

Anne Sofie Arntsen

Undersøkelse av urenheter i elektrolytt for produksjon av kobber

Masteroppgave i Materialteknologi

Veileder: Frode Seland

Medveileder: Siri Marie Skaftun, Torjus Åkre og Ernst Rosseland

Juni 2023



Anne Sofie Arntsen

Undersøkelse av urenheter i elektrolytt for produksjon av kobber

Masteroppgave i Materialteknologi

Veileder: Frode Seland

Medveileder: Siri Marie Skaftun, Torjus Åkre og Ernst Rosseland

Juni 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Fakultet for naturvitenskap

Institutt for materialteknologi



Kunnskap for en bedre verden

Forord

Denne masteroppgaven ble utført ved Institutt for materialteknologi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU) våren 2023.

Først og fremst vil jeg rette en stor takk til min medveileder Siri Marie Skaftun for alt hun har gjort for meg i forbindelse med denne oppgaven. Du er helt fantastisk og jeg setter uendelig stor pris på din tålmodighet og evne til å lære bort din kunnskap. Det har vært utrolig givende og du må være verdens kuleste medveileder. Denne oppgaven og denne våren hadde ikke blitt det samme uten deg!

Ellers vil jeg takke min hovedveileder Frode Seland som har veiledet meg og støttet meg gjennom hele oppgaven. Jeg setter utrolig stor pris på dine gode innspill, ditt gode humør og din fine dialekt. Jeg vil også takke mine medveiledere fra Glencore Nikkelverk for et flott samarbeid og at dere bidrar med deres kunnskap fra industrien. Takk til alle veilederne for artige ukentlige møter med mye godt innhold. Takk til alle for gjennomlesning av oppgaven med gode tilbakemeldinger. Jeg vil også takke LEAn-prosjektet som denne masteroppgaven er en del av.

Elektrokjemigruppen har bidratt til koselige sammenkomster med ukentlige lunsjer og kakefredag. Dette har vært veldig givende.

Takk til Anita Storsve og Marthe Folstad for å hjelpe med å finne relevant laboratorieutstyr. Jeg vil rette en ekstra takk til Anita for god støtte når det gjelder behandling av syrene jeg har brukt.

Jeg vil også takke min familie og min kjære Daniel som har vært veldig støttende dette semesteret og har gitt meg gode ord når jeg har trengt det. Dere er helt fantastiske!

Til slutt vil jeg takke mine gode medstudenter for koselige lunsjer, samt strikke- og kaffepauser. Denne våren hadde ikke vært den samme uten dere!

Abstract

Tellurium-ions (Te^{4+} and Te^{6+}), bismuth-ions (Bi^{3+}), antimony-ions (Sb^{3+}) and chloride-ions (Cl^-) are typical impurities in electrolyte for copper electrowinning. It was desirable to investigate these impurities as it is relatively unknown what kind of effect they have on dimensionally stable anodes (DSA) in operation.

The aim of this thesis was to investigate some of the impurities found in the copper electrolyte of Glencore Nikkelverk (Nikkelverket). The experiments were carried out with electrochemical methods, where cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) were used. Linear sweep voltammetry was used to investigate the effect of the various elements on the oxygen evolution of the DSA anode. Cyclic voltammetry was used to investigate how the DSA anode behaves during cathodic polarization. In addition, some of the DSA anodes were examined with a scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). These were both anodes from laboratory tests and anodes that have been used in copper electrolysis at Glencore Nikkelverk.

The rate of the oxygen evolution reaction was reduced by an addition of Te^{4+} -ions and/or Sb^{3+} -ions. An attempt was made to form an oxide layer on DSA anodes from electrolytes containing Te^{4+} and Sb^{3+} . Te and Sb were found by EDS on the surface of these electrodes. Neither Te^{6+} , Bi^{3+} nor Cl^- affects the rate of the oxygen evolution reaction particularly on a short time scale. However, it is conceivable that Bi^{3+} and perhaps Te^{6+} influence the oxygen evolution on a longer time scale since both Bi and Te were found on the surface of an industrial anode. By EDS, it was

found that chlorine and sulfur overlap with bismuth on the industrial anode, and it is possible that bismuth may have precipitated as bismuth sulfate $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ and/or as bismuth chloride BiCl_3 .

Different reduction peaks and oxidation peaks were found at potentials below the oxygen evolution range. For example, bismuth was found to be reduced from Bi^{3+} to Bi metal on cathodic sweep, and oxidized back to Bi^{3+} on anodic sweep. Te^{4+} is reduced to Te metal, and oxidized back to Te^{4+} . In most experiments with several components, alloys were probably formed. For linear sweep experiments with Sb^{3+} and Te^{4+} the anode surface is blocked by some compound that could be an alloy of antimony and tellurium.

Sammendrag

Tellur-ioner (Te^{4+} og Te^{6+}), vismut-ioner (Bi^{3+}), antimon-ioner (Sb^{3+}) og klor-ioner (Cl^-) er typiske urenheter i en kobber elektrolytt. Det var ønskelig å undersøke disse urenheterne da det er relativt ukjent hva slags effekt de har på dimensjonsstabile anoder (DSA) i drift.

Målet med denne masteroppgaven var å undersøke noen av urenheterne som befinner seg i kobber elektrolytten til Glencore Nikkelverk (Nikkelverket). Forsøkene ble utført med elektrokjemiske metoder, der syklisk voltammetri (CV) og lineær sveip voltammetri (LSV) ble benyttet. Lineær sveip voltammetri ble benyttet for å undersøke effekten av de ulike elementene på oksygenutviklingen til DSA-anoden. Syklisk voltammetri ble benyttet for å undersøke hvordan DSA-anoden opptrer ved katodisk polarisering. I tillegg ble noen av DSA-anodene undersøkt med scanning electron microscope (SEM) og X-ray diffraction (XRD). Dette var anoder fra laboratorieforsøk og anoder som har blitt benyttet i kobber elektrolysen hos Glencore Nikkelverk.

Hastigheten til oksygenutviklingsreaksjonen ble kraftig redusert ved en tilsats av Te^{4+} og/eller Sb^{3+} . Det ble forsøkt å danne et oksidlag på DSA-anoder fra elektrolytter som inneholdt Te^{4+} og Sb^{3+} . Med EDS ble det funnet henholdsvis Te og Sb på overflaten av disse elektrodene. Hverken Te^{6+} , Bi^{3+} eller Cl^- påvirker hastigheten til oksygenutviklingsreaksjonen i særlig grad på kort tidsskala. Det kan imidlertid tenkes at Bi^{3+} og kanskje Te^{6+} påvirker oksygenutviklingen på lengre tidsskala siden både Bi og Te ble funnet på overflaten av en industriell anode. Ved EDS ble det

funnet at klor og svovel overlapper med vismut på den industrielle anoden, og det kan tenkes at det kan felle ut som vismutsulfat $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ og/eller som vismutklorid BiCl_3 .

Ulike reduksjonstopper og oksidasjonstopper ble funnet ved potensialer under oksygenutviklingsområdet. For eksempel ble det funnet at vismut reduseres fra Bi^{3+} til Bi-metall på katodisk sveip, og oksideres tilbake til Bi^{3+} på anodisk sveip. Te^{4+} reduseres til Te-metall, og oksideres tilbake igjen til Te^{4+} . I de fleste forsøk med flere komponenter ble det trolig dannet legeringer. For lineær sveip forsøk med Sb^{3+} og Te^{4+} kan det tenkes at en tilsats av antimon blokkerer overflaten til anoden som en antimonlegering av antimon og tellur.

Innhold

1	Introduksjon	1
2	Teori og litteratur	5
2.1	Generell elektrokjemi	5
2.1.1	Termodynamikk	5
2.1.2	Massetransport	7
2.1.3	Kinetikk	9
2.2	Elektrolyse	12
2.3	Kobberutfelling	15
2.3.1	Nukleering og vekst	15
2.4	Oksygenutvikling	17
2.4.1	Mekanisme	17
2.4.2	Katalysatormaterialer	19
2.4.3	Dimensjonsstabile anoder (DSA)	21
2.5	Elektrolyttkomponenter	22
2.5.1	Tellur	22
2.5.2	Vismut	26
2.5.3	Antimon	28
2.5.4	Pourbaix-diagram av ulike forurensninger	28
2.6	Metoder	32
2.6.1	Treelektrodeoppsett	32
2.6.2	Voltammetri	33
2.6.3	Teori om scanning electron microscope (SEM)	34

2.6.4	Teori om X-ray diffraction (XRD)	35
3	Eksperimentelt	37
3.1	Kjemikalier	38
3.2	Eksperimentelt oppsett	38
3.3	Eksperimentell metode og prosedyre	39
3.4	Karakterisering	41
3.4.1	Scanning electron microscope (SEM)	41
3.4.2	X-ray diffraction (XRD)	43
4	Resultater	45
4.1	Blankmålinger	46
4.2	Elektrolytt med Cu^{2+} -ioner	47
4.3	Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner	48
4.4	Elektrolytt med Te^{4+} -ioner	50
4.5	Elektrolytt med Te^{6+} -ioner	52
4.6	Elektrolytt med flere ioner	53
4.6.1	Elektrolytt med Cu^{2+} -ioner og Cl^- -ioner	53
4.6.2	Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner og Cu^{2+} -ioner	55
4.6.3	Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner, Cu^{2+} -ioner og Cl^- -ioner	57
4.6.4	Elektrolytt med Te^{4+} -ioner og Cu^{2+} -ioner	57
4.6.5	Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner og Te^{6+} -ioner	60
4.6.6	Elektrolytt med Te^{6+} -ioner og Cu^{2+} -ioner	62
4.6.7	Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner, Te^{6+} -ioner og Cu^{2+} -ioner	65
4.7	Elektrolytt med Sb^{3+} -ioner og andre tilsetningsstoffer	68
4.8	SEM	70
4.8.1	DSA-anoder fra laboratorieforsøk	70
4.8.2	Industriell DSA-anode	76
4.9	XRD	87
5	Diskusjon	89
5.1	Påvirkning av ioner på oksygenutvikling	89
5.2	Katodisk polarisering	93

6	Konklusjon	99
7	Videre arbeid	101
	Bibliografi	103
A	Blankmålinger	109
	A.1 iR-kompensert	109
	A.2 Ukompensert	110
B	Elektrolytt med Te^{6+}-ioner	111
C	SEM av ulike anoder	113
	C.1 DSA-anode fra laboratorieforsøk	114
	C.2 Industriell DSA-anode	116
D	XRD	119
E	Forsøksplan	121

Liste over symboler og forkortelser

β	Parameter for asymmetri
c^0	Bulkkonsentrasjon
CE	Strømeffektivitet
CE	Motelektrode
CV	Syklisk voltammetri
D	Diffusjonskoeffisient
DSA	Dimensjonsstabil anode
E	Elektrodepotensial
E^0	Standard elektrodepotensial
E^{rev}	Elektrokjemisk elektrodepotensial
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy
F	Faradays konstant
G	Gibbs fri energi
G^0	Standard Gibbs energi
H	Entalpi
i_{lim}	Grensestrøm
J	Fluks
j	Strømtetthet
j_0	Utvexlingsstrømtetthet
LSV	Lineær sveip voltammetri
η	Overpotensial
OER	Oksygenutviklingsreaksjon
R	Ideell gasskonstant
RE	Referanseelektrode
S	Entropi
SEM	Scanning electron microscope
T	Temperatur
ν	Sveiphastighet

WE	Arbeidselektrode
XRD	X-ray diffraction
σ	Overflatespenning

Kapittel 1

Introduksjon

Kobber er et anvendbart metall som brukes til blant annet elektriske ledninger, motorer, konstruksjoner og til industrielt maskineri [1]. På verdensbasis produseres det årlig over 20 millioner tonn kobber [2], og trenden er økende. Det grønne skiftet fører til en endring i dagens infrastruktur. Dette innebærer blant annet endrede ledningsnett, økt bruk av elbiler og generelt økning i forbruket av elektrisitet og da har kobber en sentral rolle. I en elbil finnes det mellom 2,5x-4x mer kobber enn i en vanlig fossilbil [3, 4]. Salg av elbiler øker, og EU og Norge mål om å kutte salg av fossilbiler innen 2035 og dermed vil etterspørselen av kobber øke [5].

Det finnes to ulike måter å produsere kobber på, disse kalles for elektroraffinering og elektrovinning. Det er viktig å undersøke kobberprosessene for å gjøre dem mest mulig produktive, energieffektive og helst uten urenheter. Den reneste malmen er allerede brukt opp, og dette fører til et økt innhold av urenheter i malmen som benyttes til dagens kobberproduksjon [6]. En økt forekomst av urenheter kan føre til en lavere kvalitet av kobbermetall og krever grundigere rensing før løsningen entrer elektrolysen. De vanligste forurensingene i kobbermetall er vismut (Bi), tellur (Te), antimon (Sb) og arsen (As) [7, 8]. Det er derfor viktig å undersøke disse urenheterne i kobberelektrolysen, både deres effekt og påvirkning når det gjelder oksygenutvikling og andre elektrokjemiske prosesser som oppstår i elektrolysen. I nær fremtid kan det

bli introdusert en økt mengde resirkulert materiale i kobberproduksjonsprosessen. Dette kan medføre en utfordring på grunn av den potensielt høyere graden av forurensninger i de resirkulerte materialene. I tillegg kan det oppstå nye former for forurensning i prosessen som tidligere ikke har vært til stede, som for eksempel fluor og grafitt fra batterier.

De fleste kobberverk som bruker elektrovinning som kobberproduksjonsmetode bruker blyanoder. Disse har høyt energiforbruk og noen velger derfor å bytte til dimensjonsstabile anoder (DSA). Disse anodene blir nå benyttet hos Glencore Nikkelverk (Nikkelverket) i Kristiansand. Der er det nettopp bygget en ny fabrikk der DSA-anoder er tatt i bruk. Dette har en positiv effekt for energiforbruket grunnet reduksjon i tankspenningen. Det som imidlertid ikke er like mye utforsket er hvordan forurensningene i elektrolytten påvirker DSA-anoden i prosessen.

Oksygenutvikling er viktig innen kobberelektrolyse siden den er en energikrevende reaksjon. DSA-elektroder er aktive for oksygenutvikling, men dersom det feller ut noe på overflaten av anoden vil celledspenningen gå opp, og dermed går energieffektiviteten ned. For eksempel kan noen elementer oksideres og felles ut, tungtløselige forbindelser kan felles ut eller noen elementer kan adsorberes og blokkere deler av overflaten.

Denne oppgaven er en fortsettelse på prosjektoppgaven som ble utført høsten 2022 med tittel "Undersøkelse av urenheter i kobberelektrolytten ved den nye kobberfabrikken til Glencore Nikkelverk".

Mål med oppgaven:

I denne oppgaven skal vismut, tellur, antimon og klor undersøkes for å se hvordan de påvirker de elektrokjemiske reaksjonene i kobberelektrolysen. Det vil undersøkes hvordan disse påvirker oksygenutviklingen på DSA-anoder og om det kan dannes belegg av oksider eller sulfater på overflaten.

Enkelte av forurensningene kan felle ut i kobbermetall. Dersom det er forurensninger tilstede i det produserte metallet, kan det få dårligere kvalitet. Det er derfor ønskelig

å undersøke disse utfellingene mer nøye ved å gjennomføre katodisk polarisering.

I industriell elektrolytt er det mange komponenter tilstede samtidig. I dette arbeidet vil derfor ionene bli tilsatt enkeltvis og sammen i blandinger for å se om det har en større effekt ved flere ioner tilstede samtidig.

Kapittel 2

Teori og litteratur

2.1 Generell elektrokjemi

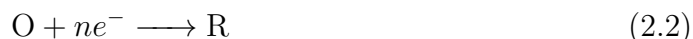
Elektrokjemi er læren om elektronoverføring mellom en løsning og elektrode. I 1800 laget Alessandro Volta det aller første batteriet, og J. J. Thompson beskrev i 1893 de mest grunnleggende teoriene og prinsippene da han oppdaget elektronet. I 1835 hadde Michael Faraday allerede definert begrepene anode (der det skjer en oksidasjonsreaksjon), katode (der det skjer en reduksjonsreaksjon), elektrode (en elektrisk leder der det foregår en reaksjon), elektrolytt (oppløste kjemiske forbindelser) og ion [9].

2.1.1 Termodynamikk

Innen termodynamikken brukes Gibbs fri energi. Gibbs fri energi brukes for å forutsi om en reaksjon vil skje spontant under gitte betingelser, og sier noe om hvilken energi som er tilgjengelig for arbeid. Likningen for Gibbs fri energi er presentert i Likning 2.1, der G er Gibbs fri energi, H er entalpi, T er temperaturen og S er entropi.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Et eksempel på en reduksjonsreaksjon er gitt i Likning 2.2.



Oksidasjonsreaksjonen er vist i Likning 2.3.



Når den generelle reduksjonsprosessen (2.2) kobles med standard hydrogen elektrode som anode, blir Gibbs energiendring for prosessen:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{R}]}{[\text{O}]} \quad (2.4)$$

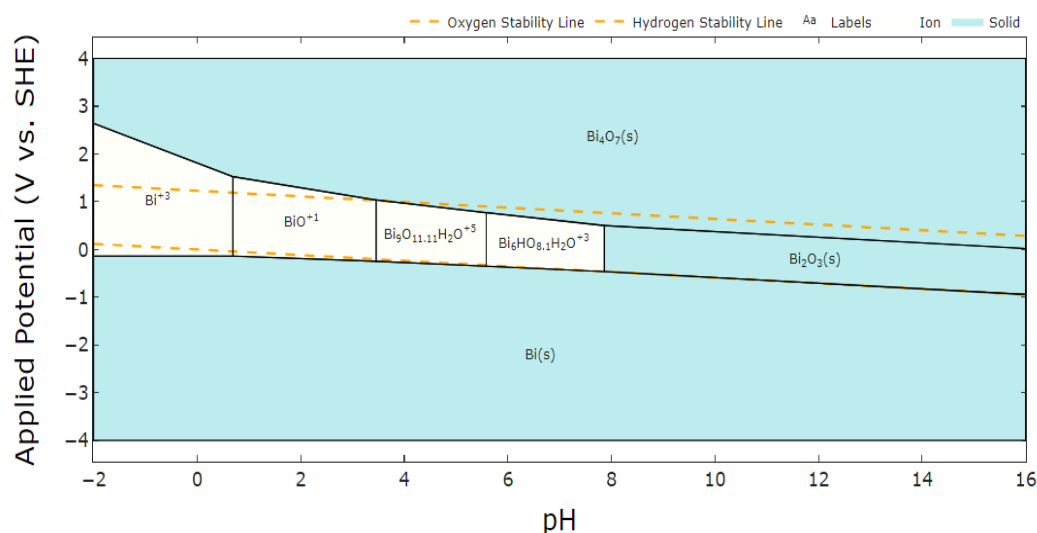
Der R er gasskonstanten ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) og T er temperatur oppgitt i kelvin. ΔG^0 er standard Gibbs energi. ΔG benyttes til å bestemme om en elektrokjemisk reaksjon vil skje spontant eller ikke. Hvis ΔG er negativ kan reaksjonen skje spontant, og hvis ΔG er positiv vil det være en ikke-spontan reaksjon. Selv om reaksjonen er spontan, vil den ikke nødvendigvis skje i en nevneverdig hastighet, avhengig av kinetikk og eventuelle begrensninger i massetransport.

Formelen for ΔG kan også skrives som, $\Delta G = -nFE$, der E er elektrodepotensial og F er Faradays konstant (96485 C mol^{-1}). Tilsvarende er $\Delta G^0 = -nFE^0$ der E^0 er standard elektrodepotensial. Relasjonen mellom elektrokjemisk elektrodepotensial E^{rev} , standard elektrodepotensial E^0 , gasskonstanten R , temperaturen T , antall elektroner overført n og Faradays konstant F kalles for Nernst likning og er vist i Likning 2.5.

$$E^{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{R}]}{[\text{O}]} \quad (2.5)$$

Pourbaix

Nernst likning kan blant annet brukes til å konstruere et Pourbaix-diagram. Et Pourbaix-diagram består av to akser: potensial på y-aksen og pH på x-aksen. I et slikt diagram er det mulig å si noe om hvilke elektrokjemiske reaksjoner som kan oppstå ved gitt pH og potensial. I et Pourbaix-diagram benyttes Nernst likning til å beregne det elektrokjemiske potensial, E . pH er også sentral, da enkelte likevekter kan påvirkes av både potensial og pH. Kjemiske reaksjoner, der ulike spesier kan dannes når pH endres, inngår også i Pourbaix-diagrammet. Både ioner og faste stoffer som oksider, hydroksider og metaller er inkludert i Pourbaix-diagram. Et eksempel på et Pourbaix-diagram for vismut er vist i Figur 2.1.



Figur 2.1: Pourbaix-diagram av vismut der konsentrasjonen er $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. Hentet fra materialsproject.org [10].

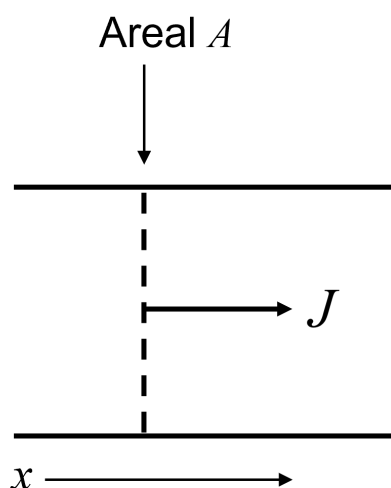
2.1.2 Massetransport

Det finnes tre ulike mekanismer for massetransport for oppløst stoff i en løsning; diffusjon, migrasjon og konveksjon.

Diffusjon oppstår som en respons på en gradvis endring av konsentrasjon og det er en bevegelse av stoffer forårsaket av en konsentrasjonsgradient. Det oppløste stoffet passerer gjennom løsningen. Den enkleste formelen for transport er vist i Likning 2.6.

$$J \Leftarrow LX \quad (2.6)$$

Der J er fluks gjennom en flate med areal A , X er drivkraften for transporten, mens L er proporsjonalitetskoeffisienten. Det er vist i Figur 2.2 en fluks i retning x .



Figur 2.2: Fluks gjennom en flate med areal A . Inspirert fra [11].

Fluks er positiv når molekyler flyttes fra høy til lav konsentrasjon. Denne konsentrasjonsvariasjonen gir en negativ konsentrasjonsgradient; $dc/dx < 0$, og det er denne gradienten som driver fluksen. Fluks er proporsjonal med konsentrasjonsgradienten og er vist i Likning 2.7, og kalles for Ficks 1. lov.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.7)$$

Der D er diffusjonskoeffisienten. Diffusjonskoeffisienten er et mål på hvor raskt molekylene diffunderer. Ficks 1. lov brukes for gasser, væsker og faste stoff.

Ficks 2. lov sier noe om hvordan konsentrasjonsendringen over tid avhenger av diffusjon, og er vist i Likning 2.8.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (2.8)$$

En elektrodereaksjon gjør om reaktanter til et produkt. Nær elektrodeoverflaten er det alltid et grenselag, der konsentrasjonene av reaktanten(e) og produktet er en funksjon av distanse fra elektrodeoverflaten. Konsentrasjonen av reaktantene er lavere på overflaten enn i bulk, mens det er motsatt for produktene. Reaktantene vil diffundere mot overflaten, mens sluttproduktet vil gå bort fra elektroden.

Migrasjon er bevegelse av ioner som et resultat av et elektrisk felt. Elektronstrømmen gjennom en ekstern krets balanseres av en passasje av ioner gjennom løsningen mellom elektrodene. Kreftene som sørger for migrasjon er elektrostatisk, og dermed kan ladningen bli ført av ioner gjennom løsningen. Hvis elektrolysen utføres med et stort overskudd av inerte ioner i løsningen (støtteelektrolytt), bærer disse mesteparten av ladningen, og lite av de elektroaktive stoffene transporteres ved migrasjon.

Konveksjon er bevegelse av stoff på grunn av mekaniske krefter, som trykk. Det oppløste stoffet beveger seg ved å bli medført med løsningsmidlet i en løsning som selv er i bevegelse [12]. Det finnes tvunget konveksjon, som røring og pumping, og naturlig konveksjon, som skyldes vibrering og tetthetsgradienter. Dersom det er gassutvikling på elektrodeoverflaten gir dette konveksjon av elektrolytten nær elektrodeoverflaten. Konveksjon kan være både laminær eller turbulent [12].

2.1.3 Kinetikk

Overpotensial, η , er definert som forskjellen mellom likevektspotensial, E^{rev} , og det faktiske elektrodepotensialet, E . Dette er vist i Likning 2.9.

$$\eta = E - E^{rev} \quad (2.9)$$

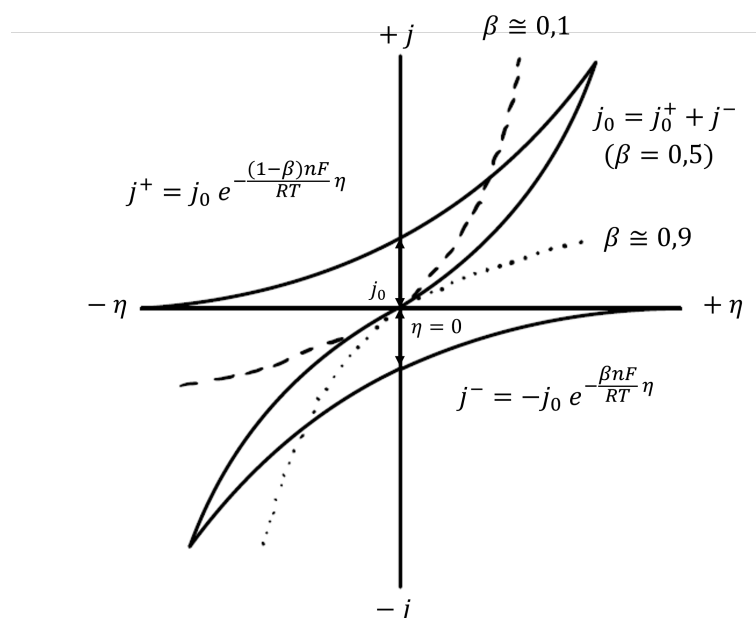
Når overpotensialet øker, øker reaksjonshastigheten, og dermed måles en økt strøm gjennom elektroden. Hvis overpotensialet reduseres vil lavere strøm passere. Sam-

menhengen mellom strømtetthet og overpotensial er beskrevet av Butler-Volmer likningen som er vist i Likning 2.10 [13].

$$j = j_0 \left(\exp \frac{(1 - \beta)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\beta nF\eta}{RT} \right) \quad (2.10)$$

Der j er strømtetthet, j_0 er utvekslingsstrømtettheten, og β er parameteren for asymmetri.

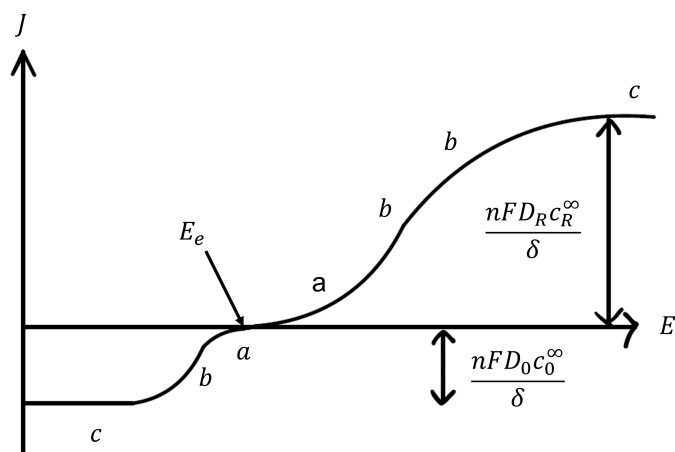
I Figur 2.3 er det presentert en grafisk fremstilling av Butler-Volmer likningen, der den tykke linjen er totalstrømmen, mens de tykke representerer hastigheten til ”forward and backwards reaction”.



Figur 2.3: En grafisk fremstilling av Butler-Volmer. Inspirert av [13].

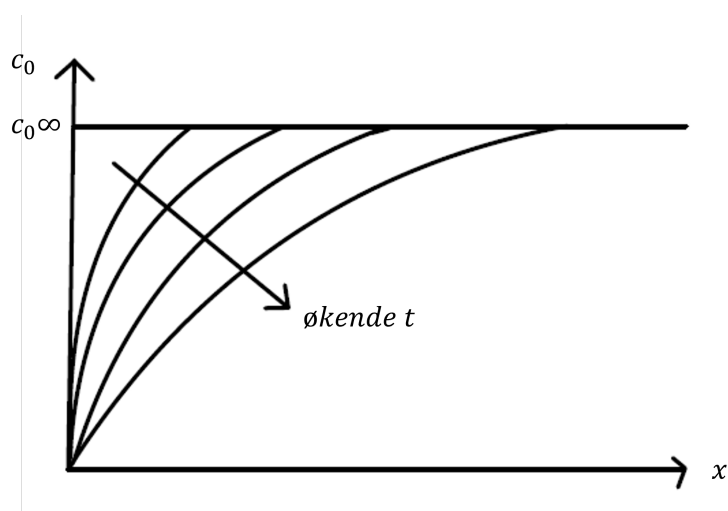
Massetransportbegrensninger

Massetransport kan bli begrensende, slik at det blir avvik fra Butler-Volmer dersom det ikke er nok reaktanter tilstede på elektrodeoverflaten. Strømmen på elektroden vil da være begrenset av diffusjon av reaktanter inn til elektrodeoverflaten, som vist i Figur 2.4 [14].



