ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΑΜΑΝΤΟΣ Ι. ΠΡΟΔΡΟΜΙΔΗΣ

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2008

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατασκευή Βολταμμετρικών Ηλεκτροδίων

Περίληψη 1

1.1 Εισαγωγή 2

1.2 Πειραματικό μέρος 3

1.2.1 Αντιδραστήρια, υλικά και απαιτούμενος εργαστηριακός εξοπλισμός 3

1.2.2 Πορεία εργασίας 4

1.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση 10

1.3.1 Έλεγχος της ποιότητας των παραγόμενων ηλεκτροδίων 10

1.3.2 Αντοχή και χρόνος ζωής των ηλεκτροδίων 14

Κατασκευή και Έλεγχος Ποιότητας Βολταμμετρικών Ηλεκτροδίων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται ο τρόπος κατασκευής και ο έλεγχος ποιότητας βολταμμετρικών ηλεκτροδίων. Δισκία διαφόρων μετάλλων πάχους 0,5 mm και διαμέτρου 2 mm κολλήθηκαν σε επίπεδες επιφάνειες ράβδων ορείχαλκου (διαμέτρου 2 mm) με αγώγιμη ρητίνη αργύρου. Στη συνέχεια, ο αγώγιμος κορμός του ηλεκτροδίου (ράβδος ορειχάλκου και μεταλλικό δισκίο) καλύφθηκε με δύο λεπτές στρώσεις μονωτικής εποξειδικής ρητίνης δύο συστατικών, προκειμένου να αποφευχθεί η επαφή του με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια καλύφθηκαν διαδοχικά με θερμοσυστελλόμενα καλώδια διαμέτρου 4 και 6 mm. Στο τελικό στάδιο της κατασκευής των ηλεκτροδίων, οι στρώσεις των θερμοσυστελλόμενων καλωδίων και της εποξειδικής ρητίνης απομακρύνθηκαν και η επιφάνεια των μεταλλικών δισκίων λειάνθηκε με μια σειρά από γυαλόχαρτα διαφορετικής τραχύτητας με μέγεθος κόκκων (grit) 400, 1200, 2000 και 4000.

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεταξύ των ηλεκτροδίων που διατίθενται στην αγορά, η επιλογή του υλικού της ενεργής επιφάνειας περιορίζεται στα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα, όπως ο χρυσός, ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο, το νικέλιο και ο άργυρος. Το κόστος αγοράς των παραπάνω ηλεκτροδίων κυμαίνεται από 200 έως 500 €, ανάλογα με το υλικό της ενεργής επιφάνειας, ενώ στην περίπτωση ειδικής παραγγελίας ηλεκτροδίων που δε συμπεριλαμβάνονται στη γραμμή παραγωγής των εταιρειών, απαιτείται μια υψηλή δαπάνη της τάξης των 8.000 – 10.000 €.

Το πρόβλημα αυτό μας οδήγησε στην ανάπτυξη μιας πρακτικής μεθοδολογίας κατασκευής ηλεκτροδίων με χρήση οικονομικών και προσιτών υλικών, χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερος τεχνικός εξοπλισμός. Βάση μιας κοινής εργαστηριακής πρακτικής, ένα ηλεκτρόδιο μπορεί να κατασκευαστεί συνδέοντας το ενεργό μέταλλο του ηλεκτροδίου με ένα αγώγιμο μέταλλο (σύρμα χαλκού). Προς αποφυγή της έκθεσης της παραπάνω κατασκευής με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιούνται διάφορες μονωτικές εποξειδικές ρητίνες ή κόλλες σιλικόνης. Εναλλακτικά το ενεργό μέταλλο «πρεσσάρεται» σε κάποια αδρανή μήτρα ενός πολυμερούς (Teflon, PVC ή Kel-f) ή καλύπτεται από ύαλο. Η τελευταία περίπτωση χρησιμοποιείται μόνο σε μέταλλα όπως ο χρυσός και ο λευκόχρυσος, στα οποία η λιωμένη ύαλος παρουσιάζει υψηλή πρόσφυση. Σε βιομηχανική κλίμακα, ο αγώγιμος κορμός του ηλεκτροδίου τοποθετείται σε καλούπι, το οποίο πληρώνεται με διάλυμα κατάλληλου μονομερούς. Παρουσία καταλύτη το μονομερές πολυμερίζεται (στερεοποιείται) και λειτουργεί ως προστατευτικό περίβλημα του ηλεκτροδίου.

Η ποιότητα κοπής των μεταλλικών δισκίων, η ποιότητα της αγώγιμης σύνδεσης μεταξύ του ενεργού μετάλλου και της αγώγιμης ράβδου, η προστασία της αγώγιμης σύνδεσης και της αγώγιμης ράβδου από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη και η δημιουργία μιας επαναλήψιμης ενεργής επιφάνειας είναι σημαντικές παράμετροι στην κατασκευή βολταμμετρικών ηλεκτροδίων. Επίσης, βασικό πλεονέκτημα για μια συγκεκριμένη μεθοδολογία κατασκευής ηλεκτροδίων είναι η δυνατότητα εφαρμογής της σε μεγάλο αριθμό «ενεργών» μετάλλων.

Στην πορεία ανάπτυξης της συγκεκριμένης μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν, δοκιμάστηκαν και αξιολογήθηκαν διάφορα υλικά σε κάθε στάδιο της κατασκευής, με κριτήριο τη μηχανική αντοχή, την ανθεκτικότητα σε διαλύματα οξέων, βάσεων και οργανικών διαλυτών και την επαναληψιμότητα των παραγόμενων ηλεκτροδίων. Σύμφωνα με την προτεινόμενη μεθοδολογία, είναι εφικτή η εύκολη, γρήγορη, επαναλήψιμη και οικονομική κατασκευή ηλεκτροδίων με οποιοδήποτε επιθυμητό «ενεργό» μέταλλο.

