



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ

ΣΠΟΥΔΩΝ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΥΔΑΤΩΝ:
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π.

| | | | |
|--|----------------------------|--|----------------------------|
| Ερευνητικός ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ | Επιβλέπων: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ | Ακαδημαϊκός ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ | Επιβλέπων: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ |
| Ίδρυμα: ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π. | | Ίδρυμα: ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π. | |

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π.

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π.

ΙΩΑΝΝΗΣ ΡΑΠΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί διπλωματική εργασία στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίηση της.

Πρώτο από όλους θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας, κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την πολύτιμη καθοδήγηση του και την εμπιστοσύνη και εκτίμηση που μου έδειξε εξ' αρχής, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα. Τις ευχαριστίες μου εκφράζω και στους καθηγητές κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο και κ. Ιωάννη Ράπτη που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το Δρ. Ανδρόνικο Μπαλάσκα και την Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη οι οποίοι, όχι μόνο με τα πλούσια πνευματικά προσόντα και το ήθος τους αλλά και με την καθοδήγηση και τις συμβουλές που απλόχερα μου παρείχαν, βοήθησαν στη διεκπεραίωση της εργασίας μου καθώς και στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ από καρδιάς οφείλω στην οικογένειά μου, που χωρίς τη συμβολή τους τίποτε δε ήταν εφικτό να επιτευχθεί. Η εργασία μου αφιερώνεται σε αυτήν ως μια μικρή ένδειξη ευγνωμοσύνης για την κατανόηση και την πολύπλευρη και αμέτρητη στήριξη που μου παρείχε.

.....
Γαβαλάς Σπυρίδων

© (2019) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|---|-----------|
| Θεωρητικό Μέρος | 8 |
| 1. Εισαγωγή και επισκόπηση της κυκλικής βολταμετρίας | 8 |
| 1.1. Εισαγωγή | 8 |
| 1.2. Βολταμετρία | 9 |
| 1.2.1 Τεχνικές βολταμετρίας και θεωρητικές προσεγγίσεις τους..... | 10 |
| 1.2.1.1 Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης (LSV)..... | 10 |
| 1.2.1.2 Βολταμετρία Τετραγωνικού Παλμού (SWV)..... | 11 |
| 1.2.1.3 Αναδιαλυτική Βολταμετρία (ASV)..... | 11 |
| 1.2.1.4 Πολαρογραφία κανονικού παλμού (NPP)..... | 12 |
| 1.2.1.5 Πολαρογραφία/Βολταμετρία Διαφορικού Παλμού (DPP/DPV)..... | 12 |
| 1.2.1.6 Κυκλική Βολταμετρία Ταχείας Σάρωσης (FSCV)..... | 13 |
| 1.2.1.7 Κυκλική βολταμετρία (CV)..... | 13 |
| 1.2.1.7a Βασικές αρχές της Κυκλικής Βολταμετρίας..... | 14 |
| 1.2.1.7b Θεμελιώδη της Κυκλικής Βολταμετρίας..... | 14 |
| 1.3 Θεωρία | 16 |
| 1.4 Εφαρμογές της Κυκλικής Βολταμετρίας | 19 |
| 1.5 Ο διαλύτης | 20 |
| 1.6 Υποστηρικτικοί ηλεκτρολύτες | 22 |
| 1.7 Ηλεκτρόδια | 22 |
| 1.7.1. Ηλεκτρόδιο εργασίας..... | 23 |
| 1.7.1.1. Ηλεκτρόδιο υδραργύρου..... | 23 |
| 1.7.1.2. Ηλεκτρόδιο πλατίνας..... | 24 |
| 1.7.1.3. Ηλεκτρόδια χρυσού..... | 25 |
| 1.7.1.4. Ηλεκτρόδια άνθρακα..... | 25 |
| 1.7.2 Ηλεκτρόδιο αναφοράς..... | 26 |
| 1.7.3 Βοηθητικό ηλεκτρόδιο..... | 27 |
| 2. Βασικές αρχές της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης | 28 |
| 2.1 Περίπτωση σύνθετης αντίστασης | 28 |
| 2.2 Ηλεκτροχημικό πείραμα: μεταφορά φορτίου και υλικού | 34 |

| | |
|--|------------|
| 3. Γραφική αναπαράσταση Nyquist και Bode των δεδομένων της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης | 38 |
| 4. Σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση | 40 |
| 4.1 Έρευνες κυκλικής βολταμετρίας και ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης.. | 41 |
| 4.2 Συστήματα χωρητικού απιονισμού flow through και flow by..... | 53 |
| 5. Σκοπός της εργασίας | 54 |
| Πειραματικό Μέρος | 54 |
| 6. Όργανα – Αντιδραστήρια – Διαλύματα | 55 |
| 6.1 Οργανολογία | 55 |
| 6.2 Αντιδραστήρια – Διαλύματα | 55 |
| 7. Πειραματική διαδικασία – Αποτελέσματα | 57 |
| 7.1 Μεμβράνες PVA – PMDA σε διάταξη split cell τριών ηλεκτροδίων σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου που περιέχει βαρέα μέταλλα (Μολυβδαίνιο και Κοβάλτιο) | 57 |
| 7.1.1. Διάλυμα NaCl 3.5 % με προσθήκη 15 mM Na ₂ MoO ₄ | 58 |
| 7.1.2. Διάλυμα NaCl 3.5 % με προσθήκη 15 mM Co(NO ₃) ₂ | 74 |
| 7.2. Μεμβράνες PVA – PMDA πάνω σε φύλλο γραφίτη σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων με χρήση φύλλου λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο | 87 |
| 7.3. Μεμβράνες PVA – PMDA πάνω σε φύλλο γραφίτη (για 0, 24 και 48 ώρες) σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων με χρήση δεύτερου φύλλου γραφίτη ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς | 92 |
| 7.4. Μεμβράνες PVA πάνω σε φύλλο γραφίτη σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων με χρήση φύλλου λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο | 115 |
| 7.4.1. Μεμβράνες με περιεκτικότητα σε PVA 5% και 10%..... | 116 |
| 7.4.2. Μεμβράνες με περιεκτικότητα σε PVA 10% και προσθήκη 15mM Na ₂ MoO ₄ στο διάλυμα..... | 118 |
| 8. Συζήτηση αποτελεσμάτων | 119 |
| 9. Συμπεράσματα | 124 |
| Βιβλιογραφία | 125 |

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον γύρω από την έρευνα για την αντικατάσταση της αντίστροφης όσμωσης ως διαδικασία για την αφαλάτωση και τον καθαρισμό του θαλασσινού νερού. Τα κύρια αίτια είναι τα μεγάλα ποσά ενέργειας που απαιτούνται και οι αντίστοιχες επιπτώσεις που προκαλεί στο περιβάλλον. Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την αντικατάσταση αυτής της διαδικασίας με τη χρήση νανοδομημένων μεμβρανών με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, είναι ενεργειακά πιο οικονομικές και επιτρέπουν την επιλεκτική διέλευση μιας ή περισσότερων ουσιών μέσα από τους πόρους τους, ενώ συγχρόνως εμποδίζουν την διέλευση άλλων όπως ιόντων και βαρέων μετάλλων. Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι να εξετάσει αν οι νανοδομημένες μεμβράνες μπορούν να εφαρμοστούν σε συστήματα απιονισμού MCDI (Membrane Capacitive Deionization) σε λειτουργία συστημάτων flow through ή/και flow by.

Οι μεμβράνες που συντέθηκαν στο εργαστήριο στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είχαν ως βάση τα πολυμερή: Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA (Poly(vinyl-alcohol))) και πυρομελιτική δυανυδρίτη (PMDA (Pyromellitic dianhydride)) και μικροποσότητες νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα, όπως το οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes). Οι μεμβράνες αξιολογήθηκαν με ηλεκτροχημικό τρόπο σε διατάξεις ηλεκτροχημικών κελιών 2 και 3 ηλεκτροδίων. Οι μεμβράνες αξιολογήθηκαν ως προς τη flow-by και ως προς τη flow-through συμπεριφορά τους με σκοπό: τον υπολογισμό της ταχύτητας ροής του θαλασσινού νερού, την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου και των βαρέων μετάλλων από το θαλασσινό νερό. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι η χωρητικότητα τους αυξάνεται στην περίπτωση που υπάρχουν βαρέα μέταλλα στο διάλυμα, πράγμα που αποδίδεται στην ικανότητα απορρόφησης αυτών από τις μεμβράνες.

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της απόδοσης των νανοδομημένων μεμβρανών ήταν: η κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry – CV), η βολταμετρία διαφορικού παλμού (Differential Pulse Voltammetry – DPV) και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS).

Λέξεις Κλειδιά: πολυμερικές μεμβράνες, νανοδομημένες μεμβράνες, νανοϋλικά, οξειδίο του γραφενίου, νανοσωλήνες άνθρακα, ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός, κυκλική βολταμετρία, βολταμετρία διαφορικού παλμού, ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης

Abstract

In recent years an extensive interest in research into reverse osmosis replacement for desalination and purification of seawater is undertaken. The main issues for this replacement are the required large amounts of energy and the corresponding environmental impact. The present thesis focuses on the replacement of this process with the use of nanostructured polymeric membranes with carbon-based nanomaterials that are environmentally friendly and energy efficient.

The synthesized polymeric membranes were based on: Polyvinyl alcohol (PVA) and Pyromellitic dianhydride (PMDA) and the carbon based nanoparticles graphene oxide and carbon nanotubes. The membranes were electrochemically evaluated in two and three electrode cell setup. The membranes were evaluated for their flow-by and flow-through behaviour: seawater flow rate, removal of chloride ions and removal of heavy metals from seawater.

The characterization techniques used to study the performance of the nanostructured membranes were: Cyclic Voltammetry (CV), Differential Pulse Voltammetry (DPV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Keywords: polymeric membranes, nanostructured membranes, nanoparticles, graphene oxide, carbon nanotubes, electrochemical characterization, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy

Θεωρητικό Μέρος

1. Εισαγωγή και επισκόπηση της κυκλικής βολταμετρίας

1.1.1 Εισαγωγή

Η θεμελιώδης διαδικασία στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και των μορίων στην περιοχή διεπιφάνειας είτε σε διάλυμα είτε ακινητοποιημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η κινητική αυτής της ετερογενούς διαδικασίας μπορεί να επηρεάζεται σημαντικά από τη μικροδομή και την τραχύτητα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με προσροφημένα υλικά, και τη φύση των λειτουργικών ομάδων (π.χ. οξειδία) που υπάρχουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [1,2]. Ως εκ τούτου, τα χημικά τροποποιημένα ηλεκτρόδια (CMEs) έχουν εξελιχθεί σε ένα πρόσφατα αναδυόμενο πεδίο έρευνας και πολλοί ερευνητές σε αυτόν τον τομέα έχουν κάνει πολλές μελέτες. Λεπτομερέστερα, τα χημικώς τροποποιημένα ηλεκτρόδια περιλαμβάνουν μια προσέγγιση στο σχεδιασμό του συστήματος ηλεκτροδίων που βρίσκει χρήση σε ένα ευρύ φάσμα βασικών ηλεκτροχημικών διερευνήσεων, συμπεριλαμβανομένης της σχέσης της ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων και της χημικής αντιδραστικότητας της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, ηλεκτροστατικών φαινομένων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ηλεκτρονιακών και ιοντικών φαινομένων μεταφοράς στα πολυμερή, καθώς και το σχεδιασμό ηλεκτροχημικών συσκευών και συστημάτων για εφαρμογές στη χημική ανίχνευση, μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας, μοριακών ηλεκτρονικών αλλά και ηλεκτροχρωμικών οθονών. Η εφαρμογές των CMEs ποικίλουν ευρύτατα, όπως οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells), η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electroplating), η χημική ανάλυση και τα ηλεκτρόδια μεμβράνης (Membrane electrode assembly).

Υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη δημιουργία ηλεκτροδίων με τροποποιημένες επιφάνειες που διαφέρουν από τις αντίστοιχες μη τροποποιημένες και δημιουργούν μια επιφάνεια του ηλεκτροδίου που παράγει επαναλήψιμα αποτελέσματα, η οποία έχει τεράστια εφαρμογή σε βιολογική και χημική ανίχνευση. Το επίκεντρο της εργασίας που καλύπτεται σε αυτή τη διατριβή είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοδομημένων μεμβρανών για τον καθαρισμό και την αφαλάτωση του νερού, όπως και η

μελέτη των ιδιοτήτων των επιφανειών άνθρακα, έτσι ώστε οι επιφάνειες να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις επιθυμητές εφαρμογές. Ο άνθρακας ήταν η επιλεγμένη επιφάνεια, καθώς είναι πολύ αγώγιμος με ένα μεγάλο εύρος δυναμικού, δομική σταθερότητα, σχετικά φθηνός αλλά και λόγω του γεγονότος ότι σταθερά στρώματα τροποποιητών μπορούν να προσκολληθούν στην επιφάνεια με ελεγχόμενο τρόπο. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μορφές αγώγιμων υλικών από άνθρακα συμπεριλαμβανομένου του υαλώδους άνθρακα (GC), του πυρολυτικού γραφίτη υψηλού προσανατολισμού (HOPG), των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), της σκόνης άνθρακα, των ινών άνθρακα (CFs) και των φουλερένιων [3].

Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές παρέχουν αποτελεσματικά εργαλεία για επιφανειακές τροποποιήσεις. Μπορούν να γίνουν πολύ απλά πειράματα όπου τα συστατικά του διαλύματος μπορούν να υποστούν φυσική προσρόφηση, ηλεκτροπολυμερισμό ή να συνδεθούν ομοιοπολικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε ορισμένα ελεγχόμενα δυναμικά. Επιπλέον, τα μη τροποποιημένα ηλεκτρόδια πολύ συχνά υποφέρουν από φαινόμενα ρύπανσης που οφείλονται στη συσσώρευση οξειδωμένων προϊόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, πράγμα που έχει ως αρνητικό αποτέλεσμα τη χαμηλή επιλεκτικότητα και ευαισθησία.

Έχουν γίνει πρόοδοι από τα μέσα της δεκαετίας του 1980, όπως για παράδειγμα η ανάπτυξη των μικροηλεκτροδίων, ο σχεδιασμός προσαρμοσμένων διεπαφών και μοριακών μονοστοιβάδων, η σύζευξη των βιολογικών συστατικών και των ηλεκτροχημικών μετατροπέων, η ανάπτυξη τεχνικών βολταμετρίας ή και μικροσκοπίων ανίχνευσης υψηλής ανάλυσης, και η κατασκευή μοριακών συσκευών ή αποτελεσματικών ανιχνευτών ροής σε μικροκλίμακα. Συνολικά, αυτές οι ανακαλύψεις οδήγησαν σε μια σημαντική αύξηση της δημοτικότητας της ηλεκτροανάλυσης και της επέκτασής της σε νέα φάσεις και περιβάλλοντα. Πράγματι, οι ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές λαμβάνουν σημαντικό μερίδιο στο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των χημικών αισθητήρων.

1.2 Βολταμετρία

Ιστορικά, ο κλάδος της ηλεκτροχημείας που αποκαλούμε τώρα βολταμετρία αναπτύχθηκε από την ανακάλυψη της πολαρογραφίας το 1922 από τον Τσέχο χημικό Jaroslav Heyrovsky, για την οποία έλαβε το Βραβείο Νόμπελ Χημείας του 1959. Η

βολταμετρία αναφέρεται στη μέτρηση του ρεύματος που προκύπτει από την εφαρμογή ενός δυναμικού. Σε αντίθεση με ποτενσιομετρικές μετρήσεις, οι οποίες χρησιμοποιούν μόνο δύο ηλεκτρόδια, οι βολταμετρικές μετρήσεις χρησιμοποιούν ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων. Η χρήση τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, βοηθητικό και αναφοράς) μαζί με το όργανο του ποτενσιοστάτη επιτρέπει στοχευμένη εφαρμογή τάσεων και μέτρηση του προκύπτοντος ρεύματος.

Οι αναλυτικοί χημικοί συνήθως χρησιμοποιούν βολταμετρικές τεχνικές για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεγάλης ποικιλίας διαλυμένων ανόργανων και οργανικών ουσιών. Οι χημικοί που ασχολούνται με την ανόργανη χημεία, τη φυσικοχημεία αλλά και τη βιοχημεία, χρησιμοποιούν ευρέως τις βολταμετρικές τεχνικές για διάφορους σκοπούς, όπως για παράδειγμα για τη μελέτη των διαδικασιών οξειδωσης και αναγωγής σε διάφορα μέσα, τις διεργασίες προσρόφησης στις επιφάνειες, τους μηχανισμούς μεταφοράς και αντίδρασης ηλεκτρονίων, την κινητική των διεργασιών μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Οι βολταμετρικές μέθοδοι εφαρμόζονται επίσης στον προσδιορισμό ενώσεων φαρμακευτικού ενδιαφέροντος και, όταν συζεύγνυται με HPLC, είναι αποτελεσματικά εργαλεία για την ανάλυση σύνθετων μειγμάτων.

1.2.1 Τεχνικές βολταμετρίας και θεωρητικές προσεγγίσεις τους

Οι διάφορες βολταμετρικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται διαχωρίζονται η μία από την άλλη πρωτίστως από την πιθανή λειτουργία που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας για την οδήγηση της αντίδρασης και από το υλικό που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Αυτά μπορούν να περιγραφούν πιο αναλυτικά παρακάτω.

1.2.1.1 Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης (LSV)

Η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης περιλαμβάνει την εφαρμογή μίας γραμμικής σάρωσης του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας (ηλεκτρόδιο υπό μελέτη) ενώ παρακολουθείται ταυτόχρονα το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα. Μια γεννήτρια σήματος παράγει μια σάρωση τάσης από την E_i στην E_f και ένας ποτενσιοστάτης εφαρμόζει αυτό το πιθανό κύμα στο υπό μελέτη ηλεκτρόδιο. Η κατεύθυνση της σάρωσης μπορεί να είναι

θετική ή και αρνητική. Δηλαδή, ο ρυθμός σάρωσης μπορεί να έχει οποιοδήποτε σταθερή τιμή:

$$\text{Ταχύτητα σάρωσης} = dE / dt$$

Αυτή η μέθοδος ανάλυσης χρησιμοποιείται συνήθως στην πολαρογραφία, όπου κάτω από καλά προσδιορισμένες συνθήκες, το ρεύμα που προέκυψε από μια διαδικασία οξειδοαναγωγής στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της γραμμικής σάρωσης (LSV) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ηλεκτροενεργών συστατικών στο διάλυμα.

1.2.1.2 Βολταμετρία Τετραγωνικού Παλμού (SWV)

Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών βολταμετρίας, εξαιρετική ευελιξία βρίσκεται στη μέθοδο που ονομάζεται βολταμετρία τετραγωνικού παλμού, η οποία επινοήθηκε από τους Ramaley και Krause, και αναπτύχθηκε εκτενώς από τους Osteryoungs και τους συναδέλφους τους [4]. Είναι μια διαφορετική τεχνική στην οποία η πιθανή κυματομορφή, που αποτελείται από ένα συμμετρικό τετράγωνο κύμα σταθερού ύψους, υπερτίθεται σε ένα δυναμικό βάσης [5,6]. Είναι η γραφική παράσταση της διαφοράς στο ρεύμα που μετράται στον εμπρόσθιο (I_f) και αντίστροφο κύκλο (I_r), έναντι του μέσου δυναμικού κάθε κύκλου κυματομορφής. Στην τεχνική αυτή, η κορυφή του δυναμικού εμφανίζεται στο $E_{1/2}$ του ζεύγους οξειδοαναγωγής επειδή η τρέχουσα συνάρτηση είναι συμμετρική γύρω από το δυναμικό [7,8]. Τα βασικά πλεονεκτήματα της SWV είναι ο εξαιρετικός διαχωρισμός κορυφών και η υψηλή ευαισθησία.

1.2.1.3 Αναδιαλυτική Βολταμετρία (ASV)

Η αναδιαλυτική βολταμετρία είναι μια βολταμετρική τεχνική στην οποία χρησιμοποιούνται δύο στάδια:

Το πρώτο στάδιο έχει να κάνει με την εναπόθεση της αναλυόμενης ουσίας από το διάλυμα επάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Στο στάδιο της εναπόθεσης, δημιουργείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας συγκέντρωση του αναλύτη πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωσή του στην κύρια μάζα του διαλύματος, το ηλεκτρόδιο δηλαδή «εμπλουτίζεται»

με την αναλυόμενη ουσία. Ως αποτέλεσμα του σταδίου εναπόθεσης, οι αναδιαλυτικές τεχνικές παράγουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από όλες τις βολταμετρικές τεχνικές. Γενικά υπάρχουν δύο μέθοδοι εναπόθεσης, με ηλεκτρόλυση και με προσρόφηση. Η ηλεκτρόλυση συνοδεύεται από οξείδωση (ή αναγωγή) της υπό προσδιορισμό ουσίας στο ηλεκτρόδιο, ενώ στην εναπόθεση με προσρόφηση η υπό προσδιορισμό ουσία συμπλοκοποιείται με συμπλεκτικά αντιδραστήρια που προστίθενται στο διάλυμα.

Στο δεύτερο στάδιο έχουμε τη βολταμετρική σάρωση, δηλαδή το σημείο κατά το οποίο επαναδιαλύεται το απόθεμα σαρώνοντας το δυναμικό είτε προς την καθοδική είτε προς την ανοδική κατεύθυνση οπότε έχουμε την καθοδική και την ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία αντίστοιχα. Η τεχνική της αναδιαλυτικής βολταμετρίας αναπτύχθηκε λόγω της ανάγκης ηλεκτροχημικού προσδιορισμού ουσιών με περιβαλλοντικό, κλινικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον σε πολύ μικρές ποσότητες. Τα χαρακτηριστικά που κάνουν την αναδιαλυτική βολταμετρία κατάλληλη μέθοδο για τέτοιες εφαρμογές είναι η μεγάλη ευαισθησία και τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, η δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης, ο φθηνός εξοπλισμός και η ταχύτητα ανάλυσης.

1.2.1.4 Πολαρογραφία κανονικού παλμού (NPP)

Οι πολαρογραφικές τεχνικές παλμού είναι βολταμετρικές μετρήσεις που είναι παραλλαγές της πολαρογραφικής μέτρησης που προσπαθούν να ελαχιστοποιήσουν τη χωρητική συνεισφορά του ρεύματος με την εξάλειψη της συνεχώς μεταβαλλόμενης ράμπας δυναμικού, και την αντικατάστασή της με μια σειρά βημάτων δυναμικού βραχείας διάρκειας. Στην πολαρογραφία κανονικού παλμού, κάθε βήμα ξεκινάει στην ίδια τιμή (ένα δυναμικό στο οποίο δεν λαμβάνει χώρα φαρανταϊκή ηλεκτροχημεία), και το πλάτος κάθε επόμενου βήματος αυξάνεται με μικρές μεταβολές. Το γράφημα της πολαρογραφίας λαμβάνεται με σχεδίαση του μετρούμενου ρεύματος έναντι του δυναμικού στο οποίο λαμβάνει χώρα το βήμα. Μετά το αρχικό βήμα, το ρεύμα χωρητικότητας μειώνεται εκθετικά, ενώ το φαρανταϊκό ρεύμα μειώνεται με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

1.2.1.5 Πολαρογραφία/Βολταμετρία Διαφορικού Παλμού (DPP/DPV)

Αυτή η τεχνική προτάθηκε από τους Barker και Gardner [9]. Η DPV μπορεί να παρέχει μεγαλύτερη ευαισθησία και αποτελεσματικότερη ανάλυση και διαφοροποίηση στοιχείων. Αυτή η τεχνική διαφέρει από την NPP επειδή κάθε παλμός δυναμικού είναι σταθερός και μικρού πλάτους (0,01 έως 0,1). Το ρεύμα μετράται σε δύο σημεία από κάθε παλμό, λίγο πριν την εφαρμογή του παλμού και στο τέλος του παλμού. Η διαφορά μεταξύ των μετρήσεων του ρεύματος σε αυτά τα σημεία για κάθε παλμό προσδιορίζεται και καταγράφεται σε σχέση με το δυναμικό αναφοράς. Στις περιοχές γύρω από το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η διαφορά στο ρεύμα φθάνει το μέγιστο και μειώνεται στο μηδέν καθώς το ρεύμα γίνεται ελεγχόμενο από τη διάχυση. Η απόκριση του ρεύματος είναι συνεπώς μια συμμετρική κορυφή.

1.2.1.6 Κυκλική Βολταμετρία Ταχείας Σάρωσης (FSCV)

Η κυκλική βολταμετρία ταχείας σάρωσης είναι μια τεχνική βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης στην οποία το διάγραμμα μας δίνει πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με το ηλεκτρολυμένα στοιχεία. Η απόκριση του ρεύματος σε ένα φάσμα τιμών δυναμικού μετριέται, κάνοντας την μια καλύτερη τεχνική για να διακρίνουμε τις πρόσθετες συνεισφορές ρεύματος από άλλα ηλεκτροστατικά στοιχεία. Η FSCV είναι μια σχετικά γρήγορη τεχνική με σαρώσεις που καταγράφονται συνήθως κάθε 100 ms. Ωστόσο, οι γρήγορες σαρώσεις μειώνουν τον λόγο του σήματος προς το θόρυβο.

1.2.1.7 Κυκλική βολταμετρία (CV)

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος για τη διερεύνηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός συστήματος. Αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1938 και περιγράφηκε θεωρητικά από τον Randles [10]. Η κυκλική βολταμετρία είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την απόκτηση ποιοτικής πληροφορίας σχετικά με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Το δυνατό πλεονέκτημα της κυκλικής βολταμετρίας είναι η ικανότητά της να παρέχει γρήγορα σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμοδυναμική των οξειδοαναγωγικών διεργασιών, την κινητική των ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων και τις συζευγμένες χημικές αντιδράσεις ή διεργασίες προσρόφησης. Η κυκλική βολταμετρία είναι συχνά η πρώτη πειραματική προσέγγιση που διεξάγεται σε μια

ηλεκτροαναλυτική μελέτη, καθώς προσφέρει γρήγορο υπολογισμό των οξειδοαναγωγικών δυναμικών των ηλεκτροδραστικών στοιχείων και αξιολόγηση της επίδρασης του οποιουδήποτε μέσου κατά τη διαδικασία οξειδοαναγωγής [9,11-14].

1.2.1.7a Βασικές αρχές της Κυκλικής Βολταμετρίας

Ένα διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας λαμβάνεται εφαρμόζοντας μια γραμμική σάρωση δυναμικού (δηλαδή, ένα δυναμικό που αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά με το χρόνο) στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Καθώς το δυναμικό σαρώνεται πέρα από το τυπικό δυναμικό, E° , ενός αναλύτη, ένα ρεύμα ρέει μέσω του ηλεκτροδίου που είτε οξειδώνει είτε ανάγει τον αναλύτη. Το μέγεθος αυτού του ρεύματος είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση του αναλύτη στο διάλυμα, πράγμα που επιτρέπει στην κυκλική βολταμετρία να χρησιμοποιείται για τον αναλυτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης.

Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την εκτέλεση κυκλικής βολταμετρίας αποτελείται από ένα συμβατικό ποτενσιοστάτη τριών ηλεκτροδίων που συνδέεται με τρία ηλεκτρόδια (εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό) βυθισμένα σε ένα διάλυμα. Ο ποτενσιοστάτης εφαρμόζει και διατηρεί το δυναμικό μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς ενώ ταυτόχρονα μετράει το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Φορτίο ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Για την καταγραφή χρησιμοποιείται μια συσκευή εγγραφής (όπως ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής) και το διάγραμμα που προκύπτει είναι ένα γράφημα του ρεύματος έναντι του δυναμικού.

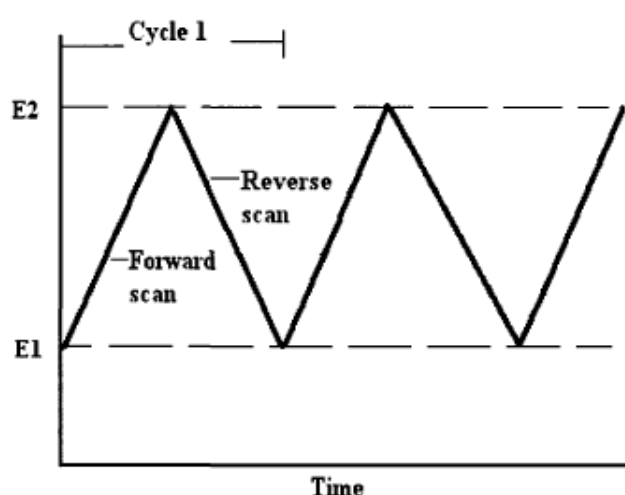
1.2.1.7b Θεμελιώδη της Κυκλικής Βολταμετρίας

Η βολταμετρία είναι μια συλλογή ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών στις οποίες οι πληροφορίες για την αναλύμενη ουσία προέρχονται από τη μέτρηση του ρεύματος ως συνάρτηση της εφαρμογής δυναμικού. Χρησιμοποιείται ευρέως από τους χημικούς για μη αναλυτικούς σκοπούς, συμπεριλαμβανομένων βασικών μελετών για διαδικασίες οξειδοαναγωγής, διεργασίες προσρόφησης σε επιφάνειες, μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων και κινητική ηλεκτροδίων.

Η ηλεκτροχημεία έχει να κάνει με μερικές από τις πιο ευαίσθητες, αλλά και ικανές για την απόκτηση πληροφορίας, αναλυτικές τεχνικές. Ηλεκτροαναλυτικές μέθοδοι όπως η

κυκλική βολταμετρία, η αναδιαλυτική βολταμετρία και η βολταμετρία διαφορικού παλμού, δεν είναι μόνο ικανές να ανιχνεύσουν ίχνη συγκεντρώσεων ενός ηλεκτροενεργού αναλύτη, αλλά παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Ποσότητες όπως τα δυναμικά οξειδωσης, οι συντελεστές διάχυσης, οι ρυθμοί και οι αριθμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων λαμβάνονται εύκολα χρησιμοποιώντας ηλεκτροαναλυτικές μεθόδους, κάτι που είναι δύσκολο να επιτευχθεί με άλλες τεχνικές. Επιπλέον, οι ηλεκτροαναλυτικές μέθοδοι μπορούν να συνδυαστούν με φασματοσκοπία επί τόπου για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τις μοριακές δομές και τους μηχανισμούς αντίδρασης των μεταβατικών ηλεκτροενεργών στοιχείων.

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια τεχνική σάρωσης δυναμικού. Περιλαμβάνει τη σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου μεταξύ των ορίων E_1 και E_2 με ένα γνωστό ρυθμό σάρωσης. Αφού φτάσουμε το όριο E_2 , η σάρωση αντιστρέφεται με κατεύθυνση το E_1 για να επιτευχθεί μια κυκλική σάρωση. Η σάρωση κυκλικής βολταμετρίας είναι η γραφική παράσταση απεικόνιση του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού και υποδεικνύει το δυναμικό στο οποίο συμβαίνει η διαδικασία οξειδοαναγωγής. Ο άξονας του δυναμικού είναι επίσης ένας χρονικός άξονας που σχετίζεται με τον ρυθμό σάρωσης [15]. Το σήμα διέγερσης για την κυκλική βολταμετρία είναι μια γραμμική σάρωση δυναμικού με τριγωνική κυματομορφή όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1. Αυτό το τριγωνικό σήμα διέγερσης σαρώνει το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου μεταξύ δύο τιμών, που ορισμένες φορές ονομάζεται δυναμικό μεταγωγής.



Σχ. 1.1 Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού ως συνάρτηση του χρόνου σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας.

Το ρεύμα που μετριέται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας συχνά κανονικοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αναφέρεται ως πυκνότητα ρεύματος. Η πυκνότητα ρεύματος τότε απεικονίζεται σε γράφημα συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου δυναμικού και το αποτέλεσμα αναφέρεται ως κυκλικό βολταμογράφημα. Μία κορυφή στο μετρούμενο ρεύμα παρατηρείται σε ένα δυναμικό που είναι χαρακτηριστικό για οποιοδήποτε αντίδραση λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο. Το πλάτος και το ύψος της κορυφής για μια συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να εξαρτάται από το ρυθμό σάρωσης, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένο το ηλεκτρόδιο [16,17].

Για να διεξαχθεί μια διαδικασία οξειδωσης, εφαρμόζεται ένα θετικό δυναμικό και το ηλεκτροενεργό στοιχείο χάνει ένα ηλεκτρόνιο στο ηλεκτρόδιο που δημιουργεί μια ανοδική κορυφή ρεύματος (i_{pa}), το οποίο συνήθως δίνει κορυφή οξειδωσης σε ένα δεδομένο δυναμικό (E_{pa}). Καθοδικά ρεύματα (i_{pc}) παρατηρούνται όταν το δυναμικό εφαρμόζεται στην αρνητική κατεύθυνση και οδηγεί σε μια διαδικασία αναγωγής, ουσιαστικά δίνοντας μια κορυφή αναγωγής σε ένα δεδομένο δυναμικό (E_{pc}). Η κυκλική βολταμετρία συνήθως ξεκινά από ένα δυναμικό όπου τα είδη δεν είναι ηλεκτροενεργά.

1.3 Θεωρία

Θεωρητικά, οποιοδήποτε άτομο ή μόριο μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί εάν υπάρχει αρκετή ενέργεια διαθέσιμη. Ωστόσο, το φάσμα των ενεργειών που μπορούν να εφαρμοστούν περιορίζεται από τις πειραματικές συνθήκες. Επομένως, μπορούμε μόνο να λάβουμε υπόψη τα μόρια που είναι ηλεκτροχημικά ενεργά. Τα μόρια που έχουν μόνα ζεύγη ηλεκτρονίων ή πολλαπλούς δεσμούς είναι ηλεκτροχημικά ενεργά. Ως εκ τούτου, υπάρχει ένα πολύ ευρύ φάσμα από ηλεκτροχημικά δραστικές οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων σημαντικών κατηγοριών μορίων όπως φαρμακευτικά προϊόντα, βιοχημικά προϊόντα, ζιζανιοκτόνα, παρασιτοκτόνα, πρόσθετα τροφίμων, βαφές και εκρηκτικά.

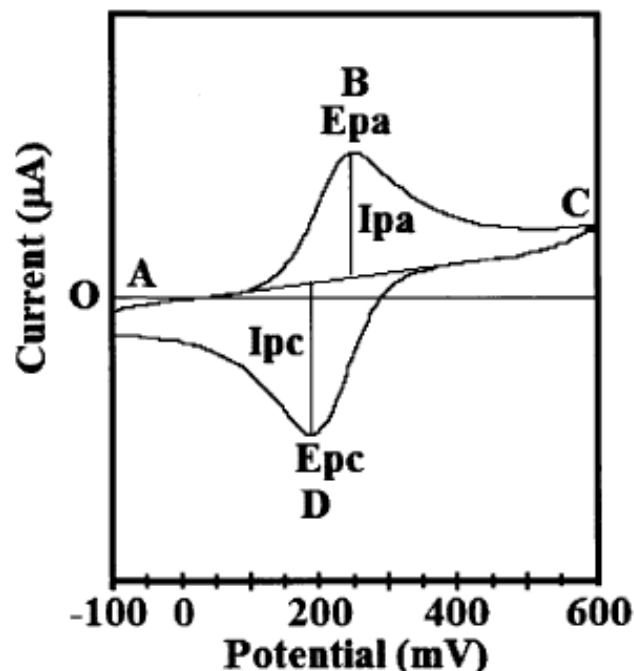
Στην κυκλική βολταμετρία, ένα στοιχείο που υφίσταται μια αναγωγή κατά τη διάρκεια μιας καθοδικής πόλωσης του ηλεκτροδίου εργασίας σε ένα διάλυμα που δεν έχει αναδευτεί, επαναοξειδώνεται εφαρμόζοντας αντίστροφη (ανοδική) σάρωση. Η συσχέτιση των καθοδικών και ανοδικών ρευμάτων κορυφής και οι διαφορές μεταξύ των καθοδικών

και ανοδικών κορυφών δυναμικού με τις τιμές σάρωσης τάσης έχουν μελετηθεί μαθηματικά για διαφορετικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [18,19]. Τα ποσοστά σάρωσης στην κυκλική βολταμετρία μπορούν να είναι περίπου ίδια όπως και στην βολταμετρία μίας σάρωσης.

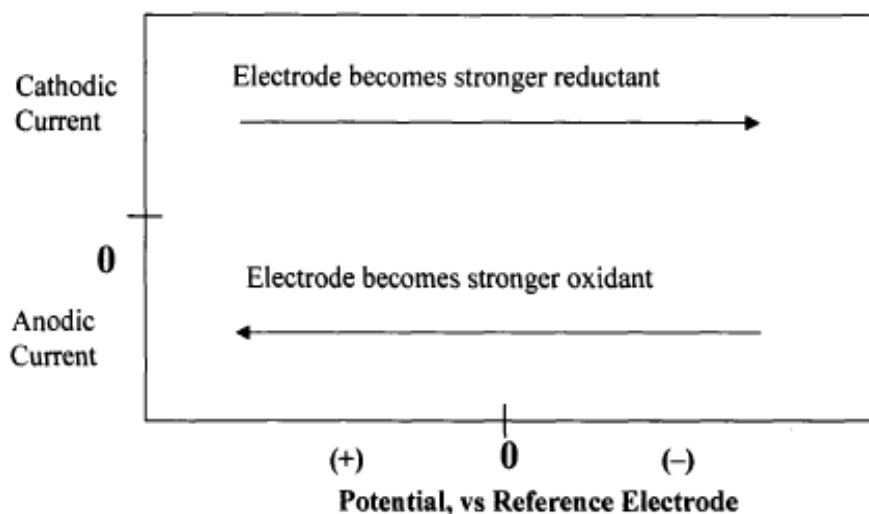
Η κυκλική βολταμετρία καθιστά δυνατή την αποσαφήνιση της κινητικής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων [20,21]. Σε ένα τυπικό βολταμογράφημα, μπορεί να υπάρχουν αρκετές κορυφές. Από την εξάρτηση που έχει ο ρυθμός σάρωσης με τα πλάτη και τα δυναμικά των κορυφών που παρατηρούνται στο βολταμογράφημα, είναι δυνατόν να διερευνηθεί ο ρόλος της προσρόφησης, της διάχυσης και των μηχανισμών μιας χημικής αντίδρασης [22].

Οι σημαντικές παράμετροι ενός διαγράμματος κυκλικής βολταμετρίας είναι τα μεγέθη της κορυφής του ανοδικού ρεύματος (i_{pa}), της κορυφής του καθοδικού ρεύματος (i_{pc}), της κορυφής του δυναμικού της ανόδου (E_{pa}) και της κορυφής του δυναμικού της καθόδου (E_{pc}). Ένα τυπικό γράφημα του ρεύματος συναρτήσει της απόκρισης δυναμικού για ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 1.2). Στην αρχή του πειράματος, το κύριο μέρος του διαλύματος περιέχει μόνο την αναγμένη μορφή του ζευγαριού οξειδοαναγωγής (R) έτσι ώστε στα δυναμικά χαμηλότερα από το δυναμικό οξειδοαναγωγής, δηλ. το αρχικό δυναμικό, δεν υπάρχει καθαρή μετατροπή του R σε O, την οξειδωμένη μορφή (σημείο A). Όσο πλησιάζουμε το δυναμικό οξειδοαναγωγής, υπάρχει ένα καθαρό ανοδικό ρεύμα που αυξάνεται εκθετικά με το δυναμικό. Καθώς το R μετατρέπεται σε O, οι κλίσεις της συγκέντρωσης ρυθμίζονται τόσο για το R όσο και για το O, και άρα έχουμε διάχυση κάτω από αυτές τις κλίσεις συγκέντρωσης. Στην ανοδική κορυφή (σημείο B), το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι επαρκώς θετικό ώστε κάθε R που φθάνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι στιγμιαία οξειδωμένο στο O. Επομένως, το ρεύμα εξαρτάται τώρα από το ρυθμό μάζας που μεταφέρεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και έτσι η εξάρτηση χρόνου είναι qt με αποτέλεσμα μία ασύμμετρη μορφή κορυφής. Με την αντιστροφή της σάρωσης (σημείο C), το ρεύμα συνεχίζει μειώνεται με qt έως ότου το δυναμικό πλησιάσει το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Σε αυτό το σημείο, συμβαίνει μια καθαρή αναγωγή του O έως το R, η οποία προκαλεί ένα καθοδικό ρεύμα το οποίο τελικά παράγει μια κορυφή απόκρισης (σημείο D). Εάν ένα σύστημα οξειδοαναγωγής παραμένει σε ισορροπία καθ' όλη τη σάρωση του δυναμικού, η ηλεκτροχημική αντίδραση λέγεται ότι είναι αναστρέψιμη. Με άλλα λόγια, η ισορροπία

απαιτεί να διατηρηθούν οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του O και του R σε τιμές που απαιτούνται από την εξίσωση Nernst. Υπό αυτές τις συνθήκες, οι ακόλουθες παράμετροι χαρακτηρίζουν το κυκλικό βολταμογράφημα της διαδικασίας οξειδοαναγωγής. Ο διαχωρισμός των κορυφών δυναμικού ($E_{pa} - E_{pc}$) ισούται με $57/n$ mV για όλους τους ρυθμούς σάρωσης, όπου n είναι ο αριθμός των ισοδυνάμων ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξειδοαναγωγής. Η κατάσταση είναι πολύ διαφορετική όταν η αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μη αναστρέψιμη, όταν οι χημικές αντιδράσεις είναι συζευγμένες στη διαδικασία οξειδοαναγωγής ή όταν λαμβάνει χώρα προσρόφηση είτε αντιδραστηρίων είτε προϊόντων. Στην πραγματικότητα, είναι αυτές οι "μη ιδανικές" καταστάσεις οι οποίες συνήθως είναι μεγαλύτερου χημικού ενδιαφέροντος και για τις οποίες οι διαγνωστικές ιδιότητες της κυκλικής βολταμετρίας είναι ιδιαίτερα κατάλληλες. Αυτό είναι χρήσιμο για την καλύτερη κατανόηση των λειτουργιών της τεχνικής. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3, η σάρωση του δυναμικού προς την αρνητική κατεύθυνση καθιστά το ηλεκτρόδιο ισχυρότερο αναγωγικό, ενώ η σάρωση του δυναμικού προς τη θετική κατεύθυνση το καθιστά καλύτερο οξειδωτικό.



Σχ. 1.2 Τυπικό γράφημα κυκλικής βολταμετρίας του ρεύματος με το δυναμικό



Σχ. 1.3 Άξονες ρεύματος και δυναμικού στην κυκλική βολταμετρία

1.4 Εφαρμογές της Κυκλικής Βολταμετρίας

Η κυκλική βολταμετρία έχει γίνει μια πολύ δημοφιλής τεχνική για ηλεκτροχημικές μελέτες νέων συστημάτων και έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα ευαίσθητο εργαλείο για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τις, αρκετά περίπλοκες, αντιδράσεις ηλεκτροδίων [23,24]. Οι μέθοδοι CV έχουν βρεθεί ότι έχουν εκτεταμένες εφαρμογές για την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων όπως ο αριθμός ανταλλαγής ηλεκτρονίων (n), η σταθερά k_0 , η εντροπία (S), η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) κλπ. Αυτές οι μέθοδοι είναι ιδιαίτερα χρήσιμες τόσο στην οξείδωση όσο και στην αναγωγή αλλά και στη μελέτη της μεταφοράς ηλεκτρονίων σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση [25].

Ο πρωταρχικός στόχος της ανάπτυξης αυτών των τεχνικών CV ήταν αναλυτικός, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Καθώς το ρεύμα κορυφής είναι ανάλογο της συγκέντρωσης, αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση ενός αριθμού ανόργανων, οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων.

Πολύ περισσότερο εντατική έρευνα βρίσκεται σε εξέλιξη με τις επιπλέον αναλυτικές εφαρμογές. Οι βολταμετρικοί ανιχνευτές μπορούν να βρουν αυξανόμενες εφαρμογές στη χρωματογραφία [26,27]. Αυτό είναι ένα παράδειγμα της κατάστασης όπου ένα αναλυτικό εργαλείο μεγάλης σημασίας συμπληρώνει την εφαρμογή ενός άλλου αναλυτικού εργαλείου μεγάλης εμβέλειας. Οι βιομηχανικές διεργασίες διάβρωσης παρακολουθούνται

χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια περιστρεφόμενου δίσκου. Τα εκπληκτικά χαμηλά όρια ανίχνευσης χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση των επιπέδων μολύβδου σε ροή αίματος. Ηλεκτρόδια επικαλυμμένα με ειδικά πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή ως ανιχνευτές γλυκόζης για διαβητικούς. Επιστρώσεις για αυτοκίνητα που δεν θα αλλάξουν σε εμφάνιση μετά από χρόνια χρήσης μπορούν να ανακαλυφθούν, μαζί με συστήματα απομάκρυνσης για ηλεκτρικά οχήματα και μεθόδους για την επιλεκτική απομάκρυνση των τοξικών υλικών. Οι πρόσφατες εξελίξεις στις τεχνικές οργάνων, ωστόσο, υπόσχονται πρόσβαση σε πληροφορίες μοριακού επιπέδου σχετικά με τα ηλεκτροχημικά συστήματα. Αυτή η εξέλιξη ανοίγει σημαντικές νέες ευκαιρίες στη θεμελιώδη και εφαρμοσμένη επιστήμη.

1.5 Ο διαλύτης

Ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή ενός διαλύτη για ηλεκτροχημική εργασία [28]. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροχημική διεργασία πρέπει να είναι ένα υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, να έχει επαρκή διαλυτότητα για ιοντικές ουσίες για τον σχηματισμό αγώγιμου ηλεκτρολύτη, να είναι σε θέση να διαλύσει την ουσία που μελετάται, να έχει μια αρκετά ευρεία περιοχή δυναμικού για τη μελέτη του οξειδοαναγωγικής διαδικασίας που ενδιαφέρει, δηλαδή, ο ίδιος ο διαλύτης δεν πρέπει να υποστεί οξείδωση ή αναγωγή σε αυτήν την περιοχή δυναμικού και πρέπει να διαθέτει τις απαιτούμενες ιδιότητες οξέως-βάσης. Η διηλεκτρική σταθερά είναι επίσης μία από τις σημαντικές παραμέτρους.

Ο φθηνότερος διαλύτης είναι το νερό, το οποίο διαθέτει πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες. Μπορεί να διαλύσει τα ιοντικά συστατικά και να σχηματίσει εξαιρετικά αγώγιμα διαλύματα. Πολλές ενώσεις ηλεκτροχημικού ενδιαφέροντος διαλύονται εύκολα σε αυτόν τον διαλύτη. Οι ιδιότητες οξέως-βάσης του είναι καλά κατανοητές. Ωστόσο, ο διαλύτης καθαυτός ανάγεται ή οξειδώνεται σε H_2 και O_2 πολύ εύκολα. Ως εκ τούτου, διαθέτει μόνο περιοχή 2,0 V για τη μελέτη άλλων διαδικασιών. Το νερό επίσης σχηματίζει εύκολα φιλμ οξειδίου σε στερεά ηλεκτρόδια επηρεάζοντας έτσι την αντιδραστικότητα και αναπαραγωγικότητα. Ορισμένα οργανικά αντιδραστήρια είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό. Αυτό το ελάττωμα μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση αλκοολικών διαλυτών.

Το ακετονιτρίλιο (C_2H_3N) είναι ίσως ένας διαλύτης με αδρανείς ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Έχει +3.0 V (vs. SCE (κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος)) ανοδικά και -3,0 V

καθοδικά όρια. Ακόμα και αυτά τα όρια πιθανόν να καθορίζονται από την οξείδωση του ηλεκτρολύτη και την αναγωγή ακαθαρσιών του νερού. Εάν δεν υπάρχουν ακαθαρσίες, η χημεία ιοντικών ριζών μπορεί να μελετηθεί πολύ καλά. Ωστόσο, αυτός ο διαλύτης έχει πολύ κακή διαλυτότητα για ιοντικά είδη.

Το διμέθυλο φορμαμίδιο (DMF) είναι ένας από τους απρωτικούς διαλύτες που έχουν πολύ ισχυρή διαλυτότητα ιοντικών ειδών. Έχει ένα καθοδικό όριο έως $-0,3\text{ V}$ για τις ρίζες ανιόντων. Ως εκ τούτου, αυτός είναι ο διαλύτης που επιλέγεται για μελέτες σχετικά με τις ρίζες ανιόντων. Στις περιοχές θετικού δυναμικού άνω των $+1,0\text{ V}$, ο διαλύτης αποσυντίθεται.

Το χλωριούχο μεθυλένιο (CH_2Cl_2) είναι ο διαλύτης που επιλέγεται για μελέτες οξείδωσης οργανικών στοιχείων. Είναι σταθερό έως $+3.0\text{ V}$ όπως το ακετονιτρίλιο. Οι ηλεκτρολύτες είναι εύκολα διαλυτοί σε χλωριούχο μεθυλένιο σε σύγκριση με το ακετονιτρίλιο. Ακόμη και μεγάλα οργανικά μόρια και πολυμερή είναι διαλυτά σε αυτό το μέσο. Πάραυτα, σε αρνητικά δυναμικά -1.0 V , ο διαλύτης αποσυντίθεται.

Ακόμη και εντελώς μη πολικοί διαλύτες όπως το βενζόλιο και άλλοι υδρογονάνθρακες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της φάσης του διαλύματος [29] καθώς και τις διεργασίες επιφάνειας [30,31]. Μερικές λεπτομερείς συζητήσεις σχετικά με τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημεία [32-34] είναι διαθέσιμες.

Απιονισμένο νερό και επανειλημμένα αποσταγμένο με αλκαλικό KMnO_4 , συνήθως θεωρείται καθαρό. Η καθαρότητα ελέγχεται με μετρήσεις αγωγιμότητας. Ωστόσο, αυτό το νερό μπορεί ακόμη να περιέχει ορισμένες πτητικές ακαθαρσίες [35]. Αυτές μπορούν να απομακρυνθούν περνώντας τον ατμό αποσταγμένου νερού διαμέσου μιας στήλης που περιέχει καταλύτη Pt στους περίπου 800°C , πάνω από τους οποίους ταυτόχρονα περνά και το οξυγόνο. Οι οργανικές ακαθαρσίες οξειδώνονται πλήρως με αυτή τη διαδικασία.

Η κύρια ακαθαρσία που υπάρχει σε μη υδατικούς διαλύτες είναι το νερό. Αυτό συνήθως αφαιρείται με αναρρόφηση με άνυδρο θειικό χαλκό, χλωριούχο αργίλιο, P_2O_5 κλπ. και αποστάζοντας πολλές φορές και συλλέγοντας την κατάλληλη ποσότητα. Η απόσταξη κανονικά διεξάγεται σε μειωμένη πίεση για να αποφευχθεί η αποσύνθεση των διαλυτών. Κάποιοι απρωτικοί διαλύτες μπορούν εύκολα να απορροφήσουν την υγρασία. Σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει να χρησιμοποιούνται γραμμές κενού κατά τη διάρκεια του καθαρισμού, της αποθήκευσης και της χρήσης σε βολταμετρικές εργασίες [36]. Μια ευκολότερη διαδικασία θα ήταν να χρησιμοποιηθεί ένας παράγοντας αφυδάτωσης όπως η

άνυδρη αλουμίνα (Al_2O_3) [37] Ωστόσο, πρέπει να διασφαλιστεί ότι τα υλικά αυτά δεν παρεμβάλλονται στην βολταμετρική συμπεριφορά με τους άλλους τρόπους.

1.6 Υποστηρικτικοί ηλεκτρολύτες

Όλα τα ιοντικά άλατα ή ιοντιζόμενες ενώσεις σε ένα διαλύτη ορίζονται ως υποστηρικτικοί ηλεκτρολύτες. Είναι πολύ σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι μπορούν να επηρεάσουν τις ηλεκτροχημικές διαδικασίες με διάφορους τρόπους. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες προσδίδουν αγωγιμότητα στον διαλύτη και επομένως, επιτρέπουν τη συνεχή ροή ρεύματος στο διάλυμα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτών είναι ότι πρέπει να παραμείνουν ηλεκτροστατικά ενεργοί στην περιοχή δυναμικού που εξετάζεται, η συγκέντρωση του υποστηρικτικού ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι πολύ υψηλή, ώστε να μην υπάρχει -κενός από φορτία- χώρος κοντά στην επιφάνεια και συνεπώς να μην επηρεάζεται η κινητική μεταφοράς φορτίου. Δεν πρέπει να προσροφηθούν στην επιφάνεια γιατί στην περίπτωση αυτή μπορούν να καταλύσουν ή να αναστείλουν άλλες αντιδράσεις. Δεν θα πρέπει να σχηματίζουν επίσης ζεύγη ιόντων με ρίζες ανιόντων που σχηματίζονται στη διαδικασία ηλεκτροδίων ούτε σύμπλοκα με τα αντιδραστήρια ή τα προϊόντα.