Figur 2.4: i - E kurve over overpotensial for en kjemisk reaksjon. Inspirert av [14].

Konsentrasjonen av reaktanter vil etter hvert bli 0 på elektrodeoverflaten og etter en stund vil diffusjonslaget nå en konstant tykkelse som vist i Figur 2.5 [14].



Figur 2.5: Grafisk fremstilling av konsentrasjonsprofiler for reaktant. Inspirert av [14].

Når diffusjonen har nådd denne stasjonære hastigheten vil strømmen på elektroden være konstant - denne kalles grensestrøm (i_{lim}). Likningen for grensestrømmen kan utledes fra Ficks 1. lov (Likning 2.7), og er vist i Likning 2.11 [14].

$$i_{\text{lim}} = nFD \frac{c^0}{\delta_N} \quad (2.11)$$

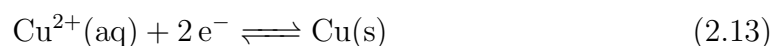
Der i_{lim} er grensestrømmen, n er ladningen til overførte ioner, F er Faradays konstant, D er diffusjonskoeffisienten, c^0 er bulkkonsentrasjonen og δ_N er tykkelsen på diffusjonslaget.

2.2 Elektrolyse

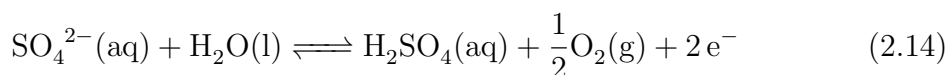
Det finnes to ulike måter å utvinne kobber på; elektroraffinering og elektrovinning. Forskjellen mellom disse er at innen raffinering brukes kobber som både anode og katode. Anoden har mange urenheter som for eksempel vismut, arsen og tellur, mens katoden består av nesten helt ren kobber. Omtrent 80 % av all verdens kobberproduksjon bruker denne metoden. Ved elektrovinning løses først kobberet opp til ioner, som deretter felles ut som kobber på katoden i en elektrolyseprosess med en inert anode. Det er omtrent 20 % av all verdens kobberproduksjon som bruker denne metoden [7]. Glencore Nikkelverk produserer både nikkel, kobolt og kobber ved elektrovinning. Kobbersulfid omdannes til kobberoksid ved forbrenning og kobberoksid er videre løselig i svovelsyre som vist i Likning 2.12.



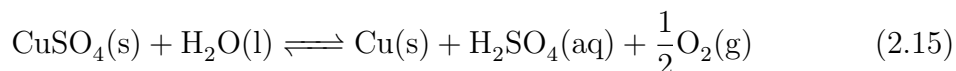
I elektrovinning av kobber brukes en inert dimensjonsstabil anode (DSA-anode) og rustfritt stål som katode. Ved andre verk brukes ofte en antimonlegert blyanode og en startingplate av kobber som katode. På katoden felles det ut kobbermetall. Dette er vist i Likning 2.13.



Ved anoden utvikles det oksyngengass, og er vist i Likning 2.14.



Totalreaksjonen for kobberelektrolyse er vist i Likning 2.15.



Ved Nikkelverket skjer kobberelektrolysen i tanker som består av 87 katoder og 88 anoder. Katodene består av dupleks stål og anodene er DSA-anoder som består av et titansubstrat med et elektrokatalytisk belegg. Belegget består av iridiumoksid og tantaloksid. Konsentrasjoner av ulike elementer i kobberelektrolytten er gitt i Tabell 2.1 [15].

Tabell 2.1: Sammensetning av kobberelektrolytten hos Glencore Nikkelverk (snitt 2016-2018).

Kjemisk formel	Mengde (g L^{-1})
Cu	71,00
Ni	15,00
Co	5,00
Fe	0,50
As	0,30
Bi	0,60
Te	0,20
Sb	0,03
Si	0,02
H ₂ SO ₄	86,00
Cl	0,06

På grunn av oksygenutviklingen på anoden dannes det syretåke når boblene bryter elektrolyttoverflaten. Syretåke er aerosoler som inneholder svovelsyre og kan være ubehagelig og skadelig å puste inn. Nå bruker Nikkelverket et beskyttende lokk med avsug for å unngå at aerosolene forurenses luften.

Hos Nikkelverket finnes det 68 elektrolyseceller fordelt på to rader (i samme serie),

der det i løpet av et år har en produksjonskapasitet på 30 000 tonn med kobber, med en renhet på 99,98 %. Til sammen er det 6000 anoder og katoder i cellene. Serien kjører på en strøm rundt på 45 000 A, som tilsvarer en katodisk strømtetthet på 220 A m^{-2} . Cellespenningen er 1,7 V og temperaturen er 60°C . Strømeffektiviteten (CE) til kobber er omtrent 94 %. Grunnen til at denne er under 100 % er blant annet fordi det oppstår elektriske kortslutninger mellom anoden og katoden. I tillegg inneholder elektrolytten noe jern (omtrent $0,5 \text{ gL}^{-1}$). Jernet i elektrolytten kan gå frem og tilbake mellom anode og katode og kan veksle mellom ulike oksidasjonstilstander; 2-verdig og 3-verdig. Noe av strømmen på katoden går derfor med til å redusere jern fra 3-verdig til 2-verdig, og dermed synker strømeffektiviteten.

I kobberraffinering er anoden ikke inert, den består av urent kobbermetall. Kobber oppløses fra anoden til elektrolytten som består av CuSO_4 og H_2SO_4 . Følgende elektrokjemisk reaksjon oppstår:



Elektronene som produseres fra Likning 2.16 ledes mot katoden gjennom strømforsyning og den eksterne kretsen [7]. Kobberionene som også produseres fra Likning 2.16 transporteres til katoden ved hjelp av diffusjon og konveksjon. Elektronene og kobberionene gjenforenes på katodeoverflaten og produserer kobbermetall uten urenheter fra anoden. Dette er vist i Likning 2.17.



Totalreaksjonen for de ulike reaksjonene er vist i Likning 2.18.



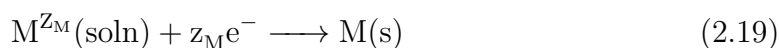
I celler som bruker denne metoden er omtrent 3-6 meter lange og hver celle består av mellom 30-60 anode-katode-par. Det er vanlig at anodene fjernes når de har 15-20 % av massen igjen, dette skjer omtrent etter 21 dager. Opprinnelig veier de 300-400 kg. Katodene kan enten være startingplater av kobber eller så kan det være rustfritt stål som en startkatode (også kalt morplate). På disse stålplatene befinner det seg omtrent 50-80 kg kobber på hver side etter endt sykel.

2.3 Kobberutfelling

2.3.1 Nukleering og vekst

Det er en sammenheng mellom nukleering og overpotensial. Dette kan observeres enten ved bruk av mikroskop som en direkte metode eller å benytte en indirekte metode der strømmen relateres til arealet av en elektroaktiv overflate og derfra kan det totale antallet av kjerner detekteres [16].

Under elektrokjemiske forsøk kan det dannes krystaller av metall på en elektrisk leder som ikke består av det opprinnelige metallet, som er vist i Likning 2.19.

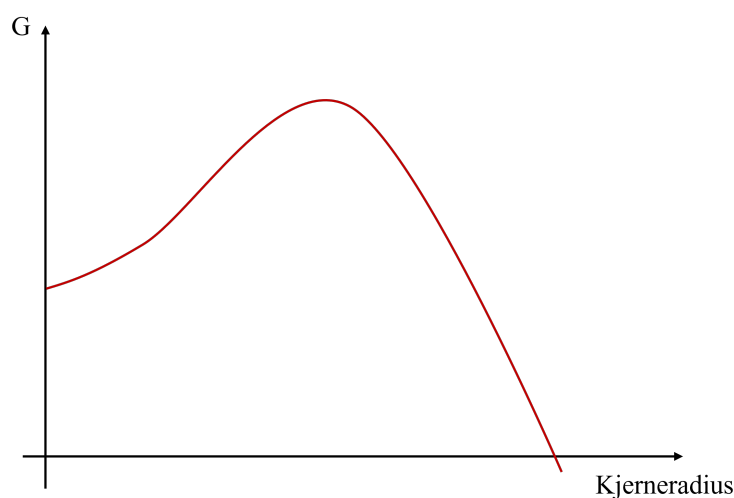


På elektrodene oppstår det også kimer. Til denne prosessen er to steg involvert; nukleering og vekst. Nukleering er dannelsen av mange små partikler til en kjerne som fører til videre vekst. I vekstfasen vil størrelsen til kjernen øke. Det finnes to typer nukleering; homogen og heterogen. Forskjellen mellom dem omhandler hvor veksten finner sted. Når det gjelder homogen vekst, vil kjernen vokse jevnt fra primærkjernen, mens for den heterogene vil kjernen vokse på for eksempel korngrenser, uløselige urenheter eller dislokasjoner [17]. Jo mer negativt elektrodepotensial, desto flere nukleeringssteder vil være til stede på overflaten. Nukleeringshastigheten styres av det påtrykte overpotensialet.

Vekststadiet i en fasetransformering starter så fort primærkjernen har blitt større

enn den kritiske størrelsen, r , og blir deretter en stabil kjerne.

Når kjernen har blitt stor nok, er krystallinsk, og har blitt elektrokjemisk formet på elektroden, blir begrepet elektrokrySTALLISERING brukt. Innen elektrokrySTALLISERING brukes et metastabilt system. Et metastabilt system har en negativ Gibbs-energiendring som favoriserer likevektstilstand eller en tilstand med lavest mulig Gibbs-energiendring. Prosessene i det metastabile systemet har vanskeligheter med å starte, fordi de første stegene mot likevekt krever en økning i Gibbs frie energi. Dette er vist i Figur 2.6.



Figur 2.6: Endring av Gibbs energi mot kjerneradius. Inspirert av [12].

Når store bobler først dannes, er de stabile og øker derfor i størrelse ved å fange opp oppløst gass. Små kim kan utvikle seg til luftbobler og inne i en boble er det et trykk, dette trykket kan argumenteres med Laplace boble-trykk likning:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_{\text{boble}}} \quad (2.20)$$

Der σ er overflatespenning. Likningen kan indikere at når en boble er liten, oppstår det store trykk. Dette betyr at små bobler er ustabile, og gassen inni dem ønsker å løse seg opp. Spørsmålet er hvordan kan små bobler vokse. Dette skyldes tilstedeværelsen av et begrenset antall nukleeringssteder. Disse stedene oppstår vanligvis der

atompakningen til elektrodematerialet har blitt ødelagt. Hastigheten for nukleering er vist i Likning 2.21.

$$\text{kjernekonstantens hastighet} \propto \exp\frac{-(\textit{konstant})}{\eta^2} \quad (2.21)$$

Generelt vil elektrokjemiske reaksjoner påvirkes av elektrodeoverflatens egenskaper [12].

2.4 Oksygenutvikling

Oksygenutvikling (OER) er en viktig anodereaksjon innen vandige løsninger. Oksygenutvikling er en elektrokjemisk reaksjon der oksygen dannes som et produkt på anodesiden i elektrolysen. Likningen for reaksjonen er presentert i Likning 2.22.

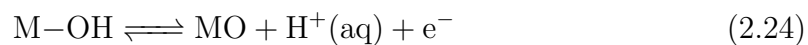
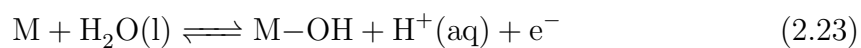


Siden det produseres H^+ -ioner i reaksjonen, vil pHen påvirkes av oksygenutviklingen. Dette kan føre til lokale pH-forskjeller i elektrolytten der pHen rundt anoden kan være lavere enn ellers i elektrolytten. Det kreves et relativt stort overpotensial for å få oksygenutviklingsreaksjonen til å foregå i en nevneverdig hastighet.

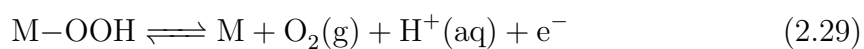
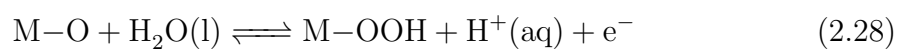
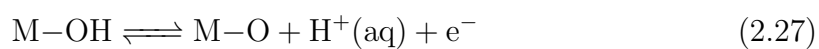
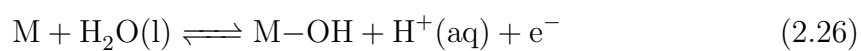
2.4.1 Mekanisme

Utvikling av oksygen-gass foregår gjennom en rekke reaksjonstrinn som blant annet involverer adsorpsjon av mellomprodukter på elektrodeoverflaten. Ulike reaksjonsmekanismer har blitt foreslått for oksygenutviklingen; oksidmekanismen og den elektrokjemiske oksidmekanismen [18], Krasil'shchikov-mekanismen [19] og mononukleærmekanismen [20]. Der den elektrokjemiske oksidmekanismen og mononukleærmekanismen er presentert nedenfor (2.23-2.29).

Den elektrokjemiske oksidmekanismen

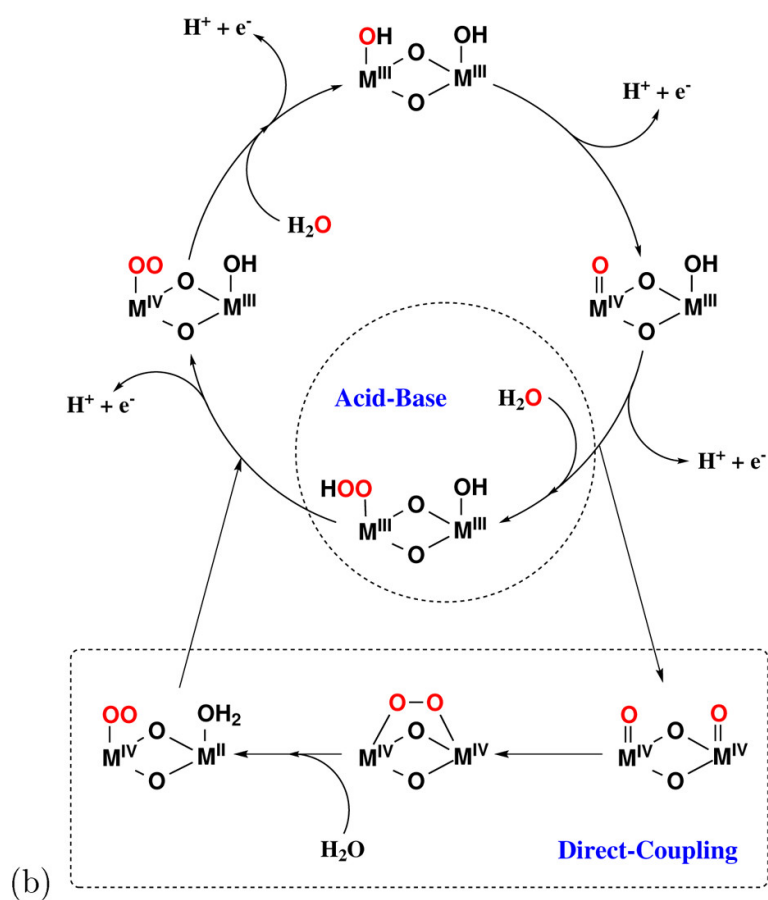
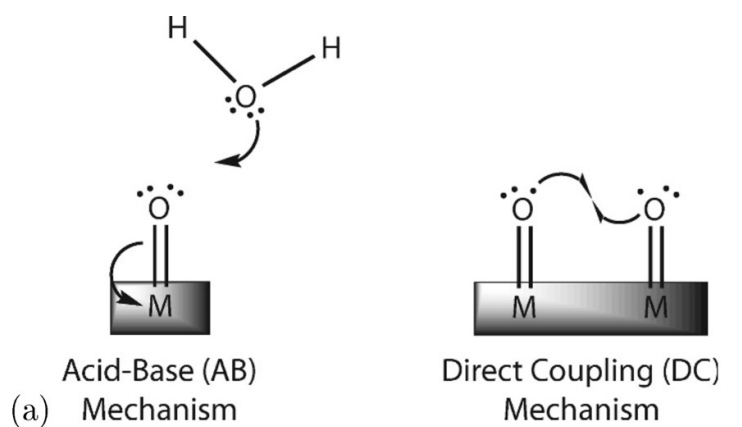


Mononukleærmekanismen



Der M beskriver en aktiv "site" som er uokkupert på overflaten.

De to ulike mekanismene er illustrert i Figur 2.7. Acid-base er det samme som mononukleær og direct coupling er det samme som elektrokjemisk oksidmekanisme.



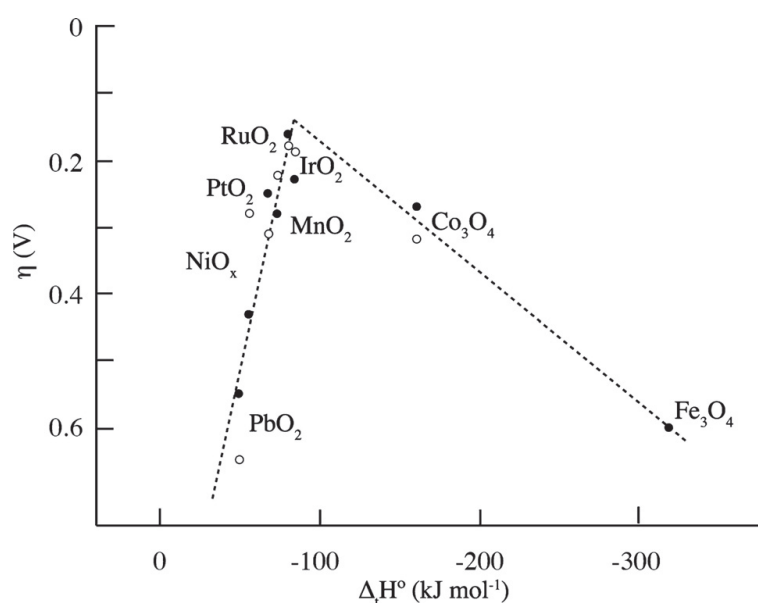
Figur 2.7: (a) Oversikt over elektrokjemisk oksidmekanisme (direct coupling) og mononukleærmekanisme (acid-base) for oksygenutvikling på en heterogen katalytisk overflate. (b) Viser en detaljert fordeling av de to mekanismene. Hentet (med tillatelse) fra [21]. Copyright 2010 og 2014 American Chemical Society.

2.4.2 Katalysatormaterialer

Innen elektrokjemi brukes ulike katalysatormaterialer. Et katalysatormateriale, også kalt for en katalysator eller en elektrokatalysator, er et materiale som øker hastig-

heten til en reaksjon uten å bli påvirket selv (et inert materiale). En katalysator gir molekyler i en reaksjon nye måter å reagere med hverandre på [22]. Innen elektrolyse kan en katalysator være coatingen til en anode, for eksempel en DSA-anode. De vanligste elektrokatalysatorene for oksygenutvikling er iridium (Ir) og ruthenium (Ru) [23]. Ru-oksid er veldig aktivt for oksygenutvikling, men er ikke stabilt i surt miljø [24, 25].

Innen katalyse brukes Sabatier-prinsippet. Sabatier-prinsippet forteller noe om hva som er en ideell katalysator for en gitt reaksjon. Dette er i tilfellene der interaksjonene mellom katalysator (coating) og intermediat er av middels styrke [26]. Det skal hverken være for sterkt, eller for svakt. Dersom den binder for sterkt, vil ikke produktet desorbere og alle de katalytiske sidene vil etterhvert bli inaktive. På den andre siden, hvis det er for svakt, vil reaktantene desorbere før de rekker å reagere og gi det ferdige produktet. Dette prinsippet kan vises ved et vulkanplot. Et vulkanplot plottet reaksjonshastigheten, temperatur eller overpotensial mot bindingsenergi (ΔH). Materialene med best egenskap er nærmest toppen av vulkanen og et eksempel på et slikt plot er vist i Figur 2.8.



Figur 2.8: Vulkanplot for oksygenutviklingreaksjoner der sure løsninger er vist i sorte sirkler og alkaliske løsninger er vist i hvite sirkler. Hentet (med tillatelse) fra [27]. Copyright 2010 American Chemical Society.

2.4.3 Dimensjonsstabile anoder (DSA)

Dimensjonsstabile anoder brukes til både elektrovinning, klor-alkali og galvanisering - for å nevne noen [28]. Disse anodene ble funnet opp på slutten av 1950-tallet der selve anoden bestod av et elektroplattert platinabelegg på en titanelektrode. Dette var ikke en suksess, da de både hadde høye kostnader og slitasjehastigheten var høy. I 1960-årene videreutviklet Henri Beer DSA-anoden. Titansubstratet ble beholdt, men en annen coating ble valgt, der edle metalloksider ble benyttet - og det med stor suksess [29]. Det er også mulig å benytte andre substrater til en DSA-anode, i tillegg til titan, kan også zirkonia (Zr), tantal (Ta), silisium (Si) eller niob (Nb) brukes. Grunnen til at de ulike substratene kan brukes er fordi de er både kjemisk og elektrokjemisk stabile (inerte). Rollen til substratet til en DSA-anode er elektrisk ledningsevne, evnen til å være motstandsdyktig mot korrosjon og at det katalytiske belegget må ha god heft til substratmaterialet [30, 31].

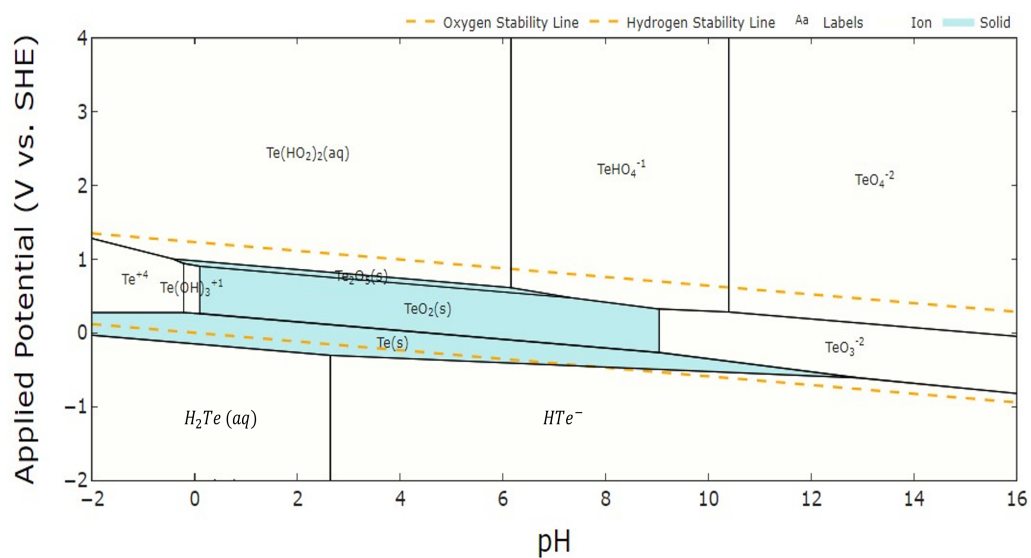
Det er flere grunner til at slike anoder fremdeles brukes. De anses for å ha både lang levetid og de fører til et lavere energiforbruk. Det er testet ulike coatinger siden oppfinnelsen av DSA-anoder, men etter mange forsøk er den mest optimale sammensetningen for oksygenutvikling i surt miljø 70 % IrO_2 og 30 % Ta_2O_5 [32]. For andre betingelser eller andre reaksjoner (for eksempel klorutvikling) kan sammensetninger av coatingen være annerledes. Det er vanligst å bruke to ulike komponenter i coatingen, gjerne en aktiv og ledende komponent (IrO_2 eller RuO_2) og en inert stabil komponent (Ta_2O_5 , ZrO_2 og TiO_2 , mer flere). De sistnevnte komponentene fører til en økt levetid for anoden, da den blant annet beskytter mot korrosjon og den styrker bindingen mellom den andre komponenten [32, 33].

For å fremstille en DSA-anode benyttes først substratet som DSA-anoden består av, og dette substratet blir deretter coatet av oksidløsningen med enten en pensel, spray eller at substratet dyppes i en løsning. Deretter blir elektroden først tørket og deretter kalsinert ved høye temperaturer, vanligvis mellom 400-550 °C, og denne coatingprosessen gjentas opptil flere ganger [33]. Tykkelsen på katalysatorlaget er gjerne noen få mikrometer [33].

2.5 Elektrolyttkomponenter

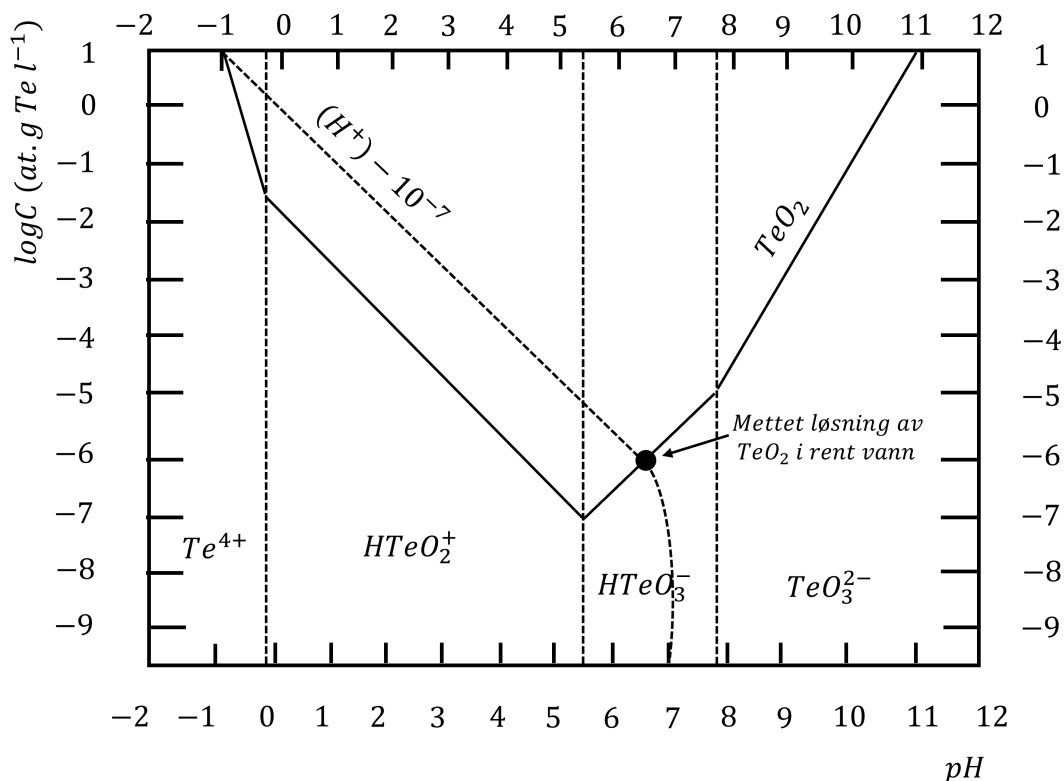
2.5.1 Tellur

Tellur er et anvendbart halvmetall som hovedsakelig benyttes som et legeringselement. I forbindelse med kobber elektrolyse anses tellur som et forurensende element, da det kan felles ut på katoden. I kobber elektrolysen introduseres tellur fra matten [8, 34]. Et Pourbaix-diagram for tellur er vist i Figur 2.9.



Figur 2.9: Et Pourbaix-diagram for tellur der konsentrasjonen er $0,008 \text{ mol L}^{-1}$ og er laget hos materialsproject.org [10].

Fra dette Pourbaix-diagrammet er det også konstruert påvirkningen av pH på løsligheten av TeO_2 , dette er vist i Figur 2.10.

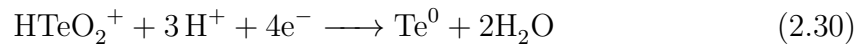


Figur 2.10: Forenklet figur som viser påvirkningen av pH på løsligheten av TeO_2 ved 25°C . Inspirert av [35].

Mori et al. [36] viste ulike reaksjoner og egenskaper til tellur i løsning med svovelsyre. Forskerne brukte to ulike teknikker, voltammetri og kvartskrystallmikrogravimetri, for å undersøke redoksreaksjonene til tellur. Noen av voltammogramene er vist i Figur 2.11. Det viste seg at disse var svært avhengige av hvilken overflate reaksjonene ble utført på, i dette tilfellet ble glasskarbon og gull benyttet som arbeidselektroder. På begge overflatene (av arbeidselektroden) ble reduksjonen av Te-metall til H_2Te observert. Hovedsakelig viste elektrokjemiske forsøk med gull som arbeidseelektrode mer komplekse voltammogram og reaksjoner.

Hovedsakelig skjer følgende reaksjoner for tellurforsøk ved bruk av begge arbeidselektroderne:

Den første reduksjonsreaksjonen er:



Den første reduksjonstoppen er observert ved et potensial rundt -0,2 V vs sølv/sølvklorid (Ag/AgCl) for glasskarbon og rundt -0,35 V vs Ag/AgCl for gull.

