



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

“Ηλεκτρολυτική παραγωγή Al από διαλύματα ιοντικών υγρών”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σπαθαριώτης Στυλιανός

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016

(Αυτή η σελίδα είναι σκόπιμα λευκή)



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

“Ηλεκτρολυτική παραγωγή ΑΙ από διαλύματα ιοντικών υγρών”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σπαθαριώτης Στυλιανός

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 20 / 09 / 2016

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής, (Υπογραφή)

Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής, (Υπογραφή)

Καραντώνης Αντώνης, Καθηγητής, (Υπογραφή)

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016

Πρόλογος

Η παρούσα ερευνητική εργασία αποτελεί την Διπλωματική μου Εργασία στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Όλη η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π από τον Μάρτιο μέχρι τον Ιούλιο του 2016, υπό την επίβλεψη του κ. Δημήτριου Πάνια, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η δυνατότητα της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης αλουμινίου από ιοντικά υγρά, στα οποία είχαν διαλυθεί άλατα αλουμινίου. Η διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται με την ηλεκτρόλυση διαλύματος ιοντικού υγρού / άλατος αλουμινίου, από το οποίο ανακτήθηκε αλουμίνιο.

Για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης έρευνας χρειάστηκε αρκετή προσπάθεια κυρίως προσωπική αλλά και από όσους με στήριξαν και με βοήθησαν για την πραγματοποίηση της. Αλλάζοντας περιβάλλον από τις παρακολουθήσεις μαθημάτων στην πραγματοποίηση έρευνας ξαφνικά ο πήχης τέθηκε ένα επίπεδο ψηλότερα. Κλήθηκα να φέρω εις πέρας ένα απαιτητικό έργο, από το οποίο αποκόμισα πολλές γνώσεις σχετικά με τα διαλύματα ιοντικών υγρών και εξοικειώθηκα με το περιβάλλον εργαστηρίου, όπου εργαζόμουν αρκετές ώρες καθημερινά σαν ερευνητής.

Ο στόχος τέθηκε και επιτεύχθηκε μετά από πολύ δουλειά και πριν ξεκινήσω την ανάλυση του θέματος αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους που η βοήθεια τους ήταν πολύτιμη σε αυτή την πορεία. Αρχικά, πολλές ευχαριστίες οφείλω στον καθηγητή κ. Δ. Πάνια για την ανάθεση του θέματος, το ενδιαφέρον που έδειξε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, μέσω της καθοδήγησής του.

Επίσης, είμαι απεριόριστα ευγνώμων στην Δρ. Ιωάννα Γιαννοπούλου, Ερευνήτρια του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, για την ενεργή συμμετοχή της σε κάθε στάδιο αυτού του έργου, την υποστήριξη της και για όλες τις συμβουλές της, όπως και την Υποψήφια Διδάκτορα Pritii Tam Wai Yin, καθώς η διπλωματική μου ήταν κομμάτι της διδακτορικής της έρευνας. Την ομάδα

συμπλήρωσε η συμφοιτήτριά μου Μαρία – Ιωάννα Πατέλη, με την οποία υπήρξε ένα κλίμα άριστης συνεργασίας και αλληλοβοήθειας, εργαζόμενοι και οι δύο για παραπλήσια θέματα.

Τέλος, ευχαριστώ όλους τους ανθρώπους του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. που με δέχθηκαν στην εργαστηριακή ομάδα και με βοήθησαν στην εξοικείωση μου με το χώρο και με τα όργανα του εργαστηρίου.

ΣΠΑΘΑΡΙΩΤΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ
Οκτώβριος 2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα	6
Κατάλογος Σχημάτων	8
Κατάλογος Πινάκων	9
Κατάλογος Εικόνων	9
Περίληψη	11
Abstract	12
Εισαγωγή	13
Κεφάλαιο 1^ο : Θεωρητικό Μέρος	16
1.1 Παραγωγή AI σήμερα	17
1.2 Ιοντικά υγρά	20
1.2.1 Εισαγωγή	20
1.2.2 Ορισμός	20
1.2.3 Δομή και κατηγορίες ιοντικών υγρών	22
1.2.4 Ιδιότητες ιοντικών υγρών για ηλεκτροχημικές εφαρμογές	24
1.3 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	29
Κεφάλαιο 2^ο : Πειραματική Διαδικασία και Διατάξεις	30
2.1 Πρώτες ύλες	31
2.2 Πειραματικές διαδικασίες και διατάξεις	32
2.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων	32
2.2.2 Μετρήσεις ιδιοτήτων των διαλυμάτων	38
2.2.3 Διάταξη πειραμάτων ηλεκτρόλυσης	46
Κεφάλαιο 3^ο : Παρουσίαση των Αποτελεσμάτων – Συζήτηση	50

3.1 Ιδιότητες ιοντικού υγρού και του διαλύματός του με το άλας $\text{Al}(\text{OTf})_3$	51
3.2 Ηλεκτρολυτική ανάκτηση Al από το ιοντικό υγρό BMP – TFSI	65
3.2.1 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 1 ^ο	67
3.2.2 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 2 ^ο	71
3.2.3 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 3 ^ο	76
3.2.3 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 4 ^ο	81
Κεφάλαιο 4^ο : Συμπεράσματα	86
Βιβλιογραφικές Αναφορές	88

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα		Σελ.
Σχήμα 1.1.	Δομή του πρωτικού ιοντικού υγρού 2-imidazolidone-CF ₃ COOH	23
Σχήμα 1.2.	Δομή απρωτικών ιοντικών υγρών	23
Σχήμα 2.1.	Διάγραμμα τυπικού κυκλικού βολταμογραφήματος	43
Σχήμα 3.1.	Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών στην IR φασματοσκοπία	52
Σχήμα 3.2.	(α) Φάσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας διαλύματος, άλατος και ιοντικού υγρού	53
Σχήμα 3.3	(α) Γραμμική εξίσωση συσχέτισης του ιξώδους με τη θερμοκρασία και (β) Παράμετροι της Εξίσωσης Arrhenius για το ιοντικό υγρό και για το διάλυμα αντίστοιχα	56
Σχήμα 3.4.	Διάγραμμα ιξώδους ιοντικού υγρού και διαλύματος	57
Σχήμα 3.5	(α) Διάγραμμα γραμμικής συσχέτισης αγωγιμότητας – θερμοκρασίας και (β) οι παράμετροι της εξίσωσης για το ιοντικό υγρό και το διάλυμα αντίστοιχα	59
Σχήμα 3.6	Γραφική παράσταση της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του ιοντικού υγρού και του διαλύματός του με το άλας αλουμινίου	60
Σχήμα 3.7	Διαγραμματική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας (α) ιοντικού υγρού, (β) διαλύματος ιοντικού υγρού / Al	62
Σχήμα 3.8	Διαγραμματική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας (α) αιθανόλης και (β) διαλύματος αιθανόλης / Al	63
Σχήμα 3.9	Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 1ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης	67
Σχήμα 3.10	Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 2ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης	71
Σχήμα 3.11	Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού, συναρτήσει του χρόνου, στο 2ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης	72
Σχήμα 3.12	Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 3ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης	76
Σχήμα 3.13	Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου στο 3ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης	77
Σχήμα 3.14	Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου στο 4ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης	81
Σχήμα 3.15	Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 4ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας		Σελ.
Πίνακας 1.1	Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων οργανικών διαλυτών – ιοντικών υγρών	24
Πίνακας 3.1	Χημική ανάλυση τριών δειγμάτων του διαλύματος	51
Πίνακας 3.2	Πυκνότητα του ιοντικού υγρού BMPTFSI και του διαλύματός του με το $Al(OTf)_3$	54
Πίνακας 3.3	Μετρήσεις ιξώδους του ιοντικού υγρού και του διαλύματος με το άλας αλουμινίου	55
Πίνακας 3.4	Αγωγιμότητα διαλύματος και ιοντικού υγρού	57
Πίνακας 3.5	Συνοπτική παρουσίαση των συνθηκών των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης	65
Πίνακας 3.6	Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης διαλυμάτων των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης	66

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα		Σελ.
Εικόνα 1.1	Εγκάρσια τομή λεκάνης ηλεκτρόλυσης της βιομηχανικής παραγωγής αλουμινίου	17
Εικόνα 1.2	Σχηματισμός ιοντικών υγρών	21
Εικόνα 1.3	Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ιοντικών υγρών	21
Εικόνα 1.4	Χρήσεις ιοντικών υγρών	27
Εικόνα 2.1	(α) ιοντικό υγρό BMPTFSI, (β) διάλυμα αιθανόλης, (γ) άλας $Al(OTf)_3$, (δ) άλας $AlCl_3$.	32
Εικόνα 2.2	Αντιδραστήρας minireactor	33
Εικόνα 2.3	Διάταξη διήθησης υπό κενό (α) και σχηματισμός παχύρευστης φάσης κατά τη διήθηση (β)	33
Εικόνα 2.4	Διάλυση άλατος $AlCl_3$ σε αιθανόλη	34
Εικόνα 2.5	(α) Σχηματισμός καφεκίτρινων ατμών κατά τη θέρμανση των δειγμάτων, μετά την προσβολή τους με διάλυμα HNO_3 και (β) δείγματα πριν την επανάληψη αυτής της διαδικασίας	36
Εικόνα 2.6	(α) Στάδιο διαλυτοποίησης των δειγμάτων με βασιλικό νερό, (β) διήθηση των υδατικών διαλυμάτων, (γ) ογκομέτρηση διαλυμάτων, (δ) διαλύματα προς χημική ανάλυση	37
Εικόνα 2.7	Ζυγός ακριβείας	38
Εικόνα 2.8	Spectrum 100	39
Εικόνα 2.9	Πειραματική διάταξη μετρήσεων αγωγιμότητας	40
Εικόνα 2.10	Αγωγιμόμετρο HandyLab	41
Εικόνα 2.11	(α) Ιξωδόμετρο, (β) (γ) εξοπλισμός	42

Εικόνα 2.12	(α) Λήψη δειγμάτων για κυκλική βολταμετρία και (β) ξήρανση αυτών	43
Εικόνα 2.13	Διάταξη κυκλικής βολταμετρίας	44
Εικόνα 2.14	Ηλεκτρολυτικό κελί	44
Εικόνα 2.15	(α) Πειραματική διάταξη ηλεκτρόλυσης και (β) ηλεκτρολυτικό κελί	46
Εικόνα 3.3	Μικροανάλυση σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου	70
Εικόνα 3.4	Εικόνα της καθοδικής επιφάνειας μετά το 2ο πείραμα ηλεκτρόλυσης (μεγέθυνση x50)	73
Εικόνα 3.5	Μικροανάλυση EDS σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου του 2ου πειράματος	74
Εικόνα 3.6	Μικροανάλυση EDS σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου του 2ου πειράματος	75
Εικόνα 3.7	Άποψη της καθοδικής επιφάνειας κατά την παρατήρηση στο SEM μετά το (α) 3ο πείραμα και (β) 1ο πείραμα	78
Εικόνα 3.8	Μικροανάλυση σε διάφορα σημεία της καθόδου του 3ου πειράματος, όπου διαπιστώθηκε μικρή απόθεση Al	79
Εικόνα 3.9	Μικροανάλυση σε διάφορα σημεία της καθόδου του 3ου πειράματος, όπου φαίνεται υψηλή απόθεση Si	80
Εικόνα 3.10	Εικόνα της καθοδικής επιφάνειας μετά το 4ο πείραμα ηλεκτρόλυσης (α) μεγέθυνση x50 (β) μεγέθυνση x90	83
Εικόνα 3.11	Μικροανάλυση σε διάφορα σημεία της καθόδου του 4ου πειράματος, όπου διαπιστώθηκε απόθεση Al της τάξεως του 15% κ.β.	85

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εργαστηριακή διερεύνηση μίας καινούργιας μεθόδου παραγωγής αλουμινίου, η οποία βασίζεται στην ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από διάλυμα ιοντικού υγρού. Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της έρευνας, ήταν η αναζήτηση μίας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση του αλουμινίου από ένα μη υδατικό διάλυμα, σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Προφανώς, αναγκαία προϋπόθεση για την εφαρμογή αυτής της νέας μεθόδου, αποτελεί η επιτυχής ανάκτηση του αλουμινίου.

Η εργασία αποτελείται από δύο τμήματα, το θεωρητικό υπόβαθρο και την πειραματική εργασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Στο θεωρητικό μέρος αναλύεται η υπάρχουσα μέθοδος παραγωγής αλουμινίου, η οποία στηρίζεται στην ηλεκτρόλυση άνυδρης αλουμίνας σε τήγμα κρυόλιθου. Ωστόσο, το ενεργειακό κόστος αυτής της μεθόδου, σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της, ώθησαν την έρευνα στην προσπάθεια ανάκτησης του αλουμινίου από ιοντικά υγρά. Τα ιοντικά υγρά θεωρούνται πολλά υποσχόμενοι ηλεκτρολύτες για την ανάκτηση δραστικών μετάλλων, όπως το αλουμίνιο, λόγω του ευρείας ηλεκτροχημικής τους σταθερότητας, της χαμηλής τοξικότητας τους και των ανεπαίσθητων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούν. Τέλος, παραθέτονται οι έρευνες μαζί με τα στοιχεία που έπαιξαν το σημαντικότερο ρόλο για τη διεξαγωγή της ερευνητικής μελέτης στη Διπλωματική Εργασία.

Η πειραματική εργασία ξεκινάει με τον σχηματισμό διαλυμάτων από πρώτες ύλες που τις αποτελούσαν τόσο στερεά, όσο και υγρά υλικά. Στις στερεές πρώτες ύλες περιλαμβάνονται τα δύο άλατα αλουμινίου ($\text{Al}(\text{OTf})_3$ και AlCl_3) που χρησιμοποιήθηκαν και στις υγρές, το ιοντικό υγρό BMPTFSI και το διάλυμα αιθανόλης. Ο χαρακτηρισμός των διαλυμάτων που σχηματίστηκαν από τη διάλυση των αλάτων στο ιοντικό υγρό περιελάμβανε: χημική ανάλυση, μετρήσεις πυκνότητας, μετρήσεις ιξώδους και αγωγιμότητας, λήψη φάσματος υπέρυθρης φασματοσκοπίας και κυκλική βολταμετρία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, καθορίστηκαν οι παράμετροι των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν σε κελί δύο χώρων, με καθολύτη το διάλυμα BMPTFSI / $\text{Al}(\text{OTf})_3$ και ανολύτη το διάλυμα αιθανόλης / AlCl_3 . Μετά το πέρας των πειραμάτων αυτών, η κάθοδος του ηλεκτρολυτικού κελιού παρατηρήθηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope).

ABSTRACT

The objective of the present thesis is the investigation of a new method for the aluminium production, using ionic liquids. The basic idea behind the direction of this research was to find a method that will allow the recovery of aluminium from a non-aqueous solution at low temperatures and ambient conditions. Obviously, the efficiency of electrolysis for the recovery of aluminium from the ionic liquid is a prerequisite for the implementation of this new method.

The study consists of two parts, the theoretical background and the whole process in itself that was realized in the laboratory of Metallurgy of the National Technical University of Athens. In the theoretical part is analysed the present aluminium production process, which is based on the electrolysis of aluminium oxide (Al_2O_3) in molten cryolite. However, the energy cost in combination with the environmental impact has impelled the research towards the recovery of aluminium using ionic liquids. The ionic liquids are considered to be the most promising possible extracting agents studied over the last years, due to their low toxicity and the imperceptible environmental impact they cause. Ionic liquids are remarkable solvents because of their properties, such as their significant solvating action, the low melting point and low vapor pressure. Finally, we cite all the investigations and the elements that played the most important role for the conduct of the whole research that follows.

The experimental process begins with the dissolution of the solid raw materials into the liquids used. The solid raw materials are the aluminium salts $\text{Al}(\text{OTf})_3$ and AlCl_3 and the liquid ones, the ionic liquid BMPTFSI and the ethanol solution. The characterization of the solutions was made through: chemical analysis, density measurement, viscosity and conductivity measurements, FTIR analysis, cyclic voltammetry. The results of the above measurements determined the parameters for the electrolysis experiments. The experiments took place in a two compartment cell using $\text{Al}(\text{OTf})_3$ – BMPTFSI as catholyte and the AlCl_3 – ethanol as anolyte. Finally the cathode was sent to SEM for observation.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία στηρίζεται στην εργαστηριακή έρευνα για την αναζήτηση εναλλακτικού τρόπου παραγωγής μεταλλικού αλουμινίου, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά (*ionic liquids*). Αντικείμενό της, είναι η διερεύνηση της ανάκτησης του αλουμινίου από το ιοντικό υγρό BMPTFSI. Για την δημιουργία του διαλύματος προς ηλεκτρόλυση χρησιμοποιήθηκε το άλας αλουμινίου $\text{Al}(\text{OTf})_3$.

Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της έρευνας ήταν η αναζήτηση μίας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση του αλουμινίου από ένα μη υδατικό διάλυμα, περιορίζοντας όσο το δυνατόν το ενεργειακό και περιβαλλοντικό κόστος. Επομένως, η υλοποίηση ενός τέτοιου σχεδίου και η εφαρμογή του, ως μία νέα μέθοδο παραγωγής αλουμινίου, βασίζεται ολοκληρωτικά στην αποτελεσματικότητα της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του αλουμινίου.

Η βιομηχανική ιστορία του αλουμινίου ξεκινά μόλις το 1888, όταν ο Γερμανός Bayer βελτιστοποίησε τη μέθοδο παραγωγής της αλουμίνας από τον βωξίτη, εξελίσσοντάς την σε οικονομική μέθοδο παραγωγής. Σήμερα, το αλουμίνιο παράγεται κατά κύριο λόγο σύμφωνα με την ηλεκτρολυτική μέθοδο Hall-Heroult από αλουμίνα, η οποία παράγεται από βωξίτη με τη μέθοδο Bayer.

Η μέθοδος Bayer είναι μία υδρομεταλλουργική διεργασία, κατά την οποία εκχυλίζεται εκλεκτικά το αλουμίνιο από το βωξίτη, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη καυστικό νάτριο (NaOH). Η διεργασία έχει διάφορα στάδια, στα οποία παράγεται η ένυδρη αλουμίνα ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ως ενδιάμεσο προϊόν και η άνυδρη αλουμίνα, ως τελικό (Al_2O_3). Η άνυδρη αλουμίνα χρησιμοποιείται για την παραγωγή του αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Heroult, κατά την οποία το αλουμίνιο παραλαμβάνεται ηλεκτρολυτικά από τήγμα κρυσθίου/αλουμίνας.

Μπορεί αυτές οι δύο μέθοδοι να άνοιξαν τον δρόμο για την βιομηχανική παραγωγή του αλουμινίου το 1888, αλλά για τα σημερινά δεδομένα το ενεργειακό κόστος, σε συνδυασμό με τις σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, έχουν ωθήσει την έρευνα προς την αναζήτηση εναλλακτικών τρόπων παραγωγής του αλουμινίου.

Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα με αξιόλογες ιδιότητες, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι η χαμηλή τάση ατμών, η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, η ευρεία

θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία απαντώνται σε υγρή κατάσταση, η σημαντική διαλυτική τους δράση, η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας.

Λαμβάνοντας όλα τα παραπάνω υπόψη, τέθηκε ως στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας η αναζήτηση ενός αποδοτικού τρόπου παραγωγής αλουμινίου, χρησιμοποιώντας τα ιοντικά υγρά, σε χαμηλές θερμοκρασίες και υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, ο οποίος να μπορεί να ανταγωνιστεί την ενεργοβόρα και ζημιογόνα για το περιβάλλον μέθοδο Hall-Heroult. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του αλουμινίου μέσα από το διάλυμα BMPTFSI / Al(OTf)₃.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει την ακόλουθη δομή:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρατίθεται όλο το θεωρητικό υπόβαθρο που σχετίζεται με τις μεθόδους Bayer και Hall-Heroult, μαζί με τα προβλήματα που σχετίζονται με αυτές. Στη συνέχεια, γίνεται εκτενής σχολιασμός επιστημονικών δημοσιεύσεων που αναφέρονται στα ιοντικά υγρά, παραθέτοντας τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους. Το τελευταίο μέρος του Πρώτου Κεφαλαίου αφορά στην εφαρμογή των ιοντικών ρευστών στην ηλεκτρολυτική ανάκτηση δραστικών μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Το Δεύτερο Κεφάλαιο περιλαμβάνει: (α) τις μεθόδους και τις διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον φυσικοχημικό και ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του αλουμινίου και (β) την αναλυτική περιγραφή των διατάξεων και του πειραματικού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς επίσης και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Τρίτο Κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα της μελέτης της διάλυσης του άλατος του αλουμινίου $Al(OTf)_3$ στο ιοντικό υγρό BMPTFSI και του χαρακτηρισμού των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του αλουμινίου. Στο τέλος του Τρίτου Κεφαλαίου παραθέτονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από το ιοντικό υγρό BMPTFSI.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία κλείνει με το Τέταρτο Κεφάλαιο που συνοψίζει τα συμπεράσματα της μελέτης που επιτελέστηκε.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, δίνονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που συμπεριλήφθησαν στη Διπλωματική Εργασία.

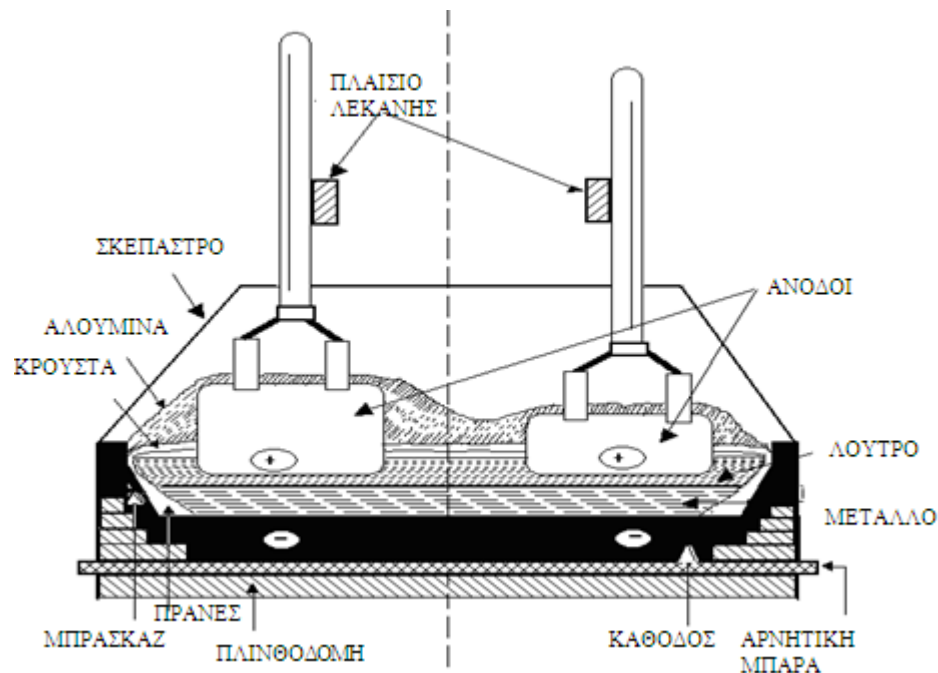
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο:

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Παραγωγή Al σήμερα

Η μέθοδος Hall – Heroult

Η εμπορική παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου ξεκίνησε το 1889 με την ηλεκτρόλυση τήγματος κρυολίθου–αλουμίνας με την μέθοδο Hall – Heroult. Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο, η ηλεκτρόλυση διεξάγεται σε μία λεκάνη– δοχείο από χάλυβα επιστρωμένο με πυρίμαχο, θερμομονωτικό υλικό και άνθρακα. Στην πραγματικότητα, η βάση της λεκάνης είναι επενδυμένη με άνθρακα και αποτελεί την κάθοδο του συστήματος και οι πλευρές με γραφίτιποιημένο ανθρακίτη. Οι άνοδοι κατασκευάζονται από μία πηγή άνθρακα, όπως κοκ και βρίσκονται στο πάνω μέρος της λεκάνης. Στο παρακάτω Σχήμα 1.1 απεικονίζεται μία εγκάρσια τομή λεκάνης ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιείται σήμερα στην βιομηχανία για την παραγωγή αλουμινίου.

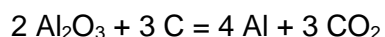


Εικόνα 1.1. Εγκάρσια τομή λεκάνης ηλεκτρόλυσης της βιομηχανικής παραγωγής αλουμινίου

Παρόλο που ο ηλεκτρολύτης σε αυτή την διεργασία είναι ουσιαστικά τήγμενος κρυόλιθος, γίνονται ορισμένες προσθήκες και έτσι ένα μέσο κελί ηλεκτρόλυσης περιέχει περίσσεια AlF_3 (10 – 12%) και CaF_2 (4 – 6%) καθώς και την συστηματική τροφοδοσία αλουμίνας (Al_2O_3). Αυτές οι προσθήκες ενισχύουν την αγωγιμότητα του μέσου ηλεκτρόλυσης και μειώνουν το σημείο τήξης του κρυόλιθου από 1011 °C στους 920 – 970 °C οδηγώντας σε μείωση της κατανάλωσης

ενέργειας. Βέβαια η διαλυτότητα της αλουμίνας μειώνεται επίσης (από 15% σε 6%) και αυτό επηρεάζει την συνολική απόδοση της διεργασίας.

Η βέλτιστη πυκνότητα ρεύματος του κελιού ηλεκτρόλυσης είναι περίπου 1Acm^{-2} με συνολική ένταση 150 – 300 kA (ανάλογα την εγκατάσταση) και τάση 4 – 4,5V ανά λεκάνη. Το αλουμίνιο είναι πιθανώς παρόν ως μείγμα διαφόρων οξυ-φθοριδιούχων ειδών στον ηλεκτρολύτη. Συνεπώς, η ακριβής χημεία του συστήματος δεν είναι γνωστή. Ωστόσο η αναγωγή του αλουμινίου συμβαίνει στην κάθοδο της διάταξης σχηματίζοντας ένα στρώμα υγρού αλουμινίου, ενώ στην άνοδο λαμβάνει χώρα η αντίδραση του οξυγόνου με τον άνθρακα των ανόδων προς διοξείδιο του άνθρακα. Είναι δύσκολο να βρεθεί υλικό αδρανές, το οποίο να αποτελέσει την άνοδο και έτσι η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται πάντα με αναλώσιμα ηλεκτρόδια άνθρακα ώστε η συνολική αντίδραση να είναι: [1]



Η μέθοδος Hall – Heroult καταναλώνει ένα μεγάλο ποσό ηλεκτρικής ενέργειας όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Εκατοντάδες χιλιάδες αμπέρ χρησιμοποιούνται από μία μόνο λεκάνη ηλεκτρόλυσης και μία βιομηχανική εγκατάσταση μπορεί να έχει εκατοντάδες λεκάνες συνδεδεμένες σε σειρά. Σύμφωνα με τον μεγαλύτερο παραγωγό αλουμινίου παγκοσμίως, την εταιρία Alcoa, οι καλύτερες αποδοτικά λεκάνες χρησιμοποιούν περίπου 13 μεγαβατώρες ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή ενός τόνου αλουμινίου, όταν μία μέση λεκάνη χρησιμοποιεί 15MWh/tn Al. Ενδεικτικά το 2010 η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου ήταν 41,4 εκατομμύρια τόνοι. Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν 621 δισεκατομμύρια κιλοβατώρες ηλεκτρικής ενέργειας για την παραπάνω παραγωγή το οποίο αντιστοιχούσε σε πάνω από το 3% της συνολικής τροφοδοσίας ενέργειας παγκοσμίως. Παράλληλα ενδεχόμενη διακοπή ρεύματος για παραπάνω από 4 ώρες σημαίνει στερεοποίηση των τηγμάτων στις λεκάνες και συνεπώς, καταστροφή τους. Γι' αυτό το λόγο, τα περισσότερα εργοστάσια, είτε παράγουν επιτόπου την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνουν, είτε συνδέονται με παραπάνω από μία πηγές ενέργειας. [2] [3]

Εκτός από το ενεργειακό κομμάτι, η διαδικασία Hall – Heroult αποτελεί σημαντική πηγή αέριων υπερφθορανθράκων (PFC) που σχηματίζονται κατά το ανοδικό φαινόμενο. Η αποσύνθεση του κρυόλιθου οδηγεί στον σχηματισμό CF_4 και C_2F_6 , τα οποία ευθύνονται σε μεγάλο βαθμό για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Συνεπώς, η παραγωγή αλουμινίου έχει αναγνωριστεί

ως η μεγαλύτερη πηγή εκπομπών PFC σήμερα. Βέβαια, έχουν γίνει προσπάθειες για την μείωση του συγκεκριμένου φαινομένου και η μέση συνολική αξία των εκπομπών PFC έχει μειωθεί από περίπου 5 kg CO₂/kg Al σε περίπου 2 kg CO₂ / kg Al από το έτος 2000 και σε περίπου 1 kg CO₂ /kg Al κατά το έτος 2006. [4]

Δεδομένης της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας και των άλλων μειονεκτημάτων που συνδέονται με την Hall–Heroult όλα αυτά τα χρόνια η βιομηχανία έχει εξετάσει εναλλακτικές μεθόδους για την παραγωγή αλουμινίου. Αξίζει να σημειωθούν δύο ηλεκτρολυτικές μέθοδοι, ηλεκτρόλυση είτε με χρήση χλωριούχου αργιλίου ή με σουλφίδιο του αργιλίου σαν ηλεκτρολύτης, και δύο μεταλλοθερμικές, η διαδικασία Toth και η ανθρακοθερμική αναγωγή [5]. Στην πρώτη το μαγνήσιο ανάγει τον χλωριούχο αργίλιο και στην δεύτερη ο άνθρακας ανάγει το αλουμίνιο απευθείας σε θερμοκρασία 2000 °C. Εκτός από την ηλεκτρόλυση χλωριούχου αργιλίου, οι άλλες μέθοδοι δεν αναπτύχθηκαν πέρα από εργαστηριακό ή πιλοτικό στάδιο για τεχνικούς και οικονομικούς λόγους.