1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.2.1 Αντιδραστήρια, υλικά και απαιτούμενος εργαστηριακός εξοπλισμός

Μεταλλικά δισκία χρυσού (99,9%), κασσιτέρου (99,5%) και τιτανίου (99,6%) πάχους 0,5 mm και διαμέτρου 2 mm παρήχθησαν από φύλλα (foils) των αντίστοιχων μετάλλων (Goodfellow, Αγγλία) με τη βοήθεια μιας ειδικά σχεδιασμένης διατρητικής διάταξης (ζουμπάς). Βέργες ορείχαλκου διαμέτρου 2 mm αγοράστηκαν από την τοπική αγορά. Θερμοσυστελλόμενα καλώδια ή «μακαρόνια» (heat-shrink tubing) διαμέτρων 4 και 6 mm με συντελεστή συρρίκνωσης 2:1 και θερμοκρασία πολυμερισμού 100 ^{o}C αγοράστηκαν από οίκο του εξωτερικού. Οι αγώγιμες συνδέσεις έγιναν με ρητίνη αργύρου δύο συστατικών, όπου το ένα δρα ως συγκολλητικό μέσο (adhesive) και το άλλο ως μέσο σκλήρυνσης (hardener). Η μόνωση του ηλεκτροδίου πραγματοποιήθηκε με εποξειδική ρητίνη (epoxy resin) δύο συστατικών γερμανικής προέλευσης. Για τη λείανση των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκαν γυαλόχαρτα SiC με μέγεθος κόκκων (grit) 400, 1200, 2000 και 4000 της εταιρείας Struers (Δανία), εναιώρημα λεπτόκοκκης σκόνης Al_2O_3 (99,98%, 0,01-0,02 μm) της εταιρείας Alpha-Aesar (Γερμανία) και βαμβακερά υφάσματα (Bioanalytical Systems, Η.Π.Α). Στα διάφορα στάδια καθαρισμού χρησιμοποιήθηκαν ακετόνη, αιθανόλη και δισαπεσταγμένο ύδωρ.

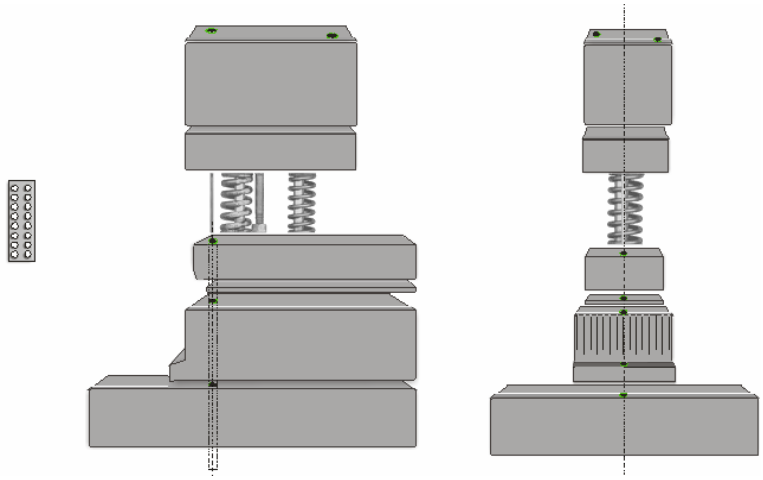
Επιπλέον, ο εργαστηριακός εξοπλισμός που απαιτήθηκε για την κατασκευή των ηλεκτροδίων είναι σχετικά απλός και συνίσταται από ένα λουτρό υπερήχων Transsonic 420 (Elma, Γερμανία), ένα πυριαντήριο (Memmert, Γερμανία), ένα τρυπάνι τοποθετημένο

σε κινούμενο κάθετο βραχίονα με ρυθμιζόμενη ταχύτητα περιστροφής από 520 έως 2000 rpm, ένα πολύμετρο και ένα πιστόλι θερμού αέρα (HAG – 450, Ολλανδία).

1.2.2 Πορεία εργασίας

1) **<u>Κοπή μεταλλικών δισκίων.</u>** Η κοπή των μεταλλικών δισκίων ή διάτρηση των μεταλλικών φύλλων, παρουσιάζει ιδιαίτερες τεχνικές δυσκολίες και παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατασκευή επαναλήψιμων ηλεκτροδίων. Ανάλογα με τη σκληρότητα και το πάχος της μεταλλικής επιφάνειας προκύπτουν κοίλες ή γενικά παραμορφωμένες επιφάνειες, οι οποίες δεν ενδείκνυνται για περαιτέρω χρήση. Οι επιφάνειες των δισκίων πρέπει να είναι επίπεδες, ισοπαχείς και να μη φέρουν ανωμαλίες (γρέζια) στην πλευρική τους επιφάνεια. Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών που δοκιμάστηκαν, η κοπή με ανοξείδωτο βελόνι υπό πίεση έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Πέραν των άριστων μορφολογικών χαρακτηριστικών των δισκίων, η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία σε μια σειρά μετάλλων διαφορετικού πάχους (0,1, 0,25 και 0,5 mm) και σκληρότητας (όπως τιτάνιο, λευκόχρυσος, χρυσός, άφνιο, ζιρκόνιο, παλλάδιο, άργυρος, νιόβιο, ταντάλιο, κασσίτερος, χαλκός, μόλυβδος και βολφράμιο). Ωστόσο, η μορφολογία των δισκίων δεν είναι ικανοποιητική, όταν το πάχος των μεταλλικών φύλλων είναι μεγαλύτερο από 1,0 mm. Σε τέτοια πάχη, η διάτρηση σκληρών μετάλλων, όπως το τιτάνιο, μπορεί να προκαλέσει τη φθορά ή και το σπάσιμο του ανοξείδωτου βελονιού. Η παραπάνω μέθοδος δεν προκαλεί καμία παραμόρφωση (τσάκισμα) στη μεταλλική επιφάνεια, παρέχει περίπου 80-90 δισκία από ένα φύλλο διαστάσεων 25 mm × 25 mm, μειώνοντας σημαντικά το κόστος παραγωγής των ηλεκτροδίων.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.1,** η διάταξη κοπής αποτελείται από μια ατσάλινη (ST37) βάση, μια μεταλλική πλάκα στήριξης και συγκράτησης του εμβόλου κοπής και από μια μετακινούμενη κεφαλή, η οποία προσαρμόζεται σε πρέσα 5 τόνων. Στην ένθετη απεικόνιση φαίνεται το υπόλειμμα (ρετάλι) του μεταλλικού φύλλου μετά την κοπή των δισκίων.



