



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων με νανοδομημένες πολυμερικές μεμβράνες με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα για την αφαλάτωση και τον καθαρισμό υδάτων**

### ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

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

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

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή .....	3
Πρόλογος.....	3
Περίληψη .....	4
Abstract.....	5
Θεωρητικό μέρος .....	6
1. Εισαγωγικές πληροφορίες για την αφαλάτωση .....	6
1.1 Κατηγοριοποίηση εφαρμοσμένων μεθόδων αφαλάτωσης.....	6
1.2 Η ηλεκτροχημική αφαλάτωση του νερού.....	8
1.2.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου της ιοντοεναλλαγής με μεμβράνες.....	8
2. Μεμβράνες PVA .....	13
2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του PVA .....	14
2.2 Χρήση ναουλικών με βάση τον άνθρακα για την βελτίωση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του PVA, που σχετίζονται με την αφαλάτωση.....	16
2.3 Σταυροσύνδεση του PVA.....	19
3. Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας.....	25
3.1 Ηλεκτρόδια εργασίας.....	26
3.2 Ηλεκτρόδια αναφοράς.....	27
3.3 Βοηθητικά ηλεκτρόδια .....	28
4 Κυκλική Βολταμμετρία .....	30
4.1 Πλεονεκτήματα της μεθόδου .....	31
4.2 Εξοπλισμός κυκλικής βολταμμετρίας .....	32
4.3 Ρυθμιστικές παράμετροι και αποτελέσματα της κυκλικής βολταμμετρίας ....	33
4.4 Διεργασίες που πραγματοποιούνται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα κατά την μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας.....	35
5 Μέτρηση εμπέδησης .....	40
5.1 Μέτρηση αντίστασης σταθερού ρεύματος.....	40
5.2 Φασματοσκοπία εμπέδησης εναλλασσόμενου ρεύματος .....	41
5.2.1 Επεξεργασία αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης .....	42
Πειραματικό μέρος .....	52
6 Σκοπός.....	52
7 Όργανα-Αντιδραστήρια .....	53
7.1 Οργανολογία .....	53
7.2 Αντιδραστήρια.....	54
8 Σύνθεση ηλεκτροδίων .....	55
9 Χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων.....	60

9.1 Κυκλική βολταμμετρία.....	65
9.1.1 Κυκλική βολταμμετρία στη διάταξη των 2 ηλεκτροδίων .....	65
9.1.2 Κυκλική βολταμμετρία στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων .....	92
9.1.3 Κυκλική βολταμμετρία στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων στο Split cell ...	105
9.2 Μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης.....	111
9.2.1 Μετρήσεις EIS 2 ηλεκτροδίων.....	112
9.2.2 Μετρήσεις EIS 3 ηλεκτροδίων.....	119
9.2.3 Μέτρηση EIS για την διάταξη 3 ηλεκτροδίων στο Spit cell.....	123
9.3 Διαπερατότητα σε ιόντα .....	125
10 Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	126
10.1. Βολταμμετρία 2 ηλεκτροδίων .....	126
10.2 Βολταμμετρία 3 ηλεκτροδίων .....	130
10.3 Μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας για το Split cell .....	134
10.4 Μετρήσεις EIS 2 ηλεκτροδίων .....	137
10.5 Μετρήσεις EIS 3 ηλεκτροδίων .....	145
10.6 Μετρήσεις EIS Split cell .....	148
10.7 Σύνοψη όλων των μεθόδων.....	150
10.8 Προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση.....	154
Παράρτημα.....	156
Παρασκευή ηλεκτροδίων .....	156
Μετρήσεις στο split cell.....	156
Βιβλιογραφία .....	157

## Εισαγωγή

### Πρόλογος

Η παρούσα εργασία αποτελεί διπλωματική εργασία στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Η ανάληψη της εργασίας έγινε μέσω του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (Τομέας ΙΙΙ) της σχολής.

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνάντησα και γνώρισα στα εργαστήρια, που φιλοξενήθηκα κατά την εκπόνησή της, και συνέβαλαν στην πραγματοποίησή της.

Πρώτον από όλους θέλω να ευχαριστήσω τον ερευνητικό και ακαδημαϊκό επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε και την πολύτιμη καθοδήγησή του, τόσο κατά την ανάληψη και διαμόρφωση του θέματος όσο και κατά τη διάρκεια της προόδου του.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον Δρ. Ανδρόνικο Μπαλάσκα και εν συνεχεία την Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη για τις πολύτιμες συμβουλές τους που μου

παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια την εργασίας και τα πνευματικά τους προσόντα που μοιράστηκαν μαζί μου, τα οποία ήταν απαραίτητα τόσο για την πραγματοποίηση των πειραμάτων όσο και για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από αυτά. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Προηγμένων & Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας" (R-NanoLab), τα οποία με δέχτηκαν θερμά και με βοήθησαν όποτε χρειάστηκε.

Τέλος, θα ήθελα να επισημάνω τη στήριξη και την κατανόηση της οικογένειάς μου κατά τη διάρκεια των σπουδών μου συνολικά και κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου και να τους ευχαριστήσω θερμά.

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, ένα από τα φλέγοντα ζητήματα που καλείται να αντιμετωπίσει η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, είναι αυτό της ανάγκης δημιουργίας πόσιμου και γενικότερα καθαρού νερού. Η παρούσα επικρατέστερη μέθοδος για το σκοπό αυτό είναι η αντίστροφη ώσμωση, η οποία ωστόσο παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα που αφορούν τόσο τις ενεργειακές της απαιτήσεις όσο το περιβαλλοντικό της αντίκτυπο. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάζονται οι προοπτικές αντικατάστασης της με την χρήση νανοδομημένων πολυμερικών υλικών με νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα. Οι μεμβράνες αυτές παρέχουν ελπιδοφόρα χαρακτηριστικά, με κυριότερα την φιλικότητα προς το περιβάλλον και τις χαμηλές τους ενεργειακές απαιτήσεις. Εκτός από την χρήση νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα, εξετάστηκε η εφαρμογή ενισχυτικών πολυμερικών μέσων που προκαλούν επιλεκτική δέσμευση ανιόντων ή κατιόντων για την απομάκρυνση και των ιόντων  $Na^+$  και των ιόντων  $Cl^-$ .

Η βάση των πολυμερικών μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν η πολυβιλική αλκόολη (PVA (Poly(vinyl-alcohol))) σε δύο διαφορετικά μοριακά βάρη ( $MB = 30000$  και  $125000 \frac{g}{mol}$ ), η οποία υπέστη σταυροσύνδεση με τον Πυρομελιτικό δυανυδρίτη (PMDA (Pyromellitic dianhydride)). Ως ενισχυτικά χρησιμοποιήθηκαν νανοδομές άνθρακα σε μικρές περιεκτικότητες. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν, οξειδία του γραφενίου (GO), νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και ενεργοί άνθρακες (ACs). Η αξιολόγηση των μεμβρανών έγινε με τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό και συγκεκριμένα με τις μεθόδους της κυκλικής βολταμμετρίας (CV) και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS). Οι μέθοδοι αυτές πραγματοποιήθηκαν σε διατάξεις 2 και 3 ηλεκτροδίων, όπου μελετήθηκαν αντίστοιχα η αθροιστική χωρητική συμπεριφορά 2 ειδών μεμβρανών ως επικάλυψη στα

ηλεκτρόδια (σύνθετα ηλεκτρόδια) και τα διεπιφανειακά φαινόμενα σε σύνθετα ηλεκτρόδια μίας μεμβράνης. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν και με τις δύο μεθόδους οι χωρητικές δυνατότητες των διαφορετικών αυτών μεμβρανών.

Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων, των χαρακτηρισμών που πραγματοποιήθηκαν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα, βελτιώνει τις χωρητικές ιδιότητες του PVA και επομένως τις προοπτικές του για χρήση σε διατάξεις χωρητικού απιονισμού. Μεγαλύτερη συνεισφορά από τα ενισχυτικά που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρήθηκαν να έχουν οι CNTs, ενώ καλύτερες ιδιότητες παρουσίασε το PVA με MB 125000  $\frac{g}{mol}$ .

## Abstract

In recent years, an issue of the highest importance, that the global research community has to face has become the inadequacy of potable water. Thus, the production of it has drawn noticeable attention. Currently, the most popular method for this purpose is reverse osmosis, although it presents several drawbacks. These mostly refer to its high energy consumption and its environmentally harmful effect. The present thesis focuses on the contingency of replacing this method with the use of nanostructured polymeric membranes with carbon-based nanomaterials. Those membranes provide promising characteristics such as environmental friendliness and low energy demands. In addition to carbon nanomaterial, other polymers with ion exchange selectivity were added for examination.

The synthesized polymeric membranes were based on Polyvinyl alcohol (PVA) of different molecular weights (30000 and 125000  $\frac{g}{mol}$ ). Due to its water solubility, its crosslinking was acknowledged as necessary and Pyromellitic dianhydride (PMDA), was used to achieve it. For the membrane reinforcement, carbon nanostructures were used in small concentrations. Specifically, graphene oxides (GO), carbon nanotubes (CNTs) and activated carbons were used. The characterization of the membranes was carried out in two different methods, Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Those measurements were conducted in 2 different experimental setups, one with 2 composite electrodes with membrane coating, to study the interaction between 2 membrane types and another with 3 electrodes, to study the single membrane electrode interface characteristics.

During the analysis of the results, the conclusion that occurred was that the enrichment of the membranes with carbon-based nanomaterials was successful.

Indeed, the reinforced membranes presented higher ion capacitance and therefore more promising abilities for the capacitive deionization process. Among the reinforcement materials that were used, CNTs had the better results, while the better polymer base was the PVA with  $125000 \frac{g}{mol}$  molecular weight.

## Θεωρητικό μέρος

### 1. Εισαγωγικές πληροφορίες για την αφαλάτωση

Η ανάγκη για την αφαλάτωση του νερού δεν αφορά μόνο στην παραγωγή πόσιμου νερού, αλλά αφορά και στο γενικευμένο πρόβλημα της διαχείρισης του σκληρού νερού. Το σκληρό νερό αποτελεί ζήτημα για την βιομηχανία, καθώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λειτουργία σημαντικών μονάδων, όπως λέβητες, πύργους ψύξης, σωληνώσεις και άλλες μορφές εξοπλισμού. Επομένως, η μελέτη των μεμβρανών δεν αποσκοπεί μόνο στην παραγωγή νερού, που να πληροί τις προϋποθέσεις, για να χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο, αλλά και στην παραγωγή χαμηλότερης ποιότητας νερού, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία. <sup>1</sup>

#### 1.1 Κατηγοριοποίηση εφαρμοσμένων μεθόδων αφαλάτωσης

Οι διεργασίες αφαλάτωσης μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες, στις θερμικές διεργασίες και στις διεργασίες μεμβρανών.

Το βασικό μειονέκτημα των θερμικών διεργασιών, αν και είναι ιδιαίτερα οικονομικές ως προς τις απαιτήσεις του εξοπλισμού, έχουν πολύ υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ το ζήτημα της επίτευξης υψηλότερων αποδόσεων μεταφοράς θερμότητας απαιτεί περαιτέρω μελέτη.

Οι μέθοδοι με μεμβράνες παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα απέναντι στις θερμικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, οι διεργασίες αφαλάτωσης με μεμβράνες είναι ενεργειακά αποδοτικότερες, συνδυάζοντας την ενεργειακή αυτή αποδοτικότητα με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα αφαλάτωσης. Επιπλέον, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα ως διεργασίες κατά την εκτέλεση, ενώ εξαρτώνται από εύκολα διαχειρίσιμες παραμέτρους. Αντίθετα, τα βασικά μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών, είναι η ανάγκη αλλαγής του αλατόνευρου και του καθαρού νερού, με αποτέλεσμα οι διεργασίες να μην μπορούν να μετατραπούν σε συνεχείς, αλλά να παραμένουν διαλείποντος έργου.

Την πιο διαδεδομένη μορφή διεργασίας αφαλάτωσης με μεμβράνες αποτελεί η αντίστροφη ώσμωση. Κατά τη διεργασία αυτή, η αφαλάτωση επιτυγχάνεται με χρήση ημιπερατής μεμβράνης, η οποία διαχωρίζει το καθαρό νερό από το αλατόνερο, με παράλληλη επιβολή εξωτερικής πίεσης, η οποία πρέπει να υπερνικά την ωσμωτική πίεση του νερού. Οι βασικοί περιορισμοί της μεθόδου της αντίστροφης ώσμωσης είναι η μικρή απόδοση για υψηλές αλατότητες του νερού, η απαίτηση πολύ υψηλής πίεσης για την πραγματοποίηση της διεργασίας και η πιθανότητα αστοχίας των μεμβρανών που οδηγεί σε μόλυνση ολόκληρης της καθαριζόμενης ποσότητας. Τέλος, η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης ενός σταδίου χρειάζεται πολύπλοκη κατεργασία τόσο πριν όσο και μετά την πραγματοποίησή της.

Μια εναλλακτική μορφή αφαλάτωσης με μεμβράνες αποτελεί η απόσταξη μεμβράνης. Η συγκεκριμένη αποτελεί μια ιδιαίτερα ελπιδοφόρα, αλλά όχι εμπορικά ανεπτυγμένη τεχνική, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό νερού υψηλής αλατότητας. Ωστόσο, παρουσιάζει δύο σημαντικούς περιορισμούς που αφορούν στη δυσλειτουργία της μεθόδου, σε περίπτωση εφύγρανσης των πόρων της μεμβράνης, και τη βιολογική μόλυνση που μπορούν να υποστούν οι υδρόφοβες μεμβράνες που χρησιμοποιεί.

Μια ακόμη μορφή αφαλάτωσης με μεμβράνη μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μέθοδο του διαχωρισμού με αλλαγή φάσης, γνωστού στη διεθνή βιβλιογραφία ως *permeation*. Η συγκεκριμένη, αποτελεί μια αναδυόμενη και πολλά υποσχόμενη τεχνική, η οποία είναι γνωστή για την εφαρμογή της σε αφυδάτωση αλκοολών, αποθείωση, αφυδάτωση καυσίμων, ανάκτηση αρωμάτων και απομάκρυνση πτητικών οργανικών συστατικών από το νερό. Κατά την μέθοδο αυτή, ένα από τα συστατικά απομακρύνεται από το μέσο ανάλογα με την αλληλεπίδραση μεμβράνης-διαλύτη, την χημική συγγένεια του συστήματος, τη δυνατότητα ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου και άλλους παράγοντες σχετικού με το υλικό της μεμβράνης. Στο σύστημα της διεργασίας αυτής με στόχο την αφαλάτωση, το υγρό μίγμα διαπερνά ως ατμώδης φάση στη φορά του ρεύματος και συμπυκνώνεται. Η κινούσα δύναμη είναι η βαθμίδα του χημικού δυναμικού ανάντη και κατάντη της επιλεκτικής μεμβράνης. Η μέθοδος *permeation* άρχισε πρόσφατα να χρησιμοποιείται και για την αφαλάτωση αλμυρού νερού. Σε αυτήν την περίπτωση, απαιτούνται υδρόφιλες μεμβράνες οι οποίες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, όπως ότι παρέχουν ανώτερες αντιρρυπαντικές ιδιότητες, προλαμβάνοντας την ρόφηση υδρόφοβων οργανικών ρυπαντών από το διάλυμα παροχής.

## 1.2 Η ηλεκτροχημική αφαλάτωση του νερού

Η εξέλιξη της ηλεκτροχημικής αφαλάτωσης του νερού μετά την ανάπτυξη της μεθόδου του χωρητικού απιονισμού επέφερε τη δοκιμή και την εφαρμογή της μεθόδου του χωρητικού απιονισμού μεμβράνης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η χρήση ιοντοεναλλακτικών μεμβρανών βελτιώνει την απόδοση της ήδη υπάρχουσας μεθόδου του χωρητικού απιονισμού του νερού.<sup>2</sup> Χάρη στις ιοντοεναλλακτικές μεμβράνες, καθίσταται εφικτή η επιλεκτικότητα των ιόντων, που προσεγγίζουν το ηλεκτρόδιο, το οποίο λειτουργεί ως οπλισμός του πυκνωτή, κατά την εφαρμογή του δυναμικού. Η εκλεκτικότητα αυτή, πρακτικά, αποτρέπει την αλληλεπίδραση των ιόντων, επιτρέποντας την αποτελεσματικότερη προσρόφηση ιόντων στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο αντίθετου φορτίου.<sup>3</sup>

Στις επιθυμητές ιδιότητες των μεμβρανών που επιλέγονται ως ιοντοεναλλακτικές, συμπεριλαμβάνονται, η υψηλή χωρητικότητα εναλλαγής ιόντων, η οποία πρέπει να συνδυάζεται με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ώστε να μην προβάλλουν σημαντική αντίσταση στην μεταφορά των ιόντων μέσα από αυτές.<sup>4</sup> Πέρα από τις ηλεκτρικές αυτές ιδιότητες, σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες που πρέπει να έχουν τα υλικά των μεμβρανών αυτών, είναι η υψηλή υδροφιλικότητα, η μηχανική αντοχή και η χημική σταθερότητα. Η πρώτη, εξασφαλίζει την συνάφεια μεταξύ μεμβράνης και διαλύτη, ώστε να ελαχιστοποιείται η αντίσταση στην μεταφορά ιόντων από τον διαλύτη στην μεμβράνη. Η μηχανική αντοχή και η χημική σταθερότητα, είναι απαραίτητα χαρακτηριστικά για την αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης της μεμβράνης σε πρακτικές εφαρμογές, χωρίς να προκαλείται σημαντική και σύντομη αλλοίωση της δομής της.<sup>3</sup>

### 1.2.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου της ιοντοεναλλαγής με μεμβράνες

Μια αξιολογη προσπάθεια δημιουργίας μιας αποδοτικής ιοντοεναλλακτικής μεμβράνης, με στόχο την εφαρμογή της σε συστήματα αφαλάτωσης νερού, δημοσιεύτηκε από τους *Zhang κ.ά.*, οι οποίοι εξέτασαν την χρήση του γραφενίου ως ενισχυτικού υλικού σε πολυμερικές μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων. Το γραφένιο επιλέχθηκε από την συγκεκριμένη επιστημονική ομάδα, για τις ευνοϊκές του ηλεκτροχημικές ιδιότητες, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικότερα παραπάνω. Το βασικό πολυμερές που χρησιμοποίησαν για την ιοντοεναλλαγή ήταν η πολυανιλίνη



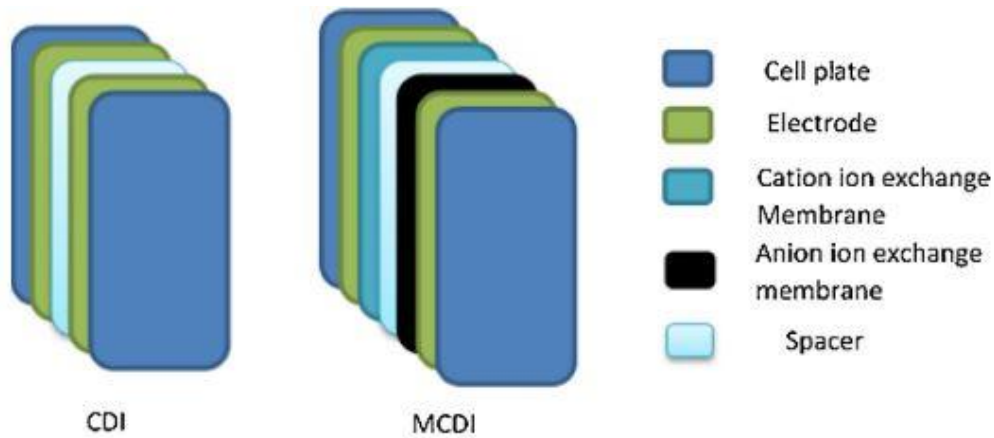
(PANI), η οποία έχει ως κύρια πλεονεκτήματα την εύκολη προετοιμασία της για την παρασκευή των μεμβρανών, την φιλικότητά της προς το περιβάλλον, την υψηλή χημική σταθερότητα και το χαμηλό κόστος παραγωγής της σε μεγάλη κλίμακα. Επιπλέον, το συγκεκριμένο πολυμερές, είναι εύκολα επεξεργάσιμο και κατά την ανάμιξή του με άλλα πολυμερή, όπως η πολυβινιλική αλκοόλη (PVA), το διφθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) και το πολυβίνυλο χλωρίδιο (PVC).<sup>3</sup>

Τα φύλλα γραφενίου που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά, πρώτα, είχαν υποστεί κατάλληλη κατεργασία, με στόχο την αναγωγή τους. Η αναγωγή του στην έρευνα αυτή επιτεύχθηκε με επεξεργασία της σκόνης των φύλλων γραφενίου, με υδατικό διάλυμα  $HCl$ , και κατόπιν με τη χρήση μονοϋδριδίου υδραζίνης, για την ανάκτηση των νανοφύλλων. Τα νανοφύλλα αυτά, στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή συνθέτων υλικών RGO/PANI, διαφορετική περιεκτικότητας ως προς το ενισχυτικό μέσο.<sup>3</sup>

Η σύνθεση των μεμβρανών, από την επιστημονική αυτή ομάδα, πραγματοποιήθηκε με χύτευση και αντιστροφή φάσης. Αρχικά, κατά την προετοιμασία της μεμβράνης, κόκκοι του πολυμερούς αναμείχθηκαν με μικρή ποσότητα διαλύτη NMP, με τον οποίο παρέμειναν υπό ανάδευση για διάστημα 2 εβδομάδων. Στην συνέχεια, προστέθηκαν το ενισχυτικό μέσο RGO/PANI, μαζί με το πολυμερές με πρόσθετα υλικά για τη ενίσχυση των ιοντοεναλλακτικών ιδιοτήτων της μεμβράνης,  $1g LiCl$  και  $1g PVP$ . Το μίγμα αυτό έμεινε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24h, προκειμένου να γίνει ομοιογενές, ενώ έπειτα παρέμεινε σε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά με στόχο την απομάκρυνση τυχόν φυσαλίδων. Μετά την προετοιμασία αυτή, έγινε το casting του υλικού της μεμβράνης σε ύαλο και ακολούθησε η διαδικασία της αντιστροφής της ξηρής φάσης στους  $90^{\circ}C$  για 2 ημέρες, η οποία αυξάνει και την μηχανική αντοχή της μεμβράνης περισσότερο από την διαδικασία της υγρής αντιστροφής φάσης.<sup>3</sup>

Για τον χαρακτηρισμό της μεμβράνης που παράχθηκε, κατά την παραπάνω διαδικασία, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές: χαρακτηρισμός της μορφολογίας της μεμβράνης με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), μέτρηση γωνίας επαφής, ποροσιμετρία με προσρόφηση υγρού, χωρητικότητα ιοντοεναλλαγής με παράλληλο προσδιορισμό του απορροφώμενου νερού και της συγκέντρωσης των ιόντων που δεσμεύτηκαν στην μεμβράνη, προσδιορισμός του αριθμού μεταφοράς, μέτρηση της αγωγιμότητας της μεμβράνης και προσδιορισμός της χωρητικότητας αφαλάτωσης.

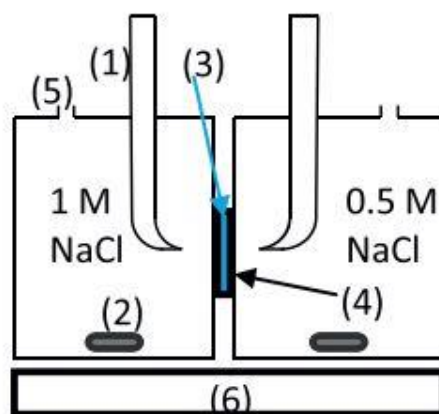
Παρακάτω παρατίθεται σχηματικά η δομή της μεμβράνης και η τελική διαμόρφωση των επιμέρους τμημάτων του ηλεκτροδίου.



Εικόνα 1: Σχηματικά σύγκριση ηλεκτροδίων της μεθόδου του χωρητικού απιονισμού και χωρητικού απιονισμού με μεμβράνες<sup>3</sup>

Στην Εικόνα 1 είναι διακριτά κατά σειρά: η επιφάνεια του κελιού, η ηλεκτροδιακή επιφάνεια που λειτουργεί ως συλλέκτης ρεύματος, οι ιοντοεναλλακτικές μεμβράνες και το αδρανές ενδιάμεσο διαχωριστικό υλικό. Η διάταξη αυτή αποτελεί ουσιαστικά μετεξέλιξη της προϋπάρχουσας απλής διάταξης χωρητικού απιονισμού, χωρίς τις μεμβράνες.

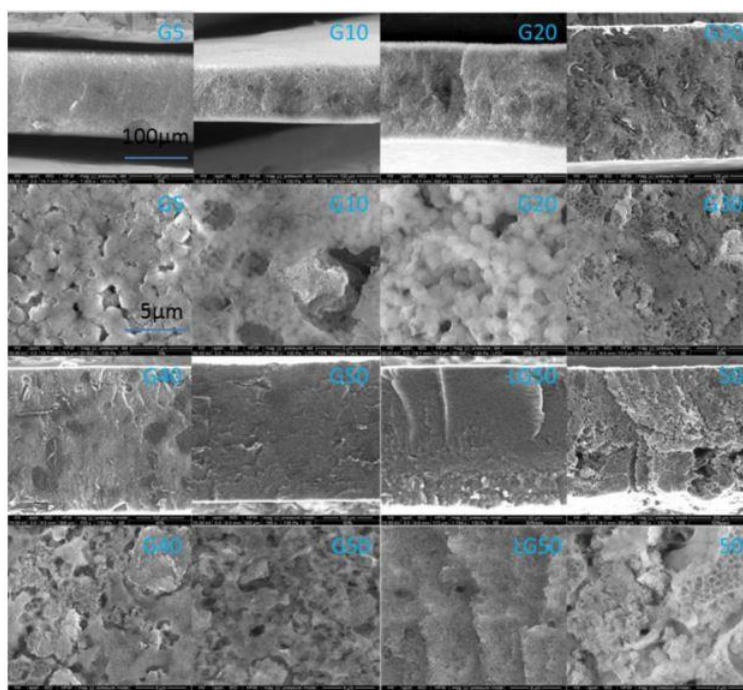
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της προαναφερθείσας μεμβράνης ήταν η ακόλουθη (Εικόνα 2):



Εικόνα 2: Διάταξη διαχωριζόμενου κελιού διαφορετικών συγκεντρώσεων. (1) Τριχοειδή ηλεκτρόδια αναφοράς Ag/AgCl, (2) Μαγνητική μπάρα, (3) Μεμβράνη, (4) Λαστιχένια φλάντζα, (5) Οπή αερισμού – εξισορρόπησης πίεσης, (6) Μαγνητικός αναδευτήρας<sup>3</sup>

Στο κελί αυτό, φαίνεται η χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων εκατέρωθεν του σημείου σύνδεσης. Σε κάθε ένα από τα δύο δοχεία χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας για την ανάδευση των διαλυμάτων, με στόχο την αποφυγή της δημιουργίας βαθμίδων συγκέντρωσης. Επιπλέον, το κάθε κελί έχει το δικό του ηλεκτρόδιο αναφοράς από καλομέλινα, για την παρακολούθηση των ηλεκτροχημικών δράσεων σε κάθε ηλεκτρόδιο, σχηματίζοντας μια διάταξη 4 ηλεκτροδίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται εντός γυάλινου σωλήνα με τριχοειδή διατομή στην πλευρά του διαλύματος, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερη διαβροχή χάρη στην τριχοειδή αναρρίχηση και καλύτερη ακρίβεια στην μέτρηση. Τέλος, για την καλύτερη επαφή στο σημείο σύνδεσης των δύο κελιών, χρησιμοποιείται κυκλικό λαστιχένιο πώμα σε κάθε μεριά.

Από την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο λήφθηκαν οι παρακάτω φωτογραφίες, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις για τις διαφορετικές συστάσεις μεμβρανών που επιλέχθηκαν (Εικόνα 3):



Εικόνα 3: Εικόνες από SEM των δειγμάτων διαφορετικής σύστασης<sup>3</sup>

Από τις εικόνες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιβεβαιώνεται η αρχική πρόβλεψη ότι η προσθήκη του PANI/RGO μειώνει το περιεχόμενο νερό που κατακρατείται στην μεμβράνη κατά την μέτρηση. Επίσης, στις ίδιες είναι διακριτό το διαφορετικό πορώδες που επιτυγχάνεται στις μεμβράνες με την

μεταβολή της σύστασής τους. Το πορώδες των μεμβρανών δεν επηρεάζεται σημαντικά από το ποσοστό του συνθέτου RGO/PANI. Ωστόσο, όταν το ποσοστό του γραφενίου μειώνεται, το δείγμα εμφανίζει μεγαλύτερο πορώδες. Η παρατήρηση αυτή, ενδεχομένως να αποδεικνύει ότι το γραφένιο βοηθά στην καλύτερη διασπορά του PANI και του PVDF κάνοντας με αυτόν τον τρόπο την μεμβράνη πιο συμπαγή.

Το ποσοστό περιεχόμενου νερού στα δείγματα που εξετάστηκαν, διαπιστώθηκε ότι εξαρτάται από το πορώδες της μεμβράνης και την συγκέντρωση των λειτουργικών ομάδων. Επιπλέον, το δείγμα που δεν περιείχε γραφένιο, είχε πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα σε νερό, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη αναλογία του σε PANI. Η επίδραση του πορώδους επιβεβαιώθηκε και στα υπόλοιπα δείγματα.

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό που εξετάστηκε στις μεμβράνες αυτές, ήταν η γωνία επαφής του νερού με την επιφάνεια της μεμβράνης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη δοκιμασία αυτή, επιβεβαίωσαν την επίδραση του PANI, το οποίο χάρη στις υδρόφιλες λειτουργικές του ομάδες, τις αμινομάδες, ενισχύει την συνολική υδροφιλικότητα της μεμβράνης, μειώνοντας έτσι την γωνία επαφής. Η επιρροή του γραφενίου στο φυσικό αυτό χαρακτηριστικό της μεμβράνης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμασίας, κρίθηκε ως αμελητέα, σε σύγκριση με αυτή του PANI.

Η μέτρηση της χωρητικότητας εναλλαγής, ισοδυναμεί με τη χωρητικότητα εναλλαγής ανιόντων και ορίζεται ως η πυκνότητα ιονίζουσων ομάδων της πολυμερικής μήτρας. Για τον προσδιορισμό της, η μεμβράνη βυθίζεται σε διάλυμα 1M  $HCl$  και κατόπιν σε 2M  $NaCl$ , προτού ξεπλυθεί για την απομάκρυνση των μη δεσμευμένων  $Cl^-$ . Μετά την κατεργασία αυτή, περνάει από διάλυμα  $NaNO_3$ , το οποίο στη συνέχεια τιτλοδοτείται με 0,01M  $AgNO_3$  και δείκτη  $K_2CrO_4$ . Η ποσότητα του τιτλοδότη που καταναλώνεται χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της χωρητικότητας εναλλαγής στην σχέση:  $IEC = \frac{a}{W_d}$ , με  $W_d$  να είναι η μάζα της μεμβράνης δίχως υγρασία. Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας αυτής ανέδειξαν την αυξημένη χωρητικότητα εναλλαγής με την προσθήκη του συνθέτου RGO/PANI. Ακόμη και μεμονωμένα, η παρουσία του γραφενίου αποδείχθηκε πως ενισχύει την ιδιότητα αυτή, καθώς αυξάνει το πορώδες της μεμβράνης, ενώ παράλληλα προσδίδει επιπλέον θέσεις για την εναλλαγή των ιόντων.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας της μεμβράνης, ήταν από τις σημαντικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού, διότι η επίτευξη υψηλής αγωγιμότητας είναι πολύ σημαντική για την διεργασία αυτή. Αυτό συμπεραίνεται από το γεγονός ότι οι μεμβράνες προορίζονται για την τοποθέτηση σε επαφή με τα ηλεκτρόδια, επομένως, όσο πιο

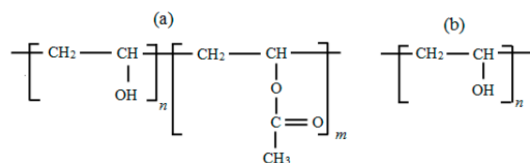
μικρή αντίσταση παρουσιάζουν, τόσο πιο αποδοτική είναι η μεταφορά του δυναμικού, χωρίς απώλειες. Τα αποτελέσματα της μέτρησης αυτής, έδειξαν ότι η απουσία του γραφενίου μειώνει σημαντικά την αγωγιμότητα της μεμβράνης. Η προσθήκη του ανηγμένου γραφενίου, αντίθετα, παρατηρήθηκε ότι αυξάνει ακόμα περισσότερο την αγωγιμότητα της μεμβράνης σε σύγκριση με το ακατέργαστο γραφένιο.

Τέλος, η ερευνητική αυτή ομάδα, αξιολόγησε την συμπεριφορά της μεμβράνης στην εφαρμογή της αφαλάτωσης, σε πειραματική κλίμακα. Μέσω της εφαρμογής αυτής αποδείχθηκε ότι η απόδοση του χωρητικού αποιονισμού του νερού αυξάνεται κατά πολύ με την προσθήκη της μεμβράνης.<sup>5-7</sup> Επιπλέον, τόσο η απόδοση της αφαίρεσης του άλατος, όσο και η προσρόφηση του αυξήθηκαν με την αύξηση του περιεχόμενου γραφενίου. Η προσθήκη του συνθέτου RGO/PANI συνολικά βελτίωσε την απομάκρυνση του άλατος.

Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης της ομάδας αυτής, η προσθήκη του γραφενίου στις μεμβράνες της ηλεκτροχημικής αφαλάτωσης αποδείχθηκε μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική για την βελτίωση των ιδιοτήτων των αγώγιμων πολυμερικών μεμβρανών.

## 2. Μεμβράνες PVA

Το κύριο υλικό που μελετήθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, ήταν η πολυβινιλική αλκοόλη, ή απλούστερα PVOH ή PVA (Εικόνα 4). Το πολυμερές αυτό κέντρισε το ενδιαφέρον για την εφαρμογή της χωρητικής αφαλάτωσης με μεμβράνες λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων, που ευνοούν την προσρόφηση ιόντων και τον σχηματισμό μεμβρανών. Η σύνθεση του, κατά κύριο λόγο, γίνεται με τη διεργασία σαπωνοποίησης του πολυ(βινυλικό οξικό ανιόν)<sup>8</sup>, ενώ η δομική του μονάδα απεικονίζεται παρακάτω, και διαφέρει ανάλογα τον βαθμό υδρόλυσης του.



Εικόνα 4: Δομική μονάδα του PVA (α) μερικώς υδρολυμένο (β) πλήρως υδρολυμένο<sup>8</sup>

## 2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του PVA

Αρχικά, το PVA αποτελεί ένα συνθετικό πολυμερές<sup>9,10</sup> το οποίο συμπεριφέρεται ως θερμοπλαστικό<sup>8</sup>, ενώ μετά την σύνθεση του, κατά κύριο λόγο, έχει λεία και ομαλή επιφάνεια.<sup>11</sup> Το πολυμερές αυτό, ως προς την δομή του, θεωρείται ημικρυσταλλικό, καθώς κρυσταλλώνεται μερικώς<sup>9,10</sup>. Χάρη στη δομή αυτή, έχει την δυνατότητα να αναμειγνύεται εύκολα και με άλλα πολυμερικά υλικά.<sup>8</sup> Η ιδιότητα του αυτή εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία με στόχο την αντιμετώπιση ορισμένων ελαττωμάτων του υλικού και προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν για την αφαλάτωση.

Τα παραπάνω στοιχεία που αφορούν τη δομή του PVA, δημιουργούν ορισμένες πολλά υποσχόμενες ιδιότητες για την τεχνολογία των μεμβρανών. Βασικότερο χαρακτηριστικό του, είναι η υψηλή υδροφιλικότητα<sup>9,10</sup> και η ικανότητα σχηματισμού μεμβρανών σε συνδυασμό με την ικανοποιητική θερμική και χημική αντοχή απέναντι σε οργανικούς διαλύτες και έλαια<sup>11,12</sup>. Εστιάζοντας στο χαρακτηριστικό της υδροφιλικότητας, αυτή επιτρέπει την επίτευξη χημικής συγγένειας μεταξύ του νερού και την μεμβράνης, ώστε να γίνεται ευκολότερα η μεταφορά ιόντων μεταξύ τους. Ένας ακόμη σημαντικός λόγος, για τον οποίο επιλέχθηκε το υλικό αυτό για την συγκεκριμένη εφαρμογή, είναι η φιλικότητα προς το περιβάλλον, καθώς βιοδιασπάται πολύ εύκολα, ενώ είναι και υδατοδιαλυτό. Λόγω της υδατοδιαλυτότητάς του, προκύπτει και μία ιδιαίτερα υψηλή διαπερατότητα του νερού μέσα από αυτό, γεγονός που το καθιστά ακόμα ελκυστικότερο για διεργασίες μεμβρανών και, πιο συγκεκριμένα, για τον καθαρισμό του νερού. Το PVA επιπλέον, έχει την ιδιότητα μέσω του μηχανισμού σχηματισμού σταυροδεσμών, να αποκτά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και να γενικώς να αντιμετωπιστούν ορισμένα από τα μειονεκτήματα του.<sup>8</sup> Η διεργασία σχηματισμού των σταυροδεσμών, για την δημιουργία του δικτυωμένου PVA

δημιουργεί καρβοξυλομάδες στην θέση των υδροξυλομάδων των μορίων του PVA, οι οποίες προσδίδουν μια αρνητική πολικότητα στην μεμβράνη. Χάρη στην αρνητική αυτή πολικότητα, εκτός από την σταθερότητα που προκύπτει, δημιουργείται η δυνατότητα δέσμευσης πρωτονίων και μικρών κατιόντων.<sup>13</sup>

Σχετικά με τις φυσικές του ιδιότητες, το συγκεκριμένο υλικό, χαρακτηρίζεται κυρίως από τις μέτριες μηχανικές του ιδιότητες. Οι μηχανικές του ιδιότητες, γίνονται ακόμα ασθενέστερες κατά την επαφή του πολυμερούς με το νερό. Πράγματι, όπως προαναφέρθηκε, στις εφαρμογές του ως μεμβράνη, χαρακτηρίζεται από υψηλή διαπερατότητα από διαλύτες και ιδιαίτερα το νερό. Στο νερό η πλήρης διαλυτοποίηση πραγματοποιείται με παραμονή για 30 λεπτά σε θερμοκρασία 100°C. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή ξεκινά άμεσα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία<sup>8</sup>. Παρά την φαινόμενη αστάθειά του έχει ιδιαίτερα υψηλή συνεκτικότητα κατά τον σχηματισμό φιλμ.<sup>11</sup>

Το PVA εκτός από τις φυσικοχημικές και ηλεκτροχημικές του εφαρμογές, παρουσιάζει ορισμένα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά και προοπτική εφαρμογής σε βιολογικές εφαρμογές. Όπως προαναφέρθηκε το PVA αποτελεί ένα βιοδιασπώμενο<sup>9,10</sup> πολυμερές, το οποίο είναι και βιοσυμβατό<sup>12</sup>. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ικανότητα της βιοδιάσπασής του, ενισχύεται και από την γρήγορη υδρόλυσή του, η οποία οφείλεται στην μεγάλη συγκέντρωση υδροξυλομάδων στις αλυσίδες του.<sup>8</sup>

Τα χαρακτηριστικά, που αναλύθηκαν παραπάνω, έχουν οδηγήσει στην αξιοποίηση του PVA σε μία πληθώρα διαφορετικών επιστημονικών κλάδων. Ενδεικτικά, ορισμένοι από αυτούς, είναι η φαρμακευτική, η βιοτεχνολογία, η βιοχημεία, η βιομηχανία γενικότερα, καθώς και η επιστήμη των τροφίμων.<sup>8,12</sup> Στα διαφορετικά αυτά πεδία συναντάται με αρκετές μορφές. Λόγω της ιδιότητάς του να σχηματίζει μεμβράνες και να διαλύεται στο νερό, έχει τη δυνατότητα σχηματισμού κατάλληλων υδρογελών, οι οποίες χρησιμοποιούνται για βιοτεχνολογικές κυρίως εφαρμογές και συγκεκριμένα στην μηχανική ιστών και για την παραγωγή μοσχευμάτων. Επίσης, συναντάται και ως υλικό συσκευασίας, σε περιπτώσεις όπου απαιτείται η επαφή με τρόφιμα και δεν υπάρχει κίνδυνος έκθεσης σε υγρασία. Η βιοσυμβατότητά του έχει αξιοποιηθεί για την παραγωγή χειρουργικών νημάτων και μικροκαψουλών για την φαρμακευτική. Τέλος, λόγω της μη διαπερατότητάς του από τον αέρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αεροστεγών φιλμ, ενώ παράλληλα οι ιδιότητες του μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με άλλων υλικών λόγω της ικανότητάς του να αναμειγνύεται με άλλα πολυμερή ή βιοπολυμερή.<sup>8,11,13</sup>

Στα μειονεκτήματα του PVA εντοπίζεται κυρίως η πολύ έντονη διόγκωση που υφίσταται όταν έρθει σε επαφή με κάποιο διαλύτη, η οποία σε συνδυασμό με την υψηλή του διαλυτότητα το καθιστά ασταθές για εφαρμογές όπου απαιτούνται μηχανικές ιδιότητες. Ωστόσο, το χαρακτηριστικό της υδατοδιαλυτότητας, όπως αναλύεται παρακάτω, αντιμετωπίζει η διεργασία της σταυροσύνδεσης ή δικτύωσης, ενώ θετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών αυτού του υλικού έχει η προσθήκη νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και οξειδίο του γραφενίου GO.<sup>14</sup>

## 2.2 Χρήση νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα για την βελτίωση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του PVA, που σχετίζονται με την αφαλάτωση.

Οι προοπτικές βελτίωσης των ιδιοτήτων των μεμβρανών του PVA, εξετάστηκαν στην διπλωματική αυτή εργασία, με κύρια κατεύθυνση τον εμπλουτισμό τους με υλικά με βάση τον άνθρακα. Τα υλικά αυτά όπως οι CNTs, το GO και τα νανοφυλλίδια γραφενίου GNPs (Graphene Nanoplates), με βάση την βιβλιογραφία, παρουσίασαν ανώτερες αποδόσεις αφαλάτωσης εάν χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά. Πράγματι, με τα παράγωγα του άνθρακα προσδίδεται στην μεμβράνη, αυξημένη απόρριψη άλατος κατά το πέρας της διεργασίας, λόγω των δομικών μεταβολών που προκαλούν στην επιφάνεια της μεμβράνης με την δημιουργία νέων πόρων και διακοπή της συνεκτικής δομής του PVA. Η καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρέχουν στην μεμβράνη, είναι επίσης επιθυμητή για αυτού του τύπου τις ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Ακόμα, υπό την προοπτική της εφαρμογής της μεμβράνης σε καθαρισμούς και αφαλάτωση φυσικού νερού, παρέχει καλύτερη αντίσταση στην μικροβιακή μόλυνση σε σύγκριση με το απλό PVA, το οποίο είναι υδατοδιαλυτό και βιοδιασπώμενο, καθώς αποτρέπεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών πάνω στην μεμβράνη.<sup>15</sup>

Μια κατηγοριοποίηση των ανθρακικών εγκλεισμάτων που χρησιμοποιούνται για τις μεμβράνες αφαλάτωσης, μπορεί να γίνει με βάση την μικροδομή τους σε κρυσταλλικά ή άμορφα. Τα άμορφα ανθρακικά παράγωγα, παράγονται συνήθως μέσω πυρόλυσης οργανικών ή συνθετικών χημικών ειδών. Η απλή ανθρακοποίηση των προαναφερθέντων, συνήθως παράγει μακροπορώδη υλικά, χωρίς υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. Η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται, είτε με φυσικές (ατμός, αέρας ή  $CO_2$ ) είτε με χημικές ( $KOH$  ή  $ZnCl_2$ ) μεθόδους. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες (ACs), είναι μικροπορώδη υλικά με υδροφιλικές επιφάνειες, τα οποία μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες ιόντων. Εκτός από τους AC, στις μεμβράνες



αφαλάτωσης χρησιμοποιούνται και άλλα ανθρακικά παράγωγα με κρυσταλλική μορφή. Αυτά μπορεί να είναι είτε μιας διάστασης (1D), όπως οι CNTs, είτε δύο διαστάσεων (2D), όπως το γραφένιο. Οι μοναδικές τους μικροδομές, τους προσδίδουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηχανική σταθερότητα και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Ωστόσο, παρά τις φαινομενικά ευνοϊκές τους ιδιότητες, τα νανοϋλικά αυτά χρησιμοποιούμενα μόνα τους ως ηλεκτρόδια δεν μπόρεσαν να αποφέρουν τα προσδοκώμενα αποτελέσματα, για τον λόγο αυτό η εφαρμογή τους περιορίστηκε ως εγκλείσματα σε σύνθετα υλικά. Μια άλλου τύπου κατεργασία, που καθιστά το γραφένιο αποτελεσματικότερο για αυτού του είδους τις διεργασίες, είναι η οξειδωσή τους προς παραγωγή οξειδίων του γραφενίου, GO.<sup>16</sup> Οι βασικοί λόγοι που το απλό γραφένιο παρουσιάζει αρνητικά αποτελέσματα, είναι η υδροφοβική του φύση και η τάση των γειτονικών γραφενικών φύλλων να επαναστιβάζονται με τον σχηματισμό π-π δεσμών, μειώνοντας έτσι την αύξηση της ειδικής επιφάνειας που προσδίδουν στην μεμβράνη.<sup>17</sup>

Εκτός από τα ανθρακικά νανοϋλικά, μία ακόμη κατηγορία υλικών που χρησιμοποιείται εκτεταμένα στις διεργασίες μεμβρανών, είναι τα νανοπορώδη υλικά, είτε κεραμικά, είτε μεταλλικά. Γενικά, τα νανοπορώδη υλικά, έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα να προσφέρουν στις διάφορες μορφές αφαλάτωσης. Σε αντίθεση με τα συμβατικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται στις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, όπου το νερό μεταφέρεται αργά μέσω μιας διεργασίας διάχυσης-διαλύματος, οι νανοπορώδεις μεμβράνες μπορούν να επιτρέψουν γρήγορη ροή νερού με συναγωγή διαμέσου σχηματιζόμενων καναλιών. Χάρη στο μικροσκοπικό του μέγεθος, οι νανοπόροι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακά κόσκινα, καθώς μόνο τα μικρά μόρια μπορούν να διέλθουν από μέσα τους.<sup>18</sup>

Από τα υλικά που αναφέρθηκαν παραπάνω ο Leong κ.ά., επέλεξαν το GO, για να εξετάσουν την επιρροή που αυτό έχει στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες και στην διεργασία της αφαλάτωσης. Το γραφένιο, του οποίου οι δυνατότητες βρίσκονται ακόμα υπό διερεύνηση, αποτελεί μια ελπιδοφόρα επιλογή ενισχυτικού μέσου για τις ιοντοεναλλακτικές μεμβράνες. Η επιστημονική αυτή ομάδα, χρησιμοποίησε το GO ως το βασικό υλικό της μεμβράνης και όχι ως απλό ενισχυτικό. Η αποδοτική της όμως συμπεριφορά, αναδεικνύει την χρησιμότητα της χρήσης του έστω και σε μικρές τιμές συγκέντρωσης.

Το γραφένιο παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα φορτίου και υψηλή αγωγιμότητα, οι οποίες ενισχύουν τις αρχές λειτουργίας των μεμβρανών αυτών.<sup>3</sup> Στην έρευνα αυτή, το PVA για τους λόγους που θα αναλυθούν παρακάτω ενισχύθηκε επιπλέον με τον

πυρομελιτικό δισανυδρίτη (PMDA). Προκειμένου να επιτευχθεί η περαιτέρω ενίσχυση της απλής πολυμερικής μήτρας PVA/PMDA, είναι απαραίτητη η επίτευξη χημικής συγγένειας μεταξύ της και των GO. Τα σωματίδια του GO, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του PVA σε χαμηλή θέρμανση και ανάδευση. Η σύνδεσή τους αυτή, ενισχύει και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, δημιουργώντας διόδους για την μεταφορά ηλεκτρονίων.<sup>17</sup> Για τον σκοπό αυτό, πριν από την χύτευση της μεμβράνης, έγινε ανάμιξη του διαλύματος του PVA με τα σωματίδια του GO, για να αρχίσει αυτός ο σχηματισμός. Χάρη στην σύνδεση αυτή οι αλυσίδες του PVA, τοποθετούνται πάνω στο GO, αποτρέποντας σε διαδοχικά φύλλα του να σχηματίσουν συσσωματώματα, τα οποία είναι ανεπιθύμητα.<sup>17</sup>

Ως εφαρμογή για το συγκεκριμένο σύνθετο υλικό, μελετήθηκε η χωρητική αφαλάτωση του νερού, ή γενικότερα ο χωρητικός απιονισμός ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Ο χωρητικός απιονισμός του νερού μπορεί να γίνει αντιληπτός ως μια παρεμφερής διαδικασία με τον ηλεκτρικό πυκνωτή διπλής στιβάδας, καθώς και οι δύο διεργασίες βασίζονται στην προσρόφηση ιόντων στη διπλοστιβάδα. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι στον χωρητικό απιονισμό του νερού στόχος δεν είναι η αποθήκευση ενέργειας, αλλά η απορρόφηση άλατος. Ο χωρητικός απιονισμός είναι μια ευέλικτη ηλεκτροχημική μέθοδος η οποία βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες κατεργασίες του νερού, όπως σε καθαρισμούς, μείωση της σκληρότητας του και αφαλάτωση. Εκτός του νερού χρησιμοποιείται και σε άλλες περιπτώσεις για την δέσμευση του άνθρακα στην έξοδο διεργασιών καύσης, για απορροφητικά φίλτρα σε κλιματιστικά καθώς και για την δέσμευση ακαθαρσιών  $ZnCl_2$  από την ινσουλίνη. Ένα βασικό μειονέκτημα τις μεθόδου που είχε παρατηρηθεί, ήταν η αστάθεια ως προς την αποτελεσματικότητά της. Αυτή οφείλεται στον συνδυασμό κακής ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην κύρια μάζα του υλικού και περιορισμών στην εγγενή κινητική της ιοντικής μεταφοράς, χαμηλής ειδικής επιφάνειας και ανομοιογενούς πορώδους, τα οποία και κλήθηκε να αντιμετωπίσει η προσθήκη του GO.<sup>17</sup>

Επομένως, ως συμπέρασμα προέκυψε, ότι οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε GO στα πολυμερικά ηλεκτρόδια, αποφέρουν καλύτερα αποτελέσματα. Αυτό συμβαίνει διότι αυξάνει την αγωγιμότητα του πολυμερούς και παράλληλα αυξάνει σημαντικά την ειδική του επιφάνεια για την απορρόφηση του άλατος.<sup>17</sup>

Οι ειδικές χωρητικότητες των μεμβρανών αυτών εξαρτώνται και από την ειδική επιφάνεια και το πορώδες. Συγκεκριμένα, οι μεμβράνες με το μεγαλύτερο πορώδες και με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια έχουν και μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα. Η

μεμβράνη με αυτά τα χαρακτηριστικά, κατά την έρευνα αυτή είχε αναλογία GO προς PVA ίση με 10:1.<sup>17</sup>

### 2.3 Σταυροσύνδεση του PVA

Στην προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων του PVA, Ο Χυ κ.ά. μελέτησαν την διεργασία παραγωγής του εμπλουτισμένου πολυμερούς PVA/PMDA, ενώ επιπλέον εξέτασαν την επίδραση που είχε η δημιουργία σταυροδεσμών στην πολυμερική αλυσίδα. Η εφαρμογή του PMDA εξετάστηκε συγκριτικά και με άλλες ενώσεις, με παρόμοια δομή, που επίσης δημιουργούν σταυροδεσμούς στο PVA, το BTDA και το ODPDA. Και οι τρεις αυτές ενώσεις ανήκουν στην κατηγορία των διανυδριτών.<sup>19</sup>

Και στην μέθοδο του διαχωρισμού με εξάτμιση, το PVA αποτελεί το πιο διαδεδομένο υλικό, καθώς έχει χαρακτηριστικά που συμφωνούν με τις αρχές της μεθόδου. Όπως προαναφέρθηκε, το PVA αποτελεί ένα υδρόφιλο πολυμερές, με εξαιρετική ικανότητα σχηματισμού μεμβρανών, ενώ παράλληλα διαθέτει τις υδροξυλομάδες, οι οποίες μπορούν εύκολα να υποστούν κατεργασία. Το PVA παράγεται από την μερική ή ολοκληρωτική υδρόλυση του πολυβινυλικού οξέος, ενώ οι παραγόμενες υδροξυλομάδες του σχηματίζουν ενδομοριακούς και διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Για τον λόγο αυτό παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα σε πολικούς διαλύτες, όπως και το νερό, προσδίδοντάς του επιπλέον προοπτικές για εφαρμογές καθαρισμού του νερού, από οργανικά λύματα.

Η αδυναμία που παρουσιάζει το PVA να διατηρήσει σταθερή την απόδοση του για μεγάλο χρονικό διάστημα, διότι είναι υδατοδιαλυτό, το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα με ανάμιξη με άλλο πολυμερές με προσθήκη άλλου είδους ενισχυτικού, ή με την δημιουργία σταυροδεσμών. Οι σταυροδεσμοί, μπορούν να δημιουργηθούν στην πολυμερική αλυσίδα είτε με χημική κατεργασία, είτε με ψύξη, είτε με ακτινοβολία. Στα πλαίσια της δημιουργίας σταυροδεσμών για το PVA με χημική τροποποίηση, δοκιμάστηκε η εφαρμογή του PMDA. Άλλα είδη χημικών σταυροσυνδέσμων που έχουν χρησιμοποιηθεί πέρα από τους διανυδρίτες, στους οποίους ανήκει και το PMDA, είναι ορισμένα καρβοξυλικά οξέα και άλλα παράγωγά τους, αλδεΐδες, αλκοσιξυλάνες και άλλες οργανικές ενώσεις. Οι διανυδρίτες, υπάγονται και αυτοί στην κατηγορία των παραγώγων των υδροξυλικών οξέων. Η δημιουργία των σταυροδεσμών επιτυγχάνεται με την αντίδραση της εστεροποίησης, όπου οι υδροξυλομάδες της αλυσίδας του PVA μετατρέπονται σε καρβονυλομάδες.

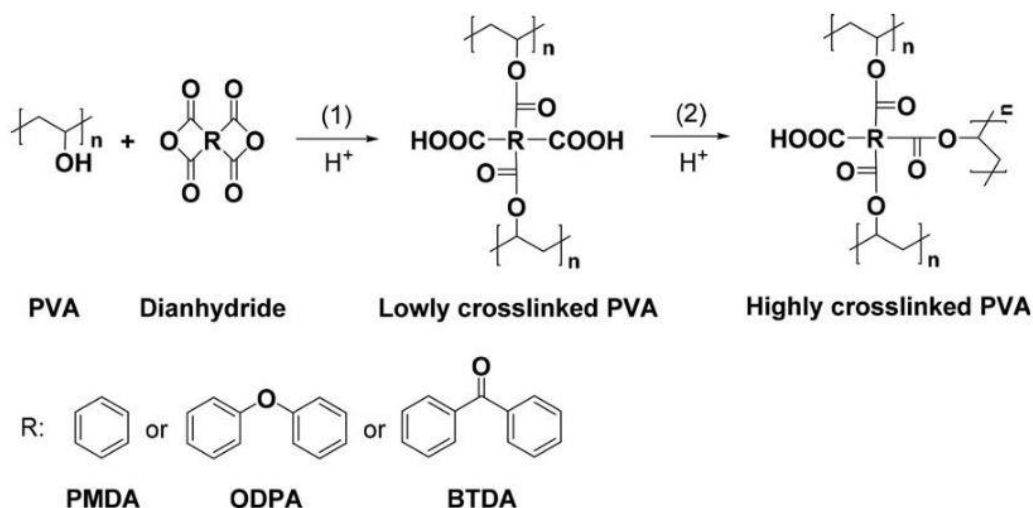
Για την σύνθεση της μεμβράνης με το πρόσθετο PMDA ο Χυ και οι άλλοι, χρησιμοποίησαν PVA με μοριακό βάρος περίπου στα  $75000 \text{ g/mol}$  με περιεχόμενες περίπου  $0.023 \text{ mol}$  υδροξυλομάδες ανά γραμμάριο PVA. Υδατικό διάλυμα του πολυμερούς με  $10\% \text{ w/w}$  PVA μαζί με ποσότητα DMSO αναδεύτηκε για 12 ώρες στους  $90^\circ\text{C}$ , με παράλληλη απομάκρυνση των απαερίων. Κατόπιν, το διάλυμα εγχύθηκε σε τριβλίο από PET. Η μεμβράνη που παράχθηκε ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για μία ημέρα, πριν τοποθετηθεί σε κλίβανο κενού στους  $80^\circ\text{C}$  για άλλες 24 ώρες με στόχο την απομάκρυνση του διαλύτη. Τέλος, η μεμβράνη ξεπλύθηκε σε διάλυμα αιθανόλης, για την απομάκρυνση τυχόν εγκλωβισμένου νερού ή διαλύτη. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και χρησιμοποιώντας τα BTDA, ODPA ως ενισχυτικά.

Η αντίδραση κατά την οποία πραγματοποιείται η διαδικασία του σχηματισμού των σταυροδεσμών, περιλαμβάνει την αλυσιδωτή αντίδραση των υδροξυλομάδων του PVA με τον ανυδρίτη μέσω μιας πυρηνόφιλης επίθεσης που ανοίγει τον δακτύλιο του ανυδρίτη με καταλύτη το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , η οποία προκαλεί τον σχηματισμό μιας εστερομάδας και μιας καρβοξυλομάδας στο πολυμερικό δίκτυο του PVA. Επομένως, με την χρήση του διανυδρίτη με δύο δακτυλίους, επιτυγχάνεται δημιουργία αλυσίδων με λιγότερους σταυροδεσμούς. Οι παραγόμενες καρβοξυλομάδες μπορούν να αντιδράσουν με τις ελεύθερες υδροξυλομάδες που παραμένουν στο PVA.

Οι δοκιμασίες στις οποίες υποβλήθηκε η μεμβράνη για την αξιολόγηση της βελτίωσης των ιδιοτήτων που της προσέδωσε το PMDA, ήταν οι ακόλουθες: εφαρμογή για την διαδικασία του διαχωρισμού με ατμοποίηση, χαρακτηρισμός της μεμβράνης με μέτρηση του αδιάλυτου κλάσματος της μεμβράνης προς το αρχικό βάρος της, με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR), με προσδιορισμό της θερμικής της συμπεριφοράς με θερμοζύγιση (TG) και διαφορική σάρωση της θερμοκρασίας (DSC), μέτρηση της γωνίας επαφής με το νερό, μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων της μεμβράνης και δοκιμασία διόγκωσης στο νερό.

Η επιτυχία της παραγωγής σταυροδεσμών ελέγχεται αρχικά με την μέθοδο του FTIR, όπου οι καθαρές αλυσίδες του PVA, εμφανίζουν χαρακτηριστική κορυφή σε κυματαριθμό  $3276 \text{ cm}^{-1}$ , που οφείλεται στην δόνηση των υδροξυλομάδων.<sup>1,19</sup> Και άλλη μία στα  $1417 \text{ cm}^{-1}$ , που οφείλεται στην συμμετρική κάμψη των μεθυλενίων. Στην περίπτωση του πολυμερούς που φέρει σταυροδεσμούς, παρατηρείται μία διαφορά στην ένταση των κορυφών στα  $1659 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία μπορεί να αποδοθεί στις καρβοξυλικές ομάδες. Επίσης, συγκριτικά με το καθαρό PVA, η μεμβράνη με τους

σταυροδεσμούς, παρουσιάζει νέες κορυφές στα  $1251\text{ cm}^{-1}$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$ , λόγω των εστερικών ομάδων και στα  $1136\text{ cm}^{-1}$ , λόγω των αιθερικών. Επομένως, επιβεβαιώνεται ο μηχανισμός της αντίδρασης, που απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 5):



Εικόνα 5: Χημική αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμών με διανυδρίτη σε όξινο περιβάλλον<sup>19</sup>

Ο μηχανισμός της σχηματισμού του σταυροδεσμού, όπως φαίνεται παραπάνω, περιλαμβάνει το άνοιγμα του δακτυλίου του διανυδρίτη, υπό την επίδραση του πυρηνόφιλου αντιδρώντος. Την δράση αυτή ευνοεί ο μεγάλος αριθμός υδροξυλομάδων του PVA. Με αυτόν τον τρόπο, όταν μια υδροξυλομάδα, αντιδρά με τον διανυδρίτη, μια εστερική ομάδα δημιουργείται και ένα ελεύθερο καρβοξυλικό οξύ στο δίκτυο, το οποίο μπορεί να αντιδράσει σε μετέπειτα στάδιο.<sup>20</sup>

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την αντίστοιχη φασματομετρία, άλλες μελέτες κατέδειξαν κορυφές στα  $1706\text{ cm}^{-1}$  και  $1097\text{ cm}^{-1}$ , που οφείλονται αντίστοιχα στην δόνηση των  $C=O$  και των  $C-O$  των υπολειπόμενων μη υδρολυμένων υδροξυλομάδων του PVA. Ενώ η κορυφή λόγω των υδροξυλίων ήταν ιδιαίτερα ευρεία και καταλάμβανε το εύρος  $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ .<sup>1</sup> Καθώς η αντίδραση ανάπτυξης των σταυροδεσμών δεν επηρεάζει την συγκέντρωση των μεθυλενίων στην πολυμερική μήτρα, η κορυφή του μπορεί να θεωρηθεί σταθερή και στις δύο περιπτώσεις. Με το φάσμα υπερύθρου που λαμβάνεται, μπορεί να γίνει και ποσοτικός προσδιορισμός των σταυροδεσμών στο πολυμερές από το κλάσμα της επιφάνειας στα  $3276\text{ cm}^{-1}$  προς το κλάσμα της επιφάνειας στα  $1417\text{ cm}^{-1}$ . Η συγκεκριμένη επιστημονική ομάδα συγκρίνοντας τα κλάσματα αυτά για κάθε είδος διανυδρίτη, κατέληξε ότι το PVA διαθέτει το μικρότερο εκ των τριών, δηλαδή διαθέτει τον μικρότερο αριθμό

υδροξυλομάδων και τον μεγαλύτερο βαθμό σχηματισμού σταυροδεσμών. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην κατανάλωση των υδροξυλομάδων και την διακοπή των αλυσίδων του PVA, από την εισαγωγή των διανυδριτών.

Κατά τη δοκιμασία μέτρησης του αδιάλυτου κλάσματος της απλής μεμβράνης και της εμπλουτισμένης με τους τρεις διαφορετικούς διανυδρίτες, η απλή μεμβράνη διαλύθηκε εξ ολοκλήρου, επιβεβαιώνοντας την υδατοδιαλυτότητα του PVA, επομένως το αδιάλυτο κλάσμα ήταν μηδενικό. Στην περίπτωση των μεμβρανών με τους σταυροδεσμούς, η κατάταξη ήταν η αναμενόμενη μετά το FTIR, καθώς το PMDA που προσέδωσε στην μεμβράνη τον μεγαλύτερο βαθμό σχηματισμού σταυροδεσμών, δηλαδή το μικρότερο κλάσμα υδροξυλομάδων είχε το μεγαλύτερο ποσοστό αδιάλυτου βάρους.

Οι μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων μεμβρανών, επίσης, δοκιμάστηκαν και παρατηρήθηκε ότι οι μεμβράνες με τους σταυροδεσμούς έχουν κατά κανόνα μικρότερες αντοχές εφελκυσμού και μικρότερα μέτρα σκληρότητας από το καθαρό PVA. Η παρατήρηση αυτή πιθανώς να οφείλεται στην μειωμένη ακαμψία της αλυσίδας λόγω της ανομοιογένειας και της μείωσης των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονταν στην αλυσίδα μεταξύ των υδροξυλομάδων, οι οποίες επίσης μειώνονται.

