

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

Ηλεκτροχημική σύνθεση και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων (thin films) οξειδίων
του μαγγανίου και του μολυβδαινίου και εφαρμογή τους σε ηλεκτρόδια
υπερπυκνωτών

Ελένη Πανοπούλου

Ιανουάριος 2022

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	1
2. Οξείδια του μαγγανίου.....	10
2.1.Βασικές ιδιότητες των οξειδίων του μαγγανίου και οι ηλεκτροχημικοί τρόποι σύνθεσης τους.....	10
2.2 Καθοδική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου σε αλκαλικό pH.....	14
2.3 Καθοδική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου σε όξινο pH.....	21
3. Οξείδια του μολυβδαινίου.....	28
3.1 Βασικές ιδιότητες των οξειδίων του μολυβδαινίου και οι ηλεκτροχημικοί τρόποι σύνθεσης τους.....	28
3.2 Καθοδική σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου σε όξινο pH.....	30
4. Σύνθεση οξειδίων του μαγγανίου σε ανοξείδωτο χάλυβα.....	38
5. Συμπεράσματα.....	46

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αφορμή την ολοκλήρωση της παρούσας έρευνας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή του ΕΜΠ Κο Αντώνη Καραντώνη για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω μια πολύ σημαντική έρευνα στον τομέα της Ηλεκτροχημείας η οποία αφορά την διερεύνηση πολλά υποσχόμενων υλικών ηλεκτροδίων, αποσκοπώντας στην δημιουργία υπερπυκνωτών με βελτιωμένες ιδιότητες.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον συμφοιτητή μου και μελλοντικό συνάδελφο Κωνσταντίνο Γρηγοράκη για την υποστήριξη του κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η σύνθεση λεπτών υμενίων οξειδίων του μαγγανίου και του μολυβδαινίου από υδατικά διαλύματα αλάτων τους, με την τεχνική της ηλεκτροεναπόθεσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρολυτικό σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν άλατα υπερμαγγανικών και μολυβδαινικών ανιόντων. Μελετάται ο μηχανισμός σχηματισμού των οξειδίων αυτών και προσδιορίζονται οι χωρητικές τους ιδιότητες.

Οι χωρητικές ιδιότητες των υμενίων των οξειδίων του μαγγανίου και του μολυβδαινίου δύναται να καταστήσουν τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια ικανά να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές. Οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές, ως ενεργειακές διατάξεις, έχουν προσελκύσει αυξημένο ενδιαφέρον λόγω της υψηλότερης πυκνότητας ισχύος και της μεγάλης διάρκειας ζωής τους σε σύγκριση με τις μπαταρίες και την μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα σε σύγκριση με τους συμβατικούς πυκνωτές.

Τα υλικά με βάση τα οξείδια του ρουθηνίου έχουν μελετηθεί εκτενώς ως ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών, καθώς διαθέτουν τις υψηλότερες τιμές ειδικής χωρητικότητας. Παρόλα αυτά, το περιορισμένο απόθεμα τους καθώς και το πολύ υψηλό κόστος τους καθιστά περιορισμένες τις δυνατότητες εφαρμογής τους. Για αυτό το λόγο οι μελέτες έχουν στραφεί σε άλλα οξείδια μετάλλων ώστε να αντικαταστήσουν τα οξείδια του ρουθηνίου.

Τα οξείδια του μαγγανίου και του μολυβδαινίου, τα οποία και μελετώνται στην παρούσα εργασία έχουν ήδη τραβήξει την προσοχή των ηλεκτροχημικών ερευνών, λόγω του χαμηλού κόστους και των ιδιοτήτων τους.

Στην εργασία αυτή θα γίνει ηλεκτροχημική σύνθεση των οξειδίων με αναγωγή των υπερμαγγανικών και μολυβδαινικών ανιόντων, σε αντίθεση με τη συνήθη πρακτική που βασίζεται στην οξείδωση των κατιόντων μαγγανίου και μολυβδαινίου. Η ηλεκτροχημική αναγωγή των αντίστοιχων ανιόντων είναι εφικτή είτε αυθόρμητα - με απλή εμβάπτιση του κατάλληλου μεταλλικού υποστρώματος μέσα στον ηλεκτρολύτη, είτε με κυκλική βολταμετρία και γαλβανοστατικά.

Κατά την ηλεκτροχημική σύνθεση των οξειδίων προέκυψαν ομοιόμορφα λεπτά υμένια. Η χωρητικότητα των ηλεκτροδίων αυτών προσδιορίστηκε με πειράματα κυκλικής φόρτισης – εκφόρτισης και πειράματα διαδοχικής γαλβανοστατικής φόρτισης – εκφόρτισης.

Συμπερασματικά, προέκυψε ότι τα οξείδια του μαγγανίου που η σύνθεση τους έγινε με καθοδική αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων παρουσιάζουν υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας τόσο σε όξινους όσο και σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Ενώ, τα οξείδια του μολυβδαινίου που η σύνθεση τους έγινε με καθοδική απόθεση

μολυβδαινικών ανιόντων δεν παρουσιάζουν ικανοποιητικές χωρητικές ιδιότητες στα συστήματα που μελετήθηκαν.

ABSTRACT

This study presents the synthesis of thin films of manganese and molybdenum oxides from aqueous solutions of their salts, with the technique of electrodeposition using a three-electrode electrolytic system. The salts used were salts of permanganate and molybdenum anions. The mechanism of formation of these oxides is studied and their capacitive properties are determined.

The capacitive properties of manganese and molybdenum oxides's films can make the respectively electrodes capable for use on electrochemical supercapacitors. Electrochemical supercapacitors, as energy devices, have attracted increased interest due to their higher power density and longer cycle life compared to batteries and higher energy density compared to conventional capacitors.

Materials based on Ruthenium oxides have been extensively studied as supercapacitors's electrodes as they have the highest specific capacitance. However, their limited stock as well as their very high cost limited their implementation potential. For this reason, studies have turned to other metal oxides to replace the oxides of ruthenium.

Manganese and molybdenum oxides studied in the present research have already caught the attention of electrochemical studies due to their low cost and properties.

In the present study, the electrochemical synthesis of the oxides will take place by reduction of the permanganate and molybdenum anions, in contrast to the usual practice based on the oxidation of the manganese and molybdenum cations. Electrochemical reduction of the respective anions can occur- spontaneously- by simple immersion of the appropriate metal substrate in the electrolyte, with Circular Voltammetry and with Galvanostatic composition.

During the electrochemical synthesis of the oxides, uniform thin films were formed. The capacitance of these electrodes was determined by Cyclic Charge-Discharge experiments and sequential Galvanostatic Cyclic Charge-Discharge experiments.

In conclusion, it turned out that the manganese oxides synthesized by cathodic reduction of permanganate anions presents high values of specific capacitance in both acidic and alkaline electrolytes. Whereas, the molybdenum oxides that were synthesized by cathodic deposition of molybdenum anions does not presents satisfactory capacitive properties in the systems studied.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πυκνωτής είναι μία παθητική συσκευή που διαχωρίζει, αποθηκεύει και μεταφέρει ηλεκτρική ενέργεια. Στους πυκνωτές δεν πραγματοποιείται κάποια χημική αντίδραση όπως συμβαίνει στις μπαταρίες για αυτό και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, μιας και χρησιμοποιούν στατικό ηλεκτρισμό αντί της χημικής μετατροπής για την αποθήκευση ενέργειας. Ένας ιδανικός πυκνωτής αποτελείται από δύο μεταλλικές πλάκες (οπλισμοί) που είναι φτιαγμένες από αγωγικά υλικά, συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα, νικέλιο, αλουμίνιο. Όταν ο πυκνωτής φορτίζεται, δημιουργείται περίσσεια θετικού φορτίου στη μία πλάκα και περίσσεια αρνητικού φορτίου στην άλλη (οι οπλισμοί έχουν κατά μέτρο ίσα και αντίθετα ηλεκτρικά φορτία), δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ τους. Ανάμεσα στους δύο οπλισμούς παρεμβάλλεται ένα διηλεκτρικό υλικό, ένα μονωτικό υλικό κατασκευασμένο από μη αγωγικά υλικά, με την ιδιότητα να πολώνεται στο ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι όταν εφαρμόζεται ρεύμα στον πυκνωτή τα φορτία στο διηλεκτρικό κινούνται έτσι ώστε να επιφέρουν ισορροπία με το πεδίο που υπάρχει στις δύο πλάκες, δημιουργώντας ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Όταν αφαιρεθεί η εξωτερική πηγή φόρτισης, το φορτίο παραμένει στον πυκνωτή. Συνήθη διηλεκτρικά είναι ο αέρας, χαρτί εμποτισμένο με λάδι, mica, πορσελάνη, γυαλί, τιτανικό. Τα τελευταία χρόνια, τα φύλλα πολυμερούς (το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και το Teflon (PTFE)) κυριαρχούν στην αγορά στατικών πυκνωτών επειδή έχουν καλύτερη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορούν να κατασκευαστούν με χαμηλότερο κόστος και παλαιώνουν καλύτερα από τα διηλεκτρικά χαρτιά. Ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή εμφανίζεται διαφορά δυναμικού, η οποία και ονομάζεται τάση του πυκνωτή.

Υπερπυκνωτής (supercapacitor ή ultracapacitor) είναι ένας γενικός όρος για διάφορους τύπους ηλεκτροχημικών πυκνωτών υψηλής χωρητικότητας που είναι σε θέση να υποστούν πολλούς κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης ($>10^5$ κύκλους). Οι βασικές τους διαφορές συγκριτικά με τους συμβατικούς πυκνωτές είναι ότι οι δύο πλάκες τους (ηλεκτρόδια) έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια και είναι εμβαπτισμένες σε έναν ηλεκτρολύτη. Λόγω του διαχωρισμού φορτίου που συμβαίνει στην διεπιφάνεια των ηλεκτροδίου, πάχους νανομέτρων, επιτυγχάνεται πολύ μικρή απόσταση ανάμεσα στους “οπλισμούς” του υπερπυκνωτή με αποτέλεσμα να έχουν πολύ υψηλότερη χωρητικότητα από τους συμβατικούς πυκνωτές. Οι υπερπυκνωτές διακρίνονται σε υπερπυκνωτές διπλού στρώματος (electrochemical double-layer capacitor - EDLC), ψευδοπυκνωτές και υβριδικούς υπερπυκνωτές.

Ένας υπερπυκνωτής διπλού στρώματος, ή ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας (electrochemical double-layer capacitor - EDLC) αποτελείται από δύο όμοια πορώδη ηλεκτρόδια (συνήθως από άνθρακα) βυθισμένα σε ένα ηλεκτρολύτη τα οποία φορτίζονται από μια εξωτερική πηγή και έτσι αποκτούν αντίθετα φορτισμένο φορτίο,

το ένα ηλεκτρόδιο αρνητικό και το άλλο θετικό. Ο άνθρακας ως καλός ηλεκτρικός αγωγός, με μεγάλη επιφάνεια και χημικά σταθερός, αποτελεί ένα από τα προτιμώμενα υλικά για τα ηλεκτρόδια ενός πυκνωτή διπλού στρώματος. Τοποθετείται ένας διαχωριστής ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, το κάθε ένα εκ των οποίων λειτουργεί ως πυκνωτής, που είναι φτιαγμένος από πορώδες μονωτικό υλικό το οποίο χρησιμοποιείται για να αποφευχθεί η επαφή και το βραχυκύκλωμα αλλά ταυτόχρονα να επιτρέπει την κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολύτη. Η χωρητικότητα αναπτύσσεται λόγω της συσσώρευσης ηλεκτροστατικού φορτίου και του διαχωρισμού που πραγματοποιείται στην διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου. Τα αρνητικά φορτισμένα φορτία όπως τα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, και την ίδια στιγμή ένας ίσος αριθμός θετικών φορτίων (κατιόντα) συσσωρεύονται κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς την μεριά του διαλύματος, σχηματίζοντας ένα διπλό στρώμα σε κάθε μεριά του ηλεκτροδίου που περιέχει δύο στρώματα, το στρώμα Helmholtz προς την μεριά του ηλεκτροδίου και το διάχυτο στρώμα προς την μεριά του διαλύματος. Η συνολική χωρητικότητα του υπερπυκνωτή μπορεί να θεωρηθεί ως εκείνη δύο κανονικών πυκνωτών συνδεδεμένοι σε σειρά. Όταν οι πλάκες, δηλαδή τα δύο ηλεκτρόδια φορτίζονται, ένα αντίθετο φορτίο σχηματίζεται και στις δύο πλευρές του διαχωριστή, δημιουργώντας αυτό που ονομάζεται ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα, πάχους μόνο ενός ή μερικών μορίων. Επομένως, με τους υπερπυκνωτές καταφέρνουμε να ελαχιστοποιήσουμε την απόσταση μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή σε μόλις μερικά μόρια, κάτι που θα ήταν αδύνατο να συμβεί σε έναν συμβατικό πυκνωτή μιας και ανάμεσα στους οπλισμούς του παρεμβάλλεται το διηλεκτρικό υλικό. Και τα δύο στρώματα συνεισφέρουν και συμβάλλουν αδιαχώριστα στο μέγεθος της συνολικής χωρητικότητας.

Επειδή το μέγεθος της χωρητικότητας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, χρειάζονται υλικά που έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως ο ενεργός άνθρακας που η πορώδης επιφάνεια του αυξάνει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Παρόλα αυτά ακόμα και με την χρήση ενός πορώδους ηλεκτροδίου, η χωρητικότητα διπλής στρώσης είναι σχετικά μικρή επειδή μόνο η επιφάνεια των σωματιδίων άνθρακα μπορεί να αποθηκεύσει φυσικά φορτία και η προσβασιμότητα των ιόντων του ηλεκτρολύτη στην πορώδη δομή είναι περιορισμένη. Τα περισσότερα σωματίδια άνθρακα σε αυτές τις δυσπρόσιτες περιοχές είναι άχρηστα για αποθήκευση φορτίου.

Για να αυξηθεί περαιτέρω η ενεργειακή πυκνότητα και χωρητικότητα, αναπτύχθηκαν πιο προηγμένοι υπερπυκνωτές που ονομάζονται ψευδοπυκνωτές (pseudocapacitor). Οι ψευδοπυκνωτές αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια φαρανταϊκά μέσω μεταφοράς φορτίου ηλεκτρονίων μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, μέσω αντιδράσεων αναγωγής-οξειδωσίας (αντιδράσεις οξειδοαναγωγής). Η χωρητικότητα που παράγεται λόγω των αντιδράσεων αυτών, ονομάζονται ψευδοχωρητικότητα.

Ο τρόπος αποθήκευσης φορτίου διαφέρει στους ψευδοπυκνωτές και στους πυκνωτές διπλού στρώματος.

Στους πυκνωτές διπλού στρώματος ο μηχανισμός που διέπει τον τρόπο λειτουργίας τους και αποθήκευσης φορτίου είναι ηλεκτροστατικός μέσω της δημιουργίας διπλού στρώματος και της χωρητικότητας διπλού στρώματος όπως αναφέραμε πιο πάνω. Στους ψευδοπυκνωτές δυο διεργασίες συμβαίνουν κατά τη φόρτιση-εκφόρτιση. Η μία είναι η συσσώρευση στατικού φορτίου στο διπλό στρώμα παράγοντας χωρητικότητα διπλού στρώματος, όπως και στους πυκνωτές διπλού στρώματος, καθώς και μια φαρανταϊκή μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου λαμβάνει χώρα μέσω μιας θερμοδυναμικά και κινητικά ευνοούμενης αντίδρασης ηλεκτροχημικής αναγωγής-οξειδωσης (οξειδοαναγωγής). Η ψευδοχωρητικότητα εμφανίζεται μόνο όταν έχουμε χωρητικότητα διπλής στρώσης. Κατά την ηλεκτρόλυση και φόρτιση του ψευδοπυκνωτή συμβαίνει επομένως και ηλεκτροαπόθεση, επενδύεται δηλαδή η επιφάνεια του ηλεκτροδίου που περιέχει το μέταλλο με ένα στρώμα του οξειδίου του μετάλλου που έχει παραχθεί κατά την ηλεκτρόλυση.

Η παραπάνω περιγραφή έχει χρησιμοποιηθεί για να ερμηνεύσει, ως ένα βαθμό, την έννοια της “ψευδοχωρητικότητας”. Είναι γεγονός ότι ο όρος χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις που στο ηλεκτρόδιο συμβαίνει τόσο διαχωρισμός φορτίου όσο και μία ή περισσότερες φαρανταϊκές δράσεις. Παρόλα αυτά δεν είναι ξεκάθαρο αν οι δύο αυτές διεργασίες συμβάλλουν παράλληλα στη χωρητικότητα ή αν απλά η μία (φαρανταϊκή) είναι απαραίτητη για την εμφάνιση της άλλης (χωρητική). Για παράδειγμα, θα μπορούσε μία φαρανταϊκή δράση να οξειδώνει (ή να ανήγαγε) το υλικό του ηλεκτροδίου από μία μη αγώγιμη προς μία αγώγιμη μορφή η οποία να επέτρεπε την εμφάνιση των χωρητικών χαρακτηριστικών του ηλεκτροδίου.

Σε κάθε περίπτωση, η οξειδοαναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο θα πρέπει να είναι επαρκώς γρήγορη (αντιστρεπτή ή ημιαντιστρεπτή) ώστε να εξασφαλισθεί η αποτελεσματική φόρτιση και εκφόρτιση του πυκνωτή. Μία άποψη είναι ότι στους πυκνωτές διπλού στρώματος μόνο τα ιονισμένα μόρια μπορούσαν να συνεισφέρουν στην συνολική χωρητικότητα, ενώ στους ψευδοπυκνωτές κάθε μόριο του ηλεκτρολύτη μπορεί να συνεισφέρει καθιστώντας την ψευδοχωρητικότητα πολύ μεγαλύτερη. Με αυτόν τον τρόπο, η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου και η ενεργειακή πυκνότητα μπορούν να αυξηθούν σημαντικά αφού η ψευδοχωρητικότητα και η χωρητικότητα διπλής στρώσης αθροίζονται σε μια κοινή αδιαχώριστη τιμή χωρητικότητας ενός υπερπυκνωτή.

Εκτός από την ανάγκη για αντιστρεψιμότητα οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής πρέπει να συμβαίνουν σε ένα πρακτικό εύρος δυναμικού, της τάξεως των μερικών εκατοντάδων μιλβόλτ (mV). Τόσο η αντιστρεψιμότητα όσο και το εύρος του δυναμικού αντίδρασης, μαζί με το κόστος των υλικών, αποτελούν κοινούς περιορισμούς στη χρησιμότητα των ψευδοπυκνωτών.

Επιπλέον, προκειμένου ένα ψευδοχωρητικό υλικό να είναι χρήσιμο για αποθήκευση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής πρέπει να συμβαίνουν εντός της περιοχής σταθερότητας του ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα, ακόμη και αν μια αντίδραση είναι πλήρως αναστρέψιμη, η ποσότητα ψευδοχωρητικότητας που προκαλείται από αυτή την αντίδραση πρέπει να εμφανίζεται εντός του παραθύρου τάσης ηλεκτρολύτη. Διαφορετικά, αυτή η αντίδραση θα ήταν άχρηστη. Σε όλες τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις υπάρχουν και πλευρικές αντιδράσεις προκαλώντας υποβάθμιση της διάρκειας ζωής του ψευδοπυκνωτή. [1]

Όπως αναφέρθηκε, μία πλήρης διάταξη υπερπυκνωτή αποτελείται από δύο τουλάχιστον ηλεκτρόδια (δηλαδή δύο πυκνωτές συνδεδεμένους σε σειρά). Στην παρούσα εργασία έχει μελετηθεί ένα ηλεκτρόδιο, δηλαδή το μισό σύστημα ενός ηλεκτροχημικού υπερπυκνωτή.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια ενός ποτενσιοστάτη σε συνδυασμό με το λογισμικό μετατροπής των αναλογικών μετρήσεων σε ψηφιακές και ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη συλλογή, αποθήκευση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Κάθε ηλεκτρόδιο στο οποίο παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα διάλυμα ονομάζεται ημιστοιχείο (half-cell) και το δυναμικό του δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί κατά απόλυτο τρόπο. Για τον λόγο αυτό, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας συγκρίνεται πάντα ως προς το δυναμικό ενός δεύτερου ηλεκτροδίου, του αντίθετου ηλεκτροδίου (Counter Electrode) όταν χρησιμοποιούνται δύο ηλεκτρόδια, ή του ηλεκτροδίου αναφοράς (Reference Electrode) όταν χρησιμοποιείται σύστημα τριών ηλεκτροδίων

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα (σύστημα τριών ηλεκτροδίων), αποτελείται από τα παρακάτω τρία ηλεκτρόδια

1. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ή RE (Reference Electrode) : είναι το ηλεκτρόδιο με αρκετά σταθερό δυναμικό ώστε να μπορεί να ληφθεί ως το αναφοράς, συγκριτικά με το οποίο μπορούν να μετρηθούν τα δυναμικά των άλλων ηλεκτροδίων που υπάρχουν στην κυψελίδα μας. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι Ag/AgCl σε KCl sat.
2. Αντίθετο ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο: Το αντίθετο ηλεκτρόδιο ή CE (Counter Electrode) είναι ένα μεγάλης επιφάνειας, χημικά αδρανές ηλεκτρόδιο που κλείνει κύκλωμα με το ηλεκτρόδιο εργασίας ώστε το ρεύμα να μπορεί να περάσει από το εξωτερικό κύκλωμα μέσω του στοιχείου. Στις μετρήσεις εργαστηρίου χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο γραφίτη.
3. Ηλεκτρόδιο εργασίας ή δοκιμής : είναι το ηλεκτρόδιο του οποίου ελέγχεται το δυναμικό του (ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς) και στο οποίο λαμβάνουν χώρα τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα (αναγωγή, οξείδωση, διαχωρισμός φορτίου) που διερευνώνται.