Σχήμα 1.1 Σχηματική απεικόνιση του «ζουμπά»

Μετά την κοπή τα δισκία καθαρίζονται από τυχόν οργανικά ή μεταλλικά υπολείμματα με ακετόνη σε λουτρό υπερήχων για περίπου 1 λεπτό. Ακολουθεί έκπλυση με άφθονη ακετόνη και ξήρανση σε ρεύμα αέρα.

Οι ράβδοι ορειχάλκου κόβονται με τη βοήθεια ειδικού κόπτη, σε κομμάτια με μήκος 5 - 6 cm. Η επιφάνεια του ορείχαλκου στην οποία θα κολληθεί το μεταλλικό δισκίο πρέπει να είναι απόλυτα επίπεδη, να έχει μικρή τραχύτητα και να είναι απόλυτα καθαρή.

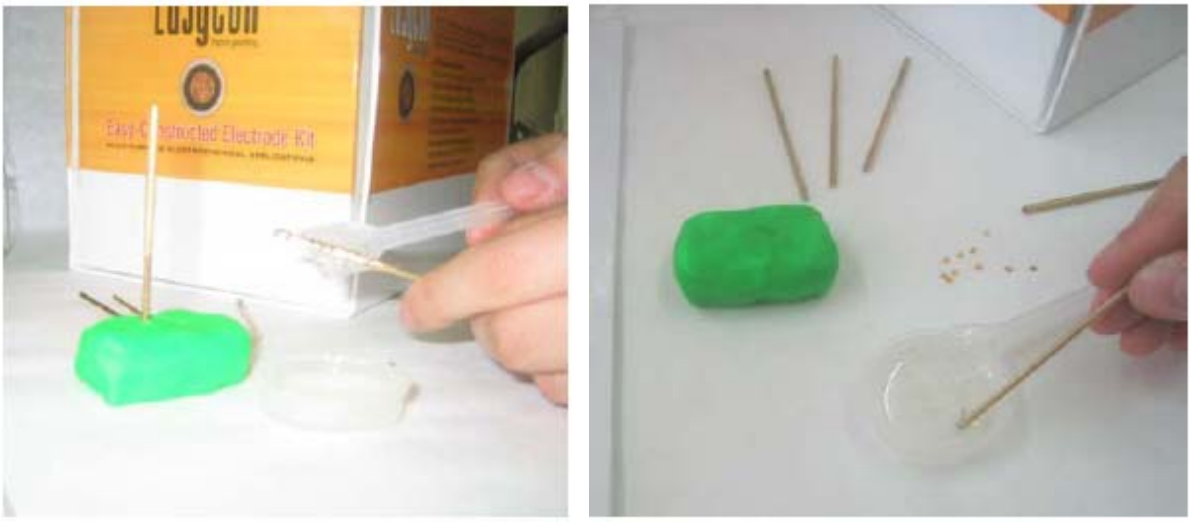
2) **<u>Αγώγιμη κόλληση.</u>** Ίσες ποσότητες από τα δύο συστατικά της αγώγιμης ρητίνης αναμιγνύονται πάνω σε μία γυάλινη επιφάνεια (περίπου για 2 min) μέχρι να προκύψει ένα ομοιογενές μίγμα. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.2**, μια μικρή ποσότητα της αγώγιμης ρητίνης απλώνεται σε όλη την επιφάνεια του ορείχαλκου. Στη συνέχεια τοποθετούνται τα μεταλλικά δισκία ασκώντας ελαφριά πίεση με τα δάκτυλα και προσέχοντας ο κεντρικός άξονας του μεταλλικού δισκίου να συμπίπτει με τον κεντρικό άξονα της ράβδου. Οι ράβδοι με τα κολλημένα δισκία θερμαίνονται για 2 min στους 100 ^{o}C, καθαρίζονται προσεκτικά τα υπολείμματα της αγώγιμης κόλλας με χαρτί εμβαπτισμένο σε αιθανόλη και η θερμική κατεργασία συνεχίζεται για ακόμη 30 min μέχρι την πλήρη σκλήρυνση της ρητίνης. Η πλήρης απομάκρυνση των υπολειμμάτων της αγώγιμης ρητίνης αποτελεί σημαντική προϋπόθεση για τη δημιουργία ηλεκτροδίων με άριστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Εναλλακτικά η σκλήρυνση της αγώγιμης ρητίνης μπορεί να επιτευχθεί σε

θερμοκρασία δωματίου σε διάστημα 24 ωρών. Επιλέγεται η σύντομη επεξεργασία σε θερμοκρασία 100 ^{o}C κυρίως για λόγους απλότητας.

