



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

«Ηλεκτρολυτική παραγωγή μαγνησίου από υδρόφοβα διαλύματα ιοντικών υγρών»

Διπλωματική Εργασία

Πατέλη Ιωάννα Μαρία

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Οκτώβριος 2016, Αθήνα

***“Knowing without seeing is at the heart of
chemistry”***

Roald Hoffman



«Ηλεκτρολυτική παραγωγή μαγνησίου από υδρόφοβα διαλύματα ιοντικών υγρών»

Διπλωματική Εργασία

Πατέλη Ιωάννα Μαρία

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις/...../ 2016

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής, ()

Ξενίδης Άνθιμος, Αναπληρωτής Καθηγητής, ()

Παπαευθυμίου Σπυρίδων, Επίκουρος Καθηγητής, ()

Οκτώβριος 2016, Αθήνα

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει θέμα την «Ηλεκτρολυτική παραγωγή μαγνησίου από υδρόφοβα διαλύματα ιοντικών υγρών» και εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Η ερευνητική μελέτη που έγινε στο πλαίσιο της Διπλωματικής Εργασίας διήρκησε από τον Φεβρουάριο έως τον Σεπτέμβριο του 2016, και έγινε υπό την επίβλεψη του κ. Δημητρίου Πάνια, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Στη Διπλωματική Εργασία μελετήθηκαν δύο συστήματα του υδρόφοβου ιοντικού υγρού 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI), ως προς την καταλληλότητά τους να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτρολύτες για την ανάκτηση μεταλλικού μαγνησίου. Συνοπτικά, μελετήθηκαν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των δύο συστημάτων και η δυνατότητα ανάκτησης μεταλλικού μαγνησίου από αυτά. Η μελέτη των δύο συστημάτων ολοκληρώθηκε με τη διεξαγωγή δύο πενθήμερων πειραμάτων ηλεκτρόλυσης υπό την εφαρμογή σταθερού ρεύματος (ποτενσιοστατικά πειράματα), ένα για κάθε σύστημα, και την παρατήρηση των καθοδικών αποθέσεων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), προκειμένου να διαπιστωθεί η ανάκτηση μαγνησίου από το ιοντικό υγρό.

Η Διπλωματική Εργασία αυτή, έθεσε υψηλούς στόχους για όσους αφιερώθηκαν σε αυτήν και έδωσε την ευκαιρία μελέτης καινοτόμων θεμάτων της μεταλλουργίας, τα οποία βρίσκονται παγκοσμίως, υπό συστηματική έρευνα.

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας, επιθυμώ αρχικά, να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου κ. Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος, την υποστήριξη, την καθοδήγηση και τις απαραίτητες συμβουλές του κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και στη μετέπειτα μελέτη των αποτελεσμάτων.

Θα ήθελα να εκφράσω ακόμη, τις ευχαριστίες μου στην διδάκτορα κυρία Ιωάννα Γιαννοπούλου, για την βοήθεια της σε όλη την έκταση της Διπλωματικής Εργασίας. Υπήρξε σύμβουλος και βοηθός σε όλα τα στάδια της εργασίας και ήταν από τους πιο αφοσιωμένους συνεργάτες στην έρευνα αυτή.

Ευχαριστίες, επιπροσθέτως, θα πρέπει να δοθούν και στους ερευνητές και εργαζόμενους του εργαστηρίου για την άμεση και εγκάρδια βοήθειά τους στην εξοικείωση μου με τα διάφορα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την Διπλωματική Εργασία μου, όπως επίσης και για το ευχάριστο κλίμα που δημιουργούσαμε κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο για την εκπόνηση των πειραμάτων. Ιδιαίτερως, θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Βαγγέλη Μπούρμπο, για την βοήθεια του και τις χρήσιμες συμβουλές του.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τους κοντινούς μου ανθρώπους για την υποστήριξή τους υλική και συναισθηματική, καθώς και τον συμφοιτητή μου Στέλιο Σπαθαριώτη, με τον οποίο συνεργαστήκαμε καθ' όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας, καθώς βρεθήκαμε και οι δύο την ίδια χρονική περίοδο στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας να εκπονούμε τη Διπλωματική Εργασία μας, μελετώντας παραπλήσια ερευνητικά ζητήματα.

Σεπτέμβριος 2016

Ιωάννα Μαρία Πατέλη

Περιεχόμενα

Κατάλογος Σχημάτων	10
Κατάλογος Εικόνων	11
Κατάλογος Πινάκων	14
Περίληψη	15
Abstract	17
Κεφάλαιο 1 ^ο - Θεωρητικό Μέρος.....	18
1.Γενικά στοιχεία για το μαγνήσιο.....	19
1.1 Ιστορική Αναδρομή	19
1.1.2 Ιδιότητες μαγνησίου	20
1.1.3 Χρήσεις/εφαρμογές μαγνησίου	22
1.1.4 Πηγές-Αποθέματα μαγνησίου	24
1.2 Παραγωγή μαγνησίου.....	25
1.2.1 Θερμική αναγωγική μέθοδος παραγωγής μαγνησίου	25
1.2.2 Ηλεκτρολυτική παραγωγή μαγνησίου	26
1.3 Ιοντικά Υγρά	28
1.3.1 Εισαγωγή.....	28
1.3.2 Ιοντικά υγρά ως ηλεκτρολύτες.....	30
1.3.3 Διάκριση ιοντικών υγρών σε πρωτικούς/απρωτικούς διαλύτες	33
1.3.4 Φυσικές ιδιότητες ιοντικών υγρών για ηλεκτροχημικές εφαρμογές	34
1.3.5 Ιοντικά υγρά βασισμένα στο κατιόν του πυρρολιδινίου	37
1.3.6 Ιοντικά υγρά με ανιόν τη ρίζα bistrifluoromethylsulphonylimide (bistriflamide)	38
1.3.7 Ηλεκτροεναπόθεση μαγνησίου με χρήση ιοντικών υγρών	39
1.3.8 Κίνδυνοι χρήσης- Αποσύνθεση ιοντικών ρευστών	40
1.4 Στόχος Διπλωματικής Εργασίας	41
Κεφάλαιο 2 ^ο - Πειραματικό Μέρος.....	42
2.1 Πρώτες ύλες	43
2.2 Διάλυση αλάτων.....	47
2.3 Χαρακτηρισμός διαλυμάτων.....	51
2.3.1 Χημική ανάλυση.....	52
2.3.2 Μελέτη μοριακής δομής.....	55
2.3.3 Μέτρηση πυκνότητας	58
2.3.4 Μέτρηση ιξώδους	58
2.3.5 Μέτρηση αγωγιμότητας.....	59
2.3.6 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς- Κυκλική βολταμετρία (CV).....	61

2.3.7 Πειράματα Ηλεκτρόλυσης	63
2.3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	67
Κεφάλαιο 3 ^ο	
Παρουσίαση αποτελεσμάτων - Συζήτηση.....	70
3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες	71
3.2 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες.....	83
Κεφάλαιο 4 ^ο	
Συμπεράσματα.....	103
<i>Βιβλιογραφία</i>	105

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1	Ρυθμός οξείδωσης μαγνησίου συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας	18
Σχήμα 3.1	Φασματογράφημα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI	68
Σχήμα 3.2	Φασματογράφημα του άλατος MgTFSI ₂	70
Σχήμα 3.3	Φασματογραφήματα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI και των διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI ₂ διαφορετικών συγκεντρώσεων	70
Σχήμα 3.4	Φασματογράφημα του οργανικού διαλύτη tetraglyme (Gm4)	71
Σχήμα 3.5	Φασματογραφήματα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI, του οργανικού διαλύτη Gm4 και του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI ₂ /Gm4	72
Σχήμα 3.6	Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων ιώδους – θερμοκρασίας για το ιοντικό υγρό	75
Σχήμα 3.7	Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων ιώδους – θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI ₂	75
Σχήμα 3.8	Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων ιώδους – θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI ₂	76
Σχήμα 3.9	Μεταβολή του ιώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα διαλύματα	77
Σχήμα 3.10	Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των μετρήσεων αγωγιμότητας – θερμοκρασίας για το ιοντικό υγρό	80
Σχήμα 3.11	Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των μετρήσεων αγωγιμότητας – θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI / MgTFSI ₂	80
Σχήμα 3.12	Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των μετρήσεων αγωγιμότητας – θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI / Gm4 / MgTFSI ₂	81
Σχήμα 3.13α	Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα διαλύματα	82
Σχήμα 3.13β	Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα διαλύματα	83
Σχήμα 3.14	Κυκλικό βολταμογράφημα ιοντικού υγρού BMP-TFSI	84
Σχήμα 3.15	Κυκλικό βολταμογράφημα ιοντικού υγρού BMP-TFSI και διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI ₂	85
Σχήμα 3.16	Κυκλικά βολταμογραφήματα του οργανικού διαλύτη Gm4 και των διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI ₂ και BMP-TFSI/MgTFSI ₂ /Gm4	86
Σχήμα 3.17	Μεταβολή της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου (Πείραμα 5 ωρών)	87

Σχήμα 3.18	Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου (Πείραμα 5 ωρών)	88
Σχήμα 3.19	Μεταβολή της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου (Πείραμα 4 ημερών)	91
Σχήμα 3.20	Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου (Πείραμα 4 ημερών)	92

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1	Ηλεκτρονιακή Δομή μαγνησίου	16
Εικόνα 1.2	Καύση μαγνησίου με συνοδεία λευκής φλόγας	18
Εικόνα 1.3	Γραφική παρουσίαση των εφαρμογών του μαγνησίου στην αυτοκινητοβιομηχανία	20
Εικόνα 1.4	Μεταλλεύματα μαγνησίου: μαγνησίτης – δολομίτης – καρναλλίτης	21
Εικόνα 1.5	Τυπικές δομές ιοντικών υγρών	25
Εικόνα 1.6	Διαφορά συμμετρίας ιόντων σε ανόργανο άλας και σε ένα ιοντικό υγρό	27
Εικόνα 1.7	Περιοδικός Πίνακας στοιχείων που έχουν ανακτηθεί με τη χρήση ιοντικών υγρών	29
Εικόνα 1.8	Δομή απρωτικών ιοντικών υγρών	31
Εικόνα 2.1	Χημική Δομή BMP-TFSI	40
Εικόνα 2.2	Δοχείο BMP-TFSI της εταιρίας IO-LI-TEC	40
Εικόνα 2.3	Χημική δομή tetraglyme	41
Εικόνα 2.4	Δοχείο tetraglyme της εταιρίας Alfa Aesar	41
Εικόνα 2.5	Χημική δομή DMSO	42
Εικόνα 2.6	Δοχείο DMSO της εταιρίας Scharlau	42
Εικόνα 2.7	Χημική δομή MgTFSI ₂	43
Εικόνα 2.8	Δοχείο MgTFSI ₂ της εταιρίας Alfa Aesar	43
Εικόνα 2.9	Δοχείο MgCl ₂ της εταιρίας Alfa Aesar	43
Εικόνα 2.10	Διάταξη Mini Reactor	44
Εικόνα 2.11	Διάταξη δοκιμών διαλυτότητας	45
Εικόνα 2.12	Διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI ₂ (συγκέντρωση 0.3M)	46

Εικόνα 2.13	Διάλυμα DMSO/MgCl ₂ : Σχηματισμός αδιάλυτης φάσης (α), θολό διάλυμα (β), τελικό διαυγές διάλυμα (γ)	48
Εικόνα 2.14	Παραγωγή νιτρώδων ατμών (Χώνευση με βασιλικό νερό)	50
Εικόνα 2.15	Ήπιος βρασμός δείγματος μέχρι το 1/3 του όγκου τους	50
Εικόνα 2.16	Διήθηση δείγματος από ηθμό μεσαίας ταχύτητας	51
Εικόνα 2.17	Παράδειγμα δονήσεων μορίου	52
Εικόνα 2.18	Διάταξη υπέρυθρου φασματογράφου	53
Εικόνα 2.19	Σημείο εξαγωγής δέσμης υπέρυθρης ακτινοβολίας	54
Εικόνα 2.20	Ζυγός ακριβείας για τη μελέτη της πυκνότητας	54
Εικόνα 2.21	Διάταξη ιξωδόμετρου	55
Εικόνα 2.22	Αγωγιμόμετρο	55
Εικόνα 2.23	Διάταξη μέτρησης αγωγιμότητας	56
Εικόνα 2.24	Εμβάπτιση κυψελίδας αγωγιμότητας στο προς μελέτη διάλυμα	57
Εικόνα 2.25	Διάταξη κελιού 3 ηλεκτροδίων	58
Εικόνα 2.26	Ηλεκτρόδια κυκλικών βολταμετρικών πειραμάτων	59
Εικόνα 2.27	Ηλεκτρόδια ποτενσιοστατικού πειράματος ηλεκτρόλυσης 5 ωρών	60
Εικόνα 2.28	Βολτόμετρο Almemo 2470	61
Εικόνα 2.29	Κελί και διάταξη ηλεκτρόλυσης	61
Εικόνα 2.30	Ανοδικός χώρος κελιού	62
Εικόνα 2.31	Διάταξη και κελί ηλεκτρόλυσης πειράματος 4 ημερών	63
Εικόνα 2.32	Λειτουργία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	64
Εικόνα 2.33	Θέση υποδοχής δειγμάτων στο SEM	65
Εικόνα 3.1	Επιφάνεια καθοδικού ηλεκτροδίου μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης 5 ωρών	89
Εικόνα 3.2	Μεγέθυνση της επιφάνειας της καθόδου με εμφανείς ρωγμές της απόθεσης	90
Εικόνα 3.3	Μεγέθυνση της απόθεσης στην επιφάνεια της καθόδου	93
Εικόνα 3.4	Μικροανάλυση σε επιλεγμένες θέσεις της καθοδικής απόθεσης (Πείραμα 5 ωρών)	94
Εικόνα 3.5	Επιφάνεια καθόδου μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης 4 ημερών	95

Εικόνα 3.6	Περιοχές καθοδικής απόθεσης μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης 4 ημερών	96
Εικόνα 3.7	Μεγέθυνση καθοδικής απόθεσης μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης 4 ημερών	97
Εικόνα 3.8	Χημική ανάλυση με EDS σε σημεία της καθοδικής απόθεσης (Πείραμα 4 ημερών)	98

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1	Μηχανικές ιδιότητες μαγνησίου	19
Πίνακας 1.2	Παγκόσμια αποθέματα μαγνησίου (σε μετρικούς τόνους)	21
Πίνακας 3.1	Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων	67
Πίνακας 3.2	Κορυφές κυματαριθμών του φασματογραφήματος του ιοντικού υγρού BMP-TFSI	68
Πίνακας 3.3	Κορυφές κυματαριθμών του φασματογραφήματος του άλατος MgTFSI ₂	69
Πίνακας 3.4	Κορυφές φασματογραφήματος του οργανικού διαλύτη tetraglyme (Gm4)	71
Πίνακας 3.5	Σύσταση διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI ₂ μετά τη προσθήκη του tetraglyme	72
Πίνακας 3.6	Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας στα διάφορα διαλύματα	73
Πίνακας 3.7	Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους των διαφόρων διαλυμάτων	74
Πίνακας 3.8	Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για τον υπολογισμό του ιξώδους του ιοντικού υγρού BMP-TFSI	75
Πίνακας 3.9	Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για τον υπολογισμό του ιξώδους του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI ₂	76
Πίνακας 3.10	Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για τον υπολογισμό του ιξώδους του διαλύματος BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI ₂	76
Πίνακας 3.11α	Αγωγιμότητα των διαλυμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες	78
Πίνακας 3.11β	Αγωγιμότητα των διαλυμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες	78
Πίνακας 3.12	Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού BMP-TFSI	80
Πίνακας 3.13	Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI ₂	81
Πίνακας 3.14	Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας του διαλύματος BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI ₂	81
Πίνακας 3.15	Σύνοψη παραμέτρων πειραμάτων ηλεκτρόλυσης	87

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά σε μια νέα, καινοτόμο μέθοδο παραγωγής μαγνησίου. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ηλεκτρόλυση του διαλύματος που σχηματίζεται από τη διάλυση του άλατος του μαγνησίου *Magnesium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide* ($MgTFSI_2$) στο ιοντικό υγρό (*ionic liquid*) 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI). Κύριος στόχος της Διπλωματικής Εργασίας είναι η ανάκτηση του μαγνησίου, ενός δραστικού μετάλλου, από μη υδατικά διαλύματα, σε συνθήκες περιβάλλοντος και χαμηλής θερμοκρασίας.

Το περιεχόμενο της Διπλωματικής Εργασίας χωρίζεται, σε δύο τμήματα: στο θεωρητικό μέρος και στην περιγραφή της πειραματικής έρευνας και των αποτελεσμάτων της. Στο θεωρητικό μέρος θα αναφερθούν γενικές πληροφορίες για το μαγνήσιο ως χημικό στοιχείο, θα αναλυθούν οι υπάρχοντες μέθοδοι παραγωγής του και θα γίνει μια εισαγωγή στον κόσμο και τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά αποτελούν πόλο έλξης των ερευνητών τα τελευταία χρόνια, λόγω των ιδιαίτερων εφαρμογών που μπορεί να έχουν, των μικρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που φαίνεται να έχει η χρήση τους και της ανύπαρκτης τοξικότητάς τους. Επιπλέον, συγκροτούν μια νέα γενιά διαλυτών και ηλεκτρολυτών που μπορούν να ανταγωνιστούν τα υδατικά διαλύματα σε ιδιότητες και εφαρμογές.

Στο δεύτερο μέρος της Διπλωματικής Εργασίας, όπου περιγράφεται η πειραματική έρευνα που διεξήχθη και αξιολογούνται τα αποτελέσματά της, αρχικά, θα αναφερθούν οι πρώτες ύλες που έλαβαν μέρος στην παρασκευή των διαλυμάτων ηλεκτρόλυσης, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των διαλυμάτων και για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες πειραματικές διαδικασίες. Θα ακολουθήσει η παράθεση των αποτελεσμάτων του φυσικοχημικού και ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού, τόσο των πρώτων υλών, όσο και των διαλυμάτων ηλεκτρόλυσης. Πιό συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν πειραματικά στο ιοντικό υγρό και στα διαλύματά του, με το άλας μαγνησίου $MgTFSI_2$, πριν αλλά και μετά την προσθήκη του οργανικού συμπλοκοποιητή Tetraethylene glycol dimethyl ether (tetraglyme), ιδιότητες όπως η πυκνότητα, το ιξώδες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ έγινε και η χημική τους ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μαγνησίου, με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectroscopy). Επιπλέον, με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με χρήση του Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR), μελετήθηκαν οι μεταβολές που μπορεί να συμβαίνουν στη δομή (χημικοί δεσμοί) των του ιοντικού υγρού, έπειτα από τη διάλυση του άλατος του μαγνησίου, προκειμένου να εξαχθούν έμμεσα, χρήσιμα συμπεράσματα για την κατανόηση της μοριακής δομής του ιοντικού υγρού, μετά τη διάλυση του άλατος Τέλος, για τον

πλήρη ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων του με το άλας $Mg(TFSI)_2$, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμετρίας, τα οποία επέτρεψαν τον προσδιορισμό του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού υγρού και τη μελέτη των διαφόρων οξειδοαναγωγικών συστημάτων στα διαλύματά του.

Στο δεύτερο μέρος της Διπλωματικής Εργασίας παρουσιάζονται επίσης, τα πειράματα ηλεκτρόλυσης σταθερού καθοδικού δυναμικού που έλαβαν χώρα με τα διαλύματα BMP-TFSI / $Mg(TFSI)_2$, πριν και μετά την προσθήκη του tetraglyme, σε κελί δύο χώρων, καθώς επίσης και η αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, και της παρατήρησης των καθοδικών αποθέσεων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Πρακτικά, έγιναν πειράματα ηλεκτρόλυσης σε δύο συστήματα του ιοντικού υγρού: το πρώτο αφορούσε στο διάλυμα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI με το άλας $Mg(TFSI)_2$, ενώ το δεύτερο, στο ίδιο διάλυμα, μετά την προσθήκη του tetraglyme για τη βελτίωση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του. Σύμφωνα με την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της Διπλωματικής Εργασίας, το ιοντικό υγρό BMP-TFSI μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ανάκτηση του μαγνησίου, ενώ το διάλυμα BMP-TFSI / $Mg(TFSI)_2$ μπορεί να αποτελέσει έναν πολλά υποσχόμενο ηλεκτρολύτη για την ανάκτηση του μαγνησίου σε μεταλλική μορφή. Την όλη διαδικασία φαίνεται να προάγει η προσθήκη του tetraglyme, καθώς βελτιώνει ουσιαστικά τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την ανάκτηση καθαρού μαγνησίου στην κάθοδο του κελιού.

Abstract

The research topic of this Diploma Thesis is the development of a new and innovative method for the production of metallic magnesium. This method is based on the dissolution of the magnesium salt *Magnesium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide* (MgTFSI_2) in the ionic liquid 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI) and the electrolytic recovery of magnesium from the produced solution. The main objective of the research is the recovery of magnesium from non-aqueous solutions, under low temperature and ambient conditions.

The research study is consisted from two parts; the theoretical background and the experimental process of the research, along with the presentation of the results and their discussion. At the theoretical part, a general information about magnesium as an active metal will be given, the currently used methods for the production of magnesium will be analyzed and it will be an introduction to the ionic liquids and their properties. During the last years, ionic liquids have been attractive to researchers because of their nonexistent toxicity and their low environmental footprint. Furthermore, ionic liquids constitute a new generation of solvents and electrolytes that should fill the gap of the aqueous solutions in electrochemical applications.

At the second part of the Diploma Thesis, the experimental set-up is given, while the experimental results are presented and discussed. Firstly, the raw materials that took part in the investigation and their full characterization are presented. This characterization includes determination of density, viscosity and conductivity of the ionic liquid and its solution with Mg, before and after the addition of tetraglyme, as well as their chemical analysis and study, according to the methods Infrared Radiation spectroscopy (IR) and Cyclic Voltametry (CV).

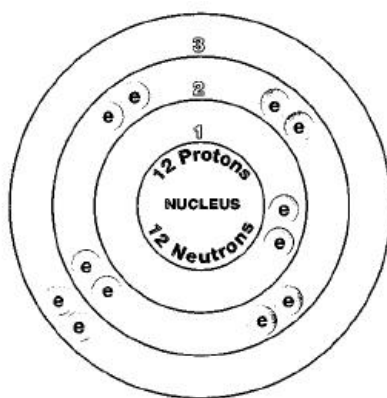
The second part of the Diploma Thesis includes also the experimental results taken from the electrolysis of the ionic liquid with the salt of Mg, before and after the addition of the organic solvent / complexing agent tetraglyme. The electrolysis experiments were performed in a two compartment electrolytic cell, under constant cathodic potential conditions. The solution of the ionic liquid was used as the catholyte of the cell, while the anolyte was a solution of MgCl_2 in the organic solvent DMSO. After each electrolysis experiment, the cathodic deposits were investigated by the Scanning Electron Microscopy. According to the results of this Diploma Thesis, the ionic liquid BMP-TFSI is a very promising candidate to be used for the electrorecovery of drastic metals, such as Magnesium. The addition of tetraglyme improves the viscosity and density of the solution of Mg in the ionic liquid.

Κεφάλαιο 1^ο - Θεωρητικό Μέρος

1.Γενικά στοιχεία για το μαγνήσιο

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Το μαγνήσιο είναι ένα λευκό-ασημένιο μέταλλο, αρκετά ελαφρύ, με ατομικό αριθμό 12 (Εικόνα 1.1), ανήκει στη 2^η ομάδα του περιοδικού πίνακα και το σύστημα κρυστάλλωσής του είναι το εξαγωνικό.



Εικόνα 1.1-Ηλεκτρονική δομή μαγνησίου [4]

Η πρώτη επαφή με το στοιχείο έγινε από τον Joseph Black στο Εδιμβούργο το έτος 1755, ο οποίος διέκρινε την μαγνησία (MgO) από την άσβεστο (CaO), παρ' όλο που και τα δύο οξειδία παράγονται από τη θέρμανση πετρωμάτων ανθρακικών αλάτων, του μαγνησίτη (MgCO₃) και του ασβεστόλιθου (CaCO₃), αντίστοιχα. Μια πρώιμη μη καθαρή μεταλλική μορφή μαγνησίου παράχθηκε το έτος 1792 από τον Anton Rurprecht, ο οποίος θέρμανε μαγνησία με ξυλάνθρακα. Καθαρό μεταλλικό μαγνήσιο όμως, απομονώθηκε το 1808 από τον Humphry Davy, με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης άνυδρου χλωριδίου του μαγνησίου (MgCl₂) με κάθοδο υδραργύρου (Hg). Το μέταλλο εξάχθηκε σε μεγάλες ποσότητες το 1831 από τον επιστήμονα Antoine-Alexandre-Brutus Bussy με αναγωγή τηγμένου χλωριδίου του μαγνησίου με ατμό καλίου (vapor potassium) και μελετήθηκαν οι ιδιότητές του. Το 1833 ο Faraday, πέτυχε με ηλεκτρόλυση το διαχωρισμό τηγμένου MgCl₂ σε αέριο χλώριο και υγρό μαγνήσιο. Η αρχή της βιομηχανικής παραγωγής του έγινε το 1886 στη Γερμανία, με ηλεκτρόλυση υγρού καρναλλίτη (KMgCl₃*6H₂O) και το 1909, όταν και αναπτύχθηκε βιομηχανική μέθοδος ηλεκτρόλυσης από τον Robert Bunsen. Τέλος, το 1940 ο L.M.Pidgeon πρωτοπόρησε στη δημιουργία εργοστασίου για την βιομηχανική παραγωγή του Mg με την εφαρμογή μιά μεταλλοθερμικής, εξαγωγικής μεθόδου, κατά την οποία ο δολομίτης (CaMg(CO₃)₂) αναγόταν με τη χρήση σιδηροπυριτίου υπό κενό^{[1][2]}.

1.1.2 Ιδιότητες μαγνησίου

Φυσικές ιδιότητες

Το μαγνήσιο είναι ένα μέτρια σκληρό, αργυρόλευκο μέταλλο. Είναι το ελαφρύτερο μέταλλο που χρησιμοποιείται στις κατασκευές και είναι αρκετά σκληρό για να χρησιμοποιηθεί στη κατασκευή οικοδομημάτων, γεφυρών, αυτοκινήτων και αεροπλάνων. Χαρακτηριστικό γνώρισμα του, επίσης, είναι η εύκολη μορφοποίησή του, δηλαδή το να πάρει ένα επιθυμητό σχήμα, με χύτευση, κόψιμο ή κάμψη.

Το σημείο τήξεως του είναι στους 651 °C και το σημείο βρασμού του στους 1100 °C. Η πυκνότητά του είναι 1,738 g/cm³ που αντιστοιχεί στα 2/3 της πυκνότητας του αλουμινίου, γεγονός που το καθιστά πολύ εύχρηστο μέταλλο σε εφαρμογές που απαιτούνται ελαφρά και σκληρά μέταλλα, όπως και θα αναφερθεί σε επόμενο κεφάλαιο^[3].

Χημικές ιδιότητες

Το μαγνήσιο, είναι στοιχείο χημικά πολύ ενεργό. Σχηματίζει δεσμούς με σχεδόν όλα τα αμέταλλα στοιχείο, όπως το άζωτο, το θείο, ο φώσφορος και τα διάφορα αλογόνα και διαλύεται στα περισσότερα οξέα. Επιπλέον, αντιδρά με έναν μεγάλο αριθμό οξειδίων όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το οξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του θείου (SO₂). Παρ' όλα αυτά, αντιδρά ελάχιστα έως καθόλου με ενώσεις όπως οι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεύδες, φαινόλες, αμίνες και εστέρες, ενώ αντιδρά με λίγες βασικές ενώσεις. Το μαγνήσιο, ακόμη, διαλύεται εύκολα σε οργανικά και μη οργανικά διαλύματα^[3].

Το καθαρό μαγνήσιο έχει υψηλή αντίσταση στη διάβρωση. Η επιμόλυνση του με βαρέα μέταλλα, χλωρίδια, οξείδια ή νιτρίδια, σε συνδυασμό με έκθεση του σε διαλύματα που περιέχουν χλωρίδια, όμως, προωθούν τη διάβρωση του, καθώς αυξάνεται η γαλβανική δραστηριότητα του.

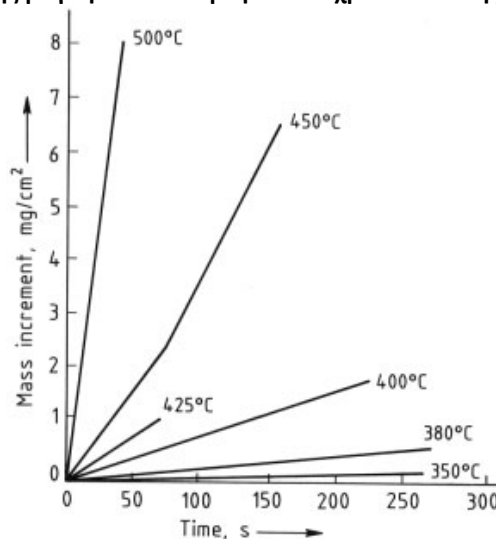
Όταν το μεταλλικό μαγνήσιο εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα ή στο καθαρό νερό σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται στην επιφάνειά του προστατευτικό στρώμα οξειδίου του μαγνησίου (MgO). Το μαγνήσιο, καίγεται στον αέρα με τη συνοδεία έντονης λευκής φλόγας (Εικόνα 1.2) και η θερμοκρασία ανάφλεξης του είναι στους 645°C σε ξηρό αέρα και μειώνεται όσο αυξάνεται το επίπεδο υγρασίας της ατμόσφαιρας^{[3][4]}.



Εικόνα 1.2-Καύση μαγνησίου με συνοδεία λευκής φλόγας

Ο ρυθμός της οξειδωσης του μαγνησίου σε ατμόσφαιρα που περιέχει υγρασία, σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνεται στο διάγραμμα του παρακάτω Σχήματος 1.1. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μειώνεται ο χρόνος οξειδωσης^[3].

Σχήμα 1.1 Ρυθμός οξειδωσης μαγνησίου συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας^[3]



Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του μαγνησίου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1). Κυριότερα, πρέπει να αναφερθεί πως ο δυναμικός συντελεστής ελαστικότητάς του είναι 45 GPa και ο στατικός συντελεστής ελαστικότητάς του είναι 43 GPa, γεγονός που καθιστά το μαγνήσιο πολύ ελαστικό. Το μη κραματωμένο μαγνήσιο, δεν δύναται να χρησιμοποιηθεί σε οικοδομικές κατασκευές παρ' όλο που έχει ικανοποιητική σκληρότητα και ανθεκτικότητα και είναι εύκολα διαμορφώσιμο με χύτευση ή μεθόδους θερμής επεξεργασίας. Η χαρακτηριστική απορρόφηση ελαστικής ενέργειας του μαγνησίου έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη αντίστασης σε δημιουργία κοιλωμάτων και στη καλύτερη διαχείριση ενέργειας, ένας λόγος που το καθιστά χρήσιμο σε εφαρμογές αυτοκινητοβιομηχανίας^[3].

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του μαγνησίου, που το διαχωρίζει από τα υπόλοιπα μέταλλα είναι η ικανότητα απόσβεσης. Ικανότητα απόσβεσης θεωρείται η ικανότητα απορρόφησης ενέργειας. Η αυξημένη δυνατότητα απορρόφησης κραδασμών και δονήσεων παρέχει μια πιο αθόρυβη λειτουργία των εξοπλισμών, όταν τα περιβλήματά τους είναι κατασκευασμένα από κράματα μαγνησίου.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του μαγνησίου, λοιπόν, είναι η υψηλή ειδική αντοχή, η ικανότητα απόσβεσης, η ικανότητα ανακύκλωσης και μορφοποίησης και η μικρή πυκνότητα που όλα αυτά συνδυασμένα σε ένα υλικό, το καθιστούν κατάλληλο να ικανοποιήσει τις σύγχρονες ανάγκες^[3].

Πίνακας 1.1-Μηχανικές ιδιότητες μαγνησίου ^[3]

	Αντοχή σε εφελκυσμό, MPa	Όριο διαρροής (0.2%), MPa	Όριο αντοχής σε συμπίεση (0.2%), MPa	Επιμήκυνση % *	Σκληρότητα Erinell **
Χυτευτό άμμου, 13mm	90	21	21	2-6	30
Εξώθηση, 13mm	165-205	69-105	34-55	5-8	35
Φύλλο σκληρής έλασης	80-220	115-140	105-115	2-10	45-47
Ανοπτημένο φύλλο	160-195	90-105	69-83	3-15	40-41

* Σε 50 mm

** Με 500kg φορτίο, 10mm διάμετρος
σφαίρας

1.1.3 Χρήσεις/εφαρμογές μαγνησίου

Το μαγνήσιο, όπως προαναφέρθηκε, είναι ένα από τα ελαφρύτερα μέταλλα και αποτελεί εξαιρετική επιλογή για εφαρμογές μηχανικής όπου το βάρος είναι κρίσιμος παράγοντας σχεδίασης. Σε εφαρμογές κατασκευών αποτελεί το 3^ο πιο διαδεδομένο μέταλλο, μετά τον σίδηρο και το αλουμίνιο.

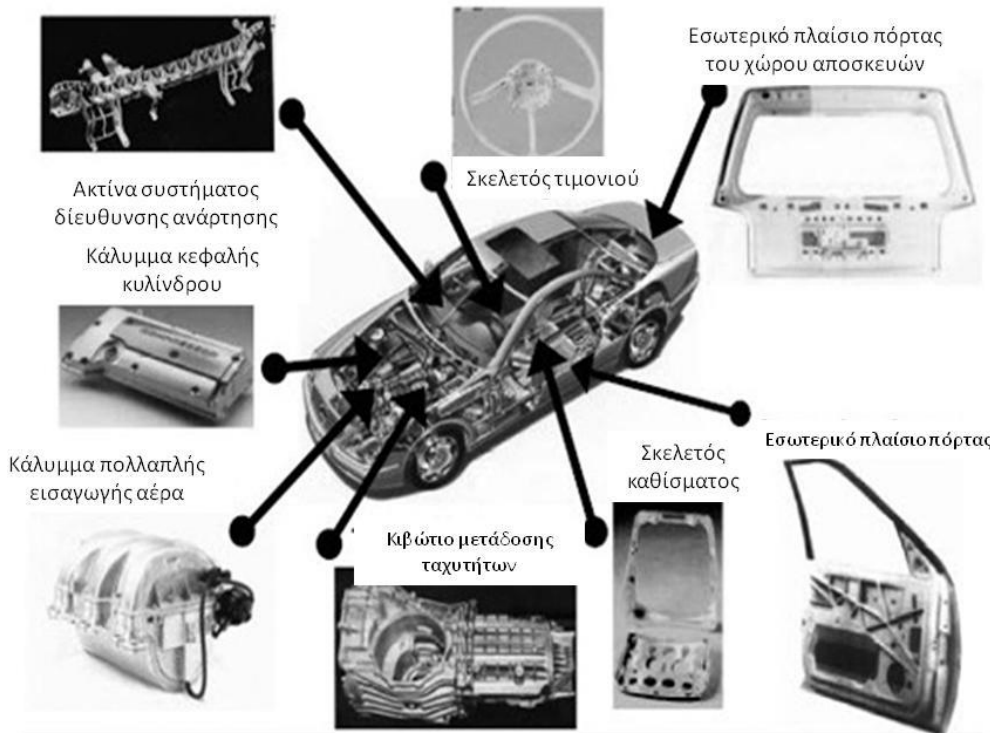
Η χρήση του καθαρού μαγνησίου είναι σπάνια, εξαιτίας της μεταβλητότητάς του σε υψηλές θερμοκρασίες και της υψηλής διάβρωσής του σε υγρή ατμόσφαιρα. Το καθαρό μαγνήσιο όταν καίγεται παράγει λευκό φως και αποτελεί καλή επιλογή για τη κατασκευή πυροτεχνημάτων, φωτοβολίδων και φωτογραφικών μηχανών με φλας. Επιπλέον, λειτουργεί ως βοηθητικό για τη παραγωγή ουρανίου. Τέλος, το μαγνήσιο χρησιμοποιείται για την αποθείωση σιδήρου και χάλυβα.

Πέρα από καθαρό, το μαγνήσιο έχει εφαρμογές και ως ένωση με άλλα στοιχεία. Οι κυριότερες ενώσεις που φτιάχνει είναι χλωρίδια, θεικές και ανθρακικές ενώσεις, υδροξείδια και οξείδια. Οι ενώσεις του, λοιπόν, χρησιμοποιούνται στη κλωστουφαντουργία, στα καλλυντικά και στα κεραμικά υλικά. Η μαγνησία (MgO) χρησιμοποιείται στην ιατρική.

Οι κυριότερες και ακριβότερες εφαρμογές ανήκουν στα κράματα που μπορούν να παραχθούν με το μαγνήσιο. Μια από τις χρήσεις τους είναι, ως θυσιαζόμενοι άνοδοι. Όταν συνδέονται με ένα λιγότερο δραστικό μέταλλο, το κράμα μαγνησίου γίνεται άνοδος ενός ηλεκτρολυτικού κελιού και διαβρώνεται εκλεκτικά αντί για το άλλο

μέταλλο. Μια τέτοια εφαρμογή είναι χρήσιμη για τη προστασία του σκελετού χαλύβδινου πλοίου και τις υποθαλάσσιες κατασκευές πλαρφορμών πετρελαίου και αγωγών σωληνώσεων.