H_2SO_4 , HClO_4 και HCl χρησιμοποιούνται συνήθως για μελέτες σε όξινα υδατικά διαλύματα και NaOH ή KOH χρησιμοποιούνται για αλκαλικά μέσα. Σε ουδέτερη περιοχή, εάν το ρυθμιστικό διάλυμα είναι σημαντικό, χρησιμοποιούνται οξικά, κιτρικά και φωσφορικά ρυθμιστικά. Το ρυθμιστικό B-R (Britton–Robinson buffer) χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα pH (2-12). Εάν η διαδικασία οξειδοαναγωγής δεν συνεπάγεται αντιδράσεις οξέος-βάσης, δεν απαιτείται ρυθμιστικό διάλυμα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοσδήποτε ηλεκτρολύτης.

1.7 Ηλεκτρόδια

Η εμφάνιση της ηλεκτροχημείας δημιούργησε την ανάγκη για νέα ηλεκτρόδια και διατάξεις ηλεκτροδίων. Η πιο κοινή διάταξη σήμερα είναι το ηλεκτροχημικό κελί με τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode (WE))
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode (RE))

- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode (CE))

1.7.1. Ηλεκτρόδιο εργασίας

Το ιδανικό ηλεκτρόδιο εργασίας είναι μία πολύ καθαρή επιφάνεια με καλά καθορισμένη γεωμετρία που βρίσκεται σε άμεση επαφή με ένα ηλεκτροχημικό διάλυμα. Τα ηλεκτρόδια εργασίας που προορίζονται για γενικές εργασίες συνήθως κατασκευάζονται από μέταλλο που είναι ηλεκτροχημικά αδρανές σε ένα ευρύ φάσμα δυναμικών. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα είναι υδράργυρος, πλατίνα, χρυσός και διάφορες μορφές άνθρακα. Τα στερεά μέταλλα είναι τυπικά διαμορφωμένα σε δίσκους που περιβάλλονται από ένα χημικά αδρανές κάλυμμα από Teflon, γυαλί, ή εποξικό. Ο υδράργυρος, που είναι υγρός, τείνει να χρησιμοποιείται ως σφαιρικό σταγονίδιο σε επαφή με το διάλυμα.

Το μέγεθος και το σχήμα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου έχει επίσης επίδραση στη βολταμετρική απόκριση του ηλεκτροδίου. Το συνολικό ρεύμα που παρατηρείται σε ένα ηλεκτρόδιο σχετίζεται άμεσα με την επιφάνεια του, και τα ηλεκτρόδια σε σχήμα δίσκου με διάμετρο μεγαλύτερη από 100 mm, γενικά παράγουν εύκολα μετρούμενα ρεύματα (από κάποια μA έως κάποια mA). Τα ηλεκτρόδια διαστάσεων μικρότερων των 100 mm αναφέρονται γενικά ως μικροηλεκτρόδια, και αυτά τυπικά παράγουν ρεύματα στην περιοχή pA έως nA . Αν και τα συνολικά ρεύματα που παρατηρούνται στα μικροηλεκτρόδια είναι αρκετά μικρά για να απαιτήσουν εξειδικευμένο ηλεκτροχημικό εξοπλισμό, αυτά τα ηλεκτρόδια βρίσκουν χρήσεις σε εφαρμογές όπου το μέγεθος του δείγματος είναι αρκετά μικρό.

1.7.1.1. Ηλεκτρόδιο υδραργύρου

Αυτό είναι το πιο δημοφιλές ηλεκτρόδιο [38], το οποίο χρησιμοποιεί τον υγρό υδράργυρο ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Στην πιο κοινή περίπτωση, το ηλεκτρόδιο υδραργύρου που πέφτει, ο υδράργυρος αφήνεται να διοχετευθεί αργά μέσω ενός κατακόρυφου τριχοειδούς σωλήνα βυθισμένου στο ηλεκτροχημικό διάλυμα. Καθώς ο υδράργυρος εξέρχεται αργά από τον τριχοειδή σωλήνα, σχηματίζει μία μικρή σταγόνα με σχεδόν σφαιρικό σχήμα που έρχεται σε επαφή με το διάλυμα. Οι ηλεκτροδραστικοί

αναλύτες στο διάλυμα υφίστανται αντιδράσεις οξειδωσης ή αναγωγής στην επιφάνεια της σταγόνας.

Αυτή η διαμόρφωση των ηλεκτροδίων έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως ότι χρησιμοποιείται από πολύ παλιά αλλά και είναι μια επιφάνεια ηλεκτροδίων που μπορεί εύκολα να αναπαραχθεί. Πράγματι, στην περίπτωση που η επιφάνεια της σταγόνας υδραργύρου έχει μαζέψει ακαθαρσίες, η σταγόνα αφήνεται απλώς να πέσει στο δοκιμαστικό διάλυμα και αφήνεται να σχηματιστεί μια νέα σταγόνα στην έξοδο του τριχοειδούς σωλήνα. Σε υδατικά διαλύματα, το ηλεκτρόδιο υδραργύρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περισσότερο αρνητικά δυναμικά απ' ό,τι άλλα μέταλλα χωρίς παρεμβολή από την αναγωγή του ιόντος υδρογόνου. Τέλος, το ηλεκτρόδιο υδραργύρου παίζει σημαντικό ρόλο στην αναδιαλυτική βολταμετρία - μια τεχνική η οποία βασίζεται στην προσυμπύκνωση ενός ή περισσοτέρων αναλυτών σε ηλεκτρόδιο υδραργύρου και στη συνέχεια στη χωριστή ηλεκτρόλυση κάθε επιμέρους αναλυόμενης ουσίας εκτός του ηλεκτροδίου.

1.7.1.2. Ηλεκτρόδιο πλατίνας

Παρά το κόστος που σχετίζεται με αυτό το πολύτιμο μέταλλο, η πλατίνα είναι μια από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για την κατασκευή ηλεκτροδίων εργασίας. Η πλατίνα έχει το πλεονέκτημα ότι είναι ένα εύκολα επεξεργάσιμο μέταλλο που είναι ηλεκτροχημικά αδρανές. Σε υδατικό διάλυμα, το ηλεκτρόδιο πλατίνας είναι μια καλή επιλογή κατά την εργασία με θετικά δυναμικά, αλλά σε αρνητικά δυναμικά, οι παρεμβολές από την αναγωγή των ιόντων υδρογόνου είναι ένα πρόβλημα. Σε συστήματα αυστηρά άνυδρων οργανικών διαλυτών, η πλατίνα είναι η καλύτερη και πιο δημοφιλής επιλογή για το υλικό του ηλεκτροδίου εργασίας λόγω του εύρους του δυναμικού τόσο στις θετικές όσο και στις αρνητικές τιμές.

Ηλεκτρόδια πλατίνας μεγάλης διαμέτρου κατασκευάζονται γενικά με συγκόλληση ενός παχύ δίσκου πλατίνας στο τέλος μιας ράβδου ορείχαλκου, κατεργασία των δίσκων πλατίνας και ορείχαλκου έτσι ώστε να είναι ομόκεντροι και στη συνέχεια τοποθέτηση Teflon γύρω από τους δίσκους. Η επιφάνεια του λευκόχρυσου στη συνέχεια υπόκειται σε ένα φινίρισμα καθρέφτη χρησιμοποιώντας μια πάστα γυαλίσματος που περιέχει σωματίδια αλουμίνης. Όπως συμβαίνει με όλα τα στερεά μεταλλικά ηλεκτρόδια, η επιφάνεια πρέπει

να λειαινεται περιστασιακά για την απομάκρυνση επιφανειακών μολυσματικών ουσιών που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Τα ηλεκτρόδια δίσκου πλατίνας μικρότερης διαμέτρου και τα μικροηλεκτρόδια πλατίνας συνήθως κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας ένα περίβλημα καλωδίου πλατίνας, μικρού μήκους, σε μαλακό γυαλί. Η διάμετρος του προκύπτοντος δίσκου πλατίνας είναι ίδια με τη διάμετρο του χρησιμοποιούμενου σύρματος. Λόγω της σκληρότητας του γυαλίνου περιβλήματος, αυτά τα ηλεκτρόδια συνήθως γυαλίζονται χρησιμοποιώντας πάστα γυαλίσματος που περιέχει σωματίδια διαμαντιού.

Από τα στερεά μεταλλικά ηλεκτρόδια, είναι σίγουρα το πιο δημοφιλές λόγω της δυνατότητα εφαρμογής σε ένα ευρύ φάσμα ηλεκτροχημικών συστημάτων, ανθεκτικό και μακράς διάρκειας. Το πρωταρχικό μειονέκτημα του είναι ότι έχει περιορισμένη χρήση σε αρνητικά δυναμικά σε υδατικά διαλύματα.

1.7.1.3. Ηλεκτρόδια χρυσού

Τα χρυσά ηλεκτρόδια εργασίας σχεδιάζονται με σχεδόν πανομοιότυπο τρόπο με τα ηλεκτρόδια πλατίνας. Ο χρυσός είναι συνήθως λιγότερο ακριβός από την πλατίνα, αλλά δεν είναι ηλεκτροχημικά αδρανής. Η επιφάνεια ενός χρυσού ηλεκτροδίου υπόκειται σε οξείδωση σε μικρότερα θετικά δυναμικά και έτσι δεν είναι τόσο χρήσιμος όσο η πλατίνα.

1.7.1.4. Ηλεκτρόδια άνθρακα

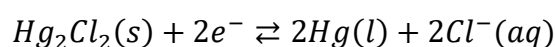
Διάφορες μορφές άνθρακα χρησιμοποιούνται ως υλικά ηλεκτροδίων εργασίας [39,40]. Τα ηλεκτρόδια άνθρακα χρησιμοποιούνται σε ένα αρκετά ευρύ πεδίο δυναμικού τόσο στις θετικές όσο και στις αρνητικές τιμές και το βασικό τους πλεονέκτημα έναντι των ηλεκτροδίων πλατίνας είναι η ικανότητα να δουλεύουν σε πιο αρνητικά δυναμικά σε υδατικά διαλύματα. Ηλεκτρόδια στερεού άνθρακα συνήθως κατασκευάζονται από υαλώδη άνθρακα ή πυρολυτικό γραφίτη, τα οποία είναι αρκετά ακριβά υλικά και είναι πιο δύσκολα στην επεξεργασία απ' ό,τι η πλατίνα ή ο χρυσός. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου άνθρακα συνήθως πρέπει να γυαλίζεται αρκετά συχνά και η επιφάνεια μερικές φορές πρέπει να "ενεργοποιηθεί" με διάφορες εμπειρικές μεθόδους προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη επίδοση από το ηλεκτρόδιο.

Ένα λιγότερο ακριβό ηλεκτρόδιο άνθρακα μπορεί να συντεθεί χρησιμοποιώντας πάστα άνθρακα [41]. Μία κυλινδρική εσοχή δημιουργείται σε ένα περίβλημα Teflon και μια ηλεκτρική επαφή τοποθετείται πίσω από την εσοχή. Κάθε φορά που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το ηλεκτρόδιο, η εσοχή είναι γεμάτη με μια πάστα που περιέχει σωματίδια άνθρακα, και στη συνέχεια η πάστα γυαλίζεται προσεκτικά σε μια ομαλή επιφάνεια σε σχήμα δίσκου. Η εργασία με ηλεκτρόδιο πάστας άνθρακα είναι τεχνικά πιο απαιτητική επειδή η πάστα μπορεί να καταστραφεί πολύ εύκολα μετά το γυάλισμα.

1.7.2 Ηλεκτρόδιο αναφοράς

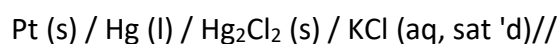
Το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου εργασίας σε ένα πείραμα βολταμετρίας πάντα ελέγχεται σε σχέση με κάποιο πρότυπο, και αυτό το πρότυπο είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ενώ η θερμοδυναμική κλίμακα των δυναμικών μισής αντίδρασης που βρίσκονται στα περισσότερα βιβλία μετρά τα δυναμικά των ηλεκτροδίων έναντι του ηλεκτροδίου αναφοράς "πρότυπου υδρογόνου" (SHE), στην πραγματικότητα το SHE είναι πάρα πολύ δύσκολο στη χρήση. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί και άλλα ηλεκτρόδια αναφοράς. Πειραματικές μετρήσεις δυναμικών γίνονται σε αυτά τα εναλλακτικά ηλεκτρόδια αναφοράς και στη συνέχεια τα δυναμικά είναι "διορθωμένα" με απλή προσθήκη ή αφαίρεση στο αντίστοιχο δυναμικό που μετρήθηκε με το SHE.

Γενικά, ένα από τα πιο διαθέσιμα ηλεκτρόδια αναφοράς για εργασία σε υδατικά διαλύματα είναι το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE). Η μισή αντίδραση που συμβαίνει στο εσωτερικό του SCE δίνεται παρακάτω.



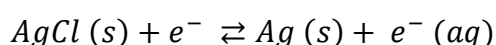
Στους 25 °C, το τυπικό δυναμικό για την μισή αντίδραση SCE είναι 0.2415V περισσότερο θετικό από το ηλεκτρόδιο αναφοράς SHE. Ένα δυναμικό που μετράται με χρήση ενός SCE μπορεί να αναφέρεται έναντι του SHE απλά προσθέτοντας 0.2415V σε αυτό.

Το ηλεκτρόδιο SCE πρέπει να είναι κατασκευασμένο από κατάλληλο κομμάτι γυαλιού το οποίο μπορεί να διατηρήσει μια μικρή ποσότητα υδραργύρου σε άμεση επαφή με στερεά πάστα καλομέλανος (Hg_2Cl_2), ενώ ταυτόχρονα διατηρεί την πάστα σε επαφή με ένα κορεσμένο υδατικό διάλυμα χλωριούχου καλίου. Ένας σύντομος συμβολισμός για το μισό κελί SCE έχει ως εξής:

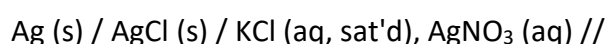


Η ηλεκτρική επαφή γίνεται με βύθιση ενός καλωδίου πλατίνας στον υγρό υδράργυρο, και το διάλυμα χλωριούχου καλίου διατηρεί ιοντική επαφή με το διάλυμα δοκιμής στο ηλεκτροχημικό κελί μέσω γέφυρας αλατιού ή πορώδους ύαλου. Τέτοια ηλεκτρόδια μπορεί να είναι "home made" ή αγορασμένα.

Άλλα χρήσιμα ηλεκτρόδια αναφοράς βασίζονται σε μισές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ένα ηλεκτρόδιο αργύρου. Για εργασία σε υδατικά συστήματα, το ηλεκτρόδιο αναφοράς "Ag / AgCl" είναι αρκετά δημοφιλές. Η μισή αντίδραση για αυτό το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει ως εξής:



Το πραγματικό δυναμικό που λαμβάνεται από το Ag / AgCl εξαρτάται μόνο από τη δραστηριότητα του ανιόντος χλωρίου. Για να χρησιμεύσει ως αναφορά, η δράση του χλωρίου πρέπει να διατηρηθεί σταθερή. Για να επιτευχθεί αυτό, ένα ασημένιο σύρμα (επικαλυμμένο με ένα στρώμα χλωριούχου αργύρου) εμβαπτίζεται σε ένα εσωτερικό διάλυμα κορεσμένο με χλωριούχο κάλιο. Η συγκέντρωση ιόντων χλωρίου παραμένει σταθερή στο όριο κορεσμού. Ο σύντομος συμβολισμός για αυτό το μισό κελί δίνεται παρακάτω:



Η ηλεκτρική επαφή γίνεται με απευθείας σύνδεση με το ασημένιο σύρμα και το διάλυμα εσωτερικού ηλεκτροδίου τοποθετείται σε ιοντική επαφή με το διάλυμα μέσω γέφυρας άλατος.

1.7.3 Βοηθητικό ηλεκτρόδιο

Σε συνηθισμένα κελιά δύο ηλεκτροδίων που έχουν μόνο ένα ηλεκτρόδιο εργασίας και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το ρεύμα υποχρεώνεται αναγκαστικά να ρέει διαμέσου του ηλεκτροδίου αναφοράς κάθε φορά που πραγματοποιείται μέτρηση. Εάν αρκετό ρεύμα ρέει μέσω ενός ηλεκτροδίου αναφοράς, η εσωτερική χημική του σύνθεση μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά, προκαλώντας στο δυναμικό της να απομακρύνεται από την αναμενόμενη τιμή. Για αυτό και για άλλους λόγους, είναι επιθυμητό να πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές μετρήσεις χωρίς το ρεύμα να ρέει μέσω του ηλεκτροδίου αναφοράς. Οι μοντέρνοι ποτενσιοστάτες τριών και τεσσάρων ηλεκτροδίων χρησιμοποιούν ένα κύκλωμα για να

αποτρέψουν αυτό από το να συμβεί, αλλά αυτό το κύκλωμα απαιτεί να εισαχθεί ένα πρόσθετο βοηθητικό ηλεκτρόδιο στο ηλεκτροχημικό κελί. Αυτό το βοηθητικό ηλεκτρόδιο παρέχει μια εναλλακτική διαδρομή για να μπορεί το ρεύμα να ακολουθήσει, έτσι ώστε μόνο ένα πολύ μικρό ρεύμα να ρέει μέσω του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο μπορεί να κατασκευαστεί από σχεδόν οποιοδήποτε υλικό χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε επιθυμητή γεωμετρία. Οι επιλογές σχεδιασμού βασίζονται συνήθως στην εύρεση ενός υλικού που είναι χημικά αδρανές στο συγκεκριμένο διάλυμα που μελετάται και είναι γενικά καλή ιδέα για το βοηθητικό ηλεκτρόδιο να έχει μεγάλη επιφάνεια. Στις περισσότερες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται ένα πηνίο από σύρμα πλατίνας, αλλά επίσης σύρμα από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό ή αλουμίνιο μπορεί να λειτουργήσει σε μη διαβρωτικά διαλύματα όπου η παρεμπόδιση των μεταλλικών κατιόντων δεν αποτελεί πρόβλημα. Αν το ηλεκτροχημικό κελί είναι κατασκευασμένο από μέταλλο, τότε το ίδιο το κελί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο.

Επειδή το ρεύμα ρέει στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο, ηλεκτροχημικές διεργασίες θα συμβαίνουν επίσης και εκεί. Αν το ηλεκτρόδιο εργασίας ανάγει κάτι, τότε το βοηθητικό ηλεκτρόδιο πρέπει να οξειδώνει κάτι και αντίστροφα. Τα προϊόντα που παράγονται στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο, εάν αφεθεί να διαχυθούν στο ηλεκτρόδιο εργασίας, μπορεί να επηρεάσει τις πειραματικές μετρήσεις. Όταν αυτό είναι πρόβλημα, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο τοποθετείται σε ένα ξεχωριστό μέρος που περιέχει διάλυμα ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε ιοντική επαφή με το κύριο διάλυμα μέσω ύαλου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ωστόσο, μπορεί να τοποθετηθεί το βοηθητικό ηλεκτρόδιο μέσα στο διάλυμα μαζί με τα ηλεκτρόδια αναφοράς και εργασίας.

2. Βασικές αρχές της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης

2.1 Περίπτωση σύνθετης αντίστασης

Η ιδέα της ηλεκτρικής αντίστασης εισήχθη για πρώτη φορά από τον Oliver Heaviside στη δεκαετία του 1880 και σύντομα αναπτύχθηκε μέσω διανυσματικών διαγραμμάτων και σύνθετης αναπαράστασης αριθμών από τους A. E. Kennelly και C. P. Steinmetz [42, σελ. 5]. Από τότε η τεχνική έχει γίνει γνωστή, κυρίως λόγω μιας σειράς επιστημονικών εξελίξεων

στον τομέα της ηλεκτροχημείας, βελτιώσεων στην απόδοση και τη διαθεσιμότητα των οργάνων, και αύξησης του φάσματος πρακτικών εφαρμογών.

Για παράδειγμα, η ανάπτυξη της θεωρίας διπλού στρώματος από τους Frumkin και Grahaime οδήγησε στην ανάπτυξη της μοντελοποίησης ισοδύναμου κυκλώματος (EC) στην αποτύπωση των δεδομένων σύνθετης αντίστασης από τους Randles και Warburg. Εκτενείς μελέτες ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε συνδυασμό με διάχυση (Gerisher) και φαινόμενα προσρόφησης (Erpelboin), επιδράσεις πορωδών επιφανειών (de Levie), και ανομοιόμορφη διασπορά κατανομής ρεύματος και δυναμικού (Newman), όλα είχαν ως αποτέλεσμα μια τεράστια επέκταση των ερευνών σχετικών με την εμπέδηση και άλλων παρόμοιων προβλημάτων [42]. Μαζί με την ανάπτυξη της θεωρίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, χρησιμοποιήθηκαν περίπλοκες μαθηματικές μέθοδοι για την ανάλυση δεδομένων, όπως π.χ. σχέσεις Kramers-Kronig και μη-γραμμική σύνθετη παλινδρόμηση [42,43]. Πρόοδοι στον ηλεκτροχημικό εξοπλισμό και την τεχνολογία των υπολογιστών που έχουν συμβεί τα τελευταία 30 χρόνια, επιτρέπουν ψηφιακές αυτοματοποιημένες μετρήσεις εμπέδησης, που μπορούν να γίνουν με καλύτερη ποιότητα, καλύτερο έλεγχο, και μεγαλύτερη ευελιξία απ'ότι ήταν διαθέσιμο κατά τη διάρκεια των πρώτων χρόνων της EIS. Κάποιος μπορεί να υποστηρίξει ότι αυτές οι εξελίξεις έφεραν επανάσταση στο πεδίο της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (και με ευρύτερη έννοια το πεδίο της ηλεκτροχημείας), επιτρέποντας την εφαρμογή της τεχνικής σε ένα μεγάλο αριθμό πρακτικών εφαρμογών. Μερικές από αυτές τις εφαρμογές, όπως η ανάλυση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μηχανισμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε πολυμερή και βιολογικά κυτταρικά αιωρήματα, έχουν δοκιμαστεί από τη δεκαετία του 1950 [44,45]. Άλλες, όπως οι μελέτες της επιφανειακής διάβρωσης και της ανάλυσης της κατάστασης των βιοϊατρικών εμφυτευμάτων, έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται σχετικά πρόσφατα [46,47,48,49].

Παρά τη συνεχώς αυξανόμενη χρήση της EIS στην ανάλυση πρακτικών και πειραματικών συστημάτων, η εμπέδηση (ή σύνθετη ηλεκτρική αντίσταση) παραμένει βασικά μια απλή έννοια. Η ηλεκτρική αντίσταση R σχετίζεται με την ικανότητα ενός στοιχείου κυκλώματος να αντιστέκεται στη ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Ο νόμος του Ohm (εξίσωση 2-1) ορίζει την αντίσταση από την άποψη της αναλογίας της τάσης εισόδου V και του ρεύματος εξόδου I :

$$R = \frac{V}{I} \quad (2-1)$$

Ενώ αυτή είναι μια πολύ γνωστή σχέση, η χρήση της περιορίζεται σε ένα μόνο στοιχείο κυκλώματος, την ιδανική αντίσταση. Μια ιδανική αντίσταση ακολουθεί το νόμο του Ohm σε όλα τα επίπεδα ρεύματος, τάσης και συχνότητας εναλλασσόμενου ρεύματος. Η χαρακτηριστική τιμή της αντίστασης R [ohm] είναι ανεξάρτητη από τη συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος και τα σήματα AC ρεύματος και τάσης, ακόμα και στην ιδανική αντίσταση, όπου είναι "σε φάση" μεταξύ τους. Υποθέτοντας ότι το υλικό ενός δείγματος είναι ιδανικά ομοιογενές και γεμίζει πλήρως τον όγκο που οριοθετείται από δύο εξωτερικούς αγωγούς ρεύματος (ηλεκτρόδια) με μια ορατή περιοχή A , που τοποθετούνται σε απόσταση d , όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Όταν εφαρμόζεται εξωτερική τάση V , ένα ομοιόμορφο ρεύμα I διέρχεται από το δείγμα και η αντίσταση ορίζεται ως:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (2-2)$$

όπου ρ [ohm·cm] είναι η χαρακτηριστική ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού, η οποία αντιπροσωπεύει την ικανότητά του να αντιστέκεται στη ροή του ρεύματος. Το αντίστροφο της αντίστασης ρ είναι η αγωγιμότητα σ [S/cm], που αντικατοπτρίζει την ικανότητα του υλικού να άγει ηλεκτρικό ρεύμα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων.

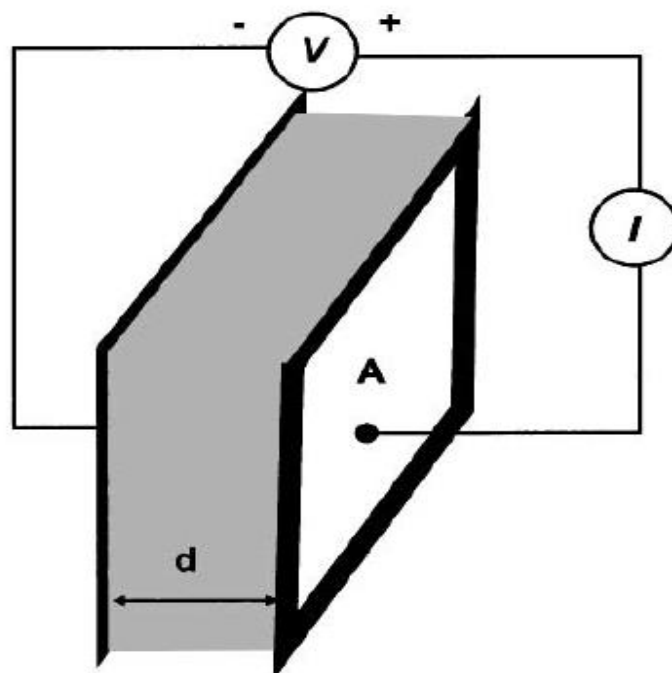
Μια ιδανική αντίσταση μπορεί να αντικατασταθεί στο κύκλωμα με ένα άλλο ιδανικό στοιχείο που απορρίπτει εντελώς οποιαδήποτε ροή ρεύματος. Αυτό το στοιχείο αναφέρεται ως "ιδανικός" πυκνωτής (ή "επαγωγέας"), ο οποίος αποθηκεύει μαγνητική ενέργεια, που δημιουργείται από ένα εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, που σχηματίζεται όταν δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από ένα μη-αγώγιμο (ή "διηλεκτρικό") μέσο. Τα σήματα εναλλασσόμενου ρεύματος και τάσης είναι εντελώς "εκτός φάσης" μεταξύ τους. Η τιμή της χωρητικότητας, που δίνεται σε Farads [F], εξαρτάται από την επιφάνεια A των ηλεκτροδίων, την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων d και τις ιδιότητες του διηλεκτρικού που παρουσιάζεται σε μια παράμετρο ϵ ως:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (2-3)$$

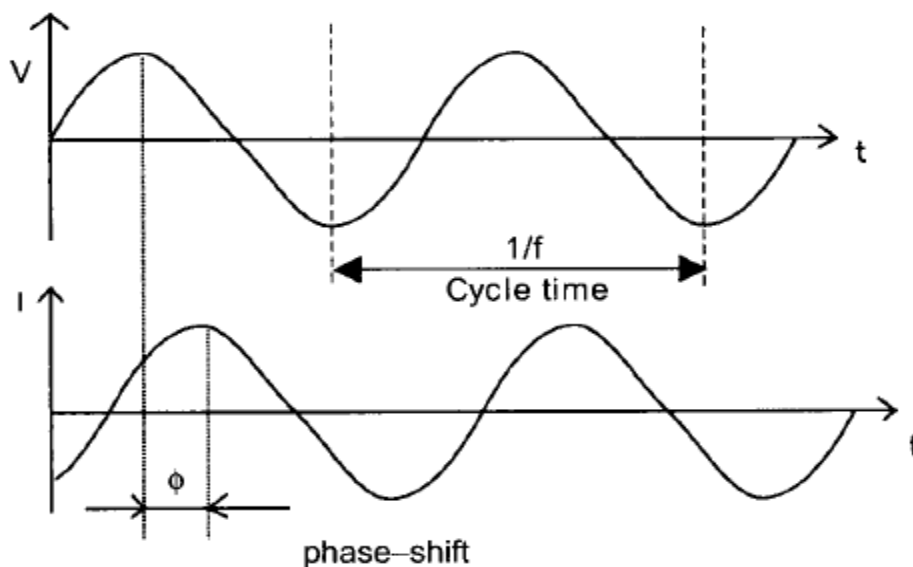
όπου ϵ_0 = σταθερή ηλεκτρική διαπερατότητα κενού ($8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm).

Η σχετική τιμή διαπερατότητας αντιπροσωπεύει μια χαρακτηριστική ικανότητα του υλικού για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτή η παράμετρος (συχνά αναφέρεται ως "διαπερατότητα" ή "διηλεκτρικό") είναι ουσιαστικά ένας πολλαπλασιαστικός συντελεστής της διηλεκτρικής σταθεράς του κενού ϵ_0 . Οι τιμές διαπερατότητας διαφέρουν στα διάφορα μέσα: 80.1 (στους 20 °C) για νερό, μεταξύ 2 και 8 για πολλά πολυμερή, και 1 για ένα ιδανικό κενό. Ένα τυπικό πείραμα EIS, όπου αναλύονται χαρακτηριστικά του υλικού όπως η αγωγιμότητα, η αντίσταση και η διαπερατότητα, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1.

Η σύνθετη αντίσταση είναι μια γενικότερη έννοια από την καθαρή αντίσταση ή την χωρητικότητα, καθώς λαμβάνει υπόψη τις διαφορές φάσης μεταξύ της τάσης εισόδου και του ρεύματος εξόδου. Όπως η αντίσταση, η σύνθετη αντίσταση είναι η αναλογία μεταξύ τάσης και ρεύματος, αποδεικνύοντας την ικανότητα ενός κυκλώματος να αντισταθεί στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, που αντιπροσωπεύεται από τον όρο "πραγματική αντίσταση", αλλά επίσης δείχνει την ικανότητα ενός κυκλώματος να αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια, που αντιπροσωπεύεται στον όρο "φανταστική αντίσταση". Η εμπέδηση μπορεί να οριστεί ως μία σύνθετη αντίσταση που συναντάται όταν το ρεύμα ρέει μέσω ενός κυκλώματος που αποτελείται από διάφορες αντιστάσεις, πυκνωτές και επαγωγείς. Ο ορισμός αυτός εφαρμόζεται τόσο στο συνεχές ρεύμα (DC) αλλά και στο εναλλασσόμενο (AC).



Σχήμα 2.1: Βασικό πείραμα εμπέδησης



Σχήμα 2.2: Πείραμα σύνθετης αντίστασης: ημιτονοειδής τάση εισόδου V σε μία μόνο συχνότητα f και απόκριση ρεύματος I.

Σε πειραματικές διατάξεις, η ηλεκτροχημική εμπέδηση κανονικά μετριέται με τη χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος, τάσης V με μικρό πλάτος V_A (εκφρασμένο σε βολτ) που εφαρμόζεται σε συχνότητα f (εκφρασμένη σε Hz). Η τάση $V(t)$, εκφράζεται ως συνάρτηση του χρόνου t και έχει τη μορφή:

$$V(t) = V_A \sin(2\pi ft) = V_A \sin(\omega t) \quad (2-4)$$

Σε αυτή την εξίσωση, εισάγεται μια "ακτινική συχνότητα" ω της εφαρμοζόμενης τάσης (εκφρασμένη σε ακτίνια/δευτερόλεπτο (rad/s)), η οποία σχετίζεται με την εφαρμοζόμενη συχνότητα AC f σύμφωνα με τη σχέση $\omega=2\pi f$.

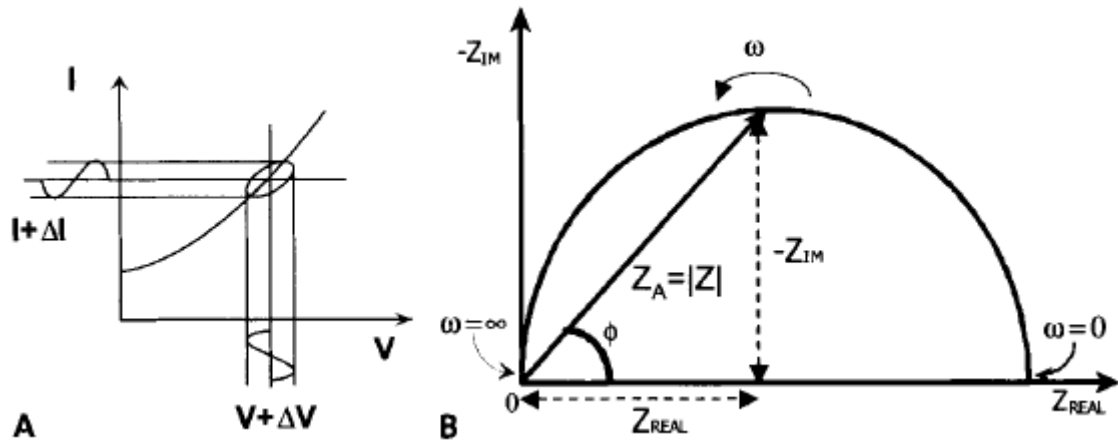
Σε ένα γραμμικό σύστημα, η απόκριση του ρεύματος σε μία ημιτονοειδή τάση εισόδου θα είναι ημιτονοειδής στην ίδια συχνότητα αλλά "μετατοπισμένη στη φάση" (είτε προς τα εμπρός είτε προς τα πίσω, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του συστήματος) – όπως καθορίζεται από την αναλογία των συνιστωσών χωρητικότητας και αντίστασης του ρεύματος εξόδου (σχήμα 2.2). Σε ένα γραμμικό σύστημα, η απόκριση ρεύματος $I(t)$ μετατοπίζεται σε φάση (ϕ) και έχει διαφορετικό πλάτος, I_A :

$$I(t) = I_A \sin(\omega t + \phi) \quad (2-5)$$

Μια έκφραση ανάλογη με το νόμο του Ohm μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τη σύνθετη αντίσταση του συστήματος σαν λόγο τάσης εισόδου $V(t)$ και μετρούμενου ρεύματος εξόδου $I(t)$:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \varphi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (2-6)$$

Συνεπώς, η σύνθετη αντίσταση εκφράζεται σε απόλυτη τιμή, $Z_A = |Z|$ και μια μετατόπιση φάσης, φ . Αν σχεδιάσουμε το εφαρμοζόμενο ημιτονοειδές σήμα τάσης στον άξονα x ενός γραφήματος και το σήμα ημιτονοειδούς ρεύματος $I(t)$ στον άξονα y , θα εμφανιστεί ένα ωοειδές σχήμα γνωστό ως "σχήμα Lissajous" (σχήμα 2.3Α).



Σχήμα 2.3: Αποτύπωση δεδομένων σύνθετης αντίστασης: Α. Σχήμα Lissajous Β. Διάγραμμα σύνθετης αντίστασης.

Η ανάλυση των σχημάτων Lissajous σε οθόνες παλμογράφου ήταν η αποδεκτή μέθοδος μέτρησης της επέδησης πριν από τη διαθεσιμότητα των ενισχυτών και των αναλυτών απόκρισης συχνότητας (Frequency Response Analyzer – FRA). Ο σύγχρονος εξοπλισμός επιτρέπει την αυτοματοποίηση κατά την εφαρμογή την τάσης εισόδου με διάφορες συχνότητες και τη συλλογή των αποκρίσεων της εμπέδησης και του ρεύματος εξόδου καθώς η συχνότητα σαρώνεται από πολύ υψηλές τιμές (MHz-GHz), όπου η διάρκεια του σήματος είναι σε μs και ns , έως πολύ χαμηλές συχνότητες (μHz) με διάρκεια της τάξης των ωρών.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Euler:

$$e^{\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (2-7)$$

είναι δυνατόν να εκφραστεί η εμπέδηση σαν μια σύνθετη συνάρτηση. Το δυναμικό $V(t)$ και το ρεύμα $I(t)$ περιγράφονται αντίστοιχα ως:

$$V(t) = V_A e^{i\omega t} \quad (2-8)$$

$$I(t) = I_A e^{i\omega t - i\varphi} \quad (2-9)$$

Η σύνθετη αντίσταση αντιπροσωπεύεται τότε ως μιγαδικός αριθμός που μπορεί επίσης να εκφραστεί σε μαθηματικά ως συνδυασμός "πραγματικού" (Z_{REAL}) και "φανταστικού" (Z_{IM}) μέρους (σχήμα 2.3B):

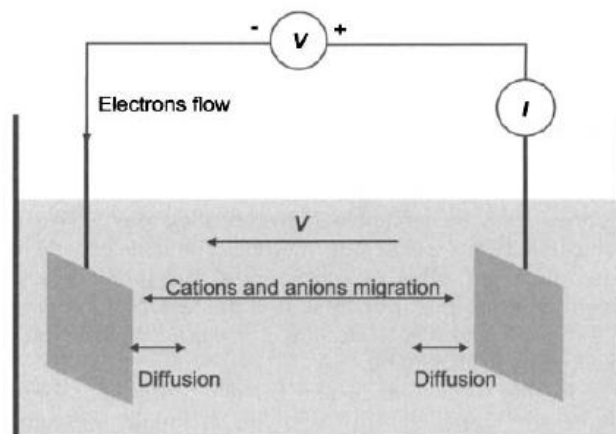
$$Z^* = \frac{V}{I} = Z_A e^{i\varphi} = Z_A (\cos\varphi + i\sin\varphi) = Z_{\text{REAL}} + iZ_{\text{IM}} \quad (2-10)$$

και η γωνία φάσης φ σε μια επιλεγμένη ακτινική συχνότητα ω είναι ο λόγος του φανταστικού προς το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης:

$$\tan \varphi = \frac{Z_{\text{IM}}}{Z_{\text{REAL}}} \quad \text{ή} \quad \varphi = \arctan \left(\frac{Z_{\text{IM}}}{Z_{\text{REAL}}} \right) \quad (2-11)$$

2.2 Ηλεκτροχημικό πείραμα: μεταφορά φορτίου και υλικού

Στο βασικό ηλεκτροχημικό πείραμα υπάρχουν τουλάχιστον δύο ηλεκτρόδια οριοθετώντας ένα δείγμα (όπως ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη) με εξωτερική διαφορά δυναμικού (τάσης) V μεταξύ των δύο (Σχήμα 2.4). Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, το ρεύμα I διέρχεται από ένα πλήρες κύκλωμα, μεταφέρεται από τα ηλεκτρόνια στους μεταλλικούς αγωγούς, τα ηλεκτρόδια και μέσω της ανταλλαγής ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να μετακινούνται στις ζώνες αγωγιμότητας μέσα στο μέταλλο. Ένα ρεύμα που φαίνεται να ρέει γρήγορα δεν οφείλεται στην «πολύ γρήγορη» ταχύτητα των ηλεκτρονίων στους μεταλλικούς αγωγούς (που μάλλον είναι αρκετά αργή, περίπου 0.3 mm/sec), αλλά επειδή υπάρχουν διαφορετικά ηλεκτρόνια που εισέρχονται και εξέρχονται από έναν αγωγό. Γενικά, όταν ένα ηλεκτρόνιο τροφοδοτείται σε ένα άκρο σύρματος, ένα "άλλο" ηλεκτρόνιο βγαίνει από το άλλο άκρο.



Σχήμα 2.4: Το βασικό ηλεκτροχημικό πείραμα με διάφορες μεταφορές υλικού.

Ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, όπως νερό με πρόσθετα ιονικά άλατα, είναι ένα από τα πιο κοινά δείγματα που ερευνήθηκαν από την EIS. Μια μέση ταχύτητα ανταλλαγής ιόντων σε υδατικό διάλυμα είναι της τάξης των 10 nm/sec. Η αντίσταση στο ρεύμα ανταλλαγής ιόντων στο υδατικό διάλυμα εντός του εύρους συχνοτήτων μιας τυπικής μέτρησης σύνθετης αντίστασης μπορεί να απλουστευθεί από έναν όρο "αντίσταση διαλύματος" R_{sol} (σχήμα 2.6). Το ρεύμα στο διάλυμα μεταφέρεται κυρίως από την ανταλλαγή ιόντων, η οποία εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη εξωτερική τάση V (που συχνά αναφέρεται στην ηλεκτροχημική βιβλιογραφία ως "διαφορά ηλεκτροχημικού δυναμικού $\Delta\phi$ "). Για διαδικασίες ανταλλαγής ιόντων που περιλαμβάνουν ηλεκτροενεργό στοιχείο τύπου i , η εξίσωση Kohlrausch ισχύει όπως η εξίσωση του γνωστού νόμου του Ohm, και για τη ροή των φορτισμένων στοιχείων J_i [mol/sec] υπό την επίδραση της παραγωγού $\Delta\phi/\Delta x$ του ηλεκτροχημικού δυναμικού:

$$J_i = \frac{\Delta V(x)}{\Delta x} AF \sum z_i u_i C_i^* = \frac{\Delta\phi(x)}{\Delta x} A \sum \sigma_i \quad (2-12)$$

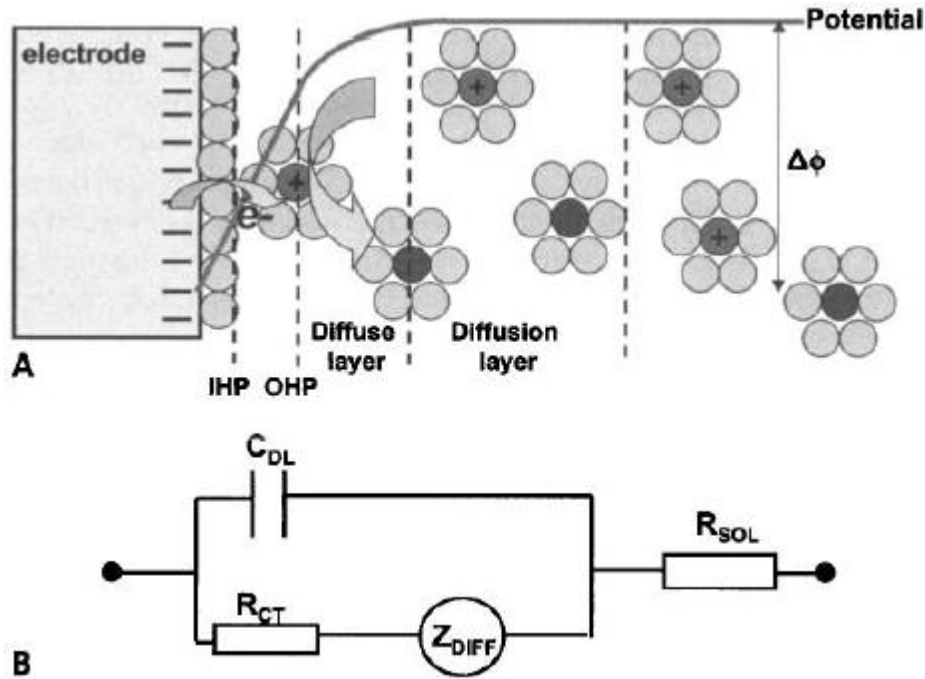
Όπου: A =επιφάνεια ηλεκτροδίου, z_i =πλήρες φορτίο ηλεκτροενεργών στοιχείων τύπου i , F = φαρανταϊκή σταθερά (96500 C/mol) που αντιπροσωπεύει ελεύθερο φορτίο 1 mol στοιχειωδών φορτίων, C^* =συγκέντρωση (mol/cm³) ιόντων σε διάλυμα που συμμετέχουν στην ανταλλαγή, u_i = η κινητική σταθερά, και $\sigma_i = F \sum z_i u_i C_i^*$, η αγωγιμότητα του διαλύματος αυτού του τύπου ιόντων [Sm/cm].

Άλλοι τύποι δειγμάτων μπορούν να υποβληθούν σε ηλεκτροχημική ανάλυση, όπως υδατικά και μη διαλύματα κολλοειδών σωματιδίων μεγέθους ~1μm, όπου ένα φορτισμένο διπλό στρώμα "αντίθετων ιόντων" περιβάλλει κάθε σωματίδιο και τα σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν ως "μακρο-ιόντα". Τα κολλοειδή σωματίδια θα μετακινηθούν και θα συμβάλουν στην αγωγιμότητα του διαλύματος. Τέλος, οι ημιαγωγοί έχουν "απαγορευμένα κενά" που εμποδίζουν την είσοδο ηλεκτρονίων στις ζώνες αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα τη χαμηλή αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά και επιλεκτικά με προσθήκη προσμίξεων.

Στην επαφή ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη που χωρίζει τα ηλεκτρόδια από το δείγμα, υπάρχει μετατόπιση φορτίου - μία μετάβαση μεταξύ ηλεκτρονιακής και ιοντικής αγωγιμότητας. Η μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου στη διεπαφή διαλύματος / ηλεκτροδίου

συνοδεύεται από μία ηλεκτροχημική αντίδραση σε κάθε ηλεκτρόδιο, φαινόμενο που είναι γνωστό ως ηλεκτρόλυση. Η ηλεκτροχημική εκφόρτιση του κάθε είδους στην διεπαφή καθορίζεται από τις ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους, όπως την ικανότητα τους να απελευθερώνουν ή να δέχονται ένα ηλεκτρόνιο σε κάποια τάση. Το δυναμικό των ηλεκτροδίων είναι ουσιαστικά ένα μέτρο περίσσειας ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι φορτισμένο αρνητικά, ή έλλειψη ηλεκτρονίων σε θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Σε ηλεκτρικούς όρους, η σύνθετη αντίσταση του συστήματος στο συνδυασμένο ρεύμα που παράγεται από τις διεργασίες εκφόρτισης που συμβαίνουν σε μια διεπιφάνεια "Helmholtz", πάχους μερικών nm, μπορεί να αναπαρασταθεί από την αποκαλούμενη αντίσταση μεταφοράς φορτίου R_{CT} (Σχήμα 2.5).

Ως αποτέλεσμα των ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων, μπορούν να συμβούν φαινόμενα εξάντλησης ή συσσώρευσης ύλης και φορτίου δίπλα στα ηλεκτρόδια. Αυτή η αντίδραση καταναλώνει ή απελευθερώνει επιπρόσθετα ιόντα ή ουδέτερα είδη από ή στο διάλυμα, το οποίο προκύπτει σε παράγοντα συγκέντρωσης όταν η συγκέντρωση του είδους στο διάλυμα είναι διαφορετική από εκείνη που βρίσκεται κοντά στα ηλεκτρόδια. Ωστόσο, όλα τα στοιχεία προσπαθούν πάντα να διατηρήσουν ίση κατανομή συγκέντρωσης μέσα σε οποιοδήποτε όγκο δείγματος. Για παράδειγμα, όταν η διαφορά συγκέντρωσης που δημιουργείται κοντά στα ηλεκτρόδια ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης του στοιχείου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, τα πιο άφθονα στοιχεία του διαλύματος προσπαθούν πάντα να αναπληρώσουν τα στοιχεία που έχουν εξαντληθεί στη διεπαφή με κίνηση ή "διάχυση" στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Εναλλακτικά, η απελευθέρωση νέων στοιχείων ως αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης οδηγεί στη διάχυσή τους από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα όπου η συγκέντρωσή τους είναι χαμηλότερη από εκείνη στη διεπαφή ηλεκτροδίου-διαλύματος. Αυτή η διαφορά συγκέντρωσης έχει ως αποτέλεσμα τη διεξαγωγή μιας διάχυσης μάζας που οδηγεί σε ένα παχύ «στρώμα διάχυσης» που μπορεί να μετρηθεί με ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης και αντιπροσωπεύεται από ένα σύνθετο στοιχείο σύνθετης αντίστασης Z_{DIFF} .



Σχήμα 2.5 : Α. Διεπιφανειακή ηλεκτροχημική αντίδραση με διάχυση και στοιχεία του διπλού στρώματος Β. Αντιπροσωπευτικό ηλεκτρικό κύκλωμα

Πολλά στοιχεία που εναποτίθενται επίσης στη διεπαφή δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρόλυση στο δυναμικό των ηλεκτροδίων. Τα φορτία αυτών των στοιχείων ισοσταθμίζονται με φορτία ηλεκτρονίων της αντίθετης πλευράς της διεπαφής του ηλεκτροδίου, δημιουργώντας μια "χωρητικότητα διπλού στρώματος" με τιμή C_{DL} . Σε αγώγιμο διάλυμα, ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο μόλις το ηλεκτρόδιο διαβρέχεται. Σε όλες τις διεπαφές (όπως οι περιοχές μετάβασης μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διαλύματος, πηκτής, μεταξύ του διαλύματος και της επιφάνειας ενός κolloειδούς σωματιδίου, ή μέσα στο δείγμα) θα υπάρχει μη ομοιόμορφη κατανομή των φορτίων και συνεπώς ένας παράγοντας ηλεκτροχημικού δυναμικού. Το χωρητικό στοιχείο δημιουργείται από στοιχεία διαφορετικά από αυτά που αποφορτίζονται και διαχέονται στο ηλεκτρόδιο, δημιουργώντας ένα παράλληλο ηλεκτρικό "μονοπάτι". Ως εκ τούτου, η χωρητικότητα διπλού στρώματος τοποθετείται παράλληλα με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου και τη διαδρομή διάχυσης (Σχήμα 2.6). Οι θεωρίες των Maxwell-Wagner, Helmholtz, Gouy-Charman, Stern και Grahame έχουν χρησιμοποιηθεί για να περιγράψουν το διεπιφανειακό δυναμικό και το δυναμικό διπλού στρώματος [50].

3. Γραφική αναπαράσταση Nyquist και Bode των δεδομένων της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης

Εάν υπάρχει ημιτονοειδής τάση η οποία εφαρμόζεται σε μια αντίσταση R , τότε η μετρούμενη σύνθετη αντίσταση είναι σταθερή σε όλες τις συχνότητες και ίση με $Z^*=R$ και το μέτρο της $|Z|=R$. Αν εφαρμόζεται η ημιτονοειδής τάση σε έναν καθαρό πυκνωτή, η μετρούμενη εμπέδηση μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με τη σχέση $Z^*=-j/(\omega C)$, όπου C είναι η χωρητικότητα. Το μέτρο της σύνθετης αντίστασης για έναν καθαρό πυκνωτή είναι $|Z|=1/(\omega C)$. Αυτή η αντίσταση εξαρτάται από τη συχνότητα και είναι εξ ολοκλήρου χωρητική.

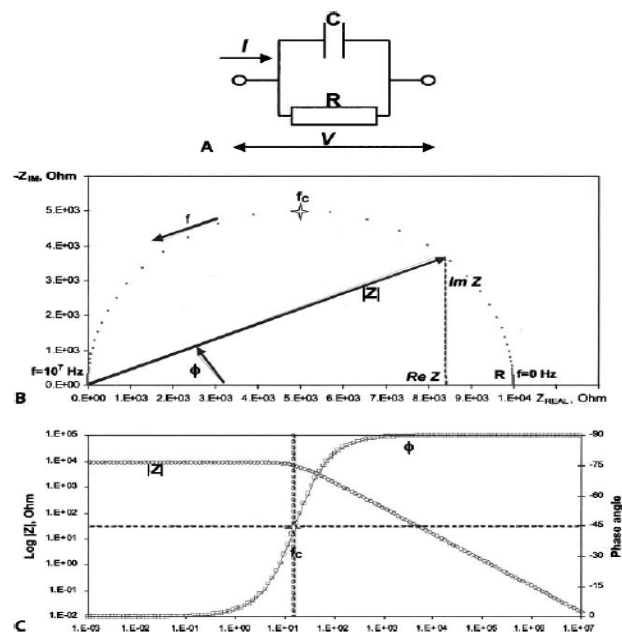
Πολλά ρεαλιστικά συστήματα δεν μπορούν να αναπαρασταθούν από έναν ιδανικό αντιστάτη ή πυκνωτή αλλά από ένα κύκλωμα που συνδυάζει αντιστασιακά και χωρητικά στοιχεία. Ένα τυπικό κύκλωμα είναι το κύκλωμα $R|C$, που αντιπροσωπεύεται από έναν παράλληλο συνδυασμό μιας ιδανικής αντίστασης $R=10000 \text{ ohm}$ και ενός ιδανικού πυκνωτή $C=1 \text{ }\mu\text{F}$ (Σχήμα 3.1A). Οι αντιστάσεις των δύο παράλληλων κλάδων αυτού του κυκλώματος είναι ίσες με μια σταθερή αντίσταση R και $-j/(\omega C)$, αντίστοιχα. Σύμφωνα με το νόμο του Kirchhoff για ένα παράλληλο κύκλωμα, τα δυναμικά και στα δύο στοιχεία κυκλώματος είναι ίσα, ενώ το συνολικό ρεύμα μπορεί να υπολογιστεί από το άθροισμα των ρευμάτων που ρέουν μέσω των κλάδων αντιστάσεων και πυκνωτών:

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z^*} = \frac{V(t)}{R} - \frac{\omega CV(t)}{j} = V(t) \left[\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right] = V(t) \frac{1 + (\omega RC)^2}{R - j\omega R^2 C} \quad (3-1)$$

Η έκφραση για την προκύπτουσα σύνθετη αντίσταση $Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ αποτελείται από "πραγματικά" και "φανταστικά" μέρη. Αν το πραγματικό μέρος $Z_{\text{REAL}}(\omega) = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$ απεικονίζεται στον άξονα x και το φανταστικό $Z_{\text{IM}}(\omega) = -\frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ στον άξονα y ενός χάρτη, σχηματίζεται το λεγόμενο "διάγραμμα Nyquist". Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1B, αυτό το διάγραμμα έχει σχήμα ημικυκλίου. Σε αυτό το διάγραμμα ο άξονας y επιλέχθηκε με αρνητική βαθμονόμηση και ότι κάθε σημείο στο διάγραμμα Nyquist είναι η σύνθετη αντίσταση σε μία συχνότητα [51]. Το σχήμα 3.1B έχει επισημανθεί ειδικά για να το δείξει ότι τα δεδομένα χαμηλής συχνότητας βρίσκονται στη δεξιά πλευρά του διαγράμματος και αυτά από τις υψηλότερες συχνότητες είναι στα αριστερά. Αυτό

ισχύει συχνά για τα δεδομένα του EIS, όπου η αντίσταση συνήθως πέφτει καθώς αυξάνεται η συχνότητα, αλλά δεν ισχύει πάντα για όλα τα κυκλώματα και για όλες τις συχνότητες AC. Στο διάγραμμα Nyquist η σύνθετη αντίσταση μπορεί να αναπαρασταθεί ως διάνυσμα μήκους $|Z|$. Η γωνία μεταξύ αυτού του διανύσματος και του άξονα x είναι ϕ , ή "γωνία φάσης", η οποία έχει επίσης μια αρνητική τιμή, όπως (από την εξίσωση 1-11):

$$\phi = \arctan \frac{Z_{IM}}{Z_{REAL}} \quad (3-2)$$



Σχήμα 3.1 : Α. Ισοδύναμο κύκλωμα Β. Διάγραμμα Nyquist Γ. Διαγράμματα Bode με διάνυσμα εμπέδησης για το κύκλωμα R|C.