Den andre reduksjonsreaksjonen er:



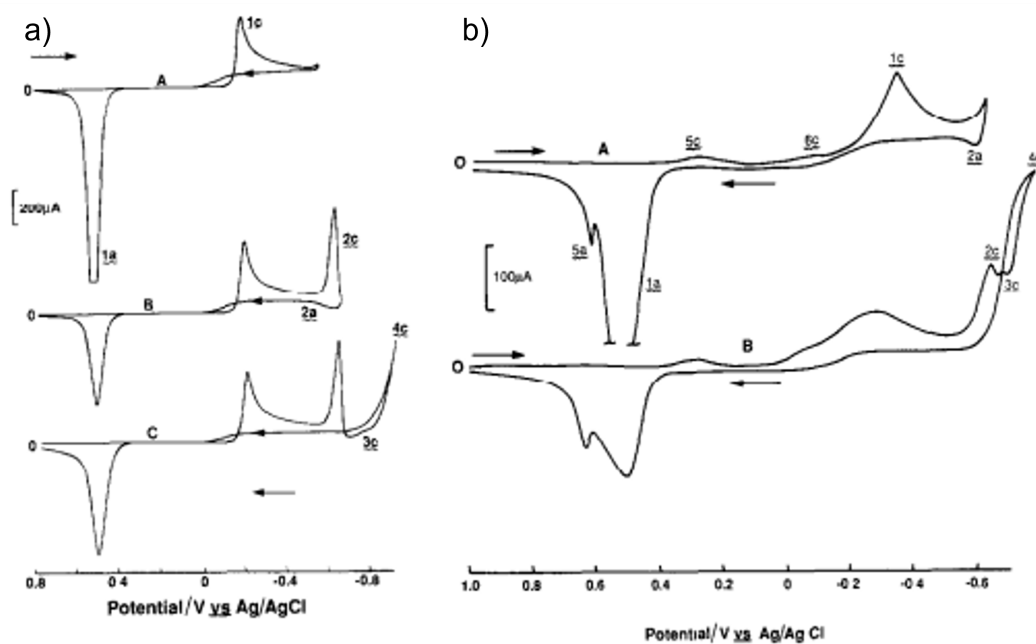
Den andre reduksjonstoppen er observert ved et potensial rundt -0,6 V vs Ag/AgCl for begge elektrodematerialene.

Der gull brukes som arbeidselektrode, er det også en ekstra oksidasjonstopp tilstede. For glasskarbon er det kun én topp. Denne toppen er representert både for glasskarbon og gull (i begge forsøk) er vist i Likning 2.32.



Oksidasjonstoppen er observert rundt 0,5 V vs Ag/AgCl for glasskarbon og for gull er første oksidasjonstoppen rundt 0,5 V vs Ag/AgCl og den andre rundt 0,65 V vs Ag/AgCl.

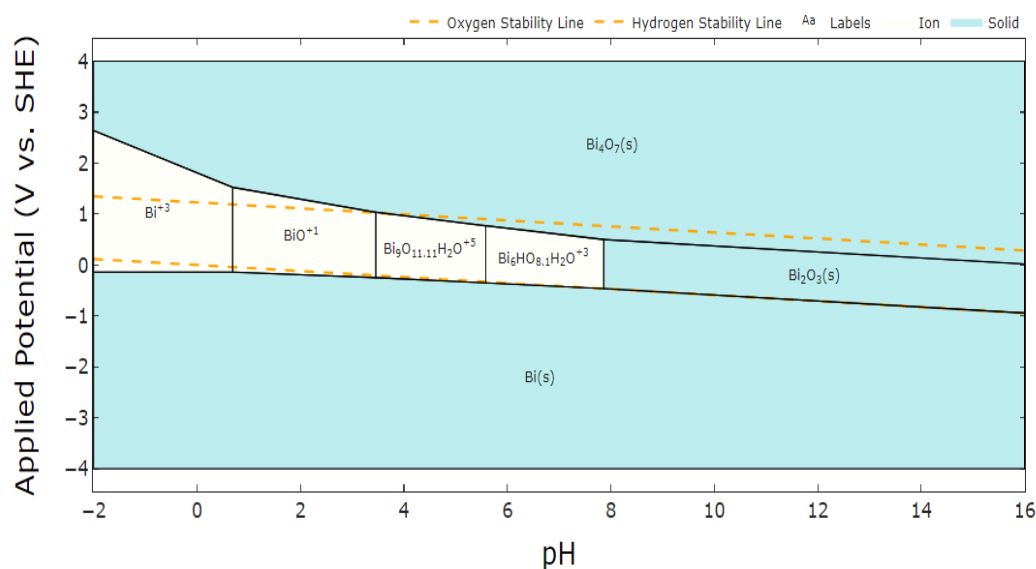
Det ble også benyttet mikrogravimetri for å observere masseendringer til tellur under elektrokjemiske forsøk. Resultatene tilknyttet mikrogravimetri viste at endringer i massen skjedde underveis i forsøket. Masse økte under tellurutfelling, mens den minket når potensialet var negativt nok for tellurhydriddannelse.



Figur 2.11: To ulike voltammogram (a) og (b), der (a) viser forsøk på en glasskarbonelektrode med $5 \cdot 10^{-3}$ M TeO_2 i $0,5$ M H_2SO_4 . Figur (b) viser forsøk på en gullelektrode med $1 \cdot 10^{-3}$ M TeO_2 i $0,5$ M H_2SO_4 . Sveiphastigheten 50 mV s^{-1} er benyttet i begge forsøkene. Hentet fra [36].

2.5.2 Vismut

Vismut er et metall som brukes til mange ulike områder, både i kosmetikk, legemidler, patroner og som legering med andre metaller som tinn og bly. I forbindelse med kobber-elektrolyse finnes vismut naturlig i matten, og dette fører til at det også introduseres i elektrolytten og kan felles ut på katoden [8, 37]. Et Pourbaix-diagram for vismut er vist i Figur 2.12.



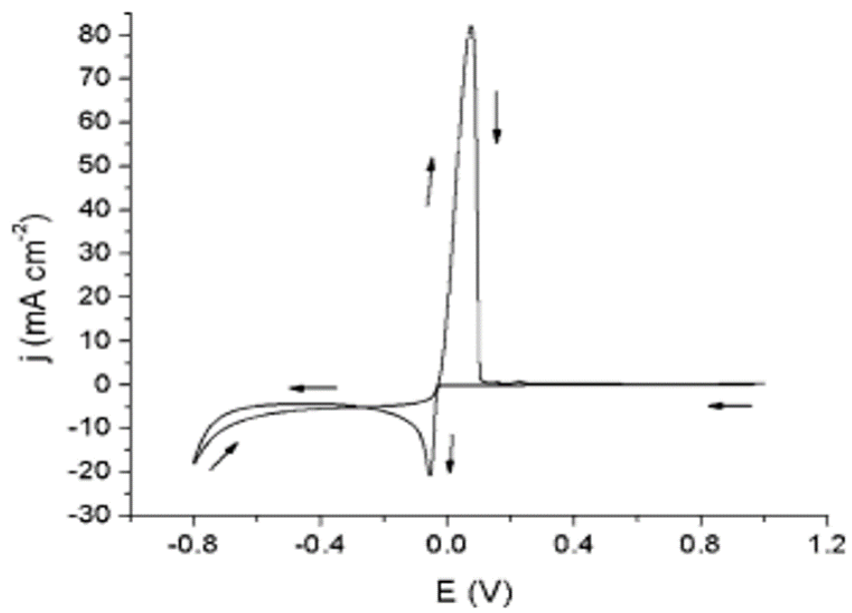
Figur 2.12: Et Pourbaix-diagram for vismut der konsentrasjonen er $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ og er laget hos materialsproject.org [10].

I følge Wen et al. [38] reduseres Bi^{3+} til Bi-metall ved å følge Likning 2.33:



I artikkelen befinner reduksjonstoppen seg ved et potensial på $-0,1 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, og oksidasjonstoppen befinner seg rundt $0,1 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Dette er i en elektrolytt bestående av 1 M HNO_3 med 15 mM Bi -ioner.

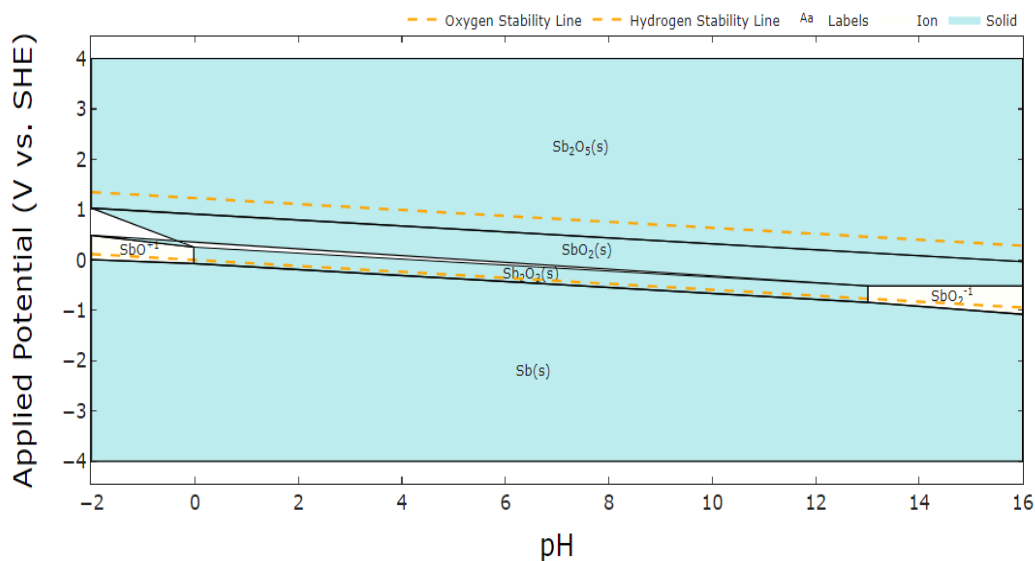
Ved oksidasjonstoppen kan det være en oksidasjon av Bi-metall tilbake til Bi^{3+} . Et syklisk voltammogram for vismut er vist i Figur 2.13.



Figur 2.13: Syklisk voltammogram for 15 mM vismut i 1 M HNO₃, der en sveipastighet 10 mV s⁻¹ er benyttet. Hentet fra [38].

2.5.3 Antimon

Antimon er et metall som hovedsakelig benyttes som legeringselement med bly, der antimon øker hardheten til bly. Antimon brukes også i kamouflasjemaling og fyrverkeri. Forekomsten av antimon i kobber-elektrolyse introduseres fra matten, men det kan også tenkes at det kan komme fra blyanodene [8, 39]. Et Pourbaix-diagram for antimon er vist i Figur 2.14.



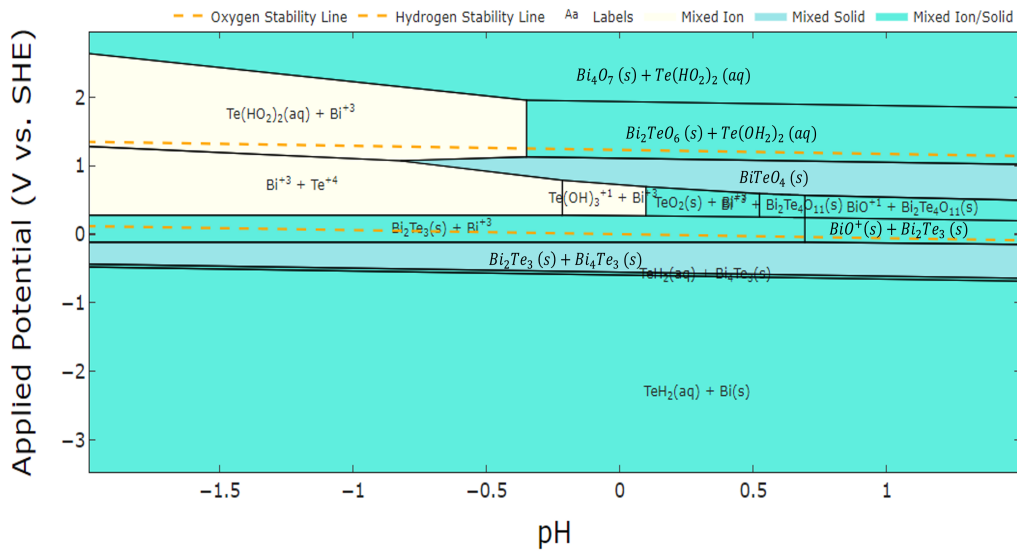
Figur 2.14: Et Pourbaix-diagram for antimon der konsentrasjonen er 0,008 mol L⁻¹ og er laget hos materialsproject.org [10].

I litteraturen har Loghavi et al. [40] vist at en økende tilsats av antimon i elektrolytt (1,5 M H₂SO₄ + 3 M HCl) hindret oksygenutviklingen på en grafitfilelektrode.

2.5.4 Pourbaix-diagram av ulike forurensninger

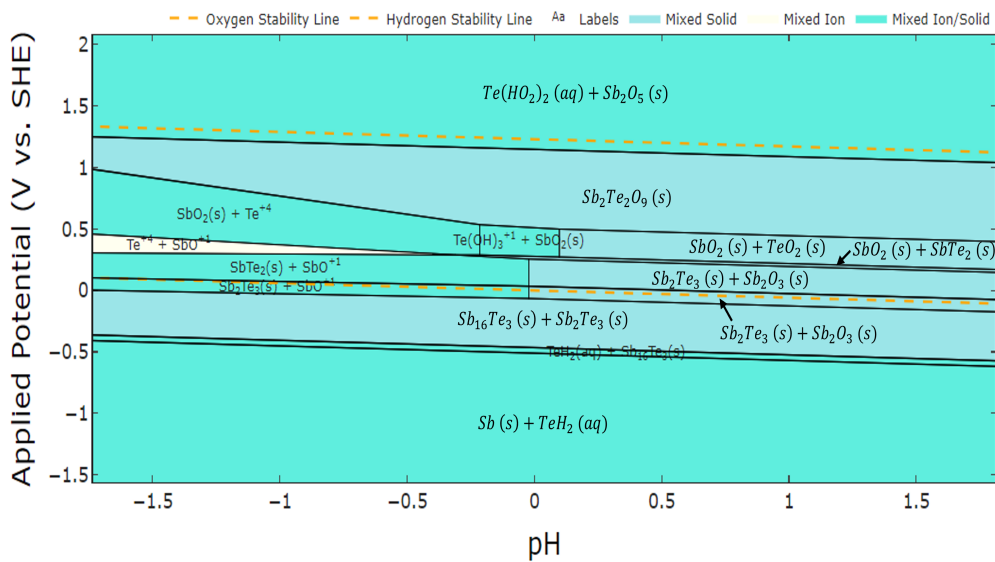
Ulike Pourbaix-diagram der flere elementer er undersøkt i samme diagram er vist i Figur 2.15 - Figur 2.20. Der både tellur og vismut, tellur og antimon, vismut og antimon, vismut og kobber, antimon og kobber, og tellur og kobber er undersøkt.

Figur 2.15 viser et Pourbaixdiagram av tellur (0,008 mol L⁻¹) og vismut (0,005 mol L⁻¹).



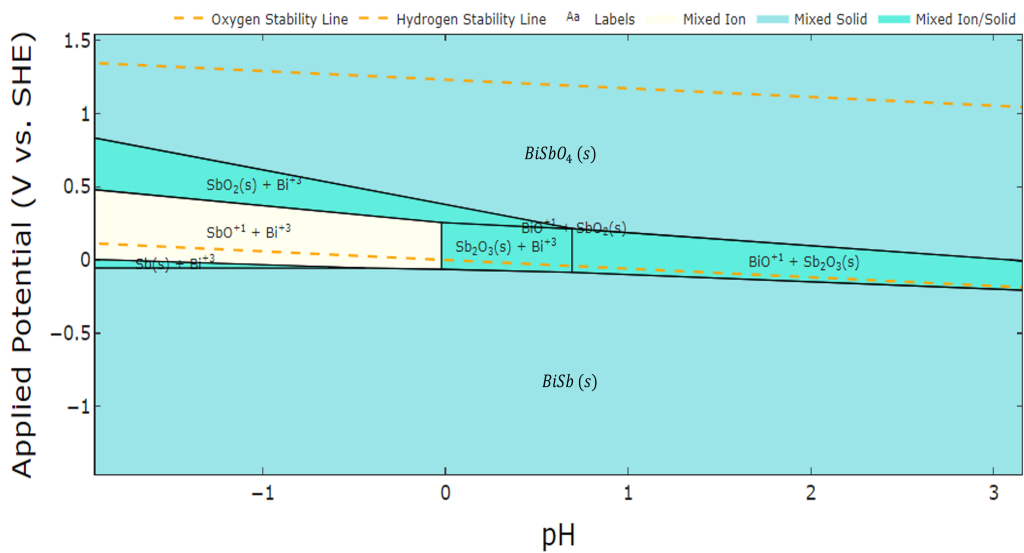
Figur 2.15: Pourbaix-diagram av tellur ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$) og vismut ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$). Laget hos materialsproject.org [10].

Figur 2.16 viser et Pourbaix-diagram av tellur ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$) og antimon ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$).



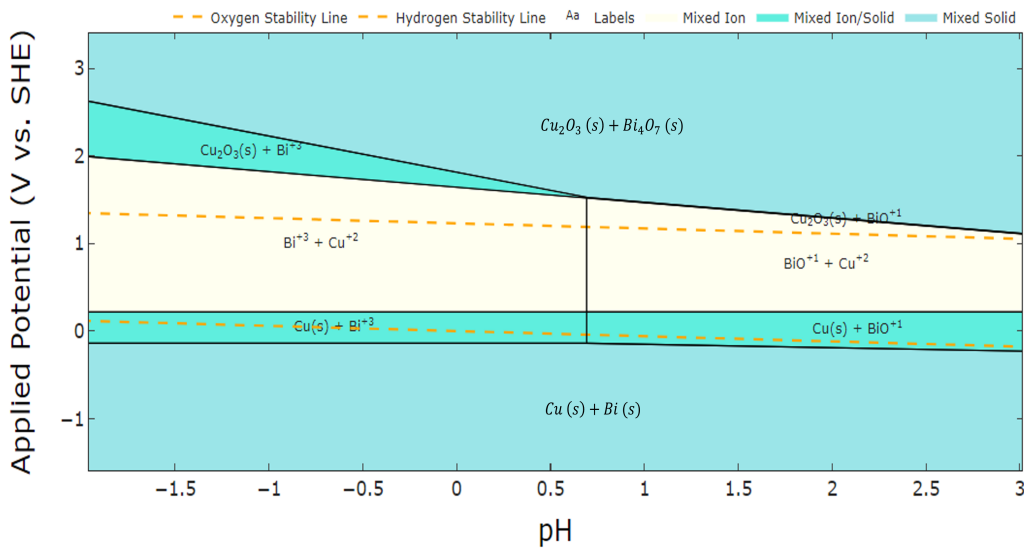
Figur 2.16: Pourbaix-diagram av tellur ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$) og antimon ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$). Laget hos materialsproject.org [10].

Figur 2.17 viser et Pourbaix-diagram av vismut ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) og antimon ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$).



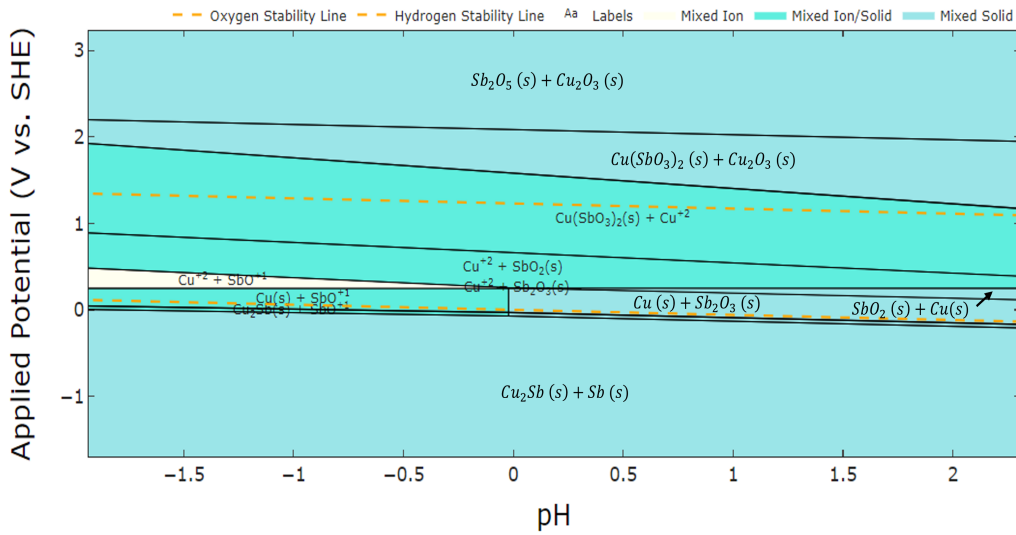
Figur 2.17: Pourbaix-diagram av vismut ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) og antimon ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$). Laget hos materialsproject.org [10].

Figur 2.18 viser et Pourbaix-diagram av vismut ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) og kobber ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$).



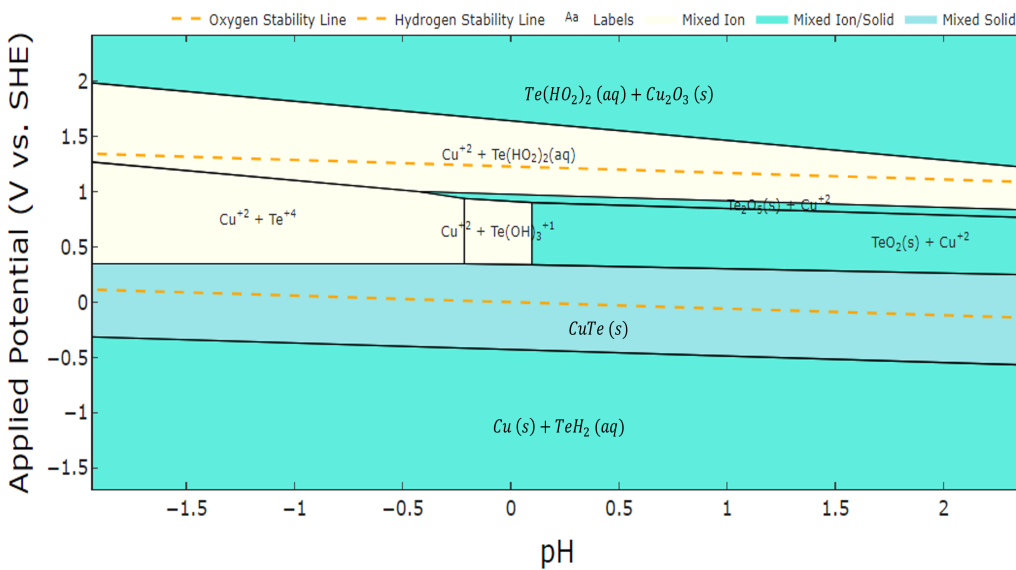
Figur 2.18: Pourbaix-diagram av vismut ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) og kobber ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$). Laget hos materialsproject.org [10].

Figur 2.19 viser et Pourbaix-diagram av antimon ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$) og kobber ($0,9 \text{ mol L}^{-1}$).



Figur 2.19: Pourbaix-diagram av antimon ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$) og kobber ($0,9 \text{ mol L}^{-1}$). Laget hos materialsproject.org [10].

Figur 2.20 viser et Pourbaix-diagram av tellur ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$) og kobber ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$).

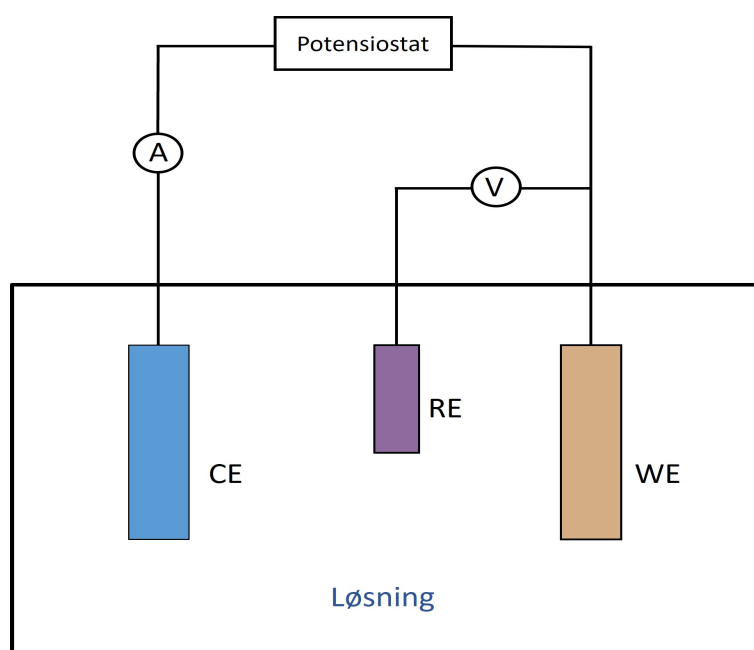


Figur 2.20: Pourbaix-diagram av tellur ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$) og kobber ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$). Laget hos materialsproject.org [10].

2.6 Metoder

2.6.1 Treelektrodeoppsett

I elektrokjemiske forsøk brukes ofte et treelektrodeoppsett der en referanseelektrode (RE), motelektrode (CE) og arbeidselektrode (WE) brukes. Et slikt oppsett er illustrert i Figur 2.21.



Figur 2.21: Et treelektrodesystem med RE, CE og WE, samt en potensiostat som er inspirert fra [41].

Et treelektrodeoppsett brukes i tilfeller der det er ønskelig å se på reaksjoner som skjer på én elektrode (arbeidselektroden). Referanseelektroden i slike forsøk brukes for å få informasjon om potensialet til arbeidselektroden. Det er en stor motstand i kretsen mellom arbeidselektroden og referanseelektroden, dette betyr at strømmen som passerer er neglisjerbar. Potensialet til referanseelektroden er da konstant. Motelektroden i et treelektrodeoppsett vil passere all strøm som trengs til å balansere strømmen som er observert på arbeidselektroden. Oftest velges en motelektrode som ikke påvirker hverken andre reaksjoner som skjer i celleoppsettet eller som ikke påvirker arbeidselektroden [42, 43].

Referanseelektrodene som vanligvis brukes er Ag/AgCl og mettet kalomelektrode

(SCE). En hydrogenbasert referanseelektrode av platina (Pt) kan også brukes, dette er for eksempel en reversibel hydrogenelektrode. Til forsøk brukes en potensiostat for å kontrollere potensialet til arbeidselektroden. Denne potensiostaten påtrykker en strøm mellom motelektroden og arbeidselektroden til den oppnår ønsket potensiale på arbeidselektroden. Dette er målt mellom arbeidselektroden og referanseelektroden.

iR-kompensasjon

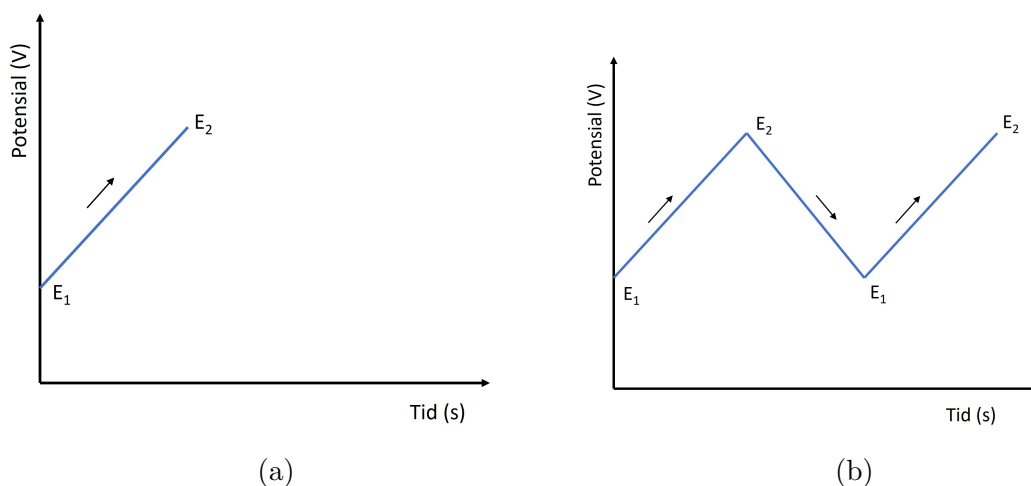
iR-kompensasjon brukes i elektrokjemiske forsøk for å korrigere spenningsfallet (iR-fallet), som oppstår i elektrolyttløsningen mellom arbeidselektroden og referanseelektroden. Hvis det ikke korrigeres kan potensialet som måles mellom elektrodene avvike fra korrekte verdien. iR-korreksjon utføres ved å benytte Ohms lov, $U = R \cdot i$, der R står for motstanden og i står for strømmen i elektrolytten. Det finnes to ulike metoder for å iR-kompensere; en metode som brukes etter forsøket er gjort, og en som brukes under forsøk. iR-kompensasjon etter forsøk er en manuell korrigerings ved hjelp av en målt motstand. iR-kompensasjon under forsøk, også kalt for korrigerings i sanntid, innebærer en automatisk korrigerings der instrumentet har en sentral rolle (da instrumentene har en innebygd iR-kompensasjon). Det er vanlig å benytte verdier mellom 85 % - 100 % når det gjelder kompensering (100 % er full kompensasjon). Mellom 85 % - 95 % brukes mest slik at potensiostatisk oscillasjon unngås og det ikke overkompenseres [44]. Dersom strømmen eller motstanden er veldig liten, er det ikke nødvendig å bruke iR-kompensasjon. Det målte potensialet vil ikke være langt unna det sanne potensialet.

