



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ -
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

Ηλεκτροχημική Μέθοδος Παραγωγής Σκανδίου από διαλύματα
ιοντικών υγρών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τσαουσντέλο Μπεσιάν

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ -
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

Ηλεκτροχημική Μέθοδος Παραγωγής Σκανδίου από διαλύματα
ιοντικών υγρών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τσαουσντέλο Μπεσιάν

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Καθηγητής Ε.Μ.Π

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

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια,.....(Υπογραφή)

Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2019

Copyright © Τσαουσντέλο Μπεσιάν, 2019.
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Ηλεκτροχημική Μέθοδος Παραγωγής σκανδίου από διαλύματα ιοντικών υγρών» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών από τον Οκτώβριο του 2018 μέχρι τον Ιούνιο του 2019, υπό την επίβλεψη του κ. Δημήτριου Πάνια, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με τη βοήθεια και τις συμβουλές τους, με οδήγησαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της. Επιθυμώ, αρχικά, να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, Δημήτριο Πάνια, Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση ενός ιδιαίτερα ενδιαφέροντος θέματος, για τις ανεκτίμητες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, αλλά και συνολικότερα για το ενδιαφέρον που μου ενέπνευσε στο επιστημονικό αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην ερευνήτρια Σταυρούλα Κουταλίδη, για την ενεργή συμμετοχή της σε κάθε στάδιο αυτού του έργου και την υποψήφια διδάκτορα Σεβαστή Κούτσουπα για τις συμβουλές, το ενδιαφέρον και τις παρατηρήσεις της.

Ευχαριστώ επίσης, όλους τους ανθρώπους του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. που με δέχθηκαν στην εργαστηριακή ομάδα και με βοήθησαν ανά πάσα στιγμή όλους αυτούς τους μήνες με τις πολύτιμες συμβουλές τους, από την εξοικείωση μου με το χώρο και τα όργανα του εργαστηρίου μέχρι την υποστήριξη και την συμμετοχή τους στα πειράματα.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου, στους γονείς μου για τη διαρκή τους στήριξη και για το γεγονός ότι αποτέλεσαν για εμένα πηγή έμπνευσης και ενθάρρυνσης όλα αυτά τα χρόνια, όπως επίσης και πολύ αγαπημένα πρόσωπα που ήταν στο πλευρό μου και με βοήθησαν στην ολοκλήρωση των στόχων μου.

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αποτελεί συνέχεια μιας νέας, καινοτόμου μεθόδου παραγωγής σκανδίου, η οποία βασίζεται στην ηλεκτρόλυση του διαλύματος που σχηματίζεται από την διάλυση άλατος του σκανδίου (ScCl_3) στο ιοντικό υγρό 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMPTFSI). Κύριος στόχος της Διπλωματικής Εργασίας είναι η βελτίωση των ιδιοτήτων του ιοντικού υγρού προκειμένου να πραγματοποιηθεί ανάκτηση του σκανδίου, ενός δραστικού μετάλλου, από μη υδατικά διαλύματα, σε συνθήκες περιβάλλοντος και χαμηλής θερμοκρασίας. Για να πραγματοποιηθεί αυτό εξετάστηκε πώς η προσθήκη δύο διαφορετικών οργανικών διαλυτών, Διμεθυλικό σουλφοξείδιο (DMSO) και Διμεθυλαιθέρας της τετρααιθυλενογλυκόλης (Tetraglyme - TEGDME - G4), επηρεάζει τις ιδιότητες του ιοντικού υγρού και την διαλυτότητα του χλωριούχου σκανδίου σε αυτό.

Αρχικά εξετάστηκε η αναμιξιμότητα των οργανικών διαλυτών με το ιοντικό υγρό και στη συνέχεια έγιναν μετρήσεις αγωγιμότητας και ιξώδους των διαλυμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες και αναλογίες. Η βέλτιστη αναλογία οργανικού διαλύτη προς ιοντικό υγρό βρέθηκε ότι είναι η 1:2, ενώ ως θερμοκρασία, ώστε να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση, επιλέχθηκαν οι 50 °C. Προκειμένου να αξιολογηθεί η διαλυτότητα του χλωριούχου σκανδίου στα διαλύματα οργανικού διαλύτη – ιοντικού υγρού, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση και βρέθηκε ότι η διαλυτότητα μειώνεται σε σχέση με τη διαλυτότητα στο ιοντικό υγρό. Στη συνέχεια εξετάστηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ιοντικού υγρού, των δύο οργανικών διαλυτών, των διαλυμάτων οργανικού διαλύτη – ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων οργανικού διαλύτη – ιοντικού υγρού – χλωριούχου σκανδίου με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Το πειραματικό μέρος ολοκληρώθηκε με την πραγματοποίηση του πειράματος ηλεκτρόλυσης των διαλυμάτων DMSO – BMPTFSI – ScCl_3 και TEGDME – BMPTFSI – ScCl_3 και τέλος έλαβε χώρα σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, η ανάκτηση του σκανδίου είναι εφικτή από διαλύματα ιοντικών υγρών με ηλεκτροχημική μέθοδο. Η προσθήκη οργανικού διαλύτη, είτε DMSO είτε TEGDME, βελτιώνει τις ιδιότητες του ιοντικού υγρού όσον αφορά το ιξώδες και την αγωγιμότητα. Παρόλα αυτά, η απόθεση του σκανδίου συμπεριλάμβανε επιμολύνσεις από το κατιόν του ιοντικού υγρού, με αποτέλεσμα να μη γίνεται ανάκτηση καθαρού σκανδίου.

Abstract

This current Diploma Thesis is a continuation of a new, innovative scandium production method, based on the electrolysis of the solution formed by the scandium salt (ScCl_3) dissolution within ionic liquid 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMPTFSI). The main objective of this Diploma Thesis is to improve the properties of the ionic liquid in order to recover scandium, an active metal, from non-aqueous solutions, under ambient and low temperature conditions. For this to be accomplished, it was examined how the addition of two different organic solvents, Dimethyl sulfoxide (DMSO) και Tetraethylene glycol dimethyl ether (Tetraglyme - TEGDME – G4), affects the properties of the ionic liquid and the solubility of the scandium chloride therein.

First of all, it was examined the miscibility of the organic solvents with the ionic liquid and then conductivity and viscosity measurements of the solutions were made at various temperatures and ratios. The optimal ratio of organic solvent to ionic liquid was found to be 1:2, while temperature to which electrolysis should take place was determined to be 50 °C. In order to evaluate the solubility of the scandium chloride in the organic solvent - ionic liquid solutions, a chemical analysis was performed and it was found that the solubility was reduced relatively to the solubility in the ionic liquid. Subsequently, the electrochemical behavior of the ionic liquid, the two organic solvents, the organic solvent - ionic liquid solutions and the organic solvent – ionic liquid - scandium chloride solutions was examined by the method of cyclic voltammetry. The experimental part was completed by carrying out the electrolysis test of the DMSO - BMPTFSI - ScCl_3 and TEGDME - BMPTFSI - ScCl_3 solutions and finally the results were discussed.

According to the results of the research, the recovery of the scandium is possible from solutions of ionic liquids by electrochemical method. The addition of an organic solvent, either DMSO or TEGDME, improves the properties of the ionic fluid in terms of viscosity and conductivity. However, deposition of the scandium involved transfections from the ionic fluid cation, resulting in recovery of impure scandium.

Περιεχόμενα

1	Θεωρητικό Μέρος	2
1.1	Σκάνδιο	2
1.1.1	Γενικά	2
1.1.2	Πηγές Σκανδίου	3
1.1.3	Παραγωγή Σκανδίου	4
1.1.4	Οικονομική σημασία	5
1.1.5	Εφαρμογές	6
1.2	Ιοντικά Υγρά	8
1.2.1	Γενικά	8
1.2.2	Κοινοί ηλεκτρολύτες στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων	9
1.2.3	Ιοντικά υγρά στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων	10
1.2.4	Υποψήφια ιοντικά υγρά για τη ηλεκτραπόθεση σκανδίου	12
1.2.5	Επιλογή Ανιόντος	12
1.2.6	Επιλογή Κατιόντος	13
1.3	Εργαστηριακή έρευνα με το ιοντικό υγρό BMP-TFSI	14
1.3.1	Εξέταση διαλυτότητας χλωριούχου σκανδίου στο ιοντικό υγρό BMP-TFSI	14
1.3.2	Αποτελέσματα μετρήσεων ιζώδους	15
1.3.3	Αποτελέσματα μετρήσεων αγωγιμότητας	16
1.3.4	Εξέταση διαλύματος με την χρήση κυκλικής βολταμετρίας	17
1.3.5	Πείραμα ηλεκτρόλυσης και αποτέλεσμα	17
2	Πειραματικό Μέρος	20
2.1	Πρώτες Ύλες	20
2.1.1	Ιοντικό Υγρό BMPTFSI	20
2.1.2	Διμεθυλαιθέρας της τετρααιθυλενογλυκόλης (Tetraglyme - TEGDME – G4)	20
2.1.3	Διμεθυλικό-σουλφοξείδιο (DMSO)	21
2.1.4	Χλωριούχο σκάνδιο	22
2.2	Χαρακτηρισμός διαλυμάτων	22
2.2.1	Εξέταση αναμιξιμότητας	22
2.2.2	Μέτρηση αγωγιμότητας	23
2.2.3	Μέτρηση ιζώδους	25
2.3	Διάλυση χλωριούχου σκανδίου στα διαλύματα	26

2.4	Χημική Ανάλυση	28
2.5	Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς – Κυκλική βολταμετρία.....	29
2.6	Πείραμα ηλεκτρόλυσης.....	30
3	Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	32
3.1	Αναμιξιμότητα	32
3.2	Αγωγιμότητα.....	32
3.3	Ιξώδες	36
3.4	Χημική Ανάλυση	42
3.5	Κυκλική Βολταμετρία και Αποτελέσματα Πειράματος Ηλεκτρόλυσης.....	43
4	Συμπεράσματα.....	53
5	Βιβλιογραφία.....	54

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Θέση σκανδίου στον περιοδικό πίνακα	2
Εικόνα 2. Ορυκτά που διαθέτουν σκάνδιο ως βασικό στοιχείο (Williams-Jones & Vasyukova, 2018)	3
Εικόνα 3. Σκάνδιο σε μεταλλική μορφή	5
Εικόνα 4. Τιμές Σκανδίου	6
Εικόνα 5. Κράμα Al-Sc σε σκελετό ποδηλάτου (πάνω αριστερά), SOFC της Bloom Energy στις ΗΠΑ (πάνω δεξιά), Μαχητικό αεροσκάφος MIG – 29 (κάτω αριστερά), Λαμπτήρας Na- Sc- Th (κάτω δεξιά)	7
Εικόνα 6. Κοινά Κατιόντα και Ανιόντα στη σύνθεση ιοντικών υγρών (J. Wang et al., 2013).....	8
Εικόνα 7. Χημικά στοιχεία που έχουν εξαχθεί με την χρήση ιοντικών υγρών (Borisenko et al., 2008)	11
Εικόνα 8. Ανιόν TFSI ⁻	13
Εικόνα 9. Κατιόν πυρολλιδινίου	14
Εικόνα 10. Συγκέντρωση σκανδίου που διαλύθηκε στο BMP-TFSI στους 50 °C και 100 °C	15
Εικόνα 11. Αποτελέσματα μετρήσεων ιξώδους.....	16
Εικόνα 12. Αποτελέσματα μετρήσεων αγωγιμότητας.....	16
Εικόνα 13. Κυκλική βολταμετρία του διαλύματος BMPTFSI 0,5M ScCl ₃ και καθαρού BMPTFSI (διακεκομμένη).....	17
Εικόνα 14. Διαγράμματα ρεύματος και τάσης κελιού συναρτήσει του χρόνου του πειράματος ηλεκτρόλυσης BMPTFSI/ScCl ₃	17
Εικόνα 15. Επιβεβαίωση της απόθεσης σκανδίου στο SEM.....	18
Εικόνα 16. Χημικός τύπος BMPTFSI	20
Εικόνα 17. Χημικός τύπος και TEGDME που χρησιμοποιήθηκε.....	21
Εικόνα 18. Χημικός τύπος και DMSO που χρησιμοποιήθηκε	21
Εικόνα 19. Χλωριούχο σκάνδιο που χρησιμοποιήθηκε	22
Εικόνα 20. Διάταξη μέτρησης αγωγιμότητας	24
Εικόνα 21. Διάταξη ιξωδόμετρου.....	25
Εικόνα 22. Διάταξη Mini Reactor	27
Εικόνα 23. Διάταξη πειράματος ηλεκτρόλυσης.....	31
Εικόνα 24. Διάγραμμα αγωγιμότητας DMSO και TEGDME	33
Εικόνα 25. Διαγράμματα αγωγιμότητας διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες	34
Εικόνα 26. Διαγράμματα αγωγιμότητας διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες	35
Εικόνα 27. Διαγράμματα ιξώδους διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες	37
Εικόνα 28. Διάγραμμα ιξώδους διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες	38
Εικόνα 29. Διαγράμματα γραμμικής παρεμβολής των αποτελεσμάτων ιξώδους - θερμοκρασίας των διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI	40
Εικόνα 30. Διαγράμματα γραμμικής παρεμβολής των αποτελεσμάτων ιξώδους - θερμοκρασίας των διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI	41

Εικόνα 31. Συγκέντρωση διαλυμένου σκανδίου στα διαλύματα DMSO/BMPTFSI (1:2) και TEGDME/BMPTFSI (1:2).....	43
Εικόνα 32. Κυκλική βολταμετρία ιοντικού υγρού BMPTFSI	44
Εικόνα 33. Κυκλικές βολταμετρίες DMSO, BMPTFSI, DMSO/BMPTFSI (1:2) και DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃	45
Εικόνα 34. Κυκλικές βολταμετρίες BMPTFSI και DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃	46
Εικόνα 35. Διαγράμματα ρεύματος, τάσης κελιού και ανοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου του πειράματος ηλεκτρόλυσης DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃	46
Εικόνα 36. Περιοχές αναγωγής TFSI ⁻ (πράσινη) και Sc (πορτοκαλί) στις κυκλικές βολταμετρίες BMPTFSI και DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃	47
Εικόνα 37. Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ανοδικού δυναμικού του DMSO και DMSO + NdCl ₃	48
Εικόνα 38. Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ανοδικού δυναμικού του BMPTFSI	48
Εικόνα 39. Κυκλικές βολταμετρίες TEGDME, BMPTFSI, TEGDME/BMPTFSI (1:2) και TEGDME/BMPTFSI/(1:2)/ScCl ₃	49
Εικόνα 40. Κυκλικές βολταμετρίες BMPTFSI και TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃	50
Εικόνα 41. Διαγράμματα ρεύματος, τάσης κελιού και ανοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου του πειράματος ηλεκτρόλυσης TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃	50
Εικόνα 42. Περιοχές αναγωγής TFSI ⁻ (πράσινη) και Sc (πορτοκαλί) στις κυκλικές βολταμετρίες BMPTFSI και TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃	51
Εικόνα 43. Κυκλικές βολταμετρίες TEGDME (αριστερά) και TEGDME/BMPTFSI (1:2) σε θετικά δυναμικά (δεξιά)	51
Εικόνα 44. Απόθεση πειράματος ηλεκτρόλυσης TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl ₃ ..	52

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Αγωγιμότητα BMPTFSI, DMSO και TEGDME σε διάφορες θερμοκρασίες	32
Πίνακας 2. Αγωγιμότητα διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες	33
Πίνακας 3. Αγωγιμότητα διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες	35
Πίνακας 4. Ιξώδες διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες.....	36
Πίνακας 5. Ιξώδες διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες...	37
Πίνακας 6. Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό του ιξώδους των διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI.....	40
Πίνακας 7. Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό του ιξώδους των διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI.....	42

Εισαγωγή

Το σκάνδιο αποτελεί μέταλλο υψηλής οικονομικής και στρατηγικής σημασίας. Πρόκειται για ένα μέταλλο, που λόγω των ανωτέρων ιδιοτήτων που προσδίδει ως κραματικό στοιχείο, μαζί με τις χημικές του ενώσεις βρίσκει ευρεία χρήση σε τομείς που αφορούν την οπτική, τα ηλεκτρονικά, τους κρυστάλλους λείζερ, τα πυρηνικά υλικά, τα προηγμένα κεραμικά, την αεροναυπηγική και την αυτοκινητοβιομηχανία (W. Wang, Pranolo, & Cheng, 2011)(Ochsenkühn-Petropoulou, Hatzilyberis, Mendrinou, & Salmas, 2002).

Ωστόσο η τιμή του συγκεκριμένου μετάλλου στην αγορά είναι εξαιρετικά υψηλή γεγονός που οφείλεται τόσο στην μικρή περιεκτικότητα που συναντάται όσο και στις δυσκολίες που σχετίζονται με την εξαγωγή του (W. Wang et al., 2011). Μεταλλικό σκάνδιο παράγεται πυρομεταλλουργικά σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες αποτελούν το κύριο πρόβλημα της συγκεκριμένης μεθόδου παραγωγής (M. Harata, Nakamura, Yakushiji, & Okabe, 2012). Το μειονέκτημά αυτό πυροδοτεί την ανάγκη εύρεσης ενός εναλλακτικού τρόπου παραγωγής σκανδίου, σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μία υποσχόμενη μέθοδος είναι η ηλεκτροχημική παραγωγή του σκανδίου. Η χρήση ωστόσο ενός κοινού υδατικού διαλύματος ως ηλεκτρολύτη είναι ικανή να δημιουργήσει σοβαρό πρόβλημα στην προσπάθεια εξαγωγής, καθώς το σκάνδιο είναι πιο ηλεκτροθετικό από ότι το υδρογόνο, με αποτέλεσμα η έκλυση υδρογόνου να προηγείται της ηλεκτραπόθεσης του (Bourbos, Giannopoulou, Karantonis, Paspaliaris, & Panias, 2015).

Ως εναλλακτικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε υψηλής θερμοκρασίας τηγμένα άλατα είτε οργανικοί διαλύτες. Παρόλα αυτά, παρουσιάζονται μειονεκτήματα ακόμη και με την χρήση των συγκεκριμένων ηλεκτρολυτών, καθώς η ηλεκτρόλυση σε τηγμένα άλατα δημιουργεί ένα υψηλά διαβρωτικό περιβάλλον και παράλληλα καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας, ενώ από την άλλη μεριά οι οργανικοί διαλύτες είναι πτητικοί και εύφλεκτοι (Bourbos et al., 2015).

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες υπάρχει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα ιοντικά υγρά, λόγω των ιδιοτήτων που διακατέχουν και του μεγάλου εύρους εφαρμογών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Όσον αφορά τον κλάδο της ηλεκτροχημείας τα ιοντικά υγρά μπορούν να χαρακτηριστούν πολλά υποσχόμενα ως ηλεκτρολύτες καθώς διαθέτουν χαμηλή τοξικότητα, υψηλή αγωγιμότητα και ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά αυτά να τα καθιστούν “πράσινους” αντικαταστάτες των κοινών οργανικών διαλυτών σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές (Shamsipur, Beigi, Teymouri, Pourmortazavi, & Irandoust, 2010)(Borisenko, Zein El Abedin, & Endres, 2008).

1 Θεωρητικό Μέρος

1.1 Σκάνδιο

1.1.1 Γενικά

Το σκάνδιο αποτελεί χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα με σύμβολο Sc, ατομικό αριθμό 21 (Εικόνα 1) και πρόκειται για ένα αργυρόλευκο μέταλλο. Ανακαλύφθηκε το 1879, σε μια προσπάθεια εξαγωγής υτέρβιου από μεταλλεύματα Ευξενίτη και Γαδολινίτη από την Σκανδιναβία και η ονομασία του οφείλεται στην σκανδιναβική προέλευση των συγκεκριμένων ορυκτών (Kaya, Yagmurlu, Dittrich, & Friedrich, 2017). Το συγκεκριμένο μέταλλο είναι το 31^ο σε αφθονία στοιχείο στον φλοιό της Γης, με μέση περιεκτικότητα 22 ppm (W. Wang et al., 2011), ενώ στον ωκεάνιο φλοιό απαντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, από 34 ppm έως 48 ppm (Iain et al., 2019). Παρ' ότι η περιεκτικότητα αυτή είναι συγκρίσιμη με την περιεκτικότητα κοινών στοιχείων όπως αυτή του χαλκού ή του μολύβδου (Chassé, Griffin, O'Reilly, & Calas, 2016) και μεγαλύτερη από την περιεκτικότητα στοιχείων όπως του κασσίτερου (14 ppm) (Borra, Blanpain, Pontikes, Binnemans, & Van Gerven, 2016), το σκάνδιο βρίσκεται σπάνια σε υψηλές συγκεντρώσεις. Λόγω της έλλειψης χημικής συγγένειας με κοινά ανιόντα που σχηματίζουν ορυκτά είναι αδύνατο να δημιουργήσει δεσμό μαζί τους (Borra et al., 2016), με αποτέλεσμα να μην υπάρχει στην φύση πρακτικά κανένα ορυκτό στο οποίο το σκάνδιο να απαντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Ochsenkühn-Petropoulou et al., 2002). Αντίθετα, κατανέμεται αραιά σε μορφή ιχνοστοιχείων σε πετρώματα που αποτελούνται από σιδηρομαγνησιακά ορυκτά σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 5-100 ppm. Μεταλλεύματα που περιέχουν σκάνδιο σε συγκεντρώσεις μεταξύ 20 και 50 ppm θεωρούνται πηγή σκανδίου και χρήζουν περαιτέρω εκμετάλλευσης (W. Wang et al., 2011). Το σκάνδιο κατατάσσεται μαζί με το ύτριο και τις λανθανίδες στις σπάνιες γαίες (M. Harata et al., 2012).

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															
	L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Εικόνα 1. Θέση σκανδίου στον περιοδικό πίνακα

1.1.2 Πηγές Σκανδίου

Είναι γνωστό ότι υπάρχουν δώδεκα ορυκτά που εμπεριέχουν σκάνδιο ως βασικό στοιχείο (Εικόνα 2). Από τα συγκεκριμένα ορυκτά το πιο σημαντικό είναι ο Θορτβεϊτίτης ((Sc,Y)₂Si₂O₇). Ο Θορτβεϊτίτης αποτελεί την κύρια πηγή σκανδίου, καθώς το σκάνδιο εμφανίζεται σε αυτό σε συγκεντρώσεις που θεωρούνται αξιοποιήσιμες, με αποτέλεσμα να αποτελεί ορυκτό που υπόκειται σε εκμετάλλευση. Η επόμενη σημαντικότερη πηγή σκανδίου αποτελεί ο Βαζίτης (Williams-Jones & Vasyukova, 2018). Επίσης, το σκάνδιο συνυπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες σε μεταλλεύματα κοβαλτίου, σιδήρου, μολυβδαινίου, νικελίου, ψευδαργύρου και ζirkονίου (W. Wang et al., 2011). Σε μεγάλο βαθμό όμως, το σκάνδιο παράγεται ως παραπροϊόν της επεξεργασίας μεταλλευμάτων αλουμινίου, ουρανίου, τιτανίου, κασσιτέρου, τανταλίου, βολφραμίου και των πετρωμάτων των σπανίων γαιών (Davris, Balomenos, Panias, & Paspaliaris, 2018). Η συγκέντρωση του σκανδίου, σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, δεν ξεπερνάει το 0,02% σε μορφή οξειδίου του σκανδίου (Sc₂O₃), ενώ στην περίπτωση των αποβλήτων ουρανίου, τα υψηλά επίπεδα ραδιενέργειας καθιστούν την εξαγωγή του σκανδίου επικίνδυνη τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο. Στην περίπτωση του αλουμινίου, κατά την επεξεργασία με την μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμίνης, η ερυθρά ιλύ (red mud), δηλαδή το παραπροϊόν της συγκεκριμένης μεθόδου, εμπλουτίζεται με σκάνδιο (Ochsenkühn-Petropoulou et al., 2002).

