

Anodeprosesser i elektrokjemisk fremstilling av sink

Siri Marie Skaftun

Industriell kjemi og bioteknologi

Innlevert: november 2013

Hovedveileder: Frode Seland, IMTE

Medveileder: Geir Martin Haarberg, IMT
Steinar Jørstad, Boliden Odda

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for materialteknologi

Forord

Denne masteroppgaven ble utført ved Institutt for materialteknologi ved Norges teknisk-naturvitenskaplige universitet sommer/høst 2013.

Jeg vil rette en stor takk til min hovedveileder førsteamanuensis Frode Seland for god veiledning og støtte gjennom hele oppgaven. Videre ønsker jeg å takke min medveileder Professor Geir Martin Haarberg for hans veiledning og engasjement i prosjektet, og min medveileder Steinar Jørstad ved Boliden Odda for hans engasjement og hjelp til å skaffe elektroder og elektrolytt. En takk rettes også til Erik Zimmermann ved Permascand og Torjus Aakre ved Glencore for å ha vært behjelpelige med elektrodematerialer.

Jeg vil også takke Kjell Røkke for hjelp til å skaffe utstyr slik at labarbeidet kunne gå som planlagt, og Maiken for god stemning på laben.

Til slutt vil jeg takke mine medstudenter for gode diskusjoner og pauser, samt Øystein for å ha middagen klar når jeg kom hjem.

Sammendrag

Målet med denne oppgaven var å studere utfellingen av manganoksid fra en svovelsur elektrolytt inneholdende manganspesier. Syklisk voltametri, lineærveip voltametri og potensialsteg ble utført på ulike elektrodematerialer. Overflatestudier ble utført med scanning elektronmikroskopi (SEM) og energidispersiv spektroskopi (EDS) både før og etter målesekvensene for å se på effekten av disse på de ulike elektrodene. Arbeidselektrodene som ble studert var ulike blyelektroder: en ulegert blyelektrode, en blyelektrode legert med sølv og en blyelektrode legert med antimon, samt DSA-elektroder: en belagt med $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ og en med $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$. Forsøk ble utført både i ren svovelsyre, i svovelsyre tilsatt mangan(II)ioner og i industriell elektrolytt for sinkelektrolyse mottatt fra Boliden Odda.

Ved nedsenkning av bly-elektrodene i svovelsyre uten mangan(II)ioner eller påtrykt potensial, ble det observert dannelse av en form for bly-sulfatkrystaller på overflaten. Bly-sulfatutfelling ble også observert ved påtrykt anodisk potensial når elektrolytten inneholdt mangan(II)ioner. Manganoksidutfelling fra en løsning med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner, $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ og temperatur $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ble studert på de ulike elektrodematerialene. SEM-bilder tatt av elektrodeoverflatene etter potensialsteg til potensialområdet der nukleeringen startet indikerer at nukleeringen er øyeblikkelig for bly-sølv, mens en progressiv nukleeringsprosess på RuO_2 er foreslått, muligens initiert av karbonrike defekter på overflaten.

Manganoksid ble observert som plane flak med sprekker mellom på alle elektrodene, og i tillegg med en dendrittisk struktur (blomkål-aktig) i enkelte forsøk. Det ble diskutert hvorvidt den dendrittiske strukturen kunne være $\delta\text{-MnO}_2$ og den plane $\alpha\text{-MnO}_2$, basert på en sammenligning av hvordan strømtettheten utvikling seg over tid ved potensialsteg og de resulterende bildene av overflaten. Dendrittmengden ble studert på bly-sølv-elektroden og ble funnet å øke med økende potensial i en syntetisk elektrolytt av svovelsyre og mangan(II)ioner. Tilsvarende dendrittdannelse ble ikke observert på blyelektroden i den industrielle elektrolytten og på bly-sølv-elektroden ble kun tegn til slik dendrittdannelse observert, sannsynligvis på grunn av tilsatsstoffer som antimon, gelatin og lakris.

En passivering av bly-sølv-elektroden ble observert da mangan ble tilsatt elektrolytten. Det ble diskutert om dette kunne skyldes dannelse av et sølv-salt-adsorbat. Ved potensialsteg var strømtettheten i oksygenutviklingsområdet størst på bly-sølv-elektroden i alle elektrolytter.

Det hastighetsbestemmende trinnet for manganoksid dannelse er foreslått, basert på en forenklet reaksjonsmekanisme og eksperimentelle lineærsvaip voltametrimålinger, til å være oksidasjon av Mn^{2+} til Mn^{3+} .

DSA-elektrodene kan virke som lovende erstatningsmaterialer for bly-anodene benyttet i industriell sinkelektrolyse i dag. DSA-elektrodene er vesentlig mer katalytisk aktive for oksygenutvikling sammenlignet med blyelektrodene, med RuO_2 som mest aktivt. Nærmere studier av manganoksidutfelling på DSA-elektroder er nødvendig for å kunne verifisere om de tilfredsstillende elektrolyseindustriens komplementære krav til levetid og pris.

Abstract

The aim of this thesis was to study the precipitation of manganese oxide from a sulphuric acid electrolyte containing manganese species. Cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry and potential step experiments were performed using different electrode materials. The electrode surfaces were examined before and after the experiment sequences using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), in order to study the effects of the experiment sequences. The working electrodes studied were different lead electrodes: an unalloyed lead electrode, a lead electrode alloyed with silver and a lead electrode alloyed with antimony, in addition to two DSA electrodes: one coated with IrO₂-Ta₂O₅ and the other with RuO₂-TiO₂. Experiments were performed both in pure sulfuric acid, in sulfuric acid containing Mn²⁺ and in an industrial electrolyte for zinc electrolysis received from Boliden Odda.

When the lead electrodes were immersed in sulfuric acid in the absence of Mn²⁺-ions or an applied potential, formation of crystals consisting of some kind of lead sulphate was observed at the surface. Lead sulphate precipitates were also observed when an anodic potential was applied in the presence of Mn²⁺. Manganese oxide precipitation from a solution containing 8.0 g L⁻¹ Mn²⁺-ions, 2 M H₂SO₄ and at a temperature of 35 °C was studied on the different electrode materials. SEM images of the electrode surfaces after potential step experiments to the potential region where the nucleation of manganese oxide started indicates that the nucleation process occurred instantaneously on lead-silver, whereas a progressive nucleation process of RuO₂ is proposed, possibly initiated at carbon-rich surface defects.

Planar flakes consisting of manganese oxide, separated by cracks, was observed at all electrode surfaces. In addition manganese oxide appeared with a dendritic structure (cauliflower-like) in some experiments. It was debated whether the dendritic structure could be δ-MnO₂ and the planar structure could be α-MnO₂, based on a comparison of how the current density developed over time during the potential step experiments and the resulting images of the electrode surfaces. The amount of dendrite formation was studied on the lead-silver electrode, and it was found to increase with increasing electrode potential in an electrolyte consisting of sulphuric acid with Mn²⁺ ions. Similar dendrite formation was not observed on the lead electrode in the industrial electrolyte. The lead-silver electrode showed only signs of dendrite formations in the industrial electrolyte. This behavior is probably because of additives such as antimony, gelatin and liquorice in the industrial electrolyte.

A passivation process was observed at the lead-silver electrode when manganese ions were added to the electrolyte. It was debated whether this could be due to the formation of a silver-salt adsorbate. In the potential step experiments the current density in the oxygen evolution potential region was highest on the lead-silver electrode in all electrolytes.

The rate-determining step for manganese oxide formation is proposed, based on a simplified reaction mechanism and linear sweep voltammetry measurements, to be the oxidation of Mn^{2+} to Mn^{3+} .

DSA electrodes may seem like promising replacement materials for the lead anodes currently employed in industrial electrowinning of zinc. DSA electrodes have a significantly higher catalytic activity towards oxygen evolution than lead electrodes do, the RuO_2 -electrode being most active. Further studies of manganese oxide precipitation on DSA electrodes is necessary to verify whether they satisfy the complementary requirements for durability and price in the electrowinning industry.

Innholdsfortegnelse

1	Innledning.....	1
2	Teori	3
2.1	Sinkelektrolyse	3
2.2	Mangandioksid	6
2.3	Trelektrodesystemet og referanseelektroden	8
2.4	Voltametri.....	10
2.4.1	Korrigerings for iR -tap	12
2.5	Elektrokjemisk impedansspektroskopi	12
2.6	SEM og EDS	14
3	Litteratur.....	17
3.1	Blyelektrode.....	17
3.2	Bly-antimon-elektrode.....	18
3.3	Reaksjonsmekanisme for manganoksid dannelse og -reduksjon	19
3.4	Kinetiske betraktninger for manganutfelling og oksygenutvikling	21
3.4.1	Kinetiske uttrykk for manganoksidutfelling	21
3.4.2	Tafelhelninger for oksygenutvikling	23
3.5	Bly-sølv-elektrode	24
4	Ekspimentelt.....	27
4.1	Undersøkelse av elektrodeoverflatene	29
4.2	Syklisk voltametri.....	30
4.3	Elektrokjemisk impedansspektroskopi	30
4.4	Lineærsvaip voltametri	31
5	Resultater.....	33
5.1	Studier av elektrodeoverflaten med SEM og EDS	33
5.1.1	Bly-sølv-elektrode	33
5.1.2	Blyelektrode	39
5.1.3	Bly-antimon-elektrode	43

5.1.4	RuO ₂ DSA-elektrode.....	46
5.1.5	IrO ₂ DSA-elektrode.....	49
5.1.6	Strømtransienter ved potensialsteg.....	52
5.2	Syklisk voltametri.....	54
5.2.1	Bly- og blylegeringselektroder som arbeidselektroder	54
5.2.2	DSA-elektroder som arbeidselektroder	57
5.3	Lineærsveip voltametri og elektrokjemisk impedansspektroskopi	59
6	Diskusjon.....	63
6.1	Undersøkelse av elektrodeoverflaten.....	63
6.1.1	Urenheter og mulige feilkilder ved EDS	63
6.1.2	Bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektroder	63
6.1.3	DSA-elektroder	68
6.2	Syklisk voltametri.....	69
6.2.1	Bly- og blylegeringselektroder som arbeidselektroder	70
6.2.2	DSA elektroder som arbeidselektroder	74
6.3	Lineærsveip voltametri	76
6.4	Betraktninger for industrien.....	77
7	Konklusjon	81
8	Forslag til videre arbeid.....	83
	Referanser.....	85
	Appendiks A Analyse av industriell elektrolytt.....	A-1
	Appendiks B Elektrodeoverflater og EDS-spektre.....	B-1
	B.1 Bly-sølv-elektrode	B-1
	B.2 Blyelektrode.....	B-12
	B.3 Bly-antimon elektrode	B-19
	B.4 RuO ₂ DSA-elektrode	B-22
	B.5 IrO ₂ DSA-elektrode	B-27
	Appendiks C Elektrokjemisk impedansspektroskopi.....	C-1

Liste over symboler og forkortelser

	Enhet	Forklaring
a_i		Aktivitet
AC		Vekselstrøm
b	mV dek ⁻¹	Tafelhelning
C _{DL}		Kapasitans i det elektriske dobbeltlaget
CE		Motelektrode (Counter electrode)
c_i	mol dm ⁻³	Konsentrasjon
CI		Current interrupt
CV		Syklisk voltametri (cyclic voltammetry)
DC		Likestrøm
E	V	Potensial
E _k	V	Katodepotensial
E _p	V	Toppotensial (ved voltametri)
E _{ref}	V	Potensial på referanseelektrode
E ^{rev}	V	Reversibelt potensial
EDS		Energy dispersive spectroscopy
EIS		Elektrokjemisk impedansspektroskopi
F	C mol ⁻¹	Faradays konstant
f	Hz	Frekvens
I	A	Strøm
j	A cm ⁻²	Strømtetthet
j _D	A cm ⁻²	Forskyvningsstrømtetthet
j _F	A cm ⁻²	Fardisk strømtetthet
k		Hastighetskonstant
LSV		Lineærsveip voltametri
PF		Positive feedback
Q	C	Ladning
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Ideell gasskonstant
R _{CT}	Ω	Ladningoverføringsmotstand (Charge transfer resistance)
R _S	Ω	Elektrolyttmotstand (Solution resistance)
RHE		Reversibel hydrogenelektrode
S		Strømutbytte
SEM		Scanning Electronmikroskopi

	Enhet	Forklaring
T	K	Temperatur
t	s	Tid
WE		Arbeidselektrode (Working Electrode)
Z	Ω	Impedans
α		Overføringskoeffisient
β		Symmetrifaktor
γ_i		Aktivitetskoeffisient
η	V	Overspenning
v	mV s^{-1}	Sveiphastighet
ω	Hz	Vinkelfrekvens

1 Innledning

Sink (grunnstoff nummer 30) fremstilles elektrokjemisk eller pyrometallurgisk fra malm bestående av sinkulfider (ZnS og Zn_2FeS_3). Sink er mindre edelt enn jern og brukes først og fremst til korrosjonsbeskyttelse gjennom galvanisering (stål eller jern som belegges med sink), i maling eller i ren form som offeranoder i galvanisk kontakt med undersjøiske eller nedgravde metallkonstruksjoner som for eksempel rør og oljeplattformer. Sink vil bli oksidert først siden det er mindre edelt enn jern, og på den måten beskytte jernet og stålet fra å korrodere inntil sinken er brukt opp. Det produseres omtrent 12 millioner tonn sink i året på verdensbasis (2010) [1].

Elektrolytisk fremstilling gir et rent produkt med opp til 99,999 % sink [2]. Sinkelektrolyse utføres i en vandig elektrolytt hvor hovedkomponentene er svovelsyre (H_2SO_4) og sinkulfat (ZnSO_4). Anoden består av bly med 0,5-0,8 % sølv, mens katoden er laget av aluminium. Under elektrolyse felles det ut metallisk sink på katoden samtidig som det er noe hydrogenutvikling. På anoden skjer det oksygenutvikling.

Under sinkelektrolyse felles det ut et belegg av mangandioksid (MnO_2) på anodeplatene, og det dannes slam som hovedsakelig består av manganoksid på bunnen av celletanken. På grunn av MnO_2 -belegget må anodene jevnlig løftes opp av celletankene for å fjerne belegget, og cellebunnen må renses for slam. Med normal produksjonshastighet (460 A m^{-2}) og manganinnhold (8 mg L^{-1}) gjøres dette henholdsvis hver 18 dag og hver 70 dag på Boliden Odda. Dersom MnO_2 ikke fjernes kan det skje en kortslutning i cellen ved at anodeplaten kommer i kontakt med katodeplaten. Det vil da ikke lengre produseres sink på denne katoden. Et tynt belegg av MnO_2 på anodeoverflaten er derimot ønskelig, da dette forhindrer korrosjon av bly i anoden som igjen medfører lavere nivå av urenheter i den produserte sinken. Mangandioksid kan dessuten være en relativt god katalysator for oksygenutviklingsreaksjonen, men dette avhenger av hvilken fase manganoksidet foreligger i [3, 4].

Overpotensialet mot oksygenutvikling på blyelektroden er ganske høyt, og bly har lav mekanisk styrke [5]. Disse egenskapene blir noe forbedret ved å legere blyelektroden med sølv. Siden bly er giftig [6] i tillegg til problemene nevnt over kan det på lengre sikt være ønskelig å bytte det ut med et annet anodemateriale. Det er flere utfordringer knyttet til å finne et egnet anodemateriale på grunn av vilkårene for sinkelektrolyse. Svovelsyrekonsentrasjonen

er høy og mange materialer vil korrodere. I tillegg må materialet blant annet ha lavt overpotensial mot oksygenutvikling og god elektrisk ledningsevne. Dimensjonsstabile anoder (DSA) kan være alternative anodematerialer. DSA-elektroder består av en titanstruktur belagt med oksider med god kinetikk for gassutvikling. Et RuO_2 -belegg er mest aktivt for oksygenutvikling [4], men dessverre er levetiden til disse elektrodene ved høye positive elektrodepotensialer svært begrenset. IrO_2 -belagte DSA-elektroder tolererer bedre vedvarende høye anodiske potensialer enn RuO_2 -baserte elektroder.

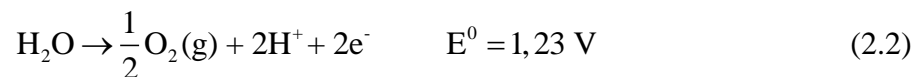
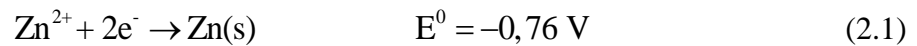
I en manganholdig elektrolytt er sannsynligheten høy for at manganoksid felles ut på anoden på grunn av det høye manganinnholdet i elektrolytten. Dersom dette skjer vil effekten av det katalytiske oksidbelegget forsvinne. En annen faktor er at dersom manganoksidbelegget må fjernes mekanisk fra elektrodeoverflaten vil faren for å samtidig fjerne det katalytiske oksidbelegget være stor. Dersom DSA-elektroder skal benyttes bør derfor betingelsene ved elektrolyse være slik at det ikke dannes et manganoksidlag på anoden, eller at et eventuelt manganoksidbelegg kan fjernes ved en mild behandling av overflaten som ikke skader edelmetallbelegget.

Hensikten med denne oppgaven er å undersøke og forstå utfelling av MnO_2 på ulike blyelektroder og DSA-elektroder fra en svovelsur løsning inneholdende manganspesier. For å oppnå dette vil syklisk og lineærsvaip voltametri bli utført, og elektrodeoverflatene vil bli karakterisert med SEM og EDS etter forbehandling i ulike elektrolytter ved ulike potensialer. Rent bly er for mykt til å kunne brukes i ren form da elektroden vil sige og endre fasong vesentlig over dens forventede brukstid. Bly innlegert med små mengder sølv eller antimon brukes i dag for å øke de mekaniske egenskapene til bly og forhindre signingen av tillagde elektroder. Bly-sølv-elektroden benyttes som nevnt tidligere i sinkelektrolyse, mens bly-antimon-elektroden er vanlig i kobberlektrolyse som også foregår i en svovelsur elektrolytt. Både rene bly-elektroder og blyelektroder legert med sølv og antimon vil studeres i denne oppgaven. DSA-elektrodene studeres med tanke på muligheten for å erstatte dagens anodemateriale i sinkelektrolysen (bly-sølv-elektroden) med disse. Prosjektet er initiert og utført i samarbeid med Boliden Odda og institutt for materialteknologi.

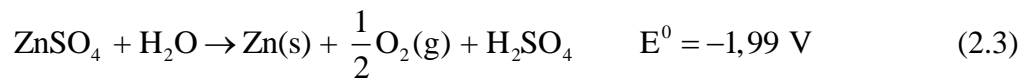
2 Teori

2.1 Sinkelektrolyse

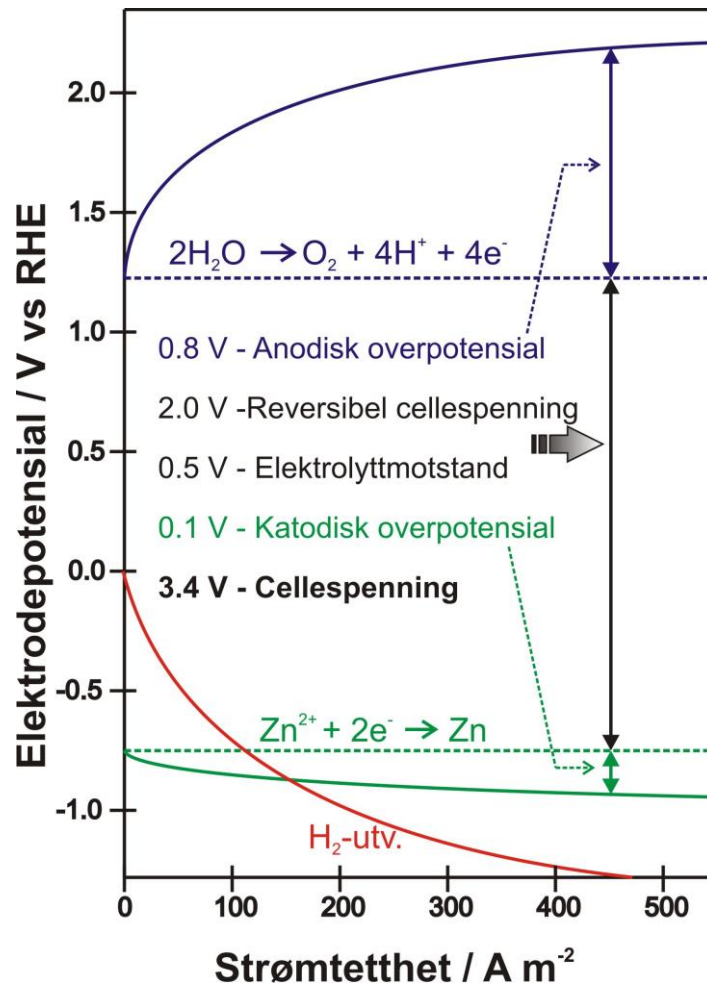
Sinkelektrolyse utføres i en svovelsur elektrolytt inneholdende sink(II)ioner. Katode- og anodereaksjonene er gitt i henholdsvis ligning (2.1) og ligning (2.2).



Totalreaksjonen blir dermed:

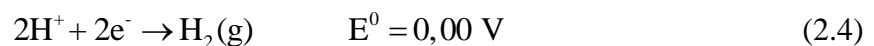


Cellespenningen og overpotensialene på elektrodene er avhengig av størrelsen på produksjonsstrømmen. De ulike leddene som bidrar til avvik fra den termodynamiske cellespenningen er vist skjematisk i Figur 2.1 for en celle under variabel drift . Den katodiske og den anodiske overspenningen er avviket fra de termodynamiske elektrodepotensialet på katoden og anoden. Hovedreaksjonen på begge elektrodene er aktiveringskontrollert, det vil si at det katodiske og det anodiske overpotensialet kommer av motstand mot ladningsoverføring på elektrodeoverflaten. I tillegg vil ohmske spenningsfall bidra til å øke cellespenningen. Ohmske spenningsfall oppstår blant annet på grunn av elektrolyttmotstand og kontaktmotstand med strømsamleren.



Figur 2.1. Fremstilling av ulike bidrag til celledspenningen. Modifisert figur fra [2].

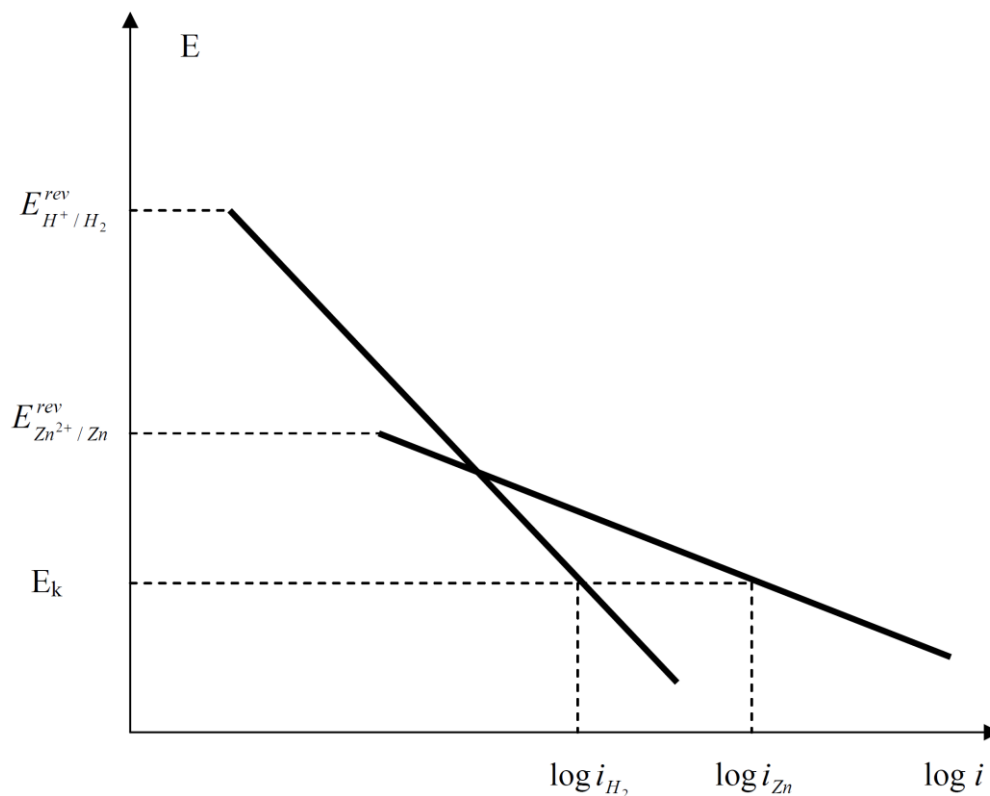
Siden det reversible potensialet til sink er lavere enn det reversible potensialet for hydrogen, så vil noe av strømmen på katoden gå med til hydrogenutvikling:



Strømutbyttet er et mål på hvor mye strøm som går med til den ønskede reaksjonen. Strømutbyttet for sink er gitt av ligning (2.5) dersom man antar at hydrogenutviklingen er eneste sidereaksjon. Utfelling av urenheter i form av edlere metaller kan være et stort problem på grunn av deres høyere aktivitet overfor hydrogenutvikling. Et eksempel på en slik urenheter er kobolt og det er viktig at slike urenheter holdes på et absolutt minimum.

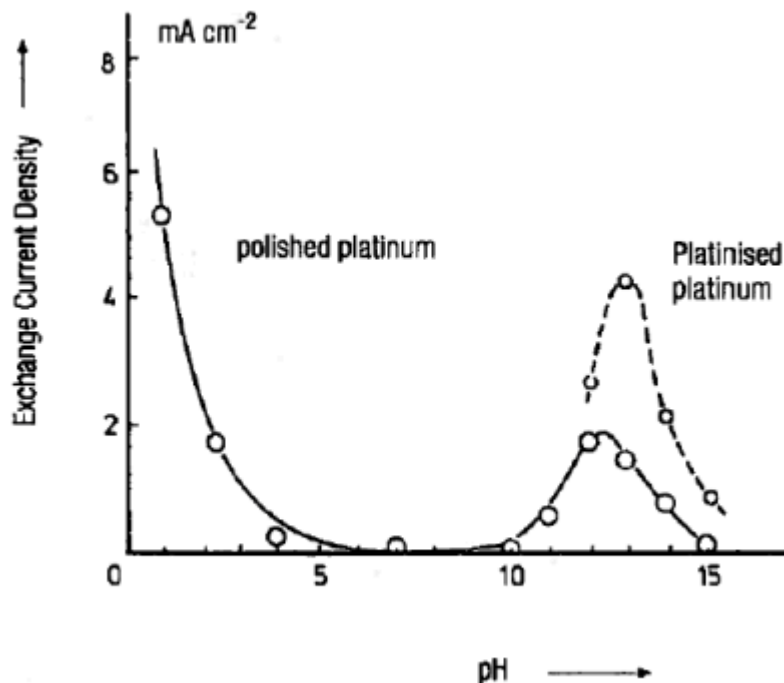
$$S_{\text{Zn}} = \frac{j_{\text{Zn}}}{j_{\text{Zn}} + j_{\text{H}_2}} \quad (2.5)$$

Tafelkurvene for hydrogenutvikling og sinkutfelling ved sinkelektrolyse er gitt i Figur 2.2. Kurvene viser at strømutflyttet for sink er avhengig av potensial og dermed også av strømtetthet.



Figur 2.2. Skjematisk fremstilling av Tafelkurver for sinkutfelling og hydrogenutvikling ved sinkelektrolyse. Figur hentet fra [2].

Grunnen til at sink i det hele tatt kan utvinnes fra en vandig elektrolytt er at kinetikken for sinkutfelling på sink er rask, mens sink samtidig er en dårlig katalysator for hydrogenutvikling. Dermed er det mulig å produsere sink i en vandig elektrolytt med strømutflytte over 90 %. Fra Figur 2.2 kan det sees at overpotensialet for hydrogenutvikling er større enn overpotensialet for sinkutfelling på katoden. Høyt strømutflytte for sink oppnås ved lave (mer negative) katodepotensial, og dermed ved høy katodisk strømtetthet. En økning i pH vil også gi økt strømutflytte for sinkutfelling, siden både utvekslingsstrømtettheten (se Figur 2.3) og det reversible potensialet for hydrogenutviklingsreaksjonen forventes å minke. Begge disse effektene vil bidra til at strømmen for hydrogenutvikling (ved et gitt potensial) minker. Utviklingsstrømtettheten som funksjon av pH i Figur 2.3 er riktig nok gitt for en platinaelektrode, men det kan antas en lignende trend for en aluminium-/sink-elektrode.

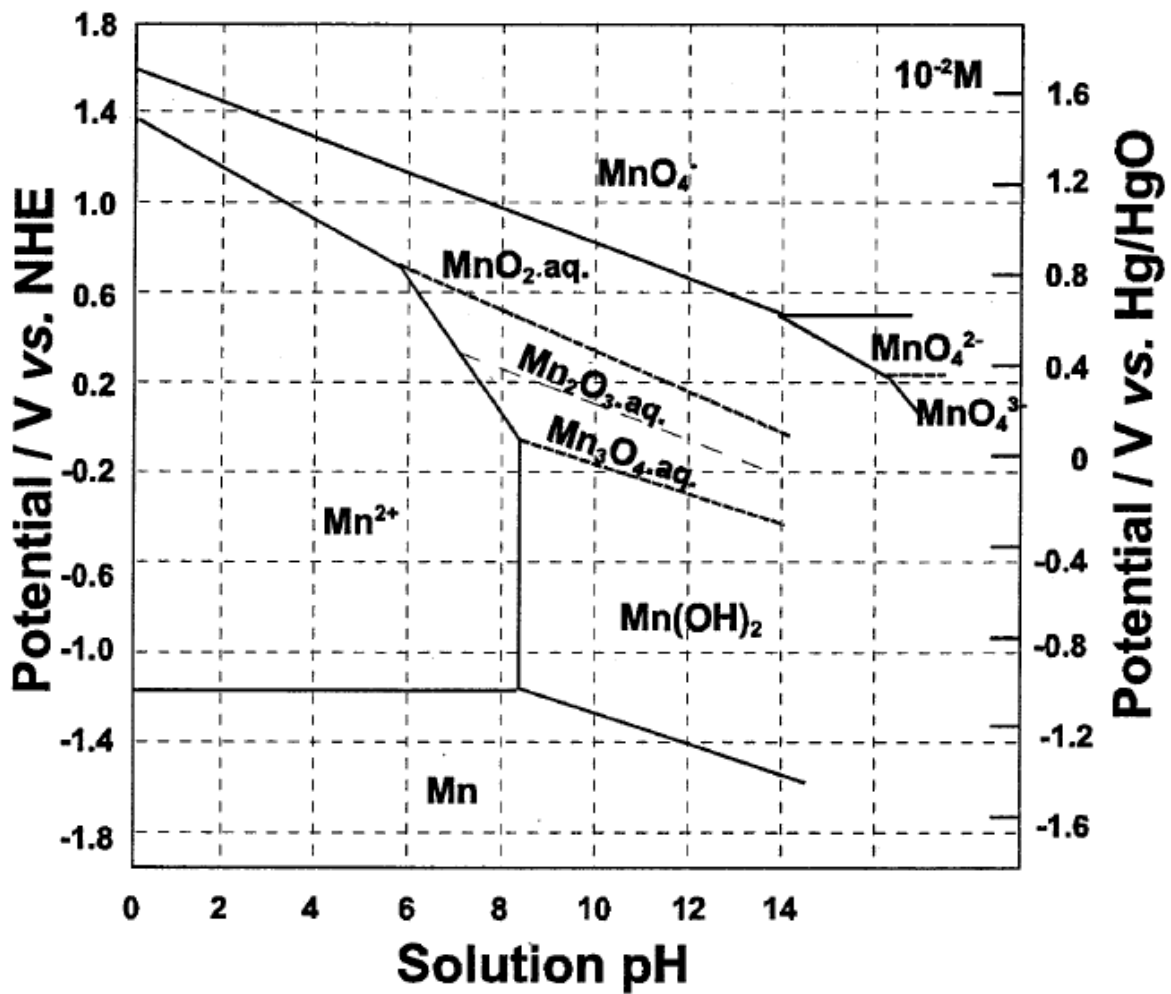


Figur 2.3. Utsvekslingsstrømtettheten for hydrogenutvikling på en platinaelektrode som funksjon av pH ved 20 °C. Hentet fra [7].

Edlere metaller kan felles ut på katoden dersom ioner av disse er tilstede i elektrolytten og disse kan ha en høyere utvekslingsstrømtetthet og en lavere tafelhelning enn sink. Dette vil i så fall føre til økt hydrogenutvikling og lavere strømutfelling for sinkutfelling, og må derfor unngås.

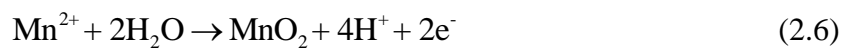
2.2 Mangandioksid

Pourbaix-diagrammet for mangan i vann, gitt i Figur 2.4, viser at mangandioksid kan felles ut på anoden under sinkelektrolyse. Ved industriell sinkelektrolyse hos Boliden Odda ligger pH under 0. Figur 2.1 viser at anodepotensialet ligger like under 2 V. Ved disse betingelsene kan det sees av Pourbaix-diagrammet at både MnO_2 og MnO_4^- kan dannes på anoden. Kinetikken for oksidasjon av Mn^{2+} og av dannet MnO_2 er avgjørende for hvor mye som dannes av MnO_2 og MnO_4^- . Utfelling av metallisk mangan på katoden vil ikke skje ved industriell elektrolyse, siden katodepotensialet er høyere enn det termodynamiske potensialet som skal til for å felle ut metallisk mangan.

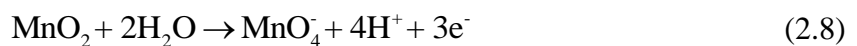
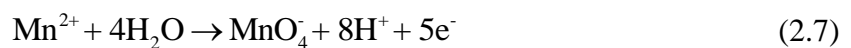


Figur 2.4. Pourbaix-diagram for mangan i vandig løsning ved 25 °C. Figur hentet fra [8].

Utfelling av mangandioksid skjer ved en totalreaksjon som gitt av ligning (2.6) [9].

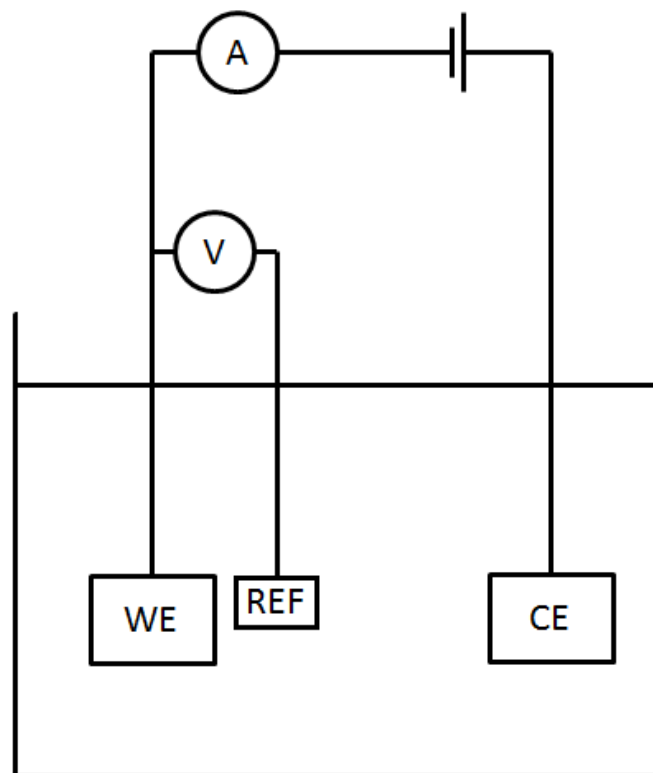


Permanganation (MnO₄⁻) kan dannes ved direkte oksidasjon av Mn²⁺ (2.7) eller ved oksidasjon av mangandioksid (2.8) [10]:



2.3 Treelektrodesystemet og referanseelektroden

En skjematisk fremstilling av et treelektrodesystem for elektrokjemiske målinger er gitt i Figur 2.5. Strøm måles mellom arbeidselektroden og motelektroden, mens potensialet på arbeidselektroden finnes ved å måle forskjellen i potensial mellom referanseelektroden og arbeidselektroden. Ideelt sett skal det ikke gå noen strøm mellom arbeidselektroden og referanseelektroden da dette vil medføre et spenningsfall på grunn av ulike motstandsledd. Det målte spenningsfallet mellom arbeids- og referanseelektroden vil da ikke kun representere potensialforskjellen mellom de to elektrodene, men vil også inkludere det ohmske spenningsfallet i elektrolytt og ytre krets i tillegg til overspenninger fra elektrokjemiske reaksjoner på referanseelektroden. Dermed finner man ikke det reelle potensialet på arbeidselektroden ved å korrigere det målte spenningsfallet med (det kjente) potensialet på referanseelektroden. Denne økte nøyaktigheten ved bestemmelse av potensial på arbeidselektroden når det ikke går strøm mellom elektrodene er grunnen til å bruke et system med tre elektroder og ikke bare to ved elektrokjemiske målinger.



Figur 2.5. Treelektrodesystem for elektrokjemiske målinger, skjematisk fremstilling. WE er arbeidselektroden (working electrode), CE er motelektroden (counter electrode) og REF er referanseelektroden.

En reversibel hydrogenelektrode er en referanseelektrode som ligner en standard hydrogenelektrode, men som benytter lik syrekonsentrasjon som gitt i arbeidselektrodekammeret i stedet for en konsentrasjonen av hydrogenioner på 1 M. Elektroden kan senkes ned i et eget referansekammer direkte i elektrolytten uten at det er nødvendig med saltbro eller lignende. Det må sørges for at det ikke går strøm mellom referanseelektroden og arbeidselektroden jamfør avsnittet over. Elektroden plasseres i et glasskammer fylt med elektrolytt med samme pH som den øvrige elektrolytten og som er i væskekontakt med den øvrige elektrolytten gjennom et elektrolyttfuktet glasslip. Elektrodepotensialet på den reversible hydrogenelektroden er avhengig av pH i elektrolytten og kan finnes ved hjelp av ligning (2.9), ved en temperatur på 25 °C:

$$E_{\text{REF}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{rev}} = -0,0591 \cdot \text{pH} \text{ [V]} \quad (2.9)$$

Siden pH er den samme i elektrolytten som i referansekammeret vil ikke det påtrykte potensialet avhenge av hvilken pH dette er. Dette er fordi det reversible potensialet på arbeidselektroden varierer med pH tilsvarende mye som det reversible potensialet på referanseelektroden. Det påtrykte potensialet avhenger derfor kun av overpotensialet på arbeidselektroden, se ligning (2.10) til (2.12) (vist for hydrogenutviklingsreaksjon på arbeidselektroden):

$$E_{\text{PÅTRYKT/MÅLT}} = E_{\text{WE}} - E_{\text{REF}} \quad (2.10)$$

$$E = E^{\text{rev}} + \eta \quad (2.11)$$

$$E_{\text{PÅTRYKT}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{rev}} (\text{WE}) + \eta(\text{WE}) - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{rev}} (\text{REF}) \quad (2.12)$$

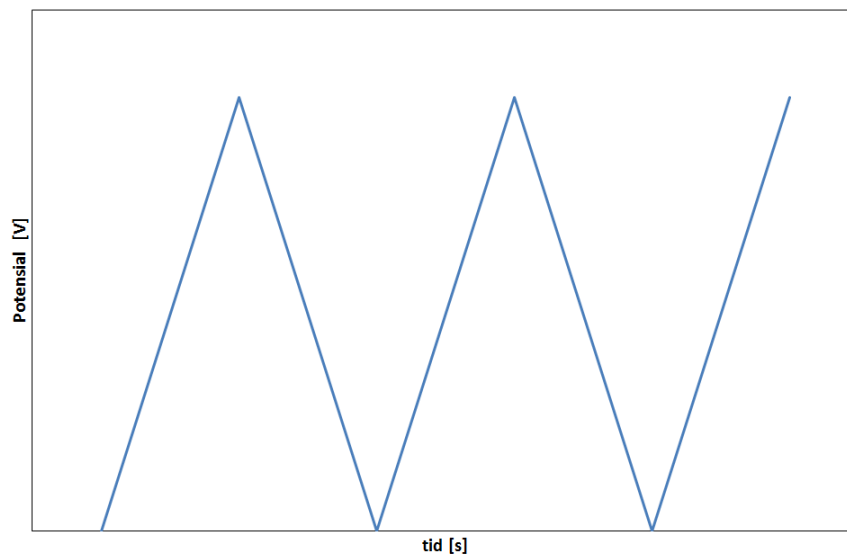
Dersom pH er forskjellig i referansekammeret i forhold til den øvrige elektrolytten vil det derimot skje en forskyvning av potensialet, avhengig av differansen mellom de to pH-verdiene som vist i ligning (2.13):

$$\Delta E_{\text{MÅLT}} = -0,0591 \cdot (\text{pH}_{\text{WE}} - \text{pH}_{\text{REF}}) \text{ [V]} \quad (2.13)$$

Dersom en annen referanseelektrode som for eksempel Ag/AgCl benyttes vil potensialet i referansekammeret være uavhengig av pH, mens det målte potensialet må korrigeres om pH varierer i arbeidselektrodekammeret.

2.4 Voltametri

Ved lineærsvaip voltametri (LSV) endres potensialet på arbeidelektroden lineært med tid fra et potensial til et annet. Sveiphastigheten, v , representerer den lineære endringen i potensial per tidsenhet. Strømresponsen måles simultant som funksjon av tid eller potensial (siden potensialet er en lineær funksjon av tiden). Ved syklisk voltametri (CV) endres potensialet på arbeidelektroden lineært med tid mellom to potensialgrenser som vist skjematisk i Figur 2.6, og et plott av strøm mot potensial for en syklus (fra det laveste potensialet og tilbake til det) kalles et syklisk voltamogram.



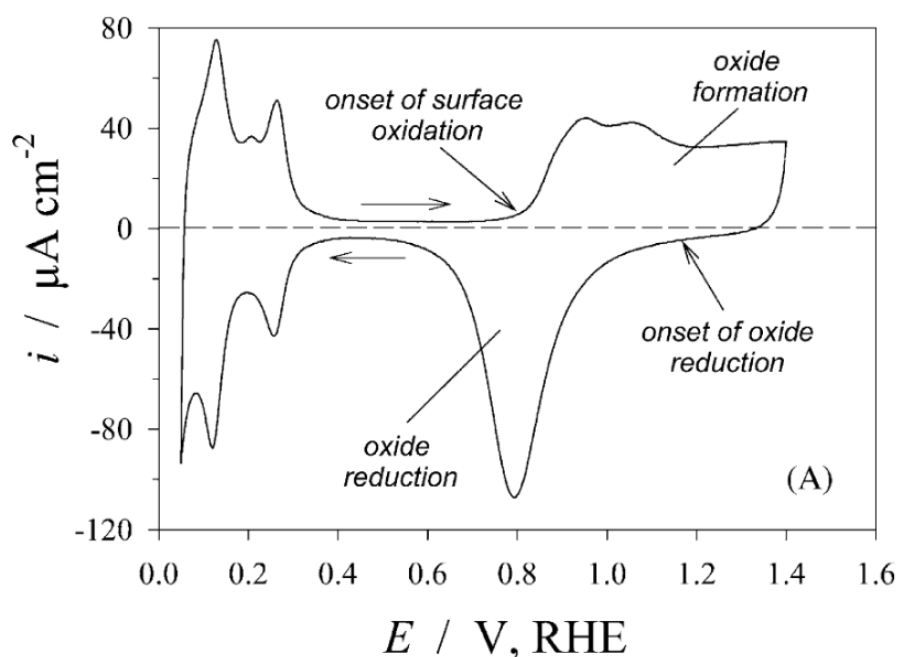
Figur 2.6. Skjematisk fremstilling av påtrykt potensial som funksjon av tiden på arbeidelektroden under syklisk voltametri.

Strømmen som observeres ved endring i potensial skyldes hovedsakelig ulike elektrokjemiske reaksjoner som skjer på overflaten av arbeidelektroden. I tillegg vil opplading eller utlading av det elektriske dobbeltlaget ved elektrodeoverflaten gi opphav til en liten kapazitiv strøm når potensialet endres. Ved katodisk polarisering i vandig elektrolytt oppstår det en strøm forårsaket av kjemisorpsjon av hydrogenatomer på overflaten av arbeidelektroden (UPD – under potential deposition), og ved tilstrekkelige katodiske potensialer vil det utvikles hydrogen-gass. Tilsvarende vil det ved anodisk polarisering i vandig elektrolytt oppstå en strøm forårsaket av oksiddannelse på arbeidelektroden, og ved tilstrekkelig anodiske potensialer vil det utvikles oksygen-gass. Ved reversering av potensialet vil de kjemisorberte hydrogenatomene desorbere (nedre reverseringspotensial) og det dannede oksidlaget vil reduseres (øvre reverseringspotensial). Disse prosessene vil også gi utslag på den målte

strømmen. Dersom elektrolytten inneholder elektrokjemisk aktive spesier kan disse reagere på elektroden og gi utslag på strømmen.

Den observerte strømmen er avhengig av sveiphastigheten. Strømmen som oppstår ved lading av det elektriske dobbeltlaget, samt overflatereksjonene (adsorpsjon av hydrogen fra vann eller H^+ , og oksiddannelse) er proporsjonal med sveiphastigheten, mens strømmen fra reaksjoner som er kontrollert av massetransport er proporsjonal med kvadratroten av sveiphastigheten. Potensialet hvor maksimal strøm oppnås, E_p , kan variere med sveiphastighet, og sier noe om hastigheten for ladningsoverføring. For en prosess med hurtig ladningsoverføring vil potensialet være uavhengig av sveiphastighet, mens det vil endres med sveiphastighet for en prosess der ladningsoverføringen er begrensende [7]. En reversibel adsorpsjon/desorpsjonsprosess vil foregå med omtrent tilsvarende potensial, mens en irreversibel (treg) overflatereksjon vil kunne foregå ved ulikt potensial og ha ulik fasong. Dette er tydelig i Figur 2.7, hvor hydrogentoppene som kan sees i de nederste potensialområdene av voltamogrammet er omtrent symmetriske, typisk for en rask reaksjon, mens oksiddannelse og reduksjon er irreversibel (O_2 -utvikling og reduksjon foregår et godt stykke fra det reversible potensialet).

Et syklisk voltamogram av platina i 0,5 M svovelsyre ved 25 °C og en sveiphastighet på 50 $mV s^{-1}$ er vist i Figur 2.7. Potensialgrensene i voltamogrammet var 0,05 V og 1,4 V



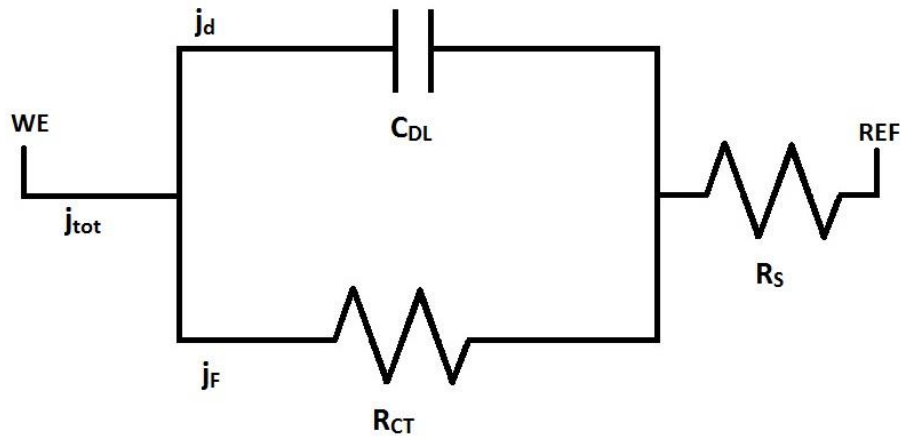
Figur 2.7. Syklisk voltamogram av platina i 0,5 M svovelsyre tatt opp med sveiphastighet 50 $mV s^{-1}$ ved $T = 298 K$. Figur hentet fra [11].

2.4.1 Korrigerings for iR -tap

Siden referanseelektroden er et stykke fra arbeids elektroden kan elektrolyttmotstanden mellom disse medføre et spenningsfall (iR -tap). Hvis dette er tilfellet blir det reelle potensialet på arbeids elektroden forskjellig fra det målte potensialet. Det finnes to metoder for å korrigere for slike tap mens andre forsøk pågår: Positive Feedback (PF) korreksjon og Current Interrupt (CI) korreksjon. Ved PF-korreksjon måles resistansen i elektrolytten før det andre forsøket starter ved hjelp av elektrokjemisk impedans spektroskopi (EIS). Resistansen tas så med når neste forsøk utføres, slik at potensiostat korrigerer for denne underveis i forsøket. Ved CI-korreksjon blir spenningsfallet i elektrolytten mellom referanse- og arbeids elektrode målt underveis i forsøket. Dette skjer ved at strømmen kuttes og endringen i spenning måles så ved veldig korte tider (μs -området). Spenningsfallet over elektrolytten forsvinner med en gang, mens arbeids elektroden fungerer som en kapasitator og utlades derfor saktere. Spenningsfallet over elektrolytten kan derfor skilles ut [12].

2.5 Elektrokjemisk impedansspektroskopi

Potensiostatisk elektrokjemisk impedansspektroskopi utføres ved å holde en elektrode ved et konstant potensial og påtrykke en sinusformet vekselspenning med lav amplitude ved forskjellige frekvenser og detektere ac-komponentene i det resulterende strømsignalet. Impedans er en generalisert motstand og settes lik ac-komponentene av spenningen dividert med ac-komponentene av strømmen. Systemet vil respondere ulikt avhengig av hvilken frekvens som påtrykkes, og dette kan blant annet benyttes til å finne kinetiske parametere. En standard ekvivalentkrets for en elektrodegrenseflate uten påvirkning av massetransport kan gis med en parallellkombinasjon av en kondensator (dobbeltsjikt kapasitansen, C_{DL}) og en motstand (motstand mot ladningsoverføring, R_{CT}). Hvis man i tillegg legger til motstand mot ladningsbæring i elektrolytten, R_S , får man ekvivalentkretsen vist i Figur 2.8.



Figur 2.8. Ekvivalentkrets for området mellom arbeids- og referanseelektrode når ladningsoverføring er begrensende.

Ved overflaten av arbeidselektroden deles den totale strømmen i i to: en faradisk strøm (j_F) som kommer av elektrokjemiske reaksjoner og en forskyvningsstrøm (j_d) som kommer av ladning av det elektriske dobbeltlaget. Det elektriske dobbeltlaget sees på som en kondensator med kapasitans C_{DL} , mens R_{CT} representerer motstanden mot ladningsoverføring for elektrokjemiske reaksjoner på arbeidselektroden og R_s er elektrolyttmotstanden. Impedansen (Z) for de ulike krets-komponentene gis av (2.14) og (2.15), hvor i er den imaginære enheten $\sqrt{-1}$ og vinkelfrekvensen $\omega = 2\pi f$.

$$Z_C = -\frac{i}{\omega \cdot C} \quad (2.14)$$

$$Z_R = R \quad (2.15)$$

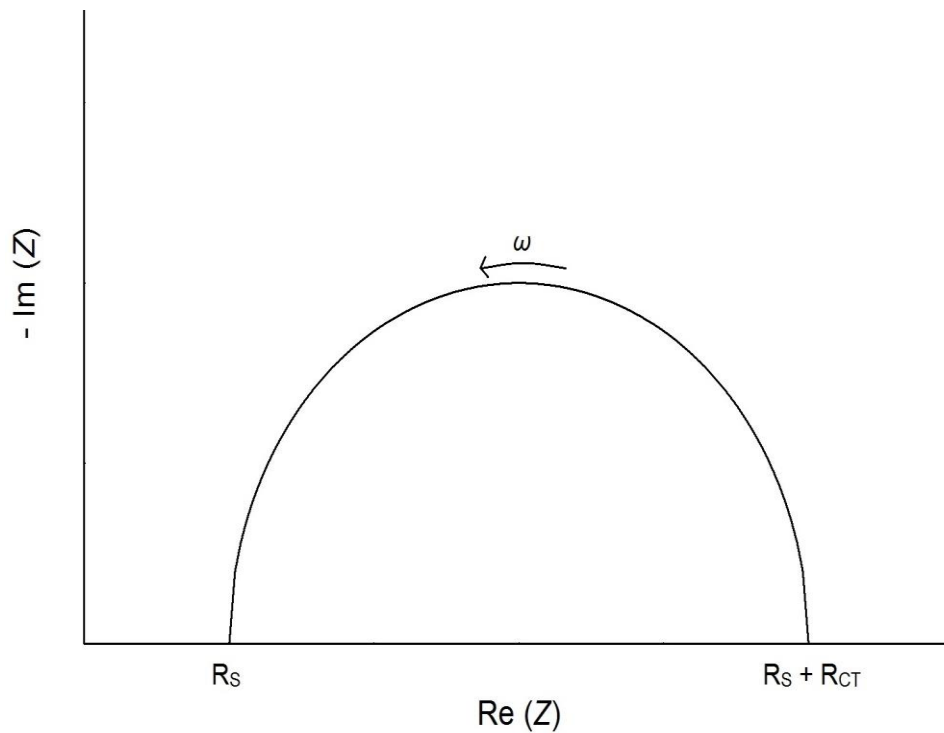
Når frekvensen går mot null blir impedansen for kapasitatoren veldig stor og all strøm går i realiteten med til elektrokjemiske reaksjoner. Ved høye frekvenser vil derimot kondensatoren i praksis fungere som en ledning, og all strøm vil gå gjennom der. Dette gir følgende uttrykk for den totale impedansen:

$$Z_{\omega \rightarrow 0} = R_{CT} + R_s \quad (2.16)$$

$$Z_{\omega \rightarrow \infty} = R_s \quad (2.17)$$

Det finnes to vanlige måter å presentere resultatene fra elektrokjemisk impedansspektroskopi på: Nyquistdiagram og Bodediagram. I et Nyquistdiagram plottes den negative imaginære

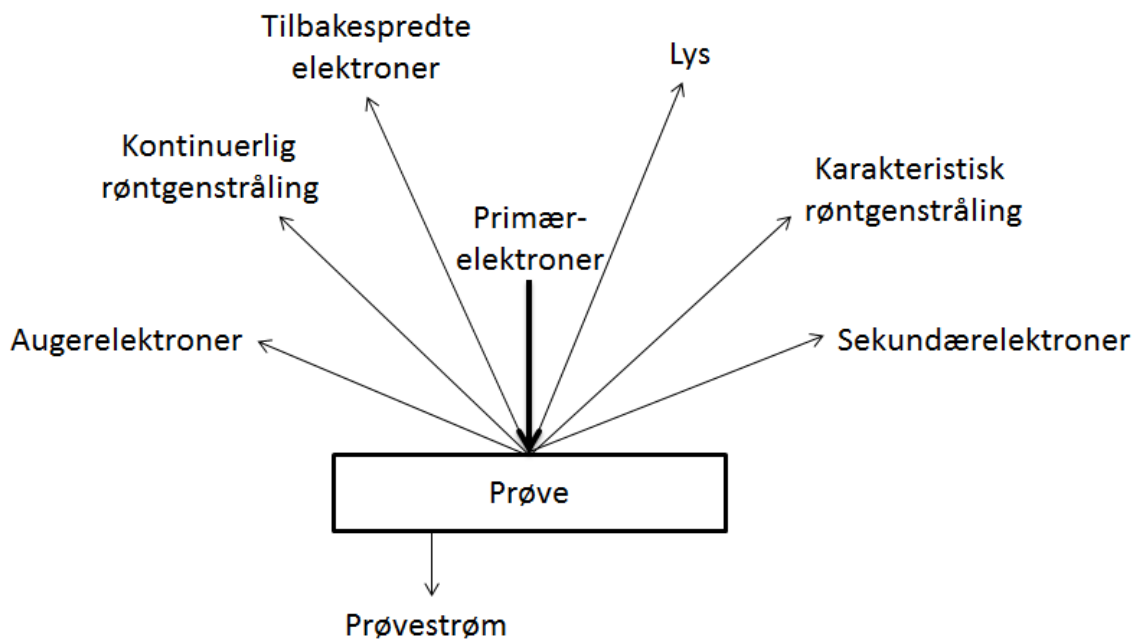
delen av impedansen langs positiv y-akse og den reelle delen langs x-aksen, som vist i Figur 2.9 for kretsen i Figur 2.8. I et Bodediagram er $\log |Z|$ på en y-akse og fasevinkelen på en annen y-akse plottet mot logaritmen av frekvensen og brukes mest når man ønsker å se på frekvensavhengigheten til impedansen ved ulike spenninger.



