



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE PROCESU PŘÍPRAVY GRAFITOVÉ ELEKTRODY S VRSTVOU OXIDU OLOVIČITÉHO

OPTIMIZATION OF PROCESS OF PREPARING GRAPHITE ELECTRODES WITH A LAYER OF LEAD
DIOXIDE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Stanislav Doros

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1057/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Stanislav Doros**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **RNDr. Ivana Pilátová, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Optimalizace procesu přípravy grafitové elektrody s vrstvou oxidu olovičitého

Zadání bakalářské práce:

Teoretická část – literární rešerše:

- charakteristika grafitové anody s vrstvou oxidu olovičitého,
- metody přípravy elektrody,
- vliv přídavku solí různých kovů na její vlastnosti,
- výběr metod ke sledování povrchu a funkce elektrody.

Experimentální část:

- sestavení laboratorního elektrolyzátoru s grafitovou anodou s vrstvou oxidu olovičitého,
- vliv podmínek (druh grafitu, teplota, napětí a proud, koncentrace výchozích látek, úprava elektrolytu, tloušťka vrstvy, přídavek tenzidu, vliv pH),
- sledování povrchu a životnosti elektrody.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Stanislav Doros
student(ka)

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce zahrnuje popis komplexních elektrochemických metod přípravy grafitové anody s vrstvou oxidu olovičitého. V teoretické části jsou parametry, které mohou ovlivňovat kvalitu (morfologii a složení) povlaku a oblasti využití této elektrody. V experimentální části jsou popsány postupy, pomocí kterých byla připravená sada grafitových elektrod, a ve výsledcích jsou ukázané nejlepší kombinace parametru pro přípravu elektrody, která odolává vysoké proudové hustotě. Celý proces se skládá z několika etap a to je úprava substrátu, určení proudové hustoty pro anodu a katodu, doba procesu elektrolyzy a optimální tloušťka povlaku, pH a teplota, další aditiva pro elektrolyt a rotující elektroda. Životnost elektrody byla stanovena pomocí elektrolyzy roztoku chloridu draselného při proudové hustotě 18 A/dm^2 během 5 hodin, hmotnost elektrody zůstala po vysušení stejná.

ABSTRACT

My study is focused on describing of complex electrochemical methods of preparing of graphite substrate lead dioxide anodes. The theoretical part is devoted to characterization of different parameters which influence the quality (morphology and composition) of the coating. In the experimental part are described the procedures of preparing of the graphite anodes with the lead dioxide coating. In the results are specified the best parameters for which permits the anode to resist high current densities. The whole process consists of substrate treatment, adjustment of current density, period of electroplating and the optimal thickness of plating, control of pH and temperature of solution, additives, rotation of electrode. The lifetime was tested by electrolysis of a potassium chloride water solution for 5 hours by applying 18 A/dm^2 , the mass of electrode after drying remained constant.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektroda, grafitový substrát, oxid olovičitý, GSLD.

KEYWORDS

electrode, graphite substrate, lead dioxide, GSLD.

DOROS, S. Optimalizace procesu přípravy grafitové elektrody s vrstvou oxidu olovičitého. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 36 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Charakteristika grafitové elektrody s vrstvou oxidu olovičitého	7
2.2	Metody přípravy elektrody.....	8
2.2.1	Vliv tenzidů na průběh povlakování.....	9
2.2.2	Příprava pracovního roztoku.....	9
2.2.3	Úprava substrátu	10
2.2.4	Krystalické struktury oxidu olovičitého	11
2.2.5	Hustota proudu a aplikované napětí.....	12
2.2.6	Délka procesu elektrolýzy	14
2.2.7	Vliv teploty na průběh sedimentace.....	15
2.2.8	Vliv pH na průběh povlakování.....	15
2.2.9	Vliv přídavku různých kovů na vlastnosti elektrody	18
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	19
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
4.1	Přístroje a pomůcky	20
4.2	Chemikálie	20
4.3	Sestavení laboratorního elektrolyzéro.....	21
4.4	Vliv podmínek	22
4.5	Sledování povrchu životnosti a složení elektrody.....	23
4.5.1	Sledování povrchu	23
4.5.2	Sledování životnosti elektrody.....	23
4.5.3	Stanovení složení elektrody	24
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
6	ZAVĚR	32
7	LITERATURA	34
8	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	36

1 ÚVOD

Elektrodové povlaky jsou nyní široce používány ke zlepšení výkonnosti, životnosti a snížení ceny elektrod v moderních elektrochemických technologiích. Volba anodových materiálů pro elektrochemickou syntézu je omezena, převážně se používá v dnešní době platina a jiné drahé inertní materiály.

V průmyslu pro zlepšení výkonnosti výroby se často používá vysoká proudová hustota během elektrochemické syntézy, což obvykle vede ke zničení povlaku. Platina v tomto případě se rozptyluje v roztoku ve formě jemných částic, což vede k vzniku vodní platinové disperze. Tento kov není vždy možné regenerovat, což vede k značnému zvýšení ceny produktu (vyjadřuje se jako poměr hmotnosti rozpouštěné platiny a hmotnosti syntetizovaného produktu). Pro elektrochemickou syntézu chloristanu draselného na tunu produktu se spotřebuje 60–70 g platiny.

Anody na bázi oxidu olovičitého mají vysokou chemickou odolnost a řadu důležitých vlastností, jako je nízká cena ve srovnání s elektrodami na bázi drahých kovů, dobrá elektrická vodivost, která je srovnatelná s kovy, snadnost přípravy a dobrá stabilita v žíravých prostředích. Další a velmi důležitý faktor je vysoké přepětí kyslíku této anody, které je silně posunuté do kladného potenciálu, takže je ideální pro přípravu sloučenin s vysokým oxidačním potenciálem nebo pro elektrochemickou oxidaci škodlivých organických sloučenin. Anoda na bázi oxidu olovičitého je slibnou náhradou platinové anody.

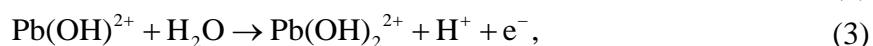
Elektrody s vrstvou oxidu olovičitého našly uplatnění v mnoha oblastech, jako je syntéza ozonu, čištění odpadních vod a další environmentální využití [1], syntéza kyslíkatých halogenidů jako například chlorečnanu a chloristanu, [2], měření pH [3].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Charakteristika grafitové elektrody s vrstvou oxidu olovičitého

Elektroda nebo poločlánek je soustava tvořená vodiči prvního a druhého druhu, mezi nimiž může probíhat elektrodový děj spojený s přenosem náboje přes fázové rozhraní. Ve vodiči prvního druhu je průchod elektrického proudu zprostředkován elektrony, vodiči druhého druhu jsou elektrolyty, ve kterých je elektrický proud zprostředkován kationty a anionty. Spojením dvou elektrod vzniká článek. Při působení elektrického proudu na článek dochází k fyzikálně-chemickému jevu na rozhraní vodičů, elektrolýze.

Povlaky na bázi oxidu olovičitého jsou běžně vyráběny pomocí elektrochemického povlakování v roztoku elektrolytu, který obsahuje olovnaté kationty.



Rovnice 1 až 4 jsou ukázané elektrochemické reakce, které představují mechanismus syntézy oxidu olovičitého na povrchu anody. Začátek procesu je elektrochemický rozklad vody na hydroxylový radikál, proton a elektron, pak následuje oxidace olovnatého kationtu hydroxylovým radikálem a následná oxidace hydroxylolovnatého kationtu vodou na dihydroxylolovnatý kation, který se rozkládá na povrchu anody na oxid olovičitý a na dva protony [4].

Z výše uvedeného mechanismu je patrné, že roztok se musí homogenizovat mícháním během elektrolýzy, aby se čerstvý roztok obsahující olovnaté kationty dostal k povrchu anody, a současně se musí opravovat pH, které má vliv na chemickou rovnováhu.

Pak morfologie, složení, chemická odolnost a přilnavost povlaku závisí na dalších parametrech, jako druh používaného substrátu (kov nebo nekovový polovodič např. grafit), na úpravě substrátu před elektrochemickým nanesením povlaku, na hustotě proudu, aplikovaném potenciálu a teplotě. V závislosti na zvolených parametrech povlak PbO_2 může mít různé struktury (ortorombická $\alpha\text{-PbO}_2$, tetragonální $\beta\text{-PbO}_2$ nebo jejich směs). Přidáním dalších kationtů kovů, které se zabudují do struktury povlaku, může mít připravená elektroda různé významně odlišné katalytické aktivity a fyzikální a chemické vlastnosti.

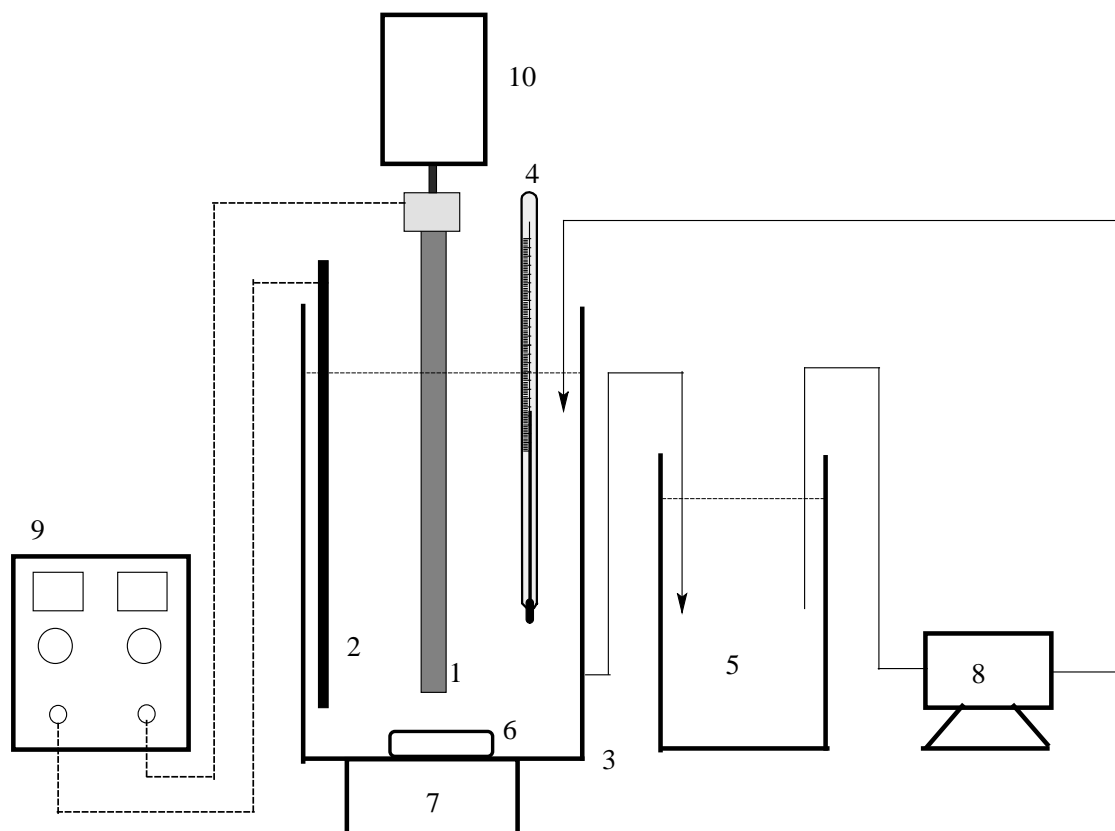
2.2 Metody přípravy elektrody

Obecně probíhá příprava elektrody v roztoku elektrolytu obsahujícím kovové kationty a další pomocné látky, např. tenzidy. Grafitová elektroda je zapojena do zdroje stejnosměrného proudu jako anoda (kladný náboj), měděný drát je zapojen jako katoda (záporný náboj).