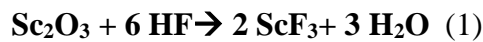
Οι κυριότερες πηγές σκανδίου βρίσκονται στην Αυστραλία, Η.Π.Α., Μαδαγασκάρη, Νορβηγία, Καζακστάν, Κίνα, Ρωσία και Ουκρανία (W. Wang et al., 2011), μόνο οι 3 τελευταίες χώρες ωστόσο είναι αυτές που αξιοποιούν τα κοιτάσματα τους. Συγκεκριμένα, το 2003 τα τρία μοναδικά ορυχεία εξόρυξης σκανδίου στον κόσμο ήταν το ορυχείο ουρανίου και σιδήρου στο Zhonti Vody της Ουκρανίας, το ορυχείο σπανίων γαιών στο Bayan Obo της Κίνας και το ορυχείο απατίτη στο Kola Peninsula της Ρωσίας (W. Wang et al., 2011).

	Name	Formula ¹	Wt % Sc	Type locality	Common host
1	Thortveitite	Sc ₂ Si ₂ O ₇	34.84	Iveland, Norway	Granitic pegmatite
2	Pretulite	ScPO ₄	32.13	Fischbacher Alpen, Austria	Quartz veins
3	Kolbeckite	ScPO ₄ · 2H ₂ O	25.55	Schmiedeberg, Germany	Phosphate deposits
4	Jervite	NaScSi ₂ O ₆	19.02	Baveno, Italy	Granitic pegmatite
5	Eringite	Ca ₃ Sc ₂ (SiO ₄) ₂	18.52	Wiluy River, Russia	Rodingsite
6	Bazzite	Be ₂ Sc ₂ Si ₆ O ₁₈	15.68	Lake Maggiore, Italy	Granitic pegmatite
7	Hefsetjernite	ScTaO ₄	15.51	Tørdal, Norway	Granitic pegmatite
8	Juonite	CaMgSc(PO ₄)(OH) · 4(H ₂ O)	15.32	Kovdor, Russia	Carbonatite
9	Cascandite	CaScSi ₂ O ₆ (OH)	14.3	Baveno, Italy	Granitic pegmatite
10	Scandioabingtonite	Ca ₂ (Fe ²⁺ , Mn)ScSi ₃ O ₁₄ (OH)	7.28	Novara, Italy	Granitic pegmatite
11	Kristiansenite	Ca ₂ ScSn(Si ₂ O ₇)(Si ₂ O ₆ OH)	5.25	Tørdal, Norway	Granitic pegmatite
12	Oftedalite	(Sc,Ca) ₂ KB ₂ Si ₁₂ O ₃₀	4.44	Tørdal, Norway	Granitic pegmatite

Εικόνα 2. Ορυκτά που διαθέτουν σκάνδιο ως βασικό στοιχείο (Williams-Jones & Vasyukova, 2018)

1.1.3 Παραγωγή Σκανδίου

Το σκάνδιο μπορεί να παραχθεί είτε με υδρομεταλλουργικές είτε με πυρομεταλλουργικές μεθόδους ή με συνδυασμό και των δύο μεθόδων (*Borra et al., 2016*). Πυρομεταλλουργικά, σήμερα το σκάνδιο σε μεταλλική μορφή (***Error! Reference source not found.***) παράγεται εμπορικά με ασβεστοθερμική αναγωγή (calciothermic reduction) του φθοριούχου σκανδίου η οποία χρησιμοποιεί ως μέσο αναγωγής σε υψηλή θερμοκρασία το ασβέστιο, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις (1) και (2).



Στις προαναφερόμενες αντιδράσεις το οξείδιο του σκανδίου (Sc_2O_3) μετασχηματίζεται αρχικά σε φθοριούχο σκάνδιο (ScF_3) αντιδρώντας με αέριο υδροφθόριο (HF) στους 1246 °C (αντίδραση 1). Στη συνέχεια, αφότου το οξείδιο έχει μετατραπεί σε φθοριούχα ένωση, ανάγεται με την προσθήκη ασβεστίου σε μεταλλική μορφή στους 2146 °C (αντίδραση 2). Το οξείδιο του σκανδίου είναι θερμοδυναμικά σταθερό με αποτέλεσμα να ανάγεται δύσκολα στη μεταλλική του μορφή. Για το λόγο αυτό η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Έτσι στο πρώτο στάδιο το οξείδιο του σκανδίου μετατρέπεται σε φθοριούχο σκάνδιο, το οποίο διαθέτει μικρότερη θερμοδυναμική σταθερότητα, και εν συνεχεία στο δεύτερο στάδιο με την προσθήκη ασβεστίου, το οποίο αποτελεί ένα αρκετά καλό αναγωγικό μέσο, το φθοριούχο σκάνδιο λαμβάνει την τελική μεταλλική του μορφή. Με την συγκεκριμένη μέθοδο παράγεται μεταλλικό σκάνδιο υψηλής καθαρότητας (> 99%) (*Εικόνα 3*). Ωστόσο, η παραγωγή σκανδίου με τον προαναφερόμενο τρόπο παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Το κόστος παραγωγής είναι αρκετά υψηλό, διότι απαιτούνται ακριβοί αντιδραστήρες για τη διαχείριση του φθορίου, το οποίο είναι επίσης μη φιλικό προς το περιβάλλον. Επιπρόσθετα, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι ικανά να μειώσουν την καθαρότητα του τελικού προϊόντος καθώς η αναγωγική αντίδραση πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία (*M. Harata et al., 2012*)(*Fujii, Tsubaki, Inazu, Suzuki, & Wada, 2017*)(*Masanori Harata, Nakamura, Yakushiji, & Okabe, n.d.*).

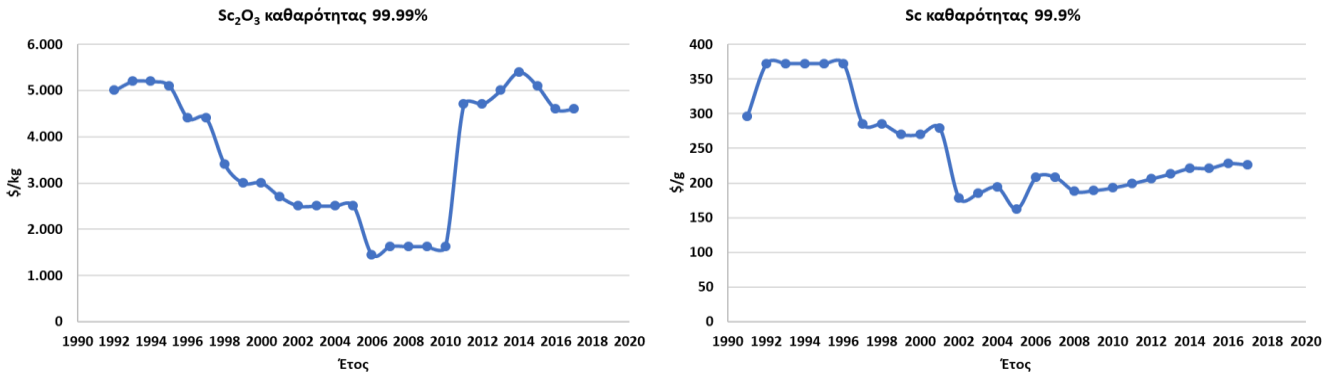


Εικόνα 3. Σκάνδιο σε μεταλλική μορφή

Η παραγωγή Sc_2O_3 ή ScF_3 γίνεται από μεταλλεύματα σκανδίου ή άλλες πηγές σκανδίου μέσω υδρομεταλλουργικών μεθόδων όπως εκχύλιση, καταβύθιση και εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες. Η εκχύλιση, ωστόσο, όπως για παράδειγμα με θειικό οξύ, λόγω του αργού ρυθμού καθίζησης και διήθησης καθώς και της μεγάλης κατανάλωσης οξέος αποτελεί μη συμφέρουσα οικονομικά και περιβαλλοντικά μέθοδο εξαγωγής (Anand, Rao, & Jena, 1983). Επίσης στη μέθοδο της καταβύθισης, η συγκαταβύθιση κι άλλων μετάλλων τη καθιστούν ακατάλληλη για την ανάκτηση του σκανδίου από τα διαλύματα καθώς περιέχουν μεγάλες ποσότητες ακαθαρσιών (W. Wang et al., 2011). Τέλος, όσον αφορά στους οργανικούς διαλύτες η πτητικότητα και η ευφλεκτότητά τους τους χρίζουν ακατάλληλους για την ανάκτηση σκανδίου (Bourbos et al., 2015).

1.1.4 Οικονομική σημασία

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή σκανδίου με την μορφή οξειδίου του σκανδίου εκτιμάται ότι είναι μεταξύ 10 και 15 τόνοι, ενώ η τιμή του κυμαίνεται μεταξύ 1.500\$/kg και περισσότερο από 5.500 \$/kg αναλόγως της καθαρότητας του (Εικόνα 4) (Davris et al., 2018). Ο λόγος που το σκάνδιο είναι ένα τόσο ακριβό μέταλλο οφείλεται τόσο στην μικρή περιεκτικότητά του στα διάφορα ορυκτά και μεταλλεύματά όσο και στις δυσκολίες που σχετίζονται με την εξαγωγή του (W. Wang et al., 2011).



Εικόνα 4. Τιμές Σκανδίου

Πάρα τις υψηλές τιμές και την μεγάλη έλλειψη αποθεμάτων σκανδίου, πολλές πιθανές εμπορικές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες (Liu, Zong, Li, & Zhao, 2018), καθιστώντας το ένα από τα πιο πολύτιμα μέταλλα (Chassé et al., 2016) γεγονός που οφείλεται κυρίως στις καλύτερες μηχανικές και χημικές ιδιότητες που έχει έναντι άλλων μετάλλων (W. Wang et al., 2011).

1.1.5 Εφαρμογές

Το σκανδίο μαζί με τις χημικές του ενώσεις βρίσκει ευρεία χρήση σε τομείς που αφορούν την οπτική, τα ηλεκτρονικά, τους κρυστάλλους λέιζερ, τα πυρηνικά υλικά, τα προηγμένα κεραμικά, την αεροναυπηγική και την αυτοκινητοβιομηχανία (Εικόνα 5) (W. Wang et al., 2011)(Ochsenkühn-Petropoulou et al., 2002). Χρησιμοποιείται κυρίως σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells), καθώς με την προσθήκη σκανδίου σταθεροποιείται η ζirkονία, πιο αποδοτικά σε σύγκριση με τα κελιά στερεού καυσίμου που χρησιμοποιείται το ύτριο ως σταθεροποιητικό μέσο, δημιουργώντας έναν υψηλής απόδοσης ηλεκτρολύτη αυξάνοντας την διάρκεια ζωής του κελιού και της ισχύος του και μειώνοντας την θερμοκρασία λειτουργίας (W. Wang et al., 2011)(Borra et al., 2016)(Chassé et al., 2016)(Kaya, Yagmurlu, Dittrich, & Friedrich, 2017).

Επίσης το σκανδίο βρίσκει αυξανόμενη χρήση ως κραματικό στοιχείο σε κράματα αλουμινίου και μαγνησίου. Τα κράματα αλουμινίου - σκανδίου (0,35% - 0,4% Sc), χαρακτηρίζονται από ανώτερες ιδιότητες όσον αφορά το μικρό βάρος, την υψηλή αντοχή, την καλή θερμική αγωγιμότητα και την υψηλή ανθεκτικότητα στην διάβρωση, βρίσκοντας χρήση σε αθλητικό εξοπλισμό (π.χ. σκελετοί ποδηλάτων) καθώς και σε στρατιωτικά μέσα (π.χ. μαχητικά αεροσκάφη, πύραυλοι) (W. Wang et al., 2011)(Ochsenkühn-Petropoulou et al., 2002). Σύμφωνα με έρευνες, αεροσκάφη κατασκευασμένα από κράματα αλουμινίου – σκανδίου έχουν την δυνατότητα να είναι 15% ελαφρύτερα και 15% φθηνότερα να παραχθούν σε σχέση με αεροσκάφη κατασκευασμένα από συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα (Kaya, Dittrich, Stopic, & Friedrich, 2017). Επίσης, η χρήση κραμάτων μαγνησίου –

σκανδίου στους κινητήρες αεροσκαφών μπορεί να εξοικονομήσει ρεύμα και κατανάλωση ενέργειας (W. Wang et al., 2011).



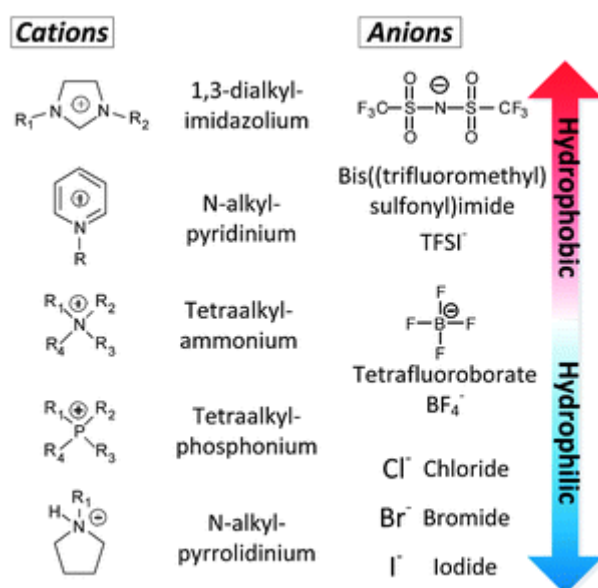
Εικόνα 5. Κράμα Al-Sc σε σκελετό ποδηλάτου (πάνω αριστερά), SOFC της Bloom Energy στις ΗΠΑ (πάνω δεξιά), Μαχητικό αεροσκάφος MIG – 29 (κάτω αριστερά), Λαμπτήρας Na- Sc- Th (κάτω δεξιά)

1.2 Ιοντικά Υγρά

1.2.1 Γενικά

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες υπάρχει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα ιοντικά υγρά λόγω της ευρείας χρήσης τους σε αρκετές εφαρμογές και ειδικότερα ως 'πράσινοι' ηλεκτρολύτες και ως αντικαταστάτες των οργανικών διαλυτών (Lazidou, Mastrogeorgopoulos, & Panayiotou, 2019),(Fiorito et al., 2008). **Τα ιοντικά υγρά (ILs)**, ή αλλιώς ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου (RTILs), **είναι υγρά άλατα σε θερμοκρασίες κάτω από 100 °C και αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα** (Fiorito et al., 2008).

Η δομή των ιοντικών υγρών εμφανίζει την ιδιαιτερότητα να περιλαμβάνει ένα μεγάλο οργανικό κατιόν που περιλαμβάνει μόρια αζώτου και ένα, συνήθως, μικρό ανόργανο ανιόν ενώ σε πιο σπάνιες περιπτώσεις το μικρό ανιόν είναι επίσης οργανικό. Έτσι, η τελική δομή που προκύπτει για τα αντιδραστήρια αυτά είναι μη κρυσταλλική, αφού δεν υπάρχει η δυνατότητα συμμετρικής διάταξης, οπότε σε αντίθεση με τα συνηθισμένα άλατα που είναι στερεά (και κρυσταλλικά), τα ιοντικά υγρά μπορεί να είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Μαρούλης, Χατζηαντωνίου, & Αγγελική, n.d.). Παρά το γεγονός ότι υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία κατιόντων και ανιόντων που μπορούν να συνθέσουν ένα ιοντικό ρευστό, ελάχιστα έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία μετάλλων (Marie & Mchem, 2013). Τα ιοντικά υγρά που έχουν μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό περιέχουν κατιόντα **ιμιδαζολίου (imidazolium)**, **πυριδινίου (pyridinium)**, **πυρρολιδινίου (pyrrolidinium)**, **αμμωνίου (ammonium)** και **φωσφονίου (phosphonium)**, ενώ τα ανιόντα αποτελούνται είτε από πολυπυρηνικά ή μονοπυρηνικά ιόντα (Εικόνα 6) (Fiorito et al., 2008),(Yamagata, Tachikawa, Katayama, & Miura, 2007).



Εικόνα 6. Κοινά Κατιόντα και Ανιόντα στη σύνθεση ιοντικών υγρών (J. Wang et al., 2013)

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα των ιοντικών υγρών είναι το γεγονός ότι τείνουν να διαθέτουν μεγαλύτερο ιξώδες σε σχέση με τους συμβατικούς διαλύτες, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται προβλήματα σε αρκετά πεδία εφαρμογής τους. Αρκετές έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στοχεύουν στην ανακάλυψη του κατάλληλου συνδυασμού κατιόντος και ανιόντος προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες (Sharma et al., 2017). Ως αποτέλεσμα οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών μπορούν να τροποποιηθούν με μεταβολές στη δομή του ανιόντος ή του αντίστοιχου κατιόντος (Shamsipur et al., 2010).

Τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι μη πτητικά, μη εύφλεκτα και είναι ευδιάλυτα σε οργανικές και μη οργανικές ουσίες. Διαθέτουν υψηλή θερμική σταθερότητα με αποτέλεσμα να παραμένουν σε υγρή μορφή σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, που ξεκινάει από τους -40 °C και μπορεί να ξεπεράσει τους 200°C. Οι κυριότερες, ωστόσο, ιδιότητες των ιοντικών ρευστών είναι η χαμηλή τοξικότητα και η υψηλή αγωγιμότητα σε συνδυασμό με την ηλεκτροχημική σταθερότητα έχοντας ως αποτέλεσμα ένα ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού καθιστώντας τα 'πράσινους' αντικαταστάτες των κοινών οργανικών διαλυτών σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές (Shamsipur et al., 2010), (Bando, Katayama, & Miura, 2007), (Tachikawa, Serizawa, Katayama, & Miura, 2008), (Borisenko et al., 2008). Επιπροσθέτως, κάποιες επιπλέον ιδιότητες εξίσου σημαντικές είναι το χαμηλό σημείο τήξης και η ικανότητά τους να ανακυκλώνονται και να επαναχρησιμοποιούνται (Markevich et al., 2010).

Οι εξαιρετικές ιδιότητες των ιοντικών ρευστών, που δεν συναντώνται σε άλλες κοινές ουσίες, έχουν στρέψει το ενδιαφέρον επιστημόνων και ερευνητών στην αξιοποίησή τους σε αρκετές εφαρμογές (Shamsipur et al., 2010). Τα ιοντικά υγρά βρίσκουν ευρεία χρήση στη χημική σύνθεση, στην κατάλυση, στην τεχνολογία διαχωρισμού και στην κατασκευή συμβατικών ηλεκτροχημικών προϊόντων (π.χ. μπαταρίες) (Fiorito et al., 2008).

1.2.2 Κοινοί ηλεκτρολύτες στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων

Η ηλεκτράνακτηση αποτελεί μια από τις πιο κοινές μεθόδους ανάκτησης μετάλλων από τα διαλύματά στα οποία βρίσκονται εν διαλύσει και σημαντικός παράγοντας στην συγκεκριμένη διαδικασία είναι το ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού, δηλαδή το εύρος του δυναμικού όπου ο ηλεκτρολύτης δεν ανάγεται και δεν οξειδώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Marie & Mchem, 2013). Ολόκληρος ο τομέας ηλεκτρολυτικής επικάλυψης βασίζεται σε υδατικά διαλύματα όπου τα βασικά πλεονεκτήματα τους ως ηλεκτρολύτες είναι :

- Το χαμηλό κόστος
- Η μη αναφλεξιμότητα

- Οι υψηλές αγωγιμότητες που έχουν σαν αποτέλεσμα τις χαμηλές απώλειες λόγω ωμικών αντιστάσεων
- Η υψηλή διαλυτότητα μεταλλικών αλάτων
- Ο υψηλός ρυθμός μεταφοράς μάζας

Για τους παραπάνω λόγους, το νερό θα παραμείνει το βασικότερο υλικό για την βιομηχανία απόθεσης μετάλλων. Παρ' όλα αυτά, τα υδατικά διαλύματα έχουν και περιορισμούς όπως είναι :

- Το περιορισμένο ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού του νερού
- Η δυσκολία χειρισμού των παραγόμενων αερίων, όπως η αναγωγή υδρογόνου στην κάθοδο, με αποτέλεσμα την ευθραυστοποίηση της απόθεσης
- Η παθητικοποίηση των μετάλλων μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες τόσο στα υλικά της ανόδου, όσο και της καθόδου
- Η ανάγκη χρήσης περίπλοκων ενώσεων, όπως είναι οι κυανιούχες ενώσεις
- Η επεξεργασία του νερού πριν την απόρριψή του.

Τα παραπάνω μειονεκτήματα εμποδίζουν τα υδατικά διαλύματα να χρησιμοποιηθούν σε τεχνικές απόθεσης αρκετών σημαντικών μετάλλων και κραμάτων, με αποτέλεσμα την αναζήτηση άλλων ηλεκτρολυτών. Οι τεχνολογικοί στόχοι αυτής της αναζήτησης περιλαμβάνουν την αντικατάσταση των περιβαλλοντικά τοξικών μεταλλικών επιστρώσεων, την ηλεκτρολυτική απόθεση νέων κραμάτων και ημιαγωγών, καθώς και την ανάπτυξη μεθόδων απόθεσης δραστικών μετάλλων, όπως το σκάνδιο, διότι οι κλασικές μέθοδοι παραγωγής τους είναι περιβαλλοντικά επιζήμιες, ενεργοβόρες και οικονομικά μη βιώσιμες (*Borisenko et al., 2008*).

1.2.3 Ιοντικά υγρά στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων

Η ηλεκτραπόθεση των σπανίων γαιών, και συνεπώς του σκανδίου, σε υδατικά διαλύματα είναι μη εφικτή διότι τα συγκεκριμένα μέταλλα είναι περισσότερο ηλεκτροθετικά από ότι το υδρογόνο, με αποτέλεσμα η έκλυση υδρογόνου να προηγείται της ηλεκτραπόθεσης των σπανίων γαιών. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα που προκύπτει με τα υδατικά διαλύματα, η ηλεκτραπόθεση των σπανίων γαιών και των κραμάτων τους, πραγματοποιείται σε υψηλής θερμοκρασίας τηγμένα άλατα ή σε οργανικούς διαλύτες. Ωστόσο, και οι δυο μέθοδοι ηλεκτραπόθεσης έχουν σημαντικά μειονεκτήματα, καθώς η ηλεκτρόλυση σε τηγμένα άλατα δημιουργεί ένα υψηλά διαβρωτικό περιβάλλον ενώ παράλληλα καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας, από την άλλη μεριά οι οργανικοί διαλύτες είναι πτητικοί και εύφλεκτοι (*Bourbos et al., 2015*).

Για τους παραπάνω λόγους, έχει προκύψει η ανάγκη εύρεσης ενός διαφορετικού διαλύτη για την ηλεκτρόλυση των δραστικών μετάλλων και των κραμάτων τους, που

θα διαθέτει τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες και δεν θα παρουσιάζει τα μειονεκτήματα των ήδη υπάρχοντων διαλυτών. Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν θετικά χαρακτηριστικά για την χρήση τους στον κλάδο της ηλεκτρόλυσης καθώς η αγωγιμότητά τους σε συνδυασμό με την ηλεκτροχημική σταθερότητα και το ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού που διαθέτουν μπορούν να αντικαταστήσουν τους οργανικούς διαλύτες και τα τηγμένα άλατα (εικόνα 7.)