Figur 2.9. Skjematisk fremstilling av et Nyquistdiagram.

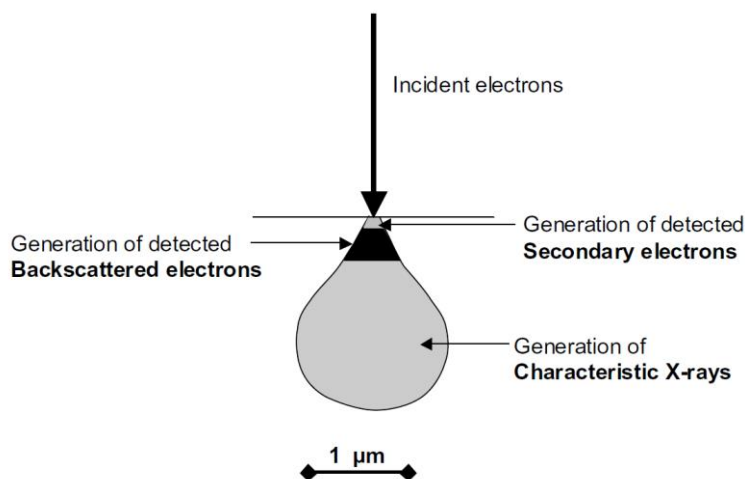
2.6 SEM og EDS

Ved Scanning Elektronmikroskopi (SEM) blir en prøve bestrålt av en tynn fokusert elektronstråle. Når denne treffer prøven oppstår ulike signaler som vist i Figur 2.10.



Figur 2.10. Signaler som kan detekteres i SEM. Avtegnet fra [13].

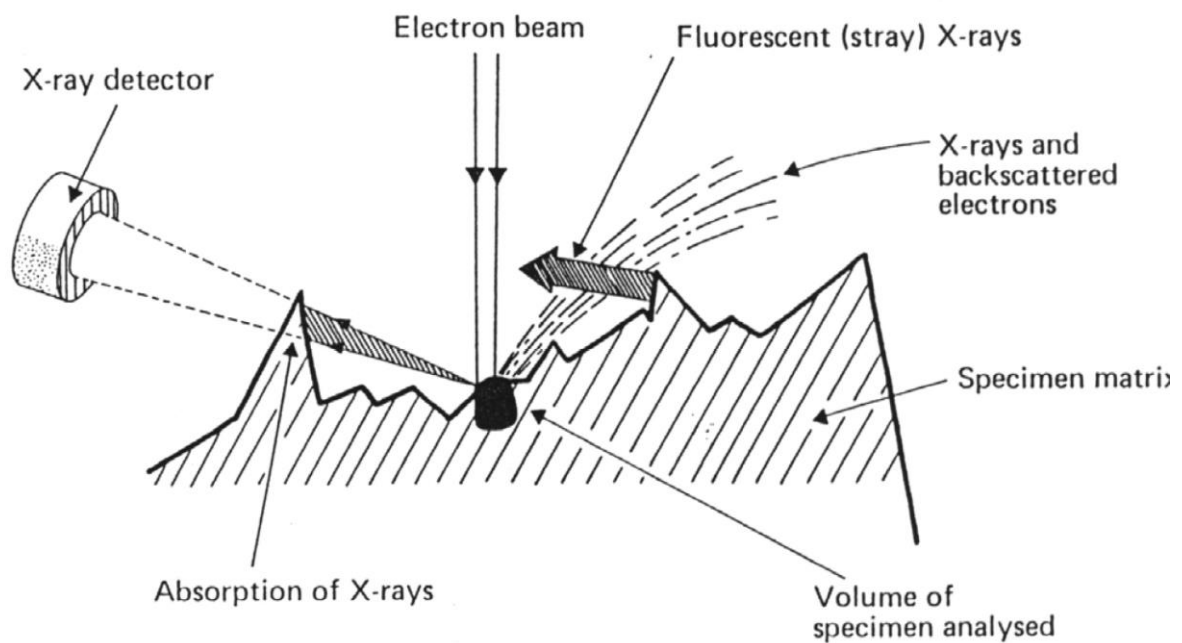
Ved å analysere disse signalene oppnås ulik informasjon om prøven. Sekundærelektronene brukes til å danne topografiske bilder av prøveoverflaten, mens den karakteristiske røntgenstrålingen gir informasjon om prøvens kjemiske sammensetting. Energidispersiv spektroskopi (EDS) kan benyttes for å detektere de karakteristiske røntgenstrålene. Emisjonsvolumet for de ulike signalene er forskjellig, som vist i Figur 2.11.



Figur 2.11. Emisjonsvolum for noen av signalene som kan detekteres i SEM. Hentet fra [14].

Fra Figur 2.11 kan det sees at selv om sekundærelektronbildet kun viser overflaten av prøven vil de karakteristiske røntgenstrålene (detektert ved de samme betingelsene) komme fra et

mye større volum. Oppløsningen avhenger i utgangspunktet av atomnummeret til prøven og av hvilken akselerasjonsspenningen som benyttes (høyere atomnummer og lavere akselerasjonsspenning gir bedre oppløsning). Den teoretiske oppløsningen ved EDS ligger i området rundt en mikrometer [15]. I tillegg vil andre faktorer som for eksempel uregelmessigheter på prøveoverflaten virke inn. Figur 2.12 viser ulike effekter som opptrer ved ujevne prøveoverflater. Her blir signalene fra området elektronstrålen egentlig treffer absorbert, mens signaler fra et annet område blir detektert.

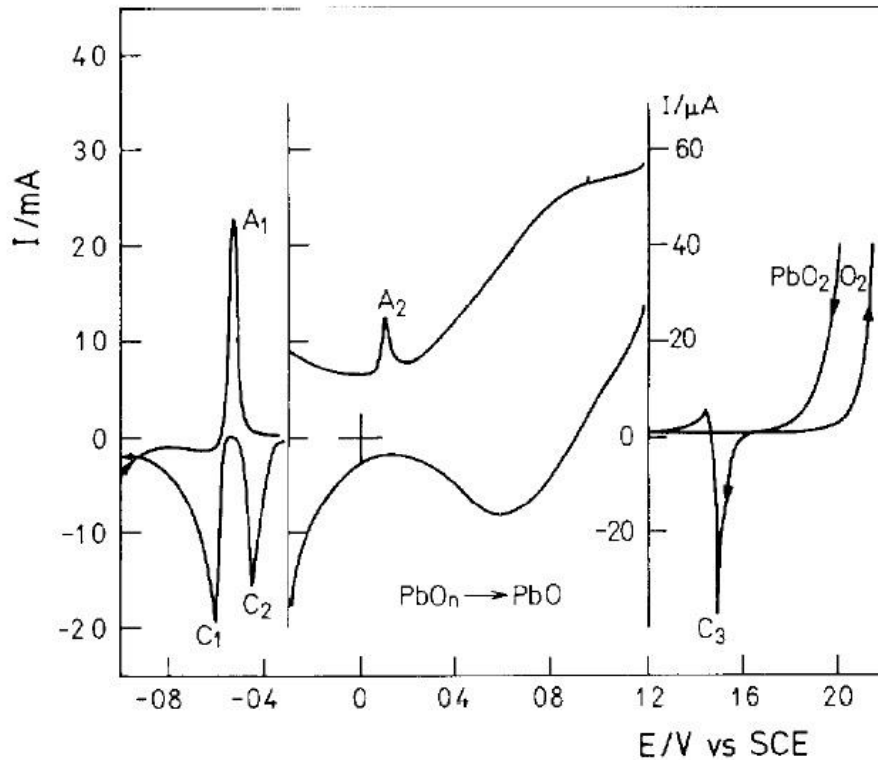


Figur 2.12. Fremstilling mulige feilkilder når røntgenstråler detekteres fra en ujevn overflate. Hentet fra [16].

3 Litteratur

3.1 Blyelektrode

Blyelektroder i svovelsyre har blitt mye studert på grunn av deres anvendelse i batteriindustrien (blyakkumulatoren). Et eksempel på et syklisk voltamogram av en ren blyelektrode (99,998 vekt%) er vist i Figur 3.1 [17].



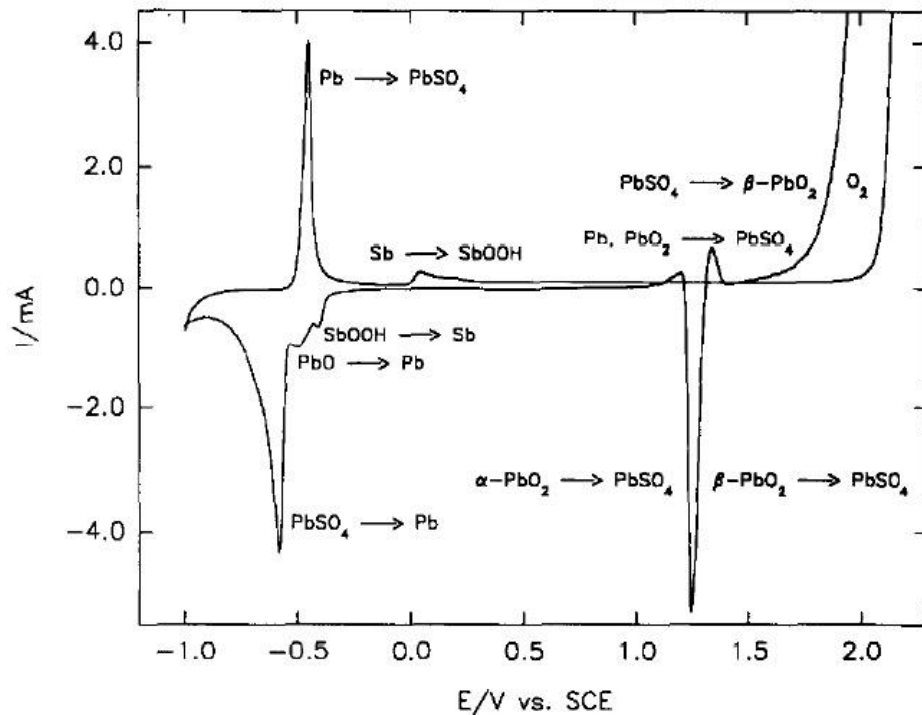
Figur 3.1. Syklisk voltamogram av en blyelektrode i 5 M H_2SO_4 , ved sveiphastighet 10 mV s^{-1} . Hentet fra Babić et al. [17].

Voltamogrammet av bly i svovelsyre har blitt grundig studert [17-19]. Ved de laveste potensialene foreligger overflaten som rent bly. Ved sveip i anodisk retning vil det dannes PbSO_4 ved A1. PbSO_4 fungerer som en ioneselektiv membran som etter at det har oppnådd en viss tykkelse ikke vil slippe igjennom SO_4^{2-} eller HSO_4^- , men kun H^+ eller OH^- . Dette fører til en økning av pH under PbSO_4 -laget, og tetragonalt blymonoksid (tetra- PbO) dannes i tillegg til basiske blyulfater som for eksempel $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ eller $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$. Toppen som observeres ved A2 tilsvarer oksidasjon av bly til blymonoksid, men er bare synlig dersom meget sensitive metoder benyttes. Ved økende potensial oksideres PbO videre til PbO_n ($1 < n < 2$) som virker som en halvleder. Med økende potensial vil n øke og til slutt vil

det dannes α -PbO₂. α -PbO₂ er stabilt i basisk miljø og har relativt lik krystallstruktur som tetra-PbO og vil derfor dannes under PbSO₄-laget. β -PbO₂ er stabilt i syre og dannes på grensen mellom elektrolytten og PbSO₄-laget. Det er på β -PbO₂ at oksygenutviklingen foregår. Både α - og β -PbO₂ dannes ved en nukleering og vekst-mekanisme. På grunn av høyt overpotensial for nukleering av β -PbO₂ på PbSO₄ oppstår det en positiv hysteresis for oksygenutviklingsstrømtettheten, det vil si at strømtettheten for oksygenutvikling er høyere i det katodiske enn i det anodiske sveipet. Strømtettheten for oksygenutviklingen i anodisk sveip blir forhindret av at det ikke er dannet tilstrekkelige mengder β -PbO₂, mens i det katodiske sveipet vil β -PbO₂ være tilstede i tilstrekkelig mengde fra starten av. Toppen som observeres ved C3 tilsvarer reduksjon av både α - og β -PbO₂ til PbSO₄. Den anodiske toppen som observeres etter C3 kan skyldes at noe rent bly eksponeres for elektrolytten etter reduksjonen av bly(IV)oksidet. Det molare volumet av blyulfat er mye større enn for bly(IV)oksid, og reaksjonen kan derfor medføre sprekkdannelse i korrosjonslaget slik at rent metall blir eksponert [3]. De eksponerte områdene vil umiddelbart oksideres. Blyulfatlaget vil igjen gjøre at pH ved blyoverflaten øker, og blyoksid (tetra-PbO) vil på nytt dannes. Denne oksidasjonen vil fortsette mens potensialet minker, og i tillegg vil det foregå en reduksjon av ikke-støkiometrisk blyoksid (PbO_n). Ved topp C2 reduseres tetra-PbO, og ved C1 reduseres PbSO₄ til rent bly.

3.2 Bly-antimon-elektrode

Antimon har vært mye brukt som legeringselement for å øke den mekaniske styrken til bly. For å ha ønsket effekt må legeringen inneholde en god del antimon. Tidligere ble det benyttet 11 vekt%, mens det i senere tid har blitt redusert til 6-9 vekt%. Et problem med bly-antimon elektroden er at antimonet er utsatt for korrosjon, spesielt ved potensialsyking, da det kan dannes komplekser/ioner som er løselige i vann. Et voltamogram som viser innvirkningen av å legere blyelektroden med antimon er vist i Figur 3.2 [17, 20-22].

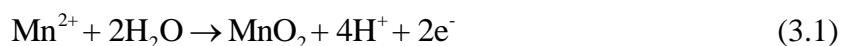


Figur 3.2. Syklisk voltamogram av Pb + 1,3 vekt% Sb legering i 0,5 M H₂SO₄, ved sveiphastighet 10 mV s⁻¹. Hentet fra Metikoš-Huković et al. [22].

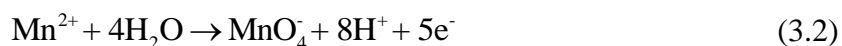
En ekstra anodisk og katodisk topp tilsvarende oksidasjon og reduksjon mellom Sb og SbOOH opptrer i voltamogrammet når blyelektroden er legert med antimon. Overpotensialet for oksygenutvikling øker i forhold til rent bly. En bly-antimon elektrode gir et mer porøst lag av blyulfat enn rent bly, og derfor ikke tilsvarende pH økning innenfor laget. Mengden tetra-PbO som dannes er derfor mindre enn på rent bly, og reduksjonstoppen C2 fra Figur 3.1 minker. Ved økende syrekonsentrasjon vil imidlertid permeabiliteten i blyulfat (for sulfat og hydrogensulfat) minke igjen, og mengden tetra-PbO og dermed også reduksjonstoppen i C2 øke [17, 22].

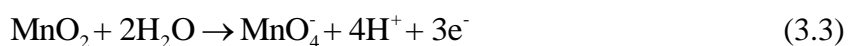
3.3 Reaksjonsmekanisme for manganoksid dannelse og -reduksjon

Utfelling av mangandioksid skjer ved en totalreaksjon som gitt av ligning (3.1) [9].

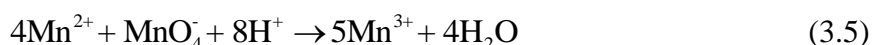
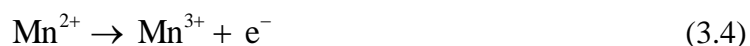


Permanganat (MnO₄⁻) kan dannes ved direkte oksidasjon av Mn²⁺ (3.2) eller ved oksidasjon av mangandioksid (3.3) [10]:





Mangandioksid vil sannsynligvis ikke dannes direkte i et steg som ved reaksjon (3.1) [5, 10]. Flere har foreslått at Mn^{3+} er forløperen til mangandioksid [10, 23-25]. Mn^{3+} kan dannes ved oksidasjon av Mn^{2+} (3.4) eller ved reaksjon mellom Mn^{2+} og MnO_4^- (3.5) [10].

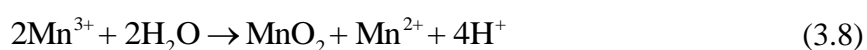


Flere mekanismer er foreslått for dannelse av mangandioksid fra Mn^{3+} . En elektrokjemisk-kjemisk-elektrokjemisk (ECE) mekanisme gitt av ligning (3.4), (3.6) og (3.7) er foreslått av Petitpierre et al. [24].

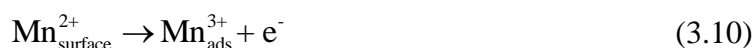


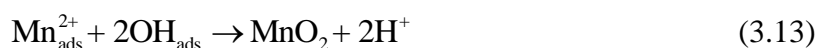
Det påpekes av Recéndiz et al. [3] at siden MnOOH er isolerende skulle strømmen minke etter det første steget. Dette blir ikke observert, og derfor antas det at manganoksid ikke dannes ved en mekanisme via MnOOH.

En mekanisme som innebærer disproporsjonering av Mn^{3+} er foreslått av Welsh [26]:

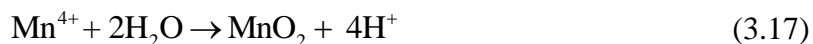


Rodrigues et al. [25] forslo en flertrinnsmekanisme som også innebærer disproporsjonering av Mn^{3+} :

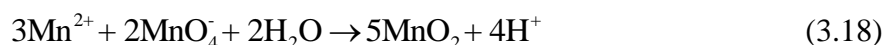




En forenklet versjon av denne mekanismen, gitt av ligningene (3.15) til (3.17), vil benyttes videre i denne oppgaven som mekanismen for anodisk manganoksiddannelse ved sammenligning med eksperimentelle målinger av tafelhelninger.



Det er også mulig for mangandioksid å dannes i bulk av elektrolytten gjennom reaksjon (3.18) [3, 10].



Både Mn^{3+} og MnO_4^- gir elektrolytten en rødlig farge, og det kan ikke skilles mellom hvilken ion som gir opphav til fargen ved visuell observasjon [5].

Det er foreslått en to-steps reduksjonsmekanisme for manganoksid som går via MnOOH [3, 25]:

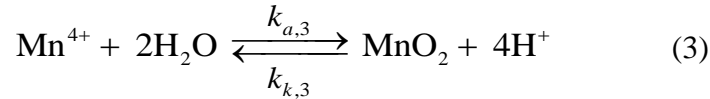
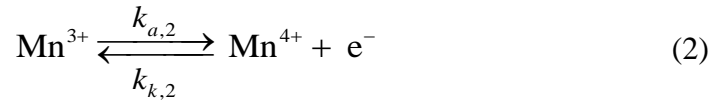
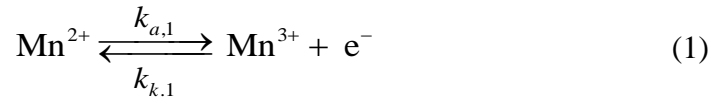


MnOOH danner et isolerende lag på anodeoverflaten og øker reduksjonsoverspenningen for underliggende MnO_2 .

3.4 Kinetiske betraktninger for manganutfelling og oksygenutvikling

3.4.1 Kinetiske uttrykk for manganoksidutfelling

Basert på en forenklet reaksjonsmekanisme som gitt av ligning (3.15) til (3.17), gjengitt under, kan det foreslås hvilket trinn som er hastighetsbestemmende for manganutfellingsreaksjonen ved å beregne hva den teoretiske tafelhellingen blir i hvert tilfelle.



Hastigheten i anodisk og katodisk retning kan finnes av henholdsvis ligning (3.21) og (3.22), mens den anodiske tafelhelningen så finnes fra ligning (3.23). β antas å være 0,5.

$$j_a = zFk_a \prod_{i=1}^n a_{a,i} \exp\left(\frac{\beta zF}{RT} \eta\right) \quad (3.21)$$

$$j_k = zFk_k \prod_{i=1}^n a_{k,i} \exp\left(\frac{-(1-\beta)zF}{RT} \eta\right) \quad (3.22)$$

$$b_a = \frac{\partial \eta}{\partial \log(j_a)} \quad (3.23)$$

Dersom reaksjon 1 er det hastighetsbestemmende trinnet fås følgende uttrykk for reaksjonshastighet (strøm) og anodisk tafelhelning:

$$j_{a,1} = z_1 F k_{a,1} a_{\text{Mn}^{2+}} \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \eta\right)$$

$$b_a = \frac{RT \ln(10)}{\beta F} = 122 \text{ mV dekade}^{-1}$$

Dersom reaksjon 2 er hastighetsbestemmende trinn settes hastighetsuttrykket opp slik:

$$j_{a,2} = z_2 F k_{a,2} a_{\text{Mn}^{3+}} \exp\left(\frac{\beta z_2 F}{RT} \eta\right)$$

Her er aktiviteten av Mn^{3+} ukjent og må finnes fra antagelsen om at dersom 2 er hastighetsbestemmende steg er reaksjon 1 i likevekt: $j_{a,1} = j_{k,1}$.

$$k_{a,1} a_{\text{Mn}^{2+}} \exp\left(\frac{\beta z_1 F}{RT} \eta\right) = k_{k,1} a_{\text{Mn}^{3+}} \exp\left(\frac{-(1-\beta) z_1 F}{RT} \eta\right)$$

$$a_{\text{Mn}^{3+}} = k_{a,1} k_{k,1}^{-1} a_{\text{Mn}^{2+}} \exp\left(\frac{z_1 F}{RT} \eta\right)$$

$$j_{a,2} = z_2 F k_{a,2} k_{a,1} k_{k,1}^{-1} a_{\text{Mn}^{2+}} \exp\left(\frac{(1+\beta) z_2 F}{RT} \eta\right)$$

$$b_a = \frac{RT \ln(10)}{(1+\beta)F} = 40,7 \text{ mV dekade}^{-1}$$

Dersom reaksjon 3 er hastighetsbestemmende regnes reaksjonshastigheten og tafelhelningen ut på tilsvarende måte som over ved å anta at både reaksjon 1 og 2 er i likevekt (ikke vist her):

$$j_{a,3} = k_{a,3} k_{a,1} k_{k,1}^{-1} k_{a,2} k_{k,2}^{-1} a_{\text{Mn}^{2+}} \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right)$$

$$b_a = \frac{RT \ln(10)}{2F} = 30,6 \text{ mV dekade}^{-1}$$

3.4.2 Tafelhelninger for oksygenutvikling

En oversikt over tafelhelninger for oksygenutvikling på ulike metalloksider er gitt i Tabell 3.1 [4, 27].

Tabell 3.1. Tafelhelninger for oksygenutviklingsreaksjonen på ulike elektroder i sur løsning [4, 27].

Elektrodemateriale	Elektrolytt	Temperatur [°C]	b_a [V]	Ref
α -PbO ₂	2,2 M H ₂ SO ₄	30	0,051	[4]
β -PbO ₂	2,2 M H ₂ SO ₄	30	0,121	[4]
PbO ₂	1 M H ₂ SO ₄	35	0,098*	[27]
IrO _x	0,5 M H ₂ SO ₄	25	0,050	[4]
(Ti)IrO ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	30	0,056	[4]
(Ti)TiO ₂ + RuO ₂	1 M H ₂ SO ₄	80	0,066	[4]
(Ti)RuO ₂ (350 °C)	1 M H ₂ SO ₄	25	0,040 - 0,045	[4]
(Ti/RuO ₂)MnO ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	30	0,11	[4]
β -MnO ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	30	0,11	[4]

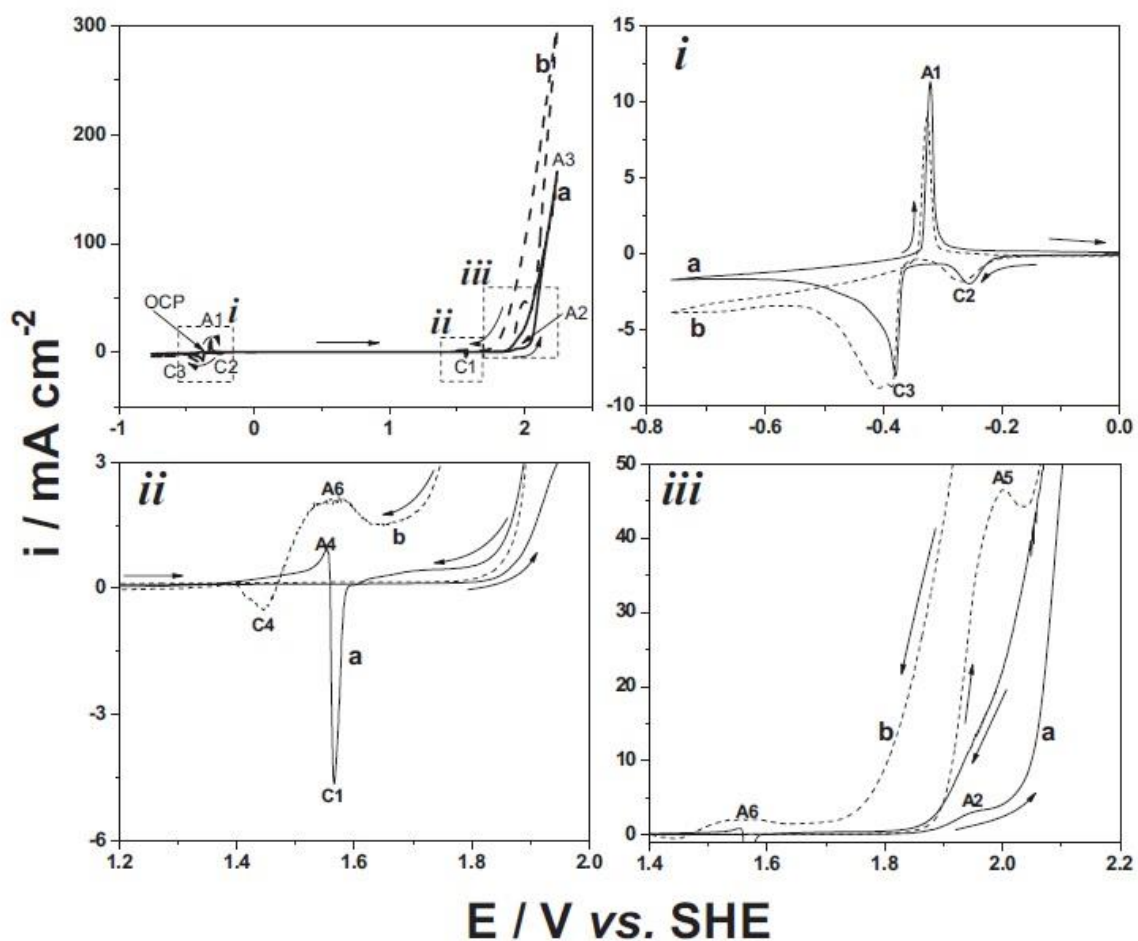
* i området hvor strømtettheten er mellom 1 og 10 mA cm⁻².

Tafelhelningen er avhengig av temperatur, jamfør ligning (3.23) og (3.21).

3.5 Bly-sølv-elektrode

Å legere blyelektroden med sølv medfører flere fordeler som økt mekanisk styrke, mindre siging, økt motstand mot korrosjon, økt elektrisk ledningsevne i elektroden og lavere overpotensial mot oksygenutvikling [20, 28-32]. Det har blitt foreslått at blyoksidlaget i tillegg til de krystallinske fasene α - og β - PbO_2 også består av et amorph, gel-aktig lag av hydratisert blyoksid: $\text{PbO}(\text{OH})_2$ [28, 32-34]. Oksygenutviklingen foregår på et antall aktive punkter i dette laget. Tilsats av sølv er funnet å øke andelen hydratisert i forhold til krystallisert blyoksid. Antallet aktive punkter antas å øke, og det er funnet at aktiveringsenergien for oksygenutvikling senkes.

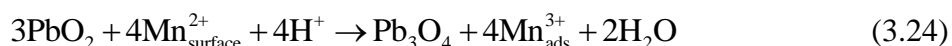
Sykliske voltamogrammer som viser virkningen av mangan(II)ioner i elektrolytten på en bly-sølv-elektrode er vist i Figur 3.3 [3].



Figur 3.3. Sykliske voltamogrammer av en roterende disk bly-sølv-elektrode i 1,8 M H_2SO_4 , både uten (a) og med (b) 0,15 M Mn^{2+} , ved sveiphastighet 1 mV s^{-1} og $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$. Hentet fra Recéndiz et al. [3].

Topp C4 indentifiseres som reduksjon av manganoksid i følge reaksjon (3.19). Utover dette er det usikkert hvilken reaksjoner toppene som først dukker opp når mangan(II)ioner tilsettes skyldes. Potensialsteg til 1,96 V vs. SHE ble utført i 1,8 M H₂SO₄ med 0,15 M Mn²⁺ for å undersøke hvordan manganoksid dannelsen oppførte seg ved ulike tider [3].

Ved korte tider (under 1 min) dannes α-MnO₂ og Pb₃O₄ på overflaten, mens dannet PbO₂ blir redusert:

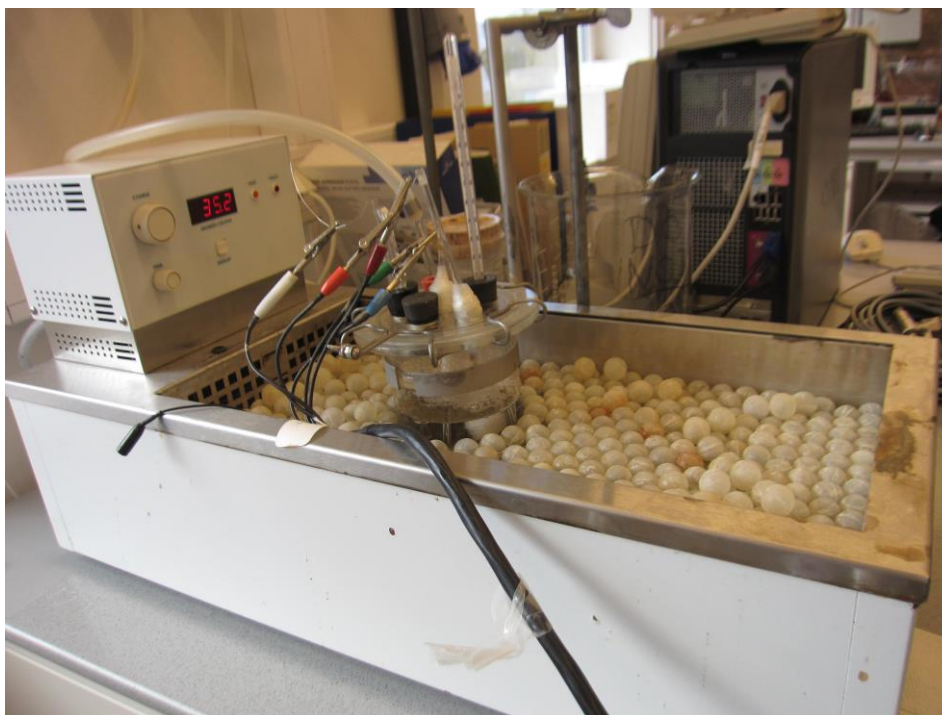


Mn³⁺ disproporsjonerer som i ligning (3.12) før α-MnO₂ dannes gjennom reaksjon (3.14). Reduksjon av Pb₃O₄ skjer ved lavere potensialer enn reduksjon av PbO₂, og reduksjonstoppen for PbO₂ (C1 i Figur 3.3) forsvinner derfor når Mn²⁺ er tilstede i elektrolytten.

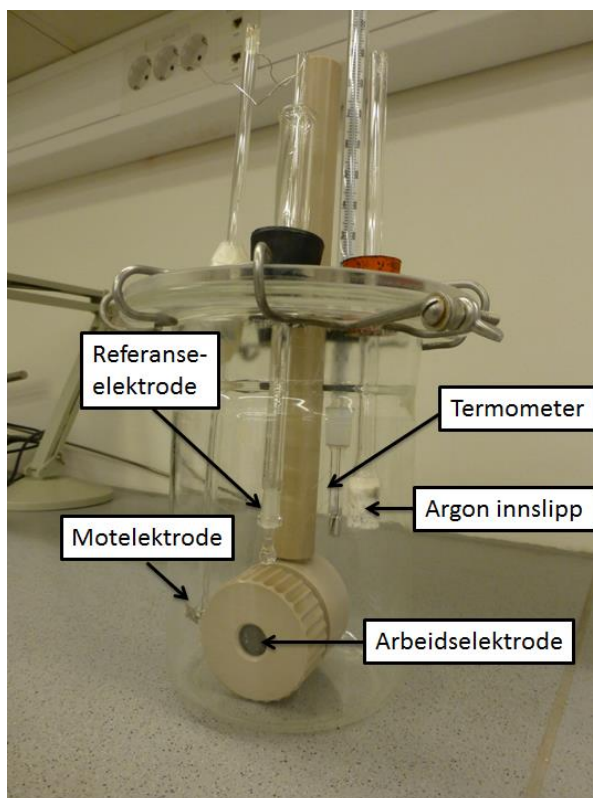
Ved økende tid minker mengden Pb₃O₄ mens mengden α-MnO₂ øker inntil hele overflaten sannsynligvis er dekket av α-MnO₂ etter ca 5 minutters polarisering [3]. Strømtettheten øker mens α-MnO₂ dannes. α-MnO₂ er elektroaktivt og øker dannelsen av manganspesier gjennom reaksjonene (3.9) til (3.14) og reaksjon (3.2). Ved enda lengre tider (over 15 minutter) minker strømtettheten. Dette er fordi α-MnO₂ oksideres til permanganat (gjennom ligning (3.3)) som igjen reagerer med Mn²⁺ i elektrolytten og danner en amorf form for manganoksid: δ-MnO₂ (gjennom ligning (3.18)). Siden δ-MnO₂ er amorf og hydratisert viser det mindre ledningsevne og er mindre elektroaktivt enn α-MnO₂ og følgelig minker strømtettheten [3]. Det er tidligere foreslått at et sølv-salt adsorbat dannes på bly-sølv-elektroden ved polarisering i svovelsyre med mangan(II)ioner som kan føre til en passivering av oksygenutviklingen [35].

4 Eksperimentelt

Det eksperimentelle oppsettet og et nærmere bilde av cellen er vist i Figur 4.1 og Figur 4.2.



Figur 4.1. Eksperimentelt oppsett med vannbad, elektrokjemisk celle og koblinger til potensiostat (ikke i bildet).



Figur 4.2. Elektrokjemisk celle med tre elektroder, argontilgang og termometer.

Et treelektrodesystem med arbeidselektrode, motelektrode og referanseelektrode, som vist i Figur 4.2, ble benyttet. En reversibel hydrogenelektrode (RHE) laget i 2 M H₂SO₄ ble benyttet som referanseelektrode under de fleste forsøk, og alle resultater er rapportert mot denne, med mindre annet er spesifisert. Om ikke annet er nevnt ble elektrolytten boblet gjennom med argon i minst 20 min før hvert forsøk ble gjennomført. Rett før forsøket startet ble argonutslippet plassert like over elektrolyttoverflaten. Kjemikaliene som ble brukt til å lage elektrolytt er gitt i Tabell 4.1. Det ble under noen forsøk benyttet industriell elektrolytt fra Boliden Odda. Hovedkomponentene av den industrielle elektrolytten er gitt i

Tabell 4.2, analysert ved ICP og Atomabs på Boliden Odda. En mer fullstendig analyse av den industrielle elektrolytten med sporelementer er gitt i Tabell A.1 i Appendiks A. Industriell elektrolytt inneholder også 1-3 g L⁻¹ Na, men natriuminnholdet ble ikke analysert for den mottatte elektrolytten. I tillegg inneholder den lakris, gelatin og antimon for å redusere dendrittdannelsen på katoden og øke strømutflyttet.

Tabell 4.1. Elektrolyttkomponenter.

Elektrolyttkomponent	Kvalitet	Produsent
Svovelsyre (H ₂ SO ₄)	Pro analysi, 96 %	VWR
Mangansulfat monohydrat (MnSO ₄ ·H ₂ O)	Pro analysi, min. 99 %	Merck
De-ionisert vann	15,0 mΩ cm	Millipore

Tabell 4.2. Hovedkomponenter i industriell elektrolytt. Oppgitt i g L⁻¹.

Zn	H ₂ SO ₄	S	Mg	Mn	Al
54,9	169,6	119,9	16,4	8,1	19,0

Arbeidselektroden som ble benyttet er gitt i Tabell 4.3. Arbeidselektroden ble plassert i en prøveholder som vist i Figur 4.2. Det geometriske arealet av arbeidselektroden som ble eksponert mot elektrolytten var 1 cm² for alle forsøk med blyelektroden og RuO₂ – DSA elektroden. I forsøkene med IrO₂ – DSA ble det benyttet et annet lokk til prøveholderen så det geometriske eksponerte arealet av elektroden var 0,95 cm².

Tabell 4.3. Arbeidsselektroder.

Elektrode	Forkortelse	Beskrivelse	Opphav
Bly	Pb		Finmekanisk verksted, NTNU
Bly-sølv	PbAg	0,65 vekt% Ag	Boliden Odda
Bly-antimon	PbSb	6 vekt% Sb	GlencoreXstrata
Ruthenium oksid – Dimensionally stable anode	RuO ₂ – DSA	Titansubstrat med 30 vekt% ruthenium- og 70 vekt% titanoksid	Permascand
Iridium oksid – Dimensionally stable anode	IrO ₂ – DSA	Titansubstrat med iridium- og tantaloksid (Ta ₂ O ₅). Minst 50 % IrO ₂ , fremstilt som beskrevet i U.S. patent 3,926,751 [36].	Permascand

Motelektroden som ble benyttet var en aluminiumselektrode mottatt fra Boliden Odda. med et areal på ca 21 cm². Under alle forsøk ble det benyttet en Gamry Reference 600 potensiostat, og cellen var nedsunket i et Neslab GP-400 vannbad som holdt 35 °C.

4.1 Undersøkelse av elektrodeoverflatene

Elektrodeoverflaten av de ulike bly- og DSA-elektrodene ble karakterisert ved bruk av SEM (LVSEM, Hitachi S-3400N) og EDS før de ble eksponert for elektrolytt. Bly-antimon-elektroden ble pusset med SiC-papir først, mens de andre elektrodene ble studert som mottatt. Deretter ble det utført ulike eksperimenter for å undersøke hvilken påvirkning dette hadde på overflatene. De eksperimentelle betingelsene er gitt i Tabell 4.4. Etter hvert eksperiment ble elektrodeoverflaten karakterisert med SEM og EDS. Karbon ble fjernet fra EDS-spektrene og fra de oppgitte sammensetningene for bly-sølv- og blyelektrodene, mens det er tilstede på begge DSA-elektrodene og bly-antimon-elektroden.

Tabell 4.4. Eksperimentelle betingelser ved undersøkelse av elektrodeoverflater.

Elektroder	Elektrolytt	Holdt ved potensial [V]	Eksponeringstid [timer]
Pb, PbAg, PbSb	2 M H ₂ SO ₄	-	4
Pb, PbAg, PbSb	2 M H ₂ SO ₄	2,2	4
RuO ₂ – DSA, IrO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄	1,8	4
Pb, PbAg, PbSb	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	2,2	4
PbAg	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	1,8, 1,85, 1,9, 2,0	2
RuO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	1,8, 1,9	4
IrO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	1,8	4
Pb, PbAg	Industriell elektrolytt	2,2	4

4.2 Syklisk voltametri

Syklisk voltametri ble utført på ulike arbeidselektroder og ved eksperimentelle betingelser som beskrevet i Tabell 4.5.

Tabell 4.5. Eksperimentelle betingelser ved syklisk voltametri.

Arbeidselektrode	Elektrolytt	Sveiphastighet [mV s ⁻¹]	Nedre grense [mV]	Øvre grense [mV]
Pb, PbAg, PbSb	2 M H ₂ SO ₄	10	-600	2400
RuO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄	1, 10	-200	1500
IrO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄	1,10	-200	1500, 1600
Pb, PbAg, PbSb	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	10	-700	2300
RuO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	1, 10	-200	1500
IrO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	1,10	-200	1600
Pb, PbAg	Industriell elektrolytt	10	-700	2600

4.3 Elektrokjemisk impedansspektroskopi

Elektrokjemisk impedansspektroskopi ble utført på ulike arbeidselektroder og ved eksperimentelle betingelser som beskrevet i Tabell 4.6.

Tabell 4.6. Eksperimentelle betingelser ved elektrokjemisk impedansspektroskopi.

Arbeidselektrode	Elektrolytt	Potensial [V]	Nedre frekvens [Hz]	Øvre frekvens [Hz]
PbAg	2 M H ₂ SO ₄	1	0,1	20000
RuO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄	1	0,1	20000
IrO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄	1	0,1	20000

4.4 Lineærsveip voltametri

Lineære sveip ble utført på arbeidselektroder og ved eksperimentelle betingelse som beskrevet i Tabell 4.7. Innvirkningen av ulike korrigeringsmetoder for iR-tap ble undersøkt på bly-sølv- og RuO₂ DSA-elektroder i svovelsyre. Resultatene fra EIS ble brukt til å estimere motstanden ved PF korleksjon.

Tabell 4.7. Eksperimentelle betingelser ved lineærsveip voltametri.

Arbeids- elektrode	Elektrolytt	Sveiphastighet [mV s ⁻¹]	Nedre grense [mV]	Øvre grense [mV]	Korrigering
PbAg	2 M H ₂ SO ₄	1	500	2600	CI, PF 0,8 Ω
RuO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄	1	500	2000	CI, PF 0,6 Ω
IrO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄	1	500	2000	Ingen
PbAg	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	1	500	2600	Ingen
RuO ₂ – DSA, IrO ₂ – DSA	2 M H ₂ SO ₄ + 8 g L ⁻¹ Mn ²⁺	1	500	2000	Ingen

5 Resultater

Det eksperimentelle oppsettet og de eksperimentelle betingelsene er beskrevet i avsnitt 4.

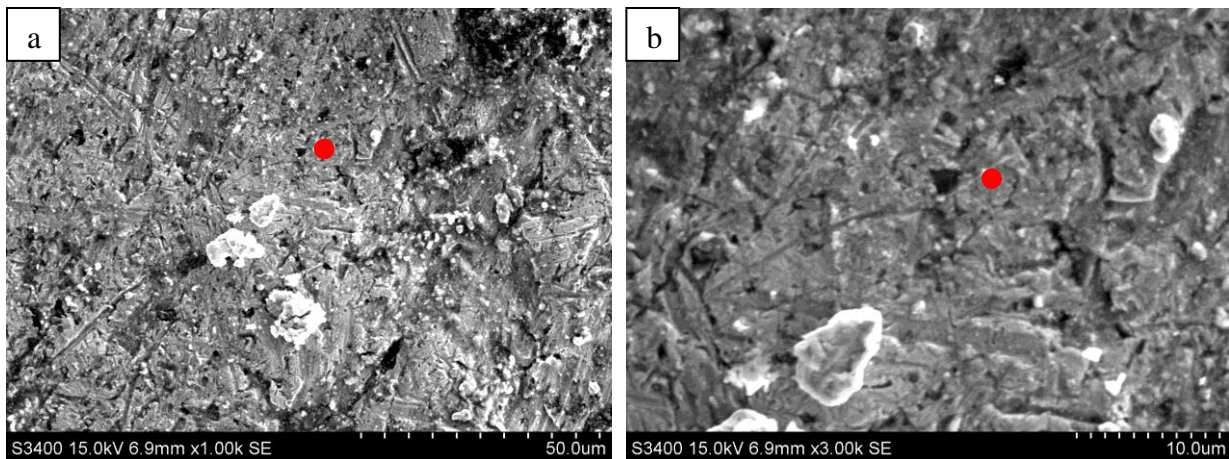
5.1 Studier av elektrodeoverflaten med SEM og EDS

SEM-bilder ble tatt av elektrodeoverflaten av de ulike arbeidselektrodene både før og etter potensialsteg i ulike elektrolytter og disse blir presentert her. En fylt rød sirkel angir samme punkt på overflaten i bilder tatt av samme område med forskjellige forstørrelser. Utviklingen av strøm over tid ved de ulike potensialstegene er vist i avsnitt 5.1.6. EDS-spektre med tilhørende SEM-bilder er vist i Appendiks B.

Alle blyelektrodeoverflatene ble brune etter potensialsteg til 2,2 V i svovelsyre og svarte etter potensialsteg til 2,2 V i elektrolytter som inneholdt mangan(II)ioner. Etter potensialsteg til 2,2 V med mangan(II)ioner kunne det observeres visuelt at overflaten ikke var uniform på blyelektrodene. Det var stor forskjell på tykkelsen på belegget, og det fantes områder hvor det så ut som om en god del av det dannede belegget hadde falt av. Dannet manganoksid heftet dårlig til overflaten, og elektroden ble kun skylt forsiktig i de-ionisert vann etter forsøk hvor manganoksid dannelse var forventet. I forsøk hvor manganoksid ble dannet var elektrolytten rosa eller eventuelt rød etter endt forsøk, avhengig av hvor mye manganoksid som ble dannet. I forsøkene hvor det ble dannet mye manganoksid ble det også observert utfellinger på den inerte prøveholderen, i samme retning som konveksjonen forårsaket av gassutviklingen på elektroden. I tillegg ble det observert partikler suspendert i elektrolytten etter forsøk med omfattende manganoksid dannelse.

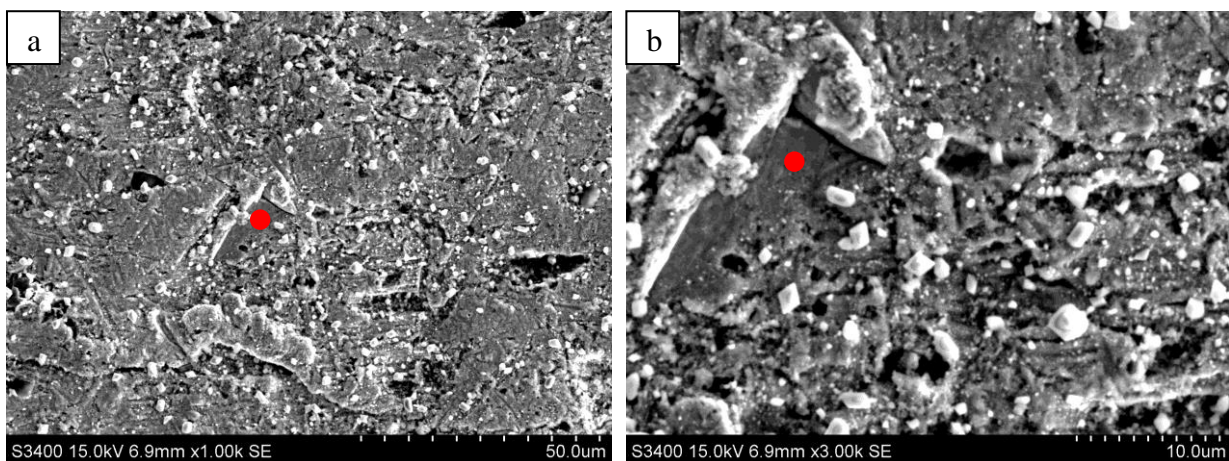
5.1.1 Bly-sølv-elektrode

SEM bilder av overflaten av en ubrukt PbAg-elektrode er vist i Figur 5.1. EDS utført på området vist i Figur 5.1b gav en sammensetning med 49 at% Pb, 46 at% O, 4,6 at% Fe og 0,4 at% Ag (Appendiks B).



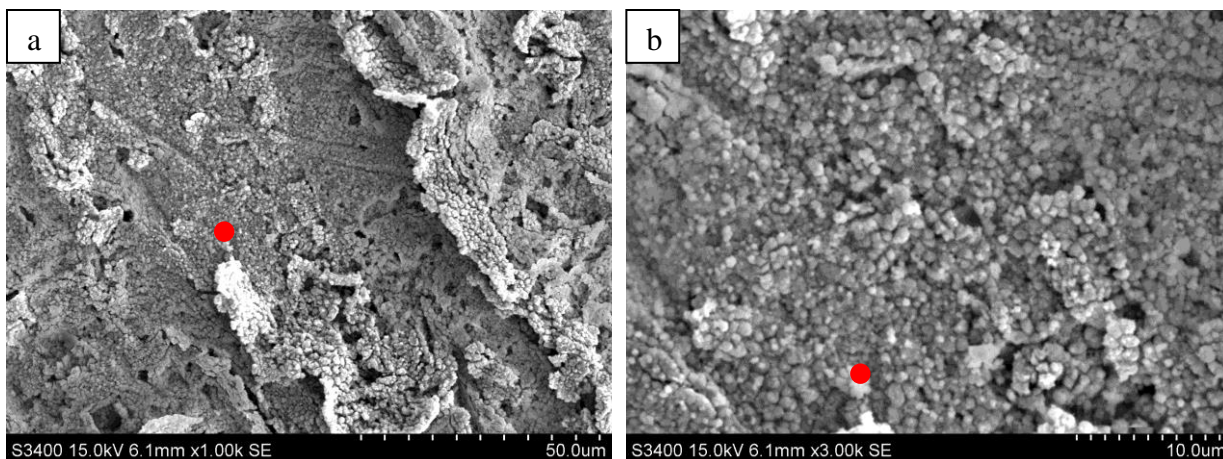
Figur 5.1. Bly-sølv-elektrode før bruk. Forstørrelse: 1000 X (a) og 3000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område.

Bilder av bly-sølv-elektroden etter at den hadde vært nedsunket i 2 M svovelsyre i 4 timer er gitt i Figur 5.2. EDS av området i Figur 5.2b viser at området består av 59 at% O, 21 at% Pb og 19 at% S.



Figur 5.2. Bly-sølv-elektrode etter nedsenkning i 2 M H_2SO_4 i 4 timer. Forstørrelse: 1000 X (a) og 3000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område.

Det ble utført potensialsteg til 2,2 V i 4 timer i 2 M H_2SO_4 , og Figur 5.3 viser overflaten til bly-sølv-elektroden etter forsøket. EDS utført på området i Figur 5.3b viste en sammensetning med 80 at% O, 15 at% Pb, 3,9 at% S og 1,0 at% Si.

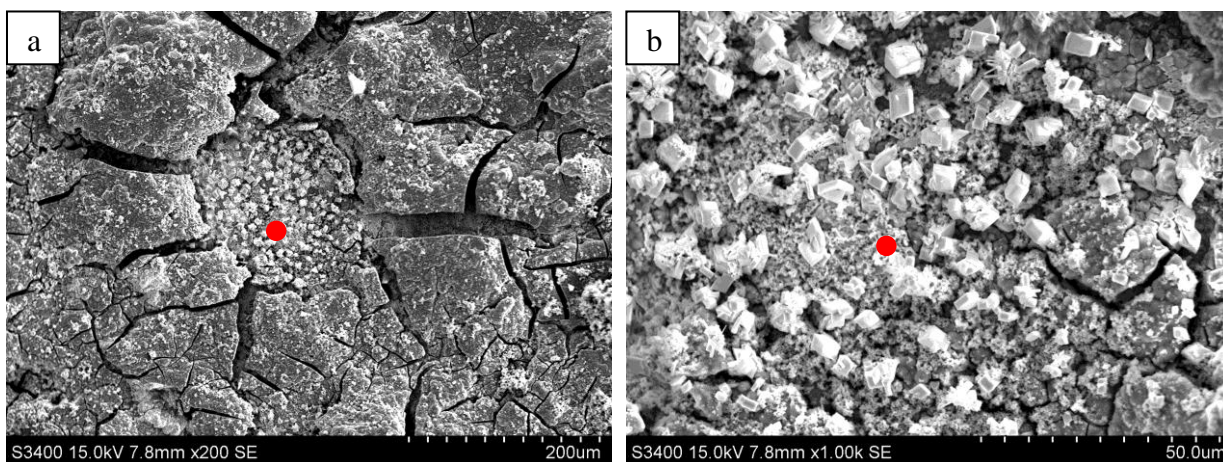


Figur 5.3. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer. Forstørrelse: 1000 X (a) og 3000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område.

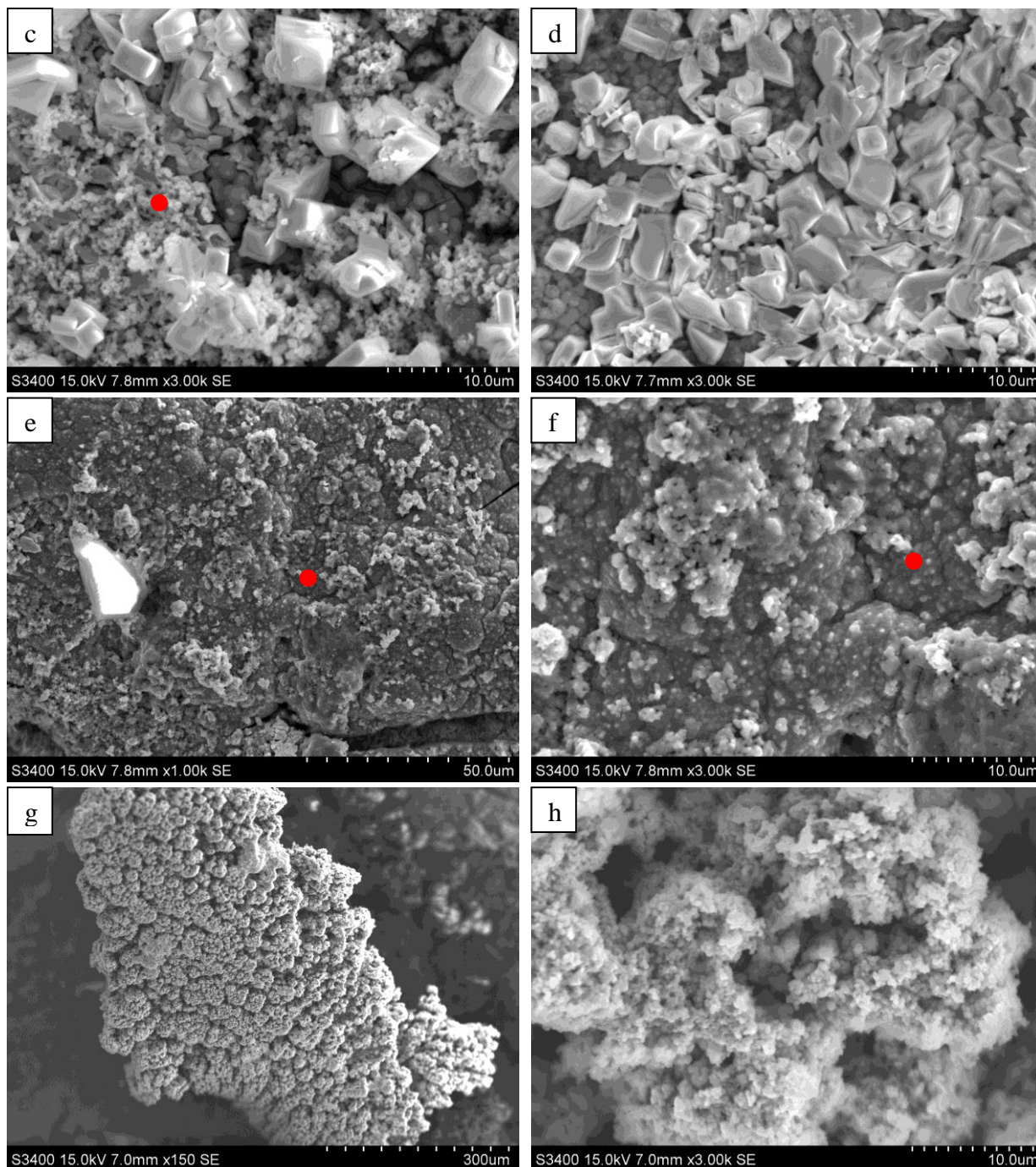
Potensialsteg til 2,2 V i 4 timer ble deretter utført i en elektrolytt bestående av 2 M H₂SO₄ og 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺. Ulike områder på overflaten til bly-sølv-elektroden etter forsøket er vist i Figur 5.4. EDS ble utført på enkelte av områdene og sammensetning for disse områdene er gitt i Tabell 5.1.

