της πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής ανάλυσης σε αδρανή ατμόσφαιρα του άνθρακα SA_C και του αντίστοιχου τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C και οι καμπύλες TG% φαίνονται στην Εικόνα 6.20.β Παρατηρείται και στα δύο υλικά μια μικρή απώλεια μάζας σε χαμηλές θερμοκρασίες <200 °C λόγω της απομάκρυνσης της υγρασίας, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η απώλεια μάζας που προκύπτει

αντιστοιχεί στην απομάκρυνση διάφορων λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στον κάθε άνθρακα. Ωστόσο, στην καμπύλη TG% του N-SA_C εμφανίζεται μεγαλύτερη απώλεια μάζας μετά τους 450 °C συγκριτικά με την αντίστοιχη απώλεια μάζας του SA_C (Εικόνα 6.20,β). Η απώλεια μάζας από τους 450- 600 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση πιο σταθερών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου όπως ομάδες υδροξυλίων. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας η οποία παρατηρείται στον τροποποιημένο άνθρακα, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 600 °C, οφείλεται στην (απελευθέρωση) απομάκρυνση των ετερομάδων αζώτου ως αέριο άζωτο, ενώ πιθανώς να συμβαίνει και μερική κατάρρευση της δομής του άνθρακα. [203]

Στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά: το ποσοστό θείου των σύνθετων υλικών, το ποσοστό θείου που υπάρχει σε κάθε στάδιο απώλειας μάζας, καθώς και το θεωρητικό ποσοστό θείου που μπορεί να φιλοξενήσει η μήτρα N-SA_C.

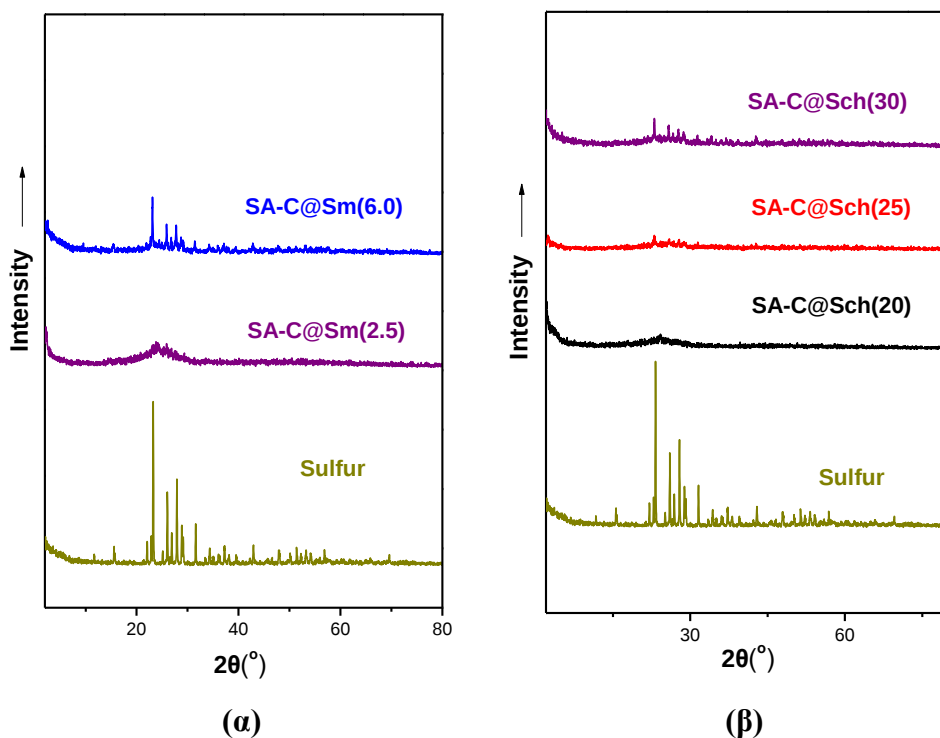
Πίνακας 6.7 Απώλειες μάζας (wt%) των σύνθετων N-SA_C@Sch, οι οποίες προέκυψαν από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας.

Υλικό	Συνολικό S (wt%)	1 ^ο στάδιο wt% (150-255°C)	2 ^ο στάδιο wt% (255-397°C)	Μέγιστο θεωρητικό ποσοστό S ₈ wt%
Θείο S	100	100	---	---
N-SA_C@Sch(20)	42	32	10	60
N-SA_C@Sch(23)	49	40	9	60
N-SA_C@Sch(25)	52	40	12	60

6.4.2 Περίθλαση ακτίνων – X

Στην Εικόνα 6.21 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων SA_C με θείο που έχουν προκύψει από τη μέθοδο «τήξης-διάχυσης» (Εικόνα 6.21.α) και από την χημική μέθοδο ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα (Εικόνα 6.21.β), σε σύγκριση με το αντίστοιχο ακτινογράφημα του στοιχειακού θείου. Στην πρώτη περίπτωση το σύνθετο υλικό με ποσοστό φόρτωσης θείου 1:6 εμφανίζει τις περισσότερες κρυσταλλικές κορυφές του θείου με ισχυρή ένταση, γεγονός που συνεπάγεται ότι ένα μεγάλο ποσοστό του θείου βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού. Αντιθέτως, το ακτινογράφημα του σύνθετου με μικρότερο ποσοστό φόρτωσης (1:2.5) δεν εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του θείου, επομένως όλο το ποσοστό θείου βρίσκεται στο εσωτερικό των πόρων της μήτρας. Παράλληλα, το

ποσοστό θείου που βρέθηκε από την θερμική ανάλυση 70% είναι πολύ κοντά στο θεωρητικό ποσοστό που μπορεί να φιλοξενηθεί στους πόρους της συγκεκριμένης μήτρας, το οποίο ήταν 72%.

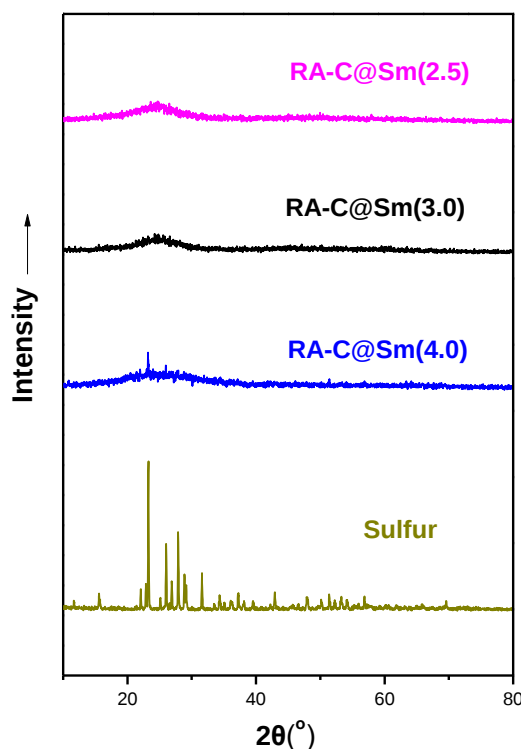


Εικόνα 6.21 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων (α) SA_C@Sm, (β) SA_C@Sch με διαφορετικά ποσοστά θείου, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur).

Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων υλικών που έχουν προκύψει από την χημική μέθοδο (Εικόνα 6.21.β), παρατηρείται ότι το υλικό SA_C@Sch(30), το οποίο σύμφωνα με την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG%) περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό θείου (79% S), εμφανίζει έντονες κορυφές ανάκλασης οι οποίες ταυτοποιούνται με την κρυσταλλική φάση του θείου.[163] Όσο το ποσοστό θείου στη μήτρα του άνθρακα μικραίνει, τόσο μικραίνει η ένταση και το πλήθος των κορυφών ανάκλασης του κρυσταλλικού θείου. Έτσι, στο σύνθετο SA_C@Sch(25) οι κορυφές του θείου διακρίνονται ελάχιστα, ενώ στο SA_C@Sch(20) εξαφανίζονται τελείως. Συγκριτικά με τη θερμική ανάλυση και την ποροσιμετρία αζώτου, το σύνθετο SA_C@Sch(25) με 77% θείο είναι εκείνο που πλησίασε το θεωρητικό ποσοστό φόρτωσης θείου το οποίο είναι 72%.

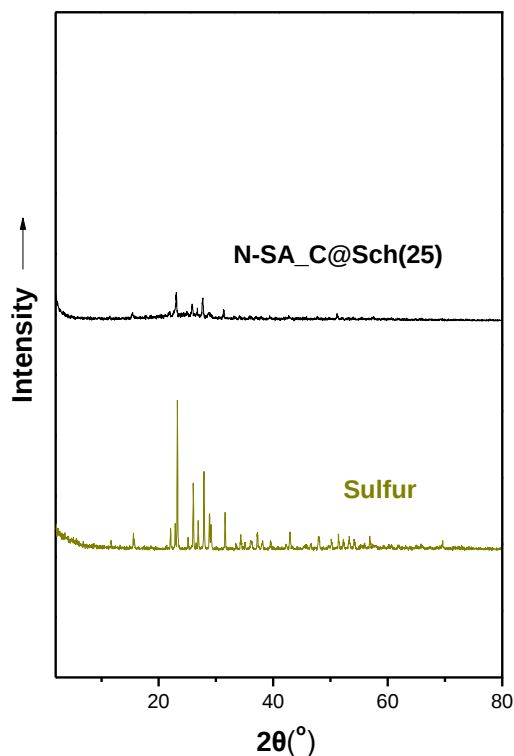
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων υλικών RA_C με θείο σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης θείου (Εικόνα

6.22). Στην περίπτωση αυτή, το σύνθετο υλικό με ποσοστό φόρτωσης 1:3 επιδुकνείει την πιο καλή συμπεριφορά καθώς δεν εμφανίζει τις κρυσταλλικές κορυφές του θείου και παράλληλα από τις καμπύλες TG φάνηκε ότι περιέχει υψηλό ποσοστό θείου 73% ίσο με τη θεωρητική του τιμή (73%).



Εικόνα 6.22 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων RA_C@Sm με διαφορετικά ποσοστά θείου, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur).

Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά τροποποιημένου άνθρακα/ θείου, επιλέχθηκε προς περαιτέρω μετρήσεις μόνο το σύνθετο με τη μεγαλύτερη αναλογία σε θειοθειικό νάτριο N-SA_C@Sch(25), διότι ήταν το μοναδικό δείγμα που εμφάνισε ικανοποιητικό ποσοστό θείου στη θερμική ανάλυση (52%). Το θεωρητικό ποσοστό θείου βάσει της ποροσιμετρίας αζώτου βρέθηκε 60%, ωστόσο στο ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X διακρίνονται κορυφές του κρυσταλλικού θείου με μικρή ένταση. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η πρόσβαση του θείου στους πόρους του τροποποιημένου άνθρακα πιθανόν να είναι πιο δύσκολη κι έτσι ένα μικρό ποσοστό θείου να βρίσκεται στην εξωτερική του επιφάνεια.



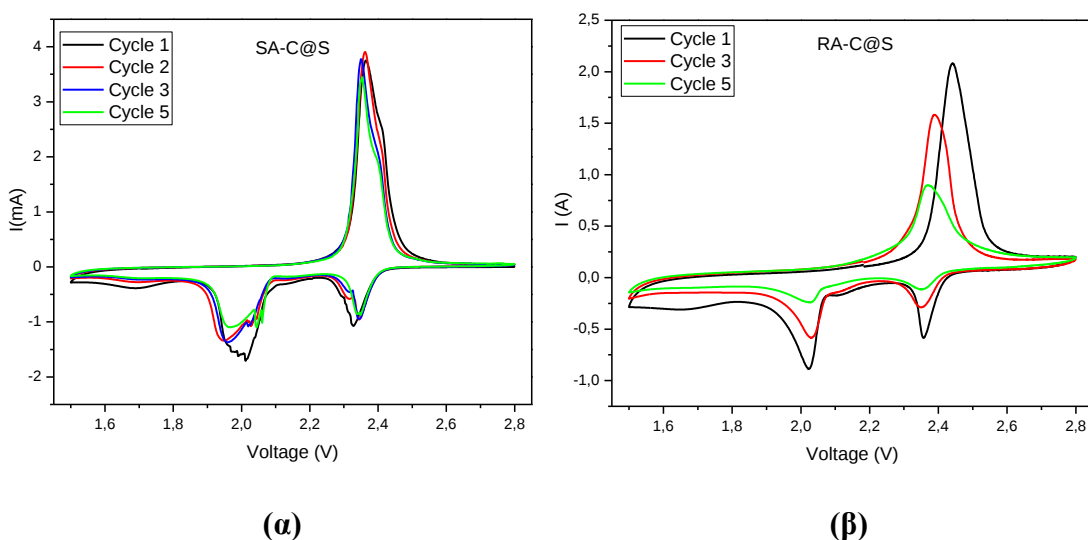
Εικόνα 6.23 Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X του σύνθετου N-SA_C@Sch(1:25), συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του θείου (sulfur).

Τα σύνθετα υλικά τα οποία δοκιμάστηκαν ως κάθοδοι σε κελιά μπαταρίας λιθίου θείου, επιλέχθηκαν βάσει του ποσοστού θείου που περιείχαν σε σύγκριση με το θεωρητικό, συνδυαστικά με την επιβεβαίωση από την περίθλαση ακτίνων X ότι το μεγαλύτερο ποσοστό θείου βρίσκεται στο εσωτερικό των πόρων. Συνεπώς, τα σύνθετα που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι είναι: α) SA_C@Sm(2.5), β) SA_C@Sch(25), γ) RA_C@Sm(3.0) και δ) N-SA_C@Sch(25), τα οποία για λόγους συντομίας, στις επόμενες ενότητες θα αναφέρονται ως εξής: SA_C@Sm, SA_C@Sch, RA_C@Sm και N-SA_C@Sch, αντίστοιχα.

6.5 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Στην Εικόνα 6.24 παρουσιάζονται τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας (CV) της καθόδου SA_C@Sm σε ρυθμό σάρωσης 0.1 mV/s για τους πρώτους 5 κύκλους (α) και το αντίστοιχο διάγραμμα της καθόδου RA_C@Sm σε ίδιες συνθήκες (β). Στην περίπτωση των καμπυλών CV της καθόδου SA_C@Sm εμφανίζονται δυο κορυφές αναγωγής (από την κάθοδο) στα 2.35 και 2.05 V οι οποίες αντιστοιχούν στην μετατροπή του στοιχειακού θείου S₈ σε πολυσουλφίδια λιθίου μεγάλης αλυσίδας και

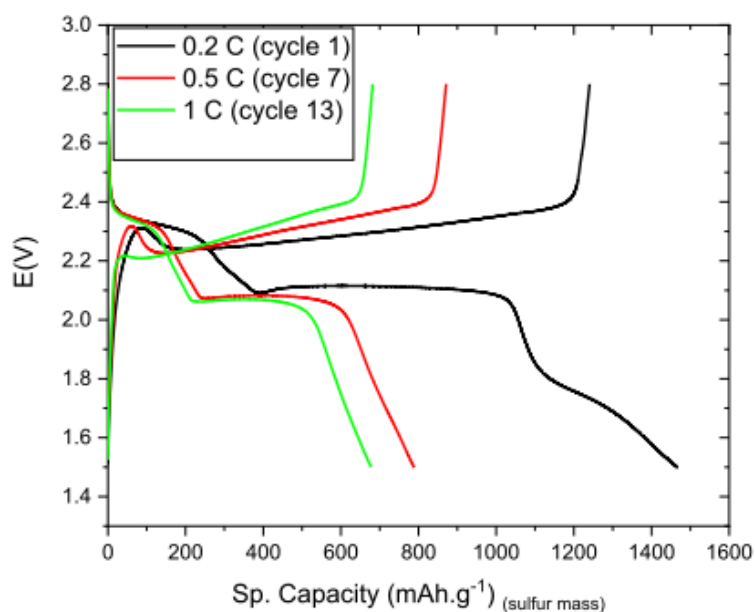
μικρής αλυσίδας αντίστοιχα. Στην ανοδική σάρωση, η κορυφή οξείδωσης στα 2.4 V σχετίζεται με την μετατροπή των πολυσουλφιδίων λιθίου σε στοιχειακό θείο (αντίστροφη διαδικασία). Η μικρή κορυφή καθόδου στα 1.7 V οφείλεται στην διάλυση του LiNO_3 το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο του ηλεκτρολύτη, και παρατηρείται μόνο στον πρώτο κύκλο. Όσον αφορά τις καμπύλες CV της καθόδου RA_C@Sm, η καμπύλη του πρώτου κύκλου εμφάνισε τις τυπικές κορυφές οξείδωσης αναγωγής των μπαταριών λιθίου-θείου. Ωστόσο, στους κύκλους που ακολούθησαν παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση του εμβαδού και μετατόπιση των καθοδικών και ανοδικών κορυφών, το οποίο συνεπάγεται την υποβάθμιση του ηλεκτροδίου και τη ραγδαία μείωση της ειδικής χωρητικότητας.



Εικόνα 6.24 Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας (CV) των ηλεκτροχημικών κελιών α) με κάθοδο SA_C@Sm και β) RA_C@Sm, σε ρυθμό σάρωσης 0.1 mV/s για τους πρώτους 5 κύκλους.

Οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης (voltage profile) της καθόδου SA_C@Sm σε διαφορετικούς ρυθμούς 0.2, 0.5 και 1 C (Εικόνα 6.25), έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τις αντίστοιχες καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας. Κατά την πρώτη εκφόρτιση σε 0.2 C, παρατηρούνται 2 πλατό δυναμικού στα ~2.35 και 2.1 V, τα οποία οφείλονται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αναγωγής του S_8 σε πολυσουλφίδια λιθίου υψηλής τάξης (Li_2S_x , $4 < x < 8$) και στην πορεία σε χαμηλότερης τάξης πολυσουλφίδια λιθίου (Li_2S_2 , Li_2S), αντίστοιχα.[204] Επιπλέον, η συνεισφορά της αρχικής χωρητικότητας σε τάση χαμηλότερη των 1.7 V αντιστοιχεί στην μη αναστρέψιμη ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία και σε αυτή τη περίπτωση οφείλεται στη διάλυση του πρόσθετου

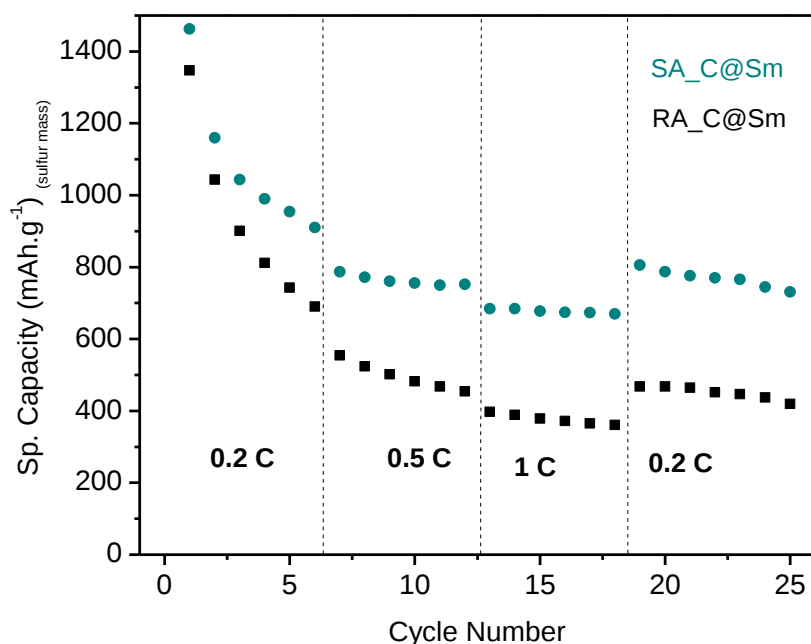
LiNO₃, και συμβαίνει έντονα στον πρώτο κύκλο ενώ εξομαλύνεται στους υπόλοιπους.[177] Η αρχική ειδική χωρητικότητα κατά την εκφόρτιση ήταν αρκετά υψηλή 1463 mAh/g σε 0.2 C. Στους επόμενους κύκλους η ειδική χωρητικότητα ήταν 786 (κύκλος 7) και 684 mAh/g (κύκλος 13), για 0.5 και 1 C, αντίστοιχα.



Εικόνα 6.25 Καμπύλες φόρτισης/ εκφόρτισης της καθόδου SA_C@Sm σε διαφορετικούς ρυθμούς 0.2, 0.5 και 1 C.

Στην Εικόνα 6.26 παρατίθενται τα προφίλ σταθερότητας της καθόδου SA_C@Sm συγκριτικά με εκείνα της καθόδου RA_C@Sm, σε διαφορετικούς ρυθμούς 0.2, 0.5 και 1 C. Με την αύξηση του ρυθμού C (C rate) μειώνεται ο χρόνος φόρτισης/εκφόρτισης της μπαταρίας και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται πιο γρήγορα. Ως αποτέλεσμα η διάχυση των ιόντων λιθίου πραγματοποιείται πιο δύσκολα και έτσι αντιδρούν μόνο με ένα μέρος της μάζας του ενεργού υλικού, οδηγώντας σε χαμηλή συνεισφορά του θείου στην τιμή της ειδικής χωρητικότητας. Η κάθοδος SA_C@Sm εμφανίζει καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά με υψηλότερες τιμές ειδικής χωρητικότητας σε σχέση με την κάθοδο RA_C@Sm, σε όλους τους διαφορετικούς ρυθμούς C. Ακόμη και όταν ο ρυθμός C αυξάνεται κατά 5 φορές (από 0.2 σε 1 C), η τιμή της ειδικής χωρητικότητας παραμένει σε υψηλά επίπεδα 684 mAh/g, υποδεικνύοντας πολύ καλή προσαρμογή της καθόδου SA_C@Sm στις αλλαγές ρυθμού C. Όταν ο ρυθμός επιστρέφει σε 0.2 C η κάθοδος SA_C@Sm παρουσιάζει πολύ καλή αναστρέψιμη ειδική χωρητικότητα 806 mAh/g, σε

αντίθεση με την κάθοδο RA_C@Sm της οποίας η τιμή της ειδικής χωρητικότητας αυξάνεται μόλις στα 468 mAh/g. Συνεπώς, το ηλεκτροχημικό κελί με κάθοδο RA_C@Sm υποφέρει από το φαινόμενο “shuttle effect”, με το μεγαλύτερο ποσοστό θείου να διαχέεται και να διαλύεται στον ηλεκτρολύτη αμέσως μετά την πρώτη λιθίωση/ απολιθίωση. Έτσι, το κελί οδηγείται σε ασταθή απόδοση και ραγδαία μείωση της ειδικής χωρητικότητας ακόμη και από τους πρώτους κύκλους.

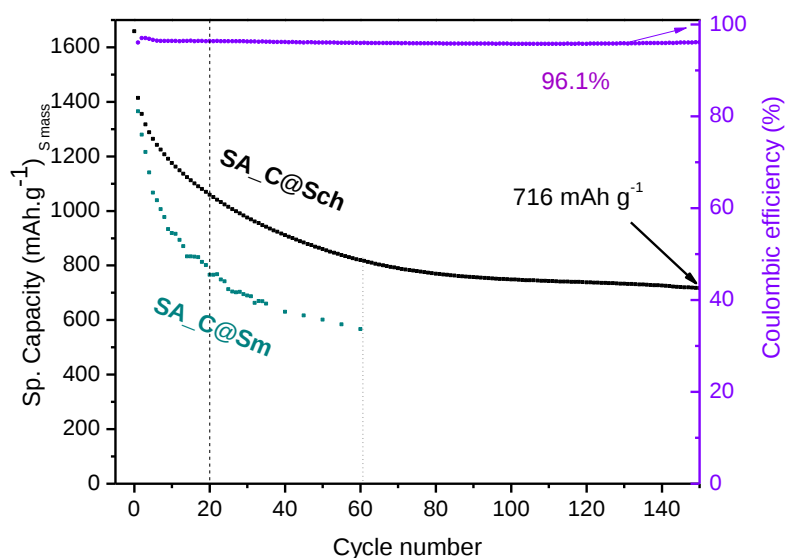


Εικόνα 6.26 Προφίλ σταθερότητας των υλικών καθόδου SA_C@Sm και RA_C@Sm, σε διαφορετικούς ρυθμούς 0.2, 0.5 και 1C.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, η κάθοδος με μήτρα άνθρακα το υλικό SA_C επέδειξε πολύ καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά συγκριτικά με την κάθοδο στην οποία χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα το υλικό RA_C. Ωστόσο, παρά την καλή απόδοση της καθόδου SA_C@Sm, υπάρχουν αρκετά περιθώρια βελτίωσης όσον αφορά την σταθερότητα και την εξασφάλιση υψηλότερης παραμένουσας ειδικής χωρητικότητας του κελιού για περισσότερους κύκλους. Για τον λόγο αυτό, στα πλαίσια βελτίωσης της ομογενούς διασποράς του θείου στον άνθρακα, μόνο στην περίπτωση του SA_C δοκιμάστηκε και η χημική μέθοδος ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα μέσω χημικής αντίδρασης, με αποτέλεσμα το σύνθετο SA_C@Sch.

Στην Εικόνα 6.27 παρουσιάζονται το προφίλ σταθερότητας και ο συντελεστής Coulomb της καθόδου SA_C@Sch συγκριτικά με την κάθοδο SA_C@Sm, σε 0.2 C. Από τους αρχικούς ακόμη κύκλους εμφανίζεται μεγάλη διαφορά στην εξασθένιση της χωρητικότητας των δύο καθόδων, με το ηλεκτρόδιο SA_C@Sch να διατηρεί το 75%

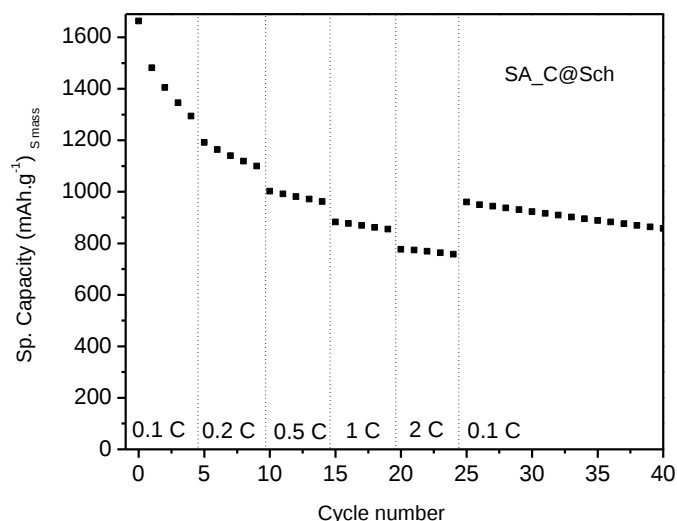
της αρχικής του χωρητικότητας, σε αντίθεση με το ηλεκτρόδιο SA_C@Sm, το οποίο διατήρησε μόλις το 52% της αρχικής του χωρητικότητας, για τους 20 πρώτους κύκλους. Έπειτα από 60 κύκλους η παραμένουσα ειδική χωρητικότητα ήταν 816 και 567 mAh/g, για τις καθόδους SA_C@Sch και SA_C@Sm, αντίστοιχα.



Εικόνα 6.27 Προφίλ σταθερότητας των υλικών καθόδου SA_C@Sm και SA_C@Sch, σε 0.2 C.

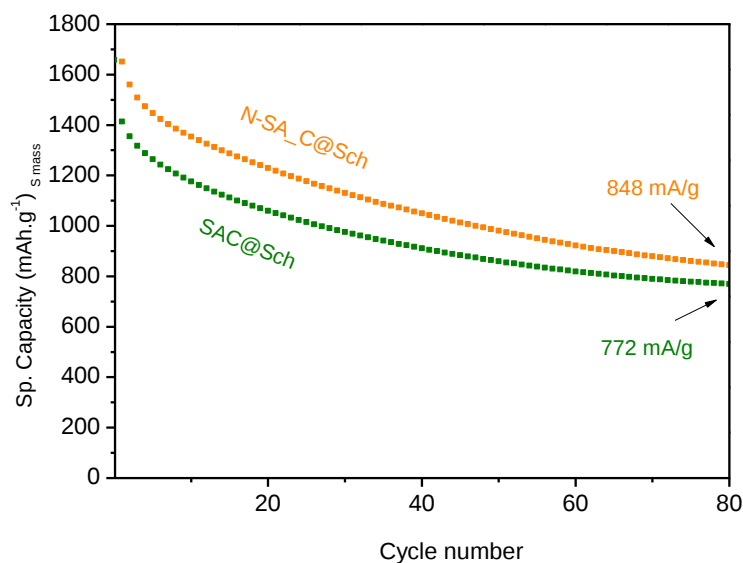
Η ειδική χωρητικότητα της καθόδου SA_C@Sch μετά τον εξηκοστό κύκλο σταθεροποιείται σε μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα να παραμένει σε αρκετά υψηλή τιμή 716 mAh/g ακόμη και μετά από 150 κύκλους. Επιπροσθέτως, ο συντελεστής Coulomb ο οποίος υπολογίστηκε 96.1% στο μεγαλύτερο μέρος του, είναι εξαιρετικά σταθερός πλησιάζοντας την ιδανική τιμή 100%. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πολύ καλή ηλεκτροχημική αναστρεψιμότητα και μεγάλη συνεισφορά του θείου στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της μπαταρίας.

Το προφίλ σταθερότητας της καθόδου SA_C@Sch σε διαφορετικούς ρυθμούς C (0.1, 0.2, 0.5, 1.0 και 2.0 C) επιβεβαιώνει την πολύ καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά της καθόδου ακόμη και σε μεγάλα C rates όπως 1 και 2C με τιμές ειδικής χωρητικότητας ίσες με 882 και 776 mAh/g, αντίστοιχα. Έπειτα από 24 κύκλους κι ενώ ο ρυθμός έχει επιστρέψει στο 0.1 C, η τιμή της ειδικής χωρητικότητας αυξάνεται στα 960 mAh/g, υποδεικνύοντας πολύ καλή συμπεριφορά στις αλλαγές ρεύματος.



Εικόνα 6.28 Προφίλ σταθερότητας της καθόδου SA_C@Sch, σε διαφορετικούς ρυθμούς 0.1, 0.2, 0.5, 1 και 2 C.

