

Εργαστήριο Φυσικοχημείας
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΠΕΡ-ΠΥΚΝΩΤΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ
ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ
ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Αθανάσιος Κερχουλός

Ιούλιος 2023

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
1.1	Ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας	1
1.1.1	Δομή και ιδιότητες των υπερπυκνωτών	3
1.2	Φόρτιση και εκφόρτιση υπερπυκνωτή	5
1.3	Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών	7
1.3.1	Γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση	7
1.3.2	Κυκλική βολταμετρία	10
2	ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.	15
2.1	Εισαγωγή	15
2.2	Ιδιότητες ενώσεων του Μαγγανίου	15
2.2.1	Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μαγγανίου	15
2.2.2	Δισθενές μαγγάνιο Mn(II)	16
2.2.3	Τρισθενές μαγγάνιο Mn(III)	16
2.2.4	Τετρασθενές μαγγάνιο Mn(IV)	17
2.2.5	Εξασθενές Mn(VI) και επτασθενές Mn(VII) μαγγάνιο	17
2.2.6	Ηλεκτρόδιο διοξειδίου του μαγγανίου σε μπαταρίες και υπερπυκνωτές	18
2.2.7	Ηλεκτροχημική σύνθεση διοξειδίου του μαγγανίου	18

2.3	Πειραματική διάταξη και συνθήκες απόθεσης	19
2.4	Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια χάλυβα	19
2.4.1	Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μαγγανίου με κυκλική βολταμμετρία	19
2.4.2	Γαλβανοστατική Μελέτη	21
2.4.3	Υπολογισμός μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μαγγανίου	24
2.5	Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων	25
2.5.1	Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μαγγανίου με κυκλική βολταμμετρία	25
2.5.2	Γαλβανοστατική Μελέτη	26
2.5.3	Υπολογισμός μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μαγγανίου	32
3	ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.	33
3.1	Εισαγωγή	33
3.2	Ιδιότητες ενώσεων του Μολυβδαινίου	33
3.2.1	Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μολυβδαινίου	33
3.2.2	Ιδιότητες ενώσεων του μολυβδαινίου	34
3.3	Πειραματικός εξοπλισμός και συνθήκες απόθεσης	35
3.4	Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα	35
3.4.1	Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μολυβδαινίου με κυκλική βολταμμετρία	35
3.4.2	Ποτενσιοστατική Μελέτη	37
3.5	Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων	41

Περιεχόμενα

3.5.1	Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μολυβδαινίου με κυκλική βολταμμετρία	41
3.5.2	Ποτενσιοστατική Μελέτη	43
3.5.3	Υπολογισμός μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου	49
4	ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ	51
4.1	Εισαγωγή	51
4.2	Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου	51
4.2.1	Χωρητική ανάλυση με κυκλική βολταμμετρία και υπολογισμός χωρητικότητας	51
4.2.2	Χωρητική ανάλυση με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση	53
4.3	Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου	57
4.3.1	Χωρητική ανάλυση με κυκλική βολταμμετρία και υπολογισμός χωρητικότητας	57
4.3.2	Χωρητική ανάλυση με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση	59
4.4	Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου	63
4.4.1	Χωρητική ανάλυση με κυκλική βολταμμετρία και υπολογισμός χωρητικότητας	63
4.4.2	Χωρητική ανάλυση με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση	67
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	71

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου η οποία καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου με στήριξε ανιδιοτελώς, αλλά και τους συμφοιτητές και φίλους μου οι οποίοι υπήρξαν παρατηρήτες και συνεργάτες σε όλο το ακαδημαϊκό μου ταξίδι.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Αντώνη Καραντώνη, ο οποίος με κάθε ευκαιρία με συμβούλευε, με δίδασκε και με εκπαίδευε να σκέφτομαι τόσο ερευνητικά όσο και ανθρώπινα. Είμαι πραγματικά ευγνώμων που τον είχα δίπλα μου όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Καρτσονάκη για την συνολική συνεισφορά του στην παρούσα έρευνα αλλά και τον κ. Χρήστο Αργυρούση για την βοήθεια και καθόδηγηση που μου προσέφερε.

Περίληψη

Ηλεκτρόδια υψηλής χωρητικότητας και σταθερότητας συντέθηκαν με σκοπό την εφαρμογή τους σε διατάξεις ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών. Τα συστήματα που μελετήθηκαν αποτελούνταν από ηλεκτρόδια οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, ειδικότερα μαγγανίου και μολυβδαινίου. Το διοξείδιο του μαγγανίου συνιστά ικανό υλικό για την διαμόρφωση θετικών ηλεκτροδίων (καθόδων) σε διατάξεις υπερπυκνωτών, ενώ διάφορα οξείδια του μολυβδαινίου, όπως το διοξείδιο και το τριοξείδιο του μολυβδαινίου, έχουν παρουσιάσει ικανοποιητική χρησιμότητα ως αρνητικά ηλεκτρόδια (άνοδοι).

Για την μελέτη της ηλεκτροχημικής σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου και μολυβδαινίου σε μεταλλικό υπόστρωμα, χρησιμοποιήθηκε διάταξη τριών ηλεκτροδίων, με ηλεκτρόδιο εργασίας ανοξειδωτού χάλυβα, ενώ για την μελέτη σύνθεσης σε ανθρακούχο υπόστρωμα, χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη με ηλεκτρόδιο εργασίας δέσμη ανθρακονημάτων.

Για την απόθεση του MnO_2 στο *υπόστρωμα χάλυβα* επιλέχθηκε η γαλβανοστατική μέθοδος σύνθεσης (επιβολή σταθερού ρεύματος στο ηλεκτρόδιο) σε υδατικό διάλυμα 0.02 M υπερμαγγανικού καλίου, $KMnO_4$, με pH 11.5 προσαρμοσμένου με καυστικό νάτριο, NaOH. Με μελέτη του συστήματος με κυκλική βολταμετρία προσδιορίστηκε πως το κατάλληλο εύρος ρευμάτων για τα οποία προβλέπεται η παραγωγή MnO_2 είναι από -50 έως -100 μA . Από τις χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες χρόνου απόθεσης 10 min, παρατηρήθηκε απόθεση που συμβαίνει σε ένα σταδίο, ενώ στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων επαληθεύθηκε οπτικά η σύνθεση οξειδίων. Ειδικότερα, κατά την γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή -50 και -75 μA παράχθηκε λεπτό φιλμ οξειδίων του μαγγανίου πράσινου και ανοιχτού καφέ χρώματος και με επιβολή -100 μA , παράχθηκε λεπτό φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σκούρου καφέ χρώματος, υψηλής σταθερότητας και ομοιόμορφης κατανομής. Κατά την γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή -150 μA , παράχθηκε φιλμ οξειδίων, μαύρου χρώματος και μεγαλύτερου πάχους που οδήγησε σε ανομοιόμορφη κατανομή και αμφίβολη σταθερότητα, ενώ με επιβολή -200 μA , παράχθηκε εξαιρετικά ασταθές φιλμ οξειδίων, μαύρου χρώματος, το οποίο αποκολλήθηκε με ευκολία από την επιφάνεια του χάλυβα πριν την μελέτη χωρητικών ιδιοτήτων. Λόγω των παραπάνω παρατηρήσεων, για την συνέχεια της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν μονάχα τα ηλεκτρόδια οξειδίων από γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή ρευμάτων: -50, -75, -100 και -150 μA , για τα οποία υπολογίστηκε η παραγόμενη μάζα MnO_2 , μέσω του νόμου του Faraday, καθώς και το πάχος των φιλμ.

Σε πλήρη αντιστοιχία με την μελέτη του υποστρώματος χάλυβα, καταγράφηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα σε *υπόστρωμα δέσμης ανθρακονημάτων*, από το οποίο προσδιορίστηκε πως το κατάλληλο εύρος ρευμάτων για τα οποία προβλέπεται η παραγωγή MnO_2 είναι από -0.1 έως -2 mA. Από τις χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες χρόνου απόθεσης 20 min, για επιβολή ρευμάτων 100, -200, -500 και -1000 μA , παρατηρήθηκε απόθεση ενός σταδίου, ενώ για επιβολή ρευμάτων -1500, -2000 και -2500 μA παρατηρήθηκε απόθεση σε δύο στάδια, τα οποία παραπέμπουν σε δημιουργία άλλων χημικών ειδών του μαγγανίου εκτός του MnO_2 . Λόγω αυτού, για την συνέχεια της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν μονάχα τα ηλεκτρόδια οξειδίων από γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή ρευμάτων: 100, -200, -500 και -1000 μA . Η επαλήθευση της απόθεσης πραγματοποιήθηκε με έλεγχο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) στα ηλεκτρόδια οξειδίων από την οποία προσδιορίστηκε και το πάχος των παραγόμενων φιλμ. Από τα αποτελέσματα του SEM, παρατηρήθηκε ομοιόμορφη επικάλυψη των ανθρακονημάτων σε κάθε περίπτωση γαλβανοστατικής απόθεσης, ενώ με την αύξηση του αναγωγικού ρεύματος προέκυψε πιο λείο και παχύ φιλμ MnO_2 . Για τα ίδια ηλεκτρόδια, υπολογίστηκε η παραγόμενη μάζα του MnO_2 , μέσω του νόμου του Faraday. Τελικά, πραγματοποιήθηκε και η γαλβανοστατική απόθεση MnO_2 σε ηλεκτρόδια ανθρακονημάτων με επιβολή -1 mA για διαφορετικούς χρόνους παραμονής: 20, 30 και 40 min, με σκοπό τον προσδιορισμό της εξάρτησης της χωρητικής συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων από τον χρόνο σύνθεσης των οξειδίων.

Για την απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου, MoO_2 και MoO_3 , σε *υπόστρωμα χάλυβα*, επιλέχθηκε η ποτενσιοστατική μέθοδος σύνθεσης (επιβολή σταθερού δυναμικού). Για την διαπίστωση των κατάλληλων δυναμικών σύνθεσης, καταγράφηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα του ηλεκτροδίου χάλυβα στο διάλυμα σύνθεσης, που αποτελείται από υδατικό διάλυμα 0.04 M μολυβδαινικού νατρίου, Na_2MoO_4 μη προσαρμοσμένου pH. Μελετήθηκε η ποτενσιοστατική σύνθεση οξειδίων του μολυβδαινίου με καθοδική αναγωγή των μολυβδαινικών ανιόντων για δυναμικό σύνθεσης -1 V και χρόνο απόθεσης 7.5 min, κατά την οποία παράχθηκε ασταθές φιλμ οξειδίων, καφέ χρώματος, το οποίο, ύστερα από την ολονύχτια ξήρανση του, αποκολλήθηκε πλήρως από την μεταλλική επιφάνεια. Στη συνέχεια, για να τεκμηριωθούν οι κατάλληλες τιμές δυναμικού, pH και χρόνου σύνθεσης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ποτενσιοστατικής απόθεσης σε ηλεκτρόδιο χάλυβα μεγάλης επιφάνειας με σκοπό την οπτική παρατήρηση του χρώματος των οξειδίων κατά την διάρκεια της αναγωγής. Τα επιθυμητά χρώματα οξειδίων είναι άσπρο (MoO_3), κίτρινο ($MoO_3 \cdot H_2O$) και καφέ-βιολετί (MoO_2). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ποτενσιοστατική απόθεση στο ηλεκτρόδιο χάλυβα μεγάλης επιφάνειας σε διάλυμα Na_2MoO_4 0.04 M και θεικού οξέος, H_2SO_4 0.01 M, με επιβολή δυναμικού -0.8 V και για χρόνους απόθεσης 30 s και 2 min. Από τις δύο αποθέσεις προέκυψαν μπλε-κίτρινη και καφέ-ρόδινη επίστρωση οξειδίων αντίστοιχα, τα οποία μπορεί να παραπέμπουν στα επιθυμητά οξείδια. Στη συνέχεια, η απόθεση πραγματοποιήθηκε στο ίδιο διάλυμα σύνθεσης με επιβολή δυναμικού -0.6 V και για χρόνους απόθεσης 1 και 3 min. Από την πρώτη απόθεση προέκυψε φιλμ οξειδίων πολλαπλής χρωματικής διαστρωμάτωσης, στην οποία παρατηρήθηκαν και χρώματα επιθυμητών οξειδίων, ενώ κατά την δεύτερη απόθεση προέκυψε φιλμ καφέ χρώματος, παρόμοιο με του προηγούμενου δυναμικού σύνθεσης. Τέλος, η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε όμοιο διάλυμα Na_2MoO_4 του οποίου το pH σταθεροποιήθηκε στην τιμή 1.86 με χρήση H_2SO_4 , με επιβολή δυναμικού -0.6 V. Οι όξινες συνθήκες απόθεσης ευνό-

Περιεχόμενα

ησαν τον σχηματισμό του ισοπολυμολυβδαινικού οξέος, μπλε του μολυβδαινίου. Λόγω του πολυμερισμού, η αναγωγή πραγματοποιήθηκε μονάχα για 30 s ώστε να μην γίνει αλλοίωση του φιλμ, ενώ η επίστρωση έφερε μπλε χρώμα. Κάθε παραγόμενο ηλεκτρόδιο οξειδίων ελέγχθηκε ως προς τις χωρητικές του ιδιότητες, όπου υπήρξε μετατροπή και ολική αποκόλληση των φιλμ από το υπόστρωμα χάλυβα χωρίς εξαίρεση, γεγονός που οδήγησε στην λήξη της προσπάθειας χρήσης των ηλεκτροδίων χάλυβα-οξειδίων του μολυβδαινίου σε διατάξεις υπερπυκνωτών.

Σε πλήρη αντιστοιχία με την μελέτη του υποστρώματος χάλυβα, καταγράφηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα σε *υπόστρωμα δέσμης ανθρακονημάτων* στο ίδιο διάλυμα. Μελετήθηκε η ποτενσιοστατική σύνθεση οξειδίων του μολυβδαινίου με καθοδική αναγωγή των μολυβδαινικών ανιόντων, σε διάλυμα σύνθεσης υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 1 M και pH 3.52 προσαρμοσμένου με H_2SO_4 , για δυναμικό σύνθεσης -1 V και χρόνο απόθεσης 30 min. Κατά την διάρκεια της σύνθεσης υπήρξε παραγωγή μπλε μολυβδαινίου λόγω του χαμηλού pH διαλύματος, ενώ παρατηρήθηκε οπτικά επικάλυψη των ανθρακονημάτων. Ωστόσο, κατά την μελέτη χωρητικών ιδιοτήτων σε μικτό υδατικό διάλυμα 1 M Na_2MoO_4 και 1 M H_2SO_4 , το ηλεκτρόδιο δεν παρουσίασε χωρητική συμπεριφορά σε κανένα διάστημα δυναμικού. Για την σύνθεση του φιλμ οξειδίων πραγματοποιήθηκε δοκιμή αναγωγής μολυβδαινικών ανιόντων σε εναλλακτικό υδατικό διάλυμα 0.1 M Na_2MoO_4 , 0.1 M αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) και 0.1 M οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$). Η απόθεση ερευνήθηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή σταθερών δυναμικών -1.3, -1.5 και -2 V για 10 min. Τα ανθρακονήματα δεν παρουσίασαν καμία οπτική επαλήθευση απόθεσης για κανένα δυναμικό ενώ κατά την χωρητική μελέτη σε διάλυμα 0.1 M KOH τα ηλεκτρόδια δεν παρουσίασαν στοιχεία χωρητικών ιδιοτήτων, γεγονός που οδήγησε στην λήξη δοκιμών σύνθεσης με το παρόν διάλυμα. Τελικό διάλυμα σύνθεσης αποτέλεσε το υδατικό διάλυμα 0.04 M Na_2MoO_4 με pH 5, προσαρμοσμένο με H_2SO_4 , καθώς η μικρότερη συγκέντρωση θα συμβάλει στην σύνθεση λεπτού και ομοιόμορφα κατανεμημένου φιλμ και η συγκεκριμένη τιμή pH θα αποτρέψει την παραγωγή μπλε μολυβδαινίου διατηρώντας τον όξινο χαρακτήρα του διαλύματος. Η ποτενσιοστατική απόθεση των οξειδίων σε επιφάνεια ανθρακονημάτων για το συγκεκριμένο διάλυμα, πραγματοποιήθηκε με επιβολή δυναμικού -1 V και μελετήθηκε για χρόνους σύνθεσης 10, 20, 30 και 60 min. Η επαλήθευση της απόθεσης πραγματοποιήθηκε με έλεγχο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) στα ηλεκτρόδια οξειδίων από την οποία προσδιορίστηκε και το πάχος των παραγόμενων φιλμ. Από τα αποτελέσματα του SEM, επιβεβαιώθηκε η επικάλυψη των ανθρακονημάτων, ενώ παράλληλα προέκυψε ότι για μικρότερους χρόνους απόθεσης συντέθηκαν πιο λεία φιλμ οξειδίων καθώς στην απόθεση των 30 min παρατηρήθηκε η σύνθεση κόκκων υλικού στο ανθρακούχο υπόστρωμα και στην απόθεση των 60 min υπήρξε έντονη συσσωμάτωση των μεμονωμένων ανθρακονημάτων. Για τα ίδια ηλεκτρόδια, υπολογίστηκε η παραγόμενη μάζα οξειδίων του μολυβδαινίου, μέσω του νόμου του Faraday. Τελικά, πραγματοποιήθηκε ποτενσιοστατική απόθεση με επιβολή δυναμικού -1 V σε τρία υδατικά διαλύματα 0.04 M Na_2MoO_4 διαφορετικών pH 4.97, 6.91 και 11.60 για χρόνο σύνθεσης 10 min με σκοπό την εξακρίβωση της επίδρασης του pH στην δημιουργία των φιλμ.

Για την μελέτη των χωρητικών ιδιοτήτων των παραγόμενων ηλεκτροδίων, χρησιμο-

ποιήθηκαν οι μέθοδοι κυκλικής και γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης σε υδατικό διάλυμα θειικού νατρίου Na_2SO_4 1 M. Κατά τον έλεγχο των ηλεκτροδίων χάλυβα- MnO_2 με κυκλική φόρτιση/εκφόρτιση, σε εύρος δυναμικού 800 mV (από 0 V έως 0.8 V), τα ηλεκτρόδια που συντέθηκαν με επιβολή ρευμάτων -50, -75 και -100 μA παρουσίασαν ιδανική χωρητική συμπεριφορά χωρίς την παρουσία υψηλής αντίστασης από το διάλυμα ή το φιλμ του ηλεκτροδίου, επαληθεύοντας έτσι τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες απόθεσης ως κατάλληλες για την παραγωγή MnO_2 , ενώ το αυξανόμενο ρεύμα σύνθεσης επέφερε μεγαλύτερα οριακά, κατά απόλυτη τιμή, ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης και συνεπώς μεγαλύτερες χωρητικότητες. Το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή ρεύματος -150 μA , δεν έφερε ιδανική χωρητική συμπεριφορά καθώς παρουσίαζε εμφανώς χειρότερη φόρτιση και εκφόρτιση, δίχως αυτό να ακυρώνει την ικανότητα του ηλεκτροδίου να αποθηκεύει φορτίο. Με βάση τα διαγράμματα κυκλικής φόρτισης/εκφόρτισης υπολογίσθηκαν οι χωρητικότητες των ηλεκτροδίων για κάθε αναγωγικό ρεύμα απόθεσης, με το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή 100 μA για 10 min να παρουσιάζει χωρητικότητα 0.004 F. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα επαληθεύθηκε και από την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση του προαναφερόμενου ηλεκτροδίου, το οποίο για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V και ρεύμα φόρτισης 100 μA , παρουσίασε ιδανική φόρτιση και εκφόρτιση γραμμικής μορφής με φανερή απότομη πτώση δυναμικού (ωμική πτώση τάσης). Η ικανότητα του ηλεκτροδίου να διατηρεί ηλεκτρικό φορτίο και η αντοχή του σε συνθήκες λειτουργίας, ελέγχθηκαν μέσω παύσεων φόρτισης για διαφορετικές τιμές δυναμικού κατά την γαλβανοστατική μελέτη και μέσω 50 κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης αντίστοιχα, όπου το ηλεκτρόδιο παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα. Από την κλίση της καμπύλης φόρτισης υπολογίσθηκε η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου 0.00408 F, αποτέλεσμα εξαιρετικά κοντινό με αυτό της κυκλικής μελέτης, γεγονός που επαληθεύει την ορθότητα των μεθόδων ελέγχου και την υψηλή χωρητική ικανότητα του ηλεκτροδίου.

Κατά τον έλεγχο των ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων- MnO_2 , διαφορετικών ρευμάτων σύνθεσης, με κυκλική φόρτιση/εκφόρτιση, σε διάστημα δυναμικού 800 mV (από 0 V έως 0.8 V), όλα τα ηλεκτρόδια παρουσίασαν ιδανική χωρητική συμπεριφορά χωρίς την παρουσία υψηλής αντίστασης από το διάλυμα, επαληθεύοντας έτσι τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες απόθεσης ως κατάλληλες για την παραγωγή MnO_2 , ενώ, όμοια με το υπόστρωμα χάλυβα, το αυξανόμενο ρεύμα σύνθεσης επέφερε μεγαλύτερα οριακά, κατά απόλυτη τιμή, ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης και συνεπώς μεγαλύτερες χωρητικότητες. Με βάση το κυκλικό βολταμογράφημα υπολογίσθηκαν οι χωρητικότητες των ηλεκτροδίων για κάθε αναγωγικό ρεύμα απόθεσης, με το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή 1 mA για 20 min να παρουσιάζει χωρητικότητα 0.09 F και ειδική χωρητικότητα 0.0217 F/g. Κατά τον έλεγχο των ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων- MnO_2 , διαφορετικών χρόνων σύνθεσης, προέκυψε πως αν και η αύξηση χρόνου επέφερε μεγαλύτερη αποθήκευση φορτίου, δεν παρουσιαζόταν η επιθυμητή χωρητική ιδανικότητα. Λόγω αυτού ως ανώτατο όριο χρόνου σύνθεσης ορίσθηκαν τα 20 min. Για την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο ανθρακονημάτων- MnO_2 το οποίο συντέθηκε με επιβολή 1 mA για 10 min, με σκοπό την σύγκριση των ειδικών χωρητικοτήτων των δύο μεθόδων για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V και ρεύμα φόρτισης 1 mA, για τα οποία το ηλεκτρόδιο παρουσίασε ιδανική φόρτιση και εκφόρτιση γραμμικής μορφής με φανερή

Περιεχόμενα

απότομη πτώση δυναμικού. Η ικανότητα του ηλεκτροδίου να διατηρεί ηλεκτρικό φορτίο και η αντοχή του σε συνθήκες λειτουργίας, ελέγχθηκαν μέσω παύσεων φόρτισης για διαφορετικές τιμές δυναμικού κατά την γαλβανοστατική μελέτη και μέσω 50 κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης αντίστοιχα, όπου το ηλεκτρόδιο παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα. Από την κλίση της καμπύλης φόρτισης υπολογίστηκε η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου 0.0405 F και στην συνέχεια η ειδική χωρητικότητά του 0.0195 F/g, αποτέλεσμα εξαιρετικά κοντινό με αυτό της κυκλικής μελέτης, γεγονός που επαληθεύει την ορθότητα των μεθόδων ελέγχου και την υψηλή χωρητική ικανότητα του ηλεκτροδίου.

Κατά τον έλεγχο των *ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου*, διαφορετικών χρόνων σύνθεσης, με κυκλική φόρτιση/εκφόρτιση, σε διάστημα δυναμικού 1100 mV (από -0.4 V έως 0.7 V), όλα τα ηλεκτρόδια παρουσίασαν αμφίβολη χωρητική συμπεριφορά και παραπλήσια μορφή, γεγονός που υποδηλώνει την αμελητέα συνεισφορά του χρόνου απόθεσης στην χωρητική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων. Επίσης, στα άκρα του διαστήματος δυναμικού, στα οποία έγινε η ανάλυση, παρουσιάστηκαν έντονες μεταβολές ρευμάτων, γεγονός που υποδηλώνει την διεξαγωγή οξειδοαναγωγικών δράσεων και καθιστά ακατάλληλο το διάστημα δυναμικών. Λόγω αυτού, καταγράφηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα ενός ηλεκτροδίου οξειδίων του μολυβδαινίου χρόνου σύνθεσης 10 min, αρχικού διαστήματος δυναμικού από 0 V έως 0.8 V, κατά το οποίο σε κάθε κύκλο φόρτισης/εκφόρτισης το αρνητικό άκρο του διαστήματος μεταβαλλόταν κατά -0.1 V. Από το βολταμμογράφημα προέκυψε πως οι έντονες οξειδοαναγωγικές δράσεις λαμβάνουν χώρα μετά τα -0.4 V. Έτσι, ως αρνητικό άκρο του διαστήματος δυναμικού, για την μελέτη της χωρητικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου, χρησιμοποιήθηκε η τιμή ασφαλείας -0.3 V ενώ για θετικό άκρο η τιμή 0.5 V. Κατά τον έλεγχο των *ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου*, διαφορετικών pH διαλύματος σύνθεσης, με κυκλική φόρτιση/εκφόρτιση, σε διάστημα δυναμικού από -0.3 V έως 0.5 V, όλα τα ηλεκτρόδια παρουσίασαν παραπλήσια μορφή μεταξύ τους και με τα ηλεκτρόδια διαφορετικών χρόνων σύνθεσης. Για την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή σταθερού δυναμικού -1 V για 10 min, για διάστημα δυναμικού από -0.2 V έως 0.5 V και ρεύμα φόρτισης 20 μ A. Το ηλεκτρόδιο παρουσίασε μη γραμμική φόρτιση και εκφόρτιση οι οποίες παραπέμπουν στην διεξαγωγή φαρανταϊκών δράσεων και όχι στον επιθυμητό διαχωρισμό φορτίου ενός ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή. Η μη χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου επιβεβαιώνεται και από την έντονη αυτό-εκφόρτιση του, κατά την παύση της φόρτισης σε οποιοδήποτε δυναμικό, κατά την οποία η καμπύλη τείνει να σταθεροποιηθεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του συστήματος. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει πλήρως την παρουσία ρευμάτων λόγω φαρανταϊκών δράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αποκλείοντας την καταλληλότητα του ως άνοδο σε διατάξεις υπερπυκνωτών για τις συγκεκριμένες συνθήκες απόθεσης.

ABSTRACT

Electrodes of high capacity and stability were synthesized for their application in electrochemical supercapacitor devices. The systems studied consisted of transition metal oxides electrodes of manganese and molybdenum oxides. Manganese dioxide is a suitable material for forming positive electrodes (cathodes) in supercapacitor devices, while various molybdenum oxides, such as molybdenum dioxide and trioxide, have shown satisfactory utility as negative electrodes (anodes).

To study the electrochemical synthesis of manganese and molybdenum oxides on a metal substrate, a three-electrode setup was used, using a stainless steel working electrode, while for the synthesis study on a carbonate substrate, the same setup was used with a carbon fiber bundle working electrode.

For the deposition of MnO_2 on the *steel substrate*, the galvanostatic method of synthesis (imposition of a constant current on the electrode) was chosen in an aqueous solution of 0.02 M potassium permanganate, KMnO_4 , with a pH of 11.5 adjusted with sodium hydroxide, NaOH . By studying the system with cyclic voltammetry, it was determined that the appropriate range of currents for which the production of MnO_2 is foreseen is from -50 to -100 μA . From the chronopotentiometric curves of 10 min deposition time, deposition occurring in one step was observed, while the oxide composition was visually verified on the surface of the electrodes. In particular, during the galvanostatic synthesis with -50 and -75 μA imposition, a green and light brown color manganese oxide thin film was produced and with -100 μA imposition, a dark brown color manganese oxide thin film was produced. Both produced films showed high stability and uniform distribution. During the galvanostatic synthesis by applying -150 μA , a black-colored and thicker oxide film was produced that led to uneven distribution and questionable stability, while by applying -200 μA , an extremely unstable black-colored oxide film was produced, which was detached with ease from the steel surface before studying its capacitive properties. Due to the above observations, for the continuation of the research, only the oxide electrodes produced from galvanostatic synthesis with the imposition of currents: -50, -75, -100 and -150 μA were used, for which the produced mass of MnO_2 was calculated, through the Faraday's law, as well as the thickness of the films.

In full correspondence with the steel substrate study, the cyclic voltammogram on a *carbon fiber bundle substrate* was recorded, from which it was determined that the appropriate range of currents for which the production of MnO_2 is foreseen is from -0.1

to -2 mA. From the chronopotentiometric curves of 20 min deposition time, for applying currents of 100, -200, -500 and -1000 μA , one-stage deposition was observed, while for applying currents of -1500, -2000 and -2500 μA , two-stage deposition was observed, which point to the creation of other chemical species of manganese besides MnO_2 . Because of this, for the continuation of the research, only the oxide electrodes produced from galvanostatic synthesis with the imposition of currents: 100, -200, -500 and -1000 μA were used. The verification of the deposition was carried out by scanning electron microscopy (SEM) on the oxide electrodes from which the thickness of the produced films was also determined. From the SEM results, a uniform coating of the carbon fibers was observed in each case of galvanostatic deposition, while increasing the reduction current resulted in a smoother and thicker MnO_2 film. For the same electrodes, the produced mass of MnO_2 was calculated, via Faraday's law. Finally, the galvanostatic deposition of MnO_2 was carried out on carbon fiber electrodes by applying -1 mA for different residence times: 20, 30 and 40 min, in order to determine the dependence of the capacitive behavior of the electrodes on the synthesis time of the oxides.

For the deposition of molybdenum oxides, MoO_2 and MoO_3 , on the *steel surface*, the potentiostatic synthesis method (imposition of a constant potential) was chosen. To ascertain the appropriate synthesis potentials, the cyclic voltammogram of the steel electrode was recorded in a synthesis solution, consisting of an aqueous solution of 0.04-M sodium molybdate, Na_2MoO_4 of unadjusted pH. The potentiostatic synthesis of molybdenum oxides by cathodic reduction of molybdenum anions was studied for a synthesis potential of -1 V and a deposition time of 7.5 min, during which an unstable brown oxide film was produced, which, after overnight drying, was completely detached from the metal surface. Then, to document the appropriate values of potential, pH and synthesis time, potentiostatic deposition tests were performed on a large surface area steel electrode in order to visually observe the color of the produced oxides during the reduction. Desired oxide colors are white (MoO_3), yellow ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and violet-brown (MoO_2). First, potentiostatic deposition was performed on the large surface steel electrode in a solution of Na_2MoO_4 0.04 M and sulfuric acid, H_2SO_4 0.01 M, with an applied potential of -0.8 V and for deposition times 30 s and 2 min. The two deposits yielded blue-yellow and violet-brown oxide coatings respectively, which may indicate the production of the desired oxides. Then, the deposition was performed in the same synthesis solution by applying a potential of -0.6 V and for deposition times of 1 and 3 min. From the first deposition, an oxide film of multiple color stratification was obtained, in which desired oxide colors were also observed, while during the second deposition, a brown film was obtained, similar to the one from the previous synthesis potential. Finally, the deposition was carried out in a similar solution of Na_2MoO_4 whose pH was stabilized at the value of 1.86 using H_2SO_4 , using a synthesis potential of -0.6 V. Acidic deposition conditions favored the formation of isopolymolybdic acid, molybdenum blue. Due to polymerization, the reduction was only carried out for 30 s in order not to damage the film, while the coating was blue in color. Each produced oxide electrode was tested for its capacitive properties, where there was conversion and total detachment of the films from the steel substrate without exception, which led to the end of the attempt to use steel-molybdenum oxide electrodes in supercapacitor devices.

Περιεχόμενα

In full correspondence with the steel substrate study, the cyclic voltammogram was recorded on a *carbon fiber bundle substrate* in the same solution. The potentiostatic synthesis of molybdenum oxides was studied by cathodic reduction of molybdenum anions, in a synthesis solution of Na_2MoO_4 1 M aqueous solution and pH 3.52 adjusted with H_2SO_4 , for a synthesis potential of -1 V and deposition time 30 min. During the synthesis there was production of blue molybdenum due to the low pH solution, while an oxide coating of the carbon fibers was observed. However, when studying capacitive properties in a mixed aqueous solution of 1 M Na_2MoO_4 and 1 M H_2SO_4 , the electrode did not show capacitive behavior in any potential interval. For the synthesis of the oxide film, a molybdenum anion reduction test was performed in an alternative aqueous solution of 0.1 M Na_2MoO_4 , 0.1 M ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and 0.1 M ammonium acetate ($\text{CH}_3\text{CO}_2 \text{NH}_4$). The deposition was investigated potentiostatically by applying constant potentials of -1.3, -1.5 and -2 V for 10 min. The carbon fibers did not show any visual verification of deposition for any potential while during the capacitive study in a 0.1 M KOH solution the electrodes did not show evidence of capacitive properties, which led to the termination of synthesis tests with this solution. The final synthesis solution consisted of a 0.04 M Na_2MoO_4 aqueous solution with pH 5, adjusted with H_2SO_4 , as the lower concentration will contribute to the synthesis of thin and uniformly distributed film and this specific value pH will prevent the production of molybdenum blue while maintaining the acidic nature of the solution. The potentiostatic deposition of the oxides on the surface of carbon fibers for this specific solution was carried out by applying a potential of -1 V and was studied for synthesis times of 10, 20, 30 and 60 min. The verification of the deposition was carried out by scanning electron microscopy (SEM) on the oxide electrodes from which the thickness of the produced films was also determined. From the SEM results, the coating of the carbon fibers was confirmed, while at the same time it appeared that for shorter deposition times smoother oxide films were synthesized, as in the deposition of 30 min the composition of material grains was observed on the carbon substrate and in the deposition of 60 min there was intense aggregation of individual carbon fibers. For the same electrodes, the mass of molybdenum oxides produced was calculated, via Faraday's law. Finally, potentiostatic deposition was performed by applying a potential of -1 V to three aqueous solutions of 0.04 M Na_2MoO_4 of different pH 4.97, 6.91 and 11.60 for a synthesis time of 10 min in order to ascertain the effect of pH on the formation of films.