Από το 1976 και για μερικά χρόνια, η Alcoa λειτούργησε μια μονάδα ηλεκτρόλυσης χλωριούχου αργιλίου με παραγωγή 15.000 τόνους ετησίως. Παρόλα αυτά, η μονάδα αναγκάστηκε να κλείσει αργότερα λόγω του υπερβολικού κόστους παραγωγής άνυδρου χλωριούχου αργιλίου με χλωρίωση της αλούμινας. Το χλωριούχο αργίλιο διαλύεται σε έναν ηλεκτρολύτη αποτελούμενο κυρίως από χλωριούχο νάτριο (NaCl) και χλωριούχο κάλιο (KCl) ή χλωριούχο λίθιο (LiCl). Η ηλεκτρόλυση χλωριούχου αργιλίου παράγει μεταλλικό αλουμίνιο και αέριο χλώριο το οποίο ανακυκλώνεται με χλωρίωση της αλούμινας. Το κύριο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου επί της Hall – Heroult είναι μία εξοικονόμηση 30% στην κατανάλωση ενέργειας. Επιπλέον μέσω αυτής της διαδικασίας αποφεύγονται οι εκπομπές φθορίου και αξιοποιεί καλύτερα τις ανόδους άνθρακα αφού μπορεί να λειτουργήσει με πολυπολικά ηλεκτρόδια γραφίτη. Η θερμοκρασία που πρέπει να επιτευχθεί είναι 700 °C, ακρετά χαμηλότερη συγκριτικά με τηνHall–Heroult, οπότε χρειάζεται λιγότερη θερμική ενέργεια. Βέβαια παρόλο που παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα οι πιθανότητες επιτυχίας παραμένουν αβέβαιες, διότι όπως προαναφέρθηκε τα οικονομικά στοιχεία της παραγωγής πρώτης ύλης – χλωριούχου αργιλίου, παραμένουν ασαφή. Επιπλέον παρατηρήθηκε πρόβλημα διάβρωσης εντός του συστήματος για την κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη. [5][6]

1.2 Ιοντικά υγρά

1.2.1 Εισαγωγή

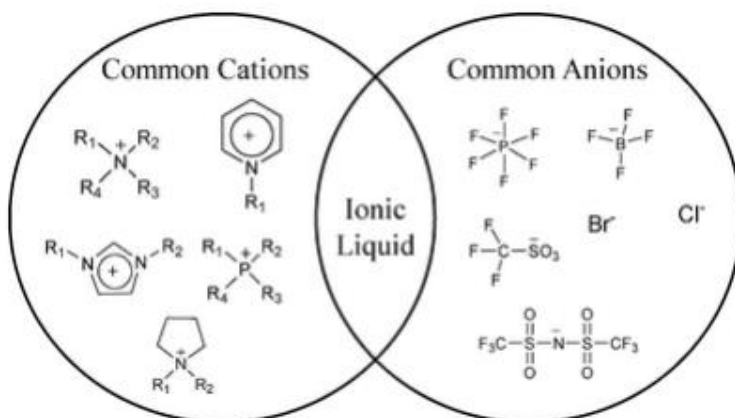
Στο κεφάλαιο αυτού, παρουσιάζονται τα ιοντικά υγρά, μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία εναλλακτικών διαλυτών, ως αντικαταστάτες για τα συμβατικά μέσα στις χημικές διαδικασίες. Με αυξανόμενη την ανησυχία για το περιβάλλον που διαρκώς καταστρέφεται, τα ιοντικά υγρά ως μέσα αντίδρασης (διαλύτες), μπορούν να παρέχουν έναν τρόπο ελαχιστοποίησης της παραγωγής αποβλήτων. Όχι μόνο είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν χημικές αντιδράσεις στα ιοντικά υγρά, αλλά ουσιαστικά συμβάλλουν στην ελαχιστοποίηση των απωλειών του διαλύτη (ανακυκλωσιμότητα). Επομένως, η χρήση των ιοντικών υγρών οδηγεί σε οικολογικά και οικονομικά οφέλη, εκ παραλλήλου δε, προστατεύει την υγεία των χρηστών και θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως “πράσινοι διαλύτες” [7]

1.2.2 Ορισμός

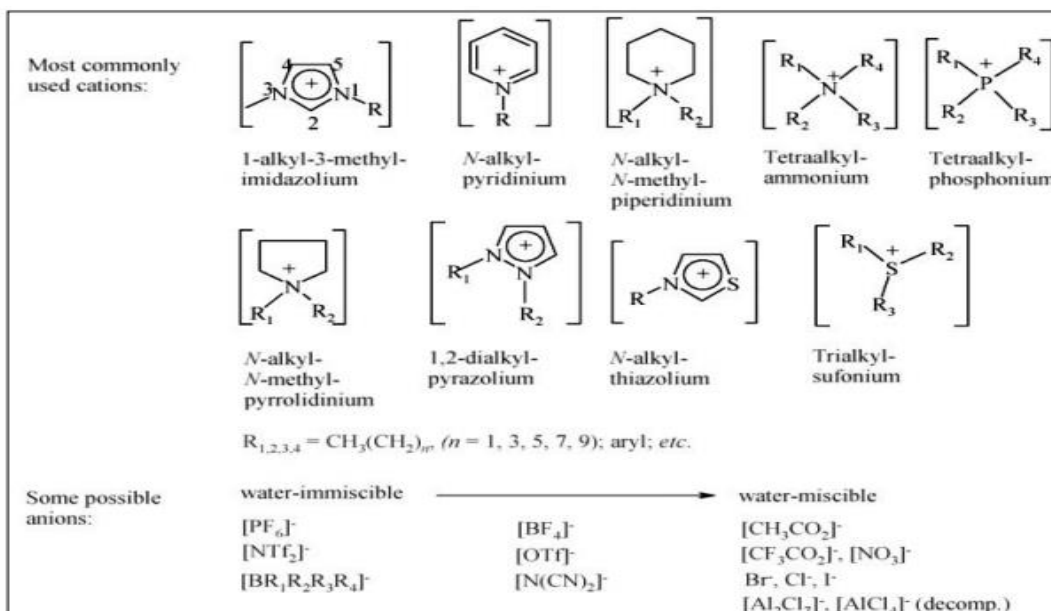
Τα ιοντικά υγρά αποτελούν έναν από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς στη χημική βιομηχανία. Αποτελούν συνδυασμό ενός ασύμμετρου οργανικού κατιόντος και ενός μικρότερου οργανικού ή ανόργανου ανιόντος και έχουν την ικανότητα να βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασίες κάτω από τους 100°C. Η τελική δομή που προκύπτει είναι μη κρυσταλλική αφού δεν υπάρχει δυνατότητα συμμετρικής διάταξης, οπότε σε αντίθεση με τα συνηθισμένα άλατα που είναι στερεά, είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (για τα περισσότερα χρησιμοποιούμενα ιοντικά υγρά). Τα περισσότερα κοινά κατιόντα είναι βασισμένα στα παράγωγα ιμιδαζολίου (imidazolium), πυριδίνιου (pyridinium), πυρρολιδινίου (pyrrolidinium), αμμωνίου (ammonium) και φωσφωρίου (phosphonium). Τα ανιόντα αποτελούνται είτε από πολυπυρηνικά ιόντα, όπως $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, είτε μονοπυρηνικά ιόντα, όπως BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , $ZnCl_3^-$, $CuCl_3^-$, τα οποία οδηγούν σε ουδέτερα στοιχειομετρικά ιοντικά υγρά. Αυτό, λοιπόν, που διαφοροποιεί τα ιοντικά υγρά από τους υπόλοιπους, κοινούς, οργανικούς διαλύτες, είναι ο ιοντικός τους χαρακτήρας, ενώ η ασυμμετρία ανάμεσα στο ανιόν και στο κατιόν τους οδηγεί σε μείωση της ενέργειας πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος με συνέπεια να χαμηλώνει το σημείο τήξης.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες οι οποίες τα καθιστούν ελκυστικά μέσα για τη διεξαγωγή πράσινων καταλυτικών αντιδράσεων.

Κάποιες πολύ σημαντικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών είναι η χημική και θερμική τους σταθερότητα, η μη αναφλεξιμότητα και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Η εξαιρετική τους θερμική σταθερότητα οδήγησε στη χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες λιθίου, αυξάνοντας την ασφάλεια σε εφαρμογές όπως οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και άλλες ηλεκτροχημικές διατάξεις. Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι οι φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα) καθορίζονται από το μήκος της αλυσίδας του κατιόντος ενώ οι χημικές ιδιότητες(διαλυτότητα, χημική και θερμική σταθερότητα κλπ.) καθορίζονται από το ανιόν. [7][9]



Εικόνα 1.2. Σχηματισμός ιοντικών υγρών

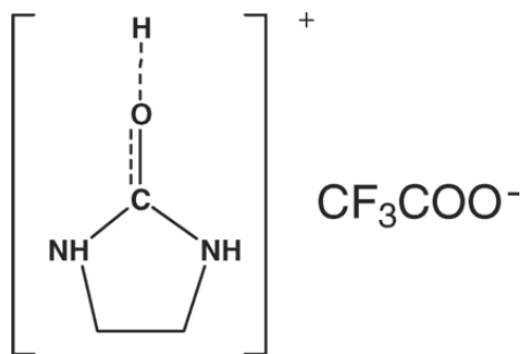


Εικόνα 1.3. Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ιοντικών υγρών

1.2.3 Δομή και κατηγορίες ιοντικών υγρών

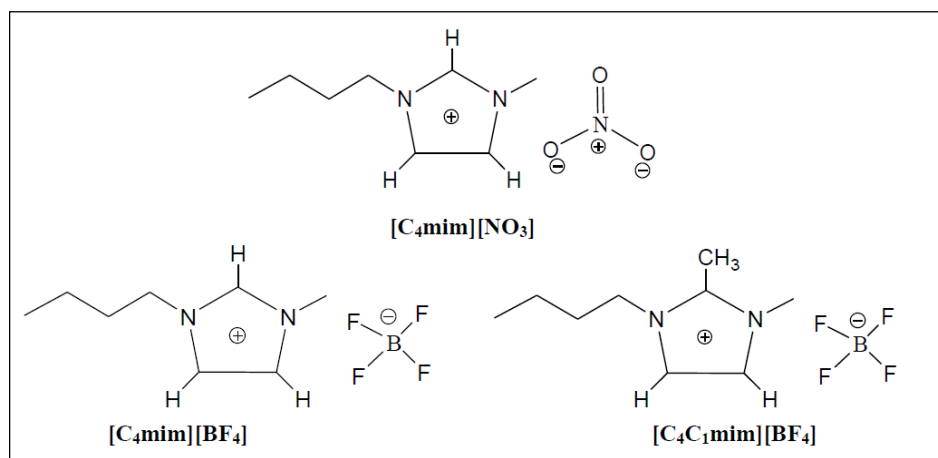
Σε γενικές γραμμές η δομή των ιοντικών υγρών μπορεί να θεωρηθεί αρκετά τυπική, παρότι μικρές αλλαγές προκαλούν πολύ μεγάλες αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα που προκύπτει από την χημική δομή των ιοντικών υγρών είναι ότι μια αλλαγή στη δομή του κατιόντος ή του ανιόντος μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλαγές σε ιδιότητες του ιοντικού υγρού, όπως είναι το ιξώδες, το σημείο τήξης, η διαλυτότητα στο νερό και η πυκνότητα. Γι' αυτό και τα ιοντικά υγρά πολλές φορές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως *designer solvents* (διαλύτες σχεδιασμού). Για παράδειγμα, αντικαθιστώντας το ανιόν PF_6^- με το BF_4^- (στο ίδιο κατιόν) αυξάνεται δραματικά η διαλυτότητα του ιοντικού υγρού στο νερό ενώ αντίθετη επίδραση έχει το ανιόν Tf_2N^- . Επιπλέον, μια αύξηση στην αλυσίδα του κατιόντος επιφέρει μείωση της διαλυτότητας του ιοντικού υγρού στο νερό. Όσον αφορά το είδος και τη φύση των δεσμών που αναπτύσσονται στα ιοντικά υγρά, εκτός από τους συνηθισμένους δεσμούς που συναντάμε σε όλους τους οργανικούς διαλύτες (δεσμοί υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και *vanderWaals*) τα ιοντικά υγρά έχουν και ιοντικές αλληλεπιδράσεις (αμοιβαία ηλεκτροστατική έλξη ή άπωση των φορτισμένων σωματιδίων) γεγονός που τα καθιστά διαλυτά σε πολικές ενώσεις. Παράλληλα, η παρουσία αλκυλικής αλυσίδας στο κατιόν καθορίζει τη διαλυτότά τους σε λιγότερο πολικά ρευστά.[9]

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 κατά Brønsted 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 (i) είτε μέσω της εξουδετέρωσης της βάσης, η οποία συνήθως είναι μία πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη, από οργανικά ή ανόργανα οξέα, (ii) 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. Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται σχηματικά, η δομή ενός πρωτικού ιοντικού υγρού.



Σχήμα 1.1 Δομή του πρωτικού ιοντικού υγρού 2-imidazolidone-CF₃COOH

Στην κατηγορία των ιοντικών υγρών που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως **aprotic ionic liquids** (AILs) περιλαμβάνεται ο μεγαλύτερος αριθμός ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά αυτά, θεωρούνται πολικοί, μη πρωτικοί διαλύτες, καθώς δε σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δεν περιέχουν στο μόριο τους ομάδες, όπως OH, NH₂ και COOH. 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. Παραδείγματα της δομής των απρωτικών ιοντικών υγρών δίνονται παραστατικά, στο Σχήμα 1.2. [3]



Σχήμα 1.2 Δομή απρωτικών ιοντικών υγρών

1.2.4 Ιδιότητες ιοντικών υγρών για ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Δεδομένου του μεγάλου εύρους των ιοντικών υγρών και των εφαρμογών τους, είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν οι ιδιότητες τους και τα χαρακτηριστικά τους. Βιβλιογραφικά, συνήθως δίνεται έμφαση στις διαφορές τους και όχι στις ομοιότητες. Παρακάτω, αναφέρονται οι χαρακτηριστικότερες ιδιότητες, αφού προηγουμένως παρατίθεται ένας συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και των ιοντικών υγρών.

Πίνακας 1.1 Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων οργανικών διαλυτών – ιοντικών υγρών

Ιδιότητα	<u>ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ</u>	<u>ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ</u>
Διαθέσιμος αριθμός διαλυτών	>1000	>1,000,000
Εφαρμοστικότητα	περιορισμένη	ευρεία (πολυλειτουργικότητα)
Καταλυτική δραστηριότητα	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Χειρομορφία	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Τάση ατμών	υπακούει στην εξίσωση Clausius - Clapeyron	αμελητέα τάση ατμών υπό κανονικές συνθήκες
Ευφλεκτότητα	συνήθως εύφλεκτα	συνήθως ΜΗ εύφλεκτα
Διαλυτότητα	ασθενώς διαλυτικοί	Ισχυρά διαλυτικοί
Πολικότητα	συμβατικές θεωρίες πολικότητας	υπό εξέταση
Προσαρμοστικότητα	περιορισμένο εύρος διαθέσιμων διαλυτών	πρακτικά απεριόριστο εύρος διαθέσιμων διαλυτών («διαλύτες του σχεδιαστή»)
Κόστος	συνήθως οικονομικοί	μεταξύ 2 και 100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ανακυκλωσιμότητα	αναγκαία για εξασφάλιση «πράσινης» συμπεριφορά	αναγκαία για οικονομία
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40,000
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	0.6-1.7	0.8-3.3
Δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2

- **Σημείο Τήξης**

Το σημείο τήξης των περισσότερων ιοντικών υγρών είναι ασταθές και αβέβαιο, καθώς αυτά αφενός μπορεί να υποβληθούν σε υπέρψυξη και αφετέρου μπορεί να περιέχουν προσμίξεις.

- **Πτητικότητα**

Για τα τυπικά ιοντικά υγρά, η φυσιολογική θερμοκρασία βρασμού, η οποία συσχετίζεται με την τάση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση, δεν προσδιορίζεται πειραματικά καθώς τα ιοντικά υγρά αποσυντίθεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αναφορές δείχνουν πως μπορούν να αποσταχθούν σε θερμοκρασιακό εύρος 200 – 300°C υπό σημαντικά χαμηλή πίεση και χαμηλό ρυθμό απόσταξης. Η ιοντική φύση (ιοντικότητα) εξηγεί μερικώς την αμελητέα τάση ατμών των ιοντικών υγρών στην υγρή κατάσταση, που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες.

- **Μη ευφλεκτότητα**

Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν από τους λόγους που καθιστούν τα ιοντικά υγρά «πράσινες» εναλλακτικές λύσεις έναντι των οργανικών διαλυτών, κυρίως λόγω της μη πτητικότητας, που συνεπάγεται μη ευφλεκτότητα σε ατμοσφαιρικές και υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, τα ιοντικά υγρά καίγονται και μάλιστα συμπεριφέρονται ως καύσιμα με εξαιρετικό ενεργειακό περιεχόμενο και μπορούν να αντικαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγά της.

- **Θερμική και Χημική Σταθερότητα**

Η έναρξη της θερμικής αποσύνθεσης των ιοντικών υγρών υπολογισμένη με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) απέδωσε υψηλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350 °C.

- **Αγωγιμότητα και 'Ηλεκτροχημικό παράθυρο'**

Η αγωγιμότητα είναι σημαντική ιδιότητα των ιοντικών υγρών καθώς τα τελευταία επιτελούν ρόλο διαλύτη και ηλεκτρολύτη στις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Το εύρος της αγωγιμότητας εκτείνεται από 0,1 σε 20 mS/cm, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι τα ιμιδαζολικής βάσης ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αμμωνιακής βάσης. Η αγωγιμότητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα, το μέγεθος των ιόντων και τα συσσωματώματα. Όσον αφορά στο 'ηλεκτροχημικό παράθυρο', το εύρος του είναι 4,5-5 V, το οποίο είναι ίσο ή ελαφρώς μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των συμβατικών οργανικών διαλυτών, αλλά σημαντικά μεγαλύτερο από των υδατικών ηλεκτρολυτών. Η πρόκληση είναι ο σχεδιασμός ιοντικών υγρών με ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο σε συνδυασμό με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

- **Πυκνότητα**

Τα ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τους οργανικούς διαλύτες ή το νερό, με τιμές από 1 μέχρι 1,6 g mL⁻¹.

- **Ιξώδες**

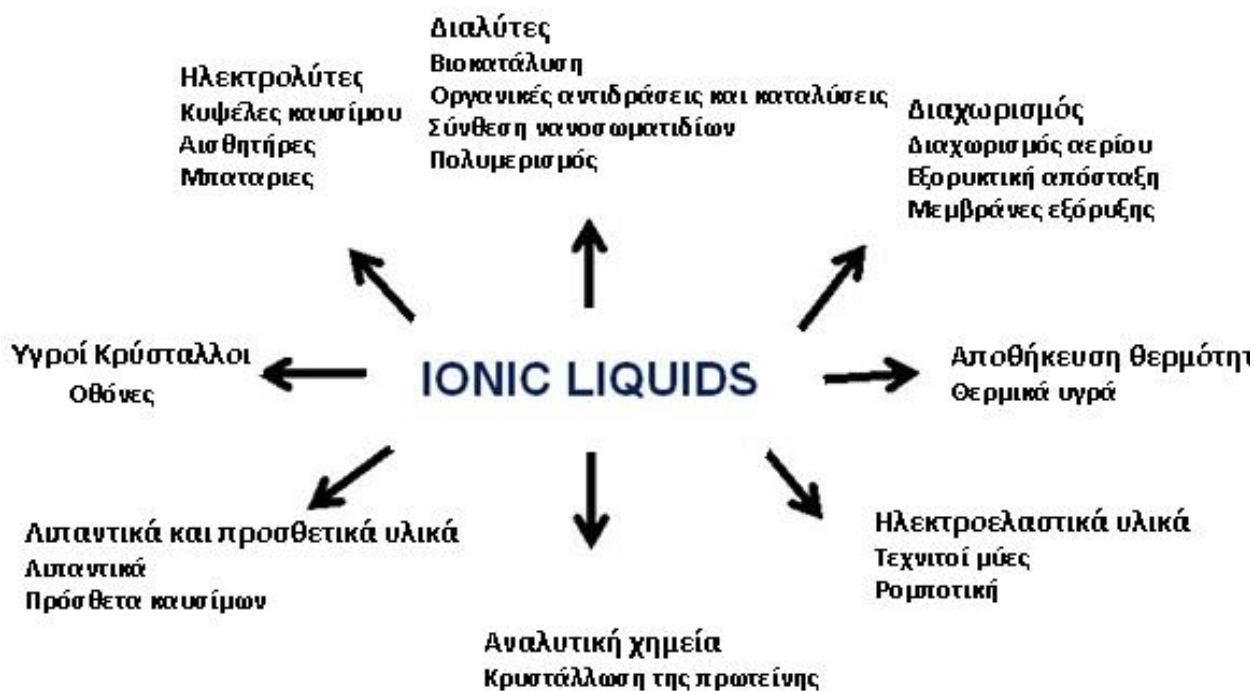
Αυτό επηρεάζει τις ιδιότητες μεταφοράς, όπως η διάχυση και αποτελεί σημαντική παράμετρο για καταλυτικές εφαρμογές. Παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες άντλησης και ανάμειξης. Το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι σχετικά υψηλό συγκρινόμενο με τους συμβατικούς διαλύτες, μία έως τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο.

- **Επιφανειακή τάση**

Τα ιοντικά υγρά έχουν μέτριας τάξης επιφανειακή τάση συγκρινόμενα με τους οργανικούς διαλύτες.

[14]

Οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις της εφαρμογής για την οποία προορίζεται το συγκεκριμένο υγρό με βελτιστοποίηση της δομής του. Ως αποτέλεσμα, τα ιοντικά υγρά είναι πολύ δημοφιλή υλικά τα οποία μπορούν να βρουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς και προϊόντα όπως: [10]



Εικόνα 1.4 Χρήσεις ιοντικών υγρών

Ωστόσο το ενδιαφέρον της εφαρμογής των ιοντικών υγρών στην παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται στην απόθεση μετάλλων. Οι κυριότεροι ηλεκτρολύτες για την βιομηχανία απόθεσης μετάλλων μέχρι στιγμής αποτελούν τα υδατικά διαλύματα τα οποία όμως έχουν περιορισμένο εύρος δυνατοτήτων στην ηλεκτρόλυση δραστικών μετάλλων. Η χρήση τους απαιτεί πολύ αυστηρό έλεγχο για την αποφυγή της αναγωγής υδρογόνου στην κάθοδο που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ευθραυστοποίηση της απόθεσης. Επίσης αναγκαία είναι η χρήση περίπλοκων και τοξικών ενώσεων όπως οι κυανιούχες.

Κίνητρο για την παρασκευή εναλλακτικών ηλεκτρολυτών αποτέλεσε η επιθυμία ανάκτησης μετάλλων όπως το μαγνήσιο, το αλουμίνιο και το τιτάνιο, τα οποία έχουν εξαιρετική αντοχή στην διάβρωση και βρίσκονται σε αφθονία στην φύση. Ειδικότερα το μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο των ιοντικών υγρών, το οποίο περιέχει τα δυναμικά αναγωγής των περισσότερων δραστικών μετάλλων τα καθιστά εξαιρετικούς ηλεκτρολύτες για την απόθεση ενός πολύ μεγαλύτερου εύρους μεταλλικών στοιχείων ή κραμάτων από ότι το νερό. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει πως τα ιοντικά υγρά έχουν αρκετές δυνατότητες ως διαλύτες και ηλεκτρολύτες για ανάκτηση μετάλλων και η χρησιμότητα αυτών έχει αποδειχτεί για την ανάκτηση του ουρανίου και του πλουτωνίου από χρησιμοποιημένα πυρηνικά καύσιμα και την ηλεκτραπόθεση μετάλλων όπως Li, Na, και Al από ιοντικά υγρά. Αυτά τα στοιχεία είναι ηλεκτροδραστικότερα του υδρογόνου και επομένως, είναι

αδύνατο να ηλεκτρανακτηθούν από υδατικά διαλύματα λόγω της αναγωγής του υδρογόνου πριν από αυτά. Παράλληλα αποφεύγετε το φαινόμενο της ευθραυστοποίησης των αποθέσεων λόγω της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων του υδατικού διαλύματος με συνέπεια την παραγωγή απόθεσης μετάλλου με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Επίσης πετυχαίνετε η αντικατάσταση πολλών επιβλαβών και τοξικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται σήμερα για την ηλεκτρανάκτηση μετάλλων, όπως το τοξικό εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)], το κυάνιο και πολύ διαβρωτικοί και καυστικοί ηλεκτρολύτες.[8] [11]

1.3 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Η μέθοδος Hall–Heroult μέχρι σήμερα αποτελούσε μονόδρομο για την παραγωγή αλουμινίου. Λαμβάνοντας υπόψη όμως το μέγεθος της ενέργειας που δαπανάτε αλλά και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που έχει η εφαρμοζόμενη μέθοδος, κρίθηκε αναγκαία η αναζήτηση για εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής αλουμινίου από λιγότερο δαπανηρές, περισσότερο φιλικές στο περιβάλλον μεθόδους.