Mezi elektrody se vkládá určitý potenciál, hodnota proudové hustoty (která plyne z celkového proudu a povlakovaného povrchu) se nastaví pomocí zdroje. Důležité doporučení pro sestavení laboratorního elektrolyzátoru je použití aparatury, která umožňuje otáčení elektrody během elektrolýzy. Schéma takového elektrolyzátoru je ukázána na Obrázku 1.

Toto uspořádání umožňuje lehčí uvolnění kyslíkových bublin z povrchu anody pomocí odstředivé síly, což způsobuje vznik kvalitnějšího a rovnoměrného povrchu. Další důvod využití takového sestavení je ten, že na povrchu elektrody bude vznikat maximální množství zárodků krystalů oxidu olovičitého, které budou mít rovnoměrný růst. Výsledkem bude rovnoměrný povrch, s minimální tloušťkou dostatečnou na pokrytí celkového povrchu grafitové elektrody [5].

Další parametry ovlivňující proces povlakování jsou popsány v následujících kapitolách.



Obrázek 1: Schéma aparatury s rotující elektrodou a dynamickým systémem filtrace elektrolytu přes směs hydroxidu olovnatého a hydroxidu měďnatého [5]

Označení schématu: 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – kádinka, 4 – teploměr, 5 – neutralizační nádoba, 6 – míchač, 7 – míchačka magnetická s ohřevem, 8 – čerpadlo, 9 – zdroj DC, 10 – elektrický DC motor

2.2.1 Vliv tenzidů na průběh povlakování

Během elektrolýzy na povrchu anody probíhají dva nejdůležitější děje, oxidace olovnatých kationtů podle rovnic 1 až 4 a oxidace vody podle rovnice 5:



Proces rozkladu vody je nežádoucí, protože na povrchu elektrody vznikají a zadržují se bubliny, které způsobují vznik nerovnoměrného povlaku. Přítomnost vhodných tenzidů snižuje objem kyslíkových bublin a snížením povrchového napětí vody umožňuje jejich jednodušší odstranění [5].

Tenzid je povrchově aktivní organická sloučenina, která je schopna se již při nízké koncentraci hromadit na dvojfázovém rozhraní, na kterém snižuje svou přítomností povrchové napětí.

Podle ionizace molekul a jejich následného chování vůči rozpouštědлу rozlišujeme tyto kategorie tenzidů:

- Tenzidy ionogenní (ionické) – mají v rámci svého chování vůči rozpouštědлу výrazněji oddělenou polární a nepolární část; jejich molekuly ve vodě disociují. Polární části molekul tenzidů, které interagují s polárním rozpouštědlem, mohou nést na disociované části svého řetězce kladný nebo záporný náboj.
- Tenzidy anionaktivní – mají jako svou účinnou složku, nesoucí polární a nepolární část řetězce, objemný anorganický anion.
- Tenzidy kationaktivní – mají jako svou účinnou složku, nesoucí polární i nepolární část řetězce, objemný anorganický kation.
- Tenzidy neionogenní (neionické) – nemají výrazně lokalizovaný náboj na hydrofilní části své molekuly, její polární část je například charakterizována větším počtem kyslíkových atomů. Tvoří povrchově aktivní roztoky, ale jejich molekuly nedisociují na kation a anion.

Během elektrolýzy při využití ionogenních tenzidů dochází k pohybu molekul. Lokálním změnám koncentrace tenzidu v roztoku se může zabránit mícháním [6].

Hlavním kritériem zvolení vhodného tenzidu je dostupnost, cena a dosažení minimální hodnoty povrchového napětí. Na anodě může dojít k oxidaci organické molekuly tenzidu, což následně způsobuje znečištění elektrolytu a přítomnost redukcujících organických látek může poškodit povlak tím, že vzniknou nevodivé olovnaté sloučeniny, proto mezi další důležité parametry patří např. chemická stabilita tenzidu.

2.2.2 Příprava pracovního roztoku

Pracovní roztok musí obsahovat vhodný tenzid, olovnaté kationty v rozpustné formě a měďnaté kationty, roztok také může obsahovat další kovy, které mohou vylepšit vlastnosti povlaku. Nejčastěji se používají soli kyseliny dusičné, protože jsou cenově dostupné, stabilní a většinou mají vysokou rozpustnost ve vodě.

Do roztoku elektrolytu se přidávají měďnaté soli, aby na povrchu katody přednostně probíhala redukce měďnatých kationtů podle rovnice 7. Tento jev probíhá kvůli tomu, že hodnota standardního elektroodového potenciálu $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$, který je roven 0,337 V je vyšší než standardní elektroodový potenciál $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0)$, který je roven $-0,126$ V [7].



Měďnatá sůl se přidává pro zabránění katodické redukci olovnatých kationtů, která probíhá podle rovnice 6, důvodem je jednodušší likvidace mědi než olova. V případě elektrolyzy roztoku obsahujícího jenom olovnaté kationty, během katodické redukce, má růst olova dendritový charakter, což nakonec vede k nerovnoměrnému rozdělení proudové hustoty. Navíc se během elektrolyzy roztok míchá, takže se dendrity olova mohou rozptýlit a znečistit roztok, případně mechanicky poškodit strukturu povlaku anody.

V průmyslové výrobě elektrod se může použít tkaná textilie z polypropylenových vláken pro izolaci katody. Takové uspořádání umožní průběžné lehké odstranění a čištění katody obsahující na povrchu elementární měď, která vzniká během elektrolyzy. Odstraněná měď se může vhodnou chemickou metodou regenerovat a následně vrátit do pracovního roztoku.

Doporučuje se dodržovat vysokou hmotnostní koncentraci dusičnanu olovnatého v rozmezí 200 až 250 g/dm³ a dusičnanu měďnatého 50 g/dm³ [8].

2.2.3 Úprava substrátu

Pro přípravu GSLD elektrody byla použita grafitová tyčinka. Fyzikální vlastnosti grafitové tyčinky jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Vlastnosti grafitových tyčinek

Vlastnosti	
Hustota [g/cm ²]	1,65
Průměr [cm]	0,8
Délka [cm]	25
Pevnost v tlaku [N/m ²]	90
Pórovitost [%]	0,15
Měrná vodivost [$\mu\Omega\cdot\text{m}$]	11

Úprava substrátu je velmi důležitá operace která musí být provedena před elektrochemickým povlakováním. Povrch elektrody se musí mechanicky a chemicky vyčistit od mastných nečistot a prachu, které způsobují horší přilnavost povlaku.

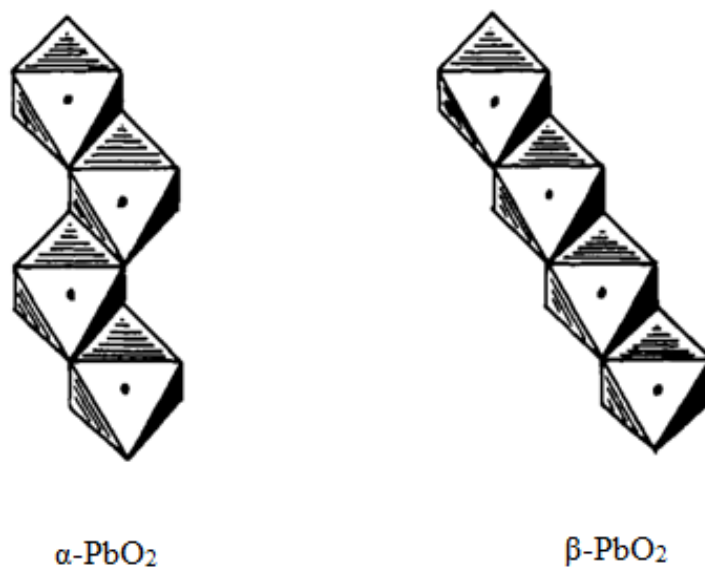
Úprava substrátu je velmi důležitá operace, která musí být provedena před elektrochemickým povlakováním. Povrch elektrody se musí mechanicky a chemicky vyčistit od mastných nečistot a prachu, které způsobují horší přilnavost povlaku.

Grafitovou anodu je třeba ponořit do odmašťovacího roztoku, obsahujícího povrchově aktivní látky v alkalickém prostředí, za zvýšené teploty na určitou dobu za míchání, potom se elektroda musí ponořit do horké destilované vody a následně se může umýt alkoholem. Po odstranění mastných nečistot a zbytků tenzidu se elektroda ponoří do roztoku hydroxidu sodného (hmotnostní koncentrace 10 %) a 30 minut probíhá elektrolýza, přičemž grafitová elektroda během elektrolýzy je anodou. Potom se elektroda ponoří do roztoku kyseliny dusičné (hmotnostní koncentrace 10 %) na 10 minut a následně se umývá několikrát destilovanou vodou. Nakonec musí zůstat grafitová tyč ponořená v destilované vodě na delší dobu.