To determine the capacitive properties of the produced electrodes, cyclic and galvanostatic charge/discharge methods were used in an aqueous solution of sodium sulfate Na_2SO_4 1 M. When testing the *steel-MnO₂ electrodes* using cyclic charge/discharge, in a potential range of 800 mV (from 0 V to 0.8 V), the electrodes synthesized by applying currents of -50, -75 and -100 μA exhibited ideal capacitive behavior without the presence of high resistance from the solution or electrode film, thus verifying the used deposition conditions as suitable for the production of MnO_2 . Also, increasing synthesis current resulted in higher marginal, absolute value, charge and discharge currents and therefore larger capacities. The electrode synthesized by applying a current of -150 mA, did not present ideal capacitive behavior as it showed significantly worse charging and discharging, without this invalidating its ability to store charge. Based on the cyclic charge/discharge plots, the electrode capacitances

were calculated for each reductive deposition current, with the electrode synthesized by applying 100 μA for 10 min, exhibiting a capacitance of 0.004 F. The specific result was also verified by the galvanostatic charge/discharge of the aforementioned electrode, which for a potential interval from 0 V to 0.8 V and a charge current of 100 mA, presented an ideal charging and discharging of linear form with an obvious sharp potential drop (ohmic voltage drop). The ability of the electrode to maintain an electrical charge and its endurance under operating conditions were tested through charging pauses for different potential values during the galvanostatic study and through 50 charge/discharge cycles respectively, where the electrode showed excellent results. From the slope of the charging curve, the capacitance of the electrode was calculated to be 0.00408 F, a result extremely close to that of the cyclic study, which verifies the correctness of the capacitance calculation methods and the high capacitance of the electrode.

When testing the *carbon fiber-MnO₂ electrodes*, of different composition currents, with cyclic charge/discharge, in a potential range of 800 mV (from 0 V to 0.8 V), all electrodes showed ideal capacitive behavior without the presence of high resistance from the solution, thus verifying the used deposition conditions as suitable for the production of MnO₂. Also, similar to the steel substrate, increasing synthesis current resulted in higher marginal, absolute value, charge and discharge currents and therefore larger capacities. Based on the cyclic voltammogram, the electrode capacitances were calculated for each reductive deposition current, with the electrode synthesized by applying 1 mA for 20 min showing a capacitance of 0.09 F and a specific capacitance of 0.0217 F/g. When testing the carbon fiber-MnO₂ electrodes, of different synthesis times, it emerged that although the increase in time resulted in greater charge storage, the desired capacitive ideality was lost in the process. Because of this, 20 min was set as the upper limit of synthesis time. For the galvanostatic charge/discharge, a carbon fiber-MnO₂ electrode was used which was synthesized by imposing 1 mA for 10 min, in order to compare the specific capacitances of the two methods for different deposition times. The study was carried out in a potential range from 0 V to 0.8 V and a charging current of 1 mA, for which the electrode presented ideal charging and discharging of linear form with an obvious ohmic voltage drop. The ability of the electrode to maintain an electrical charge and its endurance under operating conditions were tested through charging pauses for different potential values during the galvanostatic study and through 50 charge/discharge cycles respectively, where the electrode showed excellent results. From the slope of the charging curve, the capacitance of the electrode was calculated to be 0.0405 F and then its specific capacitance 0.0195 F/g, a result extremely close to that of the cyclic study, which verifies the correctness of the capacitance calculation methods and the high capacitance of the electrode.

When testing the *carbon fiber-molybdenum oxide electrodes*, of different composition times, with cyclic charge/discharge, over a potential range of 1100 mV (from -0.4 V to 0.7 V), all electrodes showed ambiguous capacitive behavior and similar form, which indicates the negligible contribution of the deposition time to the capacitive behavior of the electrodes. Also, at the ends of the potential interval, in which the analysis was performed, strong changes of currents were presented, which indicates the conduct of redox actions and makes the potential interval unsuitable. Because of this, the cyclic

Περιεχόμενα

voltammogram of a molybdenum oxide electrode, with a composition time of 10 min, was recorded using an initial potential interval from 0 V to 0.8 V, during which in each charge/discharge cycle the negative end of the interval was reduced by 0.1 V. From the voltammogram it emerged that intense redox actions take place after -0.4 V. Thus, as the negative end of the potential interval, to study the capacitive behavior of the electrode, the safety value -0.3 V was used, while for the positive end, the value 0.5 V was used. When testing the carbon fiber-molybdenum oxide electrodes, of different synthesis solution pH, with cyclic charge/discharge, in the potential range from -0.3 V to 0.5 V, all the electrodes showed similar form to each other and to the electrodes of different synthesis times. For the galvanostatic charge/discharge, an electrode synthesized by applying a constant potential of -1 V for 10 min, for a potential range of -0.2 V to 0.5 V and a charging current of 20 μA was used. The electrode exhibited non-linear charging and discharging indicative of faradaic actions rather than the desired charge separation of a supercapacitor electrode. The non-capacitive behavior of the electrode is also confirmed by its intense self-discharge, upon stopping charging at any potential, during which the curve tends to stabilize at the open circuit potential of the system. This observation fully confirms the presence of currents due to Faradaic actions on the electrode surface, ruling out its suitability as an anode in supercapacitor devices for these specific deposition conditions.

Εισαγωγή

Η σύγχρονη επιτακτική ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος μέσω της απεξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και συνεπώς της μείωσης των βλαβερών αέριων ρύπων, έχει στρέψει το ενδιαφέρον της Βιομηχανίας Ενέργειας προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σε αυτή την προσπάθεια, η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ηλεκτροχημικών συστημάτων αποτελεί υποσχόμενη λύση, υψηλού ερευνητικού ενδιαφέροντος. Το συγκεκριμένο είδος διατάξεων αποθήκευσης βρήκε την πρώτη του εφαρμογή στα γαλβανικά κελιά και στην συνέχεια στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ενώ το 1957 αναπτύχθηκε μια νέα ηλεκτροχημικά αναστρέψιμη συσκευή αποθήκευσης ενέργειας, η οποία αξιοποιούσε την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα που σχηματίζεται κατά την επαφή ενός αγωγίμου υλικού με ένα ιοντικό διάλυμα, φορτίζοντας και εκφορτίζοντας την. Ο συνδυασμός του παραπάνω φαινομένου με υλικά που διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια επέφεραν την δημιουργία συσκευών πολύ μεγάλων χωρητικοτήτων (δεκάδες Farad ανά γραμμάριο υλικού) οι οποίες ονομάστηκαν υπερπυκνωτές. Οι διατάξεις αυτές φέρουν εξαιρετικά επιθυμητά χαρακτηριστικά αποθήκευσης, όπως ταχεία φόρτιση και εκφόρτιση, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και μακροπρόθεσμη λειτουργική σταθερότητα (αντοχή για 10^5 - 10^6 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης).

1.1 Ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας

Η πρώτη ηλεκτροχημική πηγή ενέργειας κατασκευάστηκε το 1800 από τον Ιταλό φυσικό Alessandro Volta. Ουσιαστικά πρόκειται για την πρώτη μπαταρία, η οποία αποτελείτο από πολλά κελιά στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο δημιουργώντας μία στήλη. Το 1838 γίνεται η ανακάλυψη του πρώτου κελιού καυσίμου από τον Sir William Robert Grove.

Η αρχή λειτουργίας των κελιών καυσίμου είναι παρόμοια με αυτή των γαλβανικών κελιών καθώς και στις δύο περιπτώσεις λαμβάνει χώρα μία οξειδοαναγωγική αντίδραση. Προκειμένου να επιτευχθεί η εκμετάλλευση της αυθόρμητης δράσης ανταλλαγής των ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων, διαχωρίζονται τα αντιδρώντα μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι τα δύο ηλεκτρόδια. Για να λάβει χώρα η αυθόρμητη αντίδραση μεταξύ

των διαχωρισμένων αντιδρώντων, πρέπει να εξασφαλιστούν δύο οδοί. Η μία οδός αφορά τα ηλεκτρόνια και επομένως έρχονται σε ηλεκτρική επαφή τα αντιδρώντα μέσω ενός αγωγού όπως είναι τα μέταλλα (π.χ. ηλεκτρικές επαφές, καλώδια) και η δεύτερη οδός αφορά τα ιόντα, όπου χρησιμοποιείται ένας ιοντικός αγωγός όπως είναι οι ηλεκτρολύτες. Η διαφορά των κελιών καυσίμων από τα γαλβανικά κελιά βρίσκεται στα αντιδρώντα. Στις μπαταρίες το αντιδρών βρίσκεται συνήθως πάνω στο ηλεκτρόδιο σε στερεά μορφή ή αποτελεί και το ίδιο το ηλεκτρόδιο, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την παύση λειτουργίας της μπαταρίας μετά την κατανάλωση της πεπερασμένης ποσότητας του αντιδρώντος. Από την άλλη μεριά, τα κελιά καυσίμου χρησιμοποιούν τα ηλεκτρόδια ως θέσεις που λαμβάνει χώρα η οξειδοαναγωγική αντίδραση και τα αντιδρώντα (που είναι συνήθως αέρια) τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια με σκοπό να αντιδράσουν. Επομένως, γίνεται αντιληπτό πως μία μπαταρία έχει περιορισμένο χρόνο ζωής, ο οποίος καθορίζεται από το ίδιο το υλικό της μπαταρίας ενώ ένα κελί καυσίμου λειτουργεί και παράγει ενέργεια όσο τροφοδοτείται με καύσιμο (αντιδρώντα) [1].

Το 1859 κατασκευάστηκε και η πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία μολύβδου-οξέος από τον Γάλλο φυσικό Gaston Planté, η οποία χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα σε οχήματα με κινητήρα εσωτερικής καύσης για την εκκίνηση του κινητήρα αλλά και σαν βοηθητική παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λειτουργούν όπως οι συμβατικές μπαταρίες όταν εκφορτίζονται καθώς τα αντιδρώντα των ηλεκτροδίων καταναλώνονται και μετατρέπονται σε άλλες χημικές ενώσεις. Η διαφορά είναι ότι οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιστρεπτές και επομένως, σε συνθήκες φόρτισης, αυτές οι μπαταρίες μετατρέπονται σε ηλεκτρολυτικά κελιά. Συνεπώς, η διαδικασία της φόρτισης έχει σαν αποτέλεσμα την αντίστροφη δράση της εκφόρτισης, δηλαδή την επαναδημιουργία των αντιδρώντων από τα προϊόντα. Ύστερα από τη φόρτιση, η επαναφορτιζόμενη μπαταρία είναι έτοιμη να λειτουργήσει ξανά σαν γαλβανικό κελί.

Αν και οι πυκνωτές δημιουργήθηκαν νωρίτερα από τις μπαταρίες (1745, Ewald Georg von Kleist), ακόμη και στις μέρες μας χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά στοιχεία στα ηλεκτρικά κυκλώματα. Η βασική αρχή λειτουργίας των πυκνωτών είναι η αποθήκευση φορτίου. Σε αντίθεση με τα γαλβανικά κελιά όπου η αποθήκευση φορτίου γίνεται μέσω της ανταλλαγής των ηλεκτρονίων από το ένα χημικό είδος στο άλλο, στους πυκνωτές το φορτίο αποθηκεύεται ως περίσσεια και έλλειμμα ηλεκτρονίων στο υλικό των πλακών του πυκνωτή. Οι δύο αντίθετα φορτισμένες πλάκες δεν πρέπει να έρθουν σε ηλεκτρική επαφή αφού κάτι τέτοιο θα οδηγούσε στην αυθόρμητη κίνηση των ηλεκτρονίων από περιοχές που υπάρχει συσσώρευση (υψηλό δυναμικό) σε περιοχές με έλλειψη (χαμηλό δυναμικό). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται υλικά που είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, και ονομάζονται διηλεκτρικά, στην αρχή ο αέρας και το γυαλί και στην συνέχεια με την ανάπτυξη της τεχνολογίας πιο σύνθετα υλικά όπως χαρτί εμποτισμένο με λάδι.

Το 1896 κατασκευάστηκαν οι πρώτοι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές όπου το διηλεκτρικό αποτελεί το οξείδιο της επιφάνειας της ίδιας της πλάκας του πυκνωτή, με αποτέλεσμα η απόσταση των πλακών να είναι της τάξης του μικρόμετρου. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται μέταλλα που σχηματίζουν μη αγώγιμα οξείδια τα οποία παθητικοποιούν

1.1. Ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας

το σύστημα.

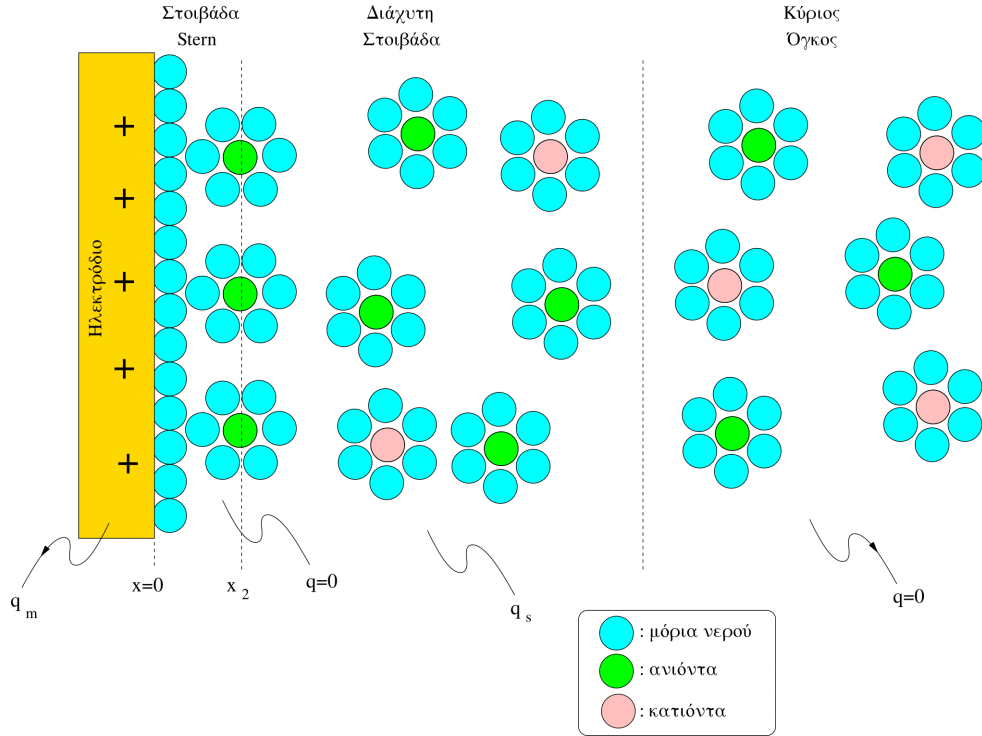
Το 1957 ο Becker, χωρίς να το γνωρίζει, κατασκεύασε τον πρώτο ηλεκτροχημικό πυκνωτή διπλού στρώματος (electrochemical double-layer capacitor - EDLC), γνωστοί και ως υπερπυκνωτές. Στον πυκνωτή του Becker, η μια πλάκα ήταν ο πορώδης άνθρακας ενώ η άλλη “πλάκα” το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το ρόλο του διηλεκτρικού, έχει η μη φορτισμένη στοιβάδα πάχους (0.2~0.5 nm). Οι πυκνωτές αυτοί έχουν σημαντικά χαμηλότερα δυναμικά λειτουργίας από τους κλασσικούς πυκνωτές, παρουσιάζοντας ωστόσο πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη χωρητικότητα και ο τρόπος λειτουργίας τους θα αναλυθεί σε επόμενο Κεφάλαιο. Ως ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών, κατά κύριο λόγο, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια άνθρακα, αγώγιμων πολυμερών αλλά και οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης τα οποία μπορούν να συντεθούν μέσω ηλεκτροχημικής απόθεσης σε διάφορα μεταλλικά και ανθρακούχα υποστρώματα [2].

Τέλος, ο συνδυασμός του μηχανισμού λειτουργίας των ηλεκτροχημικών πυκνωτών διπλού στρώματος και φαρανταϊκών δράσεων (δηλαδή ρευμάτων που οφείλονται σε οξειδώσεις και αναγωγές στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων), συνιστά ειδική κατηγορία πυκνωτών που ονομάζονται ψευδο-πυκνωτές (pseudocapacitors) [1],[3].

1.1.1 Δομή και ιδιότητες των υπερπυκνωτών

Κατά την εμβάπτιση ενός αγωγού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα σχηματίζεται μία διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού σώματος και του υγρού διαλύματος, ενώ επιπλέον παρατηρείται διαχωρισμός φορτίου. Το σύστημα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε η περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην μία πλευρά του μετάλλου q_m είναι ίση κατά απόλυτη τιμή με την περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος q_s , δηλαδή $q_m = -q_s$. Σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, Σχ. 1.1, αυτή η διεπιφάνεια μεταξύ ενός μεταλλικού ηλεκτρικού αγωγού και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να έχει τα εξής χαρακτηριστικά [4], [5]:

- Τα ιόντα δεν μπορούν να πλησιάσουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια σε απόσταση μικρότερη από την ιοντική τους ακτίνα. Επίσης, αν παραμένουν ενυδατωμένα, δεν μπορούν να πλησιάσουν σε απόσταση μικρότερη από την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Η απόσταση αυτή είναι x_2 (και είναι της τάξης των 0.2 έως 0.5 nm) και το δυναμικό ϕ_2 .
- Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν συμβαίνει ειδική προσρόφηση ιόντων. Μεταξύ της απόστασης $x = 0$ και $x = x_2$ υπάρχουν μόνο (ουδέτερα) μόρια νερού. Δηλαδή στην περιοχή αυτή παρατηρείται απουσία φορτίου.
- Το ηλεκτρόδιο θεωρείται μία επίπεδη επιφάνεια απείρων διαστάσεων, άρα το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο.
- Το δυναμικό σε άπειρη απόσταση από το ηλεκτρόδιο είναι μηδέν.



Σχήμα 1.1: Δομή ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σύμφωνα με το μοντέλο του Stern.

Στο ηλεκτρόδιο παρατηρείται περίσσεια θετικού φορτίου, q_m . Στη στοιβάδα Stern υπάρχει μία μονοστοιβάδα νερού και τα ιόντα μπορούν να πλησιάσουν όσο τους επιτρέπει η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος και το φορτίο στην συνολική στοιβάδα αυτή είναι μηδενικό. Στη διάχυτη στοιβάδα παρατηρείται περίσσεια αρνητικού φορτίου, $q_s = -q_m$, ενώ ο κύριος όγκος του διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερος.

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

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

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

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

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

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

1.2. Φόρτιση και εκφόρτιση υπερπυκνωτή

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

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

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

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

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

όπου E το δυναμικό του ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή και i_{app} η πυκνότητα ρεύματος φόρτισης ή εκφόρτισης.

1.2 Φόρτιση και εκφόρτιση υπερπυκνωτή

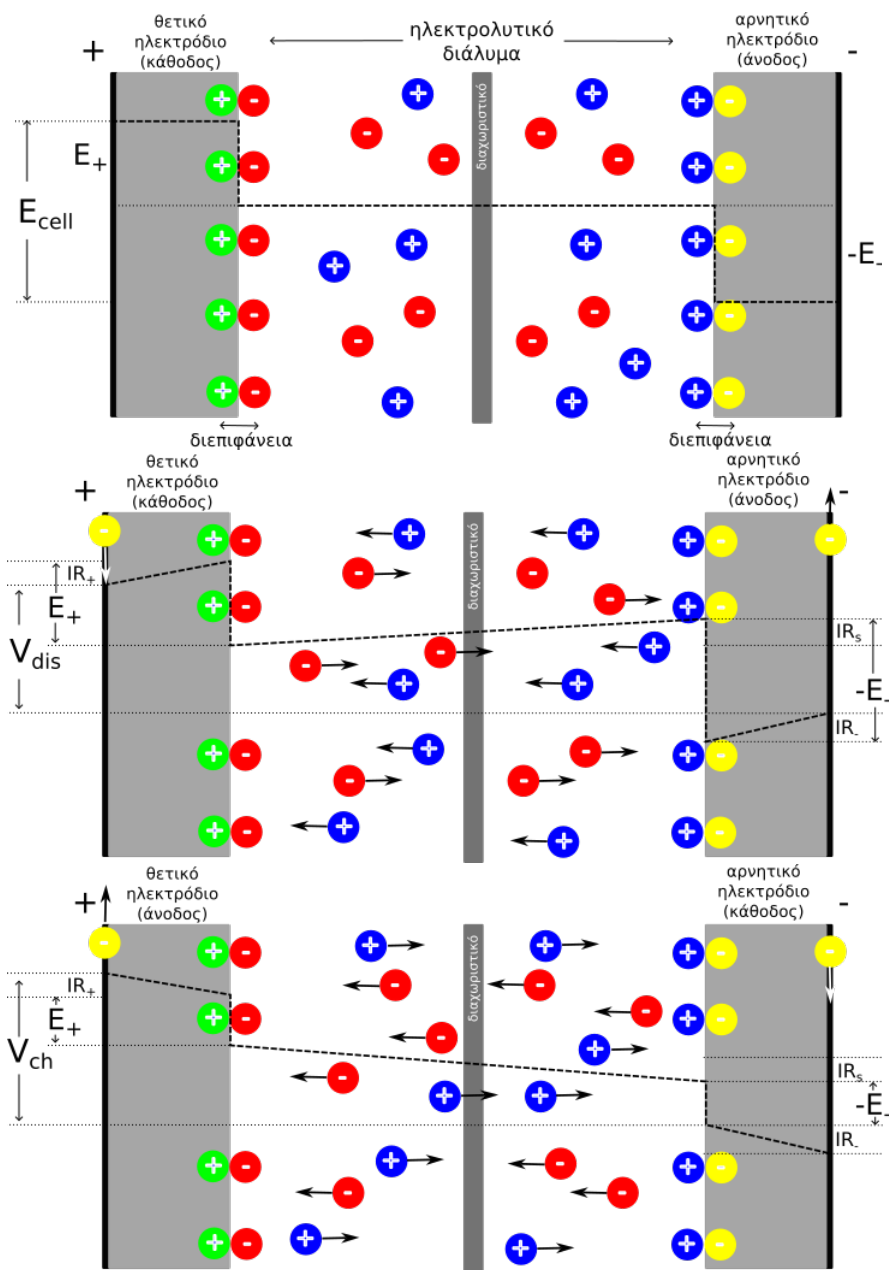
Ένας υπερπυκνωτής θα αποτελείται από τα εξής μέρη, βλ. Σχ. 1.2:

- Το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), το οποίο από την μία πλευρά του βρίσκεται σε επαφή με έναν ηλεκτρονιακό αγωγό (συλλέκτη ρεύματος) και από την άλλη πλευρά του με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα.
- Το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), το οποίο από την μία πλευρά του βρίσκεται σε επαφή με έναν ηλεκτρονιακό αγωγό (συλλέκτη ρεύματος) και από την άλλη πλευρά του με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα.
- Εφόσον το διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με το θετικό ηλεκτρόδιο έχει διαφορετική σύσταση από αυτό που βρίσκεται σε επαφή με το αρνητικό, τότε τα δύο διαλύματα διαχωρίζονται από ένα διαχωριστικό (μεμβράνη ή διαχωριστή) που επιτρέπει την ιοντική επαφή αλλά δεν επιτρέπει την μηχανική ανάδευση των διαλυμάτων.

Εφόσον ο υπερπυκνωτής βρίσκεται σε κατάσταση ανοικτού κυκλώματος (δεν υπάρχει ροή ηλεκτρικού ρεύματος), τότε η διαφορά δυναμικού στα άκρα του θα είναι,

$$E_{cell} = E_+ - E_- \quad (1.7)$$

όπου E_+ το δυναμικό του θετικού ηλεκτροδίου και E_- το δυναμικό του αρνητικού ηλεκτροδίου, Σχ. 1.2 (πάνω).



Σχήμα 1.2: Υπερπυκνωτής σε κατάσταση ανοικτού κυκλώματος (πάνω), σε κατάσταση εκφόρτισης (μέση) και σε κατάσταση φόρτισης (κάτω).

Εφόσον οι συλλέκτες ρεύματος του υπερπυκνωτή συνδεθούν με έναν καταναλωτή, τότε θα ρέει ηλεκτρικό ρεύμα, Σχ. 1.2 (μέση). Ηλεκτρόνια θα εισρέουν στο θετικό ηλεκτρόδιο και θα ισοσταθμίζουν την περίσσεια θετικού φορτίου στο εσωτερικό του ενώ αρνητικά ιόντα θα απομακρύνονται από την διεπιφάνεια προς τον κύριο όγκο του διαλύματος, ισοσταθμίζοντας την περίσσεια του αρνητικού φορτίου στην πλευρά του διαλύματος. Ακριβώς το αντίθετο θα γίνεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Λόγω της ροής του

1.3. Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών

ρεύματος, η τάση λειτουργίας του υπερπυκνωτή (τάση εκφόρτισης) θα είναι,

$$V_{\text{dis}}(t) = E_+(t) - E_-(t) - I(t)R_s - I(t)R_+ - I(t)R_- \quad (1.8)$$

όπου R_s η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και R_+ , R_- οι ηλεκτρονιακές αντιστάσεις του θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι η τάση λειτουργίας (εκφόρτισης) θα είναι πάντα μικρότερη ή ίση από αυτή της διαφοράς δυναμικού υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Εφόσον ένας μερικώς ή πλήρως εκφορτισμένος πυκνωτής συνδεθεί με μία εξωτερική πηγή τάσης ή ρεύματος έτσι ώστε το θετικό ηλεκτρόδιο να συνδεθεί με τον θετικό πόλο της πηγής και το αρνητικό με τον αρνητικό πόλο, τότε ο πυκνωτής θα αρχίζει να φορτίζεται, Σχ. 1.2 (κάτω). Τώρα, το θετικό ηλεκτρόδιο θα λειτουργεί ως άνοδος και τα ηλεκτρόνια θα απομακρύνονται από αυτήν. Ως αποτέλεσμα, θα δημιουργείται περίσσεια θετικού φορτίου στην εσωτερική πλευρά της διεπιφάνειας. Επίσης, αρνητικά ιόντα θα κινούνται προς την εξωτερική πλευρά της διεπιφάνειας (την πλευρά του διαλύματος) έτσι ώστε να εμφανισθεί περίσσεια αρνητικού φορτίου. Ακριβώς το αντίθετο θα συμβαίνει το αρνητικό ηλεκτρόδιο, που τώρα λειτουργεί ως κάθοδος. Εφόσον η φόρτιση γίνεται υπό σταθερό ρεύμα, η τάση φόρτισης θα φίνεται από τη σχέση,

$$V_{\text{ch}}(t) = E_+(t) - E_-(t) + IR_s + IR_+ + IR_- \quad (1.9)$$

Είναι προφανές ότι η τάση φόρτισης είναι μεγαλύτερη από την διαφορά δυναμικού υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

1.3 Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών

1.3.1 Γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση

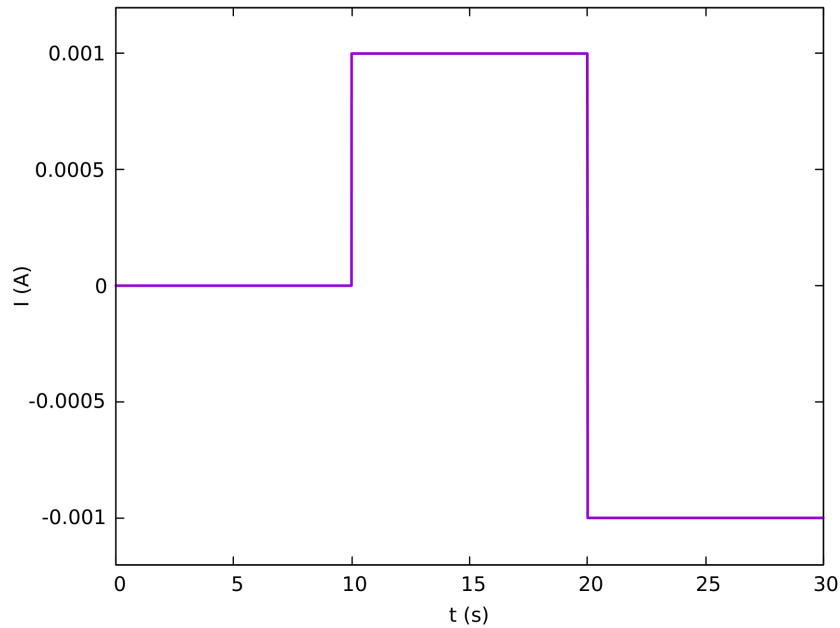
Κατά την γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση ενός ηλεκτροδίου με χωρητικές ιδιότητες, επιβάλλεται μία σταθερή ποσότητα ρεύματος I για ορισμένο χρονικό διάστημα t_R και στη συνέχεια η φορά του σταθερού ρεύματος αντιστρέφεται, δηλαδή επιβάλλεται ρεύμα $-I$. Ένα παράδειγμα προγράμματος επιβολής ρεύματος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

Κατά την επιβολή θετικού ρεύματος, το ρεύμα που θα διαρρέει το ηλεκτρόδιο, που λειτουργεί ως πυκνωτής, θα είναι,

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (1.10)$$

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

$$V(t) = E(t) + IR \quad (1.11)$$



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

όπου R η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου αναφοράς (συν την αντίσταση του υλικού του ηλεκτροδίου, εφόσον αυτή δεν είναι αμελητέα). Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες σχέσεις, προκύπτει ότι η τάση του συστήματος θα είναι,

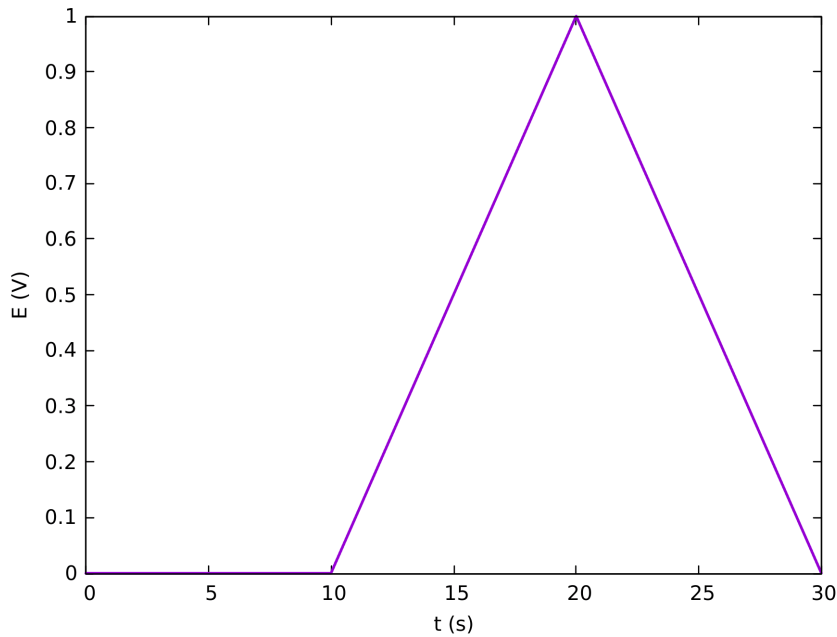
$$\frac{dV}{dt} = \frac{I}{C} \quad (1.12)$$

Οι αντίστοιχες σχέσεις θα ισχύουν όταν το ρεύμα είναι αρνητικό.

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

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

1.3. Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών



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

στροφή της φοράς του ρεύματος παρατηρείται και πάλι μία απότομη μείωση της τάσης λόγω της ύπαρξης της αντίστασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που ακολουθείται από μία γραμμική μείωση της τάσης κατά την εκφόρτιση.

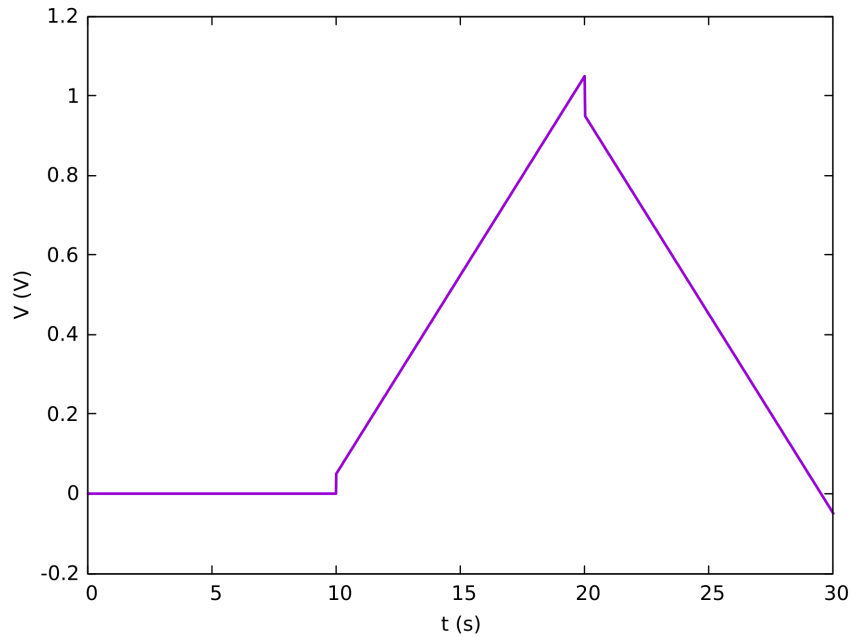
Η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή από το χρόνο, υπό συνθήκες γαλβανοστατικής φόρτισης σαν κι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 1.5, επιτρέπει τον υπολογισμό όλων των βασικών μεγεθών που χαρακτηρίζουν το σύστημα. Από την απότομη μεταβολή της τάσης ΔE_u , τις χρονικές στιγμές nt_R μπορεί να υπολογισθεί η ωμική αντίσταση του συστήματος,

$$R = \frac{\Delta E_u}{I} \quad (1.13)$$

ενώ, από την κλίση της γραμμικής απόκρισης προκύπτει η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου,

$$C = \frac{I}{dV/dt} \quad (1.14)$$

Προφανώς, η παραπάνω μεθοδολογία ισχύει εφόσον το ηλεκτρόδιο φέρεται ως ιδανικός πυκνωτής. Η γραμμικότητα της εξάρτησης της τάσης ως προς τον χρόνο κατά τη γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα κριτήριο ιδανικότητας.