Υπάρχει μια παράμετρος $\tau=RC$ που ονομάζεται "σταθερά χρόνου", η οποία συσχετίζεται με αυτό το κύκλωμα και μια αντίστοιχη "χαρακτηριστική κυκλική" συχνότητα $\omega_c=1/\tau$ και "χαρακτηριστική συχνότητα" $f_c=1/2\pi RC=15.9$ Hz. Σε πολύ υψηλές συχνότητες η αντίσταση είναι εντελώς χωρητική, ενώ στις χαμηλές συχνότητες καθίσταται εντελώς αντιστάσιμη και προσεγγίζει την τιμή του R, που ισούται με τη διάμετρο του ημικυκλίου στο διάγραμμα Nyquist. Η γωνία φάσης ϕ τείνει προς -90° σε υψηλή συχνότητα και προς 0° σε χαμηλή συχνότητα και η κρίσιμη συχνότητα f_c αντιστοιχεί σε μια μετάβαση στο μέσο σημείο, όπου η γωνία φάσης είναι -45° και $Z_{IM}=Z_{REAL}=R/2$.

Τα διαγράμματα Nyquist έχουν αποδειχθεί πολύ χρήσιμα για την εκτίμηση των παραμέτρων σύνθετης αντίστασης. Τα φάσματα εμπέδησης συχνά εμφανίζονται ως απλά ή

πολλαπλά τόξα στο διάγραμμα. Τα διαγράμματα Nyquist είναι επίσης πολύ δημοφιλή, διότι το σχήμα τους αποδίδει πληροφορία για πιθανούς μηχανισμούς αγωγιμότητας. Για παράδειγμα, εάν η γραφική παράσταση είναι ένα τέλειο ημικύκλιο (Σχήμα 3.1B), η απόκριση σύνθετης αντίστασης αντιστοιχεί σε μία μόνο διεργασία μεταφοράς φορτίου. Ένα ημικύκλιο που δεν είναι τέλειο, υποδεικνύει ότι απαιτείται ένα πιο λεπτομερές μοντέλο και ότι απαιτούνται περισσότερες από μία χρονικές σταθερές για την περιγραφή μιας διαδικασίας.

Ωστόσο, οι πληροφορίες που παρουσιάζει το διάγραμμα Nyquist δεν είναι πλήρεις, δεδομένου ότι δεν υπάρχει συνήθως καμία λεπτομερής ένδειξη της συχνότητας στην οποία η σύνθετη αντίσταση μετράται για κάθε σημείο. Για λεπτομερή παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων, τα σημεία στο διάγραμμα Nyquist πρέπει να φέρουν τις αντίστοιχες τιμές συχνότητας. Το διάγραμμα Nyquist καθιστά επίσης τον προσδιορισμό των χαμηλών τιμών σύνθετης αντίστασης (συνήθως παρατηρείται σε πολύ υψηλές συχνότητες) πολύ δύσκολο.

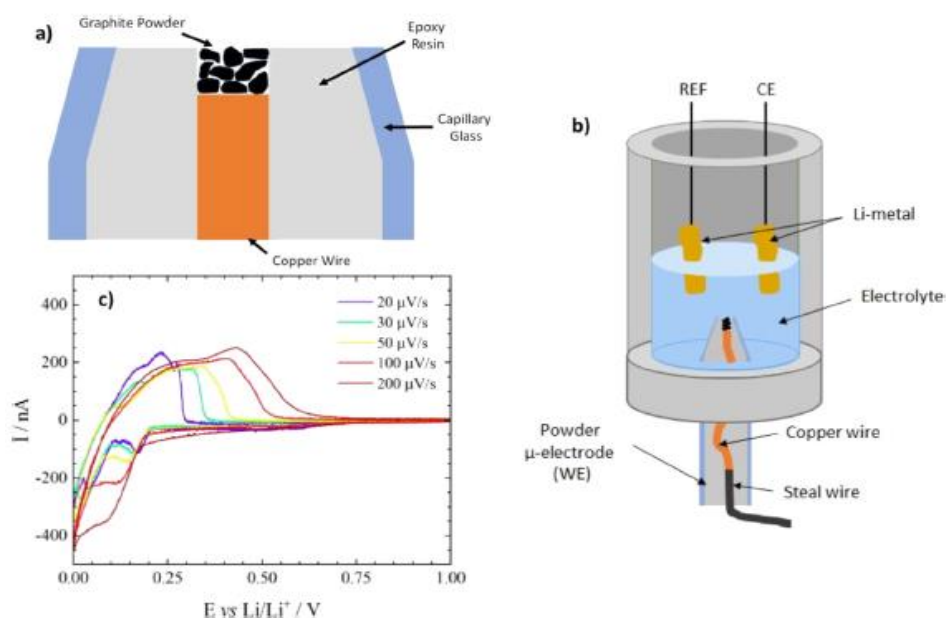
Μια άλλη μορφή μεθόδου παρουσίασης δεδομένων είναι το διάγραμμα "Bode". Πιο συχνά, δείχνει μια γραφική παράσταση της γωνίας φάσης και του λογαρίθμου της σύνθετης αντίστασης ως συνάρτηση του λογαρίθμου της συχνότητας. Το διάγραμμα Bode για το ηλεκτρικό κύκλωμα του σχήματος 3.1A παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1C. Σε αντίθεση με το διάγραμμα Nyquist, το διάγραμμα Bode εμφανίζει ρητά τις πληροφορίες της συχνότητας και αποκαλύπτει μία σημαντική συμπεριφορά της χαμηλής σύνθετης αντίστασης που παρατηρείται στις υψηλές συχνότητες. Η κλίση της μετάβασης μεταξύ ασυμπτωτικών χαμηλής συχνότητας και υψηλής συχνότητας μπορεί να προσφέρει χρήσιμες λειτουργίες πληροφορίες σχετικά με τη φύση της εμπέδησης αν οι χρονικές σταθερές είναι καλά διαχωρισμένες. Η δημοτικότητα των διαγραμμάτων Bode βασίζεται στη χρησιμότητά τους στην ανάλυση κυκλώματος. Τα διαγράμματα γωνίας φάσης είναι ευαίσθητα στις παραμέτρους του συστήματος και ως εκ τούτου παρέχουν ένα καλό μέσο σύγκρισης του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ωστόσο, για πιο περίπλοκα ηλεκτροχημικά συστήματα που παρουσιάζουν επιπλέον συνιστώσες σύνθετης αντίστασης, τα διαγράμματα Bode καθιστούν συχνά δύσκολη την εκτίμηση χαρακτηριστικών συχνοτήτων.

4. Σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση

4.1 Έρευνες κυκλικής βολταμετρίας και ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης

Τα ερευνητικά ενδιαφέροντα περιλαμβάνουν τη μελέτη των αντιδραστικών ενδιάμεσων που σχηματίζονται όταν η ένωση ανάγεται ή οξειδώνεται ηλεκτροχημικά. Η εφαρμογή των χημικώς τροποποιημένων ηλεκτροδίων στην ηλεκτροανάλυση προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα λόγω των ιδιοτήτων της επιφανείας του ηλεκτροδίου. Ως εκ τούτου, υπήρξε ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη δημιουργία χημικά τροποποιημένων επιφανειών ηλεκτροδίων που διαφέρουν από τις αντίστοιχες γυμνές επιφάνειες. Η βιβλιογραφική έρευνα αποκαλύπτει τις ακόλουθες αναφορές.

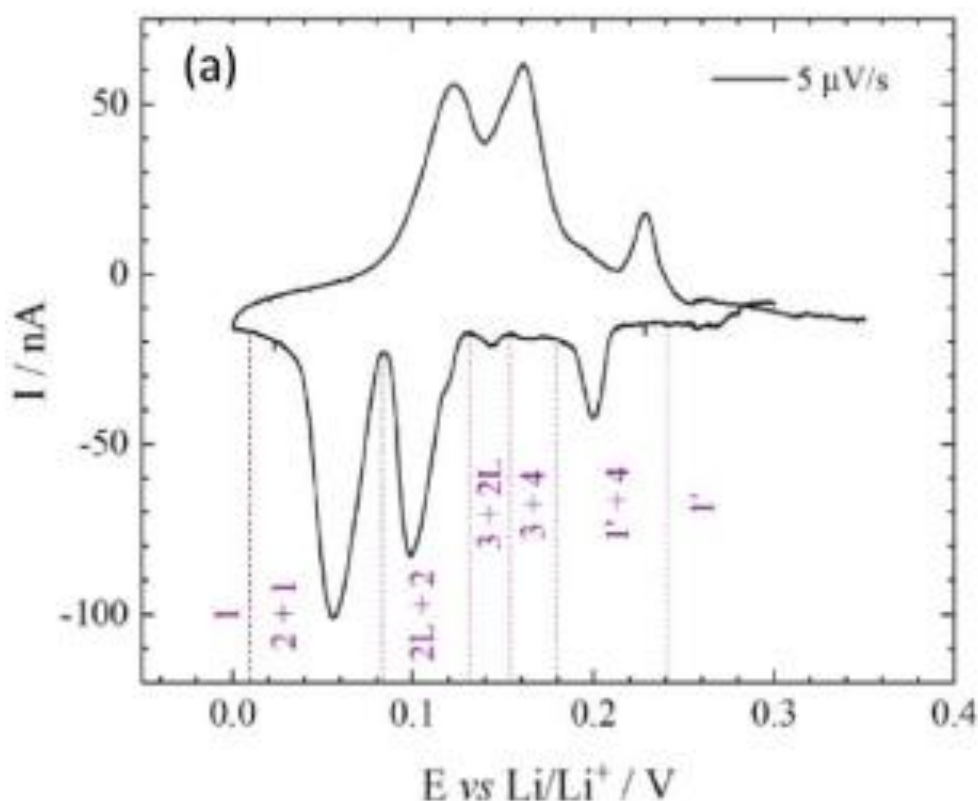
Ο Gruet και άλλοι [52] μελέτησαν την απόκριση ηλεκτροδίων από σκόνη γραφίτη στο Li σε διάλυμα 1.2M LiPF₆ σε διάλυμα ηλεκτρολύτη EC:EMC (Σχήμα 4.1) με τις τεχνικές της κυκλικής βολταμετρίας (CV) και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS). Το πλεονέκτημα της χρήσης των ηλεκτροδίων σκόνης είναι η δυνατότητα της εύκολης μελέτης του γραφίτη και του προσδιορισμού των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών της δράσης του Li. Η χρήση της CV σε πολύ μικρούς ρυθμούς σάρωσης τους επιτρέπει να εκτιμήσουν το συντελεστή διάχυσης του λιθίου μέσα στο γραφίτη. Η πυκνότητα του ρεύματος επίσης προσδιορίστηκε με τις μετρήσεις EIS.



Σχήμα 4.1 (a) Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροδίου; (b) Πειραματική διάταξη όπου το ηλεκτρόδιο είναι εμβαιπτισμένο σε διάλυμα 1.2M LiPF₆ EC:EMC (3:7); (c) Κυκλική βολταμετρία στο ηλεκτρόδιο συναρτήσεως του ρυθμού σάρωσης.

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες συμπεριφοράς του γραφίτη ως προς το Li μελετήθηκαν πρώτα με κυκλική βολταμετρία σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης ξεκινώντας από 1 V/Li/Li⁺ (σχήμα 4.1c). Κατά τις σαρώσεις αναγωγής, παρατηρήθηκε μικρή διαφορά στα γραφήματα πάνω από 0.6 V/Li/Li⁺, ενώ από 0 έως 0.2 V/Li/Li⁺ οι κορυφές που παρατηρούνται είναι αρκετά πιο ευδιάκριτες.

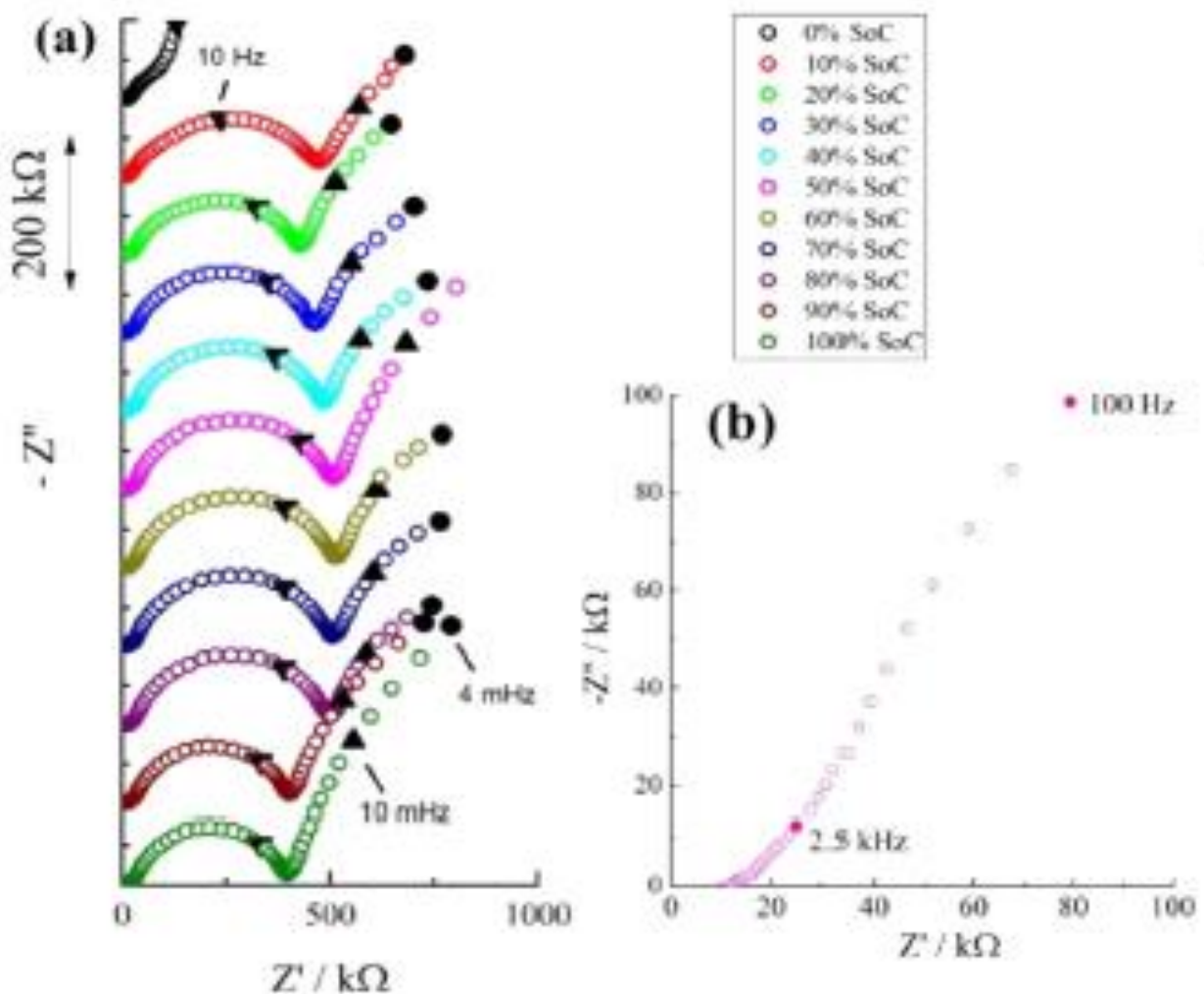
Όταν η κυκλική βολταμετρία έγινε με ρυθμό σάρωσης 20μV/s, παρατηρήθηκαν 2 κορυφές. Παρόλα αυτά, για δυναμικά μικρότερα από 50 mV/Li/Li⁺ βλέπουμε μία μεγάλη αύξηση του ρεύματος αναγωγής. Μειώνοντας το ρυθμό σάρωσης σε 5μV/s (σχήμα 4.2), κατάφεραν να απεικονίσουν όλα τα ενδιάμεσα στάδια εγκλωβισμού του Li στα φύλλα του γραφίτη. Παρατηρήθηκαν 3 κορυφές της διαδικασίας αυτής, 200 mV/Li/Li⁺, 98 mV/Li/Li⁺ και 56 mV/Li/Li⁺. Στο σχήμα 4.2, οι κάθετες γραμμές διαχωρίζουν το γραφίτη με την παρεμβολή του Li.



Σχήμα 4.2. Καμπύλη κυκλικής βολταμετρίας στα 5 μV/s του ηλεκτροδίου σκόνης γραφίτη.

Πειράματα EIS έγιναν συναρτήσει της κατάστασης φορτίου του γραφίτη (SoC) (Σχήμα 4.3a). Η τιμή 0% SoC (State of Charge) αντιστοιχεί στην εξ ολοκλήρου απομάκρυνση των ιόντων Li από τα σωματίδια του γραφίτη. Τα πειράματα αυτά έγιναν σύμφωνα με την

καμπύλη CV στα 5 $\mu\text{V/s}$, και μετά το σύστημα ελεγχόταν γαλβανοστατικά κάνοντας πειράματα φόρτισης/εκφόρτισης. Όταν η SoC είναι μεγαλύτερη από 10%, παρατηρείται συνήθως μια εμπέδηση με ένα βρόχο στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων αντίστοιχη της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, και μια χαμηλότερης συχνότητας σταθερά που αποδίδεται στην διάχυση του Li στα σωματίδια και στο διάλυμα. Επίσης, η ευθεία 45° στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων αποδίδεται στην πορωσιμότητα του συστήματος. Όντως, ανεξάρτητα από την τιμή της SoC, 2 γραμμές με διαφορετικές κλίσεις παρατηρούνται στις πολύ υψηλές συχνότητες, πράγμα που σημαίνει ότι η διάταξη έχει δυο διαφορετικά μεγέθη πορώδους (Σχήμα 4.3b).

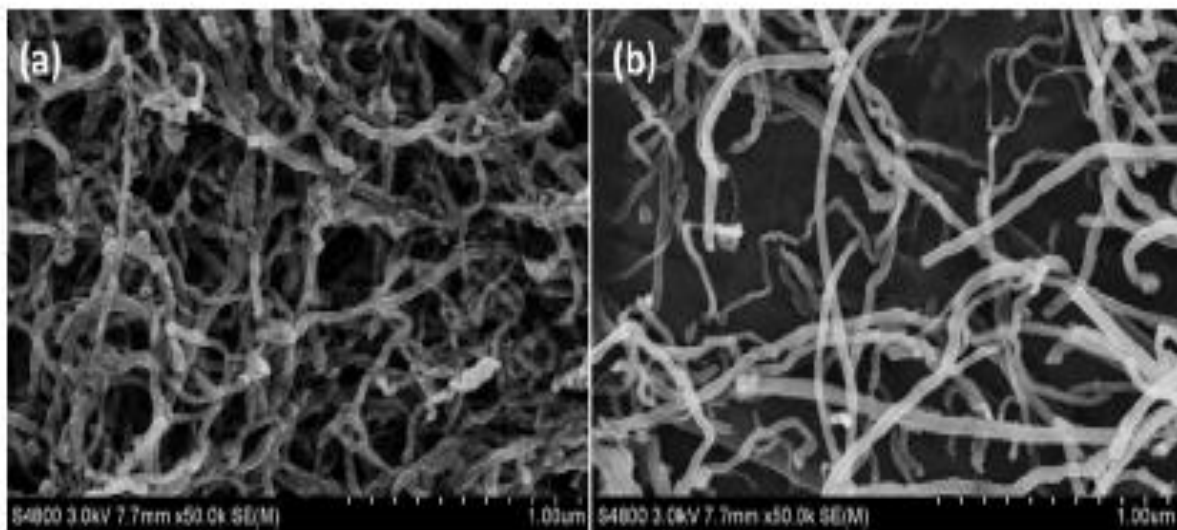


Σχήμα 4.3. (a) EIS στο ηλεκτρόδιο σκόνης συναρτήσει της κατάστασης φορτίου; (b) Μεγέθυνση της περιοχής υψηλών συχνοτήτων για τιμή της SoC 50%.

Ο Nie και άλλοι [53] έφτιαξαν σύνθετα φιλμ από νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και πολυακρυλικό οξύ (PAA) με τη μέθοδο της ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης, τα οποία

χρησιμοποιήθηκαν σαν ηλεκτρόδια για χωρητικό απιονισμό (CDI). Το PAA έχει το ρόλο του πολυμερούς ανταλλαγής κατιόντων αλλά και της μήτρας για δεχθεί τους CNTs. Το κελί CDI αυτό έφτασε το 83% σαν ποσοστό απομάκρυνσης NaCl, 53% μεγαλύτερο από αντίστοιχο κελί όπου τα ηλεκτρόδια ήταν μόνο από CNTs.

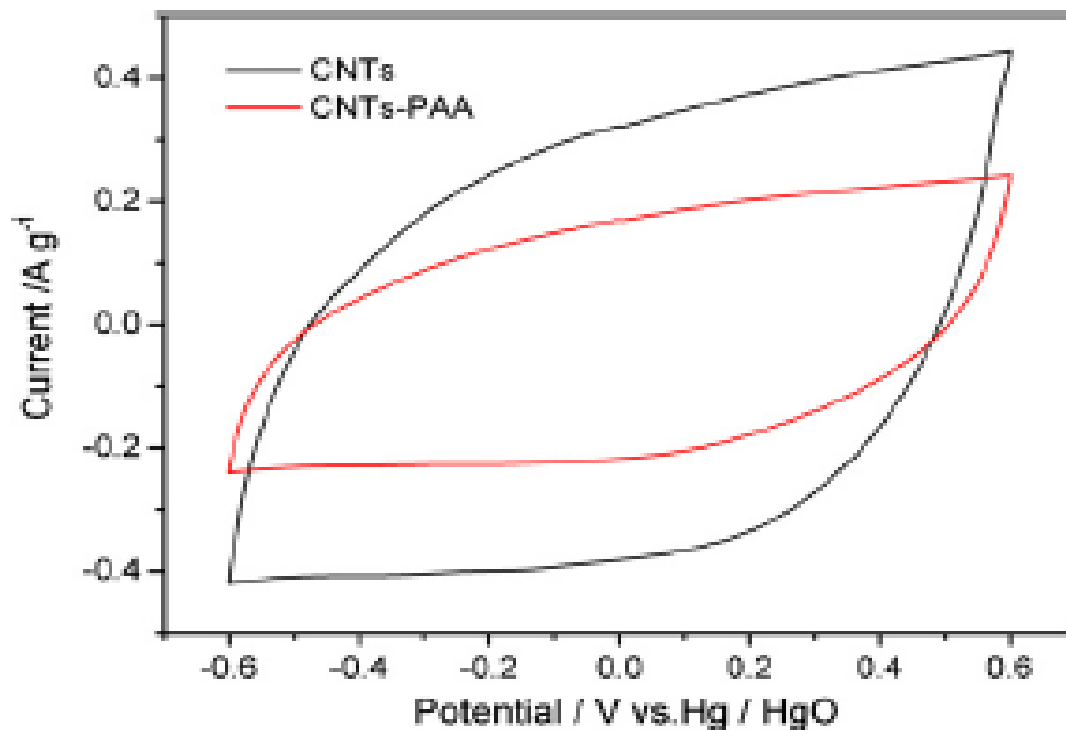
Για τη σύνθεση των ηλεκτροδίων χρησιμοποίησαν πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) μήκους 1-2 μm και διαμέτρου 10-20 nm, τους οποίους επεξεργάστηκαν σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) για 2 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση του καταλύτη. Η διαδικασία εναπόθεσης έγινε σε διάλυμα PAA 5 g/L που περιείχε 2 g/L CNTs και του οποίου το pH ρυθμίστηκε στο 8 με τη χρήση NaOH. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τη μορφολογία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων (σχήμα 4.4) και η κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα KCl 1M αποτελούμενο από ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανος ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα φύλλο λευκόχρυσου ως βοηθητικό.



Σχήμα 4.4. Εικόνες SEM των ηλεκτροδίων (a) CNTs και (b) CNTs-PAA.

Όπως φαίνεται στην εικόνα (a) του σχήματος 4.4, οι νανοσωλήνες μπλέκουν μεταξύ τους και σχηματίζουν μία μικροδομή με πόρους μεγέθους περίπου 20 nm. Αυτό το δίκτυο των μικροδομών παρέχει περισσότερες διόδους για να εισχωρήσει το διάλυμα και επιτρέπει στα ιόντα να βγουν στην επιφάνεια του φιλμ, πράγμα που ενισχύει την ηλεκτρορόφηση. Στην εικόνα (b) βλέπουμε μικρότερη πυκνότητα CNTs που σημαίνει ότι υπάρχει μεγάλη διασπορά μέσα στην πολυμερική μήτρα PAA.

Στο σχήμα 4.5 διαγράφονται οι καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας των ηλεκτροδίων CNTs και CNTs-PAA με ρυθμό σάρωσης 5mV/s. Η ειδική χωρητικότητα C_s (σε F/g) μπορεί να υπολογιστεί από τη διαδικασία της CV σύμφωνα με την εξίσωση: $C_s = \frac{\bar{i}}{\nu \times M}$, όπου \bar{i} (A) το μέσο ρεύμα, ν (V/s) ο ρυθμός σάρωσης και M (g) η συνολική μάζα των ηλεκτροδίων. Το ρεύμα αυξάνεται και μειώνεται σταθερά με το ηλεκτρικό δυναμικό και έτσι οι γραφικές παραστάσεις είναι συμμετρικές, πράγμα που σημαίνει ότι η διαδικασία ηλεκτρορόφησης είναι αντιστρέψιμη. Δεν παρατηρείται κάποια προφανής κορυφή οξείδωσης, άρα τα ιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι ειδικές χωρητικότητες των CNTs και CNTs-PAA είναι 109.15 F/g και 59.69 F/g αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5. Καμπύλες CV των ηλεκτροδίων CNTs και CNTs-PAA σε διάλυμα 1M KCl με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s.

Ο Yasin και άλλοι [54] συνέθεσαν, για τη βελτίωση των ηλεκτροχημικών επιδόσεων, φύλλα οξειδίου του γραφενίου με ενσωματωμένα νανοσωματίδια ZrO_2 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις με υδροθερμική επεξεργασία, και μελέτησαν τα χαρακτηριστικά ηλεκτρορόφησης τους σε κελί CDI. Η ηλεκτροχημική απόδοση των κατασκευασμένων υλικών διερευνήθηκε με κυκλική βολταμετρία και ηλεκτροχημικής φασματοσκοπία εμπέδησης σε διάλυμα NaCl. Επιπλέον, διερευνήθηκε ο ρόλος της ενσωμάτωσης του ZrO_2 . Το φύλλο του οξειδίου του γραφενίου με την πρόσμιξη ZrO_2 έδειξε μια σαφή βελτίωση

στην χωρητικότητα ηλεκτρορόφησης και έδειξε μεγαλύτερη τιμή ειδικής χωρητικότητας σε σύγκριση με το απλό οξείδιο του γραφενίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το νανοσύνθετο οξείδιο του γραφενίου με πρόσμιξη 10% wt. ZrO_2 εμφάνισε σημαντική αύξηση της ειδικής χωρητικότητας ως αντίστοιχη τιμή (452,06 F/g) και ήταν εννέα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του απλού GO σε 10 mV/s. Επιπλέον, το ίδιο ηλεκτρόδιο παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στην κυκλοφορία, εξαιρετική αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης αλατιού (93,03%) και χωρητικότητα ηλεκτρορόφησης (4,55 mg/g). Συνολικά, το προτεινόμενο σύνθετο ηλεκτρόδιο νανοσωματιδίων GO/ ZrO_2 ήταν κατάλληλο για χρήση ως βέλτιστο ηλεκτρόδιο για την τεχνική CDI.

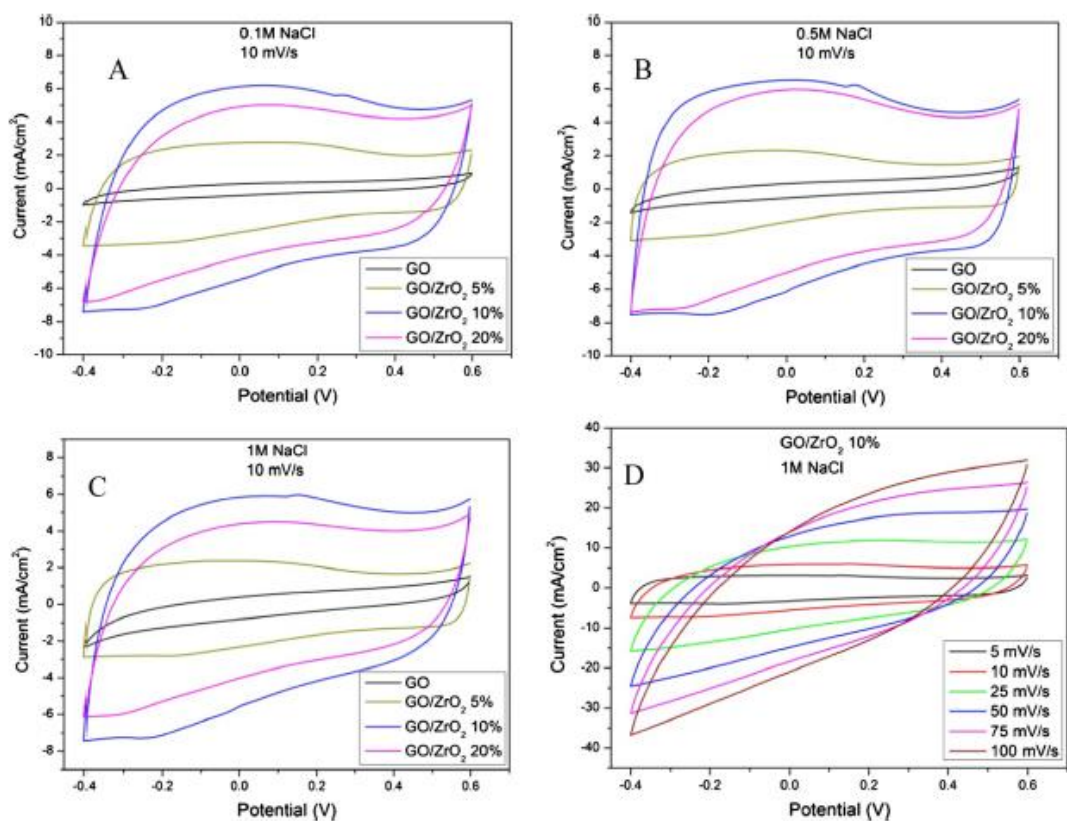
Το οξείδιο του γραφενίου συντέθηκε από φυσικό γραφίτη με την παρακάτω μέθοδο. 2g γραφίτη προστέθηκαν σε 46 mL H_2SO_4 (95%) και στη συνέχεια το μίγμα αναδεύτηκε επί 30 λεπτά εντός παγόλουτρου. 6g $KMnO_4$ προστέθηκαν σταδιακά με έντονη ανάδευση κρατώντας σταθερή τη θερμοκρασία αντίδρασης στους 20 °C. Μετά από αυτό, το διάλυμα απομακρύνθηκε από το παγόλουτρο και αναδεύτηκε όλη τη νύχτα στους 35 °C. Αργότερα, πραγματοποιήθηκε αραιώση με απιονισμένο νερό με συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε κιτρινωπό καφέ. Μετά από 2 ώρες έντονης ανάδευσης, πραγματοποιήθηκε επανοξείδωση με την προσθήκη 50 mL 30% H_2O_2 και αμέσως το χρώμα έγινε χρυσοκίτρινο. Το μίγμα πλύθηκε αρκετές φορές με προσθήκη πρώτα 5% HCl και έπειτα από απιονισμένου νερού (DI) έως ότου απομακρυνθούν όλα τα οξέα. Τέλος, το μίγμα της αντίδρασης διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό στους 65 °C.

Το οξείδιο του γραφενίου με πρόσμιξη ZrO_2 συντέθηκε με αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία. Αρχικά, συγκεκριμένες ποσότητες (5, 10 και 20% wt.) από GO και νανοσωματίδια ZrO_2 προστέθηκαν σε 100 mL KOH 5M. Στη συνέχεια αναμείχθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα, και μετά παρέμειναν σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα ακόμα. Στη συνέχεια, τα μίγματα υποβλήθηκαν σε υδροθερμική επεξεργασία στους 120 °C για 24 ώρες. Τα προϊόντα της διαδικασίας αυτής ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τελικά, διηθήθηκαν, πλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους 60 °C για 24 ώρες.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε ένα συμβατικό ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.1, 0.5 και 1M) NaCl. Το εύρος δυναμικού σάρωσης προσαρμόστηκε από 0.4V έως 0.6 V. Τα παρασκευασθέντα υλικά χρησιμοποιήθηκαν ως

ηλεκτρόδια εργασίας, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε σύρμα Pt και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl. Η ειδική χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί ολοκληρώνοντας την καμπύλη CV από τον τύπο: $C_s = \frac{\int i dV}{2\nu\Delta Vm}$, όπου C_s είναι η ειδική χωρητικότητα (F/g), i είναι το ρεύμα απόκρισης (A), V είναι το δυναμικό (V), ν είναι ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού (V/s), και m είναι η μάζα των ενεργών υλικών στο ηλεκτρόδιο (g). Ένας αναλυτής απόκρισης συχνοτήτων (FRA) συνδεδεμένος στον ποτενσιοστάτη χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) στην ίδια διάταξη κελιού που αναφέρθηκε παραπάνω. Το εύρος της εναλλασσόμενης τάσης ήταν 5 mV γύρω από το δυναμικό ισορροπίας (0 V) και το εύρος συχνοτήτων 0.01 - 10 Hz.

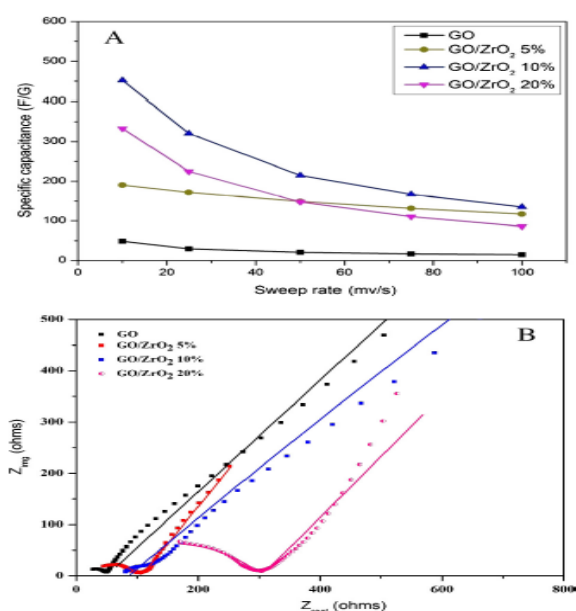
Τα σχήματα 4.6A-6C απεικονίζουν τις γραφικές παραστάσεις CV των ηλεκτροδίων οξειδίου του γραφενίου και GO/ZrO₂ με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s σε υδατικό διάλυμα NaCl 0.1, 0.5 και 1 M. Προφανώς, όλα τα υλικά των ηλεκτροδίων έχουν συμμετρία ως προς τον άξονα X και αυτό υποδεικνύει εξαιρετικά αναστρέψιμη χωρητική διαδικασία. Προφανώς, οι καμπύλες CV έχουν τυπικό ορθογώνιο σχήμα και δεν υπήρχε καμία εμφανής κορυφή οξείδωσης / αναγωγής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, τα οποία είχαν εξαιρετική συμπεριφορά της χωρητικότητας διπλής στρώσης. Εξαιτίας της παρεμβολής του νανοσωματιδίου ZrO₂ μεταξύ των φύλλων οξειδίου του γραφενίου, που οδηγεί στην ενίσχυση της διαβροχής και της υδροφιλικότητας, όλα τα νανοςύνθετα GO/ZrO₂ μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλη ποσότητα των ιόντων άλατος. Επιπλέον, μπορεί να φανεί ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος NaCl, το GO/ZrO₂ (10% σύνθετο) ηλεκτρόδιο εξακολουθεί να έχει την υψηλή χωρητικότητα ηλεκτρορόφησης και το υψηλό σημείο κορεσμού. Το σχήμα 4.6D δείχνει καμπύλες CV του GO/ZrO₂ (10% σύνθετο) ηλεκτροδίου σε διαφορετικές τιμές σάρωσης. Προφανώς, σε υψηλό ρυθμό σάρωσης, οι καμπύλες CV αποκαλύπτουν μια μικρή απόκλιση από το ορθογώνιο σχήμα και πλησιάζουν σε ένα ωοειδές. Αυτή η απόκλιση μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα της εγγενούς αντίστασης του διαλύματος NaCl.



Σχήμα 4.6. (A-C) Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας των ηλεκτροδίων με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s και συγκεντρώσεις NaCl 0.1, 0.5 και 1 M. (D) Καμπύλες CV για το GO/ZrO₂ 10% ηλεκτρόδιο με διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης σε συγκέντρωση 1 M NaCl.

Οι τιμές ειδικής χωρητικότητας των ηλεκτροδίων υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα των γραφημάτων CV. Αξίζει να σημειωθεί ότι απαιτείται ένας ελάχιστος ρυθμός σάρωσης για την χωρητικότητα ηλεκτροφόρησης επειδή η διάχυση των ιόντων από το διάλυμα μπορεί να αποκτήσει επιπλέον πρόσβαση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το σχήμα 4.7A δείχνει την αντίστοιχη γραφική παράσταση ειδικής χωρητικότητας για τα ηλεκτρόδια έναντι των ποσοστών σάρωσης. Όπως φαίνεται, το GO/ZrO₂ 10% παρουσιάζει αξιοσημείωτη αύξηση σε σύγκριση με τα άλλα ηλεκτρόδια. Τυπικά, σε ταχύτητες σάρωσης 10 mV/s, οι ειδικές χωρητικότητες ανιχνεύονται σε 48.93, 190.3, 452.06 και 333.07 F/g για τα GO, GO/ZrO₂ 5%, 10% και 20%, αντίστοιχα. Σαφώς παρατηρήθηκε ότι η ιδανική αναλογία ηλεκτροδίου με ZrO₂ ενσωματωμένο στο GO είναι 10% wt. Αν και η πρόσμιξη των νανοσωματιδίων ZrO₂ σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου μπορεί να ενισχύσει τη συγκεκριμένη επιφάνεια, η επίδρασή τους στην ηλεκτροχημική χωρητικότητα είναι η αιτία στην οποία αποδίδεται η ενίσχυση της εσωτερικής αντίστασης.

Η τεχνική EIS συνήθως εκτελείται σε χαμηλά δυναμικά. Στο γράφημα Nyquist της EIS, κάθε σημείο στο γράφημα αντιστοιχεί στην εμπέδηση μιας συγκεκριμένης συχνότητας. Τα διαγράμματα Nyquist των ηλεκτροδίων παρουσιάζονται στο σχήμα 4.7B. Σε γενικές γραμμές, η φανταστική αντίσταση υποδηλώνει τις χωρητικές επιδόσεις του ηλεκτροδίου ενώ η πραγματική αντίσταση διερευνά την αντίσταση του διαλύματος, τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου και την αντίσταση ιοντικής διάχυσης. Το πρώτο σημείο διασταύρωσης με τον πραγματικό άξονα έχει να κάνει με την αντίσταση του διαλύματος που σχετίζεται με την αγωγιμότητα του διαλύματος. Το ημικύκλιο στην περιοχή υψηλής έως μέσης συχνότητας αντιπροσωπεύει την ύπαρξη της χωρητικότητας της διεπιφάνειας. Όλες οι καμπύλες των ηλεκτροδίων GO/ZrO₂ έχουν χαρακτηριστικά ημικυκλίου στην περιοχή υψηλών – μεσαίων συχνοτήτων από την ηλεκτρική σύνδεση του συλλέκτη ρεύματος και των ενεργών σωματιδίων, ενώ το GO/ZrO₂ (10% σύνθετο) ηλεκτρόδιο έχει το μικρότερο μέγεθος ημικυκλίου σε σύγκριση με όλα τα άλλα σύνθετα ηλεκτρόδια τα οποία αναφέρονται σε χαμηλότερες ιοντικές αντιστάσεις της περιοχής επαφής ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, ενώ η ευθεία γραμμή του ηλεκτροδίου GO αποκαλύπτει καλή χωρητική συμπεριφορά αλλά υψηλή αντίσταση. Άρα μπορεί να υποστηριχθεί ότι η εσωτερική αντίσταση των σύνθετων ηλεκτροδίων μειώθηκε λόγω της βελτίωσης της διαβροχής της επιφάνειας σε σύγκριση με το απλό GO. Κατά συνέπεια, το GO/ZrO₂ (10% σύνθετο) έχει ιδανική χωρητική συμπεριφορά με χαμηλό ενεργειακό κόστος σε μια CDI διαδικασία.



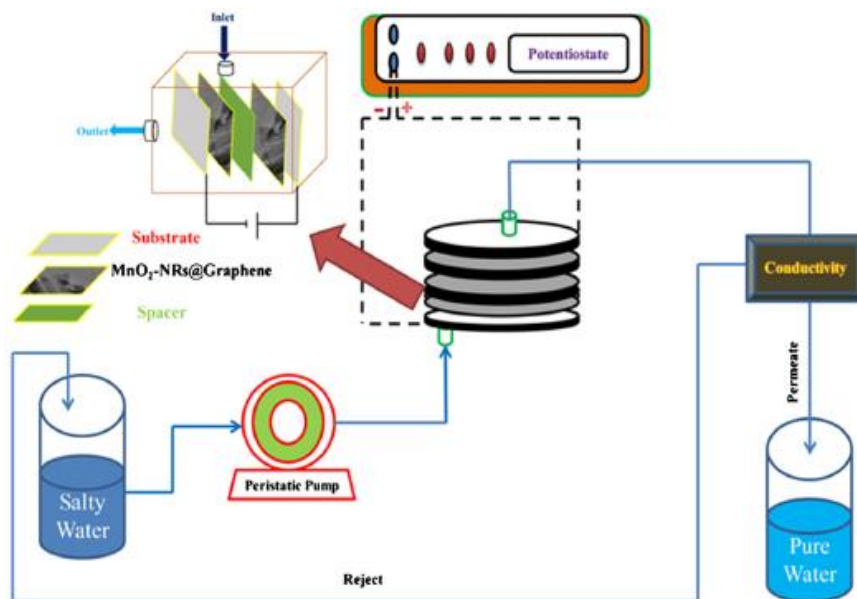
Σχήμα 4.7. (A) Ειδική χωρητικότητα των ηλεκτροδίων και (B) Nyquist διάγραμμα των ηλεκτροδίων.

Ο El-Deen και άλλοι [55] προσπάθησαν να βελτιώσουν την ειδική χωρητικότητα του γραφενίου χρησιμοποιώντας νανοδομές MnO_2 . Αποδείχθηκε ότι ο σχηματισμός νανοδομών MnO_2 κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διαχωρισμού των φύλλων του γραφενίου, έπαιξε σημαντικό ρόλο καθώς οι μεταλλικές νανοδομές βρίσκονταν μεταξύ των φύλλων. Επίσης, μπορούσε να ελεγχθεί η μορφολογία τους καθώς μπορούσαν να παρασκευαστούν και νανοράβδοι (NRs) MnO_2 και νανοσωματίδια (NPs) MnO_2 στα φύλλα του γραφενίου. Ως ηλεκτρόδιο σε ένα κελί CDI, το συντιθέμενο γραφένιο με νανοράβδους MnO_2 έδειξε εξαιρετικά αποτελέσματα σε ειδική χωρητικότητα (292 F/g), ικανότητα ηλεκτρορόφησης (5.01 mg/g) και εκπληκτική απόδοση απομάκρυνσης αλατιού (93%).

Για την παρασκευή των νανοδομών MnO_2 στα φύλλα γραφενίου, 200 mg γραφίτη και 0.8 g $(NH_4)_2S_2O_8$ (ammonium persulfate) τοποθετήθηκαν σε φιάλη 100 ml. Ακολούθως 8 ml διαλύματος H_2O_2 (hydrogen peroxide) και 0.5 mM διαλύματος $MnSO_4$ προστέθηκαν στη φιάλη η οποία υποβλήθηκε σε ακτινοβολία μικροκυμάτων στα 500 W για 5 λεπτά. Αργότερα, 400 ml $C_5H_{11}N$ (piperidine) προστέθηκαν στο μείγμα ο οποίος υποβλήθηκε ξανά σε ακτινοβολία με μικροκύματα στα 800 W. Η δεύτερη φορά ακτινοβολήσης ήταν ο παράγοντας που καθόρισε τη μορφολογία των νανοδομών MnO_2 . Τα NPs και τα NRs ελήφθησαν με χρόνο ακτινοβολίας 15 και 30 λεπτών αντίστοιχα. Το οξείδιο του γραφενίου κατασκευάστηκε με την ίδια διαδικασία, αλλά με την απουσία $MnSO_4$ (manganese sulfate). Τα προϊόντα διαχωρίστηκαν με τη διαδικασία φυγοκέντρισης και πλύθηκαν επανειλημμένα με αποσταγμένο νερό και αιθανόλη για πέντε φορές και μετά ξηράνθηκαν στους 60 °C υπό κενό για 12 ώρες. Όλες οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν κάτω από συνθήκες ατμόσφαιρας αργού.

Το ηλεκτρόδιο προετοιμάστηκε επικαλύπτοντας τα υποστρώματα από γραφίτη με μια πάστα των συνθετικών υλικών (90% wt.) με $(C_2F_4)_n$ (polytetrafluoroethylene) (10% wt.) ως συνδετικό μέσο και αιθανόλη ως διαλύτη. Μετά, το ηλεκτρόδιο ξηράνθηκε στους 80 °C κατά τη διάρκεια της νύχτας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8, το μισό κελί CDI αποτελείται από: το ηλεκτρόδιο, ένα ελαστικό περίβλημα, ένα διαχωριστικό από νάιλον, μια αντλία, έναν ποτενσιοστάτη και ένα μετρητή αγωγιμότητας. Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας έγιναν σε διαλύματα NaCl (0.1, 0.5 και 1 M), και το εύρος σάρωσης του δυναμικού προσαρμόστηκε από -0.4V έως 0.6V σε ηλεκτροχημικό κελί με σύστημα τριών ηλεκτροδίων: σύρμα Pt ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και τα

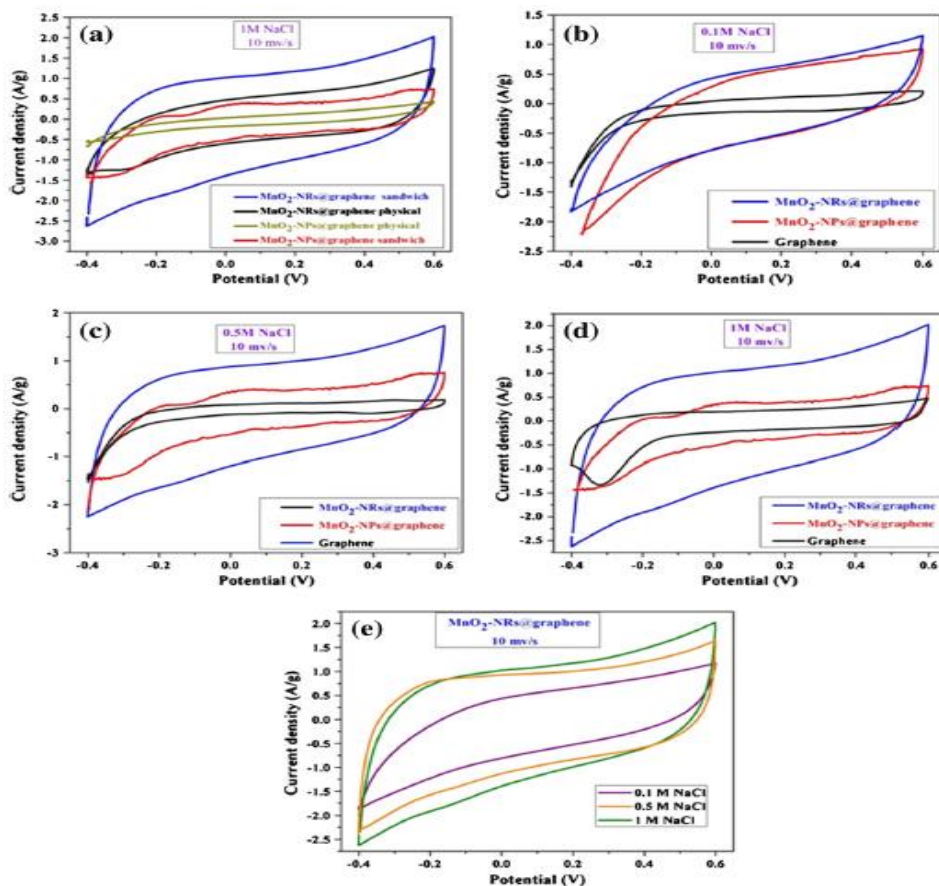
προετοιμασμένα υλικά ως ηλεκτρόδια εργασίας. Η ειδική χωρητικότητα (specific capacitance) υπολογίστηκε με την ολοκλήρωση του πλήρους κύκλου CV για τον προσδιορισμό της μέσης τιμής σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση: $C_s = \frac{1}{vm} \int \frac{1}{v} dV$, όπου C_s είναι η ειδική χωρητικότητα (F/g), I είναι το ρεύμα απόκρισης (A), V είναι το δυναμικό (V), v είναι ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού (V/s), και m είναι η μάζα του ηλεκτροενεργού υλικού στα ηλεκτρόδια (g). Οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS) έγιναν στον ίδιο ποτενσιοστάτη με τις αντίστοιχες της CV. Το πλάτος του εναλλασσόμενου δυναμικού ήταν 5 mV και η περιοχή συχνοτήτων από 10 mHz έως 10 kHz.



Σχήμα 4.8. Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας CDI.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (CV) είναι ευαίσθητες στη μέτρηση των χαρακτηριστικών χωρητικότητας των ηλεκτροδίων άνθρακα για ικανότητα προσρόφησης / εκρόφησης και αποτελούν βασικό εργαλείο για τον υπολογισμό της απόδοσης του CDI. Το σχήμα 4.9a παρουσιάζει τις μετρήσεις CV για όλες τις συνθέσεις ηλεκτροδίων. Παρατηρείται ότι τα υλικά των ηλεκτροδίων που συντίθενται με τη μέθοδο που προαναφέρθηκε, έχουν υψηλότερη ηλεκτρορόφηση από τα αντίστοιχα που κατασκευάστηκαν από ένα υλικό λόγω της παρεμβολής των νανοδομών MnO_2 μεταξύ των φύλλων γραφενίου, πράγμα που οδηγεί στην ενίσχυση της επιφάνειας επαφής και συνεπώς μειώνει την αντίσταση μεταξύ των επιφανειών (interfacial resistance). Στα σχήματα 4.9b-9d φαίνονται οι καμπύλες CV για τα νανοδομημένα υλικά και το απλό γραφένιο. Σε καμία από τις συνθέσεις δεν παρατηρούνται κορυφές οξείδωσης / αναγωγής,

που σημαίνει ότι τα ιόντα απορροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζοντας ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα, κυρίως λόγω της αλληλεπίδρασης Coulomb και όχι της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Είναι ενδιαφέρον ότι το ηλεκτρόδιο με τα NRs MnO₂, διατηρεί ένα ορθογώνιο σχήμα και υψηλή προσβασιμότητα στα ιόντα άλατος, τα οποία υποδηλώνουν καλύτερη ηλεκτρορόφηση. Η παρατηρούμενη καλύτερη απόδοση της δομής των NRs σε σύγκριση με των NPs, μπορεί να αποδοθεί στο μεγάλο άξονα ο οποίος μειώνει την τάση δημιουργίας συσσωματωμάτων. Επιπλέον, η μονοδιάστατη δομή αυξάνει την επιφάνεια επαφής με τα φύλλα γραφενίου, πράγμα που μειώνει κατά συνέπεια την ενδοεπιφανειακή αντίσταση, ενισχύοντας κατά συνέπεια την ικανότητα να συσσωρεύουν υψηλή ποσότητα ιόντων άλατος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μεταξύ των φύλλων γραφενίου. Ένα άλλο που μπορεί να παρατηρηθεί από το σχήμα 4.9e, είναι ότι το ηλεκτρόδιο με τα NRs MnO₂ εξακολουθεί να λειτουργεί σε υψηλές συγκεντρώσεις NaCl, πράγμα που δείχνει υψηλή ικανότητα ηλεκτρορόφησης.