Η μελέτη του υλικού SA_C στη συγκεκριμένη εφαρμογή συνεχίστηκε δοκιμάζοντας τον τροποποιημένο με ετερομάδες αζώτου άνθρακα N-SA_C ως μήτρα του ενεργού υλικού σε μπαταρίες λιθίου -θείου. Στην Εικόνα 6.29 παρατίθενται τα προφίλ σταθερότητας των δύο υλικών καθόδου σε ρυθμό 0.2 C. Οι αρχικές ειδικές χωρητικότητες και των δύο υλικών ήταν πολύ υψηλές (~1650 mAh/g), πολύ κοντά στην θεωρητική χωρητικότητα του θείου (1675 mAh/g). Ωστόσο από τους πρώτους κύκλους διαπιστώθηκε ότι η κάθοδος N-SA_C@Sch εμφάνιζε υψηλότερες τιμές ειδικής χωρητικότητας, συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές της καθόδου SA_C@Sch. Έπειτα από 80 κύκλους οι παραμένουσες ειδικές χωρητικότητες ήταν 848 και 772 mAh/g, για τις καθόδους N-SA_C@Sch και SA_C@Sch, αντίστοιχα. Έτσι, βάσει της εξασθένησης της χωρητικότητας των δύο καθόδων, για 80 κύκλους, υπολογίστηκε ότι το ηλεκτρόδιο N-SA_C@Sch διατηρεί το 52% της αρχικής του χωρητικότητας, ενώ το ηλεκτρόδιο SA_C@Sch, διατηρεί το 47% της αρχικής του χωρητικότητας. Συνεπώς, φαίνεται ότι η προσθήκη ετερομάδων αζώτου βελτίωσε περαιτέρω την απόδοση της μπαταρίας, παρότι η κάθοδος N-SA_C@Sch περιείχε αρκετά μικρότερο ποσοστό φόρτωσης ενεργού υλικού στη μάζα της (52%), σε σχέση με την κάθοδο SA_C@Sch (77%). Η βελτίωση πιθανώς οφείλεται στην χημική δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου με τις ετερομάδες αζώτου και οξυγόνου που έχει η συγκεκριμένη μήτρα. Έτσι, τα μόρια αυτά παραμένουν στην κάθοδο και εμποδίζεται η διάχυσή τους στην πλευρά της ανόδου, περιορίζοντας το φαινόμενο “shuttle effect”.



Εικόνα 6.29 Προφίλ σταθερότητας των υλικών καθόδου SA_C@Sch και N-SA_C@Sch, σε 0.2 C.

6.6 Σύνοψη κεφαλαίου

Από τις τεχνικές χαρακτηρισμού περίθλασης ακτίνων X, φασματοσκοπίας Raman και θερμικής ανάλυσης DTA/TG, προέκυψε ότι οι δομές των πορωδών δομών άνθρακα από τετραγωνικό και ροδιζονικό οξύ, είναι κυρίως άμορφες. Μέσω της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FT-IR) και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) ανιχνεύθηκαν οι ετερομάδες αζώτου και οξυγόνου, που υπάρχουν στη δομή του τροποποιημένου άνθρακα N-SA_C. Με τη βοήθεια της ποροσιμετρίας αζώτου υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια της κάθε δομής άνθρακα και ο συνολικός όγκος πόρων, ενώ από την κατανομή πόρων, προέκυψε ότι οι δομές τους έχουν ιεραρχημένο πορώδες. Χρησιμοποιώντας τις τιμές των όγκων πόρων και τη σχέση 12, υπολογίστηκαν τα θεωρητικά ποσοστά φόρτωσης θείου στις μήτρες του άνθρακα ίσα με 72, 73 και 60 %, για τα υλικά SA_C, RA_C και N-SA_C, αντίστοιχα.

Από τις δοκιμές προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου παρατηρήθηκε ότι το υλικό N-SA_C έχει εξαιρετική ικανότητα στην προσρόφηση των Li₂S₆, με απομάκρυνση 80.5% της αρχικής τους συγκέντρωσης, συνδυάζοντας φυσική και χημική προσρόφηση. Όσον αφορά τους μη τροποποιημένους άνθρακες, ο RA_C φαίνεται να υπερτερεί κατά πολύ στην φυσική προσρόφηση των Li₂S₆

απομακρύνοντας το 53% της αρχικής τους συγκέντρωσης, σε σχέση τον SA_C ο οποίος απομάκρυνε μόλις το 17% της αρχικής τους συγκέντρωσης.

Στην πορεία δοκιμάστηκαν 2 μέθοδοι παρασκευής σύνθετου υλικού άνθρακα/θείου καθώς και διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης θείου στον άνθρακα, στην κάθε περίπτωση. Χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και της περίθλασης ακτίνων X, προέκυψαν για κάθε σύνθετο τα ιδανικά ποσοστά φόρτωσης άνθρακα/θείου. Τα σύνθετα τα οποία επιλέχθηκαν να δοκιμαστούν ως κάθοδοι σε κελιά μπαταρίας λιθίου- θείου ήταν τα εξής: SA_C@Sm(1:2.5), SA_C@Sch(1:25), RA_C@Sm(1:3) και N-SA_C@Sch(1:2.5). Η κάθοδος RA_C@Sm είχε χαμηλή απόδοση στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις καθώς η τιμή της ειδικής χωρητικότητας μειωνόταν με μεγάλο ρυθμό. Παρά την αδυναμία του υλικού του RA_C να λειτουργήσει καλά ως μήτρα θείου σε κάθοδο, είναι αρκετά υποσχόμενο ως τροποποιητής διαχωριστή των μπαταριών λιθίου-θείου καθώς όπως απεδείχθη από τις δοκιμές προσρόφησης είναι αρκετά αποτελεσματικό στη δέσμευση πολυσουλφιδίων. Αντίθετα, το υλικό SA_C παρότι έδειξε μικρή ικανότητα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου, λειτούργησε πολύ καλύτερα ως μήτρα θείου στην κάθοδο. Όσον αφορά τις 2 διαφορετικές μεθόδους ένθεσης θείου στη μήτρα του άνθρακα SA_C, απεδείχθη ότι η χημική μέθοδος ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα μέσω αντίδρασης, προσέδωσε μεγαλύτερη σταθερότητα στην κάθοδο σε σχέση με τη μέθοδο τήξης- διάχυσης. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα πιθανώς συνδέεται με την πιο ομοιόμορφη διασπορά του θείου στη μήτρα του άνθρακα, που επιτυγχάνεται με την πρώτη μέθοδο. Τέλος, η τροποποίηση του άνθρακα με ετερομάδες N φαίνεται να βελτίωσε την απόδοση της καθόδου, έχοντας τη μεγαλύτερη παραμένουσα χωρητικότητα σε διάστημα 80 κύκλων από όλες τις υπόλοιπες καθόδους που δοκιμάστηκαν. Στον Πίνακα 6.8 συγκρίνεται η απόδοση της καθόδου N-SA_C@Sch με άλλες καθόδους της βιβλιογραφίας, οι οποίες περιέχουν ετερομάδες αζώτου, όπου παρατηρείται ότι η τιμή τόσο της αρχικής όσο και της παραμένουσας χωρητικότητας σε 80 κύκλους είναι αρκετά ικανοποιητική.

Πίνακας 6.8 Βιβλιογραφική σύγκριση της χωρητικότητας του υλικού καθόδου N-SA_C@Sch σε σχέση με άλλα υλικά καθόδου άνθρακα, με ετερομάδες αζώτου.

Υλικό ¹	S (wt %)	Αρχική C (mAh g ⁻¹)	Παραμένονσα C/ 80 κύκλους (mAh g ⁻¹)	C-rate	Ref.
N-HPC	69	1355	680	0.2	[127]
Biomass NHPC	54	1535	800	0.2	[205]
NC/CNTs	89	1141	550	1.0	[206]
N-MPC	63	1327	750	0.1	[207]
NDHC@C	72	900	800	0.2	[208]
N-SA_C	52	1560	848	0.2	

1. N-HPC: ιεραρχημένος πορώδης άνθρακας με ετερομάδες N, Biomass NHPC: ιεραρχημένος πορώδης άνθρακας με ετερομάδες N προερχόμενος από βιομάζα, NC/CNTs: σύνθετη δομή πορώδους άνθρακα με ετερομάδες N και νανοσωλήνες άνθρακα, N-MPC: μεσοπορώδης άνθρακας με ετερομάδες N, NDHC@C: ιεραρχημένη δομή πορώδους άνθρακα με ετερομάδες N και κελύφη μεσοπορώδους και μικροπορώδους άνθρακα.

7.Αποτελέσματα

“Υβριδικές δομές άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου ως υλικά προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου, και τροποποιητές διαχωριστή μπαταριών λιθίου-θείου.”

7.1 Εισαγωγή κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα από την τροποποίηση των πορωδών δομών άνθρακα CMK-3, SA_C και AC_PG με νανοκαλώδια (nanowires) καρβιδίου του βορίου. Για τον έλεγχο της δομής των υβριδικών υλικών που προέκυψαν μετά την τροποποίηση των αρχικών υλικών άνθρακα, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές χαρακτηρισμού όπως φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR), φασματοσκοπία Raman και περίθλαση ακτίνων X. Η μορφολογία τους μελετήθηκε με μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ενώ τα πορώδη χαρακτηριστικά τους μελετήθηκαν με ποροσιμετρία αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε επίσης θερμική ανάλυση DTA/TG/DTG, ώστε να μελετηθεί τόσο η καύση του άνθρακα όσο και η οξείδωση του καρβιδίου του βορίου.

Στην συνέχεια ερευνάται η ικανότητα των υβριδικών υλικών πορώδους άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου στην προσρόφηση των πολυσουλφιδίων λιθίου, τα οποία δημιουργούνται κατά τη λειτουργία της μπαταρίας και προκαλούν το “shuttle effect”.

Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό μπαταριών λιθίου-θείου οι οποίες περιλαμβάνουν τροποποιημένους και μη διαχωριστές, με σκοπό να ερευνηθεί η συνεισφορά των υλικών της τροποποίησης στην βελτίωση της λειτουργίας της μπαταρίας. Πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικές μετρήσεις φόρτισης/ εκφόρτισης, από τις οποίες προέκυψαν καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης (voltage profile) και προφίλ σταθερότητας.

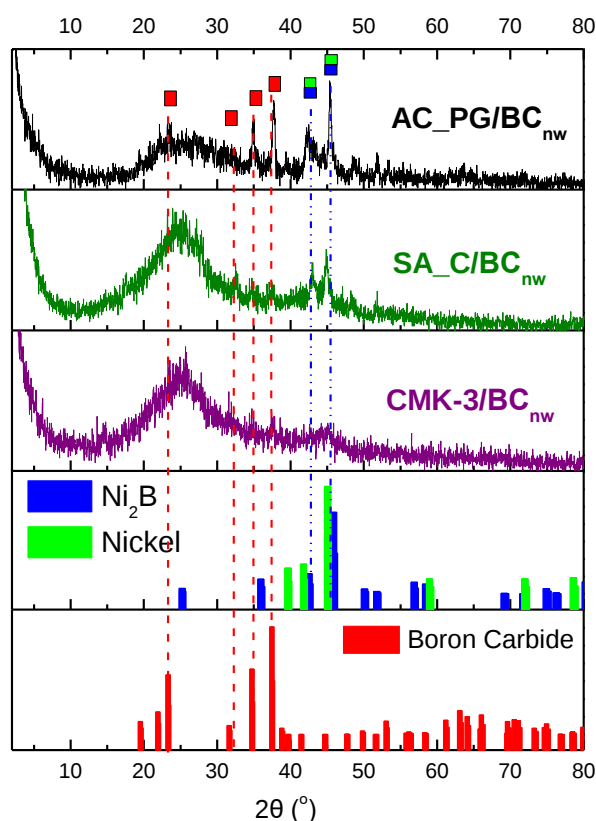
7.2 Μελέτη δομής και ιδιοτήτων των υβριδικών δομών άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου

7.2.1 Περίθλαση ακτίνων – X

Στα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X των υβριδικών δομών άνθρακα/καρβιδίων του βορίου (Εικόνα 7.1), εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του καρβιδίου του βορίου ($C_{1.99}B_{12.88}$ 96-223-5963, ταυτοποίηση με το λογισμικό match!3) που σημειώνονται με κόκκινα τετράγωνα στα γραφήματα, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση των καρβιδίων του βορίου στις μήτρες των πορωδών υλικών άνθρακα. [209] Παράλληλα, σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται

και οι κορυφές που σημειώνονται με μπλε και πράσινα τετράγωνα, της φάση του βοριδίου του νικελίου (Ni_2B 96-151-1266, ταυτοποίηση με το λογισμικό match!3) και του νικελίου (Ni 96-901-3008), αντίστοιχα, τα οποία σχηματίστηκαν κατά την διάρκεια της σύνθεσης από την αντίδραση του βορίου με το νικέλιο που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης. [86][210] Το νικέλιο και το βορίδιο του νικελίου δεν απομακρύνθηκαν από την υβριδική δομή άνθρακα/καρβίδιο του βορίου καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ενισχύουν τη δέσμευση πολυσουλφιδίων λιθίου και δρουν καταλυτικά στις οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις, κατά τη λειτουργία της μπαταρίας, όπως τα περισσότερα ετεροάτομα. [88][211][212]

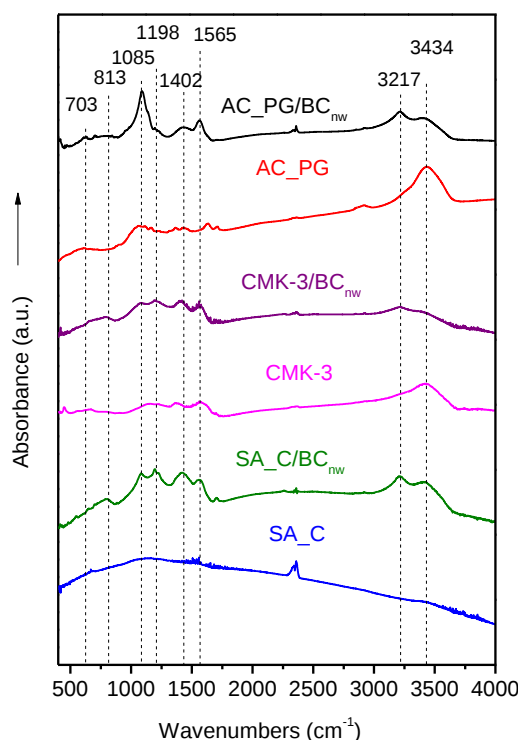
Στο ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X του υβριδικού υλικού $\text{CMK-3/BC}_{\text{nw}}$ οι κορυφές που οφείλονται στο καρβίδιο του βορίου, καθώς και στα Ni , Ni_2B εμφανίζονται με πολύ μικρή ένταση. Ωστόσο, η ύπαρξη και ο σχηματισμός νανοκαλωδίων καρβιδίων του βορίου, επιβεβαιώνεται σε συνδυασμό και με τη θερμική ανάλυση και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης που ακολουθεί στη συνέχεια.



Εικόνα 7.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υβριδικών δομών άνθρακα/καρβιδίων του βορίου συγκριτικά με τα διαγράμματα των ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων καρβιδίου του βορίου ($\text{C}_{1.99}\text{B}_{12.88}$ 96-223-5963), νικελίου (Ni 96-901-3008) και βοριδίου του νικελίου (Ni_2B 96-151-1266).

7.2.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου FT-IR

Στην Εικόνα 7.2 παρατίθενται τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου FT-IR των υβριδικών δομών άνθρακα-καρβιδίων του βορίου. Στα φάσματα των υβριδικών υλικών εμφανίζονται ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στο καρβίδιο του βορίου. Συγκεκριμένα, η ταινία απορρόφησης στους 1085 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των εικοσάεδρων του καρβιδίου του βορίου (B_{12}). Στην περιοχή χαμηλών κυμματάριθμων ($\sim 603\text{--}706\text{ cm}^{-1}$) εμφανίζονται ταινίες απορρόφησης μικρής έντασης, οι οποίες αντιστοιχούν επίσης σε δονήσεις του καρβιδίου του βορίου. [213] Η ταινία απορρόφησης στους 1565 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται είτε σε δονήσεις έκτασης των δεσμών $\text{C}=\text{C}$, από τη δομή της μήτρας του άνθρακα, είτε σε δονήσεις έκτασης των αλυσίδων CBC του καρβιδίου του βορίου. Παράλληλα, οι ταινίες που εμφανίζονται σε συχνότητες 813 και 1402 cm^{-1} πιθανώς να οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H και O-H , αντίστοιχα, ενώ η ταινία στους 1198 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H που βρίσκονται σε αρωματικούς δακτυλίους. Η ευρεία ταινία με κέντρο συχνοτήτων $\sim 3434\text{ cm}^{-1}$, η οποία υπάρχει σε όλα τα φάσματα, οφείλεται σε δονήσεις έκτασης μορίων νερού, που είτε έχουν προσροφηθεί φυσικά στα υλικά, είτε στη σκόνη KBr που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανής μήτρα για την παρασκευή δισκίων. Τέλος, η ταινία απορρόφησης στους 3217 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις του βορικού ανυδρίτη B_2O_3 ο οποίος εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα των υβριδικών υλικών. [213][214]

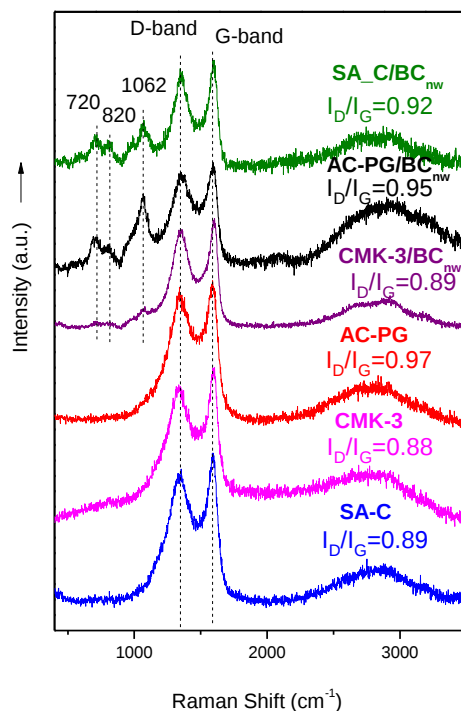


Εικόνα 7.2 Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υβριδικών δομών άνθρακα-καρβιδίων του βορίου, συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα των αρχικών δομών άνθρακα.

7.2.3 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των υβριδικών υλικών άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές D και G κορυφές των υλικών από άνθρακα. Όπως σε όλα τα υλικά άνθρακα, η ταινία -G (G-band), οφείλεται στις δονήσεις έκτασης (E_{2g}) του γραφίτη και εκφράζει την κρυσταλλικότητα/γραφιτικότητα του υλικού, ενώ η ταινία -D (D-band) μπορεί να προέρχεται από την αταξία των ατόμων του άνθρακα με sp^2 -υβριδισμό και εκφράζει τις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος αλλά και την ύπαρξη ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^3 που είναι ενδεικτικά του σχηματισμού ομάδων ατελειών. Από τους λόγους των σχετικών εντάσεων I_D/I_G οι οποίοι είναι 0.89, 0.92 και 0.95 για τα υβριδικά υλικά CMK-3/BC_{nw}, SA_C/BC_{nw} και AC_PG/BC_{nw}, αντίστοιχα και 0.88, 0.89 και 0.97 για τα CMK-3, SA_C και AC_PG/BC_{nw}, αντίστοιχα, προκύπτει ότι όλα τα υλικά έχουν διατηρήσει παρόμοια γραφιτικά χαρακτηριστικά με τις αρχικές μήτρες άνθρακα και μετά την τροποποίησή τους με τα νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου. Επιπλέον, επειδή η ταινία G είναι αρκετά οξεία (μικρό φασματοσκοπικό ημιμέρος), αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης

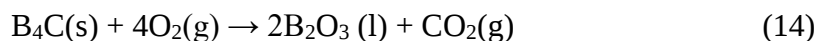
χαμηλού ποσοστού ατελειών στη γραφική δομή των υλικών. Οι ταινίες που εμφανίζονται στους 720, 820 και 1062 cm^{-1} , αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές δονήσεις του καρβίδιο του βορίου και επιβεβαιώνουν την ύπαρξή του και στα τρία υβριδικά υλικά.[215]



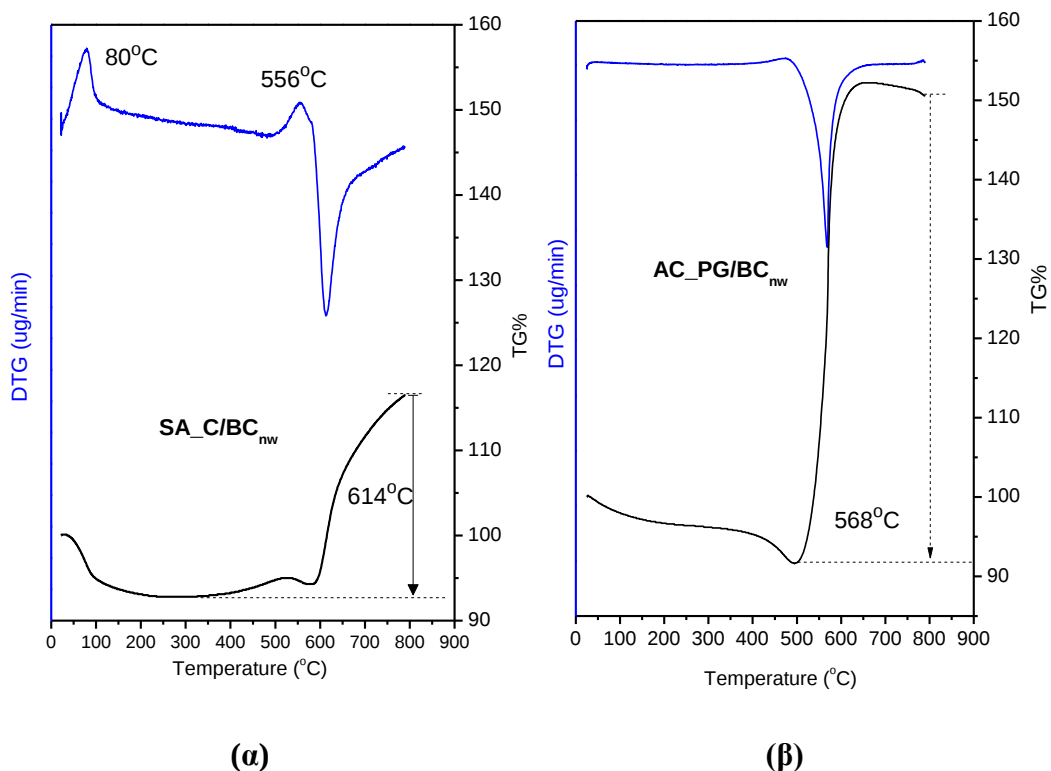
Εικόνα 7.3 Φάσματα Raman των υβριδικών δομών άνθρακα-καρβιδίων του βορίου συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα των αρχικών δομών άνθρακα .

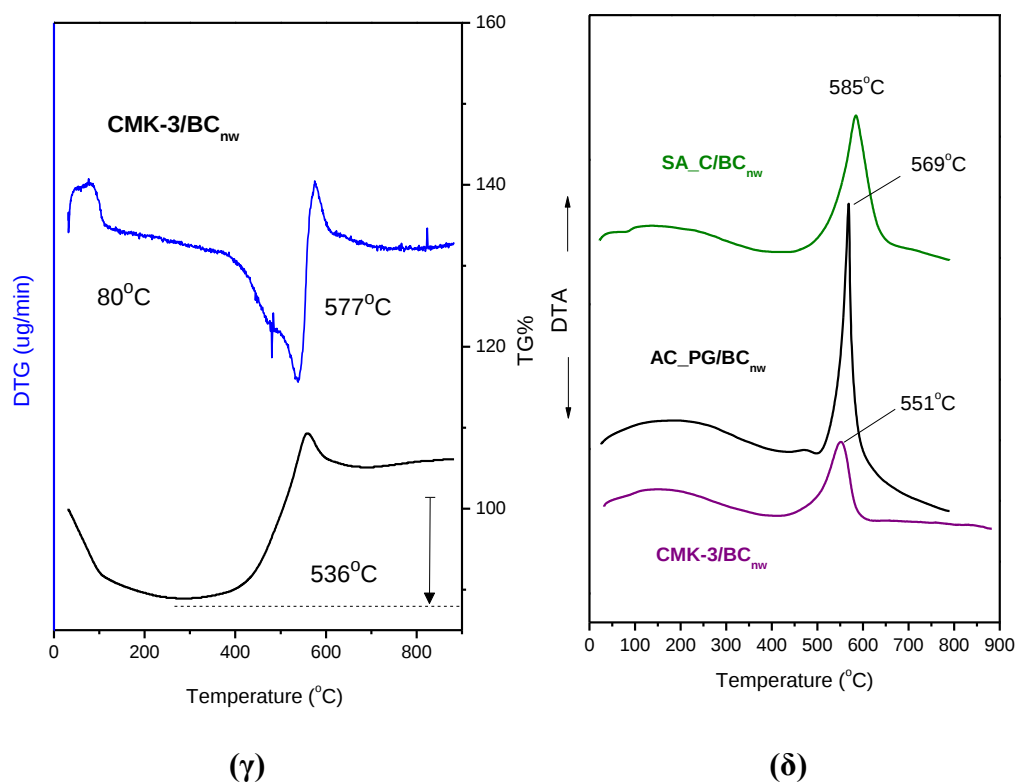
7.2.4 Θερμική ανάλυση DTA/TG

Στην Εικόνα 7.4 παρατίθενται τα διαγράμματα θερμοβαρυμετρίας και της πρώτης παραγώγου της, TG% και DTG, αντίστοιχα και οι αντίστοιχες καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTA των υβριδικών υλικών άνθρακα/BC_{nw}. Καθώς τα υβριδικά υλικά θερμαίνονται στον αέρα (ύπαρξη οξυγόνου από την ατμόσφαιρα) και σε υψηλές θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα μεταβολές οι οποίες αφορούν την καύση του άνθρακα και την οξείδωση του καρβιδίου του βορίου σε οξείδιο του βορίου, σύμφωνα με την αντίδραση 14. Οι συγκεκριμένες μεταβολές εμφανίζονται ως εξώθερμες κορυφές στις καμπύλες DTA. Στις καμπύλες TG% οι μεταβολές αυτές συνοδεύονται από μείωση μάζας, για το στάδιο της καύσης του άνθρακα και από αύξηση μάζας, για το στάδιο της οξείδωσης του καρβιδίου.



Από τις καμπύλες της πρώτης παραγώγου του σήματος TG (DTG) προκύπτει ο ρυθμός μεταβολής του βάρους του δείγματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Παρατηρείται ότι ο μέγιστος ρυθμός καύσης του άνθρακα λαμβάνει χώρα στις θερμοκρασίες των 556, 568 και 577 °C, για τα υβριδικά υλικά SA_C/BC_{nw}, AC-PG/BC_{nw} και CMK-3/BC_{nw}, αντίστοιχα. Επίσης, σε όλα τα διαγράμματα και των τριών υλικών, υπάρχει μια μεταβολή μείωσης μάζας σε χαμηλές θερμοκρασίες (80-90°C) η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας. Η αύξηση μάζας που παρατηρείται στα υβριδικά υλικά και οφείλεται στην οξείδωση του καρβιδίου του βορίου συμβαίνει σε θερμοκρασιακό εύρος 530-620 °C, το οποίο συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.[87] Η αύξηση μάζας που παρατηρείται σε θερμοκρασιακό εύρος ~ 300- 550 °C πιθανώς οφείλεται στην οξείδωση του νικελίου (Ni) σε οξείδιο του νικελίου (NiO), καθώς και στην οξείδωση του βοριδίου του νικελίου (Ni₂B) σε βορικά οξυανιόνια και οξείδιο του νικελίου, τα οποία έχουν παραμείνει στο υλικό από την σύνθεση. [87][216]–[218]

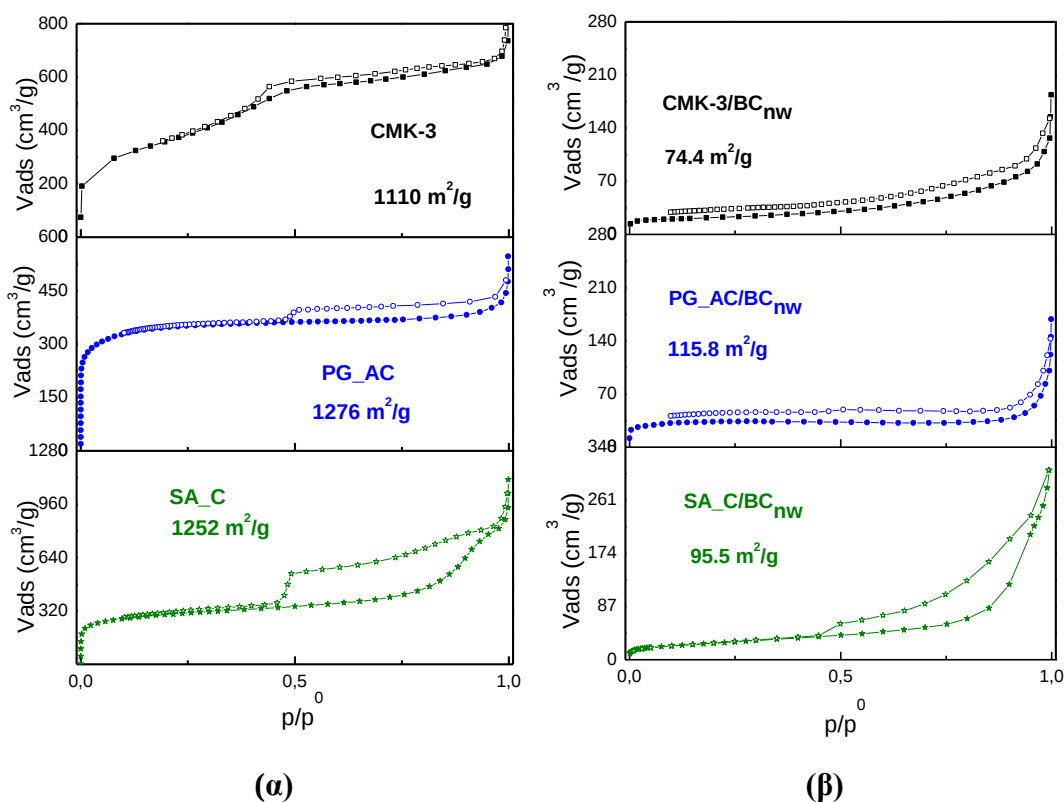




Εικόνα 7.4 Διαγράμματα θερμοβαρυμετρίας (TG%) και πρώτης παραγώγου του σήματος TG% (DTG) των α) SA_C/BC_{nw}, β) AC_PG/BC_{nw}, γ) CMK-3/BC_{nw} και δ) διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTA.