Σχετικά με τις θερμοσταθμικές μετρήσεις των συγκεκριμένων υλικών, Ο Χυ και οι άλλοι παρατήρησαν κατά την μέτρηση της απλής μεμβράνης, μία κύρια αποσύνθεση στους  $270^{\circ}\text{C}$ , η οποία αφορά την αποσύνθεση της σκελετικής αλυσίδας του PVA. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των εμπλουτισμένων μεμβρανών παρατηρούνται δύο στάδια σημεία απώλειας βάρους. Το πρώτο εντοπίζεται στην ευρεία περιοχή μεταξύ  $180$  και  $310^{\circ}\text{C}$ , η οποία πιθανώς να οφείλεται στο σπάσιμο των εστερικών δεσμών ή στην αποκαρβοξυλίωση των ελεύθερων καρβοξυλικών ομάδων στην μήτρα του PVA με τους σταυροδεσμούς. Ενώ η δεύτερη απώλεια βάρους ξεκινά στους  $350^{\circ}\text{C}$  περίπου και σχετίζεται με την αποσύνθεση της σκελετικής αλυσίδας. Οι μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, ανέδειξαν την πτώση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης για τις μεμβράνες με την προσθήκη του διανυδρίτη σε σύγκριση με την απλή μεμβράνη, που οφείλεται επίσης στην μείωση της ακαμψίας του υλικού και την μειωμένη διαμοριακή σύνδεση με δεσμούς υδρογόνου.

Η επιφανειακή υδροφιλικότητα εξετάστηκε και με την μέθοδο της μέτρησης της γωνίας επαφής. Όλες οι μεμβράνες με τους σταυροδεσμούς είχαν μεγαλύτερες γωνίες επαφής από την απλή PVA μεμβράνη αποδεικνύοντας την μικρότερη υδροφιλικότητα τους. Στην δοκιμασία αυτή, τα μόρια του νερού έχουν μειωμένη συνάφεια με την

επιφάνεια της μεμβράνης, λόγω των λιγότερων υδροφιλικών υδροξυλομάδων του υλικού μετά την αντίδραση σχηματισμού των σταυροδεσμών. Στην κατάταξη των μεμβρανών με την προσθήκη, εκείνη με το PMDA είχε την μεγαλύτερη γωνία επαφής από όλες, συνεπώς και την μικρότερη υδροφιλικότητα καθώς έχει και τις λιγότερες υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες.

Σχετικά με την απόδοση κατά την εφαρμογή των μεμβρανών αυτών στην διεργασία του διαχωρισμού με ατμοποίηση, όλες οι μεμβράνες με την προσθήκη, είχαν μεγαλύτερη διαπερατότητα από το νερό αλλά μικρότερη δυνατότητα κατακράτησης άλατος. Η μεγαλύτερη διαπερατότητα, μπορεί να δικαιολογηθεί από την σύνδεση των σταυροδεσμών με το πολυμερές, η οποία διακόπτει την συμπαγή κρυσταλλική περιοχή του PVA με το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου που την συγκρατούσε, δημιουργώντας έτσι περισσότερες άμορφες περιοχές με μεγαλύτερο, επομένως, ελεύθερο όγκο. Η μικρότερη κατακράτηση μπορεί να αποδοθεί στην χαμηλότερη υδροφιλικότητα τους παρά την βελτιωμένη τους αντίσταση στην διόγκωση. Τέλος, το PMDA, είχε τον μεγαλύτερο συντελεστή απομάκρυνσης, πιθανώς, λόγω του αυξημένου παράγοντα διόγκωσης ή αλλιώς λόγω της μειωμένης αντίστασης στην διόγκωση, όπως σε όλα τα πολυμερή.

Χημικά, η αντίδραση σχηματισμού του σταυροδεσμού ακολουθεί δύο στάδια όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5. Σε πρώτο στάδιο, γίνεται σχηματισμός δύο εστερικών και δύο καρβοξυλικών ομάδων από ένα μόριο διανυδρίτη. Κατόπιν, προχωράει η σταυροσύνδεση μεταξύ καρβοξυλικών και ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων στις αλυσίδες του PVA. Όταν η συγκέντρωση του διανυδρίτη είναι σχετικά χαμηλή, όλες οι καρβοξυλικές ομάδες που δημιουργούνται στο πρώτο στάδιο συμμετέχουν στην περαιτέρω σταυροσύνδεση του PVA, προκαλώντας έτσι μείωση της υδροφιλικότητας της μεμβράνης, λόγω της σημαντικής μείωσης των υδροξυλομάδων. Όταν η συγκέντρωση του διανυδρίτη είναι σχετικά υψηλή, οι καρβοξυλικές ομάδες συμμετέχουν μερικώς στη σταυροσύνδεση που ακολουθεί, προκαλώντας υψηλότερη υδροφιλικότητα, λόγω των εναπομεινάντων καρβοξυλίων.

Σχετικά με την συσχέτιση της συγκέντρωσης του PMDA στην τελική σύσταση της μεμβράνης με την διαπερατότητα του νερού μέσα από αυτή, η επιστημονική αυτή ομάδα παρατήρησε ότι με την αύξηση του περιεχόμενου PMDA, η διαπερατότητα αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στις αλλαγές στο βαθμό σταυροσύνδεσης, και στην επιφανειακή υδροφιλικότητα. Με την αύξηση του PMDA, η κρυσταλλική περιοχή του PVA διαταράσσεται περισσότερο, δημιουργώντας μια χαλαρότερη δομή

με χαμηλότερη πυκνότητα επιστοίβαση των πολυμερικών αλυσίδων και μεγαλύτερο κλάσμα ελεύθερου όγκου, άρα και μεγαλύτερη διαπερατότητα.<sup>19</sup>

Οι Gohil και Ray, επίσης μελέτησαν τις ιδιότητες του PVA ως μεμβράνη, όμως για την μέθοδο της νανοδιήθησης, καθώς η πολύ μεγάλη πυκνότητα υδροξυλικών ομάδων στις αλυσίδες του, που δημιουργεί πολικότητα στην επιφάνειά του είναι σημαντική για την εφαρμογή αυτή. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα μειονεκτήματα του, όπως την υδατοδιαλυτότητά του και να αξιοποιηθεί η προοπτική για σχηματισμό μεμβρανών, αναγνωρίστηκε η ανάγκη για την δημιουργία σταυροδεσμών. Οι πιθανές κατηγορίες ενώσεων, για τον σκοπό αυτό, είναι οι διαλδεύδες, τα δικαρβοξυλικά οξέα και οι διανυδρίτες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τις υδροξυλομάδες του PVA.<sup>1</sup> Η συγκεκριμένη επιστημονική ομάδα επέλεξε για την ενίσχυση του το μαλεϊκό οξύ. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την δημιουργία της μεμβράνης περιλάμβανε την ανάμιξη και ανάδευση του οργανικού διαλύτη του πολυμερούς της μήτρας, δηλαδή του PVF, καθώς και του PVA σε διαφορετικές συστάσεις. Μετά την διαδικασία αυτή, τα διαλύματα παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν φυσαλίδες. Τα διαλύματα δίχως φυσαλίδες χυτεύονται σε γυάλινα τριβλία και αφού διατηρηθούν σε θερμοκρασία για μερικά δευτερόλεπτα τοποθετούνται σε λουτρό απιονισμένου νερού προκειμένου να ζελατινοποιηθούν. Η αντίδραση σχηματισμού των σταυροδεσμών έγινε με την προσθήκη του μαλεϊκού οξέος στο PVA, προτού αυτό αναμειχθεί με το PVF. Τα διαλύματα παρέμειναν σε επαφή για διαφορετικά χρονικά διαστήματα ενώ η περίσσεια του μαλεϊκού απομακρύνθηκε με εκχύλιση. Κατά τον χαρακτηρισμό της μεμβράνης που κατασκεύασαν, κατέληξαν σε παρόμοια συμπεράσματα με αυτά που αναλύθηκαν παραπάνω, επιβεβαιώνοντας το γενικό συμπέρασμα ότι οι μεμβράνες με τις προσθήκες, είχαν μικρότερη υδροφιλικότητα όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του ενισχυτικού.

Στα πλαίσια της έρευνας αυτής, διερευνήθηκε η ικανότητα της μεμβράνης αυτής να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση διαφορετικών αλάτων, εκτός του  $NaCl$ , που αποτελεί το βασικό ηλεκτρολύτη των νερών που χρειάζονται αφαλάτωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα άλατα που απομακρύνονται αποτελεσματικότερα, είναι εκείνα των οποίων τα διαλυτοποιημένα ανιόντα έχουν μικρότερο αρνητικό φορτίο, όπως τα  $Na_2SO_4$  και το  $MgSO_4$ , ενώ ακόμα μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από το  $NaCl$  είχαν άλατα των οποίων τα φορτία των κατιόντων έχουν μεγαλύτερο φορτίο, όπως τα  $CaCl_2$  και  $MgCl_2$ . Το φαινόμενο αυτό, πιθανότατα, οφείλεται στην παρουσία των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του PVA, οι οποίες δημιουργούν ένα αρνητικό φορτίο. Επομένως, απωθούν τα αρνητικότερα ιόντα, άρα είναι ιδιαίτερα



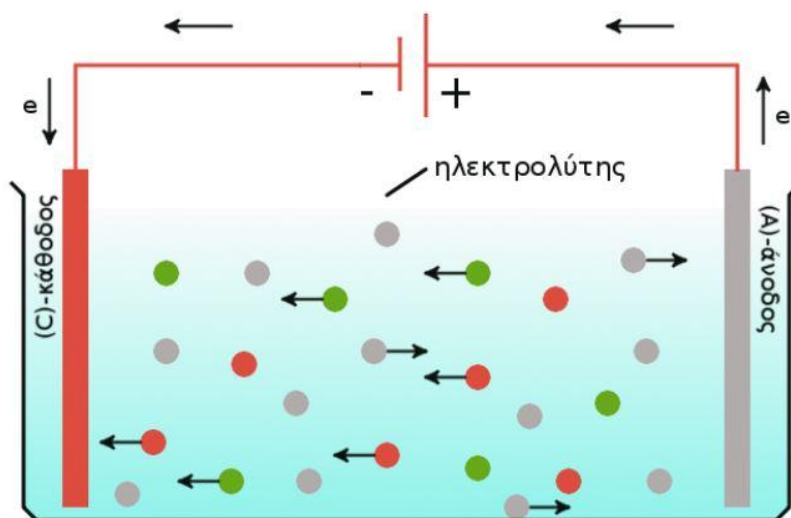
αποτελεσματικό υλικό για την απομάκρυνση χλωριούχων αλάτων. Αντίστοιχα όμως, η παρουσία του νατρίου το καθιστά λιγότερο αποτελεσματικό συγκριτικά με άλλα κατιόντα με μεγαλύτερο φορτίο. <sup>1</sup>

### 3. Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας

Προκειμένου να γίνει εφικτή η ερμηνεία των διεργασιών της ηλεκτροχημικής αφαλάτωσης του νερού, είναι απαραίτητη η γνώση ορισμένων βασικών εννοιών της επιστήμης της ηλεκτροχημείας. Η ηλεκτροχημεία, αποτελεί έναν κλάδο της χημείας που μελετά τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, στη διεπιφάνεια ενός αγωγού ηλεκτρονίων (μετάλλου ή ημιαγωγού) και ενός ιοντικού αγωγού (ηλεκτρολύτη) και περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Θεμελιώδη αρχή του κλάδου αυτού, αποτελεί ο χαρακτηρισμός του συστήματος που μελετάται, είτε ως γαλβανικό, είτε ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή ισοδύναμα εάν η συμπεριφορά του εκδηλώνεται αυθόρμητα ή εξαναγκασμένα υπό συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Στις πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόζονται στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρολυτικά στοιχεία, καθώς τα φαινόμενα που μελετώνται, προκαλούνται από την επιβολή εξωτερικής διαφοράς δυναμικού.

Το κάθε ηλεκτροχημικό σύστημα, αποτελείται από τουλάχιστον δύο ηλεκτρόδια προκειμένου να επιτευχθούν συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Τα δύο αυτά απαραίτητα ηλεκτρόδια στην περίπτωση του ηλεκτρολυτικού στοιχείου βρίσκονται βυθισμένα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με αποτέλεσμα να έχουμε σχηματισμό δύο ειδών ρευμάτων και την παράλληλη πρόοδο δύο αντιδράσεων. Οι δύο μορφές ρεύματος που αναπτύσσονται, είναι το ηλεκτρονιακό ρεύμα που μεταφέρεται μέσω των καλωδίων της διάταξης που συνδέουν τα δύο ηλεκτρόδια, και το ιοντικό ρεύμα το οποίο αποτελεί μεταφορά ιόντων στον όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Στην κύρια μάζα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων υπάρχουν τόσο κατιόντα όσο και ανιόντα τα οποία είναι ελεύθερα να κινηθούν στο σύνολο του όγκου του διαλύματος. Η αυθόρμητη κίνηση των κατιόντων πραγματοποιείται με κατεύθυνση προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται κάθοδος, ενώ αντίστροφα τα ανιόντα ακολουθούν την αντίθετη πορεία προς το θετικό ηλεκτρόδιο, την άνοδο. Τα κατιόντα που καταλήγουν στην κάθοδο, προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους. Η διαδικασία αυτή, ονομάζεται αναγωγή ενώ η αντίθετη διαδικασία, που λαμβάνει χώρα στην άνοδο, ονομάζεται οξειδωση. Κατά την

οξειδωση, τα ανιόντα που καταλήγουν στην άνοδο αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια τους αποκτώντας ουδέτερο χημικό φορτίο. Οι ηλεκτροχημικές αυτές αντιδράσεις που περιγράφονται εντοπίζονται στην περιοχή γύρω από το ηλεκτρόδιο καθώς και πάνω σε αυτό, επομένως συχνά παρατηρείται προσρόφηση διαφόρων ουσιών (συνήθως οξειδίων) πάνω στα ηλεκτρόδια (Εικόνα 6).



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτρολυτικού κελιού (C) Κάθοδος Cu και (A) Άνοδος Pt. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχει ιόντα  $Cu^{2+}$  (κόκκινες σφαίρες), ιόντα  $H^+$  (πράσινες σφαίρες) και ιόντα  $SO_4^{2-}$  (γκρι σφαίρες)<sup>21</sup>

Η εκτέλεση κάθε ηλεκτροχημικής διεργασίας, προκειμένου να γίνει υπό ελεγχόμενες συνθήκες, απαιτεί την χρήση συγκεκριμένων ηλεκτροδίων, είτε με γνωστές ιδιότητες, είτε έχουν στόχο αυτές να μελετηθούν. Τα είδη των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτροχημικές διατάξεις, είναι τρία. Τα ηλεκτρόδια εργασίας (Working Electrodes(WE)), τα βοηθητικά ηλεκτρόδια (Counter Electrodes(CE)) και τα ηλεκτρόδια αναφοράς (Reference Electrodes(RE)).

### 3.1 Ηλεκτρόδια εργασίας

Ως πρότυπο ηλεκτρόδιο εργασίας, λαμβάνεται το ηλεκτρόδιο, το οποίο διαθέτει χαρακτηριστικά συγκεκριμένων προδιαγραφών, δηλαδή διαθέτει επιφάνεια υψηλής καθαρότητας και καθορισμένη γεωμετρία και βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτροχημικό διάλυμα που χρησιμοποιείται. Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται για τα ηλεκτρόδια εργασίας, είναι μεταλλικά και στις περισσότερες περιπτώσεις μέταλλα αδρανή σε μεγάλο φάσμα δυναμικών, για να αποφεύγεται η συμμετοχή τους στις οξειδοαναγωγικές δράσεις. Κάποια από τα πιο κοινά ηλεκτρόδια εργασίας, που πληρούν τις προϋποθέσεις αυτές, είναι τα ηλεκτρόδια υδραργύρου, πλατίνας, χρυσού

καθώς και άνθρακας σε διάφορες μορφές. Άξια αναφοράς είναι η περίπτωση του υδραργύρου, ο οποίος συχνά χρησιμοποιείται υπό τη μορφή περιοδικά ανανεούμενης σταγόνας, προσδίδοντας κατά αυτόν τον τρόπο πληθώρα πλεονεκτημάτων στη μέθοδο. Σχετικά με την γεωμετρία των ηλεκτροδίων αυτών, το ευνοϊκότερο σχήμα είναι αυτό του κυκλικού δίσκου, με συνηθέστερες τις διαμέτρους  $>100mm$ , ώστε τα προκύπτοντα ρεύματα να είναι εύκολα ανιχνεύσιμα (στην περιοχή των  $\mu A$  έως  $mA$ ). Στην αντίθετη περίπτωση ονομάζονται μικροηλεκτρόδια και αποδίδουν ρεύματα της τάξεως των  $pA$  έως  $nA$ .

Ένα ιδιαίτερα σύνηθες ηλεκτρόδιο εργασίας, είναι το ηλεκτρόδιο πλατίνας. Παρά το υψηλό του κόστος, λόγω της αξίας του υλικού και τα υψηλά ποσοστά καθαρότητάς του που απαιτούνται, η χρήση του είναι ευρέως διαδεδομένη, καθώς είναι εύκολα επεξεργάσιμο, ενώ παράλληλα είναι χημικά αδρανές. Στην περίπτωση που μελετάται και στην συγκεκριμένη εργασία, όπου δηλαδή χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα, η χρήση της πλατίνας σε θετικά δυναμικά, έχει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, ενώ στην περίπτωση των αρνητικών δυναμικών, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα, με κυριότερο τις παρεμβολές που δέχεται από την αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου.

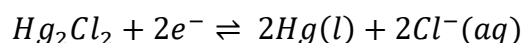
Ένα ακόμα ηλεκτρόδιο εργασίας με ευρεία εφαρμογή, είναι το ηλεκτρόδιο άνθρακα. Ο άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτού του τύπου τις εφαρμογές, υπό πολλές διαφορετικές μορφές. Οι μορφές αυτές μπορεί να είναι υαλώδους άνθρακα είτε πυρολυτικού γραφίτη, ενώ συχνά στην μέθοδο του χωρητικού απιονισμού, χρησιμοποιούνται άλλες ανθρακικές δομές όπως CNTs, GO και AC με την μορφή εγκλεισμάτων σε πολυμερικές κυρίως μήτρες. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των ηλεκτροδίων άνθρακα, είναι η δυνατότητα χρήσης τους σε ένα ευρύ φάσμα δυναμικών, ακόμα και σε αρκετά αρνητικές τιμές, σε υδατικά διαλύματα. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, τα ηλεκτρόδια εργασίας είναι ηλεκτρόδια γραφίτη, επικαλυμμένα με την εκάστοτε μεμβράνη που πρέπει να μελετηθεί.

### 3.2 Ηλεκτρόδια αναφοράς

Το δεύτερο απαραίτητο ηλεκτρόδιο για κάθε ηλεκτροχημικό σύστημα, για την επίτευξη συνθηκών κλειστού κυκλώματος, είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Προκειμένου, για παράδειγμα, σε ένα σύστημα που εφαρμόζεται μέτρηση κυκλικής βολταμμετρίας, να μετρηθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας, είναι απαραίτητη η σύγκρισή του με μια σταθερή τιμή πρότυπου δυναμικού. Βιβλιογραφικά η σύγκριση αυτή τις περισσότερες φορές, γίνεται με το πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς του

υδρογόνου (*SHE*). Ωστόσο, πρακτικά, παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες στην χρήση του, προέκυψε επομένως η ανάγκη να δημιουργηθούν και να καθιερωθούν άλλα πρακτικότερα ηλεκτρόδια.

Ένα από τα ηλεκτρόδια αυτά, που χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτροχημεία σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς, είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*SCE*) ( $Hg_2Cl_2$ ). Η ημιαντίδραση, που πραγματοποιείται στο εσωτερικό ενός ηλεκτροδίου αυτού του τύπου, είναι η εξής:



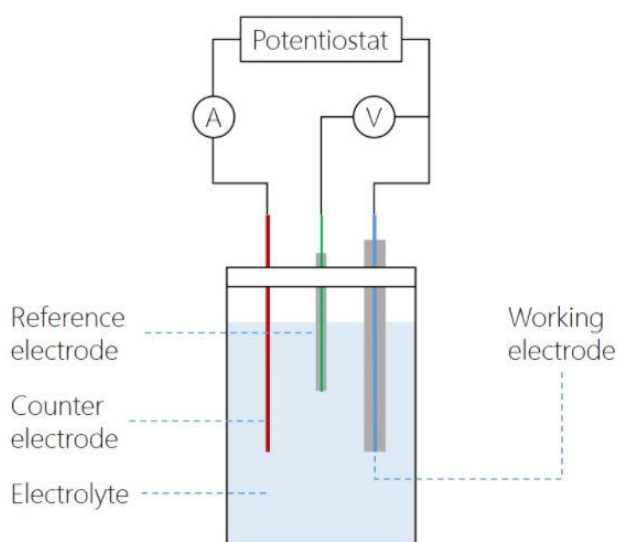
ενώ το πρότυπο δυναμικό της έχει υπολογιστεί  $0.2415V$ . Δηλαδή, στην τιμή δυναμικού που μετράται για ένα ηλεκτρόδιο εργασίας σε σχέση με το συγκεκριμένο αναφοράς, προσθέτουμε  $0.2415V$ . Το ηλεκτρόδιο καλομέλανος, μπορεί είτε να αγοραστεί ολόκληρο, είτε να κατασκευαστεί με την χρήση των βασικών του στοιχείων. Στα ηλεκτρόδια καλομέλανος, μια ποσότητα υδραργύρου πρέπει να έρχεται σε επαφή με μια στερεά πάστα καλομέλανος, η οποία παράλληλα βρίσκεται σε επαφή με κορεσμένο διάλυμα *KCl*. Οι ταυτόχρονες αυτές διεργασίες επιτυγχάνονται με την βοήθεια, ενός αδρανούς στοιχείου, συνήθως γυαλιού, που συγκρατεί την πάστα στο κατάλληλο σημείο. Η ηλεκτρική επαφή του ηλεκτροδίου, επιτυγχάνεται με την εμβάπτιση ενός σύρματος πλατίνας στον *Hg*, ενώ το ιοντικό διάλυμα του *KCl*, δημιουργεί την ιοντική επαφή με το πειραματικό διάλυμα, του ηλεκτροχημικού κελιού, με την βοήθεια γέφυρας άλατος ή πορώδους υάλου.

### 3.3 Βοηθητικά ηλεκτρόδια

Ο τρίτος τύπος ηλεκτροδίου, που χρησιμοποιείται στα ηλεκτροχημικά πειράματα είναι το βοηθητικό ή αλλιώς το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Στην περίπτωση, όπου το ηλεκτροχημικό πείραμα πραγματοποιείται δίχως την χρήση του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου, το ρεύμα που διαρρέει το μελετώμενο κύκλωμα διέρχεται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς, σε κάθε κύκλο μέτρησης. Εάν οι τιμές του ρεύματος είναι υψηλές ή οι επαναλήψεις των μετρήσεων πολλές, είναι πιθανό να αλλοιωθεί η εσωτερική δομή και σύνθεση του, επομένως και το δυναμικό αναφοράς του. Για τον λόγο αυτό, έχει καθιερωθεί, στις περισσότερες σύγχρονες ηλεκτροχημικές διατάξεις, η χρήση του βοηθητικού ηλεκτροδίου, ώστε το ρεύμα να διαρρέει κυρίως μέσα από αυτό

ως μια εναλλακτική διαδρομή και ένα μικρό μόνο μέρος να διέρχεται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Οι σχεδιαστικές επιλογές αυτών των ηλεκτροδίων, λόγω του βοηθητικού ρόλου τους, είναι πιο ελαστικές, επομένως οποιοδήποτε θεωρητικά, αγώγιμο υλικό, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον λόγο αυτό. Η μόνη προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση κάποιου υλικού με αυτόν τον τρόπο, είναι η χημική του αδράνεια στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που μελετάται, ενώ σχετικά με την γεωμετρία του, επιθυμητό τις περισσότερες φορές, είναι η επιφάνεια του να είναι μεγάλη. Τις περισσότερες φορές ως βοηθητικά ηλεκτρόδια, χρησιμοποιούνται μεταλλικά σύρματα περιελιγμένα υπό μορφή πηνίου, με συνηθέστερα να είναι τα χαλύβδινα, τα πλατινένια, τα αλουμινένια και τα χάλκινα. Στις πειραματικές διεργασίες που πραγματοποιήθηκαν με 3 (Εικόνα 7) ή 4 ηλεκτρόδια, ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο προτιμήθηκε η πλατίνα, καθώς δεν διαβρώνεται ακόμα και σε πυκνά διαλύματα  $NaCl$ . Η σχεδιαστική ευελιξία των αντίθετων ηλεκτροδίων, επιτρέπει ακόμα και την χρήση του ίδιου του κελιού, στην περίπτωση που είναι μεταλλικό, για τον σκοπό αυτό. Τέλος, ακόμα και εάν το επιλεγμένο βοηθητικό ηλεκτρόδιο, επηρεάζεται από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, μπορεί να συμμετέχει στο σύστημα, έξω από αυτό σε ξεχωριστό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο έχει συνεχή ιοντική επαφή με το κύριο διάλυμα μέσω υάλου.



Εικόνα 7:Τυπική ηλεκτροχημική διάταξη με τα τρία βασικά ηλεκτρόδια<sup>22</sup>

Συνδυάζοντας τις λειτουργίες των ηλεκτροδίων και ακολουθώντας τις βασικές αρχές του κάθε είδους τους, μπορούν να προκύψουν διατάξεις με 2, 3, είτε και 4 ηλεκτρόδια. Στις διατάξεις των δύο ηλεκτροδίων, το δεύτερο ηλεκτρόδιο, εκτός του

εργασίας, είναι ταυτόχρονα και ηλεκτρόδιο αναφοράς και βοηθητικό. Στην διάταξη αυτή η μελέτη εστιάζει, στον συνολικό χαρακτηρισμό του συστήματος και της αλληλεπίδρασης των δύο ηλεκτροδίων. Η μέτρηση αυτή, είναι ρεαλιστικότερη καθώς και σε πραγματικά ηλεκτροχημικά συστήματα αυτή είναι ουσιαστικά η διάταξη. Στην διάταξη των τριών ηλεκτροδίων, που περιλαμβάνει όλα τα ηλεκτρόδια που περιεγράφηκαν παραπάνω, η μελέτη εστιάζει στην μελέτη του ηλεκτροδίου εργασίας και στα φαινόμενα που πραγματοποιούνται σε αυτό, αγνοώντας την συνεισφορά των υπολοίπων. Τέλος, η διάταξη των τεσσάρων ηλεκτροδίων, ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται τόσο για την μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, όσο και για το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Αποτέλεσμα της σύνθετης αυτής διάταξης είναι η λεπτομερής παρακολούθηση όλων των ηλεκτροχημικών διεργασιών του συστήματος. Ωστόσο, η παρουσία δύο ηλεκτροδίων αναφοράς, απαιτεί την χρήση ακριβούς εξοπλισμού και εξειδικευμένου λογισμικού.

Επομένως, με βάση τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό, ότι το θεμελιώδες φαινόμενο που ορίζει τον κλάδο της ηλεκτροχημείας, είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων και μορίων μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και της διεπιφάνειας γύρω από αυτό. Στο σύστημα που μελετάται στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, ως ηλεκτρόδιο εργασίας λαμβάνεται το ηλεκτρόδιο του γραφίτη με επικάλυψη τη μελετώμενη μεμβράνη, και ως διεπιφάνεια το οριακό στρώμα που σχηματίζεται μεταξύ της μεμβράνης και του εκάστοτε αλατόνευρου, αλλά και την ίδια μεταξύ του γραφίτη και της μεμβράνης. Το βασικότερο μέγεθος της ετερογενούς αυτής διεργασίας, είναι το ρεύμα, καθώς αυτό συνιστά και την κινητική της. Το ρεύμα, εφόσον τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, εκτός της συγκέντρωσης, σε όλες τις περιπτώσεις είναι κοινά, επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες που αφορούν την μεμβράνη. Οι παράγοντες αυτοί μπορεί να είναι: η δομή του ηλεκτροδίου-μεμβράνης, δηλαδή η ύπαρξη ή μη, πόρων στην επιφάνειά της, την ύπαρξη ή μη αγωγίμων εγκλεισμάτων σε αυτήν καθώς και την ηλεκτρική της επαφή που επιτυγχάνεται με την το ηλεκτρόδιο του γραφίτη.

#### 4 Κυκλική Βολταμμετρία

Η σημαντικότερη μέθοδος χαρακτηρισμού που βασίζεται στις παραπάνω αρχές, είναι η κυκλική βολταμμετρία, η οποία υπάγεται στην γενικότερη κατηγορία μετρήσεων της βολταμμετρίας. Τα πρώτα βήματα της ηλεκτροχημικής αυτής μεθόδου, ταυτίζονται χρονικά με την ανακάλυψη της πολαρογραφίας, από τον Τσέχο χημικό Jaroslav Heyrovsky, το 1922, χάρη στην οποία του απονεμήθηκε το Βραβείο Nobel του 1959. Η διαφορά της βολταμμετρίας με την πολαρογραφία, είναι, ότι η

βολταμμετρία αποτελεί την γενικότερη τεχνική, ενώ η πολαρογραφία βασίζεται στην χρήση του ανανεούμενου ηλεκτροδίου σταγόνας. Η βολταμμετρία ορίζεται ως μια ηλεκτροχημική τεχνική για την κατασκευή χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης κατά την οποία ηλεκτροδιακές αντιδράσεις στις διεπιφάνειες και του διαλύματος μπορούν να γίνουν κατανοητές. Η ίδια είναι μια θεμελιώδης ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιείται για την μελέτη ηλεκτρενεργών χημικών ειδών.<sup>23</sup>

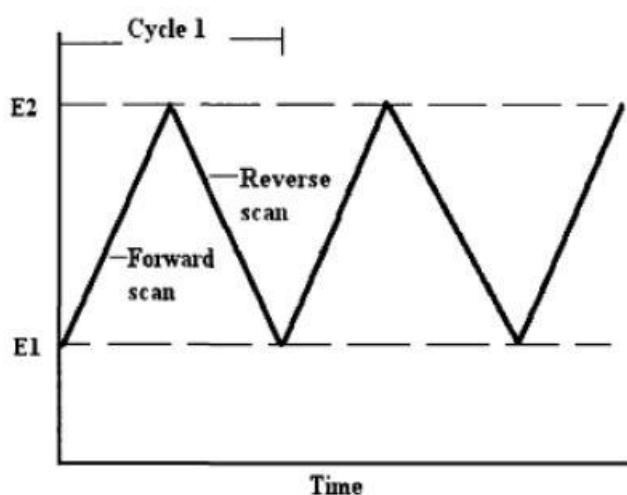
Η βολταμμετρία περιλαμβάνει διαφόρους τύπους μετρήσεων, ορισμένοι από αυτούς είναι: γραμμικής σάρωσης, κυκλική, τετραγωνικού κύματος, απογύμνωσης, μεταβαλλόμενου ρεύματος (AC), παλμική, μόνιμης κατάστασης μικροηλεκτροδιακή και υδροδυναμική. Οι διαφορετικοί αυτοί τύποι μετρήσεων, διαφέρουν ως προς το τρόπο ελέγχου του δυναμικού. Η πιο διαδεδομένη από τις παραπάνω, είναι η κυκλική βολταμμετρία σε κλίμακα μερικών δευτερολέπτων. Μια ακόμα σημαντική τεχνική, είναι η βολταμμετρία εναλλασσόμενου ρεύματος, η οποία πραγματοποιείται σε χρονικά διαστήματα της τάξης των *ms*.

#### 4.1 Πλεονεκτήματα της μεθόδου

Κύριο πλεονεκτήματα της μεθόδου της κυκλικής βολταμμετρίας, αποτελούν η μεγάλη ευελιξία της ως προς τις ρυθμιστικές παραμέτρους της και τον τρόπο εκτέλεσης των πειραμάτων της. Οι ρυθμιστικές παράμετροι της μεθόδου, μπορούν επιπλέον να ελεγχθούν με σημαντική επαναληψιμότητα. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή, έχει σημαντική ευαισθησία, ειδικά στην ανίχνευση μετάλλων μέσω ελεγχόμενων αντιδράσεων. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με το χαμηλό, σε σύγκριση με άλλες αναλυτικές τεχνικές, κόστος, καθιστούν την κυκλική βολταμμετρία μία απαραίτητη τεχνική για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό, κάθε ηλεκτροχημικού συστήματος.

Όσον αφορά το πείραμα της κυκλικής βολταμμετρίας, η τάση είναι μια μεταβλητή ελέγχου στην συμβατική βολταμμετρία και το ρεύμα είναι η μετρήσιμη μεταβλητή, η οποία ανιχνεύεται ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης τάσης σε συγκεκριμένο χρόνο. Η επιβολή του δυναμικού φαίνεται στο Διάγραμμα 1. Οι μετρήσεις της κυκλικής βολταμμετρίας, απεικονίζονται σε διαγράμματα ρεύματος-τάσης, που λέγονται βολταμμογραφήματα. Περιέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες και την σύσταση των διαλυμάτων και των υλικών των ηλεκτροδίων, ενώ η ανάλυσή τους δεν παρέχει μόνο πληροφορίες για χημικές δομές και μηχανισμούς αντιδράσεων σε εργαστηριακή κλίμακα αλλά και ηλεκτροχημική παραγωγή προϊόντων σε βιομηχανικό επίπεδο. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε πολλούς διαφορετικούς επιστημονικούς

κλάδους με κυριότερους την ηλεκτροχημεία, την ανόργανη και την οργανική χημεία καθώς και την βιοχημεία. Συνήθως στα επιστημονικά πεδία όπου εφαρμόζεται, αποτελεί την βάση της επιστημονικής μελέτης παρέχοντας μια γρήγορη και εύκολη εικόνα για την ηλεκτροχημική διεργασία που εξετάζει, χωρίς να υστερεί σε πληρότητα λόγω της δυνατότητας ρύθμισης μεγάλου φάσματος παραμέτρων. Επιπρόσθετα, οι καμπύλες V-I που λαμβάνονται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για ποιοτική, όσο και ποσοτική ανάλυση προσδίδοντας πληροφορίες σχετικά με την θερμοδυναμική και κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών συστημάτων. Τέλος, στις εφαρμογές που χρησιμοποιείται η βολταμετρία, ως τεχνική χαρακτηρισμού, παρέχει πληροφορίες για διάφορα φαινόμενα, όπως: για την μελέτη διεργασιών οξειδωσης και αναγωγής, για τον προσδιορισμό φαινομένων προσρόφησης σε επιφάνειες, για την παρατήρηση μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων σε αντιδράσεις καθώς και της κινητικής διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων. Μία από τις χαρακτηριστικές εφαρμογές της είναι η παλμική ηλεκτροαπόθεση όπως και ο χαρακτηρισμός λεπτών φιλμ χαλκοπυριτικού  $CuInSe_2$ .



Διάγραμμα 1: Η επιβολή του δυναμικού στην κυκλική βολταμετρία<sup>24</sup>

#### 4.2 Εξοπλισμός κυκλικής βολταμετρίας

Οι απαιτήσεις της μεθόδου σε εξοπλισμό, για την διεξαγωγή των μετρήσεων αυτών, όπως αναφέρθηκε, δεν είναι εξεζητημένες. Τα βασικά στοιχεία που τον απαρτίζουν, είναι τα ηλεκτρόδια, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τα ηλεκτρικά όργανα για τον έλεγχο της τάσης. Το συνηθέστερο ηλεκτρικό όργανο για την διεκπεραίωση

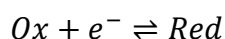


των μετρήσεων του συστήματος των ηλεκτροδίων αυτών είναι ο ποτενσιοστάτης. Ο ποτενσιοστάτης έχει 3 χαρακτηριστικά τερματικά ή αγώγιμες απολήξεις. Ένα που είναι η προέκταση για την μέτρηση της τάσης του ηλεκτροδίου αναφοράς, η οποία δεν διαρρέεται από ρεύμα, ένα δεύτερο τερματικό που λειτουργεί ως τροφοδοσία ρεύματος του βοηθητικού ηλεκτροδίου και τέλος ένα τρίτο που συνδέεται με το ηλεκτρόδιο εργασίας και βοηθά στην μετατροπή του σήματος ρεύματος προς τάση, προκειμένου να μπορεί να παρακολουθείται σταθερά. Επιπλέον, στα κυκλώματα του ποτενσιοστάτη, απαραίτητη είναι η χρήση κατάλληλων ενισχυτών για την ενίσχυση των χαμηλής έντασης σημάτων, σε συνδυασμό με συμβατό λογισμικό για την ανάγνωσή τους. Αντίθετα με τις ποτενσιομετρικές μετρήσεις, που απαιτούν την χρήση δύο ηλεκτροδίων, οι μετρήσεις βολταμμετρίας πραγματοποιούνται με 3 ηλεκτρόδια καθώς απαιτείται και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, για να γίνει καταγραφή του ρεύματος. Ωστόσο, στο πειραματικό μέρος της εργασίας αυτής η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε και σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων, όμως στην περίπτωση αυτή, με βάση τα άκρα του ποτενσιοστάτη το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιήθηκε παράλληλα και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.

#### 4.3 Ρυθμιστικές παράμετροι και αποτελέσματα της κυκλικής βολταμμετρίας

Οι σημαντικότερες ρυθμιστικές παράμετροι για την μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας, είναι η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού, η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού μεταξύ των τιμών αυτών καθώς και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Μια έμμεση μεταβλητή παράμετρος που είναι όμως εξίσου σημαντική για την συμπεριφορά του συστήματος, είναι ο χρόνος, ο οποίος εξαρτάται από την ταχύτητα σάρωσης και τα άκρα του δυναμικού. Πράγματι, τα βολταμμογραφήματα διαφέρουν πολύ μεταξύ τους με βάση τον χρόνο μέτρησης, εκτός από την περίπτωση των μετρήσεων μόνιμης κατάστασης, επομένως είναι ιδιαίτερα σημαντικό να λαμβάνεται πάντα υπόψιν. Ο απαιτούμενος χρόνος για την λήψη ενός κύκλου βολταμμογραφήματος, ποικίλλει ανάλογα το επιθυμητό εύρος τιμών που πρέπει να σαρωθεί και μπορεί να λάβει τιμές από  $10^{-5} - 10^2 s$ , όμως στην περίπτωση των ποσοτικών αναλύσεων το εύρος αυτό περιορίζεται σε  $10^{-3} - 10 s$ .<sup>25</sup>

Κατά την γενική, αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική αντίδραση:



Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στο βολταμμογράφημά της, είναι τα εξής: Το καθοδικό δυναμικό αιχμής ( $E_{pc}$ ) και το ανοδικό δυναμικό αιχμής ( $E_{pa}$ ), το μέγιστο καθοδικό ρεύμα ( $i_{pc}$ ) και το μέγιστο ανοδικό ρεύμα ( $i_{pa}$ ), το δυναμικό ημίσεος κύματος ( $E_{1/2}$ ) και το δυναμικό αναστροφής ( $E_{\lambda}$ ). Το  $E_{1/2}$ , μπορεί να υπολογιστεί από την επόμενη μαθηματική εξίσωση:

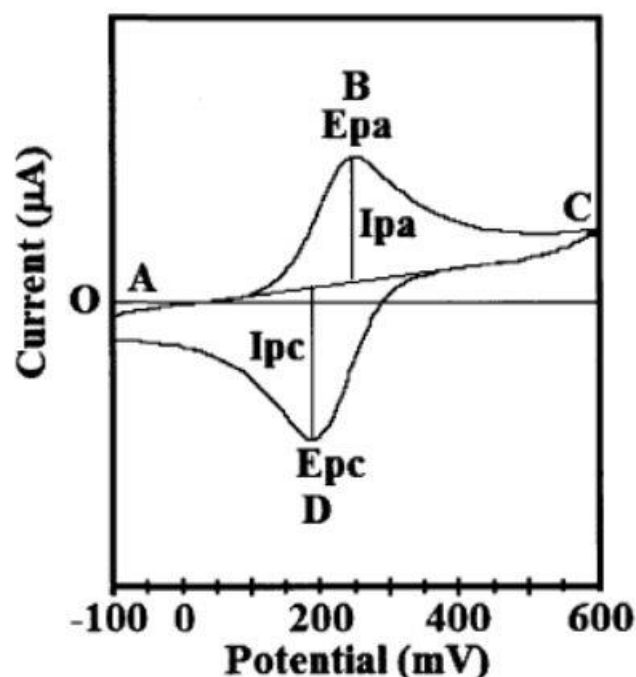
$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{1/2}$$

Όπου  $E^{\circ}$ : Το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης αναγωγής.

$D_R, D_O$ : Οι συντελεστές διάχυσης των ανηγμένων και των οξειδωμένων ειδών.

$n$ : Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην ημιαντίδραση αναγωγής.

Παρακάτω απεικονίζεται ένα τυπικό βολταμμογράφημα που περιγράφει μια τέτοια αντίδραση:



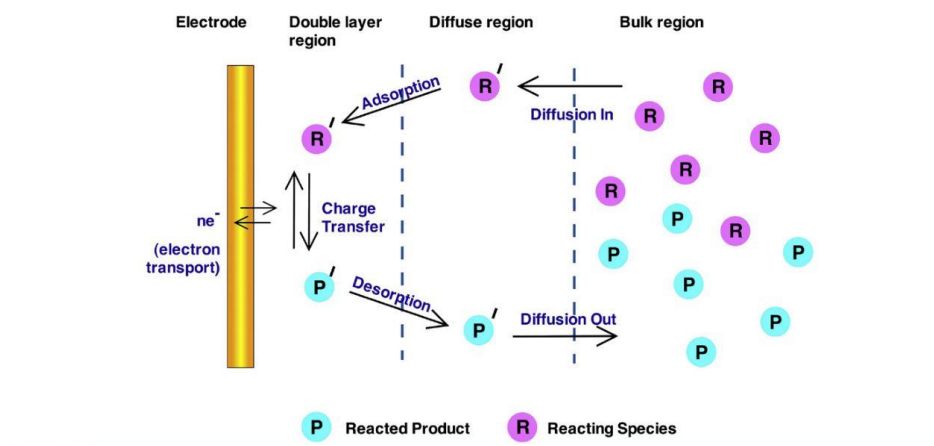
Διάγραμμα 2: Τυπικό βολταμμογράφημα<sup>24</sup>

Η χρήση της μεθόδου για τον προσδιορισμό του προτύπου δυναμικού μιας ημιαντίδρασης συνίσταται σε περιπτώσεις, όπου τόσο η οξειδωμένη, όσο και η ανηγμένη μορφή του σώματος που συμμετέχει σε αυτήν, είναι σταθερές για όλο το χρονικό διάστημα του βολταμμογραφήματος.

Στην συνέχεια, για την μελέτη της αναγωγής ενός χημικού είδους, ορίζεται μια αρχική τιμή δυναμικού  $E_\lambda$ , η οποία συνήθως ταυτίζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, και πραγματοποιείται σάρωση προς τις αρνητικές τιμές ή προς τις αρνητικότερες αν το  $E_\lambda$  είναι επίσης αρνητικό. Το τμήμα αυτό της σάρωσης, ονομάζεται καθοδική σάρωση. Κατά την διάρκεια μιας τυπικής καθοδικής σάρωσης, σε πρώτο στάδιο δεν παρατηρείται ρεύμα, αλλά με την μείωση της τιμής του δυναμικού, ευνοείται η αναγωγή του χημικού είδους, δηλαδή η φορά της αντίδρασης  $Ox + e^- \rightarrow Red$ . Παράλληλα με την αύξηση του καθοδικού ρεύματος, αυξάνεται και η ρυθμός αναγωγής, όσο το δυναμικό μειώνεται. Για τον λόγο αυτό σε αυτού του τύπου τις διεργασίες ως κινητική, ορίζεται η πυκνότητα του ρεύματος.

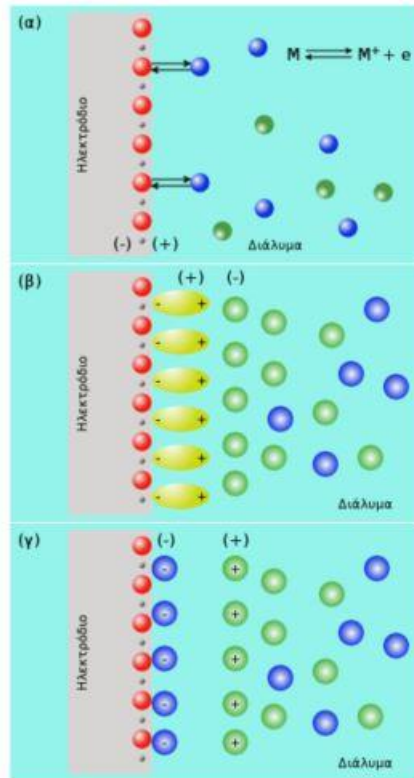
#### 4.4 Διεργασίες που πραγματοποιούνται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα κατά την μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας

Στόχος της βολταμμετρίας είναι η απεικόνιση των βολταμμογραφημάτων σε μια δεδομένη χρονική κλίμακα ή μια δεδομένη τιμή τάσης. Αρχικά, είναι απαραίτητη η ταυτοποίηση του ελέγχοντος σταδίου του ρυθμού της διεργασίας που περιγράφεται από το βολταμμογράφημα. Τα πιθανά ελέγχοντα στάδια είναι: η διάχυση των προϊόντων της οξειδοαναγωγής στο διάλυμα στην περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο, η προσρόφηση των χημικών αυτών στοιχείων στο ηλεκτρόδιο, ή οι διεργασίες φόρτισης στην επιφανειακή διπλοστοιβάδα μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διαλύματος. Η μεταφορά ιόντων υπό την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου, λέγεται μετανάστευση ιόντων, και αποτελεί μία δύσκολα μετρούμενη διεργασία. Όταν ένα οξειδοαναγωγικό είδος στο διάλυμα παράγεται ή καταναλώνεται σε ένα ηλεκτρόδιο, προσκολλάται ή αποκολλάται από αυτό μέσω διάχυσης εκτός αν το διάλυμα βρίσκεται υπό ανάδευση. Στην περίπτωση της ανάδευσης του διαλύματος, πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η συνεισφορά της μεταφοράς με συναγωγή. Οι μηχανισμοί μεταφοράς των χημικών ειδών απεικονίζονται στην παρακάτω Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Στάδια ηλεκτροχημικής αντίδρασης<sup>26</sup>

Όταν γίνεται συσσώρευση στο ηλεκτρόδιο, η μεταβολή στο συσσωρευμένο φορτίο λόγω της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης δημιουργεί το ρεύμα. Δηλαδή, όσο η ηλεκτρική τάση του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται με τον χρόνο, η φόρτιση ή εκφόρτιση του πυκνωτή που σχηματίζει η διπλοστοιβάδα δημιουργεί ρεύμα. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μπορούν να είναι επίσης 3 ειδών και εξαρτώνται από την συγγένεια του ηλεκτροδίου και των ιόντων του ηλεκτρολύτη.<sup>27</sup> Τα 3 αυτά είδη μηχανισμών σχηματισμού της διπλοστοιβάδας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να είναι: α) με ανταλλαγή φορτίου με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο, β) με φυσική προσρόφηση πολικών ουδέτερων μορίων και γ) χημική προσρόφηση ιόντων.<sup>28</sup> Σχηματικά οι περιπτώσεις αυτές εμφανίζονται στην παρακάτω Εικόνα 9. Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας στόχος είναι η παράλληλη συνεισφορά της φυσικής μεταφοράς λόγω της πολικότητας του ηλεκτροδίου, με την χημική προσρόφηση με χρήση κατάλληλης μεμβράνης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Εικόνα 9: Μηχανισμοί προσρόφησης ιόντων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια<sup>21</sup>

Η σάρωση της κυκλικής βολταμμετρίας πρέπει να ξεκινά από ένα δυναμικό υπό του οποίου δεν πραγματοποιείται κάποια αντίδραση, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (Open Circuit Potential,  $o_{cp}$ ), στο Διάγραμμα 2, το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο σημείο A. Κατόπιν, ξεκινά η σάρωση του δυναμικού προς την μία κατεύθυνση (κανονική σάρωση), κατά την οποία πραγματοποιούνται μία ή περισσότερες αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Μόλις το δυναμικό φτάσει στην πρώτη του κορυφή, θετική ή αρνητική, ανάλογα το πρόσημο της ταχύτητας σάρωσης, η ταχύτητα αλλάζει πρόσημο και ξεκινά η αντίστροφη σάρωση. Στο παράδειγμα του Διαγράμματος 2 η σάρωση γίνεται με θετικό πρόσημο και κατά την αύξηση του δυναμικού παρατηρείται ο σχηματισμός της κορυφής B, για την μέγιστη θετική τιμή του ρεύματος  $i_{pa}$ . Κατόπιν παρατηρείται μείωση του ρεύματος μέχρι την μέγιστη τιμή θετικού δυναμικού, στο σημείο C. Κατά την αντίστροφη σάρωση γίνεται εφικτή η ανίχνευση των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά την κανονική σάρωση. Καθώς αρχίζει η μείωση του δυναμικού, δεν παρατηρείται ρεύμα, όσο όμως συνεχίζεται ευνοείται η αντίδραση της αναγωγής. Η τιμή του καθοδικού ρεύματος αυξάνεται, όσο ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής αυξάνεται λόγω της μετάβασης σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού. Η αύξηση του ρεύματος συνεχίζεται μέχρι να πάρει την

μέγιστη  $i_{pc}$ , και κατόπιν ξεκινά η μείωση του με σταθερό ρυθμό. Ο σχηματισμός της καθοδικής κορυφής που παρατηρείται σε ένα τυπικό βολταμμογράφημα που έχει προκύψει από ταχεία σάρωση, προκαλείται από την παράλληλη πρόοδο δύο φαινομένων, την αύξηση του ρυθμού αναγωγής κατά την σάρωση του δυναμικού προς αρνητικότερες τιμές και τη δημιουργία μιας στιβάδας εξάντλησης, μέσα από την οποία πρέπει να γίνει διάχυση των αντιδρώντων. Για μικρές τιμές δυναμικού, η συγκέντρωση του αντιδρώντος ( $Ox$ ) στην επιφάνεια είναι πολύ μικρότερη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε σύγκριση με την αντίστοιχη στον κύριο όγκο του διαλύματος, επομένως το φαινόμενο της διάχυσης εντείνεται, κατά συνέπεια και το καθοδικό ρεύμα ελέγχεται από τον ρυθμό του. Κατά την αντιστροφή της σάρωσης προς την ανοδική, το φαινόμενο που ελέγχει την διακύμανση του καθοδικού ρεύματος εξακολουθεί να είναι η διάχυση μέχρι το δυναμικό, όπου ξεκινά η οξειδωση των χημικών ειδών που παρήχθησαν στην καθοδική σάρωση. Στον σχηματισμό της ανοδικής κορυφής συντελούν αντίστοιχα φαινόμενα με αυτά της καθοδικής, επομένως το χημικό είδος που ανάγεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνεται και το ανοδικό ρεύμα ελέγχεται από την διάχυση του αντιδρώντος προς το ηλεκτρόδιο. Η σάρωση του δυναμικού, ολοκληρώνεται στην αρχική τιμή που επιβλήθηκε.<sup>24</sup>

Προκειμένου να μπορεί να ερμηνευτεί ολοκληρωμένα το εκάστοτε βολταμμογράφημα, απαραίτητη είναι η κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την πρόοδο της κυκλικής βολταμμετρίας. Μια πολύ σημαντική διεργασία, είναι η μεταφοράς μάζας που πραγματοποιείται μεταξύ του ηλεκτροδίου και του κύριου όγκου του διαλύματος, διαμέσου της επιφανειακής διπλοστιβάδας. Γίνεται η υπόθεση ότι τα οξειδοαναγωγικά είδη μεταφέρονται σε μόνο μία διάσταση, λόγω των ετερογενών ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. Επομένως, η ροή δίνεται από τη συνάρτηση

$$f = -D(\partial c / \partial x), \text{ όπου } c \text{ είναι η συγκέντρωση και } D \text{ η σταθερά της διάχυσης.}$$

Τα οξειδοαναγωγικά είδη στο διάλυμα προκαλούν χημικές αντιδράσεις με συγκεκριμένους ρυθμούς και χημικές κινητικές  $h(c,t)$ . Προκύπτει δηλαδή, ότι ο ρυθμός της διεργασίας είναι το άθροισμα της διαχυτικής ροής και του ρυθμού της χημικής αντίδρασης,

$$\partial c / \partial t = -\partial f / \partial x - h(c,t)$$

Στην παραπάνω σχέση για  $h = 0$ , λαμβάνουμε την εξίσωση συνέχειας. Απαλείφοντας την  $f$ , μέσω της παραπάνω σχέσης και με την υπόθεση ότι η σταθερά διάχυσης  $D$ , παραμένει σταθερή, προκύπτει η εξίσωση:

$$\partial c / \partial t = D \left( \partial^2 c / \partial x^2 \right) - h(c, t).$$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει τον συνδυασμό διάχυσης-χημικής κινητικής. Με την υπόθεση του αμελητέου ρυθμού αντίδρασης, δηλαδή  $h = 0$ , λαμβάνουμε την εξίσωση διάχυσης. Μια συνοριακή συνθήκη που έχει ηλεκτροχημική φύση είναι ο έλεγχος της συγκέντρωσης στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια με την επιβολή συγκεκριμένου δυναμικού. Εάν η οξειδοαναγωγή πραγματοποιείται σε ισορροπία με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου στο ηλεκτρόδιο, το φαινόμενο περιγράφεται από την εξίσωση Nernst, όπου για τις συγκεντρώσεις των οξειδωμένων και ανηγμένων ειδών,  $c_o$  και  $c_r$  αντίστοιχα, προκύπτει:

$$(c_o / c_r)_{x=0} = \exp \left( F(E - E^o) / RT \right), \text{ όπου } E^o, \text{ το δυναμικό αναφοράς.}$$

Εάν δεν υπάρχει εκρόφιση, ισχύει η συνθήκη μηδενικής ροής, χωρίς συσσώρευση, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

$$D_o \left( \partial c_o / \partial x \right)_{x=0} + D_r \left( \partial c_r / \partial x \right)_{x=0} = 0. \text{ Οι υπόλοιπες απαιτούμενες συνθήκες είναι η συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος } (x \rightarrow \infty) \text{ και οι αρχικές συνθήκες.}$$

Κατά την αξιολόγηση ενός βολταμμογραφήματος, εκτός από τις ποιοτικές πληροφορίες που μπορούν να ληφθούν από την μορφή του, μπορεί να γίνει και ποσοτική ανάλυση της μεταφοράς και αποθήκευσης φορτίου που πραγματοποιείται στο μελετώμενο σύστημα. Εκτός από την ανάλυση των ρευμάτων που δημιουργούνται, που αναφέρθηκε παραπάνω, μπορεί να αναλυθεί η χωρητική συμπεριφορά του συστήματος. Συγκεκριμένα, τα χωρητικά συστήματα, ποιοτικά τείνουν να εμφανίζουν πιο οριζόντιες καμπύλες, κοντά στον άξονα των  $x$ , χωρίς εμφανείς κορυφές, που αναδεικνύουν ότι το σύστημα δεν επιτρέπει την ανάπτυξη υψηλών ρευμάτων. Ποσοτικά η χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί από τον υπολογισμό του επιφανειακού ολοκληρώματος του βολταμμογραφήματος, και στην συνέχεια να εξαχθεί το συνολικό φορτίο του συστήματος με την μαθηματική διαδικασία που περιγράφεται στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων.<sup>24</sup>

## 5 Μέτρηση εμπέδησης

Μία ακόμη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός συστήματος, αποτελεί ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής του αντίστασης και εν συνεχεία η φυσική ερμηνεία των αποτελεσμάτων με βάση την διάταξή του. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) και βασίζεται σε μετρήσεις που πραγματοποιούνται με την επιβολή ενός μικρού ηλεκτρικού ερεθίσματος, είτε δυναμικού είτε ρεύματος, στο προς μελέτη σύστημα. Κατόπιν, καταγράφεται η απόκριση που είναι είτε ρεύμα είτε το δυναμικό αντίστοιχα. Το πηλίκο της επιβολής και της απόκρισης, ονομάζεται φάσμα εμπέδησης στην πρώτη περίπτωση ή φάσμα αγωγιμότητας στην δεύτερη περίπτωση, αν η ρυθμιζόμενη μεταβλητή είναι το ρεύμα και η απόκριση το δυναμικό. Η ανάλυση των φασμάτων αυτών γίνεται με προσαρμογές ελαχίστων τετραγώνων σε ισοδύναμα κυκλώματα, που μπορούν να ερμηνεύσουν φυσικά το σύστημα.

### 5.1 Μέτρηση αντίστασης σταθερού ρεύματος

Ένας διαχωρισμός των μετρήσεων αντίστασης ενός ηλεκτροχημικού συστήματος που μπορεί να γίνει, αφορά τη μορφή του επιβαλλόμενου δυναμικού. Έτσι, μπορούμε να έχουμε μετρήσεις αντίστασης υπό σταθερό ρεύμα (DC) και μετρήσεις αντίστασης υπό εναλλασσόμενο ρεύμα (AC).

Στην πρώτη περίπτωση, εφαρμόζεται μέσω των δύο ηλεκτροδίων του κυκλώματος, μια συγκεκριμένη σταθερή τιμή ρεύματος, και γίνεται καταγραφή της πτώσης του δυναμικού καθώς το ρεύμα διαπερνά το προς μελέτη σύστημα. Η μέτρηση αυτή, μπορεί να γίνει για επιλεγμένο χρονικό διάστημα για να μελετηθούν και οι μεταβολές που προκαλούνται με την πάροδο του χρόνου. Σε σύστημα ιοντοεναλλακτικής μεμβράνης, όπως αυτά που μελετώνται στην διπλωματική αυτή εργασία, με την μέτρηση σταθερού ρεύματος, από τον νόμο του Ohm

$(R = \frac{\Delta V}{I}$ , όπου  $I$  η τιμή της έντασης του επιβαλλόμενου ρεύματος και  $\Delta V$ , η μετρούμενη διαφορά δυναμικού), προσδιορίζεται η συνολική πραγματική αντίσταση του συστήματος, συμπεριλαμβάνοντας την αντίσταση στην διέλευση των ηλεκτρονίων τόσο στην μεμβράνη όσο και στο οριακό στρώμα μεταξύ αυτής και του διαλύματος. Από την τιμή αυτή της αντίστασης που υπολογίζεται δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ποσοστού της συνεισφοράς της αντίστασης της μεμβράνης σε αυτή, ούτε του αντίστοιχου του επιφανειακού στρώματος. Ο μόνος τρόπος που θα μπορούσε να



πραγματοποιηθεί κάτι τέτοιο, είναι η πραγματοποίηση της μέτρησης στο σύστημα χωρίς μεμβράνη, για την ποσοτικοποίηση της αντίστασης του διαλύματος και του ηλεκτροδίου, και κατόπιν νέα μέτρηση με την μεμβράνη. Όμως σε αυτήν την περίπτωση δεν θα μπορούσε να μετρηθεί η διεπιφάνεια μεταξύ της μεμβράνης και του διαλύματος.

## 5.2 Φασματοσκοπία εμπέδησης εναλλασσόμενου ρεύματος

Αντίθετα στην περίπτωση της μέτρησης με τη χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος, που είναι και η συνηθέστερη, είναι δυνατή η ερμηνεία όλων των φυσικών φαινομένων που υπεισέρχονται στο σύστημα αυτό. Το εναλλασσόμενο αυτό δυναμικό που χρησιμοποιείται για την λήψη των φασμάτων εμπέδησης έχει συνήθως ημιτονοειδή μορφή. Με την χρήση κατάλληλων ισοδύναμων κυκλωμάτων, κατά την μέτρηση AC, μπορούν πέρα από τις πραγματικές ωμικές αντιστάσεις να ποσοτικοποιηθούν και οι φανταστικές, οι οποίες προκύπτουν από την χωρητική ή επαγωγική συμπεριφορά του συστήματος. Επιπλέον, για την ανάλυση των φασμάτων εμπέδησης και την ερμηνεία ορισμένων φυσικών φαινομένων, χρησιμοποιούνται και τα στοιχεία Warburg, που συχνά αποδίδουν ρεαλιστικότερα την συμπεριφορά των μεμβρανών και συγκεκριμένα τα φαινόμενα διάχυσης. Για την πραγματοποίηση μιας τέτοιας μέτρησης εφαρμόζεται στο σύστημα μια διέγερση δυναμικού μικρού πλάτους σε διαφορετική συχνότητα σε κάθε κύκλο μέτρησης. Ένα σύνθηες εύρος συχνοτήτων που μελετάται είναι  $0.005 - 1\text{Hz}$  και ύστερα το  $1 - 10^6\text{Hz}$ , τα οποία είναι επαρκή στις περισσότερες φορές για την μελέτη της δυναμικής των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. Τα αναλυτικά αποτελέσματα του πρώτου εύρους σε σχέση με το δεύτερο, είναι πιθανόν να διαφέρουν λόγω της απόκλισης στην κλίμακα του χρόνου, καθώς διεγείρουν διαφορετικά φαινόμενα στο ηλεκτροχημικό σύστημα.

Επομένως, για να γίνει η επιλογή της κατάλληλης μεταβατικής τεχνικής, πρέπει να εκτιμηθεί η συμπεριφορά του συστήματος. Για μηχανισμούς αντίδρασης, όπου συμμετοχή της μεταφοράς γίνεται με απλό τρόπο, η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων μπορεί να γίνει με απλή καταγραφή της απόκρισης του συστήματος στο πεδίο του χρόνου. Στην περίπτωση όμως, όπου το σύστημα που μελετάται έχει συνθετότερη συμπεριφορά, είναι απαραίτητη η μετάβαση στο πεδίο των συχνοτήτων, καθώς η χρονική απόκριση δεν επαρκεί.

Συγκρίνοντας τις τεχνικές εναλλασσόμενου ρεύματος με την κυκλική βολταμμετρία, οι τεχνικές εναλλασσόμενου ρεύματος, έχουν ένα πλεονέκτημα, ότι

μελετούν την χρονική εξάρτηση για συγκεκριμένη τιμή δυναμικού, ενώ αντιθέτως η κυκλική βολταμμετρία προσδιορίζει το ζεύγος τιμών ρεύματος  $I$  και τάσης  $V$  σε συγκεκριμένο χρόνο.

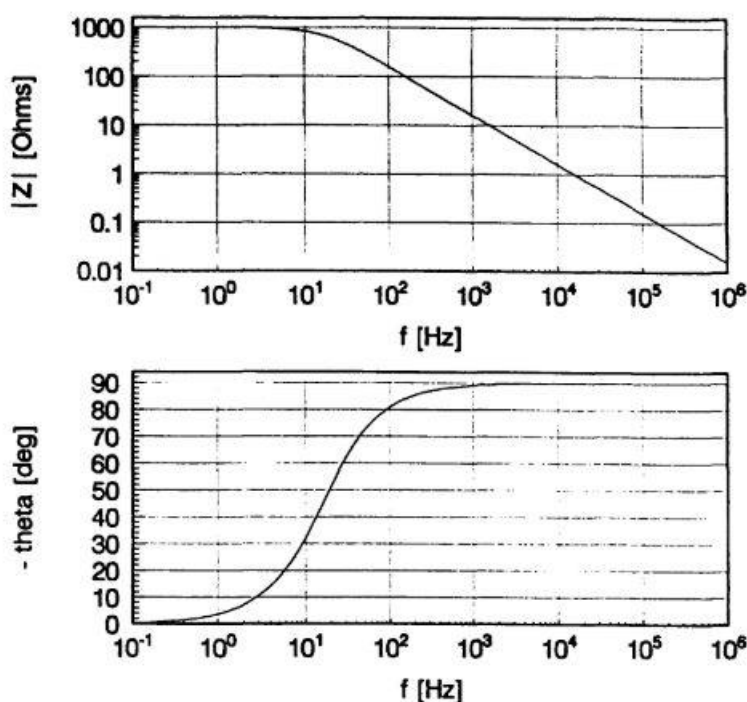
Εστιάζοντας στα πλεονεκτήματα της τεχνικής EIS, το βασικότερο είναι η δυνατότητα λήψης δύο ειδών ανεξάρτητων δεδομένων, τις μεταβολές συχνοτήτων πραγματικών στοιχείων και τις μεταβολές συχνοτήτων φανταστικών στοιχείων. Η ανεξαρτησία αυτή επιτρέπει την μαθηματική επεξεργασία των δύο αυτών δεδομένων ως εμβάθυνση της κυκλικής βολταμμετρίας. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα εφαρμογής της σε βιομηχανικό επίπεδο, όπου επιτρέπει τον ταχύ έλεγχο ποιότητας σε πολλαπλά δείγματα, με βάση τα φάσματα που αποδίδουν. Προκειμένου να επιτευχθεί η φυσική ερμηνεία και η μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων, είναι απαραίτητη η χρήση ισοδύναμων κυκλωμάτων, τα οποία δεν έχουν κάποια χωρική συσχέτιση με τις ηλεκτροχημικές μεταβλητές. Σχετικά με τα δεδομένα που αποδίδει, είναι μια πολύ ευαίσθητη τεχνική που όμως ο θόρυβος της μέτρησης μπορεί να ελαχιστοποιηθεί και να ποσοτικοποιηθεί εύκολα. Επιπλέον, η μέτρηση έχει πολύ μικρή επίδραση στο δείγμα καθώς είναι σχεδόν πλήρως αναστρέψιμες μεταβολές που υφίσταται, άρα χαρακτηρίζεται ως μία μη καταστρεπτική τεχνική. Τέλος, χάρη στις απλές απαιτήσεις σε εξοπλισμό, των ηλεκτροχημικών αυτών μετρήσεων, προκύπτει η προοπτική της 'in situ' μέτρησης, παρέχοντας άμεσα πληροφορίες για την εξεταζόμενη επιφάνεια ή υλικό.

