

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tihana Bošnjak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tihana Bošnjak

**UKLANJANJE IONA IZ VODENE OTOPINE METODOM
KAPACITIVNE DEIONIZACIJE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada : izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenjstva : izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković
dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2018

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković na odabiru teme, susretljivosti, uloženom trudu i vremenu, prenesenom znanju i savjetima koji su pomogli u izradi ovoga rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom mog školovanja.

Sažetak

Cilj ovog rada je bio ukloniti ione iz vodene otopine NaCl metodom kapacitivne deionizacije pri čemu je korišten elektrokemijski protočni reaktor. Prilikom odabira materijala za izradu elektroda ispitana su svojstva grafitne elektrode i grafitne elektrode s premazom od aktivnog ugljika. Ispitivanje je provedeno metodom cikličke voltametrije pri čemu je korišten dvoelektrodni ili troelektrodnom sustav.

U slučaju kad je tijekom polarizacije korištena grafitna elektroda s premazom aktivnog ugljika dobivene su 10 puta veće vrijednosti struje u odnosu na slučaj kad je korištena elektroda od grafita. Stoga su prilikom izvedbe reaktora korištene elektrode s premazom od aktivnog ugljika..

Proces kapacitivne deionizacije je proveden pri konstantnom naponu od 1V pri brzini protoka od oko 9 ml s^{-1} . Tijekom provedbe procesa mjerio se pad električne provodnosti u otopini NaCl i promjena struje kroz 2 sata. Iz promjene električne provodnosti došlo se do zaključka da je uklonjen mali udio iona iz otopine. Praćenjem vrijednosti struje u vremenu bilo je moguće izračunati potrošnju energije koja u ovom procesu iznosi 55 Wh m^{-3} .

Ključne riječi : kapacitivna deionizacija, ciklička voltametrija, elektrokemijski protočni reaktor, potrošnja energije

Abstract

The goal of this work was to use capacitive deionization process in order to remove ions from NaCl solution. For this purpose flow through electrochemical reactor was used. The properties of graphite electrodes and graphite electrodes coated with activated carbon were studied by mean of cyclic voltammetry. The measurements were carried out by using two-electrode or three-electrode systems.

By using graphite electrodes coated with activated carbon ten times higher currents were registered than current registered for graphite electrode. For this reason graphite electrodes coated with activated carbon were selected to be used in electrochemical reactor.

The capacitive deionisation process was carried out at a constant voltage of 1V at a flow rate of about 9 ml s⁻¹. The ionic conductivity of the NaCl solution and the current values were monitored during two hours. From the value of the ionic conductivity decrease it was concluded that a low degree of ions was removed from the solution. The current value enabled calculation of the energy consumption that was obtained to be 55 Wh m⁻³.

Key words: capacitive deionization, cyclic voltammetry, flow-through electrochemical reactor, energy consumption

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	3
2.1. Kapacitivna deionizacija	3
2.1.1. Elektrokemijski dvosloj	4
2.1.2. Model prijenosa naboja između elektroda	7
2.1.3. Elektrokemijske reakcije i procesi na granici faza ugljikova elektroda/elektrolit	8
2.2. Elektrode	10
2.2.1. Pore elektroda	11
2.2.2. Ugljikovi materijali	12
2.3. Reaktor	17
2.3.1. Vrste elektrokemijskih reaktora	18
2.3.2. Vrste elektrokemijskih ćelija kod kapacitivne deionizacije	20
2.4. Ciklička voltometrija	22
2.5. Potrošnja energije	25
3. Eksperimentalni dio	27
3.1. Kemikalije	27
3.2. Priprema elektroda	27
3.3. Izvedba reaktora i provedba procesa kapacitivne deionizacije	28
3.4. Provedba eksperimenta	30
3.5. Ispitivanje svojstva elektrode metodom cikličke voltetrije	31
4. Rezultati	33
4.1. Ispitivanje svojstava elektroda metodom cikličke voltetrije	33
4.1.1. Grafitna elektroda	33
4.1.2. Grafitna elektroda s premazom aktivnog ugljika	34
4.2. Uklanjanje iona metodom kapacitivne deionizacije	36
4.3. Potrošnja električne energije	36
5. Rasprava	38
6. Zaključak	42
7. Simboli	43
8. Literatura	44
9. Životopis	46

1.Uvod

Uklanjanjem podzemnih voda dolazi do povećanja razine soli u bunarima i vodonosnicima i zbog toga se javlja potreba za razvojem deionizacijskih tehnologija. Broj deionizacijski metoda kontinuirano raste, a najpoznatije su destilacija, obrnuta osmoza i elektrodializa. Danas se teži ka tome je da navedene tehnologije budu energetske učinkovite, jeftinije i da omogućavaju deionizaciju slatke i slane vode. U ovom radu je proučavana kapacitivna deionizacija koja spada u jedna od novijih metoda za uklanjanje soli iz vode. [1]

Kapacitivna deionizacija je metoda koja koristi električno polje uspostavljeno između elektroda za uklanjanja iona iz otopine u koju su elektrode uronjene. Kada se napon između dvije elektrode uronjene u elektrolit dolazi do nabijanja elektroda i na površini elektroda formira se elektrokemijski dvosloj. Na taj način se na elektrodama generiraju anioni i kationi prisutni u otopini. Nakon što se ioni izdvoje na elektrodama, obrnutim postupkom moguće ih je ukloniti s elektrode. U obrnutom procesu osim što se otpuštaju ioni s elektroda moguće je proizvesti i električnu energiju što doprinosi energetske učinkovitosti procesa. [2]

Niski napon odnosno niski elektrodni potencijal koji se koristi u ovom procesu potiče jedino elektrosorpciju iona pri čemu je onemogućena elektroliza vode ili elektrodepozicija metala. Ova metoda se pokazala kao visoko efektivan način uklanjanja iona. Za kapacitivnu deionizaciju je bitna velika površina i veliki kapacitet elektrode te brza adsorpcija i desorpcija iona. Osim toga za dugoročan rad je neophodna mehanička stabilnost te niska cijena materijala od kojih su izrađene elektrode.

Elektrode koje se najčešće koriste izrađene su od ugljika jer imaju veliku površinu, visoki specifični kapacitet elektrode te su inertne za niz reakcija koje se mogu odvijati u tretiranoj otopini. Adsorpcija iona na ugljikove elektrode se može podijeliti na fizikalnu adsorpcijom i elektrosorpciju. Fizikalna adsorpcija se događa zbog interakcije između polarno nabijenih grupa na površini ugljika i iona, a elektrosorpcija se događa zbog interakcije nabijene površine elektrode i iona u otopini. [3]

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnosti primjene grafitnih elektroda i grafitnih elektroda modificiranih aktivnim ugljikom u procesu kapacitivne deionizacije. Ispitivanje elektrodnih materijala je provedeno u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu metodom cikličke

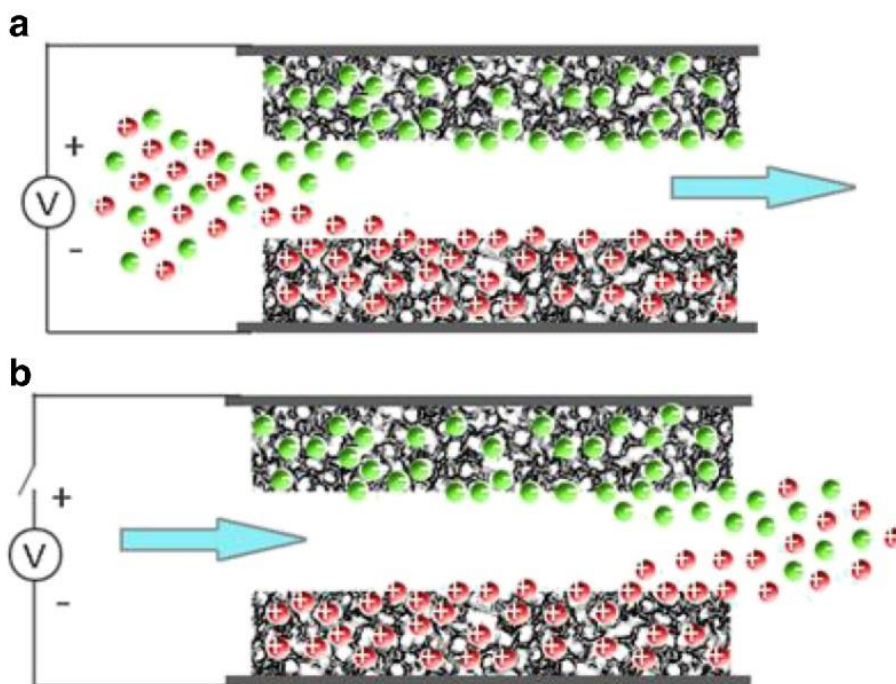
voltametrije. Nakon što su ispitani materijali elektrode koje su pokazale najbolja svojstva upotrebljene u izradi protočnog reaktora za kapacitivnu deionizaciju.

2. Teorijski dio

2.1. Kapacitivna deionizacija

Kapacitivna deionizacija je jeftina i energetski učinkovita metoda za destilaciju vode s niskom koncentracijom soli. Razlika kapacitivne deionizacije od drugih metoda je ta da ona uklanja sol iz otopine, a ne vodu iz otopine soli. [1]

Sastoji se od dva koraka. Prvi korak je elektrosorpcija iona ili nabijanje elektroda gdje se čisti voda od soli. U prvom koraku ioni su imobilizirani u porama ugljikovih elektroda. (slika 1. a)) U drugom koraku se elektrode nabijaju suprotnim nabojem i ioni se desorbiraju s površine elektrode u otopinu, pri čemu dolazi do regeneracije elektroda. (slika 1. b)) [1]



Slika 1. a) Prvi korak i b) drugi korak u procesu kapacitivne deionizacije

Kapacitivna deionizacija koristi par poroznih elektroda koje elektrosorbiraju ione nakon uključanja napona. Ioni koji se nalaze uz površinu elektrode u otopini koja prolazi kroz pore elektroda generiraju se u elektrokemijskom dvosloju elektrode. Formiranje elektrokemijskog dvosloja je proces pohrane energije i mehanizam za imobilizaciju iona koje želimo ukloniti.

Nakon nekog vremena dostignut je maksimum pohrane iona i energije, pa je potrebno obrnuti napon na elektrodama kako bi se provela regeneracija elektroda.

Kako ovaj proces nije kemijske prirode nego fizikalne, to omogućuje da uređaji kapacitivne deionizacije imaju dugi životni vijek uz minimalno održavanje. [1]

Kako bi se optimirao proces kapacitivne deionizacije potrebno je odrediti optimalni potencijal kod kojeg će doći do nabijanja dvosloja te se neće odvijati sporedne Faradejske reakcije.

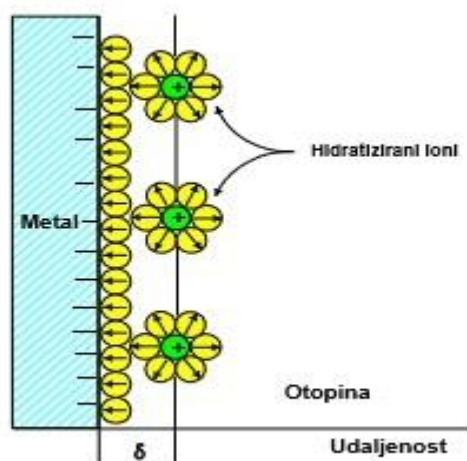
Kako optimalni potencijal elektrode ovisi o potencijalu nultog naboja materijala, reakcijama oksidacije ili redukcije ugljikovih materijala mogu poboljšati rezultate kapacitivne deionizacije. Reduciranjem pozitivne elektrode tako da njen potencijal nultog naboja postane negativniji i oksidacijom negativne elektrode da njen potencijal postane pozitivan obje elektrode će raditi u naponskom području gdje je adsorpcija protuiona dominantna.

Električni potencijal obih elektroda može biti optimiziran i upotrebom treće elektrode, koja služi kao referentna elektroda, što može dovesti do efikasnijeg skladištenja naboja. [1]

2.1.1. Elektrokemijski dvosloj

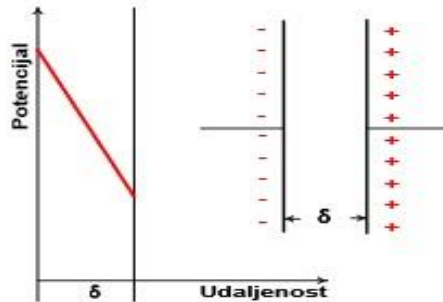
Elektrokemijski dvosloj nastaje kada se elektroda uroni u otopinu elektrolita i na granici faza čvrsto i kapljevinu dođe do separacije naboja.

Helmholtz je postavio osnovni model elektrokemijskog dvosloja. Pretpostavio je da se naboj razdvaja na sljedeći način, na granici faza nalazi se naboj određene gustoće, a nasuprot tome u paralelnoj ravnini nalazi se u istoj količini naboj, ali suprotnog predznaka. (Slika 2.)



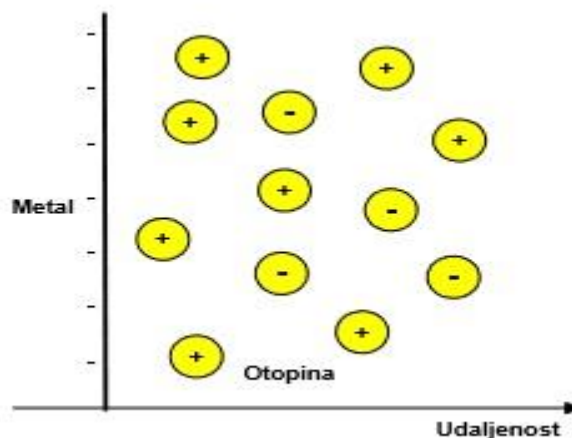
Slika 2. Helmholtzov model dvosloja.