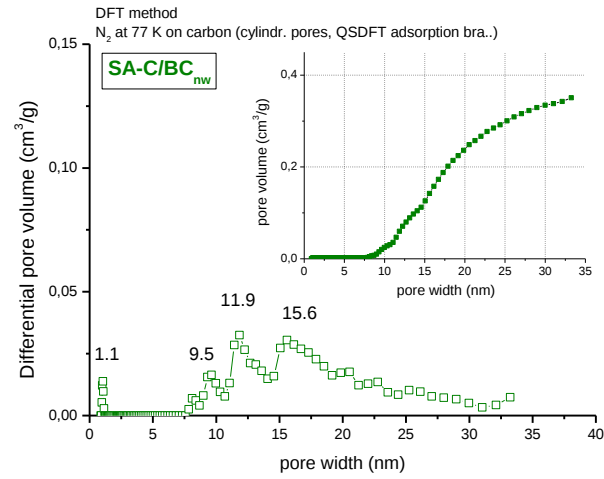
7.2.5 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας- ποροσιμετρία αζώτου

Στην Εικόνα 7.5 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου των υβριδικών υλικών BC_{nw}/ άνθρακα (Εικόνα 7.5.α) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ισόθερμες των πορωδών ανθράκων πριν την τροποποίηση (Εικόνα 7.5.β).

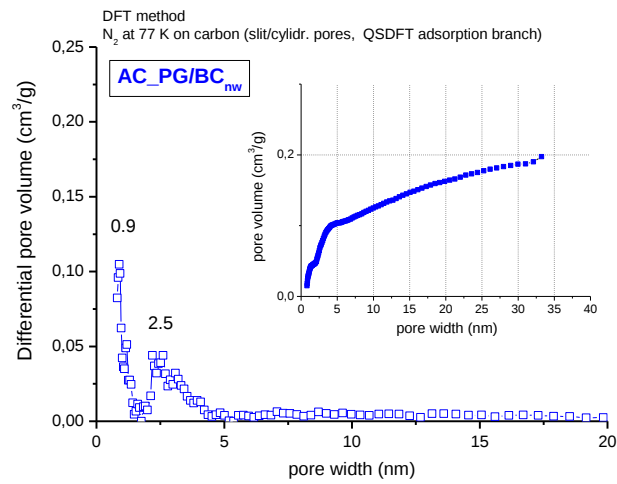


Εικόνα 7.5 Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 (α) των πορώδων ανθράκων CMK-3, AC_PG, SA_C, και (β) των υβριδικών υλικών CMK-3/BC_{nw}, AC_PG/BC_{nw}, SA_C/BC_{nw}.

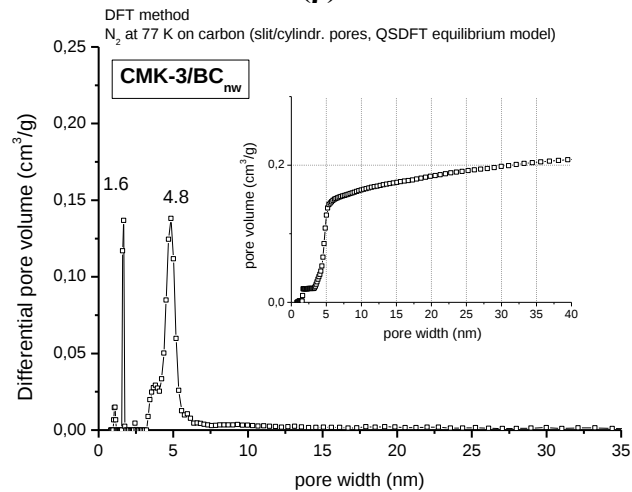
Στις ισόθερμες των υβριδικών υλικών παρατηρείται ραγδαία μείωση του προσροφημένου όγκου σε όλο το εύρος των σχετικών πιέσεων P/P^0 (0-1), σε σχέση με τις ισόθερμες των αρχικών πορώδων ανθράκων, οδηγώντας σε μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου πόρων και στις τρεις περιπτώσεις. Η σημαντική μείωση αυτών των τιμών οφείλεται στην ύπαρξη των ατόμων βορίου και νικελίου στις πορώδεις μήτρες άνθρακα, καθώς τα “nanowires” BC_{nw} που σχηματίστηκαν δεν εμφανίζουν πορώδες. Η σύνθεση για την ανάπτυξη των “nanowires” BC_{nw} στις πορώδεις μήτρες άνθρακα περιλάμβανε τον εμποτισμό του πορώδους άνθρακα σε γαλάκτωμα B-Ni. Συνεπώς, ένα μεγάλο ποσοστό των “nanowires” BC_{nw} σχηματίστηκαν στο εσωτερικό των πόρων του άνθρακα μειώνοντας έτσι κατά πολύ το συνολικό πορώδες. Επιπλέον, η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται σε τετραγωνικά μέτρα (m^2) ανά γραμμάριο υλικού, όμως η μάζα των υβριδικών υλικών προκύπτει από το άθροισμα ατόμων άνθρακα καθώς και ατόμων βορίου και νικελίου που έχουν πολύ μεγαλύτερο βάρος από τον άνθρακα.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 7.6 Κατανομές μεγέθους πόρων και όγκος πόρων των υβριδικών δομών α) SA_C/BC_{nw}, β) AC_PG/BC_{nw} και γ) CMK-3/BC_{nw}, σύμφωνα με την ανάλυση DFT.

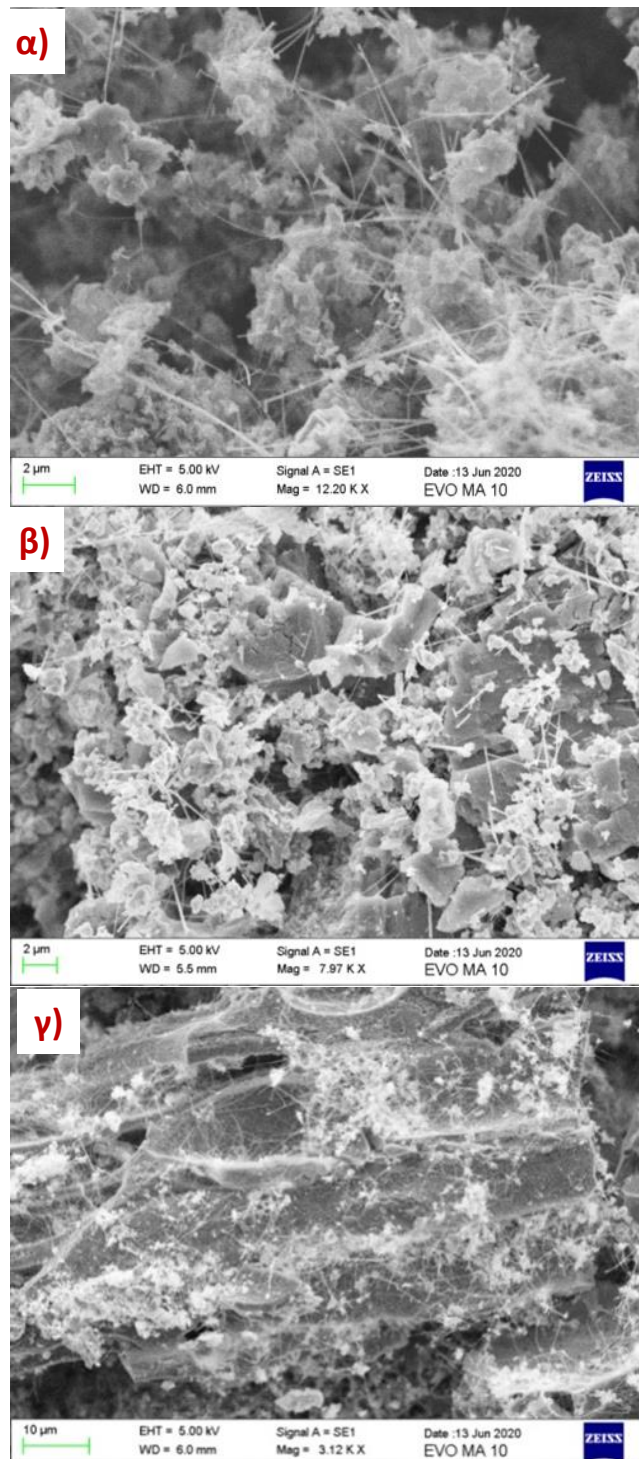
Στην Εικόνα 7.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα κατανομής πόρων και ο όγκος πόρων των υβριδικών υλικών που προέκυψαν από την ανάλυση DFT. Το σύνολο των πορώδων χαρακτηριστικών όπως και τα θεωρητικά ποσοστά φόρτωσης θείου των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με τους αρχικούς πορώδεις άνθρακες συγκεντρώνονται συνοπτικά στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1 Τα πορώδη χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών άνθρακα/BC_{nw}, συγκριτικά με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των αρχικών δομών άνθρακα.

	S_{BET}(m²/g)	V_{pore}(cm³/g)	D_{meso}(nm)	D_{micro}(nm)	Ws(%)
SA_C	1252	1.43	5.3/2.2	1.0	75
SA_C/BC_{nw}	95.5	0.351	9.5/11.9/15.6	1.1	42
AC_PG	1264	0.74	2.0/5.7	0.6/1.2	60
AC_PG/BC_{nw}	115.8	0.113	3.4	1.7	19
CMK-3	1122	0.85	3.5	1.0	63
CMK-3/BC_{nw}	74.4	0.167	4.5	1.6	26

7.2.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην Εικόνα 7.7 παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υβριδικών δομών άνθρακα/καρβιδίου του βορίου. Και στις τρεις εικόνες εμφανίζονται τα “νανοκαλώδια” (nanowires) καρβιδίου του βορίου, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξή τους σε όλες τις δομές άνθρακα. Το μήκος των “νανοκαλωδίων” ποικίλει στις διαφορετικές δομές, ωστόσο κυμαίνεται σε εύρος από 3 έως 10 μm και η διάμετρός τους κυμαίνεται σε εύρος από 100 μέχρι 200 nm.



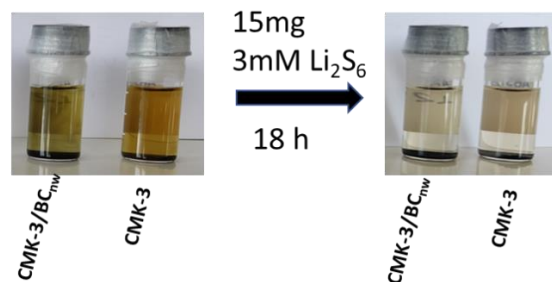
Εικόνα 7.7 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM των υβριδικών δομών α) CMK-3/BC_{nw}, β) SA_C/BC_{nw} και γ) AC_PG/BC_{nw}.

7.3 Προσρόφηση πολυσουλφιδίων λιθίου από τις υβριδικές δομές άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου

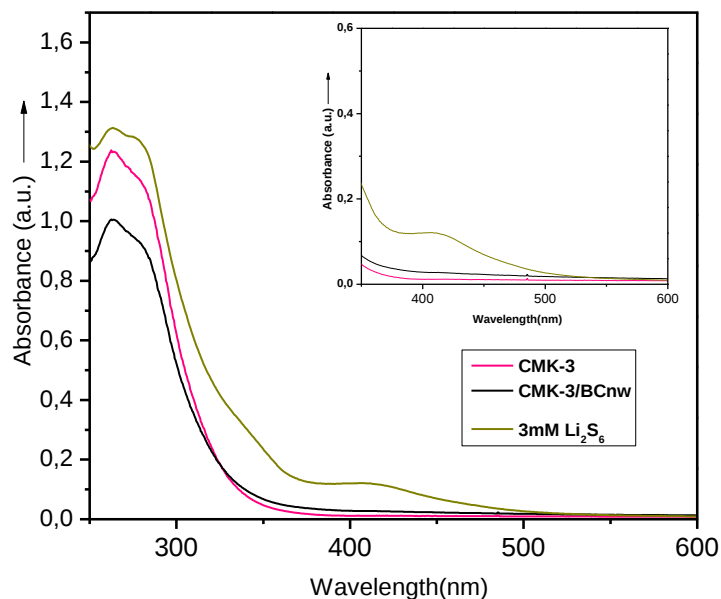
Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, η τροποποίηση εμπορικού διαχωριστή σε κελιά μπαταριών λιθίου- θείου, αποσκοπεί κυρίως στον περιορισμό του φαινομένου “shuttle effect” με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης και της διάρκειας ζωής της μπαταρίας. Συνεπώς, τα υλικά τα οποία επιλέγονται ως τροποποιητές διαχωριστών πρέπει να έχουν την ικανότητα της δέσμευσης των πολυσουλφιδίων λιθίου και τον εγκλωβισμό τους στην πλευρά της καθόδου, ώστε να αποτρέπεται η διάχυσή τους στην άνοδο.

Τα υβριδικά υλικά άνθρακα/καρβιδίου του βορίου δοκιμάστηκαν ως προσροφητές πολυσουλφιδίων του λιθίου, συγκριτικά με τους αντίστοιχους άνθρακες πριν την τροποποίηση τους με “nanowires” καρβιδίων του βορίου. Στην Εικόνα 7.8.α απεικονίζονται τα μίγματα των υλικών CMK-3 και CMK-3/BC_{nw}, με 3 ml διαλύματος Li₂S₆ (3 mM), το καθένα πριν και μετά το πέρας 18 ωρών σε ηρεμία. Αρχικά το υπερκείμενο διάλυμα των μιγμάτων είχε το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα των διαλυμάτων Li₂S₆ συγκέντρωσης 3 mM. Μετά το πέρας των 18 ωρών που τα μίγματα αφέθηκαν σε ηρεμία, παρατηρείται πλήρης αποχρωματισμός των διαλυμάτων, υποδηλώνοντας ότι και τα δύο υλικά προσροφούν σε κάποιο βαθμό τα πολυσουλφίδια λιθίου.

Σύμφωνα με τα φάσματα απορρόφησης UV- Vis των υπερκείμενων διαλυμάτων, (Εικόνα 7.8.β), φαίνεται ότι η ένταση των απορροφήσεων των κορυφών που αντιστοιχούν στα Li₂S₆, μειώνεται για τα διαλύματα μετά την προσρόφηση, σε σχέση με το αρχικό διάλυμα 3 mM Li₂S₆, τόσο στην περιοχή του ορατού όσο και του υπεριώδους. Συνεπώς οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων πολυσουλφιδίων μειώθηκαν στα διαλύματα τα οποία περιείχαν τα υλικά CMK-3 και CMK-3/BC_{nw}, με το υβριδικό υλικό να έχει προσροφήσει σε μεγαλύτερο βαθμό τα Li₂S₆.



(α)

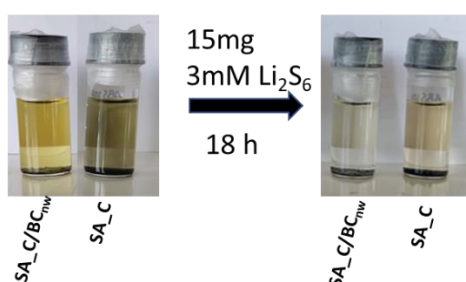


(β)

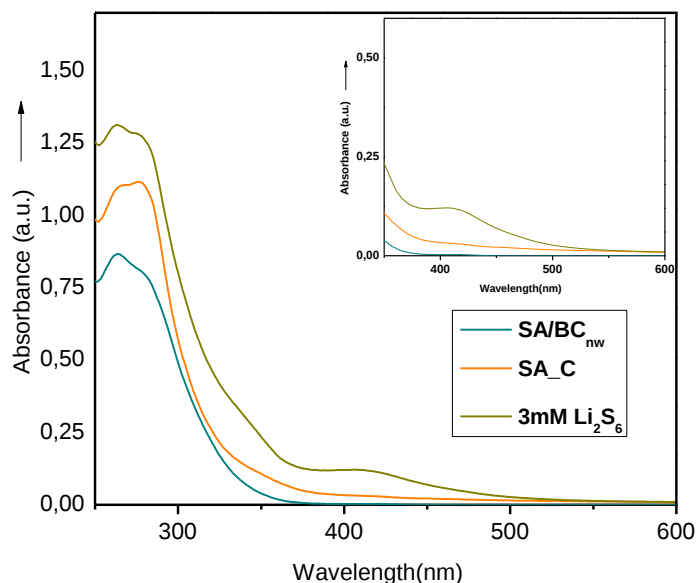
Εικόνα 7.8 α) Εικόνες των διαλυμάτων πολυσουλφιδίων 3 mM Li_2S_6 με τα υλικά CMK-3 και CMK-3/BC_{nw}, πριν και μετά το πέρας 18 ωρών. β) Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) των διαλυμάτων Li_2S_6 , μετά την διαδικασία προσρόφησης από τα υλικά CMK-3 και CMK-3/BC_{nw}, συγκριτικά με το αρχικό διάλυμα 3 mM Li_2S_6 .

Στην Εικόνα 7.9 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου παρουσία των υλικών SA_C και SA_C/BC_{nw}. Από την Εικόνα 7.9.α παρατηρείται ο πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος Li_2S_6 , στο οποίο έχει προστεθεί το υβριδικό υλικό SA_C/BC_{nw} και μερικός αποχρωματισμός του διαλύματος το οποίο περιείχε τον άνθρακα SA_C. Έτσι, παρατηρείται και οπτικά ότι το SA_C προσρόφησε μικρότερο ποσοστό των πολυσουλφιδίων λιθίου σε σχέση με το υβριδικό υλικό SA_C/BC_{nw}. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα έρχεται σε πλήρη συμφωνία και με τα αντίστοιχα φάσματα υπεριώδους-ορατού (Εικόνα 7.9.β), όπου παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση της έντασης των κορυφών που οφείλονται στα πολυσουλφίδια στο φάσμα του υβριδικού υλικού

SA_C/BC_{nw} σε σύγκριση με το φάσμα του αρχικού άνθρακα SA_C. Επίσης στην περιοχή του ορατού φάσματος, η κορυφή των Li₂S₆ έχει εξαλειφθεί πλήρως στην περίπτωση του διαλύματος που περιείχε το υλικό SA_C/BC_{nw}, σε αντίθεση με το διάλυμα που περιείχε τον άνθρακα SA_C, όπου η κορυφή των Li₂S₆ απλώς μειώθηκε συγκριτικά με εκείνη του διαλύματος αναφοράς (3 mM Li₂S₆).



(α)



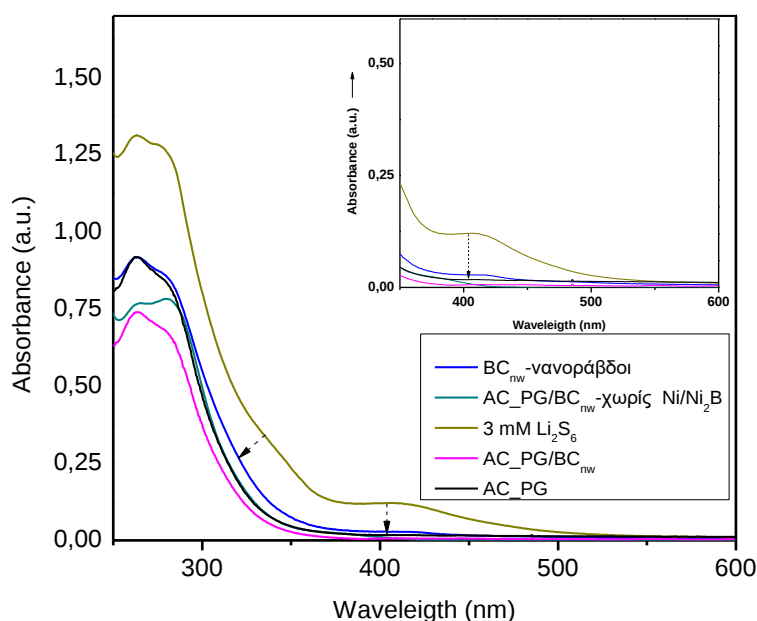
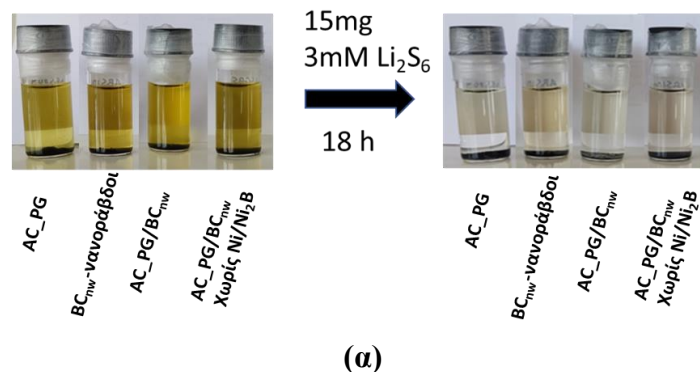
(β)

Εικόνα 7.9 α) Εικόνες των διαλυμάτων πολυσουλφιδίων 3 mM Li₂S₆ με τα υλικά SA_C και SA_C/BC_{nw}, πριν και μετά το πέρας 18 ωρών. β) Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) των διαλυμάτων Li₂S₆, μετά την διαδικασία προσρόφησης από τα SA_C και SA_C/BC_{nw}, συγκριτικά με το αρχικό διάλυμα 3 mM Li₂S₆.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη δοκιμή προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου παρουσία του υβριδικού υλικού AC_PG/BC_{nw}, συγκριτικά με τις αντίστοιχες δοκιμές προσρόφησης Li₂S₆, του αρχικού άνθρακα AC_PG. Στην περίπτωση αυτή παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα αποτελέσματα που αφορούν μη

πορώδη δομή νανοράβδων άνθρακα με καρβίδια του βορίου (BC_{nw} -νανοράβδοι χωρίς την παρουσία της μήτρας του πορώδους άνθρακα και του βοριδίου του νικελίου) καθώς και το υλικό AC_PG/BC_{nw} από το οποίο έχει απομακρυνθεί το νικέλιο και το βορίδιο του νικελίου (AC_PG/BC_{nw} - χωρίς Ni/Ni_2B) για λόγους σύγκρισης. Στην Εικόνα 7.10.α διακρίνεται ο πλήρης αποχρωματισμός των διαλυμάτων αρχικής συγκέντρωσης 3 mM Li_2S_6 , σε διάστημα 18 ωρών για όλες τις περιπτώσεις. Παράλληλα, στην Εικόνα 7.10.β παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μετρήσεων φασματοσκοπίας UV-Vis, όπου παρατηρείται ότι μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης Li_2S_6 εμφανίζει το υβριδικό υλικό AC_PG/BC_{nw} .

Η σύγκριση του AC_PG/BC_{nw} με τα υπόλοιπα υλικά (BC_{nw} -νανοράβδοι, AC_PG/BC_{nw} - χωρίς Ni/Ni_2B και AC_PG) επιβεβαίωσε ότι η ικανότητά του στην προσρόφηση μεγάλου ποσοστού Li_2S_6 είναι αποτέλεσμα συνδυασμού των ιδιοτήτων των επιμέρους δομών που απαρτίζουν το υβριδικό υλικό. Συγκεκριμένα, ο ενεργός άνθρακας AC_PG προσροφά φυσικά τα είδη Li_2S_6 στο εσωτερικό των πόρων του, ενώ τα νανοκαλώδια BC_{nw} , το νικέλιο και το βορίδιο του νικελίου ευθύνονται για τη χημική δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου.[211][219][212]

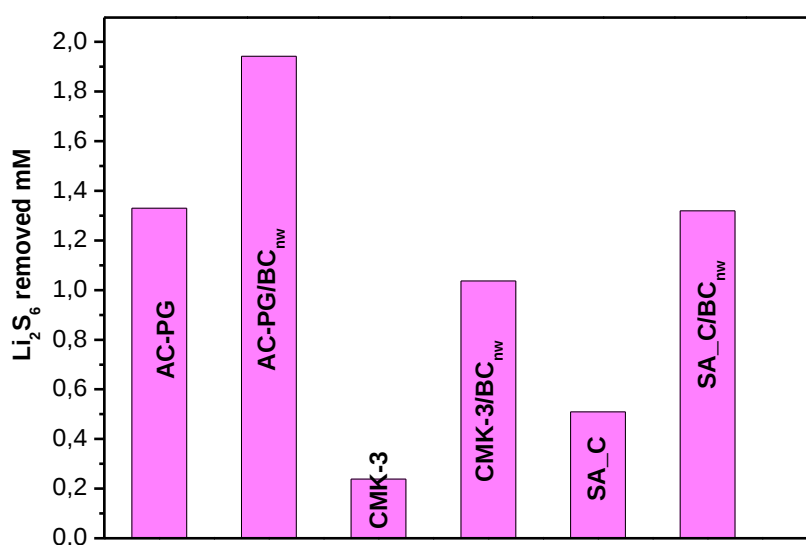


Εικόνα 7.10 α) Εικόνες των διαλυμάτων πολυσουλφιδίων 3 mM Li_2S_6 με τα υλικά AC_PG, AC_PG/BC_{nw}, AC_PG/BC_{nw}- χωρίς Ni/Ni₂B και BC_{nw}- νανοράβδοι πριν και μετά το πέρας 18 ωρών. β) Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) των διαλυμάτων Li_2S_6 , μετά την διαδικασία προσρόφησης των αντίστοιχων υλικών, συγκριτικά με το αρχικό διάλυμα 3 mM Li_2S_6 .

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων προέκυψε ότι τα υβριδικά υλικά άνθρακα/ BC_{nw} λειτουργούν καλύτερα ως προσροφητές πολυσουλφιδίων λιθίου σε σχέση με τους αρχικούς πορώδεις άνθρακες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον πολικό χαρακτήρα και στην καταλυτική δράση των νανοκαλωδίων BC_{nw}. Έτσι, σε ένα σύστημα μπαταρίας λιθίου- θείου τα νανοκαλώδια BC_{nw} λειτουργούν ως ενεργά σημεία δέσμευσης πολυσουλφιδίων σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς B-S [87][220]. Το νικέλιο όπως και το βορίδιο του νικελίου δρουν επίσης καταλυτικά και συμβάλλουν

στη χημική δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου, αλλά και στην πιο γρήγορη μετατροπή τους κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όπως τα περισσότερα ετεροάτομα.[212]

Για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση των άγνωστων συγκεντρώσεων των διαλυμάτων πολυσουλφιδίων του λιθίου, που προέκυψαν μετά την διαδικασία της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης των 280 nm (Εικόνα 6.14). Ως αποτέλεσμα δημιουργήθηκε το γράφημα της Εικόνας 7.11 στο οποίο παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης Li_2S_6 σε mM, για κάθε υλικό που δοκιμάστηκε.



Εικόνα 7.11 Γράφημα μείωσης της συγκέντρωσης των Li_2S_6 σε mM, ως αποτέλεσμα της προσρόφησής τους από τα υβριδικά υλικά άνθρακα/BC_{nw} και τα αντίστοιχα αρχικά υλικά άνθρακα.

Σύμφωνα με το γράφημα της Εικόνας 7.11 και τον Πίνακα 7.2, επιβεβαιώνεται η υπεροχή των υβριδικών υλικών άνθρακα/BC_{nw} σε σχέση με τα αρχικά υλικά άνθρακα, όσον αφορά την ικανότητα της προσρόφησης των Li_2S_6 . Το υλικό AC_PG/BC_{nw} ξεχώρισε από τα υπόλοιπα υβριδικά υλικά απομακρύνοντας 1.94 mM από τα 3 mM της αρχικής συγκέντρωσης Li_2S_6 , το οποίο αντιστοιχεί σε απομάκρυνση του 64.6% του συνόλου των πολυσουλφιδίων λιθίου.

Πίνακας 7.2 Μείωση της συγκέντρωσης των Li_2S_6 σε mM και %, ως αποτέλεσμα της προσρόφησής τους από τα υβριδικά υλικά άνθρακα/ BC_{nw} και τα αντίστοιχα αρχικά υλικά άνθρακα.

Υλικό	Προσροφημένα Li_2S_6 (mM)	Προσροφημένα Li_2S_6 (%)
CMK-3	0.24	8
CMK-3/ BC_{nw}	1.04	34.7
SA_C	0.536	17.8
SA_C/ BC_{nw}	1.32	44
AC_PG/ BC_{nw}	1.94	64.6
AC_PG	1.33	44.3

7.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των κελιών Li-S με καθόδους τα σύνθετα υλικά άνθρακα/ BC_{nw} @θείο

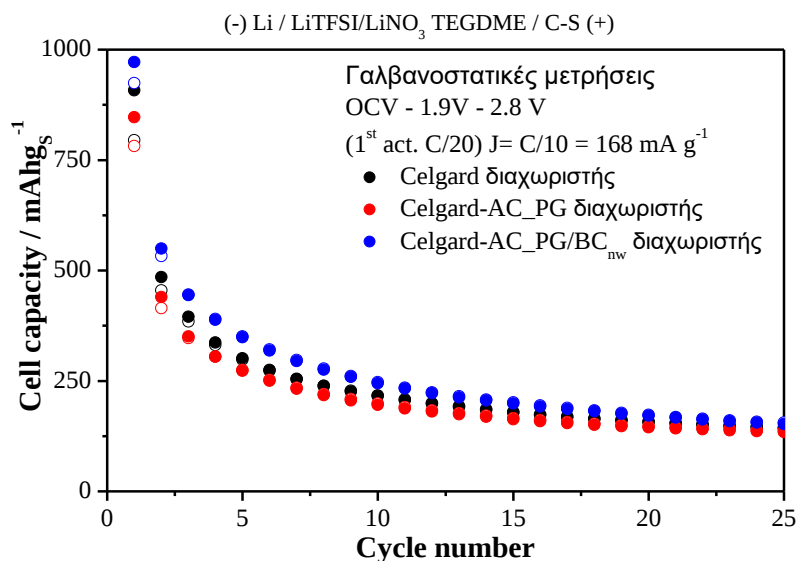
Τα υλικά AC_PG/ BC_{nw} , SA_C/ BC_{nw} και CMK-3/ BC_{nw} δοκιμάστηκαν ως μήτρες ενθυλάκωσης του θείου σε κάθοδο μπαταρίας λιθίου- θείου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων περίθλασης ακτίνων X και θερμοβαρυμετρίας TG % των σύνθετων υλικών, τα οποία προέκυψαν από την ενθυλάκωση του θείου στους πόρους των υβριδικών υλικών, παρατίθενται στο παράρτημα Π.3 Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικές μετρήσεις (Π.4) στα κελιά τα οποία απαρτίζονταν από τα σύνθετα υλικά άνθρακα/ BC_{nw} @θείο. Σύμφωνα με τις καμπύλες φόρτισης/ εκφόρτισης και τα προφίλ σταθερότητας, τα κελιά εμφάνισαν παρόμοια συμπεριφορά, με εμφανώς χαμηλότερες τιμές αρχικής ειδικής χωρητικότητας σε σχέση με το αναμενόμενο και με τις αρχικές μήτρες του άνθρακα. Ωστόσο, έδειξαν μεγάλη σταθερότητα κατά τη διάρκεια των κύκλων. Ο χαμηλός όγκος πόρων των υβριδικών υλικών περιορίζει τη δυνατότητα των μητρών στην ενθυλάκωση μεγάλου ποσοστού θείου στο εσωτερικό των πόρων, οδηγώντας σε μειωμένη συνεισφορά του θείου στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, κατά τη λειτουργία του κελιού. Το γεγονός αυτό πιθανώς σχετίζεται με την χαμηλή ειδική χωρητικότητα που εμφανίζουν ως κάθοδοι. Παρόλα αυτά, η

σταθερότητα η οποία επιδεικνύεται στα συγκεκριμένα συστήματα αποτελεί ένδειξη της δέσμευσης πολυσουλφιδίων λιθίου. Συνεπώς η ιδιότητά τους αυτή τα κάνει εν δυνάμει αποτελεσματικά υλικά ως τροποποιητές του διαχωριστή σε συστήματα μπαταριών λιθίου- θείου.