Tabell 5.1. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer. Overflatene er vist i Figur 5.4. Oppgitt i atom%.

Område	O	Mn	S	Pb	Fe
Figur 5.4c	65	17	10	7,2	0,4
Figur 5.4d	63	7,6	15	14	-
Figur 5.4f	60	32	6,5	0,4	0,7
Figur 5.4h	38	57	4,9	0,1	-

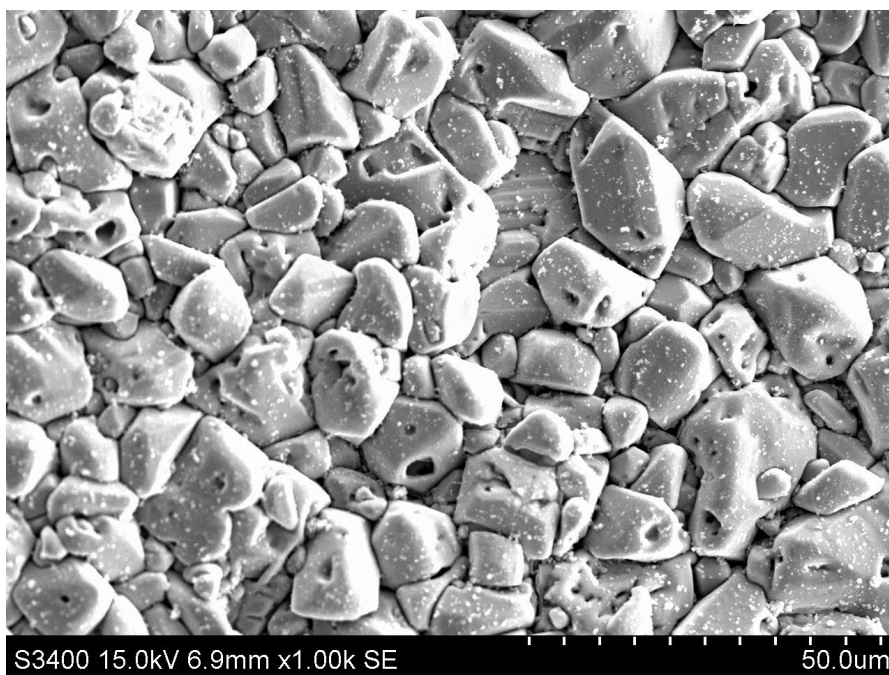


Figur 5.4. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer. Forstørrelse: 200 X (a) og 1000 X (b). a, b og c viser forskjellige forstørrelser av samme område. (Figuren fortsetter på neste side.)



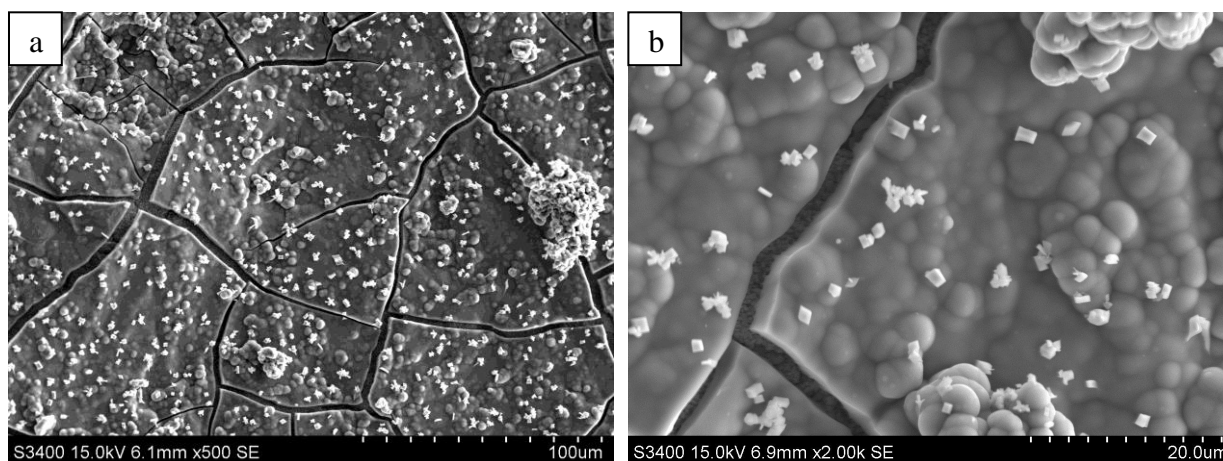
Figur 5.4 forts. Forstørrelse: 3000 X (c), 3000 X (d). 1000 X (e), 3000 X (f), 150 X (g) og 3000 X (h). a, b og c viser forskjellige forstørrelser av samme område, det samme gjør e og f.

Andre potensialer og holdetider ble utprøvd for å prøve å finne ut når og hvordan utfellingen starter. Overflaten av bly-sølv-elektroden som ble holdt ved 1,9 V og 2,0 V i 2 timer viste samme trekk som ble observert på bly-sølv-elektroden etter 4 timer ved 2,2 V, med økende mengde dendrittdannelse ved økende potensial (Appendiks B). Ved potensialsteg til 1,8 V i 2 timer ble det observert små lyse prikker på enkelte områder av overflaten, som vist i Figur 5.5. EDS av området viser en sammensetning med 72 at% O, 12 at% S, 12 at% Pb og 5,3 at% Mn. Mangan så ut til å være jevnt fordelt over hele området.



Figur 5.5. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 2 timer. 1000 X.

Etter potensialsteg til 1,85 V i 2 timer dekkes overflaten av manganoksid, men det observeres også noen krystaller oppå (eller som penetrerer) manganoksidlaget bestående hovedsakelig av svovel og bly, se Figur 5.6. Området i Figur 5.6b har en sammensetning med 53 at% O, 42 at% Mn, 3,3 at% S og 2,5 at% Pb.

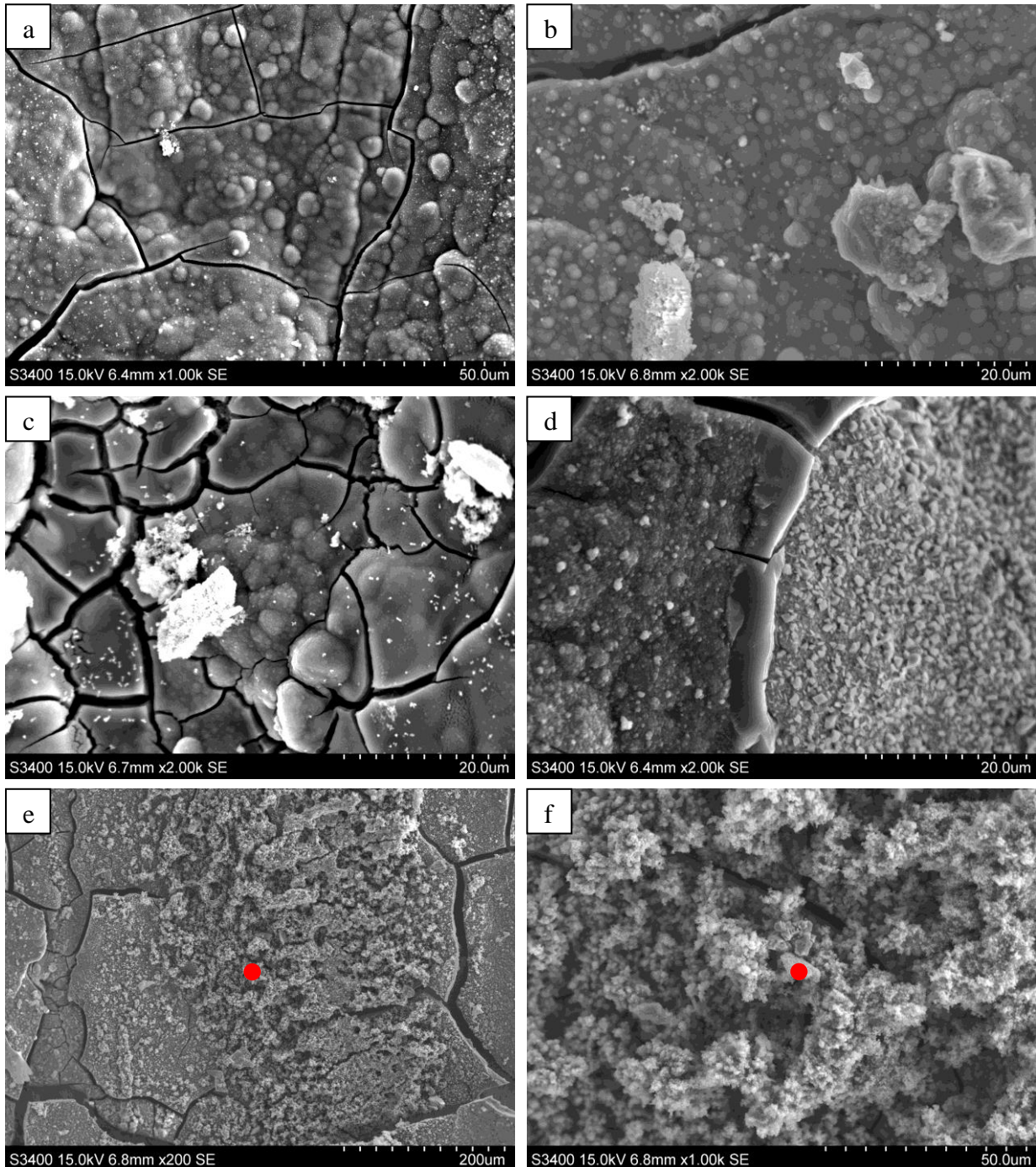


Figur 5.6. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 1,85 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 2 timer. Forstørrelse: 500 X (a) og 2000 X (b).

Potensialsteg ble utført i en industriell elektrolytt i 4 timer ved 2,2 V. Bilder av elektrodeoverflaten etter dette er vist i Figur 5.7. EDS-resultater for noen av områdene er gitt i Tabell 5.2.

Tabell 5.2. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i industriell elektrolytt i 4 timer. Overflatene er vist i Figur 5.7. Oppgitt i atom%.

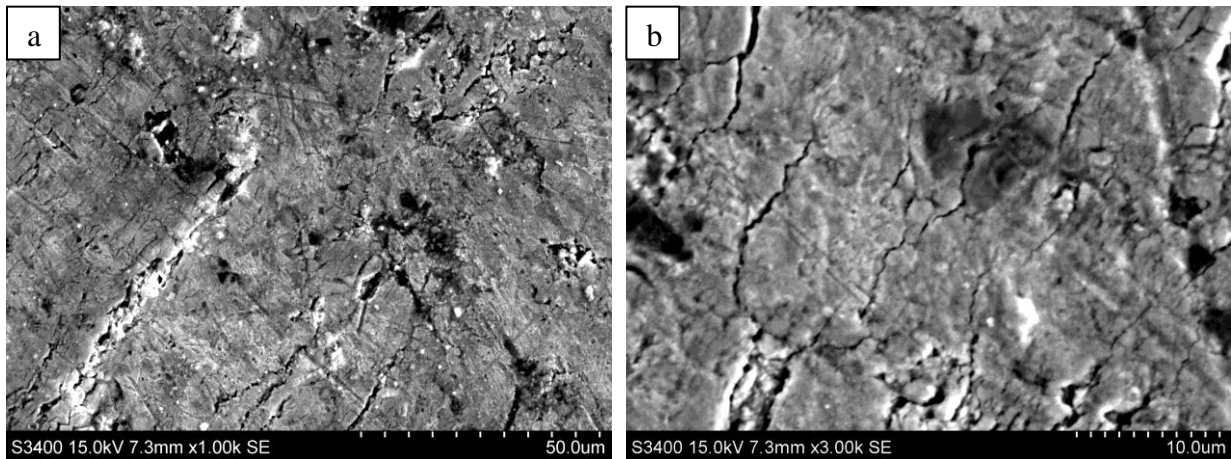
Område	O	Mn	S	Zn	Fe	Pb	Mg	Na
Figur 5.7b	54	39	2,7	2,2	0,9	0,9	-	-
Figur 5.7c	59	26	4,8	3,7	1,3	1,9	1,7	1,0
Figur 5.7f	44	41	6,9	3,2	1,1	0,4	2,2	0,9



Figur 5.7. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i industriell elektrolytt i 4 timer. Forstørrelse: 1000 X (a), 2000 X (b), 2000 X (c), 2000 X (d), 200 X (e) og 1000 X (f). e og f viser forskjellige forstørrelser av samme område.

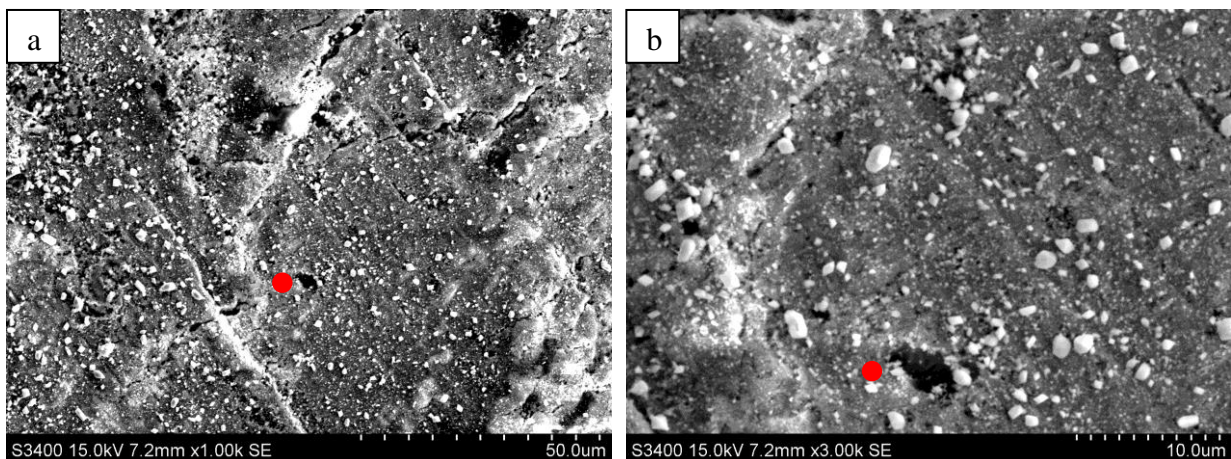
5.1.2 Blyelektrode

Overflaten av en blyelektrode ble undersøkt før eksponering mot elektrolytt, se Figur 5.8. EDS av området i Figur 5.8b viser en sammensetning med 62 at% O, 36 at% Pb og 1,0 at% Fe.



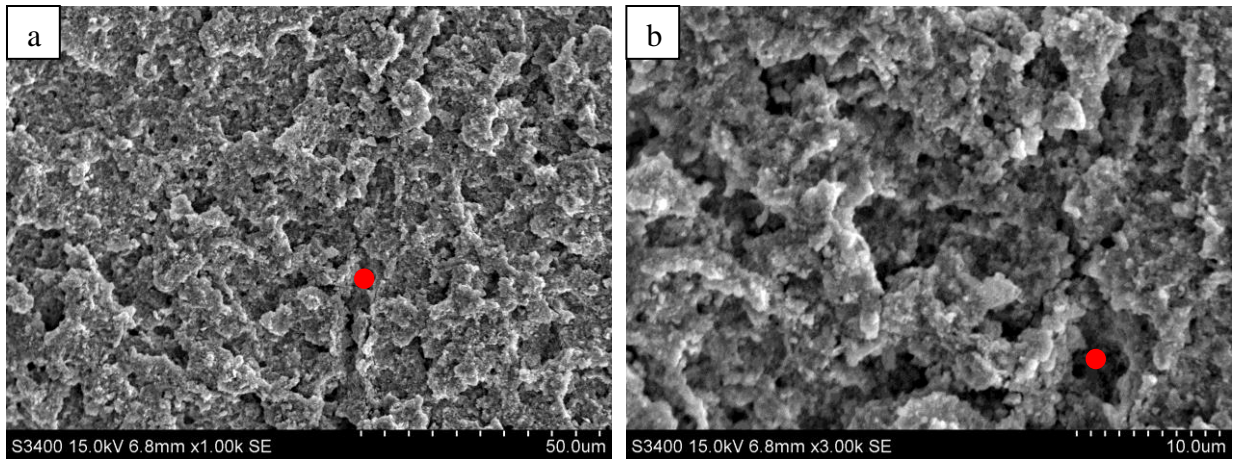
Figur 5.8. Blyelektrode før bruk. Forstørrelse: 1000 X (a) og 3000 X (b).

Overflaten etter at elektroden hadde ligget i 2 M svovelsyre i 4 timer er vist i Figur 5.9. EDS av området i Figur 5.9b viser en sammensetning med 60 at% O, 20 at% Pb og 19 at% S.



Figur 5.9. Blyelektrode etter nedsenkning i 2 M H_2SO_4 i 4 timer. Forstørrelse: 1000 X (a) og 3000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område.

Potensialsteg til 2,2 V i 4 timer ble utført på blyelektroden i 2 M svovelsyre. Den resulterende overflaten er vist i Figur 5.10. EDS av området i Figur 5.10b viser en sammensetning med 58 at% O, 40 at% Pb og 1,7 at% S.

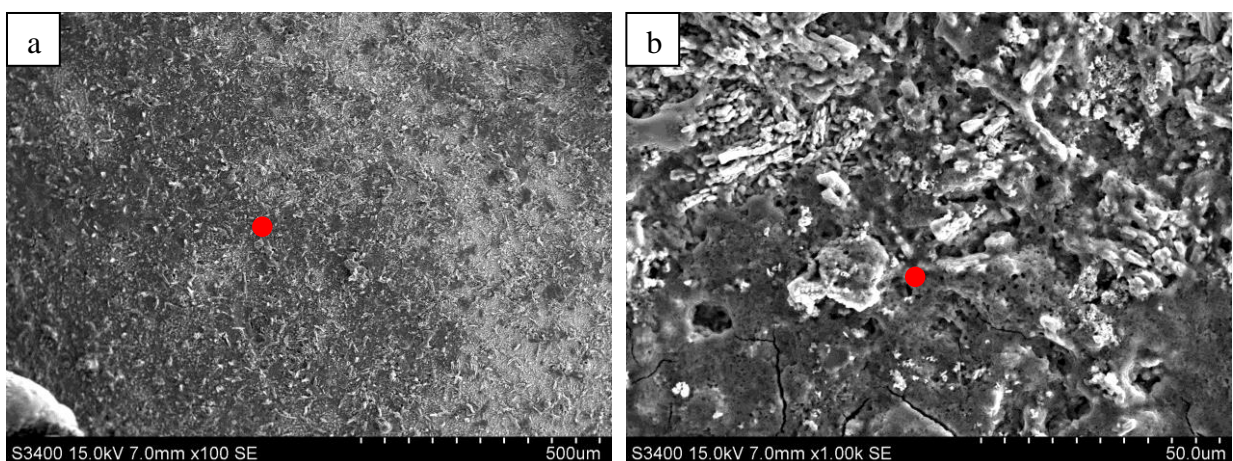


Figur 5.10. Blyelektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer. Forstørrelse: 1000 X (a) og 3000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område.

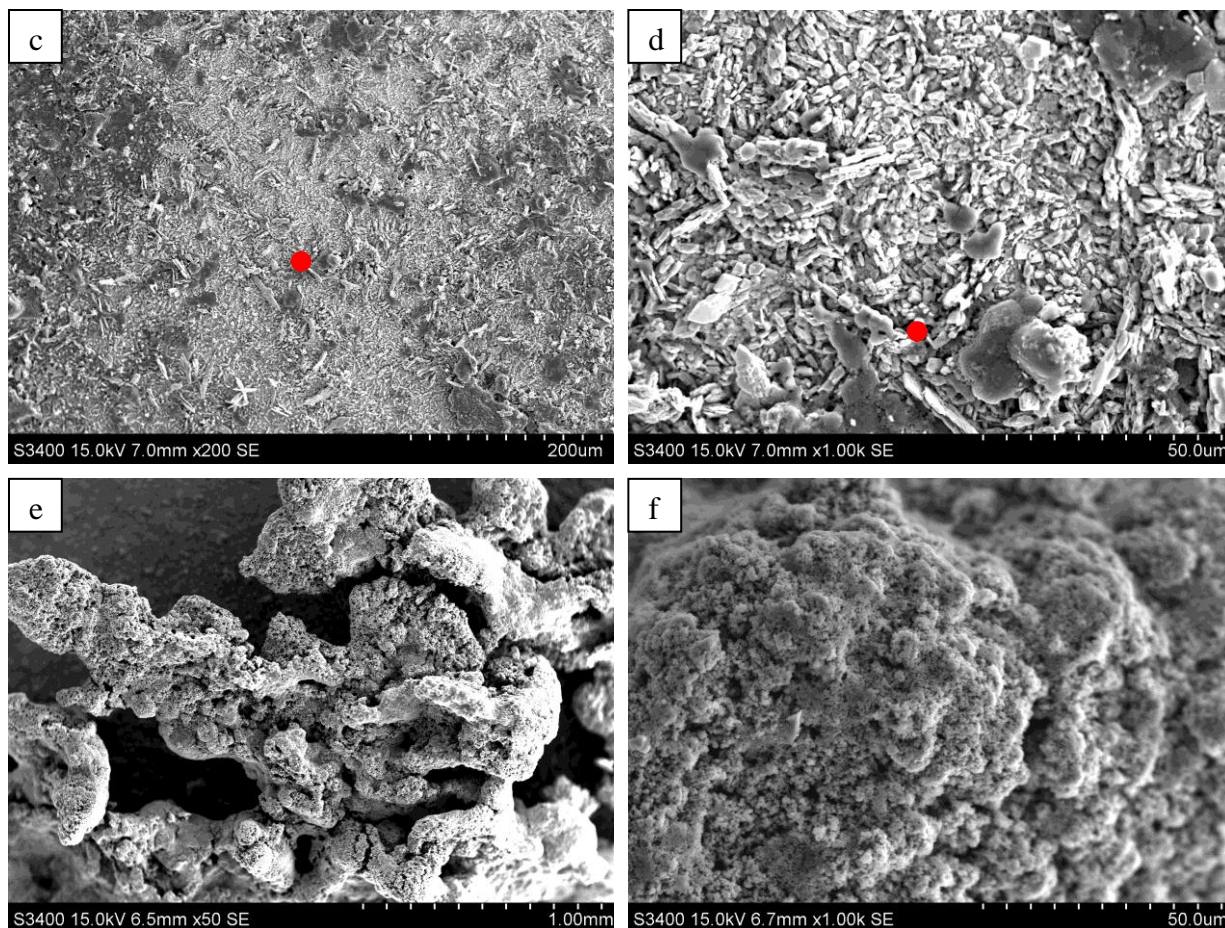
Det ble også utført potensialsteg i 2 M svovelsyre inneholdende 8,0 g L⁻¹ mangan(II)ioner. Overflaten til blyelektroden etter dette forsøket er vist i Figur 5.11. EDS ble utført på noen av områdene og sammensetningen av disse er gitt i Tabell 5.3.

Tabell 5.3. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en blyelektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer. Overflatene er vist i Figur 5.11. Oppgitt i atom%.

Område	O	Mn	S	Pb	Fe
Figur 5.11b	65	18	13	3,1	-
Figur 5.11d	64	11	14	9,7	0,2
Figur 5.11f	58	35	6,7	0,5	-



Figur 5.11. Blyelektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer. Forstørrelse: 100 X (a) og 1000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område. (Figuren fortsetter på neste side.)

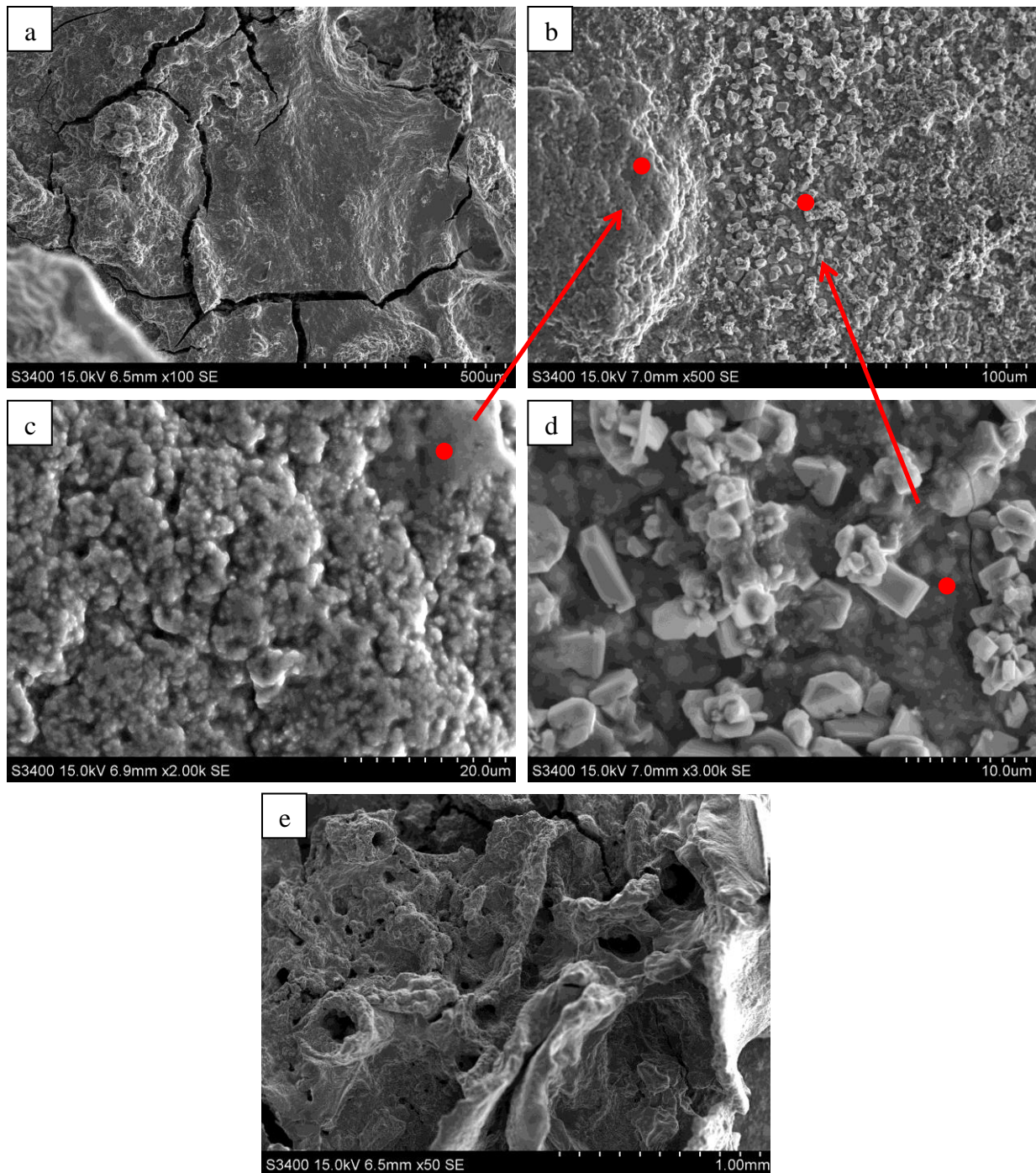


Figur 5.11 forts. Forstørrelse: 200 X (c), 1000 X (d) 50 X (e) og 1000 X (f). C og d viser forstørrelser av samme område.

Potensialsteg til 2,2 V i 4 timer i industriell elektrolytt ble utført på en blyelektrode. SEM-bilder av overflaten av denne er vist i Figur 5.12. EDS ble utført på noen av områdene og sammensetningen av disse er gitt i Tabell 5.4.

Tabell 5.4. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en blyelektrode etter potensialsteg til 2,2 V i industriell elektrolytt. Overflatene er vist i Figur 5.12. Oppgitt i atom%.

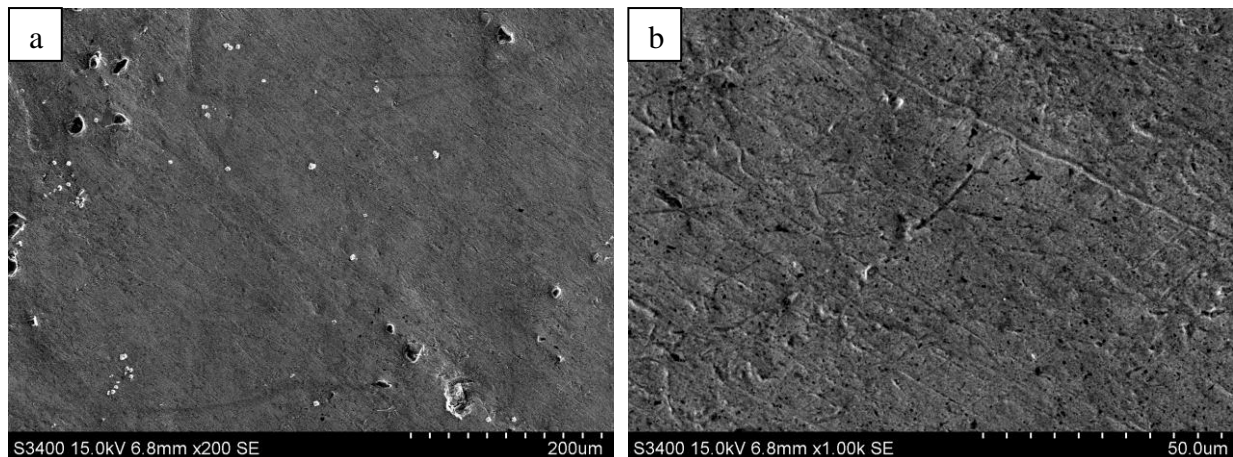
Område	O	S	Mn	Pb	Zn	Mg	Na
Figur 5.12c	65	17	8,0	0,1	4,3	3,0	2,2
Figur 5.12d	65	16	6,8	6,8	2,8	1,4	-



Figur 5.12. Blyelektrode etter potensialsteg til 2,2 V i industriell elektrolytt i 4 timer. Forstørrelse: 100 X (a), 500 X (b), 2000 X (c), 3000 X (d) og 50 X (e). c viser et nærmere bilde av området til venstre i b, mens d viser et nærmere bilde av området på midten av b.

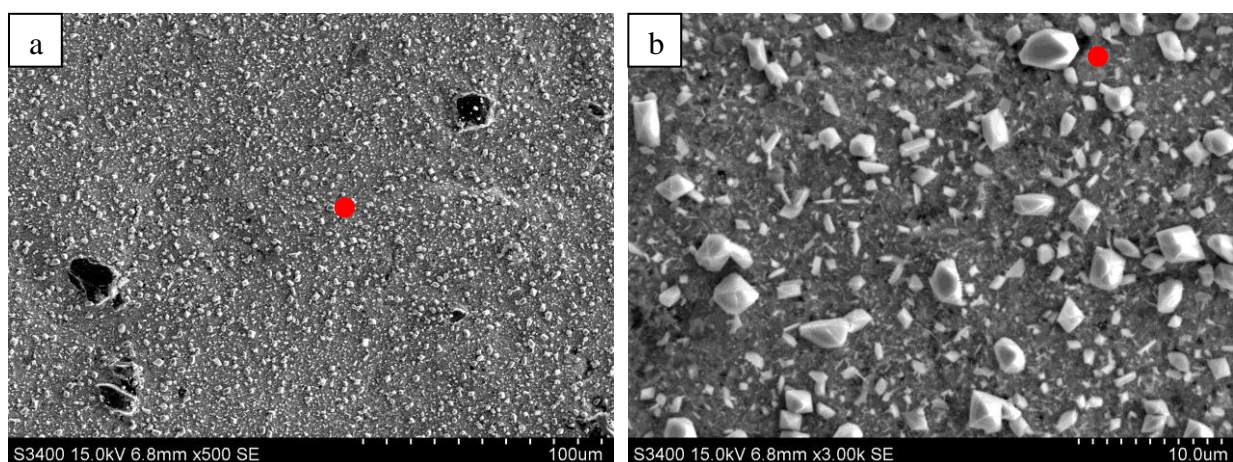
5.1.3 Bly-antimon-elektrode

Overflaten av en bly-antimon-elektrode før eksponering for elektrolytt er vist i Figur 5.13. Elektroden ble pusset med SiC-papir før bildene ble tatt i et forsøk på å fjerne noe av karbonet som var tilstede, og noen SiC-partikler ble værende igjen på elektrodeoverflaten etter endt pussing, synlige i Figur 5.13a. EDS ble utført på området i Figur 5.13b og dette gav en sammensetning med 59 at% C, 25 at% O, 13 at% Pb, 2,2 at% Sb, 1,4 at% Al og 0,5 at% Fe.



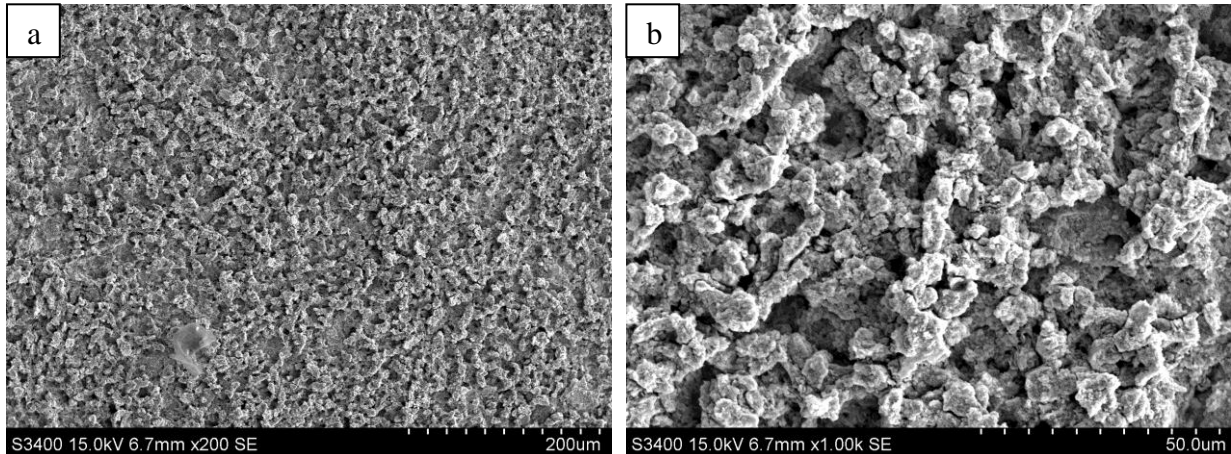
Figur 5.13. Bly-antimon-elektrode før bruk. Forstørrelse: 200 X (a) og 1000 X (b).

Bly-antimon-elektroden ble nedsunket i 2 M H_2SO_4 i 4 timer, og den resulterende overflaten er vist i Figur 5.14. SiC-partikler kan igjen observeres på bildet i Figur 5.14a. EDS ble utført på området i Figur 5.14b og dette gav en sammensetning med 40 at% O, 36 at% C, 13 at% Pb, 7,9 at% S, 1,2 at% Sb og 1,2 at% Al.



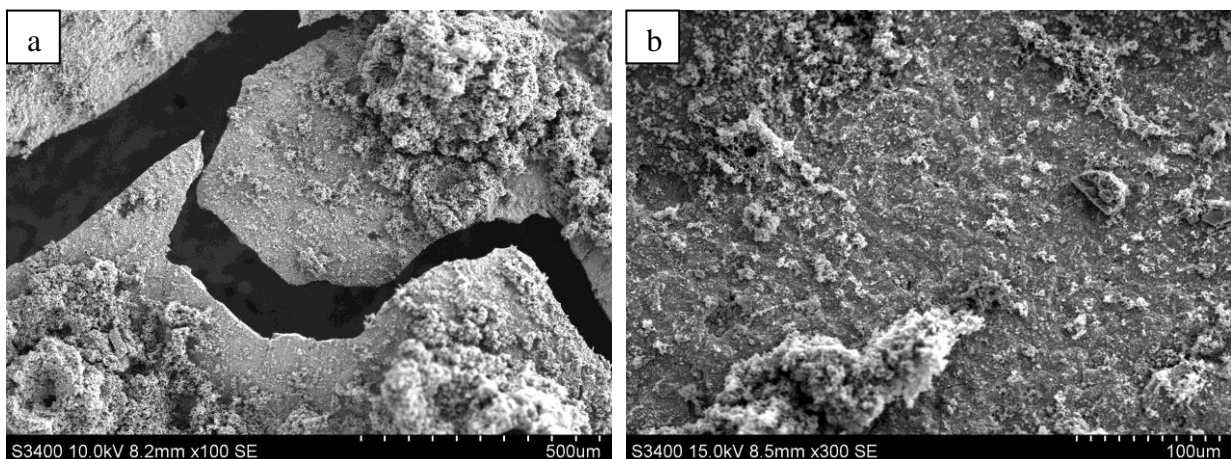
Figur 5.14. Bly-antimon-elektrode etter nedsenkning i 2 M H_2SO_4 i 4 timer. Forstørrelse: 500 X (a) og 3000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område.

Bilder tatt av overflaten til bly-antimon-elektroden etter polarisering til 2,2 V i 2 M svovelsyre i 4 timer er vist i Figur 5.15. EDS ble utført på området i Figur 5.15b og dette gav en sammensetning med 51 at% C, 28 at% O, 20 at% Pb, 0,6 at% Sb og 0,5 at% S.

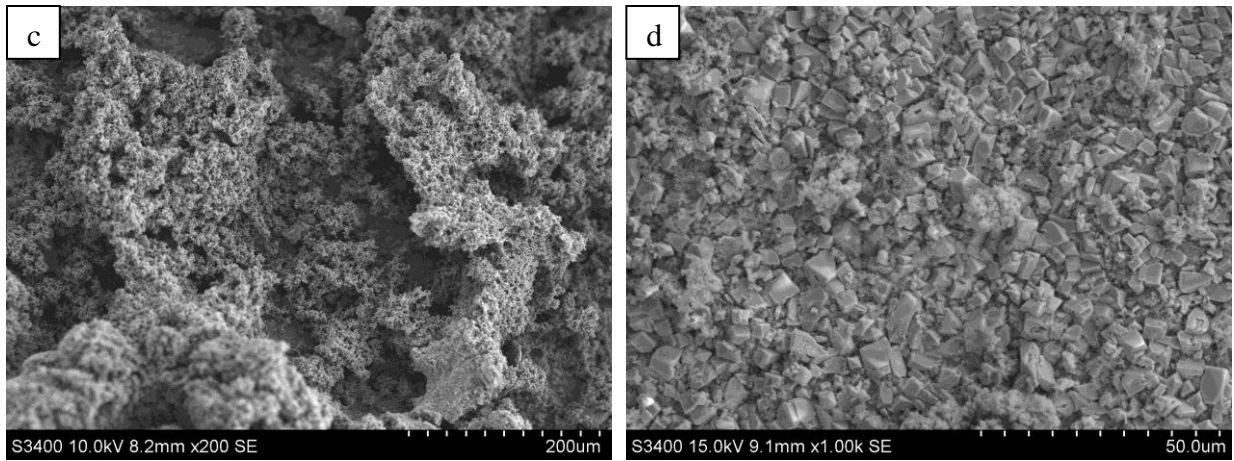


Figur 5.15. Bly-antimon-elektrode etter polarisering til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer. Forstørrelse: 200 X (a) og 1000 X (b).

Overflaten til bly-antimon-elektroden etter polarisering til 2,2 V i manganholdig elektrolytt er vist i Figur 5.16. EDS ble utført på området i Figur 5.16b og dette gav en sammensetning med 69 at% O, 23 at% Mn, 4,7 at% S, 4,0 at% Pb og 0,2 at% Sb.



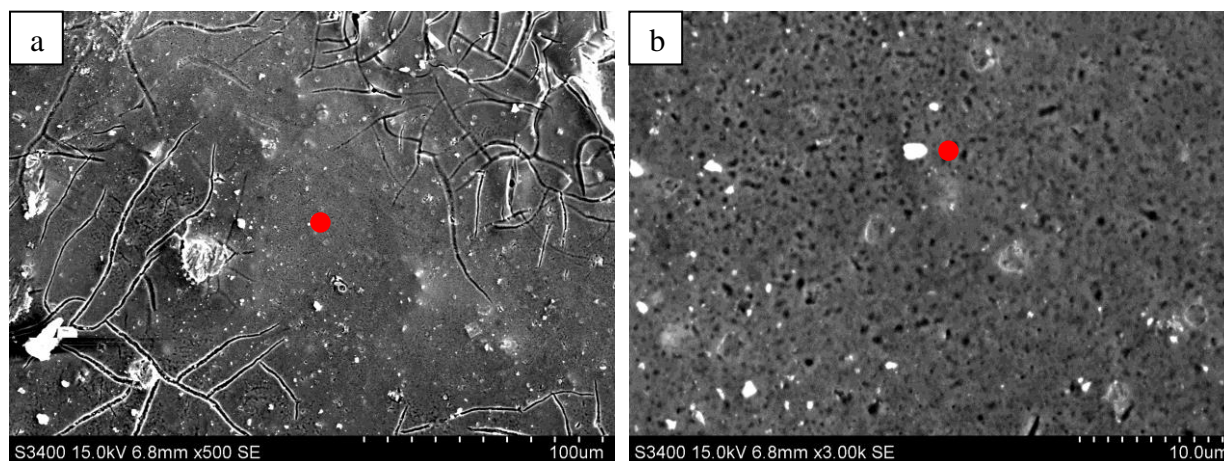
Figur 5.16. Bly-antimon-elektrode etter polarisering til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer. Forstørrelse: 100 X (a) og 300 X (b). (Figuren fortsetter på neste side.)



Figur 5.16 forts. Forstørrelse: 200 X (c) og 1000 X (d). d viser et området nede i en sprekk som vist i (a).

5.1.4 RuO₂ DSA-elektrode

SEM bilder tatt av RuO₂ DSA-elektroden før den ble brukt er vist i Figur 5.17. EDS ble utført på området i Figur 5.17b og dette gav en sammensetning med 56 at% O, 20 at% Ti, 14 at% C, 7,2 at% Ru og 0,9 at% Fe.

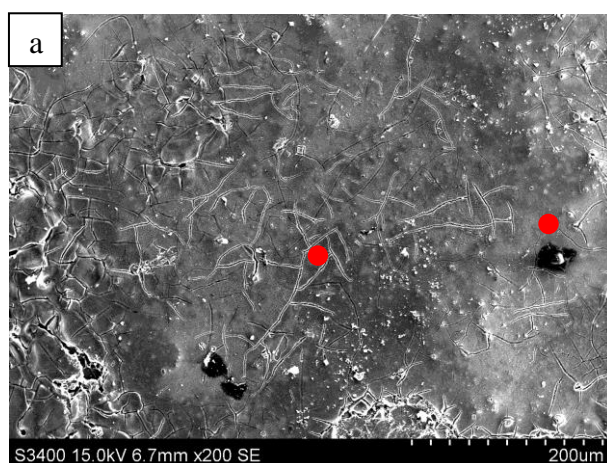


Figur 5.17. RuO₂ DSA-elektrode før bruk. Forstørrelse: 500 X (a) og 3000 X (b). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område.

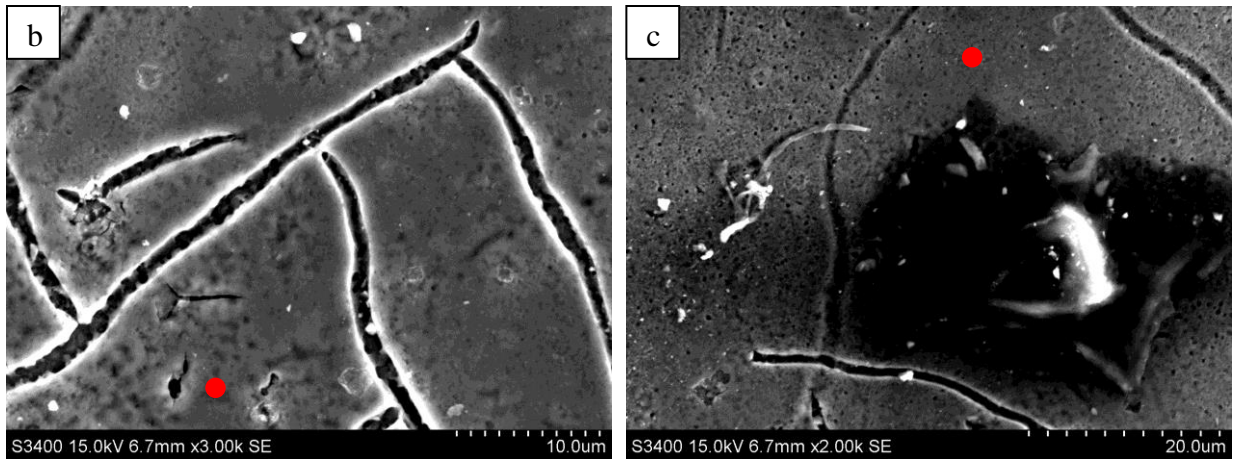
Overflaten til RuO₂-elektroden etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer er vist i Figur 5.18. EDS ble utført på noen av områdene og sammensetningen av disse er gitt i Tabell 5.5.

Tabell 5.5. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en RuO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄. Overflatene er vist i Figur 5.18. Oppgitt i atom%.

Område	O	Ti	C	Ru	Fe	S
Figur 5.18b	56	21	13	7,1	0,8	0,7
Figur 5.18c	48	20	23	6,4	0,8	1,0

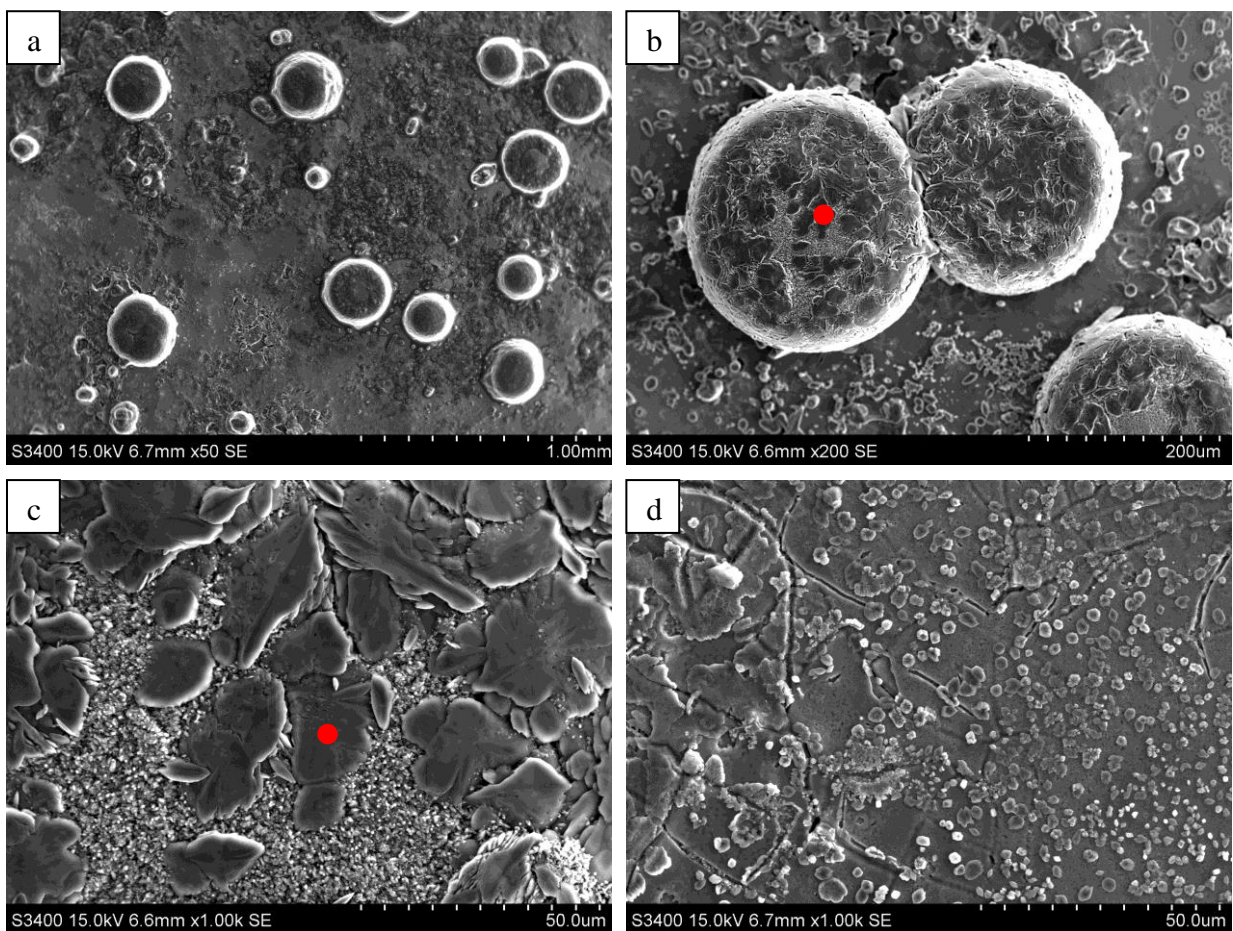


Figur 5.18. RuO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer. Forstørrelse: 200 X (a). (Figuren fortsetter på neste side.)



Figur 5.18 forts. Forstørrelse: 3000 X (b) og 2000 X (c). b viser et nærmere bilde av området på midten av a, mens c viser et nærmere bilde av området til høyre i a.

Potensialsteg til 1,8 V i 2 M svovelsyre med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner i 4 timer ble utført på RuO_2 DSA-elektroden. Overflaten etter forsøket er vist i Figur 5.19. EDS ble utført på noen av områdene og sammensetningen av disse er gitt i Tabell 5.6.

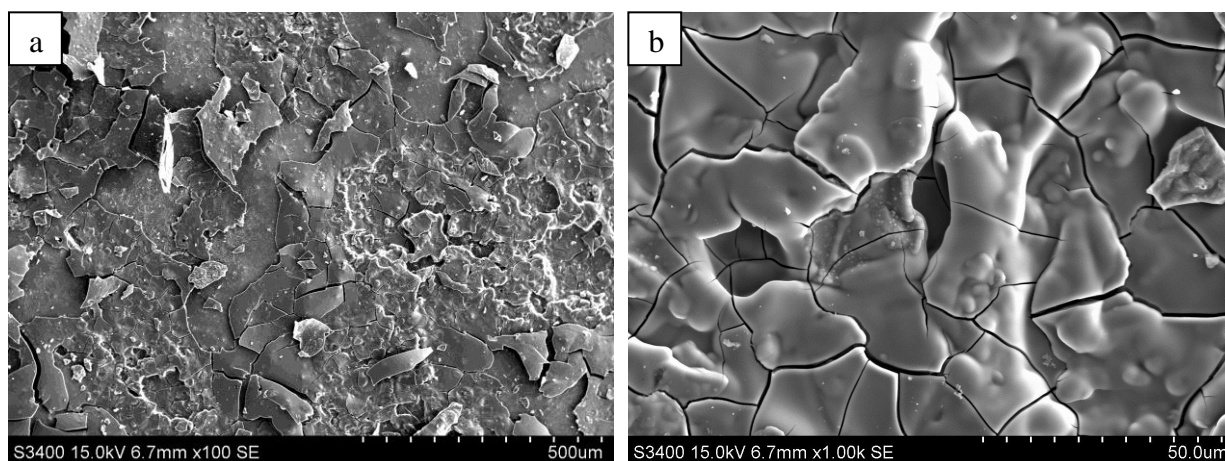


Figur 5.19. RuO_2 DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H_2SO_4 med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner i 4 timer. Forstørrelse: 50 X (a), 200 X (b), 1000 X (c) og 1000 X (d). b og c viser forskjellige forstørrelser av samme område.

Tabell 5.6. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en RuO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄. Overflatene er vist i Figur 5.19. Oppgitt i atom%.

Område	O	C	S	Mn	Ti	Ru
Figur 5.19c	52	29	12	6,0	1,0	0,2
Figur 5.19d	63	11	5,5	1,0	14	4,4

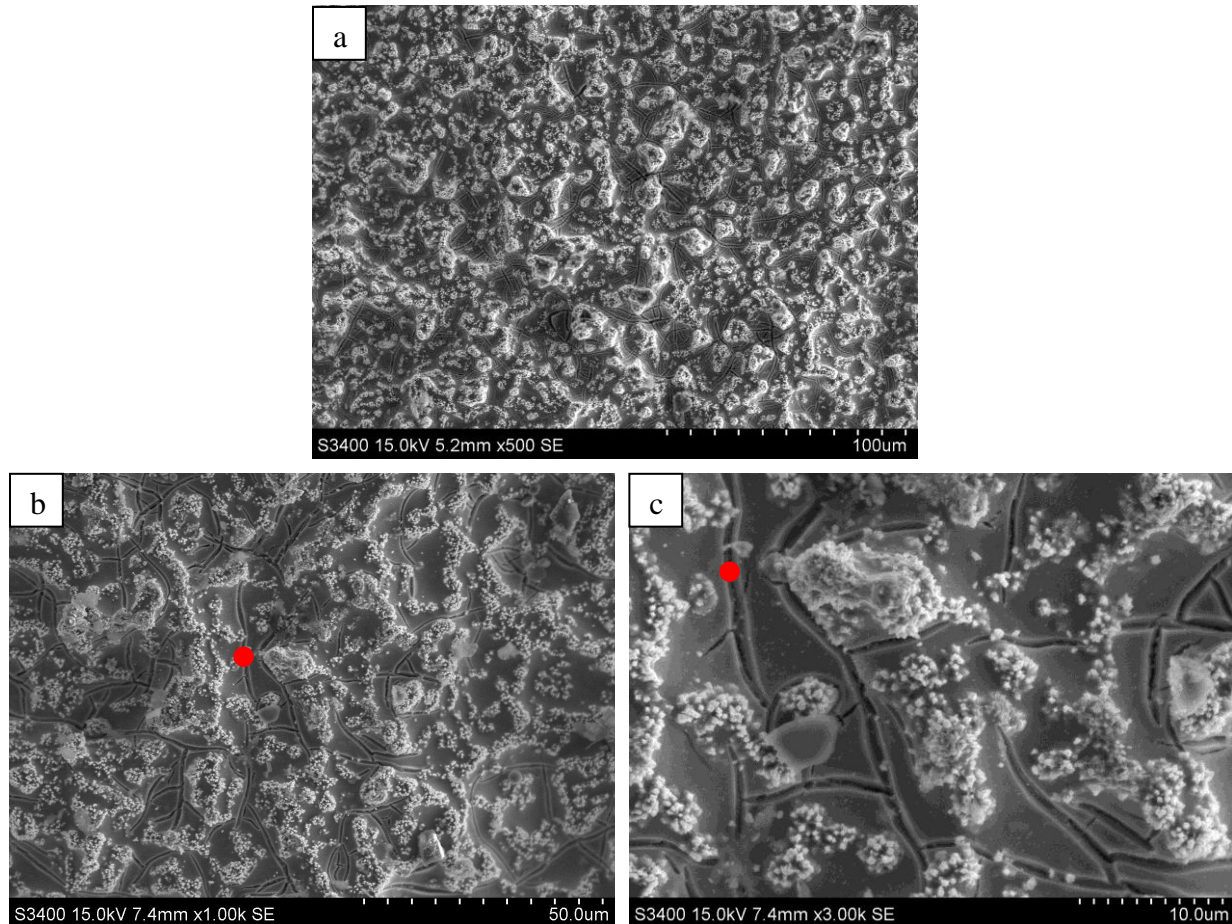
Etter rensing ble DSA-elektroden på nytt polarisert i 2 M svovelsyre med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer, men denne gang til 1,9 V i stedet for 1,8 V. Den resulterende overflaten er vist i Figur 5.20. EDS ble utført på området i Figur 5.20b og gav en sammensetning med 52 at% O, 25 at% Mn, 20 at% C, 1,5 at% Ti, 1,4 at% S og 0,3 at% Ru.