### 5.2.1 Επεξεργασία αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης

Προκειμένου να γίνει η ανάλυση και η ερμηνεία των δεδομένων που λαμβάνονται από την εμπέδηση εναλλασσόμενου ρεύματος, αυτά απεικονίζονται σε χαρακτηριστικά διαγράμματα Nyquist, τα οποία ως τεταγμένες τα φανταστικά στοιχεία της εμπέδησης ( $Z_2$ ), και ως τετμημένες τα πραγματικά ( $Z_1$ ), όπως για παράδειγμα τα Διαγράμματα 9,10. Τα βασικότερα κυκλωματικά στοιχεία με πραγματική αντίσταση είναι οι ωμικές αντιστάσεις ενώ τα συνηθέστερα με φανταστική αντίσταση, είναι οι πυκνωτές και τα πηνία. Το πιο απλό ισοδύναμο κύκλωμα, που αποτελείται με αυτά τα στοιχεία και περιγράφεται με την μέθοδο αυτή, είναι η χωρητικότητα  $Cd$  της διπλοστιβάδας σε σειρά με την αντίσταση του διαλύματος  $Rs$ . Το θεωρητικό διάγραμμα Nyquist που αναμένεται στη περίπτωση αυτή είναι μια ευθεία παράλληλη στον κάθετο

άξονα ( $-Z_2$ ), ωστόσο τα πειραματικά δεδομένα δίνουν σχεδόν πάντοτε μια ευθεία με κλίση. Το φαινόμενο αυτό, ονομάζεται απλούστερα, στοιχείο σταθερής φάσης (*CPE*), του οποίου το ισοδύναμο κύκλωμα, είναι ο παράλληλος συνδυασμός μιας αντίστασης και ενός πυκνωτή. Αξίζει να σημειωθεί πως πάντοτε στα φυσικά συστήματα ακόμα και χωρίς ηλεκτροδιακή αντίδραση, το ρεύμα έχει πραγματική συντεταγμένη.<sup>29</sup>

Το μειονέκτημα των διαγραμμάτων Nyquist, είναι ότι οι μικρές τιμές εμπέδησης, όπως και η εξάρτηση της συχνότητας, είναι δυσδιάκριτες. Για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων αυτών, κατά την ανάλυση της μέτρησης, τα διαγράμματα Nyquist συνδυάζονται με τα διαγράμματα Bode, που απεικονίζουν ευκρινώς την συσχέτιση με την συχνότητα, με εξαίρεση την περίπτωση της καθαρά ωμικής συμπεριφοράς, για την οποία είναι επαρκές το διάγραμμα Nyquist. Τα διαγράμματα Bode, τα οποία είναι δύο, στο ένα αναπαρίσταται η γωνία της φάσης και στο άλλο το μέτρο της εμπέδησης, ενώ και οι δύο περιπτώσεις εκφράζονται ως συνάρτηση της συχνότητας. Δύο τυπικά διαγράμματα, των δύο ειδών διαγραμμάτων Bode, απεικονίζονται στην παρακάτω Εικόνα 10:



Εικόνα 10: α) Διάγραμμα εμπέδησης Bode, β) Διάγραμμα γωνίας φάσης Bode.<sup>29</sup>

Στα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται χωρητική συμπεριφορά του μελετώμενου συστήματος. Η χωρητική συμπεριφορά, σε αυτού του τύπου τα διαγράμματα απεικονίζεται ως πτώση της εμπέδησης, διότι με βάση την παρακάτω σχέση για την εμπέδηση του πυκνωτή  $X_C$ , φαίνεται αντιστρόφως ανάλογη συσχέτιση με την

συχνότητα. Για τον λόγο αυτό και στο διάγραμμα φάσης Bode, υπερισχύει η φάση του πυκνωτή, δηλαδή υστέρηση κατά  $90^\circ$ .

Για να γίνει η μαθηματική περιγραφή της απόκρισης του συστήματος στην ημιτονοειδή αυτή επιβολή, και να μπορέσουν τα αποτελέσματα να ερμηνευτούν από ισοδύναμα κυκλώματα, απαραίτητη είναι η χρήση και η κατανόηση της συνάρτησης μεταφοράς:  $H(s) = \frac{V(s)}{I(s)}$ , όπου  $s$  είναι η συχνότητα της επιβαλλόμενης τάσης και  $V(s)$ ,  $I(s)$  είναι οι μετασχηματισμοί Laplace των συναρτήσεων  $V(t)$ ,  $I(t)$ , στο πεδίο των συχνοτήτων.

Στις μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης, η διαταραχή που εφαρμόζεται είναι μικρής έντασης, ώστε η απόκριση να είναι γραμμική και ο ρυθμός αποκατάστασης του συστήματος να είναι ανάλογος της. Η μορφή του εναλλασσόμενου δυναμικού που εφαρμόζεται στο σύστημα είναι της μορφής

$V = V_o \exp(-\frac{t}{\tau})$ , όπου  $V_o$  η αρχική τιμή της τάσης που εφαρμόζεται και  $\tau$ , η σταθερά του χρόνου ή αλλιώς η αντίστροφη συχνότητα.

Η παραπάνω διέγερση, μπορεί να γραφεί και υπό την μορφή:

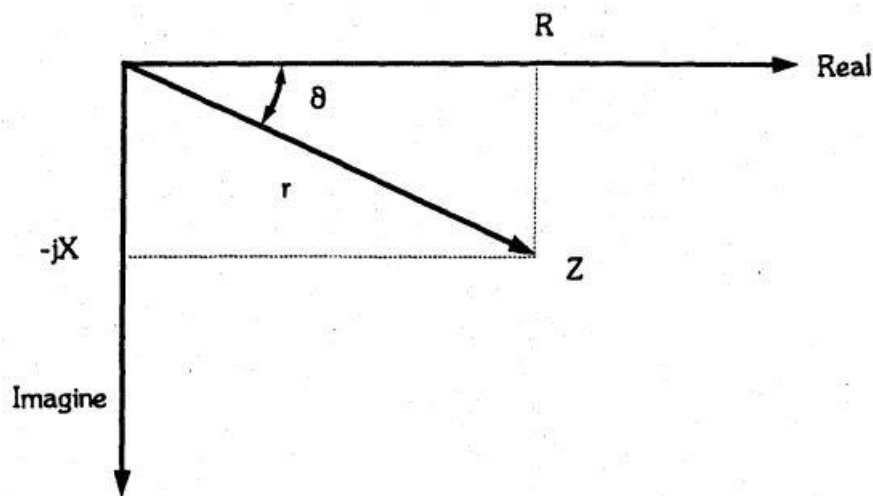
$V = V_o \sin(\omega t + \varphi)$ , όπου  $\omega = 2\pi f$ , η γωνιακή συχνότητα της επιβαλλόμενης τάσης και  $\varphi$  η τυχαία αρχική της φάση, που όμως στις περισσότερες περιπτώσεις έχει την τιμή  $\varphi = 0$ , συνεπώς προκύπτει ότι  $V = V_o \sin(\omega t)$ .

Μετά την παρεμβολή των μελετώμενων στοιχείων, η απόκριση που λαμβάνεται, είναι της μορφής:

$I = I_o \sin(\omega t + \varphi + \alpha)$ , όπου  $\alpha$  είναι η διαφορά της φάσης μεταξύ της έντασης και της τάσης του ρεύματος.

Τα μεγέθη αυτά, που είναι ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενα, μπορούν να αντικατασταθούν με έναν μιγαδικό αριθμό. Σύμφωνα με τον Νόμο του Ohm για τα δύο αυτά μιγαδικά μεγέθη, προκύπτει ότι  $Z = \frac{V}{I}$ , όπου  $Z$  ονομάζεται η σύνθετη αντίσταση του κυκλώματος ή αλλιώς εμπέδηση και έχει την μορφή  $Z = R + X_i$ , δηλαδή έχει το

πραγματικό μέρος  $R$  και το φανταστικό μέρος  $X$ . Επομένως μπορεί να παρασταθεί στο μιγαδικό επίπεδο με την μορφή:



Διάγραμμα 3: Αναπαράσταση εμπέδησης στο μιγαδικό επίπεδο<sup>30</sup>

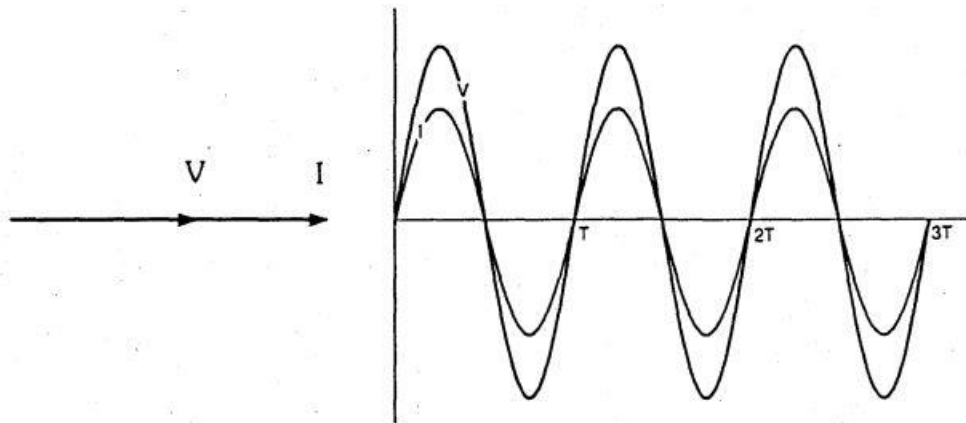
Στην απεικόνιση αυτή, ο γωνία  $\theta$  αναπαριστά την γωνία που προκύπτει στην τριγωνομετρική έκφραση της εμπέδησης  $Z = r(\cos\theta + i\sin\theta)$ .

Ομοίως με τον κανόνα άθροισης των πραγματικών αντιστάσεων σε σειρά, έτσι και οι μιγαδικές αντιστάσεις που βρίσκονται σε σειρά, προστίθενται για να υπολογιστεί η συνολική αντίσταση του κυκλώματος, δηλαδή  $Z_{ολ} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots$

Ενώ αντίστοιχα και με την περίπτωση των πραγματικών αντιστάσεων, ορίζεται και το μέγεθος της μιγαδικής αγωγιμότητας, ως το αντίστροφο της μιγαδικής αντίστασης  $Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{V}$

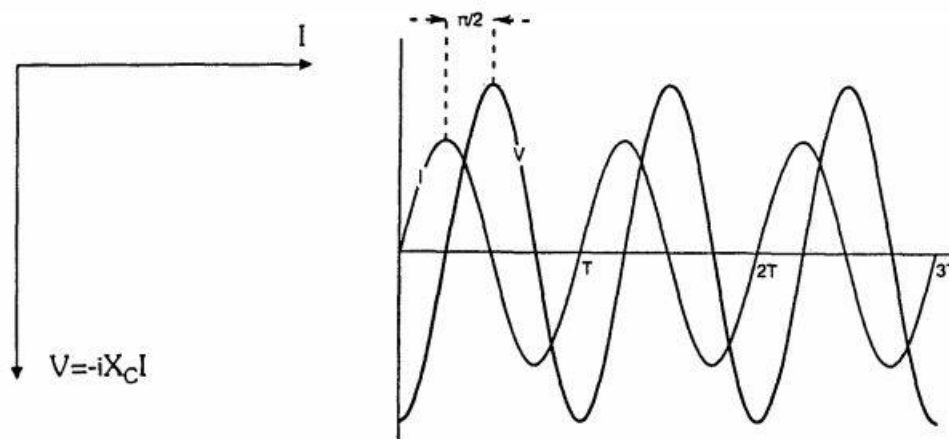
Ο κανόνας της άθροισης αγωγιμοτήτων ισχύει στην περίπτωση των παράλληλων αντιστάσεων, δηλαδή  $Y_{ολ} = Y_1 + Y_2 + Y_3 \dots$  ή ισοδύναμα  $Y_{ολ} = \frac{1}{Z_{ολ}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \dots$

Στην περίπτωση, όπου το εναλλασσόμενο δυναμικό της παραπάνω μορφής, εφαρμόζεται στα άκρα μιας ωμικής αντίστασης, η απόκριση του ρεύματος θα έχει την μορφή  $I = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t)$ , με την φάση του ρεύματος να είναι η ίδια με αυτή της τάσης ( $\alpha = 0$ ). Σχηματικά η παραπάνω διαπίστωση αποδίδει γραφικές παραστάσεις σαν την παρακάτω:



Διάγραμμα 4: Γραφική αναπαράσταση εναλλασσόμενου ρεύματος και τάσης για ωμική αντίσταση<sup>30</sup>

Για την περίπτωση του πυκνωτή, προκειμένου να εξαχθεί η σχέση μεταξύ ρεύματος και τάσης, χρησιμοποιείται η σχέση ορισμού της λειτουργίας του πυκνωτή:  $I = C \frac{dV}{dt} \Rightarrow I = \omega C V_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{V_0}{X_c} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$ , όπου ως  $X_c = \frac{1}{C\omega}$ , ορίζεται η χωρητική αντίσταση, ενώ διαπιστώνεται ότι το ρεύμα, προπορεύεται του δυναμικού κατά φάση  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , η συσχέτιση αυτή γραφικά λαμβάνει τις μορφές:

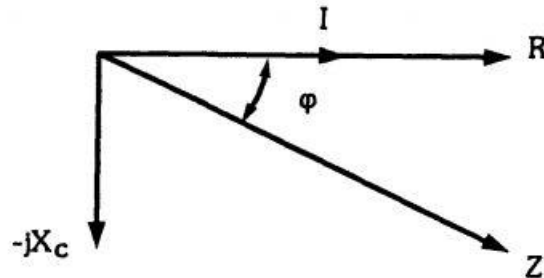


Διάγραμμα 5: Γραφική αναπαράσταση εναλλασσόμενου ρεύματος και τάσης για τον πυκνωτή<sup>30</sup>

Εάν μια χωρητική αντίσταση και μια ωμική βρεθούν σε σειρά, είτε ως αυτοτελές κύκλωμα, είτε ως τμήμα ενός συνθετότερου κυκλώματος, προκύπτει η ανάγκη εξαγωγής μια ολοκληρωμένης έκφρασης που να περιλαμβάνει την μιγαδικής αντίσταση και των δύο στοιχείων. Καθώς, τα δύο στοιχεία αυτά βρίσκονται σε σειρά, διαρρέονται από την ίδια ένταση ρεύματος, δηλαδή ισχύει:  $I = I_R = I_C$ , ενώ η τάση στα άκρα της συστοιχίας επιμερίζεται, σύμφωνα με τον νόμο τάσεων του Kirchhoff και ισχύει:  $V = V_R + V_C$  ή  $V = I(R - iX_C) = IZ$ , με  $Z = R - iX_C$ .

Το συνολικό μέτρο της νέας σύνθετης αντίστασης είναι:  $|Z| = \sqrt{R^2 + X_C^2}$ , ενώ η διαφορά φάσης  $\varphi$  υπολογίζεται από τη σχέση:  $\varphi = \arctan \frac{|X_C|}{|R|} = \arctan \frac{1}{\omega RC}$

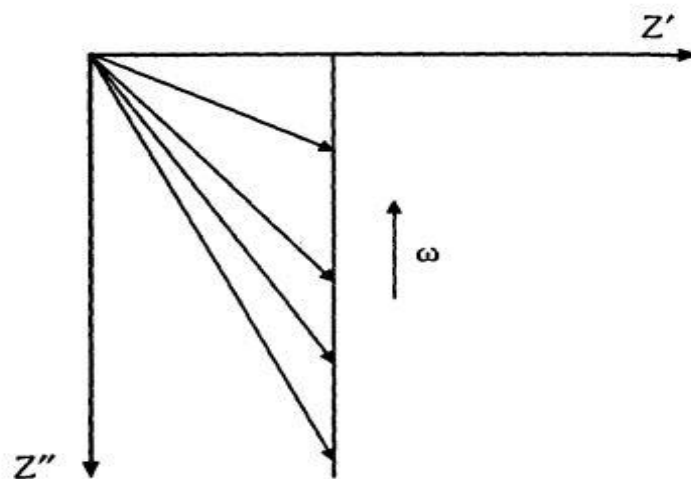
Η μιγαδική αυτή εμπέδηση γραφικά απεικονίζεται ως:



Διάγραμμα 6: Αναπαράσταση εμπέδησης κυκλώματος RC σε σειρά<sup>30</sup>

Έχει επικρατήσει το στοιχείο της μιγαδικής αντίστασης που βρίσκεται σε φάση να λαμβάνει την ονομασία  $Z'$ , ενώ αυτό που έχει διαφορά φάσης (στην περίπτωση αυτή  $\pi/2$ ) να ονομάζεται  $Z''$ . Επομένως η εξίσωση παίρνει τη μορφή  $Z = Z' + iZ''$  οπότε  $Z' = R$  και  $Z'' = -X_C$

Όταν γίνεται αναφορά στην συχνοτική απόκριση του συστήματος κατά την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης, αυτή αναπαρίσταται ως κάθετη γραμμή, όπου το  $Z'$  παραμένει σταθερό, και το  $Z''$  μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται και η συχνότητα του δυναμικού.



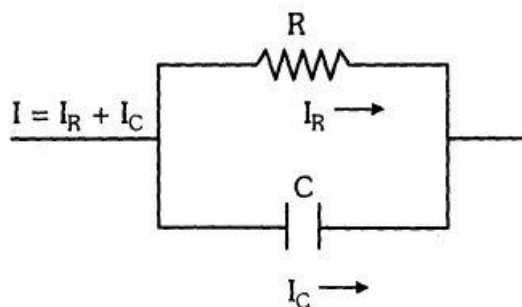
Διάγραμμα 7: Συχνοτική απόκριση κυκλώματος RC σε σειρά<sup>30</sup>

Ένα ακόμα σημαντικό σύνθετο κύκλωμα, που χρησιμοποιείται ευρέως για την αναπαράσταση ηλεκτροχημικών συστημάτων, ειδικά στην περίπτωση όπου σε αυτά πραγματοποιείται διεργασία μεταφοράς μάζας, είναι το κύκλωμα μια αντίστασης σε παράλληλη σύνδεση με έναν πυκνωτή. Στην βιβλιογραφία το κύκλωμα αυτό, λαμβάνεται ως ξεχωριστό στοιχείο του κυκλώματος και ονομάζεται ως στοιχείο σταθερής φάσης.<sup>31</sup>

Καθώς στο συγκεκριμένο κύκλωμα έχουμε την παρουσία ενός κόμβου, στον οποίο το ρεύμα διακλαδίζεται σύμφωνα με τον νόμο ρευμάτων του Kirchoff. Επομένως:

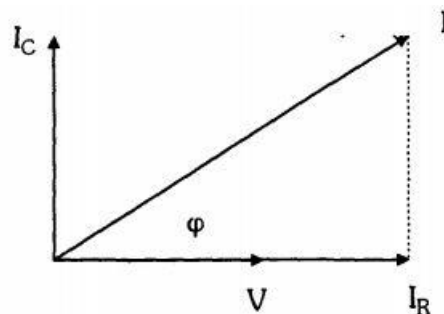
$$I = \frac{V_o}{R} \sin \omega t + \frac{V_o}{X_C} \sin \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right)$$

Το ρεύμα που διαρρέει επομένως το στοιχείο σταθερής φάσης, ισούται με το διανυσματικό άθροισμα των δύο ρευμάτων που απεικονίζονται στο παρακάτω κύκλωμα:



Εικόνα 11: Κύκλωμα RC παράλληλα<sup>30</sup>

Στο παρακάτω σχήμα, φαίνεται το διανυσματικό άθροισμα των δύο εικονιζόμενων ρευμάτων:



Διάγραμμα 8: Αναπαράσταση εμπέδησης κυκλώματος RC παράλληλα<sup>30</sup>



Οπότε, ισχύει ότι:  $|I| = \sqrt{I_R^2 + I_C^2} = V \sqrt{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2}}$

Το μέτρο της εμπέδησης του κυκλώματος αυτού, επομένως είναι:

$|Z| = \sqrt{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2}}$ , ενώ η φάση της αντίστασης υπολογίζεται:

$\varphi = \arctan \frac{|R|}{|X_C|} = \arctan(RC\omega)$

Η μιγαδική τιμή της αντίστασης διαμορφώνεται σύμφωνα με την σχέση:

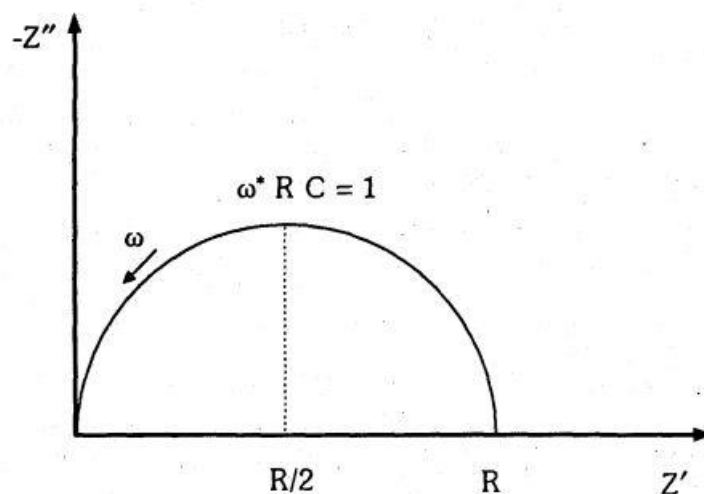
$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \Rightarrow Z = \frac{1}{1+i\omega RC} \Rightarrow Z = \frac{R(1-i\omega RC)}{1+(\omega RC)^2}$

Άρα για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος, αντίστοιχα

$Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$  και  $Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$

Η συχνотική απόκριση του CPE, έχει ημικυκλικό σχήμα με ακτίνα  $R/2$ . Η μέγιστη τιμή της φανταστικής ή χωρητικής αντίστασης, παρατηρείται στο σημείο, όπου το πραγματικό μέρος είναι  $R/2$  και έχει κυκλική συχνότητα  $\omega^*$ , η οποία συνδέεται με τα χαρακτηριστικά του CPE με την εξίσωση  $\omega^* RC = 1$

Σχηματικά η συχνотική αυτή απόκριση:



Διάγραμμα 9: Συχνотική απόκριση στοιχείου σταθερής φάσης<sup>30</sup>

Η εξαγωγή της μαθηματικής τιμής της εμπέδησης του στοιχείου Warburg, είναι πολύ πιο σύνθετη και προκύπτει από την επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων των ρευμάτων που διαρρέουν το σύστημα και των εξισώσεων διάχυσης των ιόντων. Τα ρεύματα που διαρρέουν το σύστημα είναι η διαφορά του καθοδικού με το ανοδικό, σε συνδυασμό με το φαραντεϊκό, το οποίο έχει τόσο σταθερή, όσο και μεταβλητή συνιστώσα. Οι αρχικές συνθήκες του συστήματος αυτού των διαφορικών, αφορούν τις αρχικές συγκεντρώσεις των οξειδωμένων και των ανηγμένων ειδών στο διάλυμα. Οι οριακές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την επίλυσή του αφορούν τις τιμές της συγκέντρωσης σε θεωρητικά άπειρο μήκος στρώματος διάχυσης, που είναι ίση με την συγκέντρωση του κάθε χημικού είδους στον κύριο όγκο του διαλύματος. Η δεύτερη απαραίτητη οριακή συνθήκη, είναι η θεωρούμενη ισορροπία της ροής μάζας των συστατικών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και η εξίσωση επομένως των ρυθμών διάχυσής τους.

Το πολύπλοκο αυτό μαθηματικό πρόβλημα, με την χρήση επιπλέον απλοποιητικών παραδοχών, καταλήγει στην τιμή εμπέδησης για το στοιχείο Warburg:

$$z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j), \quad \text{όπου } \sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2} \left( \frac{1}{C_O^* \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right)$$

Στην παραπάνω εξίσωση: R είναι η σταθερά των αερίων, T είναι η θερμοκρασία του διαλύματος, n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, F είναι η σταθερά Faraday,  $C_O^*$  και  $C_R^*$  είναι οι στιγμιαίες συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος για το οξειδωμένο και το ανηγμένο είδος, τέλος  $D_O$  και  $D_R$  είναι οι αντίστοιχοι συντελεστές διάχυσης τους.

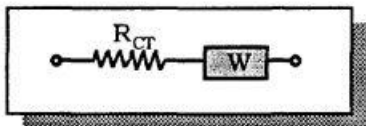
Ωστόσο προκειμένου να περιγραφεί ακριβέστερα το φυσικό αυτό φαινόμενο, το στοιχείο Warburg, χρησιμοποιείται στα ισοδύναμα κυκλώματα σε σειρά με μία αντίσταση που δεν έχει συχνοτική εξάρτηση.

Η αντίσταση αυτή ονομάζεται αντίσταση διέλευσης φορτίου και έχει τιμή ίση με:

$$R_{ct} = \frac{\frac{RT}{n^2 F^2 k^0}}{a C_O^m(0, t) \exp(-a\varphi) + (1 - \alpha) C_R^m(0, t) \exp[(1 - \alpha)\varphi]}$$

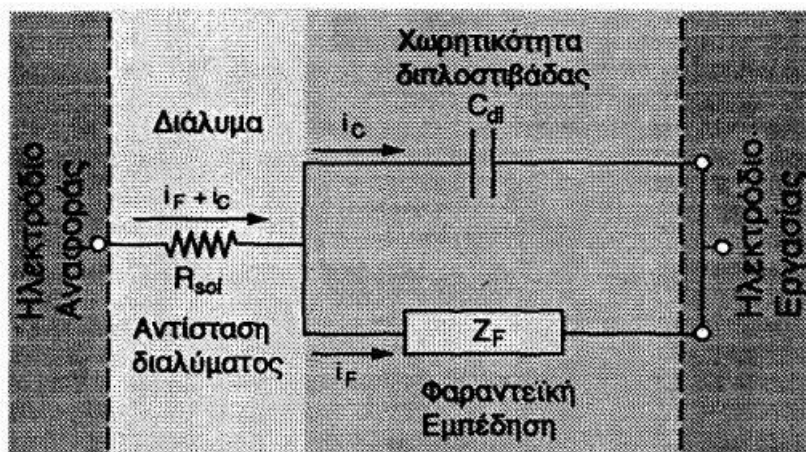
Στην σχέση αυτή από τα μεγέθη που ορίστηκαν παραπάνω,  $k^0$  είναι η κανονική σταθερά ταχύτητας,  $\alpha$  είναι ο παράγοντας διέλευσης,  $C_O^m(0, t)$  είναι η μέση στιγμιαία τιμή της συγκέντρωσης του οξειδωμένου χημικού είδους στην επιφάνεια του

ηλεκτροδίου, ενώ αντίστοιχα ορίζεται η  $C_R^m(0, t)$  για το ανηγμένο χημικό είδος, τέλος φ είναι η φάση του επιβαλλόμενου δυναμικού στο σύστημα. Επομένως, το ισοδύναμο σύστημα της φαραντεϊκής εμπέδησης είναι:



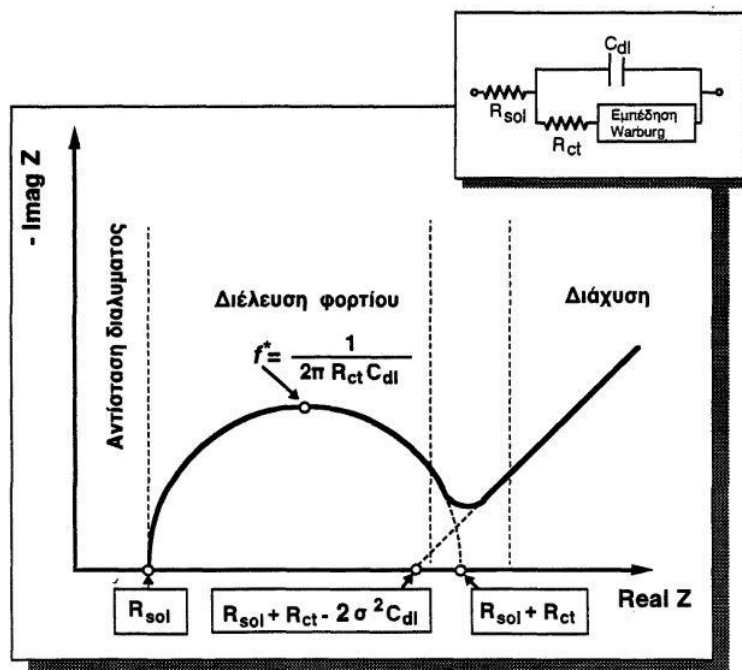
Εικόνα 12: Φαραντεϊκή εμπέδηση<sup>30</sup>

Ένα ακόμα χρήσιμο και σύνθηες κύκλωμα είναι το ισοδύναμο τύπου Randles, είναι ένας παράλληλος συνδυασμός, του ισοδύναμου πυκνωτή της διπλοσιβάδας, με την φαραντεϊκή εμπέδηση, που αναπαριστά τη Butler-Volmer μορφή αντίστασης στη μεταφορά φορτίου. Για την αναπαράσταση της συμπεριφοράς ενός μελετώμενου ηλεκτροδίου, με επικάλυψη μεμβράνης, χρησιμοποιείται το κύκλωμα αυτό σε σειρά με την αντίσταση του διαλύματος. Προκύπτει επομένως η αναπαράσταση:



Εικόνα 13: Τυπικό κύκλωμα ηλεκτροδίου με αγωγή μεμβράνη<sup>30</sup>

Ένα τυπικό διάγραμμα Nyquist, που προκύπτει από το φάσμα εμπέδησης του κυκλώματος αυτού, έχει την εξής μορφή:



Διάγραμμα 10: Διάγραμμα Nyquist τυπικού ισοδυναμού κυκλώματος ηλεκτροδίου με μεμβράνη<sup>30</sup>

Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούνται οι επιμέρους συμπεριφορές της μεμβράνης. Η αντίσταση του διαλύματος, απεικονίζεται ως μία οριζόντια ευθεία, έχοντας δηλαδή ωμική συμπεριφορά. Η χωρητική λειτουργία της μεμβράνης, γίνεται εμφανής στο ημικυκλικό τμήμα του διαγράμματος. Από την ακτίνα του ημικυκλικού τμήματος μπορούμε να προσδιορίσουμε την χωρητική δράση της μεμβράνης. Στο τμήμα της καμπύλης, όπου τελειώνει το ημικυκλικό σχήμα, εντοπίζεται η ωμική συμπεριφορά στην αντίσταση στην μεταφορά του φορτίου αθροιστικά με την αντίσταση του διαλύματος.

## Πειραματικό μέρος

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε τόσο η διαδικασία της σύνθεσης των μεμβρανών με στόχο την χρήση τους ως ηλεκτρόδια (βλ. Παράρτημα), όσο και ο χαρακτηρισμός τους με βάση βιβλιογραφικά καταγεγραμμένες μεθόδους.

## 6 Σκοπός

Η αφαλάτωση του νερού, όπως αναλύθηκε και παραπάνω αποτελεί μία από τις προτεραιότητες της παγκόσμιας ερευνητικής κοινότητας. Υπό αυτό το πρίσμα, έχει

διατυπωθεί η εναλλακτική μέθοδος αφαλάτωσης με ηλεκτροχημικές μεθόδους, αντί για τις θερμικές μεθόδους που είναι οι επικρατέστερες. Στα πλαίσια των ηλεκτροχημικών μεθόδων η ανάγκη για βελτίωση της ενεργειακής αποδοτικότητας οδήγησε στην ιδέα της αξιοποίησης της ιδιότητας ορισμένων υλικών να δεσμεύουν ιόντα σε χαμηλό δυναμικό. Ένα παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι και το PVA, το οποίο έχει επιπλέον και την ιδιότητα σχηματισμού μεμβράνης. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε ως αντικείμενο εξέτασης στη συγκεκριμένη εργασία η προσπάθεια αξιοποίησης των πολλά υποσχόμενων ιδιοτήτων του με παράλληλη αντιμετώπιση των βασικών ελαττωμάτων του.

Τα κύρια πλεονεκτήματα των μεμβρανών με βάση το PVA είναι η φιλικότητα προς το περιβάλλον, το μικρό ενεργειακό κόστος και το χαμηλό κόστος του υλικού. Ενώ, το κύριο μειονέκτημα της υδατοδιαλυτότητάς του αντιμετωπίστηκε με την δημιουργία σταυροδεσμών με το PMDA. Επιπλέον έρευνες απέδειξαν ότι νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα είχαν ελπιδοφόρα αποτελέσματα σε τέτοιου είδους εφαρμογές, επομένως εξετάστηκε η χρησιμοποίηση τους στις μεμβράνες που μελετήθηκαν.

Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των υλικών αυτών στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν είτε με ροή δίπλα από τις μεμβράνες (flow-by) είτε με ροή μέσα από τις μεμβράνες (flow-through) με 2,3 ή 4 ηλεκτρόδια. Τα δυναμικά στα οποία χρησιμοποιήθηκαν, ήταν τόσο θετικά όσο και αρνητικά, επομένως διερευνήθηκε η συμπεριφορά τους και ως δέκτες κατιόντων και ως δέκτες ανιόντων.

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός στις διατάξεις αυτές, έγινε με κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry-CV) και με φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS).

## 7 Όργανα-Αντιδραστήρια

### 7.1 Οργανολογία

- Ποτενσιοστάτης VersaStat 3, σε συνδυασμό με το λειτουργικό του λογισμικό VersaStudio και τα αντίστοιχα προγράμματα ανάγνωσης και επεξεργασίας των δεδομένων (CorrView για τα δεδομένα κυκλικής βολταμετρίας, δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και charge-discharge, ZView για τις μετρήσεις εμπέδησης).
- Πεχάμετρο-Αγωγιμόμετρο Hanna Instruments
- Ηλεκτρόδιο φύλλου Pt 2.5x2.5 cm (Alfa Aesar), ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο
- Μαγνητικός Αναδευτήρας, θερμαινόμενη πλάκα για την ανάδευση και θέρμανση των διαλυμάτων και ζυγός για την ζύγιση των αντιδρώντων και των μελετώμενων μεμβρανών

## 7.2 Αντιδραστήρια

- Φύλλο γραφίτη διάστασης  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$  ως υπόστρωμα των εξεταζόμενων μεμβρανών
- Διπλά απιονισμένο νερό, για την παρασκευή των διαλυμάτων  $\text{NaCl}$  διαφορετικής συγκέντρωσης
- Poly(Vinyl-Alcohol) (PVA) μοριακού βάρους 35000 και 125000  $\text{g/mol}$  ως βασικό υλικό της μήτρας της σύνθετης μεμβράνης
- Pyromellitic dianhydride (PMDA), ως συστατικό των συντιθέμενων μεμβρανών της εταιρείας Acros
- Polyethyleneimine (PEI), ως συστατικό ορισμένων μεμβρανών με στόχο την ενίσχυση της πρόσληψης κατιόντων. Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Aldrich Chemistry, σε διάλυμα 50%  $w/w$  με νερό
- Diallyl Dimethyl Ammonium Chloride (DMAAC), ως συστατικό ορισμένων μεμβρανών με στόχο την ενίσχυση της πρόσληψης ανιόντων.<sup>32</sup> Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Aldrich Chemistry, σε διάλυμα 65%  $w/w$  με νερό
- Νανοσωλήνες άνθρακα CNTs, ως εγκλείσματα στις μεμβράνες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν αναπτύχθηκαν με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) με τη μέθοδο αιωρούμενου καταλύτη. Συγκεκριμένα, έγινε χρήση μίγματος καμφοράς φερροκενίου για την ανάπτυξη των CNTs σε θερμοκρασία  $700^\circ\text{C}$  σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας ( $\text{Ar}$ ). Οι CNTs που παρελήφθησαν υπέστησαν θερμική κατεργασία στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί ο άμορφος άνθρακας. Για να ευνοηθεί η διασπορά των CNTs, ακολούθησε η τροποποίηση τους με χρήση μίγματος  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  για την προσθήκη καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.<sup>1</sup>
- Φύλλα οξειδίων του γραφενίου GO, ως εγκλείσματα στις μεμβράνες. Το οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε με χημική διεργασία, μέσω της οξειδωσης γραφίτη, με χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Το GO παραλήφθηκε υπό την μορφή υμενίου, λειοτριβήθηκε και μετά από κοσκίνιση, παραλήφθηκε το κλάσμα  $< 250 \mu\text{m}$  το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των σύνθετων μεμβρανών.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Οι νανοδομές άνθρακα CNTs, M4 GO, παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους που περιεγράφηκαν στο εργαστήριο R-Nanolab και παραχωρήθηκαν για τους σκοπούς της διπλωματικής αυτής.

- Σκόνη ενεργοποιημένου άνθρακα AC, ως εγκλείσματα στις μεμβράνες, από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- Χλωριούχο Νάτριο  $NaCl$ , υψηλής καθαρότητας για τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα (Sodium Chloride 99.9% Sigma-Aldrich).
- AC-HAS (Activated Carbon - High Surface Area), αποτελεί ένα ανθρακούχο εμπορικό υλικό με πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια και χρησιμοποιήθηκε για σκοπούς σύγκρισης.
- CNTs, τύπου M4. Αποτελούν οξειδωμένους CNTs, που οξειδώθηκαν με κατεργασία μικροκυμάτων.<sup>1</sup>

## 8 Σύνθεση ηλεκτροδίων

Κατά την διαδικασία της σύνθεσης, 3g PVA/PMDA μοριακού βάρους 35000  $g/mol$  και 125000  $g/mol$ , διαλυτοποιήθηκαν σε νερό μαζί με 0,6g PMDA, για την επίτευξη της δικτύωσης του πολυμερούς. Η διαδικασία της δικτύωσης κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου να εξασφαλιστεί η σταθερότητα της μεμβράνης στο υδατικό περιβάλλον.<sup>33</sup> Στην συνέχεια, υπό ήπια θέρμανση και ανάδευση αναμείχθηκαν, με το εκάστοτε ενισχυτικό που χρησιμοποιήθηκε. Ως ενισχυτικά μέσα, χρησιμοποιήθηκαν το πολυμερές πολυαιθυλεναμίνη (PEI), το χλωριούχο διμεθυλοδιαλλυλαμμώνιο (DMAAC), καθώς και οι ανθρακικές νανοδομές CNTs, GO και AC. Τα ενισχυτικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικούς συνδυασμούς και περιεκτικότητες για την παρασκευή των διαφορετικών μεμβρανών που μελετήθηκαν. Προκειμένου να γίνει ομοιόμορφη διασπορά των ανθρακικών παραγώγων, μετά την ζύγιση τους, προστέθηκαν στο υπό ανάδευση διάλυμα. Το τελικό αυτό μίγμα, παρέμεινε υπό ανάδευση και υπό ήπια θέρμανση για μερικά λεπτά.

Στην περίπτωση των μεμβρανών που προορίζονταν για τις μετρήσεις στην διάταξη του split cell, το μείγμα που προέκυψε, εγχύθηκε σε κυκλικό τριβλίο ακτίνας 9cm. Ενώ στην περίπτωση που στόχος ήταν η δημιουργία ηλεκτροδίων της μεμβράνης αυτής πάνω σε μεταλλική μήτρα, το διάλυμα εγχύθηκε πάνω στο κατεργασμένο μεταλλικό φύλλο σε κατάλληλο καλούπι συγκεκριμένης γεωμετρίας (τετραγωνικό 10x10 cm), προκειμένου να αποφευχθεί η διαφυγή του διαλύματος. Και στις δύο περιπτώσεις, προκειμένου να γίνει η εξάτμιση του διαλύτη, υπό ελεγχόμενες



συνθήκες και να στερεοποιηθεί επομένως η μεμβράνη, παρέμειναν σε πυριαντήριο σε θερμοκρασία 40°C για δύο ημέρες. Μετά το πέρας του διαστήματος παραμονής στο πυριαντήριο, στην περίπτωση του τριβλίου οι μεμβράνες απλώς αποκολλήθηκαν, ενώ στην περίπτωση της μεταλλικής μήτρας μετά την αφαίρεση του καλουπιού, το μεταλλικό φύλλο παρέμεινε προσκολλημένο στην μεμβράνη. Η μέθοδος που περιγράφηκε παραπάνω, είναι γνωστή στην διεθνή βιβλιογραφία ως χύτευση (casting).<sup>34</sup> Στην παρακάτω εικόνα 14, φαίνονται οι τελικές μορφές των μεμβρανών, στην περίπτωση, όπου η χύτευση έγινε στο τριβλίο.



Εικόνα 14: Μεμβράνες μετά την χύτευση σε τριβλίο.

Ως συλλέκτης ρεύματος, χρησιμοποιήθηκε είτε φύλλο γραφίτη, είτε φύλλο αλουμινίου. Στην περίπτωση του αλουμινίου, προκειμένου να δοθούν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στην επιφάνεια του και να γίνει πιο ομαλή και ομοιογενής απόθεση της μεμβράνης, υποβλήθηκε σε επιφανειακή κατεργασία (etching) (βλ. παράρτημα).<sup>35</sup> Κατά την διαδικασία αυτή, το φύλλο του αλουμινίου έγινε όσο το δυνατόν πιο επίπεδο, για να αποφευχθεί η ανομοιογενής απόθεση της μεμβράνης, και το σχήμα που του δόθηκε ήταν τετράγωνο 10x10cm. Το φύλλο αυτό υποβλήθηκε σε κατεργασία με οξύ και μετά από έκπλυση με αντίστοιχη κατεργασία με βάση. Στόχος της συγκεκριμένης κατεργασίας ήταν η απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών στην επιφάνεια του αλουμινίου. Το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας φαίνεται στην εικόνα 15:





*Εικόνα 15:Καλούπι χύτευσης του υλικού της μεμβράνης*

Οι μεμβράνες με τον συλλέκτη ρεύματος, που στην ηλεκτροχημική εφαρμογή θα χρησιμοποιούνταν ως άμεσα συνδεδεμένα ηλεκτρόδια, κόπηκαν σε μικρότερα κομμάτια επίσης τετραγωνικού σχήματος, με πλευρά  $2,5\text{cm}$ . Προκειμένου να προστατευτεί η μεταλλική μήτρα από πιθανή οξείδωση κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, έγινε στην πλευρά του γραφίτη επάλειψη μονωτικού υλικού (masking).<sup>36</sup> Το μονωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα μίγμα φυσικής ρητίνης και μελισσοκεριού, το οποίο προτιμήθηκε λόγω του χαμηλού σημείου τήξης του και της ταχείας σκλήρυνσης του μετά την επάλειψη και λόγω του χαμηλού του κόστους. Η τελική μορφή των ηλεκτροδίων απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα 15:



Εικόνα 16: Τελική μορφή ηλεκτροδίων για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.

Συνολικά για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις στις 3 διαφορετικές διατάξεις, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μεμβράνες:

- 1) PVA/PMDA DMDAAC AC: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,45g DMDAAC 0,06g AC σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 2) PVA/PMDA PEI AC: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,3g PEI 0,06g AC σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 3) PVA/PMDA DMDAAC CNTs: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,45g DMDAAC 1g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 4) PVA/PMDA 5CNTs: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 5g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100 ml νερού. Η μεμβράνη αυτή συντέθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.
- 5) PVA/PMDA PEI CNTs: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,3g PEI 1g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.

- 6) PVA/PMDA DMDAAC GO: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,45g DMDAAC 1g GO αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή συντέθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.
- 7) PVA/PMDA CNTs: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 1g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100 ml νερού. Η μεμβράνη αυτή συντέθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.
- 8) PVA/PMDA PEI GO: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,3g PEI 1g GO αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή συντέθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.
- 9) PVA/PMDA 125 DMDAAC CNTs: 3g PVA μοριακού βάρους  $125000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,45g DMDAAC 1g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 10) PVA/PMDA 125 PEI CNTs: 3g PVA μοριακού βάρους  $125000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,3g PEI 1g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 11) PVA/PMDA: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA σε 100 ml νερού. Η μεμβράνη αυτή συντέθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.
- 12) PVA/PMDA 1M4: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 0,3g PEI 1g CNTs τύπου M4, με την κατεργασία που αναφέρθηκε παραπάνω, αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 13) PVA/PMDA 125 CNTs: 3g PVA μοριακού βάρους  $125000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 1g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100 ml νερού. Η μεμβράνη αυτή συντέθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.

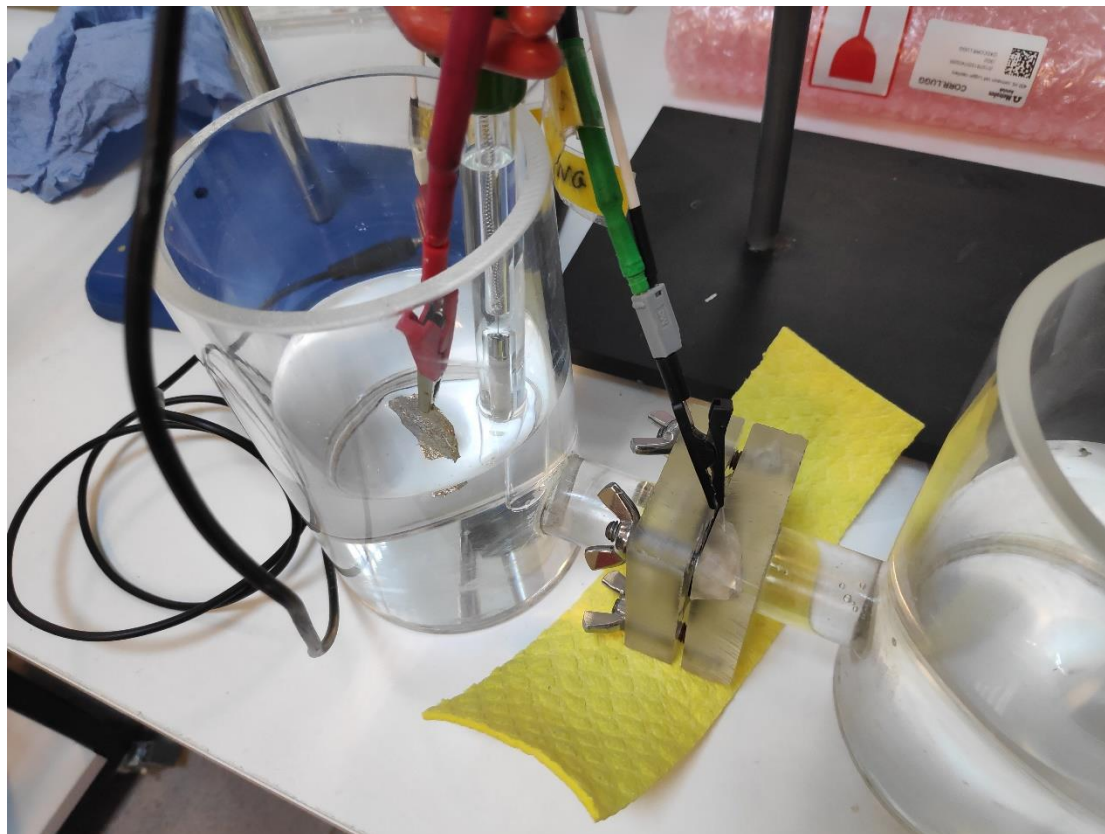
- 14) PVA/PMDA AC-HAS: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA με 0,06g AC-HAS σε 100ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 15) PVA/PMDA GO: 3g PVA μοριακού βάρους  $35000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA μαζί με 1g CNTs αναμειγμένα με μικρή ποσότητα ενεργού άνθρακα σε 100 ml νερού. Η μεμβράνη αυτή συντέθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.
- 16) PVA/PMDA 125: 3g PVA μοριακού βάρους  $125000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA σε 100 ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.
- 17) PVA/PMDA 125 AC PEI GO: 3g PVA μοριακού βάρους  $125000 \frac{g}{mol}$  με προσθήκη 0,6g PMDA, 0,06g AC, 0,3g PEI και 1g GO σε 100 ml νερού. Η μεμβράνη αυτή παραλήφθηκε έτοιμη από το εργαστήριο.

## 9 Χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων

Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τις ηλεκτροχημικές δοκιμές, μπορούν αρχικά να διαχωριστούν με βάση τον αριθμό των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκαν διεργασίες δύο, τριών και τεσσάρων ηλεκτροδίων. Τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αυτές ήταν, είτε εμβαπτισμένα ηλεκτρόδια αποτελούμενα από τα υλικά των μεμβρανών εντός διαλύματος συγκεκριμένης αλατότητας (flow-by), είτε διαχωρισμένο κελί με μεμβράνη στο σημείο σύνδεσης και διαλύματα διαφορετικής αλατότητας ανάντη και κατόντη του σημείου σύνδεσης (flow-through).

Οι ηλεκτροχημικές δοκιμές που εφαρμόστηκαν στις παραπάνω διατάξεις ήταν αυτές της κυκλικής βολταμετρίας και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης. Η μέτρηση της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης, προηγήθηκε της κυκλικής βολταμετρίας, λόγω της πλήρους μη καταστρεπτικότητας της μεθόδου. Για την διάταξη των τριών ηλεκτροδίων στο Split-cell η σύνδεση των ηλεκτροδίων έγινε με τον τρόπο που απεικονίζεται παρακάτω, στην εικόνα 17. Με την χρήση της διάταξης αυτής μελετάται η συμπεριφορά της μεμβράνης, όταν αυτή

βρίσκεται σε επαφή τόσο με πυκνό όσο και με αραιό διάλυμα αλατόνερου, με τρόπο ο οποίος είναι αντιπροσωπευτικός της διαδικασίας του χωρητικού απιονισμού.

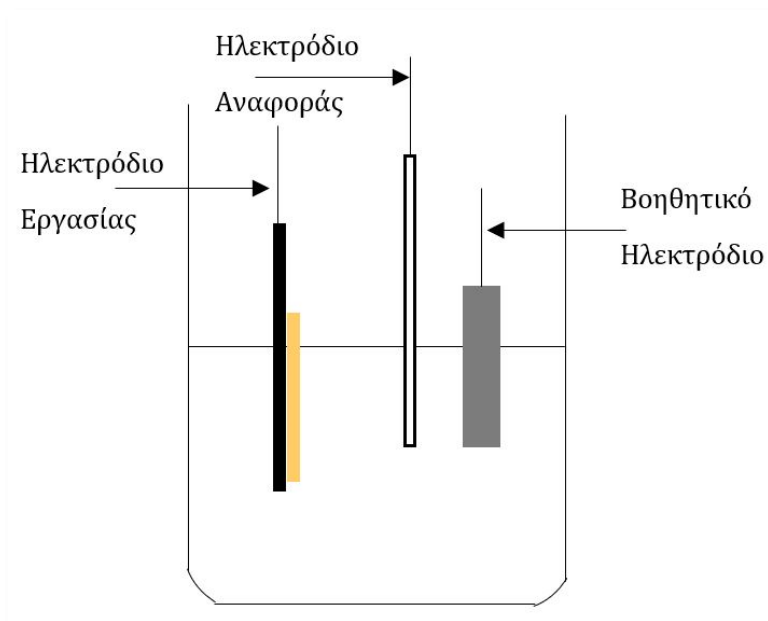


Εικόνα 17: Κελί 3 ηλεκτροδίων στο split cell: α) ηλεκτρόδιο εργασίας: ηλεκτρόδιο πλατίνας σε επαφή με τη μελετώμενη μεμβράνη, β) ηλεκτρόδιο αναφοράς: ηλεκτρόδιο καλομέλανος (στην μεριά του νερού υψηλής αλατότητας) και γ) βοηθητικό ηλεκτρόδιο: ηλεκτρόδιο πλατίνας.

Στη διάταξη αυτή παρατηρούνται το ηλεκτρόδιο εργασίας το οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα κομμάτι πλατίνας το οποίο βρίσκεται σε επαφή με την μεμβράνη που μελετάται στο σημείο σύνδεσης των δύο δοχείων, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο που βρίσκεται συνδεδεμένο με άλλο ένα κομμάτι πλατίνας στο δοχείο με το πυκνό διάλυμα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς που είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος.

Μια άλλη εκδοχή της διάταξης των τριών ηλεκτροδίων εφαρμόστηκε στις μετρήσεις flow-by του μονού κελιού, όπου η διάταξη ήταν όμοια απλά αντί για το δεύτερο κομμάτι πλατίνας, χρησιμοποιήθηκε το φύλλο του γραφίτη για την εξασφάλιση της αγωγιμότητας της μεμβράνης, με την μορφή σύνθετου ηλεκτροδίου που περιγράφηκε παραπάνω. Το ηλεκτρόδιο αυτό συνδέθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας ενώ ως βοηθητικό και ως αναφοράς ήταν αντίστοιχα και πάλι αυτό της πλατίνας και αυτό του καλομέλανα. Σχηματικά η διάταξη αυτή φαίνεται στην εικόνα 18. Η εφαρμογή της,

λόγω των αρχών λειτουργίας του ποτενσιοστάτη. αποσκοπεί στην μελέτη της διεπιφάνειας μεταξύ του γραφικού φύλλου και της μεμβράνης.



Εικόνα 18: Διάταξη 3 ηλεκτροδίων σε μονό κελί

Στην περίπτωση του κυκλώματος των δύο ηλεκτροδίων, τα ηλεκτρόδια του ποτενσιοστάτη συνδέονται με δύο από τα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν, είτε από το ίδιο είτε από διαφορετικό υλικό. Ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται τα ίδια τα ηλεκτρόδια, επομένως όπως φαίνεται παρακάτω, η διάταξη ανάγεται σε διάταξη 4 ηλεκτροδίων, όπου το ένα ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας και αναφοράς 1 και το άλλο ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και αναφοράς 2. Η διάταξη αυτή παρουσιάζεται στην εικόνα 19, ενώ η εφαρμογή της αποσκοπεί στην μελέτη της αλληλεπίδρασης δύο ηλεκτροδίων, ενώ λόγω της σύνδεσης του ποτενσιοστάτη εστιάζει στην μελέτη των μεμβρανών. Επιπλέον η μέθοδος αυτή θεωρήθηκε η πιο αντιπροσωπευτική καθώς και στις διεργασίες χωρητικού απιονισμού με μεμβράνες τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος, αποτελούνται από ηλεκτρόδια με μεμβρανική επικάλυψη.

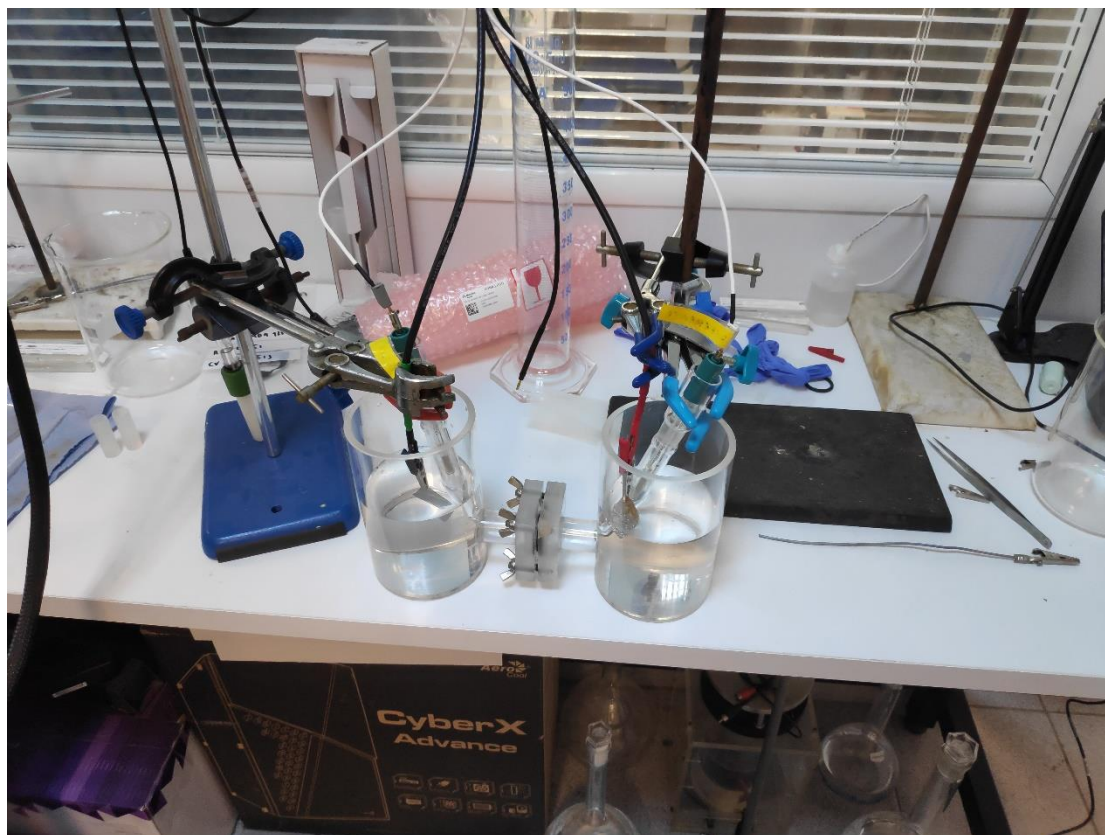


Εικόνα 19: Διάταξη 2 ηλεκτροδίων, όπου το ένα λειτουργεί ως εργασίας και αναφοράς 1 και το δεύτερο ως βοηθητικό και αναφοράς 2.

Η τρίτη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν με 4 ηλεκτρόδια. Οι διατάξεις των 4 ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκαν μόνο στο διαχωρισμένο κελί. Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόδιο εργασίας του ποτενσιοστάτη, συνδέθηκε με ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας στο δοχείο με το πυκνό διάλυμα  $NaCl$  (3.5% *wt.*), ενώ το βοηθητικό ηλεκτρόδιο συνδέθηκε με ένα άλλο ηλεκτρόδιο πλατίνας στο δοχείο του αραιού διαλύματος (1000ppm). Και τα δύο ηλεκτρόδια αναφοράς ήταν ηλεκτρόδια καλομέλανος, ενώ η



καλύτερη διαβροχή τους από το εκάστοτε διάλυμα εξασφαλίστηκε με την χρήση τριχοειδών σωλήνων.(βλ. παράρτημα)



Εικόνα 20: Διάταξη 4 ηλεκτροδίων με ηλεκτρόδια εργασίας και βοηθητικό να είναι δύο ηλεκτρόδια πλατίνας. Ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν δύο τριχοειδή ηλεκτρόδια καλομέλανας. Η μελετώμενη μεμβράνη τοποθετήθηκε στο σημείο σύνδεσης των δύο δοχείων.

Οι κύριες κατηγορίες ηλεκτροχημικών μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως προαναφέρθηκε, ήταν αυτές της κυκλικής βολταμμετρίας και αυτή της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης. Μετά από δοκιμές και βιβλιογραφική έρευνα η ρουτίνα που επιλέχθηκε για την κυκλική βολταμμετρία ήταν 4 μετρήσεις, 10 κύκλων η κάθε μία, με σταθερές ακραίες τιμές τάσης, αλλά με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Μεταξύ των μετρήσεων αυτών μεσολάβησαν 10 λεπτά ηρεμίας του συστήματος, υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Συγκεκριμένα, οι συνθήκες που επιλέχθηκαν, ήταν 4 κύκλοι με άκρα σάρωσης από  $E_{min} = -0.7V$  έως  $E_{max} = 0.7V$ . Οι 4 ταχύτητες σάρωσης που επιλέχθηκαν ήταν  $0.01mV/s$ ,  $0.05mV/s$ ,  $0.1mV/s$  και  $0.2mV/s$ .

Για τις μετρήσεις EIS, μετά από αντίστοιχη βιβλιογραφική αναζήτηση και δοκιμές επιλέχθηκαν οι εξής συνθήκες: Πλάτος ημιτονοειδούς εφαρμοζόμενης τάσης



$V_{amp} = 100mV$ , αρχική και μέγιστη συχνότητα εναλλασσόμενης τάσης  $f_{max} = 1MHz$ , τελική και ελάχιστη συχνότητα  $f_{min} = 10mHz$ .

## 9.1 Κυκλική βολταμμετρία

### 9.1.1 Κυκλική βολταμμετρία στη διάταξη των 2 ηλεκτροδίων

Στόχο της συγκεκριμένης σειράς μετρήσεων αποτέλεσε η εξαγωγή ενός συμπεράσματος για τις προοπτικές εφαρμογής της κάθε μεμβράνης σε διεργασίες χωρητικής αφαλάτωσης του νερού, καθώς και την επιρροή που έχει το κάθε ενισχυτικό μέσο σε αυτές. Οι κυκλικές μετρήσεις της μεθόδου αυτής, πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό διάλυμα  $NaCl$   $1000ppm$ . Τα ηλεκτρόδια συνδέθηκαν το ένα ως εργασίας και το άλλο ως βοηθητικό, ενώ οι υποδοχές των ηλεκτροδίων αναφοράς του ποτενσιοστάτη εφαρμόστηκαν στα ίδια τα μελετώμενα ηλεκτρόδια, επομένως λειτούργησαν τα ίδια και ως ηλεκτρόδια αναφοράς. Η διάταξη μπορεί δηλαδή να αναχθεί σε διάταξη 4 ηλεκτροδίων.

Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τα βολταμμογραφήματα των σύνθετων ηλεκτροδίων, που λήφθηκαν κατά τη διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω. Για κάθε εξεταζόμενο ζεύγος, απεικονίζονται και οι 4 μετρήσεις που λήφθηκαν κατά τις διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης που επιβλήθηκαν. Τα ζεύγη που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων, με την ίδια σειρά που παρατίθενται και τα βολταμμογραφήματά τους, ήταν τα εξής:

- 1) Δικτυωμένο πολυμερές PVA με PMDA και ενίσχυση με DMDAAC και AC σε συνδυασμό ηλεκτροδίου από δικτυωμένο πολυμερές PVA με PMDA και ενίσχυση με PEI και AC
- 2) PVA/PMDA με DMDAAC και προσθήκη 1% CNTs σε συνδυασμό με PVA/PMDA και προσθήκη 5% CNTs
- 3) PVA/PMDA με DMDAAC και προσθήκη 1% CNTs σε συνδυασμό με PVA/PMDA με PEI και προσθήκη 1% CNTs
- 4) PVA/PMDA με DMDAAC και προσθήκη GO σε συνδυασμό με PVA/PMDA και προσθήκη 5% CNTs
- 5) PVA/PMDA με DMDAAC και προσθήκη GO σε συνδυασμό με PVA/PMDA και προσθήκη 1% CNTs
- 6) PVA/PMDA με DMDAAC και προσθήκη GO σε συνδυασμό PVA/PMDA με PEI και προσθήκη GO

- 7) PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  με DMDAAC και προσθήκη 1%CNTs σε συνδυασμό με PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  με PEI και προσθήκη 1%CNTs
- 8) PVA/PMDA με προσθήκη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα 1M4 σε συνδυασμό με ίδιας σύστασης ηλεκτροδίου PVA/PMDA με προσθήκη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα 1M4
- 9) PVA/PMDA με προσθήκη 5%CNTs σε συνδυασμό με PVA/PMDA με PEI και προσθήκη GO
- 10) PVA/PMDA με προσθήκη 5%CNTs σε συνδυασμό με ίδιας σύστασης ηλεκτροδίου PVA/PMDA και προσθήκη 5%CNTs
- 11) PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  με προσθήκη 1%CNTs σε συνδυασμό με ίδιας σύστασης ηλεκτροδίου PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  και προσθήκη 1%CNTs
- 12) AC-HAS – AC-HAS
- 13) PVA/PMDA και προσθήκη GO σε συνδυασμό με PVA/PMDA και προσθήκη 1%CNTs
- 14) PVA/PMDA και προσθήκη GO σε συνδυασμό με PVA/PMDA με PEI και προσθήκη GO
- 15) Ηλεκτρόδια με μεμβράνες σκέτου PVA/PMDA

Στις παραπάνω ονομασίες στις περιπτώσεις όπου δεν αναφέρεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυτό είναι ίσο με  $35000\text{g/mol}$

Στις γραφικές παραστάσεις που λήφθηκαν για την διάταξη της εικόνας 17 (Διαγράμματα 11-40), παρατηρείται ότι κατά την σάρωση του δυναμικού σε κάθε κύκλο, από τα  $+0.7V$  έως τα  $-0.7V$ , σε σύγκριση πάντα με το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς, ότι το ρεύμα παρουσιάζει σταθερή μείωση. Ενώ αντίθετα στην ακόλουθη σάρωση από  $+0.7V$  έως τα  $-0.7V$ , αντίστοιχα παρατηρείται σταθερή αύξηση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Η παρατήρηση αυτή, γενικά, επαληθεύεται στις περιπτώσεις, όπου η μελετώμενη διεργασία είναι αντιστρεπτή. Στις δεδομένες συνθήκες, δεν είναι ορατή η συνεισφορά του οξειδίου από την οξείδωση του φύλλου γραφίτη, άρα προκύπτει και το συμπέρασμα ότι η διαδικασία αυτή δεν είναι καταστρεπτική για κανένα από τα δύο ηλεκτρόδια σε στους παραπάνω συνδυασμούς.. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις, με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης των δυναμικών, από  $0.01V/s$  σε  $0.05V/s$ , κατόπιν σε  $0.1V/s$  και τελικά στα  $0.2V/s$ , παρατηρείται αύξηση του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος, όταν η σάρωση

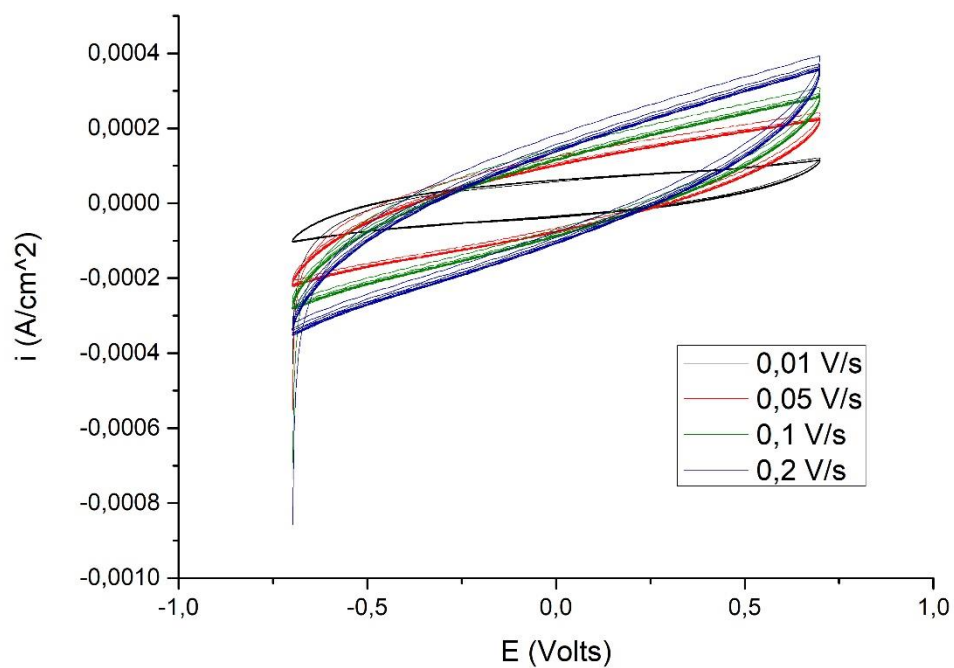
γίνεται προς τις θετικές και προς τις αρνητικές τιμές δυναμικού αντίστοιχα. Τέλος σε όλες τις περιπτώσεις, σε κάθε διαφορετική ταχύτητα σάρωσης μεταξύ των κύκλων μέτρησης δεν πραγματοποιείται κάποια σημαντική μεταβολή στις γραφικές τους παραστάσεις  $I = f(V)$ .

Στην συνέχεια, απομονώθηκε ο 10<sup>ος</sup> κύκλος από το βολταμμογράφημα κάθε ζεύγους, για κάθε διαφορετική ταχύτητα σάρωσης. Από το γράφημα αυτό, με την χρήση του λογισμικού Origin 9, υπολογίστηκε το επιφανειακό ολοκλήρωμα της γραφικής παράστασης. Η επιλογή του 10<sup>ου</sup> κύκλου έγινε, προκειμένου το σύστημα να έχει επέλθει πλήρως σε ισορροπία και ο υπολογισμός να εμπεριέχει όσο το δυνατόν λιγότερα σφάλματα, κάτι που είναι ορατό και στα βολταμμογραφήματα παρακάτω, όπου για κάθε ταχύτητα μετά από κάποιον αριθμό κύκλων, οι γραφικές παραστάσεις σχεδόν ταυτίζονται. Το επιφανειακό αυτό ολοκλήρωμα, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του φορτίου που αποθηκεύεται στην μεμβράνη κατά την χωρητική αυτή διεργασία, σύμφωνα με τον τύπο:

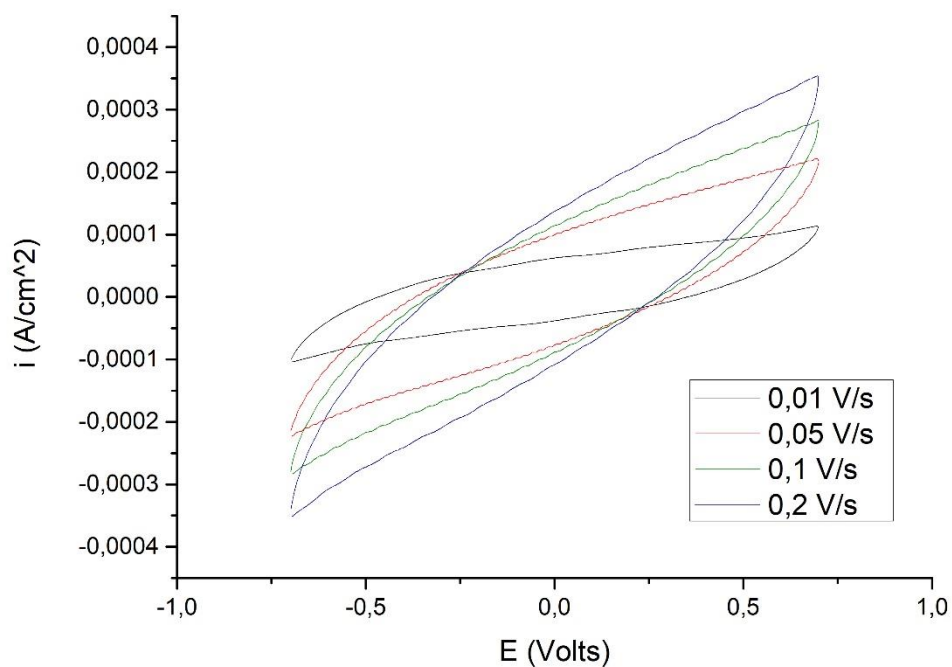
$$\text{φορτίο} = \text{επιφανειακό ολοκλήρωμα της } CV / (2 * \text{ταχύτητα σάρωσης}).$$

Από το φορτίο, μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα της μεμβράνης διαιρώντας το με εύρος του δυναμικού σάρωσης, το οποίο για τις συγκεκριμένες μετρήσεις είναι σε όλες τις περιπτώσεις 1.4V. Στην συνέχεια, με την διαίρεση της χωρητικότητας με την μάζα του ενεργού υλικού, δηλαδή με την μάζα της μελετώμενης μεμβράνης, εξάγεται η ειδική χωρητικότητα. Σε αυτή την σειρά μετρήσεων, όπου ο χαρακτηρισμός γίνεται σε διάταξη με δύο μελετώμενα ηλεκτρόδια, ως ενεργή μάζα υλικού, λαμβάνεται το άθροισμα των μαζών των δύο μεμβρανών.<sup>37</sup> Στην ζύγιση αυτή, η μεμβράνη διαχωρίζεται από το φύλλο του γραφίτη, ο οποίος θεωρείται ότι δεν συμβάλει στα χωρητικά φαινόμενα. Τέλος για την μετατροπή των μονάδων από μονάδες πυκνότητας ειδικής χωρητικότητας ( $\frac{F}{g \cdot cm^2}$ ), σε  $\frac{F}{g}$ , τα αποτελέσματα πολλαπλασιάστηκαν με το αθροιστικό εμβαδόν των δύο ηλεκτροδίων.

Στα διαγράμματα που λήφθηκαν στην παραπάνω διαδικασία, η συμπεριφορά των τιμών του ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό δεν χρήζουν στοχευμένης ανάλυσης, καθώς η συμπεριφορά του συστήματος στο επιβαλλόμενο δυναμικό, μελετάται διεξοδικά στην φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπεδησης.



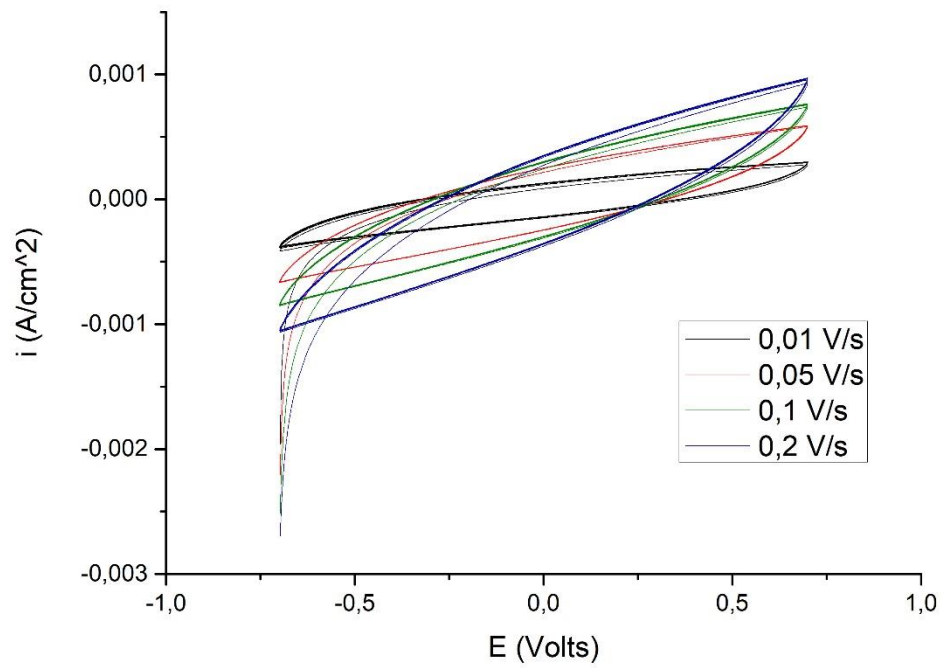
Διάγραμμα 11: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC AC - PVA/PMDA PEI AC



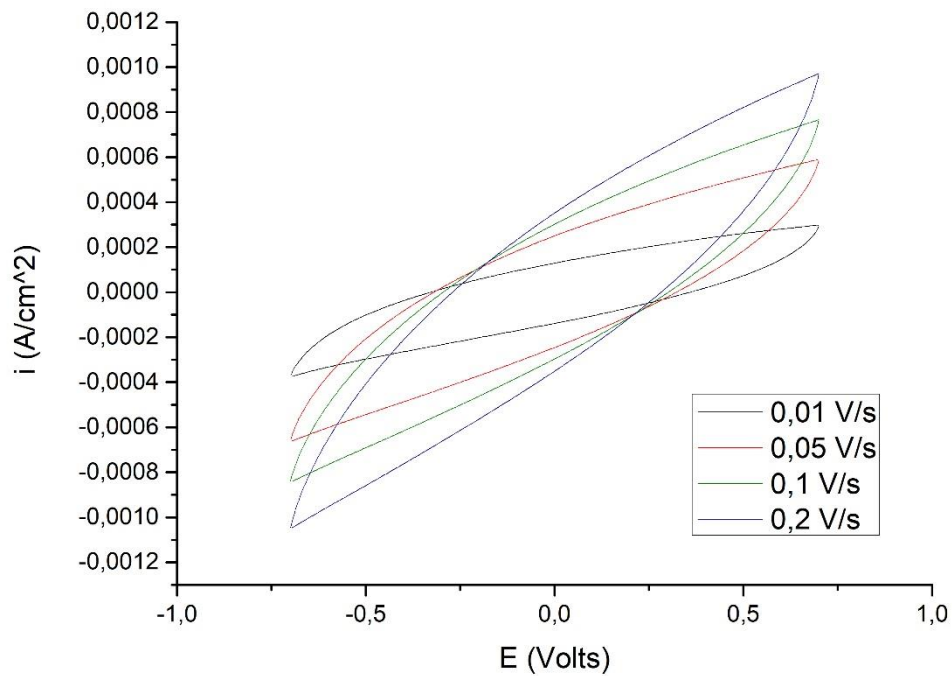
Διάγραμμα 12: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC AC - PVA/PMDA PEI AC

Στα Διαγράμματα 11 και 12, φαίνεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA DMDAAC AC - PVA/PMDA PEI AC στην κυκλική βολταμετρία. Για το ζεύγος αυτό, στις συνολικές γραφικές απεικονίσεις των μετρήσεων, παρατηρούνται αυξημένες τιμές του ρεύματος κατά τους πρώτους κύκλους. Η αύξηση αυτή, είναι περισσότερο εμφανής στις υψηλές ταχύτητες σάρωσης. Ωστόσο μετά από μερικούς κύκλους η τιμές του ρεύματος μειώνονται φτάνοντας σε ένα σημείο ισορροπίας, όπου επόμενοι κύκλοι, έχουν σχεδόν ταυτιζόμενες γραφικές παραστάσεις. Οι απαιτούμενοι κύκλοι για την επίτευξη της ισορροπίας είναι περισσότερο στις υψηλότερες ταχύτητες, καθώς και η αρχική απόκλιση σε αυτές είναι μεγαλύτερη. Σχετικά με τον ρυθμό αύξησης του ρεύματος κατά την αύξηση του δυναμικού, στην ίδια ταχύτητα, αυτός δεν εμφανίζει κάποια σημαντική μεταβολή με την αύξηση του αριθμού του κύκλου που διανύεται. Ωστόσο σημαντική αύξηση στον ρυθμό αυτόν, φαίνεται να προκαλεί η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης. Αντίστοιχες συμπεριφορές λόγω της συμμετρίας, παρατηρούνται και κατά την μείωση του δυναμικού, η οποία επιφέρει μείωση του ρεύματος. Οι μέγιστες τιμές του ρεύματος κυμαίνονται στα  $0.0001 A/cm^2$  για ταχύτητα  $0.01 V/s$  και φτάνει περίπου τα  $0.00035 A/cm^2$  για την μέγιστη ταχύτητα  $0.2 V/s$ . Στο διάγραμμα 12 οι καμπύλες έχουν κυματοειδείς γραμμές, διότι το ύψος των σφαλμάτων της μέτρησης δεν είναι αμελητέο σε σύγκριση με την ίδια την μέτρηση. Οι πιθανότερες αιτίες των σφαλμάτων είναι η κακή ηλεκτρική επαφή του αποδέκτη του ρεύματος, δηλαδή του γραφίτη, με την ίδια την μεμβράνη. Ένας εξίσου πιθανός λόγος δημιουργίας των σφαλμάτων αυτών, είναι η σταδιακή παραμόρφωση του σχήματος της επιφάνειας της συγκεκριμένης μεμβράνης, όσο βρίσκεται εντός του ηλεκτρολύτη. Με βάση τους  $10^{ου}$  κύκλους που φαίνονται στο διάγραμμα 12, υπολογίστηκε με την παραπάνω διαδικασία η ειδική χωρητικότητα του ζεύγους των μεμβρανών:

Ταχύτητα σάρωσης ( $V/s$ )	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα( $F \cdot g^{-1}$ )	$2.650 \cdot 10^{-1}$	$9.340 \cdot 10^{-2}$	$5.416 \cdot 10^{-2}$	$3,322 \cdot 10^{-2}$



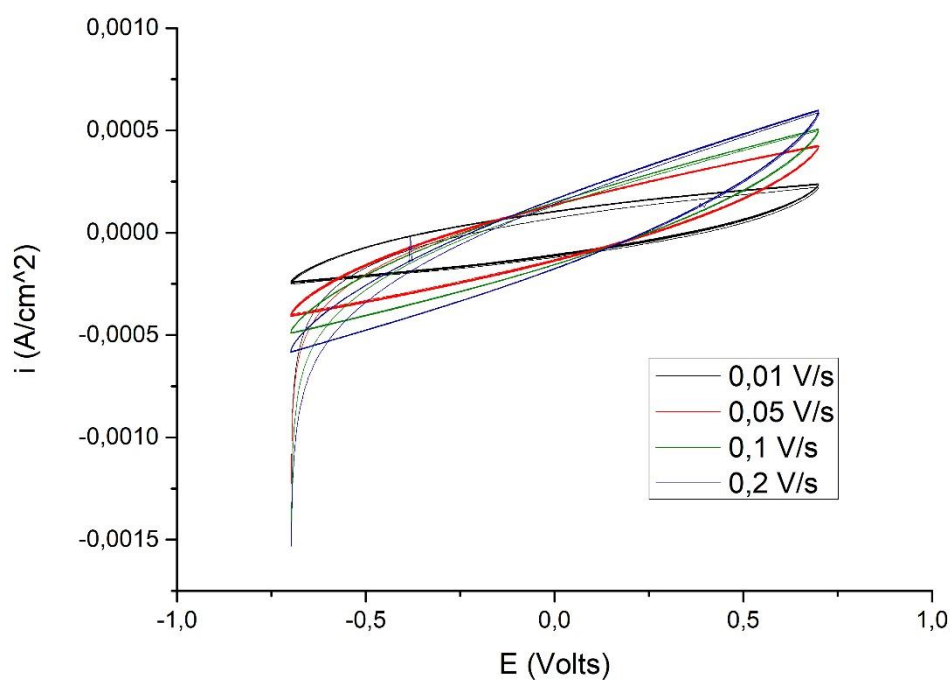
Διάγραμμα 13: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 5CNTs



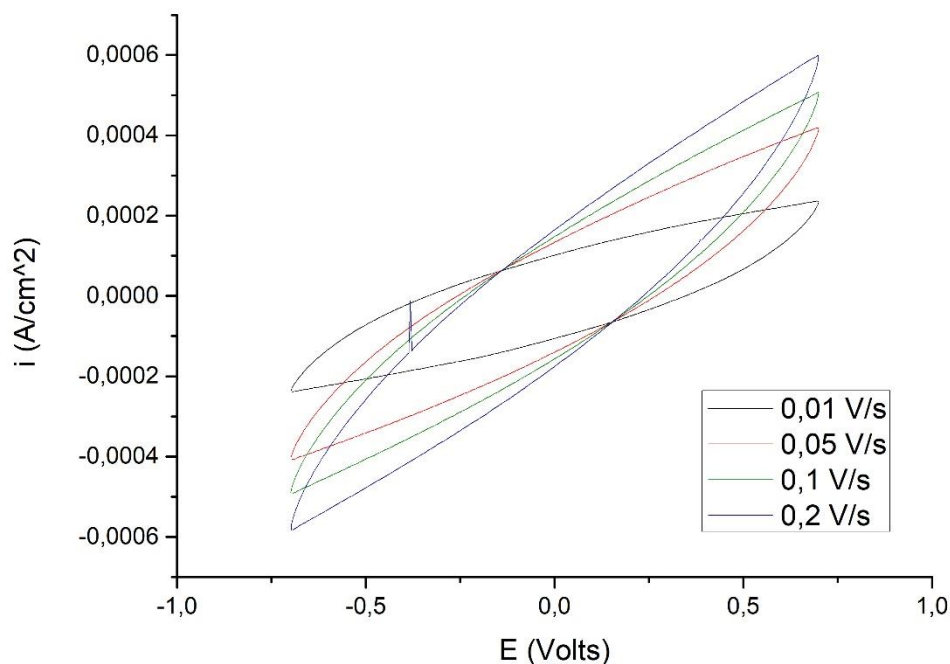
Διάγραμμα 14: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 5CNTs

Στα Διαγράμματα 13 και 14 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 5CNTs, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Στην συνολική αναπαράσταση των βολταμμογραφήματων, στο διάγραμμα 13, παρατηρείται χαμηλότερο ρεύμα κατά τους πρώτους κύκλους σε κάθε ταχύτητα σάρωσης. Ωστόσο σε αντίθεση με το προηγούμενο ζεύγος, η ισορροπία αποκαθίσταται άμεσα από τον 2<sup>ο</sup> κιάλας κύκλο. Το μέγεθος της απόκλισης του πρώτου κύκλου από τους υπολοίπους είναι αυξανόμενο, όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης. Στους επόμενους κύκλους υπάρχει σχεδόν πλήρης ταύτιση, έχοντας έτσι συνολικά μεγαλύτερη ομοιογένεια από το πρώτο ζεύγος. Οι κορυφές του ρεύματος κυμάνθηκαν σε υψηλότερες τιμές, από 0.0004 A/cm<sup>2</sup> στην μικρότερη ταχύτητα μέχρι 0.0011 A/cm<sup>2</sup> στην μεγαλύτερη. Σε αυτές τις τιμές ρεύματος η ύπαρξη σφαλμάτων είναι αμελητέα, καθώς δεν είναι διακριτός ο κυματισμός στα βολταμμογραφήματα. Από τους 10<sup>ο</sup>ς κύκλους που απεικονίζονται στο διάγραμμα 14, οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας που προέκυψαν, ήταν οι εξής:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα( $F \cdot g^{-1}$ )	$6.426 \cdot 10^{-1}$	$2.301 \cdot 10^{-1}$	$1.372 \cdot 10^{-1}$	$8.033 \cdot 10^{-2}$



Διάγραμμα 15: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC CNTs - PVA/PMDA PEI CNTs

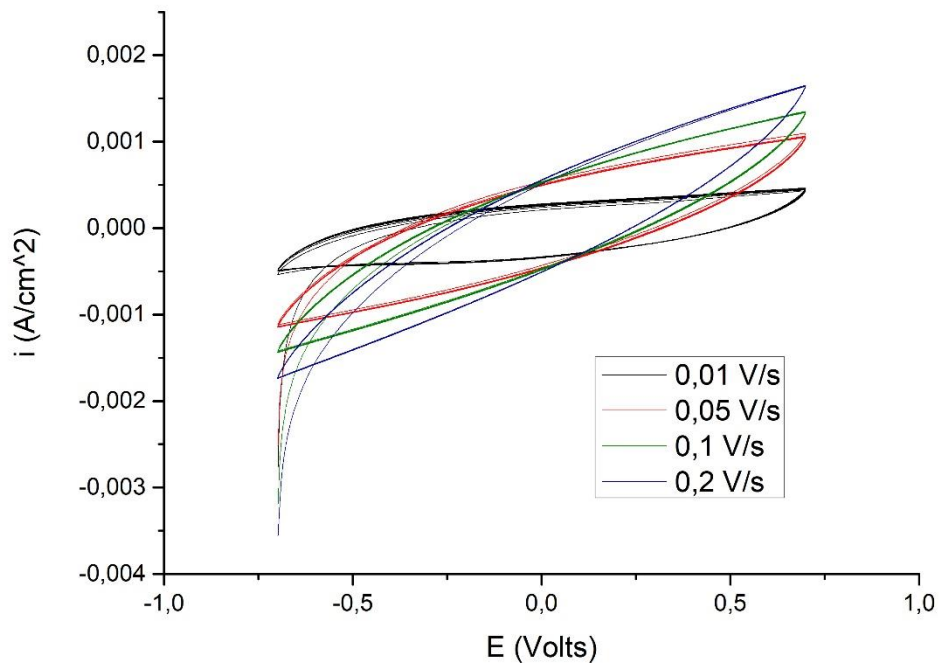


Διάγραμμα 16: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC CNTs -PVA/PMDA PEI CNTs

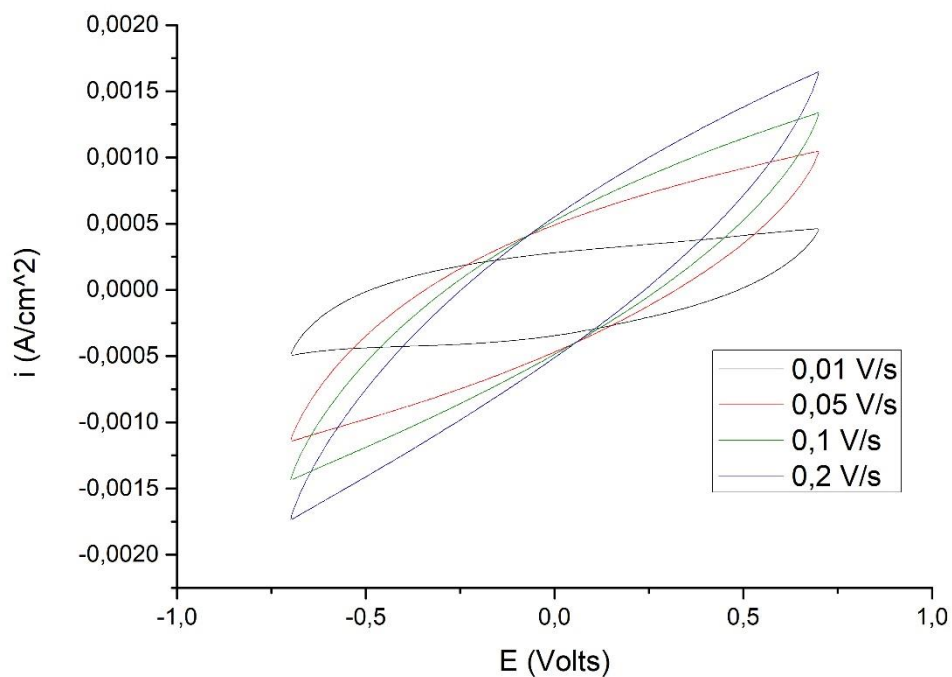
Στα Διαγράμματα 15 και 16 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA DMDAAC CNTs - PVA/PMDA PEI CNTs. Στην περίπτωση αυτή όπως και στην προηγούμενη, παρατηρείται ο πρώτος κύκλος να κυμαίνεται σε ελαφρώς χαμηλότερες τιμές ρεύματος σε σχέση με τους υπόλοιπους κύκλους. Η διαφορά αυτή ωστόσο είναι λιγότερο σημαντική σε σύγκριση με τις προηγούμενες περιπτώσεις, ενώ στις ενδιάμεσες ταχύτητες είναι σχεδόν αμελητέα. Το ζεύγος αυτό επομένως, χαρακτηρίζεται από μεγάλη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις της κυκλικής βολταμμετρίας. Στην μικρότερη ταχύτητα σάρωσης, το ρεύμα εμφανίζει μέγιστο περίπου στα  $0.00025 \text{ A/cm}^2$ , ενώ στην μεγαλύτερη, στα  $0.0006 \text{ A/cm}^2$ . Στο διάγραμμα 16, όπου απεικονίζονται οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι του ζεύγους αυτού, το σφάλμα της μέτρησης, δεν είναι διακριτό, ενώ οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας που υπολογίστηκαν με βάση τους κύκλους αυτούς ήταν:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	$4.995 \cdot 10^{-1}$	$1.322 \cdot 10^{-1}$	$7.313 \cdot 10^{-2}$	$4.101 \cdot 10^{-2}$





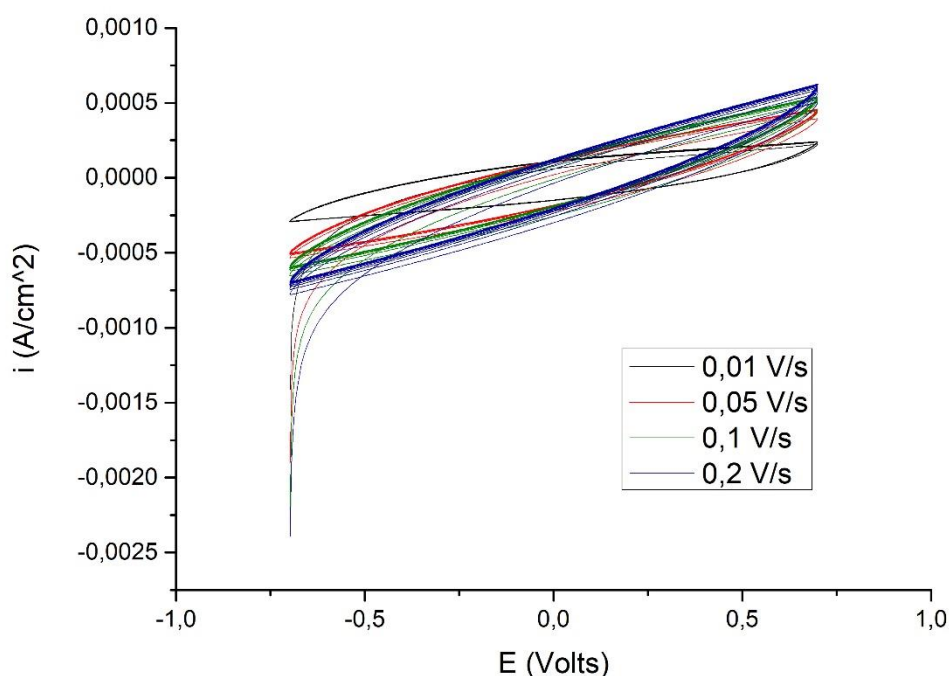
Διάγραμμα 17: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMAAC GO - PVA/PMDA 5CNTs



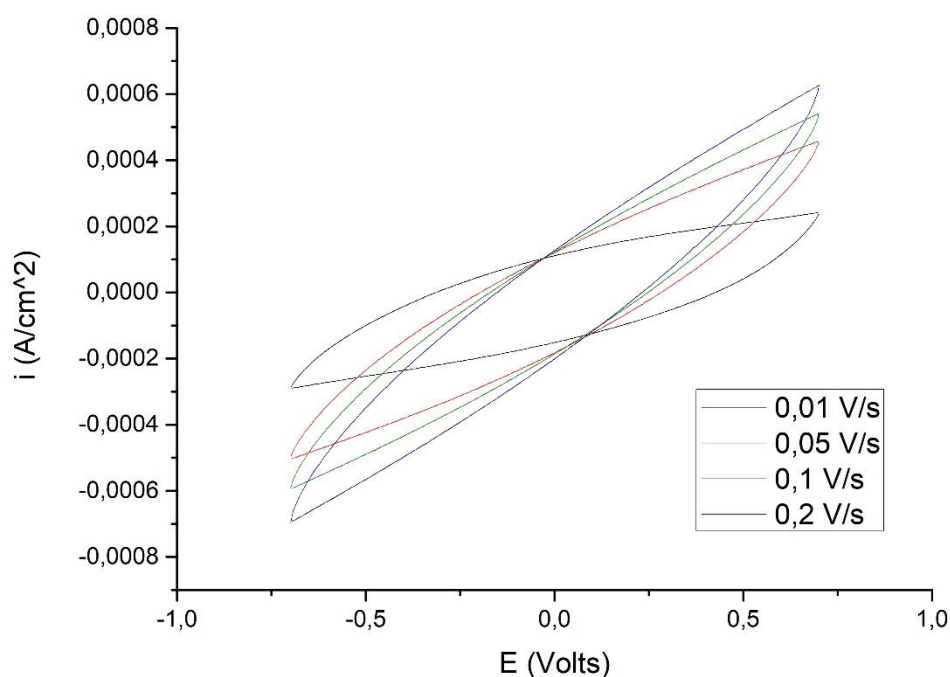
Διάγραμμα 18: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMAAC GO - PVA/PMDA 5CNTs

Στα Διαγράμματα 17 και 18 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA 5CNTs. Το συγκεκριμένο ζεύγος, χαρακτηρίζεται από την άμεση αποκατάσταση της ισορροπίας, από τον πρώτο κιάλας κύκλο, με τους 10 κύκλους του συνολικού γραφήματος σχεδόν να ταυτίζονται. Άρα, και αυτό το ζεύγος χαρακτηρίζεται από υψηλή επαναληψιμότητα. Οι τιμές του ρεύματος συνολικά, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αυτά, είναι αρκετά υψηλότερες συγκριτικά με τα προηγούμενα ζεύγη, που αναλύθηκαν. Η τιμή του για την μικρότερη ταχύτητα, ήταν  $0.0005 \text{ A/cm}^2$ , ενώ για την υψηλότερη  $0.00175 \text{ A/cm}^2$ . Επιπλέον, η γραφικές παραστάσεις εμφανίζονται συνολικά πιο ευρείες. Τέλος το σφάλμα θεωρείται αμελητέο καθώς δεν εμφανίζεται η κυματοειδής γραμμή στα βολταμμογραφήματα. Από τους  $10^{\text{ους}}$  κύκλους του διαγράμματος 8, υπολογίστηκαν:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	1.578	$4.748 \cdot 10^{-1}$	$2.488 \cdot 10^{-1}$	$1.314 \cdot 10^{-1}$



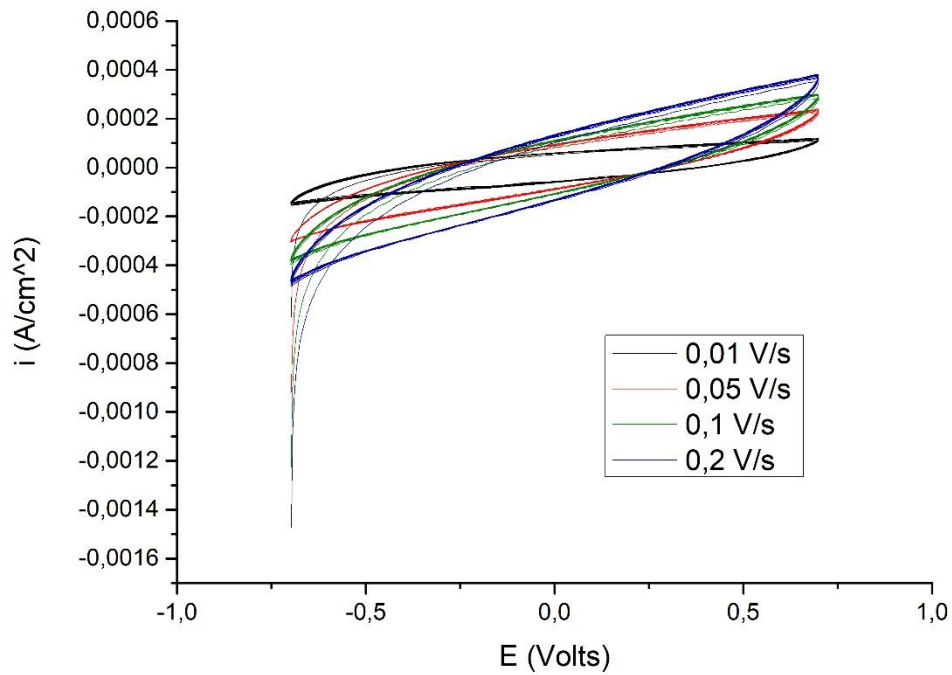
Διάγραμμα 19: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA CNTs



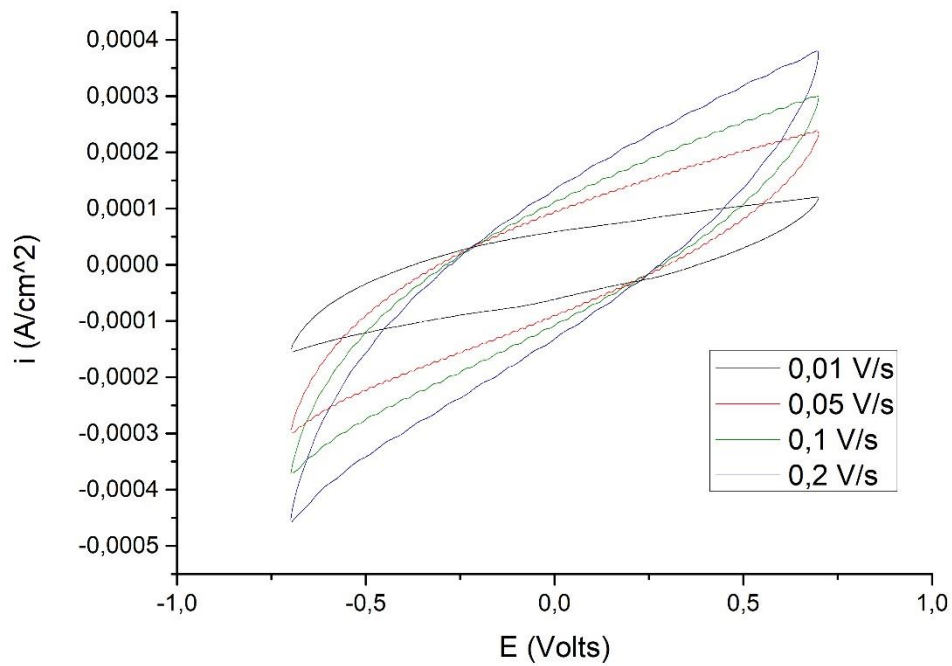
Διάγραμμα 20: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC GO -PVA/PMDA CNTs

Στα Διαγράμματα 19 και 20 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA CNTs. Το ζεύγος αυτό, χαρακτηρίζεται από την άμεση αποκατάσταση της ισορροπίας στην απόκριση της εφαρμογής δυναμικού, κατά την μικρότερη ταχύτητα σάρωσης. Στις μεγαλύτερες ταχύτητες, η ισορροπία αυτή δεν αποκαθίσταται άμεσα, αλλά μετά το πέρας μερικών κύκλων. Στους πρώτους κύκλους οι τιμές του ρεύματος, κυμαίνονται σε ελαφρώς χαμηλότερες τιμές από εκείνες στις οποίες συγκλίνουν οι τελευταίοι κύκλοι. Μια ακόμα παρατήρηση που προκύπτει από τα δύο αυτά διαγράμματα, είναι η μικρή αύξηση του ρεύματος, κατά την αλλαγή της ταχύτητας σάρωσης από 0.05 V/s σε 0.1V/s και κατόπιν σε 0.2V/s, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αυξήσεις των υπολοίπων ζευγών. Οι μέγιστες τιμές του ρεύματος από ταχύτητα σε ταχύτητα, ήταν χαμηλές σχετικά με την πλειοψηφία των μεμβρανών, 0.0003 A/cm<sup>2</sup> για την μικρότερη και 0.0007 A/cm<sup>2</sup> για την μεγαλύτερη. Στα παραπάνω διαγράμματα, δεν εντοπίζεται η ύπαρξη σημαντικού σφάλματος. Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας που προέκυψαν ήταν:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα( $F \cdot g^{-1}$ )	$6.422 \cdot 10^{-1}$	$1.476 \cdot 10^{-1}$	$7.655 \cdot 10^{-2}$	$4.189 \cdot 10^{-2}$



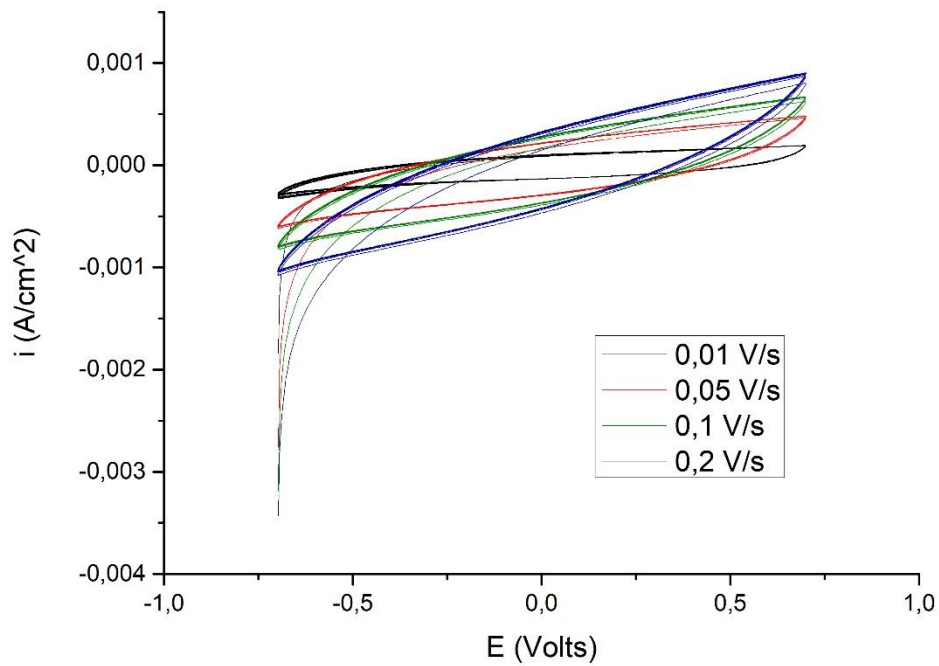
Διάγραμμα 21:10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA PEI GO



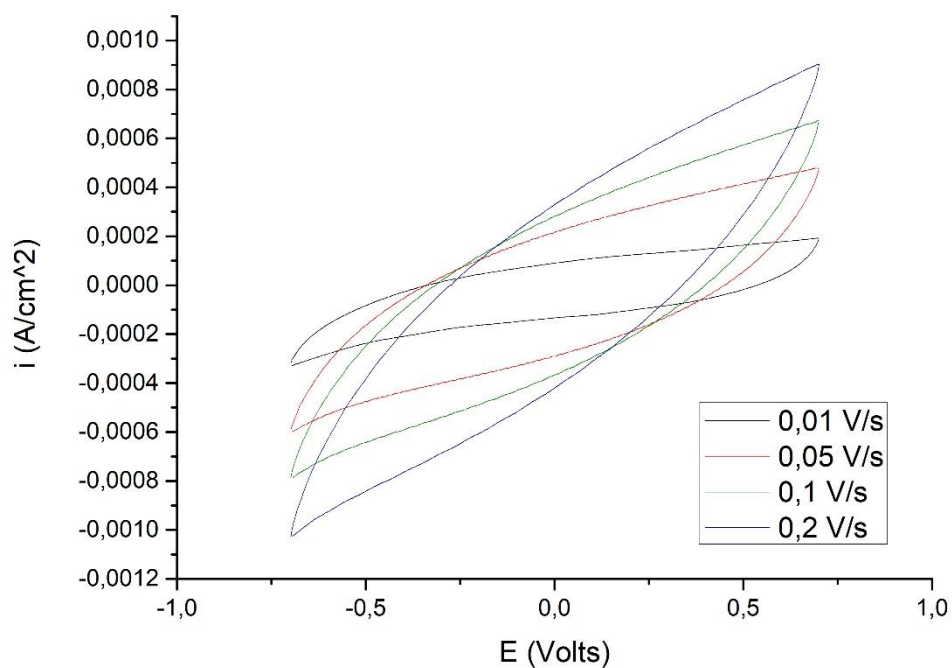
Διάγραμμα 22: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA PEI GO

Στα Διαγράμματα 21 και 22 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA PEI GO στη μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Στην μέτρηση αυτή, παρατηρήθηκαν ορισμένες διαφορές σε σχέση με την προηγούμενη μέτρηση του ίδιου ζεύγους ηλεκτροδίων. Αρχικά, παρατηρείται μια μικρή απόκλιση μεταξύ των αρνητικών και των θετικών τιμών ρεύματος, καθώς οι απόλυτες τιμές των αρνητικών μεγίστων είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες θετικές. Η αλλοίωση αυτή της συμμετρίας, ακολουθείται από την εμφάνιση καμπής πριν από τις αρνητικές κορυφές, η οποία είναι κυρίως ορατή στους μεγαλύτερους ρυθμούς μεταβολής του δυναμικού. Στα βολταμμογραφήματα των μεγαλύτερων ρυθμών, παρατηρείται και χαμηλότερο ρεύμα κατά τον πρώτο κύκλο, που όμως αποκαθίσταται άμεσα. Επιπλέον, κατά την δεύτερη μέτρηση του ζεύγους αυτού, οι τιμές του ρεύματος ήταν σημαντικά υψηλότερες με  $0.00015 A/cm^2$  να είναι η απόλυτη τιμή της αρνητικής κορυφής και  $0.0001 A/cm^2$  η θετική κορυφή στην μικρότερη ταχύτητα, ενώ  $0.00045 A/cm^2$  και  $0.0004 A/cm^2$ , ήταν οι αντίστοιχες τιμές για την μεγαλύτερη ταχύτητα. Στα βολταμμογραφήματα του ζεύγους αυτού, γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη σφάλματος στην μέτρηση, με εντονότερο να είναι στους μεγαλύτερους κυρίως ρυθμούς σάρωσης.

Ταχύτητα σάρωσης ( $V/s$ )	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	$4.126 \cdot 10^{-1}$	$1.278 \cdot 10^{-1}$	$7.550 \cdot 10^{-2}$	$4.614 \cdot 10^{-2}$



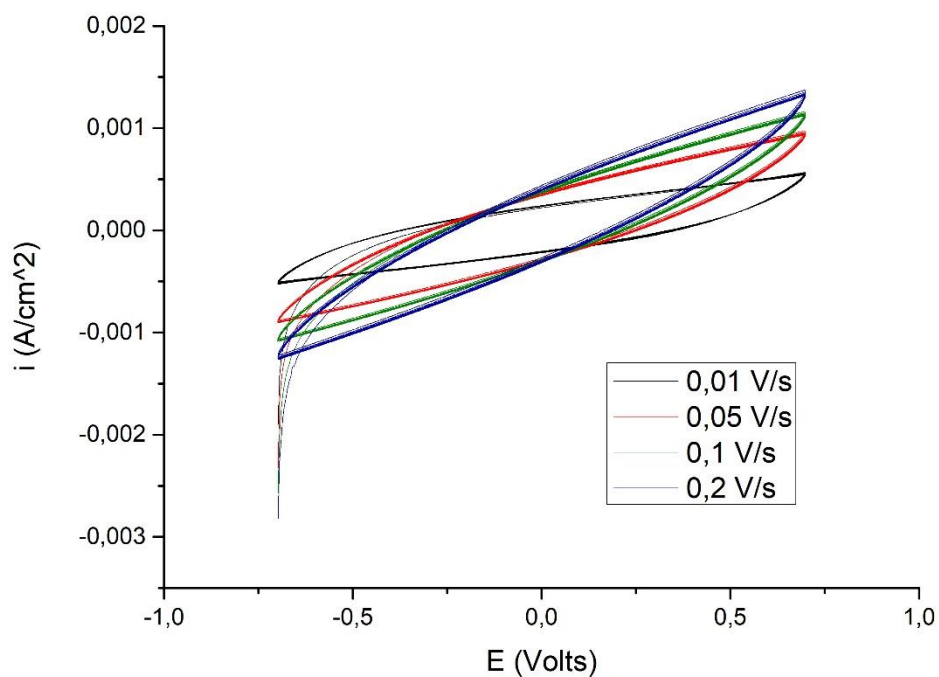
Διάγραμμα 23: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 125 DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 125 PEI CNTs



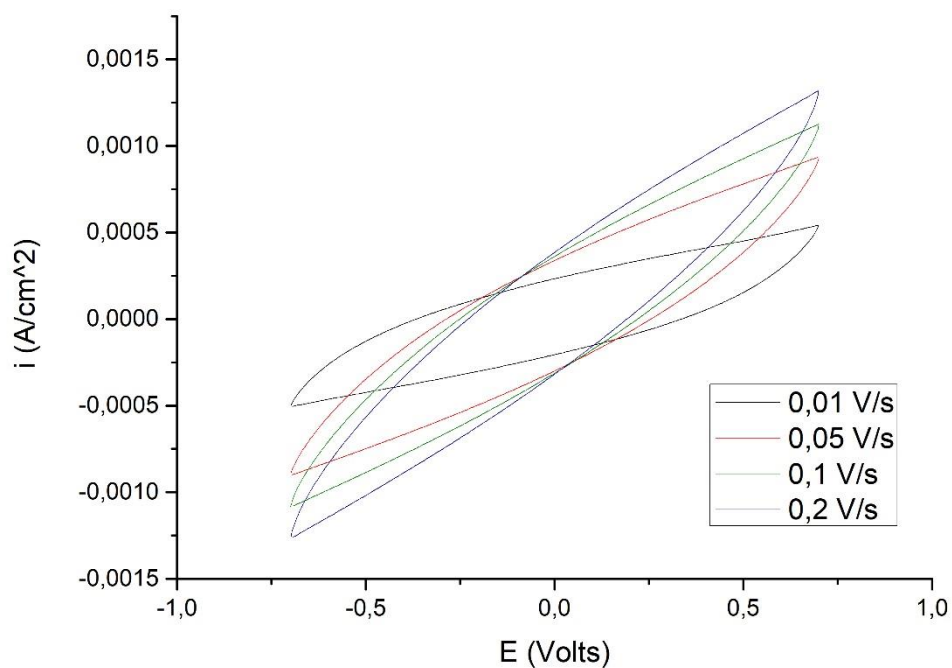
Διάγραμμα 24: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 125 DMDAAC CNTs -PVA/PMDA 125 PEI CNTs

Στα Διαγράμματα 23 και 24 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA 125 DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 125 PEI CNTs, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Και στην μέτρηση αυτή, παρατηρήθηκε μικρότερο ρεύμα κατά τους πρώτους 1-2 κύκλους σε κάθε ταχύτητα, το οποίο στην συνέχεια αυξάνεται και διατηρείται σε σταθερά επίπεδα. Επιπλέον, στα διαγράμματα αυτά, έχουμε απόκλιση από την συμμετρία στις καμπύλες, καθώς το τμήμα τους στις αρνητικές τιμές ρεύματος είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο θετικό. Αυτό, πιθανώς να οφείλεται στην αναγωγή στο ηλεκτρόδιο που λειτουργεί ως κάθοδος, η οποία ευνοείται περισσότερο στις συγκεκριμένες συνθήκες. Το φαινόμενο αυτό γίνεται σαφέστερα αντιληπτό στις μικρές ταχύτητες σάρωσης. Για τον λόγο αυτόν, και οι αρνητικές κορυφές είναι πιο έντονες από τις αντίστοιχες θετικές. Συγκεκριμένα, στα 0.01 V/s η αρνητική κορυφή εντοπίζεται στα  $-0.0003 A/cm^2$ , ενώ η θετική στα  $0.0002 A/cm^2$ , σε ταχύτητα ίση με 0.2 V/s οι αντίστοιχες κορυφές βρίσκονται στα  $-0.0011 A/cm^2$  και στα  $0.0009 A/cm^2$ . Η ύπαρξη επιλήψιμου πειραματικού σφάλματος, διαπιστώνεται μόνο στα βολταμμογραφήματα της μεγαλύτερης ταχύτητας σάρωσης. Από τα εμβαδά των καμπυλών του διαγράμματος 24, υπολογίστηκαν οι ειδικές χωρητικότητες για το ζεύγος:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα( $F \cdot g^{-1}$ )	$3.287 \cdot 10^{-1}$	$1.386 \cdot 10^{-1}$	$8.664 \cdot 10^{-2}$	$4.978 \cdot 10^{-2}$



Διάγραμμα 25: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 1M4 - PVA/PMDA 1M4

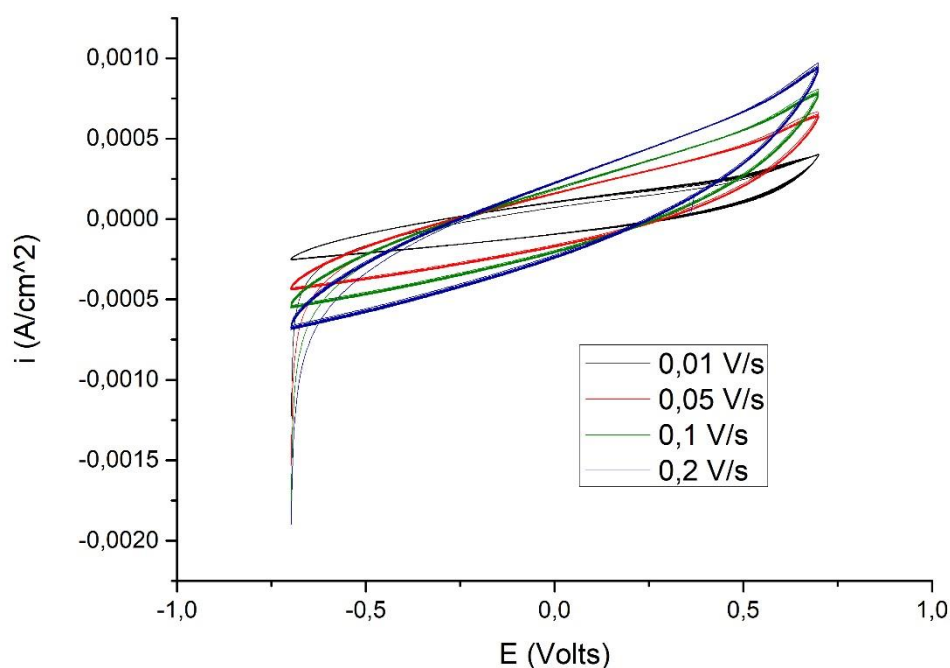


Διάγραμμα 26: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 1M4 -PVA/PMDA 1M4

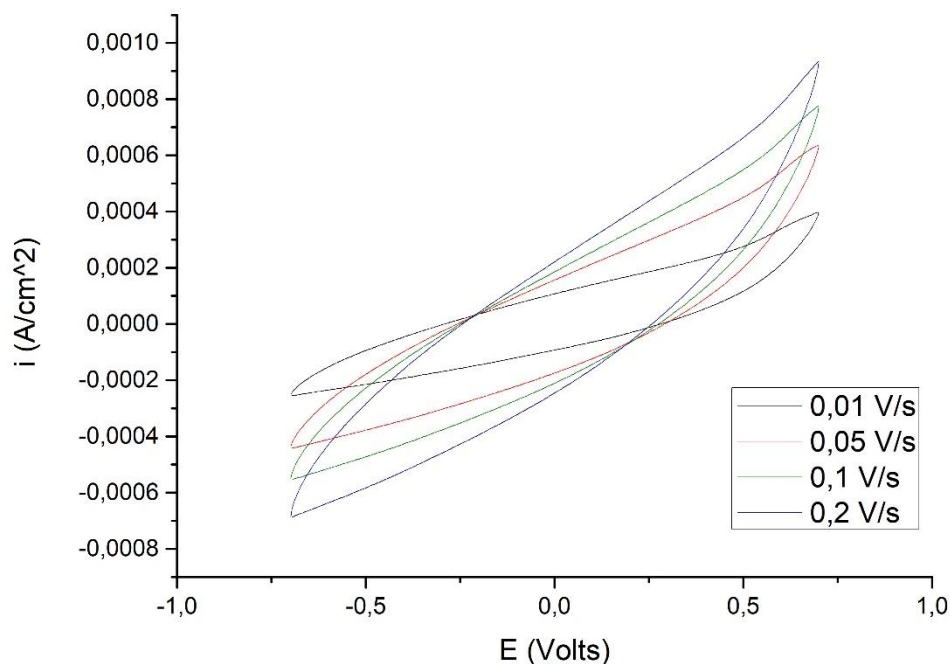


Στα Διαγράμματα 25 και 26 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA 1M4 - PVA/PMDA 1M4 στην μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Παρατηρήθηκε, στα διαγράμματα αυτά, ότι σε αντίθεση με τις περισσότερες μεμβράνες οι πρώτοι κύκλοι κάθε ταχύτητας, εμφάνισαν υψηλότερες τιμές ρεύματος σε σύγκριση με τους επόμενους κύκλους, που συνέκλιναν σε χαμηλότερες τιμές. Η κορυφή λόγω της οξειδωσης παρουσίασε συμμετρία σε σχέση με την κορυφή της αναγωγής, ενώ οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος για αυτές ήταν στα  $0.0005 \text{ A/cm}^2$  για την μικρότερη ταχύτητα και στα  $0.00125 \text{ A/cm}^2$  για την μεγαλύτερη. Στην περίπτωση αυτή, δεν έχουμε ορατή επίδραση σφάλματος στα διαγράμματα. Οι τιμές των ειδικών χωρητικοτήτων που υπολογίστηκαν από τους κύκλους του διαγράμματος 26, ήταν:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα( $F \cdot g^{-1}$ )	1.314	$3.838 \cdot 10^{-1}$	$1.937 \cdot 10^{-1}$	$1.026 \cdot 10^{-1}$



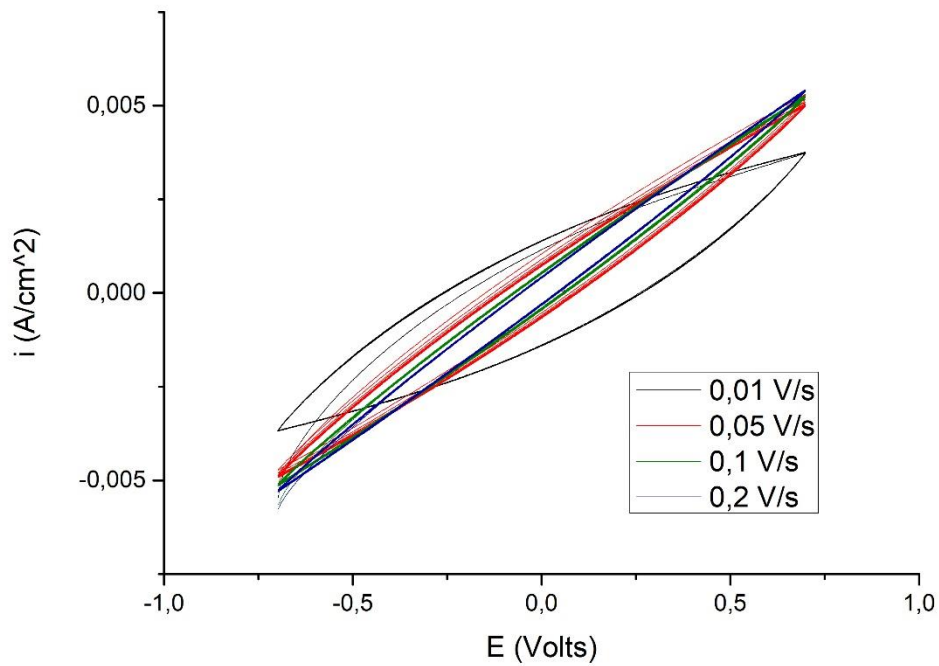
Διάγραμμα 27: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA PEI GO



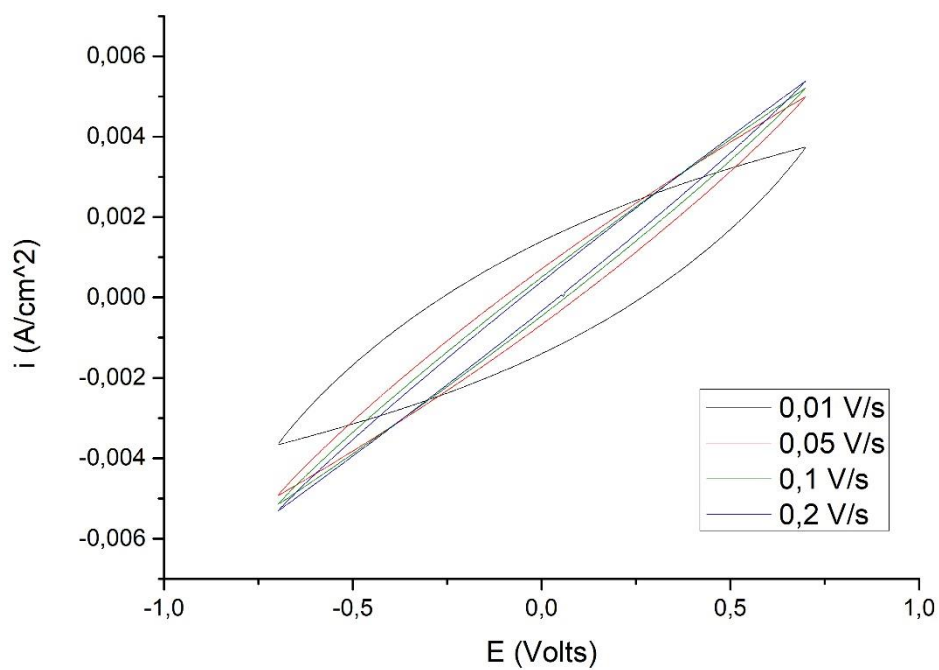
Διάγραμμα 28: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 5CNTs -PVA/PMDA PEI GO

Στα Διαγράμματα 27 και 28 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA PEI GO στην κυκλική βολταμμετρία. Στα διαγράμματα αυτά, πριν από την οξειδωτική κορυφή εμφανίζεται μία καμπή που προκαλεί αύξηση του ρυθμού αύξησης του ρεύματος. Το φαινόμενο αυτό, είναι εντονότερο στις μεγαλύτερες ταχύτητες σάρωσης. Η καμπή αυτή δεν εμφανίζεται στην αναγωγική κορυφή, όπου η μείωση του ρεύματος είναι ομαλότερη. Σχετικά με τις δύο αυτές κορυφές, η οξειδωτική εμφανίζεται να είναι εντονότερη από την αναγωγική, με τις τιμές της να είναι στα  $0.0004 \text{ A/cm}^2$  για την μικρότερη ταχύτητα και στα  $0.0009 \text{ A/cm}^2$  με τις αντίστοιχες τιμές για την αναγωγική να είναι στα  $-0.00025 \text{ A/cm}^2$  και στα  $-0.0007 \text{ A/cm}^2$ . Η ισορροπία στις τιμές του ρεύματος, αποκαταστάθηκε άμεσα με εξαίρεση τον πρώτο κύκλο που εμφάνισε ελαφρώς υψηλότερες τιμές. Ούτε στα βολταμμογραφήματα αυτού του ζεύγους παρατηρήθηκαν κυματοειδείς γραμμές λόγω των σφαλμάτων. Οι ειδικές χωρητικότητες, υπολογίστηκαν ως:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	$4.031 \cdot 10^{-1}$	$1.317 \cdot 10^{-1}$	$7.794 \cdot 10^{-2}$	$4.594 \cdot 10^{-2}$



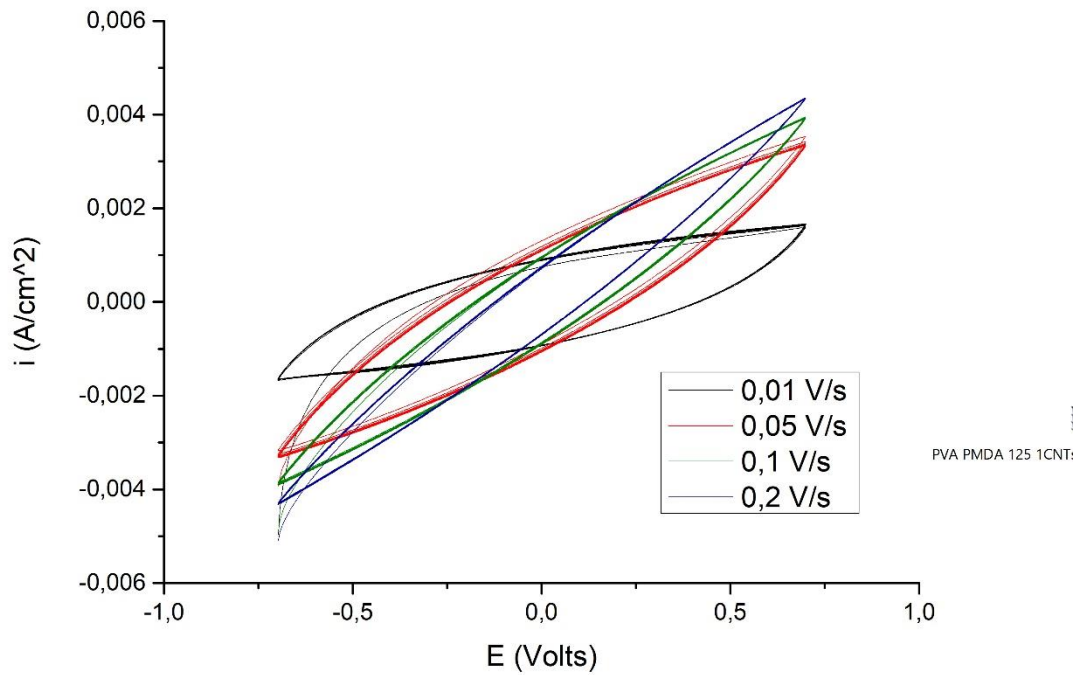
Διάγραμμα 29: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA 5CNTs