Σχήμα 4.9. (a) Κυκλική βολταμμετρία για διαφορετικές μεθόδους κατασκευής των ηλεκτροδίων (b-d) Καμπύλες CV για τα ηλεκτρόδια σε ρυθμούς σάρωσης 10 mV/s και συγκεντρώσεις NaCl 0.1, 0.5 και 1 M, (e) Καμπύλες CV των ηλεκτροδίων με NRs MnO₂ σε ρυθμούς σάρωσης 10 mV/s και διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl (0.1, 0.5 και 1 M)

4.2 Συστήματα χωρητικού απιονισμού flow through και flow by

Ο χωρητικός απιονισμός (CDI) είναι ένας ταχέως αναπτυσσόμενος τομέας έρευνας, με πρωτογενείς εφαρμογές στην αφαλάτωση των υφάλμυρων υδάτων και στον καθαρισμό των λυμάτων. Δύο από τις πιο δημοφιλείς διατάξεις κελιών για την αφαλάτωση υδάτων είναι τα συστήματα flow by, όπου το νερό ρέει παράλληλα με δύο φορτισμένα πορώδη ηλεκτρόδια, και τα συστήματα flow through, όπου το νερό ρέει κάθετα προς τα ηλεκτρόδια.

Ένα κελί CDI αποτελείται συνήθως από δύο πορώδη ηλεκτρόδια με βάση τον άνθρακα τα οποία είναι ηλεκτρονικά απομονωμένα από ένα διαχωριστή και η παροχή νερού αντλείται μέσα στο κελί. Η εφαρμογή τάσης στα ηλεκτρόδια προκαλεί στα φορτισμένα ιόντα της παροχής να μετακινηθούν προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια και να είναι ηλεκτροστατικά περιορισμένα εντός μικροπόρων σε ηλεκτρικά διπλά στρώματα (electric double layers - EDL). Αυτή η διαδικασία αποτελεί το μισό κύκλο φόρτισης και είναι επίσης το στάδιο αφαλάτωσης. Μόλις τα ηλεκτρόδια είναι πλήρως φορτισμένα, μπορούν να εκφορτιστούν με βραχυκύκλωμα των ηλεκτροδίων, επιτρέποντας την απελευθέρωση των αποθηκευμένων ιόντων στη ροή. Έχουν αναπτυχθεί πολλές αρχιτεκτονικές κυψελίδων CDI, αλλά η πιο κοινή αρχιτεκτονική αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια διαχωρισμένα από ένα διαχωριστικό κανάλι, μέσω του οποίου αντλείται το νερό τροφοδοσίας. Αυτή η αρχιτεκτονική συχνά αναφέρεται ως σύστημα flow by (FB).

Μια εναλλακτική αρχιτεκτονική κελιού CDI είναι η αρχιτεκτονική ροής flow through (FTE), όπου το νερό τροφοδοσίας ρέει κατευθείαν διαμέσου των πόρων των ηλεκτροδίων και όχι ανάμεσα από τα ηλεκτρόδια. Ένα βασικό πλεονέκτημα των συστημάτων FTE σε σχέση με το FB είναι το ηλεκτρικό πεδίο και η διεύθυνση της ροής είναι παράλληλα μεταξύ τους, επιτρέποντας την εύκολη βελτιστοποίηση των ιοντικών αντιστάσεων και των αντιστάσεων ροής. Περαιτέρω, αφού ο διαχωριστής δεν είναι πλέον η ροή του νερού σε ένα κελί FTE, το πάχος του διαχωριστή μπορεί να ελαχιστοποιηθεί (με την προϋπόθεση ότι η ηλεκτρονική απομόνωση παραμένει επαρκής), με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ταχύτητας αφαλάτωσης αλλά και πιο συμπαγή κελιά. Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι η διάβρωση της ανόδου συμβαίνει με ταχύτερο ρυθμό στα συστήματα FTE CDI σε σχέση με τα συστήματα FB [56]. Επιπλέον, η τροποποίηση επιφανειακού φορτίου φαίνεται να μειώνει τη διάβρωση ανόδου και να βελτιώνει την απόδοση φορτίου στα συστήματα FTE [57]. Ένα μειονέκτημα του FTE είναι ότι τέτοια κελιά μπορεί να απαιτούν μεγαλύτερες

πιέσεις παροχής νερού σε σχέση με τα κελία FB προκειμένου να ρέει μέσα από τους πόρους των ηλεκτροδίων με την επιθυμητή απόδοση [58].

5. Σκοπός της εργασίας

Για τον προσδιορισμό και τη μελέτη της συμπεριφοράς των νανοδομημένων μεμβρανών με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, έχουν γίνει έρευνες και στο παρελθόν. Οι έρευνες αυτές έδειξαν ότι οι μεμβράνες είναι πολλά υποσχόμενες, γι αυτό και επιλέχθηκαν ως θέμα προς εξέταση στη συγκεκριμένη εργασία.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι πολυμερικές μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αφαλάτωση και τον καθαρισμό υδάτων, αφού είναι φιλικές προς το περιβάλλον, έχουν μικρό ενεργειακό κόστος και επιτρέπουν την επιλεκτική διέλευση μιας ή περισσότερων ουσιών μέσα από τους πόρους τους, ενώ συγχρόνως εμποδίζουν την διέλευση άλλων όπως ιόντων και βαρέων μετάλλων.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, οι μεμβράνες αξιολογήθηκαν ως προς τη flow-by και ως προς τη flow-through συμπεριφορά τους με ηλεκτροχημικό τρόπο σε διατάξεις ηλεκτροχημικών κελιών 2 και 3 ηλεκτροδίων. Αξιολογήθηκαν επίσης σε δυναμικό 1V και -1V ως ανιονικές και κατιοντικές μεμβράνες. Μια άλλη συμπεριφορά που μελετήθηκε, ήταν η επίδραση νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα στην αγωγιμότητα που παρουσίασαν οι μεμβράνες.

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της απόδοσης των νανοδομημένων μεμβρανών ήταν: η κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry – CV), η βολταμετρία διαφορικού παλμού (Differential Pulse Voltammetry – DPV) και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS).

Οι μεμβράνες που συντέθηκαν στο εργαστήριο είχαν ως βάση τα πολυμερή: Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA (Poly(vinyl-alcohol))) και πυρομελιτική δυανυδρίτη (PMDA (Pyromellitic dianhydride)) και μικροποσότητες νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα, όπως το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes).

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την αντικατάσταση της διαδικασίας της αντίστροφης όσμωσης ως κύρια διαδικασία καθαρισμού υδάτων με τη χρήση νανοδομημένων μεμβρανών με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα.

Πειραματικό Μέρος

6. Όργανα – Αντιδραστήρια - Διαλύματα

6.1 Οργανολογία

- Ποτενσιοστάτης PalmSens3 με το αντίστοιχο λογισμικό για τον ηλεκτρονικό υπολογιστή PSTrace 4.3 (PalmSens BV , The Netherlands, <https://www.palmsens.com/>) για τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας και βολταμετρίας διαφορικού παλμού.
- Ποτενσιοστάτης PGSTAT302N με το αντίστοιχο λογισμικό για τον ηλεκτρονικό υπολογιστή NOVA 2.1.4 (Metrohm AG, <https://www.metrohm.com/en>) για τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, βολταμετρίας διαφορικού παλμού, pH, και ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης.
- Ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) με κορεσμένο διάλυμα 3 mol/L KCl (Metrohm, Switzerland), ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ηλεκτρόδιο καλομέλανας (saturated calomel electrode (SCE)).
- Ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου K0266 (Ametek, USA, <https://www.ameteksi.com/>), ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο.
- Ηλεκτρόδιο φύλλου λευκόχρυσου 25x25 mm² (Alfa Aesar, Germany <https://www.alfa.com/en/>), ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο.
- Πεχάμετρο HI2020 pH (<http://hannagreece.gr/>) για μέτρηση του pH των ρυθμιστικών διαλυμάτων και της αγωγιμότητας των διαλυμάτων
- Ηλεκτρόδιο pH HI1131B συμβατό με το πεχάμετρο για τη μέτρηση του pH των διαλυμάτων.
- Λουτρό υπερήχων S30H (Elmasonic, <https://www.elma-ultrasonic.com/en/>) για την ομοιογένεια των διαλυμάτων
- Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα για ανάδευση των διαλυμάτων.

6.2 Αντιδραστήρια - Διαλύματα

- Φύλλο γραφίτη με εμβαδόν επιφάνειας 2.25 cm² ως ηλεκτρόδιο εργασίας.
- Διπλά απιονισμένο νερό ως διαλύτης για την παρασκευή των διαλυμάτων

- Poly(vinyl-alcohol) (PVA) (Acros Organics, New Jersey – USA, <https://www.acros.com/>) μοριακού βάρους 35000 και καθαρότητας 99% για τη σύνθεση των μεμβρανών.
- Pyromellitic dianhydride (PMDA) (Alfa Aesar, Germany, <https://www.alfa.com/en/>) καθαρότητας 98% για τη σύνθεση των μεμβρανών
- Οξέα και άλατα υψηλής καθαρότητας για την παρασκευή διαλυμάτων:
 - Sodium Chloride 99.9% (Sigma-Aldrich, Seize, Germany).
 - Cobalt(II) nitrate hexahydrate 99.9 % (Fisher Scientific , USA <https://www.fishersci.com>).
 - Sodium molybdate dihydrate 99.5 % (Fisher Scientific , USA <https://www.fishersci.com>).
 - Sulfuric acid 99.9 % (Sigma-Aldrich, Seize, Germany <https://www.sigmaaldrich.com>).

Η διαδικασία σύνθεσης των μεμβρανών PVA ήταν η εξής: 5 g και 10 g από PVA (για περιεκτικότητες 5% και 10% αντίστοιχα) διαλύθηκαν σε 100 ml απιονισμένου νερού και αφέθηκαν να αναδεύονται στους 60 °C μέχρι να διαλυθούν τελείως και να γίνει ομοιογενές το διάλυμα. Έπειτα, αφέθηκαν να αναδεύονται για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, με τη μέθοδο του casting τοποθετήθηκαν 20 ml πάνω σε φύλλο γραφίτη και αφέθηκαν να στεγνώσουν για 48 ώρες.

Η διαδικασία σύνθεσης των μεμβρανών PVA-PMDA ήταν η εξής: 3 g από PVA διαλύθηκαν σε 100 ml απιονισμένου νερού και αφέθηκαν να αναδεύονται για 5 ώρες στους 90 °C. Έπειτα το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει μέχρι τους 70 °C. Το επόμενο βήμα ήταν να προστεθούν 0.6 g PMDA και ακολούθως 2 σταγόνες θειικού οξέος. Το διάλυμα αφέθηκε να αναδευτεί για όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Μετέπειτα, 20 ml του διαλύματος τοποθετήθηκαν σε κυκλικά τριβλία και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες. Έπειτα τα φιλμ από το υλικό τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100 °C για 2 ώρες.

Τα νανοσωματίδια άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των νανοδομημένων μεμβρανών, παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα, οι CNTs [59] παρασκευάστηκαν μέσω της τεχνικής της χημικής εναπόθεσης ατμών με

χρήση καταλύτη και είναι πολλαπλών τοιχωμάτων (18-23 τοιχώματα). Οι νανοσωλήνες άνθρακα, πριν χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα στις μεμβράνες, υπέστησαν τις απαραίτητες κατεργασίες προκειμένου να απομακρυνθούν ο άμορφος άνθρακα και ο μεταλλικός καταλύτης. Αντίστοιχα, το οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε μέσω χημικής αποφλοίωσης γραφίτη χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μέθοδο Hummers [60].

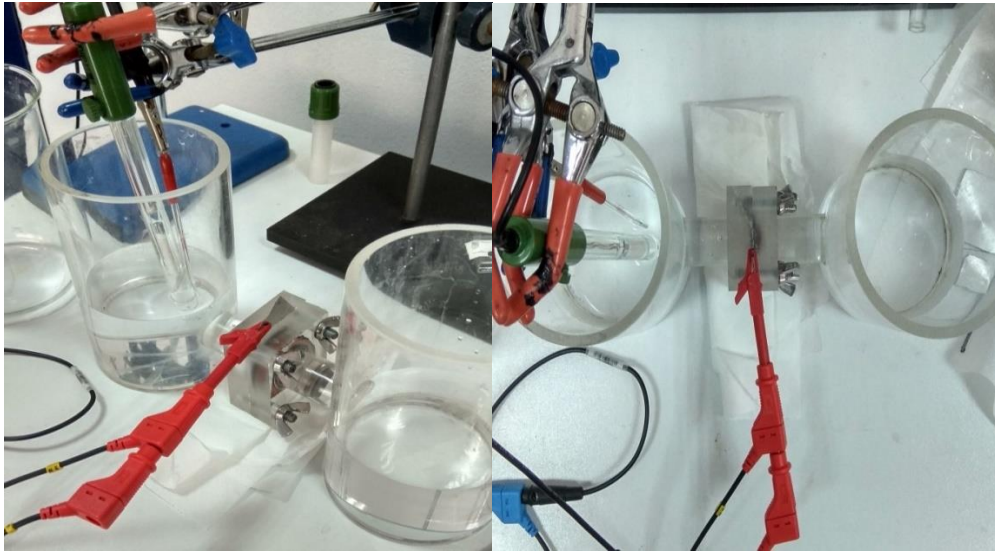
| Πειραματικές διατάξεις | Τύπος πολυμερικής μεμβράνης | Ηλεκτρολυτικό μέσο | Τεχνικές χαρακτηρισμού |
|--|--|--|------------------------|
| Split Cell 3 ηλεκτροδίων (flow through) | PVA – PMDA PVA – PMDA + 0.1% w/w GO PVA – PMDA + 0.1% w/w CNTs | 3.5% NaCl 3.5% NaCl + 15 mM Co(NO ₃) ₂ 3.5% NaCl + 15 mM Na ₂ MoO ₄ | CV, EIS, DPV |
| Σύστημα 3 ηλεκτροδίων (flow by) | PVA – PMDA PVA – PMDA + 0.1% w/w GO PVA – PMDA + 0.1% w/w CNTs | 3.5% NaCl | EIS |
| Σύστημα 2 ηλεκτροδίων (flow by) | Graphite foil PVA – PMDA Graphite foil PVA – PMDA + 0.1% w/w GO Graphite foil PVA – PMDA + 0.1% w/w CNTs | 3.5% NaCl | CV, EIS, DPV |
| Σύστημα 3 ηλεκτροδίων (flow by) | Graphite foil PVA | 3.5% NaCl 3.5% NaCl + 15 mM Na ₂ MoO ₄ | CV |

Πίνακας 1. Τύποι μεμβρανών και τεχνικές χαρακτηρισμού ανά πειραματική διάταξη.

7. Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα

7.1 Μεμβράνες PVA – PMDA σε διάταξη split cell τριών ηλεκτροδίων σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου που περιέχει βαρέα μέταλλα (Μολυβδαίνιο και Κοβάλτιο)

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, οι μεμβράνες του πολυμερούς σε επαφή με το φύλλο πλατίνας χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας (κόκκινο), ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου ως βοηθητικό (μαύρο) και το ηλεκτρόδιο καλομέλανος ως αναφοράς (μπλε) όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1. Πειραματική διάταξη split cell 3 ηλεκτροδίων

Οι μεμβράνες είχαν μάζα $m = 0.2 \text{ g}$ και ενεργή επιφάνεια 2.5 cm^2 και είχαν τοποθετηθεί ανάμεσα στα 2 μέρη του split cell με σκοπό να μελετηθεί η ταχύτητα ροής του διαλύματος μέσα από αυτές και επίσης αν παγιδεύουν ιόντα και βαρέα μέταλλα όπως το μολυβδαίνιο και το κοβάλτιο. Αυτό γινόταν κατά τη διάρκεια του πειράματος το οποίο είχε ως εξής: 500ml από διάλυμα NaCl 3.5 % τοποθετούνταν στο ένα μέρος του split cell (600 ml στην περίπτωση που προσθέταμε 5 ml από το συμπυκνωμένο διάλυμα κοβαλτίου ή μολυβδαινίου) και καθώς αυτά περνούσαν διαμέσου της μεμβράνης στο άλλο, παίρναμε τις απαραίτητες μετρήσεις.

Οι μετρήσεις που έγιναν σε αυτά τα δείγματα ήταν κυκλική βολταμετρία (cycle voltammetry CV), βολταμετρία διαφορικού παλμού (differential pulse voltammetry DPV) και ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy EIS). Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας τον ποτενσιοστάτη PGSTAT302N με τις παρακάτω συνθήκες: $E_{\min} = -0.7 \text{ V}$, $E_{\max} = 0.7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2\text{mV}$, Scan Rate = 0.01 V/s στην κυκλική βολταμετρία, $f_{\min} = 5 \text{ mHz}$, $f_{\max} = 1\text{MHz}$ στην ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης και $V_{\min} = -0.7 \text{ V}$, $V_{\max} = 0.7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 4\text{mV}$ στη βολταμετρία διαφορικού παλμού.

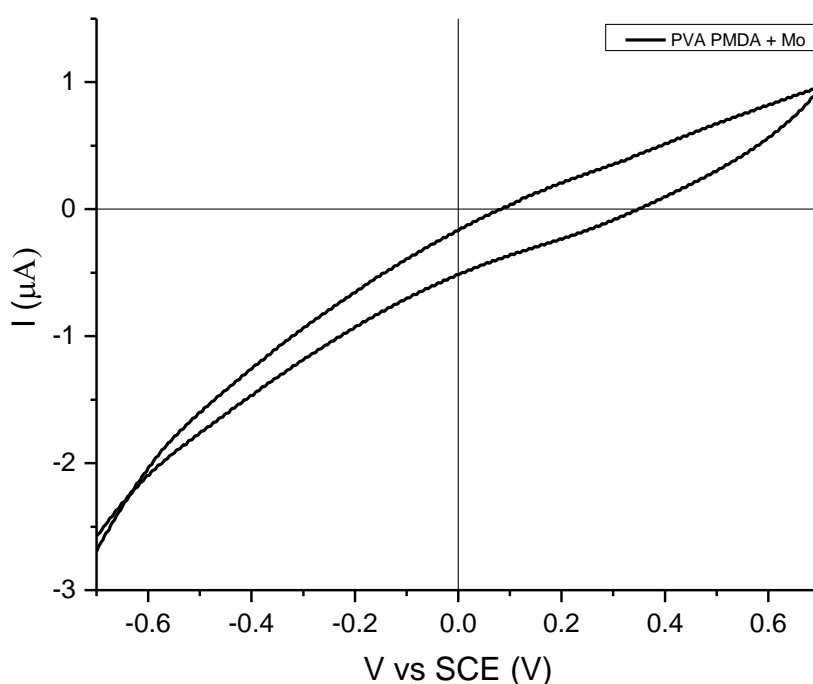
7.1.1. Διάλυμα NaCl 3.5 % με προσθήκη 15 mM Na_2MoO_4

i) -1V vs SCE

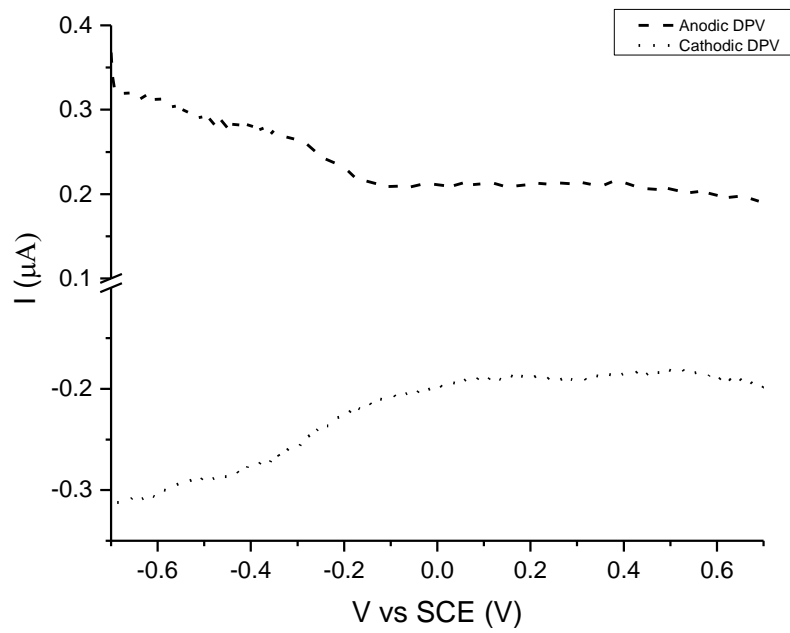
Παρακάτω παρατίθενται οι αγωγιμότητες και οι τιμές του pH (πίνακας 2) πριν και μετά τη μεμβράνη, τις χωρητικότητες των μεμβρανών, τις ποσότητες των διαλυμάτων που πέρασαν, τις ροές αλλά και τα διαγράμματα από τις μετρήσεις στα δείγματα αυτά.

| Membrane type | t_{through} (min) | Conductivity before (mS) | Conductivity after (mS) | pH before | pH after | Ratio (ml) | Flux ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) | Specific Capacitance (mF/g) |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|----------|------------|--|-----------------------------|
| PVA PMDA | 30 | 81 | 74.8 | 6.2 | 4.11 | 480/120 | 12 | 0.42 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 30 | 81 | 79.9 | 6.2 | 5.63 | 350/150 | 15 | 2.62 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 30 | 81 | 79.1 | 6.2 | 5.73 | 300/300 | 30 | 5.46 |

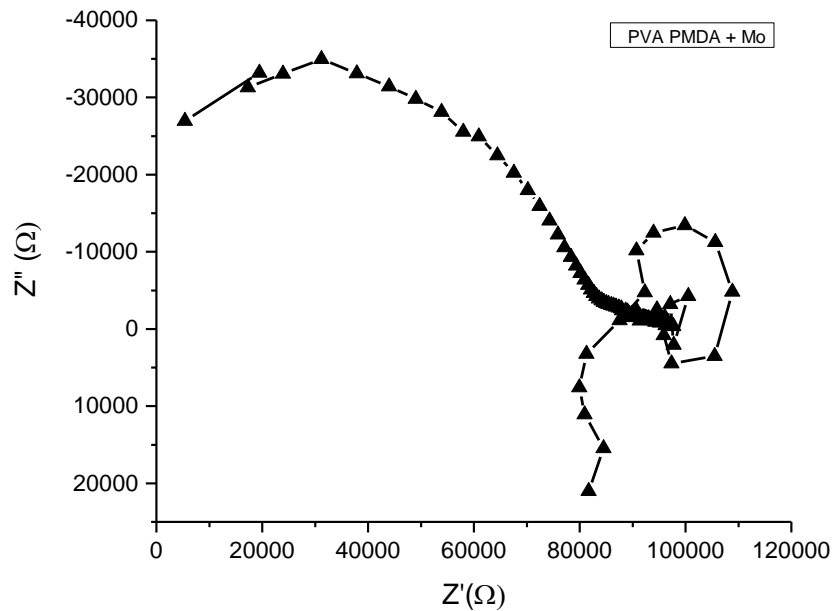
Πίνακας 2. Μετρήσεις αγωγιμότητας, pH, ροής και ειδικής χωρητικότητας ανά μεμβράνη σε πειραματική διάταξη split cell 3 ηλεκτροδίων με προσθήκη με προσθήκη 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα και δυναμικό -1 V vs SCE.



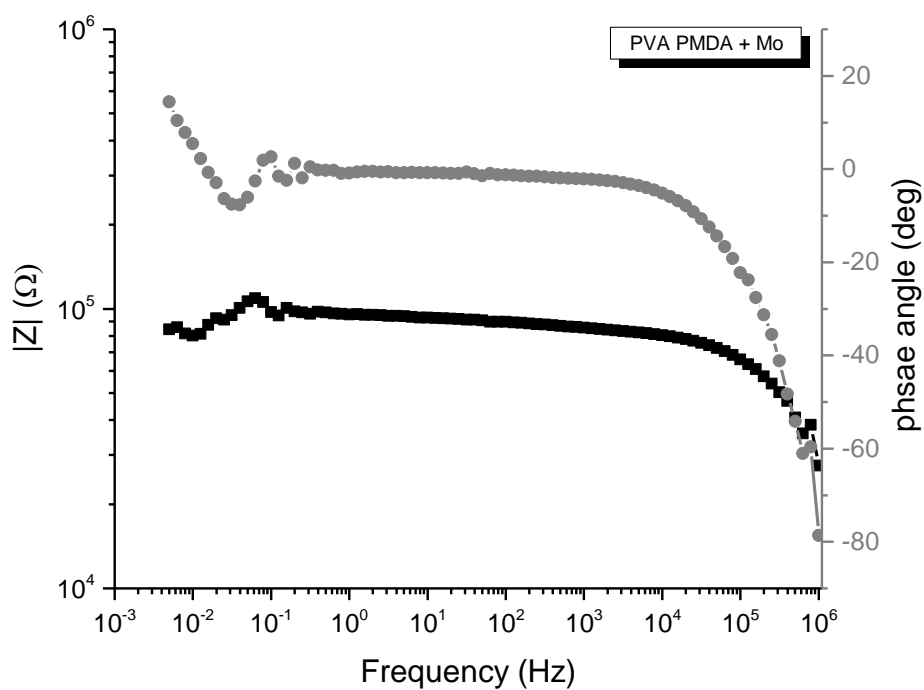
Σχήμα 7.2. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



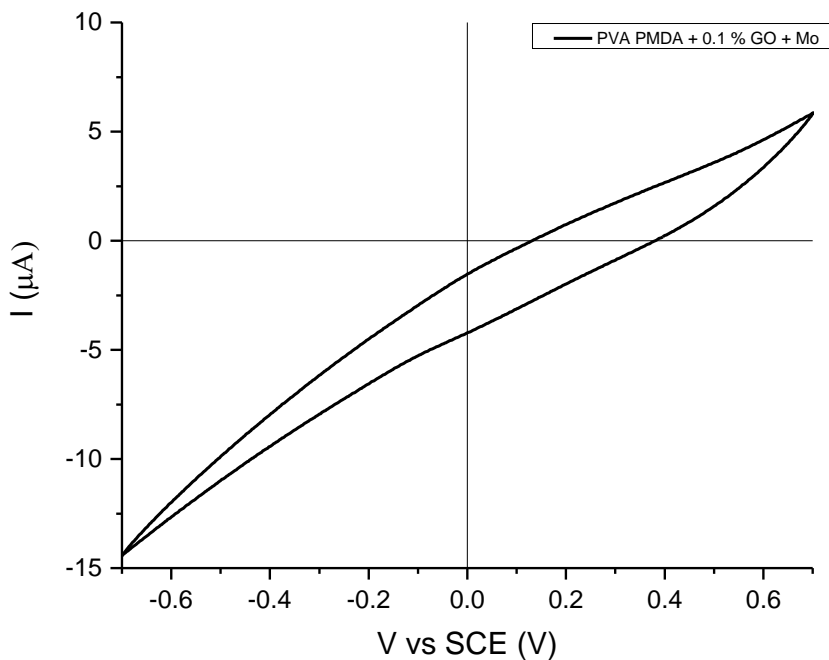
Σχήμα 7.3. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία μολυβδαίνιου στο διάλυμα.



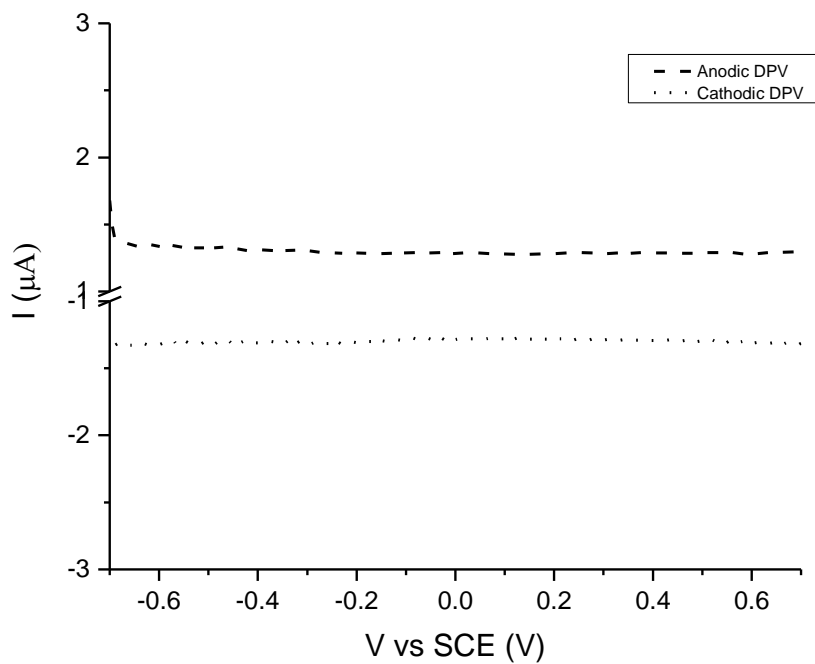
Σχήμα 7.4. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



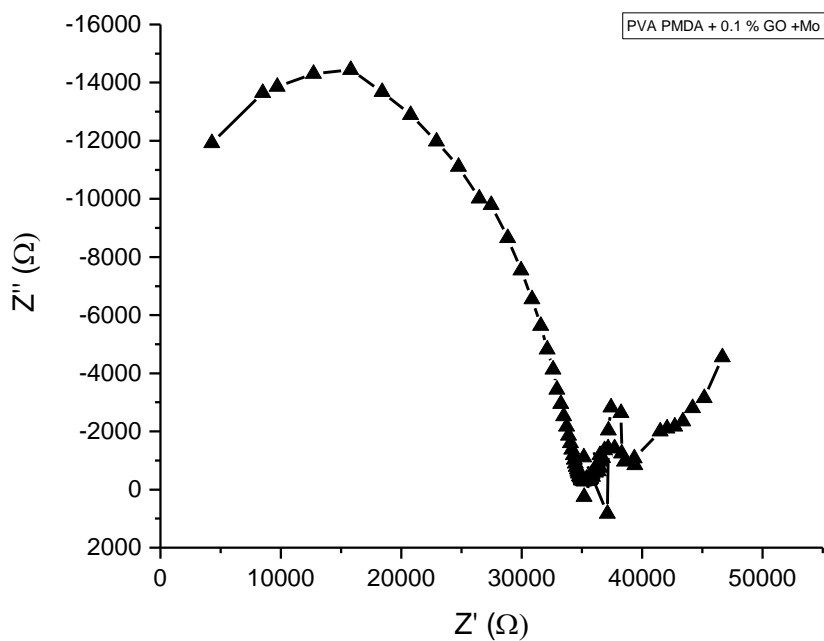
Σχήμα 7.5. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



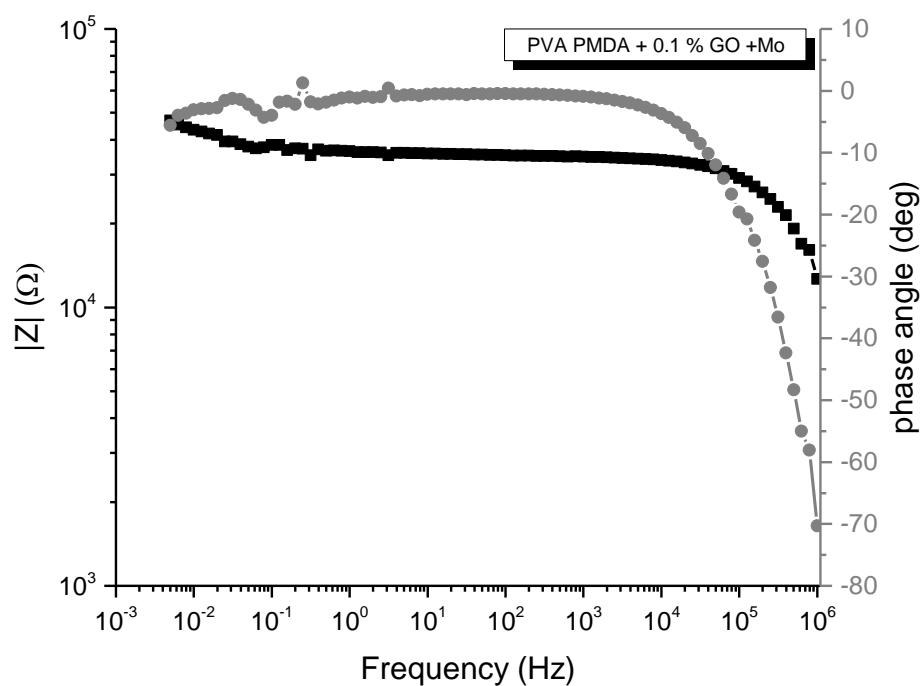
Σχήμα 7.6. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



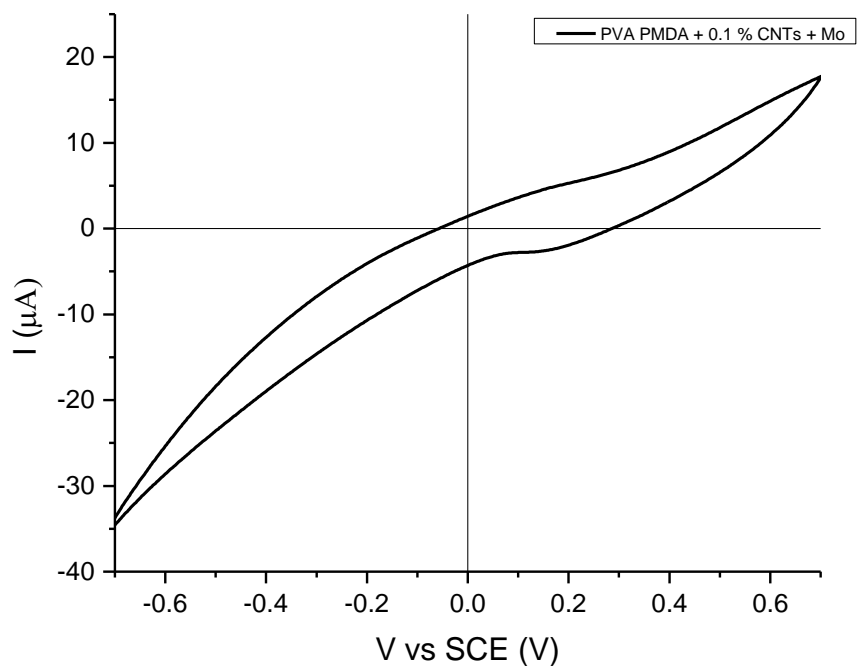
Σχήμα 7.7. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



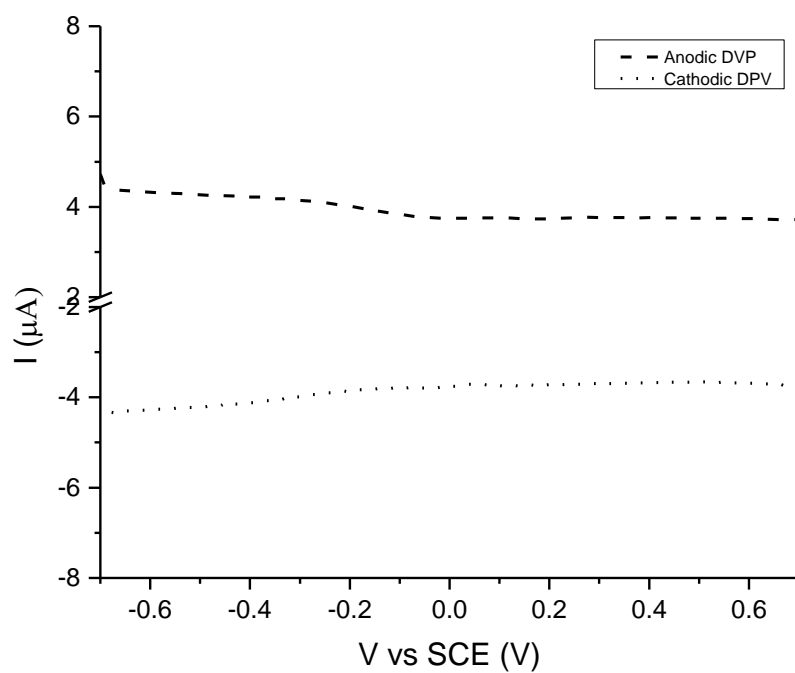
Σχήμα 7.8. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



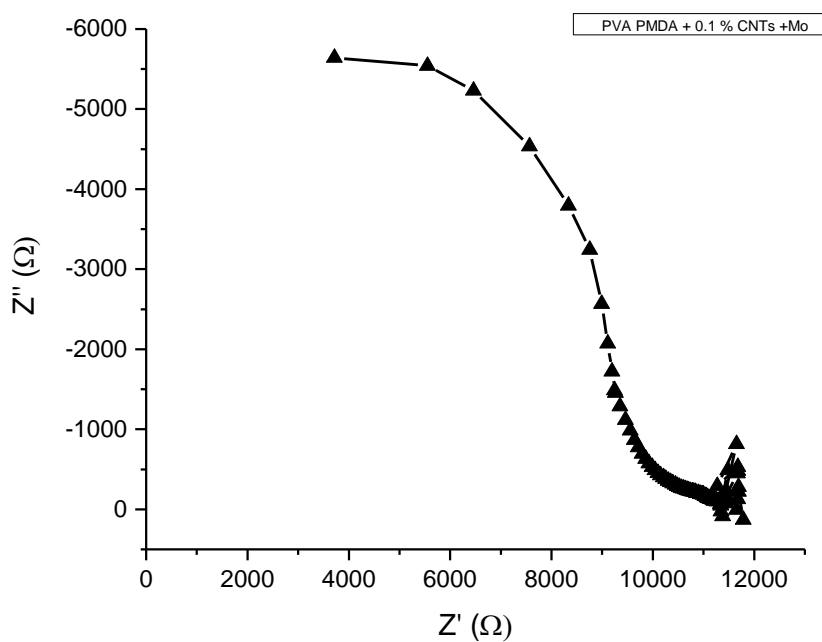
Σχήμα 7.9. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



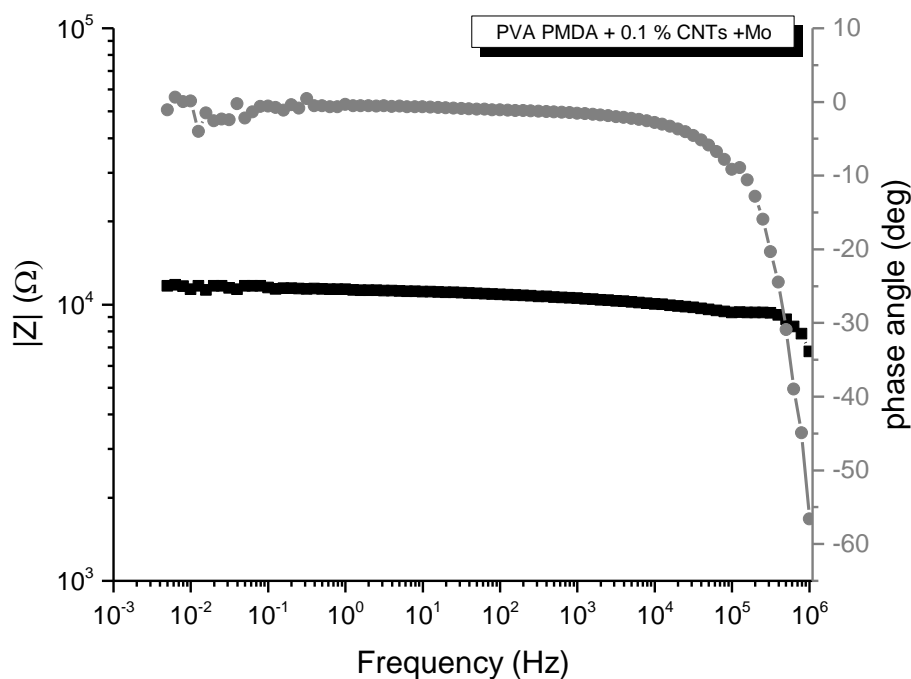
Σχήμα 7.10. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



Σχήμα 7.11. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



Σχήμα 7.12. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



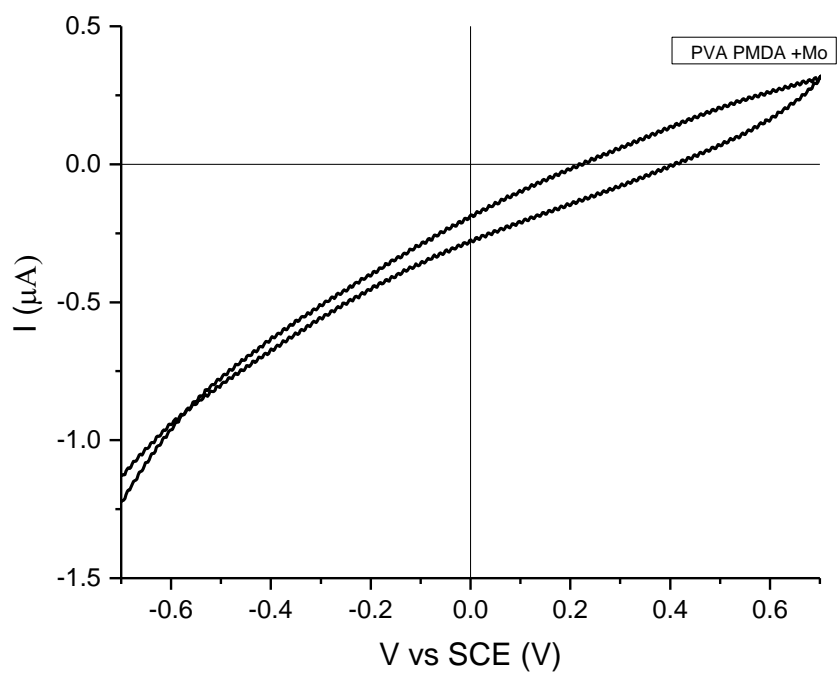
Σχήμα 7.13. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.

ii) +1V vs SCE

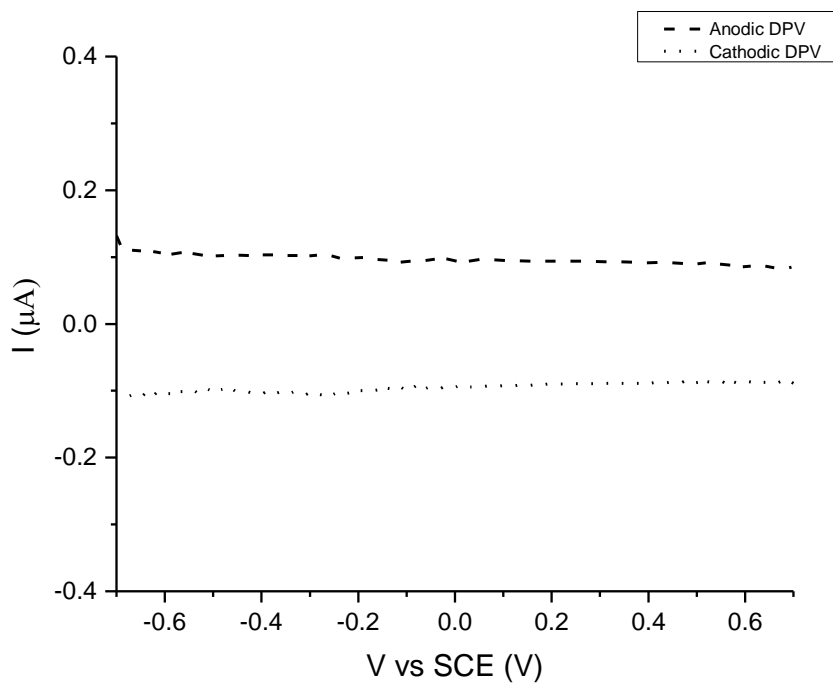
Παρακάτω παρατίθενται οι αγωγιμότητες και οι τιμές του pH (πίνακας 3) πριν και μετά τη μεμβράνη, τις χωρητικότητες των μεμβρανών, τις ποσότητες των διαλυμάτων που πέρασαν, τις ροές αλλά και τα διαγράμματα από τις μετρήσεις στα δείγματα αυτά.

| Membrane type | t_{through} (min) | Conductivity before (mS) | Conductivity after (mS) | pH before | pH after | Ratio (ml) | Flux ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) | Specific Capacitance (mF/g) |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|----------|------------|--|-----------------------------|
| PVA PMDA | 30 | 81 | 77.5 | 6.2 | 4.82 | 500/100 | 10 | 0.20 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 30 | 81 | 70 | 6.2 | 5.49 | 300/300 | 30 | 3.47 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 30 | 81 | 77.6 | 6.2 | 5.75 | 300/300 | 30 | 12.80 |

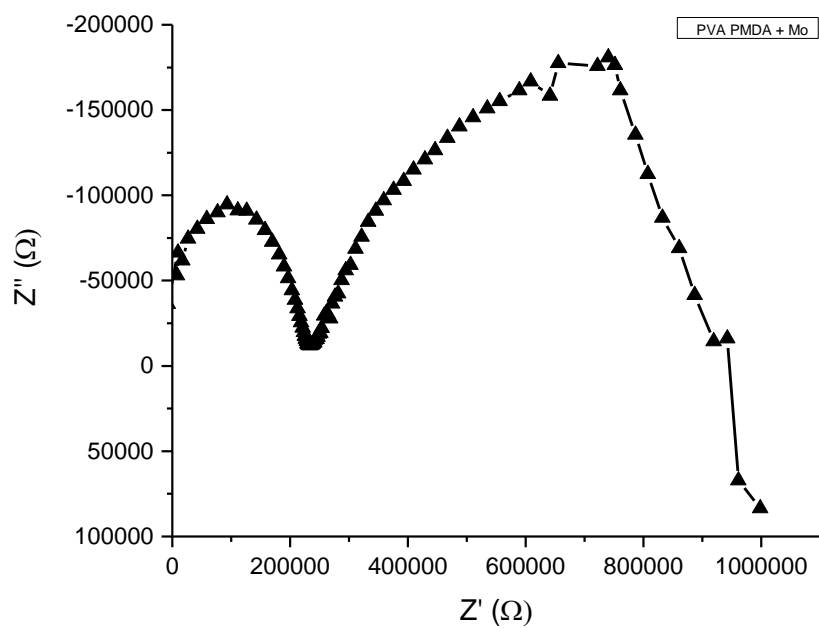
Πίνακας 3. Μετρήσεις αγωγιμότητας, pH, ροής και ειδικής χωρητικότητας ανά μεμβράνη σε πειραματική διάταξη split cell 3 ηλεκτροδίων με προσθήκη με προσθήκη 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα και δυναμικό 1 V vs SCE.