Figur 5.20. RuO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,9 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer. Forstørrelse: 100 X (a) og 1000 X (b).

5.1.5 IrO₂ DSA-elektrode

Overflaten av en ubrukt IrO₂ DSA-elektrode er vist i Figur 5.21. EDS utført på området vist i Figur 5.21b gav en sammensetning med 41 at% C, 39 at% O, 11 at% Ir, 7,7 at% Ta og 1,5 at% Ti.

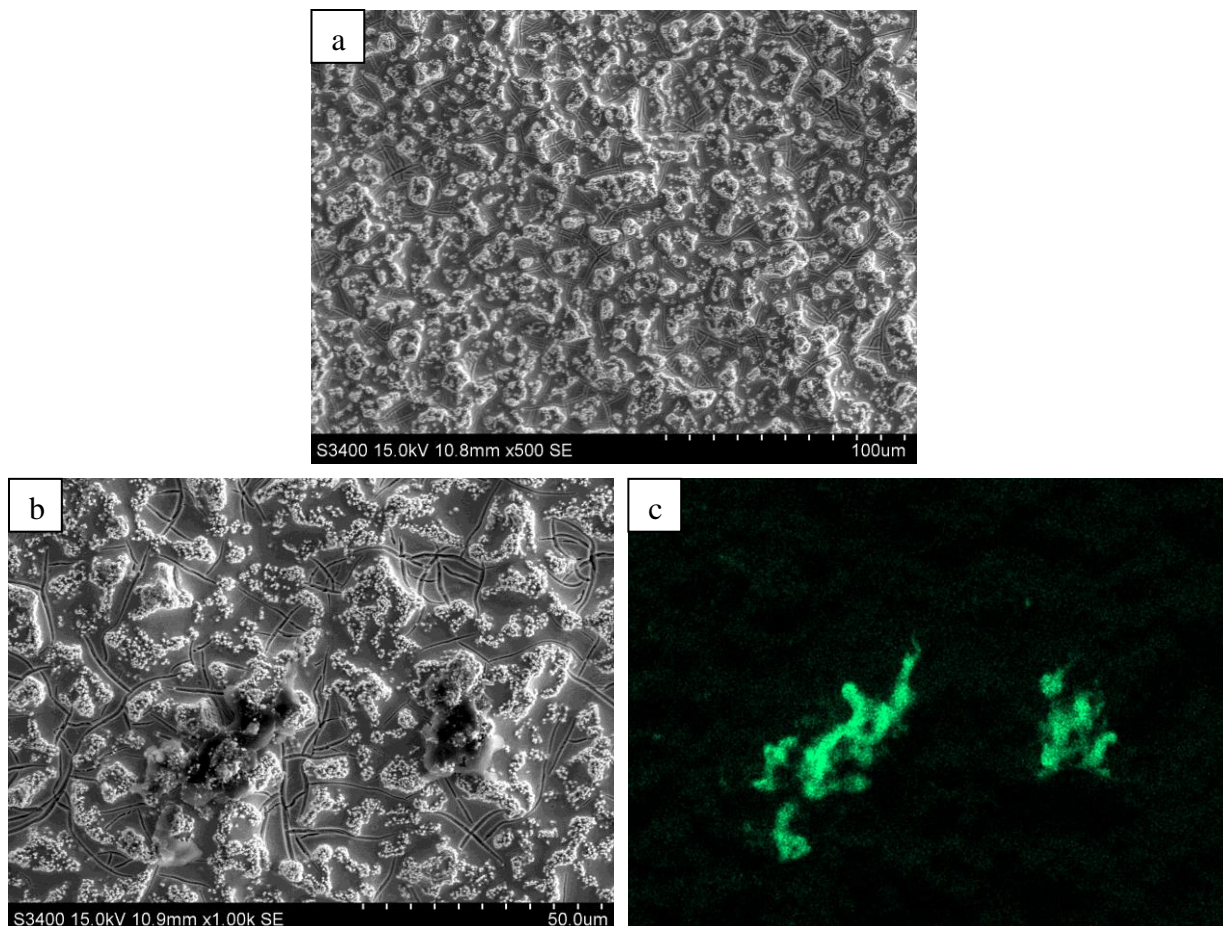


Figur 5.21. IrO₂-DSA før bruk. Forstørrelse: 500 X (a), 1000 X (b) og 3000 X (c). b og c viser forskjellige forstørrelser av samme område.

IrO₂-elektroden ble polarisert til 1,8 V i 4 timer i 2 M H₂SO₄. Den resulterende overflaten er vist i Figur 5.22a og b. Sammensetningen funnet ved hjelp av EDS er gitt i Tabell 5.7. Karbonfordelingen fra Figur 5.22b er vist i Figur 5.22c. Karbonet tilstede på området i Figur 5.22a var mer jevnt fordelt utover hele området (ikke vist her).

Tabell 5.7. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en IrO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄. Overflatene er vist i Figur 5.22. Oppgitt i atom%.

Område	O	C	Ir	Ta	S	Ti
Figur 5.22a	60	13	11	9,2	4,5	2,1
Figur 5.22b	44	37	7,8	6,5	3,3	1,5

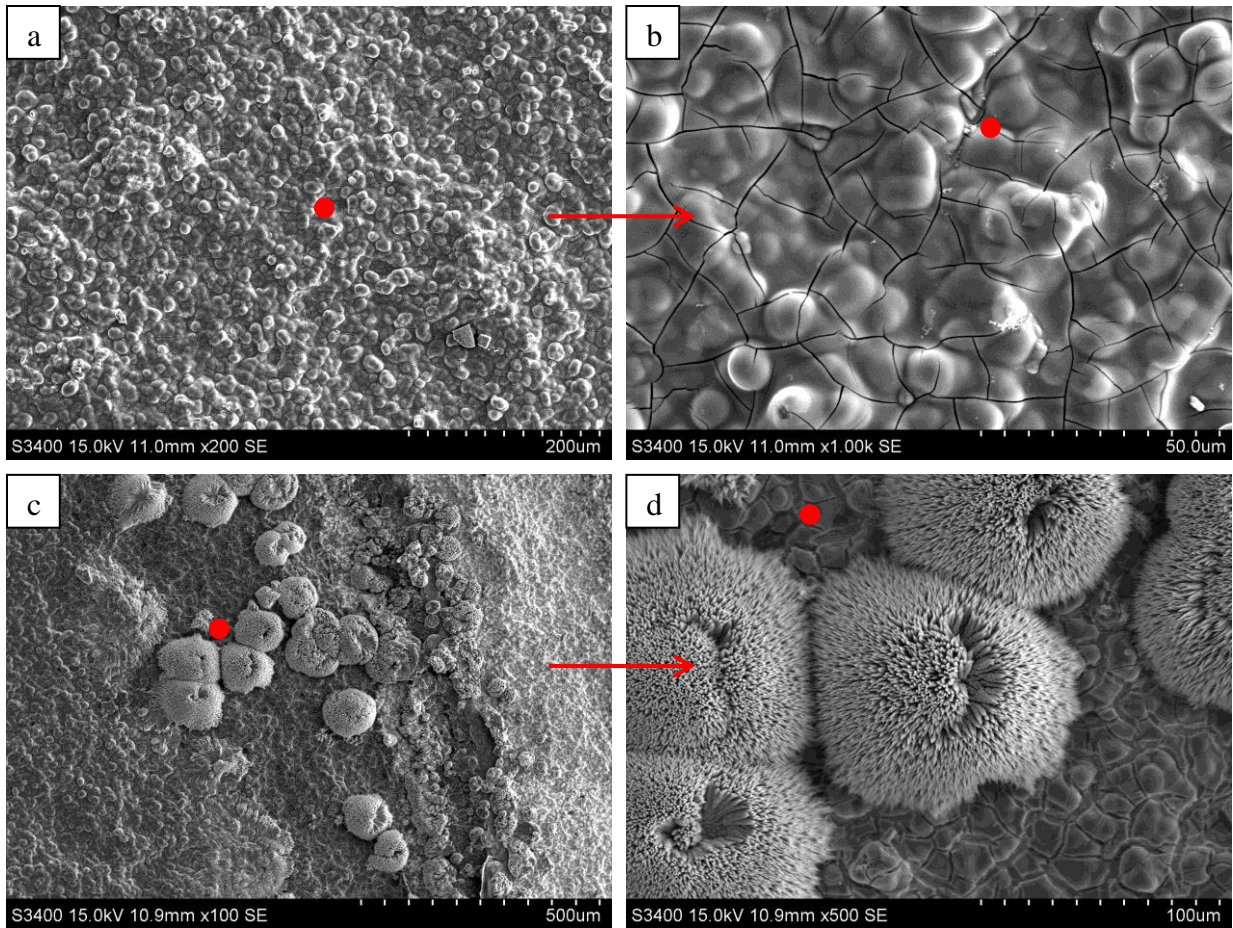


Figur 5.22. IrO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer . Forstrørrelse: 500 X (a) og 1000 X (b). Karbonfordelingen i område b er vist i c.

IrO₂-elektroden ble deretter polarisert til 1,8 V i 4 timer i en manganholdig elektrolytt. Den resulterende overflaten er vist i Figur 5.23. Bildene i Figur 5.23a og b viser hvordan overflaten hovedsakelig så ut, mens Figur 5.23c og d viser spesielle strukturer som oppstod ved kantene av det eksponerte arealet. Sannsynligvis har områdene med disse strukturene vært under o-ringen i prøveholderen og dermed kun blitt eksponert mot begrensede mengder elektrolytt. EDS ble utført på noen av områdene, og den følgende sammensetningen er gitt i Tabell 5.8.

Tabell 5.8. EDS-resultater fra noen av områdene på overflaten til en IrO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺. Overflatene er vist i Figur 5.23. Oppgitt i atom%.

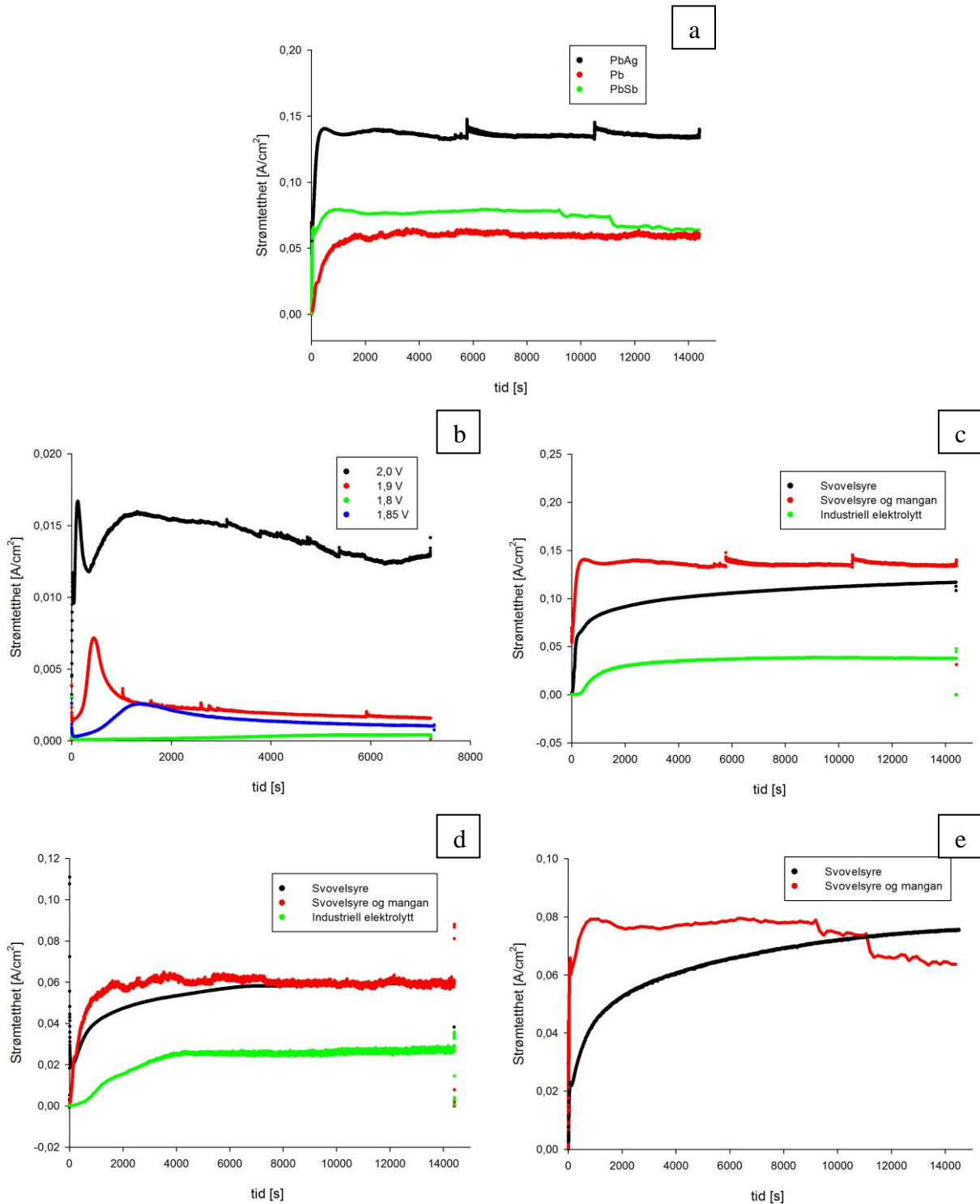
Område	O	Mn	S	Ti
Figur 5.23b	62	34	4,0	-
Figur 5.23d	64	20	15	1,2
Utsnitt av Figur 5.23d, bare med dendrittene	63	18	17	1,3



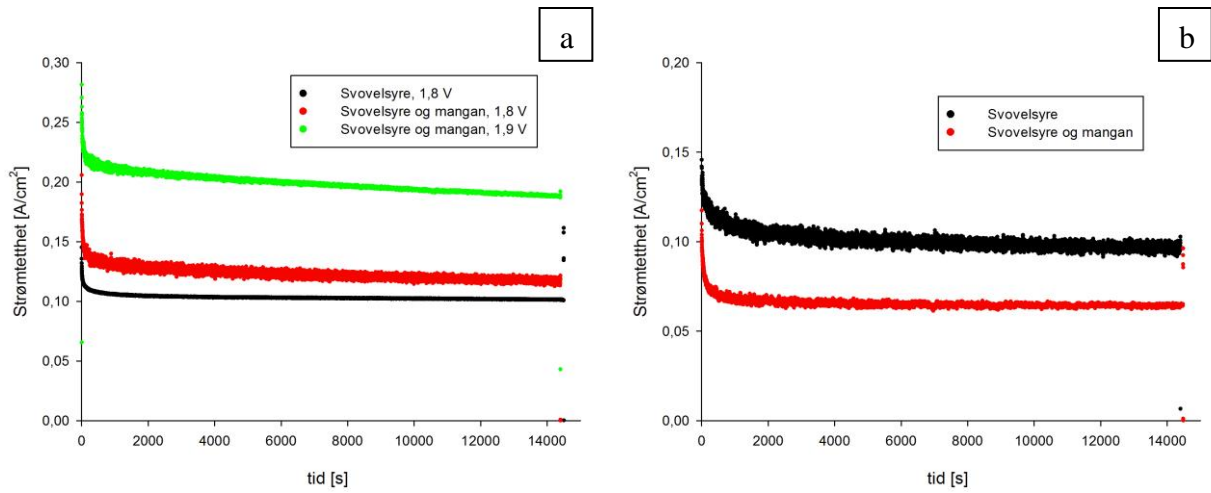
Figur 5.23. IrO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺ i 4 timer. Forstørrelse: 200 X (a), 1000 X (b), 100 X (c) og 500 X (d). a og b viser forskjellige forstørrelser av samme område, og det samme gjør c og d.

5.1.6 Strømtransienter ved potensialsteg

Utviklingen av strømtetthet med tid ved potensialsteg er vist for de ulike blyelektroderne i Figur 5.24, og for DSA-elektroderne i Figur 5.25.



Figur 5.24. Utvikling av strømtetthet over tid ved potensialsteg (a) til 2,2 V på ulike bly-elektroder i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner, (b) til ulike potensial på en bly-sølv-elektrode i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner, (c) til 2,2 V på en bly-sølv-elektrode i ulike elektrolytter, (d) til 2,2 V på en blyelektrode i ulike elektrolytter og (e) til 2,2 V på en bly-antimon-elektrode i ulike elektrolytter.



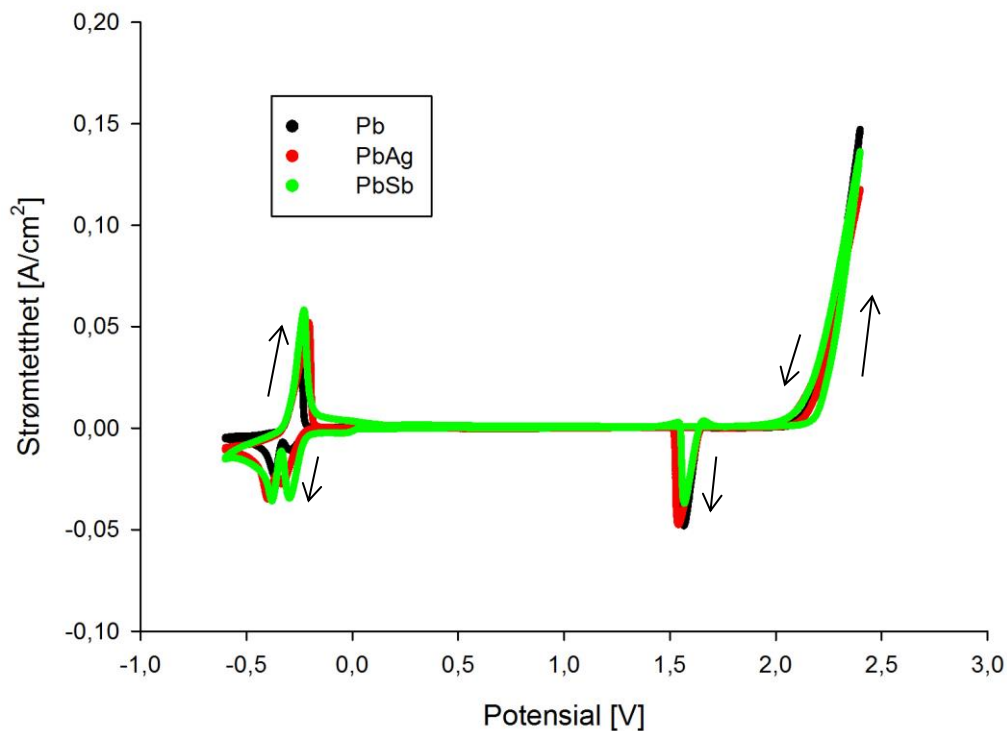
Figur 5.25. Utvikling av strømtetthet over tid ved polarisering (a) til ulike potensial på en RuO₂ DSA-elektrode i ulike elektrolytter og (b) til 1,8 V på en IrO₂ DSA-elektrode i ulike elektrolytter.

5.2 Syklisk voltametri

Syklisk voltametri ble utført ved eksperimentelle betingelser som beskrevet i Tabell 4.5.

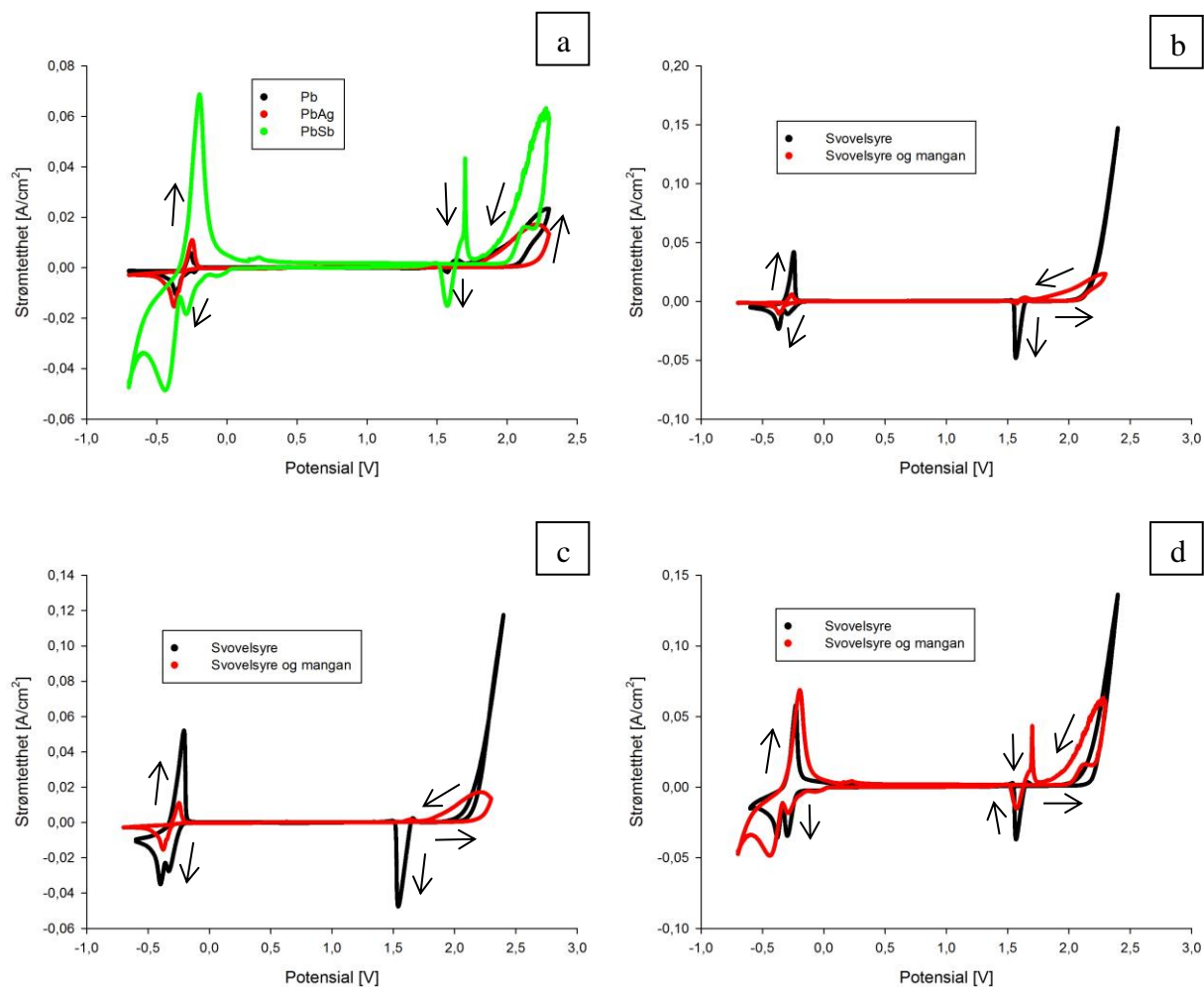
5.2.1 Bly- og blylegeringselektroder som arbeidselektroder

Sykliske voltamogrammer av bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektroder i 2 M svovelsyre ved 10 mV s^{-1} er gitt i Figur 5.26.



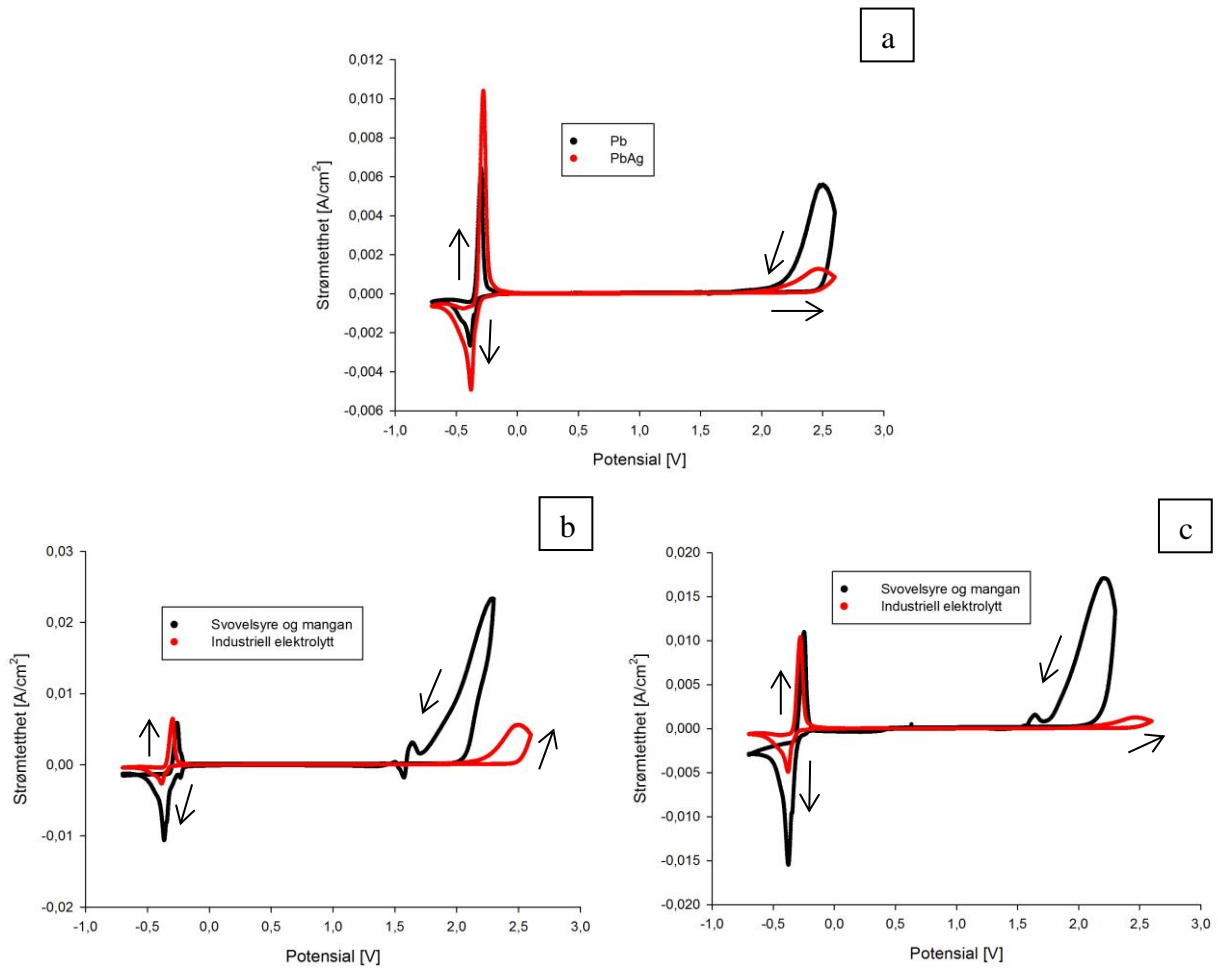
Figur 5.26. Sykliske voltamogrammer av bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektroder i 2 M H_2SO_4 ved sveiphastighet 10 mV s^{-1} uten mangan.

Sykliske voltamogrammer av bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektroder i 2 M svovelsyre med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ ved 10 mV s^{-1} er gitt i Figur 5.27a. Figur 5.27b, c og d viser sykliske voltamogrammer av henholdsvis bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektroder i 2 M svovelsyre både med og uten mangan(II)ioner.



Figur 5.27. Sykliske voltamogrammer tatt opp i 2 M H_2SO_4 og $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ av bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektroder er vist i (a). Voltamogrammer som viser forskjellen som oppstod når en elektrolytt bestående av 2 M H_2SO_4 ble tilsatt $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ er vist i (b) for en blyelektrode, i (c) for en bly-sølv-elektrode og i (d) for en bly-antimon-elektrode. Alle voltamogrammene ble tatt opp ved sveiphastighet 10 mV s^{-1} .

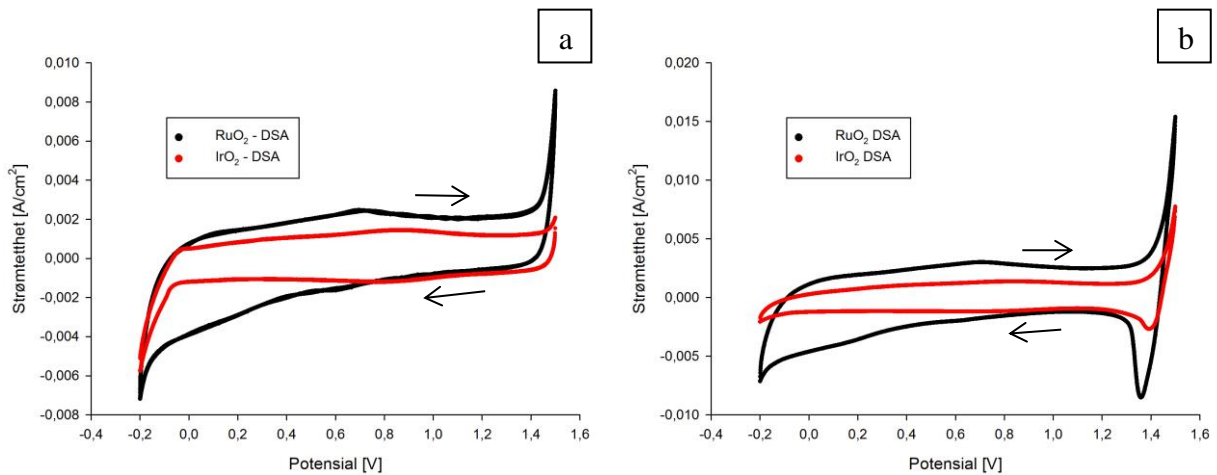
Sykliske voltamogram av bly og bly-sølv-elektroder i industriell elektrolytt er gitt i Figur 5.28a. Forskjellen mellom voltamogrammer oppnådd i industriell elektrolytt i forhold til i 2 M svovelsyre med $8,0 \text{ g L}^{-1}$ mangan(II)ioner er vist i Figur 5.28b og Figur 5.28c for henholdsvis bly- og bly-sølv-elektroder.



Figur 5.28. Sykliske voltammogrammer av bly- og bly-sølv-elektroder i industriell elektrolytt er vist i (a). Sykliske voltammogrammer som viser forskjellen mellom en elektrolytt bestående av 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺ og industriell elektrolytt er vist i (b) for en blyelektrode og i (c) for en bly-sølv-elektrode. Alle voltammogrammene ble tatt opp ved sveiphastighet 10 mV s⁻¹.

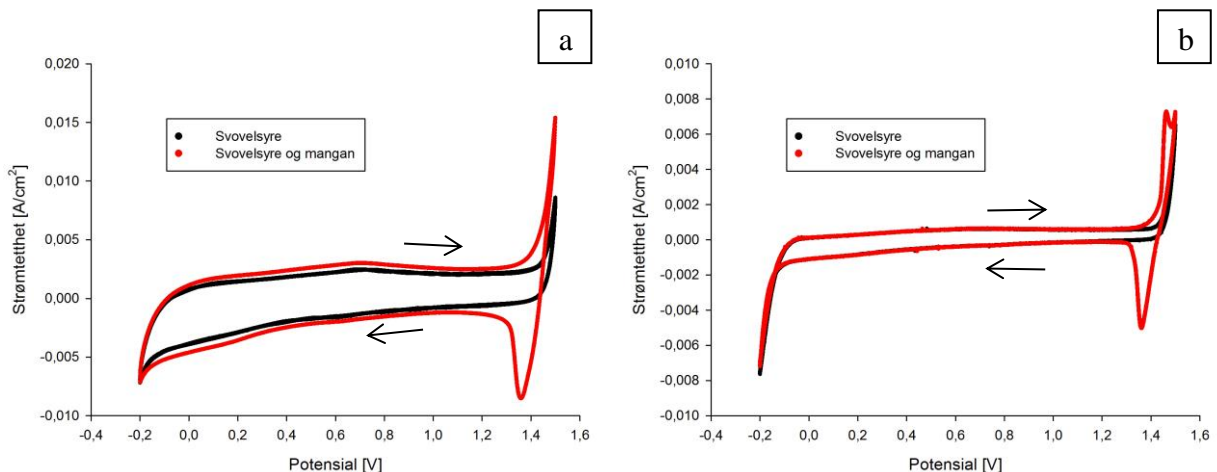
5.2.2 DSA-elektroder som arbeidselektroder

Sykliske voltamogrammer av RuO_2 og IrO_2 DSA-elektroder i svovelsyre ved sveiphastighet 10 mV s^{-1} er vist i Figur 5.29a, mens Figur 5.29b viser de samme elektrodene i svovelsyre med mangan(II)ioner.

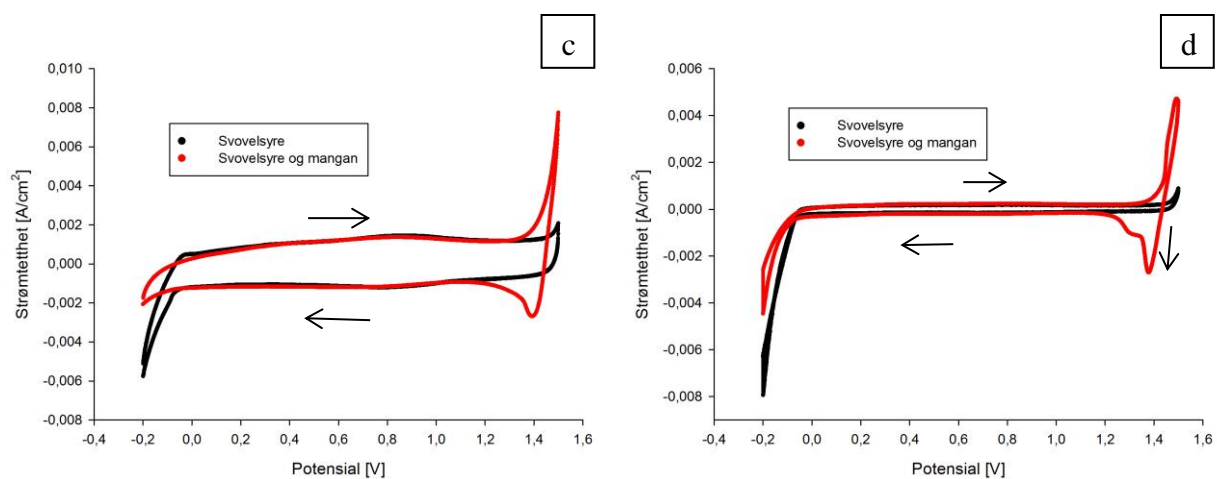


Figur 5.29. Sykliske voltamogrammer av RuO_2 og IrO_2 DSA-elektroder (a) i $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ og (b) i $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$, alle tatt opp ved sveiphastighet 10 mV s^{-1} .

Figur 5.30a og Figur 5.30b viser sykliske voltamogrammer av en RuO_2 DSA-elektrode i svovelsyre med og uten mangan(II)ioner ved sveiphastigheter på henholdvis 10 mV s^{-1} og 1 mV s^{-1} , mens Figur 5.30c og Figur 5.30d viser de tilsvarende voltamogrammene for en IrO_2 DSA-elektrode.



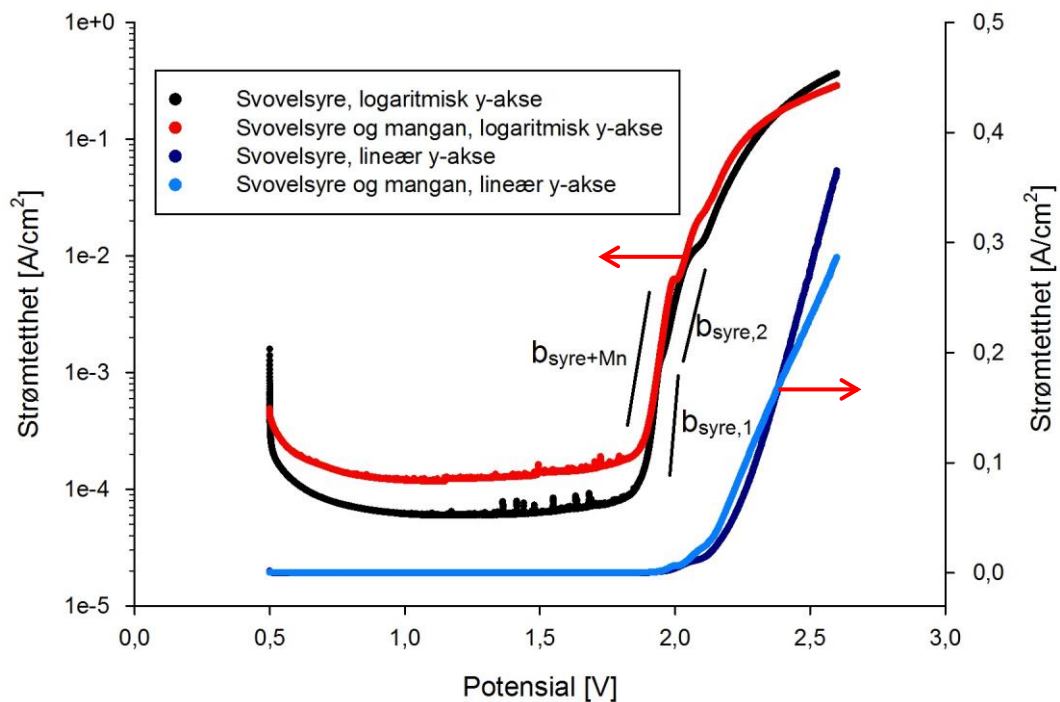
Figur 5.30. Sykliske voltamogrammer tatt opp i 2 M svovelsyre, både med og uten $8,0 \text{ g L}^{-1}$ mangan(II)ioner av (a) en RuO_2 DSA-elektrode ved sveiphastighet 10 mV s^{-1} og (b) en RuO_2 DSA-elektrode ved sveiphastighet 1 mV s^{-1} . (Figuren fortsetter på neste side.)



Figur 5.30 forts. (c) en IrO₂ DSA-elektrode ved sveiphastighet 10 mV s⁻¹ og (d) en IrO₂ DSA-elektrode ved sveiphastighet 1 mV s⁻¹.

5.3 Lineærsveip voltametri og elektrokjemisk impedansspektroskopi

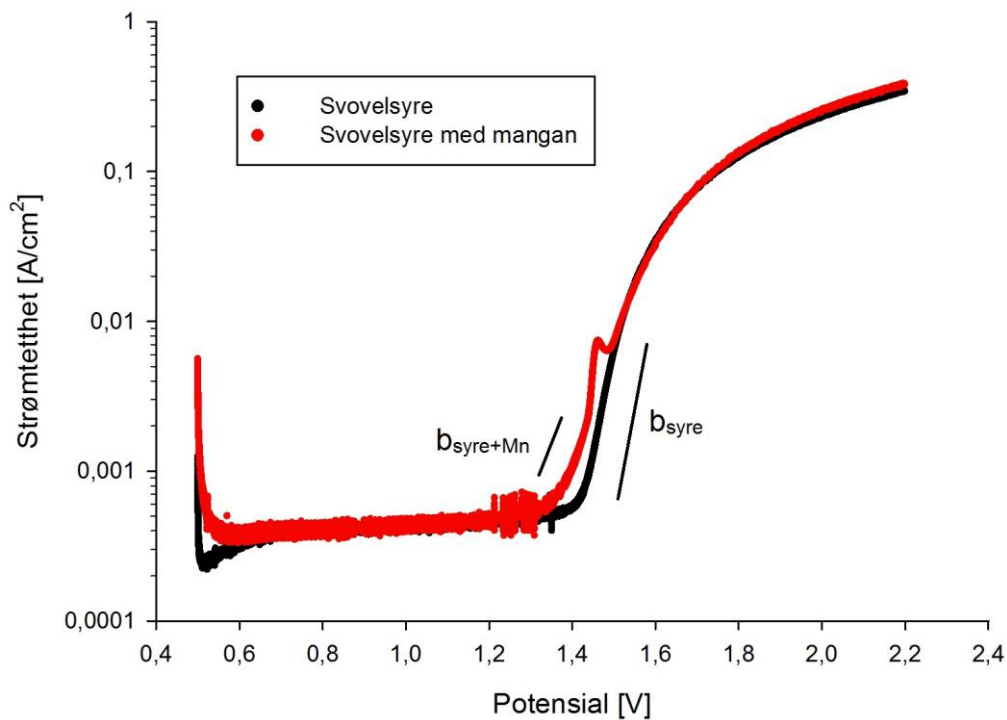
Lineære sveip ble utført på en bly-sølv-elektrode i 2 M svovelsyre både med og uten mangan(II)ioner tilstede, se Figur 5.31 hvor de resulterende kurvene er vist både med logaritmisk y-akse (venstre) og lineær y-akse (høyre). Videre vil resultatene kun presenteres med logaritmisk y-akse, ettersom dette viser forskjellene i strøm tydeligere i områder med kinetisk kontroll. Med en lineær y-akse vises stort sett bare forskjeller i strøm i områder der strømmen er tydelig kontrollert av ohmsk motstand eller variasjoner i elektrodeareal på grunn av gassutvikling. For å finne ut om ohmsk motstand medførte at det målte potensialet avvok fra det reelle potensialet ble det utført lineære sveip med ulike metoder for korrigerings for iR -tap på en RuO_2 -elektrode i svovelsyre, se Figur 5.33. Ved positive feedback (PF) korreksjon må elektrolyttmotstanden oppgis. Elektrolyttmotstanden ble funnet ved hjelp av elektrokjemisk impedansspektroskopi å være $1,23 \Omega$ i for bly-sølv-elektroden, $1,11 \Omega$ for RuO_2 -elektroden og $1,06 \Omega$ for IrO_2 -elektroden. EIS-resultatene viste at ladningsoverføringsmotstanden var mye større på bly-sølv-elektroden enn på DSA-elektroden (Appendiks C).



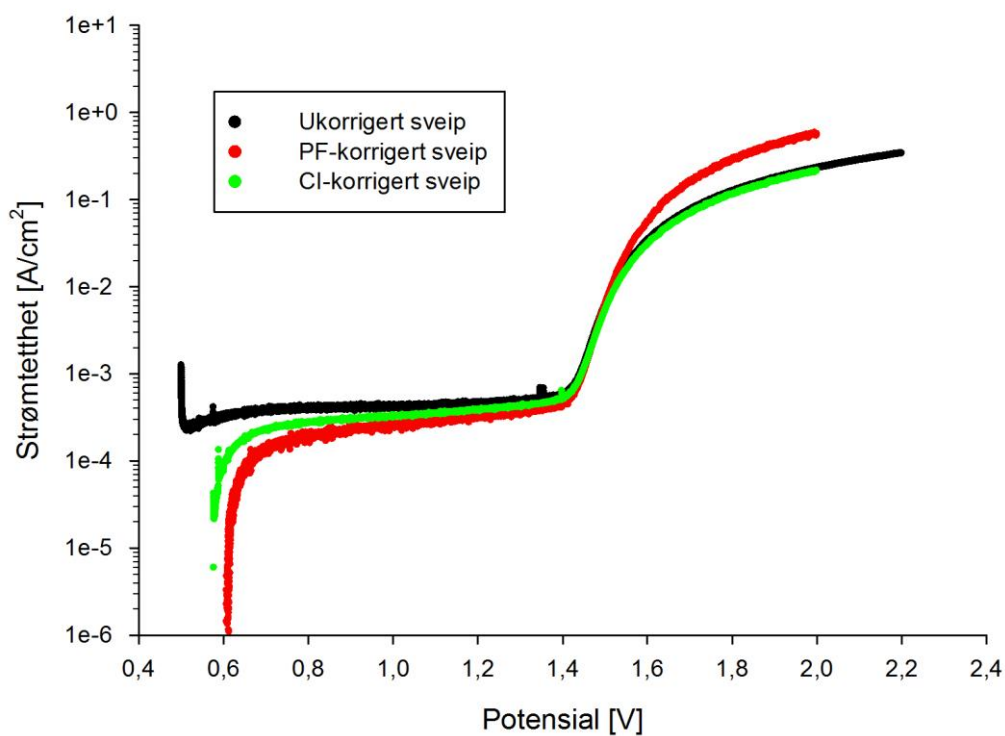
Figur 5.31. Lineærsvaip-voltamogrammer av en bly-sølv-elektrode i 2 M svovelsyre, både med og uten $8,0 \text{ g L}^{-1}$ mangan(II)ioner, ved sveiphastighet 1 mV s^{-1} . Linjene merket med b indikerer områdene tafelhelningen (b) er beregnet fra.

Tafelhelningen for de avmerkede områdene i Figur 5.31 ble funnet å være $b_{\text{syre+Mn}} = 67 \text{ mV dek}^{-1}$, $b_{\text{syre,1}} = 49 \text{ mV dek}^{-1}$ og $b_{\text{syre,2}} = 99 \text{ mV dek}^{-1}$.

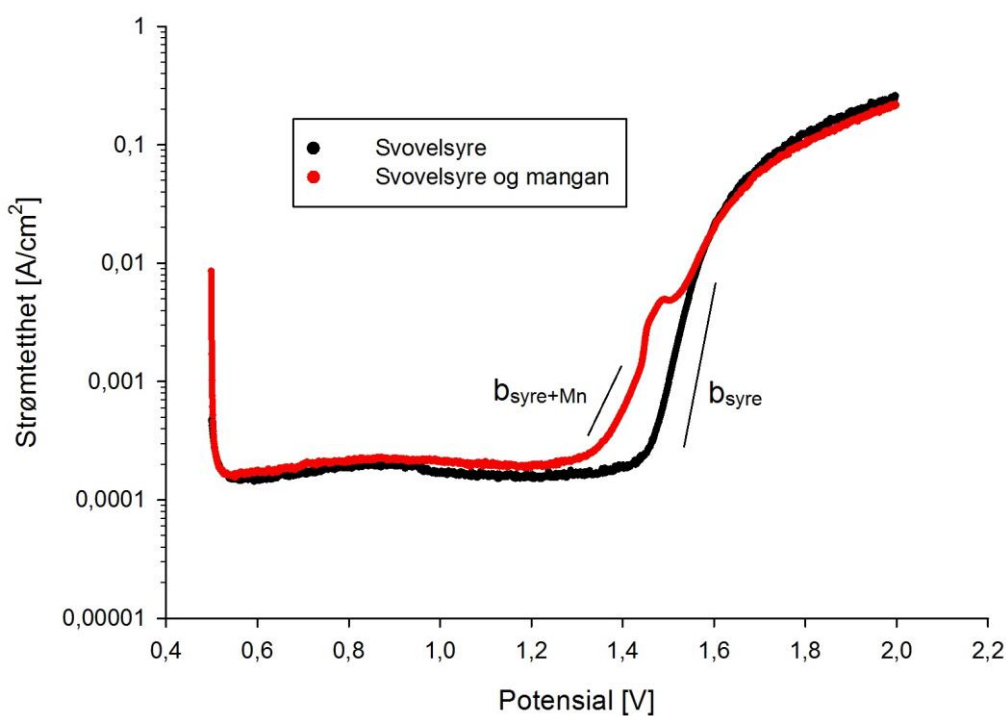
Lineærsveip voltametri ble utført på en RuO_2 DSA-elektrode i 2 M svovelsyre, både med og uten mangan(II)ioner tilstede, se Figur 5.32. Tilsvarende lineære sveip ble utført på en IrO_2 -elektrode, se Figur 5.34. Figur 5.33 viser innvirkningen av ulike metoder for iR-korrigerings på de lineære sveipene av RuO_2 DSA-elektroden i svovelsyre.



Figur 5.32. Lineærveip-voltamogrammer av en RuO_2 DSA-elektrode i 2 M svovelsyre, både med og uten $8,0 \text{ g L}^{-1}$ mangan(II)ioner, ved sveiphastighet 1 mV s^{-1} . Logaritmisk y-akse. Linjene merket med **b** indikerer områdene tafelhelningen (**b**) er beregnet fra.



Figur 5.33. Linearsveip-voltamogrammer av en RuO₂ DSA-elektrode med ulike metoder for iR-korreksjon i 2 M svovelsyre ved sveiphastighet 1 mV s⁻¹.



Figur 5.34. Linearsveip-voltamogrammer av en IrO₂ DSA-elektrode i 2 M svovelsyre, både med og uten 8,0 g L⁻¹ mangan(II)ioner, ved sveiphastighet 1 mV s⁻¹. Logaritmisk y-akse. Linjene merket med b indikerer områdene tafelhelningen (b) er beregnet fra.

Tafelhelninger ble også funnet fra lineærsvaipene av begge DSA, og disse er gitt i Tabell 5.9.

Tabell 5.9. Tafelhelninger beregnet fra lineærsvaip av DSA-elektrode fra områder som indikert i Figur 5.32 og Figur 5.34.

Elektrode	Tafelhelning i svovelsyre [mV dek ⁻¹]	Tafelhelning i svovelsyre med mangan [mV dek ⁻¹]
RuO ₂ -DSA	76	128
IrO ₂ -DSA	62	128

6 Diskusjon

6.1 Undersøkelse av elektrodeoverflaten

6.1.1 Urenheter og mulige feilkilder ved EDS

Sammensetningen av bly- og bly-sølv-elektrodene er oppgitt uten karbon, siden det ble antatt at karbon ikke var tilstede på overflaten. Det er imidlertid sannsynlig at karbon var tilstede likevel, siden alle prøver blir kontaminert med karbon over tid [37]. Karbon er derfor oppgitt i sammensetningen for de øvrige elektrodene.

Lav energiopløsning ved utførelse av EDS kan gjøre det vanskelig å skille overlappende røntgenstråler. Det er mulig å stille inn energiopløsningen slik at enkelte topper ikke lengre overlapper, som for eksempel Mn og Eu. Graden av overlapping mellom Pb (M_{α}) og S (K_{α}) er likevel så stor at det kan være vanskelig å skjelne mellom disse [38]. Dette kan medføre feiltolkning av mengde bly i forhold til mengde svovel på overflaten av elektrodene. For lite signaler fra prøven kan være en feilkilde ved EDS, og ujevne overflater kan gi feil sammensetning jamfør Figur 2.12. De oppnådde sammensetningene må derfor tolkes innenfor en viss feilmargin. Forholdet mellom atomer på et område blir derfor ikke benyttet til å diskutere hvilke faser som er tilstede på overflaten.

6.1.2 Bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektroder

Overflaten av en ubrukt bly-sølv-elektrode, vist i Figur 5.1, består hovedsaklig av bly og oksygen, men det er også en del jern tilstede. Jernet stammer sannsynligvis fra maskineringen av bly-sølv-elektroden for å få den til å passe inn i prøveholderen. Spektre fra andre områder av overflaten av bly-sølv-elektroden (ikke vist her) viser mindre eller ikke noe jern tilstede. Overflatene av en ubrukt blyelektrode og en ubrukt bly-antimon-elektrode er vist i henholdsvis Figur 5.8 og Figur 5.13. En sammenligning av disse viser at overflaten på bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektrodene ser relativt like ut før bruk. Bly-antimon har noen SiC-partikler enkelte steder på overflaten. Disse kommer av at elektroden ble pusset før bruk for å prøve og redusere karbonmengden på overflaten. Pussing ble ikke utført på de andre elektrodene. Karbonmengden på bly-antimon-elektroden forble likevel høyere enn på de andre blyelektrodene, men det er ikke vist her siden karbon er fjernet fra spektrene for bly- og bly-sølv-elektrodene. Foruten karbon bestod overflaten som forventet hovedsaklig av bly og oksygen for alle tre bly-elektrodene før bruk.

Krystaller observeres på elektrodeoverflaten av både bly-, bly-sølv- og bly-antimon-elektrodene etter at de har vært eksponert for svovelsyre (2 M) i 4 timer, se Figur 5.2, Figur 5.9 og Figur 5.14. Disse krystallene ble ikke observert på elektrodeoverflaten før eksponering for elektrolytt. Krystallene ser ut til å være av omtrentlig samme størrelse og distribusjon på bly- og bly-sølv-elektrodene, mens de ser ut til å være litt flere og større på bly-antimon-elektroden. Sammensetningen av alle elektrodeoverflatene er rimelig lik, og på alle elektrodene observeres det svovel på overflaten, i motsetning til før nedsenkningen. EDS-resultatene tyder på at krystallene består av enten rent blyulfat eller en form for basisk blyulfat, se avsnitt 3.1. Lignende krystaller observeres også av Recéndiz et al. [3] etter å ha holdt en bly-sølv-elektrode i to timer ved åpen krets potensial i 1,8 M H₂SO₄. De finner at overflaten består av PbO med krystaller av PbO·PbSO₄, ved hjelp av EDX og XRD.

Etter polarisering til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer blir overflatene av både bly-, bly-sølv-bly-antimon-elektrodene relativt ujevn, se Figur 5.3, Figur 5.10 og Figur 5.15. Strukturen ser ut til å være relativt lik på bly- og bly-antimon-elektrodene, mens den er noe mer avrundet på bly-sølv-elektroden. Overflaten av elektrodene består hovedsaklig av bly og oksygen etter steg i svovelsyre. Litt svovel er fremdeles tilstede på elektrodeoverflatene, men den relative mengden av svovel på overflaten er mindre enn etter nedsenkning i svovelsyre uten påtrykt potensial. Dette stemmer overens med litteraturen som sier at dannede sulfatforbindelser oksideres videre til PbO₂ før 2,2 V [3, 10], se også Figur 3.1. Forholdet mellom bly og oksygen er relativt lik på elektrodeoverflatene som så like ut, det vil si på Pb og PbSb. Bly-sølv-elektroden har derimot en mye større andel oksygen på overflaten. EDS-spekteret som ble tatt opp fra PbAg-elektroden hadde dårlig signal, og det kan derfor være at spekteret har blitt unøyaktig. Etter polariseringen ble det observert at overflaten var blitt brun. Dette var som forventet ettersom PbO₂ er brunt [6].

Manganutfelling fra svovelsyre med mangan(II)ioner

Etter polarisering til 2,2 V i manganholdig elektrolytt ble overflaten av alle blyelektrodene som forventet svart, ettersom MnO₂ er svart [6]. Det kunne observeres visuelt at overflaten ikke var uniform. Det var stor forskjell på tykkelsen på belegget, og det fantes områder hvor det så ut som om en god del av det dannede belegget hadde falt av. Ved undersøkelse av bly-sølv-elektroden med SEM ble det observert enkelte områder med relativt plan overflate, som i Figur 5.4e og f. Lignende områder kan sees nederst på området vist i Figur 5.11b for

blyelektroden og i Figur 5.16b for bly-antimon elektroden. Disse områdene antas å være rent manganoksid, basert på de oppnådde EDS-resultatene.