Κάποια ιοντικά υγρά έχουν αρκετά υψηλό παράθυρο δυναμικού, όπως το [BMP][Tf₂N] το οποίο φτάνει μέχρι και τα 5,5V σε ηλεκτρόδιο μη-γραφιτικού άνθρακα (glassy carbon or vitreous carbon). Αυτό το πολύ μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο επιτρέπει την αναγωγή των μετάλλων (δραστικών και μη δραστικών) χωρίς την ηλεκτροχημική καταστροφή του ηλεκτρολύτη.

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να αλλοιωθούν ή ακόμη και να καταστραφούν εάν δεν ληφθεί υπόψιν το παράθυρο δυναμικού τους. Τα ευρέα ηλεκτροχημικά παράθυρα δυναμικού που διαθέτουν τα ιοντικά καθιστούν εφικτή την ηλεκτραπόθεση δραστικών στοιχείων, όπως το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το γερμάνιο και το πυρίτιο. Η ύπαρξη υγρασίας, ωστόσο, στα συγκεκριμένα συστήματα μπορεί να προκαλέσει μείωση στο παράθυρο δυναμικού, καθώς τα μόρια του νερού πιθανόν να συγκεντρωθούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και να προκαλέσουν την παραγωγή υδρογόνου. Συστήματα με βάση το ιμιδαζόλιο έχουν μελετηθεί και έχουν δείξει ότι η ύπαρξη υγρασίας μπορεί να μειώσει τα καθοδικά όρια περίπου κατά 2V (Marie & Mchem, 2013).

Βασικό, ωστόσο, μειονέκτημα των ιοντικών ρευστών είναι το υψηλό ιξώδες τους και ως εκ τούτου η σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα, τα ιοντικά ρευστά μπορούν να συνδυαστούν μαζί με οργανικούς διαλύτες για να ενισχυθούν οι ιδιότητες που διαθέτουν.

1													13	14	15	16	17	18
H	2												B	C	N	O	F	He
Li	Be												Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																

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

	As metal
	As alloy
	As metal and alloy

Εικόνα 7. Χημικά στοιχεία που έχουν εξαχθεί με την χρήση ιοντικών υγρών (Borisenko et al., 2008)

1.2.4 Υποψήφια ιοντικά υγρά για τη ηλεκτραπόθεση σκανδίου

Στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος SCALE έχει πραγματοποιηθεί έρευνα για την εύρεση του κατάλληλου ιοντικού υγρού προκειμένου να πραγματοποιηθεί ηλεκτροχημική παραγωγή σκανδίου.

Πολλά ιοντικά υγρά εξετάστηκαν ως πιθανοί ηλεκτρολύτες. Προκειμένου να βρεθεί το κατάλληλο μελετήθηκε ο συνδυασμός κατιόντος και ανιόντος που θα προσέδιδε τα χαρακτηριστικά εκείνα που θα επέτρεπαν στο ιοντικό υγρό να χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτραπόθεση δραστικών μετάλλων.

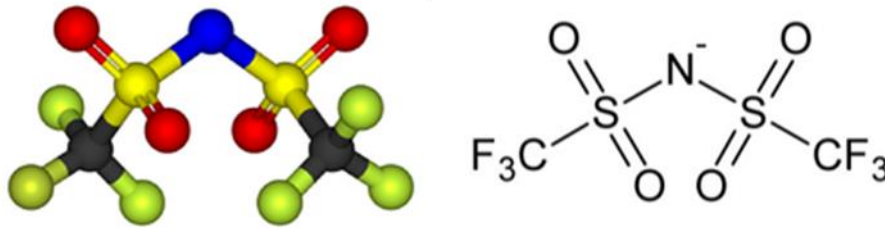
1.2.5 Επιλογή Ανιόντος

Σε πρώτο στάδιο έγινε προσπάθεια εύρεσης του κατάλληλου ανιόντος. Τα ιοντικά υγρά με βάση το κατιόν του ιμιδαζολίου αποτελούν αντικείμενο έρευνας σε μεγάλο βαθμό, για αυτό τον λόγο επιλέχθηκε να μελετηθεί με διάφορους συνδυασμούς ανιόντων, όπως HSO_4^- , Cl^- , BF_4^- , OTf^- , TFSI^- , έτσι ώστε να επιλεγεί το ανιόν που θα είναι κατάλληλο για ηλεκτρόλυση. Μεταξύ των προαναφερθέντων ανιόντων, το TFSI^- αποδείχθηκε ότι συνθέτει ηλεκτρολυτικά σταθερότερα ιοντικά ρευστά. Τα ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την ηλεκτραπόθεση μετάλλων μικρής ηλεκτροθετικότητας όπως ο χαλκός, ωστόσο δεν είναι σε θέση να χρησιμοποιηθούν για την ηλεκτραπόθεση πιο δραστικών μετάλλων όπως το σκάνδιο.

Τα ιοντικά υγρά που περιέχουν TFSI^- είναι ιδανικά για ηλεκτροχημικές μεθόδους επεξεργασίας. Αυτό συμβαίνει όχι μόνο επειδή διαθέτουν περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων ιοντικών ρευστών, όπως το ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού, η υψηλή αγωγιμότητα, η υψηλή θερμική σταθερότητα και η αμελητέα πτητικότητα, αλλά και επειδή είναι υδρόφοβα και σταθερά σε περιβάλλον υγρασίας (*Yamagata et al., 2007*). Λόγω της συγκεκριμένης ιδιότητας είναι εύκολα διαχειρίσιμα σε συνθήκες δωματίου. Επιπρόσθετα, η αφυδάτωση του TFSI^- πραγματοποιείται ευκολότερα σε σχέση με ιοντικά ρευστά αποτελούμενα από διαφορετικό ανιόν. Από τα προαναφερόμενα πλεονεκτήματα το ιοντικό υγρό με ανιόν το TFSI^- αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε πολλές πρακτικές χρήσεις, όπως κελιά μπαταριών, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και χημική και ηλεκτροχημική σύνθεση, καθώς και ως ηλεκτρολύτες για ηλεκτραπόθεση διαφόρων μετάλλων (*Yamagata, Katayama, & Miura, 2005*), (*Tachikawa et al., 2008*).

Τελευταία, πραγματοποιούνται έρευνες για την επιβεβαίωση της σταθερότητας των ιοντικών υγρών βασισμένων στο ανιόν TFSI^- . Ένα παράδειγμα, είναι η έρευνα της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του λιθίου σε αυτά τα ιοντικά υγρά. Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει καταγραφεί η αποσύνθεση του ιοντικού υγρού κατά την

ηλεκτρόλυση με την αποσύνθεση αυτή να αποδίδεται είτε σε κάποια ανεπιθύμητη αντίδραση με την επιφάνεια του δραστικού λιθίου πάνω στο ηλεκτρόδιο, είτε στην ηλεκτροχημική αναγωγή του ανιόντος στα αρνητικά δυναμικά που απαιτούνται για την αναγωγή του λιθίου. Επιπλέον, η πεποίθηση μηδενικής τάσης ατμού, η οποία θεωρούταν εξ αρχής μια ιδιότητα των ιοντικών υγρών, τέθηκε υπό αμφισβήτηση όταν καταγράφηκε απόσταξη του ιοντικού υγρού. Η απώλεια του ανιόντος TFSI⁻ κατά τη διεργασία, είναι ικανή να οδηγήσει σε αμφισβήτηση την οικονομικότητα της διεργασίας, λόγω απώλειας ενός ακριβού συστατικού (*Borisenko et al., 2008*).



Εικόνα 8. Ανιόν TFSI⁻

Ως εκ τούτου, έχοντας καταλήξει στο ανιόν που πρέπει να διαθέτει το ιοντικό υγρό, αποφασίστηκε να μελετηθούν ιοντικά υγρά με βάση άλλα κατιόντα.

1.2.6 Επιλογή Κατιόντος

Σε αυτό το στάδιο έλαβε χώρα έρευνα ώστε να βρεθεί το κατιόν του ιοντικού ρευστού που θα έχει την απαραίτητη ηλεκτροχημική σταθερότητα και θα επιτρέπει την αναγωγή των κατιόντων των σπανίων γαιών πριν από την αναγωγή των κατιόντων του ίδιου του ιοντικού ρευστού, η οποία θα οδηγούσε και στην αναπόφευκτη αποσύνθεσή του. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, τα ιοντικά ρευστά με βάση κατιόν αμμωνίου, πυρρολιδινίου, φωσφονίου και ανιόν TFSI⁻ μελετήθηκαν, καθώς βιβλιογραφικά τα συγκεκριμένα κατιόντα θεωρούνται σταθερά για ηλεκτροχημική εφαρμογή και παρουσιάζουν ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο. Συγκεκριμένα, τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν είναι τα εξής:

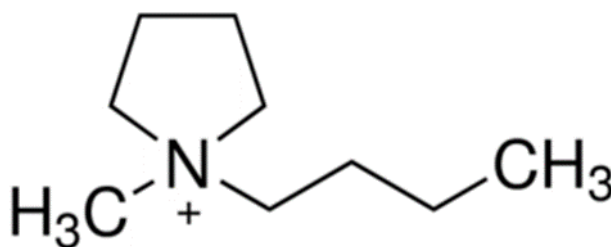
- N-Butyl-N-Methyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMPTFSI),
- Trimethyl Butyl ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Me₃NBuTFSI),
- Triethyl-pentyl phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Από τα παραπάνω ιοντικά υγρά, εκείνο με κατιόν το φωσφόνιο απορρίφθηκε τόσο λόγω του μεγάλου ιξώδους του όσο και λόγω της υψηλής τιμής του. Αντίθετα τα ιοντικά υγρά με κατιόν πυρρολιδινίου και αμμωνίου είναι φθηνότερα και πολύ πιο

εύκολα στον χειρισμό. Από τα δύο, ωστόσο, το ιοντικό με **κατιόν πυρρολιδινίου** επιλέχθηκε ως το πιο κατάλληλο λόγω της ιδιαίτερα χαμηλότερης τιμής σε σχέση με το ιοντικό με το κατιόν αμμωνίου.

Τα ιοντικά υγρά με κατιόν το πυρρολιδίνιο διαθέτουν ευρύτερη καθοδική ηλεκτροχημική σταθερότητα συγκριτικά με ιοντικά υγρά που διαθέτουν διαφορετικό κατιόν όπως παραδείγματος χάριν το ιμιδαζόλιο (Cheng, Li, & Lee, 2012). Όλα τα ιοντικά υγρά με κατιόν το πυρρολιδίνιο έχουν σημείο τήξης κάτω από τους 0°C. Αυτό συμβαίνει λόγω της ασύμμετρης δομής τους, η οποία εμποδίζει την ανάπτυξη πλέγματος στερεής κατάστασης ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, τα ιοντικά υγρά PY(butonitrile)TFSI⁻ και PY(methyl butyrate)TFSI⁻ διατηρούν την υγρή τους φάση και κάτω των -70 °C. Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά του πυρρολιδινίου, εκτός του PY(methyl butyrate)TFSI⁻, είναι θερμικά σταθερά μέχρι τους 400 °C (Jin et al., 2008).

Όσον αφορά το ιζώδες, τα ιοντικά υγρά με χαμηλό σημείο τήξης έχουν υψηλότερο ιζώδες. Αντίθετα, ιοντικά υγρά με υψηλότερο σημείο τήξης αποδεικνύεται πως έχουν χαμηλότερο ιζώδες. (Jin et al., 2008).



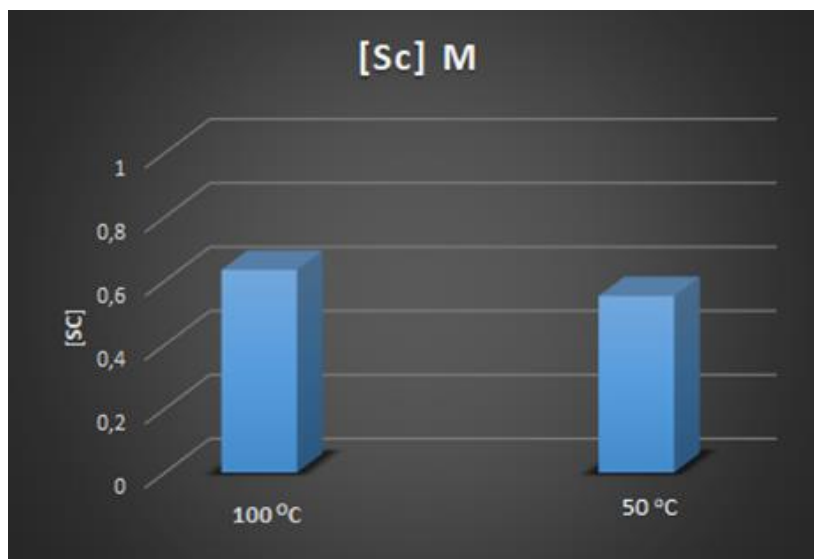
Εικόνα 9. Κατιόν πυρρολιδινίου

1.3 Εργαστηριακή έρευνα με το ιοντικό υγρό BMP-TFSI

1.3.1 Εξέταση διαλυτότητας χλωριούχου σκανδίου στο ιοντικό υγρό BMP-TFSI

Όπως είναι γνωστό, οι σπάνιες γαίες σχηματίζουν ισχυρές ενώσεις με τα αλογόνα, καθιστώντας την διάλυσή τους δύσκολο εγχείρημα. Η διάλυση χλωριούχων αλάτων σπανίων γαιών σε μη υδατικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα ιοντικά υγρά, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον ιδιαίτερα όταν τα διαλύματα αυτά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για ηλεκτρολυτική παραγωγή μετάλλων, καθώς η παρουσία χλωριόντων στο διάλυμα προσφέρει μια εύκολη ανοδική αντίδραση μέσω της οξείδωσης τους, αποτρέποντας την ανοδική αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη. Συνεπώς μελετήθηκε η ικανότητα του ιοντικού υγρού να διαλύσει άνυδρο χλωριούχο άλας του σκανδίου (ScCl₃). Η διαλυτότητα του χλωριούχου σκανδίου εξετάστηκε στις

θερμοκρασίες των 50 °C και 100 °C και βρέθηκε ίση με 0,5M (mol/l) και 0,6M σκανδίου αντιστοίχως (Εικόνα 10).



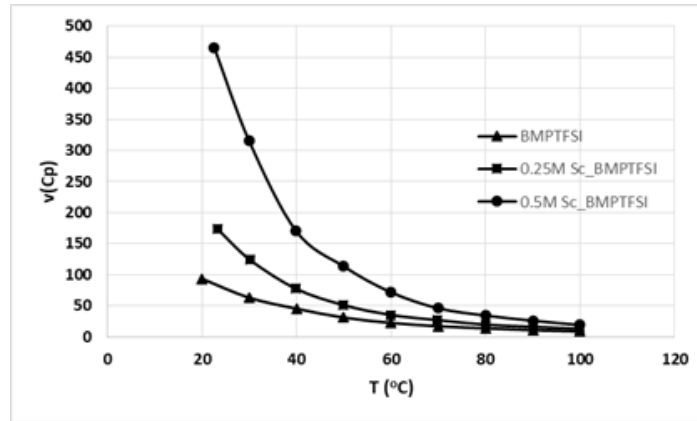
Εικόνα 10. Συγκέντρωση σκανδίου που διαλύθηκε στο BMP-TFSI στους 50 °C και 100 °C

Επόμενο βήμα ήταν η εξέταση δυο πολύ σημαντικών παραμέτρων όσον αφορά την ηλεκτρόλυση, δηλαδή η εξέταση του ιξώδους και της αγωγιμότητας. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τόσο σε καθαρό ηλεκτρολύτη όσο και σε διαλύματα του με ScCl_3 όπως φαίνεται παρακάτω:

- BMPTFSI
- 0,25M Sc + BMPTFSI
- 0,5M Sc + BMPTFSI

1.3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ιξώδους

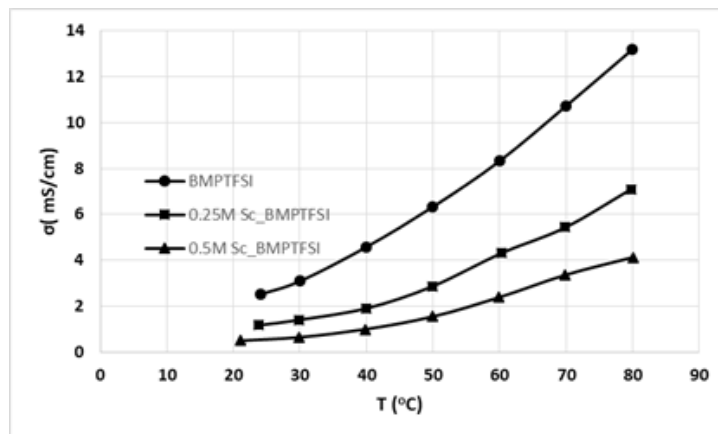
Η μέτρηση του ιξώδους των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες, ξεκινώντας από θερμοκρασία δωματίου και φτάνοντας μέχρι τους 100°C (Εικόνα 11). Ο καθαρός ηλεκτρολύτης είναι λιγότερο ιξώδης από ότι τα διαλύματα του με σκάνδιο, συμπεριφορά που είναι τυπική στα ιοντικά υγρά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σκανδίου στο διάλυμα τόσο αυξάνεται και το ιξώδες. Συγκεκριμένα το ιξώδες στο διάλυμα 0,5M Sc είναι 5 φορές περίπου μεγαλύτερο από αυτό του καθαρού ιοντικού υγρού και 3 φορές σχεδόν μεγαλύτερο από το διάλυμα 0,25 M Sc σε θερμοκρασία δωματίου, διαφορά που όμως ελαχιστοποιείται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.



Εικόνα 11. Αποτελέσματα μετρήσεων ιξώδους

1.3.3 Αποτελέσματα μετρήσεων αγωγιμότητας

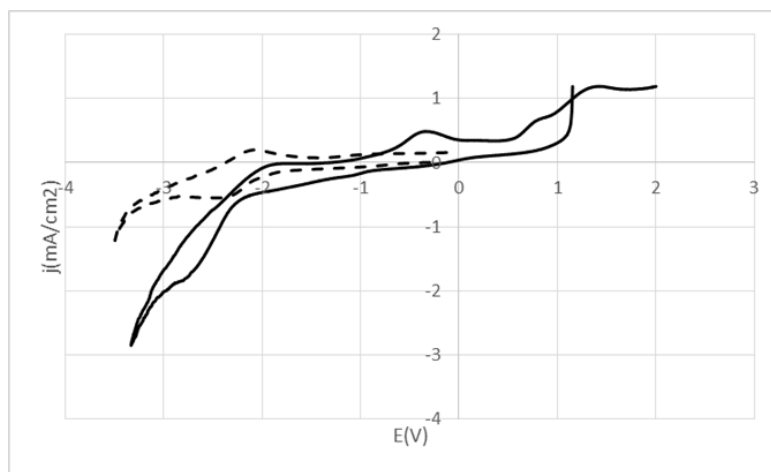
Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε στις μετρήσεις αγωγιμότητας. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 80°C (Εικόνα 12). Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οι αγωγιμότητες των τριών διαλυμάτων είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους, ωστόσο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η μεταξύ τους διαφορά αυξάνεται. Το καθαρό ιοντικό υγρό έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του σκανδίου αποδείχθηκε ότι η αγωγιμότητα του διαλύματος μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι το ιξώδες και η αγωγιμότητα αποτελούν αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη, συνεπώς με την αύξηση του ιξώδους προκαλείται μείωση της αγωγιμότητας.



Εικόνα 12. Αποτελέσματα μετρήσεων αγωγιμότητας

1.3.4 Εξέταση διαλύματος με την χρήση κυκλικής βολταμετρίας

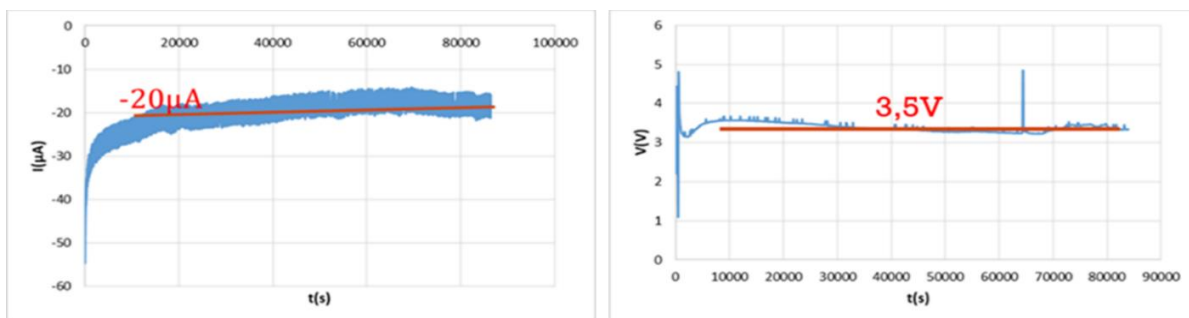
Το διάλυμα ιοντικού υγρού με συγκέντρωση σε σκάνδιο 0,5M εξετάστηκε με την χρήση κυκλικής βολταμετρίας με σκοπό να διερευνηθεί εάν η αναγωγή του σκανδίου μπορεί να προκύψει από το συγκεκριμένο διάλυμα χωρίς να υπάρξει καταστροφή του ιοντικού υγρού. Η κυκλική βολταμετρία έδειξε ότι με σάρωση σε αρνητικές τιμές μετά τα -2V vs Pt παρουσιάζονται καθοδικά ρεύματα που οδηγούν σε μια αναγωγική κορυφή περίπου στα -2,6 V vs Pt που αποδίδεται στην αναγωγή των ιόντων του τρισθενούς σκανδίου προς μεταλλικό σκάνδιο. Το ιοντικό υγρό αποσυντίθεται καθοδικά σε δυναμικά μικρότερα από -3 V vs Pt επιτρέποντας συνεπώς την αναγωγή του δραστικού σκανδίου μέσα σε αυτό. (Εικόνα 13)



Εικόνα 13. Κυκλική βολταμετρία του διαλύματος BMPTFSI 0,5M ScCl₃ και καθαρού BMPTFSI (διακεκομμένη)

1.3.5 Πείραμα ηλεκτρόλυσης και αποτέλεσμα

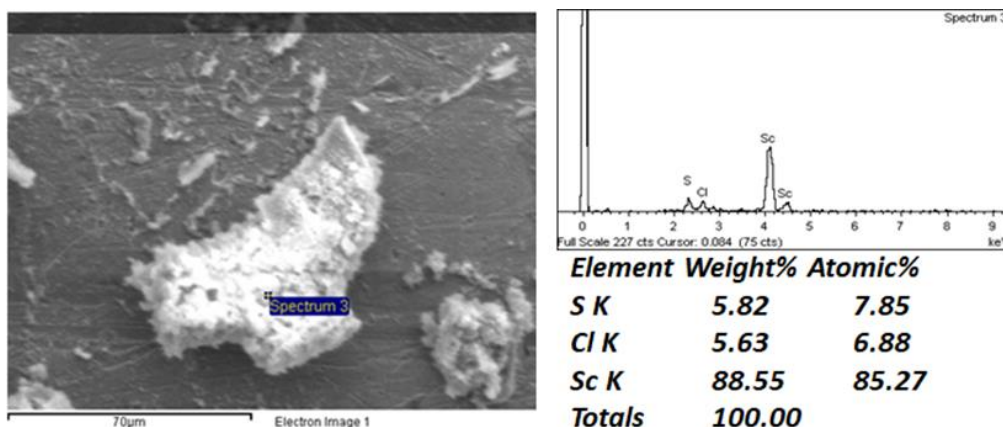
Το πείραμα ηλεκτρόλυσης έλαβε χώρα υπό σταθερό καθοδικό δυναμικό -2,9V vs Pt για 24 ώρες προκειμένου να εξεταστεί η ύπαρξη ηλεκτραπόθεσης σκανδίου. Το καθοδικό ρεύμα και η διαφορά δυναμικού του κελιού φαίνονται στην Εικόνα 14.



