



# **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

## **ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

### **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

#### **«ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ»**

**ΧΑΧΛΑΔΑΚΗΣ Ν. ΙΩΑΝΝΗΣ**

#### **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΚΑΤΣΑΟΥΝΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ**

Λέκτορας (Επιβλέπων)

**ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ**

Αναπληρωτής Καθηγητής

**ΠΑΡΑΝΥΧΙΑΝΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

Λέκτορας

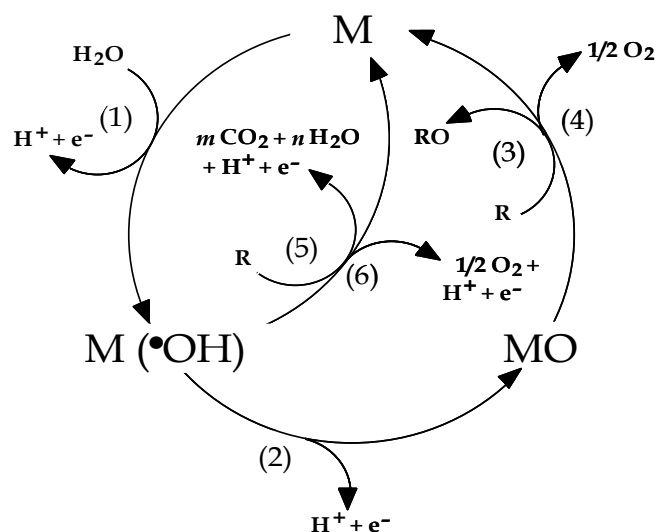
**ΧΑΝΙΑ  
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2010**

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα DSA<sup>®</sup> (dimensionally stable anodes) ηλεκτρόδια αποτελούνται από μια μεταλλική βάση (συνήθως τιτανίου) επικαλυμμένη με μια λεπτή επίστρωση οξειδίου. Αυτά τα ηλεκτρόδια έχουν μελετηθεί και εξελιχθεί επιτυχώς από τη δεκαετία του '60 και έπειτα [1,2]. Είναι επίσης, αυτά που έχουν αντικαταστήσει επιτυχώς τα ηλεκτρόδια γραφίτη που χρησιμοποιούνταν στη βιομηχανία χλωροαλκαλικών [3-5]. Το μεγάλο πλεονέκτημα των DSA<sup>®</sup> ηλεκτροδίων είναι η μακροζωία τους, μιας και αντέχουν σχεδόν μέχρι 10 χρόνια [6]. Η μεταλλική επιφάνειά τους έχει τη σωστή γεωμετρία ώστε να υποστηρίξει τα μεταλλικά οξείδια – ηλεκτροκαταλύτες για την επιθυμητή αντίδραση που πρόκειται κάθε φορά να λάβει χώρα. Εν γένει, σε μεταλλική βάση επιλέγεται το τιτάνιο εξ' αιτίας ενός συνδυασμού μηχανικών ιδιοτήτων, χαμηλής πυκνότητας και αντίστασης στη διάβρωση. Από την άλλη όμως, κατά τη θερμική επεξεργασία του ηλεκτροδίου του τιτανίου, έχουμε μερική οξείδωσή του διότι σχηματίζεται ένα λεπτό μονωτικό στρώμα από TiO<sub>x</sub> μεταξύ της μεταλλικής βάσης και του ηλεκτροκαταλύτη, το οποίο μπορεί να μειώσει δραστικά τη ζωή του ηλεκτροδίου [7]. Το IrO<sub>2</sub> σαν καταλύτης στα DSA<sup>®</sup> ηλεκτρόδια έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά την ανοδική σταθερότητα και την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, χαρακτηριστικά βασικά για βιομηχανικές εφαρμογές (όπως παραγωγή χλωρίου, οξείδωση οργανικών ενώσεων, απολύμανση νερού, κυψελίδες καυσίμου κ.α.)

Έχει επίσης αποδειχθεί, ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων σε υδάτινο περιβάλλον συμβαίνει χωρίς απώλεια της ενεργότητας του ηλεκτροδίου, μόνο σε υψηλά δυναμικά όπου συναντάται η έκλυση O<sub>2</sub> [8,9]. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η φύση του υλικού του ηλεκτροδίου επηρεάζει την εκλεκτικότητα αλλά και την αποδοτικότητα μιας διεργασίας [10-12]. Προκειμένου να εξηγήσουμε αυτές τις παρατηρήσεις έχει προταθεί ένα γενικό μοντέλο για την ανοδική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε υδάτινο περιβάλλον. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στο διαχωρισμό των ηλεκτροδίων σε δυο κατηγορίες: «ενεργά» και «μη ενεργά» ηλεκτρόδια.

Σύμφωνα με το μηχανισμό που έχει επικρατήσει και αφορά την οξείδωση οργανικών ενώσεων σε οξείδια του μετάλλου [11], είναι δυνατό να λάβουν χώρα δύο παράλληλοι δρόμοι αντιδράσεων (Σχήμα 0)



**Σχήμα 0:** Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων σε «ενεργές» ανόδους (αντιδράσεις (1), (2), (3), (4)) και «μη ενεργές» ανόδους (αντιδράσεις (5), (6)). Με M, συμβολίζεται το ενεργό κέντρο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

Σε όλες τις περιπτώσεις, το αρχικό βήμα είναι η διάσπαση των μορίων του νερού που σχηματίζουν ροφημένες υδροξυλικές ρίζες. Η ηλεκτροχημική και χημική δραστηριότητα των ριζών αυτών εξαρτάται άμεσα από τη φύση του υλικού του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου.

Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είχε αρχικά διατυπωθεί από τον O. Levenspiel [13] στην ετερογενή κατάλυση. Ορίστηκε σαν το λόγο του πραγματικού ρυθμού αντίδρασης μέσα στον πόρο του καταλύτη προς τον ανεπηρέαστο ρυθμό από τη διάχυση. Απ' όσο μπορούμε να γνωρίζουμε, οι R.F. Savinelli et al [14] είναι οι πρώτοι ερευνητές που εισήγαγαν τον όρο παράγοντας αποτελεσματικότητας,  $E_f$  στην ηλεκτροχημεία.

Η φυσική σημασία του  $E_f$  έχει να κάνει με το ποσοστό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου η οποία μετέχει σε μια χημική αντίδραση. Όταν το  $E_f$  τείνει στη μονάδα, τότε όλη η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εμπλέκεται στην αντίδραση, ενώ όσο το  $E_f$  μειώνεται τόσο ελαττώνεται το ποσοστό της επιφάνειας η οποία είναι διαθέσιμη για αντίδραση.

Η μέτρηση του βολταμετρικού φορτίου μπορεί να επιτρέψει τη δημιουργία μιας εμπειρικής σχέσης μεταξύ του βολταμετρικού φορτίου και της ηλεκτροχημικής ενεργής επιφάνειας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b>	
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>3</b>
1.1    Κυκλική Βολταμετρία.....	3
1.1.1    Σημασία της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου.....	4
1.1.2    Αρχή της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου.....	5
1.2    Βολταμογραφική Μελέτη Ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.....	9
1.2.1    Αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	9
1.2.2    Μη αντιστρεπτές αντιδράσεις.....	12
1.2.3    Ημί-αντιστρεπτές αντιδράσεις.....	14
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b>	
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>15</b>
2.1    Προετοιμασία των Ti/IrO <sub>2</sub> ηλεκτροδίων.....	15
2.2    Πειραματική διάταξη.....	18
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b>	
<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	
3.1    Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων Ti/IrO <sub>2</sub> με χρήση της κυκλικής βολταμετρίας.....	21
3.2    Χρήση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fe <sup>+3</sup> / Fe <sup>+2</sup> για τον χαρακτηρισμό των Ti/ IrO <sub>2</sub> ηλεκτροδίων.....	30
3.2.1    Επίδραση της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου στη βολταμετρική απόκριση του ζεύγους Fe <sup>+3</sup> / Fe <sup>+2</sup> .....	30
3.2.2    Υπολογισμός της κινητικής σταθεράς k <sup>0</sup> της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης Fe <sup>+3</sup> /Fe <sup>+2</sup> .....	41

3.3	Υπολογισμός του παράγοντα αποτελεσματικότητας, $E_f$ , κατά την οξείδωση ισοπροπανόλης πάνω σε ηλεκτρόδια Ti/IrO <sub>2</sub> .....	
-----	---	--

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>61</b>
--------------------------	-----------

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>63</b>
--------------------------	-----------

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 1.1 Κυκλική Βολταμετρία

##### 1.1.1 Σημασία της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου

Ανάμεσα στις ποτενσιοδυναμικές τεχνικές, η κυκλική βολταμετρία κατέχει εξέχουσα θέση στη μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τόσο σε σταθερά ηλεκτρόδια, π.χ. υγρό μέταλλο (κρεμασμένη σταγόνα Hg), έλασμα ή σύρμα μετάλλου, ίνες άνθρακα, κ.α.) όσο και σε περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια.

Η ιδιαίτερη σημασία της κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση (cyclic linear sweep voltametry), εκτός του ότι λαμβάνεται γρήγορα, έγκειται στο γεγονός ότι προσφέρεται για μια πρώτη μελέτη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης παρέχοντας τόσο ποιοτικά όσο και ημι-ποσοτικά χαρακτηριστικά.

Θα μπορούσε κανείς να πει ότι παρόλο που η κυκλική βολταμετρία δεν ανήκει στις αναλυτικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, παρόλα αυτά, όμως, αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί κανείς να διαπιστώσει:

- ➡ την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού
- ➡ την αντιστρεπτότητα ή μη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης
- ➡ τη διεξαγωγή της σε ένα ή περισσότερα στάδια
- ➡ την πιθανή παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων
- ➡ αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης
- ➡ αν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης
- ➡ αν η ηλεκτροχημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις κ.λ.π.

Για τους παραπάνω λόγους, η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την καταλληλότερη ηλεκτροχημική τεχνική για τη μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [15-18].

### 1.1.2 Αρχή της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου

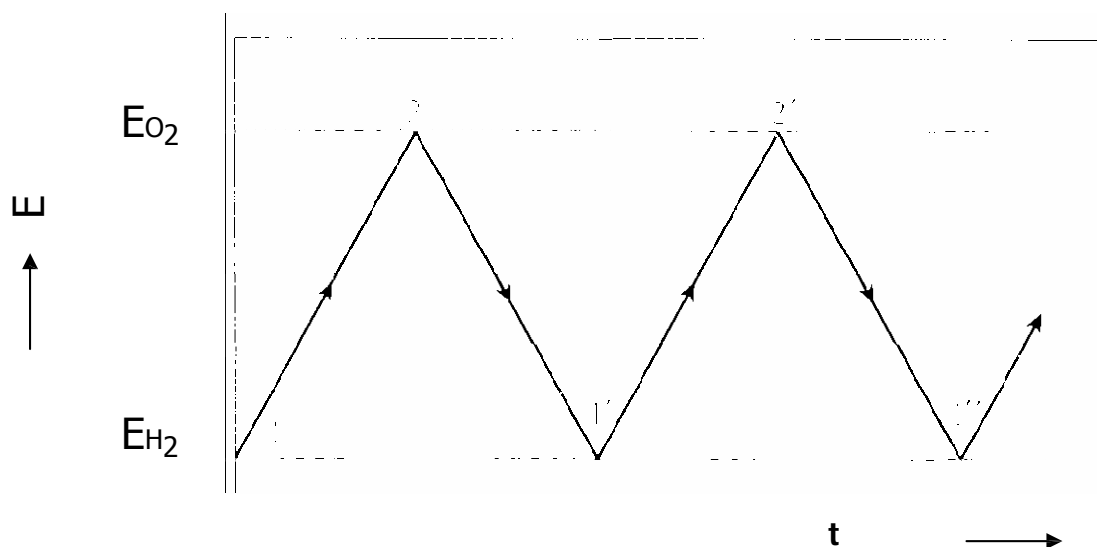
Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψέλη (σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων) για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων τάσης-έντασης (καμπύλες E-I ) [15].

Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δυο ακραίες τιμές, οι οποίες τις πιο πολλές φορές ορίζονται από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του  $O_2$  και καθοδικής έκλυσης του  $H_2$  σε υδατικά τουλάχιστον διαλύματα. Η σάρωση είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Με τον τρόπο αυτόν, η ηλεκτροδιακή επιφάνεια αναγεννάται και ενεργοποιείται συνεχώς, αφού τα κατάλοιπα των ενδιάμεσων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων απομακρύνονται / αντιδρούν με την έκλυση των αερίων  $H_2$  και  $O_2$ .

Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται η γραμμική μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο, θεωρώντας ως σημεία αντιστροφής της σάρωσης τις τιμές του δυναμικού της ανοδικής ( $EO_2$ ) και καθοδικής ( $EH_2$ ) έκλυσης του  $O_2$  και του  $H_2$  αντίστοιχα. Εξαιτίας της τριγωνικής μορφής της καμπύλης E-t, η μέθοδος αυτή λέγεται και ποτενσιοστατική μέθοδος τάσης (potentiostatic voltage method).



Τα τμήματα 1-2-1', 1'-2'-1'' κ.τ.λ. αποτελούν τον πρώτο, δεύτερο κ.τ.λ. κύκλο σάρωσης δυναμικού, ενώ τα ανερχόμενα (1-2, 1'-2') και κατερχόμενα (2-1', 2'-1'') τμήματα κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε **ανοδική σάρωση** (anodic sweep) και **καθοδική σάρωση** (cathodic sweep) δυναμικού του ηλεκτροδίου, που διαδέχονται η μια την άλλη. Κατά τις ανοδικές σαρώσεις πάνω στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν οξειδωτικές αντιδράσεις, ενώ οι καθοδικές σαρώσεις συνοδεύονται από αναγωγικές αντιδράσεις.



*Σχήμα 1.1: Διάγραμμα τριγωνικής μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου*

Η πυκνότητα ρεύματος (ένταση ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας) που διέρχεται από τη μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης ή του χρόνου. Αυτό συμβαίνει επειδή η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού (potential scanning ή sweep rate) δηλ. η παράγωγος  $dE/dt = u$  ( $Vs^{-1}$  ή  $mVs^{-1}$ ) απαιτείται να είναι σταθερή.

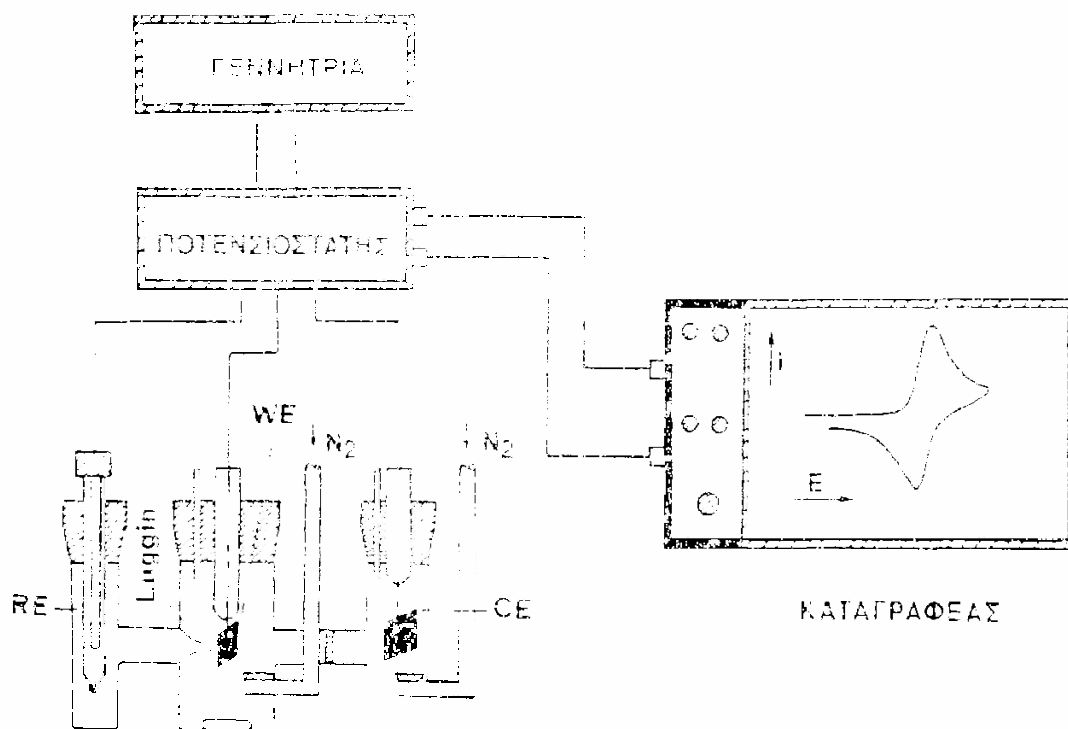
➡ Όταν η ταχύτητα σάρωσης είναι μικρή (0,1 μέχρι 1 mV/ sec) το ηλεκτρόδιο θεωρείται ότι βρίσκεται κάτω από περίπου σταθερή τιμή δυναμικού για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Τότε, λέμε ότι η αντίδραση διεξάγεται κάτω από **συνθήκες ισορροπίας**. Σε αυτήν ανήκει κατεξοχήν η απλή (συνήθης) μέθοδος της πολaroγραφίας.

➡ Όταν η ταχύτητα σάρωσης είναι σχετικά μεγάλη, μεγαλύτερη από 10 mV/s

τότε το ηλεκτρόδιο λέμε ότι βρίσκεται κάτω από **συνθήκες μη ισορροπίας**.

Η εφαρμοζόμενη στο ηλεκτρόδιο εργασίας τριγωνική τάση παρέχεται από μια **γεννήτρια τάσης**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, όπου δίνεται διαγραμματικά μια πειραματική διάταξη Κυκλικής Βολταμετρίας.

Για να είναι αυστηρά γραμμική η μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας με το χρόνο, πρέπει αδιάκοπα να συγκρίνεται και να εξισώνεται η πραγματική διαφορά δυναμικού ( $E_a$ ), ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE), με την ονομαστική τιμή δυναμικού ( $E_n$ ) που προμηθεύει στο ηλεκτρόδιο εργασίας η γεννήτρια. Η εξίσωση αυτή των δυναμικών  $E_a$  και  $E_n$  γίνεται διαμέσου του ποτενσιοστάτη με ένα χρόνο απόκρισης μικρότερο από  $10^{-5}$  sec.



**Σχήμα 1.2** Σχηματική παράσταση διάταξης Κυκλικής Βολταμετρίας

Οι καμπύλες τάσης - έντασης που καταγράφονται με τη διάταξη του Σχήματος 1.2 λέγονται κυκλικά βολταμογραφήματα. Αυτά παρέχουν την απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή, χρονική γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Στο διάστημα αυτό λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που έχουν ως συνέπεια την αύξηση της έντασης του ρεύματος. Συγκεκριμένα κάθε ανοδική ή καθοδική κορυφή στο βολταμογράφημα μπορεί ν' αντιστοιχηθεί σε μια ηλεκτροχημική οξειδωτική ή αναγωγική αντίδραση. Η ένταση του ρεύματος είναι ενδεικτική για το ρυθμό της αντίδρασης (αύξηση του ρυθμού οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ρεύματος) [15].

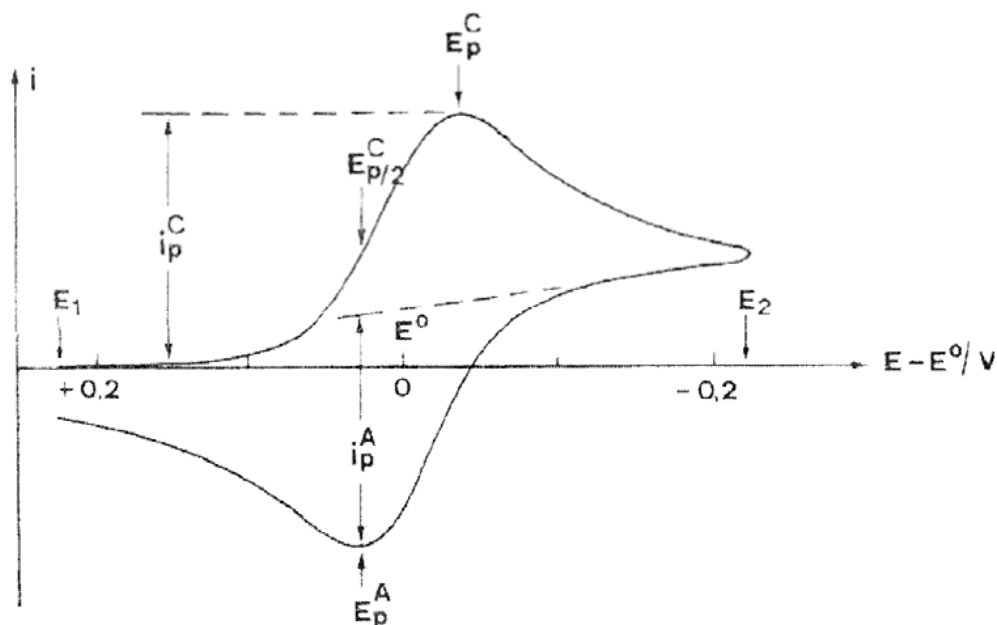
## 1.2 Βολταμογραφική μελέτη ηλεκτροδιακών αντιδράσεων

### 1.2.1 Αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Στην περίπτωση αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης της μορφής



το κυκλικό βολταμογράφημα έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 1.3



Σχήμα 1.3. Κυκλικό βολταμογράφημα για μία αντιστρεπτή δράση

Όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα η σάρωση του δυναμικού αρχίζει από το  $E_1$  όπου δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση και τελειώνει στο  $E_2$  όπου η αναγωγή του συστατικού Ox προς το συστατικό Red καθίσταται ρυθμιζόμενη από τη διάχυση. Καθώς το δυναμικό πλησιάζει το κανονικό δυναμικό  $E^0$  της αντίδρασης, αρχίζει να λαμβάνει χώρα η αναγωγική αντίδραση. Το ρεύμα αυξάνεται διότι ελαττώνεται η επιφανειακή συγκέντρωση του Ox, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ροή ( $dC_{\text{Ox}}/dx_{(x=0)}$ ) του Ox στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Μετά το δυναμικό  $E^0$  η επιφανειακή συγκέντρωση του  $Ox$  προοδευτικά τείνει στο μηδέν, ενώ η ροή πλησιάζει σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια αρχίζει να ελαττώνεται καθώς η περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο κενώνεται από το συστατικό  $Ox$  και εξελίσσεται η στιβάδα διάχυσης [15].

Η όλη συμπεριφορά οδηγεί σε καμπύλες τάσης - έντασης, οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστη τιμή της έντασης του ρεύματος λίγο μετά το κανονικό δυναμικό  $E^0$ . Είναι προφανές ότι, όσο ταχύτερη είναι η σάρωση του δυναμικού, τόσο πιο απότομη θα είναι η άνοδος και η πτώση του ρεύματος. Επίσης, όσο λιγότερο διαρκεί η σάρωση του δυναμικού ανάμεσα στις ακραίες τιμές του, τόσο η τιμή του μέγιστου ρεύματος γίνεται μεγαλύτερη.

Η καμπύλη τάσης - έντασης αποκτά την κανονική σιγμοειδή μορφή μιας στατικής καμπύλης, στην περίπτωση που η ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού γίνει πολύ μικρή. Σε ισορροπία θεωρούνται οι καμπύλες, όπως προαναφέραμε, για ταχύτητες  $u=dE/dt < 0.1 \text{ mV/s}$ .

Αν μετά από χρόνο  $\lambda$ , δηλαδή στο δυναμικό  $E_2$ , αντιστραφεί η φορά σάρωσης του δυναμικού προς την αρχική τιμή του δυναμικού  $E_1$ , η σάρωση θα είναι πάλι γραμμική με την ίδια ταχύτητα όπως και πριν (Σχήμα 1.4.). Τη στιγμή που αντιστρέφεται η φορά σάρωσης του δυναμικού, στο δυναμικό  $E_2$ , υπάρχει κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια σημαντική συγκέντρωση του προϊόντος της αναγωγής. Το συστατικό  $Red$  συνεχίζει να δημιουργείται και κατά την αντίθετη σάρωση του δυναμικού. Καθώς πλησιάζουμε πάλι το κανονικό δυναμικό  $E^0$ , η ταχύτητα σχηματισμού του  $Red$  ελαττώνεται, ενώ αρχίζει να οξειδώνεται το ίδιο προς το αρχικό συστατικό  $Ox$ .

Το ρεύμα από καθοδικό σταδιακά μετατρέπεται σε ανοδικό και φθάνει σε μια μέγιστη τιμή αμέσως μετά το δυναμικό  $E^0$ . Στη συνέχεια ελαττώνεται κανονικά μέχρι το αρχικό δυναμικό  $E_1$ . Στο δυναμικό αυτό το ανοδικό ρεύμα είναι μικρότερο από ότι είναι το αντίστοιχο καθοδικό στο δυναμικό  $E_2$ , και αυτό επειδή το συστατικό  $Red$  δεν υπάρχει στο διάλυμα και ένα μέρος από αυτό που δημιουργήθηκε κατά την αναγωγή του  $Ox$  δεν επιστρέφει στο ηλεκτρόδιο, αλλά διαχέεται στον κυρίως όγκο του διαλύματος.

Καθώς επιστρέφει το δυναμικό στην αρχική τιμή συμπληρώνεται ένας κύκλος.