Σχήμα 1.2 Αγώγιμη κόλληση (αριστερά) και καθαρισμός/απομάκρυνση ρητίνης (δεξιά).

Μετά τη θερμική επεξεργασία (curing), η ρητίνη παρουσιάζει άριστη συγκολλητική συμπεριφορά, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (10^{-3} Ω·cm^{-1}), υψηλή αντοχή σε διαλύματα οξέων, βάσεων και οργανικούς διαλύτες και διατηρεί τις ιδιότητες της σε θερμοκρασίες από –50 ^{o}C έως 150 ^{o}C. Η ποιότητα της αγώγιμης ένωσης ελέγχεται με τη μέτρηση της ωμικής αντίστασης μεταξύ του μεταλλικού δισκίου και της ράβδου ορειχάλκου με ένα πολύμετρο. Οι ακροδέκτες του πολυμέτρου εφαρμόζονται ο ένας στη μεταλλική επιφάνεια του δισκίου και ο άλλος στην επιφάνεια της ράβδου και συγκρατούνται χωρίς άσκηση εξωτερικής πίεσης, η οποία ενδεχομένως θα έφερνε σε επαφή μια ένωση κακής ποιότητας. Η τιμή της μετρούμενης αντίστασης εξαρτάται από το μέταλλο και είναι 0,5<R<300 Ω. Για παράδειγμα σε δισκία κασσιτέρου οι τιμές της αντίστασης κυμαίνονται από 0,5 έως 5 Ω, ενώ σε δισκία τιτανίου οι αντίστοιχες τιμές είναι μεγαλύτερες και κυμαίνονται από 10 έως 50 Ω.

3) <u>Επικάλυψη με μονωτική ρητίνη.</u> Ίσες ποσότητες από τα δύο συστατικά της εποξειδικής μονωτικής ρητίνης, αναμιγνύονται για περίπου 30 δευτερόλεπτα σε πλαστικό δοχείο και το μίγμα απλώνεται κατά μήκος της ράβδου ορειχάλκου με τη βοήθεια πλαστικής σπάτουλας, αφήνοντας ένα μικρό μέρος της ορειχάλκινης ράβδου ελεύθερο, για τη σύνδεση με το όργανο μέτρησης. Για τη διασφάλιση της πλήρους μόνωσης της ένωσης ορειχάλκου - δισκίου, ο αγώγιμος κορμός του ηλεκτροδίου εμβαπτίζεται στο μίγμα της μονωτικής ρητίνης, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.3**. Μετά από παραμονή 30 min σε θερμοκρασία δωματίου, ακολουθεί θερμική επεξεργασία στους 100 ^{o}C για 5 min.



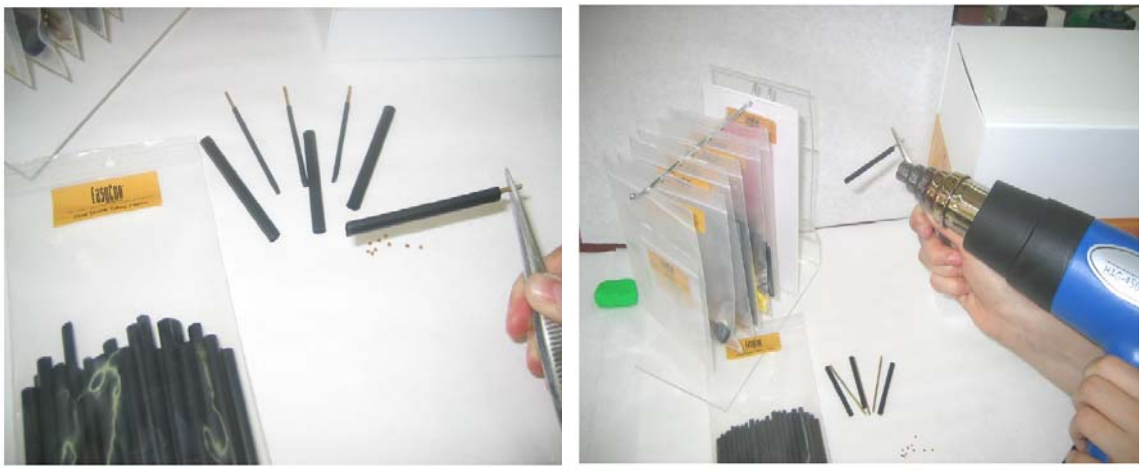
Σχήμα 1.3 Μονωτική κάλυψη του αγώγιμου κορμού με εποξειδική ρητίνη.

Σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνεται η σκλήρυνση της εποξειδικής ρητίνης, ωστόσο, η γρήγορη εξάτμιση των διαλυτών ενδέχεται να δημιουργήσει οπές στη μονωτική στρώση και κατά συνέπεια ελλιπή προστασία του αγώγιμου κορμού. Για το λόγο αυτό το παραπάνω στάδιο επιτελείται δύο φορές. Η μονωτική ρητίνη παρουσιάζει υψηλή αντοχή σε οξέα, βάσεις και οργανικούς διαλύτες, στη γήρανση, σε θερμοκρασίες από –35 ^{o}C έως 150 ^{o}C, και έχει άριστες συγκολλητικές ιδιότητες (**Πίνακας 1.1**).

Πίνακας 1.1 Χρόνοι και θερμοκρασίες επεξεργασίας της εποξειδικής ρητίνης και απορρέουσα αντοχή αυτής.