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

1.3.2 Κυκλική βολταμετρία

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

$$V(t) = \begin{cases} V_I + vt & \text{αν } 0 \leq t < t_R \\ V_R - vt & \text{αν } t > t_R \end{cases} \quad (1.15)$$

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

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

$$V(t) = E(t) + I(t)R \quad (1.16)$$

όπου $E(t)$ η πτώση τάσης στα άκρα του ηλεκτροδίου που λειτουργεί ως ιδανικός πυ-

1.3. Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών

κνωτής με χωρητικότητα C . Το ρεύμα $I(t)$ είναι αυτό που διαρρέει τόσο το ηλεκτρόδιο που λειτουργεί ως πυκνωτής όσο και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτροδίου αναφοράς, που λειτουργεί ως ωμικός αντιστάτης με αντίσταση R ,

$$I(t) = C \frac{dE}{dt} \quad (1.17)$$

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

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dE}{dt} + R \frac{dI}{dt} \quad (1.18)$$

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

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I - vC}{R} \quad (1.19)$$

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

$$I(t) = vC(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (1.20)$$

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

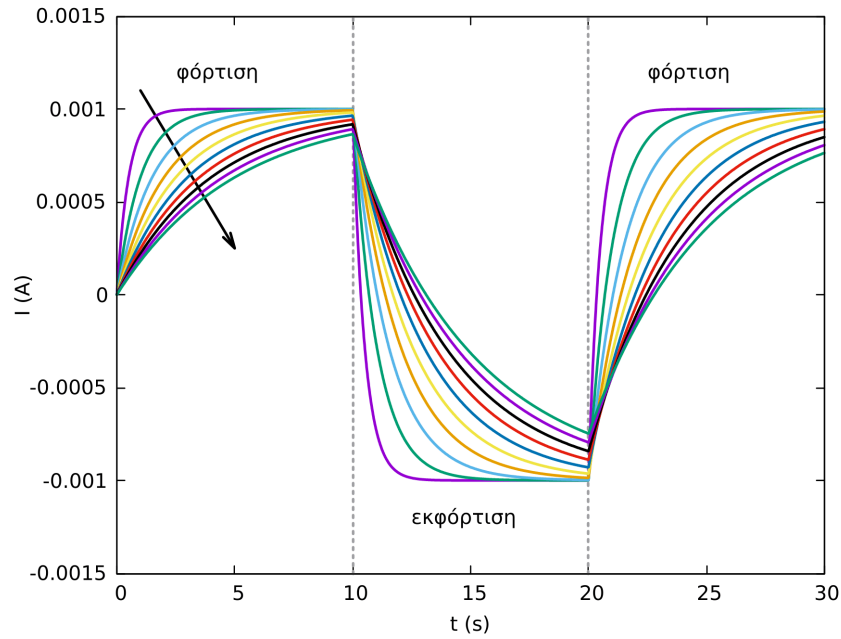
$$I(t) = (I_R + vC)e^{\frac{t_R}{RC}} e^{-\frac{t}{RC}} - vC \quad (1.21)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, για την φόρτιση κατά τον δεύτερο κύκλο, η αρχική συνθήκη είναι $I_1 = (I_R + vC)e^{\frac{t_R}{RC}} e^{-\frac{2t_R}{RC}} - vC$ και το ρεύμα φόρτισης θα είναι,

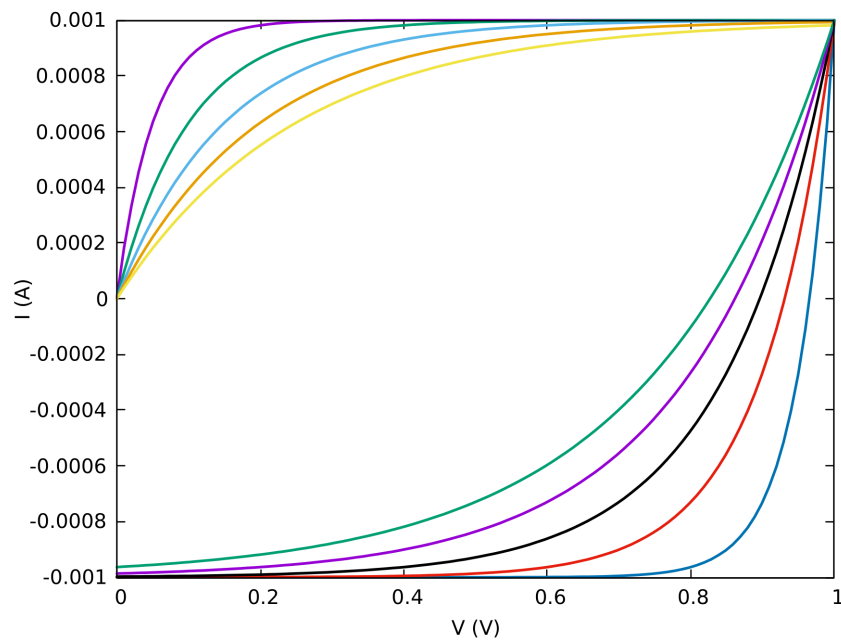
$$I(t) = (I_1 + vC)e^{\frac{2t_R}{RC}} e^{-\frac{t}{RC}} + vC \quad (1.22)$$

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

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



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



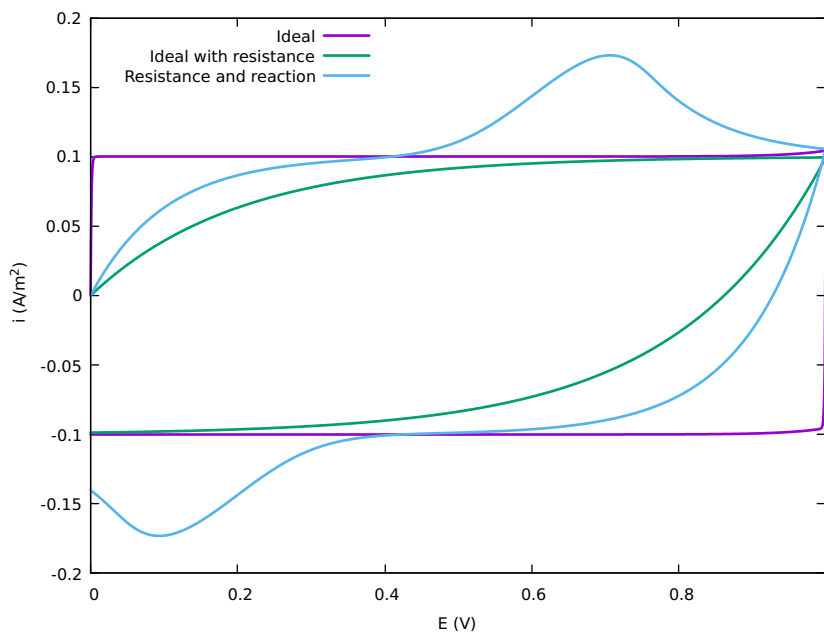
Σχήμα 1.7: Εξάρτηση του ρεύματος από το εφαρμοζόμενο δυναμικό κατά την κυκλική φόρτιση και εκφόρτιση. Χωρητικότητα ηλεκτροδίου $C = 0.01$ F, $v = 0.1$ V/s, και αντίσταση διαλύματος R από 50 έως 250 Ω με βήμα 50 Ω .

1.3. Μέθοδοι μελέτης υπερπυκνωτών

Συνεπώς, εφόσον παρατηρείται οριακό ρεύμα I_{lim} κατά την κυκλική φόρτιση και εκφόρτιση ενός ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή, η χωρητικότητα του μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση,

$$C = \frac{I_{lim}}{v} \quad (1.23)$$

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



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

ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

2.1 Εισαγωγή

Σκοπό του παρόντος Κεφαλαίου αποτελεί η μελέτη της σύνθεσης λεπτών στρωμάτων (φιλμ) οξειδίων του μαγγανίου σε μεταλλικά και ανθρακούχα υποστρώματα με σκοπό την αξιοποίησή τους ως θετικά ηλεκτρόδια (κάθοδοι) σε διατάξεις υπερπυκνωτών. Η ηλεκτροχημική απόθεση του επιθυμητού διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2) πραγματοποιήθηκε με καθοδική αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων (MnO_4^-) σε υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4). Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το πάχος των φιλμ, ενώ τα χωρητικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων θα προσδιορισθούν σε ακόλουθο Κεφάλαιο.

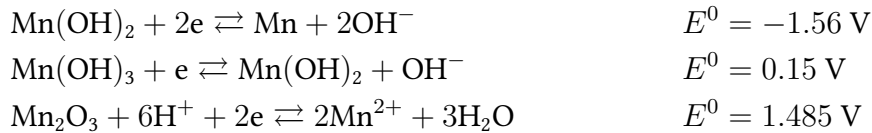
2.2 Ιδιότητες ενώσεων του Μαγγανίου

2.2.1 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μαγγανίου

Το μαγγάνιο, Mn, μπορεί να βρεθεί σε σταθερή κατάσταση σε πολλές οξειδωτικές βαθμίδες. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται και από την ποικιλία των πρότυπων ηλεκτροδιακών δυναμικών του μαγγανίου, που είναι τα εξής [6]:



Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



2.2.2 Δισθενές μαγγάνιο Mn(II)

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



και του οξυγόνου,

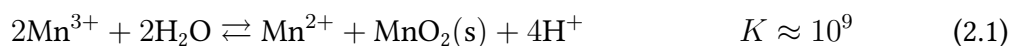


Σε αλκαλικά διαλύματα όμως, σχηματίζεται το υδροξείδιο του Mn(II), με σχετικά αρνητικό ηλεκτροδιακό δυναμικό, το οποίο μπορεί να οξειδωθεί προς Mn(OH)₃, ακόμα και από το οξυγόνο [7].

2.2.3 Τρισθενές μαγγάνιο Mn(III)

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

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



Η παραπάνω αντίδραση επιβραδύνεται σε περίσσεια Mn²⁺ και H⁺.

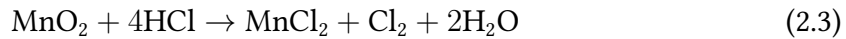
Τέλος, σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες υδρογονοκατιόντων, τα ιόντα του τρισθενούς μαγγανίου υδρολύονται,



2.2. Ιδιότητες ενώσεων του Μαγγανίου

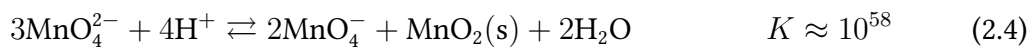
2.2.4 Τετρασθενές μαγγάνιο Mn(IV)

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

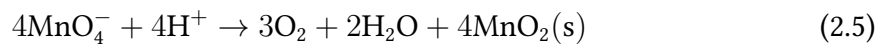


2.2.5 Εξασθενές Mn(VI) και επτασθενές Mn(VII) μαγγάνιο

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



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



ενώ, ουδέτερα και βασικά διαλύματα είναι σταθερά.

Τα υπερμαγγανικά ανιόντα ανάγονται προς δισθενές μαγγάνιο,



ενώ παράλληλα, ισχύει και η παρακάτω ισορροπία,



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



Η πρότυπη μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης αυτής είναι,

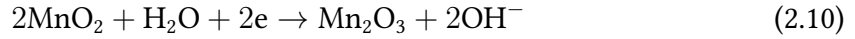
$$\Delta G^0 = -2 \times n_1 F E_1^0 - (-5 \times n_2 F E_2^0) = -273095 \text{ J/mol} \quad (2.9)$$

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

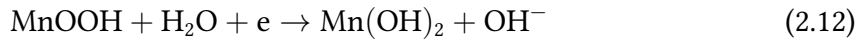
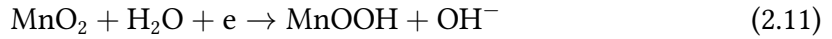
Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

2.2.6 Ηλεκτρόδιο διοξειδίου του μαγγανίου σε μπαταρίες και υπερπυκνωτές

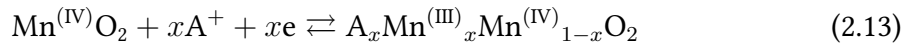
Το MnO_2 χρησιμοποιείται παραδοσιακά ως θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) σε μπαταρίες 1ου είδους, αλλά και ως επαναφορτιζόμενο ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες 2ου είδους (επαναφορτιζόμενες). Η επαναφορτιζόμενη αλκαλική μπαταρία MnO_2/Zn αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του μαγγανίου και ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου. Κατά την εκφόρτιση, το ηλεκτρόδιο MnO_2 λειτουργεί ως θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), σύμφωνα με την αντίδραση [8],



ενώ κατά την φόρτιση, συμβαίνει ίδια αντίδραση με αντίθετη φορά. Το ηλεκτρόδιο αποτελείται συνήθως από το οξείδιο και αγωγίμο γραφίτη ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα του. Η παραπάνω αντίδραση συχνά γράφεται ως εξής [9],



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

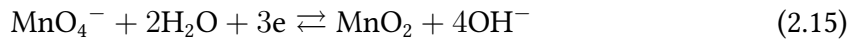


η οποία, στην απλούστερη μορφή όπου το ιόν παρεμβολής είναι το υδρογονοκατιόν και $x = 1$,



2.2.7 Ηλεκτροχημική σύνθεση διοξειδίου του μαγγανίου

Μία από τις ηλεκτροχημικές μεθόδους σύνθεσης του διοξειδίου του μαγγανίου είναι η καθοδική απόθεση. Η συνολική αντίδραση απόθεσης μπορεί να γραφεί ως εξής [10],

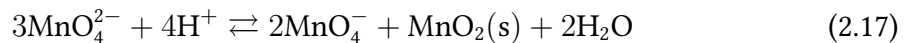


που όπως έχει παρατηρηθεί, παρουσιάζει πρότυπο δυναμικό 0.595 V. Η αντίδραση αυτή είναι τριών ηλεκτρονίων και πολύ πιθανόν να μην γίνεται σε ένα στάδιο.

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



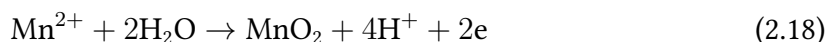
με πρότυπο δυναμικό 0.558 V. Όπως έχει αναφερθεί, τα μαγγανικά ανιόντα δίνουν αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής με $K \approx 10^{58}$,



2.3. Πειραματική διάταξη και συνθήκες απόθεσης

που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό στερεού MnO_2 και αναδημιουργία υπερμαγγανικών ανιόντων. Βάσει αυτού του σεναρίου έχουν προταθεί πιο πολύπλοκοι μηχανισμοί [11].

Το διοξείδιο του μαγγανίου μπορεί να σχηματισθεί και ανοδικά [12], [13]. Η προτεινόμενη αντίδραση οξειδωσης είναι,



2.3 Πειραματική διάταξη και συνθήκες απόθεσης

Για την μελέτη της ηλεκτροχημικής σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε μεταλλικό υπόστρωμα, χρησιμοποιήθηκε διάταξη τριών ηλεκτροδίων, με ηλεκτρόδιο εργασίας ανοξειδωτού χάλυβα ορθογώνιας επιφάνειας 0.1 cm^2 ($0.2 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$) εγκιβωτισμένο σε ρητίνη στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η απόθεση.

Για την μελέτη σύνθεσης σε ανθρακούχο υπόστρωμα, χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη με ηλεκτρόδιο εργασίας συγκεντρωμένων ανθρακονημάτων ύψους 3 cm .

Σε κάθε περίπτωση, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Hg_2Cl_2) σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου χλωριούχου καλίου και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο μία ράβδος γραφίτη. Το διάλυμα σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου συνίσταται από αραιό υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου συγκέντρωσης 0.02 M , ώστε να εξασφαλισθεί η δημιουργία λεπτής και ομοιόμορφα κατανεμημένης επιφάνειας οξειδίων [10], [14] και αλκαλικού pH 11.5 προσαρμοσμένου με καυστικό νάτριο (NaOH), για την σταθεροποίηση του φιλμ [15].

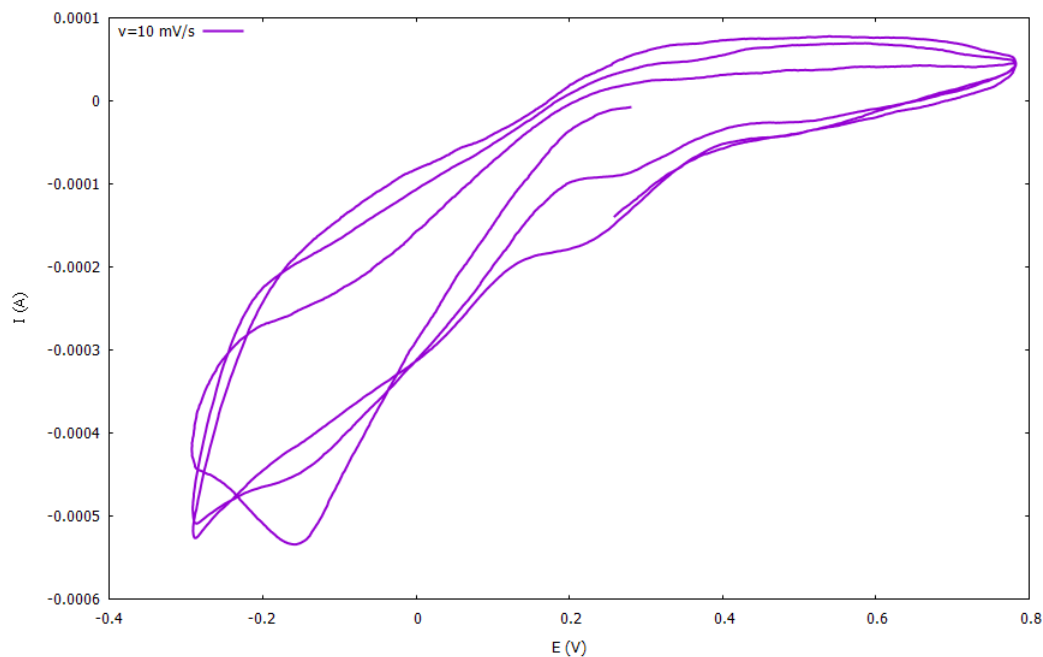
Η σύνθεση έγινε με χρήση ποτενσιοστάτη PAR 263A, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με υπολογιστή μέσω ενός μετατροπέα DAQ Advantech USB-4704-AE.

2.4 Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια χάλυβα

2.4.1 Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μαγγανίου με κυκλική βολταμετρία

Η καθοδική αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων στην επιφάνεια του χάλυβα πραγματοποιήθηκε με την γαλβανοστατική μέθοδο η οποία συνεπάγεται επιβολή σταθερού ρεύματος στο ηλεκτρόδιο [12]. Για τον προσδιορισμό των αναγωγικών ρευμάτων που αποδίδουν το επιθυμητό διοξείδιο του μαγγανίου MnO_2 , πραγματοποιήθηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα του ηλεκτροδίου εγκιβωτισμένου χάλυβα στο προαναφερόμενο υδατικό διάλυμα KMnO_4 για τρεις συνεχείς κύκλους οξειδοαναγωγής σε εύρος δυναμικών από -0.3 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s .

Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 2.1: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου ανοξειδωτού χάλυβα σε υδατικό διάλυμα 0.02 M KMnO_4 και pH 11.5 για εύρος δυναμικού από -0.3 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

Κατά τον πρώτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, ξεκινώντας από δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος 0.31 V, παρατηρείται μία αναγωγική κορυφή για δυναμικό -0.17 V από την οποία δε μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για το ποιο οξειδίο του μαγγανίου παράγεται. Δεν παρατηρείται καμία οξειδωτική κορυφή κατά την διάρκεια του κύκλου.

Κατά τον δεύτερο κύκλο σάρωσης δυναμικού, παρατηρείται μία μικρή πλατιά αναγωγική κορυφή (shoulder) σε φάσμα δυναμικών από 0.4 V έως 0.2 V, η οποία μπορεί να αντιπροσωπεύει την αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων στην τετρασθενή τους μορφή. Στην συνέχεια, ακολουθεί η αρκετά μεγαλύτερη αναγωγική κορυφή του πρώτου κύκλου σάρωσης, η οποία έχει πάρει την μορφή μικρής πλατιάς κορυφής που αντιστοιχεί σε εύρος δυναμικών μεταξύ -0.22 V και -0.1 V και κατά την οποία μπορεί να ανάγονται προς τις υπόλοιπες χημικές ενώσεις του μαγγανίου τα υπερμαγγανικά ανιόντα αλλά και τα τετρασθενή κατιόντα Mn^{4+} . Για το εύρος δυναμικών από 0.3 V έως 0.8 V παρατηρούνται μεγαλύτερες, κατά απόλυτη τιμή, τιμές ρευμάτων οι οποίες συνδυαστικά με την γενική μορφή του βολταμμογραφήματος, πιθανώς να παραπέμπουν στην ανάπτυξη χωρητικών ιδιοτήτων.

Κατά τον τρίτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, η πρώτη αναγωγική πλατιά κορυφή παρουσιάζει μετατόπιση στο εύρος δυναμικών από 0.16 V έως 0.36 V και αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα κατά απόλυτη τιμή αναγωγικά ρεύματα. Αυτή η αύξηση ρυθμού σύνθεσης οφείλεται στην παραγωγή των οξειδίων πάνω στο στρώμα του πρώτου κύκλου απόθεσης και όχι στην καθαρή επιφάνεια χάλυβα. Έτσι επιβεβαιώνεται περαιτέρω η αντιστοι-

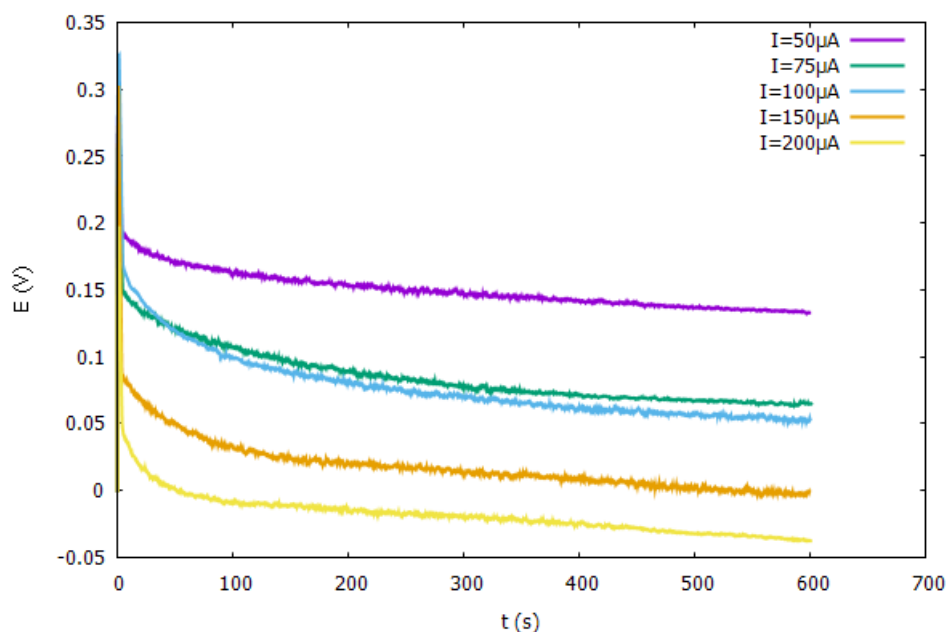
2.4. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια χάλυβα

χία της συγκεκριμένης αναγωγικής κορυφής με την παραγωγή του επιθυμητού MnO_2 . Η δεύτερη αναγωγική πλατιά κορυφή δεν εμφανίζεται στον συγκεκριμένο κύκλο σάρωσης γεγονός που υποδηλώνει την λήξη της απόθεσης των αντίστοιχων οξειδίων στην επιφάνεια του χάλυβα. Για το εύρος δυναμικών από 0.3 V έως 0.8 V παρατηρείται περαιτέρω αύξηση των ρευμάτων, επιβεβαιώνοντας την χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι κατάλληλες τιμές αναγωγικών ρευμάτων για την γαλβανοστατική απόθεση του διοξειδίου του μαγγανίου σε καθαρή επιφάνεια χάλυβα είναι από -50 έως -100 μA . Παρ'όλα αυτά, είναι απαραίτητο να μελετηθούν και οι εφαρμογές μεγαλύτερων κατά απόλυτη τιμή ρευμάτων σε περίπτωση που δεν έχουν γίνει σωστές αντιστοιχίες αναγωγικών κορυφών και οξειδίων. Επιπλέον, επιβεβαιώνεται η χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου σε διάστημα θετικών δυναμικών όπως προβλεπόταν και από την βιβλιογραφία [12].

2.4.2 Γαλβανοστατική Μελέτη

Η γαλβανοστατική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου με καθοδική αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων μελετήθηκε με την επιβολή πέντε σταθερών αναγωγικών ρευμάτων: -50, -75, -100, -150 και -200 μA στο ηλεκτρόδιο χάλυβα με χρόνο απόθεσης 10 min. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόδια μελετήθηκαν μετά από ολονύχτια ξήρανση (βλ. Σχ. 2.2).



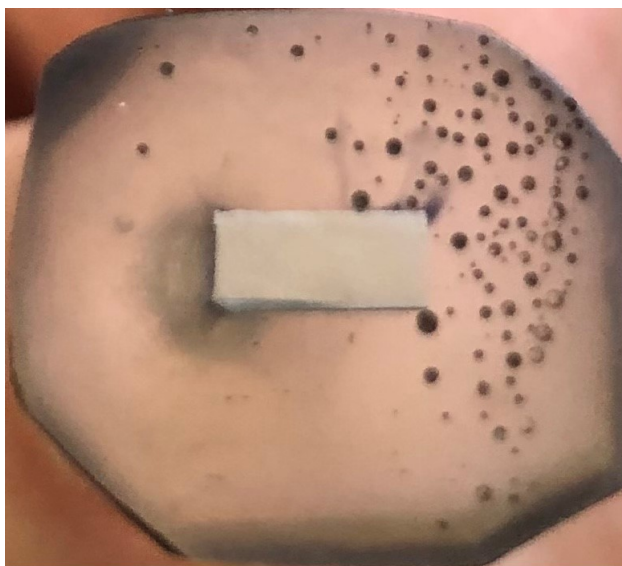
Σχήμα 2.2: Καμπύλες γαλβανοστατικών συνθέσεων διοξειδίου του μαγγανίου με αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων, συγκέντρωσης 0.02 M και pH 11.5, σε επιφάνεια χάλυβα εμβαδού 0.1 cm^2 , για σταθερά αναγωγικά ρεύματα -50, -75, -100, -150 και -200 μA .

Στις χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες του Σχ. 2.2, διακρίνεται η ύπαρξη ενός μόνο

Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

σταδίου σύνθεσης οξειδίων του μαγγανίου, ενώ η απουσία περαιτέρω πτώσης δυναμικού συνεπάγεται ημιτελή απόθεση. Παράλληλα, με την εφαρμογή αρνητικότερων ρευμάτων παρουσιάζεται και η προβλεπόμενη πτώση δυναμικού σύνθεσης.

Κατά την γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή -50 και -75 μA , παράχθηκε λεπτό φιλμ οξειδίων του μαγγανίου πράσινου και ανοιχτού καφέ χρώματος, υψηλής σταθερότητας και ομοιόμορφης κατανομής. Αν και το χρώμα της επίστρωσης θα μπορούσε να παραπέμψει στην παραγωγή του μονοξειδίου του μαγγανίου (MnO) που παρουσιάζει πράσινους κρυστάλλους [16], από τις χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες των προαναφερόμενων ρευμάτων κρίνεται αδύνατη η αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων στην δισθενή τους μορφή, δίχως την παρατήρηση παραγωγής των οξειδίων μεγαλύτερων οξειδωτικών βαθμίδων. Επομένως, εξάγεται το συμπέρασμα πως το πράσινο χρώμα του φιλμ συνιστά απόρροια της υψηλής λεπτότητας του σε συνδυασμό με την ανάκλαση του φωτός (βλ. Σχ. 2.3 και 2.4).



Σχήμα 2.3: Καθαρή επιφάνεια ηλεκτροδίου χάλυβα.

Κατά την γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή -100 μA , παράχθηκε λεπτό φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σκούρου καφέ χρώματος, υψηλής σταθερότητας και ομοιόμορφης κατανομής. Το συγκεκριμένο χρώμα παραπέμπει στο επιθυμητό διοξείδιο του μαγγανίου, Σχ. 2.5.

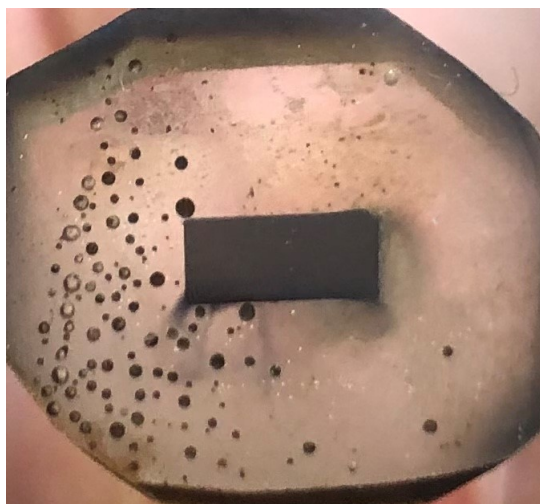
Κατά την γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή -150 μA , παράχθηκε φιλμ οξειδίων, μαύρου χρώματος και μεγαλύτερου πάχους συγκριτικά με αυτά των προηγούμενων ρευμάτων. Παρατηρήθηκε διαστρωμάτωση των οξειδίων που οδήγησε σε ανομοιόμορφη κατανομή και αμφίβολη σταθερότητα. Τα χαρακτηριστικά της επίστρωσής πιθανόν να οφείλονται σε πολύ υψηλό ρυθμό απόθεσης, όπως προβλεπόταν και από το κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχ. 2.1.

Κατά την γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή -200 μA , παράχθηκε εξαιρετικά αστα-

2.4. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια χάλυβα



Σχήμα 2.4: Φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια χάλυβα με γαλβανοστατική απόθεση αναγωγικού ρεύματος $-50 \mu\text{A}$.



Σχήμα 2.5: Φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια χάλυβα με γαλβανοστατική απόθεση αναγωγικού ρεύματος $-100 \mu\text{A}$.

θές φιλμ οξειδίων, μαύρου χρώματος, το οποίο αποκολλήθηκε με ευκολία από την επιφάνεια του χάλυβα πριν την μελέτη χωρητικών ιδιοτήτων. Η συγκεκριμένη αστάθεια μπορεί να οφείλεται στο μεγάλο πάχος του φιλμ οξειδίων που επέφερε την αυτό-κατάρρευσή του ή στην παραγωγή ενός νέου οξειδίου που δεν προσκολλάται στον χάλυβα, δεδομένου ότι το εφαρμοζόμενο ρεύμα φέρει σημαντική απόκλιση από τα ρεύματα της αναγωγικής κορυφής παραγωγής MnO_2 του Σχ. 2.1.

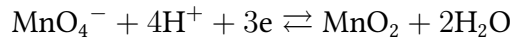
Λόγω των παραπάνω παρατηρήσεων, για την συνέχεια της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν μονάχα τα ηλεκτρόδια οξειδίων από γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή ρευμάτων: -50 , -75 , -100 και $-150 \mu\text{A}$.

Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

Οι παραπάνω γαλβανοστατικές αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν με την ίδια διάταξη ηλεκτροδίων σε διάλυμα KMnO_4 συγκέντρωσης 0.02 M μη προσαρμοσμένου pH 6.9. Αν και τα φιλμ παρουσίασαν παρόμοιες μορφές με τις προαναφερόμενες για κάθε περίπτωση σταθερού ρεύματος ακριβώς μετά την σύνθεσή τους, ύστερα από την ολονύχτια τους ξήρανση αποκολλήθηκαν από την επιφάνεια χάλυβα επαληθεύοντας την αστάθεια που όριζε η βιβλιογραφία [9], [15].

2.4.3 Υπολογισμός μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μαγγανίου

Για τον υπολογισμό της μάζας του παραγόμενου διοξειδίου του μαγγανίου, αρχικά εφαρμόζεται ο νόμος του Faraday με υπόθεση 100% απόδοσης και ολοκληρωτικής παραγωγής MnO_2 για την αντίδραση,



δηλαδή,

$$\Delta m_{\text{MnO}_2} = - \frac{\nu_{\text{MnO}_2} M r_{\text{MnO}_2} I t}{n F} \quad (2.19)$$

όπου, $M r_{\text{MnO}_2} = 86.94 \text{ g/mol}$ το μοριακό βάρος του διοξειδίου του μαγγανίου, το εφαρμοζόμενο ρεύμα σύνθεσης, t ο χρόνος απόθεσης, $F = 96500 \text{ C/mol}$ η σταθερά του Faraday, $\nu_{\text{MnO}_2} = 1$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής του οξειδίου στην αντίδραση και $n = 3$ το πλήθος των ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα στην αντίδραση.