Η χωρητικότητα είναι το μέγεθος το οποίο μας δείχνει την ποσότητα του φορτίου που απαιτείται, ώστε να επιτευχθεί ένα ορισμένο δυναμικό στις πλάκες του πυκνωτή.

Ως μονάδα μέτρησης της έχει οριστεί το Farad (F). Η χωρητικότητα (F) ισούται με $1 \text{ Farad} = 1 \text{ Coulomb}/1 \text{ Volt}$. Δηλαδή, το ένα Farad υποδηλώνει πως το ηλεκτρικό φορτίο στους οπλισμούς του πυκνωτή είναι ίσο με ένα Coulomb, για διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή ίση με ένα Volt.

$$C=Q/V=\epsilon A/d$$

Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εξίσωση η χωρητικότητα είναι ανεξάρτητη από το φορτίο που συσσωρεύεται στις πλάκες του πυκνωτή, ενώ εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των οπλισμών του πυκνωτή και από τη φύση του διηλεκτρικού. Πιο συγκεκριμένα, από την διηλεκτρική σταθερά ϵ , το εμβαδόν του ηλεκτροδίου A και την απόσταση ανάμεσα στους δύο οπλισμούς του πυκνωτή d . Το εμβαδόν ενός πορώδους ηλεκτροδίου μπορεί να είναι της τάξης των 10^4 cm^2 και η απόσταση των “οπλισμών” της τάξης των 10^{-6} cm . Για σύστημα που λειτουργεί σε υδατικό ηλεκτρολύτη, το νερό διαδραματίζει το ρόλο του διηλεκτρικού και η διηλεκτρική σταθερά του κυμαίνεται από $10\epsilon_0$ έως $80\epsilon_0$, ανάλογα με το πως είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η σταθερά $\epsilon_0 = 8.84 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή αυξάνεται καθώς αυξάνεται το εμβαδόν των πλακών και όσο μειώνεται η απόσταση μεταξύ των πλακών. Οι υπερπυκνωτές έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητά από έναν συνδυασμό πλακών με μεγαλύτερη, αποτελεσματική επιφάνεια, πχ μεγαλύτερο πορώδες λόγω της κατασκευής τους με ενεργό άνθρακα και μικρότερη απόσταση μεταξύ τους (λόγω του πολύ αποτελεσματικού διπλού στρώματος). [1]

Η συνολική χωρητικότητα του κυκλώματος δίνεται από τους παρακάτω τύπους:

$$C_{\text{tot}}=dq/dV \rightarrow C_{\text{tot}}=(dq/dt)/(dV/dt) \rightarrow C_{\text{tot}}=I/(dV/dt)$$

Για τον πειραματικό προσδιορισμό της χωρητικότητας του συστήματος χρησιμοποιούνται οι παρακάτω μέθοδοι:

1. Γαλβανοστατική φόρτιση εκφόρτιση σε ένα συγκεκριμένο παράθυρο δυναμικού:

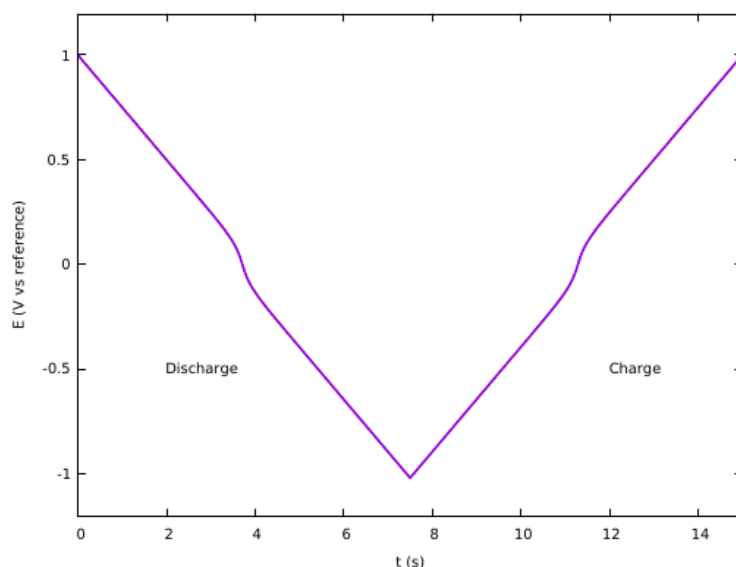
Η κυκλική φόρτιση-εκφόρτιση υπό σταθερό ρεύμα (Galvanostatic Cyclic Charge-Discharge) είναι η τυπική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της απόδοσης και της διάρκειας ζωής των EDLC και των μπαταριών. Ένας επαναλαμβανόμενος βρόχος φόρτισης και εκφόρτισης ονομάζεται κύκλος.

Τις περισσότερες φορές, η φόρτιση και η εκφόρτιση διεξάγονται με σταθερό ρεύμα μέχρι να επιτευχθεί μια καθορισμένη τάση. Μετράται το φορτίο (χωρητικότητα) κάθε κύκλου και υπολογίζεται η χωρητικότητα C , σε farad (F).

Πειραματικά, η χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση του τμήματος φόρτισης ή εκφόρτισης μιας καμπύλης δυναμικού συναρτήσει του χρόνου. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση $C = I/\text{κλίση}$, όπου I είναι το εφαρμοζόμενο ρεύμα και η κλίση είναι ίση με dV/dt . [2]

$$C=I/\text{Slope}$$

Η χωρητικότητα ενός ηλεκτροχημικού πυκνωτή δεν είναι πάντα ανεξάρτητη της τάσης. Στην περίπτωση που το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο οποίο είναι εμβαπτισμένο το ηλεκτρόδιο είναι αραιό, τότε η διεπιφάνεια φέρεται ως δύο πυκνωτές σε σειρά, εκ των οποίων ο ένας C_H , δεν εξαρτάται από την τάση ενώ ο άλλος C_{GC} , εξαρτάται. Μία τυπική καμπύλη φόρτισης / εκφόρτισης που αντιστοιχεί στην περίπτωση αυτή, παρουσιάζεται στο Σχ. 1.1



Σχήμα 1.1: Καμπύλη φόρτιση/εκφόρτισης ηλεκτροχημικού πυκνωτή με $C_H=4 \times 10^{-5}$ F/cm², $\epsilon = 80$, $c = 0.01$ M, $i = 10^{-5}$ A/cm², $T=298$ K και $z = 1$.

Η χρήση ηλεκτρονικών εξαρτημάτων που διατίθενται στο εμπόριο, όπως οι μη πολωμένοι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές, έχει δείξει τη συμπεριφορά ενός «ιδανικού» πυκνωτή όσον αφορά τις γαλβανοστατικές και βολταμμετρικές μεθόδους, όπως φαίνεται στο σχήμα. Ο όρος «ιδανικός» πυκνωτής αναφέρεται στο ιδανικά κυκλικά βολταμμογραφήματα και στα ιδανικά γραφήματα φόρτισης/εκφόρτισης, δηλαδή τα βολταμμογραφήματα παρουσιάζουν πολωμένη συμπεριφορά ηλεκτροδίων και το

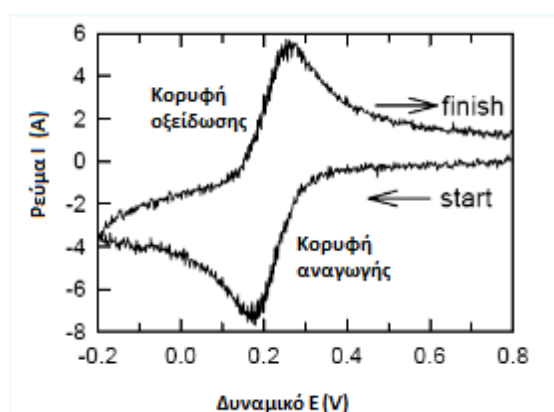
γράφημα φόρτισης/εκφόρτισης παρουσιάζει σχήμα τριγώνου. Το σχήμα τριγώνου του διαγράμματος φόρτισης/εκφόρτισης δίνει πιο ακριβή αποτελέσματα σε σχέση με τον υπολογισμό της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου, αφού η μέτρηση της κλίσης, όπως φαίνεται από την εξίσωση, είναι σημαντική για τον ακριβή υπολογισμό της χωρητικότητας. Εάν η κλίση είναι ευθεία γραμμή, τότε είναι εύκολο να μετρηθεί ποσοτικά η κλίση, με ακρίβεια και να λάβουμε με ακρίβεια την τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, ο κύκλος φόρτισης/εκφόρτισης δίνει ένα γράφημα μη τυπικών καμπυλών.

Η κυκλική βολταμετρία είναι μία πολύ σημαντική μέθοδος χαρακτηρισμού στο πεδίο της ηλεκτροχημείας. Αποτελεί έναν τύπο ποτενσιοδυναμικής ηλεκτροχημικής μέτρησης. Είναι ένα ποτενσιοδυναμικό ελεγχόμενο και αντιστρέψιμο πείραμα, το οποίο μεταβάλλει γραμμικά το ηλεκτρικό δυναμικό πριν αλλάξει διεύθυνση αφότου φτάσει στο τελικό δυναμικό και μετά μεταβάλλει γραμμικά πίσω μέχρι το αρχικό δυναμικό. Αρχικά η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιούσε ένα ηλεκτρόδιο κρεμάμενης σταγόνας υδραργύρου και δεν είχε διαδοθεί μέχρι όπου χρησιμοποιήθηκαν στερεά ηλεκτρόδια όπως Pt, Au και άνθρακα, για να μελετηθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ενώ οι εφαρμογές υπολογιστών και τα σχετικά πακέτα λογισμικού καθιστούν πλέον την ανάλυση των δεδομένων πολύ πιο γρήγορη και ευκολότερη. Η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξετάσει την κινητική οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε ηλεκτροχημικά συστήματα. Τα δεδομένα που εξάγονται από την κυκλική βολταμετρία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να προσδιοριστεί η ταχύτητα της αντίδρασης. Η απλούστερη μορφή της απαιτεί ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων και έναν ποτενσιοστάτη.

Στην βολταμετρία το δυναμικό επιβάλλεται στο σύστημα χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ρεύμα μετράτε χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο εργασίας και το αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Ένα δυναμικό εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας που μεταβάλλεται και γίνεται καταμέτρηση του ρεύματος. Τυπικά το δυναμικό που εφαρμόζουμε κάνει κύκλους γύρω από δύο τιμές δυναμικού. Πολλές παράμετροι μπορούν να προσαρμοστούν όπως η ταχύτητα σάρωσης, ο κύκλος των κύκλων που σκανάρουμε κλπ.

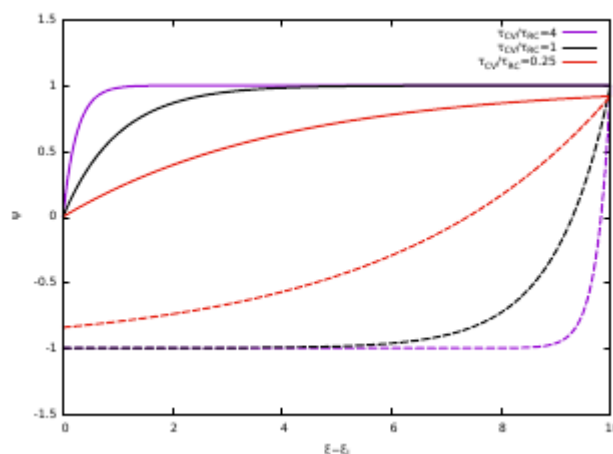
Το διάγραμμα που παίρνουμε από μία κυκλική βολταμετρία ονομάζεται βολταμμογράφημα. Τόσο οι οξειδωτικές όσο και οι αναγωγικές αντιδράσεις μπορεί να πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Τότε το βολταμμογράφημα παρέχει τουλάχιστον δύο κορυφές, η μία εκείνη της ημιαντίδρασης οξειδωσης και η άλλη της ημιαντίδρασης αναγωγής, Σχ. 1.2. Σε μια ημιαντίδραση αναγωγής σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, τα ηλεκτρόνια ρέουν από το ηλεκτρόδιο προς το διάλυμα, με αποτέλεσμα ένα καθοδικό ρεύμα, συνήθως παρατηρείται κατά τη σάρωση από θετικά σε αρνητικά δυναμικά. Όταν επιτευχθεί ο μέγιστος ρυθμός οξειδωσης του αρχικού αντιδραστήριου ή ο μέγιστος ρυθμός αναγωγής, επιτυγχάνεται το μέγιστο ανοδικό ρεύμα, i_{pa} και το μέγιστο καθοδικό ρεύμα, i_{pc} , αντίστοιχα.



Σχήμα 1.2: Τυπικό κυκλικό βολταμμογράφημα σε σύστημα που συμβαίνει μία αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Οι ιδιότητες χωρητικότητας μπορούν να εκφραστούν σε ένα κυκλικό βολταμμογράφημα. Για έναν ιδανικό πυκνωτή διπλής στρώσης, η ροή του ρεύματος αντιστρέφεται αμέσως μετά την αντιστροφή του δυναμικού, δίνοντας ένα βολταμμογράφημα ορθογώνιου σχήματος, με ρεύμα ανεξάρτητο από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Για πυκνωτές διπλής στρώσης με απώλειες αντίστασης, το σχήμα αλλάζει σε παραλληλόγραμμο, Σχ. 1.3. Στους ψευδοπυκνωτές το ηλεκτρικό φορτίο που αποθηκεύεται στον πυκνωτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το δυναμικό, επομένως, τα χαρακτηριστικά βολταμμετρίας αποκλίνουν από το παραλληλόγραμμο λόγω

καθυστέρησης
αντιστροφής του



κατά την
δυναμικού.

Σχήμα 1.3: Αδιάστατες καμπύλες κυκλικής φόρτισης της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας. Οι συνεχόμενες καμπύλες παριστάνουν την ανοδική σάρωση και οι διακεκομμένες την καθοδική.

Η χωρητικότητα μπορεί να υπολογισθεί και πάλι με τον τύπο $C_{tot}=I/(dV/dt)$, με dV/dt =ταχύτητα σάρωσης, I το ρεύμα που εφαρμόζουμε λαμβάνοντας κάποια σημεία στο «πλατό» το οποίο σχηματίζεται. Οπότε

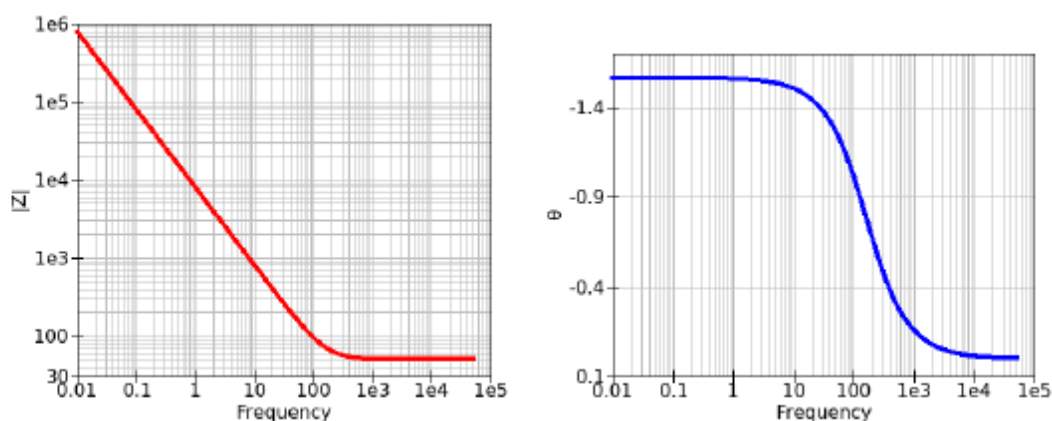
$$C=I/\text{ταχύτητα σάρωσης}$$

2. Ηλεκτροχημική εμπέδηση:

Η ηλεκτροχημική εμπέδηση είναι η απόκριση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος σε εναλλασσόμενο εφαρμοζόμενο δυναμικό. Συνήθως, εφαρμόζεται μια μικρή ημιτονοειδής τάση 5 ή 10 mV για τη μέτρηση της σύνθετης αντίστασης του στοιχείου ως συνάρτηση της συχνότητας. Δύο είναι οι συνήθεις τρόποι αναπαράστασης των δεδομένων της εμπέδησης.

1. Το διάγραμμα Nyquist, το οποίο αναπαριστά το φανταστικό μέρος του μιγαδικού συναρτήσει του πραγματικού μέρους του.
2. Το διάγραμμα Bode το οποίο αναπαριστάται είτε ως ο λογάριθμος της συχνότητας $\log(f)$ συναρτήσει του λογαρίθμου του μέτρου του μιγαδικού $\log |Z|$, είτε ως η φάση θ συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας $\log(f)$, Σχ. 1.4

Τυπικά διαγράμματα Bode για ένα ηλεκτρόδιο που φέρεται ως ιδανικός πυκνωτής παρουσιάζονται στο Σχ. 1.4.



Σχήμα 1.4: Διαγράμματα Bode για το μέτρο (αριστερά) και τη φάση (δεξιά) ηλεκτροχημικού πυκνωτή με $C = 2 \times 10^{-5}$ F και $R = 50 \Omega$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

2.1.Βασικές ιδιότητες των οξειδίων του μαγγανίου και οι ηλεκτροχημικοί τρόποι σύνθεσης τους.

Το κύριο κίνητρο για τη χρήση οξειδίων στοιχείων μετάπτωσης έγκειται στο χαμηλό κόστος τους σε σύγκριση με τα οξείδια των ευγενών μετάλλων, όπως οξείδια ρουθηνίου και ιριδίου.

Λεπτά φίλμ οξειδίων μετάλλων είναι ενδιαφέροντα υλικά για την χρήση τους σε ηλεκτροχημικές συσκευές όπως, ηλεκτροχρωμικά συστήματα, σε μπαταρίες λιθίου ως καθοδικά υλικά, σε οργανικές ηλιακές κυψέλες και οργανικές διόδους εκπομπής φωτός και ως καταλύτες για την ηλεκτροχημική αναγωγή . Οι ιδιότητες των φίλμ οξειδίου εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την διαδικασία σύνθεσης τους, έτσι μια κατάλληλη διεργασία παρασκευής απαιτείται για να μεγιστοποιηθεί η λειτουργικότητά τους για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. [3]

Συνήθως, παρασκευάζονται με εξάτμιση υπό κενό, ψεκασμό, ή χημική εναπόθεση ατμών, και με ηλεκτροαπόθεση. Μεταξύ αυτών των μεθόδων η τεχνική της ηλεκτροεναπόθεσης φαίνεται να είναι η πιο οικονομική και κατάλληλη για την παρασκευή ενός φίλμ οξειδίων μετάλλου σε μεγάλη επιφάνεια. [4]

Τα υλικά με βάση τα οξείδια του ρουθηνίου έχουν μελετηθεί εκτενώς σε εφαρμογές ψευδοπυκνωτών, λόγω της λειτουργικής σταθερότητας τους, καθώς εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές ειδικής χωρητικότητας (720 F/g). Το υψηλό τους όμως κόστος, η τοξική του φύση, καθώς και το περιορισμένο απόθεμα τους καθιστά αναγκαία την αντικατάστασή τους με κάποιο άλλο φθηνότερο οξείδιο μετάλλου. Έχουν αναπτυχτεί πολλά οξείδια μετάλλων με διάφορες δομές και νανοδομές, συμπεριλαμβανομένου του οξειδίου του μαγγανίου, οξειδίου του μολυβδαινίου, οξειδίου του σιδήρου, οξειδίου του τιτανίου και οξειδίου του κασσιτέρου. [5]

Τα σημαντικότερα προβλήματα που παρατηρήθηκαν κατά την μελέτη τους, αφορούσαν την περιορισμένη ηλεκτρονική αγωγιμότητα και τη χαμηλή ειδική χωρητικότητα τους σε σύγκριση με το οξείδιο του ρουθηνίου και την κακή συμπεριφορά σε κύκλους φόρτισης / εκφόρτισης λόγω της οξειδοαναγωγικής φύσης και των ηλεκτροχημικών ασταθειών τους. Τα ποικίλα ηλεκτροχημικά σταθερά παράθυρα δυναμικού για ορισμένα είδη οξειδίων μετάλλων εξαλείφουν εντελώς τις πιθανές εφαρμογές τους στους υπερπυκνωτές.

Το οξείδιο του μαγγανίου θεωρείται ισχυρότατος οξειδωτικός παράγοντας και μπορεί να βρεθεί σε ένα ευρύ φάσμα φυσικών περιβαλλόντων και σε πολλές οξειδωτικές καταστάσεις. Mn(II), Mn(III), και Mn(IV). Η δραστηριότητα του οξειδίου του μαγγανίου σχετίζεται με την οξειδωτική του κατάσταση, την κρυσταλλική του φάση και την επιφάνεια του. [6]

Το οξείδιο μαγγανίου (MnO_2) αποτελείται από μαγγάνιο με αριθμό οξείδωσης +4 και οξυγόνο σε σχηματισμό οξειδίου με αριθμό οξείδωσης -2 και αποτελεί μια ανόργανη χημική ένωση, για την οποία έχουν γίνει πολλές μελέτες, λόγω του χαμηλού της κόστους, είναι μη ρυπογόνος, έχει μεγάλο παράθυρο δυναμικού καθώς μεγάλο φυσικό απόθεμα.