Struktura tog modela podsjećala je na strukturu pločastog kondenzatora. Udaljavanjem od površine elektrode potencijal linearno pada (slika 3.). Ako se molekule dielektrika nalaze u otopini one će se orijentirati tako da kompenziraju nastalo polje.



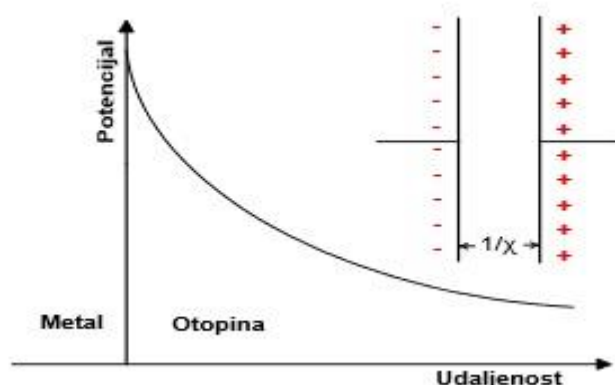
Slika 3. Shematski prikaz pada potencijala i modela kondenzatora elektrokemijskog dvosloja.

Druga osnovna teorija elektrokemijskog dvosloja je Gouy-Chapmanova teorija ili difuzni sloj. Oni su pretpostavili da je slabost Helmholtzova modela što pretpostavlja da se naboji nalaze u paralelnim ravninama, a to ne vrijedi u otopini. Oni su rekli da suma naboja uz površinu metala jednaka je sumi naboja u difuzivnom sloju iona i između njih se uspostavlja ravnoteža. (slika 4.)



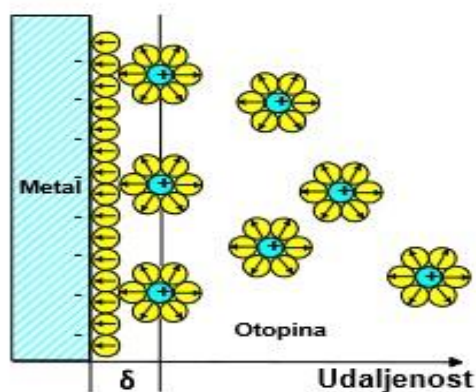
Slika 4. Gouy-Chapmanov model elektrokemijskog dvosloja.

U ovom modelu pad potencijala je eksponencijalan s udaljenosti od elektrode (slika 5.).



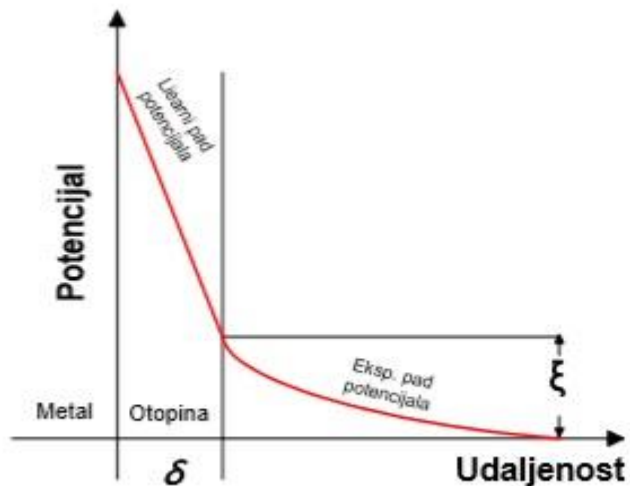
Slika 5. Shematski prikaz pada potencijala u Gouy-Chapmanovom modelu elektrokemijskog dvosloja.

Treći osnovni model elektrokemijskog dvosloja je Sternova teorija ili adsorpcijska teorija. On je pretpostavio da se Gouy-Chapmanova teorija ne može primijeniti na bliskim udaljenostima od elektrode, jer ioni ne mogu zbog svoga radijusa prići bliže, tj. za taj sloj ne vrijede statističke raspodjele. Njegov model predstavlja kombinaciju Helmholtzova i Gouy-Chapmanovog modela elektrokemijskog dvosloja. (Slika 6.)



Slika 6. Sternov model elektrokemijskog dvosloja.

Uz samu površinu elektrode nalazi se sloj u kojem ne mogu djelovati termičko-kinetičke sile molekula, a uz njega se nalazi difuzni sloj. Helmholtzov sloj se nalazi na jednoj strani, a na drugoj Gouy-Chapmanov sloj. Promjena potencijala u ovom modelu je kombinacija promjene potencijala Helmholtzova modela i Gouy-Chapmanova model. (Slika 7.) [4]



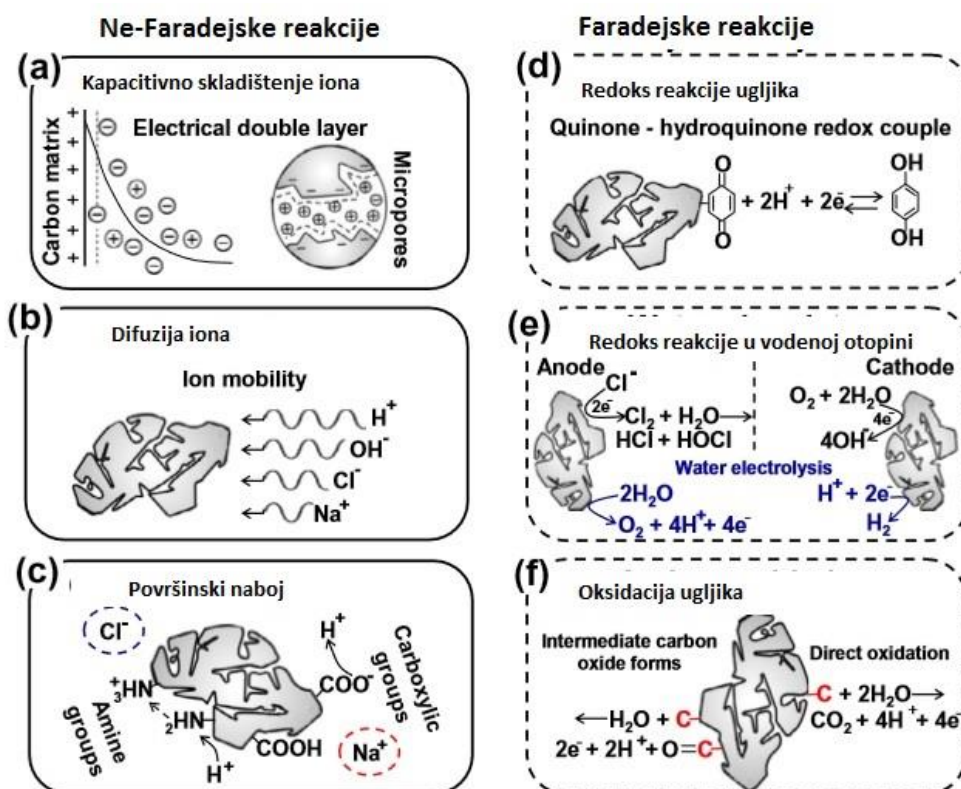
Slika 7. Shematski prikaz pada potencijala u Sternovom modelu elektrokemijskog dvosloja.

2.1.2. Model prijenosa naboja između elektroda

U različitim pristupima polazišna točka je teorija elektrokemijskog dvosloja i idealno polarizirane elektrode koje služe za opis ovisnosti količine naboja o naponu.

Prvi pristup uzima u obzir da je naboj povezan s nabijanjem elektrokemijskog dvosloja i on zanemaruje naboj povezan s adsorpcijom iona uslijed redoks reakcija na ugljiku. U slučaju kad se uzima u obzir kinetika ovih procesa onda se razmatra Nernst Planckova jednačba koja kvantificira dinamiku ovih procesa. [1]

2.1.3. Elektrokemijske reakcije i procesi na granici faza ugljikova elektroda/elektrolit



Slika 8. Prikaz Faradayskih i ne-Faradayskih reakcija koje se odvijaju na površini elektrode.

Na slici vidimo da postoji 6 različitih elektrokemijskih procesa koji se mogu događati tijekom kapacitivne deionizacije na površini ugljikove elektrode, gdje neki od tih procesa su : kapacitivno skladištenje iona, difuzija iona, površinski naboj, redoks reakcije ugljika, redoks reakcije u vodenoj otopini i oksidacija ugljika. Njihova važnost ovisi o primijenjenom naponu, materijalu elektrode, sadržaju kisika u vodi i o pH. Neki od ovih procesa su glavni procesi kapacitivne deionizacije, kao što su procesi na slici 3, dok drugi procesi trebaju biti minimalizirani, kao oni koji vode do kemijskih nusprodukata ili koji utječu na pH proizvedene vode. Neki procesi dovode do redukcije efikasnosti deionizacije (slika 8 e-f), dok neki mogu dugoročno dovesti do gubitka aktivnog materijala (slika 8f).

Zbog toga se svi ovi procesi moraju uzeti u obzir kako bi se optimirao rad elektrode, stabilnost, energetska efikasnost i promjena pH otopine.

2.1.3.1. Ne-Faradejske reakcije

Slika 8. a) Kapacitivno skladištenje iona prikazuje fenomen formiranja elektrokemijskog dvosloja, kada se nakon priključenja napona ioni vežu uz površinu ugljikove elektrode. Formiranje elektrokemijskog dvosloja je glavni proces kapacitivne deionizacije.

Slika 8. b) Difuzija iona objašnjava razliku u mobilnosti različitih iona kroz elektrokemijski dvosloj. Ioni se prenose iz širokog prostora preko makro i mezopora u mikropore. Visoka mobilnost iona bitna je za kapacitivnu deionizaciju. Visoka mobilnosti H^+ i OH^- iona može reducirati adsorpciju drugih iona soli u elektrokemijski dvosloj i u promjeni pH vrijednosti kada H^+ adsorpcija je drugačija od OH^- adsorpcije.

Slika 8.c) Površinski naboj opisuje postojanje nabijenih skupina na površini koje su prirodno odgovorne za naboj ugljika. To su obično karboksilne (negativan naboj) ili amino (pozitivan naboj) skupine. Kada obje skupine postoje na materijalu onda je materijal amfoteran, što znači da ovisno o lokalnoj pH vrijednosti ugljikova površina će biti nabijena pozitivno ili negativno. Naboj ovih grupa ovisi o njihovoj pK vrijednosti i o lokalnom pH u mikroporama koji ovisi o potencijalu i prijenosu H^+ i OH^- iona unutar i van pora. Zbog toga pH mikropora može biti drugačiji nego u glavnoj otopini i zbog toga naboj ovih skupina može biti promjenjiv za vrijeme procesa kapacitivne deionizacije.

2.1.3.2. Faradejske reakcije

Slika 8. d) Redoks reakcija ugljika prikazuje skupine na površini ugljika koje mogu reagirati i mijenjati svoje redoks stanje. Najbolji primjer toga je kinon i hidrokinon promjena, gdje dvostruko vezani kisik u kinonu reagira s 2 elektrona i 2 protona da stvori dvije OH skupine, tj. hidrokinon. Prisutnost ovih skupina na ugljiku će dovesti do potrošnje naboja bez adsorpcije iona soli. Ovim mehanizmom protoni su kemijski adsorbirani na katodi zbog redukcije kinona u hidrokinon. Ova reakcija može dovesti do promjene pH vrijednosti.

Slika 8. e) Redoks reakcija u vodenoj otopini uključuje sve elektrokemijske procese gdje komponente iz otopine reagiraju na površini ugljika, gdje produkti ne ostaju na površini nego se vraćaju u otopinu. U ovom slučaju reaktanti su najčešće voda, Cl^- i O_2 . Zbog toga se u procesu kapacitivne deionizacije ne ide iznad napona od 1,23 V jer se iznad tog napona može očekivati razvijanje vodika i kisika. Treba obratiti pažnju kada je kisik otopljen u vodi jer podliježe redukciji na katodi, što dovodi do toga da se promjeni pH vrijednost otopine, a na anodi može doći do oksidacije klorida u Cl_2 .

Slika 8. f) Oksidacija ugljika opisuje mogućnost da ugljik ne samo da omogućava odvijanje reakcije opisane u e) nego i sam može reagirati. U slučaju jake oksidacije pretvara se u CO_2 može dovesti do gubitka mase elektrode i što će onemogućiti daljnji rad kapacitivne deionizacije. [1]

2.2. Elektrode

Jedna od važnih komponenti za kapacitivnu deionizaciju su porozne elektrode, a materijal koji se koristi u ovu svrhu je ugljik. Bitne značajke uz vrstu materijala elektrode su i debljina elektroda, dizajn ćelije i geometrija sustava. Uspjeh kapacitivne deionizacije ovisi o ukupnom volumenu pora, veličini pora, povezanosti pora, elektronskoj vodljivosti, elektrokemijskoj stabilnosti i cijeni.

