

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Χρήστος Μπιτσάνης

Ιούνιος 2021

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Εισαγωγή | 1 |
| 1.1 | Ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας | 2 |
| 1.1.1 | Δομή και ιδιότητες των υπερπυκνωτών | 3 |
| 1.2 | Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών | 6 |
| 1.2.1 | Γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση | 6 |
| 1.2.2 | Μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας | 8 |
| 1.2.3 | Μέθοδος της εμπέδησης | 11 |
| 1.2.4 | Διάκριση Ηλεκτροδίων | 13 |
| 2 | Σύνθεση ηλεκτροδίων μεταλλικών αφρών | 17 |
| 2.1 | Ηλεκτροχημική σύνθεση μεταλλικών αφρών | 17 |
| 2.2 | Πειραματικό Μέρος | 18 |
| 2.2.1 | Σύνθεση αφρού νικελίου | 18 |
| 2.2.2 | Σύνθεση αφρού χαλκού | 18 |
| 2.2.3 | Σύνθεση αφρού χαλκού-σιδήρου | 19 |
| 2.3 | Αποτελέσματα | 19 |
| 2.3.1 | Αφρός νικελίου | 19 |
| 2.3.2 | Αφρός χαλκού | 24 |
| 2.3.3 | Αφρός χαλκού-σιδήρου | 25 |

| | |
|---|-----------|
| 3 Ηλεκτρόδιο πολυανιλίνης: ηλεκτροπολυμερισμός σε διαφορετικά υποστρώματα | 29 |
| 3.1 Ιδιότητες αγώγιμων πολυμερών | 29 |
| 3.1.1 Αγωγιμότητα πολυμερών | 29 |
| 3.1.2 Ηλεκτροχημική διεργασία πρόσμιξης | 31 |
| 3.1.3 Ετεροκυκλικά αγώγιμα πολυμερή | 31 |
| 3.1.4 Πολυανιλίνη | 32 |
| 3.1.5 Μηχανισμός οξειδοαναγωγής αγώγιμων πολυμερών | 33 |
| 3.2 Πειραματικό Μέρος | 35 |
| 3.3 Σύνθεση της πολυανιλίνης | 35 |
| 3.3.1 Ηλεκτροπολυμερισμός ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου . . . | 35 |
| 3.3.2 Ηλεκτροπολυμερισμός ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο νικελίου | 37 |
| 3.3.3 Ηλεκτροπολυμερισμός ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο αφρού νικελίου . . | 39 |
| 4 Ηλεκτρόδιο οξειδίων του μαγγανίου: σύνθεση, μελέτη και χωρητικές ιδιότητες | 41 |
| 4.1 Ιδιότητες των ενώσεων του μαγγανίου | 41 |
| 4.1.1 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μαγγανίου | 41 |
| 4.1.2 Δισθενές μαγγάνιο Mn(II) | 42 |
| 4.1.3 Τρισθενές μαγγάνιο Mn(III) | 42 |
| 4.1.4 Τετρασθενές μαγγάνιο Mn(IV) | 43 |
| 4.1.5 Εξασθενές Mn(VI) και επτασθενές Mn(VII) μαγγάνιο | 43 |
| 4.1.6 Ηλεκτρόδιο διοξειδίου μαγγανίου σε μπαταρίες και υπερπυκνωτές | 44 |
| 4.1.7 Ηλεκτροχημική σύνθεση MnO ₂ | 45 |
| 4.2 Πειραματικό Μέρος | 45 |
| 4.2.1 Ηλεκτροχημική μελέτη | 45 |

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.2.2 | Χωρητικά χαρακτηριστικά | 46 |
| 4.3 | Ηλεκτροχημική μελέτη σε ηλεκτρόδιο γραφίτη | 46 |
| 5 | Ηλεκτρόδιο οξειδίων του μολυβδαινίου: σύνθεση, μελέτη και χωρητικές ιδιότητες | 57 |
| 5.1 | Εισαγωγή | 57 |
| 5.1.1 | Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μολυβδαινίου | 57 |
| 5.1.2 | Ιδιότητες ενώσεων του μολυβδαινίου | 58 |
| 5.2 | Πειραματικά αποτελέσματα | 59 |
| 5.2.1 | Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα γραφίτη | 59 |
| 5.2.2 | Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα υφάσματος άνθρακα | 61 |
| 5.2.3 | Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα αφρού νικελίου | 63 |
| 5.2.4 | Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα | 67 |
| 6 | Συμπεράσματα | 75 |

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας αποτέλεσε πολύ σημαντικό, αν όχι, το σημαντικότερο γεγονός στα πλαίσια της απόκτησης του διπλώματός μου. Από την στιγμή που την ανέλαβα μέχρι και την συγγραφή της, η διαδικασία έμοιαζε περισσότερο με ένα ταξίδι μέσα στην επιστήμη και την δοκιμή της φύσης. Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου που με την υποστήριξη τους μου έδωσαν την δυνατότητα να πραγματοποιήσω αυτό το ταξίδι και είμαι ευγνώμων που είχα δίπλα μου τον καθηγητή μου, Αντώνη Καραντώνη, να με παροτρύνει, να με συμβουλεύει, να με διδάσκει και τέλος να με παιδαγωγεί σε όλη αυτή την πορεία. Χωρίς αυτόν το ταξίδι θα ήταν απλώς μια διαδρομή, τον ευχαριστώ βαθύτατα.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ και στον Βασίλη Κωνσταντόπουλο που με την εμπειρία του και την παρότρυνσή του συνέβαλε σημαντικά στα αποτελέσματα αυτής της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και η μελέτη ηλεκτροδίων με υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας για την εφαρμογή τους σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές.

Η σύνθεση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Η κύρια τεχνική που αξιοποιήθηκε ήταν η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας αλλά χρησιμοποιήθηκε επίσης η γαλβανοστατική και η ποτενσιοστατική μέθοδος. Επιπλέον, εκτός από την σύνθεση των διαφόρων υλικών δόθηκε σημασία στο υπόστρωμα στο οποίο λαμβάνει χώρα η σύνθεση, επηρεάζοντας έτσι την μορφολογία της επιφάνειας και την σταθερότητα των ηλεκτροδίων.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην μορφολογία της επιφάνειας που προκύπτει ανάλογα με την μέθοδο και τις συνθήκες της σύνθεσης. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η σύνθεση της πολυανιλίνης (PAni) σε σύρμα μικρής διατομή λευκοχρύσου και η δημιουργία αφρού μετάλλων με έμφαση το νικέλιο.

Επιπλέον, μελετήθηκαν δύο υποσχόμενα μεταλλικά οξειδία αυτό του μαγγανίου και αυτό του μολυβδενίου. Τα οξειδία του μαγγανίου χρησιμοποιούνται ως υλικά για την ανάπτυξη του θετικού ηλεκτροδίου, δηλαδή του ηλεκτροδίου που κατά την εκφόρτιση του πυκνωτή ανάγεται. Τα οξειδία του μολυβδενίου χρησιμοποιούνται ως υλικά για την ανάπτυξη του αρνητικού ηλεκτροδίου, δηλαδή του ηλεκτροδίου που κατά την εκφόρτιση του πυκνωτή οξειδώνεται. Και τα δύο υλικά συντέθηκαν σε διάφορα υποστρώματα, όπως τα ανθρακονήματα και το ανοξειδωτο ατσάλι. Στα οξειδία του μολυβδενίου δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση καθώς αποτελούν ένα υποσχόμενο υλικό για την ανάπτυξη των αρνητικών ηλεκτροδίων, τα οποία σαν κατηγορία είναι σημαντικά πιο περιορισμένη ως προς τις διαθέσιμες επιλογές.

Μετά τη σύνθεση των ηλεκτροδίων, ακολουθεί χαρακτηρισμός τους με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, με καμπύλες φόρτισης - εκφόρτισης αλλά και με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται για αυτό τον σκοπό περιορίζονται σε υδατικά διαλύματα, καθώς ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι επικεντρωμένος στα υλικά των ηλεκτροδίων.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη τόσο του θετικού όσο και του αρνητικού ηλεκτροδίου

ενός υπερπυκνωτή. Μάλιστα, οι συνθήκες σύνθεσης και η μορφή της επιφάνειας τους, μπορεί να δώσει μεγάλες τιμές ειδικής χωρητικότητας, καθιστώντας τα υλικά που θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στην κατασκευή υπερπυκνωτών.

ABSTRACT

The scope of the present study is the synthesis and study of high specific capacity electrodes for their application in electrochemical supercapacitors.

The composition of the electrodes was realized with electrochemical methods. The main method used was that of cyclic voltammetry. Galvanostatic and potentiostatic synthesis was also used. The effect of the substrate was also taken into account since it is crucial for the morphology and the stability of the electrodes.

The morphology of the electrode depends on the method used and the preparation parameters. For this reason, the synthesis of polyaniline (PAni) has been studied on small platinum disk electrodes as well as the construction of nickel foams.

Two promising metal oxides have been used also, those of manganese and molybdenum. Manganese oxides are used for the construction of the positive electrode, that is, the electrode working as a cathode (is reduced) during discharge. Molybdenum oxides are used for the construction of the negative electrode, that is, the electrode working as an anode (is oxidized) during discharge. Those materials have been composed on different substrates such as carbon fibers and stainless steel. A special emphasis has been given of molybdenum oxides because they seem as promising materials of negative electrodes, a category with limiting choices of materials.

The capacitive properties of the electrodes were characterized by the method of cyclic voltammetry, charge - discharge and electrochemical impedance spectroscopy. Only aqueous electrolytes have been used since the scope of this work was focused on the electrode materials.

In conclusion, transition metal oxides can be used for the construction of both positive and negative supercapacitor electrodes. The composition parameters and the surface morphology result in high values of specific capacitance, allowing the used of these materials for electrochemical energy storage.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και πιο βιώσιμες μορφές ενέργειας έχει οδηγήσει στην απαίτηση για την ενεργειακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα. Σε αυτή την ανάγκη, οι ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη λύση. Η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας σε χημικά συστήματα βρήκε την πρώτη της εφαρμογή στα γαλβανικά κελιά και στην συνέχεια στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

Από το 1957 και μετά, αναπτύχθηκε μια καινούργια ηλεκτροχημικά αναστρέψιμη συσκευή αποθήκευσης ενέργειας. Οι συσκευές αυτές αξιοποιούν την διπλή στοιβάδα που σχηματίζεται σε κάθε εμβαπτιζόμενο ηλεκτρόδιο, φορτίζοντάς και αποφορτίζοντάς την. Ο συνδυασμός του παραπάνω φαινομένου με υλικά που διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως ο ενεργός άνθρακας έδωσαν συσκευές με πολύ μεγάλες χωρητικότητες (δεκάδες φάρντ ανά γραμμάριο υλικού) και ονομάστηκαν υπερπυκνωτές. Ο συνδυασμός του παραπάνω με δράσεις οξειδοαναγωγής και ηλεκτρορόφησης οδήγησε στην δημιουργία των ψεύδο-πυκνωτών.

Τα ηλεκτροχημικά αυτά συστήματα, λόγω της ικανότητάς τους να αποθηκεύουν μεγάλη ποσότητα φορτίου, παρουσιάζουν μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα, ενώ το γεγονός πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολλούς κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης ($10^5 \sim 10^6$) τα καθιστά σημαντική λύση για πολλές σύγχρονες εφαρμογές.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η αιολική και η ηλιακή δεν αποδίδουν ενέργεια συνεχώς. Η ιδιομορφία αυτή απαιτεί την αποθήκευση της ενέργειας που παράγεται για την μετέπειτα αξιοποίησή της όταν η ζήτηση το απαιτεί. Επιπλέον, τα ηλεκτρικά οχήματα παρουσιάζουν μεγάλες απαιτήσεις σε ρεύμα κατά την επιτάχυνση και μεγάλες ποσότητες ρεύματος κατά την επιβράδυνσή τους παράγονται. Οι μπαταρίες των οχημάτων αυτών μπορούν να υποβοηθηθούν από υπερπυκνωτές, οι οποίοι μπορούν να αποδώσουν μεγάλα φορτία κατά την εκκίνηση, επιτρέποντας στην μπαταρία να λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες, ενώ επιπλέον, επιτρέπουν και την ταχύτατη φόρτισή τους από το ρεύμα που παράγεται κατά την επιβράδυνση.

1.1 Ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας

Η πρώτη ηλεκτροχημική πηγή ενέργειας κατασκευάστηκε το 1800 από τον ιταλό φυσικό Αλεσάντρο Βόλτα. Ουσιαστικά πρόκειται για την πρώτη μπαταρία, η οποία αποτελείται από πολλά κελιά στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο δημιουργώντας μία στήλη.

Το 1838 γίνεται η ανακάλυψη του πρώτου κελιού καυσίμου από τον Sir William Robert Grove.

Η αρχή λειτουργίας των κελιών καυσίμου είναι ίδια με αυτή των μπαταριών ή πιο σωστά των γαλβανικών κελιών. Και στις δύο περιπτώσεις λαμβάνει χώρα μία οξειδω-αναγωγική αντίδραση. Προκειμένου να εκμεταλλευτούμε την αυθόρμητη δράση της ανταλλαγής των ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων, απομακρύνουμε τα αντιδρώντα μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι τα δύο ηλεκτρόδια. Για να λάβει χώρα η αυθόρμητη αντίδραση μεταξύ των απομακρυσμένων αντιδρώντων, πρέπει να εξασφαλιστούν δύο οδοί. Η μία οδός αφορά τα ηλεκτρόνια και επομένως φέρνουμε σε ηλεκτρική επαφή τα αντιδρώντα μέσω ενός αγωγού όπως είναι τα μέταλλα (π.χ. καλώδιο) και η δεύτερη οδός αφορά τα ιόντα, οπότε χρησιμοποιείται ένας ιοντικός αγωγός όπως είναι οι ηλεκτρολύτες. Η διαφορά των κελιών καυσίμων από τα γαλβανικά κελιά βρίσκεται στα αντιδρώντα. Στις μπαταρίες το αντιδρών βρίσκεται συνήθως πάνω στο ηλεκτρόδιο σε στερεά μορφή ή αποτελεί και το ίδιο το ηλεκτρόδιο, το αποτέλεσμα αυτού είναι η παύση λειτουργίας της μπαταρίας μετά την κατανάλωση της πεπερασμένης ποσότητας του αντιδρώντος. Από την άλλη μεριά, τα κελιά καυσίμου χρησιμοποιούν τα ηλεκτρόδια ως θέσεις που λαμβάνει χώρα η οξειδω-αναγωγική αντίδραση και τα αντιδρώντα (που είναι συνήθως αέρια) τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια με σκοπό να αντιδράσουν. Επομένως, γίνεται αντιληπτό πως μία μπαταρία έχει περιορισμένο χρόνο ζωής, ο οποίος καθορίζεται από το ίδιο το υλικό της μπαταρίας. Ενώ, ένα κελί καυσίμου λειτουργεί και παράγει ενέργεια όσο τροφοδοτείται με καύσιμο (αντιδρώντα) [1].

Το 1859 κατασκευάστηκε και η πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία από τον Γάλλο φυσικό Gaston Planté. Πρόκειται για την γνωστή μας μπαταρία μολύβδου-οξέως, οι οποίες χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα στα αυτοκίνητα με κινητήρα εσωτερικής καύσεως για την εκκίνηση του κινητήρα αλλά και σαν βοηθητική παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λειτουργούν όπως οι συμβατικές μπαταρίες όταν εκφορτίζονται. Δηλαδή, κατά την λειτουργία τους - εκφόρτιση τους- τα αντιδρώντα των ηλεκτροδίων καταναλώνονται και μετατρέπονται σε άλλες χημικές ενώσεις. Η διαφορά είναι ότι οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιστρεπτές και επομένως φορτίζοντας αυτές τις μπαταρίες καθιστούμε το γαλβανικό κελί ηλεκτρολυτικό προσφέροντάς του ρεύμα. Η διαδικασία αυτή - φόρτιση- έχει σαν αποτέλεσμα την αντίστροφη δράση της εκφόρτισης και την δημιουργία ξανά των αντιδρώντων από τα προϊόντα. Ύστερα από τη φόρτιση, η επαναφορτιζόμενη μπαταρία είναι έτοιμη να λειτουργήσει ξανά σαν γαλβανικό κελί.

Αν και οι πυκνωτές ανακαλύφθηκαν νωρίτερα από τις μπαταρίες (1745, Ewald Georg von Kleist), ακόμη και μέχρι τις μέρες μας χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά στοιχεία στα

1.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ηλεκτρονικά κυκλώματα. Η βασική αρχή λειτουργίας των πυκνωτών είναι η αποθήκευση φορτίου. Σε αντίθεση με τα γαλβανικά κελιά όπου η αποθήκευση φορτίου γίνεται μέσω της ανταλλαγής των ηλεκτρονίων από το ένα χημικό είδος στο άλλο, στους πυκνωτές το φορτίο αποθηκεύεται σαν περίσσεια και έλλειμμα ηλεκτρονίων στο υλικό των πλακών του πυκνωτή. Οι δύο αντίθετα φορτισμένες πλάκες δεν πρέπει να έρθουν σε ηλεκτρική επαφή αφού κάτι τέτοιο θα οδηγούσε στην αυθόρμητη κίνηση των ηλεκτρονίων από περιοχές που υπάρχει συσσώρευση (υψηλό δυναμικό) σε περιοχές με έλλειψη (χαμηλό δυναμικό). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται υλικά που είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, και ονομάζονται διηλεκτρικά, στην αρχή ο αέρας και το γυαλί και στην συνέχεια με την ανάπτυξη της τεχνολογίας πιο σύνθετα υλικά όπως χαρτί εμποτισμένο με λάδι. Από το 1896, με την εφεύρεση των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών, άρχισε η χημεία να αποτελεί μέρος της μελέτης αλλά και της έρευνας των πυκνωτών. Πλέον, σε αυτά τα είδη πυκνωτών, το διηλεκτρικό αποτελεί το οξειδίο της επιφάνειας της ίδιας της πλάκας του πυκνωτή, με αποτέλεσμα η απόσταση των πλακών να είναι μερικά μικρά του μέτρου. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται μέταλλα που σχηματίζουν μη αγωγίμα οξειδία, δηλαδή τα παθητικοποιούν, οι πλάκες αυτές λειτουργούν ως άνοδοι ενώ το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που προστίθεται λειτουργεί ως κάθοδος. Το 1957 η εξέλιξη των πυκνωτών πήγε ένα βήμα παραπέρα από τον (H. Becker). Ο Becker χωρίς να το γνωρίζει κατασκεύασε τον πρώτο ηλεκτροχημικό πυκνωτή διπλού στρώματος (electrochemical double-layer capacitor - EDLC), γνωστοί και ως υπερπυκνωτές. Στον πυκνωτή του Becker, η μια πλάκα ήταν ο πορώδης άνθρακας ενώ η άλλη πλάκα το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το ρόλο του διηλεκτρικού, έχει η μη φορτισμένη στοιβάδα πάχους (0.2 ~ 0.5nm). Ο μηχανισμός λειτουργίας των πυκνωτών αυτών θα αναλυθεί στην συνέχεια. Οι πυκνωτές αυτοί έχουν σημαντικά χαμηλότερα δυναμικά λειτουργίας από τους κλασσικούς πυκνωτές, παρουσιάζουν όμως πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη χωρητικότητα.

Τέλος, ο συνδυασμός του μηχανισμού της λειτουργίας των ηλεκτροχημικών πυκνωτών διπλού στρώματος, με φαρανταϊκές δράσεις (δηλαδή ρεύματα που οφείλονται σε οξειδώσεις και αναγωγές στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων), οδηγεί στην δημιουργία των ψευδο-πυκνωτών (pseudocapacitors) [1, 2].

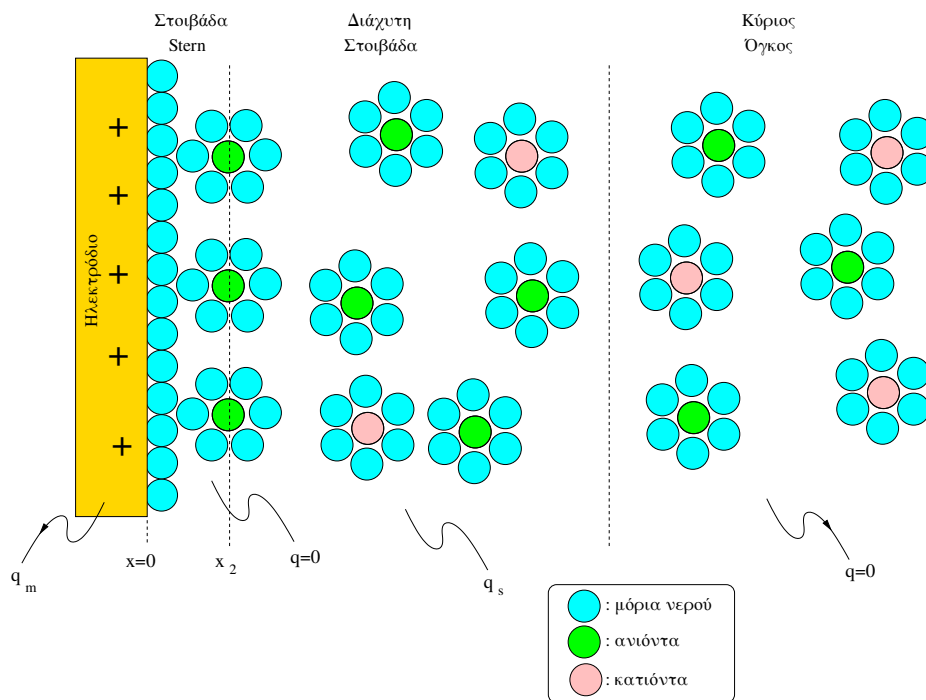
1.1.1 Δομή και ιδιότητες των υπερπυκνωτών

Κατά την εμβάπτιση ενός αγωγού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα σχηματίζεται μία διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού σώματος και του υγρού διαλύματος, ενώ επιπλέον παρατηρείται διαχωρισμός φορτίου. Το σύστημα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε η περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην μία πλευρά του μετάλλου q_m είναι ίση κατά απόλυτη τιμή με την περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος q_s , δηλαδή $q_m = -q_s$. Σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, αυτή η διεπιφάνεια μεταξύ ενός μεταλλικού ηλεκτρικού αγωγού και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να έχει τα εξής χαρακτηριστικά [3, 4, 5]:

- Τα ιόντα δεν μπορούν να πλησιάσουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια σε απόσταση

μικρότερη από την ιοντική τους ακτίνα. Επίσης, αν παραμένουν ενυδατωμένα, δεν μπορούν να πλησιάσουν σε απόσταση μικρότερη από την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Η απόσταση αυτή είναι x_2 (και είναι της τάξης των 0.2 έως 0.5 nm) και το δυναμικό ϕ_2 .

- Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν συμβαίνει ειδική προσρόφηση ιόντων. Μεταξύ της απόστασης $x = 0$ και $x = x_2$ υπάρχουν μόνο (ουδέτερα) μόρια νερού. Δηλαδή στην περιοχή αυτή παρατηρείται απουσία φορτίου.
- Το ηλεκτρόδιο θεωρείται μία επίπεδη επιφάνεια απείρων διαστάσεων, άρα το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο.
- Το δυναμικό σε άπειρη απόσταση από το ηλεκτρόδιο είναι μηδέν.



Σχήμα 1.1: Δομή ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σύμφωνα με το μοντέλο του Stern. Στο ηλεκτρόδιο συμβαίνει περίσσεια θετικού φορτίου, q_m . Στη στοιβάδα Stern υπάρχει μία μονοστοιβάδα νερού. Τα ιόντα μπορούν να πλησιάσουν όσο τους επιτρέπει η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Το φορτίο στην στοιβάδα αυτή είναι μηδενικό. Στη διάχυτη στοιβάδα συμβαίνει περίσσεια αρνητικού φορτίου, $q_s = -q_m$. Ο κύριος όγκος του διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερος.

1.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, η διαφορική χωρητικότητα της διεπιφάνειας είναι,

$$\frac{1}{C} = \frac{x_2}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{1}{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\kappa^{-1}} \cosh \left[\frac{zF\phi_2}{2RT} \right]} \quad (1.1)$$

όπου C είναι η χωρητικότητα, x_2 το πάχος της διπλής στοιβάδας, ϵ_r η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη, ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού, κ^{-1} είναι το μήκος Debye, εκφρασμένο σε cm, z ο αριθμός φορτίου του ηλεκτρολύτη, F η σταθερά του Faraday, ϕ_2 το δυναμικό σε απόσταση x_2 από το ηλεκτρόδιο, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία. Στην συνέχεια, θέτοντας στην εξίσωση 1.1,

$$C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{x_2} \quad (1.2)$$

$$C_d = \frac{1}{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\kappa^{-1}} \cosh \left[\frac{zF\phi_2}{2RT} \right]} \quad (1.3)$$

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{1000\epsilon_0\epsilon_r RT}{2F^2 z^2 c^*}} \quad (1.4)$$

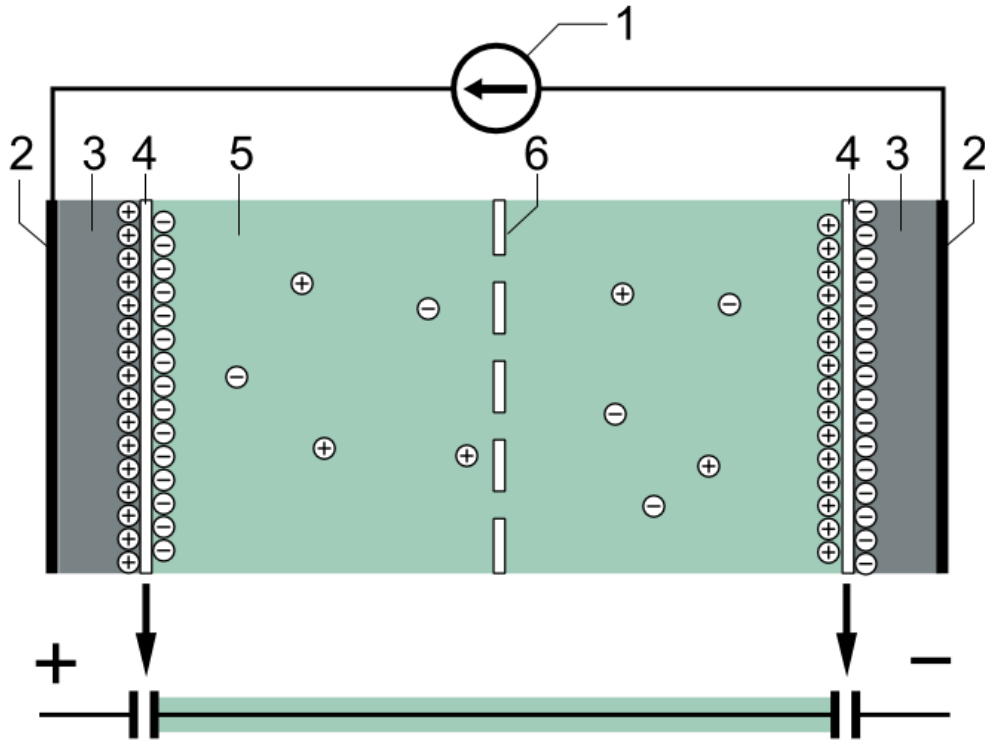
Η διαφορική χωρητικότητα με βάση τα παραπάνω απλοποιείται στην παρακάτω σχέση.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \Rightarrow C = \frac{C_H C_d}{C_H + C_d} \quad (1.5)$$

Από την σχέση 1.5, παρατηρούμε πως η συνολική χωρητικότητα θα καθορίζεται από τον όρο της χωρητικότητας που έχει μεγαλύτερη τιμή. Το C_H , αφορά όρο της χωρητικότητας ο οποίος είναι σταθερός και δεν επηρεάζεται από το είδος των χημικών ειδών. Ενώ, το C_d περιλαμβάνει όρους που μεταβάλλονται ανάλογα με τα χημικά είδη που αποτελούν το σύστημα.

Στην συνέχεια, συνδυάζοντας τον βασικό τύπο της χωρητικότητας με τον τύπο της χωρητικότητας που προκύπτει από το μοντέλο Stern, προκύπτει ο τύπος της εκφόρτισης/φόρτισης υπό σταθερό ρεύμα μίας ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας,

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{i_{\text{app}}[C_H + C_d(E)]}{C_H C_d(E)} \quad (1.6)$$



Σχήμα 1.2: Τυπική κατασκευή ενός υπερ-πυκνωτή: (1) πηγή ρεύματος, (2) συλλέκτης ρεύματος, (3) πολωμένο ηλεκτρόδιο, (4) Διπλή στοιβάδα Helmholtz, (5) ηλεκτρολύτης με θετικά και αρνητικά ιόντα, (6) διαχωριστής. Στο κάτω μέρος του σχήματος φαίνεται το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα.

1.2 Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών

1.2.1 Γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση

Κατά την γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση ενός ηλεκτροδίου με χωρητικές ιδιότητες, επιβάλλεται μία σταθερή ποσότητα ρεύματος I για ορισμένο χρονικό διάστημα t_R και στη συνέχεια η φορά του σταθερού ρεύματος αντιστρέφεται, δηλαδή επιβάλλεται ρεύμα $-I$. Ένα παράδειγμα προγράμματος επιβολής ρεύματος 1 mA κατά τη γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3.

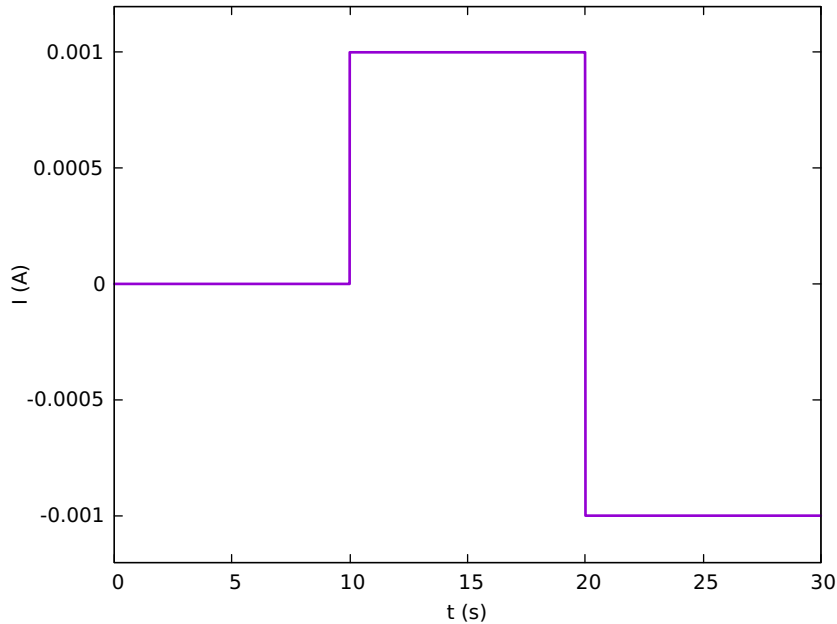
Το ρεύμα που θα διαρρέει το ηλεκτρόδιο, που λειτουργεί ως πυκνωτής, κατά την επιβολή του ρεύματος θα είναι,

$$I(t) = C \frac{dE}{dt} \quad (1.7)$$

όπου E η διαφορά δυναμικού στα άκρα του, δηλαδή το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Η τάση του συστήματος θα δίνεται από το 2ο νόμο του Kirchhoff,

$$V(t) = E(t) + I(t)R \quad (1.8)$$

1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ



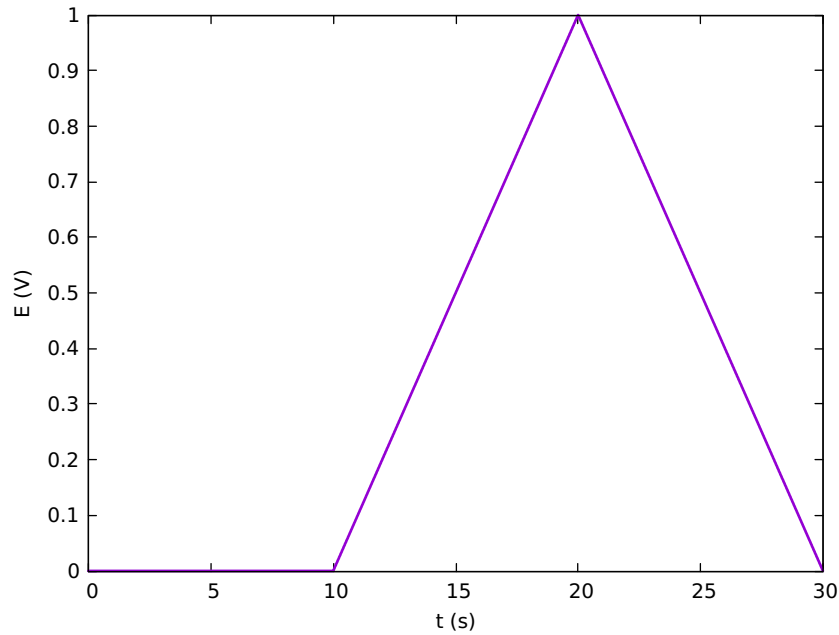
Σχήμα 1.3: Πρόγραμμα επιβολής σταθερού ρεύματος $I = 1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 10 έως 20 s, και σταθερού ρεύματος $I = -1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 20 έως 30 s.

όπου R η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Συνδυάζοντας τις δυό τελευταίες σχέσεις, προκύπτει ότι η τάση του συστήματος θα είναι,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{I(t)}{C} + I(t)R \quad (1.9)$$

Στο Σχ. 1.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου που λειτουργεί ως πυκνωτής με χωρητικότητα $C = 0.01 \text{ F}$, στον χρόνο, κατά την επιβολή σταθερού ρεύματος $I = 1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 10 έως 20 s, και σταθερού ρεύματος $I = -1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 20 έως 30 s. Παρατηρούμε ότι κατά την επιβολή του θετικού ρεύματος, το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυξάνεται γραμμικά ως την χρονική στιγμή που η φορά του ρεύματος αντιστρέφεται. Κατά την επιβολή αρνητικού ρεύματος, το ηλεκτρόδιο εκφορτίζεται γραμμικά.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι μία ποσότητα που δεν μετράται πειραματικά αν στο σύστημα παρεμβάλλεται η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου που λειτουργεί ως πυκνωτής και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στην περίπτωση αυτή, η μετρήσιμη ποσότητα είναι η τάση, η οποία ακολουθεί την καμπύλη του Σχ. 1.5. Στην καμπύλη αυτή, παρατηρούμε μία απότομη αύξηση της τάσης, ίση με IR μόλις εφαρμοσθεί το ρεύμα που ακολουθείται από μία γραμμική αύξηση. Κατά την αντιστροφή της φοράς του ρεύματος παρατηρείται και πάλι μία απότομη μείωση της τάσης λόγω της ύπαρξης της αντίστασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που ακολουθείται από



Σχήμα 1.4: Εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από το χρόνο κατά την επιβολή σταθερού ρεύματος $I = 1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 10 έως 20 s, και σταθερού ρεύματος $I = -1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 20 έως 30 s. Χωρητικότητα ηλεκτροδίου $C = 0.01 \text{ F}$.