Teplota roztoku, ve kterém bude probíhat deponice oxidu olovičitého na povrch grafitové anody, musí být stejná jako teplota samotné elektrody, aby nedošlo k náhlé změně objemu elektrody, což může vést k prasknutí elektrody. Vnášení elektrody do pracovního roztoku a následně zapnutí elektriny se musí udělat velmi rychle, aby nedošlo k adsorpci nečistot nebo plynu na povrch elektrody [8].

2.2.4 Krystalické struktury oxidu olovičitého

Oxid olovičitý existuje ve dvou formách – alfa a beta, přičemž $\alpha\text{-PbO}_2$ má kosočtverečnou strukturu a $\beta\text{-PbO}_2$ má tetragonální strukturu. Krystalické formy oxidu olovičitého jsou ukázané na Obrázku 2.



Obrázek 2: Krystalické struktury oxidu olovičitého [8]

Oxid olovičitý má vysokou chemickou odolnost v různých prostředích. Ve vodě je oxid olovičitý téměř nerozpustný, obtížně rozpustný je v silných kyselinách a zásadách. Elektrochemickým způsobem se připravuje $\alpha\text{-PbO}_2$ hlavně v alkalickém a neutrálním prostředí, zatímco $\beta\text{-PbO}_2$ se získává v kyselých roztocích. se získává v kyselých roztocích.

Lze tvrdit, že tvorbu β -PbO₂ podporuje přítomnost iontů H⁺, zatímco α -PbO₂ vzniká v přítomnosti OH⁻ iontů. Dalším parametrem, na kterém záleží druh krystalické mřížky, je proudová hustota. Vysoká proudová hustota podporuje vznik dispergovaného β -PbO₂, snížení proudové hustoty na hodnotu 10⁻² A/cm² vede k tvorbě směsi oxidů, při hustotě 10⁻³ A/cm² vzniká jenom α -PbO₂. Další snížení proudové hustoty vede znova k tvorbě β -PbO₂. Zvýšená koncentrace dusičnanů olovnatého a teplota snižuje oblast proudové hustoty, ve které vzniká α -PbO₂.

Objem připadající na 1 molekulu α -PbO₂ je 40,3 Å³, na jednu molekulu β -PbO₂ 41,7 Å³, odpovídajícím způsobem ovlivňuje hustotu. Hustota α -PbO₂ se rovná 9,873 g/cm³ a β -PbO₂ je 9,696 g/cm³. α -PbO₂ má větší tvrdost než β -PbO₂. Oxid olovičitý má vysokou elektrickou vodivost srovnatelnou s kovy. Měrný elektrický odpor oxidu olovičitého je 0,92·10⁻⁴–0,97·10⁻⁴ Ω·cm, s kladným teplotním koeficientem roztažnosti 0,06 % na stupeň v intervalu 22–84 °C. Vysoká vodivost oxidu olovičitého se vysvětluje tím, že oxid nemá stechiometrické složení. Vysoká koncentrace volných elektronů ve vodivostním pásu je objasněna nedostatkem kyslíků v krystalické mřížce oxidu. β -PbO₂ odpovídá složení PbO_{1,95–2}, zatímco α -PbO₂ odpovídá širší oblasti nedostatku kyslíků PbO_{1,83–2,02}. Další důvod vysoké elektrické vodivosti oxidu je přítomnost volných elektronů v krystalické mřížce, kvůli substituci atomů kyslíku hydroxylovou skupinou. Elektrodový potenciál oxidu olovičitého je funkcí hodnoty pH a závisí na povaze elektrolytu. Změny elektrodového potenciálu jsou výsledkem výměny kationtů mezi anodou a roztokem elektrolytu.

Shrnuté vlastnosti alfa a beta oxidu olovičitého jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Vlastností α -PbO₂ a β -PbO₂

Vlastnost	α -PbO ₂	β -PbO ₂
Hustota [g/cm ³]	9,873	9,696
Měrná vodivost [10 ⁻⁴ Ω.cm]	0,97	0,92
Objem molekuly [Å ³]	40,3	41,7
Pevnost	větší kvůli kompaktní rigidní struktuře	menší
Hodnota proudové hustoty, při které vzniká [A/cm ²]	v intervalu mezi 10 ⁻⁴ a 10 ⁻²	větší než 10 ⁻²
Prostředí	Zásadité	Kyselé

Každá krystalická forma oxidu má své výhody a nevýhody, využití střídavého povlakování (jejich kombinace) může vést ke konečnému zlepšení celkových vlastností elektrody [8].

2.2.5 Hustota proudu a aplikované napětí

Nejdůležitějším parametrem během přípravy elektrody je hodnota proudové hustoty, která závisí na celkovém aplikovaném proudu, hodnota napětí se nastaví přístrojem podle celkového odporu systému.

Žádoucí elektrochemické děje probíhající na anodě jsou uvedeny v rovnicích 1 až 4, přičemž celková reakce může být zapsaná podle rovnice 8. Nežádoucí děj, který spočívá ve vyvíjení kyslíku, vznikajícím při elektrochemické oxidaci vody na anodě, je uveden v rovnici 9.



V případě, kdy na elektrodě může probíhat paralelně několik dějů, se zavádí veličina – účinnost elektrolýzy – která se může vyjádřit jako poměr spotřebovaného elektrického náboje na syntézu oxidu olovičitého a celkového elektrického náboje prošlého systémem. Účinnost elektrolýzy může být vypočítaná podle rovnice 10:

$$\eta = \frac{Q_{\text{PbO}_2}}{Q_{\text{celk}}} = \frac{m \cdot F \cdot z}{M} \cdot \frac{1}{\int_{t_0}^{t_1} I dt}, \quad (10)$$

kde: m je hmotnost povlaku, F je faradayova konstanta, z je počet vyměněných elektronů, M je molární hmotnost, I je proud.

Pro oba procesy oxidace vody a olovnatých kationtů na anodě můžeme využít k popisu Nernstovu rovnici. Protože pH, koncentrace olovnatých kationtů, proudová hustota a aplikované napětí bude konstantní celou dobu experimentu, redukční potenciál páru $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ a $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, při nulovém proudu, bude konstantní a může být vyjádřen pomocí rovnic 11 a 12:

$$E = E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]}, \quad (11)$$

$$E = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{O}_2]}, \quad (12)$$

kde: R je univerzální plynová konstanta, F je faradayova konstanta, n je počet vyměněných elektronů, T je termodynamická teplota, $[\text{H}^+]$ je koncentrace vodíkových kationtů, $[\text{Pb}^{2+}]$ je koncentrace olovnatých kationtů.

Dosažením hodnot standardních redukčních potenciálů a hodnot koncentrace a konstant, můžeme vypočítat redoxní potenciál obou páru [7].

$$E = 1,46 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,856 \text{ V},$$

$$E = 1,23 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{O}_2]} = 0,94 \text{ V}.$$

Pro proces redukce měďnatých kationtů na katodě můžeme také využít k popisu Nernstovou rovnici:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Cu}^0]}{[\text{Cu}^{2+}]}. \quad (13)$$

Dosažením hodnot standardního redukčního potenciálu, koncentrace a konstant, můžeme vypočítat redoxní potenciál páru $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}$ podle rovnice 13 [7]. Reakce redukce vody se považuje jako dolní mezní případ a pravděpodobně probíhat nebude při nenulovém proudě.

$$E = 0,16 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Cu}^0]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,177 \text{ V}.$$

Hodnota hustoty proudu musí být od počátku značně menší než $0,01 \text{ A/cm}^2$, aby na povrchu elektrody vznikala $\alpha\text{-PbO}_2$ forma, která má lepší vodivost, tvrdost, přilnavost, kompaktnější uspořádání (soustavu) a bude bránit substrát vůči korozi. Postupně se hustota proudu může zvyšovat do maximální hodnoty, která je omezena výkonem zařízení používaného v laboratoři. Zvyšování proudové hustoty vede k postupné změně krystalové mřížky, a to k převládání $\beta\text{-PbO}_2$, která má větší aktivní povrch, což vede ke zvýšení účinnosti procesu elektrolýzy v případě oxidace organických sloučenin nebo syntézy anorganických látek. Proudová hustota se může nastavit pomocí regulace celkového aplikovaného proudu, a je funkcí povrchu anody. Pro sestavení závislosti proudové hustoty na celkovém proudu je třeba spočítat plochu anody. Plocha anody, která bude podléhat povlakování, se může vypočítat podle rovnice 14, s využitím hodnot z Tabulky 1.

$$A = \pi \cdot r^2 + 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l, \quad (14)$$

kde: r je poloměr elektrody, l je délka elektrody.

Proudová hustota se může vypočítat podle rovnice 15:

$$\rho_I = \frac{I_{\text{celk}}}{A}, \quad (15)$$

kde: I_{celk} je celkový aplikovaný proud, A je plocha elektrody.

Doporučuje se, aby na katodu připadala 2 až 3krát větší hustota proudu, protože během elektrolýzy je celkový proud konstantní v celém obvodu. Proto je třeba použít katodu s určitou plochou, která musí být 2,5krát menší než plocha anody [8].

2.2.6 Délka procesu elektrolýzy

Konečná tloušťka povlaku se doporučuje do $0,5 \text{ mm}$. Na základě známých rozměrů grafitové tyčinky v Tabulce 1 a hustoty $\beta\text{-PbO}_2$ lze spočítat objem vzniklého oxidu olovičitého na základě známé hodnoty potřebné tloušťky podle rovnice 16:

$$V(\text{PbO}_2) = \pi \cdot \left[(r_1 + dr)^2 \cdot (l_1 + dr) - r_1^2 \cdot l_1 \right], \quad (16)$$

kde: r_1 je původní poloměr elektrody, l je původní délka elektrody, dr je tloušťka povlaku.

Délku procesu elektrolýzy dokážeme spočítat pomocí Faradayova zákona o elektrolýze podle rovnice 17 a definice elektrického proudu podle rovnice 18:

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{z}, \quad (17)$$

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I dt. \quad (18)$$

Úpravou rovnice 17, a spojením hmotností s objemem povlaku přes hustotu oxidu olovičitého dokážeme odvodit závislost času na tloušťce povlaku podle rovnice 19:

$$t = \frac{\pi \cdot [(r_1 + dr)^2 \cdot (l_1 + dr) - r_1^2 \cdot l_1] \cdot \rho \cdot F \cdot z}{M \cdot I}. \quad (19)$$

Tato rovnice se může použít pro teoretický výpočet minimálního potřebného času, pro přípravu povlaku o určité tloušťce; platí za předpokladu 100% účinnosti elektrolýzy a rovnoměrného rozložení oxidu olovičitého na povrchu grafitové anody. Tyto parametry závisí na vyvívání kyslíku a na poloze anody a katody v elektrolyzáru.