Εικόνα 14. Διαγράμματα ρεύματος και τάσης κελιού συναρτήσει του χρόνου του πειράματος ηλεκτρόλυσης BMPTFSI/ScCl₃

Λόγω του μεγάλου ιξώδους και της μικρής ηλεκτρικής αγωγιμότητας το καθοδικό ρεύμα ισορροπίας είναι περίπου 20μΑ και η διαφορά δυναμικού στο κελί είναι αρκετά μεγάλη της τάξεως των 3,5V λόγω της μεγάλης ηλεκτρικής αντίστασης που έχει ο ηλεκτρολύτης (μειωμένη ιοντική κινητικότητα).

Μετά το πέρας του πειράματος η απόθεση εξετάστηκε με τρεις αναλυτικές τεχνικές XPS, Raman και SEM. Οι αναφερόμενοι μέθοδοι ανάλυσης επιβεβαίωσαν την απόθεση σκανδίου μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης η οποία όμως ήταν επιμολυσμένη από τον ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στην Εικόνα 15.



Εικόνα 15. Επιβεβαίωση της απόθεσης σκανδίου στο SEM

Αν και αποδείχθηκε ότι η ηλεκτρολυτική αναγωγή του σκανδίου από διαλύματα του σε BMPTFSI είναι δυνατή αναδείχθηκαν ταυτόχρονα και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα τα οποία καθιστούν προβληματική την χρήση των ιοντικών υγρών για την μεταλλουργική παραγωγή δραστικών μετάλλων όπως το σκάνδιο. Τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα είναι τα παρακάτω:

1. Το μεγάλο ιξώδες των διαλυμάτων ιοντικών υγρών που καθιστά πολύ δύσκολη την ηλεκτρόλυση περιορίζοντας σημαντικά τα φαινόμενα διάχυσης στα ηλεκτρόδια και οδηγώντας σε σημαντικές επιμολύνσεις των μετάλλων στην κάθοδο.
2. Η μειωμένη έως πολύ μικρή ηλεκτρική τους αγωγιμότητα που οδηγεί σε μεγάλη αντίσταση ηλεκτρολύτη προκαλώντας μεγάλες τάσεις στο κελί και πολύ μικρά καθοδικά ρεύματα. Για να γίνει αυτό κατανοητό παρατίθενται ενδεικτικές τιμές αγωγιμότητας διαφόρων ηλεκτρολυτών:
 - Κρυόλιθος $2,5 \times 10^3$ mS/cm (980°C)
 - Υδατικό Διάλυμα 0,6M CuSO₄ 32mS/cm (20°C)
 - BMPTFSI/0,25M ScCl₃ 1-7mS/cm (25 – 80°C)

Είναι πλέον σαφές ότι τα δύο αυτά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών πρέπει να βελτιωθούν σημαντικά πριν μιλήσουμε για δυνατότητα ανάπτυξης ηλεκτροχημικής τεχνολογίας για παραγωγή δραστικών μετάλλων και ιδιαίτερα του σκανδίου.

Για αυτό το λόγο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη τρόπων βελτιστοποίησης των δύο αυτών χαρακτηριστικών του BMPTFSI χρησιμοποιώντας την τεχνική αραίωσης του ιοντικού υγρού σε δύο κατάλληλους οργανικούς διαλύτες [διμεθυλικό-σουλφοξείδιο (DMSO) και διμεθυλαιθέρας της τετρααιθυλενογλυκόλης (Tetra glyme – TEGDME – G4)] που μοιράζονται δύο χαρακτηριστικά:

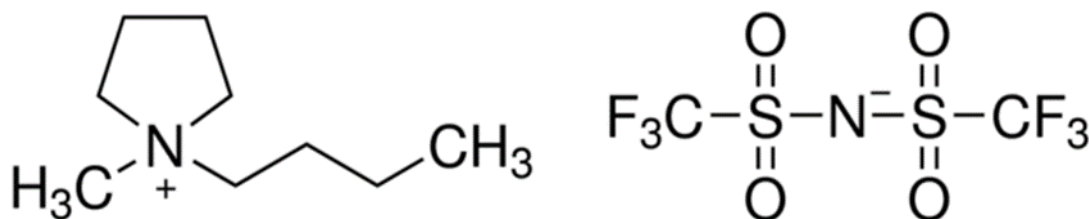
- α) είναι απρωτικοί και
- β) έχουν μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού.

2 Πειραματικό Μέρος

2.1 Πρώτες Ύλες

2.1.1 Ιοντικό Υγρό BMPTFSI

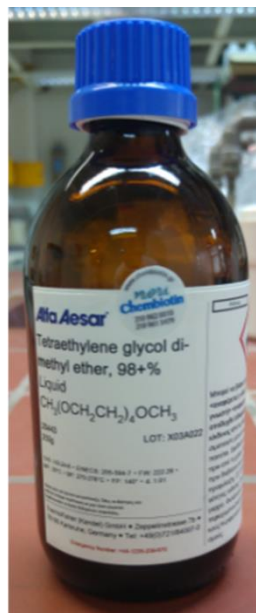
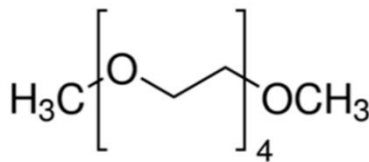
Το ιοντικό υγρό 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, ή αλλιώς BMP-TFSI, είναι ένα υδρόφοβο ιοντικό ρευστό με χημικό τύπο $C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$ (Εικόνα 16) και μοριακό βάρος 422,41 g/mol. Το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό είχε παραχθεί από τη γερμανική εταιρεία χημικών αντιδραστηρίων io-lites και ήταν καθαρότητας 99%. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα ιξώδες υγρό, άοσμο και χρώματος υποκίτρινου.



Εικόνα 16. Χημικός τύπος BMPTFSI

2.1.2 Διμεθυλαιθέρας της τετρααιθυλενογλυκόλης (Tetraglyme - TEGDME – G4)

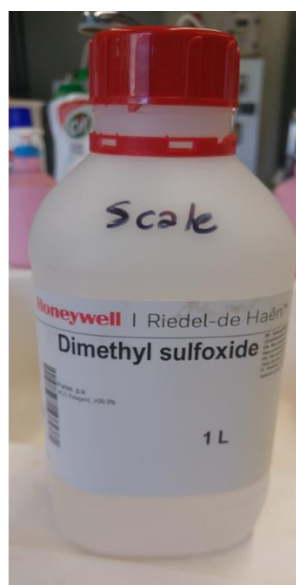
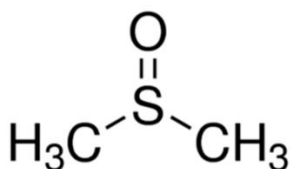
Το TEGDME αποτελεί έναν απρωτικό διαλύτη με εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα. Οι ιδιότητες αυτές, μαζί με το υψηλό σημείο βρασμού, το καθιστούν ιδανικό υποψήφιο μέσο για αντιδράσεις υψηλών θερμοκρασιών και διαδικασίες διαχωρισμού. Ο χημικός του τύπος είναι $C_{10}H_{22}O_5$ και η δομή του φαίνεται στην Εικόνα 17. Η εταιρεία από όπου προμηθεύτηκε, ήταν η Alfa Aesar, το μοριακό του βάρος είναι 222.28 g/mol και καθαρότητας μεγαλύτερης από 98%. Τέλος, πρόκειται για ένα άχρωμο υγρό με πολύ χαμηλό ιξώδες.



Εικόνα 17. Χημικός τύπος και TEGDME που χρησιμοποιήθηκε

2.1.3 Διμεθυλικό-σουλφοξείδιο (DMSO)

Το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) είναι μια οργανική ένωση του θείου και ένας σημαντικός πολικός απρωτικός διαλύτης. Το DMSO έχει χημικό τύπο $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, μοριακό βάρος ίσο με 78.13g/mol και η δομή του φαίνεται στην *Εικόνα 18*. Η εταιρεία παρασκευής του DMSO ήταν η Honeywell. Το DMSO είναι ένα υγρό άχρωμο, ελαιώδες, ελαφρά ιξώδες και εξαιρετικά υγροσκοπικό. Το καθαρό DMSO είναι πρακτικά άοσμο, ωστόσο πάντοτε το DMSO του εμπορίου περιέχει ιχνοστοιχεία άλλων ουσιών που του προσδίδουν μια ελαφριά σκορδάδη οσμή.



Εικόνα 18. Χημικός τύπος και DMSO που χρησιμοποιήθηκε

2.1.4 Χλωριούχο σκάνδιο

Το χλωριούχο σκάνδιο είναι ένα άλας και πρόκειται για μια λευκή κρυσταλλική σκόνη με μοριακό βάρος 151,31 g/mol, πυκνότητα 2,39 g/cm³ και σημείο τήξης τους 960 °C. Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο σκάνδιο της εταιρίας Alpha Analytical με καθαρότητα που έφτανε το 99% (Εικόνα 19).



Εικόνα 19. Χλωριούχο σκάνδιο που χρησιμοποιήθηκε

2.2 Χαρακτηρισμός διαλυμάτων

Ο χαρακτηρισμός των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των βασικών φυσικοχημικών και ηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων. Πρακτικά, ο χαρακτηρισμός αυτός αφορά στον προσδιορισμό της αναμιξιμότητας των διαλυτών με το ιοντικό υγρό, της αγωγιμότητας και του ιξώδους τους, στη χημική ανάλυση των διαλυμάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης σκανδίου και τέλος στην ηλεκτροχημική τους μελέτη σε αναγωγικές ή/και οξειδωτικές συνθήκες με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας.

2.2.1 Εξέταση αναμιξιμότητας

Πρώτο στάδιο του πειραματικού μέρους ήταν η εξέταση της αναμιξιμότητας των δύο οργανικών διαλυτών με το ιοντικό υγρό. Εξετάστηκε, δηλαδή, η αναμιξιμότητα του ιοντικού υγρού BMPTFSI με DMSO καθώς και με TEGDME. Οι αναλογίες % κ.ο. οργανικού διαλύτη - ιοντικό υγρό που εξετάστηκαν ήταν οι ακόλουθες :

- 1:100
- 1:20
- 1:10
- 1:5
- 2:5
- 1:2
- 1:1

Κάθε διάλυμα σε κάθε αναλογία, αφέθηκε για 5 λεπτά σε μέτρια ανάδευση σε μαγνητική πλάκα και στη συνέχεια αφέθηκε σε κατάσταση ηρεμίας για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών παρατηρήθηκε εάν υπήρξε διαχωρισμός των δύο φάσεων.

2.2.2 Μέτρηση αγωγιμότητας

Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε μέτρηση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων ιοντικού υγρού – οργανικού διαλύτη, σε όλες τις αναλογίες που παρήχθησαν εργαστηριακά, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση του οργανικού διαλύτη στις φυσικές ιδιότητες του ιοντικού ρευστού. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) ενός διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας του να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα και δίνεται από τον τύπο: $\sigma = I/V$, όπου I το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει το διάλυμα και V η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται. Όπως είναι γνωστό, σε ένα υδατικό διάλυμα η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση αυτή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αγωγιμότητα. Επιπλέον, η αγωγιμότητα των διαλυμάτων αυτών επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ευκινησία των ιόντων αυξάνεται από 2 έως 3% ανά °C, αυξάνοντας αντίστοιχα και την αγωγιμότητα.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας, πραγματοποιήθηκε στο ιοντικό υγρό και στα διάφορα διαλύματα σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Στην *Εικόνα 20* παρουσιάζεται το αγωγιμόμετρο Handy Lab 200 της εταιρίας SI Analytics και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις.



Εικόνα 20. Διάταξη μέτρησης αγωγιμότητας

Η διαδικασία, περιλάμβανε τη μεταφορά ενός δείγματος από το προς μέτρηση διάλυμα, σε μικρό στενόμακρο ποτήρι ζέσεως που τοποθετήθηκε σε μαγνητική πλάκα θέρμανσης (heating plate). Η θερμαντική πλάκα ήταν συνδεδεμένη με θερμοστοιχείο βυθισμένο στο διάλυμα και η επιθυμητή θερμοκρασία παρέμενε σταθερή με τη βοήθεια ενός συστήματος ελέγχου (controller).

Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η βύθιση της κυψελίδας αγωγιμότητας στο διάλυμα, μέχρι το σημείο όπου βυθίζονταν τα ηλεκτρόδια. Η μέτρηση της αγωγιμότητας, όπως προαναφέρθηκε, έγινε για ένα εύρος θερμοκρασιών *από τους 25 °C έως τους 90 °C*. Στην οθόνη του αγωγιμόμετρου εμφανίζονταν ενδείξεις της θερμοκρασίας του διαλύματος και της αγωγιμότητας του. Σε κάθε θερμοκρασία που είχε επιλεγεί για τη μέτρηση της αγωγιμότητας και την οποία είχε αποκτήσει το διάλυμα μέσω θέρμανσης, η κυψελίδα του αγωγιμόμετρου παρέμενε βυθισμένη στο διάλυμα, έως ότου να εμφανιστεί και στην οθόνη του αγωγιμόμετρου η ίδια τιμή θερμοκρασίας. Τη στιγμή εκείνη καταγράφονταν οι τιμές θερμοκρασίας και αγωγιμότητας από την οθόνη του αγωγιμόμετρου.

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

2.2.3 Μέτρηση ιξώδους

Στο τρίτο στάδιο πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ιξώδους των διαλυμάτων ιοντικού υγρού – οργανικού διαλύτη στις αναλογίες που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις αγωγιμότητας. Το ιξώδες του ιοντικού υγρού και των διαλυμάτων μετρήθηκε σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από τους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως του $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι μετρήσεις αυτές, έγιναν με ειδικό όργανο ιξωδομετρίας, τύπου LVDVI+ της εταιρίας Brookfield, το οποίο φαίνεται στην *Εικόνα 21*. Το όργανο αυτό αποτελείται από τα εξής μέρη:

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



Εικόνα 21. Διάταξη ιξωδομέτρου

Η συσκευή διαθέτει έναν κεντρικό άξονα (spindle), ο οποίος βυθίζεται προσεκτικά στο διάλυμα που είχε τοποθετηθεί στο μεταλλικό δοχείο, έως ότου καλυφθεί εντελώς. Ο όγκος του διαλύματος ήταν περίπου ίσος με 7 ml. Έπειτα, ρυθμίζεται η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής (rpm) του άξονα του οργάνου εντός του διαλύματος, έτσι ώστε οι τιμές ιξώδους που λαμβάνονται να έχουν μεγάλη ακρίβεια. Η ακρίβεια της μέτρησης παρέχεται ως ποσοστό επί τοις εκατό και αναγράφεται στην οθόνη του οργάνου. Σύμφωνα με το εγχειρίδιο χρήσης οποιαδήποτε τιμή μεγαλύτερη του 10 % θεωρείται έγκυρη και αποδεκτή. Στην οθόνη του οργάνου αναγράφονται επίσης το

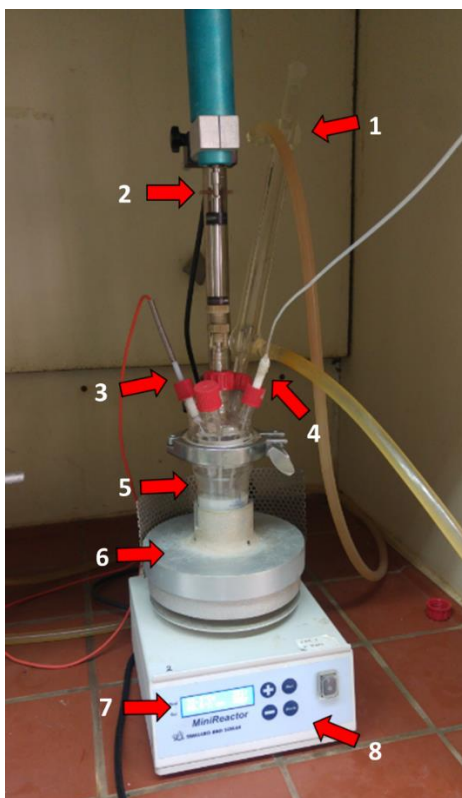
ιζώδες (Cr), ως συνάρτηση της αντίστασης που δέχεται ο άξονας που περιστρέφεται μέσα στο υγρό, λόγω της πυκνότητάς του. Για τα μη ιζώδη διαλύματα, δηλαδή για το DMSO και το TEGDME, οι μετρήσεις ιζώδους δεν πραγματοποιήθηκαν, καθώς η ακρίβεια της μέτρησης ήταν πολύ χαμηλή.

Απώτερος σκοπός της εξέτασης της αναμιξιμότητας και της εργαστηριακής μελέτης της αγωγιμότητας και του ιζώδους των διαλυμάτων ιοντικού υγρού – οργανικού διαλύτη στις διάφορες αναλογίες και θερμοκρασίες είναι η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών προκειμένου να συνεχίσει η ροή της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

2.3 Διάλυση χλωριούχου σκανδίου στα διαλύματα

Έχοντας καταλήξει στην βέλτιστη αναλογία ιοντικού υγρού – οργανικού διαλύτη και στην κατάλληλη θερμοκρασία, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιζώδους και αγωγιμότητας, πραγματοποιήθηκε πείραμα διάλυσης χλωριούχου σκανδίου στα διαλύματά μας. Η διάλυση του άλατος χλωριούχου σκανδίου στα διαλύματα ιοντικού υγρού – οργανικού διαλύτη έγινε στον αντιδραστήρα “Mini Reactor” της εταιρίας Trallero and Schlee (*Εικόνα 22*) που είναι εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, ο οποίος αποτελείται από τα εξής μέρη :

1. Ψυκτήρας
2. Μοτέρ ανάδευσης
3. Θερμοστοιχείο
4. Τροφοδοσία αδρανούς αερίου
5. Vessel ανάδευσης
6. Θερμαντική πλάκα
7. Οθόνη
8. Κουμπιά ρύθμισης θερμοκρασίας και ανάδευσης



Εικόνα 22. Διάταξη Mini Reactor

Η επιθυμητή συγκέντρωση σκανδίου στο τελικό διάλυμα προσδιορίστηκε σε **0.3M** και έτσι, η ποσότητα του άλατος που πρέπει να προστεθεί σε 60 ml διαλύματος υπολογίστηκε ίση με 2,7236 g. Τελικά, μετά από ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας, προστέθηκε ποσότητα άλατος ίση με 2,7240 g στο διάλυμα BMPTFSI – TEGDME και 2,7239 g στο διάλυμα BMPTFSI – DMSO.

Κατά τη πειραματική διαδικασία, αρχικά, τοποθετήθηκαν στο δοχείο του αντιδραστήρα 60 ml διαλύματος. Το ιοντικό υγρό τέθηκε υπό ανάδευση **στα 300 rpm**, ενώ η τελική θερμοκρασία του ρυθμίστηκε στους **50 °C**. Στο δοχείο του αντιδραστήρα τροφοδοτούταν συνεχώς αδρανές αέριο αργό, ενώ παράλληλα, συνδέθηκε και γυάλινος ψυκτήρας, στον οποίο κυκλοφορούσε συνεχώς νερό για τη συμπύκνωση των ατμών που τυχόν σχηματίζονταν. Όταν η θερμοκρασία του ιοντικού υγρού σταθεροποιήθηκε στην επιθυμητή τιμή, προστέθηκε σε αυτό η απαιτούμενη ποσότητα άλατος. Το διάλυμα αφέθηκε σε αυτές τις συνθήκες για **24 ώρες**. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, σχηματίστηκε ένα άσπρο – γαλακτερό διάλυμα, στο οποίο μακροσκοπικά, παρατηρούνταν στερεά σωματίδια, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το άλας του σκανδίου βρισκόταν σε περίσσεια. Τέλος, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με φίλτρα 0,45 μm και συλλέχθηκε δείγμα για χημική ανάλυση.

2.4 Χημική Ανάλυση

Η χημική ανάλυση όλων των διαλυμάτων έγινε με τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES). Σκοπός της χημικής ανάλυσης είναι να διαπιστωθεί η ποσότητα σκανδίου που έχει διαλυθεί στα συστήματα ιοντικό υγρό – οργανικός διαλύτης, προκειμένου να γίνει σύγκριση με την ποσότητα σκανδίου που μπορεί να διαλυθεί στο ιοντικό υγρό. Για τον προσδιορισμό του σκανδίου με την προαναφερόμενη μέθοδο, έγινε διαλυτοποίηση των δειγμάτων με βασιλικό νερό.

Το στάδιο της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό είναι απαραίτητο για την προετοιμασία προς χημική ανάλυση, των διαλυμάτων που σχηματίζουν τα υδρόφοβα ιοντικά υγρά. Καθώς το ιοντικό υγρό BMP-TFSI που χρησιμοποιείται στη παρούσα Διπλωματική Εργασία είναι υδρόφοβο, ήταν αδύνατη οποιαδήποτε αραίωση των διαλυμάτων του, όπου αυτό κρίθηκε απαραίτητο, για τον προσδιορισμό του σκανδίου. Έτσι εφαρμόστηκε η μέθοδος της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό, προκειμένου τα υδρόφοβα διαλύματα να μετατραπούν σε υδατικά και να γίνει εφικτή η χημική τους ανάλυση. Το βασιλικό νερό (aqua regia) είναι ένα μίγμα HCl, απιονισμένου νερού και HNO₃ με αναλογία όγκων 3:2:1, αντίστοιχα.

Αρχικά ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας ποσότητα διαλύματος ίση με 1 ml (μετράτε με ακρίβεια η μάζα του δείγματος) και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως τύπου Philips 250 ml, το οποίο σκεπάζεται με ύαλο. Το διάλυμα προσβάλλεται με 5 ml HNO₃ (64% κ.β.) και αφήνεται σε χώνευση υπό ήπια θέρμανση, μέχρι να σταματήσει η έντονη δράση παραγωγής νιτρωδών ατμών. Η προσθήκη του HNO₃ επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, μέχρις ότου σταματήσει η παραγωγή νιτρωδών ατμών. Η προσθήκη του HNO₃ στο διάλυμα του ιοντικού υγρού έχει σα στόχο την οξειδωση του και επομένως, την καταστροφή της οργανικής του δομής και την απελευθέρωση των μεταλλικών ιόντων.

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

Μετά από τη συμπύκνωση του όγκου του, το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί και έπειτα, προστίθενται σε αυτό 20 ml HCl (37%) και απιονισμένο νερό μέχρι τα 50 ml και φέρεται σε ήπιο βρασμό για 30 λεπτά περίπου. Το δείγμα, αφού ψυχθεί ξανά, διηθείται με ηθμό «μεσαίας ταχύτητας» σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml.