μία γραμμική μείωση της τάσης κατά την εκφόρτιση.

1.2.2 Μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας

Η κυκλική βολταμετρία είναι μία μέθοδος που μπορεί να εφαρμοσθεί για την μελέτη ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών. Κατά τη μέθοδο αυτή, το προς μελέτη ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που πρόκειται να λειτουργεί και χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας, στο οποίο εφαρμόζεται τριγωνική μεταβολή της τάσης, $V(t)$. Η μεταβολή της επιβαλλόμενης τάσης κατά τον πρώτο κύκλο φόρτισης - εκφόρτισης γράφεται,

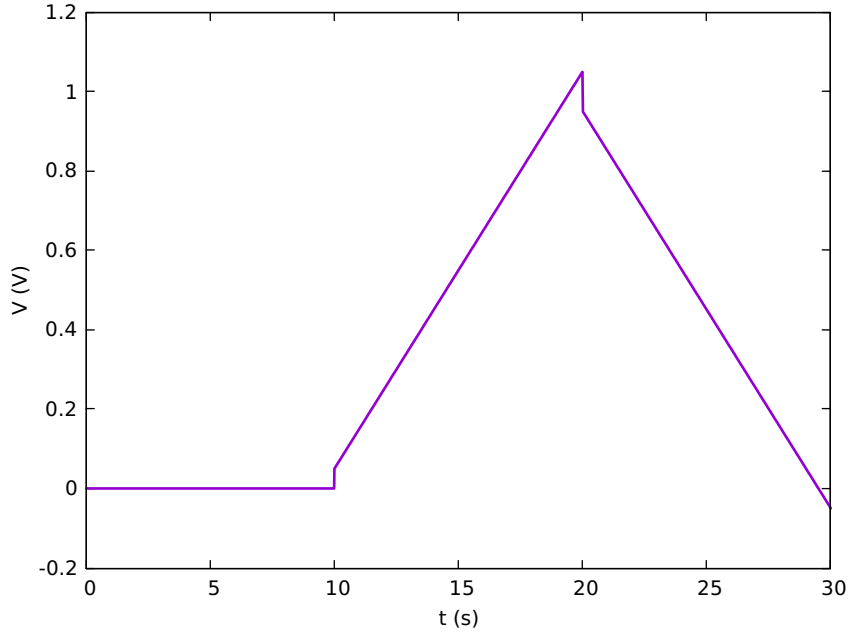
$$V(t) = \begin{cases} V_I + vt & \text{αν } 0 \leq t < t_R \\ V_R - vt & \text{αν } t > t_R \end{cases} \quad (1.10)$$

Κατά τον κύκλο φόρτισης - εκφόρτισης καταγράφεται το ρεύμα $I(t)$ που διαρρέει το ηλεκτρόδιο. Στην παραπάνω εξάρτηση της τάσης από το χρόνο, V_I και V_R είναι η αρχική και τελική τιμή της τάσης, v ο ρυθμός σάρωσης της τάσης και $t_R = |V_R - V_I|/v$.

Αν θεωρήσουμε το ηλεκτρόδιο ως ιδανικό πυκνωτή και το διάλυμα μεταξύ ηλεκτροδίου εργασία και αναφοράς ως ωμικό αντιστάτη, ο 2ος νόμος του Kirchhoff γράφεται,

$$V(t) = E(t) + I(t)R \quad (1.11)$$

1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ



Σχήμα 1.5: Εξάρτηση της τάσης του συστήματος ηλεκτροδίου και ωμικής αντίστασης από το χρόνο κατά την επιβολή σταθερού ρεύματος $I = 1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 10 έως 20 s, και σταθερού ρεύματος $I = -1 \text{ mA}$ κατά το χρονικό διάστημα από 20 έως 30 s. Χωρητικότητα ηλεκτροδίου $C = 0.01 \text{ F}$, αντίσταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος $R = 50 \text{ } \Omega$.

όπου $E(t)$ η πτώση τάσης στα άκρα του ηλεκτροδίου που λειτουργεί ως ιδανικός πυκνωτής με χωρητικότητα C . Το ρεύμα $I(t)$ είναι αυτό που διαρρέει τόσο το ηλεκτρόδιο που λειτουργεί ως πυκνωτής όσο και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτροδίου αναφοράς, που λειτουργεί ως ωμικός αντιστάτης με αντίσταση R ,

$$I(t) = C \frac{dE}{dt} \quad (1.12)$$

Διαφορίζοντας τον 2ο νόμο του Kirchhoff ως προς τον χρόνο,

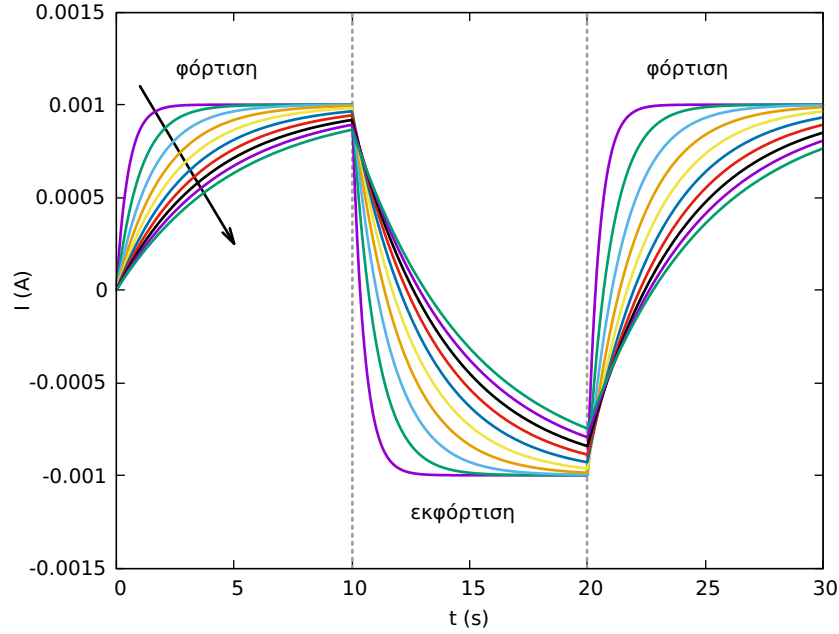
$$\frac{dV}{dt} = \frac{dE}{dt} + R \frac{dI}{dt} \quad (1.13)$$

και αντικαθιστώντας το ρυθμό μεταβολή της εφαρμοζόμενης τάσης με την ρυθμό σάρωσης $dV/dt = v$ και το ρυθμό μεταβολής στα άκρα του πυκνωτή $dE/dt = I(t)/C$, προκύπτει μία διαφορική εξίσωση για το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα,

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I - vC}{R} \quad (1.14)$$

η οποία μπορεί να λυθεί εύκολα με διαχωρισμό των μεταβλητών. Έτσι, για την φόρτιση κατά τον πρώτο κύκλο, η αρχική συνθήκη είναι $I_1 = 0$, οπότε, το ρεύμα φόρτισης είναι,

$$I(t) = vC(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (1.15)$$



Σχήμα 1.6: Εξάρτηση του ρεύματος από το χρόνο κατά την κυκλική φόρτιση και εκφόρτιση. Χωρητικότητα ηλεκτροδίου $C = 0.01$ F, $v = 0.1$ V/s, και αντίσταση διαλύματος R από 50 έως 500 Ω με βήμα 50 Ω (φορά βέλους).

Για την εκφόρτιση κατά τον πρώτο κύκλο, η αρχική συνθήκη είναι $I_R = vC(1 - e^{-\frac{t_R}{RC}})$, το ρεύμα εκφόρτισης είναι,

$$I(t) = (I_R + vC)e^{\frac{t_R}{RC}} e^{-\frac{t}{RC}} - vC \quad (1.16)$$

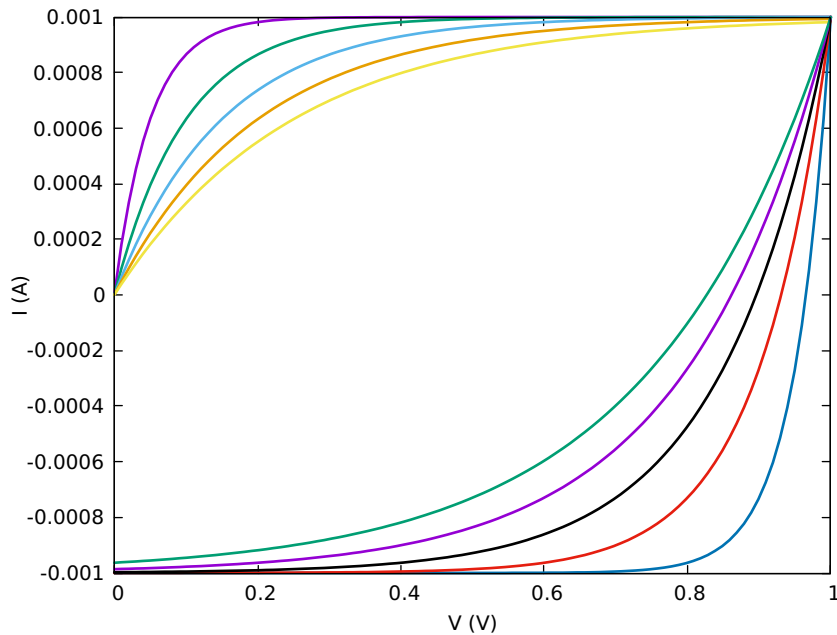
Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, για την φόρτιση κατά τον δεύτερο κύκλο, η αρχική συνθήκη είναι $I_I = (I_R + vC)e^{\frac{t_R}{RC}} e^{-\frac{2t_R}{RC}} - vC$ και το ρεύμα φόρτισης θα είναι,

$$I(t) = (I_I + vC)e^{\frac{2t_R}{RC}} e^{-\frac{t}{RC}} + vC \quad (1.17)$$

Μία τυπική εξάρτηση του ρεύματος από το χρόνο κατά την κυκλική φόρτιση και εκφόρτιση παρουσιάζεται στο Σχ. 1.6.

Ο συνήθης τρόπος αναπαράστασης της κυκλικής φόρτισης και εκφόρτισης είναι η εξάρτηση του ρεύματος I από το εφαρμοζόμενο δυναμικό V . Ένα παράδειγμα τέτοιας απεικόνισης παρουσιάζεται στο Σχ. 1.7. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό για δεδομένη ταχύτητα σάρωσης και μικρές τιμές του παράγοντα RC , το διάγραμμα πλησιάζει τη μορφή ενός παραλληλογράμμου, όπου από τις οριακές τιμές του ρεύματος μπορεί να εκτιμηθεί η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου. Για μεγάλες τιμές του παράγοντα αυτού, το διάγραμμα παύει να έχει τη μορφή παραλληλογράμμου και η εκτίμηση της χωρητικότητας δεν μπορεί να γίνει με ασφάλεια. Στην περίπτωση αυτή, απαιτείται κυκλική φόρτιση εκφόρτιση με χαμηλότερη ταχύτητα σάρωσης του εφαρμοζόμενου δυναμικού.

1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ



Σχήμα 1.7: Εξάρτηση του ρεύματος από το εφαρμοζόμενο δυναμικό κατά την κυκλική φόρτιση και εκφόρτιση. Χωρητικότητα ηλεκτροδίου $C = 0.01$ F, $v = 0.1$ V/s, και αντίσταση διαλύματος R από 50 έως 250 Ω με βήμα 50 Ω .

Κατά την παραπάνω συζήτηση θεωρήθηκε ότι τα ηλεκτρόδια έχουν ιδανική συμπεριφορά και η φόρτιση και εκφόρτιση τους δεν συνοδεύεται από φαρανταϊκές (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις). Μία ποιοτική σύγκριση της συμπεριφοράς παρουσία και απουσία φαρανταϊκών δράσεων παρουσιάζεται στο Σχ. 1.8. Με την πράσινη καμπύλη φαίνεται η απόκριση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος απουσία τέτοιων δράσεων και πρακτικά αμελητέας αντίστασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ενώ με την πορτοκαλί καμπύλη διακρίνεται η επίδραση της αντίδρασης του διαλύματος. Με την μαύρη καμπύλη παριστάνεται η απόκριση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος κατά την φόρτιση και εκφόρτιση, παρουσία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

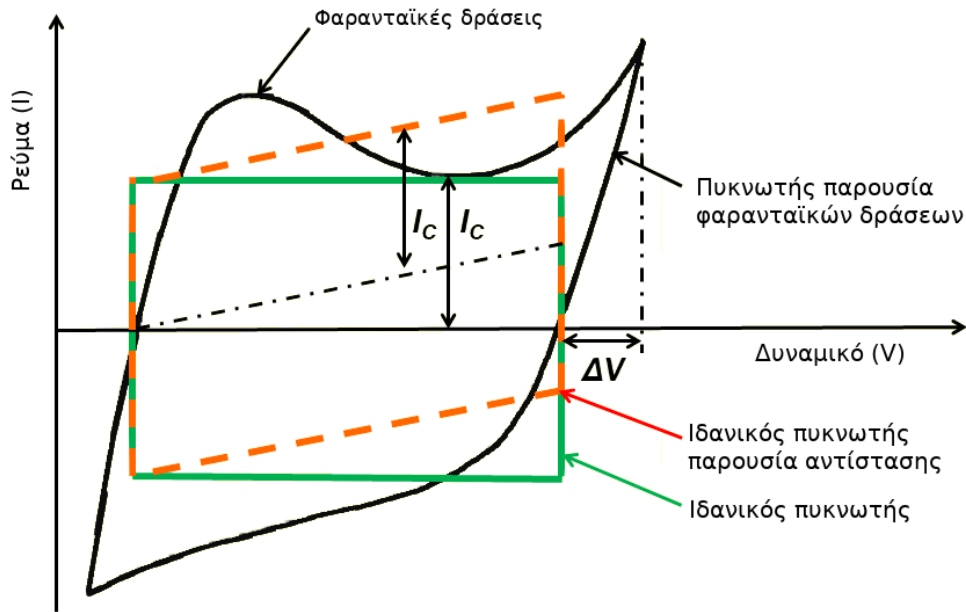
1.2.3 Μέθοδος της εμπέδησης

Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή αλλά και στην περίπτωση ενός ηλεκτροδίου που παρουσιάζει χωρητικά χαρακτηριστικά (electrochemical double-layer capacitor - EDLC), μπορεί να μετρηθεί με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Η εμπέδηση ενός πυκνωτή είναι,

$$Z_C = \frac{1}{2\pi j f C} \quad (1.18)$$

όπου f [Hz] η συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος που διαρρέει τον πυκνωτή και



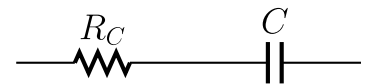
Σχήμα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση κυκλικής βολταμετρίας ιδανικού πυκνωτή (πράσινη καμπύλη), ιδανικού πυκνωτή σε σειρά με αντίσταση (πορτοκαλί καμπύλη) και πραγματικού πυκνωτή παρουσία φαρανταϊκών δράσεων (μαύρη καμπύλη).

$j = \sqrt{-1}$. Η εμπέδηση μίας ωμικής αντίστασης είναι,

$$Z_R = R_s \tag{1.19}$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το ηλεκτρόδιο ενός υπερπυκνωτή μπορεί να παρασταθεί ως ένας πυκνωτής σε σειρά με μία αντίσταση (αυτή του διαλύματος και του ηλεκτροδίου), (βλ. σχήμα 1.9) η συνολική εμπέδηση είναι,

$$Z_C = \frac{1}{2\pi j f C} + R_s \tag{1.20}$$



Σχήμα 1.9: Ισοδύναμο κύκλωμα πυκνωτή με αντίσταση

Από την εξίσωση 1.20, παρατηρούμε ότι για μεγάλες συχνότητες, η ολική εμπέδηση ταυτίζεται με αυτή της ωμικής αντίστασης, ενώ για μικρές με αυτή του πυκνωτή. Συνεπώς, το μέτρο της ολικής εμπέδησης σε χαμηλές συχνότητες θα είναι,

$$|Z| = \frac{1}{2\pi j f C} \tag{1.21}$$

και η φάση της εμπέδησης θα είναι,

$$\theta = \text{atan} \left(\frac{-\frac{1}{2\pi f C}}{0} \right) = -\frac{\pi}{2} \tag{1.22}$$

1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

Λογαριθμώντας την σχέση 1.21, για το μέτρο της εμπέδησης προκύπτει,

$$\log |Z| = -\log(C) - \log(2\pi f) \quad (1.23)$$

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του μέτρου της εμπέδησης από το λογάριθμο της συχνότητας είναι γραμμική με κλίση -1 . Το διάγραμμα αυτό, δηλαδή του μέτρου του μιγαδικού αριθμού συναρτήση της συχνότητας αλλά και το διάγραμμα της φάσης του μιγαδικού αριθμού συναρτήση της συχνότητας, είναι γνωστά και ως διαγράμματα Bode. Η τιμή της χωρητικότητας προκύπτει από την αποτέμνουσα του διαγράμματος του λογαρίθμου του μέτρου της εμπέδησης συναρτήση του λογαρίθμου της συχνότητας και υπολογίζεται ως,

$$C = \frac{1}{Z(2\pi f = 1)} \quad (1.24)$$

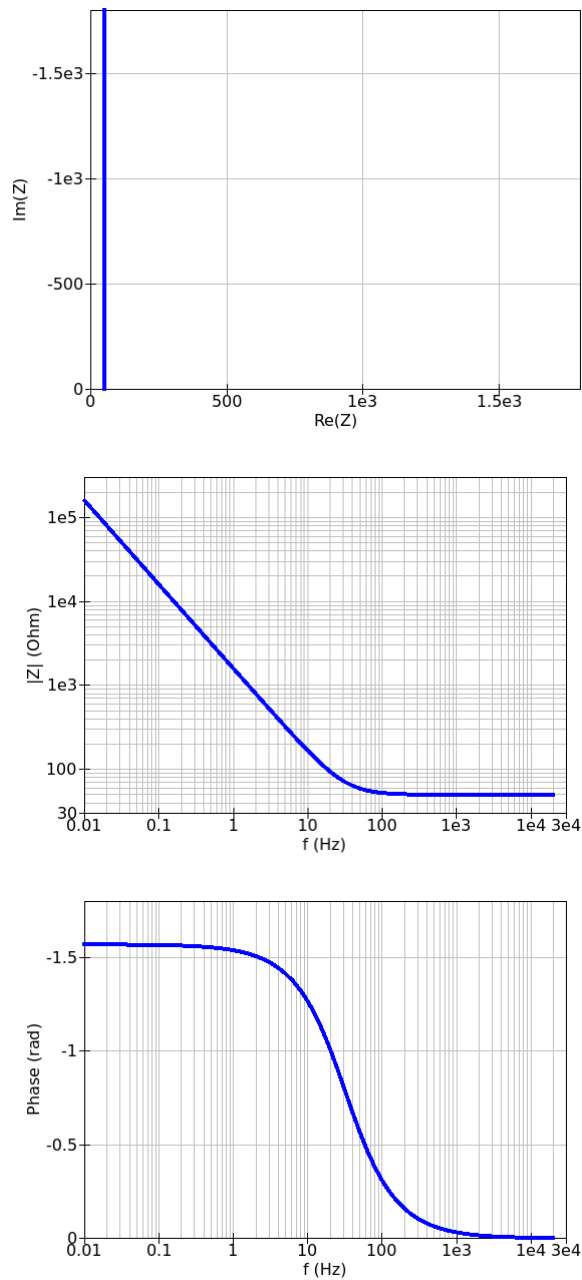
Στο Σχ. 1.10 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα εμπέδησης ηλεκτροχημικού πυκνωτή με χωρητικότητα $0.1 \mu\text{F}$ και αντίσταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος 50Ω . Παρατηρούμε ότι το διάγραμμα Nyquist, δηλαδή η γραφική παράσταση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της εμπέδησης είναι μία κάθετη γραμμή, καθώς η εμπέδηση ιδανικού πυκνωτή σε σειρά με ωμική αντίσταση έχει πραγματικό μέρος ανεξάρτητο της συχνότητας και ίσο με την ωμική αντίσταση. Στο διάγραμμα Bode, δηλαδή το διάγραμμα του μέτρου της εμπέδησης ως προς τη συχνότητα διακρίνεται η αντίσταση σε υψηλές συχνότητες (ανεξάρτητη της συχνότητας) και η χωρητικότητα σε χαμηλές συχνότητες ως μία ευθεία με κλίση -1 . Τέλος, η φάση σε υψηλές συχνότητες είναι μηδέν (αυτή της φάσης ωμικής αντίστασης) και ίση με $-\pi/2$ σε χαμηλές συχνότητες (αυτή της φάσης ιδανικού πυκνωτή).

1.2.4 Διάκριση Ηλεκτροδίων

Οι υπερπυκνωτές ανάλογα με το είδος των ηλεκτροδίων μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες.

- Τους συμμετρικούς υπερπυκνωτές, όπου και τα δύο ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από το ίδιο υλικό, όπως στην περίπτωση κάποιων εμπορικά διαθέσιμων υπερπυκνωτών όπου και τα δύο ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από άνθρακα.
- Τους ασύμμετρους υπερπυκνωτές, όπου τα δύο ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από διαφορετικό υλικό.

Σε συνέχεια των παραπάνω, μπορούμε να πούμε πως για την κατασκευή των συμμετρικών πυκνωτών απαιτούνται υλικά που θα μπορούν να λειτουργήσουν ταυτόχρονα σαν θετικά και σαν αρνητικά ηλεκτρόδια. Θετικά σημαίνει ότι κατά την εκφόρτιση του



Σχήμα 1.10: Διάγραμμα Nyquist (πάνω), Διαγράμματα Bode (κάτω) μέτρου και φάσης της εμπέδησης για ένα ιδανικό ηλεκτροχημικό πυκνωτή με χωρητικότητα $0.1 \mu\text{F}$ και αντίσταση διαλύματος 50Ω .

1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

πυκνωτή το υλικό ανάγεται και αρνητικά σημαίνει ότι κατά την λειτουργία του πυκνωτή το υλικό οξειδώνεται.

Το συνολικό δυναμικό του πυκνωτή δίνεται ως το αλγεβρικό άθροισμα του δυναμικού του θετικού ηλεκτροδίου, μείον το δυναμικό του αρνητικού ηλεκτροδίου, το οποίο σημαίνει ότι το συνολικό δυναμικό αυξάνει με αύξηση του δυναμικού του θετικού ηλεκτροδίου και μείωση του δυναμικού του αρνητικού ηλεκτροδίου.

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε πως για τους ασύμμετρους πυκνωτές απαιτούνται δύο υλικά, το υλικό του θετικού ηλεκτροδίου και το υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου. Για το θετικό ηλεκτρόδιο, απαιτείται το υλικό να παρουσιάζει σε υψηλά δυναμικά χωρητικές ιδιότητες ενώ να παραμένει στην οξειδωμένη κατάσταση για αρκετό χρόνο (μικρή αυτό-εκφόρτιση). Για το αρνητικό ηλεκτρόδιο, αυτό πρέπει να παρουσιάζει χωρητικές ιδιότητες σε χαμηλά δυναμικά και να παραμένει για αρκετό χρόνο στην ανηγμένη κατάσταση.

Για παράδειγμα, θα μπορούσε να κατασκευαστεί ένας πυκνωτής με συνολικό δυναμικό +2 V, αν το θετικό ηλεκτρόδιο είχε δυναμικό +1 V vs SHE και το αρνητικό ηλεκτρόδιο είχε δυναμικό -1 V vs SHE.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΑΦΡΩΝ

2.1 Ηλεκτροχημική σύνθεση μεταλλικών αφρών

Στο Κεφάλαιο αυτό θα παρουσιασθεί η σύνθεση και ορισμένες πληροφορίες μικροσκοπίας τριών ειδών ηλεκτροδίων αφρού. Το πρώτο είναι ηλεκτρόδιο αφρού νικελίου και το δεύτερο είναι ηλεκτρόδιο αφρού χαλκού. Το τρίτο διαφέρει από τα δύο πρώτα καθώς είναι ένα ηλεκτρόδιο αφρού σιδήρου-χαλκού.

Η σύνθεση ηλεκτροδίου αφρού Ni έγινε πάνω σε υπόστρωμα χαλκού. Για τη σύνθεση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι συνθήκες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [6] με τη διαφορά ότι το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε δεν περιείχε PEG (πολυαιθυλενο γλυκόλη) και δεν ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο. Η σύνθεση ηλεκτροδίου αφρού Cu έγινε πάνω σε υπόστρωμα χαλκού και χρησιμοποιήθηκαν οι συνθήκες που προτείνονται βιβλιογραφικά [7]. Η σύνθεση του ηλεκτροδίου αφρού Fe-Cu έγινε σύμφωνα με τις συνθήκες που προτείνονται βιβλιογραφικά [8].

Σε όλες τις περιπτώσεις, η σύνθεση του μεταλλικού αφρού έγινε υπό συνθήκες όπου η καθοδική απόθεση του μετάλλου συνοδεύεται από έκλυση φυσαλίδων αερίου υδρογόνου. Δηλαδή, κατά τη σύνθεση του μεταλλικού αφρού, στην επιφάνεια του υποστρώματος συμβαίνουν δύο παράλληλες αντιδράσεις. Η πρώτη είναι η αναγωγή των μεταλλικών κατιόντων προς στοιχειακό μέταλλο (επιμετάλλωση του υποστρώματος),



και η δεύτερη είναι η αναγωγή των υδροξονίων προς αέριο υδρογόνο,



Αναμένεται πως, η ταυτόχρονη επιμετάλλωση και έκλυση φυσαλίδων θα οδηγήσει στη δημιουργία μεταλλικού αφρού. Οι ιδιότητες του μεταλλικού αφρού θα εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις και το pH καθώς και από το εφαρμοζόμενο ρεύμα και το χρόνο ηλεκτρόλυσης.

2.2 Πειραματικό Μέρος

2.2.1 Σύνθεση αφρού νικελίου

Ως υπόστρωμα για την σύνθεση του πορώδους Ni χρησιμοποιήθηκε φύλλο χαλκού πάχους 1 mm και φύλλο νικελίου πάχους 0.25 mm. Τα φύλλα λειάνθηκαν με σμυριδόχαρτο κοκκομετρίας 100 και στην συνέχεια με σμυριδόχαρτο κοκκομετρίας 250, ως ότου όλη η επιφάνεια του ελάσματος να αποκτήσει την χαρακτηριστική όψη του “ροζ” χαλκού και του καθαρού νικελίου, αντίστοιχα. Εν συνέχεια, το κομμάτι του ελάσματος καλύφθηκε με μονωτική ταινία (ηλεκτρολογική) ώστε να μείνει εκτεθειμένη επιφάνεια, με το επιθυμητό εμβαδόν. Στην συγκεκριμένη εφαρμογή το εμβαδόν ορίστηκε στα 1.5 cm².

Η σύνθεση του πορώδους Ni έγινε με ηλεκτραπόθεση του νικελίου στο ηλεκτρόδιο του χαλκού, δηλ. στην εκτεθειμένη επιφάνεια. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα σύστασης 0.12 M NiSO₄·6H₂O, 1.5 M NH₄Cl. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε έλασμα Ni.

Η ίδια μεθοδολογία εφαρμόστηκε για την δημιουργία αφρού νικελίου σε νικέλιο. Μόνο που σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας, έλασμα νικελίου.

Η δημιουργία του πορώδους νικελίου επιτεύχθηκε με την εφαρμογή συγκεκριμένης πυκνότητας ρεύματος ίσης με 3.0 A/cm², που στην συγκεκριμένη περίπτωση αντιστοιχεί σε 4.5 A. Η εφαρμογή του παραπάνω ρεύματος διήρκεσε 30 s και 60 s. Κατά την εφαρμογή του ρεύματος παρατηρείται έντονα η έκλυση υδρογόνου καθώς και αύξηση της θερμοκρασίας.

2.2.2 Σύνθεση αφρού χαλκού

Ως υπόστρωμα για την σύνθεση του πορώδους Cu χρησιμοποιήθηκε φύλλο χαλκού πάχους 1 mm. Το φύλλο αυτό λειάνθηκε με σμυριδόχαρτο κοκκομετρίας 100 και στην συνέχεια με σμυριδόχαρτο κοκκομετρίας 250, ως ότου όλη η επιφάνεια του ελάσματος να αποκτήσει, την χαρακτηριστική όψη του “ροζ” χαλκού. Εν συνέχεια, το κομμάτι του ελάσματος καλύφθηκε με μονωτική ταινία (ηλεκτρολογική) ώστε να μείνει εκτεθειμένη επιφάνεια, με το επιθυμητό εμβαδόν. Στην συγκεκριμένη εφαρμογή το εμβαδόν ορίστηκε στα 1.5 cm².

Η σύνθεση του πορώδους Cu έγινε με ηλεκτραπόθεση του χαλκού στο ηλεκτρόδιο του χαλκού, δηλ. στην εκτεθειμένη επιφάνεια). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα σύστασης 0.4 M CuSO₄·5H₂O, 1.5 M H₂SO₄. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε έλασμα χαλκού.

Η δημιουργία του αφρού του χαλκού επιτεύχθηκε με την εφαρμογή συγκεκριμένης

2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

πυκνότητας ρεύματος ίσης με 1.3 A/cm^2 , που στην συγκεκριμένη περίπτωση αντιστοιχεί σε 2 A. Η εφαρμογή του παραπάνω ρεύματος διήρκεσε 30 s. Κατά την εφαρμογή του ρεύματος παρατηρείται έντονα η έκλυση υδρογόνου και αύξηση της θερμοκρασίας.

2.2.3 Σύνθεση αφρού χαλκού-σιδήρου

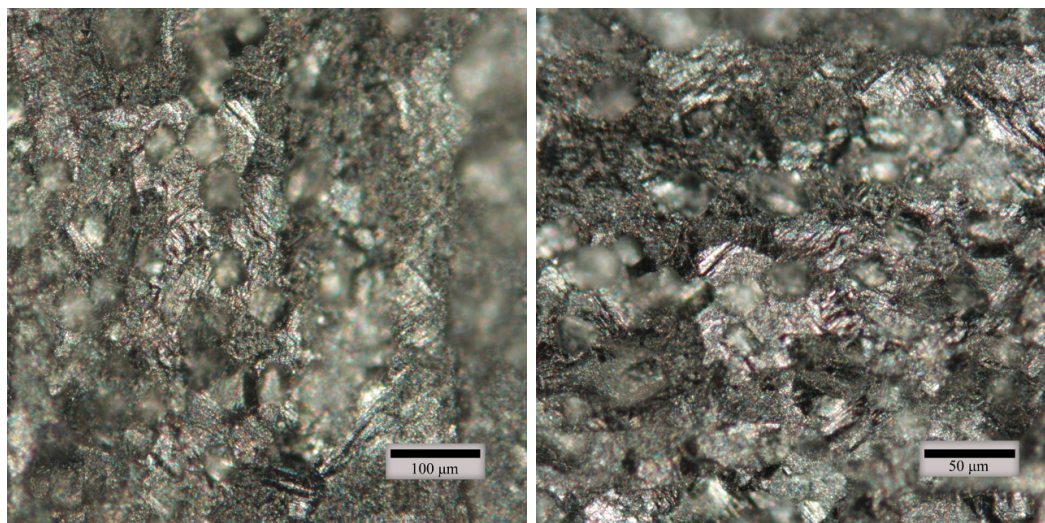
Ως υπόστρωμα για την σύνθεση του αφρού χαλκού-σιδήρου χρησιμοποιήθηκε φύλλο ανοξείδωτου χάλυβα ASI 304, πάχους 1 mm. Το φύλλο αυτό λειάνθηκε με σμυριδόχαρτο κοκκομετρίας 250. Εν συνεχεία, το κομμάτι του ελάσματος καλύφθηκε με μονωτική ταινία, αφήνοντας εκτεθειμένη επιφάνεια ορθογώνιας διατομής και διαστάσεων $20 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$.

Η σύνθεση του αφρού χαλκού-σιδήρου έγινε γαλβανοστατικά με πυκνότητα ρεύματος $1.5 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είχε την ακόλουθη σύσταση: $0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0.01 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Η εφαρμογή του παραπάνω ρεύματος διήρκεσε 90 s, και κατά την εφαρμογή του παρατηρείται έκλυση φυσαλίδων.

2.3 Αποτελέσματα

2.3.1 Αφρός νικελίου

Στο Σχ. 2.1 παρουσιάζεται η επιφάνεια του αντίθετου ηλεκτροδίου νικελίου μετά από 30 s ηλεκτρόλυση, όπως φαίνεται στο μικροσκόπιο Leica Aristoplan.