Χρησιμοποιούνται επιπροσθέτως, σε εφαρμογές που απαιτείται μικρό ειδικό βάρος. Οι κυριότερες εφαρμογές αφορούν στην αυτοκινητοβιομηχανία (Εικόνα 1.3), στην αεροναυπηγική και αεροδιαστημική βιομηχανία, στη κατασκευή υπολογιστών και κινητών τηλεφώνων, κατασκευή κινητών εργαλείων και χρησιμοποιούνται αρκετές φορές ως αντικαταστάτες πλαστικών μερών λόγω της σκληρότητας τους, τη δυνατότητα ανακύκλωσης και του χαμηλού κόστους παραγωγής^{[4][5]}.



Εικόνα 1.3-Γραφική παρουσίαση των εφαρμογών του Mg στην αυτοκινητοβιομηχανία

1.1.4 Πηγές-Αποθέματα μαγνησίου

Το μαγνήσιο είναι το 8^ο σε αφθονία στοιχείο στο φλοιό της Γης (2,1%). Δεν βρίσκεται σε στοιχειώδη μορφή, αλλά με τη μορφή ενώσεων. Μαγνήσιο βρίσκεται επίσης, στο θαλασσινό νερό και σε άλμες γενικότερα, καθώς υπάρχουν και αποθέσεις του στο έδαφος. Εξάγεται από τρία διαφορετικά μεταλλεύματα, τον μαγνησίτη ($MgCO_3$), τον δολομίτη ($CaMg(CO_3)$) και τον καρναλλίτη ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), τα οποία φαίνονται στην Εικόνα 1.4.^[6]



Εικόνα 1.4-Μεταλλεύματα μαγνησίου,μαγνησίτης-δολομίτης-καρναλλίτης ^[6]

Το 2013, τα παγκόσμια αποθέματα μαγνησίτη υπολογίστηκαν στους 12 δισεκατομμύρια τόνους και του μαγνησίου τους 2,4 δισεκατομμύρια τόνους. Στο παρακάτω, Πίνακα 1.2 φαίνονται τα αποθέματα μαγνησίου παγκοσμίως σε μετρικούς τόνους για το έτος 2014. Εύκολα εξάγεται το συμπέρασμα πως, κατά κύριο λόγο, τα αποθέματα συγκεντρώνονται σε τρεις χώρες, τη Κίνα (21%), τη Κορέα (18,8%) και τη Ρωσία (27%)^[6].

Πίνακας 1.2-Παγκόσμια αποθέματα μαγνησίου (σε μετρικούς τόνους) ^[6]

Χώρα	Αποθέματα μαγνησίου
Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	10.000
Αυστραλία	95.000
Αυστρία	15.000
Βραζιλία	86.000
Κίνα	500.000
Ελλάδα	80.000
Ινδία	20.000
Βόρεια Κορέα	450.000
Ρωσία	650.000
Σλοβακία	35.000
Ισπανία	10.000
Τουρκία	49.000
Άλλες χώρες	390.000
Συνολικά παγκόσμια (στρογγυλοποιημένα)	2.400.000

Πηγή: USGS,2014

1.2 Παραγωγή μαγνησίου

Η εμπορική παραγωγή του μαγνησίου παγκοσμίως, γίνεται με δύο τρόπους:

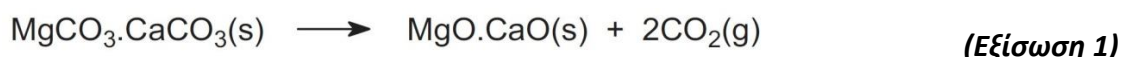
- Μεταλλοθερμικά, με αναγωγή του οξειδίου του μαγνησίου (MgO) με πυρίτιο ή / και αλουμίνιο.
- Με ηλεκτρόλυση του χλωριούχου μαγνησίου (MgCl₂) σε τήγμα χλωριούχων αλάτων

Πριν την εξάπλωση της παραγωγής μαγνησίου στη Κίνα, η ηλεκτρόλυση MgCl₂ ήταν η πιο κοινή μέθοδος παραγωγής, σε χώρες όπου η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται με χαμηλό κόστος. Τα περισσότερα εργοστάσια στη Κίνα, όμως, ακολουθούν τη μέθοδο της μεταλλοθερμικής αναγωγής του MgO, εφαρμόζοντας μια εκσυγχρονισμένη εκδοχή της που αναπτύχθηκε στο Καναδά το 1940 (μέθοδος Pidgeon).^[3]

1.2.1 Θερμική αναγωγική μέθοδος παραγωγής μαγνησίου

Οι μέθοδοι θερμικής αναγωγής λαμβάνουν χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Τα κυριότερα μεταλλεύματα που χρησιμοποιούνται για αυτές τις διαδικασίες είναι ο δολομίτης και ο μαγνησίτης σε μικρότερο, όμως, βαθμό.

Το μετάλλευμα του δολομίτη θραύεται και ομογενοποιείται και θερμαίνεται σε κάμινο, με σκοπό τη παραγωγή οξειδίων μαγνησίου και ασβεστίου (Εξίσωση 1), μια διαδικασία γνωστή ως πύρωση (calcining):

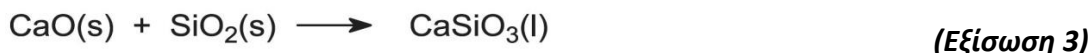


Το επόμενο βήμα είναι η αναγωγή του οξειδίου του μαγνησίου. Το αναγωγικό μέσο είναι κράμα σιδηροπυριτίου, το οποίο περιέχει περίπου 80% πυρίτιο και παράγεται με την θέρμανση πυριτικής άμμου με άνθρακα και scrap σιδήρου. Τα οξείδια αναμειγνύονται με το θραυσμένο κράμα σιδηροπυριτίου και σχηματίζονται μπρικέτες, οι οποίες τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα. Σε πολλές περιπτώσεις, προστίθεται και αλούμινα για να μειωθεί το σημείο τήξης της παραγόμενης σκωρίας. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 1773-2073 °C υπό συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης, παρόμοιες με του κενού. Η πίεση που ασκεί το αναγωγικό μέσο πάνω από το στρώμα της σκωρίας, παράγει ατμό μαγνησίου (Εξίσωση 2). Ο ατμός μαγνησίου που παράγεται, συμπυκνώνεται στο στρώμα χαμηλής θερμοκρασίας του μεταλλάκτη ή σε τμήμα έξω από τη κάμινο με τη ψύξη στους 1373°C σε χαλύβδινους συμπυκνωτές. Ακολούθως, αφαιρείται και χυτεύεται σε ράβδους.



Η προς τα δεξιά αντίδραση είναι ενδόθερμη και η ισορροπία επιτυγχάνεται προς όφελος του οξειδίου του μαγνησίου. Παρ'όλα αυτά, με την αφαίρεση του ατμού μαγνησίου όπως παράγεται, η αντίδραση συνεχίζει προς τη δεξιά κατεύθυνση, μέχρι

την ολοκλήρωσή της. Η πυριτία αντιδρά με το οξείδιο του ασβεστίου του δολομίτη, προς σχηματισμό τηγμένης σκωρίας, το πυριτικό ασβέστιο (Εξίσωση 3).



Η παραπάνω μέθοδος είναι γνωστή ως μέθοδος Pidgeon και όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη Κίνα. Είναι η πιο απλή, παλιά, λιγότερο αποδοτική μέθοδος και απαιτεί έντονη εργασία. Όμως, έχει ως πλεονέκτημα τη χαμηλή επένδυση κεφαλαίου. Το κυριότερο προτέρημα της θερμικής αναγωγής είναι πως, κάτω από τις σωστές συνθήκες, παράγεται μεταλλικό μαγνήσιο υψηλής καθαρότητας (99,95%)^{[3][7]}.

1.2.2 Ηλεκτρολυτική παραγωγή μαγνησίου

Η άλλη κατηγορία μεθόδων εξαγωγής μεταλλικού μαγνησίου είναι η ηλεκτρολυτική. Οι μέθοδοι ηλεκτρόλυσης είναι συνεχείς και απαιτούν λιγότερη εργασία, σε σύγκριση με τις θερμικές. Ωστόσο, είναι λιγότερο αποδοτικές από αυτές και απαιτούν υψηλότερο επενδυτικό κεφάλαιο.

Υπάρχουν πολλές ηλεκτρολυτικές μέθοδοι, όμως η ευρέως χρησιμοποιημένη και βιομηχανική μέθοδος είναι η ηλεκτρόλυση χλωριδίου του μαγνησίου σε τήγμα μίγματος χλωριδίων αλκαλίων σε θερμοκρασίες κάτω από 700 °C. Η τροφοδοσία του κελιού γίνεται με άνυδρο χλωρίδιο του μαγνησίου (MgCl₂), KMgCl₃ που παράγεται από την αφυδάτωση του καρναλλίτη και εν μέρει αφυδατωμένο χλωρίδιο του μαγνησίου. Παρ'όλο που το άνυδρο χλωρίδιο του μαγνησίου είναι η προτιμότερη τροφοδοσία, η παραγωγή χλωριδίου του μαγνησίου με χαμηλά επίπεδα οξειδίου του μαγνησίου είναι δύσκολη, λόγω της υγροσκοπικής του φύσης. Με την ηλεκτρόλυση, η καθαρότητα του παραγόμενου μαγνησίου δύσκολα υπερβαίνει το 99,8%^{[3][7][9]}.

Οι ηλεκτρολυτικές μέθοδοι αποτελούνται από δύο στάδια: την προετοιμασία της πρώτης ύλης, που περιλαμβάνει το χλωρίδιο του μαγνησίου και τη διάσπαση της ένωσης σε μεταλλικό μαγνήσιο και αέριο χλώριο στο εσωτερικό ενός ηλεκτρολυτικού κελιού.

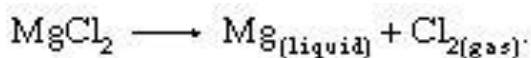
Στις βιομηχανικές διεργασίες, η τροφοδοσία του κελιού αποτελείται από διάφορα τηγμένα άλατα, συμπεριλαμβανομένου του άνυδρου χλωριδίου του μαγνησίου, το μερικώς άνυδρο χλωρίδιο του μαγνησίου, ή άνυδρο καρναλλίτη. Προκειμένου να αποφευχθούν οι ακαθαρσίες που υπάρχουν στα μεταλλεύματα του καρναλλίτη, παράγεται τεχνητός αφυδατωμένος καρναλλίτης. Η τεχνική που ακολουθείται περιλαμβάνει την ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση μέσω της θέρμανσης διαλυμάτων που περιέχουν μαγνήσιο και κάλιο^{[3][7][9]}.

Μερικώς αφυδατωμένο χλωρίδιο του μαγνησίου, μπορεί να παραχθεί μέσω της διαδικασίας Dow, όπου θαλασσινό νερό αναμειγνύεται με δραστικό δολομίτη (ο οποίος έχει χάσει ένα μέρος των ανθρακικών του) σε δεξαμενές κροκίδωσης. Μια ποσότητα αδιάλυτου υδροξειδίου του μαγνησίου καθιζάνει στον πυθμένα της

δεξαμενής, απ' όπου αντλείται σαν λάσπη, φιλτράρεται και έπειτα μετατρέπεται σε χλωρίδιο του μαγνησίου, αντιδρώντας με υδροχλωρικό οξύ. Τέλος, ξηραίνεται με σταδιακό ρυθμό, έως το ποσοστό σε νερό να φτάσει το 25%^[3].

Άνυδρο χλωρίδιο του μαγνησίου παράγεται με δύο βασικές μεθόδους: με την αφυδάτωση πυκνών διαλυμάτων χλωριούχου μαγνησίου (magnesium chloride brines) ή με τη χλωρίωση οξειδίου του μαγνησίου. Στη δεύτερη μέθοδο, ελαφρώς πυρωμένος (burned) δολομίτης αναμειγνύεται με θαλασσινό νερό σε δεξαμενή κροκίδωσης, όπου καθιζάνει υδροξείδιο του μαγνησίου, το οποίο φιλτράρεται και θερμαίνεται ώσπου να μετατραπεί σε οξείδιο του μαγνησίου. Αυτό, εν συνεχεία, αναμειγνύεται με ξυλάνθρακα, σχηματίζονται σφαιρίδια/pellets με τη προσθήκη διαλύματος χλωριδίου του μαγνησίου και τελικά ξηραίνεται. Τα σφαιρίδια τροφοδοτούνται σε έναν χλωριωτή, δηλαδή σε μια κάμινο επενδυμένη με τούβλα, όπου θερμαίνονται από ηλεκτρόδια άνθρακα στους 1000-1200 °C. Το αέριο χλώριο εισάγεται στη κάμινο μέσω οπών και αντιδρά με το οξείδιο του μαγνησίου προς τη παραγωγή τηγμένου χλωριδίου του μαγνησίου^{[7][9]}.

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά είναι δοχεία επενδυμένα με τούβλα και αποτελούνται από έναν αριθμό καθόδων χάλυβα και ανόδων γραφίτη. Οι κάθοδοι και οι άνοδοι είναι τοποθετημένες κάθετα στο κελί και είναι μερικώς βυθισμένες στο τηγμένο άλας του ηλεκτρολύτη, που αποτελείται από αλκαλικά χλωρίδια. Τα διάφορα είδη χλωριδίου του μαγνησίου που περιγράφηκαν παραπάνω, τροφοδοτούνται σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 6-18%. Η βασική αντίδραση που περιγράφει το φαινόμενο περιγράφεται από την Εξίσωση 4:



(Εξίσωση 4)

Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση κυμαίνεται από τους 680-750 °C. Η κατανάλωση ενέργειας είναι της τάξεως των 12-18 kWh/kg παραγόμενου μαγνησίου. Το χλώριο και τα υπόλοιπα αέρια παράγονται στις γραφίτικές ανόδους, ενώ το τηγμένο μαγνήσιο επιπλέει πάνω από το λουτρό του άλατος, απ'όπου και συλλέγεται. Το αέριο χλώριο δύναται να ανακυκλωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί στη διαδικασία της αφυδάτωσης^[9].

Συνεχείς έρευνες διεξάγονται για να βελτιώσουν τις τωρινές μεθόδους και για να προτείνουν νέες μεθόδους που θα αλλάξουν τελείως το σκηνικό των σημερινών διεργασιών. Στη θεωρία, βασιζόμενοι στις κυριότερες παραμέτρους μιας διεργασίας, οι οποίες είναι η αποδοτικότητα, το κόστος, οι απαιτήσεις εργασίας και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, η ηλεκτρόλυση θα έπρεπε να προτιμάται από τις μεθόδους υψηλών θερμοκρασιών. Στη πράξη όμως αυτό δεν συμβαίνει καθώς το κόστος εργασίας, η εύρεση φτηνών πρώτων υλών μαγνησίου και η χαμηλού κόστους ενέργεια ελέγχονται από πολιτικούς και γεωγραφικούς παράγοντες^[9].

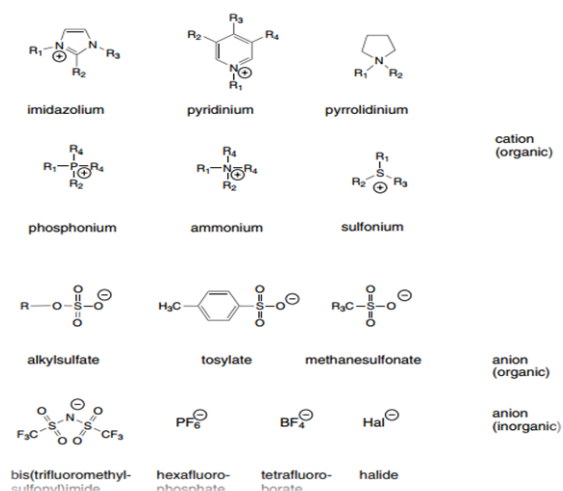
1.3 Ιοντικά Υγρά

1.3.1 Εισαγωγή

Τα πρώτα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids - ILs) παρατηρήθηκαν στη μέση του 19^{ου} αιώνα, όμως ιδιαίτερο και αυξανόμενο ενδιαφέρον για αυτά, παρουσιάστηκε μετά το 1980. Το πρώτο ιοντικό υγρό φαίνεται να είναι το ethylammonium nitrate, [EtNH₃][NO₃], το οποίο παρατηρήθηκε το 1914. Η σκέψη για χρήση τους στις ηλεκτρολυτικές διεργασίες ξεκίνησε το 1948, για την ηλεκτροαπόθεση του αλουμινίου. Σήμερα, τα ιοντικά υγρά μελετούνται με αυξανόμενο ρυθμό εξαιτίας των ελκυστικών τους ιδιοτήτων, κάποιες από τις οποίες είναι η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και θερμική σταθερότητα, η αμελητέα τάση ατμών, το μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο τους και το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών στις οποίες είναι σε υγρή κατάσταση^[10].

Παρόλο που δεν έχει υπάρξει μέχρι σήμερα συμφωνία για έναν αποδεκτό ορισμό, ως ιοντικά υγρά μπορούν να χαρακτηριστούν ενώσεις που αποτελούνται εξ'ολοκλήρου από ιόντα και είναι υγρές σε θερμοκρασία κάτω των 100 °C.

Η δομή των ιοντικών υγρών περιλαμβάνει ένα μεγάλο, μη σφαιρικό οργανικό κατιόν, βασισμένο στα παράγωγα του ιμιδαζολίου (*imidazolium*), πυριδινίου (*pyridinium*), πυρρολιδινίου (*pyrrolidinium*), αμμωνίου (*ammonium*) και φωσφονίου (*phosphonium*) και από ένα πολύ μικρότερου μεγέθους, ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Τα ανιόντα μπορεί να είναι (α) πολυπυρηνικά ιόντα, όπως Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, (β) μονοπυρηνικά ιόντα, όπως PF₆⁻, BF₄⁻, RSO₄⁻, RSO₃⁻, SBF₆⁻, ZnCl₃⁻, CuCl₂⁻, (γ) αλογονίδια όπως το βρώμιο και το ιώδιο, (δ) οξυγονούχα ανιόντα, παραδείγματος χάριν το νιτρικό [NO₃]⁻ και το θειικό [SO₄]²⁻. Σήμερα, περίπου 1000 ιοντικά υγρά έχουν χαρακτηριστεί και 300 είναι εμπορικά διαθέσιμα. Τυπικές δομές που περιλαμβάνουν οργανικά κατιόντα με ανόργανα ή οργανικά ανιόντα φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 1.5^[11].



Εικόνα 1.5- Τυπικές δομές ιοντικών υγρών^[12]

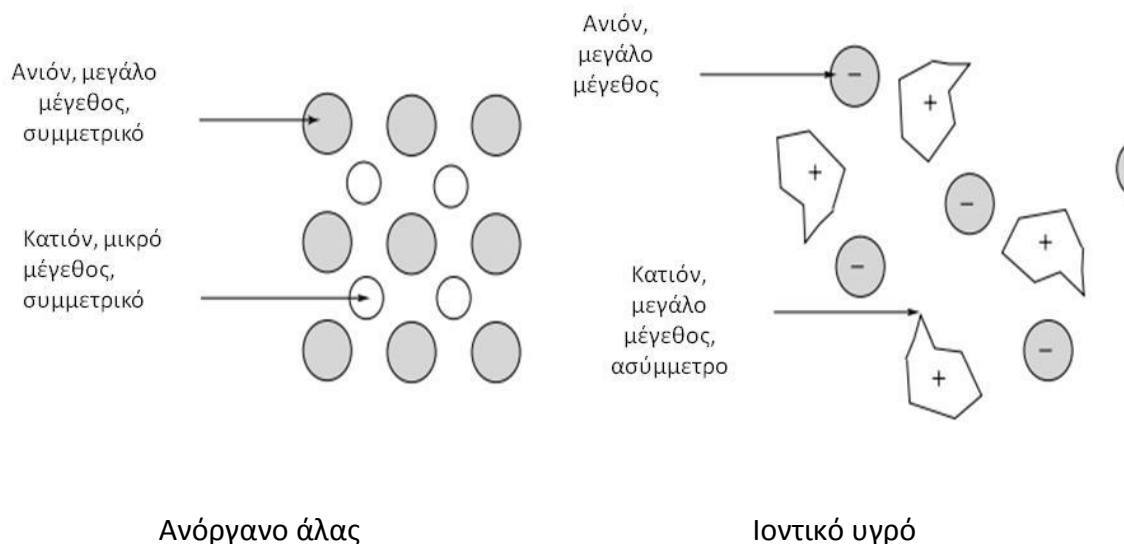
Γενικά, οι ενώσεις αυτές είναι στην υγρή κατάσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες, επειδή αποτελούνται από ιόντα πολύ διαφορετικού μεγέθους και το φορτίο των ιόντων τους μετατοπίζεται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας του πλέγματός τους. Λόγω των ασυνήθιστων και εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, λαμβάνουν όλο και περισσότερο ενδιαφέρον. Οι ιδιότητές τους θα αναφερθούν εκτενώς παρακάτω και πρέπει να σημειωθεί πως είναι εντελώς διαφορετικές από αυτές των μοριακών υγρών. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους είναι ότι περιλαμβάνουν στη δομή τους οργανικά ιόντα, τα οποία έχουν απεριόριστες δυνατότητες σύνθεσης, λόγω της εύκολης προετοιμασίας των συστατικών τους. Τα ιοντικά υγρά, φαίνεται ότι ανοίγουν ένα νέο κλάδο στη μεταλλουργία και λόγω των μεγάλων δυνατοτήτων τους, θα δοθούν καινοτόμες λύσεις σε αρκετά από τα σημερινά προβλήματα.

Τα κλασικά διαλύματα ηλεκτρολυτών δημιουργούνται με τη διάλυση αλάτων σε μοριακούς διαλύτες. Τέτοια συστήματα αποτελούνται από διαλυμένα ιόντα, τους φορτισμένους ή ουδέτερους συνδυασμούς τους και διαλυμένα μόρια. Από την άλλη μεριά, ένα άλας μπορεί να τηχθεί ή με άλλα λόγια να «ρευστοποιηθεί», με τη παροχή θερμότητας, η οποία παρέχεται για να αντισταθμίσει την ενέργεια πλέγματος. Ένα τέτοιο σύστημα, λέγεται τηγμένο άλας ή ιοντικό υγρό, αποτελείται από ιόντα και τους συνδυασμούς τους και δεν περιέχει διαλυμένα μόρια^[13].

Οι κυριότερες ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων είναι η σταθερότητα, το ιξώδες και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Η σταθερότητα του ηλεκτρολύτη βελτιώνει κατά μεγάλο βαθμό την απόδοση της ηλεκτρόλυσης καθώς και τη διάρκεια ζωής του ηλεκτρολυτικού κελιού. Επειδή τα ιοντικά υγρά αποτελούνται μόνο από ιόντα, παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, σταθερότητα και μη αναφλεξιμότητα. Τα μη αναφλέξιμα ρευστά σε συνδυασμό με την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα είναι πολύ πρακτικά υλικά για το κλάδο της ηλεκτροχημείας.

Ορισμένες πηγές αναφέρουν πως τα ιοντικά υγρά είναι θερμικά σταθερά και δεν αποσυντίθενται ποτέ. Αυτή η άποψη έχει οδηγήσει στη παρεξήγηση πως τα ιοντικά υγρά ποτέ δεν ατμοποιούνται και είναι σταθερά ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να καταστραφούν και η θερμική σταθερότητά τους εξαρτάται από τη δομή τους. Εφόσον τα περισσότερα ιοντικά υγρά κατασκευάζονται από οργανικά μέρη, η αποσύνθεσή τους ξεκινά από τον πιο αδύναμο ομοιοπολικό δεσμό. Μια γενική εκτίμηση πάντως είναι, πως είναι σταθερά μέχρι των θερμοκρασιών 200-300 °C.

Εάν γίνει σύγκριση ενός τυπικού ιοντικού υγρού, όπως το 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate (σ.τ. 20 °C) και ενός τυπικού ανόργανου άλατος, όπως είναι το NaCl (σ.τ. 801 °C), γίνεται φανερό πως υπάρχει διαφορά, όσον αφορά τη συμμετρία της δομής τους. Το ιοντικό υγρό έχει μικρότερη συμμετρία, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6. Επιπλέον, το φορτίο του κατιόντος και του ανιόντος κατανέμονται σε ένα μεγαλύτερο όγκο του μορίου. Ως αποτέλεσμα, η στερεοποίηση του ιοντικού υγρού θα λάβει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε μερικές περιπτώσεις, ειδικά εάν στα ιόντα του περιλαμβάνονται μακριές αλειφατικές αλυσίδες, παρατηρείται σημείο υαλώδους μεταπτώσεως αντί σημείου τήξεως^[12].



Εικόνα 1.6-Διαφορά συμμετρίας ιόντων σε ένα ανόργανο άλας και σε ένα ιοντικό υγρό^[12]

1.3.2 Ιοντικά υγρά ως ηλεκτρολύτες

Τα προτερήματα «κλειδιά» για τη χρήση υδατικών διαλυμάτων ως ηλεκτρολύτες είναι:

- χαμηλό κόστος
- μη αναφλεξιμότητα
- υψηλές αγωγιμότητες με ταυτόχρονες χαμηλές ωμικές απώλειες
- μεγάλη διαλυτότητα αλάτων μετάλλων
- υψηλός ρυθμός μεταφοράς μάζας

Για τους παραπάνω λόγους, το νερό θα παραμείνει το κυριότερο υλικό για την βιομηχανία απόθεσης μετάλλων, όμως παρ'όλα αυτά τα υδατικά διαλύματα έχουν και περιορισμούς όπως:

- περιορισμένο εύρος δυνατοτήτων – ανεφάρμοστα στην ηλεκτρόλυση δραστικών μετάλλων
- οι διεργασίες απαιτούν αυστηρό έλεγχο για την αποφυγή της αναγωγής υδρογόνου στην κάθοδο που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ευθραυστοποίηση της απόθεσης, λόγω της παρουσίας υδρογόνου.
- αναγκαιότητα χρήσης περίπλοκων ενώσεων όπως οι κυανιούχες
- η παθητικότητα των μετάλλων μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες στα υλικά της ανόδου και της καθόδου^[11].

Αυτά τα μειονεκτήματα εμποδίζουν τα υδατικά διαλύματα να εφαρμοσθούν σε τεχνικές απόθεσης αρκετών σημαντικών μετάλλων και κραμάτων, με αποτέλεσμα την αναζήτηση άλλων ηλεκτρολυτών. Γενικά, οι τεχνολογικοί στόχοι αυτής της αναζήτησης περιλαμβάνουν την αντικατάσταση των περιβαλλοντικά τοξικών μεταλλικών επιστρώσεων, την ηλεκτρολυτική απόθεση νέων κραμάτων και την

ανάπτυξη μεθόδων απόθεσης δραστικών μετάλλων. Το κύριο κίνητρο που οδήγησε στην σκέψη παρασκευής άλλων ηλεκτρολυτών πέραν των υδατικών, ήταν η επιθυμία ανάκτησης πυρίμαχων μετάλλων, όπως είναι το τιτάνιο (Ti), το αλουμίνιο (Al), το μαγνήσιο (Mg) κλπ. Αυτά τα μέταλλα βρίσκονται σε αφθονία στη φύση και έχουν εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση. Όμως, η σταθερότητα των οξειδίων τους κάνει δύσκολο το έργο της εξαγωγής τους από τα ορυκτά τους με τις κλασικές μεθόδους εξαγωγής^[11].

Στην παρακάτω Εικόνα 1.7 φαίνονται τα στοιχεία που είτε ως καθαρά μέταλλα, είτε ως κράματα έχουν ηλεκτροανακτηθεί με τη χρήση ιοντικών υγρών. Παρ'όλη την έλλειψη αξιόπιστων μοντέλων περιγραφής της μεταφοράς μάζας και της ανάπτυξης του υλικού στα ιοντικά υγρά, υπάρχουν αξιοπρόσεχτα πλεονεκτήματα των ιοντικών υγρών σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα, κάποια από τα οποία είναι:

- Ηλεκτραπόθεση ενός μεγάλου εύρους στοιχείων, όπως είναι το αλουμίνιο, το τιτάνιο, το νιόβιο, το μολυβδένιο, οι σπάνιες γαίες, κλπ. που είναι ηλεκτροδραστικότερα του υδρογόνου και επομένως, είναι αδύνατο να ηλεκτροανακτηθούν από υδατικά διαλύματα λόγω της αναγωγής του υδρογόνου πριν από αυτά. Για παράδειγμα, η ανάκτηση του αλουμινίου μέσω της ηλεκτρόλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες ήταν πάντα ένας επιθυμητός στόχος. Η απόθεση τιτανίου, ταντάλιου, νιοβίου, μολυβδενίου κλπ. θα ανοίξει σημαντικές ευκαιρίες σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, λόγω των εξειδικευμένων ιδιοτήτων τους (μικρή πυκνότητα, χαμηλή διάβρωση, υψηλή αντίσταση κλπ).
- Άμεση ηλεκτραπόθεση μετάλλων, τα οποία δεν μπορούν να ηλεκτρολυθούν σε υδατικό διάλυμα, όπως είναι το αλουμίνιο, το μαγνήσιο και ελαφρά κράματα με υψηλή πρόσφυση.
- Υπάρχει η δυνατότητα επίτευξης καλύτερης ποιότητας αποθέσεων με τη χρήση ιοντικών υγρών σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα, καθώς θα αποφευχθεί το φαινόμενο της ευθραυστοποίησης των αποθέσεων, λόγω υδρογόνου. Το υδρογόνο προέρχεται από την αναγωγή των υδρογονοκατιόντων του υδατικού διαλύματος στην κάθοδο του κελιού και την παραγωγή αερίου υδρογόνου. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης με χρήση ιοντικών υγρών, αποφεύγεται η παραγωγή αερίου υδρογόνου στην κάθοδο, με συνέπεια την παραγωγή απόθεσης μετάλλου με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.
- Η χρήση των ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολύτες επιτρέπει την ηλεκτραπόθεση ενός πολύ μεγαλύτερου εύρους μεταλλικών στοιχείων ή κραμάτων από ότι το νερό. Αυτό οφείλεται στο μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρό τους, το οποίο περιέχει τα δυναμικά αναγωγής των περισσότερων δραστικών μετάλλων.
- Η χρήση των ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολύτες, προσφέρει τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων μεθόδων επιμετάλλωσης για την επικάλυψη πολυμερών, χωρίς τη χρήση τοξικών οργανικών ενώσεων.
- Παρ'όλο που το κόστος παραγωγής των ιοντικών υγρών είναι σίγουρα μεγάλο, η δυνατότητα που παρέχουν για την ανάκτηση δραστικών μετάλλων και ο φιλικός προς το περιβάλλον χαρακτήρας τους, τα κάνει ελκυστικά, σε σχέση με τις τεχνολογίες που ακολουθούνται σήμερα για την παραγωγή αυτών των μετάλλων (οργανικοί διαλύτες, τήγματα / υψηλές θερμοκρασίες).

- Η αντικατάσταση πολλών επιβλαβών και τοξικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται σήμερα για την ηλεκτροανάκτηση μετάλλων, όπως το τοξικό εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)], το κυάνιο και πολύ διαβρωτικοί και καυστικοί ηλεκτρολύτες, θα έχει σαν συνέπεια να εξοικονομηθεί 10% από το κόστος διαχείρισής τους.
- Με τη χρήση ιοντικών ρευστών μπορεί να επιτευχθεί απόθεση σωματιδίων της κλίμακας νάνο-, τα οποία έχουν πολύ βελτιωμένες ιδιότητες, συγκρινόμενα με τα μικρο-σωματίδια^[11].

1																	18
H												13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	As Metal
	As Alloy
	As Metal and Alloy

Εικόνα 1.7- Περιοδικός Πίνακας στοιχείων που έχουν ανακτηθεί με τη χρήση ιοντικών υγρών^[11]

Ένα θεμελιώδες πλεονέκτημα της χρήσης των ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολύτες στην ανάκτηση δραστικών μετάλλων είναι, εφόσον είναι μη υδατικά διαλύματα, πως υπάρχει αμελητέα παραγωγή υδρογόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και λόγω αυτού, η απόθεση διατηρεί τις καλύτερες δυνατές μηχανικές ιδιότητες του καθαρού μετάλλου. Ως εκ τούτου, λαμβάνονται αποθέσεις απουσία ρωγμών και με μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. Το γεγονός αυτό δύναται να επιτρέψει την δημιουργία λεπτότερων αποθέσεων, μειώνοντας το συνολικό ποσό υλικού και ενέργειας.

1.3.3 Διάκριση ιοντικών υγρών σε πρωτικούς/απρωτικούς διαλύτες

Ιοντικά υγρά ως πρωτικοί διαλύτες

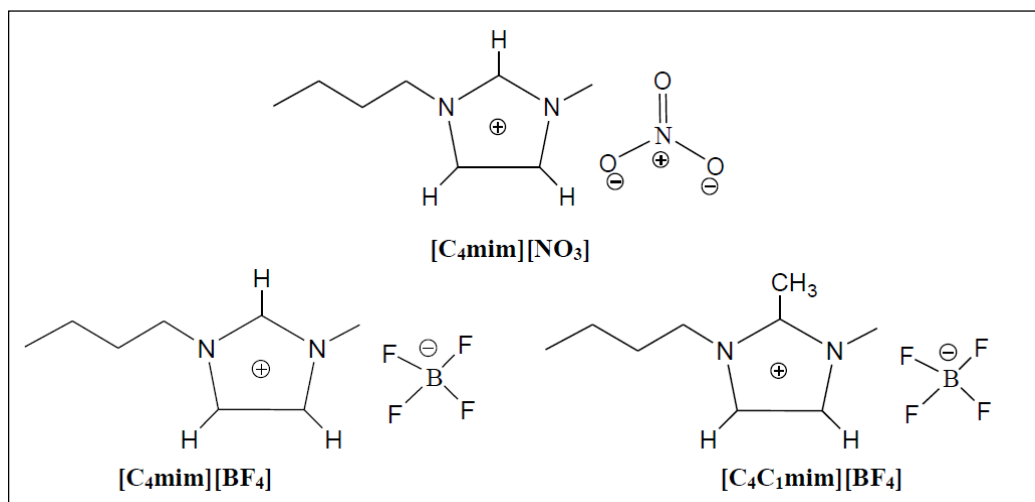
Η κατηγορία αυτή των ιοντικών υγρών, η οποία στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρεται ως *protic ionic liquids (PILs)*, σχηματίζεται με τη μετάθεση ενός πρωτονίου σε ένα ισομοριακό μείγμα, στο οποίο συνυπάρχει ένα οξύ και μία βάση κατά Brønsted. Η βασική διαφορά μεταξύ των PILs και των υπολοίπων ιοντικών υγρών, είναι η παρουσία αυτού του ανταλλάξιμου πρωτονίου. Το πρωτόνιο αυτό, μεταξύ άλλων, μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου, μεταξύ του οξέος και της βάσης και σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να σχηματιστεί ένα δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου. Η σύνθεση ενός πρωτικού ιοντικού υγρού μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω της εξουδετέρωσης της βάσης, η οποία συνήθως είναι μία πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη ή ένα άτομο αζώτου που βρίσκεται σε ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο, από οργανικά ή ανόργανα οξέα, είτε από τη σύνθεση οξέος / βάσης κατά Brønsted, όπου το κατιόν είναι μια πρωτοταγής αμίνη της μορφής RNH_3 και R(OH)NH_3 και συνδυάζεται με οργανικά ανιόντα της μορφής RCOO και R(OH)COO ή με ένα ανόργανο ανιόν. Τα PILs διατηρούν τα βασικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών, όπως η θερμική σταθερότητα, η χαμηλή πτητικότητα, η ηλεκτροχημική σταθερότητα και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, ενώ δεν αναμιγνύονται με το νερό, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα τους^{[14][15]}.

Ιοντικά υγρά ως απρωτικοί διαλύτες

Ένας μεγάλος αριθμός ιοντικών υγρών περιλαμβάνεται στη κατηγορία των απρωτικών (*aprotic*) διαλυτών. Ο λόγος που συγκαταλέγονται σε μια κατηγορία είναι διότι θεωρούνται πολικοί, μη πρωτικοί διαλύτες, καθώς δε σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δεν περιέχουν στο μόριο τους ομάδες, όπως OH , NH_2 και COOH ^[16].

Στην κατηγορία των απρωτικών ιοντικών υγρών που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως *aprotic ionic liquids (AILs)*, το ρόλο που παίζει το πρωτόνιο στα πρωτικά ιοντικά υγρά, τον αναλαμβάνουν υποκαταστάτες (συνήθως, ομάδες αλκυλίων). Η σημαντικότερη ιδιότητα των απρωτικών ιοντικών υγρών είναι η ιδιαίτερα χαμηλή τάση ατμών, ενώ άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητές τους, είναι η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας, η αναμιξιμότητα με υδατικούς διαλύτες, λόγω της υδρόφιλης πολικής κεφαλής και η χαμηλή αγωγιμότητα, σε σύγκριση με τα PILs^[17].

Στην Εικόνα 1.8 φαίνονται τυπικές δομές απρωτικών ιοντικών ρευστών.