7.5 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των κελιών με τροποποιημένους διαχωριστές

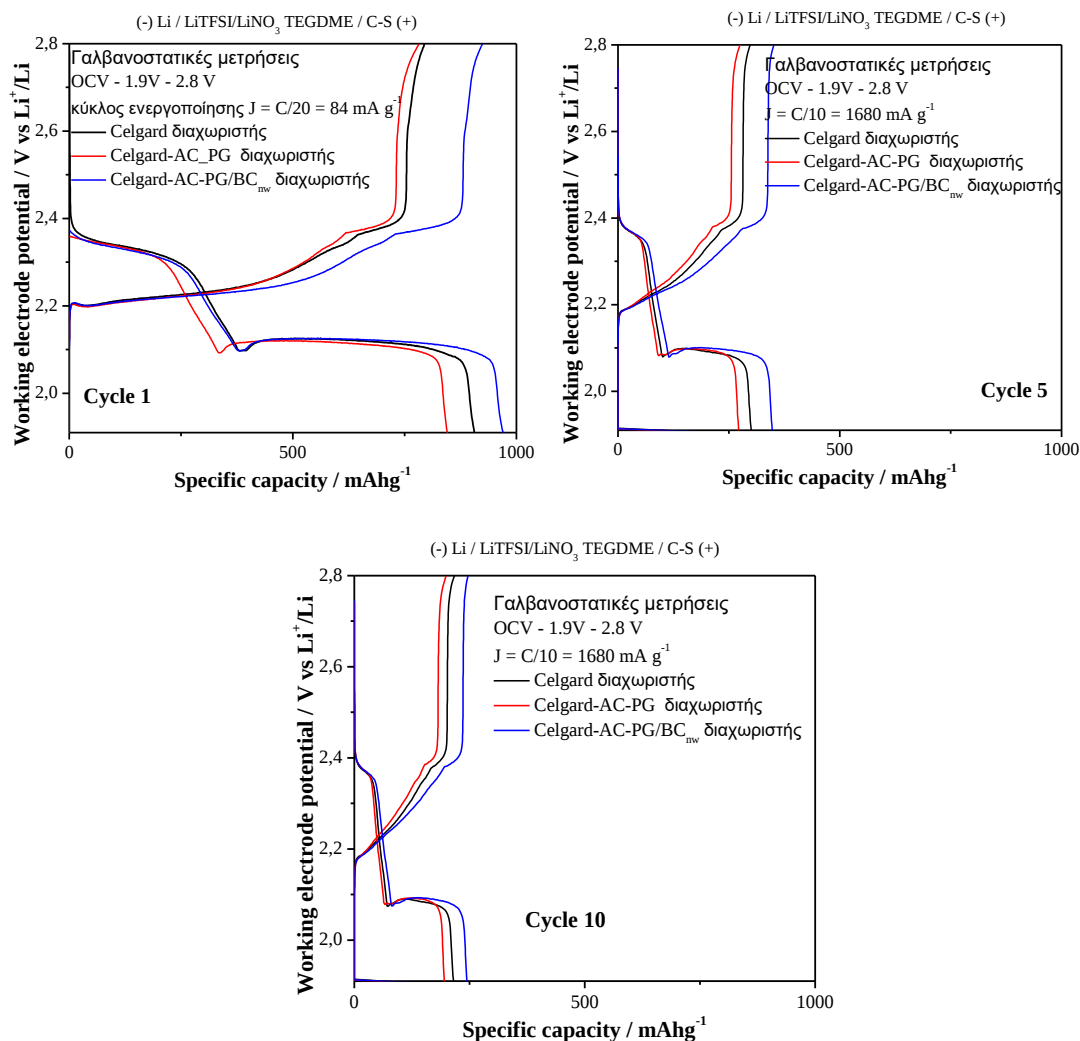
Σύμφωνα με τις δοκιμές προσρόφησης των πολυσουλφιδίων λιθίου, το υβριδικό υλικό AC_PG/BC_{nw} επέδειξε πολύ καλή ικανότητα δέσμευσης των Li₂S₆, επομένως επιλέχθηκε ως τροποποιητής εμπορικού διαχωριστή μπαταρίας λιθίου θείου. Συγκεκριμένα, για τη συναρμολόγηση του ηλεκτροχημικού κελιού χρησιμοποιήθηκε άνοδος λιθίου, διάλυμα ηλεκτρολύτη 1M LITFSI σε DOL:DME (1:1) και 2% (wt) LiNO₃ και ο τροποποιημένος διαχωριστής Celgard- AC_PG/BC_{nw}. Η επιλογή της καθόδου ήταν στοχευμένη έτσι ώστε να μην λειτουργεί από μόνη της αποτελεσματικά και να υπάρχει μεγάλη διάχυση πολυσουλφιδίων λιθίου προς τον διαχωριστή και κατ' επέκταση στην πλευρά της ανόδου. Έτσι, δοκιμάζεται η ικανότητα του διαχωριστή στο να συγκρατεί τα είδη πολυσουλφιδίων λιθίου. Για λόγους σύγκρισης συναρμολογήθηκαν ηλεκτροχημικά κελιά τα οποία περιείχαν τροποποιημένο διαχωριστή με τον πορώδη ενεργό άνθρακα Celgard- AC_PG, και μη τροποποιημένο διαχωριστή Celgard, αντίστοιχα.

Πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικές μετρήσεις των κελιών, από όπου προέκυψαν τα προφίλ σταθερότητας, τα οποία παρατίθενται στην Εικόνα 7.12. Τα κελιά ενεργοποιήθηκαν σε 0.2 C και στη συνέχεια ο ρυθμός μειώθηκε σε 0.1 C, ενώ η λειτουργία τους διήρκεσε 25 κύκλους. Παρατηρείται σε όλα τα κελιά έντονο φαινόμενο διάλυσης και διάχυσης πολυσουλφιδίων λιθίου, αποτέλεσμα της καθόδου που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα συστήματα. Ωστόσο, το κελί με τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG/BC_{nw}, εμφανίζει βελτιωμένη απόδοση συγκριτικά με τα άλλα δύο συστήματα, καθώς διατηρεί την τιμή της ειδικής χωρητικότητας σταθερά υψηλότερη σε σχέση με τα άλλα κελιά.



Εικόνα 7.12 Προφίλ σταθερότητας των ηλεκτροχημικών κελιών με τους τροποποιημένους διαχωριστές με Celgard- AC_PG/BC_{nw} και Celgard- AC_PG, συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο διαχώριση Celgard.

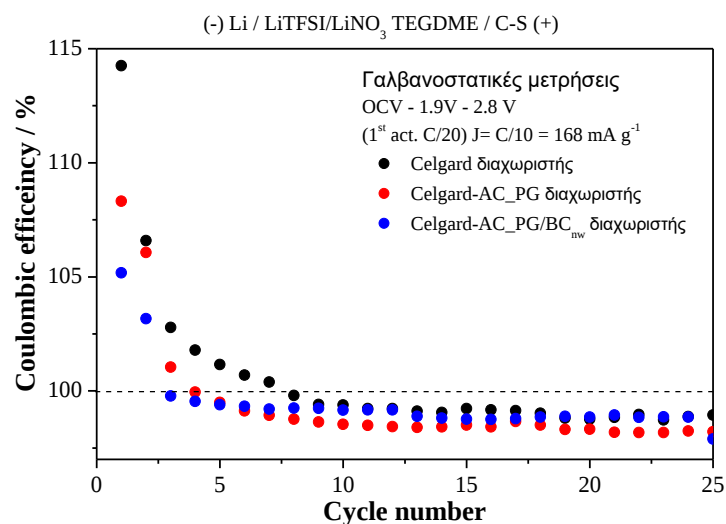
Στην Εικόνα 7.13 παρουσιάζονται τα προφίλ φόρτισης/ εκφόρτισης των ηλεκτροχημικών κελιών με τους τροποποιημένους διαχωριστές Celgard- AC_PG/BC_{nw} και Celgard- AC_PG, συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο διαχώριση Celgard, σε 1, 5 και 10 κύκλους. Κατά την εκφόρτιση εμφανίζονται δύο πλατό δυναμικού σε όλα τα κελιά στα ~2.35 και 2.1 V, τα οποία αντιστοιχούν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αναγωγής του S₈ σε πολυσουλφίδια λιθίου υψηλής τάξης (Li₂S_x, 4<x<8) και στην πορεία σε χαμηλότερης τάξης πολυσουλφίδια λιθίου (Li₂S₂, Li₂S), αντίστοιχα. [221][222] Από τη σύγκριση των τιμών της αρχικής ειδικής χωρητικότητας των κελιών στον πρώτο κύκλο, επιβεβαιώνεται ότι το κελί με τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG/BC_{nw} σημείωσε βελτιωμένη απόδοση με αρχική ειδική χωρητικότητα 970 mAh/g σε σχέση με το κελί με τον Celgard (904 mAh/g) και το κελί με τον διαχωριστή Celgard- AC_PG (843 mAh/g). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στους κύκλους 5 και 10, με την τιμή της ειδικής χωρητικότητας του κελιού με τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG/BC_{nw} να υπερσχύει.



Εικόνα 7.13 Καμπύλες φόρτισης/ εκφόρτισης των ηλεκτροχημικών κελιών με τους τροποποιημένους διαχωριστές με Celgard- AC_PG/BC_{nw} και Celgard- AC_PG, συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο διαχώριση Celgard, σε α) 1, β) 5 και γ) 10 κύκλους.

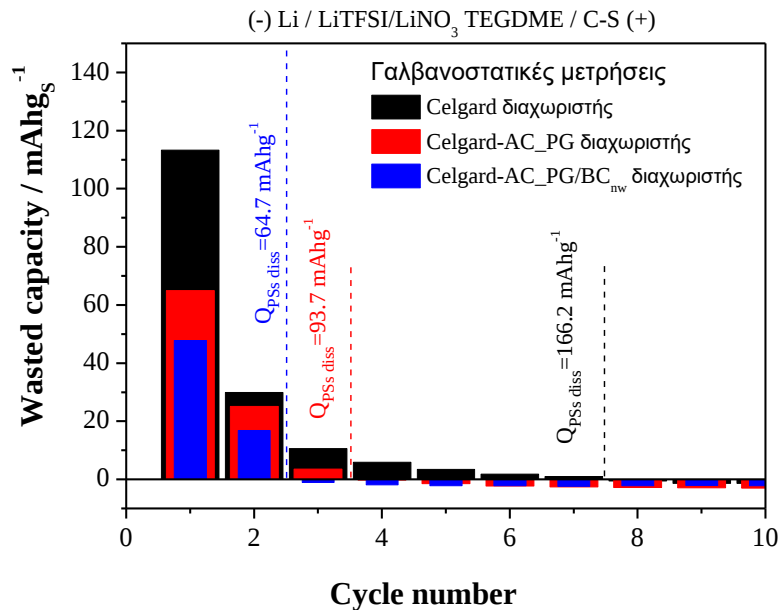
Ακολουθούν τα διαγράμματα του συντελεστή Coulomb των διαφορετικών κελιών συναρτήσει του αριθμού των κύκλων (Εικόνα 7.14). Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (5), όταν η τιμή του συντελεστή Coulomb ξεπερνά το 100%, συνεπάγεται ότι το κελί υποφέρει από απώλεια ενεργού υλικού λόγω της διάλυσής του στον ηλεκτρολύτη και της διάχυσής του στην άνοδο. Όσο πιο γρήγορα σταθεροποιηθεί σε τιμές πλησιέστερες του 100%, τόσο πιο γρήγορα σταθεροποιείται η απόδοση του συστήματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρατηρείται ότι η τιμή του CE μειώνεται σε 99.8% για το κελί με τον διαχωριστή Celgard- AC_PG/BC_{nw} από τον 2^ο κύκλο, όπου

οι τιμές CE των υπόλοιπων κελιών ήταν ακόμη υψηλότερες του 100%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην προσροφητική δράση του AC_PG/BC_{nw}, το οποίο καταφέρνει να περιορίσει τα πολυσουλφίδια λιθίου, αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο την απώλεια ενεργού υλικού και σταθεροποιώντας το σύστημα.



Εικόνα 7.14 Διαγράμματα του συντελεστή Coulomb των κελιών με τους τροποποιημένους διαχωριστές με Celgard- AC_PG/BC_{nw} και Celgard- AC_PG, συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο διαχωριστή Celgard, συναρτήσει του αριθμού των κύκλων.

Βάσει του διαγράμματος των CE συναρτήσει των κύκλων, προέκυψε γράφημα της απώλειας της χωρητικότητας για τους πρώτους 10 κύκλους (Εικόνα 7.15). Παρατηρείται ότι η απώλεια της χωρητικότητας του κελιού ($Q_{PSs\ diss}$) με τον Celgard-AC_PG/BC_{nw} είναι αισθητά μικρότερη (64.7 mAh/g) συγκριτικά με την απώλεια χωρητικότητας στα κελιά με τον Celgard- AC_PG (93.7 mAh/g) και με τον μη τροποποιημένο διαχωριστή Celgard (166.2 mAh/g).



Εικόνα 7.15 Γράφημα της απώλειας της χωρητικότητας των κελιών με τους τροποποιημένους διαχωριστές με Celgard- AC_PG/BC_{nw} και Celgard- AC_PG, συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο διαχωριστή Celgard, συναρτήσει του αριθμού των κύκλων.

Συνοπτικά, η απώλεια της χωρητικότητας, ο αριθμός του κύκλου κατά τον οποίο έληξε η διάλυση πολυσουλφιδίων, καθώς και το ποσοστό μείωσης της διάλυσης των πολυσουλφιδίων, εμφανίζονται στο Πίνακα 7.3. Αρχικά παρατηρείται ότι στο κελί με τον μη τροποποιημένο διαχωριστή, η διάλυση των πολυσουλφιδίων σταματά στον 7^ο κύκλο. Με την χρήση του Celgard- AC_PG η περίοδος της διάλυσης πολυσουλφιδίων μειώνεται στους 3 κύκλους, ενώ με τη χρήση του Celgard- AC_PG/BC_{nw} η περίοδος διάλυσης των πολυσουλφιδίων μειώθηκε περεταίρω στους 2 κύκλους. Επιπλέον, εφόσον η απώλεια χωρητικότητας, η οποία εμφανίζεται στο κελί με τον μη τροποποιημένο διαχωριστή, ήταν 166.2 mAh/g, υπολογίστηκε το ποσοστό μείωσης της διάλυσης των πολυσουλφιδίων στα κελιά με τους τροποποιημένους διαχωριστές, ώστε να προσδιοριστεί η συνεισφορά της κάθε τροποποίησης στη βελτίωση της απόδοσης. Από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι το κελί με τον Celgard- AC_PG, με απώλεια χωρητικότητας 97.7 mAh/g, μείωσε τη διάλυση πολυσουλφιδίων κατά 41%, σε σχέση με το κελί αναφοράς (μη τροποποιημένος διαχωριστής). Αντίστοιχα, το κελί με τον Celgard- AC_PG/BC_{nw}, με απώλεια χωρητικότητας 64.7 mAh/g, μείωσε τη διάλυση πολυσουλφιδίων κατά 61%, σε σχέση με το κελί αναφοράς.

Συνεπώς αποδεικνύεται ότι η τροποποίηση του διαχωριστή με το υβριδικό υλικό AC_PG/BC_{nw} βελτίωσε την απόδοση του κελιού, μειώνοντας σε μεγάλο βαθμό την διάλυση και την διάχυση των πολυσουλφιδίων λιθίου, περιορίζοντας το φαινόμενο “shuttle effect”.

Πίνακας 7.3 Η απώλεια της χωρητικότητας, ο αριθμός του κύκλου κατά τον οποίο έληξε η διάλυση πολυσουλφιδίων, καθώς και το ποσοστό μείωσης της διάλυσης των πολυσουλφιδίων, των κελιών με τους τροποποιημένους διαχωριστές με Celgard-AC_PG/BC_{nw} και Celgard- AC_PG, συγκριτικά με τον μη τροποποιημένο διαχώριση Celgard.

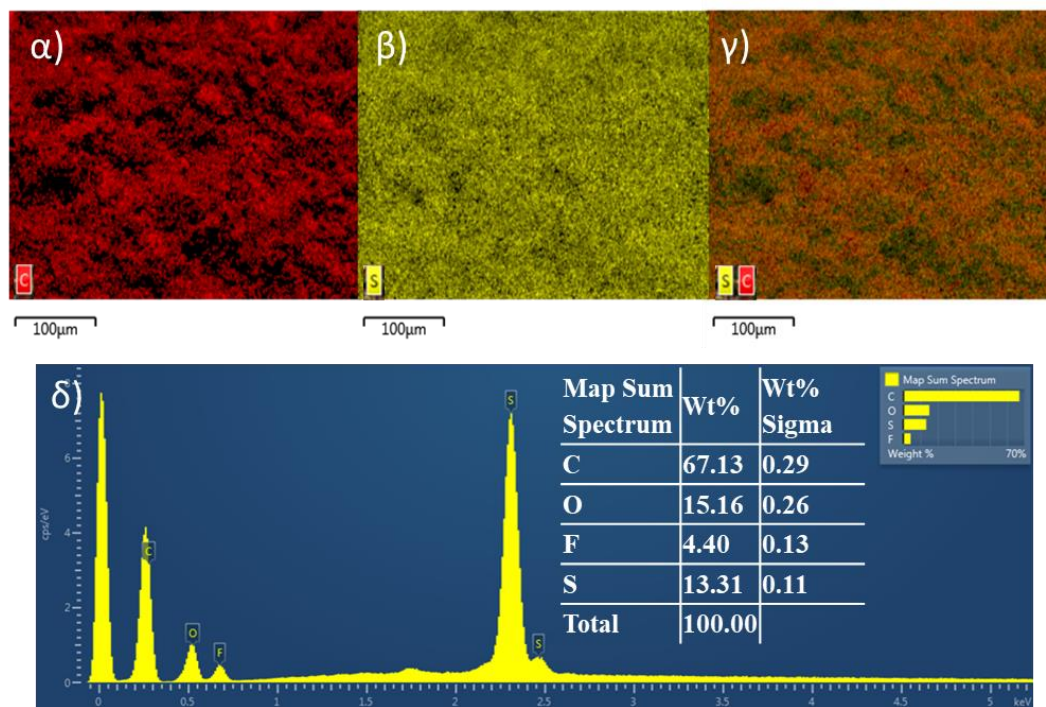
Διαχωριστής	Απώλεια φορτίου (Q) λόγω της διάλυσης των PSs ¹	Τέλος της διάλυσης PS (αριθμός κύκλου)	Ποσοστό μείωσης της διάλυσης των PS (%)
Celgard	166.2 mAh/g	7	
Celgard-AC_PG	97.7 mAh/g	3	-41%
Celgard-AC_PG/BC _{nw}	64.7 mAh/g	2	-61%

1. Πολυσουλφίδια λιθίου.

7.6 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM)

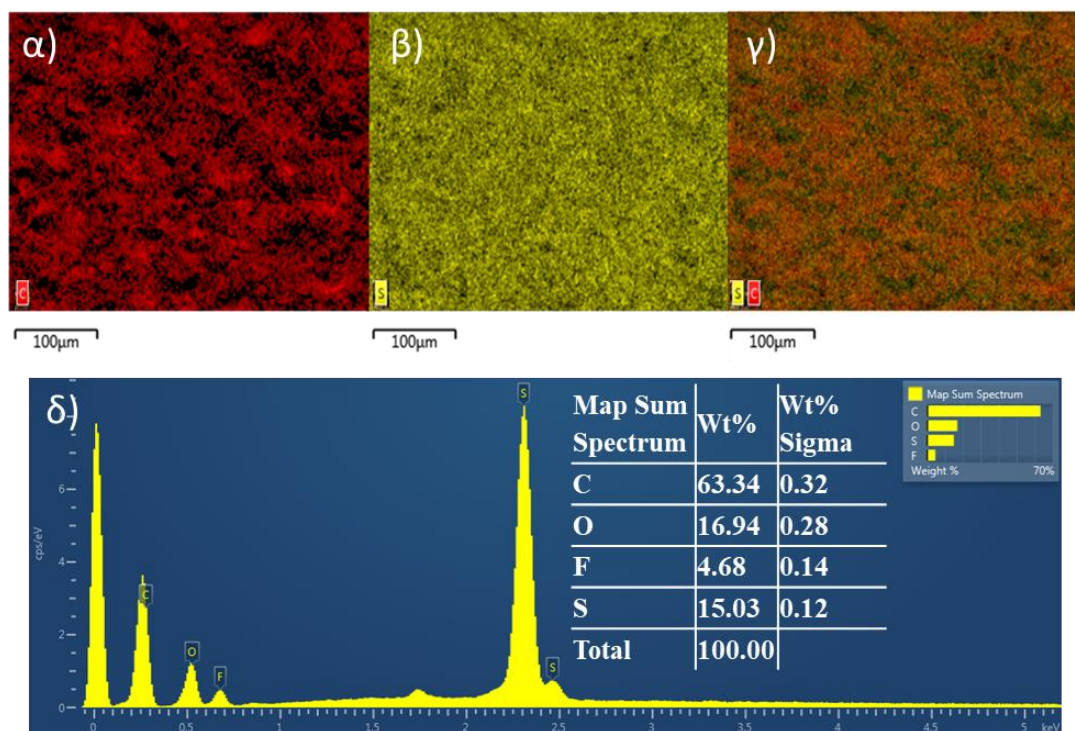
Μετά το πέρας των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και την αποσυναρμολόγηση των κελιών, απομονώθηκαν οι κάθοδοι των κελιών που περιείχαν τον Celgard- AC_PG και τον Celgard- AC_PG/BC_{nw}, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε παρόμοιες περιοχές και ίδια μεγέθυνση, ελέγχθηκε το ποσοστό θείου το οποίο έχει παραμείνει στην πλευρά της καθόδου και για τα δύο κελιά. Στην Εικόνα 7.17 παρουσιάζονται οι εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης της καθόδου της οποίας το κελί περιείχε τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG, όπου παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή του θείου σε σχέση με τον άνθρακα. Επιπλέον, σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση EDS (Εικόνα 7.17.δ), προέκυψε ότι τα ποσοστά του άνθρακα και του θείου στην κάθοδο ήταν 67.13

και 13.31 wt %, αντίστοιχα, ενώ εμφανίστηκαν και ποσοστά οξυγόνου (15.16 wt %) και φθορίου (4.4 wt %). Η παρουσία του φθορίου οφείλεται στο συνδετικό πολυμερικό υλικό PVdf (polyvinylidene fluoride), το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή της καθόδου.



Εικόνα 7.17 Εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης α) για τον άνθρακα, β) για το θείο, γ) με τον συνδυασμό άνθρακα και θείου και δ) στοιχειακή ανάλυση EDS της καθόδου της οποίας το κελί περιείχε τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG.

Ακολουθούν οι εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης της καθόδου της οποίας το κελί περιείχε τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG/BC_{nw} (Εικόνα 7.18), όπου και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή του θείου σε σχέση με τον άνθρακα. Από τη στοιχειακή ανάλυση EDS (Εικόνα 7.18.δ), προέκυψαν τα ποσοστά άνθρακα, θείου, οξυγόνου και φθορίου στην κάθοδο ήταν 63.34, 15.03, 16.94 και 4.68 wt %, αντίστοιχα. Όσον αφορά τη μεταξύ τους σύγκριση, φαίνεται ότι η κάθοδος του κελιού με Celgard- AC_PG/BC_{nw} (15.03 wt %) εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό θείου σε σχέση με την κάθοδο του κελιού με Celgard- AC_PG (13.31 wt %). Το γεγονός αυτό πιθανώς συνδέεται με την ικανότητα του AC_PG/BC_{nw} να περιορίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την διάχυση των πολυσουλφιδίων λιθίου στην πλευρά της ανόδου συγκριτικά με το AC_PG, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα τόσο της ηλεκτροχημείας όσο και της προσρόφησης.



Εικόνα 7.18 Εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης α) για τον άνθρακα, β) για το θείο, γ) με τον συνδυασμό άνθρακα και θείου και δ) στοιχειακή ανάλυση EDS της καθόδου της οποίας το κελί περιείχε τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG/BC_{nw}.

7.7 Σύνοψη κεφαλαίου

Σύμφωνα με τις τεχνικές χαρακτηρισμού της περίθλασης ακτίνων X, των φασματοσκοπιών Raman και FT-IR, της θερμικής ανάλυσης DTA/TG και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), επιβεβαιώθηκε η ανάπτυξη νανοκαλωδίων καρβιδίου του βορίου στις πορώδεις δομές άνθρακα SA_C, AC_PG και CMK-3. Τα πορώδη χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών C/BC_{nw} μελετήθηκαν με τη βοήθεια της ποροσιμετρίας αζώτου, όπου προέκυψε ότι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του όγκου πόρων των υβριδικών υλικών υποβαθμίστηκαν συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των αρχικών πορωδών ανθράκων.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού. Τα υβριδικά υλικά άνθρακα/καρβιδίου του βορίου εμφάνισαν πολύ καλή ικανότητα προσρόφησης των Li₂S₆, συγκριτικά με τους αρχικούς πορώδεις άνθρακες, αποδεικνύοντας ότι τα νανοκαλώδια BC_{nw} συμβάλλουν στην δέσμευση των

πολυσουλφιδίων λιθίου. Όσον αφορά τη μεταξύ τους σύγκριση, το υλικό AC_PG/BC_{nw} επέδειξε την καλύτερη ικανότητα δέσμευσης των Li₂S₆, απομακρύνοντας το 64.6% της αρχικής τους συγκέντρωσης, το οποίο είναι αποτέλεσμα συνδυασμού φυσικής και χημικής προσρόφησης. Από τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων προέκυψε ότι το κελί με τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG/BC_{nw} εμφάνισε βελτιωμένη απόδοση με μικρότερη απώλεια χωρητικότητας, σε σχέση με τα κελιά με τον μη τροποποιημένο διαχωριστή Celgard και με τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG, αντίστοιχα. Επιπλέον, το κελί με τον Celgard- AC_PG/BC_{nw}, μείωσε τη διάλυση πολυσουλφιδίων κατά 61%, σε σχέση με το κελί αναφοράς, δείχνοντας ότι η τροποποίηση του διαχωριστή με το υλικό AC_PG/BC_{nw} επηρέασε σημαντικά το σύστημα LiSB, περιορίζοντας το φαινόμενο “shuttle effect”.

8.Συμπεράσματα διατριβής

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν πορώδεις νανοδομές άνθρακα και υβριδικά υλικά πορώδους άνθρακα/ καρβιδίου του βορίου. Οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες ελέγχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν είτε ως μήτρες του ενεργού υλικού (υλικά καθόδου), είτε ως τροποποιητές διαχωριστή σε κελιά μπαταριών Li-S.

Ο ενεργός άνθρακας AC_PG από Ποσειδωνία, προέκυψε από τη χημική ενεργοποίηση του φυλλώματος της Ποσειδωνίας (βιομάζα θαλάσσιου φυτού). Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός έδειξε ότι πρόκειται για άμορφη, κατά βάση, δομή ενεργού άνθρακα, στην οποία υπάρχουν αρκετές επιφανειοδραστικές ομάδες οξυγόνου. Από την ποροσιμετρία αζώτου υπολογίστηκε ότι ο ενεργός άνθρακας έχει υψηλή ειδική επιφάνεια ($1264 \text{ m}^2/\text{g}$) και ιεραρχημένη πορώδη δομή. Για την ανάπτυξη των σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα/θείου χρησιμοποιήθηκαν 2 μέθοδοι φόρτωσης του θείου στον ενεργό άνθρακα, η μέθοδος “τήξης-διάχυσης” (AC_PG@Sm) και η χημική μέθοδος ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα, μέσω χημικής αντίδρασης (AC_PG@Sch). Παρατηρήθηκε ότι με τη μέθοδο της “τήξης-διάχυσης”, το ποσοστό φόρτωσης του θείου ήταν ελεγχόμενο, καθώς ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε το στοιχειακό θείο, σε αντίθεση με την χημική μέθοδο, κατά την οποία το σύνθετο προκύπτει από αντίδραση του θειοθειικού νατρίου με υδροχλωρικό οξύ. Συνεπώς, το τελικό ποσοστό στοιχειακού θείου δεν μπορεί να ελεγχθεί με ακρίβεια κατά την σύνθεση. Στη συνέχεια, τα σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα/θείου δοκιμάστηκαν ως υλικά καθόδου σε κελιά μπαταριών Li-S. Βάσει του ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκε στα κελιά συμπεραίνεται ότι και τα δύο σύνθετα υλικά είχαν ικανοποιητική απόδοση, ως κάθοδοι σε κελιά μπαταρίας λιθίου-θείου, επιδεικνύοντας υψηλές τιμές αρχικής ειδικής χωρητικότητας καθώς και ικανοποιητική σταθερότητα κατά τη διάρκεια των κύκλων. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν διαφορές στη λειτουργία των υλικών καθόδου που προέκυψαν από τις διαφορετικές μεθόδους ένθεσης του θείου στη μήτρα του άνθρακα. Συγκεκριμένα, η ειδική χωρητικότητα της καθόδου AC_PG@Sm φθίνει με πιο γρήγορο ρυθμό σε σχέση με την ειδική χωρητικότητα της καθόδου AC_PG@Sch, με ποσοστό εξασθένησης της ειδικής χωρητικότητας 41.5 και 10.3% αντίστοιχα. Αντίθετα, όσον αφορά τη σταθερότητα των συστημάτων και την ομαλή λειτουργία της μπαταρίας, η κάθοδος AC_PG@Sm πλεονεκτεί κατά πολύ έναντι της καθόδου AC_PG@Sch, έχοντας μικρές διακυμάνσεις στις τιμές χωρητικότητας φόρτισης/εκφόρτισης και πολύ πιο σταθερή τιμή του συντελεστή Coulomb (94%).