(α') μεγέθυνση x100

(β') μεγέθυνση x200

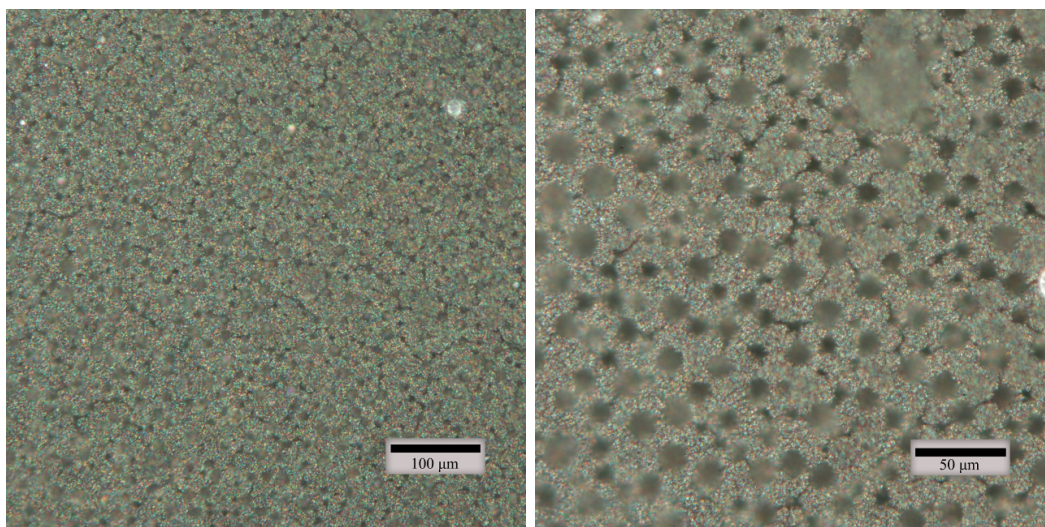
Σχήμα 2.1: Φωτογραφία του αντίθετου ηλεκτροδίου νικελίου

Κατά την ηλεκτρόλυση, στο αντίθετο ηλεκτρόδιο συμβαίνει η ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου, δηλαδή η αντίδραση οξειδωσης,



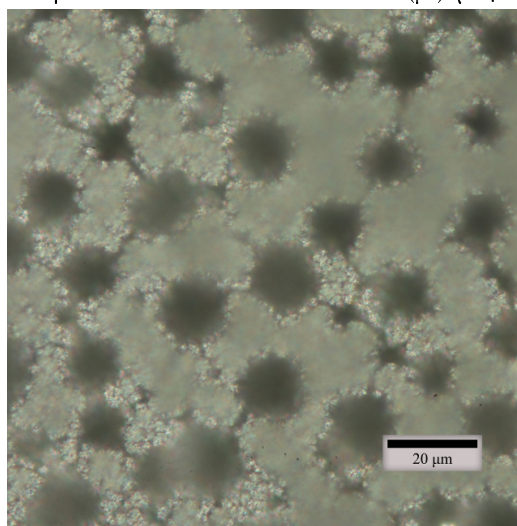
Η αντίδραση αυτή οδηγεί στην απώλεια μάζας της ανόδου και εμπλουτισμό του διαλύματος σε ιόντα δισθενούς νικελίου. Τα ιόντα νικελίου που παράγονται στην άνοδο αναπληρώνουν αυτά που επικάθονται στην κάθοδο, δηλ. στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Στο Σχ. 2.2 παρουσιάζεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με την επικάλυψη του πορώδους νικελίου, όπως φαίνεται στο μικροσκόπιο.



(α') μεγέθυνση x100

(β') μεγέθυνση x200



(γ') μεγέθυνση x500

Σχήμα 2.2: Σύνθεση αφρού νικελίου, σε έλασμα χαλκού. Φωτογραφίες μικροσκοπίου σε τρεις μεγεθύνσεις. Χρόνος ηλεκτρόλυσης 30 s.

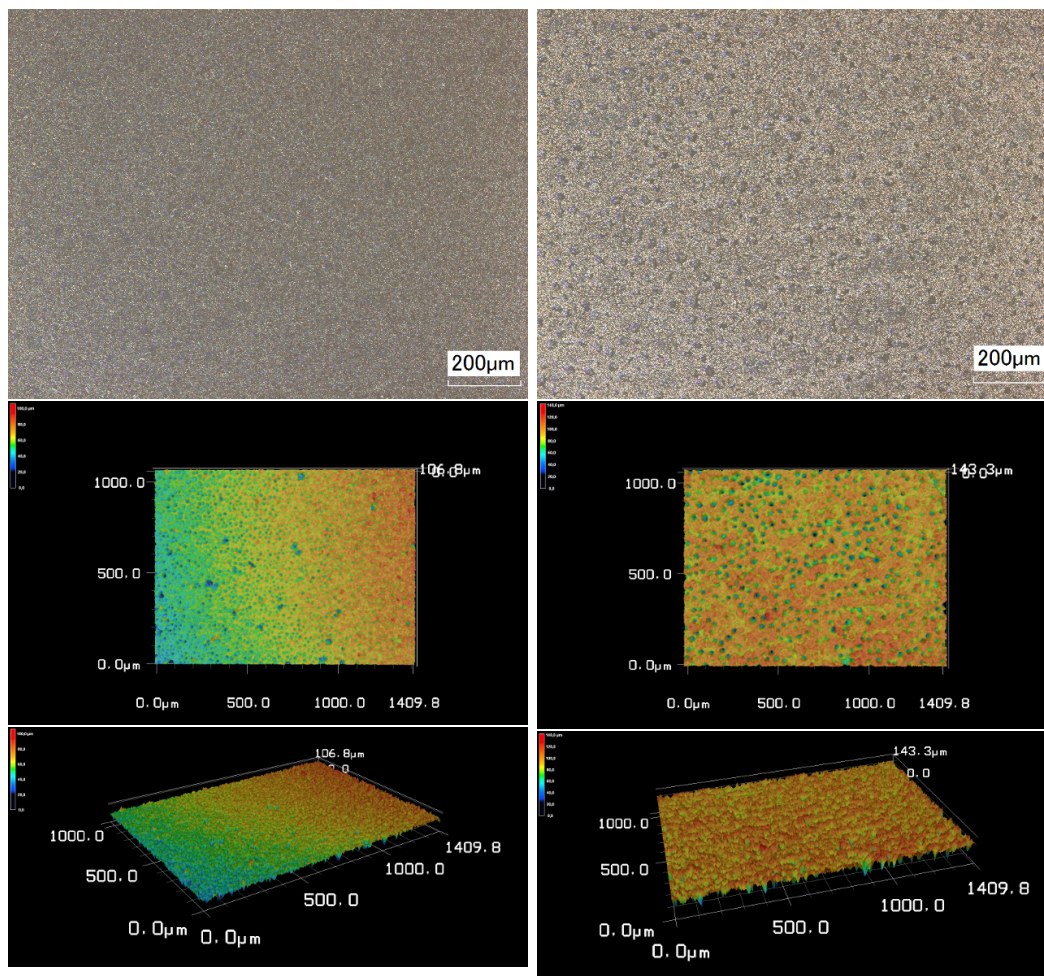
Από την μικροσκοπική παρατήρηση είναι φανερό ότι έχει δημιουργηθεί πορώδες νι-

2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

κέλιο όπου η μορφολογία εμφανίζει σχετικά καλή περιοδικότητα στο χώρο. Τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας αποκαλύπτονται ακόμα πιο πολύ στην μεγέθυνση που παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2γ'.

Παρατήρηση του αφρού νικελίου σε CLSM

Στην συνέχεια, δίνονται τα αποτελέσματα από την παρατήρηση της επιφάνειας του αφρού νικελίου με την οργανολογία: Confocal Laser Scanning Microscopy.



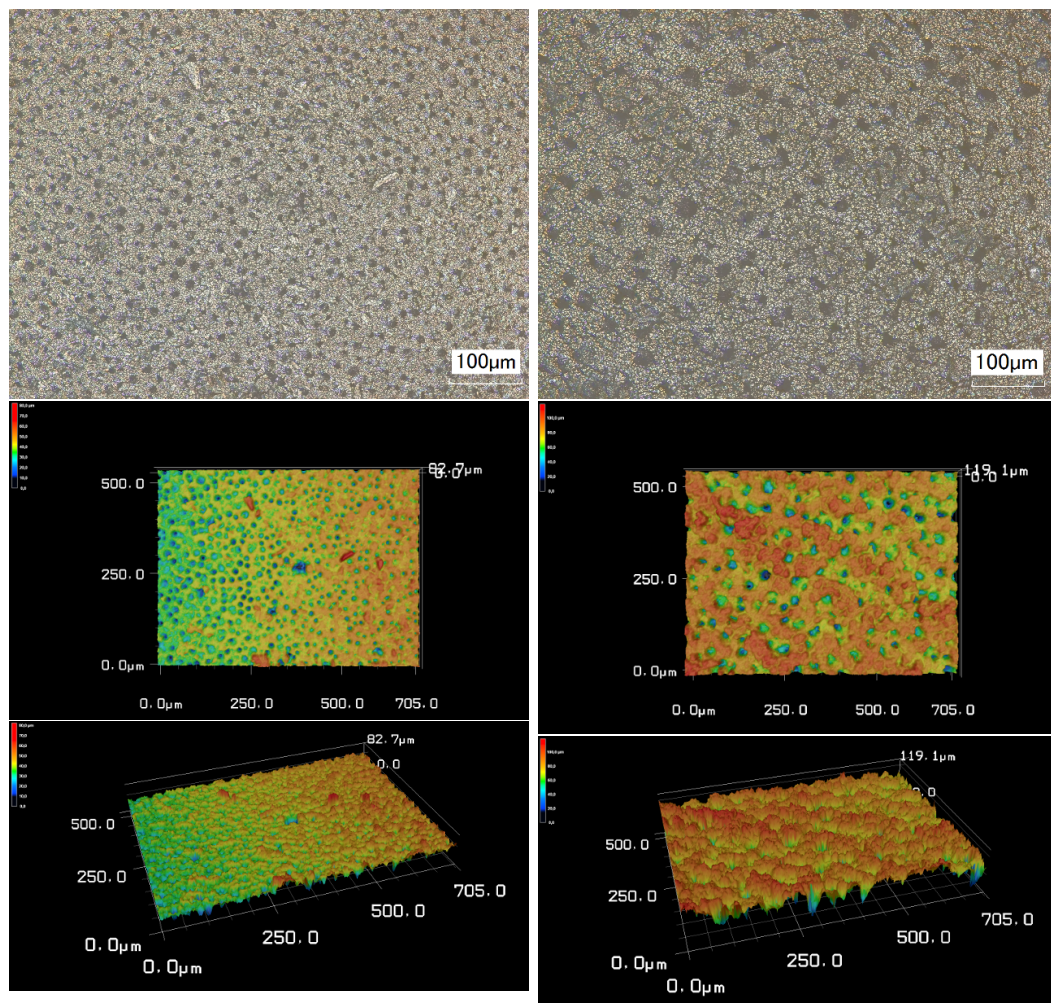
(α') Σύνθεση για χρόνο 30 s

(β') Σύνθεση για χρόνο 60 s

Σχήμα 2.3: Η επιφάνεια του αφρού νικελίου σε φύλλο χαλκού, μεγέθυνση x100.

Από τις εικόνες του σχήματος 2.3, η επιφάνεια που παρήχθη με σύνθεση για 30 δευτερόλεπτα φαίνεται ότι έχει μικρότερο μέγεθος πόρου και περισσότερους πόρους ανά μονάδα επιφάνειας. Το ίδιο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί αν παρατηρήσουμε το υλικό σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις στο σχήμα 2.4.

Παρατηρώντας το σχήμα 2.6, διαπιστώνουμε πως για σύνθεση για χρόνο 30 s η



(α') Σύνθεση για χρόνο 30 s

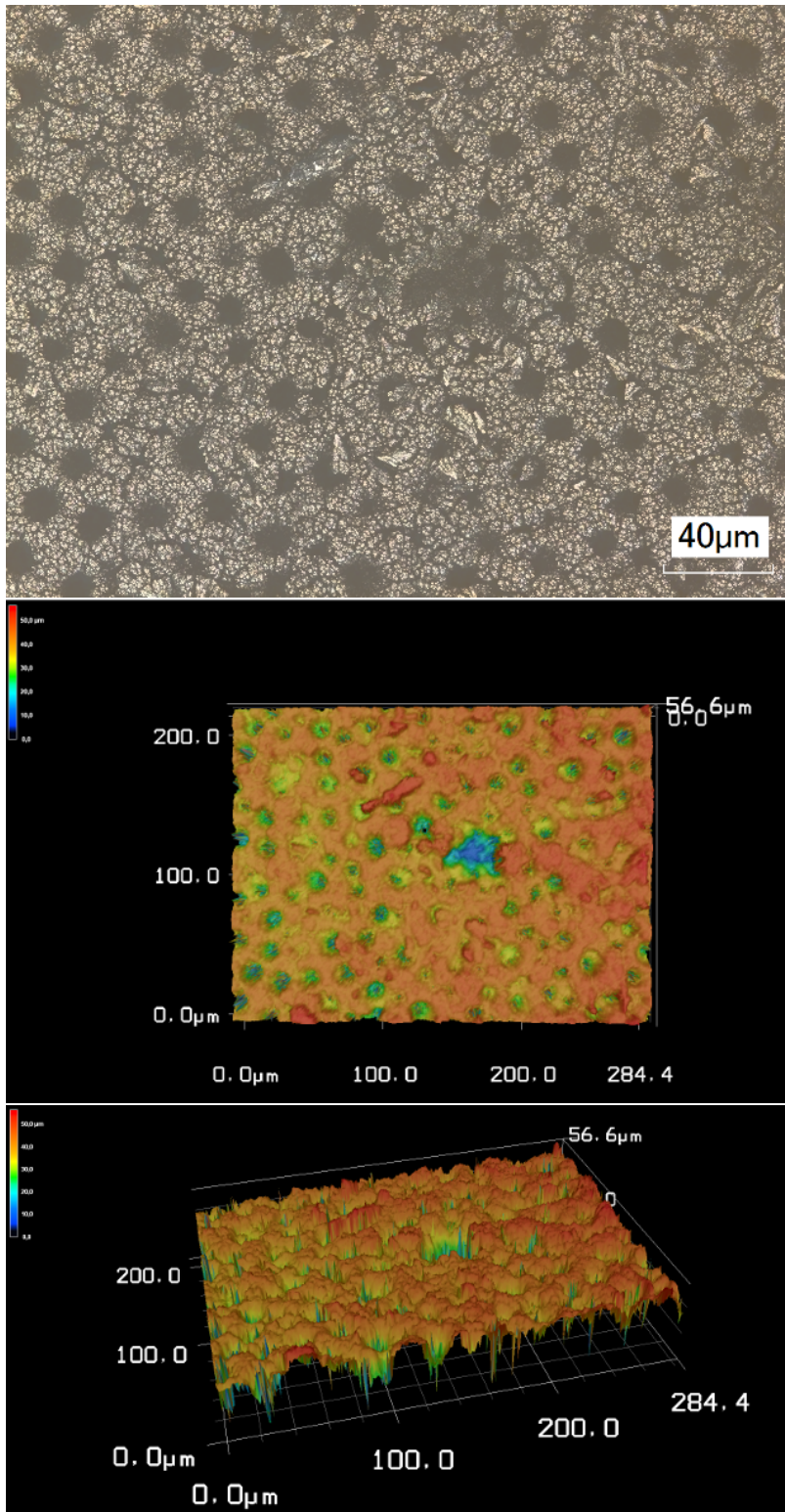
(β') Σύνθεση για χρόνο 60 s

Σχήμα 2.4: Η επιφάνεια του αφρού νικελίου σε φύλλο χαλκού, μεγέθυνση x200.

επιφάνεια παρουσιάζει μικρότερο μέγεθος πόρου και περισσότερους πόρους ανά μονάδα επιφάνειας. Όπως, ακριβώς διαπιστώθηκε στην σύνθεση σε έλασμα χαλκού.

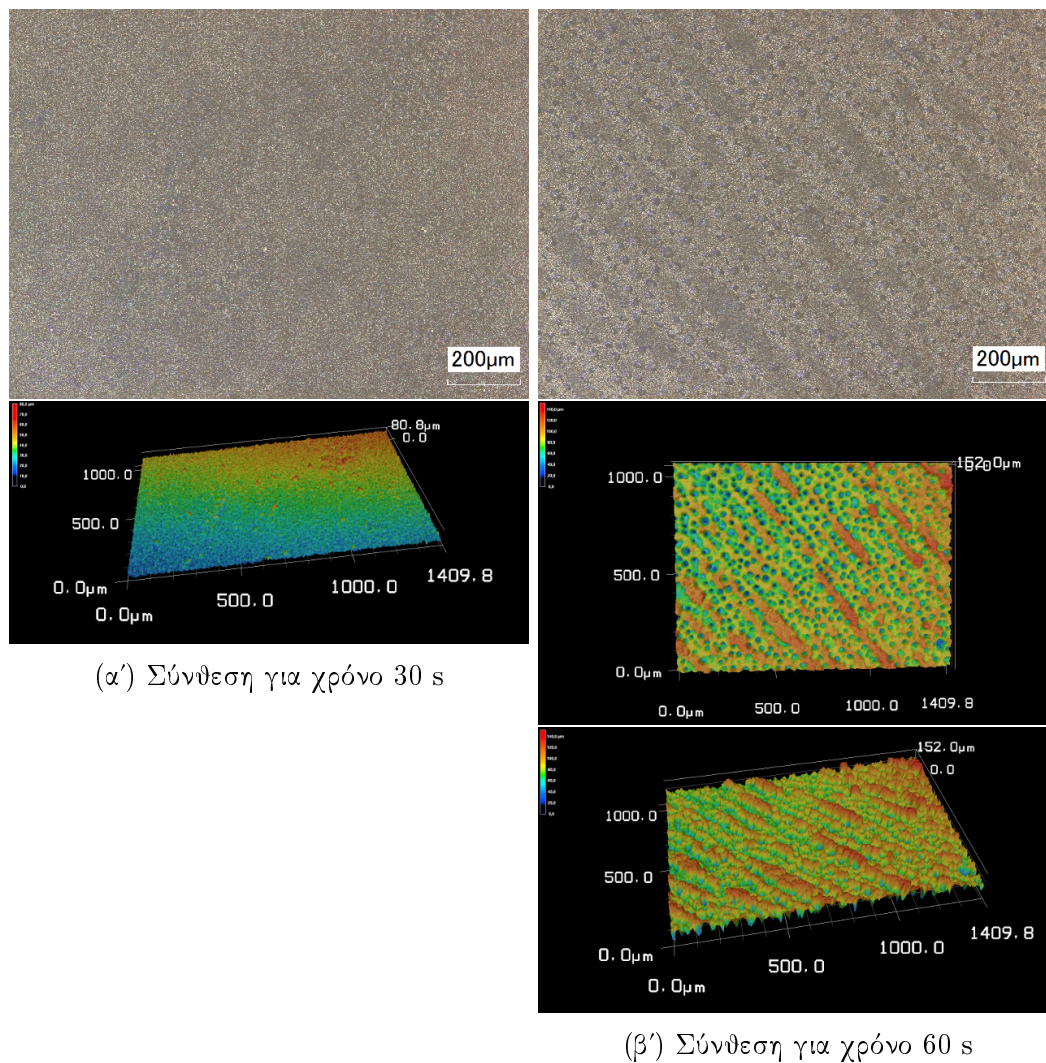
Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η μέτρηση της τραχύτητας για τα δείγματα. Το μέγεθος Ra αναφέρεται στη μέση τιμή των αποκλίσεων από την μέση τιμή. Ενώ, το μέγεθος Rq αναφέρεται στην ρίζα του τετραγώνου των αποκλίσεων από την μέση τιμή.

2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



(α') Σύνθεση για χρόνο 30 s

Σχήμα 2.5: Η επιφάνεια του αφρού νικελίου σε φύλλο χαλκού, μεγέθυνση x500.



Σχήμα 2.6: Η επιφάνεια του αφρού νικελίου σε φύλλο νικελίου, μεγέθυνση x100.

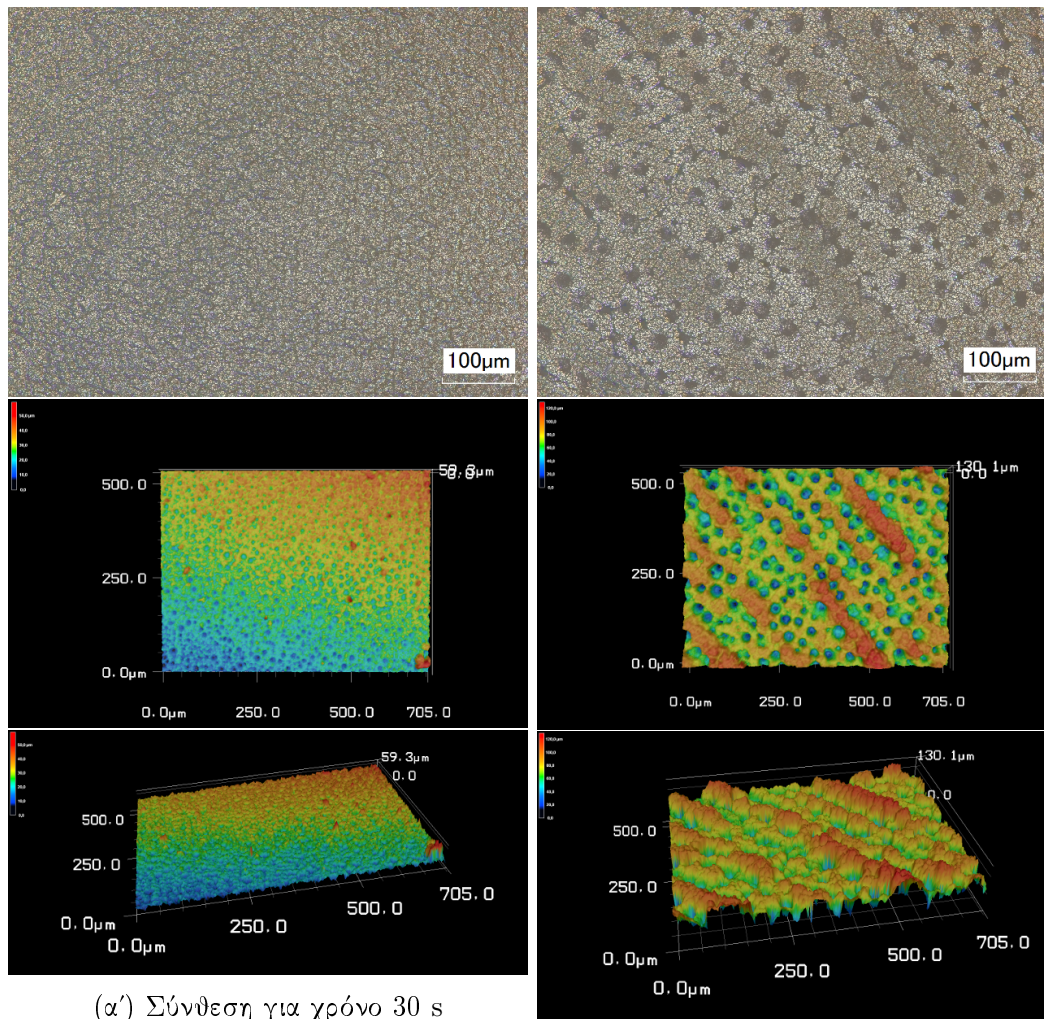
2.3.2 Αφρός χαλκού

Στο Σχ. 2.9 παρουσιάζεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου αφρού χαλκού, όπως αυτή φαίνεται με παρατήρηση σε μικροσκόπιο Leica Aristoplan.

Από τις φωτογραφίες αυτές διαπιστώνεται η δημιουργία αφρού χαλκού. Η μεγαλύτερη μεγέθυνση αποκαλύπτει ότι στα όρια των σπών του αφρού ο χαλός έχει δεντριτική ανάπτυξη.

Στο Σχ. 2.10 παρουσιάζονται τόσο η επιφάνεια του αφρού νικελίου όσο και η επιφάνεια του αφρού χαλκού, στην ίδια μεγέθυνση. Από τις φωτογραφίες αυτές, συμπεραίνεται ότι το πορώδες του χαλκού που προέκυψε είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του νικελίου.

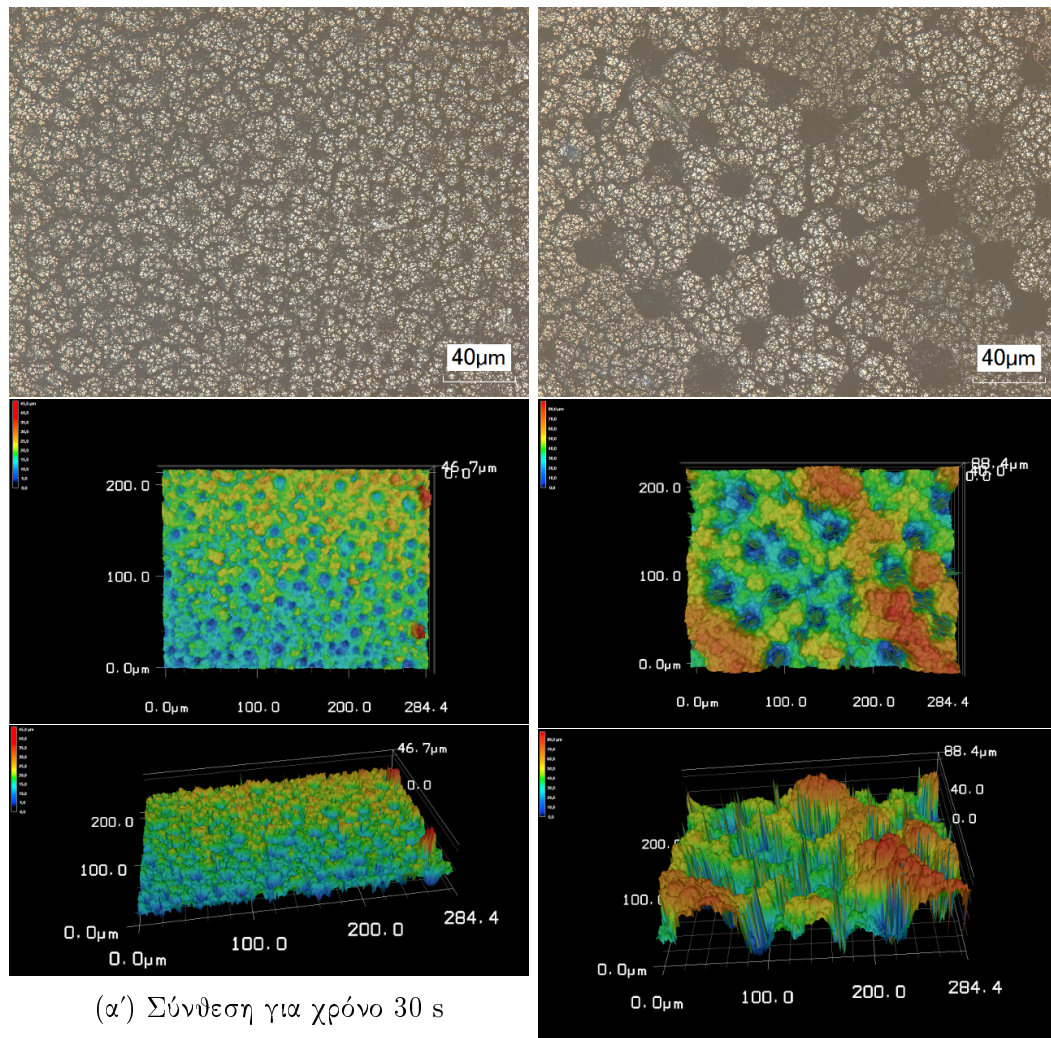
2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 2.7: Η επιφάνεια του αφρού νικελίου σε φύλλο νικελίου, μεγέθυνση x200.

2.3.3 Αφρός χαλκού-σιδήρου

Στο σχήμα 2.11 παρουσιάζεται η επιφάνεια που προέκυψε από την σύνθεση του αφρού χαλκού-σιδήρου, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Από τις φωτογραφίες διαπιστώνουμε ότι το υλικό έχει μορφή λείας επιφάνειας και όχι αφρού όπως συνέβη στις προηγούμενες περιπτώσεις. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μικρή πυκνότητα ρεύματος, και επόμενως αύξηση της θα αύξανε την έκλυση αερίου υδρογόνου και κατ' επέκταση την δημιουργία επιφάνειας με δομή αφρού.



(α') Σύνθεση για χρόνο 30 s

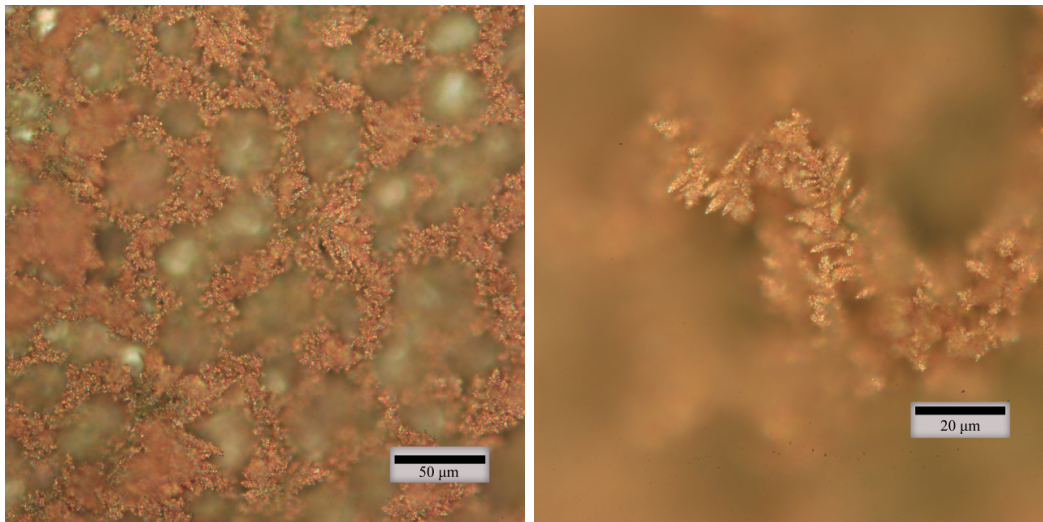
(β') Σύνθεση για χρόνο 60 s

Σχήμα 2.8: Η επιφάνεια του αφρού νικελίου σε φύλλο νικελίου, μεγέθυνση x500.

Πίνακας 2.1: Συγκεντρωτικά δεδομένα της τραχύτητας της επιφάνειας

| Samples | Ra (μm) | Rq (μm) |
|--------------|----------------------|----------------------|
| Cu@Ni 30 sec | 10.55 | 12.90 |
| Cu@Ni 60 sec | 11.18 | 15.09 |
| Ni@Ni 30 sec | 10.49 | 12.73 |
| Ni@Ni 60 sec | 19.28 | 24.11 |

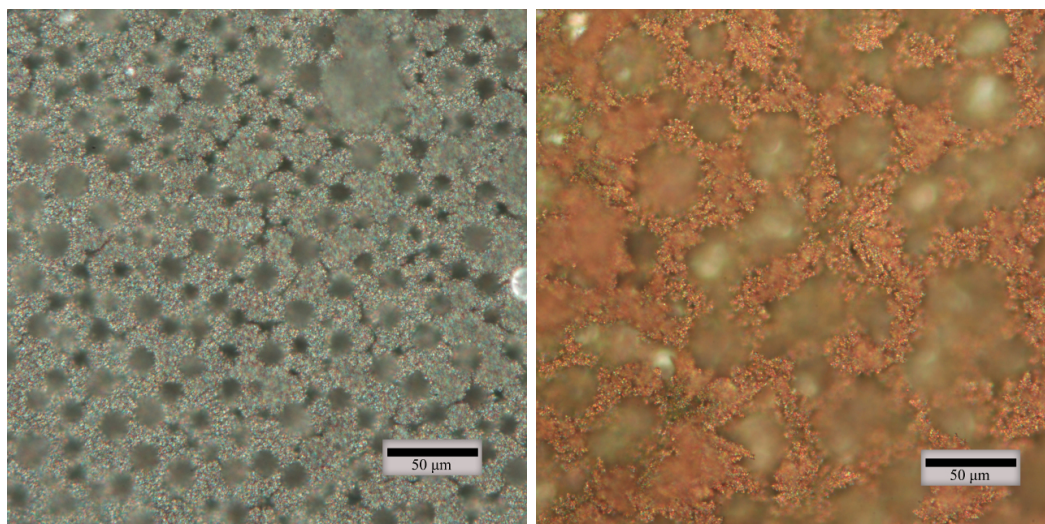
2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



(α') μεγέθυνση x200

(β') μεγέθυνση x500

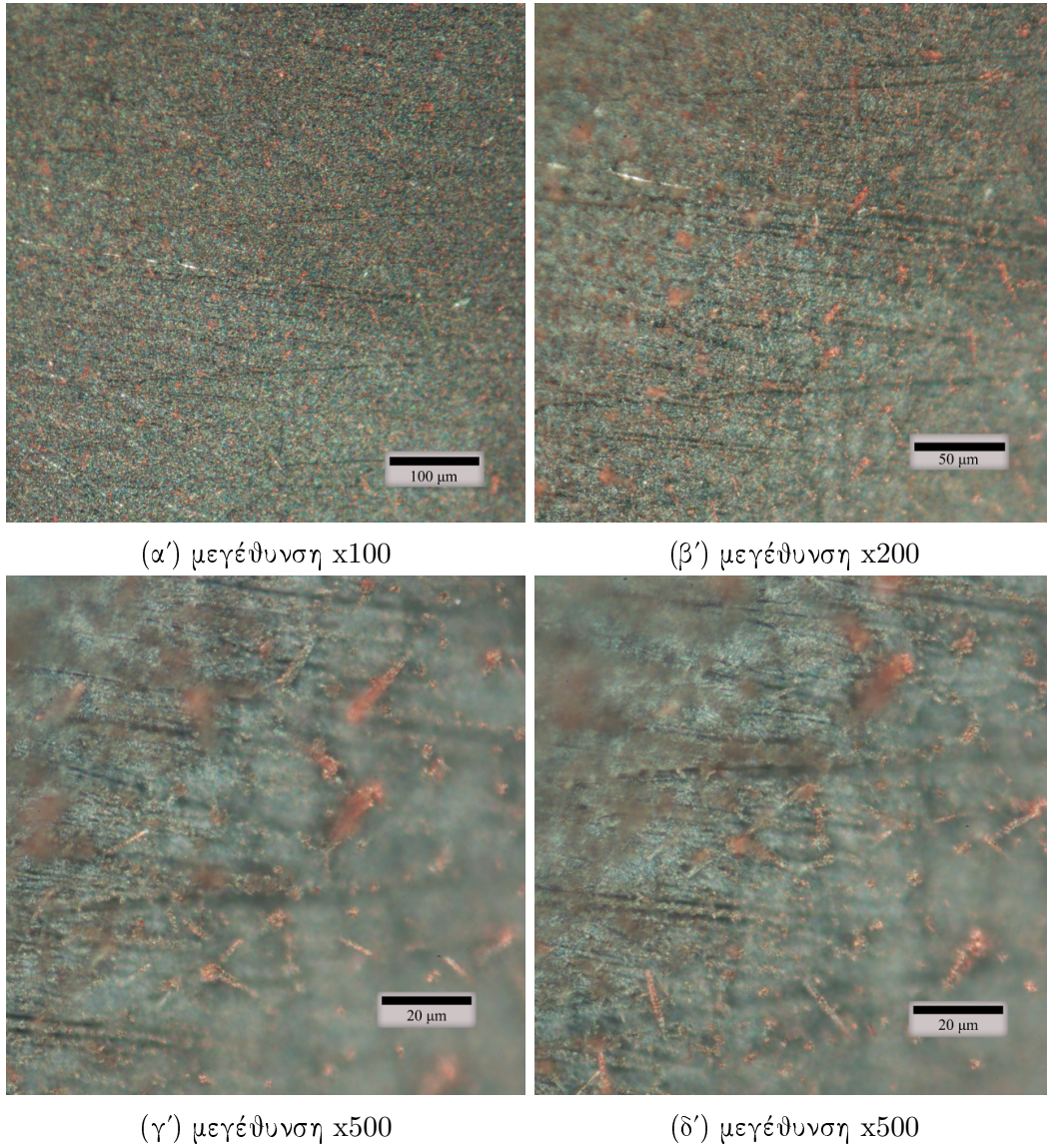
Σχήμα 2.9: Σύνθεση αφρού χαλκού. Φωτογραφίες μικροσκοπίου σε δύο μεγεθύνσεις.