Εικόνα 1.8-Δομή απρωτικών ιοντικών υγρών^[17]

1.3.4 Φυσικές ιδιότητες ιοντικών υγρών για ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Σημείο Τήξης

Τα ιοντικά υγρά διαφοροποιούνται από άλλα ανόργανα άλατα λόγω του χαμηλού σημείου τήξεώς τους. Γενικά, τα ανόργανα άλατα έχουν σημείο τήξης γύρω στους 1000 °C, λόγω των υψηλών ενεργειών του πλέγματός τους. Τα ιοντικά υγρά, αποτελούνται από οργανικά συστατικά, μεταξύ των οποίων εμφανίζονται δυνάμεις Van der Waals, δεσμοί υδρογόνου και δεσμοί π-π. Αυτές οι δυνάμεις επηρεάζουν το σημείο τήξεως των υγρών, κατά συνέπεια η δομή των ιόντων παίζει σημαντικό ρόλο. Όμως, παραμένει δύσκολο να προβλεφθεί το σημείο τήξης, με μόνο δεδομένο τη δομή των ιόντων^[11].

Το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών είναι χαμηλότερο των 100 °C και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα περισσότερα ιοντικά υγρά βρίσκονται σε υγρή φάση. Βεβαίως, είναι δύσκολο να υπολογισθεί μια τιμή σημείου τήξεως για ένα ιοντικό υγρό καθώς παίζουν καθοριστικό ρόλο και οι τυχόν ακαθαρσίες. Μελέτες, επίσης, έχουν δείξει ότι, το σημείο τήξης του ιοντικού υγρού είναι άμεσα εξαρτημένο με τη διάταξη του μορίου του στο χώρο και το είδος του κατιόντος και του ανιόντος που το αποτελούν. Με άλλα λόγια, όσο πιο μεγάλο και ασύμμετρο είναι το κατιόν ενός ιοντικού υγρού, τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης του και όσο πιο συμμετρικό είναι, τόσο πιο υψηλότερο σημείο τήξης έχει^[18].

Θερμοκρασιακή σταθερότητα

Τα ιοντικά υγρά βρίσκονται σε υγρή φάση για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, τυπικά μεταξύ 50-250 °C. Το γεγονός αυτό επιτρέπει τον καλύτερο και ακριβέστερο θερμοδυναμικό τους έλεγχο, σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων κραμάτων^[11].

Τάση ατμών

Η τάση ατμών των ιοντικών υγρών είναι συνολικά μηδενική σε συνθήκες περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, τα ιοντικά υγρά έχουν χαρακτηριστεί ως μη πτητικά υγρά σε φυσιολογικές πιέσεις. Εξαιρέσεις αποτελούν τα ιοντικά υγρά που έχουν σχηματιστεί από την αντίδραση εξουδετέρωσης πρωτικών οξέων από οργανική βάση, καθώς εξατμίζονται εύκολα με την επίδραση της θερμοκρασίας. Ερευνητές έχουν αναφέρει πως η ισορροπία οξέος-βάσεως αυτών των υγρών χάνεται με τη θέρμανση και παράγεται πτητικό οξύ και βάση. Ο ερευνητής MacFarlane^[11], βασιζόμενος σε αυτή τη πεποίθηση, ανέφερε πως τα ιοντικά υγρά που έχουν δημιουργηθεί με εξουδετέρωση μπορούν να εξαχνωθούν 100% στους 70 °C (0.9 mmHg). Από την άλλη μεριά, γενικά, τα ιοντικά υγρά που συντίθενται από τεταρτογενές αμμώνιο (quaternized ammonium) και ανιόντα δεν εμφανίζουν αυτού του είδους την ισορροπία και αυτά τα ιοντικά υγρά αποσυντίθενται χωρίς εξάτμιση.

Πυκνότητα

Εφόσον τα ιοντικά υγρά αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα, σχεδόν όλα τους είναι πυκνότερα από το νερό. Οι τιμές της πυκνότητάς τους κυμαίνονται από 1.0-1.6 g/cm³ και εξαρτώνται από τη δομή του ιόντος.

Στα ιοντικά υγρά που το κατιόν του βασίζεται στο ιμιδαζόλιο, έχει βρεθεί πως η πυκνότητα τους μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος. Παρομοίως, στα αμμωνιακά και θειϊκά άλατα, η πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας. Αυτό δείχνει πως το φορτισμένο ιόν είναι βαρύτερο από την αλυσίδα του υδρογονάνθρακα. Γενικά, η πυκνότητα των ιοντικών υγρών μειώνεται με τη παρακάτω σειρά: άλατα του πυριδινίου (pyridinium salts) > άλατα του ιμιδαζολίου (imidazolium salts) > αλειφατικά άλατα του αμμωνίου (aliphatic ammonium salts) > άλατα του πεπεριδινίου (piperidinium salts).

Οι τιμές της πυκνότητας των ιοντικών υγρών επηρεάζονται και από το είδος του ανιόντος. Η πυκνότητα γενικά, μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του ανιόντος. Για παράδειγμα, η πυκνότητα του ιοντικού υγρού με κατιόν το 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIM) αυξάνεται διαδοχικά με τα ανιόντα CH₃SO₃⁻, BF₄⁻, CF₃COO⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻. Η μελέτη της τάσης αυτής είναι σε εμπειρικό στάδιο όμως και δεν έχει αναπτυχθεί μια ολοκληρωμένη σχέση μεταξύ της δομής του ιόντος και της πυκνότητας^[11].

Ιξώδες

Το ιξώδες είναι μια σημαντική ιδιότητα των ιοντικών υγρών, όσον αφορά τις εφαρμογές τους στην ηλεκτροχημεία. Σε ηλεκτρολυτικές εφαρμογές προτιμάται το ιξώδες να είναι χαμηλό, όμως είναι δύσκολο να παρασκευασθούν ιοντικά υγρά με χαμηλό ιξώδες. Τυπικά, το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι 10 με 100 φορές μεγαλύτερο από αυτό των υδατικών οργανικών διαλυμάτων. Γενικά, οι τιμές του ιξώδους ενός ιοντικού υγρού δεν λαμβάνονται πάντα ίδιες γιατί επηρεάζονται από τυχόν ακαθαρσίες, την περιεκτικότητα σε νερό, καθώς επίσης και από τη μέθοδο και το όργανο μέτρησης. Τις χαμηλότερες τιμές ιξώδους τις εμφανίζουν τα ιοντικά υγρά που βασίζονται στο κατιόν του ιμιδαζολίου^[11].

Ηλεκτροχημική σταθερότητα

Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα των ιοντικών υγρών είναι το ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο τους, το οποίο είναι μια ένδειξη της ηλεκτροχημικής σταθερότητάς τους, έναντι της οξειδωσης και της αναγωγής τους. Η ιδιότητα αυτή είναι άκρως σημαντική για ηλεκτροχημικές εφαρμογές ανάκτησης μετάλλων, τα οποία δεν δύναται να ανακτηθούν από υδατικά διαλύματα. Φυσικά, το ηλεκτροχημικό παράθυρο τους είναι ευαίσθητο σε ακαθαρσίες. Για παράδειγμα, τα αλογονίδια που τυχόν υπάρχουν ως ακαθαρσίες σε ένα ιοντικό υγρό, οξειδώνονται πολύ ευκολότερα από τα μοριακά ιόντα, με αποτέλεσμα μια επιμόλυνση από αλογονίδια να οδηγεί σε σημαντική μείωση της ηλεκτροχημικής σταθερότητας του ιοντικού υγρού^[12].

Αγωγιμότητα

Γενικά, το εύρος τιμών της αγωγιμότητας για μεγάλη ομάδα ιοντικών υγρών κυμαίνεται μεταξύ των 0.1-18 mS/cm. Πιο συγκεκριμένα, τα ιοντικά υγρά, τα οποία βασίζονται στα κατιόντα tetraalkylammonium, pyrrolidinium, piperidinium και pyridinium χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές αγωγιμότητας, της τάξεως των 0.1-5 mS/cm. Ωστόσο, οι τιμές αυτές θεωρούνται μικρές σε σύγκριση με την αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων. Ακόμα και η μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας ενός ιοντικού υγρού είναι πολύ μικρότερη από την αγωγιμότητα ενός συμβατικού υδατικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιείται στη ηλεκτροχημεία. Για παράδειγμα, η ειδική αγωγιμότητα υδατικού διαλύματος οξειδίου του καλίου (KOH 29.4 wt%), που εφαρμόζεται στις αλκαλικές μπαταρίες, είναι 540 mS/cm. Παρ'όλο που τα ιοντικά υγρά λοιπόν μειονεκτούν στην αγωγιμότητα, συνεχίζουν να έχουν μεγάλο ενδιαφέρον για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία, εξαιτίας άλλων ιδιοτήτων τους, στις οποίες μειονεκτούν τα υδατικά διαλύματα^[13].

Δείκτης διάθλασης

Στο κλάδο της μηχανικής, υπάρχει μεγάλη ανάγκη για υλικά με υψηλό δείκτη διάθλασης. Όμως, τέτοια υλικά, είτε είναι σε στερεή μορφή, είτε είναι υγρά, τα οποία είναι τοξικά. Ο δείκτης διάθλασης του νερού είναι περίπου 1.33 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ των ιοντικών υγρών είναι 1.4 ή και μεγαλύτερος. Υψηλότερες τιμές έχουν βρεθεί σε ιοντικά υγρά που περιέχουν ανιόντα αλογόνων. Έχει βρεθεί πως ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται από το μέγεθος του ανιόντος του ιοντικού υγρού και έτσι, τα ιοντικά υγρά που έχουν ανιόντα μεγάλου μεγέθους, όπως το TFSI⁻, έχουν μικρότερο δείκτη διάθλασης από τα ιοντικά υγρά που έχουν ανιόντα μικρότερου μεγέθους, όπως ιόντα αλογονιδίου ή οξικού οξέος^[11].

Κατιονική δομή

Η κατιονική δομή και το μέγεθος των ιοντικών υγρών επηρεάζουν το ιξώδες και την αγωγιμότητά τους και κατά συνέπεια, επηρεάζουν σε μια ηλεκτροχημική διεργασία ανάκτησης / απόθεσης μετάλλων από ιοντικά υγρά και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια της καθόδου. Σχετικές έρευνες έχουν δείξει πως με την αλλαγή του κατιόντος του ιοντικού υγρού, μπορεί να μεταβληθεί και η δομή της καθοδικής απόθεσης του μετάλλου από μικροκρυσταλλική σε νανοκρυσταλλική^[11].

Δομή διπλοστοιβάδας

Ελάχιστες μελέτες έχουν διεξαχθεί για τη κατανόηση της δομής της διπλοστοιβάδας που σχηματίζεται στα ιοντικά υγρά, κυρίως λόγω της δυσκολίας εφαρμογής της κατάλληλης πειραματικής μεθόδου και της ερμηνείας των αποτελεσμάτων. Αυτό που είναι σίγουρο είναι πως η δομή της διπλοστοιβάδας στα ιοντικά υγρά δεν μπορεί να περιγραφεί με εφαρμογή του μοντέλου που περιγράφει τη διπλοστοιβάδα τα υδατικά διαλύματα. Γενικά, η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας σε ένα ιοντικό υγρό είναι εμφανώς μικρότερη από αυτήν, ενός υδατικού διαλύματος.

Ενώ λοιπόν, η δομή της διεπιφάνειας μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ιοντικού υγρού δεν έχει μελετηθεί επακριβώς, είναι σίγουρο πως με την απουσία ουδέτερων μορίων η συγκέντρωση των ανιόντων και των κατιόντων στην διεπιφάνεια εξαρτάται από το δυναμικό. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων και των ιοντικών υγρών, έγκειται στο μέγεθος των ιόντων. Η ακτίνα των περισσότερων μεταλλικών ιόντων κυμαίνεται μεταξύ των 1 – 2 Å, ενώ για τα περισσότερα ιόντα των ιοντικών υγρών, κυμαίνεται μεταξύ των 3 – 5 Å. Αυτό σημαίνει πως χρησιμοποιώντας κατά την ηλεκτρόλυση ένα ιοντικό υγρό, το ηλεκτρόδιο θα επικαλυφθεί από ένα στρώμα ιόντων πάχους 6 – 7 Å ^[11].

1.3.5 Ιοντικά υγρά βασισμένα στο κατιόν του πυρρολιδινίου

Το κατιόν πυρρολιδινίου (PY)⁺ είναι τεταρτοταγές αμμώνιο και παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα ως κατιόν ενός ιοντικού υγρού, λόγω της δομής και των ιδιοτήτων του.

Όλα τα ιοντικά υγρά με κατιόν το πυρρολιδίνιο έχουν σημείο τήξης κάτω από τους 0 °C. Αυτό συμβαίνει λόγω της ασύμμετρης δομής τους, η οποία εμποδίζει την ανάπτυξη πλέγματος στερεής κατάστασης ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, τα ιοντικά υγρά PY(butyronitrile)TFSI⁻ και PY(methyl butyrate)TFSI⁻ διατηρούν την υγρή τους φάση και κάτω των -70 °C. Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά του πυρρολιδινίου, εκτός του PY(methyl butyrate)TFSI⁻, είναι θερμικά σταθερά μέχρι τους 400 °C^[19].

Όσον αφορά το ιξώδες, τα ιοντικά υγρά με χαμηλό σημείο τήξης έχουν υψηλότερο ιξώδες, της τάξεως των 400 και 210 mPa/s, για τα ιοντικά υγρά PY(butyronitrile)TFSI⁻ και PY(methyl butyrate)TFSI⁻, αντίστοιχα. Αντίθετα, ιοντικά υγρά με υψηλότερο σημείο τήξης αποδεικνύεται πως έχουν χαμηλότερο ιξώδες, της τάξης των 90 mPa/s για τα PY(butyl)TFSI⁻ και PY(pentenyl)TFSI⁻. Αυτές οι φυσικές ιδιότητες μπορούν να εξηγηθούν από τη κατανομή των ηλεκτρονίων του κατιόντος του πυρρολιδινίου. Για παράδειγμα, οι ομάδες βουτυλίου και πεντυλίου εύκολα γίνονται δότες ηλεκτρονίου στο κατιόν του πυρρολιδινίου, μειώνοντας με αυτό το τρόπο την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα ανιόντα TFSI⁻ και κατ'επέκταση, το ιξώδες^[19].

Επιπροσθέτως, το ηλεκτροχημικό τους παράθυρο κυμαίνεται από 5.86 V – 5.19 V για τα ιοντικά υγρά PY(butyronitrile)TFSI⁻ και PY(pentenyl)TFSI⁻, αντίστοιχα. Γενικά στην ηλεκτροχημεία, η ομάδα του αλλυλίου είναι ασταθής λόγω της τάσης προς οξειδωση του π-δεσμού. Δηλαδή, το ηλεκτροχημικό παράθυρο των ιοντικών υγρών

του πυρρολιδινίου εξαρτάται κυρίως από την τάση οξείδωσης της λειτουργικής ομάδας του κατιόντος πυρρολιδινίου^[19].

1.3.6 Ιοντικά υγρά με ανιόν τη ρίζα bistrifluoromethylsulphonylimide (bistriflamide)

Τα ιοντικά υγρά που ως ανιόν έχουν τη ρίζα bistrifluoromethylsulphonylimide ή bistriflimide όπως καλείται για συντομία (TFSI⁻), χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα, χαμηλότερο ιξώδες και μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, σε σχέση με άλλα ιοντικά υγρά. Η συλλογή αυτών των επιθυμητών ιδιοτήτων για εφαρμογές στη ηλεκτροχημεία, αποτελεί ένα λόγο για το ερευνητικό ενδιαφέρον που έχουν συγκεντρώσει. Το αρχικό ενδιαφέρον εστιαζόταν στα άλατα του ιμιδαζολίου, αλλά σύντομα έγινε φανερό πως μια ευρύτερη ομάδα κατιόντων θα μπορούσε να ενωθεί με τη ρίζα TFSI⁻ και να παραχθούν ιοντικά υγρά σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για τους ερευνητές, η υψηλότερη ηλεκτροχημική σταθερότητα των αλάτων που σχηματίζονται από τα κατιόντα tetraalkylphosphonium, tetraalkylammonium, N,N-dialkylpyrrolidinium και N,N-dialkylpiperidinium, συνδεδεμένα με την ανιονική ρίζα TFSI⁻ τα καθιστούν προτιμότερη εναλλακτική, αντί των αλάτων με κατιόν ένα από τα 1,3-dialkylimidazolium και N-alkylpyridinium. Ο λόγος για αυτή τη προτίμηση είναι εξαιτίας της εφαρμογής τους στην ηλεκταπόθεση δραστικών μετάλλων, όπου πρέπει να αποφευχθεί η αντίδραση μεταξύ του μετάλλου προς απόθεση και του ανιόντος του ιοντικού υγρού.

Τελευταία, γίνονται έρευνες για την επιβεβαίωση της σταθερότητας των ιοντικών υγρών βασισμένων στη ρίζα TFSI⁻. Ένα παράδειγμα, είναι η έρευνα της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του λίθιου σε αυτά τα ιοντικά υγρά. Ο ερευνητής MacFarlane^[11], κατέγραψε την αποσύνθεση του ιοντικού υγρού κατά την ηλεκτρόλυση και απέδωσε την αποσύνθεση αυτή, είτε σε κάποια ανεπιθύμητη αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του δραστικού λιθίου πάνω στο ηλεκτρόδιο, είτε στην ηλεκτροχημική αναγωγή του ανιόντος στα αρνητικά δυναμικά που απαιτούνται για την αναγωγή του λιθίου. Επιπλέον, η πεποίθηση μηδενικής τάσης ατμού, η οποία θεωρούταν εξ αρχής μια ιδιότητα των ιοντικών υγρών, τέθηκε υπό αμφισβήτηση όταν καταγράφηκε απόσταση του ιοντικού υγρού. Ακόμη, η κατηγορία των ιοντικών υγρών που έχουν ως ανιόν τους τη ρίζα TFSI⁻, κατατάσσεται στην ομάδα των υδρόφοβων, καθώς σε επαφή με το νερό σχηματίζονται διφασικά συστήματα. Ωστόσο, η απώλεια του ανιόντος TFSI⁻ κατά τη διεργασία, μπορεί να οδηγήσει σε αμφισβήτηση την οικονομικότητα της διεργασίας, λόγω απώλειας ενός ακριβού συστατικού^[11].

Πιο συγκεκριμένα, τα ιοντικά υγρά που περιέχουν την ρίζα TFSI⁻ είναι ηλεκτροχημικά ενδιαφέροντα καθώς δεν είναι μόνο σταθερά στην υγρασία, αλλά και υδρόφοβα. Επιπλέον, παρουσιάζουν τις ελκυστικές ιδιότητες της γενικής κατηγορίας των ιοντικών υγρών, όπως το μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο, αποδεκτή αγωγιμότητα, μεγάλη θερμοκρασιακή σταθερότητα και μηδενική τάση ατμών. Για τους παραπάνω λόγους, τα ιοντικά υγρά αυτά αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε

πολλές πρακτικές χρήσεις, όπως κελιά μπαταριών, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και χημική και ηλεκτροχημική σύνθεση^[20].

1.3.7 Ηλεκτροεναπόθεση μαγνησίου με χρήση ιοντικών υγρών

Στη παρακάτω παράγραφο αναφέρονται οι προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, για την ηλεκτροεναπόθεση μαγνησίου από διάφορα ιοντικά υγρά.

Το μαγνήσιο, καθώς είναι ένα πολύ δραστικό μέταλλο, με ηλεκτροδιακό δυναμικό $E^{\circ} = -2.37 \text{ V vs NHE}$ (ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς υδρογόνου), μπορεί να ανακτηθεί μόνο από απρωτικούς ηλεκτρολύτες. Τέτοιοι είναι ορισμένοι οργανικοί ηλεκτρολύτες, καθώς επίσης και αρκετά ιοντικά υγρά, στα οποία επομένως, φαίνεται να είναι εφικτή η ηλεκτρανάκτηση του μαγνησίου. Σε πολλές αναφορές, υποστηρίζεται ότι το μαγνήσιο μπορεί να ηλεκτραποτεθεί με χρήση των ιοντικών υγρών 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [BMIM]BF₄, με χρήση του άλατος του μαγνησίου [Mg(CF₃SO₃)₂] (magnesium trifluoromethylsulfonate), ως πηγή μαγνησίου. Όμως πέρα από την συγκριτικά χαμηλή σταθερότητα αναγωγής των ιόντων ιμιδαζολίου, δεν υπάρχει ατράνταχτη απόδειξη για την απόθεση μεταλλικού μαγνησίου από αυτά τα ιοντικά υγρά^[11].

Από την άλλη μεριά, το δυναμικό αναγωγής των κατιόντων alkylammonium και pyrrolidinium (-3 V vs NHE), φαίνεται να είναι θερμοδυναμικά επαρκές, ώστε να επιτρέπεται η αναγωγή του μαγνησίου στα αντίστοιχα ιοντικά υγρά. Προσπάθειες έχουν γίνει για την ηλεκτροεναπόθεση μαγνησίου με χρήση των ιοντικών υγρών 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ([BMP]TFSI) και 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium trifluoromethylsulfonate ([BMP]TfO). Ως πηγή μαγνησίου, χρησιμοποιήθηκε το υπερχλωρικό μαγνήσιο (Mg(ClO₄)₂). Τα ιόντα του πυρρολιδινίου είναι καθοδικά γύρω στο δυναμικό 700 mV πιο σταθερά από τα ιόντα του ιμιδαζολίου. Σύμφωνα με σχετική έρευνα, βρέθηκε πως η ηλεκτραναγωγή οργανικών αλογονιδίων του μαγνησίου (αντιδραστήρια Grignard) στο ιοντικό υγρό [BMP]TFSI, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό λεπτών φιλμ μαγνησίου, τα οποία οξειδώνονται παρουσία αέρα προς οξειδίο ή υδροξείδιο του μαγνησίου. Η απόδοση του ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση για την απόθεση μαγνησίου, όμως, δεν είναι πολύ μεγάλη. Ωστόσο, η ηλεκτραπόθεση του μαγνησίου σε αυτή τη κατηγορία ιοντικών υγρών είναι πιθανή και έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Παρ'όλα αυτά πρέπει να δοθεί περισσότερο ενδιαφέρον και να γίνει μεγαλύτερη προσπάθεια για την εύρεση του κατάλληλου συστήματος ιοντικό υγρό / άλας μαγνησίου που θα μπορούσε να οδηγήσει σε μια οικονομική και αποδοτική διαδικασία^[11].

Στη Διπλωματική Εργασία αυτή, γίνεται μια προσπάθεια παραγωγής μεταλλικού μαγνησίου με χρήση του ιοντικού υγρού 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (BMP-TFSI), χρησιμοποιώντας ως πηγή μαγνησίου το άλας Mg(TFSI)₂.

1.3.8 Κίνδυνοι χρήσης- Αποσύνθεση ιοντικών ρευστών

Τα ιοντικά υγρά συγκαταλέγονται στα αντιδραστήρια “green solvents” (πράσινοι διαλύτες) και θεωρούνται περιβαλλοντικά φιλικότερα από τους κοινούς οργανικούς, πτητικούς διαλύτες. Αυτό συμβαίνει διότι τα ιοντικά υγρά, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μη τοξικά και μη αναφλέξιμα λόγω της μηδενικής πτητικότητάς τους. Φυσικά, η χρήση του μειώνει τη μόλυνση του ατμοσφαιρικού αέρα, αλλά το αντίκτυπό τους στα υδάτινα συστήματα και στο έδαφος έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον.

Μελέτες πραγματοποιήθηκαν για την επίδραση των ιοντικών υγρών στα υδάτινα οικοσυστήματα, με τη βοήθεια ενός ζωντανού οργανισμού ονόματι “*Daphnia magna*” που χρησιμοποιείται ως τροφή για τα ψάρια ενυδρείου. Η οξεία και χρόνια τοξικότητα των ιοντικών υγρών με βάση το κατιόν ιμιδαζολίου εξετάστηκε αρχικά από ερευνητές με βάση τη μέση θανατηφόρα συγκέντρωση του οργανισμού “*Daphnia magna*” και διαπιστώθηκε πως είναι ανάλογη με αυτή της αμμωνίας και της φαινόλης, οι οποίες είναι ιδιαίτερα τοξικές. Αυτή η κατηγορία των ιοντικών υγρών εάν διαρρεύσουν στο υδάτινο οικοσύστημα πρόκειται να επιδράσουν καταστροφικά. Με χρήση του ίδιου υδάτινου οργανισμού μελετήθηκε και η τοξικότητα των ιοντικών υγρών με κατιόν τη ρίζα pyridinium, phosphonium και ammonium. Με βάση τα αποτελέσματα, εξήχθη το συμπέρασμα πως τα πλέον τοξικά είναι αυτά με τη ρίζα του ιμιδαζολίου. Σε κάθε περίπτωση, η αύξηση σε λιποφιλικότητα με την επιμήκυνση της αλκυλικής αλυσίδας αυξάνει την τοξικότητα του ιοντικού υγρού^[21].

Τα ιοντικά υγρά αποσυντίθενται περίπου σε θερμοκρασία 300 °C κάτω από μειωμένες πιέσεις. Επίσης, μπορούν εύκολα να καταστραφούν με θέρμανση πάνω από τους 600 °C. Όμως λόγω της σταθερότητάς τους, η διαρροή τους μπορεί να προκαλέσει τη συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον. Παρόλο που τα κατιόντα των ιοντικών υγρών γενικά δεν υφίστανται αβιοτική υδρόλυση, τα ανιόντα δύναται να υδρολυθούν. Ακόμη και τα πιο σταθερά, όπως αυτά της ομάδας με ανιόν το TFSI⁻, τα οποία αναλύθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο, έχουν μια τάση να υδρολύονται^[21].

Εάν τα ιοντικά υγρά συγκεντρωθούν στο περιβάλλον, είναι προτιμητέο να καταστραφούν βιολογικά. Η βιοαποικοδόμηση των 1-alkyl-3-methylimidazolium, N-alkylpyridinium και N-alkyl-4-(dimethylamino)-pyridinium αλογονιδίων πρόσφατα μελετήθηκε. Διαπιστώθηκε πως σημαντική πρωταρχική βιοαποικοδόμηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μη οικολογικών χημικών ενώσεων με μεγάλες αλκυλικές αλυσίδες. Αντιθέτως, για την αποικοδόμηση ιοντικών υγρών του ιμιδαζολίου με χρήση πιο φιλικών περιβαλλοντικά ενώσεων δεν έχει αναφερθεί. Σε μελέτη βρέθηκε μια νέα μέθοδος μη βιολογική, όπου το κατιόν 1-butyl-3-methylimidazolium καταστράφηκε εξ'ολοκλήρου μέσα σε 4 ώρες με τη χρήση ενός διπλού ηλεκτρολυτικού κελιού το οποίο περιείχε ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από

οξειδίο του ιριδίου (άνοδος), ανοξειδωτο χάλυβα (κάθοδος) και ένα διπολικό ηλεκτρόδιο ενισχυμένο με βόριο και αδαμαντοκαλυμένο. Τα προϊόντα που παρήχθησαν ήταν εύκολα βιοαποικοδομήσιμα^[21].

1.4 Στόχος Διπλωματικής Εργασίας

Καθώς η παραγωγή μαγνησίου σήμερα, είναι αρκετά ενεργοβόρα και έχει μεγάλο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, γίνονται προσπάθειες ανεύρεσης εναλλακτικών μεθόδων. Μια τέτοια προσπάθεια αποτελεί και η έρευνα που γίνεται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, στην οποία μελετάται η δυνατότητα παραγωγής μεταλλικού μαγνησίου, ενός μετάλλου ηλεκτροδραστικότερου του υδρογόνου, με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη ένα ιοντικό ρευστό και όχι το νερό. Η ιδέα αυτή αποτελεί καινοτομία για την παραγωγή δραστικών μετάλλων.

Κύριος στόχος της Διπλωματικής Εργασίας είναι η συγκριτική μελέτη της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του μαγνησίου από δύο διαφορετικά συστήματα διαλυμάτων του ιοντικού υγρού BMP-TFSI. Τα δύο συστήματα που λαμβάνουν μέρος είναι:

- Το ιοντικό υγρό BMP-TFSI, στο οποίο έχει διαλυθεί το άλας $Mg(TFSI)_2$
- Το ιοντικό υγρό BMP-TFSI, στο οποίο έχει διαλυθεί το άλας $Mg(TFSI)_2$ και στη συνέχεια έχει προστεθεί ο οργανικός διαλύτης tetraglyme (Gm4)

Η συγκριτική μελέτη γίνεται με χαρακτηρισμό των δύο συστημάτων όσον αφορά τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και τη μελέτη των χημικών ειδών που λαμβάνουν μέρος σε κάθε σύστημα, καθώς και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό τους και την οξειδωαναγωγική τους συμπεριφορά. Με το πέρας του χαρακτηρισμού, ακολούθησαν πειράματα ηλεκτρόλυσης των δύο διαλυμάτων που προαναφέρθηκαν, υπό την εφαρμογή σταθερού καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικά πειράματα) σε ηλεκτρολυτικό κελί δύο χώρων. Το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο οποίο συνέβηκε απόθεση μαγνησίου, μελετήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και εξήχθησαν χρήσιμα συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης μεθόδου.

Κεφάλαιο 2^ο - Πειραματικό Μέρος

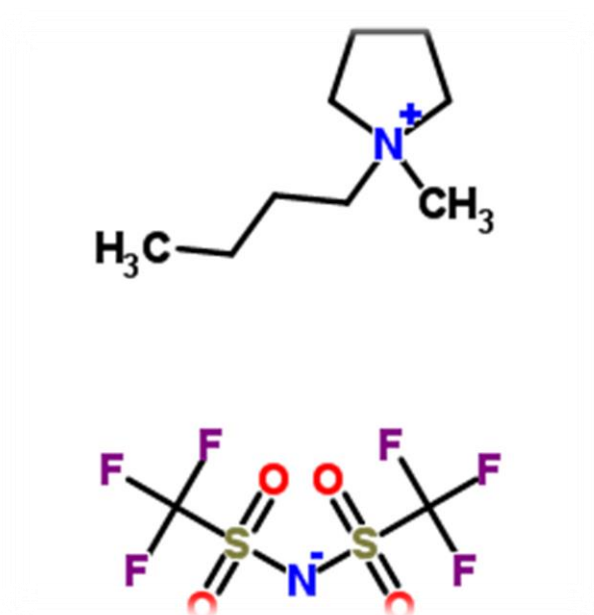
2.1 Πρώτες ύλες

Διαλύτες

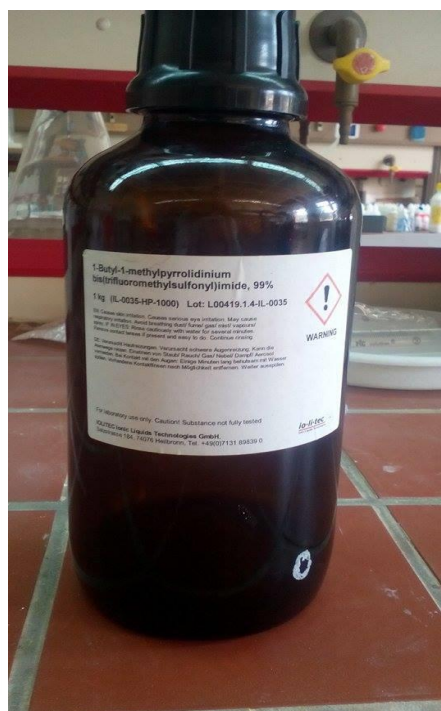
Ιοντικό ρευστό BMP-TFSI

Στη παρούσα Διπλωματική Εργασία το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε είναι το 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI). Στο ιοντικό υγρό αυτό, διαλύθηκε το άλας του μαγνησίου $MgTFSI_2$ και το διάλυμα που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης, για την ανάκτηση του μαγνησίου.

Το ιοντικό υγρό BMP-TFSI έχει χημικό τύπο $C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$ και μοριακό βάρος 422,41 g/mol. Η δομή του κατιόντος και του ανιόντος του φαίνονται στην Εικόνα 2.1. Το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό είχε παραχθεί από τη γερμανική εταιρεία χημικών αντιδραστηρίων io-li-tec (Εικόνα 2.2) και ήταν καθαρότητας 99%. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα ιξώδες υγρό, άοσμο και χρώματος υποκίτρινου.



Εικόνα 2.1 - Χημική δομή BMP-TFSI

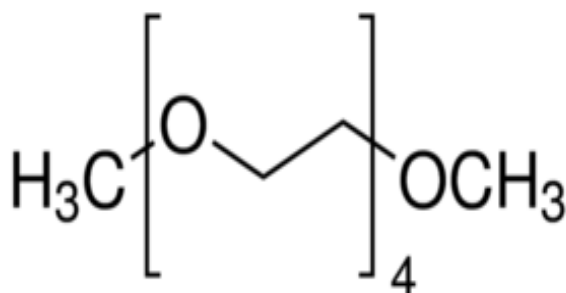


Εικόνα 2.2- Δοχείο BMP-TFSI της εταιρείας IO-LI-TEC

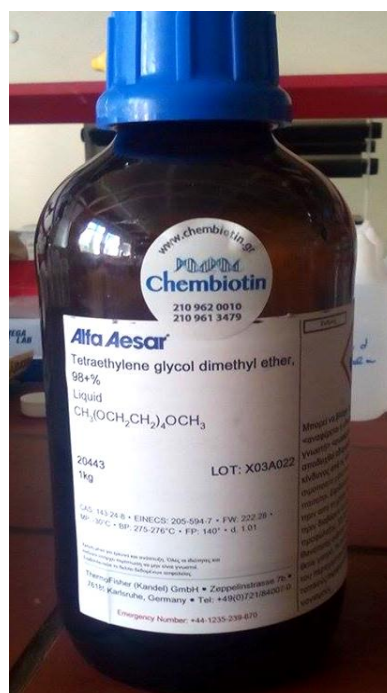
Tetraethylene glycol dimethyl ether (Tetraglyme – Gm4)

Το tetraglyme είναι ένας απρωτικός διαλύτης με εξαιρετικά χημική και θερμική σταθερότητα. Οι ιδιότητες αυτές, μαζί με το υψηλό σημείο βρασμού, το καθιστούν ιδανικό υποψήφιο μέσον για αντιδράσεις υψηλών θερμοκρασιών και διαδικασίες διαχωρισμού.

Ο χημικός του τύπος είναι $C_{10}H_{22}O_5$ και η δομή του φαίνεται στην Εικόνα 2.3. Η εταιρεία από όπου προμηθεύτηκε, ήταν η Alfa Aesar (Εικόνα 2.4) και το μοριακό του βάρος είναι 222.28 g/mol. Τέλος, πρόκειται για ένα άχρωμο υγρό με πολύ χαμηλό ιξώδες.



Εικόνα 2.3- Χημική Δομή tetraglyme



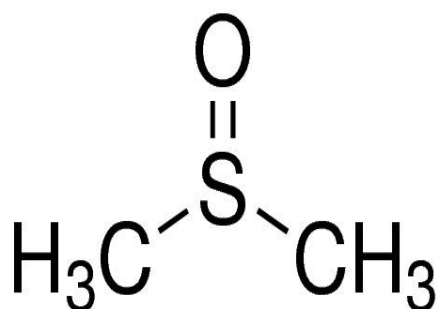
Εικόνα 2.4- Δοχείο Tetraglyme (Gm4) της εταιρίας Alfa Aesar

Ο λόγος προσθήκης του tetraglyme στο διάλυμα ιοντικού υγρού / Mg, ήταν για να επιτευχθεί μείωση του ιξώδους και αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Επίσης, θεωρήθηκε πως η προσθήκη του tetraglyme, θα μπορούσε να οδηγήσει σε συμπλοκοποίηση του μαγνησίου σε ένα χημικό είδος διαφορετικό από αυτό που εικάζεται ότι σχηματίζει με το ανιόν του ιοντικού υγρού, το οποίο θα μπορούσε ίσως να αναχθεί πιο αποτελεσματικά.

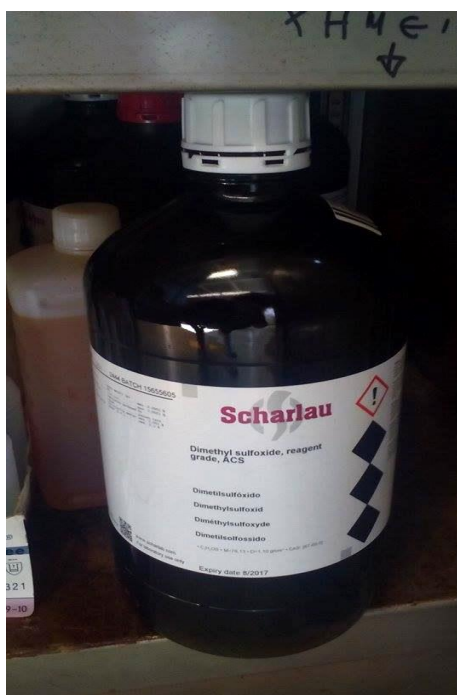
Dimethyl sulfoxide (DMSO)

Το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) είναι μια οργανική ένωση του θείου και ένας σημαντικός πολικός απρωτικός διαλύτης. Το DMSO είναι ικανό να διαλύσει ενώσεις πολικές και μη και είναι αναμίξιμο με ένα μεγάλο εύρος οργανικών διαλυτών, όπως επίσης και με το νερό. Επιπλέον, έχει υψηλό σημείο τήξεως.