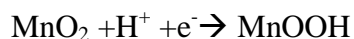
Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών του το οξείδιο του μαγγανίου μοιάζει μια πολύ καλή και φτηνότερη εναλλακτική του RuO_2 . Αυτό δείχνει στους ερευνητές τη δυνατότητα αντικατάστασης του RuO_2 με MnO_2 . Ωστόσο, η κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η σταθερότητα σε σχέση με το μέγεθος έχει ως αποτέλεσμα μικρή ειδική χωρητικότητα του MnO_2 . Επομένως, δεν μπορεί ικανοποιεί μεγάλης κλίμακας εμπορικές εφαρμογές λόγω της κακής του αγωγιμότητας και της μικρής ειδικής επιφάνειας. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα και να έχουμε καλύτερες κινητικές μεταφοράς ιόντων/ηλεκτροδίων, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές τροποποίησης όπως προσμίξεις, αγωγή περιτύλιξη και ετεροδομημένα νανοσύνθετα.

Επομένως, υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις για τη βελτίωση της ειδικής χωρητικότητας του MnO_2 ως ηλεκτρόδιο. Μεταξύ των διάφορων μεθόδων σύνθεσης MnO_2 , η ηλεκτροχημική εναπόθεση θεωρείται ότι είναι η απλούστερη και σχετικά γρήγορη μέθοδος παρασκευής του. Επιπλέον, είναι κατάλληλη για προετοιμασία νανοϋλικών και το MnO_2 με νανοδομές βραχύνει πολύ τη διαδρομή διάχυσης των ιόντων ηλεκτρολύτη κατά τη διαδικασία της φόρτιση και εκφόρτιση, η οποία μπορεί να βελτιώσει αποτελεσματικά την ειδική χωρητικότητα υπερπυκνωτών [7]

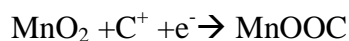
Ο μηχανισμός αποθήκευσης φορτίου στο MnO_2 δεν έχει διερευνηθεί λεπτομερώς.

Μέχρι τώρα, έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί για να εξηγηθούν τη συμπεριφορά αποθήκευσης φορτίου MnO_2 . Ο πρώτος μηχανισμός αναφέρεται στην παρεμβολή

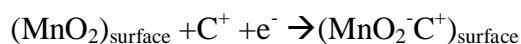
πρωτονίων (H^+) ή κατιόντων αλκαλιμετάλλων (C^+) όπως το Li^+ στον κύριο όγκο του υλικού, με αναγωγή ακολουθούμενη από εκβολή κατά την οξείδωση.



ή



Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται στην επιφάνεια προσρόφηση κατιόντων ηλεκτρολυτών (C^+) στο MnO_2 όπου C^+ το Na^+ , K^+ , Li^+ .



Αυτός ο μηχανισμός προτάθηκε μετά την παρατήρηση σημαντικής διαφοράς στα κυκλικά βολταμογραφήματα και την χωρητικότητα του MnO_2 υπό την παρουσία διάφορων κατιόντων αλκαλιμετάλλων στον ηλεκτρολύτη. Και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί περιλαμβάνουν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ των καταστάσεων οξείδωσης III και IV του μαγγανίου.

Ο μηχανισμός που βασίζεται στη διάχυση στερεάς κατάστασης των πρωτονίων στον κύριο όγκο του υλικού είναι παρόμοιος με αυτόν που προτείνεται για RuO_2 . Ωστόσο, μόνο ένα περιορισμένο κλάσμα του MnO_2 είναι ηλεκτροχημικά ενεργό, επομένως η πρωτονική διάχυση στον κύριο όγκο του MnO_2 πιθανόν να μην είναι τόσο γρήγορη όσο στην περίπτωση του RuO_2 . Το φορτίο αποθήκευσης μπορεί να περιλαμβάνει μόνο τα επιφανειακά άτομα των κρυστάλλων του MnO_2 ή ένα πολύ λεπτό στρώμα. Τότε είναι εύλογο να υποθέσουμε ότι τα ιόντα από τον ηλεκτρολύτη συμμετέχουν στην διαδικασία. Από την άλλη πλευρά, η αναφερόμενη χωρητικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 150 και 200 F/g για το σύνθετο ηλεκτρόδιο δεν μπορεί να συσχετιστεί μόνο με το σχηματισμό του κλασικού διπλού στρώματος. Αλλά η φύση του μηχανισμού αποθήκευσης φορτίου πρέπει να είναι και ψευδοχωρητική. [8]

Ηλεκτροχημική σύνθεση φίλμ οξειδίου του μαγγανίου μπορεί να γίνει ως εξής:

Απλή εμφύσηση στο διάλυμα: Σε ορισμένες περιπτώσεις που θα αναλυθούν παρακάτω δεν απαιτείται καμία ενέργεια από μέρος του πειραματιστή, ούτε η εφαρμογή ρεύματος ή τάσης για την παρασκευή οξειδίων του μαγγανίου. Το μόνο που απαιτείται είναι η εμφύσηση του ηλεκτροδίου στον ηλεκτρολύτη που περιέχει ιόντα του μαγγανίου.

Γαλβανοστατική σύνθεση: Στην γαλβανοστατική σύνθεση, μετά την σύνδεση της διάταξη με τον ποτενσιοστάτη, εφαρμόζεται ρεύμα σταθερής τιμής μέχρι να γίνει η αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων. Προκύπτει το συμπέρασμα ότι έχει γίνει αναγωγή όταν παρατηρείται απότομη μεταβολή του δυναμικού (σκαλοπάτι) στο διάγραμμα του δυναμικού ως προς το χρόνο.

Κυκλική βολταμμετρία: Το ηλεκτρόδιο εργασίας πρέπει να παρέχει το απαραίτητο δυναμικό για να ξεκινήσει η αντίδραση, το οποίο καθορίζεται θεωρητικά από την εξίσωση Nernst. Ορίζεται η ταχύτητα σάρωσης καθώς και το παράθυρο δυναμικού και αναλύοντας τις κορυφές προκύπτει το συμπέρασμα ότι έχει σχηματιστεί κάποιο οξείδιο του μαγγανίου πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας

2.2 Καθοδική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου σε αλκαλικό pH

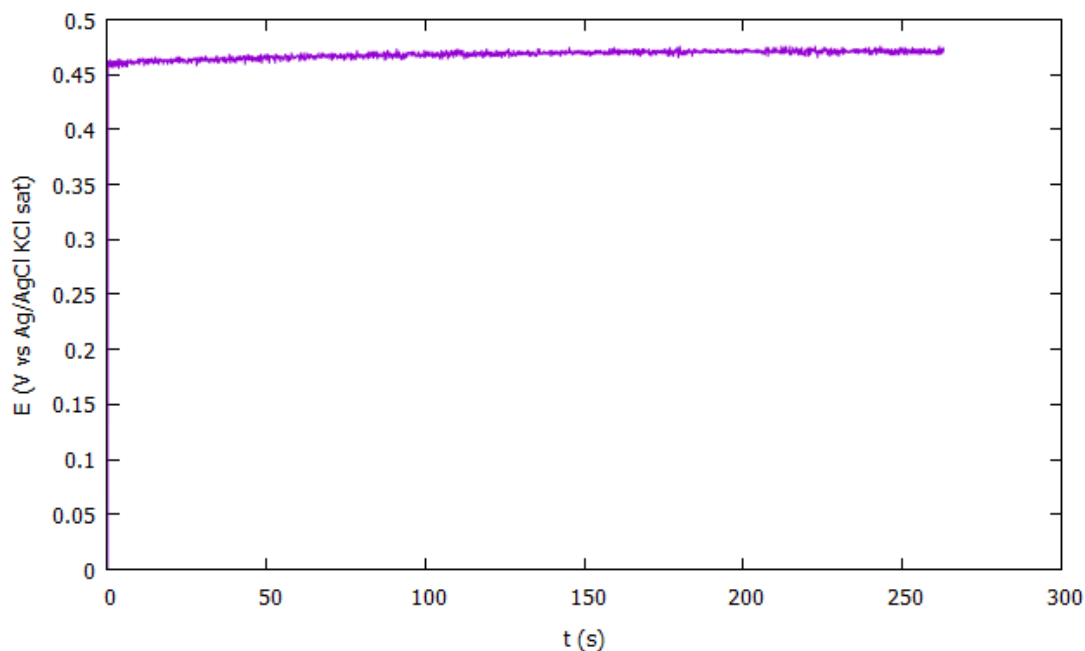
Για τα παρακάτω πειράματα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο εργασίας νικελίου, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο. Η διάμετρος του νικελίου είναι ίση με $d=0,5\text{mm}$. Επομένως, η επιφάνεια του είναι $A_{Ni}=0,00785\text{cm}^2$

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν σμυριδόχαρτα με σειρά κοκκομετρίας 800, 1000, 1200, 2400, ώστε να λειανθεί το ηλεκτρόδιο και να απομακρυνθούν τα οξείδια που σχηματίστηκαν, ώστε να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1\text{M}$, με $\text{pH}=11,98$

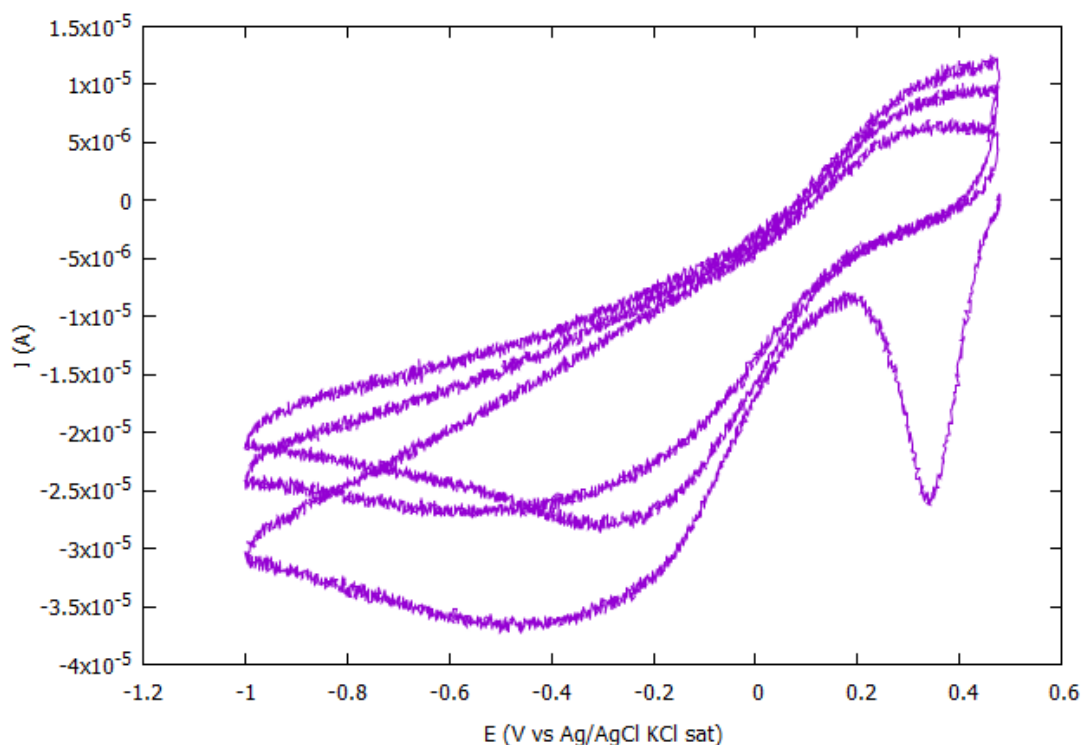
Τα παρακάτω πειράματα έγιναν σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1\text{M}$, με $\text{pH}=11,98$ (αρχικό $\text{pH}=8,86$ το οποίο έγινε αλκαλικό με την προσθήκη μερικών σταγόνων καυστικού καλίου KOH συγκέντρωσης $c=5\text{M}$).

Αρχικά έγινε καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου (Σχ. 2.1). Από τη μέτρηση αυτή διαπιστώνεται ότι σε αρχικούς χρόνους εμβάπτισης (280 s περίπου) το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι 0.477V.



Σχήμα 2.1: Καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1\text{M}$ με $\text{pH}=11,98$

Στην συνέχεια στις ίδιες συνθήκες έγινε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, με $E_{in}=0,477$ V, $E_{mid}=-1$ V (σχ. 2.2)



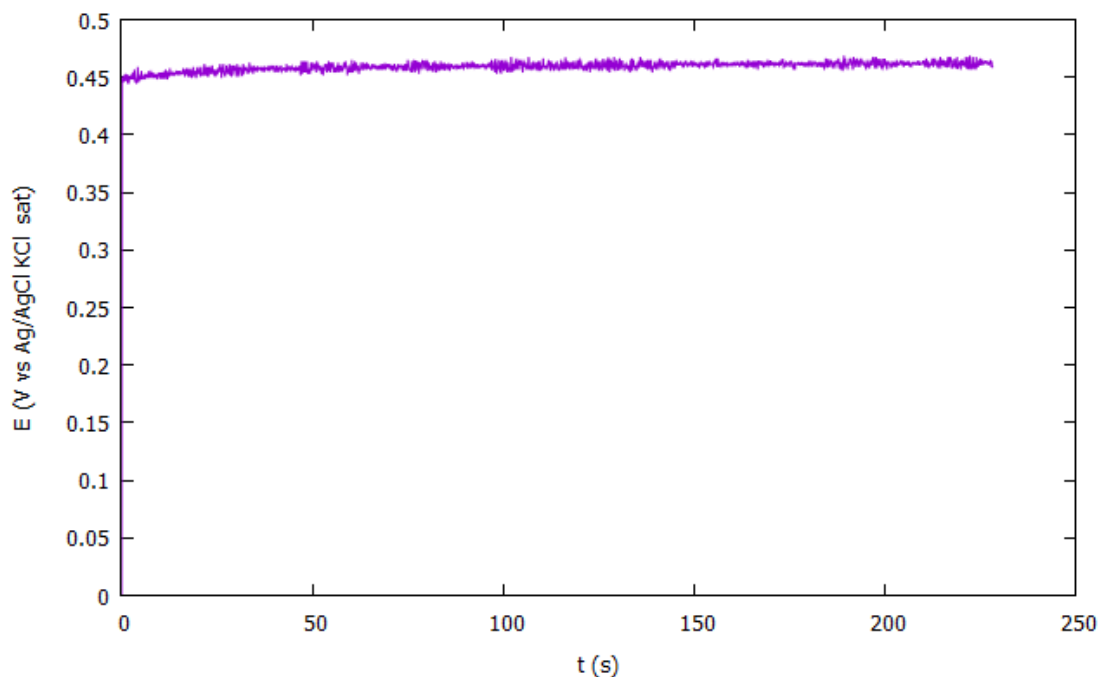
Σχήμα 2.2: Κυκλική βολταμετρία, ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, $E_{in}=0,477$ V, $E_{mid}=-1$ V, διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1$ M με $pH=11,98$

Στον πρώτο κύκλο παρατηρείται μία αναγωγική κορυφή σε τιμή δυναμικού $E=0,34$ V, ενώ στους επόμενους κύκλους η κορυφή αυτή δεν προκύπτει. Αυτό σημαίνει πως οξειδώθηκε από τον πρώτο κύκλο το ηλεκτρόδιο σε κάποιο οξείδιο τους μαγγανίου, και το πιθανότερο να οξειδώθηκε σε MnO_2 . Και εφόσον έχει ήδη οξειδωθεί από τον πρώτο κύκλο η κορυφή αυτή δεν ξαναεμφανίζεται στους επόμενους κύκλους. Η δεύτερη αναγωγική κορυφή στον πρώτο κύκλο παρατηρείται για δυναμικό $-0,469$ V ενώ στους άλλους δύο κύκλους, οι οποίοι έχουν από μία αναγωγική κορυφή, για δυναμικό $-0,227$ V και $-0,554$ V. (Σχ. 2.2)

Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1$ M, με $pH=11,95$

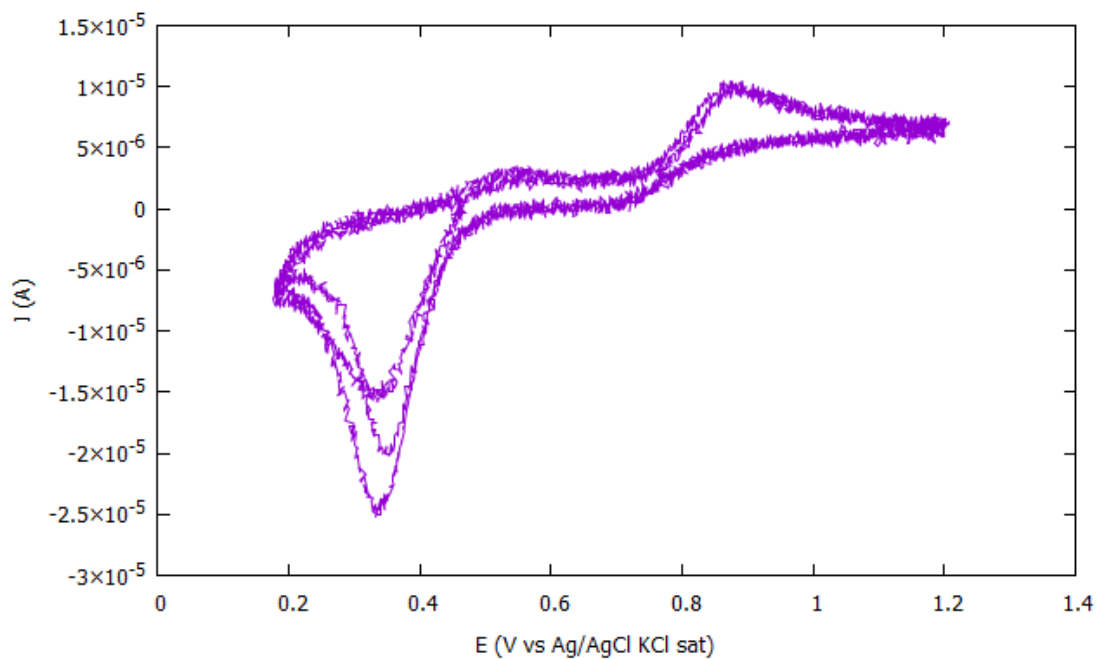
Τα παρακάτω πειράματα έγιναν σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1$ M με $pH=11,95$ (επιτυγχάνεται με προσθήκη μερικών σταγόνων καυστικού καλίου KOH, συγκέντρωσης $c=5$ M)

Αρχικά έγινε καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου. (Σχ. 2.3), όπου το δυναμικό είναι 0.45 V.



Σχήμα 2.3: Καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1M$ με $pH=11,95$

Στην συνέχεια υπό τις ίδιες συνθήκες έγινε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s , με $E_{in}=0,45\text{ V}$, $E_{mid}=0,18\text{ V}$ και $E_{fin}=1,2\text{ V}$. (Σχ. 2.4)

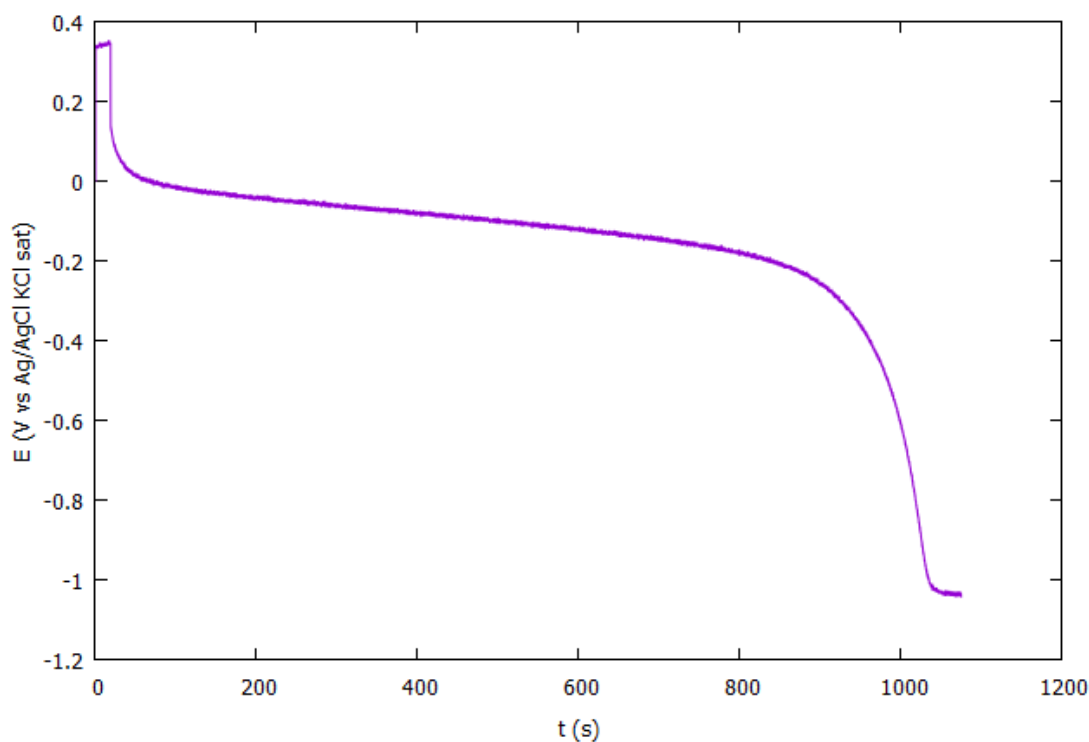


Σχήμα 2.4: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1M$ με $pH=11,95$, ταχύτητα σάρωσης $=10\text{ mV/s}$, $E_{in}=0,45\text{ V}$, $E_{mid}=0,18\text{ V}$ και $E_{fin}=1,2\text{ V}$

Παρατηρούνται τρεις κορυφές για τιμές δυναμικού 0,335 V, στα 0,348 V και στα 0,332 V. Στον πρώτο κύκλο δεν προκύπτουν δύο αναγωγικές κορυφές όπως στο προηγούμενο πείραμα επειδή στο συγκεκριμένο πείραμα ορίσαμε τιμή $E_{mid}=0,18V$, επομένως δεν λαμβάνουμε την πρώτη αναγωγική κορυφή την οποία παρατηρούσαμε για τιμή δυναμικού $E=0,34 V$ (Σχ. 2.4).