(α') Ni μεγέθυνση x200

(β') Cu μεγέθυνση x200

Σχήμα 2.10: Επιφάνεια (α) αφρού νικελίου και (β) αφρού χαλκού.



Σχήμα 2.11: Σύνθεση αφρού χαλκού-σιδήρου. Φωτογραφίες μικροσκοπίου σε τρεις μεγεθύνσεις.

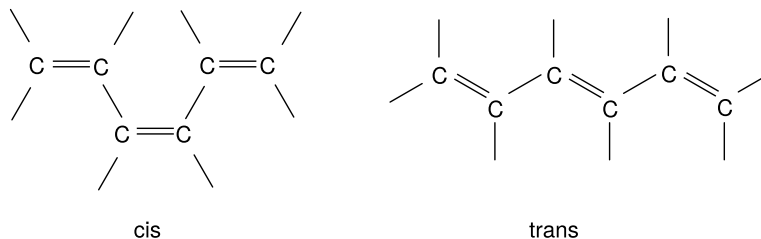
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΟΛΥΑΝΙΛΙΝΗΣ: ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

3.1 Ιδιότητες αγώγιμων πολυμερών

Τα ηλεκτρόδια αγώγιμων πολυμερών αποτελούν, εδώ και χρόνια, ένα ελκυστικό υλικό για την κατασκευή ηλεκτροδίων μπαταριών. Το ενδιαφέρον αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι το βάρος των υλικών αυτών είναι σχετικά χαμηλό σε σχέση με αντίστοιχα μεταλλικά ηλεκτρόδια, ενώ η αγωγιμότητα τους ανταγωνιστική με αυτά [9]. Στο πιο πρόσφατο παρελθόν, ηλεκτρόδια αγώγιμων πολυμερών έχουν προταθεί και για υπερπυκνωτές λόγω της σχετικά υψηλής χωρητικότητας που παρουσιάζουν. Στο Κεφάλαιο αυτό θα παρουσιασθούν ορισμένα αποτελέσματα σχετικά με τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και της χωρητικές ιδιότητες της πολυανιλίνης.

3.1.1 Αγωγιμότητα πολυμερών

Για να κατανοηθεί το φαινόμενο της αγωγιμότητας στα πολυμερή, ας παρουσιάσουμε την περίπτωση του πολυακετυλενίου (πολυαιθίνιο). Το πολυακετυλένιο είναι ένα απλό πολυμερές, στο οποίο εμφανίζεται συζυγία μεταξύ απλού και διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Υπάρχει σε δύο μορφές, την *cis* και *trans*, οι οποίες εμφανίζουν πολύ χαμηλή αγωγιμότητα, 10^{-9} S/cm και 10^{-5} S/cm, αντίστοιχα.



Παρόλα αυτά, αν το πολυακετυλένιο προσβληθεί από κάποιο οξειδωτικό (οξειδωθεί)

ή κάποιο αναγωγικό (αναχθεί), τότε η αγωγιμότητα πλησιάζει τιμές μεταλλικής αγωγιμότητας. Ένα κλασικό παράδειγμα είναι η προσβολή του πολυακετυλενίου από αλογόνο (που δρα ως οξειδωτικό). Το προϊόν της προσβολής έχει αγωγιμότητα $10^{-1} - 1$ S/cm [10].

Οι αντιδράσεις που οδηγούν σε αύξηση της αγωγιμότητας του πολυαιθυλενίου, αλλά και άλλων πολυμερών, αναφέρονται συχνά ως αντιδράσεις *p*-πρόσμιξης και *n*-πρόσμιξης. Οι όροι αυτοί έχουν προέλθει από το πεδίο της φυσικής στερεάς κατάστασης. Στην πραγματικότητα, οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, μεταξύ του πολυμερούς και ενός αναγωγικού ή οξειδωτικού παράγοντα. Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στον σχηματισμό πολυ-ανιόντων ή πολυ-κατιόντων στον όγκο του πολυμερούς που ισοσταθμίζονται από ιόντα αντίθετου φορτίου ώστε να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα.

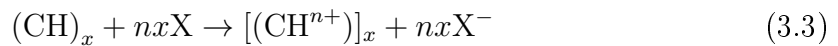
Για παράδειγμα, η οξείδωση του πολυακετυλενίου από ένα οξειδωτικό, X, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση του πολυμερούς,



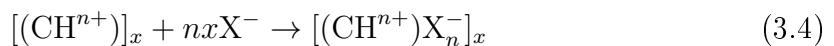
και την αναγωγή του οξειδωτικού,



Συνεπώς, η συνολική αντίδραση οξείδωσης του πολυμερούς μπορεί να γραφεί αν η 2η αντίδραση πολλαπλασιασθεί με τον παράγοντα nx και στη συνέχεια οι αντιδράσεις προστεθούν κατά μέλη,

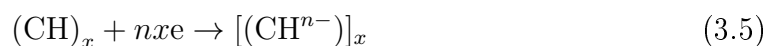


όπου, τελικό προϊόν μπορεί να γραφεί ως την οξειδωμένη μορφή του πολυμερούς (πολυ-κατιόν) με πρόσμιξη το ανιόν X^- ,



Το ανιόν X^- συχνά καλείται *αντίθετο ιόν πρόσμιξης* ή απλά *αντίθετο ιόν* και ο αριθμός n καλείται *βαθμός πρόσμιξης* και παριστά το λόγο μεταξύ αντιθέτων ιόντων και επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του πολυμερούς. Η αντίδραση οξείδωσης που μόλις περιγράφηκε, μπορεί να θεωρηθεί μία αντίδρασης *p*-πρόσμιξης.

Αντίστοιχα, ως αντίδραση *n*-πρόσμιξης μπορεί να θεωρηθεί η αντίδραση αναγωγής του πολυαιθυλενίου από κάποιο αναγωγικό. Η αναγωγή του πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πολυανιόντος,

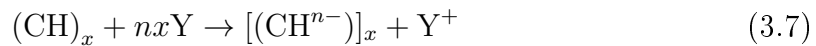


και την οξείδωση του αναγωγικού,

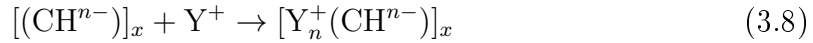


3.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Συνεπώς, η συνολική αντίδραση αναγωγής είναι,



Και πάλι, το τελικό προϊόν γράφεται ως την ανηγμένη μορφή το πολυακετυλενίου (πολυανιόν) με πρόσμιξη το κατιόν Y^+ ,



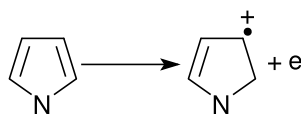
Στο σημείο αυτό αξίζει να παρατηρηθεί ότι το προϊόν της οξειδωσης και της αναγωγής του πολυαιθυλενίου (και όλων των αγώγιμων πολυμερών) προσομοιάζει μία ένωση παρεμβολής (intercalation) όπως και στην περίπτωση των οξειδίων του μαγγανίου και των οξειδίων του μολυβένιου. Σε κάθε περίπτωση, η δημιουργία της ένωσης παρεμβολής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας λόγω της μεγάλης ευκινησίας του αντίθετου ιόντος και του φορτίου του πολυ-ιόντος.

3.1.2 Ηλεκτροχημική διεργασία πρόσμιξης

Η πρόσμιξη του πολυμερούς - δηλαδή η διεργασία οξειδωσης και αναγωγής του - μπορεί να γίνει πολύ εύκολα ηλεκτροχημικά. Στην περίπτωση αυτή, το πολυμερές λειτουργεί ως ηλεκτροδίο εργασίας εμβαπτισμένο σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη AB. Κατά την ανοδική πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας, αυτό οξειδώνεται και προκύπτει το πολυκατιόν. Προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα, ανιόντα B^- εισέρχονται (παρεμβάλλονται) εντός του πολυμερούς. Αν ο βαθμός πρόσμιξης είναι n τότε προκύπτει η ένωση παρεμβολής, $[(\text{CH})^{n+}\text{B}_n^-]_x$. Αντίστοιχα, κατά την καθοδική πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας, το πολυμερές ανάγεται και προκύπτει το πολυανιόν. Για να διασφαλισθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα, κατιόντα A^+ εισέρχονται και προκύπτει η ένωση παρεμβολής, $[\text{A}_n^+(\text{CH})^{n-}]_x$.

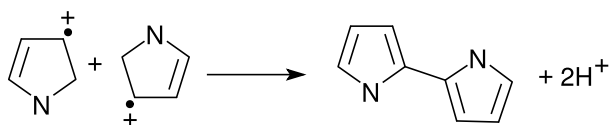
3.1.3 Ετεροκυκλικά αγώγιμα πολυμερή

Από το παράδειγμα του πολυαιθυλενίου είναι φανερό ότι για να καταστεί αγώγιμο ένα πολυμερές θα πρέπει να είναι ακόρεστο και να υπάρχει τέτοια συζυγία των δεσμών ώστε τα π -ηλεκτρόνια να είναι εύκολο να μετακινηθούν [11]. Δύο τέτοια πολυμερή είναι η πολυπυρρόλη και το πολυθειοφαίνιο. Μία επιπλέον ενδιαφέρουσα ιδιότητα αυτών των πολυμερών είναι ότι μπορούν να συνθεθούν και να προσμιχθούν σε ένα μόνο στάδιο, για παράδειγμα με ηλεκτροπολυμερισμό του μονομερούς. Για παράδειγμα, κατά το πρώτο στάδιο της οξειδωσης του πυρρολίου (πυρρόλλη), σχηματίζεται η αντίστοιχη κατιονική ρίζα,

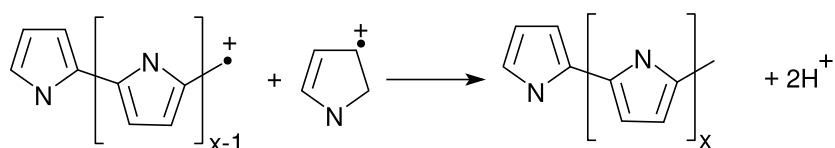


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΟΛΥΑΝΙΛΙΝΗΣ: ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

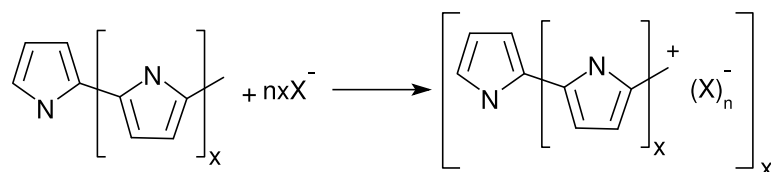
ενώ κατά το δεύτερο στάδιο γίνεται η δημιουργία του διμερούς, με αντίδραση μεταξύ δύο κατιονικών ριζών πυρρολίου,



Ο πολυμερισμός συνεχίζεται με προσβολή της πολυμερικής αλυσίδας από κατιονικές ρίζες του μονομερούς, δηλαδή,



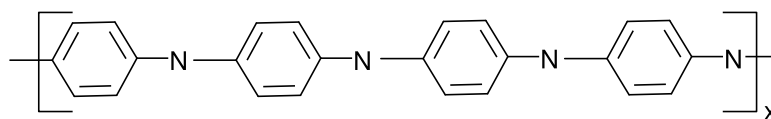
Η αντίδραση πρόσμιξης, με παρεμβολή ανιόντων X^- από το διάλυμα είναι η παρακάτω,



Αντίστοιχη διεργασία συμβαίνει κατά τον ηλεκτροπολυμερισμό και πρόσμιξη άλλων ετεροκυκλικών πολυμερών, όπως το πολυθειοφαίνιο.

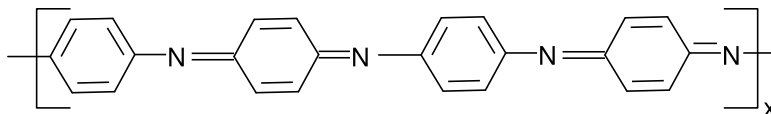
3.1.4 Πολυανιλίνη

Η σύνθεση της πολυανιλίνης με ηλεκτροπολυμερισμό της ανιλίνης είναι αντίστοιχη με αυτή του πυρρολίου. Κατά τη διεργασία της πρόσμιξης, η οξειδωτική κατάσταση της πολυανιλίνης μπορεί να αλλάξει διαδοχικά από την πλήρως ανηγμένη μορφή (όπου ο βαθμός πρόσμιξης είναι $n = 1$) στην πλήρως οξειδωμένη μορφή (όπου ο βαθμός πρόσμιξης είναι $n = 0$). Ειδικότερα, η πλήρως ανηγμένη μορφή της πολυανιλίνης είναι η λευκοεμεραλδίνη, που είναι μονωτής,

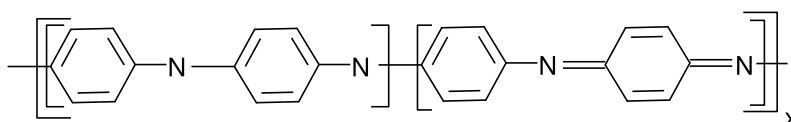


3.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ενώ η πλήρως οξειδωμένη μορφή είναι περνιγρανιλίνη, που είναι και αυτή μονωτής,

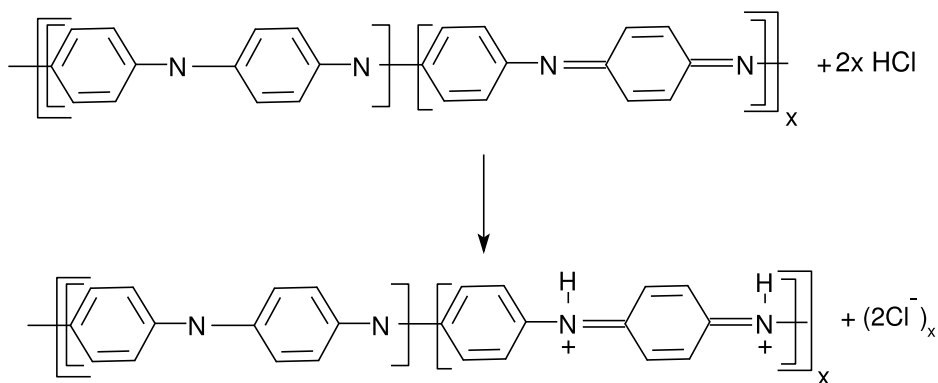


Η σταθερότερη μορφή, όμως, είναι η βάση της εμεραλδίνης, όπως συνυπάρχει ίσος αριθμός ανηγμένων και οξειδωμένων ομάδων,



Η βάση της εμεραλδίνης είναι μονωτής, με βαθμό πρόσμιξης $n = 0.5$.

Βάση της εμεραλδίνης αντιδρά με οξέα και δίνει ως προϊόν το αντίστοιχο άλας της εμεραλδίνης, όπου έχει συμβεί πρωτονίωση κυρίως των αζώτων με διπλό δεσμό, και τα ανιόντα δρουν ως προσμίξεις. Για παράδειγμα, αν το οξύ είναι το υδροχλωρικό τότε συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση,



όπου το άλας είναι αγώγιμο (μέσω της διεργασίας *p*-πρόσμιξης).

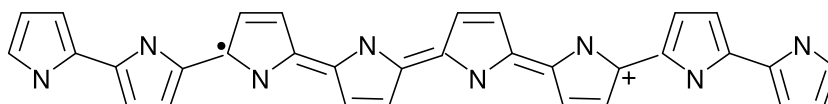
3.1.5 Μηχανισμός οξειδοαναγωγής αγώγιμων πολυμερών

Όπως έχουμε αναφέρει, κατά την οξειδοαναγωγή των αγώγιμων πολυμερών συμβαίνει μία διεργασία πρόσμιξης, που προσομοιάζει αυτή των ανοργάνων υλικών. Σε αντίθεση με

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΟΛΥΑΝΙΛΙΝΗΣ: ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

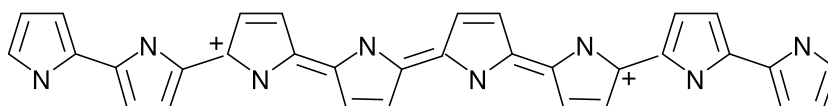
αυτά, όμως, το ανιόν ή κατιόν που διαδραματίζει το είδος της πρόσμιξης, δεν καθίσταται μέρος της δομής της ένωσης αλλά παρεμβάλλονται στις πολυμερικές αλυσίδες. Για το λόγο αυτό, όσο εύκολα εισέρχονται τα κατιόντα ή ανιόντα στο πολυμερές, τόσο εύκολα και εξέρχονται με αντιστροφή του ηλεκτρικού πεδίου.

Μία περιγραφή των φαινομένων που συμβαίνουν κατά την οξειδωση της πολυπυρρόλης είναι η εξής. Στην ανηγμένη της μορφή, η πολυπυρρόλη είναι μονωτής. Έστω ότι κατά την οξειδωση της ένα ηλεκτρόνιο αφαιρείται από το μόριο του πολυμερούς. Ως αποτέλεσμα προκύπτει η κατιονική ρίζα,



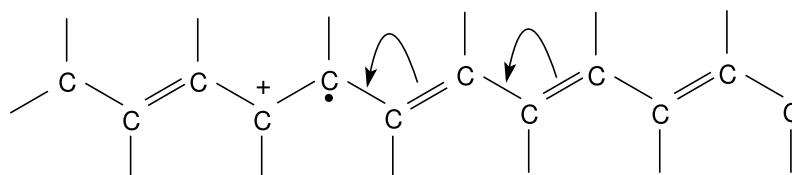
όπου η κατιονική ρίζα είναι μη-εντοπισμένη (έχει απλωθεί μεταξύ τεσσάρων πυρρολικών δακτυλίων). Σε αυτή την κατάσταση, ένα μονοσθενές ανιόν πρέπει να παρεμβληθεί μέσα στο πολυμερές, ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται *πολαρόνιο*.

Έστω, τώρα, ότι η οξειδωση συνεχίζεται και αφαιρείται ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο από το μόριο του πολυμερούς. Το ηλεκτρόνιο αυτό θα είναι το μονήρες ηλεκτρόνιο του πολαρονίου, και έτσι θα προκύψει το *διπολαρόνιο*,



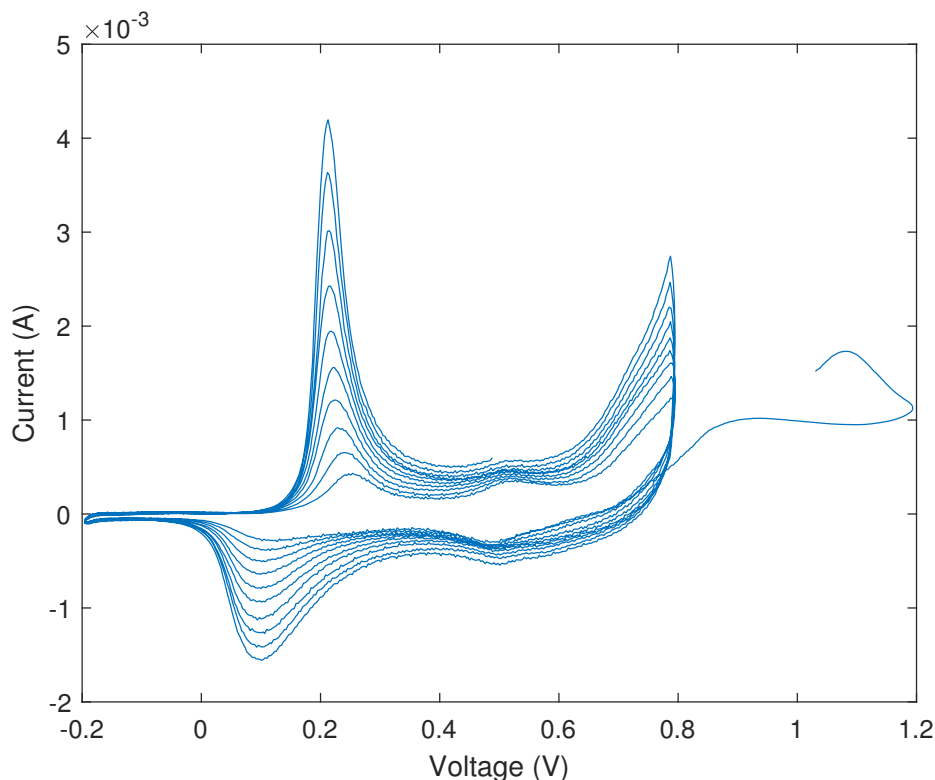
Σε αυτή την κατάσταση, δύο μονοσθενή ανιόν πρέπει να έχουν παρεμβληθεί μέσα στο πολυμερές, ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Για την πολυανιλίνη έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί, που δεν συμπίπτουν με τον προτεινόμενο μηχανισμό για τα ετεροκυκλικά πολυμερή.

Τέλος, ο μηχανισμός στην περίπτωση του πολυακετυλενίου διαφέρει, και γίνεται ως εξής,



δηλαδή, με εναλλαγή διπλών και μονών δεσμών άνθρακα.

3.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 3.1: Κυκλικό βολταμμογράφημα σύνθεσης πολυανιλίνης σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου σχήματος δίσκου ($d = 1.0$ mm) με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s. Σύσταση διαλύματος: 1 M θειικό οξύ, 0.2 M ανιλίνη.

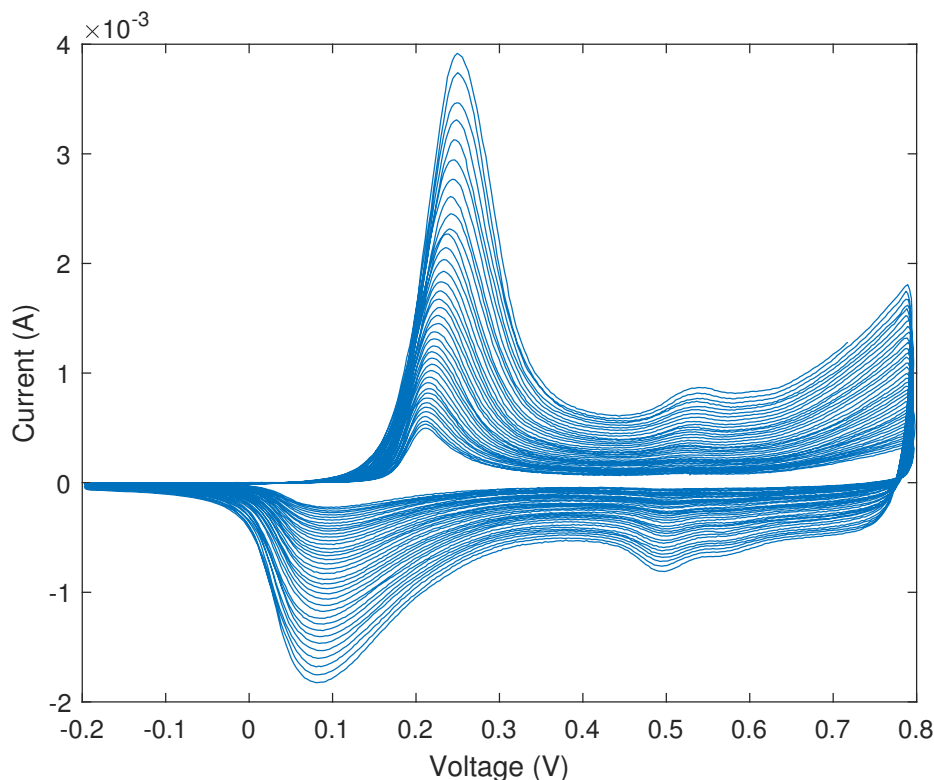
3.2 Πειραματικό Μέρος

Η σύνθεση της πολυανιλίνης έγινε με κυκλική βολταμμετρία. Το διάλυμα αποτελούνταν από 0.2 M ανιλίνη και 1 M θειικό οξύ. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν διάφορα αγώγιμα υλικά και ειδικότερα λευκόχρυσος, νικέλιο καθώς και αφρός νικελίου.

3.3 Σύνθεση της πολυανιλίνης

3.3.1 Ηλεκτροπολυμερισμός ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου

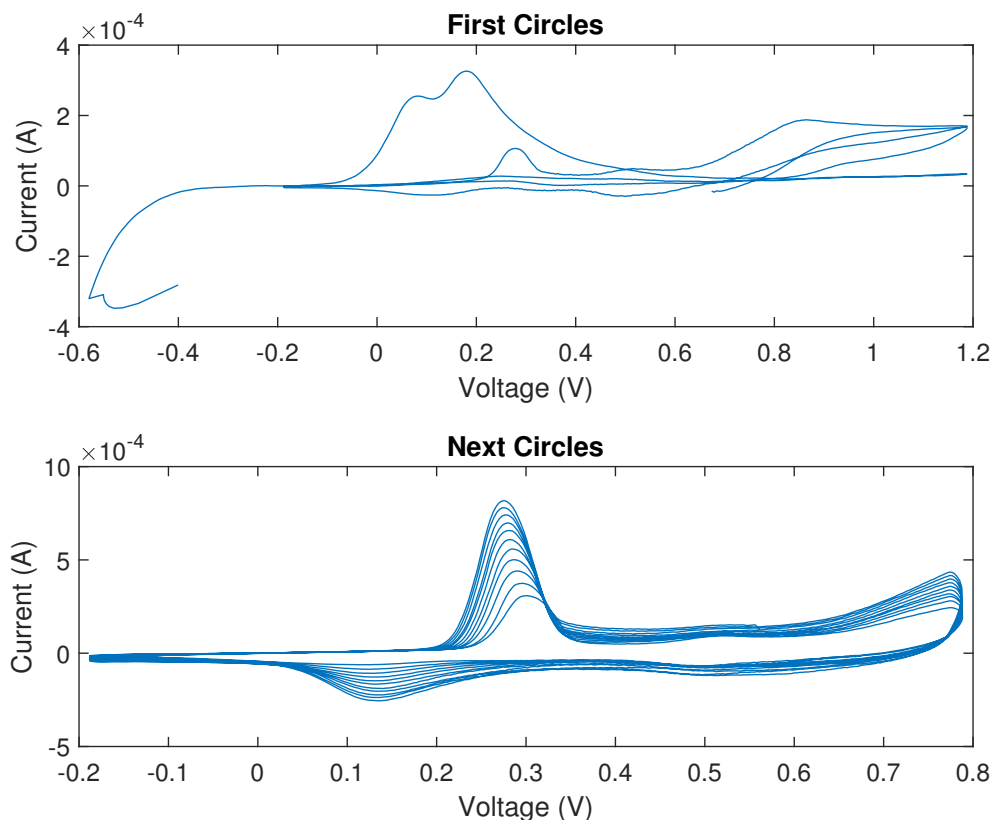
Από το Σχ. 3.1, παρατηρούμε ότι το πείραμα ξεκινά με πόλωση της τάσης σε δυναμικό έως $+1.2$ V παρόλο που εν συνεχεία το άνω όριο του δυναμικού ρυθμίζεται στα $+0.8$ V. Η πόλωση αυτή στο δυναμικό $+1.2$ V, παρατηρήθηκε πειραματικά ότι είναι απαραίτητη για την μετέπειτα εμφάνιση της κορυφής στα $+0.24$ V. Στην συνέχεια, παρατηρείται η εμφάνιση μια μικρής κορυφής στα $+0.24$ V και με μικρό πλάτος της τάξης των 100 mV. Στην συνέχεια παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση του ρεύματος από τα $+0.6$ V έως τα $+0.8$ V όπου και εκεί έχει τεθεί το άνω όριο του βολταμμογραφήματος. Η αύξηση αυτή



Σχήμα 3.2: Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης πολυανιλίνης σε ηλεκτρόδιο λευκοχρυσού σχήματος δίσκου ($d = 1.0 \text{ mm}$) με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s , έπειτα από πολλούς κύκλους. Σύσταση διαλύματος: 1 M θειικό οξύ, 0.2 M ανιλίνη.

υποδηλώνει την οξείδωση του νερού σε οξυγόνο. Στην συνέχεια καθώς το δυναμικό μειώνεται παρατηρούμε μία κορυφή στα $+0.1 \text{ V}$ και πλάτος 200 mV όπου τα ρεύματα είναι καθοδικά. Επιπλέον, αυτή η κορυφή φαίνεται να αντιστοιχεί σε αυτή των $+0.24 \text{ V}$ όμως έχει το διπλάσιο πλάτος. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι κινούμενοι ανοδικά η κορυφή στα $+0.24 \text{ V}$ αντιστοιχεί στην οξείδωση κάποιου χημικού είδους, το οποίο αντιστοιχεί στον πολυμερισμό της ανιλίνης πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ενώ η κορυφή στα $+0.1 \text{ V}$ αντιστοιχεί στην αναγωγή του χημικού είδους που δημιουργήθηκε από την οξείδωση που περιγράφηκε προηγουμένως, παρουσιάζει σημαντικά μικρότερο ρεύμα. Επαναλαμβάνοντας, το ίδιο πρόγραμμα κυκλικής βολταμετρίας, παρατηρούμε ότι η κορυφή των $+0.24 \text{ V}$ συνεχώς αυξάνει ως προς το μέγιστο ρεύμα, καθώς το πλάτος της παραμένει σταθερό, δίνοντας έτσι ένα πολύ απότομο σχήμα. Η οξείδωση που παρατηρείται από τα $+0.6 \text{ V}$ και άνω αυξάνεται και αυτή με την αύξηση των κύκλων, όχι όμως στο βαθμό που αυξάνεται η κορυφή των $+0.24 \text{ V}$. Ταυτόχρονα, σημαντική αύξηση του μέγιστου ρεύματος παρατηρείται και στην κορυφή των $+0.1 \text{ V}$, κάτι που επιβεβαιώνει την σύνδεση με αυτή των $+0.24 \text{ V}$. Πράγματι, παρατηρώντας με γυμνό οφθαλμό το ηλεκτρόδιο, φαίνεται ο σχηματισμός ενός πράσινου υμενίου, δηλαδή του αγώγιμου πολυμερούς της πολυανιλίνης. Τέλος αξίζει να σημειωθεί, ότι παρατηρείται και μία μικρή κορυφή ανοδικά στα $+0.51 \text{ V}$ και αντίστοιχα μια κορυφή με το ίδιο μέγιστο ρεύμα, καθοδικά στα $+0.50 \text{ V}$.

3.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΑΝΙΛΙΝΗΣ



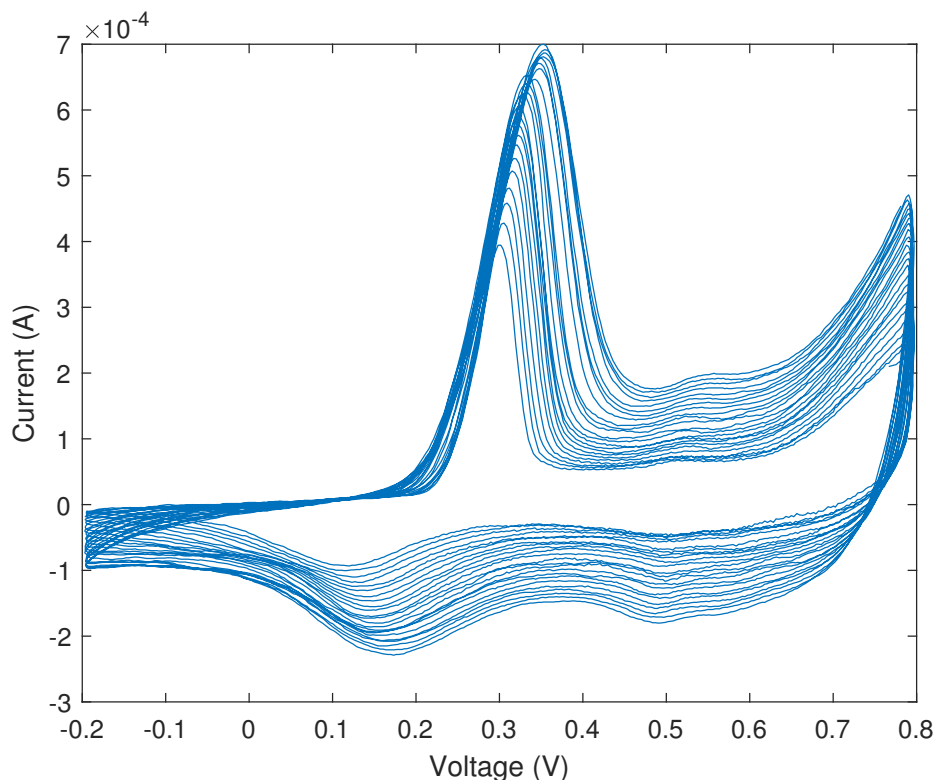
Σχήμα 3.3: Πάνω: οι πρώτοι κύκλοι σύνθεσης της πολυανιλίνης με μεταβαλλόμενο παράθυρο δυναμικού. Κάτω: Η συνέχεια της σύνθεσης της πολυανιλίνης με σταθερό παράθυρο δυναμικού. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχ. 3.4.

Εν συνεχεία δίνεται το Σχ. 3.2 του ίδιου πειράματος ύστερα από πολλούς κύκλους. Παρατηρούμε ότι ισχύουν τα ίδια με το προηγούμενο, δηλαδή τα αρχικά στάδια του πειράματος. Αξίζει, όμως, να σημειωθεί ότι η κορυφή των +0.24 V αυξήθηκε σημαντικά σε πλάτος. Ενώ, η μικρή κορυφή των +0.51 V αυξάνεται και αυτή ενώ στην αρχή φαίνεται να μην υπάρχει. Αυτό υποδηλώνει, ότι μπορεί να συσχετιστεί με την δημιουργία του πολυμερούς της ανιλίνης πάνω στο ηλεκτρόδιο.

3.3.2 Ηλεκτροπολυμερισμός ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο νικελίου

Στα επόμενα πειράματα, γίνεται η προσπάθεια του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού της ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο νικελίου σχήματος δίσκου.