Σκοπός της διπλωματική έρευνας που πραγματοποιήθηκε είναι η διερεύνηση της εναλλακτικής παραγωγής του αλουμινίου από διάλυμα ιοντικού υγρού σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία μέσω της ηλεκτρόλυσης. Μία τέτοια μέθοδος αποτελεί ολοκληρωτικά καινοτομία στον τομέα της παραγωγής αλουμινίου καθώς μειώνονται σημαντικά οι δαπάνες για την εφαρμογή της όπως και ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος. Σημειώνεται πως η χρήση ιοντικών υγρών για την ανάκτηση μετάλλων βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο και η χρήση του συγκεκριμένου ιοντικού υγρού – BMPTFSI–εφαρμόζεται για πρώτη φορά πειραματικά στην παραγωγή αλουμινίου.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε άλας αλουμινίου ($\text{Al}(\text{OTf})_3$) το οποίο διαλύθηκε στο ιοντικό υγρό BMPTFSI και μετά τον χαρακτηρισμό του διαλύματος που προέκυψε, πραγματοποιήθηκε το πείραμα της ηλεκτρόλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο:

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

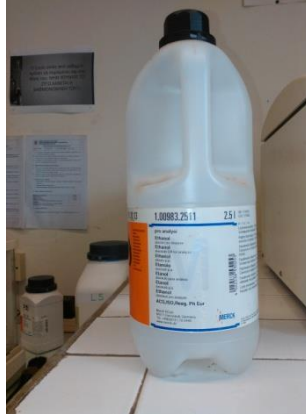
2.1 Πρώτες ύλες

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν:

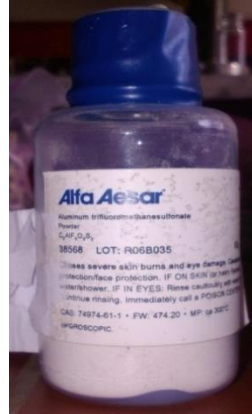
1. Το ιοντικό υγρό 1-butyl-1-methyl-pyrrolidiniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMPTFSI) που κατασκευάστηκε, έπειτα από παραγγελία, από την εταιρία *io-li-tec* (Εικόνα 2.1α). Το ιοντικό υγρό αυτό, έχει χημικό τύπο $(CF_3SO_2)_2N^+$ και μοριακό βάρος 422,41g/mol. Το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό έχει καθαρότητα 99%, σύμφωνα με την εταιρία που το κατασκεύασε και έχει υποκίτρινο χρώμα, ενώ είναι άοσμο. Το ιοντικό υγρό BMPTFSI χρησιμοποιήθηκε για τη διάλυση του άλατος του αλουμινίου $Al(OTf)_3$, καθώς επίσης και ως ηλεκτρολύτης για την ανάκτηση του αλουμινίου.
2. Διάλυμα αιθανόλης, της εταιρείας MerckMillipore (Εικόνα 2.1β) έχει χημικό τύπο C_2H_5OH και μοριακό βάρος 46,07 g/mol. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη διάλυση του άλατος $AlCl_3$. Το διάλυμα που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης στον ανοδικό χώρο του ηλεκτρολυτικού κελιού δύο χώρων.
3. Το άλας του αλουμινίου Aluminumtrifluoromethanesulfonate ($Al(OTf)_3$) της εταιρίας AlfaAesar (Εικόνα 2.1γ). Το άλας αυτό έχει υψηλή καθαρότητα, 99%, σύμφωνα με την εταιρία AlfaAesar, ενώ έχει λευκό χρώμα. Ονομάζεται επίσης, Aluminum Triflate, έχει χημικό τύπο $C_3AlF_9O_9S_3$ και μοριακό βάρος 474,20 g/mol. Είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικό, αδιάλυτο στο νερό και έχει σημείο τήξης τους 300 °C. Το $Al(OTf)_3$ διαλύθηκε στο ιοντικό υγρό BMPTFSI και το διάλυμα που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση του αλουμινίου στα πειράματα ηλεκτρόλυσης.
4. Το άνυδρο άλας χλωριούχου αλουμινίου ($AlCl_3$) της εταιρίας AlfaAesar (Εικόνα 2.1δ). Και αυτό το άλας έχει υψηλή καθαρότητα, 99%, σύμφωνα με την εταιρία AlfaAesar και λευκό χρώμα. Έχει μοριακό βάρος 133,34g/mol, πυκνότητα 2,44 g/cm³ και σημείο τήξης τους 190 °C. Είναι ευδιάλυτο στο νερό, στο υδροχλωρικό οξύ και στην αιθανόλη, ενώ διαλύεται μερικώς στο βενζόλιο. Επίσης, είναι και αυτό ευαίσθητο στην υγρασία. Το $AlCl_3$ διαλύθηκε στην αιθανόλη και το διάλυμα που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης στον ανοδικό χώρο (ανολύτης), κατά την ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου στο ηλεκτρολυτικό κελί δύο χώρων.



(α)



(β)



(γ)



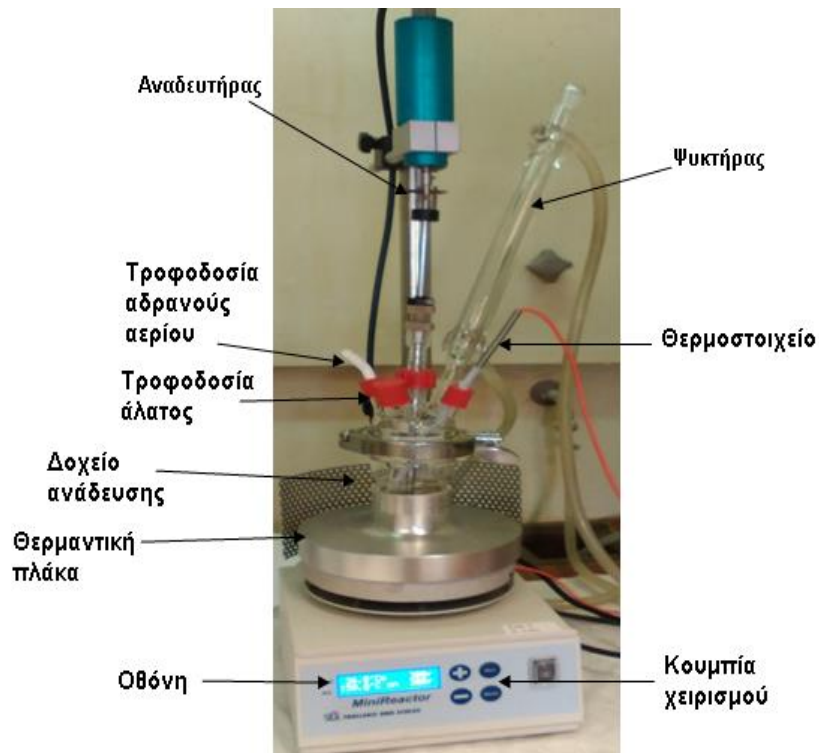
(δ)

Εικόνα 2.1. (α) ιοντικό υγρό BMPTFSI, (β) διάλυμα αιθανόλης, (γ) άλας $Al(OTf)_3$, (δ) άλας $AlCl_3$.

2.2 Πειραματικές διαδικασίες και διατάξεις

2.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων

Για την διάλυση του $Al(OTf)_3$ στο ιοντικό υγρό BMPTFSI χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας *minireactor* της εταιρίας Trallero and Schlee και διαμορφώθηκε η παρακάτω διάταξη(Εικόνα2.2):



Εικόνα 2.2. Αντιδραστήρας *minireactor*

Η διάλυση του $\text{Al}(\text{OTf})_3$ στο BMPTFSI έγινε ως εξής: Αρχικά, προστέθηκαν 50ml BMPTFSI στο δοχείο του mini reactor και η συσκευή τέθηκε σε λειτουργία ανάδευσης στις 300 rpm (στροφές ανά λεπτό). Η θερμοκρασία διάλυσης ορίστηκε στους 150°C. Στο δοχείο του αντιδραστήρα τροφοδοτούταν συνεχώς αδρανές αέριο αργό και στον γυάλινο ψυκτήρα κυκλοφορούσε συνεχώς νερό, για τη συμπύκνωση των ατμών που τυχόν σχηματίζονταν. Έπειτα, ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 2,371g άλατος και προστέθηκαν στο δοχείο του αντιδραστήρα, μόλις η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε στους 150 °C (μετά από μισή ώρα, περίπου). Το σύστημα που σχηματίστηκε αφήθηκε στις προαναφερόμενες συνθήκες ανάδευσης και θερμοκρασίας για 24 ώρες. Μετά το πέρας της διάλυσης, το σύστημα που σχηματίστηκε οδηγήθηκε προς διήθηση υπό κενό (Εικόνα 2.3α). Έτσι, δημιουργήθηκε διάλυμα ιοντικού υγρού περιεκτικότητας 0,1M σε αλουμίνιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως καθολύτης στα πειράματα ηλεκτρόλυσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, κατά την διήθηση υπό κενό του συστήματος BMPTFSI / $\text{Al}(\text{OTf})_3$ δημιουργήθηκε μια παχύρρευστη, ζελατινώδης φάση στην επιφάνεια του φίλτρου (Εικόνα 2.3β), η οποία εμπόδιζε την διήθηση περαιτέρω και χρειάστηκε να θερμανθεί το πορσελάνινο χωνί διήθησης (χρησιμοποιήθηκε θερμοπίστολο) για την ολοκλήρωσή της. Η φάση αυτή αποδίδεται στο πολύ υψηλό ιξώδες του διαλύματος όσο αυτό ψυχόταν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες.



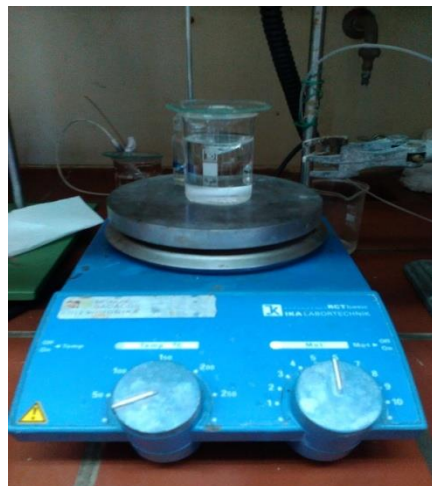
(α)



(β)

Εικόνα 2.3. Διάταξη διήθησης υπό κενό (α) και σχηματισμός παχύρρευστης φάσης κατά τη διήθηση (β)

Η διάλυση του AlCl_3 στην αιθανόλη έγινε σε συνθήκες περιβάλλοντος, ως εξής: Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκαν αρχικά 0,6644g. AlCl_3 και στην συνέχεια προστέθηκαν σταδιακά συνολικά 50ml αιθανόλης. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε συσκευή μαγνητικής ανάδευσης (Εικόνα 2.4), μέχρι την πλήρη διάλυση του άλατος (περίπου 15 λεπτά). Έτσι δημιουργήθηκε διάλυμα αιθανόλης περιεκτικότητας 0,1M σε αλουμίνιο.



Εικόνα 2.4. Διάλυση άλατος AlCl_3 σε αιθανόλη

Χημική ανάλυση διαλυμάτων

Η χημική ανάλυση του διαλύματος $\text{BMPTFSI} / \text{Al}(\text{OTf})_3$ για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αλουμινίου έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS), μετά από διαλυτοποίησή του με βασιλικό νερό. Το βασιλικό νερό (aquaregia) είναι ένα μίγμα διαλυμάτων HCl και HNO_3 με αναλογία όγκων 3:1, αντίστοιχα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για την πλήρη διαλυτοποίηση στερεών δειγμάτων και τη μεταφορά τους σε υδατικά διαλύματα, έτσι ώστε να είναι εφικτή η χημική τους ανάλυση με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε στη Διπλωματική Εργασία ήταν υδρόφοβο, γεγονός που καθιστούσε αδύνατη την αραιώσή του με νερό, όπου απαιτούνταν για την πραγματοποίηση της χημικής του ανάλυσης. Έτσι, η εφαρμογή της προαναφερόμενης μεθόδου κατέστη απαγορευτική αρχικά, όπως επίσης και η εφαρμογή οποιασδήποτε άλλης μεθόδου που είναι διαθέσιμη στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ για τη χημική ανάλυση υγρών δειγμάτων.

Προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι τα ιοντικά υγρά είναι επί της ουσίας άλατα που βρίσκονται στην υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εφαρμόστηκε στο διάλυμα $\text{BMPTFSI} / \text{Al}(\text{OTf})_3$ η μέθοδος της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό και στο υδατικό διάλυμα που προέκυψε, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του αλουμινίου με τη μέθοδο AAS. Η μέθοδος αυτή, της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό των διαλυμάτων ιοντικών υγρών, κυρίων των υδρόφοβων, με άλατα διαφόρων μετάλλων έχει

αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας και έχει ελεγχθεί ως προς την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, αρχικά φέρεται σε ποτήρι ζέσεως τύπου Philips συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος ιοντικού υγρού (δείγμα). Το δείγμα προσβάλλεται στη συνέχεια με διάλυμα HNO_3 , προκειμένου να οξειδωθεί και επομένως, να διασπαστεί η οργανική του δομή, απελευθερώνοντας τα περιεχόμενα μεταλλικά ιόντα. Ακολουθεί η διαλυτοποίηση του δείγματος με βασιλικό νερό, όπου η οργανική, υδρόφοβη φάση αποδομείται πλήρως, και το υδατικό διάλυμα που προκύπτει οδηγείται προς χημική ανάλυση, μετά από διήθηση με ηθμό μεγέθους πόρων 2 μm . Προκειμένου να εξασφαλιστεί μεγαλύτερη ακρίβεια, η συγκέντρωση του αλουμινίου προσδιορίστηκε σε τρία δείγματα από κάθε διάλυμα. Η μέθοδος της διαλυτοποίησης των διαλυμάτων των ιοντικών υγρών με βασιλικό νερό έχει αναλυτικότερα, ως εξής:

1. Αρχικά ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας μια ποσότητα από το διάλυμα $\text{BMPTFSI} / \text{Al}(\text{OTf})_3$ που αντιστοιχούσε σε όγκο 0,5ml. Η ποσότητα αυτή που αποτέλεσε το δείγμα του συγκεκριμένου διαλύματος, ζυγίστηκε με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως τύπου Philips, το οποίο σκεπάστηκε με ύαλο ωρολογίου.
2. Σε κάθε δείγμα του διαλύματος προσθέσαμε αρχικά, 5ml HNO_3 (διάλυμα 65%) και στη συνέχεια, όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενη εργαστηριακή πλάκα, σε ήπια θέρμανση (60-70 °C). Καθώς τα δείγματα θερμαίνονταν, παρατηρήθηκε σχηματισμός καφεκίτρινων ατμών στο εσωτερικό των ποτηριών Philips (Εικόνα 2.5α). Όταν έπαψε ο σχηματισμός κίτρινων ατμών, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τη θερμαινόμενη πλάκα (Εικόνα 2.5β). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε συνολικά 4 φορές.



(α)



(β)

Εικόνα 2.5.(α) Σχηματισμός καφεκίτρινων ατμών κατά τη θέρμανση των δειγμάτων, μετά την προσβολή τους με διάλυμα HNO_3 και (β) δείγματα πριν την επανάληψη αυτής της διαδικασίας.

3. Στο επόμενο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η διάλυση των δειγμάτων με βασιλικό νερό. Σε κάθε ποτήρι Philipστοποθετήθηκαν 10ml HNO_3 (διάλυμα 65%), 30ml HCl (διάλυμα 37%) και 20ml απιονισμένο νερό (Εικόνα 2.6α). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν εκ νέου για θέρμανση, μέχρι ο όγκος του καθενός να φτάσει το ένα τρίτο του αρχικού του (20 ml). Όταν συνέβηκε αυτό, τα δείγματα απομακρύνθηκαν από την θερμαινόμενη πλάκα και αφέθηκαν να ψυχθούν, για μερικά λεπτά.



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 2.6. (α) Στάδιο διαλυτοποίησης των δειγμάτων με βασιλικό νερό, (β) διήθηση των υδατικών διαλυμάτων, (γ) ογκομέτρηση διαλυμάτων, (δ) διαλύματα προς χημική ανάλυση

4. Μετά την ψύξη των διαλυμάτων, τα τοιχώματα και η ύαλος που σκέπαζε τα ποτήρια Philips ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό για να πάρουμε τυχόν υπάρχουσες μικροποσότητες διαλύματος. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 40ml HCl (διάλυμα 37%) στο κάθε δείγμα και τα διαλύματα που σχηματίστηκαν τοποθετήθηκαν για θέρμανση σε ήπια θερμοκρασία. Από την στιγμή που τα σχηματιζόμενα διαλύματα ήρθαν σε κατάσταση βρασμού, αφέθηκαν σε αυτήν την κατάσταση για 10 λεπτά και ύστερα, τα απομακρύναμε από τη θερμαινόμενη πλάκα. Τα διαλύματα αφέθηκαν να ψυχθούν, μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος.
5. Στο τελευταίο στάδιο, όλα τα δείγματα οδηγήθηκαν σε διήθηση με ηθμό μεγέθους πόρων 2 μm. (Εικόνα 2.6β) Μετά τη διήθηση των διαλυμάτων και τη μεταφορά τους σε ογκομετρικές φιάλες των 200 ml, όπου και ογκομετρήθηκαν (Εικόνα 2.6γ), τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια και οδηγήθηκαν για χημική ανάλυση με τη μέθοδο AAS.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε πριν και μετά από κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αλουμινίου, δεδομένου ότι το αρχικό διάλυμα κάθε επόμενου πειράματος ήταν το τελικό του προηγούμενου.

2.2.2 Μετρήσεις ιδιοτήτων των διαλυμάτων

Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πυκνότητα

Οι μετρήσεις πυκνότητας του διαλύματος BMPTFSI / $\text{Al}(\text{OTf})_3$ έγιναν ως εξής: Συγκεκριμένος όγκος διαλύματος (3 ml) ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας (Εικόνα 2.7) τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και καταγράφηκε η μάζα του. Η πυκνότητα υπολογίστηκε από το λόγο μάζας / όγκου. Η μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές, για τον προσδιορισμό της πυκνότητας με μεγαλύτερη ακρίβεια.

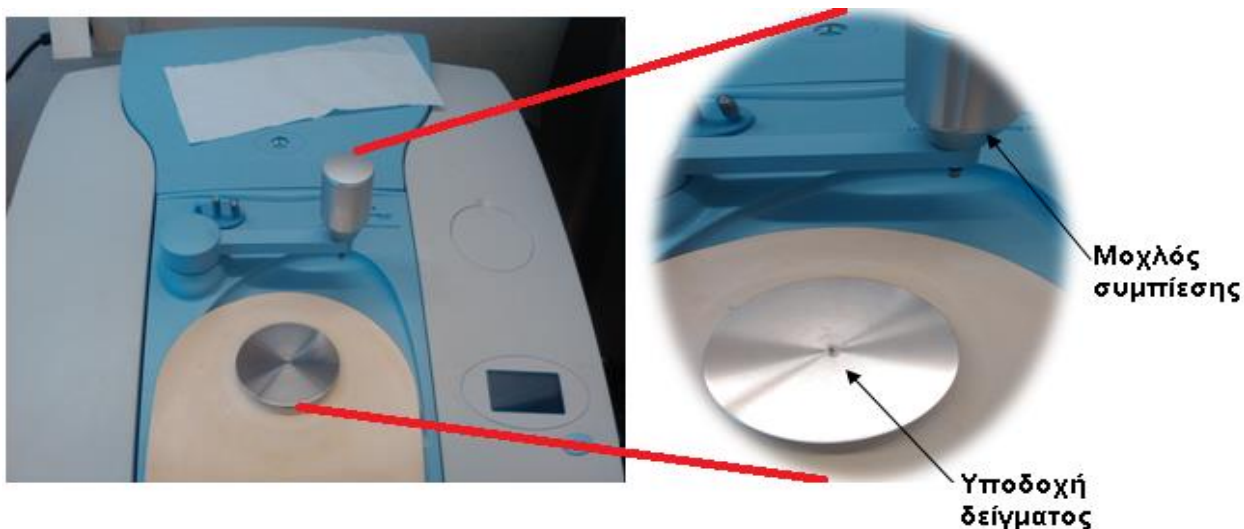


Εικόνα 2.7. Ζυγός ακριβείας

Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)

Στο ιοντικό υγρό BMPTFSI, στο άλας του αλουμινίου $\text{Al}(\text{OTf})_3$, καθώς επίσης και στο διάλυμά τους, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερώρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) με απώτερο σκοπό να αποτυπώσουμε τη μοριακή δομή τους και να παρατηρήσουμε τυχόν μεταβολές στους μοριακούς δεσμούς που υπήρχαν στο ιοντικό υγρό και στο άλας αρχικά, καθώς επίσης και τη δημιουργία νέων, μετά από την διάλυση του άλατος στο ιοντικό υγρό.

Για τις μετρήσεις αυτές, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Spectrum 100 της Εταιρείας PerkinElmer (Εικόνα 2.8) που 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). 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 2.8. Spectrum 100

Τα φάσματα που ελήφθησαν αφορούν στην περιοχή κυματαριθμών 4000 cm^{-1} έως 650 cm^{-1} .
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} .

Ηλεκτροχημικές ιδιότητες

Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας του άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Σε ένα διάλυμα, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων. Έτσι λοιπόν, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των αλάτων τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα του διαλύματος. Επιπλέον, η αγωγιμότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία του διαλύματος και μάλιστα, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Για λόγο αυτόν, στη Διπλωματική Εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας στο ιοντικό υγρό και στα διαλύματα που παρασκευάστηκαν. Χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.9, όπου φαίνεται το αγωγιμόμετρο HandyLab 200 της εταιρίας SIAanalytics συνδεδεμένο με την κυψελίδα μέτρησης βυθισμένη στο διάλυμα. Η κυψελίδα αυτή αποτελείται από ένα πλαστικό

στέλεχος πάνω στο οποίο είναι πακτωμένα τα ηλεκτρόδια με τα οποία γίνεται η μέτρηση εφαρμόζοντας ένα σταθερό δυναμικό. Μέσω του τύπου

$$G = I / V$$

G = αγωγιμότητα που εμφανίζει το διάλυμα
 I = Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το διάλυμα
 V = Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται

υπολογίζεται η αγωγιμότητα του διαλύματος. Για τη θέρμανση του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή πλάκα θέρμανσης (heatingplate) που ήταν συνδεδεμένη με θερμοστοιχείο βυθισμένο στο διάλυμα και μέσα από ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας (controller) διατηρούσε σταθερή τη θερμοκρασία του διαλύματος σε μια προεπιλεγμένη τιμή. Η ίδια πλάκα χρησιμοποιήθηκε επίσης και για την ανάδευση του διαλύματος με μαγνητικό αναδευτήρα, για την ομοιόμορφη θέρμανσή του.



Εικόνα 2.9 Πειραματική διάταξη μετρήσεων αγωγιμότητας

Στην πράξη, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο μακρόστενο δοχείο των 100ml μέχρι το σημείο που απαιτείται, έτσι ώστε καθώς βυθίζεται η κυβελίδα αγωγιμότητας μέσα στο διάλυμα, αυτό να καλύπτει τα ηλεκτρόδια της. Η μέτρηση της αγωγιμότητας έγινε σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (20 °C) και της θερμοκρασίας 80°C με σταδιακή αύξηση 10 °C ανά βήμα μέτρησης. Κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης, το σήμα αριστερά πάνω στην οθόνη του

χειριστηρίου του αγωγιμόμετρου (Εικόνα 2.10) επεσήμαινε ότι η αγωγιμότητα του διαλύματος είχε σταθεροποιηθεί για τη θερμοκρασία που είχε επιλεγεί και αφού γινόταν παύση της ανάδευσης, γινόταν καταγραφή της μετρούμενης αγωγιμότητας. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα δύο διαλύματα



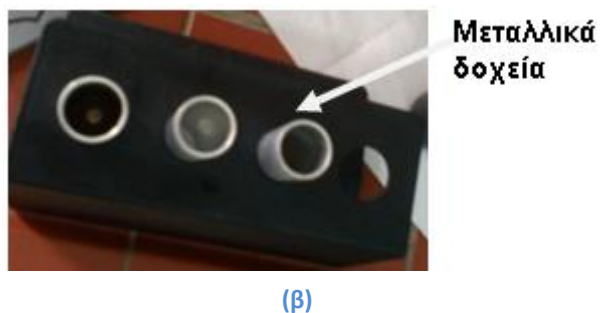
Εικόνα 2.10. Αγωγιμόμετρο HandyLab

Ιξώδες

Μετά τον υπολογισμό της πυκνότητας των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του ιξώδους τους με την συσκευή LVDVI+ της εταιρίας Brookfield. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 2.11α.

Παρατήρηση: Στο διάλυμα αιθανόλη/ AlCl_3 δεν μετρήθηκε το ιξώδες, καθώς στη θερμοκρασία, στην οποία προοριζόταν να χρησιμοποιηθεί ήταν ήδη αρκετά ρευστό.

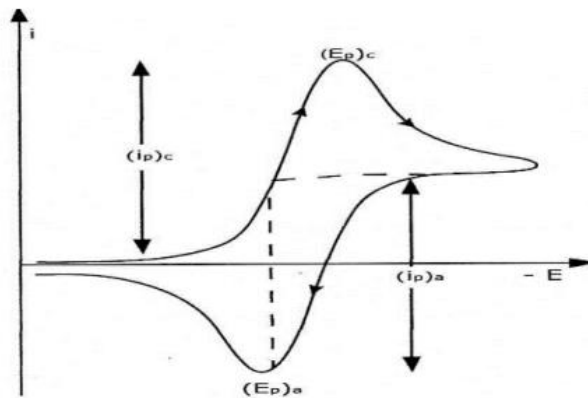
Για κάθε μέτρηση, λήφθηκε δείγμα όγκου 8ml και τοποθετήθηκε στο ειδικό μεταλλικό δοχείο (Εικόνα 2.11β) και αυτό με την σειρά του, στην υποδοχή της συσκευής (Εικόνα 2.11γ). Επίσης, τοποθετήθηκε στο όργανο ο κατάλληλος άξονας περιστροφής (Spindle 18), ο οποίος στην συνέχεια βυθιζόταν στο διάλυμα. Η ταχύτητα περιστροφής του άξονα, ορίζεται από τον χειριστή και ανάλογα την αντίσταση περιστροφής που θα υπάρξει λόγω της πυκνότητας του διαλύματος, η συσκευή θα εμφανίσει την αντίστοιχη τιμή ιξώδους, μετρούμενη σε Cp. Στην οθόνη της συσκευής, εμφανίζεται επίσης η θερμοκρασία σε $^{\circ}\text{C}$ και ο βαθμός πιστότητας της μέτρησης σε κλίμακα %. Αξιόπιστη τιμή μέτρησης θεωρείται εκείνη, της οποίας ο βαθμός πιστότητας κυμαίνεται από 60% - 99%.



Εικόνα 2.11. (α) Ιξωδόμετρο, (β) (γ) εξοπλισμός

Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία πραγματοποιήθηκε με σκοπό την μελέτη του μηχανισμού των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και το χαρακτηρισμό των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των διάφορων ενώσεων. Στην κυκλική βολταμετρία εφαρμόζεται επί του ηλεκτροδίου εργασίας τριγωνικό κύμα δυναμικού, πρώτα προς μία διεύθυνση και ύστερα συμμετρικά στην αντίθετη διεύθυνση. Το δυναμικό σαρώνεται στην καθοδική κατεύθυνση, στη διαδικασία αναγωγής και στη συνέχεια αντίστροφα στην ανοδική κατεύθυνση μετά τον τερματισμό του κύματος αναγωγής. Το τυπικό κυκλικό βολταμμογράφημα για ένα αντιστρεπτό σύστημα αναγωγής φαίνεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1. Διάγραμμα τυπικού κυκλικού βολταμογραφήματος

Αρχικά λήφθηκαν 5ml από κάθε διάλυμα σε μικρό δοχείο ζέσεως και οδηγήθηκαν για ξήρανση στον φούρνο EV-018 της εταιρίας Nuve (Εικόνα 2.12) για 24 ώρες αρχικά σε ατμοσφαιρική πίεση και έπειτα υπό κενό σε θερμοκρασία 100°C προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν μικροποσότητες νερού από το ιοντικό υγρό και τα διαλύματά του.