Najvažniji zahtjevi za materijale elektroda i njihova povezanost s uspješnosti kapacitivne deionizacije :

1. Velika ionski dostupna površina
 - ❖ Elektrosorpcija soli ovisi o dostupnoj površini
 - ❖ Ne mora sva površina biti dostupna ionima
2. Velika elektrokemijska stabilnost u velikom rasponu pH i potencijala
 - ❖ Važno da osigura stabilnost i dugotrajnost sustava
3. Brza mobilnost iona među porama
 - ❖ Male pore predstavljaju ograničenje za proces
4. Velika elektronska vodljivost
 - ❖ Dobra vodljivost elektrode osigurava da je cijela površina elektrode nabijena bez velikih gradijenta potencijala unutar elektrode
 - ❖ Samo velika elektronska vodljivost osigurava male gubitke
5. Niski otpor između porozne elektrode i strujnog kolektora
 - ❖ Niski otpori su potrebni da bi se izbjegao veliki pad napona u sustavu
6. Dobra močivost
 - ❖ Omogućava da cijela elektroda sudjeluje u procesu kapacitivne deionizacije
7. Niska cijena i mogućnost uvećanja sustava
 - ❖ Cijena se uzima u obzir kad se sustav počinje primjenjivati na većoj skali
8. Dobra obradivost
 - ❖ Može se napraviti tanka elektroda, temeljena na kompaktnom prahu, vlaknima i monolitima
9. Velika dostupnost materijala u prirodi i niski CO₂ otisak
 - ❖ Dostupnost i ekološki učinak su bitni za cijene i trajnosti
10. Visoka biološka inertnost
 - ❖ Bitna je zbog dugotrajnog rada na otpadnim vodama

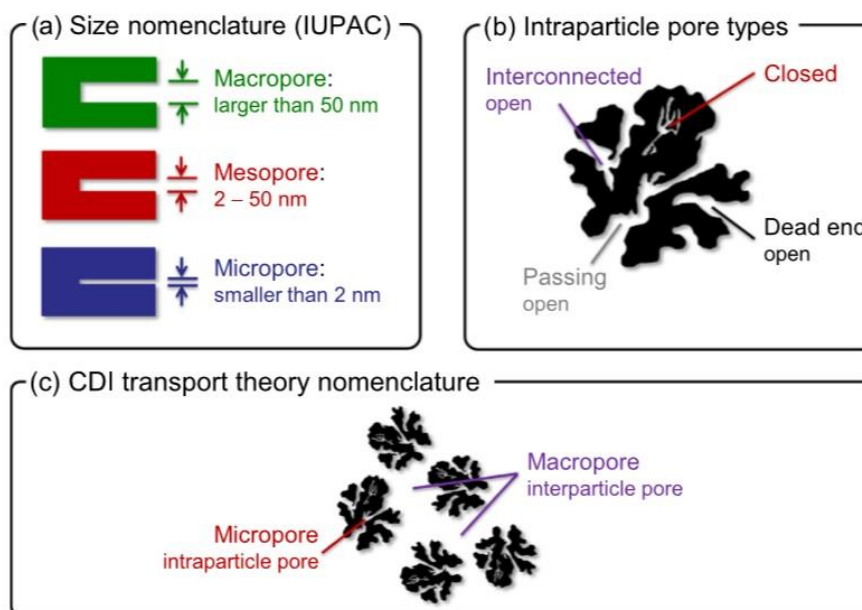
2.2.1. Pore elektroda

Prisutnost malih pora u elektrodi rezultira većom specifičnom površinom elektrode, ali smanjenom mobilnosti iona kroz elektrodu. Najpovoljniji slučaj bi bio kada bi elektroda imala veliku specifičnu površinu i veliku mobilnost iona. Također bitna je i veličina iona. Veličina Na^+ je 1,16 Å, a Cl^- je 1,67 Å. Ti brojevi rastu ako su ioni u solvatomiziranom stanju, Na^+ je tada 3,58 Å, a Cl^- je 3,31 Å. Većinom sve pore poroznih ugljika su veće stoga omogućuju dobre transportne puteve za ione, a uz to daju veliku specifičnu površinu.

IUPAC deklarira ove veličine pora :

- Makropore (veće od 50 nm)
- Mezopore (2nm – 50 nm)
- Mikropore (manje od 2 nm)

Mogu postojati pore koje su otvorene na jednom kraju, pore koje su međusobno povezane i zatvorene pore koje ne sudjeluju u deionizaciji otopine.(slika 9.)



Slika 9. a) Nomenklatura pore po IUPAC-u b) klasifikacija unutarnjih pora c) nomenklatura transporta iona u kapacitivnoj deionizaciji kroz pore

Pore mogu biti i drugačijeg oblika. Njihov oblik ovisi o ugljikovom materijalu, uvjetima sinteze i postupcima nakon sintetiziranja. One mogu biti sferične, cilindrične i u obliku proreza. Većina ugljikovih materijala ima cilindrične pore, a aktivirani ugljici imaju pore u obliku proreza.

Kod nomenklature pora za transport iona drugačija je definicija mikro- i makropora. Mikropore su bile koje pore koje se nalaze u unutrašnjosti porozne čestice od kojih se sastoji elektroda, a makropore su prostor između poroznih čestica elektrode.[1]

2.2.2. Ugljikovi materijali

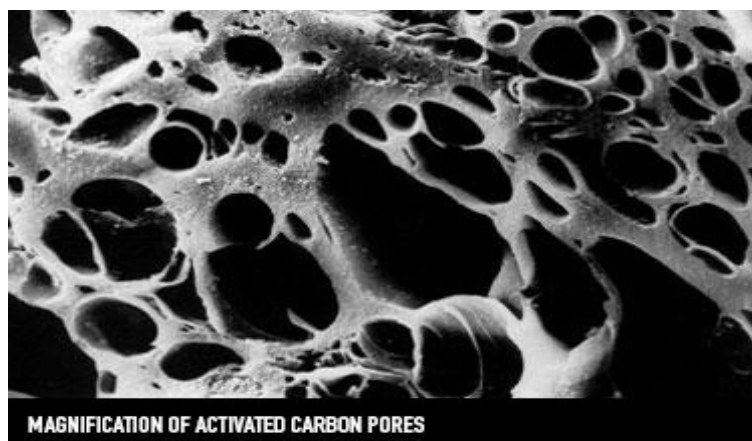
2.2.2.1. Aktivni ugljik i aktivna ugljikova tkanina

Među poroznim ugljikovim elektroda, aktivni ugljik je najpoznatija jer se komercijalno najviše koristi i većinom je najefikasniji materijala za više različitih primjena. Aktivni ugljik je najčešći materijal koji se koristi u procesima obrade voda, koristi se još od 1960/1970-tih godina. Aktivni ugljik se dobiva termičkom obradom materijala kao što su to ljuske kokosa, drvo, ugljen, škrob ili sintetskih izvora kao smola i drugi organski prekursori. Ovaj materijal zbog svoje velike specifične površine i niske cijene koristi se u široke komercijalne svrhe. [1]



Slika 10. Dobivanje aktivnog ugljika iz kosove ljuske.

On može biti sintetiziran u oblike posebnih kuglica, vlakna ili monolita, ali ipak većina je napravljena u obliku praha koji se sastoji od mikrometarskih čestica. Raznolikost prekursora materijala i uvjeta sinteze dovodi do izvrsne strukture pora i velike površine dobivenog aktivnog ugljika. Za kapacitet deionizacije aktivnog ugljika bitno je postići odgovarajuću strukturu pora. Povećanjem volumena i specifične površine pora dobiva se veća adsorpcija soli. Također, ovisno o funkcionalnim grupama koje se nalaze na površini elektrode može ovisi učinkovitost uklanjanja soli iz otopine. [1]

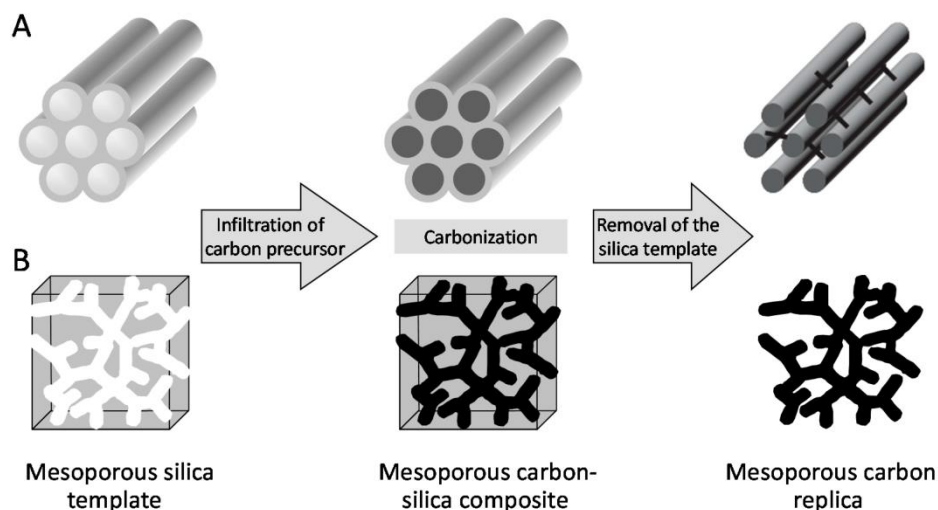


Slika 11. Uvećana slika pora aktivnog ugljika.

Specifična površina aktivnog ugljika je između 1000-3500 m²/g. Ako pomiješamo aktivni ugljik s KOH dobijemo specifičnu površinu oko 889 m²/g i veličinu pora od 4,2 nm, a s TiO₂ specifična površina je 851 m²/g, a veličina pora je 4,1 nm. Iako je specifična površina manja kod aktivnog ugljika pomiješanog s KOH ili TiO₂ dobivamo bolje uklanjanje soli kapacitivnom deionizacijom nego kada se koristi čisti aktivni ugljik.

2.2.2.2. Mezoporni ugljik

U mezopornim ugljicima pore su heksagonskog ili kubičnog oblika koji poboljšavaju prijenos iona između pora u procesima deionizacije. One mogu biti dobivene korištenjem tvrdih ili mekih predložaka. Kao tvrdi predložak koriste se zeoliti ili mezoporni silicijum-dioksid koji se pomiješaju s ugljikovim prekursorom koji je onda karboniziran. U završnom koraku tvrdi uzorak je kemijski uklonjen i ostaje nam mezoporni ugljik. Kada se koristi mekani predložak, što je relativno nova metoda, koristi se blok kopolimer koji se uklanja termičkim postupkom pri čemu ostaje samo čvrsta faza ugljika čije pore imaju oblik predloška.



Slika 12. Prikaz procesa dobivanja mezopornih ugljika.

Ovisno o sintezi i aktivaciji, mezoporni ugljici imaju veliku specifičnu površinu negdje između 750-1500 m²/g.

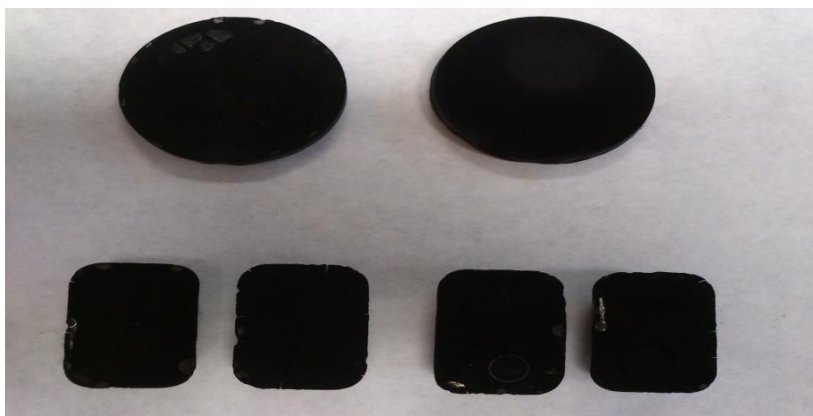
Mezoporni ugljici su sintetizirani iz raznih sol-gelova ima specifičnu površinu između 950-1594 m²/g i srednju veličinu pora između 3,3-4,0 nm.

U usporedbi s aktivnim ugljikom, mezoporni ugljik ima bolje uklanjanje iona kapacitivnom deionizacijom. Pretpostavlja se da neorganizirani raspored malih pora u aktivnom ugljiku loše utječe na brzo kretanje iona do nekog postotka gdje specifična površina potpuno ne utječe na dinamičan proces elektrosorpcije. Kod mezopornih ugljika cijela specifična površina sudjeluje u procesu elektrosorpcije zbog svojih transportno optimiziranih pora i zbog toga bolje utječe na proces kapacitivne deionizacije.

2.2.2.3. Ugljikovi aerogelovi

Još jedna od grupa ugljikovih materijala su ugljikovi aerogelovi koji imaju srednju specifičnu površinu, oko 400-1100 m²/g, ali imaju veliku električnu vodljivosti, 25-100 S/cm, i nisku gustoću, manju od 0,1 g/mL.

Ugljikovi aerogelovi su sintetizirani u obliku praha, malih perla, tankih filmova i monolita i oni su kompresirani u skupinu gustih nanočestica. Njihova niska gustoća nije povezana s gustoćom ugljikovih čestica nego s njihovim prostornom rasprostranjenosti.



Slika 13. Ugljikov aerogel.

Većina njegove specifične površine povezana je s mezoporama, ali ovisno o putu sintetiziranja mogu se naći i mikropore. Njihova specifična površina može biti $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ili manje, ali češće je više od $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Promjer čestica je od 3 do 30 nm.