Στο Σχ. 3.3 φαίνονται οι αρχικοί κύκλοι προετοιμασίας του νικελίου. Αρχικά ξεκινάμε από το δυναμικό -0.6 V ώστε να αναχθούν τα οξειδίου που πιθανόν υπάρχουν στην επιφάνεια και θα μπορούσε να ανταγωνιστεί τον πολυμερισμό της ανιλίνης. Με τον ίδιο σκοπό, στην συνέχεια πολώνουμε ανοδικά στα +1.2 V έτσι ώστε να οξειδωθεί το νικέλιο



Σχήμα 3.4: Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης πολυανιλίνης σε ηλεκτρόδιο νικελίου σχήματος δίσκου ($d = 1.0$ mm) με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s. Σύσταση διαλύματος: 1 M θειικό οξύ 0.2 M ανιλίνη.

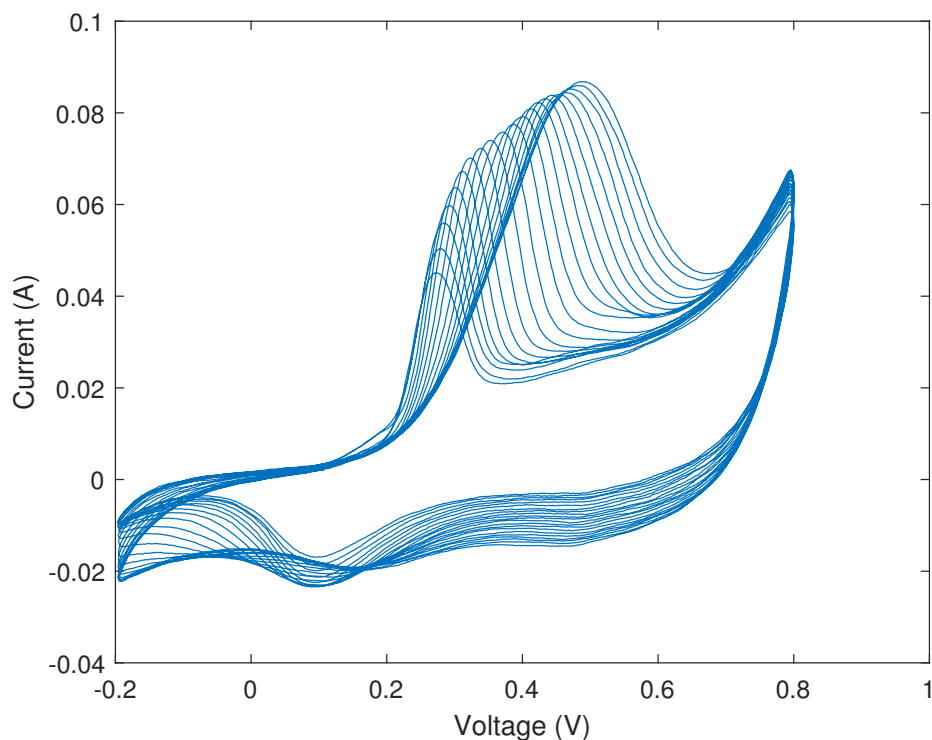
επιφανειακά κάτι που ευελπιστούμε να οδηγήσει στην παθητικοποίηση της επιφάνειας. Κατά την μετάβαση από τα -0.6 V στα $+1.2$ V παρατηρείται μία διπλή κορυφή στα $+0.07$ V και $+0.18$ V, η οποία δεν ξαναεμφανίζεται. Στην συνέχεια, παρατηρείται μία οξειδωτική δράση από τα $+0.6$ V και άνω σχηματίζοντας ένα πλατώ του ρεύματος μετά τα $+0.8$ V. Η οξειδωτική αυτή δράση σχετίζεται με την οξείδωση του νικελίου. Στην συνέχεια δίνονται οι επόμενοι κύκλοι όπου οι δράσεις έχουν σταθεροποιηθεί και παρατηρούμε την κορυφή στα $+0.24$ V και την αντίστοιχη της στα $+0.1$ V, όπως ακριβώς συνέβαινε και στο ηλεκτρόδιο του λευκοχρύσου. Να σημειωθεί εδώ, ότι τα αντίστοιχα ρεύματα είναι μικρότερα από αυτά που παρατηρούνταν στο λευκόχρυσο. Επιπλέον, τις πειραματικές μετρήσεις μας τις επιβεβαιώνει και η παρατήρηση δια γυμνού οφθαλμού όπου φαίνεται ο σχηματισμός της πολυανιλίνης επί της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Τέλος, όπως και στο ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου παρατηρείται μία κορυφή στα $+0.5$ V, το οποίο μας επιβεβαιώνει ότι δεν σχετίζεται με το υλικό του ηλεκτροδίου αλλά με τις δράσεις της ανιλίνης. Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν παρατηρώντας το Σχ. 3.4, όπου πρόκειται για την ίδια δράση αλλά με μεγαλύτερη ανάλυση στον άξονα των ρευμάτων.

3.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΑΝΙΛΙΝΗΣ

3.3.3 Ηλεκτροπολυμερισμός ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο αφρού νικελίου

Ο ηλεκτροπολυμερισμός της ανιλίνης σε ηλεκτρόδιο αφρού νικελίου δεν ήταν τόσο απλή όσο στις περιπτώσεις της σύνθεσης σε δίσκο λευκοχρύσου ή νικελίου. Στην περίπτωση του αφρού νικελίου συχνά παρατηρούνταν ηλεκτροδιάλυση του νικελίου, ή και πλήρης αποκόλληση του αφρού από το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της δράσης του ηλεκτροπολυμερισμού.

Εν τούτοις, ορισμένες φορές οι σύνθεση ήταν εφικτή και μάλλον εξαρτώνταν από τις ιδιότητες του αφρού νικελίου που είχε παρασκευασθεί. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 3.5.



Σχήμα 3.5: Κυκλικό βολταμμογράφημα σύνθεσης πολυανιλίνης σε ηλεκτρόδιο αφρού νικελίου τετραγωνικής διατομής ($A = 1.76 \text{ mm}^2$) ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s . Σύσταση διαλύματος: 1 M θειικό οξύ, 0.2 M ανιλίνη.

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

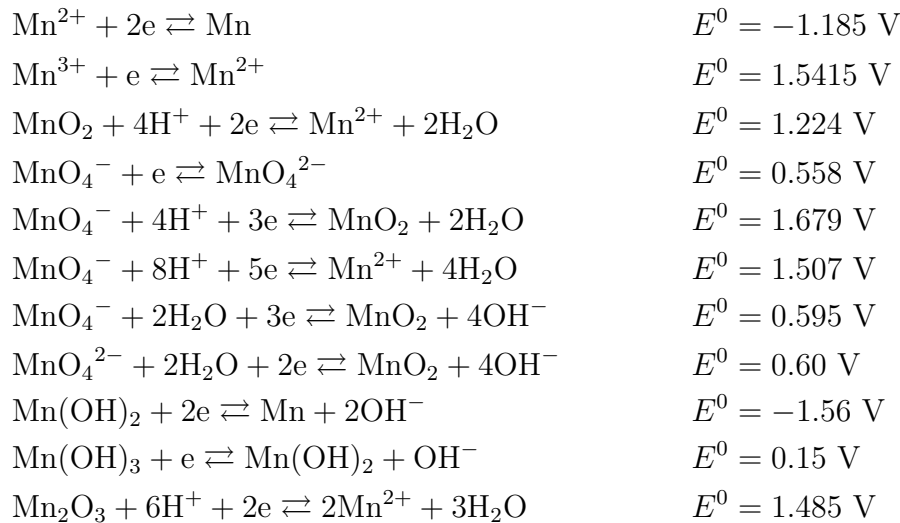
4.1 Ιδιότητες των ενώσεων του μαγγανίου

Σκοπός του Κεφαλαίου αυτού είναι η παρουσίαση της σύνθεσης και μελέτης των χωρητικών χαρακτηριστικών των οξειδίων του μαγγανίου και οι δυνατότητες αξιοποίησής τους ως υλικό ηλεκτροδίου σε συσκευή υπερπυκνωτή. Η σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου (MnO_2 , Mn_2O_3 ή και μη στοιχειομετρικά οξείδια), έγινε με αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων, MnO_4^- από διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Τα χωρητικά χαρακτηριστικά μετρήθηκαν με την μέθοδο της εμπέδησης και της γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης.

4.1.1 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μαγγανίου

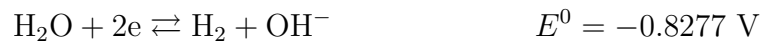
Το μαγγάνιο, Mn, μπορεί να βρεθεί σε σταθερή κατάσταση σε πολλές οξειδωτικές βαθμίδες. Το γεγονός αυτός αποτυπώνεται και από την ποικιλία των πρότυπων ηλε-

ηλεκτροδιακών δυναμικών του μαγγανίου, που είναι τα εξής [12]:



4.1.2 Δισθενές μαγγάνιο Mn(II)

Από τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής διαπιστώνεται ότι το Mn(II) μπορεί να οξειδωθεί προς τρισθενές μαγγάνιο Mn(III), οξείδιο του μαγγανίου MnO₂, όπου το μαγγάνιο έχει αριθμό οξείδωσης +4, υπερμαγγανικά ανιόντα MnO₄⁻, όπου το μαγγάνιο έχει αριθμό οξείδωσης +7 και τριοξείδιο του μαγγανίου Mn₂O₃, όπου το μαγγάνιο έχει αριθμό οξείδωσης +3. Από τις τιμές των ηλεκτροδιακών δυναμικών των αντιδράσεων αυτών φαίνεται ότι το Mn(II) είναι σταθερό ως προς την οξείδωση του, καθώς οι τιμές των ηλεκτροδιακών δυναμικών είναι πολύ θετικές, θετικότερες των δυναμικών αναγωγής του νερού,



και του οξυγόνου,



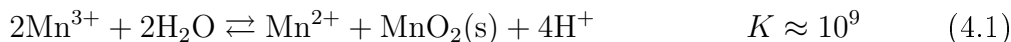
Σε αλκαλικά διαλύματα όμως, σχηματίζεται το υδροξείδιο του Mn(II), με σχετικά αρνητικό ηλεκτροδιακό δυναμικό, το οποίο μπορεί να οξειδωθεί προς Mn(OH)₃, ακόμα και από το οξυγόνο [13].

4.1.3 Τρισθενές μαγγάνιο Mn(III)

Οι πιο κοινές ενώσεις του τρισθενούς μαγγανίου είναι τα οξείδια του, όπως το Mn₃O₄, το οποίο προκύπτει με θέρμανση του οξειδίου ή του υδροξείδιου του Mn(II) στους 1000 °C. Αν το Mn(OH)₂ οξειδωθεί στο αέρα, σχηματίζεται το ένυδρο οξείδιο MnO(OH).

4.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Το τρισθενές ιόν του μαγγανίου μπορεί να προκύψει με ηλεκτροχημική οξείδωση ιόντων δισθενούς μαγγανίου ή την αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων. Η συγκέντρωση του, όμως, δεν μπορεί να είναι μεγάλη καθώς ανάγεται χημικά από το νερό. Επίσης, το Mn(III) δίνει την αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής (disproportionation reaction),



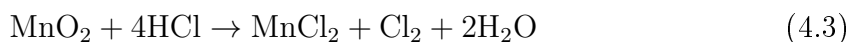
Η παραπάνω αντίδραση επιβραδύνεται σε περίσσεια Mn^{2+} και H^+ .

Τέλος, σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες υδρογονοκατιόντων, τα ιόντα του τρισθενούς μαγγανίου υδρολύονται,



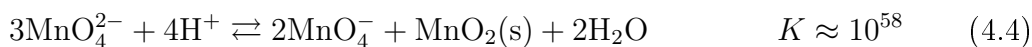
4.1.4 Τετρασθενές μαγγάνιο Mn(IV)

Μία από τις πιο κοινές ενώσεις του τετρασθενούς μαγγανίου είναι το διοξείδιο του μαγγανίου MnO_2 . Παρασκευάζεται με θέρμανση του μαγγανίου ή αλάτων του δισθενούς μαγγανίου. Κατά τη σύνθεση του με αναγωγή υπερμαγγανικού καλίου σε βασικό υδατικό διάλυμα, προκύπτει το οξείδιο σε ένυδρη μορφή. Το MnO_2 είναι αδρανές στα περισσότερα οξέα, εκτός κι αν θερμανθεί, οπότε δρα ως οξειδωτικό. Για παράδειγμα, αν το οξύ είναι το HCl προκύπτει αέριο χλώριο,

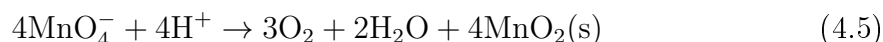


4.1.5 Εξασθενές Mn(VI) και επτασθενές Mn(VII) μαγγάνιο

Το εξασθενές μαγγάνιο είναι γνωστό μόνο στη μορφή των μαγγανικών ανιόντων MnO_4^{2-} . Τα μαγγανικά ανιόντα είναι σταθερά μόνο σε πολύ βασικά διαλύματα. Σε όξινα, ουδέτερα ή ασθενώς βασικά διαλύματα δίνει την αντίδραση αυτοοξειδωαναγωγής,

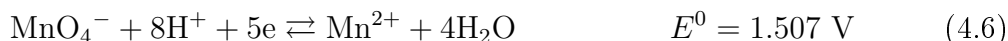


Η πιο γνωστή μορφή του Mn(VII) είναι τα υπερμαγγανικά ανιόντα, MnO_4^- . Παρασκευάζεται ηλεκτρολυτικά με οξείδωση του μαγγανικού καλίου σε αλκαλικό περιβάλλον. Τα όξινα υδατικά διαλύματα υπερμαγγανικών είναι ασταθή,



ενώ, ουδέτερα και βασικά διαλύματα είναι σταθερά.

Σε όξινα διαλύματα, τα υπερμαγγανικά ανιόντα ανάγονται προς δισθενές μαγγάνιο,



Όμως, σε όξινα διαλύματα ισχύει και η παρακάτω ισορροπία,



Αντιστρέφοντας την 2η αντίδραση και προσθέτοντας τις δύο αντιδράσεις (αφού πολλαπλασιασθεί η 1η αντίδραση με 2 και η 2η με 5) προκύπτει,



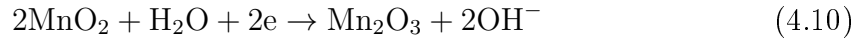
Η πρότυπη μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αυτής είναι,

$$\Delta G^0 = -2 \times n_1 F E_1^0 - (-5 \times n_2 F E_2^0) = -273095 \text{ J/mol} \quad (4.9)$$

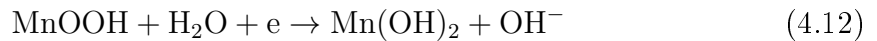
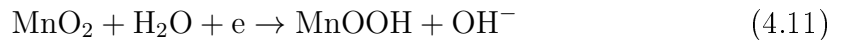
η οποία είναι αυθόρμητη. Συνεπώς, η αναγωγή των υπερμαγγανικών οδηγεί στο σχηματισμό του οξειδίου του μαγγανίου MnO_2 .

4.1.6 Ηλεκτρόδιο διοξειδίου μαγγανίου σε μπαταρίες και υπερπυκνωτές

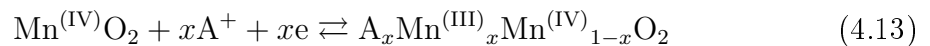
Το MnO_2 χρησιμοποιείται παραδοσιακά ως θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) σε μπαταρίες 1ου είδους, αλλά και ως επαναφορτιζόμενο ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες 2ου είδους (επαναφορτιζόμενες). Η επαναφορτιζόμενη αλκαλική μπαταρία MnO_2/Zn αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του μαγγανίου και ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου. Κατά την εκφόρτιση, το ηλεκτρόδιο MnO_2 λειτουργεί ως θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), σύμφωνα με την αντίδραση [14],



ενώ κατά την φόρτιση, συμβαίνει ίδια αντίδραση με αντίθετη φορά. Το ηλεκτρόδιο αποτελείται συνήθως από το οξείδιο και αγώγιμο γραφίτη ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητά του. Η παραπάνω αντίδραση συχνά γράφεται ως εξής [15],



Για τη λειτουργία του διοξειδίου του μαγγανίου ως ηλεκτρόδιο (μπαταρίας ή υπερπυκνωτή) έχει προταθεί η αντίδραση παρεμβολής (intercalation),



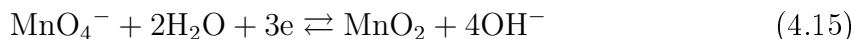
η οποία, στην απλούστερη μορφή όπου το ιόν παρεμβολής είναι το υδρογονοκατιόν και $x = 1$,



4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1.7 Ηλεκτροχημική σύνθεση MnO_2

Μία από τις ηλεκτροχημικές μεθόδους σύνθεσης του διοξειδίου του μαγγανίου είναι η καθοδική απόθεση. Η συνολική αντίδραση απόθεσης μπορεί να γραφεί ως εξής [16],



που όπως έχουμε δει, έχει πρότυπο δυναμικό 0.595 V. Η αντίδραση αυτή είναι τριών ηλεκτρονίων και πολύ πιθανόν να μην γίνεται σε ένα στάδιο.

Στην περίπτωση που το πρώτο στάδιο είναι ενός ηλεκτρονίου, τότε η αναγωγή των υπερμαγγανικών, όπου το μαγγάνιο έχει αριθμό οξείδωσης +7, οδηγεί στο σχηματισμό μαγγανικών ανιόντων, όπου το μαγγάνιο έχει αριθμό οξείδωσης +6,

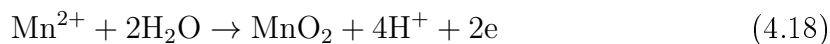


με πρότυπο δυναμικό 0.558 V. Όπως έχει αναφερθεί, τα μαγγανικά ανιόντα δίνουν αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής με $K \approx 10^{58}$,



που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό στερεού MnO_2 και αναδημιουργία υπερμαγγανικών ανιόντων. Βάσει αυτού του σεναρίου έχουν προταθεί πιο πολύπλοκοι μηχανισμοί [17].

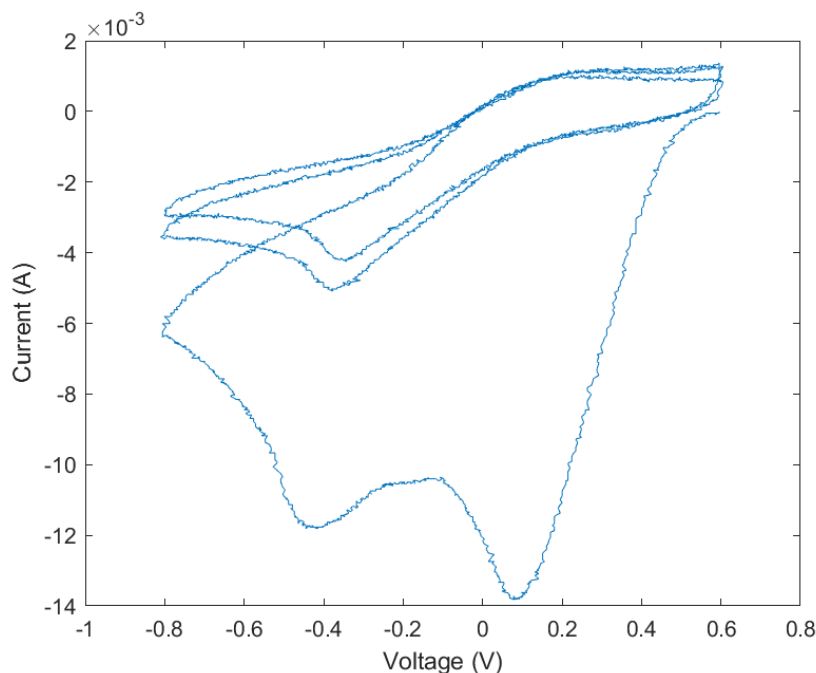
Το διοξείδιο του μαγγανίου μπορεί να σχηματισθεί και ανοδικά [18, 19, 20, 21, 22]. Η προτεινόμενη αντίδραση οξείδωσης είναι,



4.2 Πειραματικό Μέρος

4.2.1 Ηλεκτροχημική μελέτη

Η ηλεκτροχημική μελέτη της σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου έγινε σε ηλεκτρόδιο γραφίτη με μορφή δίσκου (ράβδος γραφίτη, εγχιβωτισμένος σε ρητίνη). Η επιφάνεια του άνθρακα είχε διάμετρο $d = 6.6 \text{ mm}$ (γεωμετρική επιφάνεια $A = 0.283 \text{ cm}^2$). Ο γραφίτης χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τον σχηματισμό των οξειδίων του μαγγανίου από την αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων. Το διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου είχε συγκέντρωση 0.5 M. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο $Ag-AgCl$ (KCl sat.), και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο, μία ράβδος γραφίτη. Στην συνέχεια, το ηλεκτρόδιο (γραφίτης επικαλυμμένος με οξείδια του μαγγανίου) μετρήθηκε ως προς την χωρητική συμπεριφορά του με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης και εν συνεχεία με γαλβανοστατική φόρτιση-εκφόρτιση. Και οι δύο μέθοδοι εφαρμόστηκαν σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 .



Σχήμα 4.1: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου γραφίτη σε υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου 0.5 M. Ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s.

4.2.2 Χωρητικά χαρακτηριστικά

Οξειδία του μαγγανίου συνθέτηκαν σε ύφασμα ανθρακονημάτων (Carbon Cloth) και μελέτη του υλικού αυτού με γαλβανοστατική φόρτιση-εκφόρτιση. Η αναγωγή των υπερμαγγανικών στο ύφασμα ανθρακονημάτων έγινε γαλβανοστατικά εφαρμόζοντας πυκνότητα ρεύματος -0.165 A/cm^2 (η χρήση του αρνητικού προσήμου υποδηλώνει την εφαρμογή αναγωγικών δράσεων). Η χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων στο οποία είχε γίνει απόθεση οξειδίων του μαγγανίου, έγινε σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 .

4.3 Ηλεκτροχημική μελέτη σε ηλεκτρόδιο γραφίτη

Επιπλέον, για τον καλύτερο έλεγχο των δράσεων πάνω στο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας. Στο Σχ. 4.1 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα της αναγωγής των ανιόντων MnO_4^- , συγκέντρωσης 0.5 M, στην επιφάνεια ηλεκτροδίου γραφίτη σχήματος δίσκου. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζονται οι τρεις πρώτοι κύκλοι, με ταχύτητας σάρωσης δυναμικού 20 mV/s.

Κατά τον 1ο κύκλο σάρωσης του δυναμικού και ξεκινώντας από δυναμικό 0.5 V, παρατηρείται μία έντονη αναγωγική κορυφή στα 0.1 V και στη συνέχεια μία δεύτερη αναγωγική κορυφή στα -0.45 V. Κατά την ανοδική σάρωση από δυναμικό -0.8 V παρα-

4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΓΡΑΦΙΤΗ

τηρείται μία σχετικά δυσδιάκριτη οξειδωτική κορυφή περίπου στα 0.1 V.

Κατά το 2ο κύκλο σάρωσης, το κυκλικό βολταμμογράφημα μεταβάλλεται δραματικά. Η ένταση των αναγωγικών ρεύματων έχει μειωθεί (κατ' απόλυτη τιμή) σημαντικά, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η επιφάνεια του γραφίτη έχει τροποποιηθεί λόγω της επικάλυψης της από τα οξειδία του μαγγανίου που δημιουργήθηκαν κατά τον 1ο κύκλο σάρωσης. Επίσης, κατά τον 2ο κύκλο σάρωσης έχει εξαφανισθεί πλήρως η έντονη αναγωγική κορυφή στα 0.1 V.

Κατά το 3ο κύκλο σάρωσης, το κυκλικό βολταμμογράφημα παραμένει ποιοτικά το ίδιο, αλλά η ένταση των αναγωγικών ρευμάτων έχει μειωθεί (κατ' απόλυτη τιμή) σε σχέση με τον 2ο κύκλο, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η επιφάνεια του γραφίτη έχει τροποποιηθεί περαιτέρω λόγω της επικάλυψης της από τα οξειδία του μαγγανίου που δημιουργήθηκαν κατά τον 1ο και 2ο κύκλο σάρωσης.

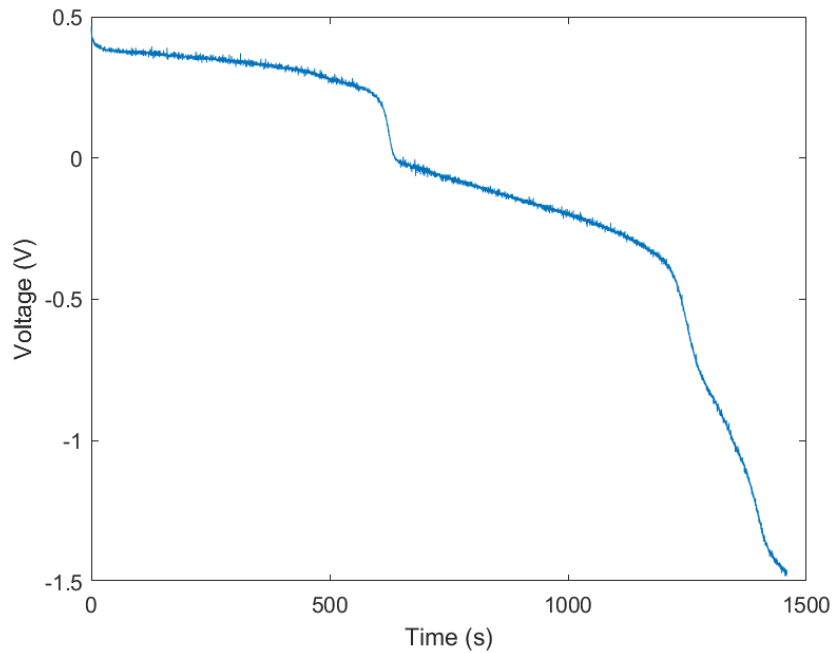
Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αναγωγική κορυφή που παρατηρείται σε δυναμικό 0.1 V αντιστοιχεί στην αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων προς ένα επιφανειακό είδος, πιθανόν MnO_2 , που συμβαίνει πάνω σε καθαρή επιφάνεια επιφάνεια του γραφίτη. Αντίθετα, η αναγωγική κορυφή στα -0.4 V αντιστοιχεί στην αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων σε οξείδιο του μαγγανίου, πιθανόν Mn_2O_3 , που συμβαίνει πάνω σε μία είδη τροποποιημένη ηλεκτροδιακή επιφάνεια που αποτελείται από οξειδία του μαγγανίου που δημιουργήθηκαν αναγωγικά στα 0.1 V. Η σχετικά δυσδιάκριτη οξειδωτική κορυφή στα 0.1 V αντιστοιχεί στην (μερική) οξείδωση των οξειδίων που δημιουργήθηκαν στα -0.45 V.

Η γαλβανοστατική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου μέσω αναγωγής υπερμαγγανικών ανιόντων έγινε με επιβολή σταθερού ρεύματος -2 mA, δηλαδή πυκνότητα ρεύματος (ανά γεωμετρική επιφάνεια), -7.07 mA/cm².

Στο Σχ. 4.2, παρουσιάζεται η χρονοποτενσιομετρική καμπύλη που προκύπτει κατά τη σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου επιφάνεια γραφίτη. Από τη καμπύλη αυτή, παρατηρούμε την ύπαρξη δύο σταδίων κατά τη σύνθεση των οξειδίων μέσω αναγωγής των υπερμαγγανικών ανιόντων. Μάλιστα παρατηρούμε ότι το χρονικό διάστημα που έλαβε χώρα κάθε στάδιο είναι περίπου το ίδιο και δεδομένου ότι το ρεύμα παραμένει σταθερό, με βάση τον νόμο του Faraday προκύπτει ότι η ένωση που παρήχθη στο πρώτο στάδιο μετατράπηκε όλη κατά το δεύτερο στάδιο στην τελική.

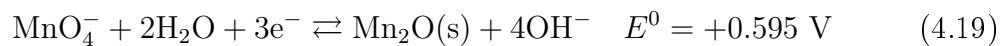
Πιο συγκεκριμένα, από το παραπάνω χρονοποτενσιογράφημα παρατηρούμε δύο δράσεις. Η πρώτη λαμβάνει χώρα κατά το χρονικό διάστημα από 37 s έως 580 s και στο δυναμικό από 390 mV έως 220 mV. Και η δεύτερη, λαμβάνει χώρα κατά το χρονικό διάστημα από 645 s έως 1204 s και στο δυναμικό από -15 mV έως -366 mV.

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου χλωριούχου αργύρου και του ηλεκτροδίου υδρογόνου είναι 200 mV vs SHE). Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η πρώτη δράση λαμβάνει χώρα στην περιοχή των 590 με 420 mV vs SHE. Από τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών παρατηρούμε ότι στα 595 mV vs SHE λαμβάνει χώρα η



Σχήμα 4.2: Γαλβανοστατική σύνθεση οξειδίων μαγγανίου με αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων, συγκέντρωσης 0.5 M, σε επιφάνεια γραφίτη, υπό σταθερό ρεύμα -2 mA .

παρακάτω αντίδραση,



Όμως, το δυναμικό ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης εξαρτάται από το pH, σύμφωνα με την παρακάτω έκφραση του νόμου του Nernst, σε θερμοκρασία 293 K,

$$E = 1.68 - 0.0775\text{pH} + 0.0084 \ln c_{\text{MnO}_4^-} \quad (4.20)$$

Συνεπώς, για pH 7 και $c_{\text{MnO}_4^-} = 0.5 \text{ M}$, αναμένεται δυναμικό ίσο με 1.13 V. Συνεπώς, για την ερμηνεία της συγκεκριμένης αναγωγής σε αυτό το δυναμικό θα πρέπει ίσως να αναζητήσουμε πιο σύνθετες ισορροπίες, ή να θεωρήσουμε ότι η αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων σε διοξείδιο του μαγγανίου απαιτεί υπέρταση της τάξης των 0.6 V.

Αν θεωρήσουμε ότι σε αυτό το εύρος δυναμικών συμβαίνει η δημιουργία του διοξειδίου του μαγγανίου μέσω της αντίδρασης αναγωγής των υπερμαγγανικών (αντίδραση τριών ηλεκτρονίων), ο νόμος του Faraday γράφεται,

$$m = \frac{Mr \cdot I \cdot t}{F \cdot n} \quad (4.21)$$

όπου Mr το μοριακό βάρος του οξειδίου του μαγγανίου, I το εφαρμοζόμενο ρεύμα, t το χρονικό διάστημα, F η σταθερά του Faraday και n το πλήθος των ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα στην αντίδραση.

4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΓΡΑΦΙΤΗ

Με αντικατάσταση προκύπτει,

$$m = \frac{86.94[\text{g/mol}] \cdot 2[\text{mA}] \cdot (580 - 37)[\text{s}]}{96500[\text{C/mol}] \cdot 3} = 0.326 \text{ mg}$$

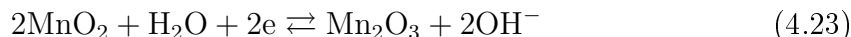
Επιπλέον, γνωρίζοντας ότι η πυκνότητα του οξειδίου του μαγγανίου είναι $\rho = 5.026 \text{ g/cm}^3$ και την επιφάνεια του ηλεκτροδίου A , μπορούμε να εκτιμήσουμε το πάχος του στρώματος οξειδίου, ως εξής,

$$d = \frac{m}{A\rho} \quad (4.22)$$

συνεπώς,

$$d = \frac{0.326[\text{mg}]}{0.283[\text{cm}^2] \cdot 5.026[\text{g/cm}^3]} = 0.223 \text{ } \mu\text{m}$$

Σε ότι αφορά τη δεύτερη δράση, μπορεί να υποτεθεί ότι συμβαίνει η αναγωγή του διοξειδίου του μαγγανίου προς τριοξείδιο,



Αν εφαρμοσθεί το νόμος του Faraday για την περίπτωση αυτή, έχουμε,

$$m = \frac{157.87[\text{g/mol}] \cdot 2[\text{mA}] \cdot (1204 - 645)[\text{s}]}{96500[\text{C/mol}] \cdot 2} = 0.914 \text{ mg}$$

Λαμβάνοντας υπόψη της πυκνότητα του τριοξειδίου του μαγγανίου, που είναι 4.5 g/cm^3 , το πάχος υπολογίζεται σε $0.718 \text{ } \mu\text{m}$.

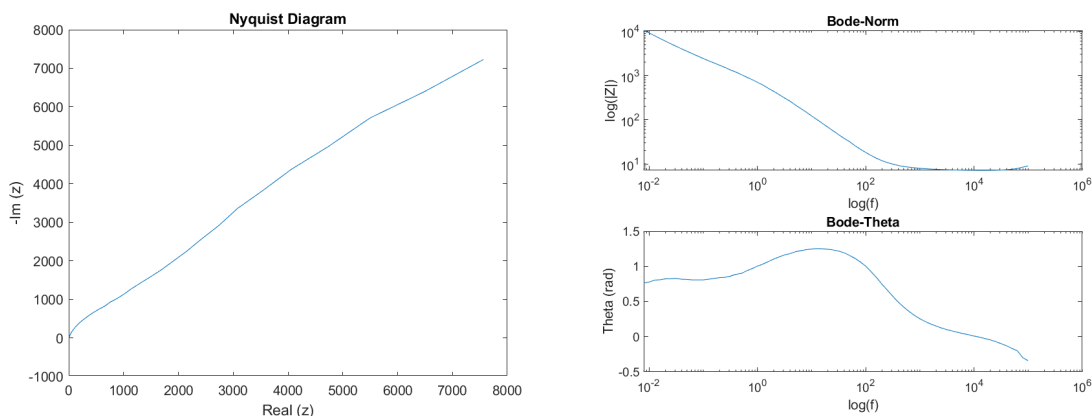
Η μεταβολή των χωρητικών χαρακτηριστικών γίνεται συγκρίνοντας τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης του ηλεκτροδίου γραφίτη με αυτό μετά από γαλβανοστατική σύνθεση των οξειδίων. Στο Σχ. 4.3 τα αποτελέσματα της εμπέδησης για δίσκο γραφίτη (θεωρώντας ότι στην επιφάνεια της υπάρχει μόνο γραφίτης), εμβαπισμένο σε διάλυμα θειικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M .