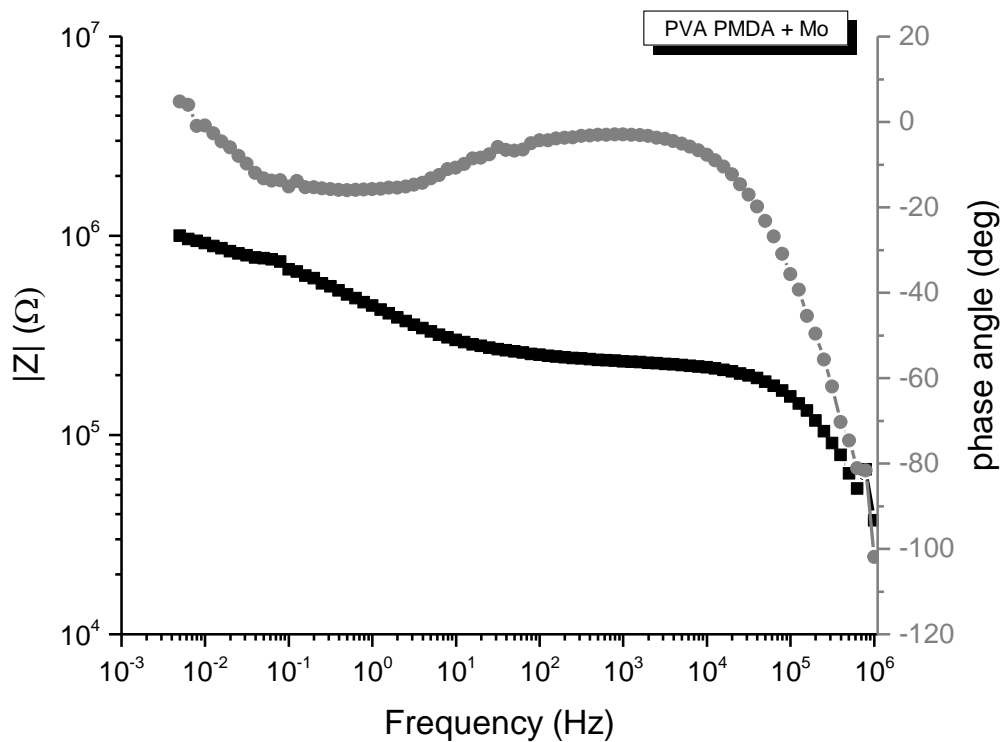
Σχήμα 7.14. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



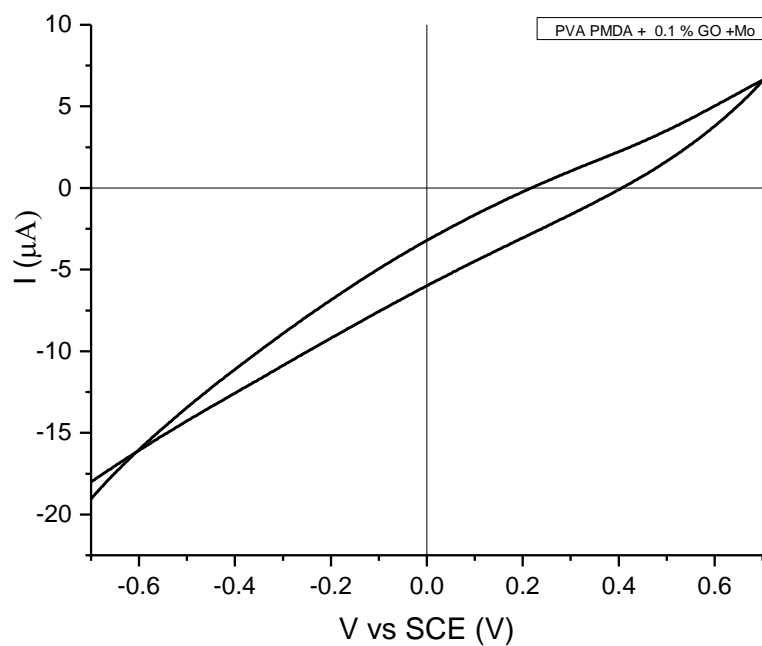
Σχήμα 7.15. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



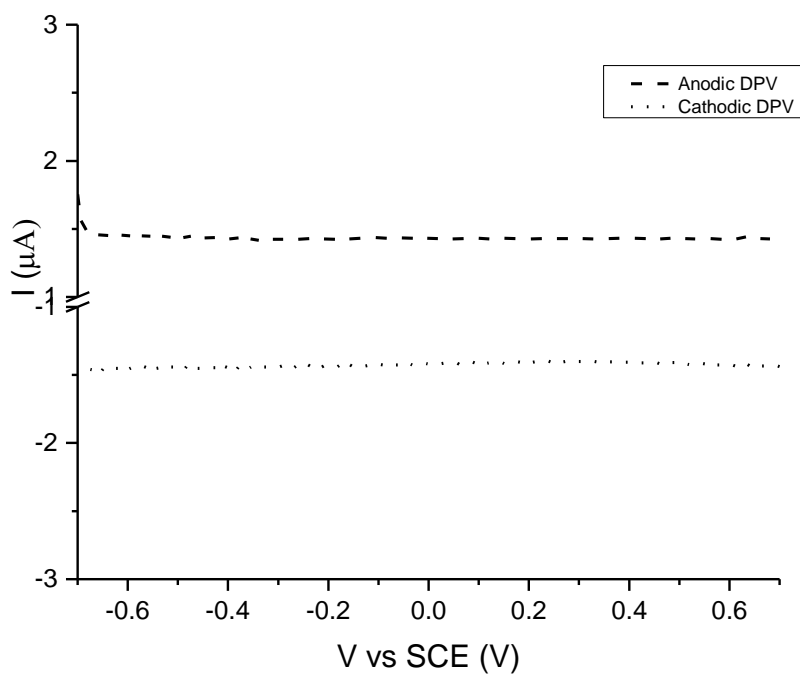
Σχήμα 7.16. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



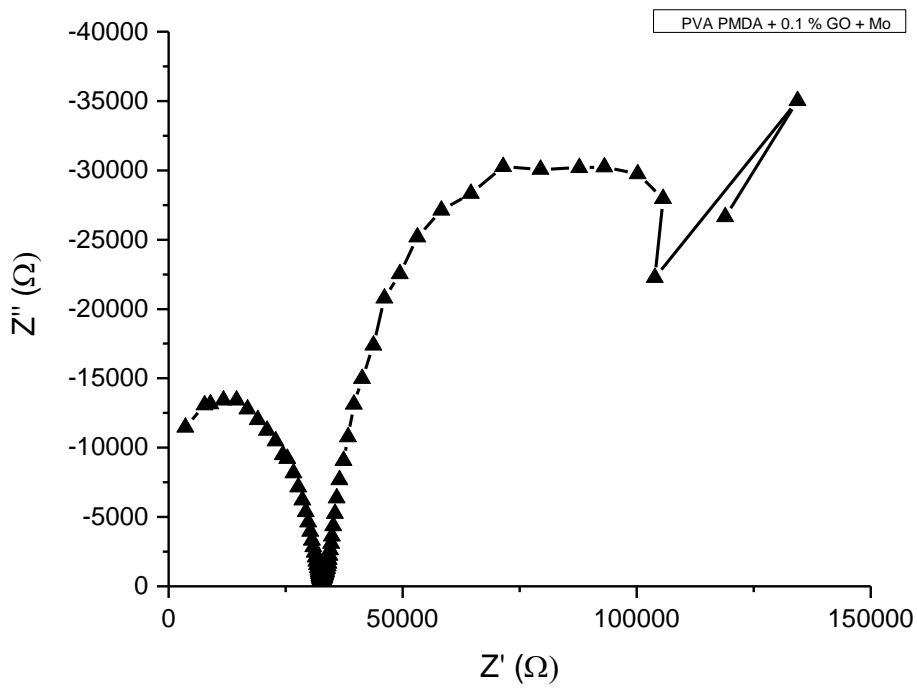
Σχήμα 7.17. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



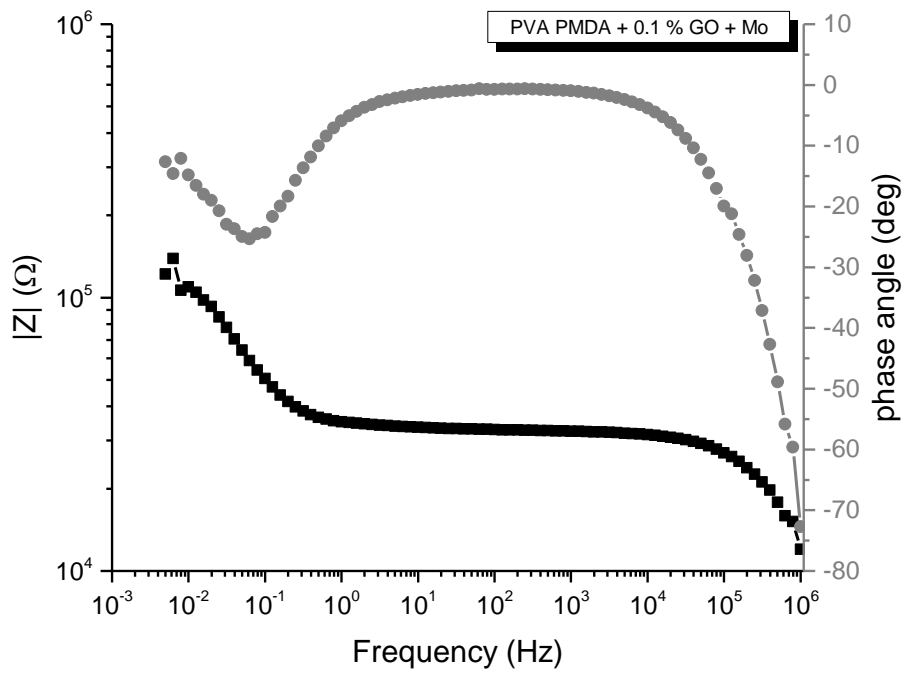
Σχήμα 7.18. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



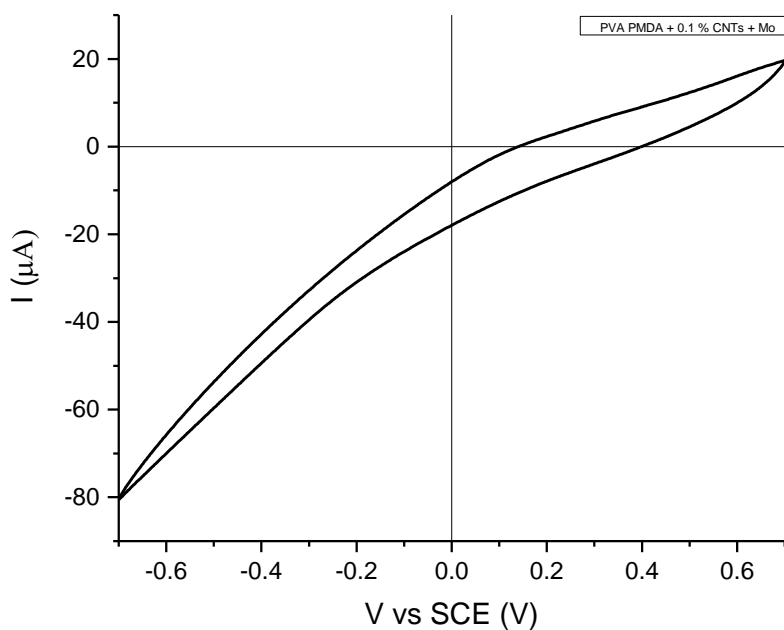
Σχήμα 7.19. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



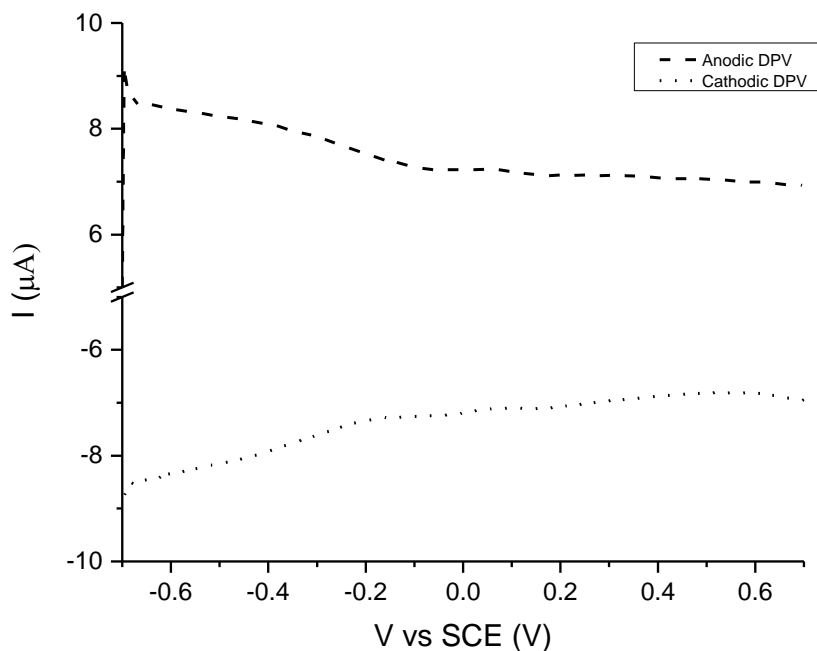
Σχήμα 7.20. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



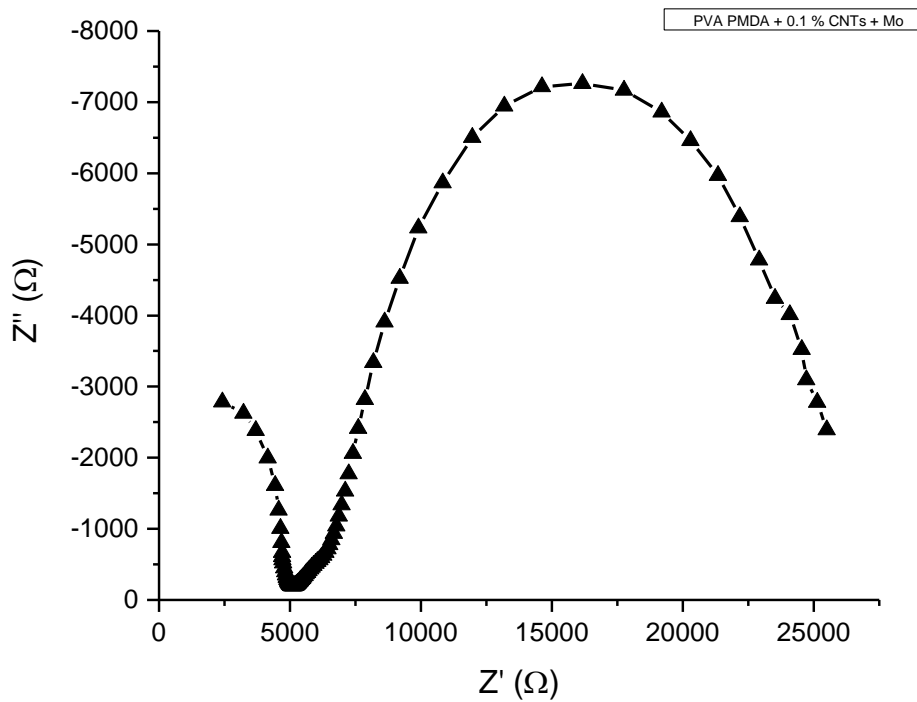
Σχήμα 7.21. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



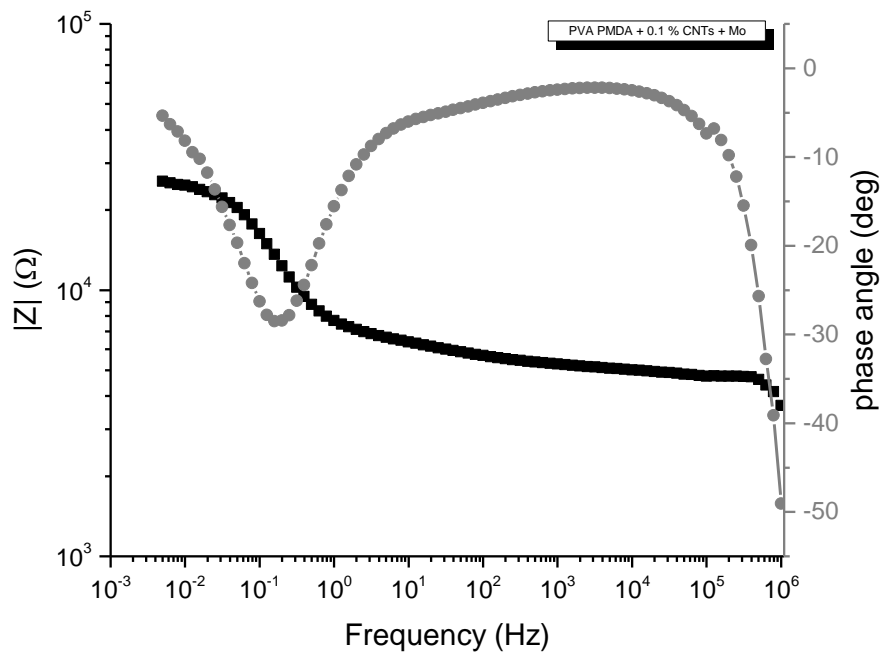
Σχήμα 7.22. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



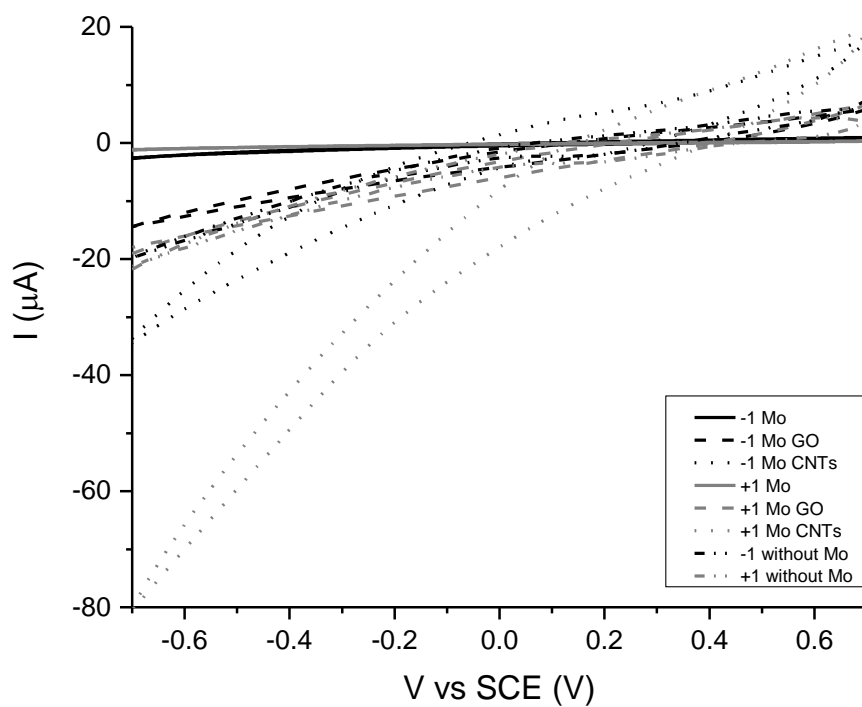
Σχήμα 7.23. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



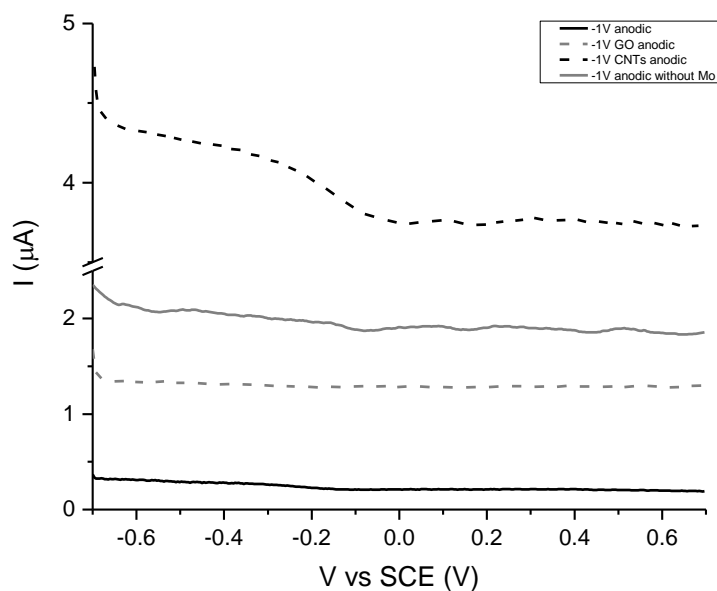
Σχήμα 7.24. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



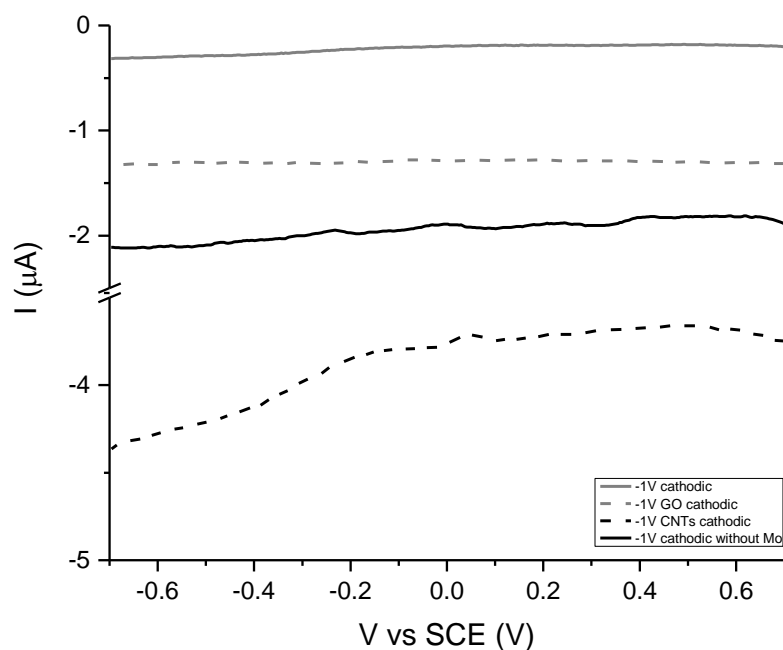
Σχήμα 7.25. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



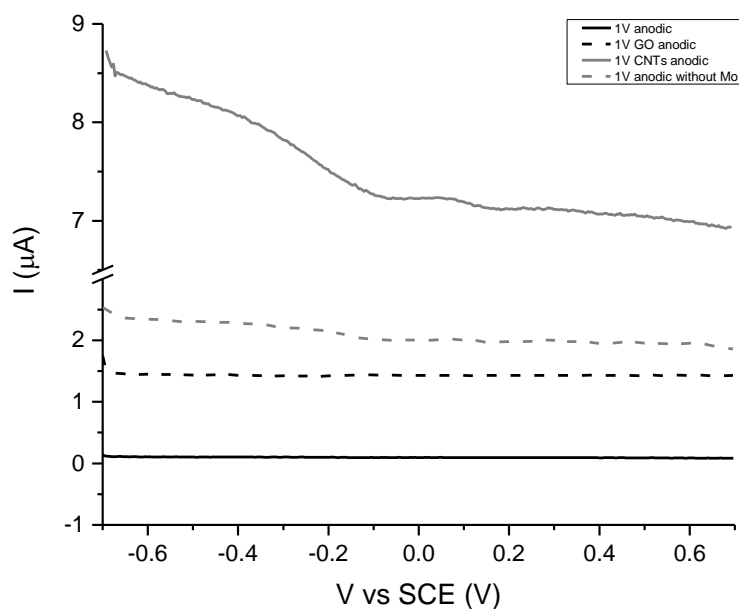
Σχήμα 7.26. Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας κάθε μεμβράνης PVA PMDA χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



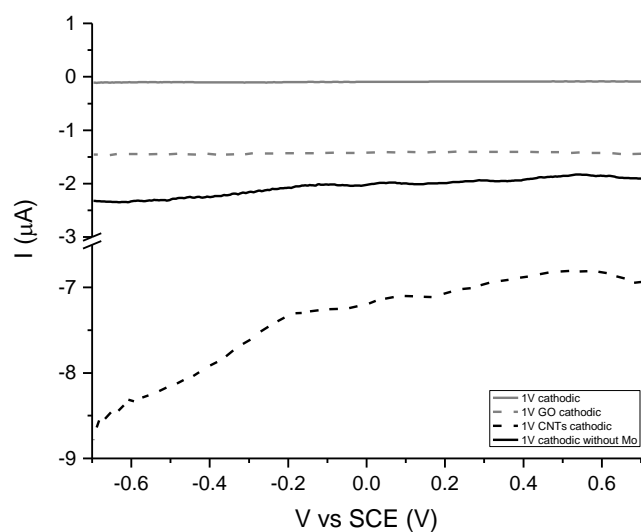
Σχήμα 7.27. Συγκριτικό διάγραμμα ανοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό -1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



Σχήμα 7.28. Συγκριτικό διάγραμμα καθοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό -1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



Σχήμα 7.29. Συγκριτικό διάγραμμα ανοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό 1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα.



Σχήμα 7.30. Συγκριτικό διάγραμμα καθοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό 1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM Na₂MoO₄ στο διάλυμα.

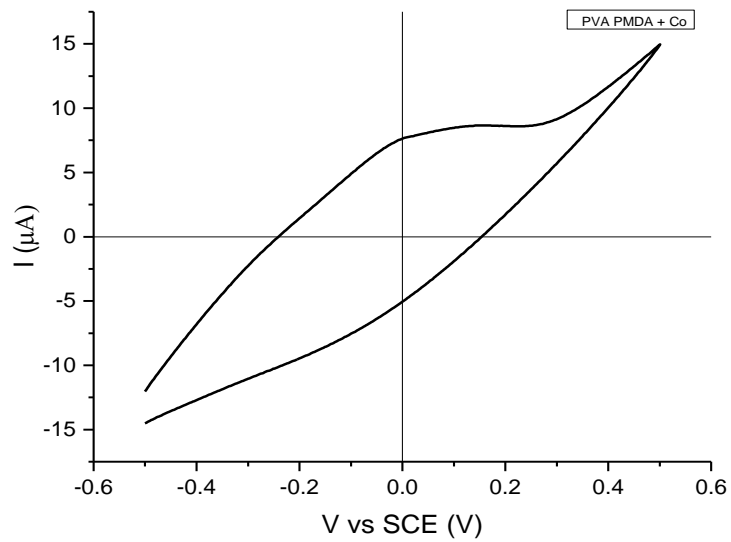
7.1.2. Διάλυμα NaCl 3.5 % με προσθήκη 15 mM Co(NO₃)₂

i) -1V vs SCE

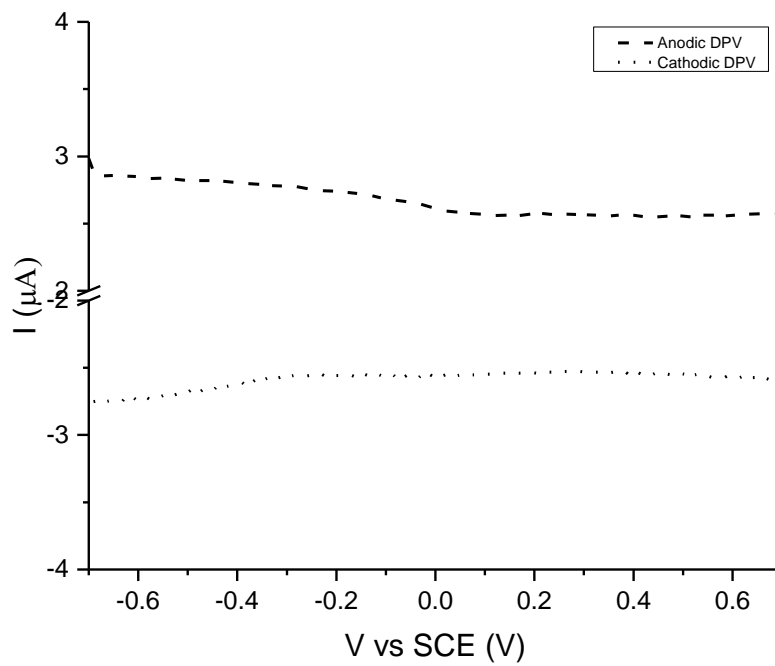
Παρακάτω παρατίθενται οι αγωγιμότητες και οι τιμές του pH (πίνακας 4) πριν και μετά τη μεμβράνη, τις χωρητικότητες των μεμβρανών, τις ποσότητες των διαλυμάτων που πέρασαν, τις ροές αλλά και τα διαγράμματα από τις μετρήσεις στα δείγματα αυτά.

| Membrane type | t _{through} (min) | Conductivity before (mS) | Conductivity after (mS) | pH before | pH after | Ratio (ml) | Flux (L/m ² h) | Specific Capacitance (mF/g) |
|--------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|----------|------------|---------------------------|-----------------------------|
| PVA PMDA | 30 | 81.8 | 76.8 | 4.83 | 4.45 | 540/60 | 6 | 2.73 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 30 | 81.8 | 80.1 | 4.83 | 3.82 | 300/300 | 30 | 5.06 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 30 | 81.8 | 77.1 | 4.83 | 3.23 | 520/80 | 8 | 5.29 |

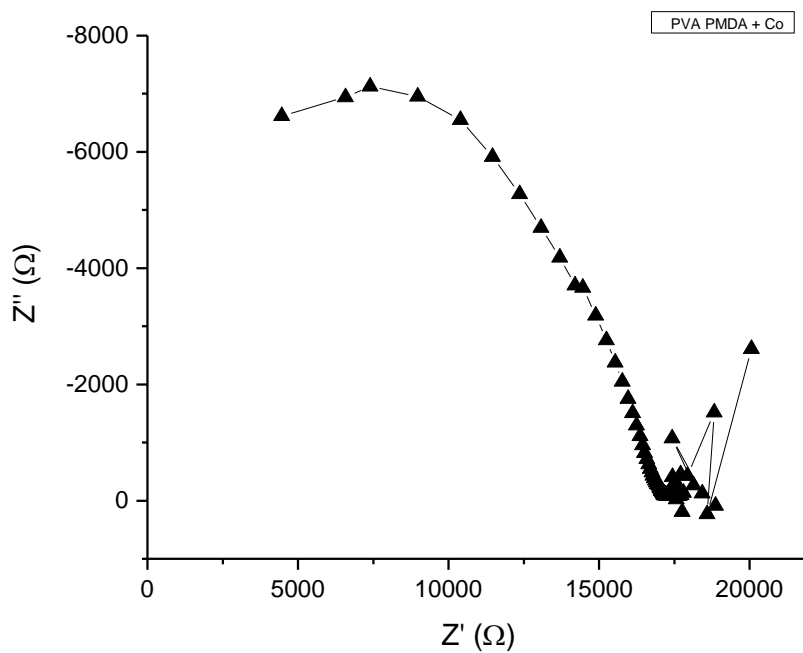
Πίνακας 4. Μετρήσεις αγωγιμότητας, pH, ροής και ειδικής χωρητικότητας ανά μεμβράνη σε πειραματική διάταξη split cell 3 ηλεκτροδίων με προσθήκη με προσθήκη 15 mM Co(NO₃)₂ στο διάλυμα και δυναμικό -1 V vs SCE.



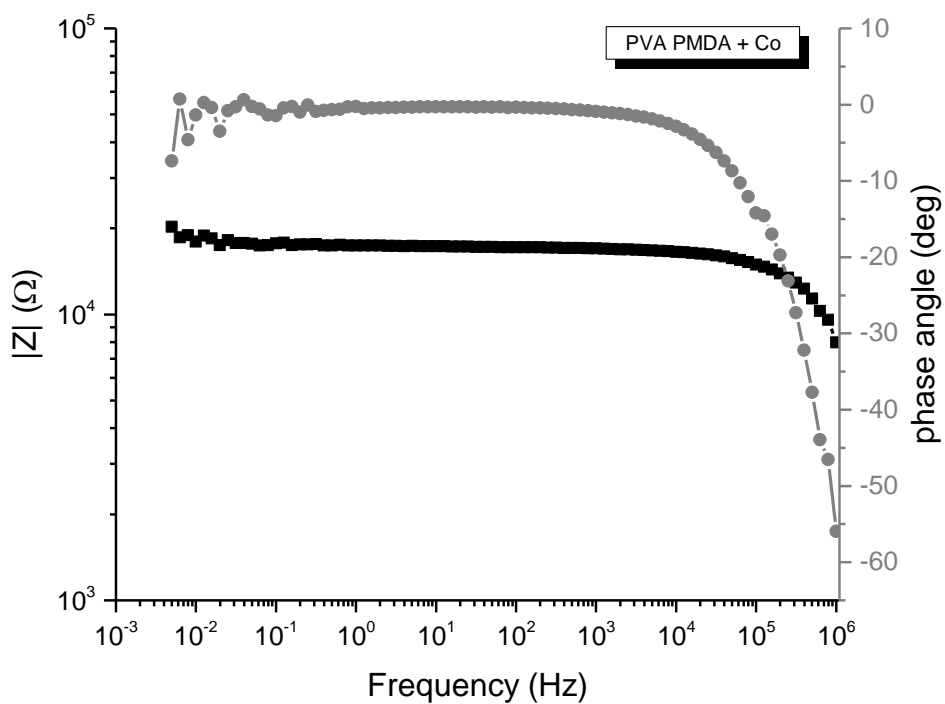
Σχήμα 7.31. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



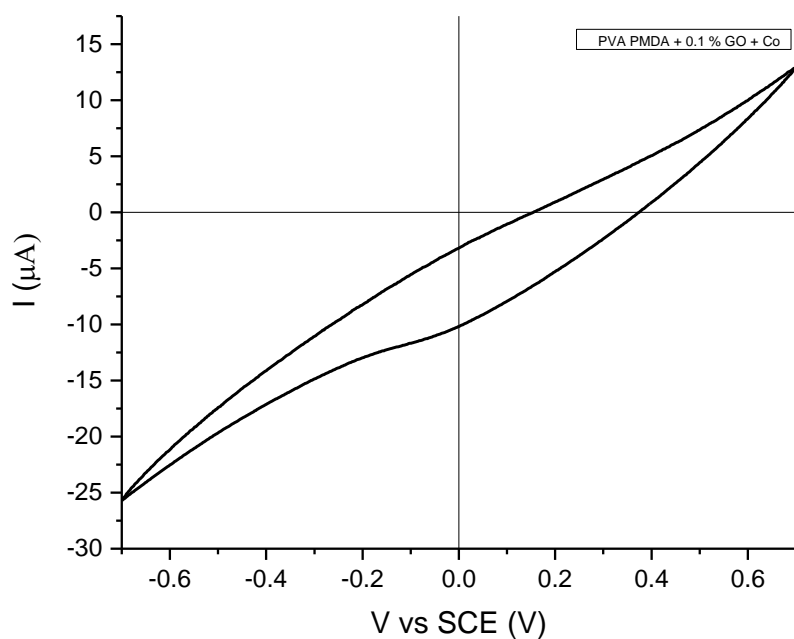
Σχήμα 7.32. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



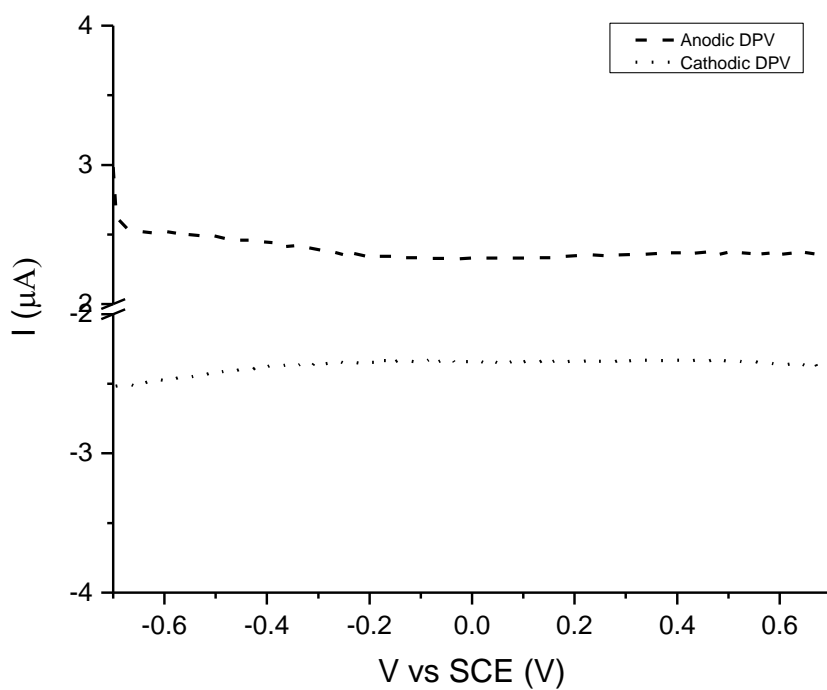
Σχήμα 7.33. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



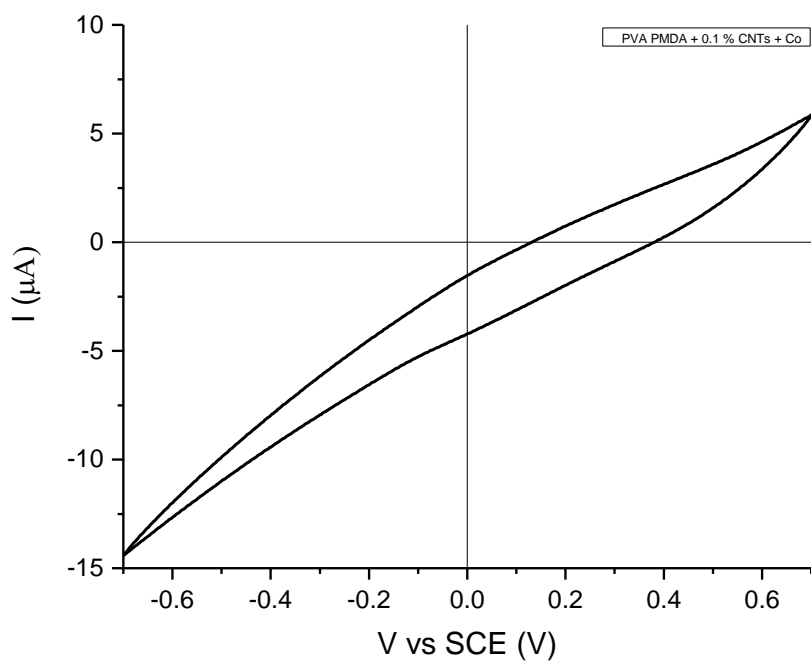
Σχήμα 7.34. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



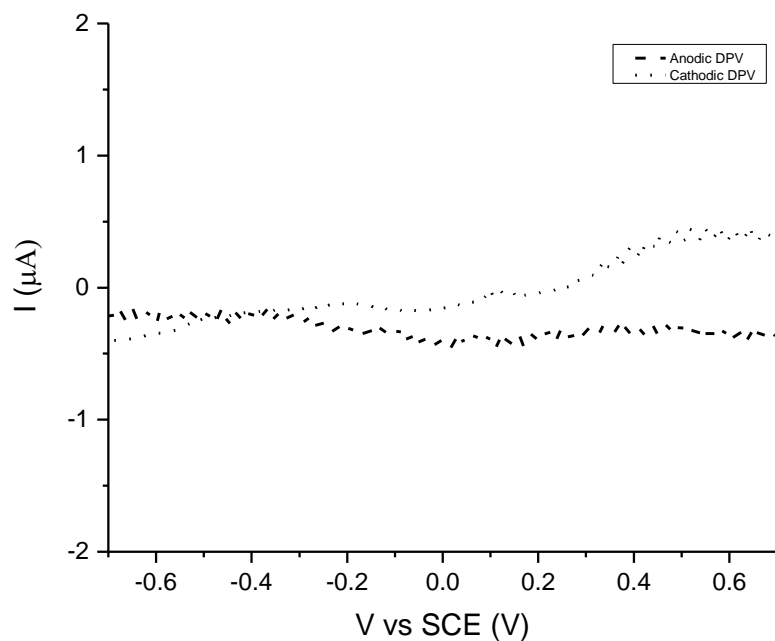
Σχήμα 7.35. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



Σχήμα 7.36. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



Σχήμα 7.37. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



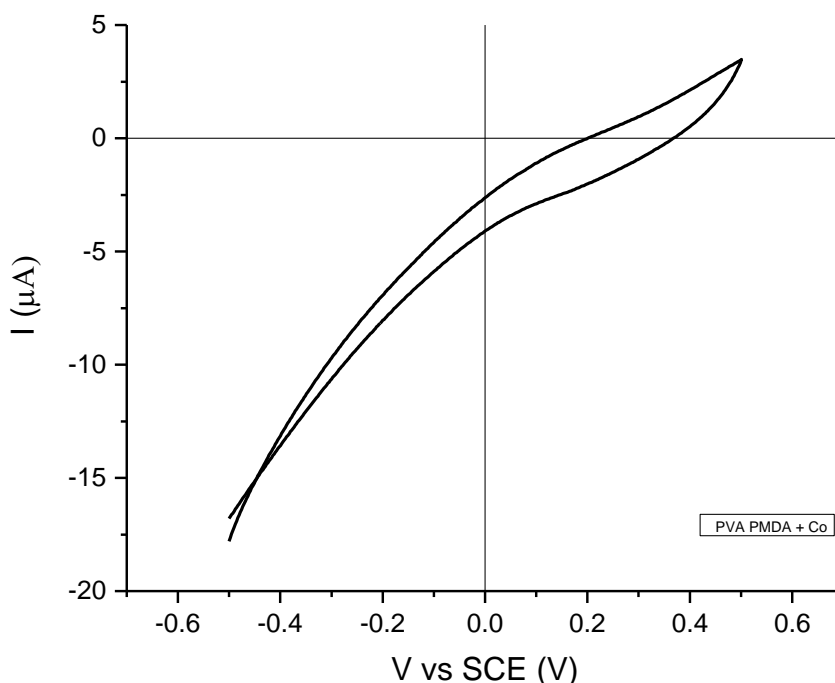
Σχήμα 7.38. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.

ii) +1V vs SCE

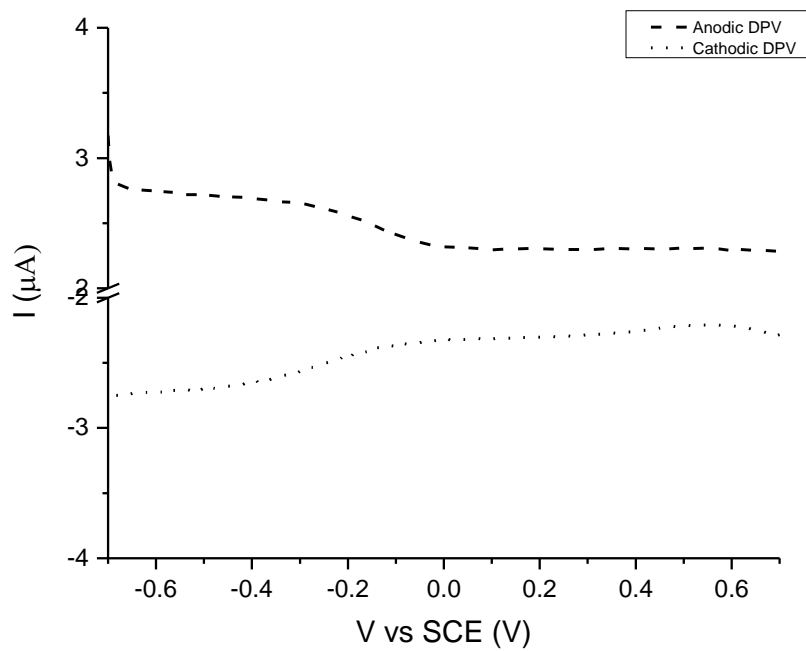
Παρακάτω παρατίθενται οι αγωγιμότητες και οι τιμές του pH (πίνακας 5) πριν και μετά τη μεμβράνη, τις χωρητικότητες των μεμβρανών, τις ποσότητες των διαλυμάτων που πέρασαν, τις ροές αλλά και τα διαγράμματα από τις μετρήσεις στα δείγματα αυτά.

| Membrane type | t_{through} (min) | Conductivity before (mS) | Conductivity after (mS) | pH before | pH after | Ratio (ml) | Flux (L/m ² h) | Specific Capacitance (mF/g) |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|----------|------------|---------------------------|-----------------------------|
| PVA PMDA | 30 | 81.8 | 76.5 | 4.83 | 3.35 | 480/120 | 12 | 1.95 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 30 | 81.8 | 76 | 4.83 | 3.91 | 300/300 | 30 | 6.14 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 30 | 81.8 | 79.2 | 4.83 | 4.52 | 390/210 | 21 | 6.84 |

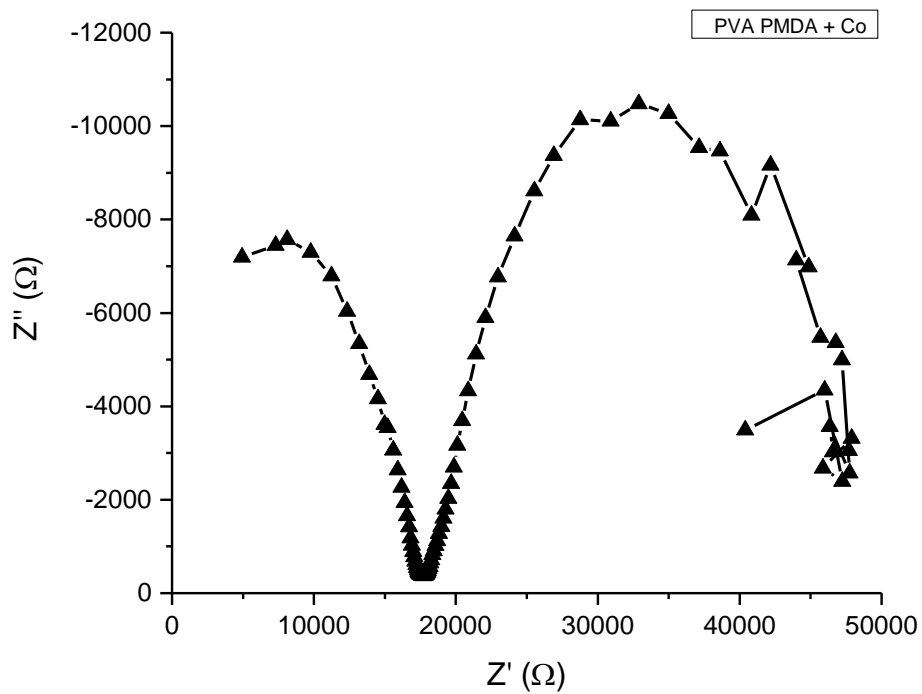
Πίνακας 5. Μετρήσεις αγωγιμότητας, pH, ροής και ειδικής χωρητικότητας ανά μεμβράνη σε πειραματική διάταξη split cell 3 ηλεκτροδίων με προσθήκη με προσθήκη 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα και δυναμικό 1 V vs SCE.



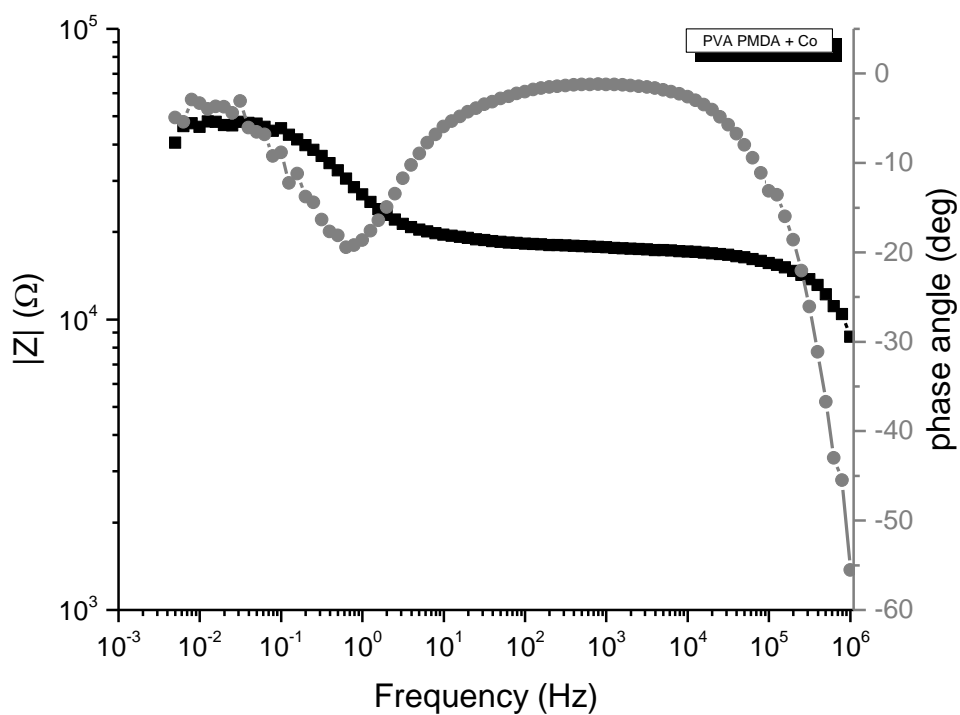
Σχήμα 7.39. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



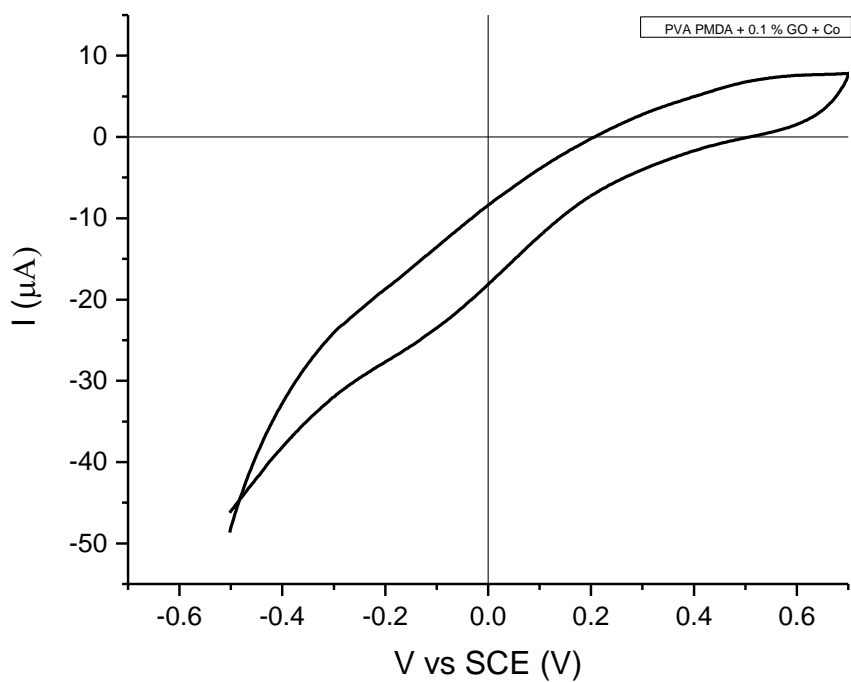
Σχήμα 7.40. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



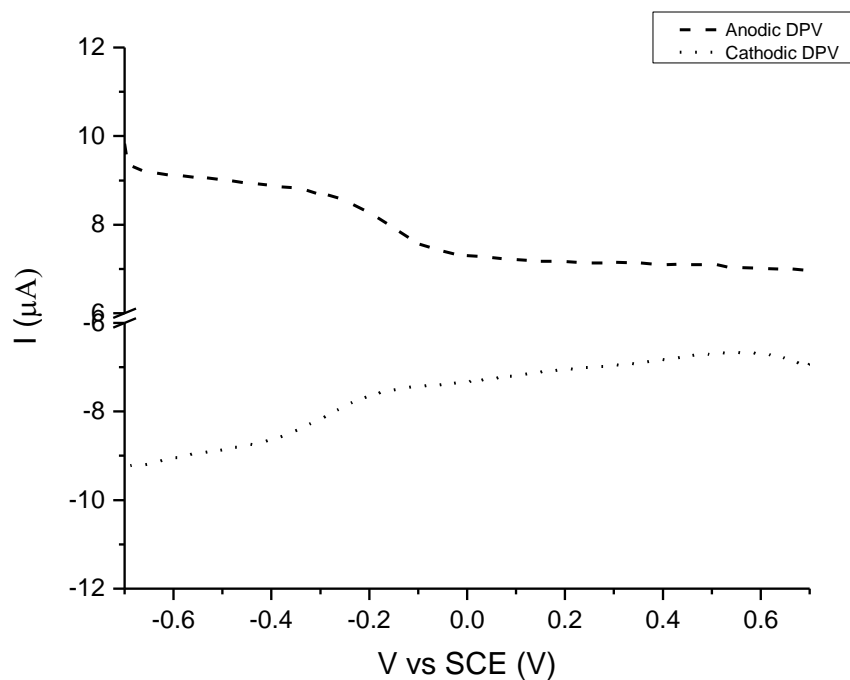
Σχήμα 7.41. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



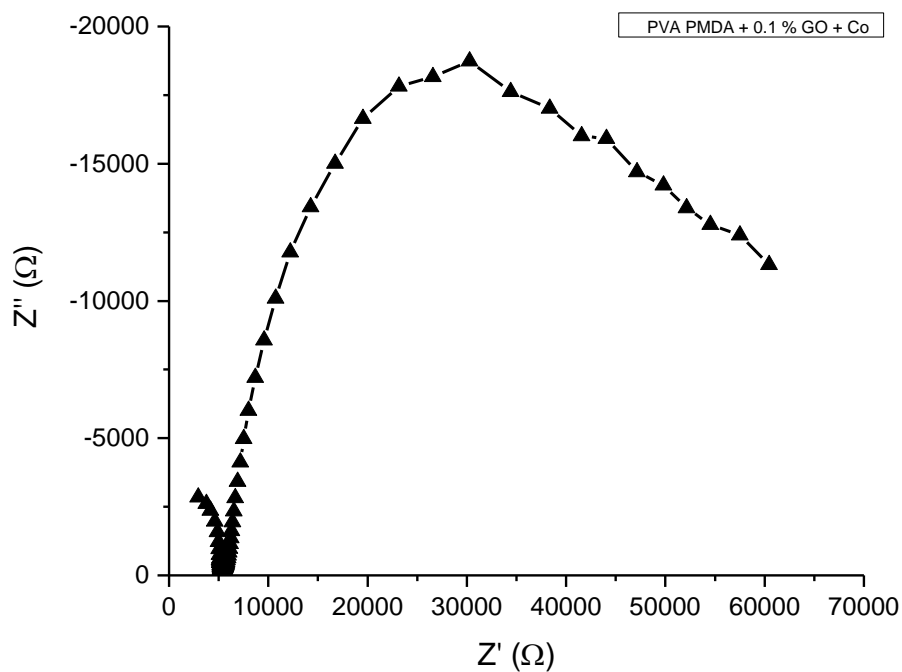
Σχήμα 7.42. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



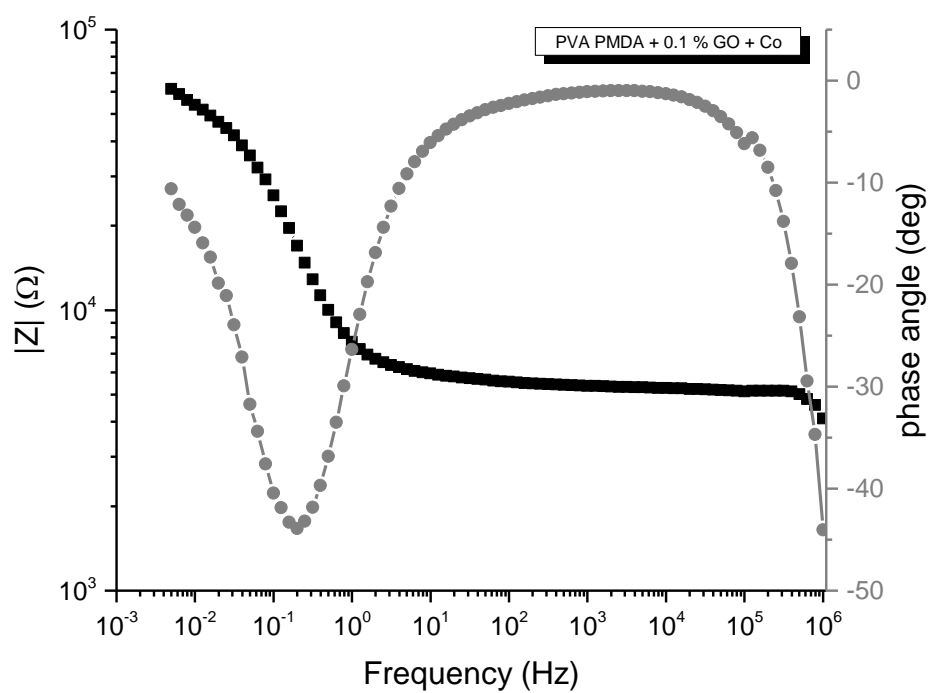
Σχήμα 7.43. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



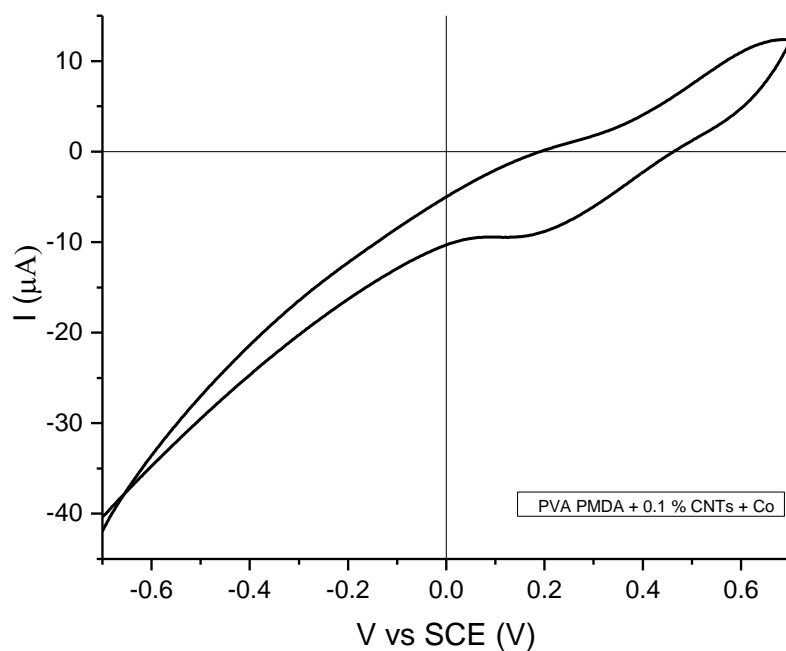
Σχήμα 7.44. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