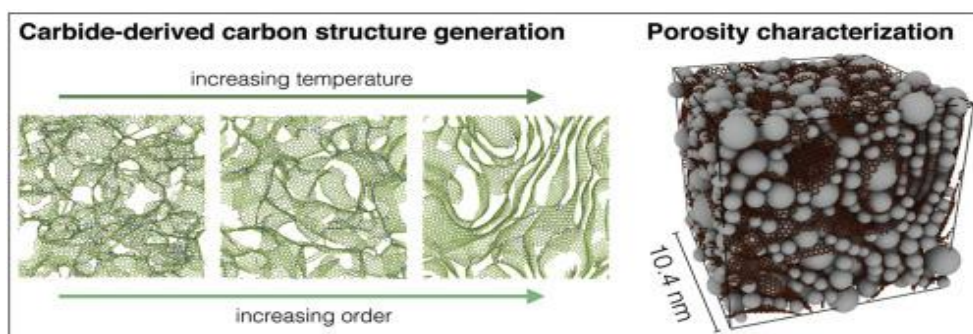
U usporedbi s ugljikovim aerogelovima u kapacitivnoj deionizaciji ugljikovi kserogelovi pokazuju veću poroznost što se može iskoristiti da se dobiju manje pore uz nižu cijenu.

Zaključak kod aerogelova i kserogelova je da su njihove mezopore savršene veličine koja je optimalna za pospremanje iona jer se njihovi elektrokemijski dvosloji ne preklapaju i veličina mezopora omogućuje dobar transport iona.

2.2.2.4.. Karbidni ugljici

Karbidni ugljici mogu biti sintetizirani tako da sadrže samo ekstremno uske mikropore bez mezopora, ali pore im nisu posložene kao kod mezopornih ugljika. Oni su proizvedeni iz jetkanih ugljika u suhom kloru pri visokim temperaturama ($200\text{-}1200^\circ\text{C}$). Mogu biti dobiveni iz monolita, vlakna ili tankih filmova.

Specifična površina je oko $1200\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$, ali aktivacijom može biti čak i $3200 \text{ m}^2/\text{g}$.



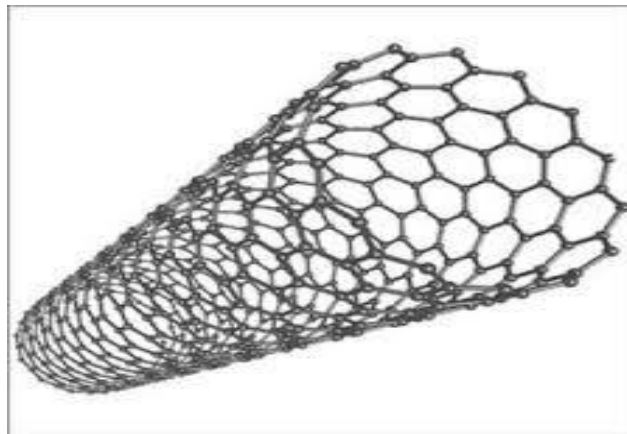
Slika 14. Prikaz strukture karbidnih ugljika ovisno o porastu temperature.

Kapacitet koji se postiže u procesu kapacitivne deionizacije s elektrodama od titanovog karbida, koji ima veličine pora od 1 nm, pokazao je da su mikropore pogodne za ovaj proces iako se u prijašnjim saznanjima pokazalo da su mezopore pogodnije.

2.2.2.5. Ugljikove nanočestice i grafen

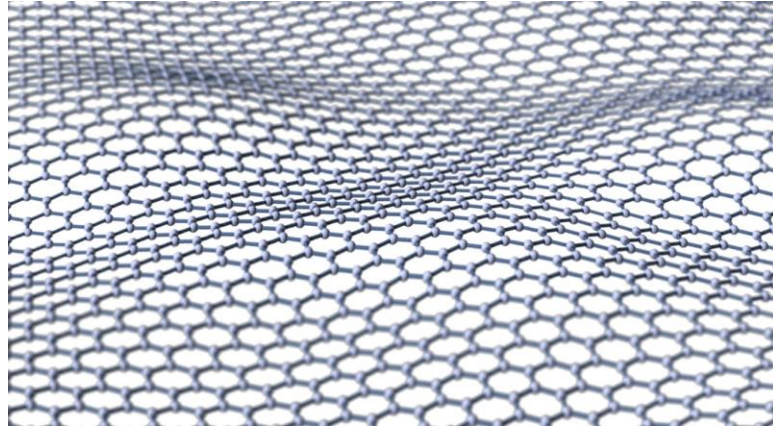
Pokazalo se da grafen i ugljikove nanočestice kada se koriste u svrhe kapacitivne deionizacije imaju cijelu (grafen) ili skoro cijelu (nanočestice) površinu dostupnu ionima. Ovi materijali su trodimenzionalne elektrode s visokom poroznosti. Nedostatak ovih materijala može biti prisutnosti zaostalog metalnog katalizatora koji može smanjiti elektrokemijsku stabilnost elektroda koje postaju osjetljive na sporedne reakcije.

Najčešće ugljikove nanočestice se nalaze u više slojeva. Kod ugljikovih nanočestica specifična površina je između 50-129 m²/g. U odnosu na druge porozne ugljikove materijala njihova specifična površina je dosta niska i rezultati kapacitivne deionizacije su lošiji nego u slučaju aktivnog ugljika. Jednoslojne nanočestice pokazale su bolju specifičnu površinu od 455 m²/g i veličinu pora od 4,8 nm, dok su dvoslojne nanočestice pokaze površinu od 415 m²/g i veličinu pora od 5,1 nm i obje vrste nanočestica pokazuju bolja kapacitivna svojstva od aktivnog ugljika, ali su i dalje lošija od mezopornih čestica.



Slika 15. Ugljikove nanočestice.

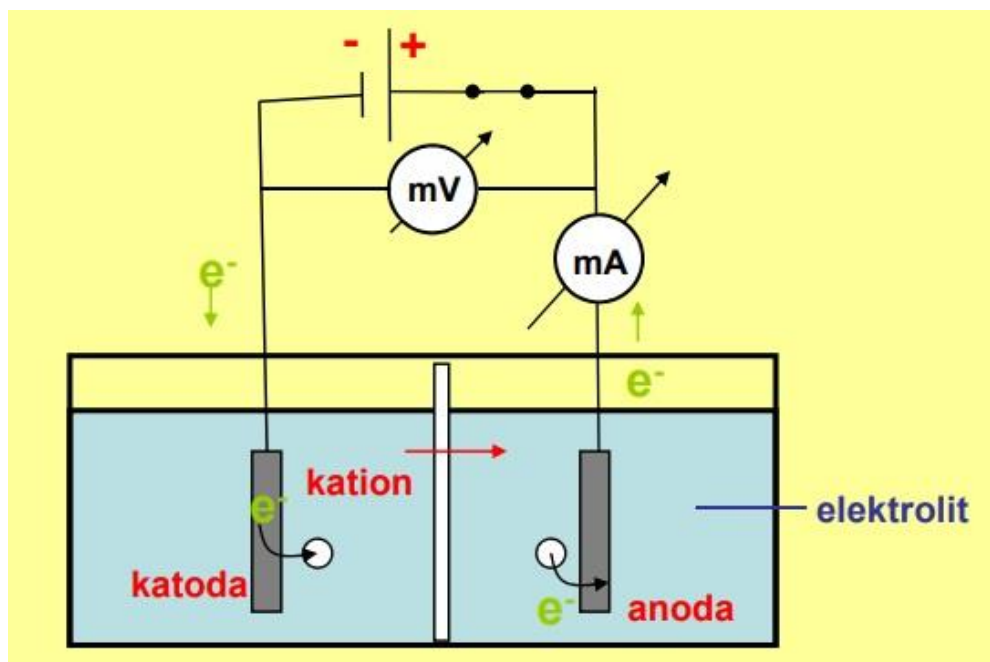
Grafenove elektrode imaju specifičnu površinu od 222 m²/g koja se smanji za oko 50 m²/g nakon što se grafen tretira sa sumpornom ili dušičnom kiselinom. Grafenove elektrode u kombinaciji s mezopornim ugljicima imaju visoki kapacitet uklanjanja soli i brzi imobilizaciju iona.[1]



Slika 16. Struktura grafena.

2.3. Reaktor

Prilikom odabira reaktora trebamo paziti na separator, elektrodni materijal, raspored elektroda, razmak između elektroda, način povezivanja elektroda, raspodjelu struje i potencijala, vrstu reaktora i procesu prijenosa mase.



Slika 17. Elektrokemijski reaktor.

Glavni dijelovi elektrokemijskog reaktora su elektrode, elektrolit, separator i reakcijska posuda.

Na slici 17. vidimo elektrokemijski reaktor kojemu su dvije elektrode uronjene u otopinu elektrolita i koje su spojene na vanjski izvor struje. Kroz vanjski izvor struje se namješta

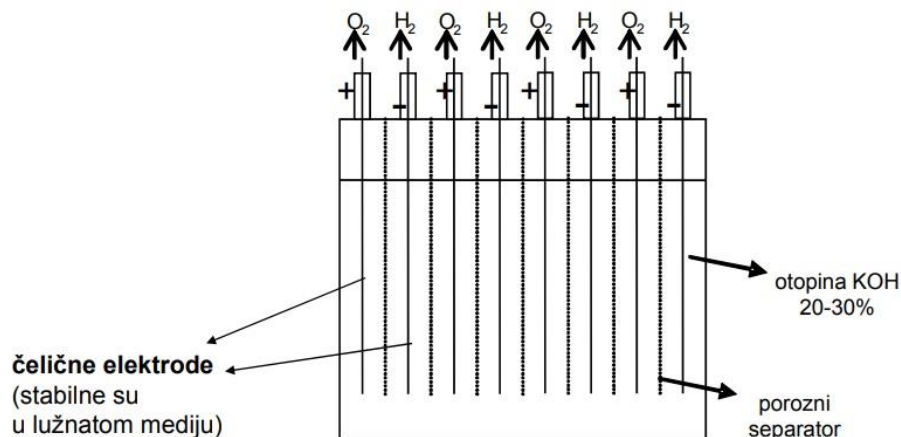
napon koji omogućuje nabijanje elektrokemijskog dvosloja ili odvijanje elektrokemijskih reakcija.

Osnovni dijelovi reaktora :

- Elektrode – elektroda na kojoj se odvija oksidacija se naziva anoda, a na kojoj se odvija redukcija se naziva katoda. Oni su vodiči električne struje i one moraju imati što veću električnu vodljivost.
- Elektrolit – on vodi struju između elektroda i sadrži ione. Ioni moraju biti slobodni da bi se mogli kretati pod utjecajem električnog polja. Elektrolit treba imati dobru vodljivost tako da bi utrošak električne energije bio manji. Kao elektrolit najčešće se koriste otopina soli, kiseline ili lužine.
- Separator – on služi u reaktoru da ne bi došlo do miješanja produkata za vrijeme odvijanja procesa. Dobiveni produkti mogu reagirati i tako dovesti do negativnog učinka. Separator dijeli elektrolit na katolit i anolit, katolit je dio elektrolita u kojem se nalazi katoda, a anolit je dio elektrolita u kojem se nalazi anoda.
- Reaktorska posuda – je posuda u kojoj se nalaze osnovni dijelovi reaktora. Zbog toga mora imati mehaničku čvrstoću, stabilnost i elektrokemijsku i kemijsku inertnost.

2.3.1 Vrste elektrokemijskih reaktora

1) Šaržni reaktor



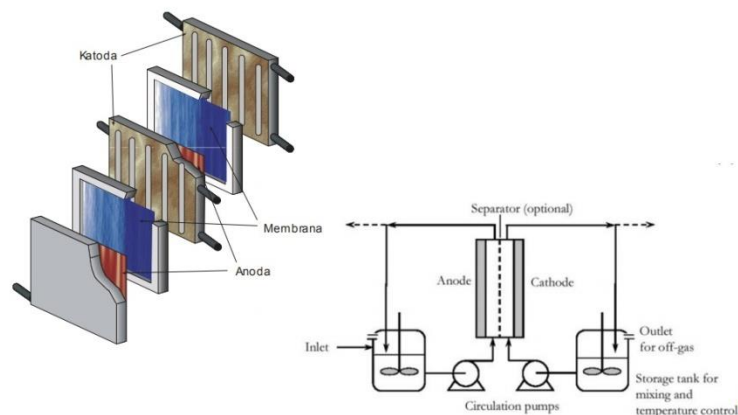
Slika 18. Prikaz šaržnog reaktora za elektrolizu vode.

U ovoj vrsti reaktora elektrolit, elektrode i elektroaktivna tvar se nalaze u reaktoru tijekom reakcije. Reakcija se izvodi dok nije sva elektroaktivna tvar izreagirala i onda se prekida s

radom reaktora, prazni se stara otopina i puni se s novom, kada je napunjen s novom otopinom opet može krenuti s radom. Primjeri ovog reaktora su reaktor za elektrolizu vode (slika 18) i baterija.

Prednost ovih reaktora je jednostavna izvedba te mogućnosti korištenja velikog broja materijala, a nedostatak je malo prostorno vremensko iskorištenje u odnosu na reaktor s poroznim elektrodama.

2) Protočni reaktor s paralelnim elektrodama



Slika 19. Prikaz protočnog reaktora s paralelnim elektrodama.

U ovoj vrsti reaktora elektrode mogu biti složene vertikalno ili horizontalno. Ima jednostavnu konstrukciju, spajaju se okviri s elektrodama i broj elektroda može varirati. Raspodjela potencijala kod ovog reaktora je jednolika, ima mogućnosti poboljšanja prijenosa mase pomoću promotora turbulencije ili mijenjanjem brzine protoka. Mogu se koristiti različite vrste elektroda, a udaljenost među njima je od 0,5-5 cm. Kad se reaktor želi iz laboratorijskih uvjeta prebaciti u industrijsko mjerilo postupak je jednostavan, a provodi se tako da povećamo površinu elektroda ili povećamo broj reaktora unutar jedinice.