Από το φάσμα αυτό διαπιστώνουμε ότι το ηλεκτρόδιο γραφίτη σε διάλυμα $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ δεν φέρεται ως ιδανικός πυκνωτής. Η φάση διαφέρει σημαντικά από την θεωρητικά προβλεπόμενη, δηλαδή $-\pi/2$. Επίσης, παραπάνω από μία χρονικές σταθερές εμφανίζονται τόσο στην εξάρτηση του μέτρου όσο και της φάσης της εμπέδησης

Το ηλεκτρόδιο που προέκυψε μετά από γαλβανοστατική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου, μετρήθηκε ως προς την εμπέδηση σε διάλυμα $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Αντιπροσωπυτικό φάσμα παρουσιάζεται στο Σχ. 4.4.

Το φάσμα αυτό εμφανίζει μία ενδιαφέρουσα απόκριση. Αν παρατηρήσουμε το διάγραμμα της φάσης, διαπιστώνουμε ότι σε συχνότητες από 0.1 έως 20000 Hz είναι πρακτικά μικρότερες του $-\pi/4$ και τείνει σε τιμές $-\pi/2$ σε πολύ χαμηλές συχνότητες. Η τάση αυτή εμφανίζεται ως μία επιπλέον γραμμική περιοχή στο διάγραμμα του μέτρου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ: ΣΤΥΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



(α') Διάγραμμα Nyquist

(β') Διάγραμμα Bode

Σχήμα 4.3: Φάσμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για ηλεκτρόδιο γραφίτη σχήματος δίσκου, σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 .

της εμπέδησης ως προς το λογάριθμο της συχνότητας, για χαμηλές συχνότητες. Τα χαρακτηριστικά αυτά υποδηλώνουν ότι είναι πιθανόν το ηλεκτρόδιο αυτό να εμφανίζει υψηλές τιμές χωρητικότητας. Οι τιμές της χωρητικότητας αυτής δεν προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης αλλά με κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση.

Προκειμένου να προσδιορισθεί η περιοχή δυναμικών που το ηλεκτρόδιο των οξειδίων του μαγγανίου παρουσιάζει συμπεριφορά πυκνωτή, έγινε κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση για διάφορα παράθυρα δυναμικού, σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 .

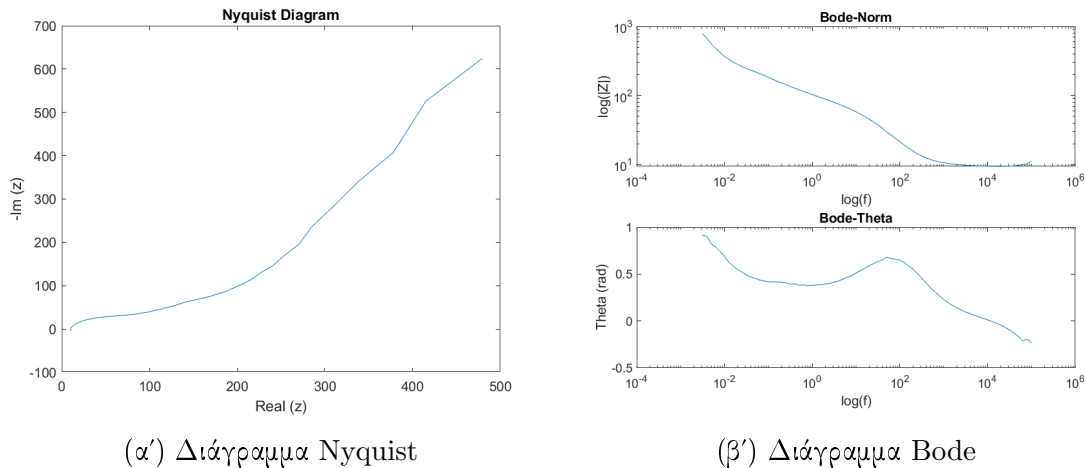
Στο Σχ. 4.5 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 , που αντιστοιχεί σε κυκλική φόρτιση - εκφόρτιση σε εύρος δυναμικού από -0.2 έως 1 V με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 20 mV/s. Παρατηρούμε ότι η απόκριση διαφέρει σημαντικά από αυτή ενός ιδανικού πυκνωτή.

Στο Σχ. 4.6 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 , που αντιστοιχεί σε κυκλική φόρτιση - εκφόρτιση σε εύρος δυναμικού από -0.3 έως 0.8 V και από -0.3 έως 1 V, με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s. Παρατηρούμε ότι η απόκριση προσομοιάζει αυτή ενός ιδανικού πυκνωτή.

Από τα βολταμογραφήματα του Σχ. 4.6 συμπεραίνουμε ότι την καλύτερη χωρητική συμπεριφορά την παρουσιάζει το υλικό σε εύρος δυναμικού από -0.1 έως 0.9 V. Και θεωρώντας πως η μέση τιμή ρεύματος για το δεδομένο ρυθμό σάρωσης (10 mV/s) είναι 0.5 mA η χωρητικότητα υπολογίζεται σε 0.05 F ή αλλιώς 0.177 F/cm².

Στην συνέχεια, δίνονται τα διαγράμματα γαλβανοστατικής φόρτισης και εκφόρτισης. Για την κατανόηση των διαγραμμάτων αυτών θα πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι το ηλεκτρόδιο εμφανίζει χωρητική συμπεριφορά στα όρια δυναμικού από -0.1 έως 0.9 V.

4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΓΡΑΦΙΤΗ



Σχήμα 4.4: Φάσμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 , που προέκυψε από γαλβανοστατική αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων.

Στο Σχ. 4.7 (πάνω) παρουσιάζεται το χρονοποτενσιογράφημα όταν το ηλεκτρόδιο των οξειδίων του μαγγανίου λειτουργεί ως το (+) ηλεκτρόδιο, δηλαδή από αυτό απαιτείται καθοδικό ρεύμα -2 mA . Παρατηρούμε ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβαίνει στο όριο των -0.1 V μετά από 20 s περίπου. Στο Σχ. 4.7 (κάτω) παρουσιάζεται το χρονοποτενσιογράφημα όταν το ηλεκτρόδιο των οξειδίων του μαγγανίου λειτουργεί ως το (-) ηλεκτρόδιο, δηλαδή από αυτό απαιτείται ανοδικό ρεύμα 2 mA . Παρατηρούμε ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβαίνει στο όριο των 0.9 V μετά από 40 s περίπου.

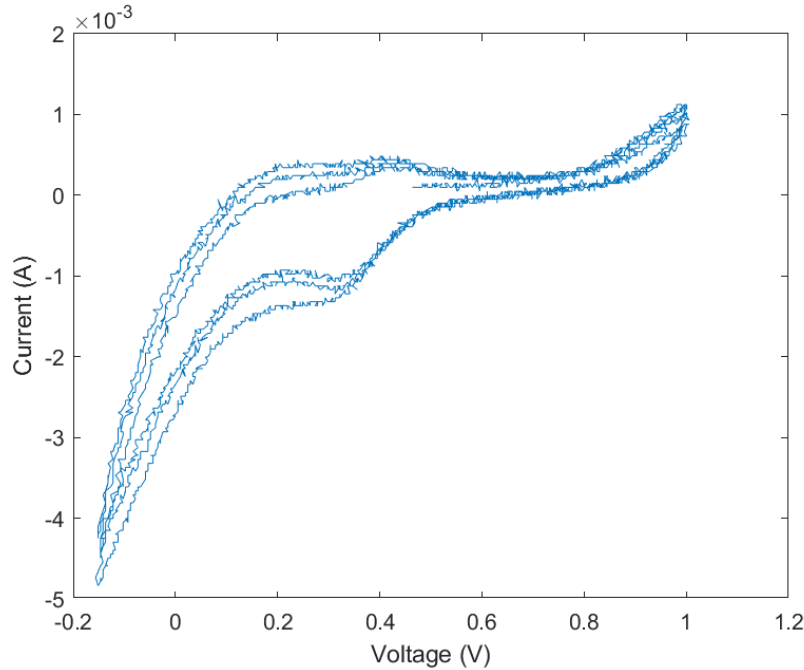
Ενδεικτικά, από τα χρονοποτενσιογραφήματα η χωρητικότητα υπολογίστηκε από την κλίση της καμπύλης στα 0.17 F στην περιοχή των $0.4 - 1.4 \text{ V}$.

Στο Σχ. 4.8 δίνεται το φάσμα εμπέδησης για ένα ηλεκτρόδιο οξειδίων του μαγγανίου μετά από δύο μέρες αποθήκευσης σε ξηραντήρα. Η αύξηση του μέτρου της εμπέδησης σε χαμηλές συχνότητες και η ταυτόχρονη τάση της φάσης προς την τιμή $-\pi/2$ υποδηλώνει μείωση της χωρητικότητας, δηλαδή υποβάθμιση του ηλεκτροδίου σε ότι αφορά τις χωρητικές ιδιότητες.

Στο Σχ. 4.9 δίνεται το φάσμα εμπέδησης για ένα ηλεκτρόδιο οξειδίων του μαγγανίου μετά από την οξειδωσή του. Η αύξηση του μέτρου της εμπέδησης σε χαμηλές συχνότητες και η ταυτόχρονη τάση της φάσης προς την τιμή $-\pi/2$ υποδηλώνει μείωση της χωρητικότητας, δηλαδή υποβάθμιση του ηλεκτροδίου σε ότι αφορά τις χωρητικές ιδιότητες.

Η χωρητικότητα μπορεί να προσδιορισθεί από τα παραπάνω διαγράμματα. Θεωρώντας ότι το ηλεκτρόδιο που μετράται αποτελείται από ένα πυκνωτή σε σειρά με μία αντίσταση προκύπτει ότι η εμπέδηση του θα δίνεται από τη σχέση,

$$Z = R_s + \frac{1}{2\pi fC}$$



Σχήμα 4.5: Κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 και ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s. Εύρος δυναμικού -0.2 έως 1 V.

Στη σχέση αυτή παρατηρούμε ότι όσο πιο μικρή είναι η συχνότητα, η συμβολή της εμπέδησης του πυκνωτή στην συνολική εμπέδηση του ηλεκτροδίου κυριαρχεί επί της αντίστασης. Επομένως σε μικρές συχνότητες μπορούμε να μετρήσουμε την χωρητικότητα και η παραπάνω σχέση γίνεται,

$$Z = \frac{1}{2\pi f C} \quad (4.24)$$

Από την εξίσωση 4.24, και με την βοήθεια των λογαρίθμων προκύπτει ότι:

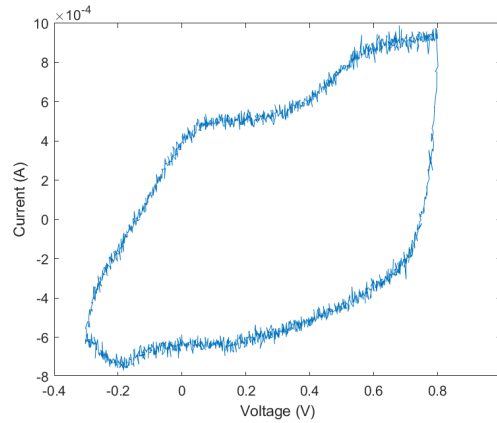
$$\log(|Z|) = -\log(2\pi f) - \log C$$

Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μία γραμμική συνάρτηση $y = ax + b$. Με $y = \log(|Z|)$, $ax = -\log(2\pi f)$ και $b = -\log(C)$. Και επομένως, αφού υπολογιστούν με γραμμική παλινδρόμηση οι παράμετροι της ευθείας, υπολογίζεται η χωρητικότητα ως: $C = 10^{-b}$.

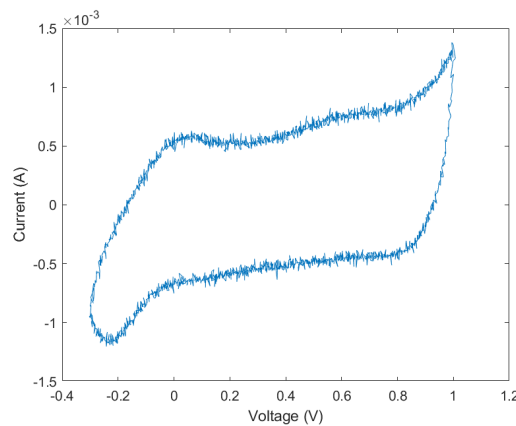
Από το φάσμα της εμπέδησης, του μέτρου της εμπέδησης ως προς την συχνότητα (βλ. σχήμα 4.8) και με γραμμική παλινδρόμηση για συχνότητες μικρότερες του 1 Hz, υπολογίστηκε η χωρητικότητα του υλικού σε $0.066 \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}$. Από το διάγραμμα Bode και συγκεκριμένα αυτό που αφορά το μέτρο της εμπέδησης συναρτήσει της συχνότητας, διαλέγοντας ένα σημείο της καμπύλης που αντιστοιχεί σε χαμηλές συχνότητες (π.χ. $f < 0.1\text{Hz}$), και αντικαθιστώντας στην Εξ. (4.24), προκύπτει η χωρητικότητα,

$$C = \frac{1}{2\pi f_{point} Z_{point}} \quad (4.25)$$

4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΓΡΑΦΙΤΗ



(α') Παράθυρο δυναμικού από -0.3 V έως 0.8 V.



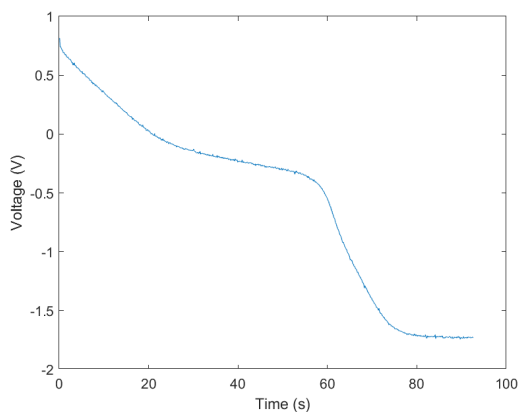
(β') παράθυρο δυναμικού -0.3 V έως 1.0 V.

Σχήμα 4.6: Κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s. Εύρος δυναμικού -0.2 έως 0.8 V (πάνω) και -0.2 έως 1 V (κάτω)

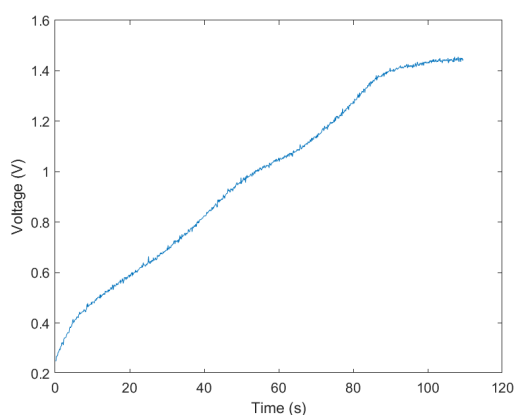
Από τα αποτελέσματα του Σχ. 4.9β' και της Εξ. (4.25), μετρήθηκε η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου σε 0.027 F.

Τέλος, στο Σχ. 4.11, παρουσιάζονται τα διαγράμματα του δυναμικού με το χρόνο κατά την αυτοεκφόρτιση του ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου στην περίπτωση: α) της οξειδωσής και β) της αναγωγής. Παρατηρούμε ότι και στις δύο καταστάσεις, εφόσον το ηλεκτρόδιο είναι εμβαπτισμένο σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 , αυτο-εκφορτίζεται σχετικά γρήγορα καθώς η οξειδωμένη κατάσταση στα 0.95 V μεταβαίνει στην κατάσταση των 0.65 V σε περίπου 900 s, ενώ η ανηγμένη μορφή των -0.2 V μεταβαίνει στα 0 V στο ίδιο περίπου χρόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

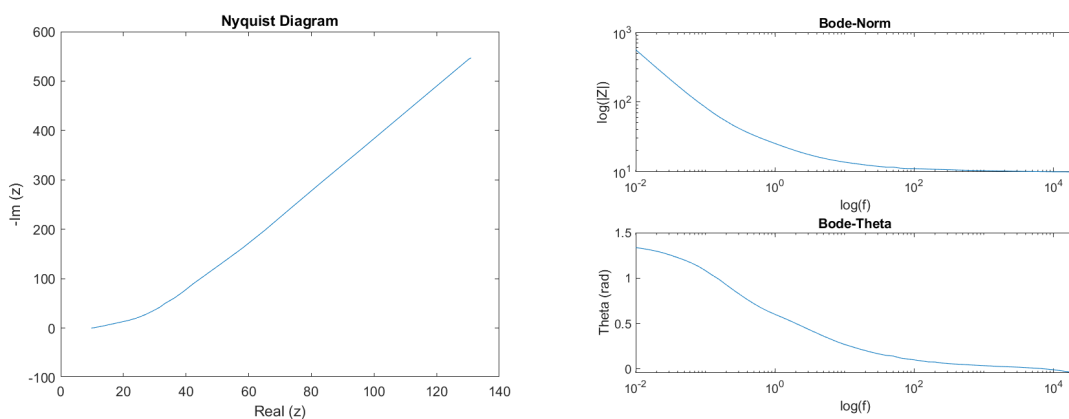


(α') Επιβολή σταθερού ρεύματος -2 mA



(β') Επιβολή σταθερού ρεύματος $+2 \text{ mA}$

Σχήμα 4.7: Χρονοποτενσιογραφήματα του ηλεκτροδίου οξειδίων μαγγανίου σε διάλυμα $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

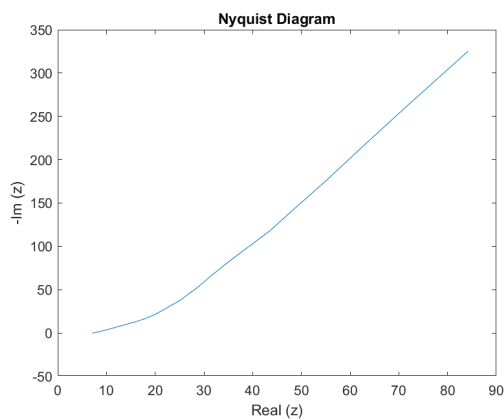


(α') Διάγραμμα Nyquist

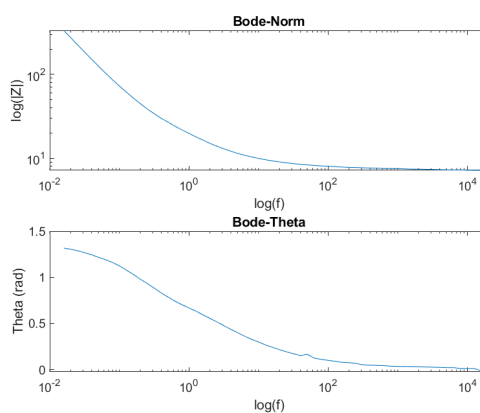
(β') Διάγραμμα Bode

Σχήμα 4.8: Φάσμα εμπέδησης ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου σε διάλυμα $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, μετά από αποθήκευση σε ξηραντήρα για δύο ημέρες.

4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΓΡΑΦΙΤΗ

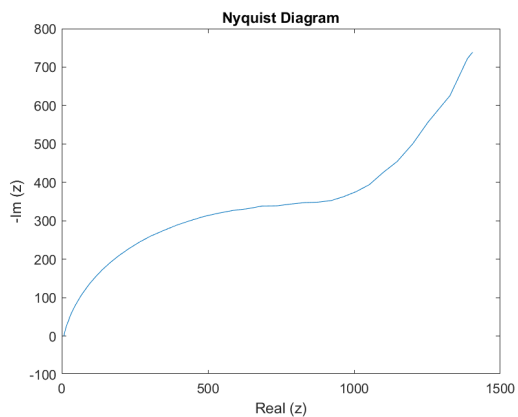


(α') Διάγραμμα Nyquist

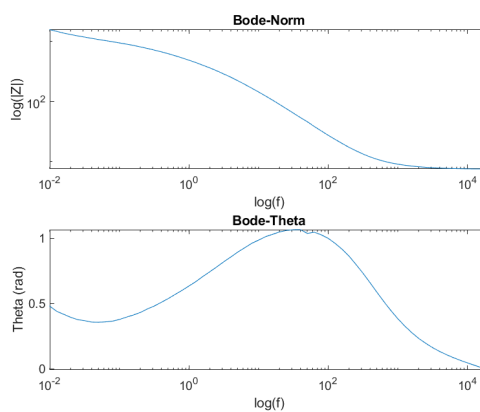


(β') Διάγραμμα Bode

Σχήμα 4.9: Φάσμα εμπέδησης ηλεκτροδίου οξειδίων του μαγγανίου σε διάλυμα 1 M Na_2SO_4 , μετά από την οξείδωσή του.



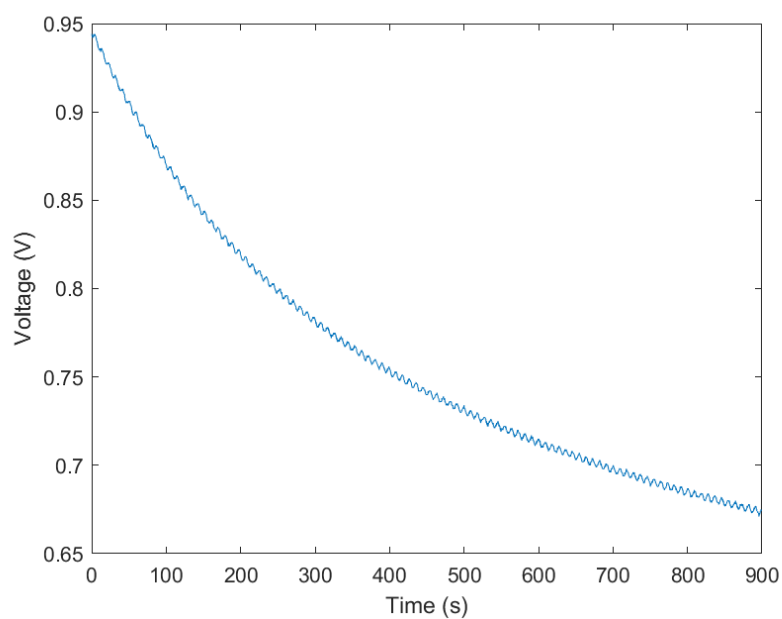
(α') Διάγραμμα Nyquist



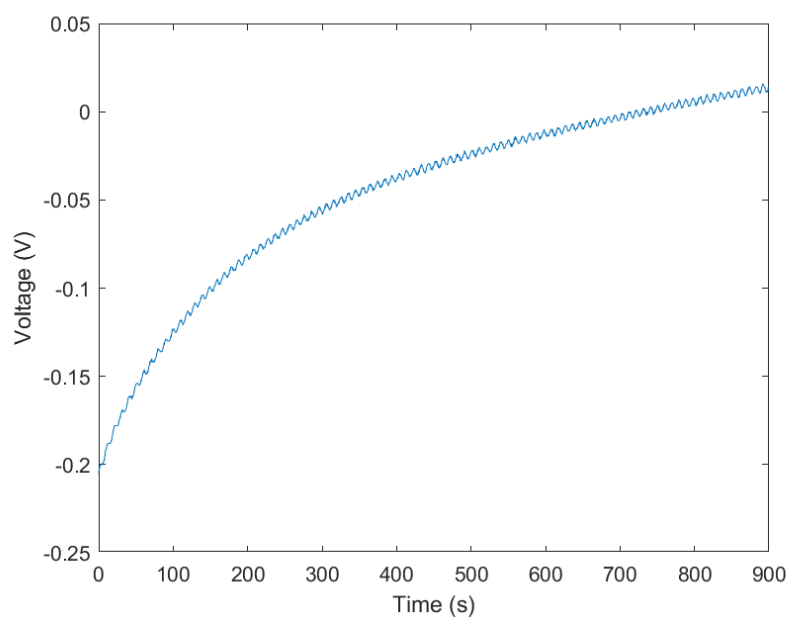
(β') Διάγραμμα Bode

Σχήμα 4.10: Αποτελέσματα εμπέδησης για τα οξειδία του Μαγγανίου σε γραφίτη ύστερα από αναγωγή

Κεφάλαιο 4. Ηλεκτροδίο οξειδίων του μαγγανίου: Σύνθεση, μελέτη και χωρητικές ιδιότητες



(α') Αυτό-εκφόρτιση οξειδωμένης μορφής.



(β') Αυτό-εκφόρτιση ανηγμένης μορφής.

Σχήμα 4.11: Αυτό-εκφόρτιση ηλεκτροδίου οξειδίων μαγγανίου μετά από απαίτηση ρεύματος 2 mA (οξείδωση) και -2 mA (αναγωγή).

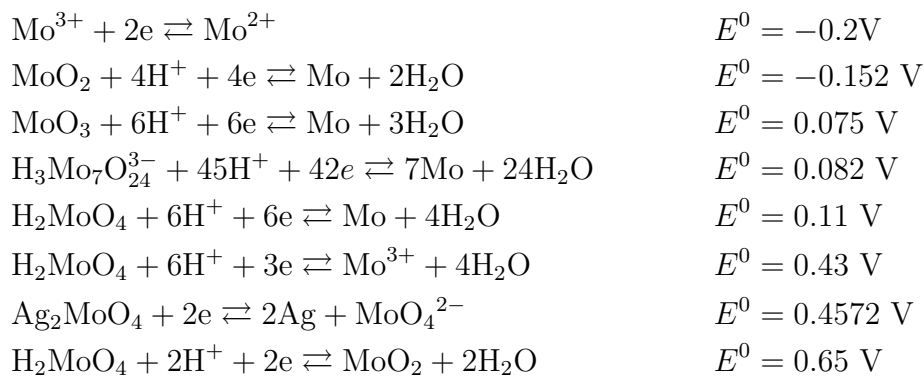
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

5.1 Εισαγωγή

Σκοπός του Κεφαλαίου αυτού είναι η παρουσίαση της σύνθεσης και μελέτης των χωρητικών χαρακτηριστικών των οξειδίων του μολυβδαινίου και οι δυνατότητες αξιοποίησής τους ως υλικό ηλεκτροδίου σε συσκευή υπερπυκνωτή. Η σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου, έγινε με αναγωγή των μολυβδαινικά ανιόντων, MoO_4^{2-} , από διάλυμα μολυβδαινικού νατρίου. Τα χωρητικά χαρακτηριστικά μετρήθηκαν με την μέθοδο της κυκλικής και της γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης.

5.1.1 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μολυβδαινίου

Το μολυβδαίνιο εμφανίζεται με οκτώ διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης. Αυτού είναι ο -2, 0, +1, +2, +3, +4, +5 και +6. Το πρότυπα δυναμικά των παρακάτω ισορροπιών είναι γνωστά [12]:



5.1.2 Ιδιότητες ενώσεων του μολυβδαινίου

Λόγω των πολλών αριθμών οξειδωσης του μολυβδαινίου καθώς και της ποικιλίας της στερεοχημείας του, η χημεία του Mo είναι από τις πιο πολύπλοκες μεταξύ των στοιχείων μετάπτωσης[13].

Διάφορα είδη οξειδίων του μολυβδαινίου έχουν χαρακτηριστεί, όπως τα απλά οξείδια MoO_3 , Mo_2O_5 , MoO_3 , καθώς και πολλά μη στοιχειομετρικά οξείδια.

Τα πιο κοινά οξείδια είναι τα τριοξείδια. Το MoO_3 (αριθμός οξειδωσης μολυβδαινίου +6) σε θερμοκρασία δωματίου, είναι λευκό στερεό. Το οξείδιο αυτό έχει μία σπάνια δομή όπου ένα άτομο μολυβδαινίου είναι περικυκλωμένο από ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο ατόμων οξυγόνου. Τα τριοξείδια δεν προβάλλονται από οξέα αλλά διαλύονται σε βασικά διαλύματα προς MoO_4^{2-} . Αν τα διαλύματα των μολυβδαινικών ανιόντων MoO_4^{2-} καταστούν ελαφρώς όξινα, σχηματίζονται πολυμερικά ανιόντα. Σε πολύ όξινα διαλύματα σχηματίζεται το μολυβδικό οξύ, δηλαδή το ένυδρο τρισθενές οξείδιο του μολυβδαινίου, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (κίτρινο χρώμα).

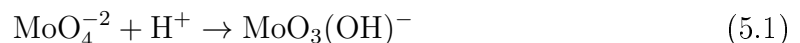
Το Mo_2O_5 (αριθμός οξειδωσης μολυβδαινίου +5) είναι ένα βιολετί στερεό, διαλυτό σε θερμά οξέα. Το υδροξυ-οξείδιο $\text{MoO}(\text{OH})_3$ έχει καφέ χρώμα και μετατρέπεται σε Mo_2O_5 αν θερμανθεί.

Το MoO_2 (αριθμός οξειδωσης μολυβδαινίου +4) προκύπτει από την αναγωγή του τριοξειδίου. Έχει καφέ-βιολετί χρώμα και τη λάμψη του χαλκού.

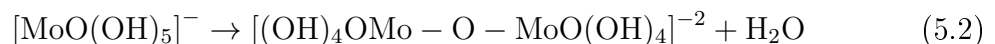
Τα μικτά οξείδια του μολυβδαινίου είναι διαφορετικά αν προκύψουν από σύντηξη ή από ήπια αναγωγή σε υδατικά διαλύματα. Στη δεύτερη περίπτωση προκύπτουν τα κυανά οξείδια του μολυβδαινίου. Η σύνθεση του γίνεται είτε με ήπια αναγωγή όξινων υδατικών διαλυμάτων των μολυβδαινικών ανιόντων MoO_4^{2-} είτε με ήπια αναγωγή αιωρήματος MoO_3 . Τα κυανά οξείδια του Mo περιέχουν τόσο οξείδιο όσο και υδροξείδιο και ο μέσος αριθμός οξειδωσης του Mo είναι μεταξύ 5 και 6, π.χ. $\text{MoO}_{2.0}(\text{OH})$, $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$.

Μία χαρακτηριστική ιδιότητα του μολυβδαινίου είναι ότι σχηματίζει πολυμολυβδαινικά οξέα και άλατα του εξασθενούς μολυβδαινίου. Τα πολυοξέα του μολυβδαινίου μπορεί να είναι ισοπολυοξέα (που περιέχουν μόνο μολυβδάνιο, οξυγόνο και υδρογόνο) ή ετεροπολυοξέα (που περιέχουν, πέρα των παραπάνω, και ένα ή δύο άτομα άλλου στοιχείου).

Ένα ένα αλκαλικό διάλυμα που περιέχει μόνο MoO_4^{2-} και το κατιόν, οξινισθεί, το μολυβδαινικά ανιόντα μετατρέπονται σε,

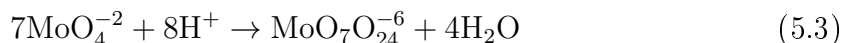


τα οποία ενυδατώνονται με δύο μόρια νερού σε $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$. Περαιτέρω μείωση του pH έχει ως αποτέλεσμα,



5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μείωση του pH οδηγεί σε επιπλέον πολυμερισμό ώστε η συνολική αντίδραση σε pH 6 να είναι,



Το ανιόν αυτό βρίσκεται στο διάλυμα στην ένυδρη μορφή του, $[\text{H}_8\text{Mo}_7\text{O}_{28}]^{6-}$, η οποία μπορεί να ενωθεί με κατιόντα Li^+ ή Na^+ . Σε λίγο πιο όξινα διαλύματα, σχηματίζεται το ανιόν $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, ενώ σε πολύ όξινα διαλύματα παρατηρείται απο-πολυμερισμός.

Οξειδία του μολυβδαινίου μπορούν να παρασκευαστούν ηλεκτροχημικά [23] είτε με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας [24] από διαλύματα μολυβδαινικών ανιόντων σε όξινο pH [25], γραμμική βολταμετρία σάρωσης από διαλύματα μολυβδαινικού αμμωνίου. Η επίδραση του pH στις χωρητικές ιδιότητες των οξειδίων του μολυβδαινίου έχειδειχθεί ότι είναι σημαντική [26] καθώς και το είδος του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα [27]

Είτε ως σύνθετα πολυανιλίνης/μολυβδαινίου [28, 29, 30, 31]

Ιδιαίτερα ικανοποιητικές χωρητικές ιδιότητες των οξειδίων του μολυβδαινίου έχουν διαπιστωθεί στο παρελθόν [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. Οξειδία του μολυβδαινίου έχουν εμφανίσει ενδιαφέρουσες ιδιότητες ως έξυπνοι διακόπτες [40].

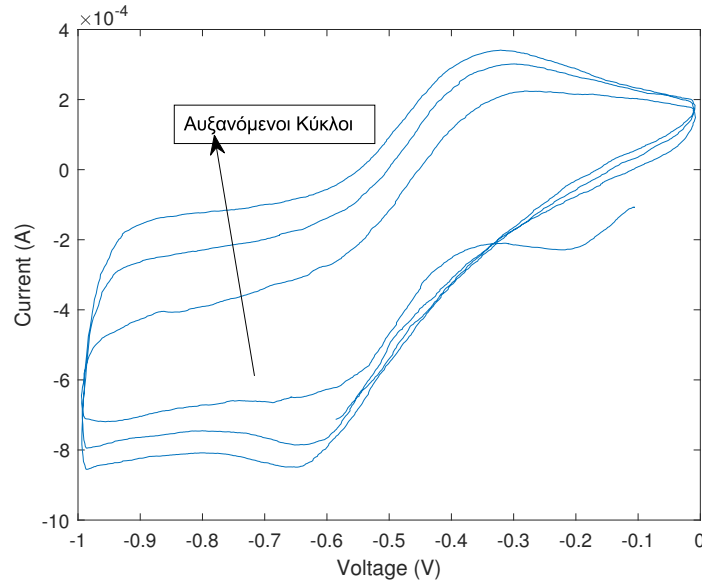
Άλλες ενώσεις του μολυβδαινίου όπως το MoS_2 έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζουν ικανοποιητικές χωρητικές ιδιότητες [41].

5.2 Πειραματικά αποτελέσματα

5.2.1 Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα γραφίτη

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα σχετικά με την ηλεκτροχημική αναγωγή ιόντων MoO_4^{2-} σε επιφάνεια ηλεκτροδίου γραφίτη σχήματος κυκλικού δίσκου, από διάλυμα 1M Na_2MoO_4 ρυθμισμένο σε pH 4.0, με προσθήκη θειικού οξέος.