2.2.7 Vliv teploty na průběh sedimentace

Během elektrochemického povlakování grafitové elektrody se doporučuje dodržovat zvýšenou teplotu roztoku elektrolytu. Zvýšená teplota umožňuje snížení povrchového napětí vodného roztoku elektrolytu, podporuje rozpouštění použitých tenzidů.

Další důležitý parametr, který koriguje zvýšená teplota, je hodnota přepětí kyslíku. Z rovnice 20 je vidět, že hodnota přepětí kyslíku je závislá na teplotě a na proudové hustotě. Pokud je proudová hustota konstantní, závislost hodnoty přepětí kyslíku na teplotě má lineární charakter:

$$\eta = \alpha + 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \lg \rho_1, \quad (20)$$

kde: α je konstanta která má hodnotu 0,5.

Vyšší teplota vede ke zvýšení hodnoty přepětí kyslíku, což zabrání anodické oxidaci vody a uvolnění kyslíku z povrchu anody; tento parametr potom nepřímým způsobem ovlivňuje kvalitu povlaku. Doporučená teplota roztoku elektrolytu je v rozmezí 50–60 °C [8].

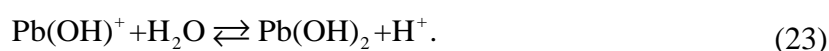
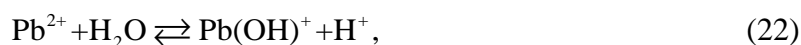
2.2.8 Vliv pH na průběh povlakování

Povlakování elektrody oxidem olovičítým, bude probíhat v kyselé oblasti, je proto třeba spočítat vhodný pracovní interval pH.

Koncentrace složek ve výchozím roztoku elektrolytu může být spočtená pomocí rovnice 21:

$$C(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}. \quad (21)$$

Protože sůl slabé zásady a silné kyseliny hydrolyzuje, proces hydrolyzy může být popsán pomocí rovnice 22 a 23:



Druhý stupeň hydrolyzy hydroxidu se může zanedbat, protože konstanty bazicity se liší o 4 řády. Potom pro výpočet koncentrace vodíkových kationtů původního vzorku lze použít vzorec 24 [7]:

$$[H^+]_1 = \sqrt{K_w \cdot \frac{[Pb^{2+}]}{K_{b1}}}. \quad (24)$$

pH lze vypočítat s využitím vzorce 25:

$$pH = -\log([H^+]). \quad (25)$$

Hydrolyza olovnatých kationtů může vést ke vzniku sraženiny $Pb(OH)_2$, která bude mít rušivý charakter pro kvalitu anody. Hydroxid olovnatý vznikne nejprve jako zákal v roztoku a může ucpat povrch grafitové anody. Proto je třeba spočítat horní pracovní meze pH.

Disociace hydroxidu olovnatého probíhá ve dvou stupních podle rovnic 26 a 27:



Předpokládáme-li, že aktivita čisté látky je rovna jedné, lze výraz zjednodušit na tvar známý jako součin rozpustnosti podle rovnice 28:

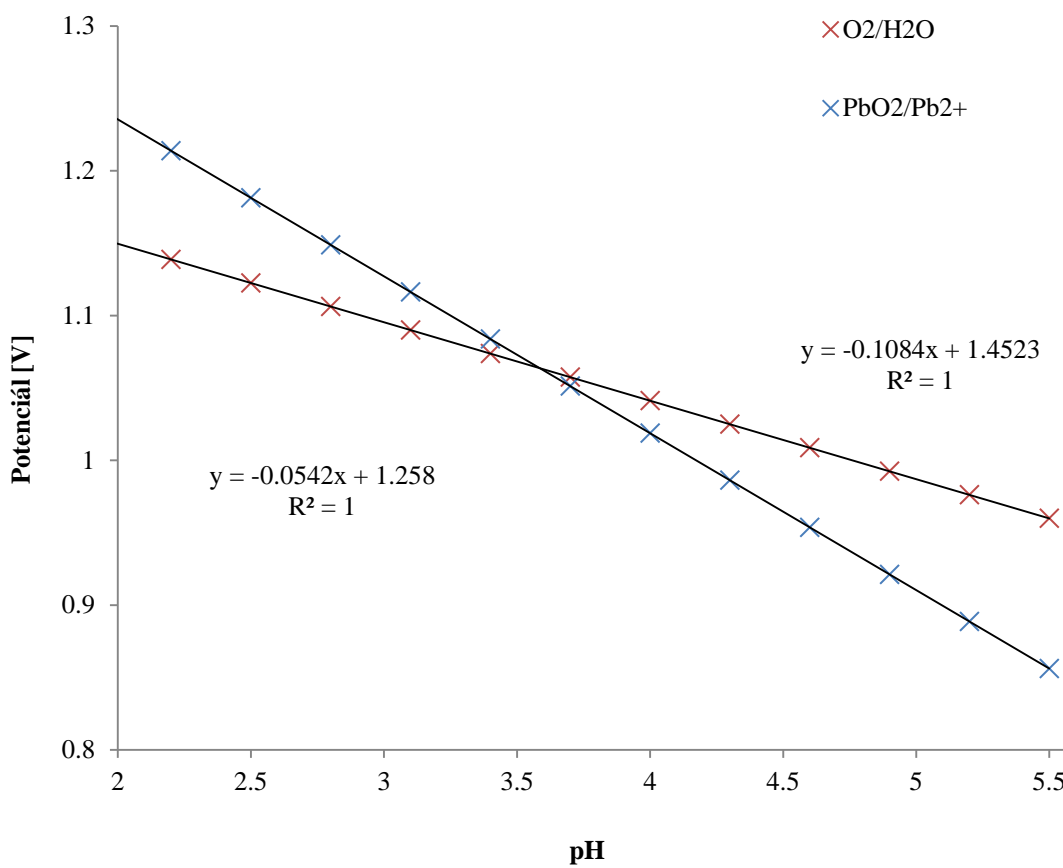
$$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [OH^-]^2. \quad (28)$$

Vyjádřením koncentrace hydroxylových aniontů z rovnice 28, a dosazením tabelované hodnoty součinu rozpustnosti hydroxidu olovnatého a koncentrace olovnatých kationtů můžeme spočítat koncentrace hydroxylových aniontů podle rovnice 29:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s(Pb(OH)_2)}{[Pb^{2+}]}}. \quad (29)$$

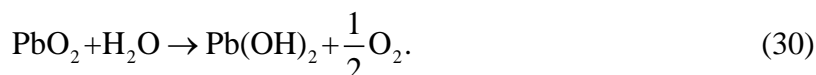
Během elektrolýzy na jeden mol oxidu olovičitého vznikají 4 moly kyseliny dusičné. Na konci elektrolýzy bude roztok silně kyselý, což má špatný vliv na kvalitu elektrody.

Byly sestrojeny závislosti potenciálu PbO_2/Pb^{2+} a O_2/H_2O na pH roztoku znázorněné na Obrázku 3. Z grafu lze vidět, že při hodnotě pH přibližně 3,5 potenciál páru PbO_2/Pb^{2+} začíná být větší než potenciál O_2/H_2O se snižujícím se pH. Sice během elektrolýzy vznikající oxid olovičitý bude chráněn proti redukci kvůli vysoké hodnotě přepětí kyslíku, pokud ale používaný zdroj je pulzní nebo je špatný kontakt mezi anodou a zdrojem, tak při nízkém pH se může projevit reakce oxidace vody oxidem olovičitým. Jiný problém může nastat, když po vypnutí zdroje stejnosměrného proudu na povrchu elektrody zůstává elektrolyt, který než se opláchne destilovanou vodou, také může začít reagovat s povlakem.

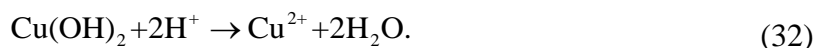
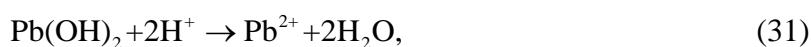


Obrázek 3: Graf závislosti redukčního potenciálu páru PbO_2/Pb^{2+} a O_2/H_2O na hodnotě pH

Potom při nízké hodnotě pH probíhá při nulovém proudu reakce oxidace vody, což vede v důsledku k vyvíjení kyslíku a vzniku hydroxidu olovnatého podle rovnice 30:



Řešení tohoto problému spočívá ve využití dynamického systému filtrace elektrolytu přes směs hydroxidu olovnatého a hydroxidu měďnatého, které budou obnovovat původní koncentrace výchozích látek, což umožňuje kontinuálně připravovat elektrody. Filtrace elektrolytu přes směs hydroxidů se může zajistit pomocí čerpadla, takže se bude dodržovat konstantní hodnota pH roztoku během celé elektrolýzy. Z rovnic 1 až 4 je vidět, že z jednoho molu olovnatých kationtů vzniká jeden mol oxidu olovičitého a 4 moly vodíkových kationtů. Pro regeneraci roztoku elektrolytu se musí použít ekvimolární směs hydroxidu olovnatého a hydroxidu měďnatého, které budou neutralizovat elektrolyt. Neutralizace bude probíhat podle rovnic 31 a 32:



Množství ekvimolární směsi hydroxidů potřebné pro neutralizaci vodíkových kationtů vzniklých během přípravy 1 g oxidu olovičitého můžeme určit podle rovnice 33:

$$m(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{OH})_2) = \frac{1 \text{ g}}{M(\text{PbO}_2)} \cdot (M(\text{Cu}(\text{OH})_2) + M(\text{Pb}(\text{OH})_2)). \quad (33)$$

Dosazením hodnot molárních hmotností do rovnice 33 získáváme hmotnost ekvimolární směsi hydroxidu která se rovna 1,42 g.

$$m(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{OH})_2) = \frac{1 \text{ g}}{239,2 \text{ g/mol}} \cdot (97,56 \text{ g/mol} + 241,2 \text{ g/mol}) = 1,42 \text{ g}.$$

Velkou výhodou využití systému filtrace roztoku elektrolytu přes směs hydroxidu olovnatého a hydroxidu měďnatého je to, že pokud komora filtru je průhledná, můžeme přesně určit blížící se konec elektrolýzy.