2.6.2 Voltammetri

Voltammetri er en elektrokjemisk metode der en strøm måles som et resultat av at potensialet på arbeidselektroden endres. Voltammetri utføres i et treelektrodeoppsett ved å bruke en potensiostat. Potensialet på arbeidselektroden endres ved en konstant hastighet, denne kalles sveiphastighet (ν) og denne oppgis ofte i mV s^{-1} . I et voltammogram vises resultatet fra en måling der strømtettheten er en funksjon av potensial. Ulike elektrokjemiske reaksjoner kan oppstå ved å øke eller senke potensialet på arbeidselektroden. Både hydrogen- og oksygenutvikling kan oppstå hvis

elektrolytten er vannbasert og elektrodepotensialet er tilstrekkelig lavt (hydrogenutvikling) og høyt (oksygenutvikling). Arbeidselektrodematerialet har noe å si når det gjelder ved hvilket potensiale hydrogen- eller oksygenutviklingen vil starte.

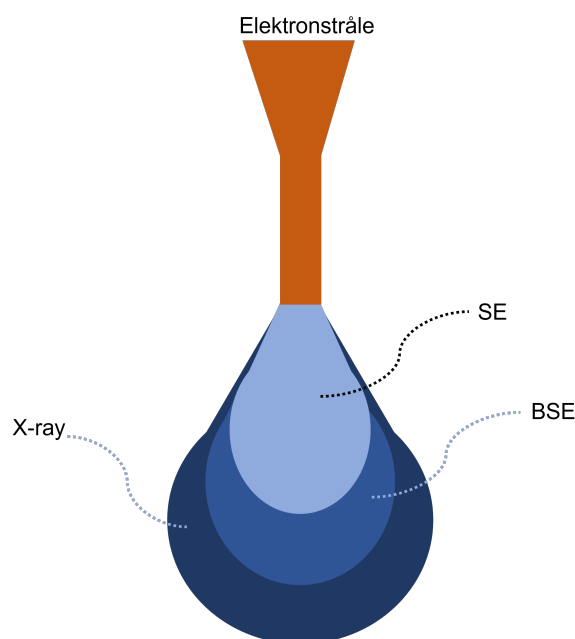
To av de vanligste formene for voltammetri er lineær sveip voltammetri (LSV) og syklisk voltammetri (CV). Forskjellen mellom disse er at ved lineær sveip voltammetri sveipes potensialet fra et startpotensial (E_1) til et sluttpotensial (E_2) ved en gitt sveiphastighet. Dette er illustrert i Figur 2.22a. Ved metoden syklisk voltammetri sveipes potensialet flere ganger mellom en øvre og en nedre potensialgrense ved en gitt sveiphastighet. Dette er illustrert i Figur 2.22b.



Figur 2.22: Figur (a) viser lineær sveip voltammetri og Figur (b) viser syklisk voltammetri og er inspirert av [45].

2.6.3 Teori om scanning electron microscope (SEM)

Scanning electron microscope (SEM) er et instrument som bruker en stråle av høyenergielektroner mot en overflate (prøve). Når elektronstrålen treffer prøven, skjer det ulike interaksjoner mellom elektronene og prøven. Interaksjonene genererer ulike typer signaler som sekundære elektroner (SE), tilbakespredte elektroner (BSE) og røntgenstråler (X-ray). Det brukes ulike signaler til ulike formål, SE brukes til å se på topografien, BSE brukes til å danne kontrastbilder, mens røntgenstråler brukes til å identifisere ulike elementer med kjemisk sammensetning (EDS) [46]. En oversikt over signaler fra SEM er vist i Figur 2.23:



Figur 2.23: Forenklet figur over signalene SE, BSE og X-ray i SEM. Inspirert fra [47].

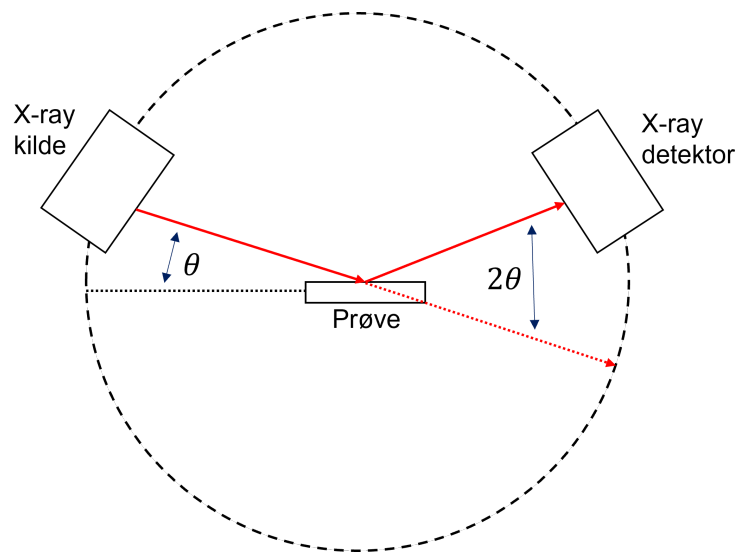
2.6.4 Teori om X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) som på norsk kalles for røntgendiffraksjon er en metode for å analysere krystallografisk struktur av materialer. Det fungerer ved at røntgenstråler bestråles på et materiale, og intensiteten og spredningsvinklene til røntgenstrålene som forlater materialet måles. Ved hjelp av en database er det mulig å undersøke hvilke(t) materiale som prøven består av dersom prøven er krystallinsk. Det er diffraksjonsmønstrene som undersøkes for å finne ut hva prøven består av. Ved å bruke Braggs lov, som presentert i Likning 2.34, er det mulig å beregne og forutsi vinklene der diffraksjonstoppene oppstår i prøven når den bestråles med røntgenstråler.

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2.34)$$

Der d er avstanden mellom planene, θ er innfallsvinkelen, n er et heltall og λ er bølgelengden til strålen [48].

En enkel skisse over XRD er vist i Figur 2.24:



Figur 2.24: Forenklet figur over signaler i XRD. Inspirert fra [49].

Kapittel 3

Eksperimentelt

I denne oppgaven ble syklisk voltammetri og lineær sveip voltammetri benyttet for å undersøke elektrokjemiske reaksjoner, der Bi^{3+} -ioner, Te^{4+} -ioner, Te^{6+} -ioner, Cl^- -ioner og Sb^{3+} -ioner, ble tilsatt i elektrolytt (1 M svovelsyre (H_2SO_4)). I enkelte av forsøksseriene ble også Cu^{2+} -ioner tilsatt i løsning for å se om disse hadde en effekt på forsøkene. Samtlige av forsøkene ble utført ved 60°C ved hjelp av et vannbad.

SEM og XRD ble benyttet for å undersøke tilsendte DSA-anodeprøver (fra samme anode i drift) som Glencore Nikkelverk benytter i den nye fabrikken for kobberelektrolyse. Dette var for å se hvilke urenheter som etter relativt kort tid var tilstede på overflaten til anoden, og for å se om anoden hadde blitt degradert over tid. Anoden ble først tatt i bruk i april (2022), og ble frem til august kjørt på lavere strømtetthet. Anodeprøvene ble prøvetatt 1/2-23 og 3/5-23. SEM ble også benyttet for å undersøke DSA-anoder som ble brukt under de elektrokjemiske forsøkene for å undersøke om noe hadde blitt utfelt på anoden.

Først er det beskrevet hvilke kjemikalier som er brukt, deretter eksperimentelt oppsett, eksperimentell metode og prosedyre som inneholder selve utførelsen av forsøkene med syklisk voltammetri og lineær sveip voltammetri. Til slutt beskrives karakteriseringsmetodene SEM og XRD.

3.1 Kjemikalier

Det er vist i Tabell 3.1 en oversikt over hvilke kjemikalier som ble benyttet til de ulike elektrolyttene.

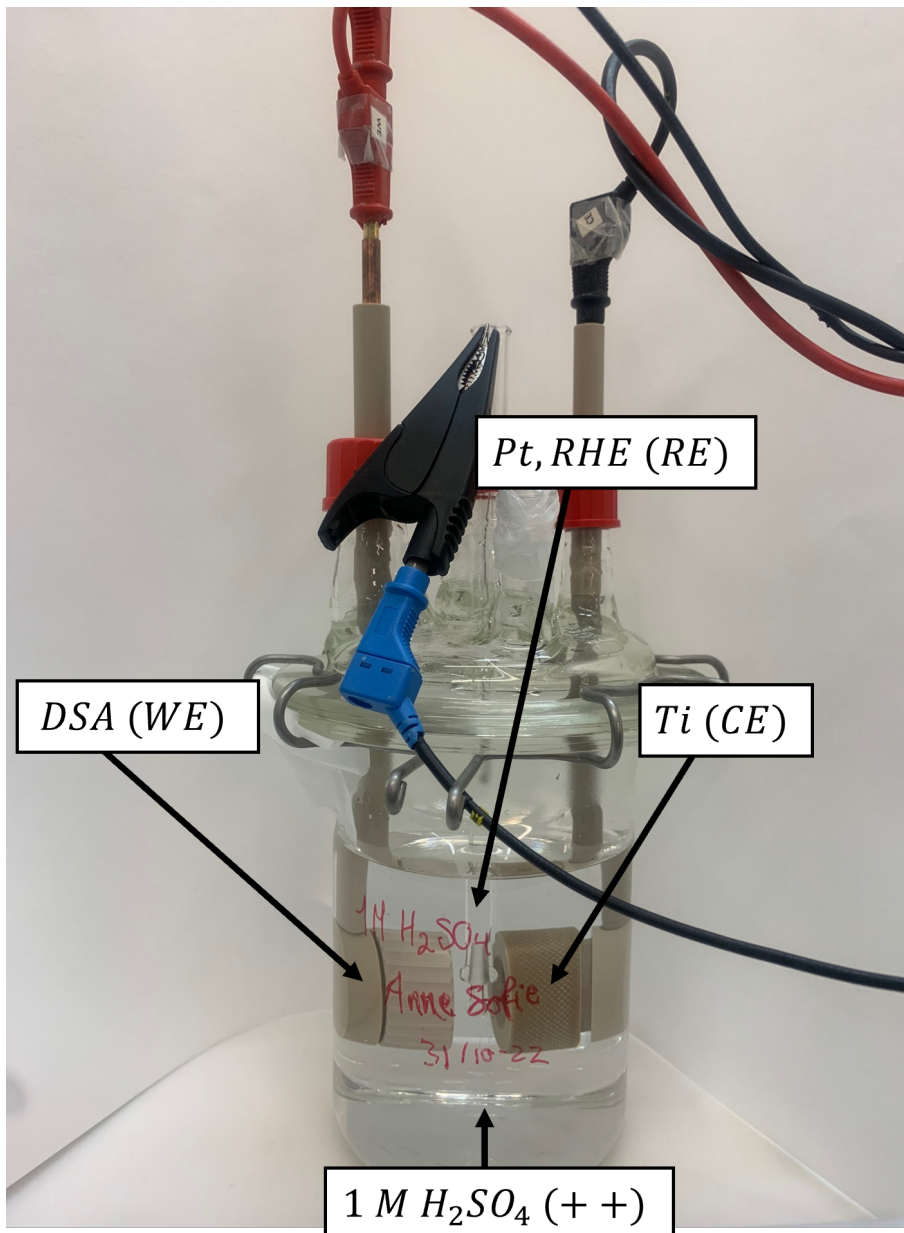
Tabell 3.1: Liste over kjemikalier som er brukt.

Kjemisk navn	Kjemisk formel	Renhet	Leverandør
Salpetersyre	HNO_3	65 %	Chiron AS
Svovelsyre	H_2SO_4	98 %	Merck
Tellursyre	$\text{Te}(\text{OH})_6$	Purum ≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Natriumtelluritt (IV)	Na_2TeO_3	≥ 97 %	Thermo Scientific
Natriumklorid	NaCl	-	Merck
Vismutsulfat	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	99 %	VWR Chemicals
Kobbersulfat pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	99-102 %	VWR Chemicals
Deionisert vann	H_2O	18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}$	Merck Millipore
Antimonsulfat	$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	≥ 95 %	Sigma-Aldrich

3.2 Eksperimentelt oppsett

En celle som rommet 1000 mL ble brukt til oppsettet sammen med et lokk med plass til tre elektroder; disse elektrodene var motelektrode (CE), arbeidselektrode (WE) og referanseelektrode (RE). En dimensjonsstabil anode (DSA) fra Permascand (med areal 0,28 cm²), som består av et titansubstrat som er belagt med iridiumoksid (IrO₂) og tantaloksid (Ta₂O₅), ble benyttet som arbeidselektrode. Motelektroden består av titan og referanseelektroden består av platina, en reversibel hydrogenelektrode. For å lage den reversible hydrogenelektroden ble blant annet et glasskammer brukt. Dette kammeret var forseglet på toppen og fylt med 1 M svovelsyre. Inne i kammeret var det også en platinatråd. Hydrogengass ble generert slik at platina kom i kontakt med både hydrogengass og 1 M H₂SO₄.

Cellen ble varmet opp ved hjelp av et vannbad. Det er i Figur 3.1 vist oppsettet (uten vannbad). Et vannbad av merket Julabo CD-300F ble benyttet for oppvarming av elektrolytt til 60 °C. En potensiostat av merket Autolab PGSTAT 30 ble brukt for å kontrollere treelektrodecellen og de elektrokjemiske forsøkene.



Figur 3.1: Viser en celle med referanseelektrode av reversibel hydrogenelektrode, motelektrode av titan og en DSA arbeidselektrode.

3.3 Eksperimentell metode og prosedyre

Før forsøkene, ble cellen som ble benyttet i forsøkene, vasket i et bad av hydrogenperoksid for å rengjøre den. Etterfulgt ble cellen skylt med deionisert vann og svovelsyre (1 M). Mellom hvert forsøk ble cellen rengjort grundig med deionisert vann og 1 M svovelsyre. Elektrodematerialene ble også rengjort mellom hvert forsøk med 30 % salpetersyre for å fjerne eventuelle urenheter på dem. Disse ble dyppet i omtrent 15

sekunder i løsningen.

iR-kompensering ble også benyttet til noen av forsøkene (det er vist i figurtekst hvilke som er iR-kompensert og hvilke som ikke er). Current interrupt ble brukt før forsøket startet for å bestemme den ukompenserte motstanden. 85-90% av denne verdien ble brukt til å kompensere elektrodepotensialet mens forsøkene kjørte.

Ulike elektrokjemiske metoder ble benyttet for å undersøke ulike komponenters effekt i kobber-elektrolysen. Syklisk voltammetri og lineær sveip voltammetri var metodene som ble brukt. Effekten av Te^{4+} -ioner, Te^{6+} -ioner, Bi^{3+} -ioner, Sb^{3+} -ioner, Cl^- -ioner og Cu^{2+} -ioner ble undersøkt ved en temperatur på 60°C og forsøkene ble utført i avtrekkskap grunnet noen av disse komponentene er skadelige. De ulike elektrolyttene og forsøkene er presentert i Vedlegg E.1, E.2 og E.3. I forsøk der antimon ble undersøkt med lineær sveip, ble også kobber tilsatt for å unngå dannelse av giftige gassen stibin, SbH_3 . De ulike konsentrasjonene tilsatt i forsøkene er vist i Tabell 3.2.

Tabell 3.2: Ulike konsentrasjoner som ble tilsatt i elektrolytten.

Kjemisk formel	Konsentrasjon(er)
Bi^{3+}	$0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og 1 g L^{-1}
Te^{4+}	$0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og 1 g L^{-1}
Te^{6+}	$0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og 1 g L^{-1}
Cu^{2+}	$0,05 \text{ g L}^{-1}$, $0,1 \text{ g L}^{-1}$, 5 g L^{-1} og 60 g L^{-1}
Sb^{3+}	$0,02 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$ og 2 g L^{-1}
Cl^-	$0,05 \text{ g L}^{-1}$

En nedre grense -300 mV ble brukt sammen med en øvre grense 1600 mV og ulike sveiphastigheter ble benyttet; 20 , 50 , 100 og 250 mV s^{-1} . For forsøk med lineær sveip voltammetri ble forsøkene kjørt mellom en nedre grense, 1300 mV , til en øvre grense, 1800 mV , med en hastighet 1 mV s^{-1} .

To forsøk ble også utført for å forsøke og felle ut oksid fra elektrolytt. På den ene anoden ble det først utført et LSV (med en nedre grense på 1300 mV og en øvre grense på 1800 mV , med en hastighet 1 mV s^{-1}), deretter ble den holdt i 3 timer ved $1,8 \text{ V}$ (elektrolytt med Te^{4+}). For den andre anoden (Sb^{3+}) ble det utført en LSV (med en nedre grense på 1300 mV og en øvre grense på 1800 mV , med en hastighet

1 mV s⁻¹).

Ulike mengder av tilsatte stoffer ble tilført i elektrolytt; 0,1, 0,2, 0,5 og 1 g L⁻¹ (vist i Tabell 3.2). Saltene som inneholdt Te⁴⁺ og Bi³⁺ var ikke fullstendig løselige når en saltmengde tilsvarende 1 g L⁻¹ ble prøvd oppløst. Det ble derfor laget en mettet løsning av disse og en del av denne ble tilsatt til forsøkene slik at forholdene mellom de ulike konsentrasjonene av samme ion ble riktig. Saltene som var lettere å løse opp ble tilsatt direkte i den elektrokjemiske cellen og ble deretter oppvarmet på 60 °C i 15 minutter med røring.

I forsøkene der Te⁴⁺ var tilstede i elektrolytten ble rester av tellur observert på elektrodeoverflaten selv etter rensing i salpetersyreløsning (30 %). Det ble derfor byttet til en ny DSA-elektrode før andre forsøk skulle utføres. Det ble benyttet aktiverte DSA-anoder. Aktiverte anoder betyr at de hadde blitt polarisert anodisk i 10 døgn ved 5000 A m⁻² i 0,9 M Na₂SO₄ justert med H₂SO₄ til pH = 2. Før alle forsøk ble det utført 2 lineær sveip (med en nedre grense på 1300 mV og en øvre grense på 1800 mV, med en hastighet 1 mV s⁻¹) for å se om det var store forandringer i disse sveipene. Deretter ble syklisk voltammetri utført.

3.4 Karakterisering

Karakteriseringsmetodene SEM og XRD ble brukt for å undersøke DSA-anodene, både anodeprøvene fra kobber elektrolysen i industrien og anoder som ble benyttet til laboratorieforsøk.

3.4.1 Scanning electron microscope (SEM)

To ulike typer DSA-anoder ble undersøkt; anoder som er benyttet i industrien og anoder som er benyttet i selvutførte laboratorieforsøk.

For å sjekke sammensetningen til prøvene ble energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) brukt. For to av elektrodene ble det forsøkt å felle ut en oksidlag fra elektrolytten. Den ene elektrolytten bestod av 1 M H₂SO₄ og 1 g L⁻¹ Te⁴⁺, mens den

andre bestod av 1 M H_2SO_4 , $0,2 \text{ gL}^{-1}$ Sb og 5 gL^{-1} Cu. På den ene anoden ble det først utført et LSV (Te^{4+}), deretter ble den holdt i 3 timer ved 1,8 V. For den andre anoden ble det utført en LSV (Sb^{3+}).

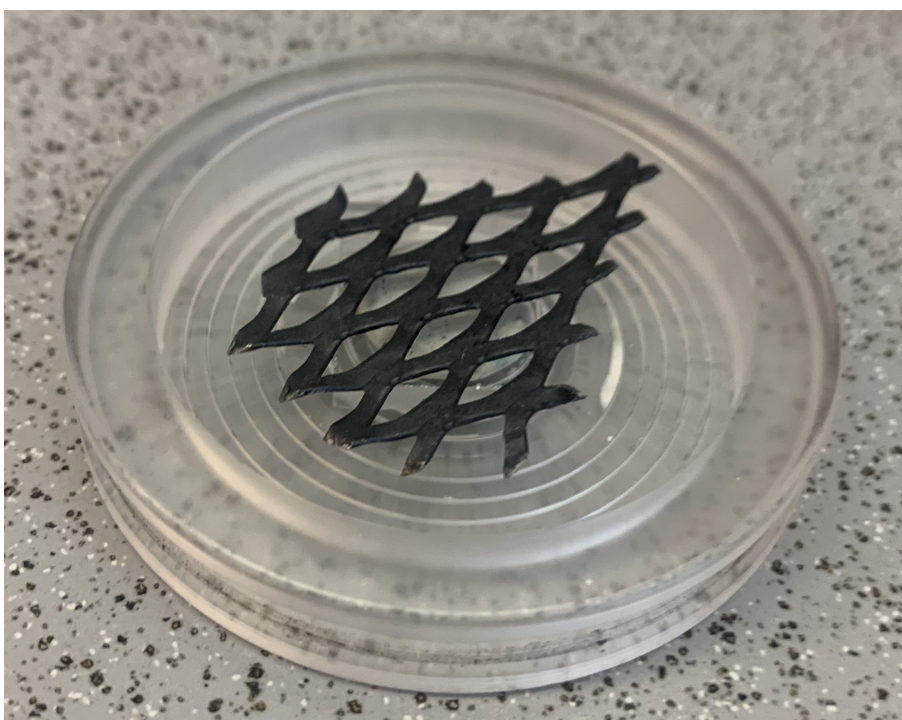
Industrielle elektroder ble undersøkt etter å ha blitt brukt i industriell elektrolytt over en periode i kobber elektrolysen til Nikkelverket. Figur 3.2 viser hvordan en liten bit fra den industrielle anoden ser ut.



Figur 3.2: Viser en liten bit av en DSA-anode fra industrien.

3.4.2 X-ray diffraction (XRD)

En av de industrielle DSA-anodene ble også undersøkt ved bruk av XRD for å se hvilke stoffer/faser som befant seg på overflaten av elektroden. Instrumentet Bruker D8 A25 DaVinci X-ray Diffractometer med $\text{CuK}\alpha$ -stråling ble brukt for å undersøke den industrielle anoden. For å undersøke denne anoden ble en dyp prøveholder brukt med en type silikonfett som ble benyttet for å feste anoden til en glassplate. Prøven ble scannet i 60 minutter mellom 5° - 90° med en $0,2^\circ$ "fixed slit". Anoden i beholder er vist i Figur 3.3.



Figur 3.3: Ferdig preparert industriell DSA-anode til XRD-undersøkelse.

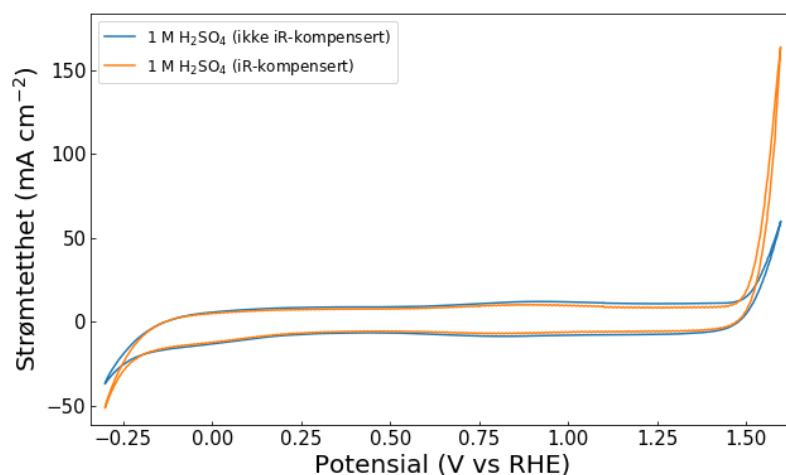
Kapittel 4

Resultater

Resultatene fra forsøkene med syklisk voltammetri og lineær sveip voltammetri er vist i kapitlet under. Først presenteres blankmålinger, deretter forsøk med Cu^{2+} -ioner, forsøk med Bi^{3+} -ioner, Te^{4+} -ioner, Te^{6+} -ioner, sammensatte forsøk og Sb^{3+} -ioner med ulike tilsetninger. Til slutt presenteres ulike karakteriseringsresultater for DSA-anoder.

4.1 Blankmålinger

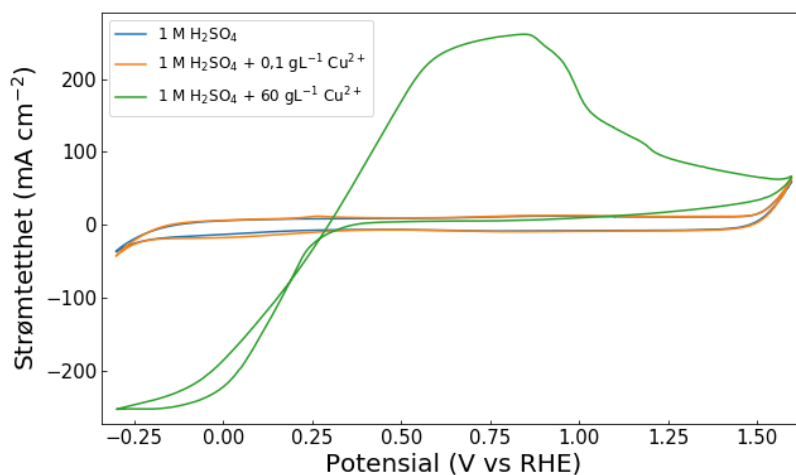
Blankmålinger i 1 M H_2SO_4 ble utført i en celle. Dette var for å sammenlikne blankmålingene opp mot forsøk der ulike komponenter ble tilsatt, for å se hva slags effekt disse komponentene hadde i elektrolytten. Det ble utført både iR-kompenserte og ukompenserte blankmålinger, da ikke alle elektrolyseforsøkene ble iR-kompensert. I starten ble det ikke benyttet iR-kompensering, men dette ble implementert som rutine etterhvert. Forskjellen mellom en iR-kompensert blankmåling og en blankmåling der dette ikke ble gjort er vist i Figur 4.1. iR-kompenserte blankmålinger ved andre sveiphastigheter er vist i Vedlegg A.1, og ukompenserte blankmålinger ved andre sveiphastigheter er vist i Vedlegg A.2.



Figur 4.1: Syklisk voltammogram (både iR-kompensert og ukompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 der en nedre grense på $-0,3$ V er brukt sammen med en sveiphastighet lik 100 mV s^{-1} .

4.2 Elektrolytt med Cu^{2+} -ioner

For å undersøke effekten av reell mengde kobber som benyttes i prosess ($60 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$), ble dette undersøkt ved syklisk voltammetri, og er presentert i Figur 4.2. Det ser ut til at $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ har en liten effekt, og en reduksjon starter ved et startpotensial rundt $0,35 \text{ V}$, og det observeres en liten oksidasjonstopp rundt $0,25 \text{ V}$. $60 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ påvirker målingen til en mye større grad. Metall dannes og strippest av, og voltammogrammet domineres totalt av kobberutfelling og -stripping. Ved potensial rundt $0,3 \text{ V}$ starter reduksjonen. Ved et potensial rundt $0,3 \text{ V}$ starter en oksidasjon og har en topp rundt $0,75 \text{ V}$.

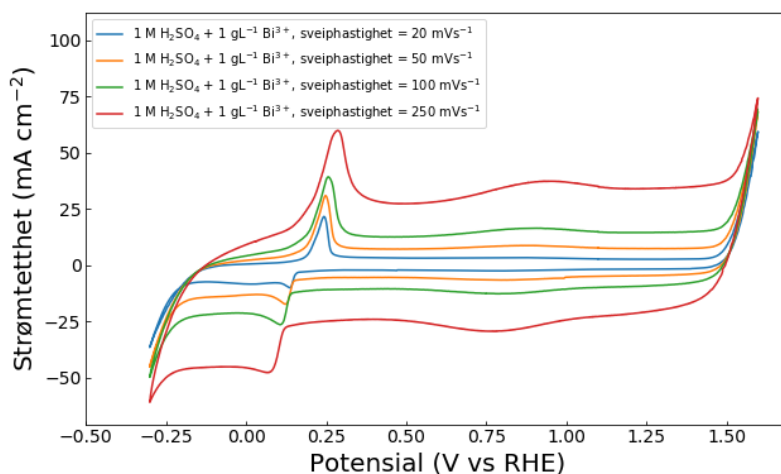


Figur 4.2: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ og $60 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

4.3 Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner

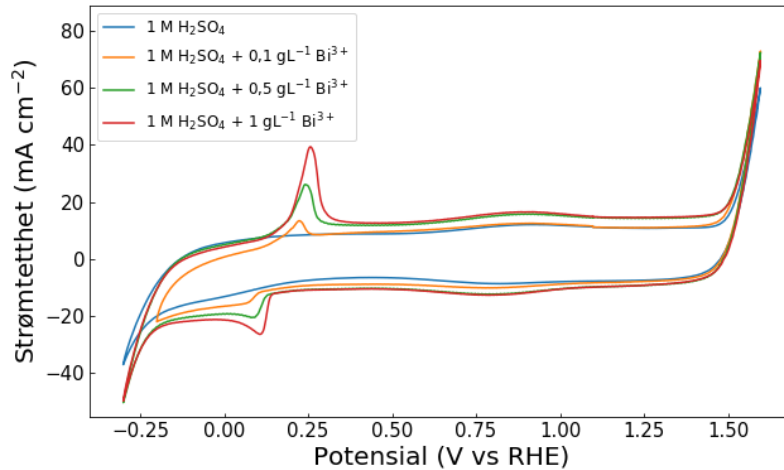
For å undersøke effekten av Bi^{3+} -ioner i elektrolytten ble elektrokjemiske forsøk utført og det ble tilsatt en økende mengde av Bi^{3+} -ioner i elektrolytt bestående av 1 M H_2SO_4 , som vist i Figur 4.4 og Figur 4.5. Det ble også undersøkt ved ulike sveiphastigheter, som vist i Figur 4.3.