Enkelte områder inneholdt krystaller, se Figur 5.4b-d for bly-sølv-elektroden og Figur 5.16d for bly-antimon-elektroden. Krystallene ser lignende ut som de som oppstod etter at elektrodene hadde blitt eksponert for 2 M H₂SO₄. Områdene med krystaller på bly-sølv-elektroden inneholdt mindre mangan og mer svovel og bly enn de øvrige områdene på elektrodeoverflaten som ble undersøkt med EDS. Bildet med krystaller på bly-antimon-elektroden er fra nede i en sprekke, og det var derfor ikke mulig å utføre EDS på området jamfør Figur 2.12. Det lyse området som observeres på blyelektroden i Figur 5.11c og d viser også noen krystaller, men disse er noe mer avlange enn de som observeres på de andre blyelektroden. Området med krystallene på blyelektroden inneholder mer bly og mindre mangan enn det mørke området ved siden av og i tillegg inneholder det en del svovel. EDS-resultatene tyder på at krystallene på både bly- og bly-sølv-elektroden er en form for bly-sulfat, sannsynligvis av samme sammensetning som krystallene som ble observert etter at blyelektroden hadde vært nedsunket i 2 M H₂SO₄.

Blyelektrodeoverflatene etter polarisering i manganholdige elektrolytter består ikke bare av relativt plane overflate og områder med krystaller, det finnes også områder med mer dendrittisk struktur (blomkål-aktig) både på bly-sølv-elektroden (Figur 5.3g og h), på blyelektroden (Figur 5.11e og f) og på bly-antimon-elektroden (Figur 5.16c). EDS utført på de dendrittiske områdene på bly- og bly-sølv-elektroden viser at de inneholder stort sett bare mangan og oksygen, men også noe svovel. Siden overflaten er veldig ujevn i disse områdene bør det imidlertid ikke legges for mye vekt på den oppgitte sammensetningen, jamfør Figur 2.12. Det er likevel nærliggende å anta at dendrittene består av manganoksid.

Områder hvor det sannsynligvis hadde skjedd avflaking av dannet MnO₂ ble observert, som midt på bildet i Figur 5.4a. Studeres området nærmere ser det ut til å inneholde en del av den dendrittiske typen MnO₂, se Figur 5.4c. EDS viser også at det er en del mangan i området. Dette tyder på at en eventuell avflaking av MnO₂ fra området skjedde før eksperimentet var ferdig. En god del svarte partikler ble observert suspendert i elektrolytten ved endte forsøk. Dette kan stamme fra avflaking av elektroden, men det er også mulig at noe ble dannet i elektrolytten gjennom reaksjon (3.18). Avleiringer ble observert på den inerte prøveholderen etter endt forsøk, i samme retningen som gassutviklingen hadde skjedd under forsøket. Det er

sannsynlig at disse ble dannet gjennom reaksjon (3.18), og ikke ved avflaking fra elektrodeoverflaten.

Bly-sølv-elektroden ble polarisert til lavere potensialer og ved kortere tider i manganholdig elektrolytt i et forsøk på å finne ut hvordan utfellingen av manganoksid starter. Etter to timer ved 1,8 V ser det ut som om utfellingen har startet, se Figur 5.5. Overflaten består av krystaller som antas å være av samme type som tidligere observerte, det vil si en form for blyulfat, bare at de har vokst seg større. EDS viser at området inneholder 5,3 at% Mn, og det antas at de små lyse partikler som observeres *oppå* krystallene er manganoksid. Oppløsningen ved EDS er derimot ikke høy nok til å studere sammensetningen av partiklene, jamfør avsnitt 2.6. Det ser ut som om manganoksiddannelsen starter ved en øyeblikkelig nukleering, det vil si at nukleeringen starter på alle aktive punkter i løpet av kort tid. Dette står i motsetning til progressiv nukleering der antall kim på overflaten øker med tid. Ved øyeblikkelig nukleering vil overflaten bestå av mange tilnærmet like store kimer, siden kimene dannes samtidig ved nukleeringens start. Ved progressiv nukleering vil det observeres kimer av forskjellig størrelse ved en bestemt tid, siden de nukleerer på forskjellige tidspunkt.

Når potensialet økes til 1,85 V på bly-sølv-elektroden, se Figur 5.6, viser EDS at hele overflaten er dekket av manganoksid. Det observeres imidlertid krystaller på toppen av manganoksidlaget, og EDS viser at disse inneholder en god del bly og svovel, men mindre mangan enn den øvrige overflaten. Det antas derfor at dette er de samme blyulfat-krystallene som tidligere har blitt observert. Disse krystallene kan enten ha vokst frem fra blyoverflaten under, eller de kan ha blitt dannet ved at blyioner fra elektroden gikk i løsning for så å bli redeponert på toppen av et voksende manganoksidlag. Manganoksidlaget ved 1,85 V består stort sett av en plane flak med sprekker mellom og lite dendrittstrukturer. Ved økende potensial øker mengden dendrittdannelse på bly-sølv-elektroden (se Appendiks B).

Manganutfelling fra industriell elektrolytt

Det ble funnet sink, magnesium og natrium på overflaten av både bly- og bly-sølv-elektroden etter polarisering i industriell elektrolytt, se Tabell 5.2 og Tabell 5.4. Den industrielle elektrolytten inneholder en god del sink og magnesium i tillegg til noe natrium. Ved det aktuelle potensialet og den aktuelle pH forventes det verken dannelse av metalliske faser eller oksider av de nevnte grunnstoffene. Elektrodeoverflaten ble bare skylt forsiktig etter polariseringen, ettersom det dannede MnO₂-belegget heftet dårlig til overflaten. Natrium, magnesium og sink tilstede på elektrodeoverflaten stammer derfor sannsynligvis fra

elektrolytt som ikke ble skylt vekk etter endt forsøk og i stedet tørket inn på overflaten. Det er sannsynlig at disse i så fall foreligger som sulfater. Forholdet mellom mengdene funnet på overflaten stemmer overens med mengdene i elektrolytten hvor det er mest sink, mindre magnesium og enda mindre natrium. Dette støtter teorien om at det er inntørket elektrolytt. I videre arbeid med industriell elektrolytt må det lages en renserutine som forhindrer påvirkning av inntørket elektrolytt ved bestemmelse av overflatesammensetningen.

Det dannes flak med relativt plan overflate etter steg i industriell elektrolytt på bly-sølv-elektroden (Figur 5.7a-c) og på blyelektroden (Figur 5.12a), som ligner på manganoksid som ble dannet etter polarisering i syntetisk elektrolytt av svovelsyre med mangan(II)ioner. EDS viser at disse områdene på bly-sølv-elektroden inneholder en god del mangan. Det antas at det også her ble dannet manganoksid.

Et område med tegn til dendrittisk struktur (blomkål-aktig) ble observert på bly-sølv-elektroden etter steg i industriell elektrolytt, se Figur 5.7e og f. EDS viste at dendrittene også her inneholder mye mangan. Det ble imidlertid funnet få områder med dendrittdannelse på bly-sølv-elektroden etter potensialsteg i industriell elektrolytt. Dendritter opptrer ikke i stor grad på bly-elektroden etter polarisering i industriell elektrolytt. Figur 5.12c viser et område som kan minne om dendrittene som ble observert etter polarisering i svovelsyre med mangan(II)ioner, men de har en mer avrundet overflate. Resultatene av EDS av området viser at manganinnholdet er lavere enn for de tidligere observerte dendrittene. Andelen svovel er derimot relativt stor, noe som tyder på at området ikke består av kun manganoksid, slik som de tidligere observerte dendrittene sannsynligvis gjør. Andre områder med ujevn overflate observeres på bly-elektroden som vist i Figur 5.12e, men disse ligner ikke så mye på tidligere observerte dendritter. Det virker som om det er mindre dendrittdannelse i den industrielle elektrolytten enn når elektrodene polariseres ved samme tid og potensial i svovelsyre med mangan(II)ioner. Dette gjelder for både bly- og bly-sølv-elektrodene. En grunn til dette kan være at stoffer blir tilsatt i den industrielle elektrolytten med formål om å redusere dendrittdannelse på den utfelte sinken på katoden. Dette gjøres for å redusere faren for kortslutning ved at katodeplaten og anodeplaten kommer i kontakt med hverandre. Disse tilsatsstoffene kan tenkes å ha en effekt på dendrittdannelsen på anoden også.

Områder med krystaller observeres både på bly- og bly-sølv-elektroden etter steg i industriell elektrolytt, se Figur 5.12d og høyre side i Figur 5.7d. Totalt sett ble overflatene rimelig like ved polarisering i svovelsyre med mangan(II)ioner som i den industrielle elektrolytten, med

unntak av noe mindre dendrittdannelse i den industrielle elektrolytten. Det ble derfor benyttet syntetisk elektrolytt av svovelsyre tilsatt mangan(II)ioner i det videre arbeidet slik at sammensetningen av elektrolytten var bedre kontrollert.

6.1.3 DSA-elektroder

Overflaten av DSA-elektrodene før bruk som vist i Figur 5.17 og Figur 5.21, ligner tidligere oppnådde SEM-bilder, både for RuO₂-elektroden [39] og IrO₂/Ta₂O₅-elektroden [5]. Begge elektrodene hadde noe karbon på overflatene før de ble tatt i bruk.

Bilder av overflaten etter polarisering i svovelsyre er vist for RuO₂-elektroden i Figur 5.18 og for IrO₂-elektroden Figur 5.22. Visuelt, så virker det som om overflaten generelt er relativt lik før og etter polarisering. Dette er som forventet ettersom overflaten allerede bestod av oksider før den ble polarisert og den eneste forventede reaksjonen var oksygenutvikling. Enkelte steder observeres det derimot noen mørkere områder som ikke ble observert før polariseringen, se Figur 5.18c og Figur 5.22b. Dette kan være defekter som har oppstått under polariseringen. EDS utført på områdene viste at disse inneholdt mer karbon enn den øvrige overflaten. EDS av den øvrige overflaten viste at sammensetningen før og etter polarisering var rimelig lik på begge elektrodene, med unntak av et noe lavere karboninnhold på IrO₂-elektroden etter polarisering. Dette kan være fordi karbonet samlet seg på spesifikke punkter på overflaten, observert som de mørke partiklene i Figur 5.22b.

Kimdannelse observeres på RuO₂-elektroden etter polarisering til 1,8 V i 4 timer i svovelsyre og mangan, se Figur 5.19. Kimdannelsen som observeres ser ut som progressiv nukleering, i motsetning til hva som ble observert på bly-sølv-elektroden. En sammenligning av sammensetningen av et område på toppen av en nodul (Figur 5.19c) og et område uten kimer/noduler (Figur 5.19d) viser at nodulen inneholder noe mer mangan (6 at%) enn området rundt (1 at%). Det kan derfor virke som om manganoksid dannelse starter på kimene, men at kimene/nodulene ikke består av kun manganoksid. Svovel- og karboninnholdet er høyere på nodulen enn i området rundt, mens det som forventet er mindre titan og ruthenium tilstede på nodulen. Karboninnholdet var også forhøyet enkelte steder etter steg i svovelsyre uten mangan, se Figur 5.18c. Det kan være at det er på disse punktene nukleeringen har startet, på grunn av det forhøyede karboninnholdet. Siden sammensetningen er forskjellig fra den øvrige overflaten kan disse punktene ha en annen reaksjonskinetikk for manganutfellingsreaksjonen, og dette kan være grunnen til at manganoksidutfellingen starter, og fortsetter her. Svovel er også tilstede i området rundt kimene/nodulene, men i mindre mengder. Noe av

svovelforekomsten kan ha kommet fra inntørket elektrolytt ettersom elektroden kanskje ikke ble tilstrekkelig skylt etter polariseringen på grunn av fare for at dannet manganoksid kunne falle av. Inntørket elektrolytt ble sannsynligvis observert på overflaten av bly- og bly-sølv-elektroden etter polarisering i industriell elektrolytt.

Ved polarisering til 1,9 V i 4 timer dekkes overflaten av RuO₂-elektroden med manganoksid, se Figur 5.20. IrO₂-elektrodeoverflaten dekkes av manganoksid allerede etter 4 timer ved 1,8 V, se Figur 5.23. Dette kan tyde på at overpotensialet for manganoksid dannelse er lavere på IrO₂-elektroden. Manganoksidbelegget på begge DSA-elektroden lignet det som ble observert på blyelektroden med relativt plane flak og sprekker imellom, og har relativt lik sammensetning. SEM-bildene av IrO₂-elektroden ligner også på tidligere oppnådde bilder av manganoksidbelegg på en IrO₂-elektrode av samme sammensetning [5]. Det observeres ikke manganoksidendritter (blomkålstruktur) på DSA-elektroden slik det gjør på blyelektroden. Grunnen til dette kan være at holdepotensialet er lavere på DSA-elektroden (1,8 V og 1,9 V) enn på blyelektroden (2,2 V), og at mindre manganoksid ble dannet. Ved polarisering til lavere potensialer på bly-sølv-elektroden observeres det heller ikke noe særlig dendrittdannelse.

Helt i utkanten av det eksponerte arealet på IrO₂-elektroden oppstod det noen spesielle strukturer, se Figur 5.23c og d. Disse har sannsynligvis ligget under o-ringen i prøveholderen og dermed kun blitt eksponert for begrensede mengder elektrolytt og strøm. Strukturene inneholder en del mer svovel enn den øvrige overflaten. Det er mulig at disse har oppstått ved en kimdannelse lignende den som ble observert på RuO₂-elektroden, hvor nodulene også inneholdt en del svovel. Nodulene på IrO₂-elektroden inneholder en del mer mangan enn det som ble observert på nodulene på RuO₂-elektroden.

6.2 Syklisk voltametri

Det bør utvises forsiktighet ved direkte sammenligninger mellom strømtettheter på to forskjellige elektroder. Selv om strømtettheten tar hensyn til hvilket geometrisk areal som er eksponert for elektrolytt, vites det ikke hva det faktiske, aktive arealet er. Det aktive arealet avhenger av mange faktorer, som ujevnheter tilstede på den originale elektrodeoverflaten, forskjell i hvordan ulike belegg vokser, adsorpsjon av ikke-aktive spesier på overflaten samt mengden gassutvikling på elektroden.

6.2.1 Bly- og blylegeringselektroder som arbeidselektroder

Syklisk voltametri i svovelsyre

Voltamogrammene av bly-, bly-sølv-, og bly-antimon-elektrodene vist i Figur 5.26 er relativt like, og ligner tidligere oppnådde voltamogrammer [3, 10, 17, 19, 22]. Alle blylegeringene opplever positiv hysteresis for oksygenutviklingsreaksjonen, det vil si at strømtetthetene er høyere i det katodiske sveipet enn i det anodiske sveipet (ved samme potensial). Dette er som forventet siden oksygenutviklingen er avhengig av at det først dannes blyoksid på elektrodeoverflaten siden disse reaksjonene skjer i samme potensialområde, se avsnitt 3.1.

Strømtettheten på bly-sølv-elektroden er noe høyere enn på blyelektroden i starten av oksygenutviklingsområdet og oppover til omkring 2,3 V, men deretter blir strømtettheten på blyelektroden størst. Forskjellen i strømtettheten er imidlertid relativt liten, og usikkerheten forbundet med aktivt areal gjør at disse observasjonene kan være tilfeldige. Strømtetthetene på bly-sølv-elektroden var forventet å være høyere enn på både bly- og bly-antimon-elektrodene ettersom sølv har en katalytisk effekt på oksygenutviklingen, se avsnitt 3.4.2. Grunnen til at dette ikke observeres ved de høyeste potensialene i voltamogrammet kan være forskjeller i det aktive arealet som beskrevet i starten av dette delkapittelet (6.2). Ved potensialsteg i svovelsyre er derimot strømtettheten som forventet høyest på bly-sølv-elektroden, se Figur 5.24c-e. Overpotensialet mot oksygenutvikling var forventet å være lavest på bly-sølv-elektroden, men det observeres at det er relativt likt på bly- og bly-sølv-elektroden. Overpotensialet på bly-antimon-elektroden oppfører seg derimot mer som forventet og er noe høyere enn på de andre bly-elektrodene.

Arealet under reduksjonstoppen for PbO_2 er større på bly-sølv-elektroden enn på bly- og bly-antimon-elektrodene, noe som tyder på at mer PbO_2 ble dannet på bly-sølv-elektroden. Arealet under reduksjonstoppen er mindre på bly-antimon- enn på blyelektroden, men differansen er mindre enn den som observeres mellom bly-sølv-elektroden og de andre elektrodene. Forskjell i aktivt areal vil også være en kilde til usikkerhet for disse observasjonene.

Oksidasjons- og reduksjonstoppe for Sb til SbOOH , som vist i Figur 3.2, er synlig i voltamogrammet av bly-antimon-elektroden i svovelsyre, men kommer enda tydeligere frem i voltamogrammet tatt opp i elektrolytt med mangan(II)ioner som vist i Figur 5.27a. Høyere strømtettheter i det passive området observeres på bly-antimon-elektroden i forhold til på bly- og bly-sølv-elektrodene i det anodiske sveipet, som observert tidligere [17]. Toppen betegnet

som C2 i Figur 3.1 var forventet å være mindre på bly-antimon- enn på blyelektroden, men det motsatte observeres i voltamogrammene i svovelsyre. En grunn til dette kan være at svovelsyrekonsentrasjonen er høy nok til at det likevel dannes en del tetra-PbO på grunn av lav permeabilitet i det ytre PbSO₄-laget for sulfat- og hydrogensulfationer, se avsnitt 3.2.

Syklisk voltametri i svovelsyre inneholdende mangan(II)ioner

Overpotensialet for oksyngassutvikling på bly-sølv-elektroden i svovelsyre med mangan(II)ioner er større enn det på bly- og bly-antimon-elektroden, se Figur 5.27a, og det er også høyere enn det var i svovelsyre, se Figur 5.27c. Dette er motsatt enn forventet ettersom overpotensialet mot oksygenutvikling fra litteraturen skal være høyere på PbO₂ enn på MnO₂, se Figur 3.8 [5]. Det virker som om det har skjedd en passivering av elektrodeoverflaten av bly- og bly-sølv-elektroden i elektrolytten med mangan(II)ioner i forhold til i ren svovelsyre, se Figur 5.27b og Figur 5.27c, siden utslaget i strømtetthet er mye lavere i hele voltamogrammet. Strømtettheten i oksygenutviklingsområdet forventes egentlig å øke ved tilsats av mangan, se Figur 3.3. Det ser ut som om det har skjedd en form for adsorpsjon på overflaten eller utfelling av et ikke-ledende stoff, siden det ikke bare påvirker oksidasjonstoppen for oksygenutvikling, men også oksidasjons- og reduksjonstoppene i det katodiske området av voltamogrammet. Siden disse tilsvarer overgangen mellom metallisk bly og blyulfat burde ladningen forbundet med disse områdene være avhengig av det aktive elektrodearealet. Da disse reduseres, vil det derfor være rimelig å anta at det aktive arealet har blitt redusert. Bly-antimon-elektroden ser ikke ut til å oppleve denne effekten, se Figur 5.27d. Det er mulig at det var urenheter tilstede i elektrolytten som ble adsorbent på bly- og bly-sølv-elektrodeoverflatene, men at urenheterne ikke var tilstede da voltametri ble utført på bly-antimon-elektroden. Det anbefales at de sykliske voltamogrammene av bly- og bly-sølv-elektroden i syre inneholdende mangan(II)ioner utføres på nytt.

Når elektrolytten tilsettes mangan(II)ioner forventes det en ekstra oksidasjonstopp i oksygenutviklingsområdet ved anodisk sveip og en til ved katodisk sveip, betegnet som henholdsvis A5 og A6 i Figur 3.3. Disse observeres tydelig på bly-antimon-elektroden og kan også sees på blyelektroden, men er ikke fremtredende på bly-sølv-elektroden. En reduksjonstopp observeres ved 1,6 V både på bly-antimon-elektroden og på blyelektroden, men ikke på bly-sølv-elektroden. Denne ligger ved omtrent samme potensial som reduksjonen av PbO₂ i svovelsyre, men ifølge ligning (3.24) blir PbO₂ redusert av Mn²⁺-ioner fra elektrolytten. Reduksjonstoppen skyldes sannsynligvis en kombinasjon av MnO₂- reduksjon

gjennom ligning (3.19) og reduksjon av blyoksid som ikke rakk å bli redusert av Mn^{2+} -ioner, slik som observert tidligere [3]. Grunnen til at dette ikke observeres på bly-sølv-elektroden kan være at det ble dannet mindre av både PbO_2 og MnO_2 på elektroden, siden ladningen forbundet med oksidasjonsområdet er mindre.

Strømtettheten ved potensialsteg i svovelsyre med mangan(II)ioner var som forventet høyere på bly-sølv-elektroden enn på bly-elektroden, i samsvar med Recéndiz et al. [3], mens bly-antimon-elektroden hadde litt høyere verdier enn bly-elektroden, se Figur 5.24a. For bly-sølv-elektroden var strømtettheten i elektrolytten med Mn^{2+} -ioner høyere enn den i svovelsyre under hele forsøket, se Figur 5.24c. Ved potensialsteg på bly- og bly-antimon-elektroden var strømtettheten høyere i manganholdig elektrolytt i starten av forsøket, men etter en stund ble imidlertid forskjellen mindre, se Figur 5.24d og Figur 5.24e. Ved forsøkets slutt var strømtetthetene omtrent like på bly-elektroden, mens på bly-antimon-elektroden var strømtettheten i syre høyere enn den i svovelsyre med mangan(II)ioner. En oksidasjonstopp ble observert ved starten av polariseringen på bly-sølv- og bly-antimon-elektroden, men den fremstår ikke like tydelig på blyelektroden. Ved potensialsteg til lavere potensialer på bly-sølv-elektroden observeres toppen enda tydeligere, se Figur 5.24b. Disse observasjonene stemmer overens med at det først dannes elektroaktivt $\alpha\text{-MnO}_2$ som øker oksygenutviklingen, men at det deretter dannes amorft $\delta\text{-MnO}_2$ som er lite elektroaktivt, og strømtettheten minker som observert av Recéndiz et al. [3]. Oksidasjonstoppen kan tilsvare tidspunktet der overflaten er fullstendig dekket av $\alpha\text{-MnO}_2$ som beskrevet i avsnitt 3.5.

Syklisk voltametri i industriell elektrolytt

Overpotensialet mot oksygenutvikling er større i den industrielle elektrolytten enn i den syntetiske elektrolytten, se Figur 5.28b og Figur 5.28c. Endringen i overpotensialet ser ut til å være like stor på både bly- og bly-sølv-elektroden. Det kan være at noen av spesiene i den industrielle elektrolytten har en polariserende effekt på anoden. En ytterligere passivering av elektrodeoverflaten kan ha skjedd på bly- og bly-sølv-elektroden i den industrielle elektrolytten i forhold til i den syntetiske elektrolytten med syre og mangan(II)ioner, men endringen er i så fall ikke like betydelig som den som ble observert da mangan(II)ioner ble tilsatt elektrolytten, se Figur 5.27 og Figur 5.28. Det er mulig at flere urenheter har blitt adsorbent på overflaten av elektroden. Det anbefales at også de sykliske voltammogrammene i industriell elektrolytt utføres på nytt, for å undersøke om det kan ha vært urenheter tilstede.

Ved syklisk voltametri i industriell elektrolytt er strømtettheten i oksygenutviklingsområdet størst på blyelektroden, se Figur 5.28a, mens det ved potensialsteg er mer som forventet da bly-sølv-elektroden viser de høyeste strømtetthetene, se Figur 5.24c og Figur 5.24d. Bly-sølv-elektroden viser høyest strømtetthet på toppene i det katodiske området av voltamogrammet, mens den viser lavest strømtetthet i oksygenutviklingsområdet. Dette antyder at forskjellen i oksygenutviklingsområdet ikke nødvendigvis kommer av forskjell i aktivt areal på de to elektrodene.

Potensialstegene i den industrielle elektrolytten viser betydelig lavere strømtettheter enn potensialstegene i svovelsyre med mangan(II)ioner både på bly- og bly-sølv-elektroden, se Figur 5.24. Dette indikerer at kinetikken for oksygenutvikling er dårligere og at et høyere elektrodepotensial må til for å opprettholde strømtettheten som påtrykkes ved elektrolyse. Det bør undersøkes hvorvidt dette kan skyldes urenheter i forsøkscellen som adsorberer på elektrodeoverflaten, slik som diskutert ovenfor for forsøkene utført ved syklisk voltametri. Dersom dette ikke er årsaken bør det undersøkes hvilken av komponentene i den industrielle elektrolytten som forårsaker oppførselen, ved å addere en og en komponent om gangen og se hva som gir utslag. Dersom nedgangen i strømtetthet skyldes en komponent som ikke er imperativ for sinkelektrolysen i seg selv kan det forsøkes å fjerne eller redusere konsentrasjonen av denne i elektrolytten. Det kan tenkes at organiske komponenter som er tilsatt for å hindre dendrittdannelse kan adsorbere på anodeoverflaten og muligens redusere kinetikken for oksygenutvikling, men dette må studeres nærmere.

Ved syklisk voltametri ble det observert at strømtetthetene i oksygenutviklingsområdet var høyere på bly- enn på bly-sølv-elektrodene i alle elektrolytter. Dette er ikke som forventet, ettersom sølv skal ha en katalytisk effekt på oksygenutviklingen. Ved potensialsteg var derimot strømtettheten i oksygenutviklingsområdet størst på bly-sølv-elektroden. Det kan være at avviket fra forventet oppførsel ved syklisk voltametri skyldes en inhibisjon av oksygenutviklingsreaksjon ved at sølv-salt-adsorbater dannes på elektrodeoverflaten som foreslått av Rerolle og Wiart [35]. Dette kan skje både i syre (AgSO_4^- ad) og i manganholdige elektrolytter (AgMnO_4^- ad), og kan ved høy dekningsgrad medføre passivering av elektroden. Dersom disse kun gjør seg gjeldende ved korte tider kan dette forklare forskjellen som ble observert mellom strømtettheten ved syklisk voltametri og potensialsteg. $\delta\text{-MnO}_2$ gjør seg kun gjeldende ved lengre tids polarisering [3] og har derfor sannsynligvis ingen innvirkning på syklisk voltametri ved sveiphastighetene benyttet i denne oppgaven. Adsorpsjon av

urenheter i elektrolytten må også vurderes som en mulig årsak til observasjonene, som diskutert ovenfor.

6.2.2 DSA elektroder som arbeidselektroder

Voltamogrammene av RuO₂- og IrO₂-elektrodene i svovelsyre, vist i Figur 5.29a, ligner tidligere oppnådde voltamogrammer [39-41]. IrO₂-elektroden har noe høyere overpotensial for oksyngengassutvikling enn RuO₂-elektroden, men begge har mye lavere overpotensial enn de ulike blyelektrodene. Dette er som forventet fra litteraturen [4].

Overpotensialet for den anodiske toppen blir mindre når mangan tilsettes elektrolytten (se Figur 5.30a og Figur 5.30c) selv om det er forventet at oksygenutviklingen har høyere overpotensial på manganoksid enn på oksidlagene på DSA-elektrodene [4]. Grunnen til dette kan være at den anodiske toppen i disse voltamogrammene ikke kun tilsvarer oksygenutviklingsreaksjonen, men en kombinasjon av manganoksid dannelse og oksygenutvikling. Oksidasjon av mangan starter ved lavere potensialer enn oksygenutviklingen, men det er tidligere observert at det kun kan skilles mellom de to reaksjonene ved sveiphastigheter under 5 mV s⁻¹ på en IrO₂-Ta₂O₅-elektrode [5]. Ved sveiphastighet 1 mV s⁻¹ observeres det da også to forskjellige topper på RuO₂-elektroden (Figur 5.30b), mens det på IrO₂-elektroden fremdeles observeres som en topp (Figur 5.30d). Ved lineær sveip ved 1 mV s⁻¹ sveiphastighet observeres det en anodisk topp før oksygenutviklingen starter på begge DSA-elektrodene, se Figur 5.32 og Figur 5.34. Endringen i overpotensial for den anodiske toppen ved tilsatt av mangan ser ut til å være størst på IrO₂-elektroden. Grunnen til dette kan være at overpotensialet mot manganoksidasjon muligens er omtrent det samme på begge elektrodene, mens overpotensialet mot oksygenutvikling er størst på IrO₂-elektroden.

Ved potensialsteg på IrO₂-elektroden var strømtettheten lavere i en elektrolytt med mangan enn i ren syre, se Figur 5.25b. Dette er som forventet i og med at overpotensialet mot oksygenutvikling er høyere på MnO₂ enn på IrO₂, og siden det ble observert med SEM at hele overflaten var dekket av manganoksid (se Figur 5.23). Ved potensialsteg til 1,8 V på RuO₂-elektroden var strømtettheten noe høyere når mangan ble tilsatt enn den var i ren svovelsyre, se Figur 5.25a. RuO₂-elektroden ble i motsetning til IrO₂-elektroden ikke fullstendig dekket av manganoksid ved 1,8 V (se Figur 5.19), så strømmen for oksygenutvikling har sannsynligvis forholdt seg nesten like høy som i ren syre, og i tillegg har det kommet en strøm som skyldes manganoksid dannelse. Det er sannsynlig at kimdannelsen som ble observert på

RuO₂-elektroden økte det aktive overflatearealet og derved også den totale strømmen. Ved potensialsteg til 1,9 V på RuO₂-elektroden ble hele overflaten dekket av manganoksid (se Figur 5.20), men siden potensialet var høyere ble det også i dette forsøket opplevd en høyere strømtetthet enn i ren syre ved 1,8 V.

Potensialstegene på DSA-elektrodene i elektrolytter med mangan viser noe høyere strømtettheter i starten av forsøket, se Figur 5.25a og Figur 5.25b. Dette skyldes sannsynligvis at strømtettheten kommer av både manganoksid dannelse og oksygenutvikling. En oksidasjonstopp etterfulgt av et sakte fall i strømtetthet som på bly-sølv- og bly-antimon-elektrodene observeres ikke her. Det kan derfor virke som om det ikke skjer en overgang fra α -MnO₂ til δ -MnO₂ på disse elektrodene. Grunnen til dette kan være at potensialet er lavere på DSA-elektroden. Dersom δ -MnO₂ dannes ved oksidasjon av allerede dannet MnO₂ til permanganationer (reaksjon (3.3)) etterfulgt av en reaksjon mellom permanganat og Mn²⁺-ioner (reaksjon (3.18)) som beskrevet i avsnitt 3.5, kreves det gjerne et høyere overpotensial for at reaksjonen skal skje. Dette er fordi permanganationet er stabilt ved høyere potensialer enn MnO₂, se Figur 2.4. En mulighet kan derfor være at det er α -MnO₂ som tilsvarer de plane flakene som observeres på overflaten av alle elektrodene etter polarisering i manganholdig elektrolytt, mens δ -MnO₂ kan være den dendrittiske typen siden denne kun opptrer på de elektrodene som viser en oksidasjonstopp i starten av polariseringen etterfulgt av nedgang i strømtetthet.

En reduksjonstopp opptrer på alle voltammogrammene i elektrolytt med Mn²⁺-ioner og denne tilsvarer sannsynligvis reduksjon av MnO₂ til MnOOH (reaksjon (3.19)), eventuelt i kombinasjon med reaksjon videre reduksjon av MnOOH til Mn²⁺ (reaksjon (3.20)). Det isolerende laget av MnOOH som dannes i det første steget øker overpotensialet for ytterligere reduksjon av MnO₂. En skulder som kan tilsvare videre reduksjon av MnO₂ med økt overpotensial i tillegg til reduksjon av MnOOH gjennom reaksjon (3.20) observeres ved sveiphastigheter på 10 mV s⁻¹ og 1 mV s⁻¹ på IrO₂-elektroden (Figur 5.30c og Figur 5.30d), og ved sveiphastighet 10 mV s⁻¹ på RuO₂-elektroden (Figur 5.30a). Reduksjonen skjer ved litt lavere potensialer på RuO₂-elektroden enn på IrO₂-elektroden (se Figur 5.29b) og dette kan medføre at begge reduksjonsstegene skjer mer samlet på RuO₂-elektroden enn på IrO₂-elektroden. Dette kan være grunnen til at det kun observeres en reduksjonstopp uten noen skulder i det sykliske voltammogrammet av RuO₂ elektroden ved sveiphastighet 1 mV s⁻¹ (Figur 5.30b). Reduksjonstoppen er mye større på DSA-elektrodene enn den er på blyelektrodene. Dette kan tyde på at det dannes mer MnO₂ på DSA-elektrodene, ved et gitt elektrodepotensial.

Lineærsveipene på begge DSA-elektrodene (Figur 5.32 og Figur 5.34) viser at manganoksidutfellingen starter før oksygenutviklingen, mens på bly-sølv-elektroden skjer reaksjonene simultant, se Figur 5.31. Dette kan være grunnen til at det ble dannet mer mangan på DSA-elektrodene. DSA-elektrodene har høyere strømtetthet ved et gitt potensial enn blyelektrodene (se Figur 5.25 og Figur 5.26), så basert på en konstant strøm vil manganoksidutfellingen være mindre på DSA-elektrodene enn på blyelektrodene. Strømtettheten ved polarisering til 1,9 V på RuO₂-elektroden (Figur 5.26) er høyere enn den som observeres ved polarisering til 2,2 V på bly-sølv-elektroden (Figur 5.25), men SEM-bildene av overflaten etter forsøkene viser at det er dannet mer MnO₂ på bly-sølv-elektroden (Figur 5.4) enn på RuO₂-elektroden (Figur 5.20).

6.3 Lineærsveip voltametri

Oksygenutviklingsreaksjonen er forventet å vise en tafel-oppførsel ved høye overpotensialer. Det var derfor forventet at de øvre delene av lineærsveip-plottene i Figur 5.31, Figur 5.32 og Figur 5.34 ble lineære med en logaritmisk y-akse. Dette ble ikke observert, verken på DSA-elektrodene eller på bly-sølv-elektroden. For å se om den ohmske motstanden mellom arbeidselektroden og referanselektroden var grunnen til dette ble det utført forsøk med korrigerende for iR -tap på RuO₂-elektroden i svovelsyre, se Figur 5.33. Forsøkene viser at motstanden ikke var av særlig betydning i forsøkene. Grunnen til at grafen ikke viste en tafelsammenheng er derfor sannsynligvis en reduksjon i det aktive overflatearealet på grunn av omfattende oksygenutvikling. Gassboblene vil til enhver tid okkupere en del av elektrodeoverflaten, slik at det reelle overflatearealet blir mindre enn det var ved lavere potensialer.

Ved lineærsveip av en bly-sølv-elektrode observeres det to ulike tafelområder i starten av oksygenutviklingen, se Figur 5.31. Det førsteområdet har en helning på 49 mV/dek⁻¹, og kan dermed tilsvare oksygenutvikling på α -PbO₂ som observert i litteraturen, se Tabell 3.1 [4]. Det andre området har en helning på 99 mV dek⁻¹ som er en del under hva som ble observert på β -PbO₂. Det er mulig at oksygenutvikling skjer både på α - og β -PbO₂ i dette området. Andre observerte en tafelhelning på 98 mV dek⁻¹ i området mellom 1 mA cm⁻² og 10 mA cm⁻² i strømtetthet [27]. Dette stemmer godt overens med det som ble funnet i denne oppgaven. I elektrolytt tilsatt mangan(II)ioner observeres det en tafelhelning på 67 mV dek⁻¹. I dette området skjer sannsynligvis både oksygenutvikling og manganoksiddannelse, og den eksperimentelle tafelhelningen kan derfor ikke sammenlignes med tafelhelningene for oksygenutviklingsreaksjonen funnet i litteraturen.

Tafelhelningene funnet for oksygenutvikling på DSA-elektrodene gitt i Tabell 5.9 er noe høyere enn verdier funnet i litteraturen, se Tabell 3.1. Forskjellen mellom eksperimentelt oppnådd og litteratur-tafelhelning er ikke så stor på IrO₂-elektroden ($\Delta b = 6 \text{ mV dek}^{-1}$), og temperaturen var omtrent den samme i litteratur som under forsøket. På RuO₂-elektroden var forskjellen 10 mV dek^{-1} , men litteraturverdien er innhentet ved $80 \text{ }^\circ\text{C}$, så den reelle forskjellen er noe større.

Tafelhelningen for oksidasjon av mangan(II)ioner ble funnet å være 128 mV dek^{-1} både på IrO₂- og på RuO₂-elektroden. I avsnitt 3.4.1 ble det beregnet hva teoretisk tafelhelning ble dersom overføringskoeffisienten var 0,5. Den beregnede verdien som lå nærmest den eksperimentelle ble funnet når reaksjon (1) (se avsnitt 3.4.1) ble antatt å være hastighetsbestemmende trinn. Dette viser at oksidasjon av Mn²⁺ til Mn³⁺ sannsynligvis er det hastighetsbestemmende trinnet for manganoksidannelsen. Overføringskoeffisienten (α) for manganoksidannelsen blir dermed:

$$\alpha = \frac{RT \ln(10)}{b_a F} = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 308 \text{ K} \cdot \ln(10)}{0,128 \text{ V} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 0,48$$

Diffusjon av reaktanter til elektrodeoverflaten ble funnet å være hastighetsbestemmende trinn i litteraturen [5, 25]. Lineærsveipene utført i denne oppgaven forgår ved så lav sveiphastighet (1 mV s^{-1}) og høy konsentrasjonen av mangan(II)ioner at diffusjon av reaktanter til overflaten sannsynligvis ikke blir begrensende. Massetransport kan være interessant å studere i det videre arbeid.

6.4 Betraktninger for industrien

Fra et industrielt perspektiv er det ønskelig å kunne kontrollere manganoksidutfellingen slik at unødig arbeid i forbindelse med manganoksidfjerning kan unngås. Manganoksid må i dag fjernes både fra anodeoverflatene (hver 18 dag ved Boliden Odda), og fra bunnen av cellene hvor det samler seg som slam (hver 70 dag ved Boliden Odda). En mulighet er å prøve å få alt manganoksid til å hefte på anoden slik at det ikke er nødvendig å fjerne slam så ofte. Forsøkene viser at manganoksid sannsynligvis kan dannes i bulk elektrolytt gjennom reaksjon (3.18), siden det finnes avleiringer på den inerte prøveholderen, se avsnitt 6.1.2. Det kan derfor vise seg vanskelig å få alt manganoksid til å felle ut på anoden. Det er mulig at dannelsen av manganoksid i bulk av elektrolytten foregår ved et noe høyere potensial enn den primære dannelsen av manganoksid. Dette er fordi permanganationet er en av reaktantene for

manganoksid dannelse i bulk elektrolytt og permanganationet dannes termodynamisk sett ved høyere potensialer enn manganoksid, se Figur 2.4. En senkning av elektrodepotensialet/strømtettheten på anoden kan dermed medføre at manganoksid dannes primært på elektrodeoverflaten, men det er sannsynlig at strømtettheten da må senkes betraktelig. Dette vil i så fall gå på bekostning av produksjonshastigheten samt strømutførelsen for sink, som sannsynligvis gjør dette lite ønskelig.

Et mulig alternativ for å minke manganoksid dannelsen i cellene kan være å installere et "forkammer" før selve elektrolysehallen, hvor det benyttes en høyere celledensitet for å få fjernet en del mangan før elektrolytten kommer inn i selve sinkelektrolysecellene. Mindre mangan vil da felles ut i elektrolysecellene, siden konsentrasjonen av mangan er lavere, og man slipper å rense disse så ofte. Det vil sannsynligvis kreve mindre arbeid å rense forkammeret for manganoksid enn å rense alle cellene i elektrolysehallen. Flere prosesskjemiske utfordringer kan derimot oppstå ved introduksjon av et slikt kammer, for eksempel knyttet til sirkulasjon av elektrolytt.

Anodemateriale (Pb, Ag, Sb, Ir eller Ru) som går i løsning kan ha en innvirkning på selve sinkutfellingen. Alle disse metallene vil trolig felles ut sammen med sink og kan være en potensiell risiko for strømutførelse på grunn av økt hydrogenutvikling (se avsnitt 2.1), eller kvaliteten på den produserte sinken (som tilfelle er med bly).

Potensialstegene viser høyere strømtetthet på bly-sølv-elektroden enn på de andre blyelektroden. Dette viser at av de testede bly- og bly-legerings-elektroden er det denne som er best egnet til industriell bruk, og dette bekreftes av litteraturen [29]. Å legerer blyelektroden med sølv har også flere positive effekter knyttet til blant annet mekanisk styrke og korrosjonsbestandighet, se avsnitt 3.5. Det har vist seg vanskelig å bestemme strømutførelsen for manganoksidutfellingen ved lengre tids polarisering [42] og det er derfor ikke lett å finne hvilken av elektroden som gir mest utfelling av manganoksid. Videre arbeid bør utføres i forhold til dette.

Dersom DSA skal benyttes er det mest hensiktsmessig at celledensitet/strømtetthet settes lav nok til at manganoksid ikke felles ut. Dermed bevares den katalytiske effekten til oksidlaget bedre. Det er mulig at RuO₂-elektroden kan benyttes ved dagens produksjonshastighet på Boliden Odda (ca 50 mA cm²), basert på resultatene fra den syntetiske elektrolytten. Ved polarisering til 1,8 V på RuO₂-elektroden oppleves en strømtetthet på over 100 mA cm⁻² (se Figur 5.25) i 2 M svovelsyre både med og uten mangan, samtidig som det kun dannes små

mengder manganoksid i den manganholdige elektrolytten (se Figur 5.19). Ved noe lavere strømtettheter/potensialer, og sannsynligvis ved høyere strømtettheter enn 50 mA cm^{-2} vil manganoksidutfelling kunne unngås i en slik elektrolytt. Da potensialsteg ble utført på bly- og bly-sølv-elektrodene i industriell elektrolytt sank imidlertid strømtetthetene ved et gitt potensial betraktelig i forhold til hva de var i svovelsyre med mangan(II)ioner. Det må undersøkes hvorvidt dette skyldtes urenheter i forsøkscellen eller komponenter i elektrolytten som diskutert i avsnitt 6.2.1. Dersom det skyldes komponenter i den industrielle elektrolytten kan disse ha en lignende effekt på RuO_2 -elektroden. I så fall vil manganoksid kunne dannes også på RuO_2 -elektroden ved en strømtetthet på 50 mA cm^{-2} .

En mulighet for å fremme oksygenutvikling fremfor manganoksidutfelling kan være å øke pH under elektrolysen. Det totale anodiske hastighetsuttrykket for manganoksidutfelling, basert på at trinn 1 (reaksjon (3.15) er hastighetsbestemmende gir ingen avhengighet av pH. Oksygenutviklingen er derimot avhengig av pH, og det reversible potensialet vil senkes med økende pH (ca 60 mV per pH-enhet). I tillegg vil en økning i pH redusere hydrogenutviklingen både på grunn av en endring i utvekslingsstrømtettheten og reversibelt potensiale, som beskrevet i avsnitt 2.1. Strømutbyttet for sink vil da øke. pH er lav under sinkelektrolyse siden det produseres syre i selve elektrolysen, se reaksjon (2.3). Dersom pH økes ved tilsats av vann til elektrolytten kan dette føre til at konduktiviten til elektrolytten minker, og dermed at spenningsfallet over elektrolytten øker. En løsning på dette kan i så fall være å tilsette en bæreelektrolytt som gir økt ledningsevne i elektrolytten og samtidig er inaktiv ved de gitte elektrodepotensialene.

7 Konklusjon

Krystaller ble observert på blyelektrodene etter nedsenkning i svovelsyre og enkelte steder etter anodisk polarisering i manganholdig elektrolytt. Disse ble funnet å være en form for blyulfat. Det ble funnet at manganoksid-utfellingen skjer ved en nukleering og vekst-mekanisme som starter med progressiv nukleering på RuO₂-elektroden, mens det på bly-sølv-elektroden skjer en øyeblikkelig nukleering. Nukleeringen ble ikke funnet å starte på spesifikke steder på bly-sølv-elektroden, mens på RuO₂-elektroden ble det diskutert hvorvidt karbonrike defekter på overflaten kunne være utgangspunkter for nukleeringen.

Plane flak av manganoksid med sprekker mellom ble funnet på alle de studerte elektrodene. Dendrittdannelse (blomkål-struktur) ble observert på de ulike bly- og blylegeringselektrodene. Dendrittmengden ble funnet å øke med økende potensial ved forsøk utført på bly-sølv-elektroden. I den industrielle elektrolytten ble dendrittdannelse ikke observert på bly-elektroden, og det var kun tegn til dendrittdannelse på bly-sølv-elektroden. Det ble diskutert hvorvidt de plane flakene av manganoksid kunne være α -MnO₂, mens de dendrittiske strukturene kunne være δ -MnO₂.

Manganoksid-dannelsen startet før oksygenutviklingen på DSA-elektrodene, mens reaksjonene skjedde simultant på bly- og blylegeringselektrodene. Overpotensialet i det anodiske området (oksygenutvikling og manganoksid-dannelse) økte på bly-sølv-elektroden da mangan ble tilsatt elektrolytten, og det økte enda mer i den industrielle elektrolytten. I den industrielle elektrolytten økte overpotensialet på blyelektroden også. En passivering av elektrodeoverflatene ble observert på både bly- og bly-sølv-elektroden, men ikke på bly-antimon-elektroden, da mangan ble tilsatt elektrolytten. Det ble diskutert om dette kunne skyldes at det ble dannet et sølv-salt-adsorbat på bly-sølv-elektroden. Ved potensialsteg var oksygenutviklingen hurtigst på bly-sølv-elektroden i alle elektrolytter.

Det hastighetsbestemmende trinnet for manganoksid-dannelse, basert på en forenklet reaksjonsmekanisme og eksperimentelle lineærsvaip voltamogrammer med lav sveiphastighet, ble funnet å være oksidasjon av Mn²⁺ til Mn³⁺.

Bly levert med sølv ble funnet å være det best egnede anodematerialet av de studerte bly- og bly-legeringsmaterialene. DSA-elektroder kan være lovende erstatningsmaterialer for blyanodene, dersom aktiviteten og stabiliteten til elektrodene bevares over forventet levetid.

8 Forslag til videre arbeid

Røntgendiffraksjon (XRD) vil være relevant i det videre arbeid for å studere nærmere hvilke faser som dannes på de forskjellige elektrodeoverflatene under ulike betingelser. XRD kan benyttes til å finne hvorvidt α -MnO₂ dannes på elektroden ved kort polariseringstid, og for å undersøke om det observeres andre faser ved lengre tids polarisering. Hvis δ -MnO₂ dannes vil ikke dette oppdages med XRD, siden det ikke er en krystallinsk fase [3]. Utfellingsprosessen for manganoksid kan studeres nærmere ved å plassere et videokamera *in situ*. På den måten kan nukleeringen studeres nærmere, og det kan kanskje finnes om den starter på defekter på elektrodeoverflaten på DSA-elektroden slik som diskutert i avsnitt 6.1.3, dersom oppløsningen til videokameraet er god nok. Det kan også studeres hvorvidt det dannes dendritter på DSA-elektrodene ved høyere potensialer enn de som ble benyttet i denne oppgaven.

Det bør anvendes/utvikles en metode for å kunne estimere det aktive elektrodearealet slik at en mer presis sammenligning mellom strømtettheter for de ulike elektrodematerialene blir mulig.

En nærmere studie av kinetikken til manganoksid dannelse vil være interessant for videre arbeid. Forsøk kan utføres for å finne ut når diffusjon av manganioner til arbeidselektroden er det hastighetsbestemmende trinnet. Eksperimenter med en roterende disk elektrode kan utføres for å kontrollere massetransport. Flere EIS-forsøk kan også utføres for å sjekke kinetikken for elektrodereaksjoner på ulike elektrodematerialer.

Forsøk kan utføres for å finne ut når manganoksidutfellingen starter på DSA ved konstant strøm i industriell elektrolytt, for å undersøke om DSA-elektroder kan benyttes ved de produksjonshastigheter sinkelektrolysen skjer ved i dag uten at manganoksid felles ut på overflaten. Strømtetthetene i industriell elektrolytt var mye lavere i industriell elektrolytt enn i syntetisk elektrolytt av syre med mangan(II)ioner. Det bør utføres forsøk hvor en og en komponent adderes til elektrolytten for å finne ut hva som er årsaken til dette.

I følge Pourbaix-diagrammet for mangan (vist i Figur 2.4) er MnO₂ kun termodynamisk stabilt ved anodiske potensialer. Avhengig av kinetikken kan dannet manganoksid løses i elektrolytten dersom det ikke er i kontakt med en polarisert anode. Videre forsøk kan utføres for å undersøke hvorvidt manganoksid løses i elektrolytten og i så fall hvor fort prosessen skjer. Forsøket kan utføres ved at manganoksid felles ut på en elektrode i en elektrolytt som

inneholder Mn^{2+} -ioner. Elektroden overføres så til en celle som inneholder en manganfri elektrolytt. Deretter tas det prøver av elektrolytten i den nye cellen ved visse tidsintervaller som analyseres for konsentrasjon av manganioner for eksempel ved hjelp av ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry). På samme måte kunne det vært interessant å studere polariseringskarakteristikken for utfelt manganoksid i en manganfri elektrolytt ved lineærsvaip, slik at man kan skille mellom hvilken strømmer og topper som skyldes oksidering av mangan og hva som skyldes oksygenutvikling. Her kan det også være interessant å studere hvorvidt mengden manganoksid som blir felt ut på elektroden har noe å si. Dersom $\alpha\text{-MnO}_2$ over tid konverteres til amorft $\delta\text{-MnO}_2$ som diskutert i avsnitt 6.2.2 kan dette medføre en endring av kinetikken for oksygenutviklingen. Dette kan studeres både i manganholdig og i manganfri elektrolytt.

Strømutbyttet for manganoksid dannelse ved lengre tider har vist seg problematisk å finne, ettersom både en metode basert på reduksjonsstrøm og en metode basert på masseendring har vist seg vanskelig å gjennomføre i praksis [42]. En mulig metode for å løse dette problemet kan være å kombinere spektrofotometri med ICP-MS. Mengden Mn^{3+} -ioner som dannes underveis i forsøket kan måles ved hjelp av et spektrofotometer, ettersom Mn^{3+} -ionene har en karakteristisk rødfarge [5]. Dette kan kombineres med en analyse av mengden mangan i elektrolytten etter endt forsøk, for eksempel med ICP-MS. Med denne metoden finnes den totale konsentrasjonen av manganioner. Dersom det så antas at denne konsentrasjonen tilsvarer summen av Mn^{2+} - og Mn^{3+} -ioner kan sluttkonsentrasjonen av Mn^{2+} -ioner finnes siden konsentrasjonen av Mn^{3+} er kjent fra spektrofotometer-målingene. Om det så antas at endringen i Mn^{2+} fra forsøkets start til forsøkets slutt tilsvarer mengden MnO_2 dannet under forsøket kan strømutbyttet beregnes. En mindre celle og lavere konsentrasjoner av mangan(II)ioner enn oppsettet brukt i denne oppgaven bør benyttes, slik at målingene med både spektrofotometer og ICP-MS blir enklere å gjennomføre.

Referanser

1. A.C. Tolcin, *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook - 2010*, 2010, USGS: Washington, D.C.
2. J. Thonstad, *Fag 53541 Elektrolyseprosesser*. 1998, Trondheim: Institutt for teknisk elektrokjemi, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet. 1 b. (flere pag.) : ill.
3. A. Recéndiz, J.L. Nava, L. Lartundo-Rojas, I. Almaguer, and I. Gonzalez, Characterization of the Corrosion Layers Electrochemically Formed on the Lead-Silver/H₂SO₄+Mn(II) Interface, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) C231-C239.
4. S. Trasatti, *Electrodes of conductive metallic oxides*. Vol. B. 1981, Amsterdam: Elsevier. xiii,s. 367-702 : ill.
5. S. Nijjer, *Deposition and reduction of manganese dioxide on alternative anode materials in zinc electrowinning*. Vol. 2000:19. 2000, Trondheim: NTH. X, 144 s. : ill.
6. G.H. Aylward and T.J.V. Findlay, *SI chemical data*. 2008, Milton: Wiley. XI, 212 s.
7. C.H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich, *Electrochemistry*. 2007, Weinheim: Wiley. XVIII, 531 s. : ill.
8. B. Messaoudi, S. Joiret, M. Keddami, and H. Takenouti, Anodic behaviour of manganese in alkaline medium, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 2487-2498.
9. J. Vereecken and R. Winand, Influence of manganous ions on the anodic oxidation of methanol, *Electrochim. Acta*, **17** (1972) 271-278.
10. P. Yu and T.J. O'Keefe, Evaluation of lead anode reactions in acid sulfate electrolytes: II. Manganese reactions, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A558-A569.
11. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M.P. Soriaga, and Y.-S. Park, Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄: Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1451-1459.
12. Gamry Instruments. *Understanding iR Compensation*. Technical note [cited 2013 16/10]; Available from: <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Understanding-iR-Compensation.pdf>.
13. J. Hjelen, *Scanning elektron-mikroskopi*. 1989, Trondheim: SINTEF. 106 s. : ill.
14. K.L. Scrivener, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement Concrete Comp.*, **26** (2004) 935-945.
15. S.J. Pennycook and P.D. Nellist, *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. 2011, New York, NY: Springer New York.
16. J. Hjelen, *Pensumlitteratur, Fag TMT4300 Lys og elektronmikroskopi*, 2012.

17. R. Babić, M. Metikoš-Huković, N. Lajqy, and S. Brinić, The effect of alloying with antimony on the electrochemical properties of lead, *J. Power Sources*, **52** (1994) 17-24.
18. D. Pavlov, Processes of formation of divalent lead oxide compounds on anodic oxidation of lead in sulphuric acid, *Electrochim. Acta*, **13** (1968) 2051-2061.
19. W. Visscher, Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution, *J. Power Sources*, **1** (1976) 257-266.
20. M. Clancy, C.J. Bettles, A. Stuart, and N. Birbilis, The influence of alloying elements on the electrochemistry of lead anodes for electrowinning of metals: A review, *Hydrometallurgy*, **131–132** (2013) 144-157.
21. N.E. Bagshaw, Lead alloys - past, present and future, *J. Power Sources*, **53** (1995) 25-30.
22. M. Metikoš-Huković, R. Babić, and S. Omanović, Electrochemical kinetics of anodic layer formation and reduction on antimony and antimonial lead, *J. Electroanal. Chem.*, **374** (1994) 199-206.
23. H. Zhang and S.-M. Park, Electrochemical oxidation of manganese(II) in HClO₄ solutions, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2422-2429.
24. J.P. Petitpierre, C. Comninellis, and E. Plattner, Oxydation Du MnSO₄ en dioxyde de manganese dans H₂SO₄ 30%, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 281-287.
25. S. Rodrigues, N. Munichandraiah, and A.K. Shukla, A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 1235-1241.
26. J.Y. Welsh, Role of manganic ion in production of electrolytic manganese dioxide, *Electrochem. Technol.*, **5** (1967) 504-&.
27. D.F.A. Koch, The effect of cobalt on the kinetics of oxygen evolution at a lead dioxide anode in sulphuric acid, *Aust. J. Chem.*, **12** (1959) 127-137.
28. B. Monahov, D. Pavlov, and D. Petrov, Influence of Ag as alloy additive on the oxygen evolution reaction on Pb/PbO₂ electrode, *J. Power Sources*, **85** (2000) 59-62.
29. I. Ivanov, Y. Stefanov, Z. Noncheva, M. Petrova, T. Dobrev, L. Mirkova, and R. Vermeersch, Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part II. Anodic behaviour of lead and lead-alloy anodes, *Hydrometallurgy*, **57** (2000) 125-139.
30. I. Ivanov, Y. Stefanov, Z. Noncheva, M. Petrova, T. Dobrev, L. Mirkova, R. Vermeersch, and J.P. Demareel, Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes, *Hydrometallurgy*, **57** (2000) 109-124.
31. W. Zhang, Y.F. Chen, and G. Houlachi, Influence of silver content and MnSO₄ addition on performance of different lead-silver alloys during polarisation and decay periods, *Can. Metall. Quart.*, **52** (2013) 60-68.