(α)



(β)

Εικόνα 2.12. (α) Λήψη δειγμάτων για κυκλική βολταμετρία και (β) ξήρανση αυτών

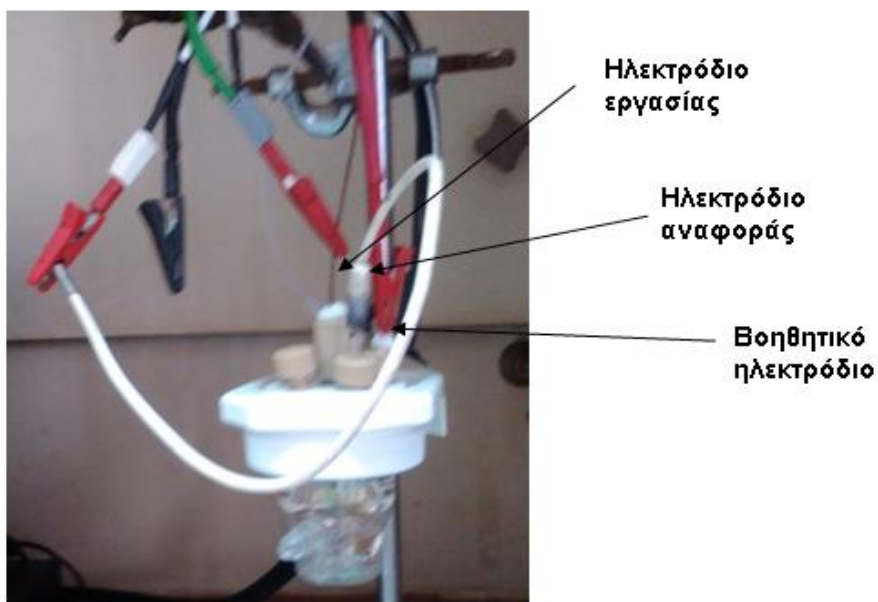
Η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκε η κυκλική βολταμετρία αποτελείται από ένα ηλεκτρολυτικό κελί στο οποίο τοποθετείται το διάλυμα, τα ηλεκτρόδια που βυθίζονται στο διάλυμα, τον ποτενσιοστάτη VersaSTAT 3 της εταιρίας AMETEK και το λογισμικό υπολογιστή VersaStudio, το οποίο χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση των παραμέτρων κάθε μέτρησης και τη λήψη των αντίστοιχων γραφημάτων και αποτελεσμάτων (Εικόνα 2.13)



Εικόνα 2.13. Διάταξη κυκλικής βολταμετρίας

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στην Εικόνα 2.14, συνδεδεμένα με τον ποτενσιοστάτη, μέσω των αντίστοιχων καλωδίων και έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας: Λευκόχρυσος (Pt) με διάμετρο ενεργής επιφάνειας 1mm
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς: Άργυρος (Ag) βυθιζόμενος σε διάλυμα ακετονυτριλίου με 0,1M AgNO_3
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο: Λευκόχρυσος (Pt)



Εικόνα 2.14. Ηλεκτρολυτικό κελί

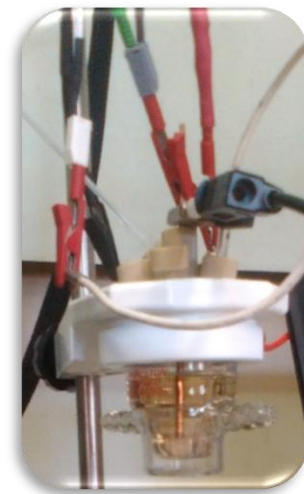
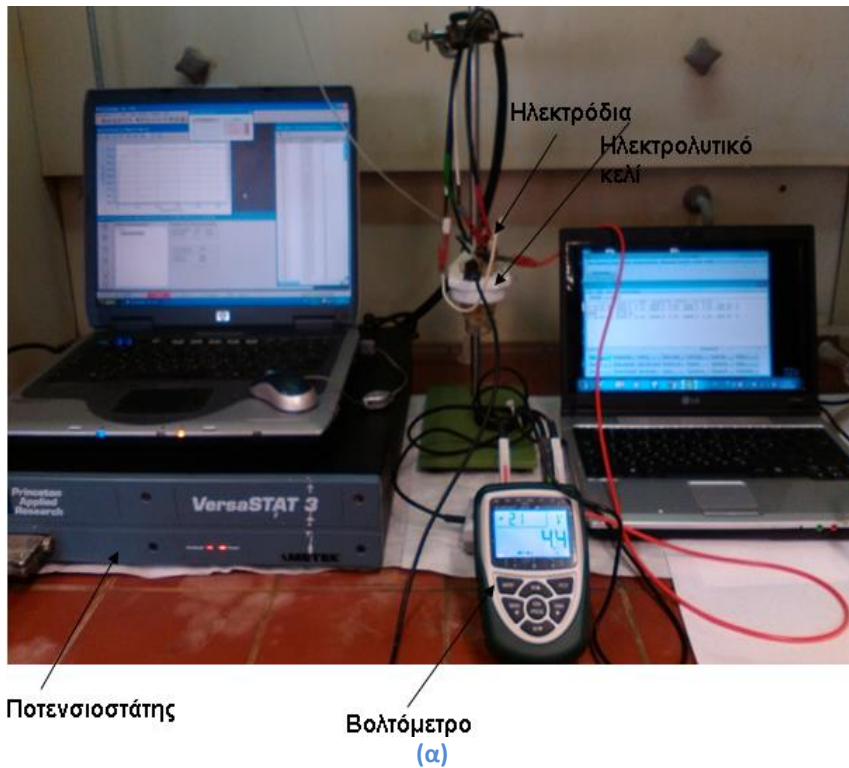
Η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας εφαρμόστηκε στο ιοντικό υγρό και στα διάφορα διαλύματα μέσω υπολογιστή, με χρήση του προγράμματος VersaStudio. Έπειτα από κατάλληλες ρυθμίσεις, το ιοντικό υγρό και το BMPTFSI/AI(OTf)₃ μελετήθηκαν ανοδικά και καθοδικά. Συγκεκριμένα, ρυθμίστηκε να σαρωθεί καθοδικά η περιοχή δυναμικών από 0V μέχρι -3,5V και στην συνέχεια, να σαρωθεί ανοδικά η περιοχή δυναμικών -3,5 V έως 2V. Αντίστοιχα, η αιθανόλη και το διάλυμά της με AlCl₃ σαρώθηκαν μόνο ανοδικά, στην περιοχή τιμών δυναμικού 0 V ως 1V. Η ταχύτητα (το βήμα) σάρωσης δυναμικού και στις δύο περιπτώσεις ήταν 20mV/s.

Στην πράξη, κάθε διάλυμα μετά την ξήρανση τοποθετήθηκε στο ηλεκτρολυτικό κελί της διάταξης, όπου στην συνέχεια προσαρμόστηκαν τα ηλεκτρόδια προσεχτικά έτσι ώστε να είναι βυθισμένα μέσα στο διάλυμα αλλά παράλληλα να μην ακουμπούν μεταξύ τους, ούτε και με τα τοιχώματα του κελιού. Έπειτα, τέθηκε σε λειτουργία ο ποτενσιοστάτης και το λογισμικό στον υπολογιστή. Στο πρόγραμμα VersaStudio έγιναν οι επιθυμητές ρυθμίσεις σχετικά με τις παραμέτρους της μέτρησης και ξεκίνησε η σάρωση δυναμικών, σύμφωνα με τις δεδομένες παραμέτρους. Έπειτα από λίγα λεπτά εμφανίστηκε στην οθόνη του υπολογιστή η ένδειξη “CellOFF”, χαρακτηριστική ένδειξη ότι η μέτρηση έχει ολοκληρωθεί και μπορεί να γίνει λήψη του γραφήματος και των δεδομένων για περαιτέρω επεξεργασία.

Για το διάλυμα 0,1M – BMPTFSI /AI(OTf)₃ πραγματοποιήθηκαν 4 κυκλικές σαρώσεις, καθώς στις δύο πρώτες παρατηρήθηκε θόρυβος. Αλλάχθηκε το ηλεκτρόδιο εργασίας και πραγματοποιήθηκαν δύο νέες μετρήσεις στο ίδιο διάλυμα.

2.2.3 Διάταξη πειραμάτων ηλεκτρόλυσης

Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του διαλύματος με κυκλική βολταμετρία και την αξιολόγησή τους, πραγματοποιήθηκε ένα προκαταρκτικό πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος BMPTFSI / Al(OTf)₃, διάρκειας 5 ωρών, σε καθοδικό δυναμικό -2,8V (η τιμή αυτή βρίσκεται εντός του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού υγρού και σε αυτήν, παρατηρήθηκε μια κορυφή στο κυκλικό βολταμογράφημα του διαλύματος που αποδόθηκε σε αναγωγή του αλουμινίου). Σκοπός του προκαταρκτικού πειράματος ήταν να εκτιμηθεί η πιθανή απόθεση αλουμινίου στο ηλεκτρόδιο μετά από παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Το συγκεκριμένο πείραμα έγινε στο κελί που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της κυκλικής βολταμετρίας, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας τη διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 2.15, παρακάτω:



(β)

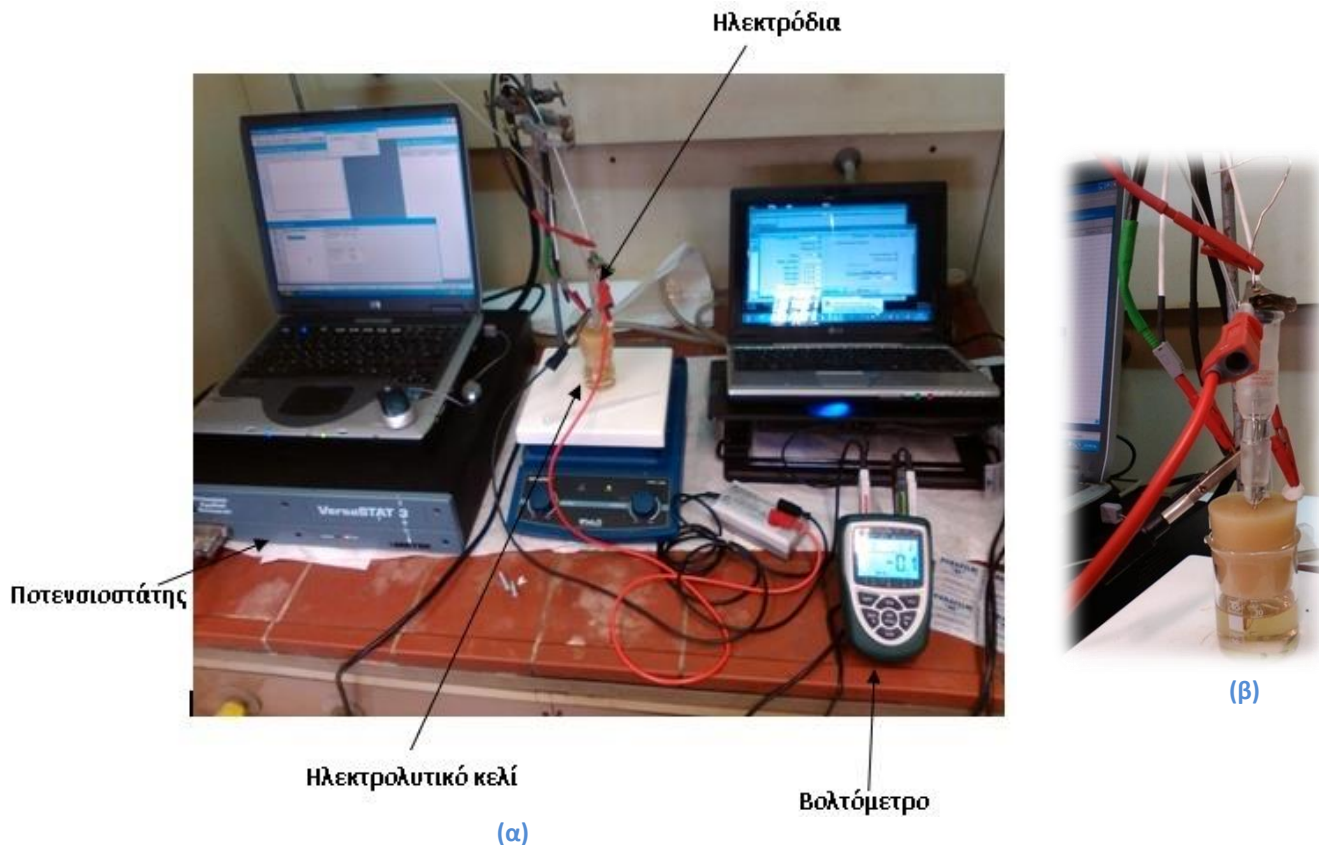
Εικόνα 2.15. (α) Πειραματική διάταξη ηλεκτρόλυσης και (β) ηλεκτρολυτικό κελί

Στο πείραμα αυτό, ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό σύρμα χαλκού διαμέτρου 2 mm. Το σύρμα είχε καλυφθεί με θερμοσυστελόμενο πλαστικό σωλήνα, αφήνοντας μόνο την κυκλική επιφάνεια ελεύθερη, να έρθει σε επαφή με το διάλυμα κατά τη βύθιση του ηλεκτροδίου σε αυτό. Ως άνοδος, χρησιμοποιήθηκε σύρμα λευκοχρύσου, ενώ ως καθοδικό ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο Ag/AgNO₃ σε ακετονιτρίλιο που περιγράφεται παραπάνω. Χρησιμοποιήθηκε επίσης, ένα βολτόμετρο (ALMEMO 2470) που συνδέθηκε με την κάθοδο και την άνοδο του κελιού, για να γνωρίζουμε σε πραγματικό χρόνο την τάση του κελιού(διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, καθόδου και ανόδου), έτσι ώστε να μπορεί να γίνει μία εκτίμηση της κατανάλωσης ενέργειας του συστήματος. Το βολτόμετρο, διέθετε αντίστοιχο λογισμικό πρόγραμμα υπολογιστή, το οποίο κατέγραφε τις μετρήσεις που γίνονταν.

Στο κελί τοποθετήθηκε το διάλυμα. Προσαρμόστηκαν τα ηλεκτρόδια προσεχτικά έτσι ώστε να είναι βυθισμένα μέσα στο διάλυμα αλλά παράλληλα να μην ακουμπούν μεταξύ τους, ούτε και με τα τοιχώματα του κελιού. Έπειτα τέθηκε σε λειτουργία ο ποτενσιοστάτης, το βολτόμετρο και τα αντίστοιχα λογισμικά παρακολούθησης της διαδικασίας.

Μετά το πέρας των 5 ωρών, αφαιρέθηκε προσεχτικά η κάθοδος του κελιού, η οποία ξεπλύθηκε με ισοπροπανόλη, προκειμένου να φύγει το ιοντικό υγρό και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό, για να ξεπλυθεί και η ισοπροπανόλη και τοποθετήθηκε σε γυάλινο κλειστό δοχείο με ακετόνη, χωρίς η επιφάνεια απόθεσης να ακουμπάει στα τοιχώματα ή στη βάση του δοχείου. Λήφθηκαν τα δεδομένα από τους υπολογιστές των οργάνων και στην συνέχεια το ηλεκτρόδιο χαλκού οδηγήθηκε για παρατήρηση στο SEM και για μικροανάλυση με τη μέθοδο EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν άλλα δύο πειράματα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος BMPTFSI / Al(OTf)₃ στην ίδια θερμοκρασία, υπό την παρουσία αργού (αδρανές αέριο). Για τα πειράματα αυτά, χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη(Εικόνα 2.16α) με την διαφορά ότι, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό κελί δύο χώρων (Εικόνα 2.16β) που διαμορφώθηκε ως ακολούθως:



Εικόνα 2.16. (α) Διάταξη πειραμάτων ηλεκτρόλυσης με (β) κελί δύο χώρων

Τον καθοδικό χώρο του κελιού αποτέλεσε ένα ποτήρι ζέσεως που έκλεινε ερμητικά με έναν φελλό σιλικόνης. Στο φελλό υπήρχαν οπές που επέτρεπαν την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων της καθόδου και αναφοράς, ενός μικρού σωλήνα που διοχέτευε συνεχώς αέριο αργό, καθώς επίσης και ενός ειδικού, υάλινου σωλήνα που χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικός χώρος. Οι οπές είχαν ακριβώς τη διάσταση των προαναφερόμενων εξαρτημάτων της διάταξης, έτσι ώστε να αποφεύγεται η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα και υγρασίας στον καθοδικό χώρο. Στον καθοδικό χώρο τοποθετήθηκε το διάλυμα ιοντικού υγρού / αλουμινίου. Ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε το σύρμα χαλκού που περιγράφεται παραπάνω, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς αποτέλεσε ένα σύρμα λευκοχρύσου (ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς – pseudo-reference electrode).

Ο ανοδικός χώρος αποτελούνταν από έναν ειδικό γυάλινο σωλήνα διαμέτρου 1 cm στο επάνω μέρος, ο οποίος διαδοχικά στενεύει και καταλήγει σε μια κεραμική μεμβράνη που επιτρέπει την επιλεκτική μεταφορά ιόντων από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο και το αντίστροφο. Το τμήμα του σωλήνα που έφερε τη μεμβράνη βυθίστηκε στο διάλυμα του ιοντικού υγρού. Ο

ανοδικός χώρος έφερε το διάλυμα αιθανόλης / AlCl_3 και την άνοδο της διάταξης που την αποτελούσε ένα σύρμα λευκόχρυσου, πολύ μεγάλης επιφάνειας.

Τα πειράματα επιλέχθηκε και αυτά να γίνουν σε καθοδικό δυναμικό - 2,8V και ο χρόνος ηλεκτρόλυσης ορίστηκε σε 32 ώρες και σε 4 μέρες. Πρώτα πραγματοποιήθηκε το πείραμα των 32 ωρών και έπειτα το μεγαλύτερο των τεσσάρων ημερών.

Σημείωση: Το πείραμα των τεσσάρων ημερών επαναλήφθηκε δύο φορές, καθώς την πρώτη φορά τέθηκε ανάδευση στον καθολύτη, επηρεάζοντας την μεταφορά μάζας στο διάλυμα και συνεπώς εμποδίζοντας, την απόθεση αλουμινίου. Παρόλα αυτά, η κάθοδος παρατηρήθηκε στο SEM και τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παραθέτονται κανονικά στο Τρίτο Κεφάλαιο της Διπλωματικής Εργασίας. Κατά την επανάληψη του πειράματος, δεν τέθηκε ανάδευση στον διάλυμα του καθοδικού χώρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο:

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ιδιότητες ιοντικού υγρού και του διαλύματός του με το άλας $\text{Al}(\text{OTf})_3$

Χημική Ανάλυση

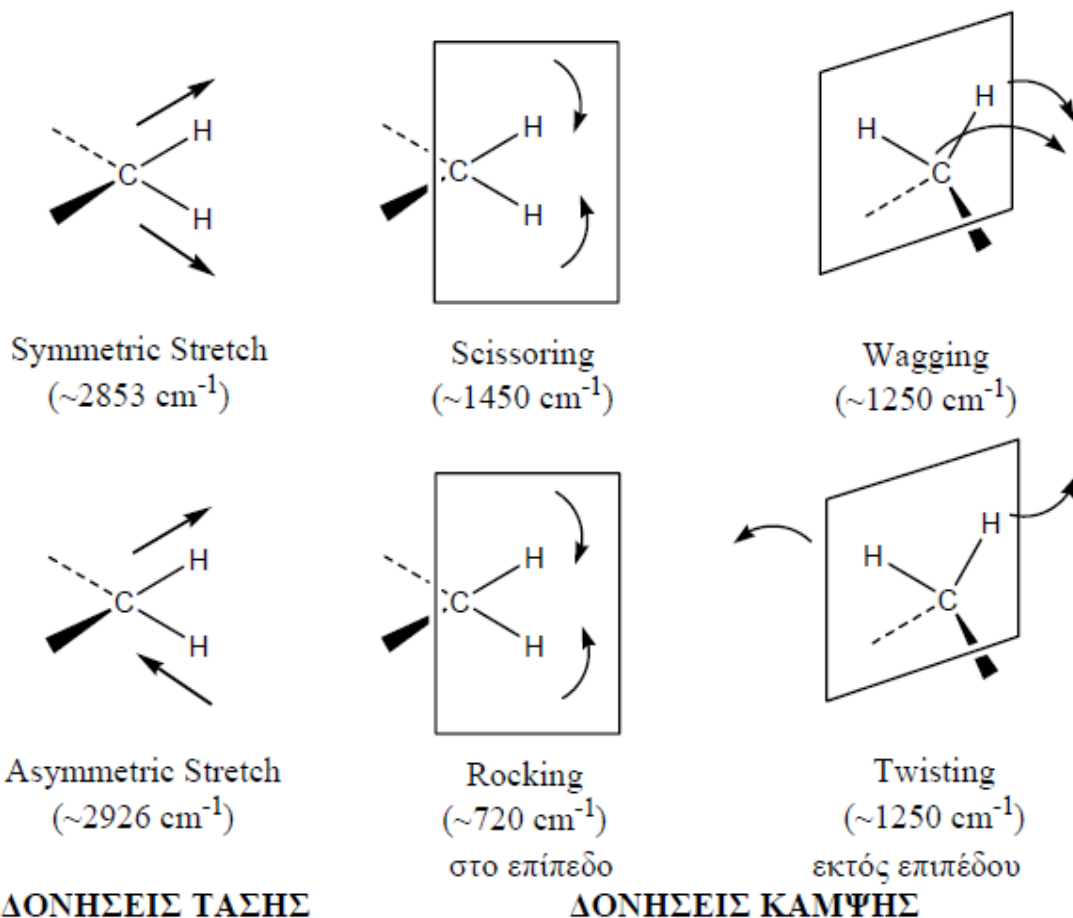
Η χημική ανάλυση του διαλύματος BMPTFSI/ $\text{Al}(\text{OTf})_3$ για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Al έδειξε ότι, από τη διάλυση του άλατος στο ιοντικό υγρό προέκυψε ένα διάλυμα με συγκέντρωση αλουμινίου 0,93 M. Έγιναν συνολικά, τρεις μετρήσεις σε τρία διαφορετικά δείγματα που διαλυτοποιήθηκαν με βασιλικό νερό (Πίνακας 3.1) και η τιμή που προαναφέρεται για τη συγκέντρωση του Al , αποτελεί το μέσον όρο αυτών των μετρήσεων.

Πίνακας 3.1. Χημική ανάλυση τριών δειγμάτων του διαλύματος

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μέσος όρος
[Al], mol/L	0,095	0,09	0,095	0,093

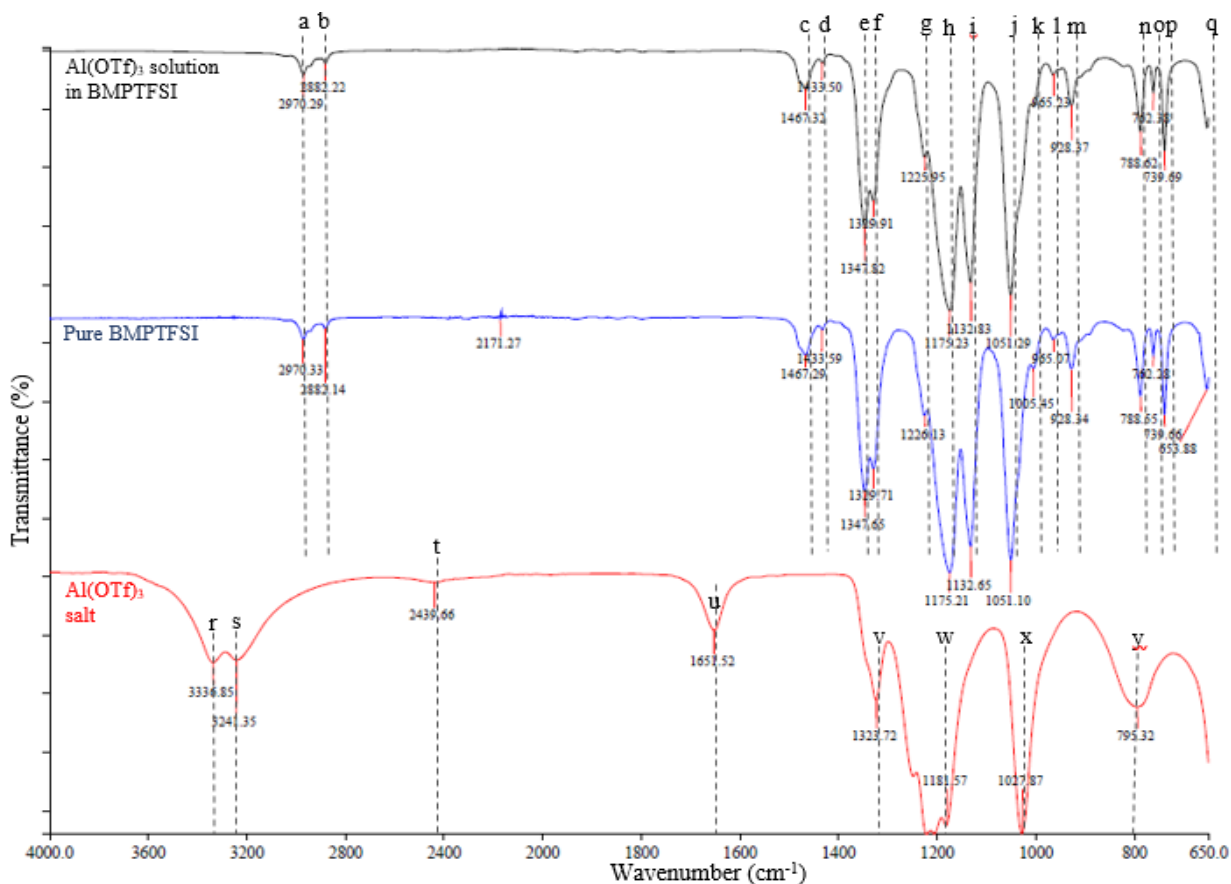
Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

Σύμφωνα με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου, στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε χαρακτηριστικές δονήσεις έκτασης ή δονήσεις κάμψης των δεσμών των μορίων. Οι δονήσεις κάμψης, υποδιαιρούνται σε διάφορες κατηγορίες, όπως το wagging, το rocking, το twisting ή το scissoring, κ.λπ. όπου η διαφορά μεταξύ τους βρίσκεται στο τρόπο παραμόρφωσης της δομής των μορίων γύρω από ένα δεσμό (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1. Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών στην IRφασματοσκοπία

Από τις αναλύσεις του διαλύματος BMPTFSI/ $\text{Al}(\text{OTf})_3$ στον φασματογράφο υπερέυθρων λήφθηκε το φάσμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2. Για συγκριτικούς λόγους, στο ίδιο Σχήμα δίνεται και το φάσμα του καθαρού ιοντικού υγρού και του άλατος $\text{Al}(\text{OTf})_3$, για την ευκολότερη εξαγωγή συμπερασμάτων, σχετικά με τις δομικές μεταβολές που συνέβησαν κατά τη διάλυση (χημικοί δεσμοί που δημιουργήθηκαν, καταστράφηκαν ή μετεβλήθησαν).



- | | |
|--|--|
| a) 2970 cm^{-1} : CH ₃ asym. stretch | n) 788 cm^{-1} : CF stretch ^[1] , Cis-Trans TFSI |
| b) 2882 cm^{-1} : CH ₂ asym. stretch | o) 762 cm^{-1} : Cis-Trans TFSI |
| c) 1467 cm^{-1} : CH ₂ scissoring, CH bend | p) 740 cm^{-1} : SNS pseudo-sym. Stretch, Cis-Trans TFSI |
| d) 1433 cm^{-1} : CH ₂ scissoring | q) 653 cm^{-1} : Cis TFSI-Trans TFSI |
| e) 1347 cm^{-1} : CH ₂ wag | r) 3336.9 cm^{-1} : OH asym. stretch |
| f) 1330 cm^{-1} : CH ₃ deformation, Cis-trans TFSI | s) 3241.4 cm^{-1} : OH stretch |
| g) 1226 cm^{-1} : CH ₃ sym. stretch, SO ₂ asym. stretch | t) 2439.7 cm^{-1} : CH ₃ deformation |
| h) 1175 cm^{-1} : SO ₂ asym. Stretch, CF stretch | u) 1657.5 cm^{-1} : Characteristic triflate peak |
| i) 1132 cm^{-1} : CF ₂ sym. stretch | v) 1323.7 cm^{-1} : SO ₂ asym stretch |
| j) 1051 cm^{-1} : SO ₂ sym. stretch | w) 1181.57 cm^{-1} : (Mixed) Asym. SO ₃ vibrations |
| k) 1005 cm^{-1} : CC stretch, C ₃ rock | x) 1027.9 cm^{-1} : (Mixed) Sym. SO ₃ vibrations |
| l) 965 cm^{-1} : SNS asym. stretch, | y) 795.3 cm^{-1} : CF ₃ vibrations |
| m) 928 cm^{-1} : Possible CH ₂ rock from pyrrolidinium | |

Σχήμα 3.2. (α) Φάσματα Υπερουθρης Φασματοσκοπίας διαλύματος, αλατος και ιοντικού υγρού

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2, το φάσμα του διαλύματος BMPTFSI / Al(OTf)₃ ακολουθεί πιστά το φάσμα του ιοντικού υγρού BMPTFSI. Πρακτικά, δεν παρατηρούνται κάποιες δομικές μεταβολές από τη διάλυση του άλατος, ούτε στο κατιόν, ούτε στο ανιόν του ιοντικού υγρού. Αυτό σημαίνει ότι, είτε η ποσότητα του άλατος που διαλύθηκε είναι αρκετά μικρή για να πάρουμε κάποιες διαφοροποιήσεις στο φάσμα του διαλύματος, σε σχέση με αυτό του ιοντικού υγρού που

να μπορούμε να τις αποδώσουμε σε δομικές μεταβολές του ιοντικού υγρού, μετά τη διάλυση, είτε ότι η μέθοδος αυτή δε μας επιτρέπει να δούμε τέτοιου είδους διαφοροποιήσεις (οι δεσμοί δεν είναι ενεργοί στο υπέρυθρο φάσμα).