I Figur 4.3 kommer det frem at en reduksjonstopp starter ved omtrent 0,15 V (og forflyttes noe til venstre med økende sveiphastighet), og når en reduksjonstopp ved omtrent 0,12 V (som også forflyttes noe til venstre ved økende sveiphastighet). Denne toppen etterfølges at et platå. Oksidasjonstoppen har en start ved 0,1 V og når en topp ved omtrent 0,27 V (denne forflyttes noe til høyre ved en økende mengde sveiphastighet).



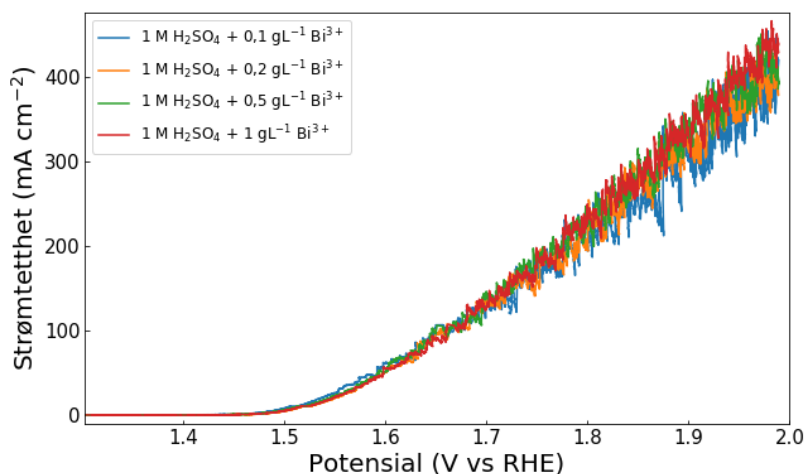
Figur 4.3: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ og der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

Det er vist i Figur 4.4 at ved syklisk voltammetri, en økende mengde Bi^{3+} -ioner gir større reduksjons- og oksidasjonstopper, og toppene har samme plassering som for Figur 4.3.



Figur 4.4: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder Bi^{3+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og $1 \text{ g L}^{-1} Bi^{3+}$, der en nedre grense på $-0,2 \text{ V}$ og $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

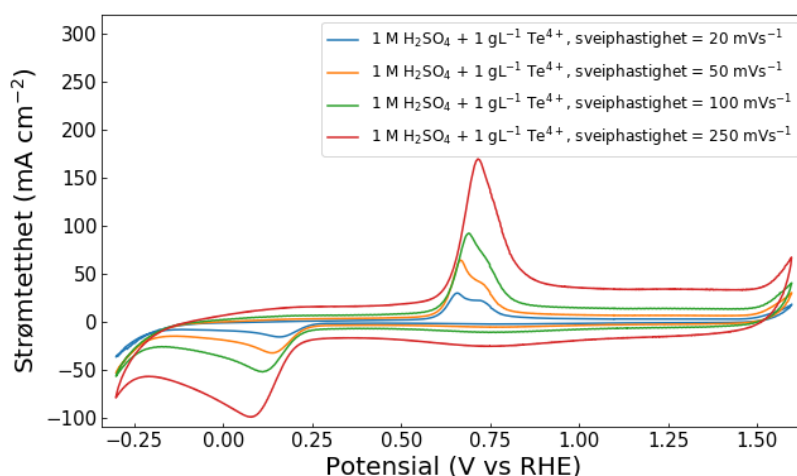
I Figur 4.5 er det vist ulike lineær sveip der det er utført forsøk med en økende mengde Bi^{3+} -ioner i løsning for å se om det påvirket oksygenutviklingen. Det kan se ut til at en økende mengde Bi^{3+} -ioner ikke påvirker i noen nevneverdig grad.



Figur 4.5: Lineær sveip voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder Bi^{3+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og $1 \text{ g L}^{-1} Bi^{3+}$. En sveiphastighet lik 1 mV s^{-1} er benyttet.

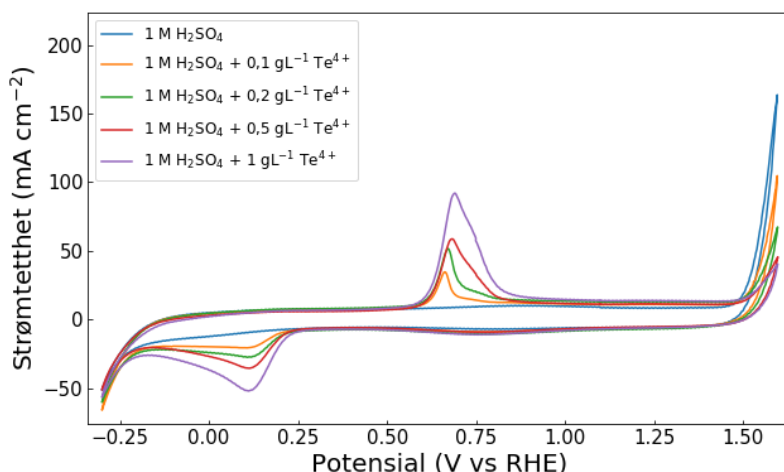
4.4 Elektrolytt med Te^{4+} -ioner

For Te^{4+} -ioner er det undersøkt både ulike mengder, men også ulike sveiphastigheter. I Figur 4.6 kan det se ut til at en lavere sveiphastighet gir to synlige oksidasjonstopper, og for en høyere sveiphastighet ses bare én topp.



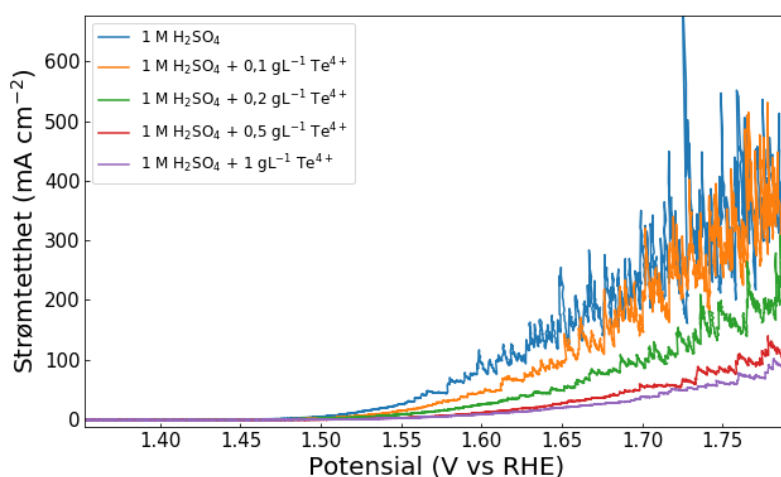
Figur 4.6: Syklisk voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ gL}^{-1} \text{ Te}^{4+}$ og der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

En økende mengde Te^{4+} -ioner i løsning gir større areal for både reduksjons- og oksidasjonstopper, dette er synlig i Figur 4.7. Reduksjonstoppen starter ved et potensial rundt $0,25 \text{ V}$ og når en topp rundt $0,1 \text{ V}$. Oksidasjonstoppen starter rundt $0,55 \text{ V}$, mens den når en topp rundt $0,65 \text{ V}$. Det er synlig fra voltammogrammet at en økende mengde Te^{4+} -ioner påvirker oksygenutviklingen.



Figur 4.7: Syklisk voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H₂SO₄ med ulike mengder Te⁴⁺; 0,1 g L⁻¹, 0,2 g L⁻¹, 0,5 g L⁻¹ og 1 g L⁻¹ Te⁴⁺, der en nedre grense på -0,3 V er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s⁻¹.

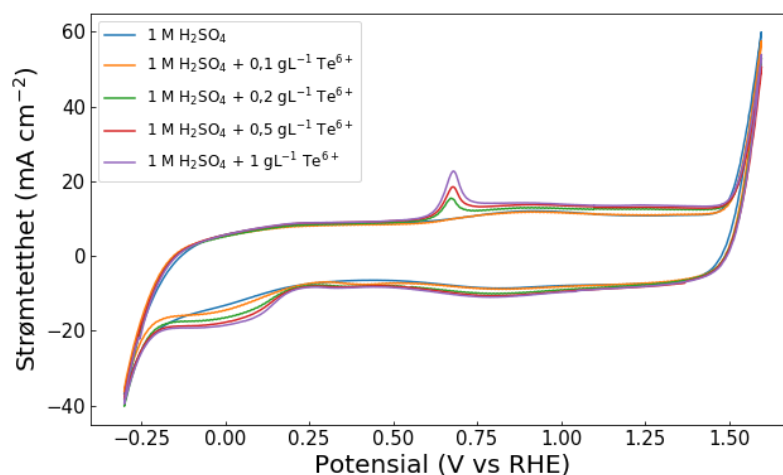
Påvirkningen på oksygenutviklingen blir enda mer synlig i lineær sveip voltammetri som vist i Figur 4.8. Her gir en økende mengde Te⁴⁺-ioner en betydelig lavere strømtetthet. I forsøk ble det observert store mengder Te-metall i elektrolytten etter lineær sveip.



Figur 4.8: Lineær sveip voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H₂SO₄ med ulike mengder av Te⁴⁺; 0,1 g L⁻¹, 0,2 g L⁻¹, 0,5 g L⁻¹ og 1 g L⁻¹. En sveiphastighet lik 1 mV s⁻¹ er benyttet.

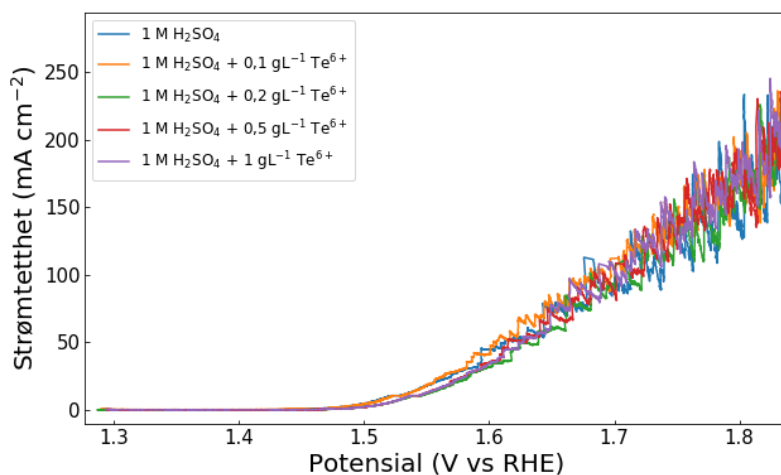
4.5 Elektrolytt med Te^{6+} -ioner

Effekten av Te^{6+} -ioner ble undersøkt ved elektrokjemiske forsøk der syklisk voltammetri (Figur 4.9) og lineær sveip voltammetri (Figur 4.10) ble utført. En økende mengde tilsatt Te^{6+} -ioner er vist i begge figurene. For syklisk voltammetri starter reduksjonstoppen omtrent ved 0,2 V. Oksidasjonstoppen starter ved omtrent 0,6 V og når en topp ved omtrent 0,65 V. Reduksjons- og oksidasjonstoppene har noe økende areal (ladning) ved økende konsentrasjonsmengde av tellur. Fra figuren er det synlig at første måling med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ er lik som for blankmålingen. En figur for ulike sveiphastigheter er vist i Vedlegg B.1.



Figur 4.9: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder Te^{6+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

I Figur 4.10 er ulike mengder Te^{6+} -ioner undersøkt ved å benytte lineær sveip for å undersøke effekten på oksygenutviklingen. Fra voltammogrammet er det ingen tydelige tegn på at en økende mengde Te^{6+} -ioner påvirker oksygenutviklingen.



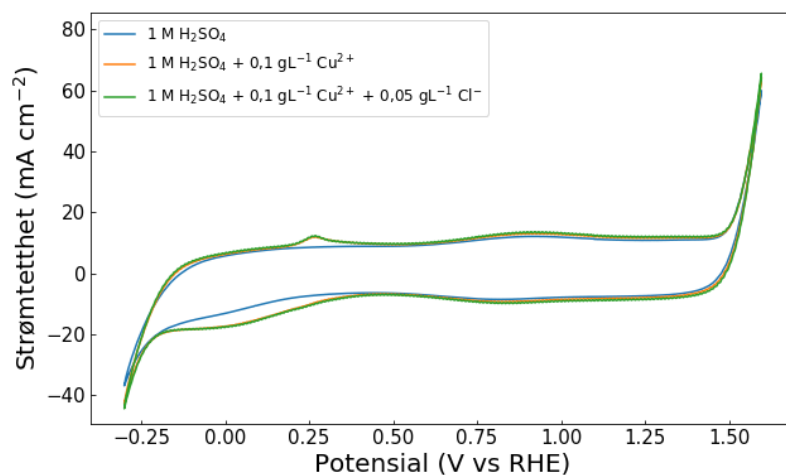
Figur 4.10: Lineær sveip voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder av Te^{6+} ; $0,1 \text{ gL}^{-1}$, $0,2 \text{ gL}^{-1}$, $0,5 \text{ gL}^{-1}$ og 1 gL^{-1} . En sveiphastighet lik 1 mV s^{-1} er benyttet.

I Figur 4.9 er det synlige reduksjons- og oksidasjonstopper med omtrent samme plassering som for forsøkene med Te^{4+} , dermed kan det tenkes at det er også disse ionene som er tilstede i elektrolytten etter lineær sveipene, som vises i de sykliske voltammogrammene.

4.6 Elektrolytt med flere ioner

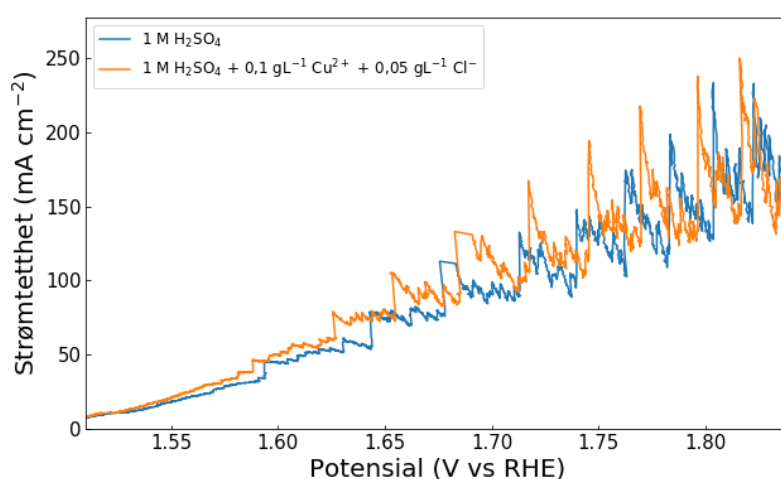
4.6.1 Elektrolytt med Cu^{2+} -ioner og Cl^- -ioner

Cl^- -ioner ble tilsatt i elektrolytt med Cu^{2+} -ioner, for å undersøke effekten av Cl^- -ioner i løsning. Et syklisk voltammogram av dette er vist i Figur 4.11. En reduksjonstopp starter ved startpotensialet $0,35 \text{ V}$, og en oksidasjon starter ved $0,20 \text{ V}$ og når en topp rundt $0,25 \text{ V}$. Det ser ut til at Cl^- -ioner ikke påvirker voltammogrammene nevneverdig, og ingen nye topper fremkommer ved tilsats av Cl^- -ioner.



Figur 4.11: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode der et forsøk er utført i 1 M H_2SO_4 med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, og et forsøk med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ og $0,05 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$ der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

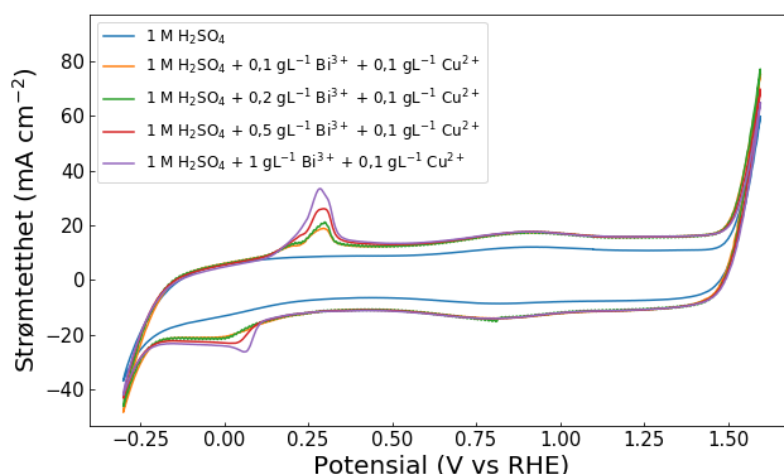
I Figur 4.12 er det vist et lineær sveip av Cu^{2+} -ioner og Cl^- -ioner som ble utført for å sammenlikne med en blankmåling av ren svovelsyre. Det ser ikke ut til å ha noen nevneverdig påvirkning på oksygenutviklingen.



Figur 4.12: Lineær sveip voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ og $0,05 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$. En sveiphastighet lik 1 mV s^{-1} er benyttet.

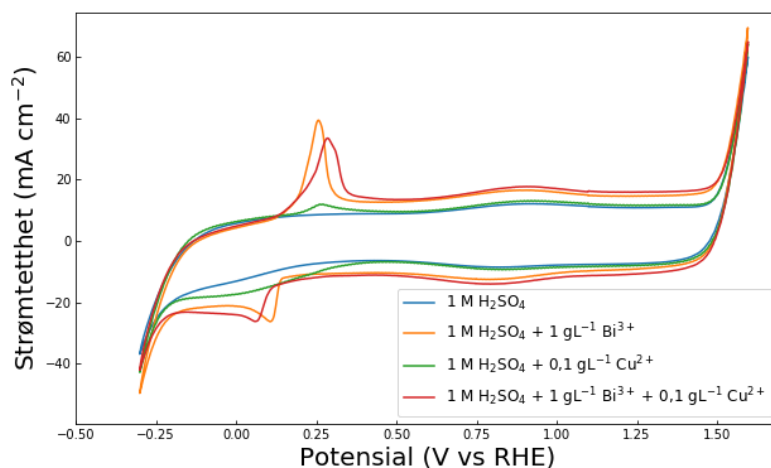
4.6.2 Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner og Cu^{2+} -ioner

En økende mengde Bi^{3+} -ioner ble undersøkt i elektrolytt med en konstant verdi av Cu^{2+} -ioner, dette er vist i Figur 4.13. Det kan se ut til at ladningen til alle forsøkene med tilsatt komponent har økt sammenliknet med blankmålingen, dette ser ut til å være på grunn av aktivering. Dette ble også observert ved blank elektrolytt, så det skyldes ikke vismut og kobber. Reduksjonstoppen starter rundt 0,15 V og når en topp rundt 0,1 V. Oksidasjonstoppen starter rundt 0,15 V og når en topp rundt 0,25 V. Når kobber er tilstede blir effekten av økt mengde Bi^{3+} -ioner mindre sammenliknet med forsøk med Bi^{3+} -ioner (Figur 4.4).



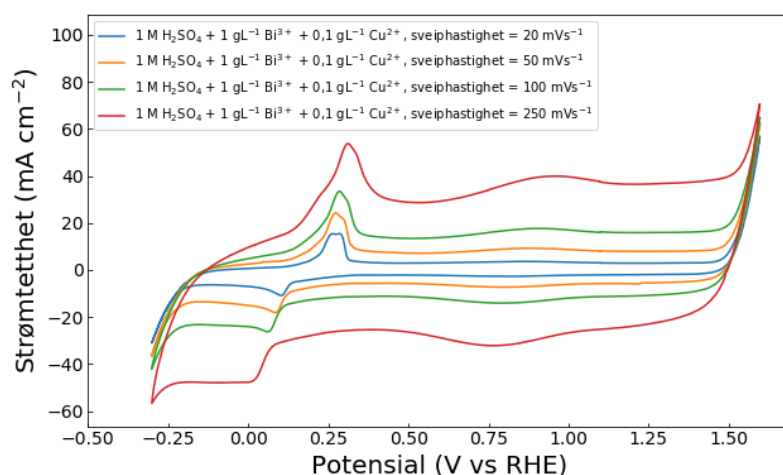
Figur 4.13: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder Bi^{3+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og 1 g L^{-1} Bi^{3+} , sammen med $0,1 \text{ g L}^{-1}$ Cu^{2+} , der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

I Figur 4.14 vises det enkeltforsøk med Cu^{2+} -ioner, enkeltforsøk med Bi^{3+} -ioner og et forsøk med disse komponentene i samme løsning. I forsøket der disse er tilstede sammen, ser det ut til at selve reduksjonstoppen forflyttes noe mot lavere potensialer og oksidasjonstoppen forflyttes noe mot høyere potensialer.



Figur 4.14: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ gL}^{-1} \text{Bi}^{3+}$, en måling med $0,1 \text{ gL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ og en måling med $1 \text{ gL}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ sammen med $0,1 \text{ gL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

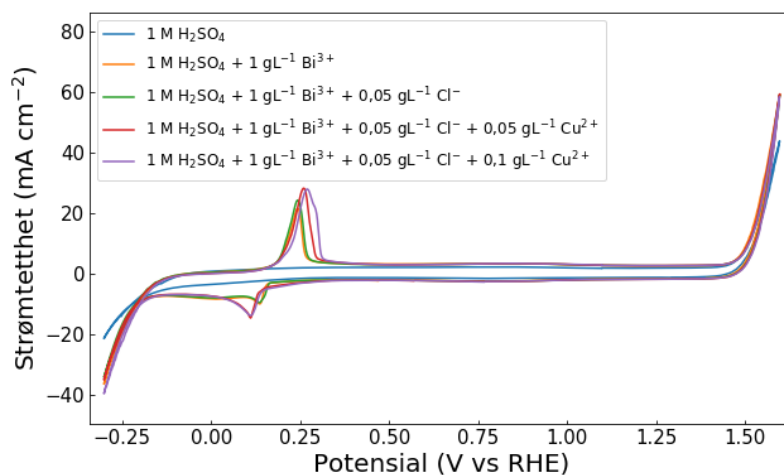
I Figur 4.15 er ulike sveiphastigheter benyttet. Det observeres en skulder på begge sidene av oksidasjonstoppen.



Figur 4.15: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ gL}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ og $0,1 \text{ gL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

4.6.3 Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner, Cu^{2+} -ioner og Cl^- -ioner

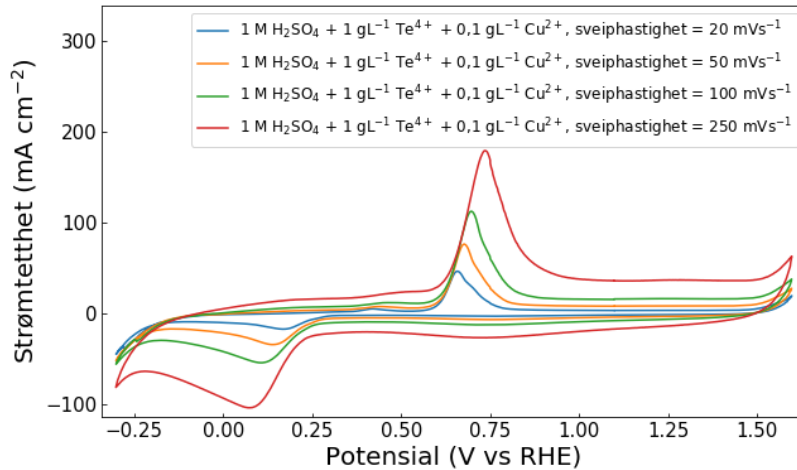
I Figur 4.16 er det presentert forsøk med Bi^{3+} -ioner, Cu^{2+} -ioner og Cl^- -ioner. I forsøkene med Cu^{2+} -ioner tilstede, blir reduksjons- og oksidasjonstoppene større og forflyttes noe. For forsøkene uten Cu^{2+} -ioner starter reduksjonstoppen rundt 0,2 V og når en topp rundt 0,18 V, mens for forsøkene med Cu^{2+} -ioner starter toppen rundt 0,18 V og når en topp rundt 0,15 V. Denne trenden gjelder også for oksidasjonstoppen. Oksidasjonstoppen for forsøk uten Cu^{2+} -ioner starter rundt 0,15 V og når en topp rundt 0,25 V. Oksidasjonstoppen til forsøk med Cu^{2+} -ioner starter også rundt 0,15 V, men når en topp rundt 0,27 V. Med en større mengde Cu^{2+} -ioner, kan det også se ut til at en skulder dannes på oksidasjonstoppen.



Figur 4.16: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, et annet forsøk med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ og $0,05 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$, et med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, $0,05 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$ og $0,05 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ og til slutt et forsøk med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, $0,05 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$ og $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. En sveiphastighet på 100 mV s^{-1} ble benyttet.

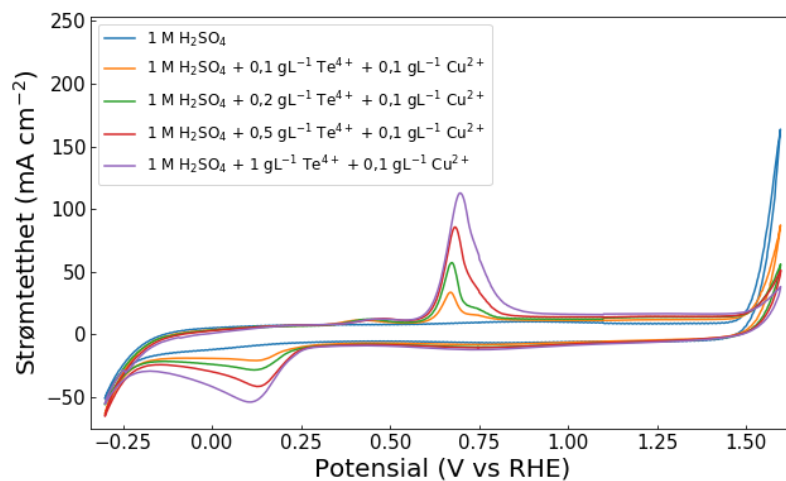
4.6.4 Elektrolytt med Te^{4+} -ioner og Cu^{2+} -ioner

Figur 4.17 viser Te^{4+} -ioner og Cu^{2+} -ioner i løsning med en økende sveiphastighet. En reduksjonstopp starter ved 0,25 V og når en topp rundt 0,1 V. En oksidasjonstopp starter ved omtrent 0,6 V, men når toppen til ulikt potensial da sveiphastigheten er forskjellig for de ulike forsøkene.



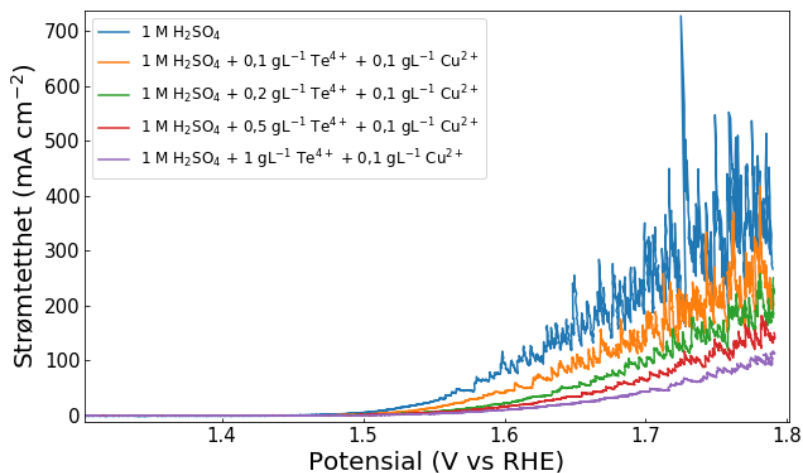
Figur 4.17: Syklisk voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{Te}^{4+}$ og $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

Ulike forsøk med en økende mengde Te^{4+} -ioner og en konstant verdi for Cu^{2+} -ioner er vist i Figur 4.18. En reduksjonstopp starter ved et potensial lik $0,25 \text{ V}$ og når en topp rundt $0,1 \text{ V}$. En liten oksidasjonstopp observeres ved $0,4 \text{ V}$, mens en større oksidasjonstopp starter ved $0,6 \text{ V}$ og når en topp rundt $0,7 \text{ V}$, med en skulder ved høyere potensialer.



Figur 4.18: Syklisk voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder Te^{4+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{Te}^{4+}$ med en konstant verdi av $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

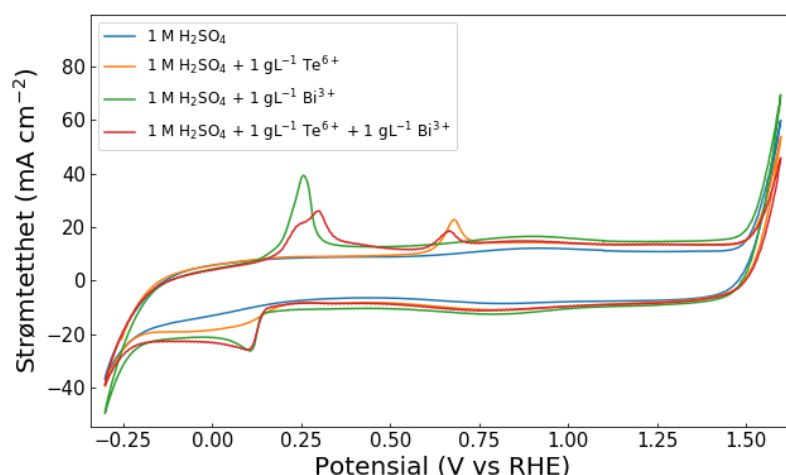
En økende mengde av Te^{4+} -ioner og en konstant verdi av Cu^{2+} -ioner i elektrolytt har en tydelig påvirkning på oksygenutviklingen, dette er vist i Figur 4.19. I forsøk der kobber ble tilsatt, ble det observert mindre partikler i løsning i forhold til forsøk med Te^{4+} -ioner uten Cu^{2+} -ioner.