Χρόνος σκλήρυνσης	**Θερμοκρασία**	**Αντοχή σε εφελκυστική διάτμηση**
20 min	23 ^{o}C	1 $N \cdot mm^{-2}$, δεν κολλά στο χέρι
70 min	23 ^{o}C	10 $N \cdot mm^{-2}$, 50% της τελικής σκλήρυνσης
12 ώρες	23 ^{o}C	16 $N \cdot mm^{-2}$, πλήρης σκλήρυνση
5 min	100 ^{o}C	25 $N \cdot mm^{-2}$, πλήρης σκλήρυνση

4) **<u>Εφαρμογή θερμοσυστελλόμενων καλωδίων</u>**. Τα θερμοσυστελλόμενα καλώδια διαμέτρου 4 mm και 6 mm κόβονται σε κομμάτια μήκους 5-6 cm και η εφαρμογή τους γίνεται διαδοχικά με ρεύμα θερμού αέρα, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.4.** Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη θέρμανση, ώστε να αποφευχθεί η τοπική υπερθέρμανση και καταστροφή αυτών. Ένδειξη της καταστροφής των καλωδίων αποτελεί η έκλυση καπνού, η δημιουργία «εξογκωμάτων» ή η ασυνήθιστη «γυαλάδα» της επιφάνειάς τους.



Σχήμα 1.4 Κάλυψη των ηλεκτροδίων με θερμοσυστελλόμενα καλώδια.

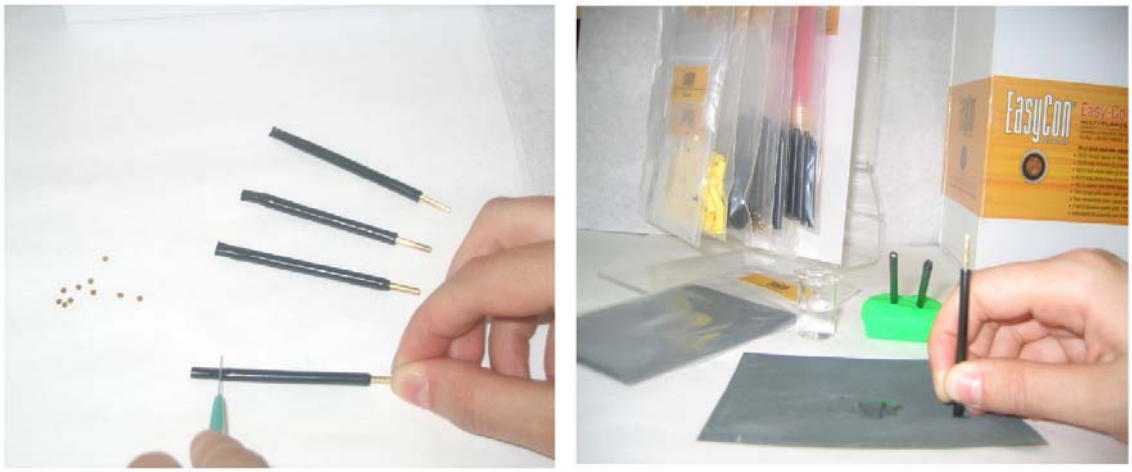
Η εφαρμογή ξεκινά από το σημείο που κρατείται η ράβδος και καταλήγει στο άκρο που καλύπτεται από το δισκίο **(Σχήμα 1.4)**. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβεί τους 120-130 ^{o}C, ώστε να μην προκληθεί απώλεια των μονωτικών ιδιοτήτων της εποξειδικής μονωτικής ρητίνης. Μετά τη συρρίκνωση του θερμοσυστελλόμενου καλωδίου με διάμετρο 4 mm, το ηλεκτρόδιο παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 5 min και η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται με το καλώδιο μεγαλύτερης διαμέτρου.

Τα θερμοσυστελλόμενα καλώδια εφαρμόζουν πλήρως στη μεταλλική ράβδο και συμβάλλουν στη δημιουργία μιας κατασκευής εύκολης στο χειρισμό. Όπως θα φανεί στο επόμενο στάδιο της κατασκευής, τα θερμοσυστελλόμενα καλώδια σε συνδυασμό με τις μονωτικές ρητίνες δημιουργούν μια αδρανή πλατφόρμα περιφερειακά της ενεργής επιφάνειας του μετάλλου, η οποία μειώνει την ακτινική διάχυση και ενισχύει την κάθετη διάχυση των ιόντων του διαλύματος προς την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

5) <u>Λείανση της ενεργής μεταλλικής επιφάνειας.</u> Το τμήμα των θερμοσυστελλόμενων καλωδίων που προεξέχει της ενεργής μεταλλικής επιφάνειας, κόβεται διαδοχικά, 0,5 mm κάθε φορά, με χαρτοκόπτη **(Σχήμα 1.6),** ώστε να προστατευτεί η επιφάνεια του δισκίου από τυχόν εγχαράξεις ή και αποκοπή. Κοντά στην ενεργή επιφάνεια η απομάκρυνση των θερμοσυστελλόμενων καλωδίων πραγματοποιείται με τριβή σε τραχύ γυαλόχαρτο (400 grit). Ακολουθεί η απομάκρυνση του κύριου όγκου της εποξειδικής ρητίνης με τριβή σε γυαλόχαρτο 1200 grit, ενώ για την εμφάνιση και αρχική λείανση της μεταλλικής επιφάνειας χρησιμοποιείται χαρτί λείανσης 2000 grit. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων με δισαπεσταγμένο ύδωρ για 1 λεπτό και λειαίνονται περαιτέρω με γυαλόχαρτο 4000 grit. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για 1 min για την πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων που προήλθαν από τα χαρτιά λείανσης.