2.2.9 Vliv přídavku různých kovů na vlastnosti elektrody

Elektrokatalytická aktivita PbO_2 elektrod a stabilita může být často významně zvýšena přidáním některých dalších iontů do roztoku elektrolytu.

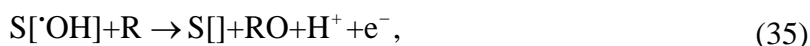
Obecně platí, že dopované elektrody jsou připraveny pouhým přidáním dopovacího prvku do galvanické lázně ve formě rozpustné soli. A účinné příměsi jsou obecně F^- , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} . Přidání F^- a Fe^{3+} , jak je uvedeno výše, by mohlo zlepšit přilnavost a mechanickou pevnost, zatímco Bi^{3+} a Co^{2+} jsou doporučeny na posílení organické oxidace a snížení znečišťování elektrody organickými látkami (adsorpce na povrchu elektrody). Během oxidace organických látek bylo zjištěno, že příměsi podporují tvorbu OH^\cdot radikálů zvýšením koncentrace kyslíkových mezer v krystalové mřížce oxidu olovičitého. [9]

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

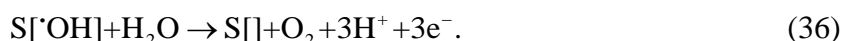
V současné době vodné prostředí může být znečištěno organickými a anorganickými chemikáliemi z komunálních a průmyslových zdrojů. Některé látky znečišťující odpadní vody jsou obvykle řízeny pomocí biologických technologií. Na druhou stranu k tomu elektrochemie zahrnuje jak úpravu odpadních vod, tak vývoj nových procesů nebo výrobků s méně škodlivými účinky, často označované jako procesní integrovaná ochrana životního prostředí. Elektrochemie nabízí dvě možnosti pro odstranění těchto znečišťujících látek s cílem jejich oxidace, a to nejen na CO₂ a vodu (známé jako elektrochemické spalování nebo mineralizace), ale také oxidaci odpadu na biodegradabilní produkty, což je proces mnohem složitější v realizaci, ale na druhé straně ekonomicky výhodnější z důvodu použití menšího množství elektrické energie.

Příkladem potenciálně použitelné anody pro elektrochemické spalování může být nano-strukturovaná elektroda z oxidu olovičitého, která byla připravena s použitím nano-strukturované hliníkové šablony. Oxid olovičitý byl elektrochemicky depositován na komerční membránu z hliníku se středním průměrem pórů 210 nm z roztoku dusičnanu olovnatého a následně byl hliník rozpouštěn v alkalickém roztoku [10].

Taková elektroda má velký aktivní povrch, dopováním takové elektrody dalšími kationty kovu se může připravit elektroda, která má posílené oxidační účinky pro organické sloučeniny [9], Mechanismus elektrochemické oxidace organických sloučenin zahrnuje přenos anodického kyslíku z H₂O do organické sloučeniny přes adsorbované hydroxylové radikály generované rozložením vody na povrchu anody podle rovnic 34 a 35:



kde S[] představuje povrchové místa, kde mohou být absorbované $\cdot OH$. Současně probíhá nežádoucí děj, který spočívá v oxidaci vody podle rovnice 36:



Řešením takového problému je použití vysoké proudové hustoty, na které lineárně závisí přepětí kyslíku, což způsobuje větší účinnost adsorpce hydroxylových radikálů, a následně oxidaci organických látek.

Další důležité využití elektrod s povlakem oxidu olovičitého je elektrochemická syntéza chlorečnanu a hlavně chloristanu (anorganické oxidační sloučeniny), které se používají v pyrotechnickém průmyslu, pro přípravu dýmovnic ve vojenském průmyslu a ve výrobě tvrdých paliv pro rakety. Chlorečnany se také používají jako herbicidy a defolianty. Elektrochemická cesta přípravy těchto oxidačních látek je jednodušší v realizaci a při správném nastavení výroby lze dosáhnout 70% účinnost syntézy [11].

Vysoká hodnota přepětí kyslíku při vysoké proudové hustotě umožňuje syntézu ozonu elektrochemickou metodou na základě GSLD elektrod, vznikající ozon z důvodu omezené skladovatelnosti se přímo používá pro dezinfekci, např. vody v průmyslu [12].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Přístroje a pomůcky

Použité laboratorní přístroje a pomůcky:

- laboratorní sklo,
- zdroj DC pro elektrolýzu,
- laboratorní zdroj MESIT 40 V/ 10 A / 400 W,
- PWM DC – 28 V, 3 A regulace otáček motoru,
- elektrický DC motor jgb37-3530 (max 1000 rpm),
- diafragmové čerpadlo (12 V, PV 2 m),
- rentgenový difraktometr – Empyrea,
- grafitové tyčinky.

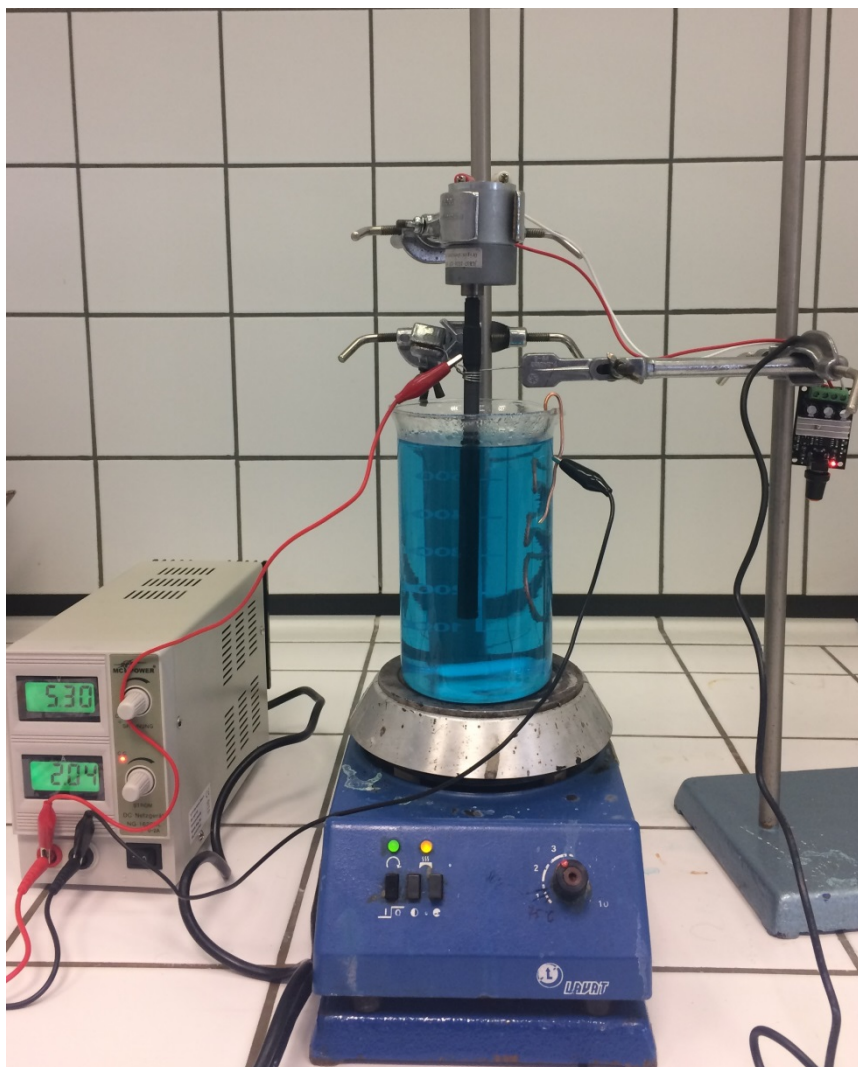
4.2 Chemikálie

Pro provedení povlakování grafitových elektrod a k úpravě substrátu byly použity následující chemikálie:

- destilovaná voda,
- etanol,
- dusičnan olovnatý,
- dusičnan měďnatý,
- želatina,
- cetyl alkohol,
- PEG 200,
- kyselina dusičná,
- kyselina octová,
- pentahydrát thiosíranu sodného,
- jodid draselný,
- vodní roztok škrobu.

4.3 Sestavení laboratorního elektrolyzéro

Na Obrázku 4 je vidět sestavená aparatura pro elektrochemické nanášení povlaku na grafitovou elektrodu.



Obrázek 4: Snímek laboratorní aparatury

Na stojan byla rozmístěna magnetická míchačka s ohřevem. Na magnetickou míchačku s ohřevem se postavila kádinka naplněná elektrolytem. Do kádinky se umístila měděná katoda. Pro fixaci elektrického motoru a vodivého kontaktu byly použity křížové svorky, držáky a další stojan. Motor byl zapojen do zdroje elektřiny přes jednotku regulace otáček.

Vodivý kontakt byl zapojen jako anoda a měděný drát jako katoda do stejnosměrného zdroje s možností kontroly hodnoty napětí (horní displej) a proudu (dolní displej). Povlakování trvalo 1–3 hodiny v závislosti na zvoleném proudu. Roztok se během povlakování promíchal magnetickou míchačkou. Otáčky magnetické míchačky se dodržovaly v rozmezí 40–150 rpm.

4.4 Vliv podmínek

V této kapitole se uvádí podmínky a parametry syntézy GSLD elektrody vypočítané na základě teoretických rovnic.