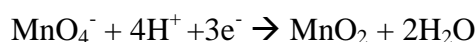
Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1M$, με $pH=11,98$

Έγινε γαλβανοστατική σύνθεση με ρεύμα $I= -0,00002 A$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νικελίου $A_{Ni}=0,00785 cm^2$, ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ σε $KCl sat$, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, και το διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου που παρασκευάστηκε. (Σχ. 2.5)



Σχήμα 2.5: Γαλβανοστατική σύνθεση με $I= -0,00002 A$, σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1M$ με $pH=11,98$

Η αντίδραση αναγωγής του μαγγανίου είναι η παρακάτω:



Ο νόμος του Faraday γράφεται :

$$\Delta n = I\Delta t/nF$$

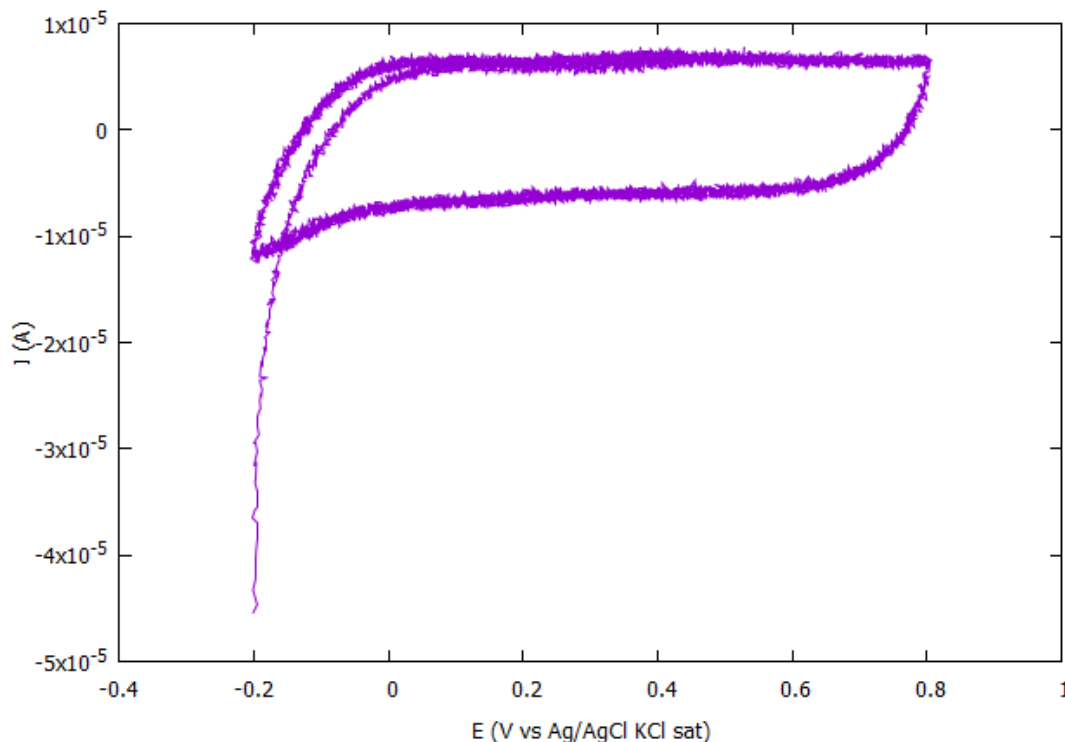
Από το Σχήμα 2.5 μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του $\Delta t=997,3461 s$. Συνεπώς, τα γραμμομόρια του οξειδίου του μαγγανίου είναι,

$$\Delta n = I\Delta t/nF = 997,3461 \text{ [s]} \cdot 0,00002 \text{ [A]} / 3 \times 96500 \text{ [C/mol]} \rightarrow \Delta n = 6.89 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μοριακό βάρος του οξειδίου του μαγγανίου είναι 86,93805 g/mol, τα γραμμάρια του οξειδίου που παρασκευάστηκαν είναι,

$$\Delta m = \Delta n \times M_{\text{MnO}_2} = 6.89 \times 10^{-8} \text{ [mol]} \times 86,93805 \text{ [g/mol]} \rightarrow \Delta m = 5.99 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Με την γαλβανοστατική σύνθεση σχηματίστηκε οξείδιο του μαγγανίου πάνω στην επιφάνεια νικελίου. Στην συνέχεια εκτελείται κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιώντας το ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, σε διάλυμα Na₂SO₄ (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης c=1 M, με E_{in}=-0,2 V, E_{fin}=0,8 V και ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s. (Σχ. 2.6)



Σχήμα 2.6: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα Na₂SO₄ c=1M, ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s, E_{in}=-0,2 V, E_{fin}=0,8 V, σε αλκαλικό pH

Όπως παρατηρούμε σχηματίζεται ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο όπως θα περιμέναμε σε έναν υπερπυκνωτή.

Επομένως από το Σχήμα 2.6 μπορεί να υπολογισθεί η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου από τον τύπο: $I = C dV/dt$ όπου dV/dt είναι η ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

Οπότε $C=I/\text{scan rate}$

Λαμβάνουμε 3 σημεία στο θετικό πλατό και παίρνουμε τους παρακάτω υπολογισμούς:

$$C_1 = 6,45 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,29 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_2 = 6,91 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_3 = 6,57 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,31 \times 10^{-3} \text{ F}$$

Και για το αρνητικό πλατό αντίστοιχα:

$$C_4 = 6,58 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_5 = 6,01 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_6 = 5,67 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,13 \times 10^{-3} \text{ F}$$

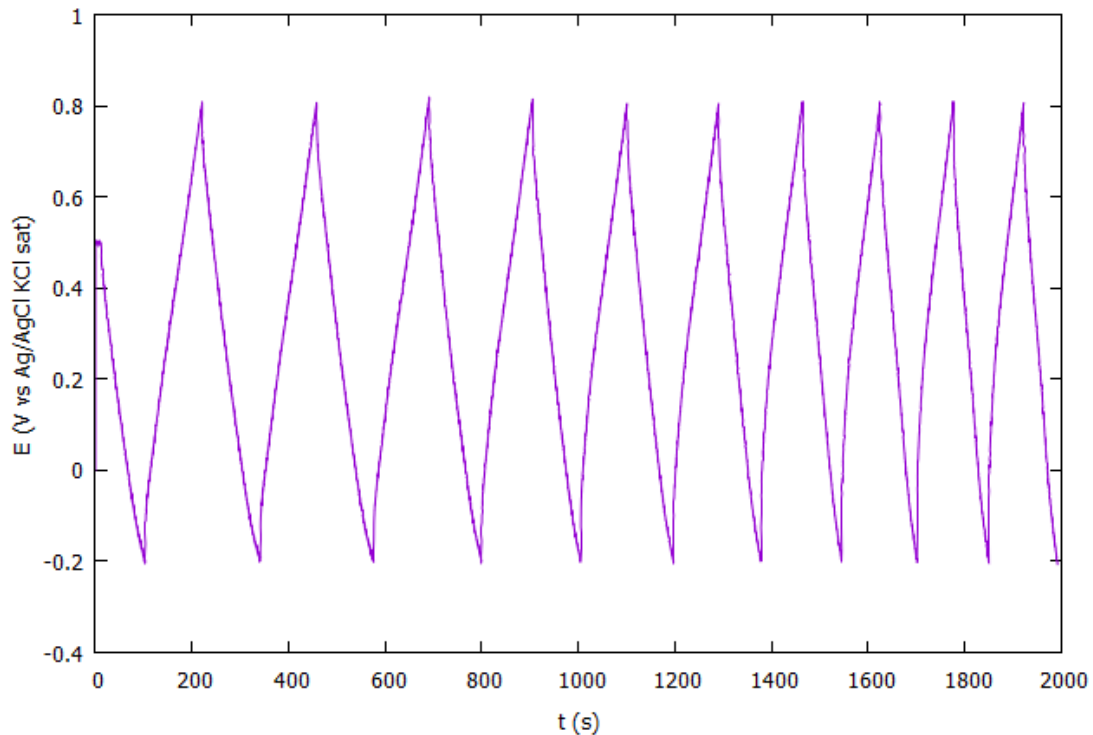
Διαιρώντας με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου που είναι $A_{Ni}=0,00785\text{cm}^2$ προκύπτει η χωρητικότητα ανά cm^2 για κάθε από τα παραπάνω σημεία αντίστοιχα:

$$C'_1 = 0,164 \text{ F/cm}^2, C'_2 = 0,176 \text{ F/cm}^2, C'_3 = 0,167 \text{ F/cm}^2, C'_4 = 0,168 \text{ F/cm}^2, C'_5 = 0,153 \text{ F/cm}^2, C'_6 = 0,144 \text{ F/cm}^2.$$

Διαιρώντας με την μάζα του οξειδίου $\Delta m = 5.99 \times 10^{-6} \text{ g}$ προκύπτει η χωρητικότητα ανά g για κάθε από τα παραπάνω σημεία αντίστοιχα:

$$C''_1 = 215,36 \text{ F/g}, C''_2 = 230,38 \text{ F/g}, C''_3 = 218,7 \text{ F/g}, C''_4 = 220,37 \text{ F/g}, C''_5 = 200,33 \text{ F/g}, C''_6 = 188,65 \text{ F/g}.$$

Στη συνέχεια στο ίδιο διάλυμα Na_2SO_4 (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης $c=1\text{M}$ έγινε φόρτιση και εκφόρτιση με ρεύμα $I=\pm 0,00001 \text{ A}$. (Σχ. 2.7)



Σχήμα 2.7: Καμπύλη φόρτιση/εκφόρτισης σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1\text{M}$ με $I=\pm 0,00001$ A, σε παράθυρο δυναμικού E από -0,2 V έως 0,8 V, σε $\text{pH}=11,98$

Με την χρήση excel προέκυψαν κλίσεις 0,0073, και 0,0064

$$C = I/\text{slope1} = 0,00001 \text{ A} / 0,0073 = 0,00137 \text{ F}$$

$$C' = 0,00137 \text{ F/A} = 0,00137 \text{ F} / 0,00785 \text{ cm}^2 = 0,175 \text{ F/cm}^2$$

$$C'' = 0,00137 \text{ F}/\Delta m = 0,00137 \text{ F} / 5,99 \times 10^{-6} \text{ g} = 228,71 \text{ F/g}$$

$$C = I/\text{slope2} = 0,00001 \text{ A} / 0,0064 = 0,00156 \text{ F}$$

$$C' = 0,00156 \text{ F/A} = 0,00156 \text{ F} / 0,00785 \text{ cm}^2 = 0,199 \text{ F/cm}^2$$

$$C'' = 0,00156 \text{ F}/\Delta m = 0,00156 \text{ F} / 5,99 \times 10^{-6} \text{ g} = 260,43 \text{ F/g}$$

Επομένως, με βάση τα αποτελέσματα της επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, τα οξειδία του μαγγανίου σε αλκαλικό pH παρουσιάζουν τιμές ειδικής χωρητικότητας που κυμαίνονται από 188,65 F/g έως 260,43 F/g. Συμπερασματικά, οι χωρητικές τους ιδιοτήτων τα καθιστούν ικανά να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές.

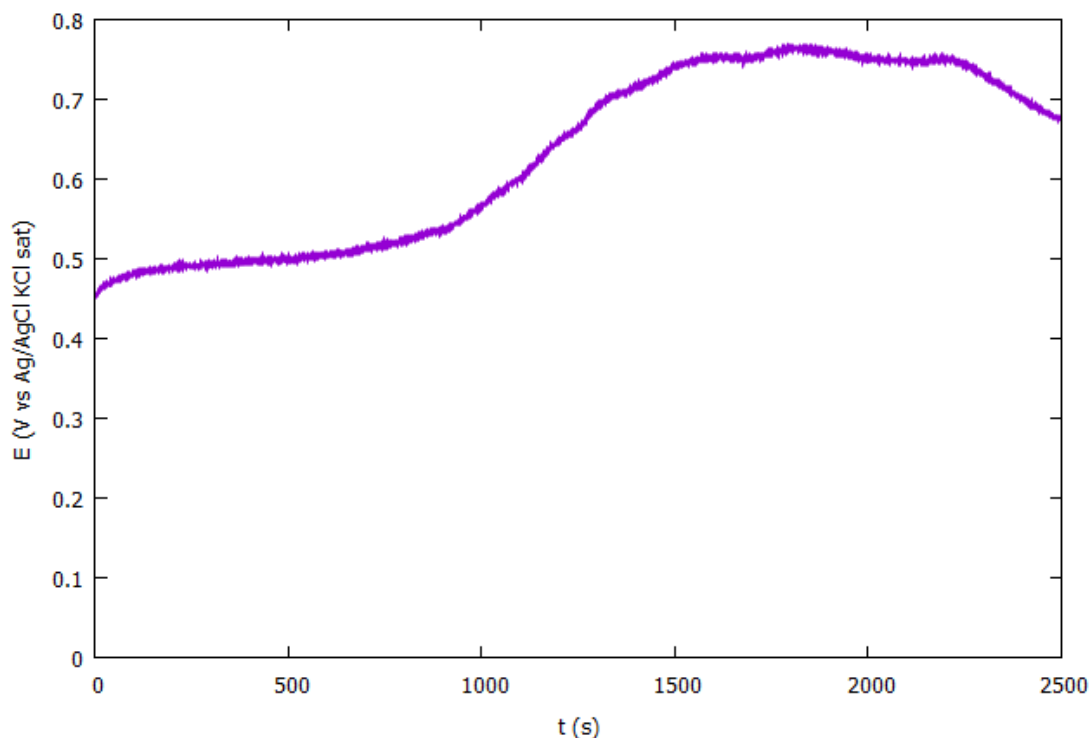
2.3 Καθοδική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου σε όξινο pH

Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν σμυριδόχαρτα με σειρά κοκκομετρίας 800, 1000, 1200, 2400, ώστε να γίνει λείανση του ηλεκτροδίου και να απομακρυνθούν τα οξείδια που σχηματίστηκαν, ώστε να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1M$, με $pH=3,85$

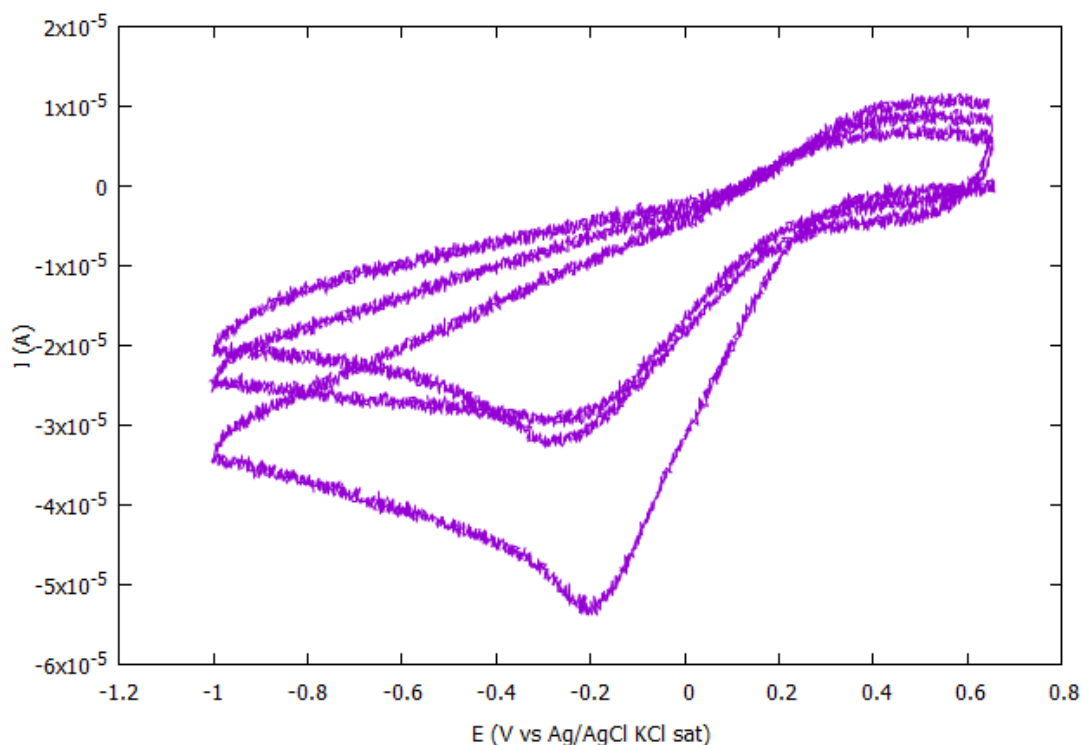
Παρασκευάστηκε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1M$ με $pH=3,85$. (με προσθήκη μερικών σταγόνων θειικού οξέος H_2SO_4 , συγκέντρωσης $c=2M$).

Έγινε καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου με ηλεκτρόδιο εργασίας νικελίου $A_{Ni}=0,00785\text{ cm}^2$, ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ σε $KCl\text{ sat}$, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, και το διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου που παρασκευάστηκε (Σχ. 2.8). Το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετά από 2500 s εμβάπτισης ήταν 0.654 V .



Σχήμα 2.8: Καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1M$ με $pH=3,85$

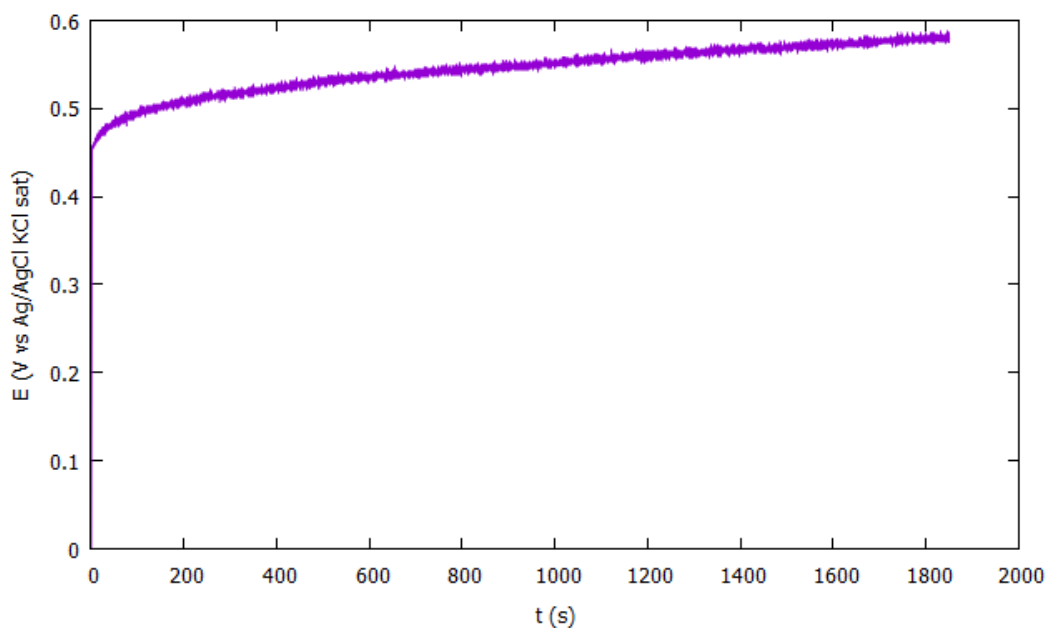
Στην συνέχεια στις ίδιες συνθήκες έγινε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, $E_{in}=0,654$ V, $E_{mid}=-1$ V (Σχ. 2.9)



Σχήμα 2.9: Κυκλική βολταμετρία, ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, $E_{in}=0,654$ V, $E_{mid}=-1$ V, διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1$ M με $pH=3,85$

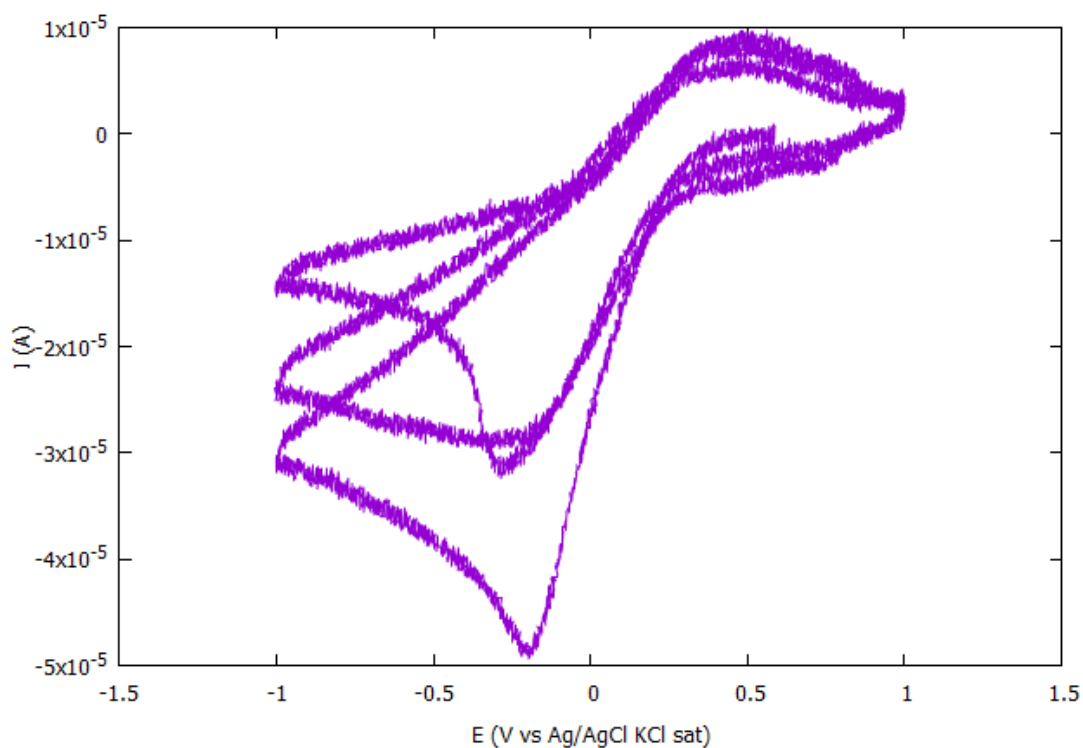
Όπως παρατηρούμε στον πρώτο κύκλο δεν λαμβάνουμε δύο αναγωγικές κορυφές όπως συνέβαινε σε αλκαλικά διαλύματα, ενώ στους επόμενους κύκλους λαμβάνουμε μία κορυφή όπως και αναμέναμε. Επομένως, δεν παρατηρούμε την αναγωγή του μαγγανίου σε κάποιο οξείδιο του σε υψηλά δυναμικά. Αυτό σημαίνει πως σε όξινα pH το μαγγάνιο οξειδώνεται σε κάποιο οξείδιο του, το πιθανότερο σε MnO_2 , με την εμφάνιση του στο διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου, χωρίς να απαιτείται κυκλική βολταμετρία για αυτό. Οι αναγωγικές κορυφές παρατηρούνται για τιμές δυναμικού -0,2 V, -0,286 V και -0,265 V. (Σχ. 2.9)