Το DMSO έχει χημικό τύπο $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, μοριακό βάρος ίσο με 78.13g/mol και η δομή του φαίνεται στην Εικόνα 2.5. Η εταιρεία παρασκευής του DMSO ήταν η Scharlau (Εικόνα 2.6). Το DMSO είναι ένα υγρό άχρωμο, ελαιώδες, ελαφρά ιξώδες και εξαιρετικά υγροσκοπικό. Το καθαρό DMSO είναι πρακτικά άοσμο, ωστόσο πάντοτε το DMSO του εμπορίου περιέχει ιχνοποσότητες άλλων ουσιών (κυρίως του διμεθυλοσουλφιδίου CH_3SCH_3), που του προσδίδουν μια ελαφριά σκορδώδη οσμή.



Εικόνα 2.5- Χημική δομή DMSO



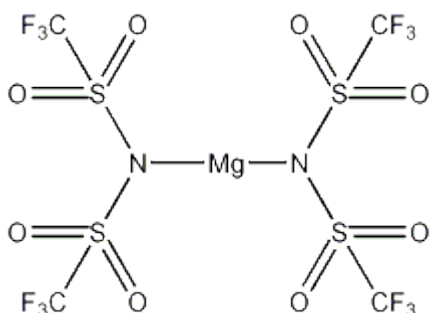
Εικόνα 2.6- Δοχείο DMSO της εταιρίας Scharlau

Στη Διπλωματική Εργασία, το DMSO χρησιμοποιήθηκε για τη διάλυση του άλατος MgCl_2 . Το διάλυμα που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολύτης στον ανοδικό χώρο του ηλεκτρολυτικού κελιού δύο χώρων.

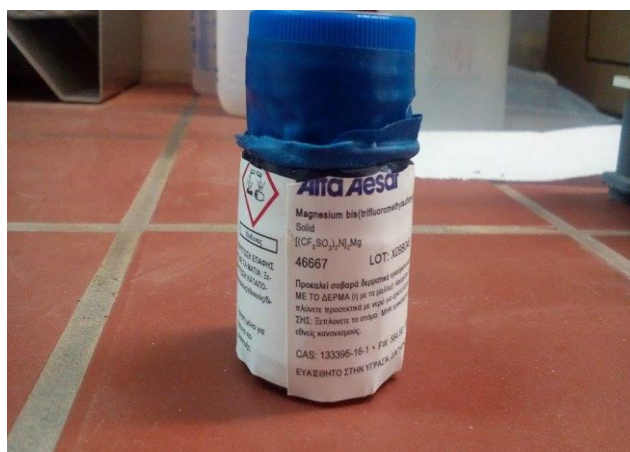
Άλατα

Magnesium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (MgTFSI₂)

Το άλας MgTFSI₂ έχει μοριακό τύπο C₄F₁₂MgN₂O₈S₄, χημικό τύπο Mg[(CF₃SO₂)₂N]₂ και η χημική του δομή φαίνεται στην Εικόνα 2.7. Πρόκειται για μια λευκή σκόνη, αρκετά υγροσκοπική. Προμηθεύτηκε από την εταιρία Alfa Aesar (Εικόνα 2.8) και το μοριακό του βάρος είναι 584.68g/mol. Το άλας αυτό είναι αδιάλυτο στο νερό και έχει σημείο τήξης πάνω από τους 200°C. Στη Διπλωματική Εργασία το άλας αυτό διαλύθηκε στο ιοντικό υγρό και το διάλυμα που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης Mg.



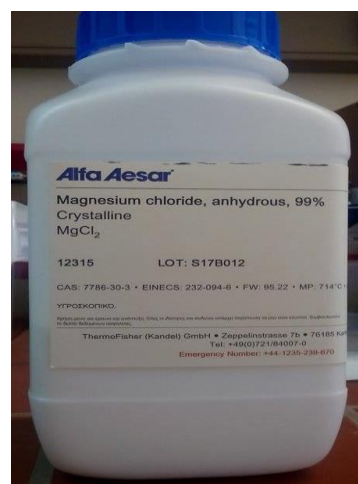
Εικόνα 2.7-Χημική δομή MgTFSI₂



Εικόνα 2.8-Δοχείο MgTFSI₂ της εταιρίας Alfa Aesar

Magnesium chloride (MgCl₂)

Το χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl₂) είναι ένα άλας που διαλύεται πολύ εύκολα στο νερό. Πρόκειται για μια λευκή κρυσταλλική σκόνη με πυκνότητα 2.32 g/cm³ και σημείο τήξης στους 714 °C. Στη Διπλωματική Εργασία χρησιμοποιήθηκε άνυδρο χλωρίδιο του μαγνησίου με μοριακό βάρος ίσο με 95.22 g/mol. Η καθαρότητα του άλατος ήταν 99% και ο προμηθευτής του, η εταιρία Alfa Aesar (Εικόνα 2.9). Το άλας διαλύθηκε στον οργανικό διαλύτη DMSO και το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρολύτης στον ανοδικό χώρο του ηλεκτρολυτικού κελιού.

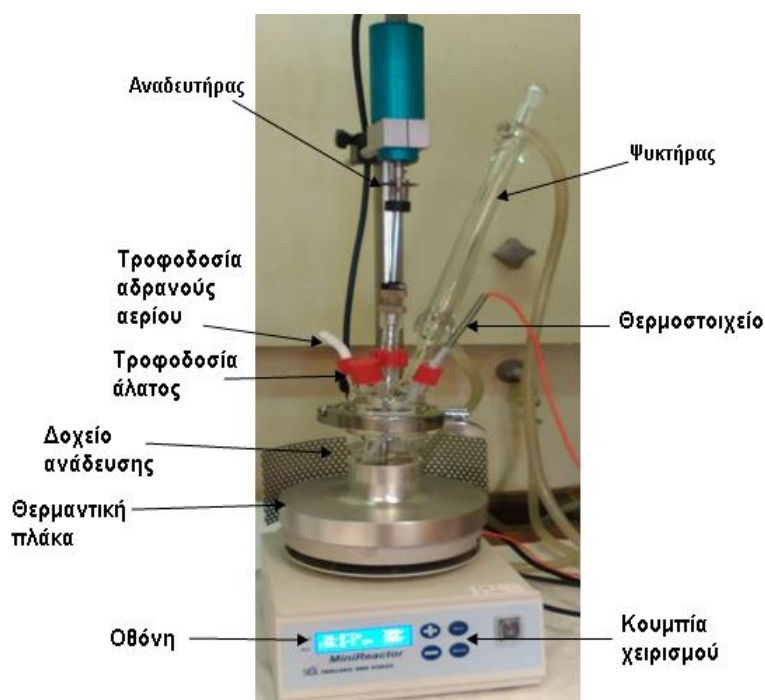


Εικόνα 2.9- Δοχείο MgCl₂ της εταιρίας Alfa Aesar

2.2 Διάλυση αλάτων

Διάλυση του άλατος $Mg(TFSI)_2$ στο BMP-TFSI

Η διάλυση του άλατος $Mg(TFSI)_2$ στο ιοντικό υγρό έγινε στον αντιδραστήρα “mini reactor” της εταιρίας Trallero and Schlee (Εικόνα 2.10) που είναι εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας. Η επιθυμητή συγκέντρωση μαγνησίου στο τελικό διάλυμα προσδιορίστηκε σε 0.1M και έτσι, η ποσότητα του άλατος που πρέπει να προστεθεί σε 50ml ιοντικού υγρού υπολογίστηκε ίση με 2.9234 g. Τελικά, μετά από ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας, προστέθηκε στο ιοντικό υγρό ποσότητα άλατος ίση με 2.9232 g.



Εικόνα 2.10- Διάταξη "Mini reactor"

Κατά τη πειραματική διαδικασία, αρχικά, τοποθετήθηκαν στο δοχείο του αντιδραστήρα 50 ml ιοντικού υγρού. Το ιοντικό υγρό τέθηκε υπό ανάδευση, 240 rpm, ενώ η τελική θερμοκρασία του ρυθμίστηκε σε 150 °C. Στο δοχείο του αντιδραστήρα τροφοδοτούταν συνεχώς αδρανές αέριο αργό, ενώ παράλληλα, συνδέθηκε και γυάλινος ψυκτήρας, στον οποίο κυκλοφορούσε συνεχώς νερό για τη συμπύκνωση των ατμών που τυχόν σχηματίζονταν. Όταν η θερμοκρασία του ιοντικού υγρού σταθεροποιήθηκε στην επιθυμητή τιμή (μετά από περίπου μισή ώρα), προστέθηκε σε αυτό η προ-ζυγισμένη ποσότητα άλατος. Μετά την προσθήκη του άλατος, η ανάδευση αυξήθηκε σε 300 rpm. Οι συνθήκες λοιπόν, υπό τις οποίες έλαβε χώρα η διάλυση του $Mg(TFSI)_2$ στο ιοντικό υγρό, ήταν:

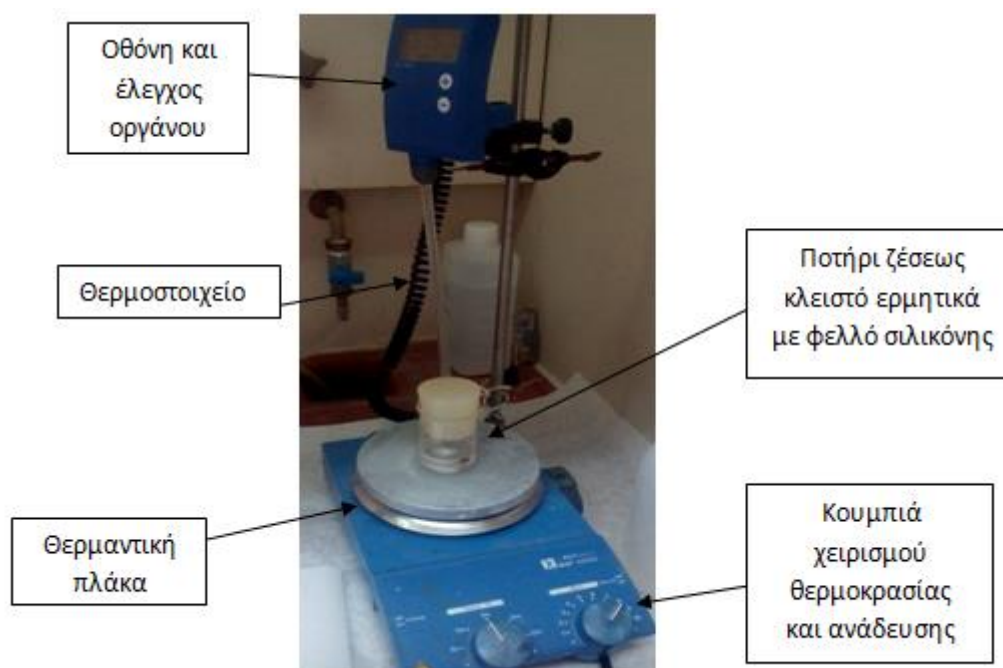
- Ανάδευση: 300rpm
- Θερμοκρασία: 150°C

Το σύστημα ιοντικού υγρού / άλατος Mg αφέθηκε σε αυτές τις συνθήκες για 24 ώρες. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, είχε σχηματιστεί ένα κιτρινωπό διάλυμα, στο οποίο μακροσκοπικά, δεν παρατηρούνταν στερεά σωματίδια, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το άλας του μαγνησίου είχε διαλυθεί πλήρως στο ιοντικό υγρό. Ωστόσο, μετά από την ψύξη του, το διάλυμα οδηγήθηκε για φυγοκέντρηση (3000 rpm, 20 min), προκειμένου να είμαστε σίγουροι για την πλήρη διάλυση του άλατος. Μετά τη φυγοκέντρηση, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός στερεού ιζήματος στα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαδικασία.

Διαλύματα BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ με διαφορετική συγκέντρωση [Mg]

Προκειμένου να μελετηθούν οι μεταβολές που συμβαίνουν πιθανά στη δομή του ιοντικού υγρού μετά τη διάλυση του άλατος Mg(TFSI)₂ και να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο το μαγνήσιο «δομείται» στο ιοντικό υγρό, σχηματίστηκαν τρία διαλύματα με διαφορετική συγκέντρωση μαγνησίου, 0.1M, 0.2M και 0.3M. Τα διαλύματα αυτά μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), όπως περιγράφεται σε επόμενες παραγράφους.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 2.11. Πρακτικά, η διάλυση του άλατος έγινε σε ποτήρι ζέσεως των 50ml, ερμητικά κλειστό με σκέπασμα σιλικόνης, το οποίο τοποθετήθηκε σε εργαστηριακή θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης. Η πειραματική διάταξη ήταν επίσης εφοδιασμένη με θερμοστοιχείο, σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας και κουμπιά επιλογής της θερμοκρασίας και της ταχύτητας ανάδευσης.



Εικόνα 2.11-Διάταξη δοκιμών διαλυτότητας

Ουσιαστικά, τα τρία διαλύματα με συγκέντρωση μαγνησίου 0.1M, 0.2M και 0.3M, παρασκευάστηκαν διαδοχικά, ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

Διάλυμα με συγκέντρωση [Mg]=0.1M

Αρχικά, στο ποτήρι ζέσεως των 50 ml τοποθετήθηκαν 12 ml BMP-TFSI (μάζα $m_{II} = 16.3414$ g) και προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα άλατος $Mg(TFSI)_2$, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα διάλυμα με $[Mg] = 0.1M$. Πρακτικά, ζυγίστηκαν 0.7045 g άλατος. Το σύστημα ιοντικού υγρού / άλατος τέθηκε υπό ήπια ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C και έπειτα από χρονικό διάστημα περίπου 10 min, το άλας διαλύθηκε πλήρως. Από το διάλυμα αυτό, χρησιμοποιήθηκε ελάχιστη ποσότητα, μια σταγόνα πρακτικά, για τη μελέτη του με τη μέθοδο φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Διάλυμα με συγκέντρωση [Mg]=0.2M

Στη συνέχεια, στο διάλυμα που είχε σχηματιστεί με συγκέντρωση $[Mg]=0.1M$ προστέθηκαν επιπλέον 0.7045 g άλατος, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα νέο διάλυμα με $[Mg]=0.2M$. Το σύστημα ιοντικού υγρού / άλατος τέθηκε και πάλι υπό ήπια ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C και έπειτα από σύντομο χρονικό διάστημα, περίπου 10 min, το άλας διαλύθηκε πλήρως. Και από το διάλυμα αυτό χρησιμοποιήθηκε ελάχιστη ποσότητα για τη μελέτη του με τη μέθοδο φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Διάλυμα με συγκέντρωση [Mg]=0.3M

Τέλος, στο διάλυμα με συγκέντρωση $[Mg]=0.2M$ προστέθηκαν εκ νέου 0.7068 g άλατος, με στόχο το σχηματισμό ενός διαλύματος με συγκέντρωση $[Mg]=0.3M$ και το σύστημα ιοντικού υγρού / άλατος τέθηκε υπό ήπια ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C. Και σε αυτή την περίπτωση η πλήρης διάλυση του άλατος επιτεύχθηκε σε ελάχιστο χρόνο. Το διάλυμα που παρασκευάστηκε ήταν διαυγές, χωρίς την ύπαρξη στερεών σωματιδίων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.12.



Εικόνα 2.12- Διάλυμα BMP-TFSI/ $MgTFSI_2$ με συγκέντρωση $[Mg]=0.3M$

Διαλύματα BMP-TFSI / MgTFSI₂ / Tetraglyme με διαφορετικό μοριακό λόγο

Προκειμένου επίσης, να διαπιστωθεί εάν η προσθήκη του οργανικού συμπλοκοποιητή tetraglyme στο διάλυμα BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ επιφέρει πιθανές δομικές μεταβολές και να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την πιθανή συμπλοκοποίηση μαγνησίου με tetraglyme, παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα με διαφορετικό μοριακό λόγο BMP-TFSI : Mg(TFSI)₂ : Tetraglyme.

Η παρασκευή των διαλυμάτων αυτών βασίστηκε στο διάλυμα BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ με συγκέντρωση [Mg]=0.3M που περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο. Ο μοριακός λόγος BMP-TFSI : Mg(TFSI)₂ σε αυτό το διάλυμα υπολογίστηκε ίσος με 1 : 53. Έτσι, λαμβάνοντας όγκο 2 ml από αυτό το διάλυμα κάθε φορά και προσθέτοντας όγκο tetraglyme ίσο με 10 ml, 2 ml και 0.5 ml, παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα τελικά, με μοριακό λόγο BMP-TFSI : Mg(TFSI)₂ : Tetraglyme ίσο με 1:53:375, 1:53:75 και 1:53:9.5, αντίστοιχα.

Η ανάμιξη του διαλύματος ιοντικού υγρού/Mg με το tetraglyme έγινε σε ποτήρι ζέσεως, υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο σχηματισμός και των τριών νέων διαλυμάτων επιτελέστηκε πολύ γρήγορα. Τα διαλύματα που προέκυψαν μελετήθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου, επίσης.

Διάλυμα BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ / Tetraglyme

Το διάλυμα BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ / Tetraglyme παρασκευάστηκε για να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης του tetraglyme στις ιδιότητες του διαλύματος ιοντικού υγρού / άλας μαγνησίου, καθώς επίσης και στην ηλεκτρανάκτηση του μαγνησίου. Το διάλυμα BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ / Tetraglyme χρησιμοποιήθηκε ως καθολύτης (διάλυμα καθοδικού χώρου) στο κελί δύο χώρων, κατά την ηλεκτρανάκτηση του μαγνησίου. Η προσθήκη Tetraglyme στο διάλυμα έγινε για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του διαλύματος ιοντικού υγρού / άλατος μαγνησίου και συγκεκριμένα, για τη μείωση του ιξώδους και την αύξηση της αγωγιμότητάς του. Το διάλυμα BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ / Tetraglyme παρασκευάστηκε με ανάμειξη όγκου 10 ml διαλύματος BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ συγκέντρωσης [Mg] = 0.3M και όγκου 20 ml tetraglyme. Η ανάμιξη έγινε σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό ήπια ανάδευση και το διάλυμα που προέκυψε είχε συγκέντρωση μαγνησίου [Mg] = 0.1M. Στο επόμενο Κεφάλαιο 3 της Διπλωματικής Εργασίας συγκρίνονται οι ιδιότητες των διαλυμάτων BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂, [Mg] = 0.1M και BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ / Tetraglyme, [Mg] = 0.1M, ενώ παρουσιάζονται και συζητώνται τα αποτελέσματα της ηλεκτρανάκτησης μαγνησίου από καθένα εκ των διαλυμάτων αυτών.

Διάλυση MgCl₂ σε DMSO

Το διάλυμα MgCl₂ σε DMSO παρασκευάστηκε για να χρησιμοποιηθεί ως ανολύτης (διάλυμα ανοδικού χώρου) στο ηλεκτρολυτικό κελί δύο χώρων. Η παρασκευή του διαλύματος αυτού έγινε με διάλυση της κατάλληλης ποσότητας άλατος MgCl₂ ($m_{\text{salt}} =$

4.7731 g) σε όγκο DMSO $V_{\text{DMSO}} = 250 \text{ ml}$, με στόχο να σχηματιστεί ένα διάλυμα με $[\text{Mg}] = 0.1\text{M}$. Η διαδικασία της διάλυσης του άλατος είχε ως εξής: η προσθήκη του άλατος στο DMSO έγινε υπό συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος και ήπιας ανάδευσης. Ωστόσο, αμέσως μετά την προσθήκη του άλατος φάνηκε να σχηματίζεται στον πάτο του ποτηριού ζέσεως μια αδιάλυτη φάση (Εικόνα 2.13α), η οποία παρέμενε αμετάβλητη, παρόλη την ανάδευση. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία, το διάλυμα θερμάνθηκε σε θερμοκρασία $45 \text{ }^\circ\text{C}$ και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία και υπό ανάδευση 48 ώρες. Μετά το πέρας των 48 ωρών είχε σχηματιστεί ένα λευκό διάλυμα (Εικόνα 2.13β). Στο διάλυμα αυτό, προστέθηκαν επιπλέον 250 ml DMSO και τελικά, σχηματίστηκε σχεδόν αμέσως ένα διαυγές διάλυμα (Εικόνα 2.13γ). Η συγκέντρωση μαγνησίου σε αυτό το τελικό διάλυμα ήταν $[\text{Mg}] = 0.1 \text{ M}$.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 2.13-Διάλυμα DMSO/MgCl₂. Σχηματισμός αδιάλυτης φάσης (α), Θολό διάλυμα (β), τελικό διαυγές διάλυμα (γ)

2.3 Χαρακτηρισμός διαλυμάτων

Ο χαρακτηρισμός των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται στη Διπλωματική Εργασία περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των βασικών φυσικοχημικών και ηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων. Πρακτικά, ο χαρακτηρισμός αυτός αφορά στη χημική ανάλυση των διαλυμάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μαγνησίου, στον προσδιορισμό της πυκνότητας, της αγωγιμότητας και του ιξώδους τους και στην ηλεκτροχημική τους μελέτη σε αναγωγικές ή/και οξειδωτικές συνθήκες (ανάλογα με τη χρήση τους) με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Επιπλέον, μελετήθηκε και η μοριακή δομή συγκεκριμένων διαλυμάτων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου.

2.3.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση όλων των διαλυμάτων έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης σε φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectroscopy FAAS). Στα διάφορα διαλύματα που έλαβαν μέρος στα πειράματα ηλεκτρόλυσης, μετρήθηκε η συγκέντρωση μαγνησίου πριν και μετά τα πειράματα. Για τον προσδιορισμό του μαγνησίου με την προαναφερόμενη μέθοδο, έγινε διαλυτοποίηση δειγμάτων των διαφόρων διαλυμάτων με βασιλικό νερό.

Διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό (aqua regia)

Το στάδιο της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό είναι απαραίτητο για την προετοιμασία προς χημική ανάλυση, των διαλυμάτων που σχηματίζουν τα υδρόφοβα ιοντικά υγρά. Καθώς το ιοντικό υγρό BMP-TFSI που χρησιμοποιείται στη παρούσα Διπλωματική Εργασία είναι υδρόφοβο, ήταν αδύνατη οποιαδήποτε αραίωση των διαλυμάτων του, όπου αυτό κρίθηκε απαραίτητο, για τον προσδιορισμό του μαγνησίου. Έτσι εφαρμόστηκε η μέθοδος της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό, προκειμένου τα υδρόφοβα διαλύματα να μετατραπούν σε υδατικά και να γίνει εφικτή η χημική τους ανάλυση με τη μέθοδο FAAS. Το βασιλικό νερό (aqua regia) είναι ένα μίγμα διαλυμάτων HCl και HNO₃ με αναλογία όγκων 3:1, αντίστοιχα. Η μέθοδος της διαλυτοποίησης διαλυμάτων ιοντικών υγρών με βασιλικό νερό έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας και έχει ελεγχθεί ως προς την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της.

Η εφαρμογή της μεθόδου έχει ως εξής: Αρχικά ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας ποσότητα διαλύματος ίση με 0.5 ml (μετράται με ακρίβεια η μάζα του δείγματος) και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως τύπου Philips 250 ml, το οποίο σκεπάζεται με ύαλο. Το διάλυμα προσβάλλεται με 5 ml HNO₃ (64% κ.β.) και αφήνεται σε χώνευση υπό ήπια θέρμανση, μέχρι να σταματήσει η έντονη δράση παραγωγής νιτρωδών ατμών (Εικόνα 2.14). Η προσθήκη του HNO₃ επαναλαμβάνεται 4 φορές, μέχρις ότου σταματήσει η παραγωγή νιτρωδών ατμών. Η προσθήκη του διαλύματος HNO₃ στο διάλυμα του ιοντικού υγρού έχει σα στόχο την οξείδωση του και επομένως, την καταστροφή της οργανικής του δομής και την απελευθέρωση των μεταλλικών ιόντων.



Εικόνα 2.14 - Παραγωγή νιτρώδων ατμών (χώνευση με βασιλικό νερό)

Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται και ακολουθεί η προσθήκη βασιλικού νερού, δηλαδή 30 ml HCl (37%), 10 ml HNO₃ (65%) και 20 ml απιονισμένου νερού. Επαναλαμβάνεται η θέρμανση του σχηματιζόμενου διαλύματος σε ήπιο βρασμό και μέχρι να συμπυκνωθεί στο 1/3 του όγκου του (Εικόνα 2.15). Στο στάδιο αυτό η οργανική υδρόφοβη φάση του ιοντικού υγρού αποδομείται εντελώς, απελευθερώνοντας τα περιεχόμενα μεταλλικά ιόντα, τα οποία συμπλοκοποιούνται από τα ιόντα Cl⁻ που αποτελούν πολύ ισχυρό συμπλοκοποιητή των μεταλλικών κατιόντων και διατηρούνται εν διαλύσει.



Εικόνα 2.15 – Προσθήκη βασιλικού νερού και ήπιος βρασμός δειγμάτων μέχρι το 1/3 του όγκου τους

Μετά από τη συμπύκνωση του όγκου του, το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί και έπειτα, προστίθονται σε αυτό 40 ml HCl (37%) και απιονισμένο νερό μέχρι τα 100 ml και φέρεται σε ήπιο βρασμό για 10 λεπτά. Το δείγμα, αφού επαναψυχθεί, διηθείται με ηθμό «μεσαίας ταχύτητας» σε ογκομετρική φιάλη των 200 ml, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.16.



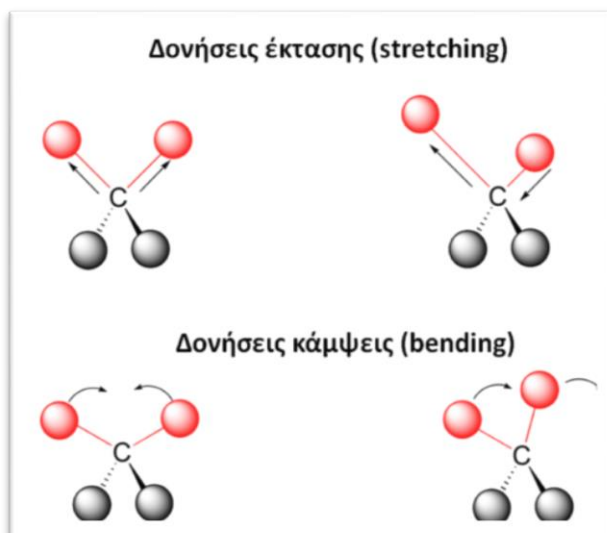
Εικόνα 2.16-Διήθηση δείγματος με ηθμό μεσαίας ταχύτητας

Τέλος, μετά τη διήθηση, ο ηθμός εκπλένεται με ζεστό απιονισμένο νερό και αραιό HCl και μετά το πέρας των εκπλύσεων, συμπληρώνεται η φιάλη με απιονισμένο νερό μέχρι την γραμμή ένδειξης του όγκου της (χαραγή). Τα διαλύματα που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό είναι υδατικά και οδηγούνται προς χημική ανάλυση με τις απαραίτητες αραιώσεις, προκειμένου τα μέταλλα που θέλουμε να μετρηθούν να βρίσκονται εντός των ορίων του οργάνου FAAS. Πρέπει να σημειωθεί εδώ, πως στη συγκεκριμένη περίπτωση τα διαλύματα αραιώθηκαν σε αναλογία 1:5, ενώ προστέθηκε στις αραιώσεις αυτές 1% La, για να παρεμποδίσει τυχόν αλληλεπιδράσεις άλλων στοιχείων με το Μαγνήσιο.

2.3.2 Μελέτη μοριακής δομής

Η μελέτη της μοριακής δομής των αλάτων και των διαλυμάτων που προέκυψαν με τη διάλυση των αλάτων στα συστήματα του ιοντικού υγρού, έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (*FT-IR, Fourier Transform Infrared Radiation*).

Στη μέθοδο φασματοσκοπίας υπερύθρου, μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα, στερεό ή υγρό, συναρτήσει της συχνότητας. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στη περιοχή του υπερύθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Προκειμένου ένα μόριο να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής του ροπής, ως αποτέλεσμα της δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του. Παραδείγματα δονήσεων του μορίου φαίνονται παρακάτω (Εικόνα 2.17).



Εικόνα 2.17 - Παραδείγματα δονήσεων μορίου

Το υπέρυθρο φάσμα αποτελείται από δύο κύρια μέρη:

- i. Την περιοχή συχνότητας των ομάδων που βρίσκεται περίπου στα $3600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ όπου οι κύριες ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει. Αυτή η απλοποίηση αγνοεί το υπόλοιπο του μορίου.
- ii. Την περιοχή αποτύπωσης που εκτείνεται από $1200 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Οι ζώνες απορρόφησης που υπάρχουν στην περιοχή αυτή σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου. Κάθε άτομο ασκεί μια αμοιβαία επίδραση στα άλλα (ζώνες συνδυασμών). Οι τελικές ζώνες ανήκουν αποκλειστικά σε ένα μόριο, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίησή του.

Γενικά ένα όργανο φασματοσκοπίας υπέρυθρου αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Πηγή της ακτινοβολίας: Η υπέρυθρη ακτινοβολία μεταδίδεται από μια πηγή μαύρου σώματος. Η δέσμη περνά από ένα άνοιγμα το οποίο ελέγχει την ποσότητα της ενέργειας που θα δεχτεί το δείγμα και τελικά ο ανιχνευτής.
2. Συμβολόμετρο Michelson: Διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο και τις επανασυνθέτει αφού πρώτα διανύσουν ξεχωριστές διαδρομές διαφορετικού μήκους. Η διαμορφωμένη λόγω συμβολής υπέρυθρη ακτινοβολία διέρχεται από την κυψελίδα του δείγματος και ανιχνεύεται.
3. Ο ανιχνευτής: Η δέσμη τελικά οδηγείται στον ανιχνευτή για τη τελική μέτρηση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικά σχεδιασμένοι για τη μέτρηση του ειδικού σήματος παρεμβολών.
4. Το δείγμα: Η δέσμη είτε διέρχεται από το δείγμα, είτε ανακλάται από την επιφάνειά του αναλόγως τη μέθοδο της ανάλυσης. Στο σημείο αυτό, χαρακτηριστικές συχνότητες ενέργειας, οι οποίες αποτελούν τη ταυτότητα του δείγματος, απορροφώνται από αυτό.
5. Ο υπολογιστής: Το σήμα που λαμβάνεται, ψηφιοποιείται και αποστέλλεται στον υπολογιστή, όπου λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier. Το τελικό υπέρυθρο φάσμα παρουσιάζεται στο χειριστή για την ερμηνεία του.

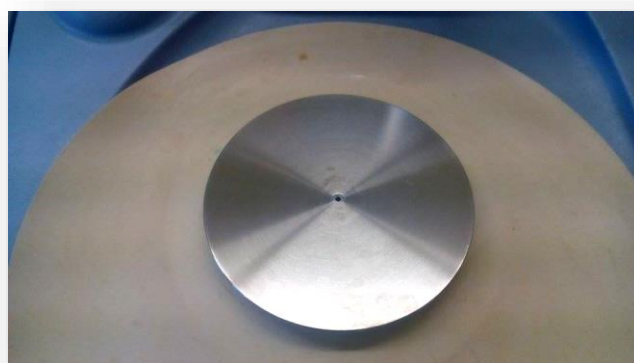
Επειδή είναι απαραίτητη μια σχετική διαβάθμιση της έντασης της απορρόφησης, πρέπει να λαμβάνεται και ένα φάσμα χωρίς την ύπαρξη δείγματος στο όργανο (*background*), το οποίο αφαιρείται στη συνέχεια από το φάσμα του δείγματος για να καθοριστεί η επί τις εκατό διαπερατότητα. Αυτή η τεχνική οδηγεί σε ένα φάσμα το οποίο δεν περιέχει τα χαρακτηριστικά του οργάνου. Έτσι, όλα τα χαρακτηριστικά του φάσματος που παρουσιάζονται οφείλονται εξ'ολοκλήρου στο δείγμα.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στη Διπλωματική Εργασία φαίνεται στην Εικόνα 2.18. Το όργανο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας αποτέλεσε η συσκευή Spectrum 100 της Εταιρείας Perkin Elmer, η οποία βρίσκεται εγκατεστημένη στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ και το αντίστοιχο λογισμικό υπολογιστή για τη λήψη των φασμάτων και την παρακολούθηση των αποτελεσμάτων. Οι μετρήσεις έγιναν με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (*Attenuated Total Reflectance, ATR*), η διάταξη της οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.19. Ουσιαστικά, για τη λήψη των φασμάτων των υγρών, αλλά και των στερεών υλικών, χρησιμοποιήθηκε ο κρύσταλλος Zn/Se που διαθέτει η συσκευή για την εφαρμογή της προαναφερόμενης τεχνικής.



Εικόνα 2.18-Διάταξη υπέρυθρου φασματογράφου

Στην Εικόνα 2.19, φαίνεται επιπλέον το σημείο όπου βγαίνει η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας



Εικόνα 2.19-Κρύσταλλος Zn/Se και σημείο εξαγωγής δέσμης υπέρυθρης ακτινοβολίας

Τα φάσματα που ελήφθησαν αφορούν στην περιοχή κυματαριθμών 4000 cm^{-1} έως 650 cm^{-1} . Για την ακριβέστερη λήψη του φάσματος, ορίσαμε μέσω του λογισμικού του οργάνου να πραγματοποιεί 16 επαναλήψεις για κάθε μέτρηση με ανάλυση στα 16 cm^{-1} .

2.3.3 Μέτρηση πυκνότητας

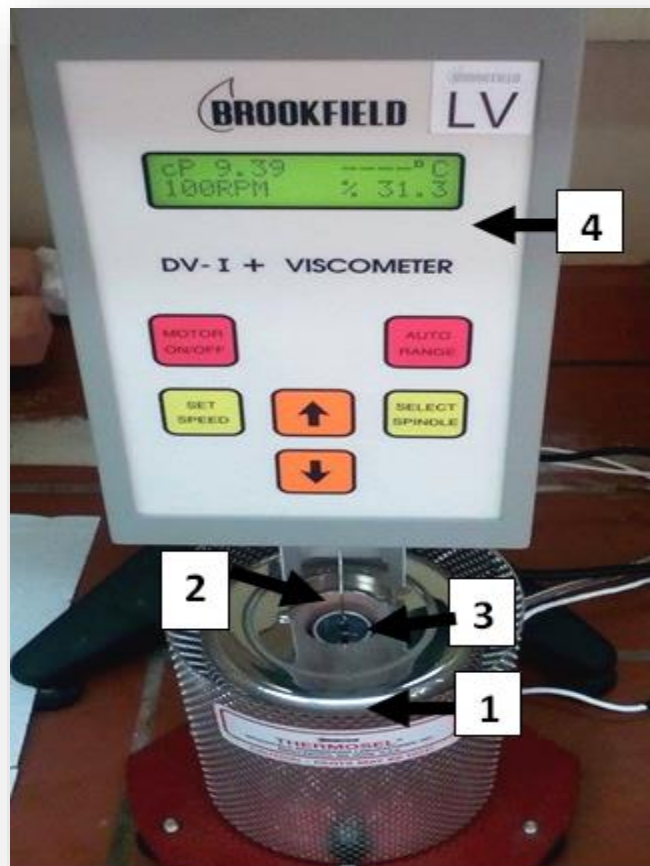
Η μέτρηση της πυκνότητας του ιοντικού υγρού και των διαφόρων διαλυμάτων του έγινε με τη ζύγιση σε ζυγό ακριβείας (Εικόνα 2.20) συγκεκριμένου όγκου διαλύματος και επαναλήφθηκε εις τριπλούν. Η πυκνότητα σε κάθε μέτρηση υπολογίστηκε από τη γνωστή σχέση $\rho = m/V$. Η τελική τιμή της πυκνότητας προέκυψε από τον μέσο όρο των τριών μετρήσεων.



Εικόνα 2.20- Ζυγός ακριβείας για τη μελέτη της πυκνότητας

2.3.4 Μέτρηση ιξώδους

Το ιξώδες του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων μετρήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι μετρήσεις αυτές, έγιναν με ειδικό όργανο ιξωδομετρίας, τύπου LVDMI+ της εταιρίας Brookfield, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 2.21.