Τα  $i_p^C$  και  $i_p^A$  που διακρίνονται στο παραπάνω διάγραμμα παριστάνουν αντίστοιχα το μέγιστο καθοδικό και μέγιστο ανοδικό ρεύμα, ενώ με  $E_p^C$  και  $E_p^A$  συμβολίζονται τα δυναμικά που αντιστοιχούν στα δυο αυτά μέγιστα, επιτρέπουν το χαρακτηρισμό, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων ουσιών, που οξειδώνονται ή ανάγονται στα διάφορα ηλεκτρόδια.

Η μέγιστη τιμή του ρεύματος (το ρεύμα στην κορυφή) είναι:

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} u^{1/2} C_0^* \quad (1)$$

όπου,

$I_p$  : κορυφή ανοδικού ρεύματος, [A]

$n$  : αριθμός ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται

$A$  : γεωμετρική επιφάνεια, [ $\text{cm}^2$ ]

$D_0$  : συντελεστής διάχυσης, [ $\text{cm}^2 / \text{s}$ ]

$C_0$  : Συγκέντρωση, [ $\text{mol} / \text{cm}^3$ ]

$u$  : Ρυθμός σάρωσης, [ $\text{V/s}$ ]

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως **εξίσωση Randles – Seevcik [18]**

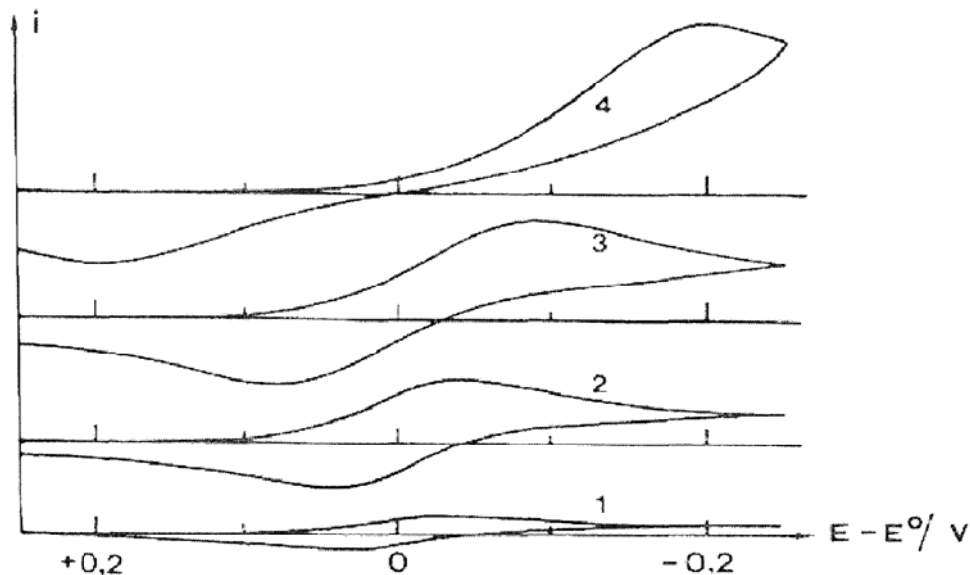
Τα χαρακτηριστικά διαγνωστικά κριτήρια μιας αντιστρεπτής ηλεκτροχημικής αντίδρασης, στους  $25^\circ \text{C}$  είναι:

- Το  $i_p$  είναι ανάλογο του  $u^{1/2}$
- Το  $E_p$  είναι ανεξάρτητο από το  $u$
- $i_p^A / i_p^C = 1$
- $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 56,5 / n \text{ mV}$
- $|E_p - E_{p/2}| = 56,5 / n \text{ mV}$

Εν κατακλείδι μπορούμε να πούμε ότι στην περίπτωση της αντιστρεπτής πορείας το κυκλοβολταμογράφημα θα έχει τη μορφή καμπύλης η οποία αποτελείται από δύο περίπου συμμετρικά κύματα, από τα οποία το ένα αντιστοιχεί στην **ανοδική** και το άλλο στην **καθοδική** σάρωση [15].

### 1.2.2 Μη αντιστρεπτές αντιδράσεις

Σε μικρές ταχύτητες σάρωσης δυναμικού, η μεταφορά μάζας είναι μικρότερη από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου, με αποτέλεσμα το κυκλικό βολταμογράφημα να είναι αντιστρεπτό. Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα μεταβολής δυναμικού, αυξάνεται και η ταχύτητα μεταφοράς μάζας, με αποτέλεσμα να γίνεται κάποια στιγμή συγκρίσιμη με την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου. Έτσι, η αντίδραση από αντιστρεπτή γίνεται προοδευτικά μη αντιστρεπτή, και τα δύο κύματα, καθοδικό και ανοδικό, απομακρύνονται το ένα απ' το άλλο. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα (1.4.), όπου δίνονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα για μια μη-αντιστρεπτή αντίδραση για διάφορες ταχύτητες μεταβολής του δυναμικού.



**Σχήμα 1.4:** Κυκλικά βολταμογραφήματα για μια μη αντιστρεπτή αντίδραση (παρουσία μόνο του  $O_2$  στο διάλυμα για διάφορες ταχύτητες μεταβολής του δυναμικού ( η  $I''$  αντιστοιχεί στην πιο μικρή ταχύτητα)

Στις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις, όσο αυξάνεται η ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού, τόσο περισσότερο απομακρύνονται τα  $E_p^C$  και  $E_p^A$  από το κανονικό δυναμικό  $E_o$  της αντίδρασης. Επίσης, παρατηρείται και μια μικρή μείωση του ρεύματος στην κορυφή ( $I_p$ ) σε σχέση με το ρεύμα της αντιστρεπτής αντίδρασης. Η σχέση που δίνει το  $I_p$  για μη αντιστρεπτές αντιδράσεις είναι:

$$(I_p)_{irr} = (2,99 \times 10^5) n (a_c n_a)^{1/2} A D_o^{1/2} u^{1/2} C_o^* \quad (2)$$

όπου,

$I_p$  : κορυφή ανοδικού μη-αντιστρέψιμου ρεύματος, [A]

$n$  : ολικός αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση

$n_a$  : αριθμός ηλεκτρονίων

$a_c$  : παράγοντας διέλευσης ρεύματος

$A$  : γεωμετρική επιφάνεια, [cm<sup>2</sup>]

$D_o$  : συντελεστής διάχυσης, [cm<sup>2</sup> / s]

$C_o$  : Συγκέντρωση, [mol / cm<sup>3</sup>]

$u$  : Ρυθμός σάρωσης, [V/s]

Διαπιστώνουμε δηλαδή ότι, όπως και στις αντιστρεπτές αντιδράσεις, το  $I_p$  μεταβάλλεται γραμμικά με το  $u^{1/2}$  και τη συγκέντρωση του ηλεκτροδραστικού συστατικού στο διάλυμα. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται με τις αντιστρεπτές αντιδράσεις είναι ότι το  $I_p$  στις μη αντιστρεπτές εξαρτάται από τον παράγοντα διέλευσης  $a_c$  και την τιμή  $n_a$ , η οποία πολλές φορές διαφέρει από την τιμή  $n$  του ολικού αριθμού των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Ο παράγοντας, ο οποίος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για τις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις, είναι το δυναμικό στο μέγιστο ρεύμα. Το  $E_p$  στις αντιστρεπτές αντιδράσεις είναι σταθερό και ανεξάρτητο από την ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού, ενώ στις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις το  $E_p$  μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες υπερτάσεις με την αύξηση της ταχύτητας μεταβολής του δυναμικού. Τα διαγνωστικά κριτήρια για τις μη αντιστρεπτές δράσεις στους 25 °C είναι:



- $\Delta E_p = | (E_p)_A - (E_p)_C | > 57 / n$  , mV
- $| E_p - E_p/2 | = 48 / \alpha_c n_a$  , mV
- Μετατόπιση  $E_p$  προς θετικά (οξείδωση) ή αρνητικά (αναγωγή) δυναμικά κατά  $30 / \alpha n$  mV, όταν δεκαπλασιάζεται η  $u$
- Το  $I_p$  είναι ανάλογο του  $u$

### 1.2.3 Ημι-αντιστρεπτές αντιδράσεις

Μια αντίδραση, η οποία χαρακτηρίζεται ως αντιστρεπτή σε πολύ χαμηλές ταχύτητες μεταβολής του δυναμικού γίνεται μη αντιστρεπτή σε μεγάλες ταχύτητες. Για τη μετάβαση από την αντιστρεπτή στην μη αντιστρεπτή συμπεριφορά (κι αντιστρόφως), το σύστημα περνάει από μια περιοχή ενδιάμεσων ταχυτήτων, όπου λέμε ότι παρουσιάζει **ημι-αντιστρεπτή** συμπεριφορά. Στο μεταβατικό αυτό διάστημα, στο ολικό ρεύμα συνεισφέρει τόσο η καθοδική, όσο και η ανοδική αντίδραση.

Τα διαγνωστικά κριτήρια για την ημι-αντιστρεπτή συμπεριφορά στους 25 °C είναι τα εξής:

- Το  $I_p$  αυξάνεται με το  $u^{1/2}$ , όχι όμως γραμμικά
- $I_p^A / I_p^C = 1$  με την προϋπόθεση ότι  $\alpha_C = \alpha_A = 0,5$
- Το  $\Delta E_p$  είναι μεγαλύτερο από  $56,5/n$  mV και αυξάνει με την αύξηση του  $u$
- Το  $E_p^C$  μετατοπίζεται προς αρνητικότερες τιμές με την αύξηση του  $u$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

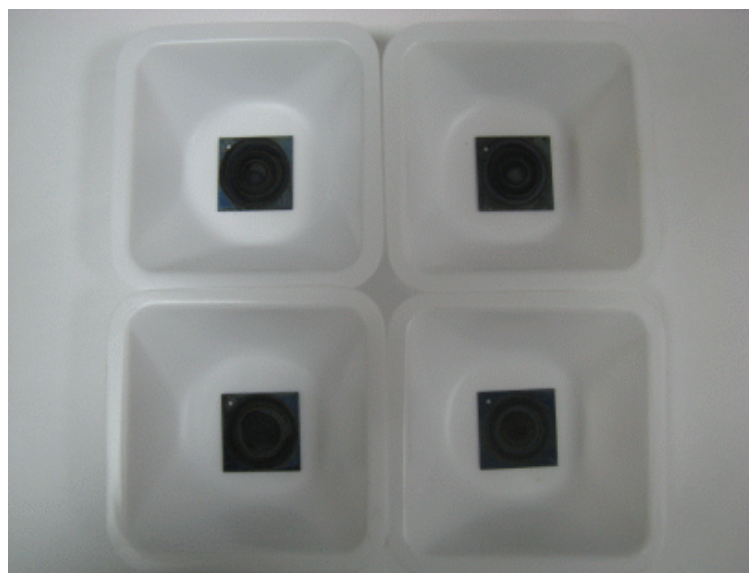
### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 2.1 Προετοιμασία των $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ ηλεκτροδίων

Τα ηλεκτρόδια  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  (Εικόνα 2.1) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της θερμικής διάσπασης χρησιμοποιώντας  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  σαν πρόδρομη ένωση και ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα.

##### *Προετοιμασία – Καθαρισμός υποστρωμάτων Ti*

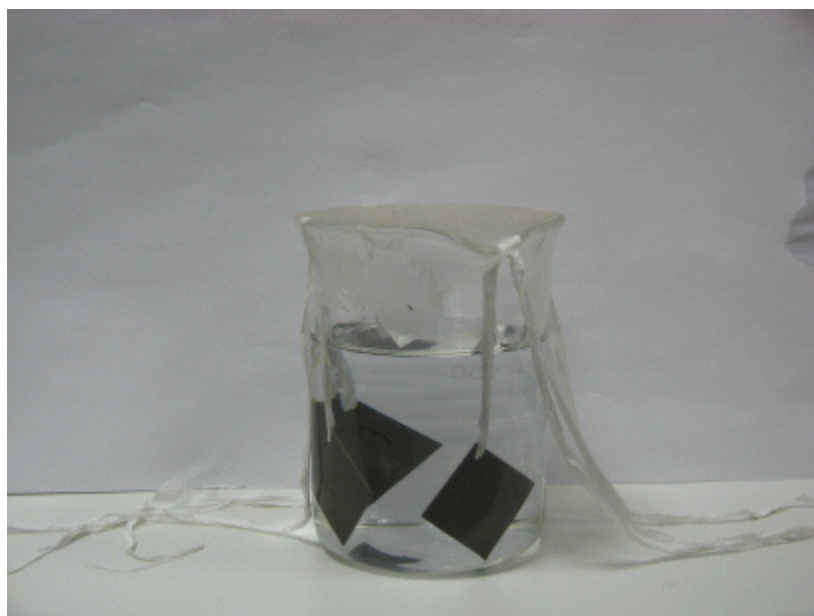
- Τοποθέτηση των υποστρωμάτων Ti σε οξαλικό οξύ (1M) για μία ώρα στη θερμοκρασία βρασμού.
- Καθαρισμός υποστρωμάτων με υπερκάθαρο νερό (Barnsted EASYpure rf Εικόνα 3.2).
- Ξήρανση στους 70 °C.
- Ζύγιση ηλεκτροδίων



*Εικόνα 2.1: Ηλεκτρόδια  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$*



*Εικόνα 2.2: Συσκευή Υπερκάθαρου νερού*



*Εικόνα 2.3: Διατήρηση των ηλεκτροδίων σε υπερκάθαρο νερό*

**Εναπόθεση  $\text{IrO}_2$** 

Το  $\text{IrO}_2$  τοποθετήθηκε, χρήσει μικροπιπέτας, σε κυκλικό υποδοχέα του υποστρώματος διαμέτρου 15 mm και βάθους 0,5 mm. Ακολουθήθηκαν τα επόμενα βήματα κατά τη διαδικασία της προετοιμασίας των ηλεκτροδίων:

- Κατασκευή διαλύματος  $\text{H}_2\text{IrO}_6 \times \text{H}_2\text{O}$  (250mM σε ισοπροπανόλη)
- Έκχυση 50  $\mu\text{l}$  του παραπάνω διαλύματος στο κέντρο του κάθε ηλεκτροδίου Ti
- Ξήρανση των ηλεκτροδίων σε φούρνο στους 70 °C για 10 λεπτά.
- Πυρόλυση των ηλεκτροδίων Ti σε φούρνο στους 500 °C για 10 λεπτά
- Ζύγιση των ηλεκτροδίων
- Επανάληψη των παραπάνω βημάτων, τα οποία καθιστούν την 1<sup>η</sup> στρώση, για όσα στρώματα επιθυμούμε, μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή φόρτιση σε  $\text{IrO}_2$ .

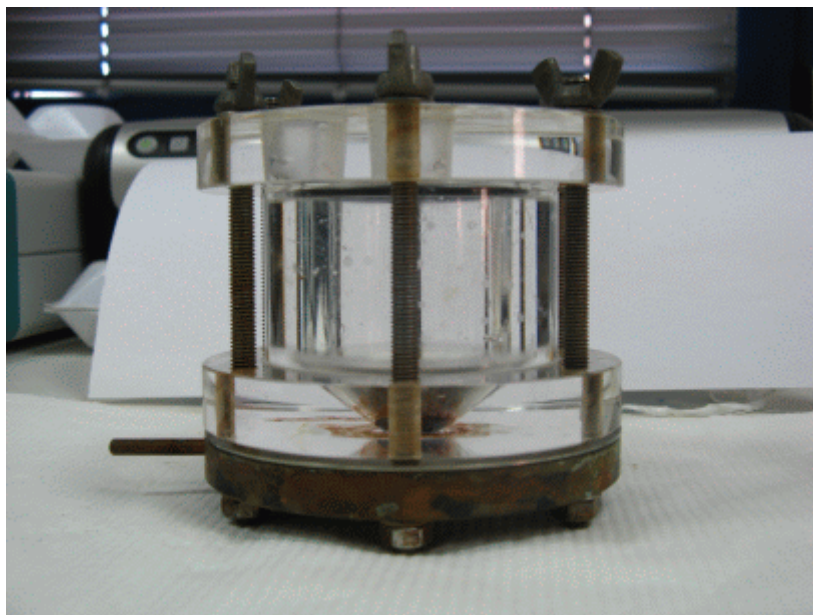
Τέσσερα ηλεκτρόδια με διαφορετική φόρτιση το καθένα ετοιμάστηκαν και από δω και στο εξής θα τα συμβολίζουμε σαν  $E_l$  όπου το  $l$  θα αναφέρεται στο loading δηλαδή στην ποσότητα της ένωσης σε  $\text{mg}/\text{cm}^2$  που εναποτέθηκε πάνω στο ηλεκτρόδιο. Για παράδειγμα  $E_{0.88}$  θα σημαίνει ότι 0.88  $\text{mg}/\text{cm}^2$   $\text{IrO}_2$  τοποθετήθηκαν στη βάση Ti. Τα ηλεκτρόδια που ετοιμάσαμε παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1

Αριθμός στρωμάτων (layers)	3	5	10	20
Φορτίο $\text{IrO}_2$ σε $\text{mg} / \text{cm}^2$ (loading)	0.88	1.70	2.20	3.15
Συμβολισμός Ηλεκτροδίου (electrode label)	$E_{0.88}$	$E_{1.70}$	$E_{2.20}$	$E_{3.15}$

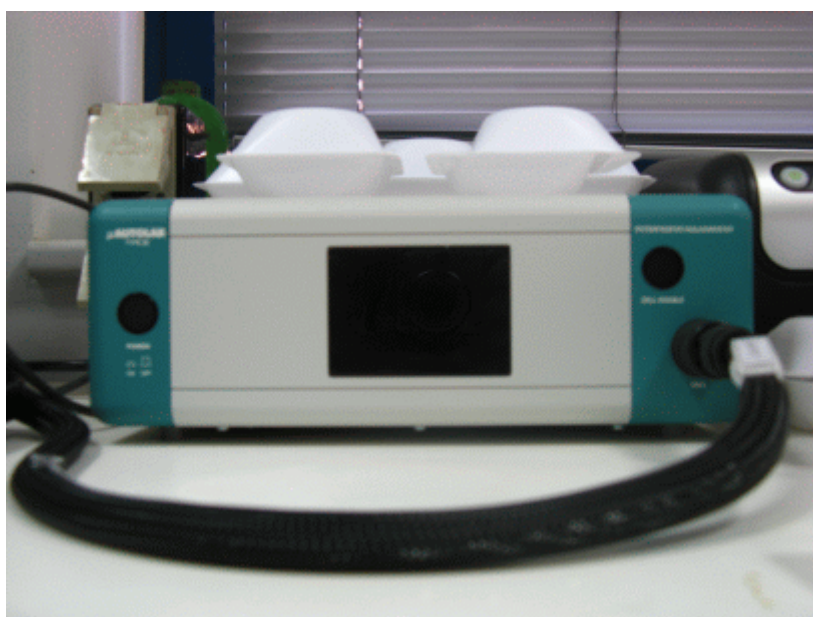
**Πίνακας 2.1:** Χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων που προετοιμάστηκαν με τη μέθοδο του ελεγχόμενου όγκου εναπόθεσης

## 2.2 Πειραματική Διάταξη

Τα ηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά με τη βοήθεια της Κυκλικής Βολταμετρίας σε ηλεκτροχημικό κελί, κατασκευασμένο από PVC, χωρητικότητας 50ml (Εικόνα 2.4). Το κελί ήταν τύπου τριών ηλεκτροδίων και η εφαρμογή των δυναμικών ήταν εφικτή μέσω ενός ποτενσιοστάτη Ecochemie μοντέλου μ-Autolab III (Εικόνα 2.5) ο οποίος χειριζόταν ηλεκτρονικά μέσω υπολογιστή (Εικόνα 2.6).



*Εικόνα 2.4: Η ηλεκτροχημική κυψέλη*



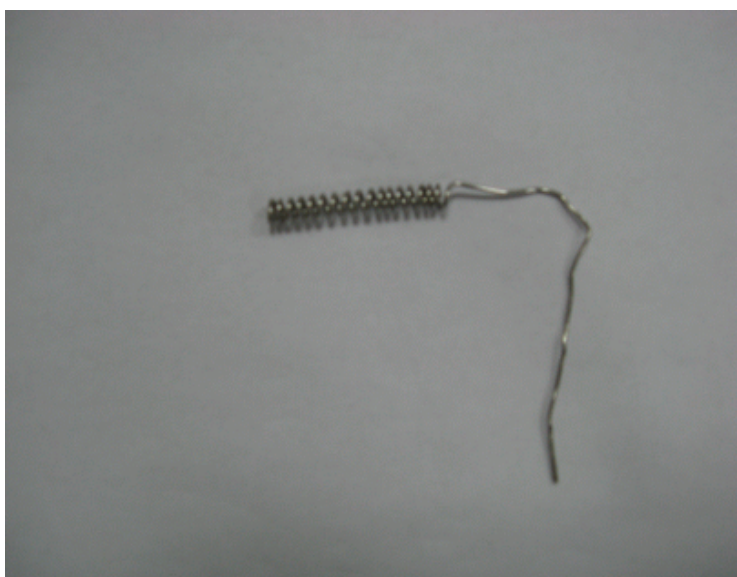
*Εικόνα 2.5: Ο ποτενσιοστάτης*





*Εικόνα 2.6 Ο υπολογιστής*

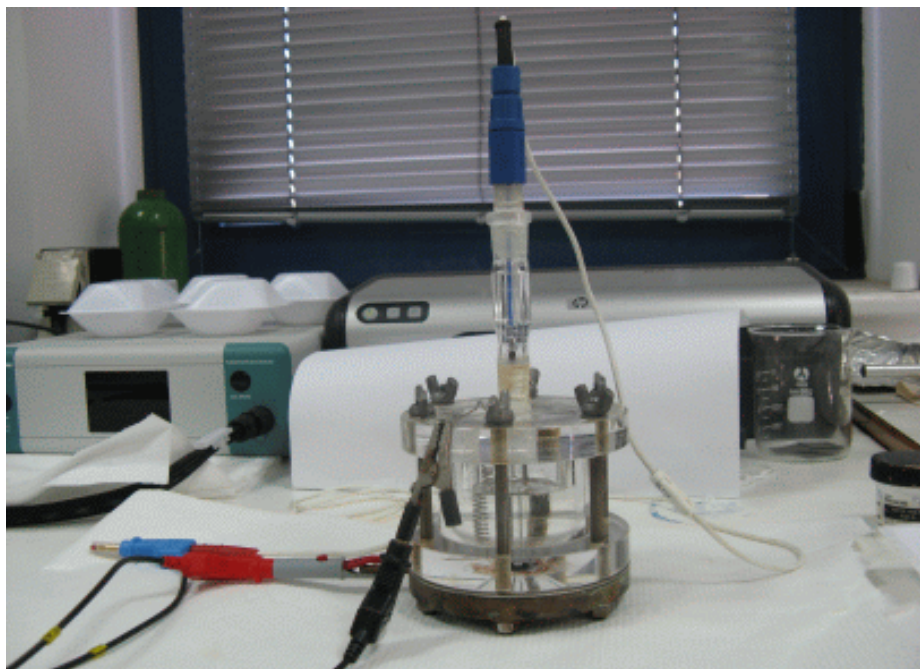
Εντός του κελιού τοποθετήθηκαν το ηλεκτρόδιο εργασίας,  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  ( $E_{0.88}$ ,  $E_{1.70}$ ,  $E_{2.20}$ ,  $E_{3.15}$ ) γεωμετρικής επιφάνειας  $0.785 \text{ cm}^2$  (WE, Εικόνα 2.1), ένα σύρμα λευκόχρυσου σαν βοηθητικό ηλεκτρόδιο (CE, Εικόνα 2.7) κι ένα ηλεκτρόδιο υδραργύρου ((MSE:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4\text{sat.}$ , Radiometer REF621;  $0.64\text{V vs.SHE}$ ) σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς (Εικόνα 2.8). Στην Εικόνα 2.9 φαίνεται η διάταξη της ηλεκτροχημικής κυψέλης μαζί με τα τρία ηλεκτρόδια.