Προκειμένου να καταλήξουμε σε μια επίπεδη μεταλλική επιφάνεια, η «τριβή» των ηλεκτροδίων, κυρίως στα πρώτα στάδια, γίνεται με μηχανικό τριβείο (520 r.p.m.), στο οποίο τα ηλεκτρόδια συγκρατούνται σε απόλυτα κάθετη θέση ως προς το χαρτί λείανσης. Ανάλογα με το υλικό της ενεργής επιφάνειας, επιτελούνται επιπλέον στάδια καθαρισμού και λείανσης των ηλεκτροδίων, όπως γυάλισμα (polishing) σε βαμβακερό ύφασμα με

εναιώρημα λεπτόκοκκου Al_2O_3, ηλεκτροχημική κατεργασία με διάλυμα αραιού οξέος ή εμβάπτιση σε ισχυρά οξειδωτικά μίγματα (π.χ. $HF/HNO_3/H_2O$ σε αναλογία 1+3+4).



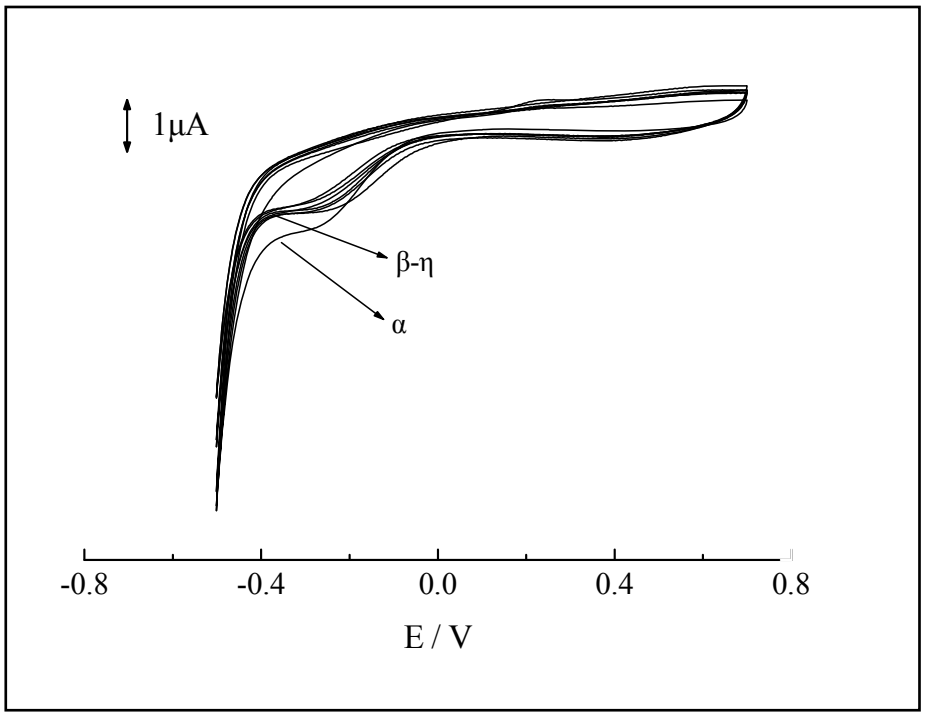
Σχήμα 1.5 Απομάκρυνση μονωτικών στρώσεων από τη μεταλλική επιφάνεια (αριστερά) και λείανση αυτής (δεξιά).

1.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1.3.1. Έλεγχος της ποιότητας των παραγόμενων ηλεκτροδίων

Ο έλεγχος της ποιότητας των παραγόμενων ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας. Οι αγώγιμες επιφάνειες (ηλεκτρόδια Au) ελέγχθηκαν αρχικά ως προς την καθαρότητα τους και στη συνέχεια αποτιμήθηκε η καταλυτική τους δράση στην ηλεκτροχημική οξείδωση σιδηρικυανιούχων ιόντων. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε μια παρτίδα έξι ηλεκτροδίων χρυσού, καταγράφηκε η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά σε διαλύματα 0,1 M H_2SO_4 και 1 mM σιδηρικυανιούχων σε 0,5 M KNO_3 και συγκρίθηκε με αυτή ενός εμπορικού ηλεκτροδίου (Metrohm). Σε διάστημα 30 ημερών έγιναν έξι σειρές μετρήσεων (περίπου ανά 5 ημέρες). Μετά από κάθε σειρά μετρήσεων τα ηλεκτρόδια λειάνθηκαν με χαρτί λείανσης 4000 grit, με λεπτόκοκκη σκόνη