Στην συνέχεια, γνωρίζοντας την πυκνότητα του διοξειδίου του μαγγανίου $= 5.026 \text{ g/cm}^3$ και την επιφάνεια χάλυβα, υπολογίζεται το πάχος του φιλμ MnO_2 :

$$d = \frac{m_{\text{MnO}_2}}{A \rho} \quad (2.20)$$

Το σύστημα εξισώσεων επιλύεται ενδεικτικά για την τιμή αναγωγικού ρεύματος - 50 μA και τα συνολικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πιν. 2.1.

$$m_{\text{MnO}_2} = \frac{86.94[\text{g/mol}] \cdot 0.05[\text{mA}] \cdot 600[\text{s}]}{96500[\text{C/mol}] \cdot 3} = 0.009 \text{ mg}$$

συνεπώς

$$d = \frac{0.009[\text{mg}]}{0.1[\text{cm}^2] \cdot 5.026[\text{g/cm}^3]} = 0.018 \mu\text{m}$$

2.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων

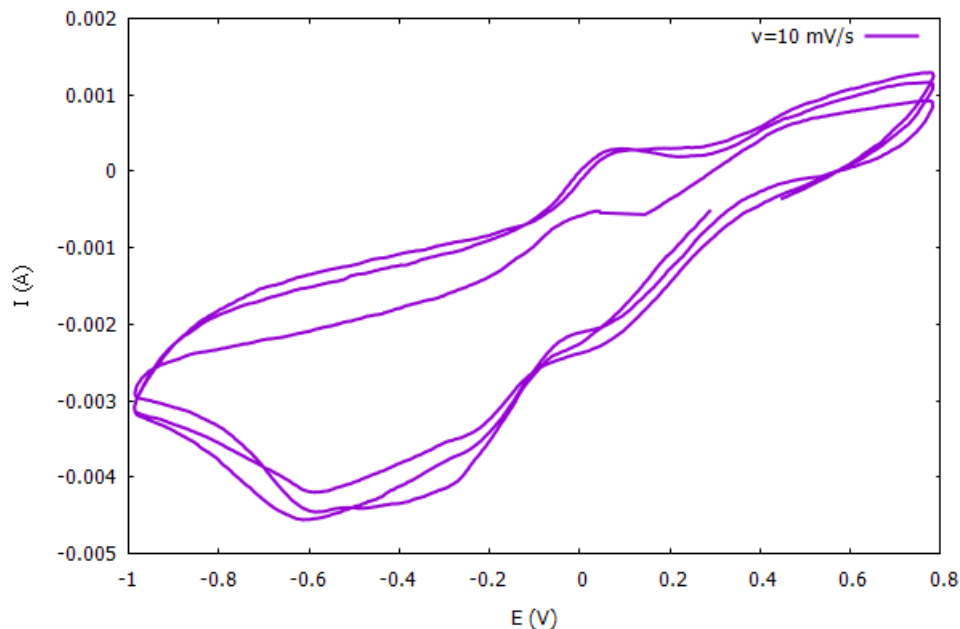
Πίνακας 2.1: Τιμές μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε υπόστρωμα χάλυβα από γαλβανοστατικές συνθέσεις διαφορετικών αναγωγικών ρευμάτων.

I (mA)	t (s)	m (mg)	d (μm)
-0.050	600	0.009	0.018
-0.075	600	0.014	0.027
-0.100	600	0.018	0.036
-0.150	600	0.027	0.054

2.5 Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων

2.5.1 Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μαγγανίου με κυκλική βολταμετρία

Σε πλήρη αντιστοιχία με την πειραματική μελέτη του υποστρώματος χάλυβα, για τον προσδιορισμό των αναγωγικών ρευμάτων που θα χρησιμοποιηθούν κατά την γαλβανοστατική απόθεση MnO_2 στην επιφάνεια ανθρακονημάτων, πραγματοποιήθηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα του ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων στο υδατικό διάλυμα KMnO_4 για τρεις συνεχείς οξειδοαναγωγικούς κύκλους σε διάστημα δυναμικών από -1 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.



Σχήμα 2.6: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων σε υδατικό διάλυμα KMnO_4 0.02 M και pH 11.5 για διάστημα δυναμικών από -1 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

Κατά τον πρώτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, ξεκινώντας από δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος 0.33 V, παρατηρείται μία μικρή πλατιά αναγωγική κορυφή (shoulder) σε εύρος δυναμικών από -0.1 V έως 0.1 V, η οποία μπορεί να αντιπροσωπεύει την αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων στην τετρασθενή τους μορφή. Στην συνέχεια, παρατηρείται μία κορυφή μεγάλου πλάτους, το οποίο φαίνεται να απαρτίζεται από δύο αναγωγικές κορυφές σε δυναμικά -0.23 V και 0.6 V. Οι συγκεκριμένες κορυφές πιθανόν να αποτελούν την αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων και των τετρασθενών κατιόντων του μαγγανίου στην τρισθενή και δισθενή τους μορφή. Επιπλέον, παρουσιάζεται μία οξειδωτική κορυφή για δυναμικό 0.1 V η οποία είτε αντιπροσωπεύει την αντιστρεπτή οξείδωση του οξειδίου που παράγεται κατά την πρώτη αναγωγική κορυφή είτε την αναντίστρεπτη οξείδωση των οξειδίων που παράγονται στα αρνητικότερα δυναμικά. Στο εύρος δυναμικών από 0.3 V έως 0.8 V, η μορφή του γραφήματος παραπέμπει στην ανάπτυξη χωρητικών ιδιοτήτων.

Κατά τον δεύτερο κύκλο σάρωσης δυναμικού, φαίνονται πολύ μικρές μετατοπίσεις των αναγωγικών κορυφών από άποψη δυναμικών, οι οποίες ωστόσο παρουσιάζουν αντιστοιχίες με μεγαλύτερα κατά απόλυτη τιμή αναγωγικά ρεύματα. Αυτή η αύξηση ρυθμού σύνθεσης οφείλεται στην παραγωγή των οξειδίων πάνω στο στρώμα του πρώτου κύκλου απόθεσης και όχι στην καθαρή επιφάνεια ανθρακονημάτων. Η οξειδωτική κορυφή παρουσιάζεται, επίσης, για μεγαλύτερα ρεύματα λόγω του ίδιου φαινομένου. Η μορφή του γραφήματος στο εύρος δυναμικών από 0.3 V έως 0.8 V παρουσιάζει περιστροφική μετατόπιση η οποία οφείλεται σε αύξηση της αντίστασης και επιβεβαιώνει την επιστροφή των ανθρακονημάτων με τα οξείδια του μαγγανίου.

Κατά τον τρίτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, οι αναγωγικές και οξειδωτικές κορυφές φαίνεται να παρουσιάζουν αντιστοιχία με ελάχιστα μεγαλύτερα κατά απόλυτη τιμή ρεύματα δίχως κάποια μετατόπιση δυναμικού. Στο εύρος δυναμικών από 0.3 V έως 0.8 V, η μορφή του γραφήματος έχει ακόμα μεγαλύτερη περιστροφική μετατόπιση, επιβεβαιώνοντας περαιτέρω την απόθεση των οξειδίων.

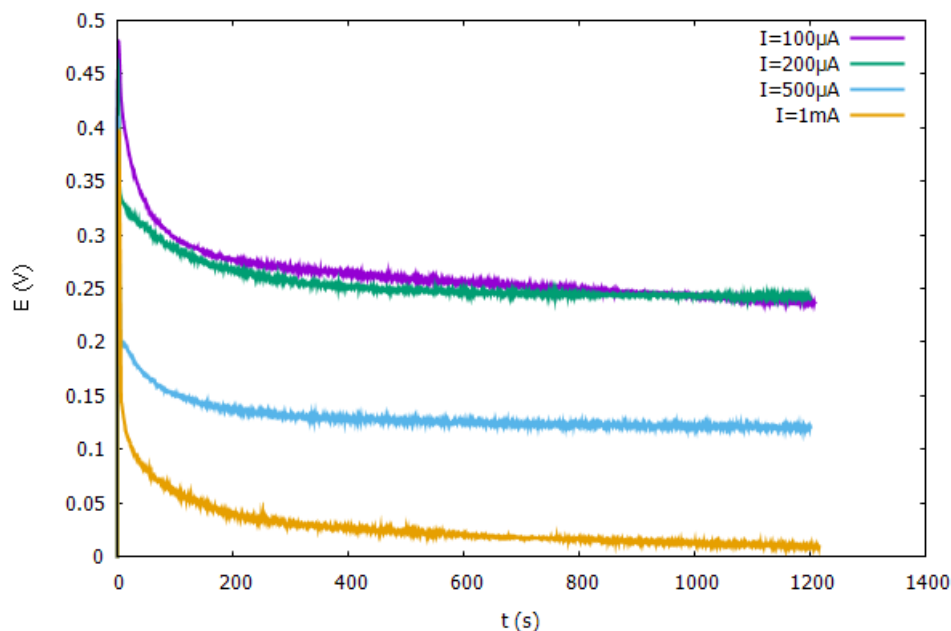
Από τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι κατάλληλες τιμές αναγωγικών ρευμάτων για την γαλβανοστατική απόθεση του διοξειδίου του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων είναι από -0.1 έως -2 mA.

2.5.2 Γαλβανοστατική Μελέτη

Η γαλβανοστατική σύνθεση των οξειδίων του μαγγανίου με καθοδική αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων μελετήθηκε με την επιβολή επτά τιμών σταθερών αναγωγικών ρευμάτων : -100, -200, -500, -1000, -1500, -2000 και -2500 μA στο ηλεκτρόδιο ανθρακονημάτων για χρόνο απόθεσης 20 min. Πραγματοποιήθηκε υπόθεση αμελητέας επικάλυψης λόγω φαινομένων τριχοειδούς αναρρίχησης και στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια μελετήθηκαν μετά από ολονύχτια ξήρανση (βλ. Σχ. 2.7 και 2.8).

Στις χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες του Σχ. 2.7 για επιβολή ρευμάτων -100, -200,

2.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων



Σχήμα 2.7: Καμπύλες γαλβανοστατικών συνθέσεων διοξειδίου του μαγγανίου με αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων, συγκέντρωσης 0.02 M και pH 11.5, σε επιφάνεια ανθρακονημάτων, για σταθερές τιμές αναγωγικών ρευμάτων -100, -200, -500, -1000 μA .

-500 και -1000 μA διακρίνεται η ύπαρξη ενός μονάχα σταδίου σύνθεσης οξειδίων του μαγγανίου, ενώ η απουσία περαιτέρω πτώσης δυναμικού συνεπάγεται ημιτελή απόθεση.

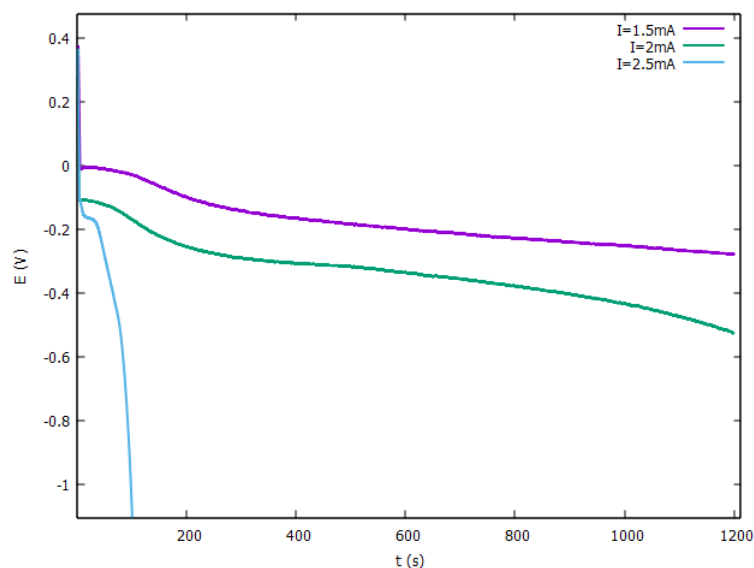
Στις καμπύλες του Σχ. 2.8 που αντιστοιχούν στα ρεύματα -1500 και -2000 μA παρατηρείται η ύπαρξη ενός πρώτου ταχέως σταδίου σύνθεσης που αντιστοιχεί στην αναγωγή των υπερμαγγανικών ανιόντων στην τετρασθενή τους μορφή, το οποίο ακολουθείται από ένα δεύτερο βραδύ στάδιο, κατά το οποίο η χρονοποτενσιομετρική καμπύλη συνεχώς φθίνει, το οποίο αντιπροσωπεύει την συνέχεια της προηγούμενης αναγωγής προς τις υπόλοιπες χημικές ενώσεις του μαγγανίου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο οφείλεται στην επιβολή πολύ υψηλών ρευμάτων και επιβεβαιώνεται από την κυκλική μελέτη του Υποκεφαλαίου 2.5.1.

Στην καμπύλη του Σχ. 2.8 που αντιστοιχεί σε ρεύμα -2500 μA παρατηρείται η ύπαρξη ενός πρώτου ταχέως σταδίου σύνθεσης που μπορεί να αντιστοιχεί στην παραγωγή διαφόρων οξειδίων, το οποίο ακολουθείται από μία μεγάλη πτώση δυναμικού που αντιστοιχεί ξεκάθαρα στην αναγωγή του νερού προς έκλυση υδρογόνου.

Λόγω των παραπάνω παρατηρήσεων, για την συνέχεια της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν μονάχα τα ηλεκτρόδια οξειδίων από γαλβανοστατική σύνθεση με επιβολή ρευμάτων: -100, -200, -500 και -1000 μA .

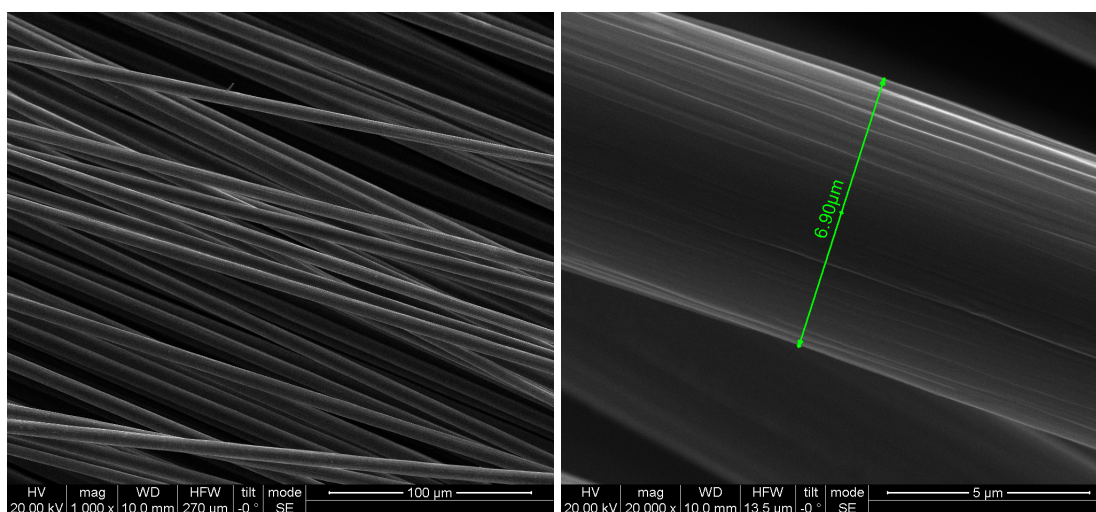
Λόγω του μαύρου χρώματος και της πολύ μικρής τάξης μεγέθους κάθε ανθρακονήματος, η οπτική εξακρίβωση της μορφής και του χρώματος κάθε παραγόμενου οξειδίου από

Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 2.8: Καμπύλες γαλβανοστατικών συνθέσεων διοξειδίου του μαγγανίου με αναγωγή υπερμαγγανικών ανιόντων, συγκέντρωσης 0.02 M και pH 11.5, σε επιφάνεια ανθρακονημάτων, για σταθερά αναγωγικά ρεύματα -1.5, -2 και -2.5 mA.

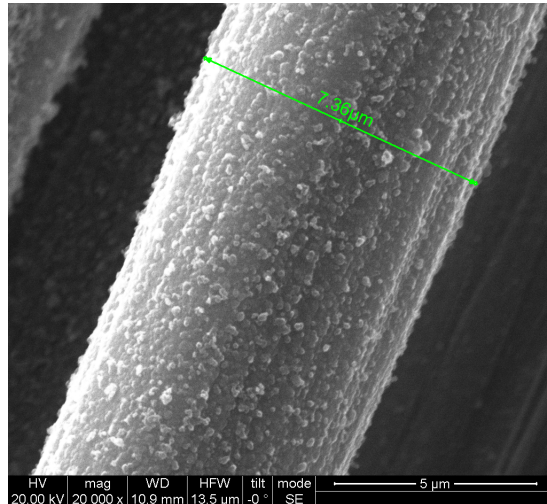
την εφαρμογή διαφορετικού ρεύματος ήταν αδύνατη. Ωστόσο, η συσσωμάτωση των ανθρακονημάτων σε συνδυασμό με οπτικές διαφοροποιήσεις κατά την ανάκλαση του φωτός, συγκριτικά με τα καθαρά ανθρακονήματα, επιβεβαιώνουν την επιφανειακή σύνθεση οξειδίων. Για την επαλήθευση της γαλβανοστατικής σύνθεσης, πραγματοποιήθηκε έλεγχος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) στα ηλεκτρόδια οξειδίων από την οποία προσδιορίστηκε και το πάχος των παραγόμενων φιλμ.



Σχήμα 2.9: Καθαρή επιφάνεια ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων (αριστερά) και διαστάσεις μεμονωμένου ανθρακονήματος (δεξιά).

2.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων

Στο Σχ. 2.9 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM ενός πλήθους καθαρών ανθρακονημάτων που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα (αριστερά) καθώς και ένα απομονωμένο ανθρακόνημα (δεξιά). Από τη φωτογραφία αυτή διαπιστώνεται ότι η διάμετρος ενός ανθρακονήματος είναι περίπου 6.9 μm .



Σχήμα 2.10: Φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με γαλβανοστατική απόθεση αναγωγικού ρεύματος -100 μA .

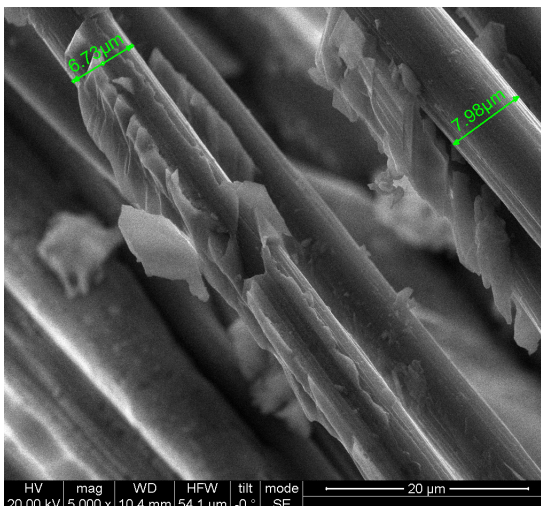
Στο Σχ. 2.10 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM μετά από γαλβανοστατική απόθεση οξειδίου του μαγγανίου με ρεύμα -100 μA . Παρατηρείται ότι το ανθρακόνημα είναι πλήρως καλυμένο και η διάμετρος του έχει καταστεί 7.36 μm . Παρατηρείται, δηλαδή, ο σχηματισμός ενός στρώματος πάχους 0.23 μm περίπου. Στην επιφάνεια του στρώματος παρατηρούνται συσσωματώματα σε μορφή κόκκων κι ως εκ τούτου η επιφάνεια του φιλμ αν και είναι ομοιόμορφη, δεν είναι λεία.

Στο Σχ. 2.11 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM μετά από γαλβανοστατική απόθεση οξειδίου του μαγγανίου με ρεύμα -200 μA . Παρατηρείται ότι τα ανθρακονήματα είναι πλήρως καλυμένα και ομοιόμορφα ή σχηματίζονται φολίδες από το σχηματιζόμενο οξείδιο. Η διάμετρος των ανθρακονημάτων έχει καταστεί 7.98 μm και συνεπώς το πάχος του στρώματος 0.54 μm .

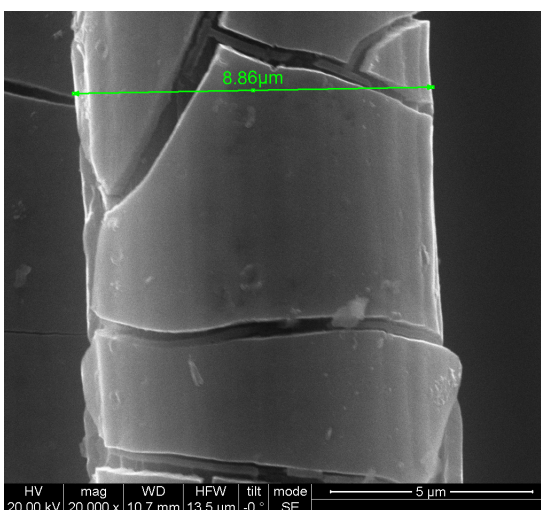
Στο Σχ. 2.12 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM μετά από γαλβανοστατική απόθεση οξειδίου του μαγγανίου με ρεύμα -500 μA . Παρατηρείται ότι τα ανθρακονήματα είναι πλήρως καλυμένα και ομοιόμορφα, αν και διαπιστώνεται θραύση του στρώματος. Η διάμετρος των ανθρακονημάτων έχει καταστεί 8.84 μm , δηλαδή το πάχος του φιλμ είναι περίπου 0.98 μm .

Τέλος, στο Σχ. 2.13 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM μετά από γαλβανοστατική απόθεση οξειδίου του μαγγανίου με ρεύμα -1 mA. Παρατηρείται ότι τα ανθρακονήματα είναι πλήρως καλυμένα και ομοιόμορφα, αν και διαπιστώνονται ρηγματώσεις του στρώματος. Η διάμετρος των ανθρακονημάτων έχει καταστεί 9.89 μm , δηλαδή το πάχος του φιλμ

Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 2.11: Φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με γαλβανοστατική απόθεση αναγωγικού ρεύματος -200 μA .

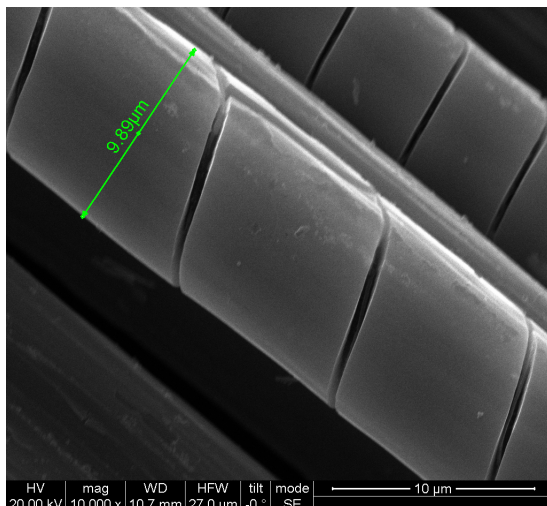


Σχήμα 2.12: Φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με γαλβανοστατική απόθεση αναγωγικού ρεύματος -500 μA .

είναι περίπου 1.495 μm .

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες, πραγματοποιήθηκε ικανοποιητική επικάλυψη των ανθρακονημάτων με ομοιόμορφη απόθεση η οποία φαίνεται τόσο από την μετρούμενη αύξηση πάχους συγκριτικά με τα καθαρά ανθρακονήματα, όσο και από τις ρηγματώσεις κατά την μεταφορά των ηλεκτροδίων που φανερώνουν το ανθρακούχο υπόστρωμα. Όπως προβλεπόταν, με την επιβολή μεγαλύτερων αναγωγικών ρευμάτων συντέθηκαν πιο λεία φιλμ μεγαλύτερου πάχους.

2.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων



Σχήμα 2.13: Φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με γαλβανοστατική απόθεση αναγωγικού ρεύματος -1 mA.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική απόθεση στο ίδιο υπόστρωμα με επιβολή αναγωγικού ρεύματος -1 mA για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής 30 και 40 min με σκοπό τον έλεγχο της επίδρασης τους στις ιδιότητες του φιλμ κατά την μελέτη χωρητικών ιδιοτήτων.

Στη συνέχεια, με σκοπό την δημιουργία ηλεκτροδίου MnO_2 σε υπόστρωμα ανθρακονημάτων μεγαλύτερης επιφάνειας, κατασκευάστηκε ηλεκτρόδιο πεπλεγμένων ανθρακονημάτων ορθογώνιας επιφάνειας 2.25 cm^2 ($1.4 \text{ cm} \times 1.6 \text{ cm}$).

Χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη ηλεκτροδίων και το ίδιο διάλυμα σύνθεσης, πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική σύνθεση στο συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο με επιβολή αναγωγικού ρεύματος -4.5 mA για 20 min. Στο τέλος της ξήρανσης, το φιλμ οξειδίων φάνηκε εξαιρετικά ανομοιόμορφο, με το ανώτερο μέρος της επιφάνειας που ερχόταν σε επαφή με τον ποτενσιοστάτη να έχει επικαλυφθεί πλήρως και την υπόλοιπη εκτεθειμένη επιφάνεια να αποτελείται ολοκληρωτικά από καθαρά ανθρακονήματα (βλ. Σχ. 2.14). Η συγκεκριμένη ανομοιομορφία πραγματοποιήθηκε επειδή τα ανθρακονήματα του ηλεκτροδίου δεν είχαν την ίδια φορά και επαφή με τον ποτενσιοστάτη. Ως αποτέλεσμα, για την διεκπεραίωση της αναγωγικής δράσης, τα ηλεκτρόνια έπρεπε να μεταπηδούν μεταξύ των ομαδοποιημένων ανθρακονημάτων, οδηγώντας έτσι σε απροσδιόριστη κινητική απόθεση και ανομοιόμορφο σχηματισμό. Επίσης, η συσσώρευση οξειδίων στην άκρη του ηλεκτροδίου, που έφερε την άμεση επαφή, έδρασε μονωτικά επιβαρύνοντας ακόμα περισσότερο την σύνθεση. Λόγω αυτού, για την παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν μονάχα ομαδοποιημένα ανθρακονήματα ίδιας φοράς.

Κεφάλαιο 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 2.14: Γαλβανοστατική σύνθεση διοξειδίου του μαγγανίου με αναγωγή υπερμαγνητικών ανιόντων, συγκέντρωσης 0.02M και pH 11.5, σε μεγάλη επιφάνεια ανθρακονημάτων, για σταθερό αναγωγικό ρεύμα -4.5 mA.

2.5.3 Υπολογισμός μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μαγγανίου

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.19 του νόμου του Faraday με υπόθεση 100% απόδοσης και ολοκληρωτικής παραγωγής MnO_2 , υπολογίζεται η παραγόμενη μάζα του διοξειδίου του μαγγανίου για κάθε ρεύμα σύνθεσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον συγκεντρωτικό πίνακα 2.2 μαζί με το πάχος κάθε φιλμ για ένα μεμονωμένο ανθρακόνημα που προέκυψε από το SEM.

Πίνακας 2.2: Τιμές μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σε υπόστρωμα ανθρακονημάτων από γαλβανοστατικές συνθέσεις διαφορετικών αναγωγικών ρευμάτων.

I (mA)	t (s)	m (mg)	d (μ m)
-0.100	1200	0.036	0.230
-0.200	1200	0.072	0.540
-0.500	1200	0.180	0.980
-1.000	1200	0.360	1.495

ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

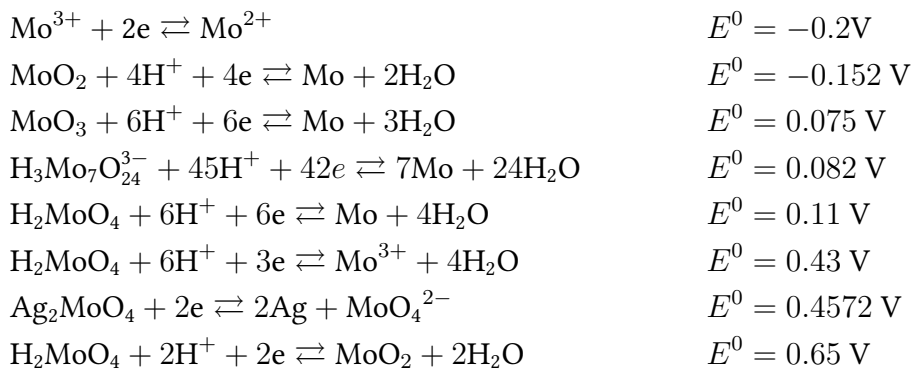
3.1 Εισαγωγή

Σκοπό του παρόντος Κεφαλαίου αποτελεί η μελέτη της σύνθεσης λεπτών φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου σε μεταλλικά και ανθρακούχα υποστρώματα με σκοπό την αξιοποίησή τους ως αρνητικά ηλεκτρόδια (άνοδοι) σε διατάξεις υπερπυκνωτών. Η ηλεκτροχημική απόθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου πραγματοποιήθηκε με καθοδική αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων (MoO_4^{2-}) σε διάλυμα μολυβδαινικού νατρίου (Na_2MoO_4). Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το πάχος των φιλμ οξειδίων, ενώ τα χωρητικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων θα προσδιορισθούν σε ακόλουθο Κεφάλαιο.

3.2 Ιδιότητες ενώσεων του Μολυβδαινίου

3.2.1 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά μολυβδαινίου

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



Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

3.2.2 Ιδιότητες ενώσεων του μολυβδαινίου

Λόγω των πολλών αριθμών οξείδωσης του μολυβδαινίου καθώς και της ποικιλίας της στερεοχημείας του, η χημεία του Mo είναι από τις πιο πολύπλοκες μεταξύ των στοιχείων μετάπτωσης [7].

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

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

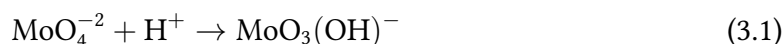
Το Mo_2O_5 (αριθμός οξείδωσης μολυβδαινίου +5) είναι ένα βιολετί στερεό, διαλυτό σε θερμά οξέα. Το υδρόξυ-οξείδιο $\text{MoO}(\text{OH})_3$ έχει καφέ χρώμα και μετατρέπεται σε Mo_2O_5 αν θερμανθεί.

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

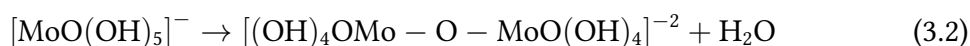
Τα μικτά οξείδια του μολυβδαινίου είναι διαφορετικά αν προκύψουν από σύντηξη ή από ήπια αναγωγή σε υδατικά διαλύματα. Στη δεύτερη περίπτωση προκύπτουν τα κυανά οξείδια του μολυβδαινίου. Η σύνθεση του γίνεται είτε με ήπια αναγωγή όξινων υδατικών διαλυμάτων των μολυβδαινικών ανιόντων MoO_4^{2-} είτε με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

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

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

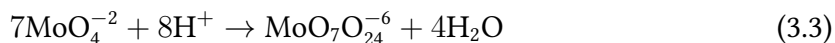


τα οποία ενυδατώνονται με δύο μόρια νερού σε $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$. Περεταίρω μείωση του pH έχει ως αποτέλεσμα,



3.3. Πειραματικός εξοπλισμός και συνθήκες απόθεσης

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



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

Οξείδια του μολυβδαινίου μπορούν να παρασκευαστούν ηλεκτροχημικά [17] είτε με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας [18] από διαλύματα μολυβδαινικών ανιόντων σε όξινο pH [19], γραμμική βολταμετρία σάρωσης από διαλύματα μολυβδαινικού αμμωνίου. Η επίδραση του pH στις χωρητικές ιδιότητες των οξειδίων του μολυβδαινίου έχει δειχθεί ότι είναι σημαντική [20] καθώς και το είδος του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα [21].

3.3 Πειραματικός εξοπλισμός και συνθήκες απόθεσης

Για την μελέτη της ηλεκτροχημικής σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου και στα μεταλλικά και στα ανθρακούχα υποστρώματα, χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη τριών ηλεκτροδίων με αυτή του Κεφαλαίου 2. Το διάλυμα σύνθεσης των οξειδίων συνιστάται από υδατικό διάλυμα μολυβδαινικού νατρίου διαφόρων συγκεντρώσεων, ώστε να εξασφαλισθεί η δημιουργία λεπτής και ομοιόμορφα κατανεμημένης επιφάνειας οξειδίων [22]. Το pH του διαλύματος προσαρμόστηκε σε διάφορες όξινες τιμές με χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4), με σκοπό την επίτευξη παραγωγής των κατάλληλων οξειδίων και την σταθεροποίηση του φιλμ [20], [22].

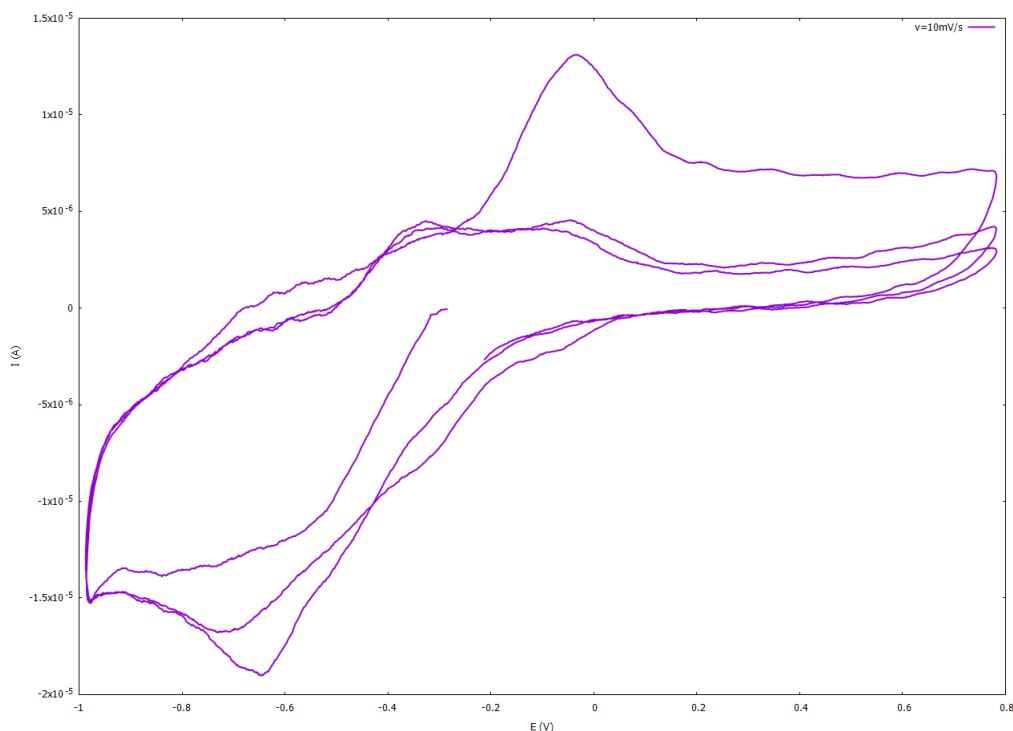
3.4 Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα

3.4.1 Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μολυβδαινίου με κυκλική βολταμετρία

Για την καθοδική αναγωγή των μολυβδαινικών ανιόντων επιλέχθηκε η ποτενσιοστατική μέθοδος καθώς ήταν επιθυμητή η αποφυγή παραγωγής οποιουδήποτε οξειδίου εκτός του διοξειδίου (MoO_2) και τριοξειδίου (MoO_3) του μολυβδαινίου που αποδεδειγμένα φέρουν χωρητικές ιδιότητες [23], [24]. Για την διαπίστωση των κατάλληλων δυναμικών σύνθεσης, πραγματοποιήθηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα του ηλεκτροδίου εγκιβωτισμένου χάλυβα στο προαναφερόμενο υδατικό διάλυμα Na_2MoO_4 , χωρίς προσαρμογή pH, για τρεις συνεχείς κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε διάστημα δυναμικών από -1 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

Κατά τον πρώτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, ξεκινώντας από δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος -0.28 V, παρουσιάζεται μία πλατιά αναγωγική κορυφή (shoulder πολύ μεγάλου εύρους) για διάστημα δυναμικών από -0.9 V έως -0.52 V, στο οποίο εμπεριέχονται

Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 3.1: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου ανοξειδωτού χάλυβα σε υδατικό διάλυμα Na_2MoO_4 0.04 M για διάστημα δυναμικών από -1 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

οι αναγωγές των μολυβδαινικών ανιόντων στα διάφορα χημικά είδη του μολυβδαινίου. Για αρνητικότερα δυναμικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση του νερού προς έκλυση υδρογόνου. Επιπλέον, παρουσιάζεται μία μεγάλη οξειδωτική κορυφή για δυναμικό -0.03 V η οποία αντιπροσωπεύει την οξείδωση ενός ή πολλαπλών προ-παραγόμενων οξειδίων, σε συνδυασμό με πολύ μικρές κορυφές στο διάστημα δυναμικού από -0.7 V έως -0.5 V που μπορεί, επίσης να μεταφράζεται ως σταδιακές οξειδωτικές δράσεις μικρού ρυθμού. Για το διάστημα δυναμικών από 0.2 V έως 0.8 V η μορφή της καμπύλης παραπέμπει στην ανάπτυξη χωρητικών ιδιοτήτων.