Figur 4.19: Lineær sveip voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder av Te^{4+} ; 0,1 g L⁻¹, 0,2 g L⁻¹, 0,5 g L⁻¹ og 1 g L⁻¹, samt 0,1 g L⁻¹ med Cu^{2+} . En sveiphastighet lik 1 mV s⁻¹ er benyttet.

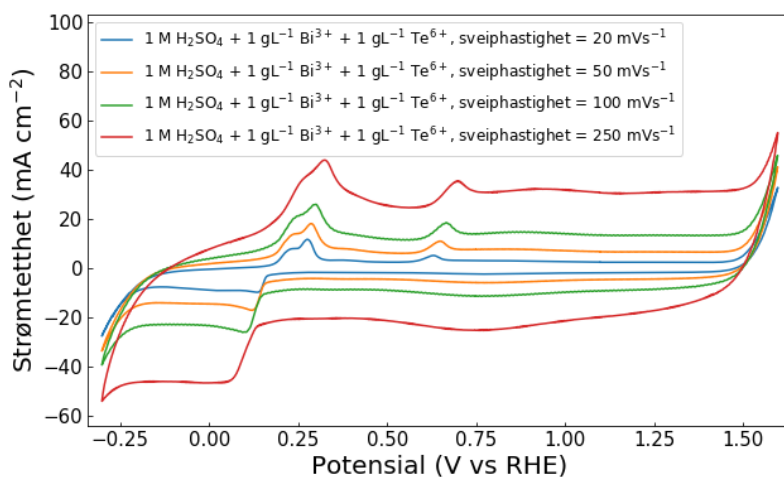
4.6.5 Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner og Te^{6+} -ioner

I Figur 4.20 er det enkeltforsøk med Te^{6+} -ioner, enkeltforsøk med Bi^{3+} -ioner og disse komponentene i samme forsøk. Reduksjonstoppen starter omtrent likt for alle forsøkene, mens selve toppen er litt annerledes da toppen til Te^{6+} -ioner ikke har en klar topp. Oksidasjonstoppen(e) er også noe annerledes. Oksidasjonstoppen til Bi^{3+} -ioner og til Te^{6+} -ioner er presentert tidligere (Figur 4.4 og Figur 4.9), mens for det sammensatte forsøket kan det se ut til at den første oksidasjonstoppen starter noe senere enn toppen til Bi^{3+} -ioner, og det er også en liten skulder tilstede for første oksidasjonstopp som når en topp rundt 0,3 V. Den andre oksidasjonstoppen starter rundt 0,65 V og når en topp rundt 0,7 V.



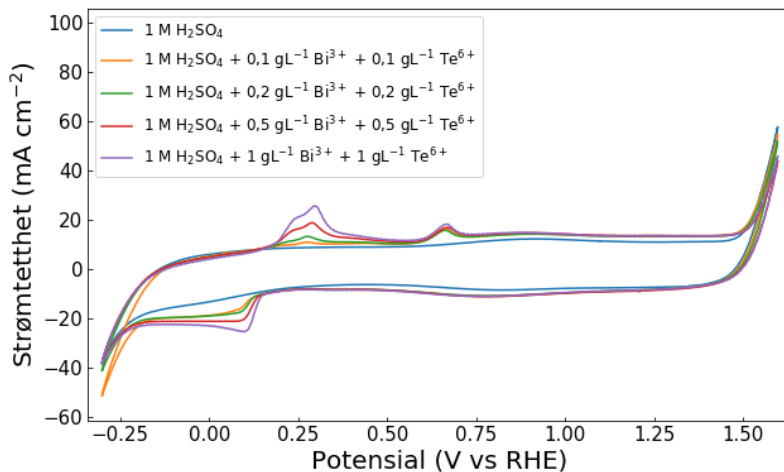
Figur 4.20: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$, $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, og et forsøk med både $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet på 100 mV s^{-1} .

Forsøk med ulike sveiphastigheter med både Bi^{3+} -ioner og Te^{6+} -ioner tilstede er vist i Figur 4.21. Det er en liten skulder tilstede ved første oksidasjonstopp.



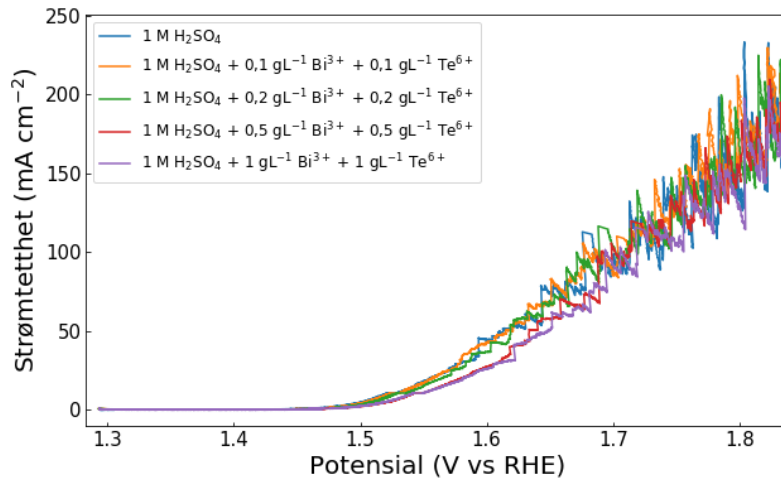
Figur 4.21: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

En økende mengde av både Bi^{3+} -ioner og Te^{6+} -ioner i elektrolytt er vist i Figur 4.22.



Figur 4.22: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder Bi^{3+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, sammen med ulike mengder av Te^{6+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og 1 g L^{-1} , der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

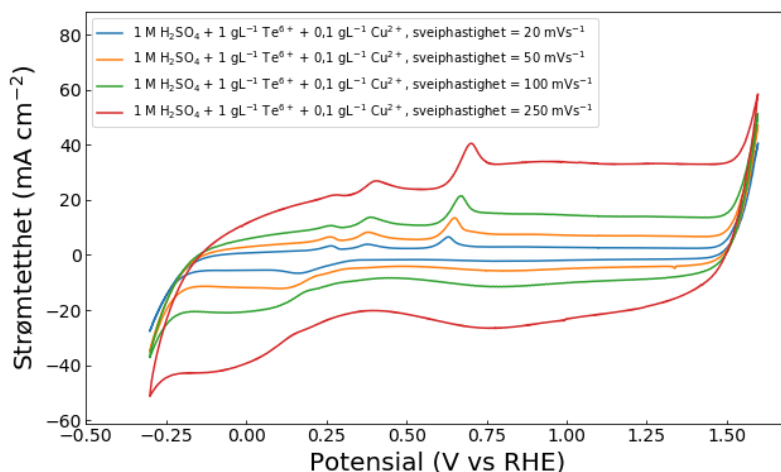
Lineær sveip voltammogram for en økende mengde Bi^{3+} -ioner og Te^{6+} -ioner er vist i Figur 4.23.



Figur 4.23: Lineær sveip voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ med ulike mengder Bi^{3+} ; $0,1 \text{ gL}^{-1}$, $0,2 \text{ gL}^{-1}$, $0,5 \text{ gL}^{-1}$ og 1 gL^{-1} , sammen med ulike mengder av Te^{6+} ; $0,1 \text{ gL}^{-1}$, $0,2 \text{ gL}^{-1}$, $0,5 \text{ gL}^{-1}$ og 1 gL^{-1} . En sveiphastighet lik 1 mV s^{-1} er benyttet.

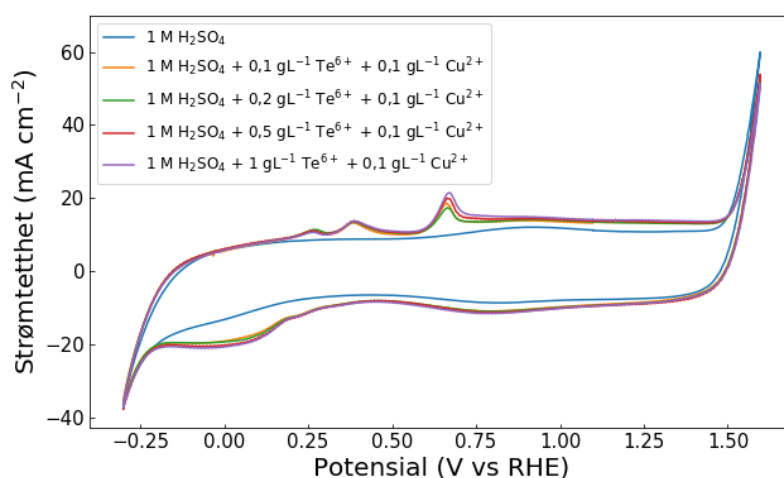
4.6.6 Elektrolytt med Te^{6+} -ioner og Cu^{2+} -ioner

Ulike sveiphastigheter for forsøk med Te^{6+} -ioner og Cu^{2+} -ioner er vist i Figur 4.24. Det er to reduksjonstopper, en liten ved $0,25 \text{ V}$ og en som har et startpotensial ved $0,20 \text{ V}$. Det er tre oksidasjonstopper; ved $0,27 \text{ V}$, $0,35 \text{ V}$ og $0,7 \text{ V}$.



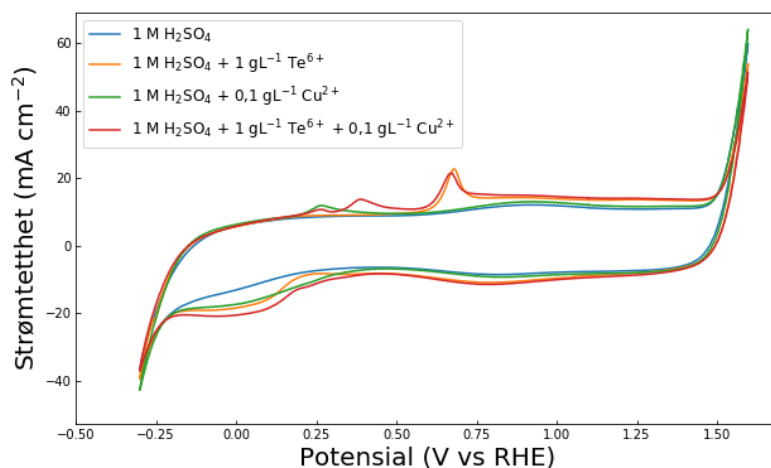
Figur 4.24: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ med $1 \text{ gL}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og $0,1 \text{ gL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

En økende mengde Te^{6+} -ioner og en konstant mengde Cu^{2+} -ioner er vist i Figur 4.25. To reduksjonstopper er til stede, en liten reduksjonstopp ved 0,25 V og en med en start rundt 0,20 V. Det er også tre ulike oksidasjonstopper. Den første befinner seg rundt 0,27 V, den andre rundt 0,35 V og den siste rundt 0,7 V.



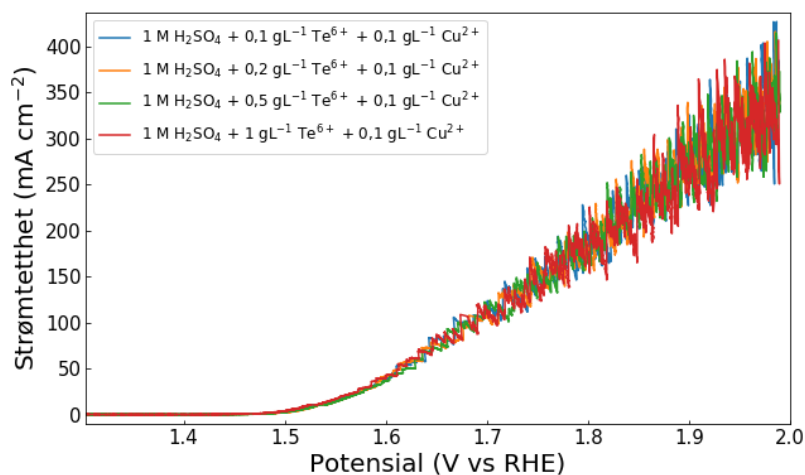
Figur 4.25: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder Te^{6+} ; 0,1 g L^{-1} , 0,2 g L^{-1} , 0,5 g L^{-1} og 1 g L^{-1} Bi^{3+} med en konstant verdi av 0,1 g L^{-1} Cu^{2+} , der en nedre grense på -0,3 V er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

I Figur 4.26 er det vist flere enkeltforsøk, hvor et av dem er utført med Te^{6+} -ioner, et med Cu^{2+} -ioner og et forsøk med disse komponentene sammen. Når begge er tilstede samtidig ser voltammogrammene ganske likt ut som summen av enkeltkomponentene, men det er i tillegg en oksidasjonstopp rundt 0,35 V.



Figur 4.26: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$, en måling med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ og en måling med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ sammen med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

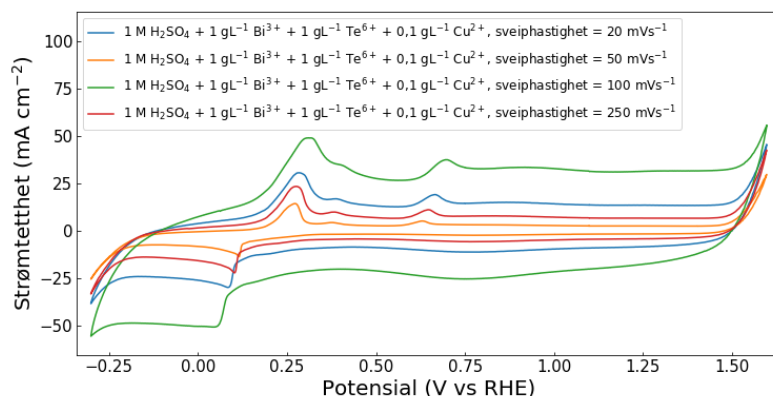
Figur 4.27 viser et forsøk der lineær sveip voltammetri er benyttet med en økende mengde Te^{6+} -ioner og en konstant mengde Cu^{2+} -ioner. Det kan se ut til at en økende mengde Te^{6+} -ioner ikke har en stor betydning for oksygenutviklingen.



Figur 4.27: Lineær sveip voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med ulike mengder av Te^{6+} ; $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ og 1 g L^{-1} , samt $0,1 \text{ g L}^{-1}$ med Cu^{2+} . En sveiphastighet lik 1 mV s^{-1} er benyttet.

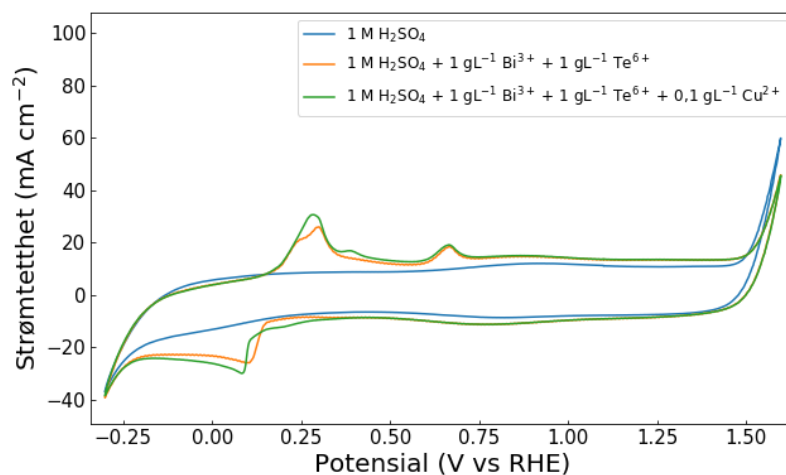
4.6.7 Elektrolytt med Bi^{3+} -ioner, Te^{6+} -ioner og Cu^{2+} -ioner

Forsøk der både Bi^{3+} -ioner, Te^{6+} -ioner og Cu^{2+} -ioner er tilstede er vist i Figur 4.28. En reduksjonstopp starter ved 0,15 V. I disse voltammogrammene er det tre oksidasjonstopper; den første starter rundt 0,2 V og når en topp rundt 0,25 V. Den neste toppen befinner seg rundt 0,4 V og den siste er ved 0,6 V.



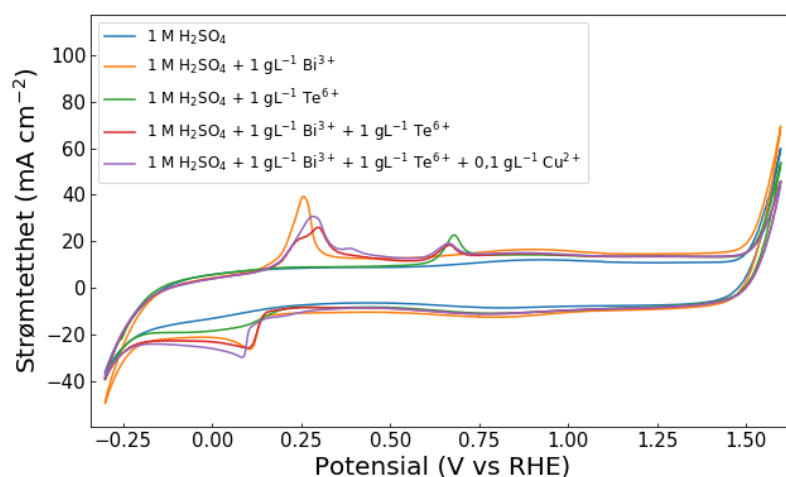
Figur 4.28: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ og der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

Figur 4.29 viser et forsøk med både Bi^{3+} -ioner og Te^{6+} -ioner og et annet forsøk med Bi^{3+} -ioner, Te^{6+} -ioner og Cu^{2+} -ioner. En reduksjonstopp er observert med start rundt 0,2 V for forsøket uten Cu^{2+} -ioner, og en start rundt 0,15 V for forsøket med Cu^{2+} -ioner. Forsøket uten Cu^{2+} -ioner når en reduksjonstopp rundt 0,15 V og forsøket med Cu^{2+} -ioner når en topp rundt 0,14 V. I forsøket uten Cu^{2+} -ioner observeres det en oksidasjonstopp med en skulder som starter omtrent 0,2 V og når en topp rundt 0,25 V. For forsøket med Cu^{2+} -ioner er det observert en oksidasjonstopp med start rundt 0,2 V og denne når en topp rundt 0,25 V. I kobberforsøket er det en ekstra oksidasjonstopp ved omtrent 0,35 V. Begge forsøkene har en oksidasjonstopp ved start 0,6 V som når en topp rundt 0,65 V.



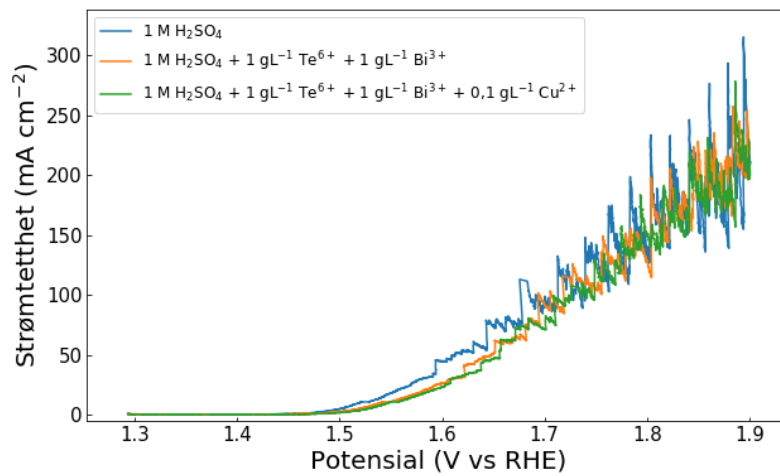
Figur 4.29: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og et forsøk med både $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet på 100 mV s^{-1} .

Figur 4.30 viser fire forsøk; et forsøk med Bi^{3+} -ioner, et med Te^{6+} -ioner, et der disse er begge i løsning og et siste der det også er lagt til Cu^{2+} -ioner i forsøket med Bi^{3+} og Te^{6+} . Ved å legge til Cu^{2+} -ioner i elektrolytten oppstår en liten ekstra oksidasjonstopp rundt $0,4 \text{ V}$.



Figur 4.30: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og et forsøk med både $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$. Samt et forsøk med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet på 100 mV s^{-1} .

Påvirkningen på oksygenutviklingen ved å legge til Cu^{2+} -ioner er vist i Figur 4.31. Det viser ingen nevneverdig påvirkning på oksygenutviklingen.

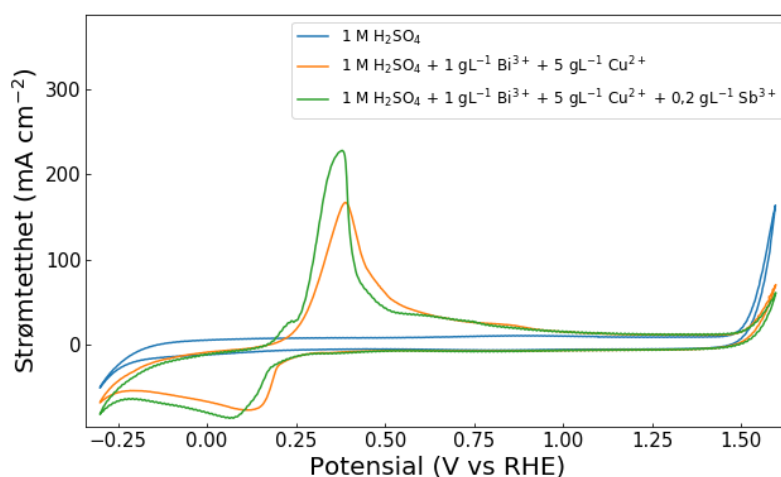


Figur 4.31: Lineær sveip voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$, samt et forsøk med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$, $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. En sveiphastighet lik 1 mV s^{-1} er benyttet.

4.7 Elektrolytt med Sb^{3+} -ioner og andre tilsetningsstoffer

Ulike forsøk med Sb^{3+} -ioner og andre tilsetningsstoffer er undersøkt med bruk av både syklisk voltammetri og lineær sveip voltammetri. Alle forsøkene ble utført med Cu^{2+} -ioner i elektrolytt for å unngå dannelse av giftig stibingass på motelektroden.

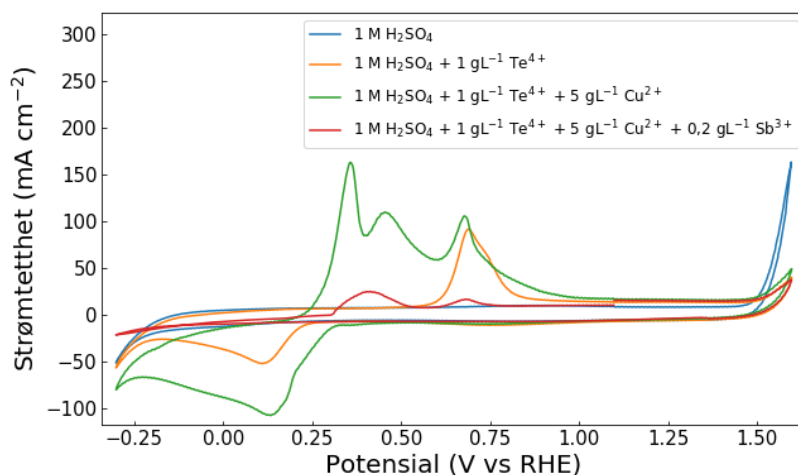
Figur 4.32 viser forsøk med Bi^{3+} -ioner og Cu^{2+} -ioner med og uten Sb^{3+} -ioner. Ved tilsats av Sb^{3+} -ioner forflyttes reduksjonstoppen noe til venstre, og når en topp ved omtrent 0,1 V. Det dannes en ekstra oksidasjonstopp/skulder (ved 0,25 V) til hovedtoppen som har et potensial ved 0,35 V.



Figur 4.32: Syklisk voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ sammen med $5 \text{ g L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ og en måling med $1 \text{ g L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ sammen med $5 \text{ g L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ og $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{Sb}^{3+}$, der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s^{-1} .

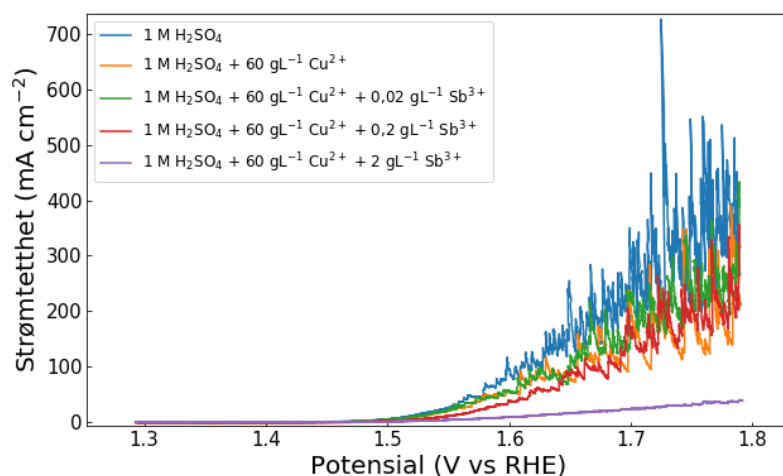
Figur 4.33 viser to ulike forsøk, et av dem inneholder Te^{4+} -ioner og Cu^{2+} -ioner og det andre inneholder Te^{4+} -ioner, Cu^{2+} -ioner og Sb^{3+} -ioner. I forsøket uten Sb^{3+} -ioner er det en reduksjonstopp med som starter ved 0,3 V og når en topp rundt 0,12 V. Det er i tillegg tre oksidasjonstopper; ved omtrent 0,35 V, 0,45 V og 0,60 V. Ved en tilsats av Sb^{3+} -ioner er det fremdeles en reduksjonstopp med samme potensial som forsøket uten Sb^{3+} -ioner, men det går fra å være tre oksidasjonstopper til å bli to

oksidasjonstopper med potensial rundt 0,40 V og 0,60 V. I tillegg er strømtettheten i disse toppene mye lavere enn før tilsats av Sb^{3+} -ioner.



Figur 4.33: Syklisk voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H₂SO₄ med 1 g L⁻¹ Te⁴⁺, et annet forsøk med 1 g L⁻¹ Te⁴⁺ sammen med 5 g L⁻¹ Cu²⁺ og en måling med 1 g L⁻¹ Te⁴⁺ sammen med 5 g L⁻¹ Cu²⁺ og 0,2 g L⁻¹ Sb³⁺, der en nedre grense på -0,3 V er brukt sammen med en sveiphastighet 100 mV s⁻¹.

Oksygenutviklingen for forsøk med Cu²⁺-ioner og en økende mengde Sb³⁺-ioner ble undersøkt og er vist i Figur 4.34. Det er tydelig at en økende mengde Sb³⁺-ioner påvirker oksygenutviklingen, og en tilsats av 2 g L⁻¹, påvirker svært mye.

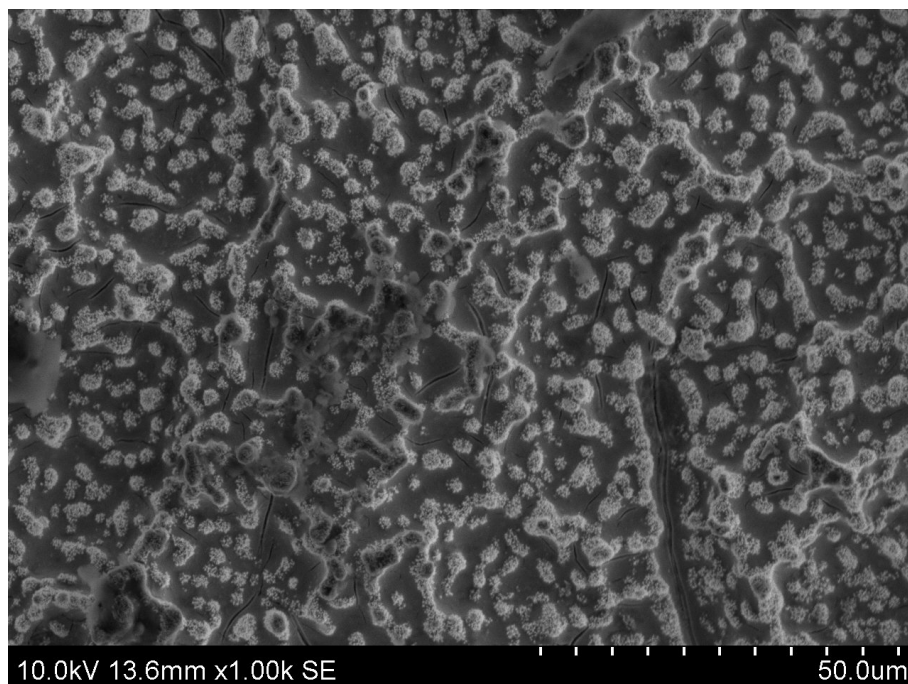


Figur 4.34: Lineær sveip voltammogram (iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H₂SO₄ med 60 g L⁻¹ Cu²⁺ sammen med ulike mengder av Sb³⁺; 0,02 g L⁻¹, 0,2 g L⁻¹, 2 g L⁻¹. En sveiphastighet lik 1 mV s⁻¹ er benyttet.