Εικόνα 2.21 –Διάταξη ιξωδόμετρου

Το όργανο αυτό αποτελείται από τα επιμέρους μέρη:

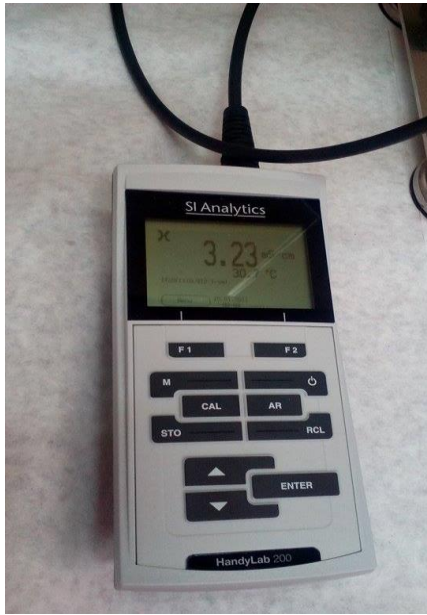
1. Θερμοστοιχείο (thermosel)
2. Κεντρικός άξονας περιστροφής (spindle)
3. Υποδοχή μεταλλικού δοχείου
4. Οθόνη οργάνου, όπου αναγράφονται τα επιθυμητά μεγέθη

Η συσκευή διαθέτει, λοιπόν, έναν κεντρικό άξονα (spindle), ο οποίος βυθίστηκε προσεκτικά στο διάλυμα που είχε τοποθετηθεί στο μεταλλικό δοχείο, έως ότου καλυφθεί εντελώς. Ο όγκος του διαλύματος ήταν περίπου ίσος με 9 ml. Έπειτα, ρυθμίστηκε η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής (rpm) του άξονα του οργάνου εντός του διαλύματος, έτσι ώστε οι τιμές ιξώδους που λαμβάνονται να έχουν μεγάλη ακρίβεια. Η ακρίβεια της μέτρησης παρέχεται ως ποσοστό επί τοις εκατό και αναγράφεται στην οθόνη του οργάνου. Οι μετρήσεις ιξώδους σε όλα τα διαλύματα πραγματοποιήθηκαν με ακρίβεια μέτρησης μεγαλύτερη από 60%, η οποία και θεωρείται αποδεκτή. Στην οθόνη του οργάνου αναγράφονται επίσης το ιξώδες (Cp), ως συνάρτηση της αντίστασης που δέχεται ο άξονας που περιστρέφεται μέσα στο υγρό, λόγω της πυκνότητάς του. Για τα μη ιξώδη διαλύματα οι μετρήσεις ιξώδους έγιναν σε μικρό εύρος θερμοκρασιών ή και καθόλου, καθώς η ακρίβεια της μέτρησης ήταν πολύ χαμηλή.

2.3.5 Μέτρηση αγωγιμότητας

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) ενός διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας του να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα και δίνεται από τον τύπο: $\sigma = \frac{I}{V}$, όπου I το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει το διάλυμα και V η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται. Όπως είναι γνωστό, σε ένα υδατικό διάλυμα η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση αυτή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αγωγιμότητα. Επιπλέον, η αγωγιμότητα των διαλυμάτων αυτών επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ευκινισία των ιόντων αυξάνεται από 2 έως 3% ανά °C, αυξάνοντας αντίστοιχα και την αγωγιμότητα.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας, όπως και αυτή του ιξώδους, έγινε στο ιοντικό υγρό και στα διάφορα διαλύματα σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Στην Εικόνα 2.22 φαίνεται το αγωγιμόμετρο Handy Lab 200 της εταιρίας SI analytics που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις και στην Εικόνα 2.23 παρουσιάζεται η συνολική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 2.22- Αγωγιμόμετρο



Εικόνα 2.23-Διάταξη μέτρησης αγωγιμότητας

Η διαδικασία, περιλάμβανε τη μεταφορά ενός δείγματος από το προς μέτρηση διάλυμα, του οποίου η ποσότητα δεν έπαιξε ρόλο στη μέτρηση, σε στενόμακρο ποτήρι ζέσεως των 100 ml που τοποθετούνταν σε εργαστηριακή πλάκα θέρμανσης (*heating plate*), όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.23. Η θερμαντική πλάκα ήταν συνδεδεμένη με θερμοστοιχείο βυθισμένο στο διάλυμα και η επιθυμητή θερμοκρασία παρέμενε σταθερή με τη βοήθεια ενός συστήματος ελέγχου (*controller*). Επιπροσθέτως, η ίδια πλάκα χρησιμοποιήθηκε και για την ανάδευση του διαλύματος με μαγνητικό αναδευτήρα, με σκοπό την ομοιόμορφη θέρμανσή του.



Εικόνα 2.24- Εμβάπτιση κυψελίδας αγωγιμότητας στο προς μελέτη διάλυμα

Στη συνέχεια, ακολουθούσε η βύθιση της κυψελίδας αγωγιμότητας στο διάλυμα, μέχρι το σημείο όπου βυθίζονταν τα ηλεκτρόδια (Εικόνα 2.24). Η μέτρηση της αγωγιμότητας, όπως προαναφέρθηκε, έγινε για ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 20 °C έως τους 80 °C. Στην οθόνη του αγωγιμόμετρου εμφανίζονταν ενδείξεις της θερμοκρασίας του διαλύματος και της αγωγιμότητας του. Σε κάθε θερμοκρασία που είχε επιλεγεί για τη μέτρηση της αγωγιμότητας και την οποία είχε αποκτήσει το διάλυμα μέσω θέρμανσης, η κυψελίδα του αγωγιμομέτρου παρέμενε βυθισμένη στο διάλυμα, έως ότου να εμφανιστεί και στην οθόνη του αγωγιμόμετρου η ίδια τιμή θερμοκρασίας. Τη στιγμή αυτή καταγράφονταν οι τιμές θερμοκρασίας και αγωγιμότητας από την οθόνη του αγωγιμομέτρου.

Πρακτικά, η μέτρηση της αγωγιμότητας έγινε με την αμπερομετρική μέθοδο. Στη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται μια γνωστή διαφορά δυναμικού (V) σε δύο ηλεκτρόδια και μετράται το ρεύμα (I) που διέρχεται μέσω αυτών. Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm $I = \frac{V}{R}$, όπου I το ρεύμα που διέρχεται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, R η αντίσταση (αντίστροφο μέγεθος της αγωγιμότητας, $\sigma = \frac{1}{R}$) και V η γνωστή διαφορά δυναμικού, όσο αυξάνεται το ρεύμα, τόσο μειώνεται η αντίσταση και επομένως, αυξάνεται και η αγωγιμότητα. Η αντίσταση, όμως εξαρτάται από την απόσταση που υπάρχει μεταξύ των ηλεκτροδίων και την επιφάνειά τους, η οποία μπορεί να μεταβληθεί εξαιτίας απόθεσης αλάτων. Για το λόγο αυτό η αμπερομετρική μέθοδος συνίσταται για μετρήσεις σε διαλύματα με χαμηλό ποσοστό αλάτων.

2.3.6 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς- Κυκλική βολταμετρία (CV)

Η κυκλική βολταμετρία είναι ένα είδος ποτενσιοστατικής ηλεκτροχημικής τεχνικής, η οποία μετρά την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που παράγεται κάτω από ορισμένες ηλεκτροχημικές συνθήκες στο ηλεκτρολυτικό κελί. Ο σκοπός χρησιμοποίησης της μεθόδου είναι η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός ηλεκτρολύτη και η εύρεση του ηλεκτροχημικού του παραθύρου (*electrochemical window-EW*).

Στα πειράματα βολταμετρίας χρησιμοποιείται συνήθως ποτενσιοστάτης τριών ηλεκτροδίων και το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο μεταξύ δύο ορίων δυναμικού (E_1 και E_2), σε μια περιοχή όπου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροδιακή δράση που πρόκειται να μελετηθεί. Το ρεύμα μετράται συνεχώς και παριστάνεται ως συνάρτηση του δυναμικού ή του χρόνου. Στη κυκλική βολταμετρία η φορά σάρωσης του δυναμικού αντιστρέφεται μετά την πρώτη σάρωση από E_2 σε E_1 (κύκλος)^[22].

Οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος (ή ρεύματος) – δυναμικού, j (ή I) vs E , των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας ονομάζονται κυκλικά βολταμογραφήματα (CV) και παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μέγιστα. Τα μέγιστα αυτά αυξάνονται με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης^[22].

Η διάταξη ενός πειράματος κυκλικής βολταμετρίας περιλαμβάνει τον ποτενσιοστάτη (τριών ηλεκτροδίων), το κελί ηλεκτρόλυσης και τα ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια που λαμβάνουν χώρα είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας (*Working electrode - WE*), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (*Reference electrode - RE*) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (*Counter electrode - CE*) και αυτός ο συνδυασμός ονομάζεται διάταξη τριών ηλεκτροδίων.

Σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε στη Διπλωματική Εργασία, αρχικά, 2 ml διαλύματος τοποθετήθηκαν στο κελί τριών ηλεκτροδίων (Εικόνα 2.25) στο οποίο διοχετεύονταν αέριο αργό (Ar) πίεσης 0,5 bar για 1 ώρα πριν από την έναρξη της μέτρησης, προκειμένου να δημιουργηθεί αδρανής ατμόσφαιρα. Η παροχή Ar στο κελί γινόταν και καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης για την αποφυγή επιμόλυνσης του διαλύματος. Την κύρια επιμόλυνση των ιοντικών υγρών, ακόμη και των πιο καθαρών, αποτελούν το νερό και το οξυγόνο. Αυτό συμβαίνει λόγω, της εύκολης διάλυσης των μορίων αυτών στα ιοντικά υγρά μέσω του αέρα. Καθώς τα μόρια του νερού και του οξυγόνου είναι ενεργά ηλεκτροχημικά, είναι απαραίτητη η απομάκρυνσή τους πριν την έναρξη του πειράματος.



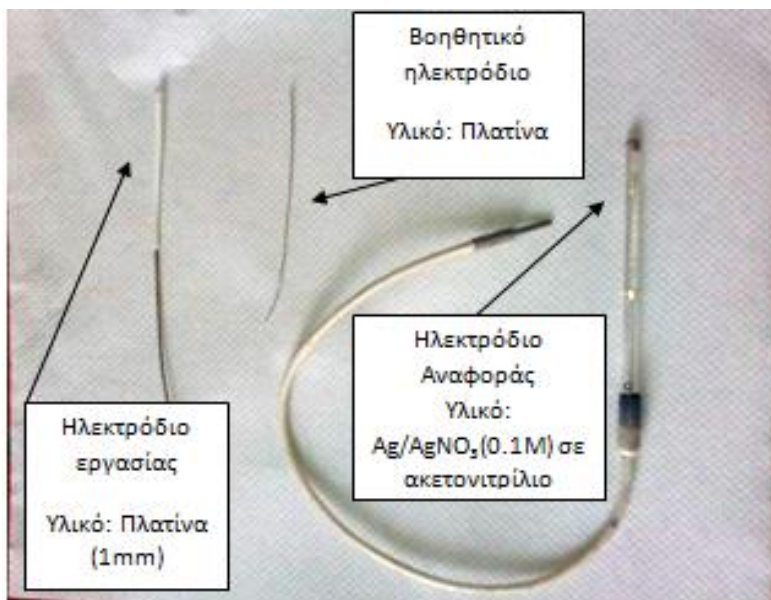
Εικόνα 2.25-Διάταξη κελιού τριών ηλεκτροδίων

Έπειτα, τοποθετήθηκαν τα τρία ηλεκτρόδια (Εικόνα 2.26) που συνδέονται με τα καλώδια του ποτενσιοστάτη VersaStat3 PAR και ρυθμίζονται οι συνθήκες του πειράματος. Τα τρία ηλεκτρόδια που έλαβαν μέρος ήταν:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας: Σύρμα πλατίνας (Pt) διαμέτρου 1mm, καλυμμένο κατά μήκος με πλαστικό φιλμ
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς: $Ag/0.1M AgNO_3$ σε ακετονιτρίλιο (ACN)
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο: Σύρμα πλατίνας (Pt)

Η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού επιλέγεται στα 0.02V/s. Για τη μελέτη των αναγωγικών δράσεων σαρώθηκε κυκλικά η περιοχή δυναμικών από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, μέχρι την τιμή -3.5V (καθοδικά) και αντίστροφα, μέχρι τη τιμή 0V (ανοδικά). Από την άλλη μεριά, για τη μελέτη του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε σαν ανολύτης, για τον οποίο έχει ερευνητική σημασία η οξειδωτική δράση, η περιοχή δυναμικών που σαρώθηκε κυκλικά είναι μεταξύ 0V και 1V, ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Η ταχύτητα σάρωσης είναι μια κρίσιμη παράμετρος και γι'αυτό επιλέγεται προσεκτικά σε κάθε πείραμα. Η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης σε όλα τα ηλεκτροχημικά συστήματα, είτε μη αναστρεπτά, είτε αναστρεπτά. Πειράματα ίδιου ηλεκτρολύτη με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, έχουν δείξει πως η κορυφή του οριακού δυναμικού που υπολογίζεται στην ίδια πυκνότητα ρεύματος μπορεί να μετακινηθεί προς θετικότερες ή αρνητικότερες τιμές, ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης^[23].



Εικόνα 2.26-Ηλεκτρόδια κυκλικών βολταμετρικών πειραμάτων

2.3.7 Πειράματα Ηλεκτρόλυσης

Το τελικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσαν τα πειράματα ηλεκτρόλυσης, τα οποία έγιναν υπό σταθερό και καθοδικό δυναμικό.

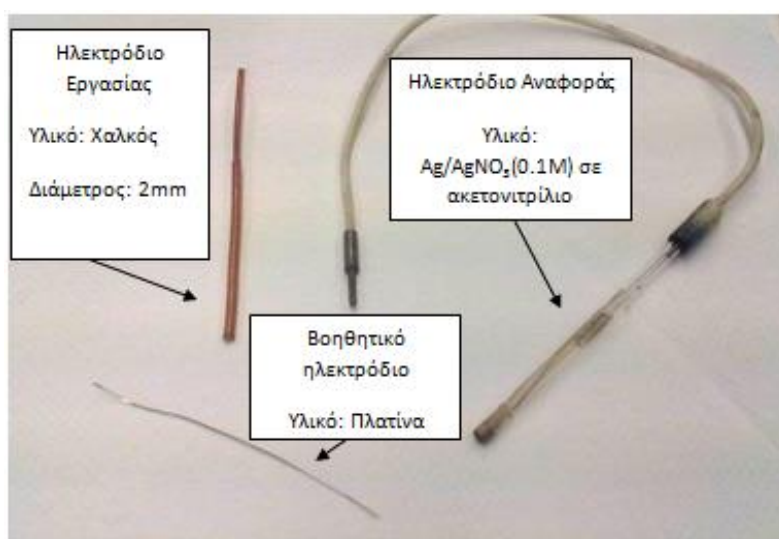
Ποτενσιοστατικό ηλεκτρολυτικό πείραμα 5 ωρών

Με το πέρας των κυκλικών βολταμετρικών πειραμάτων, αφού μελετήθηκε και αξιολογήθηκε το ηλεκτροχημικό παράθυρο του ιοντικού υγρού, και τα κυκλικά βολταμογράφημα των διαλυμάτων του, πραγματοποιήθηκε αρχικά, ένα προκαταρκτικό πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂, διάρκειας 5 ωρών σε καθοδικό δυναμικό -2.9V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/ 0.1M AgNO₃ σε ακετονιτρίλιο). Η τιμή του δυναμικού που επιλέχτηκε βρίσκεται εντός του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού υγρού και σε αυτή τη τιμή διακρίνεται μια κορυφή στο κυκλικό βολταμογράφημα του διαλύματος που αποδίδεται σε πιθανή αναγωγή του μαγνησίου. Το προκαταρκτικό ηλεκτρολυτικό πείραμα διεξήχθη με

σκοπό τη μελέτη πιθανής απόθεσης μαγνησίου στο ηλεκτρόδιο, μετά από παρατήρησή του στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Το ηλεκτρολυτικό πείραμα πραγματοποιήθηκε σε κελί ενός χώρου και τριών ηλεκτροδίων. Το κελί ήταν το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας. Η θερμοκρασία στην οποία έλαβε μέρος το ηλεκτρολυτικό πείραμα ήταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα ηλεκτρόδια που έλαβαν μέρος (Εικόνα 2.27) είναι τα παρακάτω:

- ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα χαλκού (*Cu*), διαμέτρου 2mm, καλυμμένο κατά μήκος με θερμοσυστελλόμενο πλαστικό φίλμ
- ηλεκτρόδιο αναφοράς, $Ag/0.1M AgNO_3$ σε ακετονιτρίλιο (*ACN*)
- βοηθητικό ηλεκτρόδιο, Σύρμα πλατίνας (*Pt*)



Εικόνα 2.27 –Ηλεκτρόδια ποτενσιοστατικού ηλεκτρολυτικού πειράματος 5 ωρών

Αρχικά έγινε η προετοιμασία των ηλεκτροδίων που έλαβαν μέρος στο πείραμα. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είχε διάμετρο 2mm και το υλικό κατασκευής του ήταν χαλκός. Κατά μήκος του σώματος του ηλεκτροδίου εργασίας που επρόκειτο να εμβαπτιστεί στο διάλυμα, τοποθετήθηκε θερμοσυστελλόμενο πλαστικό υλικό. Με τον τρόπο αυτό, περιορίστηκε η επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου σε αυτήν, της κυκλικής διατομής του σύρματος. Επιπλέον, λειάνθηκε η καθοδική αυτή επιφάνεια με χρήση υαλόχαρτου. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $Ag / 0.1 M AgNO_3$ σε ακετονιτρίλιο και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε, όπως και στα κυκλικά βολταμετρικά πειράματα ένα ηλεκτρόδιο από πλατίνα.

Έπειτα, τροφοδοτήθηκε το κελί με διάλυμα όγκου 5 ml, περίπου. Εν συνεχεία, εμβαπτίστηκαν τα ηλεκτρόδια προσεχτικά, ώστε να μην ακουμπούν μεταξύ τους και με τα τοιχώματα του κελιου και συνδέθηκαν με τον ποτενσιοστάτη VersaStat 3 PAR. Ο ποτενσιοστάτης, σε κάθε τιμή της διαφοράς δυναμικού που εφαρμοζόταν μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς, κατέγραφε το ρεύμα που αναπτυσσόταν. Ακόμη, το κελί συνδέθηκε με το βολτόμετρο Almemo 2470 της εταιρίας Ahlborn (Εικόνα 2.28), που συνδέθηκε με την κάθοδο και την άνοδο του κελιού και κατέγραφε τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το βολτόμετρο διαθέτει αντίστοιχο λογισμικό για την καταγραφή των μετρήσεων. Η διάταξη του πειράματος και το κελί ηλεκτρόλυσης φαίνεται στην Εικόνα 2.29.



Εικόνα 2.28 – Βολτόμετρο Almemo 2470



Εικόνα 2.29-Κελί και διάταξη ηλεκτρόλυσης

Ποτενσιοστατικό ηλεκτρολυτικό πείραμα 4 ημερών

Το δεύτερο ποτενσιοστατικό ηλεκτρολυτικό πείραμα είχε διάρκεια 4 ημέρες και έλαβε χώρα σε κελί δύο χώρων, ανοδικό και καθοδικό. Το πείραμα έγινε υπό σταθερό καθοδικό δυναμικό με τιμή $-2.7V$ ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (σύρμα λευκοχρύσου – ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς), μετά από μελέτη του αντίστοιχου κυκλικού βολταμμετρικού πειράματος και η θερμοκρασία του πειράματος ρυθμίστηκε στους $40^{\circ}C$. Ο καθοδικός χώρος αποτελούταν από ένα ποτήρι ζέσεως που έκλεινε ερμητικά με φελλό σιλικόνης. Στο φελλό υπήρχαν οπές για την είσοδο των ηλεκτροδίων της καθόδου και της αναφοράς, καθώς επίσης και ενός πλαστικού σωλήνα διοχέτευσης αδρανούς αερίου αργού. Ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε σύρμα

χαλκού, όπως και στο προηγούμενο πείραμα των 5 ωρών, ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε σύρμα λευκοχρύσου (ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς). Το άνοιγμα των οπών ήταν τέτοιο που απέκλειε την είσοδο ατμοσφαιρικού αέρα στο λουτρό ηλεκτρόλυσης.

Επιπλέον, στο φελλό σιλικόνης υπήρχε μια οπή στην οποία εφαρμόστηκε ένας υάλινος σωλήνας που έπαιξε το ρόλο του ανοδικού χώρου (Εικόνα 2.30). Ο σωλήνας αυτός είχε στο κάτω μέρος του μια στενή διάμετρο, στην οποία εφαρμοζόταν ένας πλαστικός σωλήνας που κατέληγε σε κεραμική μεμβράνη. Η κεραμική μεμβράνη επέτρεπε τη μεταφορά ιόντων από τον ανοδικό στον καθοδικό χώρο ή/και αντίστροφα. Ο ανοδικός χώρος τροφοδοτήθηκε με διάλυμα $MgCl_2$ σε DMSO (ανολύτης), η παρασκευή του οποίου περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Η άνοδος της διάταξης αποτελούνταν από σύρμα λευκόχρυσου, το οποίο διέθετε μεγάλη επιφάνεια.



Εικόνα 2.30- Ανοδικός χώρος κελιού

Ο καθολύτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αυτό, ήταν το διάλυμα BMP-TFSI / $MgTFSI_2$ / Tetraglyme που περιγράφεται στις προηγούμενες παραγράφους.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτό το πείραμα είχε ως εξής: Αρχικά, το διάλυμα του καθοδικού χώρου αφέθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα αερίου Ar για 1 ώρα, ώστε να απομακρυνθεί η τυχόν υγρασία. Έπειτα, τοποθετήθηκαν τα ηλεκτρόδια στον καθολύτη, όπως επίσης και ο σωλήνας του ανοδικού χώρου με το διάλυμα και το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Εν συνεχεία, τα ηλεκτρόδια συνδέθηκαν με τον ποτενσιοστάτη και το βολτόμετρο Almemo 2470, όπως και στο προηγούμενο πείραμα των 5 ωρών. Η διάταξη του πειράματος φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 2.31.



Εικόνα 2.31-Διάταξη και κελί ποτενσιοστατικού πειράματος 4 ημερών

Με το πέρας κάθε πειράματος, τα ηλεκτρόδια ξεπλύθηκαν με διάλυμα ισοπροπανόλης, ώστε να απομακρυνθεί το ιοντικό υγρό από την επιφάνειά τους και έπειτα με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθεί και η ισοπροπανόλη. Μέχρι να οδηγηθούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για παρατήρηση των καθοδικών αποθέσεων, φυλάχτηκαν σε κλειστό γυάλινο ποτήρι εμβαπτισμένα σε ακετόνη, δίχως η επιφάνειά τους να ακουμπά στα τοιχώματα του ποτηριού.

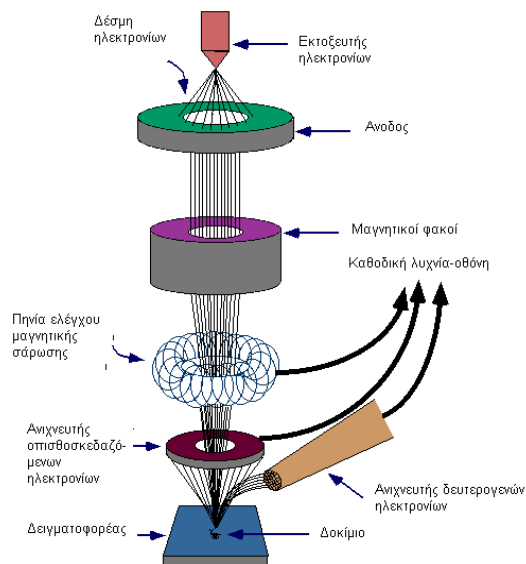
2.3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Όπως προαναφέρθηκε, τα ηλεκτρόδια της καθόδου μετά το ηλεκτρολυτικό πείραμα, οδηγήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για να εξεταστεί η επιφάνειά τους για τυχόν απόθεση του μαγνησίου και να παρατηρηθεί η μικροδομή της απόθεσης. Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγενθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope)^[24].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα, (Εικόνα 2.32). Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ.

κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας^[24].



Εικόνα 2.32-Λειτουργία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι^[24]:

1. Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Επιπλέον, κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται.



Εικόνα 2.33-Θέση υποδοχής δειγμάτων στο SEM

Κατά τη πειραματική διαδικασία, για την εξέταση πιθανής απόθεσης μαγνησίου στα ηλεκτρόδια των καθόδων του κελιού, αρχικά τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται σε ακετόνη για να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες και έπειτα, τα σύρματα χαλκού κόβονται από την πλευρά που έγινε η απόθεση σε ένα μέγεθος τέτοιο, ώστε να χωράνε στους δειγματοφορείς του οργάνου, όπως φαίνονται στην Εικόνα 2.33. Εν συνεχεία ακολουθούνται όλες οι προβλεπόμενες διαδικασίες και ρυθμίζονται οι διάφορες παράμετροι για την εξέταση των δοκιμίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Κεφάλαιο 3^ο

Παρουσίαση αποτελεσμάτων - Συζήτηση

3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Στη παράγραφο αυτή θα μελετηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει τη χημική ανάλυση κάθε διαλύματος, τη μελέτη της μοριακής δομής και μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους.

Χημικές Αναλύσεις Διαλυμάτων

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που έγιναν στα διάφορα διαλύματα για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του μαγνησίου, φαίνονται στο παρακάτω Πίνακα 3.1. Συγκεκριμένα, για κάθε διάλυμα ετοιμάζονταν δύο δείγματα προς ανάλυση κατά το στάδιο της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό και η τελική συγκέντρωση μαγνησίου στο διάλυμα υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων μαγνησίου των δύο δειγμάτων.

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

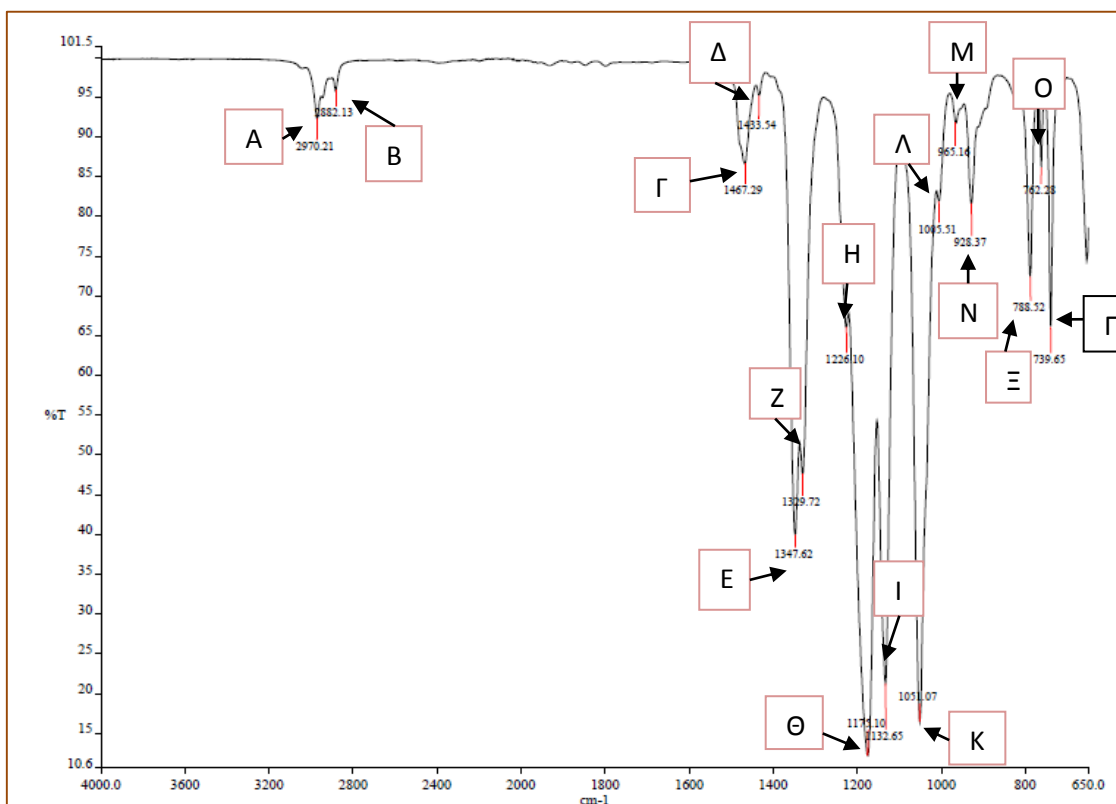
Διάλυμα	[Mg] (M)		
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μέσος όρος
BMP-TFSI/ Mg(TFSI)₂ (0.1M)	0.08	0.07	0.08
BMP-TFSI/ Mg(TFSI)₂ (0.3M)	0.20	0.20	0.20
BMP-TFSI/Gm4/ Mg(TFSI)₂ (0.1M) (πριν το πείραμα ηλεκτρόλυσης 4 ημερών)	0.07	0.07	0.07
BMP-TFSI/Gm4/ Mg(TFSI)₂ (μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης 4 ημερών)	0.07	0.07	0.07
DMSO/MgCl₂ (0.1) (πριν το πείραμα ηλεκτρόλυσης 4 ημερών)	0.10	0.09	0.10
DMSO/MgCl₂ (μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης 4 ημερών)	0.09	0.09	0.09

Στη πρώτη στήλη του Πίνακα 3.1 που αναφέρονται τα διαλύματα, αναγράφεται η θεωρητική συγκέντρωση Mg που θα έπρεπε να ληφθεί, με βάση την ποσότητα του άλατος μαγνησίου που προστέθηκε στο ιοντικό υγρό στο στάδιο της διαλυτοποίησης. Από τα αποτελέσματα, γίνεται φανερό πως για τα διαλύματα BMP-TFSI/MgTFSI₂ και BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂ η θεωρητική συγκέντρωση διαφέρει από τη συγκέντρωση που λαμβάνεται από τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Αυτή η διαφορά στη συγκέντρωση μαγνησίου θεωρείται πως οφείλεται στην υγρασία που είχε απορροφήσει το υγροσκοπικό άλας MgTFSI₂ και η οποία αλλοίωσε τη μέτρηση του βάρους των ποσοτήτων που ζυγίστηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων.

Μελέτη μοριακής δομής

Στα Σχήματα 3.1 - 3.5 που ακολουθούν παρατίθενται τα φάσματα των διαφόρων διαλυμάτων που ελήφθησαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπεράυθρου. Στους Πίνακες 3.2 - 3.6, αντίστοιχα, έχει γίνει προσπάθεια να αποδοθούν οι κορυφές των φασμάτων αυτών με βάση τη βιβλιογραφία, σε κινήσεις των χημικών δεσμών των διαφόρων συστατικών των διαλυμάτων.

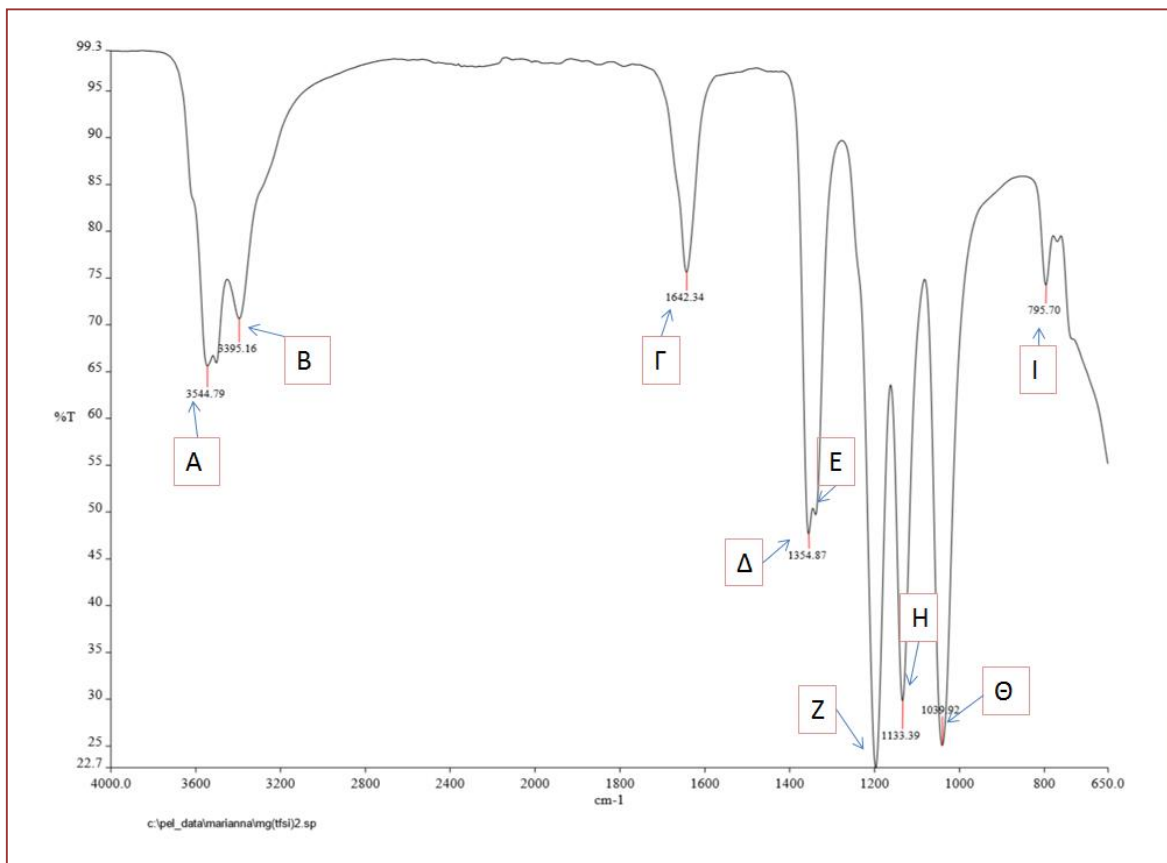
Σχήμα 3.1 Φασματογράφημα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI



Πίνακας 3.2 Κορυφές κυματαριθμών του φασματογραφήματος του ιοντικού υγρού BMP-TFSI

Κορυφή	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Παραμορφώσεις
A	2970.21	Δονήσεις ασύμμετρης έκτασης του δεσμού C-H
B	2882.13	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του δεσμού C-H
Γ	1467.29	Κατιόν BMP ⁺ : ψαλίδισμα CH ₂ στον 2 ^ο C
Δ	1433.54	Κατιόν BMP ⁺ : ψαλίδισμα CH ₂ στον 6 ^ο C
E	1347.62	Κατιόν BMP ⁺ : τάση μετακίνησης (μπροστά – πίσω) CH ₂ στον 5 ^ο C
Z	1329.72	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του δεσμού O – S – O
H	1226.10	Δονήσεις ασύμμετρης έκτασης του δεσμού O – S – O
Θ	1175.10	Δονήσεις ασύμμετρης έκτασης του δεσμού O – S – O
I	1132.65	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του δεσμού C – F
K	1051.07	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του δεσμού O – S – O
Λ	1005.51	Δονήσεις ταλάντωσης (δεξιά – αριστερά) του δεσμού C – C
M	965.16	Δονήσεις ασύμμετρης έκτασης του δεσμού S – N – S
N	928.37	Δονήσεις κάμψης του δακτυλίου του πυρρολιδινίου
Ξ	788.52	Ανιόν TFSI ⁻ : Δονήσεις γεωμετρικής ισομερείας
O	768.28	Ανιόν TFSI ⁻ : Δονήσεις γεωμετρικής ισομερείας
Π	739.65	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του δεσμού S – N – S

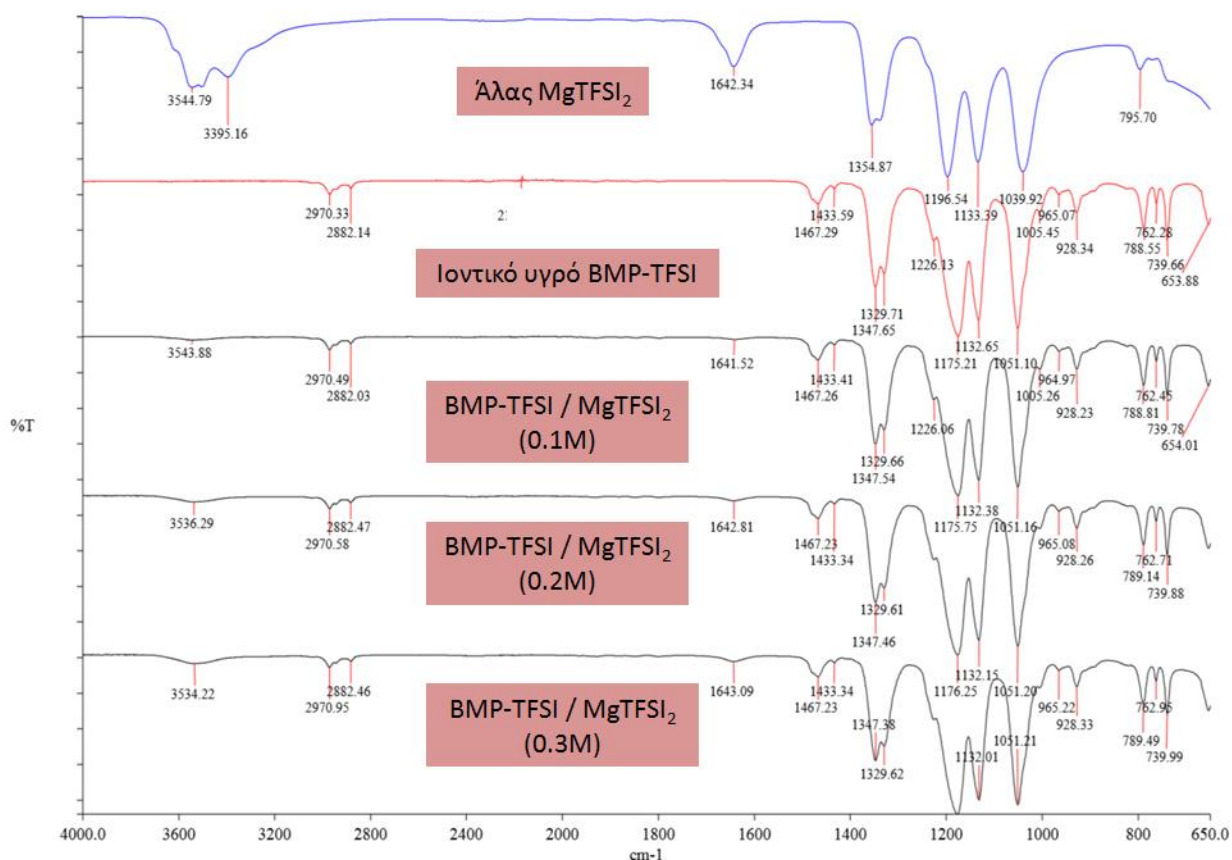
Σχήμα 3.2 Φασματογράφημα του άλατος MgTFSI₂



Πίνακας 3.3 Κορυφές κυματαριθμών του φασματογραφήματος του άλατος MgTFSI₂

Κορυφή	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Παραμορφώσεις
A	3544.79	Δονήσεις έκτασης του δεσμού O – H
B	3395.16	
Γ	1642.34	Δονήσεις κάμψης του δεσμού O – H
Δ	1354.87	Δεν ήταν δυνατή η αντιστοίχιση της κορυφής με δόνηση κάποιου δεσμού από τη βιβλιογραφία
E	1348.13	
Z	1200.23	Δονήσεις ασύμμετρης έκτασης του δεσμού O – S – O
H	1133.39	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του δεσμού C-F
Θ	1039.92	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του δεσμού O – S – O
I	795.70	Ανιόν TFSI ⁻ : Δονήσεις γεωμετρικής ισομέρειας

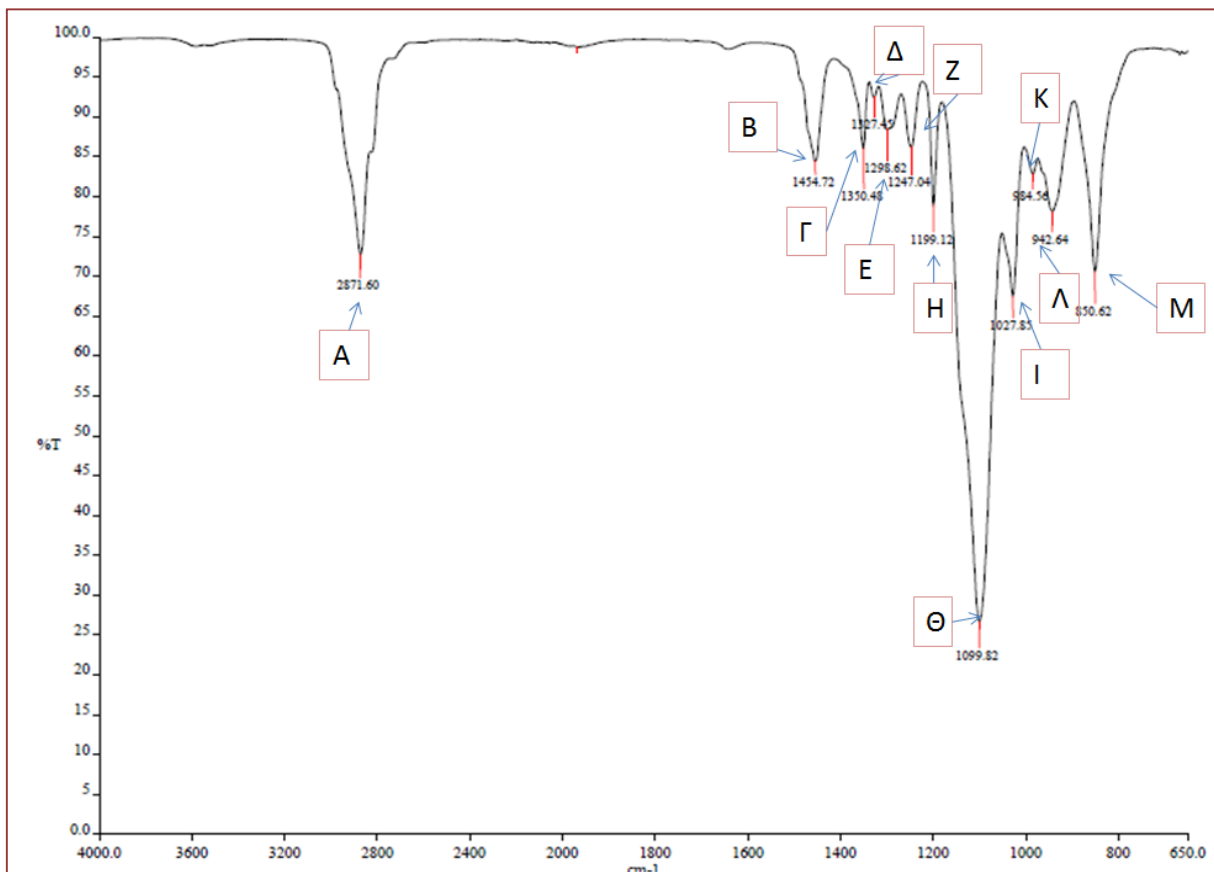
Σχήμα 3.3 Φασματογραφήματα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI και των διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI₂ διαφορετικών συγκεντρώσεων



Στο Σχήμα 3.3 γίνεται σύγκριση μεταξύ των φασμάτων του άλατος MgTFSI₂, του ιοντικού υγρού BMP-TFSI και των διαφόρων διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI₂, που παρασκευάστηκαν, με συγκέντρωση σε μαγνήσιο 0.1M, 0.2M και 0.3M.