*Εικόνα 2.7: Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο (CE), Σύρμα λευκόχρυσου*



*Εικόνα 2.8: Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) υδραργύρου ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4\text{sat}$ ).*



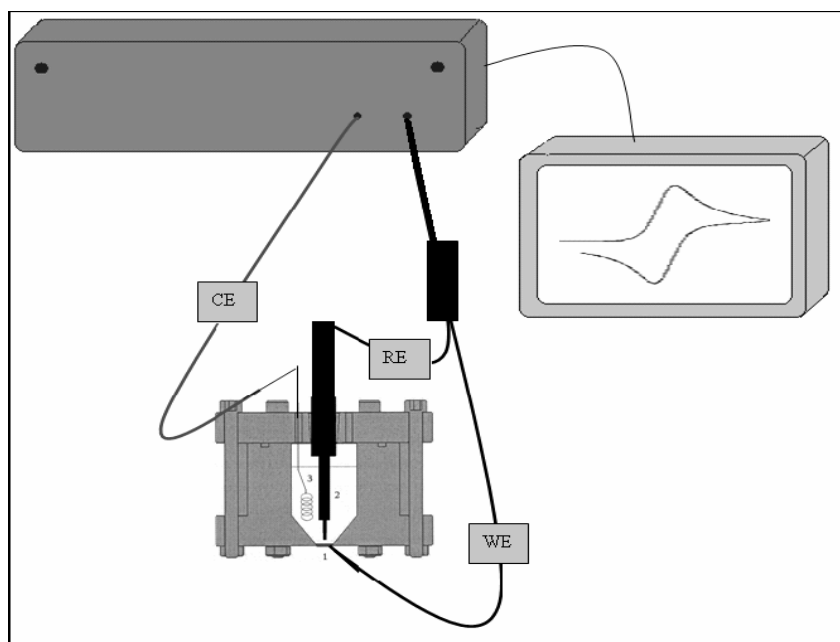
*Εικόνα 2.9: Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού με τα τρία ηλεκτρόδια τοποθετημένα*

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 3.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ με χρήση της κυκλικής βολταμετρίας

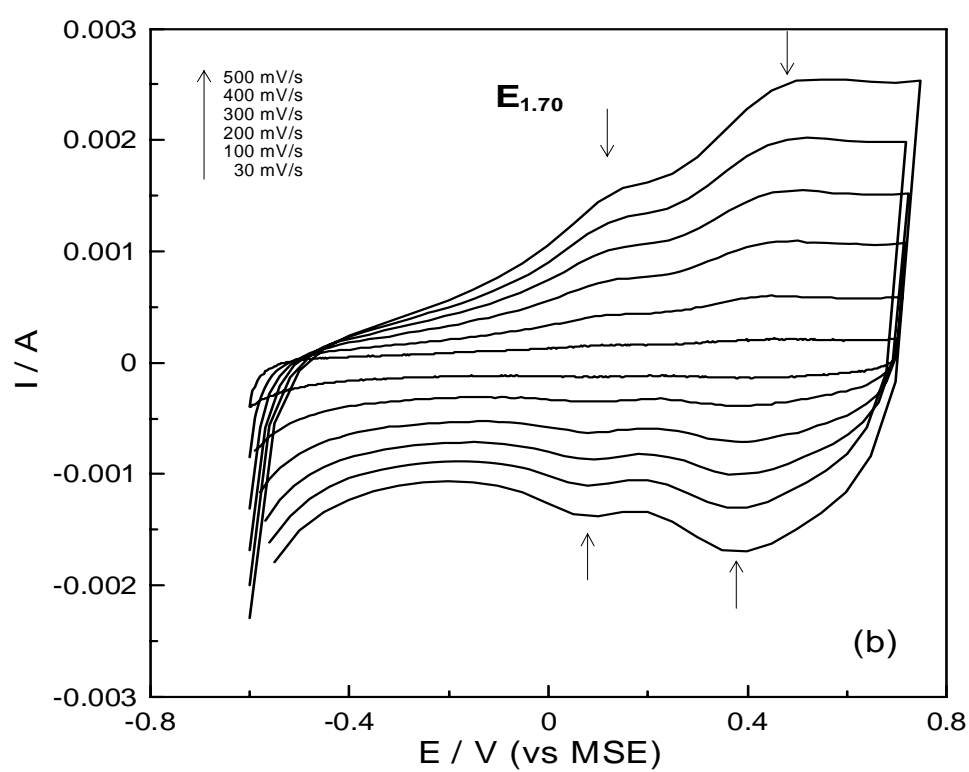
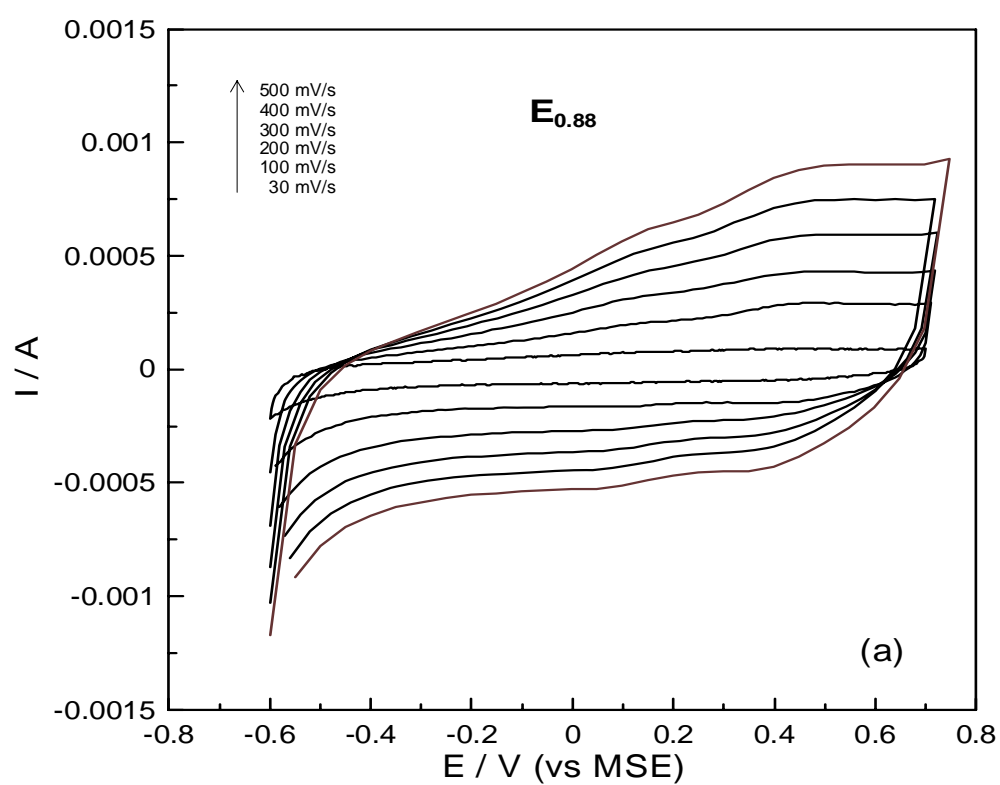
Τα ηλεκτρόδια των διαφορετικών επιστρώσεων χαρακτηρίστηκαν με πειράματα κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιώντας διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, σταθερό εύρος δυναμικού (-0.7 ως +0.7 V) και σταθερή θερμοκρασία. Οι χρησιμοποιούμενοι ρυθμοί σάρωσης ήταν μεταξύ 30-500 mV/s. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τον καθορισμό του βολταμετρικού φορτίου. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας διάλυμα  $\text{HClO}_4$  1M (Riedel – de – Haen 70%). Σχηματικά η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 3.1

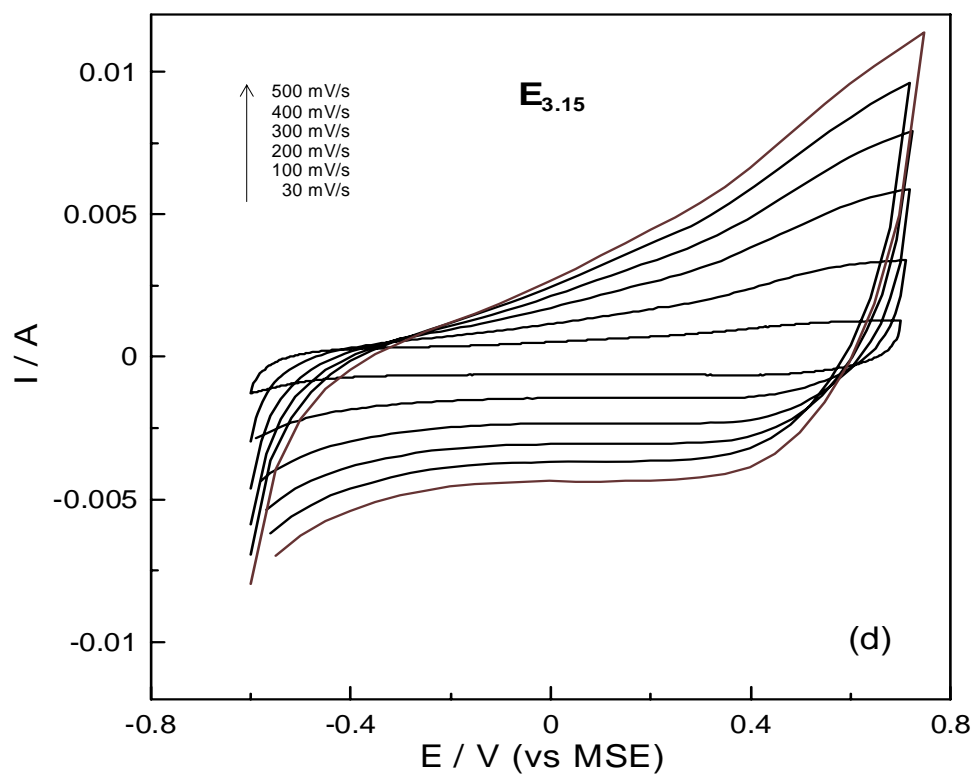
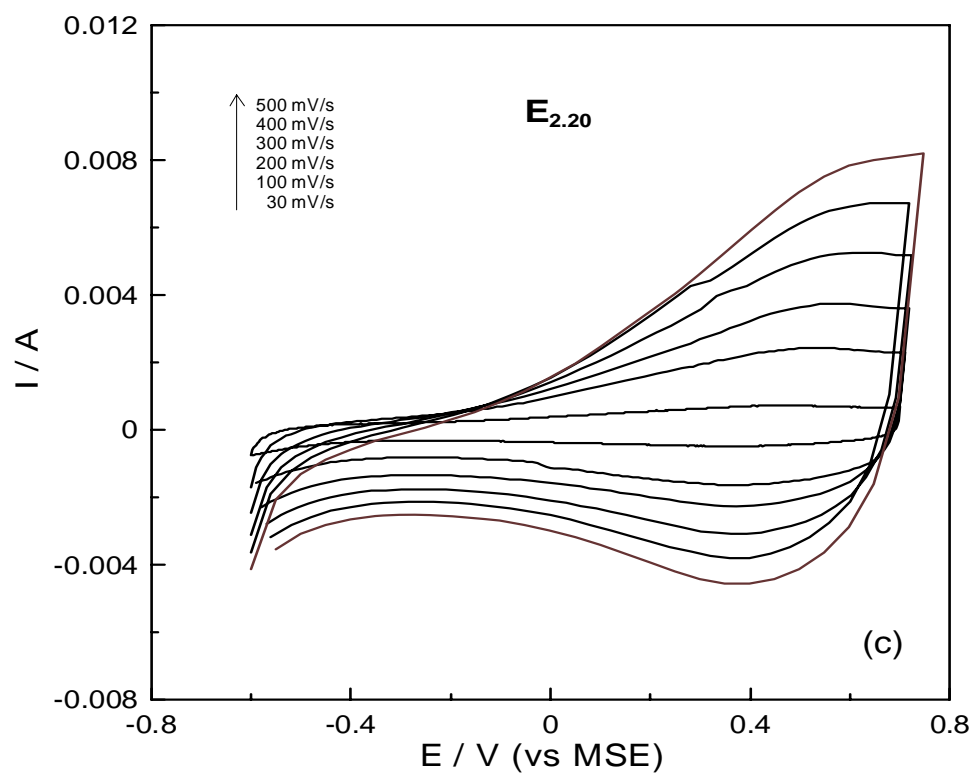


*Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας. Ηλεκτροχημικό κελί (κάτω) , ποτενσιοστάτης (πάνω αριστερά) και υπολογιστής (δεξιά)*

Τα διαλύματα κατασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό. Όλα τα δυναμικά εκφράζονται εδώ με αναφορά στο ηλεκτρόδιο MSE ενώ η ένταση του ρεύματος  $I$  και το βολταμετρικό φορτίο έχουν άμεση σχέση με τη γεωμετρική επιφάνεια έκθεσης του ηλεκτροδίου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 3.1 (a,b,c,d).



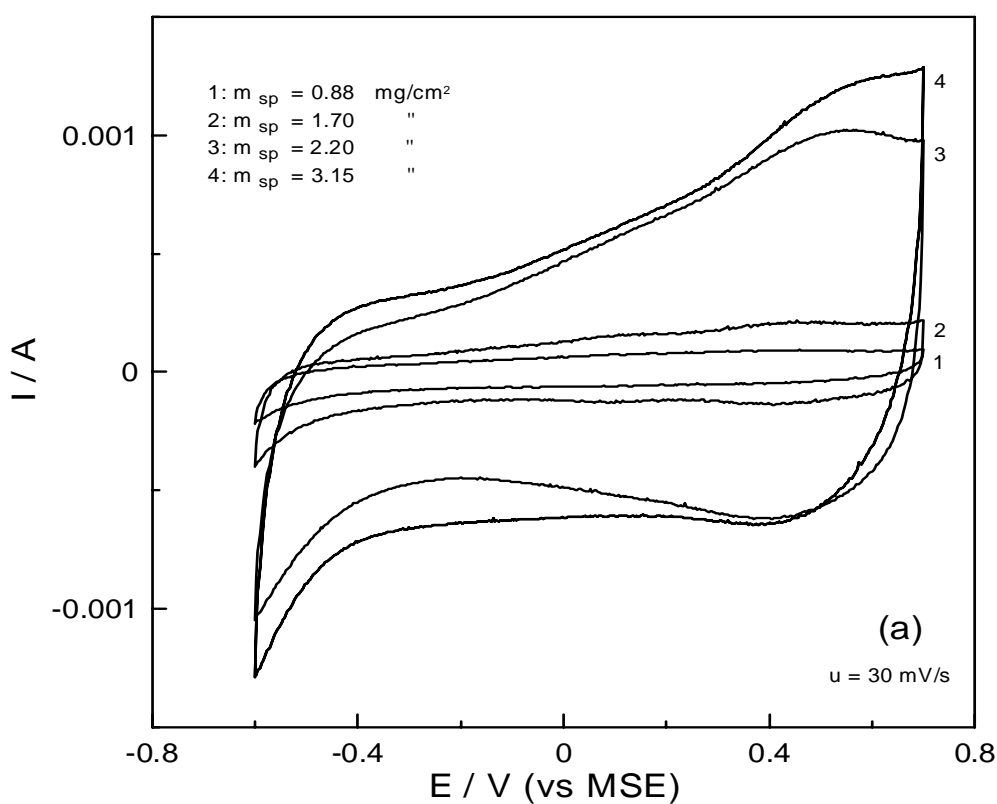


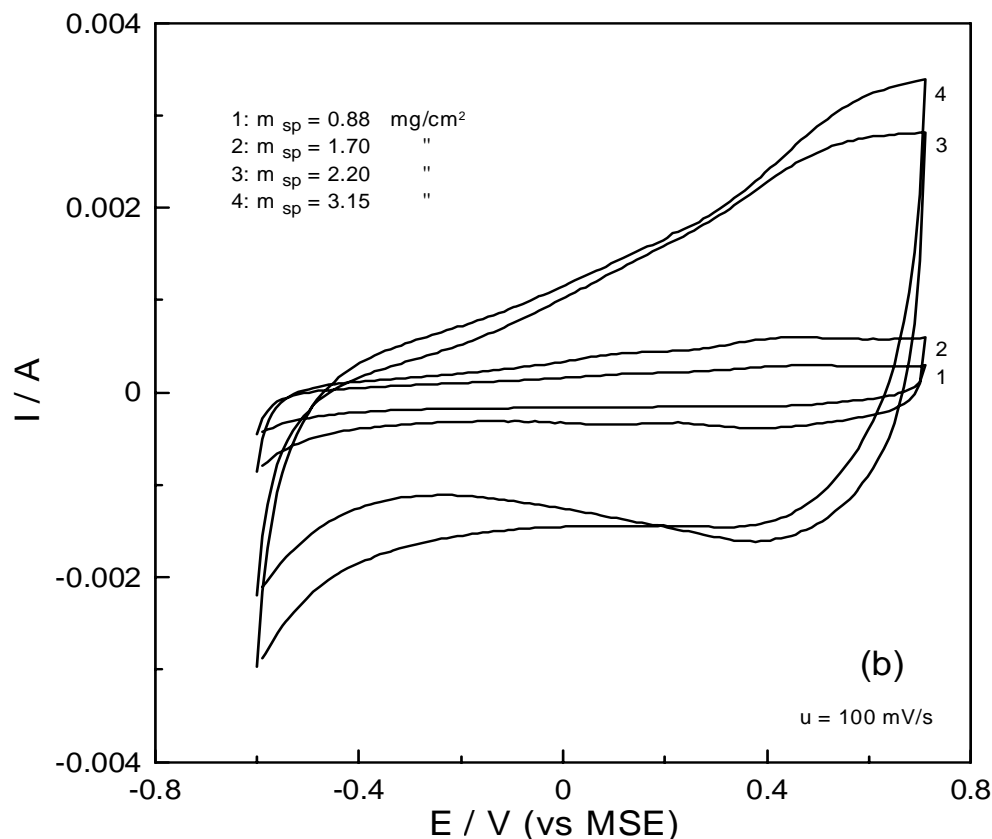


**Σχήμα 3.1:** Καμπύλες τάσης-έντασης για διάφορους ρυθμούς σάρωσης (30-500 mV/s) και φόρτιση (a)  $0.88 \text{ mg/cm}^2$ , (b)  $1.70 \text{ mg/cm}^2$ , (c)  $2.20 \text{ mg/cm}^2$  και (d)  $3.15 \text{ mg/cm}^2$

Για όλους τους διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, τα κυκλικά βολταμογραφήματα που προέκυψαν δε δείχνουν καμία οριζόντια συμμετρία. Αυτό είναι μια ένδειξη ότι οι επιφανειακές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι αργές.

Επίσης φαίνεται από τα διαγράμματα ότι αύξηση του ρυθμού σάρωσης καθώς και αύξηση της φόρτισης που φέρει το κάθε ηλεκτρόδιο οδηγούν σε μεγαλύτερες τιμές έντασης ρεύματος. Το δεύτερο, φαίνεται καθαρά και από το Σχήμα 3.2 ( a,b) όπου ενδεικτικά δίνονται για δύο ρυθμούς σάρωσης (30 mV/s και 100 mV/s ) τα διαγράμματα τάσης - έντασης και για τα τέσσερα ηλεκτρόδια.





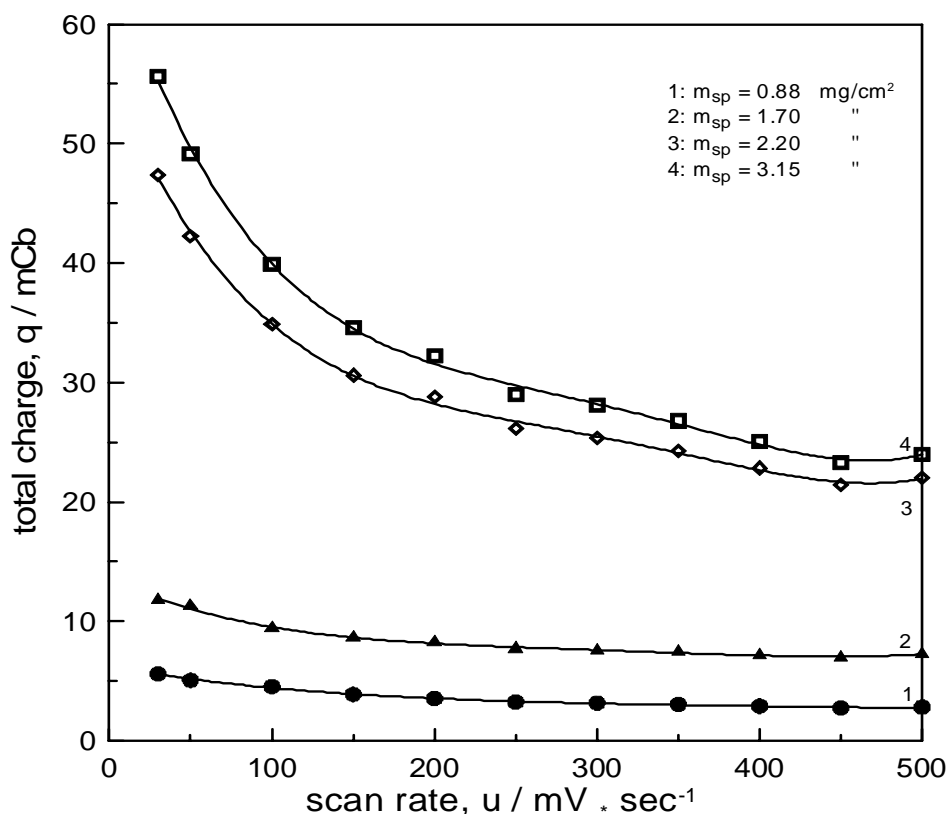
**Σχήμα 3.2 :** Διαγράμματα τάσης – έντασης για όλες τις διαφορετικές φορτίσεις, για ρυθμούς σάρωσης (α) 30 mV/s και (β) 100 mV/s

Επιπλέον, το γεγονός ότι ο λόγος –κατά απόλυτη τιμή- μεταξύ ανοδικού και καθοδικού φορτίου, το οποίο υπολογίστηκε από το Σχήμα 3.1 και παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 3.2, είναι κοντά στη μονάδα (για όλους τους ρυθμούς σάρωσης), δείχνει ότι το μεγάλο καθοδικό ρεύμα το οποίο παρατηρείται μεταξύ του εύρους δυναμικού που εφαρμόσαμε (-0.7 ως +0.7 V) κερδίζεται εξ' ολοκλήρου κατά την ανοδική σάρωση.

Εύρος Δυναμικού (V)	Φορτίο (mC)	Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)					
		Ηλεκτρόδιο Επιλογής ( $E_{0.88}$ )					
-0.7 ως +0.7		30	100	200	300	400	500
	$q^+$	2.89	2.24	1.74	1.57	1.44	1.41
	$q^-$	-3.02	-2.30	-1.79	-1.59	-1.45	-1.40
	$q^+ / q^-$	<b>0.95</b>	<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>

**Πίνακας 3.2:** Ανοδικό και καθοδικό φορτίο που υπολογίστηκε μετά από ολοκλήρωση των κυκλικών βολταμογραφημάτων του Σχ.1 και ο λόγος τους σε απόλυτη τιμή, για τους διάφορους ρυθμούς σάρωσης.

Όπως αναμένεται, το βολταμετρικό φορτίο, για όλα τα ηλεκτρόδια, φθίνει καθώς ο ρυθμός σάρωσης αυξάνει (Σχήμα 3.3). Ξεκινάει με μια αρχική γρήγορη πτώση, ακολουθούμενη από σταθεροποίηση σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης.

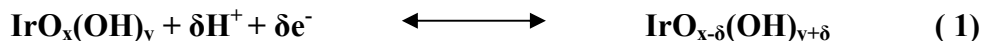


**Σχήμα 3.3** Εξάρτηση του ρυθμού σάρωσης με το ολικό φορτίο για εύρος δυναμικού  $-0.7$  ως  $+0.7$  με ηλεκτρολύτη  $\text{HClO}_4$  σε  $T=25^\circ\text{C}$

Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, το ολικό φορτίο αυξάνει καθώς αυξάνουν οι στρώσεις στο ηλεκτρόδιο (loading).

Δύο βασικές κατευθύνσεις μπορούν να εξηγήσουν αυτή τη συμπεριφορά. Η πρώτη, η οποία προτείνεται από τον Trassati et al [19] βασίζεται στην προσβασιμότητα των ενεργών κέντρων του ηλεκτροδίου. Η μείωση του βολταμετρικού φορτίου συναρτήσει του ρυθμού σάρωσης εξηγείται από τον αποκλεισμό του εσωτερικού μέρους του ηλεκτροδίου (καθώς ο ρυθμός σάρωσης μεγαλώνει) εξ' αιτίας της αργής διάχυσης των πρωτονίων διαμέσου της πορώδους δομής του ηλεκτροδίου.

Το βολταμετρικό φορτίο αποδίδεται στο οξειδοαναγωγικό επιφανειακό ζεύγος σύμφωνα με τη Φαρανταϊκή αντίδραση:



Η δεύτερη προσέγγιση προτείνεται από τον Takasu et al [20]. Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στην παρουσία δύο, κυρίως, τύπων χωρητικότητας. Τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας  $C_{dl}$  (μη Φαρανταϊκή, γρήγορη διαδικασία) η οποία κυριαρχεί σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης και την οξειδοαναγωγική επιφανειακή χωρητικότητα (Φαρανταϊκή αργή, επιφανειακή διαδικασία) η οποία συνεισφέρει μόνο σε χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης. Η μείωση του βολταμετρικού φορτίου κατά την αύξηση του ρυθμού σάρωσης εξηγείται από την αργή και μη-αντιστρέψιμη συμπεριφορά της οξειδοαναγωγικής επιφανειακής χωρητικότητας η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον αποκλεισμό της σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης.

Μετρήσεις που έχουν γίνει από την Calderon [21], και αφορούν την ενέργεια ενεργοποίησης, μας επιτρέπουν να θεωρήσουμε ένα ελαφρώς διαφορετικό μοντέλο. Στην πραγματικότητα, θεωρούμε ότι το ολικό φορτίο είναι το αποτέλεσμα της συνεισφοράς και των δύο προαναφερθέντων προσεγγίσεων:

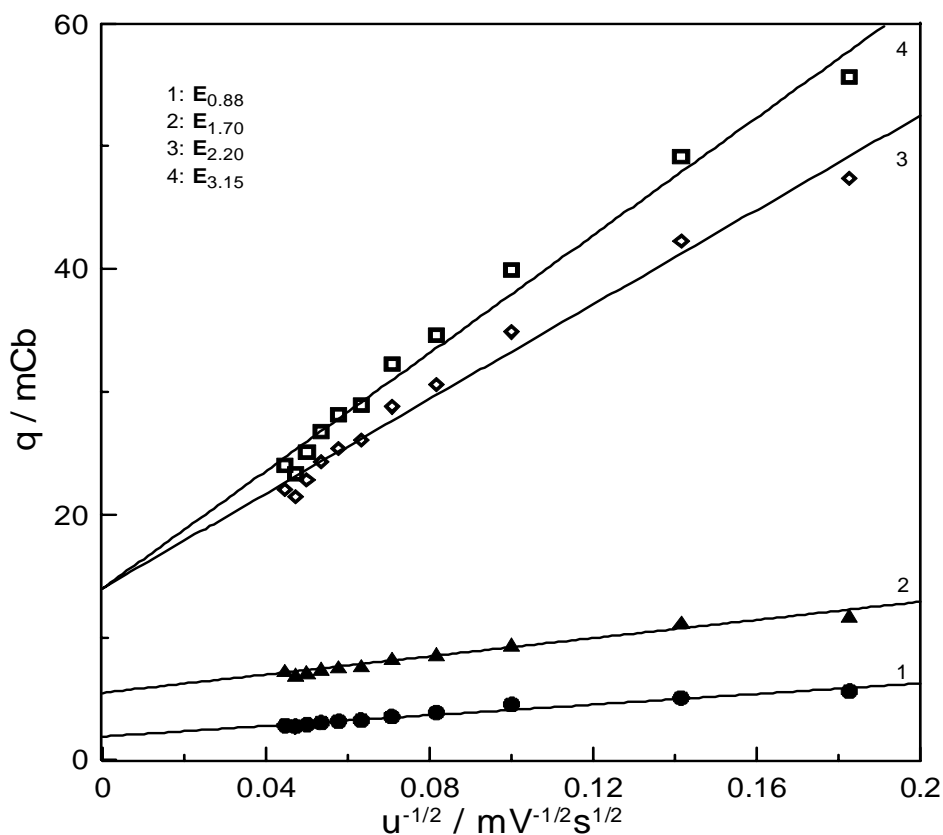
- Μια συνεισφορά εξ' αιτίας του φορτίου διπλοστοιβάδας. Η διαδικασία φόρτισης υπερισχύει σε υψηλές τιμές ρυθμού σάρωσης και είναι ανεξάρτητη από αυτόν.
- Η άλλη συνεισφορά είναι εξ' αιτίας οξειδοαναγωγικών δράσεων σύμφωνα με την αντίδραση (1). Αυτή η διαδικασία φόρτισης κυριαρχεί σε χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης και εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα του ρυθμού σάρωσης.