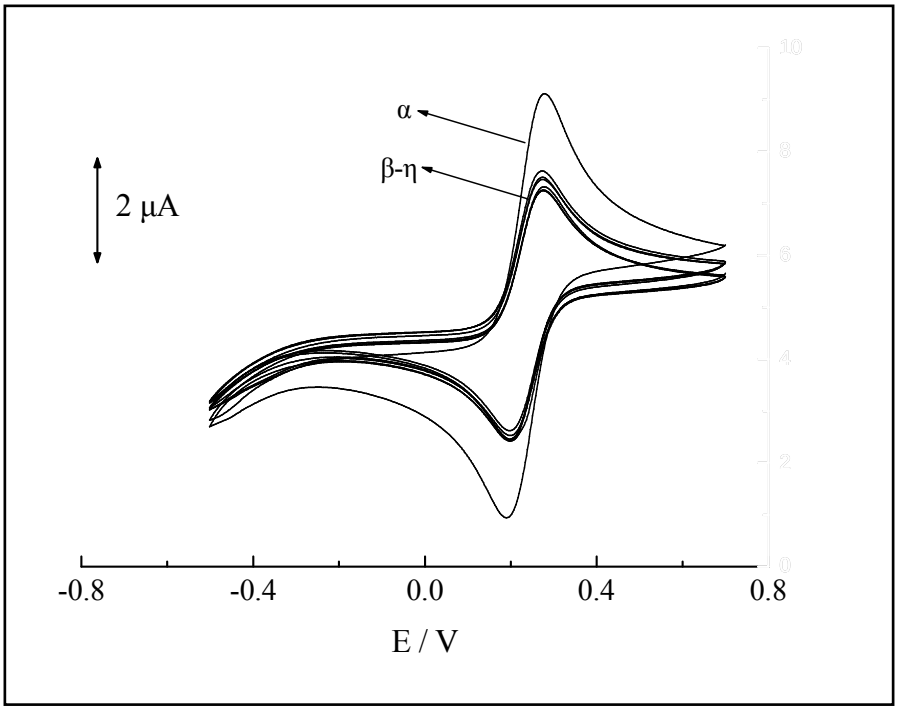
Al_2O_3 και καθαρίστηκαν σε λουτρό υπερήχων για 2 min με δισαπεσταγμένο ύδωρ. Όπως φαίνεται στα **Σχήματα 1.6** και **1.7** (για οικονομία χώρου παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα μιας μόνο σειράς μετρήσεων), η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριό μας είναι όμοια με αυτή του εμπορικού ηλεκτροδίου. Οι επιφάνειες είναι απόλυτα καθαρές (ευρεία περιοχή πόλωσης, απουσία κορυφών οξείδωσης ή αναγωγής εντός του αναμενόμενου παράθυρου δυναμικού) (**Σχήμα 1.6**), ενώ οι τιμές της διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανοδικής και καθοδικής κορυφής, ΔEp, κυμαίνονται από 66-73 mV, είναι σαφώς μικρότερες της τιμής ΔEp = 80 mV που υπολογίστηκε για το εμπορικό ηλεκτρόδιο και βρίσκονται κοντά στη θεωρητική τιμή των 59 mV (σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst για n = 1) για το συγκεκριμένο οξειδοαναγωγικό σύστημα (**Σχήμα 1.7**).



Σχήμα 1.6 Κυκλικά βολταμμογραφήματα εμπορικού ηλεκτροδίου χρυσού (α) και κατασκευασμένων ηλεκτροδίων (β-η) σε 0,1 M H_2SO_4. Ταχύτητα σάρωσης, 100 $mV \cdot s^{-1}$.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί ότι η ηλεκτροχημική κατεργασία σε διάλυμα 0,1 M H_2SO_4 αποσκοπεί στον καθαρισμό της ενεργής επιφάνειας. Εμφάνιση ανοδικών ή καθοδικών κορυφών, οι οποίες διατηρούνται μετά από διαδοχικές σαρώσεις (50 ή 100)

στο συγκεκριμένο ή ακόμα και σε πιο ευρύ διάστημα τιμών δυναμικού (± 0,9 mV), είναι ένδειξη της μόλυνσης της ενεργής επιφάνειας και κατά συνέπεια τα ηλεκτρόδια κρίνονται ακατάλληλα για περαιτέρω χρήση.



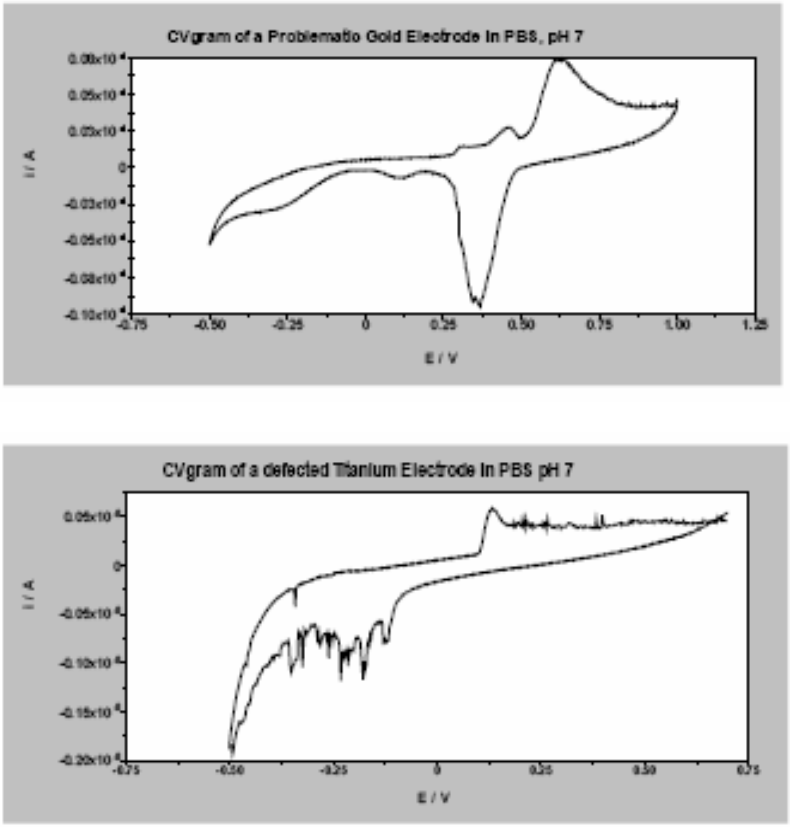
Σχήμα 1.7 Κυκλικά βολταμμογραφήματα εμπορικού ηλεκτροδίου χρυσού (**α**) και κατασκευασμένων ηλεκτροδίων (**β-η**) σε διάλυμα 10 mM σιδηρικυανιούχων ιόντων σε 0,5 M KNO_3. Ταχύτητα σάρωσης, 20 $mV \cdot s^{-1}$.