4.8 SEM

4.8.1 DSA-anoder fra laboratorieforsøk

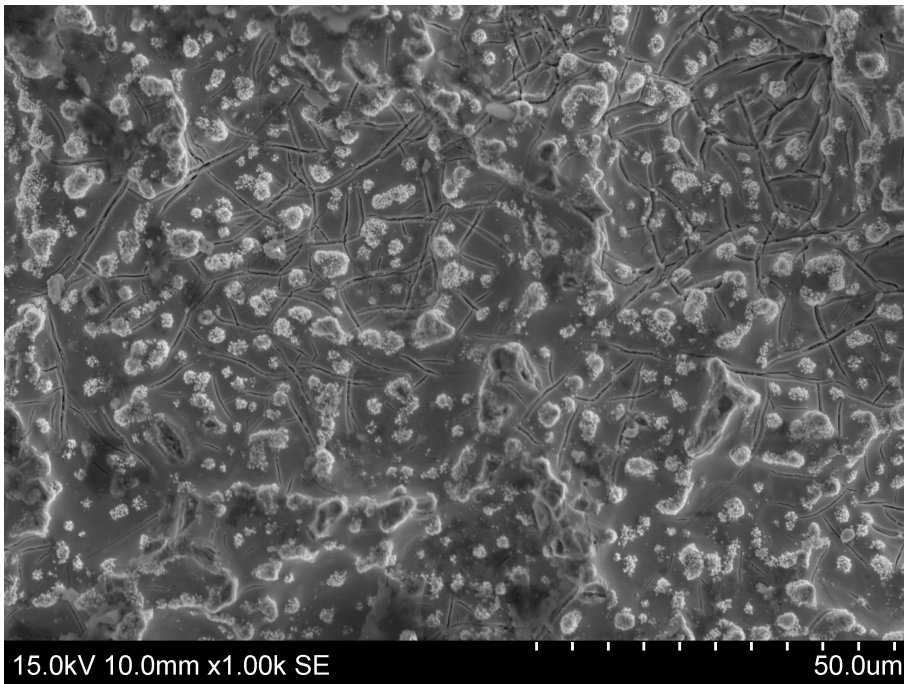
Et SE-bilde (1000x) fra SEM der en ubrukt DSA-anode er undersøkt, er vist i Figur 4.35.



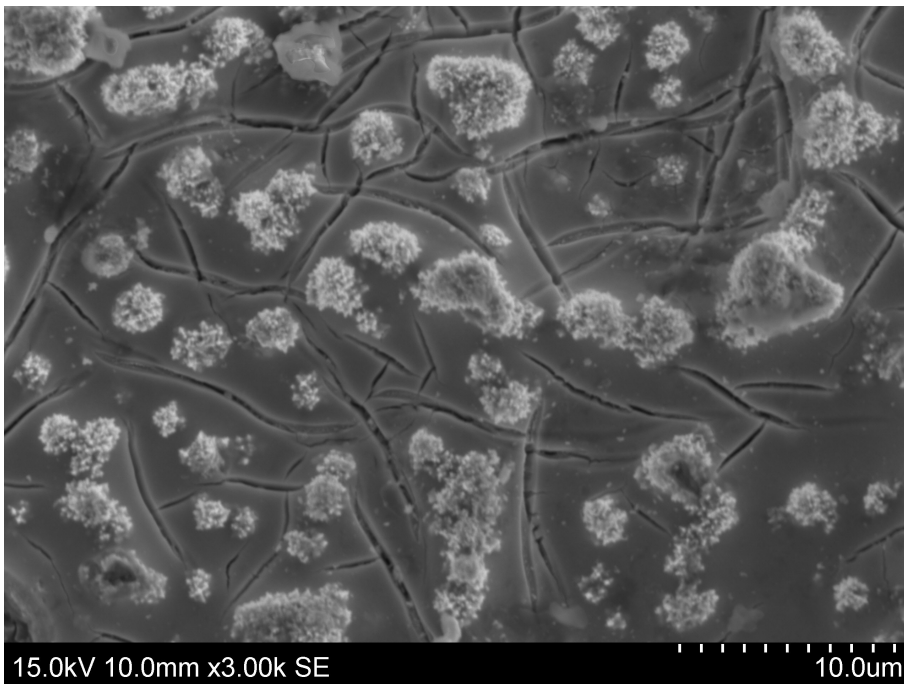
Figur 4.35: Viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av en ubrukt DSA-anode.

DSA-anoder fra ulike laboratorieforsøk ble undersøkt etter at et oksidlag ble forsøkt dannet på overflaten av anoden fra ulike elektrolytter.

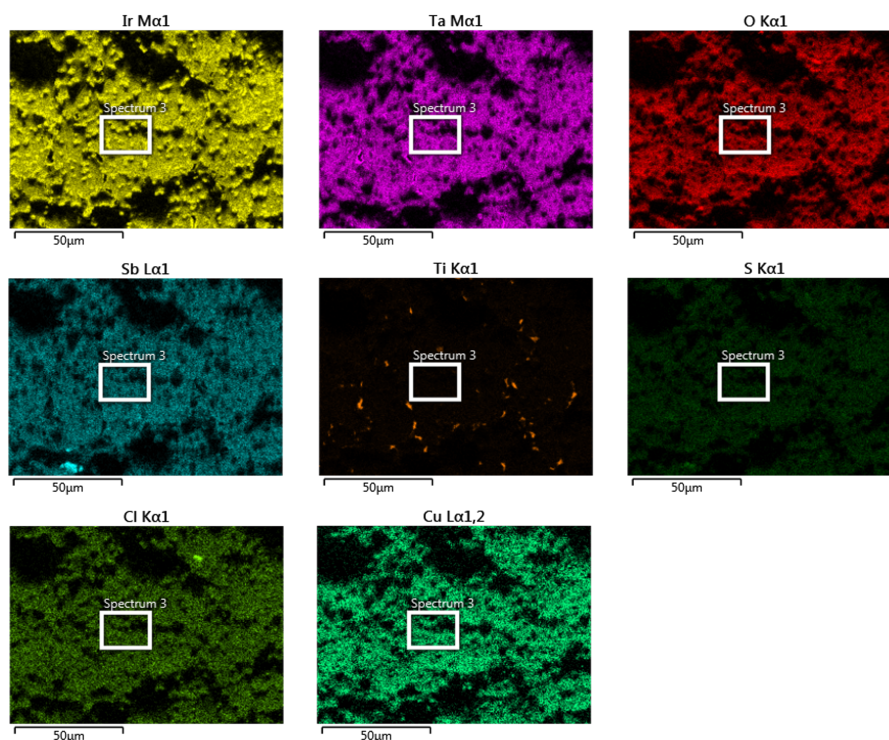
Et SE-bilde (1000x) av en anode etter lineær sveip voltammetri i en elektrolytt med Sb^{3+} -ioner ($0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Sb}$) og kobber ($5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}$) er vist i Figur 4.36. Et forstørret bilde (3000x) av den samme elektroden er vist i Figur 4.37. Figur 4.38 viser en kartlegging av elementene ved EDS av området vist i Figur 4.36 og det er i Tabell 4.1 vist den korresponderende andelen elementer som ble funnet på overflaten. Det er høyest andel av coatingelementene (O, Ir, Ta), Sb og substratmaterialet (Ti).



Figur 4.36: Viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av en DSA-anode der det er utført et lineær sveip i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 , $0,2 \text{ g L}^{-1}$ Sb og 5 g L^{-1} Cu.



Figur 4.37: Viser et SE-bilde fra SEM (3000x) av en DSA-anode der det er utført et lineær sveip i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 , $0,2 \text{ g L}^{-1}$ Sb og 5 g L^{-1} Cu.



Figur 4.38: Viser et EDS-kart fra SEM (1000x) av en DSA-anode (fra Figur 4.36) der det er utført et lineær sveip i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 , $0,2 \text{ g L}^{-1}$ Sb og 5 g L^{-1} Cu, det er vist de ulike elementene som kom frem på anodeoverflaten.

Tabell 4.1: Elementer fra EDS som er funnet fra SEM av en DSA-anode (Figur 4.36) der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 , $0,2 \text{ g L}^{-1}$ Sb og 5 g L^{-1} Cu.

Kjemisk formel	At%
O	69,7
Ir	12,1
Ta	6,7
Sb	6,3
Ti	2,4
S	1,1
Cu	1,0
Cl	0,7

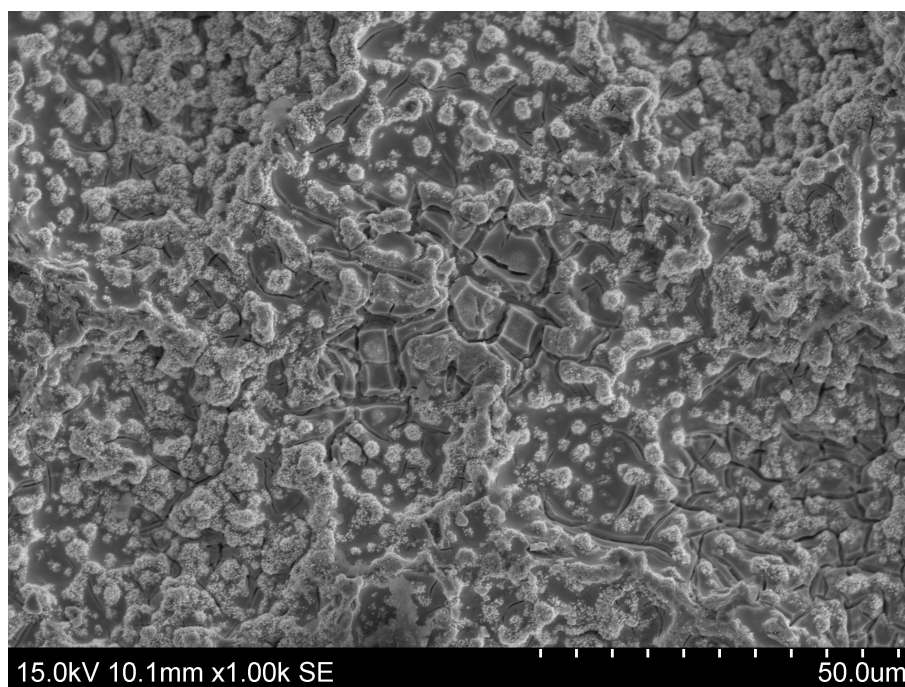
Det ble funnet en partikkel i Figur 4.38 som inneholdt en større andel antimon enn resten av overflaten (Tabell 4.1). Derfor ble det også undersøkt et annet område på DSA-overflaten (spektrum 3, indikert med et hvitt rektangel i Figur 4.38) for å finne ut om dette inneholdt like stor andel antimon. Det viste seg at dette området på overflaten inneholdt like stor andel antimon (Tabell 4.2), og at antimonet som ble

observert på overflaten ikke kun stammet fra partikkelen.

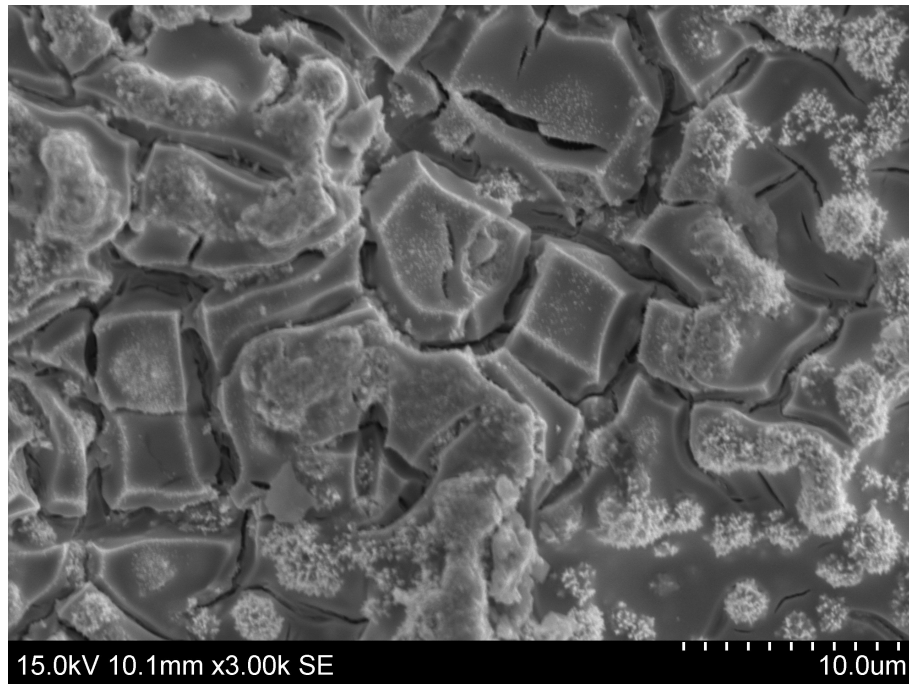
Tabell 4.2: Elementer fra EDS på et eget område som er funnet fra SEM av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 , $0,2 \text{ g L}^{-1}$ Sb og 5 g L^{-1} Cu.

Kjemisk formel	At%
O	70,0
Ir	12,8
Ta	7,1
Sb	6,3
Ti	1,2
S	0,9
Cu	0,9
Cl	0,8

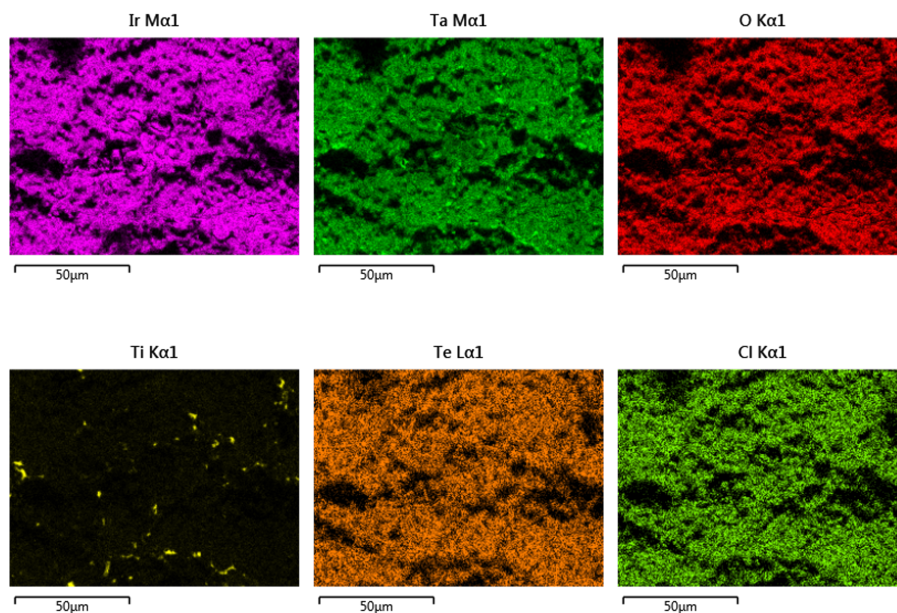
Figur 4.39 viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av anodeoverflaten etter et forsøk der et telluroksidlag ble forsøkt dannet på overflaten. Et forstørret SE-bilde (3000x) av anodeoverflaten er vist i Figur 4.40. EDS ble utført på området vist i Figur 4.39 , og resultatene av dette er vist i Figur 4.41 og Tabell 4.3. Tabellen viser høyest andel av coatingelementene (O, Ir, Ta), substratmaterialet (Ti) og Te .



Figur 4.39: Viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 og 1 g L^{-1} Te^{4+} .



Figur 4.40: Viser et SE-bilde fra SEM (3000x) av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{4+}$.



Figur 4.41: Viser et EDS-kart med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM av en DSA-anode (Figur 4.39) der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{4+}$.

Tabell 4.3: Elementer fra EDS som er funnet fra SEM av en DSA-anode (Figur 4.39) der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 og $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{4+}$.

Kjemisk formel	At%
O	65,2
Ir	17,3
Ta	9,7
Ti	4,0
Te	2,9
Cl	1,0

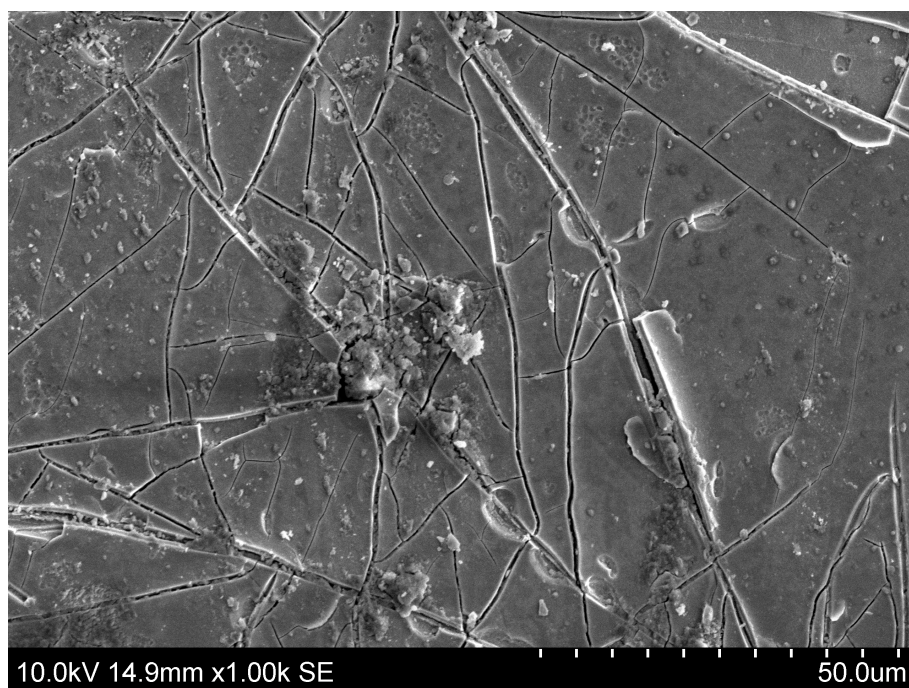
4.8.2 Industriell DSA-anode

DSA-anoder etter industrielt bruk ble også undersøkt med SEM. Det ble undersøkt to ulike DSA-anoder som ble prøvetatt på to ulike tidspunkt. Første anodeprøve presenteres først, og deretter den andre anodeprøven. Det presenteres både fremsiden og baksiden av anoden.

DSA nummer 1

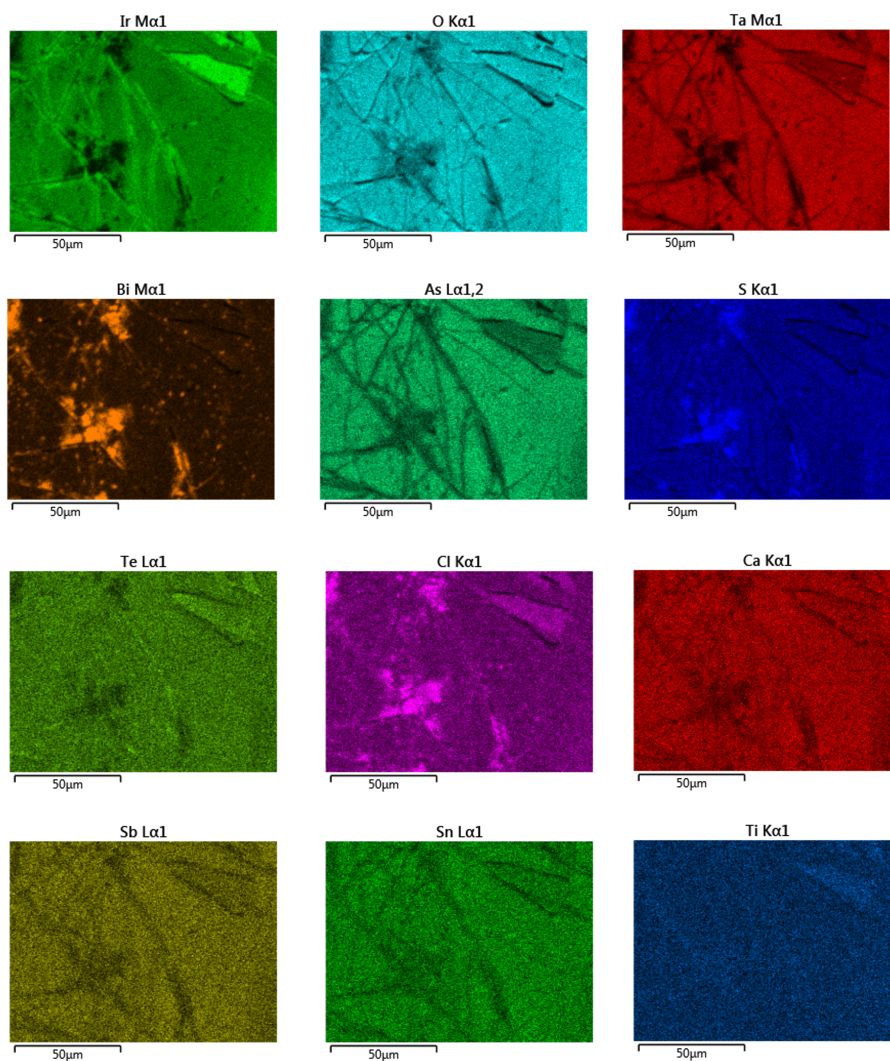
Fremsiden av anoden:

Fremsiden og baksiden av anoden ble undersøkt. Et SE-bilde av fremsiden er vist i Figur 4.42.



Figur 4.42: Viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av fremsiden til en industriell DSA-anode.

Kartlegging ved bruk av EDS ble utført på anodeoverflaten. Figur 4.43 viser hvilke elementer som ble funnet på overflaten, og en sterkere farge indikerer en høyere konsentrasjon av det gitte elementet. Tabell 4.4 viser andelen av hvert element oppgitt i At%. Det er høyest andel av coatingelementene (O, Ir og Ta) og andre urenheter fra kobberprosessen som Bi, S, Te og As (med flere).



Figur 4.43: Viser et EDS-kart med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på en industriell DSA-anode.

Tabell 4.4: Elementer fra EDS som er funnet fra SEM av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en industriell elektrolytt (fresiden).

Kjemisk formel	At%
O	65,6
Ir	11,0
Ta	6,2
Bi	3,8
S	2,9
Te	2,9
As	2,3
Sb	1,5
Sn	1,3
Ca	1,0
Cl	0,8
Ti	0,4
Cu	0,3

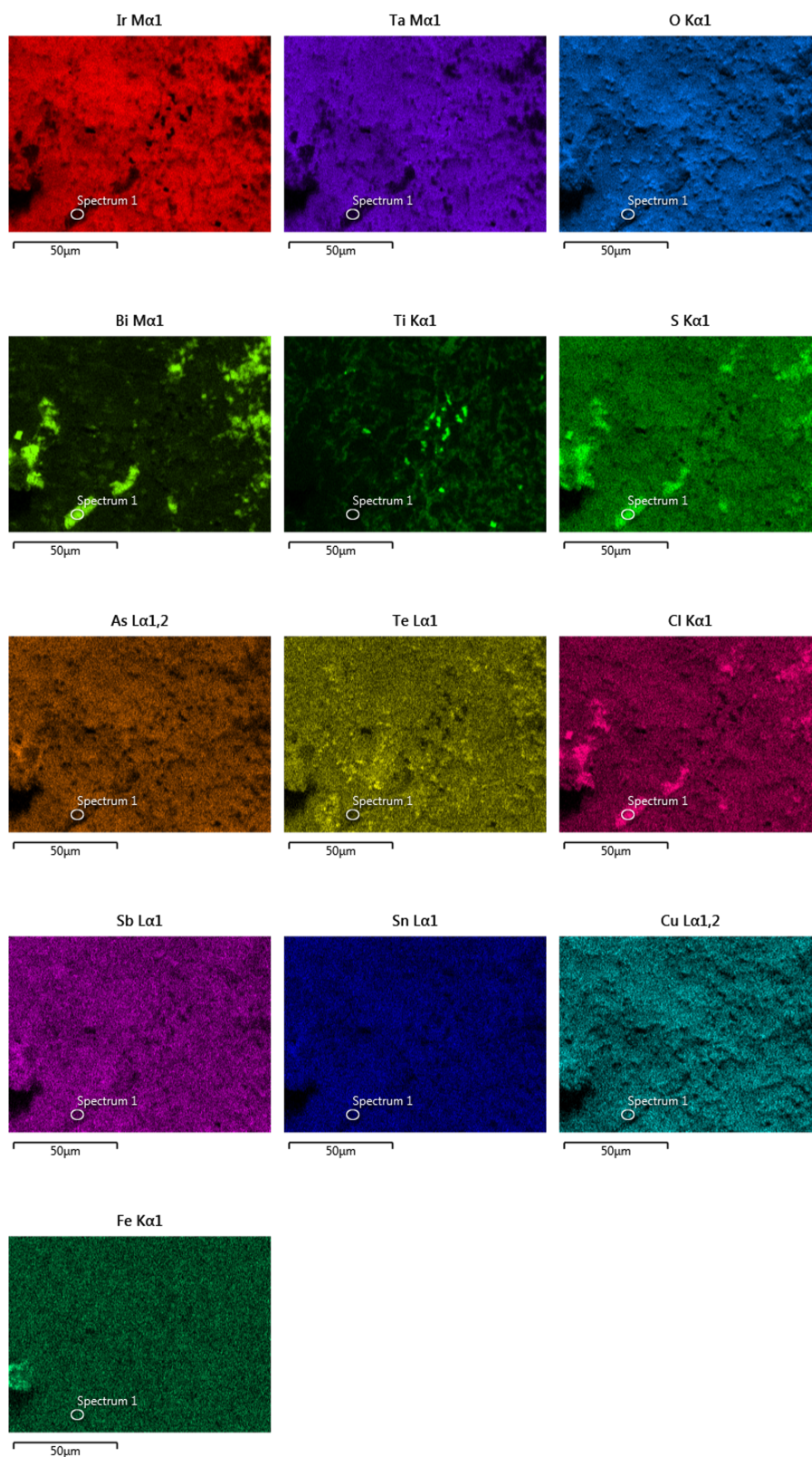
Baksiden av anoden:

Et SE-bilde av baksiden til den industrielle anoden er vist i Figur 4.44.



Figur 4.44: Viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av baksiden til en industriell DSA-anode med en partikkel som ble undersøkt.

De ulike elementene som ble funnet på overflaten ved EDS er vist i Figur 4.45. Tabell 4.5 viser andelen av hvert element oppgitt i At%. Det er høyest andel av coatingelementene (O, Ir og Ta), substratmaterialet (Ti) og andre urenheter fra kobberprosessen som Bi, S og Te (med flere). Enkeltpartikkelen som vist i Figur 4.44 ble også undersøkt, og elementene som ble funnet er vist i Tabell 4.6.



Figur 4.45: Viser et EDS-kart med oversigt over andelen elementer som er fundet fra SEM på baksiden af den industrielle DSA-anoden.

Tabell 4.5: Elementer fra EDS som er funnet fra SEM av baksiden til en DSA-anode der det er utført et forsøk i en industriell elektrolytt (baksiden).

Kjemisk formel	At%
O	63,2
Ir	12,8
Ti	7,5
Ta	5,6
Bi	2,7
S	2,1
Te	1,8
Cl	1,4
As	1,0
Sb	0,7
Ca	0,7
Sn	0,5
Fe	0,2
Cu	0,0

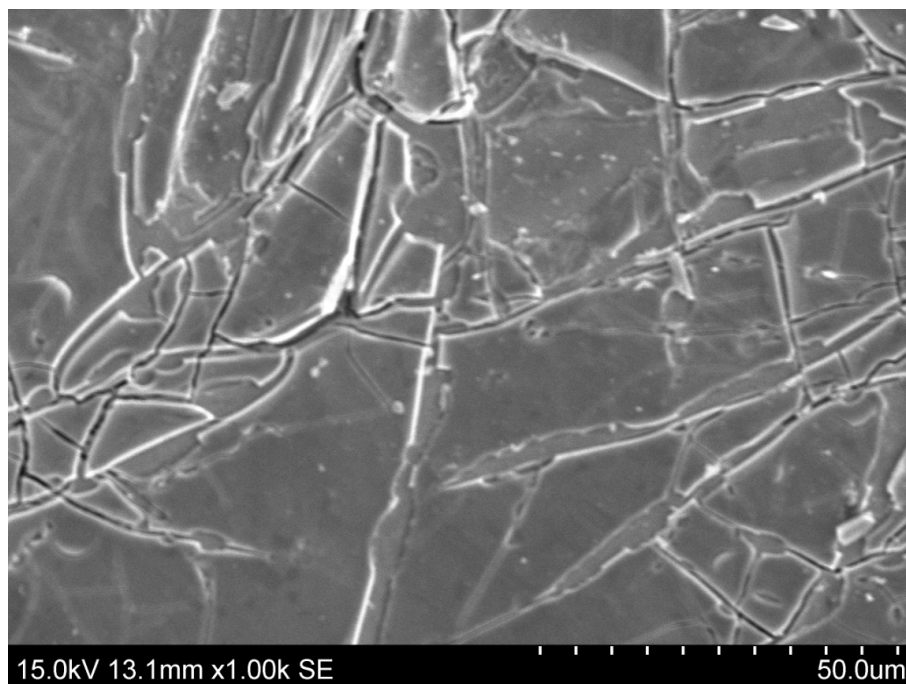
Tabell 4.6: Elementer fra EDS fra enkeltpartikkelen vist i Figur 4.44.