Βάσει της μεθόδου συμπλοκοποίησης και συγκαταβύθισης του τετραγωνικού (SA) και ροδιζονικού οξέος (RA) με οξικό ψευδάργυρο, πραγματοποιήθηκε σύνθεση πορώδων δομών άνθρακα SA_C και RA_C, αντίστοιχα, χωρίς τη χρήση εκμαγείου. Όπως προέκυψε από τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό, παρουσιάζουν άμορφη κυρίως δομή με ιεραρχημένο πορώδες και υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας (1440 και 1097 m²/g, για τις δομές RA_C και SA_C, αντίστοιχα). Επιπλέον, η δομή SA_C τροποποιήθηκε μέσω υγρής χημικής διεργασίας (“in-situ” μέθοδος) κατά την οποία αναπτύχθηκαν ετερομάδες αζώτου οδηγώντας στη δομή N-SA_C. Η τροποποίηση είχε ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των πορώδων χαρακτηριστικών της δομής του άνθρακα, με την τιμή της ειδικής επιφάνειας να μειώνεται σε 596 m²/g, καθώς κατά τη διάρκεια της τροποποίησής του πιθανών να αναπτύχθηκε μη πορώδες στρώμα άνθρακα προερχόμενο από την ανθρακοποίηση του μίγματος ζάχαρης/μελαμίνης. Η φασματοφωτομετρία ακτίνων -X αποκάλυψε ότι οι ετερομάδες αζώτου στη δομή του άνθρακα αποτελούν το 7 % του συνόλου. Στη συνέχεια, σύμφωνα με τις δοκιμές προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου, διαπιστώθηκε ότι το υλικό N-SA_C έχει εξαιρετική ικανότητα στην προσρόφηση των Li₂S₆, με απομάκρυνση 80.5% της αρχικής τους συγκέντρωσης, συνδυάζοντας φυσική και χημική προσρόφηση. Από τους μη τροποποιημένους άνθρακες, ο RA_C υπερτερεί κατά πολύ στην φυσική προσρόφηση των Li₂S₆ απομακρύνοντας το 53% της αρχικής τους συγκέντρωσης, σε αντίθεση με τον SA_C ο οποίος απομάκρυνε μόλις το 17% της αρχικής τους συγκέντρωσης. Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών πορώδους άνθρακα/ θείου δοκιμάστηκαν οι δύο μέθοδοι ένθεσης του θείου στη μήτρα του εκάστοτε άνθρακα, καθώς και διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης θείου, στην κάθε περίπτωση. Παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος η οποία βασίζεται στην χημική ένθεση του θείου, μέσω αντίδρασης, ενδείκνυται σε περιπτώσεις μήτρας άνθρακα με δυσπρόσιτους και μικρούς πόρους, όπως στην περίπτωση του N-SA_C. Αυτό συμβαίνει καθώς το θείο σε ιοντική μορφή διαχέεται πιο εύκολα συγκριτικά με το θείο σε μορφή τήγματος οδηγώντας σε σύνθετα υλικά με μεγαλύτερη ομοιομορφία. Χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και της περίθλασης ακτίνων X, επιλέχθηκαν για κάθε σύνθετο τα ιδανικά ποσοστά φόρτωσης άνθρακα/θείου και δοκιμάστηκαν ως κάθοδοι σε κελιά μπαταριών Li-S. Παρότι η κάθοδος RA_C@Sm είχε χαμηλή απόδοση στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, ο άνθρακας RA_C δύναται να είναι αρκετά υποσχόμενο υλικό ως τροποποιητής διαχωριστή των μπαταριών λιθίου-θείου, καθώς όπως απεδείχθη από τις δοκιμές προσρόφησης είναι αρκετά αποτελεσματικό στη δέσμευση

πολυσουλφιδίων. Αντίθετα, το υλικό SA_C παρότι έδειξε μικρή ικανότητα προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου, λειτούργησε πολύ καλύτερα ως μήτρα θείου στην κάθοδο. Όσον αφορά τις 2 διαφορετικές μεθόδους ένθεσης θείου στη μήτρα του άνθρακα SA_C, απεδείχθη ότι η χημική μέθοδος, προσέδωσε μεγαλύτερη σταθερότητα στην κάθοδο σε σχέση με τη μέθοδο τήξης- διάχυσης. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα πιθανώς συνδέεται με την πιο ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων θείου στη μήτρα του άνθρακα, που επιτυγχάνεται με την πρώτη μέθοδο. Τέλος, το σύνθετο υλικό τροποποιημένου άνθρακα/ θείου βελτίωσε περαιτέρω την απόδοση της καθόδου, έχοντας τη μεγαλύτερη παραμένουσα χωρητικότητα σε διάστημα 80 κύκλων από όλες τις υπόλοιπες καθόδους που δοκιμάστηκαν.

Η τροποποίηση των πορώδων δομών άνθρακα SA_C, AC_PG και CMK-3 με νανοκαλώδια καρβιδίου του βορίου (BC_{nw}) πραγματοποιήθηκε με “post treatment” μέθοδο κατά την οποία τα εκάστοτε υλικά άνθρακα αναμειγνύονται σε γαλάκτωμα B/Ni και τα τελικά υβριδικά υλικά προκύπτουν έπειτα από ανθρακοποίηση. Σύμφωνα με τον φυσικοχημικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό τους, επιβεβαιώθηκε η ανάπτυξη νανοκαλωδίων καρβιδίου του βορίου στις πορώδεις δομές άνθρακα. Από την ποροσιμετρία αζώτου, προέκυψε ότι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του όγκου πόρων των υβριδικών υλικών υποβαθμίστηκαν συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των αρχικών πορώδων ανθράκων. Όσον αφορά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές προσρόφησης πολυσουλφιδίων λιθίου, τα υβριδικά υλικά άνθρακα/καρβιδίου του βορίου εμφάνισαν πολύ καλή ικανότητα προσρόφησης των Li_2S_6 , συγκριτικά με τους αρχικούς πορώδεις άνθρακες, αποδεικνύοντας ότι τα νανοκαλώδια BC_{nw} συμβάλλουν στην δέσμευση των πολυσουλφιδίων λιθίου. Σύμφωνα με τη μεταξύ τους σύγκριση, το υλικό AC_PG/ BC_{nw} επέδειξε την καλύτερη ικανότητα δέσμευσης των Li_2S_6 , απομακρύνοντας το 64.6% της αρχικής τους συγκέντρωσης, το οποίο είναι αποτέλεσμα συνδυασμού φυσικής και χημικής προσρόφησης. Από τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων προέκυψε ότι το κελί με τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG/ BC_{nw} εμφάνισε βελτιωμένη απόδοση με μικρότερη απώλεια χωρητικότητας, σε σχέση με τα κελιά με τον μη τροποποιημένο διαχωριστή Celgard και με τον τροποποιημένο διαχωριστή Celgard- AC_PG, αντίστοιχα. Επιπλέον, φαίνεται να περιορίσει σημαντικά το φαινόμενο “shuttle effect” καθώς μείωσε τη διάλυση πολυσουλφιδίων κατά 61%, σε σχέση με το κελί αναφοράς.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π.1 Σύνθεση νανοράβδων καρβιδίου του βορίου (BC_{nw}) από σακχαρόζη και MCM-41

Για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του πορώδους υλικού MCM-41, το οποίο λειτούργησε ως εκμαγείο για το σχηματισμό νανοράβδων καρβιδίου του βορίου. Η διαδικασία σύνθεσης του MCM-41 έχει ως εξής:

Αρχικά, σε πλαστικό δοχείο πολυπροπυλενίου (PP) των 500ml, προστέθηκαν 208.85 g H_2O , 134.25 g NH_3 και 5.25 g CTAB και αναδεύτηκαν για 30 λεπτά. Έπειτα στο μείγμα προστέθηκαν 25 g TEOS και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για άλλα 30 λεπτά. Ακολούθησε η παραμονή του μείγματος στο πυριαντήριο το οποίο ήταν ρυθμισμένο στους 80 °C, για 4 ημέρες. Στην πορεία πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκπλύσεις και διηθήσεις στο δείγμα με απεσταγμένο νερό, καθώς και ξήρανση στην ατμόσφαιρα για 1 ημέρα. Τέλος, για την ολοκλήρωση της σύνθεσης του MCM-41, το δείγμα ψήθηκε σε φούρνο στους 450 °C για 5 ώρες με ρυθμό 2°C/min. Έτσι, άδειασαν οι πόροι του πυριτικού υλικού από την οργανική ουσία που περιείχαν, ώστε μέσα τους να αναπτυχθούν στη συνέχεια τα νανοενισχυτικά.

Για τον σχηματισμό των νανοράβδων καρβιδίου του βορίου πραγματοποιήθηκαν δύο εμποτισμοί διαλύματος σακχαρόζης στους πόρους του MCM-41. Για τον πρώτο εμποτισμό η διαδικασία έχει ως εξής: 1 g MCM-41 εμποτίστηκε με 5ml υδατικού διαλύματος το οποίο περιείχε 1.25 g sucrose και 79 μl H_2SO_4 . Το μείγμα MCM-41/σακχαρόζης παρέμεινε στο πυριαντήριο στους 100 °C για 6 ώρες και στη συνέχεια στους 160 °C για άλλες 6 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε ο δεύτερος εμποτισμός, όπου το μείγμα MCM-41/σακχαρόζη από το προηγούμενο στάδιο εμποτίστηκε με 5ml υδατικού διαλύματος το οποίο περιείχε 0.8 g sucrose και 51 μl H_2SO_4 , 1.666 g B και 1.362 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Το δείγμα διατηρήθηκε στο πυριαντήριο στους 100 °C για 6 ώρες και στη συνέχεια στους 160 °C για άλλες 6 ώρες. Ακολούθησε το τελικό στάδιο για την διαδικασία σύνθεσης των νανοράβδων το οποίο περιλάμβανε έψηση του δείγματος σε σωληνωτό φούρνο στους 1100 °C για 4 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 40 °C/min, σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ροή αερίου αργού.

Μετά τη σύνθεση των νανοράβδων καρβιδίου του βορίου ακολούθησε διαδικασία έκπλυσης για την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου. Για το σκοπό

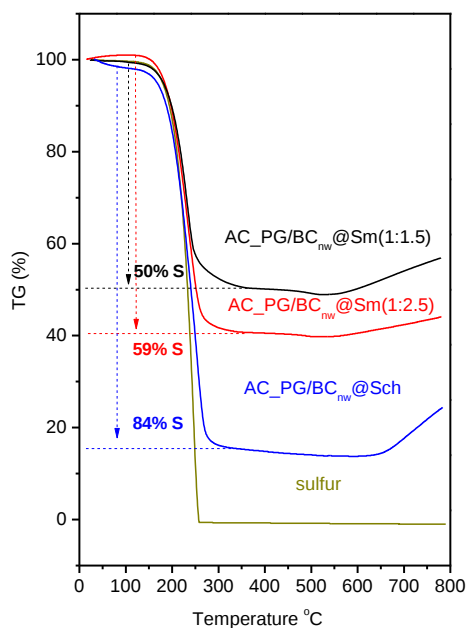
αυτό οι νανοράβδοι BC_{nw}/ MCM-41 προστέθηκαν σε υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε 4 g NaOH. Το μίγμα αφέθηκε στους 80 °C για 2 ημέρες, υπό ανάδευση. Τέλος, με μία διαδικασία διήθησης επήλθε διαχωρισμός των νανοράβδων από το υπόλοιπο διάλυμα και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Τέλος για την απομάκρυνση του νικελίου που χρησιμοποιήθηκε ως μεταλλικός καταλύτης κατά τη σύνθεση, οι νανοράβδοι αναδεύτηκαν σε 1 M HCl για 24 h. Το τελικό υλικό BC_{nw}-νανοράβδοι προέκυψε έπειτα από διήθηση, εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ξήρανση στην ατμόσφαιρα.

Π.2 Σύνθεση υβριδικού υλικού καρβιδίου του βορίου (BC_{nw})/ ενεργού άνθρακα AC_PG/BC_{nw} - χωρίς Ni/Ni₂B

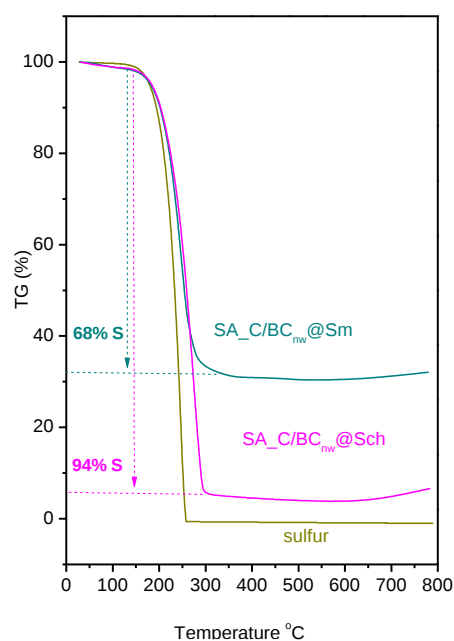
Για τη σύνθεση του υλικού AC_PG/BC_{nw} - χωρίς Ni/Ni₂B, ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στην υποενότητα του 4^{ου} κεφαλαίου. Στη συνέχεια για την απομάκρυνση της φάσης του νικελίου το υβριδικό υλικό AC_PG/BC_{nw} αναδεύτηκε σε 1 M HCl για 24 h. Το τελικό υλικό AC_PG/BC_{nw} - χωρίς Ni/Ni₂B προέκυψε έπειτα από διήθηση, εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ξήρανση στην ατμόσφαιρα.

Π.3 Σύνθετα άνθρακα/BC_{nw} με θείο

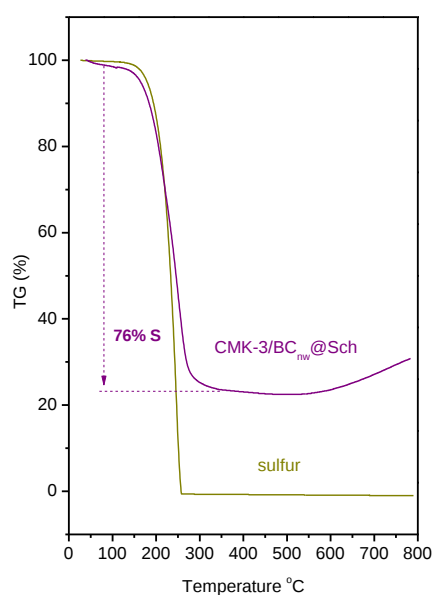
Π.3.1 Θερμική ανάλυση DTA/TG



(α)



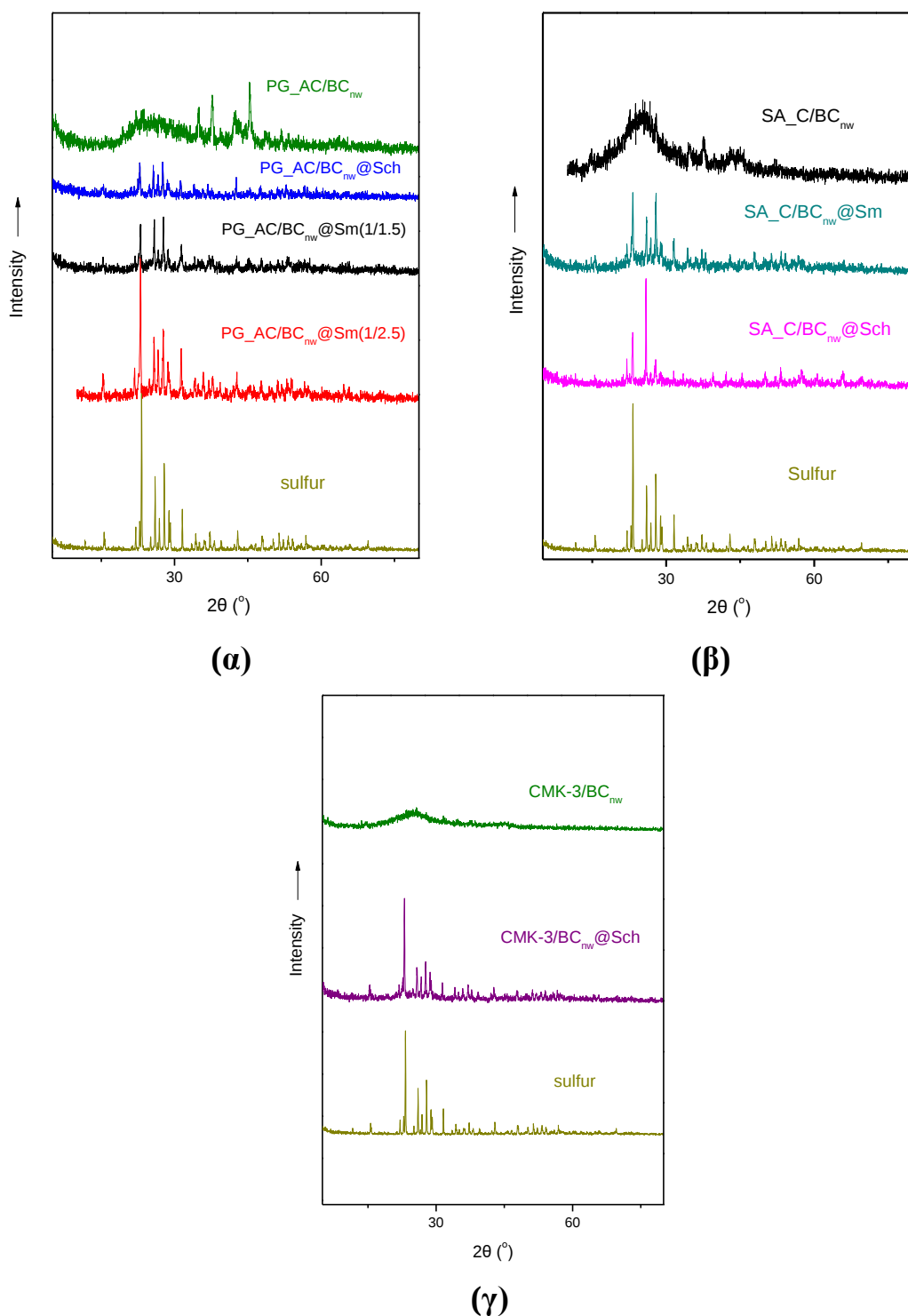
(β)



(γ)

Εικόνα Π.1 Διαγράμματα θερμοβαρυνμετρίας TG% α) των σύνθετων υλικών AC_PG/BC_{nw}@S σε σχέση με το AC_PG/BC_{nw} και το στοιχειακό θείο, β) των σύνθετων υλικών SA_C/BC_{nw}@S σε σχέση με το SA_C/BC_{nw} και το στοιχειακό θείο και γ) του σύνθετου υλικού CMK-3/BC_{nw}@S, σε σχέση με το CMK-3/BC_{nw} και το στοιχειακό θείο.

Π.3.2 Περίθλαση ακτίνων – X

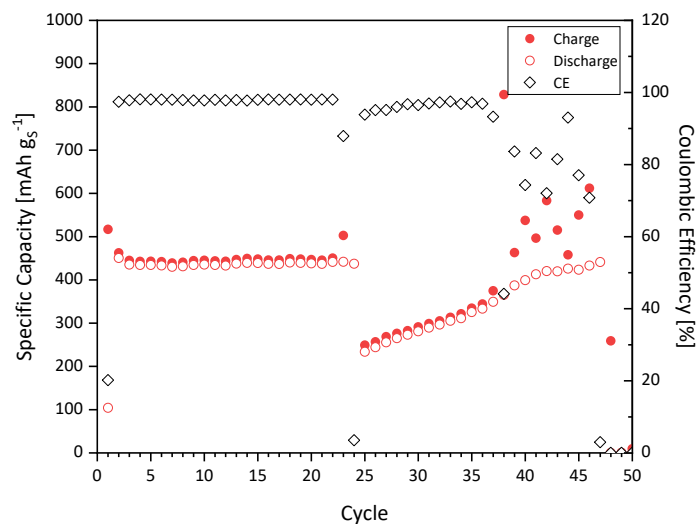


Εικόνα Π.2 Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X α) των σύνθετων υλικών AC_PG/BC_{nw}@S σε σχέση με το AC_PG/BC_{nw} και το στοιχειακό θείο, β) των σύνθετων υλικών SA_C/BC_{nw}@S σε σχέση με το SA_C/BC_{nw} και το στοιχειακό θείο και

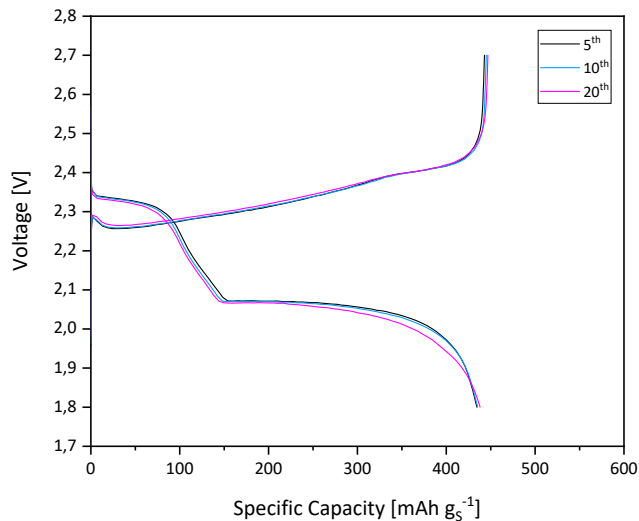
γ) του σύνθετου υλικού $CMK-3/BC_{nw}@S$, σε σχέση με το $CMK-3/BC_{nw}$ και το στοιχειακό θείο.

Π.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Π4.1 Γαλβανοστατικές μετρήσεις

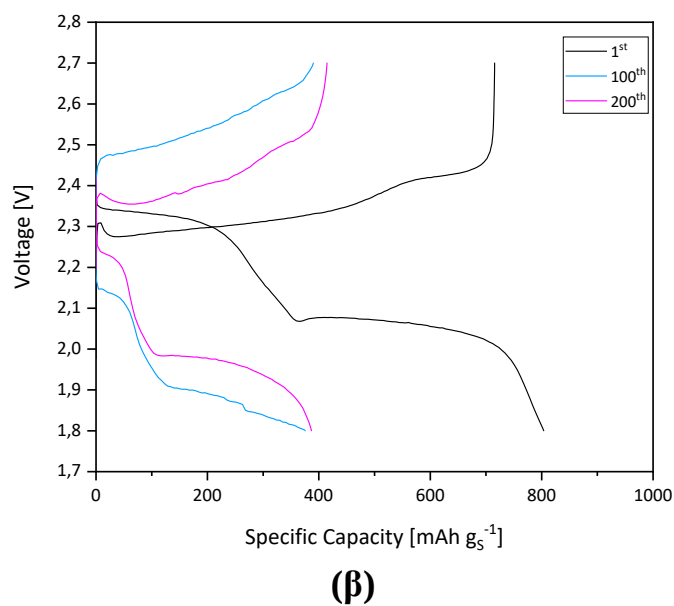
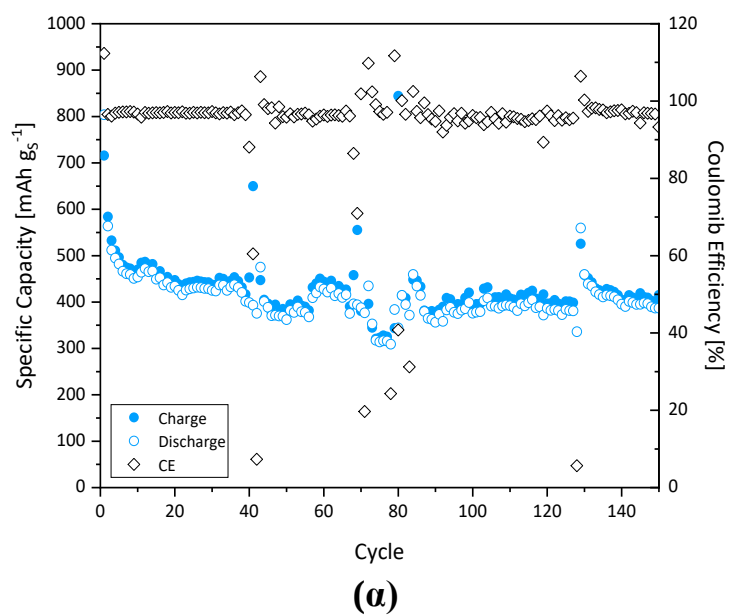


(α)

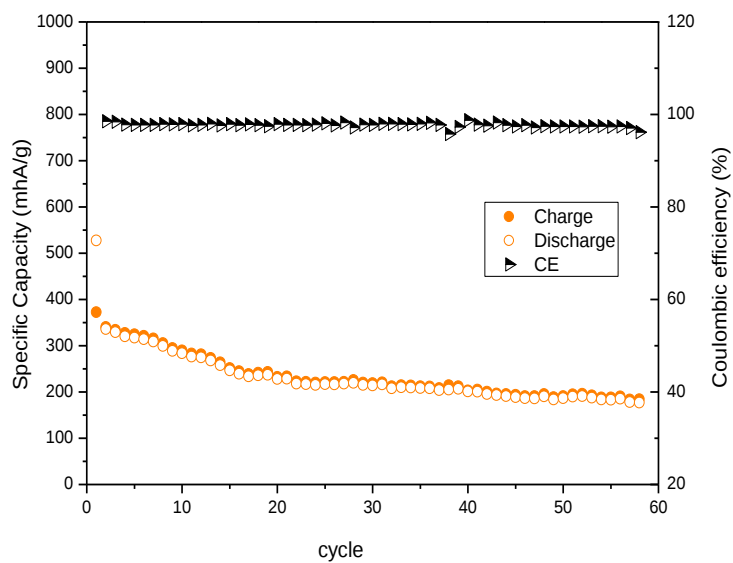


(β)

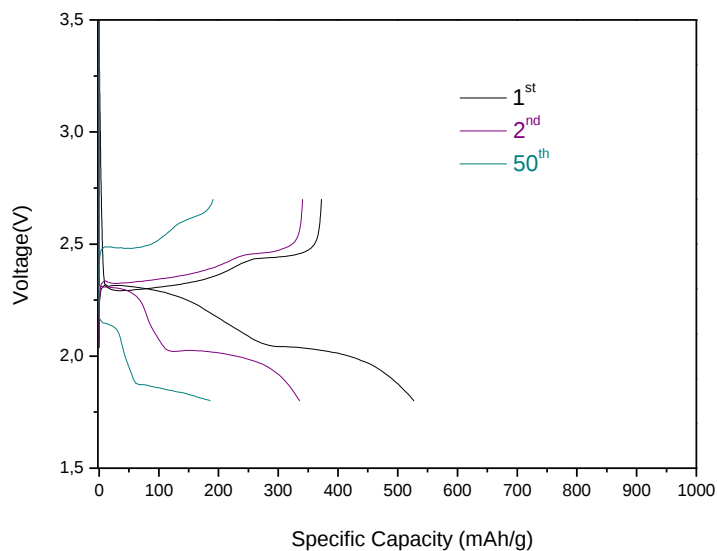
Εικόνα Π.3 α) Προφίλ σταθερότητας και β) καμπύλες φόρτισης εκφόρτισης του κελιού με κάθοδο $SA_C/BC_{nw}@Sch$.



Εικόνα Π.4 α) Προφίλ σταθερότητας και β) καμπύλες φόρτισης εκφόρτισης του κελιού με κάθοδο $\text{CMK-3/BC}_{\text{nw}}@\text{Sch}$.



(α)



(β)

Εικόνα Π.5 α) Προφίλ σταθερότητας και β) καμπύλες φόρτισης εκφόρτισης του κελιού με κάθοδο AC_PG/BC_{nw}@Sch.

Π.5 Θεωρία τεχνικών χαρακτηρισμού

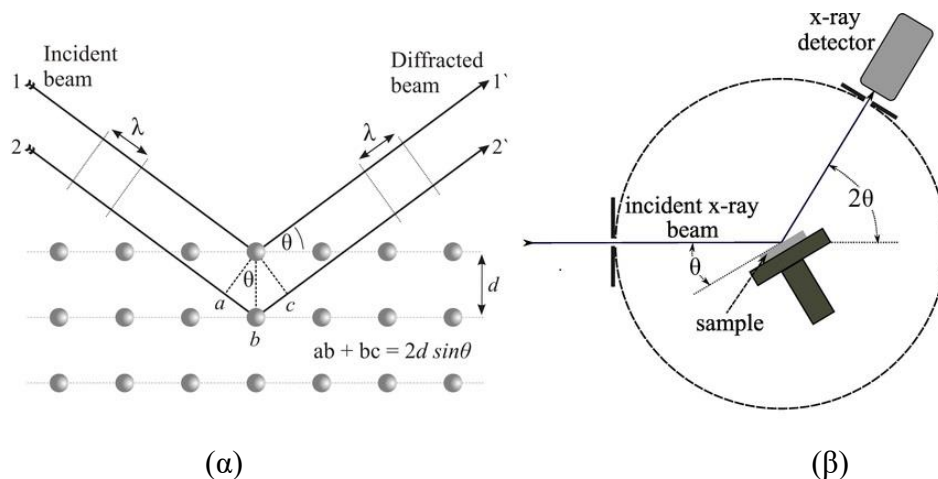
Περίθλαση ακτίνων- X (XRD)

Η περίθλαση είναι φαινόμενο συμβολής, που έχει σαν αποτέλεσμα την έντονη σκέδαση ακτινοβολίας σε συγκεκριμένες διευθύνσεις. Συμβαίνει όταν ένα κύμα συναντά περιοδική δομή, η οποία είναι ικανή να σκεδάσει ελαστικά το κύμα και έχει

διαστάσεις που είναι συγκρίσιμες με αυτές του μήκους κύματος. Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων -X ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue και παρέχει μια απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων.