Πυκνότητα

Στον παρακάτω Πίνακα 3.2, παρουσιάζονται οι πυκνότητες του ιοντικού υγρού BMPTFSI και του διαλύματός του με το άλας $\text{Al}(\text{OTf})_3$. Η πυκνότητα του διαλύματος μετρήθηκε αμέσως μετά την παρασκευή του.

Πίνακας 3.2. Πυκνότητα του ιοντικού υγρού BMPTFSI και του διαλύματός του με το $\text{Al}(\text{OTf})_3$

	Density (g/ml)
BMPTFSI	1,41
BMPTFSI / $\text{Al}(\text{OTf})_3$ - 0.1M	1,4071

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 3.2, παρατηρήθηκε ελάχιστη μεταβολή στην πυκνότητα του ιοντικού υγρού, μετά τη διάλυση του άλατος του αλουμινίου $\text{Al}(\text{OTf})_3$, διότι η ποσότητα του άλατος που διαλύθηκε ήταν πολύ μικρή.

Ιξώδες

Στον Πίνακα 3.3 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι μετρήσεις του ιξώδους του ιοντικού υγρού και του διαλύματός του με το άλας αλουμινίου, σε διάφορες θερμοκρασίες. Το ιοντικό υγρό BMPTFSI χαρακτηρίζεται για το μεγάλο ιξώδες του, συνεπώς μεγάλο ιξώδες αναμένεται να έχει και το διάλυμα του με το άλας $\text{Al}(\text{OTf})_3$ - BMPTFSI όπως επιβεβαιώνεται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. Μετρήσεις ιξώδους του ιοντικού υγρού και του διαλύματος με το άλας αλουμινίου

Θερμοκρασία(°C)	Ιξώδες (cP)	
	BMPTFSI	Al(OTf) ₃ 0,1M in BMPTFSI
20	94,2	122,8
30	67,1	80,3
40	42,7	51,7
50	31	36,9
60	22	26,7
70	17,2	19,7
80	13,5	15,8
90	11	12,8
100	9,03	10,8
110	7,74	8,88
120	6,63	8,37

Είναι γνωστό, πως η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει και μάλιστα σε σημαντικό βαθμό, το ιξώδες των ρευστών. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες του ιοντικού υγρού και του διαλύματος μπορεί να μελετηθεί μαθηματικά, καθώς εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius(Εξίσωση 1):

$$n = n_o \cdot e^{\frac{E_n}{RT}} \quad \text{όπου } E_n = \text{ενέργεια ενεργοποίησης (mol*K / atm*L)} \quad \text{(Εξίσωση 1)}$$

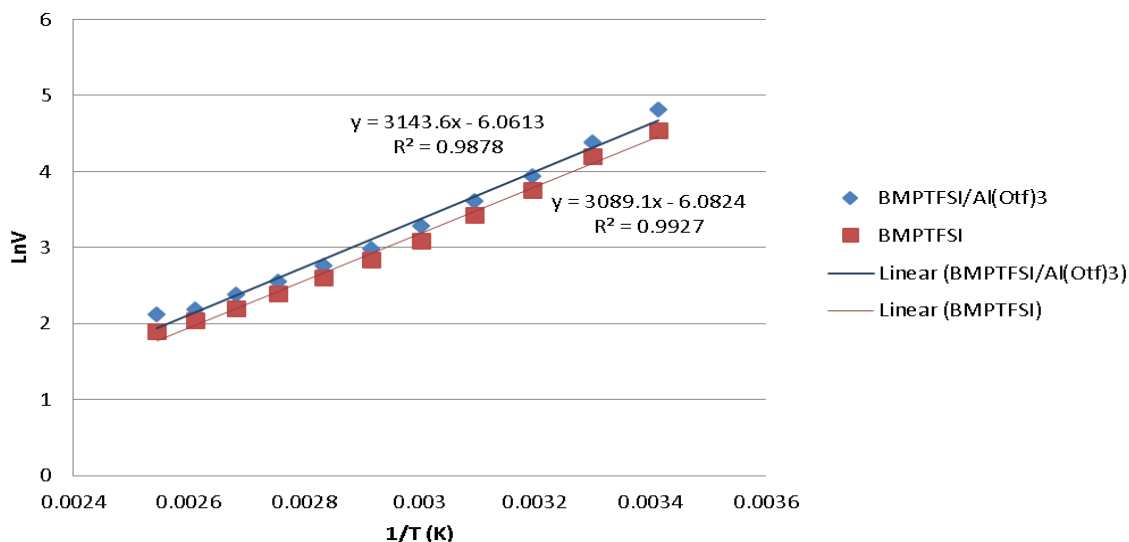
R = παγκόσμια σταθερά αερίων (0,082 atm* L/ mol* K)
T = θερμοκρασία (K)

Λογαριθμίζοντας τα δύο μέλη της εξίσωσης Arrhenius, προκύπτει η Εξίσωση (2):

$$\ln(n) = \ln(n_o) + \frac{E_n}{RT} \quad \text{(Εξίσωση 2)}$$

Η Εξίσωση (2) αποτελεί ισοδύναμη έκφραση της Εξίσωσης (1) και συσχετίζει γραμμικά, το ιξώδες και τη θερμοκρασία. Η παραπάνω Εξίσωση (2) επιτρέπει τον προσδιορισμό των παραμέτρων (E_n) και (n_o) της εξίσωσης Arrhenius από τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3 παρακάτω. Στο Σχήμα 3.3α παρουσιάζεται γραφικά, η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων σε άξονες $1/T$ (άξονας τετμημένων) και $\ln(V)$ (άξονας τεταγμένων). Με γραμμική παλινδρόμηση, προκύπτει η ευθεία η οποία αντιστοιχίζεται στην εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 1) για να υπολογιστούν οι παράμετροι της εξίσωσης, n_o και E_n/R

για το ιοντικό υγρό και το διάλυμα ιοντικό υγρό/ $\text{Al}(\text{OTf})_3$ αντίστοιχα. Οι τιμές των παραμέτρων, μαζί με τον συντελεστή συσχέτισης της παλινδρόμησης, δίνονται στο Σχήμα 3.3β.



(α)

Παράμετρος	Τιμή	
	BMPTFSI	BMPTFSI / $\text{Al}(\text{OTf})_3$
$E_n(\text{mol} \cdot \text{K} / \text{atm} \cdot \text{L})$	253,3062	257,726
ρ_0 (mPa.s ή cP)	$2,28 \times 10^{-3}$	$4,39 \times 10^{-4}$
Συντελεστής συσχέτισης, R2	0,9878	0,987
$R=0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$		

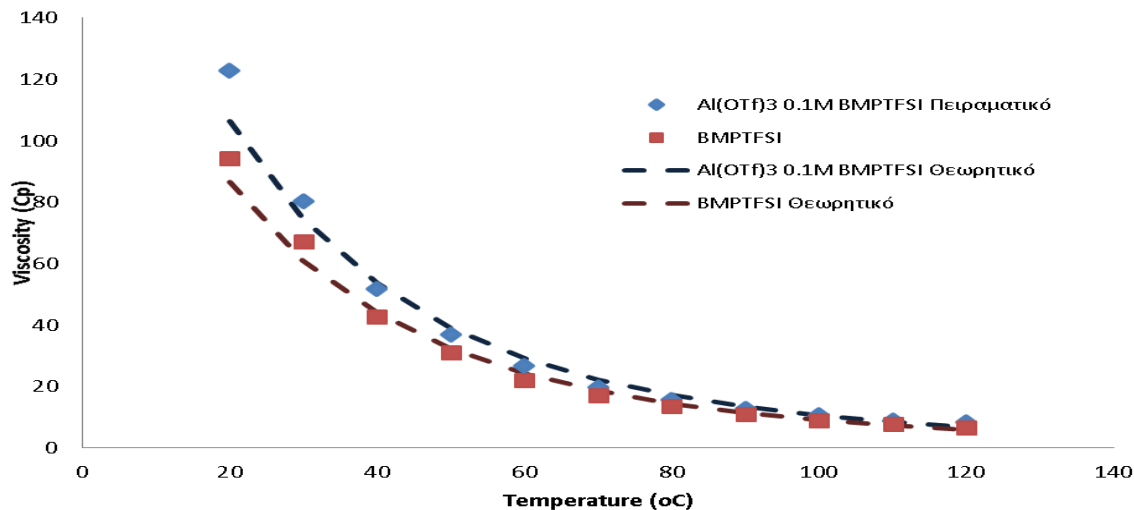
(β)

Σχήμα 3.3. (α) Γραμμική εξίσωση συσχέτισης του ιξώδους με τη θερμοκρασία και (β) Παράμετροι της Εξίσωσης Arrhenius για το ιοντικό υγρό και για το διάλυμα αντίστοιχα

Έτσι, οι παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius, χρησιμοποιήθηκαν για τον θεωρητικό υπολογισμό του ιξώδους του ιοντικού υγρού BMPTFSI και του διαλύματος BMPTFSI / $0,1\text{MAI}(\text{OTf})_3$, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πρακτικά, η Εξίσωση Arrhenius επιτρέπει την εκτίμηση του ιξώδους σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές που είναι εφικτή η μέτρησή του με το αντίστοιχο όργανο.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 3.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα ιξώδη του ιοντικού υγρού και του διαλύματος, όπως μετρήθηκαν με το ιξωδόμετρο στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, καθώς επίσης και τα αντίστοιχα θεωρητικά υπολογιζόμενα ιξώδη (Εξίσωση 1). Σύμφωνα με το Σχήμα 3.4, το ιξώδες του ιοντικού υγρού και του διαλύματος, είναι γενικά υψηλό σε χαμηλές θερμοκρασίες, ειδικότερα σε θερμοκρασίες μικρότερες των $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ μειώνεται ταχύτατα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ταχύτητα με την οποία μειώνεται το ιξώδες

συναρτήσει της θερμοκρασίας, είναι μεγάλη σε θερμοκρασίες μικρότερες των 60 °C και μικρότερη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60 °C, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C η ταχύτητα μείωσης του ιξώδους είναι πάρα πολύ μικρή.



Σχήμα 3.4. Διάγραμμα ιξώδους ιοντικού υγρού και διαλύματος

Αγωγιμότητα

Στον Πίνακα 3.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές της αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού BMPTFSI και του του διαλύματος BMPTFSI / 0,1MAI(OTf)₃, όπως μετρήθηκε πειραματικά σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.4. Αγωγιμότητα διαλύματος και ιοντικού υγρού

Θερμοκρασία (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Θερμοκρασία (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)
	Al(OTf) ₃ 0,1M in BMPTFSI		BMPTFSI
25,3	2,35	21,6	2,36
30,3	2,82	30,3	3,22
40,2	3,79	40,2	5,02
42,1	4,27	50	6,39
50	5,57	61	8,72
		70	10,27
		79	13,13

Οι μετρήσεις της αγωγιμότητας σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία αφορούν επίσης και στο διάλυμα αιθανόλης / AlCl_3 , το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως ανολύτης στα πειράματα ηλεκτρόλυσης. Λόγω της μεγάλης τάσης ατμών της αιθανόλης και της πτητικότητάς της, η αγωγιμότητα του διαλύματος αυτού μετρήθηκε πειραματικά, μόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και βρέθηκε ίση με 1,025 mS/cm.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.4 η αγωγιμότητα του ιοντικού υγρού, αλλά και του διαλύματος του με το άλας αλουμινίου, είναι γενικά πολύ χαμηλή, συγκρινόμενη με αυτή του νερού και των υδατικών διαλυμάτων. Φαίνεται επίσης ότι, η διάλυση του άλατος στο ιοντικό υγρό συνεπάγεται μείωση της αγωγιμότητας. Ακόμα η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την αγωγιμότητα, τόσο του ιοντικού υγρού, όσο και του διαλύματος.

Είναι γνωστό, πως η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει όχι μόνο το ιξώδες αλλά και την αγωγιμότητα των ρευστών. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα του διαλύματος μπορεί να μελετηθεί μαθηματικά, καθώς εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση Vogel – Fulcher – Tammann (VFT) (Εξίσωση 3):

$$\sigma = A \times \exp\left(-B \times \frac{1}{T-T_g}\right) \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

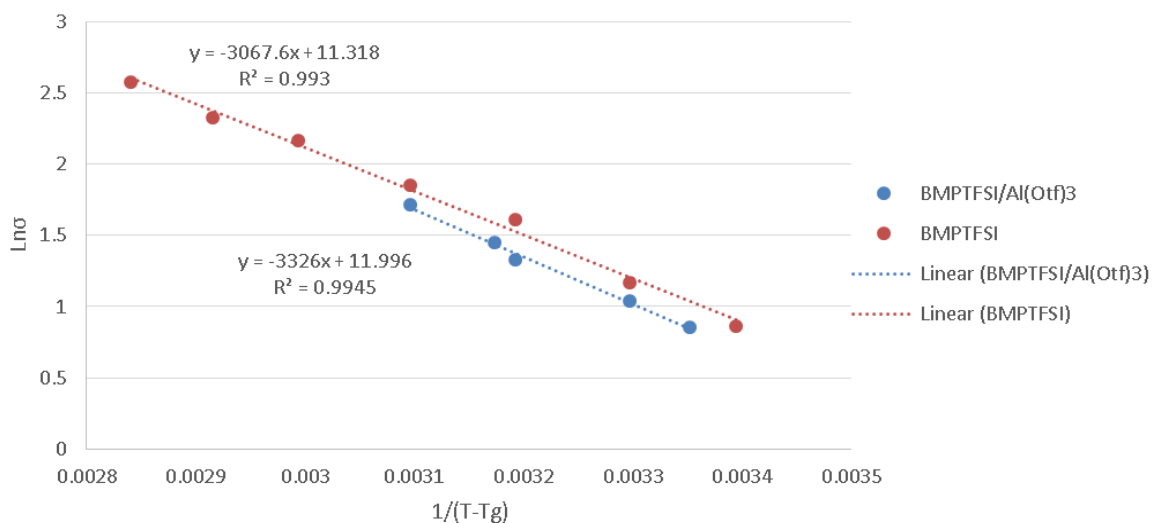
όπου A και B είναι υπολογίσιμες σταθερές και T_g , είναι η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Για τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως του διαλύματος έγινε βιβλιογραφική έρευνα [12] και επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η τιμή 0,0014K, η οποία προτείνεται για το ιοντικό υγρό BMPTFSI, πιστεύοντας ότι δεν θα επηρεάσει ουσιωδώς το αποτέλεσμα.

Λογαριθμίζοντας τα δύο μέλη της εξίσωσης προκύπτει η Εξίσωση (4):

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - B \times \frac{1}{T-T_g} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

που αποτελεί ισοδύναμη έκφραση της Εξίσωσης(3)και συσχετίζει γραμμικά την αγωγιμότητα και τη θερμοκρασία. Η παραπάνω Εξίσωση (4) επιτρέπει τον προσδιορισμό των παραμέτρων A και B της εξίσωσηςVFTαπό τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Στο Σχήμα 3.5απαρουσιάζεται γραφικά, η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων σε άξονες $1/(T-T_g)$ (άξονας τετμημένων) και $\ln(\sigma)$ (άξονας τεταγμένων). Με γραμμική

παλινδρόμηση, προκύπτει η ευθεία η οποία αντιστοιχίζεται στην εξίσωση VFT για να υπολογιστούν οι παράμετροι της εξίσωσης A και B για το ιοντικό υγρό και το διάλυμα αντίστοιχα. Οι τιμές των παραμέτρων, μαζί με τον συντελεστή συσχέτισης της παλινδρόμησης, δίνονται στον πίνακα του Σχήματος 3.5β.



(α)

Παράμετρος	Τιμή	
	BMPTFSI	BMPTFSI / AI(OTf) ₃
A	82289,599	162105,0726
B	3067,6	3326
R	0,993	0,9945
T _g = 0,0014K		

(β)

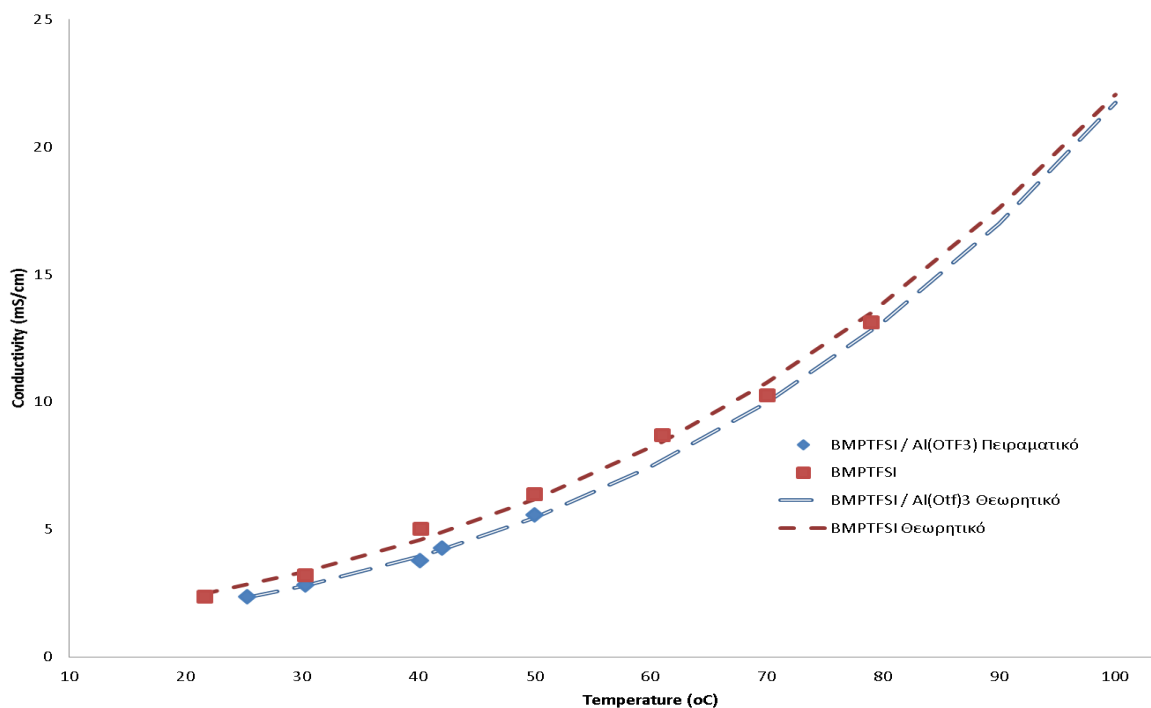
Σχήμα 3.5. (α) Διάγραμμα γραμμικής συσχέτισης αγωγιμότητας – θερμοκρασίας και (β) οι παράμετροι της εξίσωσης για το ιοντικό υγρό και το διάλυμα αντίστοιχα

Έτσι, οι παράμετροι που δίνονται στον πίνακα του Σχήματος 3.5β χρησιμοποιήθηκαν στην εξίσωση VFT για τον θεωρητικό υπολογισμό της αγωγιμότητας, συναρτήσεως της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται γραφικά, η αγωγιμότητα συναρτήσεως της θερμοκρασίας, του ιοντικού υγρού BMPTFSI και του διαλύματός του με το άλας αλουμινίου Al(OTf)₃ με βάση τις πειραματικές μετρήσεις, καθώς επίσης και με βάση την εξίσωση VFT.

Σύμφωνα με το διάγραμμα του Σχήματος 3.6, η αγωγιμότητα του παρασκευαζόμενου διαλύματος είναι μικρότερη από αυτή του ιοντικού υγρού, ειδικότερα στις χαμηλές θερμοκρασίες. Οι πειραματικές μετρήσεις ταυτίζονται πλήρως με τις υπολογιζόμενες μέσω της εξίσωσης VFT

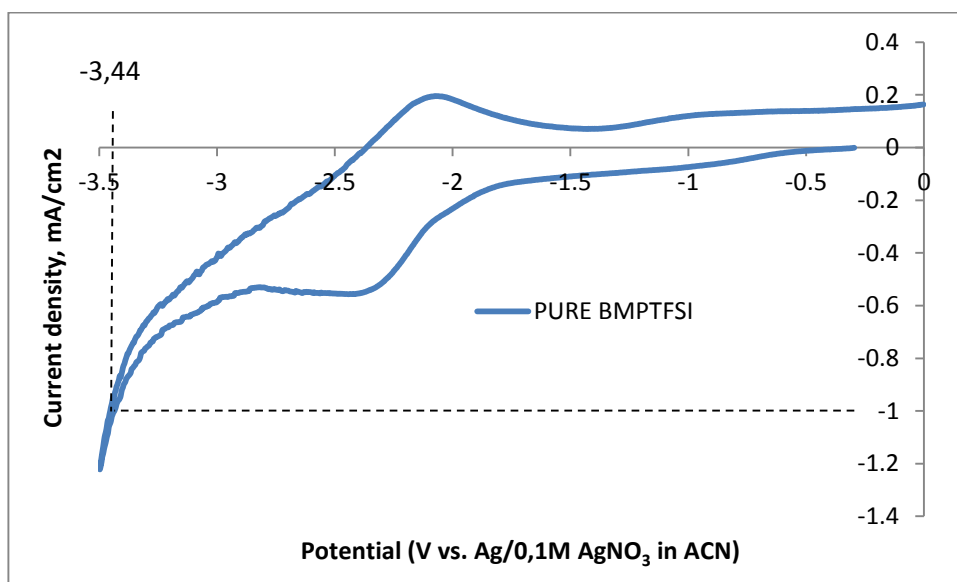
και αυτές με την σειρά τους, προσεγγίζουν τις τιμές αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού για θερμοκρασίες άνω των 70 °C.



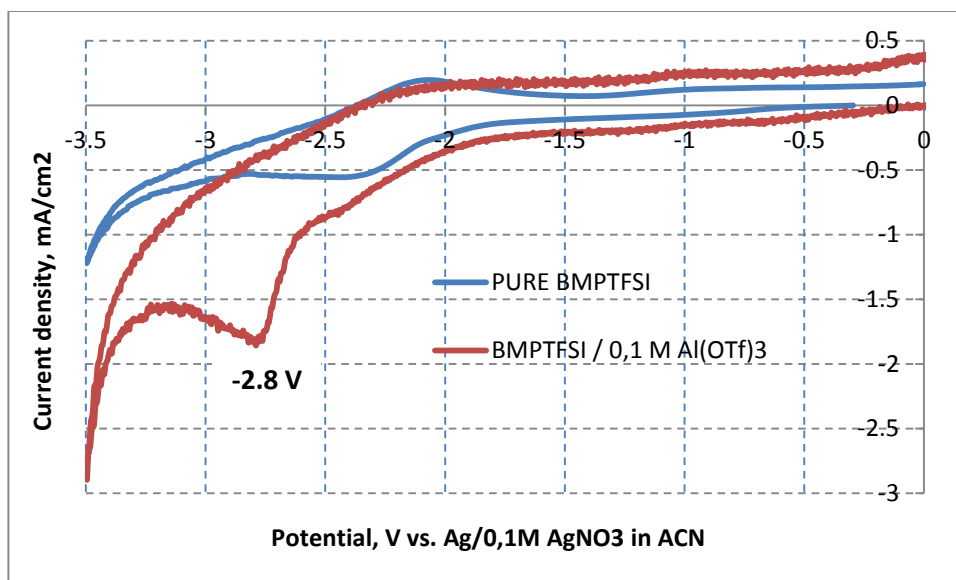
Σχήμα 3.6. Γραφική παράσταση της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του ιοντικού υγρού και του διαλύματός του με το άλας αλουμινίου

Κυκλική βολταμετρία

Τα διαγράμματα από τη μελέτη με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκε για το ιοντικό υγρό και το διάλυμά του με το άλας αλουμινίου παρουσιάζονται παρακάτω, στο Σχήμα 3.7 (α) και (β), αντίστοιχα. Το ιοντικό υγρό και το διάλυμά του μελετήθηκαν μόνο καθοδικά (σαρώθηκαν δυναμικά μικρότερα από 0 V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/0,1M AgNO₃ σε ακετονιτρίλιο που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις), προκειμένου να καθορισθεί το καθοδικό εύρος του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού υγρού και το καθοδικό δυναμικό, στο οποίο θα μπορούσε να συμβεί η αναγωγή του αλουμινίου.



(α)



(β)

Σχήμα 3.7. Διαγραμματική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας (α) ιοντικού υγρού, (β) διαλύματος ιοντικού υγρού / Al

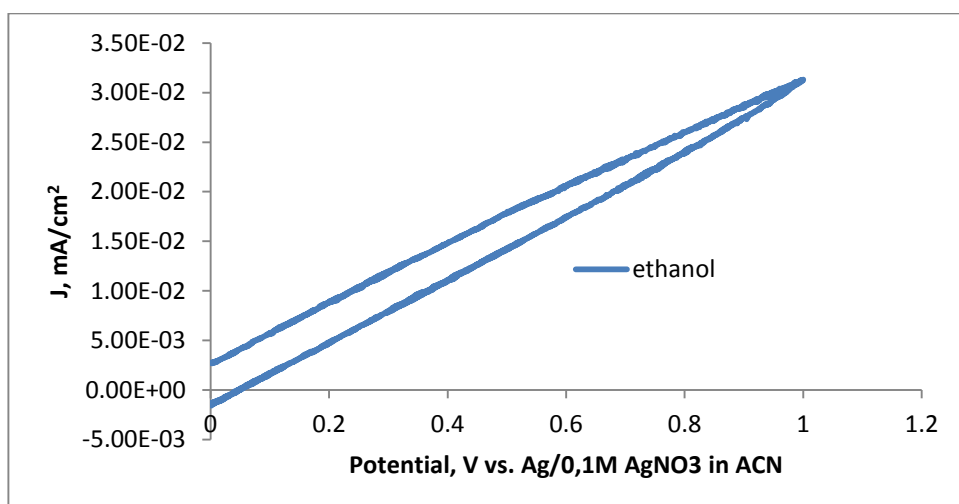
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7(α), το καθοδικό όριο του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού υγρού είναι $-3,44\text{V}$ ως προς το ηλεκτρόδιο Ag / $0,1\text{ M AgNO}_3$ σε ακετονιτρίλιο (ACN). Ως καθοδικό όριο του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού υγρού θεωρήθηκε η τιμή δυναμικού, στην οποία η πυκνότητα ρεύματος (λόγος ρεύματος προς επιφάνεια ηλεκτροδίου) είναι ίση με $1\text{ mA} / \text{cm}^2$ [13].

Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι το ιοντικό υγρό είναι ηλεκτροχημικά σταθερό σε μια περιοχή καθοδικών δυναμικών, μέχρι $-3,44\text{V}$ ως προς το ηλεκτρόδιο Ag / $0,1\text{ M AgNO}_3$ σε ACN και ότι σε δυναμικά μεγαλύτερα από το προαναφερόμενο δυναμικό λαμβάνει χώρα η αναγωγή του κατιόντος του ιοντικού υγρού και συνεπώς, αυτό διασπάται και καταστρέφεται. Με βάση το καθοδικό όριο του ηλεκτροχημικού του παραθύρου, το ιοντικό υγρό BMPTFSI φαίνεται να αποτελεί μια καλή επιλογή για την αναγωγή δραστικών μετάλλων, όπως το αλουμίνιο.