Τέλος, μετά τη διήθηση, ο ηθμός εκπλένεται με ζεστό απιονισμένο νερό και συμπληρώνεται η φιάλη με απιονισμένο νερό μέχρι την γραμμή ένδειξης του όγκου

της (χαραγή). Τα διαλύματα που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό είναι υδατικά και οδηγούνται προς χημική ανάλυση με τις απαραίτητες αραιώσεις, προκειμένου το μέταλλο που θέλουμε να μετρηθεί να βρίσκεται εντός των ορίων του οργάνου ICP-OES.

2.5 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς – Κυκλική βολταμετρία

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

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

Σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε στη Διπλωματική Εργασία, αρχικά, ποσότητα διαλύματος τοποθετήθηκε στο κελί τριών ηλεκτροδίων στο οποίο διοχετευόταν αέριο αργό (Ar), χαμηλής πίεσης, προκειμένου να δημιουργηθεί αδρανής ατμόσφαιρα. Η παροχή Ar στο κελί γινόταν καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης για την αποφυγή επιμόλυνσης του διαλύματος. Την κύρια επιμόλυνση των ιοντικών υγρών, ακόμη και των πιο καθαρών, αποτελούν το νερό και το οξυγόνο. Αυτό συμβαίνει λόγω, της εύκολης διάλυσης των μορίων αυτών στα ιοντικά υγρά μέσω του αέρα. Καθώς τα μόρια του νερού και του οξυγόνου είναι ενεργά ηλεκτροχημικά, είναι απαραίτητη η όσο το δυνατόν περισσότερη απομάκρυνσή τους πριν την έναρξη του πειράματος. Έπειτα, τοποθετήθηκαν τα τρία ηλεκτρόδια που συνδέονται με τα καλώδια του ποτενσιοστάτη Keithley και ρυθμίζονται οι συνθήκες του πειράματος. Τα τρία ηλεκτρόδια που έλαβαν μέρος ήταν:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας: σύρμα πλατίνας (Pt) διαμέτρου 1 mm,
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς: σύρμα πλατίνας (Pt) διαμέτρου 2 mm
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο: σύρμα πλατίνας (Pt) διαμέτρου 1 mm

Η ταχύτητα σάρωσης είναι μια κρίσιμη παράμετρος και γι' αυτό επιλέγεται προσεκτικά σε κάθε πείραμα. Πειράματα ίδιου ηλεκτρολύτη με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, έχουν δείξει πως η κορυφή του οριακού δυναμικού που υπολογίζεται στην ίδια πυκνότητα ρεύματος μπορεί να μετακινηθεί προς θετικότερες ή αρνητικότερες τιμές, ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης. Για αυτό τον λόγο η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού επιλέγεται στα **20 mV/s**. Για τη μελέτη των

αναγωγικών δράσεων σαρώθηκε κυκλικά η περιοχή δυναμικών από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, μέχρι την τιμή **-3.5V καθοδικά** και αντίστροφα, μέχρι τη τιμή **1V ανοδικά**. Η θερμοκρασία στην οποία έλαβαν μέρος οι κυκλικές βολταμετρίες ήταν στους **50 °C**.

2.6 Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Με το πέρας της κυκλικής βολταμετρίας όπου αξιολογήθηκε το ηλεκτροχημικό παράθυρο του ιοντικού υγρού και μελετήθηκαν τα κυκλικά βολταμογράφημα των διαλυμάτων του, πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτρόλυσης των συστημάτων **BMPTFSI – DMSO- ScCl₃** και **BMPTFSI – TEGDME – ScCl₃**, διάρκειας **5 ωρών** σε κατάλληλο καθοδικό δυναμικό **V** (που προέκυψε από την πειραματική διαδικασία) ως προς το **ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt**. Η τιμή του δυναμικού που επιλέχθηκε βρίσκεται εντός του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού υγρού και σε αυτή τη τιμή διακρίνεται μια κορυφή στο κυκλικό βολταμογράφημα του διαλύματος που αποδίδεται σε πιθανή αναγωγή του σκανδίου. Το κελί που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα ηλεκτρόλυσης ήταν το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας. Η θερμοκρασία στην οποία έλαβαν μέρος το πείραμα ήταν στους **50 °C**. Τα ηλεκτρόδια που έλαβαν μέρος είναι τα παρακάτω:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας : φύλλο αλουμινίου επιφάνειας 1cm x 1cm
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς : σύρμα πλατίνας (Pt) 2 mm
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο : σύρμα πλατίνας (Pt) 1mm

Έπειτα, τροφοδοτήθηκε το κελί με τα διαλύματα . Εν συνεχεία, εμβαπτίστηκαν τα ηλεκτρόδια προσεχτικά, ώστε να μην ακουμπούν μεταξύ τους και με τα τοιχώματα του κελιού και συνδέθηκαν με τον ποτενσιοστάτη. Ο ποτενσιοστάτης, σε κάθε τιμή της διαφοράς δυναμικού που εφαρμοζόταν μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς, κατέγραφε το ρεύμα που αναπτυσσόταν. Ακόμη, το κελί συνδέθηκε με το βολτόμετρο Almemo 2470 της εταιρίας Ahlborn, που συνδέθηκε με την κάθοδο και την άνοδο του κελιού και κατέγραφε τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το βολτόμετρο διέθετε αντίστοιχο λογισμικό για την καταγραφή των μετρήσεων. Η διάταξη του πειράματος και το κελί ηλεκτρόλυσης φαίνεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23. Διάταξη πειράματος ηλεκτρόλυσης

3 Παρουσίαση και Συζήτηση

Αποτελεσμάτων

3.1 Αναμιξιμότητα

Σκοπός των πειραμάτων αναμιξιμότητας είναι να διαπιστωθεί εάν το ιοντικό υγρό που έχει επιλεγθεί μπορεί να αναμιχθεί πλήρως με τους οργανικούς διαλύτες που διαθέτουμε. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στις αναλογίες ιοντικού υγρού – οργανικού διαλύτη που έγινε μελέτη, τα διαλύματα που προκύπτουν είναι πλήρως ομογενοποιημένα. Επομένως μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι το ιοντικό υγρό BMPTFSI και οι οργανικοί διαλύτες DMSO και TEGDME αντίστοιχα, είναι πλήρως αναμίξιμοι σε όλες τις αναλογίες που εξετάστηκαν.

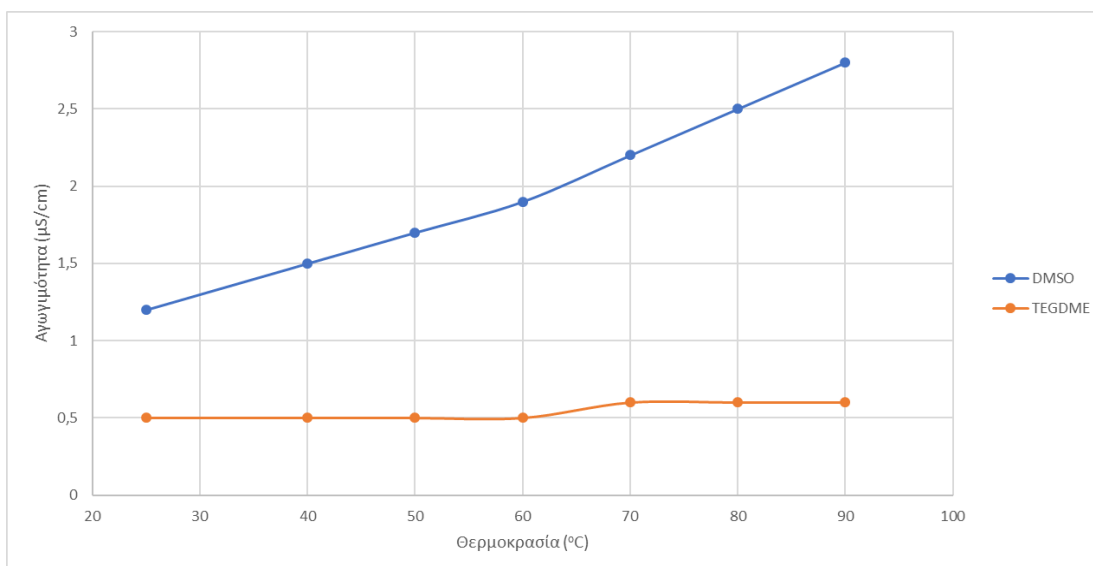
3.2 Αγωγιμότητα

Στο συγκεκριμένο στάδιο θα δούμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αγωγιμότητας τόσο των διαλυμάτων όσο και των οργανικών διαλυτών και του ιοντικού υγρού ξεχωριστά.

Αρχικά στον παρακάτω πίνακα μπορούμε να δούμε τις τιμές της αγωγιμότητας που καταγράφηκαν για το BMPTFSI, το DMSO και το TEGDME στις διάφορες θερμοκρασίες.

Αγωγιμότητες (mS/cm)							
Θερμοκρασία	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
BMPTFSI	2,16	3,45	4,67	6,04	8,1	10	12,25
DMSO	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
TEGDME	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας 1. Αγωγιμότητα BMPTFSI, DMSO και TEGDME σε διάφορες θερμοκρασίες



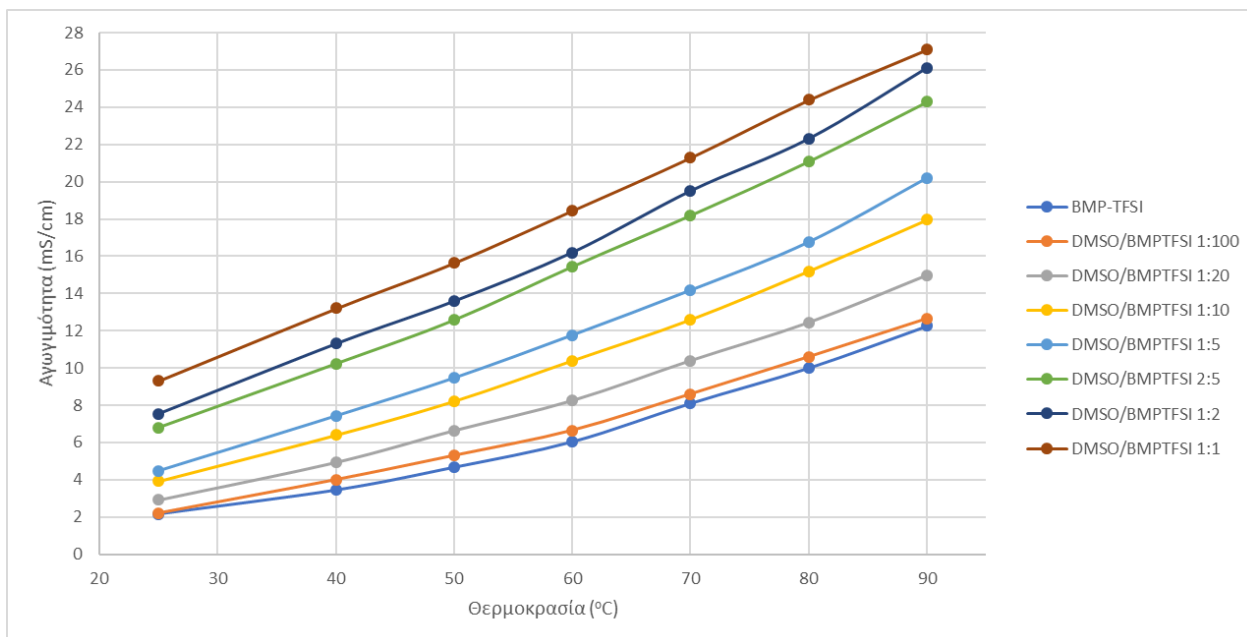
Εικόνα 24. Διάγραμμα αγωγιμότητας DMSO και TEGDME

Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι η αγωγιμότητα των δύο οργανικών διαλυτών είναι πολύ μικρή, της τάξεως των $\mu\text{S/cm}$. Επίσης με την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας όσον αφορά το DMSO, πράγμα που όμως δεν παρατηρείται στην περίπτωση του TEGDME καθώς η αγωγιμότητα παραμένει σχεδόν σταθερή από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους $90\text{ }^\circ\text{C}$. Σε αντίθεση, το ιοντικό υγρό BMPTFSI έχει στις ίδιες συνθήκες αγωγιμότητα τουλάχιστον 2000 – 5000 φορές μεγαλύτερη από αυτή των δύο οργανικών διαλυτών δείχνοντας με αυτό τον τρόπο τον ιοντικό χαρακτήρα του ιοντικού υγρού σε αντιδιαστολή με τον μοριακό χαρακτήρα των οργανικών διαλυτών

Η έρευνα συνεχίστηκε με την καταγραφή της αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού και του οργανικού διαλύτη DMSO στις διάφορες αναλογίες, όπως αποτυπώνεται στον παρακάτω πίνακα.

Θερμοκρασία	Αγωγιμότητες (mS/cm)						
	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
DMSO/BMPTFSI (1:100)	2,2	4	5,3	6,65	8,6	10,6	12,65
DMSO/BMPTFSI (1:20)	2,93	4,95	6,65	8,26	10,4	12,44	14,97
DMSO/BMPTFSI (1:10)	3,92	6,4	8,22	10,4	12,6	15,2	17,95
DMSO/BMPTFSI (1:5)	4,47	7,42	9,46	11,76	14,17	16,76	20,2
DMSO/BMPTFSI (2:5)	6,8	10,23	12,58	15,45	18,2	21,1	24,3
DMSO/BMPTFSI (1:2)	7,55	11,3	13,59	16,2	19,5	22,3	26,1
DMSO/BMPTFSI (1:1)	9,32	13,2	15,65	18,46	21,3	24,4	27,1

Πίνακας 2. Αγωγιμότητα διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες



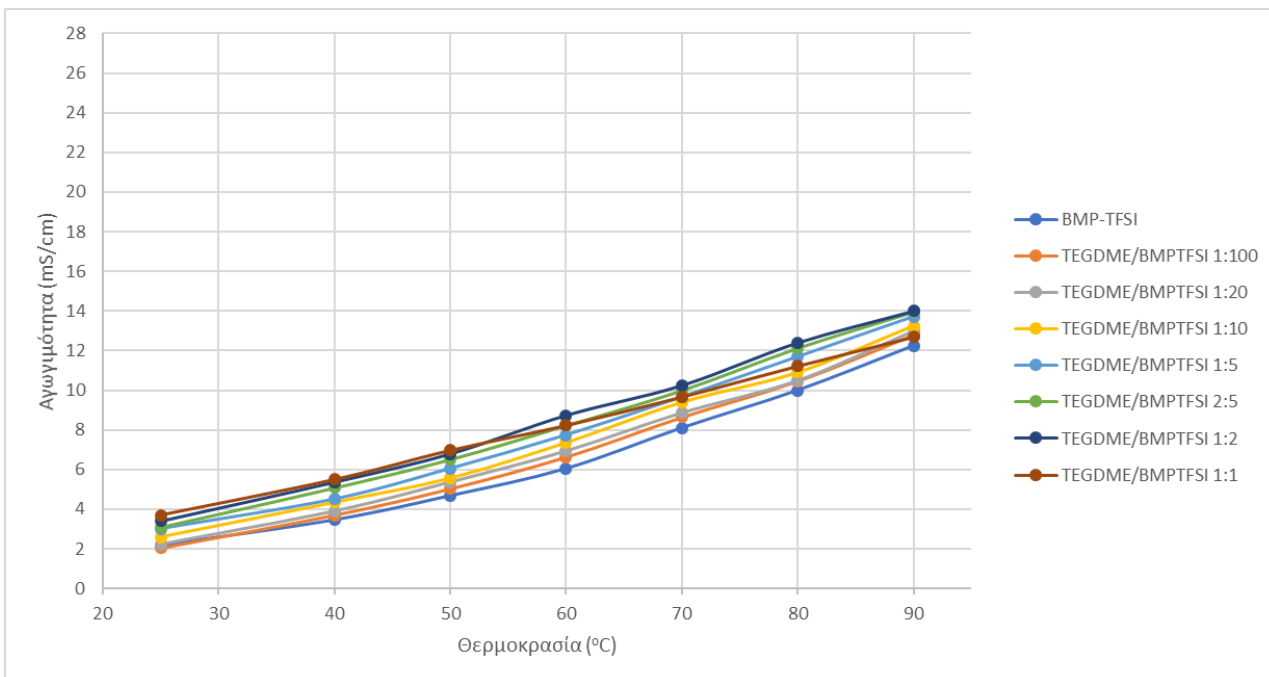
Εικόνα 25. Διαγράμματα αγωγιμότητας διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες

Από το διάγραμμα αγωγιμότητας – θερμοκρασίας για τις διάφορες αναλογίες ιοντικού υγρού και οργανικού διαλύτη, σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος παρατηρούμε ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την αγωγιμότητα είναι η θερμοκρασία και ο βαθμός αραίωσης του ιοντικού υγρού. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει πάντα την αγωγιμότητα όπως και ήταν αναμενόμενο. Η αραίωση του ιοντικού υγρού μέσω της προσθήκης του DMSO οδηγεί σε σημαντικά αυξημένες αγωγιμότητες ακόμη και σε θερμοκρασία 25°C. Τα μίγματα DMSO-BMPTFSI με αναλογία όγκων 2:5 , 1:2 και 1:1 έχουν ήδη από τους 50°C αγωγιμότητες μεγαλύτερες από αυτή του καθαρού ιοντικού υγρού στους 90°C επιτυγχάνοντας τιμές αγωγιμότητας 12 – 27 mS/cm στην θερμοκρασιακή περιοχή 50 – 90 °C. Ως γενικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η αραίωση του ιοντικού υγρού μέσω της προσθήκης του DMSO οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ιοντικού ρευστού πράγμα που οφείλεται στην σημαντική μείωση της ιοντικής συσχέτισης των ιόντων του καθαρού ιοντικού ρευστού λόγω της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του DMSO ($\epsilon = 46,7$ στους 25°C) με συνέπεια την μείωση του μεγέθους των ενεργών ιόντων του ιοντικού ρευστού και συνεπώς την αύξηση της αγωγιμότητας του.

Τέλος, έγινε η μέτρηση της αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού με τον οργανικό διαλύτη TEGDME. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Αγωγιμότητες (mS/cm)							
Θερμοκρασία	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
TEGDME/BMPTFSI (1:100)	2,03	3,7	5,03	6,63	8,64	10,46	12,8
TEGDME/BMPTFSI (1:20)	2,23	3,91	5,37	6,94	8,87	10,5	13
TEGDME/BMPTFSI (1:10)	2,59	4,34	5,56	7,35	9,39	10,9	13,25
TEGDME/BMPTFSI (1:5)	3	4,5	6,04	7,73	9,65	11,68	13,7
TEGDME/BMPTFSI (2:5)	3,1	5,09	6,52	8,23	10	12,14	13,96
TEGDME/BMPTFSI (1:2)	3,4	5,37	6,8	8,74	10,25	12,4	14
TEGDME/BMPTFSI (1:1)	3,7	5,5	6,97	8,23	9,67	11,23	12,7

Πίνακας 3. Αγωγιμότητα διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες



Εικόνα 26. Διαγράμματα αγωγιμότητας διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι η αραιώση του ιοντικού υγρού με το TEGDME δεν είναι τόσο αποτελεσματική σε ό,τι αφορά την βελτίωση της αγωγιμότητας σε σύγκριση με την επίδραση του DMSO. Γενικά η αραιώση αυξάνει την αγωγιμότητα οριακά αλλά όχι δραστικά. Πράγματι στην περίπτωση μίγματος TEGDME/BMPTFSI με αναλογία 1:2 αύξηση της αγωγιμότητας είναι περίπου 2mS/cm σε όλο το εύρος

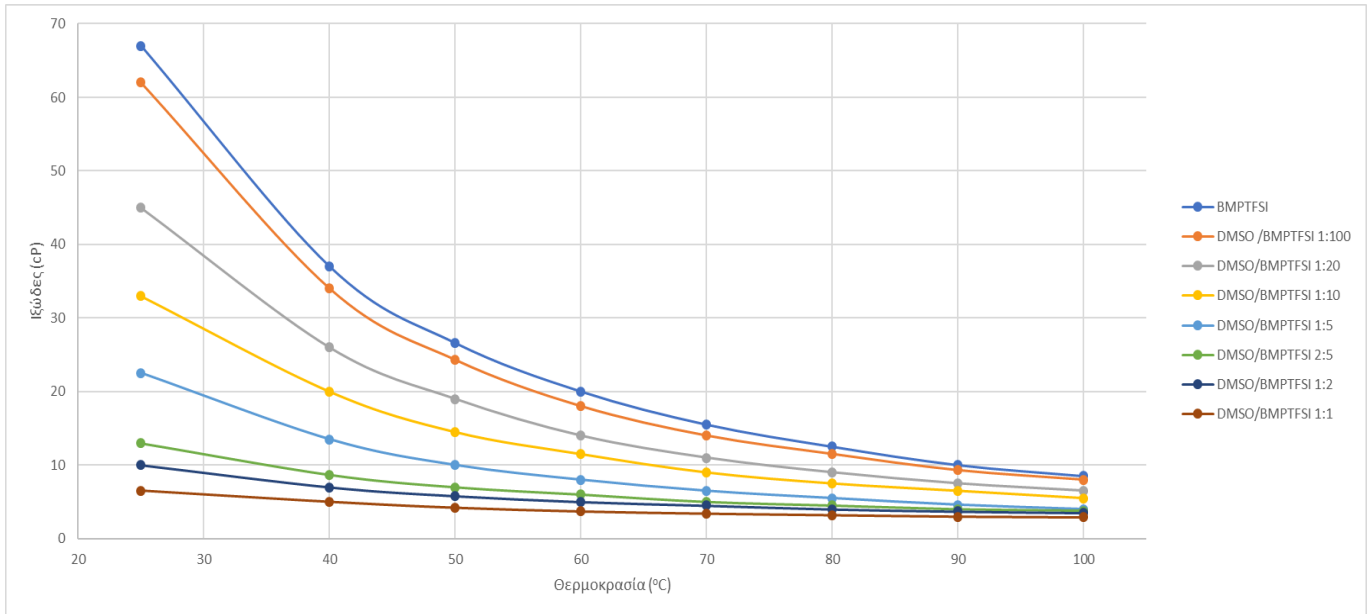
θερμοκρασιών που μελετήθηκαν. Η διαφορά του TEGDME από το DMSO έγκειται στην πολύ μικρή διηλεκτρική του σταθερά (7,79 στους 25°C) η οποία δεν προκαλεί καμία επίπτωση στον βαθμό ιοντικής συσχέτισης των ιόντων του ιοντικού υγρού γιατί δεν μπορεί να εξασθενήσει σημαντικά τις δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ιόντων μεταβάλλοντας σημαντικά το ιοντικό μέγεθος όπως συμβαίνει στην περίπτωση του DMSO. Εξ' αντιθέτου το TEGDME δρα μόνο μέσω του φαινομένου αραιώσης μειώνοντας τον αριθμό ιόντων ανά μονάδα όγκου και συνεπώς τις δυνάμεις Coulomb μεταξύ τους αυξάνοντας ελαφρά την ευκινησία τους και συνεπώς οριακά την αγωγιμότητα των διαλυμάτων. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη DMSO ή TEGDME στο ιοντικό υγρό, αυξάνει την αγωγιμότητα. Η προσθήκη, ωστόσο, του DMSO είναι αυτή που συγκριτικά με το TEGDME, στην ίδια αναλογία, θα παρουσιάζει καλύτερη αγωγιμότητα.