Προκειμένου να υπολογιστεί το φορτίο διπλής επίστρωσης ( $q_{dl}$ ) από το σχήμα 3.3 χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Trassati et al [19],

$$q^*(u) = q_{dl}^* + \text{const}(1/u^{1/2}) \quad (2)$$

της οποίας τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 3.4.

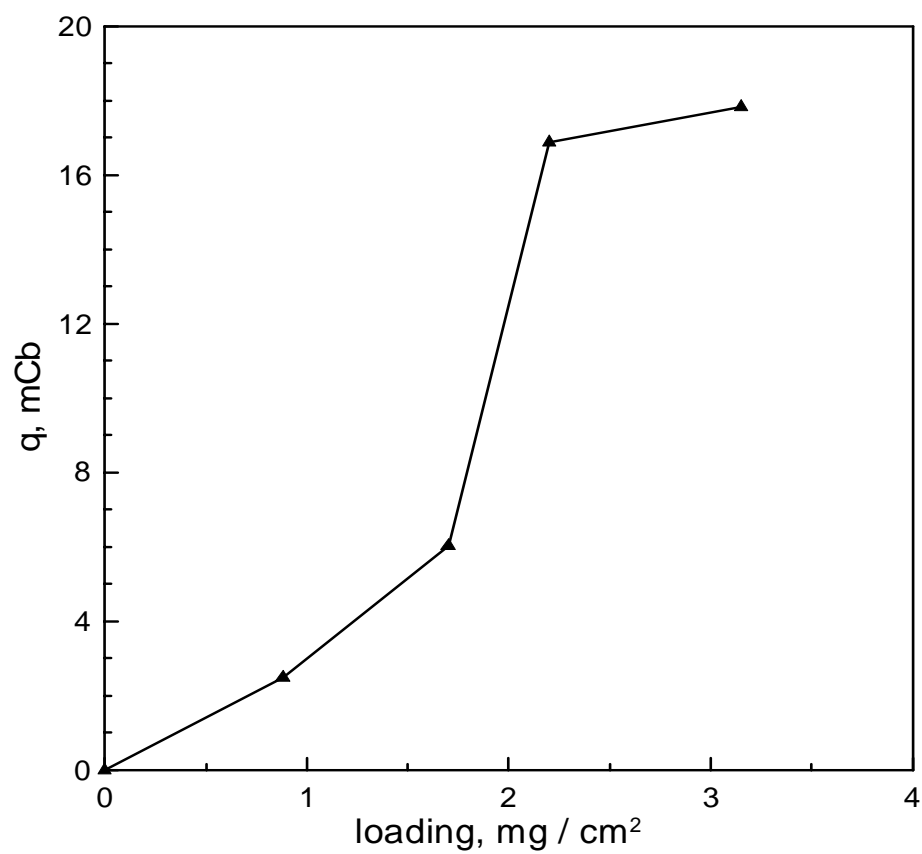
Από το Σχήμα 3.4, το  $q^*_{dl}$  υπολογίζεται προεκτείνοντας την καμπύλη για  $1/u^{1/2} \rightarrow 0$ .



**Σχήμα 3.4:** Γραφική αναπαράσταση της Εξίσωσης (2) για τον προσδιορισμό του  $q^*_{dl}$ . Εύρος δυναμικού -0.7 ως 0.7. Ηλεκτρολύτης 1M HClO<sub>4</sub>.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε επίσης ότι όσο αυξάνει η φόρτιση του ηλεκτροδίου αυξάνει και το  $q^*_{dl}$  ενώ για μεγάλες φορτίσεις ηλεκτροδίου το  $q^*_{dl}$  παραμένει σταθερό.

Στο παρακάτω Σχήμα 3.5, φαίνεται η σχέση που συνδέει το  $q^*_{dl}$  με τη φόρτιση του κάθε ηλεκτροδίου.



*Σχήμα 3.5: Εξάρτηση του  $q^*_{dl}$ , με το φορτίο (loading) του κάθε ηλεκτροδίου*



## 3.2 Χρήση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ για τον χαρακτηρισμό των $\text{Ti} / \text{IrO}_2$ ηλεκτροδίων

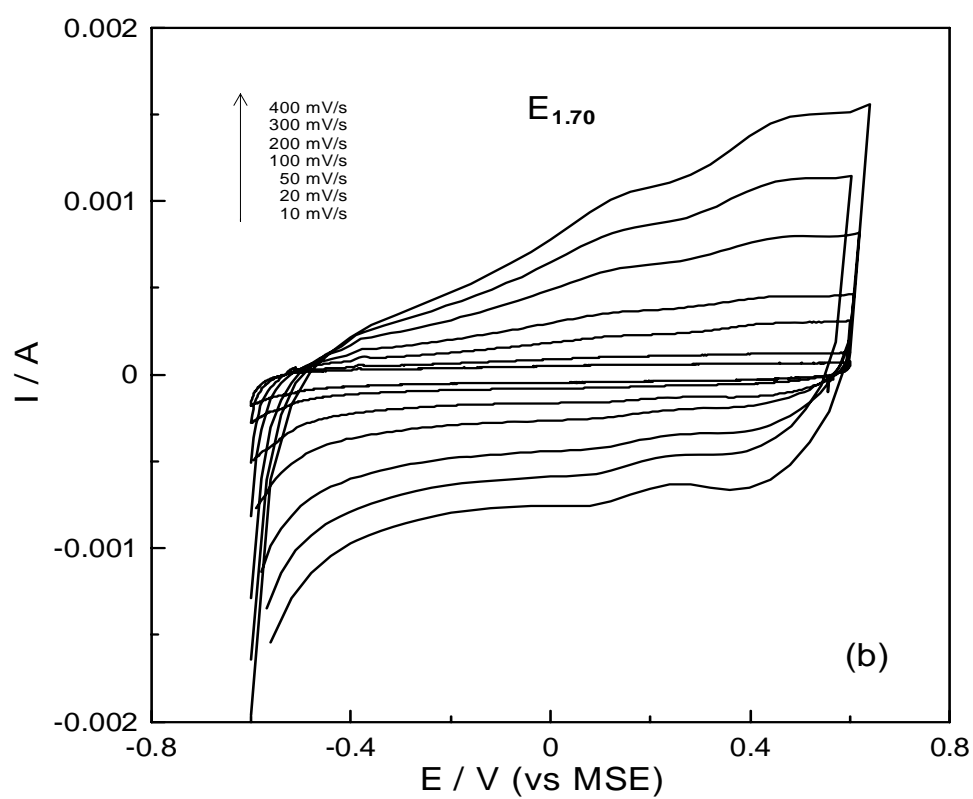
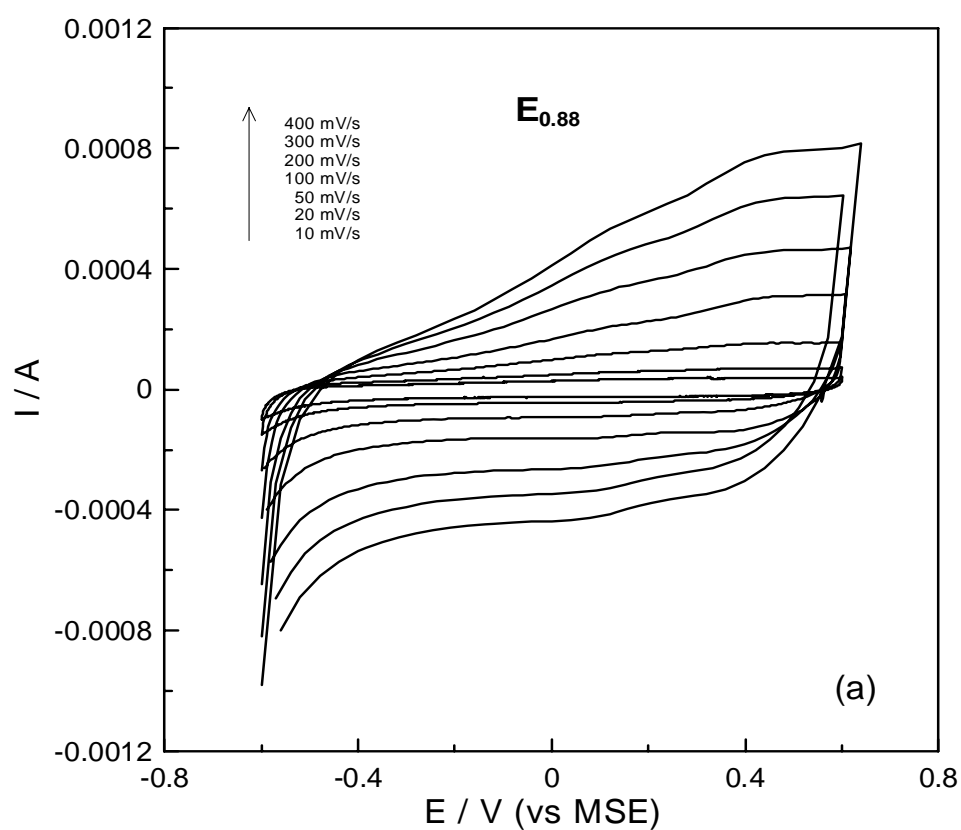
### 3.2.1 Επίδραση της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου στη βολταμετρική απόκριση του ζεύγους $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$

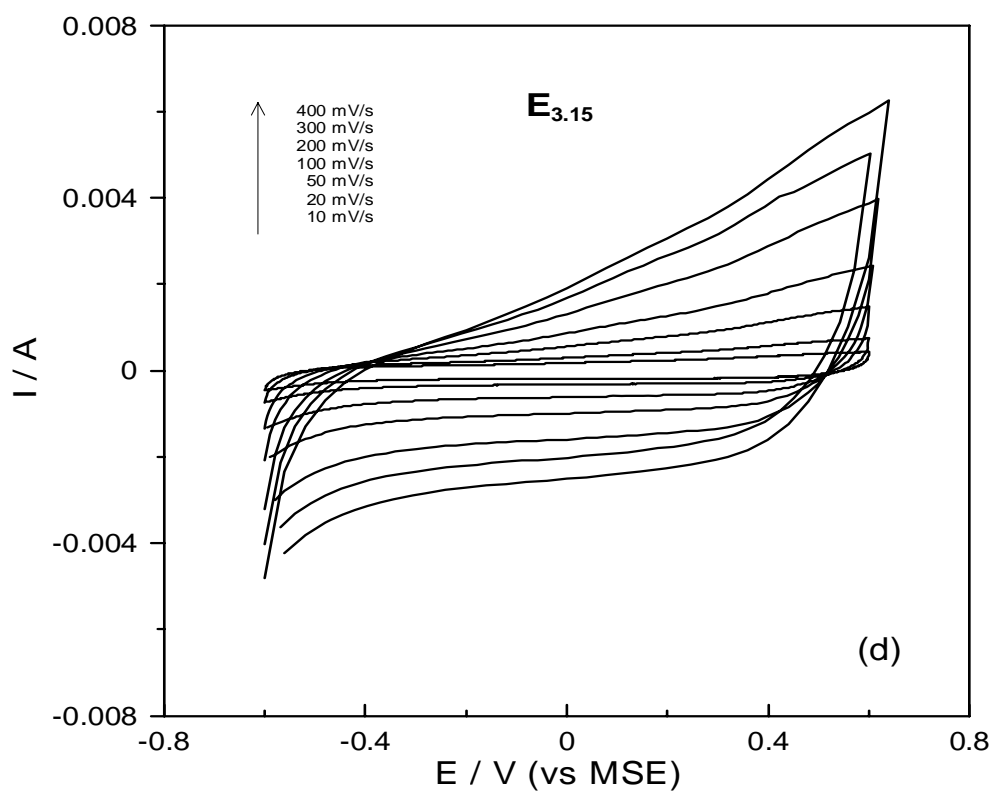
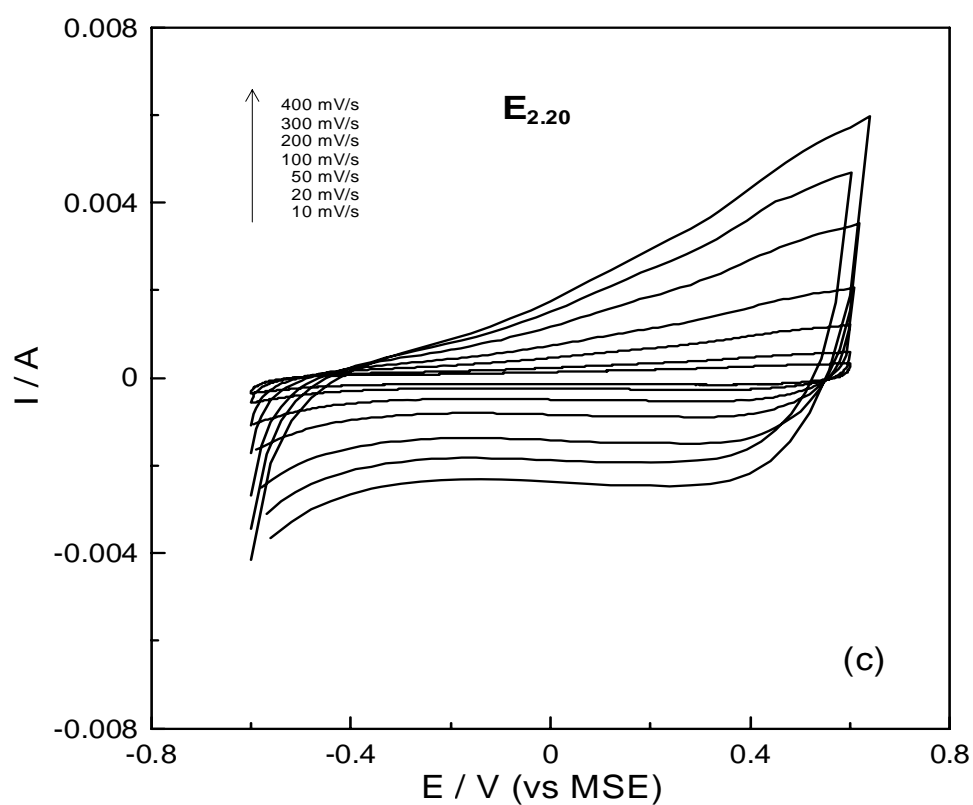
Στην ενότητα αυτή χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ , προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της φόρτισης σε  $\text{IrO}_2$  στο κλάσμα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου που συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ  $\text{Fe}^{+3}$  και  $\text{Fe}^{+2}$  (παράγοντας αποτελεσματικότητας,  $E_f$ ). Η συγκεκριμένη οξειδοαναγωγική αντίδραση πραγματοποιείται πολύ γρήγορα και είναι κατάλληλη για τη μελέτη των εξωτερικών στρωμάτων του ηλεκτροδίου. Η κινητική της αντίδρασης έχει μετρηθεί χρησιμοποιώντας μια πληθώρα μεταλλικών ηλεκτροδίων (Pt, Au, και Pd) και ηλεκτρολυτών τα αποτελέσματα των οποίων έχουν δημοσιευθεί σε διάφορες εργασίες [22-24]. Οι περισσότερες μετρήσεις έγιναν με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt) σε διάλυμα  $\text{HClO}_4$  και η φαινόμενη σταθερά της αντίδρασης βρέθηκε να είναι της τάξης του  $10^{-3} \text{ cm/s}$  [25].

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν κι εδώ είναι τα  $E_{0.88}$ ,  $E_{1.70}$ ,  $E_{2.20}$ ,  $E_{3.15}$  ενώ η διάταξη ήταν η ίδια με αυτή που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.1. Οι μετρήσεις έγιναν σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης χρησιμοποιώντας διάλυμα  $\text{HCl}$  1M και συγκέντρωση 50 mM  $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$  50 mM.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HCl}$  1M, χωρίς προσθήκη  $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$  προκειμένου να γνωρίζουμε το ρεύμα που αναπτύσσεται λόγω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων του ίδιου του ηλεκτροδίου. Το ρεύμα αυτό πολλές φορές μπορεί να επηρεάσει και να καλύψει το ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξειδοαναγωγική αντίδραση του  $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$  (ειδικά στην περίπτωση πολύ μικρών συγκεντρώσεων  $\text{Fe}$  ή σε πολύ μεγάλες φορτίσεις του ηλεκτροδίου με  $\text{IrO}_2$ ).

Το εύρος δυναμικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν από -0.65 ως +0.65 V, και οι ρυθμοί σάρωσης ποίκιλλαν από 10 – 400 mV/s. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω σχήματα:

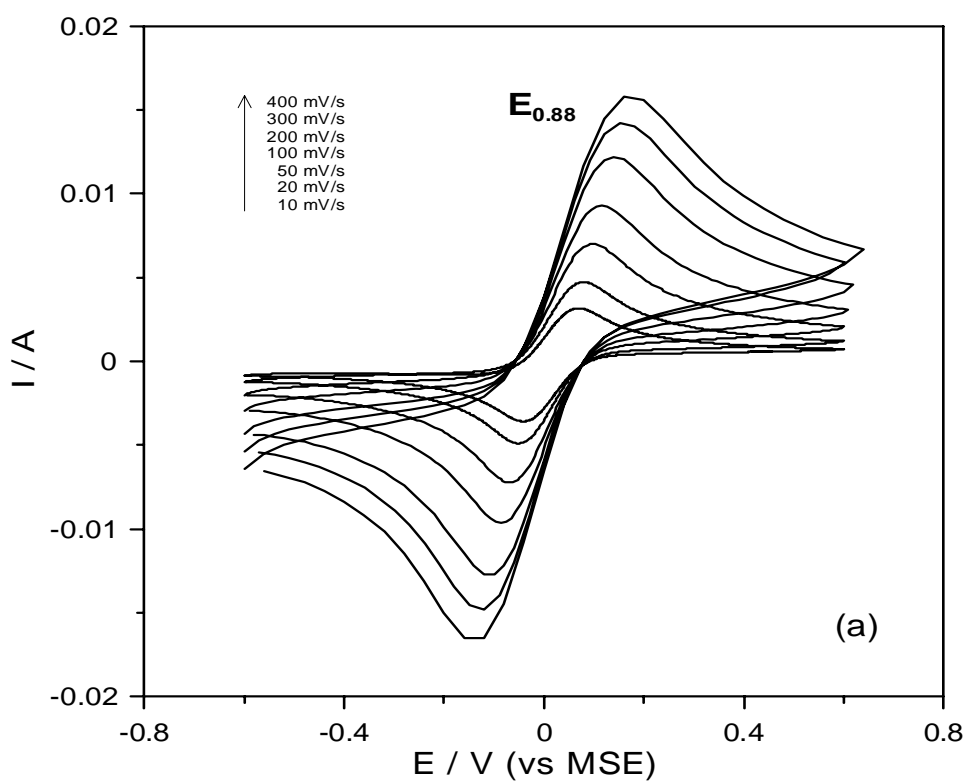


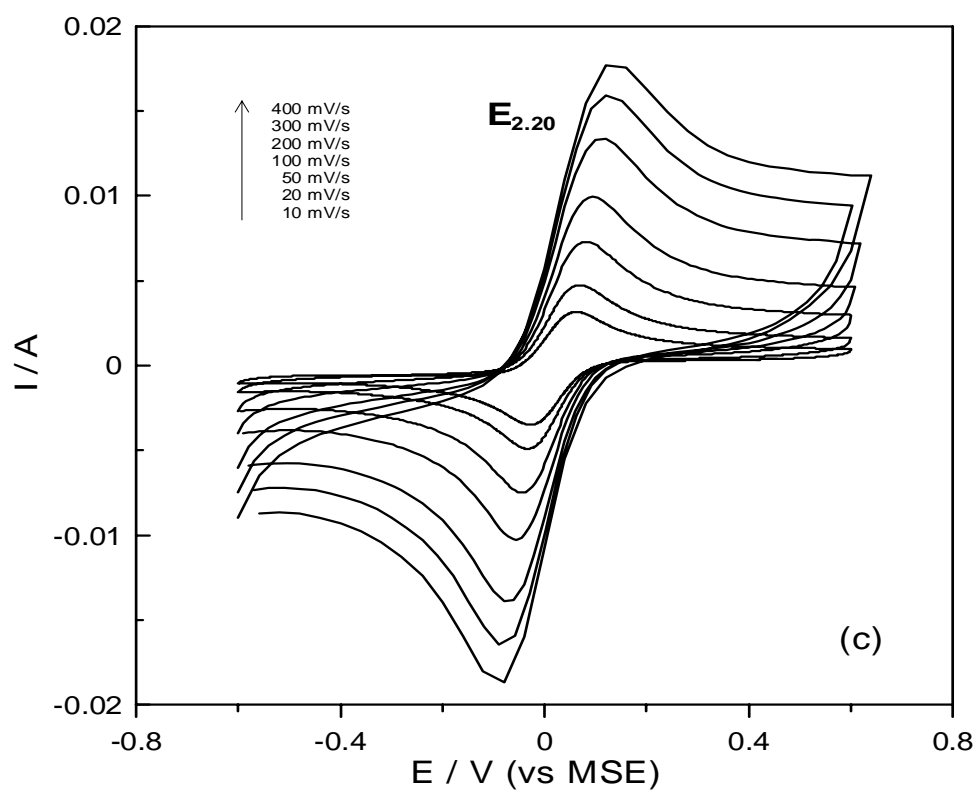
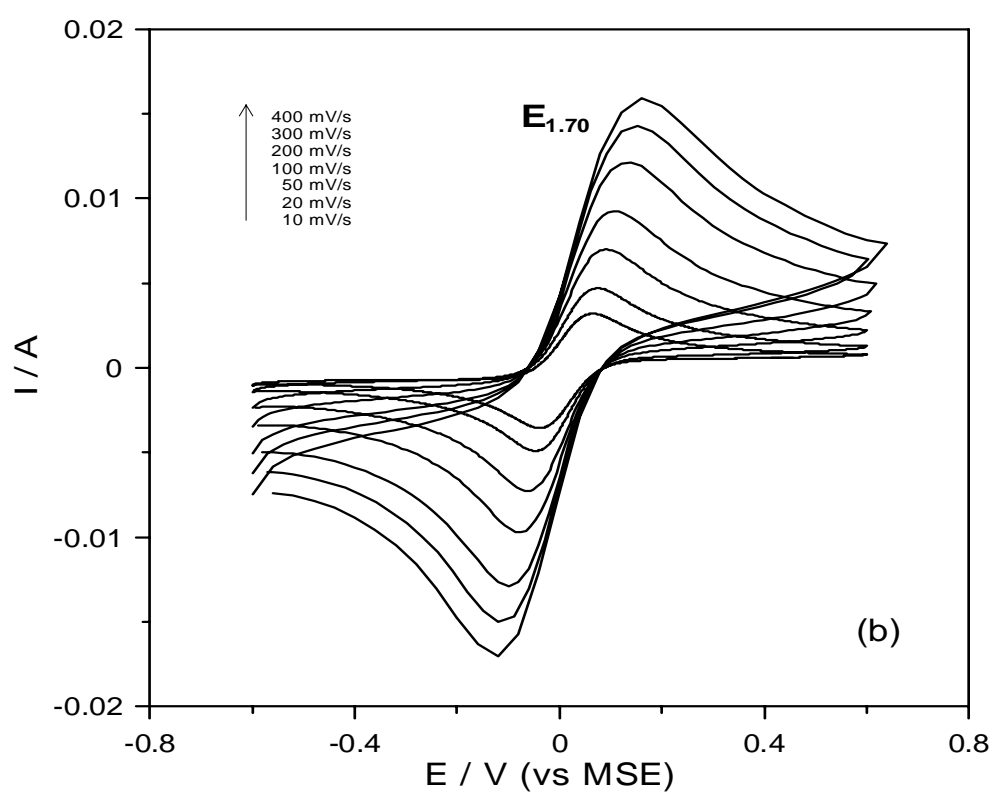


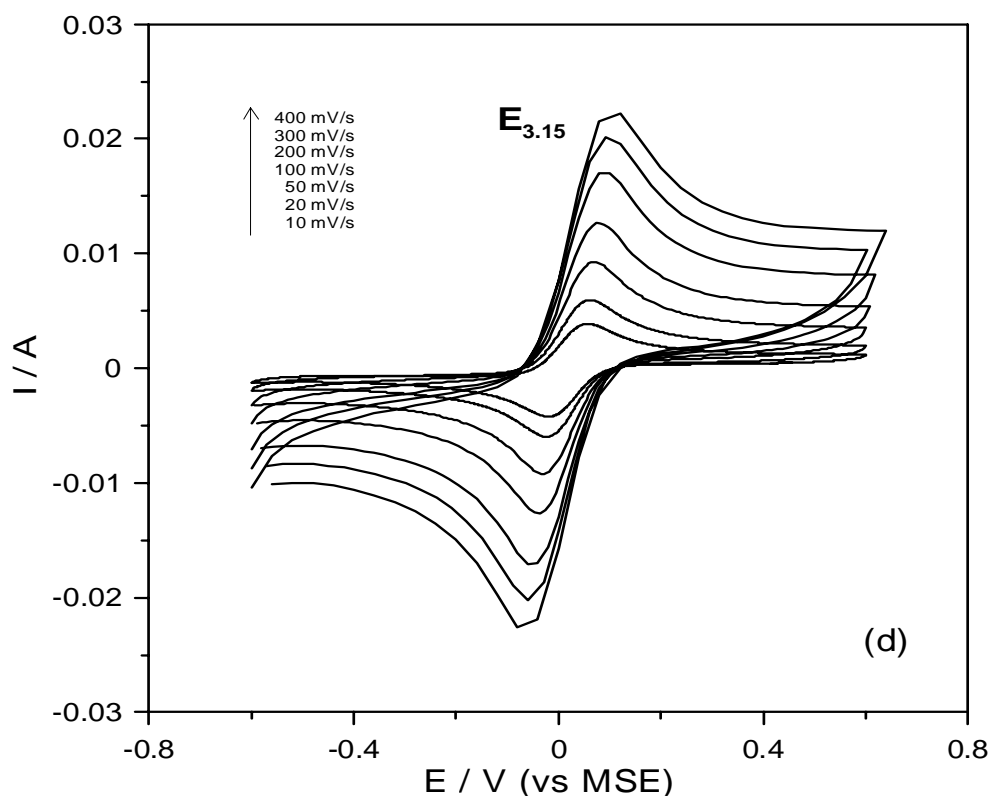
**Σχήμα 3.6 :** Διαγράμματα τάσης-έντασης, χωρίς την προσθήκη του ζεύγους  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ , για διάφορους ρυθμούς σάρωσης (10 -400 mV/s) και φόρτιση (a)  $0.88 \text{ mg/cm}^2$  (b)  $1.70 \text{ mg/cm}^2$  (c)  $2.20 \text{ mg/cm}^2$  (d)  $3.15 \text{ mg/cm}^2$

Όπως και στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης  $\text{HClO}_4$  η χωρητικότητα αυξάνει με τη φόρτιση του ηλεκτροδίου ενώ παρατηρήθηκαν και εδώ τα δύο χαρακτηριστικά ζεύγη κορυφών (στα 0.08 και 0.4 V vs MSE)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, (Σχήμα 3.7) παρουσιάζεται πάλι η συνάρτηση του ρεύματος με το δυναμικό, για όλα τα ηλεκτρόδια, αυτή τη φορά όμως με την προσθήκη του ζεύγους  $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$  στο διάλυμα.