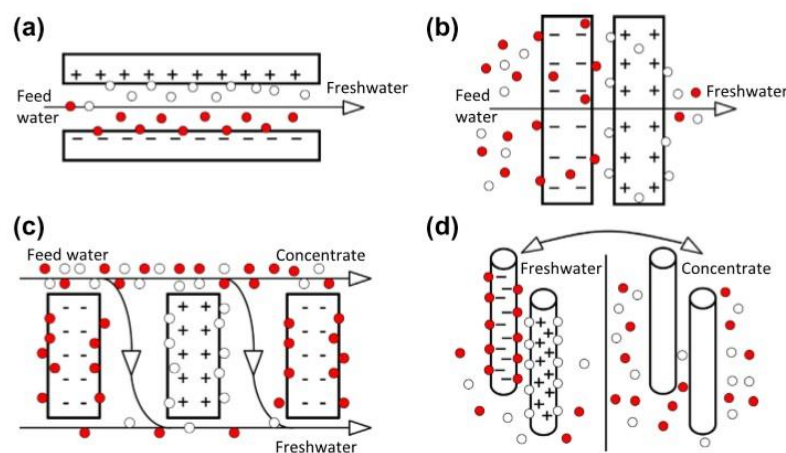
3) Reaktor s poroznim elektrodama

U ovom reaktoru postiže se puno veća elektroaktivna površina, veliki koeficijent prijenosa mase i prostorno vremensko iskorištenje. Ova vrsta reaktora je kompaktna, ima veliku konverziju i može održavati normalnu proizvodnju uz prihvatljive struje kod otopina s niskom koncentracijom reaktanta. [5]

2.3.2. Vrste elektrokemijskih ćelija kod kapacitivne deionizacije

Jedan od reaktora koji se najviše koristi u kapacitivnoj deionizaciji je par poroznih ugljikovih elektroda koje su odvojene prostorom kroz koji teče tekućina koja se tretira. Takav tip reaktora naziva se "flow-by" reaktor ili reaktor sa strujanjem uz elektrodu. Ova vrsta reaktora koristila se u istraživanjima novih materijala za kapacitivnu deionizaciju, demonstraciju uklanjanja soli iz otpadnih voda i za istraživanja vezana uz temeljna znanja o adsorpciji soli na poroznim elektrodama.[6]

Razvijena je i vrsta ćelije gdje protok vode ide kroz porozne elektrode na koje je uključeno paralelno električno polje. Ta vrsta reaktora se naziva "flow-through" reaktor ili reaktor sa strujanjem kroz elektrodu. Ova vrsta elektroda se koristila u troelektrodnoj ćeliji za otkrivanje fundamentalnih parametara, kao npr. efikasnost naboja. Ova vrsta ćelije dozvoljavala je brže punjenje ćelije od protoka između elektroda. U ovoj vrsti ćelije ne treba separator i može se koristiti puno više elektroda koja se nalaze bliže jedna drugoj što smanjuje otpor ćelije i ubrzava deionizaciju tako da smanji difuzijsko vremensko ograničenje između elektroda. Ove elektrode trebaju mikropore za visoku adsorpciju soli. [5]

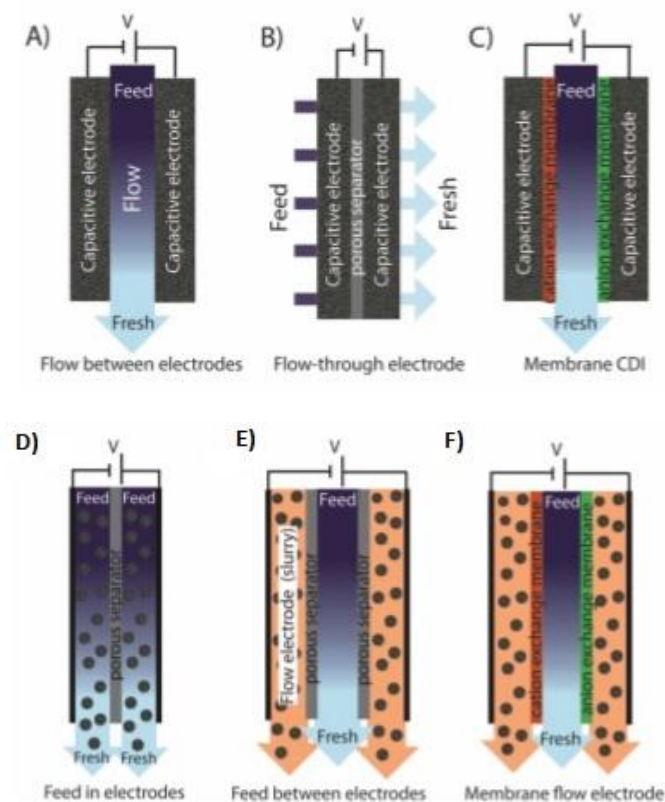


Slika 20. a) Protok između elektroda b) protok kroz elektrode c) elektrostatičko pumpanje iona d) deionizacija žicama

Elektrostatsko pumpanje iona je vrsta ćelije gdje na jednom kraju ćelije uvodi otopina visoke koncentracije iona, a na drugom kraju otopina niske koncentracije iona izlazi. U ovom tipu ćelije postoje dva toka, jedan sadrži tretiranu otopinu, a drugi koncentriranu otopinu u koju se desorbiraju ioni. U ovoj vrsti ćelije neko vrijeme je primijenjen napon i pri tome se propušta tretirana otopina, a onda je neko vrijeme isključen napon pri čemu se propušta otopina u koju se desorbiraju ioni odnosno koncentrirana otopina. [1]

Deionizacija žicama koristi reaktor kojem su odvojeni protoci čiste vode i koncentrirane otopine. Elektrode su izrađene od niza žica odnosno grafitnih štapića ili grafitnih štapića prevučениh aktivnim ugljikom. Elektrode koje se nalaze u tretiranoj otopinu su spojene na napon. Nakon što su elektrode zasićene s ionima one se podižu i prenose u drugu posudu s otopinom, te se izbijaju dok potencijal ne padne na nulu i pri čemu se uklone ioni generirani u elektrodi. [1]

Uz ove osnovne ćelije za kapacitivnu deionizaciju, razvijene su membranske ćelije. U ovoj konfiguraciji ćelije koristi se ionska membrana na međufazi elektroda/elektrolit, postoji kation izmjenjivačka membrana koja se nalazi uz katodu i anion izmjenjivačka membrana koja se nalazi uz anodu. Dodatak membrane poboljšava djelotvornost skladištenja naboja jer membrana blokira ione istog naboja kao i elektroda što sprječava neželjene struje, djelotvornost i količinu iona uskladištenih u makroporama elektroda. Također membrane mogu biti selektivne na posebne vrste iona istog naboja što dovodi do boljeg stupnja prilagodljivosti u sustavu. [5]



Slika 21. Prikaz ćelija koje se koriste u kapacitivnoj deionizaciji: a), b) i c) su statične elektrode, d), e) i f) su elektrode s protokom kroz njih.

Jedna od najnovijih vrsta ćelija su ćelije koje koriste ugljikove elektrode s protokom kroz njih. Takva vrsta protočne kapacitivne deionizacije koristi sustav koji se razvio kod elektrokemijske pohrane energije kao što su to elektrokemijski protočni super kondenzatori i polutvrde litij ionske baterije. Protočna kapacitivna deionizacija omogućava protok tretirane otopine kroz ćeliju gdje se kontinuirano odvija deionizacija i odvojeni protok ugljikove paste koja služi kao elektroda. U klasičnim ćelijama za kapacitivnu deionizaciju, koje koriste statične elektrode, deionizacija se provodi određeno vrijeme dok se elektrokemijski dvosloj nabija. Kako bi se elektrode regenerirale provodi se izbijanje dvosloja pri čemu prestaje proces deionizacije. Ovi procesi zahtijevaju kompliciranu kontrolu protoka za vrijeme deionizacije otopine i za vrijeme izbijanja elektroda, koje se odvija u istom prostoru između elektroda. Prednost protočne kapacitivne deionizacije je ta što se kontinuirano dovode nenabijene ugljikove čestice u nabijenu ćeliju. Protoci paste i tretirane otopine mogu varirati pa je tako uz protok paste 50 ml/s i protok tretirane otopine 3 ml/s uklonjena sol iz otopine visokog saliniteta. Iz navedenih razloga protočna deionizacija omogućava veći stupanj uklanjanja iona i deionizaciju otopine s puno većom koncentracijom soli. [5]

Ni jedna od navedenih ćelija nije idealna, svaka od njih ima svoje prednosti i mane. Starije vrste ćelija pokazuju prednost ispred modernijih zbog svoje jednostavnosti što dovodi do niže cijene i manjeg pada potencijala. Elektrode s protokom su novije i imaju puno potencijala, ali kod njih se neophodno optimizirati dizajn ćelije brzinu procesa, trošak energije za obnovu ugljikovih elektroda. [5]

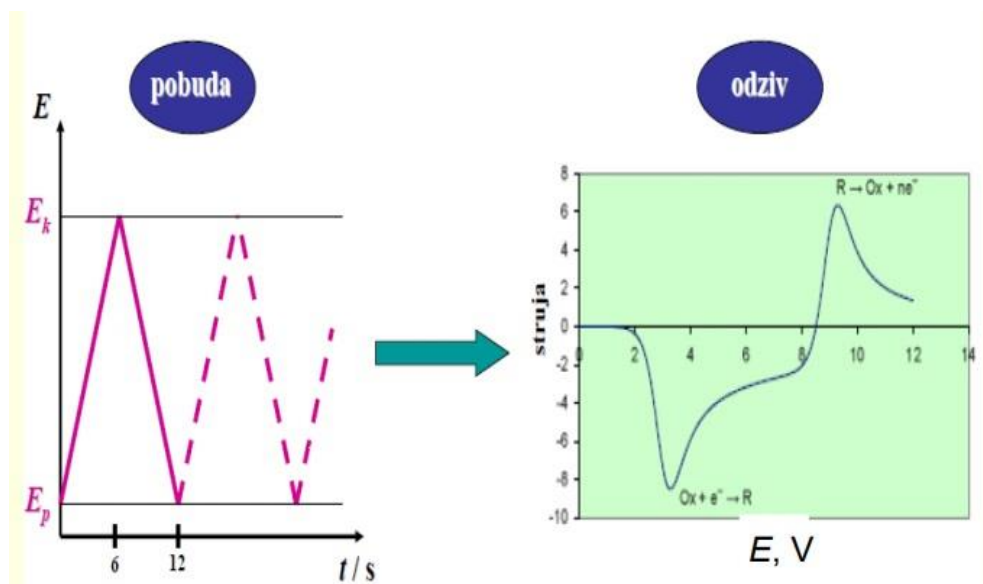
Za konfiguraciju statičnih elektroda postoje vrsta ćelija s protokom kroz elektrodu i protokom između elektroda. Protokom kroz elektrodu omogućuje više kompaktne sustave i potencijalno bržu deionizaciju s nižim otporom ćelije, ali su veći troškovi u odnosu na reaktor s protokom između elektroda zbog potrebe za povećanim pritiskom. Ćelije s protokom između elektroda su više istraživane u odnosu na ćelije s protokom kroz elektrode pa je potrebno provesti dodatna istraživanja kako bi se ove dvije konfiguracije mogle usporediti. [5]

2.4. Ciklička voltametrija

Voltametrija je skupina analitičkih metoda koje prate promjenu jakosti struje ovisno o promjeni potencijala. Pri tim uvjetima polarizira se radna elektroda. Ovdje se mjeri promjena struje u uvjetima potpune koncentracijske polarizacije i u voltametriji reagira mali dio analita. Voltametrija je razvija iz polarografije koja koristi kao radnu elektrodu kapajuću živinu elektrodu.

Voltametrijom se proučavaju procesi redukcije i oksidacije, adsorpcije i mehanizmi prijenosa elektrona. Moguće je koristiti za detekciju tvari u sklopu analitičkih metoda.

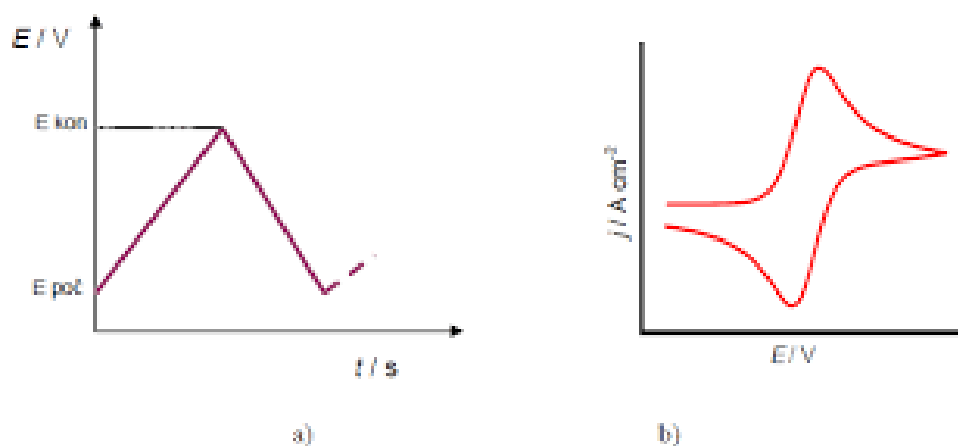
Kao signal pobude u voltametriji se koristi promjenjivi potencijal koji se dovodi na radnu elektrodu i taj pobudni signal stvara strujni odziv. Taj odziv sustava se čita na voltamogramima.



Slika 22. Prikaz signala pobude i signala odziva u voltametriji.