3.3 Ιξώδες

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ιξώδους του καθαρού ιοντικού υγρού, των διαλυμάτων ιοντικού με το DMSO και των διαλυμάτων ιοντικού με το TEGDME, στις διάφορες αναλογίες και θερμοκρασίες. Το ιξώδες των οργανικών διαλυτών DMSO και TEGDME δεν μετρήθηκε καθώς το όργανο δεν έδινε κάποια ένδειξη, που σημαίνει πως το ιξώδες τους ήταν εκτός των ορίων που δύναται να μελετήσει το όργανο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ιξώδες τους ήταν πάρα πολύ μικρό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 και Πίνακα 5.

Ιξώδες (cP)								
Θερμοκρασία	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
BMPTFSI	67	37	26,6	20	15,5	12,5	10	8,5
DMSO/BMPTFSI (1:100)	62	34	24,3	18	14	11,5	9,3	8
DMSO/BMPTFSI (1:20)	45	26	19	14	11	9	7,5	6,5
DMSO/BMPTFSI (1:10)	33	20	14,5	11,5	9	7,5	6,5	5,5
DMSO/BMPTFSI (1:5)	22,5	13,5	10	8	6,5	5,5	4,6	4
DMSO/BMPTFSI (2:5)	13	8,7	7	6	5	4,5	4	3,8
DMSO/BMPTFSI (1:2)	10	7	5,8	5	4,5	4	3,7	3,5
DMSO/BMPTFSI (1:1)	6,5	5	4,2	3,7	3,4	3,2	3	2,9

Πίνακας 4. Ιξώδες διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες



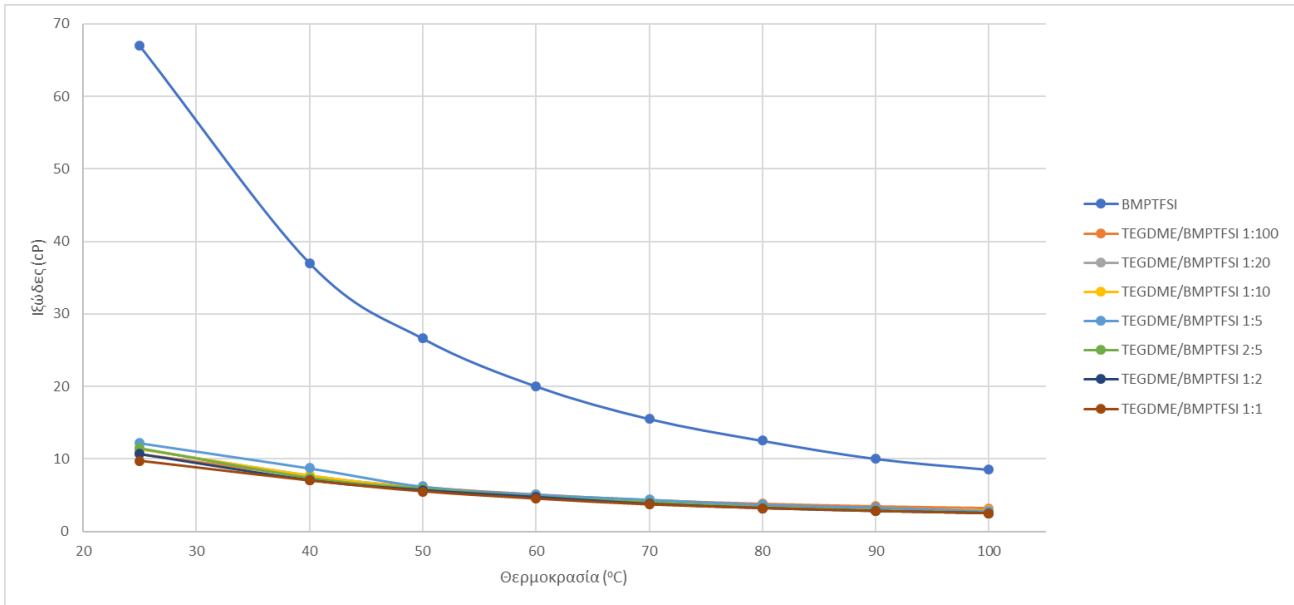
Εικόνα 27. Διαγράμματα ιζώδους διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες

Από τις μετρήσεις ιζώδους των διαλυμάτων BMPTFSI – DMSO στις διάφορες αναλογίες και θερμοκρασίες μπορούμε να παρατηρήσουμε, αρχικά, ότι το ιζώδες όπως είναι φυσικό με την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται. Επίσης όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το καθαρό ιοντικό υγρό έχει το μεγαλύτερο ιζώδες από όλα τα διαλύματα, ενώ με την σταδιακή αύξηση της ποσότητας DMSO παρατηρείται σταθερή μείωση του ιζώδους του διαλύματος. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το ιζώδες του διαλύματος DMSO/BMPTFSI (1:1) είναι δέκα φορές μικρότερο από το ιζώδες που έχει το καθαρό ιοντικό υγρό.

Ιζώδες (cP)

Θερμοκρασία	25°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
TEGDME/BMPTFSI (1:100)	10,7	7,6	6,1	5,1	4,3	3,8	3,45	3,2
TEGDME/BMPTFSI (1:20)	11,3	7,7	5,95	4,8	4,1	3,6	3,2	2,9
TEGDME/BMPTFSI (1:10)	11,2	7,8	6,1	5	4,1	3,5	3,1	2,7
TEGDME/BMPTFSI (1:5)	12,2	8,72	6,2	5,1	4,4	3,7	3,3	2,8
TEGDME/BMPTFSI (2:5)	11,5	7,4	5,9	4,8	4	3,3	2,9	2,5
TEGDME/BMPTFSI (1:2)	10,7	7,1	5,7	4,75	3,8	3,2	2,8	2,5
TEGDME/BMPTFSI (1:1)	9,7	7	5,5	4,5	3,7	3,2	2,8	2,5

Πίνακας 5. Ιζώδες διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες



Εικόνα 28. Διάγραμμα ιζώδους διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI σε διάφορες θερμοκρασίες

Αντίθετα με το DMSO, η προσθήκη TEGDME παρουσιάζει σημαντική μείωση του ιζώδους από την πιο μικρή κιάλας αναλογία. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας το ιζώδες του καθαρού ιοντικού υγρού με αυτή του διαλύματος TEGDME/BMPTFSI (1:100), παρατηρείται ότι ήταν περίπου 6,5 φορές μεγαλύτερη. Ωστόσο, το ιζώδες στις υπόλοιπες αναλογίες παρουσίασε πάρα πολύ μικρή μεταβολή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η πιο μικρή αναλογία διαλύματος TEGDME/BMPTFSI συγκριτικά με την πιο μεγάλη αναλογία εμφάνισε μέγιστη διαφορά ιζώδους 1 cP στις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

Οι τιμές του ιζώδους που μετρήθηκαν στις διάφορες θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μοντελοποιηθεί το ιζώδες σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, με σκοπό την εκτίμηση της τιμής του σε κάποια θερμοκρασία η οποία δεν μελετήθηκε. Μελετήθηκαν τρία μοντέλα που χαρακτηρίζουν το ιζώδες συνάρτηση της θερμοκρασίας, με τη χρήση του προγράμματος SigmaPlot 11. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως το ιζώδες ενός υγρού μπορεί να περιγραφεί από τις εξισώσεις που αναφέρονται στην συνέχεια. Το πρώτο μοντέλο που εξετάστηκε ήταν η **εξίσωση Arrhenius** :

$$\mu = \mu_0 * e^{\frac{E_a}{RT}}$$

,όπου μ είναι το ιζώδες, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία σε Kelvin, μ_0 και E_a ρυθμιζόμενες μεταβλητές.

Η επόμενη εξίσωση μοντελοποίησης του ιζώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας ήταν αυτό του **εκθετικού μοντέλου** :

$$\mu = \mu_0 * e^{-bT}$$

, όπου μ είναι το ιζώδες, T η θερμοκρασία σε Kelvin, μ_0 και b ρυθμιζόμενες μεταβλητές.

Τέλος, η τελευταία εξίσωση που εξετάστηκε ήταν η **εξίσωση Vogel - Tamman - Fulcher (VTF)** :

$$\mu = \mu_0 * e^{\frac{B}{T-T_0}}$$

, όπου μ είναι το ιζώδες, T η θερμοκρασία σε Kelvin και μ_0 , B και T_0 ρυθμιζόμενες μεταβλητές.

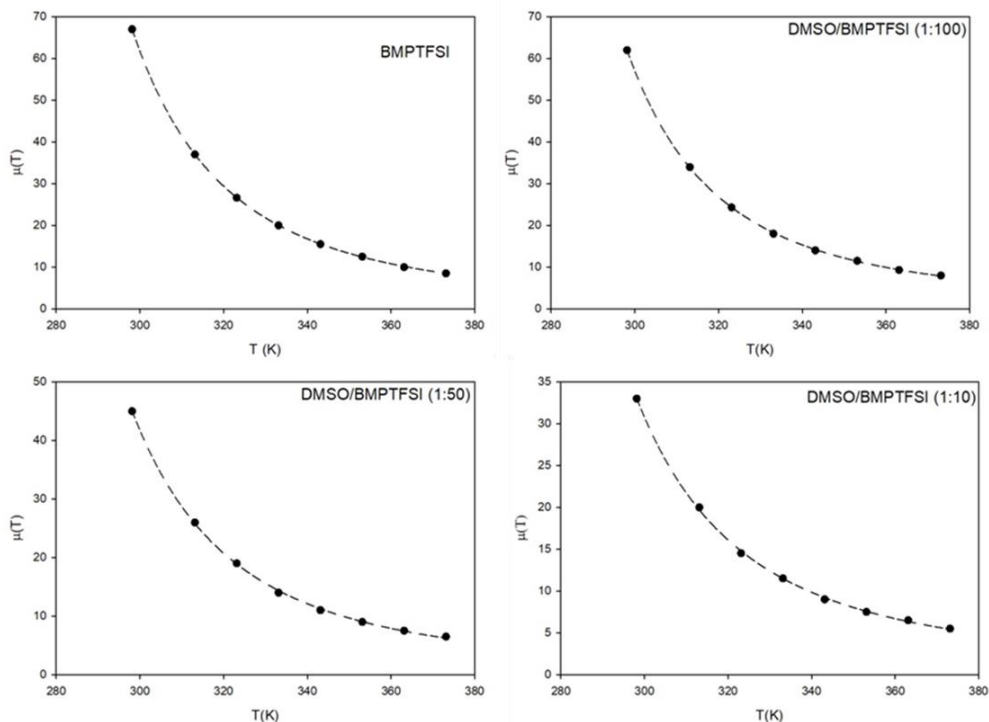
Από τις τρεις εξισώσεις που μελετήθηκαν, εκείνο που χαρακτηρίζει καλύτερα τα διαλύματα που διαθέτουμε είναι η **εξίσωση Vogel - Tamman - Fulcher (VTF)**.

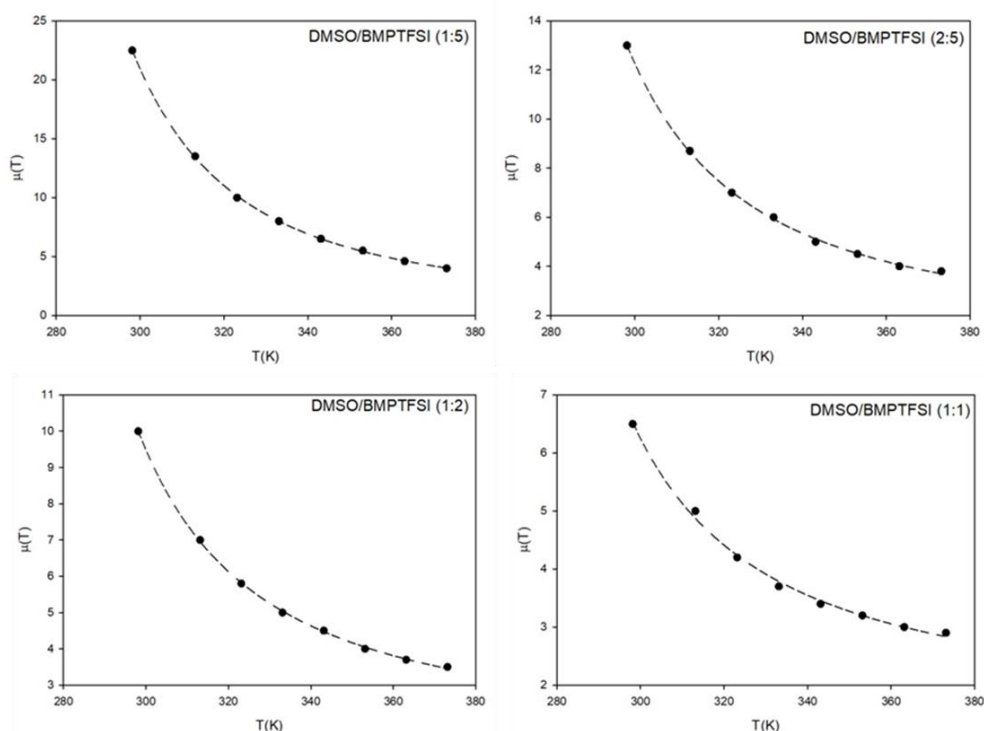
Με λογαρίθμηση της εξίσωσης VTF λαμβάνεται η παρακάτω εξίσωση που αποτελεί ισοδύναμη έκφρασή της και συσχετίζει γραμμικά, το ιζώδες και τη θερμοκρασία.

$$\ln(\mu) = \ln\mu_0 + \frac{B}{T - T_0}$$

$$\ln(\mu) = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Ο σκοπός της λογαρίθμησης είναι η δημιουργία γραμμικής σχέσης μεταξύ των μεγεθών της θερμοκρασίας και του ιζώδους, η οποία θα επιτρέψει τον προσδιορισμό των παραμέτρων A , B και T_0 της εξίσωσης VTF, από τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4** και **Πίνακα 5**. Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα της γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών αποτελεσμάτων, από τα οποία υπολογίστηκαν οι παράμετροι A , B και T_0 για τα διαλύματα DMSO/BMPTFSI (**Πίνακα 6**) και TEGDME/BMPTFSI (**Πίνακα 7**).



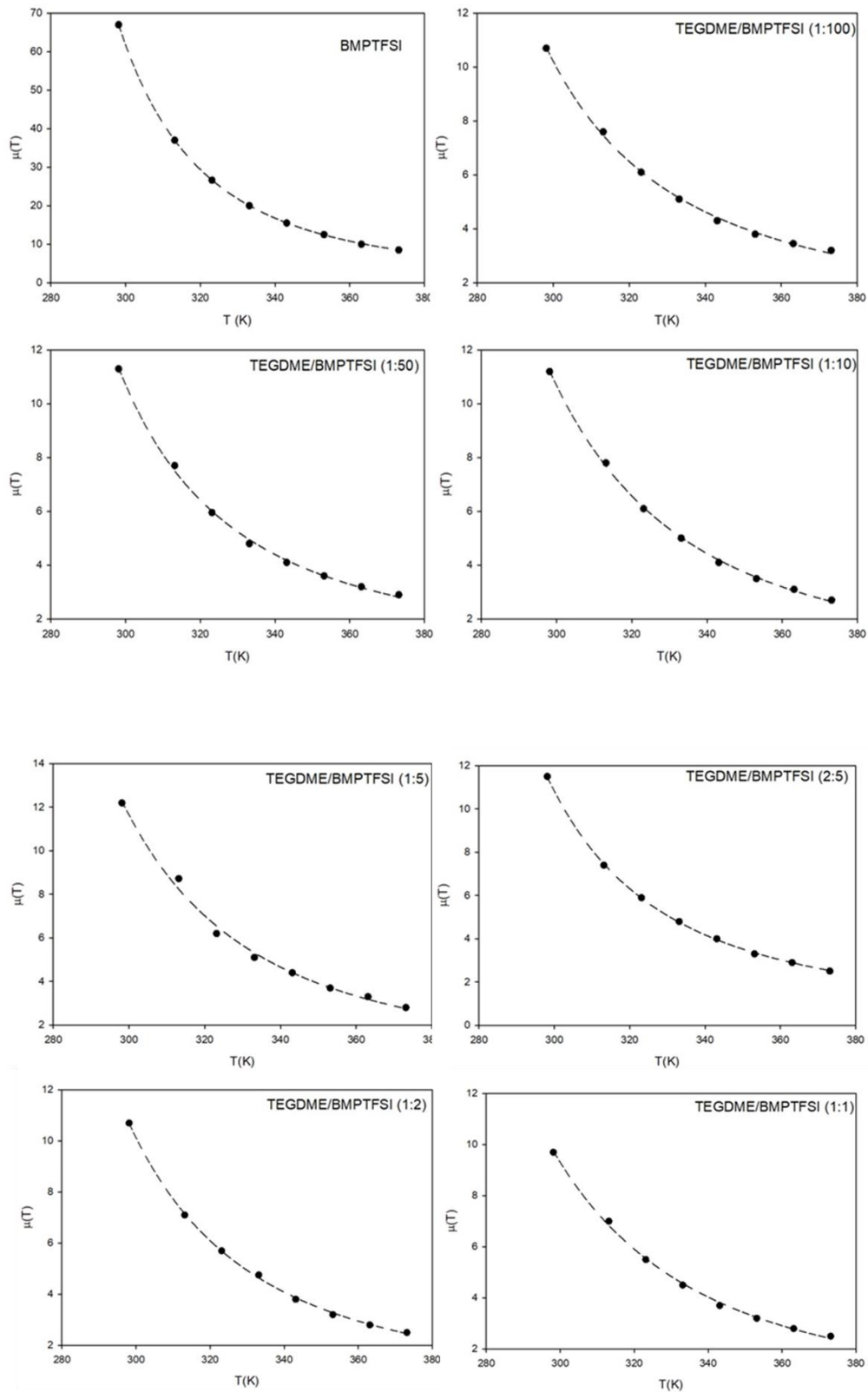


Εικόνα 29. Διαγράμματα γραμμικής παρεμβολής των αποτελεσμάτων ιξώδους - θερμοκρασίας των διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI

	A	B	T₀	R²
BMPTFSI	-1,25597	671,3368	175,2070	1
DMSO/BMPTFSI (1:100)	-1,09184	595,6759	184,0247	0,9999
DMSO/BMPTFSI (1:50)	-1,64455	717,6186	166,5380	0,9996
DMSO/BMPTFSI (1:10)	-1,30711	596,0656	174,1033	0,9994
DMSO/BMPTFSI (1:5)	-1,00376	428,6695	194,0486	0,9998
DMSO/BMPTFSI (2:5)	-0,07526	217,3520	215,8506	0,9992
DMSO/BMPTFSI (1:2)	0,250914	142,8386	228,5594	0,9996
DMSO/BMPTFSI (1:1)	0,318599	101,2357	233,1467	0,9958

Πίνακας 6. Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό του ιξώδους των διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI

Από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 στον Πίνακα 6, φαίνεται ότι η Εξίσωση VTF μπορεί να αποδώσει τη μεταβολή του ιξώδους των διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI συναρτήσει της θερμοκρασίας στον καλύτερο βαθμό.



Εικόνα 30. Διαγράμματα γραμμικής παρεμβολής των αποτελεσμάτων ιξώδους - θερμοκρασίας των διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI

	A	B	T₀	R²
BMPTFSI	-1,25597	671,3368	-175,2070	1
TEGDME/BMPTFSI (1:100)	-0,81599	371,9660	-181,5386	0,9988
TEGDME/BMPTFSI (1:50)	-1,01694	379,7448	-187,9348	0,9986
TEGDME/BMPTFSI (1:10)	-2,38814	837,3494	-123,9458	0,9994
TEGDME/BMPTFSI (1:5)	-2,2462	775,9354	-134,9936	0,9942
TEGDME/BMPTFSI (2:5)	-1,64041	518,9570	-170,9953	0,9998
TEGDME/BMPTFSI (1:2)	-2,01966	652,4799	-149,4859	0,9995
TEGDME/BMPTFSI (1:1)	-3,02002	1106,8189	-89,2294	0,9987

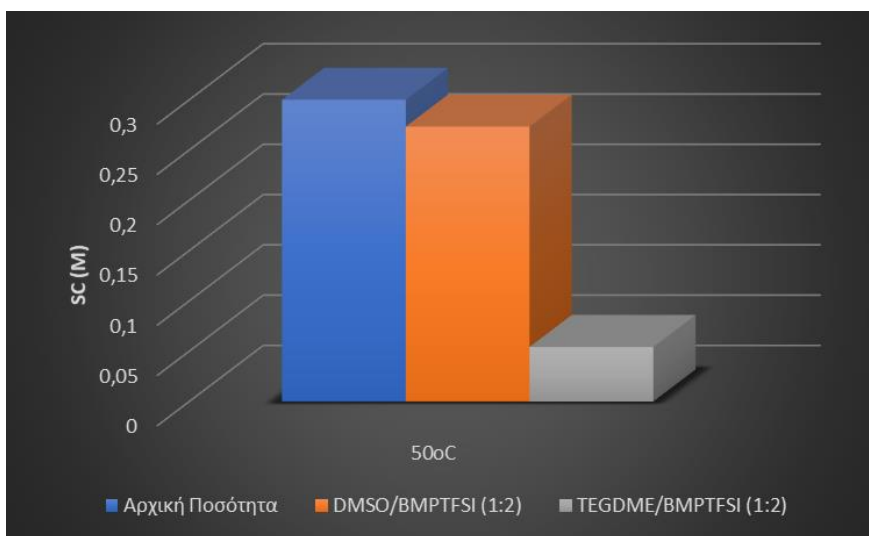
Πίνακας 7. Παράμετροι της εξίσωσης VTF για τον υπολογισμό του ιξώδους των διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI

Από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 στον Πίνακα 7, φαίνεται ότι η Εξίσωση VTF μπορεί να αποδώσει τη μεταβολή του ιξώδους των διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI συναρτήσει της θερμοκρασίας στον καλύτερο βαθμό.

Έχοντας λοιπόν τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναμιξιμότητας και των μετρήσεων αγωγιμότητας και ιξώδους, είμαστε σε θέση να επιλέξουμε την βέλτιστη αναλογία οργανικού διαλύτη – ιοντικού υγρού, καθώς και την ιδανική θερμοκρασία που πρέπει να πραγματοποιηθεί το πείραμα διάλυσης, μέτρησης κυκλικής βολταμετρίας και τέλος το πείραμα ηλεκτρόλυσης. Η αναλογία οργανικού διαλύτη – ιοντικού υγρού που επιλέχθηκε ήταν η 1:2 και ως θερμοκρασία οι 50 °C. Η συγκεκριμένη αναλογία επιλέχθηκε βάση του γεγονότος ότι θέλαμε στο διάλυμα να παραμείνει ως διαλύτης το ιοντικό μας υγρό, καθώς επίσης και των σημαντικών βελτιώσεων που προσδίδει η αναλογία αυτή όσον αφορά το ιξώδες και την αγωγιμότητα. Τέλος, η θερμοκρασία που επιλέχθηκε βασίστηκε στο γεγονός ότι προηγούμενες έρευνες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας είχαν πραγματοποιηθεί στους 100 °C και στους 50 °C, ωστόσο λόγω της πτητικότητας των οργανικών διαλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες, η επιλογή των 50 °C αποτέλεσε μονόδρομο.

3.4 Χημική Ανάλυση

Μετά το πείραμα διάλυσης και την απαραίτητη προεργασία για την χημική ανάλυση των δειγμάτων, προκειμένου να διαπιστωθεί η ποσότητα σκανδίου που διαλύθηκε στα διαλύματα, έγινε σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Στο παρακάτω διάγραμμα αποτυπώνονται η θεωρητική συγκέντρωση σκανδίου εάν όλη η ποσότητα του προστιθέμενου άλατος του σκανδίου διαλυόταν (μπλε στήλη) και η πραγματική συγκέντρωση σκανδίου στα διαλύματα DMSO/BMPTFSI (1:2) (πορτοκαλί στήλη) και TEGDME/BMPTFSI (1:2) (γκρι στήλη).