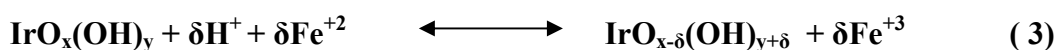


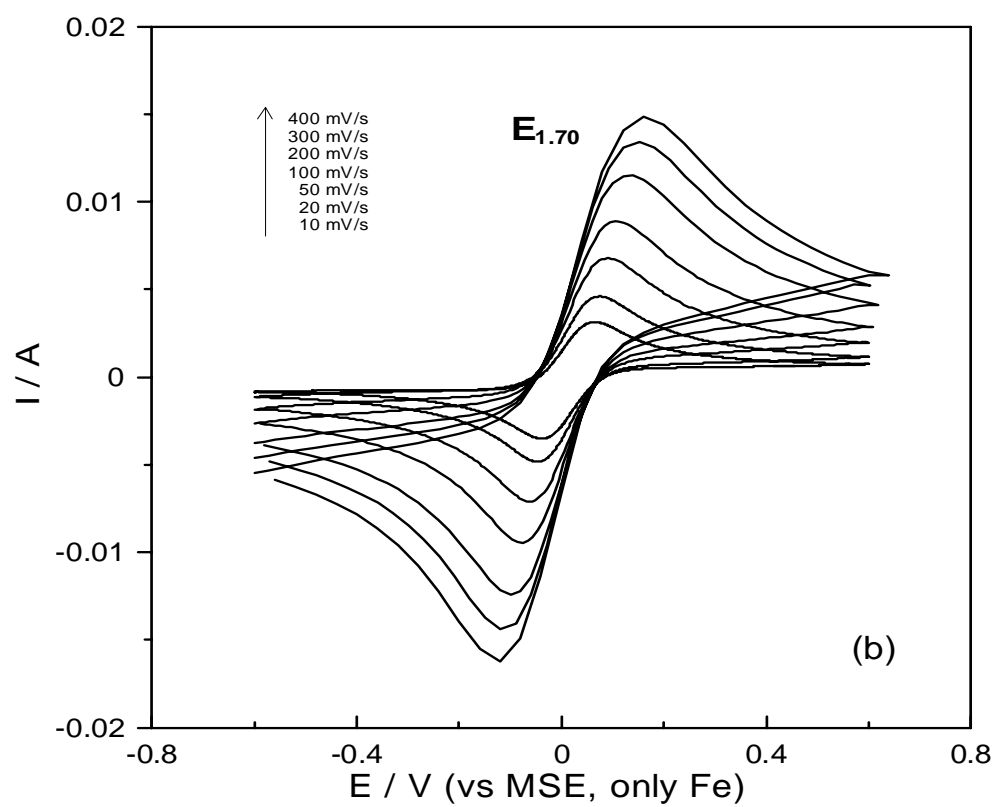
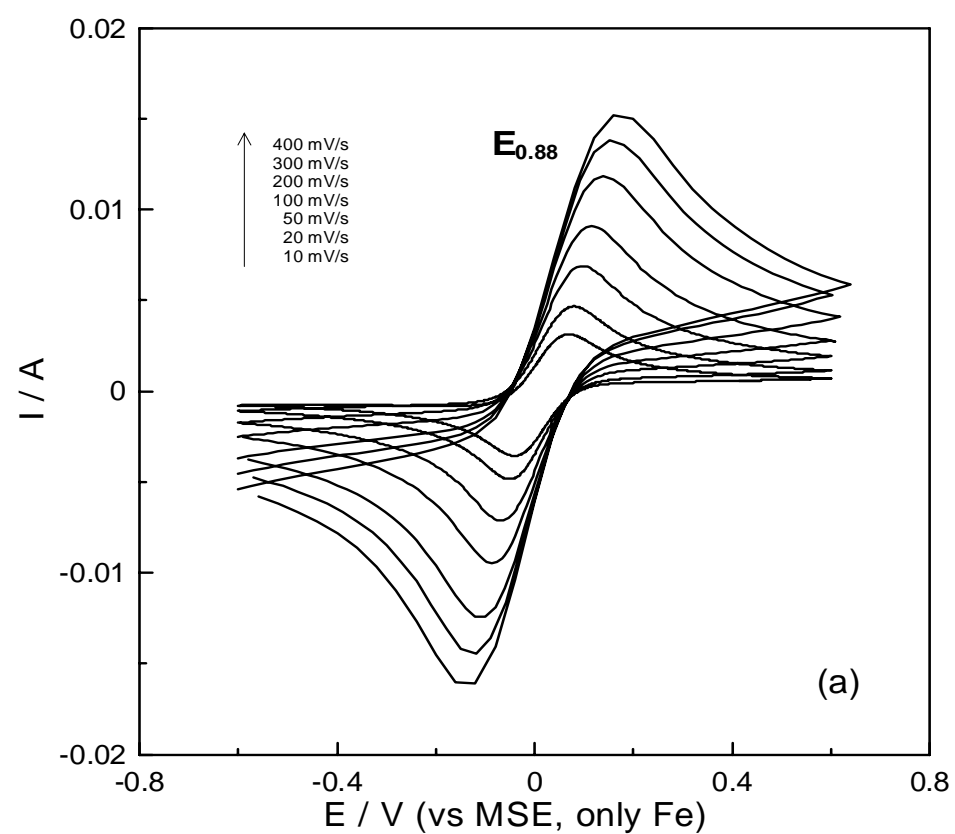


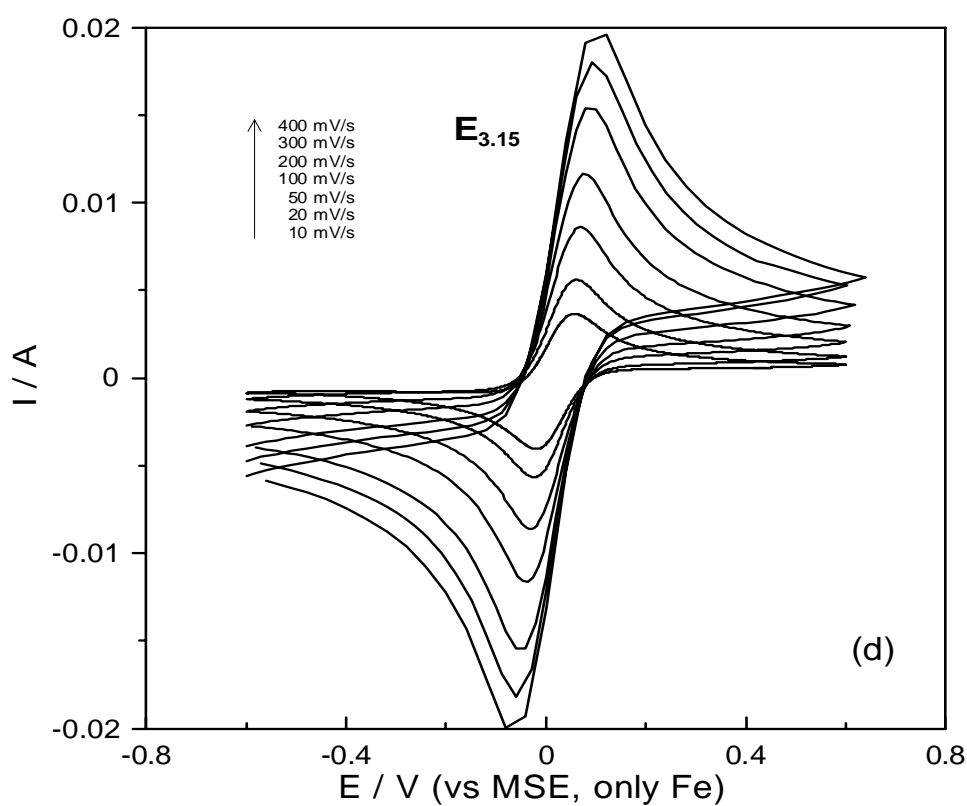
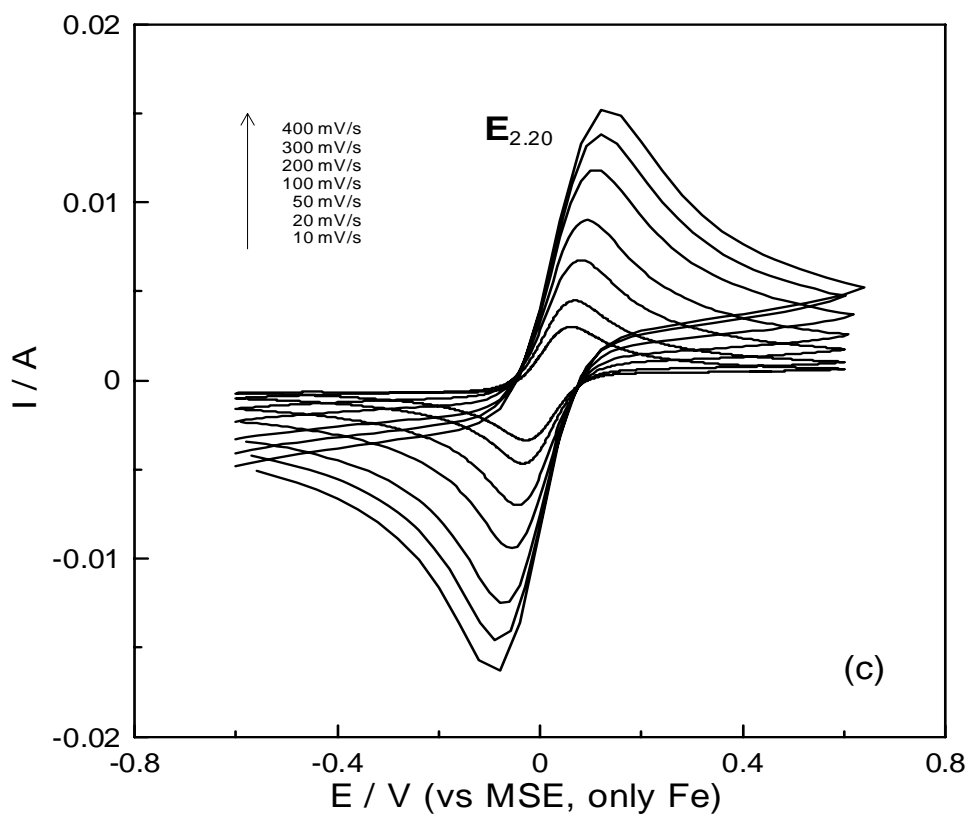
**Σχήμα 3.7 :** Διαγράμματα τάσης-έντασης, με την προσθήκη του ζεύγους  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ , για διάφορους ρυθμούς σάρωσης (10 -400 mV/s) και φόρτιση (a) 0.88 mg/cm<sup>2</sup> (b) 1.70 mg/cm<sup>2</sup> (c) 2.20 mg/cm<sup>2</sup> (d) 3.15 mg/cm<sup>2</sup>

Επεξεργαζόμενοι τα σχήματα 3.6 και 3.7 προκύπτει το σχήμα 3.8 όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα του ρεύματος με την τάση έχοντας αφαιρέσει τη «συνδρομή» του HCl και κρατώντας μόνο αυτή του Fe. Είναι προφανής, η μη αντιστρεπτότητα της αντίδρασης και αυτό οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη δηλαδή στην ευκολία ή μη με την οποία κινούνται τα ιόντα. Τα διορθωμένα διαγράμματα, που προέκυψαν με αφαίρεση του αρχικού ρεύματος, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φόρτιση του κάθε ηλεκτροδίου.

Θα πρέπει επίσης να επισημάνουμε ότι, η παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  στον ηλεκτρολύτη μπορεί να επηρεάσει τη διαδικασία φόρτισης / εκφόρτισης του ηλεκτροδίου του IrO<sub>2</sub>. Στην πραγματικότητα, μπορεί να συμμετάσχει στη διαδικασία αυτή και /ή να επηρεάσει τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας, σύμφωνα με την αντίδραση:







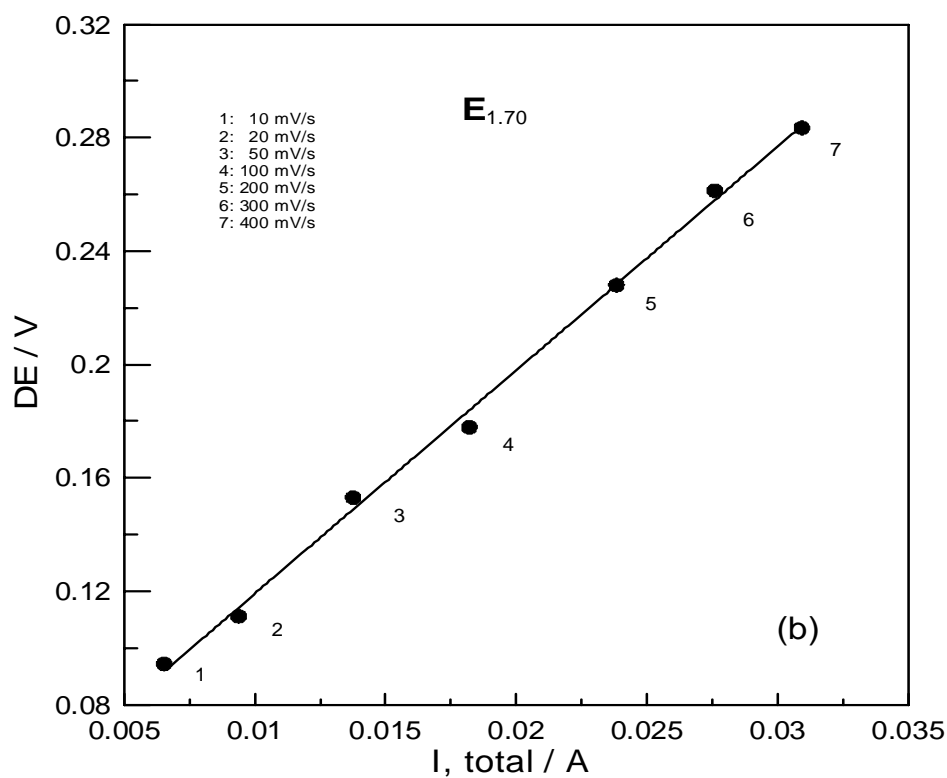
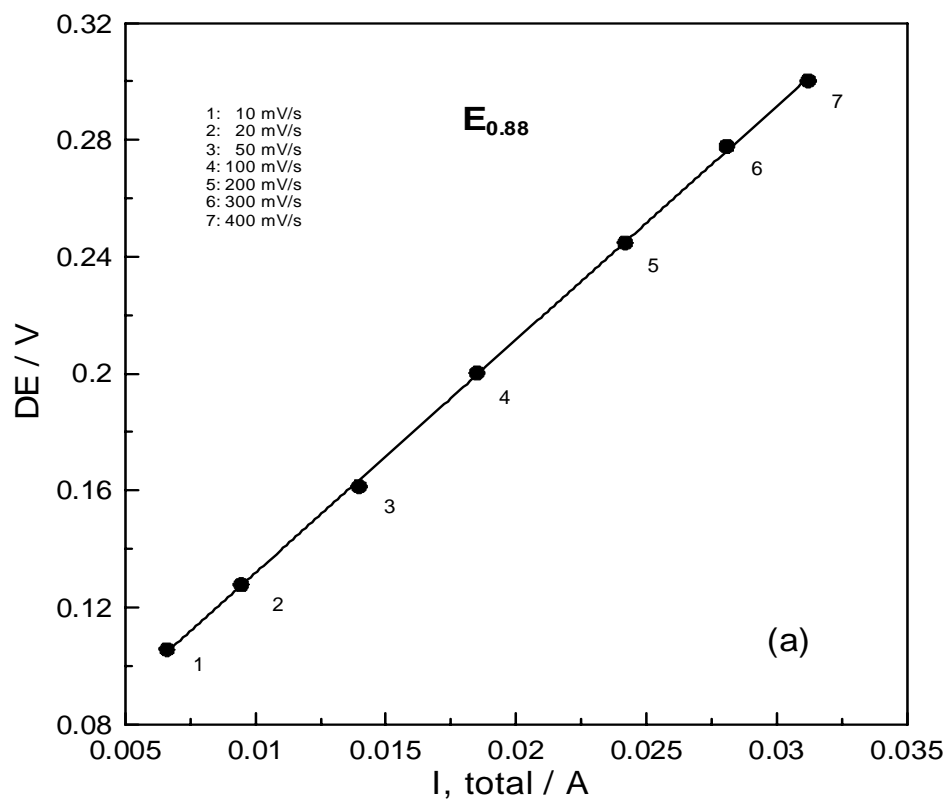
**Σχήμα 3.8 :** Διαγράμματα τάσης-έντασης, λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο την προσθήκη του ζεύγους  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ , για διάφορους ρυθμούς σάρωσης (10 -400  $\text{mV/s}$ ) και φόρτιση (a)  $0.88 \text{ mg/cm}^2$  (b)  $1.70 \text{ mg/cm}^2$  (c)  $2.20 \text{ mg/cm}^2$  (d)  $3.15 \text{ mg/cm}^2$

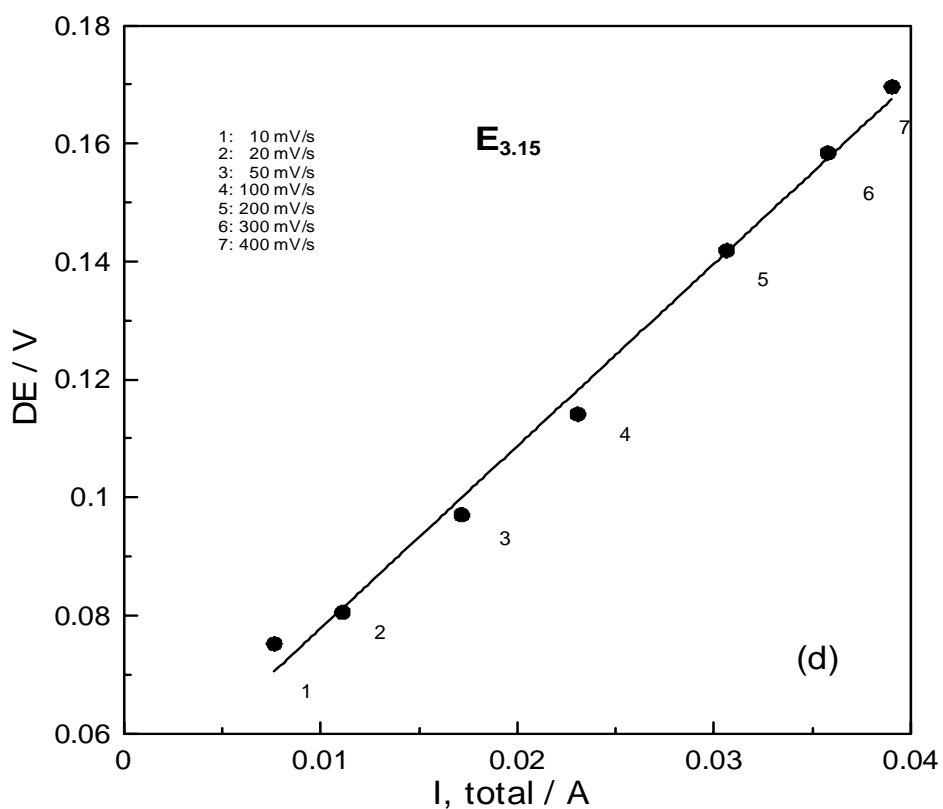
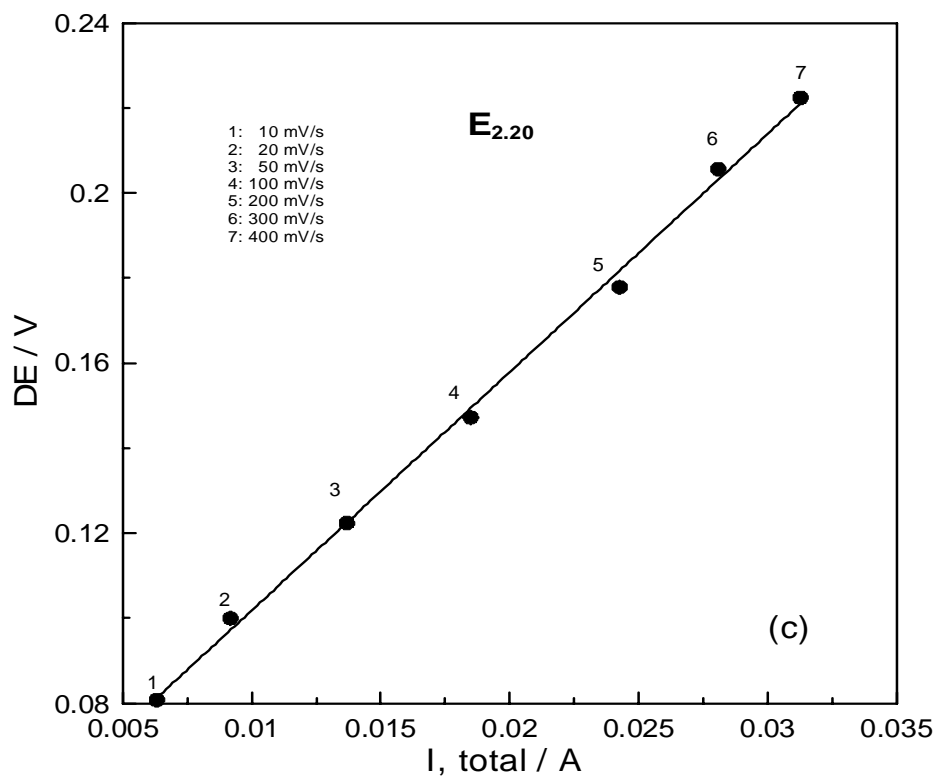


Από τα διαγράμματα του σχήματος 3.8 και ειδικότερα από τις τιμές του ρεύματος είναι φανερό ότι η αντίδραση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι εντελώς ανεξάρτητη από τη φόρτιση του ηλεκτροδίου (ίδια ένταση ρεύματος για όλες τις φορτίσεις). Αυτό μπορεί να θεωρηθεί αναμενόμενο μιας και η αντίδραση (λόγω της ταχύτητάς της) λαμβάνει χώρα στην εξωτερική στοιβάδα του ηλεκτροδίου και όχι στους πόρους του.