32. W. Zhang, A.M. Lafront, E. Ghali, G. Houlachi, G. Monteith, and G. Champoux, Effect of silver content in Pb-Ag anodes on the performance of the anodes during zinc electrowinning, *Can. Metall. Quart.*, **48** (2009) 327-336.
33. D. Pavlov and B. Monahov, Temperature dependence of the oxygen evolution reaction on the Pb/PbO₂ electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 70-77.
34. D. Pavlov and B. Monahov, Mechanism of the elementary electrochemical processes taking place during oxygen evolution on the lead dioxide electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3616-3629.
35. C. Rerolle and R. Wiart, Kinetics of oxygen evolution on Pb and Pb-Ag anodes during zinc electrowinning, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1063-1069.
36. O. De Nora, G. Bianchi, A. Nidola, and G. Trisoglio, Method of electrowinning metals. 1975. U.S. Patent 3,926,751.
37. M. Morra and C. Cassinelli, Evaluation of surface contamination of titanium dental implants by LV-SEM: Comparison with XPS measurements, *Surf. Interface Anal.*, **25** (1997) 983-988.
38. D.E. Newbury and N.W.M. Ritchie, Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?, *Scanning*, **35** (2013) 141-168.
39. V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, and R. Hempelmann, RuO₂-based anodes with tailored surface morphology for improved chlorine electro-activity, *Electrochim. Acta*, **78** (2012) 188-194.
40. A.S. Pilla, E.O. Cobo, M.M.E. Duarte, and D.R. Salinas, Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells, *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 1283-1289.
41. L. Xu, Y. Xin, and J. Wang, A comparative study on IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium electrodes prepared with different methods, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 1820-1825.
42. S.M. Skaftun, Elektrolytisk fjerning av mangan, 2012. Prosjektoppgave, NTNU.

Appendiks A Analyse av industriell elektrolytt

En analyse av den industrielle elektrolytten er gitt i Tabell A.1, analysert ved Boliden Odde på ICP og Atomabs i uke 38, 2012. Elektrolytten stammer fra oppløsningen som ble sendt til cellene i elektrolysehallen 07.09.12.

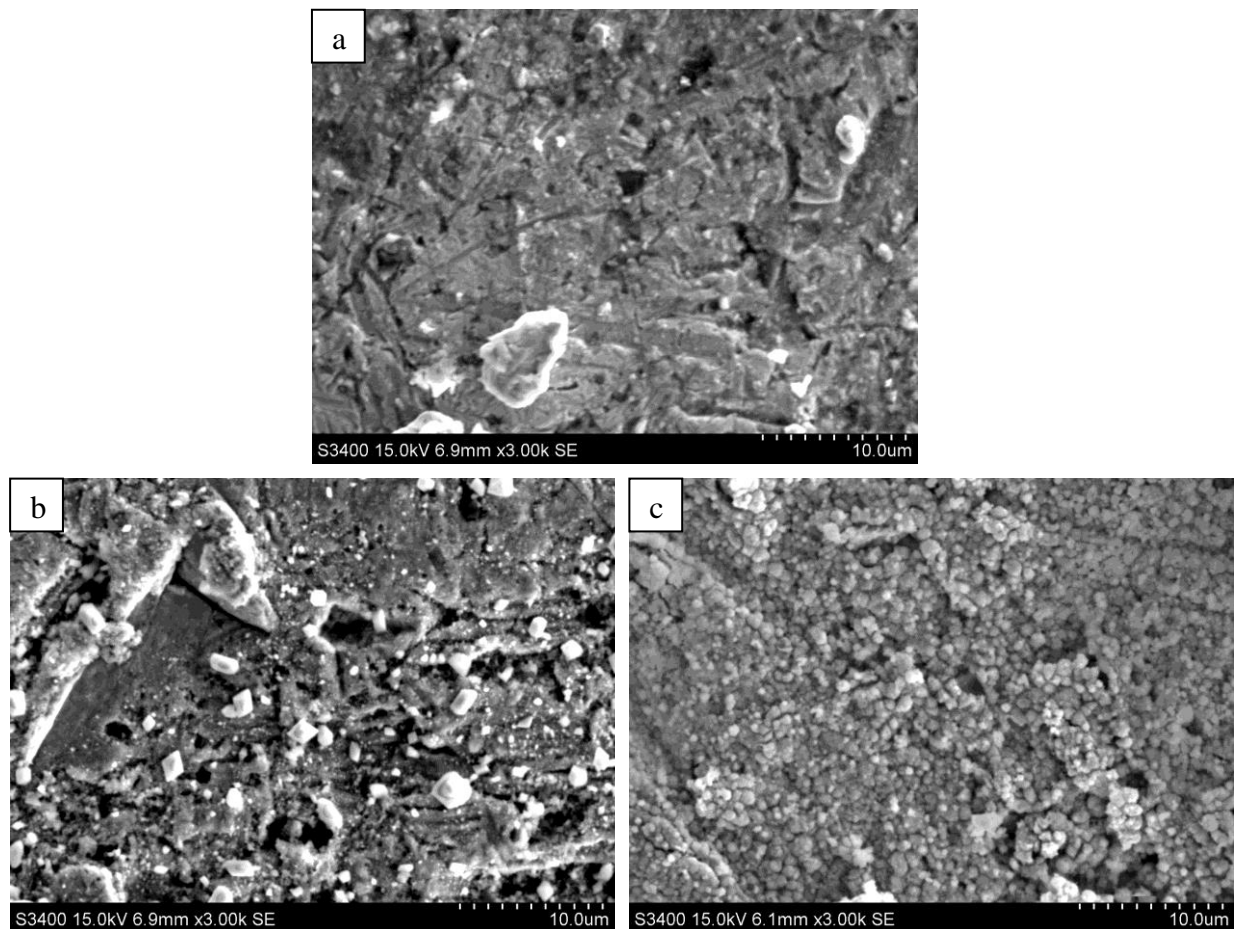
Tabell A.1. Sammensetning av industriell elektrolytt.

Forbindelse	Konsentrasjon
Zn	54,9 g L ⁻¹
H ₂ SO ₄	169,6 g L ⁻¹
S	119,9 g L ⁻¹
Mg	16,4 g L ⁻¹
Mn	8,1 g L ⁻¹
Al	19,0 g L ⁻¹
Ca	225 mg L ⁻¹
Fe	6,1 mg L ⁻¹
Pb	2,4 mg L ⁻¹
Co	0,26 mg L ⁻¹
Cu	0,26 mg L ⁻¹
Cd	0,09 mg L ⁻¹
Sb	0,005 mg L ⁻¹

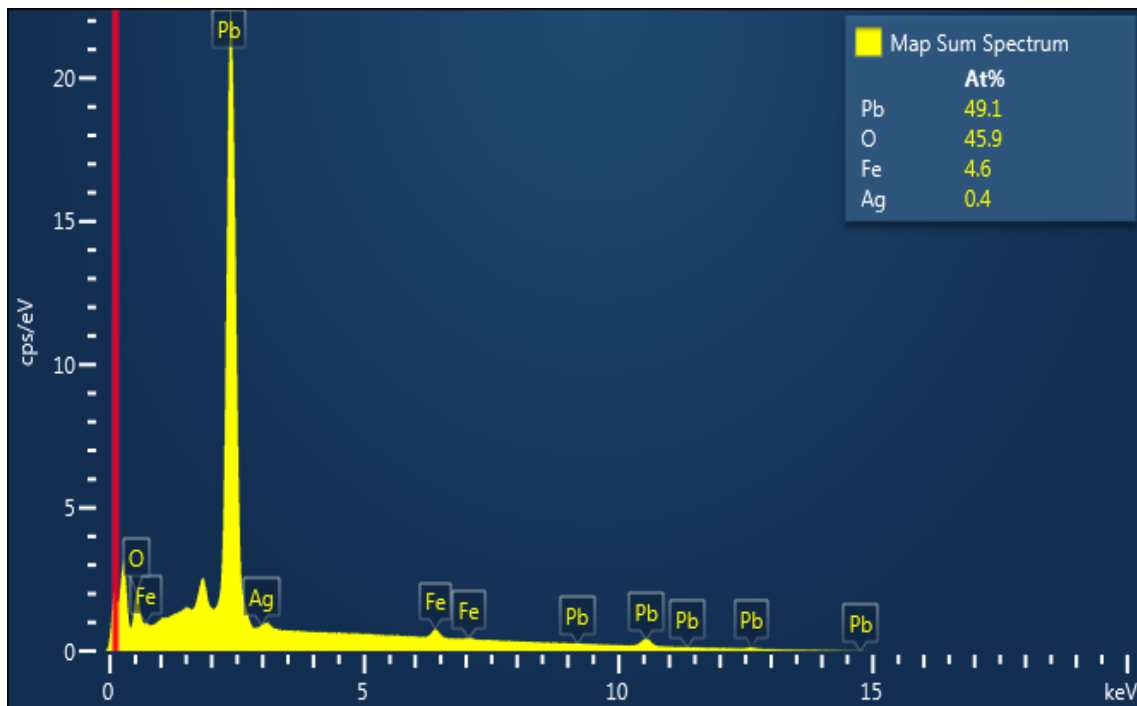
Appendiks B Elektrodeoverflater og EDS-spektre

B.1 Bly-sølv-elektrode

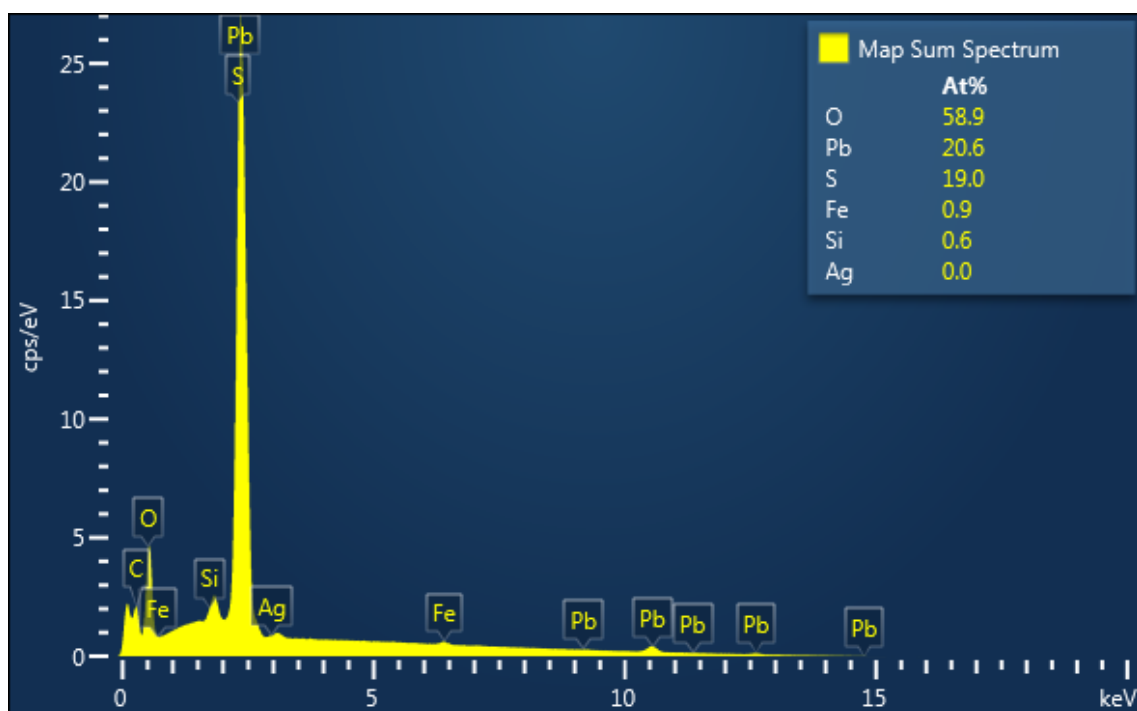
SEM bilder av overflaten av en ubrukt bly-sølv-elektrode er vist og Figur B.1a og det tilhørende EDS-spekteret er gitt i Figur B.2. Figur B.1b viser overflaten av en bly-sølv-elektrode etter at den hadde vært nedsunket i 2 M svovelsyre i 4 timer og tilhørende EDS-spekter er vist i Figur B.3. Overflaten i Figur B.1c viser en bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 4 timer i 2 M H₂SO₄, og det tilhørende EDS-spekteret er gitt i Figur B.4.



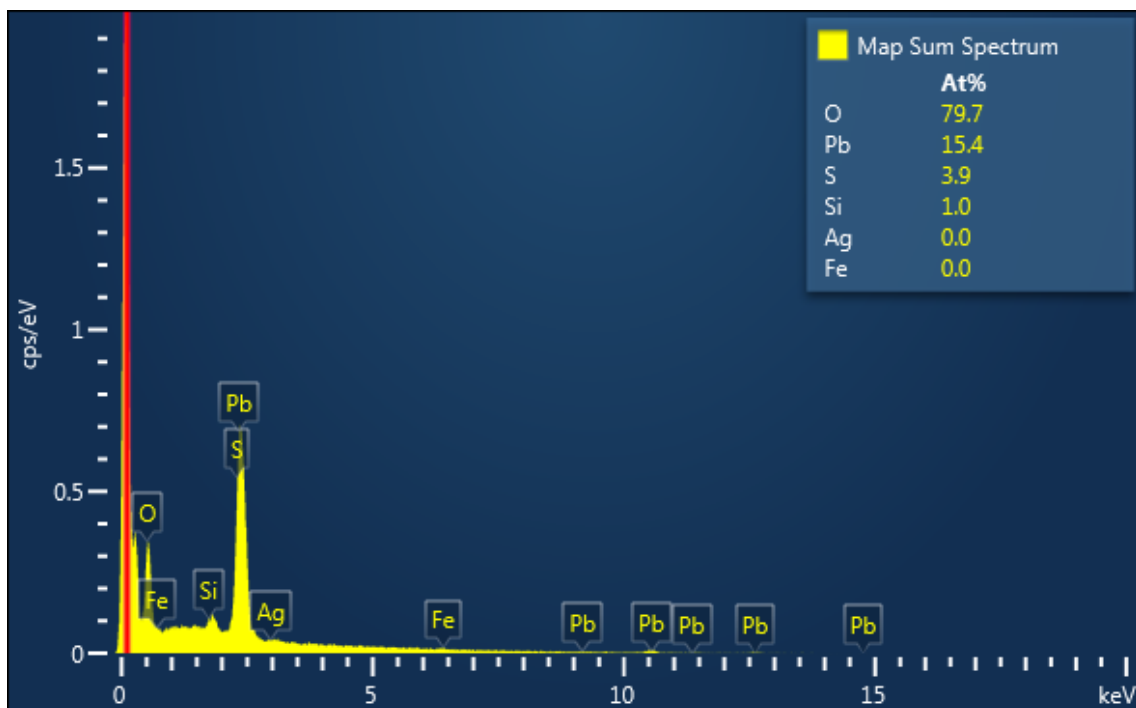
Figur B.1. Bly-sølv-elektrode: (a) før bruk, 3000 X, (b) etter nedsenkning i 2 M H₂SO₄ i 4 timer, 3000 X og (c) etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer, 3000 X. Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.2 for (a), Figur B.3 for (b) og i Figur B.4 for (c).



Figur B.2. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.1a.

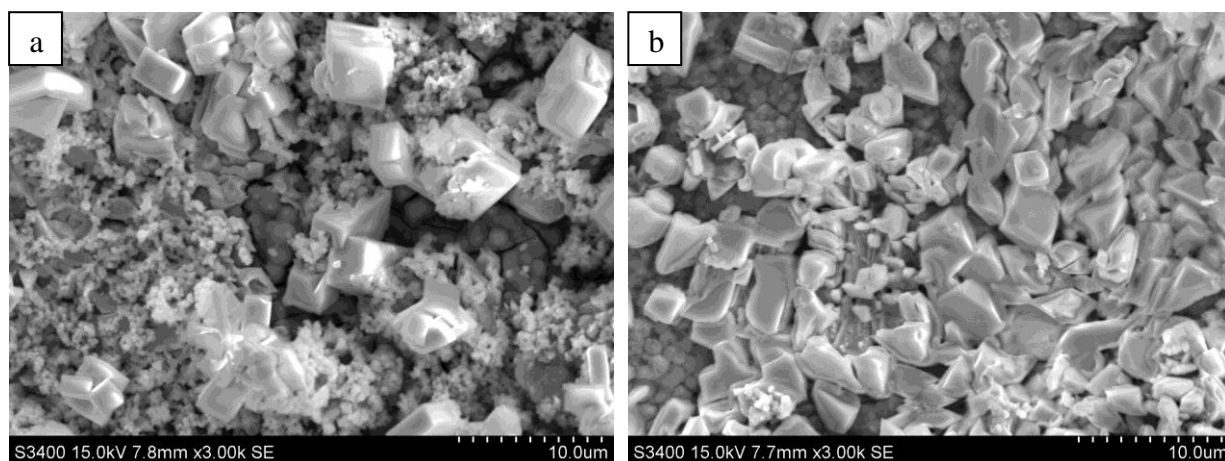


Figur B.3. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.1b.

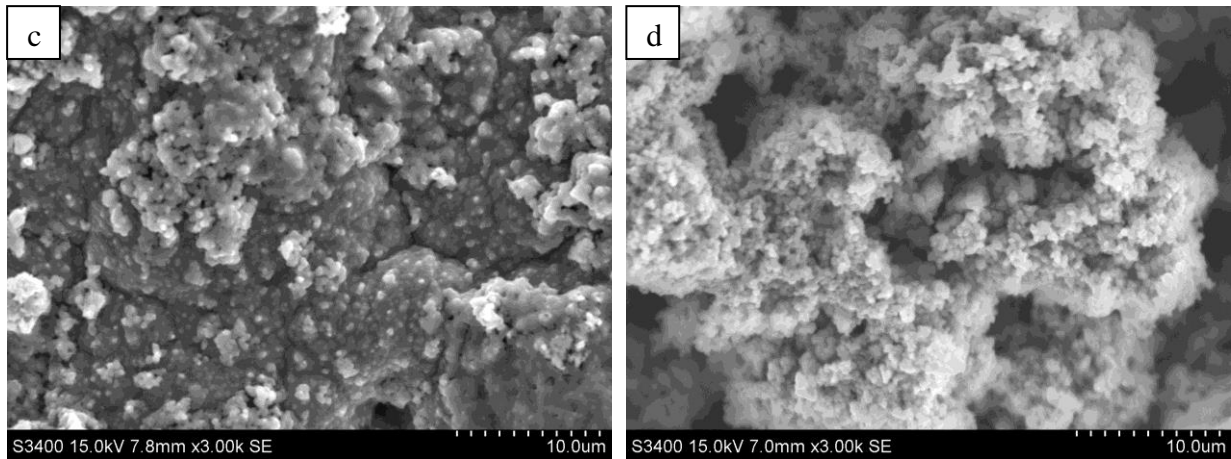


Figur B.4. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.1c.

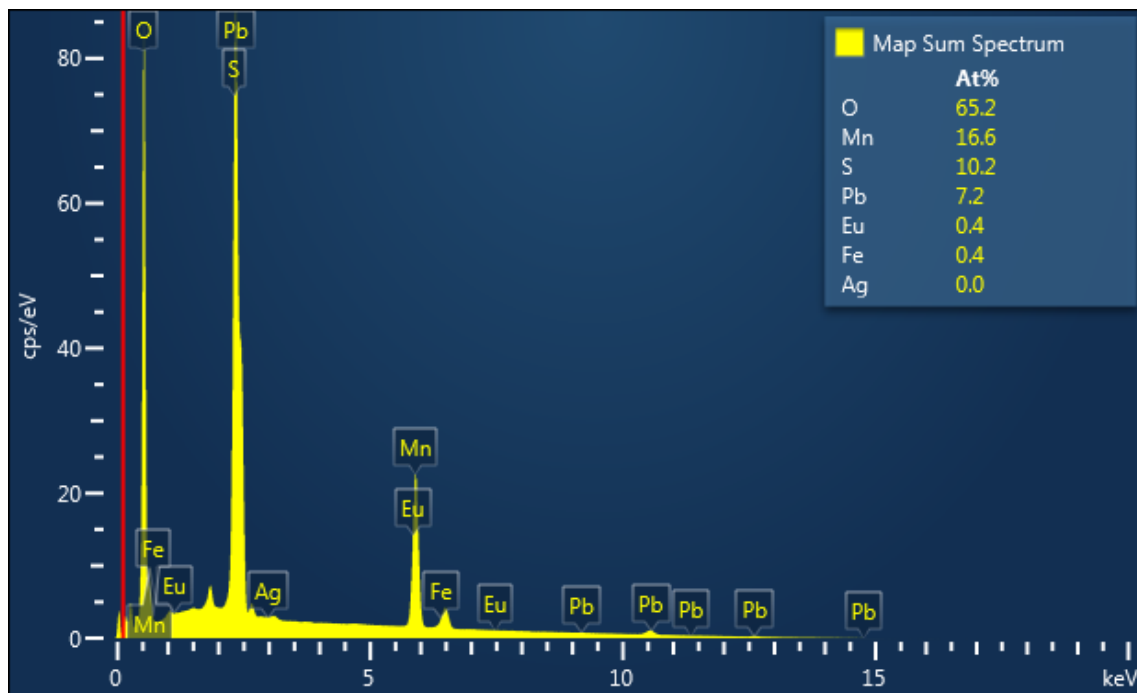
Potensialsteg til 2,2 V i 4 timer ble utført i en elektrolytt bestående av 2 M H_2SO_4 og $8,0 \text{ g L}^{-1}$ Mn^{2+} . Ulike områder på overflaten til bly-sølv-elektroden etter forsøket er vist i Figur B.5. EDS-spektrene fra områdene er gitt i Figur B.6, Figur B.7, Figur B.8 og Figur B.9 og tilsvarer henholdsvis områdene vist i Figur B.5a, Figur B.5b, Figur B.5c og Figur B.5d.



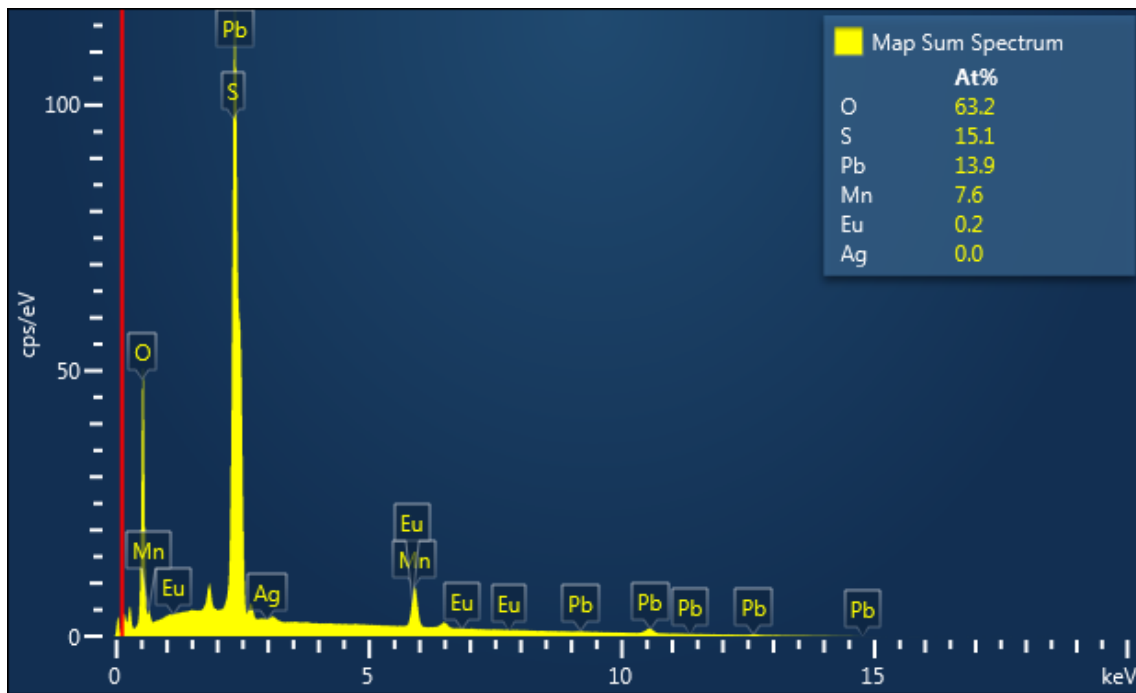
Figur B.5. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H_2SO_4 med $8,0 \text{ g L}^{-1}$ Mn^{2+} -ioner i 4 timer. Forstørrelser: 3000 X (a og b). Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.6 for (a) og i Figur B.7 for (b). (Figuren fortsetter på neste side.)



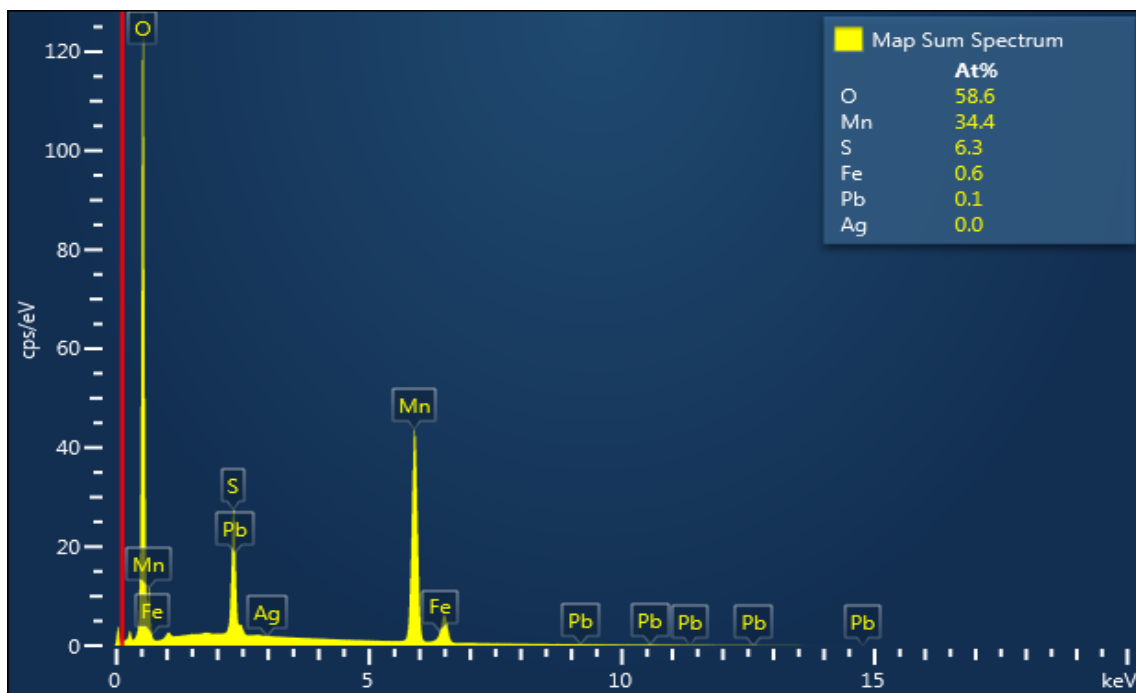
Figur B.5 forts. Forstørrelser: 3000 X (c og d). Spekter fra EDS av områdene er gitt i Figur B.8 for (c) og i Figur B.9 for (d).



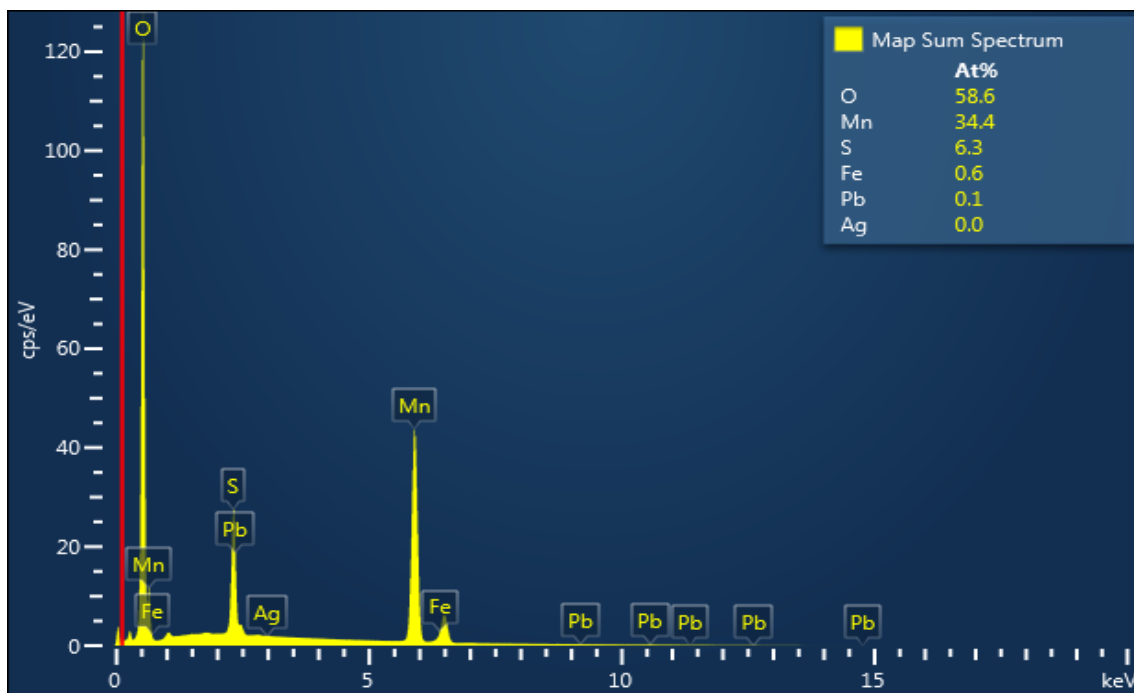
Figur B.6. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.5a.



Figur B.7. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.5b.

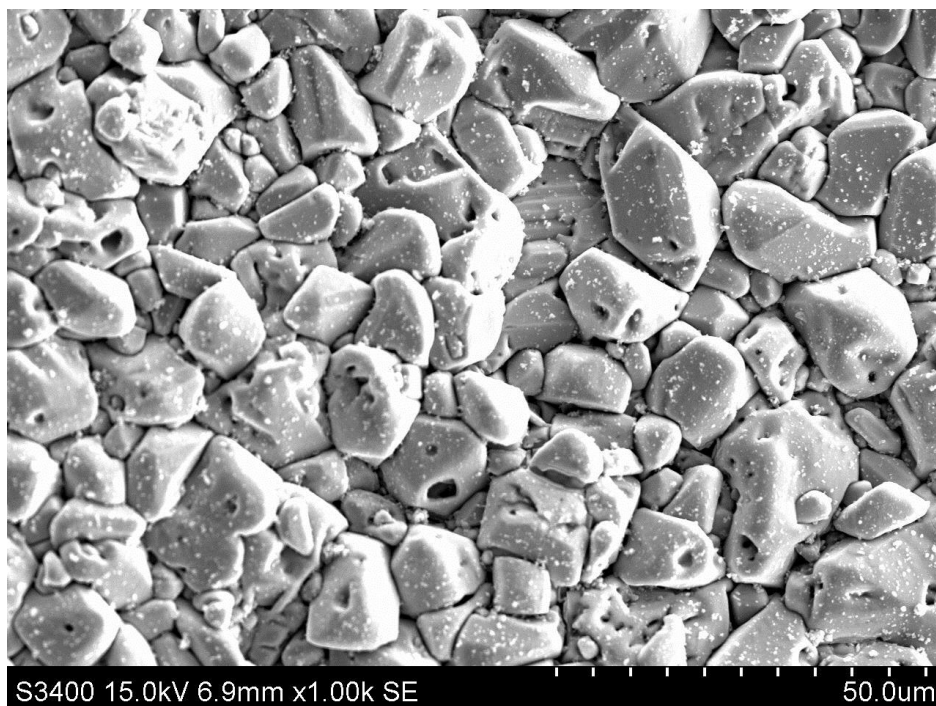


Figur B.8. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.5c.

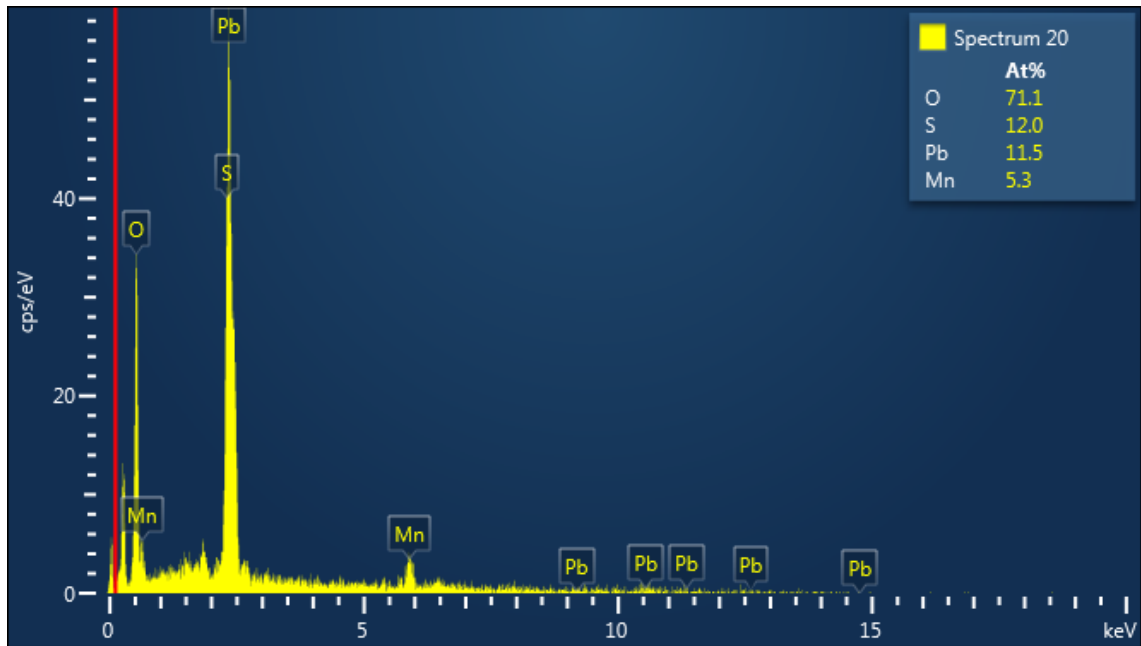


Figur B.9. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.5d.

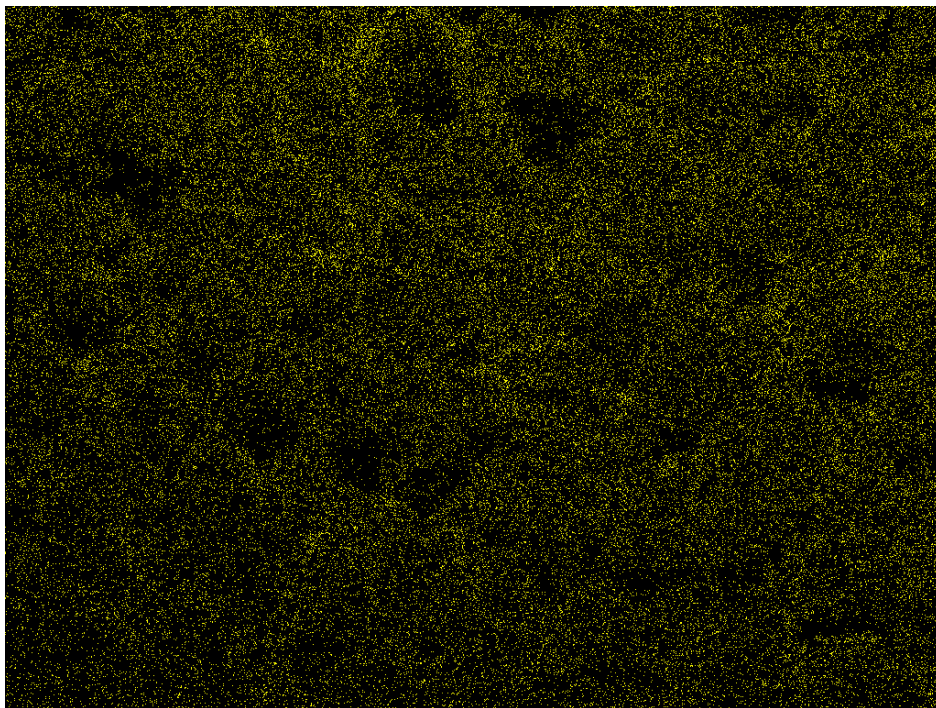
Andre potensialer og holdetider ble utprøvd for å prøve å finne ut når og hvordan utfellingen starter på bly-sølv-elektroden. Ved potensialsteg til 1,8 V i 2 timer ble det observert små lyse prikker på enkelte områder av overflaten, som vist i Figur B.10. EDS-spektre av området er vist i Figur B.11. Mangan ser ut til å være jevnt fordelt over hele området, jamfør Figur B.12.



Figur B.10. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H_2SO_4 med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner i 2 timer. 1000 X. Spektre fra EDS av området er gitt i Figur B.11.

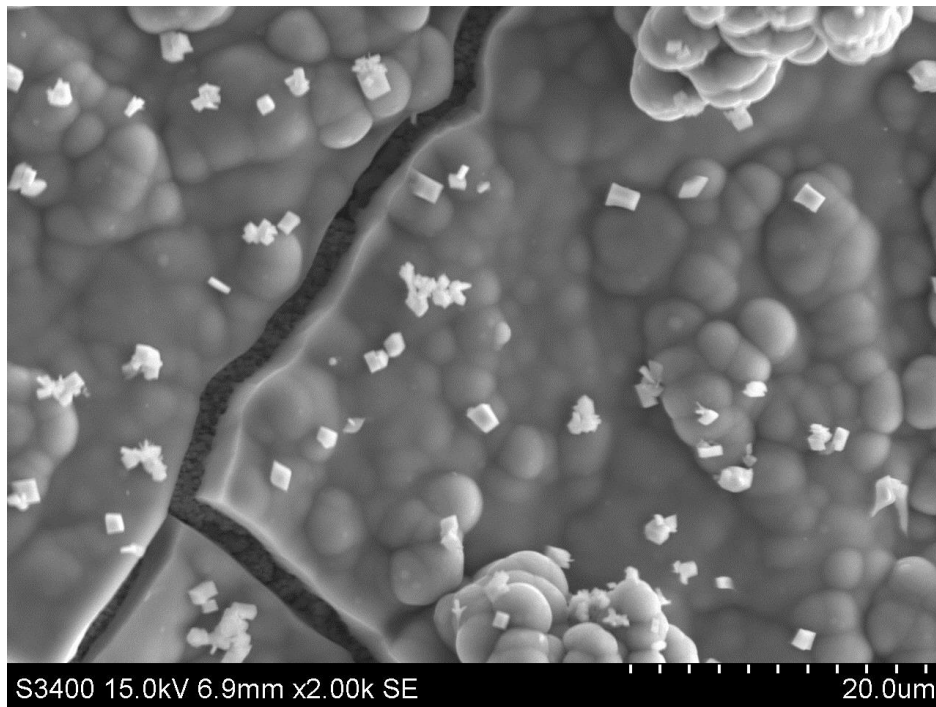


Figur B.11. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.10.

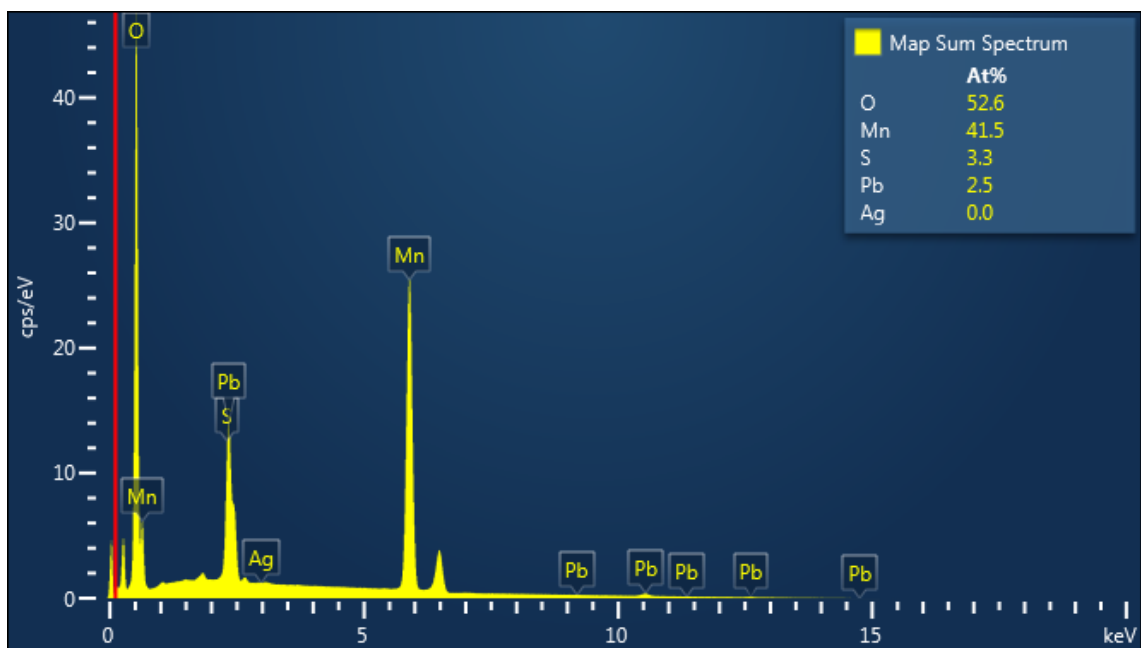


Figur B.12. Mangan-kart oppnådd ved EDS av området i Figur B.10.

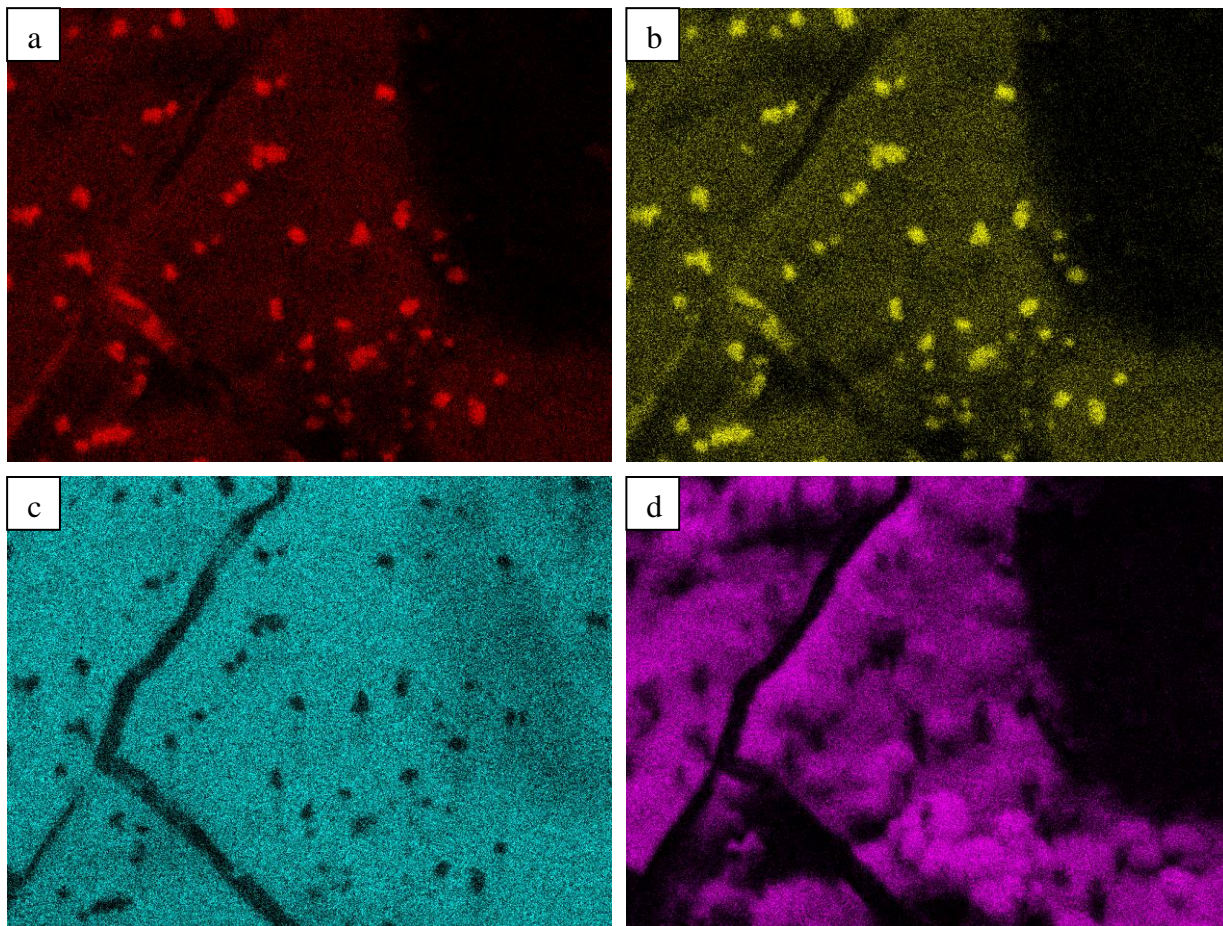
Etter potensialsteg til 1,85 V i 2 timer dekkes overflaten av manganoksid, men det observeres også noen krystaller oppå manganoksidlaget bestående hovedsaklig av svovel og bly, se Figur B.13. EDS ble utført på området i Figur B.13 og det resulterende spekteret er vist i Figur B.14, mens Figur B.15 viser elementkart fra området.



Figur B.13. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 1,85 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 2 timer. 2000 X. Spektre fra EDS av området er gitt i Figur B.14.

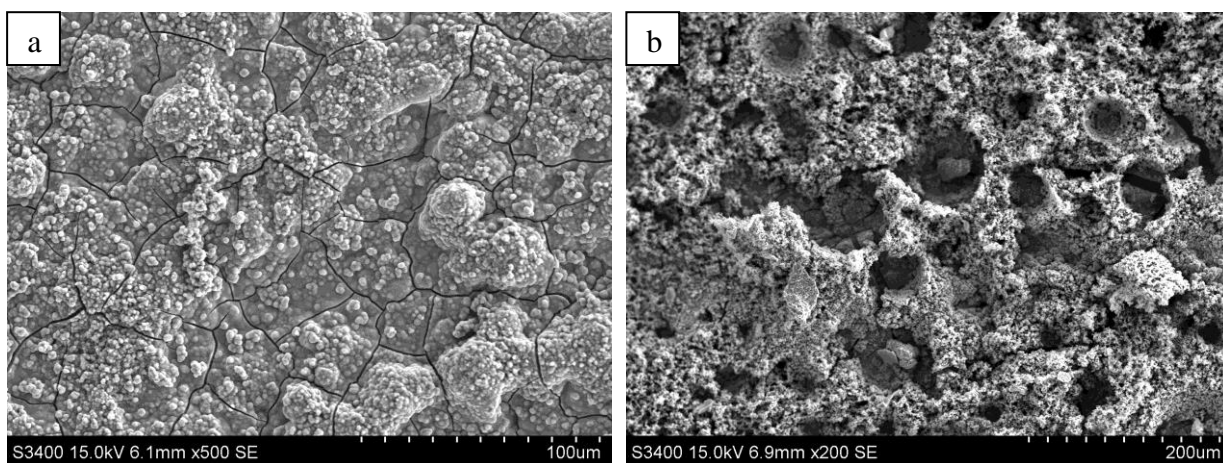


Figur B.14. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.13.



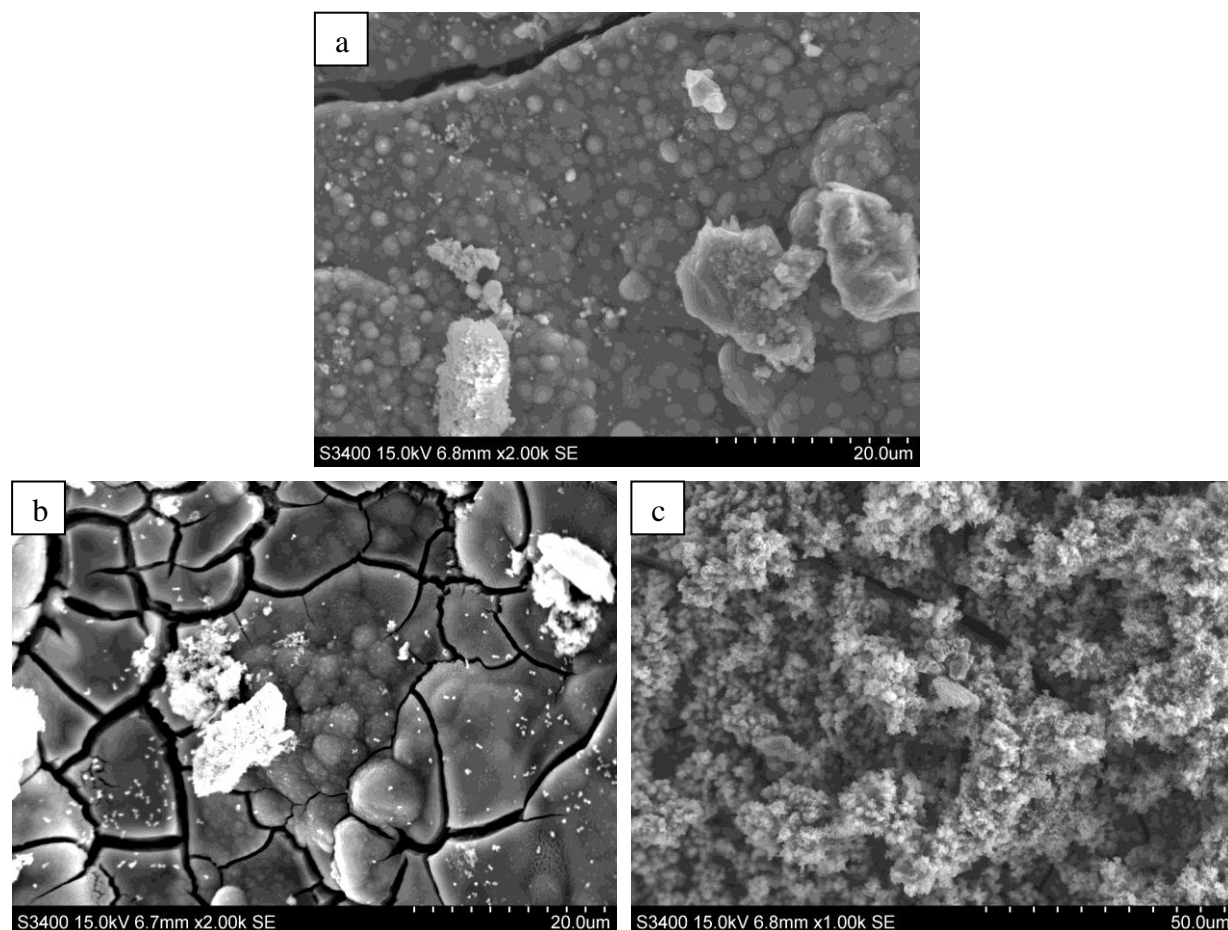
Figur B.15. Kart over ulike grunnstoffer detektert ved EDS av området i Figur B.13: bly (a), svovel (b), mangan (c) og oksygen (d).

Overflaten av bly-sølv-elektroden holdt ved 1,9 V og 2,0 V i 2 timer i manganholdig elektrolytt er vist i Figur B.16.

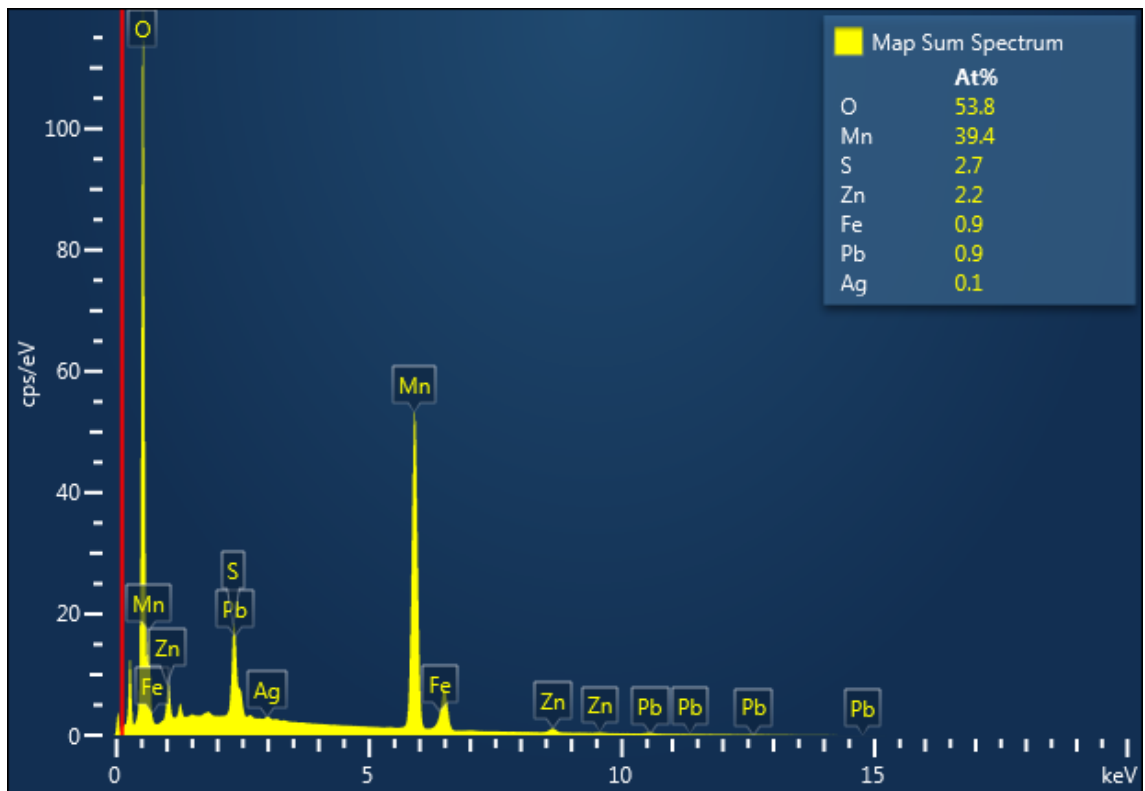


Figur B.16. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg i 2 M H_2SO_4 med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner i 2 timer (a) til 1,9 V, 500 X forstørrelse og (b) til 2,0 V, 200 X forstørrelse.