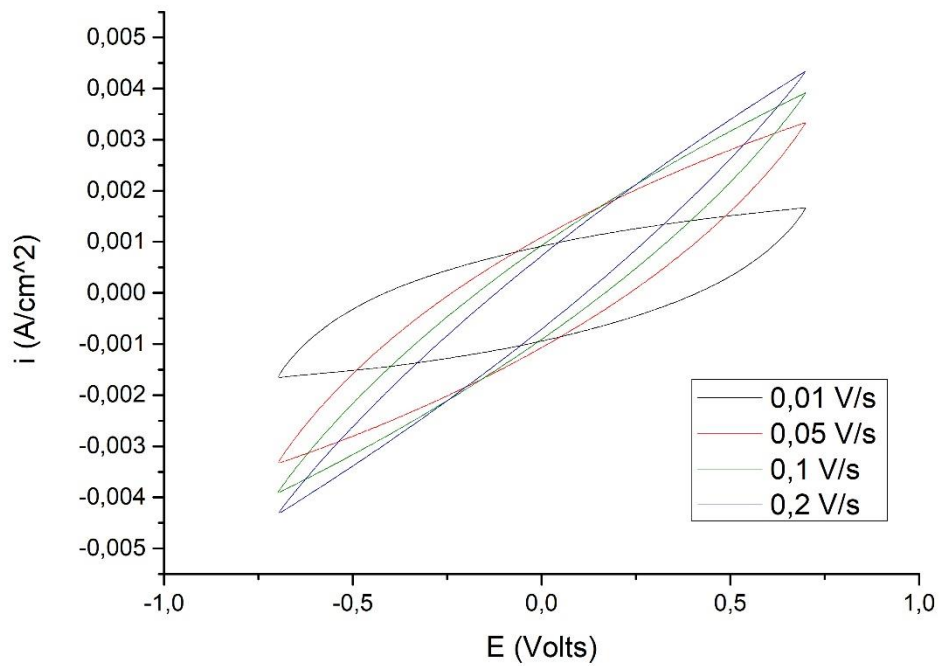
Διάγραμμα 30: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA 5CNTs

Στα Διαγράμματα 29 και 30 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA 5CNTs στην κυκλική βολταμετρία. Στα δύο αυτά διαγράμματα, σε σύγκριση και με τα υπόλοιπα, παρατηρήθηκε πολύ μικρή διαφοροποίηση μεταξύ των βολταμογραφημάτων για τις ταχύτητες 0.05 V/s, 0.1 V/s και 0.2 V/s. Αντίθετα τα 3 αυτά γραφήματα, των 3 αυτών ταχυτήτων σάρωσης, διέφεραν σημαντικά από το αντίστοιχο για τα 0.01 V/s, το οποίο εμφάνισε σημαντικά πιο ευρεία καμπύλη, σε σχέση με τις 3 επόμενες που ήταν στενότερες, με τις ανοδικές και τις καθοδικές σαρώσεις τους να είναι σχεδόν γραμμικές. Οι κορυφές των ρευμάτων ήταν σχετικά υψηλές. Στην μικρότερη ταχύτητα, ήταν στα 0.0035 A/cm<sup>2</sup> ενώ για την μεγαλύτερη ταχύτητα στα 0.0055 A/cm<sup>2</sup>, η οποία ήταν σχεδόν ταυτιζόμενη με των δύο ενδιάμεσων ταχυτήτων. Σχετικά με την ύπαρξη σφαλμάτων κατά την συγκεκριμένη μέτρηση, αυτά δεν φαίνεται να αλλοιώνουν τις γραφικές παραστάσεις, επομένως δεν θεωρούνται σημαντικά. Οι ειδικές χωρητικότητες για το σύστημα αυτό αναφέρονται παρακάτω:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα( $F \cdot g^{-1}$ )	3.305	$3.251 \cdot 10^{-1}$	$1.119 \cdot 10^{-1}$	$4.248 \cdot 10^{-2}$



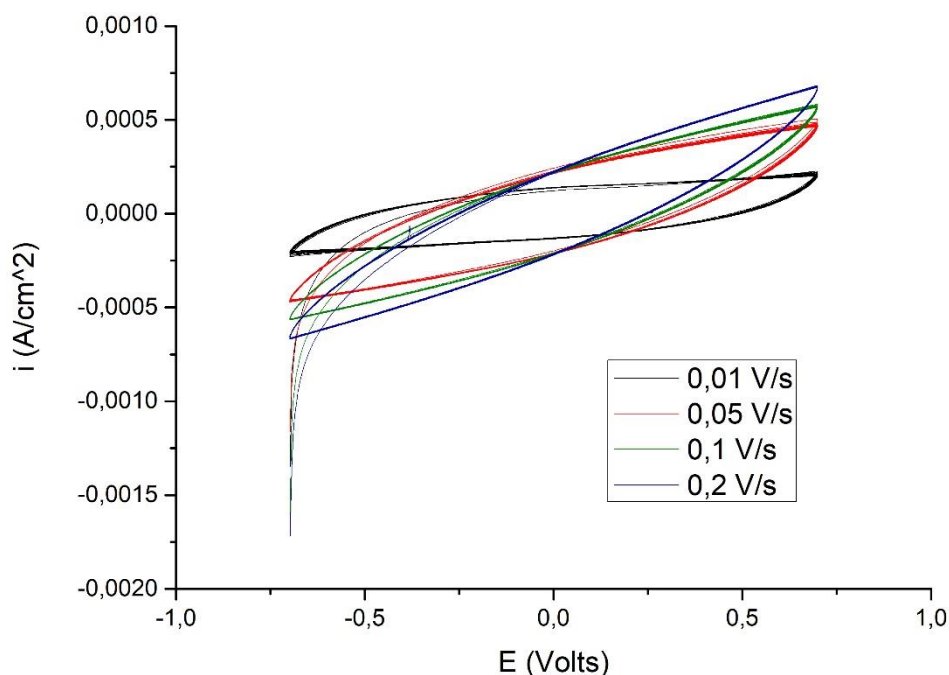
Διάγραμμα 31: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 125000 1CNTs - PVA/PMDA 125000 1CNTs



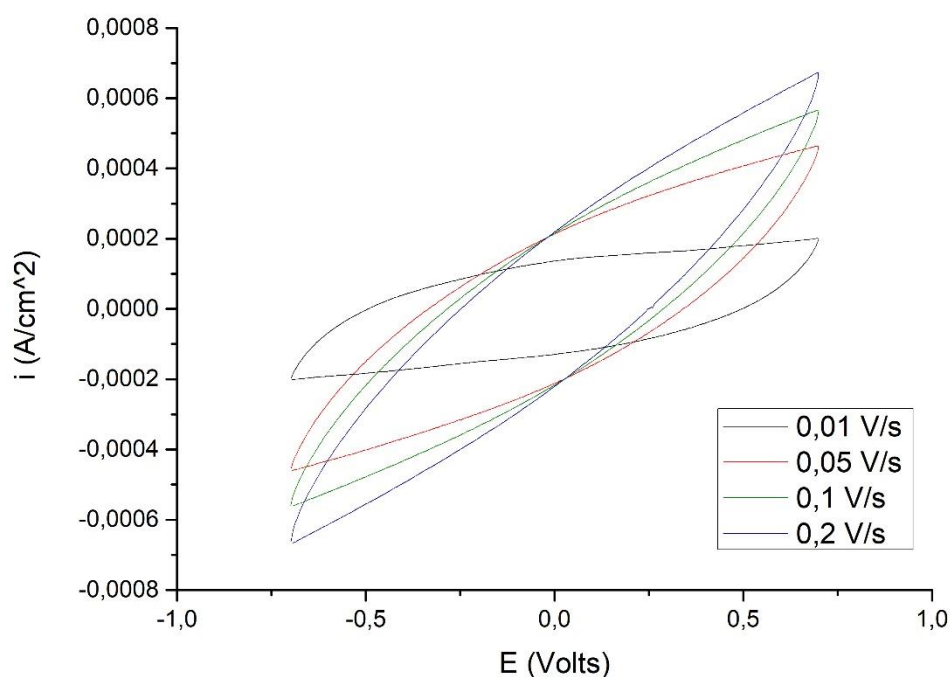
Διάγραμμα 32: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA 125 CNTs - PVA/PMDA 125 CNTs

Στα Διαγράμματα 31 και 32 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA 125 CNTs - PVA/PMDA 125 CNTs στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Και σε αυτή την περίπτωση, τα βολταμμογραφήματα των ταχυτήτων 0.05 V/s, 0.1 V/s και 0.2 V/s ήταν αρκετά κοντά μεταξύ τους, σε σχέση με το βολταμμογράφημα για ταχύτητα 0.01 V/s. Επιπλέον, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, τα τρία βολταμμογραφήματα με τις παραπλήσιες τιμές, ήταν στενότερα από εκείνο της μικρότερης ταχύτητας. Το μεγαλύτερο μέρος των παραπάνω καμπυλών καταγράφηκε σε αρνητικές τιμές ρεύματος, δείχνοντας ενδεχομένως την υπερίσχυση των αναγωγικών φαινομένων στις συνθήκες αυτές. Οι οξειδωτικές και οι αναγωγικές κορυφές εμφανίστηκαν σε απόλυτη τιμή ρεύματος περίπου στα  $0.0015 \text{ A/cm}^2$ , για την μικρότερη ταχύτητα και στα  $0.0045 \text{ A/cm}^2$  για την μεγαλύτερη. Τέλος, ούτε σε αυτήν την περίπτωση δεν εντοπίστηκαν σημαντικά σφάλματα. Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας, διαμορφώθηκαν ως εξής:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	5.019	1.100	$4.584 \cdot 10^{-1}$	$1.778 \cdot 10^{-1}$



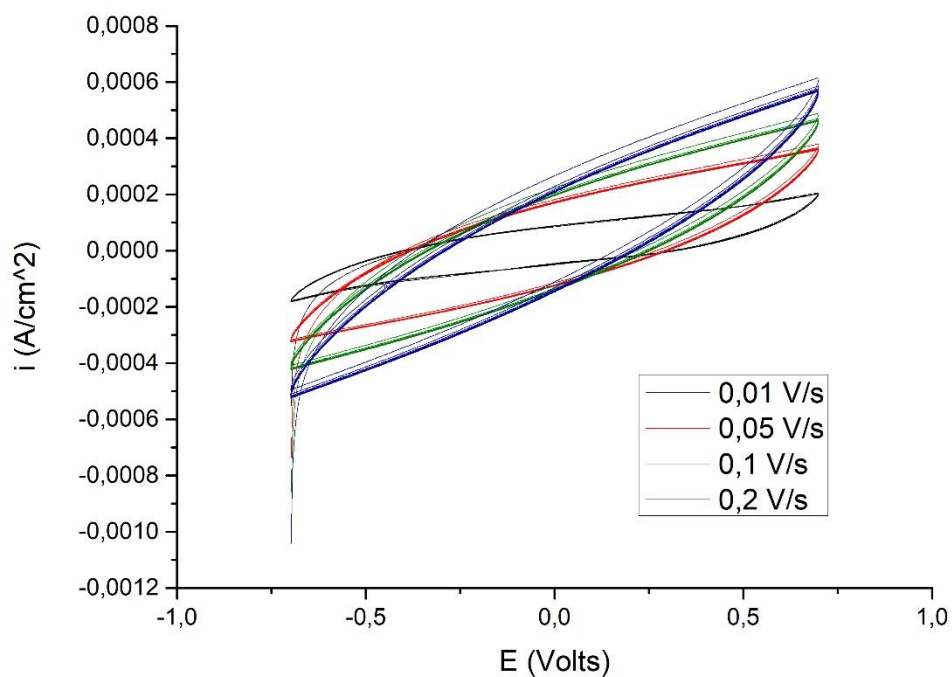
Διάγραμμα 33: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA AC-HAS - PVA/PMDA AC-HAS



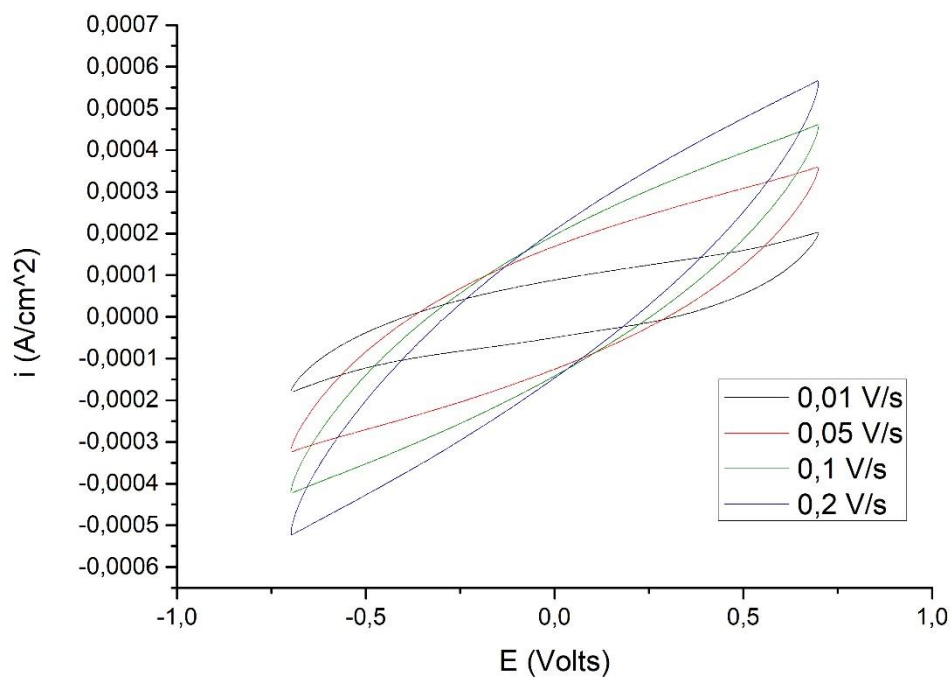
Διάγραμμα 34: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA AC-HAS - PVA/PMDA AC-HAS

Στα Διαγράμματα 33 και 34 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA AC-HAS - PVA/PMDA AC-HAS κατά την μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Τα βολταμμογραφήματα αυτά, εμφάνισαν ιδιαίτερη ισορροπία σε όλες τις ταχύτητες σάρωσης καθώς οι καμπύλες των διαφορετικών κύκλων ταυτίζονταν. Οι τιμές του ρεύματος, έλαβαν σχετικά χαμηλές τιμές με τις συμμετρικές κορυφές να εντοπίζονται στα  $0.0002 \text{ A/cm}^2$  για την μικρότερη ταχύτητα και στα  $0.0007 \text{ A/cm}^2$  για την μεγαλύτερη. Οι καμπύλες στα παραπάνω διαγράμματα, δεν εμφανίστηκαν αλλοιωμένες, ως προς την ομαλότητα των γραμμών τους, μη έχοντας δηλαδή σημαντικά σφάλματα. Οι ειδικές χωρητικότητες για το ζεύγος αυτό διαμορφώθηκαν ως εξής:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	$4.426 \cdot 10^{-1}$	$1.358 \cdot 10^{-1}$	$6.905 \cdot 10^{-2}$	$3.557 \cdot 10^{-2}$



Διάγραμμα 35: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA GO - PVA/PMDA CNTs

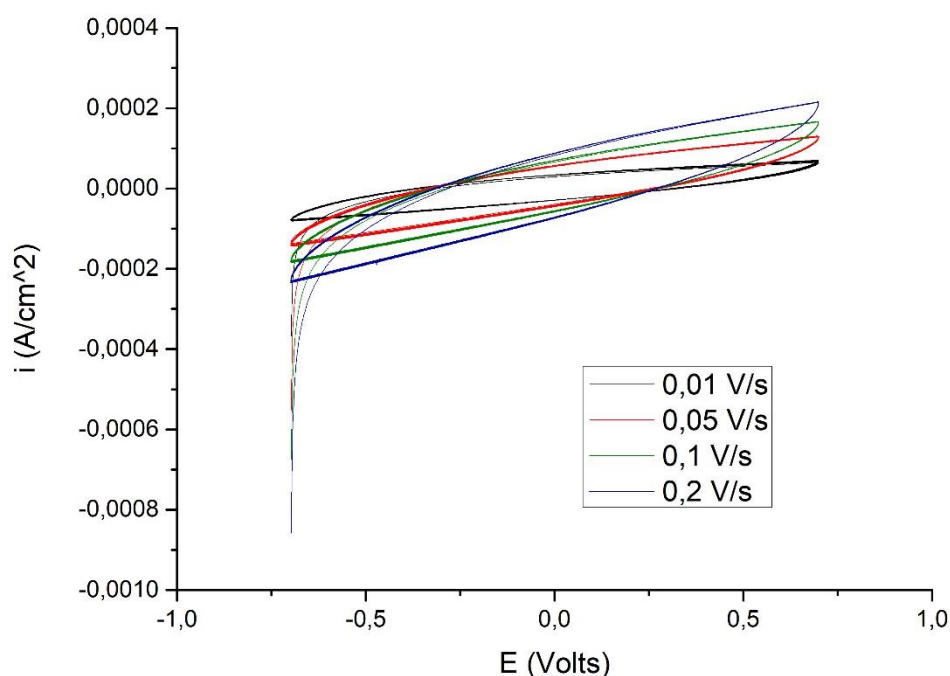


Διάγραμμα 36: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA GO - PVA/PMDA CNTs

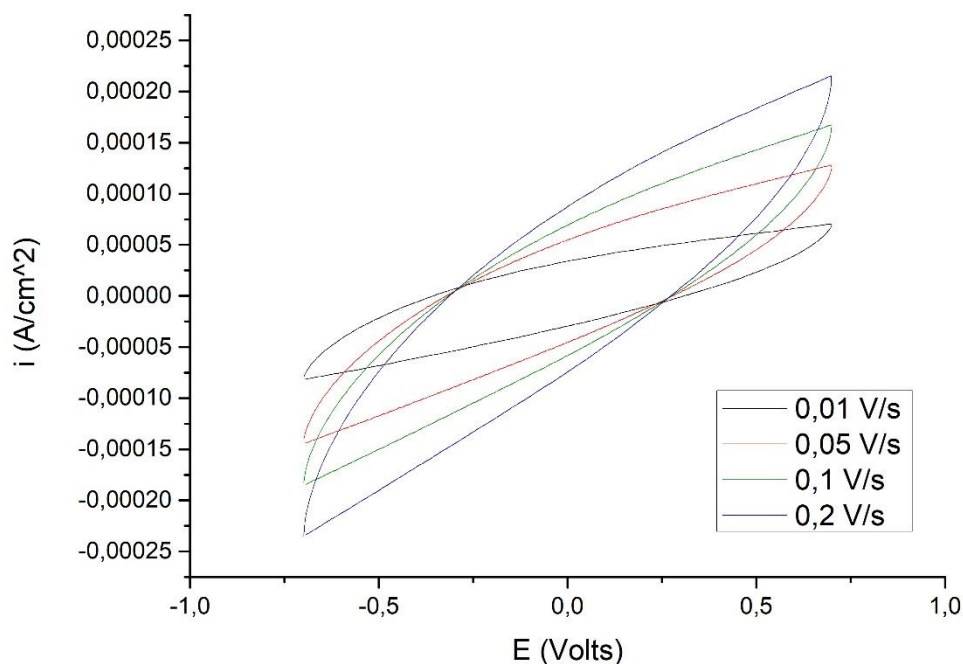


Στα Διαγράμματα 35 και 36 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA GO - PVA/PMDA CNTs, κατά την μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Στο διάγραμμα 35, εμφανίζεται μια απόκλιση κατά τους πρώτους κύκλους των 3 τελευταίων ταχυτήτων. Ο αριθμός των αποκλινόντων κύκλων αυξάνεται, με την αύξηση της ταχύτητας, ενώ οι τιμές του ρεύματος που εμφάνισαν, ήταν σταθερά μεγαλύτερες από εκείνες στις οποίες τελικά συνέκλιναν οι μετρήσεις. Στα 0.01 V/s, το βολταμμογράφημα, εμφάνισε μια συμμετρική καμπή πριν την οξειδωτική και την αναγωγική κορυφή, η οποία δεν έγινε αντιληπτή στις επόμενες ταχύτητες. Το συγκεκριμένο βολταμμογράφημα, στο μεγαλύτερο του μέρος παρουσίασε τιμές που προσέγγιζαν το 0 με τις κορυφές του να εντοπίζονται στα  $0.0002 \text{ A/cm}^2$  ενώ για τα 0.2 V/s στα  $0.0005 \text{ A/cm}^2$ . Οι ειδικές χωρητικότητες που υπολογίστηκαν με βάση το διάγραμμα 36, ήταν:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	$3.147 \cdot 10^{-1}$	$1.282 \cdot 10^{-1}$	$7.301 \cdot 10^{-2}$	$3.891 \cdot 10^{-2}$



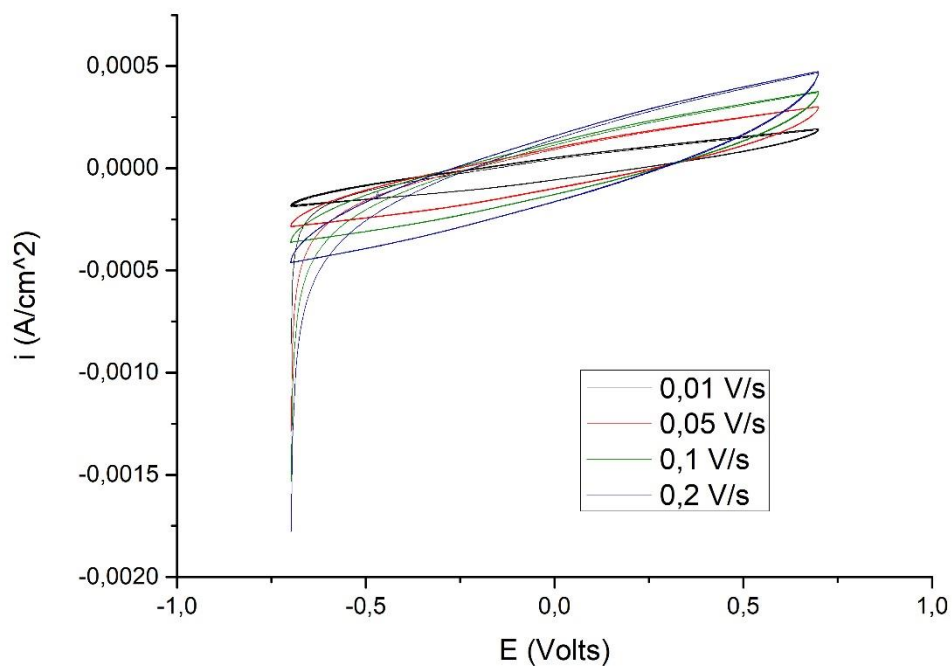
Διάγραμμα 37: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA GO - PVA/PMDA PEI GO



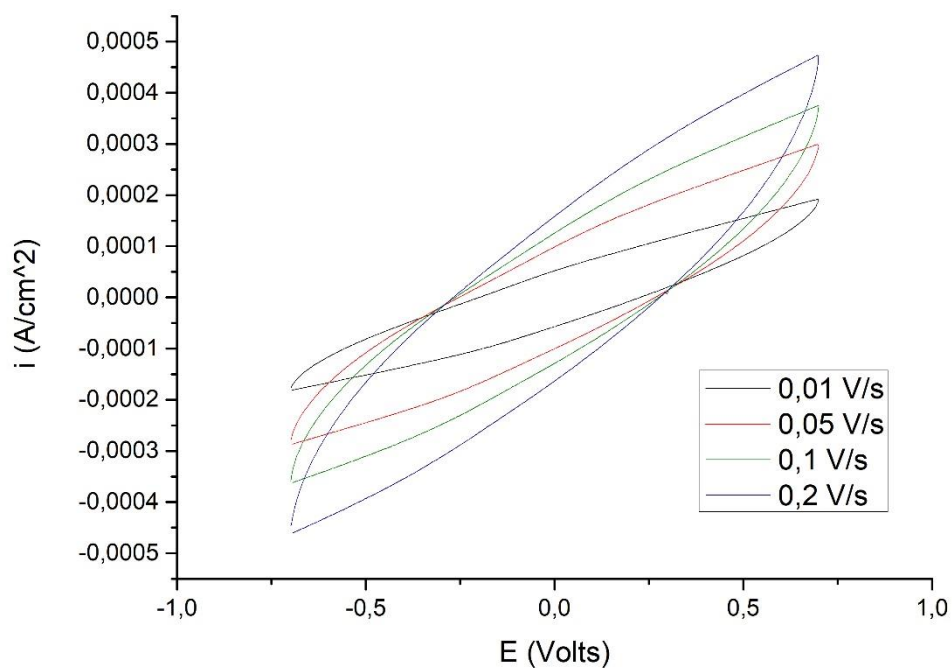
Διάγραμμα 38: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMDA GO -PVA/PMDA PEI GO

Στα διαγράμματα 37, 38 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA GO - PVA/PMDA PEI GO, κατά την μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Στα βολταμμογραφήματα αυτά, παρατηρείται ισορροπία στις τιμές του ρεύματος καθώς άμεσα η απόκριση στην εφαρμογή δυναμικού συγκλίνει άμεσα σε επαναλαμβανόμενες τιμές. Οι τιμές του ρεύματος, ωστόσο, δεν παρουσιάζουν σημαντική αύξηση από ταχύτητα σε ταχύτητα και όλες παραμένουν χαμηλές. Συγκεκριμένα για τον μικρότερο ρυθμό μεταβολής του δυναμικού, οι κορυφές εμφανίζονται συμμετρικά στα  $0.00008 \text{ A/cm}^2$ , ενώ για τον μεγαλύτερο στα  $0.00023 \text{ A/cm}^2$ . Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας που μετρήθηκαν, ήταν:

Ταχύτητα σάρωσης (V/s)	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα ( $F \cdot g^{-1}$ )	$1.704 \cdot 10^{-1}$	$5.450 \cdot 10^{-2}$	$3.467 \cdot 10^{-2}$	$2.198 \cdot 10^{-2}$



Διάγραμμα 39: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMMA - PVA/PMMA



Διάγραμμα 40: Οι 10οι κύκλοι της βολταμμετρίας για τις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ζεύγος PVA/PMMA -PVA/PMMA

Στα Διαγράμματα 39 και 40 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ζεύγους PVA/PMDA - PVA/PMDA, κατά την μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Και στην περίπτωση αυτή, παρατηρούμε ότι το σύστημα, αποκαθιστά άμεσα την ισορροπία του και οι μετρήσεις είναι πλήρως επαναλαμβανόμενες. Σε αντίθεση με προηγούμενο ζεύγος, το συγκεκριμένο, με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης, εμφανίζει πιο ευρείες καμπύλες, με τις στενότερες να εμφανίζονται στην μικρότερη ταχύτητα. Στην μικρότερη ταχύτητα, οι οξειδοαναγωγικές κορυφές εντοπίζονται στα  $0.00017 A/cm^2$  και στην μεγαλύτερη στα  $0.00047 A/cm^2$ . Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας, ήταν οι εξής:

Ταχύτητα σάρωσης ( $V/s$ )	0.01	0.05	0.1	0.2
Ειδική χωρητικότητα( $F \cdot g^{-1}$ )	$4.554 \cdot 10^{-1}$	$1.720 \cdot 10^{-1}$	$1.106 \cdot 10^{-1}$	$7.024 \cdot 10^{-2}$

### 9.1.2 Κυκλική βολταμετρία στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων

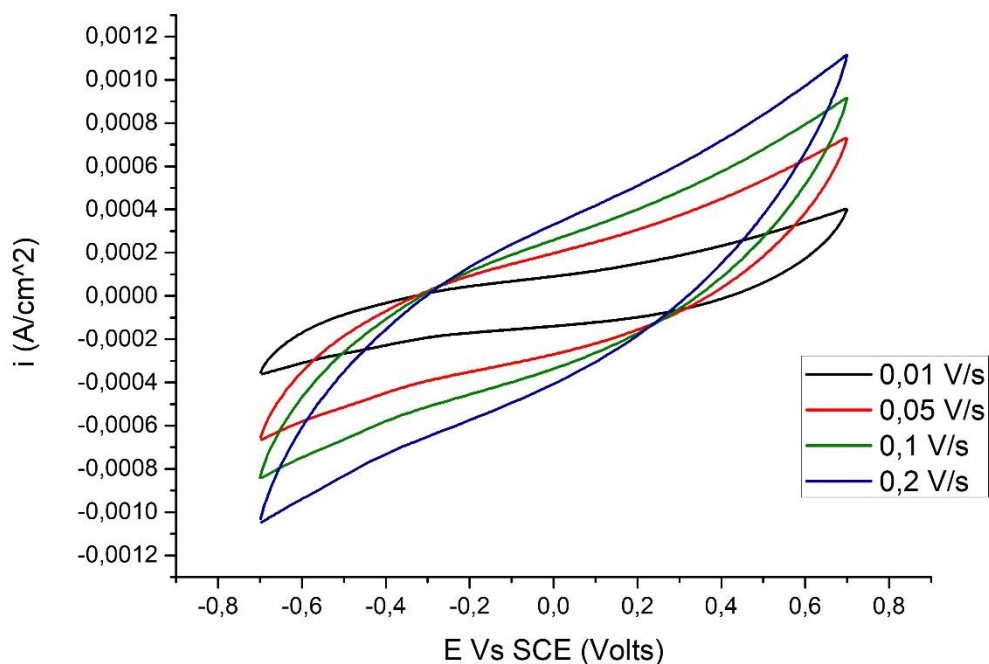
Η μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας, πραγματοποιήθηκε και για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων της εικόνας 18, για την εξαγωγή συμπεράσματος για ενός συγκεκριμένου τύπου μεμβράνης. Στις μετρήσεις αυτές, ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο του γραφίτη, επικαλυμμένο με την προς μελέτη μεμβράνη. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε, ένα φύλλο πλατίνας και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε όλες τις περιπτώσεις ήταν το υδατικό διάλυμα  $NaCl$  1000ppm.

Οι μεμβράνες, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως επικάλυψη στα ηλεκτρόδια του γραφίτη ήταν οι παρακάτω:

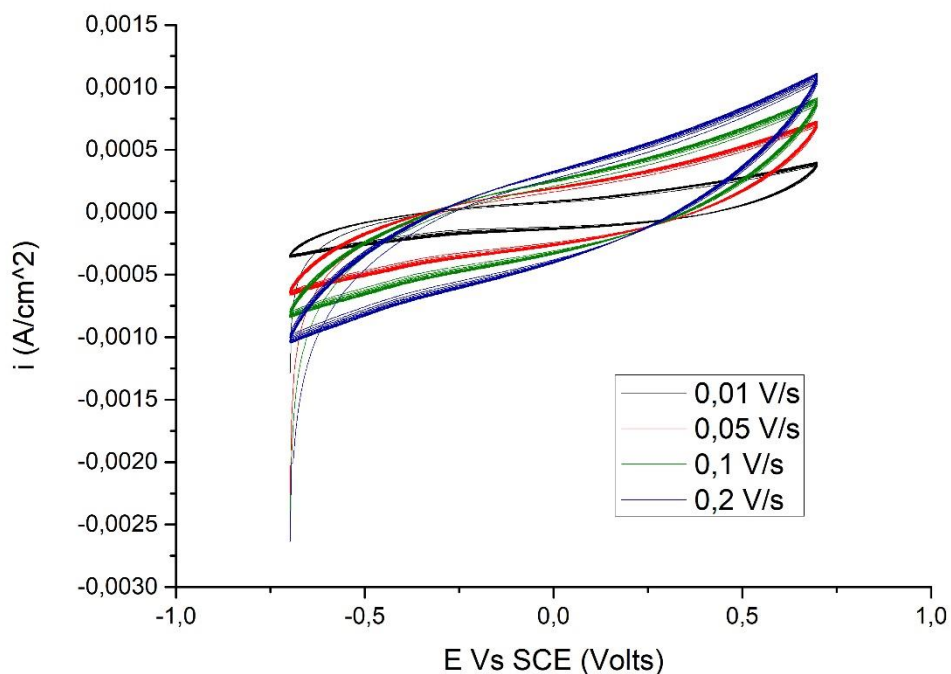
- 1) PVA/PMDA
- 2) PVA/PMDA 1CNTs
- 3) PVA/PMDA 1GO
- 4) PVA/PMDA DMDAAC CNTs
- 5) PVA/PMDA DMDAAC GO
- 6) PVA/PMDA PEI GO

Ενώ η ίδια μέτρηση πραγματοποιήθηκε και για μη επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη, ως μέτρηση αναφοράς.

Τα διαγράμματα (1-15), απεικονίζουν τα βολταμμογραφήματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις αυτές.



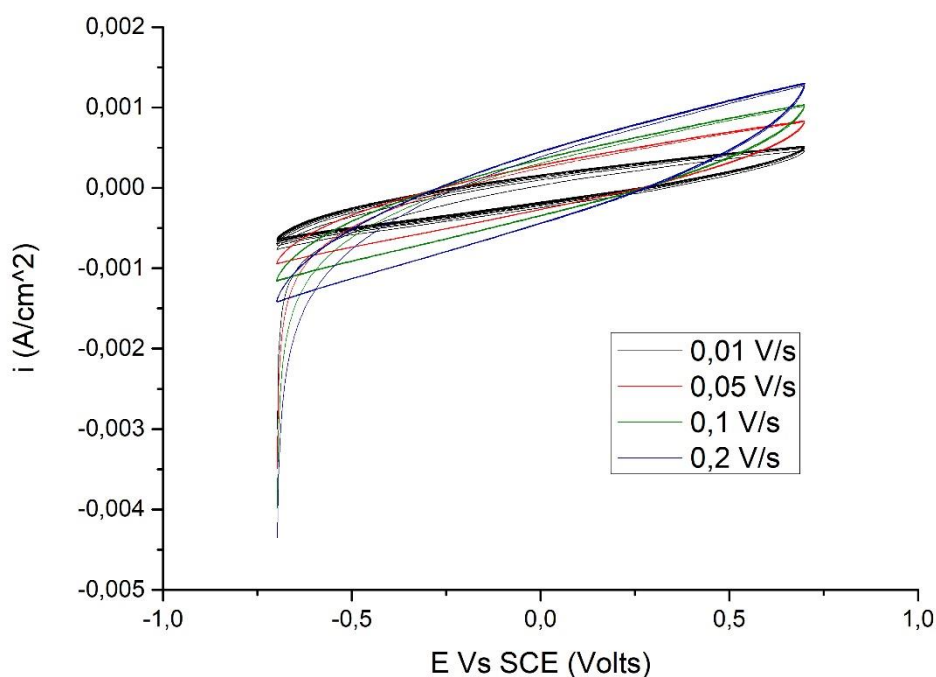
Διάγραμμα 41: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες, για το ηλεκτρόδιο του Gr



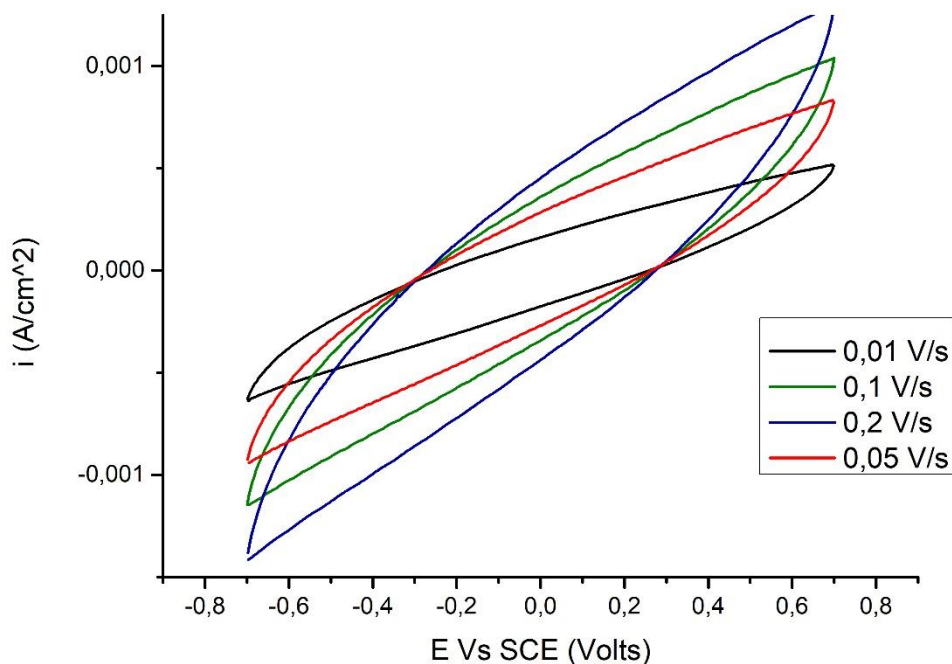
Διάγραμμα 42: Οι 10<sup>η</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας στις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ηλεκτρόδιο του Gr

Στα Διαγράμματα 41 και 42 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου του Gr, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Στο διάγραμμα 41, για μικρές ταχύτητες

σάρωσης, παρατηρείται σημαντική ομοιομορφία μεταξύ των κύκλων, καθώς η αύξηση του αριθμού τους δεν επηρεάζει σημαντικά την διακύμανση των τιμών του ρεύματος. Σε μεγαλύτερες ταχύτητες, παρουσιάζεται μια μικρή απόκλιση των πρώτων κύκλων, οι οποίοι, έχουν μικρότερες τιμές συγκριτικά με τις συγκλίνουσες τιμές των επόμενων. Στα βολταμμογραφήματα αυτά, εντοπίζεται μια συμμετρική αλλαγή του ρυθμού αύξησης του ρεύματος, κοντά στις ακραίες τιμές δυναμικού. Ωστόσο, η αύξηση αυτή είναι ελαφρώς εντονότερη στην θετική μέγιστη τιμή δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό, ενδεχομένως να οφείλεται στην συνεισφορά του οξυγόνου λόγω της αρχής της οξειδωσης του γραφενίου, η οποία όμως απαιτεί ακόμα υψηλότερες τιμές δυναμικού για να γίνει ευδιάκριτη. Η αναγωγική και η οξειδωτική κορυφή, εμφανίζονται συμμετρικά στο βολταμμογράφημα, με τις κορυφές, να εντοπίζονται στα  $0.0011 \text{ A/cm}^2$  για την μέγιστη ταχύτητα σάρωσης και στα  $0.0004 \text{ A/cm}^2$  για την ελάχιστη. Για το ηλεκτρόδιο του γραφίτη δεν υπολογίστηκε, το μέγεθος της ειδικής χωρητικότητας, λόγω της δυσκολίας υπολογισμού της ενεργής μάζας του ηλεκτροδίου, που συμμετείχε στην διεργασία της απορρόφησης ιόντων.



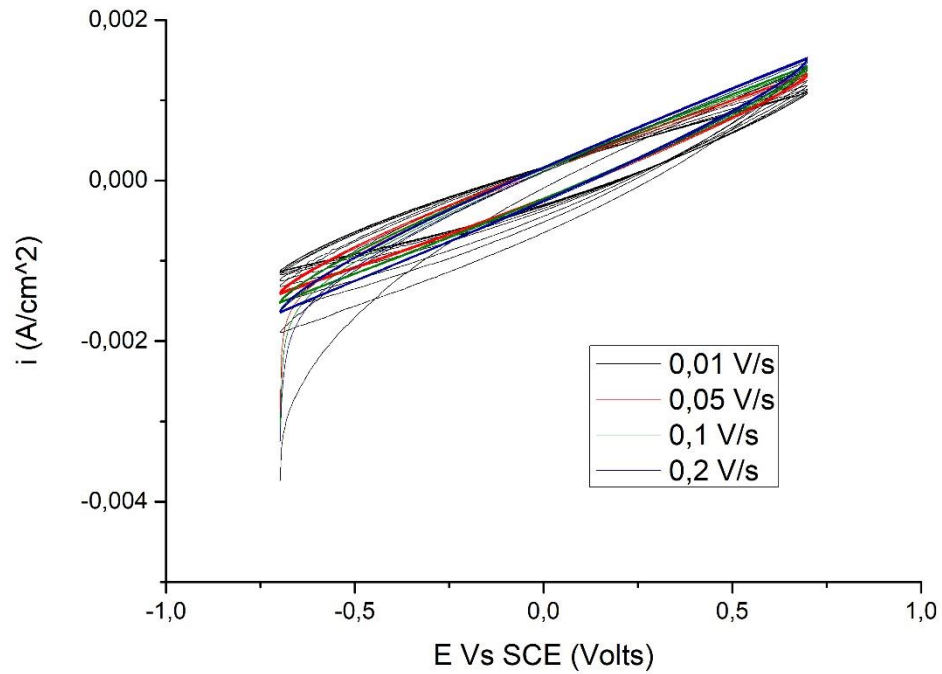
Διάγραμμα 43: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες, για το ηλεκτρόδιο του PVA/PMDA



Διάγραμμα 44: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας στις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ηλεκτρόδιο PVA/PMDA

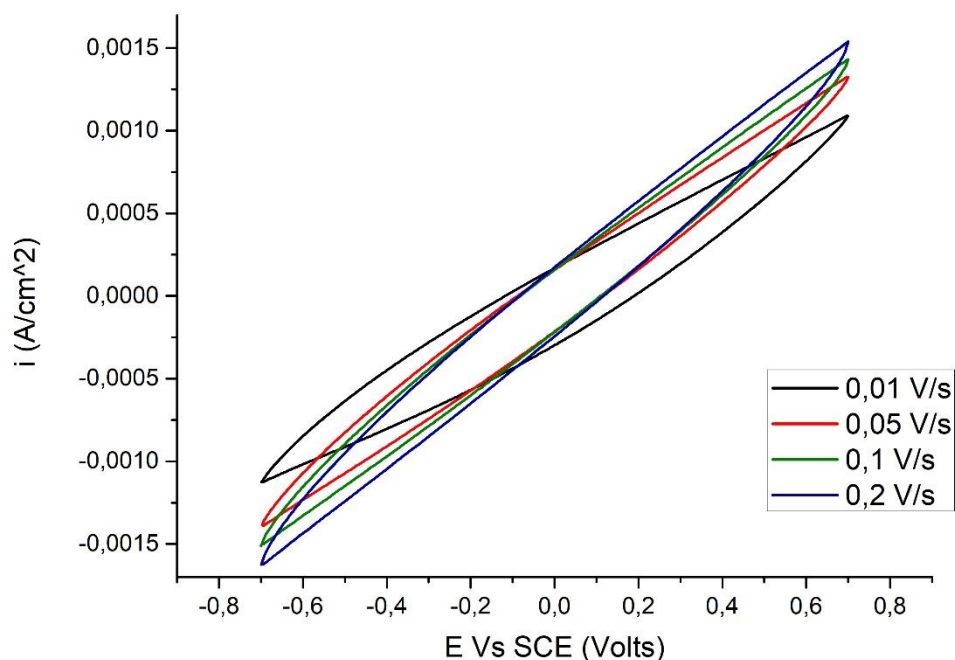
Στα Διαγράμματα 43 και 44 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου του PVA/PMDA, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Στα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται πολύ μεγάλη σταθερότητα για την μεμβράνη αυτή, καθώς στις υψηλές ταχύτητες σάρωσης υπάρχει άμεση σύγκλιση των τιμών του ρεύματος και μετρήσεις για όλους τους κύκλους, είναι επαναλαμβανόμενες. Ωστόσο, στην μικρότερη επιβαλλόμενη ταχύτητα σάρωσης, οι τιμές του ρεύματος στους αρχικούς κύκλους, είναι μικρότερες από τις τιμές που συγκλίνουν οι επόμενοι κύκλοι. Στις γραμμές των καμπυλών των 10<sup>ων</sup> κύκλων, εντοπίζεται ένας μικρός κυματισμός, ο οποίος αποδίδεται στην ύπαρξη σφαλμάτων κατά την μέτρηση. Οι επικρατέστεροι λόγοι για την ύπαρξη των σφαλμάτων αυτών, είναι η μη ιδανική ηλεκτρική επαφή μεταξύ του ηλεκτροδίου και της μεμβράνης ή οι τοπικές παραμορφώσεις της μεμβράνης, όσο το ηλεκτρόδιο βρίσκεται εντός του υδατικού διαλύματος. Οι κορυφές των ανοδικών και των καθοδικών ρευμάτων είναι συμμετρικές και αυξάνονται με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης του δυναμικού. Η κορυφή για την μικρότερη ταχύτητα σάρωσης βρίσκεται στα  $0.0006 \text{ A/cm}^2$ , ενώ για την μεγαλύτερη στα  $0.0014 \text{ A/cm}^2$ . Οι ειδικές χωρητικότητες που υπολογίστηκαν με βάση τους κύκλους του διαγράμματος 44, ήταν οι εξής:

<b><i>Sr</i> 0.01 V/s</b>	<b><i>Sr</i> 0.05 V/s</b>	<b><i>Sr</i> 0.1 V/s</b>	<b><i>Sr</i> 0.2 V/s</b>
1.7010 F/g	0.5566 F/g	0.3496 F/g	0.2218 F/g



Διάγραμμα 45: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες, για το ηλεκτρόδιο του PVA/PMDA 1CNTs

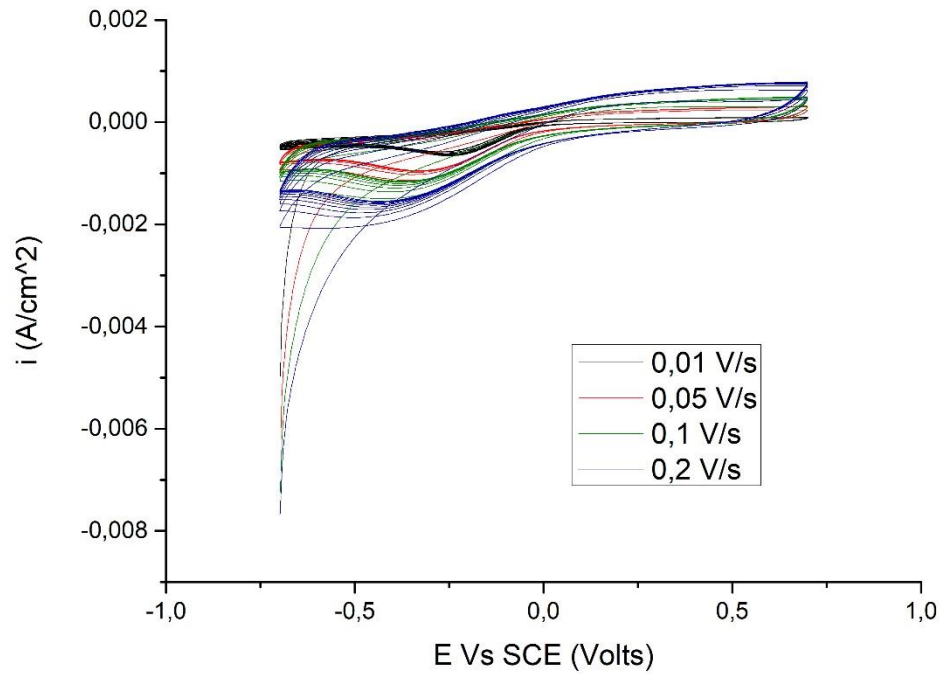




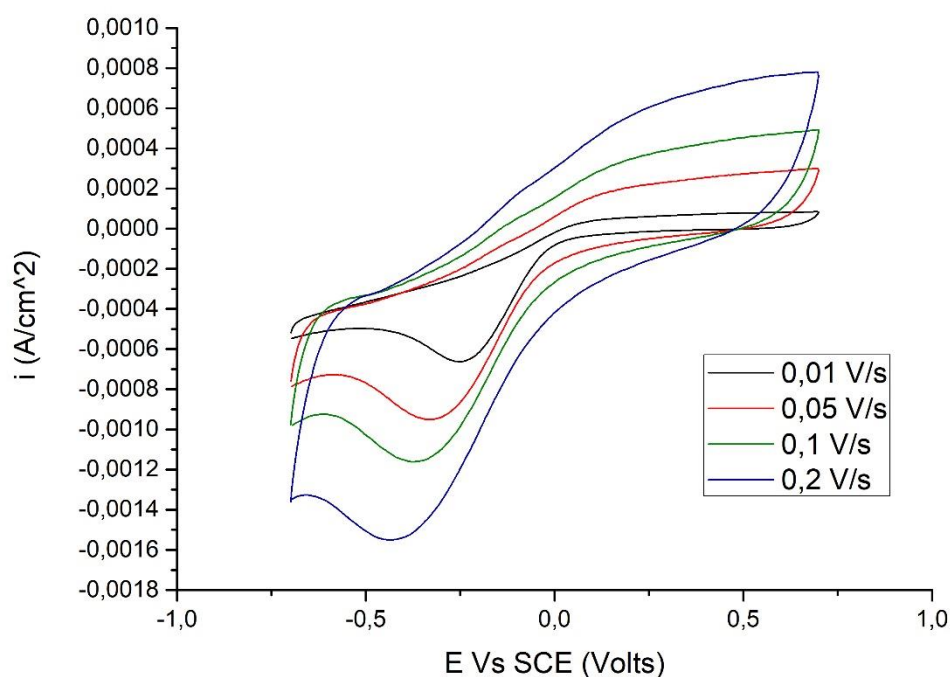
Διάγραμμα 46: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας στις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ηλεκτρόδιο PVA/PMDA 1CNTs

Στα Διαγράμματα 45 και 46 απεικονίζεται η συμπεριφορά του PVA/PMDA 1CNTs, στη μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Στα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος κατά την ανοδική σάρωση, και συμμετρική μείωση του ρεύματος κατά την καθοδική. Λόγω της απότομης αυτής κλίσης των καμπυλών, οι καμπύλες εμφανίζονται να έχουν στενότερη μορφή, ενώ διατηρείται το σχήμα τους σε παρόμοια μορφή για όλους τους ρυθμούς σάρωσης με τις τιμές του ρεύματος να παρουσιάζουν μικρή αύξηση με την αύξηση του ρυθμού. Τα χαρακτηριστικά αυτά, αναδεικνύουν την σταθερότητα της μεμβράνης στις μεταβολές του ρυθμού εναλλαγής του δυναμικού. Η σύγκλιση των τιμών του ρεύματος ωστόσο, με την αλλαγή του ρυθμού καθυστερεί συγκριτικά με άλλα ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα οι αρχικοί κύκλοι κάθε διαφορετικού ρυθμού να παρουσιάζουν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με τελικές τιμές ταυτιζόμενων κύκλων. Επομένως, η μεμβράνη αυτή παρουσίασε μία αστάθεια στην αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα. Οι κορυφές του ρεύματος παρουσιάστηκαν συμμετρικά για την ανοδική και την καθοδική σάρωση στα  $0.0012 \text{ A/cm}^2$  για τον ελάχιστο ρυθμό σάρωσης και στα  $0.0017 \text{ A/cm}^2$  για τον μέγιστο. Με βάση το διάγραμμα 46, υπολογίστηκαν οι ειδικές χωρητικότητες για τους διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης:

<b>Sr 0.01 V/s</b>	<b>Sr 0.05 V/s</b>	<b>Sr 0.1 V/s</b>	<b>Sr 0.2 V/s</b>
0.9538 F/g	0.1603 F/g	0.0818 F/g	0.0467 F/g



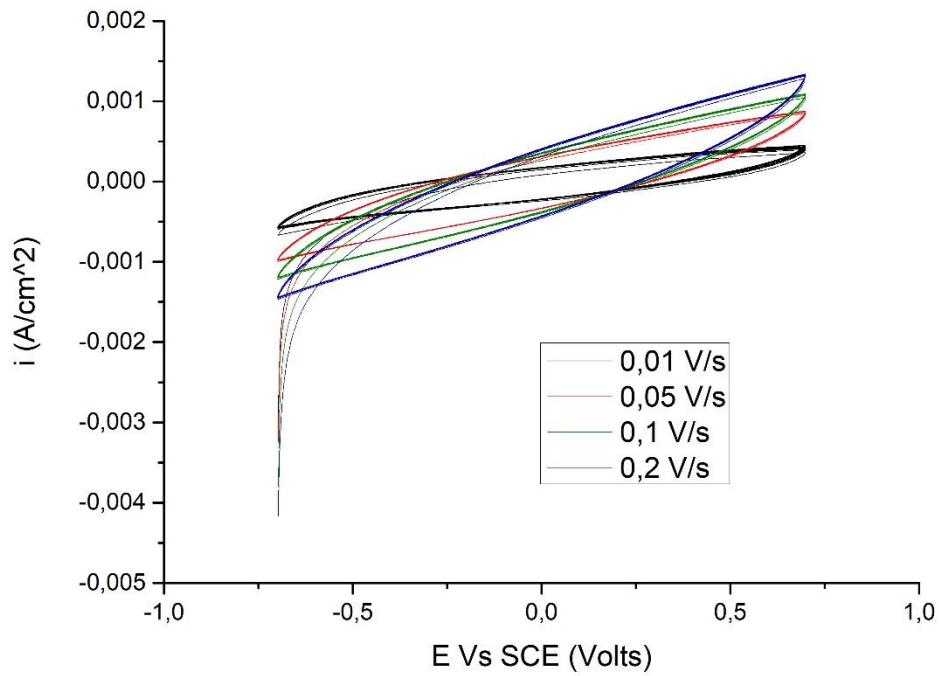
Διάγραμμα 47: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες, για το ηλεκτρόδιο του PVA/PMDA 1GO



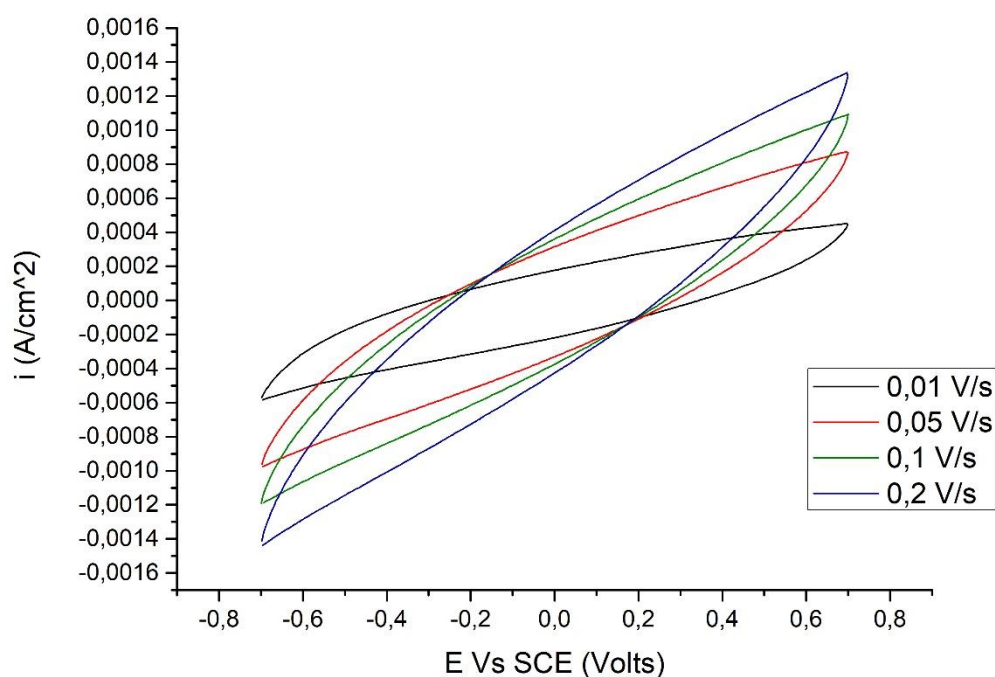
Διάγραμμα 48: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας στις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ηλεκτρόδιο PVA/PMDA 1GO

Στα Διαγράμματα 47 και 48 απεικονίζεται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου του PVA/PMDA 1GO, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Στα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται αρχικά η παρουσία μίας αναγωγικής κορυφής κατά την καθοδική σάρωση σε τιμές δυναμικού μεταβαλλόμενες με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης. Για τον μικρότερο, η κορυφή αυτή, εντοπίζεται στα  $-0.25V$ , ενώ αντίστοιχα για τον μεγαλύτερο στα  $-0.45V$ . Η κορυφή αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στην προσρόφηση του νατρίου, ενώ η ύπαρξή της μόνο στην περίπτωση της μεμβράνης αυτής, αποδίδεται στις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του γραφενίου. Επιπλέον, παρατηρείται μια ημι-αντιστρεψιμότητα στην διεργασία καθώς η καμπύλη δεν παρουσιάζει συμμετρία λόγω της κορυφής αυτής και στις θετικές τιμές δυναμικού, η καμπύλη παρουσιάζει ένα οριζόντιο τμήμα, που χαρακτηρίζει τα χωρητικά φαινόμενα. Με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης, παρατηρείται σημαντική αύξηση των τιμών του ρεύματος, καθώς και μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής. Επομένως η μεμβράνη, δεν παρουσιάζει σταθερότητα ως προς τις μεταβολές του ρυθμού. Σταθερότητα, δεν παρουσιάζει ούτε κατά την επίτευξη της ισορροπίας με την αύξηση του αριθμού των κύκλων καθώς ιδιαίτερα σε υψηλές ταχύτητες οι τιμές του ρεύματος έχουν χαμηλότερες τιμές για μεγάλο αριθμό κύκλων. Με βάση τους 10<sup>ους</sup> κύκλους, μετά την ισορρόπηση του συστήματος, υπολογίστηκαν οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας για την μεμβράνη:

<b>Sr 0.01 V/s</b>	<b>Sr 0.05 V/s</b>	<b>Sr 0.1 V/s</b>	<b>Sr 0.2 V/s</b>
0.5764 F/g	0.2823 F/g	0.2189 F/g	0.1690 F/g



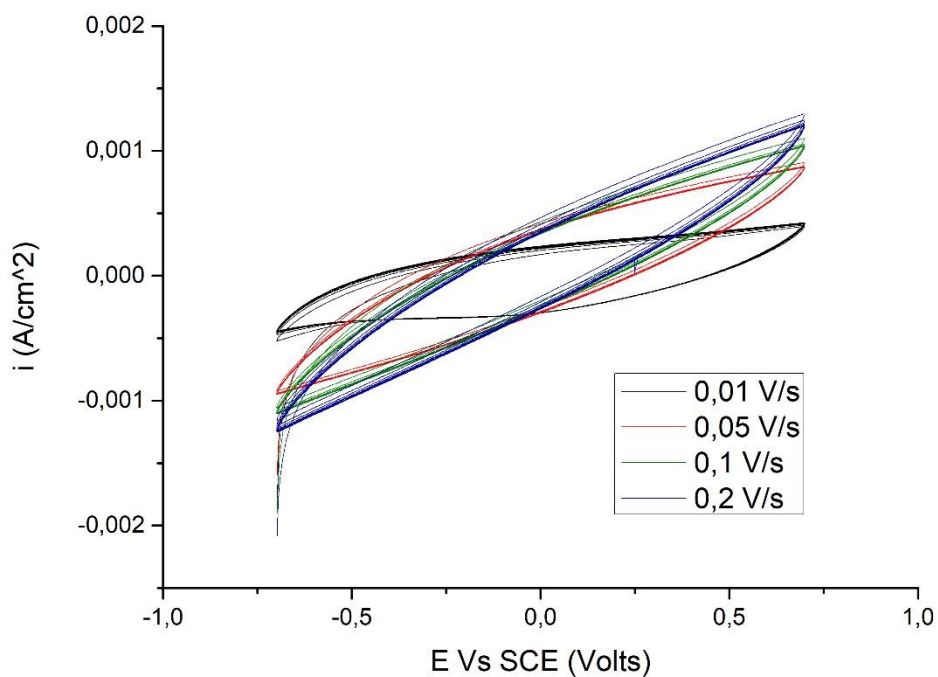
Διάγραμμα 49: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες, για το ηλεκτρόδιο του PVA/PMDA DMDAAC CNTs



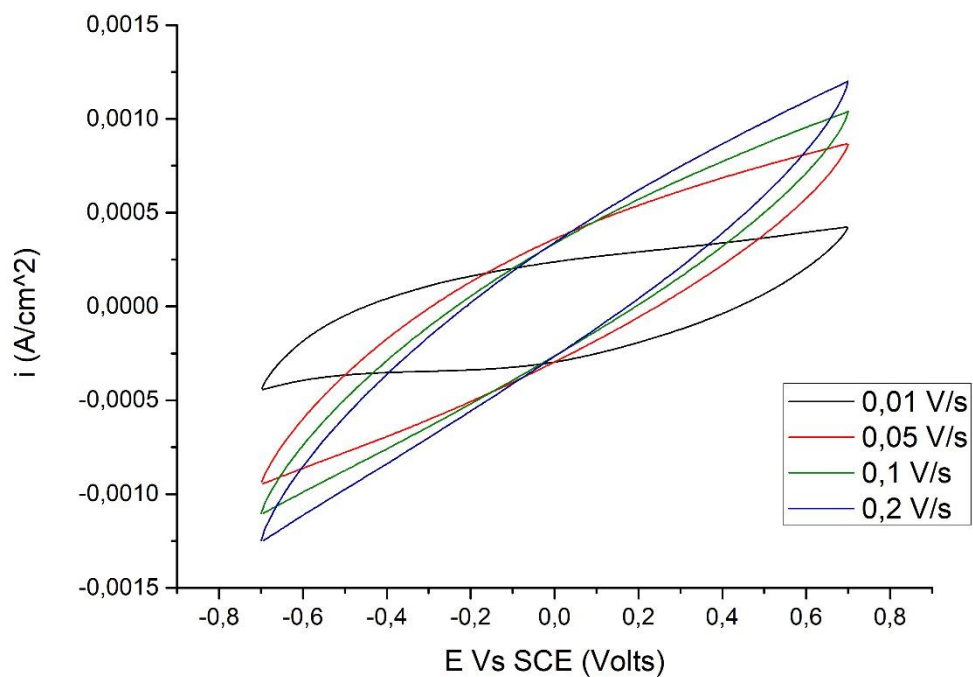
Διάγραμμα 50: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας στις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ηλεκτρόδιο PVA/PMDA DMDAAC CNTs

Στα Διαγράμματα 49 και 50, απεικονίζεται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου του PVA/PMDA DMDAAC CNTs, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Το ηλεκτροδιακό σύστημα αυτό, παρουσίασε υψηλή σταθερότητα κατά την αύξηση του αριθμού των κύκλων, καθώς με εξαίρεση τον πρώτο κύκλο, παρουσιάστηκε σύγκλιση των τιμών του ρεύματος. Η αύξηση του ρυθμού αύξησης του ρεύματος, με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης ήταν ομαλή και οι καμπύλες διατήρησαν την μορφή τους. Η συμμετρικότητα των καμπυλών διατηρήθηκε καθώς δεν παρατηρήθηκαν οξειδοαναγωγικά φαινόμενα. Συμμετρικές, ήταν και οι τιμές των κορυφών του ρεύματος, με την κορυφή για τον μικρότερο ρυθμό, να εντοπίζεται στα  $0.0006 \text{ A/cm}^2$  και για τον μέγιστο, στα  $0.0015 \text{ A/cm}^2$ . Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας υπολογίστηκαν, από το διάγραμμα 50:

<b><i>Sr 0.01 V/s</i></b>	<b><i>Sr 0.05 V/s</i></b>	<b><i>Sr 0.1 V/s</i></b>	<b><i>Sr 0.2 V/s</i></b>
1.1944 F/g	0.3796 F/g	0.2148 F/g	0.1240 F/g



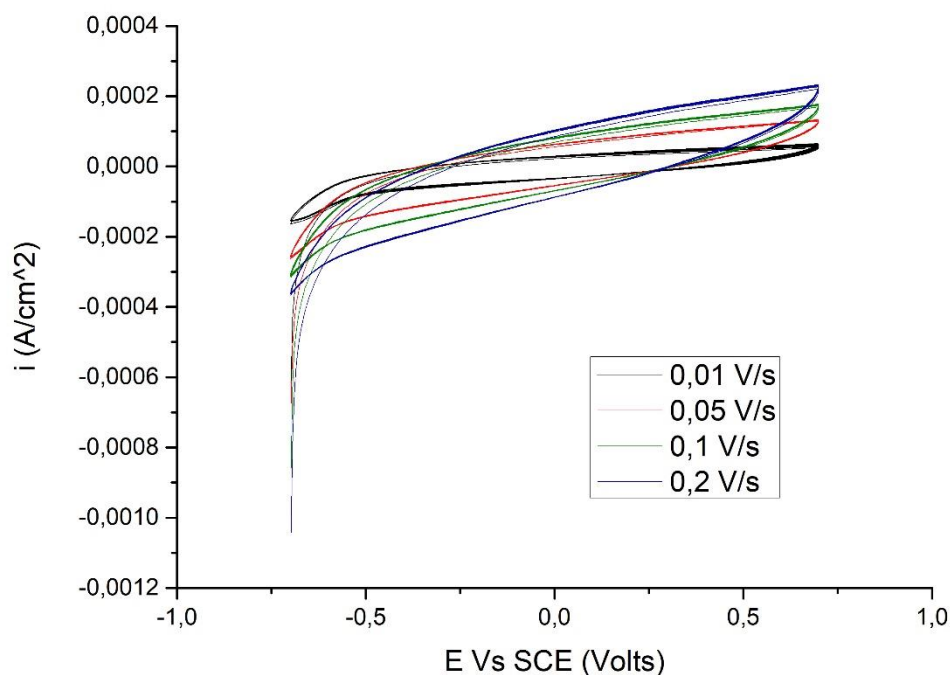
Διάγραμμα 51: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες, για το ηλεκτρόδιο του PVA/PMDA DMDAAC GO