Κατά τον δεύτερο κύκλο σάρωσης δυναμικού, το αναγωγικό shoulder ξεκινάει να αποκτά την μορφή συμβατικής αναγωγικής κορυφής για δυναμικό -0.72 V. Αυτή η μετατροπή μπορεί να οφείλεται στην επικάλυψη του χάλυβα από το στρώμα οξειδίων του πρώτου κύκλου, πάνω στο οποίο η σύνθεση του συγκεκριμένου οξειδίου παράγεται με αρκετά μεγαλύτερο ρυθμό, δίχως αυτό να αποκλείει την παράλληλη δευτερεύουσα παραγωγή άλλων οξειδίων. Η μεγάλη οξειδωτική κορυφή παρουσιάζει τώρα την μορφή μίας πιο πλατιάς οξειδωτικής κορυφής που φαίνεται να απαρτίζεται από δύο μεμονωμένες οξειδωτικές κορυφές σε δυναμικά -0.38 V και -0.05 V. Η κορυφή του δεύτερου δυναμικού λογικά αντιπροσωπεύει την οξείδωση του πρώτου κύκλου η οποία τώρα πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό, ενώ η δεύτερη την οξείδωση του προαναφερόμενου χημικού είδους που παράχθηκε σε μεγαλύτερη ποσότητα στο αναγωγικό διάστημα του

3.4. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα

τωρινού κύκλου. Η μορφή της καμπύλης έπαψε να φανερώνει χωρητική συμπεριφορά γεγονός που μπορεί να σημαίνει πως κατά τον πρώτο κύκλο σάρωσης επικράτησε η παραγωγή MoO_3 ή MoO_2 , τα οποία οξειδώθηκαν ή ανάχθηκαν σε άλλες ενώσεις του μολυβδαινίου κατά την διάρκεια του δεύτερου κύκλου.

Κατά τον τρίτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, η αναγωγική κορυφή φαίνεται να αντιστοιχεί σε ακόμα μεγαλύτερο, κατά απόλυτη τιμή, αναγωγικό ρεύμα δηλώνοντας την παραγωγή του αντίστοιχου οξειδίου με ακόμα μεγαλύτερο ρυθμό. Οι οξειδωτικές κορυφές και η μορφή της καμπύλης παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά με αυτή του δεύτερου κύκλου.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις εξάγεται πως δεν μπορούν να προσδιορισθούν συγκεκριμένες τιμές δυναμικού για τις οποίες να πραγματοποιείται η σύνθεση των MoO_2 και MoO_3 . Επιπλέον, η απουσία οποιασδήποτε σύνθεσης πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα υποδηλώνει πως η απόθεση μπορεί να πραγματοποιείται με εξαιρετικά αργό ρυθμό ή πως τα παραγόμενα οξείδια παρουσιάζουν μεγάλη αστάθεια επιβεβαιώνοντας έτσι την ακαταλληλότητα της ποτενσιοδυναμικής μεθόδου στην παρούσα έρευνα. Λόγω αυτού, η ποτενσιοστατική απόθεση θα πρέπει να πραγματοποιηθεί με δοκιμή και σφάλμα εφαρμοζόμενων δυναμικών για επαρκές εύρος τιμών όξινων pH με σκοπό την σταθεροποίηση του φιλμ.

3.4.2 Ποτενσιοστατική Μελέτη

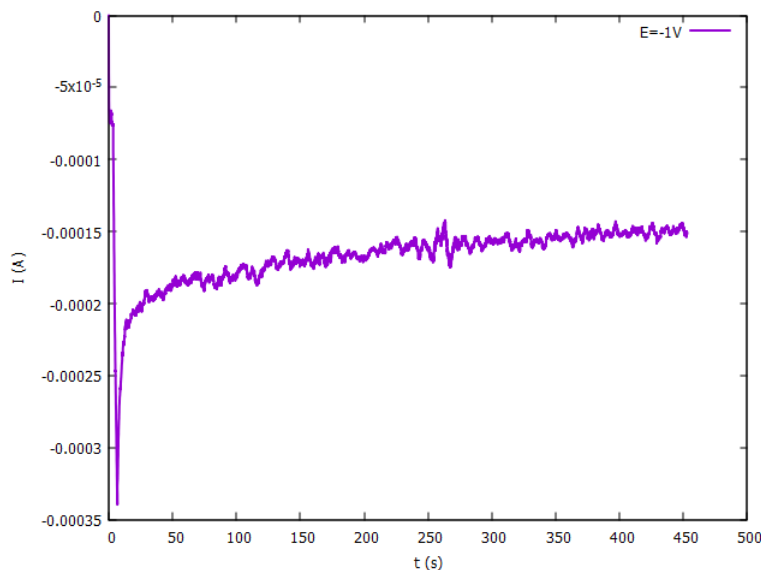
Η ποτενσιοστατική σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου με καθοδική αναγωγή των μολυβδαινικών ανιόντων μελετήθηκε με απαίτηση σταθερού δυναμικού σύνθεσης -1 V για 7.5 min σε υδατικό διάλυμα Na_2MoO_4 0.1 M (βλ. Σχ. 3.2).

Το παραγόμενο φιλμ παρουσίασε σκούρο καφέ χρώμα και μικρό πάχος, γεγονός που μπορεί να παραπέμπει στο ένυδρο MoO_2 . Ωστόσο, μετά την ολονύχτια ξηρανσή του ηλεκτροδίου, η επίστρωση οξειδίων είχε κίτρινο-καφέ χρώμα με πολλαπλές ρηγματώσεις που οδήγησαν στην αποκόλληση της κατά την διάρκεια του ελέγχου χωρητικών ιδιοτήτων.

Για να τεκμηριωθούν οι κατάλληλες τιμές δυναμικού, pH και χρόνου σύνθεσης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ποτενσιοστατικής απόθεσης σε ηλεκτρόδιο χάλυβα μεγάλης επιφάνειας 6.21 cm^2 ($2.3 \text{ cm} \times 2.7 \text{ cm}$) με σκοπό την οπτική παρατήρηση του χρώματος των οξειδίων κατά την διάρκεια της αναγωγής. Λόγω των πολύ μικρών χρόνων απόθεσης στους οποίους παρατηρούνταν η χρωματική μεταβολή, δεν παρουσιάζονται οι ποτενσιοστατικές καμπύλες σύνθεσης. Τα επιθυμητά χρώματα οξειδίων είναι άσπρο (MoO_3), κίτρινο ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και καφέ-βιολετί (MoO_2) [16].

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ποτενσιοστατική απόθεση στο ηλεκτρόδιο χάλυβα μεγάλης επιφάνειας με επιβολή δυναμικού -0.8 V στο διάλυμα Na_2MoO_4 0.04 M και H_2SO_4 0.01 M όπως προβλεπόταν και από το Σχ. 3.1. Το pH του διαλύματος μετρήθηκε ίσο με

Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 3.2: Ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα με επιβολή -1 V για 7.5 min με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.1 M.

4.9. Στα πρώτα 30 s της απόθεσης, παρατηρήθηκε μπλε και κίτρινη επιστρωση η οποία πιθανώς εμπεριέχει μολυβδικό οξύ και το, κοντινής οξειδωτικής βαθμίδας, οκταοξείδιο του τριμολυβδαινίου, Mo_3O_8 (βλ. Σχ. 3.3).

Για τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης με χρόνο απόθεσης 2 min, εμφανίστηκε καφέ-ρόδινο στρώμα οξειδίων το οποίο μπορεί να αντιπροσωπεύει την παραγωγή MoO_2 . Το φιλμ παρουσίαζε, επίσης, σημεία πράσινου χρώματος τα οποία, αν και θα μπορούσαν να υποδηλώνουν την ύπαρξη εγκλωβισμένων μολυβδαινικών ανιόντων, το πιο πιθανό είναι ότι προέκυψαν λόγω ανωμαλιών στην επιφάνεια του χάλυβα από την συνεχή τριβή της στις επιφάνειες λείανσης. Στα πρώτα δευτερόλεπτα της απόθεσης επαναλήφθηκε η δημιουργία του μπλε-κίτρινου φιλμ όπως προβλεπόταν (βλ. Σχ. 3.4).

Στη συνέχεια, η απόθεση πραγματοποιήθηκε με επιβολή δυναμικού -0.6 V. Το θετικότερο δυναμικό είχε ως αποτέλεσμα μικρότερο ρυθμό σύνθεσης ο οποίος επέτρεψε την παρατήρηση πολλαπλής χρωματικής διαστρωμάτωσης στο πρώτο λεπτό της σύνθεσης. Το συγκεκριμένο φιλμ οξειδίων, πιθανώς να αποτελούταν ως επί το πλείστον από $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και MoO_2 λόγω του εμφανούς κίτρινου και βιολετί χρώματος στη κεντρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου (βλ. Σχ. 3.5).

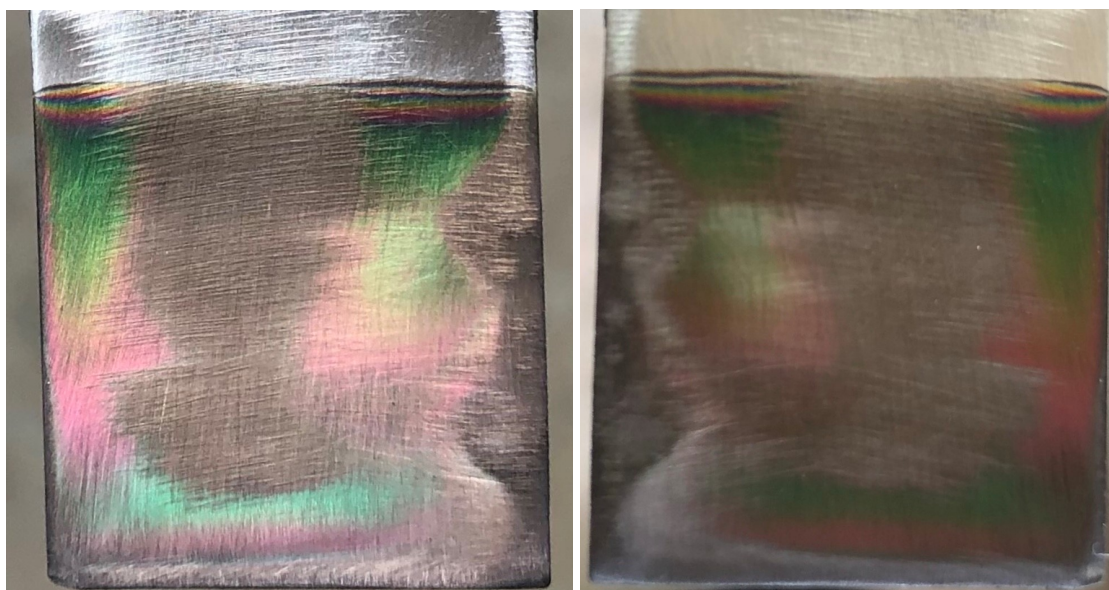
Για τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης με χρόνο απόθεσης 3 min, το φιλμ οξειδίων είχε καφέ χρώμα, παρόμοιο με του προηγούμενου δυναμικού σύνθεσης (βλ. Σχ. 3.6).

Τέλος, η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε όμοιο διάλυμα Na_2MoO_4 του οποίου το pH σταθεροποιήθηκε στην τιμή 1.86 με χρήση H_2SO_4 , με επιβολή δυναμικού -0.6 V. Οι όξινες

3.4. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα



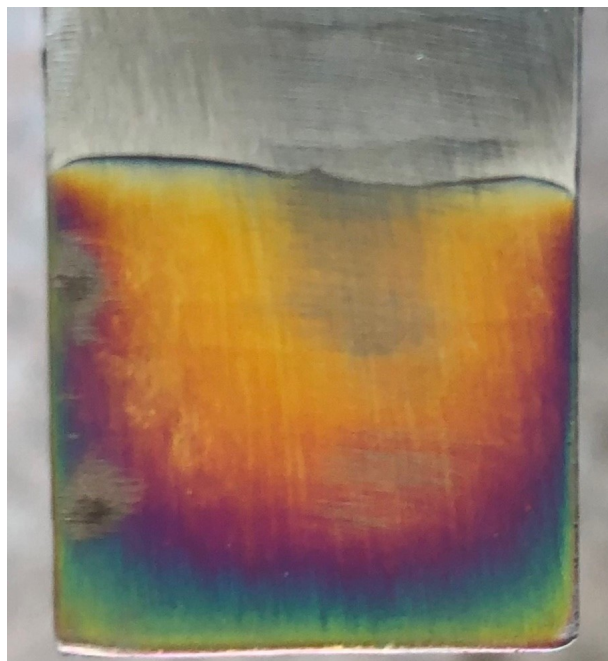
Σχήμα 3.3: Ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα με επιβολή -0.8 V για 30 s με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.04 M και H_2SO_4 0.01 M .



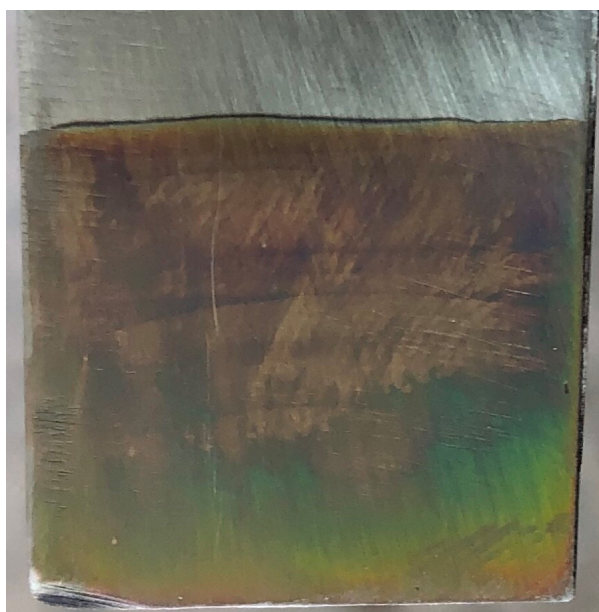
Σχήμα 3.4: Ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα με επιβολή -0.8 V για 2 min με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.04 M και H_2SO_4 0.01 M .

συνθήκες απόθεσης ευνόησαν τον σχηματισμό του ισοπολυμολυβδαινικού οξέος, μπλε του μολυβδαινίου (molybdenum blue) το οποίο παρουσίαζε μπλε κολλοειδή μορφή και σε

Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



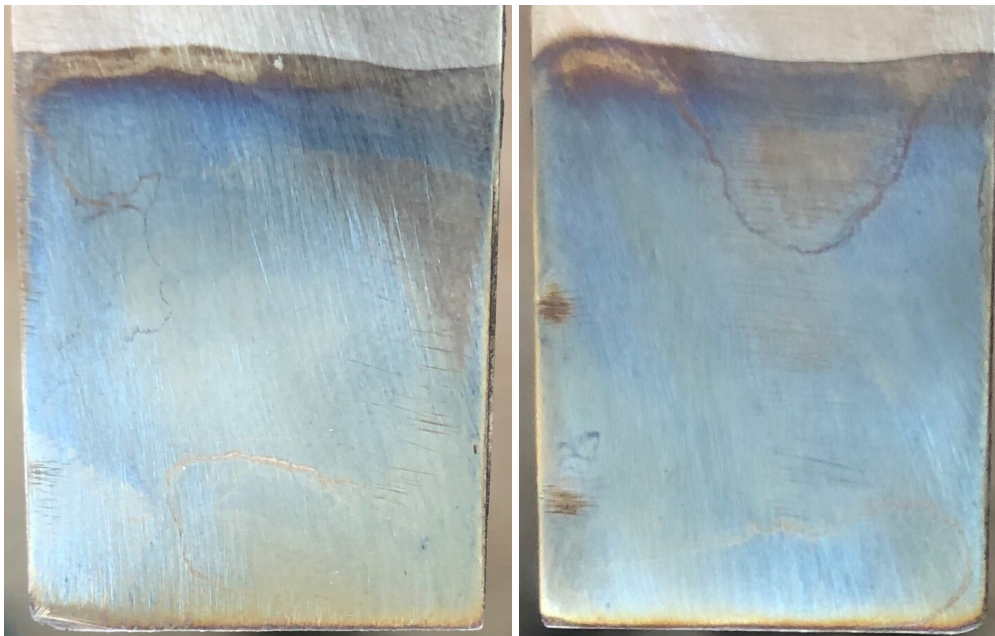
Σχήμα 3.5: Ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα με επιβολή -0.6 V για 1 min με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.04 M και H_2SO_4 0.01 M .



Σχήμα 3.6: Ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα με επιβολή -0.6 V για 3 min με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.04 M και H_2SO_4 0.01 M .

3.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων

συνθήκες ανάδευσης ομογενοποιήθηκε πλήρως με το υδατικό διάλυμα (βλ. Σχ. 3.8). Λόγω του πολυμερισμού, η αναγωγή πραγματοποιήθηκε μονάχα για 30 s ώστε να μην γίνει αλλοίωση του φιλμ. Η επίστρωση έφερε μπλε χρώμα παραπέμποντας στην ανάπτυξη Mo_3O_8 (βλ. Σχ. 3.7).



Σχήμα 3.7: Ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα με επιβολή -0.6 V για 30 s με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.04 M και $\text{pH}=1.86$.

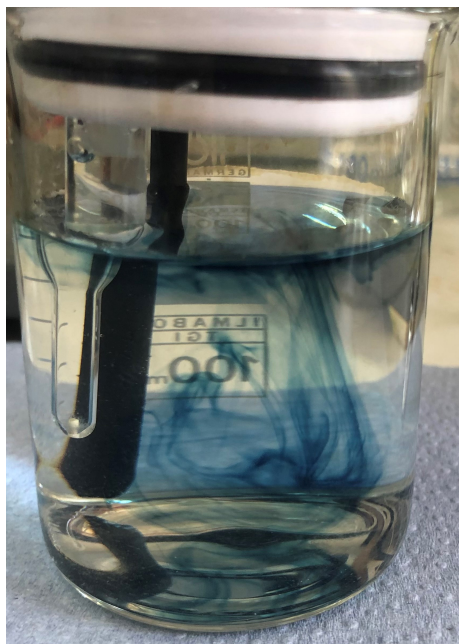
Κάθε παραγόμενο ηλεκτρόδιο οξειδίων ελέγχθηκε ως προς τις χωρητικές του ιδιότητες, όπου υπήρξε μετατροπή και ολική αποκόλληση των φιλμ από το υπόστρωμα χάλυβα χωρίς εξαίρεση. Η αστάθεια των ηλεκτροδίων στις συγκεκριμένες επιφάνειες, ανεξαρτήτου συνθηκών απόθεσης, οδήγησε στην λήξη της προσπάθειας αξιοποίησης τους ως μέρη διατάξεων υπερπυκνωτών.

3.5 Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων

3.5.1 Έλεγχος παραγωγής χημικών ειδών του μολυβδαινίου με κυκλική βολταμμετρία

Σε πλήρη αντιστοιχία με την πειραματική μελέτη του υποστρώματος χάλυβα, για τον προσδιορισμό των τιμών δυναμικού που θα χρησιμοποιηθούν κατά την ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου στην επιφάνεια ανθρακονημάτων, πραγματοποιήθηκε το κυκλικό βολταμμογράφημα του ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων στο υδατικό διά-

Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 3.8: Παραγωγή μπλε του μολυβδαινίου κατά την ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια χάλυβα.

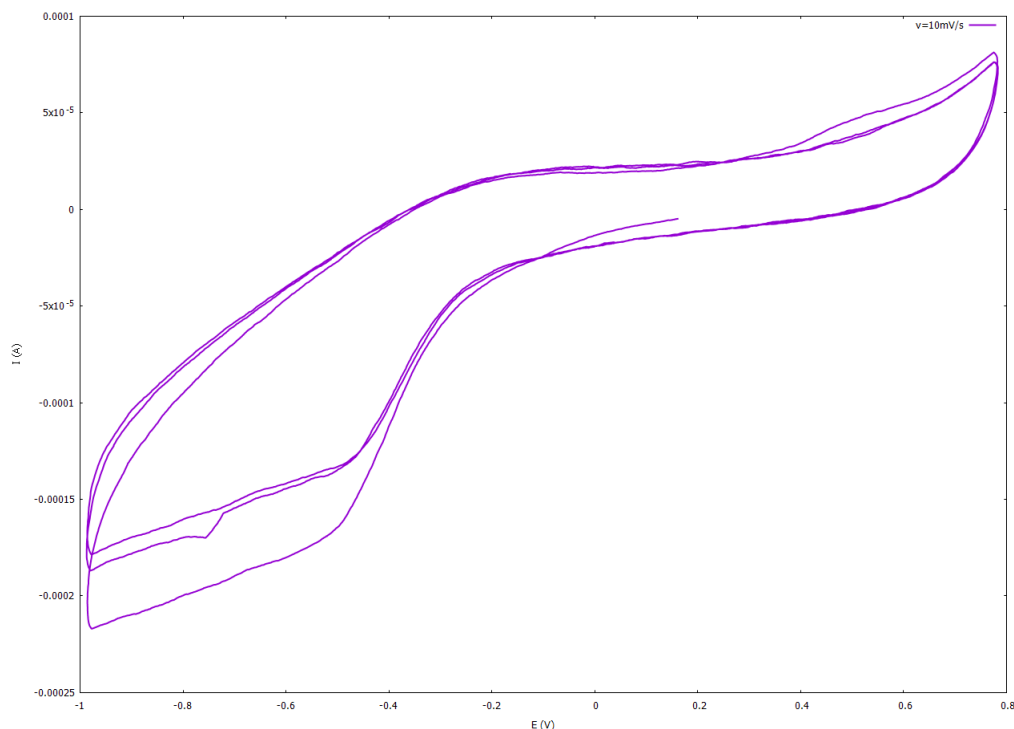
λυμα Na_2MoO_4 για τρεις συνεχείς κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε διάστημα δυναμικών από -1 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s .

Κατά τον πρώτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, ξεκινώντας από δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος 0.18 V , παρουσιάζεται ένα αναγωγική κορυφή πολύ μεγάλου εύρους για φάσμα δυναμικών από -1 V έως -0.5 V , στο οποίο εμπεριέχονται οι αναγωγές των μολυβδαινικών ανιόντων στα διάφορα χημικά είδη του μολυβδαινίου. Στο δυναμικό των -1.2 V παρουσιάστηκε απότομη πτώση του ρεύματος η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του νερού προς έκλυση υδρογόνου. Λόγω αυτού η έρευνα οροθετήθηκε μέχρι τα -1 V . Η καμπύλη δεν παρουσίασε καμία οξειδωτική κορυφή και η μορφή της δεν υποδήλωνε κάποια χωρητική συμπεριφορά.

Κατά τον δεύτερο και τρίτο κύκλο σάρωσης δυναμικού, η αναγωγική κορυφή παρουσίασε αντιστοιχία με χαμηλότερα αναγωγικά ρεύματα, γεγονός που μπορεί να υποδηλώνει την παραγωγή των οξειδίων πάνω στο στρώμα του πρώτου κύκλου απόθεσης με χαμηλότερο ρυθμό. Το οξειδωτικό μέρος του βολταμμογραφήματος είχε όμοια μορφή με αυτή του πρώτου κύκλου.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις εξάγεται πως δεν μπορούν να προσδιορισθούν συγκεκριμένες τιμές δυναμικού για τις οποίες να πραγματοποιείται η σύνθεση των MoO_2 και MoO_3 . Η απουσία ξεκάθαρων αναγωγικών κορυφών καθιστά απαραίτητη την δοκιμή διαφόρων τιμών δυναμικού και pH με σκοπό την απόθεση των επιθυμητών οξειδίων αλλά και την σταθεροποίηση του φιλμ. Η έλλειψη συσσωμάτωσης των ανθρακονημάτων σε συνδυασμό με μηδενικές διαφοροποιήσεις από τα καθαρά ανθρακονήματα κατά

3.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων



Σχήμα 3.9: Κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων σε υδατικό διάλυμα Na_2MoO_4 0.04 M για διάστημα δυναμικών από -1 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

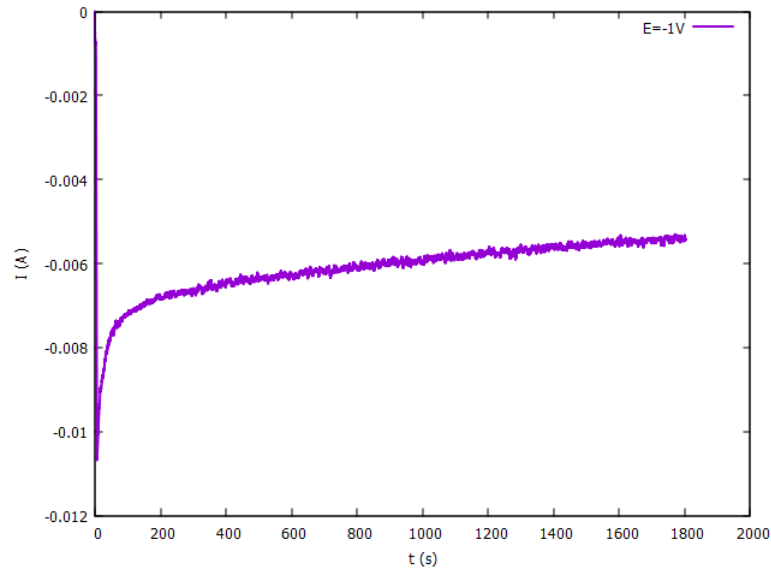
την ανάκλαση του φωτός, επιβεβαιώνουν την αδυναμία χρήσης της ποτενσιοδυναμικής μεθόδου όσον αφορά την απόθεση των οξειδίων.

3.5.2 Ποτενσιοστατική Μελέτη

Η ποτενσιοστατική σύνθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου με καθοδική αναγωγή των μολυβδαινικών ανιόντων μελετήθηκε με απαίτηση σταθερού δυναμικού σύνθεσης -1 V για 30 min σε υδατικό διάλυμα Na_2MoO_4 1 M και pH 3.52 προσαρμοσμένου με H_2SO_4 . Σκοπός των συγκεκριμένων συνθηκών απόθεσης ήταν η παρατήρηση οποιασδήποτε επικάλυψης των ανθρακονημάτων (βλ. Σχ. 3.10).

Κατά την διάρκεια της ημιτελούς σύνθεσης υπήρξε παραγωγή μπλε μολυβδαινίου λόγω του χαμηλού pH διαλύματος, ενώ παρατηρήθηκε οπτικά επικάλυψη των ανθρακονημάτων. Ωστόσο, κατά την μελέτη χωρητικών ιδιοτήτων σε μικτό υδατικό διάλυμα 1 M Na_2MoO_4 και 1 M H_2SO_4 [21], το ηλεκτρόδιο δεν παρουσίασε χωρητική συμπεριφορά σε κανένα διάστημα δυναμικού. Η συγκεκριμένη αστοχία μπορεί να οφείλεται στην πολύ μεγάλη συγκέντρωση μολυβδαινικών ανιόντων που οδήγησε στην σύνθεση παχούς και ασταθούς φιλμ μη επιθυμητών οξειδίων, αλλά και στις ιδιότητες του μπλε μολυβδαινίου του οποίου η κολλοειδής μορφή πιθανώς κατέστρεφε το φιλμ οξειδίων μηχανικά κατά

Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.



Σχήμα 3.10: Ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων με επιβολή -1 V για 30 min με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 1 M και $\text{pH}=3.5$.

την απόθεση.

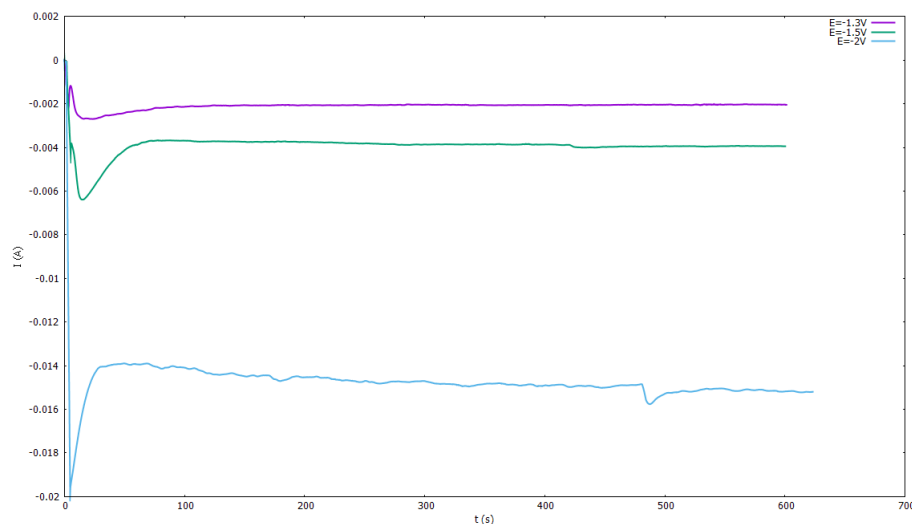
Για την σύνθεση του φιλμ οξειδίων πραγματοποιήθηκε δοκιμή αναγωγής μολυβδαινικών ανιόντων σε υδατικό διάλυμα 0.1 M Na_2MoO_4 , 0,1 M αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) και 0,1 M οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) όπως προβλεπόταν από τους Yang και Chen [25]. Η απόθεση ερευνήθηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή σταθερών δυναμικών -1.3, -1.5 και -2 V (που προβλεπόταν από την βιβλιογραφία) για 10 min (βλ. Σχ. 3.11).

Τα ανθρακονήματα δεν παρουσίασαν καμία οπτική επαλήθευση απόθεσης για κανένα δυναμικό ενώ, κατά την σύνθεση με εφαρμογή δυναμικού -2 V, παρουσιάστηκαν φουσαλίδες περιμετρικά του ηλεκτροδίου, γεγονός που υποδηλώνει την αναγωγή του νερού προς έκλυση οξυγόνου η οποία θα έχει άμεσο αντίκτυπο στην ποιότητα του φιλμ. Λόγω αυτού μελετήθηκαν χωρητικά μονάχα τα ηλεκτρόδια με δυναμικό απόθεσης -1.3 και -1.5 V. Κατά την χωρητική μελέτη σε διάλυμα 0.1 M KOH τα ηλεκτρόδια δεν παρουσίασαν στοιχεία χωρητικών ιδιοτήτων, γεγονός που οδήγησε στην λήξη δοκιμών σύνθεσης με το παρόν διάλυμα.

Τελικό διάλυμα σύνθεσης αποτέλεσε το υδατικό διάλυμα 0.04 M Na_2MoO_4 με $\text{pH}=5$, προσαρμοσμένο με H_2SO_4 , καθώς η μικρότερη συγκέντρωση θα συμβάλει στην σύνθεση λεπτού και ομοιόμορφα κατανεμημένου φιλμ και η συγκεκριμένη τιμή pH θα αποτρέψει την παραγωγή μπλε μολυβδαινίου διατηρώντας τον όξινο χαρακτήρα του διαλύματος.