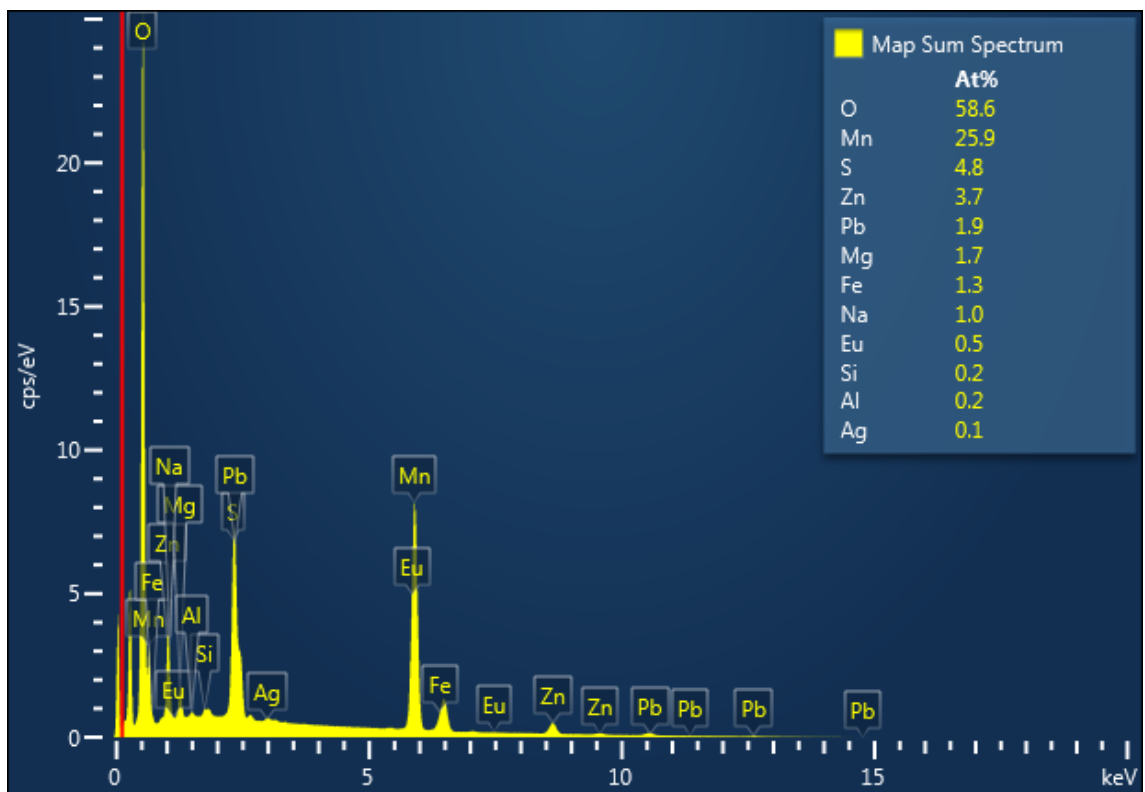
Potensialsteg ble utført på bly-sølv-elektroden i en industriell elektrolytt i 4 timer ved 2,2 V. Bilder av elektrodeoverflaten etter dette er vist i Figur B.17. EDS-spektre områdene er gitt i Figur B.18, Figur B.19 og Figur B.20 som tilsvarer området vist i henholdsvis Figur B.17a, Figur B.17b og Figur B.17c.



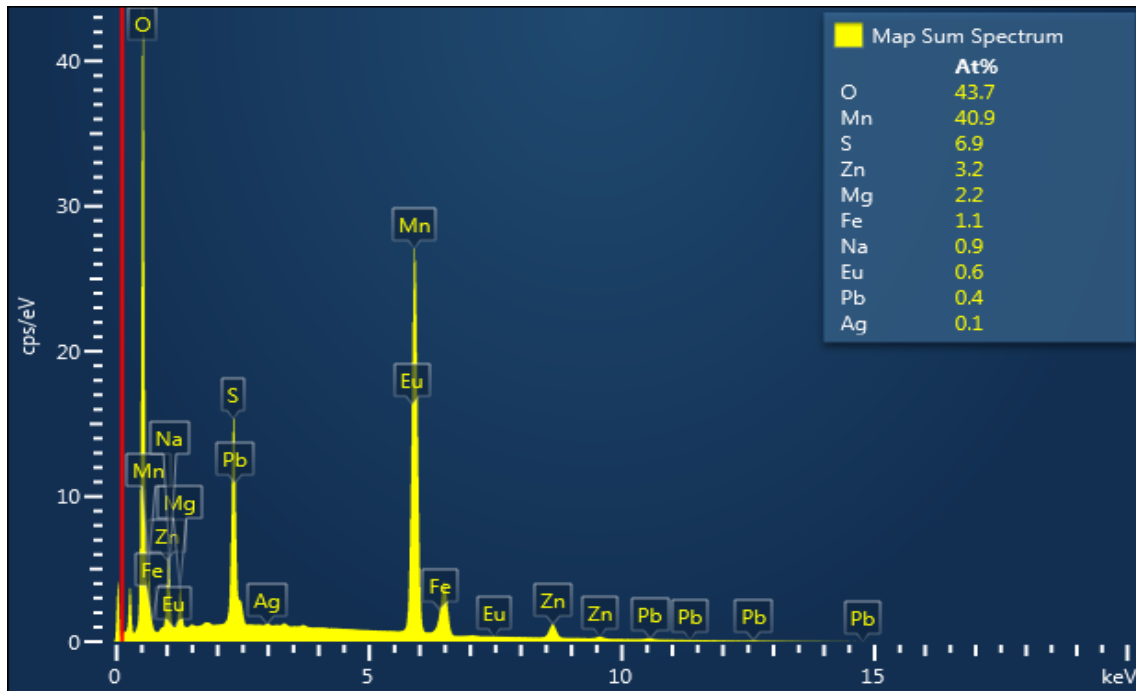
Figur B.17. Bly-sølv-elektrode etter potensialsteg til 2,2 V i industriell elektrolytt i 4 timer. Forstørrelse: 2000 X (a) og (b) og 1000 X (c). Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.18 for (a), Figur B.19 for (b) og i Figur B.20 for (c).



Figur B.18. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.17a.



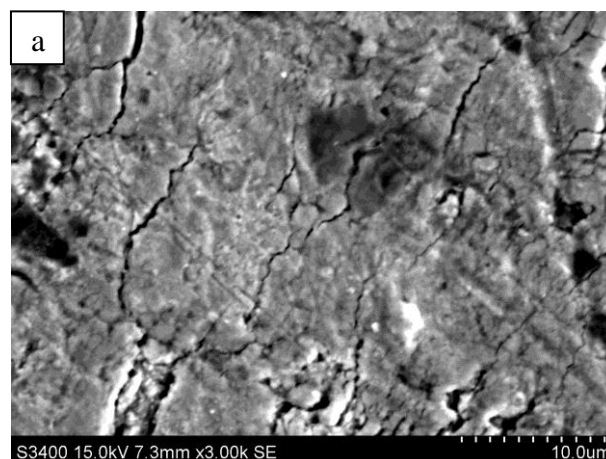
Figur B.19. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.17b.



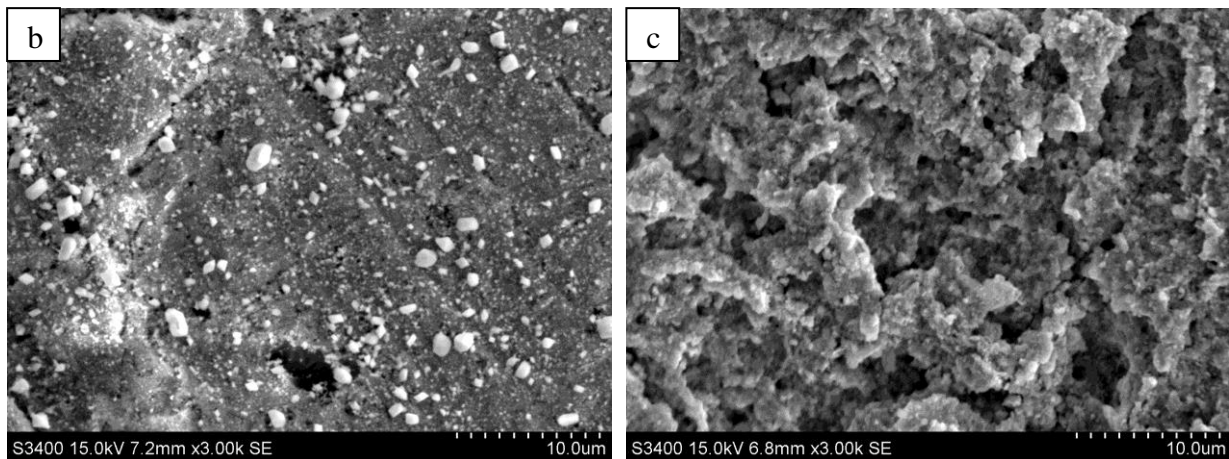
Figur B.20. Spektet oppnådd ved EDS av området i Figur B.17c.

B.2 Blyelektrode

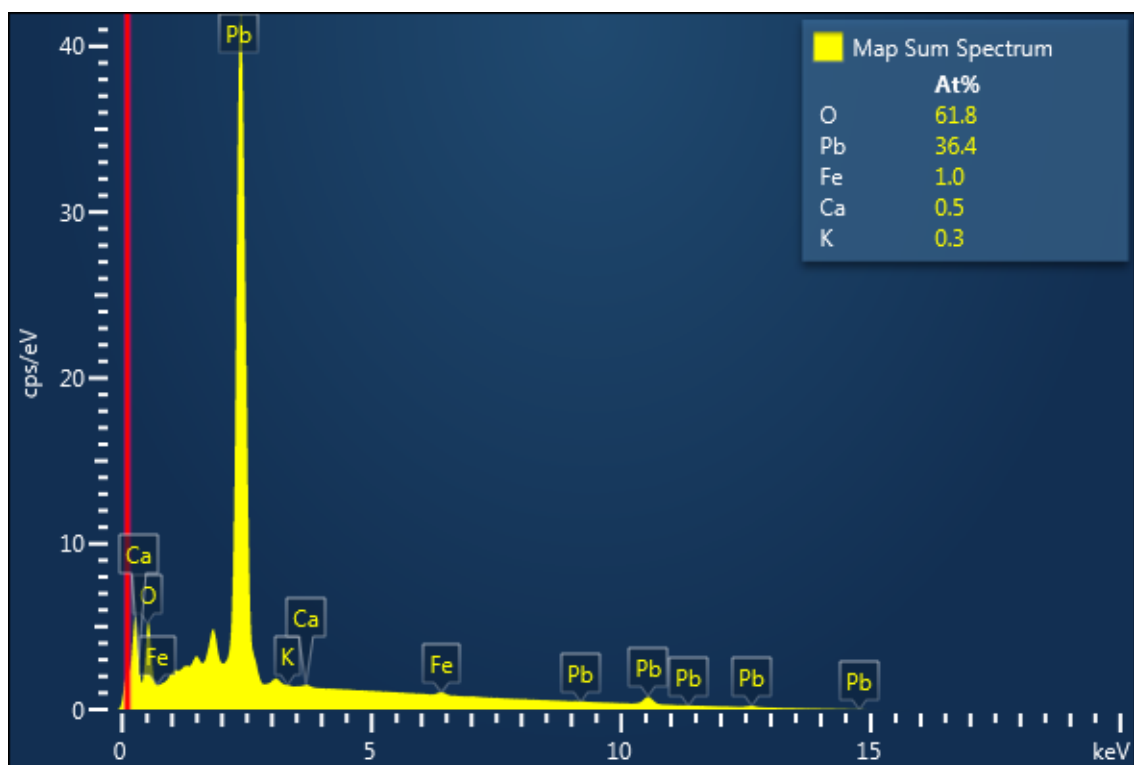
Overflaten av en blyelektrode ble undersøkt før eksponering mot elektrolytt, se Figur B.21a, etter at elektroden hadde ligget i 2 M svovelsyre i 4 timer, se Figur B.21b og etter potensialsteg til 2,2 V i 4 timer i 2 M svovelsyre, se Figur B.21c. EDS spektrene er gitt i Figur B.22, Figur B.23 og Figur B.24 for områdene vist i henholdsvis Figur B.21a, Figur B.21b og Figur B.21c.



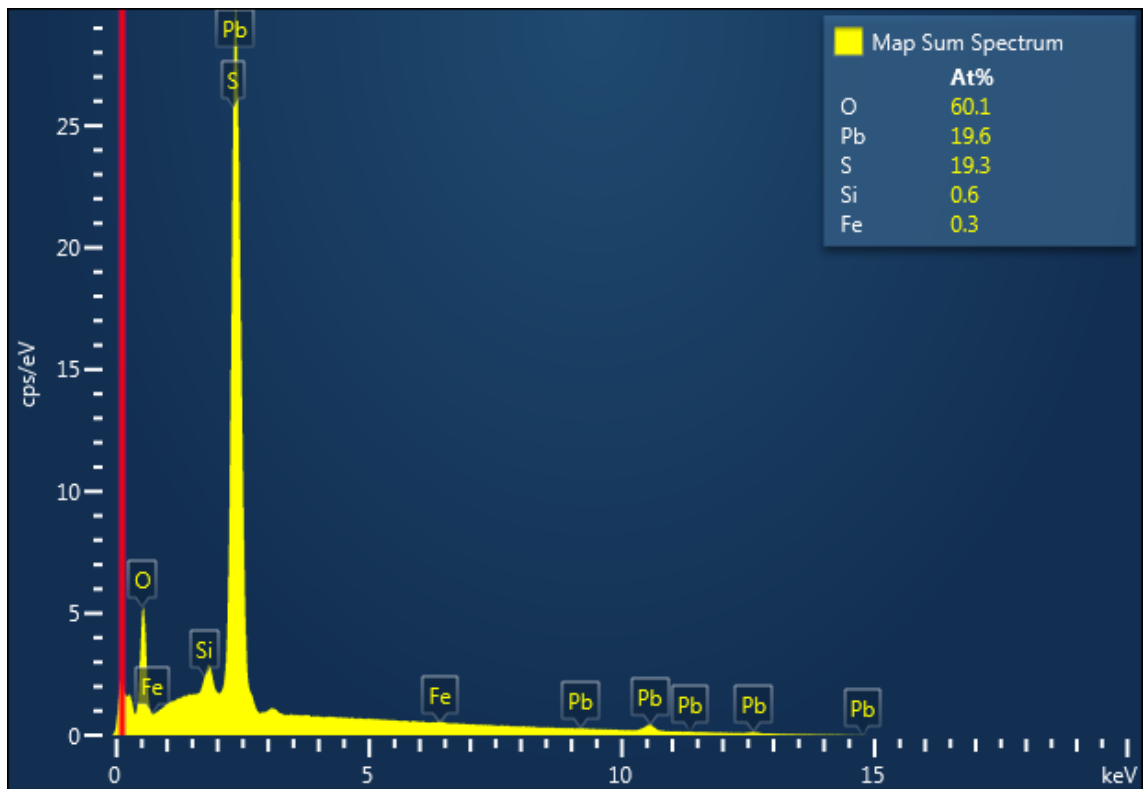
Figur B.21. Blyelektrode før bruk (a). 3000 X. Spektet fra EDS av området i (a) er gitt i Figur B.22. (Figuren fortsetter på neste side.)



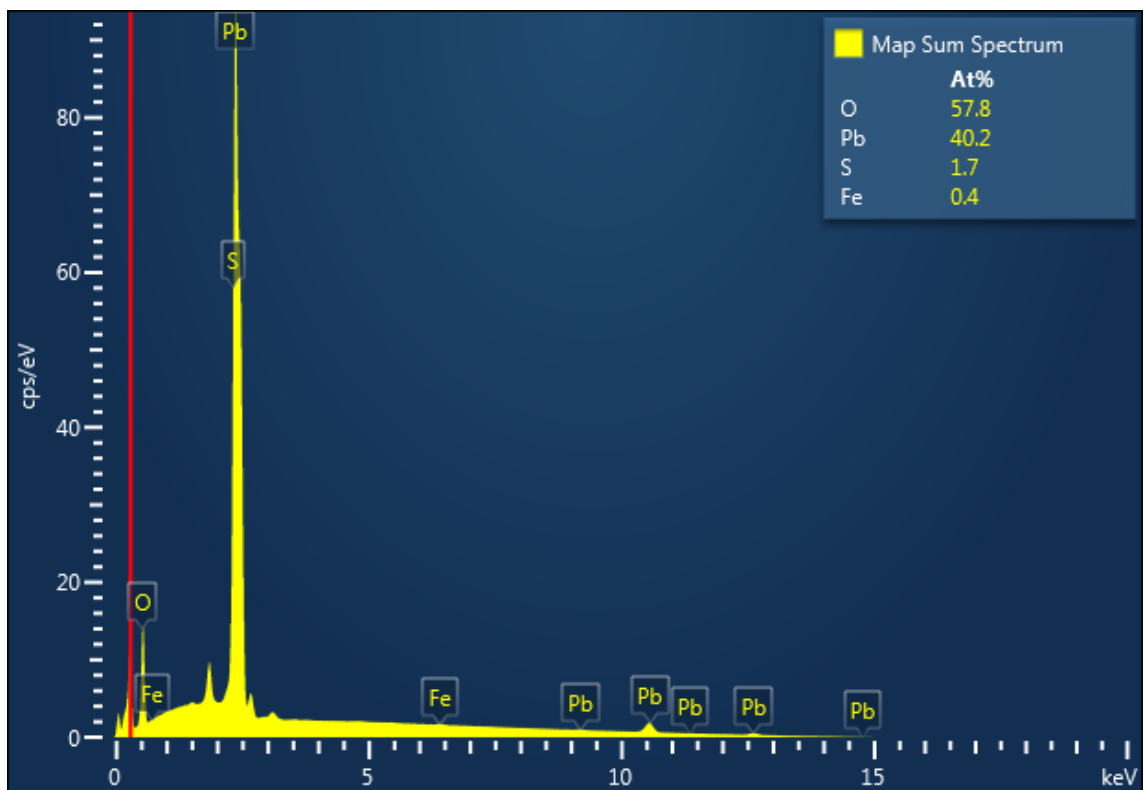
Figur B.21 forts. Blyelektrode ved 3000 X forstørrelse: (b) etter nedsenkning i 2 M H_2SO_4 i 4 timer og (c) etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H_2SO_4 i 4 timer. Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.23 for (b) og Figur B.24 for (c).



Figur B.22. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.21a.

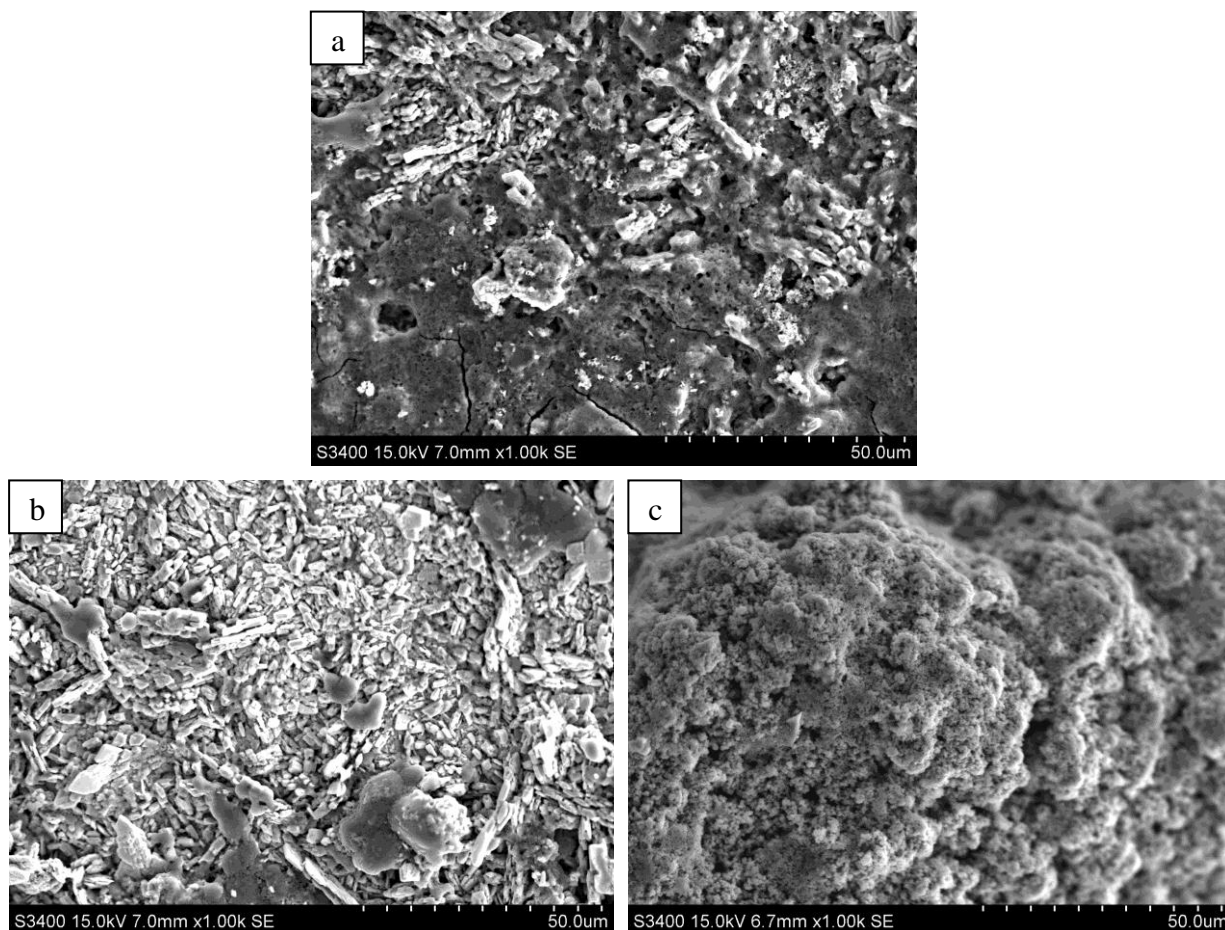


Figur B.23. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.21b.

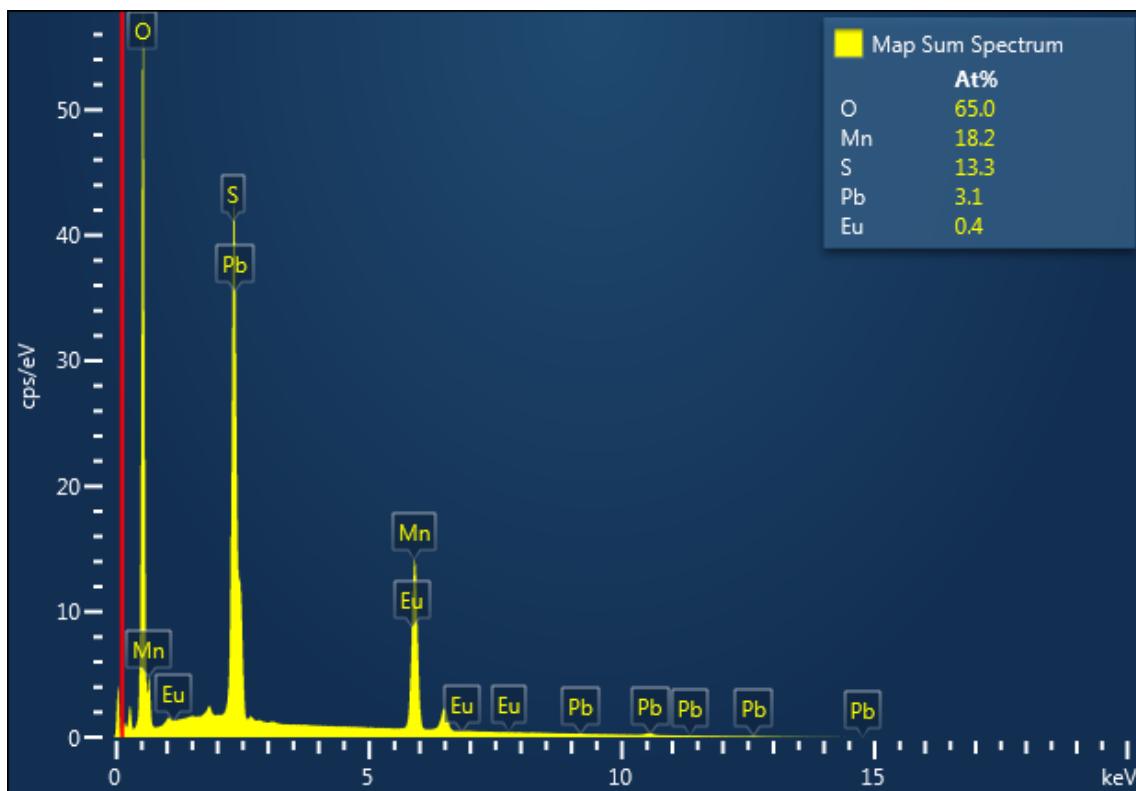


Figur B.24. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.21c.

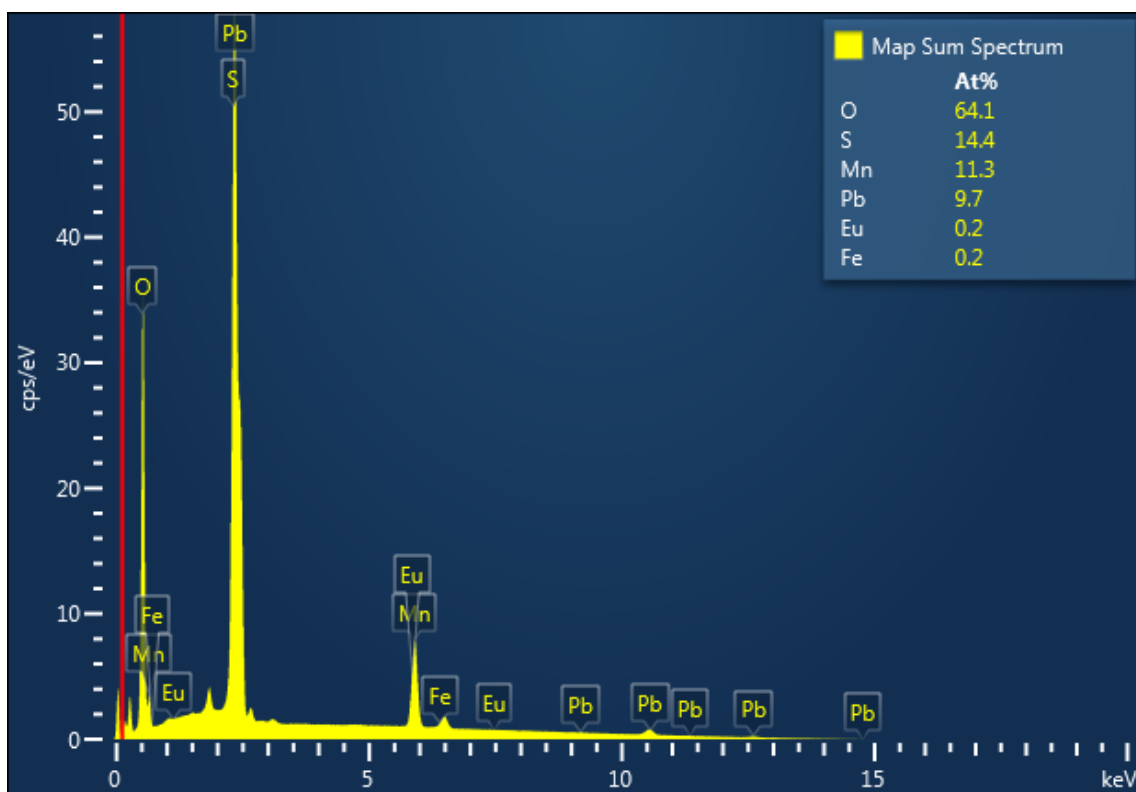
Det ble utført potensialsteg i 2 M svovelsyre inneholdende $8,0 \text{ g L}^{-1}$ mangan(II)ioner på blyelektroden, se Figur B.25. EDS-spektre fra områdene er vist i Figur B.26, Figur B.27 og Figur B.28 som tilsvarer områdene vist i henholdsvis Figur B.25a, Figur B.25b og Figur B.25c.



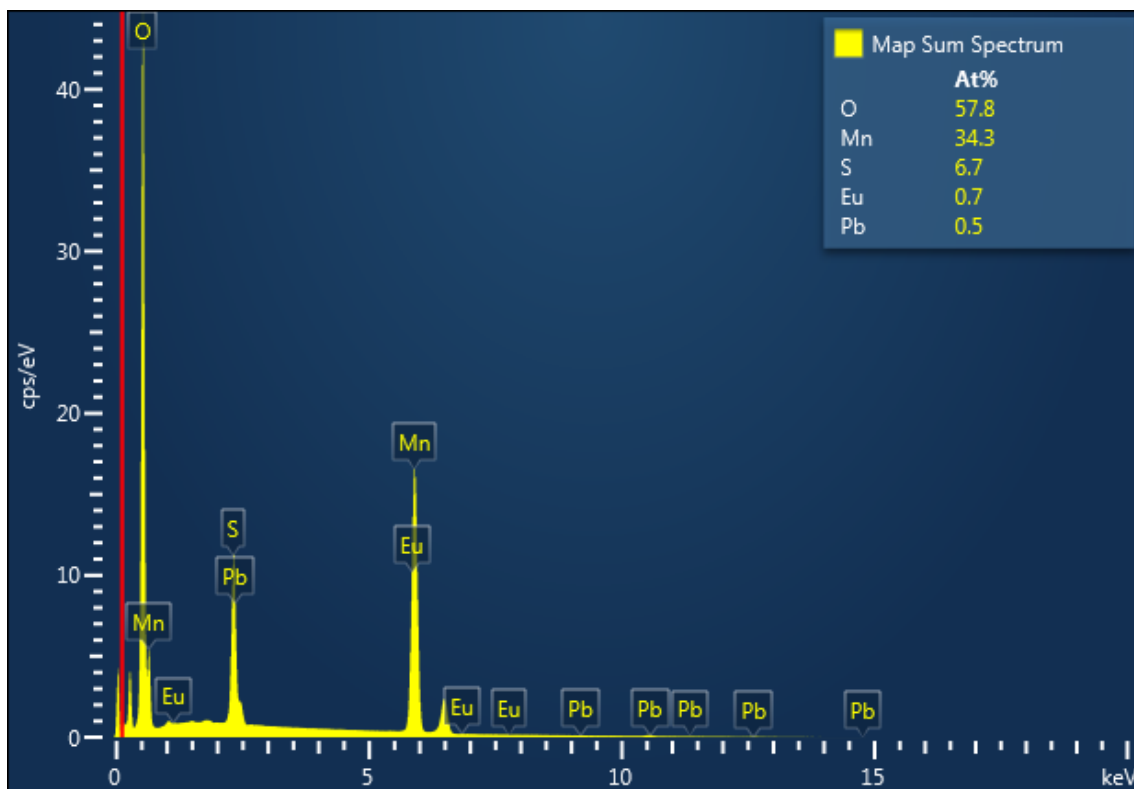
Figur B.25. Blyelektrode etter potensialsteg til 2,2 V i 2 M H_2SO_4 med $8,0 \text{ g L}^{-1}$ Mn^{2+} -ioner i 4 timer. 1000 X forstørrelse. Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.26 for (a) i Figur B.27 for (b) og i Figur B.28 for (c).



Figur B.26. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.25a.

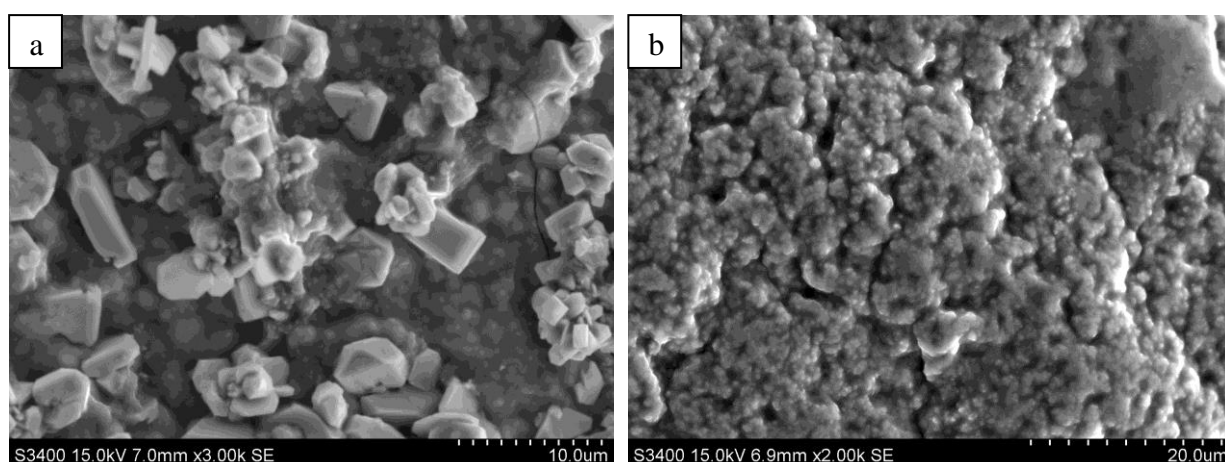


Figur B.27. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.25b.

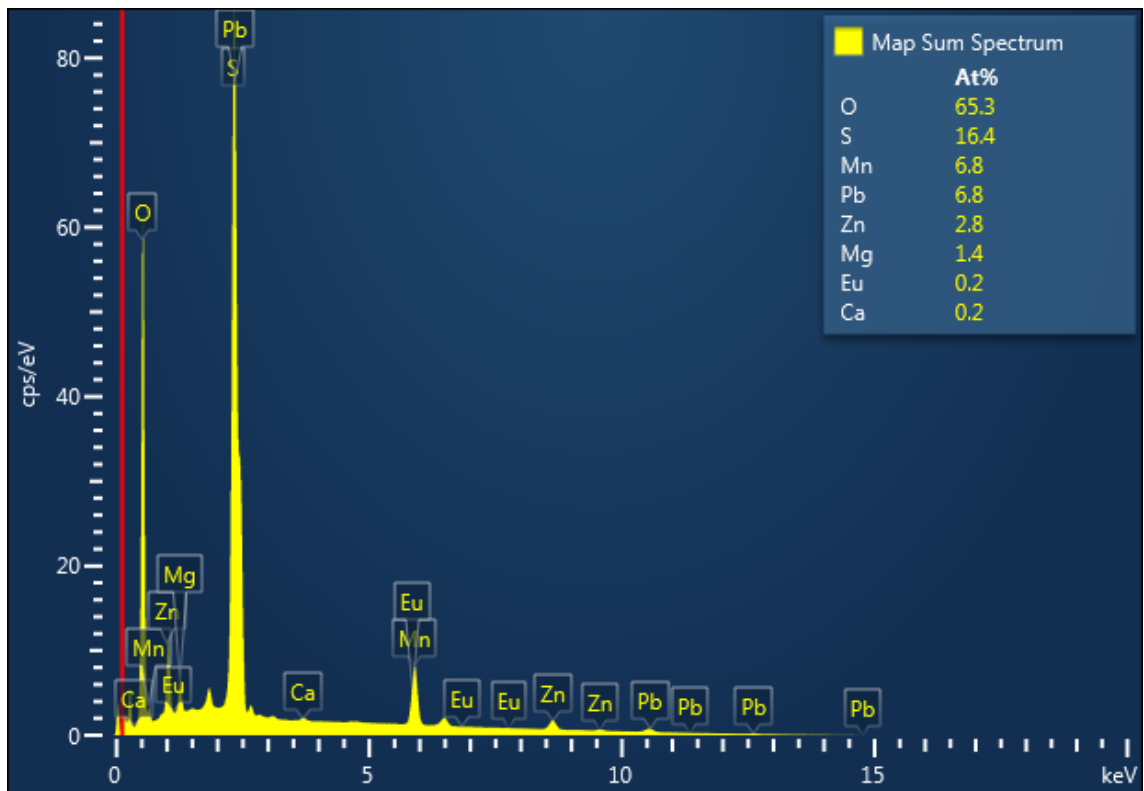


Figur B.28. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.25c.

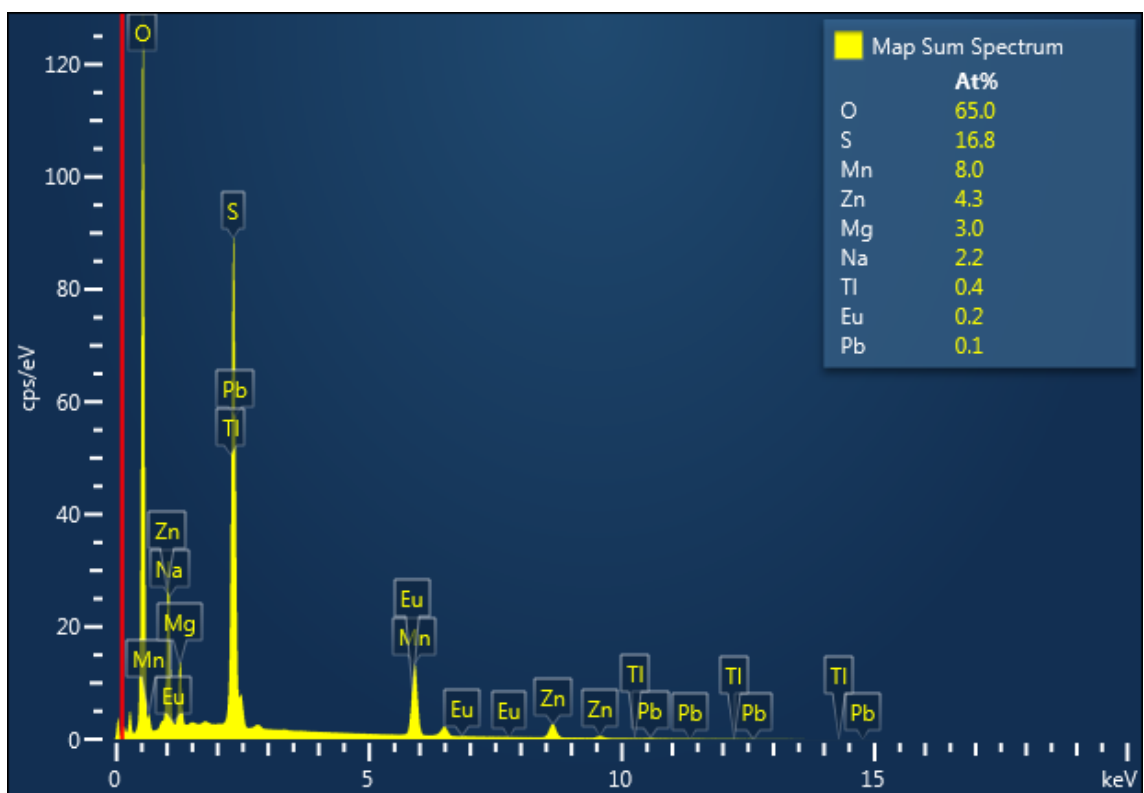
Potensialsteg til 2,2 V i 4 timer i industriell elektrolytt ble utført på en blyelektrode. SEM-bilder av overflaten av denne er vist i Figur B.29. EDS-spektre er vist i Figur B.30 og Figur B.31 og disse tilsvarer områdene vist i henholdsvis Figur B.29a og Figur B.29b.



Figur B.29. Blyelektrode etter potensialsteg til 2,2 V i industriell elektrolytt i 4 timer. Forstørrelse: 3000 X (a) og 2000 X (b). Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.30 for (a) og i Figur B.31 for (b).



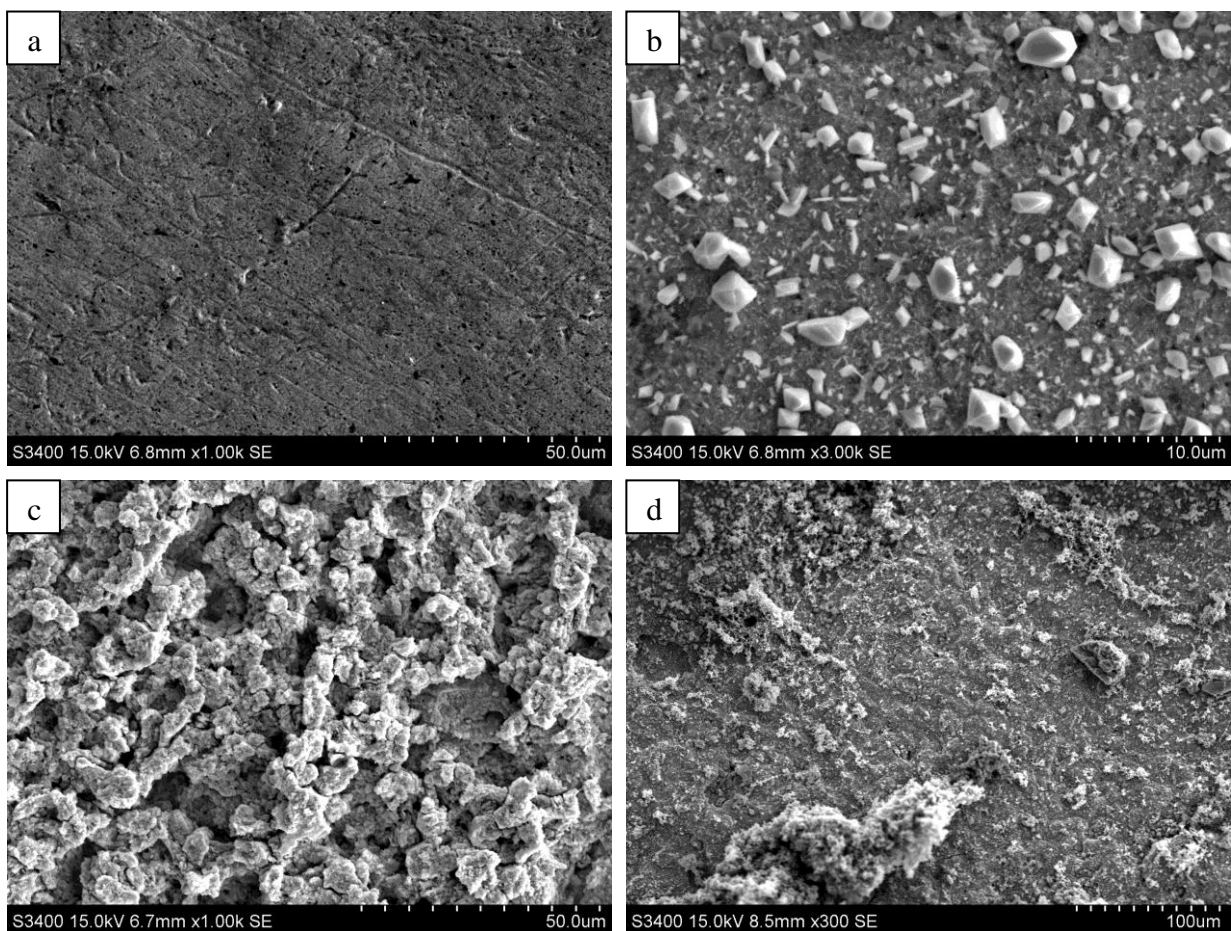
Figur B.30. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.29a.



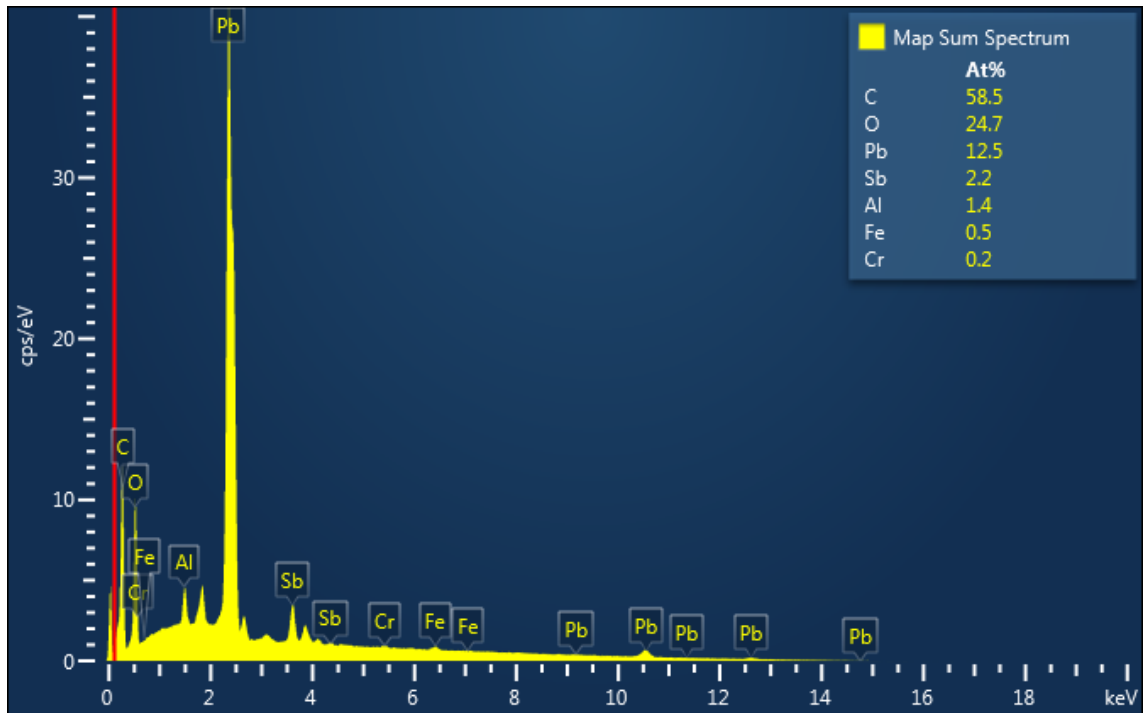
Figur B.31. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.29b.

B.3 Bly-antimon elektrode

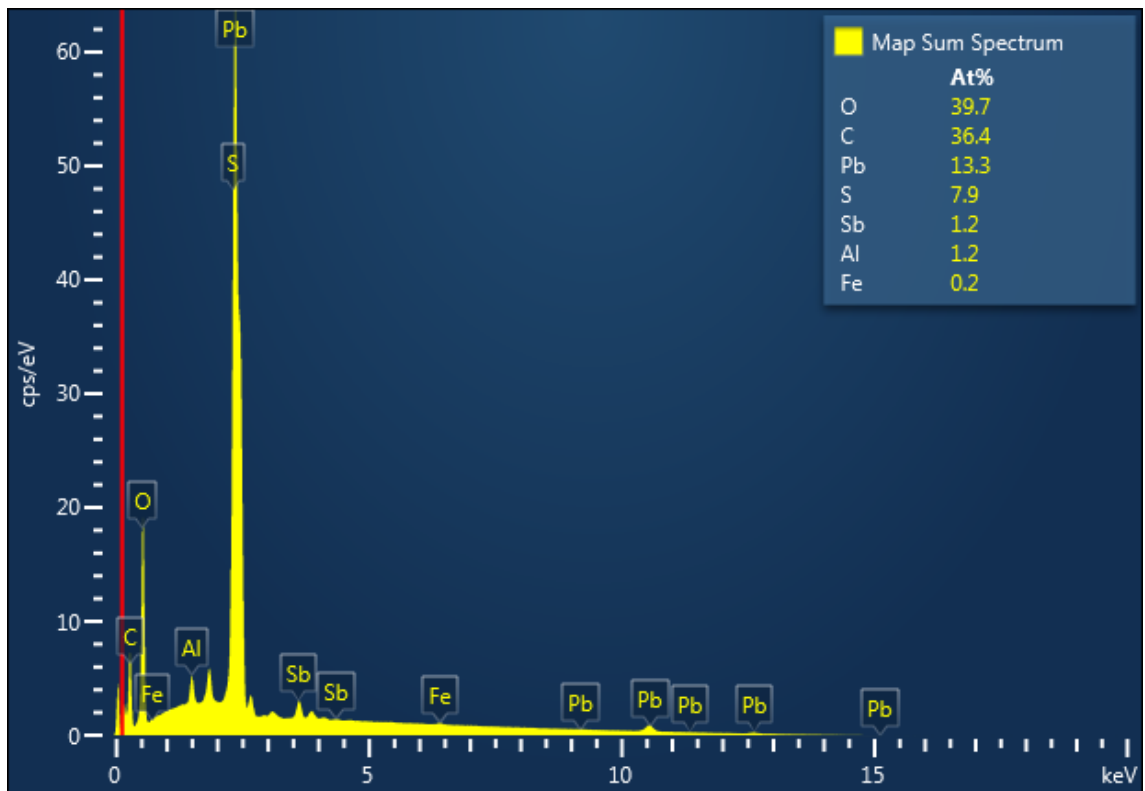
Overflaten av en bly-antimon-elektrode før eksponering for elektrolytt er vist i Figur B.32a. Bly-antimon-elektroden ble nedsunket i 2 M H_2SO_4 i 4 timer, og den resulterende overflaten er vist i Figur B.32b. Bilder tatt av overflaten til bly-antimon-elektroden etter polarisering til 2,2 V i 2 M svovelsyre i 4 timer er vist i Figur B.32c, og etter polarisering til 2,2 V i manganholdig elektrolytt i Figur B.32d. EDS ble utført på områdene og de resulterende spektrene er vist i Figur B.33, Figur B.34, Figur B.35 og Figur B.36 for områdene gitt i henholdsvis Figur B.32a, Figur B.32b, Figur B.32c og Figur B.32d.



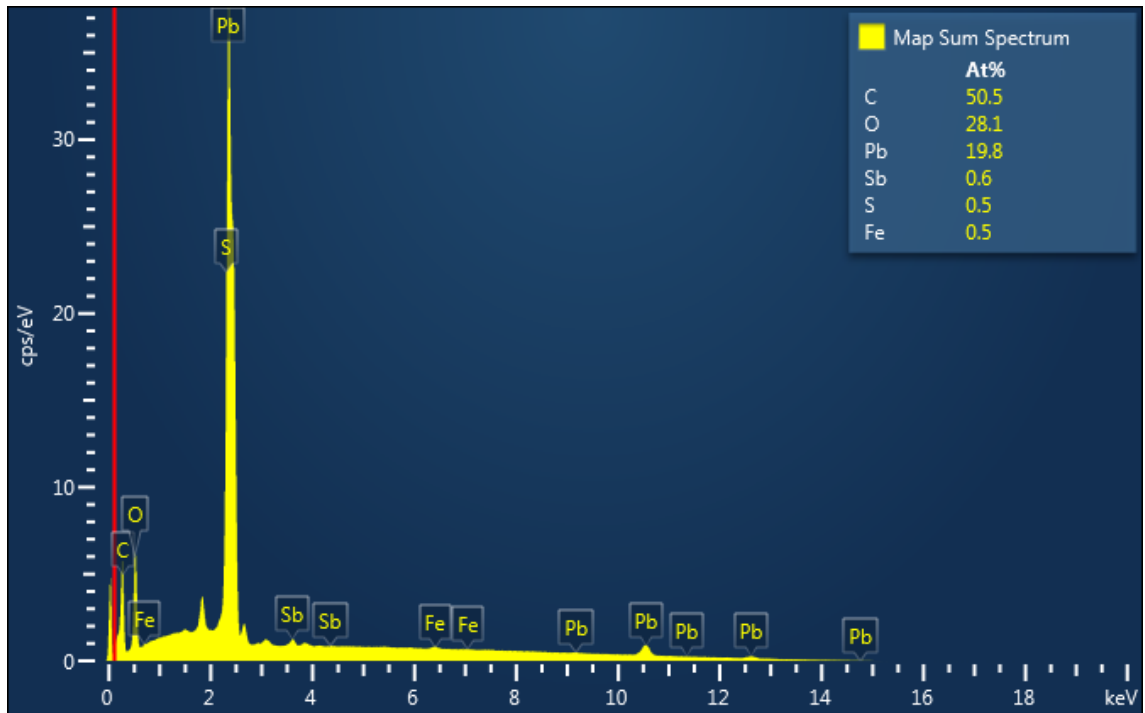
Figur B.32. Bly-antimon-elektrode (a) før bruk, 1000 X forstørrelse, (b) etter nedsenkning i 2 M H_2SO_4 i 4 timer, 3000 X forstørrelse, (c) etter polarisering til 2,2 V i 2 M svovelsyre i 4 timer, 1000 X forstørrelse og (d) etter polarisering til 2,2 V i 2 M svovelsyre med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ i 4 timer, 300 X forstørrelse. Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.33 for (a), Figur B.34 for (b), Figur B.35 for (c) og Figur B.36 for (d).



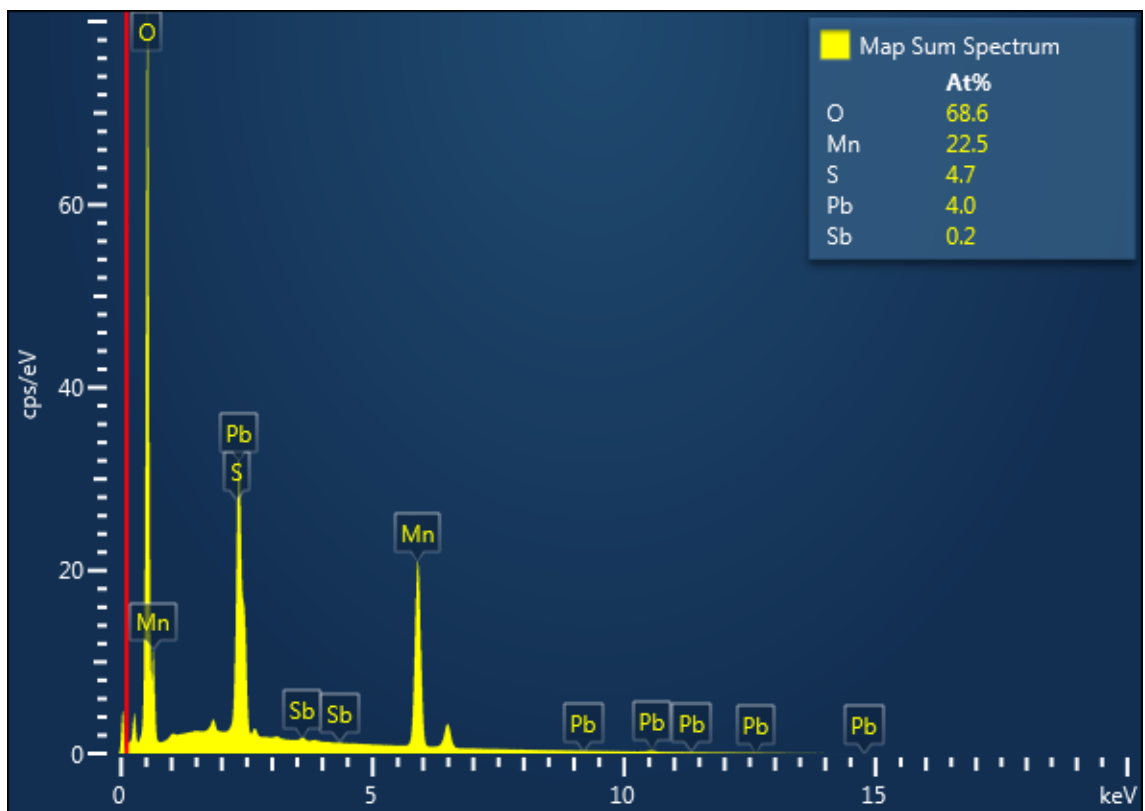
Figur B.33. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.32a



Figur B.34. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.32b.