Ciklička voltametrija koristi troelektrodni sustav, koji se sastoji od radne, protu i referentne elektrode, koje su uronjene u ispitivanu otopinu analita. Radna elektroda je elektroda na kojoj ne narinuti željeni stalni potencijal ili promjena potencijala. Referenta elektroda je elektroda stalnog potencijala preko koje pratimo potencijal radne elektrode. Protuelektroda je elektroda koja nam omogućuje tok struje od radne elektrode do nje i obično je izrađena od platine.[7]

Ciklička voltametrija je metoda kod koje se potencijal konstantno mijenja između dvije vrijednosti potencijala dok se prati promjena struje. Dobiveni voltamogram se naziva ciklički voltamogram u slučaju kad se potencijal mijenja od početnog do konačnog i natrag. On je karakteriziran s par različitih vrhova koji prikazuju različite elektrokemijske procese koji se događaju pri različitim potencijalima. Bitni parametri cikličkog voltamograma su potencijal, visina vrha i širina vrha. Informacije o vrhu ukazuju na prirodu procesa. Ovisno o parametrima, kao što su brzina promjene potencijala, koncentracija, pH i temperatura, dobivamo detaljne podatke za karakterizaciju elektrokemijske reakcije. [8]

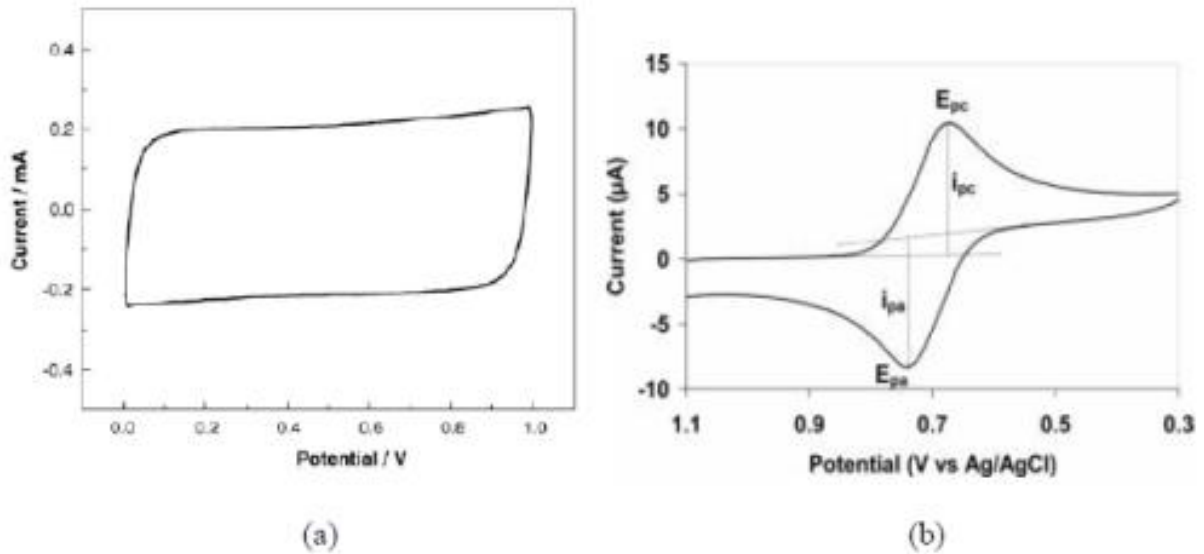


Slika 23. Prikaz a) signala pobude i b) signala odziva u cikličkoj voltametriji.

Prema brzini prijenosa naboja možemo procese koji se događaju na elektrodi svrstati u tri skupine :

- ❖ Reverzibilni proces – prijenos naboja je brži od difuzije i na površini elektrode se uspostavlja ravnoteža po Nernstovoj jednadžbi, a struja ovisi o dolasku reaktanata do površine elektrode
- ❖ Ireverzibilan proces – prijenos naboja je sporiji od procesa difuzije pa struja slijedi Butler-Volmerovu jednadžbu
- ❖ Kvazireverzibilan proces – kod malih brzina promjene potencijala proces se ponaša reverzibilno, a porastom brzine pokazuje odstupanje od reverzibilnog ponašanja [9]

Struja koja nastaje izmjenom naboja na granici faza elektroda/elektrolit naziva se Faradayska struja. Ta struja se prikazuje u cikličkim voltamogramima kao ovisnost struje o potencijalu (slika 23 b)). Postoje slučajevi kada na površini elektrode ne dolazi do elektrokemijske reakcije nego imamo samo nabijanje dvosloja. Voltamogrami dobiveni pri tim uvjetima nemaju karakteristične vrhove, kao što imaju sustavi u kojima se odvijaju Faradejske reakcije.



Slika 24. a) Voltamogram nabijanja elektrokemijskog dvosloja b) Voltamogram s Faradayskim reakcijama.

2.5. Potrošnja energije

Utrošak električne energije je proporcionalno naponu u reaktoru i sustav je potrebno voditi u uvjetima što manjeg napona. Ravnotežni napon dobije se iz razlike ravnotežnih potencijala katode i anode, a povezan je slobodnom energijom. (2.1.)

$$\Delta G = -nFU_r = -nF(E_k - E_a) \quad (2.1.)$$

ΔG je negativno, a razlika potencijala, U_r , je pozitivna kod spontanijih reakcija, a kod nespontanijih reakcija je obrnuta situacija. Termodinamika sustava nam govori je li reakcija spontana ili ne, pa će o tome ovisiti hoćemo li članak uključiti na vanjski izvor struje kako bi se odvijala željena reakcija. Međutim termodinamika ne ukazuje na brzinu reakcije odnosno nije moguće procijeniti koja vrijednost struje teče kroz sustav.

Brzina elektrokemijske reakcije ovisi o kinetici sustava. Za reakcije se smatra da su brze ako se u blizini ravnotežnog potencijala mogu postići visoke gustoće struje. Kod sporijih reakcija potreban je određeni prenapon da bi se reakcija odvijala uz razumne vrijednosti struje. Prenapon je :

$$\eta = E_i - E_r \quad (2.2)$$

Prenapon se može javiti zbog prijenosa mase ili prijenosa naboja na fazi elektroda/elektrolit. Postoji difuzijski prenapon (prijenos mase) i aktivacijski prenapon (prijenos naboja).

Kod procesa elektrolize napon će biti jednak razlici ravnotežnih potencijala koji je uvećan za iznose prenapona i padove napona uslijed otpora u sustavu. Otpor se može javiti u elektrolitu, separatoru, na kontaktima dovoda struje, kroz vodič i otpora materijala.

Bilanca napona kroz reaktor za elektrolizu je :

$$|U_{er}| = |(E_{r,k} - E_{r,a})| + \eta_a + |\eta_k| + IR_{anolit} + IR_{katoit} + IR_{membrana} + IR_{elektrode} \quad (2.3.)$$

Potrošnju električne energije smo računali prema : [10]

$$Energija = U_{er}It$$

(2.4.)

3. Eksperimentalni dio

3.1. Kemikalije

Otopina koja se koristila za vrijeme ispitivanja je razrijeđena otopina NaCl-a (Lach-Ner, Češka). Otopina je pripravljena otapanjem 0,5 g NaCl u 500,00 mL redestilirane vode.

Elektrode koje su se koristile za vrijeme ispitivanja su grafitove elektrode s i bez sloja aktivnog ugljika. Sloj aktivnog ugljika je dobiven tako da je na grafitnu elektrodu nanosena pasta koja je sadržavala 90 % aktivnog ugljika (Norit DLC Supra) i 10% polivinildenfluorida (Sigma Aldrich). Pasta je priređena miješanjem aktivnog ugljika i polivinildenfluorida uz dodatak N-metil pirolidona (Sigma Aldrich).

3.2. Priprema elektroda

Elektrode od čistog ugljika su prije upotrebe isprane u alkoholu kako bi se uklonile nečistoće te sušene na zraku.

Kako bi se dobile elektrode sa slojem aktivnog ugljika premaz aktivnog ugljika se nanosio na elektrode kistom, pazeći da je na svakom dijelu jednake debljine i da su svi dijelovi premazani. Nakon što su premazane elektrode su se sušile u sušioniku na 60°C tijekom 24 sata.

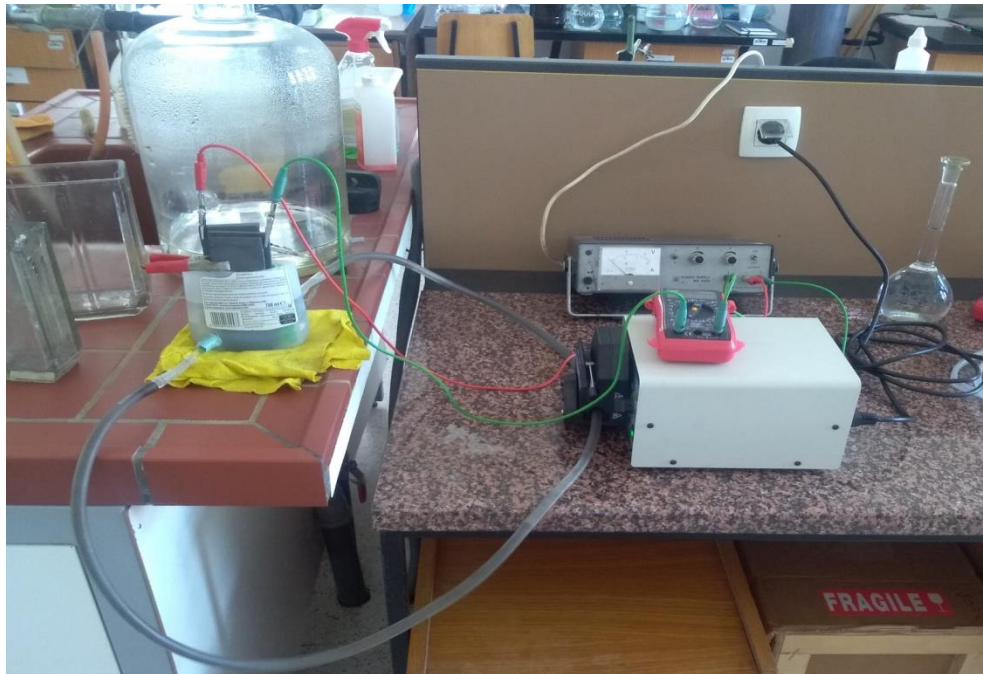


Slika 25 . Elektrode s slojem aktivnog ugljika korištene u eksperimentu. Gornji dio elektroda je čisti grafit, a donji dio je grafit premazan aktivnim ugljikom.

3.3. Izvedba reaktora i provedba procesa kapacitivne deionizacije

Osnovni dijelovi aparature :

- Ispravljač
- Ampermetar
- Pumpa : Cole Parmer Masterflex 77200-62
- Plastični reaktor
- Elektrode (6 pločastih elektroda dimenzija 4,5 cm * 6 cm i ukupne površine oko 162 cm²)
- Konduktometar : HandyLab 200



Slika 26 . Aparatura za provođenje kapacitivne deionizacije



Slika 27. Reaktor s elektrodama



Slika 28. Pumpa i amperometar



Slika 29. Konduktometar HandyLab 200

3.4. Provedba eksperimenta

Nakon sastavljanja elektrokemijskog reaktora i elektroda, cijev na ulaz u reaktor se preko pumpe s podesivom brzinom protoka (slika 23) elektrolita uranjaju se u posudu u kojoj se nalazi oko 220 ml otopine NaCl. Cijev na izlazu iz reaktora direktno se uranja u otopinu NaCl. Elektrode se spajaju na ispravljač koji je služio kao izvor istosmjernog napona, a u strujnom krugu se nalazio ampermetar. Ampermetar je služio za mjerenje struje. Napon se kontrolira preko voltmetra na ispravljaču.

Elektrode su prije mjerenja odmašćene etanolom i u ultrazvučnoj kupelji. Nakon što se uključila pumpa i uspostavio konstantan protok otopine (oko 9 ml s^{-1}) uključio se potencijostat i namjestio se napon od 1V (slika 22). Kako bi se utvrdilo da li je sol uklonjena iz otopine svakih 10 min se mjerila električna provodnost elektrolita pri čemu je korišten konduktometar (slika 24). Struja se očitavala s ampermetra također svakih 10 min.

3.5. Ispitivanje svojstva elektrode metodom cikličke voltametrije

Pomoću potenciostata i odgovarajućeg programa za cikličku voltametriju provodi se ispitivanje svojstava različitih elektroda u pripremljenoj otopini NaCl-a.

Osnovni dijelovi aparature su:

- Potenciostat : EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- program za cikličku voltametriju : EG&G Princeton Applied Research, model 270
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija

Mjerenja su provedena u troelektrodnom i dvoelektrodnom sustavu.