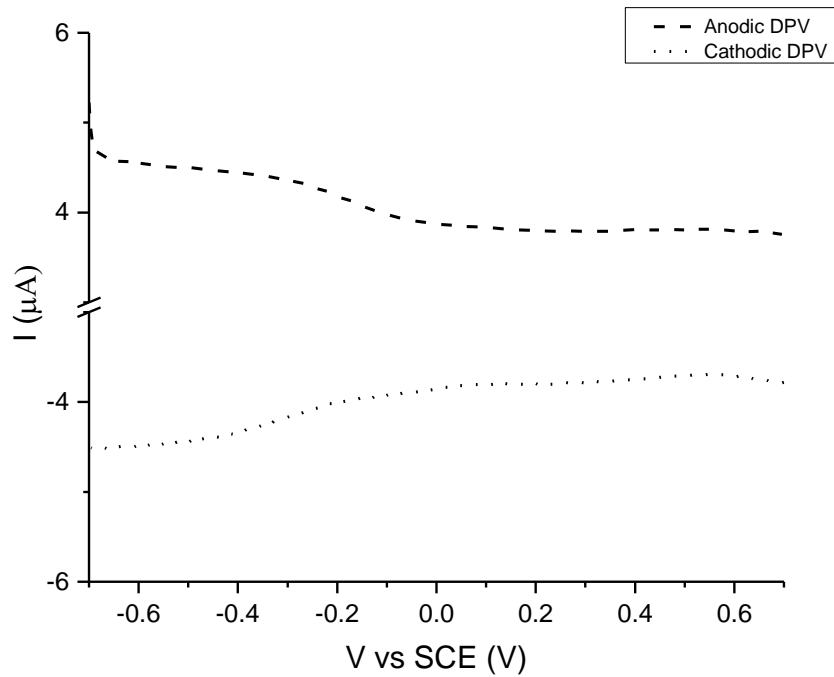
Σχήμα 7.45. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



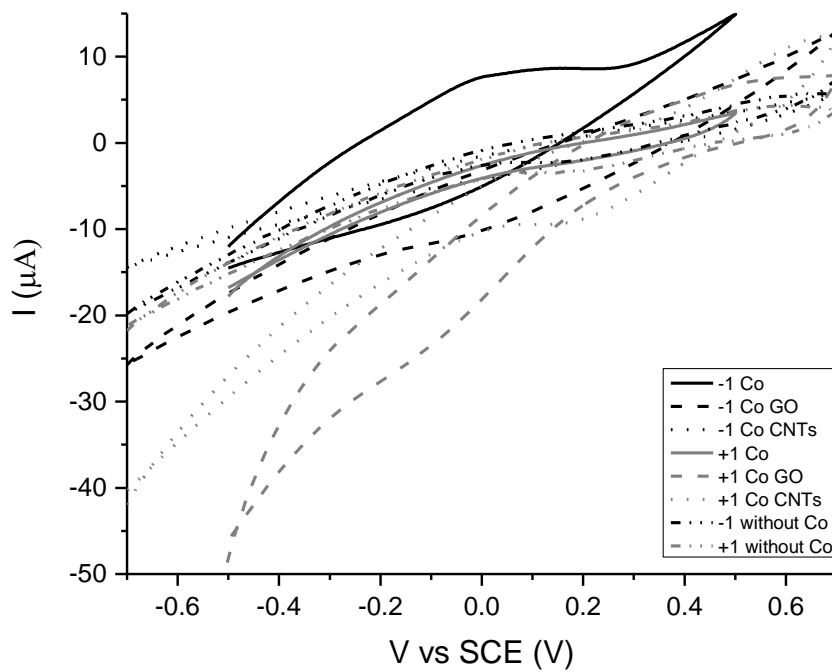
Σχήμα 7.46. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



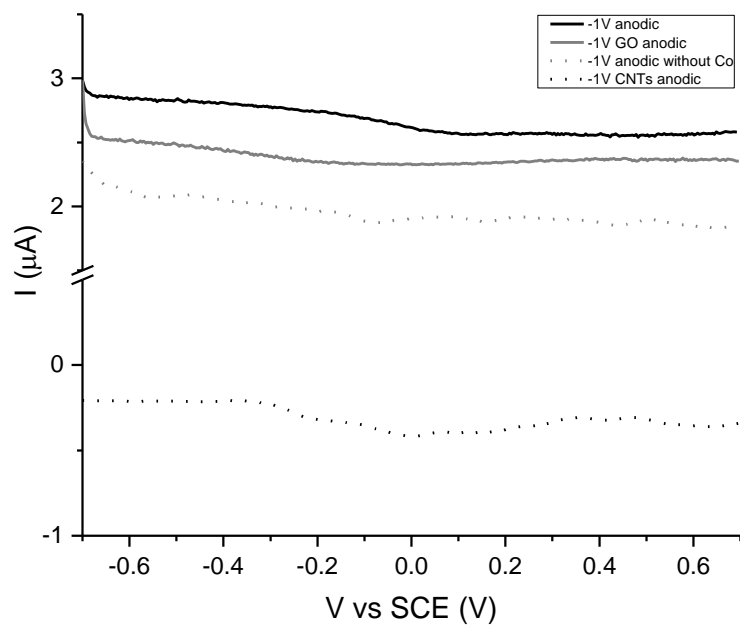
Σχήμα 7.47. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



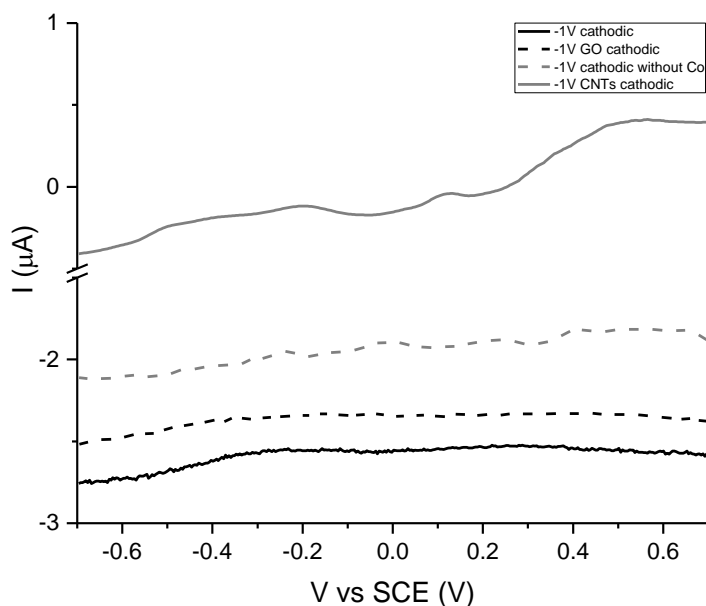
Σχήμα 7.48. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



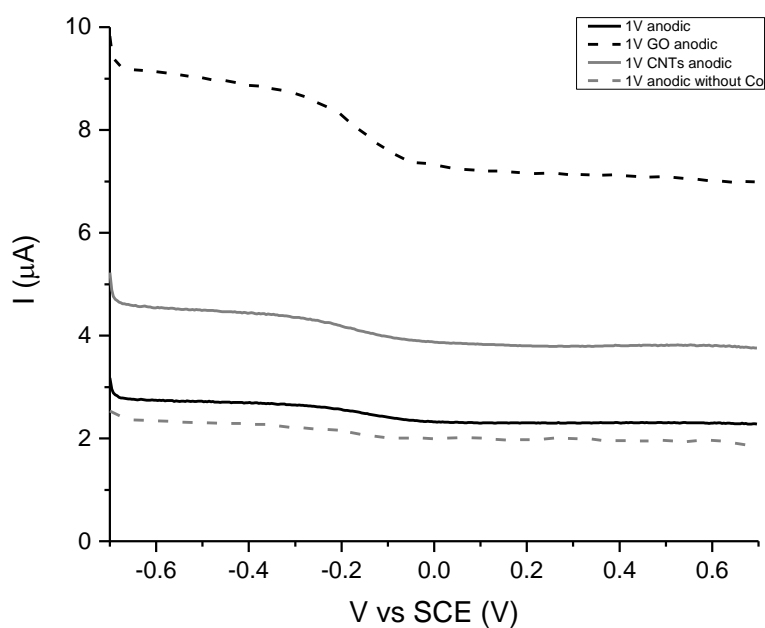
Σχήμα 7.49. Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας κάθε μεμβράνης PVA PMDA χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



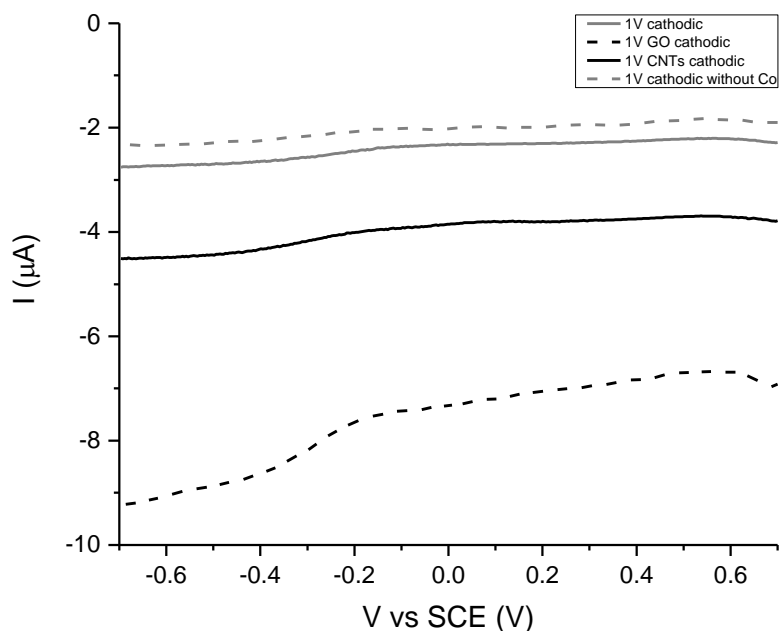
Σχήμα 7.50. Συγκριτικό διάγραμμα ανοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό -1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



Σχήμα 7.51. Συγκριτικό διάγραμμα καθοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό -1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



Σχήμα 7.52. Συγκριτικό διάγραμμα ανοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό 1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.



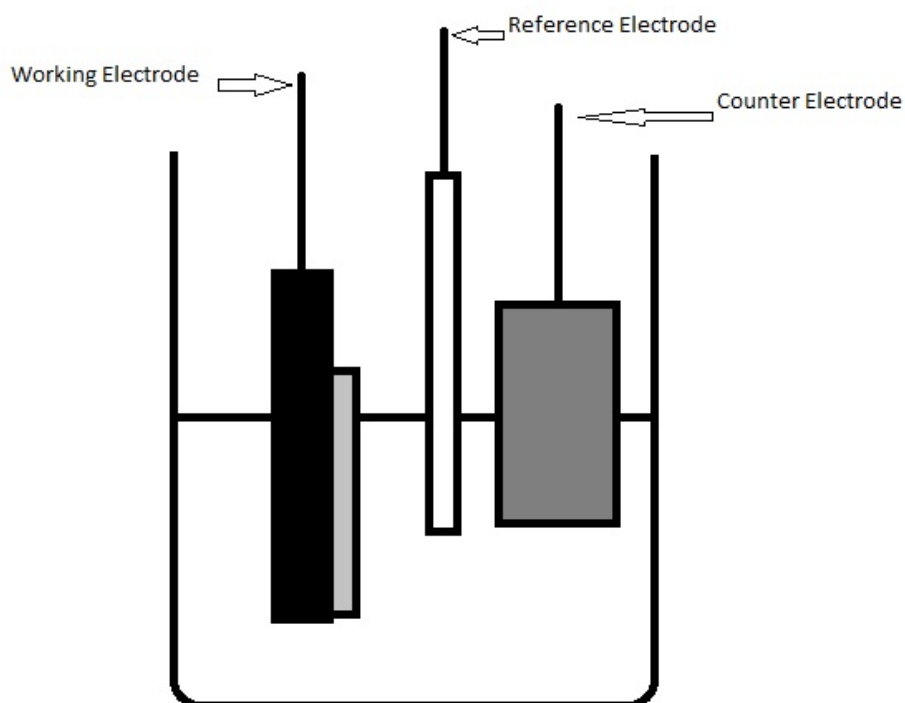
Σχήμα 7.53. Συγκριτικό διάγραμμα καθοδικής βολταμετρίας διαφορικού παλμού κάθε μεμβράνης PVA PMDA (υπό δυναμικό 1 V vs SCE) χωρίς, με προσθήκη 0.1 % GO ή CNTs με την παρουσία 15 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ στο διάλυμα.

| Membrane type | V(V) | Heavy Metal | Conductivity before (mS) | Conductivity after (mS) | pH before | pH after | Ratio (ml) | Flux (L/m ² h) | Specific Capacitance (mF/g) |
|-----------------------|------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|----------|------------|---------------------------|-----------------------------|
| PVA PMDA | 1 | | 80.9 | 70 | 6.37 | 4.72 | 440 / 60 | 6 | 0.32 |
| PVA PMDA | -1 | | 80.9 | 72.1 | 6.37 | 4.27 | 475 / 25 | 2.5 | 0.30 |
| PVA PMDA | 1 | Co(NO ₃) ₂ | 81.8 | 76.5 | 4.83 | 3.35 | 480/120 | 12 | 1.95 |
| PVA PMDA | -1 | Co(NO ₃) ₂ | 81.8 | 76.8 | 4.83 | 4.45 | 540/60 | 6 | 2.73 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 1 | Co(NO ₃) ₂ | 81.8 | 76 | 4.83 | 3.91 | 300/300 | 30 | 6.14 |
| PVA PMDA 0.1% GO | -1 | Co(NO ₃) ₂ | 81.8 | 80.1 | 4.83 | 3.82 | 300/300 | 30 | 5.06 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 1 | Co(NO ₃) ₂ | 81.8 | 79.2 | 4.83 | 4.52 | 390/210 | 21 | 6.84 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | -1 | Co(NO ₃) ₂ | 81.8 | 77.1 | 4.83 | 3.23 | 520/80 | 8 | 5.29 |
| PVA PMDA | 1 | Na ₂ MoO ₄ | 81 | 77.5 | 6.2 | 4.82 | 500/100 | 10 | 0.20 |
| PVA PMDA | -1 | Na ₂ MoO ₄ | 81 | 74.8 | 6.2 | 4.11 | 480/120 | 12 | 0.42 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 1 | Na ₂ MoO ₄ | 81 | 70 | 6.2 | 5.49 | 300/300 | 30 | 3.47 |
| PVA PMDA 0.1% GO | -1 | Na ₂ MoO ₄ | 81 | 79.9 | 6.2 | 5.63 | 350/150 | 15 | 2.62 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 1 | Na ₂ MoO ₄ | 81 | 77.6 | 6.2 | 5.75 | 300/300 | 30 | 12.80 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | -1 | Na ₂ MoO ₄ | 81 | 79.1 | 6.2 | 5.73 | 300/300 | 30 | 5.46 |

Πίνακας 6. Συγκενρωτικές μετρήσεις αγωγιμότητας, pH, ροής και ειδικής χωρητικότητας ανά μεμβράνη σε πειραματική διάταξη split cell 3 ηλεκτροδίων.

7.2. Μεμβράνες PVA – PMDA πάνω σε φύλλο γραφίτη σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων με χρήση φύλλου λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, τα φύλλα γραφίτη με το στρώμα του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας, το φύλλο λευκόχρυσου ως βοηθητικό και το ηλεκτρόδιο καλομέλανος ως αναφοράς. Τα φύλλα γραφίτη είχαν μάζα $m = 0.9 \text{ g}$ και ενεργή επιφάνεια 2.5 cm^2 βυθισμένη στο διάλυμα $\text{NaCl } 3.5 \%$. Για γίνει αυτό, έγινε επάλειψη με beeswax σε όλες τις υπόλοιπες πλευρές τους (masking) ώστε αυτές να μην έρθουν σε επαφή με το διάλυμα. Η εναπόθεση του στρώματος του πολυμερούς πάνω στο υπόστρωμα του γραφίτη έγινε με τη μέθοδο του casting. Αυτά φαίνονται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7.54) όπου η μεμβράνη του πολυμερούς είναι με το ανοιχτό γκρι χρώμα και το φύλλο γραφίτη με το μαύρο, το φύλλο λευκόχρυσου με το σκούρο γκρι και το ηλεκτρόδιο καλομέλανος με το άσπρο.



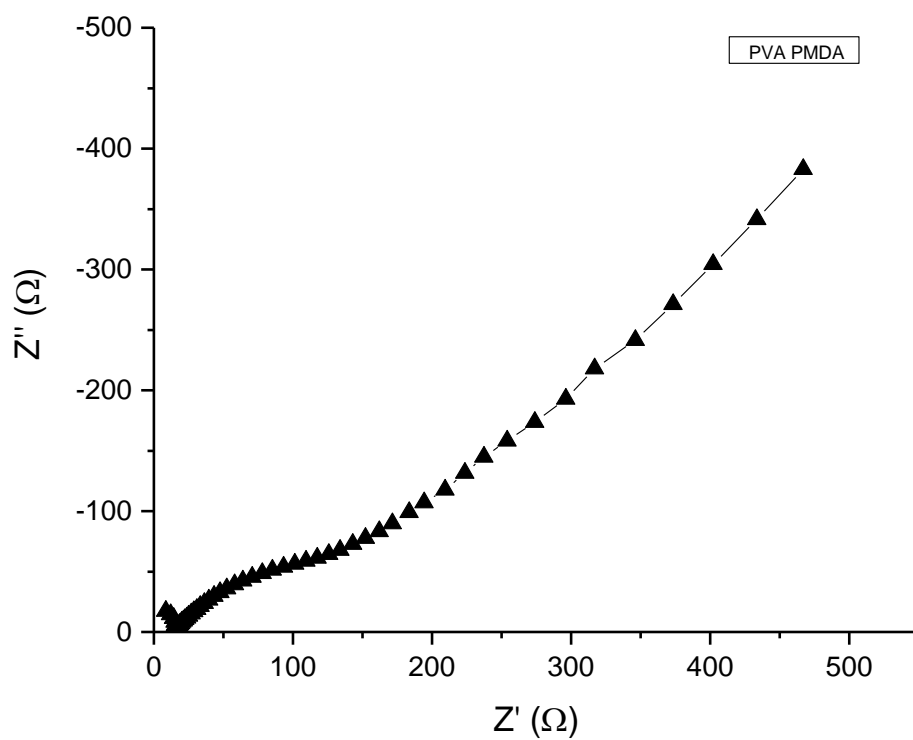
Σχήμα 7.54. Πειραματική διάταξη κελιού 3 ηλεκτροδίων με μεμβράνη PVA-PMDA πάνω σε φύλλο γραφίτη σαν ηλεκτρόδιο εργασίας (WE)

Οι μετρήσεις που έγιναν σε αυτά τα δείγματα ήταν ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) αμέσως μετά την εμφύσηση. Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας τον ποτενσιοστάτη PGSTAT302N με τις παρακάτω συνθήκες: $f_{\min} = 5 \text{ mHz}$, $f_{\max} = 1 \text{ MHz}$.

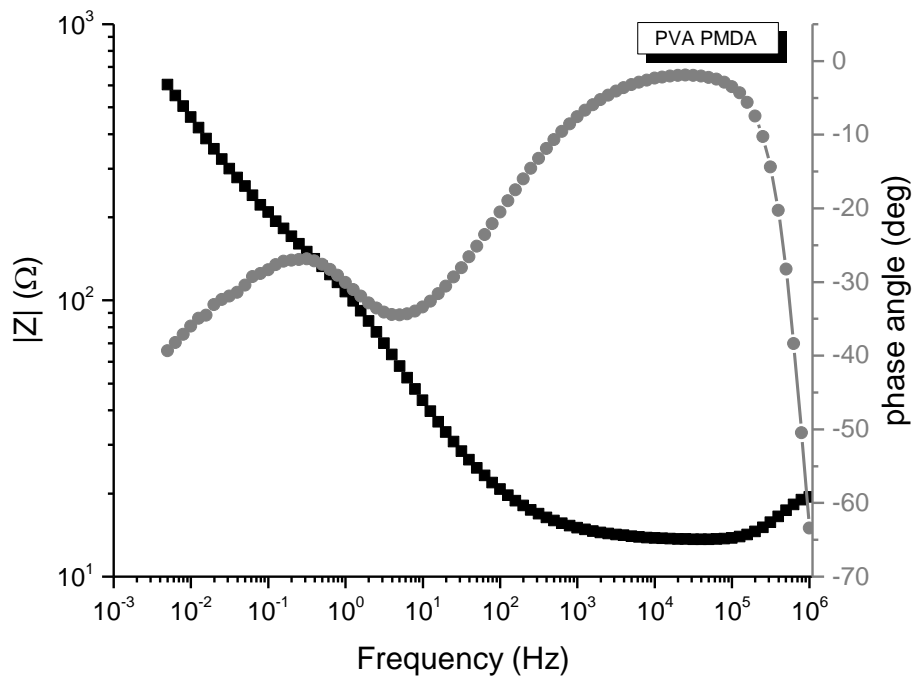
Παρακάτω παρατίθενται ο πίνακας με τις αγωγιμότητες και τις τιμές του pH (πίνακας 7) των δειγμάτων αλλά και τα διαγράμματα από τις μετρήσεις EIS (σχήματα 7.55-7.60).

| Membrane type | pH 0h | Conductivity (mS) 0h |
|--------------------|-------|----------------------|
| PVA PMDA | 3.73 | 78.8 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 4.15 | 76 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 3.88 | 77.5 |

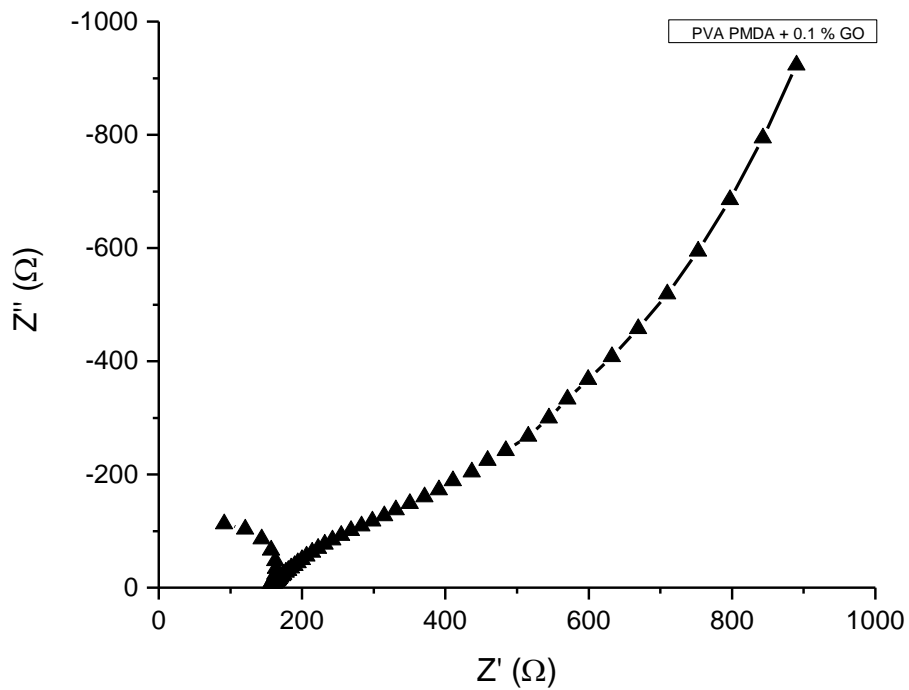
Πίνακας 7. Μετρήσεις αγωγιμότητας και pH σε διάταξη 3 ηλεκτροδίων



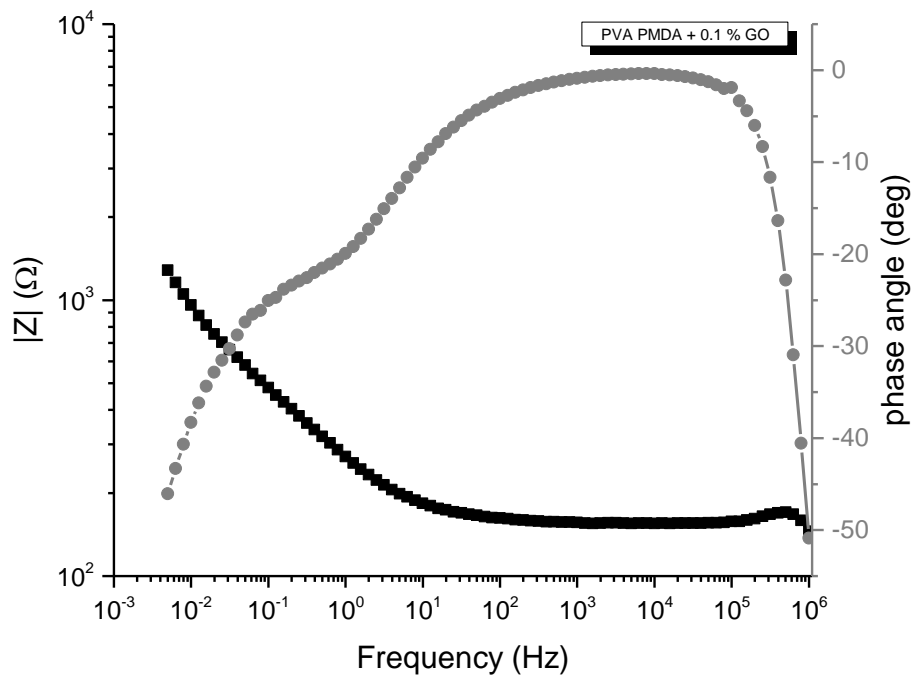
Σχήμα 7.55. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA.



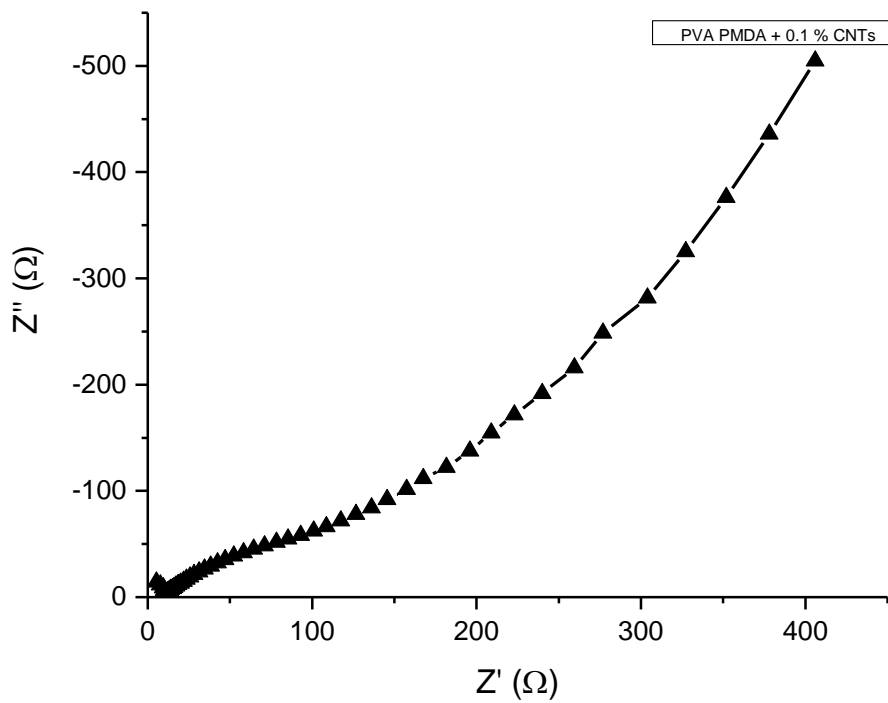
Σχήμα 7.56. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA.



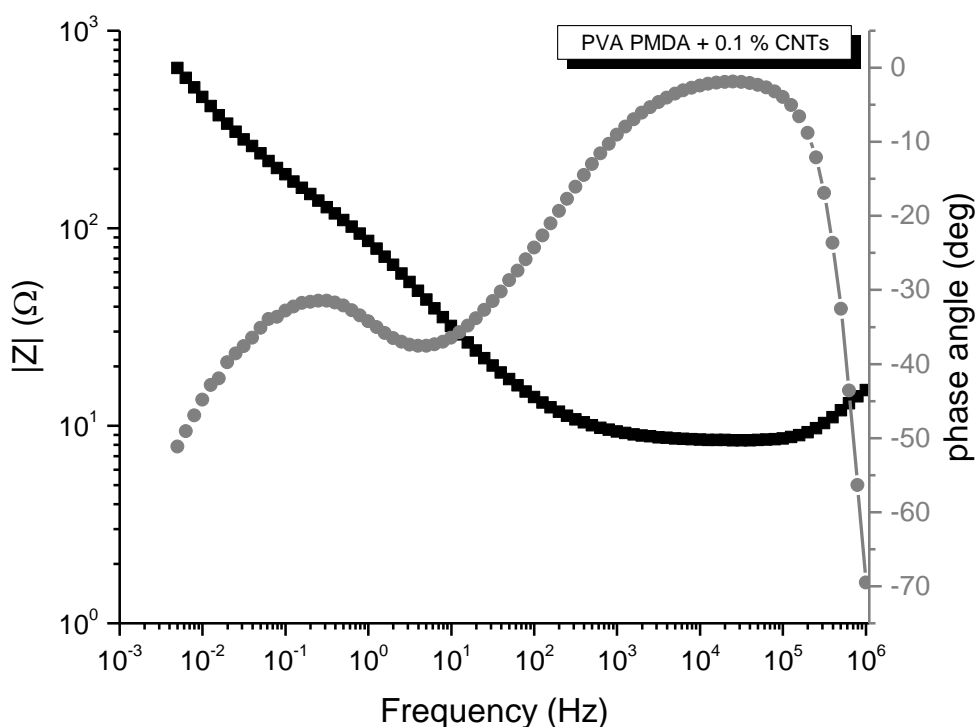
Σχήμα 7.57. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO.



Σχήμα 7.58. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO.



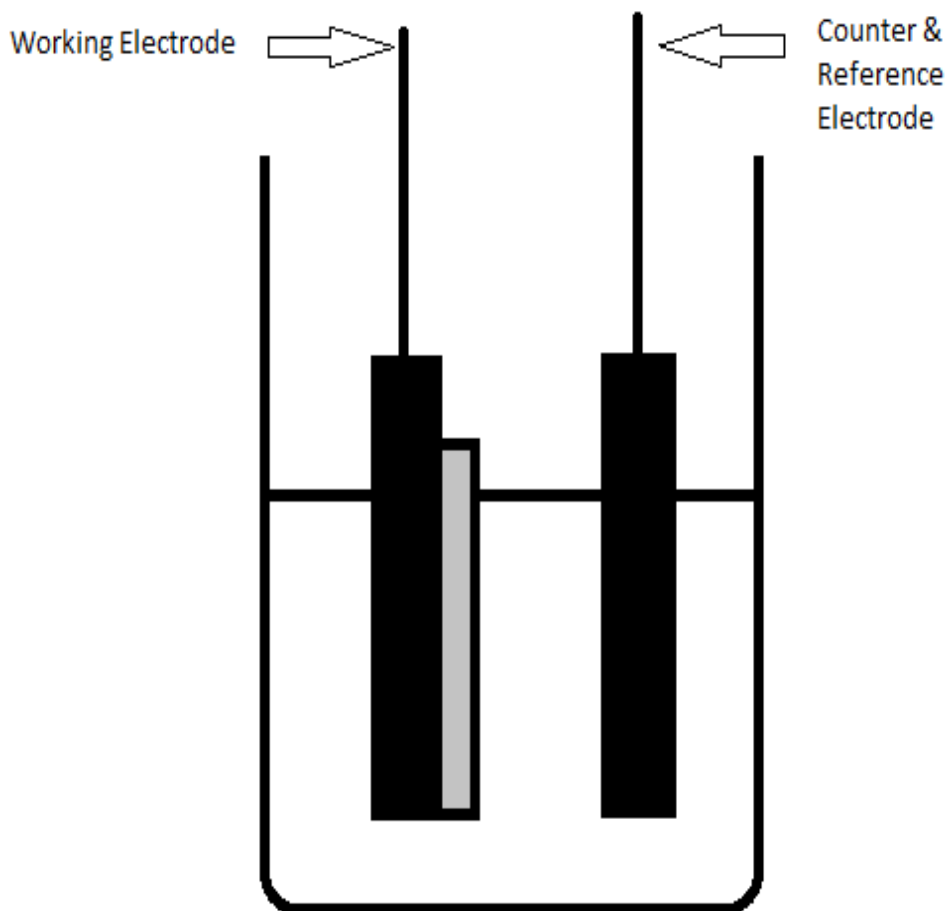
Σχήμα 7.59. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs.



Σχήμα 7.60. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs.

7.3. Μεμβράνες PVA – PMDA πάνω σε φύλλο γραφίτη (για 0, 24 και 48 ώρες) σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων με χρήση δεύτερου φύλλου γραφίτη ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, τα φύλλα γραφίτη με το στρώμα του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας και χωρίς αυτό ως βοηθητικά και αναφοράς. Είχαν μάζα $m = 0.9 \text{ g}$ και ενεργή επιφάνεια 2.5 cm^2 βυθισμένη στο διάλυμα NaCl 3.5 %. Για να το πετύχουμε αυτό, έγινε επάλειψη με beeswax (masking). Η εναπόθεση του στρώματος του πολυμερούς πάνω στο υπόστρωμα του γραφίτη έγινε με τη μέθοδο του casting. Αυτά φαίνονται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7.61) όπου η μεμβράνη του πολυμερούς είναι με το γκρι χρώμα και τα φύλλα γραφίτη με το μαύρο.



Σχήμα 7.61. Πειραματική διάταξη κελιού 2 ηλεκτροδίων.

Οι μετρήσεις που έγιναν σε αυτά τα δείγματα ήταν κυκλική βολταμετρία (CV), βολταμετρία διαφορικού παλμού (DPV) και ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) για 0, 24 και 48 ώρες μετά την εμφύτευση. Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας τον ποτενσιοστάτη PGSTAT302N με τις παρακάτω συνθήκες: $E_{\min} = -0.5 \text{ V}$, $E_{\max} = 0.5 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$, $\text{Scan Rate} = 0.01 \text{ V/s}$ στην κυκλική βολταμετρία, $f_{\min} = 5 \text{ mHz}$, $f_{\max} = 1 \text{ MHz}$ στην ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης και $V_{\min} = -0.7 \text{ V}$, $V_{\max} = 0.7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 4 \text{ mV}$ στη βολταμετρία διαφορικού παλμού.

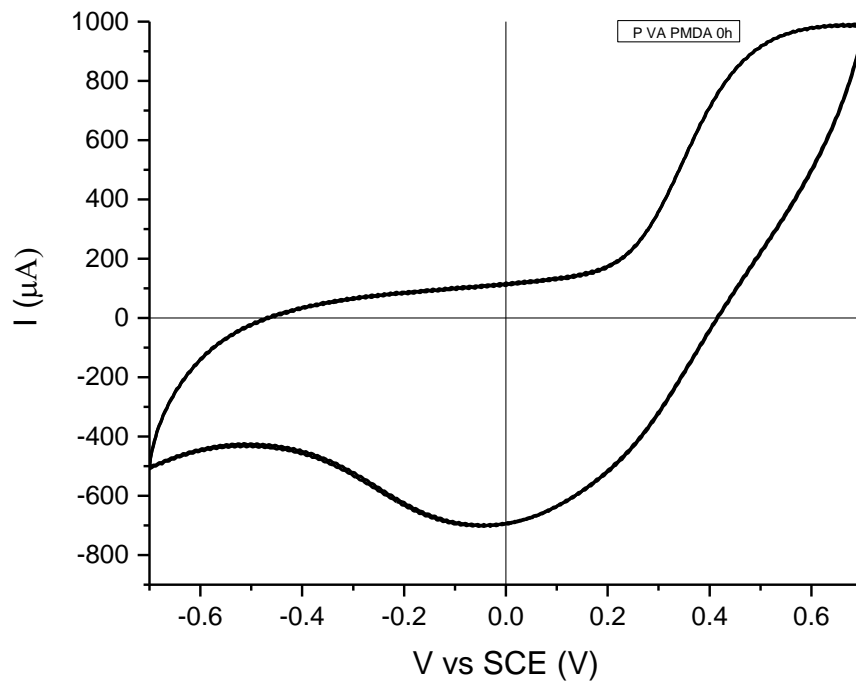
Παρακάτω παρατίθενται ο πίνακας με τις τιμές του pH (πίνακας 8), τις αγωγιμότητες και τις χωρητικότητες των φύλλων γραφίτη (πίνακας 9) αλλά και τα διαγράμματα από τις μετρήσεις στα δείγματα αυτά (σχήματα 7.62-7.103).

| Membrane type | pH 0h | pH 24h | pH 48h |
|--------------------|-------|--------|--------|
| PVA PMDA | 3.61 | 3.50 | 3.74 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 3.82 | 3.62 | 3.78 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 3.91 | 3.44 | 3.63 |

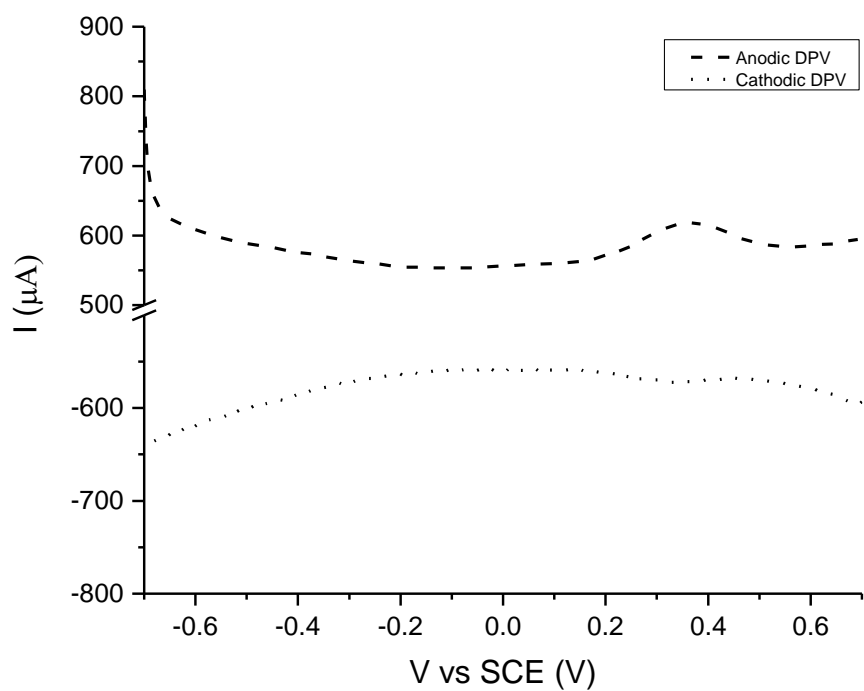
Πίνακας 8. Μετρήσεις αγωγιμότητας και pH σε διάταξη 2 ηλεκτροδίων

| Membrane type | Specific Capacitance (mF/g) 0h | Conductivity (mS) 0h | Specific Capacitance (mF/g) 24h | Conductivity (mS) 24h | Specific Capacitance (mF/g) 48h | Conductivity (mS) 48h |
|--------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| PVA PMDA | 125 | 78.8 | 113 | 79 | 61 | 78.8 |
| PVA PMDA 0.1% GO | 20 | 82 | 105 | 80 | 118 | 72.8 |
| PVA PMDA 0.1% CNTs | 26 | 77.5 | 118 | 80 | 135 | 80 |

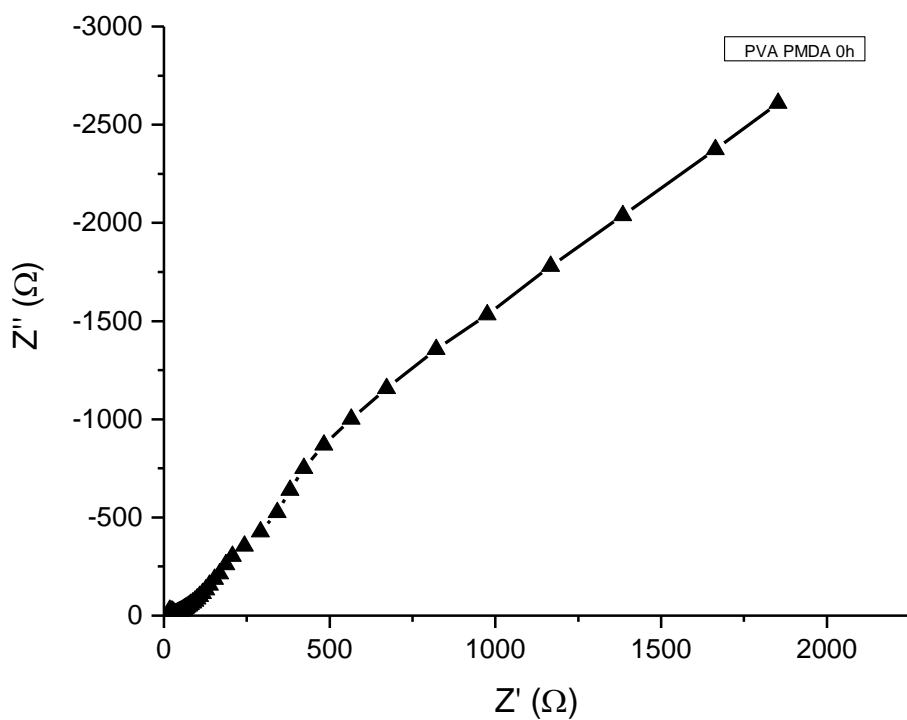
Πίνακας 9. Μετρήσεις αγωγιμότητας ειδικής χωρητικότητας ανά 24 ώρες σε διάταξη 2 ηλεκτροδίων



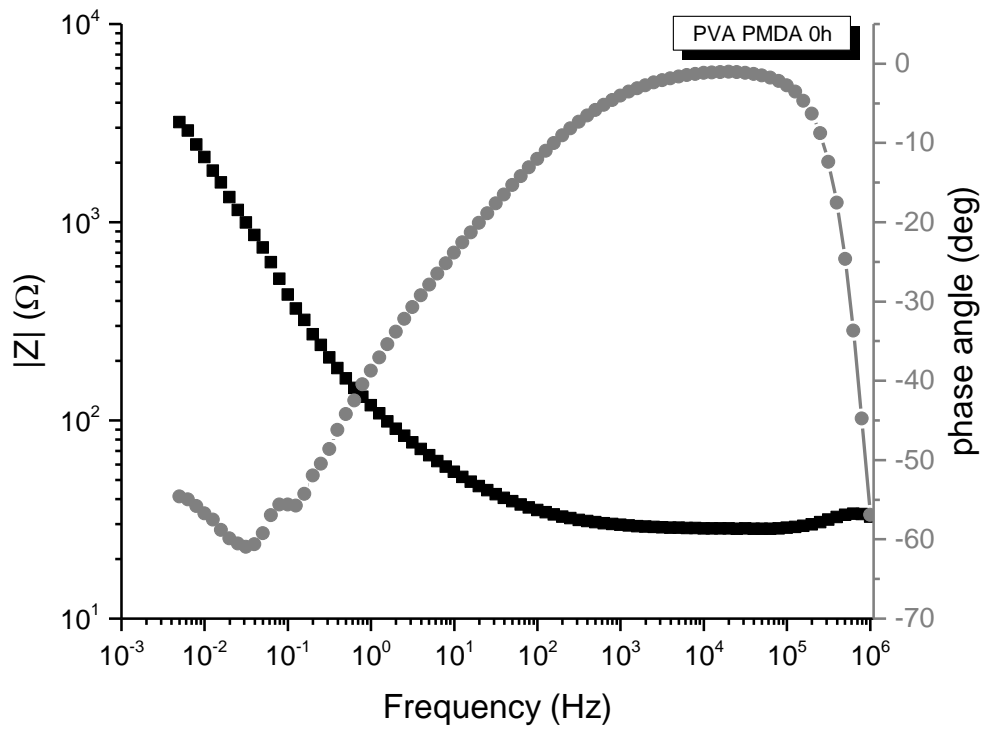
Σχήμα 7.62. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA στις 0h από την εμβάπτιση.



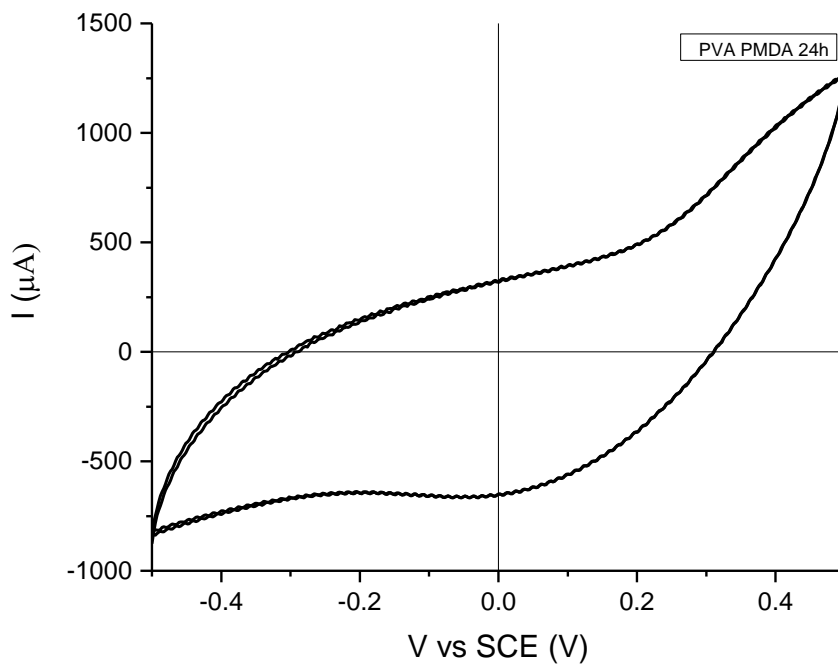
Σχήμα 7.63. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA στις 0h από την εμφύσηση.



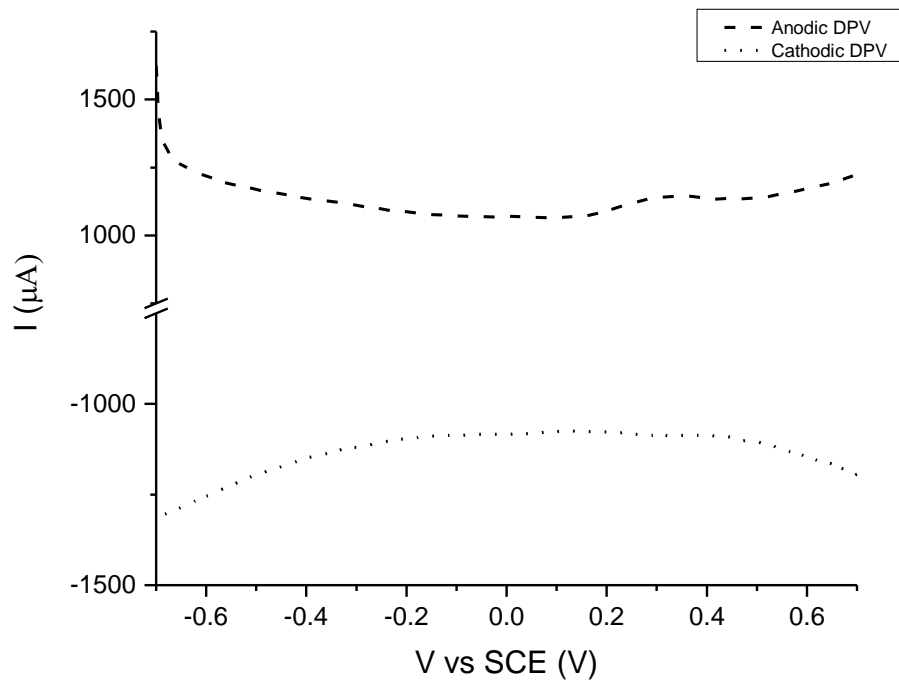
Σχήμα 7.64. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA στις 0h από την εμφύσηση.



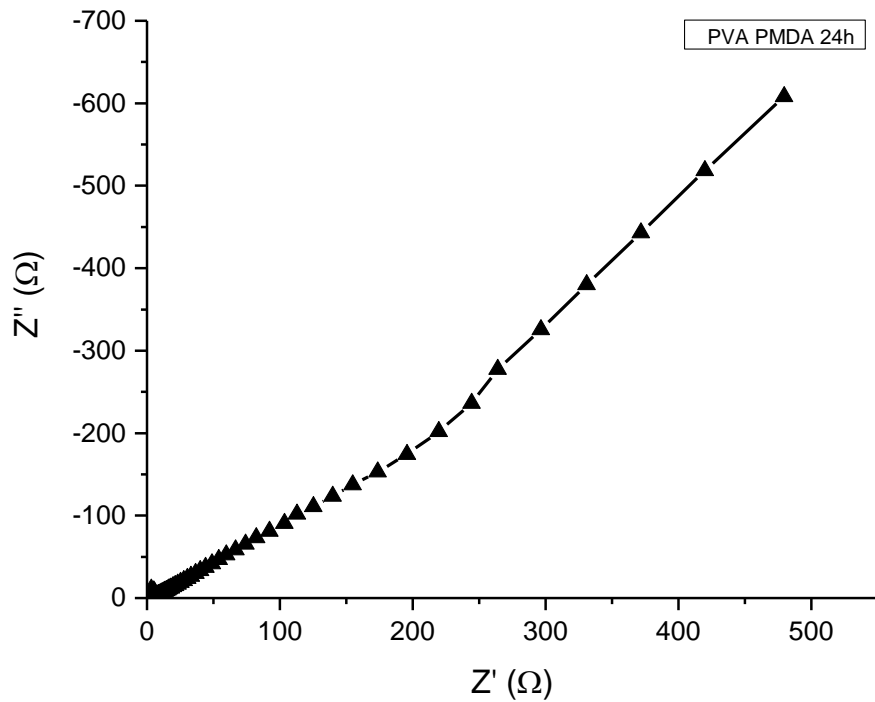
Σχήμα 7.65. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA στις 0h από την εμβάπτιση.



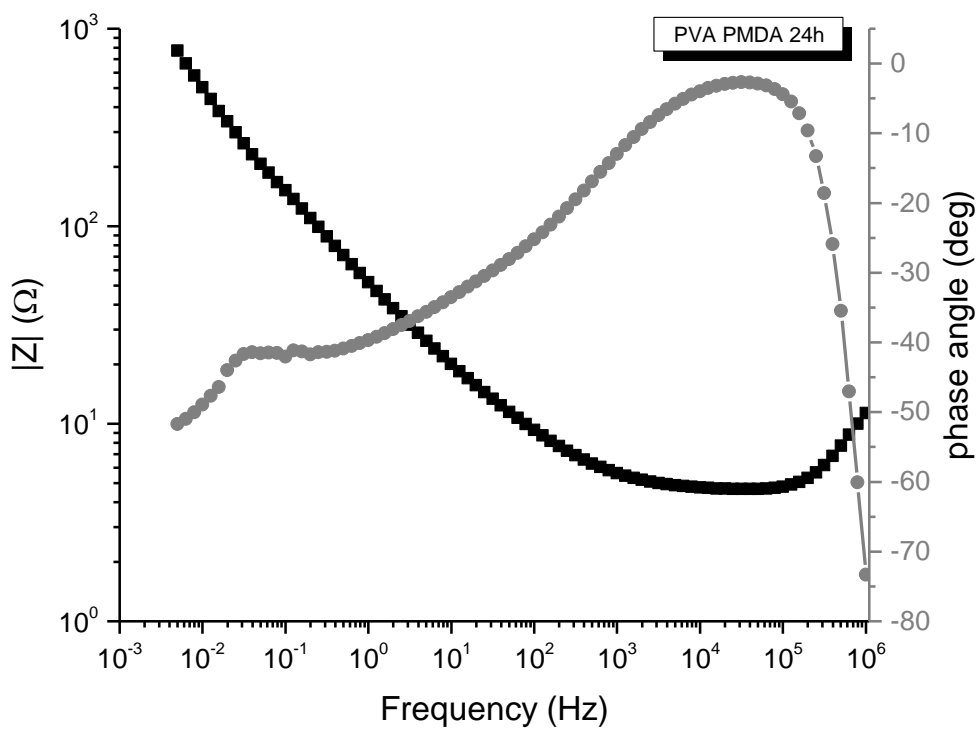
Σχήμα 7.66. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA στις 24h από την εμβάπτιση.



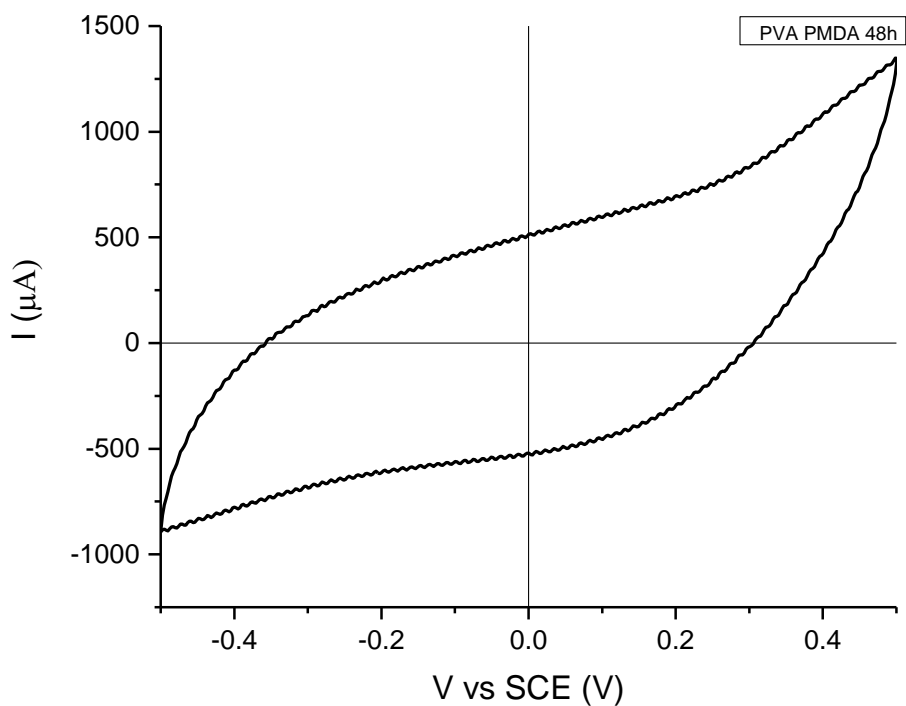
Σχήμα 7.67. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA στις 24h από την εμβάπτιση.