Οι ακτίνες -X (Röntgen 1895) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda \sim 10^{-11} - 10^{-9}$ m και παράγονται από ειδικές λυχνίες, όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας προσπέσει σε έναν μεταλλικό στόχο. Η επιβράδυνση της δέσμης κατά την συνάντησή της με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτίνων -X που ονομάζεται ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung), στο οποίο κυριαρχούν κάποιες οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά στοιχεία κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με την μορφή ακτινοβολίας.

Το μήκος κύματος των ακτίνων -X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες -X, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Ένας ιδανικός κρύσταλλος αποτελείται από άτομα τα οποία είναι διευθετημένα στις τρεις διαστάσεις του χώρου κατά ένα κανονικό και επαναλαμβανόμενο τρόπο ορίζοντας κρυσταλλικά επίπεδα που χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl). Καθώς η δέσμη των ακτίνων -X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται επίπεδο της κρυσταλλικής επιφάνειας και ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο. Καθοριστική ήταν η συμβολή του Bragg, όπου με τη βοήθεια του νόμου του ερμηνεύονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων -X. Για την περιγραφή του νόμου, θεωρούμε δύο δικτυωτά επίπεδα της ομάδας (hkl) με χαρακτηριστική απόσταση d και μια προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη ακτίνων -X, μήκους κύματος λ , η οποία σχηματίζει γωνία θ με αυτά, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα Π.6 α) Σχηματική αναπαράσταση του νόμου Bragg και β) η γεωμετρία που χρησιμοποιείται συνήθως στα περιθλασίμετρα.[223]

Γενικά, από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες:

- Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φάσεων του δείγματος
- Προσδιορισμός των πλεγματικών σταθερών
- Προσδιορισμός γεωμετρίας Bravais
- Παραμένουσες τάσεις και μέγεθος κρυσταλλιτών
- In situ παρακολούθηση μεταβολών κρυσταλλικής δομής συναρτήσει του χρόνου, της θερμοκρασίας και της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας
- Μέγεθος κρυσταλλιτών και ύπαρξη τυχόν παραμορφώσεων.

Φασματοσκοπία Μέσου Υπερύθρου (FT-IR)

Η χρήση της υπέρυθρης ακτινοβολίας ως εργαλείο χαρακτηρισμού ξεκίνησε τη δεκαετία του 1980 με τους William Abney και Festing να εξερευνούν το υπέρυθρο φάσμα οργανικών μορίων. Ο William Coblentz απέδειξε ότι διαφορετικές ομάδες ατόμων και μορίων απορροφούν συγκεκριμένα και χαρακτηριστικά μήκη στην περιοχή του υπέρυθρου. Έκτοτε η τεχνική έγινε ευρύτατα γνωστή και άρχισε να εξελίσσεται.

Η φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου είναι μια τεχνική, με την οποία μελετάται η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος η οποία χωρίζεται σε τρία τμήματα:

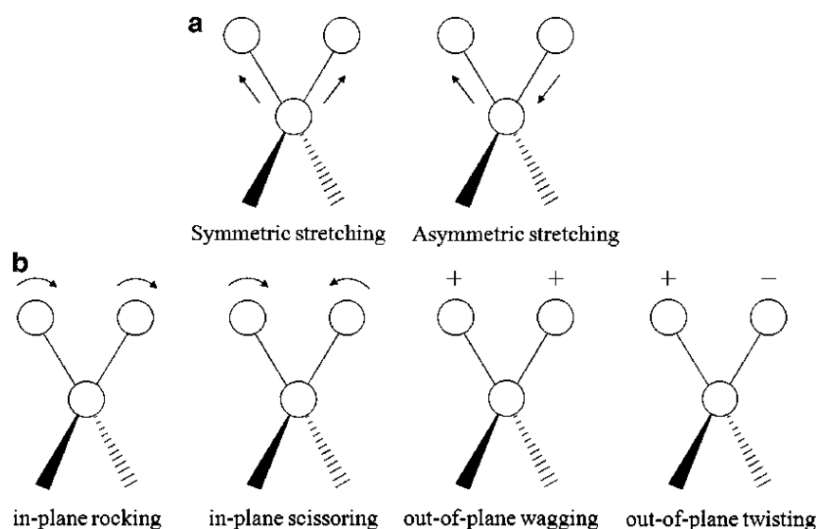
- Εγγύς υπέρυθρο (near infrared) $14000-4000 \text{ cm}^{-1}$
- Μέσο υπέρυθρο (mid infrared) $4000-400 \text{ cm}^{-1}$

- Άπω υπέρυθρο (far infrared) $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$

Η περιοχή όμως που είναι πιο χρήσιμη για το χαρακτηρισμό των υλικών είναι το mid-IR, όπου και παρατηρούνται οι περισσότερες βασικές δονητικές μεταπτώσεις.

Αναλυτικά, η φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (IR) στηρίζεται στην αλληλεπίδραση τη ύλης με το υπέρυθρο φως, η οποία προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές αποκαλύπτουν την ταυτότητα των χημικών ειδών που υπάρχουν στο δείγμα προς εξέταση, και γενικότερα εξάγουν πληροφορίες για τη μοριακή δομή και για το περιβάλλον μιας ένωσης.

Γενικά, όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφούμενη υπέρυθρη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες ενεργειακές δονητικές καταστάσεις. Αυτό συμβαίνει όταν η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι ίση με τη συχνότητα με την οποία δονείται το αντίστοιχο μόριο. Επιπλέον μικρές δομικές διαφορές από μόριο σε μόριο μπορούν να ανιχνευτούν και να κατανοηθούν με βάση τις διαφορές στις συχνότητες ή σχετικές εντάσεις των απορροφήσεων στο φάσμα υπερύθρου. Οι διαφορές αυτές παράγονται από τη σύζευξη των ταλαντώσεων μεταξύ διαφόρων χημικών δεσμών και χαρακτηριστικών ομάδων. Υπάρχουν οι μοριακές δονήσεις έκτασης, οι οποίες χωρίζονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες, και οι μοριακές δονήσεις παραμόρφωσης οι οποίες μπορεί να είναι: κάμψης, σείσης, αιώρησης και συστροφής, ανάλογα με την ταλάντωση που κάνει το μόριο.



Εικόνα Π.7 Είδη μοριακών δονήσεων: α) δονήσεις έκτασης και β) δονήσεις κάμψης.[224]

Ένα μη γραμμικό μόριο, το οποίο αποτελείται από N άτομα, δονείται με $3N - 6$ διαφορετικές βασικές δονήσεις ενώ στην περίπτωση που το μόριο είναι γραμμικό δονείται με $3N - 5$.

Το αποτέλεσμα των βασικών δονήσεων είναι οι κορυφές που εμφανίζονται σε διάγραμμα έντασης- κυματάριθμου (cm^{-1}), λόγω της απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων των ατόμων σε καθορισμένες περιοχές του φάσματος υπερύθρου.

Η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα που μετράται σε σχέση με τη συχνότητα εκφράζεται από το νόμο Beer – Lambert:

$$I = I_0 e^{-acl} \quad (16)$$

Όπου: I είναι η ένταση της ακτινοβολίας όταν παρεμβάλλεται στη δέσμη το δείγμα, I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας όταν δεν παρεμβάλλεται στη δέσμη το δείγμα, a είναι ο συντελεστής απορρόφησης, c η συγκέντρωση και l το πάχος του δείγματος.

Η εξίσωση μετατρέπεται:

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon cl \quad (17)$$

Όπου: ϵ ο συντελεστής απόσβεσης.

Επίσης, η ένταση μπορεί να εκφραστεί ως % διαπερατότητα (Transmittance, T%), ή απορρόφηση (Absorbance, A). Η διαπερατότητα εκφράζεται ως ο λόγος των 2 ενεργειών, I και I_0 .

$$T = I / I_0 \quad (18)$$

Ενώ η απορρόφηση ορίζεται ως:

$$A = \log (1/T) = \log (I_0/I) \quad (19)$$

Στην πράξη η μοριακή δομή είναι άγνωστη και το φάσμα IR χρησιμοποιείται για να την υπολογίσει. Συνεπώς, για την περιγραφή των βασικών δονήσεων ενός μορίου και τον υπολογισμό των συχνοτήτων, πρέπει να είναι γνωστά η συμμετρία του μορίου, οι ατομικές μάζες, καθώς και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων, το οποίο επιτυγχάνεται με φυσική ανάλυση των συντεταγμένων (normal- coordinated analysis).

Φασματοφωτομετρία ακτίνων X (XPS)

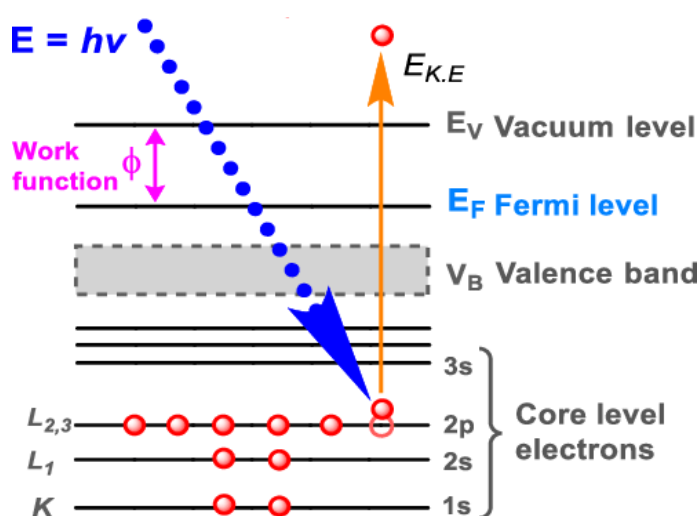
Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS), αποτελεί μία ποσοτική φασματοσκοπική τεχνική χημικής επιφανειακής ανάλυσης. Συγκεκριμένα,

εξάγονται πληροφορίες για τον καθορισμό της στοιχειακής σύνθεσης, της χημικής αλλά και της ηλεκτρονιακής κατάστασης των στοιχείων, τα οποία συνθέτουν το επιφανειακό στρώμα ενός δείγματος πάχους μερικών νανομέτρων.

Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την έκθεση του δείγματος προς εξέταση, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων- X (ενέργειας $h\nu$) η οποία προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Παράλληλα μετράται η κινητική ενέργεια ($E_{K.E}$) και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διαφεύγουν από το δείγμα. Το φάσμα XPS αποτελείται από μία σειρά διακριτών ταινιών, οι οποίες αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου, απεικονίζοντας το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων. Γενικά όταν ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu$ αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου στην επιφάνεια, όλη η ενέργεια του φωτονίου μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο, και ως αποτέλεσμα το φωτοηλεκτρόνιο εκτινάσσεται με κινητική ενέργεια $E_{K.E}$. Σύμφωνα με τη σχέση 20, υπολογίζεται η κινητική ενέργεια $E_{K.E}$ των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων

$$E_{K.E} = h\nu - E_B - \Phi, \quad (20)$$

όπου $h=6.62 \times 10^{-34}$ Js η σταθερά του Planck, Φ το έργο εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_B η ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα. Συνεπώς μετρώντας την κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων, καθορίζεται η ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου.



Εικόνα Π.8 Σχηματικό διάγραμμα της αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X. [225]

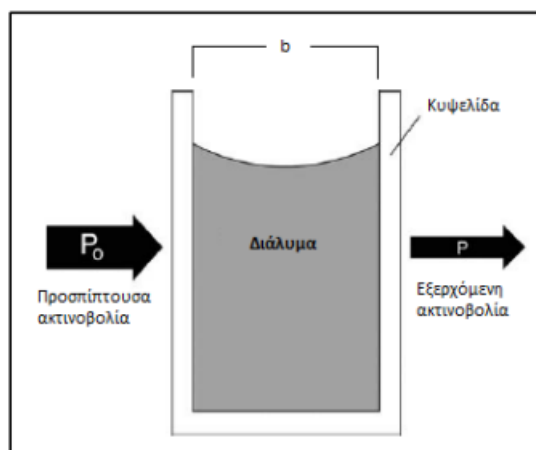
Σε ένα τυπικό φάσμα XPS εμφανίζονται το πλήθος των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει των ενεργειών δέσμευσης, με τη χημική σύσταση της επιφάνειας του δείγματος να προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών του φάσματος. Τα εκτιναγμένα φωτοηλεκτρόνια προέρχονται κυρίως από εσωτερικές στοιβάδες. Τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται και διαφεύγουν χωρίς ενεργειακές απώλειες συμβάλλουν στις χαρακτηριστικές κορυφές, ενώ εκείνα που υποβάλλονται σε μη ελαστική ενεργειακή απώλεια συμβάλλουν στο υπόβαθρο (background) του φάσματος. Κάθε στοιχείο στο δείγμα παράγει ένα χαρακτηριστικό σύνολο κορυφών σε χαρακτηριστικές ενέργειες δέσμευσης, που αντιστοιχούν στην ηλεκτρονική διαμόρφωση του ατόμου. Γενικώς, η ακριβής τιμή της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου (υψηλότερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επιπλέον αλληλεπίδρασης Coulomb ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το ιονισμένο άτομο, με αποτέλεσμα την εμφάνιση χημικής μετατόπισης), καθώς και από το τοπικό χημικό και φυσικό περιβάλλον.

Φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία UV-Vis αφορά τις περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος του υπεριώδους (100- 400 nm) και του ορατού (400- 800 nm). Στο υπεριώδες διακρίνονται δύο περιοχές: το άπω υπεριώδες (190- 100 nm) και το εγγύς υπεριώδες (400-190 nm), με τη συνήθη οργανολογία να περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες. Αυτό συμβαίνει διότι η απορρόφηση από το διοξείδιο του πυριτίου (οπτικά εξαρτήματα και κυψελίδες) και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο κάτω από τα 190 nm δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες.

Η αρχή λειτουργίας της συνδέεται με τις μεταπτώσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών μόνο ορισμένων ατομικών ειδών ή ομάδων ατόμων μέσα στο μόριο και δε χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο. Η ακτινοβολία στη συγκεκριμένη περιοχή είναι αρκετά μεγαλύτερης ενέργειας συγκριτικά με την ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας (η οποία προκαλεί μόνο δονητικές και περιστροφικές μεταβολές). Συνεπώς μπορεί να διεγείρει ηλεκτρόνια από τη θεμελιώδη βασική τους κατάσταση σε κάποια διεγερμένη, οδηγώντας το σύστημα σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Σε περίπτωση μέτρησης διαλυμένης ουσίας σε γνωστό διαλύτη, όταν η ακτινοβολία διέρχεται από το διάλυμα (προσπίπτουσα ακτινοβολία) η ουσία που περιέχεται στο διάλυμα απορροφά μέρος της ακτινοβολίας και αυτή εξέρχεται με χαμηλότερη ένταση (εξερχόμενη ακτινοβολία), όπως φαίνεται στην Εικόνα Π.9



Εικόνα Π.9 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας μέτρησης διαλύματος σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Η απορροφούμενη ακτινοβολία από το διάλυμα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και εκφράζεται από τον νόμο Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \log P / P_0 = \varepsilon * b * c \quad (21)$$

Όπου A: απορρόφηση, T: διαπερατότητα, P₀ και P: ισχύς της προσπίπτουσας και της εξερχόμενης ακτινοβολίας, b: το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας εντός του δ/τος (cm), ε: μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας, όταν η συγκέντρωση εκφράζεται σε mol/L) και c: η συγκέντρωση.

Θερμική ανάλυση DTA/TG

Όταν μια ουσία θερμαίνεται υφίσταται μεταβολή της κατάστασής της όπως π.χ. αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κλπ.), διάσπαση κ.α.. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντα από μεταβολές στην θερμοκρασία ή και στη μάζα του σώματος και μετρώνται χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες από της τεχνικές θερμικής ανάλυσης.

Σημαντικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοβαρυτική ανάλυση (TG). Κατά την διαφορική θερμική ανάλυση παρακολουθείται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ μιας ουσίας και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η ουσία και το υλικό υπόκειται σε

προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας. Αρχικά, υπάρχει μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς, αφού στο δείγμα δεν υπάρχει καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Στη συνέχεια ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία αλλάζει, τότε ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά ΔT ($T_{\text{υλικού αναφοράς}} - T_{\text{δείγματος}}$). Έτσι αν το δείγμα υπόκειται σε μία ενδόθερμη μεταβολή (τήξη, αφυδάτωση κ.α.) η θερμοκρασία του θα είναι κατώτερη από αυτή του υλικού αναφοράς, το οποίο δεν υφίσταται καμία μεταβολή στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται. Αυτή η κατάσταση είναι μεταβατική, διότι με την ολοκλήρωση της διεργασίας το δείγμα θα έχει εκ νέου μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά με το υλικό αναφοράς.

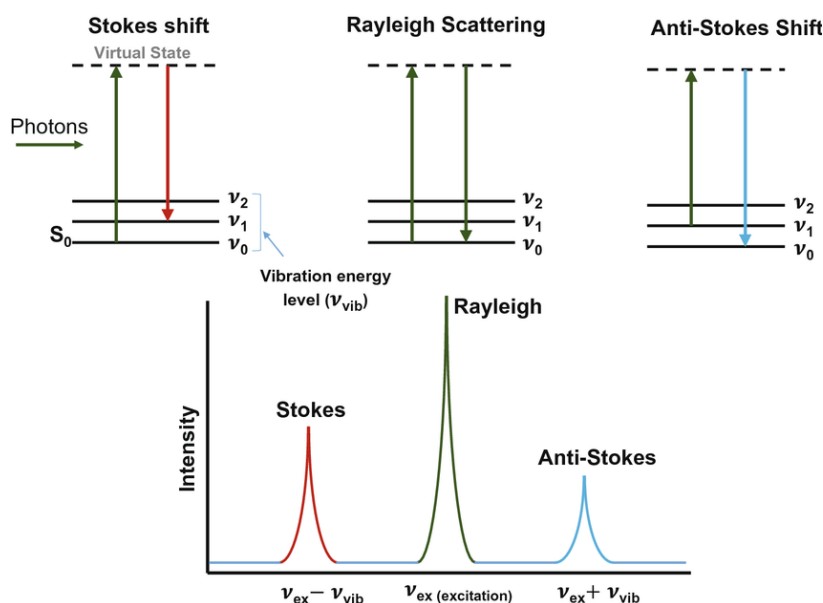
Παράλληλα, κατά την θερμοβαρυτική ανάλυση, καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος καθώς η θερμοκρασία του αυξάνεται.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (θερμογραφήματα) μπορεί να οφείλονται τόσο σε φυσικές όσο και σε χημικές αντιδράσεις, που προκαλούν οι μεταβολές της θερμοκρασίας του δείγματος. Τα μέγιστα του θερμογραφήματος δηλώνουν εξώθερμες διεργασίες ενώ τα ελάχιστα ενδόθερμες.

Φασματοσκοπία Raman

Όπως όλες οι φασματοσκοπίες, έτσι και η φασματοσκοπία Raman βασίζεται σε αλληλεπιδράσεις φωτός και ύλης. Συγκεκριμένα η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης της ακτινοβολίας από ένα υλικό παρέχοντας έτσι πληροφορίες για τη δομή τους. Όταν ορατό φως σκεδάζεται από μόρια, μεταβάλλεται η συχνότητά του. Η μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία Raman πηγάζει από λέιζερ (ορατής ή εγγύς υπερύθρου ακτινοβολίας). Όταν η ακτινοβολία διαπεράσει το δείγμα υπόκειται εκτός των άλλων φαινομένων (απορρόφηση, ανάκλαση κτλ), και σε δυο είδη σκέδασης, Rayleigh και Raman. Η σκέδαση Rayleigh αφορά την ελαστικώς σκεδαζόμενη ακτινοβολία, όπου η ενέργεια που σκεδάζεται ισούται με εκείνη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Το μήκος κύματος της σκέδασης Rayleigh είναι ακριβώς το ίδιο με εκείνο της πηγής, χωρίς απώλειες ενέργειας). Αντίθετα με τη σκέδαση Rayleigh υπάρχει κι ένας μικρός αριθμός φωτονίων που σκεδάζεται κατά τρόπο μη ελαστικό και η ακτινοβολία αυτή δίνει τη σκέδαση Raman, η οποία διακρίνεται σε σκέδαση Stokes και σκέδαση anti-Stokes. Σε

αυτή την περίπτωση η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π.10, εάν τα μόρια αρχικά βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση και επιστρέψουν στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση εκπέμποντας ενέργεια $h\nu - \Delta E$, αφορά σκέδαση Stokes. Αντίθετα, αν τα μόρια βρίσκονται σε μια διεγερμένη κατάσταση και επιστρέψουν σε μία χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση από την αρχική τους, εκπέμποντας ενέργεια $h\nu + \Delta E$, τότε είναι σκέδαση anti-Stokes. Η διαφορά ενέργειας ΔE ανάμεσα σε δυο επιτρεπτές καταστάσεις αντιπροσωπεύει τις αλλαγές στη δονητική ή/και περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή (πολωμένο μόριο). Γενικώς, όταν ένα μόριο δονείται ή περιστρέφεται προκαλώντας κάποια μεταβολή στην πολικότητά του, τότε παράγεται φάσμα Raman.



Εικόνα Π.10 Προέλευση των σκεδάσεων Rayleigh και Raman (Stokes/ Anti-Stokes).
[226]

Η διαφορά των φασμάτων Raman από τα φάσματα υπερύθρου είναι ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού διπόλου και όχι της πολικότητας. Παραδείγματος χάρη, διατομικά μόρια μικρού μοριακού βάρους

παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman, ενώ δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR καθώς δεν εμφανίζουν διπολική ροπή.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έχει πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα σε σύγκριση με την οπτική μικροσκοπία καθώς χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η μεγέθυνση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 100 έως 100000 φορές ανάλογα με το δείγμα. Έτσι, είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την λήψη πληροφοριών όσον αφορά τη μορφολογία και τοπογραφία της επιφάνειας των στερεών. Επιπλέον το μικροσκόπιο συνήθως είναι εφοδιασμένο με ένα σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα προσδιορισμού της ετερογένειας των δειγμάτων. Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κατά την εξέταση του δείγματος γίνεται παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του από μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται από το δείγμα δίνουν τις πληροφορίες για τη μορφολογία του. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή, επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται από την επιφάνεια οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Έτσι λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας και αποθηκεύεται στον υπολογιστή όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Η όλη διάταξη του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περικλείεται από έναν θάλαμο κενού. Αρχικά, παράγεται δέσμη ηλεκτρονίων με έναν εκτοξευτή ηλεκτρονίων και η δέσμη αυτή, στη συνέχεια επιταχύνεται μέσω μιας ανόδου κι έπειτα συγκεντρώνεται και κατευθύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια φακών και μαγνητικών πεδίων. Τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που προκύπτουν ανιχνεύονται με τη βοήθεια ανιχνευτών, μετατρέπονται σε σήματα και στέλνονται σε οθόνη παρόμοια με αυτή της τηλεόρασης όπου παράγεται η εικόνα.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης έχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα από τις υπόλοιπες τεχνικές μικροσκοπίας, που σε ορισμένες συνθήκες μπορεί να φτάσει

στην ατομική κλίμακα ($1\text{\AA}$). Αυτό συμβαίνει διότι η δέσμη ηλεκτρονίων η οποία χρησιμοποιείται είναι ακόμη πιο ισχυρή ενεργειακά και καλά εστιασμένη, συγκριτικά με την τεχνική SEM, ώστε να μπορέσει να μελετήσει το φαινόμενο διέλευσης αυτών των ηλεκτρονίων από ένα πολύ λεπτό δείγμα του προς εξέταση υλικού. Κατά τη λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης η ηλεκτρονική δέσμη διαπερνά το εξεταζόμενο υλικό και η απεικόνισή του προκύπτει από τη διαθλώμενη δέσμη και όχι από την εκπεμπόμενη από το δείγμα δέσμη, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του SEM (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα θερμαινόμενο μνήμα βολφραμίου και επιταχύνεται υπό μια τάση μεταξύ 75 και 200 kV, ενώ όλο το σύστημα βρίσκεται υπό κενό. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, η δέσμη εστιάζεται, προσπίπτει στο δείγμα και καθώς διέρχεται από αυτό, ένα μέρος των ηλεκτρονίων απορροφάται ή/ και σκεδάζεται από τα άτομα του υλικού, με αποτέλεσμα την αλλαγή της διεύθυνσής τους. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό από τις αλλαγές του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Το ποσοστό της δέσμης που διαπερνά το δείγμα συγκεντρώνεται και εστιάζεται, μέσω των μαγνητικών φακών, σε μία οθόνη φθορισμού. Για διαφορετικά υλικά προς εξέταση, το ποσοστό της δέσμης το οποίο σκεδάζεται σε κάθε περίπτωση, εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ή από τη διαφορά πάχους ανάμεσα στα διαφορετικά υλικά. Το διαφορετικό ποσοστό σκέδασης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ειδώλου με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές.

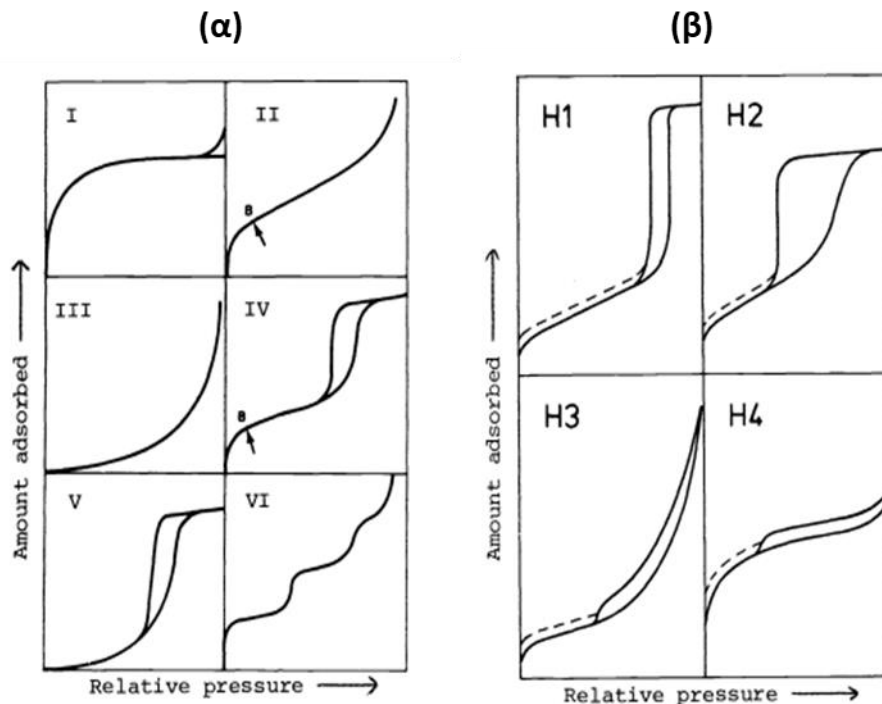
Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας- Ποροσιμετρία

Οι μετρήσεις που βασίζονται στην προσρόφηση αερίων χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των πορωδών χαρακτηριστικών, όπως ειδική επιφάνεια και κατανομή μεγέθους πόρων, των στερεών υλικών, με την ποροσιμετρία αζώτου να αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική αυτού του είδους.

Η προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται σε μία στερεή επιφάνεια και διαχωρίζεται σε φυσική ή χημική προσρόφηση, ανάλογα με το είδος των δυνάμεων που επικρατούν. Συγκεκριμένα, όταν πρόκειται για φυσική προσρόφηση, μεταξύ των προσροφητικών υλικών και των προσροφούμενων σωματιδίων αναπτύσσονται δεσμοί οι οποίοι οφείλονται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals της τάξεως των 20-50 kJ/mole. Αντίθετα, κατά τη χημική προσρόφηση οι δεσμοί οι οποίοι αναπτύσσονται είναι

ισχυροί της τάξεως των 200-400 kJ/mole. Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο και συνεπώς εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, δηλαδή όσο μεγαλύτερη η επιφάνεια τόσο περισσότερα σωματίδια θα προσροφώνται σε αυτή. Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται η εσωτερική επιφάνεια, δηλαδή η επιφάνεια των τοιχωμάτων των πόρων, ανά μονάδα μάζας, του πορώδους μέσου. Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: μακροπόροι (με διάμετρο > 50 nm), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm) και μικροπόροι (με διάμετρο < 2 nm), ενώ η διάμετρός τους καθορίζει το αν σε δεδομένα μόρια θα επιτραπεί ή όχι η προσρόφηση μέσα στους πόρους του υλικού.

Η ποροσιμετρία αζώτου έχει τη δυνατότητα να προσδιορίζει την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων ενός υλικού, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Δηλαδή όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η ειδική επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, μιας και το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται. Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Συχνά παρουσιάζεται ως ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης (Εικόνα Π.11). Η φυσική εξήγηση του φαινομένου είναι ότι τα προσροφούμενα σωματίδια εκροφούνται σε μικρότερες τιμές P/P_0 , από εκείνες που απαιτούνται για την προσρόφησης του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από ότι αδειάζουν.



Εικόνα Π.11 Οι διαφορετικοί τύποι α) ισόθερμων φυσικής προσρόφησης και β) βρόγχων υστέρησης.[227]

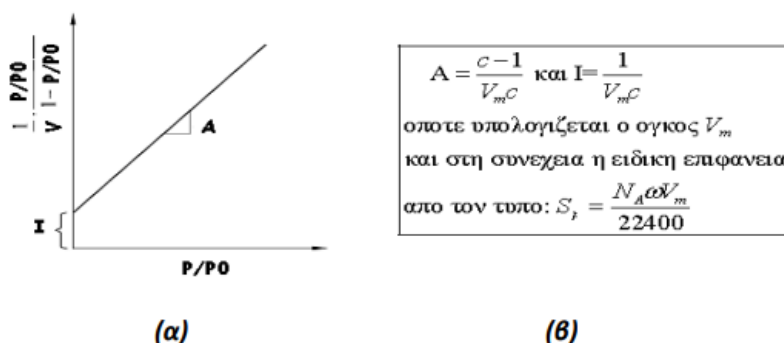
Η φυσική προσρόφηση μετράτε σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K σε ατμοσφαιρική πίεση. Η αρχή λειτουργίας του περιλαμβάνει τη διαδοχική εισαγωγή γνωστών ποσών αερίου αζώτου, όπου προσροφώνται από το πορώδες στερεό, μεταβάλλοντας το βάρος του υλικού και την πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η πίεση του αερίου και το βάρος του υλικού παραμένουν σταθερά. Το προσροφούμενο ποσό αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή/και την αύξηση του βάρους του υλικού.