Σο Σχ. 5.1, παρουσιάζονται οι τρεις πρώτοι κύκλοι κατά την κυκλική βολταμετρία. Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος ήταν -0.1 V. Κατά τον πρώτο κύκλο, βαίνοντας καθοδικά, παρατηρούμε την ύπαρξη μίας κορυφής αναγωγικά στα -0.2 V η οποία στην δεν εμφανίζεται σε επόμενους κύκλους. Επιπλέον, παρατηρούμε την ύπαρξη μιας ανοδικής κορυφής στα -0.3 V, η οποία αφορά κάποια οξειδωτική δράση. Η δράση αυτή φαίνεται καθοδικά να δίνει την αντίστοιχη αναγωγή στα -0.65 V. Μπορούμε να υποθέσουμε πως η αναγωγή αυτή αφορά την σύνθεση των MoO_x και στην συνέχεια την οξειδωσή τους. Η δύο αυτές δράσεις δεν αντιστοιχούν στην ίδια ποσότητα ρεύματος, με αυτή της αναγωγής να υπερτερεί και επομένως το συνολικό αποτέλεσμα να είναι η αναγωγική σύνθεση των MoO_x . Επιπλέον, από τα -0.8 V έως τα -1.0 V παρατηρούμε ένα πλατό ρεύματος που αντιστοιχεί σε αναγωγικές δράσεις και σε κάθε κύκλο αυξάνεται (κατά απόλυτη τιμή), υποδεικνύοντας πως εκεί μπορούμε να αναζητήσουμε την αναγωγή των MoO_4^{2-} πάνω στην επιφάνεια και τελικά την σύνθεση των MoO_x .



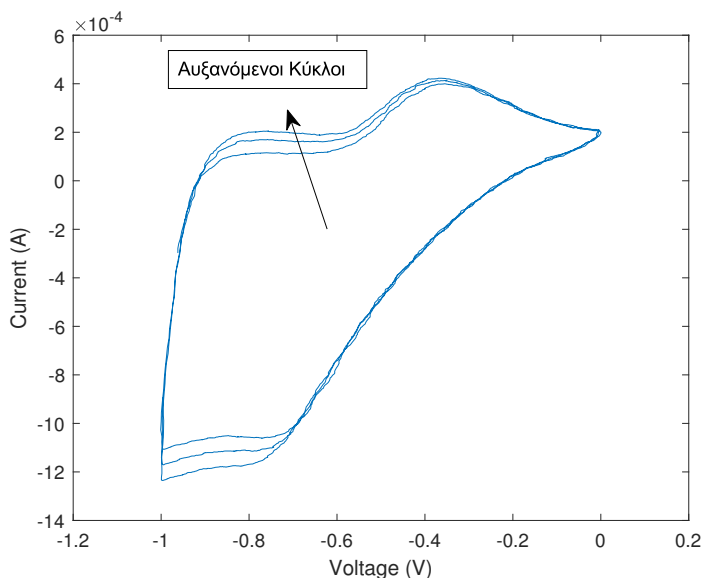
Σχήμα 5.1: Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης των MoO_x με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s , σε επιφάνεια γραφίτη (τρία πρώτα βολταμογραφήματα). Διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο σε $\text{pH } 4.0$. Επιφάνεια, ηλεκτροδίου δίσκου διατομής $d = 6.6 \text{ mm}$.

Στο Σχ. 5.2, παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα που αντιστοιχούν στην (σχεδόν) τελική κατάσταση του συστήματος. Παρατηρούμε την ύπαρξη μιας ανοδικής κορυφής στα -0.3 V , η οποία αφορά κάποια οξειδωτική δράση. Η δράση αυτή δεν φαίνεται καθοδικά να δίνει την αντίστοιχη αναγωγή. Επιπλέον, από τα -0.8 V έως τα -1.0 V παρατηρούμε ένα πλατό ρεύματος που αντιστοιχεί σε αναγωγικές δράσεις και σε κάθε κύκλο αυξάνεται, υποδεικνύοντας πως εκεί μπορούμε να αναζητήσουμε την αναγωγή των MoO_4^{2-} πάνω στην επιφάνεια και τελικά την σύνθεση των MoO_x .

Κυκλική βολταμετρία έγινε και σε διάλυμα $0.04\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο σε $\text{pH } 5.1$ με προσθήκη H_2SO_4 , και παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3. Παρατηρούνται οι δύο κορυφές στα -0.3 V , και στα -0.65 V όπως και προηγουμένως στο Σχ. 5.1. Σε κάθε κύκλο το μετρούμενο ρεύμα αυξάνεται, υποδεικνύοντας πως η ποσότητα του υλικού που συντίθεται στην επιφάνεια αυξάνει.

Τέλος, στο Σχ. 5.4, παρουσιάζεται το χρονοαμπερογράφημα κατά την ποτενσιοστατική σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου από διάλυμα $0.04\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο σε $\text{pH } 5.1$ με προσθήκη H_2SO_4 . Το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι -0.6 V . Συμπεραίνουμε πως η σύνθεση των MoO_x στην επιφάνεια του γραφίτη γίνεται με ρεύμα -0.1 mA , το οποίο μεταφράζεται σε πυκνότητα ρεύματος: -0.96 mA/cm^2 .

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

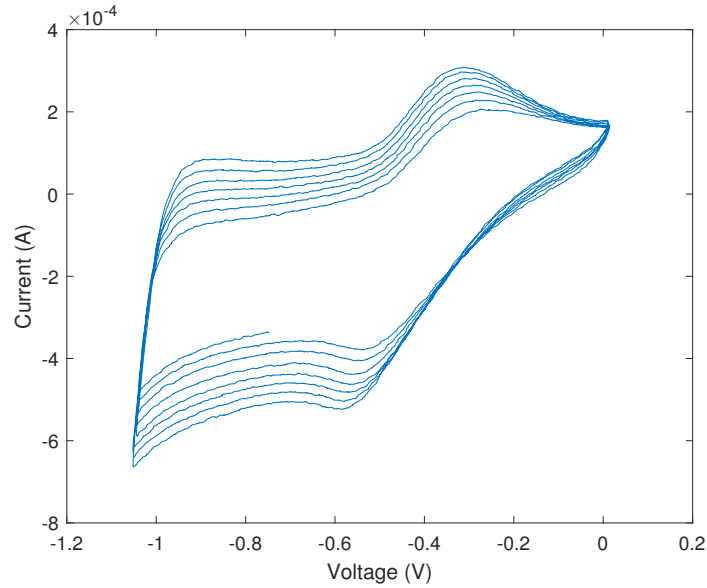


Σχήμα 5.2: Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης των MoO_x με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s , σε επιφάνεια γραφίτη (τελικά κυκλικά βολταμογραφήματα). Διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο σε $\text{pH } 4.0$. Επιφάνεια ηλεκτροδίου δίσκου διατομής $d = 6.6 \text{ mm}$.

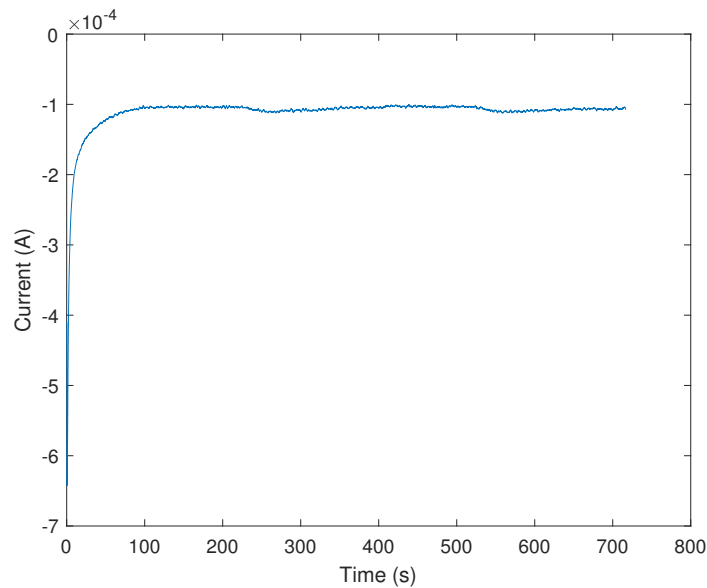
5.2.2 Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα υφάσματος άνθρακα

Στην περίπτωση που το υπόστρωμα ήταν ύφασμα άνθρακα, η σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου έγινε με ποτενσιοστατική αναγωγή στα -1 V για 30 min . Στην συνέχεια καταγράφηκε η καμπύλη φόρτισης - εκφόρτισης με επιβαλλόμενο ρεύμα -1 mA (φόρτιση) και $+1 \text{ mA}$ (εκφόρτιση), όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 5.5. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η φόρτιση του υλικού ξεκίνησε από τα -0.36 V και διακόπηκε στα -0.42 V . Η διάρκεια της φόρτισης ήταν 395 s . Η παρατηρούμενη πτώση τάσης ήταν 91 mV . Η εκφόρτιση του υλικού ξεκίνησε στα -0.33 V και τελείωσε στα -0.33 V , με διάρκεια 506 s . Κατά την εκφόρτιση, παρατηρείται πρακτικά σταθερό δυναμικό, γεγονός που θα οδηγούσε στο συμπέρασμα ότι η χωρητικότητα είναι πολύ μεγάλη. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι η εκφόρτιση του υλικού δεν είναι γραμμική και αυτό οφείλεται στο πολύ όξινο pH , σε σχέση με το διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (βλ. επόμενα αποτελέσματα). Και αυτό επιβεβαιώνεται και από το αντίστοιχο κυκλικό βολταμογράφημα. Επομένως, αυτή η αυξημένη τιμή της χωρητικότητας, θα πρέπει να αντιμετωπιστεί με επιφύλαξη.

Προκειμένου να υπολογισθεί η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου υφάσματος άνθρακα όπου είχε γίνει ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου, το πείραμα φόρτισης-εκφόρτισης έγινε υπό σταθερό ρεύμα $\pm 7 \text{ mA}$. Το Σχ.5.6, περιλαμβάνει δύο ζεύγη φόρτισης-εκφόρτισης. Η ανάλυση του σχήματος θα γίνει για το δεύτερο ζεύγος, καθώς φαίνεται πως η χωρητικότητα είναι μεγαλύτερη και επομένως φαίνεται πως το υλικό αξιοποιήθηκε με καλύτερο τρόπο. Η φόρτιση του υλικού ξεκίνησε από τα 0 V και διακόπηκε στα -0.7 V . Η διάρκεια της φόρτισης ήταν 367 s . Κατά την διάρκεια



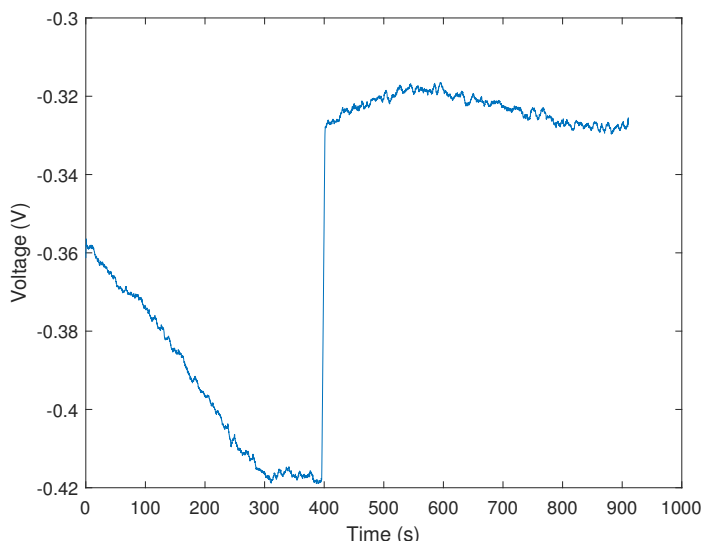
Σχήμα 5.3: Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης των MoO_x με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s , σε επιφάνεια γραφίτη. Διάλυμα $0.04\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο ρυθμισμένο σε $\text{pH } 5.1$. Επιφάνεια ηλεκτροδίου δίσκου κυκλικής διατομής $d = 6.6 \text{ mm}$.



Σχήμα 5.4: Χρονοαμπερογράφημα σύνθεσης των MoO_x με εφαρμοζόμενο δυναμικό -0.6 V από διάλυμα $0.04\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο ρυθμισμένο σε $\text{pH } 5.1$. Το ηλεκτροδίο ήταν γραφίτης, με επιφάνεια, κυκλικής διατομής $d = 6.6 \text{ mm}$.

της φόρτισης, παρατηρείται μια ακαριαία (2 s) μεταβολή του δυναμικού από τα 0 V στα -0.4 V , και εν συνεχεία η φόρτιση του υλικού βαίνει σταδιακά στα -0.7 V όπου και αποφασίζεται το τέλος της φόρτισης. Η παρατηρούμενη πτώση τάσης ήταν 380 mV . Η εκφόρτιση του υλικού ξεκίνησε στα -0.31 V και τελείωσε στα 0 V , με διάρκεια 512 s . Από την καμπύλη εκφόρτισης υπολογίστηκε η χωρητικότητα σε: 4.9 F/cm^2 . Σε αυτό

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 5.5: Φόρτιση (-1 mA) και εκφόρτιση ($+1 \text{ mA}$) υπό σταθερό ρεύμα, ηλεκτροδίου υφάσματος άνθρακα μορφοποιημένο με MoO_x , ύστερα από σύνθεση ποτενσιοστατικά στα -1 V για 30 min . Διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Επιφάνεια ηλεκτροδίου ορθογώνιας διατομής $19\text{mm} \times 14\text{mm}$.

το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι αν και το διάλυμα ήταν πολύ όξινο, η εκφόρτιση του υλικού ήταν γραμμική.

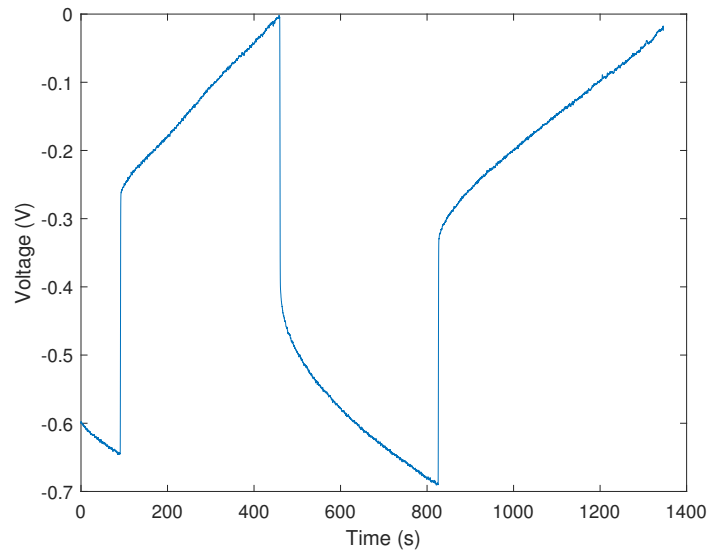
Τέλος, για το ηλεκτρόδιο υφάσματος άνθρακα όπου είχε γίνει ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου, έγιναν μετρήσεις αυτό-αποφόρτισης. Στο Σχ. 5.7, παρατηρείται πως όταν το υλικό φορτιστεί στα -0.53 V τότε μετά από χρόνο 1000 s , το δυναμικό σταθεροποιείται στα -0.44 V .

5.2.3 Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα αφρού νικελίου

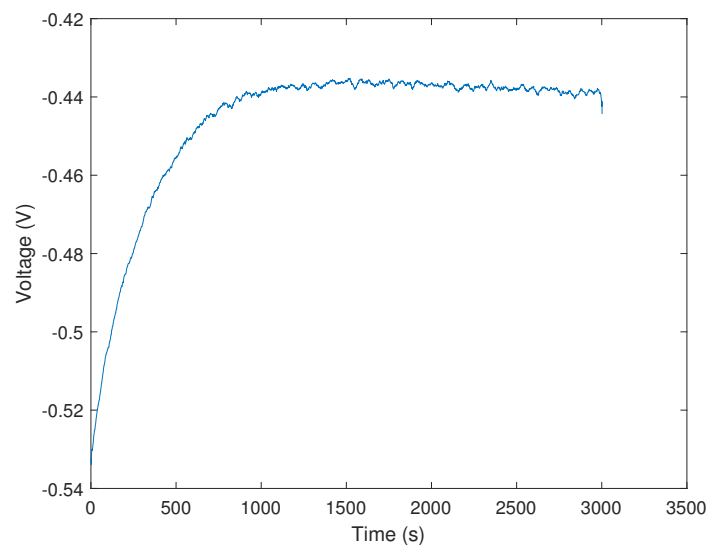
Οξειδία του μολυβδαινίου σχηματίστηκαν σε επιφάνεια αφρού νικελίου, με ποτενσιοστατική σύνθεση.

Στο Σχ. 5.8, παρουσιάζεται η μέτρηση φόρτισης-εκφόρτισης με ρεύμα $\pm 2 \text{ mA}$, σε διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Παρατηρούμε την φόρτιση του υλικού υπό σταθερό ρεύμα (-2 mA) για 92 s . Η φόρτιση ξεκίνησε στα -0.48 V και διακόπηκε στα -0.81 V . Στην συνέχεια, λαμβάνει χώρα η εκφόρτιση του υλικού υπό σταθερό ρεύμα ($+2 \text{ mA}$). Η εκφόρτιση διήρκεσε 161 s ξεκινώντας από τα -0.81 V και τελειώνοντας στα 0 V . Από την μορφή του διαγράμματος, μπορούμε να θεωρήσουμε την πτώση τάσεως αμελητέα, ενώ από την κλίση της καμπύλης εκφόρτισης υπολογίζεται η χωρητικότητα σε 0.42 F . Σε αυτό το σημείο οφείλεται να επισημανθεί πως η καμπύλη της εκφόρτισης απέχει από αυτή της ευθείας και επομένως η μετρούμενη χωρητικότητα μπορεί να μην αντιστοιχεί στην πραγματική. Επιπλέον, η απόκλιση από την ιδανικότητα μπορεί να οφείλεται σε χημικές δράσεις στο υλικό. Τέλος, το υλικό φορτίζεται ξανά, για 107 s από τα -0 V στα -0.81 V και α-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



Σχήμα 5.6: Φόρτιση (-7 mA) και εκφόρτιση ($+7 \text{ mA}$) υπό σταθερό ρεύμα, ηλεκτροδίου οξειδίων του μολυβδαινίου σε υφάσμα άνθρακα, ύστερα από σύνθεση ποτενσιοστατικά στα -1 V για 30 min . Διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Επιφάνεια ηλεκτροδίου ορθογώνιας διατομής $19\text{mm} \times 14\text{mm}$.

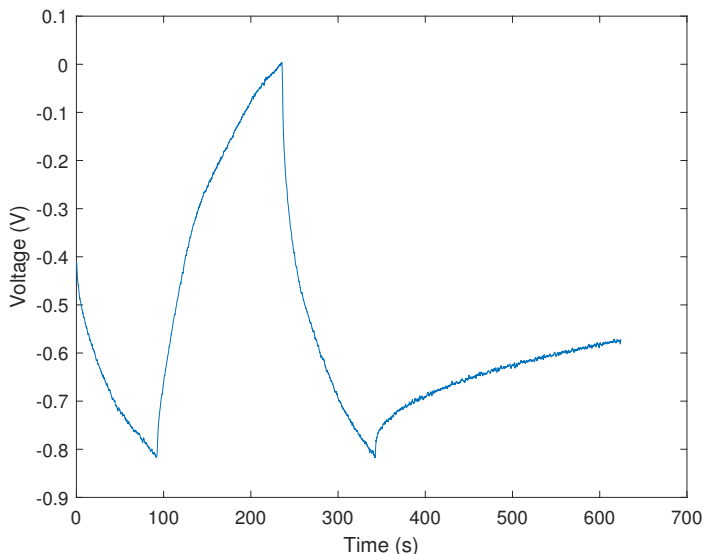


Σχήμα 5.7: Αυτό-αποφόρτιση ηλεκτροδίου υφάσματος άνθρακα όπου έγινε απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου ποτενσιοστατικά τα -1 V για 30 min σε διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Επιφάνεια ηλεκτροδίου ορθογώνιας διατομής $19\text{mm} \times 14\text{mm}$.

φίνεται να αυτό-εκφορτιστεί. Η αυτό-εκφόρτιση του υλικού διήρκεσε 282 s και το υλικό απέκτησε δυναμικό -0.57 V .

Οι χωρητικές ιδιότητες των οξειδίων του μολυβδαινίου σε ηλεκτρόδιο αφρού νικελίου μελετήθηκαν και με κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση (κυκλική βολταμετρία) σε διάφορα παράθυρα δυναμικού. Στο Σχ. 5.9 (πάνω αριστερά) παρουσιάζεται η κυκλική φόρτιση-

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 5.8: Γαλβανοστατική φόρτιση (-2 mA) και εκφόρτιση ($+2 \text{ mA}$) υπό σταθερό ρεύμα, οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια αφρού νικελίου. Διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Στο τέλος, το υλικό αφήνεται να αυτο-εκφορτιστεί.

εκφόρτιση σε εύρος δυναμικού από -0.8 έως 0 V . Παρατηρείται πως το υλικό παρουσιάζει χωρητικότητα, αλλά και αυξημένη αντίσταση. Επιπλέον, στα -0.3 V παρατηρείται μια οξειδωτική κορυφή, η οποία καθοδικά δεν δίνει την αντίστοιχη. Η ύπαρξη ωμικής αντίστασης δεν επιτρέπει την ικανοποιητική εκτίμηση της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου.

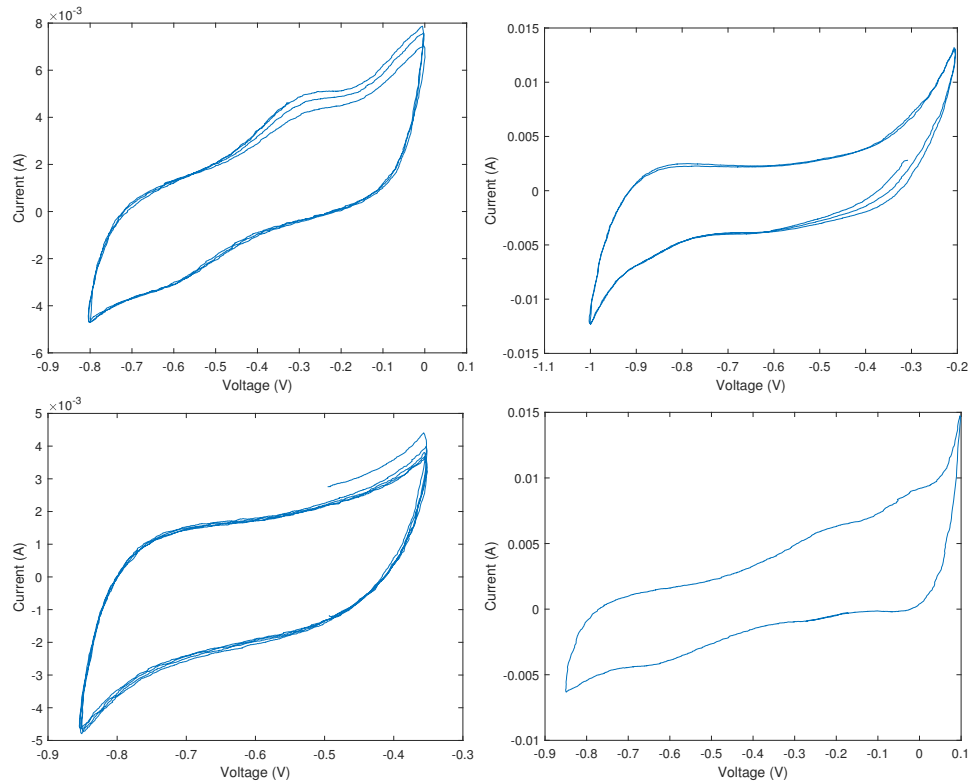
Στο Σχ. 5.9 (πάνω δεξιά), παρουσιάζεται η κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση για παράθυρο δυναμικού από -1 έως -0.2 V . Στο εύρος από -0.35 V έως -0.85 V το ηλεκτρόδιο παρουσιάζει χωρητική συμπεριφορά. Για δυναμικό μεγαλύτερο των -0.3 V παρατηρείται μια οξειδωτική δράση, όπως και για δυναμικά μικρότερα των -0.9 V . Από το παραπάνω διάγραμμα, υπολογίζεται η χωρητικότητα σε 0.3 F .

Σύμφωνα με το προηγούμενο σχήμα, Σχ. 5.9, το δυναμικό περιορίστηκε σε στενότερο παράθυρο δυναμικού (-0.35 V έως -0.85 V). Από το Σχ. 5.9 (κάτω αριστερά), υπολογίστηκε η χωρητικότητα σε 0.2 F .

Επίσης, πειράματα κυκλικής φόρτισης-εκφόρτισης έγιναν και σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού, όπου αυτό που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.9 (κάτω δεξιά), όπου τα όρια είναι από -0.85 έως 0.1 V . Από το σχήμα αυτό φαίνεται πως για δυναμικά άνω των $+0.05 \text{ mV/s}$, λαμβάνει χώρα, κάποια οξειδωτική δράση, η οποία καθιστά το υλικό ακατάλληλο για την χρήση του ως υπερπυκνωτή.

Τέλος, έγινε μία προσπάθεια σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια αφρού νικελίου, υπό σταθερό δυναμικό -0.6 V για πολύ μεγάλους χρόνους, περίπου $6 \times 10^4 \text{ s}$. Το αντίστοιχο χρονοαμπερογράφημα παρουσιάζεται στο Σχ. 5.10. Παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου υποδεικνύοντας την αύξηση της

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ: ΣΤΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



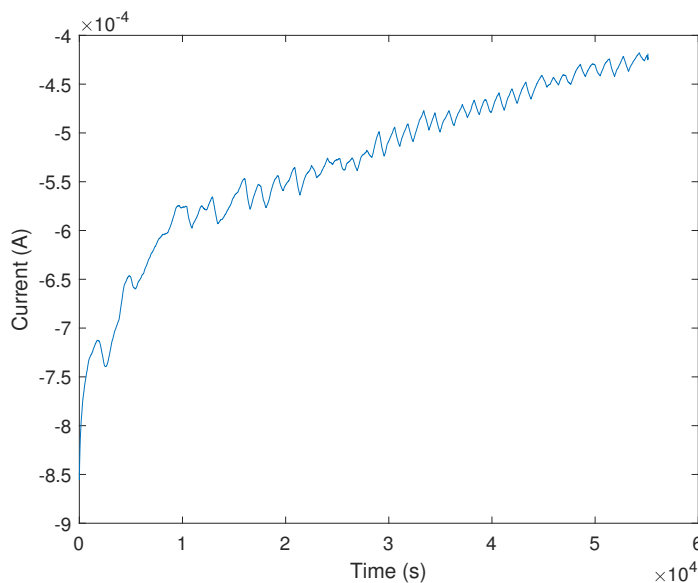
Σχήμα 5.9: Κυκλικά βολταμογραφήματα με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s, ηλεκτροδίου οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια αφρού νικελίου, σε διάφορες παράθυρα δυναμικού. Διάλυμα 1M Na₂SO₄.

αντίστασης του υλικού.

Το ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε με τον παραπάνω τρόπο, δοκιμάστηκε με κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.11. Στο σχήμα αυτό είναι εμφανής η αυξημένη αντίσταση του υλικού έναντι του Σχ. 5.9. Επιπλέον, φαίνεται πως το υλικό δεν οξειδώνεται για δυναμικό μεγαλύτερο των +0.2 V, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.9. Όμως, σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται από το Σχ. 5.11, πως η μορφή του κυκλικού βολταμογραφήματος απέχει πολύ από αυτή του ιδανικού πυκνωτή.

Το ίδιο ηλεκτρόδιο μελετήθηκε και με γαλβανοστατική φόρτιση-εκφόρτιση. Αρχικά θα αναλυθεί το Σχ.5.12, και στην συνέχεια θα εξαχθεί η μετρούμενη χωρητικότητα. Από τον χρόνο 0 s έως και τα 254 s λαμβάνει χώρα η φόρτιση του υλικού ξεκινώντας από τα -0.46 V και τελειώνοντας στα -0.71 V, υπό σταθερό ρεύμα -2 mA. Στην συνέχεια γίνεται εκφόρτιση του υλικού υπό σταθερό ρεύμα +2 mA, από τα -0.68 V έως τα -0.05 V με διάρκεια 472 s και παρατηρούμενη πτώση τάσεως 33 mV. Στην συνέχεια, επαναλαμβάνεται φόρτιση του υλικού από τα -0.05 V έως τα -0.75 V, με διάρκεια 511 s. Στην συνέχεια το υλικό αφήνεται να αυτο-εκφορτιστεί (ανοιχτό κύκλωμα), η παρατηρούμενη πτώση τάσεως είναι 20 mV, ενώ το δυναμικό ισορροπίας είναι τα -0.63 V. Στην συνέχεια, το υλικό εκφορτίζεται από το σημείο που θεωρείται ότι το δυναμικό έχει ισορροπήσει (-0.63 V) έως τα -0.05 V, με διάρκεια 386 s και παρατηρο-

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 5.10: Χρονοαμπερογράφημα της σύνθεσης MoO_x σε αφρό νικελίου, υπό εφαρμοζόμενο δυναμικό -0.6 V . Διάλυμα $0.04\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο ρυθμισμένο σε pH 5.1 με προσθήκη H_2SO_4 .

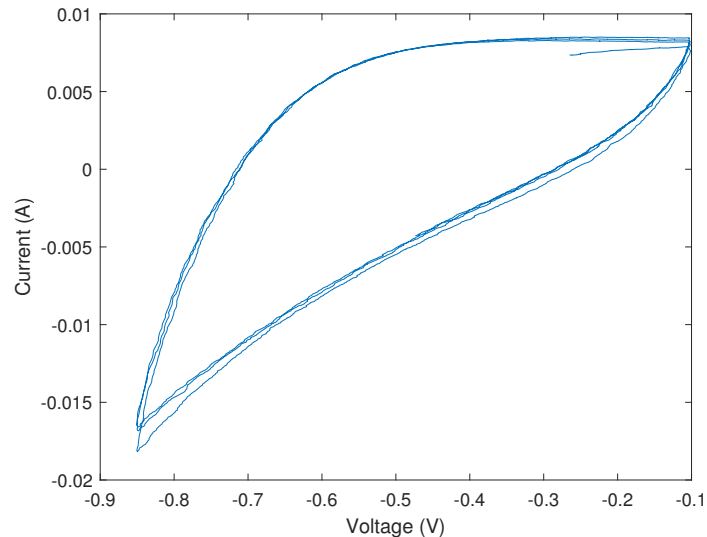
ύμενη πτώση τάσεως 34 mV . Τέλος μετά το πέρας της εκφόρτισης το υλικό αφήνεται υπό ανοιχτό κύκλωμα και παρατηρείται το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος το οποίο παρατηρείται να ισορροπεί στα -0.30 V . Τέλος, η παρατηρούμενη χωρητικότητα και στις δύο εκφορτίσεις υπολογίστηκε σε 1.39 F .

5.2.4 Σύνθεση των MoO_x σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα

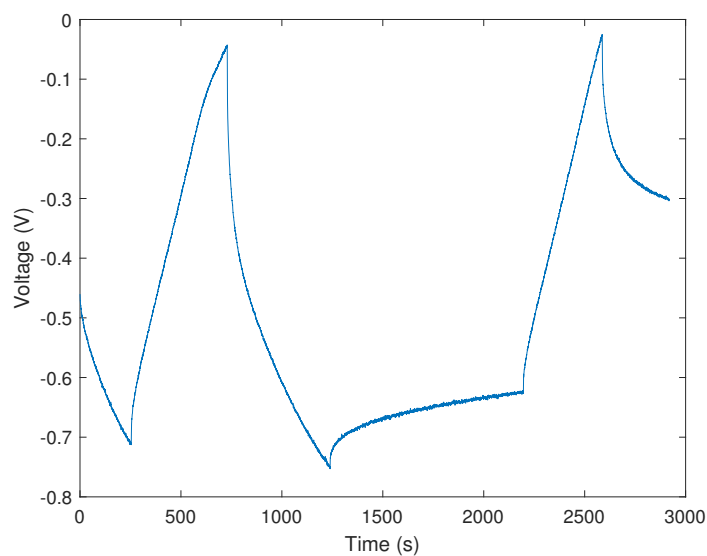
Η σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου (MoO_x) σε ηλεκτρόδιο από ανοξειδωτο χάλυβα (ASI 304), που είχε την μορφή πλακιδίου. Η επιφάνεια που ήταν διαθέσιμη είχε διαστάσεις: $21\text{mm} \times 10.5\text{mm}$. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείτο από $1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ και $0.1\text{M NH}_4\text{NO}_3$. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του οξειδίου του μολυβδαινίου ήταν κελί τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν το ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου, ηλεκτρόδιο εργασίας το πλακίδιο του ανοξειδωτού χάλυβα και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, γραφίτης. Η ηλεκτροχημική σύνθεση των οξειδίων έγινε αρχικά υπό σταθερό ρεύμα (γαλβανοστατικά) ρυθμισμένο στα -3 mA για 20 λεπτά. Το παρατηρούμενο δυναμικό ήταν στα -1.1 V . Στην συνέχεια, έγινε μέτρηση των χωρητικών ιδιοτήτων του υλικού με κυκλική βολταμετρία και γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση, σε διάλυμα θειικού οξέος.

Το ηλεκτρόδιο που προέκυψε από γαλβανοστατική σύνθεση μελετήθηκε σε εύρος δυναμικού από 0 έως 1 V σε διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Από το Σχ. 5.13, παρατηρούμε ότι για δυναμικά άνω των $+0.8 \text{ V}$ συμβαίνουν οξειδωτικές δράσεις, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στην διάλυση του υλικού στο διάλυμα, δηλαδή στην οξείδωση των MoO_x και στην συνέχεια στην διαλυτοποίησή τους, όπως επαληθεύεται και από το διάγραμμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



Σχήμα 5.11: Κυκλικό βολταμογράφημα με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s, σε διάλυμα 1M Na₂SO₄, του ηλεκτροδίου MoO_x σε αφρό νικελίου ύστερα από σύνθεση ποτενσιοστατικά στα -0.6 V.