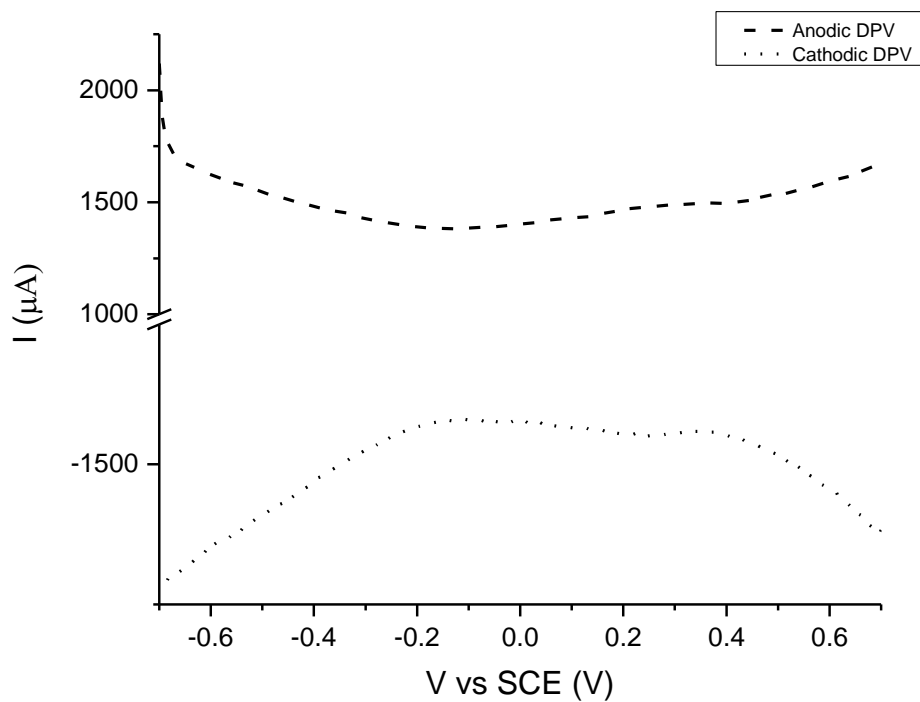
Σχήμα 7.68. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA στις 24h από την εμβάπτιση.



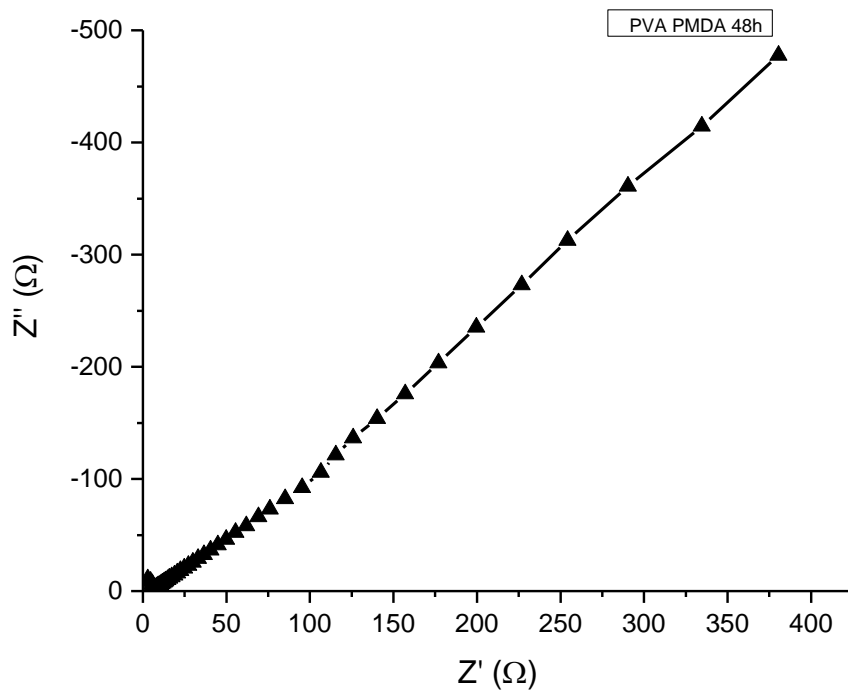
Σχήμα 7.69. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA στις 24h από την εμβάπτιση.



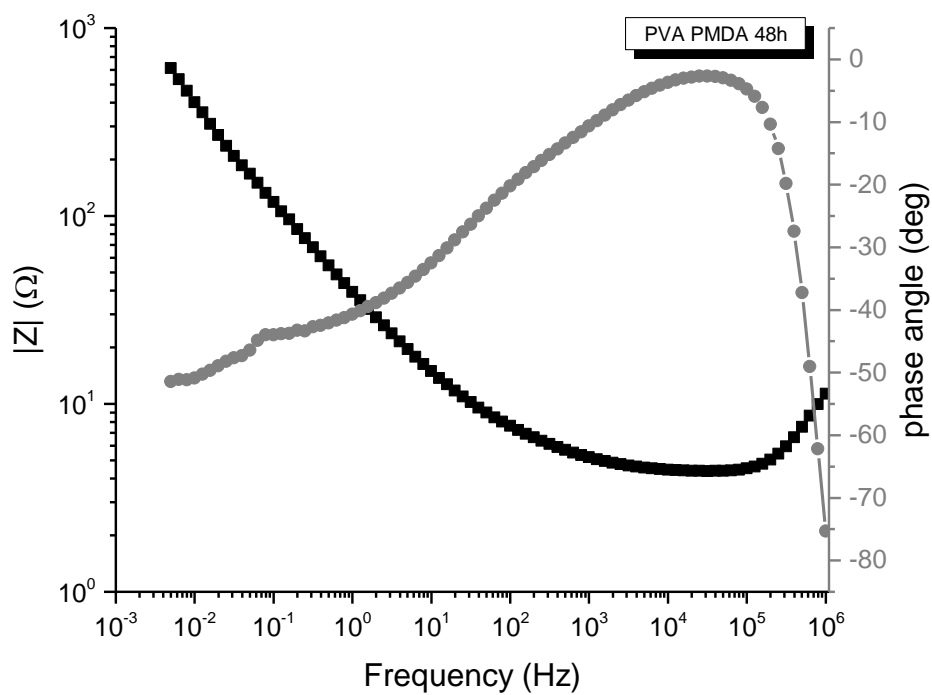
Σχήμα 7.70. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA στις 48h από την εμβάπτιση.



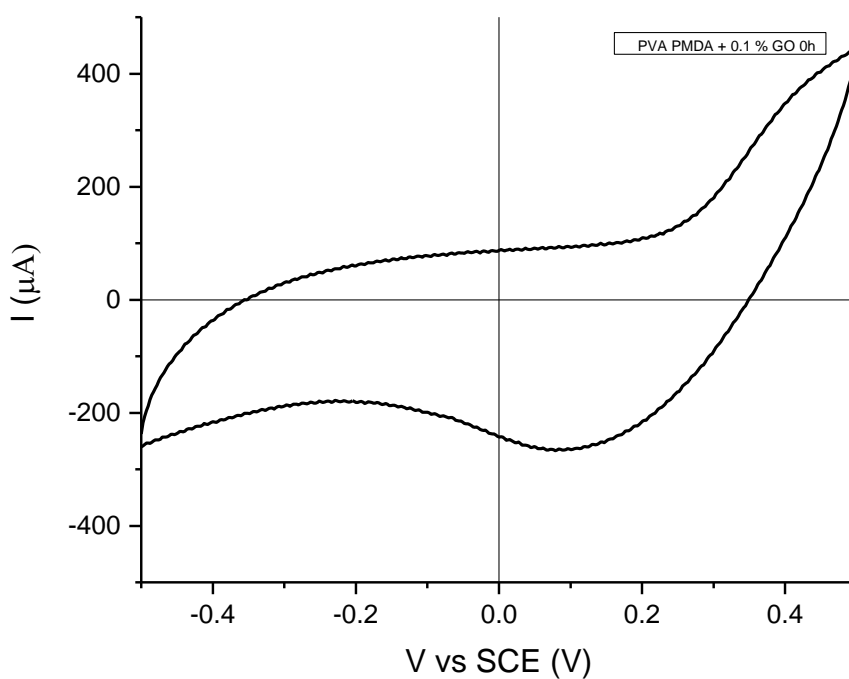
Σχήμα 7.71. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA στις 48h από την εμβάπτιση.



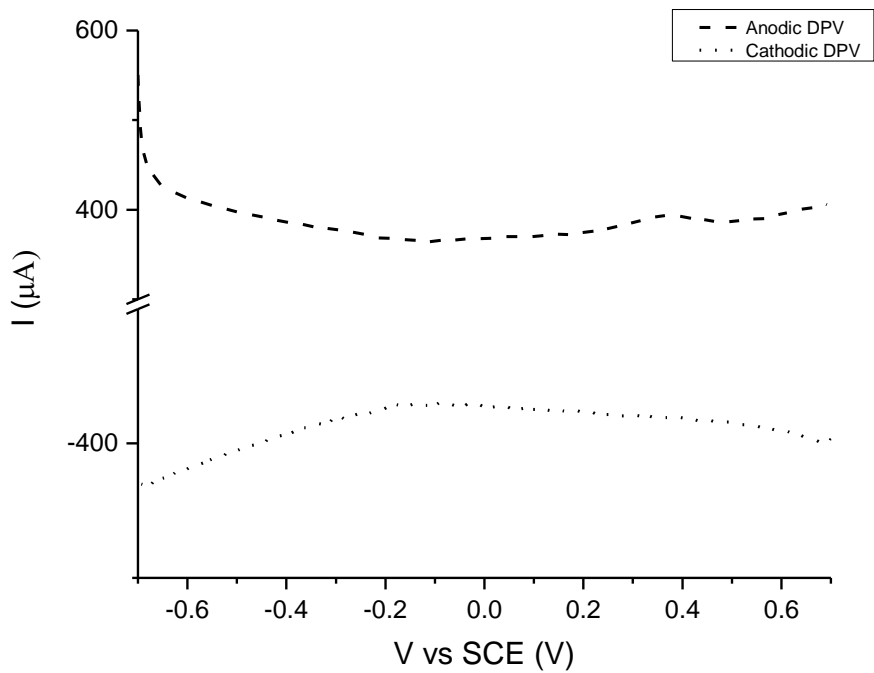
Σχήμα 7.72. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA στις 48h από την εμβάπτιση.



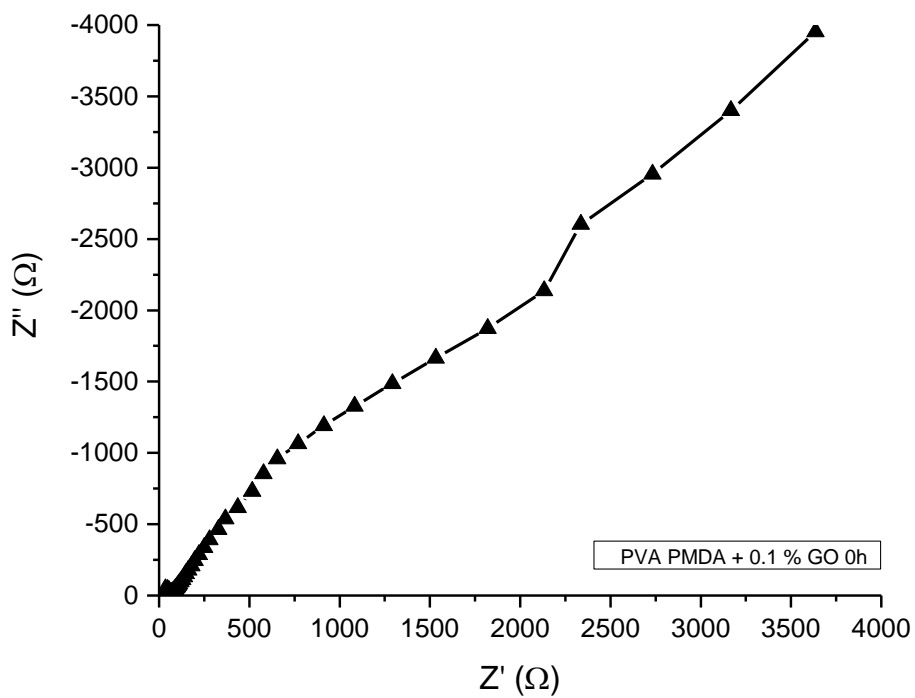
Σχήμα 7.73. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA στις 48h από την εμβάπτιση.



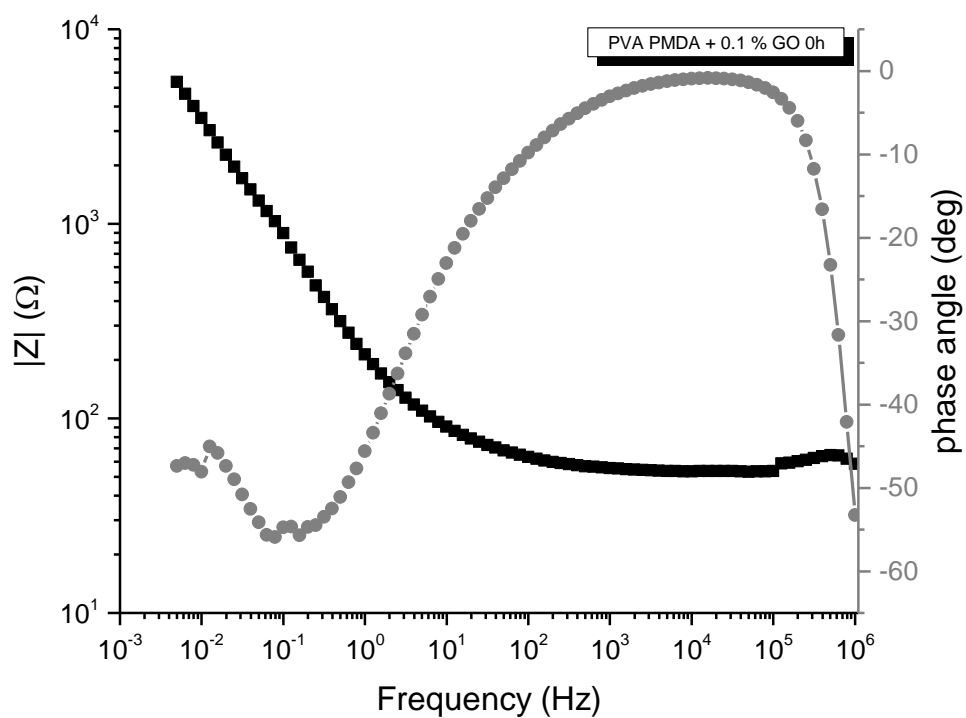
Σχήμα 7.74. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 0h από την εμβάπτιση.



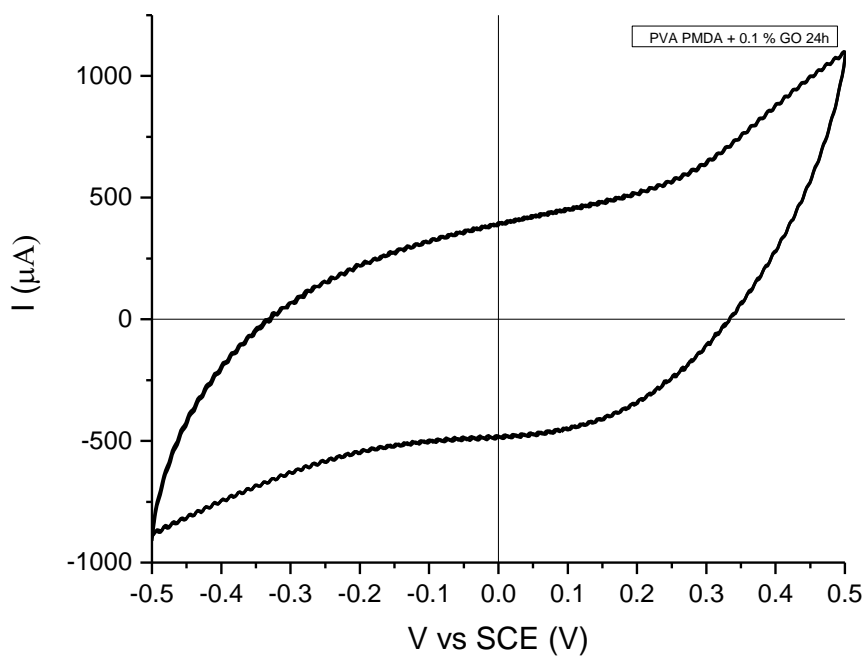
Σχήμα 7.75. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 0h από την εμφύσηση.



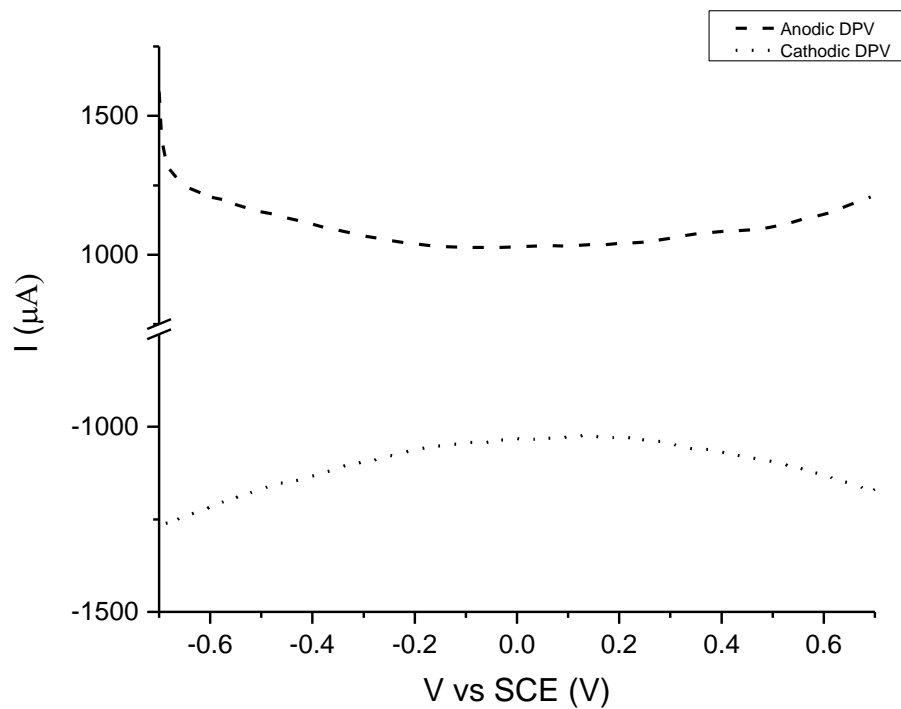
Σχήμα 7.76. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 0h από την εμφύσηση.



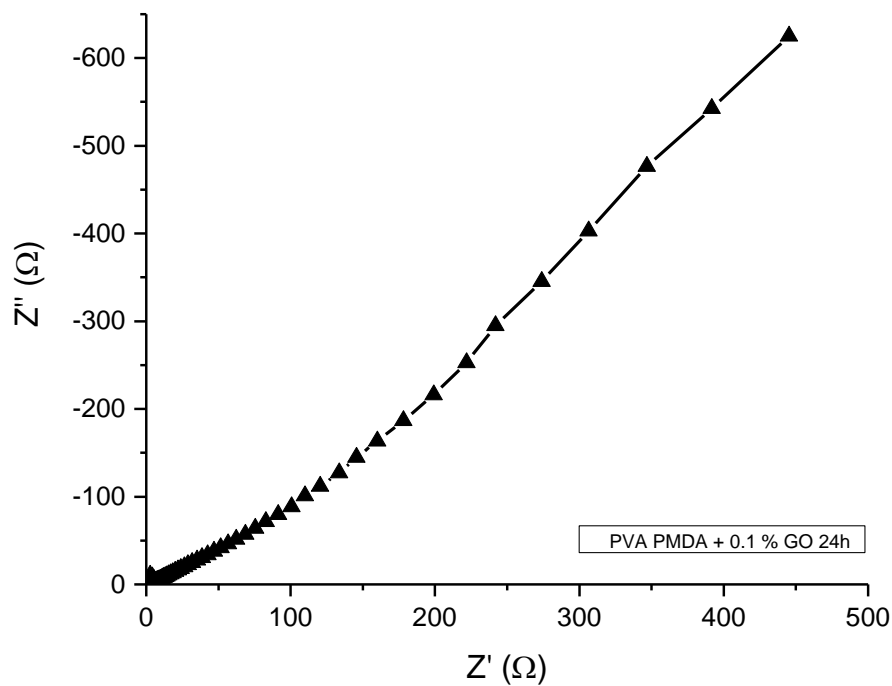
Σχήμα 7.77. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 0h από την εμβάπτιση.



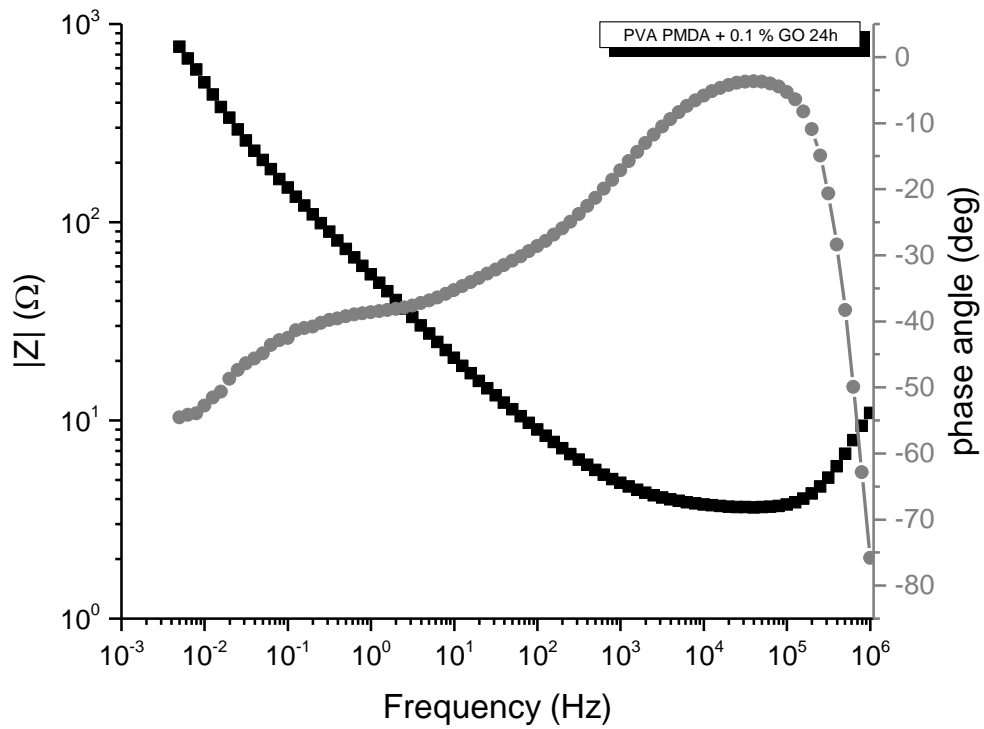
Σχήμα 7.78. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 24h από την εμβάπτιση.



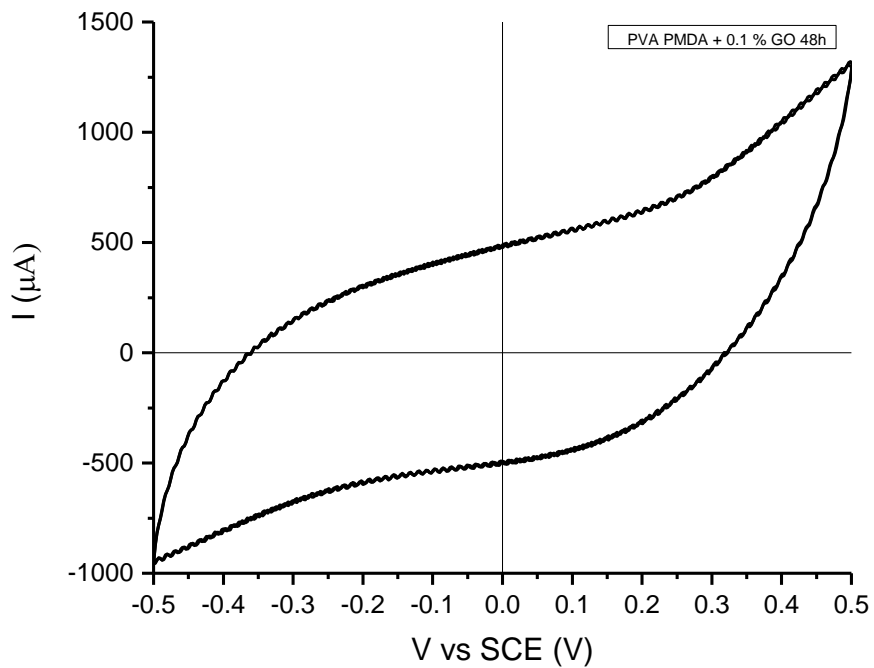
Σχήμα 7.79. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 24h από την εμβάπτιση.



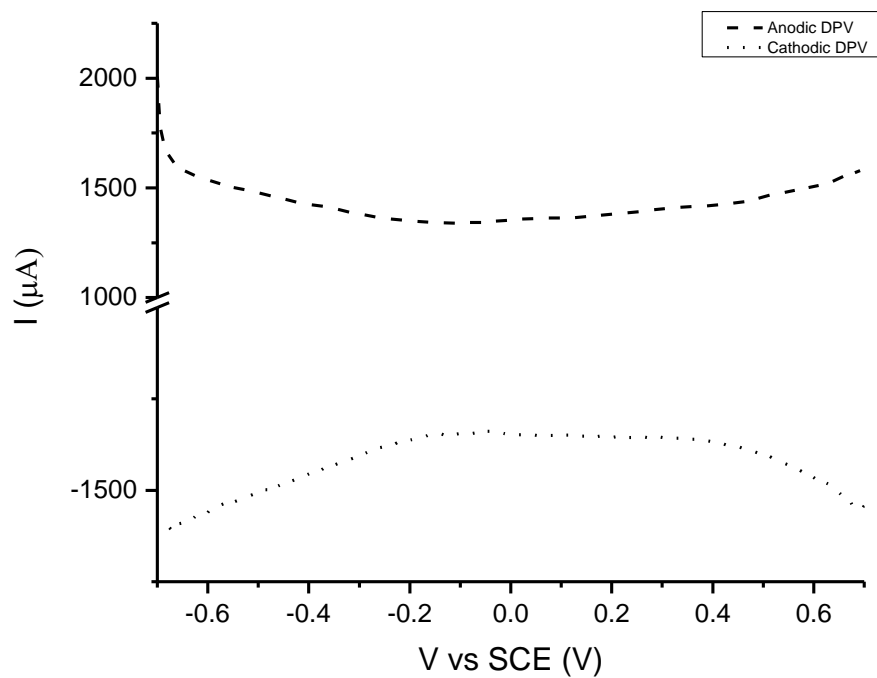
Σχήμα 7.80. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 24h από την εμβάπτιση.



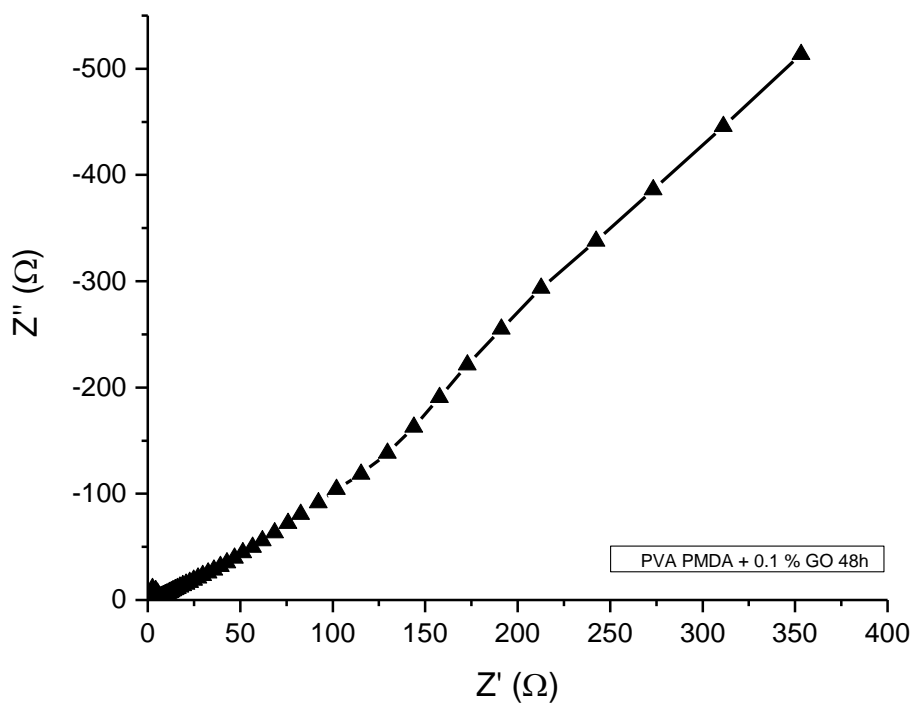
Σχήμα 7.81. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 24h από την εμβάπτιση.



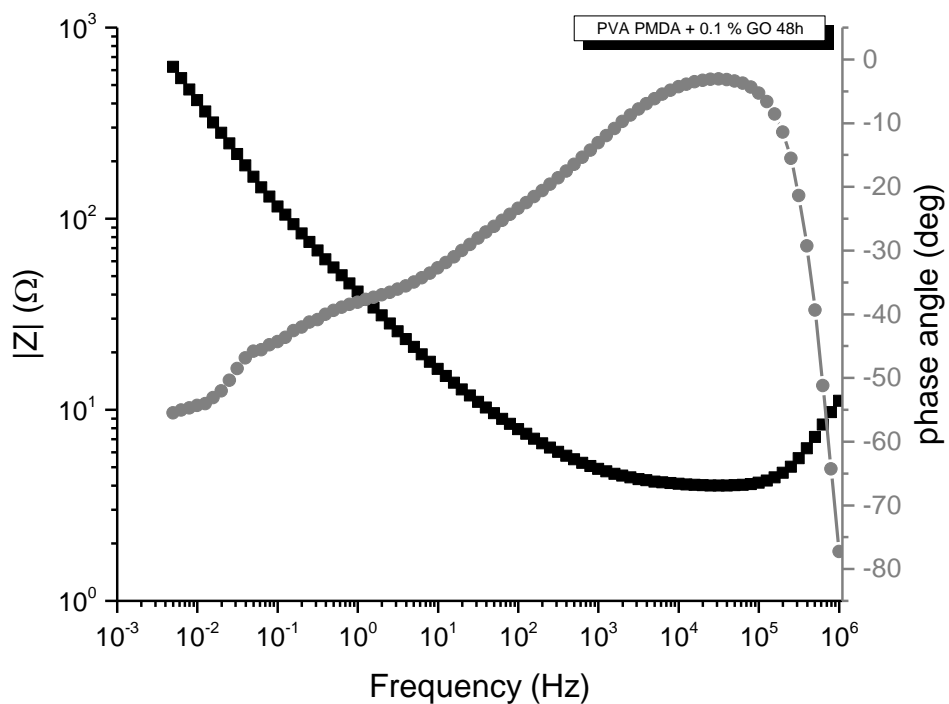
Σχήμα 7.82. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 48h από την εμβάπτιση.



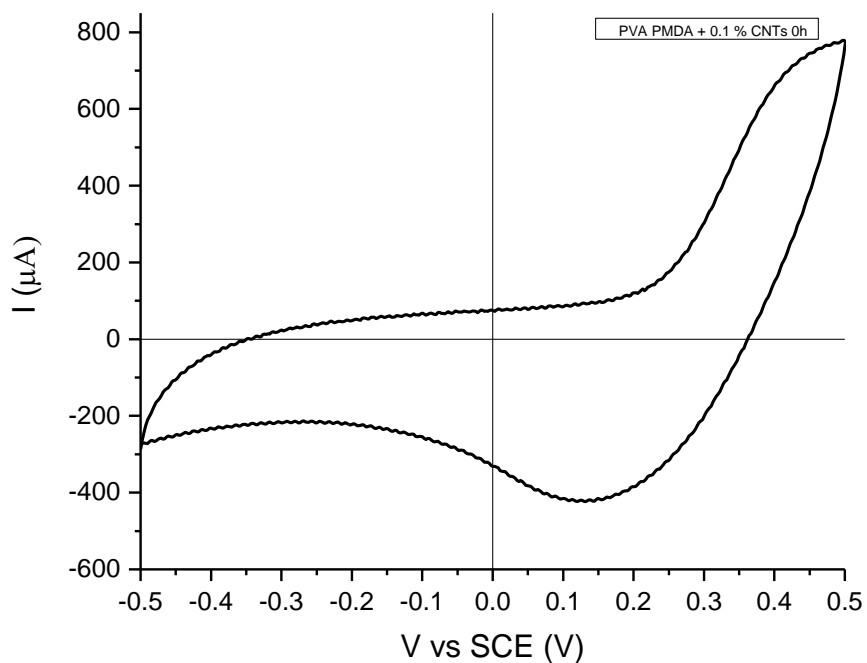
Σχήμα 7.83. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 24h από την εμβάπτιση.



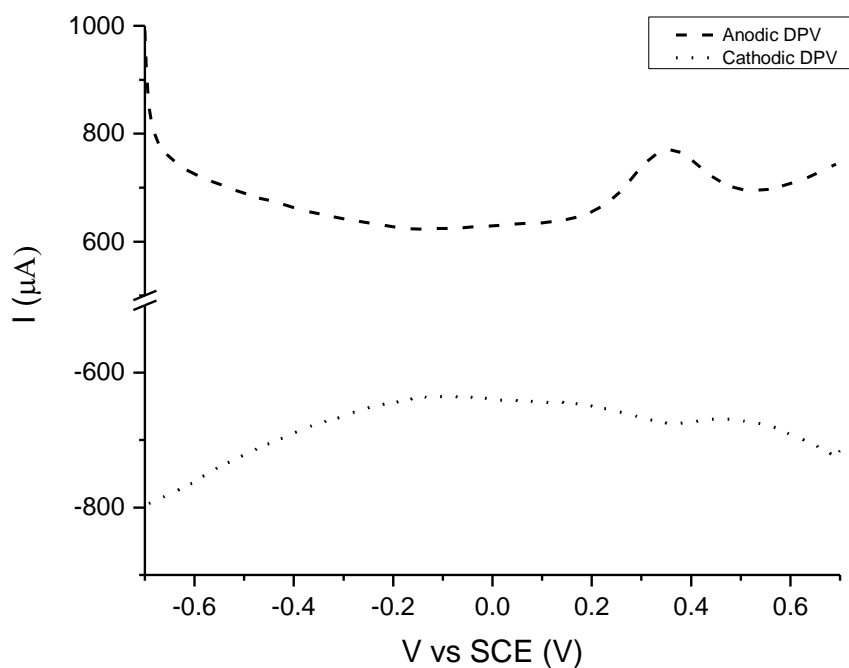
Σχήμα 7.84. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 48h από την εμβάπτιση.



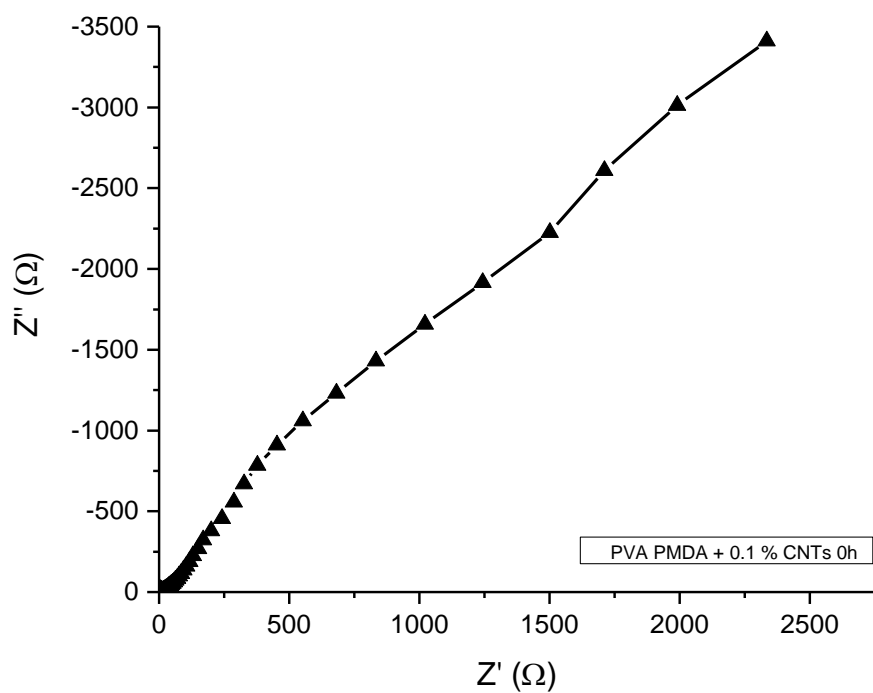
Σχήμα 7.85. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % GO στις 48h από την εμφύπτιση.



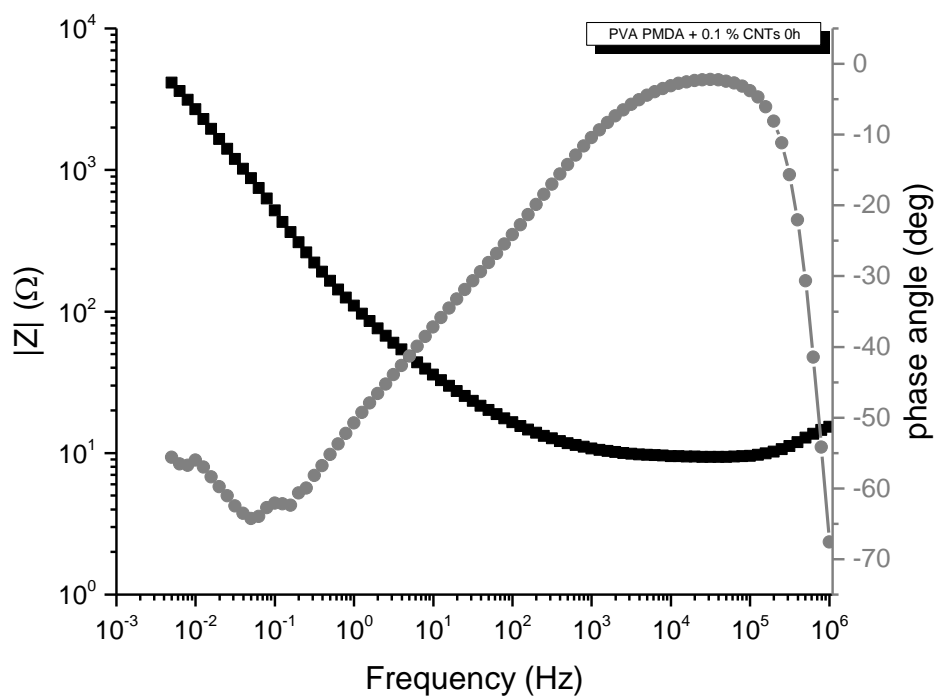
Σχήμα 7.86. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 0h από την εμφύπτιση.



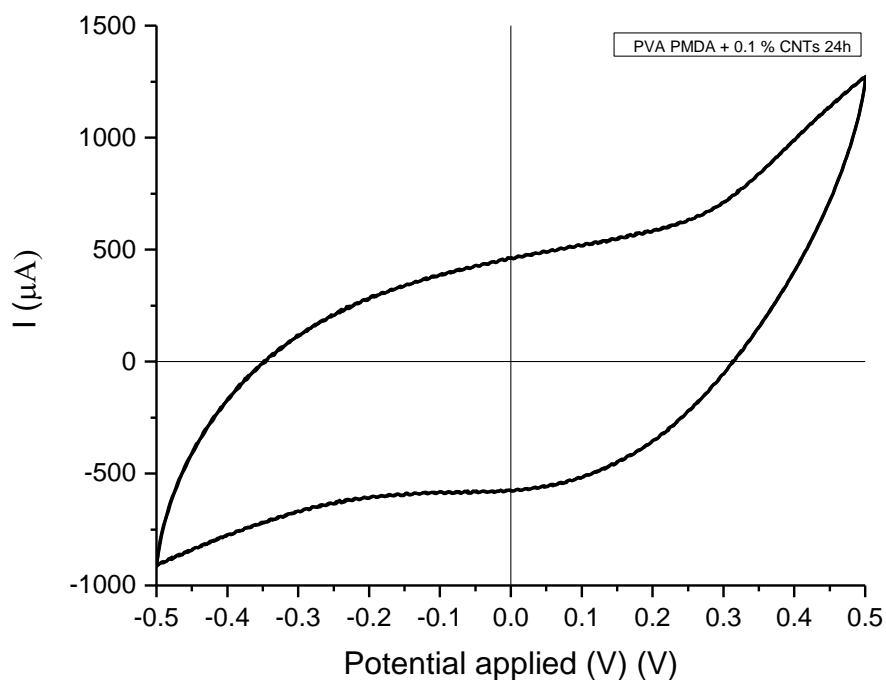
Σχήμα 7.87. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 0h από την εμφότιση.



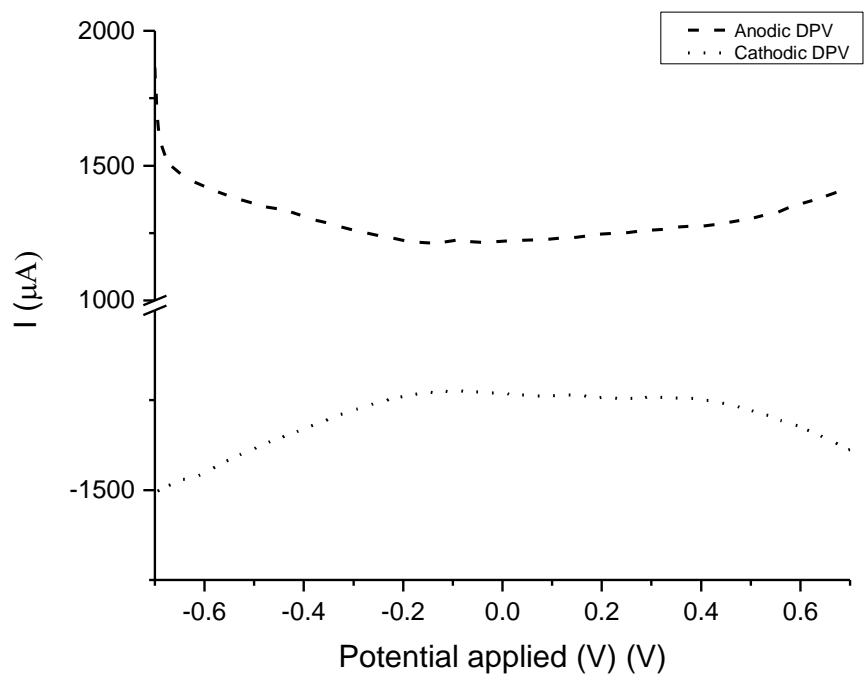
Σχήμα 7.88. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 0h από την εμφότιση.



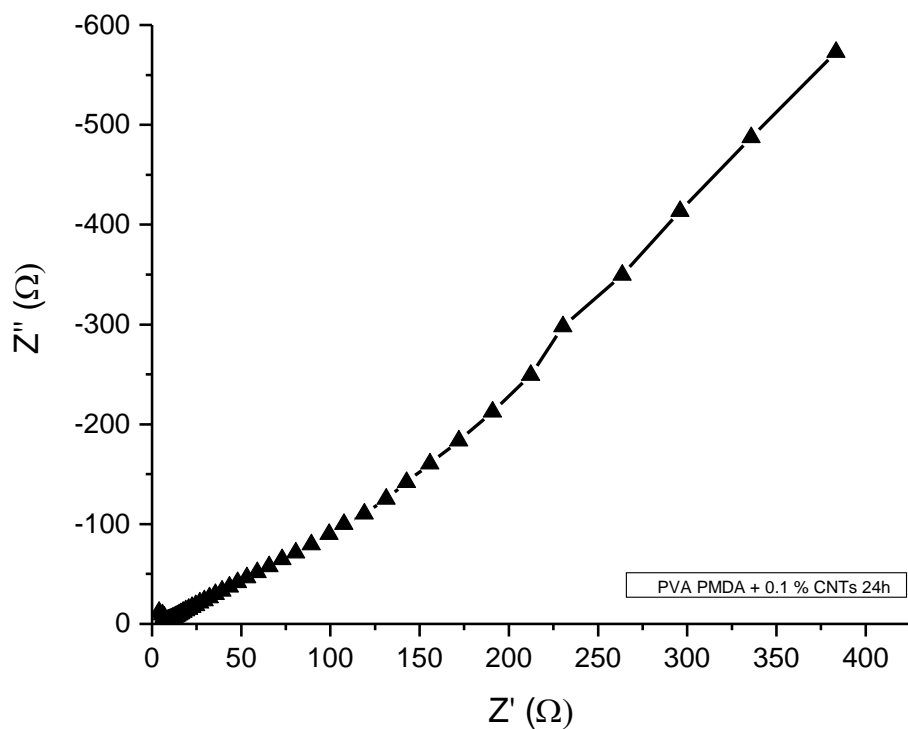
Σχήμα 7.89. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 0h από την εμβάπτιση.



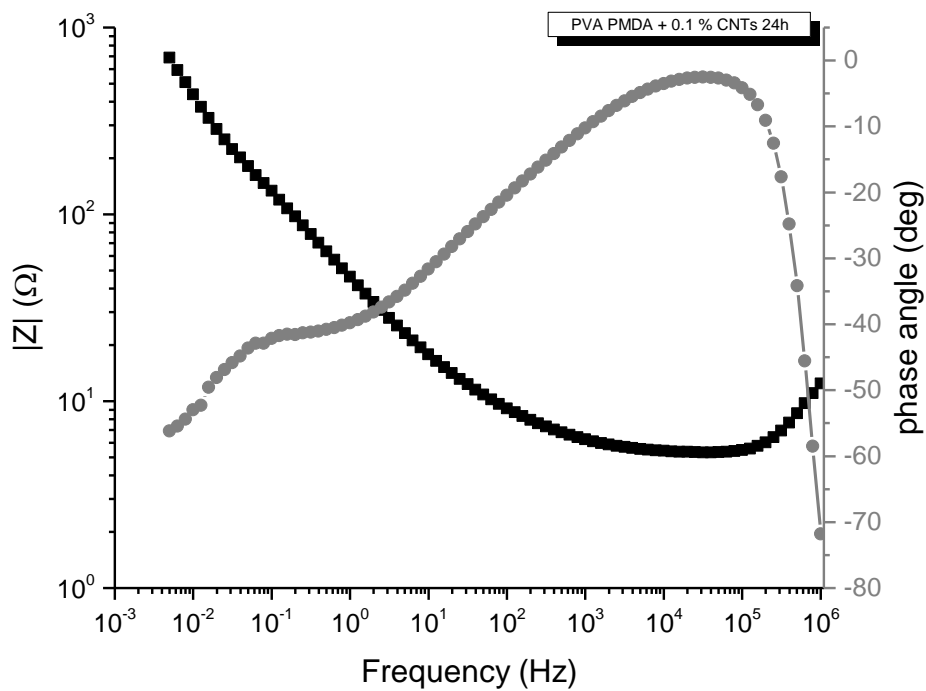
Σχήμα 7.90. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 24h από την εμβάπτιση.



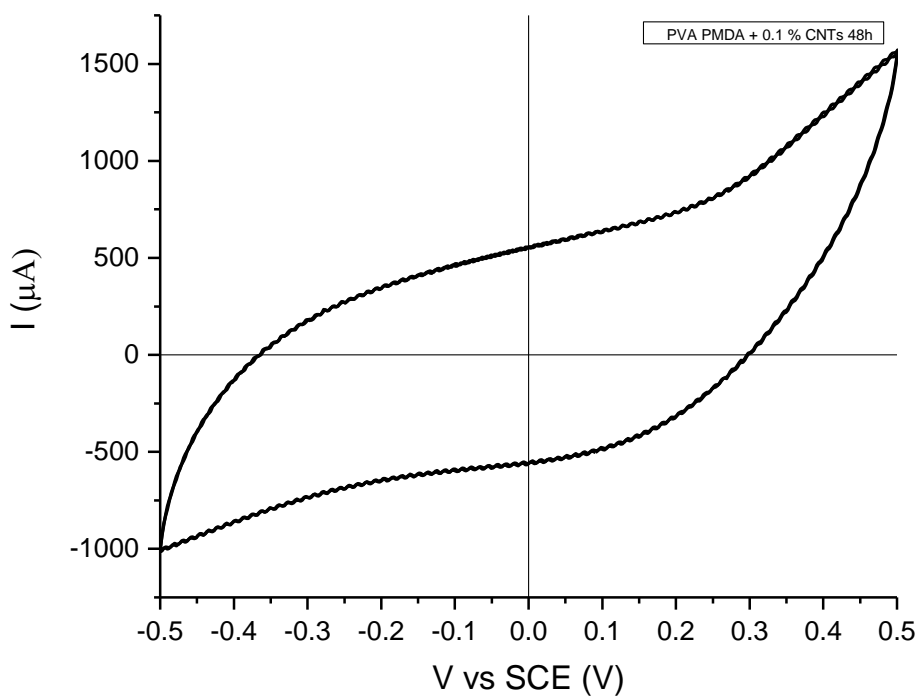
Σχήμα 7.91. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 24h από την εμφύπτιση.



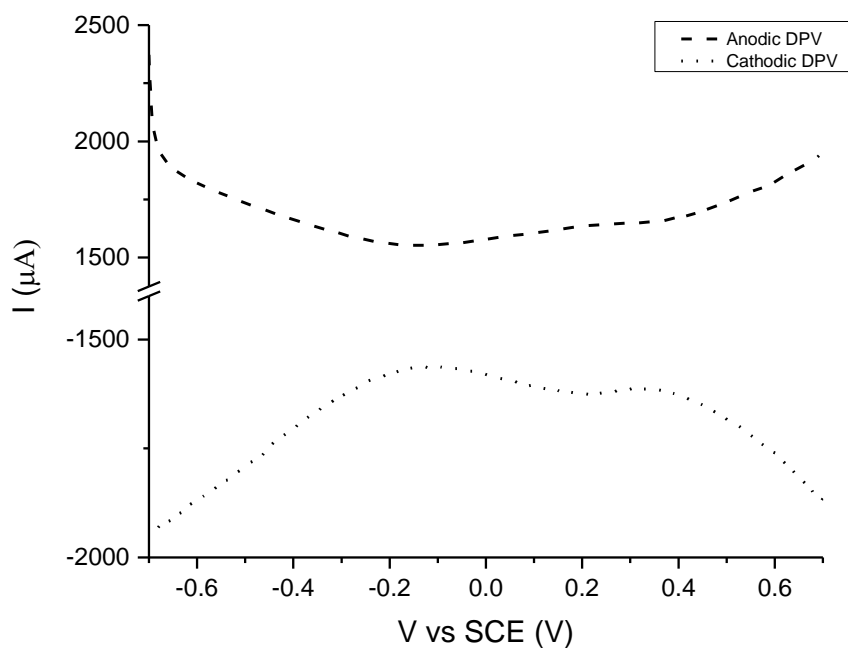
Σχήμα 7.92. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 24h από την εμφύπτιση.



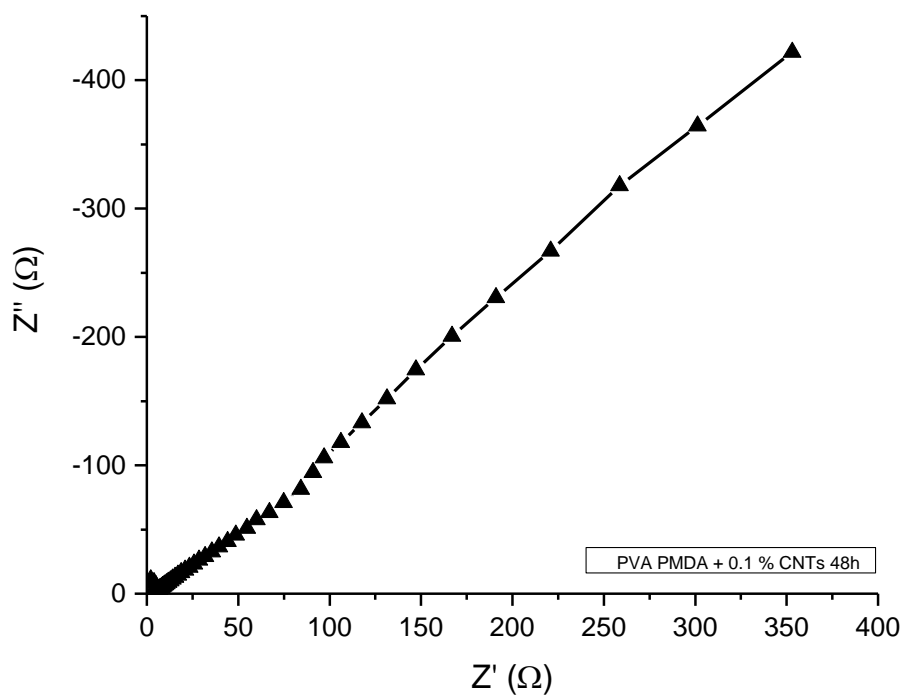
Σχήμα 7.93. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 24h από την εμβάπτιση.