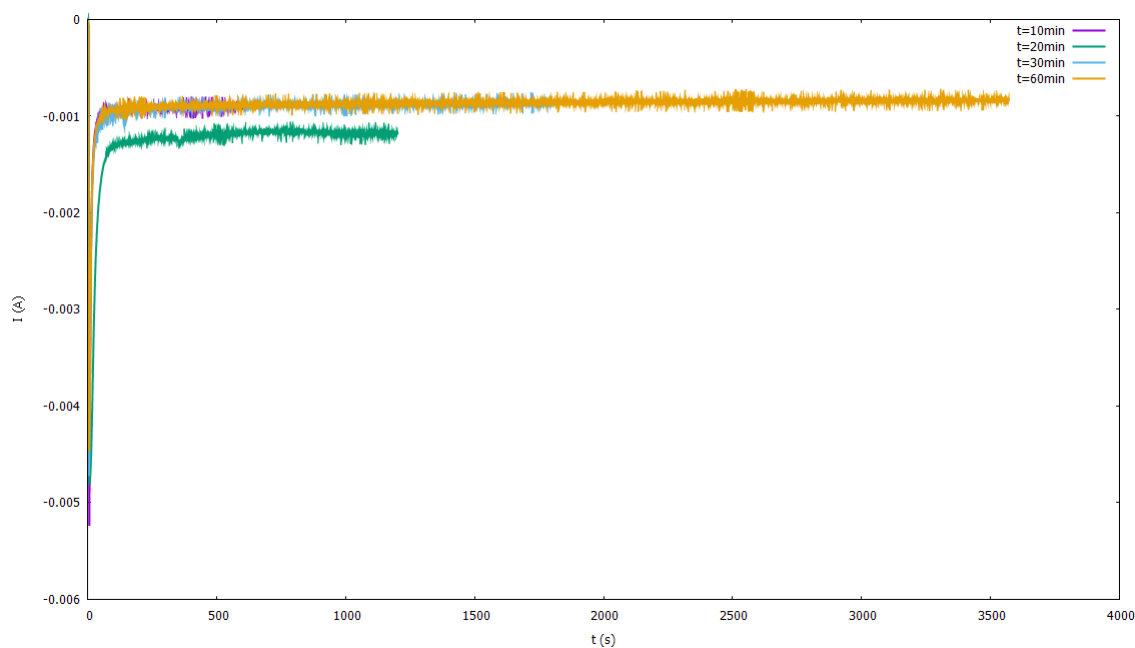
Η ποτενσιοστατική απόθεση των οξειδίων σε επιφάνεια ανθρακονημάτων για το προαναφερόμενο διάλυμα, πραγματοποιήθηκε με επιβολή δυναμικού -1 V και μελετή-

3.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων



Σχήμα 3.11: Καμπύλες ποτενσιοστατικών συνθέσεων οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.1 M, EDTA 0.1 M και $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 0.1 M για σταθερά δυναμικά -1.3, -1.5 και -2 V για 10 min

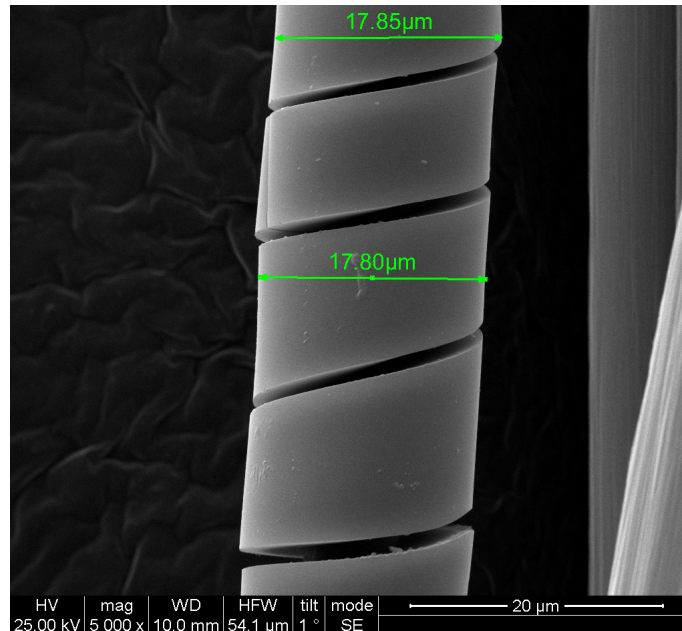
θηκε για χρόνους σύνθεσης 10, 20, 30 και 60 min (βλ. Σχ. 3.12).



Σχήμα 3.12: Καμπύλες ποτενσιοστατικών συνθέσεων οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικού διαλύματος Na_2MoO_4 0.04 M και pH 5 με επιβολή -1 V για χρόνους σύνθεσης 10, 20, 30 και 60 min.

Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

Αν και η συσσωμάτωση των ανθρακονημάτων και η χρωματική διαφορά κατά την ανάκλαση του φωτός επιβεβαιώνουν την απόθεση οξειδίων, για την επαλήθευση της επίστρωσης πραγματοποιήθηκε έλεγχος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) στα ηλεκτρόδια οξειδίων από την οποία προσδιορίστηκε και το πάχος των παραγόμενων φιλμ.



Σχήμα 3.13: Φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 10 min.

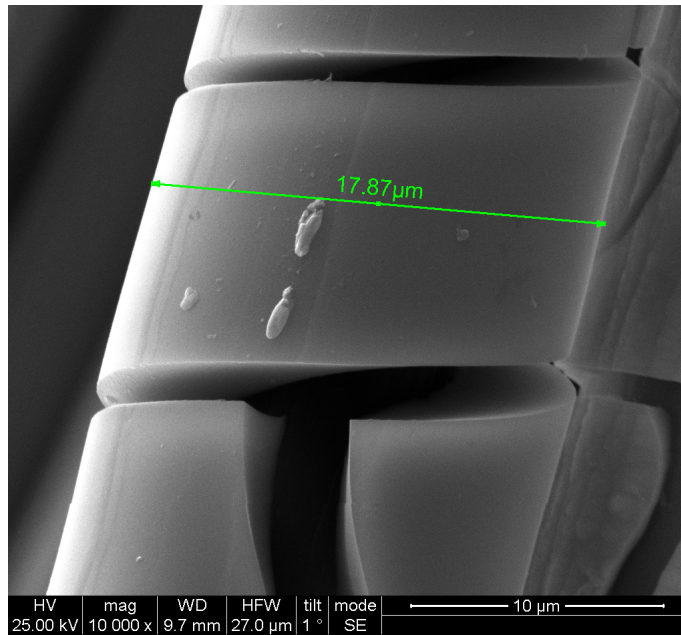
Στο Σχ. 3.13 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM όπου φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου έχει σχηματισθεί σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 10 min. Αν και παρατηρούνται ρηγματώσεις, το στρώμα είναι ομοιόμορφο. Το πάχος της ίνας έχει γίνει 17.8 μm περίπου, δηλαδή το πάχος του φιλμ είναι 5.45 μm.

Στο Σχ. 3.14 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM όπου φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου έχει σχηματισθεί σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 20 min. Παρατηρούνται ρηγματώσεις καθώς και περιοχές όπου το στρώμα είναι ομοιόμορφο. Το πάχος της ίνας είναι 17.87 μm περίπου, δηλαδή το πάχος του φιλμ είναι 5.485 μm, περίπου το ίδιο με αυτόν του χρόνου απόθεσης 10 min.

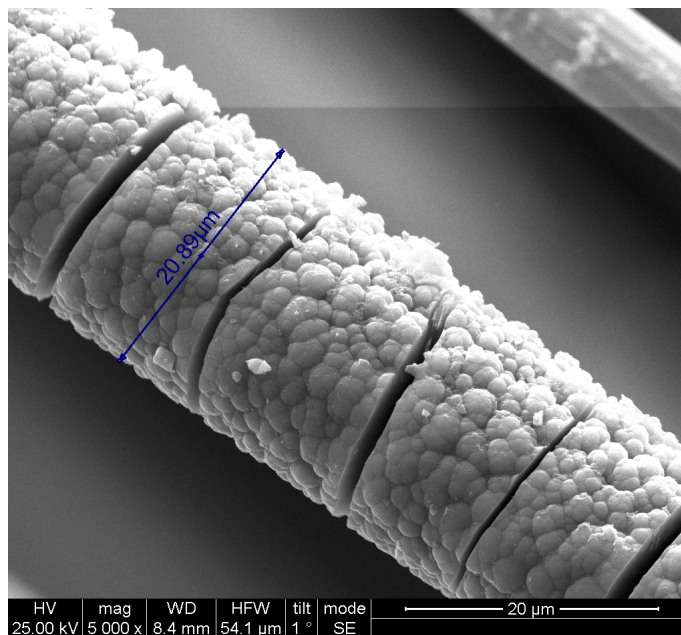
Στο Σχ. 3.15 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM όπου φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου έχει σχηματισθεί σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 30 min. Παρατηρούνται ρηγματώσεις καθώς και περιοχές όπου στο στρώμα έχουν σχηματισθεί κόκκοι υλικού. Το πάχος της ίνας είναι 20.89 μm περίπου, δηλαδή το πάχος του φιλμ είναι 6.995 μm.

Τέλος, στο Σχ. 3.16 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM όπου φιλμ οξειδίων του μολυ-

3.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων

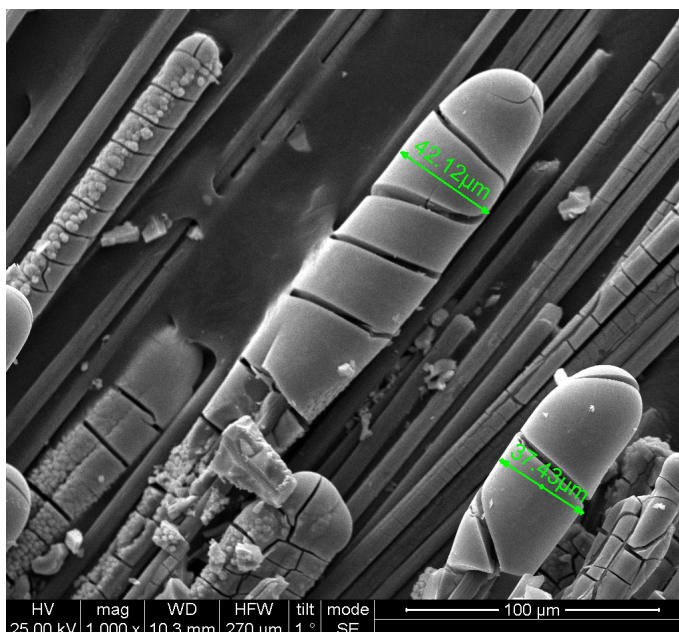


Σχήμα 3.14: Φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 20 min.



Σχήμα 3.15: Φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 30 min.

βδαινίου έχει σηματισθεί σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 60 min. Η διάμετρος των συσσωματωμένων ινών έχει αυξηθεί πολύ (κατά τόπους περίπου 40 μm), αλλά η απόθεση δεν έχει



Σχήμα 3.16: Φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονήματος με ποτενσιοστατική απόθεση δυναμικού σύνθεσης -1 V για χρόνο παραμονής 60 min.

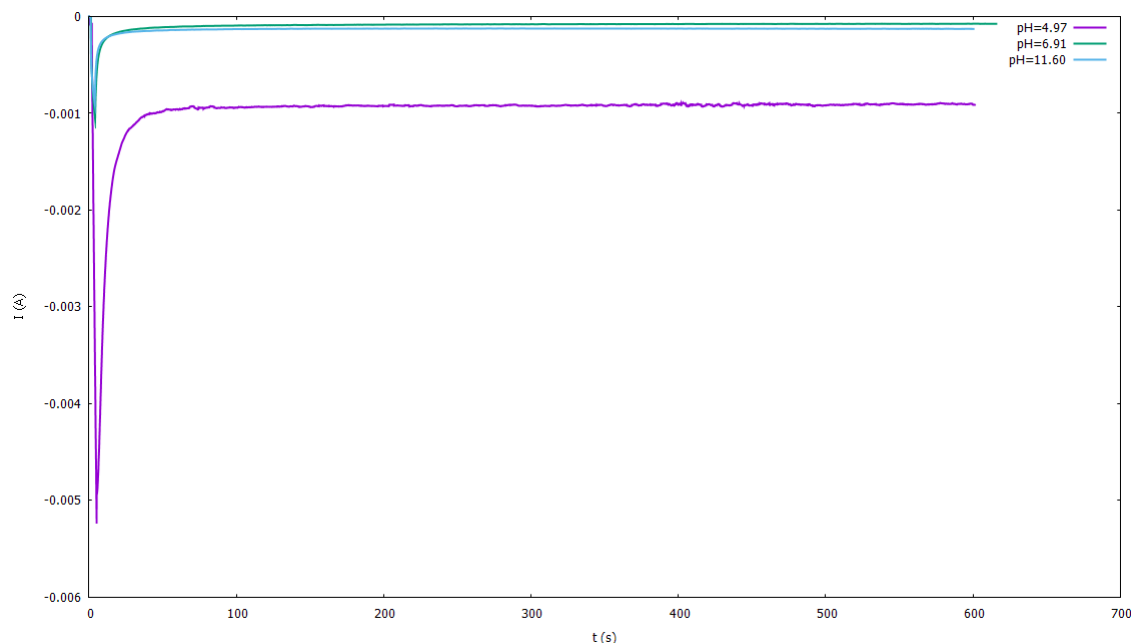
ικανοποιητική μορφολογία.

Όπως φαίνεται από τις εικόνες αυτές, πραγματοποιήθηκε ικανοποιητική επικάλυψη των ανθρακονημάτων με ομοιόμορφη απόθεση η οποία φαίνεται τόσο από την μετρούμενη αύξηση πάχους, συγκριτικά με τα καθαρά ανθρακονήματα, όσο και από τις ρηγματώσεις κατά την μεταφορά των ηλεκτροδίων που φανερώνουν το ανθρακούχο υπόστρωμα. Ωστόσο, η έντονη συσσωμάτωση ανθρακονημάτων που έλαβε χώρα για χρόνο απόθεσης 60 min, οδήγησε στην αδυναμία απομόνωσης μονάχα ενός επικαλυμμένου ανθρακονήματος ώστε να μετρηθεί το πάχος του. Επίσης, με βάση τις διαστάσεις και την μορφή κάθε φιλμ οξειδίου, συμπεραίνεται ότι η απόθεση ευνοείται από μικρούς χρόνους παραμονής, καθώς για μεγαλύτερους οι επιφάνειες φαίνονται ανομοιόμορφες με αρκετούς διασκορπισμένους κρυστάλλους οξειδίων.

Τελικά, πραγματοποιήθηκε ποτενσιοστατική απόθεση με επιβολή δυναμικού -1 V σε τρία υδατικά διαλύματα 0.04 M Na_2MoO_4 διαφορετικών pH 4.97, 6.91 και 11.60 για χρόνο σύνθεσης 10 min με σκοπό την εξακρίβωση της επίδρασης του pH στην δημιουργία των φιλμ (βλ. Σχ. 3.17).

Η σταθεροποίηση της καμπύλης, που αντιστοιχεί σε pH 4.97, σε διαφορετικό ρεύμα συγκριτικά με τις καμπύλες των δύο άλλων διαλυμάτων μπορεί να οφείλεται στην παραγωγή διαφορετικού οξειδίου για αυτές τις συνθήκες απόθεσης ή σε διαφοροποιήσεις της διάταξης όπως διαφορετική απόσταση του ηλεκτροδίου εργασίας από το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

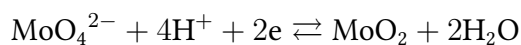
3.5. Ηλεκτροχημική μελέτη σύνθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων



Σχήμα 3.17: Καμπύλες ποτενσιοστατικών συνθέσεων οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων με αναγωγή μολυβδαινικών ανιόντων υδατικών διαλυμάτων Na_2MoO_4 0.04 M διαφορετικών pH 4.97, 6.91 και 11.60, με επιβολή -1 V για 10 min.

3.5.3 Υπολογισμός μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.19 του νόμου του Faraday με υπόθεση 100% απόδοσης, υπολογίζεται η παραγόμενη μάζα οξειδίων του μολυβδαινίου για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Εφόσον δεν μπορεί να προβλεφθεί η ακριβής φύση των παραγόμενων οξειδίων, πραγματοποιείται υπόθεση σύνθεσης MoO_2 ολοκληρωτικά σύμφωνα με την αντίδραση,



δεδομένου πώς το MoO_3 δεν μπορεί να παρασκευασθεί ηλεκτροχημικά με απόθεση ενός σταδίου.

Για τον υπολογισμό του φορτίου (q) σε κάθε σύνθεση υπολογίστηκαν τα εμβαδά των ποτενσιοστατικών καμπυλών του Σχ. 3.12, με χρήση του σχεδιαστικού προγράμματος QtGrace. Η εξίσωση επιλύεται ενδεικτικά για χρόνο σύνθεσης 10 min και τα συνολικά αποτελέσματα παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικό πίνακα μαζί με το πάχος κάθε φιλμ ενός μεμονωμένου ανθρακονήματος που προέκυψε από το SEM.

Κεφάλαιο 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.

$$m_{\text{MoO}_2} = \frac{127.94[\text{g/mol}] \cdot 0.589[\text{C}]}{96500[\text{C/mol}] \cdot 2} = 0.390 \text{ mg}$$

Πίνακας 3.1: Τιμές μάζας και πάχους φιλμ οξειδίων του μολυβδαινίου σε υπόστρωμα ανθρακονημάτων από ποτενσιοστατικές συνθέσεις διαφορετικών χρόνων παραμονής.

E (V)	t (s)	q (C)	m_{MoO_2} (mg)	m_{MoO_3} (mg)	d (μm)
-1.000	600	0.589	0.390	-	5.450
-1.000	1200	1.528	1.013	-	5.485
-1.000	1800	1.650	1.094	-	6.995
-1.000	3600	3.117	2.066	-	-

ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

4.1 Εισαγωγή

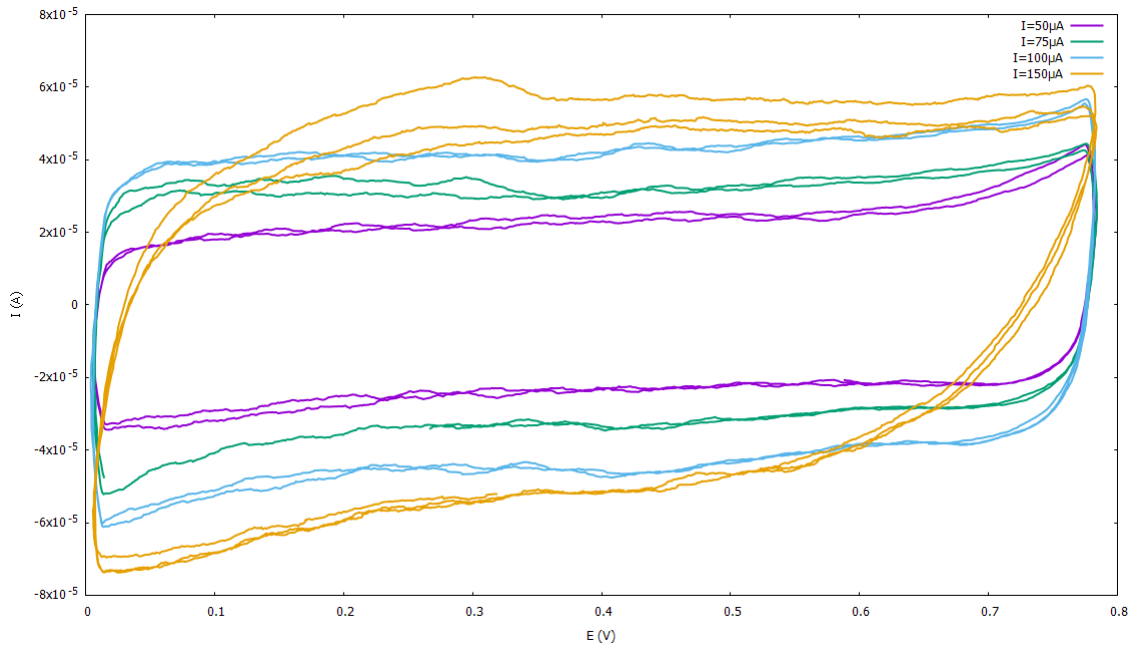
Σκοπό του Κεφαλαίου αποτελεί η μελέτη της χωρητικής συμπεριφοράς των ηλεκτροχημικά κατασκευασμένων ηλεκτροδίων των προαναφερόμενων κεφαλαίων και ο προσδιορισμός των χωρητικών τους ιδιοτήτων. Οι διατάξεις ηλεκτροδίων, για την διεξαγωγή της μελέτης, είναι ίδιες με αυτές των προηγούμενων κεφαλαίων με ηλεκτρόδια εργασίας τα ηλεκτρόδια οξειδίων του μαγγανίου και μολυβδαινίου που συντέθηκαν. Τα διάλυμα ανάλυσης αποτελεί υδατικό διάλυμα θεικού νατρίου Na_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M ουδέτερου pH, ώστε να εξασφαλισθεί η απαραίτητη συγκέντρωση ιόντων για τον διαχωρισμού φορτίου αλλά και το ελάχιστο δυνατό μέγεθος της διάχυτης στοιβάδας, το οποίο συνεπάγεται μέγιστη χωρητικότητα C_H σύμφωνα με την εξίσωση 1.2. Οι χωρητικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους κυκλικής και γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης, ώστε να αναλυθεί η μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος αλλά και η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

4.2 Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου

4.2.1 Χωρητική ανάλυση με κυκλική βολταμμετρία και υπολογισμός χωρητικότητας

Καταγράφεται το κυκλικό βολταμμογράφημα των ηλεκτροδίων που συντέθηκαν γαλβανοστατικά με επιβολή αναγωγικών ρευμάτων -50, -75, -100 και -150 μA για 10 min σε επιφάνεια χάλυβα (βλ. Υποκεφ. 2.4.2). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για συνεχόμενους κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης στο προαναφερόμενο διάλυμα Na_2SO_4 για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$.

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ



Σχήμα 4.1: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ηλεκτροδίων χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου διαφόρων ρευμάτων γαλβανοστατικής απόθεσης, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης $v = 10$ mV/s.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω συνολικό βολταμμογράφημα (κύκλοι φόρτισης / εκφόρτισης), τα ηλεκτρόδια που συντέθηκαν με επιβολή ρευμάτων -50, -75 και -100 μA παρουσιάζουν ιδανική χωρητική συμπεριφορά χωρίς την παρουσία υψηλής αντίστασης από το διάλυμα, επαληθεύοντας έτσι τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες απόθεσης ως κατάλληλες για την παραγωγή MnO_2 . Όπως προβλεπόταν, το αυξανόμενο ρεύμα σύνθεσης επέφερε μεγαλύτερα οριακά, κατά απόλυτη τιμή, ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης και συνεπώς μεγαλύτερες χωρητικότητες.

Ωστόσο, για το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή ρεύματος -150 μA , αν και έχει επιτευχθεί αποθήκευση φορτίου και το βολταμμογράφημα αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο μέγιστο ρεύμα φόρτισης, δεν παρατηρείται πια ιδανική χωρητική συμπεριφορά ενώ η φόρτιση και η εκφόρτιση του ηλεκτροδίου είναι αισθητά χειρότερη από αυτήν των υπολοίπων ηλεκτροδίων. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά που αναφέρθηκαν στην Παρ. 1.3, στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ισχυρή συνεισφορά της αντίστασης του υλικού καθώς και η εμφάνιση μικρών αλλά παρατηρήσιμων οξειδοαναγωγών κορυφών. Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση δικαιολογείται από την εξαιρετική ανομοιομορφία του φιλμ MnO_2 που παρατηρήθηκε οπτικά κατά την γαλβανοστατική απόθεση των υπερμαγγανικών ανιόντων, η οποία πιθανώς να έδρασε μονωτικά λόγω μεγάλου πάχους του φιλμ από τον υψηλό ρυθμό σύνθεσης. Επίσης, υπάρχει το ενδεχόμενο, το συγκεκριμένο φιλμ να αποτελούνταν και από άλλα οξείδια του μαγγανίου τα οποία δεν έφεραν τις απαραίτητες χωρητικές ιδιότητες, δεδομένου ότι το εφαρμοζόμενο ρεύμα απόθεσης είχε σημαντική απόκλιση από τα ρεύματα παραγωγής MnO_2 (βλ. Σχ. 2.1).

4.2. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι, το μέγιστο αναγωγικό ρεύμα για το οποίο παρατηρείται ιδανική χωρητική συμπεριφορά είναι τα $-100 \mu\text{A}$. Επομένως, μονάχα το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε γαλβανοστατικά με το συγκεκριμένο ρεύμα θα μελετηθεί χωρητικά με την μέθοδο γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης.

Η χωρητικότητα (C) κάθε ηλεκτροδίου υπολογίζεται από την Εξίσωση 1.12, όπου dV/dt αποτελεί η σταθερή ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$, ενώ το εφαρμοζόμενο ρεύμα αντιστοιχεί στην οριακή τιμή ρεύματος (I_{max}) φόρτισης κάθε ηλεκτροδίου που φαίνεται στο αντίστοιχο κυκλικό βολταμογράφημα. Η εξίσωση δεν επιλύεται για τα μέγιστα, κατά απόλυτη τιμή, ρεύματα εκφόρτισης των ηλεκτροδίων καθώς, σε συνθήκες λειτουργίας, μονάχα η ικανότητα φόρτισης αντιπροσωπεύει τον πυκνωτή. Η εξίσωση επιλύεται ενδεικτικά για το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή αναγωγικού ρεύματος $-50 \mu\text{A}$ και τα συνολικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πιν. 4.1,

$$I(t) = C \frac{dE}{dt} \Leftrightarrow C = \frac{I_{\text{max}}}{v} = \frac{2 \cdot 10^{-5}(\text{A})}{10(\text{mV/s})} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ F}$$

Πίνακας 4.1: Τιμές χωρητικοτήτων ηλεκτροδίων χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου από γαλβανοστατικές συνθέσεις διαφορετικών ρευμάτων απόθεσης.

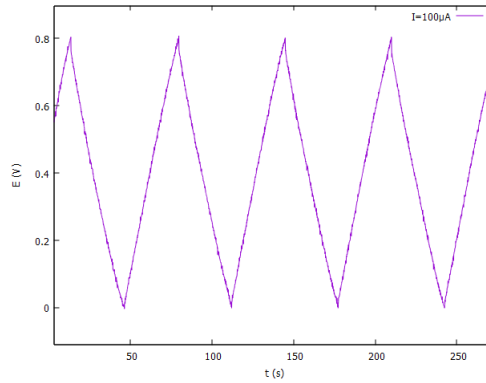
$I_{\text{red}}(\mu\text{A})$	$v(\text{mV/s})$	$I_{\text{max}}(\text{A})$	$C(\text{F})$
-50	10	$2 \cdot 10^{-5}$	0.002
-75	10	$3 \cdot 10^{-5}$	0.003
-100	10	$4 \cdot 10^{-5}$	0.004
-150	10	$5 \cdot 10^{-5}$	0.005

4.2.2 Χωρητική ανάλυση με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση

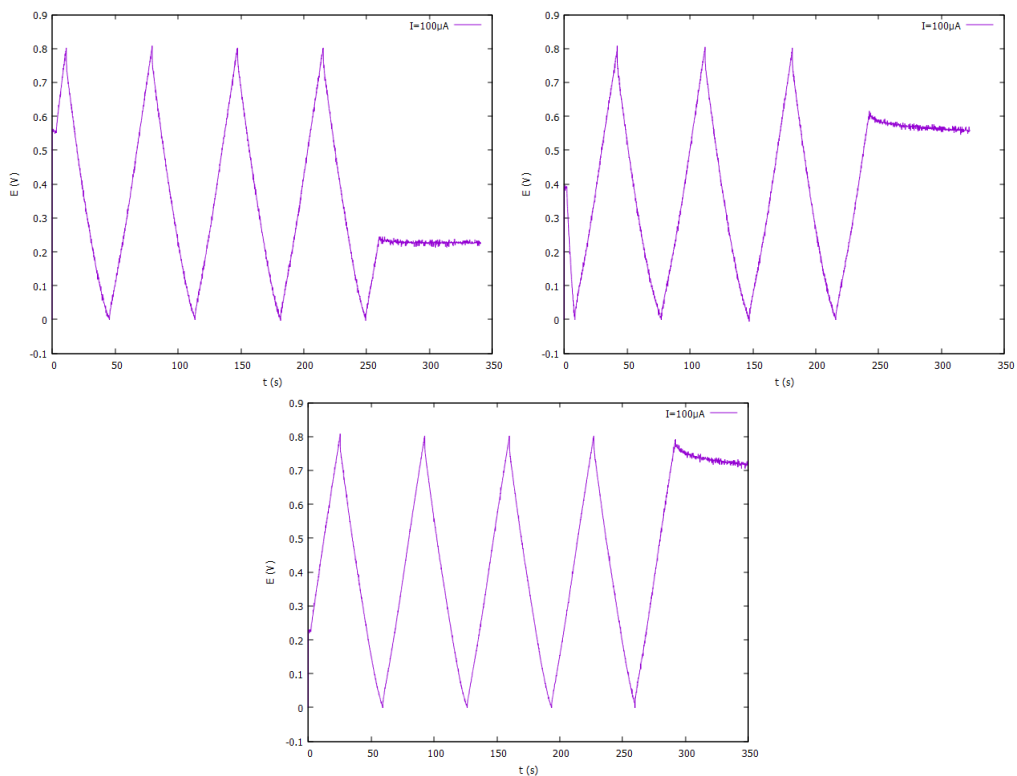
Με σκοπό την παρατήρηση της συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση στο ηλεκτρόδιο χάλυβα- MnO_2 που συντέθηκε με επιβολή $-100 \mu\text{A}$ για 10 min, για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V, όπου παρατηρήθηκε ιδανική χωρητική συμπεριφορά και με εφαρμογή σταθερού ρεύματος φόρτισης $100 \mu\text{A}$ (βλ. Σχ. 4.2).

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι το ηλεκτρόδιο χάλυβα- MnO_2 φορτίζεται και εκφορτίζεται ιδανικά καθώς η καμπύλη διατηρεί την γραμμική της μορφή σε όλο το διάστημα δυναμικών, ενώ παράλληλα παρατηρείται η απότομη αύξηση και πτώση του δυναμικού στην αρχή κάθε φόρτισης και εκφόρτισης αντίστοιχα (IR-drop), η οποία οφείλεται στην συνολική αντίσταση της διάταξης και είναι πάντα ίση με $I \cdot R$. Επιπλέον, η φόρτιση και η εκφόρτιση του ηλεκτροδίου πραγματοποιούνται σε εξαιρετικά κοντινούς χρόνους γεγονός που επαληθεύει την ικανότητα του ηλεκτροδίου να χρησιμοποιηθεί σε διατάξεις πυκνωτών.

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ



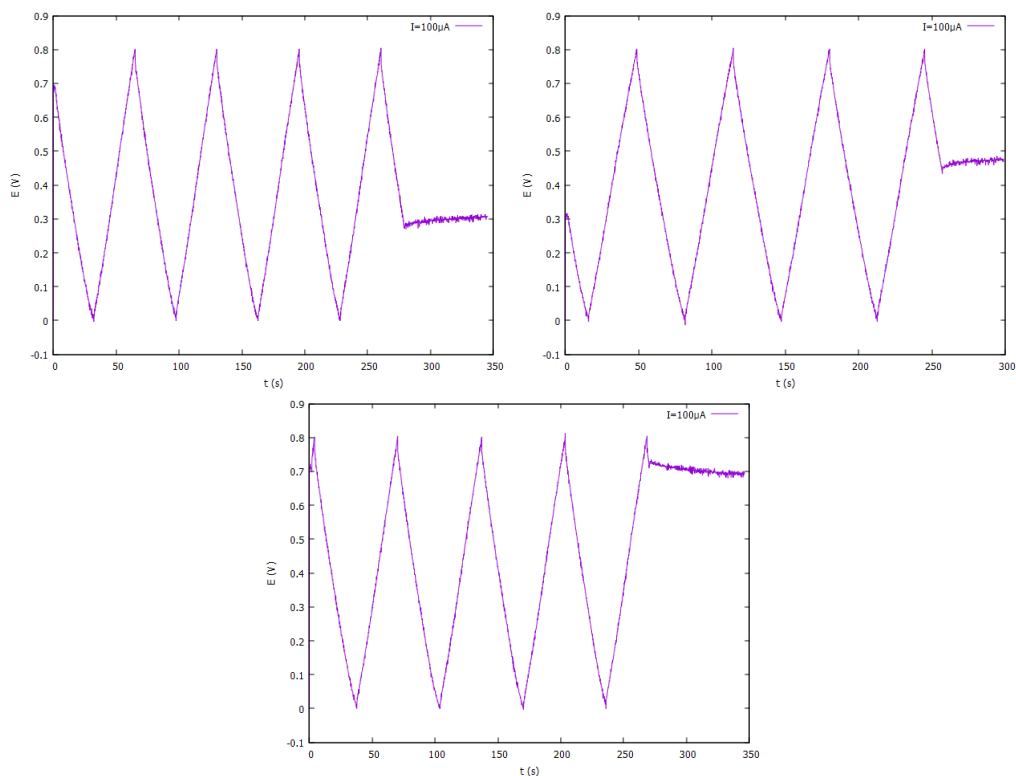
Σχήμα 4.2: Γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή $-100 \mu\text{A}$ για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 100 \mu\text{A}$.



Σχήμα 4.3: Έλεγχος αυτοεκφόρτισης με παύση φόρτισης σε δυναμικό 0.2 V (πρώτο σχήμα), 0.6 V (δεύτερο σχήμα) και 0.8 V (τρίτο σχήμα), κατά την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή $-100 \mu\text{A}$ για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 100 \mu\text{A}$.

4.2. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου

Για να ελεγχθεί και η πιθανή αυτό-εκφόρτιση του ηλεκτροδίου κατά την παύση εφαρμογής ρεύματος, πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση του ίδιου ηλεκτροδίου με παύση εφαρμογής ρεύματος σε τρία διαφορετικά σημεία της φόρτισης και τρία της εκφόρτισης, για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V και ρεύμα φόρτισης 100 μ A (βλ. Σχ. 4.3 και 4.4).

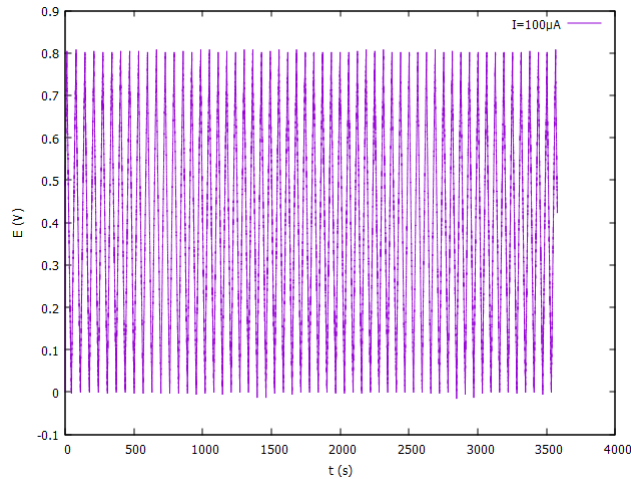


Σχήμα 4.4: Έλεγχος αυτοεκφόρτισης με παύση εκφόρτισης σε δυναμικό 0.3 V (πρώτο σχήμα), 0.5 V (δεύτερο σχήμα) και 0.7 V (τρίτο σχήμα), κατά την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή -100 μ A για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 100 \mu\text{A}$.