Για τον προσδιορισμό των πορώδων χαρακτηριστικών των στερεών έχουν αναπτυχθεί διάφορα θεωρητικά μοντέλα, ένα εκ των οποίων είναι η μέθοδος Brunauer-Emmett- Teller (BET). Σύμφωνα με τη μέθοδο BET καλύπτεται ο σχηματισμός περισσότερων από ένα μονομοριακά στρώματα τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και ισχύει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (22)$$

όπου: P = η μερική πίεση του προσροφούμενου, P₀ = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V_m = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c = σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης.

Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται όπως περιγράφεται στην Εικόνα Π.12.

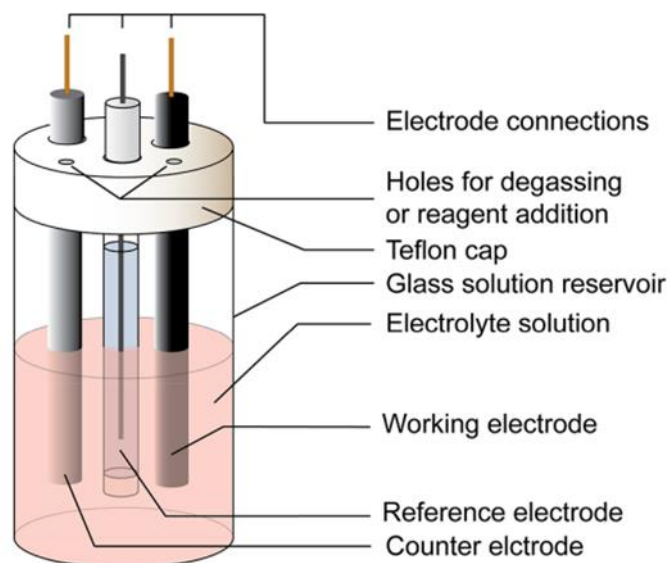


Εικόνα Π.12 α) Παράδειγμα ισόθερμης BET και β) μέθοδος προσδιορισμού ειδικής επιφάνειας, όπου N_A = αριθμός Avogadro και ω = η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα προσροφούμενο μόριο αερίου.

Κυκλική βολταμετρία (CV)

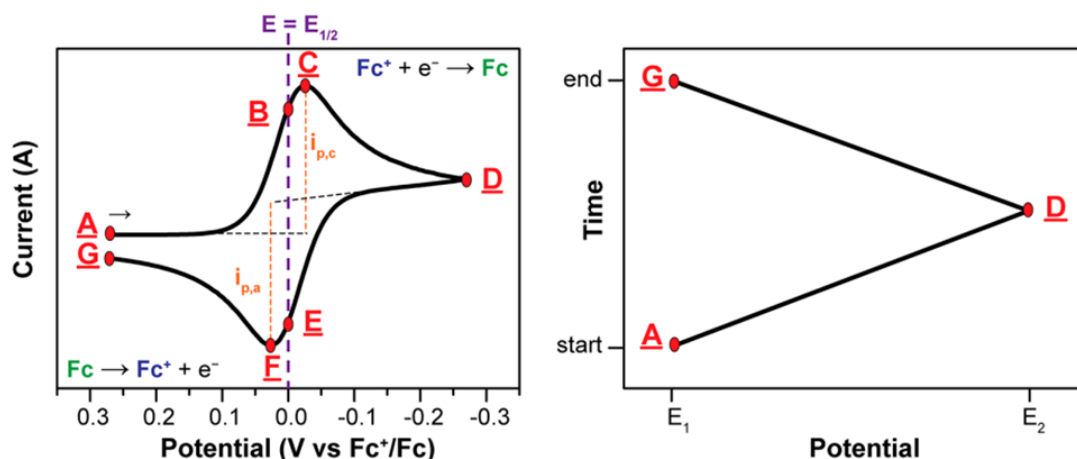
Η κυκλική βολταμερία είναι από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των υλικών. Αποτελεί κατάλληλο εργαλείο για τη μελέτη οξειδωαναγωγικών διεργασιών, όπως επίσης και για τη μελέτη χημικών αντιδράσεων οι οποίες σχετίζονται με μεταφορά ηλεκτρονίων (π.χ. κατάλυση).

Στη συγκεκριμένη μέθοδο τόσο το ρεύμα όσο και το δυναμικό μεταβάλλονται ταυτόχρονα, με αποτέλεσμα σε ένα κυκλικό βολταμμογράφημα, να εμφανίζεται το εύρος του δυναμικού (E) που εφαρμόζεται, συναρτήσει του ρεύματος (i) που παράγεται μέσω μιας οξειδωαναγωγικής αντίδρασης. Στην Εικόνα Π.13 παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού για μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, όπου απαιτούνται τρία ηλεκτρόδια: το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode), τα οποία περιβάλλονται από διάλυμα ηλεκτρολύτη.



Εικόνα Π.13 Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού για μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας.[228]

Όπως φαίνεται στην Εικόνα Π.14.β), η οποία παρουσιάζει ένα παράδειγμα κυκλικής βολταμετρίας και συγκεκριμένα του φερροκενίου, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά σε σχέση με τον χρόνο. Η γραμμική σάρωση είναι συνεχής ανάμεσα στις τιμές δυναμικού E_1 και E_2 , ενώ κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φτάνει στα οριακά του σημεία αλλάζει φορά. Παράλληλα, μετράται το ρεύμα που αναπτύσσεται στο κελί λόγω των οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων, σχηματίζοντας το κυκλικό βολταμμογράφημα (Εικόνα Π.14.α)



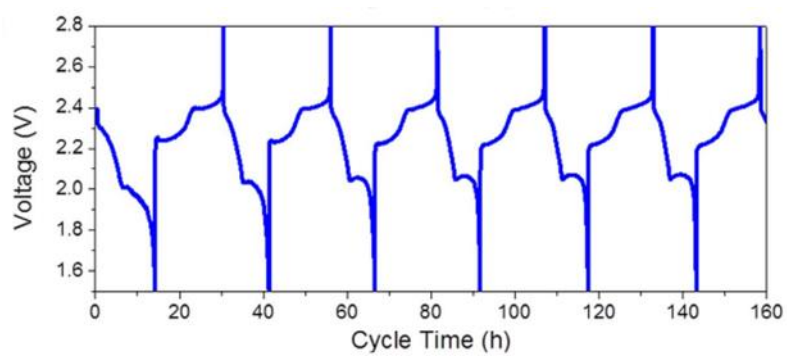
Εικόνα Π.14 Παράδειγμα α) κυκλικού βολταμμογραφήματος του φερροκενίου (Fc) και β) αντίστοιχο γράφημα του εφαρμοσμένου δυναμικού συναρτήσει του χρόνου.[228]

Οι αντιδράσεις οξειδωσης αντιστοιχούν στις κορυφές με θετικό ρεύμα (ανοδικό ρεύμα) και αποκαλούνται ανοδικές κορυφές. Αντίθετα, οι αντιδράσεις αναγωγής αντιστοιχούν σε κορυφές με αρνητικό ρεύμα (καθοδικό ρεύμα), οι οποίες αποκαλούνται καθοδικές κορυφές. Σημαντική παράμετρος αποτελεί ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού (V/s), με τον οποίο το δυναμικό μεταβάλλεται σε σχέση με τον χρόνο. Σε πολλές περιπτώσεις εκτελούνται πολλοί κύκλοι σάρωσης καθώς μελετώντας τις διαφορές των ανοδικών και καθοδικών κορυφών, διαφορετικών κύκλων, εξάγονται χρήσιμες πληροφορίες.

Γαλβανοστατικές φορτίσεις/εκφορτίσεις

Η γαλβανοστατική μελέτη είναι πολύ σημαντική για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, όπως είναι οι μπαταρίες, καθώς η υποβάθμιση του συστήματος, κατά τις συγκεκριμένες μετρήσεις, προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες της λειτουργίας τους. Είναι γνωστό ότι μία μπαταρία κατά τη διάρκεια λειτουργίας της φορτίζεται κι εκφορτίζεται πολλές φορές, ενώ η διάρκεια ζωής της προκύπτει από τον αριθμό των κύκλων που θα ολοκληρώσει, πριν φθίνει η τιμή της χωρητικότητάς της, όταν υπόκειται σε συγκεκριμένο ρυθμό φόρτισης/ εκφόρτισης. Όσο μεγαλύτερος ο ρυθμός τόσο πιο γρήγορα φθίνει η απόδοση της μπαταρίας.

Σε αντίθεση με τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, στην περίπτωση των γαλβανοστατικών μετρήσεων, εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια και μετράται η διαφορά δυναμικού που προκύπτει συναρτήσει του χρόνου. Έτσι εξάγονται πληροφορίες για το φορτίο που αποθηκεύεται σε ένα ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια των κύκλων, σε γνωστό ρυθμό φόρτισης/εκφόρτισης. Το εύρος του δυναμικού που επιλέγεται σε κάθε περίπτωση ποικίλει ανάλογα με το εκάστοτε σύστημα που μελετάται και σχετίζεται με τις οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις του συστήματος. Γενικά εξάγονται πληροφορίες για τα προφίλ δυναμικού και τους μηχανισμούς φόρτισης/ εκφόρτισης, τη μείωση της ειδικής χωρητικότητας κατά τη διάρκεια των κύκλων, τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας, ενώ σε περίπτωση που μεταβάλλεται ο ρυθμός φόρτισης/ εκφόρτισης ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, ελέγχεται η ικανότητα αναστρεψιμότητας και της προσαρμογής του συστήματος στις αλλαγές ρεύματος.



Εικόνα Π.15 Παράδειγμα γαλβανοστατικού δυναμικού προφίλ φόρτισης/ εκφόρτισης.
[229]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B. Li, “Progress on Synthesis and Applications of Porous Carbon Materials,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 15, pp. 1363–1377, 2020, doi: 10.20964/2020.02.04.
- [2] W. Tian, H. Zhang, X. Duan, H. Sun, G. Shao, and S. Wang, “Porous Carbons: Structure-Oriented Design and Versatile Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 17, p. 1909265, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201909265>.
- [3] L. Wang and X. Hu, “Recent Advances in Porous Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage,” *Chem. – An Asian J.*, vol. 13, no. 12, pp. 1518–1529, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/asia.201800553>.
- [4] S. Li, B. Jin, X. Zhai, H. Li, and Q. Jiang, “Review of Carbon Materials for Lithium-Sulfur Batteries,” *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 8, pp. 2245–2260, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.201703112>.
- [5] M. Zhao, B.-Q. Li, X.-Q. Zhang, J.-Q. Huang, and Q. Zhang, “A Perspective toward Practical Lithium–Sulfur Batteries,” *ACS Cent. Sci.*, vol. XXXX, 2020, doi: 10.1021/acscentsci.0c00449.
- [6] K. J. Siczek, “Chapter Two - Introduction to Lithium-Sulfur Batteries,” in *Next-Generation Batteries with Sulfur Cathodes*, K. J. Siczek, Ed. Academic Press, 2019, pp. 5–13. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816392-4.00002-5>.
- [7] J.-G. Wang, K. Xie, and B. Wei, “Advanced engineering of nanostructured carbons for lithium–sulfur batteries,” *Nano Energy*, vol. 15, pp. 413–444, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.006>.
- [8] X. Ji, K. T. Lee, and L. F. Nazar, “A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 6, pp. 500–506, 2009.
- [9] W. D. Callister Jr, “Materials Science and Engineering - An Introduction (5th ed.),” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 47, no. 1, Jan. 2000, doi: 10.1108/acmm.2000.12847aae.001.
- [10] H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, and X. He, “Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances,” *Energy Storage Mater.*, vol. 36, pp. 147–170, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>.
- [11] A. K. GEIM and K. S. NOVOSELOV, “The rise of graphene,” in *Nanoscience and Technology*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009, pp. 11–19. doi: doi:10.1142/9789814287005_0002.
- [12] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets,” *Nature*, vol. 446, no. 7131, pp. 60–63, 2007, doi: 10.1038/nature05545.
- [13] A. Schlierf, “Graphene organic hybrid materials,” 2014.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, 1985, doi: 10.1038/318162a0.
- [15] G. Lalwani and B. Sitharaman, “Multifunctional Fullerene- and Metallofullerene-Based Nanobiomaterials,” *Nano Life*, vol. 3, p. 1342003, 2013, doi: 10.1142/S1793984413420038.
- [16] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991, doi: 10.1038/354056a0.

- [17] M. P. Ho and A. K.-T. Lau, "12 - Amorphous carbon nanocomposites," in *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*, Y. Dong, R. Umer, and A. K.-T. Lau, Eds. Woodhead Publishing, 2015, pp. 309–328. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100079-3.00012-0>.
- [18] L. Chen and X. Li, "Chapter 4 - Sodium battery nanomaterials," in *Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage*, F. Ran and S. Chen, Eds. Elsevier, 2020, pp. 115–160. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814558-6.00004-6>.
- [19] Z. A. AlOthman, "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials," *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, 2012, doi: [10.3390/ma5122874](https://doi.org/10.3390/ma5122874).
- [20] G. Asimakopoulos, M. Baikousi, C. Salmas, A. B. Bourlinos, R. Zboril, and M. A. Karakassides, "Advanced Cr(VI) sorption properties of activated carbon produced via pyrolysis of the 'Posidonia oceanica' seagrass," *J. Hazard. Mater.*, vol. 405, p. 124274, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124274>.
- [21] G. Asimakopoulos *et al.*, "Nanoporous Activated Carbon Derived via Pyrolysis Process of Spent Coffee: Structural Characterization. Investigation of Its Use for Hexavalent Chromium Removal," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 24, 2020, doi: [10.3390/app10248812](https://doi.org/10.3390/app10248812).
- [22] Y. Yang, K. Chiang, and N. Burke, "Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review," *Catal. Today*, vol. 178, no. 1, pp. 197–205, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.028>.
- [23] L. R. Radovic and F. Rodriguez-Reinoso, "Carbon materials in catalysis," *Chem. Phys. carbon*, pp. 261–376, 1996.
- [24] Q. Tian *et al.*, "A novel porous carbon material made from wild rice stem and its application in supercapacitors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 267–276, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.026>.
- [25] S. Kumar N, D. Grekov, P. Pré, and B. J. Alappat, "Microwave mode of heating in the preparation of porous carbon materials for adsorption and energy storage applications – An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 124, p. 109743, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109743>.
- [26] C. Thambiliyagodage, S. Mirihana, and H. Gunathilaka, "Porous carbon materials in biomedical applications," *Biomed J Sci Tech Res*, vol. 22, no. 4, pp. 16905–16907, 2019.
- [27] R. Boonprachai, T. Autthawong, O. Namsar, C. Yodbunork, W. Yodying, and T. Sarakonsri, "Natural Porous Carbon Derived from Popped Rice as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Crystals*, vol. 12, no. 2, 2022, doi: [10.3390/cryst12020223](https://doi.org/10.3390/cryst12020223).
- [28] K. Yu, Y. Wang, X. Wang, W. Liu, J. Liang, and C. Liang, "Preparation of porous carbon anode materials for lithium-ion battery from rice husk," *Mater. Lett.*, vol. 253, pp. 405–408, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.126>.
- [29] K. Zhou, S. Wang, S. Zhang, F. Kang, and B. Li, "Investigating the increased-capacity mechanism of porous carbon materials in lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 28, pp. 14031–14042, 2020, doi: [10.1039/D0TA04054A](https://doi.org/10.1039/D0TA04054A).
- [30] H. Li *et al.*, "Lotus Root-Derived Porous Carbon as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *ChemistrySelect*, vol. 7, no. 33, p. e202202413, 2022,

- doi: <https://doi.org/10.1002/slct.202202413>.
- [31] A. Fu, C. Wang, F. Pei, J. Cui, X. Fang, and N. Zheng, “Recent Advances in Hollow Porous Carbon Materials for Lithium–Sulfur Batteries,” *Small*, vol. 15, no. 10, p. 1804786, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201804786>.
 - [32] X.-X. Peng *et al.*, “Graphitized porous carbon materials with high sulfur loading for lithium-sulfur batteries,” *Nano Energy*, vol. 32, pp. 503–510, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.060>.
 - [33] G. D. S. H. R. Z. M. E. de los M. A. E. Sosa José Aurelio Laines José Ramón, “Activated Carbon: A Review of Residual Precursors, Synthesis Processes, Characterization Techniques, and Applications in the Improvement of Biogas,” *Environ. Eng. Res.*, vol. 28, no. 3, p. 220100, 2023, doi: 10.4491/eer.2022.100.
 - [34] S. E. Elaigwu, G. Kyriakou, T. J. Prior, and G. M. Greenway, “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon monolith via a soft-template method using resorcinol and formaldehyde as carbon precursor and pluronic F127 as template,” *Mater. Lett.*, vol. 123, pp. 198–201, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.003>.
 - [35] Q. Wu, W. Li, Y. Cheng, and Z. Jiang, “Homogenous LiCoO₂ nanoparticles prepared using surfactant P123 as template and its application to manufacturing ultra-thin-film electrode,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 463–467, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.12.011>.
 - [36] N. D. Petkovich and A. Stein, “Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 9, pp. 3721–3739, 2013, doi: 10.1039/C2CS35308C.
 - [37] M. Wang *et al.*, “Porous Carbon Hosts for Lithium–Sulfur Batteries,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 25, no. 15, pp. 3710–3725, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201803153>.
 - [38] X.-Y. Yang, Y. Li, A. Lemaire, J.-G. Yu, and B.-L. Su, “Hierarchically structured functional materials: Synthesis strategies for multimodal porous networks,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, no. 12, pp. 2265–2307, 2009.
 - [39] J. Feng *et al.*, “Three-Dimensional Ordered Porous Carbon for Energy Conversion and Storage Applications,” *Front. Energy Res.*, vol. 8, 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.00210.
 - [40] R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, “Active Carbon, Marcel Decker,” *Inc., New York*, vol. 482, 1988.
 - [41] J. B. Parra, J. C. De Sousa, R. C. Bansal, J. J. Pis, and J. A. Pajares, “Characterization of activated carbons by the BET equation—an alternative approach,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 51–66, 1995.
 - [42] A. Benítez, J. Amaro-Gahete, Y.-C. Chien, Á. Caballero, J. Morales, and D. Brandell, “Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 154, p. 111783, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2021.111783.
 - [43] D. Chen, L. Yang, J. Li, and Q. Wu, “Effect of Self-Doped Heteroatoms in Biomass-Derived Activated Carbon for Supercapacitor Applications,” *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 5, pp. 1586–1595, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.201803413>.
 - [44] S. De, A. M. Balu, J. C. van der Waal, and R. Luque, “Biomass-Derived Porous Carbon Materials: Synthesis and Catalytic Applications,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 11, pp. 1608–1629, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201500081>.
 - [45] J. Wang and S. Kaskel, “KOH activation of carbon-based materials for energy

- storage,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 23710–23725, 2012, doi: 10.1039/C2JM34066F.
- [46] G. Singh *et al.*, “Biomass derived porous carbon for CO₂ capture,” *Carbon N. Y.*, vol. 148, pp. 164–186, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.050>.
- [47] Q. Li *et al.*, “Review of the application of biomass-derived porous carbon in lithium-sulfur batteries,” *Ionics (Kiel)*, vol. 26, no. 10, pp. 4765–4781, 2020, doi: 10.1007/s11581-020-03694-3.
- [48] R. Fu, Z. Li, Y. Liang, L. I. Feng, X. U. Fei, and D. Wu, “Hierarchical porous carbons: design, preparation, and performance in energy storage,” *New Carbon Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 171–179, 2011.
- [49] S. Dutta, A. Bhaumik, and K. C.-W. Wu, “Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 3574–3592, 2014, doi: 10.1039/C4EE01075B.
- [50] L. Wu, Y. Li, Z. Fu, and B.-L. Su, “Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage,” *Natl. Sci. Rev.*, vol. 7, no. 11, pp. 1667–1701, 2020.
- [51] X.-L. Zhou, H. Zhang, L.-M. Shao, F. Lü, and P.-J. He, “Preparation and Application of Hierarchical Porous Carbon Materials from Waste and Biomass: A Review,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 12, no. 4, pp. 1699–1724, 2021, doi: 10.1007/s12649-020-01109-y.
- [52] Z. Lei, Y. Xiao, L. Dang, S. Bai, and L. An, “Graphitized carbon with hierarchical mesoporous structure templated from colloidal silica particles,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 109, no. 1, pp. 109–117, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.035>.
- [53] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, and H.-M. Cheng, “3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 2, pp. 373–376, 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200702721>.
- [54] C. Xue, B. Tu, and D. Zhao, “Facile Fabrication of Hierarchically Porous Carbonaceous Monoliths with Ordered Mesopore Structure via an Organic-Organic Self-Assembly,” *Nano Res.*, vol. 2, pp. 242–253, 2009, doi: 10.1007/s12274-009-9022-y.
- [55] Z. Wang, E. R. Kiesel, and A. Stein, “Silica-free syntheses of hierarchically ordered macroporous polymer and carbon monoliths with controllable mesoporosity,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 19, pp. 2194–2200, 2008, doi: 10.1039/B719489G.
- [56] Y. Liang, D. Wu, and R. Fu, “Preparation and Electrochemical Performance of Novel Ordered Mesoporous Carbon with an Interconnected Channel Structure,” *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 7783–7785, Jul. 2009, doi: 10.1021/la9016646.
- [57] G. S. Chai, I. S. Shin, and J.-S. Yu, “Synthesis of Ordered, Uniform, Macroporous Carbons with Mesoporous Walls Templated by Aggregates of Polystyrene Spheres and Silica Particles for Use as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 22, pp. 2057–2061, 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200400283>.
- [58] J. Górka and M. Jaroniec, “Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer-colloidal silica templating and post-synthesis activation with carbon dioxide and water vapor,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 1,

- pp. 154–160, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.055>.
- [59] L. Wang, J. Zhang, D. S. Su, Y. Ji, X. Cao, and F.-S. Xiao, “Simple Preparation of Honeycomb-like Macrostructured and Microporous Carbons with High Performance in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 11, pp. 2894–2897, May 2007, doi: 10.1021/cm062808+.
- [60] Q. Zeng *et al.*, “Template-free fabrication of hierarchical porous carbon based on intra-/inter-sphere crosslinking of monodisperse styrene–divinylbenzene copolymer nanospheres,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 32, pp. 5927–5929, 2010, doi: 10.1039/C0CC00449A.
- [61] B. Han, G. Cheng, Y. Wang, and X. Wang, “Structure and functionality design of novel carbon and faradaic electrode materials for high-performance capacitive deionization,” *Chem. Eng. J.*, vol. 360, pp. 364–384, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.236>.
- [62] C.-H. Yang, Q. D. Nguyen, T.-H. Chen, A. S. Helal, J. Li, and J.-K. Chang, “Functional Group-Dependent Supercapacitive and Aging Properties of Activated Carbon Electrodes in Organic Electrolyte,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 1208–1214, Jan. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03492.
- [63] G. Srinivas, V. Krungleviciute, Z.-X. Guo, and T. Yildirim, “Exceptional CO₂ capture in a hierarchically porous carbon with simultaneous high surface area and pore volume,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 335–342, 2014, doi: 10.1039/C3EE42918K.
- [64] W. Chen *et al.*, “Template-free and fast one-step synthesis from enzymatic hydrolysis lignin to hierarchical porous carbon for CO₂ capture,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 280, pp. 57–65, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.042>.
- [65] Y. Li, D. Wang, H. Xie, and C. Zhang, “Electrocatalytic Activity and Stability of 3D Ordered N-doped Hierarchically Porous Carbon Supported Pt Catalyst for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction Reactions,” *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 43, pp. 12601–12607, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.201903610>.
- [66] H. Liu, Y. Cao, F. Wang, and Y. Huang, “Nitrogen-Doped Hierarchical Lamellar Porous Carbon Synthesized from the Fish Scale As Support Material for Platinum Nanoparticle Electrocatalyst toward the Oxygen Reduction Reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 2, pp. 819–825, Jan. 2014, doi: 10.1021/am403432h.
- [67] A. M. Baena-Moncada, R. Coneo-Rodríguez, A. La Rosa-Toro, E. Pastor, C. Barbero, and G. Á. Planes, “PtFe catalysts supported on hierarchical porous carbon toward oxygen reduction reaction in microbial fuel cells,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, no. 9, pp. 2683–2693, 2019, doi: 10.1007/s10008-019-04367-6.
- [68] S. Burn *et al.*, “Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture,” *Desalination*, vol. 364, pp. 2–16, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.041>.
- [69] S. Zhao, T. Yan, H. Wang, J. Zhang, L. Shi, and D. Zhang, “Creating 3D Hierarchical Carbon Architectures with Micro-, Meso-, and Macropores via a Simple Self-Blowing Strategy for a Flow-through Deionization Capacitor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18027–18035, Jul. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03704.

- [70] R. Sahore, B. D. A. Levin, M. Pan, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, and E. P. Giannelis, "Design Principles for Optimum Performance of Porous Carbons in Lithium–Sulfur Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 14, p. 1600134, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201600134>.
- [71] K. Surya and M. S. Michael, "Hierarchical porous activated carbon prepared from biowaste of lemon peel for electrochemical double layer capacitors," *Biomass and Bioenergy*, vol. 152, p. 106175, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106175>.
- [72] C. M. Mani, T. Berthold, and N. Fechner, "'Cubism' on the Nanoscale: From Squaric Acid to Porous Carbon Cubes," *Small*, vol. 12, no. 21, pp. 2906–2912, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201600284>.
- [73] W. Cheuquepán, A. Rodes, J. M. Orts, and J. M. Feliu, "Spectroelectrochemical and Density Functional Theory Study of Squaric Acid Adsorption and Oxidation at Gold Thin Film and Single Crystal Electrodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 39, pp. 22352–22365, Oct. 2018, doi: [10.1021/acs.jpcc.8b03852](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03852).
- [74] W. Cheuquepan Valenzuela, J. Martínez-Olivares, A. Rodes, and J. Orts, "Squaric acid adsorption and oxidation at gold and platinum electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 819, 2017, doi: [10.1016/j.jelechem.2017.10.023](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.023).
- [75] R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 37, pp. 7743–7746, Sep. 1999, doi: [10.1021/jp991673a](https://doi.org/10.1021/jp991673a).
- [76] S. H. Joo, S. Jun, and R. Ryoo, "Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 44–45, pp. 153–158, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00179-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00179-2).
- [77] D. Zhao *et al.*, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science (80-.)*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, 1998, doi: [10.1126/science.279.5350.548](https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548).
- [78] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, and R. Ryoo, "Characterization of the Porous Structure of SBA-15," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 1961–1968, Jul. 2000, doi: [10.1021/cm000164e](https://doi.org/10.1021/cm000164e).
- [79] K. Quiroz-Estrada, M. Esparza-Schulz, and C. Felipe, "A Better Understanding of the SBA-15 Pores Filling through Textural Changes in CMK-3 Carbon Synthesis and Its CO₂:CH₄ Adsorption Selectivity," *J. Compos. Sci.*, vol. 6, no. 11, 2022, doi: [10.3390/jcs6110344](https://doi.org/10.3390/jcs6110344).
- [80] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, and E. Ionescu, "Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 2, pp. 468–540, 2015.
- [81] S. Jun *et al.*, "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 43, pp. 10712–10713, Nov. 2000, doi: [10.1021/ja002261e](https://doi.org/10.1021/ja002261e).
- [82] F. Thévenot, "Boron carbide—A comprehensive review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 6, no. 4, pp. 205–225, 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K).
- [83] R. Telle, L. S. Sigl, and K. Takagi, "Boride-Based Hard Materials," in *Handbook of Ceramic Hard Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000, pp. 802–945. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527618217.ch22>.
- [84] R. Andrievskii, "Micro- and nanosized boron carbide: Synthesis, structure and properties," *Russ. Chem. Rev. - RUSS CHEM REV-ENGL TR*, vol. 81, pp. 549–559, 2012, doi: [10.1070/RC2012v081n06ABEH004287](https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004287).