Troelektrodni sustav se sastojao od :

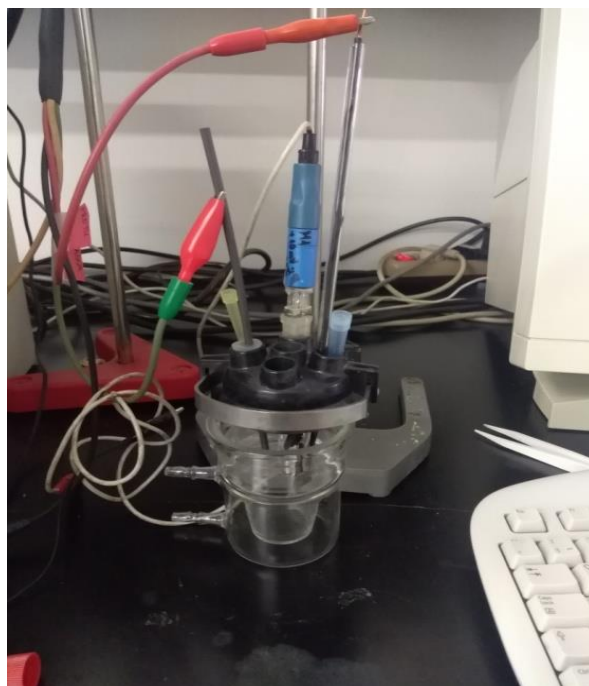
- protuelektrode (platina)
- radne elektrode (ispitivane elektrode, površina elektrode s aktivnim ugljikom je oko $0,7 \text{ cm}^2$, a površina grafitne elektrode je oko $0,5 \text{ cm}^2$)
- referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda)

Dvoelektrodni sustav se sastojao od :

- radne elektrode (ispitivana elektroda)
- protuelektrode (ispitivana elektroda)



Slika 30. Potenciostat (EG&G Princeton Applied Research, model 263A), osobno računalo i ćelija



Slika 31. Troelektrodni sustav

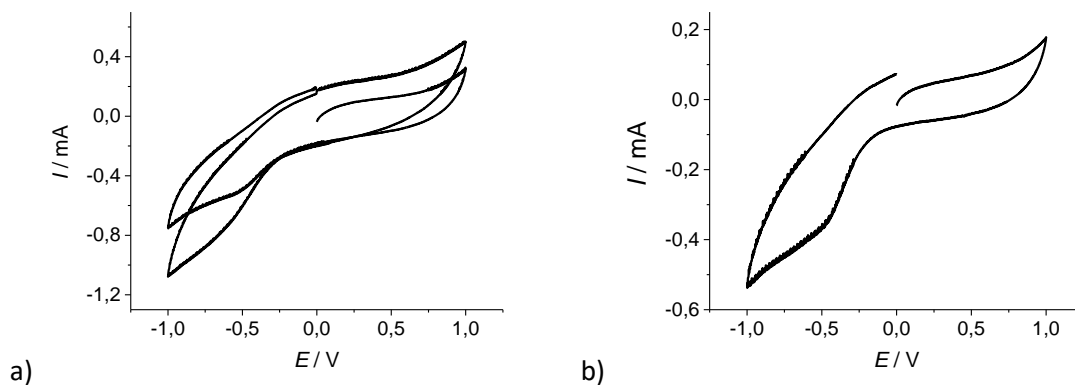
4. Rezultati

4.1. Ispitivanje svojstava elektroda metodom cikličke voltametrije

4.1.1. Grafitna elektroda

4.1.1.1 Troelektrodni sustav

Ispitivana su svojstva grafitne elektrode u troelektrodnom sustavu. Radna elektroda je bila ispitivana grafitna elektroda, protuelektroda je bila platina, a referentna elektroda je bila zasićena kalomel elektroda. Elektrode smo ispitivali u području potencijala 1 do -1 V, uz promjenu brzine potencijala od 50 mV/s tijekom 3 ciklusa (slika 32 a)). Istu tu elektrodu smo ispitivali u području potencijala 1 do -1 V, uz promjenu brzine potencijala 10 mV/s u jednom ciklusu (slika 32 b)). Kao elektrolit korištena je otopina NaCl. Iz cikličkih voltamograma se uočava da se struja kontinuirano mijenja kod potencijala negativnijih od 0 V dok su promjene manje izražene kod potencijala pozitivnijih od 0 V.

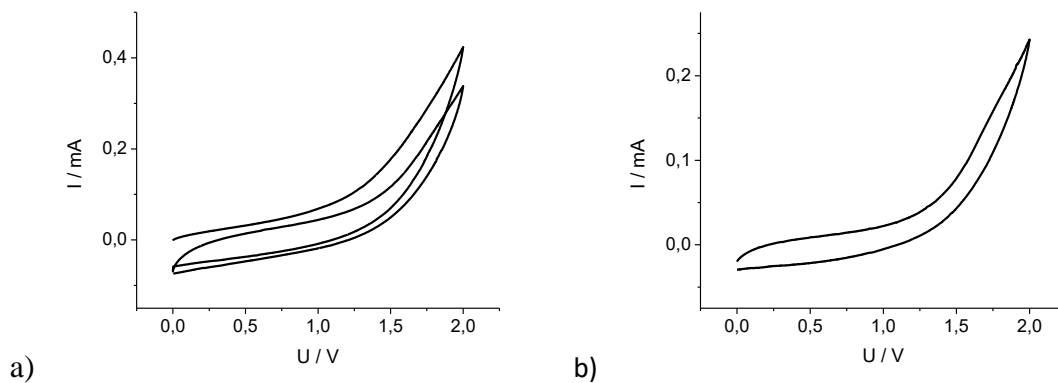


Slika 32. Ciklički voltamogrami zabilježeni za grafitnu elektrodu u troelektrodnom sustavu uz brzinu promjene potencijala a) 50 mV s^{-1} i b) 10 mV s^{-1} .

4.1.1.2 Dvoelektrodni sustav

Ispitivana su svojstva grafitne elektrode u pripremljenoj otopini NaCl u dvoelektrodnom sustavu. U ovom slučaju obje elektrode su bile grafitne elektrode. Elektrode smo ispitivali u području napona od 0 do 2 V, uz brzinu promjene potencijala 50 mV/s tijekom 3 ciklusa (slika 33 a)). Također smo ih ispitivali u području napona 0 do 2 V, uz promjenu brzine potencijala 10 mV/s u jednom ciklusu (slika 33 b)). U oba slučaja zabilježene su konstante

struje do vrijednosti napona 1,2 V, a nakon toga struja raste u polaznom i povratnom dijelu voltamograma.

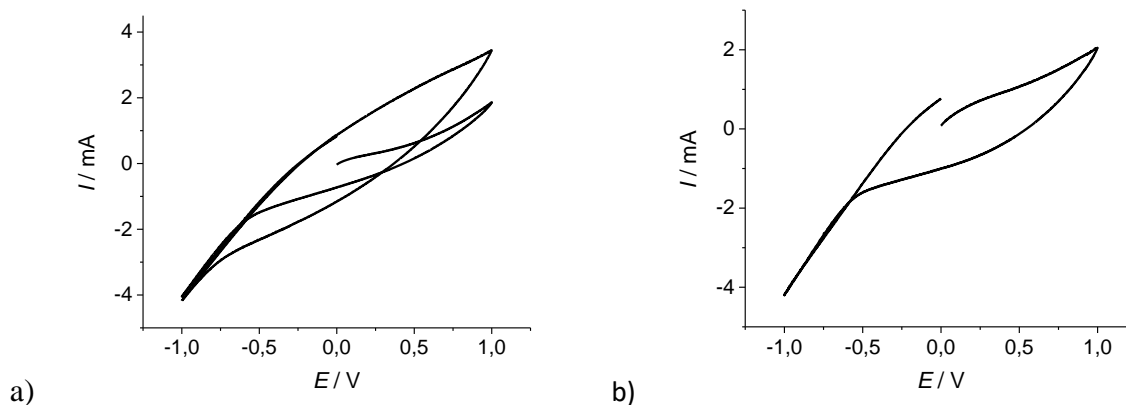


Slika 33. Ciklički voltamogrami zabilježeni za grafitne elektrode u dvoelektrodnom sustavu uz brzinu promjene potencijala a) 50 mV s^{-1} i b) 10 mV s^{-1} .

4.1.2. Grafitna elektroda s premazom aktivnog ugljika

4.1.2.1. Troelektrodni sustav.

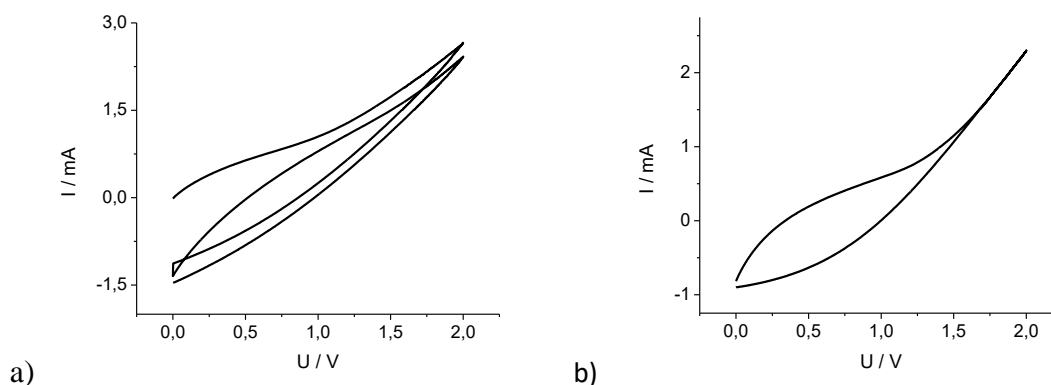
Ispitivana su svojstva grafitne elektrode s premazom aktivnog ugljika u troelektrodnom sustavu. Radna elektroda je bila grafitna elektroda sa slojem aktivnog ugljika, protuelektroda je bila platina, a referentna elektroda je bila zasićena kalomel elektroda. Ispitivanje je provedeno u području potencijala 1 do -1 V, uz promjenu brzine potencijala od 50 mV/s tijekom 3 ciklusa (slika 34 a)). Istu tu elektrodu smo ispitali u području potencijala 1 do -1 V, uz promjenu brzine potencijala 10 mV/s u jednom ciklusu (slika 34 b)). U oba slučaja vrijednost struje se kontinuirano mijenjala s promjenom potencijala.



Slika 34. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu premazanu aktivnim ugljikom u troelektrodnom sustavu uz brzinu promjene potencijala a) 50 mV s^{-1} i b) 10 mV s^{-1} .

4.1.2.2 Dvoelektrodni sustav

Svojstva grafitne elektrode premazane aktivnim ugljikom ispitana su u pripremljenoj otopini NaCl u dvoelektrodnom sustavu. Obje elektrode su bile elektrode s premazom aktivnog ugljika. Elektrode su ispitane u području potencijala od 0 do 2 V, uz brzinu promjene napona 50 mV/s tijekom 3 ciklusa (slika 35 a)). Također smo ih ispitivali u području napona 0 do 2 V, uz promjenu brzine potencijala 10 mV/s u jednom ciklusu (slika 35 b)). U oba slučaja vrijednost struje se kontinuirano mijenjala s promjenom potencijala.



Slika 35. Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu premazanu aktivnim ugljikom u dvoelektrodnom sustavu uz brzinu promjene potencijala a) 50 mV s^{-1} i b) 10 mV s^{-1} .

4.2. Uklanjanje iona metodom kapacitivne deionizacije

Nakon što je složena aparatura, namjestio se željeni protok na oko 9 ml s^{-1} i narinuta željena vrijednost napona koja je u ovom slučaju iznosila 1 V s vremenom se pratila vrijednost struje i provodnosti. Dobivene vrijednosti su prikazane u Tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti struje (I / mA) i električne provodnosti ($\kappa / \text{mS cm}^{-1}$) zabilježene tijekom provođenja procesa kapacitivne deionizacije pri čemu je korištena elektroda od grafitu prevučena aktivnim ugljikom.

t/min	I/mA	$\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$
0	23,8	1674
10	10,2	1599
20	8,9	1598
30	8,2	1615
40	7,7	1609
50	7,3	1585
60	7,0	1565
70	6,9	1582
80	6,7	1566
90	6,5	1557
100	6,3	1560
110	6,2	1565
120	6,0	1552

Provedena su mjerenja u protočnom elektrokemijskom reaktoru s grafitnim elektrodama, ali pri tim mjerenjima su dobivena struje manje od 1 mA i smanjenje provodnosti je bilo još manje nego u slučaju s elektrodama sa slojem aktivnog ugljika.

4.3. Potrošnja električne energije

Za provedeni proces moguće je izračunati količinu potrošene energije prema sljedećim relacijama :

$$W = U * I * t \quad (4.1.)$$

$$W = 1\text{V} * 6 * 10^{-3}\text{A} * 2\text{h} \quad (4.2.)$$

$$W = 12 * 10^{-3} \text{ W h} \quad (4.3.)$$

S obzirom na to da je tretirano 220 ml otopine potrošnja energije po volumenu tretirane otopine iznosi 55 W h m^{-3} .

5. Rasprava

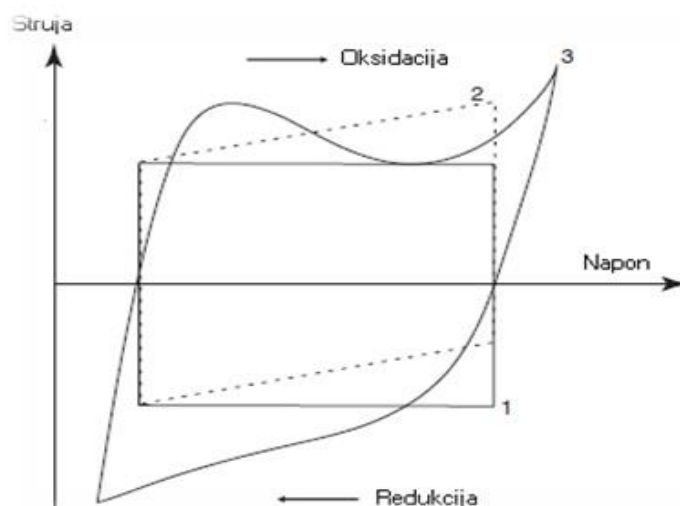
Kapacitivna deionizacija se pokazala kao energetska djelotvorna i jeftina metoda za uklanjanje soli iz otopina niskih ili umjerenih koncentracija. Visoka energetska djelotvornost ove metode je posljedica toga što se njome uklanja sol iz vode dok većina ostalih metoda izdvaja vodu iz otopine soli. Dakle ovom metodom se uklanja komponenta u otopini koja je zastupljena s manjim udjelom što doprinosi povećanju energetske djelotvornosti procesa [1].