Αφού γίνει λείανση του ηλεκτροδίου ξαναγίνεται καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου με ηλεκτρόδιο εργασίας νικελίου $A_{Ni}=0,00785$ cm^2 , ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, και το διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου που παρασκευάστηκε. (Σχ. 2.10)



Σχήμα 2.10: Καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1M$ με $pH=3,85$

Στην συνέχεια υπό τις ίδιες συνθήκες εκτελείται πείραμα κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s , με $E_{in}=0,654 \text{ V}$, $E_{mid}=-1 \text{ V}$ και $E_{fin}=1 \text{ V}$. Οι τρεις αναγωγικές κορυφές παρουσιάζονται για τιμές δυναμικού $-0,2 \text{ V}$, $-0,285 \text{ V}$ και $-0,248 \text{ V}$. (Σχ. 2.11)

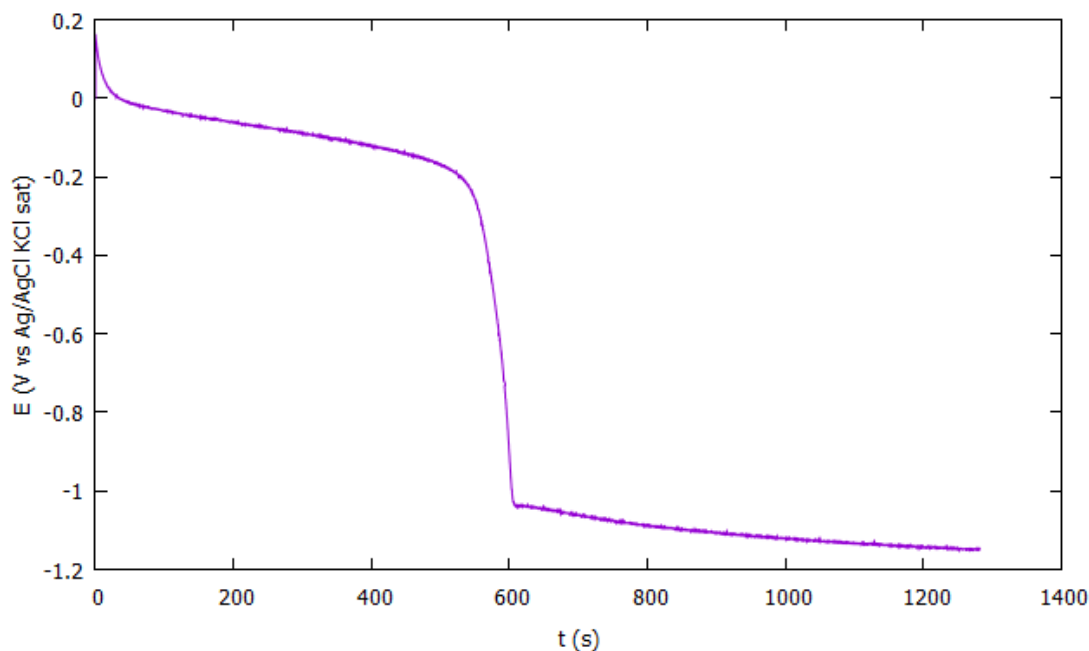


Σχήμα 2.11: Κυκλική βολταμετρία, ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s , $E_{in}=0,654 \text{ V}$, $E_{mid}=-1 \text{ V}$ και $E_{fin}=1 \text{ V}$, διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1M$ με $pH=3,85$.

Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1M$, με $pH=3,54$

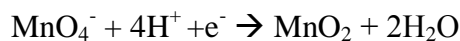
Διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1M$ με $pH=3,54$. (με προσθήκη μερικών σταγόνων θεικού οξέος H_2SO_4 , συγκέντρωσης $c=2M$)

Πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική σύνθεση με ρεύμα $I = -0,00002 A$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νικελίου $A_{Ni}=0,00785 cm^2$, ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ σε $KCl sat$, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, και το διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου που παρασκευάστηκε. (Σχ. 2.12)



Σχήμα 2.12: Γαλβανοστατική σύνθεση με $I = -0,00002 A$, σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1M$ με $pH=3,54$

Η αντίδραση αναγωγής του μαγγανίου είναι η παρακάτω:



Ο νόμος του Faraday γράφεται :

$$\Delta n = I\Delta t/nF$$

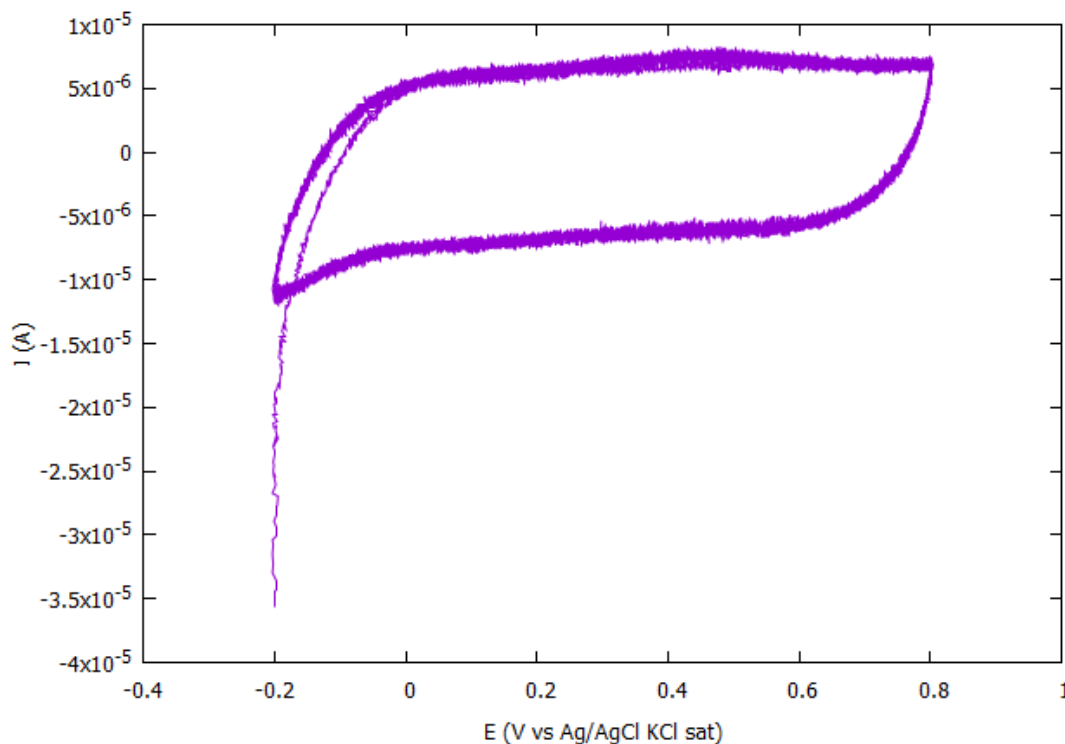
Από το σχήμα 2.12 μπορεί να υπολογιστεί το $\Delta t=582,862 s$. Επομένως, με την παραπάνω σχέση να υπολογίσουμε το Δn και Δm .

$$\Delta n = I\Delta t/nF = 582,862 [s] 0,00002 [A] / 3 \times 96500 [C/mol] \rightarrow \Delta n = 4,02 \cdot 10^{-8} mol$$

$$\Delta m = \Delta n \times M_{MnO_2} = 4,02 \cdot 10^{-8} mol * 86,93805 g/mol \rightarrow \Delta m = 3,5 \cdot 10^{-6} g$$

Μοριακό βάρος του $MnO_2 = 86,93805 g/mol$

Πάνω στο ηλεκτρόδιο νικελίου σχηματίστηκε κάποιο οξείδιο του μαγγανίου στο οποίο στην συνέχεια εκτελείται πείραμα κυκλικής βολταμετρίας, χρησιμοποιώντας το ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, σε διάλυμα Na₂SO₄ (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης c=1M, με E_{init}=-0,2 V, E_{fin}=0,8 V και ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s. (Σχ. 2.13)



Σχήμα 2.13: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα Na₂SO₄ c=1M, ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s, E_{in}=-0,2 V, E_{fin}=0,8 V, σε pH=3,54

Όπως παρατηρούμε σχηματίζεται ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο όπως θα περιμέναμε σε έναν υπερπυκνωτή.

Επομένως, από το σχήμα 2.13 μπορεί να υπολογισθεί η χωρητικότητα του από τον τύπο: $I=CdV/dt$ όπου $dV/dt=scan\ rate=5\ mV/s$

Οπότε $C=I/scan\ rate$

Λαμβάνουμε 3 σημεία στο πάνω πλατό και παίρνουμε τους παρακάτω υπολογισμούς:

$$C_1 = 6,21 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,24 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_2 = 7,24 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,45 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_3 = 6,93 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,39 \times 10^{-3} \text{ F}$$

Και για το κάτω πλατό αντίστοιχα:

$$C_4 = 7,41 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,48 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_5 = 6,57 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,31 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$C_6 = 6,05 \times 10^{-6} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 1,21 \times 10^{-3} \text{ F}$$

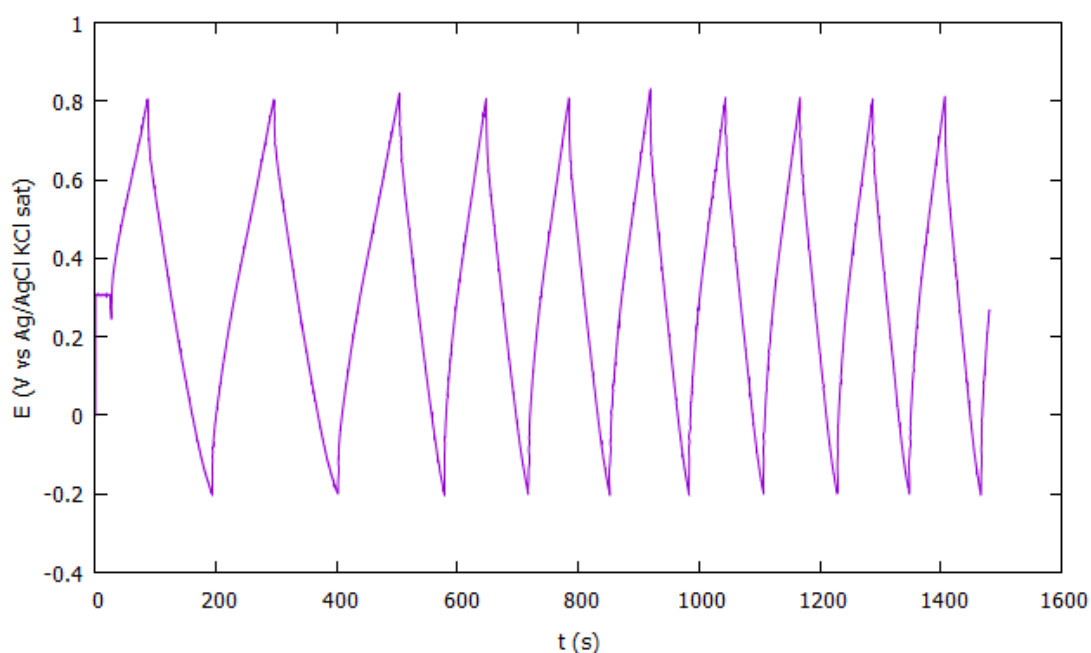
Διαιρώντας με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μας $A_{Ni} = 0,00785 \text{ cm}^2$, προκύπτει η χωρητικότητα ανά cm^2 για κάθε από τα παραπάνω σημεία αντίστοιχα:

$$C'_1 = 0,158 \text{ F/cm}^2, C'_2 = 0,185 \text{ F/cm}^2, C'_3 = 0,177 \text{ F/cm}^2, C'_4 = 0,189 \text{ F/cm}^2, C'_5 = 0,167 \text{ F/cm}^2, C'_6 = 0,154 \text{ F/cm}^2.$$

Διαιρώντας με την μάζα του οξειδίου $\Delta m = 3.5 \times 10^{-6} \text{ g}$ προκύπτει η χωρητικότητα ανά g για κάθε από τα παραπάνω σημεία αντίστοιχα:

$$C''_1 = 354,29 \text{ F/g}, C''_2 = 414,29 \text{ F/g}, C''_3 = 397,14 \text{ F/g}, C''_4 = 422,86 \text{ F/g}, C''_5 = 374,29 \text{ F/g}, C''_6 = 345,71 \text{ F/g}.$$

Στη συνέχεια στο ίδιο διάλυμα Na_2SO_4 (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης $c = 1 \text{ M}$ έγινε φόρτιση και εκφόρτιση με ρεύμα $I = \pm 0,00001 \text{ A}$. (Σχ. 2.14)



Σχήμα 2.14: Καμπύλη φόρτιση/εκφόρτισης σε διάλυμα Na_2SO_4 $c = 1 \text{ M}$ με $I = \pm 0,00001 \text{ A}$, σε παράθυρο δυναμικού E από $-0,2 \text{ V}$ έως $0,8 \text{ V}$, σε $\text{pH} = 3,54$

Με την χρήση excel προέκυψε πως slope1=0,0077, slope2=0,0072

$$C = I/\text{slope1} = 0,00001 \text{ A} / 0,0077 = 0,001299 \text{ F}$$

$$C' = 0,001299 \text{ F/A} = 0,001299 \text{ F} / 0,00785 \text{ cm}^2 = 0,165 \text{ F/cm}^2$$

$$C'' = 0,001299 \text{ F}/\Delta m = 0,002075 \text{ F} / 3,5 \times 10^{-6} \text{ g} = 371,14 \text{ F/g}$$

$$C = I/\text{slope2} = 0,00001 \text{ A} / 0,0072 = 0,001389 \text{ F}$$

$$C' = 0,001389 \text{ F/A} = 0,001389 \text{ F} / 0,00785 \text{ cm}^2 = 0,1769 \text{ F/cm}^2$$

$$C'' = 0,001389 \text{ F}/\Delta m = 0,001389 \text{ F} / 3,5 \times 10^{-6} \text{ g} = 396,86 \text{ F/g}$$

Συνεπώς, από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προκύπτει ότι τα οξειδία του μαγγανίου σε όξινο pH παρουσιάζουν τιμές ειδικής χωρητικότητας που κυμαίνονται από 345,71 F/g έως 422,86 F/g, τιμές υψηλότερες από εκείνες των οξειδίων του μαγγανίου σε αλκαλικό pH. Λόγω των χωρητικών τους ιδιοτήτων είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

3.1.Βασικές ιδιότητες των οξειδίων του μολυβδαινίου και οι ηλεκτροχημικοί τρόποι σύνθεσης τους.

Τα οξείδια του μολυβδαινίου είναι φιλικά ως προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλή αντίσταση και μεγάλη επιφάνεια και έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των ηλεκτροχημικών ερευνών, μιας και τα ανωτέρω χαρακτηριστικά τα καθιστούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για ηλεκτρόδιο στους υπερπυκνωτές. Το μολυβδαίνιο κατέχει ένα μεγάλο αριθμό οξειδωτικών σταδίων τα οποία του παρέχουν υψηλή χωρητικότητα λόγω των οξειδίων του. [9]

Το μολυβδαίνιο, σε διάφορες καταστάσεις σθένους, είναι το πιο βιολογικά σημαντικό στοιχείο στην ομάδα του , όντας το πιο βαρύ στοιχείο εκτελεί ένα ευρύ φάσμα λειτουργιών σε ζωντανούς οργανισμούς. Λόγω του μεγάλου εύρους καταστάσεων οξείδωσης, που κυμαίνονται από 14 έως 16, αλληλεπιδρά με μερικά πολύ σημαντικά ένζυμα, όπως η νιτρογενάση, η νιτρική αναγωγή και η ξανθοοξειδάση ή αλλιώς οξειδάση της ξανθίνης. Σε pH αίματος, κοντά στο 7 τα δυναμικά οξειδοαναγωγής για τα ένζυμα του μολυβδαινίου είναι τέτοια ώστε οι αλλαγές οξειδοαναγωγής μπορούν να πραγματοποιηθούν κοντά στα 0 V. Δύο σημαντικά οξείδια του μολυβδαινίου είναι τα MoO_2 , MoO_3 . [10]

Το MoO_2 είναι ένα οξείδιο μετάλλου με πολύ υψηλή ειδική χωρητικότητα, υψηλή αγωγιμότητα και υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, χαρακτηριστικά που το καθιστούν πολλά υποσχόμενο υλικό σε εφαρμογές. Η πιο γνωστή διεργασία παρασκευής του MoO_2 είναι με υδρογονική αναγωγή του MoO_3 , που όμως εκτός από τον πολύ ακριβό εξοπλισμό που απαιτεί, εγκυμονεί και σοβαρούς κινδύνους ασφαλείας. Σε σχέση με την υδρογονική αναγωγή, η ηλεκτροχημική αναγωγή του είναι πιο απλή και με χαμηλότερο ενεργειακό κόστος μέθοδος. Πολλοί ερευνητές έχουν εστιάσει στην ηλεκτροχημική παρασκευή MoO_2 από υδατικό διάλυμα. Αν και υπήρξαν αρκετά επιτυχημένες προσπάθειες τόσο σε όξινα όσο και σε βασικά διαλύματα, οι βασικοί παράγοντες και ο μηχανισμός αναγωγής παραμένουν ασαφείς. Η προετοιμασία του MoO_2 με υλικά υψηλής αγωγιμότητας οδηγεί σε αγωγήμη πολυμερή μήτρα και νανο-δομημένο MoO_2 και βρέθηκε ότι είναι μια αποτελεσματική μέθοδος βελτίωσης των ηλεκτροχημικών επιδόσεων. [11]

Το MoO_3 έχει πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης χρήσιμες για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Εκτός αυτού, το MoO_3 έχει ευέλικτες εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως έξυπνα παράθυρα, καταλύτες, υπερπυκνωτής, αισθητήρες, οπτικές συσκευές κ.λπ. Το MoO_3 έχει τρεις μορφές, ως $\alpha\text{-MoO}_3$ το οποίο είναι η θερμοδυναμικά σταθερή φάση με ορθορομβική κρυσταλλική δομή, το $\beta\text{-MoO}_3$ και το h-MoO_3 είναι μετασταθερές φάσεις με μονοκλινικές και εξαγωνικές κρυσταλλικές δομές, αντίστοιχα. [12]

Το τριοξείδιο είναι το πιο σταθερό οξείδιο, αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε αλκαλικά διαλύματα και σε ανόργανα οξέα. Η αναγωγή ενός διαλύματος μολυβδαινίου (VI) ή ενός εναιωρήματος MoO_3 σε νερό ή επεξεργασμένο με οξύ με πολλά χημικά είδη όπως SO_2 και N_2H_4 παράγει τα λεγόμενα μπλε του μολυβδαινίου, τα οποία μερικές φορές είναι παροδικά και είναι πιθανά κολλοειδή. Περιέχουν μολυβδαίνιο σε καταστάσεις σθένους V και VI. Αυτά τα υλικά σχηματίζονται σε είτε όξινα είτε αλκαλικά διαλύματα με μερική αναγωγή των μολυβδαινικών ή με οξείδωση καταστάσεων χαμηλότερου σθένους. [13]

Το MoO_3 περιγράφεται ως μια πολυεπίπεδη δομή οκταέδρων Mo-O . Αυτά τα στρώματα συνδέονται με αδύναμες δυνάμεις van der Waals που περιέχει κενά van der Waals λίγων Å° . Αυτά τα κενά μπορούν να χρησιμοποιηθούν με παρεμβολή και αποσυμπίεση των ιόντων ηλεκτρολυτών κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση του ηλεκτροδίου MoO_3 . Έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον ως υποψήφιος για εφαρμογή υπερπυκνωτών λόγω ευκολίας κατασκευής, μη τοξικής του φύσης και του χαμηλού κόστους κατασκευής σε σύγκριση με το RuO_2 . [12]

Ηλεκτροχημική σύνθεση φιλμ οξειδίου του μολυβδαινίου μπορεί να γίνει ως εξής:

Με γαλβανοστατική σύνθεση: στην γαλβανοστατική σύνθεση οξειδίων του μολυβδαινίου αφότου γίνει σύνδεση της διάταξης με τον ποτενσιοστάτη, εφαρμόζεται ρεύμα σταθερής τιμής μέχρι να γίνει η αναγωγή των μολυβδαινικών ανιόντων. Προκύπτει το συμπέρασμα ότι έχει γίνει αναγωγή όταν παρατηρείται απότομη μεταβολή του δυναμικού στο χρόνο (σκαλοπάτι) στο διάγραμμα.