Από τους κυματαριθμούς που αντιστοιχούν στις κορυφές των φασμάτων των διαλυμάτων BMP-TFSI/ MgTFSI₂ στο Σχήμα 3.3, γίνεται εύκολα κατανοητό πως τα φάσματα των διαλυμάτων ακολουθούν το φάσμα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI. Επιπλέον, παρατηρώντας τους κυματαριθμούς των φασμάτων των διαλυμάτων, τα οποία έχουν διαφορετική συγκέντρωση σε μαγνήσιο, δεν διακρίνεται καμία διαφορά στις κορυφές τους. Η απουσία ορατών αλλαγών στα φάσματα αυτά, οδηγεί στο συμπέρασμα πως, είτε η τεχνική αυτή δεν είναι κατάλληλη για την ανίχνευση πιθανής δημιουργίας νέων χημικών ειδών και κατ'επέκταση δεσμών στα διαλύματα, είτε η συγκέντρωση του μετάλλου είναι πολύ μικρή για κάποια τέτοια παρατήρηση.

Σχήμα 3.4 Φασματογράφημα του οργανικού διαλύτη tetraglyme (Gm4)



Πίνακας 3.4 Κορυφές φασματογραφήματος του οργανικού διαλύτη tetraglyme (Gm4)

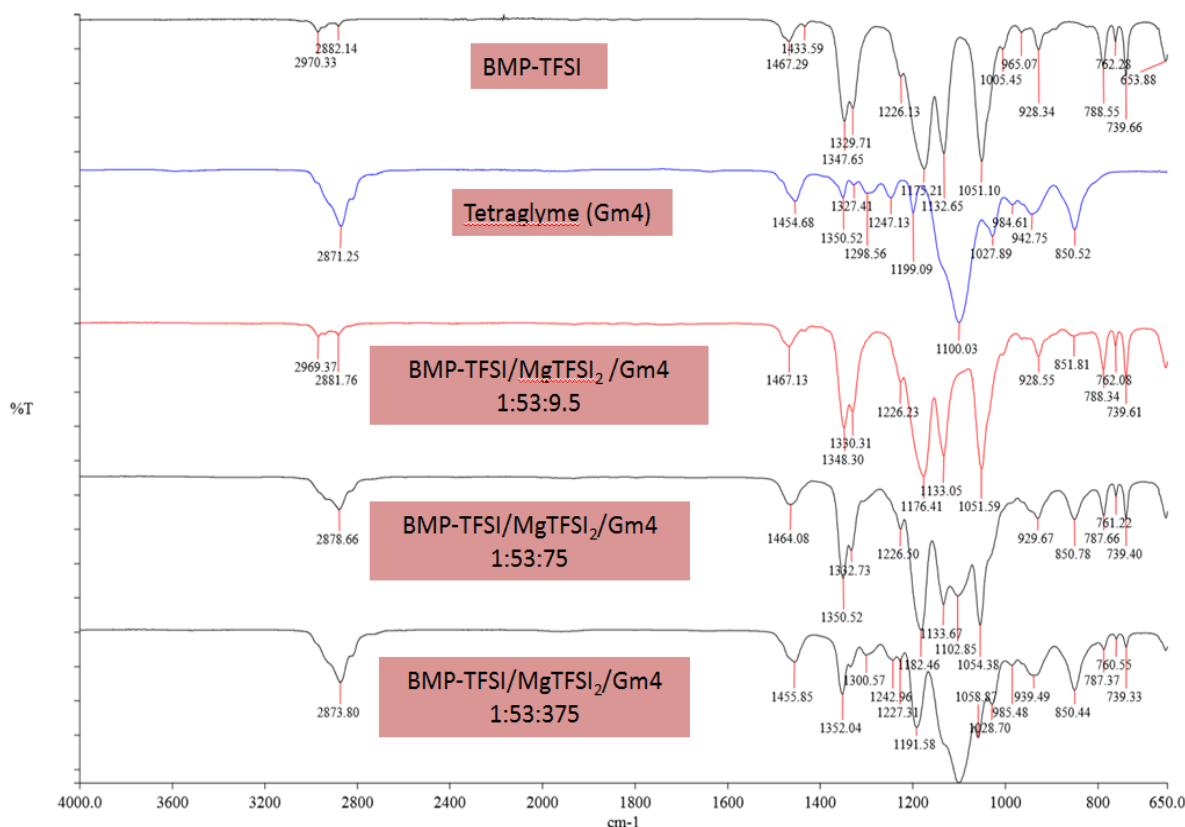
Κορυφή	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Παραμορφώσεις
A	2871.60	Δονήσεις συμμετρικής έκτασης του μορίου CH ₂
B	1454.72	Δονήσεις κάμψης ή ψαλιδίσματος του μορίου CH ₂
Γ	1350.48	Μετακίνηση ή περιστροφή των δεσμών O – CH ₂ – CH ₂ – O
Δ	1327.45	
E	1298.62	
Z	1247.04	
H	1199.12	Δονήσεις ταλάντωσης (δεξιά – αριστερά) του μορίου CH ₃
Θ	1099.82	Δονήσεις έκτασης του δεσμού C – O
I	1027.85	Δονήσεις έκτασης του μορίου CH ₃
K	984.56	Δονήσεις ταλάντωσης (δεξιά – αριστερά) του μορίου CH ₂ & Δονήσεις έκτασης του δεσμού C – C
Λ	942.64	
M	850.62	Δονήσεις έκτασης του δεσμού C – O & Δονήσεις ταλάντωσης (δεξιά – αριστερά)

Στον Πίνακα 3.5 παρατίθενται οι διαφορετικοί μοριακοί λόγοι των διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI₂/Gm4 που παρασκευάστηκαν, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2. Έπειτα, στο Σχήμα 3.5 γίνεται σύγκριση των φασμάτων υπέρυθρου των διαλυμάτων του ιοντικού υγρού BMP-TFSI, του οργανικού διαλύτη Gm4 και των διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI₂/Gm4 με τις διαφορετικές μοριακές αναλογίες.

Πίνακας 3.5 Σύσταση διαλυμάτων BMP-TFSI / MgTFSI₂ μετά την προσθήκη του tetraglyme

Διάλυμα	Molar ratio		
	Mg(TFSI) ₂	BMP-TFSI	Tetraglyme
1 ^ο Διάλυμα	1	53	9.5
2 ^ο Διάλυμα	1	53	75
3 ^ο Διάλυμα	1	53	375

Σχήμα 3.5 Φασματογραφήματα του ιοντικού υγρού BMP-TFSI, του οργανικού διαλύτη Gm4 και των διαλυμάτων BMP-TFSI / MgTFSI₂/Gm4.



Η σύγκριση των φασμάτων υπέρυθρου των τριών διαλυμάτων BMP-TFSI / MgTFSI₂ / Gm4 μεταξύ τους, καθώς επίσης και με τα φάσματα του ιοντικού υγρού και του tetraglyme (Σχήμα 3.5), αποσκοπεί στην εξαγωγή κάποιας πληροφορίας, σχετικά με την επίδραση του tetraglyme στη μοριακή δομή του διαλύματος. Όμως, όπως και προηγουμένως, κατά τη σύγκριση των διαλυμάτων BMP-TFSI / MgTFSI₂, δεν υπάρχουν ορατές διαφορές στους κυματαριθμούς των διαφόρων φασμάτων. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι πως, το φάσμα του διαλύματος με τη μικρότερη

προσθήκη tetraglyme ακολουθεί το φάσμα του ιοντικού υγρού, ενώ όσο μεγαλώνει η αναλογία του tetraglyme στο διάλυμα BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂, τόσο το φάσμα του διαλύματος πλησιάζει περισσότερο σε αυτό του tetraglyme.

Πυκνότητα

Στον Πίνακα 3.6 δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της πυκνότητας του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων.

Πίνακας 3.6 Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας στα διάφορα διαλύματα

	BMP-TFSI	BMP - TFSI /MgTFSI ₂	Gm4	BMP-TFSI/ Gm4/MgTFSI ₂	DMSO	DMSO / MgCl ₂
Πυκνότητα (g/ml)	1.41	1.38	1.009	1.15	1.1	1.10

Από τον Πίνακα 3.6, φαίνεται πως το ιοντικό υγρό BMP-TFSI έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα από όλα τα διαλύματα που έλαβαν μέρος στη πειραματική διαδικασία. Με την προσθήκη του άλατος MgTFSI₂, η πυκνότητα μειώθηκε σε ένα μικρό βαθμό. Η προσθήκη, όμως, του οργανικού διαλύτη tetraglyme μείωσε σημαντικά την τιμή της πυκνότητας του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂, καθώς μετά από την προσθήκη αυτή δημιουργήθηκε ένα αραιό, μη ιξώδες υγρό. Επιπλέον, το διάλυμα DMSO / MgCl₂, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως ανολύτης στο ηλεκτρολυτικό ποτενσιοστατικό πείραμα των 4 ημερών, έχει αρκετά χαμηλή πυκνότητα.

Ιξώδες

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιξώδους των διαλυμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.7 Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους των διαφόρων διαλυμάτων

Θερμοκρασία (οC)	n-Ιξώδες (Cp)		
	BMP-TFSI	BMP-TFSI/MgTFSI ₂	BMP-TFSI/MgTFSI ₂ /Gm4
20	94,2	120,1	
30	67,1	80,9	9,45
40	42,7	53,6	7,89
50	31	36,8	6,99
60	22	26,8	5,85
70	17,2	20,2	5,73
80	13,5	16,9	5,16
90	11	13,8	
100	9,03	12,1	
110	7,74	11,2	
120	6,63	10,2	

Σημείωση: Το ιξώδες των διαλυμάτων Gm4, DMSO και MgCl₂/DMSO δεν μετρήθηκε καθώς το όργανο δεν έδινε κάποια ένδειξη, που σημαίνει πως το ιξώδες τους ήταν εκτός των ορίων που δύναται να μελετήσει το όργανο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το ιξώδες τους ήταν πάρα πολύ μικρό.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.7, το διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI₂ έχει το μεγαλύτερο ιξώδες από όλα τα διαλύματα. Ειδικότερα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η προσθήκη του άλατος στο ιοντικό υγρό αυξάνει σημαντικά το ιξώδες, ενώ περαιτέρω προσθήκη του tetraglyme σε αυτό το ιξώδες διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση του ιξώδους. Στο διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI₂/Gm4, το ιξώδες είναι ιδιαίτερα χαμηλό, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία. Σύμφωνα επίσης με τον Πίνακα 3.6, με την αύξηση της θερμοκρασίας, το ιξώδες μειώνεται για όλα τα διαλύματα. Συγκεκριμένα, στο ιοντικό υγρό και στο διάλυμά του με το άλας μαγνησίου, το ιξώδες μειώνεται απότομα μέχρι τη θερμοκρασία των 80°C, ενώ μετά από αυτή τη θερμοκρασία, η μείωση του ιξώδους γίνεται με χαμηλότερο ρυθμό.

Οι τιμές του ιξώδους που μετρήθηκαν στις διάφορες θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μοντελοποιηθεί το ιξώδες σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, με σκοπό την εκτίμηση της τιμής του σε κάποια θερμοκρασία η οποία δεν μελετήθηκε. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται^[11] πως το ιξώδες ενός υγρού μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Arrhenius,

$$n = n_0 \times e^{(E_n/R \times T)} \quad \text{(Εξίσωση 3.1)}$$

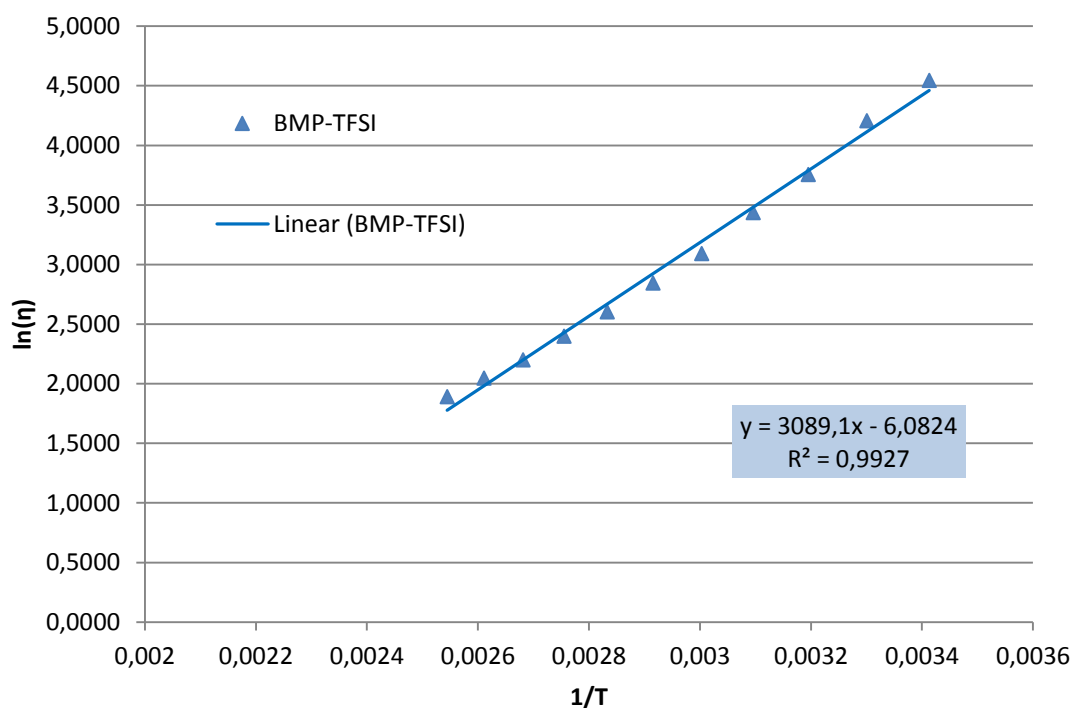
όπου n είναι το ιξώδες (cP ή mPa s), n_0 ο προεκθετικός συντελεστής της εξίσωσης Arrhenius, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και E_n είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της ροής του υγρού (kJ/mol).

Με λογαρίθμηση της Εξίσωσης (3.1), λαμβάνεται η Εξίσωση (3.2) που αποτελεί ισοδύναμη έκφρασή της και συσχετίζει γραμμικά, το ιξώδες και τη θερμοκρασία.

$$\ln(n) = \ln(n_0) + \frac{E_n}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{(Εξίσωση 3.2)}$$

Ο σκοπός της λογαρίθμησης είναι η δημιουργία γραμμικής σχέσης μεταξύ των μεγεθών της θερμοκρασίας και του ιξώδους, η οποία θα επιτρέψει τον προσδιορισμό των παραμέτρων (E_n) και (n_0) της εξίσωσης Arrhenius, από τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7 με γραμμική παρεμβολή. Στα Σχήματα 3.5, 3.6 και 3.7 απεικονίζονται τα διαγράμματα της γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων, από τα οποία υπολογίστηκαν οι παράμετροι $\ln(n_0)$ και $\frac{E_n}{R}$ για το ιοντικό υγρό, το διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI₂ και το διάλυμα BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂, αντίστοιχα.

Σχήμα 3.6 Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων ιώδους – θερμοκρασίας για το ιοντικό υγρό



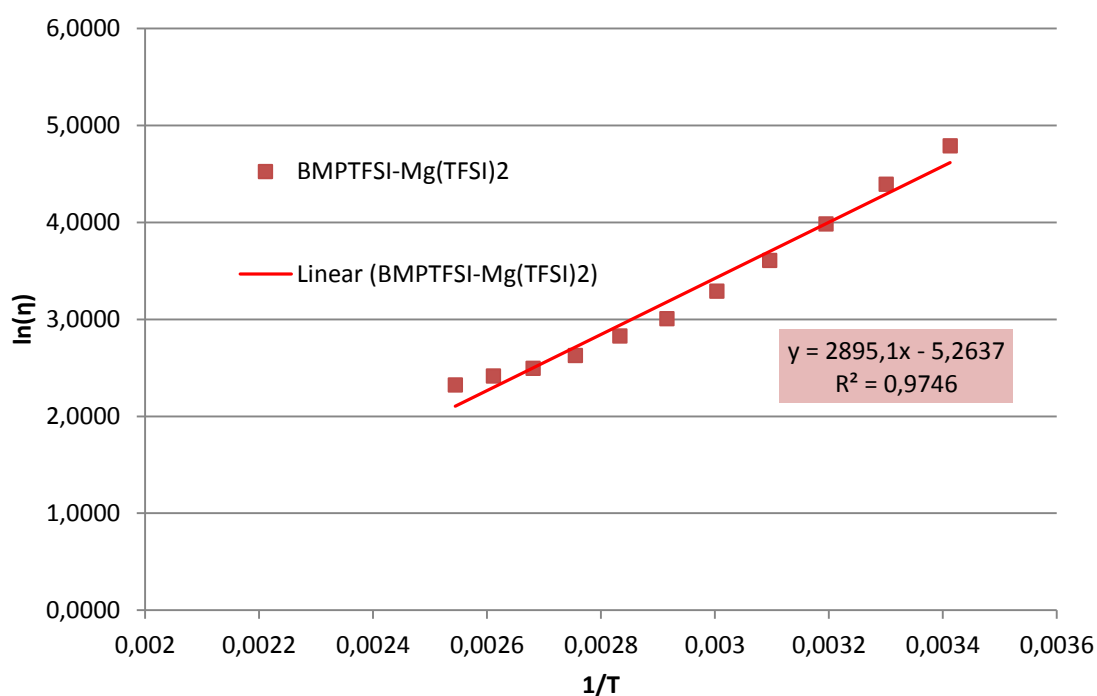
Οι τιμές των παραμέτρων της Εξίσωσης Arrhenius που προσδιορίστηκαν, από την εξίσωση $y = 3089.1 \times X - 6.0824$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8 Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για τον υπολογισμό του ιώδους του ιοντικού υγρού BMP-TFSI

Παράμετρος	BMP-TFSI
E_n (L*atm/ mol)	253.31
n_o (mPa.s)	0.0023
R^2	0.9927

Από την τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 στον Πίνακα 3.8, φαίνεται ότι η Εξίσωση Arrhenius μπορεί να αποδώσει τη μεταβολή του ιώδους του ιοντικού υγρού, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 3.7 Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων ιξώδους – θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI₂



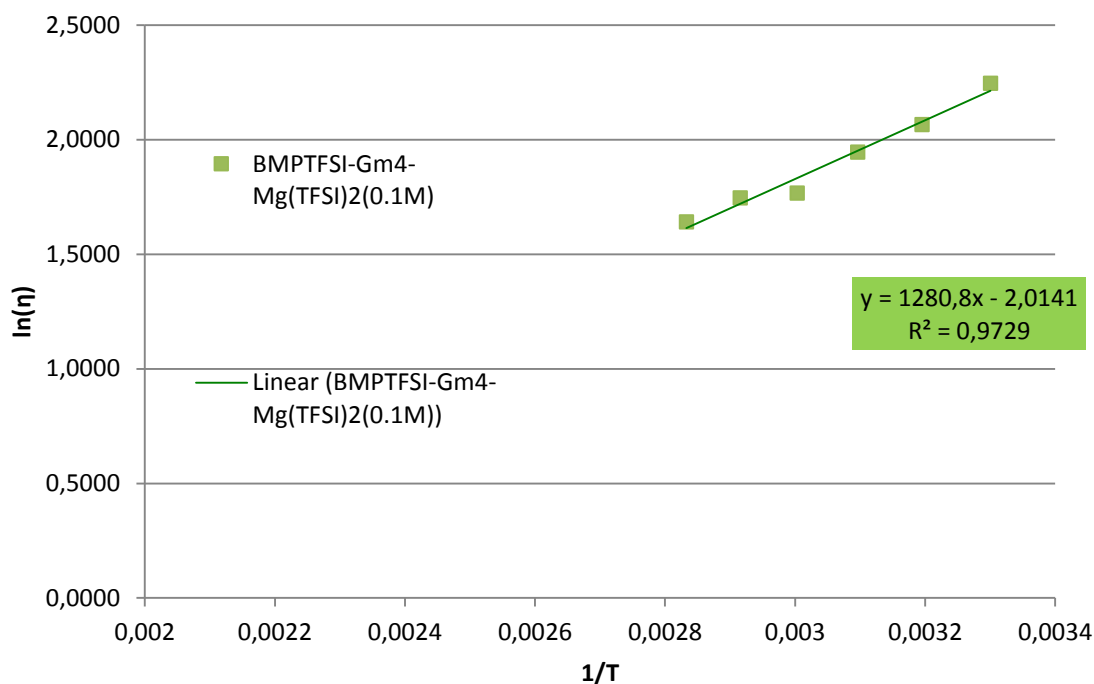
Οι τιμές των παραμέτρων της Εξίσωσης Arrhenius που προσδιορίστηκαν, από την εξίσωση $y = 2895,1 \times X - 5,2637$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9.

Πίνακας 3.9 Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για τον υπολογισμό του ιξώδους του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂

Παράμετρος	BMP-TFSI
E_n (L*atm/ mol)	237.40
n_o (mPa.s)	0.0052
R^2	0.9746

Από την τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 στον Πίνακα 3.9, φαίνεται ότι η Εξίσωση Arrhenius μπορεί να αποδώσει τη μεταβολή του ιξώδους του διαλύματος BMP-TFSI/Mg(TFSI)₂, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 3.8 Διάγραμμα γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων ιώδους – θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂



Οι τιμές των παραμέτρων της Εξίσωσης Arrhenius που προσδιορίστηκαν, από την εξίσωση $y = 2895.1 \times X - 5.2637$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10.

Πίνακας 3.10 Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για τον υπολογισμό του ιώδους του διαλύματος BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂

Παράμετρος	BMP-TFSI
E_n (L*atm/ mol)	105.03
n_o (mPa.s)	0.1334
R^2	0.9724

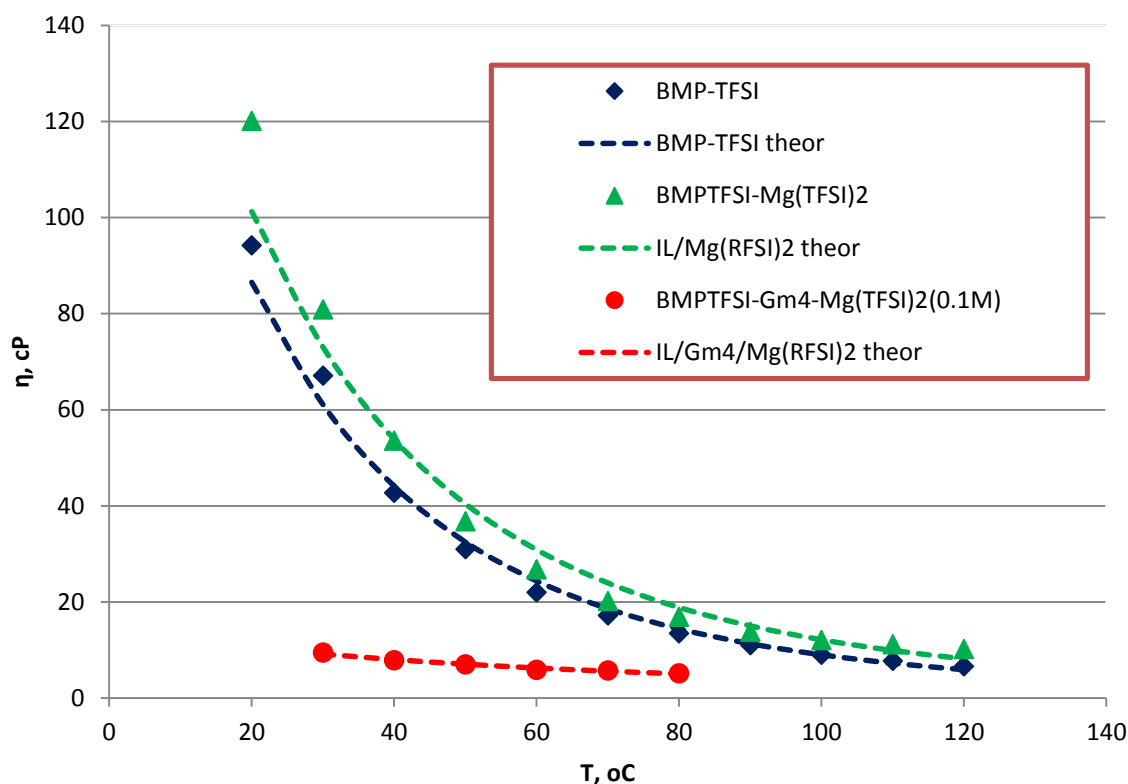
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.10, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 είναι πολύ κοντά στην τιμή 1 και επομένως, η Εξίσωση Arrhenius μπορεί να αποδώσει τη μεταβολή του ιώδους του διαλύματος BMP-TFSI/Mg(TFSI)₂/Tetraglyme, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Με βάση τις τιμές των παραμέτρων που δίνονται στους Πίνακες 3.8, 3.9 και 3.10 και την Εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 3.1), υπολογίστηκε θεωρητικά το ιώδες του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι, προέκυψε το διάγραμμα στο Σχήμα 3.9.

Το Σχήμα 3.9 περιλαμβάνει τις τιμές του ιώδους των διαλυμάτων που ελήφθησαν από το ιξωδόμετρο στις διάφορες θερμοκρασίες, ενώ παρουσιάζει και την καμπύλη της μεταβολής του ιώδους ως προς τη θερμοκρασία, με βάση την Εξίσωση

Arrhenius. Το Σχήμα 3.9 δίνει μια συγκριτική εικόνα μεταξύ των διαλυμάτων, σε ότι αφορά στο ιξώδες.

Σχήμα 3.9 Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα διαλύματα



Στο Σχήμα 3.9, φαίνονται εμφανέστερα οι παρατηρήσεις που αναφέρονται προηγουμένως για το ιξώδες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται το ιξώδες για κάθε διάλυμα και η μείωση είναι πιο έντονη για το ιοντικό υγρό και το διάλυμα του ιοντικού υγρού/άλατος μαγνησίου, καθώς αυτά είναι τα πλέον ιξώδη. Επιπροσθέτως, γίνεται ξεκάθαρη και η διαφορά του ιξώδους στο διάλυμα ιοντικού υγρού/άλατος μαγνησίου, όταν έχει προστεθεί το tetraglyme, καθώς είναι πολύ μικρότερο. Στο Σχήμα 3.9, φαίνεται επίσης και η πιστότητα με την οποία αποδίδει η Εξίσωση Arrhenius τη μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως άλλωστε αναφέρθηκε και προηγουμένως, με βάση το συντελεστή συσχέτισης R^2 .

3.2 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των διαλυμάτων περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας τους και τη μελέτη της οξειδωαναγωγικής συμπεριφοράς τους με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Η διεξαγωγή των κυκλικών βολταμετρικών πειραμάτων στο ιοντικό υγρό προσδιόρισε την περιοχή του καθοδικού δυναμικού που αυτό είναι σταθερό, δηλαδή το καθοδικό ηλεκτροχημικό παράθυρο του ιοντικού υγρού, στο οποίο είναι εφικτές αναγωγικές (καθοδικές) δράσεις χωρίς την αλλοίωση του ιοντικού υγρού.

Αγωγιμότητα

Στους Πίνακες 3.11α και 3.11β φαίνονται οι τιμές της αγωγιμότητας που καταγράφηκαν για κάθε διάλυμα, σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.11α Αγωγιμότητα των διαλυμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες.

BMP-TFSI		BMP-TFSI /MgTFSI ₂		BMP-TFSI /MgTFSI ₂ /Gm4	
T (°C)	σ (mS/cm)	T (°C)	σ (mS/cm)	T (°C)	σ (mS/cm)
24,1	2,52	-	-	26,0	4,12
30,2	3,09	30,3	3,00	30,0	4,66
40,7	4,58	41,0	4,66	38,7	5,56
50,9	6,33	50,9	5,78	50,1	7,07
61,1	8,32	58,1	7,14	60,1	8,51
-	-	68,4	9,49	-	-
72,0	10,79	74,0	10,92	70,0	10,01
83,4	14,10	80,3	12,44	80,4	11,30

Πίνακας 3.11β Αγωγιμότητα των διαλυμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες.

MgCl ₂ /DMSO		DMSO		Gm4	
T (°C)	σ (mS/cm)	T (°C)	σ (mS/cm)	T (°C)	σ (mS/cm)
30,3	3,81	29,8	1,8*10 ⁻³	30,2	0,5*10 ⁻³
39,1	4,58	41,3	2,4*10 ⁻³	40,0	0,5*10 ⁻³
47,0	5,13	50,0	2,5*10 ⁻³	47,2	0,6*10 ⁻³
		59,3	2,9*10 ⁻³	61,0	0,8*10 ⁻³
				66,0	0,8*10 ⁻³

Όσον αφορά την αγωγιμότητα του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων του με το άλας μαγνησίου, πριν και μετά την προσθήκη του tetraglyme, όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία τόσο μεγαλώνει και η αγωγιμότητα τους. Η αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.11α, για το ιοντικό υγρό διάλυση του άλατος μαγνησίου στο ιοντικό υγρό μειώνει την αγωγιμότητα του διαλύματος, η οποία αυξάνεται με την προσθήκη του tetraglyme στο διάλυμα.

Όσον αφορά τον ανολύτη που χρησιμοποιήθηκε στο ηλεκτρολυτικό κελί δύο χώρων, η αγωγιμότητά του προέρχεται μόνο από τα ιόντα του $MgCl_2$ καθώς η αγωγιμότητα του οργανικού διαλύτη DMSO είναι και αυτή πάρα πολύ μικρή. Επιπροσθέτως, η αγωγιμότητα του ανολύτη μετρήθηκε σε μικρό εύρος θερμοκρασιών καθώς, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αγωγιμότητά του μόνο στις θερμοκρασίες που έλαβε χώρα το ηλεκτρολυτικό πείραμα.

Όπως και με το μέγεθος του ιξώδους, έγινε προσπάθεια μοντελοποίησης της αγωγιμότητας για να γίνει δυνατή μια εκτίμηση των τιμών της σε διάφορες θερμοκρασίες, εκτός από αυτές για τις οποίες μετρήθηκε. Η βιβλιογραφία αναφέρει πως το μέγεθος της αγωγιμότητας μπορεί να περιγραφεί με ακρίβεια από την εξίσωση Vogel-Fulcher-Tammann (VTF)^[11],

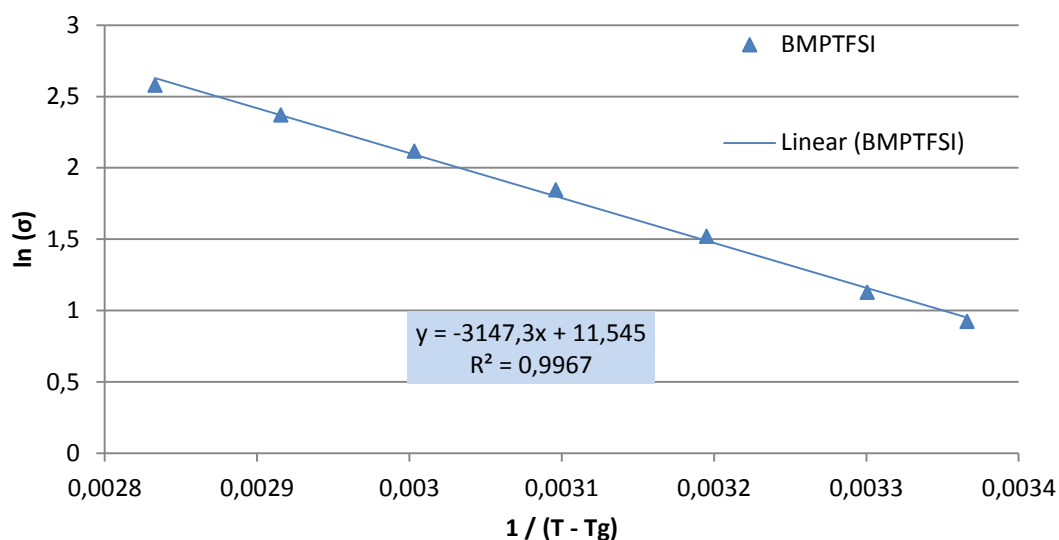
$$\sigma = A \times \exp\left(-B \times \frac{1}{T-T_g}\right) \quad (\text{Εξίσωση 3.3})$$

όπου A και B είναι υπολογίσιμες παράμετροι και T_g η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Για τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως έγινε βιβλιογραφική έρευνα και επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η τιμή $0.0014 \text{ K}^{[19]}$ για το ιοντικό υγρό και τα διαλύματα BMP-TFSI/MgTFSI₂ και BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂.