Pro objem nádoby 1 dm^3 se použije 250 g dusičnanu olovnatého (silný elektrolyt). Dosazením hodnoty molární hmotnosti, hmotnosti soli a konečného objemu elektrolytu do rovnice 21, lze spočítat molární koncentraci olovnatých kationtů.

$$C(\text{Pb}^{2+}) = C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{250 \text{ g}}{331,2 \times 2 \text{ dm}^3} = 0,755 \text{ M.}$$

Dusičnan olovnatý je sůl slabé zásady a silné kyseliny, roztok bude mít kyselý charakter. Dosazením koncentrace olovnatých kationtů a konstant do rovnice 24, je možno vypočítat koncentraci vodíkových kationtů původního elektrolytu.

$$[\text{H}^+]_1 = \sqrt{K_w \cdot \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_{b1}}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Dosazením hodnoty koncentrace vodíkových kationtů do rovnice 25, se získá hodnota pH elektrolytu ve výchozím stavu.

$$\text{pH} = -\log(2,8 \cdot 10^{-6}) = 5,5.$$

Zvýšená hodnota pH může vést ke vzniku sraženiny $\text{Pb}(\text{OH})_2$, která bude mít rušivý charakter pro kvalitu anody. Hydroxid olovnatý vznikne nejprve jako zákal v roztoku a může ucpat povrch grafitové anody. Vznik nerozpustného hydroxidu vede ke snížení koncentrace olovnatých kationtů a snížení vodivosti roztoku. Proto je třeba spočítat horní pracovní meze pH. Dosazením tabelované hodnoty součinu rozpustnosti hydroxidu olovnatého a koncentrace olovnatých kationtů lze spočítat koncentraci hydroxidových aniontů podle rovnice 29.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-15}}{0,755}} = 4 \cdot 10^{-8}.$$

Na základě definice iontového součinu vody a hodnoty záporného dekadického logaritmu koncentrace hydroxidových aniontů lze vypočítat pH.

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = 7,4.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 6,6.$$

Přesnou hodnotu dolní pracovní meze pH je možno spočítat pomocí rovnic lineární regrese. Jelikož ose y odpovídá hodnota potenciálu a ose x hodnota pH, přirovnáním rovnic závislosti potenciálu $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ a $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na pH roztoku se získá hodnota pH, která se rovná 3,6.

$$y_1 = -0,1084 \cdot x + 1,4523,$$

$$y_2 = -0,0542 \cdot x + 1,258,$$

$$-0,1084 \cdot x + 1,4523 = -0,0542 \cdot x + 1,258,$$

$$-0,0542 \cdot x = -0,1943,$$

$$x = \text{pH} = 3,6.$$

V tomto případě můžeme říci, že vhodný interval pH pro následné využití elektrody a její přípravy je mezi 3,6–6,6.

Na základě tvaru grafitové tyče použitím rovnice 14, je možno určit plochu elektrody podléhající povlakování oxidem olovičitým.

$$A = \pi \cdot 0,4^2 + 2 \cdot \pi \cdot 0,4 \cdot 20 = 50,7 \text{ cm}^2.$$

Z rovnice 19, vyplývá, že závislost času na tloušťce povlaku není lineární. Pro přípravu povlaku $\beta\text{-PbO}_2$ o tloušťce 0,5 mm při proudové hustotě $0,04 \text{ A/cm}^2$ trvá povlakování přibližně 3 hodiny.

$$\rho_I = \frac{2 \text{ A}}{50,7 \text{ cm}^2} = 0,04 \text{ A/cm}^2.$$

$$t = \frac{\pi \cdot [(0,4 + 0,05)^2 \cdot (20 + 0,05) - 0,4^2 \cdot 20] \cdot 9,696 \text{ g/cm}^3 \cdot 96485 \cdot 2}{239,2 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ A} \cdot 3600} = 2,9 \text{ h}.$$

Plocha anody je od začátku přibližně 50 cm^2 , takže plocha katody musí být přibližně 20 cm^2 , protože se bude používat měděný drát o průměru 2 mm. Délka drátu by měla být dle rovnice 15 přibližně 32 cm.

$$l = \frac{A}{2 \cdot \pi \cdot r} = \frac{20}{2 \cdot 3,14 \cdot 0,1} = 31,8 \text{ cm}.$$

Aplikovaná proudová hustota během stanovení životností elektrody činila $18,1 \text{ A/dm}^2$.

$$\rho_I = \frac{10 \text{ A}}{\pi \cdot 0,4(0,4 + 2 \cdot 2) \text{ cm}^2} = 1,8086 \text{ A/cm}^2 \approx 18,1 \text{ A/dm}^2.$$

4.5 Sledování povrchu životnosti a složení elektrody

4.5.1 Sledování povrchu

Vizuální hodnocení povrchu elektrody bylo provedeno pomocí fotoaparátu, charakteristiky každé připravené elektrody jsou uvedeny v tabulce v kapitole VÝSLEDKY A DISKUZE.

4.5.2 Sledování životnosti elektrody

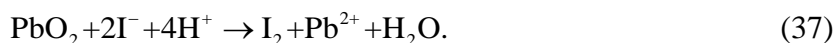
Pro stanovení životností elektrody byla zvolena metoda elektrolýzy vodného roztoku chloridu draselného při vysoké proudové hustotě během 5 hodin. Pro tento účel byl použit laboratorní zdroj MESIT 40 V / 10 A / 400 W.

Grafitová elektroda s povlakem oxidu olovičitého byla připojena jako anoda a ponořena do kádinky obsahující vodný roztok chloridu draselného o hmotnostní koncentraci 25 g/dm^3 . Měděný drát byl připojen jako katoda a ponořen do elektrolytu, hodnota celkového proudu činila 10 A. Do elektrolytu byla ponořena jenom část grafitové elektrody, délka ponořené části činila 2 cm.

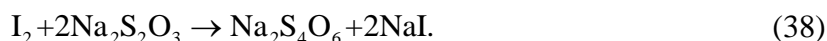
4.5.3 Stanovení složení elektrody

Pro stanovení obsahu oxidu olovičitého a důkazu přítomnosti oxidačního činidla byla zvolena analytická metoda jodometrická titrace. Jodid draselný a 33 cm³ GAA byly dány do odměrné baňky, potom se přidal oxid olovičitý a baňka se doplnila po rysku destilovanou vodou.

Vzorek byl rozpouštěn během 2 dnů ve tmě za míchání pomocí magnetické míchačky. Reakce oxidu olovičitého s jodidem v kyselém prostředí probíhala podle rovnice 37. Vzniklý roztok obsahující jod byl titrován 3krát odměrným roztokem pentahydrátu thiosíranu sodného. Výsledky titrace, spotřebované objemy titračního činidla, hmotnost vzorku oxidu olovičitého a pentahydrátu thiosíranu sodného pro přípravu odměrného roztoku jsou uvedeny v Tabulce 3.



Jod se titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného, reakce probíhá podle následující rovnice:



Hmotnostní procentuální zastoupení oxidu olovičitého v titrovaném vzorku bylo spočteno pomocí rovnice 39, na základě průměrné hodnoty spotřeby odměrného roztoku:

$$\omega_{\text{PbO}_2} = \frac{1}{2} \cdot M_{\text{PbO}_2} \cdot \frac{1}{m_{\text{vzorek}}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1000. \quad (39)$$

Pro stanovení složení elektrody a hlavně krystalické struktury povlaku byla zvolena XRD analýza, výsledky analýzy jsou uvedeny v Tabulce 4.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Celkem bylo připraveno 9 elektrod, ze kterých elektroda číslo 2 a 5 jsou teoreticky použitelné. Použitelnost vychází ze závislosti změny hmotnosti elektrody po stanovení životnosti elektrody při proudové hustotě $18,1 \text{ A/dm}^2$.

Na základě použitých parametrů pro přípravu elektrod vyplývají určité závislosti. Tvar a umístění katody vzhledem k anodě je důležitý parametr. Během syntézy byla použita 2 různá sestavení: spirálová katoda a katoda na jedné straně, obě z měděného drátu. Sestavení aparatury, ve které měla připadat stejná proudová hustota na celý povlakovaný povrch GSLD byl složitý proces, který bylo možno zjednodušit umístěním katody na jedné straně. Během použití spirálové elektrody docházelo k přepálení na dolní části elektrody, tento jev lze pozorovat na Obrázku 9 a Obrázku 10. V případě použití uspořádání s katodou na jedné straně bylo možno dosáhnout rovnoměrný povrch (rovnoměrné rozložení proudové hustoty), Obrázek 8 a Obrázek 11.

Dalším důležitým parametrem byla rychlost otáčení elektrody během povlakování. Na Obrázku 7 je vidět snímek elektrody připravené bez otáčení. Růst krystalů oxidu olovičitého je nerovnoměrný, jsou přítomné mezery v povlaku, takže lze říci, že taková elektroda je nepoužitelná. Rychlost otáčení byla limitovaná laboratorním zařízením, nicméně při rychlosti větší než 100 rpm bylo možno dosáhnout rovnoměrný a lesklý povrch, viz Obrázek 8.

Proudová hustota měla klíčový vliv na kvalitu a složení povlaku. Z důvodu omezeného provozu laboratoře připravovat elektrodu střídavým povlakováním $\alpha\text{-PbO}_2$ a $\beta\text{-PbO}_2$ nebylo možné, pro přípravu $\alpha\text{-PbO}_2$ byla potřebná velmi nízká proudová hustota. Nicméně, vznikající $\beta\text{-PbO}_2$ má odlišný vzhled v závislosti na aplikované proudové hustotě.

Na Obrázku 8 je vidět, že při proudové hustotě $0,02 \text{ A/cm}^2$ vzniká rovnoměrný černý lesklý povlak. Na Obrázku 11 je zobrazen snímek elektrody, která byla připravená při větší proudové hustotě, navíc přítomnost želatiny vede k vzniku matného šedého povlaku.

Byl učiněn pokus přípravy dvou elektrod s využitím dynamického systému filtrace elektrolytu přes směs hydroxidu olovnatého a hydroxidu měďnatého, ale kvůli pulznímu čerpadlu došlo ke vzpěnění elektrolytu a poškození kontaktu.

Neutralizace roztoku je nutný proces, vzhledem k postupnému snížení pH během syntézy a existenci teoretického pracovního intervalu pH. Lze neutralizovat roztok postupně v čase přidáním hydroxidu sodného, taková metoda neutralizace je nežádoucí, protože po následné syntéze elektrody již není možné elektrolyt obnovit a zregenerovat do původního složení. Po přidávku hydroxidu vzniká sraženina, která se postupně rozpustí a neutralizuje roztok. Další nevýhodou této metody je možné mechanické poškození v důsledku pohybu částic hydroxidu během stálého míchání roztoku. Vhodnější metoda neutralizace je přidání ekvimolární směsi hydroxidu měďnatého a olovnatého.