Επίσης, μια δεύτερη παρατήρηση είναι ότι όσο αυξάνει ο ρυθμός σάρωσης αυξάνει και η διαφορά δυναμικού (ή αλλιώς, η μη-αντιστρεπτότητα) μεταξύ των δύο κορυφών (οξείδωσης και αναγωγής). Αυτό φαίνεται καθαρά στο σχήμα 3.9 όπου η εξάρτηση του ΔΕ με το συνολικό καθοδικό και ανοδικό ρεύμα,  $I$ , στην καθοδική και ανοδική κορυφή αντίστοιχα είναι απολύτως γραμμική.

Όπως θα δούμε και στην επόμενη παράγραφο η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια η ωμική πτώση τάσης (IR drop) έχει ως συνέπεια οι οξειδοαναγωγικές κορυφές να εμφανίζονται σε διαφορετικά δυναμικά.





**Σχήμα 3.9:** Διαγράμματα έντασης-διαφοράς δυναμικού (μεταξύ των δύο κορυφών, οξείδωσης-αναγωγής) για διάφορους ρυθμούς σάρωσης (10 -400 mV/s) και φόρτιση (a) 0.88 mg/cm<sup>2</sup> (b) 1.70 mg/cm<sup>2</sup> (c) 2.20 mg/cm<sup>2</sup> (d) 3.15 mg/cm<sup>2</sup>

### 3.2.2 Υπολογισμός της κινητικής σταθεράς $k^0$ της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ .

Ο υπολογισμός της κινητικής σταθεράς  $k^0$  για το ζεύγος  $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ , έγινε με βάση τα διορθωμένα (από την ωμική πτώση τάσης) διαγράμματα τάσης - έντασης για όλα τα ηλεκτρόδια (Σχήματα 3.10). Για τη διόρθωση των διαγραμμάτων πήραμε ως τιμή αντίστασης του ηλεκτρολύτη,  $R=2.72 \, \Omega$  [21]. Η κινητική σταθερά  $k^0$  υπολογίστηκε από τη σχέση (4) όπου οι διάφορες τιμές του  $\psi$  υπολογίστηκαν από τον Πίνακα 3.3 με δεδομένα τα  $\Delta E$  που παρατηρήθηκαν στο σχήμα 3.9

$$\psi = \frac{k^0}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot f \cdot u}} \quad (4)$$

όπου:

$\psi$  : τιμή που σχετίζεται με το  $\Delta E$  (το διορθωμένο) και δίνεται στον Πίνακα 3.3

$\Delta E$ : διαφορά δυναμικού μεταξύ ανοδικής και καθοδικής κορυφής δυναμικού

$k^0$  : σταθερά ρυθμού,  $[\text{cm}^2/\text{s}]$

$D$  : συντελεστής διάχυσης,  $[\text{cm}^2 / \text{s}]$

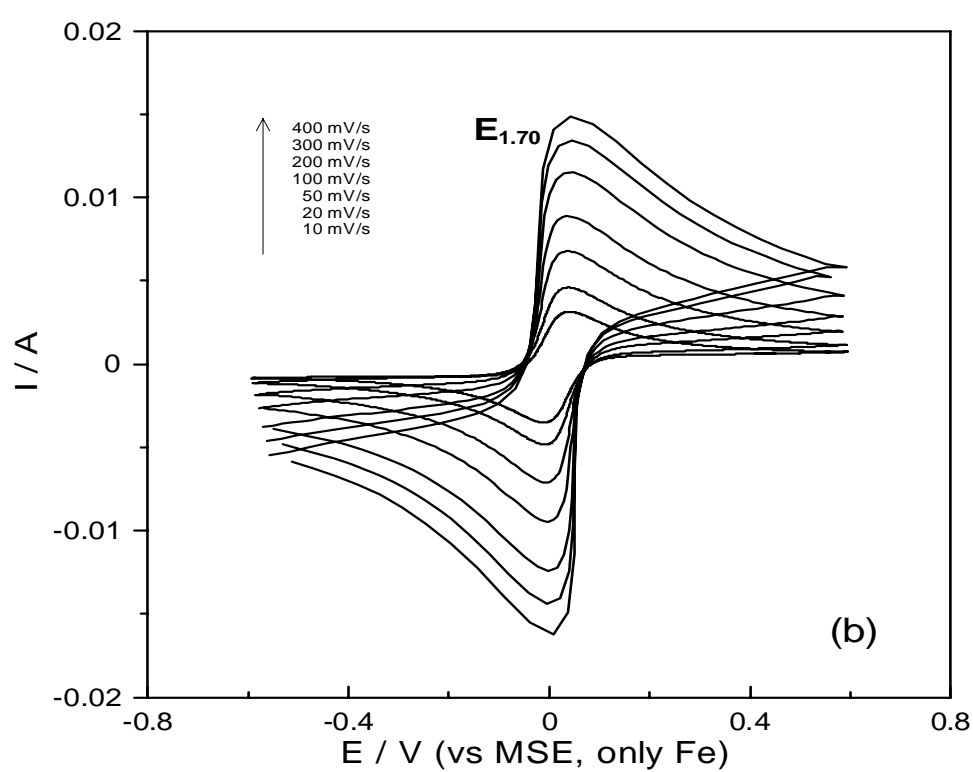
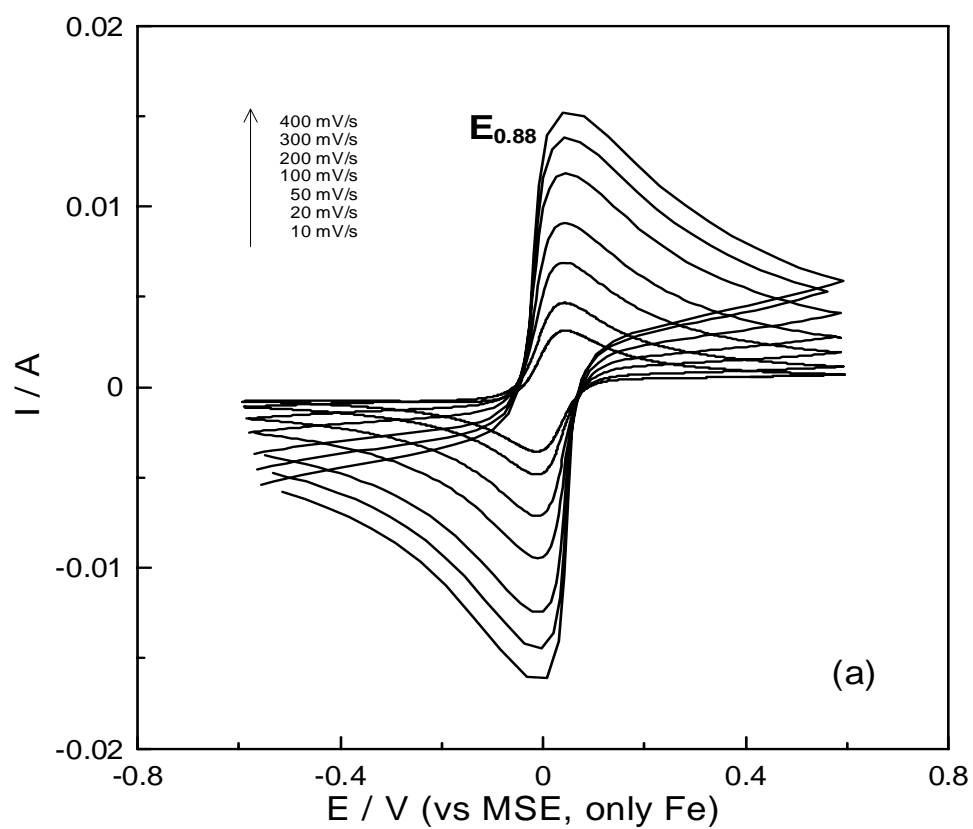
$f$  :  $f = F / RT = 38.92 [1 / \text{V}]$  στους  $25^\circ \text{C}$ .

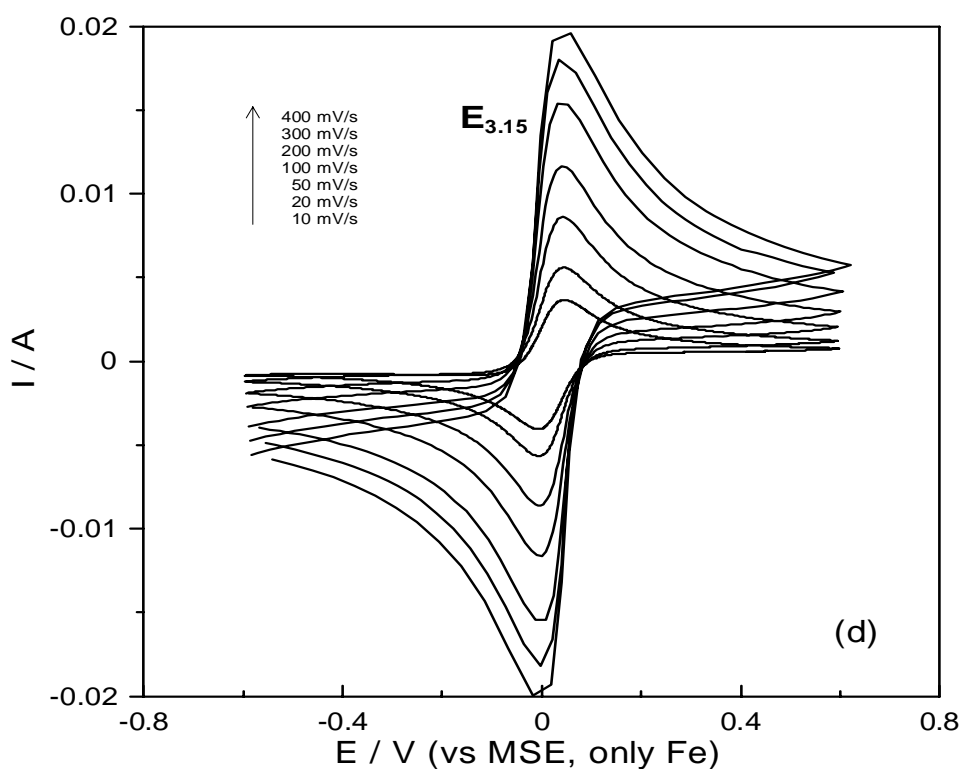
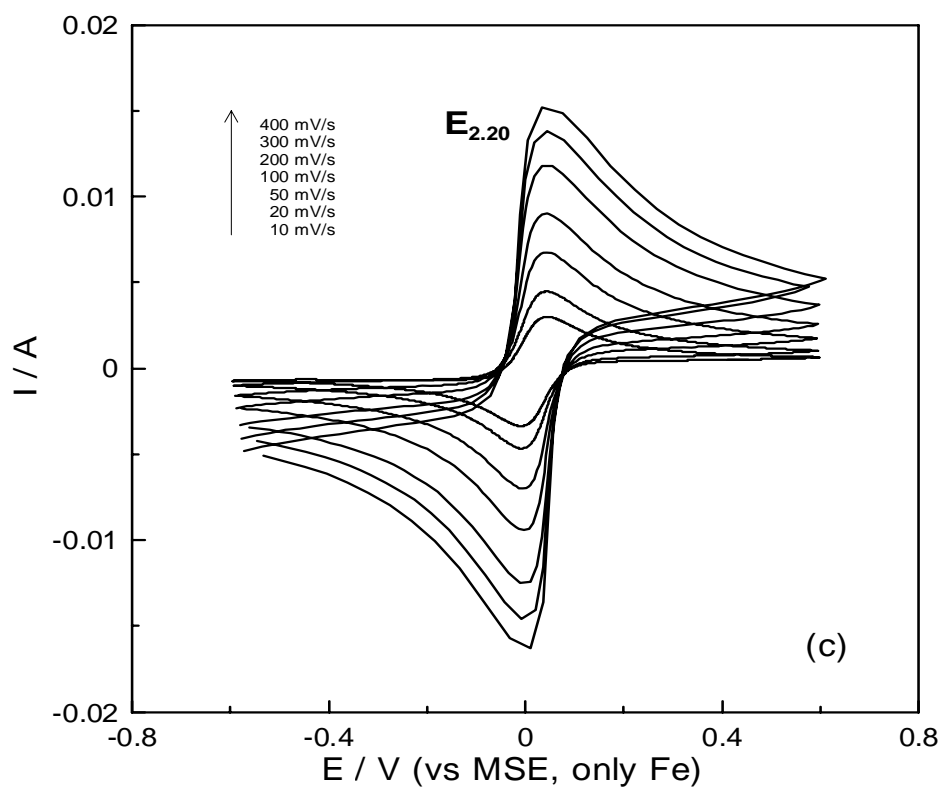
$u$  : ρυθμός σάρωσης,  $[\text{mV/s}]$

$\Psi$	20	7	6	5	4	3	2	1	0.75	0.50	0.35	0.25	0.10
$\Delta E [\text{mV}]$	61	63	64	65	66	68	72	84	92	105	121	141	212

**Πίνακας 3.3** Μεταβολή του  $\Delta E$  με το  $\Psi$  στους  $25^\circ \text{C}$  [18]

Τα διορθωμένα διαγράμματα τάσης – έντασης φαίνονται στο σχήμα 3.10. Παρατηρούμε χαρακτηριστικά ότι το δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής είναι το ίδιο ( $\sim 0 \text{ V vs MSE}$ ) ανεξάρτητα του ρυθμού σάρωσης και της φόρτισης του ηλεκτροδίου.





**Σχήμα 3.10 :** Διαγράμματα τάσης-έντασης, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη διόρθωση IR drop , για διάφορους ρυθμούς σάρωσης (10 -400  $\text{mV/s}$ ) και φόρτιση (a)  $0.88 \text{ mg/cm}^2$  (b)  $1.70 \text{ mg/cm}^2$  (c)  $2.20 \text{ mg/cm}^2$  (d)  $3.15 \text{ mg/cm}^2$

Ο υπολογισμός του  $k^0$  για όλα τα ηλεκτρόδια και για όλους τους ρυθμούς σάρωσης, βάσει της εξίσωσης (4) φαίνεται αναλυτικά στους παρακάτω Πίνακες (3.4 – 3.7). Από το εύρος των τιμών, επιβεβαιώνεται ότι η υπό εξέταση οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι πολύ γρήγορη ενώ οι τιμές είναι κοντά σε αυτές της βιβλιογραφίας [25].

<b>E<sub>0.88</sub></b>	
<b>k<sup>0</sup> [cm/s]</b>	<b>Scan Rates [mV/s]</b>
1.43 x 10 <sup>-3</sup>	10
1.36 x 10 <sup>-3</sup>	20
1.29 x 10 <sup>-3</sup>	50
1.30 x 10 <sup>-3</sup>	100
1.23 x 10 <sup>-3</sup>	200
1.35 x 10 <sup>-3</sup>	300
1.56 x 10 <sup>-3</sup>	400

<b>E<sub>1.70</sub></b>	
<b>k<sup>0</sup> [cm/s]</b>	<b>Scan Rates [mV/s]</b>
1.96 x 10 <sup>-3</sup>	10
1.73 x 10 <sup>-3</sup>	20
1.52 x 10 <sup>-3</sup>	50
1.55 x 10 <sup>-3</sup>	100
1.22 x 10 <sup>-3</sup>	200
1.34 x 10 <sup>-3</sup>	300
1.55 x 10 <sup>-3</sup>	400

Πίνακας 3.4

Πίνακας 3.5

<b>E<sub>2.20</sub></b>	
<b>k<sup>0</sup> [cm/s]</b>	<b>Scan Rates [mV/s]</b>
3.55 x 10 <sup>-3</sup>	10
2.41 x 10 <sup>-3</sup>	20
2.15 x 10 <sup>-3</sup>	50
2.17 x 10 <sup>-3</sup>	100
2.21 x 10 <sup>-3</sup>	200
2.26 x 10 <sup>-3</sup>	300
1.74 x 10 <sup>-3</sup>	400

<b>E<sub>3.15</sub></b>	
<b>k<sup>0</sup> [cm/s]</b>	<b>Scan Rates [mV/s]</b>
5.88 x 10 <sup>-3</sup>	10
6.49 x 10 <sup>-3</sup>	20
5.02 x 10 <sup>-3</sup>	50
4.48 x 10 <sup>-3</sup>	100
3.86 x 10 <sup>-3</sup>	200
4.73 x 10 <sup>-3</sup>	300
4.59 x 10 <sup>-3</sup>	400

Πίνακας 3.6

Πίνακας 3.7

**Πίνακες 3.4 – 3.7 :** Υπολογισμός του  $k^0$  για όλους τους ρυθμούς σάρωσης και για φορτίσεις (3.4) 0.88 mg/cm<sup>2</sup> (3.5) 1.70 mg/cm<sup>2</sup> (3.6) 2.20 mg/cm<sup>2</sup> (3.7) 3.15 mg/cm<sup>2</sup> βάσει της εξίσωσης (4)

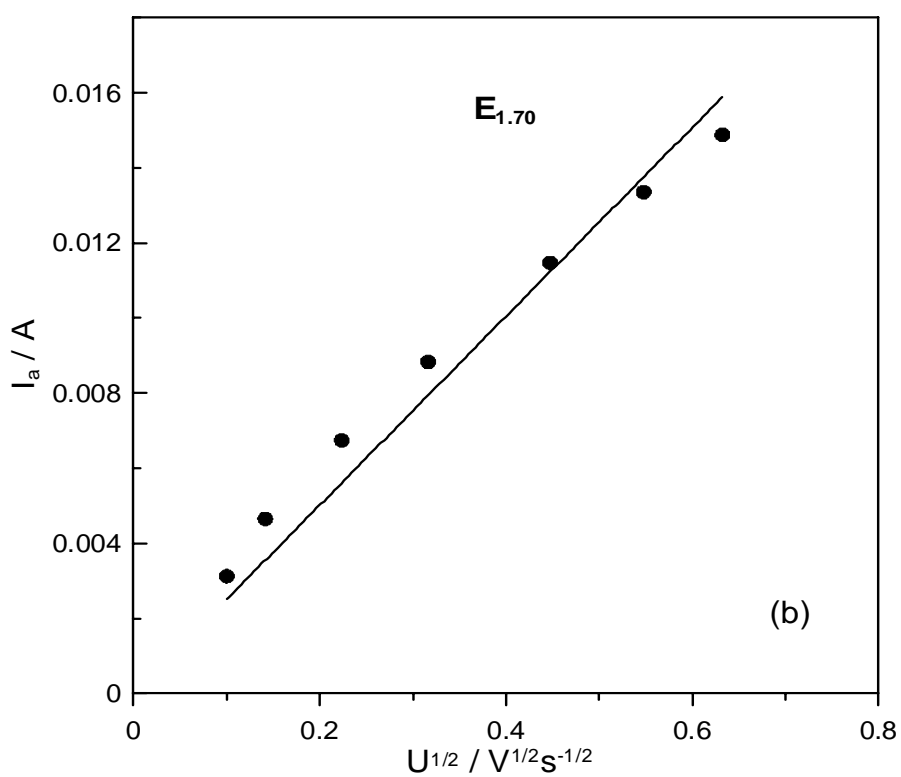
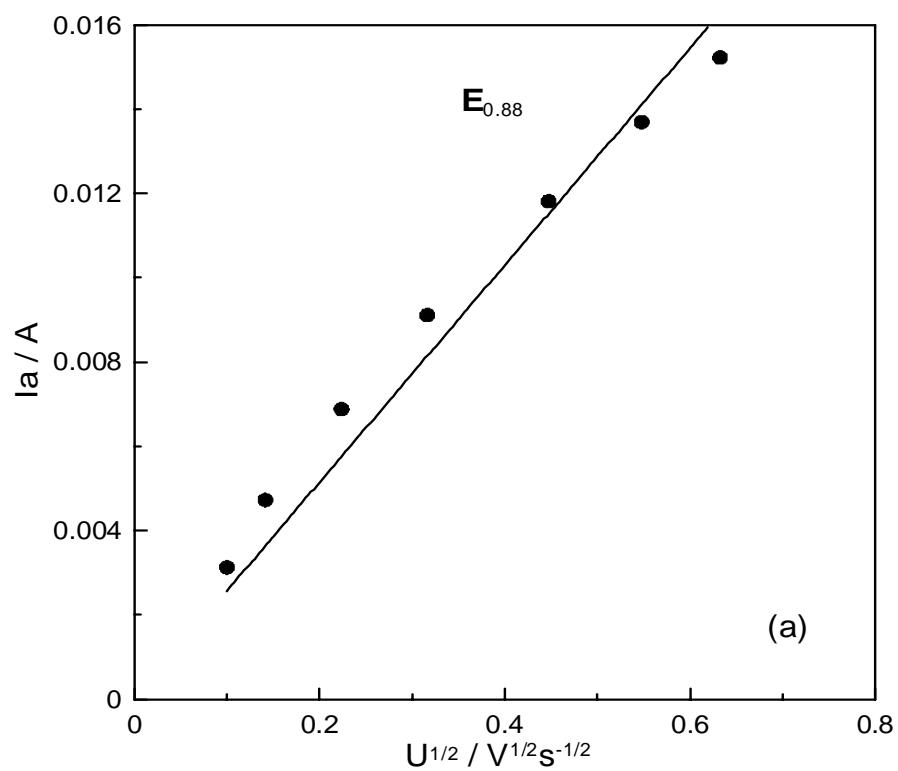
Τα Σχήματα 3.11 και 3.12 απεικονίζουν τις γραφικές παραστάσεις των ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων αντίστοιχα, σε συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού σάρωσης για καθένα από τα ηλεκτρόδια χωριστά. Ο συντελεστής διάχυσης που μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση τέτοιων διαγραμμάτων ( $I$  vs  $u^{1/2}$ ) μέσω της εξίσωσης (5) (εξίσωση Randles Seevick), είναι σε πλήρη συμφωνία μ' αυτόν που αναφέρεται από τη βιβλιογραφία για ηλεκτρόδια Pt σε υδάτινο περιβάλλον [18]

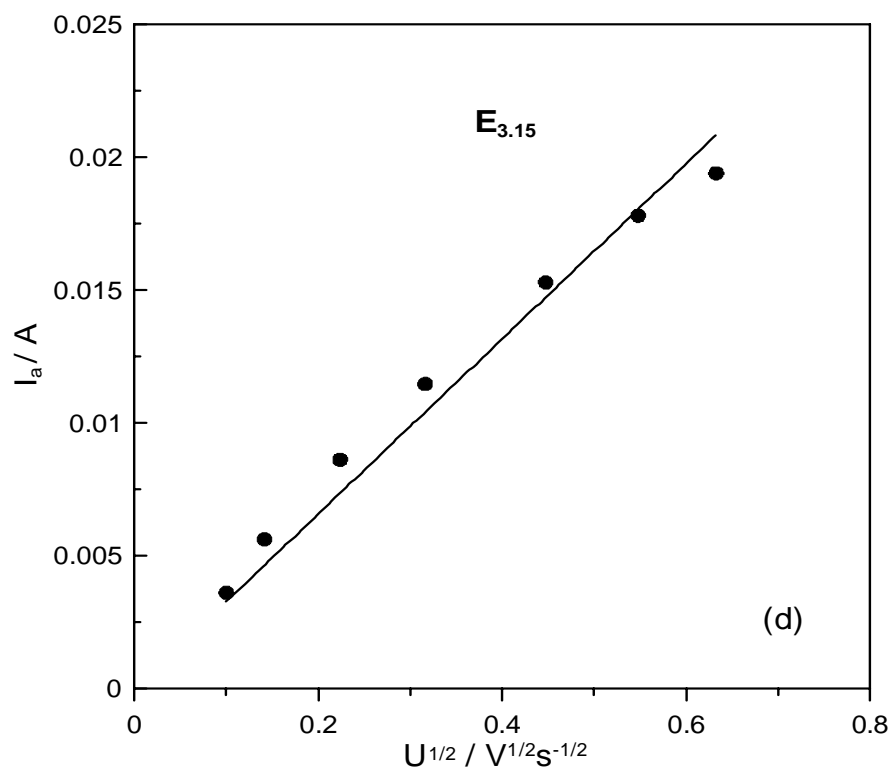
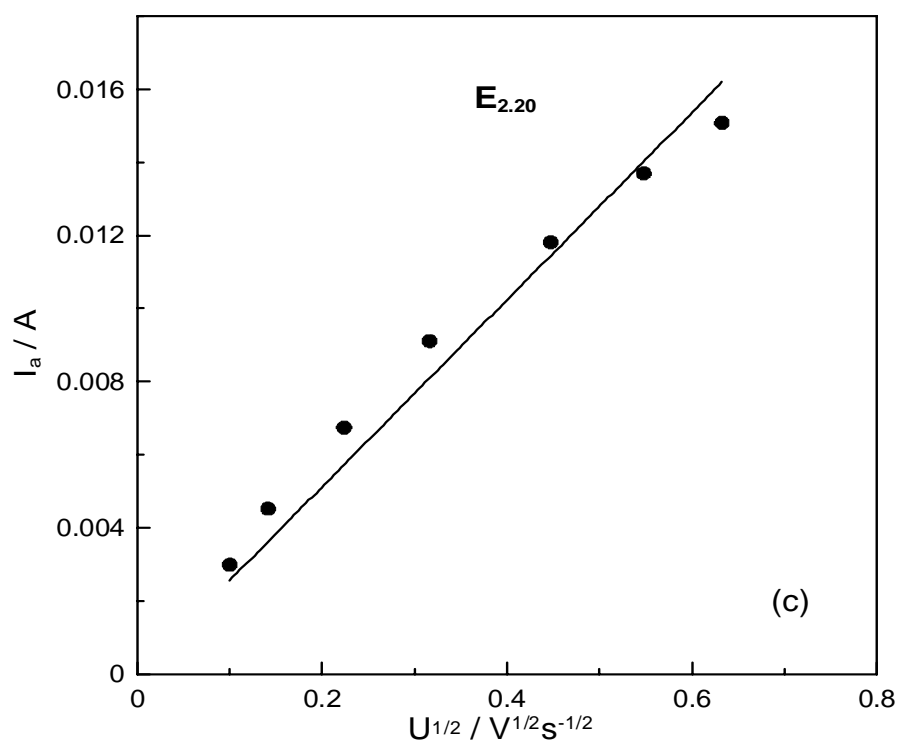
$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A (D_{Fe^{+2}})^{1/2} u^{1/2} C_{Fe^{+2}} \quad (5)$$