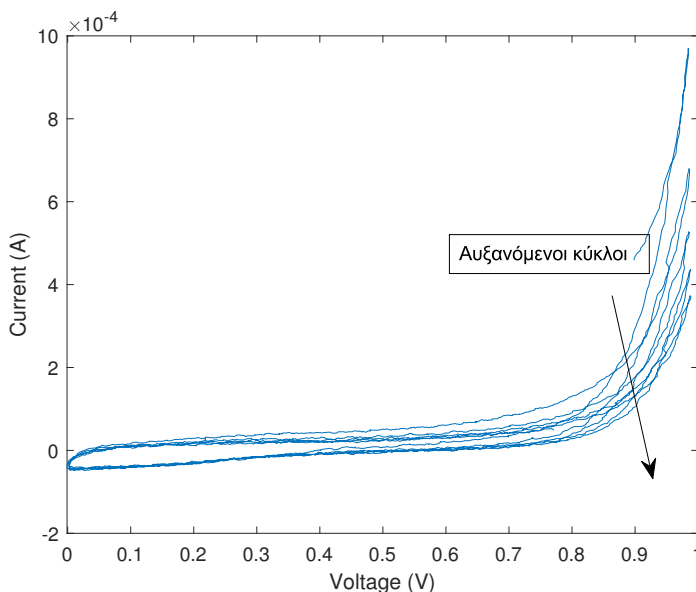


Σχήμα 5.12: Φόρτιση (-2 mA), εκφόρτιση (+2 mA), Φόρτιση (-2 mA), αυτοεκφόρτιση, εκφόρτιση (+2 mA), ανοιχτό κύκλωμα. Σε διάλυμα 1M Na₂SO₄. Ηλεκτροδίου MoO_x σε αφρό νικελίου, ύστερα από σύνθεση ποτενσιοστατικά στα -0.6 V.

Pourbaix, για όξινο pH. Επιπλέον, από το κυκλικό βολταμογράφημα, υπολογίστηκε η χωρητικότητα του υλικού σε: $3.2 \cdot 10^{-4}$ F/cm² για δυναμικό λειτουργίας: 0 V έως +0.8 V.

Στη συνέχεια, η σύνθεση του ηλεκτροδίου οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανοξειδωτού χάλυβα έγινε υπό σταθερό δυναμικό ρυθμισμένο στα -1V για 30 min. Στο Σχ. 5.14 (αριστερά) παρουσιάζεται το χρονοαμπερογράφημα κατά την ποτενσιοστατική

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 5.13: Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου MoO_x , με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s , σε διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. (Επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $21\text{mm} \times 10.5\text{mm}$) ύστερα από γαλβανοστατική σύνθεση σε επιφάνεια ανοξειδωτού χάλυβα στα -3 mA για 20 min .

σύνθεση, υπό τις συνθήκες αυτές.

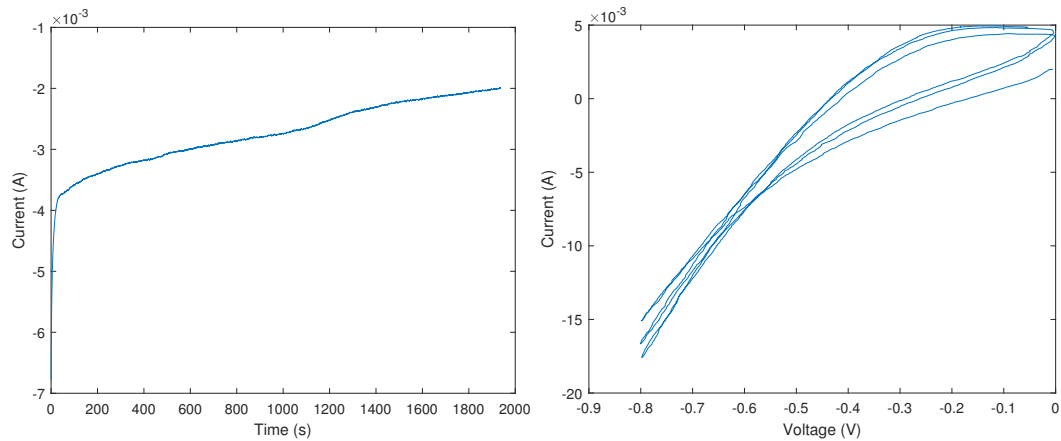
Η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου που προέκυψε από ποτενσιοστατική σύνθεση, μελετήθηκε με κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση, σε διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Από το Σχ. 5.14 (δεξιά), παρατηρείται ότι η κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση στα όρια δυναμικού από -0.8 V έως 0 V δεν δίνει σαφείς πληροφορίες για τις χωρητικές ιδιότητες του υλικού.

Στο Σχ.5.15 παρουσιάζεται η γαλβανοστατική φόρτιση - εκφόρτιση των οξειδίων του μολυβδαινίου, σε όξινο διάλυμα, όπως προέκυψαν μετά από ποτενσιοστατική σύνθεση. Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι ως η φόρτιση του υλικού έγινε από τα -0.35V έως τα -0.4V και διήρκεσε 266s . Η πτώση τάσης, είναι 58.6 mV . Η εκφόρτιση πραγματοποιήθηκε από τα -0.34V έως τα 0V και διήρκεσε 176s . Από την κλίση της ευθείας κατά την εκφόρτιση υπολογίστηκε η χωρητικότητα του υλικού σε: 0.25 F/cm^2 .

Οι παραπάνω δοκιμές αφορούσαν τη συμπεριφορά του υλικού σε όξινο διάλυμα. Αντίστοιχες δοκιμές έγιναν και σε ουδέτερο διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Στο Σχ. 5.16 (αριστερά) παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου οξειδίων του μολυβδαινίου, σε ουδέτερο διάλυμα. Αν και εμφανίζεται μία χωρητική περιοχή από τα -0.4 έως τα 0 V , εν τούτοις, δεν υπάρχει συμμετρία ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων.

Η καμπύλη γαλβανιστατικής φόρτισης-εκφόρτισης στα $\pm 1 \text{ mA}$, σε ουδέτερο διάλυμα, παρουσιάζεται στο Σχ. 5.16 (δεξιά). Παρατηρείται ότι η φόρτιση του υλικού ξεκίνησε από τα -0.57 V και διακόπηκε στα -0.85 V . Η διάρκεια της φόρτισης ήταν 183 s . Η παρατηρούμενη πτώση τάσης ήταν 75 mV . Η εκφόρτιση του υλικού ξεκίνησε στα -0.77 V

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



Σχήμα 5.14: (Αριστερά) Χρονοαμπερογράφημα της σύνθεσης των MoO_x σε ανοξειδωτο χάλυβα με εφαρμοζόμενο δυναμικό ρυθμισμένο στα -1 V για 30min. Διάλυμα: $1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ και $0.1\text{M NH}_4\text{NO}_3$ (Επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $21\text{mm} \times 10.5\text{mm}$). (Δεξιά) Κυκλικό βολταμογράφημα με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s , σε διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Ηλεκτρόδιο MoO_x σε επιφάνεια ανοξειδωτου χάλυβα (επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $21\text{mm} \times 10.5\text{mm}$) ύστερα από σύνθεση ποτενσιοστατικά στα -1 V για 30 min.

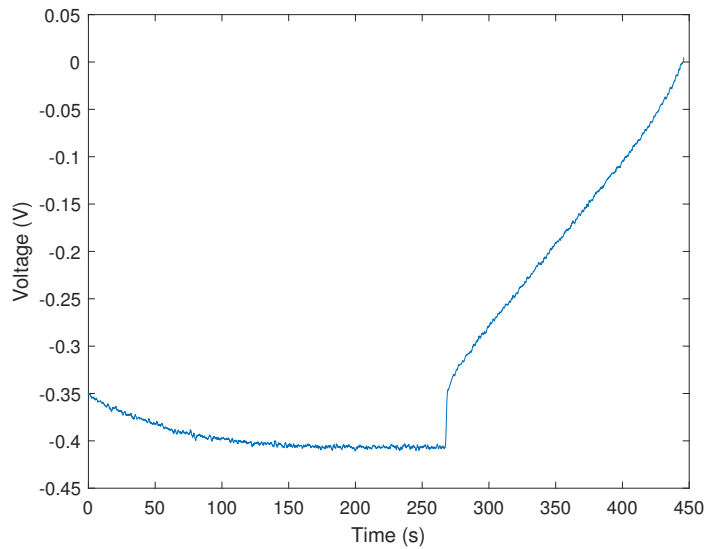
και τελείωσε στα 0 V , με διάρκεια 150 s . Από την καμπύλη εκφόρτισης υπολογίστηκε η χωρητικότητα σε 0.084 F/cm^2 .

Όπως φαίνεται από τις τιμές των χωρητικοτήτων που προσδιορίστηκαν, η συμπεριφορά των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανοξειδωτου χάλυβα δεν ήταν ικανοποιητική. Έγινε δοκιμή να γίνει η σύνθεση ποτενσιοστατικά στα -0.6 V , σε διάλυμα με $\text{pH } 5.1$, βλ. Σχ. 5.17. Το ηλεκτρόδιο που προέκυψε αποσθρώνονταν εύκολα μόλις στέγνωσε.

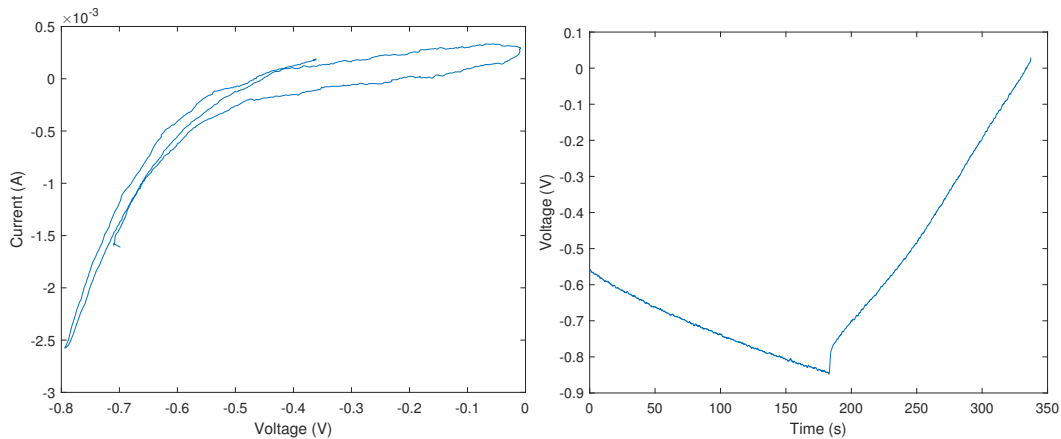
Ύστερα από αρκετές προσπάθειες σύνθεσης των MoO_x σε ανοξειδωτο χάλυβα δοκιμάστηκε η σύνθεση του με την εφαρμογή παλλόμενου δυναμικού, το καταγεγραμμένο ρεύμα δίνεται στο Σχ. 5.18 (αριστερά). Στην συνέχεια, έγινε η δοκιμή του υλικού ως προς την χωρητικότητα του με την χρήση της κυκλικής βολταμετρίας. Από το Σχ. 5.18 (δεξιά), φαίνεται πως το υλικό παρουσιάζει χωρητική συμπεριφορά για παράθυρο δυναμικού από $(-0.1 \text{ V}$ έως $-0.5 \text{ V})$. Ενώ για δυναμικά μικρότερα από τα -0.6 V παρουσιάζεται μια έντονα αναγωγική δράση. Η υπολογιζόμενη χωρητικότητα για το επιλεγμένο παράθυρο δυναμικού, εξάγεται από το σχήμα 5.18 σε 0.01 F/cm^2 .

Τέλος, δοκιμάστηκε η σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανοξειδωτου χάλυβα, με κυκλική βολταμετρία, στα όρια δυναμικού από -1.2 V έως 0 V . Το ηλεκτρόδιο που προέκυψε μελετήθηκε με κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση. Από το Σχ. 5.19, παρατηρούμε ότι το υλικό δεν παρουσιάζει καλά χωρητικά χαρακτηριστικά ενώ για δυναμικά μικρότερα από -0.6 V , παρατηρούνται έντονα αναγωγικά φαινόμενα. Τέλος, το ηλεκτρόδιο που σχηματίστηκε με κυκλική βολταμετρία, μελετήθηκε με γαλβανοστατική φόρτιση εκφόρτιση σε διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Όπως φαίνεται από Σχ. 5.20, η χωρητική συμπεριφορά δεν ήταν ικανοποιητική.

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

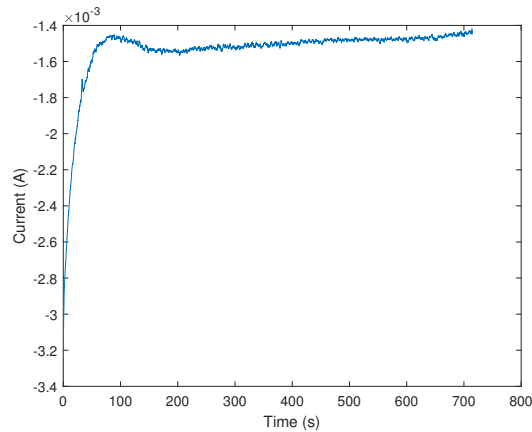


Σχήμα 5.15: Φόρτιση στα -1mA και εκφόρτιση στα $+1\text{mA}$ (υπό σταθερό ρεύμα). Διάλυμα $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, ηλεκτροδίο MoO_x σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα (επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $21\text{mm} \times 10.5\text{mm}$). Ποτενσιοστατική σύνθεση οξειδίων στα -1 V για 30min .

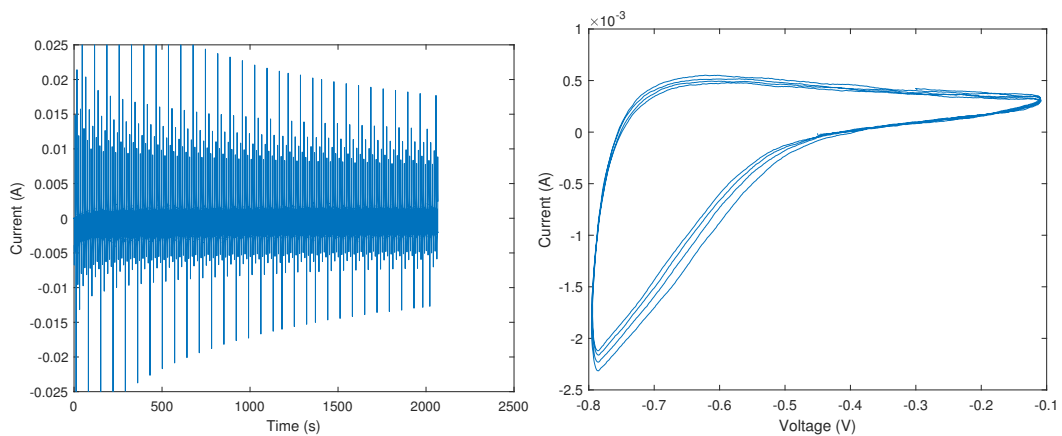


Σχήμα 5.16: (Αριστερά) Κυκλικό βολταμογράφημα με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s , σε διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Ηλεκτροδίο MoO_x σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα (επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $21\text{mm} \times 10.5\text{mm}$). Σύνθεση οξειδίων ποτενσιοστατικά στα -1 V για 30 min . (Δεξιά) Φόρτιση (-1 mA) και εκφόρτιση ($+1\text{ mA}$) υπό σταθερό ρεύμα, σε διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, του ηλεκτροδίου MoO_x σε ανοξείδωτο χάλυβα, επιφάνεια ορθογώνιας διατομής $21\text{mm} \times 10.5\text{mm}$ ύστερα από σύνθεση ποτενσιοστατικά -1 V για 30min .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΩΡΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

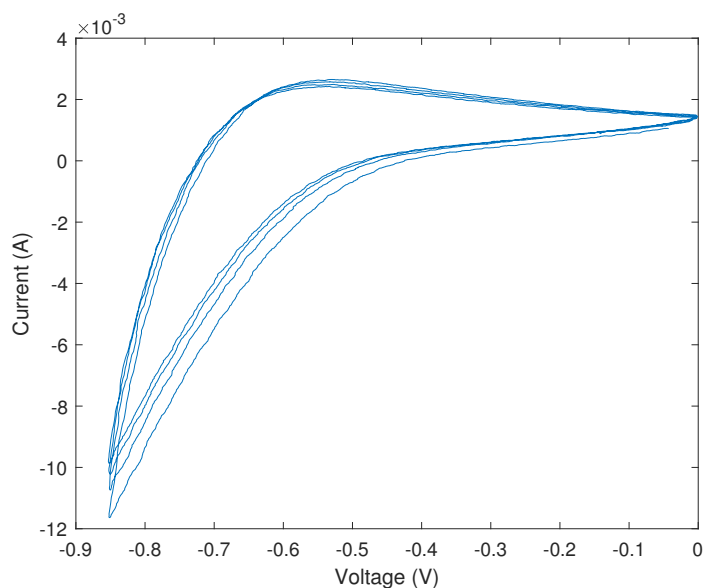


Σχήμα 5.17: Χρονοαμπερογράφημα της σύνθεσης των MoO_x με εφαρμοζόμενο δυναμικό -0.6 V . Διάλυμα $0.04\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο σε pH 5.1 με H_2SO_4 . Το ηλεκτρόδιο ήταν ανοξειδωτο χάλυβα (Επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $20\text{mm} \times 20\text{mm}$).

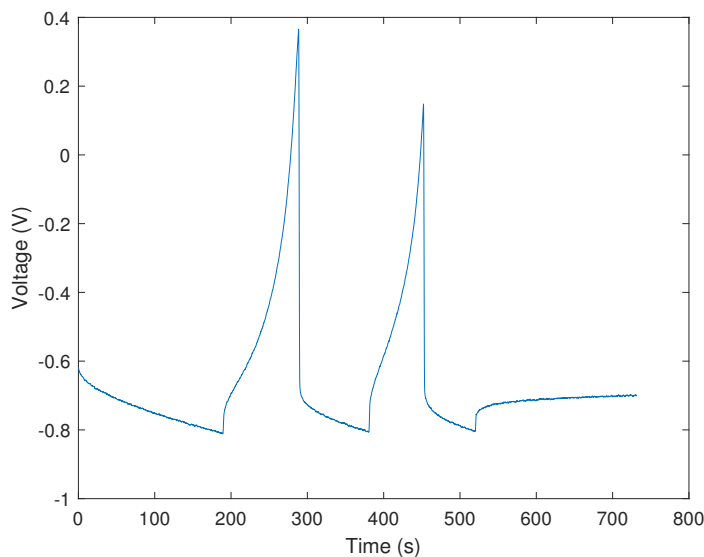


Σχήμα 5.18: (Αριστερά) Χρονοαμπερογράφημα της σύνθεσης των MoO_x με εφαρμοζόμενο πρόγραμμα δυναμικού Square Pulse $-600, -100$ duty circle 50. Διάλυμα $0.04\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ρυθμισμένο σε pH 5.1 με H_2SO_4 . Το ηλεκτρόδιο ήταν ανοξειδωτος χάλυβας (Επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $20\text{mm} \times 20\text{mm}$). (Δεξιά) Κυκλικό βολταμογράφημα με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s , σε διάλυμα $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Ηλεκτρόδιο MoO_x σε ανοξειδωτο χάλυβα (Επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής $20\text{mm} \times 20\text{mm}$) ύστερα από σύνθεση με παλμικό δυναμικό.

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Σχήμα 5.19: Κυκλικό βολταμογράφημα με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s, σε διάλυμα 1M Na_2SO_4 . Ηλεκτροδίο MoO_x σε ανοξειδωτο χάλυβα (Επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής 20 mm \times 20 mm) ύστερα από σύνθεση με κυκλική βολταμετρία με όρια δυναμικού από -1.2 V έως 0 V.



Σχήμα 5.20: Φόρτιση (-2 mA), εκφόρτιση (+2 mA), αυτοεκφόρτιση, σε διάλυμα 1M Na_2SO_4 . Ηλεκτροδίου MoO_x σε ανοξειδωτο χάλυβα (Επιφάνεια, ορθογώνιας διατομής 20 mm \times 20 mm) ύστερα από σύνθεση με κυκλική βολταμετρία με όρια δυναμικού από -1.2 V έως 0 V.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα ειδικά συμπεράσματα της μελέτης είναι τα εξής:

- Ηλεκτρόδια μεταλλικών αφρών νικελίου και χαλκού μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα και ταχύτατα με ηλεκτροχημικές μεθόδους και ειδικότερα με γαλβανοστατική σύνθεση. Τα ηλεκτρόδια νικελίου έχουν ιδιαίτερα πορώδη δομή και κανονικά διατεταγμένους πόρους που οδηγεί σε αυξημένη πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αντίστοιχη μορφολογία έχουν και οι αφροί χαλκού αλλά με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και ανάπτυξη δενδριτών. Η σύνθεση ηλεκτροδίων χαλκού-σιδήρου είναι εφικτή γαλβανοστατικά αλλά δεν οδηγεί σε σχηματισμό μεταλλικού αφρού υπό τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν.
- Ο ηλεκτροπολυμερισμός της ανιλίνης προς πολυανιλίνη είναι εφικτός ηλεκτροχημικά. Η σύνθεση γίνεται με κυκλική βολταμετρία τόσο σε υπόστρωμα λευκοχρύσου όσο και σε υπόστρωμα νικελίου και αφρού νικελίου. Το ηλεκτρόδιο πολυανιλίνης εμφανίζει ικανοποιητικά χωρητικά χαρακτηριστικά μόνο αν η ποσότητα του υλικού είναι επαρκώς μεγάλη. Το ηλεκτρόδιο πολυανιλίνης λειτουργεί ως θετικό ηλεκτρόδιο κατά την εκφόρτιση.
- Ηλεκτρόδια οξειδίων του μαγγανίου μπορούν να συντεθούν ηλεκτροχημικά με καθοδική απόθεση οξειδίων από διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Η σύνθεση είναι εφικτή σε υπόστρωμα γραφίτη και το ηλεκτρόδιο εμφανίζει ικανοποιητικές χωρητικές ιδιότητες, εφόσον το στρώμα οξειδίων είναι σχετικά λεπτό, και λειτουργεί ως θετικό ηλεκτρόδιο κατά την εκφόρτιση.
- Ηλεκτρόδια οξειδίων του μολυβδαινίου μπορούν να συντεθούν ηλεκτροχημικά με καθοδική απόθεση οξειδίων από διάλυμα μολυβγαινικού νατρίου. Η σύνθεση είναι εφικτή σε υπόστρωμα γραφίτη και το ηλεκτρόδιο εμφανίζει ικανοποιητικές χωρητικές ιδιότητες και λειτουργεί ως αρνητικό ηλεκτρόδιο κατά την εκφόρτιση.

Με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, τις δοκιμές και τα πειραματικά δεδομένα που έλαβαν χώρα κατά την διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης διπλωματικής μπορούμε να εξάγουμε τα παρακάτω γενικά συμπεράσματα σχετικά με την ανάπτυξη ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών.

Τα ηλεκτρόδια που συντέθηκαν, μελετήθηκαν ως προς τις χωρητικές τους ιδιότητες σε υδατικά διαλύματα. Τα υδατικά διαλύματα θέτουν τον βασικό περιορισμό της οξειδω-ναγωγής του νερού (διαλύτη) με βασικό μειονέκτημα τον περιορισμό του ηλεκτροδιακού δυναμικού στα όρια του IV. Επιπλέον, η σύσταση του υδατικού διαλύματος κατά την μελέτη των χωρητικών ιδιοτήτων ενός ηλεκτροδίου, αποτελεί βασική παράμετρο για τα χωρητικά χαρακτηριστικά τόσο ποιοτικά, δηλαδή την προσέγγιση της συμπεριφοράς του ιδανικού πυκνωτή, όσο και ποσοτικά, δηλαδή την τιμή της χωρητικότητας. Σε αυτό, το σημείο αξίζει να σημειωθεί η σημασία του ηλεκτρολύτη και στην διατήρηση της χωρητικής συμπεριφοράς του υλικού, κατά πόσο αντιδρά με το υλικό του ηλεκτροδίου αλλάζοντας έτσι την σύστασή του, ενώ επιπλέον σε πλήθος φορτίσεων και εκφορτίσεων πόσο μεταβάλλει τα χωρητικά χαρακτηριστικά.

Από τα παραπάνω, γίνεται φανερό πως η μελέτη υλικών για την αξιοποίησή τους σε εφαρμογές υπερπυκνωτών, είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον κατάλληλο συνδυασμό τους με τους αντίστοιχους ηλεκτρολύτες.

Επιπλέον, ένα από τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξήχθη κατά την εκπόνηση της εργασίας είναι ότι σε πολλά υλικά που προτείνονται από την βιβλιογραφία για εφαρμογές σε υπερπυκνωτές, με χαρακτηριστικότερο αυτό της πολυανιλίνης (PANI), ικανοποιητική χωρητική συμπεριφορά εμφανίζεται μόνο μετά από την σύνθεση ικανής ποσότητας υλικού. Το συμπέρασμα αυτό, έρχεται να επαληθεύσει τις προτεινόμενες θεωρίες για τον τρόπο λειτουργίας των υπερπυκνωτών και δεν αποτελεί κάποια σημαντική ανακάλυψη που θα έπρεπε να μας προβληματίσει περαιτέρω. Όμως, η παρατήρηση αυτή αποτελεί σημαντικό οδηγό για την αποτελεσματικότερη ανάπτυξη υλικών με βελτιωμένα χωρητικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι εξ' ίσου με την σημασία του χημικού είδους του υλικού, πολύ μεγάλη σημασία έχει η μορφολογία του. Αυτό υποδεικνύει και την σημασία που πρέπει να δωθεί στους τρόπους σύνθεσης των υλικών, αφού διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης οδηγούν σε διαφορετική δομή και μορφολογία και εν συνεχεία σε διαφορετική ειδική επιφάνεια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού είναι τα ηλεκτρόδια αφρού νικελίου.

Τέλος, επιβεβαιώθηκε η γενική τάση που παρατηρείται στην βιβλιογραφία, στην δυσκολία ανάπτυξης υλικών ηλεκτροδίων που κατά την λειτουργία του πυκνωτή μεταβαίνουν από την ανηγμένη στην οξειδωμένη μορφή. Το υλικό που μελετήθηκε για την συγκεκριμένη εφαρμογή και έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα ήταν τα οξείδια του Μολυβδένιου - MoO_x .

Συνοψίζοντας, η ανάπτυξη των υπερπυκνωτών καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από την εύρεση του κατάλληλου συνδυασμού ηλεκτροδιακών υλικών με κατάλληλη δομή και την συμβατότητά τους με ένα ηλεκτρολύτη που δεν θα αλλοιώνει την χωρητικότητα και θα επιτρέπει υψηλές τάσεις λειτουργίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, and Yuriy V. Volkovich. *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. Wiley, 2014.
- [2] B. E. Conway. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Plenum Press, 1999.
- [3] Amulya K. N Reddy, John O'Mara Bockris, and Maria E Gamboa-Aldeco. *Modern electrochemistry 2A*. Plenum Press, 1998. OCLC: 889816895.
- [4] Wolfgang Schmickler and Elizabeth Santos. *Interfacial electrochemistry*. Springer, 2. ed edition, 2010.
- [5] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley, 2nd ed edition, 2001.
- [6] Yaolin Xu, Ashok Sreekumar Menon, Peter Paul R.M.L. Harks, Dorothee C. Hermes, Lucas A. Haverkate, Sandeep Unnikrishnan, and Fokko M. Mulder. Honeycomb-like porous 3d nickel electrodeposition for stable li and na metal anodes. *Energy Storage Materials*, 12:69–78, 2018-05.
- [7] Heon-Cheol Shin and Meilin Liu. Copper foam structures with highly porous nanostructured walls. *Chemistry of Materials*, 16(25):5460–5464, 2004-12-01.
- [8] Grzegorz Adam Lange. Design of new cu-fe metallic oxide foams formed by electrodeposition for asymmetric supercapacitors electrodes (doctoral thesis), 2014.
- [9] Peter G. Bruce, editor. *Solid state electrochemistry*. Number 5 in Chemistry of solid state materials. Cambridge University Press, 1995.
- [10] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and Alan G. MacDiarmid. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *The Journal of Chemical Physics*, 69(11):5098–5104, 1978-12.
- [11] Anthony R. West. *Solid state chemistry and its applications*. Wiley, 1984.
- [12] David R. Lide and Chemical Rubber Company, editors. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, 90. ed., 2009 - 2010 edition, 2009.

- [13] F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson. *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text*. Interscience Publishers, 3d ed., completely rev edition, 1972.
- [14] K. Kordesh and M. Weissenbacher. Rechargeable alkaline manganese dioxide/zinc batteries. *Journal of Power Sources*, 51(1):61–78, 1994-08.
- [15] Matthew B. Lim, Timothy N. Lambert, and Babu R. Chalamala. Rechargeable alkaline zinc–manganese oxide batteries for grid storage: Mechanisms, challenges and developments. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 143:100593, 2021-01.
- [16] J. Wei and I. Zhitomirsky. Electrosynthesis of manganese oxide films. *Surface Engineering*, 24(1):40–46, 2008-01.
- [17] Andrew J. Gibson, Kenneth G. Latham, Robert C. Burns, and Scott W. Donne. Electrodeposition mechanism of cathodically-prepared manganese dioxide thin films from permanganate for use in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 236:198–211, 2017-05.
- [18] Banafsheh Babakhani and Douglas G. Ivey. Effect of electrodeposition conditions on the electrochemical capacitive behavior of synthesized manganese oxide electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(24):10762–10774, 2011-12.
- [19] Avijit Biswal, Bankim Chandra Tripathy, Kali Sanjay, Tondepu Subbaiah, and Manickam Minakshi. Electrolytic manganese dioxide (EMD): a perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry. *RSC Advances*, 5(72):58255–58283, 2015.
- [20] Xiaoli Dai, Ming Zhang, Jitao Li, and Dingyu Yang. Effects of electrodeposition time on a manganese dioxide supercapacitor. *RSC Advances*, 10(27):15860–15869, 2020.
- [21] S. Devaraj and N. Munichandraiah. High capacitance of electrodeposited MnO₂ by the effect of a surface-active agent. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(7):A373–A377, 2005.
- [22] Shalini Rodrigues, A. K. Shukla, and N. Munichandraiah. A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(11):1235–1241, 1998.
- [23] Viswanathan S. Saji and Chi-Woo Lee. A mechanism for origin of reversible redox transitions of molybdenum/surface molybdenum oxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(5):B88–B97, 2014.
- [24] Süleyman Koçak, Fatma Nil Ertas, and Zekerya Dursun. Electrochemical deposition and behavior of mixed-valent molybdenum oxide film at glassy carbon and ITO electrodes. *Applied Surface Science*, 265:205–213, 2013-01.

- [25] Shaojun Dong and Baoxing Wang. Electrochemical preparation of microelectrodes modified with non-stoichiometric mixed-valent molybdenum oxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 370(1):141–143, 1994-06.
- [26] Hossein Farsi, Fereydoon Gobal, Heidar Raissi, and Shokufeh Moghiminia. The pH effects on the capacitive behavior of nanostructured molybdenum oxide. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(4):681–686, 2010-04.
- [27] Hossein Farsi, Shokufeh Moghiminia, Heidar Raissi, Andrew Riley, and Zhihai Li. The effects of electrolyte on the capacitive behavior of nanostructured molybdenum oxides. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(12):3800–3805, 2019-12.
- [28] Jingzhou Ling, Hanbo Zou, Wei Yang, Wenshan Chen, Kangzhou Lei, and Shengzhou Chen. Facile fabrication of polyaniline/molybdenum trioxide/activated carbon cloth composite for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 20:92–100, 2018-12.
- [29] Robson F. de Farias, Jucimar M. de Souza, Jailson V. de Melo, and Claudio Airoidi. Effects of adsorbed polyaniline on redox process on MoO₃ surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(1):123–129, 1999-04.
- [30] Geetanjali, Radha Rani, and Sanjay Kumar. High-capacity polyaniline-coated molybdenum oxide composite as an effective catalyst for enhancing the electrochemical performance of the microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31):16933–16943, 2019-06.
- [31] Li-Jun Bian, Hai-Long He, and Xiao-Xia Liu. Self-doped polyaniline/molybdenum oxide composite nanorods for supercapacitors. *RSC Advances*, 5(92):75374–75379, 2015.
- [32] D. Murugesan, S. Prakash, N. Ponpandian, P. Manisankar, and C. Viswanathan. Two dimensional α -MoO₃ nanosheets decorated carbon cloth electrodes for high-performance supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 569:137–144, 2019-05.
- [33] B. Wiecek and U. Twardoch. Electrochemical study of molybdenum oxide film electrodes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2):263–268, 2004-03.
- [34] Jahangeer Ahmed, Mohd Ubaidullah, Tokeer Ahmad, Norah Alhokbany, and Saad M. Alshehri. Synthesis of graphite oxide/cobalt molybdenum oxide hybrid nanosheets for enhanced electrochemical performance in supercapacitors and the oxygen evolution reaction. *ChemElectroChem*, 6(9):2524–2530, 2019-05-02.
- [35] R. B. Pujari, V. C. Lokhande, V. S. Kumbhar, N. R. Chodankar, and Chandrakant D. Lokhande. Hexagonal microrods architected MoO₃ thin film for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(4):3312–3317, 2016-04.

- [36] Mahyar Servati and Reza Rasuli. Electrochemical performance of decorated reduced graphene oxide by MoO₃ nanoparticles as a counter electrode. *Materials Research Express*, 6(9):095519, 2019-07-19.
- [37] Parasseri Muhammed Shafi, Rengasamy Dhanabal, Angamuthuraj Chithambararaj, Sivan Velmathi, and Arumugam Chandra Bose. α -MnO₂/h-MoO₃ hybrid material for high performance supercapacitor electrode and photocatalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6):4757–4770, 2017-06-05.
- [38] W Sugimoto, T Ohnuma, Y Murakami, and Y Takasu. Molybdenum oxide / carbon composite electrodes as electrochemical supercapacitors. *Electrochemical and Solid State Letters*, page 3, 2001.
- [39] Zhi Guo Ye, Xian Liang Zhou, Hui Min Meng, Xiao Zhen Hua, Ying Hu Dong, and Ai Hua Zou. The electrochemical characterization of electrochemically synthesized MnO₂-based mixed oxides for supercapacitor applications. *Advanced Materials Research*, 287-290:1290–1298, 2011-07.
- [40] A. L. Pergament, V. P. Malinenko, L. A. Aleshina, E. L. Kazakova, and N. A. Kuldin. Electrical switching in thin film structures based on molybdenum oxides. *Journal of Experimental Physics*, 2014:1–6, 2014-09-18.
- [41] Meenakshi Gusain, Amarish Dubey, Mainak Das, and Sushil Kumar Singh. Facial surfactant-free hydrothermal synthesis of MoS₂ microflower and its effect in electrochemical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 274:58–63, 2019-06.