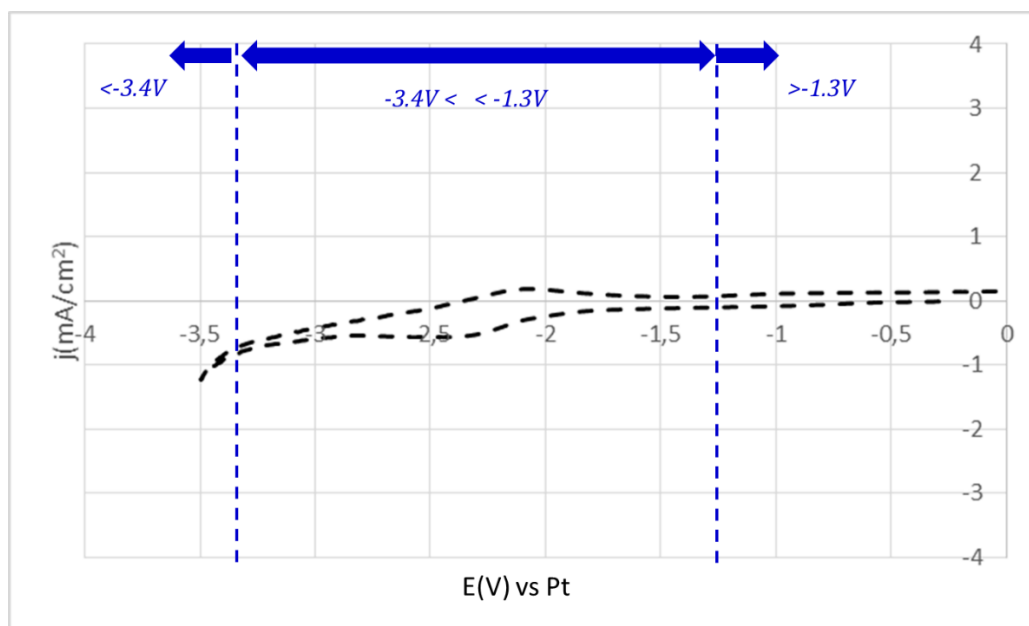
Εικόνα 31. Συγκέντρωση διαλυμένου σκανδίου στα διαλύματα DMSO/BMPTFSI (1:2) και TEGDME/BMPTFSI (1:2)

Είναι εμφανές από το διάγραμμα ότι η προσθήκη DMSO στο ιοντικό υγρό επιτρέπει να διαλυθεί μεγαλύτερη ποσότητα σκανδίου στο διάλυμα σε σύγκριση με το TEGDME. Συγκεκριμένα, στο διάλυμα DMSO/BMPTFSI (1:2) διαλύθηκαν 0,27 M σκανδίου ενώ στο διάλυμα TEGDME/BMPTFSI (1:2) διαλύθηκαν μόλις 0,05 M. Ωστόσο αν και το διάλυμα DMSO/BMPTFSI (1:2) φαίνεται ότι είναι ικανό να διαλύσει το σκάνδιο αποτελεσματικά, συγκριτικά με το καθαρό ιοντικό υγρό η διαλυτική του ικανότητα είναι μικρότερη. Το καθαρό ιοντικό υγρό στους 50 °C μπορεί να διαλύσει έως και 0,5 M σκάνδιο, όπως έχει αναφερθεί, σε αντίθεση με τα 0,27 M που διέλυσε το διάλυμα DMSO/BMPTFSI (1:2).

Συμπερασματικά, το DMSO σε διάλυμα με BMPTFSI παρουσιάζει καλύτερη διαλυτική ικανότητα στο σκάνδιο απ' ότι το TEGDME.

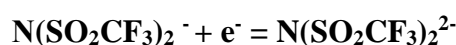
3.5 Κυκλική Βολταμετρία και Αποτελέσματα Πειράματος Ηλεκτρόλυσης

Τα δεδομένα των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας επεξεργάστηκαν με το λογισμικό του ποτενσιοστάτη Keithley.



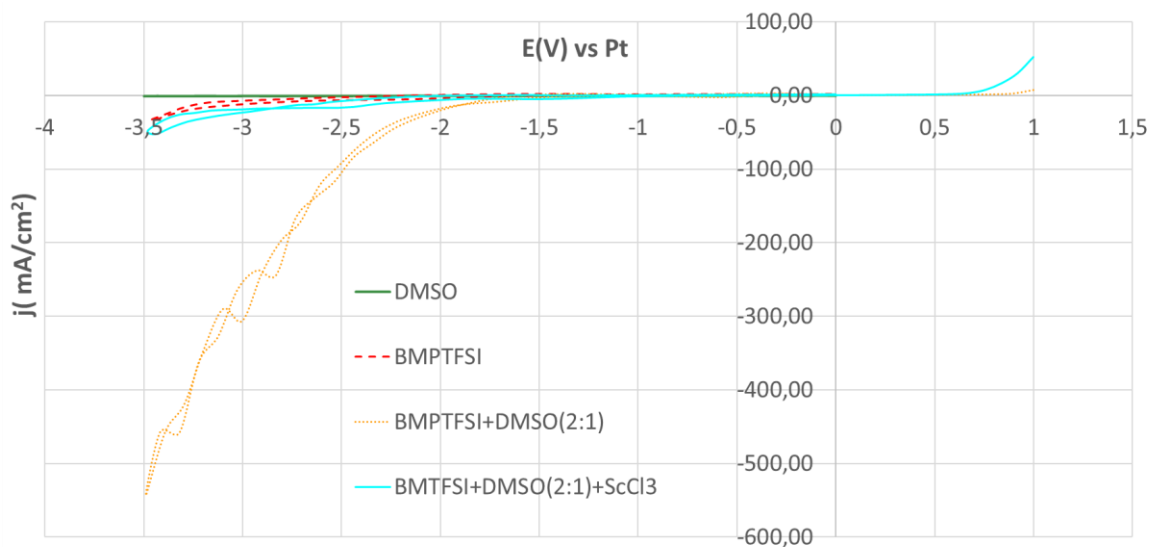
Εικόνα 32. Κυκλική βολταμετρία ιοντικού υγρού BMPTFSI

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, στο κυκλικό βολταμογράφημα του καθαρού ιοντικού υγρού παρατηρούνται τρεις περιοχές. Στην πρώτη περιοχή που οριοθετείται για τιμές δυναμικού $>-1.3\text{V}$ ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt, δεν διακρίνεται καμία κορυφή που να μπορεί να αποδοθεί σε κάποια αντίδραση και το ρεύμα που μετράται (χωρητικό ρεύμα) οφείλεται σε ανεπιθύμητες προσμίξεις, όπως είναι η υγρασία ή το διαλυμένο οξυγόνο. Εν συνεχεία, φαίνεται μια περιοχή μεταξύ των δυναμικών -1.3V έως -3.4V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς στην οποία διακρίνεται μία κορυφή κατά την καθοδική σάρωση δυναμικών, όπως επίσης και μία κορυφή κατά την ανοδική (αντίστροφη) σάρωση. Μια βιβλιογραφική ανασκόπηση κατέληξε στο συμπέρασμα πως οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν, είτε σε ρόφηση – εκρόφηση του ανιόντος TFSI⁻ στο ηλεκτρόδιο εργασίας, είτε σε αναγωγή του TFSI⁻ κατά την καθοδική σάρωση, σύμφωνα με την αντίδραση :



Πρακτικά η ύπαρξη των δύο κορυφών υποδηλώνει σίγουρα το φαινόμενο ρόφησης-εκρόφησης των ιόντων TFSI⁻ στην κάθοδο που είναι πράγματι μια αντιστρεπτή διαδικασία. Σύμφωνα όμως με την βιβλιογραφία δεν μπορεί να αποκλειστεί και η μερική αναγωγή των ιόντων TFSI⁻ στην κάθοδο και η παθητικοποίησή της από τα προϊόντα αναγωγής των ιόντων λόγω του μεγάλου ιξώδους του ιοντικού υγρού που παρεμποδίζει πρακτικά την διάχυση τους από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το ιοντικό υγρό με συνέπεια μετά την πρώτη αναγωγή ιόντων το φαινόμενο να σταματά. Τέλος, σε δυναμικό ίσο με -3.4V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ξεκινά η αναγωγή του κατιόντος, δηλαδή του πυρρολιδινίου και συνεπώς η αποδόμησή του ιοντικού υγρού.

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμογράφημα του καθαρού ιοντικού υγρού, του DMSO και των διαλυμάτων DMSO/BMPTFSI (1:2) και DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃.

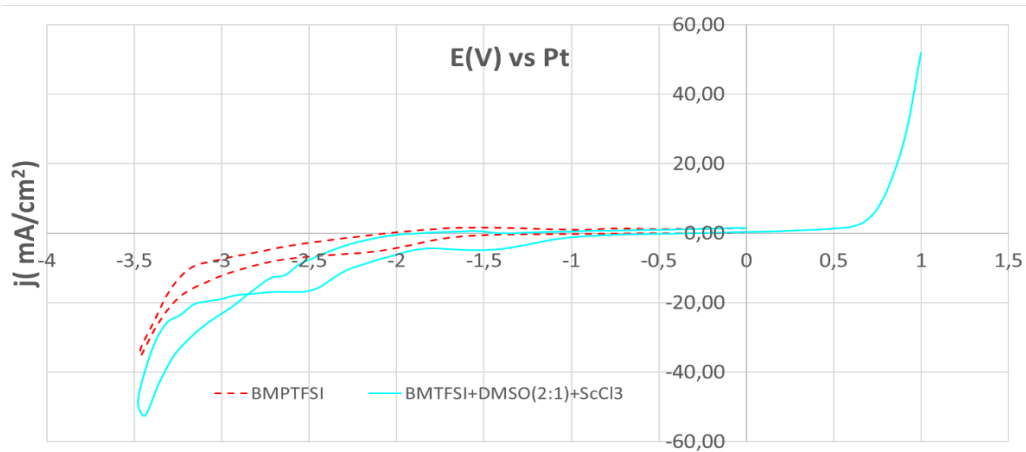


Εικόνα 33. Κυκλικές βολταμετρίες DMSO, BMPTFSI, DMSO/BMPTFSI (1:2) και DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃

Από το παραπάνω βολταμογράφημα επιβεβαιώνεται ότι το DMSO είναι ένας οργανικός διαλύτης με πολύ μικρή αγωγιμότητα όπως έδειξαν και οι σχετικές μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας που διαθέτει ηλεκτροχημική σταθερότητα μεγαλύτερη από αυτή του BMPTFSI. Όταν αραιώνεται το ιοντικό υγρό με το DMSO τότε στην περιοχή καθοδικών δυναμικών περίπου -1,5 V vs Pt παρατηρείται έναρξη εμφάνισης πολύ σημαντικών καθοδικών ρευμάτων. Τα καθοδικά αυτά ρεύματα αποδίδονται στην αναγωγή των ιόντων TFSI⁻ (όπως προαναφέρθηκε παραπάνω) η οποία όμως τώρα λόγω της δραστηκής μείωσης του ιξώδους του διαλύματος δεν οδηγεί σε παθητικοποίηση της καθόδου με συνέπεια η αναγωγική καταστροφή των ιόντων TFSI⁻ να είναι έντονη και το ηλεκτροχημικό παράθυρο του BMPTFSI να μειώνεται σημαντικά. Όταν στο διάλυμα DMSO/BMPTFSI (1:2) γίνεται διάλυση ScCl₃ τότε τα έντονα φαινόμενα αναγωγής των ιόντων TFSI που παρατηρήθηκαν παραπάνω να ξεκινούν σε καθοδικό δυναμικό -1,5 V vs Pt εξαφανίζονται και γίνονται ήπια όπως ακριβώς και στην περίπτωση του καθαρού ιοντικού υγρού BMPTFSI εμφανίζοντας πάλι τα φαινόμενα παθητικοποίησης της καθόδου. Αυτό οφείλεται στην κατανάλωση DMSO για την συμπλοκοποίηση των ιόντων σκανδίου σχηματίζοντας τα σύμπλοκα Sc(DMSO)₆³⁺ (35% του DMSO καταναλώνεται για τον σχηματισμό συμπλόκων σε διάλυμα 0,27M Sc³⁺) που έχει ως συνέπεια :

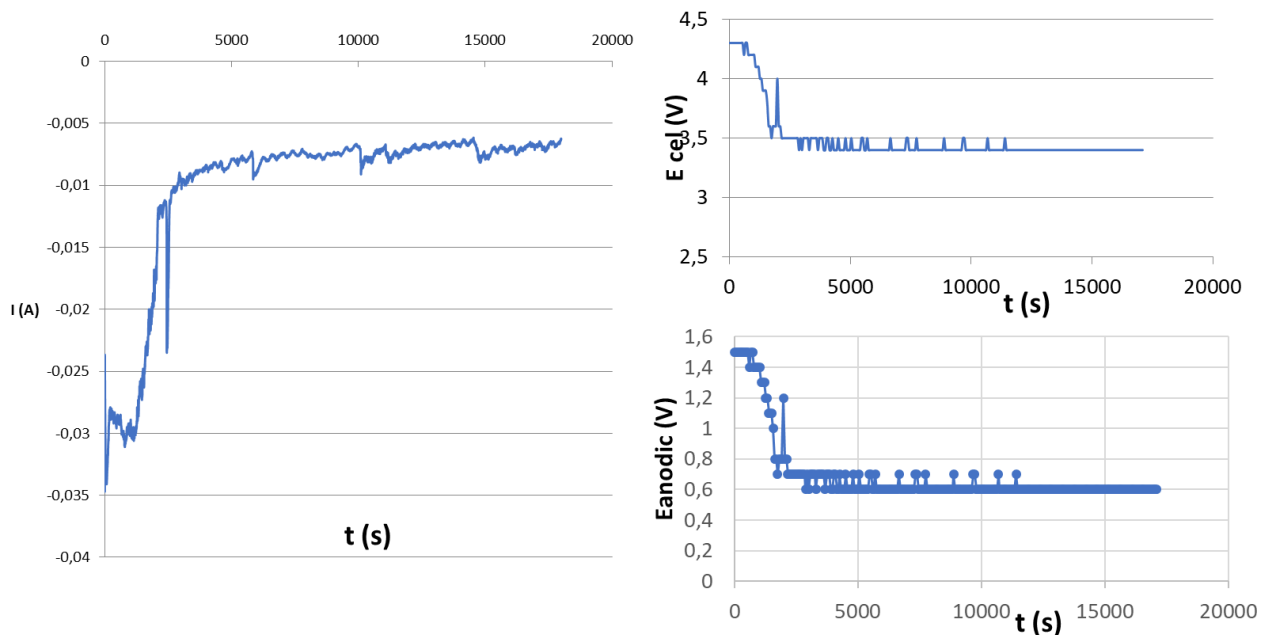
1. την προσθήκη ιόντων μεγάλου μεγέθους στο διάλυμα με προφανή αρνητική επίπτωση στο ιξώδες και την αγωγιμότητά του,
2. την μείωση του ελεύθερου DMSO με συνέπεια η θετική του επίπτωση στο ιξώδες και την αγωγιμότητα του διαλύματος να περιορίζεται.

Αυτή η συμπεριφορά είναι γνωστή στα διαλύματα μετάλλων σε ιοντικά υγρά όπου η διάλυση των αλάτων οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους και μείωση της αγωγιμότητας τους. Τέλος, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα, στα περίπου -2.5V παρατηρείται μια κορυφή στο βολταμογράφημα του διαλύματος $\text{DMSO/BMPTFSI}(1:2)/\text{ScCl}_3$ (Εικόνα 34). Η συγκεκριμένη κορυφή αποδίδεται στην αναγωγή των ιόντων σκανδίου στο καθοδικό ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 34. Κυκλικές βολταμετρίες BMPTFSI και $\text{DMSO/BMPTFSI}(1:2)/\text{ScCl}_3$

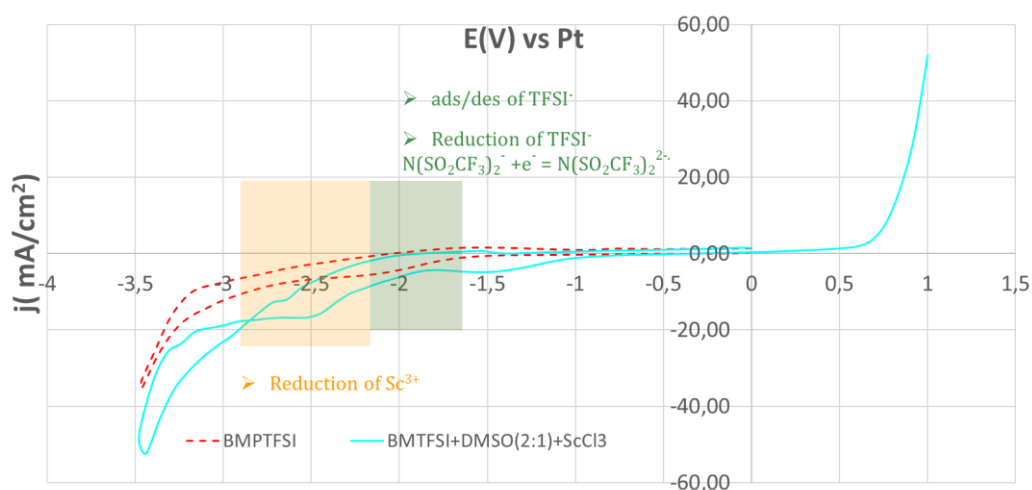
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ρεύματος, του δυναμικού του κελίου και του ανοδικού δυναμικού ως συνάρτηση του χρόνου από το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος $\text{DMSO/BMPTFSI}(1:2)/\text{ScCl}_3$.



Εικόνα 35. Διαγράμματα ρεύματος, τάσης κελίου και ανοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου του πειράματος ηλεκτρόλυσης $\text{DMSO/BMPTFSI}(1:2)/\text{ScCl}_3$

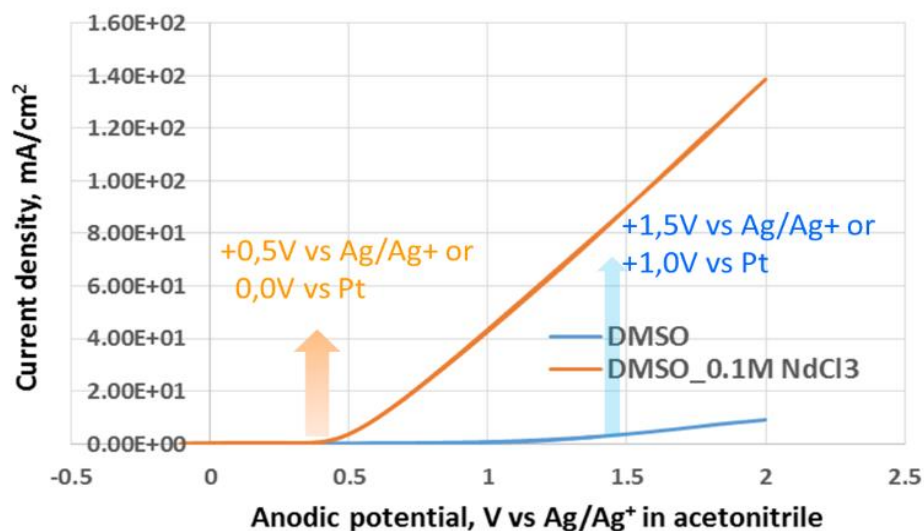
Όπως φαίνεται το σύστημα χρειάζεται περίπου 1 ώρα για να φθάσει σε μόνιμη κατάσταση διαρρέομενο από ρεύμα σταθερής έντασης 6 – 7 mA διατηρώντας σταθερό το καθοδικό δυναμικό στα -2,8V vs Pt. Ταυτόχρονα η τάση του ηλεκτρολυτικού κελιού μειώνεται από 4,3 V στα 3,4 V όπου σε αυτή την τιμή σταθεροποιείται στον υπόλοιπο χρόνο λειτουργίας του κελιού. Για την τιμή ρεύματος που διαρρέει το κελί η τάση αυτή είναι πολύ μεγάλη υποδεικνύοντας την μεγάλη αντίσταση που προβάλλει ο ηλεκτρολύτης στην ροή του ρεύματος. Βεβαίως εάν συγκρίνουμε τον λόγο V_{cell}/I στο πείραμα ηλεκτρόλυσης σε καθαρό διάλυμα BMPTFSI/ScCl₃ (Εικόνα 14) όπου έχει τιμή 175V/mA και στο διάλυμα αυτού του πειράματος DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃ με τιμή 0,52 V/mA προκύπτει ότι η προσθήκη DMSO βελτίωσε σημαντικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη.

Τέλος το ανοδικό δυναμικό κυμάνθηκε την πρώτη ώρα λειτουργίας του κελιού στην περιοχή 1,5V – 0,6V vs Pt σταθεροποιούμενο στην συνέχεια στην τιμή 0,6V vs Pt. Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης στην κάθοδο λαμβάνει χώρα κυρίως η αντίδραση αναγωγής του Sc³⁺ και δευτερευόντως ρόφηση των ανιόντων TFSI⁻ και μερική αναγωγή τους όπως φαίνεται στην Εικόνα 36.

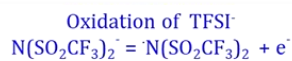
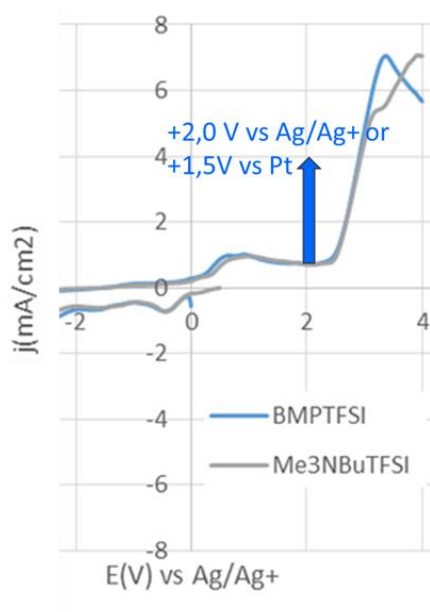


Εικόνα 36. Περιοχές αναγωγής TFSI⁻ (πράσινη) και Sc (πορτοκαλί) στις κυκλικές βολταμετρίες BMPTFSI και DMSO/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃

Στην άνοδο όπου το δυναμικό είναι σταθερό στην τιμή 0,6V vs Pt έχουμε αποκλειστικά την οξείδωση των ιόντων Cl⁻ που λαμβάνει χώρα σε ανοδικά δυναμικά μεγαλύτερα από +0,5 V vs Ag/Ag⁺ ή ≈ 0 V vs Pt όπως φαίνεται στην Εικόνα 37. Στην αρχική περίοδο διάρκειας 1 ώρας όπου το ανοδικό δυναμικό κυμαίνεται στην περιοχή 1,5V – 0,6V vs Pt, εκτός της οξείδωσης των ιόντων Cl⁻ λαμβάνει χώρα και η μερική οξείδωση του DMSO που λαμβάνει χώρα σε ανοδικά δυναμικά μεγαλύτερα από +1,5 V vs Ag/Ag⁺ ή $\approx +1$ V vs Pt όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 37). Η οξείδωση των ανιόντων TFSI⁻ του ιοντικού υγρού λαμβάνει χώρα σε ανοδικά δυναμικά μεγαλύτερα των +2 V vs Ag/Ag⁺ ή $\approx +1,5$ V vs Pt και προφανώς κατά την διάρκεια αυτού του πειράματος ηλεκτρόλυσης δεν οξειδώνονται στην άνοδο (Εικόνα 38).