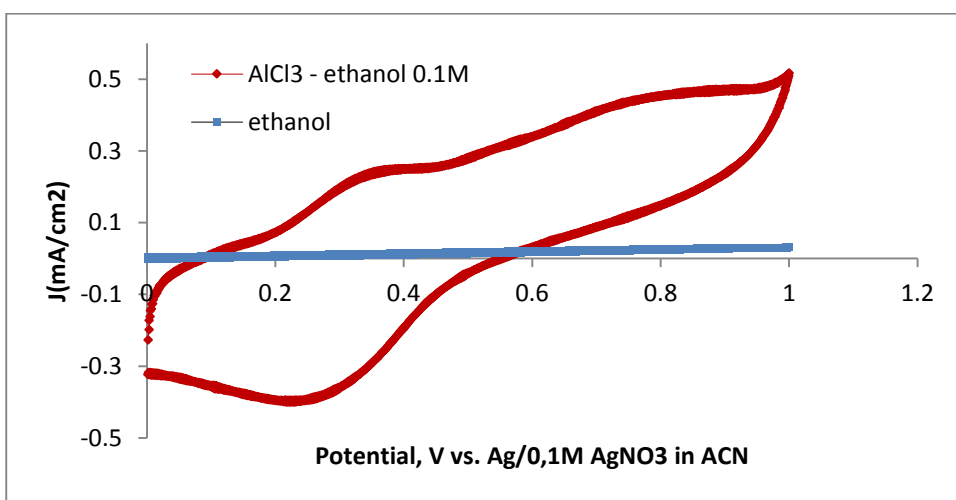
Πράγματι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7(β), το κυκλικό βολταμογράφημα του διαλύματος του ιοντικού υγρού με το άλας του αλουμινίου ακολουθεί αρχικά το αντίστοιχο διάγραμμα του ιοντικού υγρού μέχρι την τιμή καθοδικού δυναμικού περίπου $-2,3\text{ V}$ και στη συνέχεια, καθώς σαρώνονται περισσότερο καθοδικά δυναμικά, αποκλίνει ουσιαστικά από αυτό, εμφανίζοντας μια ευδιάκριτη κορυφή σε τιμή δυναμικού $-2,8\text{ V}$. Σε τιμές καθοδικού δυναμικού καθοδικότερες των -

3,25 V, το διάγραμμα του διαλύματος ακολουθεί και πάλι αυτό του ιοντικού υγρού. Η κορυφή που σχηματίζεται σε τιμή δυναμικού -2,8 V αποδίδεται στην πιθανή αναγωγή του αλουμινίου.

Καθώς σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία, κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος BMPTFSI / Al(OTf)₃, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αιθανόλης / AlCl₃ ως ανολύτης, η αιθανόλη αλλά και το διάλυμά της με το αλουμίνιο μελετήθηκαν οξειδωτικά με εφαρμογή της κυκλικής βολταμετρίας. Πρακτικά, σαρώθηκαν δυναμικά ανοδικά, μεταξύ 0 και 1 Vως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς; Ag / 0,1M AgNO₃ σε ACN. Τα αντίστοιχα βολταμογραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8 (α) και (β).



(α)



(β)

Σχήμα 3.8. Διαγραμματική απεικόνιση κυκλικής βολταμετρίας (α) αιθανόλης και (β) διαλύματος αιθανόλης / Al

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8 (α), τα ρεύματα που σημειώθηκαν κατά τη σάρωση των δυναμικών στην περίπτωση της αιθανόλης ήταν αρκετά μικρά, γεγονός που δείχνει σταθερότητα της αιθανόλης σε αυτή την περιοχή δυναμικών. Αυτό επιβεβαιώνεται και στο διάγραμμα του Σχήματος 3.8β, όπου το κυκλικό βολταμογράφημα της αιθανόλης παρουσιάζεται ως γραμμή, συγκρινόμενο με αυτό, του διαλύματος αιθανόλης / AlCl_3 . Στο γράφημα του διαλύματος παρατηρείται μια κορυφή στην τιμή δυναμικού περίπου 0,32 V, η οποία πιθανότατα αποδίδεται σε μια οξειδωτική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο διάλυμα. Η αντίδραση αυτή αποδίδεται στην οξείδωση των Cl^- , σύμφωνα με την αντίδραση $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}_2$.

3.2 Ηλεκτρολυτική ανάκτηση Al από το ιοντικό υγρό BMP – TFSI

Όπως έχει ήδη τονιστεί στην ΕΙΣΑΓΩΓΗ της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, κομβικό σημείο της εργαστηριακής διερεύνησης μίας νέας μεθόδου παραγωγής αλουμινίου με χρήση ιοντικών ρευστών, αποτελεί η επιτυχής έκβαση της ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από το σύστημα ιοντικό υγρό / άλας. Πρακτικά, η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό υγρό BMPTFSI, στο οποίο βρίσκεται μετά από τη διάλυση του άλατος $Al(OTf)_3$, αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για να αποκτήσει η προτεινόμενη μέθοδος ουσιαστικό ενδιαφέρον, πέρα από το στενό ακαδημαϊκό πλαίσιο, προς την κατεύθυνση της βιομηχανικής εφαρμογής.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα ηλεκτρόλυσης, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά παραπάνω, στο Κεφάλαιο 2. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους. Στον Πίνακα 3.5 συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν.

Πίνακας 3.5. Συνοπτική παρουσίαση των συνθηκών των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης

Πείραμα	Διάρκεια	Συνθήκες (ηλεκτρολυτικό κελί, θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, ανάδευση)
1 ^ο	5 ώρες	Μικρό κελί, 25°C, παρουσία Ar
2 ^ο	32 ώρες	Κελί δύο χώρων, 25°C, παρουσία Ar
3 ^ο	4 ημέρες	Κελί δύο χώρων, 25°C, παρουσία Ar, ήπια ανάδευση
4 ^ο	4 ημέρες	Κελί δύο χώρων, 25°C, παρουσία Ar

Χημική ανάλυση διαλυμάτων

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των διαφόρων διαλυμάτων πριν και μετά από τα πειράματα ηλεκτρόλυσης φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 3.6. Οι αναλύσεις των διαλυμάτων για τον προσδιορισμό του αλουμινίου έγιναν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS)

Πίνακας 3.6. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης διαλυμάτων των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης

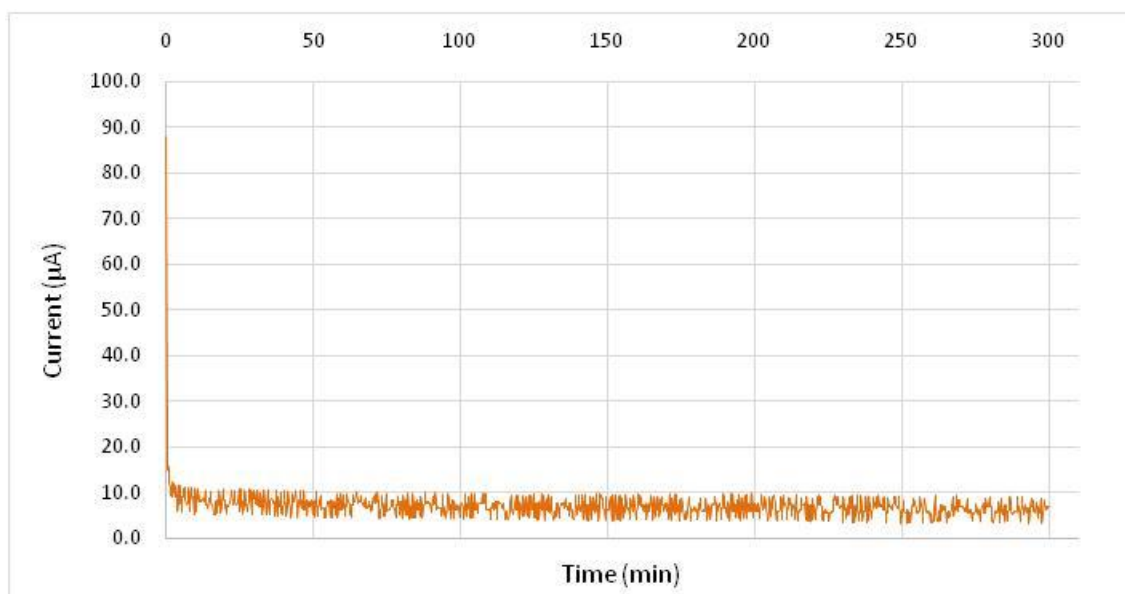
	Πειράματα						
	1°	2°	3°		4°		
	Διαλύματα						
	Al(OTf) ₃ - BMPTFSI	Al(OTf) ₃ - BMPTFSI	AlCl ₃ – ethanol	Al(OTf) ₃ - BMPTFSI	AlCl ₃ – ethanol	Al(OTf) ₃ - BMPTFSI	AlCl ₃ – ethanol
	Συγκέντρωση [Al], Mol/L (M)						
Πριν την ηλεκτρόλυση	0,093	0,093	0,098	0,087	0,098	0,087	0,098
Μετά την ηλεκτρόλυση	0,093	0,087	-	0,087	-	0,077	0,22

Στα πειράματα που δεν μεταβλήθηκε η συγκέντρωση του αλουμινίου στο διάλυμα, η απόθεση αλουμινίου ήταν σχεδόν ανύπαρκτη, όπως επαληθεύτηκε και από την παρατήρηση της καθόδου μετά το πείραμα, στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Η αρχική συγκέντρωση του ανολύτη σε αλουμίνιο, σε κάθε περίπτωση, ήταν 0,098M. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων όμως, η αιθανόλη εξατμιζόταν σταδιακά, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση αλουμινίου να αυξάνεται. Σε μερικές περιπτώσεις μάλιστα, χρειάστηκε να προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα διαλύματος αιθανόλης / αλουμινίου. Για τον παραπάνω λόγο, δεν έχει ιδιαίτερη αξία ο υπολογισμός της συγκέντρωσης αλουμινίου στο διάλυμα της αιθανόλης, μετά το πείραμα.

3.2.1 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 1^ο

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.6, η συγκέντρωση αλουμινίου στο διάλυμα BMPTFSI/ $\text{Al}(\text{OTf})_3$ πριν και μετά την ηλεκτρόλυση του 1^{ου} Πειράματος ήταν 0,93M. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι δεν είχαμε ανάκτηση αλουμινίου κατά την ηλεκτρόλυση. Ωστόσο, η κάθοδος χαλκού που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το πείραμα και ζυγίστηκε πριν και μετά το πείραμα, έδειξε μια διαφορά μάζας, καθώς τα αντίστοιχα βάρη ήταν 3,1773g και 3,1864 g.

Στο Σχήμα 3.9 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή του καθοδικού ρεύματος, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

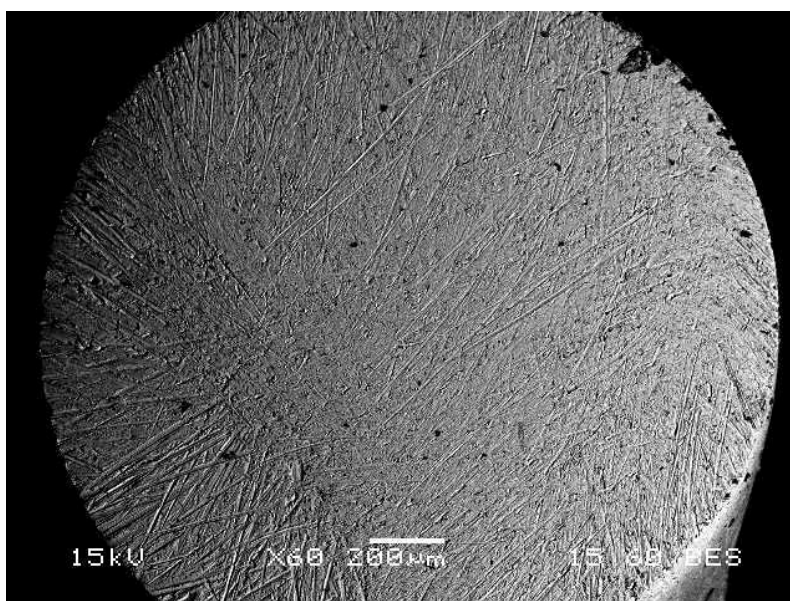


Σχήμα 3.9. Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 1^ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.9, το καθοδικό ρεύμα ήταν αρχικά, πολύ υψηλό (περίπου 88µA) για ελάχιστο χρονικό διάστημα, εντός των πρώτων δευτερολέπτων από την έναρξη του πειράματος και στη συνέχεια, μειώθηκε ραγδαία. Ουσιαστικά, μετά από ενάμιση λεπτό από την έναρξη, το ρεύμα έγινε 10 µA, ενώ με την πάροδο του χρόνου σταθεροποιήθηκε σχεδόν, στην τιμή 7µA.

Εξέταση της καθόδου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται μια γενική άποψη της επιφάνειας της καθόδου, όπως λήφθηκε από το SEM. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1, δεν διαπιστώνεται κάποια εμφανής καθοδική απόθεση αλουμινίου. Παρόλα αυτά, μεγεθύνοντας σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου, διαπιστώνει κανείς μικρές και σποραδικές αποθέσεις (Εικόνες 3.2 και 3.3).

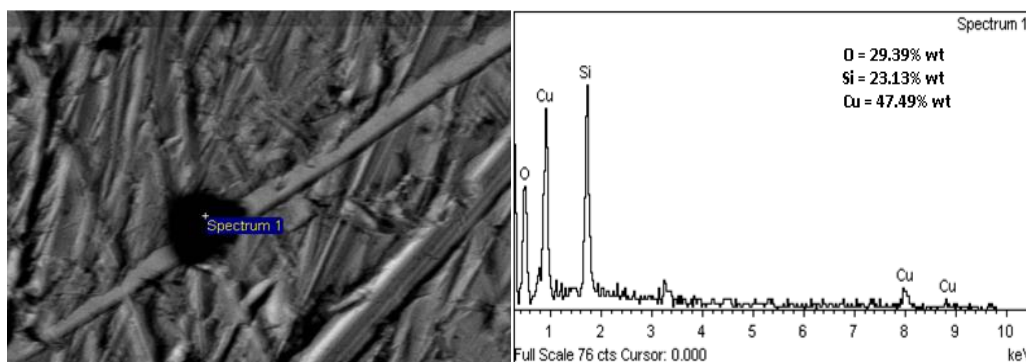


Εικόνα3.1. Καθοδική επιφάνεια μετά το πείραμα (μεγέθυνση x60)

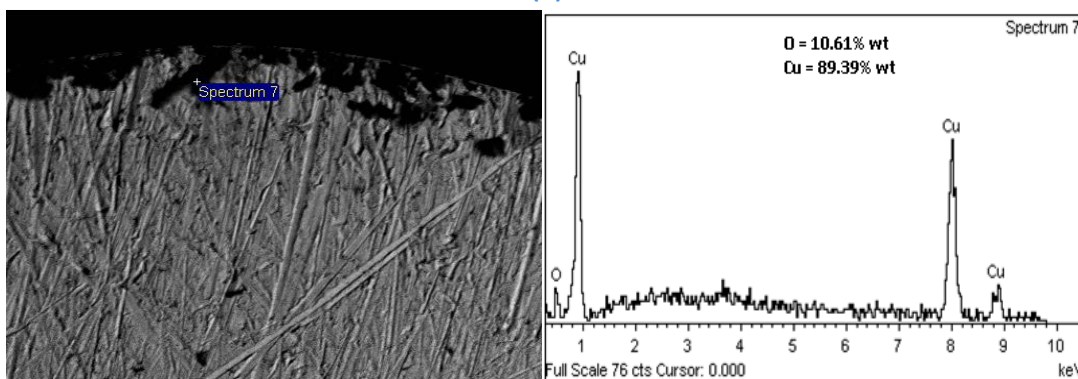
Όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 3.2, η μικροανάλυση της καθόδου σε κάποια σημεία που παρουσίασαν ενδιαφέρον, δείχνει ότι, εκτός από τον χαλκό που αναμένεται, έχουμε παρουσία Si και Ca που αποδίδονται μάλλον σε κάποιες «ακαθαρσίες» του ηλεκτροδίου, λόγω της κατεργασίας που κάναμε πριν τη χρήση του. Η καθοδική επιφάνεια είχε λειανθεί με πυριτικά μέσα και πιθανώς, ίχνη αυτών παρέμειναν στην επιφάνεια, παρόλο που μετά την καθαρίσαμε επιμελώς. Ωστόσο, αυτή η ανάλυση ήταν αντιπροσωπευτική για τα περισσότερα σημεία, τα οποία κέντρισαν το ενδιαφέρον μας για ανάλυση.

Αντιθέτως, σε κάποια λίγα σημεία της καθόδου, η μικροανάλυση έδειξε και παρουσία αλουμινίου (Εικόνα 3.3). Το γεγονός αυτό, επιτρέπει τον ισχυρισμό απόθεσης αλουμινίου στην κάθοδο. Πρακτικά, η περιεκτικότητα αλουμινίου στα συγκεκριμένα σημεία είναι πολύ μικρή (2 – 5 % κ.β.), αλλά αποτελεί μια θετική ένδειξη για την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης. Ενδεχομένως η

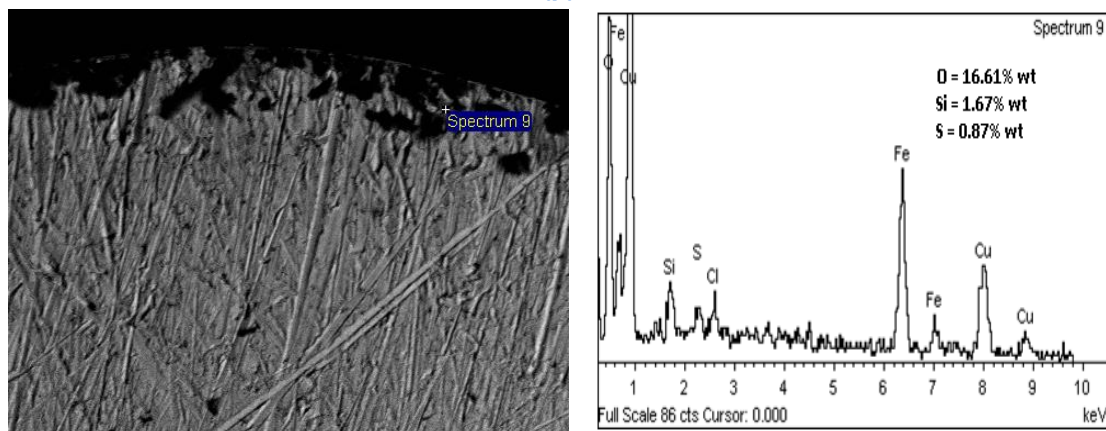
διάρκεια του πειράματος να επηρέασε αρνητικά την απόθεση και γι' αυτό έγιναν τα επόμενα πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας.



(α)

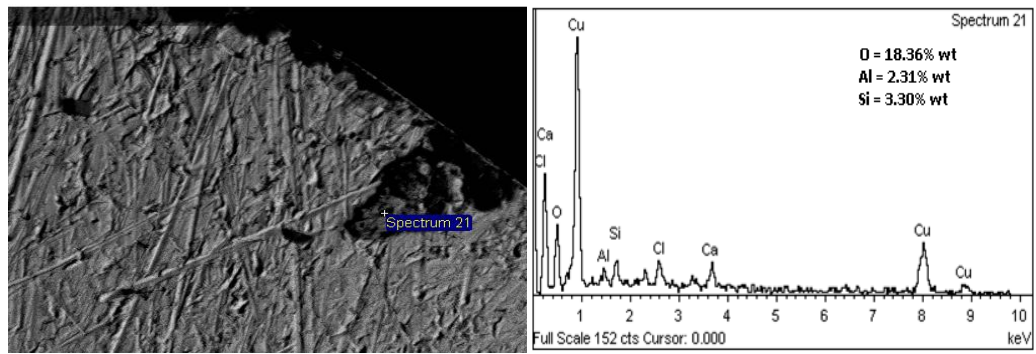


(β)

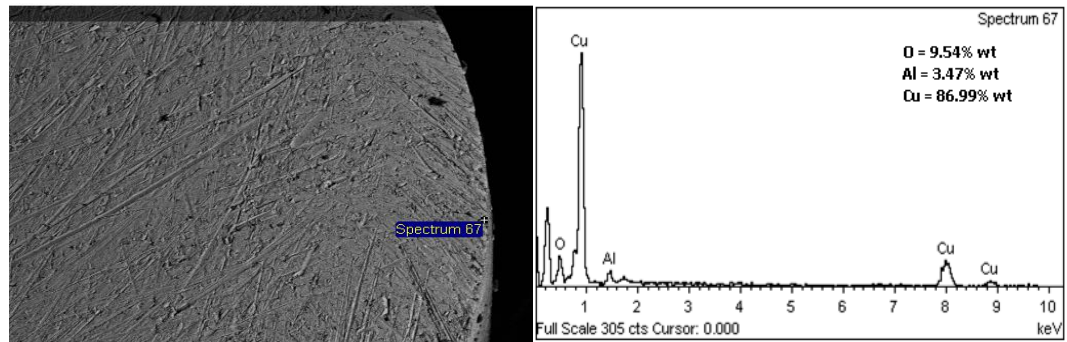


(γ)

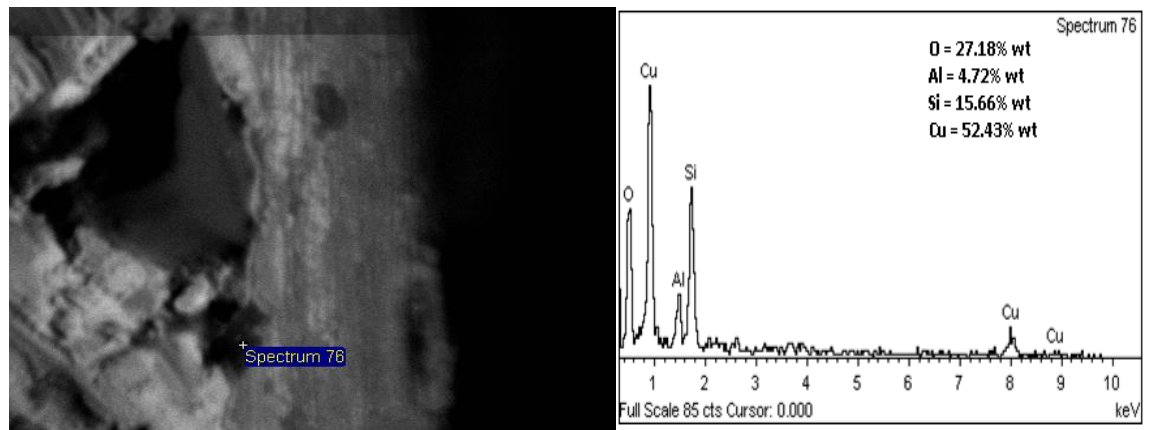
Εικόνα3.2. Μικροανάλυση σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου



(α)



(β)



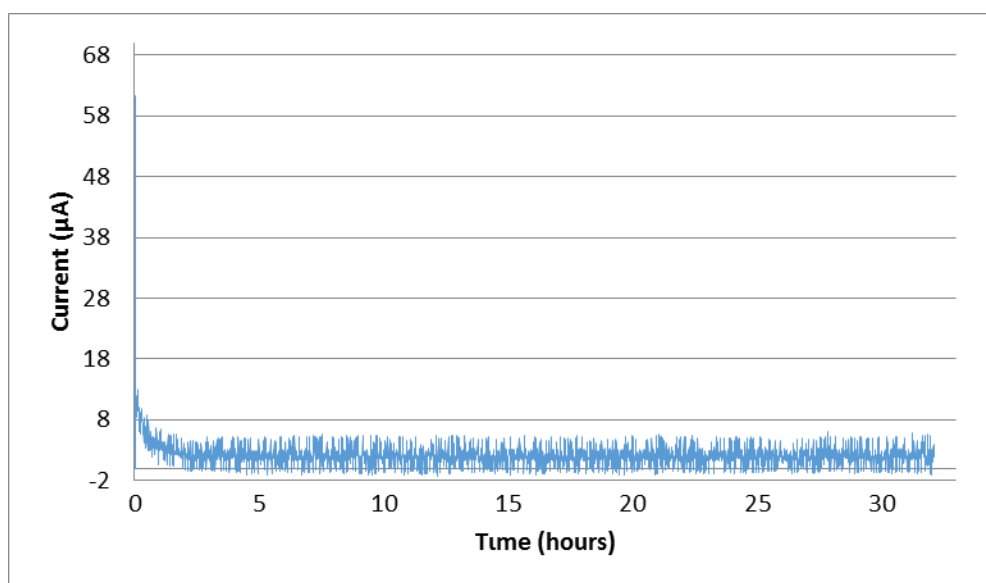
(γ)

Εικόνα 3.3. Μικροανάλυση σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου

3.2.2 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 2^ο

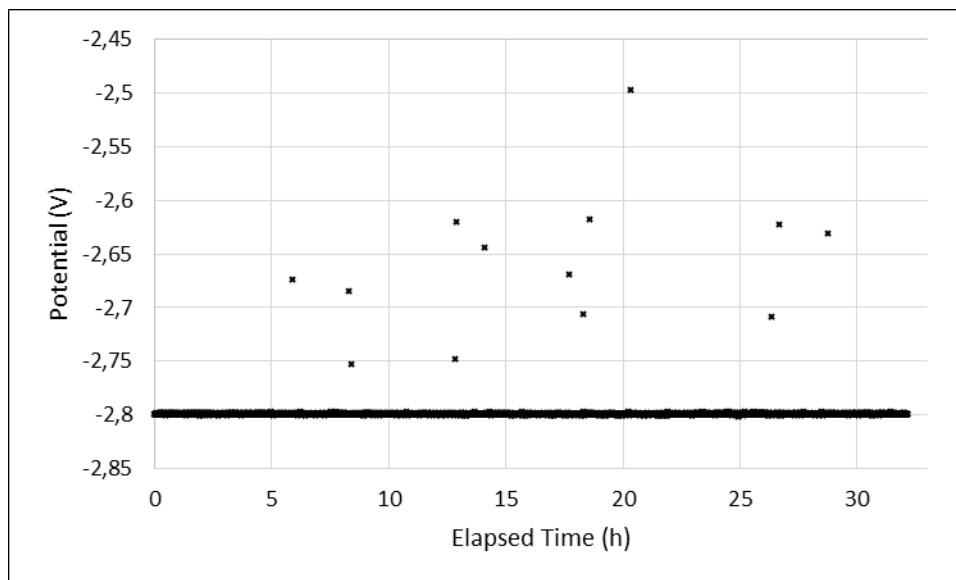
Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6 η συγκέντρωση αλουμινίου στο ιοντικό υγρό πριν και μετά το 2^ο πείραμα της ηλεκτρόλυσης είναι 0,093M και 0,087M, αντίστοιχα. Επίσης, ζυγίστηκε το ηλεκτρόδιο της καθόδου πριν και μετά την ηλεκτρόλυση και το βάρος της βρέθηκε ίσο με 2,9243 g και 2,9325 g, αντίστοιχα. Με βάση τη χημική ανάλυση του διαλύματος και τα βάρη της καθόδου, φαίνεται πως στο πείραμα αυτό επιτυγχάναμε ανάκτηση αλουμινίου.

Στα Σχήματα 3.10 και 3.11 παρουσιάζεται η μεταβολή του καθοδικού ρεύματος και του καθοδικού δυναμικού, συναρτήσει του χρόνου, αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια του 2^{ου} πειράματος ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 3.10. Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 2^ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.10, το καθοδικό ρεύμα αρχικά, είναι πολύ υψηλό (περίπου 60 µA) και στην συνέχεια μειώνεται ραγδαία. Ουσιαστικά, μετά από πέντε λεπτά από την έναρξη γίνεται 8 µA και με την πάροδο του χρόνου το ρεύμα σταθεροποιείται σχεδόν στα 4 µA, ενώ αρκετές φορές μηδενιζόταν.



Σχήμα 3.11. Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού, συναρτήσει του χρόνου, στο 2^ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11, το καθοδικό δυναμικό παρέμεινε σταθερό στα -2,8V, όπως είχε αρχικά ορισθεί. Οι σποραδικές μεταβολές του που φαίνονται παραπάνω, δεν επηρέασαν το πείραμα.

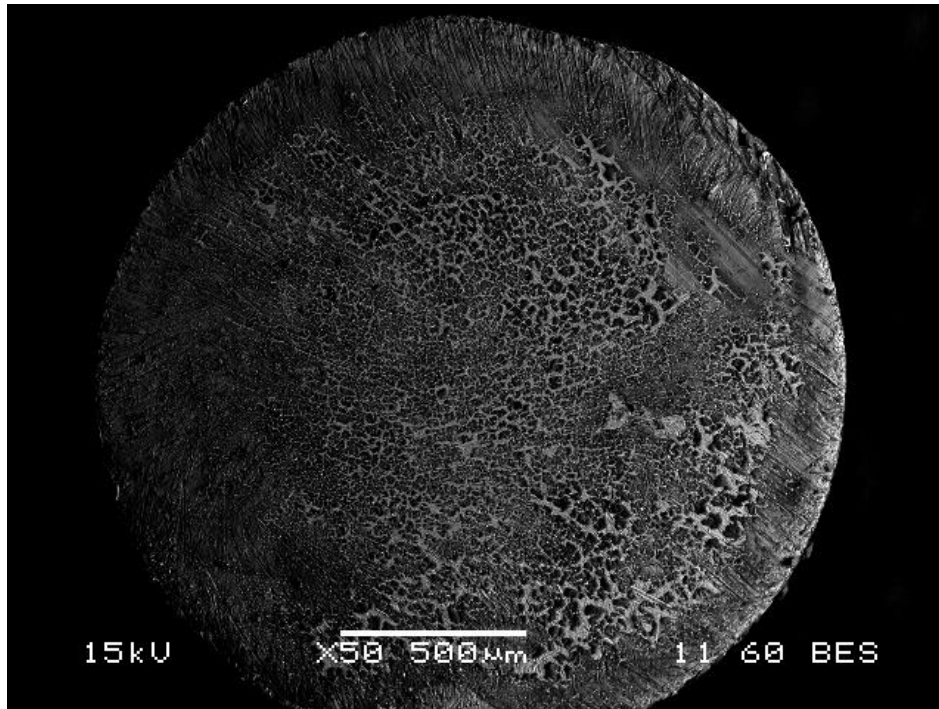
Εξέταση της καθόδου στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Στην Εικόνα 3.4 παρουσιάζεται εικόνα της καθόδου, μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης, που ελήφθησαν από την εξέταση της καθοδικής επιφάνειας στο SEM.