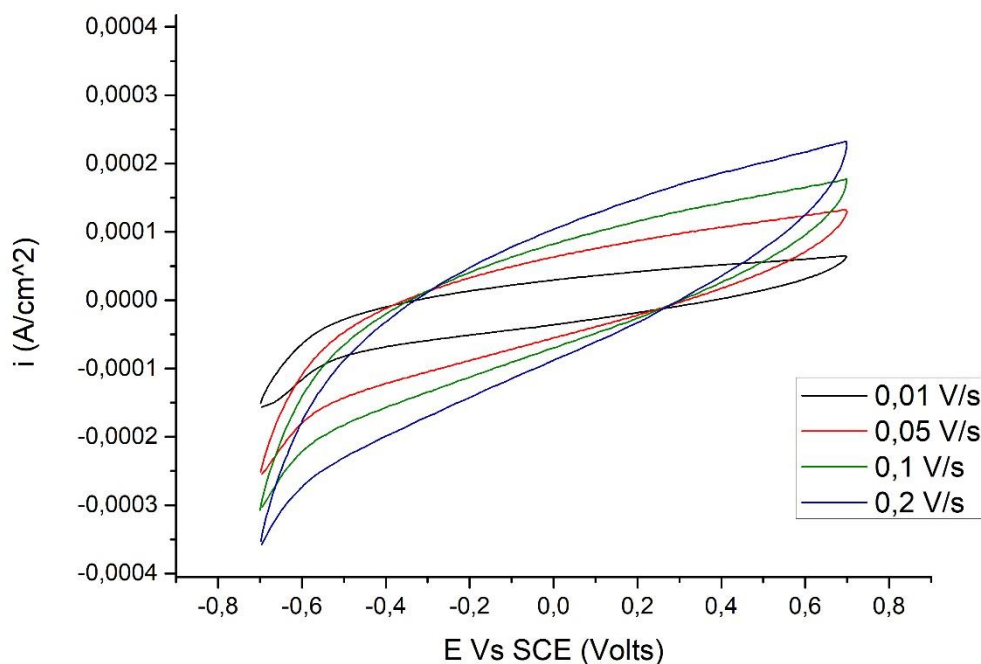
Διάγραμμα 52: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι της βολταμμετρίας στις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ηλεκτρόδιο PVA/PMDA DMDAAC GO

Στα Διαγράμματα 51 και 52, απεικονίζεται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου του PVA/PMDA DMDAAC GO, κατά την μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Στα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται μια καθυστέρηση στην αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος, η οποία διαρκεί μερικούς κύκλους. Η συμπεριφορά των αρχικών κύκλων διαφέρει από ρυθμό σε ρυθμό, καθώς για υψηλούς ρυθμούς, εμφανίζουν υψηλότερες τιμές ρεύματος, σε σύγκριση με τις τιμές σύγκλισης, ενώ για χαμηλούς ρυθμούς, εμφανίζουν χαμηλότερες. Η συμπεριφορά του συστήματος για ταχύτητες σάρωσης από 0.05 – 0.2 V/s, παρουσιάζει πολύ μικρές μεταβολές ως προς τις τιμές του ρεύματος, ενώ παρουσιάζουν και παραπλήσιο ρυθμό αύξησης του ρεύματος. Αντίθετα το βολταμογράφημα για τα 0.01V/s, εμφανίζει κάποιες διαφορές με το μεγαλύτερο του μέρος να είναι σχεδόν οριζόντιο και το άνοιγμα της καμπύλης μεγαλύτερο. Από τα χαρακτηριστικά αυτά, προκύπτει ότι το ηλεκτρόδιο του PVA/PMDA DMDAAC GO, έχει καλύτερη χωρητική συμπεριφορά σε μικρές ταχύτητες σάρωσης. Οι μέγιστες τιμές ρεύματος εντοπίζονται συμμετρικά και συγκεκριμένα στα 0.0005 A/cm<sup>2</sup> για τα 0.01V/s και στα 0.0013 A/cm<sup>2</sup> για τα 0.2V/s. Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας με βάση τα εμβαδά του διαγράμματος 52, υπολογίστηκαν ως εξής:

<b>Sr 0.01 V/s</b>	<b>Sr 0.05 V/s</b>	<b>Sr 0.1 V/s</b>	<b>Sr 0.2 V/s</b>
1.7976 F/g	0.4500 F/g	0.2088 F/g	0.1072 F/g



Διάγραμμα 53: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμετρίας σε 4 διαφορετικές ταχύτητες, για το ηλεκτρόδιο PVA/PMDA PEI GO



Διάγραμμα 54: Οι 10<sup>οι</sup> κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας στις 4 διαφορετικές ταχύτητες για το ηλεκτρόδιο PVA/PMDA PEI GO

Στα Διαγράμματα 53 και 54, απεικονίζεται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου του PVA/PMDA PEI GO, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας. Στα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται ο σχηματισμός μιας αναγωγικής κορυφής σε υψηλές τιμές δυναμικού στην καθοδική σάρωση. Η κορυφή αυτή, ενδεχομένως να οφείλεται στην αρχή της αναγωγής του οξυγόνου στην γραφική επιφάνεια, είτε λόγω ατελειών κατά την προετοιμασία του ηλεκτροδίου, είτε λόγω δομικών ατελειών της μεμβράνης που επιτρέπουν την διάχυση του οξυγόνου από το διάλυμα προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Οι μετρήσεις όμως, χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα, με την σύγκλιση των τιμών του ρεύματος να επιτυγχάνεται από τους πρώτους κύκλους, κάθε ρυθμού. Η κλίση των καμπυλών μεταβάλλεται ομαλά με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης, και το σχήμα των καμπυλών διατηρείται σταθερό. Συνολικά οι τιμές του ρεύματος, είχαν μικρότερες τιμές σε σύγκριση με άλλα ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν. Οι μέγιστες τιμές του ρεύματος δεν παρουσιάζονται συμμετρικά, λόγω της παρουσίας της αναγωγικής κορυφής, με την κορυφή αυτή να εντοπίζεται στα  $0.00016 \text{ A/cm}^2$  για ρυθμό  $0.01 \text{ V/s}$  και στα  $0.00036 \text{ A/cm}^2$  για ρυθμό  $0.2 \text{ V/s}$ . Ενώ οι αντίστοιχες ανοδικές κορυφές παρατηρούνται στα  $0.00007 \text{ A/cm}^2$  και στα  $0.00023 \text{ A/cm}^2$ . Τέλος οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας, διαμορφώθηκαν ως εξής:

<i>Sr</i> 0.01 V/s	<i>Sr</i> 0.05 V/s	<i>Sr</i> 0.1 V/s	<i>Sr</i> 0.2 V/s
--------------------	--------------------	-------------------	-------------------



0.2394 <i>F/g</i>	0.0853 <i>F/g</i>	0.0538 <i>F/g</i>	0.0341 <i>F/g</i>
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

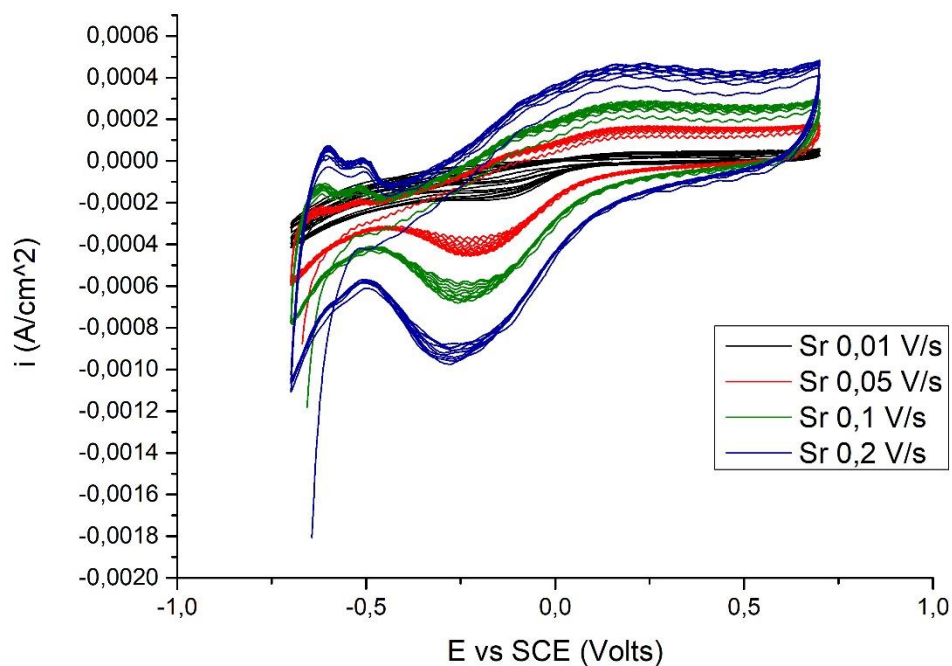
### 9.1.3 Κυκλική βολταμμετρία στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων στο Split cell

Στην διάταξη του split-cell, όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα περιεκτικότητας 1000ppm και 3,5% w/w σε NaCl, εκατέρωθεν της μεμβράνης. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς των μεμβρανών, χωρίς την παρουσία του γραφίτη. Στην μέτρηση αυτή, προσμετρώνται στην χωρητικότητα τα ιόντα, που κατακρατώνται από την μεμβράνη κατά την δίοδο τους από την πλευρά του πυκνού διαλύματος προς το αραιό. Η κίνηση των ιόντων στην περίπτωση αυτή προκαλείται από την παράλληλη συνεισφορά του δυναμικού και της διαφοράς συγκέντρωσης.

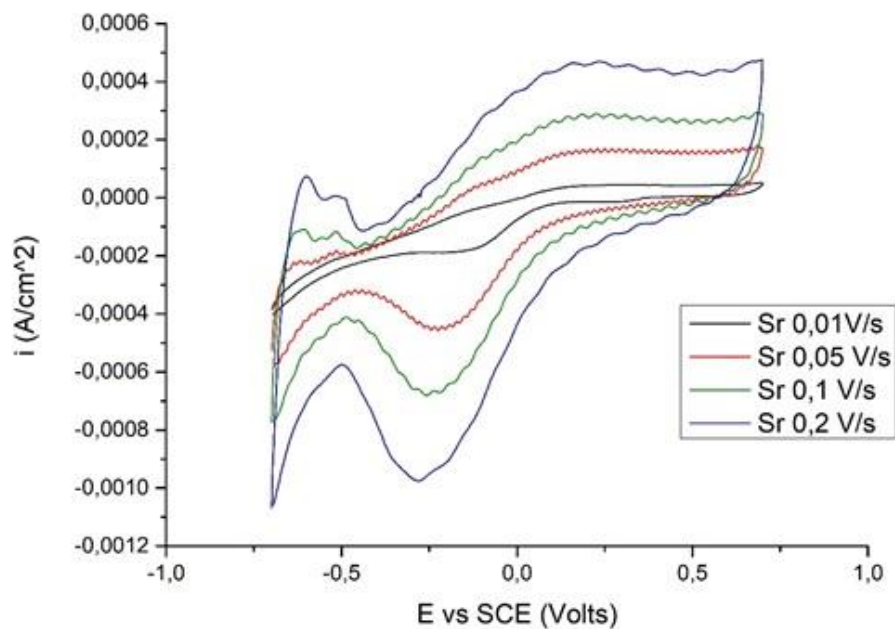
Οι μεμβράνες για τις οποίες πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας, όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω, ήταν οι εξής:

- 1) PVA/PMDA με MB 35000*g/mol*
- 2) PVA/PMDA με MB 125000*g/mol*
- 3) PVA/PMDA 125000 1%CNTs
- 4) PVA/PMDA 125000 PEI GO AC

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



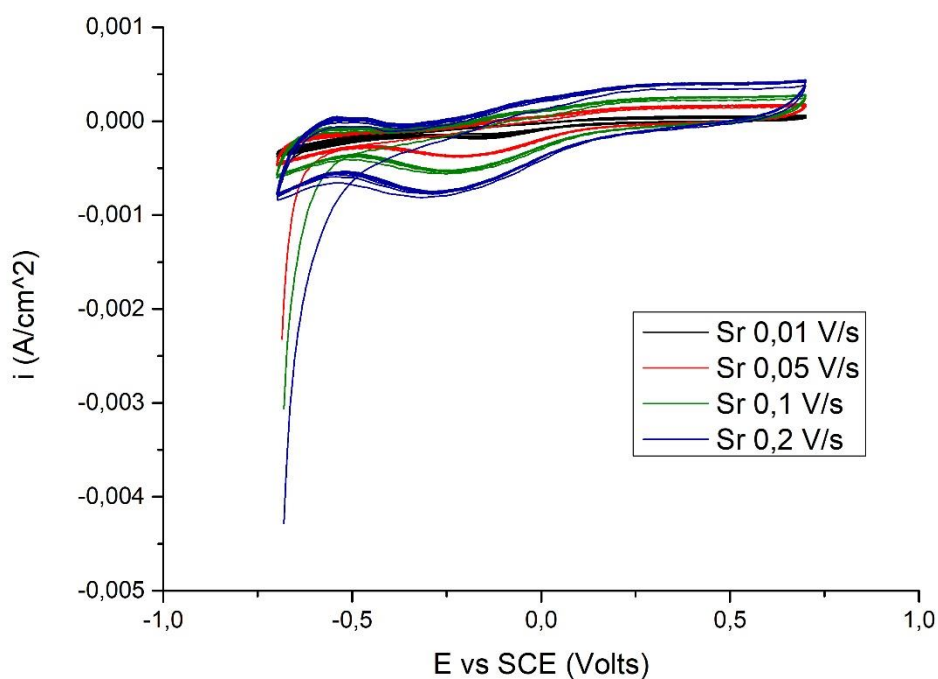
Διάγραμμα 55: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMDA 35000 στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης



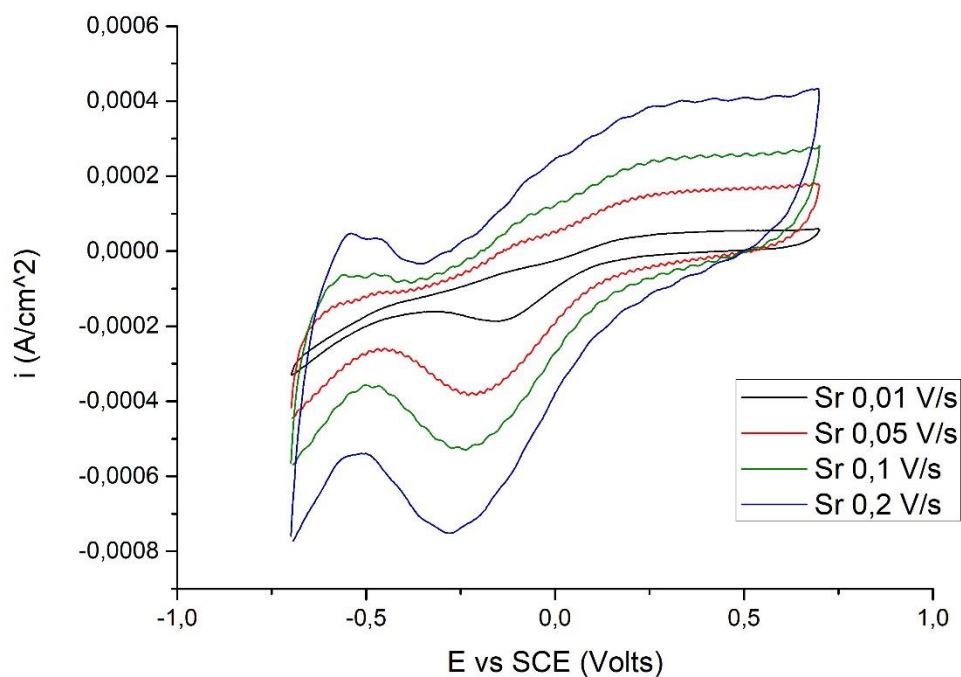
Διάγραμμα 56: 10<sup>οι</sup> κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMDA 35000 στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης

Στα Διαγράμματα 55 και 56, παρατηρείται μια έντονη αναγωγική κορυφή στην καθοδική σάρωση. Η κορυφή αυτή εντοπίζεται σε δυναμικό περίπου  $-0.25V$ , και

πιθανώς οφείλεται στην προσρόφηση του νατρίου. Στην ανοδική σάρωση της μέτρησης, παρατηρείται μία κορυφή σε τιμή δυναμικού +0.1V. Σχετικά με την σταθερότητα της μεμβράνης αυτής στο σύστημα του διαχωρισμένου κελιού, παρατηρείται μια καθυστερημένη αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα, ακόμα και σε μικρούς ρυθμούς σάρωσης, καθώς οι τιμές του ρεύματος συγκλίνουν σε επαναλαμβανόμενες τιμές μετά από αρκετούς κύκλους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανισοτροπία που επιφέρει το σύστημα στην μεμβράνη με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις εκατέρωθεν της. Επιπλέον στο σύστημα παρατηρείται μία έντονη κυματοειδής μορφή στις καμπύλες, που οφείλονται σε σφάλματα κατά την πρόοδο της μέτρησης. Τα σφάλματα αυτά λόγω της διάταξης και τις καταπονήσεις που δέχεται η μεμβράνη, πιθανώς να οφείλονται σε τοπικές παραμορφώσεις του σχήματος, ή/και στην παρεμπόδιση της ηλεκτρικής επαφής μεταξύ αυτής και του ηλεκτροδίου πλατίνας, όπως αυτά φαίνονται σε επαφή στην εικόνα 16. Τα σφάλματα αυτά, ήταν περισσότερο διακριτά σε μεγάλες ταχύτητες σάρωσης, όπου η αποκατάσταση της ισορροπίας στην μεμβράνη είναι δυσκολότερη και τα ρεύματα που την διαρρέουν υψηλότερα. Οι ειδικές χωρητικότητες της μεμβράνης αυτής υπολογίστηκαν με βάση τα εμβαδά του 2<sup>ου</sup> διαγράμματος.

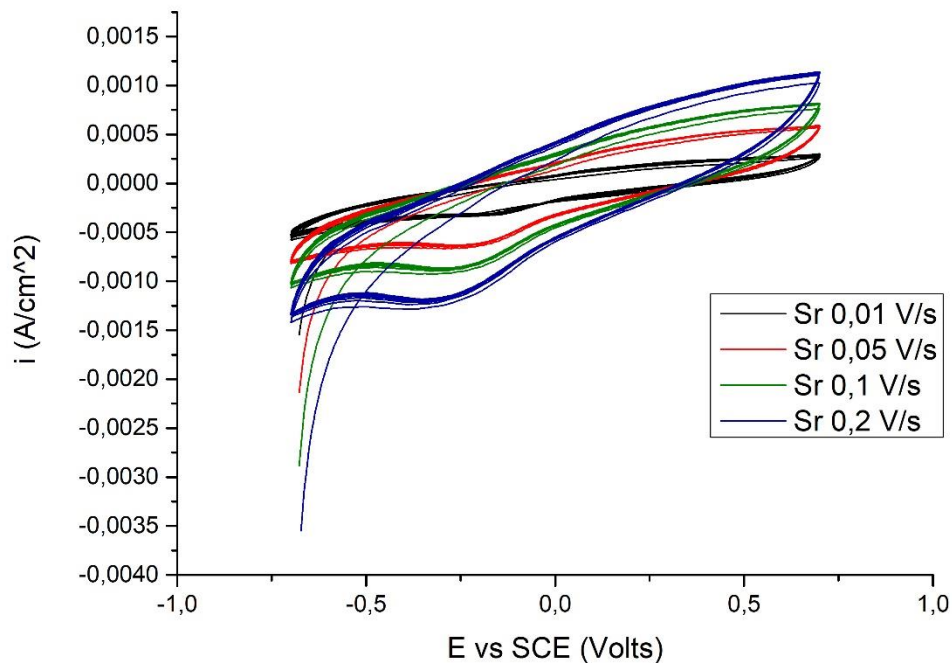


Διάγραμμα 57: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMMA 125000 στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης

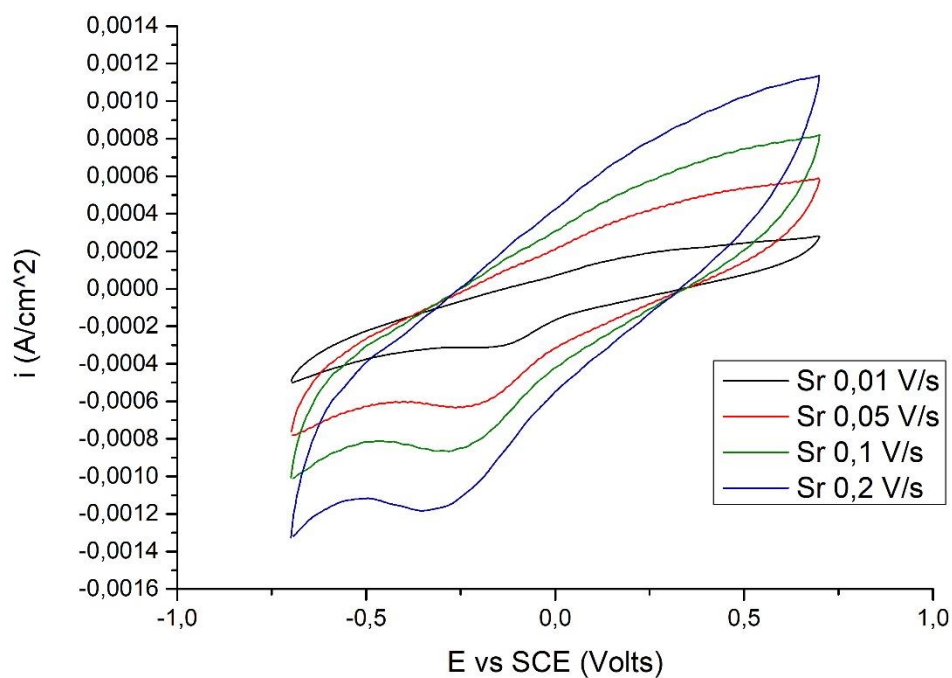


Διάγραμμα 58: 10οι κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMDA 125000 στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης

Στα Διαγράμματα 57 και 58, απεικονίζεται η συμπεριφορά της μεμβράνης PVA/PMDA M.B. 125000g/mol. Και στην περίπτωση αυτή, είναι εμφανής η κορυφή κατά την ανοδική σάρωση στο ίδιο περίπου δυναμικό,  $-0,25V$ , λόγω της προσρόφησης των  $Na^+$ . Η κορυφή λόγω της εκρόφησης, θεωρείται αμελητέα. Η μεμβράνη αυτή ωστόσο είχε μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την αύξηση του ρυθμού σάρωσης του δυναμικού, επιβεβαιώνοντας την ευνοϊκότερη δράση του PVA υψηλού μοριακού βάρους. Η ανάπτυξη σφαλμάτων επίσης ήταν λιγότερο έντονη και αυξανόταν και σε αυτήν την περίπτωση σε υψηλά δυναμικά. Με βάση τους 10<sup>ους</sup> κύκλους βολταμμετρίας, που απεικονίζονται στο διάγραμμα 58, υπολογίστηκαν οι ειδικές χωρητικότητες.

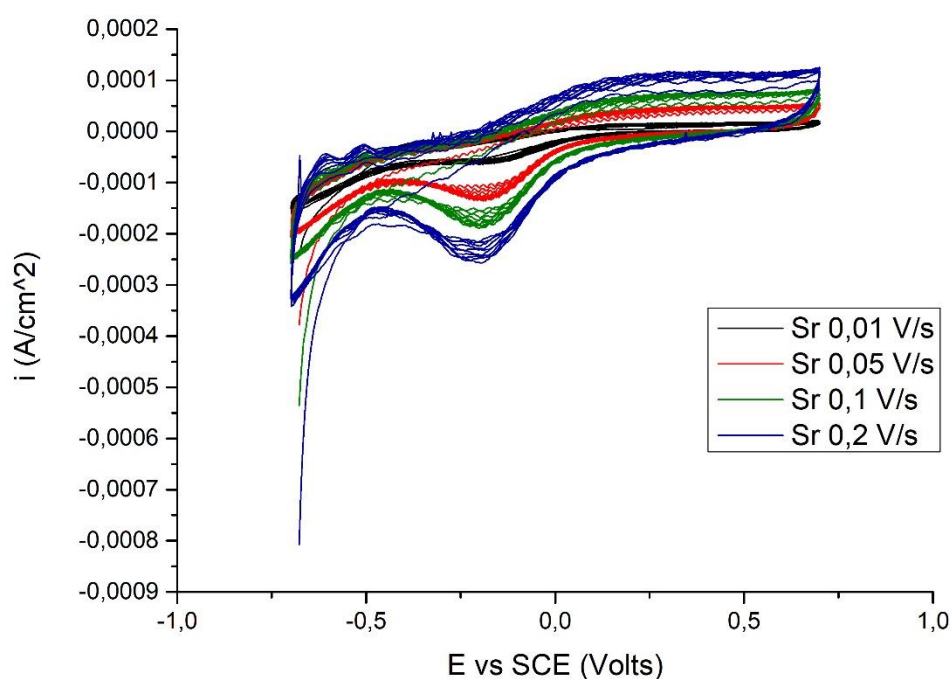


Διάγραμμα 59: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1%CNTs στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης

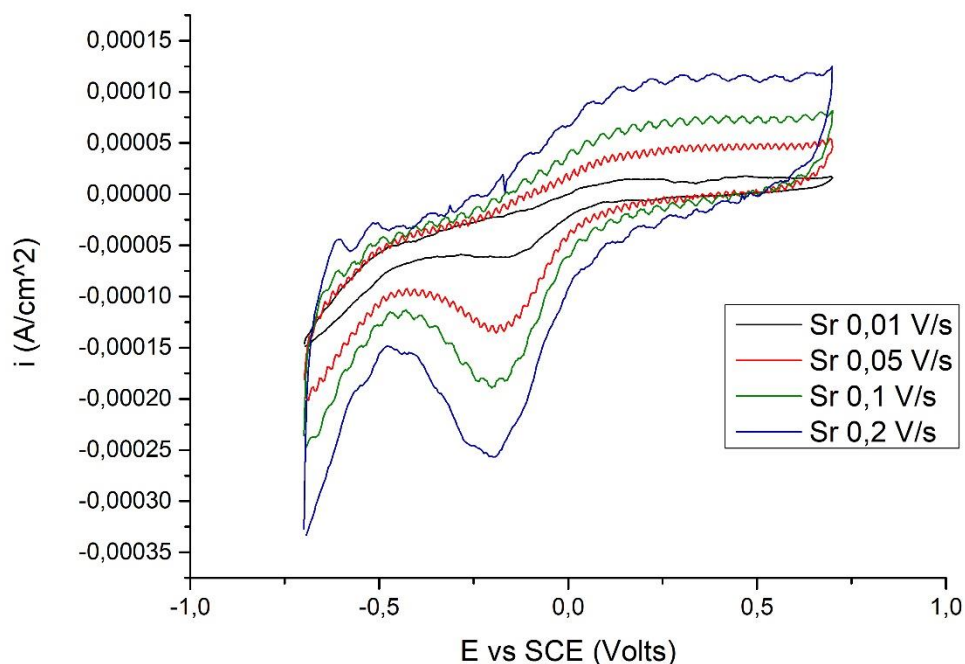


Διάγραμμα 60: 10<sup>οι</sup> κύκλοι κυκλικής βολταμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1%CNTs στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης

Στα Διαγράμματα 59 και 60 απεικονίζεται η συμπεριφορά της μεμβράνης PVA/PMDA 125 1%CNTs. Η μεμβράνη αυτή παρουσίασε την ίδια κορυφή με τις προηγούμενες, ωστόσο με μικρότερη συγκριτική ένταση καθώς διαρρεόταν σταθερά από υψηλότερες τιμές ρεύματος. Όμως και η κορυφή είχε υψηλότερο μέγιστο συγκριτικά με της προηγούμενες αναδεικνύοντας την εντονότερη προσρόφηση κατιόντων  $Na^+$ . Η κορυφή της εκρόφησης στην ανοδική σάρωση δεν εμφανίζεται, επιβεβαιώνοντας και ποιοτικά την ικανοποιητική χωρητική δράση της μεμβράνης. Σχετικά με την σταθερότητα της μεμβράνης αυτής, παρατηρήθηκε αρκετά άμεση αποκατάσταση της ισορροπίας των τιμών του ρεύματος μετά της αλλαγή του ρυθμού σάρωσης. Επιπλέον, στα βολταμμογραφήματα της δεν παρατηρήθηκαν ύπαρξη έντονων σφαλμάτων. Τέλος, τα βολταμμογραφήματα παρουσιάζονται να είναι πιο ευρεία και να λαμβάνουν υψηλότερες τιμές ρεύματος. Προκύπτει επομένως ότι ποιοτικά η μεμβράνη αυτή έχει την καλύτερη συμπεριφορά. Οι ειδικές της αγωγιμότητες υπολογίστηκαν με βάση το δεύτερο διάγραμμα.



Διάγραμμα 61: 10 κύκλοι κυκλικής βολταμμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMDA 125000 PEI GO AC στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης



Διάγραμμα 62: 10<sup>ο</sup> κύκλοι κυκλικής βολταμετρίας για την μεμβράνη PVA/PMDA 125000 PEI GO AC στους 4 διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης

Στα Διαγράμματα 61 και 62 απεικονίζεται η συμπεριφορά της μεμβράνης PVA/PMDA PEI GO AC, στην μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Η κορυφή της καθοδικής σάρωσης ήταν ίδια και στην περίπτωση αυτή. Αξιολογώντας την σταθερότητά της, η μεμβράνη αυτή ήταν ιδιαίτερα ασταθής, καθώς χρειάστηκαν αρκετοί κύκλοι προκειμένου να συγκλίνουν οι τιμές του ρεύματος. Στα βολταμμογραφήματα επίσης αναπτύχθηκαν έντονοι κυματισμοί, που επιδεικνύουν την επίδραση σφάλματος στην μέτρηση.

Στις μετρήσεις αυτές, παρατηρήθηκε συνολικά έντονη αναντιστρεψιμότητα στις διεργασίες λόγω της έντονης κορυφής που δημιουργείται σε καθοδικά ρεύματα ενώ δεν υπάρχει αντίστοιχη στην καθοδική σάρωση. Επιπλέον συνολικά στην σειρά των μετρήσεων αυτή, παρατηρήθηκε έντονη παρουσία σφαλμάτων, λόγω της ατελούς αγωγιμότητας της διάταξης.

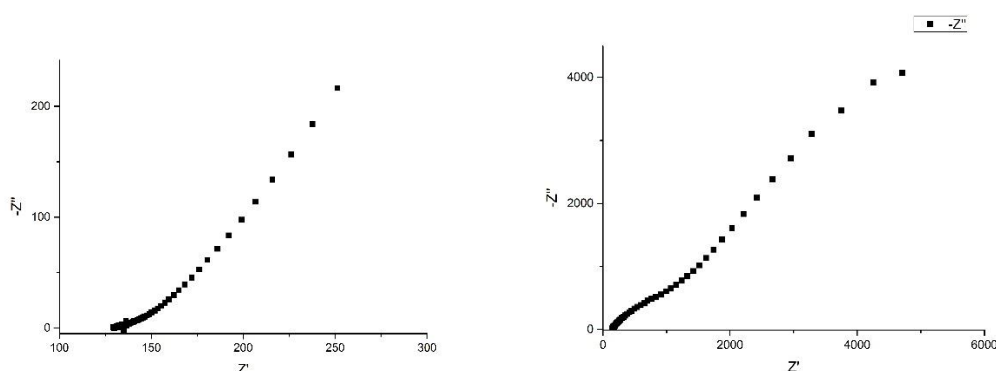
## 9.2 Μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης

Για τις 3 διαφορετικές διατάξεις πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS)



### 9.2.1 Μετρήσεις EIS 2 ηλεκτροδίων

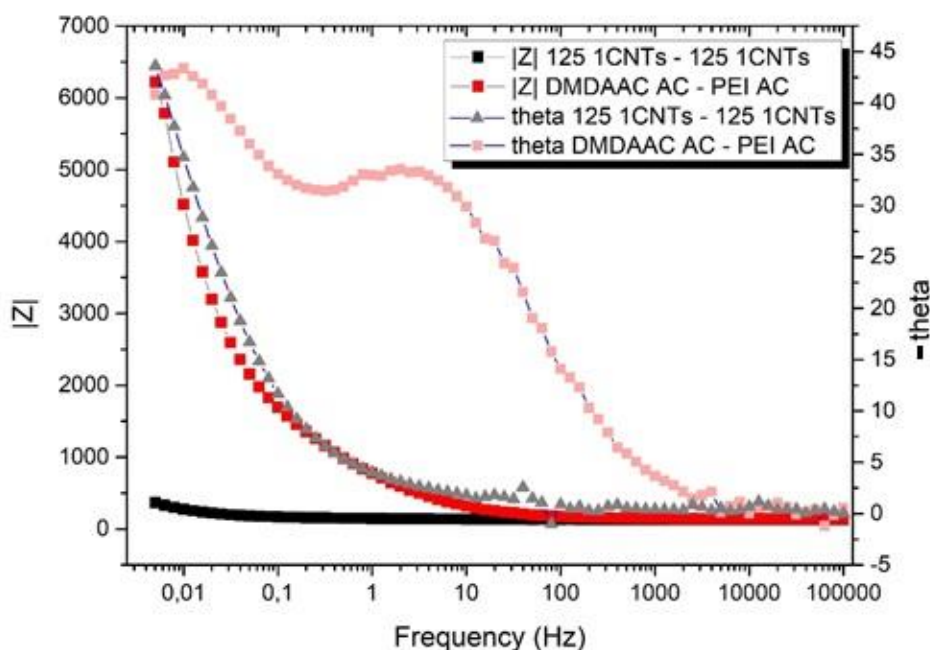
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων της EIS, έγινε με 3 διαφορετικούς τρόπους. Αρχικά με ποιοτική ανάλυση των διαγραμμάτων Bode και Nyquist και στην συνέχεια με αριθμητική προσαρμογή ισοδύναμων κυκλωμάτων



Διάγραμμα 63: α) Διάγραμμα Nyquist για το ζεύγος PVA/PMDA 125 1%CNTs - PVA/PMDA 125 1%CNTs στην διάταξη των 2 ηλεκτροδίων. β) Διάγραμμα Nyquist για το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC AC - PVA/PMDA PEI AC στην διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.

Στα Διαγράμματα 63α, β με βάση τη θεωρία που αναλύθηκε στην παράγραφο 5, παρατηρούμε ποιοτικά την υπερίσχυση του φαινομένου της διάχυσης στην διαμόρφωση της εμπέδησης της μεμβράνης, καθώς όπως προαναφέρθηκε, το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης αυτής οφείλεται στην αντίσταση στην διάχυση. Τα χωρητικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα δεν είναι τόσο εμφανή καθώς δεν παρατηρείται ευκρινές ημικυκλικό τμήμα για μικρές τιμές αντίστασης. Η αντίσταση του διαλύματος, είναι εμφανής στο πρώτο τμήμα της καμπύλης και ισούται με την τετμημένη του σημείου που ξεκινά. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της EIS, για το καλύτερο και για το χειρότερο ζεύγος, βάση της απόδοσής τους στην κυκλική βολταμετρία, δηλαδή το PVA/PMDA 125 1%CNTs - PVA/PMDA 125 1%CNTs και το PVA/PMDA DMDAAC AC - PVA/PMDA PEI AC παρατηρούμε ότι το ζεύγος που είχε την χειρότερη απόδοση, έχει πολύ υψηλότερη αντίσταση στην διάχυση, η οποία είχε μέγιστο στα 4000Ω, ενώ το ζεύγος με την καλύτερη στα 220Ω. Τα σημεία τομής των δύο διαγραμμάτων με τον οριζόντιο άξονα ήταν σε παραπλήσια τιμή κοντά στα 130Ω, δείχνοντας παραπλήσια τιμή αντίστασης λόγω του διαλύτη.





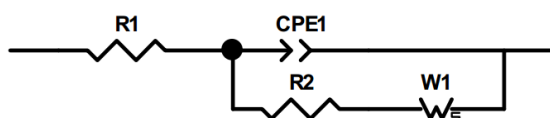
Διάγραμμα 63: Διαγράμματα Bode για τα ζεύγη PVA/PMDA 125 1%CNTs - PVA/PMDA 125 1%CNTs και το PVA/PMDA DMDAAC AC – PVA/PMDA PEI AC για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.

Στο Διάγραμμα 64, απεικονίζονται τα μεγέθη της εμπέδησης και της γωνίας φάσης του κυκλώματος, συναρτήσει της συχνότητας του επιβαλλόμενου δυναμικού, τα οποία αποτελούν τα δύο ειδών διαγράμματα Bode. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα του καλύτερου και του χειρότερου ζεύγους μεμβρανών, βάση των χωρητικότητων τους στην κυκλική βολταμετρία. Και στο διάγραμμα αυτό, παρατηρείται η πολύ χαμηλότερη εμπέδηση για την μεμβράνη με την καλύτερη απόδοση. Για το ζεύγος αυτό επίσης παρατηρήθηκε αρκετά πιο απότομη πτώση στην γωνία φάσης. Η μέγιστη γωνία φάσης όμως ήταν παραπλήσια για τα δύο αυτά ζεύγη. Η αλλαγή καμπή που παρατηρείται στην καμπύλη της γωνίας φάσης του PVA/PMDA DMDAAC AC – PVA/PMDA PEI AC, σε συχνότητα περίπου 1-10Hz, ενδεχομένως να οφείλεται στην χωρητική δράση της μεμβράνης, η οποία επιβεβαιώνεται κυρίως ποιοτικά και όχι ποσοτικά.

Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων αυτών, αναλύονται με την μέθοδο των ισοδύναμων κυκλωμάτων, τα οποία προσαρμόζονται σε αυτά.

## 1. Απλό κύκλωμα

Για την ερμηνεία των φαινομένων που λαμβάνουν χώρο στην διεργασία της χωρητικής αφαλάτωσης του νερού, πραγματοποιήθηκε μέτρηση ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης. Σύμφωνα με όσα αναλύθηκαν παραπάνω, για την κατανόηση των δεδομένων που προκύπτουν κατά την διεξαγωγή της, γίνεται χρήση των ισοδύναμων κυκλωμάτων και προσαρμογή των διαγραμμάτων Nyquist και Bode της μέτρησης σε αυτά. Η αντιστοίχιση του κυκλώματος αυτού με το φυσικό σύστημα της μεμβράνης με τον ηλεκτρολύτη, φαίνεται στο διάγραμμα 10, της παραγράφου 5.



Εικόνα 21: Απλό ισοδύναμο κύκλωμα

Στο κύκλωμα αυτό, που αναφέρθηκε και παραπάνω, αρχικά, η ωμική αντίσταση  $R_1$ , αναπαριστά την αντίσταση που προβάλλει η ηλεκτρολύτης του συστήματος στην μεταφορά των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος. Στο συγκεκριμένο σημείο του κυκλώματος δεν παρατηρείται χρονική υστέρηση ή προπορεία του ρεύματος σε σχέση με το δυναμικό, γι'αυτό και επιλέγεται ωμικό στοιχείο χωρίς συχνοτική και χρονική εξάρτηση.

Στην συνέχεια, στο ισοδύναμο αυτό κύκλωμα, επιλέγεται η χρήση του στοιχείου σταθερής φάσης, το οποίο, όπως αναλύθηκε παραπάνω αποτελεί έναν μη ιδανικό πυκνωτή που παρουσιάζει και πραγματική αντίσταση. Με βάση το λογισμικό zview, που χρησιμοποιείται για την μαθηματική προσαρμογή των στοιχείων του κυκλώματος με τα πειραματικά δεδομένα, οι παράμετροι για τον ορισμό των στοιχείων σταθερής φάσης είναι οι  $CPE - T$  και  $CPE - P$ . Η παράμετρος  $CPE - T$ , ουσιαστικά εκφράζει την τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή του στοιχείου αυτού. Η παράμετρος  $CPE - P$ , αντιπροσωπεύει την φάση του στοιχείου σταθερής φάσης, δηλαδή την απόκλιση του από την συμπεριφορά του ιδανικού πυκνωτή, λόγω των διόδων που σχηματίζονται μεταξύ των θεωρητικών οπλισμό του. Οι τιμές που μπορεί να λάβει η παράμετρος αυτή κυμαίνονται από 0.5 μέχρι 1. Όπου για τιμή ίση με 1, έχουμε συμπεριφορά ιδανικού πυκνωτή, ενώ για τιμή 0.5 έχουμε το φαινόμενο συμπιεσμένου ημικυκλίου (depressed semi-circle). Ως οπλισμοί του θεωρητικού πυκνωτή, θεωρούνται η διεπιφάνεια του με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και η διεπιφάνεια του με το γραφικό φύλλο, που αποτελεί ηλεκτρόδιο του συστήματος. Το υλικό της μεμβράνης επομένως θεωρείται το διηλεκτρικό υλικό μεταξύ των δύο οπλισμών.

Η επιλογή μιας ακόμα ωμικής αντίστασης,  $R_2$ , στον παράλληλο κλάδο με το στοιχείο σταθερής φάσης γίνεται για την αναπαράσταση της αντίστασης της διεπιφάνειας της μεμβράνης, στην ιοντική μεταφορά. Η αντίσταση αυτή επίσης δεν εξαρτάται από την συχνότητα του ρεύματος, αλλά μόνο από την διαφορά του δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ της μεμβράνης και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Σε σειρά με την παραπάνω αντίσταση επιλέγεται η χρήση ενός στοιχείου Warburg. Το συγκεκριμένο κυκλωματικό στοιχείο χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση του φαινομένου της διάχυσης ιόντων που συμβαίνει στη διεπιφάνεια της μεμβράνης. Το στοιχείο αυτό στο λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε, ορίζεται από 3 παραμέτρους. Αρχικά, η παράμετρος  $W_1 - R$ , αντιπροσωπεύει την αντίσταση που προβάλλει το φαινόμενο της διάχυσης στην μεταφορά των ιόντων. Η παράμετρος  $W_1 - T$ , εκφράζει το μήκος του στρώματος διάχυσης στην διεπιφάνεια της μεμβράνης. Τέλος, η παράμετρος  $W_1 - P$ , αποτελεί την φάση του στοιχείου Warburg, και έχει παρόμοια φυσική σημασία με την φάση του στοιχείου σταθερής φάσης.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στο εύρος συχνοτήτων που μελετάται δεν αναμένεται να ληφθούν πληροφορίες για την συμπεριφορά του γραφίτη, επομένως στο ισοδύναμο κύκλωμα, δεν χρησιμοποιείται κάποιο κυκλωματικό στοιχείο για την προσομοίωση της συμπεριφοράς του.

Στους παρακάτω πίνακες απεικονίζονται αναλυτικά οι τιμές των παραμέτρων αυτών, που προέκυψαν από την μαθηματική προσαρμογή του ισοδύναμου κυκλώματος, στα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από κάθε ζεύγος της διάταξης δύο ηλεκτροδίων. Η μαθηματική προσαρμογή του ισοδύναμου κυκλώματος, έγινε με προσαρμογή της συνάρτησης μεταφοράς που προκύπτει για το κύκλωμα αυτό, με βάση τις διαδικασίες που περιγράφονται στην παράγραφο 5, στις πειραματικές τιμές που λήφθηκαν. Για το κάθε ζεύγος λήφθηκαν 2 σειρές μετρήσεων ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης, από τις οποίες διατηρήθηκε αυτή με τον μικρότερο παράγοντα σφάλματος  $X^2$ . Ο παράγοντας του σφάλματος, υπολογίστηκε με βάση την απόκλιση των διαγραμμάτων Nyquist και Bode του ισοδύναμου κυκλώματος, από τα αντίστοιχα των πειραματικών δεδομένων. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα δεδομένα που προέκυψαν από την προσαρμογή αυτή:

Πίνακας 1: Αποτελέσματα μαθηματικής προσαρμογής στα δεδομένα της μέτρησης EIS.

	PVA PMDA DMDAAC AC PVA PMDA PEI AC	PVA PMDA DMDAAC CNTs PVA PMDA 5CNTs	PVA PMDA DMDAAC CNTs PVA PMDA PEI CNTs
$R_1$	141,8 ± 0,4	172,1 ± 0,3	140,1 ± 0,2
$CPE1 - T$	$2,9559 * 10^{-4} \pm 8,499 * 10^{-6}$	$0,0012518 \pm 1,1 * 10^{-6}$	$0,00029676 \pm 6,62 * 10^{-6}$
$CPE1 - P$	0,64476 ± 0,00561	0,50619 ± 0,01210	0,6286 ± 0,0038
$R_2$	1139 ± 49	269,3 ± 43,2	375,2 ± 6,9
$W_1 - R$	12002 ± 322	5480 ± 319	5940 ± 191
$W_1 - T$	105,2 ± 5,6	142,3 ± 12,2	262,9 ± 17,3
$W_1 - P$	0,52149 ± 0,00482	0,4356 ± 0,0046	0,4489 ± 0,0020
$X^2$	0,0011402	0,0002818	0,00020459

Πίνακας 2 (Συνέχεια Πίνακα 1)

	PVA PMDA DMDAAC GO PVA PMDA 5CNTs	PVA PMDA DMDAAC GO PVA PMDA CNTs	PVA PMDA DMDAAC GO PVA PMDA PEI GO
$R_1$	127,9 ± 0,5	159 ± 1	144 ± 1
$CPE1 - T$	$0,0023013 \pm 8,22 * 10^{-5}$	$0,00048351 \pm 1,336 * 10^{-5}$	$0,00021579 \pm 5,08 * 10^{-6}$
$CPE1 - P$	0,51158 ± 0,00917	0,55881 ± 0,00582	0,67106 ± 0,00423
$R_2$	435,9 ± 23,3	838 ± 23	875,5 ± 28,0
$W_1 - R$	12470 ± 795	4527 ± 244	20849 ± 4483
$W_1 - T$	240,8 ± 9,4	149,9 ± 11,3	591,7 ± 266,8
$W_1 - P$	0,85145 ± 0,01331	0,57832 ± 0,00866	0,46519 ± 0,00370
$X^2$	0,0048874	0,00153	0,00047447

Πίνακας 3 (Συνέχεια Πίνακα 1)

	PVA 125 PMDA DMDAAC CNTs PVA 125 PMDA PEI CNTs	PVA PMDA PVA PMDA	PVA PMDA 1M4 PVA PMDA 1M4
$R_1$	102,5 ± 0,8	110 ± 1	101,3 ± 0,3
$CPE1 - T$	$0,00056978 \pm 4,097 * 10^{-5}$	$0,0001332 \pm 1,73 * 10^{-5}$	$0,00096848 \pm 4,277 * 10^{-5}$
$CPE1 - P$	0,54709 ± 0,01302	0,76219 ± 0,01358	0,53735 ± 0,00792
$R_2$	418,7 ± 21,5	41,01 ± 41,63	244,4 ± 9,1
$W_1 - R$	12188 ± 683	6211 ± 138	5855 ± 4274
$W_1 - T$	192,2 ± 14,7	301,2 ± 22,23	672,8 ± 929,2
$W_1 - P$	0,71648 ± 0,01218	0,29575 ± 0,00260	0,53835 ± 0,00621
$X^2$	0,0043451	0,00011136	0,00087168

Πίνακας 4 (Συνέχεια Πίνακα 1)

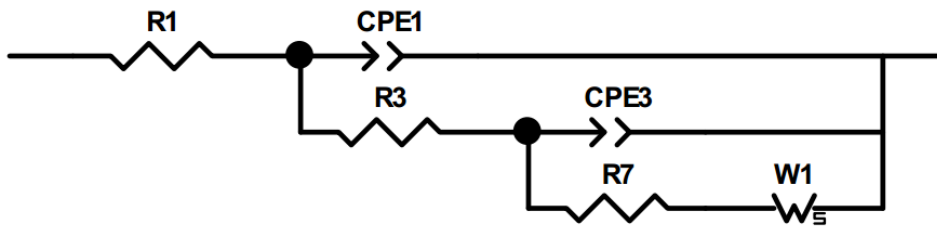
	PVA 125 PMDA DMDAAC CNTs PVA 125 PMDA PEI CNTs	PVA PMDA PVA PMDA	PVA PMDA 1M4 PVA PMDA 1M4
$R_1$	102,5 ± 0,8	110 ± 1	101,3 ± 0,3
$CPE1 - T$	0,00056978 ± 4,097 * 10 <sup>-5</sup>	0,0001332 ± 1,73 * 10 <sup>-5</sup>	0,00096848 ± 4,277 * 10 <sup>-5</sup>
$CPE1 - P$	0,54709 ± 0,01302	0,76219 ± 0,01358	0,53735 ± 0,00792
$R_2$	418,7 ± 21,5	41,01 ± 41,63	244,4 ± 9,1
$W_1 - R$	12188 ± 683	6211 ± 138	5855 ± 4274
$W_1 - T$	192,2 ± 14,7	301,2 ± 22,23	672,8 ± 929,2
$W_1 - P$	0,71648 ± 0,01218	0,29575 ± 0,00260	0,53835 ± 0,00621
$\chi^2$	0,0043451	0,00011136	0,00087168

Πίνακας 5 (Συνέχεια Πίνακα 1)

	PVA PMDA AC-HAS PVA PMDA AC-HAS	PVA PMDA GO PVA PMDA CNTs	PVA PMDA GO PVA PMDA GO PEI
$R_1$	139,3 ± 0,5	138,7 ± 0,4	223 ± 1
$CPE1 - T$	0,00032236 ± 1,156 * 10 <sup>-5</sup>	0,00027592 ± 9,29 * 10 <sup>-6</sup>	0,00013524 ± 5,69 * 10 <sup>-6</sup>
$CPE1 - P$	0,59973 ± 0,00650	0,66239 ± 0,00641	0,68472 ± 0,00733
$R_2$	409,1 ± 7,6	595,3 ± 16,3	1439 ± 118
$W_1 - R$	6368 ± 163	7020 ± 133	34490 ± 16026
$W_1 - T$	133,9 ± 4,0	89,64 ± 2,95	768,8 ± 833,3
$W_1 - P$	0,62998 ± 0,0041663	0,55397 ± 0,0035648	0,41302 ± 0,00724
$\chi^2$	0,0010576	0,0012243	0,0011519

## 2) Σύνθετο κύκλωμα

Με στόχο την καλύτερη απεικόνιση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την χωρητικό απιονισμό, χρησιμοποιήθηκε και ένα δεύτερο συνθετότερο ισοδύναμο κύκλωμα για την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης. Σε σύγκριση με το απλό κύκλωμα, εξετάζονται αναλυτικότερα τα φαινόμενα της διεπιφάνειας της μεμβράνης με το ηλεκτρόδιο του γραφίτη. Συγκεκριμένα, για την αναπαράσταση της συμπεριφοράς της διεπιφάνειας της μεμβράνης, θεωρείται ότι εκτός από τα φαινόμενα διάχυσης των ιόντων, που περιγράφονται από το στοιχείο Warburg, πραγματοποιούνται παράλληλα και χωρητικά φαινόμενα, τα οποία περιγράφονται από το στοιχείο σταθερής φάσης CPE3.



Εικόνα 22: Σύνθετο ισοδύναμο κύκλωμα

Από την μαθηματική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο ισοδύναμο αυτό κύκλωμα, προέκυψαν οι παρακάτω τιμές για τις παραμέτρους των κυκλωματικών στοιχείων (Πίνακας 6-10) :

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μαθηματικής προσαρμογής του σύνθετου ισοδύναμου κυκλώματος.

	PVA PMDA DMAAC AC PVA PMDA PEI AC	PVA PMDA DMAAC CNTs PVA PMDA 5CNTs	PVA PMDA DMAAC CNTs PVA PMDA PEI CNTs
$R_1$	$141,8 \pm 0,3$	$173 \pm 1$	$140,5 \pm 0,2$
$CPE1 - T$	$0,00030306 \pm 7,10 * 10^{-6}$	$0,00074119 \pm 0,00025646$	$0,00025588 \pm 1,615 * 10^{-5}$
$CPE1 - P$	$0,64047 \pm 0,00443$	$0,56788 \pm 0,04191$	$0,65132 \pm 0,00841$
$R_3$	$1195 \pm 53$	$125,9 \pm 62,4$	$356,4 \pm 35,2$
$CPE3 - T$	$0,00084096 \pm 4,237 * 10^{-5}$	$0,00082917 \pm 0,00063066$	$0,00039697 \pm 0,00030919$
$CPE3 - P$	$0,54756 \pm 0,01784$	$0,64218 \pm 0,19739$	$0,85789 \pm 0,23734$
$R_7$	$4425 \pm 2172$	$185,6 \pm 172,2$	$124,4 \pm 107,9$
$W_1 - R$	$42847 \pm 12194$	$4673 \pm 732$	$5720 \pm 252$
$W_1 - T$	$29,08 \pm 4,81$	$203,9 \pm 32,1$	$240,6 \pm 13,6$
$W_1 - P$	$0,68086 \pm 0,05343$	$0,41849 \pm 0,01406$	$0,45764 \pm 0,00825$
$\chi^2$	$0,00058491$	$0,00044179$	$0,00015089$

Πίνακας 7 (Συνέχεια Πίνακα 6)

	PVA PMDA DMAAC GO PVA PMDA 5CNTs	PVA PMDA DMAAC GO PVA PMDA CNTs	PVA PMDA DMAAC GO PVA PMDA PEI GO
$R_1$	$127,6 \pm 0,6$	$160,6 \pm 0,7$	$144,2 \pm 0,3$
$CPE1 - T$	$0,0010005 \pm 0,0003807$	$0,00029232 \pm 8,156 * 10^{-5}$	$0,00020384 \pm 6,00 * 10^{-6}$
$CPE1 - P$	$0,6078 \pm 0,0545$	$0,63189 \pm 0,03575$	$0,68006 \pm 0,00494$
$R_3$	$106 \pm 42$	$360,3 \pm 207,4$	$797,3 \pm 37,4$
$CPE3 - T$	$0,0018513 \pm 0,0005158$	$0,00057936 \pm 0,00012666$	$0,00086871 \pm 2,026 * 10^{-5}$
$CPE3 - P$	$0,74691 \pm 0,16137$	$0,58489 \pm 0,19071$	$0,46518 \pm 0,00736$
$R_7$	$215,9 \pm 70,2$	$524,7 \pm 291,6$	$28004 \pm 7245$
$W_1 - R$	$3526 \pm 432$	$4779 \pm 551$	$223470 \pm 75032$
$W_1 - T$	$98,96 \pm 4,72$	$145,5 \pm 16,6$	$119,7 \pm 8,1$
$W_1 - P$	$0,70846 \pm 0,01712$	$0,58512 \pm 0,02297$	$0,85865 \pm 0,02745$
$\chi^2$	$0,002863$	$0,0014691$	$0,00040246$

Πίνακας 8 (Συνέχεια Πίνακα 6)

	PVA 125 PMDA DMAAC CNTs PVA 125 PMDA PEI CNTs	PVA PMDA PVA PMDA	PVA PMDA 1M4 PVA PMDA 1M4
$R_1$	102,7 ± 0,5	108,9 ± 0,3	101,2 ± 0,3
$CPE1 - T$	0,00053041 ± 2,873 * 10 <sup>-5</sup>	0,0001611 ± 6,88 * 10 <sup>-6</sup>	0,0010232 ± 6,830 * 10 <sup>-5</sup>
$CPE1 - P$	0,55706 ± 0,00938	0,74575 ± 0,04810	0,52881 ± 0,00963
$R_3$	386,9 ± 16,3	227,4 ± 315,2	258,9 ± 31,8
$CPE3 - T$	0,0029374 ± 0,0001815	0,0001531 ± 0,0005888	0,004596 ± 0,001755
$CPE3 - P$	0,70702 ± 0,02156	0,69711 ± 0,87195	0,6015 ± 0,1228
$R_7$	913,8 ± 650,5	200 ± 884	208,8 ± 620,4
$W_1 - R$	17863 ± 4722	4387 ± 499	3773 ± 1758
$W_1 - T$	33,98 ± 4,32	143,4 ± 75,3	51,15 ± 21,99
$W_1 - P$	0,73523 ± 0,05059	0,33301 ± 0,00783	0,49709 ± 0,06983
$\chi^2$	0,0017269	0,00060217	0,00042774

Πίνακας 9 (Συνέχεια Πίνακα 6)

	PVA PMDA 5CNTs PVA PMDA PEI GO	PVA PMDA 5CNTs PVA PMDA 5CNTs	PVA PMDA 125 CNTs PVA PMDA 125 CNTs
$R_1$	119,0 ± 0,2	116,5 ± 0,3	130,2 ± 0,3
$CPE1 - T$	0,00021737 ± 1,140 * 10 <sup>-5</sup>	0,041932 ± 0,014840	0,0053283 ± 0,0024576
$CPE1 - P$	0,75377 ± 0,00765	0,54936 ± 0,07529	0,61046 ± 0,06950
$R_3$	179,1 ± 15,6	20,42 ± 13,24	16,21 ± 5,20
$CPE3 - T$	0,0012714 ± 2,65 * 10 <sup>-5</sup>	0,15801 ± 0,15019	0,020571 ± 0,008355
$CPE3 - P$	0,3679 ± 0,0050	0,90927 ± 0,36532	0,76342 ± 0,21102
$R_7$	1286 ± 245	86,18 ± 1444,6	60,11 ± 75,21
$W_1 - R$	15676 ± 2128	1665 ± 5222,5	2076 ± 2027
$W_1 - T$	19,05 ± 1,36	87,55 ± 113,89	153 ± 41
$W_1 - P$	0,61641 ± 0,02793	0,76219 ± 0,33387	0,70878 ± 0,08274

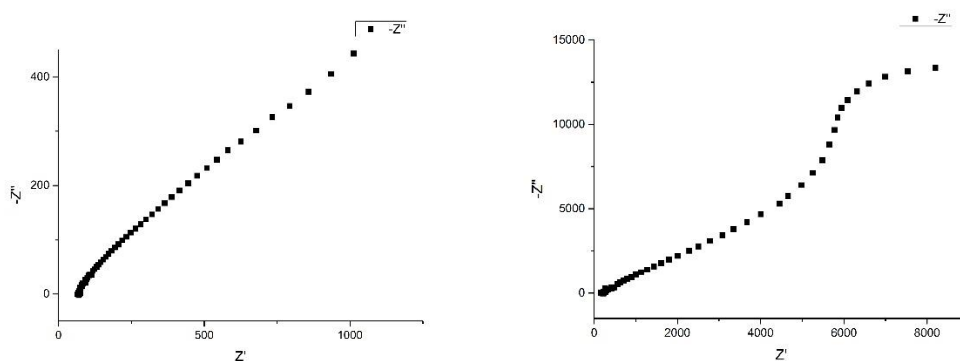
Πίνακας 10 (Συνέχεια Πίνακα 6)

	PVA PMDA AC-HAS PVA PMDA AC-HAS	PVA PMDA GO PVA PMDA CNTs	PVA PMDA GO PVA PMDA GO PEI
$R_1$	140,2 ± 0,3	138,4 ± 0,2	218,8 ± 0,9
$CPE1 - T$	0,0002625 ± 1,12 * 10 <sup>-5</sup>	0,00030063 ± 5,620 * 10 <sup>-5</sup>	0,00012452 ± 8,55 * 10 <sup>-6</sup>
$CPE1 - P$	0,63218 ± 0,00650	0,64828 ± 0,0032127	0,69921 ± 0,01154
$R_3$	362,3 ± 13,6	665,5 ± 18,4	1377 ± 177
$CPE3 - T$	0,002172 ± 0,0002980	0,0015792 ± 7,612 * 10 <sup>-5</sup>	0,00043615 ± 1,998 * 10 <sup>-5</sup>
$CPE3 - P$	0,72775 ± 0,08018	0,61812 ± 0,01724	0,50882 ± 0,03556
$R_7$	584,2 ± 280,7	1843 ± 768	17134 ± 6042
$W_1 - R$	10697 ± 3358	17636 ± 2410	95541 ± 41645
$W_1 - T$	122,7 ± 13,3	26,7 ± 3,4	133,4 ± 21,4
$W_1 - P$	0,67307 ± 0,03382	0,63196 ± 0,02205	0,7738 ± 0,0551
$\chi^2$	0,00034012	0,00018977	0,0021398

## 9.2.2 Μετρήσεις EIS 3 ηλεκτροδίων

Για την ερμηνεία των διεπιφανειακών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στα επικαλυμμένα με ενισχυμένες πολυμερικές μεμβράνες ηλεκτρόδια γραφίτη,

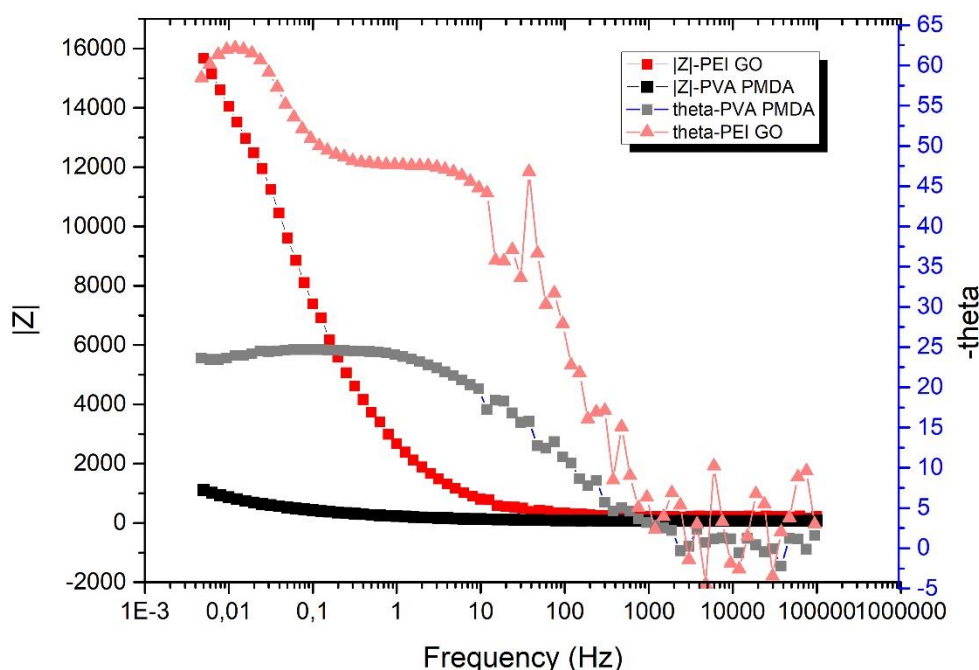
πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης. Για την αναλυτικότερη μελέτη των μεμονωμένων ηλεκτροδιακών φαινομένων, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη των 3 ηλεκτροδίων, με ηλεκτρόδιο εργασίας το μελετώμενο ηλεκτρόδιο, βοηθητικό ηλεκτρόδιο το ηλεκτρόδιο πλατίνας και ηλεκτρόδιο αναφοράς, το ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Τα ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν, ήταν τα ίδια με την διεργασία της κυκλικής βολταμμετρίας. Αρχικά τα αποτελέσματα της μέτρησης σχεδιάστηκαν σε διαγράμματα τύπου Nyquist και Bode, από τα οποία επιλέχθηκαν 2 για ποιοτική ανάλυση



Διάγραμμα 65: α) Διάγραμμα Nyquist για την μεμβράνη PVA/PMDA στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων. β) Διάγραμμα Nyquist για την μεμβράνη PVA/PMDA PEI GO στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.

Αναλύοντας τα Διαγράμματα 65α, β Nyquist για την μέτρηση EIS στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων, ενδεικτικά για την μεμβράνη με την καλύτερη απόδοση κατά την κυκλική βολταμμετρία και για την μεμβράνη με την χειρότερη, δηλαδή για τις PVA/PMDA και PVA/PMDA GO, αντίστοιχα. Στα διαγράμματα αυτά παρατηρείται ότι το μέγεθος της εμπέδησης ορίζεται κατά κύριο λόγο από την αντίσταση στην διάχυση, ενώ τα χωρητικά μεγέθη δεν είναι εμφανή στην περιοχή κοντά στην αρχή των αξόνων. Συγκρίνοντας τα ποιοτικά αυτά αποτελέσματα για τις δύο αυτές μεμβράνες παρατηρούμε ότι η αντίσταση στην διάχυση είναι πολύ εντονότερη στην περίπτωση της λιγότερο αποδοτικής μεμβράνης. Οι μέγιστες τιμές των φανταστικών αντιστάσεων ήταν για την καλύτερη και την χειρότερη μεμβράνη 500 και 15000 Ω αντίστοιχα. Τα σημεία τομής τους με το άξονα x'x ήταν στα 70 και 200Ω αντίστοιχα, που δείχνουν μικρότερη αντίσταση λόγω του διαλύτη στην περίπτωση της αποδοτικότερης μεμβράνης.