Όπως φαίνεται διαγράμματα αυτά, κατά την παύση εφαρμογής ρεύματος, η καμπύλη σταθεροποιείται σε κάθε σημείο χωρίς εξαίρεση, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή διατήρηση του φορτίου του ηλεκτροδίου. Ωστόσο, παρουσιάζεται μία εξαιρετικά μικρή πτώση δυναμικού σε κάθε παύση φόρτισης (και αύξηση δυναμικού σε κάθε παύση εκφόρτισης αντίστοιχα) μικρότερη από αυτή του συνολικού IR-drop. Λόγω αυτού εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη πτώση οφείλεται μονάχα στην αντίσταση του ηλεκτροδίου λόγω του φιλμ οξειδίων και όχι στην συνολική αντίσταση ηλεκτροδίου-ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

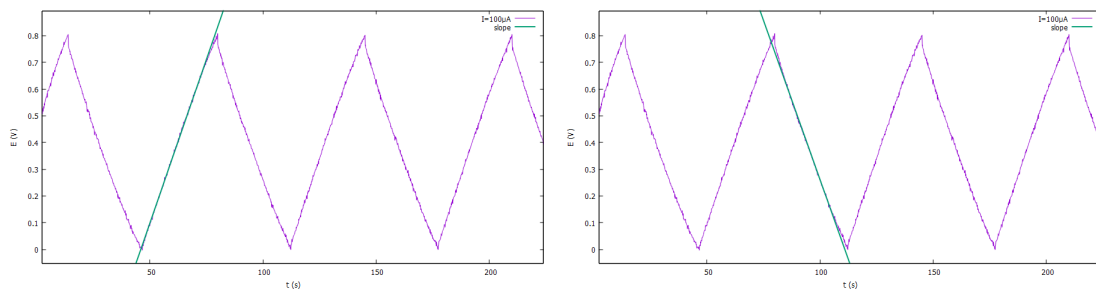
Τελικά, πραγματοποιείται έλεγχος αντοχής ενός αχρησιμοποίητου ηλεκτροδίου που συντέθηκε στις προαναφερόμενες συνθήκες, μέσω 50 συνεχόμενων κύκλων γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης στο ίδιο διάστημα δυναμικού και με εφαρμογή του ίδιου

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ



Σχήμα 4.5: Γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή $-100 \mu\text{A}$ για 10 min, για 50 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I=100 \mu\text{A}$.

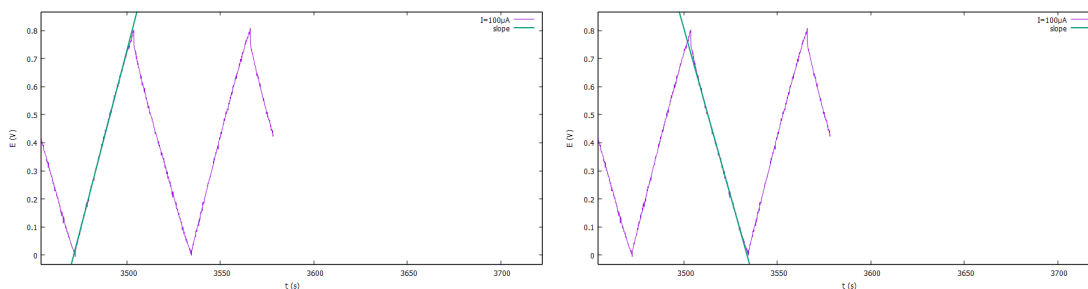
ρεύματος φόρτισης των προηγούμενων αναλύσεων (βλ. Σχ. 4.13). Αφού καταγράφηκε το συνολικό διάγραμμα, υπολογίζεται η κλίση των καμπυλών φόρτισης και εκφόρτισης του δεύτερου και πεντηκοστού κύκλου μέσω του σχεδιαστικού προγράμματος gnuplot, με σκοπό την αξιολόγηση οποιασδήποτε επιδείνωσης των χωρητικών ιδιοτήτων του ηλεκτροδίου. Από την κλίση φόρτισης της καμπύλης του δεύτερου κύκλου υπολογίζεται η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου η οποία συγκρίνεται με την τιμή της ποτενσιodynamικής μελέτης (βλ. Σχ. 4.6 και 4.7).



Σχήμα 4.6: Έλεγχος κλίσης της καμπύλης δεύτερου κύκλου γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή $-100 \mu\text{A}$ για 10 min, για 50 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I=100 \mu\text{A}$.

Από την μελέτη κλίσης του δεύτερου κύκλου φόρτισης και εκφόρτισης υπολογίστηκαν τιμές κλίσης 0.0245 και -0.0239 αντίστοιχα, ενώ για τον πεντηκοστό κύκλο υπολογίστηκαν τιμές κλίσης 0.0256 και -0.0239 . Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα υποδηλώνουν

4.3. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου



Σχήμα 4.7: Έλεγχος κλίσης της καμπύλης πεντηκοστού κύκλου γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή $-100 \mu\text{A}$ για 10 min , για 50 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $= 100 \mu\text{A}$.

ικανοποιητική αντοχή ηλεκτροδίου σε συνθήκες λειτουργίας, καθώς οι παραπλήσιες τιμές κλίσεων για κάθε κύκλο συνεπάγονται σταθερή αποθήκευση φορτίου σε κάθε χρήση της διάταξης.

Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου υπολογίζεται από την εξίσωση 1.12 όπου dV/dt είναι η κλίση της καμπύλης φόρτισης. Με την συγκεκριμένη μέθοδο υπολογισμού, το ηλεκτρόδιο παρουσιάζει χωρητικότητα $C = 0.00408 \text{ F}$, παραπλήσια με αυτή του Πιν. 4.1. Έτσι, επιβεβαιώνεται η ορθότητα και των δύο μεθόδων υπολογισμού αλλά και η εξαιρετικά ικανοποιητική χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου.

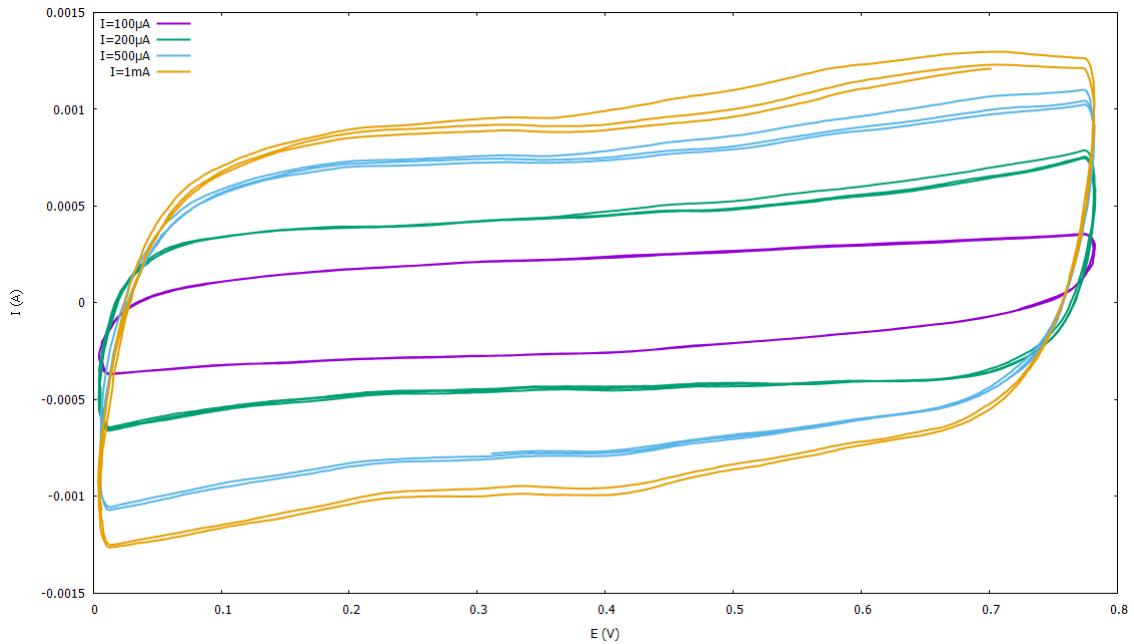
4.3 Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου

4.3.1 Χωρητική ανάλυση με κυκλική βολταμετρία και υπολογισμός χωρητικότητας

Καταγράφεται το κυκλικό βολταμογράφημα των ηλεκτροδίων που συντέθηκαν γαλβανοστατικά με επιβολή αναγωγικών ρευμάτων -100 , -200 , -500 και $-1000 \mu\text{A}$ για 20 min (βλ. Υποκεφ. 2.5.2). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για συνεχόμενους κύκλους φόρτισης / εκφόρτισης στο διάλυμα Na_2SO_4 για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$.

Όπως φαίνεται στο συνολικό βολταμογράφημα, Σχ. 4.8, όλα τα ηλεκτρόδια διοξειδίου του μαγγανίου παρουσιάζουν ιδανική χωρητική συμπεριφορά χωρίς την παρουσία υψηλής αντίστασης από το διάλυμα, επαληθεύοντας έτσι τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες απόθεσης ως κατάλληλες για την παραγωγή MnO_2 . Επίσης, το αυξανόμενο ρεύμα σύνθεσης επέφερε μεγαλύτερα μέγιστα, κατά απόλυτη τιμή, ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης και συνεπώς μεγαλύτερες χωρητικότητες.

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ



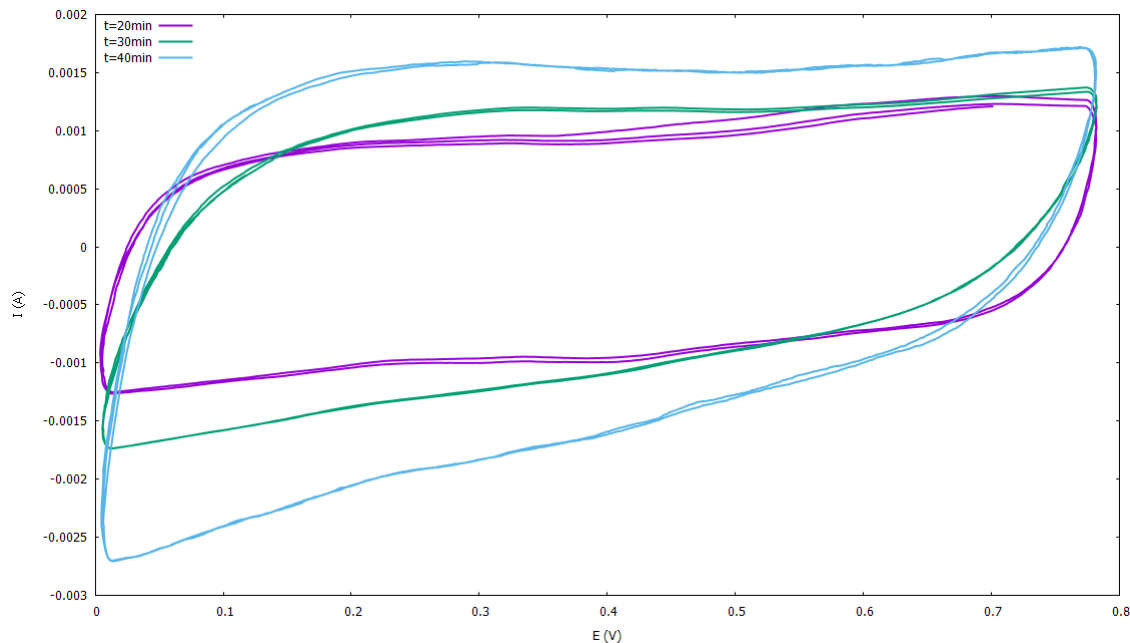
Σχήμα 4.8: Συνολικό κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου διαφόρων ρευμάτων γαλβανοστατικής απόθεσης, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$.

Εφόσον επαληθεύτηκε η ιδανική χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου που συντέθηκε με επιβολή ρεύματος -1 mA για 20 min , πραγματοποιείται το κυκλικό βολταμμογράφημα των ηλεκτροδίων που συντέθηκαν γαλβανοστατικά με επιβολή του παραπάνω αναγωγικού ρεύματος για χρόνους παραμονής 20, 30 και 40 min, με σκοπό την εξακρίβωση της εξάρτησης των χωρητικών ιδιοτήτων από τον χρόνο σύνθεσης των οξειδίων (βλ. Σχ. 4.9).

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι, αν και έχει επιτευχθεί αποθήκευση φορτίου στα ηλεκτρόδια που αντιστοιχούν σε χρόνους παραμονής 30 και 40 min και τα βολταμμογραφήματα τους αντιστοιχούν σε μεγαλύτερα μέγιστα ρεύματα φόρτισης, δεν παρατηρείται πια η επιθυμητή χωρητική συμπεριφορά ενώ η φόρτιση και η εκφόρτιση των ηλεκτροδίων είναι αισθητά χειρότερη από αυτή του ηλεκτροδίου χρόνου σύνθεσης 20 min. Αυτή η διαφοροποίηση πιθανώς να οφείλεται στην σύνθεση φιλμ αρκετά υψηλού πάχους, λόγω των μεγάλων χρόνων απόθεσης, τα οποία έδρασαν μονωτικά και περιορίσαν τις χωρητικές ικανότητες των ηλεκτροδίων.

Ως αποτέλεσμα, συμπεραίνεται ότι το μέγιστο αναγωγικό ρεύμα για το οποίο παρατηρείται ιδανική χωρητική συμπεριφορά είναι τα -1 mA , ενώ ο κατάλληλος χρόνος απόθεσης που την αποφέρει είναι 20 min. Ωστόσο, για την χωρητική μελέτη με την μέθοδο γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο που συντέθηκε για το συγκεκριμένο αναγωγικό ρεύμα αλλά για μικρότερο χρόνο απόθεσης 10 min.

4.3. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου



Σχήμα 4.9: Συνολικό κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου σταθερού ρεύματος γαλβανοστατικής απόθεσης -1 mA και διαφορετικών χρόνων σύνθεσης, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 έως 0.8 V και ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$.

Αντίστοιχα με την περίπτωση του υποστρώματος χάλυβα, οι χωρητικότητες των ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου που συντέθηκαν γαλβανοστατικά για διαφορετικά αναγωγικά ρεύματα και τα συνολικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πιν. 4.2.

Πίνακας 4.2: Τιμές χωρητικοτήτων ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου από γαλβανοστατικές συνθέσεις διαφορετικών ρευμάτων απόθεσης.

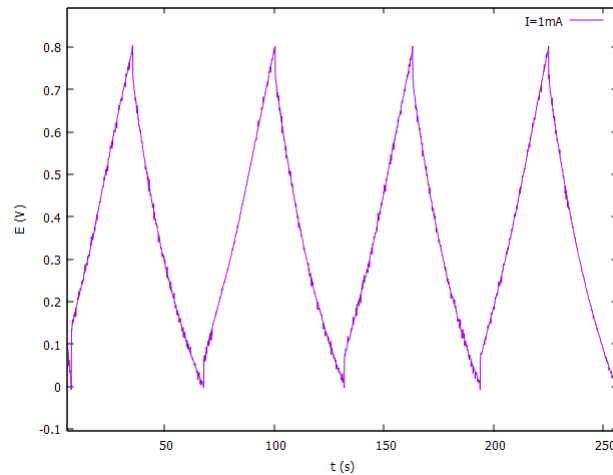
$I_{\text{red}} (\mu\text{A})$	$v (\text{mV/s})$	$I_{\text{max}} (\text{A})$	$C (\text{F})$
-100	10	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.025
-200	10	$4.3 \cdot 10^{-4}$	0.043
-500	10	$7.4 \cdot 10^{-4}$	0.074
-1000	10	$9.0 \cdot 10^{-4}$	0.090

4.3.2 Χωρητική ανάλυση με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση

Σε πλήρη αντιστοιχία με το ηλεκτρόδιο υποστρώματος χάλυβα, πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση στο ηλεκτρόδιο ανθρακονημάτων- MnO_2 που συντέθηκε με επιβολή -1 mA για 10 min , για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V ,

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

όπου παρατηρήθηκε ιδανική χωρητική συμπεριφορά και με εφαρμογή σταθερού ρεύματος φόρτισης 1 mA (βλ. Σχ. 4.10).



Σχήμα 4.10: Γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 mA για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 1 \text{ mA}$.

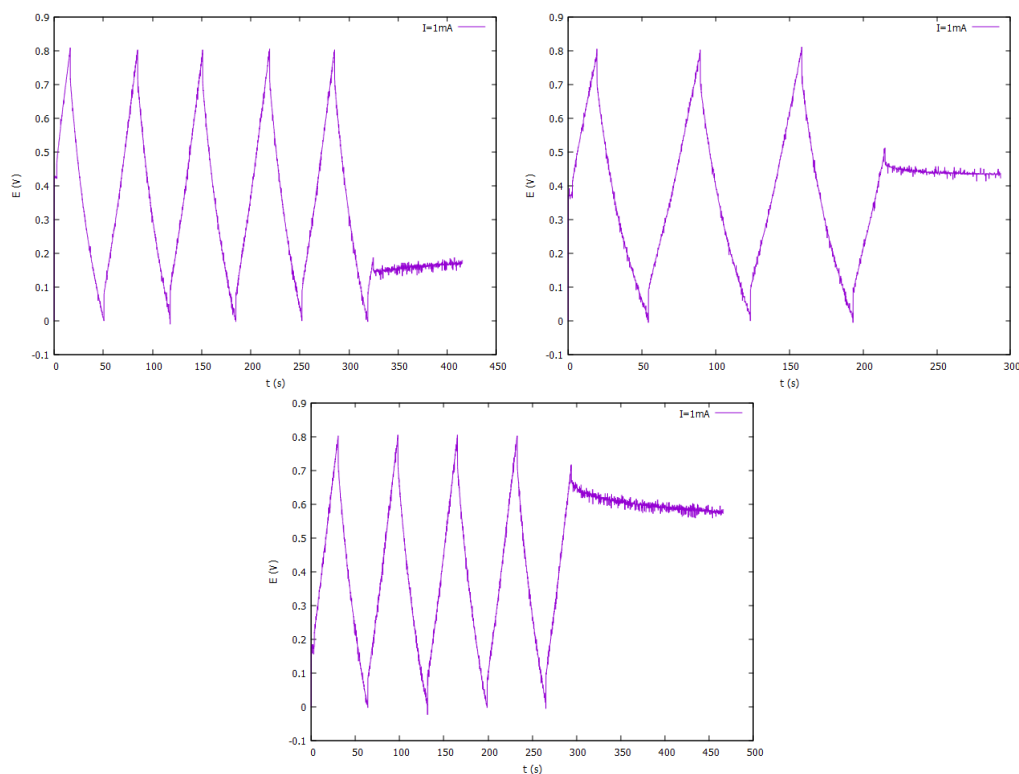
Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι το ηλεκτρόδιο ανθρακονημάτων- MnO_2 φορτίζεται και εκφορτίζεται ιδανικά καθώς η καμπύλη διατηρεί την γραμμική της μορφή σε όλο το διάστημα δυναμικών, ενώ παράλληλα παρατηρείται το σύνθετες IR-drop στην αρχή κάθε φόρτισης και εκφόρτισης αντίστοιχα. Επιπλέον, η φόρτιση και η εκφόρτιση του ηλεκτροδίου πραγματοποιούνται σε εξαιρετικά κοντινούς χρόνους γεγονός που επαληθεύει την ικανότητα του ηλεκτροδίου να χρησιμοποιηθεί σε διατάξεις πυκνωτών.

Για να ελεγχθεί και η πιθανή αυτό-εκφόρτιση του ηλεκτροδίου κατά την παύση εφαρμογής ρεύματος, πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση του ίδιου ηλεκτροδίου με παύση εφαρμογής ρεύματος σε τρία διαφορετικά σημεία της φόρτισης και τρία της εκφόρτισης, για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V και ρεύμα φόρτισης 1 mA (βλ. Σχ. 4.11 και 4.12).

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, κατά την παύση εφαρμογής ρεύματος, η καμπύλη σταθεροποιείται σε κάθε σημείο χωρίς εξαίρεση, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή διατήρηση του φορτίου του ηλεκτροδίου. Επίσης, παρουσιάζεται η ίδια μικρή πτώση δυναμικού σε κάθε παύση φόρτισης (και αύξηση δυναμικού σε κάθε παύση εκφόρτισης αντίστοιχα) που παρατηρήθηκε στην μελέτη του ηλεκτροδίου χάλυβα- MnO_2 , επιβεβαιώνοντας περαιτέρω την αντιστοιχία της με την αντίσταση του ηλεκτροδίου.

Τελικά, πραγματοποιείται έλεγχος αντοχής ενός αχρησιμοποίητου ηλεκτροδίου που συντέθηκε στις προαναφερόμενες συνθήκες, μέσω 50 συνεχόμενων κύκλων γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης στο ίδιο διάστημα δυναμικού και με εφαρμογή του ίδιου ρεύματος φόρτισης των προηγούμενων αναλύσεων (βλ. Σχ. 4.13). Ομοίως με την περίπτωση

4.3. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου



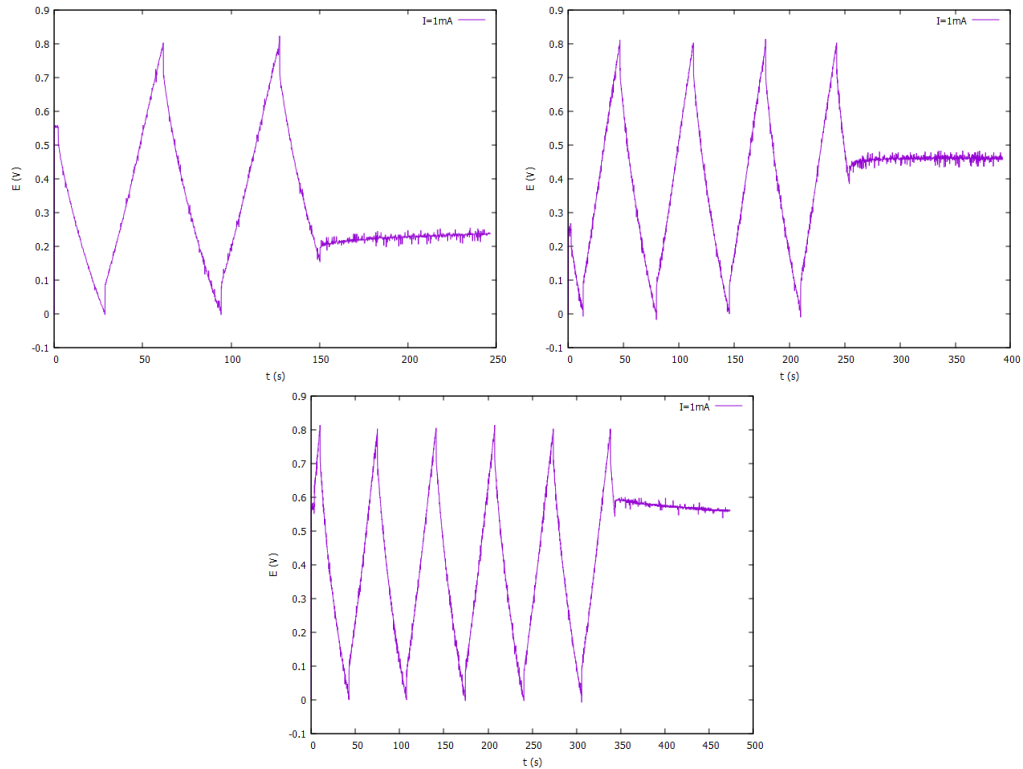
Σχήμα 4.11: Έλεγχος αυτοεκφόρτισης με παύση φόρτισης σε δυναμικό 0.2 V (πρώτο σχήμα), 0.5 V (δεύτερο σχήμα) και 0.7 V (τρίτο σχήμα), κατά την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 mA για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 1$ mA.

του υποστρώματος χάλυβα, αφού καταγράφηκε το συνολικό διάγραμμα, υπολογίζεται η κλίση των καμπυλών φόρτισης και εκφόρτισης του δεύτερου και πεντηκοστού κύκλου ενώ, από την κλίση φόρτισης της καμπύλης του δεύτερου κύκλου υπολογίζεται η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου η οποία συγκρίνεται με την τιμή της ποτενσιοδυναμικής μελέτης (βλ. Σχ. 4.14 και 4.15).

Από την μελέτη κλίσης του δεύτερου κύκλου φόρτισης και εκφόρτισης υπολογίστηκαν τιμές κλίσης 0.0247 και -0.0240 αντίστοιχα, ενώ για τον πεντηκοστό κύκλο υπολογίστηκαν τιμές κλίσης 0.0266 και -0,0260. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα υποδηλώνουν ικανοποιητική αντοχή ηλεκτροδίου σε συνθήκες λειτουργίας, καθώς οι παραπλήσιες τιμές κλίσεων για κάθε κύκλο συνεπάγονται σταθερή αποθήκευση φορτίου σε κάθε χρήση της διάταξης.

Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου υπολογίζεται ομοίως με την περίπτωση του υποστρώματος χάλυβα και παρουσιάζει τιμή $C = 0.0405$ F. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα φαίνεται έγκυρο, δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης που συντέθηκε για μίσο χρόνο απόθεσης από αυτόν του ηλεκτροδίου της ποτενσιοδυνα-

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ



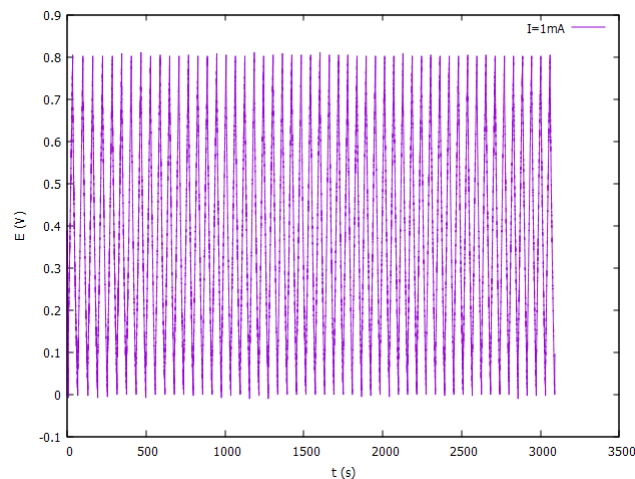
Σχήμα 4.12: Έλεγχος αυτοεκφόρτισης με παύση εκφόρτισης σε δυναμικό 0.2 V (πρώτο σχήμα), 0.4 V (δεύτερο σχήμα) και 0.6 V (τρίτο σχήμα), κατά την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 mA για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα = 1 mA.

μικής μελέτης, παρουσίασε και σχεδόν μισή χωρητικότητα για το ορισμένο ρεύμα σύνθεσης όπως φαίνεται στον Πιν. 4.2. Για την ουσιαστική σύγκριση των δύο μεθόδων, υπολογίσθηκε η σχετική χωρητικότητα για κάθε μέθοδο χωρητικής μελέτης, σύμφωνα με την εξίσωση,

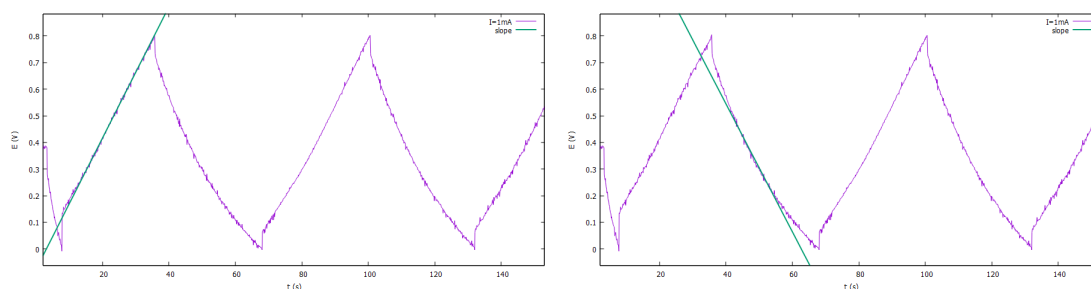
$$C^* = \frac{C}{m} = \frac{CnF}{It} \quad (4.1)$$

από την οποία προκύπτουν ειδικές χωρητικότητες $C^* = 0.0217 \text{ F/g}$ και $C^* = 0.0195 \text{ F/g}$ για την κυκλική και γαλβανοστατική μέθοδο φόρτισης/εκφόρτισης αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζουν επαρκή ομοιότητα ώστε να εκτιμηθεί η ορθότητα των υπολογισμών και να επιβεβαιωθεί η ικανοποιητική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου.

4.4. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου



Σχήμα 4.13: Γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 mA για 10 min , για 50 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $= 1 \text{ mA}$.



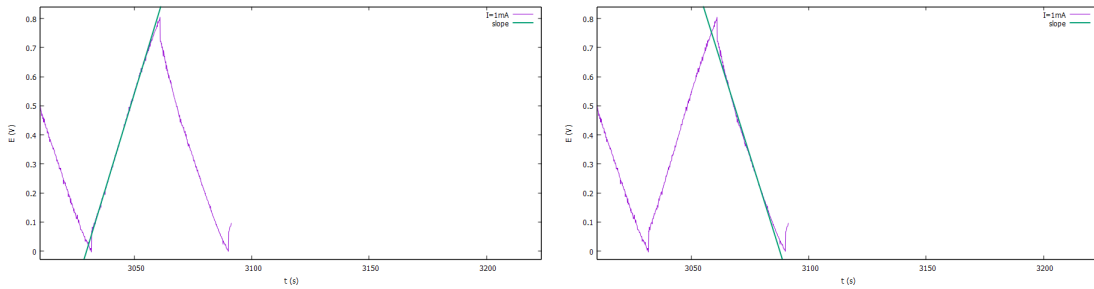
Σχήμα 4.14: Έλεγχος κλίσης της καμπύλης δεύτερου κύκλου γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 mA για 10 min , για 50 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $= 1 \text{ mA}$.

4.4 Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου

4.4.1 Χωρητική ανάλυση με κυκλική βολταμμετρία και υπολογισμός χωρητικότητας

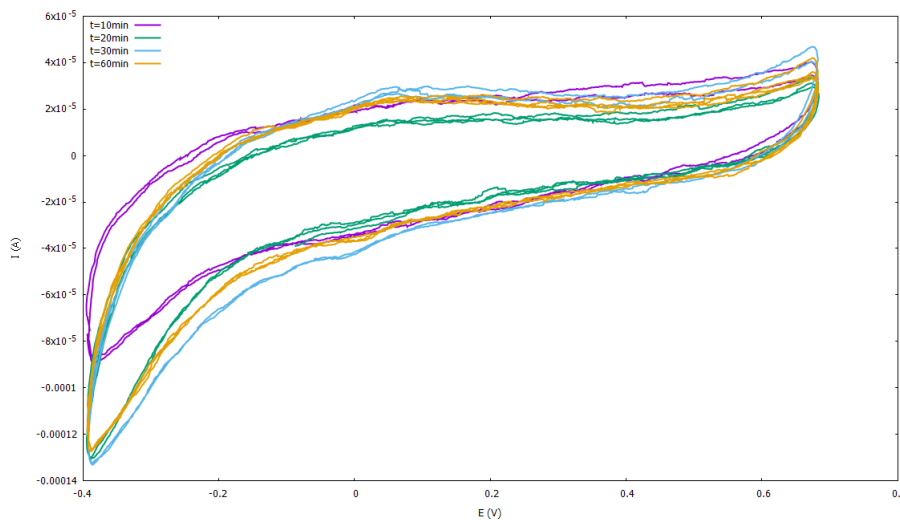
Καταγράφεται το κυκλικό βολταμμογράφημα των ηλεκτροδίων που συντέθηκαν ποτενσιοστατικά με επιβολή δυναμικού -1 V για χρόνους σύνθεσης $10, 20, 30$ και 60 min (βλ. Υποκεφ. 3.4.2). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για συνεχόμενους κύκλους φόρτισης / εκφόρτισης στο διάλυμα Na_2SO_4 για διάστημα δυναμικών από -0.4 V έως 0.7 V , καθώς

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ



Σχήμα 4.15: Έλεγχος κλίσης της καμπύλης πενήκοστου κύκλου γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης ηλεκτροδίου χάλυβα-διοξειδίου του μαγγανίου γαλβανοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 mA για 10 min , για 50 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I=1 \text{ mA}$.

είναι επιθυμητή η χρήση του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου ως άνοδος που συνεπάγεται λειτουργία σε αρνητικά δυναμικά και ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$.



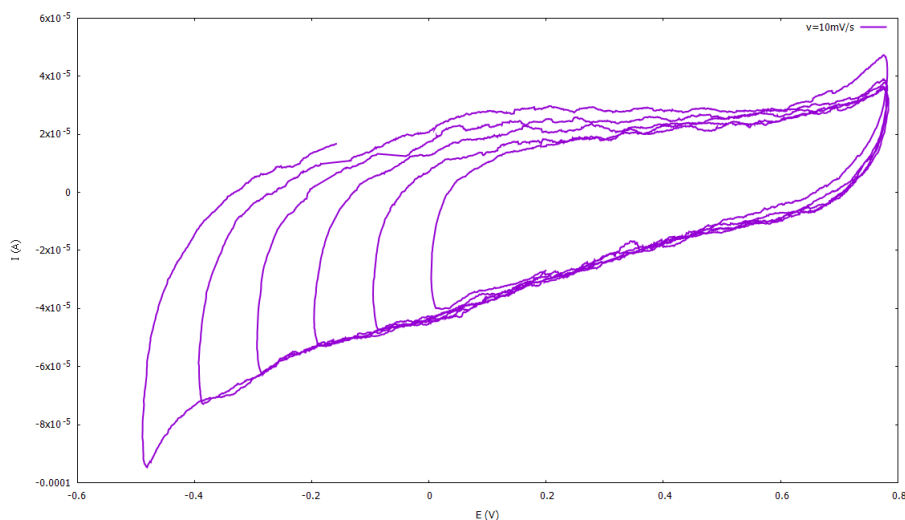
Σχήμα 4.16: Συνολικό κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου, ποτενσιοστατικής σύνθεσης -1 V διαφόρων χρόνων απόθεσης, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από -0.4 V έως 0.7 V και ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$.