Výsledky jodometrické titrace a hmotnosti použitých chemikálií jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3: Jodometrická titrace elektrody číslo 3

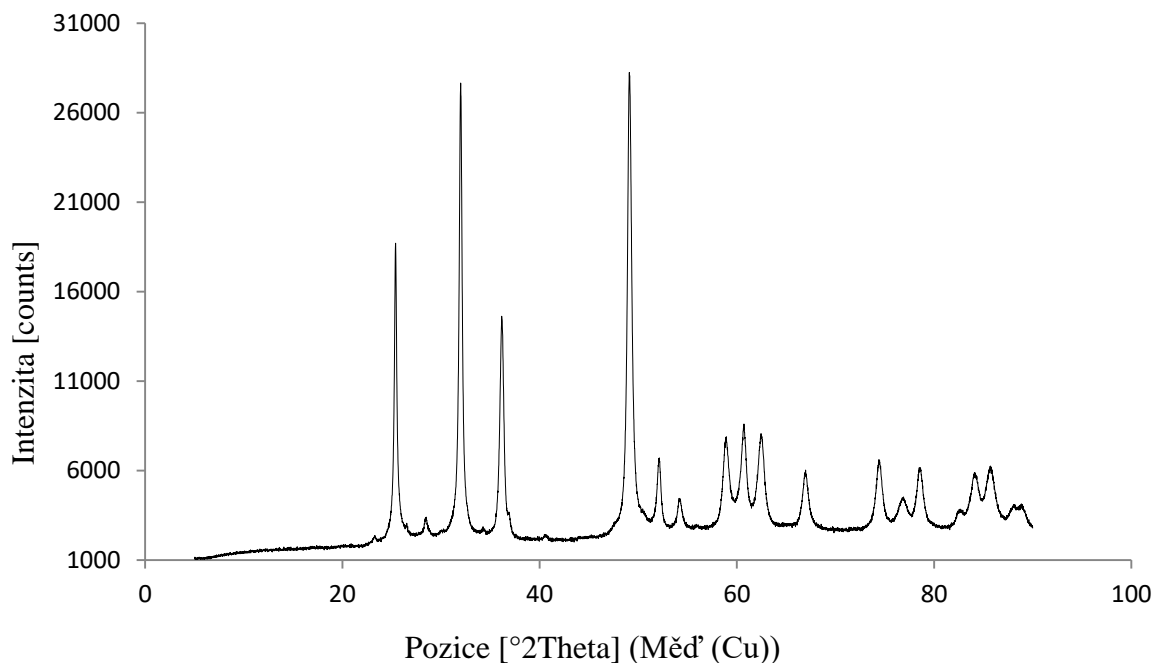
m_{PbO_2}	0,0648 g		
$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$	0,0435 g		
$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$	$1,755 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$	28,1 ml	28,2 ml	28,3 ml
ω_{PbO_2}	91,36 %		

Výsledky měření elektrody číslo 4 a 2 pomocí XRD (procentuální zastoupení a složení povlaku) analýzy jsou uvedeny v Tabulce 4.

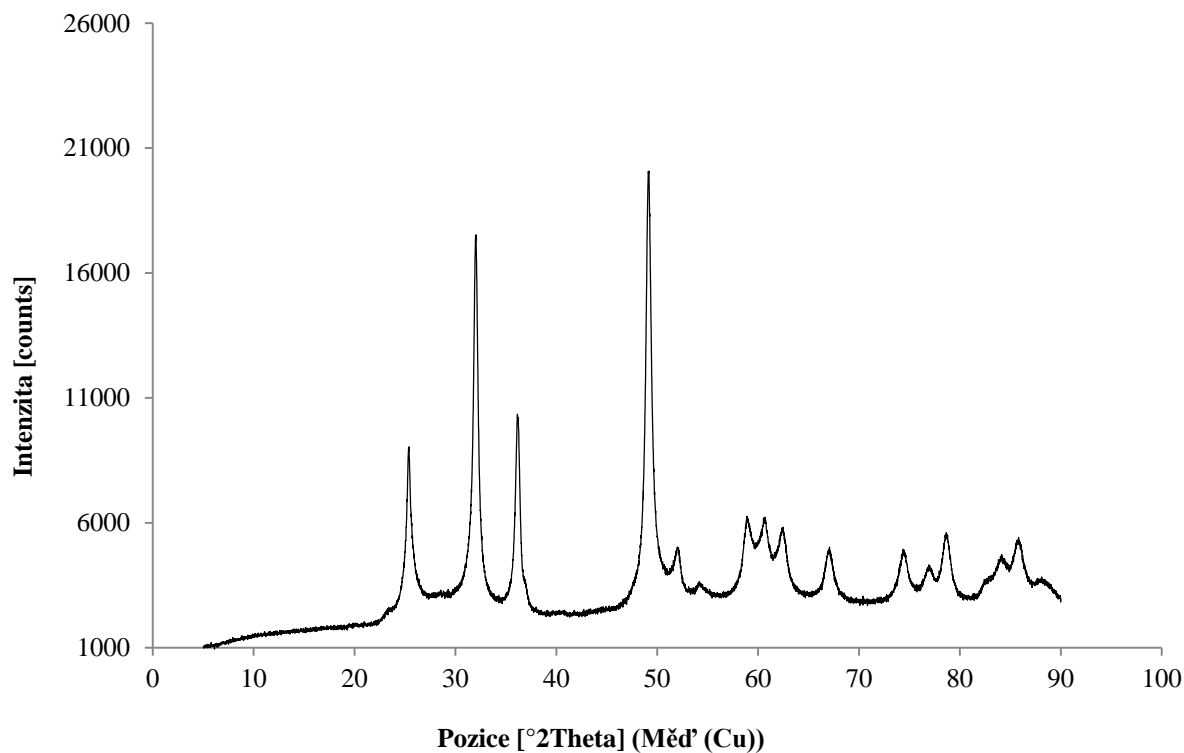
Tabulka 4: Výsledky měření elektrody číslo 4 a 2 rentgenovou strukturální analýzou.

Složení elektrody číslo 5	Procentuální zastoupení [%]
$\beta\text{-PbO}_2$	91
$\alpha\text{-PbO}_2$	6
Pb_3O_4 (tetraoxid diolovnat-olovičitý)	4
Složení elektrody číslo 2	
$\beta\text{-PbO}_2$	98
$\alpha\text{-PbO}_2$	2

Výsledky rentgenové strukturální analýzy ve formě rentgenogramu elektrody číslo 2 jsou uvedené na Obrázku 5 a elektrody číslo 4 na Obrázku 6.



Obrázek 5: Rentgenogram elektrody číslo 2



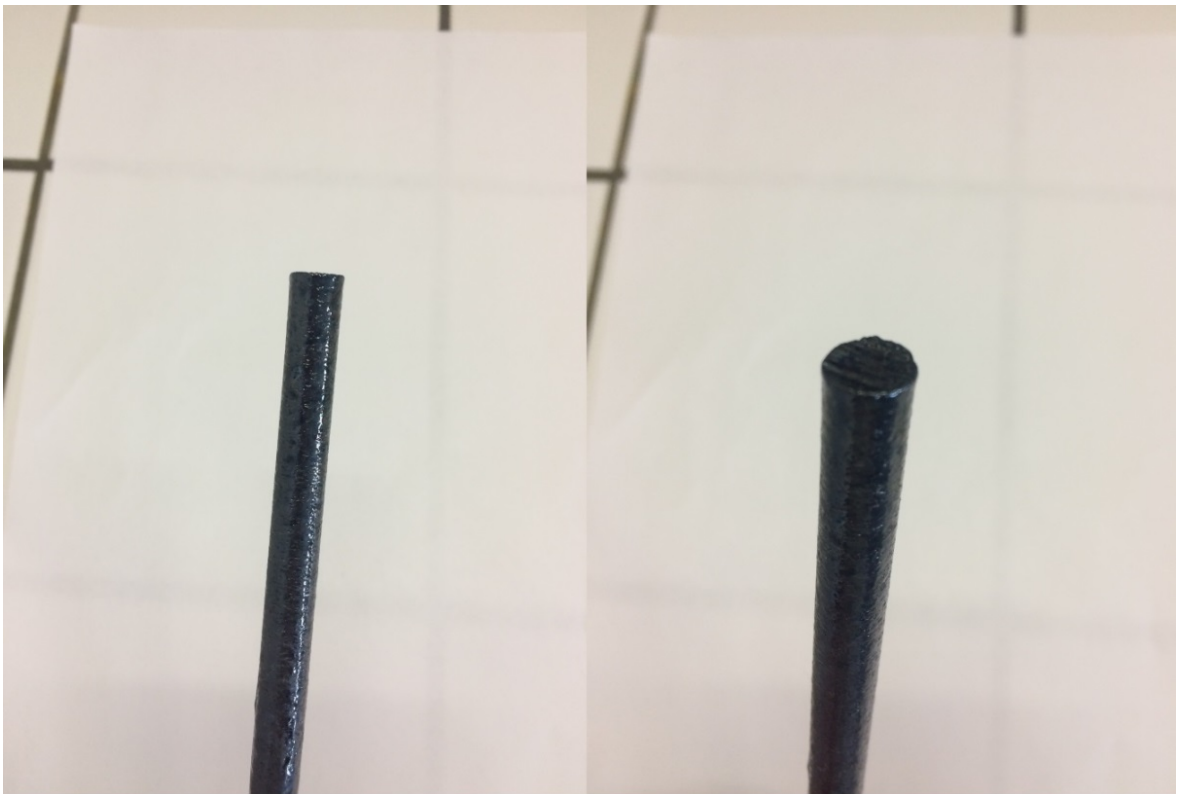
Obrázek 6 Rentgenogram elektrody číslo 4

Tabulka 5 Použité parametry přípravy jednotlivých elektrod (1–3)

Elektroda	1	2	3
Úprava substrátu	MC1	MC1	MC2
Tvar a umístění katody	spirálová katoda	katoda na jedné straně	spirálová
Proudová hustota [A/cm^2]	0,04	0,02	0,04
Tenzidy	PEG 200, cetylalkohol	PEG 200	želatina
Rychlost otáčení elektrody [rpm]	bez otáčení	100	80
Neutralizace	bez	směs hydroxidu	bez
Změna hmotností elektrody po stanovení životností	–	0,0052	3,1120
Hmotnost povlaku	15,8766	5,8651	8,3148
Koncentrace [g/l]	$\omega(Cu(NO_3)_2)=50$, $\omega(Pb(NO_3)_2)=250$		