Διάγραμμα 66: Διαγράμματα Bode για τις μεμβράνες PVA/PMDA και PVA/PMDA PEI Go για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.

Στο Διάγραμμα 66 απεικονίζονται τα μεγέθη της εμπέδησης και της γωνίας φάσης του κυκλώματος, συναρτήσει της συχνότητας του επιβαλλόμενου δυναμικού, τα οποία αποτελούν τα δύο ειδών διαγράμματα Bode. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα της καλύτερης και της χειρότερης μεμβράνης, βάση των χωρητικότητων τους στην κυκλική βολταμετρία, για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων. Στο διάγραμμα αυτό, γίνεται αντιληπτή η μεγάλη διαφορά των τιμών εμπέδησης, με την καλύτερη μεμβράνη να παρουσιάζει πολύ χαμηλότερη εμπέδηση. Η γωνία φάσης για τις δύο αυτές μεμβράνες είχε επίσης απόκλιση με την PVA/PMDA PEI GO, να παρουσιάζει μέγιστο στις  $62^\circ$ , ενώ το αντίστοιχο για την PVA/PMDA, ήταν στις  $25^\circ$ . Και οι δύο μεμβράνες όμως ποιοτικά φαίνεται ότι παρουσίασαν χωρητική συμπεριφορά, καθώς σχημάτιζαν κορυφή σε χαμηλές συχνότητες, με εντονότερη να είναι της μεμβράνης PEI GO. Τέλος στα διαγράμματα αυτά είναι υψηλός ο ηλεκτροχημικός θόρυβος καθώς η μέτρηση προσέγγισε τα όρια ανίχνευσης του μηχανήματος.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης αυτής, προκειμένου να ερμηνευτούν αναλυτικότερα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των ισοδύναμων κυκλωμάτων. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το απλούστερο από τα δύο που

χρησιμοποιήθηκαν στις αντίστοιχες μετρήσεις του συστήματος 2 ηλεκτροδίων, της Εικόνας 17.

Στο κύκλωμα αυτό, η φυσική ερμηνεία του κάθε κυκλωματικού στοιχείου, είναι όμοια με αυτήν που αποδόθηκε και στην περίπτωση των 2 ηλεκτροδίων. Τα σημαντικότερα κυκλωματικά στοιχεία, που μελετήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, ήταν η χωρητικότητα του στοιχείου σταθερής φάσης που περιγράφει την χωρητική συμπεριφορά της διεπιφάνειας της μεμβράνης  $CPE1 - T$ , η αντίσταση της διεπιφάνειας της μεμβράνης στην ιοντική μεταφορά  $R_2$  και η αντίσταση της διεπιφάνειας στην διάχυση των ιόντων  $W_1 - R$ .

Στα κυκλωματικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν στο ισοδύναμο κύκλωμα, δεν συμπεριλήφθηκε κάποιο για την περιγραφή της συμπεριφοράς του γραφικού φύλλου, καθώς σε αυτές τις συχνότητες δεν παρατηρείται κάποια επίδραση του στο σύστημα. Για τον λόγο αυτό και στην προσομοίωση αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο του απλού γραφικού φύλλου, χωρίς την μεμβρανική επικάλυψη.

Από την μαθηματική προσαρμογή των δεδομένων στο ισοδύναμο κύκλωμα με τη βοήθεια του λογισμικού *zview*, προέκυψαν οι παρακάτω πίνακες, με την παράμετρο  $\chi^2$  να περιγράφει την απόκλιση του προσαρμοσμένου κυκλώματος από τις πειραματικές μετρήσεις:

Πίνακας 11: Αποτελέσματα μαθηματικής προσαρμογής του απλού ισοδύναμου κυκλώματος στα πειραματικά δεδομένα της μέτρησης EIS στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.

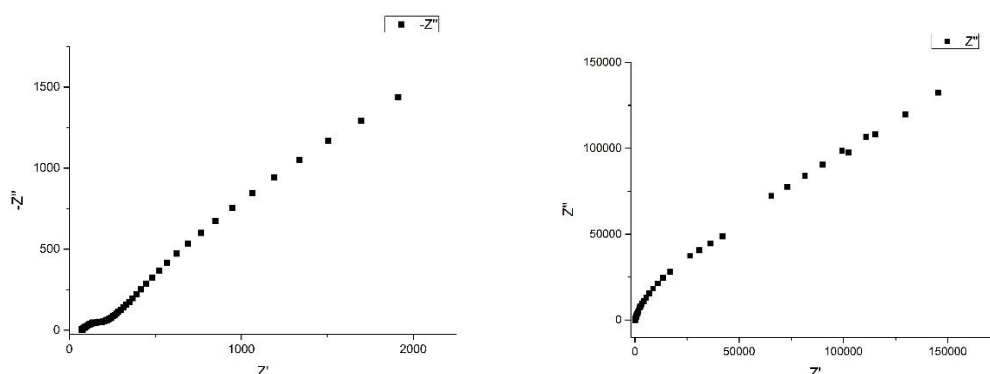
	PVA PMDA	PVA PMDA 1CNTs	PVA PMDA 1GO
$R_1$	$109,30 \pm 4,92$	$101,30 \pm 0,59$	$97,240 \pm 0,501$
$CPE1 - T$	$0,00024318 \pm 3,702 * 10^{-5}$	$0,00089906 \pm 8,917 * 10^{-5}$	$0,00031486 \pm 3,22 * 10^{-6}$
$CPE1 - P$	$0,53609 \pm 0,02963$	$0,57309 \pm 0,01850$	$0,85886 \pm 0,00305$
$R_2$	$1346,0 \pm 106,5$	$125,80 \pm 5,21$	$1222,0 \pm 884,6$
$W_1 - R$	$4092,0 \pm 781,7$	$267,70 \pm 37,63$	$482100 \pm 76554$
$W_1 - T$	$95,590 \pm 4,003$	$128,40 \pm 35,91$	$12,900 \pm 0,667$
$W_1 - P$	$0,91939 \pm 0,01640$	$0,48131 \pm 0,02321$	$0,90237 \pm 0,02419$
$\chi^2$	0,13718	0,0069439	0,016369

Πίνακας 12 (Συνέχεια Πίνακα 11)

	PVA PMDA DMDAAC CNTs	PVA PMDA DMDAAC GO	PVA PMDA PEI GO
$R_1$	$75,830 \pm 0,230$	$112,20 \pm 0,67$	$202,90 \pm 5,28$
$CPE1 - T$	$0,00088408 \pm 5,944 * 10^{-5}$	$0,00068143 \pm 3,860 * 10^{-5}$	$0,00011803 \pm 8,41 * 10^{-6}$
$CPE1 - P$	$0,60680 \pm 0,01125$	$0,55624 \pm 0,01143$	$0,62459 \pm 0,01709$
$R_2$	$197,70 \pm 16,52$	$369,80 \pm 12,85$	$13996 \pm 2162$
$W_1 - R$	$7861 \pm 13331$	$3083,0 \pm 140,2$	$152470 \pm 21753$
$W_1 - T$	$1195 \pm 4586$	$117,60 \pm 5,63$	$109,40 \pm 6,94$
$W_1 - P$	$0,44333 \pm 0,00490$	$0,66247 \pm 0,00977$	$0,86435 \pm 0,02816$
$\chi^2$	0,0011643	0,0045111	0,072981

### 9.2.3 Μέτρηση EIS για την διάταξη 3 ηλεκτροδίων στο Split cell

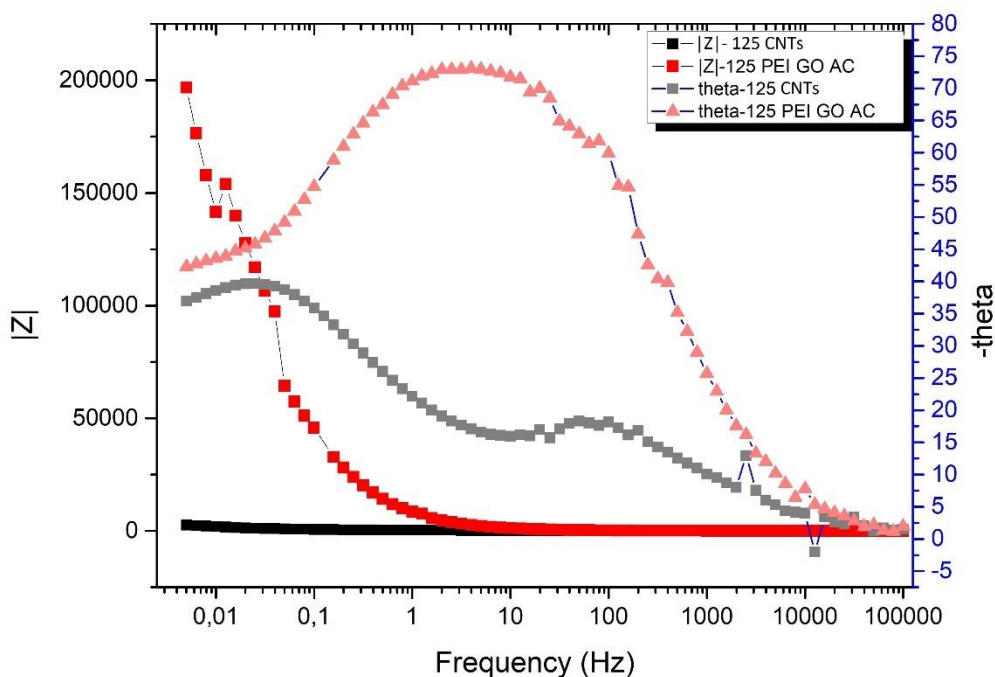
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων της μέτρησης αυτής, έγινε με 3 τρόπους, αρχικά με ποιοτική ανάλυση των διαγραμμάτων Nyquist και Bode και στην συνέχεια με την μέθοδο των ισοδυνάμων κυκλωμάτων



Διάγραμμα 67: α) Διάγραμμα Nyquist για την μεμβράνη του PVA/PMDA 125 1%CNTs στην διάταξη του Split cell. β) Διάγραμμα Nyquist για την μεμβράνη του PVA/PMDA PEI GO AC στην διάταξη του Split cell.

Αναλύοντας το διάγραμμα Nyquist για την μέτρηση EIS στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων στο Split cell, ενδεικτικά για την μεμβράνη με την καλύτερη απόδοση κατά την κυκλική βολταμετρία και για την μεμβράνη με την χειρότερη, δηλαδή για τις PVA/PMDA 125 1%CNTs και PVA/PMDA PEI GO AC. Στα διαγράμματα αυτά παρατηρείται, ότι το μέγεθος της εμπέδησης ορίζεται κατά κύριο λόγο από την αντίσταση στην διάχυση, ενώ τα χωρητικά μεγέθη δεν είναι εμφανή στην περιοχή κοντά στην αρχή των αξόνων. Συγκρίνοντας τα ποιοτικά αυτά αποτελέσματα για τις δύο αυτές μεμβράνες παρατηρούμε ότι η αντίσταση στην διάχυση είναι πολύ εντονότερη στην περίπτωση της λιγότερο αποδοτικής μεμβράνης. Στο διάγραμμα 67α φαίνεται ο

σχηματισμός του χωρητικού ημικυκλίου σε χαμηλές τιμές πραγματικής αντίστασης πριν την ευθεία της διάχυσης. Οι μέγιστες τιμές φανταστικής εμπέδησης, είχαν πολύ μεγάλη απόκλιση, συγκεκριμένα ήταν  $1500\Omega$  για την καλύτερη και  $150000\Omega$  για την χειρότερη.



Διάγραμμα 68: Διαγράμματα Bode για τις μεμβράνες PVA/PMDA 125 1%CNTs και PVA/PMDA PEI GO AC στην διάταξη του split cell.

Στο Διάγραμμα 68 απεικονίζονται τα μεγέθη της εμπέδησης και της γωνίας φάσης του κυκλώματος, συναρτήσει της συχνότητας του επιβαλλόμενου δυναμικού, τα οποία αποτελούν τα δύο ειδών διαγράμματα Bode. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα της καλύτερης και της χειρότερης μεμβράνης, βάση των χωρητικοτήτων τους στην κυκλική βολταμετρία, για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων στο split cell. Και σε αυτό το διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η μεγάλη απόκλιση των εμπεδήσεων των δύο μεμβρανών με την PVA/PMDA PEI GO AC να έχει σημαντικά μεγαλύτερη. Σχετικά με τα διαγράμματα των γωνιών φάσης, η PVA/PMDA 125 1%CNTs έχει μέγιστο στις  $40^\circ$  και ενώ η PVA/PMDA PEI GO AC στις  $73^\circ$ . Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται χωρητικά φαινόμενα σε διαφορετικές όμως συχνότητες. Στην περίπτωση της καλύτερης μεμβράνης παρατηρείται και μια δεύτερη κορυφή, η οποία δείχνει την παρουσία δεύτερης χωρητικής δράσης.

Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων αυτών, αναλύονται με την μέθοδο των ισοδύναμων κυκλωμάτων, τα οποία προσαρμόζονται σε αυτά.

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων της μέτρησης EIS, εφαρμόστηκε το απλό κύκλωμα που αναφέρθηκε παραπάνω. Η διαφορά στην φυσική αντιστοιχία του κυκλώματος αυτού στο σύστημα σε σχέση με τις δύο προηγούμενες διατάξεις, είναι ότι η αντίσταση R1, που αναφέρεται στην αντίσταση του διαλύτη, στην περίπτωση αυτή συμπεριλαμβάνει την αντίσταση των διαλυτών και από τις δύο πλευρές της μεμβράνης. Το επόμενο τμήμα του κυκλώματος με το CPE1 παράλληλα στην R2 και στο στοιχείο W1, αφορούν την μεμβράνη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την προσαρμογή αυτή, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 13: Συνολικά αποτελέσματα για την προσαρμογή του ισοδύναμου κυκλώματος στην διάταξη του split cell

	PVA/PMDA 35000 3,5% w/v-1000ppm	PVA/PMDA 125000 3,5% w/v-1000ppm	PVA/PMDA 125 1CNTs 3,5% w/v-1000ppm	PVA/PMDA 125 AC GO PEI 3,5% w/v-1000ppm
R1	80.790 ± 0.819	57.163 ± 2.931	71.240 ± 0.505	48.750 ± 0.839
CPE1 – T	$(4.2583 \pm 0.0471) * 10^{-5}$	$(4.3610 \pm 0.1050) * 10^{-5}$	0.00021327 ± 0.00002516	$(2.9913 \pm 0.0488) * 10^{-5}$
CPE1 – P	0.82450 ± 0.00282	0.70023 ± 0.00967	0.60529 ± 0.01580	0.77084 ± 0.00447
R2	2310.0 ± 2365.2	289.95 ± 96.75	138.90 ± 6.10	110.10 ± 54.32
W <sub>1</sub> – R	$(4.1000 \pm 1.1114) * 10^6$	906143 ± 67722	3290.0 ± 73.7	283580 ± 11805
W <sub>1</sub> – T	5.2250 ± 0.1915	5.5704 ± 0.2204	75.210 ± 3.522	0.61909 ± 0.02526
W <sub>1</sub> – P	0.95807 ± 0.01777	0.89135 ± 0.01600	0.50274 ± 0.00373	0.93219 ± 0.01718
X <sup>2</sup>	0.015358	0.015367	0.002062	0.018885

### 9.3 Διαπερατότητα σε ιόντα

Στην διάταξη του Split cell, δοκιμάστηκε και η διαπερατότητα των 4 αυτών μεμβρανών στο αλάτι. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε με τον αρχικό προσδιορισμό της αγωγιμότητας των διαλυμάτων των δύο δοχείων, αρχικά το αραιό διάλυμα NaCl, είχε αγωγιμότητα 3,12 mS/cm. Κατόπιν, μετά την διεξαγωγή των δύο ηλεκτροχημικών μετρήσεων και το πέρας 24 ωρών, μετρήθηκε εκ νέου η αγωγιμότητα των δύο δοχείων. Ως επιθυμητό αποτέλεσμα θεωρείται η όσο το δυνατόν μικρότερη τιμή διαπερατότητας, για να αποτρέπεται η μόλυνση του καθαριζόμενου νερού. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την μέτρηση αυτή παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 14: Μετρήσεις διαπερατότητας σε ιόντα

24 h	Αγωγιμότητα (mS/cm)
PVA/PMDA 35000	9,39
PVA/PMDA 125 AC, GO, PEI	11,07

PVA/PMDA 125000	7,87
PVA/PMDA 125 1%CNTs	12,65

Προκύπτει επομένως ότι μικρότερη διαπερατότητα, έχουν οι μεμβράνες χωρίς εγκλείσματα, καθώς αυτά ενδεχομένως δημιουργούν τοπικές ασυνέχειες και διόδους για τα ιόντα του αλατόνευρου. Από τις δύο μεμβράνες χωρίς εγκλείσματα, καλύτερα αποτελέσματα είχε η μεμβράνη με το PVA μοριακού βάρους  $\frac{125000g}{mol}$ .

## 10 Συζήτηση αποτελεσμάτων

### 10.1. Βολταμετρία 2 ηλεκτροδίων

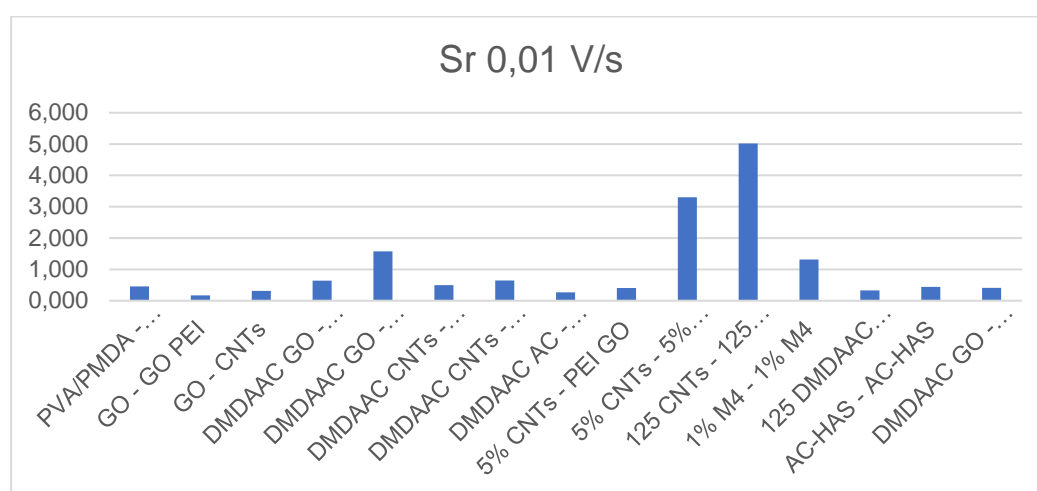
Συγκεντρώνοντας όλες τις μετρήσεις από την σειρά των πειραμάτων της κυκλικής βολταμετρίας και την εξαγωγή των ειδικών χωρητικοτήτων για τα ζεύγη ηλεκτροδίων που μελετήθηκαν στην διάταξη των 2 ηλεκτροδίων, προέκυψαν οι παρακάτω πίνακες και γραφήματα :

Πίνακας 15: Σύνοψη των υπολογισμένων ειδικών χωρητικοτήτων για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων

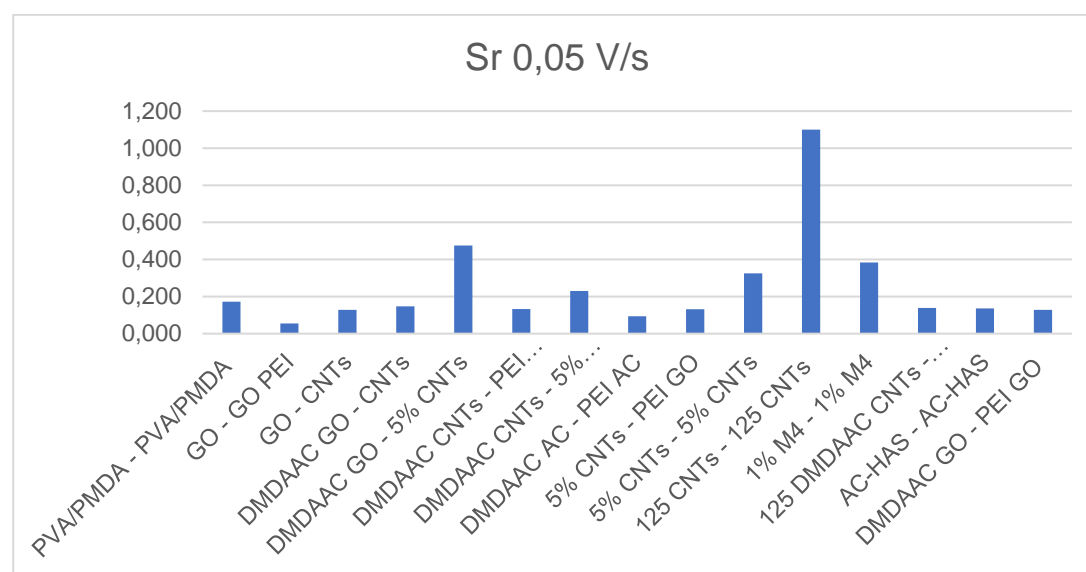
	SR 0,01 (V/s)	SR 0,05 (V/s)	SR 0,1 (V/s)	SR 0,2 (V/s)
PVA/PMDA - PVA/PMDA	0,455	0,172	0,111	0,070
GO - GO PEI	0,170	0,055	0,035	0,022
GO - CNTs	0,315	0,128	0,073	0,039
DMDAAC GO - CNTs	0,642	0,148	0,077	0,042
DMDAAC GO - 5% CNTs	1,578	0,475	0,249	0,131
DMDAAC CNTs - PEI CNTs	0,499	0,132	0,073	0,041
DMDAAC CNTs - 5% CNTs	0,643	0,230	0,137	0,080
DMDAAC AC - PEI AC	0,265	0,093	0,054	0,033
5% CNTs - PEI GO	0,403	0,132	0,078	0,046
5% CNTs - 5% CNTs	3,305	0,325	0,112	0,042
125 CNTs - 125 CNTs	5,019	1,100	0,458	0,178
1% M4 - 1% M4	1,314	0,384	0,194	0,103
125 DMDAAC CNTs - 125 PEI CN1	0,329	0,139	0,087	0,050
AC-HAS - AC-HAS	0,443	0,136	0,069	0,036
DMDAAC GO - PEI GO	0,413	0,128	0,075	0,046

Πίνακας 16: Ποσοστιαία μείωση της χωρητικότητας του κάθε ζεύγους με την μεταβολή της ταχύτητας σάρωσης για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.

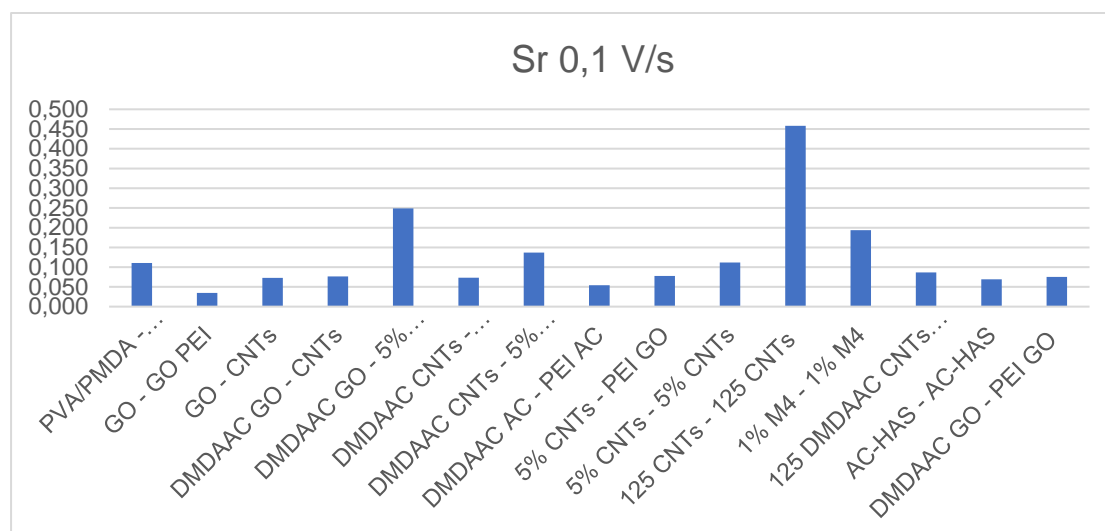
ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ	0,01-> 0,05	0,05 -> 0,1	0,1 -> 0,2	Συνολική
PVA/PMDA - PVA/PMDA	62%	36%	36%	85%
GO - GO PEI	68%	36%	37%	87%
GO - CNTs	59%	43%	47%	88%
DMDAAC GO - CNTs	77%	48%	45%	93%
DMDAAC GO - 5% CNTs	70%	48%	47%	92%
DMDAAC CNTs - PEI CNTs	74%	45%	44%	92%
DMDAAC CNTs - 5% CNTs	64%	40%	41%	88%
DMDAAC AC - PEI AC	65%	42%	39%	87%
5% CNTs - PEI GO	67%	41%	41%	89%
5% CNTs - 5% CNTs	90%	66%	62%	99%
125 CNTs - 125 CNTs	78%	58%	61%	96%
1% M4 - 1% M4	71%	50%	47%	92%
125DMDAAC CNTs - 125 PEI CNT	58%	37%	43%	85%
AC-HAS - AC-HAS	69%	49%	48%	92%
DMDAAC GO - PEI GO	69%	41%	39%	89%



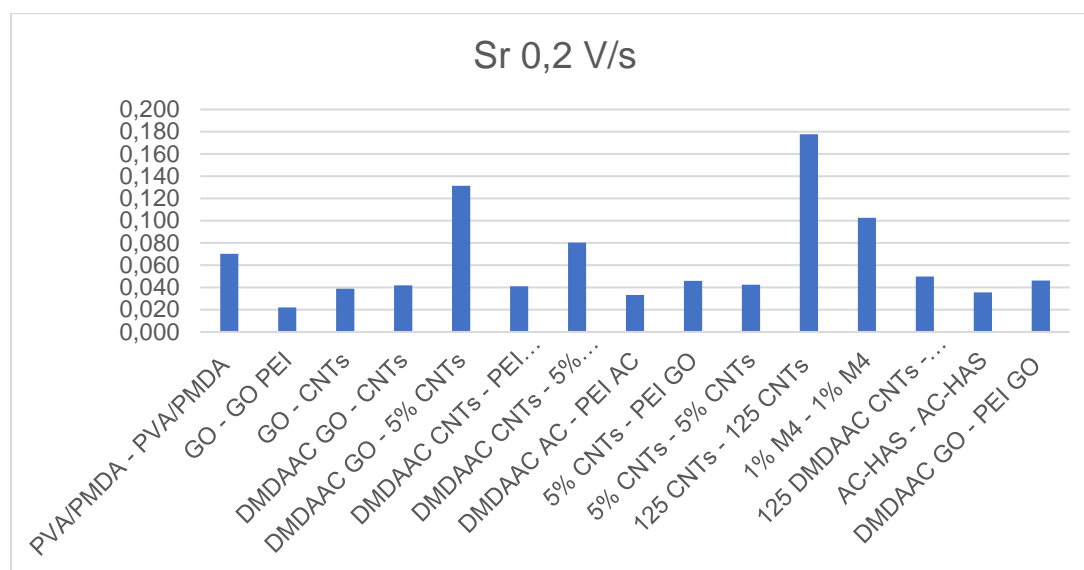
Γράφημα 1: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικοτήτων για ταχύτητα σάρωσης 0,01V/s για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.



Γράφημα 2: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικότητων για ταχύτητα σάρωσης 0,05V/s για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.



Γράφημα 3: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικότητων για ταχύτητα σάρωσης 0,1V/s για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.



Γράφημα 4: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικότητων για ταχύτητα σάρωσης 0,2V/s για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων.

Με βάση τους πίνακες αυτούς, προκύπτει ότι το αποτελεσματικότερο ζεύγος ηλεκτροδίων, δηλαδή αυτό με την μεγαλύτερη αθροιστική ειδική χωρητικότητα είναι αυτό του PVA/PMDA με Μοριακό Βάρος 125000g/mol και 1%CNTs. Η παρατήρηση αυτή επαληθεύτηκε σε όλους τους ρυθμούς σάρωσης του επιβαλλόμενου δυναμικού. Σε μικρό ρυθμό σάρωσης του δυναμικού ( $Sr = 0.01 V/s$ ), πολύ καλή συμπεριφορά εμφάνισε το ζεύγος PVA/PMDA 5% CNTs - PVA/PMDA 5% CNTs, η οποία



εξασθένησε σημαντικά κατά την αύξηση του ρυθμού σάρωσης, κατά συνέπεια ενώ είχε την 2<sup>η</sup> μεγαλύτερη χωρητικότητα σε μικρό ρυθμό, να έχει την 12<sup>η</sup> μεγαλύτερη χωρητικότητα στον μεγαλύτερο ρυθμό, και στις δύο περιπτώσεις, από το σύνολο των 16 μελετώμενων ζευγών. Σταθερά ικανοποιητική ειδική χωρητικότητα και στους 4 εξεταζόμενους ρυθμούς, παρουσίασαν τα ζεύγη PVA/PMDA DMDAAC GO – PVA/PMDA 5% CNTs και PVA/PMDA 1% M4 – PVA/PMDA 1% M4 . Αντιθέτως σταθερά τη μικρότερη και μη ικανοποιητική ειδική χωρητικότητα, παρουσίασαν τα ζεύγη PVA/PMDA GO - PVA/PMDA GO PEI, PVA/PMDA DMDAAC AC – PVA/PMDA PEI AC και PVA/PMDA AC-HAS - PVA/PMDA AC-HAS.

Παρατηρώντας την ποσοστιαία μείωση της χωρητικότητας σε κάθε αύξηση του ρυθμού σάρωσης, συμπεραίνουμε ότι το ζεύγος με την πιο σταθερή ειδική χωρητικότητα είναι το ζεύγος PVA/PMDA - PVA/PMDA και το PVA/PMDA 125DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 125 PEI CNTs, καθώς και τα δύο παρουσιάζουν συνολική πτώση 85%. Επομένως, ενώ οι προσμίξεις στην δικτυωμένη πολυμερική μήτρα PVA/PMDA στις περισσότερες περιπτώσεις βελτιώνουν τις επιθυμητές ιδιότητες της, σε ορισμένες τις υποβαθμίζουν. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, μειώνουν την σταθερότητά της απέναντι στην μεταβολή του ρυθμού σάρωσης στην κυκλική βολταμμετρία. Παραπλήσια σταθερότητα επέδειξαν τα ζεύγη PVA/PMDA GO - PVA/PMDA GO PEI, PVA/PMDA DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 5% CNTs, και παρόλο που παρουσίασε συνολικά μικρή ειδική χωρητικότητα, και το PVA/PMDA DMDAAC AC – PEI AC. Αντιθέτως, την χειρότερη σταθερότητα και συνεπώς την μεγαλύτερη πτώση της ειδικής χωρητικότητας, παρουσίασε το ζεύγος PVA/PMDA 5% CNTs - PVA/PMDA 5% CNTs, σημειώνοντας 99% πτώση. Επιπλέον με εξαίρεση το ζεύγος , PVA/PMDA DMDAAC CNTs - PVA/PMDA 5% CNTs που αναφέρθηκε νωρίτερα, όλα τα ζεύγη που περιλαμβάναν ένα έστω ηλεκτρόδιο με πρόσμιξη CNTs, παρουσίασαν σημαντική πτώση της ειδικής τους χωρητικότητας. Τέλος αξίζει να αναφερθούμε στο ζεύγος PVA/PMDA με Μοριακό Βάρος 125000 *g/mol* και 1% CNTs, το οποίο αν και παρουσίασε συνολικά και σε όλους τους ρυθμούς τα καλύτερα αποτελέσματα, εμφάνισε την 2<sup>η</sup> χειρότερη σταθερότητα, καταγράφοντας πτώση 96%.

Αξιολογώντας την επίδραση του κάθε υλικού που προστέθηκε στην δικτυωμένη πολυμερική μεμβράνη, με στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων της που αφορούν την διεργασία του χωρητικού αποιονισμού του νερού, διαπιστώνουμε, ότι η πλειοψηφία των υλικών βελτίωσε τις χωρητικές ιδιότητες του συστήματος, σε σχέση με την απλή μεμβράνη PVA/PMDA. Συγκεκριμένα, η προσθήκη CNTs κατά κύριο λόγο ενίσχυσε την συνολική ειδική χωρητικότητα του ζεύγους, καθώς όλα τα ζεύγη που είχαν υψηλότερες ειδικές χωρητικότητες, είχαν ένα τουλάχιστον ηλεκτρόδιο εμπλουτισμένο

με CNTs. Εξαίρεση στο συμπέρασμα αυτό, αποτέλεσε το ζεύγος PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  με DMDAAC και προσθήκη 1%CNTs σε συνδυασμό με PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  με PEI και προσθήκη 1%CNTs, το οποίο είχε χαμηλή ειδική χωρητικότητα. Αντιθέτως, η προσθήκη των άλλων ανθρακικών δομών που χρησιμοποιήθηκαν ως εγκλείσματα, δηλαδή του GO και του AC, δεν βοήθησε στην βελτίωση των ειδικών χωρητικότητων, σε αντίθεση με βιβλιογραφικές αναφορές<sup>39</sup>, με τα περισσότερα ζεύγη που τα περιείχαν να έχουν χαμηλότερες. Η συγκεκριμένη παρατήρηση, ενδεχομένως να οφείλεται στις χαμηλότερες αγωγιμότητες που παρουσιάζουν τα εγκλείσματα αυτά, σε σύγκριση με τους CNTs.

Ωστόσο, ανάλογο συμπέρασμα δεν προέκυψε για την σταθερότητα της μεμβράνης, καθώς το ζεύγος PVA/PMDA είχε την μικρότερη μείωση της χωρητικότητας κατά την αύξηση του ρυθμού σάρωσης του δυναμικού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο πιο ομοιογενές και συνεκτικό πλέγμα που έχει η μεμβράνη με το σκέτο PVA/PMDA. Μόνο το ζεύγος PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  με DMDAAC και προσθήκη 1%CNTs σε συνδυασμό με PVA/PMDA μοριακού βάρους  $125000\text{g/mol}$  με PEI και προσθήκη 1%CNTs, είχε την ίδια σταθερότητα, επομένως η χρήση πολυμερών στην μεμβράνη διατηρεί την συνεκτικότητα του πλέγματος και δεν επηρεάζει την σταθερότητά της.

## 10.2 Βολταμμετρία 3 ηλεκτροδίων

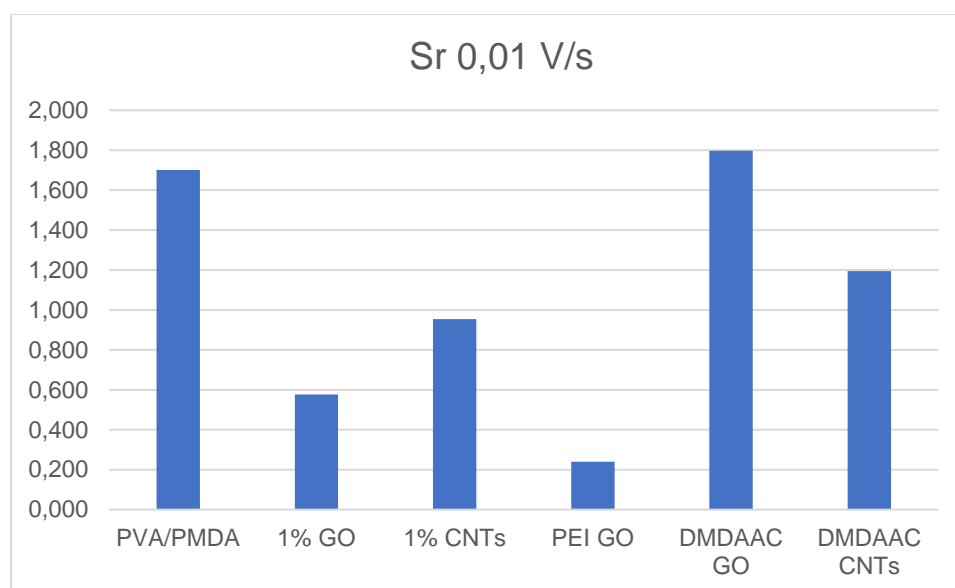
Συγκεντρώνοντας όλες τις μετρήσεις από την σειρά των πειραμάτων της κυκλικής βολταμμετρίας και την εξαγωγή των ειδικών χωρητικότητων για τα ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων, προέκυψαν οι παρακάτω πίνακες και γραφήματα:

Πίνακας 17: Σύνοψη των υπολογισμένων ειδικών χωρητικότητων για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων

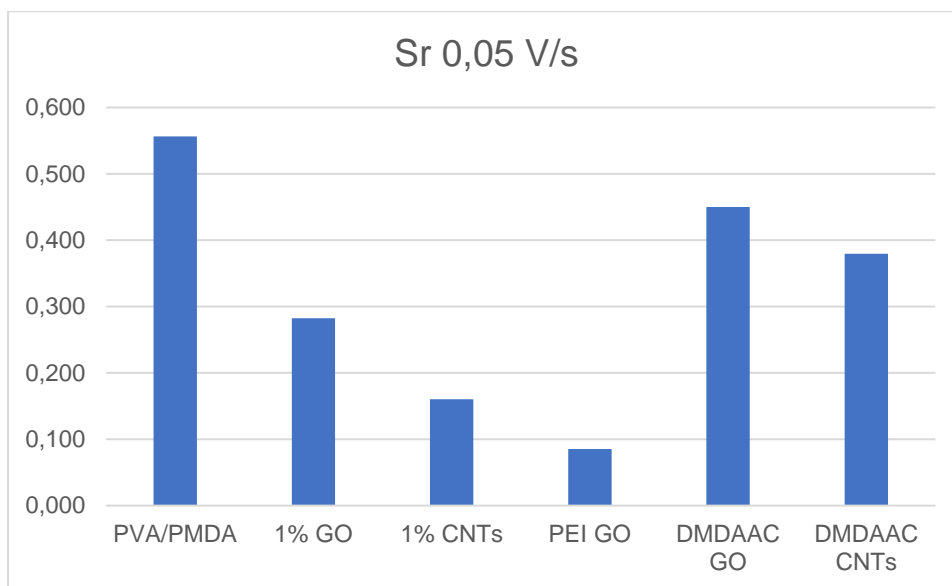
	Sr 0,01 V/s	Sr 0,05 V/s	Sr 0,1 V/s	Sr 0,2 V/s
<b>PVA/PMDA</b>	1,7010	0,5566	0,3496	0,2218
<b>1% GO</b>	0,5764	0,2823	0,2189	0,1690
<b>1% CNTs</b>	0,9538	0,1603	0,0818	0,0467
<b>PEI GO</b>	0,2394	0,0853	0,0538	0,0341
<b>DMDAAC GO</b>	1,7976	0,4500	0,2088	0,1072
<b>DMDAAC CNTs</b>	1,1944	0,3796	0,2148	0,1240

Πίνακας 18: Ποσοστιαία μείωση της χωρητικότητας του κάθε ζεύγους με την μεταβολή της ταχύτητας σάρωσης για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.

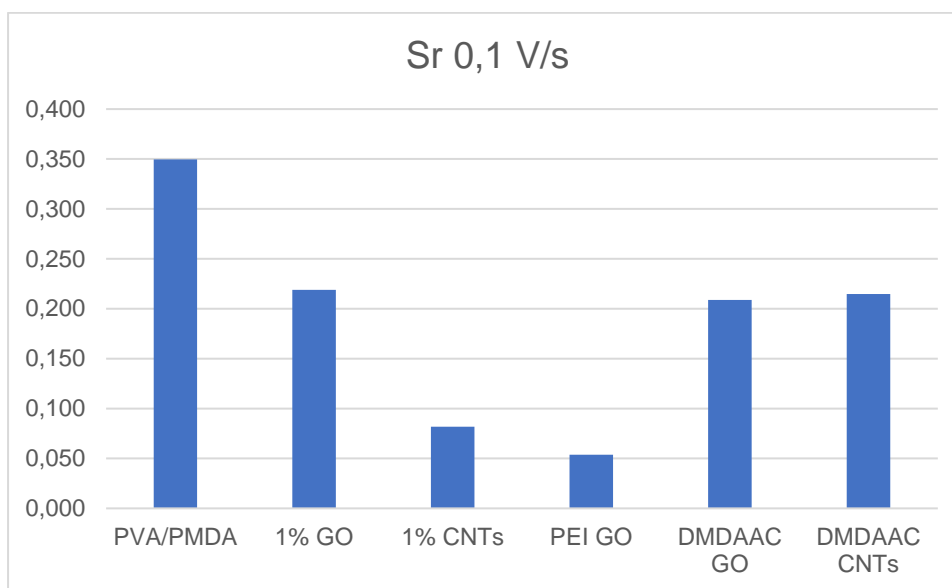
ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ	0,01-> 0,05	0,05 -> 0,1	0,1 -> 0,2	Συνολική
PVA/PMDA	67%	37%	37%	87%
1% GO	51%	22%	23%	71%
1% CNTs	83%	49%	43%	95%
PEI GO	64%	37%	37%	86%
DMDAAC GO	75%	54%	49%	94%
DMDAAC CNTs	68%	43%	42%	90%



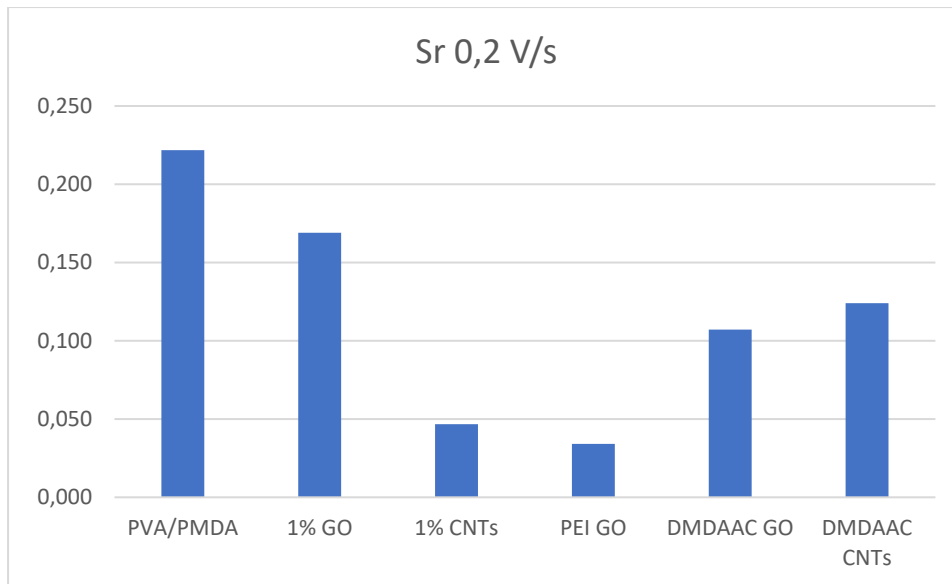
Γράφημα 5: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικοτήτων για ταχύτητα σάρωσης 0,01V/s για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.



Γράφημα 6: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικοτήτων για ταχύτητα σάρωσης 0,05V/s για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.



Γράφημα 7: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικοτήτων για ταχύτητα σάρωσης 0,1 V/s για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.



Γράφημα 8: Σχηματική σύγκριση των ειδικών χωρητικοτήτων για ταχύτητα σάρωσης 0,2V/s για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων.

Από τα γραφήματα και τους πίνακες αυτούς, προκύπτει ότι τις καλύτερες χωρητικές ιδιότητες στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων, συνολικά, έχει το ηλεκτρόδιο με τη μεμβράνη PVA/PMDA, με εξαίρεση την ταχύτητα σάρωσης 0.01V/s, όπου καλύτερη χωρητικότητα είχε η μεμβράνη PVA/PMDA DMDAAC GO. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να εξαχθεί, από όλους τους ρυθμούς, καθώς σε όλους τους ρυθμούς σάρωσης η μεμβράνη αυτή, είχε την υψηλότερη ειδική χωρητικότητα. Ωστόσο, η μεμβράνη αυτή, με βάση τον πίνακα 3, δεν είχε την καλύτερη σταθερότητα στην χωρητικότητά της, με την μεταβολή του δυναμικού. Συγκεκριμένα, η μεμβράνη του PVA/PMDA, είχε την τρίτη καλύτερη σταθερότητα, με την συνολική απώλεια της χωρητικότητάς της να ανέρχεται σε ποσοστό 87%, κατά την αύξηση του ρυθμού σάρωσης από 0,01V/s σε 0,2V/s. Η πιο σταθερή μεμβράνη κατά την σειρά μετρήσεων αυτή, ήταν η PVA/PMDA με προσθήκη 1% GO. Η μεμβράνη αυτή, είχε αντίστοιχη μείωση της χωρητικότητάς της κατά 71%, και ενώ είχε την 2<sup>η</sup> χειρότερη ειδική χωρητικότητα σε χαμηλό ρυθμό σάρωσης, στον υψηλότερο είχε την 2<sup>η</sup> καλύτερη. Την μικρότερη ειδική χωρητικότητα, σε όλους τους ρυθμούς σάρωσης, επέδειξε η μεμβράνη PVA/PMDA με προσθήκη PEI και GO. Τέλος η πιο ασταθής μεμβράνη κατά την συγκεκριμένη διεργασία, αποδείχθηκε η μεμβράνη PVA/PMDA με προσθήκη 1%CNTs. Το συμπέρασμα αυτό, ήταν σύμφωνο με την οπτική παρατήρηση, όπου η μεμβράνη αυτή υπέστη σημαντική αλλοίωση της μορφής την είτε ακόμα και διάλυση εντός του αλατόνευρου.

Το συμπέρασμα που προέκυψε επομένως σχετικά με την επίδραση των εγκλεισμάτων στην δικτυωμένη πολυμερική μεμβράνη του PVA, ήταν ότι δεν ενίσχυσε

τις χωρητικές ιδιότητές της, ούτε σημαντικά την σταθερότητά της απέναντι στις αλλαγές της ταχύτητας μεταβολής του δυναμικού, με εξαίρεση το GO. Αντιθέτως, όλων των ειδών τα εγκλείσματα μείωσαν την ειδική της χωρητικότητα. Ωστόσο, όπως επισημάνθηκε η διάταξη αυτή λόγω των αρχών λειτουργίας του ποτενσιοστάτη παρέχει πληροφορίες για την διεπιφάνεια μεταξύ της μεμβράνης και του ρευματικού συλλέκτη, επομένως η καλύτερη απόδοση σε αυτήν την διάταξη, ερμηνεύεται ως καλύτερη απόδοση διεπιφάνειας.

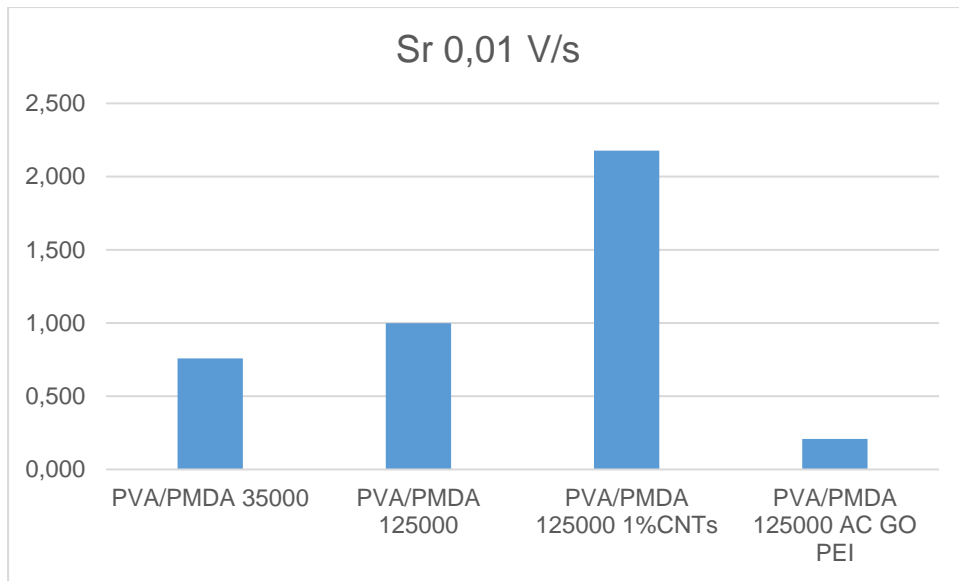
Συγκρίνοντας τα βολταμμογραφήματα του διαγράμματος 1, που αφορούν ηλεκτρόδιο του γραφίτη, χωρίς την επικάλυψη κάποιας μεμβράνης, με τα υπόλοιπα βολταμμογραφήματα, συμπεραίνεται ότι το εμβαδό τους είναι κατά κύριο λόγο μικρότερο. Επιπλέον, στα υπόλοιπα βολταμμογραφήματα, δεν παρατηρείται ο σχηματισμός των κορυφών που οφείλονται στην αντίδραση του γραφιτικού φύλλου με το διαλυμένο οξυγόνο του νερού. Προκύπτει επομένως ότι η απόθεση της μεμβράνης έχει γίνει επιτυχημένα πάνω στο φύλλο γραφίτη, καθώς σε αντίθετη περίπτωση θα παρατηρούσαν οι ίδιες κορυφές, ενώ αξιοποιούνται επιτυχώς οι ιοντοεναλλακτικές της ιδιότητες με την εξασφάλιση της αγωγιμότητας με την μεταξύ τους επαφή. Λόγω της απουσίας των κορυφών αυτών στα επόμενα βολταμμογραφήματα, συμπεραίνουμε ότι η οξείδωση δεν ξεκινά με την παρουσία της μεμβράνης, η οποία επομένως δρα προστατευτικά.

### 10.3 Μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας για το Split cell

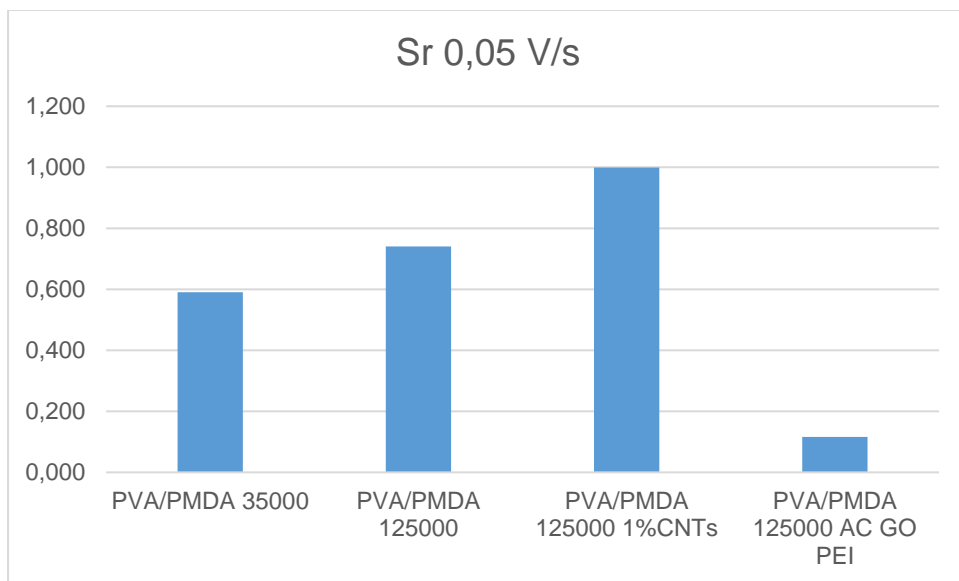
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την ανάλυση των βολταμμογραφημάτων αυτής της διάταξης, σύμφωνα με την επεξεργασία που περιγράφηκε παραπάνω, προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα και γραφήματα:

Πίνακας 19: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ειδικών χωρητικοτήτων κατά την κυκλική βολταμμετρία

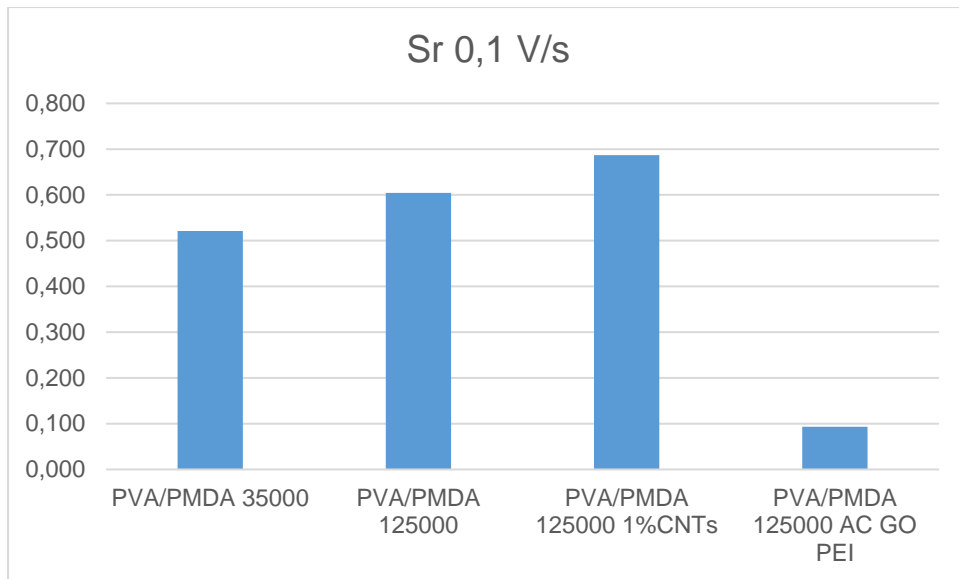
	Sr 0,01 V/s	Sr 0,05 V/s	Sr 0,1 V/s	Sr 0,2 V/s
<b>PVA/PMDA 35000</b>	7,59E-01	5,91E-01	5,21E-01	4,35E-01
<b>PVA/PMDA 125000</b>	9,99E-01	7,40E-01	6,04E-01	4,87E-01
<b>PVA/PMDA 125000 1%CNTs</b>	2,18E+00	9,99E-01	6,87E-01	4,58E-01
<b>PVA/PMDA 125000 AC GO PEI</b>	0,2088259	0,1159218	0,093243	0,074383



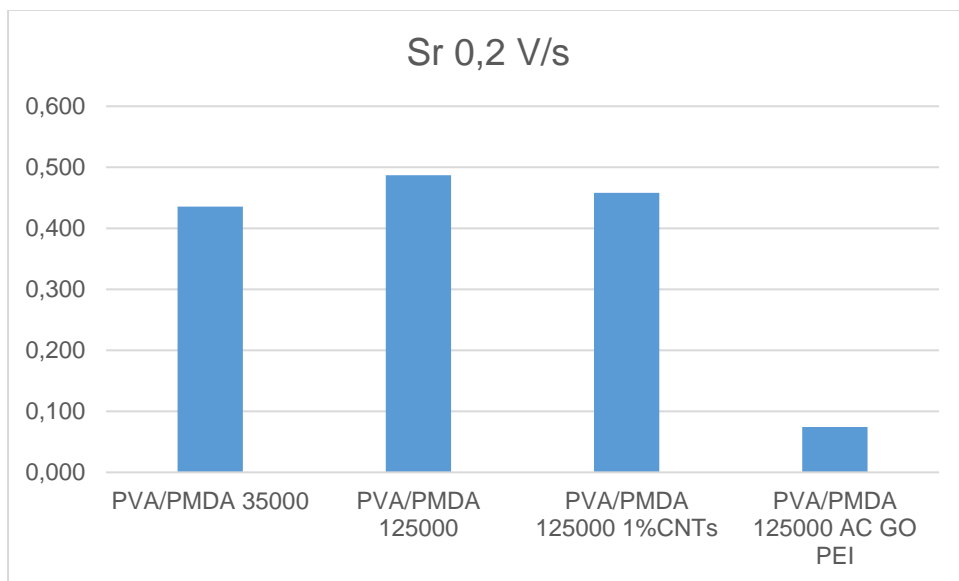
Γράφημα 9: Συγκριτικά αποτελέσματα ειδικής χωρητικότητας για την διάταξη του Split cell σε ταχύτητα σάρωσης 0,01V/s



Γράφημα 10: Συγκριτικά αποτελέσματα ειδικής χωρητικότητας για την διάταξη του Split cell σε ταχύτητα σάρωσης 0,05V/s



Γράφημα 11: Συγκριτικά αποτελέσματα ειδικής χωρητικότητας για την διάταξη του Split cell σε ταχύτητα σάρωσης 0,1V/s



Γράφημα 12: Συγκριτικά αποτελέσματα ειδικής χωρητικότητας για την διάταξη του Split cell σε ταχύτητα σάρωσης 0,2V/s

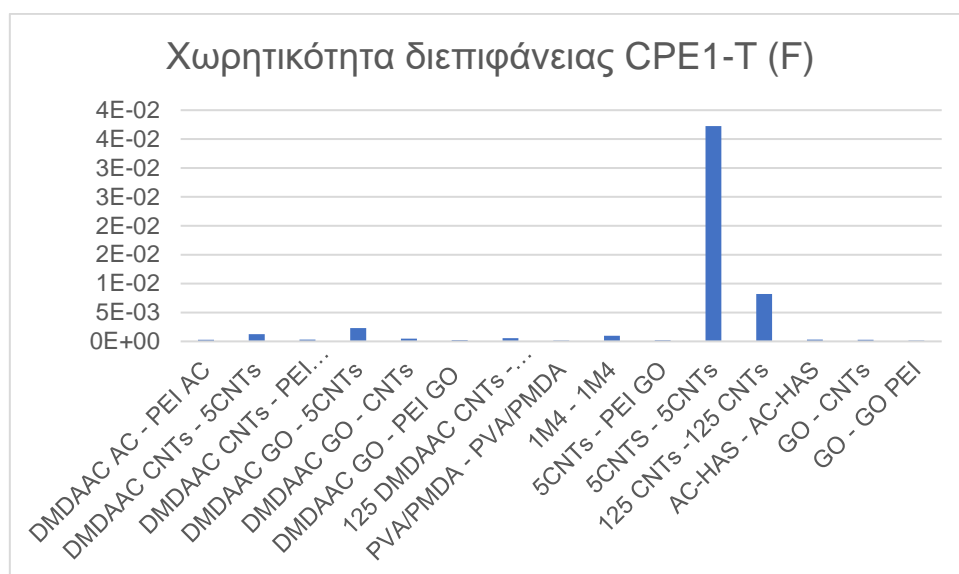
Παρατηρούμε επομένως με βάση τους παραπάνω πίνακες και γραφήματα, ότι ενώ η μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1CNTs, έχει πολύ καλύτερες τιμές ειδικής χωρητικότητας για χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης και αρκετά υψηλότερες από τις υπόλοιπες. Ωστόσο δεν παρατηρήθηκε να διατηρεί το μέγεθος αυτό με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης, με την μεμβράνη PVA/PMDA 125000, να έχει καλύτερα αποτελέσματα στην υψηλότερη ταχύτητα σάρωσης. Προκύπτει επομένως το συμπέρασμα, ότι είναι λιγότερο σταθερή στις μεταβολές του δυναμικού σε σύγκριση



με την μη ενισχυμένη μεμβράνη. Οι σταθερότερες μεμβράνες και στην διάταξη αυτή ήταν αυτές με το μη ενισχυμένο PVA/PMDA και για τα δυο μοριακά βάρη, ενώ συνολικά το μεγαλύτερο μοριακό βάρος είχε καλύτερα αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό, ενδεχομένως οφείλεται στην διακοπή της συνεχούς δομής της μήτρας που προκαλούν τα εγκλείσματα.

#### 10.4 Μετρήσεις EIS 2 ηλεκτροδίων

Προκειμένου να συγκριθούν οι τιμές που λήφθηκαν κατά την μαθηματική προσαρμογή του απλού κυκλώματος της παραγράφου 9.2.1 και ακολούθως να γίνει αξιολόγηση των διαφορετικών μεμβρανών με βάση αυτές, κατασκευάστηκαν τα παρακάτω γραφήματα:



Γράφημα 13: Σύγκριση τιμών για την τιμή της χωρητικότητας της διεπιφάνειας CPE1-T

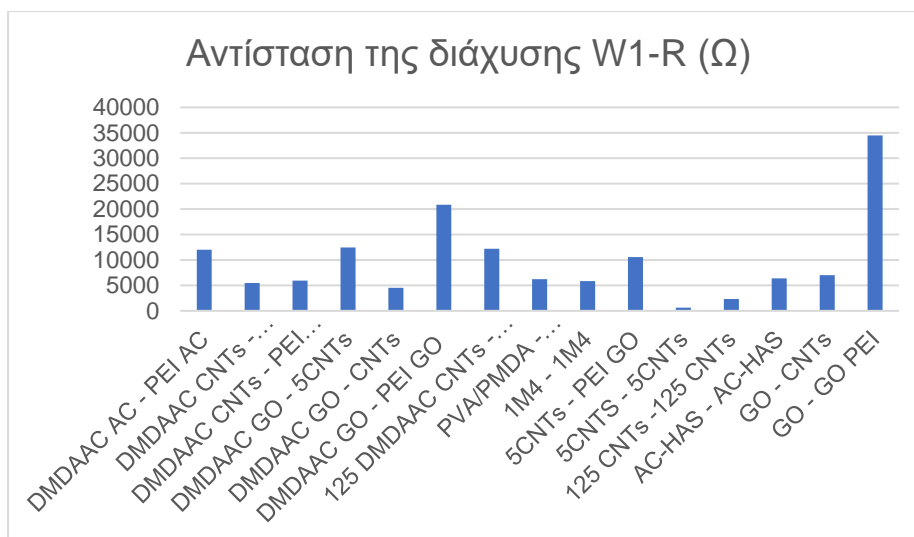
Στο Γράφημα 13, παρατηρείται η πολύ μεγάλη διαφορά του ζεύγους PVA/PMDA 5CNTs – PVA/PMDA 5CNTs, στην τιμή της παραμέτρου της χωρητικότητας της διεπιφάνειάς του, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ζεύγη που μελετήθηκαν. Στο ζεύγος αυτό χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε CNTs, ενώ και γενικότερα παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των CNTs ενίσχυε το μέγεθος αυτό. Οι νανοσωλήνες χρησιμοποιήθηκαν στις μεμβράνες αυτές, με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητάς τους. Οι πιο αγωγίμες μεμβράνες, έχουν μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά, όταν λειτουργούν ως πυκνωτές, από την οποία είναι ανάλογη και

η χωρητικότητα. Εξαίρεση στο παραπάνω συμπέρασμα αποτελεί το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC CNTs – PVA/PMDA PEI CNTs.<sup>38</sup>



Γράφημα 14: Σύγκριση τιμών για την τιμή της αντίστασης της διεπιφάνειας στην ιοντική μεταφορά R2

Στο Γράφημα 14, παρατηρείται η διακύμανση των τιμών της ωμικής αντίστασης της διεπιφάνειας στην ιοντική μεταφορά. Παρατηρείται ότι τις χαμηλότερες τιμές για το μέγεθος αυτό είχαν τα ζεύγη PVA/PMDA 5CNTs – PVA/PMDA 5CNTs, PVA/PMDA 125 CNTs – PVA/PMDA 125 CNTs και PVA/PMDA – PVA/PMDA. Η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα, δεν αναμενόταν να έχει σημαντική επίδραση στις τιμές του μεγέθους αυτού, λόγω της μορφολογίας τους, καθώς έχουν μία μόνο διάσταση, δεν αποτελούν επομένως φυσικό εμπόδιο στην μεταφορά των ιόντων. Η παρουσία όμως του οξειδίου του γραφενίου και του ενεργού άνθρακα, των οποίων τα σωματίδια έχουν δισδιάστατη δομή, αποτελούν φυσικό εμπόδιο στην ιοντική μεταφορά, όπως και παρουσίασαν την υψηλότερη τιμή για το μέγεθος αυτό. Συγκεκριμένα, τα ζεύγη με την μεγαλύτερη αντίσταση  $R_2$ , ήταν τα PVA/PMDA GO – PVA/PMDA PEI GO και PVA/PMDA DMDAAC AC – PVA/PMDA PEI AC.



Γράφημα 15: Σύγκριση τιμών για την τιμή της αντίστασης στη διάχυση.