Με λογαρίθμηση της Εξίσωσης (3.3) προκύπτει η Εξίσωση (3.4), η οποία χρησιμοποιείται για τη γραμμική παρεμβολή των πειραματικών αποτελεσμάτων της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, έτσι ώστε να υπολογιστούν οι παράμετροι της εξίσωσης VTF.

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - B \times \frac{1}{T-T_g} \quad (\text{Εξίσωση 3.4})$$

Σχήμα 3.10 Γραμμική παρεμβολή των μετρήσεων αγωγιμότητας / θερμοκρασίας για το ιοντικό υγρό

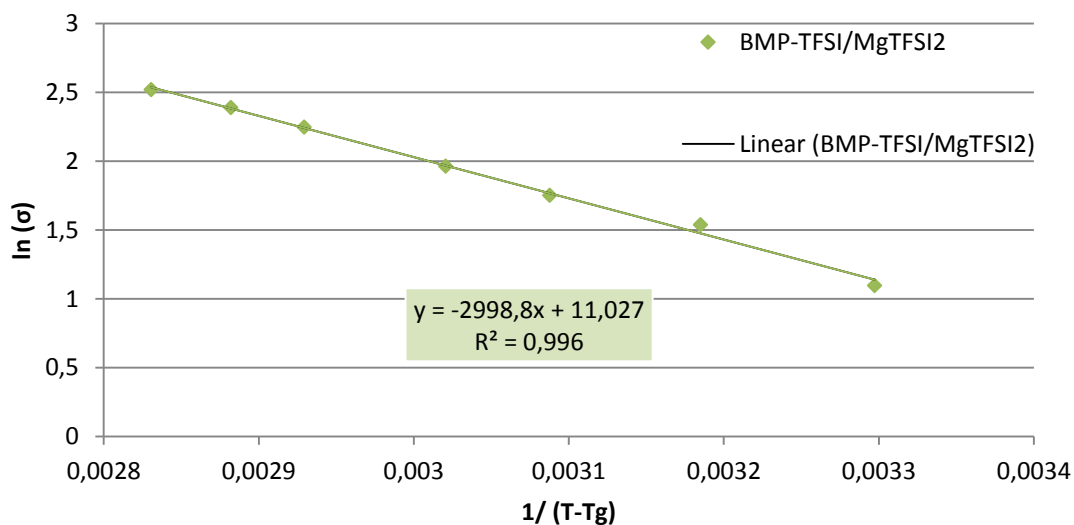


Από την εξίσωση $y = -3147.3 \times X + 11.545$ (Σχήμα 3.10) υπολογίζονται οι παράμετροι της εξίσωσης VTF και αναγράφονται στον Πίνακα 3.12.

Πίνακας 3.12 Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού

Παράμετρος	BMP-TFSI
A	103259.45
B	3147.3
R²	0.9967

Σχήμα 3.11 Γραμμική παρεμβολή των μετρήσεων αγωγιμότητας / θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI₂

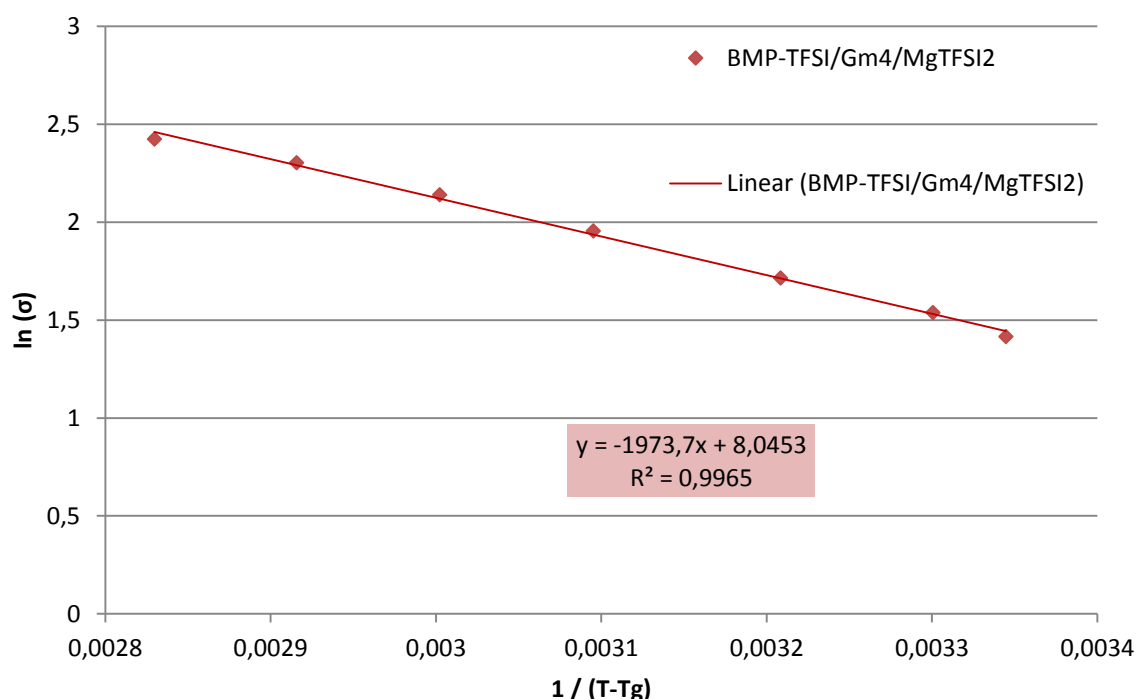


Από την εξίσωση $y = -2998.8 \times X + 11.027$ (Σχήμα 3.11) υπολογίζονται οι παράμετροι της εξίσωσης VTF και αναγράφονται στον Πίνακα 3.13.

Πίνακας 3.13 Παράμετροι εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂

Παράμετρος	BMP-TFSI
A	61512.7
B	2998.8
R²	0.996

Σχήμα 3.12 Γραμμική παρεμβολή των μετρήσεων αγωγιμότητας / θερμοκρασίας για το διάλυμα BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂



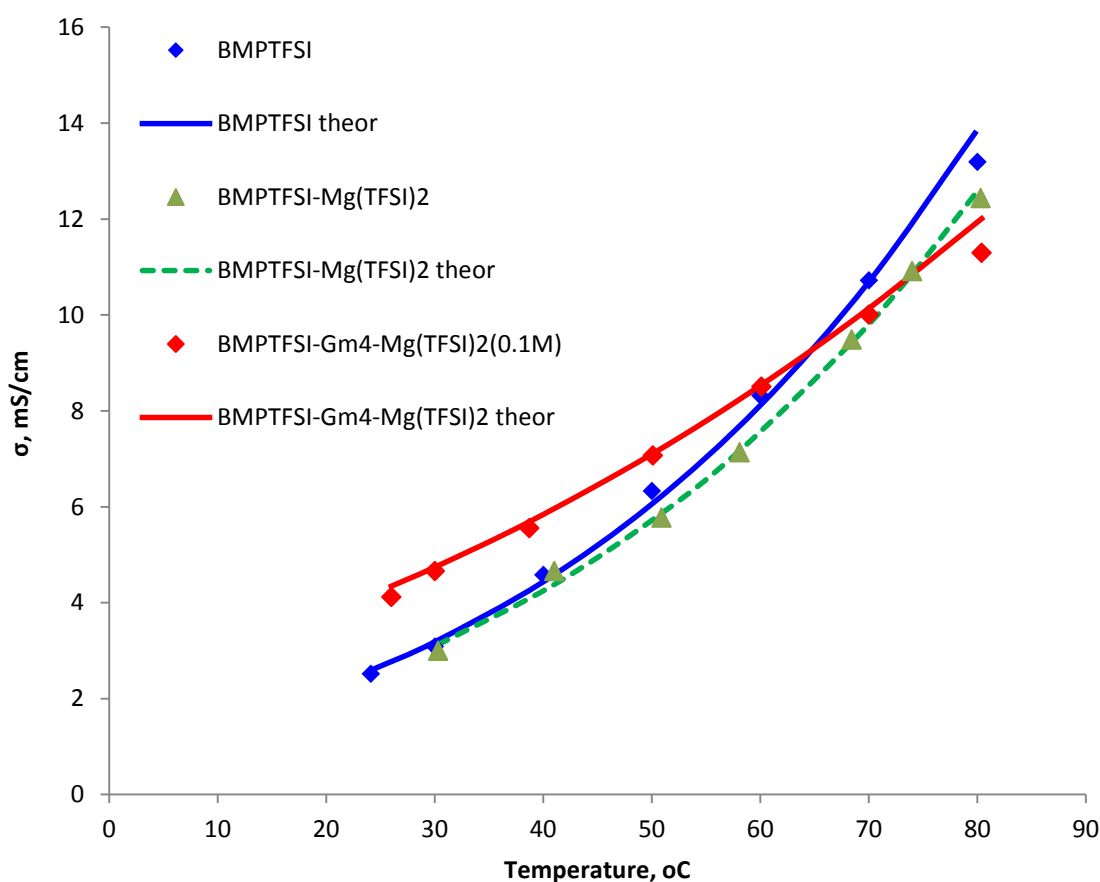
Από την εξίσωση $y = -1973.7 \times X + 8.0453$ (Σχήμα 3.12) υπολογίζονται οι παράμετροι της εξίσωσης VTF και αναγράφονται στον Πίνακα 3.14.

Πίνακας 3.14 Παράμετροι εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας του διαλύματος BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI₂

Παράμετρος	BMP-TFSI
A	3119.1
B	1973.7
R²	0.9965

Από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 που δίνονται στους Πίνακες 3.12 - 3.14 γίνεται φανερό ότι η Εξίσωση Vogel-Fulcher-Tammann μπορεί να αποδώσει με μεγάλη πιστότητα τη μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το ιοντικό υγρό και τα διαλύματά του. Στο Σχήμα 3.13(α) που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων της αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων στις διάφορες θερμοκρασίες, μαζί με τις αντίστοιχες καμπύλες που προέκυψαν από την εξίσωση VTF για το καθένα από αυτά.

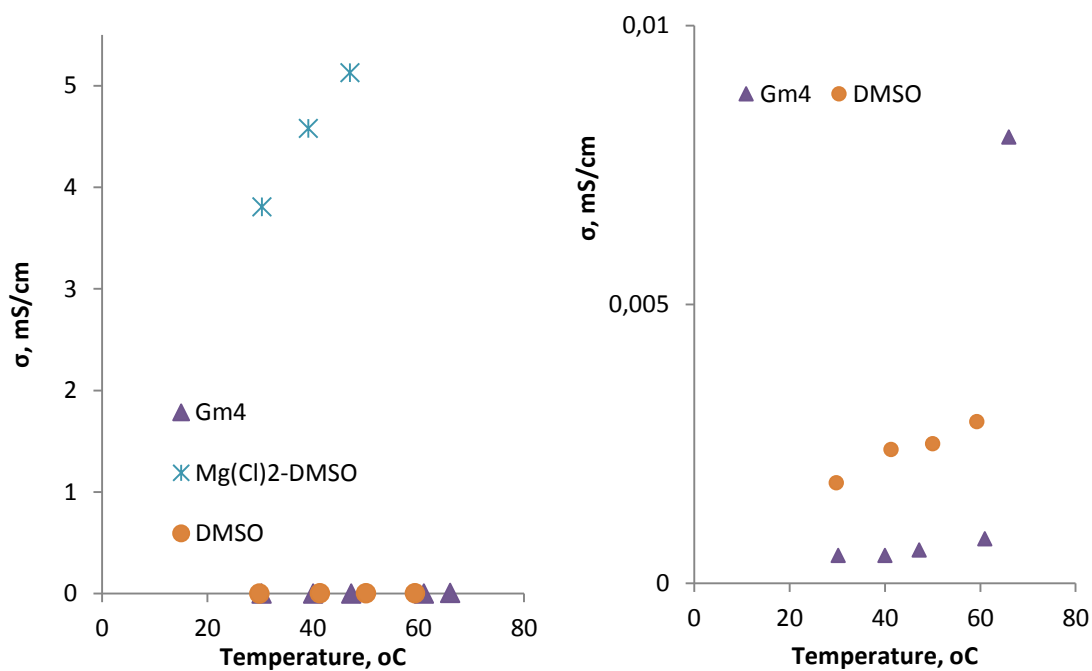
Σχήμα 3.13(α) Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα διαλύματα



Σύμφωνα με το Σχήμα 3.13α, η αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυτό συμβαίνει για όλα τα διαλύματα. Επίσης, η προσθήκη του άλατος $MgTFSI_2$ στο ιοντικό υγρό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας του διαλύματος $BMP-TFSI/MgTFSI_2$. Ένα ακόμα συμπέρασμα που εξάγεται είναι πως η προσθήκη του οργανικού διαλύτη tetraglyme επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος $BMP-TFSI/Gm4/MgTFSI_2$ μέχρι τους $70^\circ C$, αλλά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα αυτού του διαλύματος είναι η μικρότερη από την αγωγιμότητα του ιοντικού υγρού και του διαλύματος $BMP-TFSI/MgTFSI_2$.

Στο Σχήμα 3.13(β) φαίνονται τα διαγράμματα της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διαλύματα του οργανικού διαλύτη tetraglyme, του οργανικού διαλύτη DMSO και του διαλύματος DMSO/MgCl₂.

Σχήμα 3.13(β) Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα διαλύματα

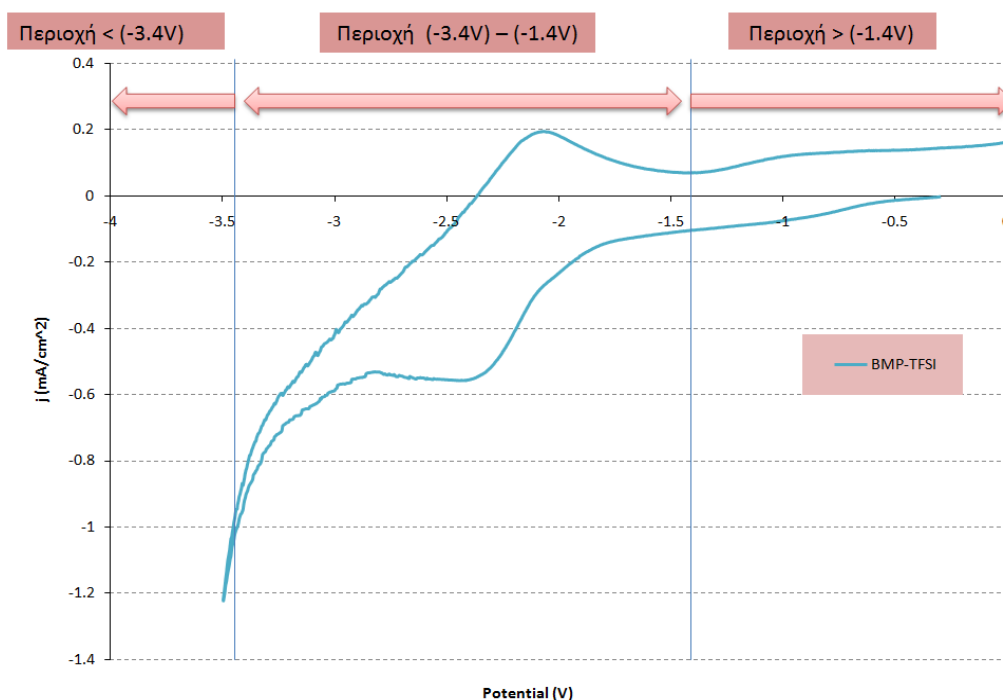


Από το Σχήμα 3.13β, ως συμπέρασμα εξάγεται πως, οι διαλύτες tetraglyme και DMSO έχουν πάρα πολύ μικρή αγωγιμότητα. Όμως, το διάλυμα DMSO/MgCl₂ έχει αγωγιμότητα αρκετά μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στην ύπαρξη των ιόντων του άλατος MgCl₂.

Κυκλική βολταμετρία (CV)

Τα δεδομένα των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας επεξεργάστηκαν με το λογισμικό VersaStudio PAR. Παρακάτω, παρατίθενται τα κυκλικά βολταμογράφημα του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων του.

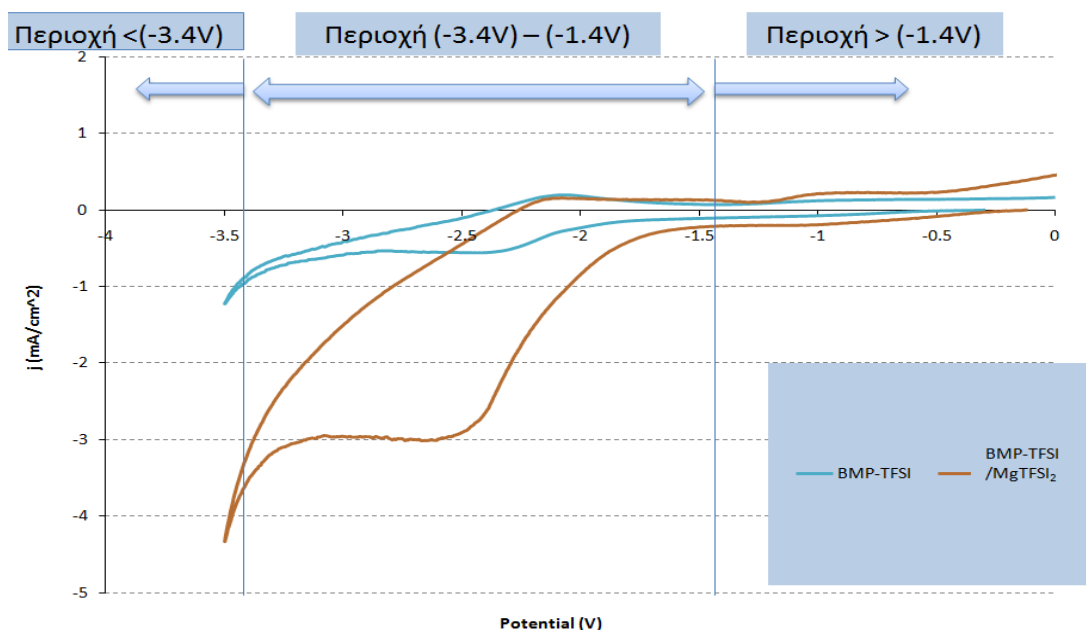
Σχήμα 3.14 Κυκλικό βολταμογράφημα ιοντικού υγρού BMP-TFSI



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14, στο κυκλικό βολταμογράφημα του καθαρού ιοντικού υγρού παρατηρούνται τρεις περιοχές. Στην πρώτη περιοχή που οριοθετείται για τιμές δυναμικού $> -1.4\text{V}$ ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/Ag^+ σε ακετονιτρίλιο, δεν διακρίνεται καμία κορυφή που να μπορεί να αποδοθεί σε κάποια αντίδραση και το ρεύμα που μετράται (χωρητικό ρεύμα) οφείλεται στη φορτισμένη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου με τα ιόντα του διαλύματος, η οποία λειτουργεί ως πυκνωτής. Εν συνεχεία, φαίνεται μια περιοχή μεταξύ των δυναμικών -1.4 έως -3.4V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/Ag^+ σε ακετονιτρίλιο, στην οποία διακρίνεται μία κορυφή κατά την καθοδική σάρωση δυναμικών, όπως επίσης και μία κορυφή κατά την ανοδική (αντίστροφη) σάρωση. Μια βιβλιογραφική ανασκόπηση κατέληξε στο συμπέρασμα πως οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν, είτε σε ρόφηση – εκρόφηση του ανιόντος TFSI^- στο ηλεκτρόδιο εργασίας, είτε σε αναγωγή του TFSI^- κατά την καθοδική σάρωση, σύμφωνα με την αντίδραση $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + e^- = \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ με αποτέλεσμα την παθητικοποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (*solid electrode interface*). Τέλος, σε δυναμικό ίσο με -3.4V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/Ag^+ σε ακετονιτρίλιο, ξεκινά η αναγωγή του κατιόντος του ιοντικού υγρού και συνεπώς, η αποδόμησή του^{[25][26]}.

Στο Σχήμα 3.15 που ακολουθεί, απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα του ιοντικού υγρού και του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂.

Σχήμα 3.15 Κυκλικό βολταμογράφημα ιοντικού υγρού BMP-TFSI και διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂.

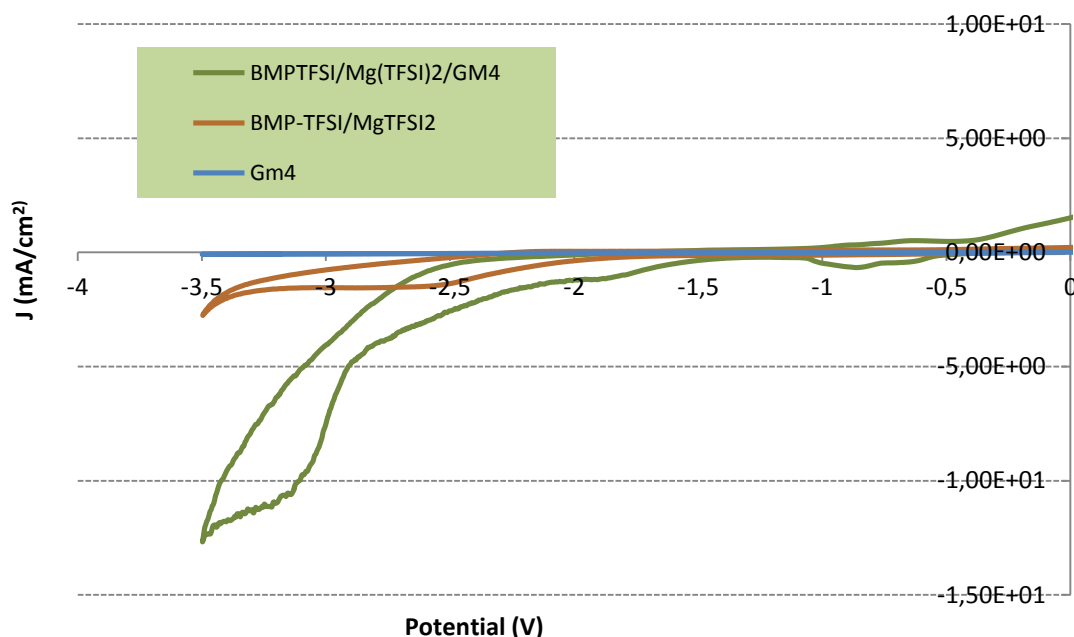


Για λόγους σύγκρισης των δύο βολταμογραφημάτων του Σχήματος 3.15, θεωρήθηκαν οι ίδιες περιοχές δυναμικών, όπως και στο Σχήμα 3.14. Στην περιοχή δυναμικών $< -1.4\text{V}$ ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/Ag^+ σε ακετονιτρίλιο, το βολταμογράφημα του διαλύματος ακολουθεί αυτό του ιοντικού υγρού. Το ρεύμα που μετράται σε αυτή την περιοχή δυναμικών οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, στη φορτισμένη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου της καθόδου και του διαλύματος.

Στη περιοχή δυναμικών μεταξύ των τιμών -1.4V και -3.4V (ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/Ag^+ σε ακετονιτρίλιο), παρατηρείται μια κορυφή στο βολταμογράφημα του διαλύματος, η οποία ξεκινά από την ίδια τιμή δυναμικού με την κορυφή του ιοντικού υγρού. Όμως, στο βολταμογράφημα του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂, η τιμή του ρεύματος που αντιστοιχεί στη κορυφή αυτή είναι μεγαλύτερη από ότι στη κορυφή του καθαρού ιοντικού υγρού. Δεδομένου ότι το διάλυμα BMP-TFSI/MgTFSI₂ έχει μικρότερη αγωγιμότητα (Πίνακας 3.10α), το μεγαλύτερο ρεύμα σημαίνει ότι, εκτός από την πιθανή δράση του TFSI⁻ (ρόφηση - εκρόφηση ή αναγωγή του στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου), λαμβάνει χώρα και μια δεύτερη αναγωγική δράση, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί σε αναγωγή του μαγνησίου.

Στο Σχήμα 3.16, φαίνονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα του οργανικού διαλύτη tetraglyme (Gm4) και των διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI₂ και BMP-TFSI/MgTFSI₂/Gm4.

Σχήμα 3.16 Κυκλικά βολταμογραφήματα του οργανικού διαλύτη Gm4 και των διαλυμάτων BMP-TFSI/MgTFSI₂ και BMP-TFSI /MgTFSI₂/Gm4



Αρχικά, είναι φανερό στο Σχήμα 3.16 ότι στο βολταμογράφημα του Gm4 δεν παρατηρείται καμία κορυφή στο εύρος των δυναμικών που μελετήθηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το Gm4 έχει εξαιρετικά χαμηλή αγωγιμότητα (Πίνακας 3.10β).

Στο ίδιο Σχήμα φαίνεται επίσης ότι, μετά την προσθήκη του Gm4, το βολταμογράφημα του διαλύματος δεν παρουσιάζει κάποια κορυφή σε τιμές δυναμικού γύρω στα -2.5V, όπως συνέβαινε με το ιοντικό υγρό και το διάλυμα πριν από την προσθήκη του Gm4. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι μετά την προσθήκη του Gm4 στο διάλυμα: (α) πιθανόν δε λαμβάνει χώρα η καθοδική δράση του TFSI⁻ που συνέβαινε στο ιοντικό υγρό και στο διάλυμα πριν από την προσθήκη του Gm4, ή ότι λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρότερη έκταση και (β) μάλλον δε λαμβάνει χώρα και η αναγωγική δράση που είχε θεωρηθεί, στην περίπτωση του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂ πριν από την προσθήκη του Gm4 (Σχήμα 3.15).

Αντίθετα, η προσθήκη του Gm4 στο διάλυμα ιοντικού υγρού / Mg έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μιάς έντονης κορυφής σε πιο καθοδικά δυναμικά (Σχήμα 3.16), που μπορεί να αποδοθεί σε αναγωγή ενός διαφορετικού χημικού είδους το μαγνησίου, από αυτό στην περίπτωση του διαλύματος πριν από την προσθήκη του Gm4. Πιο συγκεκριμένα, ενώ γενικά πιστεύεται ότι στο ιοντικό υγρό BMP-TFSI, τα μέταλλα, επομένως και το Mg, συμπλοκοποιούνται στο ανιόν TFSI⁻, η προσθήκη του Gm4 μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός διαφορετικού συμπλόκου του Mg, δεδομένου ότι το Gm4 είναι ένας καλός συμπλοκοποιητής. Έτσι, εφόσον θεωρήσουμε ότι οι κορυφές που εμφανίζονται καθοδικά και στις δύο περιπτώσεις

διαλυμάτων οφείλονται σε αναγωγή κάποιων χημικών ειδών του Mg, τότε πριν από την προσθήκη του Gm4 μπορούμε να αποδώσουμε την αναγωγική δράση στο σύμπλοκο του μαγνησίου με το ανιόν TFSI⁻, ενώ μετά την προσθήκη του Gm4, σε ένα σύμπλοκο του μαγνησίου με το Gm4.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.16 επίσης, η καθοδική κορυφή που εμφανίζεται στο βολταμογράφημα του διαλύματος BMP-TFSI/MgTFSI₂/Gm4 αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα ρεύματα και εκτείνεται σε μια στενότερη περιοχή δυναμικών, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη βελτίωση του ιξώδους και της αγωγιμότητας του διαλύματος μετά την προσθήκη του Gm4.

Πειράματα Ηλεκτρόλυσης

Αρχικά, στον παρακάτω Πίνακα 3.15 γίνεται μια σύνοψη των συνθηκών και των παραμέτρων των δύο ποτενσιοστατικών πειραμάτων ηλεκτρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία.

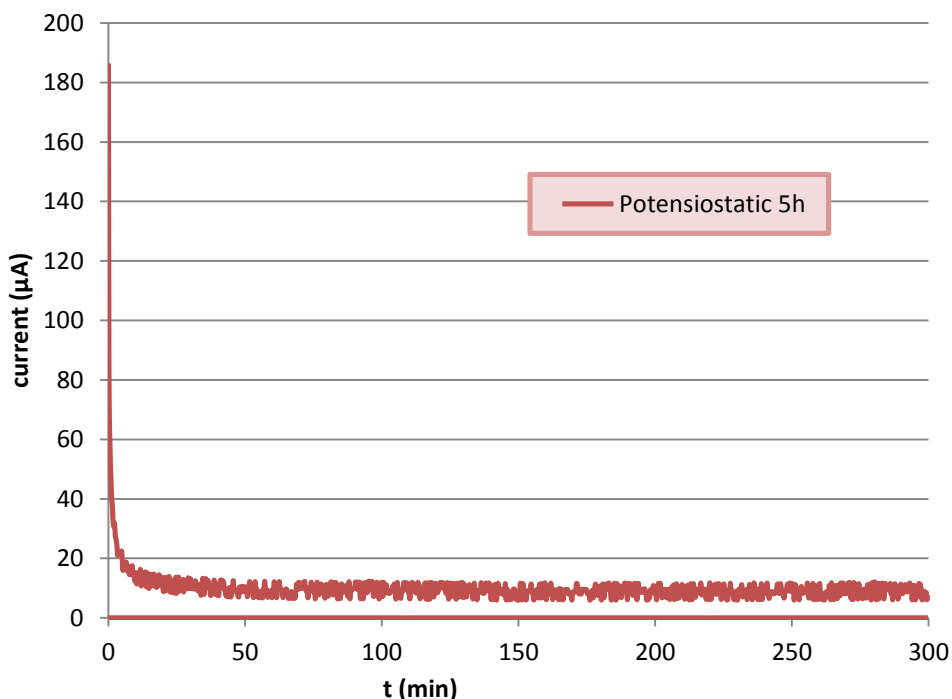
Πίνακας 3.15 Σύνοψη παραμέτρων πειραμάτων ηλεκτρόλυσης

Πειράματα Ηλεκτρόλυσης (ποτενσιοστατικά)				
Διάλυμα	Χρόνος	Καθοδικό δυναμικό (V)	Θερμοκρασία	Ανάδευση
BMPTFSI/MgTFSI ₂	5 ώρες	-2.9	Θερμοκρασία περιβάλλοντος	-
BMP-TFSI/MgTFSI ₂ /Gm4	4 ημέρες	-2.7	40°C	-

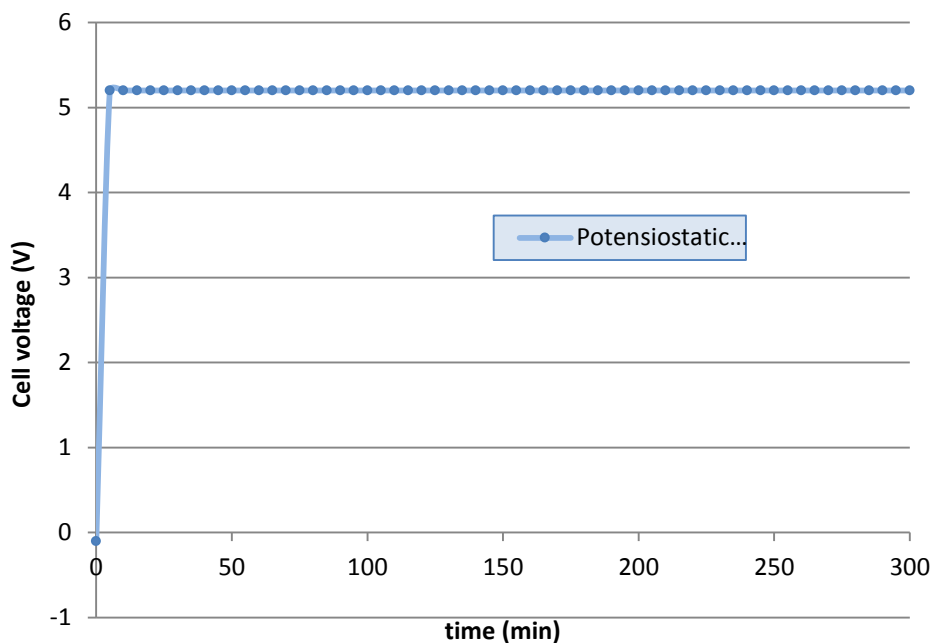
Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 5 ωρών

Στα Σχήματα 3.17 και 3.18 που ακολουθούν παρουσιάζονται η μεταβολή του ρεύματος και του δυναμικού του κελιού, αντίστοιχα, ως συνάρτηση του χρόνου, στο πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂, διάρκειας 5 ωρών.

Σχήμα 3.17 Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο (Πείραμα 5 ωρών)



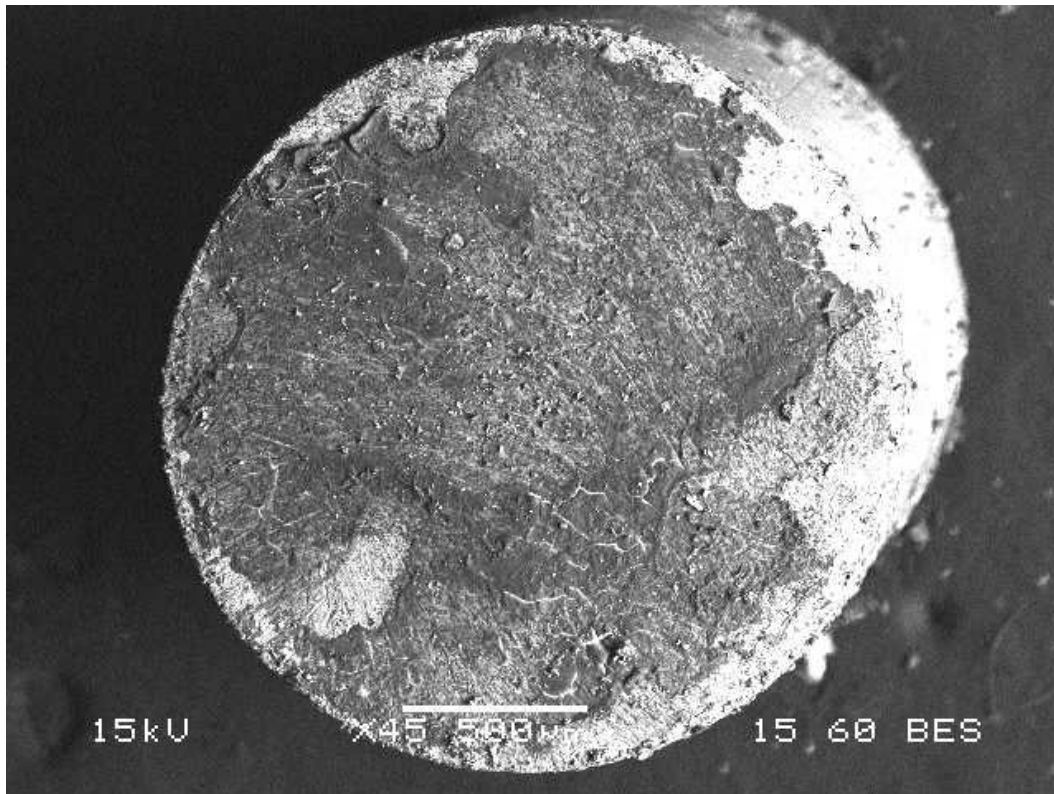
Σχήμα 3.18 Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου (Πείραμα 5 ωρών)



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17, η τιμή του ρεύματος είναι αρχικά πολύ μεγάλη (186 μ A) και μειώνεται ραγδαία στα πρώτα λεπτά του πειράματος, φτάνοντας μετά από 5 min στην τιμή 17 A περίπου. Αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18, η τάση του κελιού ήταν αρχικά πολύ χαμηλή και αυξήθηκε ραγδαία στο ίδιο χρονικό διάστημα, για να φτάσει τελικά στην τιμή 5.2V. Η μεταβολή της έντασης του ρεύματος και η τάσης του κελιού στα πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης συμβαίνει, προκειμένου να παραμείνει σταθερό το καθοδικό δυναμικό του κελιού και σχετίζεται με τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / διαλύματος. Λόγω του μεγάλου ιξώδους των διαλυμάτων των ιοντικών υγρών, απαιτείται αρκετός χρόνος για να επέλθει ισορροπία στη διεπιφάνεια, σε αντίθεση με τα υδατικά διαλύματα.

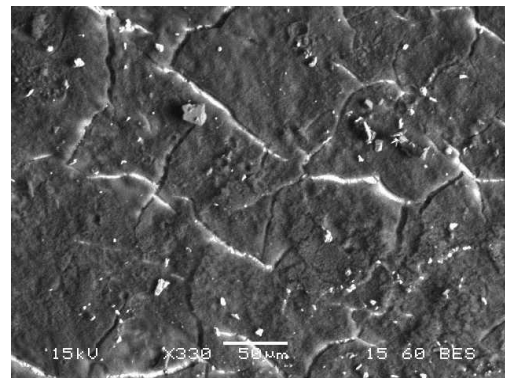
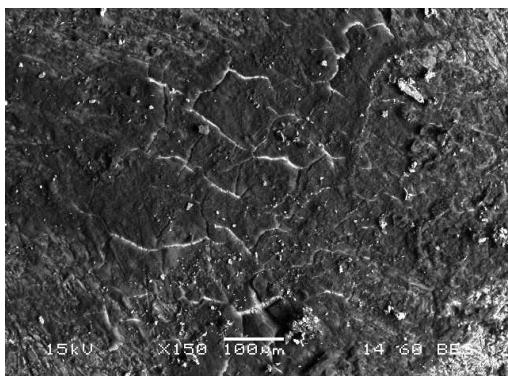
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17, η ένταση του ρεύματος συνεχίζει να μειώνεται μετά τα πρώτα 5 min, με μικρότερο ρυθμό, για να ισορροπήσει μετά από 40 min σε μια τιμή 9 μ A, περίπου. Μέχρι το τέλος του πειράματος, η ένταση του ρεύματος κυμαίνεται μεταξύ 6 και 12 μ A. Αντίθετα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18, η τάση του κελιού παραμένει σταθερή (5.2V) μετά τα πρώτα 5 min και μέχρι το τέλος του πειράματος.