όπου,

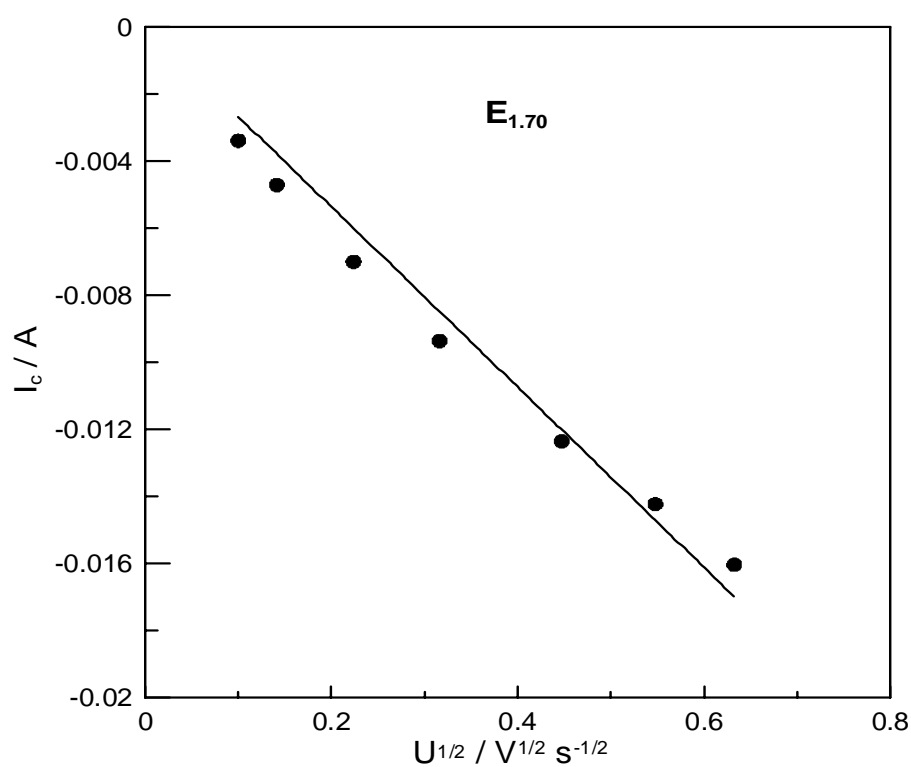
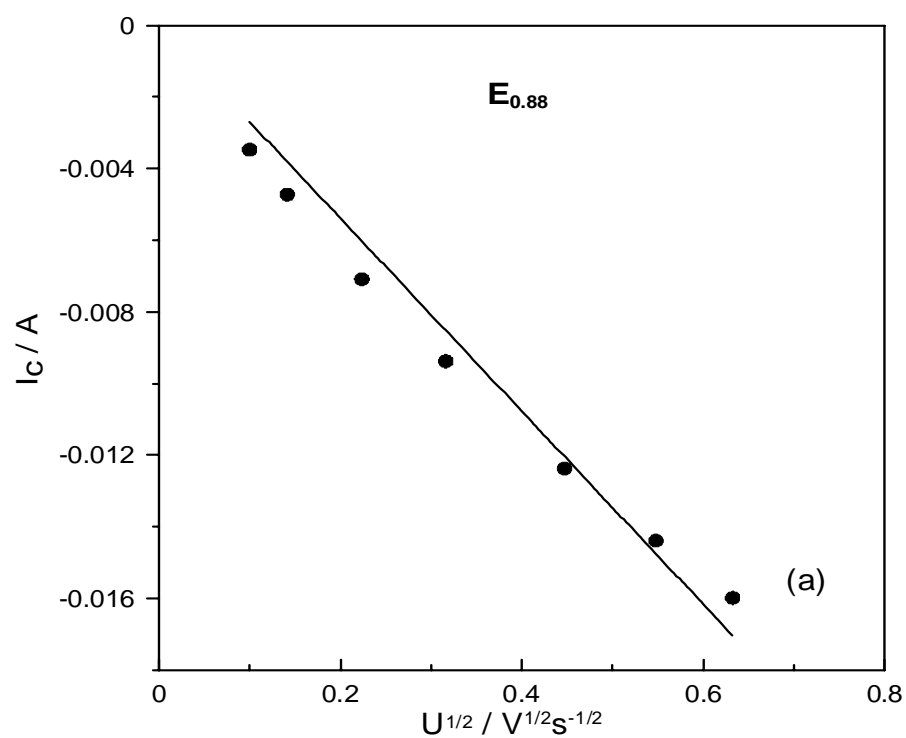
- $I_p$  : κορυφή ανοδικού ρεύματος, [A]
- $n$  : αριθμός ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται
- $A$  : γεωμετρική επιφάνεια, [cm<sup>2</sup>]
- $D_{Fe^{+2}}$  : συντελεστής διάχυσης των δισθενών ιόντων σιδήρου, [cm<sup>2</sup> / s]
- $C_{Fe^{+2}}$  : Συγκέντρωση των  $Fe^{+2}$ , [mol / cm<sup>3</sup>]
- $u$  : Ρυθμός σάρωσης, [V/s]

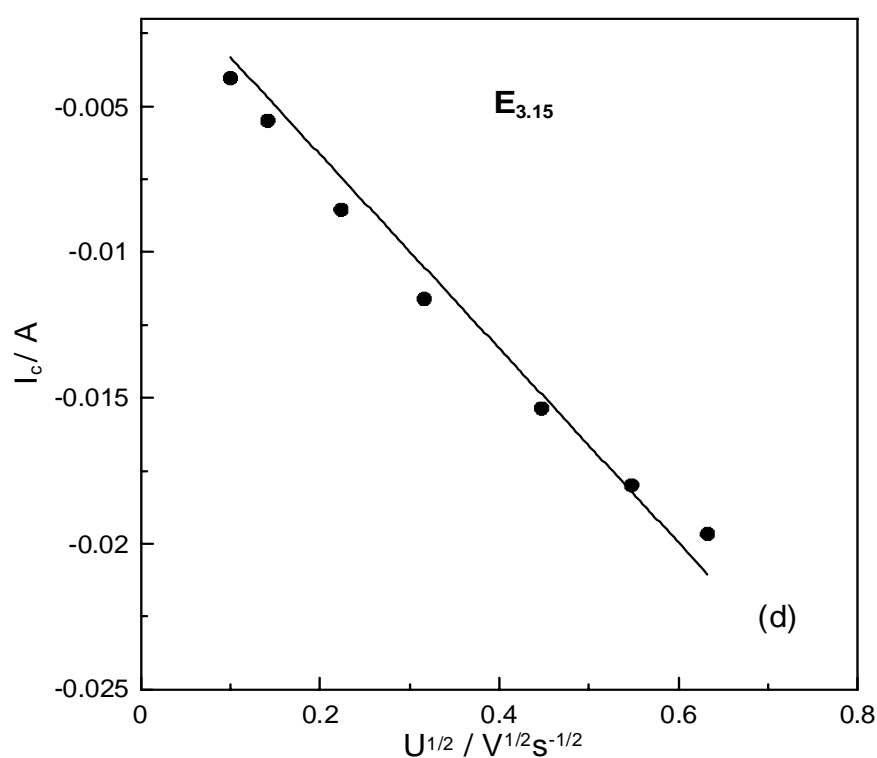
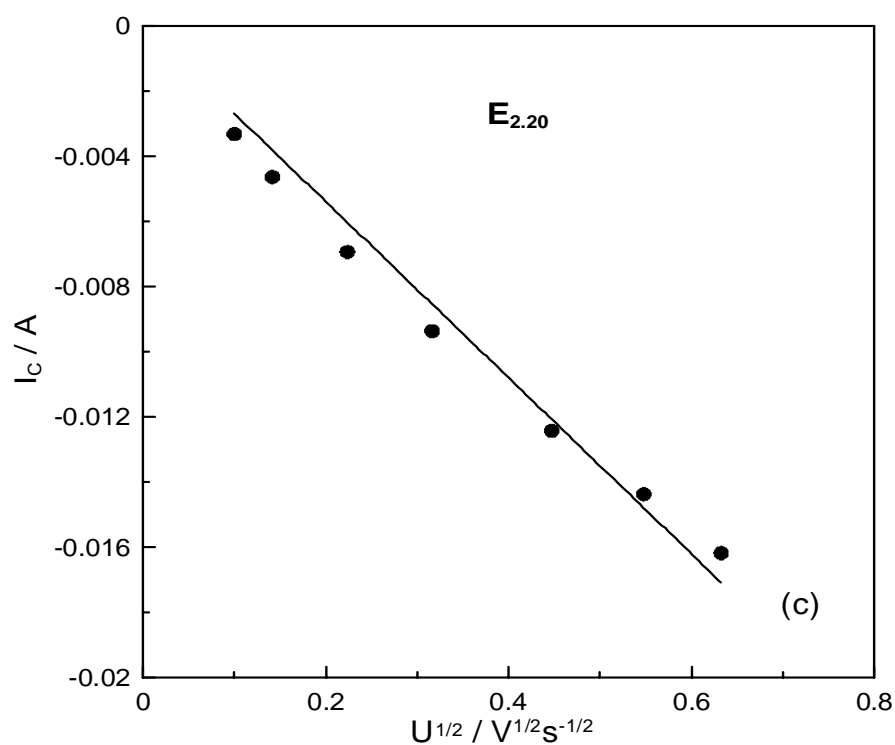






**Σχήμα 3.11 :** Διαγράμματα ανοδικού ρεύματος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού σάρωσης για φορτίσεις (a)  $0.88 \text{ mg/cm}^2$  (b)  $1.70 \text{ mg/cm}^2$  (c)  $2.20 \text{ mg/cm}^2$  (d)  $3.15 \text{ mg/cm}^2$





**Σχήμα 3.12 :** Διαγράμματα καθοδικού ρεύματος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού σάρωσης για φορτίσεις (a)  $0.88 \text{ mg/cm}^2$  (b)  $1.70 \text{ mg/cm}^2$  (c)  $2.20 \text{ mg/cm}^2$  (d)  $3.15 \text{ mg/cm}^2$

### 3.3 Υπολογισμός του συντελεστή αποτελεσματικότητας, $E_f$ , κατά την οξείδωση της ισοπροπανόλης πάνω σε ηλεκτρόδια Ti/ IrO<sub>2</sub>

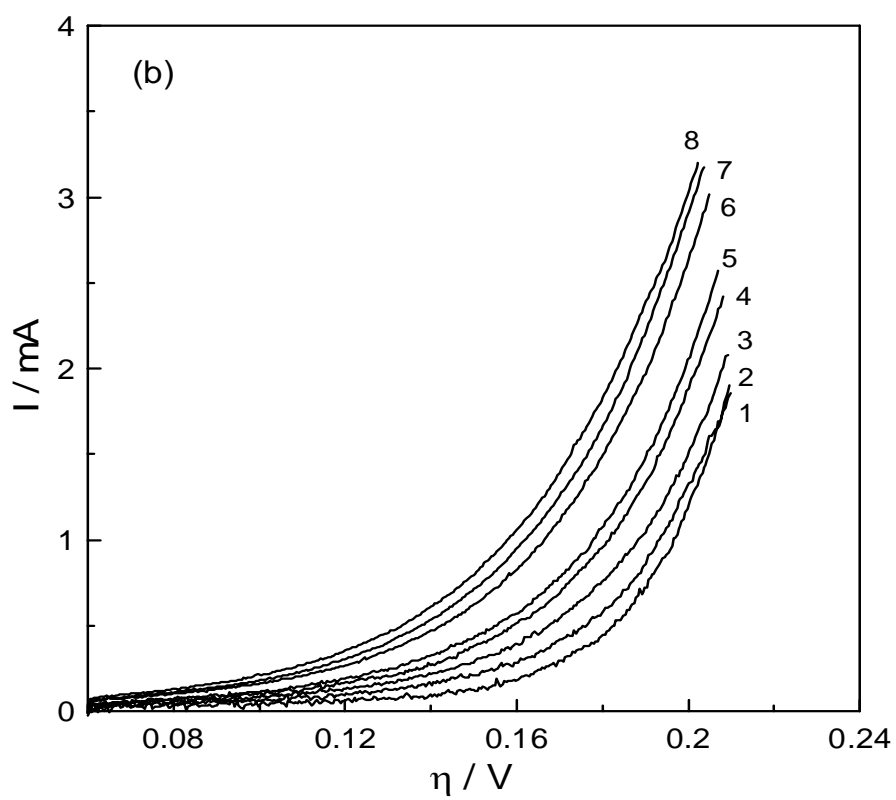
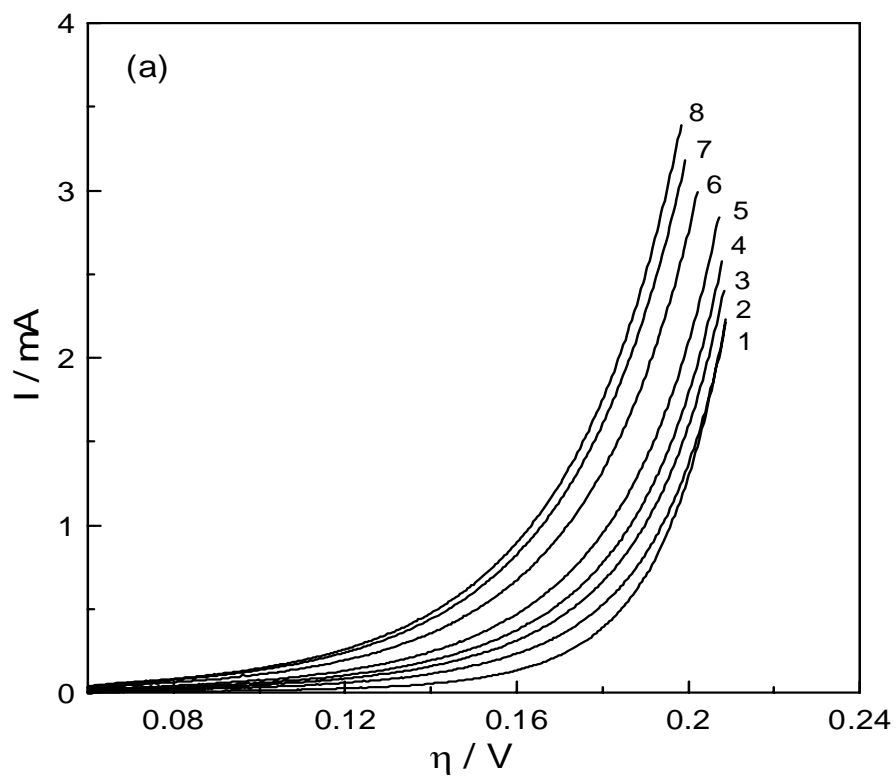
Στην παρούσα ενότητα εξετάστηκε η οξείδωση της ισοπροπανόλης πάνω στα προαναφερθέντα ηλεκτρόδια Ti/ IrO<sub>2</sub>. Επιπλέον, υπολογίστηκε ο παράγοντας αποτελεσματικότητας,  $E_f$ , της αντίδρασης, για τις διαφορετικές φορτίσεις των ηλεκτροδίων. Στην ηλεκτροχημεία, ο  $E_f$  πρωτοπαρουσιάστηκε από τους F. Coeuret et al [26], το 1976, για έναν τρισδιάστατο ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα που χρησιμοποιούνταν για την ανάκτηση μετάλλων. Όρισαν τον  $E_f$  σαν το πηλίκο του μετρούμενου ηλεκτρολυτικού ρεύματος και του ρεύματος που επιτυγχάνεται από ένα ηλεκτρόδιο σταθερής τάσης. Αργότερα, οι Savinelli et al [27], χρησιμοποίησαν τον  $E_f$  για την έρευνα τρισδιάστατων σταθερών ανόδων (DSA<sup>®</sup>) που αποτελούνται από ένα πορώδες επικάλυμμα, λίγων μικρομέτρων πάνω σε μεταλλική βάση κυρίως Ti, όπως ακριβώς δηλαδή και τα προς μελέτη ηλεκτρόδιά μας. Ο  $E_f$  υπολογίζεται από τη σχέση (6) όπως προτάθηκε πρόσφατα από τους Calderon et al.[28]

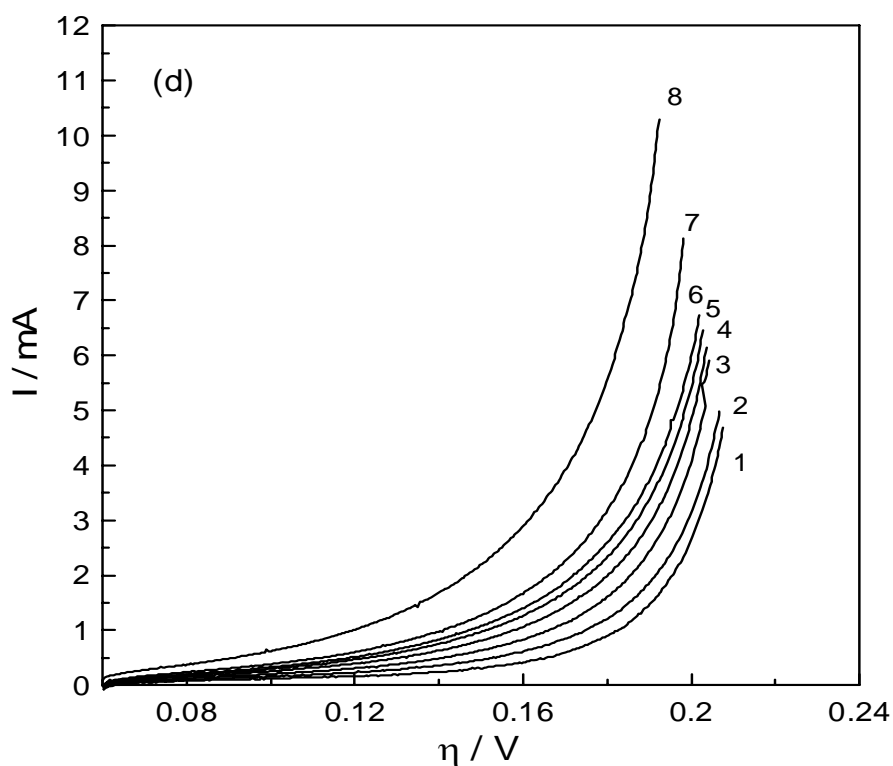
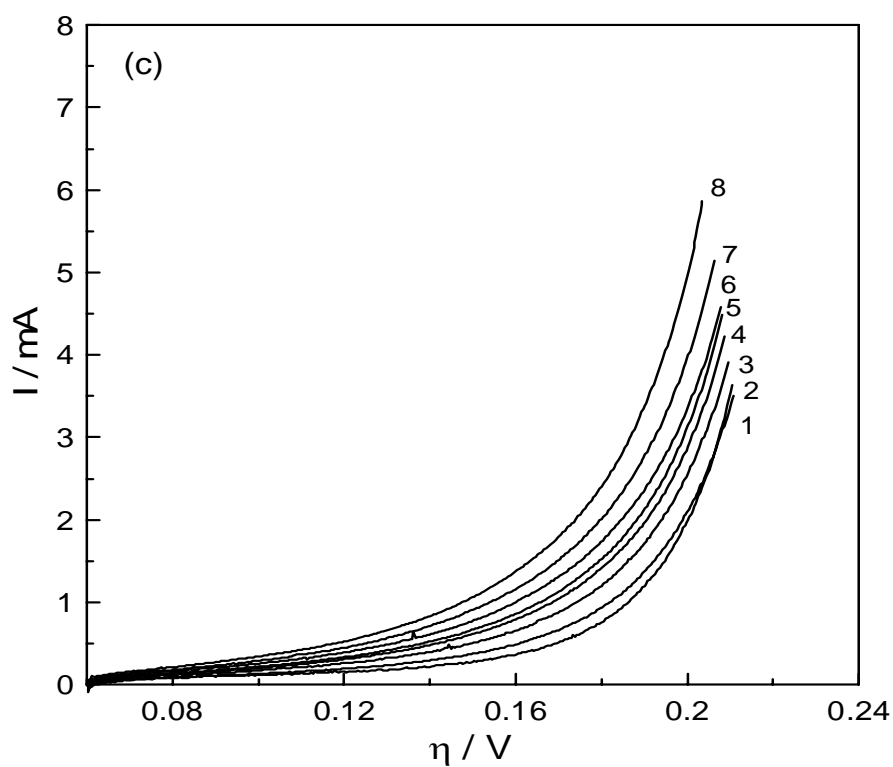
$$E_f = \frac{(j_o)_{3D}}{(j_o)_{2D} \gamma_{3D}} \quad (6)$$

όπου,  $(j_o)_{3D}$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος (A / cm<sup>2</sup>) σε ένα τρισδιάστατο ηλεκτρόδιο δεδομένης φόρτισης,  $(j_o)_{2D}$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος (A / cm<sup>2</sup>) σε ένα δυσδιάστατο ηλεκτρόδιο του ίδιου υλικού και  $\gamma_{3D}$  είναι ο παράγοντας τραχύτητας του ηλεκτροδίου.

Η φυσική σημασία του  $E_f$  έχει να κάνει με το ποσοστό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου που συμμετέχει στην υπό εξέταση αντίδραση. Όταν ο  $E_f$  τείνει στη μονάδα τότε όλη η επιφάνεια συμμετέχει και προσφέρεται για την αντίδραση ενώ όταν ο  $E_f$  τείνει στο μηδέν, η αντίδραση λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο στην εξωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Το Σχήμα 3.13 δείχνει την επίδραση της συγκέντρωσης της ισοπροπανόλης στις καμπύλες τάσης – έντασης. Ο ρυθμός σάρωσης επιλέχτηκε να είναι μικρός (5 mV/sec) προκειμένου να διαπιστωθεί η ταχύτητα της αντίδρασης





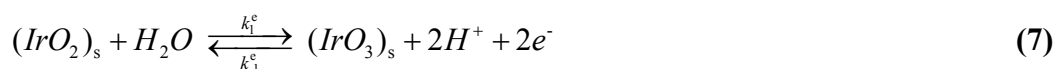
**Σχήμα 3.13:** Διαγράμματα τάσης –έντασης για όλες τις συγκεντρώσεις ισοπροπανόλης, 1(0M), 2(0.1M), 3(0.2M), 4(0.3M), 5(0.4M), 6(0.6M), 7(0.8M), 8(1M) και για φορτίσεις (a)  $0.88 \text{ mg/cm}^2$  (b)  $1.70 \text{ mg/cm}^2$  (c)  $2.20 \text{ mg/cm}^2$  (d)  $3.15 \text{ mg/cm}^2$

Το Σχήμα 3.13 περιέχει όλα τα αρχικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς που ακολουθούν. Σε μια γενική παρατήρηση μπορούμε να πούμε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της ισοπροπανόλης έχει ως συνέπεια τη μείωση του δυναμικού έκλυσης του οξυγόνου έως και 150 mV. Παρακάτω δίνονται αναλυτικά οι υπολογισμοί στα ηλεκτρόδια  $E_{0.88}$  και  $E_{2.20}$ . Παρόμοιοι υπολογισμοί έγιναν και για τα άλλα δύο ηλεκτρόδια.

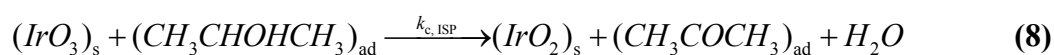
Προκειμένου να περιγραφεί ο μηχανισμός οξείδωσης της ισοπροπανόλης σε ανόδους  $Ti/IrO_2$ , προτάθηκε ένα μοντέλο βασισμένο στην υπόθεση ότι το επιφανειακό οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $IrO_3/IrO_2$  εμπλέκεται τόσο στην έκλυση οξυγόνου όσο και στην οξείδωση της ισοπροπανόλης.

Τρεις αντιδράσεις έχουν ληφθεί υπ' όψιν σ' αυτό το μοντέλο.

α) Η ηλεκτροχημική οξείδωση της επιφάνειας  $IrO_2$  προς  $IrO_3$  μέσω υδροξυλικών ριζών (που προκύπτουν από τη διάσπαση του νερού) σύμφωνα με τη συνολική αντίδραση:



β) Η χημική οξείδωση της ροφημένης ισοπροπανόλης σε ακετόνη από ηλεκτροχημικά παραγόμενο  $IrO_3$  σύμφωνα με τη συνολική αντίδραση:



γ) Η έκλυση οξυγόνου μέσω της διάσπασης του επιφανειακού  $IrO_3$  σύμφωνα με τη συνολική αντίδραση:



Οι αντιδράσεις (8) και (9) έχουν θεωρηθεί ετερογενείς και ότι αναγεννούν την κατάσταση του οξειδίου του ιριδίου στην αρχική του μορφή ( $IrO_2$ ).