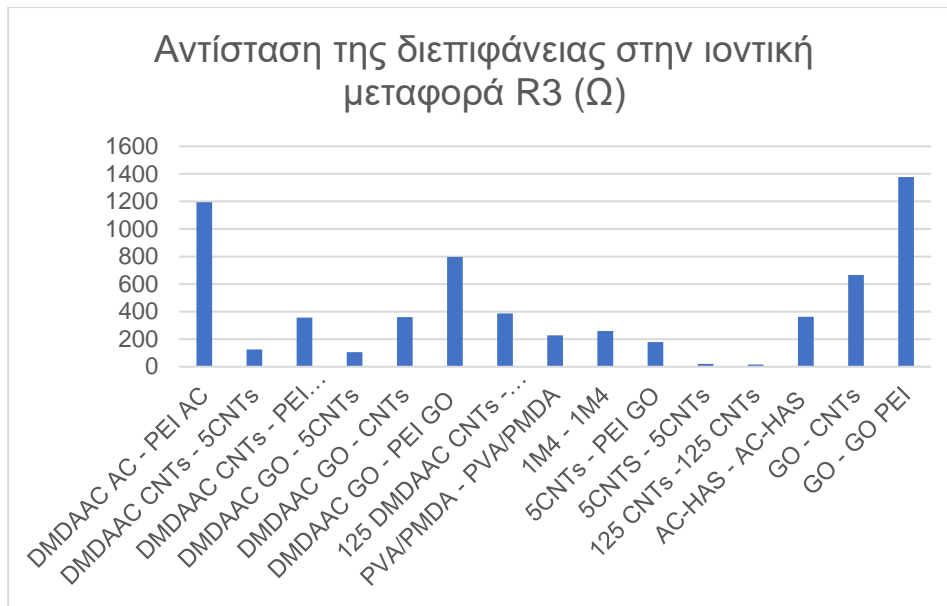
Στο Γράφημα 15, παρατηρείται ότι οι τιμές της αντίστασης στη διάχυση  $W_1 - R$ , κατατάσσονται με παρόμοιο τρόπο με την αντίσταση στην ιοντική μεταφορά, καθώς οι μεμβράνες με μεγάλη αντίσταση στην διάχυση είχαν μικρή χωρητικότητα. Τα ζεύγη μεμβρανών με την μεγαλύτερη αντίσταση στην διάχυση, ήταν το PVA/PMDA 1GO και PVA/PMDA PEI GO και δεύτερο κατά σειρά το PVA/PMDA DMDAAC GO με τη PVA/PMDA PEI GO. Επομένως το οξειδίο του γραφενίου, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής του επιφάνειας, ενδέχεται να εμποδίζει την δίοδο των ιόντων από τις διεπιφάνειές του, χωρίς να επιτρέπει την συσσώρευση τους. Επιπλέον το οξειδίο του γραφενίου, παρουσιάζει χαμηλότερη αγωγιμότητα σε σύγκριση Στα συστήματα με μεγάλη συσσώρευση φορτίου, προκαλείται ακανόνιστη κίνηση τους είτε λόγω διάχυσης είτε λόγω της επίδρασης του δυναμικού, άρα μικρή αντίσταση στα μεγέθη αυτά. Η μη εμπλουτισμένη μεμβράνη PVA/PMDA είχε χαμηλή αντίσταση στην διάχυση συγκριτικά με τις περιπτώσεις των παραπάνω μεμβρανών, επομένως και ως προς αυτόν τον ηλεκτροχημικό παράγοντα η προσθήκη του GO είτε με την παράλληλη προσθήκη PEI, είτε χωρίς, καθώς και του DMDAAC, δεν απέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα.

Προκειμένου να γίνει σύγκριση των τιμών από την παραπάνω προσαρμογή και να εξαχθούν συμπεράσματα για το κάθε υλικό που χρησιμοποιείται για την βελτίωση των ιδιοτήτων της μεμβράνης PVA/PMDA, κατασκευάστηκαν τα παρακάτω γραφήματα:



Γράφημα 16: Σύγκριση τιμών της χωρητικότητας της μεμβράνης, για το σύνθετο κύκλωμα

Στο Γράφημα 16, παρατίθενται συγκριτικά οι τιμές της αθροιστικής χωρητικότητας της μεμβράνης, για όλα τα ζεύγη που μετρήθηκαν με την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης. Παρατηρείται, ότι την καλύτερη χωρητική συμπεριφορά, είχαν τα ζεύγη PVA/PMDA 5CNTs- PVA/PMDA 5CNTs και δεύτερο κατά σειρά το PVA/PMDA 125CNTs- PVA/PMDA 125CNTs. Τα υπόλοιπα ζεύγη μεμβρανών, είχαν σημαντικά μικρότερες τιμές χωρητικότητας, με τα ζεύγη PVA/PMDA GO PEI - PVA/PMDA GO και PVA/PMDA - PVA/PMDA να έχουν τις μικρότερες. Προκύπτει επομένως το συμπέρασμα, ότι για την βελτίωση της τιμής του σημαντικού αυτού μεγέθους, όλες σχεδόν οι προσθήκες στις απλές μεμβράνες, ήταν επιτυχημένες. Το γενικό συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι η παρουσία CNTs χωρίς τα ενισχυτικά πολυμερή που αποσκοπούν στην δέσμευση ιόντων, δηλαδή τα DMDAAC και PEI, έχουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο όταν χρησιμοποιούνται στα ζεύγη με άλλου τύπου μεμβράνες, η θετική τους συνεισφορά εξουδετερώνεται από την μεταξύ τους αλληλεπίδραση.



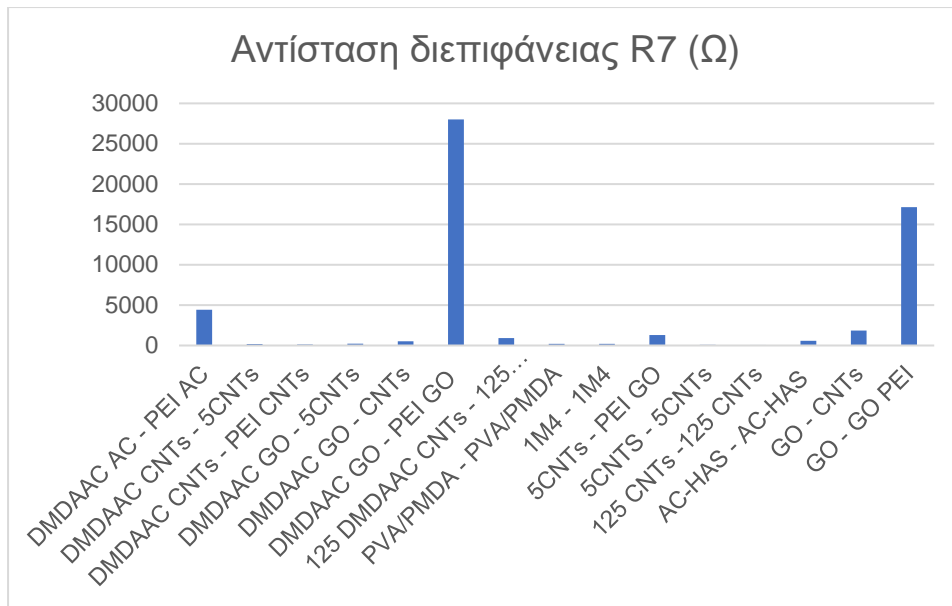
Γράφημα 17: Σύγκριση τιμών της αντίστασης της διεπιφάνειας στην ιοντική μεταφορά, για το σύνθετο κύκλωμα.

Στο Γράφημα 17, παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές της αντίστασης στην ιοντική μεταφορά, για τα διαφορετικά ζεύγη ηλεκτροδίων. Τα αποτελέσματα του μεγέθους παρουσίασαν μια αντιστρόφως ανάλογη συσχέτιση με το παραπάνω μέγεθος της χωρητικότητας της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, τα ζεύγη PVA/PMDA GO - PVA/PMDA PEI GO και PVA/PMDA DMDAAC AC - PVA/PMDA PEI AC, που είχαν την μικρότερη χωρητικότητα, είχαν αντίστοιχα την μεγαλύτερη αντίσταση στην ιοντική μεταφορά. Αντιθέτως, τα ζεύγη PVA/PMDA 5CNTs- PVA/PMDA 5CNTs και PVA/PMDA 125CNTs - PVA/PMDA 125CNTs, που είχαν την μεγαλύτερη χωρητικότητα, είχαν την μικρότερη αντίσταση στην ιοντική μεταφορά. Το ζεύγος των μη ενισχυμένων μεμβρανών PVA/PMDA - PVA/PMDA, ενώ είχε την χαμηλότερη χωρητικότητα, δεν είχε πολύ υψηλή τιμή αντίστασης  $R_2$ . Το μέγεθος αυτό, στις διεργασίες του χωρητικού απιονισμού, ιδανικά πρέπει να έχει όσο το δυνατόν χαμηλότερη τιμή. Επομένως και σε αυτήν την περίπτωση, τα ζεύγη PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA 5CNTs και PVA/PMDA 125CNTs - PVA/PMDA 125CNTs, κρίνονται ως τα καταλληλότερα.



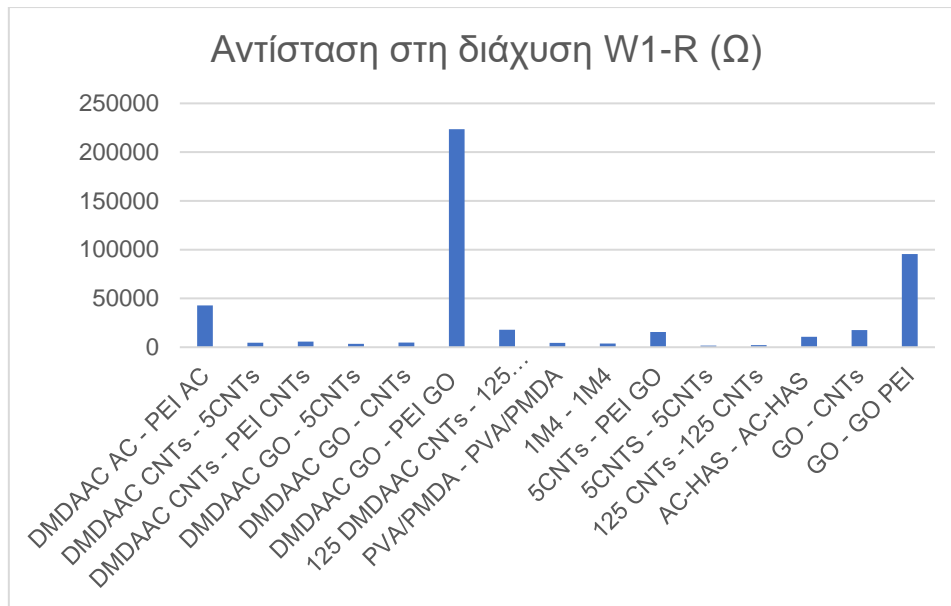
Γράφημα 18: Σύγκριση τιμών της χωρητικότητας της διεπιφάνειας, για το σύνθετο κύκλωμα.

Στο Γράφημα 18, απεικονίζονται συγκριτικά οι τιμές της χωρητικότητας της διεπιφάνειας μεταξύ της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την σύγκριση αυτή, είναι παρόμοια με αυτά για την χωρητικότητα της ίδιας της μεμβράνης. Τα ζεύγη με την μεγαλύτερη χωρητικότητα, ήταν και σε αυτή την περίπτωση τα PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA 5CNTs και δεύτερο με αρκετά μεγάλη διαφορά το PVA/PMDA 125CNTs - PVA/PMDA 125CNTs. Στο μέγεθος αυτό παρατηρήθηκε ακόμα μεγαλύτερη συνεισφορά των CNTs, καθώς και τα 5 επόμενα κατά σειρά ζεύγη, περιείχαν ένα τουλάχιστον ηλεκτρόδιο με εγκλείσματα CNTs. Την μικρότερη τιμή για την παράμετρο CPE3-T, είχε το ζεύγος PVA/PMDA - PVA/PMDA με το δεύτερο κατά σειρά να είναι το PVA/PMDA GO - PVA/PMDA PEI GO. Συνεπώς, στο μέγεθος αυτό, το οποίο είναι επιθυμητό να έχει υψηλή τιμή στις διεργασίες αυτές, είχαν θετική συμβολή όλων των ειδών τα ενισχυτικά.



Γράφημα 19: Σύγκριση τιμών της αντίστασης της διεπιφάνειας, για το σύνθετο κύκλωμα.

Στο Γράφημα 19, απεικονίζονται συγκριτικά οι τιμές της αντίστασης της διεπιφάνειας μεταξύ μεμβράνης και ηλεκτροδίου. Την μεγαλύτερη αντίσταση είχε το ζεύγος PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA PEI GO με δεύτερο κατά σειρά το PVA/PMDA GO - PVA/PMDA PEI GO και τρίτο το PVA/PMDA DMDAAC AC - PVA/PMDA PEI AC. Επομένως τόσο η προσθήκη του GO όσο και του AC, δεν βοήθησε στην διατήρηση αυτού του ανεπιθύμητου μεγέθους σε χαμηλά επίπεδα. Οι τιμές της παραμέτρου αυτής, σε γενικές γραμμές διατήρησαν μια ομοιότητα με τις τιμές της αντίστασης  $R_3$  και  $R_1$ . Το ζεύγος με τις απλές δικτυωμένες πολυμερικές μεμβράνες, είχε χαμηλή τιμή αντίστασης  $R_7$ , με την χαμηλότερη τιμή να έχει το ζεύγος PVA/PMDA 125CNTs - PVA/PMDA 125CNTs και το PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA 5CNTs, αντιστρόφως ανάλογα πάλι με τα χωρητικά μεγέθη.



Γράφημα 20: Σύγκριση τιμών της αντίστασης στην διάχυση, για το σύνθετο κύκλωμα.

Τέλος, το Γράφημα 20, απεικονίζει τις τιμές της αντίστασης της διεπιφάνειας στην διάχυση. Τα αποτελέσματα για το μέγεθος αυτό, είχαν όμοια μορφή με το μέγεθος της αντίστασης της διεπιφάνειας στην ιοντική μεταφορά. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι τα δομικά στοιχεία των μεμβρανών που εμποδίζουν την ιοντική μεταφορά υπό την επίδραση της διαφοράς δυναμικού εμποδίζουν και την μεταφορά με κινούσα δύναμη την διαφορά συγκέντρωσης, το οποίο είναι και αναμενόμενο.

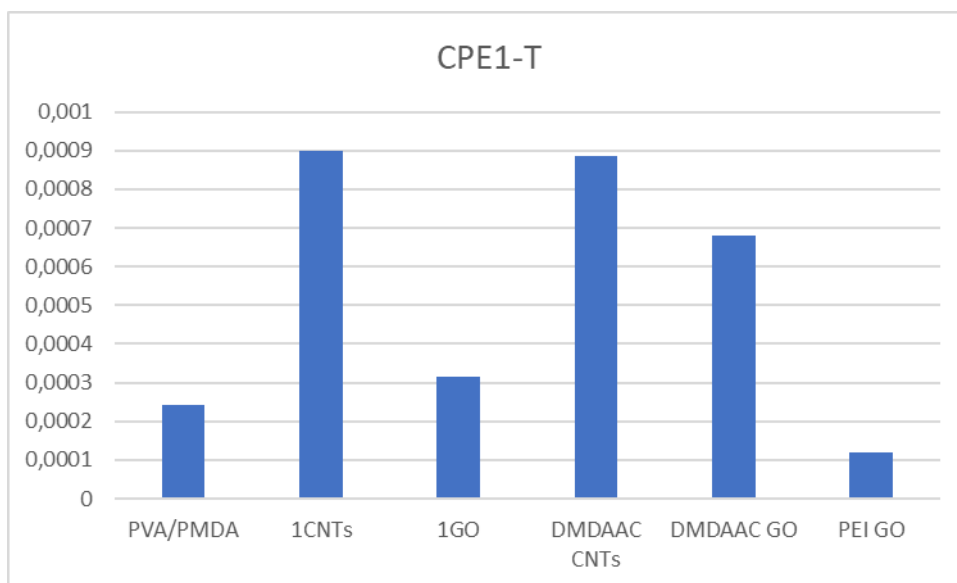
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την μαθηματική προσαρμογή του σύνθετου ισοδύναμου κυκλώματος με τα πειραματικά αποτελέσματα, την βέλτιστη απόδοση και τα πιο ικανοποιητικά χαρακτηριστικά είχε το ζεύγος PVA/PMDA 5CNTs - PVA/PMDA 5CNTs, με το PVA/PMDA 125CNTs - PVA/PMDA 125CNTs, να έχει επίσης πολύ ικανοποιητικές τιμές. Αντίθετα, την χειρότερη απόδοση είχαν τα ζεύγη PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA PEI GO και PVA/PMDA DMDAAC GO - PVA/PMDA PEI. Ο στόχος της βελτίωσης των ιδιοτήτων της απλής μεμβράνης, με την χρήση ενισχυτικών επιτεύχθηκε από τις περισσότερες μεμβράνες.

Τα αποτελέσματα από την προσαρμογή του συνθέτου κυκλώματος, συμφωνούν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν και κατά την προσαρμογή του απλού κυκλώματος. Τα ζεύγη όπου είχαν υψηλές τιμές στα χωρητικά μεγέθη στο σύνθετο κύκλωμα, είχαν επίσης υψηλή χωρητικότητα στο στοιχείο σταθερής φάσης του απλού κυκλώματος. Η αντιστοιχία αυτή επιβεβαιώθηκε και για τα μεγέθη της ωμικής αντίστασης.



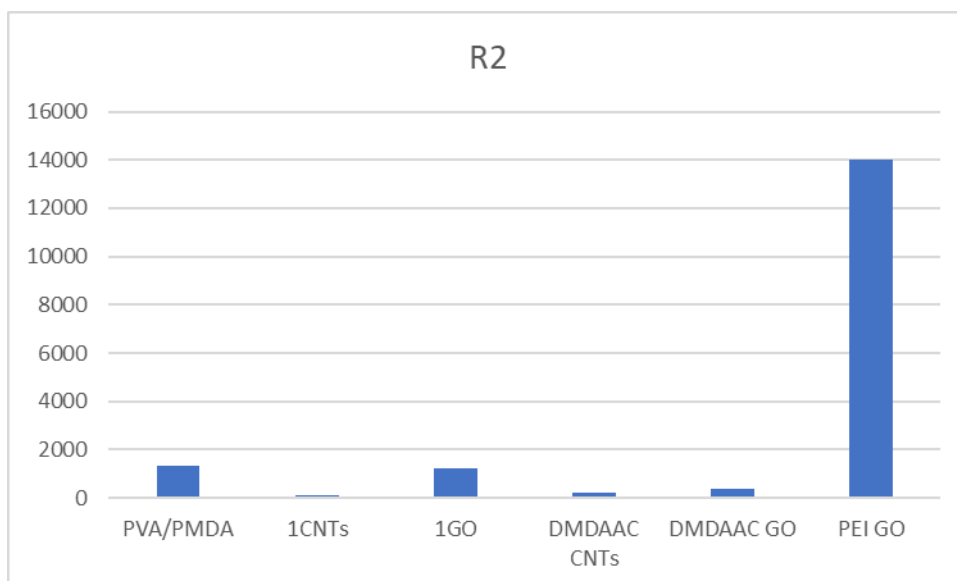
## 10.5 Μετρήσεις EIS 3 ηλεκτροδίων

Για την σύγκριση της συμπεριφοράς των παραπάνω μεμβρανών, κατασκευάστηκαν τα παρακάτω γραφήματα:



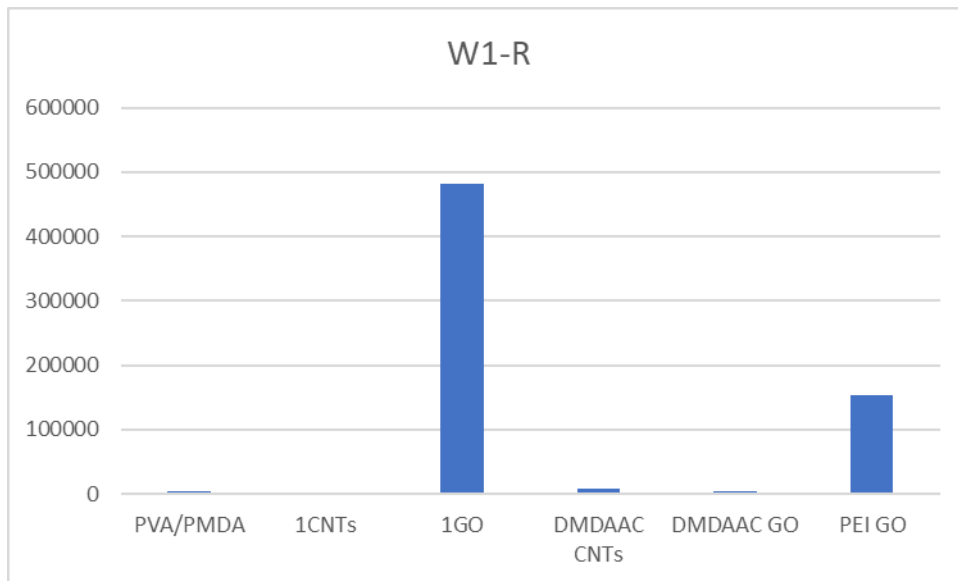
Γράφημα 21: Συγκριτικά αποτελέσματα της χωρητικότητας της μεμβράνης στην διάταξη 3 ηλεκτροδίων

Στο Γράφημα 21, παρατηρείται ότι την καλύτερη χωρητική συμπεριφορά, είχαν οι μεμβράνες με την προσθήκη CNTs ως εγκλείσματα. Η συγκεκριμένη παρατήρηση, έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα, που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου και στο σύστημα των 2 ηλεκτροδίων. Επομένως η προσθήκη των CNTs, παρουσιάζει σημαντικές προοπτικές για την βελτίωση της απόδοσης των πολυμερικών μεμβρανών σε εφαρμογές χωρητικού απιονισμού του νερού. Η προσθήκη του πολυμερούς DMDAAC, κατά την μέτρηση αυτή, δεν αποδείχθηκε να βελτιώνει περαιτέρω την απόδοση των μεμβρανών με εγκλείσματα CNTs. Αντιθέτως, το DMDAAC ενίσχυσε σημαντικά τις χωρητικές ιδιότητες των μεμβρανών με εγκλείσματα GO, οι οποίες τόσο με την προσθήκη του πολυμερούς PEI, όσο και με GO μόνο, δεν ήταν ικανοποιητικές. Τέλος, συγκριτικά με την μη ενισχυμένη δικτυωμένη μεμβράνη PVA, όλες οι μεμβράνες με εξαίρεση την PVA/PMDA PEI GO, είχαν καλύτερη συμπεριφορά.



Γράφημα 22: Συγκριτικά αποτελέσματα της αντίστασης της μεμβράνης στην ιοντική μεταφορά στην διάταξη 3 ηλεκτροδίων.

Στο Γράφημα 22, απεικονίζεται συγκριτικά η τιμή της αντίστασης της διεπιφάνειας στην ιοντική μεταφορά. Συσχετίζοντας το γράφημα αυτό με το παραπάνω, γίνεται αντιληπτό, ότι το μέγεθος αυτό είναι αντιστρόφως ανάλογο με την χωρητικότητα της διεπιφάνειας που περιγράφεται παραπάνω. Επομένως, την μεγαλύτερη αντίσταση στην ιοντική μεταφορά, επέδειξε η μεμβράνη PVA/PMDA PEI GO, η οποία είχε την μικρότερη χωρητικότητα. Την μικρότερη αντίσταση είχε η μεμβράνη PVA/PMDA 1CNTs, που είχε την μεγαλύτερη χωρητικότητα. Η συσχέτιση αυτή, μπορεί να γίνει αντιληπτή, καθώς στις διεπιφάνειες, όπου έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα, τα ιόντα τείνουν να κατακρατούνται εγκλωβισμένα στην διεπιφάνεια, με συνέπεια να έχουν ακανόνιστη κινητικότητα λόγω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης, άρα μικρότερη αντίσταση στην κίνηση. Το αντίστροφο συμβαίνει στις μεμβράνες με μικρή χωρητικότητα, στις οποίες δεν κατακρατείται υψηλός αριθμός ιόντων, επομένως στις διεπιφάνειες τους υπάρχει μικρή ιοντική κινητικότητα, άρα μεγάλη αντίσταση. Για την αξιολόγηση της επίδρασης κάθε ενισχυτικού μέσου στην απλή PVA/PMDA μεμβράνη, παρατηρούμε ότι αυτή είχε μικρότερη αντίσταση μόνο από την PVA/PMDA PEI GO, και παραπλήσια αντίσταση με την PVA/PMDA 1GO. Επομένως, η προσθήκη CNTs, είτε GO μαζί με DMDAAC, μειώνει την αντίσταση στην ιοντική μεταφορά, η οποία είναι ανεπιθύμητη για αυτού του τύπου τις διεργασίες.



Γράφημα 23: Συγκριτικά αποτελέσματα της αντίστασης στην διάχυση της μεμβράνης στην διάταξη 3 ηλεκτροδίων.

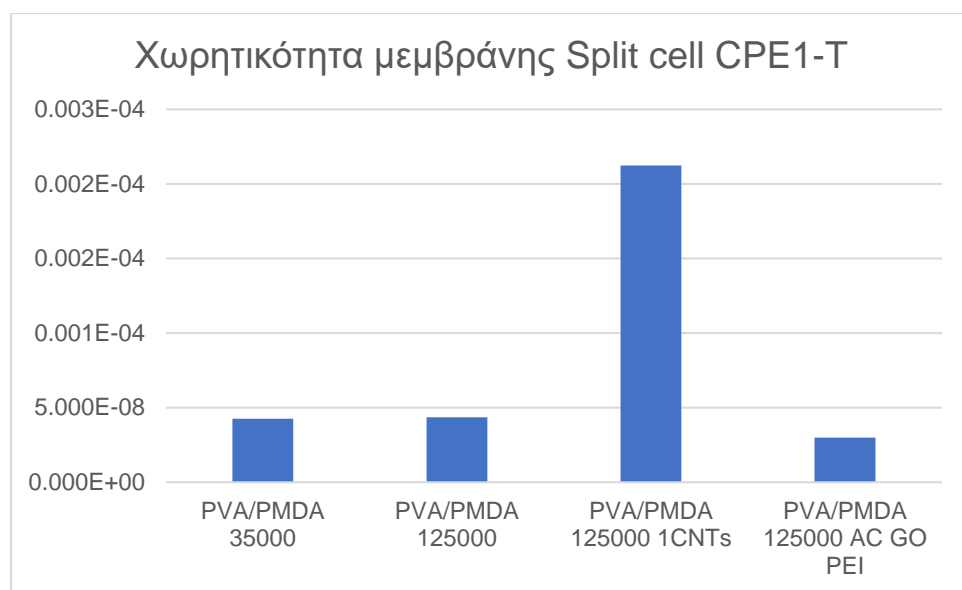
Στο Γράφημα 23, απεικονίζεται συγκριτικά το μέγεθος την αντίστασης στη διάχυση για τις 6 μεμβράνες που μελετήθηκαν με την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης στην διάταξη των 3 ηλεκτροδίων. Το μέγεθος αυτό, παρουσίασε αντίστοιχη συμπεριφορά με την αντίσταση στην μεταφορά των ιόντων, καθώς οι μεμβράνες με μεγάλη αντίσταση στην διάχυση είχαν μικρή χωρητικότητα. Οι μεμβράνες με την μεγαλύτερη αντίσταση στην διάχυση, ήταν οι PVA/PMDA 1GO και η PVA/PMDA PEI GO. Επομένως το οξειδίο του γραφενίου, λόγω της χαμηλότερης ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, ενδέχεται να εμποδίζει την δίοδο των ιόντων από τις διεπιφάνειές του, χωρίς να επιτρέπει την συσσώρευση τους, η οποία προκαλεί την ακανόνιστη κίνηση τους είτε λόγω διάχυσης είτε λόγω της επίδρασης του δυναμικού. Εξάιρεση στο συμπέρασμα αυτό, αποτελεί η περίπτωση της μεμβράνης PVA/PMDA DMDAAC GO, η οποία παρουσίασε ιδιαίτερα χαμηλή αντίσταση στην διάχυση, πιθανώς λόγω της ιδιότητας του DMDAAC να προσροφά ανιόντα. Η μη εμπλουτισμένη μεμβράνη PVA/PMDA είχε χαμηλή αντίσταση στην διάχυση συγκριτικά με τις περιπτώσεις των παραπάνω μεμβρανών, επομένως και ως προς αυτόν τον ηλεκτροχημικό παράγοντα η προσθήκη του GO είτε με την παράλληλη προσθήκη PEI, είτε χωρίς, δεν απέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα.

Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης στην διεργασία των 3 ηλεκτροδίων, τα ενισχυτικά με την πιο σημαντική βελτίωση των μεμβρανών στα επιθυμητά χαρακτηριστικά της διεργασίας της χωρητικής αφαλάτωσης του νερού, ήταν οι CNTs σε αναλογία 1%.

Παραπλήσια, θετικά αποτελέσματα είχε η προσθήκη DMDAAC CNTs, ενώ βελτίωση οι μεμβράνες παρουσίασαν και με την προσθήκη DMDAAC με GO. Ανεπιτυχής, κρίθηκε η ενίσχυση των μεμβρανών με εγκλείσματα GO, με ή χωρίς το πολυμερές PEI.

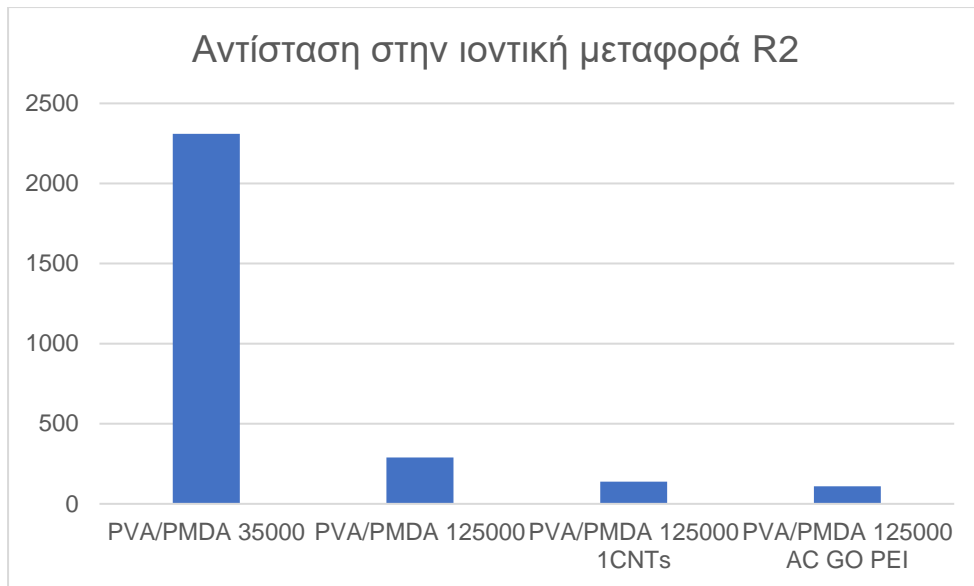
## 10.6 Μετρήσεις EIS Split cell

Με βάση τα αποτελέσματα της προσαρμογής του ισοδύναμου κυκλώματος, που περιεγράφηκε παραπάνω προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα



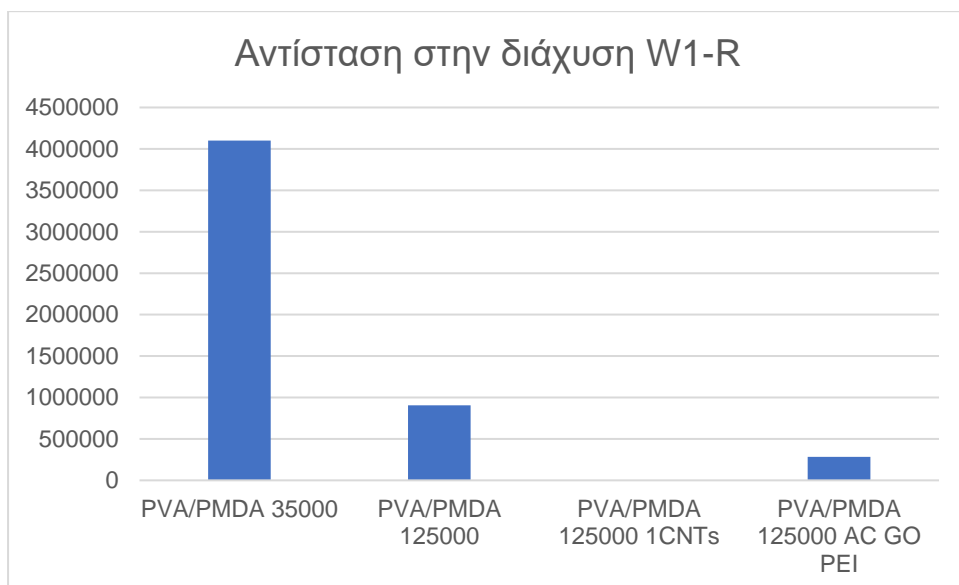
Γράφημα 24: Συγκριτικά αποτελέσματα της χωρητικότητας της μεμβράνης στην διάταξη του Split cell

Παρατηρείται ότι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμμετρίας, μεγαλύτερη χωρητικότητα στην διάταξη αυτή, επομένως είχε η μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1CNTs. Την μικρότερη χωρητικότητα είχε η μεμβράνη PVA/PMDA 125000 AC GO PEI.



Γράφημα 25: Συγκριτικά αποτελέσματα της αντίστασης της μεμβράνης στην ιοντική μεταφορά στην διάταξη του Split cell

Η αντίσταση της μεμβράνης στην ιοντική μεταφορά, παρουσιάζει και σε αυτήν την περίπτωση σχεδόν αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά με την χωρητικότητα. Δηλαδή η μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1CNTs, που είχε την μεγαλύτερη χωρητικότητα, είχε πολύ μικρή αντίσταση την ιοντική μεταφορά. Την μεγαλύτερη αντίσταση R2, είχε η μεμβράνη με το μη εμπλουτισμένο PVA/PMDA μικρού μοριακού βάρους.



Γράφημα 26: Συγκριτικά αποτελέσματα της αντίστασης της μεμβράνης στην διάχυση, στην διάταξη του Split cell

Η αντίσταση στην διάχυση, είχε σχεδόν ανάλογη συμπεριφορά με την αντίσταση στην ιοντική μεταφορά. Η μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1CNTs, παρουσίασε σημαντικά μικρότερη αντίσταση στην διάχυση W1-R σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεμβράνες. Την μεγαλύτερη τιμή για το μέγεθος αυτό, παρουσίασε η μεμβράνη του PVA/PMDA μικρού μοριακού βάρους.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, τα συμπεράσματα για την συσχέτιση των μεγεθών αυτών μεταξύ τους είναι όμοια με αυτή που αναλύθηκε στις παραπάνω παραγράφους. Εξαίρεση στην ερμηνεία αυτή αποτέλεσε η μεμβράνη PVA/PMDA 125000 AC GO PEI, καθώς ενώ είχε χαμηλή τιμή χωρητικότητας είχε επίσης χαμηλές τιμές στα μεγέθη των αντιστάσεων. Η απόκλιση αυτή, ενδεχομένως να οφείλεται, στην μη αντιπροσωπευτική περιγραφή του ισοδύναμου αυτού κυκλώματος για την μεμβράνη αυτή. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών, προκύπτει ότι και σε αυτήν την περίπτωση η μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1CNTs, είχε πολύ θετικά αποτελέσματα. Τα θετικά αυτά αποτελέσματα και σε αυτήν την περίπτωση αποδίδονται στις καλές ηλεκτρικές ιδιότητες που προσδίδουν οι CNTs, καθώς και στην καλή συνάφεια αυτών με το πολυμερές.

## 10.7 Σύνοψη όλων των μεθόδων

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, αρχικά για την διάταξη των 2 ηλεκτροδίων, παρατηρήθηκε, μια μικρή απόκλιση στις τιμές των χωρητικότητων. Συγκεκριμένα, από την μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας και την μαθηματικής επεξεργασίας των διαγραμμάτων της, το ζεύγος που είχε την μεγαλύτερη χωρητικότητα, ήταν το ζεύγος PVA/PMDA με Μοριακό Βάρος 125000g/mol και 1%CNTs, ενώ στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης τις μεγαλύτερες τιμές των χωρητικών μεγεθών παρουσίασε το ζεύγος PVA/PMDA 5CNTs- PVA/PMDA 5CNTs. Ωστόσο, το ζεύγος που είχε τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα στην μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας είχε τα δεύτερα καλύτερα στην μέτρηση της εμπέδησης, σε μικρό ρυθμό σάρωσης. Με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης, η ιδιότητα αυτή του ζεύγους, ήταν χαμηλότερη συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Τις χειρότερες ιδιότητες συνολικά, παρουσίασε η μεμβράνη PVA/PMDA PEI GO, καθώς ήταν χειρότερες και από της μη εμπλουτισμένης μεμβράνης. Επομένως η συγκεκριμένη ενίσχυση κρίνεται ως ανεπιτυχής. Στην αξιολόγηση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά, το AC-HAS, που χρησιμοποιήθηκε λόγω της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας, ενίσχυσε τις ιδιότητες της μεμβράνης, όχι όμως όσο άλλα ενισχυτικά μέσα. Οι CNTs τύπου M4,

επίσης ενίσχυσαν τις ιδιότητες της μεμβράνης, όχι όμως όσο οι CNTs, που είχαν υποστεί χημική κατεργασία (βλ. παράγραφο Αντιδραστήρια).

Σχετικά με τα αποτελέσματα της διάταξης του Split cell με των δύο προηγούμενων που περιγράφηκαν, προκύπτουν και πάλι θετικότερα αποτελέσματα για την μεμβράνη PVA/PMDA 125000 1CNTs. Τα αποτελέσματα της διάταξης αυτής είναι αντιπροσωπευτικότερα, για την μέθοδο του χωρητικού απιονισμού, καθώς η μεμβράνη έρχεται σε επαφή τόσο με το πυκνό αλατόνερο όσο και με το αραιό. Στην κυκλική βολταμμετρία για την διάταξη αυτή, παρατηρήθηκαν εντονότερα οι κορυφές της προσρόφησης λόγω της προσρόφησης του  $Na^+$ , λόγω της παρουσίας του πυκνού διαλύματος. Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας ήταν μικρότερες λόγω της απουσίας του γραφίτη φύλλου το οποίο στις προηγούμενες μετρήσεις συνέβαλε στην απορρόφηση των ιόντων.

Αξιολογώντας τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, η μέθοδος της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης, αποτελεί μία πολύ χρήσιμη τεχνική για τον χαρακτηρισμό της μεμβράνης και τον προσδιορισμό των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα κατά την επιβολή δυναμικού. Ωστόσο οι συνθήκες, κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται, δεν αντιπροσωπεύουν ρεαλιστικά τις συνθήκες κάτω από τις οποίες προορίζεται να λειτουργήσει ως μεμβράνη χωρητικού απιονισμού. Στις εφαρμογές του χωρητικού απιονισμού, η μεμβράνες υποβάλλονται σε υψηλότερες τιμές δυναμικού, ενώ στην περίπτωση της φασματοσκοπίας εμπέδησης, το επιβαλλόμενο δυναμικό έχει πολύ χαμηλότερες τιμές. Για τον λόγο αυτό η μέτρηση της εμπέδησης, αποτελεί μια τελείως μη καταστρεπτική τεχνική, ενώ η μέτρηση της κυκλικής βολταμμετρίας ενδεχομένως σταδιακά να προκαλέσει μικρές δομικές μεταβολές στα μελετώμενα ηλεκτρόδια. Επομένως, τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμμετρίας, θεωρούνται πιο αντιπροσωπευτικά και η προοπτική εφαρμογής του κάθε ζεύγους κρίνεται περισσότερο με βάση τα αποτελέσματά του σε αυτήν.

Γενικότερα, οι μεμβράνες της μεθόδου αυτής ενδείκνυνται για επαναχρησιμοποίηση, καθώς με την εφαρμογή αντίστροφου δυναμικού οι μεμβράνες αποβάλουν τα ιόντα που έχουν προσλάβει και επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση. Ο μόνος περιοριστικός παράγοντας στην λειτουργία των μεμβρανών αυτών είναι η υδρόλυση τους, η οποία προκαλεί αστοχία και απώλεια της συνεχούς της δομής. Στα πειράματα που διεξάχθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής, δεν παρατηρήθηκε στα σύνθετα ηλεκτρόδια εμφανής αστοχία, μόνο στην περίπτωση των εγκλεισμάτων 5% CNTs και του AC, μετά την απομάκρυνση από το νερό και την αφύγρανσή τους, παρατηρήθηκαν ρωγμές στην επιφάνειά τους. Κατά την διάρκεια της

διεξαγωγής της μέτρησης και της παραμονής των μεμβρανών στο υδατικό περιβάλλον, παρατηρήθηκε διόγκωση τους και σε μερικές περιπτώσεις μερική αποκόλλησή τους από το φύλλο γραφίτη, η οποία με την απομάκρυνσή τους από το νερό επανερχόταν. Αντίθετα στην περίπτωση του διαχωριζόμενου κελιού παρατηρήθηκε σε μία τουλάχιστον επανάληψη του πειράματος ολική αστοχία για όλων των ειδών τις μεμβράνες. Στις περιπτώσεις των μεμβρανών που δεν περιείχαν νανοδομές άνθρακα, παρατηρούνταν σημαντικότερες αστοχίες και διαμήκης ρωγμές. Αντίθετα, τα ανθρακικά εγκλείσματα είχαν επιτυχή συνεισφορά στην μηχανική αντοχή, καθώς σε πολύ λίγες περιπτώσεις παρατηρήθηκε αστοχία της μεμβράνης και στις περιπτώσεις που κάτι τέτοιο συνέβη, ήταν με την μορφή τοπικών ασυνεχειών και σχηματισμού οπών.

Επομένως, το ζεύγος ηλεκτροδίων με τις μεγαλύτερες προοπτικές, ήταν αυτό με τα δύο ηλεκτρόδια PVA/PMDA με Μοριακό Βάρος  $125000\text{ g/mol}$  και 1%CNTs. Ενώ για την διάταξη των 3 ηλεκτροδίων, ήταν το μη εμπλουτισμένο PVA/PMDA. Τα διαφορετικά αποτελέσματα που προέκυψαν στις δύο διαφορετικές μεθόδους, οφείλονται στο γεγονός ότι οι δύο διατάξεις, χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαφορετικών μεγεθών. Όπως προαναφέρθηκε, η διάταξη των 3 ηλεκτροδίων αποσκοπεί στην μελέτη της διεπιφάνειας της μεμβράνης με το ηλεκτρόδιο, επομένως το αποτέλεσμα της δείχνει την καλύτερη συμπεριφορά διεπιφάνειας για την μεμβράνη PVA/PMDA. Ενώ η διάταξη των 2 ηλεκτροδίων δείχνει την καλύτερη χωρητική συμπεριφορά για τα αλληλοεπιδρώντα ζεύγη.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται μια συνολική επισκόπηση και αξιολόγηση των διαφορετικών μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν. Στην αξιολόγηση τους λαμβάνονται υπόψιν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις όλων των διατάξεων και εξάγεται ένας τελικός χαρακτηρισμός για την αποτελεσματικότητά της. Στον χαρακτηρισμό αυτό λαμβάνονται υπόψιν κυρίως οι μετρήσεις της ειδικής χωρητικότητας και, πιο συγκεκριμένα, στην διάταξη των δύο ηλεκτροδίων και στην διάταξη του Split cell, καθώς, όπως προαναφέρθηκε, θεωρούνται και οι πιο αντιπροσωπευτικές. Επιπλέον, εξάγεται ένας τελικός χαρακτηρισμός της σταθερότητάς τους, ο οποίος προκύπτει από την ποσοτική τους ιδιότητα να διατηρούν το μέγεθος της ειδικής χωρητικότητας και από την ποιοτική τους ιδιότητα να διατηρούν το σχήμα τους και την ομοιογένειά τους. Τέλος, συμπεριλαμβάνεται μια αξιολόγηση της ιδιότητάς τους να μην είναι διαπερατές από τα ιόντα του αλατιού.

Επομένως, στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται όλες οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στην διπλωματική αυτή εργασία και η συγκριτική αξιολόγηση των



χαρακτηριστικών τους. Για την αξιολόγηση αυτή, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι χαρακτηρισμοί : ‘++’, ‘+’, ‘-’, ‘--’ που αντιστοιχούν στους εξής χαρακτηρισμούς: «πολύ ικανοποιητική», «ικανοποιητική», «όχι ιδιαίτερα ικανοποιητική», «μη ικανοποιητική».

Πίνακας 20: Συνοπτικός πίνακας ιδιοτήτων των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν

	<b>Χωρητική δράση μεμβράνης</b>	<b>Σταθερότητα της μεμβράνης</b>	<b>Διαπερατότητα σε ιόντα</b>
PVA/PMDA DMDAAC AC	--	+	
PVA/PMDA PEI AC	--	++	
PVA/PMDA DMDAAC CNTs	+	-	
PVA/PMDA 5CNTs	++	--	
PVA/PMDA PEI CNTs	-	+	
PVA/PMDA DMDAAC GO	+	--	
PVA/PMDA CNTs	+	-	
PVA/PMDA PEI GO	--	+	
PVA/PMDA 125 DMDAAC CNTs	-	+	
PVA/PMDA 125 PEI CNTs	-	+	
PVA/PMDA 35	-	++	+
PVA/PMDA 1M4	++	--	
PVA/PMDA 125 CNTs	++	-	-
PVA/PMDA AC-HAS	--	-	
PVA/PMDA GO	-	++	
PVA/PMDA 125	+	+	++
PVA/PMDA 125 AC PEI GO	--	-	-

Ωστόσο, ο συγκεκριμένος πίνακας αποτελεί μια απλοποιημένη σύνοψη των παραπάνω αναλύσεων. Επομένως δεν είναι απολύτως αντιπροσωπευτικά τα συμπεράσματα που αναγράφονται σε αυτόν.

Συγκρίνοντας τις τιμές των ειδικών αγωγιμοτήτων που μετρήθηκαν κατά την κυκλική βολταμετρία με βιβλιογραφικές τιμές σε σχετικές μεμβράνες που

προορίζονταν για τον σκοπό της χωρητικής αφαλάτωσης του νερού. Προκύπτει, ότι τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής, ήταν σχετικά χαμηλά. Συγκεκριμένα οι Hou και Huang, κατέγραψαν τιμές χωρητικότητας  $38.7 F/g$  για την απορρόφηση του  $Cl^-$  και  $53.4 F/g$  για την απορρόφηση του  $Na^+$ , για την μεμβράνη *PVDF – DMAc* που συνέθεσαν<sup>40</sup>. Ο Park κ.ά. κατέγραψαν μια μέση χωρητικότητα στα  $95 F/g$  για την μεμβράνη PVA με προσθήκη ενεργού άνθρακα, όμως σε νερό υψηλότερη αλατότητας  $0,5M KCl$ .<sup>41</sup> Σε παρόμοιες συνθήκες, ο Kim κ.ά. κατέγραψαν τιμές χωρητικότητας περίπου  $105 F/g$  για την μεμβράνη PVA με παράγοντα σταυροσύνδεσης το SSA. Ωστόσο, οι τιμές αυτές σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται από τις συνθήκες εκτέλεσης της μέτρησης και της μορφολογίας της εξεταζόμενης μεμβράνης. Πράγματι, οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στην διπλωματική αυτή εργασία είχαν πολύ μικρό πάχος, μικρότερο από  $1mm$ . Στα βιβλιογραφικά αποτελέσματα, είναι πολύ πιθανόν να χρησιμοποιήθηκαν πιο παχιές μεμβράνες, καθώς μετά τον χαρακτηρισμό της κυκλικής βολταμετρίας, υποβλήθηκαν σε μέτρηση προσδιορισμού της αφαλατωτικής τους ικανότητας, έπρεπε επομένως να έχουν μεγαλύτερο πάχος για είναι ανθεκτικές στην καταπόνηση της διεργασίας. Επιπλέον οι μεμβράνες που χαρακτηρίστηκαν σε νερό υψηλότερης αλατότητας δεν προορίζονται για καθαρισμό υφάλμυρου νερού, όπως στην προκειμένη εργασία.

## 10.8 Προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση

Κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, υπήρξαν ορισμένα υλικά, που χρήζουν πιο επισταμένη μελέτη, και άλλα που δημιουργούν προοπτικές ικανοποιητικών αποτελεσμάτων και σε μια πρακτική εφαρμογή. Συγκεκριμένα η μεμβράνη με τα θετικότερα αποτελέσματα, δηλαδή η PVA/PMDA με Μοριακό Βάρος  $125000g/mol$  και  $1\%CNTs$ , θα μπορούσε να αξιολογηθεί σε μια διάταξη εργαστηριακής κλίμακας στην ικανότητά του να αφαλατώνει το νερό, γνωστή και ως ηλεκτρορόφηση. Τέτοιες δοκιμές θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν με βάση ήδη εφαρμοσμένες και δημοσιευμένες τεχνικές. Παράδειγμα τεχνικής αυτού του είδους είναι η χρήση ενός κελιού 3 ηλεκτροδίων στην διάταξη που προτείνουν οι Avraham κ.ά. Στην διάταξη αυτή, το νερό της τροφοδοσίας εισέρχεται από την κορυφή του κελιού και με την επίδραση της βαρύτητας οδηγείται μέσω καναλιών στην ιοντοεναλλακτική μεμβράνη, η οποία είναι τοποθετημένη ως επικάλυψη σε μεταλλικές ράβδους που λειτουργούν ως συλλέκτες ρεύματος. Στον

χώρο του κελιού, όπου είναι εμβαπτισμένα τα ηλεκτρόδια, το νερό συγκρατείται με κατάλληλο διαχωριστή και υλικό που επιτρέπει την αργή και ελεγχόμενη δίοδο του νερού. Το καθαρό νερό εξέρχεται από το κελί με την χρήση σωλήνα.<sup>42</sup> Μια ακόμη παραπλήσια τεχνική που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον σκοπό αυτό, είναι η διάταξη αφαλάτωσης με τη διεργασία συνεχούς έργου που πρότειναν οι Jeon κ.ά.<sup>43</sup>

Πέρα από την μελέτη του ζεύγους αυτού και γενικότερα του υλικού από το οποίο αποτελείται, συνίσταται η μελέτη και του δεύτερου κατά σειρά αποδοτικότερου υλικού του PVA/PMDA 5CNTs. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσει να διαπιστωθεί κατά πόσο τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού ήταν αντιπροσωπευτικά. Επιπλέον, λόγω της γενικότερης θετικής συνεισφοράς των CNTs, η οποία οφείλεται στην υψηλή ειδική αγωγιμότητα που προσδίδουν στην μεμβράνη, αξίζει να γίνει αναλυτικότερη μελέτη ηλεκτροδίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών και με διαφορετικούς συνδυασμούς ενισχυτικών υλικών μαζί με αυτούς. Ακόμα, άξια δοκιμής και περαιτέρω έρευνας, με βάση βιβλιογραφικές αναφορές, αποτελεί η μελέτη του κατεργασμένου γραφενίου και του GO. Συγκεκριμένα, πολύ θετικά αποτελέσματα αφαλάτωσης και χωρητικής συμπεριφοράς επέδειξαν το ανηγμένο GO (RGO) και το ενεργοποιημένο γραφένιο, καθώς και το ενισχυμένο με νιτρικές ομάδες<sup>17,44-46</sup>. Επομένως, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν οι τεχνικές χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας και για μεμβράνες που να περιέχουν εγκλείσματα των υλικών αυτών. Τέλος, προτεινόμενη θα ήταν και η επανεξέταση των ιδιοτήτων των πολυμερών DMDAAC και PEI σε σύστημα που περιλαμβάνει και τα δύο. Η παράλληλη εφαρμογή των δύο σε θεωρητικό επίπεδο παρουσιάζει σημαντικές προοπτικές επιλεκτικής προσρόφησης ιόντων. Το DMDAAC παρουσιάζει την ικανότητα να προσροφά ανιόντα, όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 7, επομένως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την δέσμευση των  $Cl^-$  του αλατόνευρου, ενώ αντίστοιχα το PEI, παρουσιάζει την ικανότητα προσρόφησης κατιόντων άρα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των κατιόντων  $Na^+$ .<sup>47,48</sup> Για την προσπάθεια αξιοποίησης των ιδιοτήτων αυτών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια ακόμα διάταξη που έχει προταθεί για την διεργασία του χωρητικού απιονισμού με μεμβράνες, η οποία σχεδιάστηκε από τους Liang κ.ά. Η διάταξη αυτή, δημιουργήθηκε με στόχο ακριβώς την αξιοποίηση της εκλεκτικής ιοντοεναλλαγής. Η διάταξη αυτή αποτελεί μία συνεχούς έργου διεργασία, κατά την οποία ένας σιγμοειδής σωλήνας βρίσκεται περιελιγμένος μεταξύ της μεμβράνης εναλλαγής κατιόντων και την αντίστοιχη μεμβράνη για την εναλλαγή ανιόντων. Οι δύο μεμβράνες αυτές, βρίσκονται σε επαφή με τους συλλέκτες ηλεκτρικού ρεύματος, με την διαμεσολάβηση ενός διαχωριστικού πλέγματος.<sup>49</sup>

Συμπερασματικά, οι σκοποί της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, θεωρούνται ότι επιτεύχθηκαν, καθώς τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε ως βάση, και ειδικότερα το μέγεθος της ειδικής χωρητικότητας, βελτιώθηκαν με την χρήση των ενισχυτικών μέσων. Επιπλέον καθώς όλα τα σύνθετα ηλεκτρόδια μεμβράνης-συλλέκτη ρεύματος επέδειξαν ανθεκτικότητα στις ηλεκτροχημικές δοκιμές, ενδείκνυται για χρήση σε εφαρμογές χωρητικής αφαλάτωσης, χωρίς να παρουσιάζουν αστοχία.

## Παράρτημα

### Παρασκευή ηλεκτροδίων

Όπως αναφέρθηκε, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, έγινε δοκιμή της σύνθεσης ηλεκτροδίων σε φύλλα καθαρού αλουμινίου, που προηγουμένως είχαν υποστεί κατάλληλη κατεργασία. Ωστόσο, δεν επιτεύχθηκε η προσδοκώμενη συνάφεια μεταξύ του υλικού της μεμβράνης και του αλουμινίου, που επιλέχθηκε ως συλλέκτης ρεύματος, με αποτέλεσμα να αποκολληθεί και να μην είναι εφικτή η εφαρμογή των μεθόδων του ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού. Η αστοχία αυτή, ενδεχομένως να οφείλεται σε μη ικανοποιητικό etching στο φύλλο του αλουμινίου.

### Μετρήσεις στο split cell

Οι μετρήσεις στην διάταξη αυτή πραγματοποιήθηκαν με στόχο την τυποποίηση μιας βιβλιογραφικά προτεινόμενης μεθόδου. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής, πέρα από την διάταξη της εικόνας 16, της οποίας τα αποτελέσματα αναλύθηκαν παραπάνω, εξετάστηκε και η εφαρμογή της διάταξης που περιγράφηκε στην Εικόνα 18, όπου πραγματοποιήθηκε σειρά μετρήσεων εμπέδησης. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν μπορούσαν να έχουν φυσική ερμηνεία, πιθανώς λόγω προβλημάτων κακής αγωγιμότητας της διάταξης, η οποία, επομένως, χρήζει περαιτέρω μελέτης.

## Βιβλιογραφία

1. Gohil, J. M. & Ray, P. Journal of Colloid and Interface Science Polyvinyl alcohol as the barrier layer in thin film composite nanofiltration membranes : Preparation , characterization , and performance evaluation. *J. Colloid Interface Sci.* **338**, 121–127 (2009).
2. Gendel, Y., Klara, A., Rommerskirchen, E., David, O. & Wessling, M. Electrochemistry Communications Batch mode and continuous desalination of water using flowing carbon deionization ( FCDI ) technology. *Electrochem. commun.* **46**, 152–156 (2014).
3. Zhang, Y., Zou, L., Wimalasiri, Y., Lee, J. & Chun, Y. Electrochimica Acta Reduced graphene oxide / polyaniline conductive anion exchange membranes in capacitive deionisation process. *Electrochim. Acta* **182**, 383–390 (2015).
4. Anderson, M. A., Cudero, A. L. & Palma, J. Electrochimica Acta Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water . Comparison to present desalination practices : Will it compete ? *Electrochim. Acta* **55**, 3845–3856 (2010).
5. Kim, Y. & Choi, J. Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane. **71**, 70–75 (2010).
6. Lee, J., Park, K., Eum, H. & Lee, C. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization. **196**, 125–134 (2006).
7. Lee, J., Seo, S., Yun, S. & Moon, S. Preparation of ion exchanger layered electrodes for advanced membrane capacitive deionization ( MCDI ). *Water Res.* **45**, 5375–5380 (2011).
8. Gaaz, T. S. *et al.* Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol , Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. 22833–22847 (2015). doi:10.3390/molecules201219884
9. Kaczmarek, H. & Podg, A. The effect of UV-irradiation on poly ( vinyl alcohol ) composites with montmorillonite. **191**, 209–215 (2007).
10. Carvalho, R. A. *et al.* Study of some physical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly ( vinyl alcohol ) using a response-surface methodology. *Mater. Sci. Eng. C* **29**, 485–491 (2009).
11. Syed, I. Polyvinyl Alcohol Entrapment of essential oils in hydro- gels for biomedical applications Biodegradation of compostable poly- mers in various environments. (2019).
12. Ollier, R., Pérez, C. J. & Alvarez, V. Effect of relative humidity on the mechanical properties of micro and nanocomposites of polyvinyl alcohol. **1**, 499–505 (2012).
13. Hou, Y. *et al.* Using crosslinked polyvinyl alcohol polymer membrane as a separator in the microbial fuel cell. (2013). doi:10.1007/s11783-013-0534-z
14. Sriupayo, J., Supaphol, P., Blackwell, J. & Rujiravanit, R. Preparation and characterization of a -chitin whisker-reinforced poly ( vinyl alcohol ) nanocomposite films with or without heat treatment. **46**, 5637–5644 (2005).
15. Yilman, B., Nigiz, F. U. & Hilmioglu, N. D. Multi-walled carbon nanotube doped PVA membrane for desalination. 1–9 (2018). doi:10.2166/ws.2018.180

16. Zhang, D. *et al.* Enhanced capacitive deionization performance of graphene / carbon nanotube. *J. Mater. Chem.* **22**, 14696–14704 (2012).
17. Leong, Z. Y., Lu, G. & Yang, H. Y. Three-dimensional graphene oxide and polyvinyl alcohol composites as structured activated carbons for capacitive desalination. *Desalination* 0–1 (2017). doi:10.1016/j.desal.2017.07.018
18. Cohen-tanugi, D. & Grossman, C. Water Desalination across Nanoporous Graphene. (2012). doi:10.1021/nl3012853
19. Xu, S., Shen, L., Li, C. & Wang, Y. Properties and pervaporation performance of poly ( vinyl alcohol ) membranes crosslinked with various dianhydrides. **46159**, 15–19 (2018).
20. Gimenez, V., Mantecon, A. & Cadiz, V. Crosslinking of Poly(vinyl alcohol) Using Dianhydrides as Hardeners. 425–431 (1996).
21. Καραντώνης, Α. (ΕΜΠ). *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας*. (Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράματα και Βοηθήματα, 2015).
22. Forrister, T. Analyzing cyclic voltammetry at a microdisk electrode with simulation. *COMSOL Blog* (2018). Available at: <https://www.comsol.com/blogs/analyzing-cyclic-voltammetry-at-a-microdisk-electrode-with-simulation/>. (Accessed: 25th January 2021)
23. Bard, A. J. The Rise of From Polarography to the Scanning Electrochemical Microscope. **84**, 644–650 (2007).
24. Aoki, K. J. & Chen, J. Tips of Voltammetry. 1–19
25. Κουτσίκου, Ρ. (ΕΜΠ). Παλμική ηλεκτροαπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών φιλμ χαλκοπυριτικού CuInSe<sub>2</sub>. (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2016).
26. Venugopalan, R. & Ideker, R. *ELECTRODE – ELECTROLYTE INTERFACE Faradaic and Nonfaradaic ( Capacitive ) Processes Polarizable and Nonpolarizable Electrodes. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (Elsevier, 2007). doi:10.1016/B978-0-08-087780-8.00082-6
27. Σκουλικίδης, Θ. (ΕΜΠ). *Φυσικοχημεία II*. (Εκδόσεις ΕΜΠ, 1984).
28. Κουλουμπή, Ν. (ΕΜΠ). *Ηλεκτροχημεία*. (Εκδόσεις Συμεών, 2005).
29. Vanysek, P. Introduction to electrochemical impedance. (University of Calgary, 1994).
30. Πάγκαλος, Ν. (ΑΠΘ). Μελέτη της ηλεκτροπαραγωγής υμενίων πολυανιλίνης πάνω σε ίνες άνθρακα και εξέταση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς αυτών με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας εμπέδησης. (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1997).
31. Bisquert, J., Garcia-belmonte, G., Bueno, P., Longo, E. & Bulho, L. O. S. Impedance of constant phase element ( CPE ) -blocked diffusion in film electrodes. **452**, 229–234 (1998).
32. Hickner, M. A. *et al.* Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3135–3191 (2014).
33. Zhang, R., Xu, X., Cao, B. & Li, P. Fabrication of high-performance PVA / PAN composite pervaporation membranes crosslinked by PMDA for wastewater desalination. *Pet. Sci.* **0123456789**, (2017).

34. Aziz, S. B., Brza, M. A. & Dannoun, E. M. A. The Study of Electrical and Electrochemical Properties of Magnesium Ion Conducting CS : PVA Based Polymer Blend Electrolytes : Role of Lattice Energy of Magnesium Salts on EDLC Performance. (2020).
35. Jorcin, J., Orazem, M. E., Nadine, P. & Tribollet, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **51**, 1473–1479 (2006).
36. Montemor, M. F. *et al.* Electrochimica Acta Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. *Electrochim. Acta* **60**, 31–40 (2012).
37. Scholz, F. Voltammetric techniques of analysis : the essentials. *ChemTexts* 1–24 (2015). doi:10.1007/s40828-015-0016-y
38. Al-enizi, A. M. *et al.* Synthesis and electrochemical properties of nickel oxide / carbon nanofiber composites. *Carbon N. Y.* **71**, 276–283 (2014).
39. Choi, J. Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process. **70**, 362–366 (2010).
40. Hou, C. & Huang, C. A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *DES* **314**, 124–129 (2013).
41. Park, B. & Choi, J. Electrochimica Acta Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application. **55**, 2888–2893 (2010).
42. Avraham, E., Noked, M., Soffer, A. & Aurbach, D. Electrochimica Acta The feasibility of boron removal from water by capacitive deionization. *Electrochim. Acta* **56**, 6312–6317 (2011).
43. Jeon, S. *et al.* Environmental Science deionization process utilizing flow-electrodes. *Energy Environ. Sci.* 1471–1475 (2013). doi:10.1039/c3ee24443a
44. Wimalasiri, Y., Mossad, M. & Zou, L. Thermodynamics and kinetics of adsorption of ammonium ions by graphene laminate electrodes in capacitive deionization. *DES* **357**, 178–188 (2015).
45. Jia, B. & Zou, L. Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization. *Chem. Phys. Lett.* **548**, 23–28 (2012).
46. Xu, X., Pan, L., Liu, Y., Lu, T. & Sun, Z. Enhanced capacitive deionization performance of graphene by nitrogen doping. *J. Colloid Interface Sci.* (2015). doi:10.1016/j.jcis.2015.01.003
47. Liu, Y. *et al.* Electrochimica Acta Enhanced desalination efficiency in modified membrane capacitive deionization by introducing ion-exchange polymers in carbon nanotubes electrodes. *Electrochim. Acta* **130**, 619–624 (2014).
48. Huang, Z.-H., Zhiyu, Y., Kang, F. & Inagaki, M. Materials Chemistry A. *J. Mater. Chem.* (2016). doi:10.1039/C6TA06733F
49. Liang, P., Yuan, L., Yang, X., Zhou, S. & Huang, X. Coupling ion-exchangers with inexpensive activated carbon fiber electrodes to enhance the performance of capacitive deionization cells for domestic wastewater desalination. *Water Res.* **47**, 2523–2530 (2013).

50. Bouhadana, Y. *et al.* Capacitive Deionization of NaCl Solutions at Non-Steady-State Conditions : Inversion Functionality of the Carbon Electrodes. 16567–16573 (2011).