Από μια πρώτη παρατήρηση της καθοδικής επιφάνειας, είναι φανερό πως υπήρξε ικανοποιητική απόθεση αλουμινίου κατά την ηλεκτρόλυση. Η απόθεση αυτή, φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στο κέντρο της καθοδικής επιφάνειας, από ότι στα άκρα της. Επιπλέον, η απόθεση δεν είναι συνεχής, καθώς δε σχηματίζει ένα συνεκτικό φιλμ, αλλά τοπικές αποθέσεις. Μεταξύ δε των αποθέσεων φαίνεται η καθοδική επιφάνεια του χαλκού, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή ρόφηση του διαλύματος στην κάθοδο, το οποίο απομακρύνθηκε κατά την έκπλυση της καθόδου, μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης.

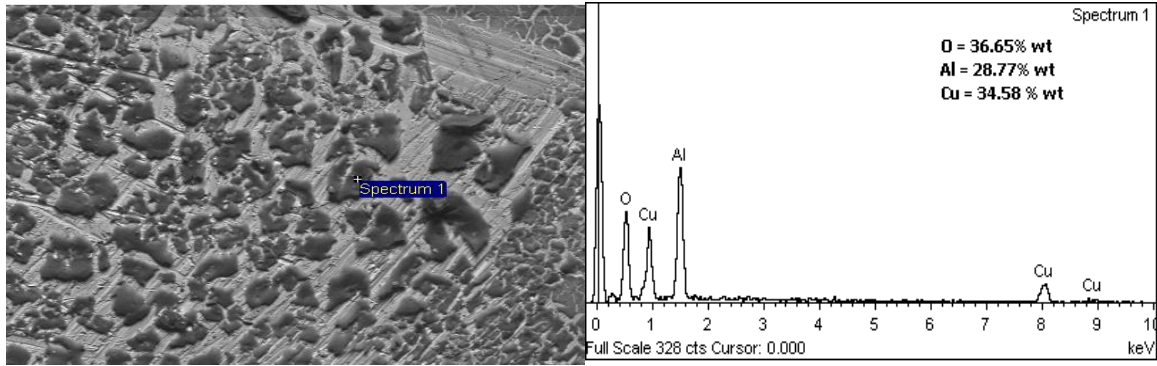
Σύμφωνα με τη μικροανάλυση που έγινε σε επιλεγμένες θέσεις της καθοδικής απόθεσης, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για απόθεση αλουμινίου (Εικόνα 3.5), όπως εξ' άλλου, αποδεικνύεται και τη συγκέντρωση [Al] στο διάλυμα, πριν και μετά την ηλεκτρόλυση (Πίνακα 3.6). Σύμφωνα με

τις αναλύσεις που παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.5, η απόθεση αλουμινίου στην κάθοδο φτάνει σε ποσοστό μεγαλύτερο από 25% κβ. Ωστόσο, η ύπαρξη οξυγόνου στην καθοδική απόθεση, σύμφωνα με τις ίδιες αναλύσεις, σημαίνει ότι το αλουμίνιο, έχει μετατραπεί σε οξείδιο. Αυτό συμβαίνει γιατί το αποτιθέμενο μέταλλο έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, μετά την πλήση της καθόδου και οξειδώνεται.

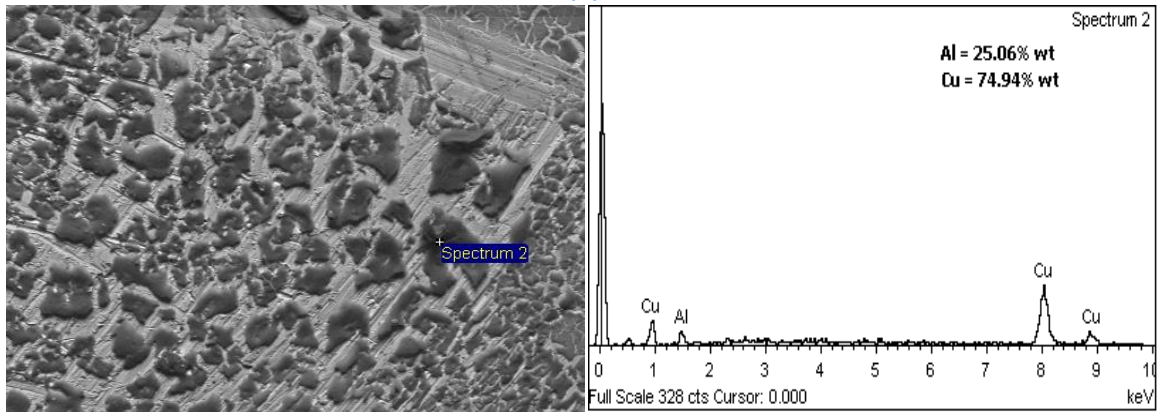


Εικόνα 3.4. Εικόνα της καθοδικής επιφάνειας μετά το 2^ο πείραμα ηλεκτρόλυσης (μεγέθυνση x50)

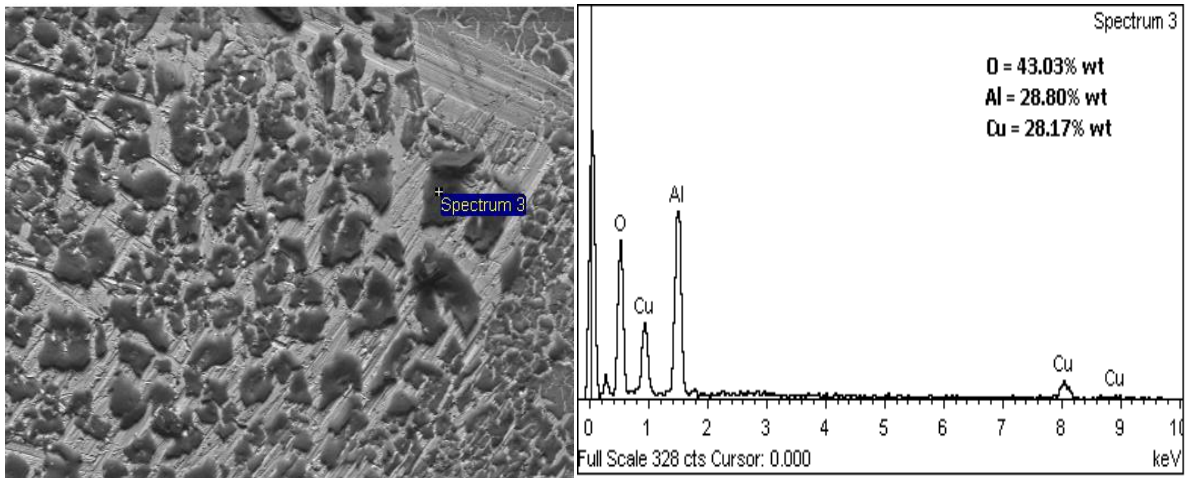
Όμως, η μικροανάλυση της καθόδου σε επιλεγμένα σημεία, αποκάλυψε και την ύπαρξη Si στην επιφάνεια (Εικόνα 3.6), που αποδίδεται σε ακαθαρσίες κατά τη λείανσή της πριν από το πείραμα, όπως έχει ήδη προαναφερθεί.



(α)

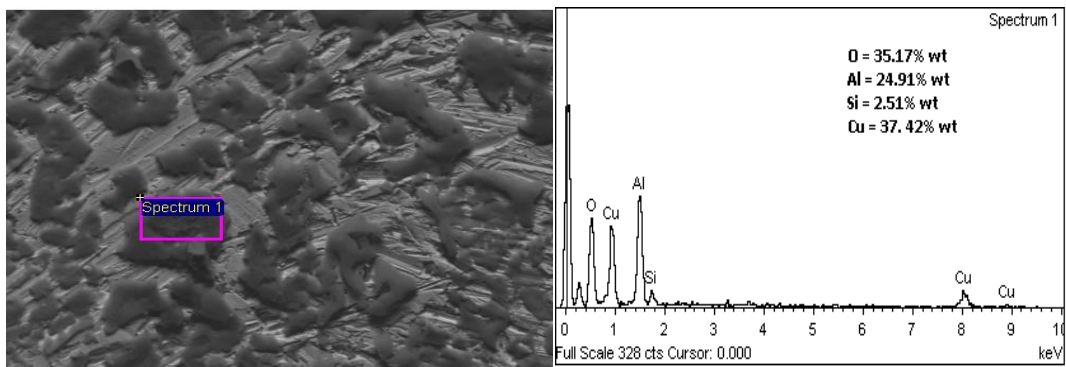


(β)

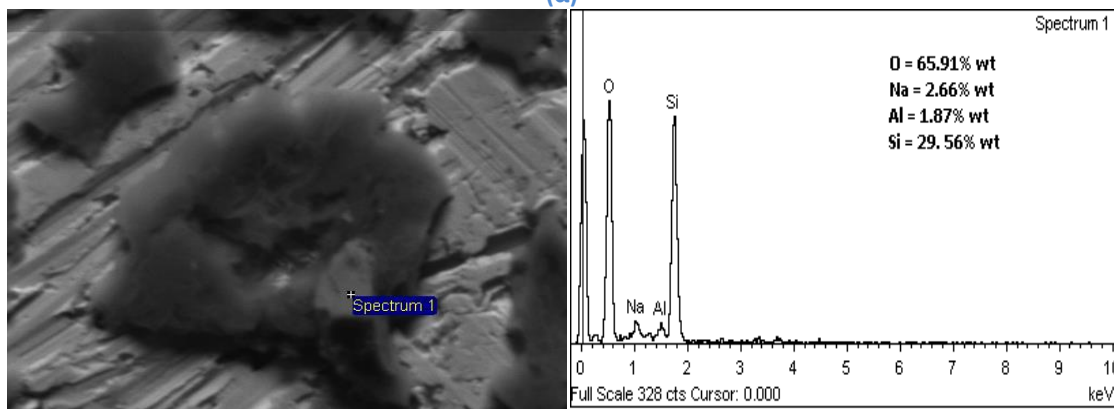


(γ)

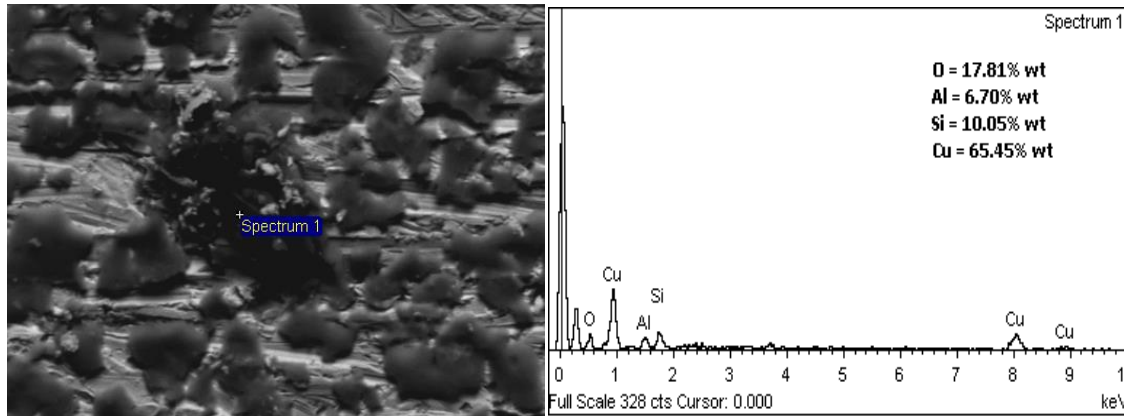
Εικόνα 3.5. Μικροανάλυση EDS σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου του 2^{ου} πειράματος



(α)



(β)

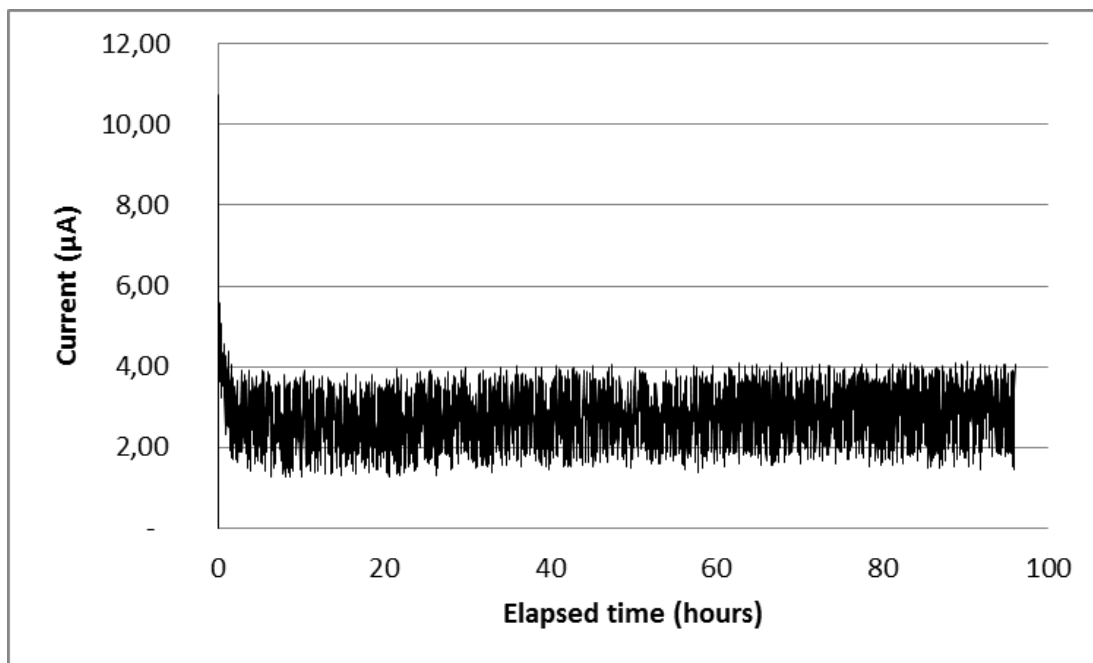


(γ)

Εικόνα3.6. Μικροανάλυση EDS σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου του 2^{ου} πειράματος

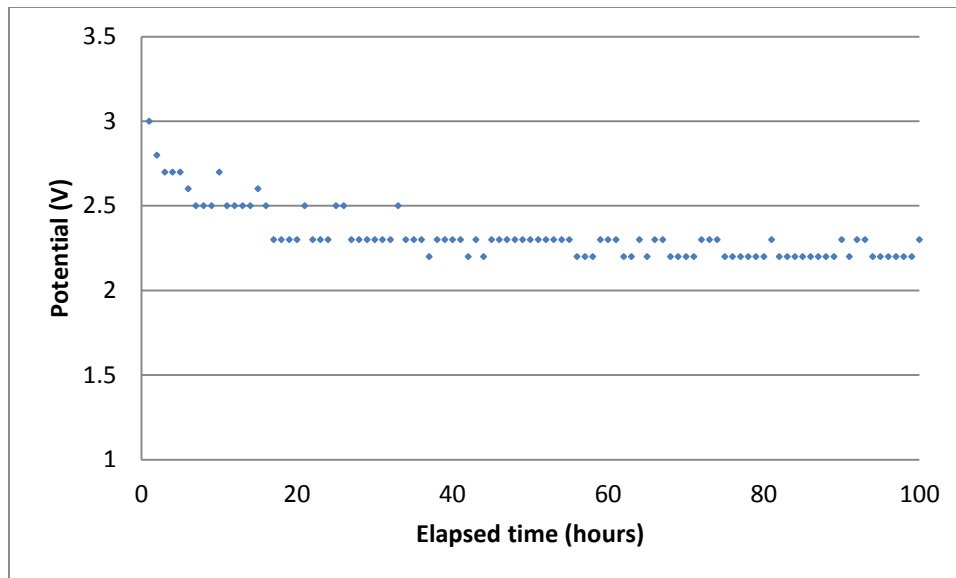
3.2.3 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 3^ο

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6, η συγκέντρωση του αλουμινίου στο ιοντικό υγρό πριν και μετά την ηλεκτρόλυση είναι 0,087M. Το βάρος του ηλεκτροδίου ζυγίστηκε και βρέθηκε 3,1978 g πριν και 3,1989 g μετά το πείραμα. Στα Σχήματα 3.12 και 3.13, παρουσιάζεται η μεταβολή του καθοδικού ρεύματος και του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.12. Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 3^ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.12, το ρεύμα συναρτήσει του χρόνου συμπεριφέρεται όπως και στα δύο προηγούμενα πειράματα. Αρχικά είναι υψηλό (περίπου 11μΑ). Ουσιαστικά μετά από 13 λεπτά μειώνεται ραγδαία στην τιμή 4 μΑ και με την πάροδο του χρόνου το ρεύμα σταθεροποιείται σχεδόν στα 3 μΑ.



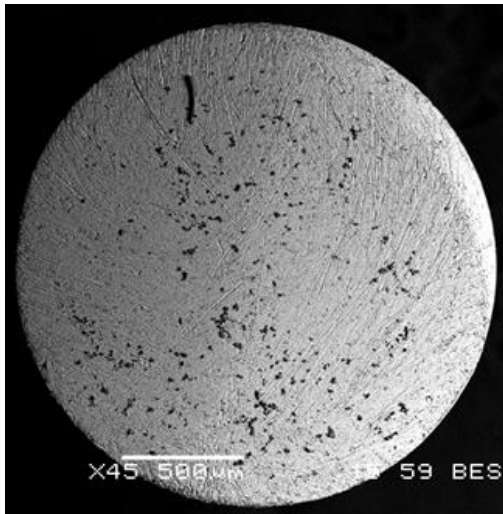
Σχήμα 3.13. Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου στο 3^ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13, το δυναμικό του κελιού, παρουσίασε αρκετές μεταβολές και σύμφωνα με το διάγραμμα έτεινε να σταθεροποιηθεί περίπου στα 2,2V.

Εξέταση της καθόδου στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Στις Εικόνες 3.7 και 3.8 παρουσιάζονται οι εικόνες που ελήφθησαν από την εξέταση της καθοδικής επιφάνειας στο SEM. Η άποψη της καθόδου είναι παρόμοια με εκείνη του 1^{ου} πειράματος, όπως αυτές συγκρίνονται στην Εικόνα 3.7. Παράλληλα, τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης με EDS που έγιναν σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας, δείχνουν ελάχιστη απόθεση αλουμινίου, της τάξης του 1% κβ (Εικόνα 3.8), όπως και στην περίπτωση του 1^{ου} πειράματος ηλεκτρόλυσης.

Παρόλο που το 3^ο πείραμα ηλεκτρόλυσης διήρκησε 4 ημέρες και θα περίμενε κανείς απόθεση αλουμινίου όπως αυτή του 2^{ου} πειράματος, εν τούτοις η εφαρμογή ανάδευσης του καθολύτη κατά την ηλεκτρόλυσης, εμπόδισε μάλλον την απόθεση του αλουμινίου στην κάθοδο.



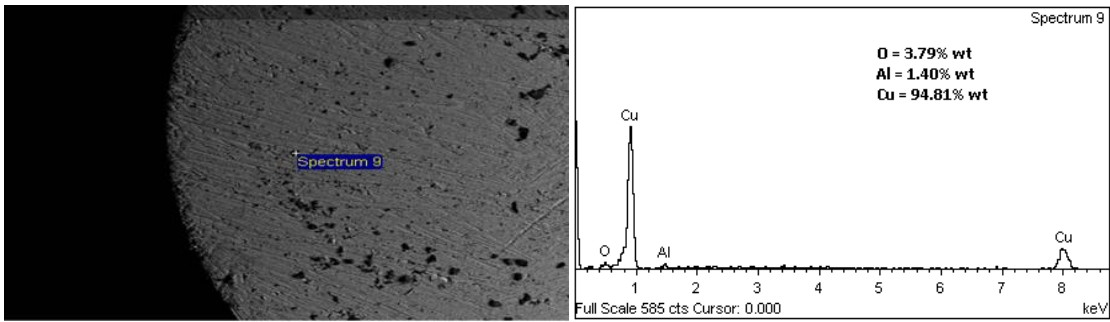
(α)



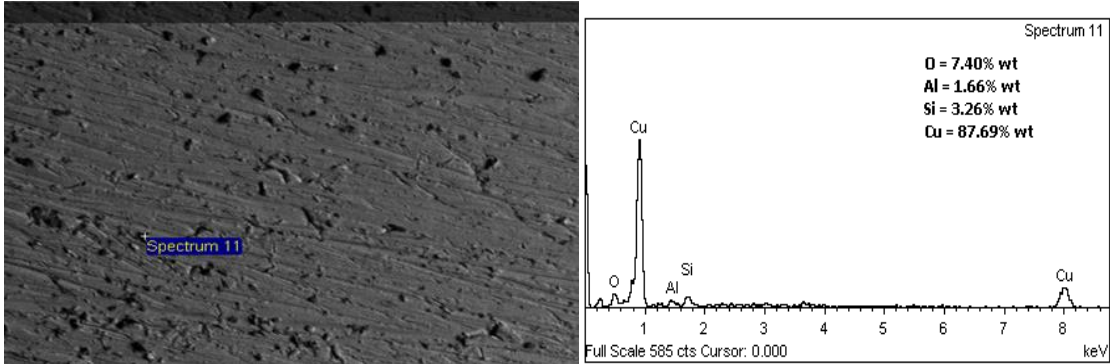
(β)

Εικόνα 3.7. Άποψη της καθοδικής επιφάνειας κατά την παρατήρηση στο SEM μετά το (α) 3^ο πείραμα και (β) 1^ο πείραμα

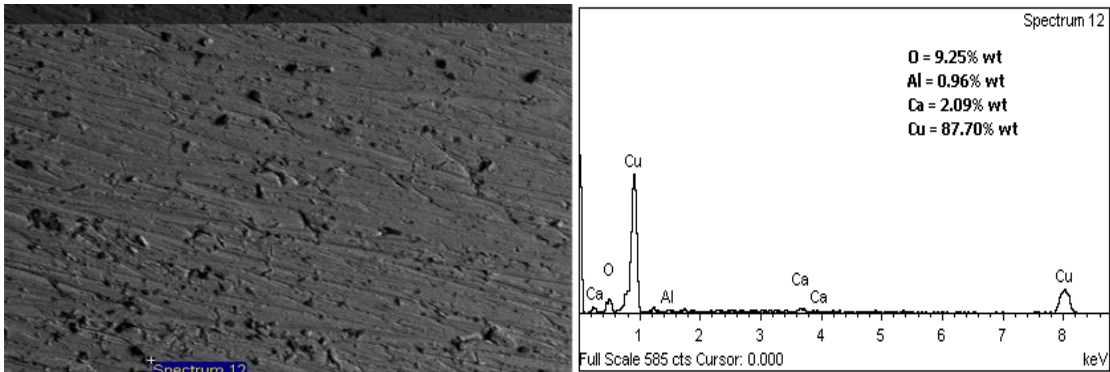
Η μικροανάλυση της καθόδου σε επιλεγμένα σημεία που παρουσιάζεται στις Εικόνες 3.8 δηλώνει μικρή απόθεση αλουμινίου, παράλληλα με οξυγόνο και πυρίτιο. Πρακτικά, η περιεκτικότητα αλουμινίου στα συγκεκριμένα σημεία είναι της τάξεως του 1 - 1,4% κ.β. Η ύπαρξη πυριτίου αποδίδεται σε ακαθαρσίες που μπορεί να προήλθαν από το μέσον λείανσης της καθόδου και οι οποίες παρέμεινα μεταξύ του θερμοσυστελλόμενου πλαστικού καλύμματος που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση της κυλινδρικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου και της επιφάνειας αυτής. Στην Εικόνα 3.9 φαίνεται χαρακτηριστικές τέτοιες αποθέσεις πυριτίου.