Κυκλική βολταμμετρία: Ορίζεται η ταχύτητα σάρωσης, καθώς και το παράθυρο δυναμικού. Αναλύοντας τις κορυφές καθώς και παρατηρώντας ότι η ασημί επιφάνεια του ηλεκτροδίου του νικελίου έχει αποκτήσει σκουρότερο χρώμα, βγάζουμε το συμπέρασμα ότι με την κυκλική βολταμμετρία μπορεί να γίνει σύνθεση φιλμ οξειδίου του μολυβδαινίου.

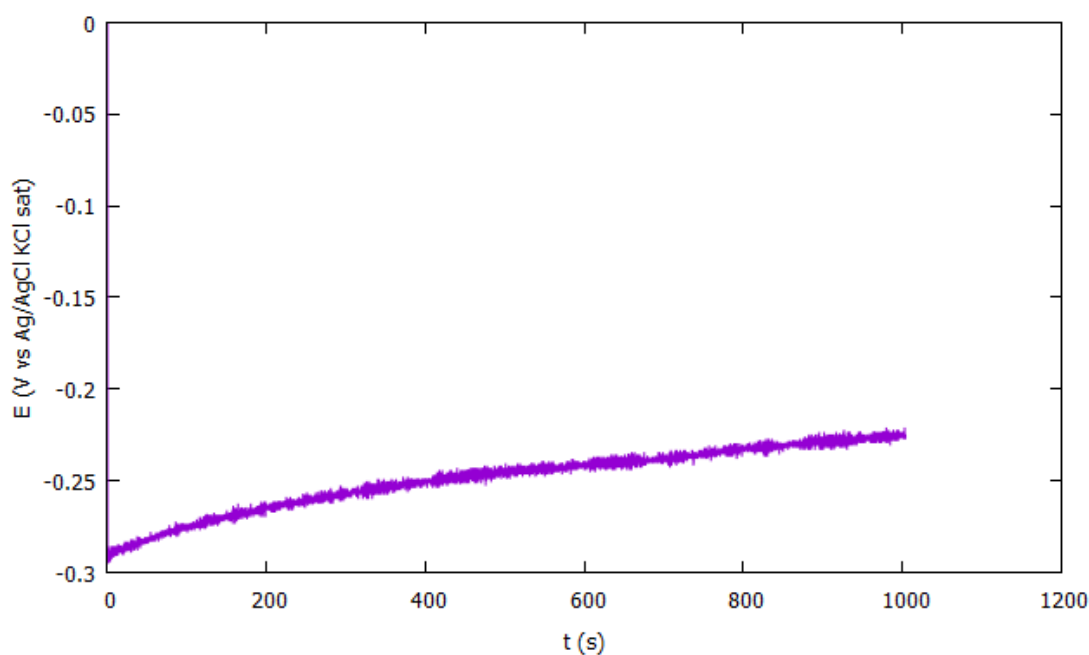
3.2 Καθοδική σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου σε όξινο pH

Για τα παρακάτω πειράματα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο εργασίας νικελίου, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο. Η διάμετρος του νικελίου είναι ίση με $d=0,5\text{mm}$. Επομένως, η επιφάνεια του είναι $A_{Ni}=0,00785\text{cm}^2$

Επίσης, για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν σμυριδόχαρτα με σειρά κοκκομετρίας 800, 1000, 1200, 2400, ώστε να γίνει λείανση του ηλεκτροδίου και να απομακρυνθούν τα οξείδια που σχηματίστηκαν, και να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Παρασκευάζεται διάλυμα Na_2MoO_4 συγκέντρωσης $c=0,1\text{ M}$. Μετά από καταμέτρηση με πεχάμετρο το pH του διαλύματος προκύπτει ίσο με 8,92.

Γίνεται καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου. (Σχ. 3.1)

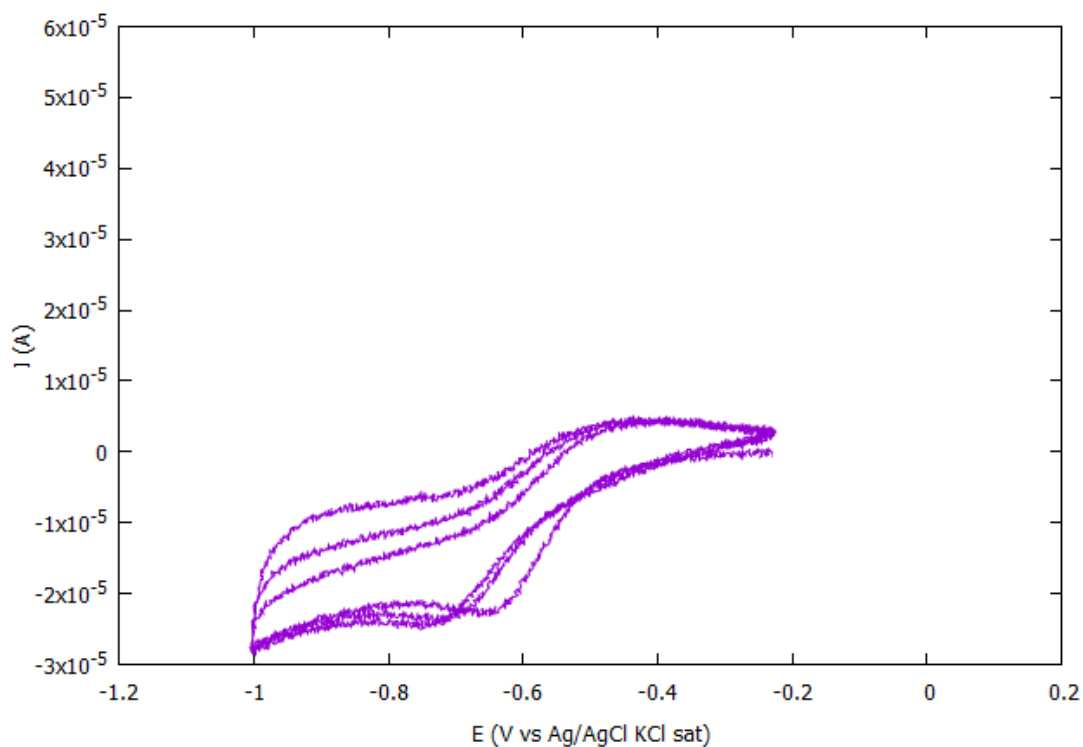


Σχήμα 3.1: Καταγραφή του δυναμικού του κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου σε διάλυμα Na_2MoO_4 $c=0,1\text{ M}$, με $\text{pH}=8,92$.

Στην συνέχεια, με την προσθήκη μερικών σταγόνων θεικού οξέος συγκέντρωσης $c=2\text{M}$, το pH του διαλύματος έγινε 4,6.

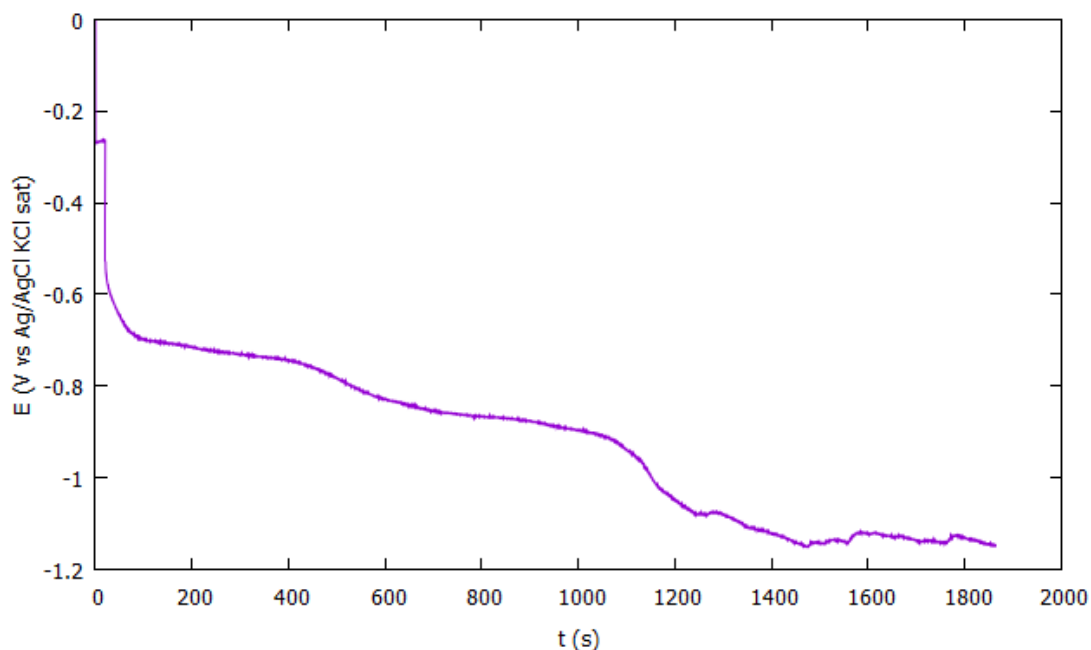
Εκτελείται πείραμα κυκλικής βολταμετρίας για τρεις κύκλους, με scan rate 10 mV/s , με $E_{in}=-0,22\text{V}$, $E_{mid}=-1\text{ V}$ και $E_{fin}=-0,22\text{V}$. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 3.2

έχουμε και στους τρεις κύκλους από μία αναγωγική κορυφή για τιμή δυναμικού $E = -0,65$ V, $E = -0,69$ V, $E = -0,74$ V



Σχήμα 3.2: Κυκλική βολταμμετρία, ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, $E_{in} = -0,22$ V, $E_{mid} = -1$ V και $E_{fin} = -0,22$ V, διαλύματος Na_2MoO_4 $c = 0,1$ M με $\text{pH} = 4,6$.

Έγινε γαλβανοστατική σύνθεση με ρεύμα $I = -0,000015$ A με ηλεκτρόδιο εργασίας νικελίου $A_{\text{Ni}} = 0,00785$ cm^2 , ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, και το διάλυμα μολυβδαινίου που παρασκευάστηκε. (Σχ. 3.3)

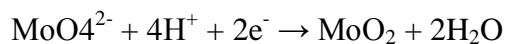


Σχήμα 3.3: Γαλβανοστατική σύνθεση $I = -0,000015 \text{ A}$, διαλύματος Na_2MoO_4 $c=0,1 \text{ M}$ με $\text{pH}=4,6$

Ο νόμος του Faraday γράφεται :

$$\Delta n = I\Delta t/nF$$

Από το σχήμα 3.3 μπορεί να υπολογισθεί το $\Delta t=1006,5813 \text{ s}$. Η πιθανότερη αντίδραση αναγωγής είναι η παρακάτω:

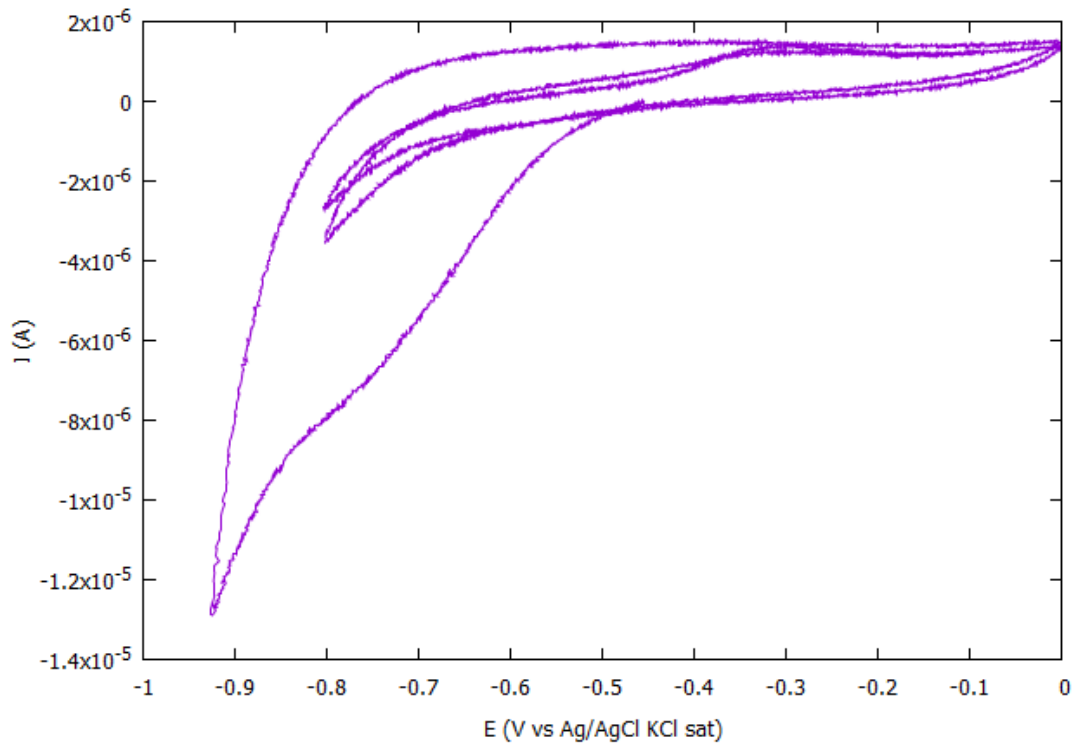


$$\Delta n = I\Delta t/nF = 1006,5813 \text{ [s]} \cdot 0,000015 \text{ [A]} / 2 \times 96500 \text{ [C/mol]} \rightarrow \Delta n = 7,82 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$\Delta m = \Delta n \times M_{\text{B}_{\text{MnO}_2}} = 7,92 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot 205,92 \text{ g/mol} \rightarrow \Delta m = 1,61 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Molar mass Na_2MoO_4 : 205,92 g/mol

Πάνω στο ηλεκτρόδιο νικελίου σχηματίστηκε το οξείδιο, στο οποίο στην συνέχεια έγινε κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιώντας το ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat , και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, σε διάλυμα Na_2SO_4 (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης $c=1 \text{ M}$, με $E_{\text{init}}=-0,2 \text{ V}$, $E_{\text{fin}}=-0,8 \text{ V}$ και scan rate 5mV/s (Σχ. 3.4). Στο σχήμα αυτό, ο τρίτος κύκλος έγινε με όριο $E_{\text{fin}} = -0,92 \text{ V}$.



Σχήμα 3.4: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα Na_2SO_4 για $\text{pH}=4,6$

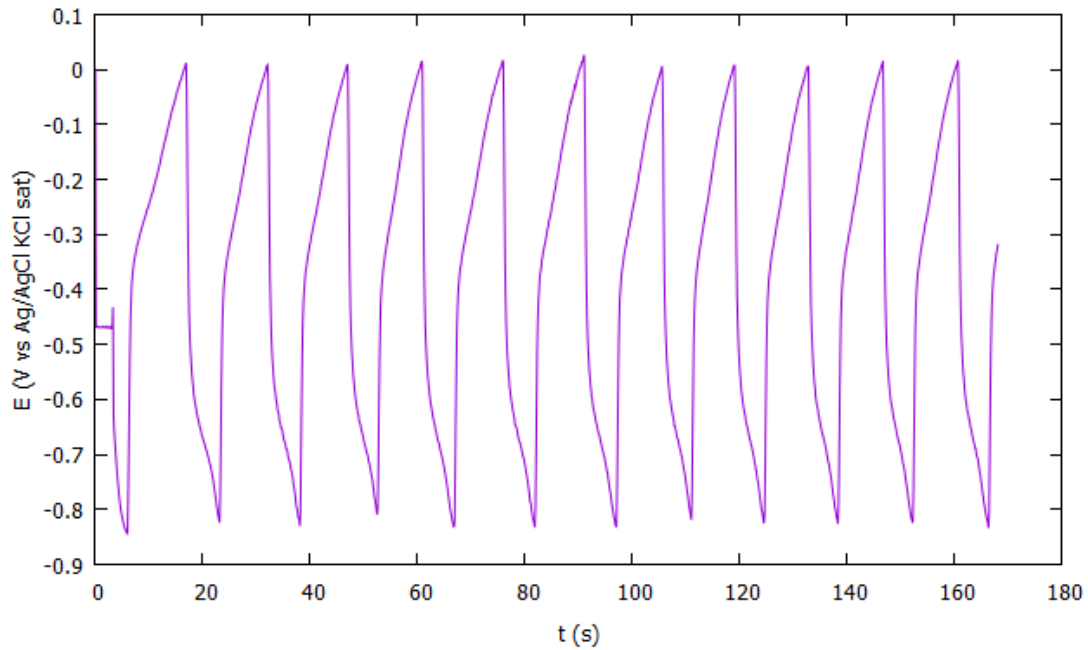
Παρατηρούμε ότι το διάγραμμα μας αποκλίνει σημαντικά από εκείνο ενός ιδανικού πυκνωτή. Δεν σχηματίζεται ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο όπως θα περιμέναμε. Όμως από το άνω πλατό προκύπτει:

$$C = 2 \times 10^{-6} / 0.005 = 4 \times 10^{-4} \text{ F}$$

$$C' = 2 \times 10^{-6} / (0.005 * 0.00785) = 0.05 \text{ F/cm}^2.$$

$$C'' = 4 \times 10^{-4} \text{ F} / 1,61 \times 10^{-5} \text{ g} = 24,845 \text{ F/g}$$

Στη συνέχεια στο ίδιο διάλυμα Na_2SO_4 (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης $c=1\text{M}$ έγινε φόρτιση και εκφόρτιση με ρεύμα $I=\pm 0,00005 \text{ A}$, για $E=0 \text{ V}$ και $E=0,8 \text{ V}$ (Σχ. 3.5)



Σχήμα 3.5: Καμπύλη φόρτισης/εκφόρτισης σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1\text{M}$, για $\text{pH}=4,6$ για παράθυρο δυναμικού $E=0\text{ V}$ έως $E=0,8\text{ V}$

Με την χρήση excel προέκυψε κλίση 0,0482 και 0,0504

$$C = I/\text{slope}_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ A} / 0,0482 = 0,001037 \text{ F}$$

$$C' = 0,001037 \text{ F} / 0,00785 \text{ cm}^2 = 0,132146 \text{ F/cm}^2$$

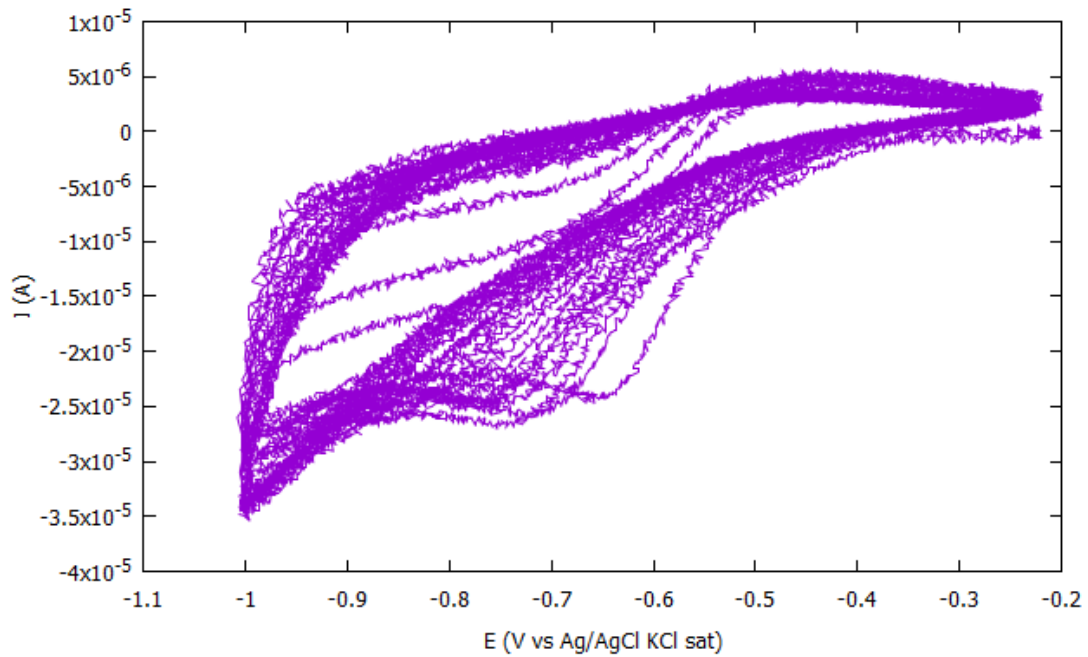
$$C'' = 0,001037 / 1,61 \times 10^{-5} \text{ F/g} = 64,41 \text{ F/g}$$

$$C = I/\text{slope}_2 = 5 \times 10^{-5} \text{ A} / 0,0504 = 0,000992 \text{ F}$$

$$C' = 0,000992 \text{ F} / 0,00785 \text{ cm}^2 = 0,12638 \text{ F/cm}^2$$

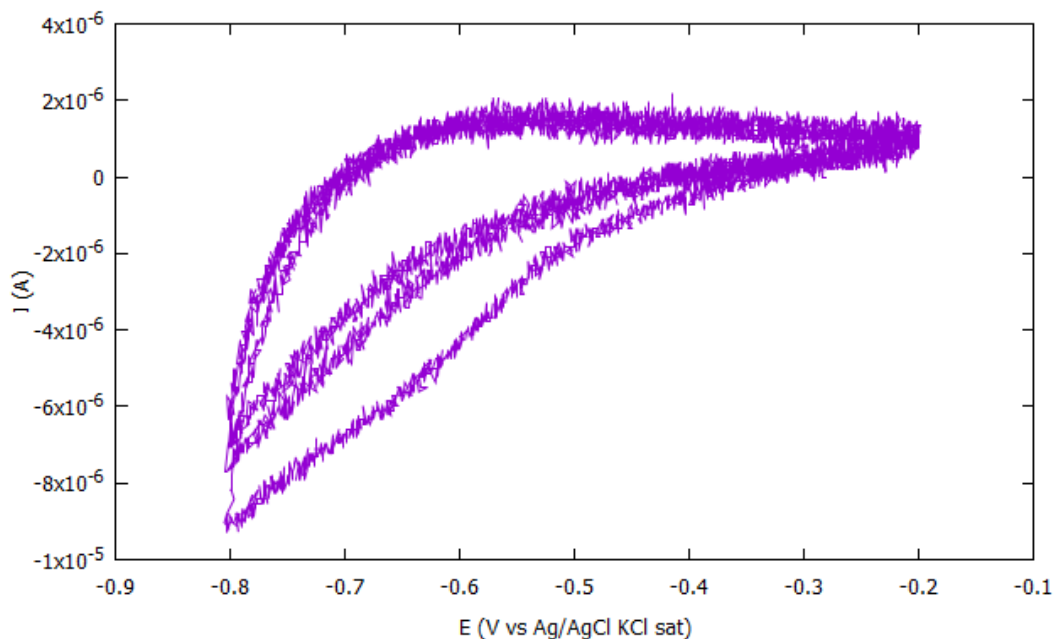
$$C'' = 0,000992 / 1,61 \times 10^{-5} \text{ F/g} = 66,61 \text{ F/g}$$

Οξείδιο το μολυβδαινίου παρασκευάστηκε και με κυκλική βολταμμετρία. Στο αρχικό διάλυμα Na_2MoO_4 , $c=0,1\text{ M}$ με $\text{pH}=4,6$ εκτελείται πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 5mV/s από $E_{\text{init}}=-0,226\text{ V}$, $E_{\text{mid}}=-1\text{ V}$, $E_{\text{fin}}=-0,226\text{ V}$ για περίπου 20 κύκλους. (Σχ. 3.6)



Σχήμα 3.6: Κυκλική βολταμμετρία, ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s, $E_{in}=-0,226V$, $E_{mid}=-1$ V και $E_{fin}=-0,226$ V, διαλύματος Na_2MoO_4 $c=0,1$ M με $pH=4,6$ για περίπου 20 κύκλους.