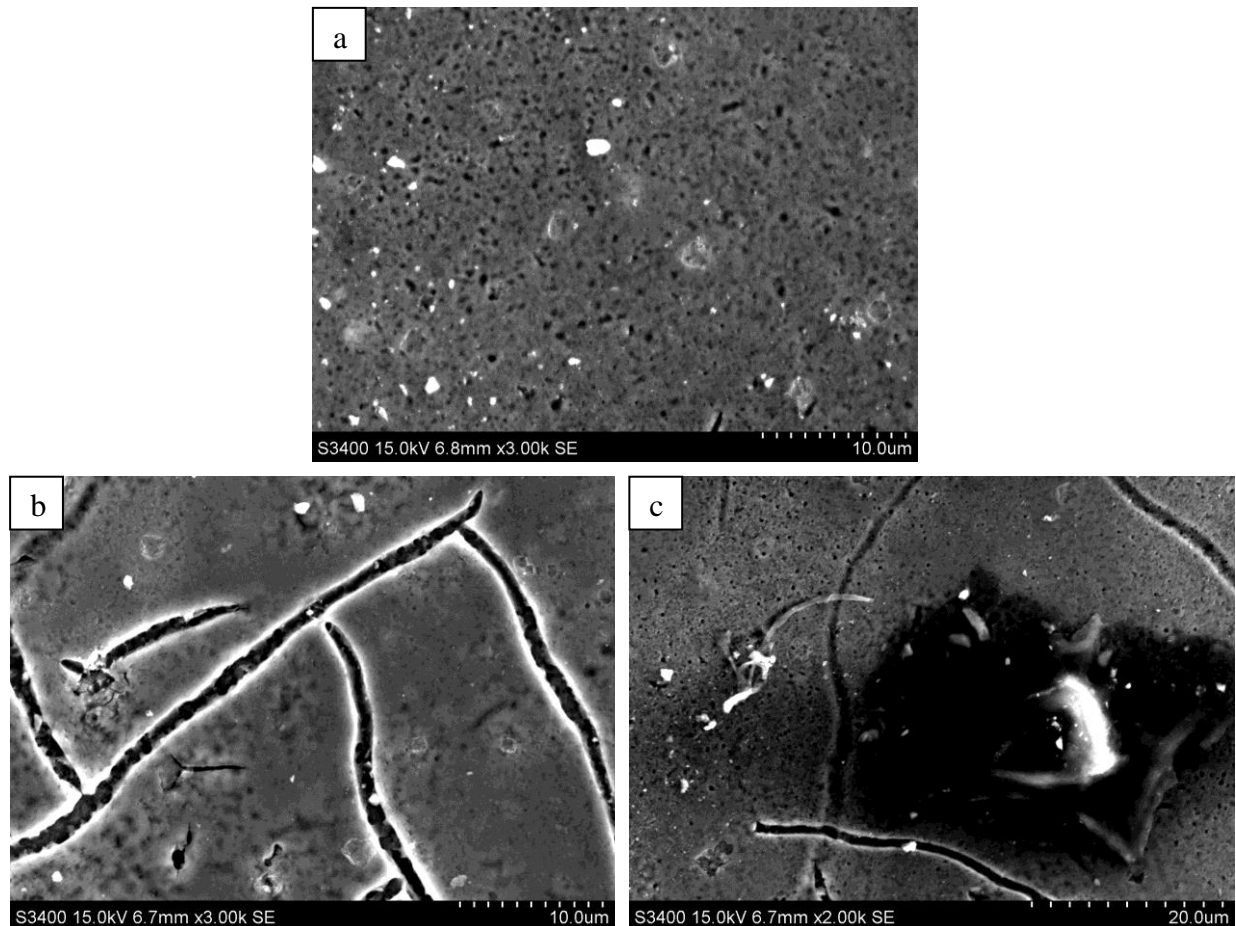
Figur B.35. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.32c.



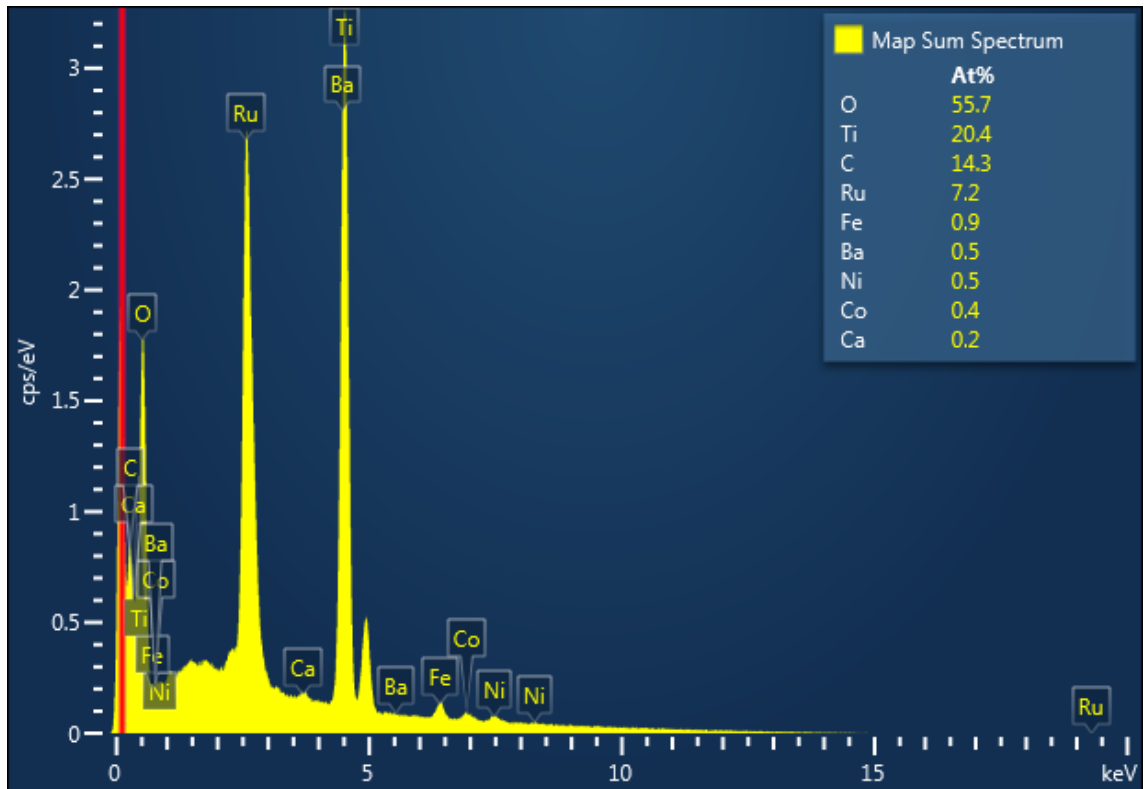
Figur B.36. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.32d.

B.4 RuO₂ DSA-elektrode

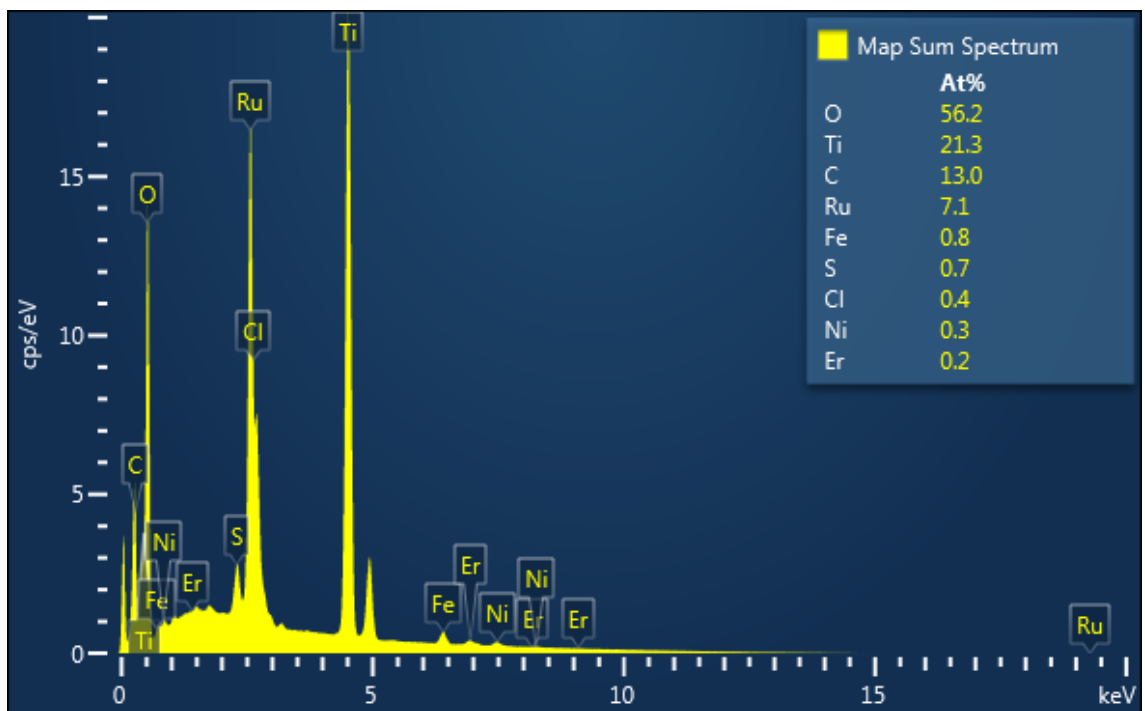
SEM bilder tatt av RuO₂ DSA-elektroden før den ble brukt er vist i Figur B.37a, mens overflaten etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer er vist i Figur B.37b og Figur B.37c. Spektre oppnådd ved EDS av områdene er gitt i Figur B.38, Figur B.39 og Figur B.40, tilsvarende områdene vist i henholdsvis Figur B.37a, Figur B.37b og Figur B.37c.



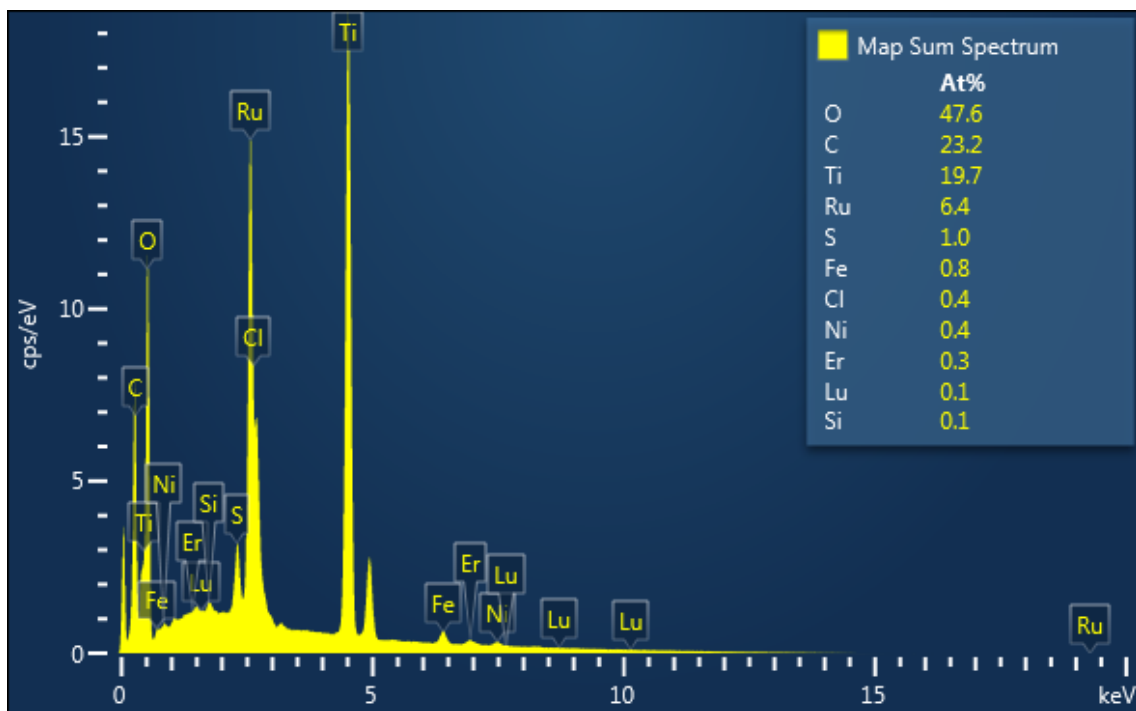
Figur B.37. RuO₂ DSA-elektrode (a) før bruk, 3000 X forstørrelse, (b) etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer, 3000 X forstørrelse og (c) etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer, 2000 X forstørrelse. Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.38 for (a), Figur B.39 for (b) og i Figur B.40 for (c).



Figur B.38. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.37a.

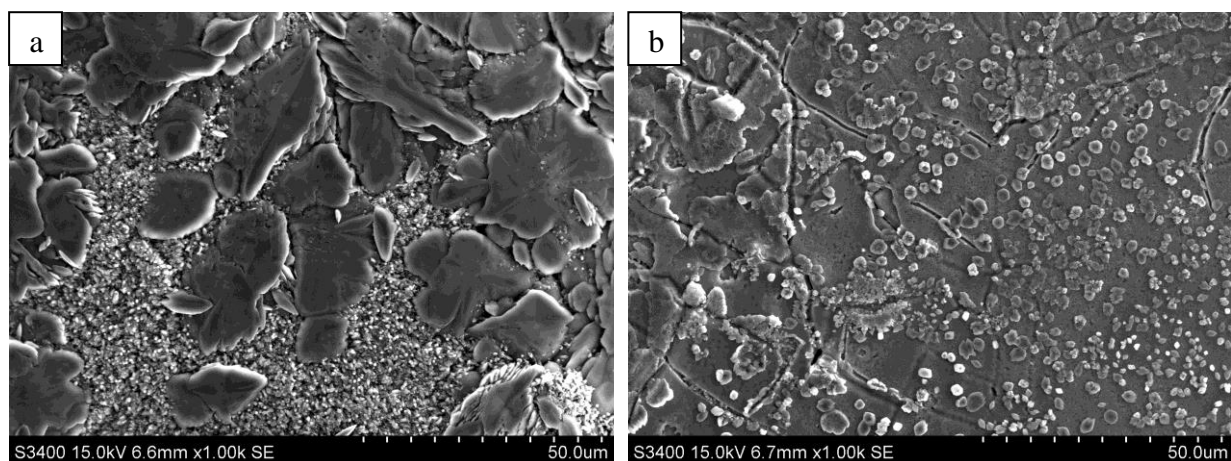


Figur B.39. Spektreer oppnådd ved EDS av området i Figur B.37b.

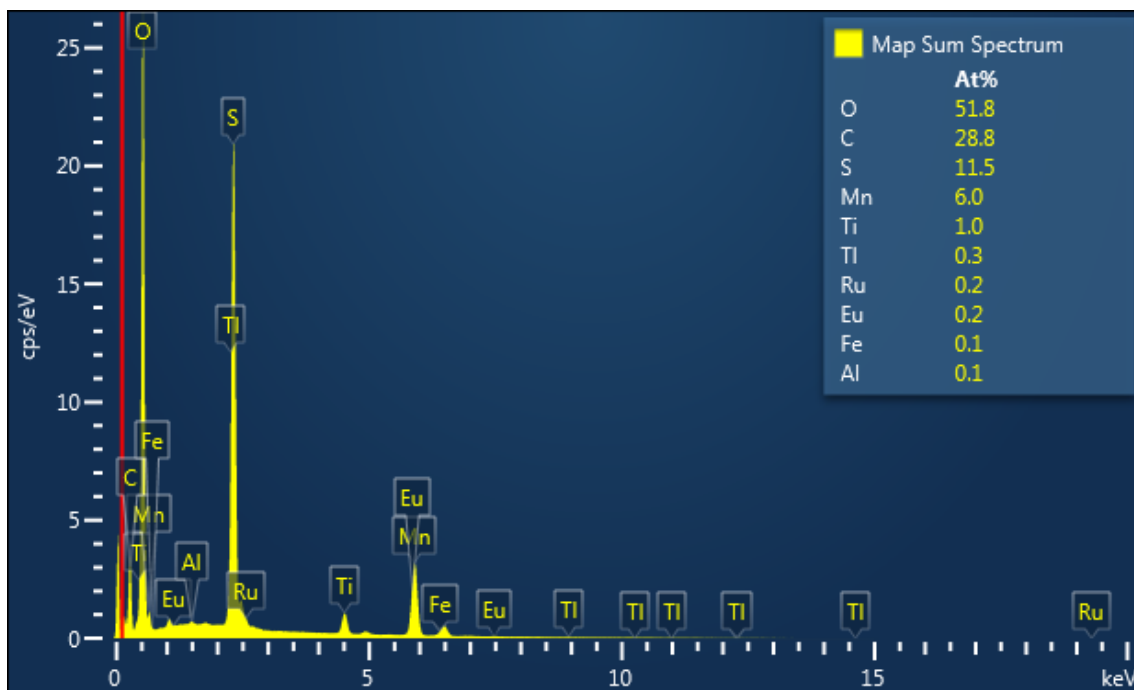


Figur B.40. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.37c.

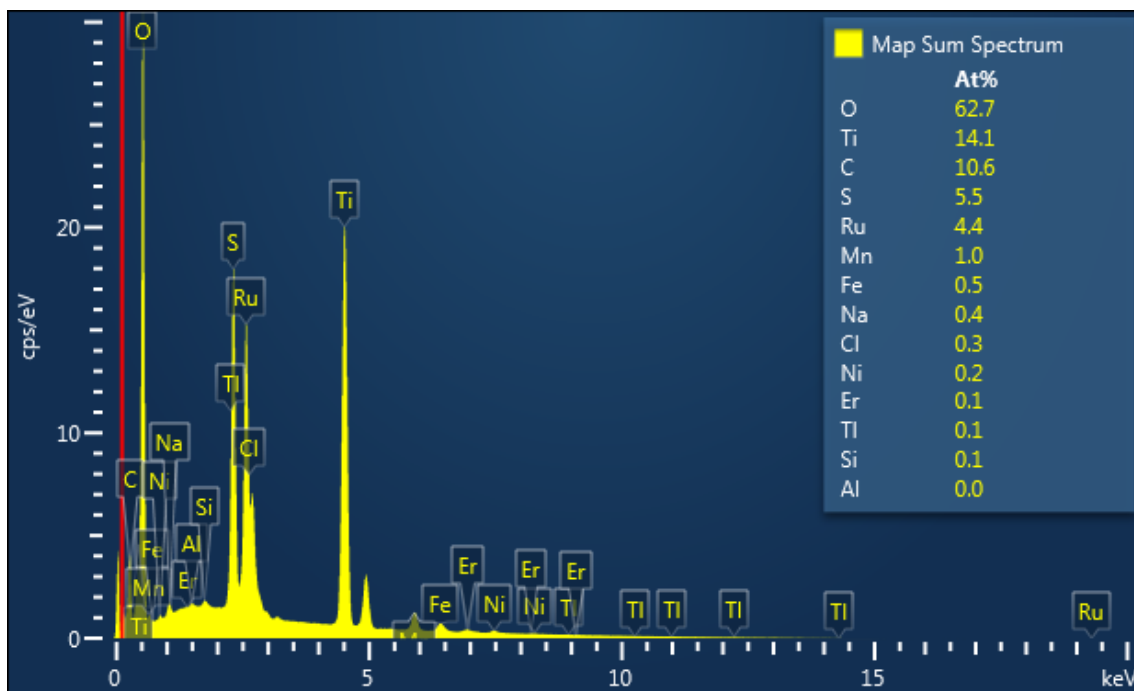
Potensialsteg til 1,8 V i 2 M svovelsyre med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner i 4 timer ble utført på DSA-elektroden. Overflaten etter forsøket er vist i Figur B.41. Oppnådde EDS-spektre er gitt i Figur B.42 og Figur B.43 og disse tilsvarer områdene vist i henholdsvis Figur B.41a og Figur B.41b.



Figur B.41. RuO_2 -elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H_2SO_4 med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner i 4 timer. Forsrørrelser: 1000 X. Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.42 for (a) og i Figur B.43 for (b).

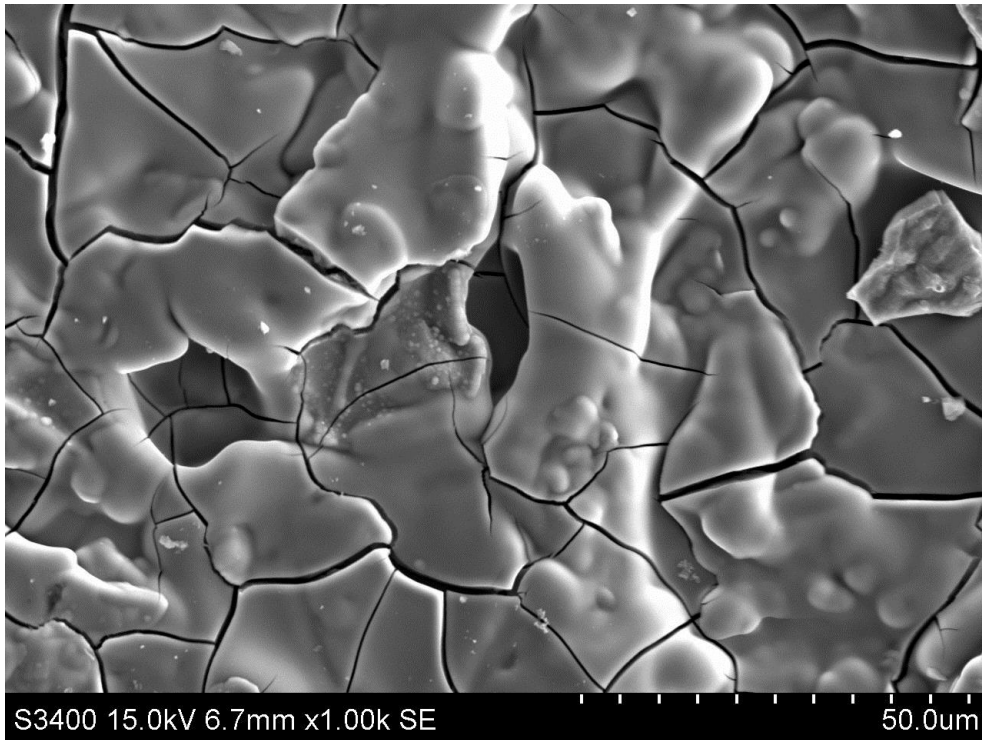


Figur B.42. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.41a.

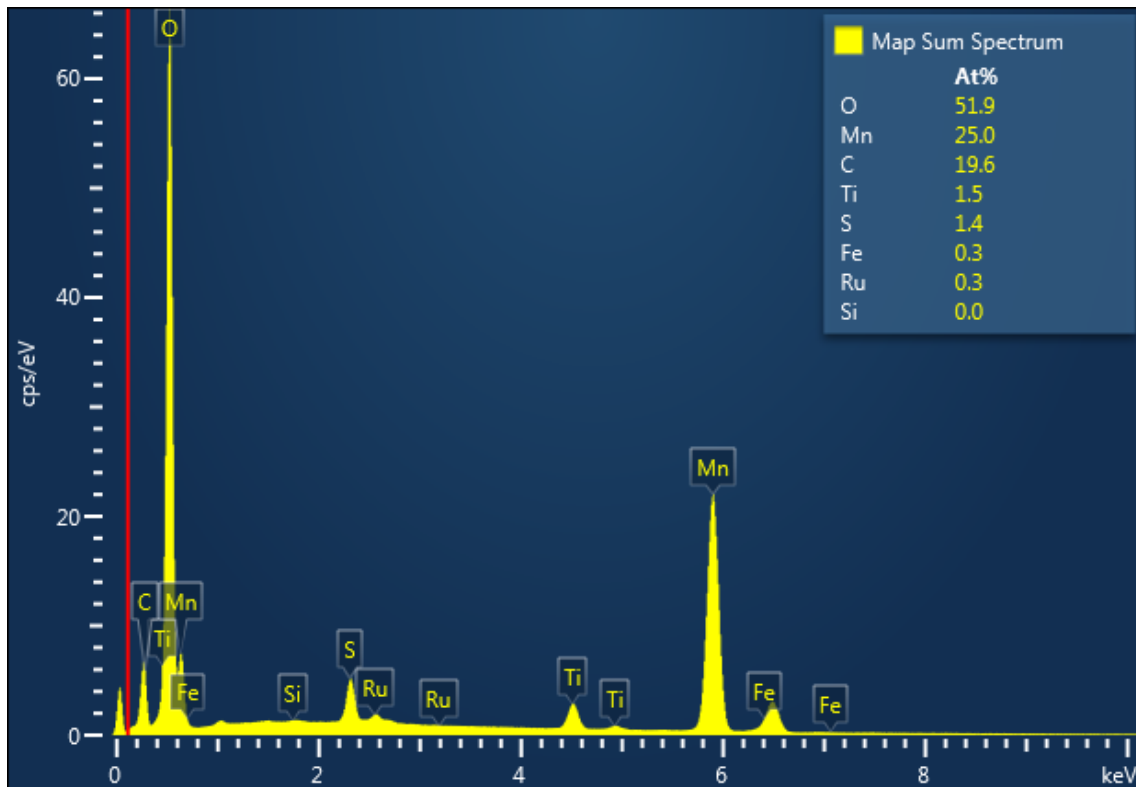


Figur B.43. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.41b

Etter rensing ble DSA-elektroden på nytt polarisert i 2 M svovelsyre med $8,0 \text{ g L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ -ioner, men til 1,9 V i stedet for 1,8 V. Den resulterende overflaten er vist i Figur B.44. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.44 er vist i Figur B.45.



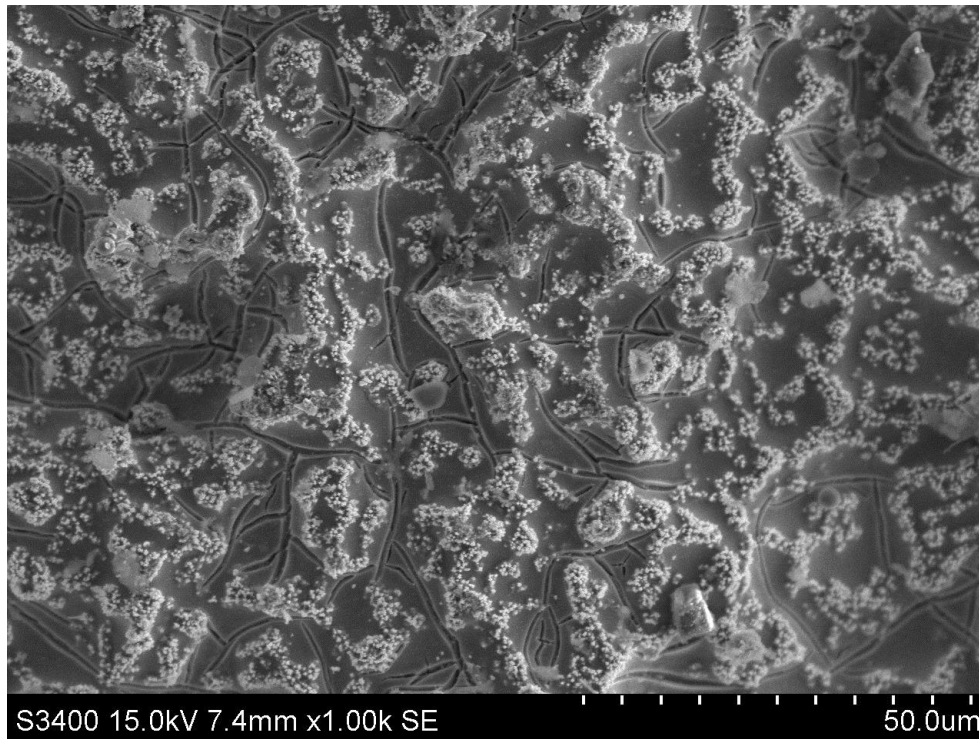
Figur B.44. RuO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,9 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺-ioner i 4 timer. 1000 X. Spektre fra EDS av området er gitt i Figur B.45.



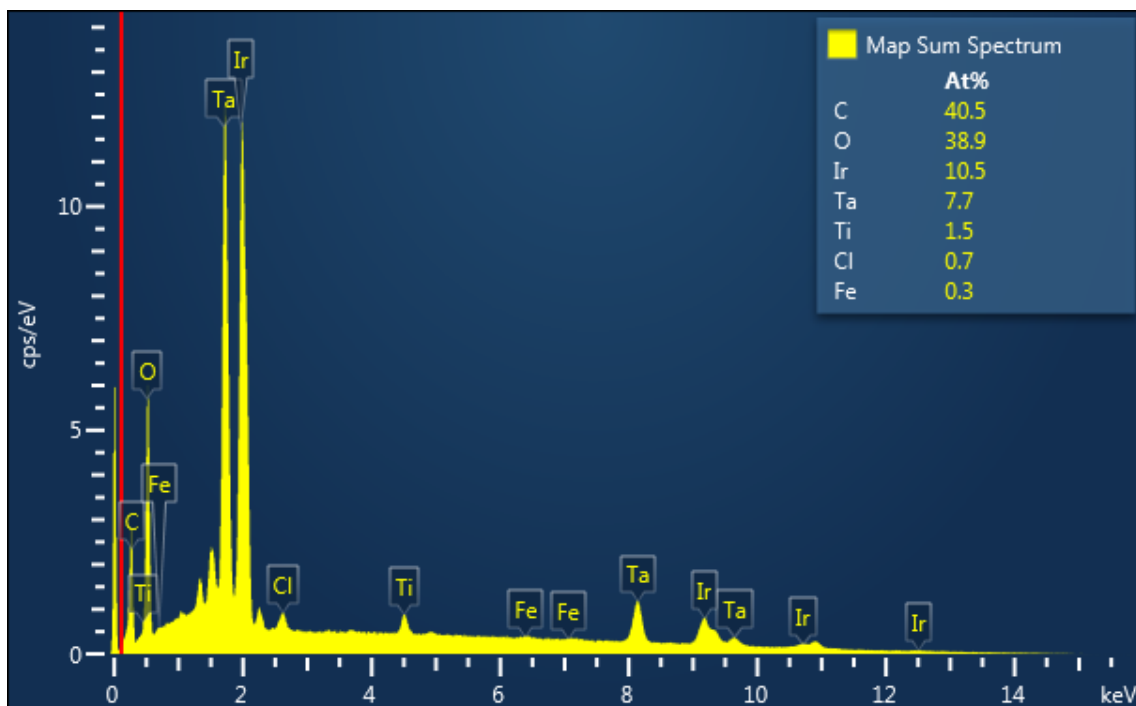
Figur B.45. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.44.

B.5 IrO₂ DSA-elektrode

Et SEM-bilde av IrO₂-elektroden før bruk er vist i Figur B.46 og det tilhørende EDS-spekteret er vist i Figur B.47.

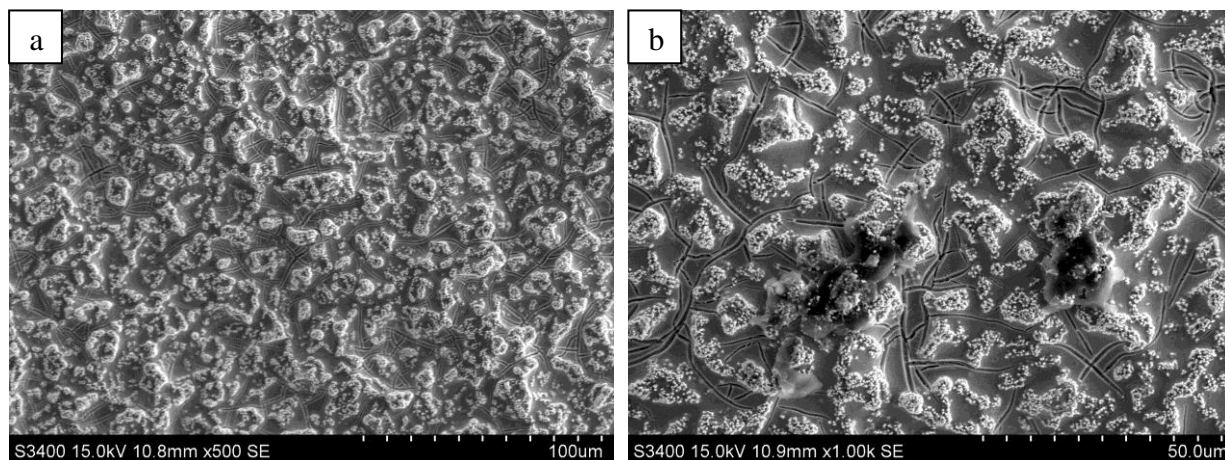


Figur B.46. IrO₂-elektrode før bruk. 1000 X. Spekter fra EDS av området er gitt i Figur B.47.

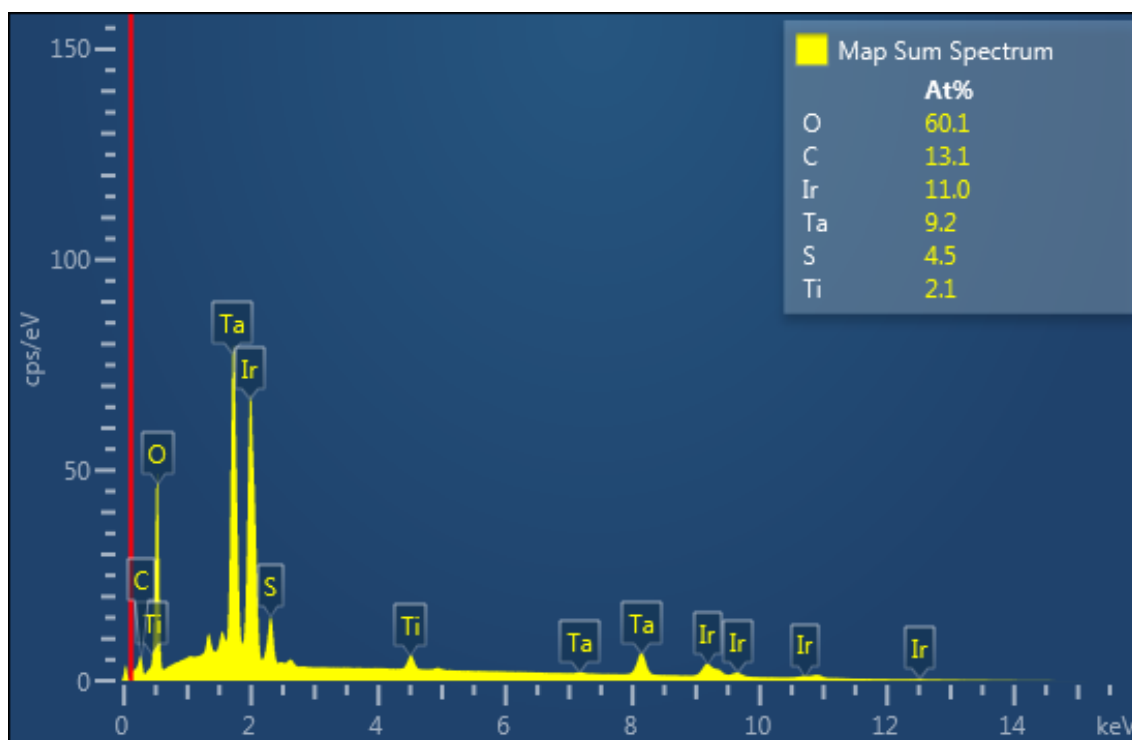


Figur B.47. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.46.

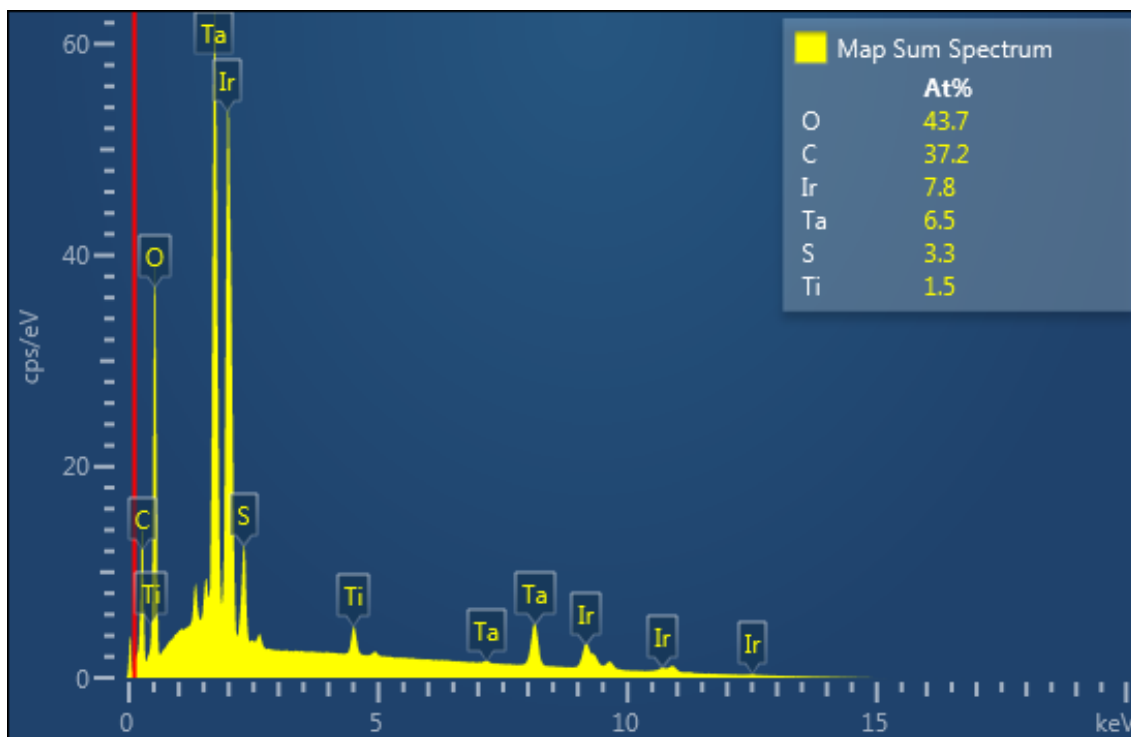
IrO₂-elektroden ble polarisert til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ og den resulterende overflaten er vist i Figur B.48. EDS ble utført på områdene og spektrene vist i Figur B.49 og Figur B.50 tilsvarer områdene vist i henholdsvis Figur B.48a og Figur B.48b.



Figur B.48. IrO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ i 4 timer. Forstørrelse: 500 X (a) og 1000 X (b). Spektre fra EDS av områdene er gitt i Figur B.49 for (a) og Figur B.50 for (b).

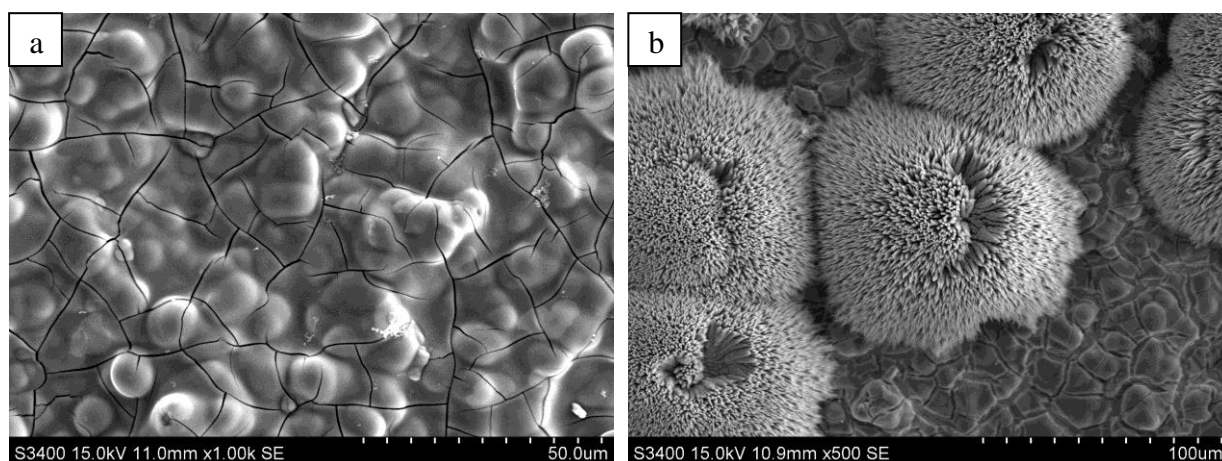


Figur B.49. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.48a.

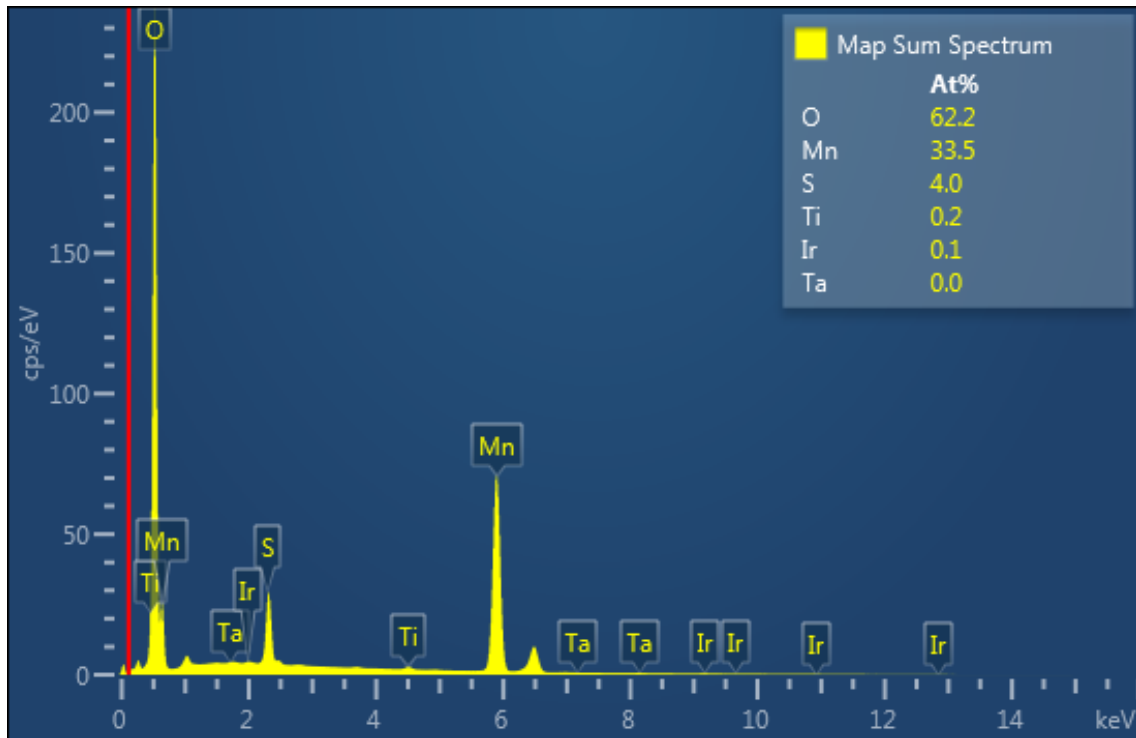


Figur B.50. Spekter oppnådd ved EDS av området i Figur B.48b.

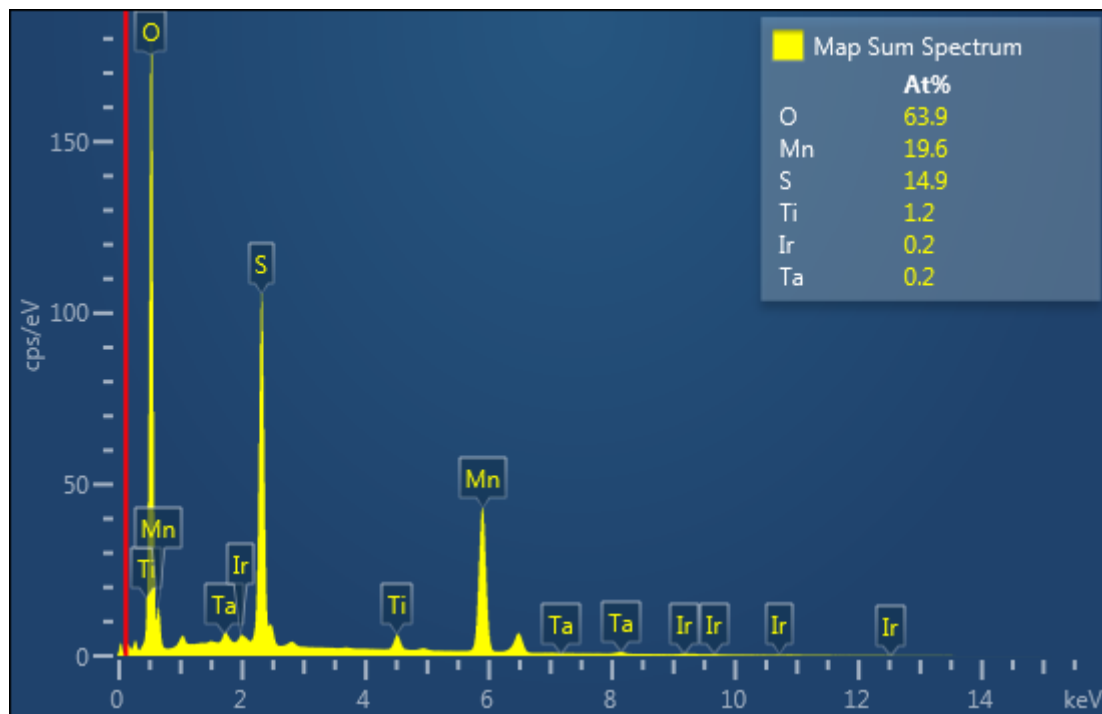
IrO₂-elektroden ble deretter polarisert til 1,8 V i 4 timer i en manganholdig elektrolytt. Figur B.51a viser hvordan overflaten hovedsakelig så ut, mens Figur B.51b viser spesielle strukturer som oppstod ved kantene av det eksponerte arealet. EDS utført på området i Figur B.51a er vist i Figur B.52, mens Figur B.53 viser spekteret oppnådd ved EDS av området i Figur B.51b.



Figur B.51. IrO₂ DSA-elektrode etter potensialsteg til 1,8 V i 2 M H₂SO₄ med 8,0 g L⁻¹ Mn²⁺ i 4 timer. Forstørrelse: 1000 X (a) og 500 X (b). Spekter fra EDS av områdene er gitt i Figur B.52 for (a) og i Figur B.53 for (b).



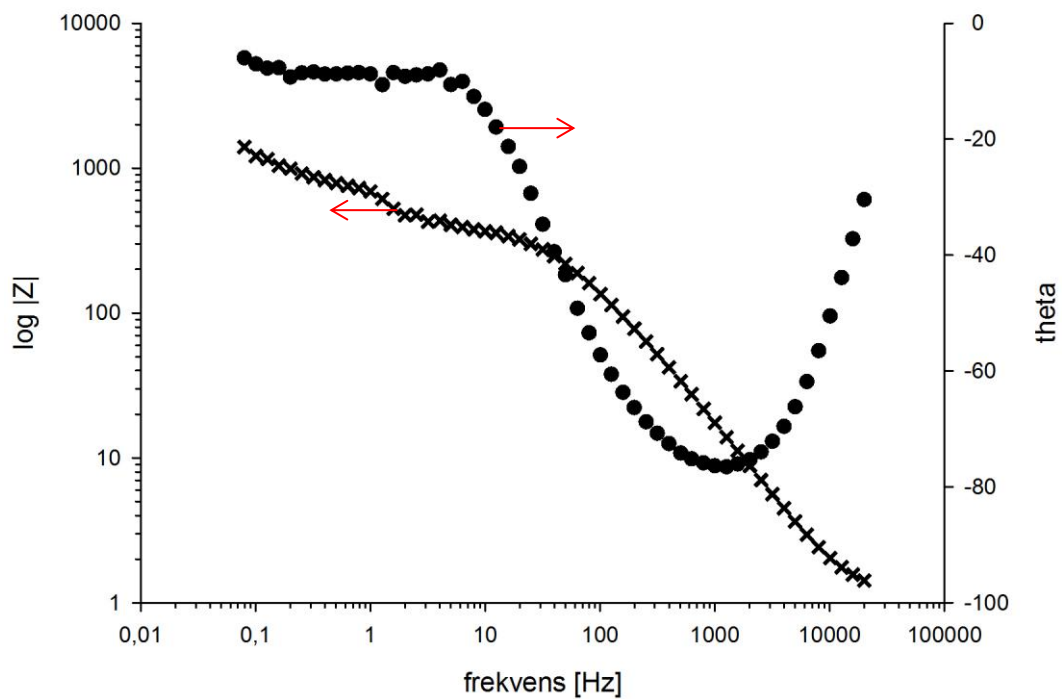
Figur B.52. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.51a.



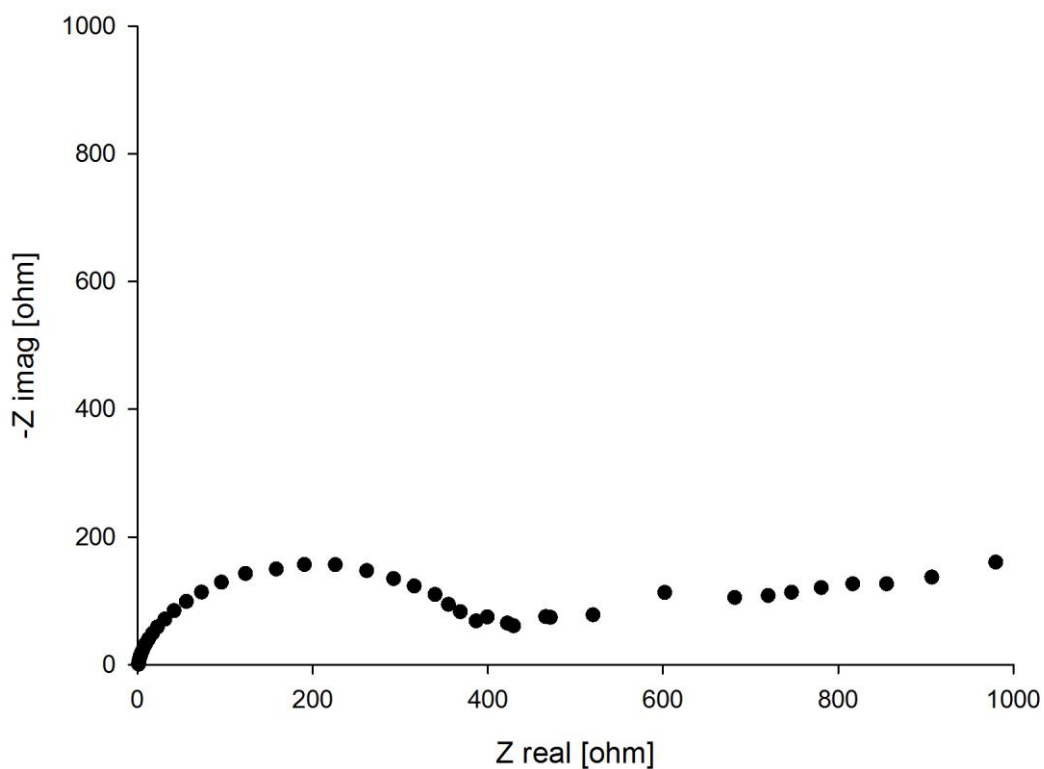
Figur B.53. Spektre oppnådd ved EDS av området i Figur B.51b.

Appendiks C Elektrokjemisk impedansspektroskopi

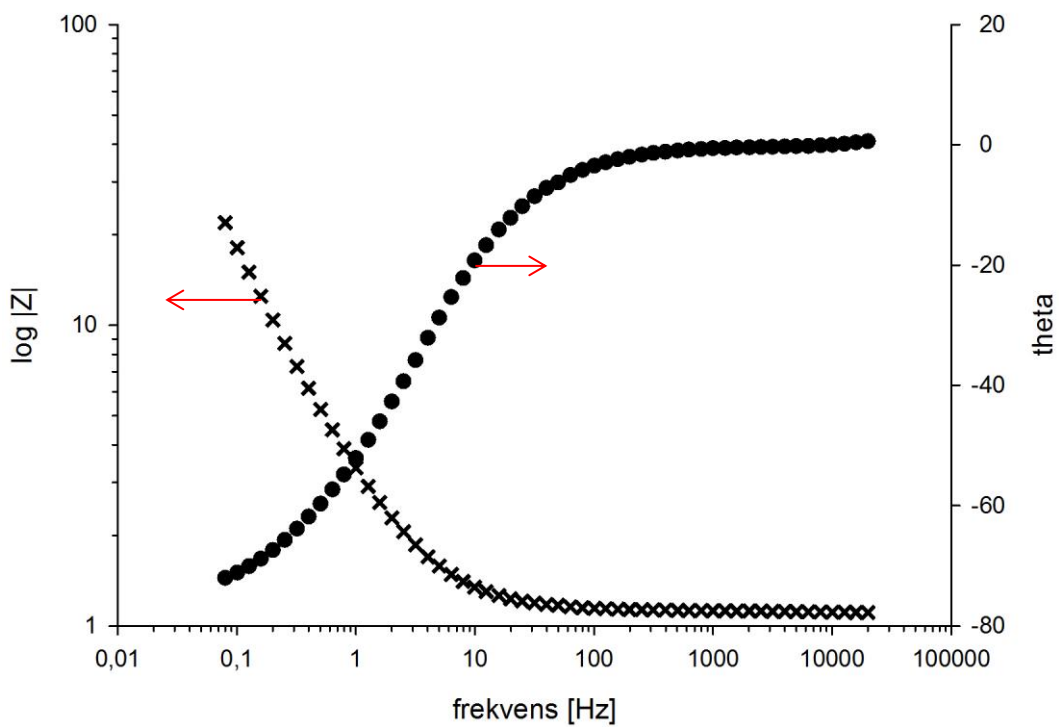
Bodediagrammet og nyquistdiagrammet oppnådd ved EIS av bly-sølv-elektroden er gitt i henholdsvis Figur C.1 og Figur C.2. Bodediagrammet oppnådd ved EIS av en RuO₂-DSA er gitt i Figur C.3, mens Figur C.4 viser et utsnitt av nyquistdiagrammet oppnådd ved EIS av en IrO₂-DSA. Elektrolyttmotstanden ble funnet å være 1,23 Ω i forsøket med bly-sølv-elektroden, 1,11 Ω med RuO₂-elektroden og 1,06 Ω med IrO₂-elektroden.



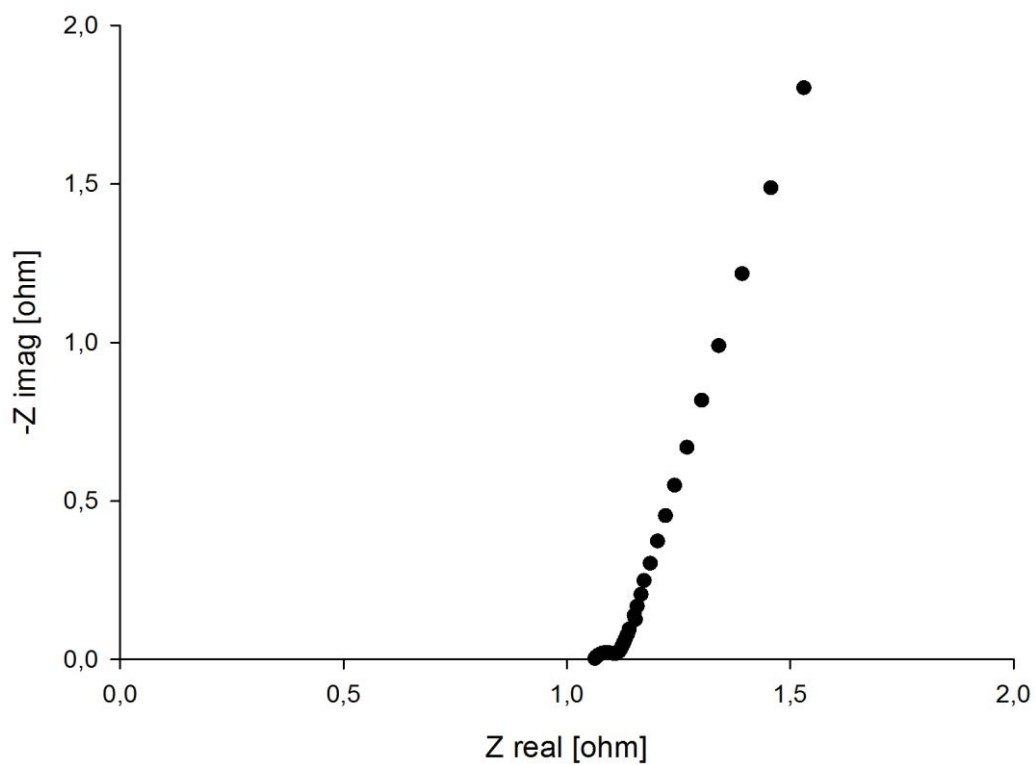
Figur C.1 Bodediagram oppnådd ved EIS av en bly-sølv-elektrode i 2 M H₂SO₄ ved 1 V.



Figur C.2. Nyquistdiagram oppnådd ved EIS av en bly-sølv-elektrode i 2 M H₂SO₄ ved 1 V.



Figur C.3. Bodediagram oppnådd ved EIS av en RuO₂ DSA-elektrode i 2 M H₂SO₄ ved 1 V.



Figur C.4. Utsnitt av nyquistdiagram oppnådd ved EIS av en IrO₂ DSA-elektrode i 2 M H₂SO₄ ved 1 V.