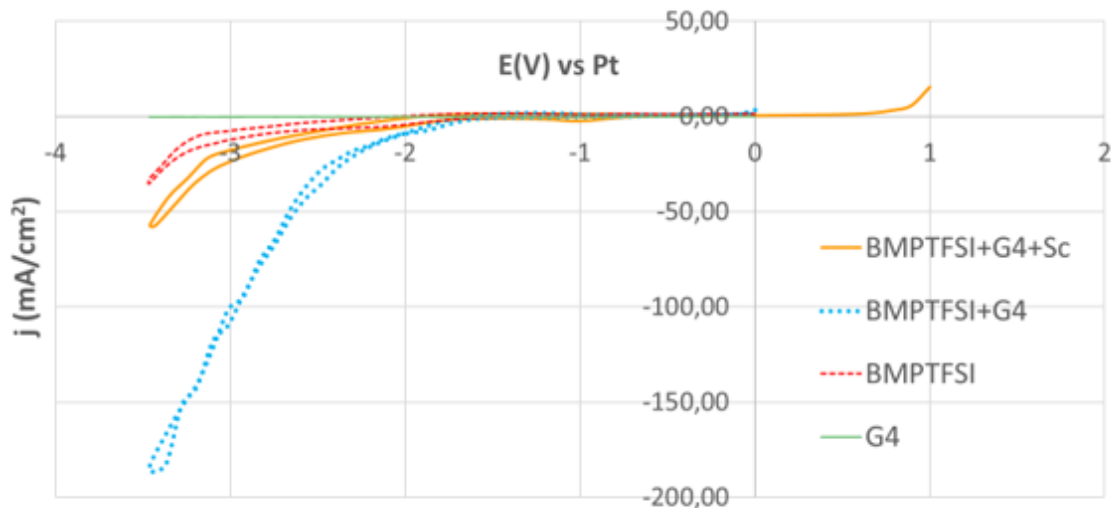


Εικόνα 37. Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ανοδικού δυναμικού του DMSO και DMSO + NdCl₃



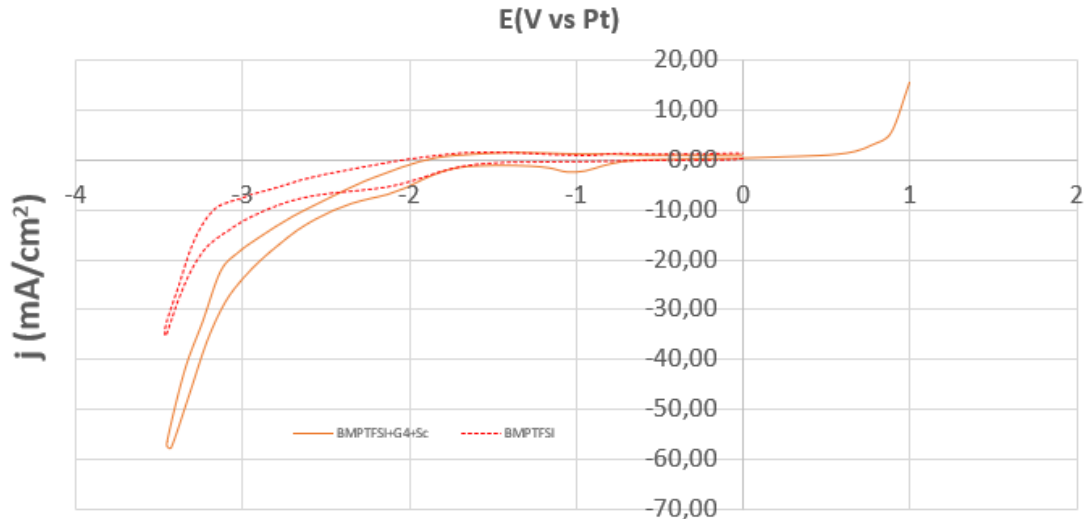
Εικόνα 38. Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ανοδικού δυναμικού του BMPTFSI

Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα του καθαρού ιοντικού υγρού, του TEGDME και των διαλυμάτων TEGDME/BMPTFSI(1:2) και TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃.



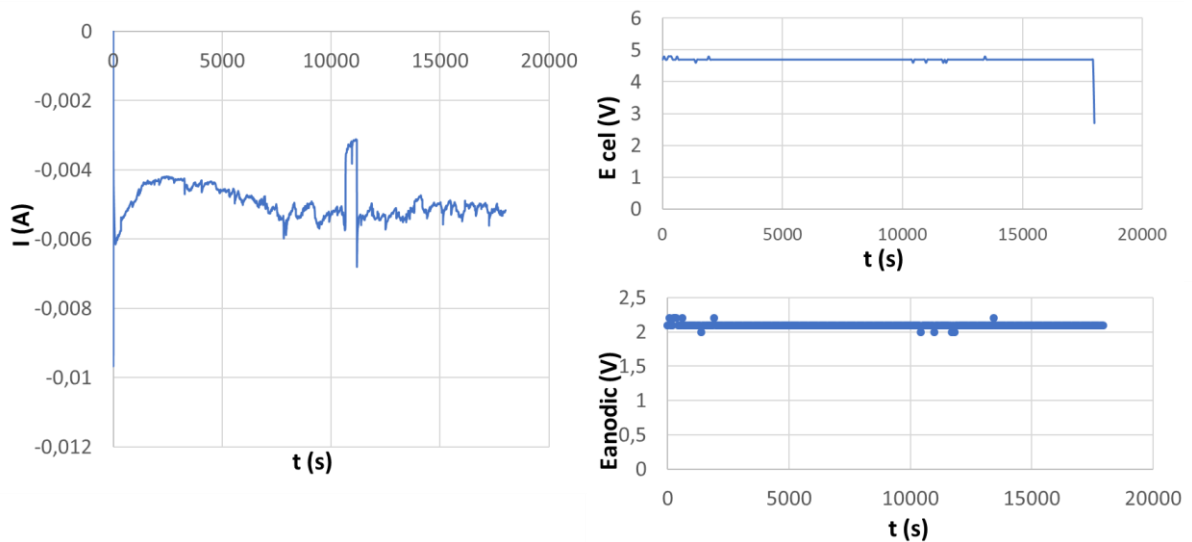
Εικόνα 39. Κυκλικές βολταμετρίες TEGDME, BMPTFSI, TEGDME/BMPTFSI (1:2) και TEGDME/BMPTFSI/(1:2)/ScCl₃

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι δυνατόν να αντληθούν παρόμοια συμπεράσματα όπως στην περίπτωση του DMSO. Αρχικά επιβεβαιώνεται ότι το TEGDME είναι ένας οργανικός διαλύτης με πολύ μικρή αγωγιμότητα που διαθέτει ηλεκτροχημική σταθερότητα μεγαλύτερη από αυτή του BMPTFSI. Με αραιώση του ιοντικού υγρού με το TEGDME, στην περιοχή καθοδικών δυναμικών περίπου -1,5 V vs Pt παρατηρείται έναρξη εμφάνισης πολύ σημαντικών καθοδικών ρευμάτων. Τα καθοδικά αυτά ρεύματα αποδίδονται στην αναγωγή των ιόντων TFSI⁻ η οποία όμως τώρα λόγω της δραστηκής μείωσης του ιξώδους του διαλύματος δεν οδηγεί σε παθητικοποίηση της καθόδου με συνέπεια η αναγωγική καταστροφή των ιόντων TFSI⁻ να είναι έντονη και το ηλεκτροχημικό παράθυρο του BMPTFSI να μειώνεται σημαντικά. Όταν στο διάλυμα TEGDME/BMPTFSI (1:2) γίνεται διάλυση ScCl₃ τότε τα έντονα φαινόμενα αναγωγής των ιόντων TFSI⁻ που παρατηρήθηκαν ότι ξεκινούν σε καθοδικό δυναμικό -1,5V vs Pt εξαφανίζονται και γίνονται ήπια όπως ακριβώς και στην περίπτωση του καθαρού ιοντικού υγρού BMPTFSI εμφανίζοντας πάλι τα φαινόμενα παθητικοποίησης της καθόδου. Αυτό οφείλεται στην κατανάλωση TEGDME για την συμπλοκοποίηση των ιόντων σκανδίου σχηματίζοντας τα αντίστοιχα σύμπλοκα, έχοντας τις ίδιες συνέπειες όπως στην αραιώση του ιοντικού υγρού BMPTFSI με DMSO. Τέλος, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα, στα περίπου -2.2V παρατηρείται μια κορυφή στο βολταμογράφημα του διαλύματος TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃ (Εικόνα 40). Η συγκεκριμένη κορυφή αποδίδεται στην αναγωγή των ιόντων σκανδίου στο καθοδικό ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 40. Κυκλικές βολταμετρικές BMPTFSI και TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ρεύματος, του δυναμικού του κελίου και του ανοδικού δυναμικού ως συνάρτηση του χρόνου από το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃.

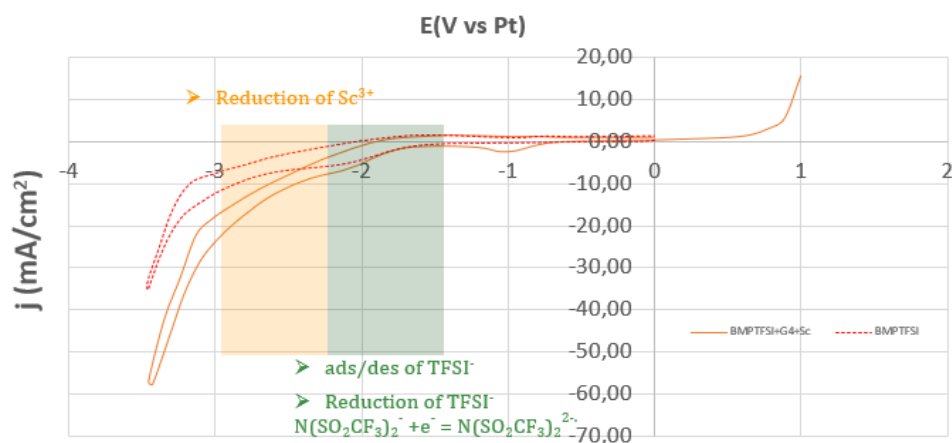


Εικόνα 41. Διαγράμματα ρεύματος, τάσης κελίου και ανοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου του πειράματος ηλεκτρόλυσης TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃

Όπως φαίνεται το σύστημα χρειάζεται περίπου μισή ώρα για να φθάσει σε μόνιμη κατάσταση διαρρέομενο από ρεύμα σταθερής έντασης 5 mA περίπου, διατηρώντας σταθερό το καθοδικό δυναμικό στα -2,6V vs Pt. Ταυτόχρονα η τάση του ηλεκτρολυτικού κελίου παραμένει σταθερή στα 4,8V. Για την τιμή ρεύματος που διαρρέει το κελί η τάση αυτή είναι πολύ μεγάλη υποδεικνύοντας την μεγάλη

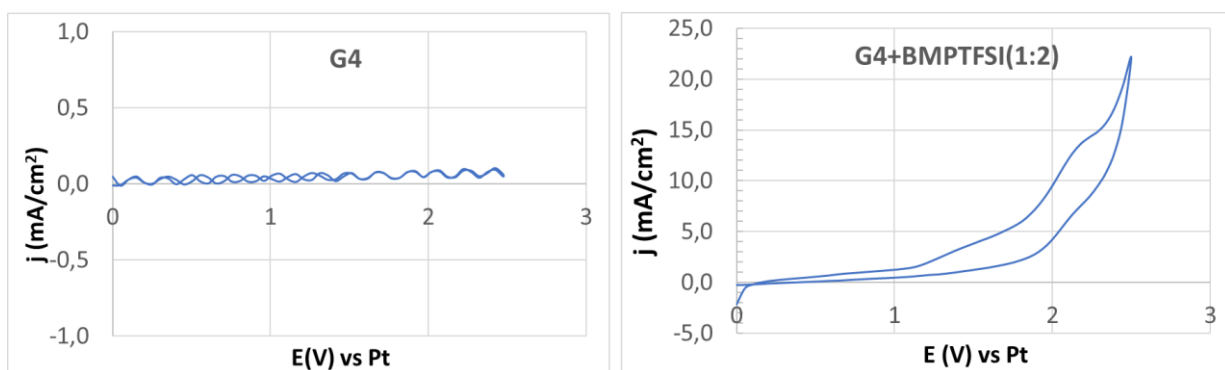
αντίσταση που προβάλλει ο ηλεκτρολύτης στην ροή του ρεύματος. Με σύγκριση του λόγου V_{cell}/I στο πείραμα ηλεκτρόλυσης σε καθαρό διάλυμα BMPTFSI/ScCl₃ (Εικόνα 14) όπου έχει τιμή 175V/mA και στο διάλυμα αυτού του πειράματος TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃ με τιμή 0,96V/mA προκύπτει ότι η προσθήκη TEGDME βελτίωσε σημαντικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη.

Τέλος το ανοδικό δυναμικό κυμάνθηκε σε όλη την διάρκεια λειτουργίας του κελιού στην περιοχή 2,2V vs Pt. Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης στην κάθοδο λαμβάνει χώρα κυρίως η αντίδραση αναγωγής του Sc³⁺ και δευτερευόντως ρόφιση των ανιόντων TFSI⁻ και μερική αναγωγή τους όπως φαίνεται στην Εικόνα 42.



Εικόνα 42. Περιοχές αναγωγής TFSI⁻ (πράσινη) και Sc (πορτοκαλί) στις κυκλικές βολταμετρίες BMPTFSI και TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃

Από την άλλη πλευρά οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη άνοδο περιγράφονται παρακάτω. Αρχικά όπως έχει επισημανθεί, η οξείδωση του χλωρίου ξεκινάει από τα 0V και επομένως είναι αντίδραση που λαμβάνει χώρα από το ξεκίνημα του πειράματος. Ωστόσο στα ανοδικά δυναμικά, πραγματοποιείται και άλλη αντίδραση η οποία οφείλεται πιθανότατα στην οξείδωση του TFSI. Ο ισχυρισμός αυτός δικαιολογείται από το γεγονός ότι το TEGDME με σάρωση σε θετικά δυναμικά δεν παρουσίασε τάση να οξειδώνεται, όπως παρουσιάζεται στο αριστερό διάγραμμα της Εικόνα 43. Αντίθετα στο διάλυμα TEGDME/BMPTFSI (1:2) παρατηρείται οξείδωση του διαλύματος από τα 1,5V περίπου και μετά.



Εικόνα 43. Κυκλικές βολταμετρίες TEGDME (αριστερά) και TEGDME/BMPTFSI (1:2) σε θετικά δυναμικά (δεξιά)

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η απόθεση που προέκυψε μετά το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃.



Εικόνα 44. Απόθεση πειράματος ηλεκτρόλυσης TEGDME/BMPTFSI(1:2)/ScCl₃

Μετά το πέρας του πειράματος ηλεκτρόλυσης έγιναν αρκετές εκπλύσεις της καθόδου με ακετόνη προκειμένου να καθαριστεί σε όσο το δυνατόν καλύτερο βαθμό η απόθεση. Στην παραπάνω εικόνα είναι εμφανές ότι από το σημείο που η κάθοδος ήταν βυθισμένη στο διάλυμα έχει πραγματοποιηθεί απόθεση. Μετά τις εκπλύσεις παρατηρήθηκε ότι η απόθεση είχε ασπρίσει επιβεβαιώνοντας την θεωρία περί αναγωγής του σκανδίου, καθώς σε επαφή με την ατμόσφαιρα το σκάνδιο οξειδώνεται ακαριαία σε οξείδιο του σκανδίου (Sc₂O₃). Επίσης, είναι εμφανές ότι υπάρχουν επιμολύνσεις, που όπως έχει σχολιαστεί προηγουμένως πιθανότατα πρόκειται για TFSI⁻, του οποίου η αναγωγή έλαβε χώρα πριν την αναγωγή του σκανδίου.

4 Συμπεράσματα

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο αποτελεί τον επίλογο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, στην οποία διερευνήθηκε η ηλεκτροχημική παραγωγή του σκανδίου από διαλύματα ιοντικών υγρών.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την μελέτη της συγκεκριμένης Διπλωματικής Εργασίας είναι :

- Οι οργανικοί διαλύτες DMSO και TEGDME είναι πλήρως αναμίξιμοι σε οποιαδήποτε αναλογία με το ιοντικό υγρό BMPTFSI.
- Το DMSO και το TEGDME μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητα και να ελαττώσουν το ιξώδες του ιοντικού υγρού BMPTFSI.
- Η προσθήκη τους στο ιοντικό υγρό επιταχύνει την προσρόφηση του TFSI⁻ και την αναγωγή του στην κάθοδο, ελαττώνοντας έτσι το εύρος του ηλεκτροχημικού παραθύρου του BMPTFSI.
- Η προσθήκη DMSO και TEGDME επηρεάζει την διαλυτότητα του ScCl₃ στο ιοντικό υγρό, αν και απαιτείται περαιτέρω έρευνα στο συγκεκριμένο κομμάτι.
- Το DMSO και το TEGDME δημιουργούν σύμπλοκα με το σκάνδιο, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να αναιρούνται οι ιδιότητες που προσδίδουν στο ιοντικό υγρό όσον αφορά το ιξώδες και την αγωγιμότητα.
- Η παρουσία διαλυμένου ScCl₃ στα διαλύματα DMSO/BMPTFSI και TEGDME/BMPTFSI επιβραδύνει την προσρόφηση του TFSI⁻ και την αναγωγή του στην κάθοδο, χωρίς ωστόσο να εξαλείφεται το συγκεκριμένο φαινόμενο.
- Μεταλλικό σκάνδιο ανάγεται στην κάθοδο και στις δύο περιπτώσεις. Απαιτείται παρ'όλα αυτά περαιτέρω χαρακτηρισμός για να επιβεβαιωθεί.

5 Βιβλιογραφία

- Anand, S., Rao, K. S., & Jena, P. K. (1983). *PRESSURE LEACHING OF COPPER CONVERTER SLAG USING The composition of the copper converter slag used for the present studies is shown in Table 1 . All chemicals used were of reagent grade . Leaching ex- periments were carried o u t in a 10-litre capacity ve. 10, 305–312.*
- Bando, Y., Katayama, Y., & Miura, T. (2007). Electrodeposition of palladium in a hydrophobic 1-n-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 53(1), 87–91.
- Borisenko, N., Zein El Abedin, S., & Endres, F. (2008). Electrodeposition from Ionic Liquids. In *Electrodeposition from Ionic Liquids*.
- Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(4), 365–386.
- Bourbos, E., Giannopoulou, I., Karantonis, A., Paspaliaris, I., & Panias, D. (2015). Electrodeposition of Rare Earth Metals from Ionic Liquids. *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*, 199–207.
- Chassé, M., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., & Calas, G. (2016). Scandium speciation in a world-class lateritic deposit. *Geochemical Perspectives Letters*, 105–114.
- Davris, P., Balomenos, E., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2018). Developing new process for selective extraction of rare earth elements from bauxite residue based on functionalized ionic liquids. *Minerals, Metals and Materials Series, Part F4*, 149–156.
- Fiorito, P. A., Alves, W. A., Bazito, F. F. C., Haber, F. El, Froyer, G., de Torresi, S. I. C., & Torresi, R. M. (2008). Characterization of anodic silicon oxide films grown in room temperature ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 53(25), 7396–7402.
- Fujii, S., Tsubaki, S., Inazu, N., Suzuki, E., & Wada, Y. (2017). Smelting of scandium by microwave irradiation. *Materials*, 10(10), 1–7.
- Harata, M., Nakamura, T., Yakushiji, H., & Okabe, T. H. (2012). Production of scandium and Al–Sc alloy by metallothermic reduction. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 117(2), 95–99.
- Harata, Masanori, Nakamura, T., Yakushiji, H., & Okabe, T. H. (n.d.). *Production of Scandium and Al-Sc Alloy Production of Scandium and Al-Sc Alloy*. 1–18.
- Iain, S., Chassé, M., Iain, S., Chassé, M., William, S., & Encyclopedia, M. W. (2019). Encyclopedia of Geochemistry. *Elements*, 15(2), 137–138.
- Jin, H., O'Hare, B., Dong, J., Arzhantsev, S., Baker, G. A., Wishart, J. F., ... Maroncelli, M. (2008). Physical properties of ionic liquids consisting of the 1-butyl-3- methylimidazolium cation with various anions and the

- bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion with various cations. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(1), 81–92.
- Kaya, Ş., Dittrich, C., Stopic, S., & Friedrich, B. (2017). Concentration and Separation of Scandium from Ni Laterite Ore Processing Streams. *Metals*, 7(12), 557.
- Kaya, Ş., Yagmurlu, B., Dittrich, C., & Friedrich, B. (2017). Potential of Scandium Supply from Ores and Industrial Products in the Near Future. *2nd European Rare Earth Resources Conference*.
- Lazidou, D., Mastrogeorgopoulos, S., & Panayiotou, C. (2019). Thermodynamic characterization of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 10–21.
- Liu, Z., Zong, Y., Li, H., & Zhao, Z. (2018). Characterization of scandium and gallium in red mud with Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA). *Minerals Engineering*, 119(30), 263–273.
- Marie, J., & Mchem, H. (2013). *IONOMETALLURGY:THE PROCESSING OF METALS USING IONIC LIQUIDS*. (April).
- Markevich, E., Sharabi, R., Borgel, V., Gottlieb, H., Salitra, G., Aurbach, D., ... Schmidt, M. A. (2010). In situ FTIR study of the decomposition of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid during cathodic polarization of lithium and graphite electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2687–2696.
- Ochsenkühn-Petropoulou, M. T., Hatzilyberis, K. S., Mendrinos, L. N., & Salmas, C. E. (2002). Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(23), 5794–5801.
- Shamsipur, M., Beigi, A. A. M., Teymouri, M., Pourmortazavi, S. M., & Irandoust, M. (2010). Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Journal of Molecular Liquids*, 157(1), 43–50.
- Sharma, A., Zhang, Y., Gohndrone, T., Oh, S., Brennecke, J. F., McCready, M. J., & Maginn, E. J. (2017). How mixing tetraglyme with the ionic liquid 1-n-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide changes volumetric and transport properties: An experimental and computational study. *Chemical Engineering Science*, 159, 43–57.
- Tachikawa, N., Serizawa, N., Katayama, Y., & Miura, T. (2008). Electrochemistry of Sn(II)/Sn in a hydrophobic room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 53(22), 6530–6534.
- Wang, J., Miao, X., Fengzhao, Q., Ren, C., Yang, Z., & Wang, L. (2013). Enzymatic and reductive triggered hydrogelation of peptide-based gelators combined with alginate gel. *RSC Advances*, 3(207890), 16739–16746.

- Wang, W., Pranolo, Y., & Cheng, C. Y. (2011). Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 100–108.
- Williams-Jones, A. E., & Vasyukova, O. V. (2018). The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter. *Economic Geology*, 113(4), 973–988.
- Yamagata, M., Tachikawa, N., Katayama, Y., & Miura, T. (2007). Electrochemical behavior of several iron complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3317–3322.
- Μαρούλης, Α. Ι., Χατζηαντωνίου, Κ., & Αγγελική, Τ. (n.d.). *Εναλλακτικοί Διαλύτες , ιοντικοί Διαλύτες*. 1–10.