- [85] X. Tao, L. Dong, X. Wang, W. Zhang, B. Nelson, and X. Li, "B4C-Nanowires/Carbon-Microfiber Hybrid Structures and Composites from Cotton T-shirts," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 2055–2059, 2010, doi: 10.1002/adma.200903071.
- [86] N. Song, Z. Gao, Y. Zhang, and X. Li, "B4C nanoskeleton enabled, flexible lithium-sulfur batteries," *Nano Energy*, vol. 58, pp. 30–39, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.018>.
- [87] L. Luo, S.-H. Chung, H. Yaghoobnejad Asl, and A. Manthiram, "Long-Life Lithium–Sulfur Batteries with a Bifunctional Cathode Substrate Configured with Boron Carbide Nanowires," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 39, p. 1804149, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201804149>.
- [88] W.-B. Luo, S.-L. Chou, J.-Z. Wang, and H.-K. Liu, "A B4C nanowire and carbon nanotube composite as a novel bifunctional electrocatalyst for high energy lithium oxygen batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 36, pp. 18395–18399, 2015, doi: 10.1039/C5TA04374C.
- [89] B. Wang, Q. Fu, Q. Song, Z. Yu, and R. Riedel, "In situ growth of B4C nanowires on activated carbon felt to improve microwave absorption performance," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, p. 203101, 2020.
- [90] R. Ma and Y. Bando, "Investigation on the Growth of Boron Carbide Nanowires," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 4403–4407, Oct. 2002, doi: 10.1021/cm020630v.
- [91] I.-Y. Jeon, H.-J. Noh, and J.-B. Baek, "Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications," *Chem. – An Asian J.*, vol. 15, no. 15, pp. 2282–2293, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/asia.201901318>.
- [92] J. Zhang and L. Dai, "Heteroatom-Doped Graphitic Carbon Catalysts for Efficient Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 12, pp. 7244–7253, Dec. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01563.
- [93] H. Zhong *et al.*, "Improved Electrocatalytic Performance of Tailored Metal-Free Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbons for the Oxygen Reduction Reaction," *ChemElectroChem*, vol. 5, no. 14, pp. 1899–1904, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/celec.201700910>.
- [94] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, and X. Ji, "Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 4, pp. 1144–1173, 2016, doi: 10.1039/C5TA08620E.
- [95] Y. Hu, H. Liu, Q. Ke, and J. Wang, "Effects of nitrogen doping on supercapacitor performance of a mesoporous carbon electrode produced by a hydrothermal soft-templating process," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 30, pp. 11753–11758, 2014, doi: 10.1039/C4TA01269K.
- [96] A. Gomez-Martin, J. Martinez-Fernandez, M. Ruttart, M. Winter, T. Placke, and J. Ramirez-Rico, "An electrochemical evaluation of nitrogen-doped carbons as anodes for lithium ion batteries," *Carbon N. Y.*, vol. 164, pp. 261–271, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.003>.
- [97] Y. Song *et al.*, "3D nitrogen-doped hierarchical porous carbon framework for protecting sulfur cathode in lithium–sulfur batteries," *New J. Chem.*, vol. 43, no. 24, pp. 9641–9651, 2019, doi: 10.1039/C9NJ01017C.
- [98] Y. Zhou, R. Pasquarelli, T. Holme, J. Berry, D. Ginley, and R. O'Hayre, "Improving PEM fuel cell catalyst activity and durability using nitrogen-doped carbon supports: observations from model Pt/HOPG systems," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 42, pp. 7830–7838, 2009, doi: 10.1039/B910924B.
- [99] X. Jia, Y. Meng, J. Zhang, and Y. Song, "Nitrogen-doped OMCs with high

- electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 107, p. 107482, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107482>.
- [100] L. Chen, K. Xia, L. Huang, L. Li, L. Pei, and S. Fei, “Facile synthesis and hydrogen storage application of nitrogen-doped carbon nanotubes with bamboo-like structure,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 8, pp. 3297–3303, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.055>.
- [101] M. A. Weret, W.-N. Su, and B. J. Hwang, “Strategies towards High Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *Batter. & Supercaps*, vol. 5, no. 8, p. e202200059, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/batt.202200059>.
- [102] L. Borchardt, M. Oschatz, and S. Kaskel, “Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries—Ten Critical Questions,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 22, no. 22, pp. 7324–7351, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201600040>.
- [103] M. Wild *et al.*, “Lithium sulfur batteries {,} a mechanistic review,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 3477–3494, 2015, doi: 10.1039/C5EE01388G.
- [104] J. Xiao *et al.*, “Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries,” *Nat. Energy*, vol. 5, no. 8, pp. 561–568, 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0648-z.
- [105] K. J. Siczek, “Chapter Five - Materials for Positive Electrode (Cathode),” in *Next-Generation Batteries with Sulfur Cathodes*, K. J. Siczek, Ed. Academic Press, 2019, pp. 29–71. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816392-4.00005-0>.
- [106] K. J. Siczek, “Chapter Seven - Electrolytes,” in *Next-Generation Batteries with Sulfur Cathodes*, K. J. Siczek, Ed. Academic Press, 2019, pp. 79–115. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816392-4.00007-4>.
- [107] G. Di Donato, T. Ates, H. Adenusi, A. Varzi, M. A. Navarra, and S. Passerini, “Electrolyte Measures to Prevent Polysulfide Shuttle in Lithium-Sulfur Batteries,” *Batter. & Supercaps*, vol. 5, no. 7, p. e202200097, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/batt.202200097>.
- [108] K. J. Siczek, “Chapter Eight - Negative Electrode (Anode) Materials,” in *Next-Generation Batteries with Sulfur Cathodes*, K. J. Siczek, Ed. Academic Press, 2019, pp. 117–131. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816392-4.00008-6>.
- [109] K. J. Siczek, “Chapter Nine - Separators,” in *Next-Generation Batteries with Sulfur Cathodes*, K. J. Siczek, Ed. Academic Press, 2019, pp. 133–140. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816392-4.00009-8>.
- [110] R. Van Noorden, “Sulphur back in vogue for batteries,” *Nature*, vol. 498, no. 7455, pp. 416–417, 2013, doi: 10.1038/498416a.
- [111] Q. Zhu, Q. Zhao, Y. An, B. Anasori, H. Wang, and B. Xu, “Ultra-microporous carbons encapsulate small sulfur molecules for high performance lithium-sulfur battery,” *Nano Energy*, vol. 33, pp. 402–409, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.060>.
- [112] S. Xin *et al.*, “Smaller Sulfur Molecules Promise Better Lithium–Sulfur Batteries,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18510–18513, Nov. 2012, doi: 10.1021/ja308170k.
- [113] X. Li *et al.*, “Optimization of mesoporous carbon structures for lithium–sulfur battery applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 41, pp. 16603–16610, 2011.
- [114] T.-G. Jeong, J. Chun, B.-W. Cho, J. Lee, and Y.-T. Kim, “Enhanced performance of sulfur-infiltrated bimodal mesoporous carbon foam by chemical solution deposition as cathode materials for lithium sulfur batteries,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 42238, 2017, doi: 10.1038/srep42238.

- [115] C. Wang, X. Wang, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, and Y. Huang, “Macroporous free-standing nano-sulfur/reduced graphene oxide paper as stable cathode for lithium-sulfur battery,” *Nano Energy*, vol. 11, pp. 678–686, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.060>.
- [116] Y. Xiang, L. Lu, A. G. P. Kottapalli, and Y. Pei, “Status and perspectives of hierarchical porous carbon materials in terms of high-performance lithium–sulfur batteries,” *Carbon Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 346–398, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/cey2.185>.
- [117] S. Choudhury *et al.*, “Hierarchical Porous Carbon Cathode for Lithium–Sulfur Batteries Using Carbon Derived from Hybrid Materials Synthesized by Twin Polymerization,” *Part. \& Part. Syst. Charact.*, vol. 35, no. 12, p. 1800364, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/ppsc.201800364>.
- [118] M. Chen, Z. Su, K. Jiang, Y. Pan, Y. Zhang, and D. Long, “Promoting sulfur immobilization by a hierarchical morphology of hollow carbon nanosphere clusters for high-stability Li–S battery,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 11, pp. 6250–6258, 2019, doi: 10.1039/C8TA12349G.
- [119] A. Benítez, M. González-Tejero, Á. Caballero, and J. Morales, “Almond Shell as a Microporous Carbon Source for Sustainable Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 8, 2018, doi: 10.3390/ma11081428.
- [120] L. Djuandhi *et al.*, “Pyrolysed coffee grounds as a conductive host agent for sulfur composite electrodes in Li–S batteries,” *Carbon Trends*, vol. 4, p. 100053, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100053>.
- [121] H. Wu *et al.*, “Activator-induced tuning of micromorphology and electrochemical properties in biomass carbonaceous materials derived from mushroom for lithium-sulfur batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 242, pp. 146–158, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.026>.
- [122] T. Liu *et al.*, “12 years roadmap of the sulfur cathode for lithium sulfur batteries (2009–2020),” *Energy Storage Mater.*, vol. 30, pp. 346–366, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.023>.
- [123] J. Song *et al.*, “Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-areal-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 9, pp. 1243–1250, 2014.
- [124] L. Zhang *et al.*, “Engineering the morphology/porosity of oxygen-doped carbon for sulfur host as lithium-sulfur batteries,” *J. Energy Chem.*, vol. 60, pp. 531–545, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.031>.
- [125] C.-P. Yang, Y.-X. Yin, H. Ye, K.-C. Jiang, J. Zhang, and Y.-G. Guo, “Insight into the Effect of Boron Doping on Sulfur/Carbon Cathode in Lithium–Sulfur Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 11, pp. 8789–8795, Jun. 2014, doi: 10.1021/am501627f.
- [126] Y. Zhou, H. Gao, S. Ning, J. Lin, J. Wen, and X. Kang, “Polypyrrole/Graphene Composite Interlayer: High Redox Kinetics of Polysulfides and Electrochemical Performance of Lithium–Sulfur Batteries Enabled by Unique Pyrrolic Nitrogen Sites,” *ChemElectroChem*, vol. 8, no. 10, pp. 1798–1806, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/celec.202100365>.
- [127] R. Wu *et al.*, “Hierarchically porous nitrogen-doped carbon as cathode for lithium–sulfur batteries,” *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 6, pp. 1661–1667, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.02.010>.
- [128] Y. Zhao *et al.*, “A Nitrogen-Doped Carbon Matrix Aiming at Inhibiting Polysulfide Shuttling for Lithium–Sulfur Batteries,” *Energy & Fuels*, vol. 34,

- no. 8, pp. 10188–10195, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c01909.
- [129] A. Sakuda, Y. Sato, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Sulfur-Based Composite Electrode with Interconnected Mesoporous Carbon for All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries,” *Energy Technol.*, vol. 7, no. 12, p. 1900077, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/ente.201900077>.
- [130] K. Zhang, Q. Zhao, Z. Tao, and J. Chen, “Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance,” *Nano Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 38–46, 2013.
- [131] X. Zhao *et al.*, “Lithium/Sulfur Secondary Batteries: A Review,” *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 97–114, 2016, doi: 10.5229/JECST.2016.7.2.97.
- [132] S. Choudhury *et al.*, “Carbon onion–sulfur hybrid cathodes for lithium–sulfur batteries,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 1, pp. 84–94, 2017, doi: 10.1039/C6SE00034G.
- [133] F. Zhang, X. Zhang, Y. Dong, and L. Wang, “Facile and effective synthesis of reduced graphene oxide encapsulated sulfur via oil/water system for high performance lithium sulfur cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 23, pp. 11452–11454, 2012, doi: 10.1039/C2JM16543K.
- [134] S. Zhang, “Understanding of Sulfurized Polyacrylonitrile for Superior Performance Lithium/Sulfur Battery,” *Energies*, vol. 7, pp. 1–13, 2014.
- [135] M.-S. Song *et al.*, “Effects of Nanosized Adsorbing Material on Electrochemical Properties of Sulfur Cathodes for Li/S Secondary Batteries,” *Fac. Eng. - Pap.*, vol. 151, 2004, doi: 10.1149/1.1710895.
- [136] L. Peng *et al.*, “A fundamental look at electrocatalytic sulfur reduction reaction,” *Nat. Catal.*, vol. 3, no. 9, pp. 762–770, 2020, doi: 10.1038/s41929-020-0498-x.
- [137] W. Li *et al.*, “V₂O₅ Polysulfide Anion Barrier for Long-Lived Li–S Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 11, pp. 3403–3410, Jun. 2014, doi: 10.1021/cm500575q.
- [138] Y. Yang *et al.*, “CoS-interposed and Ketjen black-embedded carbon nanofiber framework as a separator modulation for high performance Li-S batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 369, pp. 77–86, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.034>.
- [139] Q. Dong *et al.*, “Construction of Soft Base Tongs on Separator to Grasp Polysulfides from Shuttling in Lithium–Sulfur Batteries,” *Small*, vol. 14, no. 52, p. 1804277, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201804277>.
- [140] C.-H. Chang, S.-H. Chung, and A. Manthiram, “Effective Stabilization of a High-Loading Sulfur Cathode and a Lithium-Metal Anode in Li-S Batteries Utilizing SWCNT-Modulated Separators,” *Small*, vol. 12, no. 2, pp. 174–179, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201502505>.
- [141] M. He *et al.*, “Immobilization and kinetic promotion of polysulfides by molybdenum carbide in lithium-sulfur batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 411, p. 128563, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128563>.
- [142] P. Zeng, L. Huang, X. Zhang, R. Zhang, L. Wu, and Y. Chen, “Long-life and high-area-capacity lithium-sulfur batteries realized by a honeycomb-like N, P dual-doped carbon modified separator,” *Chem. Eng. J.*, vol. 349, pp. 327–337, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.096>.
- [143] N. Boukmouche, N. Azzouz, L. Bouchama, J. P. Chopart, and Y. Bouznit, “Activated carbon derived from marine Posidonia Oceanica for electric energy storage,” *Arab. J. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 347–354, 2014, doi:

- <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.010>.
- [144] N. Voca, M. Grubor, A. Peter, and T. Kricka, "Evaluation of Posidonia oceanica waste as a biomass source for energy generation," *BioEnergy Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 1104–1112, 2019, doi: 10.1007/s12155-019-10032-7.
 - [145] L. Telesca *et al.*, "Seagrass meadows (*Posidonia oceanica*) distribution and trajectories of change," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 12505, 2015, doi: 10.1038/srep12505.
 - [146] Y. Huang *et al.*, "Recent Advances and Strategies toward Polysulfides Shuttle Inhibition for High-Performance Li–S Batteries," *Adv. Sci.*, vol. 9, no. 12, p. 2106004, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202106004>.
 - [147] A. M. Suzanowicz, C. W. Mei, and B. K. Mandal, "Approaches to Combat the Polysulfide Shuttle Phenomenon in Li–S Battery Technology," *Batteries*, vol. 8, no. 5, 2022, doi: 10.3390/batteries8050045.
 - [148] C. E. Salmas and G. P. Androustopoulos, "Rigid Sphere Molecular Model Enables an Assessment of the Pore Curvature Effect upon Realistic Evaluations of Surface Areas of Mesoporous and Microporous Materials," *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 11146–11160, Nov. 2005, doi: 10.1021/la0508644.
 - [149] F. Krika, N. Azzouz, and M. C. Ncibi, "Removal of hexavalent chromium from aqueous media using Mediterranean *Posidonia oceanica* biomass: adsorption studies and salt competition investigation," 2012.
 - [150] R. Wahab, N. Ahmad, and M. Alam, "Silicon nanoparticles: a new and enhanced operational material for nitrophenol sensing," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04269-8.
 - [151] S.-M. Lee, S.-H. Lee, and J.-S. Roh, "Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis," *Crystals*, vol. 11, no. 2, 2021, doi: 10.3390/cryst11020153.
 - [152] A. Dandekar, R. T. K. Baker, and M. A. Vannice, "Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS," *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 12, pp. 1821–1831, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00154-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00154-7).
 - [153] F. B. Reig, J. V. G. Adelantado, and M. C. M. M. Moreno, "FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples," *Talanta*, vol. 58, no. 4, pp. 811–821, 2002.
 - [154] M. Kopani, M. Mikula, M. Takahashi, J. Rusnák, and E. Pinčík, "FT IR spectroscopy of silicon oxide layers prepared with perchloric acid," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 269, pp. 106–109, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.081>.
 - [155] S. Shin, J. Jang, S.-H. Yoon, and I. Mochida, "A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR," *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 12, pp. 1739–1743, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00132-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00132-2).
 - [156] T. Oh, "Comparison Between SiOC Thin Film by Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO₂ Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *J. Korean Phys. Soc. - J KOREAN PHYS SOC*, vol. 56, 2010, doi: 10.3938/jkps.56.1150.
 - [157] D. Chipara, A. C. Chipara, M. Chipara, and Chipara, "Raman Spectroscopy of Carbonaceous Materials: A Concise Review," *Spectroscopy*, vol. 26, pp. 42–47, 2011.
 - [158] M. Jeguirim, L. Limousy, and E. Fossard, "Characterization of coffee residues

- pellets and their performance in a residential combustor,” *Int. J. Green Energy*, vol. 13, no. 6, pp. 608–615, 2016, doi: 10.1080/15435075.2014.888664.
- [159] H. Wu, J. Mou, L. Zhou, Q. Zheng, N. Jiang, and D. Lin, “Cloud cap-like, hierarchically porous carbon derived from mushroom as an excellent host cathode for high performance lithium-sulfur batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 212, pp. 1021–1030, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.153>.
- [160] A. V Spyrou *et al.*, “The use of activated bio-carbon derived from ‘Posidonia oceanica’ sea-waste for Lithium-Sulfur batteries development,” *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 53, p. 102748, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102748>.
- [161] L. Li, L. Huang, R. J. Linhardt, N. Koratkar, and T. Simmons, “Repurposing paper by-product lignosulfonate as a sulfur donor/acceptor for high performance lithium–sulfur batteries,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 2, pp. 422–429, 2018, doi: 10.1039/C7SE00394C.
- [162] M. Xiang *et al.*, “Natural Silk Cocoon Derived Nitrogen-doped Porous Carbon Nanosheets for High Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 227, pp. 7–16, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.139>.
- [163] J. Zhou, Y. Guo, C. Liang, J. Yang, J. Wang, and Y. Nuli, “Confining small sulfur molecules in peanut shell-derived microporous graphitic carbon for advanced lithium sulfur battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 273, pp. 127–135, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.021>.
- [164] Q. Li, Z. Zhang, Z. Guo, Y. Lai, K. Zhang, and J. Li, “Improved cyclability of lithium–sulfur battery cathode using encapsulated sulfur in hollow carbon nanofiber@nitrogen-doped porous carbon core–shell composite,” *Carbon N. Y.*, vol. 78, pp. 1–9, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.047>.
- [165] N. Díez, G. A. Ferrero, M. Sevilla, and A. B. Fuertes, “A simple and general approach for in situ synthesis of sulfur–porous carbon composites for lithium–sulfur batteries,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, no. 12, pp. 3498–3509, 2019, doi: 10.1039/C9SE00722A.
- [166] N. Chalmers, I. Tantis, A. Bakandritsos, A. B. Bourlinos, M. A. Karakassides, and D. Gournis, “Rapid Carbon Formation from Spontaneous Reaction of Ferrocene and Liquid Bromine at Ambient Conditions,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, 2020, doi: 10.3390/nano10081564.
- [167] Z. Li *et al.*, “Insight into the Electrode Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries with Ordered Microporous Carbon Confined Sulfur as the Cathode,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301473, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201301473>.
- [168] J. Yang *et al.*, “A biomass-based cathode for long-life lithium-sulfur batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 140, p. 107325, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107325>.
- [169] M.-Q. Zhao *et al.*, “Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3410, 2014, doi: 10.1038/ncomms4410.
- [170] S. Yuan, Z. Guo, L. Wang, S. Hu, Y. Wang, and Y. Xia, “Leaf-Like Graphene-Oxide-Wrapped Sulfur for High-Performance Lithium–Sulfur Battery,” *Adv. Sci.*, vol. 2, no. 8, p. 1500071, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201500071>.
- [171] H. Jiang *et al.*, “Metal–Organic Frameworks for High Charge–Discharge Rates in Lithium–Sulfur Batteries,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 57, no. 15, pp.

- 3916–3921, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201712872>.
- [172] M. Cuisinier, P.-E. Cabelguen, B. D. Adams, A. Garsuch, M. Balasubramanian, and L. F. Nazar, “Unique behaviour of nonsolvents for polysulphides in lithium–sulphur batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 2697–2705, 2014, doi: [10.1039/C4EE00372A](https://doi.org/10.1039/C4EE00372A).
- [173] C. Zu, N. Azimi, Z. Zhang, and A. Manthiram, “Insight into lithium–metal anodes in lithium–sulfur batteries with a fluorinated ether electrolyte,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 28, pp. 14864–14870, 2015, doi: [10.1039/C5TA03195H](https://doi.org/10.1039/C5TA03195H).
- [174] K. J. Siczek, “Chapter One - Basic Concepts,” in *Next-Generation Batteries with Sulfur Cathodes*, K. J. Siczek, Ed. Academic Press, 2019, pp. 1–4. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816392-4.00001-3>.
- [175] N. Azimi *et al.*, “Understanding the Effect of a Fluorinated Ether on the Performance of Lithium–Sulfur Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 17, pp. 9169–9177, May 2015, doi: [10.1021/acsami.5b01412](https://doi.org/10.1021/acsami.5b01412).
- [176] S. S. Zhang, “Effect of Discharge Cutoff Voltage on Reversibility of Lithium/Sulfur Batteries with LiNO₃-Contained Electrolyte,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 7, p. A920, 2012, doi: [10.1149/2.002207jes](https://doi.org/10.1149/2.002207jes).
- [177] S. S. Zhang, “Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 70, pp. 344–348, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.081>.
- [178] S. Tang *et al.*, “A fast ionic conductor and stretchable solid electrolyte artificial interphase layer for Li metal protection in lithium batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 843, p. 155839, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155839>.
- [179] D.-H. Yang, H.-Y. Zhou, H. Liu, and B.-H. Han, “Hollow N-doped Carbon Polyhedrons with Hierarchically Porous Shell for Confinement of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries,” *iScience*, vol. 13, pp. 243–253, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.02.019>.
- [180] J. Guo, J. Zhang, F. Jiang, S. Zhao, Q. Su, and G. Du, “Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium–sulfur batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 853–860, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.077>.
- [181] P. Półrolniczak, P. Nowicki, K. Wasiński, R. Pietrzak, and M. Walkowiak, “Biomass-derived hierarchical carbon as sulfur cathode stabilizing agent for lithium-sulfur batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 297, pp. 59–63, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.012>.
- [182] J. Liu *et al.*, “Walnut shell – Derived activated carbon: Synthesis and its application in the sulfur cathode for lithium–sulfur batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 718, pp. 373–378, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.206>.
- [183] J. Zhang *et al.*, “Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium–sulfur batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 116, pp. 146–151, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.035>.
- [184] H. Zhou *et al.*, “Mesoporous carbon spheres with tunable porosity prepared by a template-free method for advanced lithium–sulfur batteries,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 227, pp. 9–15, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.10.005>.
- [185] Y. Zhao *et al.*, “Biomass-Derived Oxygen and Nitrogen Co-Doped Porous Carbon with Hierarchical Architecture as Sulfur Hosts for High-Performance Lithium/Sulfur Batteries,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 11, 2017, doi: [10.3390/nano7110402](https://doi.org/10.3390/nano7110402).

- [186] J. Xu *et al.*, “Natural Integrated Carbon Architecture for Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 666–670, Mar. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01258.
- [187] M. Xue, C. Chen, Y. Tan, Z. Ren, B. Li, and C. Zhang, “Mangosteen peel-derived porous carbon: synthesis and its application in the sulfur cathode for lithium sulfur battery,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2370-9.
- [188] Z. Sun, S. Wang, L. Yan, M. Xiao, D. Han, and Y. Meng, “Mesoporous carbon materials prepared from litchi shell as sulfur encapsulator for lithium-sulfur battery application,” *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 547–555, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.122>.
- [189] O. Eren, N. Ucar, A. Onen, N. Kizildag, and I. Karacan, “Synergistic effect of polyaniline, nanosilver, and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofiber,” *J. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 15, pp. 2073–2086, 2016, doi: 10.1177/0021998315601891.
- [190] Y. V Fedoseeva *et al.*, “Hydrothermal Activation of Porous Nitrogen-Doped Carbon Materials for Electrochemical Capacitors and Sodium-Ion Batteries,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, 2020, doi: 10.3390/nano10112163.
- [191] M. Seredych and T. J. Bandoz, “Desulfurization of Digester Gas on Wood-Based Activated Carbons Modified with Nitrogen: Importance of Surface Chemistry,” *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 850–859, Mar. 2008, doi: 10.1021/ef700523h.
- [192] Z. R. Ismagilov *et al.*, “Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 8, pp. 1922–1929, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.034>.
- [193] H. Wang *et al.*, “Fluorescently tuned nitrogen-doped carbon dots from carbon source with different content of carboxyl groups,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 8, p. 86102, 2015.
- [194] W. Yang, Z. Du, Z. Ma, G. Wang, H. bai, and G. Shao, “Facile synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous lamellar carbon for high-performance supercapacitors,” *RSC Adv.*, vol. 6, 2015, doi: 10.1039/C5RA21431A.
- [195] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson, “Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 15, p. 155306, 2003.
- [196] X. Kong, Q. Liu, D. Chen, and G. Chen, “Identifying the Active Sites on N-doped Graphene toward Oxygen Evolution Reaction,” *ChemCatChem*, vol. 9, no. 5, pp. 846–852, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201601268>.
- [197] L.-C. Yin, J. Liang, G.-M. Zhou, F. Li, R. Saito, and H.-M. Cheng, “Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations,” *Nano Energy*, vol. 25, pp. 203–210, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.053>.
- [198] J. M. F. Barrenechea, F. J. Luque, M. Rodas, and J. D. Pasteris, “VEIN-TYPE GRAPHITE IN JURASSIC VOLCANIC ROCKS OF THE EXTERNAL ZONE OF THE BETIC CORDILLERA, SOUTHERN SPAIN,” *Can. Mineral.*, vol. 35, pp. 1379–1390, 1997.
- [199] C.-H. Hsieh, “Spherical Zinc Oxide Nano Particles from Zinc Acetate in the Precipitation Method,” *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 31–34, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/jccs.200700006>.
- [200] S. Wang, K. Zou, Y. Qian, Y. Deng, L. Zhang, and G. Chen, “Insight to the synergistic effect of N-doping level and pore structure on improving the

- electrochemical performance of sulfur/N-doped porous carbon cathode for Li-S batteries,” *Carbon N. Y.*, vol. 144, pp. 745–755, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.113>.
- [201] K. Zou *et al.*, “Hierarchically porous nitrogen-doped carbon derived from the activation of agriculture waste by potassium hydroxide and urea for high-performance supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 378, pp. 579–588, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.081>.
- [202] W. Li *et al.*, “Boosting High-Rate Li–S Batteries by an MOF-Derived Catalytic Electrode with a Layer-by-Layer Structure,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 16, p. 1802362, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201802362>.
- [203] A. Aldalbahi, B. M. Thamer, M. Rahaman, and M. H. El-Newehy, “Self-Nitrogen-Doped Nanoporous Carbons Derived from Poly(1,5-diaminonaphthalene) for the Removal of Toxic Dye Pollutants from Wastewater: Non-Linear Isotherm and Kinetic Analysis,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 11, 2020, doi: 10.3390/polym12112563.
- [204] J. Guo and J. Liu, “Binder-free electrode architecture design for lithium-sulfur batteries: A review,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, 2019, doi: 10.1039/C9NA00040B.
- [205] Q. Xiao *et al.*, “Biomass-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as efficient sulfur host for lithium–sulfur batteries,” *J. Energy Chem.*, vol. 44, pp. 61–67, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.09.004>.
- [206] M. D. Walle, M. Zhang, K. Zeng, Y. Li, and Y.-N. Liu, “MOFs-derived nitrogen-doped carbon interwoven with carbon nanotubes for high sulfur content lithium–sulfur batteries,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 497, p. 143773, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143773>.
- [207] Y. Zhao, X. Zhang, Y. He, N. Liu, T. Tan, and C. Liang, “Biomass Derived Nitrogen-Doped Highly Porous Carbon Material with a Hierarchical Porous Structure for High-Performance Lithium/Sulfur Batteries,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 10, 2017, doi: 10.3390/ma10101158.
- [208] R. Yan, M. Oschatz, and F. Wu, “Towards stable lithium-sulfur battery cathodes by combining physical and chemical confinement of polysulfides in core-shell structured nitrogen-doped carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 161, pp. 162–168, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.046>.
- [209] H. Gökmeşe, B. Bostan, and U. Tasci, “TEM characterization and synthesis of nanoparticle B4C by high-energy milling,” *Int. Adv. Res. Eng. J.*, pp. 195–201, 2019, doi: 10.35860/iarej.630999.
- [210] F. Taghizadeh, “The study of structural and magnetic properties of NiO nanoparticles,” 2016.
- [211] A. E. Shrsr *et al.*, “Modified separator engineering with 2D ultrathin Ni3B@rGO: Extraordinary electrochemical performance of the lithium-sulfur battery with enormous-sulfur-content cathode in low electrolyte/sulfur ratio,” *J. Alloys Compd.*, vol. 910, p. 164917, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164917>.
- [212] W. Wang, Y. Zhao, Y. Zhang, N. Liu, and Z. Bakenov, “Nickel embedded porous macrocellular carbon derived from popcorn as sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 74, pp. 69–77, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.032>.
- [213] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, and Z. Huang, “The dispersion of boron carbide powder in aqueous media,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, pp. 1655–1663, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.001.

- [214] M. W. Mortensen, P. G. Sørensen, O. Björkdahl, M. R. Jensen, H. J. G. Gundersen, and T. Bjørnholm, "Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 64, no. 3, pp. 315–324, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.08.003>.
- [215] B. Wang *et al.*, "Multi-walled carbon nanotube-reinforced boron carbide matrix composites fabricated via ultra-high-pressure sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, 2019, doi: [10.1007/s10853-019-03677-4](https://doi.org/10.1007/s10853-019-03677-4).
- [216] P. Mohanty, C. Rath, P. Mallick, R. Biswal, and N. C. Mishra, "UV–visible studies of nickel oxide thin film grown by thermal oxidation of nickel," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 12, pp. 2711–2714, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.064>.
- [217] L. De Los Santos Valladares *et al.*, "Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air," *J. Vac. Sci. Technol. B, Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom. an Off. J. Am. Vac. Soc.*, vol. 32, 2014, doi: [10.1116/1.4895846](https://doi.org/10.1116/1.4895846).
- [218] D. Hua, Y. Hanxi, A. Xinping, and C. Chuansin, "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 10, pp. 1095–1100, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00235-5).
- [219] Y. Wang *et al.*, "Binary Sulfiphilic Nickel Boride on Boron-Doped Graphene with Beneficial Interfacial Charge for Accelerated Li–S Dynamics," *Small*, vol. n/a, no. n/a, p. 2208281, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202208281>.
- [220] R. Zhang, C. Chi, M. Wu, K. Liu, and T. Zhao, "A long-life Li–S battery enabled by a cathode made of well-distributed B4C nanoparticles decorated activated cotton fibers," *J. Power Sources*, vol. 451, p. 227751, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227751>.
- [221] G. Liu, Q. Sun, Q. Li, J. Zhang, and J. Ming, "Electrolyte Issues in Lithium–Sulfur Batteries: Development, Prospect, and Challenges," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 13, pp. 10405–10427, Jul. 2021, doi: [10.1021/acs.energyfuels.1c00990](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00990).
- [222] L. F. Nazar, M. Cuisinier, and Q. Pang, "Lithium-sulfur batteries," *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 436–442, 2014.
- [223] S. Elzwawi, "Cathodic Arc Zinc Oxide for Active Electronic Devices," 2015. doi: [10.13140/RG.2.2.34111.30887](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34111.30887).
- [224] J. Ojeda and M. Dittrich, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells," *Methods Mol. Biol.*, vol. 881, pp. 187–211, 2012, doi: [10.1007/978-1-61779-827-6_8](https://doi.org/10.1007/978-1-61779-827-6_8).
- [225] J. O. Adongo, "Modification of Surfaces with Carboxymethylthio and Piperazinyl Chelating Ligands for Heavy Metal Trapping Applications," 2019. doi: [10.18452/19697](https://doi.org/10.18452/19697).
- [226] Y. Cho and S. Ahn, "Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power," *Sci. Rep.*, vol. 10, 2020, doi: [10.1038/s41598-020-68650-7](https://doi.org/10.1038/s41598-020-68650-7).
- [227] K. Sing, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem. - PURE APPL CHEM*, vol. 54, pp. 2201–2218, 1982, doi: [10.1351/pac198254112201](https://doi.org/10.1351/pac198254112201).
- [228] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *J.*

- Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [229] N. Ding *et al.*, “Building better lithium-sulfur batteries: from LiNO₃ to solid oxide catalyst,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 33154, 2016, doi: 10.1038/srep33154.