Ο ρυθμός του ηλεκτροχημικά παραγόμενου  $IrO_3$  (αντίδραση 7) δίνεται από τη σχέση:



$$r_{IrO_3} = \frac{j}{nF} = \gamma_{3D} k_1^e \Gamma_0 (1 - \Theta) - \gamma_{3D} k_{-1}^e \Gamma_0 \Theta \quad (10)$$

όπου  $k_1^e$  και  $k_{-1}^e$  είναι οι σταθερές της αντίδρασης (7) και η πυκνότητα του ρεύματος δίνεται από τη σχέση:

$$j = \gamma_{3D} n F \Gamma_0 [k_1^e (1 - \Theta) - k_{-1}^e \Theta] \quad (11)$$

με τον τρισδιάστατο παράγοντα σκληρότητας  $\gamma_{3D}$  να ορίζεται από τη σχέση:

$$\gamma_{3D} = \frac{A_w}{A_g} \quad (12)$$

όπου  $j$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος (που σχετίζεται με τη γεωμετρική επιφάνεια),  $[A \text{ cm}^{-2}]$ ,  $\Gamma_0$  η πυκνότητα των ενεργών επιφανειακών κέντρων του  $IrO_2$ ,  $\Theta$  το κλάσμα των επιφανειακών κέντρων που είναι καλυμμένα από το  $IrO_3$ ,  $k_1^e$  και  $k_{-1}^e$  οι ηλεκτροχημικές σταθερές της ευθείας και αντίστροφης αντίδρασης (7) αντίστοιχα  $[s^{-1}]$ ,  $n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην αντίδραση (7) ( $n=2$ ),  $A_w$  είναι η πραγματικά καλυμμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου και  $A_g$  η γεωμετρική επιφάνεια αυτού  $[cm^2]$ .

Ο ρυθμός της χημικής οξείδωσης της ισοπροπανόλης από το  $IrO_3$  δίνεται από τη σχέση:

$$r_{\text{oxid.}} = \gamma_{3D} k_{c,ISP} \Gamma_0 \Theta \cdot c_{ISP}^{\text{ad}} \quad (13)$$

όπου  $k_{c,ISP}$  είναι η χημική σταθερά ρυθμού  $[cm^3 mol^{-1} s^{-1}]$ , ενώ  $c_{ISP}^{\text{ad}}$  είναι η συγκέντρωση της ροφημένης ισοπροπανόλης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου  $[mol \text{ cm}^{-3}]$ .

Ο ρυθμός της διάσπασης του επιφανειακού  $IrO_3$  προς οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση (9) δίνεται από τη σχέση:

$$r_{\text{dec.}} = \gamma_{3D} k_d \Gamma_0 \Theta \quad (14)$$

όπου  $k_d$  είναι ο ρυθμός αποσύνθεσης του «υψηλότερου» οξειδίου  $\text{IrO}_3$  [ $\text{s}^{-1}$ ].

Θεωρώντας σταθερές συνθήκες, το κλάσμα των επιφανειακών κέντρων που καλύπτονται από το  $\text{IrO}_3$  δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$r_{\text{IrO}_3} = r_{\text{oxid.}} + r_{\text{dec.}}$$

$$k_1^e (1 - \Theta) - k_{-1}^e \Theta = k_{\text{c,ISP}} \Theta \cdot c_{\text{ISP}}^{\text{ad}} + k_d \Theta$$

$$\Theta = \frac{k_1^e}{k_1^e + k_{-1}^e + k_{\text{c,ISP}} c_{\text{ISP}}^{\text{ad}} + k_d} \quad (15)$$

Από τις σχέσεις (11) και (15) και θεωρώντας ότι  $c_{\text{ISP}}^{\text{ad}} = c_{\text{ISP}}^{\text{bulk}}$ ,  $n=2$  και αγνοώντας την παράπλευρη αντίδραση της έκλυσης οξυγόνου ( $k_d=0$ ), παίρνουμε ότι:

$$j = 2\gamma_{3D} F k_1^e \Gamma_0 \left[ \frac{k_{\text{c,ISP}} c_{\text{ISP}}^{\text{bulk}}}{k_1^e + k_{-1}^e + k_{\text{c,ISP}} c_{\text{ISP}}^{\text{bulk}}} \right],$$

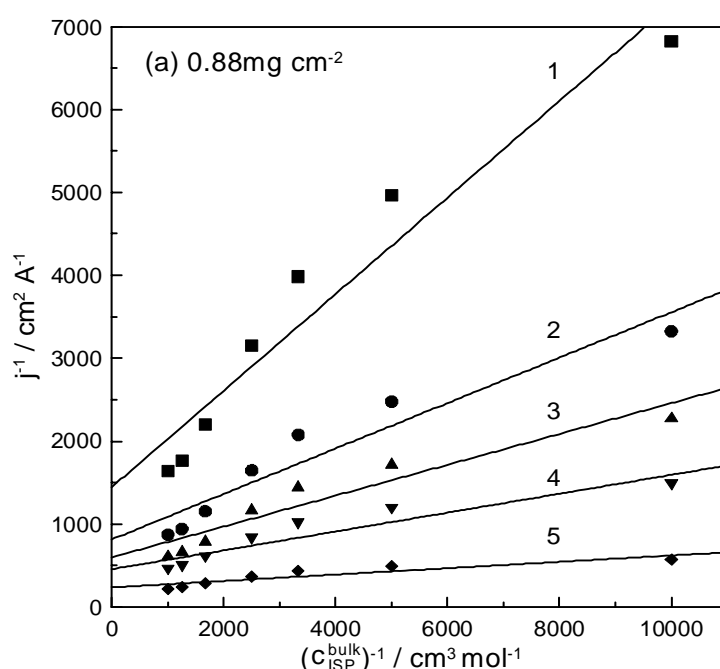
σχέση η οποία μπορεί να γραμμικοποιηθεί παίρνοντας το αντίστροφο του κάθε μέλους και καταλήγοντας στην:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{2\gamma_{3D} F k_1^e \Gamma_0} + \frac{k_1^e + k_{-1}^e}{2\gamma_{3D} F k_1^e \Gamma_0 k_{\text{c,ISP}} c_{\text{ISP}}^{\text{bulk}}} \quad (16)$$

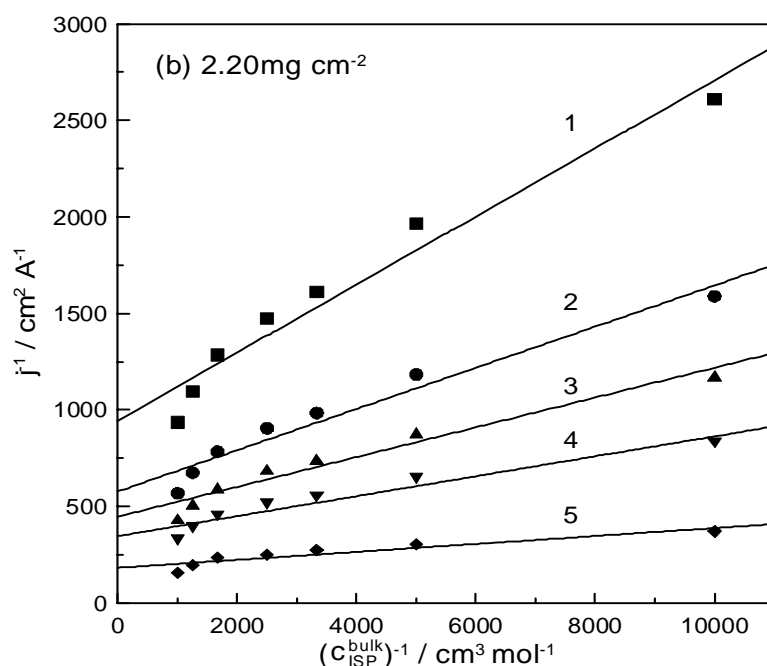
Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, η καμπύλη της αντίστροφης πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης της ισοπροπανόλης στο bulk διάλυμα θα είναι μια ευθεία γραμμή.

Στην πραγματικότητα, από τα δεδομένα του Σχήματος 3.13, η συνάρτηση μεταξύ των δύο αυτών μεγεθών δίνει ευθείες γραμμές ειδικά για συγκεντρώσεις κάτω των 0.5M για όλες τις φορτίσεις των ηλεκτροδίων με  $\text{IrO}_2$ .

Το Σχήμα 3.14 αναπαριστά τη συνάρτηση-εξίσωση 16, για την περίπτωση των ανόδων των ηλεκτροδίων με φορτία 0.88 και 2.20  $\text{mg cm}^{-2}$ . Οι ίδιοι υπολογισμοί έγιναν και για τα τέσσερα ηλεκτρόδια λαμβάνοντας υπ' όψιν τα δεδομένα του Σχήματος 3.13. Στο Σχήμα 3.14, η αποτέμνουσα θα δώσει την τιμή  $1/2\gamma_{3D}F k_1^e \Gamma_0$ , σύμφωνα με την εξίσωση 16.



**Σχήμα 3.14(a) :** Ηλεκτρόδιο  $E_{0.88}$  για διάφορες τιμές δυναμικών. 1(0.80) 2(0.82) 3(0.83) 4(0.84) 5(0.86) V/MSE. Ηλεκτρολύτης  $\text{HClO}_4$  1M,  $T=25^\circ\text{C}$



**Σχήμα 3.14(b) :** Ηλεκτρόδιο  $E_{2.20}$  για διάφορες τιμές δυναμικών. 1(0.80) 2(0.82) 3(0.83) 4(0.84) 5(0.86) V/MSE. Ηλεκτρολύτης  $HClO_4$  1M,  $T=25^\circ C$

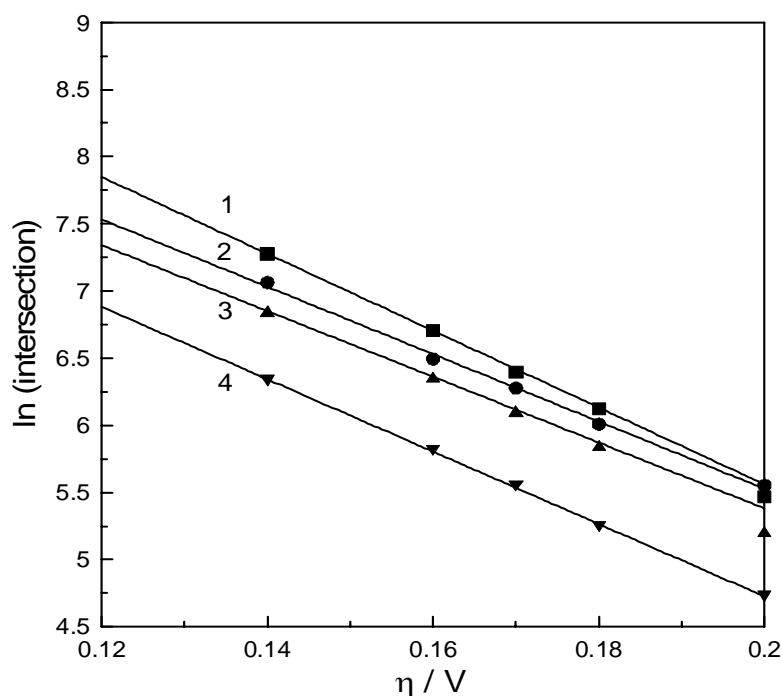
Προκειμένου να υπολογιστεί η φαινόμενη σταθερά ρυθμού  $(k_1^{e,o})_{app}$  της ηλεκτροχημικής αντίδρασης για όλα τα ηλεκτρόδια, που ορίζεται από την εξίσωση 17, έγινε η συνάρτηση-καμπύλη του λογαρίθμου των σημείων τομής του Σχήματος 3.13 με την υπέρταση (θεωρώντας  $E^0 = 0.66$  V/MSE για την αντίδραση (7)) και το αποτέλεσμα φαίνεται στο Σχήμα 3.15.

$$(k_1^{e,o})_{app} = \gamma_{3D} k_1^{e,o} \Gamma_0 \quad (17)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 18, από την τομή των ευθειών του Σχήματος 3.15, η φαινόμενη σταθερά ρυθμού  $(k_1^{e,o})_{app}$  έχει καθοριστεί για διαφορετικά φορτία (loadings) και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.8

$$k_1^e = k_1^{e,o} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (18)$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται ( $n=2$ ),  $F$  η σταθερά του Faraday ( $96500 \text{ } ^\circ\text{C mol}^{-1}$ ),  $R$  η παγκόσμια σταθερά αερίων ( $8.31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  η θερμοκρασία ( $298 \text{ K}$ ).



**Σχήμα 3.15** Γραφική παράσταση των σημείων τομής των ευθειών του Σχήματος 3.14 σε συνάρτηση με την υπερτάση  $\eta$ , για όλα τα ηλεκτρόδια: (1) $E_{0.88}$  (2) $E_{1.70}$  (3) $E_{2.20}$  (4) $E_{3.15}$

Εργαζόμενοι σε υψηλά δυναμικά (200mV), η εξίσωση 16 γράφεται:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{2\gamma_{3D}Fk_1^e\Gamma_0} + \frac{1}{2F(k_{c,ISP})_{app}} \cdot \frac{1}{c_{ISP}} \quad (19)$$

όπου  $(k_{c,ISP})_{app}$  είναι η φαινόμενη σταθερά ρυθμού της αντίδρασης (8) που ορίζεται από την εξίσωση:

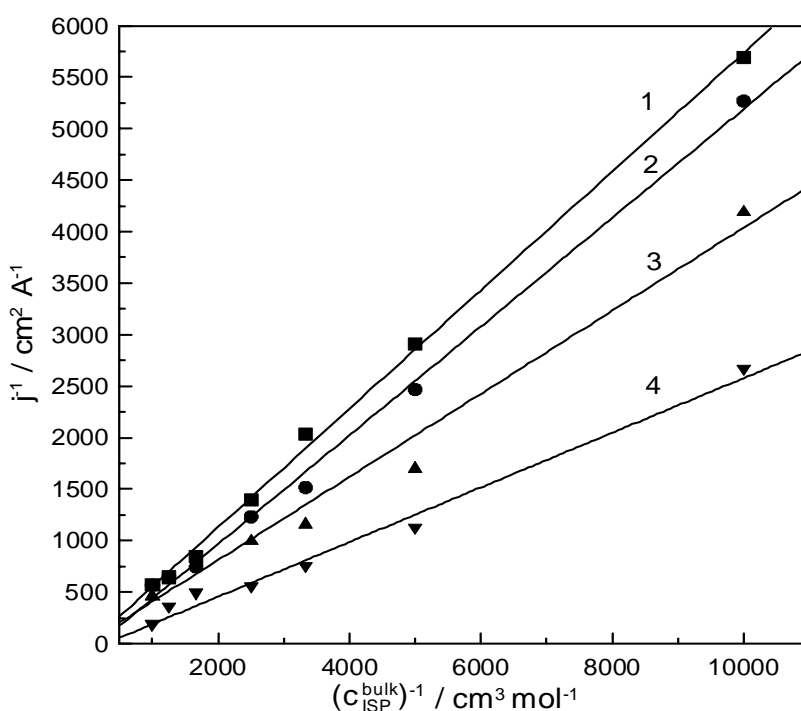
$$(k_{c,ISP})_{app} = \gamma_{3D}\Gamma_0k_{c,ISP} \quad (20)$$

$m_{sp}$ [mg cm <sup>-2</sup> ]	0.88	1.70	2.20	3.15
$(k_1^{e,0})_{app}$ [mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	0.65x10 <sup>-10</sup>	1.3x10 <sup>-10</sup>	1.7x10 <sup>-10</sup>	2.1x10 <sup>-10</sup>
$(k_c)_{app}$ [cm s <sup>-1</sup> ]	0.9x10 <sup>-5</sup>	1.0x10 <sup>-5</sup>	1.2x10 <sup>-5</sup>	1.7x10 <sup>-5</sup>
$(E_f^{rel.})_{elect.}$ [-]	1.00*	1.04	1.05	0.90
$(E_f^{rel.})_{chem.}$ [-]	1.00*	0.58	0.54	0.52

**Πίνακας 3.8** Υπολογισμός των παραγόντων αποτελεσματικότητας  $E_f$  για τις αντιδράσεις (7) και (8) χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (19) και (20)

Από τις καμπύλες του Σχήματος 3.13, διορθωμένες για το αρχικό ρεύμα εξ' αιτίας της έκλυσης οξυγόνου, η αντίστροφη πυκνότητα του ρεύματος ( $j^{-1}$ ) έχει αναπαρασταθεί σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του κυρίως διαλύματος  $(c_{ISP}^{bulk})^{-1}$  για όλα τα διαφορετικά ηλεκτρόδια (Σχήμα 3.16).

Από την κλίση των ευθειών αυτών, έχει υπολογιστεί η φαινόμενη σταθερά ρυθμού  $(k_{c,ISP})_{app}$  για την αντίδραση 9. Οι διαφορετικές τιμές της  $(k_{c,ISP})_{app}$  για όλα τα ηλεκτρόδια παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8



**Σχήμα 3.16** Αντίστροφη πυκνότητα ρεύματος (διορθωμένη για την έκλυση  $O_2$ ) συναρτήσει της αντίστροφης συγκέντρωσης στο κυρίως διάλυμα για όλα τα ηλεκτρόδια (1) $E_{0.88}$  (2) $E_{1.70}$  (3) $E_{2.20}$  (4) $E_{3.15}$

Προκειμένου να υπολογιστεί ο παράγοντας αποτελεσματικότητας  $E_f$ , προτείνουμε να ληφθεί υπ' όψιν ο παράγοντας αποτελεσματικότητας των ηλεκτροδίων με μικρό φορτίο σε βάση αναφοράς (σχετικός παράγοντας αποτελεσματικότητας  $E_f^{\text{rel}}$ ) [21] και για την ηλεκτροχημική αντίδραση (7) και για τη χημική (8) χρησιμοποιώντας τις σχέσεις :

$$(E_f^{\text{rel}})_{\text{elect.}} = \frac{(k_1^{e,0})_{\text{app}} / m_{\text{sp}}}{(k_1^{e,0})_{\text{app}}^{\text{ref}} / m_{\text{sp}}^{\text{ref}}} \quad (21)$$

$$(E_f^{\text{rel}})_{\text{chem.}} = \frac{(k_{\text{c,ISP}})_{\text{app}} / m_{\text{sp}}}{(k_{\text{c,ISP}})_{\text{app}}^{\text{ref}} / m_{\text{sp}}^{\text{ref}}} \quad (22)$$

όπου  $(k_{\text{c,isp}})_{\text{app}}^{\text{ref}}$  και  $(k_1^{e,0})_{\text{app}}^{\text{ref}}$  είναι οι φαινόμενες ηλεκτροχημικές και χημικές σταθερές ρυθμού για το ηλεκτρόδιο  $E_{0.88}$ .

Οι υπολογιζόμενες τιμές του παράγοντα αποτελεσματικότητας  $E_f^{\text{rel}}$  για τις αντιδράσεις (7) και (8) δίνονται στον Πίνακα 3.8. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι για την ηλεκτροχημική οξείδωση του  $\text{IrO}_2$  σε  $\text{IrO}_3$  (αντίδραση 7), ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι ουσιαστικά ανεξάρτητος της φόρτισης του ηλεκτροδίου. Αυτό είναι αληθές και ως ένα βαθμό αναμενόμενο για την περίπτωση της ισοπροπανόλης που χρησιμοποιήθηκε σε μοντέλο οργανικής ουσίας, μιας και έχουμε να κάνουμε με μια ηλεκτροχημική αντίδραση στην οποία το νερό είναι ηλεκτροενεργό συστατικό, μιας και κυριαρχεί στα διαλύματα. Απ' την άλλη, ο παράγοντας αποτελεσματικότητας για τη χημική αντίδραση οξείδωσης, είναι εξαρτώμενος από τη φόρτιση του ηλεκτροδίου και φθίνει σταδιακά καθώς αυξάνει η επίστρωση του ηλεκτροδίου. Η μείωση του  $(E_f^{\text{rel}})_{\text{chem.}}$  στην περίπτωση της ισοπροπανόλης μπορεί να χρεωθεί σε φαινόμενα διάχυσης τα οποία μπορεί να λαμβάνουν χώρα κατά την οξείδωση. Καθώς αυξάνουμε το πάχος του ηλεκτροδίου, το μόριο της ισοπροπανόλης δεν μπορεί να διαχυθεί στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Σαν αποτέλεσμα μόνο τα πάνω στρώματα του ηλεκτροδίου συμμετέχουν στη χημική αντίδραση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε και χαρακτηρίστηκε ηλεκτροχημικά ηλεκτρόδιο  $\text{IrO}_2$  εναποτεθειμένο σε υπόστρωμα  $\text{Ti}$ .

Από τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας προέκυψε ότι:

1. Οι επιφανειακές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι αργές.
2. Αύξηση του ρυθμού σάρωσης καθώς και αύξηση της φόρτισης σε  $\text{IrO}_2$  οδηγούν σε μεγαλύτερες τιμές έντασης ρεύματος.
3. Το βολταμετρικό φορτίο, για όλα τα ηλεκτρόδια, φθίνει καθώς ο ρυθμός σάρωσης αυξάνει. Ξεκινάει με μια αρχική γρήγορη πτώση, ακολουθούμενη από σταθεροποίηση σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης.
4. Το βολταμετρικό φορτίο αυξάνει καθώς αυξάνει η φόρτιση σε  $\text{IrO}_2$ .
5. Στην περίπτωση χρήσης του  $\text{HCl}$  σαν ηλεκτρολύτη και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$  φαίνεται από τις τιμές του ρεύματος ότι η αντίδραση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι εντελώς ανεξάρτητη από τη φόρτιση του ηλεκτροδίου (ίδια ένταση ρεύματος για όλες τις φορτίσεις). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι η οξειδωαναγωγική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Από τα πειράματα οξείδωσης ισοπροπανόλης προέκυψε ότι:

1. Για όλα τα ηλεκτρόδια  $\text{IrO}_2$  που εξετάστηκαν, η υπέρταση έκλυσης οξυγόνου μειώνεται καθώς η συγκέντρωση της ισοπροπανόλης αυξάνει.
2. Προτάθηκε ένα μοντέλο βασισμένο σε τρεις κυρίως αντιδράσεις: την ηλεκτροχημική οξείδωση του  $\text{IrO}_2$  σε  $\text{IrO}_3$ , τη χημική οξείδωση της



ισοπροπανόλης μέσω  $\text{IrO}_3$ , και της χημικής αποσύνθεσης του  $\text{IrO}_3$  σε  $\text{IrO}_2$ , το οποίο περιγράφει το μηχανισμό οξείδωσης της ισοπροπανόλης σε ηλεκτρόδιο  $\text{Ti} / \text{IrO}_2$ .

3. Από τα διαγράμματα ( $j^{-1}$ ) συναρτήσει του ( $c_{\text{ISP}}^{\text{bulk}}$ ), προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι του συστήματος.
4. Ο σχετικός παράγοντας αποτελεσματικότητας  $E_f$ , για την ηλεκτροχημική αντίδραση του  $\text{IrO}_2$  προς  $\text{IrO}_3$  είναι ανεξάρτητος της φόρτισης του κάθε ηλεκτροδίου και παραμένει κοντά στην μονάδα για όλες τις φορτίσεις, ενώ για τη χημική αντίδραση οξείδωσης της οργανικής ένωσης, είναι εξαρτημένος και μειώνεται καθώς αυξάνει το πάχος του ηλεκτροδίου.

**BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. H. Beer, US 3 711 385, 1973.
2. H. Beer, US 3 632 498, 1972.
3. A. T. Kuhn, *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, New York, 1971.
4. T. C. Jeffrey, P. A. Danna, H. S. Holden, in *Chlorine Bicentennial Symposium*, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1974.
5. K. Hass and P. Schmittinger, *Electrochim. Acta*, 1976, **21**, 1115-1126.
6. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2377-2385.
7. G. P. Vercesi, J. Rolewicz and Ch. Comninellis, *Thermochimica Acta*, 1991, **176**, 31-47.
8. Ch. Comninellis and E. Plattner, *Chimia*, 1988, **42**, 250.
9. Ch. Comninellis and C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 1991, **21**, 703-708.
10. G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, A. Perret, W. Haenni, *Electrochem. Solid State Letters*, 1999, **2**, 228.
11. G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, in *Current Topics in Electrochemistry*, Vol.5, Research Trends, Trivandrum, 1997, 71.
12. Ch. Comninellis and G. Foti, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, R. White, B. E. Conway, C.G. Vayenas, Editors, Vol. 37, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004, 87.
13. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley Eastern Limited, 2nd. Edition, New Delhi, 1972, 473.
14. R. F. Savinell, R. L. Zeller, and J. A. Adams, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 489-494.
15. Ηλεκτροχημεία, Ι. Α. Μουμτζής- Δ. Π. Σαζού, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσ/κη 1997
16. Αρχές και Μέθοδοι Ηλεκτροδιακών Δράσεων, Γεώργιος Ι. Κοκκινίδης, Εκδόσεις Γιαχούλη, Θεσ/κη 1992
17. Φυσικοχημεία, Βασική Θεώρηση, Ν. Κατσάνος, 2η Έκδοση, Πάτρα 1981
18. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, N.Y., 1980
19. S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 1990, **35**, 263-267.
20. W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami and Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 313-320.

21. E.H. Calderon E, PhD thesis, Effectiveness factor of thin-layer IrO<sub>2</sub> electrocatalyst: Influence of catalyst loading and electrode kinetics, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 2008
22. N.Tanaka and R. Tamamushi, *Electrochim. Acta*, 1964, **9**, 963-989.
23. R.Tamamushi, *Kinetic Parameters of Electrode Reactions of Metallic Compounds*, Butterworths, London, 1975.
24. K.E. Heusler, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Edited by A.J. Bard, Vol. IX A, Marcel Dekker, New York, 1982, 229.
25. Z. Nagy, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Edited by R.E. White et al., Vol. 37, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004, 256.
26. Coeuret F, Hutin D, Gaunand A (1976) *J. Appl. Electrochem.* 6:417
27. Savinell RF, Zeller RL, Adams JA(1990) *J. Electrochem. Soc.* 137:489
28. E.H. Calderon, R. Wüthrich, Ph. Mandin, G. Foti, Ch. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1379