Όπως φαίνεται στο συνολικό βολταμμογράφημα, όλα τα ηλεκτρόδια οξειδίων του μολυβδαινίου παρουσιάζουν αμφίβολη χωρητική συμπεριφορά, η οποία υποδηλώνεται από την εκθετική και αργή φόρτιση και εκφόρτιση του ηλεκτροδίου. Επίσης, ο χρόνος σύνθεσης των ηλεκτροδίων φάνηκε να μην έχει καμία επίπτωση στην ανάπτυξη χωρητικών ιδιοτήτων για τις συγκεκριμένες συνθήκες απόθεσης, καθώς όλα τα ηλεκτρόδια οξειδίων του μολυβδαινίου παρουσίασαν ακριβώς ίδια μέγιστα ρεύματα φόρτισης και συνεπώς ίδιες χωρητικότητες. Στα άκρα του διαστήματος δυναμικού, στα οποία έγινε η

4.4. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου

ανάλυση, παρουσιάστηκαν έντονες μεταβολές ρευμάτων, γεγονός που υποδηλώνει την διεξαγωγή οξειδοαναγωγικών δράσεων και καθιστά ακατάλληλο το διάστημα δυναμικών. Λόγω αυτού για τις επακόλουθες αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε μικρότερο διάστημα δυναμικού. Αν και τα αποτελέσματα δεν παραπέμπουν σε συμβατική χωρητική συμπεριφορά, το ηλεκτρόδιο πιθανόν να είναι ικανό να αποθηκεύσει φορτίο, πράγμα που θα προσδιορισθεί με την μέθοδο γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης.

Στην συνέχεια, για να προσδιορισθεί το ιδανικό διάστημα δυναμικών για την μελέτη των χωρητικών ιδιοτήτων του ηλεκτροδίου, καταγράφεται το κυκλικό βολταμογράφημα ενός ηλεκτροδίου οξειδίων του μολυβδαινίου χρόνου σύνθεσης 10 min, αρχικού διαστήματος δυναμικού από 0 V έως 0.8 V, κατά το οποίο σε κάθε κύκλο φόρτισης/εκφόρτισης το αρνητικό άκρο του διαστήματος μεταβαλλόταν κατά -0.1 V. Έτσι, θα ήταν δυνατός ο προσδιορισμός και η αποφυγή του δυναμικού για το οποίο παρουσιάζονται οι οξειδοαναγωγικές δράσεις. Για την κυκλική μελέτη εφαρμόστηκε ταχύτητα σάρωσης $v=10$ mV/s.



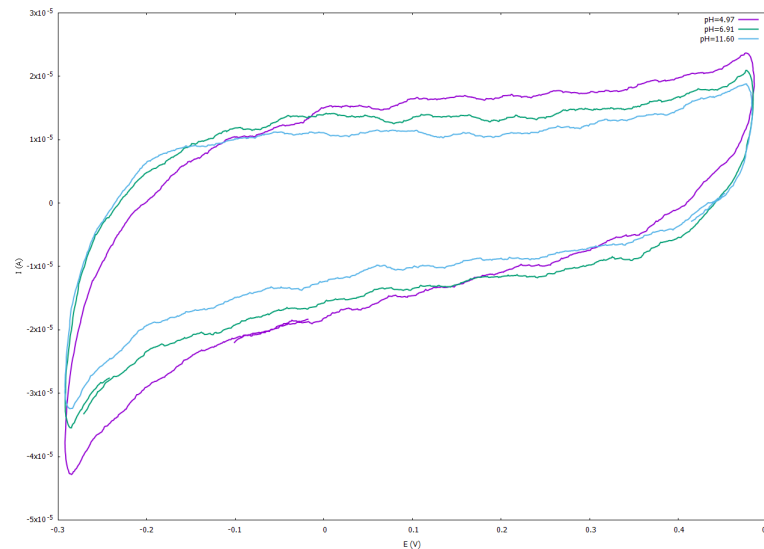
Σχήμα 4.17: Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου, ποτενσιοστατικής σύνθεσης -1 V για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για αρχικό διάστημα δυναμικών από 0 V έως 0.8 V, με συνεχή μεταβολή του αρνητικού άκρου κατά -0.1 V σε κάθε κύκλο σάρωσης και ταχύτητα σάρωσης $v = 10$ mV/s.

Από το παραπάνω διάγραμμα συνεπάγεται ότι οι έντονες οξειδοαναγωγικές δράσεις λαμβάνουν χώρα μετά τα -0.4 V. Λόγω αυτού ως αρνητικό άκρο του διαστήματος δυναμικού, για την μελέτη της χωρητικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου, χρησιμοποιείται η τιμή ασφαλείας -0.3 V ενώ για θετικό άκρο η τιμή 0.5 V.

Κατόπιν, καταγράφεται το κυκλικό βολταμογράφημα των ηλεκτροδίων που συντέθηκαν σε τρία υδατικά διαλύματα Na_2SO_4 διαφορετικών pH 4.97, 6.91 και 11.60 (βλ. Σχ. 3.17), με σκοπό τον προσδιορισμό της εξάρτησης των χωρητικών ιδιοτήτων από το pH του διαλύματος σύνθεσης. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο διάλυμα Na_2SO_4 1 M

Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

για διάστημα δυναμικού από -0.3 V έως 0.5 V και με ταχύτητα σάρωσης $v=10$ mV/s.



Σχήμα 4.18: Συνολικό κυκλικό βολταμμογράφημα ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου, ποτενσιοστατικής σύνθεσης -1 V για 10 min, σε υδατικά διαλύματα Na_2SO_4 1 M διαφορετικών pH 4.97, 6.91 και 11.60, για διάστημα δυναμικών από -0.3 V έως 0.5 V και ταχύτητα σάρωσης $v = 10$ mV/s.

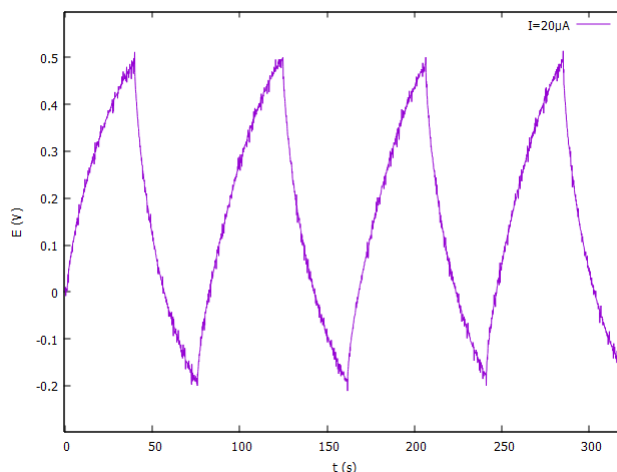
Από το παραπάνω συνολικό βολταμμογράφημα, τα ηλεκτρόδια παρουσιάζουν παραπλήσιες ιδιότητες δίχως κάποια αξιοσημείωτη διαφοροποίηση. Το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε στο πιο όξινο διάλυμα, παρουσιάζει μικρή περιστροφική μετατόπιση συγκριτικά με τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια, γεγονός που μπορεί να υποδηλώνει αυξημένη αντίσταση από την δημιουργία εντονότερης επιστρωσης οξειδίων. Ωστόσο, αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να είναι απλά απόρροια διαφοροποιήσεων στις διατάξεις σύνθεσης των ηλεκτροδίων και όχι κάποιο ηλεκτροχημικό φαινόμενο.

Με βάση όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις εξάγεται το συμπέρασμα, πως η διατήρηση της μορφής του βολταμμογραφήματος σε οποιαδήποτε μεταβολή χρόνου και pH σύνθεσης υποδηλώνει την αδυναμία επαρκούς παραγωγής MoO_2 ή MoO_3 για τις συγκεκριμένες συνθήκες απόθεσης. Ωστόσο, η σταθερότητα και αμφίβλη χωρητική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων μπορεί να συνεπάγεται την ταχύτερη παραγωγή των επιθυμητών οξειδίων του μολυβδαινίου την οποία διακατέχεται η παραγωγή άλλων χημικών ειδών του μολυβδαινίου που παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα σε μεταβολές συνθηκών απόθεσης και δε φέρουν χωρητικές ιδιότητες. Στην περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόδια πιθανόν να έχουν σταθερή χωρητική συμπεριφορά η οποία μπορεί να επαληθευτεί μονάχα με την μέθοδο της γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης.

4.4. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου

4.4.2 Χωρητική ανάλυση με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση

Πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση στο ηλεκτρόδιο ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου που συντέθηκε με επιβολή -1 V για 10 min , για διάστημα δυναμικού από -0.2 V έως 0.5 V και ρεύμα φόρτισης $20\text{ }\mu\text{A}$ (βλ. Σχ. 4.19).



Σχήμα 4.19: Γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου ποτενσιοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 V για 10 min , σε υδατικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 1\text{ M}$ για διάστημα δυναμικών από -0.2 V έως 0.5 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 20\text{ }\mu\text{A}$.

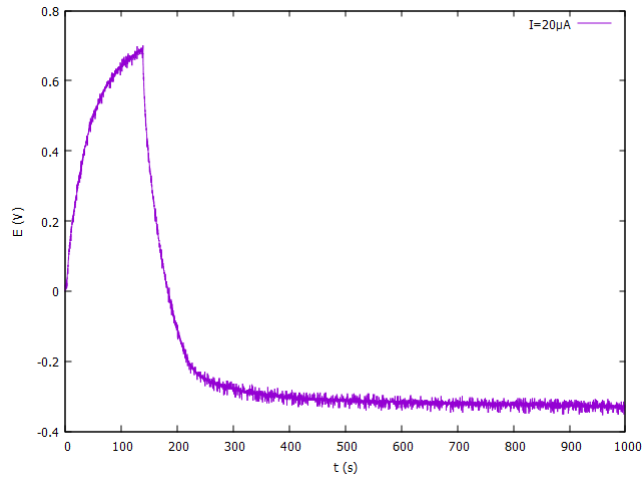
Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται μη γραμμική φόρτιση και εκφόρτιση του ηλεκτροδίου, οι οποίες παρουσιάζουν περισσότερο εκθετική μορφή και παραπέμπει στην διεξαγωγή φαρανταϊκών δράσεων και όχι στον επιθυμητό διαχωρισμό φορτίου ενός ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή. Επίσης, δεν παρατηρείται κανένα IR-drop στην αρχή κάθε φόρτισης και εκφόρτισης, ενώ για γαλβανοστατικό έλεγχο του ηλεκτροδίου σε αρνητικότερα δυναμικά (τιμή δυναμικού), η καμπύλη παρουσιάζει πλατό και σταθεροποιείται σε συγκεκριμένη τιμή ρεύματος, πράγμα που υποδηλώνει την διεξαγωγή κάποιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (βλ. Σχ. 4.20).

Για να ελεγχθεί η, προβλεπόμενη από τις προηγούμενες παρατηρήσεις, αυτό-εκφόρτιση του ηλεκτροδίου κατά την παύση εφαρμογής ρεύματος, πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση του ίδιου ηλεκτροδίου με παύση εφαρμογής ρεύματος σε τρία διαφορετικά σημεία της φόρτισης και δύο της εκφόρτισης, για διάστημα δυναμικού από -0.2 V έως 0.5 V και ρεύμα φόρτισης $20\text{ }\mu\text{A}$ (βλ. Σχ. 4.21 και 4.22).

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι για κάθε σημείο παύσης εφαρμογής ρεύματος παρατηρήθηκε έντονη αυτό-εκφόρτιση κατά την οποία το ηλεκτρόδιο συνεχώς έτεινε να σταθεροποιηθεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του (0.014 V).

Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει πλήρως την παρουσία ρευμάτων λόγω φαρανταϊ-

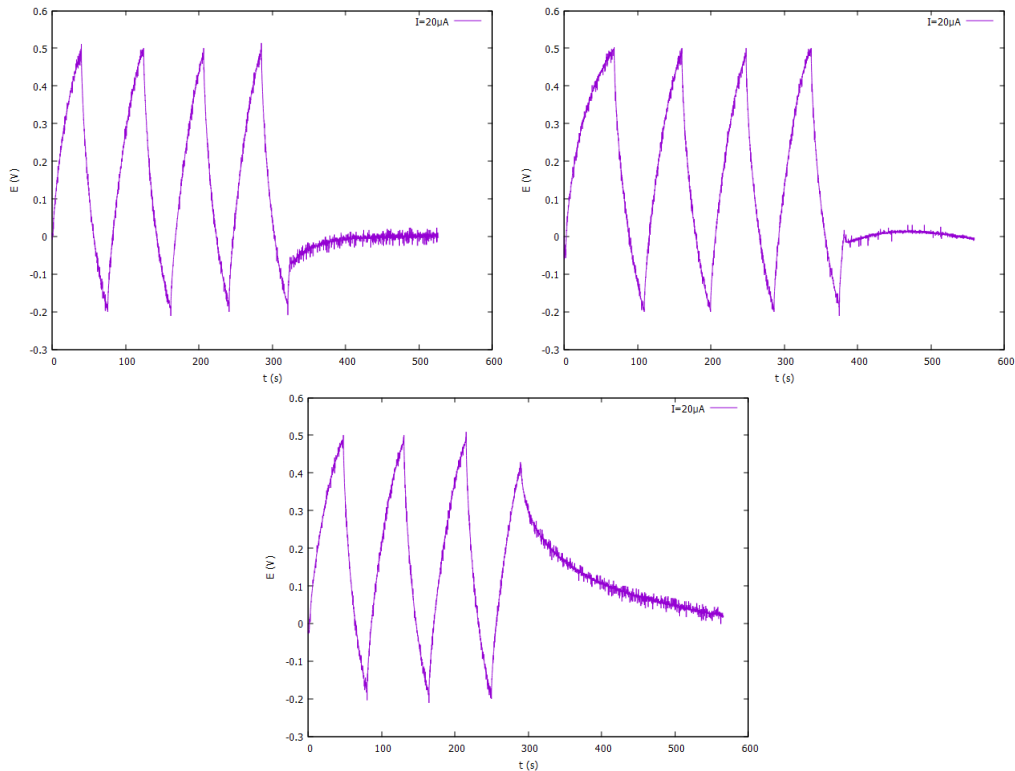
Κεφάλαιο 4. ΜΕΛΕΤΗ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ



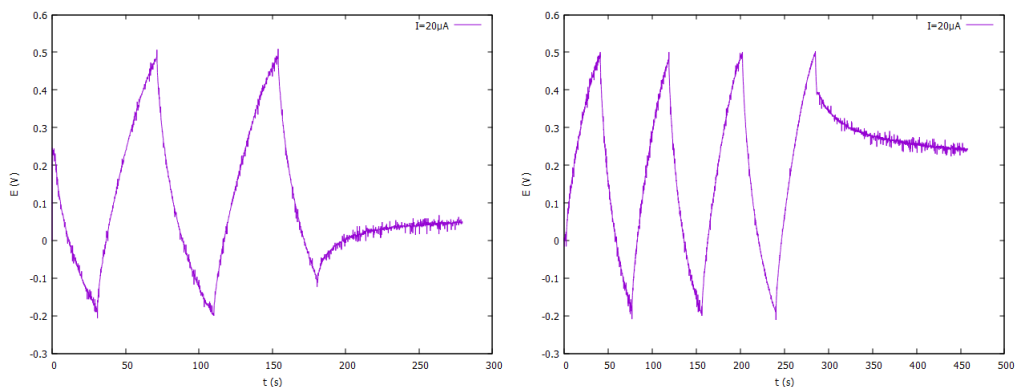
Σχήμα 4.20: Γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου ποτενσιοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 V για 10 min, σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από -0.4 V έως 0.7 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 20 \mu\text{A}$.

κών δράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και όχι λόγω διαχωρισμού φορτίου. Έτσι, αποκλείεται η καταλληλότητα του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου ως άνοδο σε διατάξεις υπερπυκνωτών, δίχως αυτό να σημαίνει πως για διαφορετικές συνθήκες και μεθόδους απόθεσης δε θα μπορούσε να παραχθεί ένα ικανότερο ηλεκτρόδιο.

4.4. Προσδιορισμός χωρητικών ιδιοτήτων ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου



Σχήμα 4.21: Έλεγχος αυτοεκφόρτισης με παύση φόρτισης σε δυναμικό -0.2 V (πρώτο σχήμα), 0 V (δεύτερο σχήμα) και 0.4 V (τρίτο σχήμα), κατά την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου ποτενσιοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 V για 10 min , σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από -0.2 V έως 0.5 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $= 20 \mu\text{A}$.



Σχήμα 4.22: Έλεγχος αυτοεκφόρτισης με παύση εκφόρτισης σε δυναμικό -0.1 V (πρώτο σχήμα) και 0.4 V (δεύτερο σχήμα), κατά την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση ηλεκτροδίου ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου ποτενσιοστατικής σύνθεσης με επιβολή -1 V για 10 min , σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M για διάστημα δυναμικών από -0.2 V έως 0.5 V και εφαρμοζόμενο ρεύμα $I = 20 \mu\text{A}$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την συνολική παρούσα έρευνα μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω πειραματικά συμπεράσματα:

- Σύμφωνα με πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας, η αναγωγή ιόντων MnO_4^- σε διάλυμα 0.02 M KMnO_4 και pH 11.5 είναι εφικτή σε επιφάνεια χάλυβα. Η αναγωγή αυτή οδηγεί σε σχηματισμό επιφανειακού στρώματος οξειδίων του μαγγανίου.
- Φιλμ διοξειδίου του μαγγανίου μπορούν να σχηματισθούν γαλβανοστατικά σε επιφάνεια χάλυβα 0.1 cm^2 με επιβολή ρεύματος από -50 έως -200 μA , σε χρονικό διάστημα 10 min. Για σχετικά χαμηλά ρεύματα (-50 και -75 μA) παράγεται λεπτό φιλμ οξειδίων του μαγγανίου πράσινου και ανοιχτού καφέ χρώματος, υψηλής σταθερότητας και ομοιόμορφης κατανομής. Επιβολή ρεύματος -100 μA , παράγεται λεπτό φιλμ οξειδίων του μαγγανίου σκούρου καφέ χρώματος, υψηλής σταθερότητας και ομοιόμορφης κατανομής το οποίο παραπέμπει στο επιθυμητό διοξείδιο του μαγγανίου. Για υψηλότερα ρεύματα (-150 και -200 μA) παράγονται φιλμ μεγάλου πάχους και μαύρου χρώματος που όμως δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική συνάφεια με το υπόστρωμα του χάλυβα.
- Γαλβανοστατική απόθεση από το ίδιο διάλυμα και ίδιο υπόστρωμα αλλά pH 6.9 εμφάνισαν κακή συνάφεια με το υπόστρωμα επαληθεύοντας την αναγκαιότητα προσαρμογής του pH διαλύματος σε βασικές τιμές για την επίτευξη σταθερής επίστρωσης οξειδίων.
- Σύμφωνα με τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας, είναι εφικτή η αναγωγή των ιόντων MnO_4^- σε διάλυμα 0.02 M KMnO_4 και pH 11.5, σε επιφάνεια δέσμης ανθρακονημάτων.
- Γαλβανοστατική αναγωγή υπαρμαγγανικών ιόντων από το παραπάνω διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό MnO_2 στην επιφάνεια ανθρακονημάτων. Ο σχηματισμός σταθερών οξειδίων του μαγγανίου παρατηρήθηκε με επιβολή αναγωγικών ρευμάτων -100 έως -1000 μA για 20 min.
- Από τον έλεγχο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) για τα προαναφερόμενα ηλεκτρόδια ανθρακονημάτων- MnO_2 , προέκυψε ομοιόμορφη επικάλυψη των μεμονω-

μένων ανθρακονημάτων σε κάθε περίπτωση γαλβανοστατικής απόθεσης, ενώ η αύξηση του ρεύματος σύνθεσης επέφερε και μεγαλύτερο πάχος φιλμ MnO_2 . Για τα μικρότερα αναγωγικά ρεύματα σύνθεσης (-100 και -200 μA) προέκυψαν λεπτά και τραχέα φιλμ που παρουσίαζαν κόκκους συσσωρευμένου υλικού στην επιφάνεια του υποστρώματος και παχύ φιλμ- MnO_2 ενώ, αντίθετα, τα παραγόμενα φιλμ για τα μεγαλύτερα αναγωγικά ρεύματα σύνθεσης, -500 και -1000 μA , είχαν εμφανώς μεγαλύτερο πάχος και πιο λεία μορφή.

- Κατά τον χωρητικό έλεγχο των ηλεκτροδίων χάλυβα- MnO_2 με κυκλική φόρτιση / εκφόρτιση σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M, για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V, τα ηλεκτρόδια που συντέθηκαν με επιβολή ρευμάτων -50, -75 και -100 μA παρουσίασαν ιδανική χωρητική συμπεριφορά χωρίς την παρουσία υψηλής αντίστασης, επαληθεύοντας έτσι τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες απόθεσης ως κατάλληλες για την παραγωγή MnO_2 .
- Η χωρητική ικανότητα του ηλεκτροδίου χάλυβα- MnO_2 που συντέθηκε γαλβανοστατικά με επιβολή ρεύματος -100 μA , επαληθεύθηκε και από την γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση του ηλεκτροδίου στο ίδιο διάλυμα χωρητικού ελέγχου, το οποίο για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V και ρεύμα φόρτισης 100 μA , παρουσίασε ιδανική φόρτιση και εκφόρτιση γραμμικής μορφής. Η ικανότητα του ηλεκτροδίου να διατηρεί ηλεκτρικό φορτίο και η αντοχή του σε συνθήκες λειτουργίας, ελέγχθηκαν μέσω παύσεων φόρτισης για διαφορετικές τιμές δυναμικού κατά την γαλβανοστατική μελέτη και μέσω 50 κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης αντίστοιχα, όπου το ηλεκτρόδιο παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα. Από την κλίση της καμπύλης φόρτισης υπολογίστηκε η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου 0.00408 F.
- Κατά τον έλεγχο των ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων- MnO_2 , διαφορετικών ρευμάτων σύνθεσης με κυκλική φόρτιση / εκφόρτιση σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M, για διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V, όλα τα ηλεκτρόδια παρουσίασαν ιδανική χωρητική συμπεριφορά χωρίς την παρουσία υψηλής αντίστασης, επαληθεύοντας έτσι τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες απόθεσης ως κατάλληλες για την παραγωγή MnO_2 . Με βάση το κυκλικό βολταμμογράφημα υπολογίστηκαν οι χωρητικότητες των ηλεκτροδίων για κάθε αναγωγικό ρεύμα απόθεσης, με το ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή 1 mA για 20 min να παρουσιάζει χωρητικότητα 0.09 F και ειδική χωρητικότητα 0.0217 F/g.
- Για τον χωρητικό έλεγχο με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο ανθρακονημάτων- MnO_2 το οποίο συντέθηκε με επιβολή 1 mA για 10 min, με σκοπό την σύγκριση των ειδικών χωρητικοτήτων των δύο μεθόδων για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε διάστημα δυναμικού από 0 V έως 0.8 V και ρεύμα φόρτισης 1 mA, για τα οποία το ηλεκτρόδιο παρουσίασε ιδανική φόρτιση και εκφόρτιση γραμμικής μορφής με φανερή απότομη πτώση δυναμικού. Η ικανότητα του ηλεκτροδίου να διατηρεί ηλεκτρικό φορτίο και η αντοχή του σε συνθήκες λειτουργίας, ελέγχθηκαν μέσω παύσεων φόρτισης για διαφορετικές τιμές δυναμικού κατά την γαλβανοστατική μελέτη και

μέσω 50 κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης αντίστοιχα, όπου το ηλεκτρόδιο παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα. Από την κλίση της καμπύλης φόρτισης υπολογίσθηκε η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου 0.0405 F και στην συνέχεια η ειδική χωρητικότητά του 0.0195 F/g.

- Πειράματα κυκλικής βολταμετρίας έδειξαν ότι είναι εφικτή η αναγωγή ιόντων MoO_4^{2-} σε επιφάνεια χάλυβα, από υδατικό διάλυμα 0.04 M Na_2MoO_4 .
- Από την ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου στο ηλεκτρόδιο χάλυβα μεγάλης επιφάνειας σε διάλυμα Na_2MoO_4 0.04 M και θεικού οξέος, H_2SO_4 0.01 M, με επιβολή δυναμικού -0.8 V και για χρόνους απόθεσης 30 s και 2 min καθώς και -0.6 V για 1 και 3 min, προέκυψαν λεπτά φιλμ οξειδίων. Η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε pH 1.86. Οι όξιμες συνθήκες απόθεσης ευνόησαν τον σχηματισμό του ισοπολυμολυβδαινικού οξέος, μπλε του μολυβδαινίου. Τα φιλμ που παράχθησαν δεν είχαν ικανοποιητική συνάφεια με το υπόστρωμα και κρίνονται ως ακατάλληλα.
- Κατά την ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων εντός υδατικού διαλύματος 0.1 M Na_2MoO_4 , 0.1 M EDTA και 0.1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ με επιβολή δυναμικών από -1.3 έως -2 V για 10 min, συντέθηκαν ηλεκτρόδια οξειδίων του μολυβδαινίου που δεν παρουσίασαν στοιχεία χωρητικών ιδιοτήτων. Λόγω αυτού το παρόν διάλυμα κρίθηκε ακατάλληλο για την ποτενσιοστατική σύνθεση ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις υπερπυκνωτών.
- Τελικό διάλυμα σύνθεσης οξειδίων του μολυβδαινίου αποτέλεσε ο υδατικό διάλυμα 0.04 M Na_2MoO_4 με pH 5, προσαρμοσμένο με H_2SO_4 . Στο συγκεκριμένο διάλυμα πραγματοποιήθηκε ποτενσιοστατική απόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου σε επιφάνεια ανθρακονημάτων με επιβολή δυναμικού -1 V για χρόνους σύνθεσης 10, 20, 30 και 60 min.
- Από τον έλεγχο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) για τα προαναφερόμενα ηλεκτρόδια ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου, προέκυψε εμφανής επικάλυψη των μεμονωμένων ανθρακονημάτων σε κάθε περίπτωση χρόνου απόθεσης. Από τα συγκεκριμένα αποτελέσματα συμπεραίνεται πως για χαμηλότερους χρόνους απόθεσης επιτυγχάνεται πιο ομοιόμορφη απόθεση επιθυμητής μορφολογίας.
- Κατά τον έλεγχο των ηλεκτροδίων ανθρακονημάτων-οξειδίων του μολυβδαινίου, διαφορετικών χρόνων σύνθεσης, με κυκλική φόρτιση/εκφόρτιση σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 1 M, για διάστημα δυναμικού από -0.4 V έως 0.7 V και -0.3 V έως 0.5 V, όλα τα ηλεκτρόδια παρουσίασαν αμφίβολη χωρητική συμπεριφορά, που παραπέμπει σε ύπαρξη οξειδοαναγωγικών δράσεων, και παραπλήσια μορφή, γεγονός που υποδηλώνει την αμελητέα συνεισφορά του χρόνου απόθεσης στην χωρητική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων.
- Για τον χωρητικό έλεγχο με γαλβανοστατική φόρτιση/εκφόρτιση, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο που συντέθηκε με επιβολή σταθερού δυναμικού -1 V για 10 min,

για διάστημα δυναμικού από -0.2 V έως 0.5 V και ρεύμα φόρτισης $20\text{ }\mu\text{A}$. Το ηλεκτρόδιο παρουσίασε μη γραμμική φόρτιση και εκφόρτιση οι οποίες παραπέμπουν στην διεξαγωγή φαρανταϊκών δράσεων και όχι στον επιθυμητό διαχωρισμό φορτίου ενός ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή. Η μη χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου επιβεβαιώνεται και από την έντονη αυτό-εκφόρτιση του, κατά την παύση της φόρτισης σε οποιοδήποτε δυναμικό, όπου η καμπύλη τείνει να σταθεροποιηθεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του συστήματος (0.014 V). Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει πλήρως την παρουσία ρευμάτων λόγω φαρανταϊκών δράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αποκλείοντας την καταλληλότητα του ως άνοδο σε διατάξεις υπερπυκνωτών για τις συγκεκριμένες συνθήκες απόθεσης.

Συμπερασματικά, η ηλεκτροχημική απόθεση οξειδίων του μαγγανίου και του μολυβδαινίου σε μεταλλικά και ανθρακούχα υποστρώματα συνιστά ικανή διαδικασία, η οποία αποδεδειγμένα εξαρτάται άμεσα από την μέθοδο σύνθεσης και τις περιβάλλουσες συνθήκες απόθεσης. Τα ηλεκτρόδια διοξειδίου του μαγγανίου παρουσιάζουν ιδανική χωρητική συμπεριφορά για μεγάλο εύρος ρευμάτων γαλβανοστατικής σύνθεσης και η ικανότητά τους να διατηρούν ηλεκτρικό φορτίο σε συνδυασμό την υψηλή τους αντοχή, τα καθιστούν κατάλληλα ως μέρη διατάξεων υπερπυκνωτών. Αντιθέτως, τα ηλεκτρόδια οξειδίων του μολυβδαινίου, έδειξαν αμετάβλητες ιδιότητες κατά την μεταβολή των συνθηκών απόθεσης, ενώ η συμπεριφορά τους κατά των χωρητικό έλεγχο επιβεβαίωσε την παρουσία φαρανταϊκών δράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και όχι των επιθυμητό διαχωρισμό φορτίου. Λόγω αυτού, τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια κρίνονται ακατάλληλα ως μέρη λειτουργίας διατάξεων υπερπυκνωτών για τις προαναφερόμενες συνθήκες απόθεσης, δίχως αυτό να αποκλείει την προοπτική τους σε περίπτωση διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης.

Βιβλιογραφία

- [1] V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, and Y. V. Volkovich. *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. Wiley, 2014.
- [2] *Springer Handbook of Electrochemical Energy*. Springer Handbooks. Springer Berlin, Heidelberg, 2016.
- [3] B. E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors*. Springer New York, NY, 1999.
- [4] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco. *Modern Electrochemistry 2A*. Springer New York, NY, 2000.
- [5] W. Schmickler and E. Santos. *Interfacial Electrochemistry*. Springer Berlin, Heidelberg, 2010.
- [6] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference of Chemical and Physical Data*. CRC Press, 1995.
- [7] F. A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text*. Interscience Publishers, 1972.
- [8] K. Kordesh and M. Weissenbacher. Rechargeable alkaline manganese dioxide/zinc batteries. *Journal of Power Sources*, 51(1):61–78, 1994.
- [9] M. B. Lim, T. N. Lambert, and B. R. Chalamala. Rechargeable alkaline zinc–manganese oxide batteries for grid storage: Mechanisms, challenges and developments. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 143:100593, 2021.
- [10] J. Wei and I. Zhitomirsky. Electrosynthesis of manganese oxide films. *Surface Engineering*, 24(1):40–46, 2008.
- [11] A. J. Gibson, K. G. Latham, R. C. Burns, and S. W. Donne. Electrodeposition mechanism of cathodically-prepared manganese dioxide thin films from permanganate for use in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 236:198–211, 2017.
- [12] B. Babakhani and D. G. Ivey. Effect of electrodeposition conditions on the electrochemical capacitive behavior of synthesized manganese oxide electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(24):10762–10774, 2011.

- [13] X. Dai, M. Zhang, J. Li, , and D. Yang. Effects of electrodeposition time on a manganese dioxide supercapacitor. *RSC Adv.*, 10:15860–15869, 2020.
- [14] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger. Charge storage mechanism of mno_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chemistry of Materials*, 16(16):3184–3190, 2004.
- [15] K. Sekula-Brzezińska, P.K. Wrona, and Z. Galus. Rate of the $\text{mno}^{-4}/\text{mno}_2^{-4}$ and $\text{mno}_2^{-4}/\text{mno}_3^{-4}$ electrode reactions in alkaline solutions at solid electrodes. *Electrochimica Acta*, 24(5):555–563, 1979.
- [16] M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [17] V. S. Saji and Chi-Woo Lee. A mechanism for origin of reversible redox transitions of molybdenum/surface molybdenum oxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 161:B88–B97, 2014.
- [18] S. Koçak, F. N. Ertas, and Z. Dursun. Electrochemical deposition and behavior of mixed-valent molybdenum oxide film at glassy carbon and ito electrodes. *Applied Surface Science*, 265:205–213, 2013.
- [19] S. Dong and B. Wang. Electrochemical preparation of microelectrodes modified with non-stoichiometric mixed-valent molybdenum oxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 370(1):141–143, 1994.
- [20] F. Hossein, G. Fereydoon, R. Heidar, and M. Shokufeh. The ph effects on the capacitive behavior of nanostructured molybdenum oxide. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14:681–686, 2010.
- [21] F. Hossein, M. Shokufeh, R. Heidar, R. Andrew, and L. Zhihai. The effects of electrolyte on the capacitive behavior of nanostructured molybdenum oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94, 2019.
- [22] B. Więcek and U. Twardoch. Electrochemical study of molybdenum oxide film electrodes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2):263–268, 2004.
- [23] D. Murugesan, S. Prakash, N. Ponpandian, P. Manisankar, and C. Viswanathan. Two dimensional $\alpha\text{-moo}_3$ nanosheets decorated carbon cloth electrodes for high-performance supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 569:137–144, 2019.
- [24] H. Cao, C. Tong, H. Zhang, and G. Zheng. Mechanism of moo_2 electrodeposition from ammonium molybdate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(8):1744–1752, 2019.
- [25] P. Yang, Y. Chen, X. Yu, P. Qiang, K. Wang, X. Cai, S. Tan, P. Liu, J. Song, and W. Mai. Reciprocal alternate deposition strategy using metal oxide/carbon nanotube for positive and negative electrodes of high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 10:108–116, 2014.