Obrázek 7: Snímek elektrody číslo 1



Obrázek 8: Snímek elektrody číslo 2



Obrázek 9: Snímek elektrody číslo 3

Tabulka 6: Použité parametry přípravy jednotlivých elektrod (4–7)

Elektroda	4	5	6	7
Úprava substrátu	MC1	MC1	MC2	MC1
Tvar a umístění katody	spirálová	katoda na jedné straně	katoda na jedné straně	katoda na jedné straně
Proudová hustota [A/cm ²]	0,04	0,005–30 min. zvětšení na 0,04 s krokem 0,001 za 5 min.	0,01–30 min okamžité zvětšení na 0,04	0,01–30 min okamžité zvětšení na 0,04
Tenzidy	želatina	želatina	PEG 200 a cetylalkohol	želatina
Rychlost otáčení elektrody [rpm]	80	40	60	60
Neutralizace	NaOH	NaOH	směs hydroxidu	směs hydroxidu
Změna hmotnosti elektrody [g]	2,941	0	–	–
Hmotnost povlaku [g]	11,1294	8,3777	6,8941	6,126
Koncentrace [g/l]	$\omega(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)=50, \omega(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)=250$			



Obrázek 10: Snímek elektrody číslo 4



Obrázek 11: Snímek elektrody číslo 5



Obrázek 12: Snímek elektrody číslo 6 (horní) a elektrody číslo 7 (dolní)

Po přípravě elektrod, byla stanovena jejich životnost a použitelnost. Hmotnost po vysušení a vzhled elektrody číslo 5 zůstal stejný po elektrolýze. Elektroda číslo 2 ztratila lesklost jak je vidět na Obrázku 13 a hmotnost elektrody poklesla o 0,0052 g. Pravděpodobně můžeme říci, že kvůli malé změně hmotností elektrody, podléhá destrukci jenom vnější lesklá část povlaků ale pro přesnější určení stability povlaku, se musí zkoušet elektroda nepřetržitě a mnohem delší dobu.



Obrázek 13: Snímek elektrody číslo 2 po testování životností

6 ZAVĚR

Připravená grafitová elektroda s povlakem oxidu olovičitého má řadu nevýhod, na které se musí dávat pozor během jejího použití. Takové elektrody na rozdíl od kovových jsou křehké, proto je nutné s nimi opatrně manipulovat a transportovat. Oxid olovičitý je toxické oxidační činidlo, kterého se redukující činidla nesmějí dotýkat dlouhodobě a za zvýšené teploty. Pod vlivem vlhkosti může dojít k oxidaci vody, což vede k destrukci povlaku.

Grafitová elektroda se může používat pouze jako anoda a její pracovní rozsah je v oblasti vysokých kladných potenciálů. Pokud elektroda bude připojena jako katoda, dojde na povrchu k redukci oxidu olovičitého a uvolnění produktů do elektrolytu, redukované formy oxidu olovičitého jsou hydroxid a oxid olovnatý, sloučeniny, které nejsou vodivé. Vznik nevodivé vrstvy na povrchu elektrody povede k tomu, že elektroda přestane fungovat.

Nicméně grafitová elektroda má řadu výhod, kvůli kterým se používá v průmyslu. Nejdůležitější výhodou je nízká cena produktu a možnost recyklace elektrody po spotřebování povlaku. Elektroda může být využita při syntéze látek, kde je požadován vysoký oxidační potenciál. V některých případech se na přípravu kvalitní elektrody, která může pracovat při velmi vysokých proudových hustotách a je určena pro anorganickou syntézu oxidačních činidel nebo čištění odpadních vod, nepožadují velmi čisté výchozí látky pro její přípravu. Nežádoucí kovové kationty se mohou maskovat vhodným komplexotvorným činidlem. Pro její přípravu se proto mohou použít jako zdroj olova nefunkční akumulátory, navíc přítomnost malého množství některých kationtů kovů obvykle kladně ovlivňuje vlastnosti elektrody.

Naopak elektrody pro měření pH a stanovení koncentrace Pb^{2+} je nutné připravit z velmi čistých výchozích látek, protože krystalická mřížka oxidu olovičitého musí obsahovat minimální množství dalších iontů pro přesné měření.

Při realizaci elektrochemického zařízení je nutné dávat pozor na prostorové umístění anody a katody. Na povrch anody v každém jejím místě musí připadat stejná proudová hustota, aby nedošlo k přepálení a následnému nerovnoměrnému nárůstu povlaku v určitém místě. Katoda může být obalena polypropylenovým sáčkem, ve kterém se v průběhu elektrolýzy bude hromadit měď. Volná měď pak může být recyklována na neutralizační směs.

Průmyslová realizace rotující elektrody je složitá, nicméně se pro tento účel může použít ložisko z otěruvzdorné slitiny s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti a vodivé mazivo s vysokým obsahem měděných nanočástic. Takové uspořádání by se mohlo aplikovat také v laboratorních podmínkách. Toto sestavení laboratorní aparatury umožňuje použití vyšší rychlosti otáčení elektrody, což vede ke vzniku větší odstředivé síly a rovnoměrného rozložení povlaku na povrchu elektrody. Na Obrázku 11 je vidět, že na dolní části elektrody jsou přítomny mezery, které vznikají kvůli kyslíkovým bublinám. Z toho můžeme usuzovat, že teoreticky vypočítaná tloušťka povlaku neodpovídá skutečnosti podél celého povlakovaného povrchu.

Pro snížení povrchového napětí se používají tenzidy, které nepění, jako například neionogenní tenzid Triton 100X. Nepěnicí tenzidy umožňují dosažení maximálního povlakovaného povrchu elektrody. Pěna, která by mohla vzniknout, obsahuje oxidační činidla dusičnany, které při styku mohou poškodit ložisko a vodící drát. Pro potlačení vzniku pěny je účelné přidávat do roztoku elektrolytu silikonové oleje.

Čerpadlo, dopravující elektrolyt do neutralizační komory, musí být kontinuální, přičemž je nutné se vyhýbat pulznímu membránovému čerpadlu, které zase způsobuje vznik pěny.

Další doporučení spočívají v postupném zvětšování proudové hustoty. Rychlá změna proudové hustoty vede k prasknutí povlaku, což je zobrazeno na Obrázku 12.

Z důvodu omezené skladovatelnosti je nutné používat elektrody v kontinuálním provozu, popřípadě uchovávat elektrodu v zásaditých roztocích.

7 LITERATURA

- [1] POLCARO, Anna M. a Simona PALMAS. Electrochemical Oxidation of Chlorophenols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 1997, 36(5), 1791-1798 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1021/ie960557g. ISSN 0888-5885. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie960557g>
- [2] MUNICHANDRAIAH, N. a S. SATHYANARAYANA. Insoluble anode of porous lead dioxide for electrosynthesis: preparation and characterization. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 1987, 17(1), 22-32 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1007/BF01009128. ISSN 0021-891x. <http://link.springer.com/10.1007/BF01009128>
- [3] EFTEKHARI, Ali. PH sensor based on deposited film of lead oxide on aluminum substrate electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2003, 88(3), 234-238 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00321-0. ISSN 09254005. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400502003210>
- [4] MENG, Lingcong, Jon USTARROZ, Mark E. NEWTON a Julie V. MACPHERSON. Elucidating the Cathodic Electrodeposition Mechanism of Lead / Lead Oxide Formation in Nitrate Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2017, , - [cit. 2017-03-04]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00955. ISSN 1932-7447. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.7b00955>
- [5] AJEEL, Sami Abualnoun. Compact Anode of Multi-Layer PbO₂ on Titanium used for Electro synthesis of Sodium Perchlorate. *Journal of Engineering and Development. Iraq*, 2005, 9(4), 120-128. ISSN 1813-7822.
- [6] JOY T. KUNJAPPU AND MILTON J. ROSEN. Surfactants and interfacial phenomena. Hoboken, N.J: Wiley, 2013. ISBN 1118229029.
- [7] VOHLÍDAL, JIŘÍ; ŠTULÍK, KAREL; JULÁK, ALOIS. Chemické a analytické tabulky. 1. vyd. Praha : Grada Publishing, 1999. ISBN 80-7169-855-5.
- [8] ДЖАФАРОВ, Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. Первое издание. Баку: Издательство академий наук Азербайджанской ССР, 1967.
- [9] MOHD, Yusairie a Derek PLETCHER. The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate. *Electrochimica Acta* [online]. 2006, 52(3), 786-793 [cit. 2017-03-04]. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.06.013. ISSN 00134686. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606006827>
- [10] YUN-HAI, Wang, Chen QING-YUN, Li GUO a Li XIANG-LI. Anodic Materials with High Energy Efficiency for Electrochemical Oxidation of Toxic Organics in Waste Water. *Industrial Waste* [online]. InTech, 2012 [cit. 2017-03-04]. DOI: 10.5772/38556. ISBN 978-953-51-0253-3. <http://www.intechopen.com/books/industrial-waste/anodic-materials-with-high-energy-efficiency-for-electrochemical-oxidation-of-toxic-organics-in-wast>

[11] MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. a Leonardo S. ANDRADE. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Química Nova* [online]. 2011, 34(5), 850-858 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1590/S0100-40422011000500021. ISSN 0100-4042.

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000500021&lng=en&nrm=iso&tlng=en

[12] THANOS, Jordanis C. G., Heinz P. FRITZ a Dietrich WABNER. The influences of the electrolyte and the physical conditions on ozone production by the electrolysis of water. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 1984, 14(3), 389-399 [cit. 2017-03-15]. DOI: 10.1007/BF01269940. ISSN 0021-891x. <http://link.springer.com/10.1007/BF01269940>

8 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

rpm	Revolutions per minute – otáčky za minutu
pH	Záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
GSLD	Graphite substrate lead dioxide electrode – Grafitový substrát
PEG 200	Polyethylenglykol s molekulovou hmotností 190–210 g/mol
PV	Pracovní výška
MC1	Mechanické čištění, vaření elektrody v roztoku tenzidu během 10 minut a ponoření na 30 min do destilované vody.
MC2	Mechanické čištění, vaření v roztoku tenzidu během 10 minut a opláchnutí elektrody destilovanou vodou.
XRD	X-ray diffraction – rentgenová difrakce
counts	Množství odražených fotonů za sekundu
GAA	Glacial acetic acid – ledová kyselina octová.
DC	Direct current – stejnosměrný proud