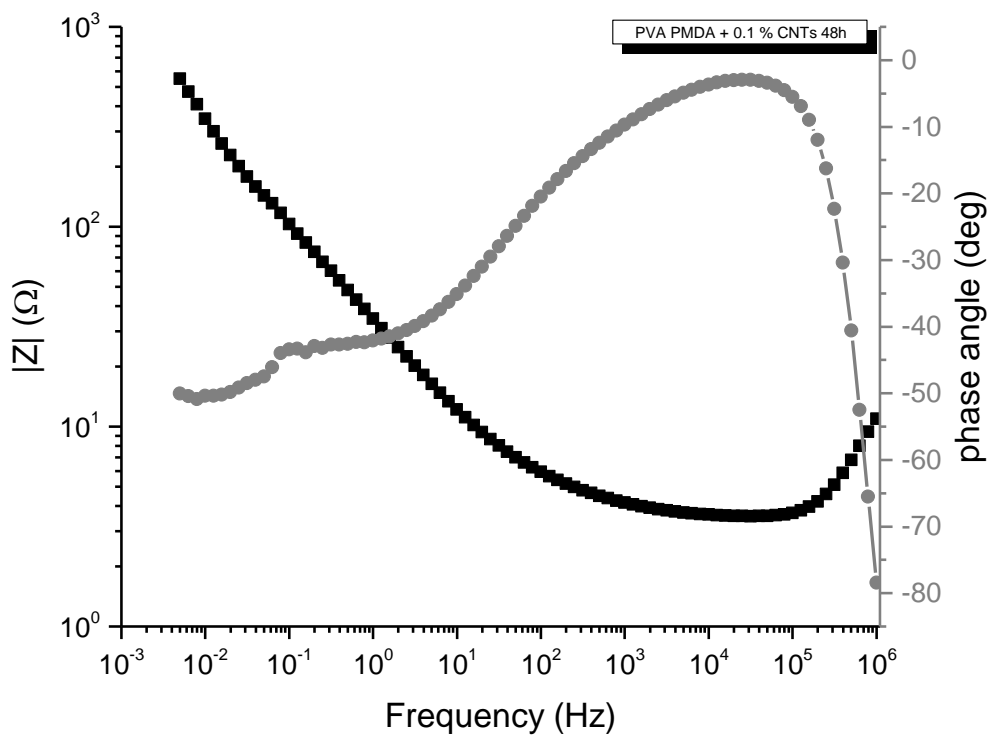
Σχήμα 7.94. Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 48h από την εμβάπτιση.



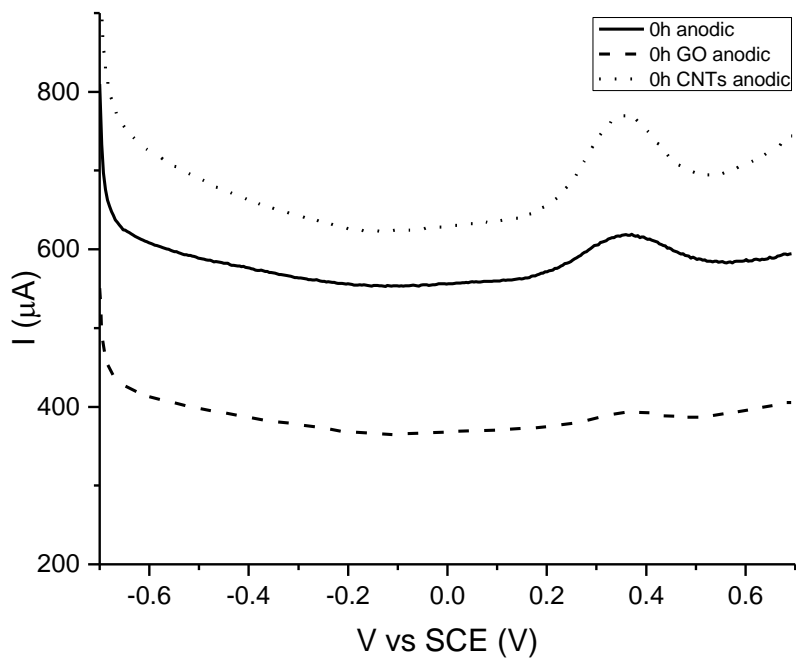
Σχήμα 7.95. Διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 48h από την εμβάπτιση.



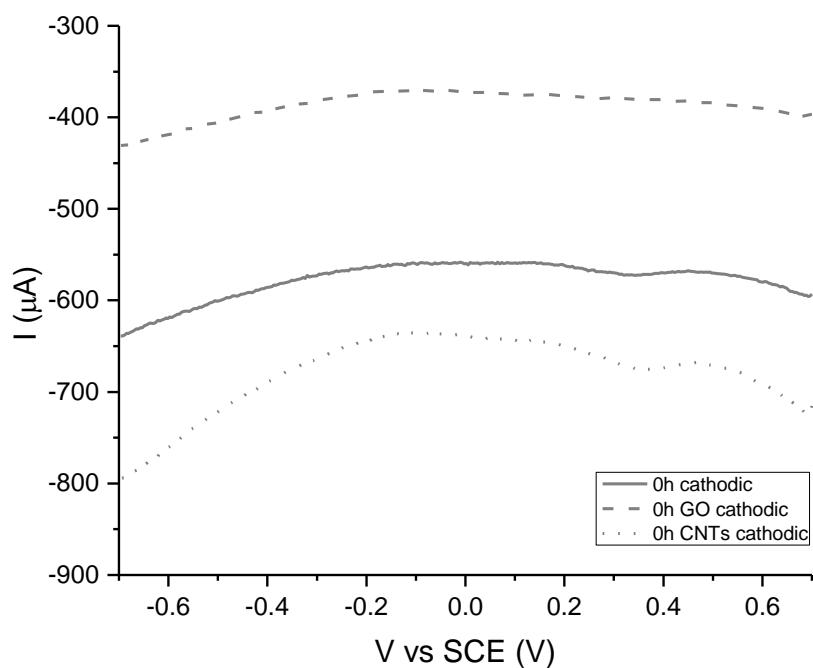
Σχήμα 7.96. Διάγραμμα Nyquist μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 48h από την εμβάπτιση.



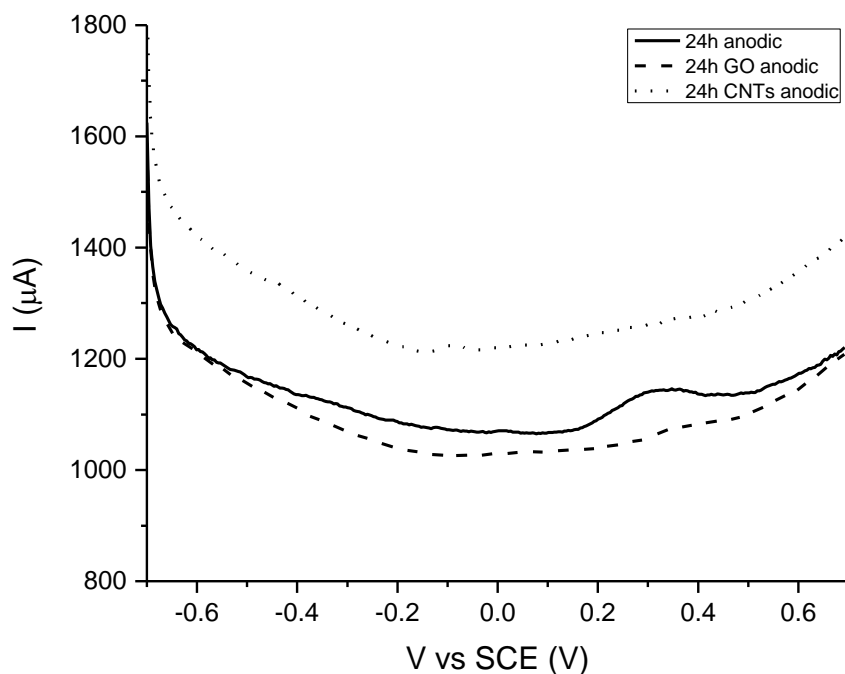
Σχήμα 7.97. Διάγραμμα Bode μεμβράνης PVA PMDA με προσθήκη 0.1 % CNTs στις 48h από την εμφύπτιση.



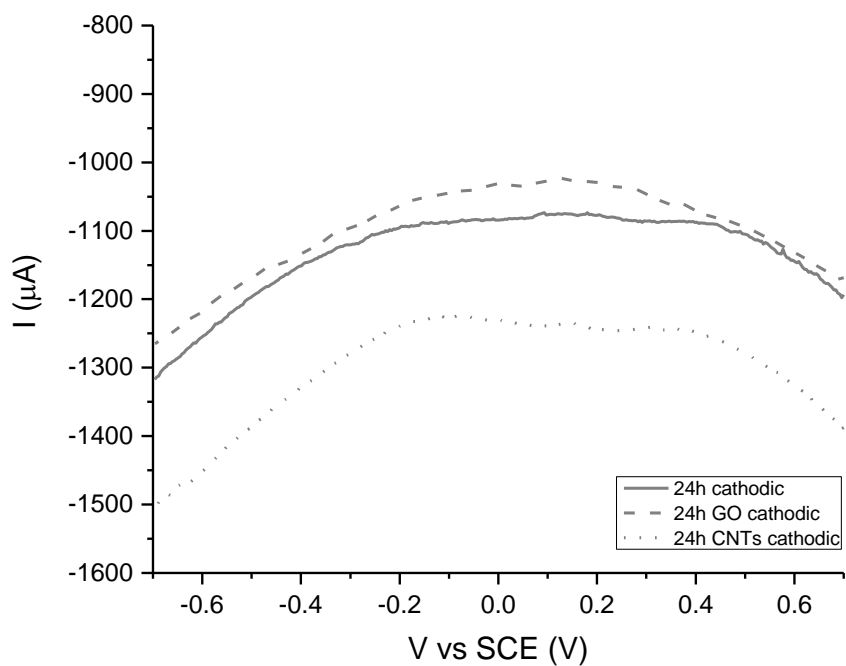
Σχήμα 7.98. Συγκριτικό διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού ανοδικού ρεύματος στις 0h από την εμφύπτιση.



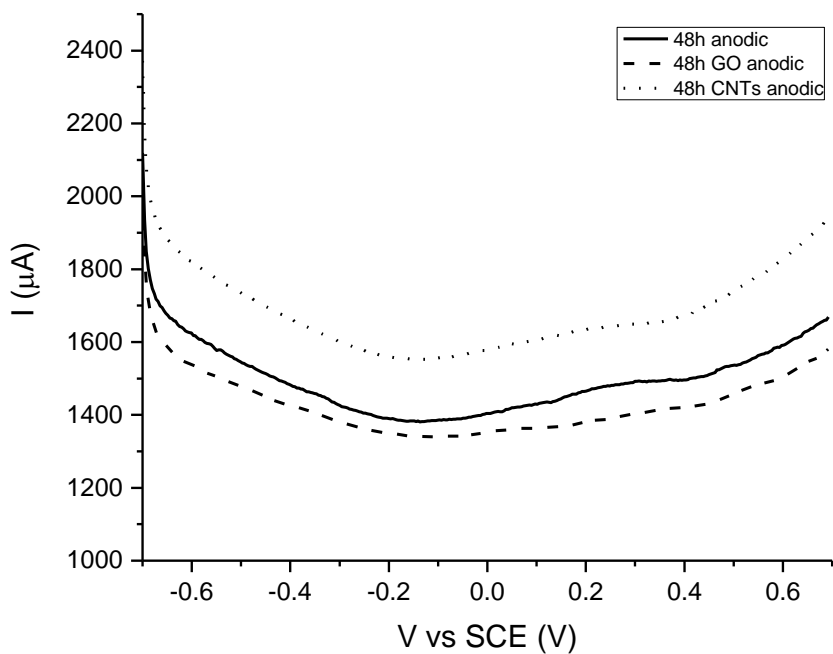
Σχήμα 7.99. Συγκριτικό διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού καθοδικού ρεύματος στις 0h από την εμφάνιση.



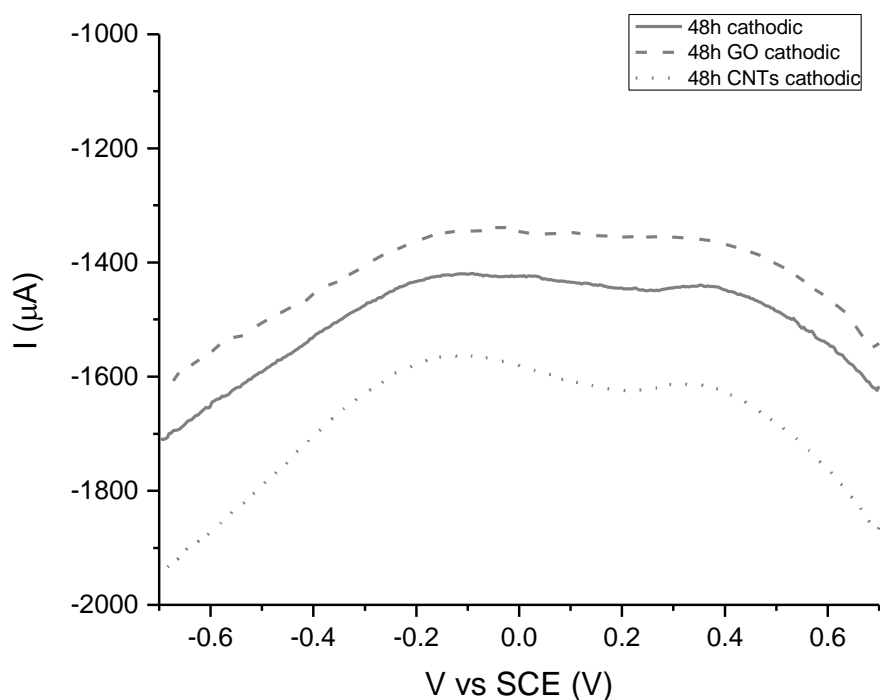
Σχήμα 7.100. Συγκριτικό διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού ανοδικού ρεύματος στις 24h από την εμφάνιση.



Σχήμα 7.101. Συγκριτικό διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού καθοδικού ρεύματος στις 24h από την εμφάνιση.



Σχήμα 7.102. Συγκριτικό διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού ανοδικού ρεύματος στις 48h από την εμφάνιση.



Σχήμα 7.103. Συγκριτικό διάγραμμα βολταμετρίας διαφορικού παλμού καθοδικού ρεύματος στις 48h από την εμφάνιση.

7.4. Μεμβράνες PVA πάνω σε φύλλο γραφίτη σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων με χρήση φύλλου λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, τα φύλλα γραφίτη που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας είχαν μάζα $m = 0.2 \text{ g}$ και ενεργή επιφάνεια 2.5 cm^2 βυθισμένη στο διάλυμα $\text{NaCl } 3.5 \%$. Η εναπόθεση του στρώματος του πολυμερούς πάνω στο υπόστρωμα του γραφίτη έγινε με τη μέθοδο του casting. Το φύλλο πλατίνας (Pt) χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στην περίπτωση της προσθήκης του μολυβδαίνιου, 2 ml από το συμπυκνωμένο διάλυμα Na_2MoO_4 διαλύθηκαν στο ποτήρι ζέσεως με 200 ml από το διάλυμα του $\text{NaCl } 3.5\%$.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας έγιναν χρησιμοποιώντας τον ποτενσιοστάτη PalmSens3 με τις παρακάτω συνθήκες: $E_{\min} = -1\text{V}$, $E_{\max} = 1\text{V}$, $E_{\text{step}} = 5\text{mV}$, $\text{Scan Rate} = 0.01 \text{ V/s}$

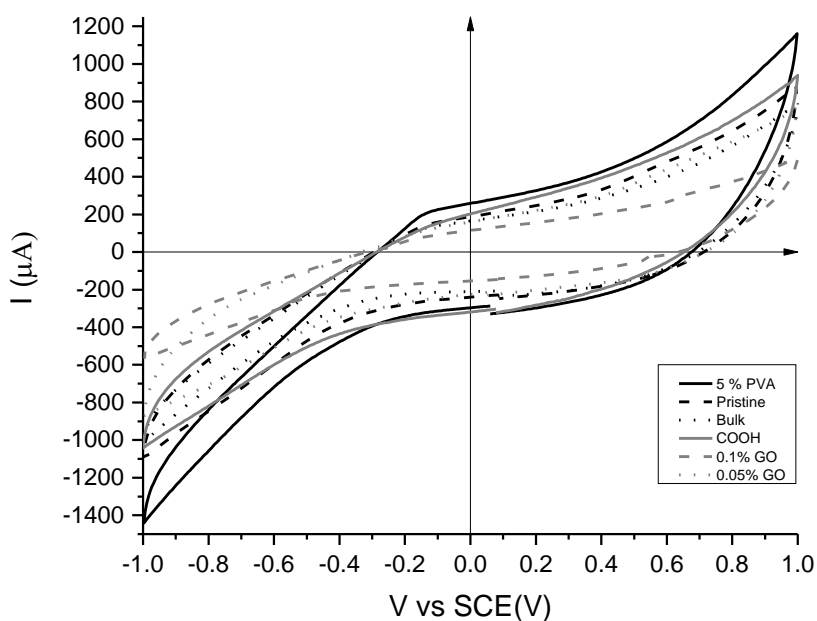
7.4.1. Μεμβράνες με περιεκτικότητα σε PVA 5% και 10%.

i) 5 % PVA

Παρακάτω παρατίθενται ο πίνακας με τις αγωγιμότητες και τις χωρητικότητες των φύλλων γραφίτη (πίνακας 10) αλλά και το συγκριτικό διάγραμμα (σχήμα 7.104) από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας στα δείγματα στα οποία το πολυμερές ήταν περιεκτικότητας 5%.

| Membrane type (0h) | Specific Capacitance (C_s) (mF/g) | Conductivity (mS) |
|--------------------|---------------------------------------|-------------------|
| PVA | 250 | 71.4 |
| PVA + BULK | 172 | 69.8 |
| PVA + PRISTINE | 190 | 69.8 |
| PVA + COOH | 203 | 70.6 |
| PVA + 0.1% GO | 105 | 70.7 |
| PVA + 0.05% GO | 158 | 71.2 |

Πίνακας 10. Μετρήσεις αγωγιμότητας και ειδικής χωρητικότητας μεμβρανών 5% PVA σε διάταξη 3 ηλεκτροδίων



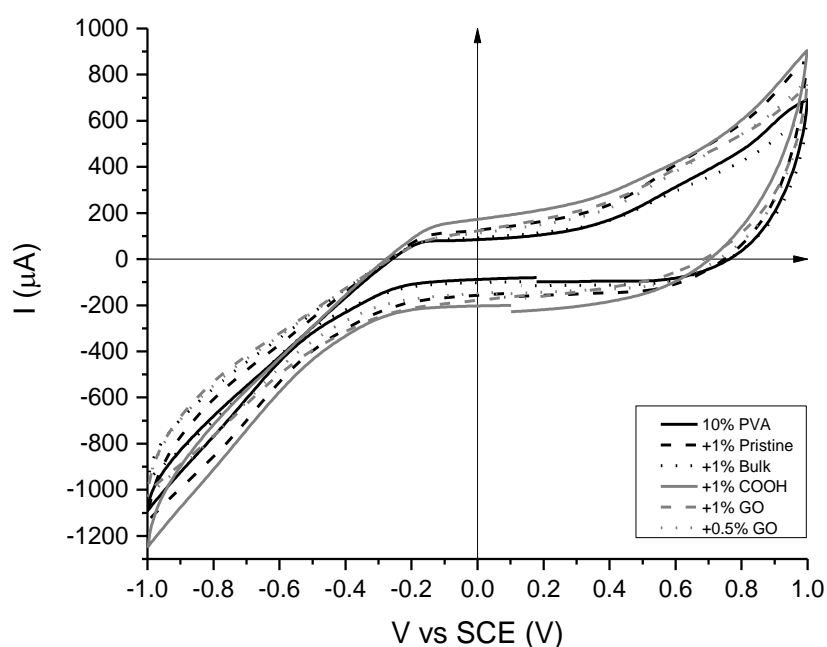
Σχήμα 7.104. Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβρανών 5 % PVA.

ii) 10 % PVA

Παρακάτω παρατίθενται ο πίνακας με τις αγωγιμότητες και τις χωρητικότητες των φύλλων γραφίτη (πίνακας 11) αλλά και το συγκριτικό διάγραμμα (σχήμα 7.105) από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας στα δείγματα στα οποία το πολυμερές ήταν περιεκτικότητας 10%.

| Membrane type (0h) | Specific Capacitance (C_s) (mF/g) | Conductivity (mS) |
|--------------------|---------------------------------------|-------------------|
| PVA | 149 | 70.4 |
| PVA + BULK | 135 | 70 |
| PVA + PRISTINE | 171 | 70.5 |
| PVA + COOH | 195 | 68 |
| PVA + 1% GO | 160 | 70 |
| PVA + 0.5% GO | 158 | 70.1 |

Πίνακας 11. Μετρήσεις αγωγιμότητας και ειδικής χωρητικότητας μεμβρανών 10% PVA σε διάταξη 3 ηλεκτροδίων



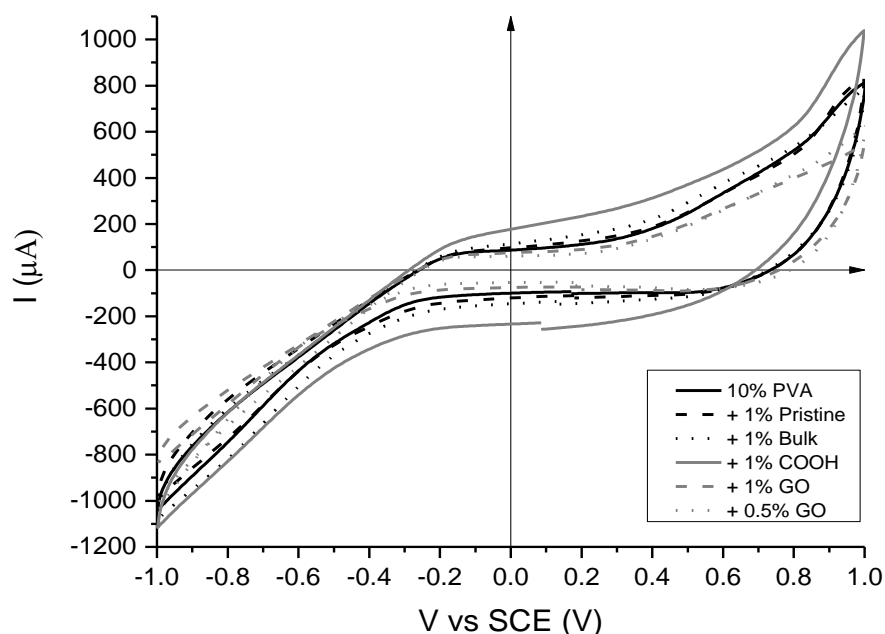
Σχήμα 7.105. Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβρανών 10 % PVA.

7.4.2. Μεμβράνες με περιεκτικότητα σε PVA 10% και προσθήκη 15mM Na₂MoO₄ στο διάλυμα.

Παρακάτω παρατίθενται ο πίνακας με τις αγωγιμότητες και τις χωρητικότητες των φύλλων γραφίτη (πίνακας 12) αλλά και το συγκριτικό διάγραμμα (σχήμα 7.106) από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας στα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί το συμπυκνωμένο διάλυμα με το μολυβδαίνιο στο διάλυμα NaCl 3.5 % και το πολυμερές ήταν περιεκτικότητας 10%.

| Membrane type (Oh) | Specific Capacitance (C _s) (mF/g) | Conductivity (mS) |
|--------------------|---|-------------------|
| PVA | 149 | 73 |
| PVA + BULK | 162 | 72.8 |
| PVA + PRISTINE | 148 | 72.6 |
| PVA + COOH | 192 | 74 |
| PVA +1% GO | 117 | 72 |
| PVA + 0.5% GO | 128 | 70.8 |

Πίνακας 12. Μετρήσεις αγωγιμότητας και ειδικής χωρητικότητας μεμβρανών 10% PVA με προσθήκη 15mM Na₂MoO₄ στο διάλυμα σε διάταξη 3 ηλεκτροδίων.



Σχήμα 7.106. Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας μεμβράνης 10 % PVA με προσθήκη 15mM Na₂MoO₄ στο διάλυμα.

8. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στα πειράματα όπου η διάταξη ήταν σε split cell τριών ηλεκτροδίων σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου που περιέχει βαρέα μέταλλα (Mo και Co), οι μεμβράνες PVA – PMDA είχαν μέσο πάχος περίπου ίσο με 0.14 mm.

Στην περίπτωση όπου το διάλυμα περιείχε μολυβδαίνιο και το δυναμικό ήταν ίσο με -1 V (vs SCE) η μεμβράνη, με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, παρουσίασε ροή 30 L/m²h, η οποία είναι διπλάσια από αυτήν της μεμβράνης που περιείχε 0.1 % GO και παραπάνω από διπλάσια από αυτήν της απλής μεμβράνης. Επιπλέον, η ειδική χωρητικότητα της μεμβράνης, με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, είχε τιμή 5.46 mF/g, η οποία είναι διπλάσια από αυτήν της μεμβράνης που περιείχε 0.1 % GO και 13 φορές μεγαλύτερη από αυτήν της απλής μεμβράνης. Το διάλυμα μετά τη μεμβράνη παρουσιάζει όξινη συμπεριφορά σε όλες τις περιπτώσεις, το οποίο οφείλεται στην αποπρωτονίωση της μεμβράνης λόγω της απορρόφησης των ιόντων νατρίου από τη αυτήν και την απελευθέρωση H⁺. Πιο όξινο είναι το διάλυμα το οποίο πέρασε από την απλή μεμβράνη (πίνακας 2). Στην περίπτωση όπου το διάλυμα περιείχε μολυβδαίνιο και το δυναμικό ήταν ίσο με 1 V (vs SCE) η μεμβράνη, με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, παρουσίασε ροή 30 L/m²h, η οποία είναι ίση με αυτήν της μεμβράνης που περιείχε 0.1 % GO και τριπλάσια από αυτήν της απλής μεμβράνης. Επιπλέον, η ειδική χωρητικότητα της μεμβράνης, με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, είχε τιμή 12.8 mF/g, η οποία είναι παραπάνω από τριπλάσια από αυτήν της μεμβράνης που περιείχε 0.1 % GO και 65 φορές μεγαλύτερη από αυτήν της απλής μεμβράνης. Το διάλυμα μετά τη μεμβράνη παρουσιάζει όξινη συμπεριφορά σε όλες τις περιπτώσεις, το οποίο οφείλεται στην αποπρωτονίωση της μεμβράνης λόγω της απορρόφησης των ιόντων νατρίου από τη αυτήν. Πιο όξινο είναι το διάλυμα το οποίο πέρασε από την απλή μεμβράνη (πίνακας 3).

Στην περίπτωση όπου το διάλυμα περιείχε κοβάλτιο και το δυναμικό ήταν ίσο με -1 V (vs SCE) η μεμβράνη που περιείχε 0.1 % GO, παρουσίασε ροή 30 L/m²h, η οποία είναι τετραπλάσια από αυτήν με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, και πενταπλάσια από αυτήν της απλής μεμβράνης. Επιπλέον, η ειδική χωρητικότητα της μεμβράνης, με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, είχε τιμή 5.29 mF/g, η οποία είναι σχεδόν ίση με αυτήν της μεμβράνης που περιείχε 0.1 % GO και 2 φορές

μεγαλύτερη από αυτήν της απλής μεμβράνης. Το διάλυμα μετά τη μεμβράνη παρουσιάζει όξινη συμπεριφορά σε όλες τις περιπτώσεις, το οποίο οφείλεται στην αντικατάσταση των H^+ από Na^+ στην μεμβράνη και την απελευθέρωση των πρώτων στο διάλυμα. Λιγότερο όξινο είναι το διάλυμα το οποίο πέρασε από την απλή μεμβράνη (πίνακας 4). Στην περίπτωση όπου το διάλυμα περιείχε κοβάλτιο και το δυναμικό ήταν ίσο με 1 V (vs SCE) η μεμβράνη που περιείχε 0.1 % GO, παρουσίασε ροή 30 L/m²h, η οποία είναι μιάμιση φορά από αυτήν με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, και τριπλάσια από αυτήν της απλής μεμβράνης. Επιπλέον, η ειδική χωρητικότητα της μεμβράνης, με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, είχε τιμή 6.84 mF/g, η οποία είναι σχεδόν ίση με αυτήν της μεμβράνης που περιείχε 0.1 % GO και 3 φορές μεγαλύτερη από αυτήν της απλής μεμβράνης. Το διάλυμα μετά τη μεμβράνη παρουσιάζει όξινη συμπεριφορά σε όλες τις περιπτώσεις, το οποίο οφείλεται στη αποπρωτονίωση της μεμβράνης λόγω της απορρόφησης των ιόντων νατρίου από τη αυτήν. Πιο όξινο είναι το διάλυμα το οποίο πέρασε από την απλή μεμβράνη (πίνακας 5).

Στα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας του πειράματος αυτού (σχήματα 7.2, 7.6, 7.10, 7.14, 7.18, 7.22, 7.26, 7.31, 7.35, 7.37, 7.39, 7.43, 7.47, 7.49) έγινε υπολογισμός της ειδικής χωρητικότητας της μεμβράνης, χρησιμοποιώντας το εμβαδόν που περικλείει η γραφική παράσταση I-V. Τα όρια του δυναμικού, ο ρυθμός σάρωσης και το βήμα σάρωσης του δυναμικού επιλέχθηκαν βάση της βιβλιογραφικής έρευνας που πραγματοποιήθηκε πριν την έναρξη των πειραμάτων. Στα διαγράμματα αυτά δεν παρατηρήθηκε κάποια κορυφή που να μαρτυρά την παρουσία οξυγόνου, πράγμα που υποδηλώνει τη μη καταστροφική μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Πάραυτα, στα περισσότερα διαγράμματα αυτά παρατηρείται μια κορυφή στα 0.2 V η οποία, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αναφέρεται στην παρουσία του χλωρίου.

Στα διαγράμματα διαφορικής βολταμετρίας παλμού (σχήματα 7.3, 7.7, 7.11, 7.15, 7.19, 7.23, 7.27-30, 7.32, 7.36, 7.38, 7.40, 7.44, 7.48, 7.50-53), φαίνεται η σάρωση του δυναμικού από τις αρνητικές τιμές προς τις θετικές και το αντίστροφο. Η κορυφή που παρατηρείται κατά την ανοδική σάρωση στα - 0.15 V (σχήματα 7.3, 7.11, 7.23) δηλώνει την αναγωγή του μολυβδαίνιου κατά την ηλεκτροχημική σειρά ($MoO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 2H_2O$) και η κορυφή στα 0.11 V (σχήμα 7.23) κατά την ηλεκτροχημική σειρά ($H_2MoO_4(aq) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 4H_2O$).

Στα διαγράμματα Nyquist (σχήματα 7.4, 7.8, 7.12, 7.16, 7.20, 7.24, 7.33, 7.41, 7.45) παρουσιάζεται το χωρητικό κομμάτι της μεμβράνης, το οποίο επιβεβαιώνει και τη βιβλιογραφία. Σε άλλες περιπτώσεις μπορούμε να διακρίνουμε το επαγωγικό κομμάτι αλλά και το κομμάτι της διάχυσης μέσα στη μεμβράνη. Σε όλες τις μεμβράνες του συγκεκριμένου πειράματος παρατηρήθηκαν χωρητικά φαινόμενα, το οποίο σημαίνει ότι οι μεμβράνες αυτές κατάφεραν να παγιδεύσουν ιόντα από το διάλυμα αλλά και βαρέα μέταλλα.

Στα διαγράμματα Bode των πειραμάτων αυτών (σχήματα 7.5, 7.9, 7.13, 7.17, 7.21, 7.25, 7.34, 7.42, 7.46) παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της εμπέδησης (Z) και της γωνίας φάσης (phase angle) συναρτήσει της συχνότητας (f). Στα διαγράμματα εμπέδησης, από τις υψηλές συχνότητες μέχρι και τα 0.1 Hz, φαίνεται το χωρητικό κομμάτι της μεμβράνης που σχετίζεται με την απορρόφηση των αλάτων. Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων (0.1 Hz – 5 mHz) παρατηρείται το επαγωγικό κομμάτι που σχετίζεται με τα φαινόμενα προσρόφησης αλάτος ή/και βαρέων μετάλλων στην μεμβράνη. Τα διαγράμματα της γωνίας φάσης παρουσιάζουν κορυφή στα 0.1 Hz, η οποία είναι σχετιζόμενη άμεσα με τη χωρητικότητα της μεμβράνης και στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων (0.1 Hz – 5 mHz) παρατηρείται μια αύξηση της κλίσης του διαγράμματος προς τις θετικές τιμές πράγμα που επιβεβαιώνει τα φαινόμενα επαγωγής στη μεμβράνη.

Στα πειράματα όπου η διάταξη ήταν σε κελί τριών ηλεκτροδίων σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 % με χρήση φύλλου πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, οι μεμβράνες PVA – PMDA είχαν μέσο πάχος περίπου ίσο με 0.13 mm.

Στην περίπτωση όπου η μεμβράνη περιείχε 0.1 % GO, το pH του διαλύματος ήταν ελαφρώς λιγότερο όξινο (pH=4.15) από τις περιπτώσεις που οι μεμβράνες είτε περιείχαν τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1% (pH=3.88) είτε αποτελούνταν μόνο από το συμπολυμερές PVA-PMDA (pH=3.73) (πίνακας 7).

Στα διαγράμματα Nyquist (σχήματα 7.55, 7.57, 7.59) παρουσιάζεται το χωρητικό κομμάτι της μεμβράνης αλλά και το κομμάτι που έχει να κάνει με τη διάχυση, τα οποία επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία. Σε όλες τις μεμβράνες του συγκεκριμένου πειράματος παρατηρήθηκαν χωρητικά φαινόμενα, πράγμα που σημαίνει ότι η μεμβράνες αυτές κατάφεραν να παγιδεύσουν ιόντα από το διάλυμα. Επίσης, παρατηρήθηκαν φαινόμενα διάχυσης ενώ δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα επαγωγής.

Τα διαγράμματα Bode επιβεβαιώνουν αυτήν την παρατήρηση (σχήματα 7.56, 7.58, 7.60). Στα διαγράμματα εμπέδησης, από τις υψηλές συχνότητες μέχρι και τα 10 Hz φαίνεται

το χωρητικό κομμάτι της μεμβράνης που σχετίζεται με την απορρόφηση των αλάτων. Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων (10 Hz – 5 mHz) παρατηρείται το κομμάτι της διάχυσης στην μεμβράνη. Τα διαγράμματα της γωνίας φάσης παρουσιάζουν κορυφή στα 10 Hz, η οποία είναι σχετιζόμενη άμεσα με τη χωρητικότητα της μεμβράνης και στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων (10 Hz – 5 mHz) παρατηρείται μια αύξηση της κλίσης του διαγράμματος προς τις αρνητικές τιμές πράγμα που επιβεβαιώνει τα φαινόμενα διάχυσης στη μεμβράνη.

Στα πειράματα όπου η διάταξη ήταν σε κελί δύο ηλεκτροδίων σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 % με χρήση δεύτερου φύλλου γραφίτη ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς, οι μεμβράνες PVA – PMDA είχαν μέσο πάχος περίπου ίσο με 0.13 mm.

Σε όλες τις περιπτώσεις μεμβρανών, το pH στις 0 ώρες ήταν όξινο, στις 24 ώρες γινόταν ακόμα πιο όξινο, ενώ στις 48 ώρες εμβάπτισης παρότι παρέμενε όξινο, η τιμή του ήταν ελαφρώς αυξημένη (πίνακας 8). Η ειδική χωρητικότητα της μεμβράνης που αποτελούταν μόνο από το συμπολυμερές μειωνόταν ανά 24ωρο (125-113-61 mF/g). Στην αντίθετη περίπτωση, όταν η μεμβράνη περιείχε 0.1 % GO η ειδική της χωρητικότητα αυξανόταν ανά 24 ώρες (20-105-118 mF/g). Αυτό γινόταν επίσης και στη μεμβράνη με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1% (26-118-135 mF/g) (πίνακας 9).

Στα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας (σχήματα 7.62, 7.66, 7.70, 7.74, 7.78, 7.82, 7.86, 7.90, 7.94) του πειράματος αυτού, έγινε υπολογισμός της ειδικής χωρητικότητας της μεμβράνης, χρησιμοποιώντας το εμβαδόν που περικλείει η γραφική παράσταση I-V. Τα όρια του δυναμικού, ο ρυθμός σάρωσης και το βήμα σάρωσης του δυναμικού επιλέχθηκαν βάση της βιβλιογραφικής έρευνας που πραγματοποιήθηκε πριν την έναρξη των πειραμάτων. Στα διαγράμματα αυτά δεν παρατηρήθηκε κάποια κορυφή που να υποδηλώνει την παρουσία οξειδίου.

Στα διαγράμματα διαφορικής βολταμετρίας παλμού (σχήματα 7.63, 7.67, 7.71, 7.75, 7.79, 7.83, 7.87, 7.91, 7.95, 7.98-103), φαίνεται η σάρωση του δυναμικού από τις αρνητικές τιμές προς τις θετικές και το αντίστροφο. Η κορυφή που παρατηρείται κατά την ανοδική σάρωση στα 0.25 V οφείλεται στο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE).

Στα διαγράμματα Nyquist (σχήματα 7.64, 7.68, 7.72, 7.76, 7.80, 7.84, 7.88, 7.92, 7.96) παρουσιάζεται το χωρητικό κομμάτι της μεμβράνης αλλά και το κομμάτι που έχει να κάνει με τη διάχυση, τα οποία επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία. Σε όλες τις

μεμβράνες του συγκεκριμένου πειράματος παρατηρήθηκαν χωρητικά φαινόμενα, έστω και σε μικρό βαθμό, πράγμα που σημαίνει ότι η μεμβράνες αυτές κατάφεραν να παγιδεύσουν ιόντα από το διάλυμα. Όμως θα πρέπει να αναφερθεί ότι παρατηρήθηκαν κυρίως φαινόμενα διάχυσης ενώ δεν παρατηρήθηκαν καθόλου φαινόμενα επαγωγής.

Αυτά μπορούν να γίνουν αντιληπτά και από τα διαγράμματα Bode, τα οποία επιβεβαιώνουν αυτήν την παρατήρηση (σχήματα .65, 7.69, 7.73, 7.77, 7.81, 7.85, 7.89, 7.93, 7.97). Στα διαγράμματα εμπέδησης, από τις συχνότητες κοντά στα 1 MHz μέχρι και τα 100 Hz φαίνεται το χωρητικό κομμάτι της μεμβράνης που σχετίζεται με την απορρόφηση των αλάτων. Στην περιοχή όμως των χαμηλότερων συχνοτήτων (100 Hz – 5 mHz) παρατηρείται το κομμάτι της διάχυσης στην μεμβράνη. Τα διαγράμματα της γωνίας φάσης παρουσιάζουν μια σταθερή γραφική παράσταση μέχρι τα 100 Hz, η οποία είναι σχετιζόμενη άμεσα με τη χωρητικότητα της μεμβράνης και στην περιοχή των πιο χαμηλών συχνοτήτων (100 Hz – 5 mHz) παρατηρείται μια αύξηση της κλίσης του διαγράμματος προς τις αρνητικές τιμές το οποίο επιβεβαιώνει τα φαινόμενα διάχυσης στη μεμβράνη.

Στα πειράματα όπου η διάταξη ήταν σε κελί τριών ηλεκτροδίων σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 % με χρήση φύλλου πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, οι μεμβράνες PVA πάνω σε φύλλο γραφίτη δοκιμάστηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας.

Στην περίπτωση που οι μεμβράνες συντέθηκαν από διάλυμα PVA 5 %, την μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα την παρουσίασαν αυτές από απλό πολυμερές (250 mF/g) αλλά και μετά την προσθήκη τροποποιημένων με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1% (203 mF/g). Αντίθετα, η μικρότερη μετρήθηκε στις μεμβράνες με την προσθήκη 0.1 % GO (105 mF/g) (πίνακας 10). Στην περίπτωση που το πολυμερές ήταν περιεκτικότητας 10 %, οι μεμβράνες με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 1% παρουσίασαν και πάλι τη μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα από όλες (195 mF/g), ενώ οι υπόλοιπες είχαν παρόμοιες τιμές (κοντά στα 150 mF/g) (πίνακας 11). Το ίδιο συνέβη και στις ίδιες μεμβράνες αφού προσθέσαμε 15mM Na_2MoO_4 στο διάλυμα. Τη μέγιστη ειδική χωρητικότητα παρουσίασαν οι μεμβράνες με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 1% (192 mF/g), αλλά σε αυτή την περίπτωση οι μεμβράνες με 1 % GO παρουσίασαν τη χαμηλότερη τιμή από τις υπόλοιπες (117 mF/g) (πίνακας 12).

Στα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας του πειράματος αυτού (σχήματα 7.104, 7.105, 7.106), έγινε υπολογισμός της ειδικής χωρητικότητας της κάθε μεμβράνης,

χρησιμοποιώντας το εμβαδόν που περικλείει η γραφική παράσταση I-V. Τα όρια του δυναμικού, ο ρυθμός σάρωσης και το βήμα σάρωσης του δυναμικού επιλέχθηκαν βάση της βιβλιογραφίας. Στα διαγράμματα αυτά παρατηρήθηκε μια κορυφή που υποδηλώνει την παρουσία οξυγόνου στα - 0.146 V (σχήματα 7.104, 7.105) σύμφωνα με την ηλεκτροχημική σειρά ($O_2 + 2 H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^-$) και στην περίπτωση που υπήρχε μολυβδαίνιο στο διάλυμα η κορυφή ήταν κοντά στα - 0.15 V (σχήμα 7.106) το οποίο μαρτυρά και η ηλεκτροχημική σειρά ($MoO_2(s) + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Mo(s) + 2H_2O$).

9. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αξιολογήθηκαν με μακροσκοπικές μετρήσεις οι νανοδομημένες πολυμερικές μεμβράνες με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes), και οι μεμβράνες αξιολογήθηκαν ως προς τη flow-by και τη flow-through συμπεριφορά τους (πίνακας 6). Παρατηρήθηκε ότι η χωρητικότητά τους αυξάνεται στην περίπτωση που υπάρχουν τα νανοσωματίδια άνθρακα (CNTs, GO) και βαρέα μέταλλα στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην ικανότητα απορρόφησης ιόντων χλωρίου και βαρέων μετάλλων από τις μεμβράνες, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας και βολταμετρίας διαφορικού παλμού.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση όπου το διάλυμα περιείχε μολυβδαίνιο και το δυναμικό ήταν ίσο με -1 V (vs SCE) η μεμβράνη, με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%, παρουσίασε ροή 30 L/m²h, και είναι κοντά στην τιμή (32 L/m²h) που είναι από τις μεγαλύτερες στη βιβλιογραφία. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στην περίπτωση που το δυναμικό ήταν ίσο με 1 V (vs SCE). Επίσης, την ίδια συμπεριφορά παρουσίασε και η μεμβράνη που περιείχε 0.1 % GO. Στην περίπτωση που το διάλυμα περιείχε κοβάλτιο και το δυναμικό ήταν ίσο είτε με 1 V (vs SCE) είτε με -1 V (vs SCE), η μεμβράνη που περιείχε 0.1 % GO παρουσίασε ροή 30 L/m²h.

Στην περίπτωση της αγωγιμότητας, η οποία έχει να κάνει με την απορρόφηση των ιόντων χλωρίου από τη μεμβράνη, την μεγαλύτερη τιμή παρουσίασε η μεμβράνη PVA-PMDA με πρόσμιξη 0.1 % GO στα πειράματα flow-through, ενώ στα πειράματα flow-by είχε τη μικρότερη.

Η ειδική χωρητικότητα έχει να κάνει με την απορρόφηση αλάτων και βαρέων μετάλλων από το θαλασσινό νερό. Οι μεμβράνες PVA-PMDA με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1% έδειξαν τη μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα από τις άλλες. Το ίδιο συνέβη και με τις μεμβράνες PVA με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1%.

Στην περίπτωση της τιμής του pH, στα πειράματα flow-through, οι μεμβράνες PVA-PMDA με τους τροποποιημένους με καρβοξυλομάδες CNTs 0.1% έκαναν το διάλυμα λιγότερο όξινο από τις άλλες σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την περίπτωση που υπήρχε πρόσμιξη κοβαλτίου και το δυναμικό ήταν -1 V (vs SCE). Στα πειράματα flow-by, την αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσίασαν οι μεμβράνες που περιείχαν 0.1 % GO.

Βιβλιογραφία

1. R.L.Mc Creery, K.K.Kline "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry" 2nd edition (P.T.Kissinger, and W.R.Heineman, New York Eds), 1995.
2. R.L.Mc Creery, "Electroanalytical Chemistry" Vol.17 (Dekker, New York Eds),1991.
3. R.L.Mc Creery, M.Callstrom, T.Neenan, D.Alsmeyer, Y.Wang, Front. Chem., 2 (1990) 27
4. A.J.Bard, L.R.Faulkner "Electrochemical Methods Fundamentals and applications" 2nd edition (John Wiley and sons Eds), 2000
5. J.Wang, Analytical Electrochemistry" 2nd edition (VCH Publishers Inc New York Eds), 1994.
6. J.Wang, D.B.LUO, P.A.M. Farias, J.S.Mahmoud, Anal. Chem., 57(1985)158.
7. J.G.Osteryoung, Ace. Chem. Res., 26 (1993) 77
8. J.G.Osteryoung, R.A.Osteryoung, Anal. Chem., 57 (1985) 101 A.
9. D.B.Hibbert, "Introduction to Electrochemistry" (Macmillan, London Eds), 1993
10. J.Randles, Trans. Far. Soc, 44 (1948) 327.
11. A.E.Kaifer, M.G.Kaifer, "Supramolecular Electrochemistry" (Willey, VCH, New York Eds), 1999.
12. A.J.Bard, L.R.Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications" (John Willey & Sons Eds), 1996.

13. D.G.Davis, in D. Dolphin, Ed., "Physical Chemistry The porphyrins", (Academic Press, NY Eds), 1978.
14. E.R.Brown, R.F.Large, "Physical Methods of Chemistry" Vol.1-Part IIA: Electrochemical Methods eds. (Willey-Interscience, New York Eds), 1971.
15. J.P.Renault, A.Bemard, A.Bietsch, B.Michel, H.R.Bosshard, E.B.Dalamarche, M.Kleiter, B.Hecht, U.P.Wild, J.Phys.Chem.B., 107 (2003) 703.
16. E.Gileadi, E.K.Eisner, J.Penciner, "Interfacial Chemistry: An Experimental Approach" (Addison-Wesley Eds), 1975.
17. A.J.Bard, L.R.Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications" (John Wiley and Sons, New York Eds) 1980.
18. R.S.Nicholson, Anal.Chem., 37 (1965) 1351.
19. R.S.Nicholson, Anal.Chem., 37 (1965) 190.
20. C.M.A.Brett, A.M.O.Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications" (Oxford University Press Eds), 1993.
21. J.Bockris, S.U.M.Khan, "Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach" (Plenum Press, New York and London Eds), 1993.
22. R.Parsons, Surf. Sou, 90 (1990) 813.
23. R.S.Nicholson, I.Shain, Anal. Chem., 36 (1964) 706
24. J.J.V.Benschoten, J.Y.Lewis, W.R.Heineman, D.A.Roston, P.T.Kissinger, J. Chem. Educ, 60 {1983}772.
25. A.W.Bott, Current Separations., 16 (1997) 61
26. R.Samulson, J.J.O'dea, J.Osteryoung, Anal. Chem., 52 (1980) 2215.
27. P.T.Kissinger, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry" (P.T. Kissinger & W.R. Heinemann, Marcel Dekker, New York Eds), 1984.
28. M.Noel, K.I.Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry" 1st eds. (Oxford & IBH Publishing Co.Pvt.Ltd. New Delhi Eds), 1990
29. R.Lines, V.D.Parker, Acta Chem.Scand. B., 31 (1977) 368
30. E.Peled, A.Mitavski, A.Reger, E.Gileadi, J.Electroanal.Chem., 75 (1977) 677.
31. M.Elam, I.Eahatt, E.Peled, E.Gileadi, J.Phys.Chem., 88 (1984) 1609.
32. D.T.Sawyer, J.E.Roberts, "Experimental Electrochemistry for Chemists" (Wiley Interscience, New York Eds), 1974
33. C.K.Mann, Electroanal.Chem., 3 (1969) 57.

34. H.Lund, "Organic Chemistry" (M.M.Baizer and H.Lund Marcel Dekker, New York Eds), 1983.
35. B.E.Conway, H.A.Kozłowska, W.B.A.Sharp, E.Criddle, *Anal.Chem.*, 45 (1973) 1331.
36. A.Demertier, A.J.Bard, *J.Amer.Chem.Soc*, 95 (1973) 3495.
37. O.Hammerich, V.D.Parker, *Electrochim.Acta.*, 18 (1973) 537.
38. L.Meites, "Polarographic techniques" 2nd eds (Wiley Interscience, New York Eds), 1958.
39. R.E.Panzer, P.J.Elving, *Electrochimica Acta*, 20 (1975) 635.
40. J.P.Randin, *Encyclopedia Electrochem. Elements.*, 5 (1976) 1
41. R.N.Adams, "Electrochemistry at solid electrodes" (Marcel Dekker, New York Eds), 1996.
42. M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, J. Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
43. E. Barsukov, J. R. MacDonald, *Impedance spectroscopy*, J. Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005
44. S. Grimnes, O.G. Martinsen, *Bioimpedance and bioelectricity basics*, Academic Press, Oxford, UK, 2000.
45. K. Asami, Evaluation of colloids by dielectric spectroscopy, HP Application Note 380-3,1995, pp. 1-20.
46. S. Krause, Impedance methods, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, A. J. Bard (ed.), Wiley-VCH, Vol. 3,2001.
47. C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Analytical Technical Report 004/83,1998, pp. 1-119.
48. A. Lasia, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, in modern aspects of electrochemistry, B.E. Conway, J. Bockris, R. White (Eds.), vol. 32, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1999, pp. 143-248.
49. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors*, Kluwer Academic, New York, 1999.
50. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, J. Wiley & Sons, New York, 2001
51. C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Analytical Technical Report 004/83,1998, pp. 1-119.
52. D. Gruet, B. Delobel, D. Sicsic, I. T. Lucas, M. Turmine, and V. Vivier, "Electrochemical behavior of pure graphite studied with a powder microelectrode," *Electrochem. commun.*, vol. 95, no. July, pp. 23–27, 2018

53. C. Nie et al., "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes-polyacrylic acid composite film electrode for capacitive deionization," *Electrochim. Acta*, vol. 66, pp. 106–109, 2012.
54. A. S. Yasin, H. O. Mohamed, I. M. A. Mohamed, H. M. Mousa, and N. A. M. Barakat, "Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 171, pp. 34–43, 2016.
55. A. G. El-Deen, N. A. M. Barakat, and H. Y. Kim, "Graphene wrapped MnO₂-nanostructures as effective and stable electrode materials for capacitive deionization desalination technology," *Desalination*, vol. 344, pp. 289–298, 2014.
56. Cohen, I., Avraham, E., Bouhadana, Y., Soffer, A. & Aurbach, D. The effect of the flow regime, reversal of polarization, and oxygen on the long-term stability in capacitive deionization processes. *Electrochim. Acta* 153, 106–114 (2015).
57. Cohen, I., Avraham, E., Noked, M., Soffer, A. & Aurbach, D. Enhanced charge efficiency in capacitive deionization achieved by surface-treated electrodes and by means of a third electrode. *J. Phys. Chem. C* 115, 19856–19863 (2011).
58. Suss, M. E. et al. Capacitive desalination with flow-through electrodes. *Energy Environ. Sci.* 5, 9511–9519 (2012).
59. Ταρνάρης Ο. Διπλωματική εργασία «Κατασκευή Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας Ενισχυμένων Με Ίνες Και Νανοσωληνες Άνθρακα Μέσω Της Τεχνικής Έγχυσης Υπό Κενό Και Αποτίμηση Των Μηχανικών Ιδιοτήτων».
60. Σιόζιος Κ. Διπλωματική Εργασία «Σύνθεση και Μελέτη Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου για Εφαρμογές στον Τομέα Αποθήκευσης Ενέργειας – Υπερπυκνωτές»