Όσον αφορά στα ύψη των κορυφών ρεύματος, είναι ανάλογα με τη γεωμετρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων χρυσού, με αποτέλεσμα τα εμπορικά διαθέσιμα ηλεκτρόδια με διάμετρο 3 mm να παρουσιάζουν μεγαλύτερες κορυφές από τις προτεινόμενες κατασκευές διαμέτρου 2 mm.

Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων μετάλλων βαλβίδας, όπως το τιτάνιο, ο έλεγχος της ποιότητας κατασκευής γίνεται σε υδατικό διάλυμα (π.χ. 50 mM ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών pH 7,0) και σε στενή περιοχή δυναμικού (± 0,3 mV) προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός στιβάδας οξειδίου. Ένα επίπεδο (flat) κυκλικό βολταμμογράφημα είναι ενδεικτικό μιας επιτυχούς κατασκευής ηλεκτροδίου. Μετά τον

έλεγχο της ποιότητας των ηλεκτροδίων αυτών είναι αναγκαίος ο εκ νέου καθαρισμός των μεταλλικών επιφανειών για την απομάκρυνση της στιβάδας του οξειδίου.

Αν τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που λαμβάνονται κατά τη δοκιμή των ηλεκτροδίων σε διάφορα υδατικά μέσα, παρουσιάσουν υψηλές και οξείες κορυφές **(Σχήμα 1.8)**, τόσο στην καθοδική όσο και στην ανοδική περιοχή, η κατασκευή των ηλεκτροδίων θεωρείται ανεπιτυχής. Οι κορυφές αποδίδονται πιθανότατα στην έκθεση της ρητίνης αργύρου ή της ράβδου ορειχάλκου στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη και οφείλονται κατά κύριο λόγο στον ελλιπή καθαρισμό των υπολειμμάτων της αγώγιμης ρητίνης ή στην ανομοιόμορφη κάλυψη του αγώγιμου κορμού με τη μονωτική ρητίνη.



Σχήμα 1.8 Κυκλικά βολταμμογραφήματα ελαττωματικών ηλεκτροδίων χρυσού (επάνω) και τιτανίου (κάτω) σε PBS, pH 7,0. Ταχύτητα σάρωσης, 50 $mV \cdot s^{-1}$.

1.3.2. Αντοχή και χρόνος ζωής των ηλεκτροδίων.

Τα ηλεκτρόδια δοκιμάστηκαν με επιτυχία κάτω από διάφορες συνθήκες ανοδίωσης παρουσία 1 M H_2SO_4, 2 M HNO_3, 2 M H_2CrO_4, 0,5 M NaOH και 0,15 M NH_3, σε θερμοκρασίες έως και 60 ^oC και για εφαρμοζόμενα δυναμικά σχηματισμού έως και 60 V.

Τα ηλεκτρόδια παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε διάφορους οργανικούς διαλύτες όπως αιθανόλη, ακετόνη, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και τολουόλιο, ενώ δεν είναι συμβατά με διχλωρομεθάνιο και εξάνιο (παραμόρφωση θερμοσυστελλόμενων καλωδίων). Ο χημικός καθαρισμός της επιφάνειας τους μπορεί να γίνει σε μίγματα, όπως το διάλυμα πυράγχα, 30% H_2O_2 : 98% H_2SO_4 σε αναλογία (1+3) ή 48% HF : 65% HNO_3 : H_2O σε αναλογία (1+3+4). Ωστόσο, η χρήση πιο ήπιων μιγμάτων καθαρισμού όπως 35% HCl : 30% H_2O_2 : H_2O (1+1+5) ή 25% NH_3 : 30% H_2O_2 : H_2O (1+1+5) δύναται να παρατείνει το χρόνο ζωής τους.

Ο χρόνος ζωής των ηλεκτροδίων είναι ανάλογος του πάχους του μεταλλικού δισκίου και επηρεάζεται άμεσα από το ιστορικό της επεξεργασίας τους και τον τρόπο καθαρισμού τους. Τα αγώγιμα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε πειράματα ηλεκτροκατάλυσης, καθαρίζονται με λείανση σε λεπτόκοκκη αλουμίνα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάστημα τουλάχιστον 2 ετών, χωρίς να παρατηρηθεί κάποια αλλαγή στην ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Τα ηλεκτρόδια μετάλλων βαλβίδας που χρησιμοποιούνται κατά κανόνα σε πειράματα ανοδίωσης παρουσιάζουν μικρότερο χρόνο ζωής, αφού η αναγέννηση της ενεργής τους επιφάνειας (απομάκρυνση ανοδικής στιβάδας οξειδίων) απαιτεί λείανση με γυαλόχαρτα ή επεξεργασία σε μίγματα οξειδωτικών μέσων τα οποία σταδιακά φθείρουν τη μονωτική ρητίνη.

<u>Σημείωση:</u> *Η παραπάνω μεθοδολογία κατασκευής βολταμμετρικών ηλεκτροδίων αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος IMAGEMO (QLK3 – CT – 2002 – 02141), είναι κατοχυρωμένη στον Ελληνικό Οργανισμό Βιομηχανικής Ιδιοκτησίας (OBI, GR1004997) και διατίθεται εμπορικά από τον Ολλανδικό οίκο Eco Chemie B.V., ο οποίος συμμετείχε ως βιομηχανικός εταίρος στο παραπάνω πρόγραμμα.*