Πάνω στο ηλεκτρόδιο νικελίου σχηματίστηκε το οξείδιο στο οποίο στην συνέχεια έγινε πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας χρησιμοποιώντας το ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, σε διάλυμα Na_2SO_4 (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης $c=1$ M, με $E_{in}=-0,2$ V, $E_{fin}=-0,8$ V και ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s. (Σχ. 3.7)



Σχήμα 3.7: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1M$, ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s, $E_{in}=-0,2$ V, $E_{fin}=0,8$ V

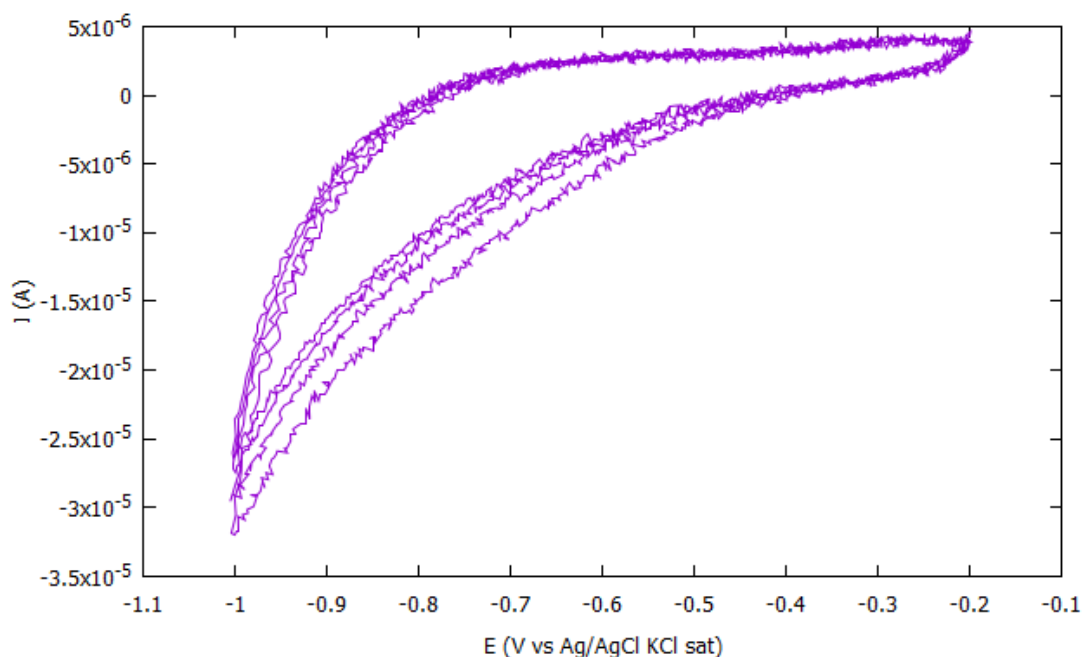
Όπως παρατηρούμε το Σχήμα 3.7 αποκλίνει σημαντικά από εκείνο ενός ιδανικού πυκνωτή. Δεν σχηματίζεται ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο όπως θα περιμέναμε. Επομένως, δεν μπορούμε να προβούμε σε μετρήσεις της χωρητικότητας του. Το σύστημα δεν παρουσιάζει χωρητικές ιδιότητες για το συγκεκριμένο pH. Παρόλα αυτά, σχηματίζεται ένα πλατό για θετικές ταχύτητες σάρωσης, περίπου ίσο με 2×10^{-6} A. Από την τιμή αυτή μπορεί να προσδιορισθεί χωρητικότητα ίση με :

$$C = 2 \times 10^{-6} / 0.005 = 4 \times 10^{-4} \text{ F}$$

$$C' = 2 \times 10^{-6} / (0.005 * 0.00785) = 0.05 \text{ F/cm}^2.$$

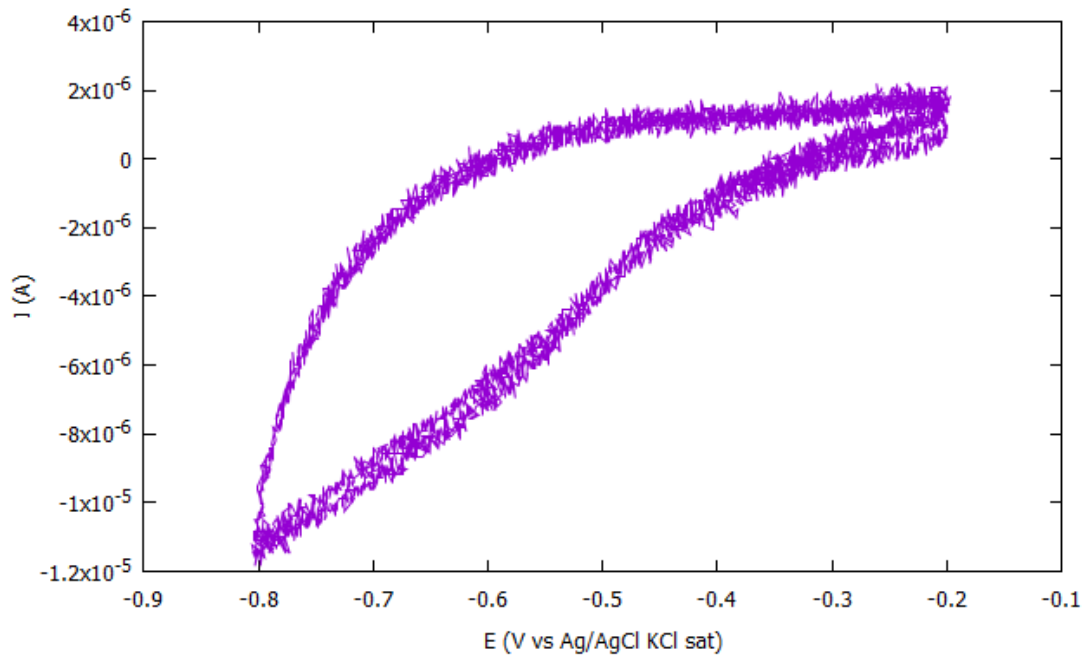
Επαναλήφθηκε το ίδιο πείραμα για διάλυμα πιο όξινο με pH=3,1 (με προσθήκη μερικών σταγόνων θεικού οξέος H_2SO_4 , συγκέντρωσης $c=2\text{M}$). Και επαναλάβαμε τις παραπάνω μετρήσεις.

Έγινε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 20mV/s από $E_{\text{init}}=-0,226 \text{ V}$, $E_{\text{mid}}=-1 \text{ V}$, $E_{\text{fin}}=-0,226 \text{ V}$ για τρεις κύκλους. (Σχ. 3.8)



Σχήμα 3.8: Κυκλική βολταμετρία, ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s , $E_{\text{in}}=-0,226\text{V}$, $E_{\text{mid}}=-1 \text{ V}$ και $E_{\text{fin}}=-0,226 \text{ V}$, διαλύματος Na_2MoO_4 $c=0,1 \text{ M}$ με pH=3,1.

Πάνω στο ηλεκτρόδιο νικελίου σχηματίστηκε το οξείδιο στο οποίο στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας, χρησιμοποιώντας το ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat , και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, σε διάλυμα Na_2SO_4 (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης $c=1 \text{ M}$, με $E_{\text{in}}=-0,2 \text{ V}$, $E_{\text{fin}}=-0,8 \text{ V}$ και ταχύτητα 5 mV/s . (Σχήμα 3.9)



Σχήμα 3.9: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1\text{M}$, ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s , $E_{\text{in}}=-0,2\text{ V}$, $E_{\text{fin}}=0,8\text{ V}$

Όπως παρατηρούμε το διάγραμμα μας αποκλίνει σημαντικά από εκείνο ενός ιδανικού πυκνωτή. Δεν σχηματίζεται ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο όπως θα περιμέναμε. Επομένως, δεν μπορούμε να προβούμε σε μετρήσεις της χωρητικότητας του. Παρόλα αυτά, η χωρητικότητα για θετικές τιμές ταχύτητας σάρωσης είναι περίπου 0.05 F/cm^2 . Το σύστημα δεν παρουσιάζει χωρητικές ιδιότητες για το συγκεκριμένο pH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ

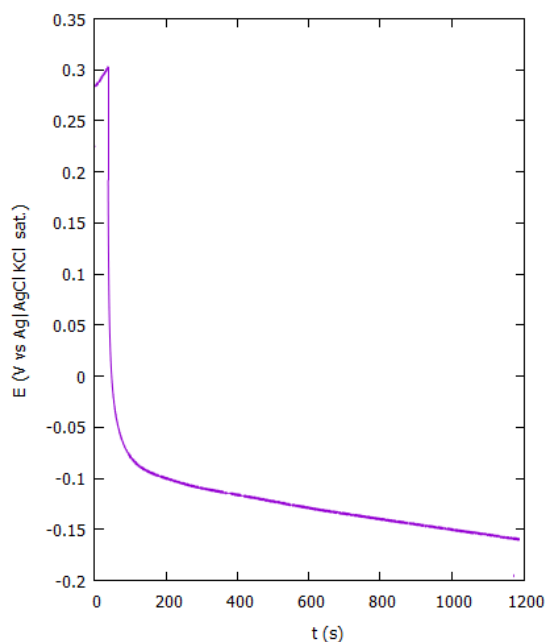
Ηλεκτροχημική σύνθεση φιλμ οξειδίου του μαγγανίου σε ανοξειδωτο χάλυβα μπορεί να γίνει ως εξής:

Με κυκλική βολταμετρία για έναν μόνο κύκλο και στην συνέχεια ηλεκτρόλυση για ορισμένο χρονικό διάστημα

Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν συμριδόχαρτα με σειρά κοκκομετρίας 500, 800, 1200, ώστε να γίνει λείανση του ηλεκτροδίου και να απομακρυνθούν τα οξείδια που σχηματίστηκαν, ώστε να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης $c=0,1\text{ M}$ και περίπου $\text{pH}=8,86$, πραγματοποιήθηκε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας σε ηλεκτρόδιο εργασίας φύλλου ανοξειδωτου χάλυβα επιφάνειας $A_{SS}=1,71\text{ cm}^2$ για έναν μόνο κύκλο με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s και στην συνέχεια ηλεκτρόλυση εφαρμόζοντας ένταση ρεύματος $I=-0,00343\text{ A}$ για 20 λεπτά.

Πάνω στον ανοξειδωτο χάλυβα σχηματίστηκε το οξειδίου του μαγγανίου. Όταν αφαιρούμε το ηλεκτρόδιο εργασίας από τον ηλεκτρολύτη παρατηρούμε πως έχει σχηματιστεί ένα μαύρο οξείδιο που έχει καλύψει εντελώς το ασημί χρώμα του χάλυβα.



Σχήμα 4.1 Ηλεκτρόλυση διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1\text{ M}$ με ένταση ρεύματος $I=-0,00343\text{ A}$, σε ηλεκτρόδιο εργασίας ανοξειδωτου χάλυβα έπειτα από κυκλική βολταμετρία ενός κύκλου.

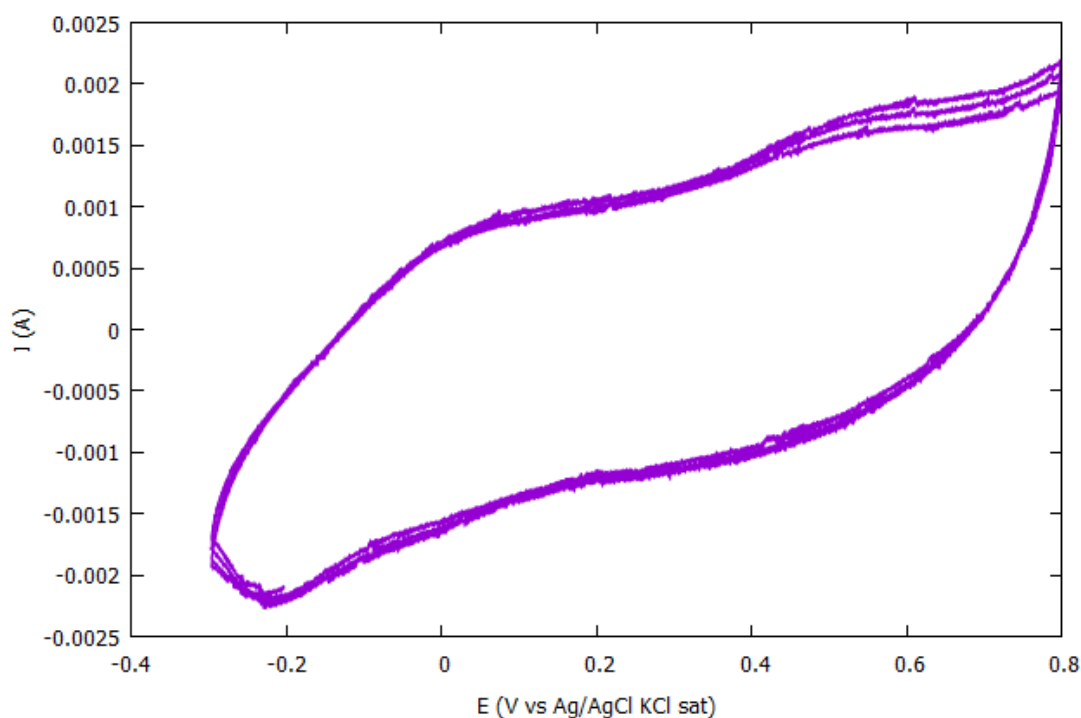
Από το σχήμα 4.1 μπορεί να γίνει υπολογισμός του $\Delta t = 1100$ s.

Ο νόμος του Faraday γράφεται :

$$\Delta n = I\Delta t/nF = 1100 \text{ [s]} \times 0,00343 \text{ [A]} / 4 \times 96500 \text{ [C/mol]} \rightarrow \Delta n = 0,977 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\Delta m = \Delta n \times M_{\text{MnO}_2} = 0,977 \times 10^{-5} \text{ [mol]} \times 86,93805 \text{ [g/mol]} \rightarrow \Delta m = 0,85 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Μοριακό βάρος του $\text{MnO}_2 = 86,93805$ g/mol



Σχήμα 4.2: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1\text{M}$, ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s, $E_{\text{init}}=0,36$ V, $E_{\text{mid}}=-0,3$ V, $E_{\text{fin}}=0,8$ V

Στην συνέχεια έγινε κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιώντας το ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε KCl sat, και ηλεκτρόδιο γραφίτη ως αντίθετο, σε διάλυμα Na_2SO_4 (θειικού νατρίου) συγκέντρωσης $c=1$ M, με $E_{\text{init}}=0,36$ V, $E_{\text{mid}}=-0,3$ V, $E_{\text{fin}}=0,8$ V και scan rate 5 mV/s. (Σχ. 4.2)

Όπως παρατηρούμε σχηματίζεται ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο όπως θα περιμέναμε σε έναν υπερπυκνωτή.

Επομένως, από το Σχήμα 4.2 μπορεί να υπολογισθεί η χωρητικότητα του από τον τύπο: $I=CdV/dt$ όπου $dV/dt=\text{scan rate}$

Οπότε $C=I/\text{scan rate}$

Λαμβάνουμε 3 σημεία στο πάνω πλατό του Σχήματος 4.2 και παίρνουμε τους παρακάτω υπολογισμούς:

$$C1= 0,962145 \times 10^{-3} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 0,192429 \text{ F}$$

$$C2= 1,21451 \times 10^{-3} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 0,242902 \text{ F}$$

$$C3= 1,84543 \times 10^{-3} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 0,369086 \text{ F}$$

Και για το κάτω πλατό αντίστοιχα:

$$C4= 1,38486 \times 10^{-3} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 0,27697 \text{ F}$$

$$C5= 1,10726 \times 10^{-3} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 0,22145 \text{ F}$$

$$C6= 0,70347 \times 10^{-3} \text{ A} / 0,005 \text{ V/s} = 0,14069 \text{ F}$$

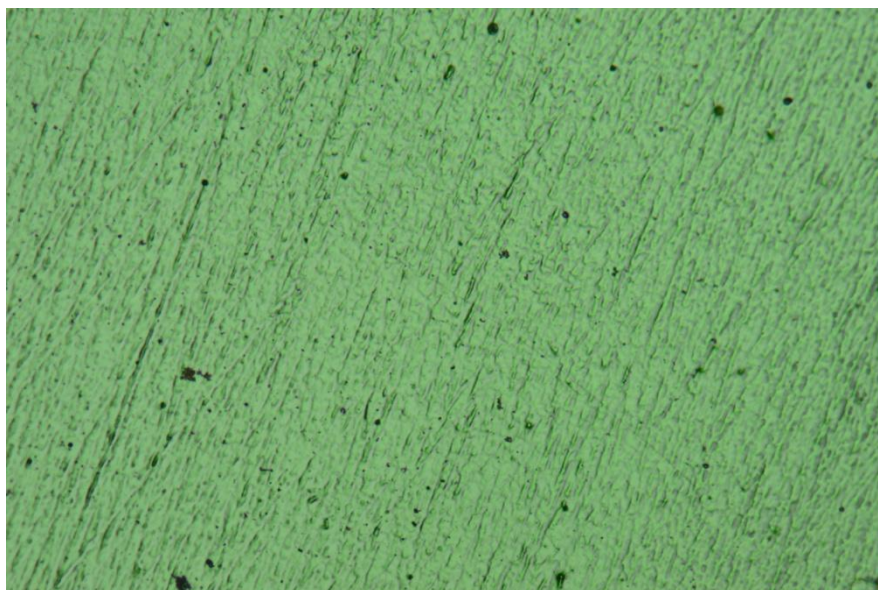
Διαιρώντας με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου $A_{SS}=1,71 \text{ cm}^2$, προκύπτει η χωρητικότητα ανά cm^2 για κάθε από τα παραπάνω σημεία αντίστοιχα:

$$C'1= 0,112531579 \text{ F/cm}^2, C'2= 0,142047953 \text{ F/cm}^2, C'3= 0,215839766 \text{ F/cm}^2, C'4= 0,16197193 \text{ F/cm}^2, C'5= 0,129504094 \text{ F/cm}^2, C'6= 0,082277193 \text{ F/cm}^2.$$

Διαιρώντας με την μάζα του οξειδίου $\Delta m=0,85 \times 10^{-3} \text{ g}$ προκύπτει η χωρητικότητα ανά g για κάθε από τα παραπάνω σημεία αντίστοιχα:

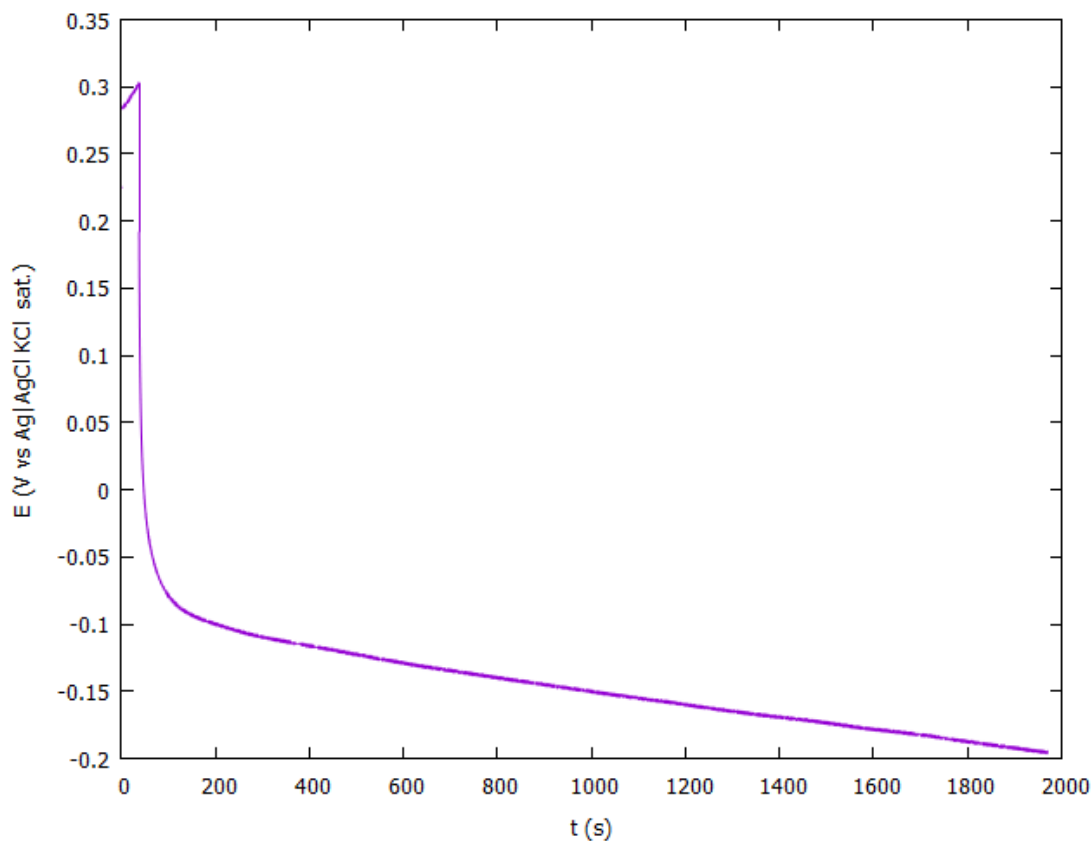
$$C''1= 226,387 \text{ F/g}, C''2= 285,767 \text{ F/g}, C''3= 434,22 \text{ F/g}, C''4= 325,847 \text{ F/g}, C''5= 260,53 \text{ F/g}, C''6= 165,52 \text{ F/g}.$$

Η φωτογραφία που λάβαμε με το οπτικό μικροσκόπιο LEITZ ARISTOMET μετά από κυκλική βολταμμετρία για ένα κύκλο και ηλεκτρόλυση για 20 λεπτά, το οξείδιο που σχηματίστηκε ήταν ακόμα υγρό, πριν στεγνώσει (Σχήμα 4.3)



Σχήμα 4.3: Φωτογραφία του φιλμ οξειδίου του μαγγανίου που σχηματίστηκε πάνω στον ανοξειδωτο χάλυβα μετά από και κυκλική βολταμμετρία για ένα κύκλο ηλεκτρόλυση για 20min (οπτικό μικροσκόπιο LEITZ ARISTOMET)

Σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης 0,1 M πραγματοποιήθηκε πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας σε ηλεκτρόδιο εργασίας φύλλο ανοξειδωτου χάλυβα επιφάνειας $A_{SS}=1,71 \text{ cm}^2$ για έναν μόνο κύκλο με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s, $E_{init}=E_{fin}=0,444 \text{ V}$ και $E_{mid}=-0,8 \text{ V}$ και στην συνέχεια ηλεκτρόλυση εφαρμόζοντας ένταση ρεύματος $I= - 0,00342 \text{ A}$ για 32 λεπτά. (Σχ. 4.4)



Σχήμα 4.4: Ηλεκτρόλυση διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου $c=0,1$ M με ένταση ρεύματος $I= - 0,00342$ A, σε ηλεκτρόδιο εργασίας ανοξειδωτού χάλυβα έπειτα από κυκλική βολταμετρία ενός κύκλου.

Από το σχήμα 4.4 μπορεί να γίνει υπολογισμός του $\Delta t= 1900$ s.

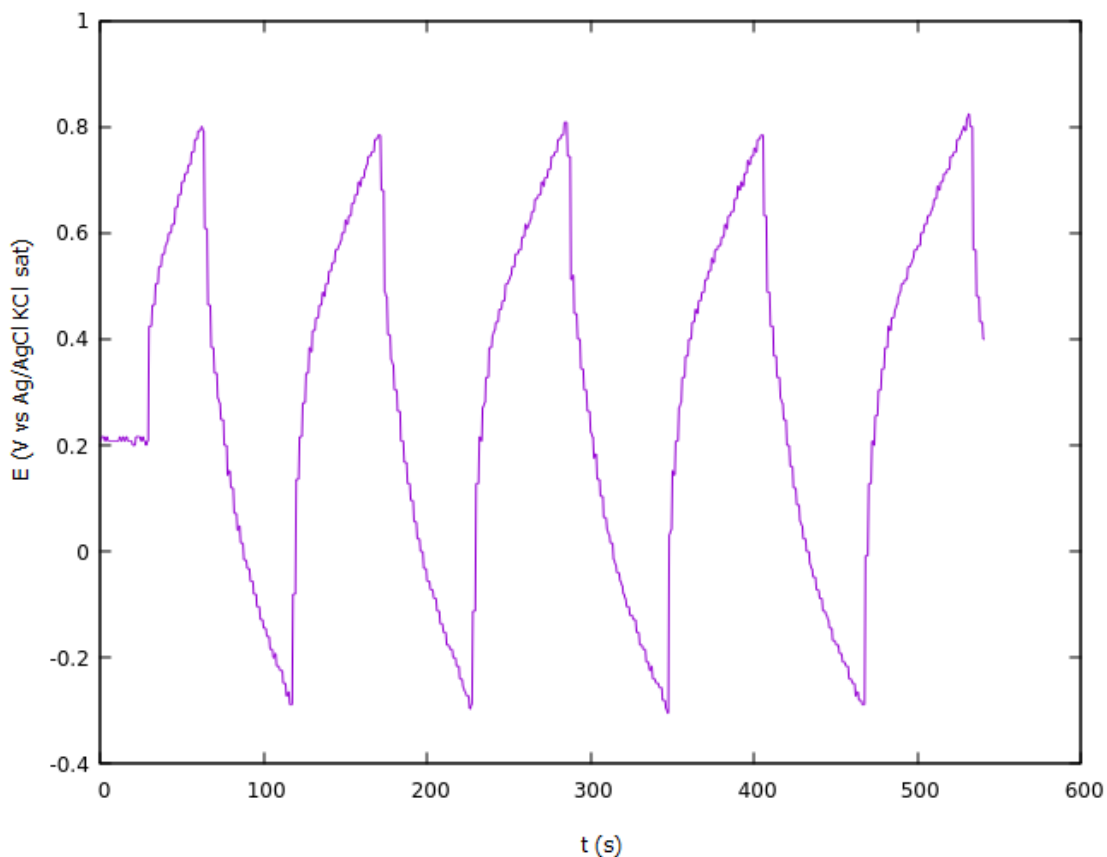
Ο νόμος του Faraday γράφεται :

$$\Delta n = I\Delta t/nF = 1900 \text{ [s]} \times 0,00342 \text{ [A]} / 4 \times 96500 \text{ [C/mol]} \rightarrow \Delta n = 1,68 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

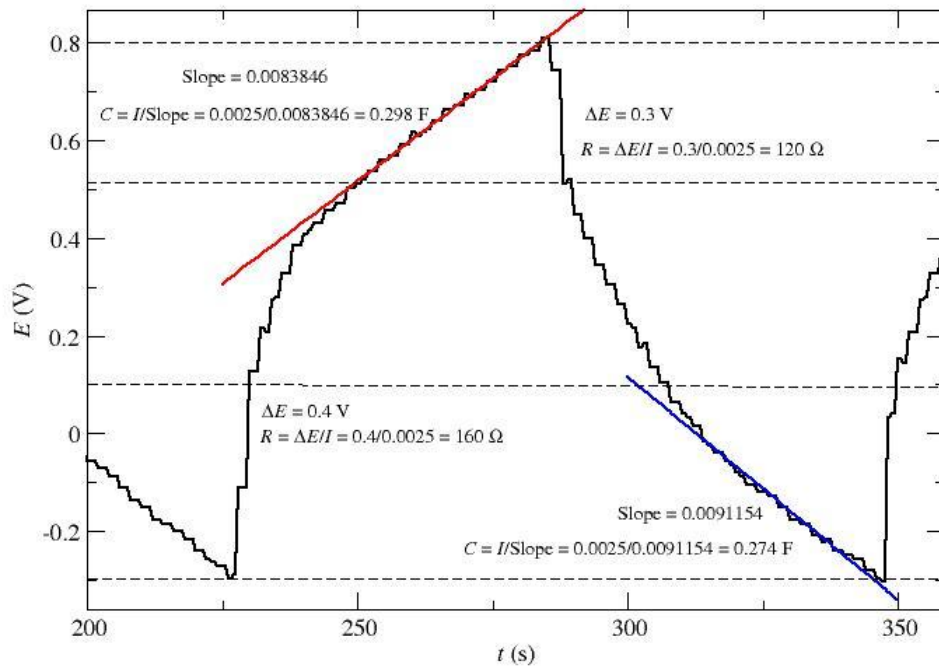
$$\Delta m = \Delta n \times M_{\text{MnO}_2} = 1,68 \times 10^{-5} \text{ [mol]} \times 86,93805 \text{ [g/mol]} \rightarrow \Delta m = 1,46 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Μοριακό βάρος του $\text{MnO}_2 = 86,93805$ g/mol

Στην συνέχεια αφότου το οξείδιο του μαγγανίου που σχηματίστηκε πάνω στον ανοξειδωτο χάλυβα στέγνωσε στον αέρα για πολλές ώρες, πραγματοποιήθηκε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα Na_2SO_4 (θεικού νατρίου) συγκέντρωσης $c=1\text{ M}$, με φόρτιση ως τα $0,8\text{ V}$ και μετά εκφόρτιση ως τα $-0,3\text{V}$ με $I=\pm 0,0025\text{ A}$ (Σχ. 4.5)



Σχήμα 4.5: Καμπύλη φόρτιση/εκφόρτισης σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1\text{M}$ με $I=\pm 0,0025\text{ A}$, σε παράθυρο δυναμικού E από $-0,3\text{ V}$ έως $0,8\text{ V}$



Σχήμα 4.6: Υπολογισμός της κλίσης για την καμπύλη φόρτιση/εκφόρτισης σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1\text{M}$ με $I=\pm 0,0025$ A, σε παράθυρο δυναμικού E από $-0,3$ V έως $0,8$ V

Από το «πλατό» που σχηματίζεται γίνεται ο υπολογισμός του slope και ύστερα της χωρητικότητας C.

Με την χρήση excel προέκυψαν κλίσεις $0,0083846$ και $0,0091154$

$$C = I/\text{slope}_1 = 0,0025 \text{ A} / 0,0083846 = 0,298166 \text{ F}$$

$$C' = 0,298166 \text{ F/A} = 0,298166 \text{ F} / 1,71 \text{ cm}^2 = 0,174366 \text{ F/cm}^2$$

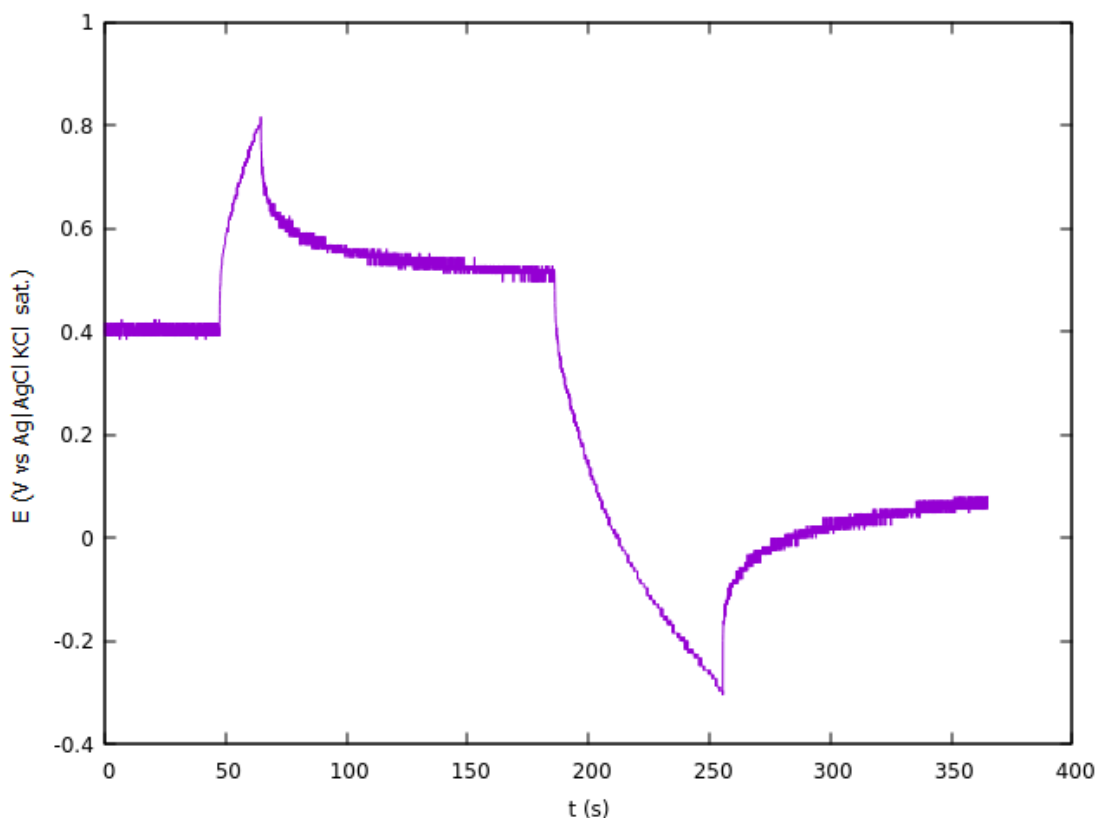
$$C'' = 0,298166 \text{ F}/\Delta m = 0,298166 \text{ F} / 1,46 \times 10^{-3} \text{ g} = 204,22 \text{ F/g}$$

$$C = I/\text{slope}_2 = 0,0025 \text{ A} / 0,0091154 = 0,274261 \text{ F}$$

$$C' = 0,274261 \text{ F/A} = 0,274261 \text{ F} / 1,71 \text{ cm}^2 = 0,160387 \text{ F/cm}^2$$

$$C'' = 0,274261 \text{ F}/\Delta m = 0,274261 \text{ F} / 1,46 \times 10^{-3} \text{ g} = 187,85 \text{ F/g}$$

Στην συνέχεια έγινε φόρτιση με ρεύμα $I=+0,0025$ A ως τα $+0,8$ V και αποφορτίστηκε μόνο του φτάνοντας στα $0,5$ V. Και έπειτα έγινε φόρτιση με ρεύμα $I= -0,0025$ A ως τα $-0,3$ V και αποφορτίστηκε μόνο του φτάνοντας τελικά περίπου στα 0 V. Όπως παρατηρούμε ο υπερπυκνωτής χάνει περίπου $0,3$ V τόσο όταν εκφορτίζεται από υψηλότερα δυναμικά σε χαμηλότερα και όταν εκφορτίζεται από χαμηλότερα προς υψηλότερα δυναμικά. (Σχ. 4.7)



Σχήμα 4.7: Καμπύλη φόρτισης-αυθόρμητης εκφόρτισης σε διάλυμα Na_2SO_4 $c=1\text{M}$ με $I=\pm 0,0025$ A

Συνεπώς, από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προκύπτει ότι τα οξειδία του μαγγανίου σε υπόστρωμα φύλλου ανοξειδωτου χάλυβα παρουσιάζουν τιμές ειδικής χωρητικότητας που κυμαίνονται από $165,52$ F/g έως $434,22$ F/g. Τιμές που τα καθιστούν ικανά να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως προέκυψε από την μελέτη, η σύνθεση λεπτών υμενίων οξειδίων του μαγγανίου και του μολυβδαινίου από υδατικά διαλύματα αλάτων τους μπορεί να επιτευχθεί με διαφορετικούς τρόπους, αναλόγως του pH του διαλύματος, καθώς και του μεταλλικού υποστρώματος που χρησιμοποιείται.

Παρατηρήθηκε ότι σε όξινο pH το μαγγάνιο οξειδώνεται σε κάποιο οξείδιο του, το πιθανότερο σε MnO_2 , με την εμφάνιση του στο διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου, χωρίς να απαιτείται κυκλική βολταμμετρία για αυτό.

Ενώ, σε αλκαλικό pH το μαγγάνιο οξειδώνεται σε κάποιο οξείδιο του, και πάλι το πιθανότερο σε MnO_2 , όχι αυθόρμητα, αλλά μετά από πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας καθώς και με γαλβανοστατική σύνθεση.

Η σύνθεση σε υπόστρωμα φύλλου ανοξειδώτου χάλυβα παρατηρήθηκε πως ήταν εφικτή με πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας για έναν μόνο κύκλο και στην συνέχεια ηλεκτρόλυση για ορισμένο χρονικό διάστημα 20 λεπτών.

Ηλεκτροχημική σύνθεση φιλμ οξειδίου του μολυβδαινίου μπορεί να γίνει σε αλκαλικά pH, με γαλβανοστατική σύνθεση, καθώς και με πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας.

Κατά την ηλεκτροχημική σύνθεση των παραπάνω οξειδίων προέκυψαν ομοιόμορφα λεπτά υμένα. Η χωρητικότητα των ηλεκτροδίων αυτών προσδιορίστηκε με πειράματα κυκλικής φόρτισης – εκφόρτισης και πειράματα διαδοχικής γαλβανοστατικής φόρτισης – εκφόρτισης.

Συμπερασματικά, προέκυψε ότι οξείδια του μαγγανίου, η σύνθεση των οποίων έγινε με καθοδική αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων, παρουσιάζουν υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας τόσο σε όξινους όσο και σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες σε υπόστρωμα νικελίου και φύλλου ανοξειδώτου χάλυβα. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές ειδικής χωρητικότητας σε όξινους ηλεκτρολύτες σε σύγκριση με τις τιμές που παρατηρήθηκαν σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Αντιθέτως, τα οξείδια του μολυβδαινίου που η σύνθεση τους έγινε με καθοδική απόθεση μολυβδαινικών ανιόντων δεν παρουσιάζουν ικανοποιητικές χωρητικές ιδιότητες στα συστήματα που μελετήθηκαν.

Επομένως, οι χωρητικές ιδιότητες των υμενίων των οξειδίων του μαγγανίου δύναται να καταστήσουν τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια ικανά να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές. Η ειδική χωρητικότητα τους παρόλα αυτά είναι σημαντικά μικρότερη από αυτήν του οξειδίου του ρουθηνίου (720 F/g).

Για τα οξείδια του μολυβδαινίου απαιτείται παραπάνω διερεύνηση πιθανών συνθηκών, κάτω από τις οποίες θα μπορούσαν να καταστούν ικανά να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών.

BIBΛIOΓPAΦIA

1. Yu A., Chabot V, and Zhang J, Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications, CRC PressTaylor & Francis Group, 2013, pages 38,62-64,99-103, 135-136, 6-7, 141-142
2. Mathi T. , Kurra N. Wang X, Pinto D, Simon P, Gogotsi Y., Energy Storage Data Reportingin Perspective-Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, 2019, page 7-10
3. Süleyman Kocak, Fatma Nil Ertas, Zekerya Dursunb, Electrochemical deposition and behavior of mixed-valent molybdenum oxide film at glassy carbon and ITO electrodes, 2012, page 1.
4. Wiecek B., Twardoch U., Electrochemical study of molybdenum oxide film electrodes, 2003, page 1.
5. Zhi-Guo Ye, Xian-Liang Zhou, Hui-Min Meng, Xiao-Zhen Hua, Ying-Hu Dong, and Ai-Hua Zou, The Electrochemical Characterization of Electrochemically Synthesized MnO₂-based Mixed Oxides for Supercapacitor Applications, 2011, page 1
6. Teko W. Napporn Yaovi Holade, Metal Oxide-Based Nanostructured Electrocatalysts for Fuel Cells, Electrolyzers, and Metal-air Batteries Metal Oxides 2021, Pages 187-212
7. Xiaoli Daia, Ming Zhang, Jitao Li, Dingyu Yang, Effects of electrodeposition time on a manganese dioxide supercapacitor, 2020, page 1
8. Toupin M., Thierry Brousse T, Daniel Belanger D., Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor, 2004, pages 1-2.
9. Geetanjali, Radha Rani, Sanjay Kumar, High-capacity polyaniline-coated molybdenum oxide composite as an effective catalyst for enhancing the electrochemical performance of the microbial fuel cell, 2019, page 2
10. Robson F. de Farias,1 Jucimar M. de Souza, Jailson V. de Melo, and Claudio Airoidi, Effects of Adsorbed Polyaniline on Redox Process on MoO₃ Surface, 1998, page 1
11. Hua-zhen CAO, Chengjian TONG, Hui-bin ZHANG, Guoqu ZHENG, Mechanism of MoO₂ electrodeposition from ammonium molybdate solution,2019, page 1
12. Pujari R. B., Lokhande V. C., Kumbhar V. S., Chodankar N. R., Chandrakant D. Lokhande, Hexagonal microrods architecture MoO₃ thin film for supercapacitor application, 2016, page 1
13. D. Murugesana, S. Prakashb, N. Ponpandiana, P. Manisankarb, C. Viswanathan, Two dimensional α -MoO₃ nanosheets decorated carbon cloth electrodes for high-performance supercapacitors, 2019, page 1-2