Sama provedba procesa se odvija u dvije faze, u prvoj fazi odvija se elektrosorpcija iona na površinu elektrode dok se u drugoj fazi elektroda regenerira odnosno ioni se desorbiraju s elektrode. Stoga se energija koju ćelija daje tijekom regeneracije elektroda može se iskoristiti za napajanje druge ćelije i na taj način se omogućava regeneraciju energije što je dodatna prednost ove metode.

U ovom radu odabrane su grafitne elektrode koje se odlikuju poroznošću, velikom površinom, inertne su, lako dostupne i cijena im je niža u odnosu na ostale vrste materijala. Kako bi se dodatno povećala površina elektrode osim grafitne elektrode korištena je i grafitna elektroda s premazom aktivnog ugljika. Mehanizam uklanjanja iona metodom kapacitivne deionizacije je sličan mehanizmu skladištenja naboja u superkondenzatorima stoga se dobro poznate teorijske osnove vezana uz skladištenje naboja te praktična iskustva vezana uz izvedbu elektrokemijskog reaktora mogu iskoristiti u procesima kapacitivne deionizacije [1].

Mehanizam uklanjanja iona temelji se na principu formiranja elektrokemijskog dvosloja. Tijekom polarizacije elektroda dolazi do nabijanja dvosloja pa se očekuje da će s promjenom potencijala biti dobivena konstantna struja (slika 36, krivulja 1) [4]. Takvo ponašanje je reverzibilno kapacitivno ponašanje što znači da se u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža definirana primijenjenim potencijalom. Konstantna struja po potencijalu odgovara idealnom odzivu i u praksi struja najčešće odstupa od idealnog ponašanja (slika 36, krivulja 2 i 3) [11]. U slučaju kad u sustavu dominiraju visoki otpori koji će usporiti brzo uspostavljanje ravnoteže dolazi do kontinuiranog porasta struje kako u anodnom tako i u katodnom smjeru (slika 36, krivulja 2). U slučaju kad na elektrodi osim nabijanja dvosloja odvijaju redoks reakcije dolazi do porasta struje u određenom području potencijala odnosno formiraju se strujni vrhovi (slika 36, krivulja 3). S obzirom da je tijekom ispitivanja u ovom radu dobiven porast struje s porastom potencijala, što se vidi na slikama 32-35, može se zaključiti da je

došlo do odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja. Odstupanje se javlja zbog otpora prisutnih u sustavu koji se u našem slučaju najvjerojatnije odnose na otpor elektrodnog materijala. Također razlog porasta struje u sustavu mogu biti Faredejske reakcije koje se odvijaju na elektrodi (slika 8) [1].



Slika 36. Ciklički voltamogram : 1- idealno kapacitivno ponašanje, 2- kapacitivno ponašanje s unutarnjim otporom, 3- kapacitivno ponašanje koje uključuje redoks reakciju [11]

Ispitivanja u dvoelektrodnim i troelektrodnim sustavima ukazala su da se uz veće brzine promjenom potencijala dobivaju veće struje što je u skladu s očekivanjem. Mjerenja uz različite brzine su provedena jer se očekivalo da će se uz manju brzinu promjene potencijala dobiti veći stupanj reverzibilnosti. Međutim odziv zabilježen uz dvije ispitane brzine ne ukazuje na značajnije razlike u reverzibilnosti.

U troelektrodnom sustavu ispitivanje je provedeno u području potencijala -1 V do 1 V jer se očekuje da u navedenom području potencijala dominira proces nabijanja dvosloja. Osim ovog procesa mogu se odvijati redoks reakcije vezane uz funkcionalne skupine prisutne na ugljiku [1]. Iznad potencijala 1 V dolazi do reakcije razvijanja kisika i oksidacije ugljika što može dovesti do ireverzibilnih promjena na elektrodnom materijalu i do gubitka elektrodnog materijala. Osim toga kad se proces odvija uz manje napone manja je potrošnja električne energije.

U dvoelektrodnom sustavu ispitivanje je provedeno do napona od 2 V što otprilike odgovara potencijalu anode od 1 V i potencijalu katode od -1 V, kad se ispitivanje provodi u

troelektrodnom sustavu. Na taj način elektrode su polarizirane pri sličnim uvjetima bez obzira da li se ispitivanje provodi u dvoelektrodnom ili troelektrodnom sustavu.

Nakon što je nanesen sloj aktivnog ugljika na elektrodu u sustav je unesen dodatni otpor što je vidljivo iz usporedbe strujnih odziva zabilježenih u cikličkim voltamogramima na slici 32 i slici 34. Iz dobivenih ovisnosti se vidi da pri potencijalu od 1 V na slici 32 struja je oko 0,2 mA, a na slici 34 struja je oko 2 mA što znači da su sa slojem aktivnog ugljika dobivene oko 10 puta veće vrijednosti struje. Uz veću struju dobiveni su i veći otpor u sustavu. Veće struje su posljedica veće specifične površine aktivnog ugljika koja u nekim slučajevima može dosegnuti vrijednost veće od $1\ 000\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$. Ako se uzme u obzir da je specifični kapacitet idealno glatke elektrode $25\ \mu\text{F}\ \text{cm}^{-2}$, a površina elektrode $1000\ \text{F}\ \text{g}^{-1}$ proizlazi da je specifični kapacitet elektrode $250\ \text{F}\ \text{g}^{-1}$. Međutim površina materijala nije uvijek u potpunosti dostupna za nabijanje dvosloja. Kapacitet dvosloja će ovisiti o porama materijala, hidrofilnosti materijala, a u nekim slučajevima može doći i do interkalacije iona među grafitne listove što će također utjecati na kapacitet.. Većina specifične površine materijala nalazi se u mikroporama koje se ne mogu u potpunosti iskoristiti zato što su teže dostupne za ione. Sve pore veće od 0,4-0,5 nm trebale bi biti dostupnije za nabijanje elektrokemijskog dvosloja nakon što im se ukloni solvacijska ljuska iona, izuzetak su neke velike molekule poput $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ (5 nm) ili BF_4^- (2 nm). [11]

Jedan od parametara koji je bitan za kapacitivna svojstva je močivost elektrode. Kisela i bazična svojstva funkcionalnih grupa na materijalu ugljika mogu utjecati na njegovu sposobnost močenja. Ugljik koji ima visoki udio kisika, znači da ima veći udio hidrofilnih grupa te pokazuje bolju močivost od ostalih ugljikovih materijala zbog čega će imati bolja kapacitivna svojstva.

Svojstva ugljikovih elektroda se mogu poboljšati aktivacijom ugljika. Prilikom aktiviranja ugljikovih čestica dolazi do povećanja veličine pora, uklanjaju se površinske funkcionalne skupine i odvija se mikrografinizacija. Meki ugljici pokazuju najveće promjene u mikrostrukturi prilikom aktivacije, dok su promjene manje izražene kod tvrdih ugljika koji teže grafiniziraju. Ova metoda dozvoljava dobivanje željene veličine pora kroz cijeli materijal. Toplinski tretman je način aktivacije s kojim dobivamo povećanje gustoće materijala, ali smanjenje specifične površine, poroznosti i broj funkcionalnih grupa te je zastupljenija grafitna struktura. Tretman plazmom s kojim dobivamo manji otpor materijala povećava specifičnu površinu, poroznost, broj funkcionalnih grupa i povećava močivost

materijala. Materijali se mogu tretirati kiselinama i plinovima s kojima se dobije manja gustoća, povećanje specifične površine, poroznosti i broja funkcionalnih grupa.

Do povećanja kapaciteta elektrode može dovesti interkalacija iona među grafenske listove koji sačinjavaju grafit. Interkalacija je moguće iz pare, rastaljenih soli ili otopine. Iz sumporne kiseline koncentracije 0,1-18 mol dm⁻³ doći će do interkalacije sulfata. [11]

Na temelju rezultata dobivenih u cikličkoj voltametriji kao elektrodni materijal u izvedbi elektrokemijskog reaktora korištene su ugljikove elektrode na koje je nanesen premaz aktivnog ugljika (slika 26 i slika 27). Kod ovih elektroda značajno je povećana vrijednost gustoća struje pa je uz njihovo korištenje moguće ukloniti veću količinu iona iz otopine.

Tijekom procesa kapacitivne deionizacije (slika 26) elektrode su polarizirane 2 sata s ciljem uklanjanja iona iz otopine NaCl. Kroz 2 sata došlo je do smanjenja električne provodnosti, ali to smanjenje nije bilo značajno. Dobiveni rezultat ukazuje da se uklonio mali udio soli što se vidi iz tablice 1. Naime električna provodnost se smanjila s 1654 μS cm⁻¹ na 1552 μS cm⁻¹. Također dobivene vrijednosti struje nam ukazuju da su u reaktoru dobivene manje gustoće struje nego u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu elektrokemijske ćelije. Gustoća struje dobivena u dvoelektrodnom sustavu u elektrokemijskoj ćeliji iznosila je 0,84 mA cm⁻² dok je u reaktoru dobivena gustoća struje iznosila 0,062 mA cm⁻². Do smanjenja struje u reaktoru moglo je doći zbog otpora na kontaktima jer je svaka elektroda sačinjena od tri dijela te zbog većeg pada napona kroz materijal jer su korištene elektrode većih dimenzija. Isto tako u reaktoru dolazi do dodatnog pada napona jer je korišten separator kako ne bi došlo do kontakta između anode i katode.

U procesu kapacitivne deionizacije dobivena je potrošnja energije od 0,055 Wh dm⁻³ što je znatno manje u usporedbi s nekim drugim elektrokemijskim procesom u kojem se odvija redoks reakcija poput reaktora za elektrodepozicije bakra kod kojeg potrošnja energije iznosi od 2-6 W h dm⁻³ [12]. Ovi rezultati pokazuju visoku energetska učinkovitost procesa kapacitivne deionizacije.

6. Zaključak

- Prije izvedbe elektrokemijskog reaktora za kapacitivnu deionizaciju u otopini NaCl ispitana su dva različita elektrodna materijala, grafitne elektrode i grafitne elektrode sa slojem aktivnog ugljika, kako bi se odredilo koji od dva materijala je pogodniji za korištenje u elektrokemijskom reaktoru. Ispitivanje materijala je provedeno metodom cikličke voltametrije. Pokazano je da grafitne elektrode sa slojem aktivnog ugljika daje veće struje stoga su one izabrane prilikom izvedbe elektrokemijskog reaktora.
- Proces je proveden kod napona od 1 V uz brzinu protoka od 9 ml s⁻¹. Nakon što se proces provodio 2 sata dobiven je mali pad električne provodnosti otopine što ukazuje na to da je uklonjen mali udio iona iz otopine. Razlog tome je najvjerojatnije veliki pad napona u sustavu na kontaktima i kroz membranu te pad napona zbog slabe električne provodnosti elektroda.
- Dobivena je potrošnja energije u iznosu od 55 Wh m⁻³ što je manja vrijednost u odnosu na vrijednosti zabilježene kod nekih drugih elektrokemijskih procesa.

7. Simboli

E - potencijal [V]

I – jakost struje [A]

t - vrijeme [s]

R – otpor [Ω]

U – napon [V]

η - prenapon [V]

κ – električna provodnost [S cm⁻¹]

W – energija [W h]

8. Literatura

- [1] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, P.M. Biesheuvel, Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Progress in material science* 58 (2013), 1389-1391, 1394-1396, 1404-1407, 1427-1434
- [2] Sung-li Jeon, Jeong-gu Yeo, SeungCheol Yang, Jiyeon Choi, Dong Kook Kim, Ion storage and energy recovery of a flow-electrode capacitive deionization process, *Journal of Material Science* (2014) 6378
- [3] Min-Woong Ryoo, Jong-Ho Kim, Gon Seo, Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003), 414-415
- [4] J. Radošević, *Elektrokemija, Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu*, 2007, 45-50
- [5] M. Kraljić Roković, *Elektrokemijsko inženjerstvo, predavanje Izvedba elektrokemijskih reaktora, FKIT*, 2018
- [6] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, V. Presser, Water desalination via capacitive deionization : what is it and what can we expect from it, *Energy & Environmental Science* 8 (2015), 2297-2300
- [7] D. Ašperger, *Instrumentalna analitička kemija, predavanje 7., FKIT*, 2017
- [8] V. Climent, JM. Feliu, *Cyclic Voltammetry, Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Alicante, Spain* (2015), 1-2
- [9] Z. Mandić, *Elektrokemija, predavanje Prijelaz elektrona na granici faza čvrsto/kapljevina, FKIT*, 2017
- [10] M. Kraljić Roković, *Elektrokemijsko inženjerstvo, predavanje Uvod u elektrokemijsko inženjerstvo, FKIT*, 2018
- [11] P. Kurzweil, *Electrochemical double-layer capacitors : Carbon materials, University of Applied Sciences, Amberg, Germany* (2009), 634-636, 638

[12] V. Lukačević, Uklanjanje bakrovih iona u otpadnim vodama upotrebom elektrokemijskog protočnog reaktora, Diplomski rad, FKIT, 2017.

9. Životopis

Ime i prezime : Tihana Bošnjak

██

██

██

██

Osnovna škola : Osnovna škola Ive Andrića, Zagreb (2002-2010)

Srednja škola : Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, smjer Kemijski tehničar, Zagreb (2010-2014)

Fakultet : Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2014-danas)

Strani jezici : Engleski jezik

Računalne vještine : Microsoft Office, Origin

Radno iskustvo : odrađena stručna praksa u Pliva Hrvatska d.o.o., Kontrola kvalitete