Μετά το τέλος του πειράματος, η κάθοδος του κελιού εξετάστηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και έγινε μικροανάλυση σε επιλεγμένα σημεία της με τη μέθοδο EDS. Στην Εικόνα 3.1 φαίνεται η επιφάνεια της καθόδου κατά την εξέτασή της στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

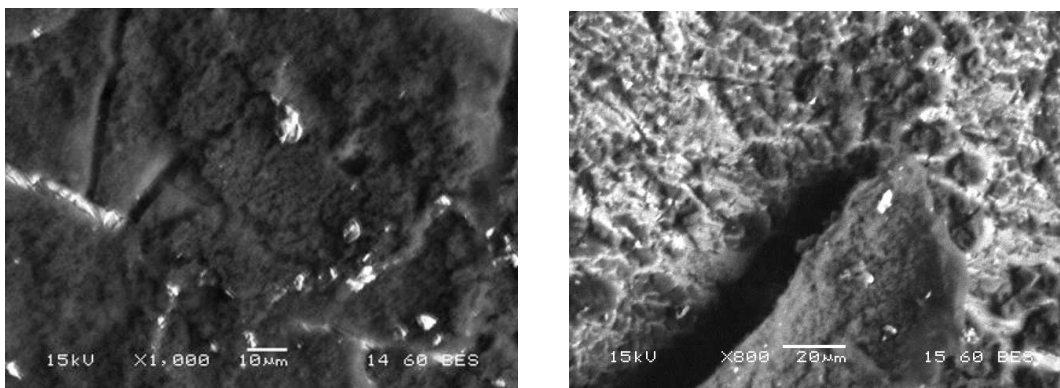


Εικόνα 3.1- Επιφάνεια καθοδικού ηλεκτροδίου μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης των 5 ωρών

Από την παρατήρηση της καθόδου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 3.1), είναι φανερό ότι είχαμε απόθεση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η απόθεση αυτή, φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στο κέντρο της καθοδικής επιφάνειας, από ότι στα άκρα της. Επιπλέον, ενώ η απόθεση δείχνει μια τάση να είναι συνεχής γενικά, καθώς τείνει να σχηματίσει ένα φιλμ, διακόπτεται σε αρκετά σημεία, όπως φαίνεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στην Εικόνα 3.2. Οι ρωγμές που παρατηρούνται στην καθοδική απόθεση, φαίνεται σα να δημιουργήθηκαν από κάποιες τάσεις που ασκήθηκαν σε αυτήν. Επιπλέον, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.3, πρόκειται μάλλον για μια άμορφη απόθεση.



Εικόνα 3.2- Μεγέθυνση της επιφάνειας της καθόδου με εμφανείς ρωγμές της απόθεσης

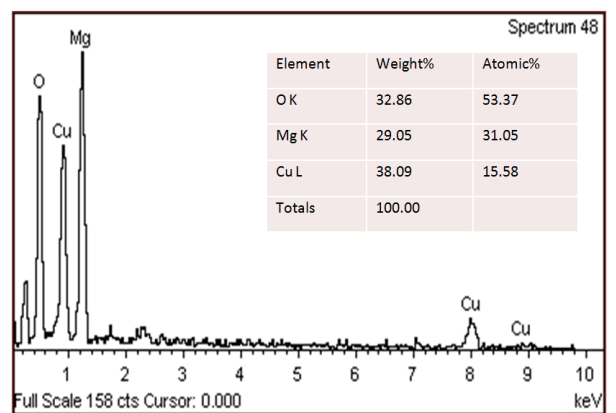
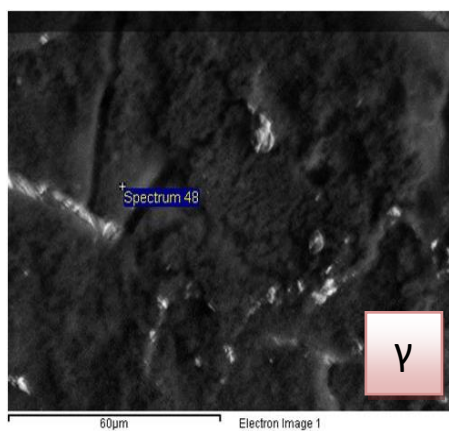
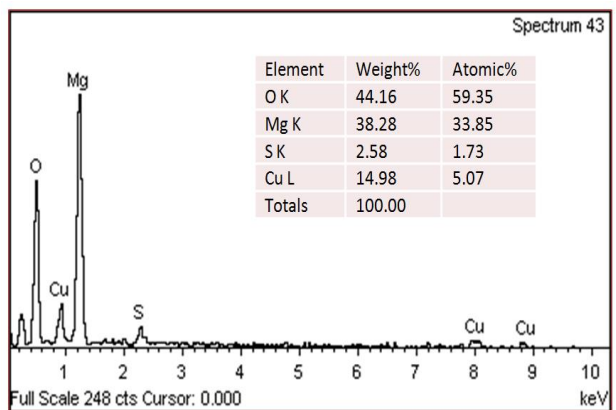
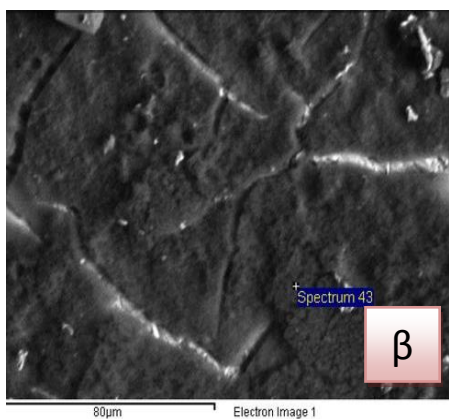
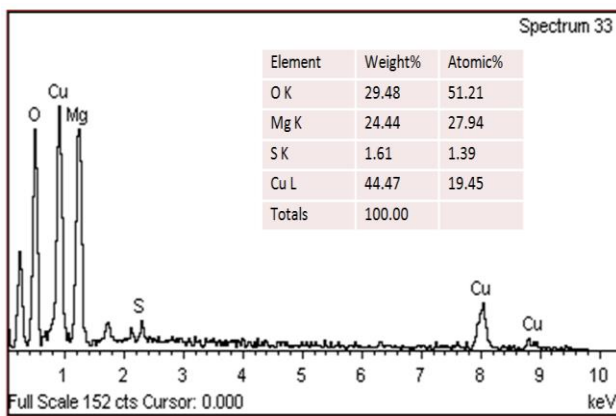
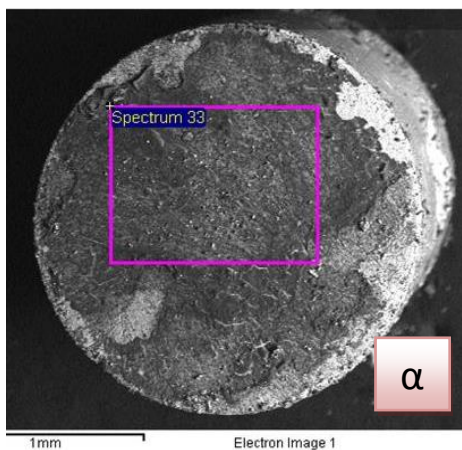


Εικόνα 3.3- Μεγέθυνση της απόθεσης στην επιφάνεια της καθόδου

Στην Εικόνα 3.4 που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης που έγινε σε διάφορα σημεία της καθοδικής απόθεσης. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.4 (α), (β) και (γ), φαίνεται πως πρόκειται για απόθεση μαγνησίου. Με βάση τις αναλύσεις που έγιναν, η απόθεση μαγνησίου σε ορισμένα σημεία της καθόδου πλησιάζει σε ποσοστό 40% κβ. Ωστόσο, η ύπαρξη οξυγόνου στην καθοδική απόθεση, σύμφωνα με τις ίδιες αναλύσεις, σημαίνει ότι το μαγνήσιο είχε οξειδωθεί πριν από την εξέταση του στο μικροσκόπιο. Αυτό συνέβηκε μάλλον μετά τον καθαρισμό της καθόδου με ισοπροπανόλη και νερό, όταν το αποτιθέμενο μέταλλο ήρθε σε επαφή με την ατμόσφαιρα που ευνόησε την οξείδωσή του.

Εκτός από μαγνήσιο και οξυγόνο, διαπιστώθηκε επίσης κατά την ανάλυση χαλκός, ο οποίος οφείλεται στο υπόστρωμα της καθόδου, αλλά και μικρά ποσοστά θείου. Η ύπαρξη θείου μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή αναγωγή του $TFSI^-$ στην κάθοδο ή στο γεγονός ότι το μαγνήσιο φτάνει πιθανόν στη διεπιφάνεια συμπλοκοποιημένο με το ανιόν $TFSI^-$, ροφάται στην κάθοδο και στη συνέχεια ανάγεται. Η θεώρηση αυτή θα ενισχύονταν αν κατά τη χημική ανάλυση της απόθεσης εντοπιζόταν επίσης φθόριο. Όμως, το στοιχείο αυτό δεν δύναται να ανιχνευθεί από το όργανο.

Η ύπαρξη θείου σε μια απόθεση μετάλλου θεωρείται επιμόλυνση και είναι απαραίτητο να απομακρύνεται. Έτσι, ενώ τα αποτελέσματα του ηλεκτρολυτικού πειράματος ήταν ενθαρρυντικά λόγω της απόθεσης μαγνησίου, έστω οξειδωμένου, η ύπαρξη θείου προβλημάτισε για τη μετέπειτα επεξεργασία της απόθεσης.

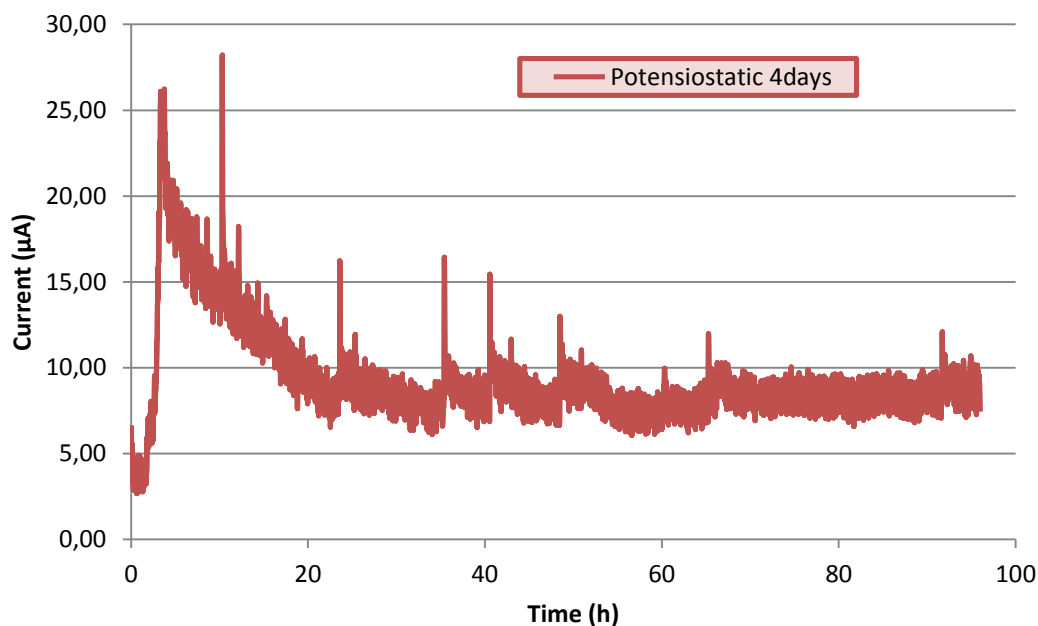


Εικόνα 3.4– Μικροανάλυση σε επιλεγμένες θέσεις της καθοδικής απόθεσης (Πείραμα 5 ωρών)

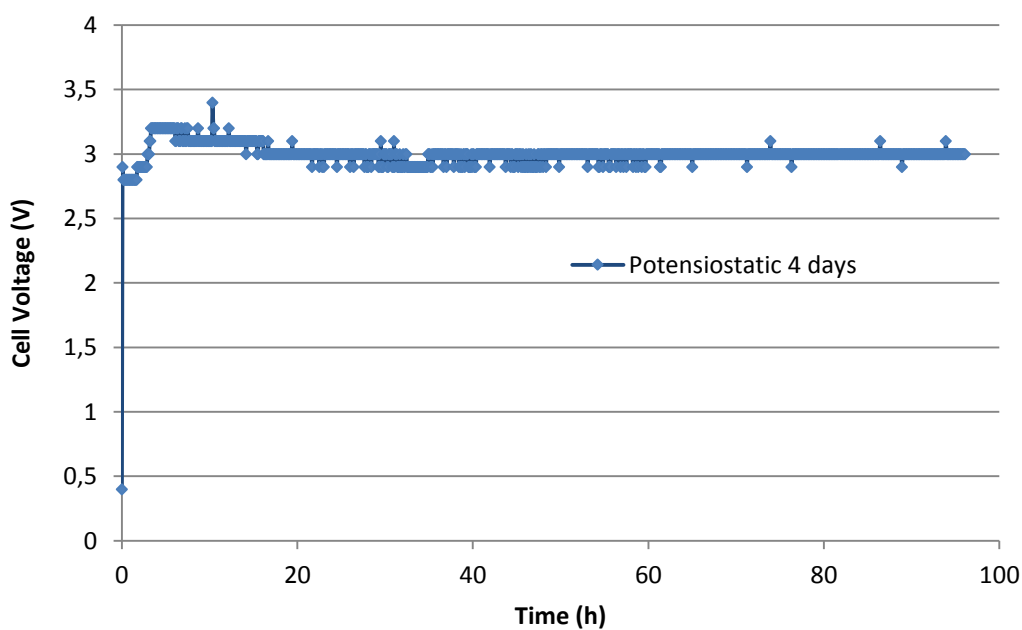
Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 4 ημερών

Στα Σχήματα 3.19 και 3.20 που ακολουθούν παρουσιάζονται η μεταβολή του ρεύματος και του δυναμικού του κελιού, αντίστοιχα, ως συνάρτηση του χρόνου, στο πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος BMP-TFSI / Mg(TFSI)₂ / tetraglyme.

Σχήμα 3.19 Μεταβολή της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου (Πείραμα 4 ημερών)



Σχήμα 3.20 Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου (Πείραμα 4 ημερών)

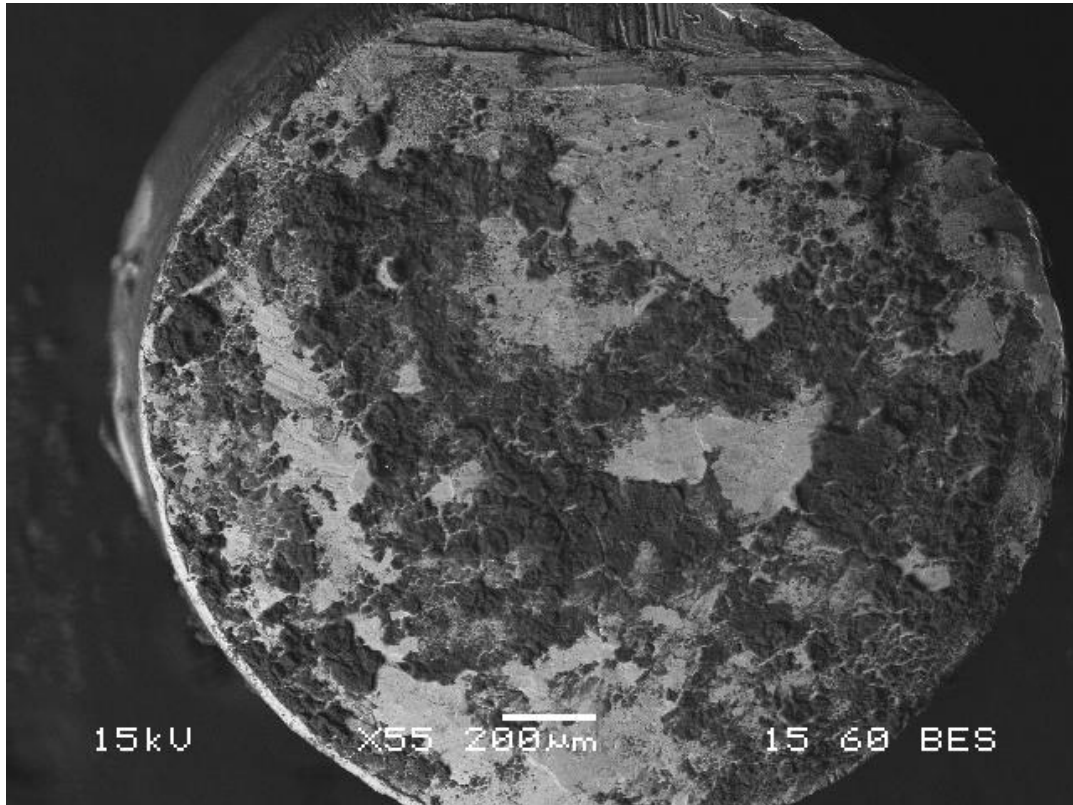


Σύμφωνα με το Σχήμα 3.19, η ένταση του ρεύματος είναι αρχικά πολύ χαμηλή, ίση με 6.62mA και μειώνεται γρήγορα (μέσα στα πρώτα 20 min) σε 3mA, περίπου. Στη συνέχεια και μέχρι τις τρεις πρώτες ώρες, η ένταση του ρεύματος αυξάνεται έως τη τιμή των 26mA. Έπειτα, αρχίζει η πτώση της και μετά από 30 ώρες περίπου, ισορροπεί μεταξύ των τιμών 6 και 12mA. Αντίστοιχα, η τάση του κελιού ξεκινά από μια χαμηλή τιμή (0.4V) και αυξάνεται γρήγορα, στα πρώτα 5 min σε 2.9V. Στη συνέχεια και μέχρι τις τρεις πρώτες ώρες, η τάση του κελιού αυξάνεται συνεχώς, φτάνοντας στην τιμή 3.2V. Έπειτα η τάση του κελιού μειώνεται ελάχιστα και μετά από τις πρώτες 15 ώρες ισορροπεί στην τιμή 3V.

Η αρχική αύξηση της έντασης του ρεύματος και της τάσης του κελιού (στο διάστημα των πρώτων 3 ωρών) οφείλεται μάλλον σε πεδήσεις που σχετίζονται με την κεραμική μεμβράνη που συνδέει τον καθοδικό με τον ανοδικό χώρο. Η μεμβράνη αυτή είναι μικροπορώδης και αρχικά, μέχρι να διαβρεχθεί πλήρως με το διάλυμα, εμποδίζεται η αγωγή του ρεύματος μέσα από αυτήν. Έτσι, στο κύκλωμα του ηλεκτρολυτικού κελιού παρατηρούνται σημαντικές πτώσεις τάσης που για να υπερνικηθούν και να διατηρηθεί σταθερό το καθοδικό δυναμικό, απαιτείται αύξηση του ρεύματος και της τάσης. Στη συνέχεια, η μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο είναι ίδια με αυτήν που παρατηρήθηκε στο πείραμα των 5 ωρών και οφείλεται στους ίδιους λόγους που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο.

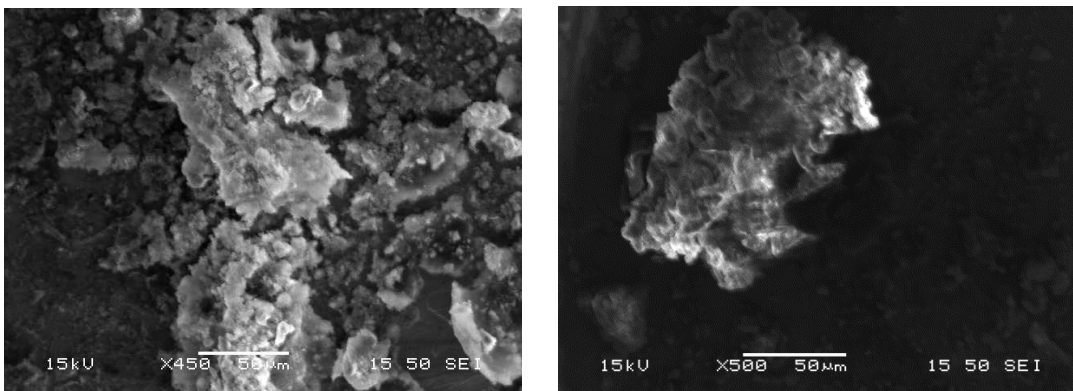
Επίσης, σύμφωνα με το Σχήμα 3.19, στο διάγραμμα ρεύματος – χρόνου εμφανίζονται έντονες κορυφές κατά τη διάρκεια του πειράματος που συνεπάγονται στιγμιαία αύξηση του ρεύματος. Η αύξηση αυτή συνδέεται με την εμφάνιση φυσαλίδων αερίου που παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά στην κάθοδο, οι οποίες παθητικοποιούν την επιφάνεια της καθόδου με συνέπεια την αύξηση του ρεύματος. Μόλις οι φυσαλίδες αυτές απομακρύνονταν από το ηλεκτρόδιο, το ρεύμα επανερχόταν στην τιμή ισορροπίας του. Οι φυσαλίδες που σχηματίστηκαν στην κάθοδο οφείλονται σε κάποια αναγωγική δράση, κατά την οποία παράγεται αέριο και συνδέονται πιθανόν, με την αναγωγή του Gm4.

Στην Εικόνα 3.5 που ακολουθεί παρουσιάζεται η κάθοδος του κελιού, κατά την παρατήρηση της στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μετά το τέλος του πειράματος και τον καθαρισμό της με ισοπροπανόλη και απιονισμένο νερό.

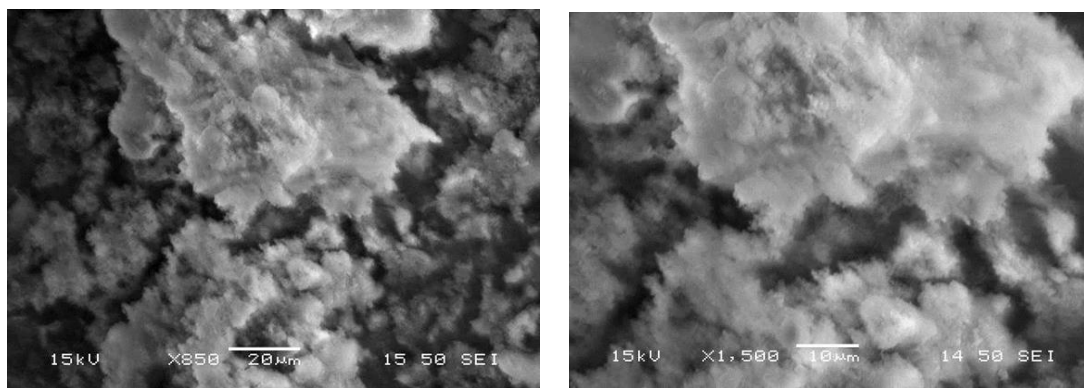


Εικόνα 3.5 – Επιφάνεια καθόδου μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης των 4 ημερών

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5, η απόθεση φαίνεται μορφολογικά ίδια με αυτήν, του πειράματος των 5 ωρών, ωστόσο εκτείνεται σε μικρότερη επιφάνεια. Πρακτικά και η απόθεση αυτή φαίνεται να έχει τη μορφή ενός φιλμ, στο οποίο παρατηρούνται ασυνέχειες που μοιάζει να έχουν δημιουργηθεί λόγω κάποιων επιφανειακών τάσεων. Ωστόσο, η απόθεση αυτή φαίνεται να είναι περισσότερο αναπτυγμένη και η μορφή της μοιάζει μάλλον με δενδριτική (Εικόνες 3.6 και 3.7).



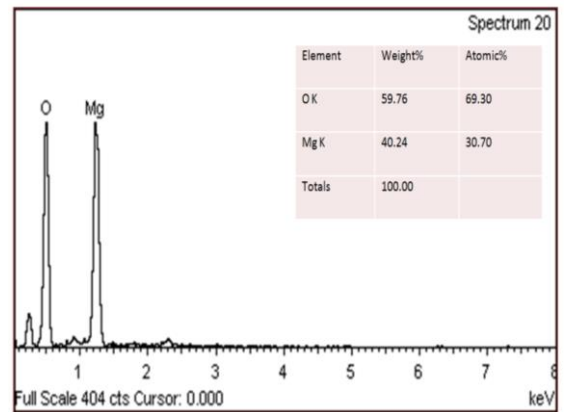
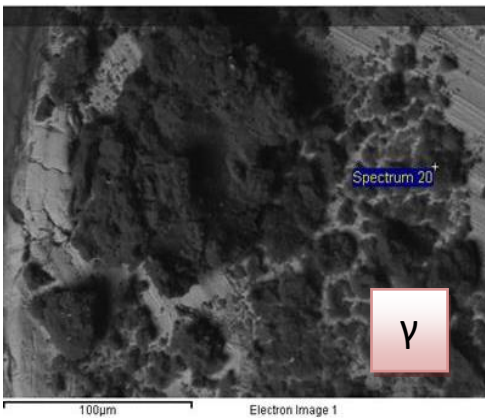
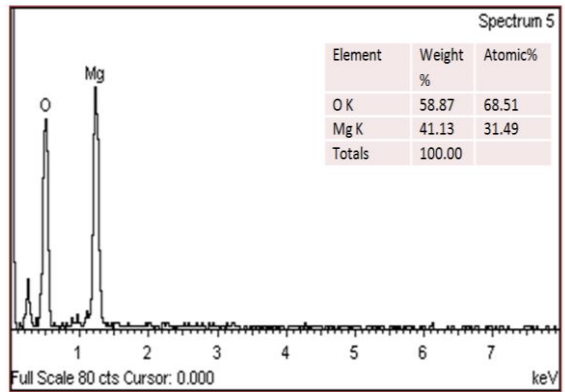
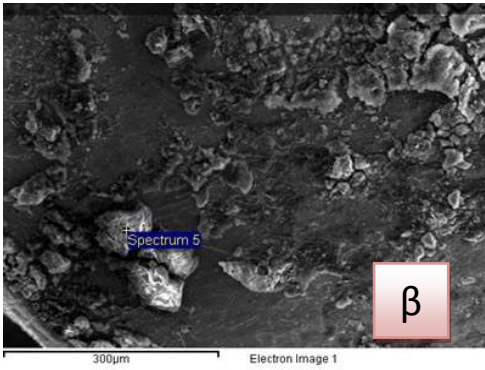
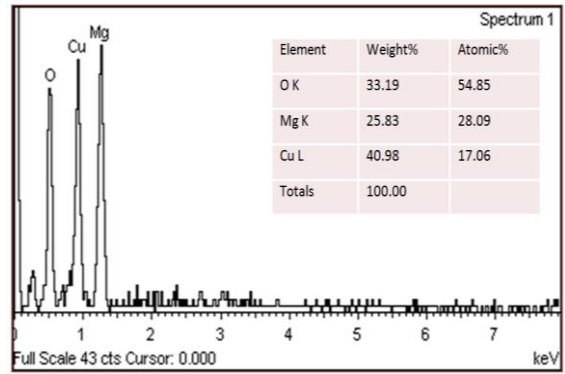
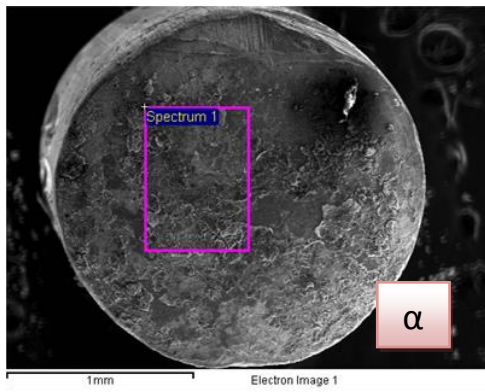
Εικόνα 3.6 – Περιοχές καθοδικής απόθεσης μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης των 4 ημερών



Εικόνα 3.7 – Μεγέθυνση καθοδικής απόθεσης μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης των 4 ημερών

Η χημική ανάλυση που έγινε σε επιλεγμένα σημεία της καθοδικής απόθεσης (Εικόνα 3.8 α, β και γ), αποκάλυψε την ύπαρξη μαγνησίου που βρίσκεται σε οξειδωμένη μορφή, όπως συνέβαινε και στην απόθεση του πειράματος των 5 ωρών. Σύμφωνα με τον ατομικό λόγο μαγνησίου – οξυγόνου, το μαγνήσιο με το οξυγόνο σχηματίζει MgO . Επιπλέον κατά τη μικροανάλυση της απόθεσης, εντοπίστηκε σε κάποια σημεία της και χαλκός που οφείλεται στο υπόστρωμα της καθόδου. Ωστόσο, δεν εντοπίστηκε σε κανένα από τα σημεία που αναλύθηκαν θείο, όπως είχε γίνει στο πείραμα των 5 ωρών.

Η απουσία θείου από την απόθεση είναι κατ' αρχάς πολύ ενθαρρυντικό γεγονός. Γενικά, η προσθήκη του tetraglyme στο διάλυμα του ιοντικού υγρού / Mg και η βελτίωση του ιξώδους και της αγωγιμότητας που είχε σαν αποτέλεσμα, φαίνεται να εμπόδισαν την παρουσία ιόντων $TFSI^-$ στη διεπιφάνεια και κατά συνέπεια, την ρόφηση / αναγωγή τους στην κάθοδο, είτε ως μεμονωμένα ανιόντα, είτε ως σύμπλοκα χημικά είδη του μαγνησίου. Μάλιστα, η απουσία θείου από την απόθεση σε συνδυασμό με το σχηματισμό φυσαλίδων αερίου στην κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση, ενισχύει τη θεώρηση ότι παρουσία του tetraglyme στο διάλυμα, το μαγνήσιο μάλλον συμπλοκοποιείται από αυτό και ανάγεται στην κάθοδο του κελιού με τη μορφή ενός διαφορετικού χημικού είδους, οδηγώντας πολύ πιθανόν, στο σχηματισμό καθαρού μετάλλου.



Εικόνα 3.8 Χημική ανάλυση με EDS σε σημεία της καθοδικής απόθεσης (Πείραμα 4 ημερών)

Κεφάλαιο 4^ο Συμπεράσματα

Το κεφάλαιο αυτό, είναι ο επίλογος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, στην οποία διερευνήθηκε η ηλεκτρολυτική παραγωγή του μαγνησίου από υδροφόβα ιοντικά διαλύματα.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτή την έρευνα είναι :

1. Το άλας $MgTFSI_2$ διαλύεται εύκολα και σε ελάχιστο χρονικό διάστημα στο ιοντικό υγρό BMP-TFSI, σε θερμοκρασία άνω των $60^{\circ}C$ και παρουσία ανάδευσης.
2. Ο οργανικός διαλύτης tetraglyme αναμειγνύεται με το διάλυμα BMP-TFSI/ $MgTFSI_2$ σε διάφορες αναλογίες, εύκολα και αρκετά γρήγορα. Η ανάμειξη μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσία ανάδευσης.
3. Η προσθήκη του άλατος $MgTFSI_2$ στο διάλυμα του ιοντικού υγρού, μειώνει σημαντικά την αγωγιμότητά του και αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος.
4. Η προσθήκη του οργανικού διαλύτη tetraglyme στο διάλυμα BMP-TFSI/ $MgTFSI_2$ μειώνει σημαντικά το ιξώδες του, ενισχύοντας έτσι τη διάχυση των ιόντων στο κελί της ηλεκτρόλυσης. Επιπλέον, το διάλυμα που περιέχει το tetraglyme παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας μέχρι τη θερμοκρασία των $70^{\circ}C$. Οι δύο αυτές παρατηρήσεις, οδηγούν στο συμπέρασμα πως η προσθήκη tetraglyme στο διάλυμα ιοντικού υγρού / άλατος βελτιώνει ουσιαστικά τις ιδιότητες του στη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση.
5. Η μελέτη της μοριακής δομής των χημικών ειδών των διαλυμάτων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου δεν έδωσε κάποια πληροφορία για τη δημιουργία ενός διαφορετικού χημικού είδους ή δεσμού.
6. Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος BMP-TFSI/ $MgTFSI_2$ έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση οξειδωμένου μαγνησίου με ταυτόχρονη παρουσία θείου.
7. Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος BMP-TFSI/ $MgTFSI_2$ /Gm4 έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση οξειδωμένου μαγνησίου, χωρίς τη συναπόθεση θείου. Αυτό συνέβηκε λόγω της βελτίωσης του ιξώδους και αγωγιμότητας του διαλύματος που ευνόησε τη μεταφορά μάζας προς την καθοδική επιφάνεια, αποτρέποντας τη συγκέντρωση ανιόντων $TFSI^-$, αλλά και λόγω πιθανής συμπλοκοποίησης του Mg με το tetraglyme και την αναγωγή των σχηματιζόμενων χημικών ειδών στην κάθοδο του κελιού. Η δεύτερη υπόθεση ενισχύεται από το σχηματισμό αερίου στην κάθοδο του κελιού κατά την ηλεκτρόλυση που μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του tetraglyme.
8. Η ηλεκτρολυτική παραγωγή μαγνησίου με τη χρήση ιοντικών υγρών είναι δυνατή και στο μέλλον αναμένεται να μελετηθεί η μέθοδος αυτή και βελτιωθεί ακόμη περισσότερο. Όμως, θα πρέπει για την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα, να ληφθούν υπόψιν πολλοί παράγοντες που συνδέονται με την απόδοση και την οικονομικότητα της.

Βιβλιογραφία

- [1] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/12/magnesium> (September 2016)
- [2] C.J.P Ball: "The history of Magnesium", *J Inst. Met.* 84 (1955/56) 399
- [3] *Magnesium PDF*
- [4] <http://www.chemistryexplained.com/elements/L-P/Magnesium.html>-September 2016
- [5] <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/magnesium/application.shtml>-September 2016
- [6] <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/magnesium/resources&production.shtml>-September 2016
- [7] <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/magnesium.html>-September 2016
- [8] Aghion E, Golub G (2006) *Production Technologies of Magnesium*. In: Horst E F, Morddike BL (eds) *Magnesium Technology, Metallurgy, Design Data, Applications*. Springer: 30- 62.
- [9] Duhaime P, Mercille P, Pineau M (2002) *Electrolytic process technologies for the production of primary magnesium*. *Trans. Inst. Min. Metall. (Section C; Mineral Process. Ext. Metall.)* 111: C53-C55
- [10] Suojiang Zhang, a... Ning Sun, Xuezhong He, Xingmei Lu, and Xiangping Zhang [jpcrd21pdf](#) (2006) *Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation*
- [11] Frank Andres, Douglas MacFarlane, Andrew Abbott (2008), *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH
- [12] https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.pdf-September 2016
- [13] Maciej Galinski , Andrzej Lewandowski, Izabela Stepniak (2006) *Ionic Liquids as Electrolytes*, *Electrochimica Acta* 51
- [14] B. Clare, A. Sirwardana & D. R. MacFarlane (2009). «*Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids*», Springer Publisher, p 17-18
- [15] C. Austen Angell (2007). «*Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications*» *Acc. Chem. Res.*, Vol. 40, No 11, pp. 1228–1236.
- [16] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff & C. Feldmann (2011). «*Ionic Liquids: New Perspectives for Inorganic Synthesis*». *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Publishing, Vol. 50, pp. 11050 – 11060
- [17] C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Li, & S. Dai (2010). «*Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids*» *Angewandte Chemie* Vol. 122 pp 6114 –6117
- [18] ULLMANN'S *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Willey-VCH Ed., Vol. 19: Ionic liquids, pp. 548.
- [19] Hui Jin , Bernie O'Hare , Jing Dong , Sergei Arzhantsev , Gary A. Baker , James F. Wishart , Alan J. Benesi, and Mark Maroncelli *Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Various Anions and the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion with Various Cations*
- [20] Masaki Yamagata, Yasushi Katayama, and Takashi Miura, (2006), *Electrochemical Behavior of Samarium, Europium, and Ytterbium in Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt Systems*, *Journal of The Electrochemical Society*,
- [21] Kosuke Izutsu, (2009), *Electrochemistry of non aqueous*, Wiley-VCH
- [22] http://www.chem.auth.gr/content/physical_lab/Sotiropoulos/Teaching/Postgraduate/eMSc/eVoltam.pdf September 2016
- [23] Hiroyuki Ohno, (2005), *Electrochemical Aspects*, Wiley, Chapter 4
- [24] R.Kellner, J.M.Mermet, M.Otto, H.M.Widmer,(1997), *Analytical Chemistry*" Wiley-VCH

- [25] Sara Randstrom, Maria Montanino, Giovanni B. Appetecchi, Carina Lagergren, Angelo Moreno, Stefano Passerini (2008), *Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*, *Electrochimica Acta*
- [26] Patrick C Howlett, Ekaterina I.Izgorodina, Maria Forsyth, Douglas R.MacFarlane, 2006, *Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquids*, *Z.Physical Chemistry* 220 (2006) pg 1483-1498