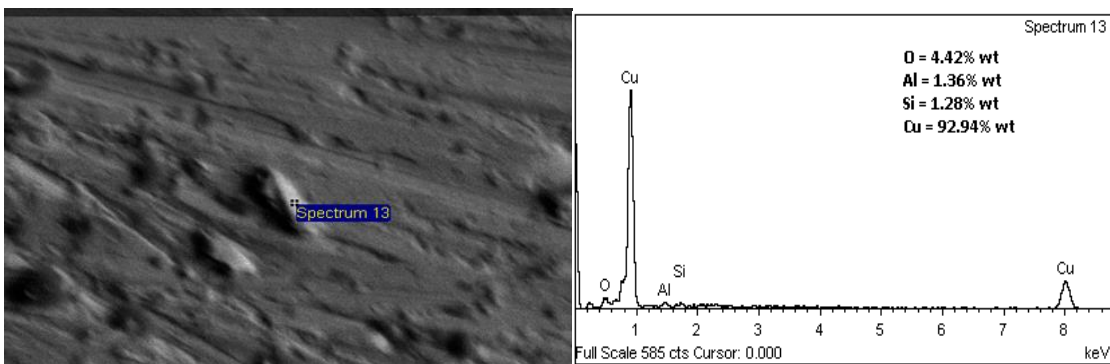
(α)



(β)

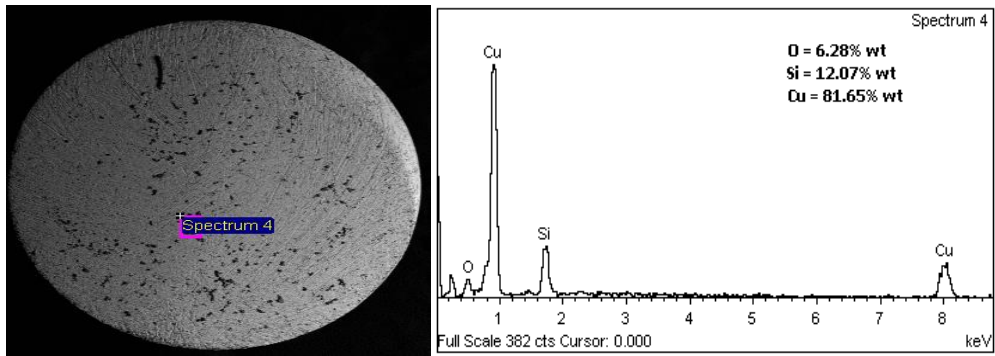


(γ)

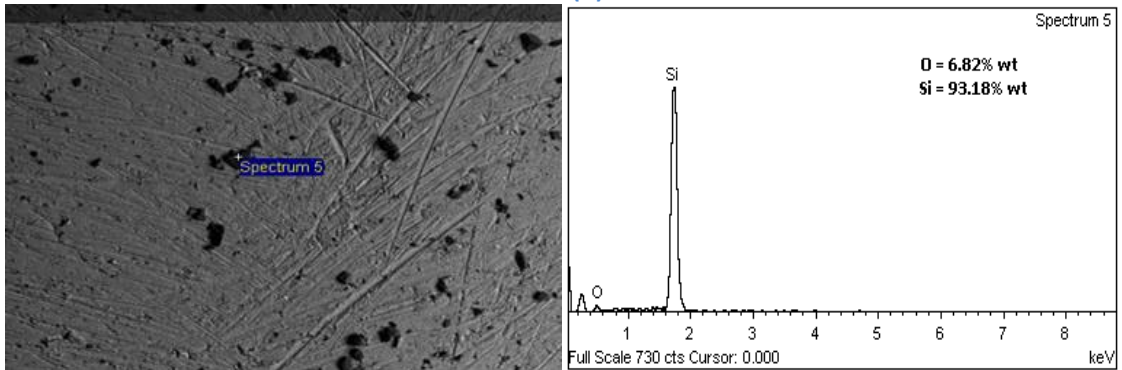


(δ)

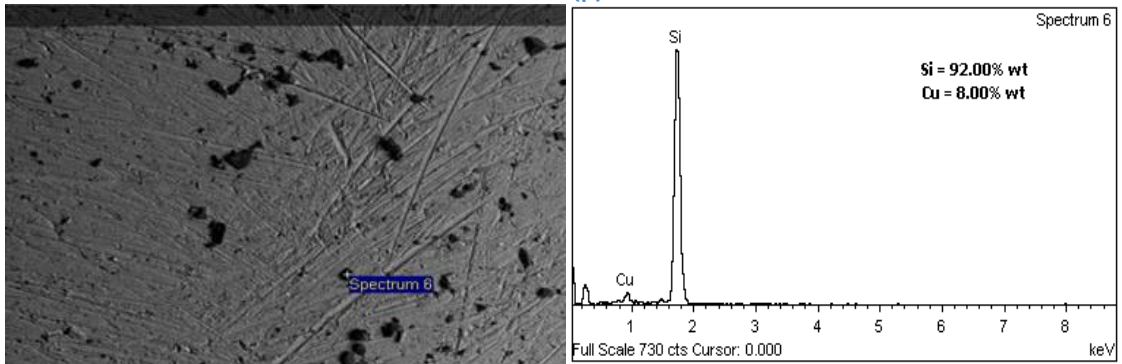
Εικόνα 3.8. Μικροανάλυση σε διάφορα σημεία της καθόδου του 3^{ου} πειράματος, όπου διαπιστώθηκε μικρή απόθεση Al



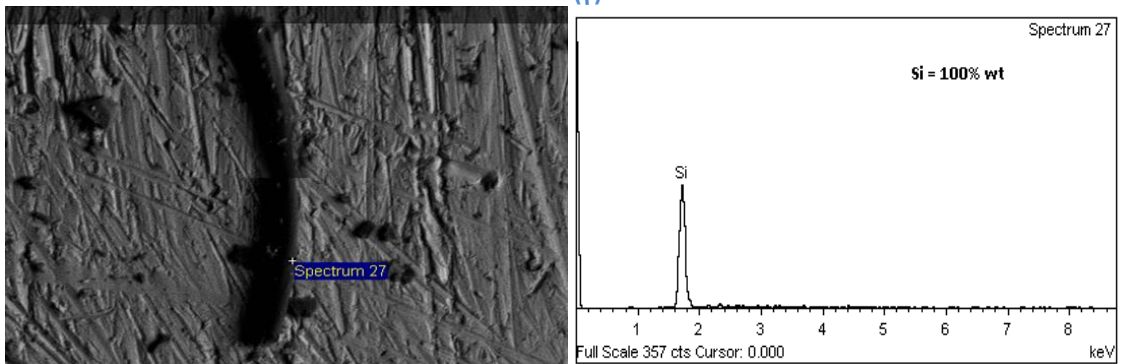
(α)



(β)



(γ)



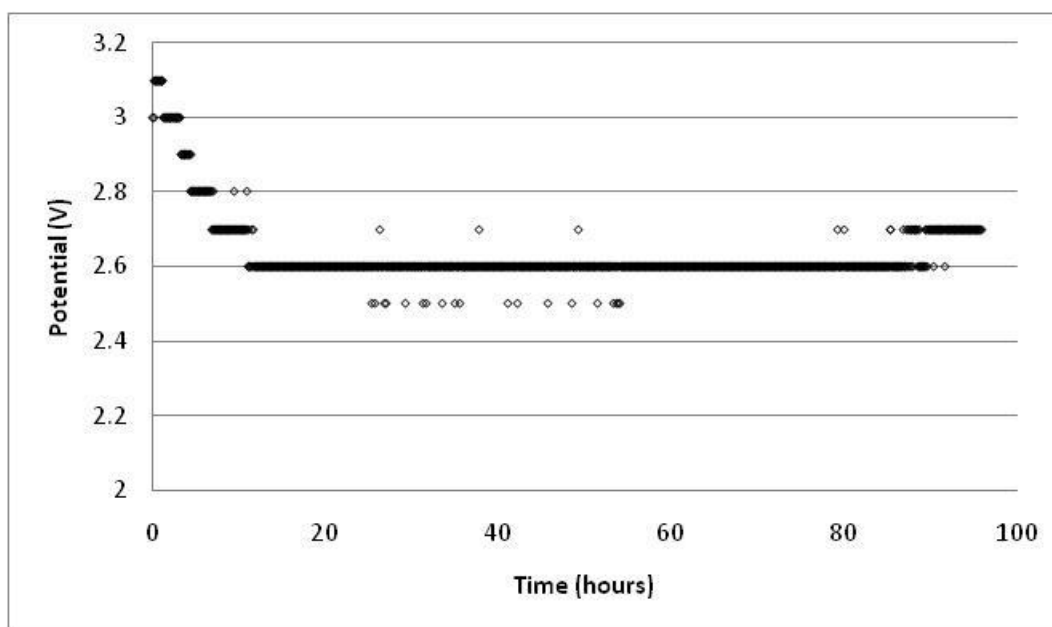
(δ)

Εικόνα 3.9. Μικροανάλυση σε διάφορα σημεία της καθόδου του 3^{ου} πειράματος, όπου φαίνεται υψηλή απόθεση Si

3.2.4 Πείραμα Ηλεκτρόλυσης 4^ο

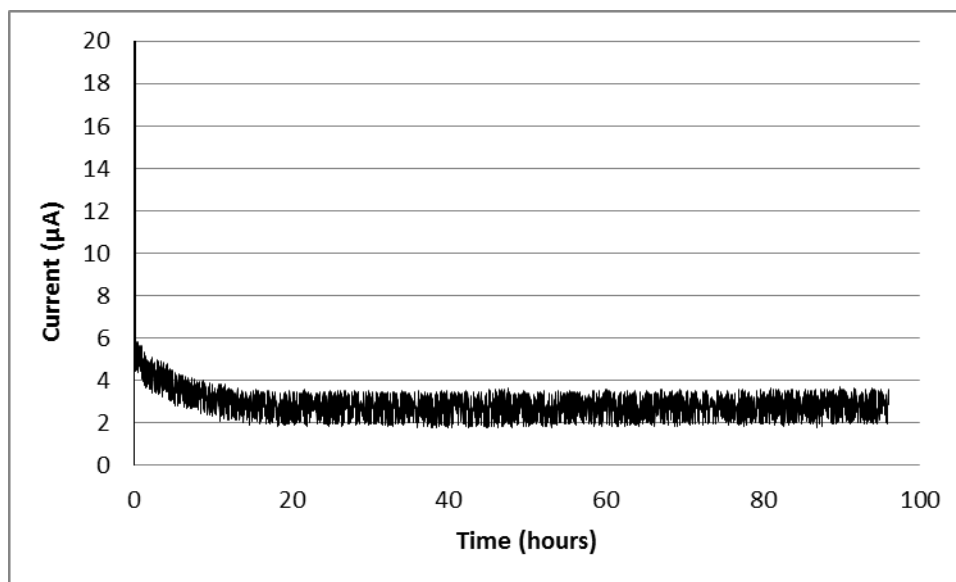
Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6 , η συγκέντρωση του αλουμινίου στο διάλυμα του ιοντικού υγρού ήταν ίση με 0,087M πριν το πείραμα και 0,077M μετά το πείραμα. Το βάρος της καθόδου ζυγίστηκε 2,9769 g πριν και 2,9814 g μετά το πείραμα. Οι διαφορές αυτές της συγκέντρωσης αλουμινίου, αλλά και του βάρους της καθόδου, υποδηλώνουν ανάκτηση αλουμινίου από το διάλυμα του ιοντικού υγρού.

Στα Σχήματα 3.14 και 3.15 παρουσιάζεται η μεταβολή του δυναμικού του κελιού και του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια του 4^{ου} πειράματος ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 3.14. Μεταβολή του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου στο 4^ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.14, το δυναμικό του κελιού, παρουσίασε αρκετές μεταβολές, ιδιαίτερα τις πρώτες ώρες του πειράματος και σύμφωνα με το σχετικό διάγραμμα σταθεροποιήθηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα, σχεδόν μέχρι το τέλος της ηλεκτρόλυσης, στα 2,6V.

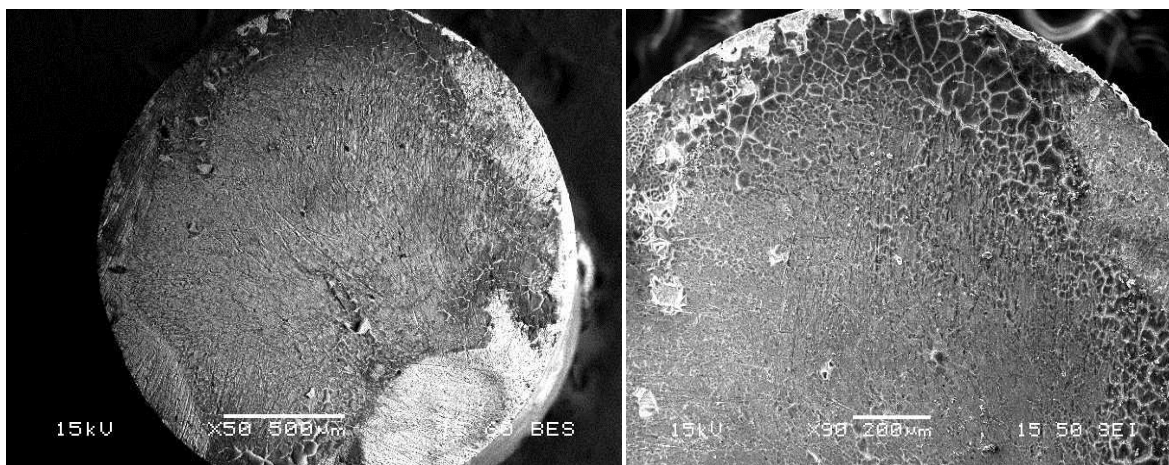


Σχήμα 3.15. Μεταβολή του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο 4^ο Πείραμα ηλεκτρόλυσης

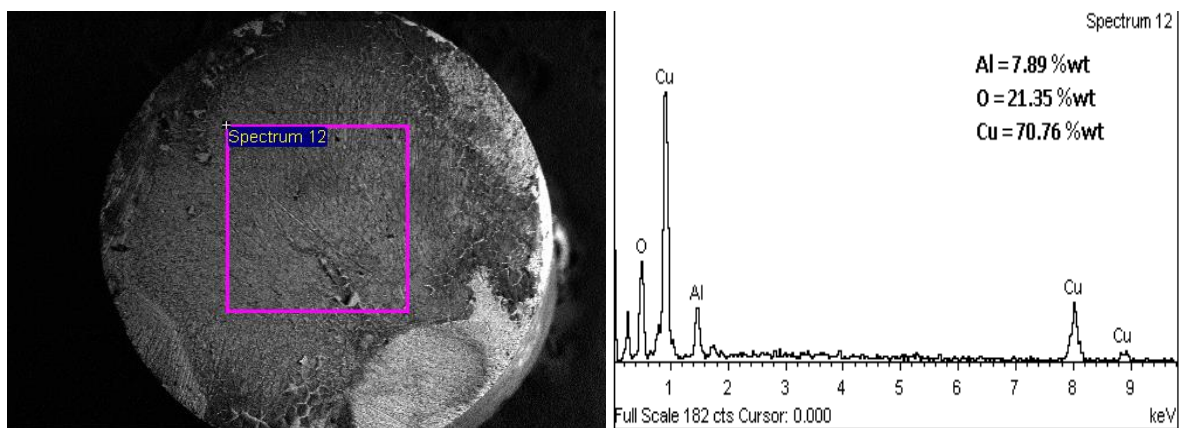
Σύμφωνα με το Σχήμα 3.15, το καθοδικό ρεύμα αρχικά είναι πολύ υψηλό (περίπου 20 μA) και στην συνέχεια μειώνεται ραγδαία εντός των πρώτων δευτερολέπτων. Ουσιαστικά μετά από ενάμιση λεπτό γίνεται 6 μA και με την πάροδο του χρόνου το ρεύμα σταθεροποιείται σχεδόν στα 3 μA τιμή που επιτρέπει αρχικά τον ισχυρισμό της πιθανής απόθεσης αλουμινίου καθώς όπως παρατηρήθηκε και στο 3^ο πείραμα ηλεκτρόλυσης αυτή η τιμή ρεύματος οδήγησε στην απόθεση αλουμινίου.

Εξέταση της καθόδου στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

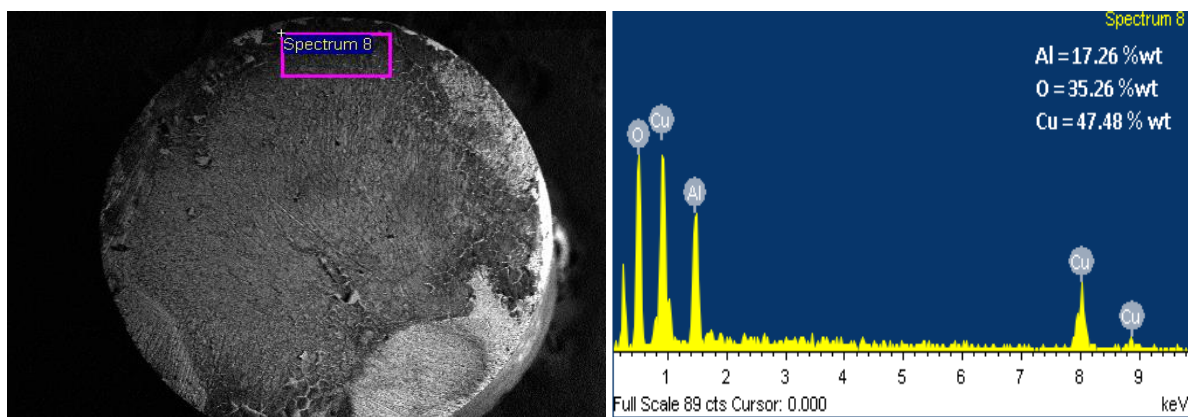
Στις Εικόνες 3.10 και 3.11 παρουσιάζονται οι εικόνες που ελήφθησαν από την παρατήρηση της καθοδικής επιφάνειας στο SEM. Όπως αναμενόταν, επετεύχθη απόθεση παρόμοια με αυτή του 3^{ου} πειράματος ηλεκτρόλυσης και η περιεκτικότητα αλουμινίου ήταν της τάξεως του 15% κ.β. Στην απόθεση, παρόλο που βρέθηκε οξυγόνο, γεγονός που σημαίνει πως το αλουμίνιο είναι οξειδωμένο, δεν παρατηρήθηκε παρά μόνο ελάχιστο πυρίτιο. Αυτή την φορά μετά την εφαρμογή του πλαστικού καλύμματος περιφερειακά του ηλεκτροδίου δεν έγινε λείανση αυτού και έτσι αποφευχθήκαν οι πιθανές ακαθαρσίες Si στην καθοδική επιφάνεια.



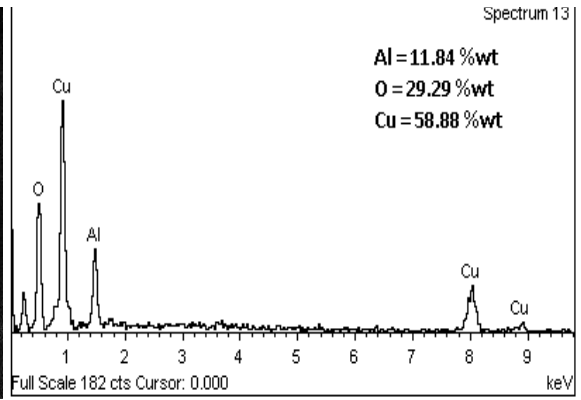
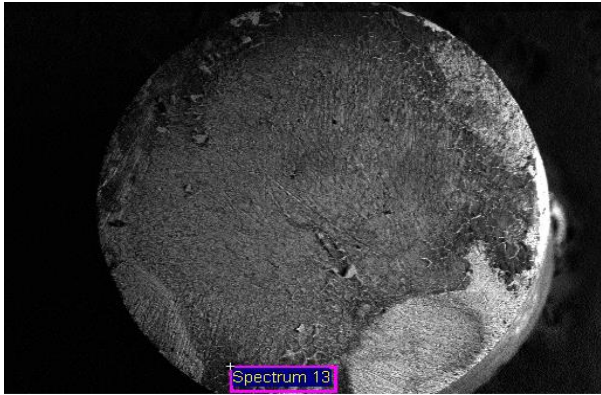
Εικόνα 3.10. Εικόνα της καθοδικής επιφάνειας μετά το 4^ο πείραμα ηλεκτρόλυσης (α) μεγέθυνση x50 (β) μεγέθυνση x90



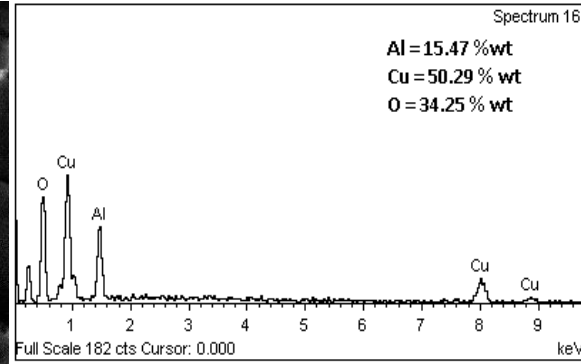
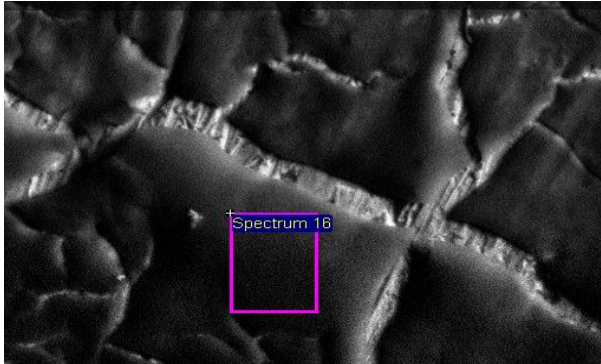
(α)



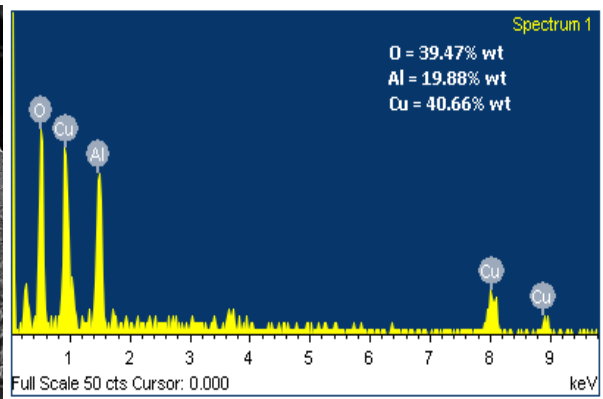
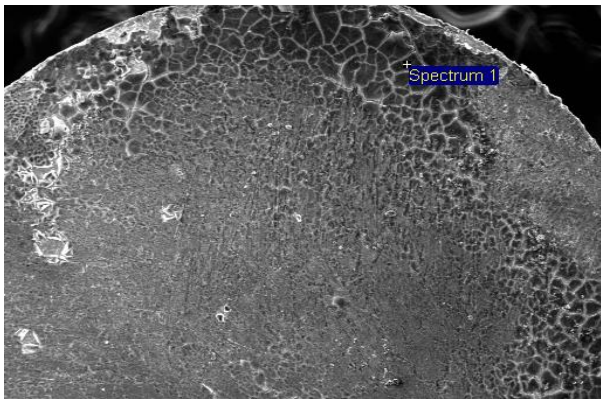
(β)



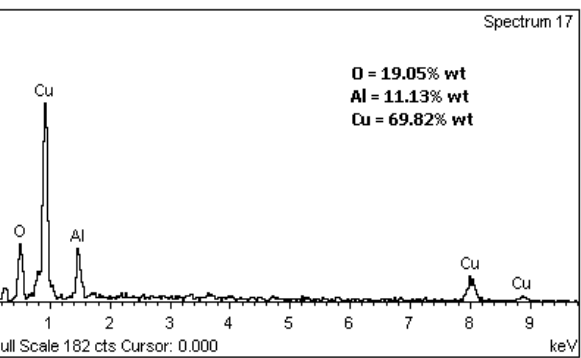
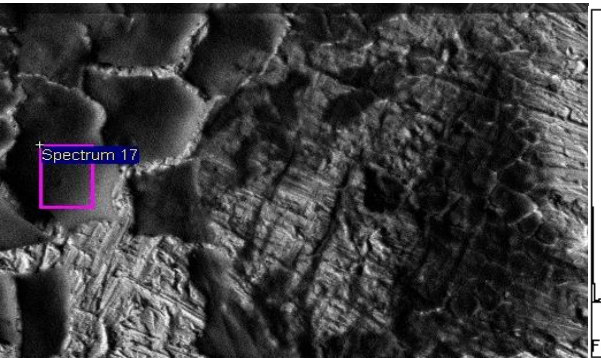
(v)



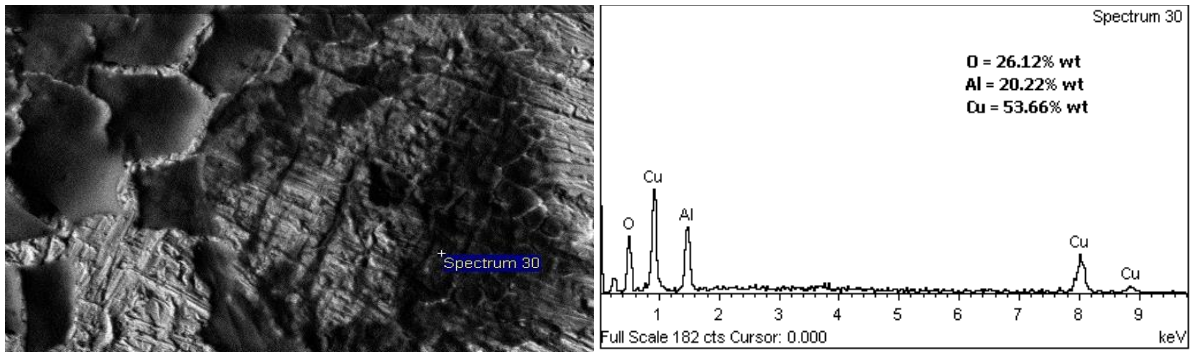
(δ)



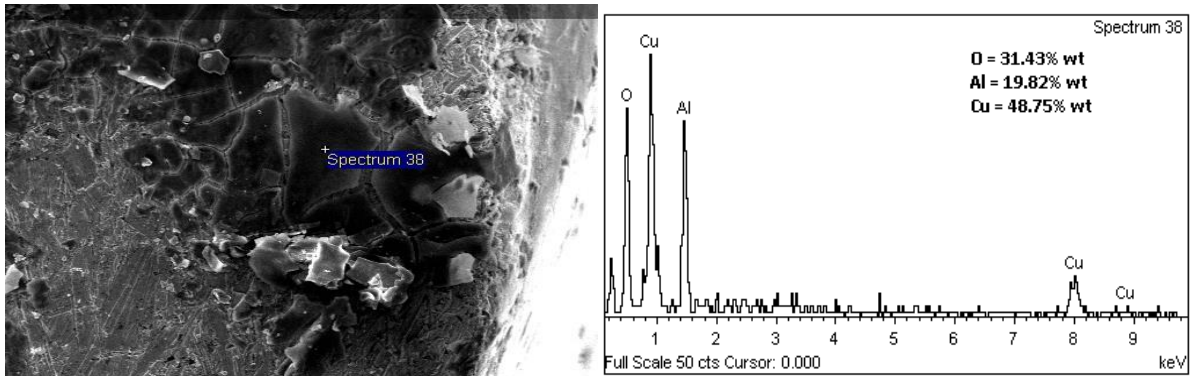
(ε)



(ζ)



(η)



(θ)

Εικόνα 3.11 Μικροανάλυση σε διάφορα σημεία της καθόδου του 4^{ου} πειράματος, όπου διαπιστώθηκε απόθεση Al της τάξεως του 15% κ.β

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο:

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με το παρόν Κεφάλαιο, ολοκληρώνεται η παρούσα Διπλωματική Εργασία, στην οποία διερευνήθηκε μία νέα μέθοδος παραγωγής αλουμινίου, βασισμένη στα ιοντικά υγρά, και συγκεκριμένα στο BMPTFSI.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα αυτή είναι τα ακόλουθα:

1. Το ιοντικό υγρό BMPTFSI μπορεί να αποτελέσει έναν εναλλακτικό και αποτελεσματικό διαλύτη για την διάλυση αλουμινίου. Συγκεκριμένα το άλας $\text{Al}(\text{OTf})_3$ μπορεί να διαλυθεί στο καθαρό ιοντικό υγρό BMPTFSI, στους 150°C για 24 ώρες, δημιουργώντας ένα διάλυμα συγκέντρωσης αλουμινίου $0,093\text{M}$.
2. Από τον χαρακτηρισμό του διαλύματος, προέκυψε πως η αναγωγή του αλουμινίου μπορεί να επιτευχθεί σε δυναμικό $-2,8\text{V}$ ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Ag} / 0,1 \text{ M AgNO}_3$ σε ακετονιτρίλιο. Όμως η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το διάλυμα BMPTFSI / $0,1\text{M Al}(\text{OTf})_3$ είναι μια διεργασία, η οποία αντιμετωπίζει σημαντικές δυσκολίες που οφείλονται πρωτίστως, στην χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος και δευτερευόντως, στη χαμηλή συγκέντρωση του αλουμινίου στο διάλυμα.
3. Η χρήση του ιοντικού υγρού BMPTFSI ως διαλύτη και ως ηλεκτρολύτη για την ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου, μπορεί να αποτελέσει τη βάση για τη μελλοντική ανάπτυξη μιας εναλλακτικής μεθόδου πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου που να είναι απλούστερη, περιβαλλοντικά φιλικότερη και ενεργειακά αποδοτικότερη, αφού μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από τη μέθοδο Hall-Heroult που εφαρμόζεται σήμερα στην παραγωγή αλουμινίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] ShivaPrasad (1999). “Studies on the Hall-Heroult Aluminum Electrowinning Process”, http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532000000300008

[2]MrReid (2015). “Electricity consumption in the production of aluminium”, <http://wordpress.mrreid.org/2011/07/15/electricity-consumption-in-the-production-of-aluminium/>

[3] Νίκη-Ηλιάννα Πουλημένου (2012). “ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ”, Διπλωματική εργασία της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

[4] “Energy & Environmental”, <http://www.calsmelt.com/energy-environmental.html>

[5] “Production and Processing of Aluminum”, <http://www.tms.org/pubs/books/4062.chapter2.pdf>

[6] “Aluminum smelting”, https://www.alcoa.com/global/en/about_alcoa/pdf/Smeltingpaper.pdf

[7] Α. Ι. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου, Τσιτσιριδάκη Αγγελική, “ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ, ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ” , <http://www.gcex.gr/wp-content/uploads/2012/01/tsitsiridaki.pdf>

[8] Frank Endres, Andrew P. Abbott, Douglas R. MacFarlane, “Electrodeposition from Ionic Liquids”, Published by Wiley – Vch

[9]Γκινέτσι Νάνσι (2014).” Σύνθεση ιοντικών υγρών και βαθέων ευτηκτικών διαλυτών και εφαρμογή τους στο διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/νερού”, Διπλωματική εργασία της σχολής Χημικών Μηχανικών

[10]Di ChioDonata, Fusco Marida, Halo Migen (2004), “Ionic Liquids – Physical and chemical properties”, <http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Liquidi%20Ionici/Properties.html>

[11] TIAN Guo-cai, LI Jian, HUA Yi-xin (2010), “Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals”, <http://www.ysxbcn.com/download/upfile/soft/2010327/27-p0513.pdf>

[12]Byeongjin Baek, Sangjun Lee, Cheolsoo Jung (2011), “Pyrrolidinium Cation – based Ionic Liquids with Different Functional Groups: Butyl, Butyronitrile, Pentenyl, and Methyl Butyrate”, www.electrochemsci.org

[13] Hiroyuki Ohno 2005, “ Electrochemical Aspects of Ionic Liquids” Published by Wiley & Sons.

[14] Αλίκη Δούκα (2012). “ Σύνθεση και μελέτη ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε οργανικές αντιδράσεις και έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητάς τους”, Διπλωματική εργασία της σχολής Χημικών Μηχανικών