Kjemisk formel	At%
O	71,8
Bi	21,0
Ir	3,6
Ti	3,5

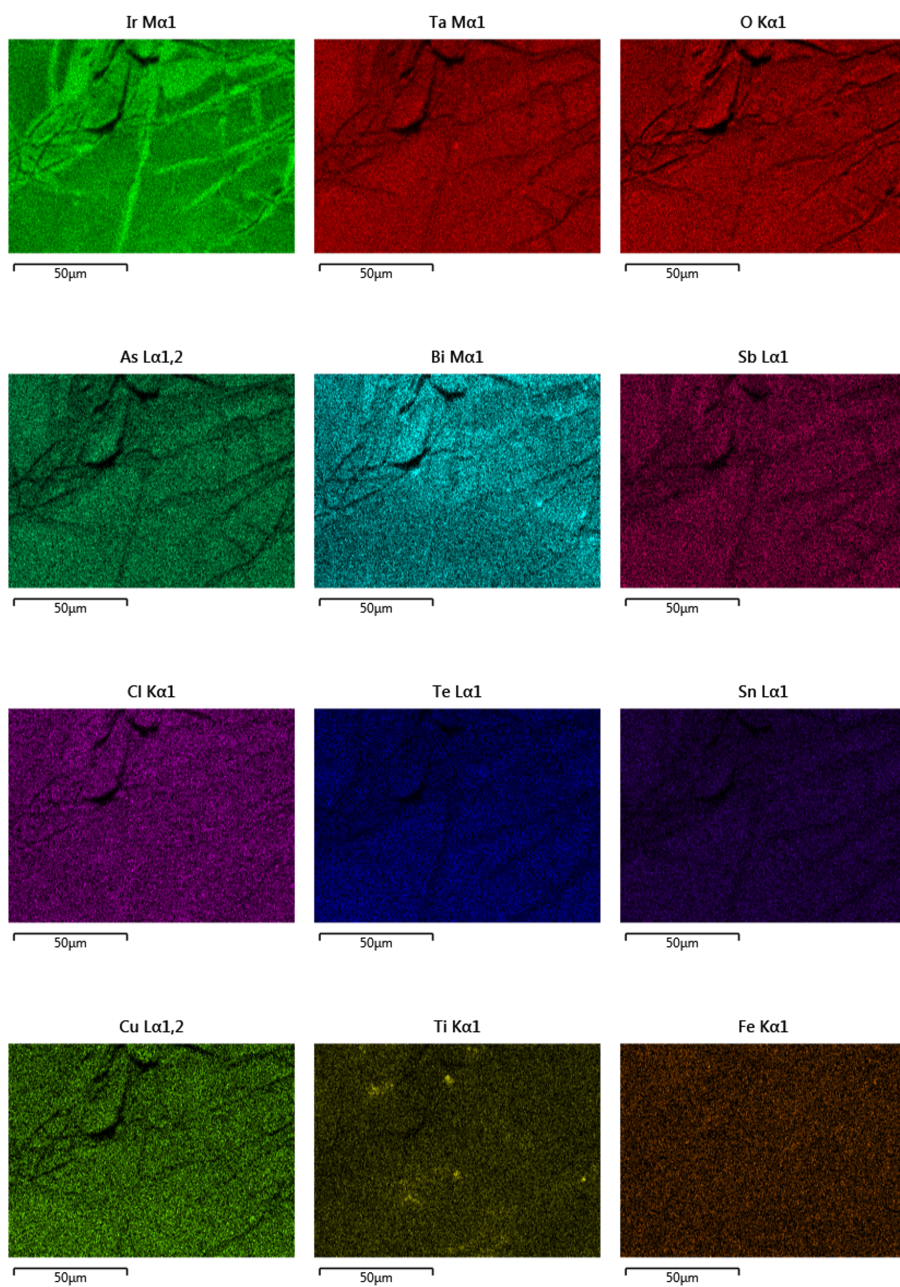
DSA nummer 2

Fremsiden av anoden:

Et SE-bilde av den andre industrielle anoden på fremsiden er vist i Figur 4.46. De ulike elementene som ble funnet på overflaten er vist i Figur 4.47. Tabell 4.7 viser andelen av hvert element oppgitt i At%. Det er høyest andel av coatingelementene (O, Ir og Ta) og andre urenheter fra kobberprosessen som S, As, Sb og Bi (med flere).



Figur 4.46: Viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av fremsiden til en industriell DSA-anode.



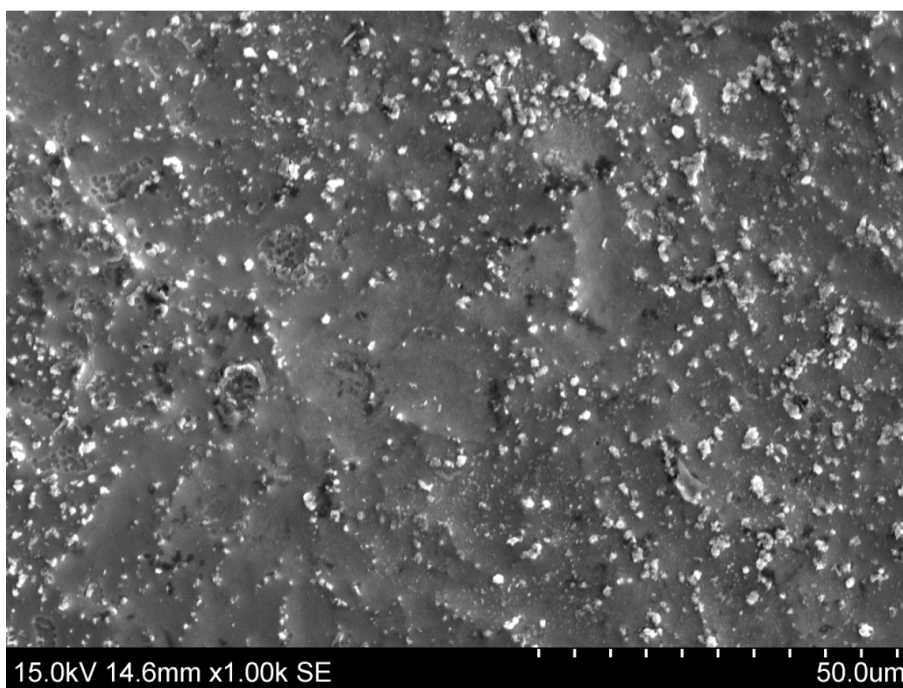
Figur 4.47: Viser et EDS-kart med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på en industriell DSA-anode.

Tabell 4.7: Elementer fra EDS som er funnet fra SEM av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en industriell elektrolytt (fremtiden).

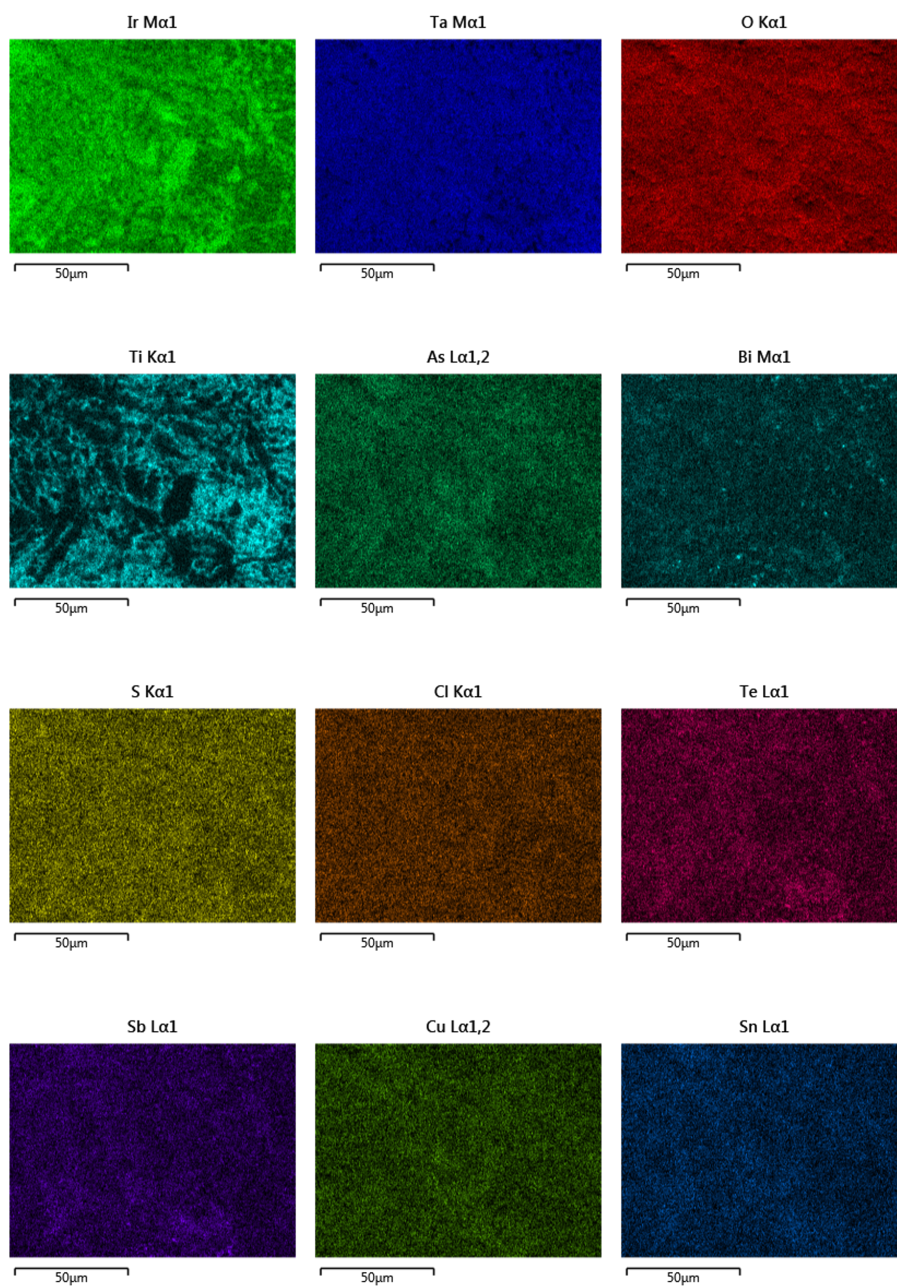
Kjemisk formel	At%
O	69,5
Ir	12,7
Ta	6,0
S	1,9
As	1,7
Sb	1,7
Bi	1,6
Cl	1,2
Sn	1,1
Te	1,0
Ti	0,8
Fe	0,3
Cu	0,3
Ni	0,2

Baksiden av anoden:

Et SE-bilde av den andre industrielle anoden (baksiden) er vist i Figur 4.48. De ulike elementene som ble funnet på overflaten er vist i Figur 4.49. Tabell 4.8 viser andelen av hvert element oppgitt i At%. Det er høyest andel av coatingelementene (O, Ir og Ta), substratmaterialet (Ti) og andre urenheter fra kobberprosessen som Sb, Te og Cl (med flere).



Figur 4.48: Viser et SE-bilde fra SEM (1000x) av baksiden av en industriell DSA-anode.



Figur 4.49: Viser et EDS-kart med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på baksiden av en industriell DSA-anode.

Tabell 4.8: Elementer fra EDS som er funnet fra SEM av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en industriell elektrolytt (baksiden).

Kjemisk formel	At%
O	66,1
Ti	11,4
Ir	9,1
Ta	5,8
Sb	1,1
Te	1,1
Cl	1,0
Bi	1,0
As	1,0
S	0,9
Cu	0,7
Sn	0,6
Fe	0,2

4.9 XRD

Det ble ved bruk av XRD funnet Ti-metall og IrO_2 på overflaten av DSA-anoden som hadde blitt brukt i kobber elektrolysen. En fullstendig oversikt fra XRD er vist i Vedlegg D.1.

Kapittel 5

Diskusjon

For å etablere en forståelse for hvordan ulike elektrolyttkomponenter opptrer i kobber-elektrolyse, ble metallioner undersøkt enkeltvis og i kombinasjon med andre metallioner i elektrolytt bestående av svovelsyre (1 M).

Diskusjonen vil først fokusere på hvordan Bi^{3+} -ioner, Te^{4+} -ioner, Te^{6+} -ioner, Sb^{3+} -ioner og Cl^- -ioner påvirker oksygenutvikling, deretter vil det diskuteres hva som skjer når elektroden polariseres katodisk, og det dannes metallutfellinger. Derfor er det interessant å undersøke hvordan ulike komponenter feller ut.

Det er viktig å bemerke at DSA-elektroden som fungerer som anode i kobber-elektrolyse ikke vil oppleve tilstrekkelig lave elektrodepotensialer under drift for at en reduksjonsreaksjon kan finne sted. Det er likevel interessant å undersøke hvordan den oppfører seg ved katodisk polarisering siden det er mulig å undersøke hvordan elementene felles ut i kobbermetallet.

5.1 Påvirkning av ioner på oksygenutvikling

Ulike mengder av komponentene ble tilsatt i løsningen, hvorav enkelte mengder samsvarer med masse metallioner i Nikkelverket sin elektrolytt (Tabell 2.1). Det ble også gjennomført undersøkelser med et høyere innhold av metallioner for å fremprovosere

resultater.

Overflaten til anodeprøver fra Nikkelverket ble undersøkt med SEM og EDS. Undersøkelsene viste at det eksisterer Bi, Te, Sb, As, Sb og Sn på anoden som tidligere var benyttet i industriell drift (vist i seksjon 4.8.2). Ved XRD ble det funnet Ti og IrO_2 (vist i seksjon 4.9), grunnen til at ikke flere elementer ble funnet kan skyldes at eventuelle urenheter på prøven ikke var krystallinske eller fordi XRD-strålene måler mest bulk siden den er overflatesensitiv. Dermed kan signalene fra Ti overskygge eventuelle andre urenheter.

Effekt av Bi^{3+}

Det ser ut til at oksygenutvikling i svært liten grad påvirkes av Bi^{3+} tilstede i elektrolytt (Figur 4.5). I følge Pourbaix-diagrammet i Figur 2.12, forventes det ikke noen oksiddannelse ved en $\text{pH} = 0$ og ved potensial under 2 V, som kan være en del av forklaringen til hvorfor en økende mengde Bi^{3+} ikke påvirket oksygenutviklingen i en nevneverdig grad [15]. I industrien er det realistisk at potensialet er under 2 V, dermed er det mest sannsynlig at reaksjonen ikke havner i området der vismutoksid dannes. I industrien kan det likevel tenkes at det er en overmettet løsning og at vismut kan felles ut [15]. Det ble vist på anodeoverflaten til en anodeprøve benyttet i industri at vismut ble funnet ved EDS, og områdene hvor vismut ble påvist overlapper med klor og svovel (Figur 4.43 og Figur 4.45). Dermed kan det tenkes at vismut kan felle ut som vismutsulfat ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$) eller som vismutklorid (BiCl_3) fra en overmettet løsning på anodeoverflaten. Disse kan isåfall ha en negativ effekt på oksygenutviklingen. Selv om korte laboratorieforsøk ikke viser disse effektene, kan det likevel tenkes at vismut vil være et problem i industrien fordi vismut kan blokkere deler av overflaten. En vismutpartikkel ble observert på en av anodeoverflatene, dermed kan det tenkes at vismut kan ha festet seg på anodeoverflaten og ikke blitt dannet på overflaten. Dette gjelder imidlertid ikke all vismut, det er også sannsynlig at noe av vismut også har blitt dannet på overflaten.

Effekt av Te^{4+}

Oksygenutviklingen påvirkes i svært stor grad av en økende mengde Te^{4+} -ioner i

elektrolytten (Figur 4.8). I følge Pourbaix-diagrammet for tellur (Figur 2.9) forventes det ikke noen oksidlag som kan ha en nevneverdig påvirkende effekt på oksygenutviklingen ved $\text{pH} = 0$ og potensial under 2 V. Det kan likevel tenkes at det i noen tilfeller dannes telluroksid (TeO_2). Pourbaix-diagrammet for tellur kan også inneholde feil eller unøyaktigheter, og det bør også nevnes at Pourbaix-diagrammene gjelder for $25\text{ }^\circ\text{C}$, og forsøkene er utført ved $60\text{ }^\circ\text{C}$. Likevel kan Pourbaix-diagrammene gi en viss indikasjon for stabilitetsområder for de ulike oksidasjonstilstandene til tellur. Pourbaix [35] viste for tellur ved $\text{pH} = 0$ og ved ulike konsentrasjoner av tellur, at det var en likevekt mellom TeO_2 og HTeO_2^+ (fra Figur 2.10). Dermed kan det tenkes at i forsøkene der det var en tydelig påvirkning av en økende mengde Te^{4+} -ioner, at det ble dannet TeO_2 , til tross for at pH på anodeoverflaten er lavere enn i bulk og derfor er det sannsynlig å forvente at Te^{4+} er mer stabilt enn i bulk. En annen mulighet er adsorpsjon av Te^{4+} som knytter seg til iridiumoksid på anodeoverflaten og blokkerer deler av overflaten slik at oksygenutviklingen ikke kan foregå der.

En overmettet løsning kan ha blitt dannet ved tillaging av elektrolytten, grunnen til dette er at det oppstår høye temperaturer som følger av syreproduksjon. Ved tillaging av svovelsyre med Te^{4+} , ble Te^{4+} -ioner tilsatt under blanding av syre, og denne høye temperaturen kan være en forklaring på hvorfor den overmettede løsningen i utgangspunktet kunne blitt laget. For de industrielle anodene ble det også funnet tellur på anodeoverflaten, så det kan tenkes at tellur i kobberelektrolyse felles ut og kan dannes på anodeoverflaten. Det ble forsøkt å danne et oksidlag av tellur ved et laboratorieforsøk. Tellur ble funnet på overflaten av denne anoden (Figur 4.41 og Tabell 4.3), og dermed kan det tenkes at det ble felt ut noe telluroksid fra elektrolytten.

Effekt av Te^{6+}

Lineær sveip utført for Te^{6+} , viste at tilstedeværelse av Te^{6+} -ioner ikke påvirket oksygenutviklingen i noen særlig grad (Figur 4.10), i motsetning til Te^{4+} -ioner. I følge Pourbaix [35] ble det også funnet at Te^{6+} er mye mer løselig enn Te^{4+} . Dette kan være en av forklaringene til at en økende mengde Te^{6+} påvirker i en svært liten grad. Fra Pourbaix-diagrammet til tellur (Figur 2.9) er det vist at Te^{6+} kan eksistere ved $\text{pH} = 0$ som et nøytralt molekyl ($\text{Te}(\text{HO}_2)_2$ (aq)), mens Te^{4+} kan eksistere som et ion. Et positivt ladet ion tiltrekkes lettere elektrostatiske enn et nøytralt molekyl.

Det ble antageligvis dannet noe Te^{4+} -ioner i elektrolytten i løpet av forsøksserien med tilstas av Te^{6+} -ioner. Dette skyldes at det antagelig ble utfelt Te-metall på motelektroden (Ti) grunnet stort overpotensial mot hydrogenutvikling. Dette ble spesielt observert under anodiske lineærsveip på arbeidslektroden hvor motelektroden måtte gi en tilsvarende katodisk strøm og det ble observert svarte utfellinger på motelektroden i tillegg til suspendert i elektrolytten. I påfølgende sykliske voltammogrammer har så Te-metallet blitt strippet av og resultert i en liten mengde Te^{4+} i elektrolytten. Dette forklarer også hvorfor det i Figur 4.9 ikke observeres noen Te-topper med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$, mens det gradvis øker etter dette. De sykliske voltammogrammene ble utført før de anodiske lineærsveipene og det er først etter det første lineærsveipet (og tilsats av mer Te^{6+} i elektrolytt) at det observeres Te-relaterte toppe i voltammogrammet. Disse er på samme plass som når Te^{4+} ble tilsatt direkte i elektrolytt (Figur 4.7). Til tross for en liten mengde Te^{4+} i elektrolytten påvirkes ikke lineærsveipene nevneverdig av økt tilstas av Te^{6+} . Dersom tellur-ionene som er tilstede i den industrielle elektrolytten er Te^{6+} , vil de derfor ikke ha noen negativ påvirkning på oksygenutviklingen.

Effekt av Sb^{3+}

Oksygenutvikling blir hindret av en økende mengde Sb^{3+} (Figur 4.34), som også observert av Loghavi et al. [40]. Dette kan skyldes dannelsen av et oksidlag på anodeoverflaten og underbygges av at antimon ble funnet på overflaten etter endt lineærsveip (Tabell 4.2). I følge Pourbaix-diagrammet til antimon (Figur 2.14) kan Sb^{3+} oksideres både til antimon(IV)oksid og antimon(V)oksid ved potensialer som er rele-

vant for oksygenutvikling og ved pH rundt 0 og potensial under 2 V. Det er i tillegg mulig med utfelling av antimon(III)oksid uten anodisk polarisering, men Pourbaix-diagrammet i Figur 2.14 er laget med en høyere konsentrasjon av antimon enn det som er tilstede i industriell elektrolytt. Stabilitetsområdet for antimon(III)oksid vil derfor være ved noe høyere pH i industriell elektrolytt.

Konsentrasjonen av antimon i industrien idag (Tabell 2.1) er lavere enn hva som er brukt i forsøkene, men det viser at det kan bli et større problem hvis disse verdiene stiger i fremtiden. Det kan se ut til at dagens verdier har en viss påvirkning på oksygenutviklingen (Figur 4.34). Fra industrielle anodeprøver ble det funnet antimon på overflaten, så det kan tenkes at det i kobberelektrolysen kan danne antimonoksid på anodeoverflaten.

Effekt av Cu^{2+} , Cl^- og kombinasjoner av flere ioner

Det kan se ut til at en tilsats av klor og kobber i elektrolytt ikke påvirker oksygenutviklingen til en nevneverdig grad (Figur 4.12). Det samme gjelder i forsøk der klor tilsettes i elektrolytt med Bi^{3+} og Cu^{2+} i elektrolytt (Figur 4.16).

Generelt kan det se ut til at flere ioner i elektrolytt ikke påvirker i noen større grad enn effekten de har hver for seg.

5.2 Katodisk polarisering

Effekt av Cu^{2+}

Forsøk med ulike mengder Cu^{2+} (Figur 4.2), viser at forsøket med $0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ har en liten reduksjonstopp med et startpotensial rundt 0,35 V, hvor kobberutfellingen starter. I tillegg dannes det en liten oksidasjonstopp rundt 0,25 V hvor kobbermetallet strippest av. For $60 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ skjer det en total dominans av kobber, det felles ut kobbermetall, og det er en større ladning på katodesiden enn på anodesiden (Figur 4.2). Ved potensial 1,6 V er det fremdeles mye kobberstripping og denne overskygger en eventuell oksygenutvikling.

Effekt av Bi^{3+}

I løsningene der Bi^{3+} er tilsatt i løsning ble det observert en reduksjonstopp rundt 0,12 V (Figur 4.3). I følge Pourbaix-diagrammet for vismut (Figur 2.12) kan dette skyldes en reduksjon fra Bi^{3+} til Bi-metall. Reduksjonstoppen etterfølges av plata som kan skyldes grensestrøm på grunn av massetransportbegrensninger (seksjon 2.1.2). Videre ble det observert en oksidasjonstopp rundt 0,25 V, i følge samme Pourbaix-diagram kan dette være en oksidasjon fra Bi-metall tilbake til Bi^{3+} . Liknende voltammogram ble funnet av Wen et al. [38].

Effekt av Bi^{3+} og Cu^{2+}

Når både Bi^{3+} og Cu^{2+} var tilstede samtidig ble det observert en reduksjonstopp rundt 0,1 V og en oksidasjonstopp rundt 0,27 V (Figur 4.13). Forskjellen på de ulike voltammogrammene (Figur 4.4 og Figur 4.13) er at forsøket med både Bi^{3+} og Cu^{2+} , har ulik reduksjons- og oksidasjonstopp. Det er oksidasjonstoppen som påvirkes mest, da denne får en tydelig skulder ved potensial 0,2 V. Skulderen som observeres i det sammensatte forsøket skyldes trolig en oksidasjon av Cu^{2+} (Figur 4.14).

Effekt av Bi^{3+} , Cu^{2+} og Cl^-

Tilsats av Cl^- i løsning med Bi^{3+} , hadde ingen stor påvirkning på voltammogrammet (Figur 4.16). En økende tilsats av Cu^{2+} derimot, ble reduksjons- og oksidasjonstoppen forflyttet noe. Det ble også observert en skulder på oksidasjonstoppen med økt mengde kobber ($0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$). Dette kan skyldes en strippetopp av kobbermetall.

Effekt av Te^{4+}

Te^{4+} i løsning ble også studert, og en reduksjonstopp fant sted rundt 0,1 V (Figur 4.7). Det kan tenkes at det også starter en reduksjonstopp ved -0,25 V. I følge Pourbaix-diagrammet til tellur (Figur 2.9), kan den første reduksjonstoppen skyldes en reduksjon fra Te^{4+} til Te-metall. Den neste reduksjonstoppen er trolig en reduksjon til Te-hydrid (Mori et al. [36]). En oksidasjonstopp ble også observert rundt 0,65 V. Fra Pourbaix-diagrammet til tellur (Figur 2.9), er dette en oksidasjon tilbake fra Te-metall til Te^{4+} . For lavere sveiphastighet (20 mV s^{-1} og 50 mV s^{-1}) ble også to oksidasjonstopper for tellur observert, disse er også funnet i litteraturen,

der det ved bruk av en gullelektrode ble observert to oksidasjonstopper for tellur [36]. Den første oksidasjonstoppen er allerede presentert i Likning 2.32. Den andre oksidasjonstoppen, funnet av Mori et al. [36], er vist i Likning 5.1.



Grunnen til at den andre oksidasjonstoppen kun er synlig ved lavere sveiphastigheter er at her har det vært nok tid til å danne nok Te-hydrid til en ekstra oksidasjonstopp.

Effekt av Te^{4+} og Cu^{2+}

Te^{4+} og Cu^{2+} ble også studert i elektrolytt (Figur 4.18). En reduksjonstopp oppstod rundt 0,12 V, dette kan være en reduksjon av Te^{4+} til tellur-metall, da posisjonen til denne toppen stemmer med tidligere tellurforsøk (Figur 4.7). En liten oksidasjonstopp observeres rundt 0,4 V. Denne toppen er ikke tilstede i forsøk med kun Te^{4+} -ioner i elektrolytt (Figur 4.7). Den lille oksidasjonstoppen kan være oksidasjon av kobbermetall. Denne kobbertoppen er også observert tidligere (Figur 4.2). Det er også sett at forsøk med Te^{4+} , der lavere sveiphastigheter er benyttet, at to oksidasjonstopper blir synlige (Figur 4.6). Forsøk med Te^{4+} -ioner og Cu^{2+} har ganske lik oksidasjonstopp som forsøk med bare Te^{4+} i elektrolytt, og denne lille forskjellen kan tenkes at skyldes en legering mellom disse. I følge Bobrowski et al. [50], er liknende oksidasjonstopper for kobber, tellur og legering av kobber og tellur funnet ved tidligere forsøk.

Effekt av Te^{6+}

For Te^{6+} i løsning var det i de første forsøkene ingen tydelige reduksjons- eller oksidasjonstopper (gul kurve i Figur 4.9). Som diskutert i avsnittet om Te^{4+} , i seksjon 5.1, så skyldes dette trolig Te^{4+} -ioner i elektrolytt. Te^{4+} kan ha funnet sted i løsningen grunnet utfelling av tellurmetall på motelektroden under lineær sveip. Derfor er det en sannsynlighet at reduksjons- og oksidasjonstoppene opprinnelig kan være Te^{4+} . Ved økende mengde Te^{6+} -ioner, kommer det imidlertid frem reduksjons- og oksidasjonstopper. Disse var omtrent likt plassert som toppene til Te^{4+} (Figur

4.7).

En masteroppgave utført av Mælumshagen [51] viste at Te^{6+} generelt var mindre elektroaktiv enn Te^{4+} , og lot seg vanskeligere redusere. Grunnen til dette kan kanskje forklares ved solvatisering av ioner [52]. I vandige løsninger omgir vannmolekyler ioner og danner et hydratiseringslag. Dette laget dannes på grunn av den elektrostatiske tiltrekningen mellom vannmolekylene og ionets ladning. For ioner med høyere ladning kan hydratiseringslaget være tykkere. I tilfelle med Te^{6+} kan det tenkes at hydratiseringslaget hindrer ionet fra å komme nært nok til elektrodeoverflaten for at en elektronoverføring kan skje.

Effekt av Te^{6+} og Bi^{3+}

Bi^{3+} i løsning med Te^{6+} får en reduksjonstopp rundt omtrent 0,15 V og to oksidasjonstopper ved omtrent 0,3 V og 0,7 V (Figur 4.22). Oksidasjonstoppen ved 0,3 V har en skulder (rundt 0,25 V), og dette kan tenkes er en legering med Bi og Te [38]. Te kommer trolig fra Te^{4+} som er tidligere diskutert. For lavere sveiphastigheter (Figur 4.21) vises den ekstra oksidasjonstoppen tydeligere.

Effekt av Te^{6+} og Cu^{2+}

Te^{6+} og Cu^{2+} i løsning (Figur 4.25) får en liten reduksjonstopp rundt 0,25 V og det samme startpotensialet som tidligere observert for Te^{6+} (Figur 4.9). Den første reduksjonstoppen skyldes trolig at Cu^{2+} er tilstede i løsningen, da denne ikke har blitt observert for forsøk med kun Te^{6+} tilstede (Figur 4.26). For forsøket med Te^{6+} og Cu^{2+} er det også observert 3 oksidasjonstopper; omtrent ved 0,27 V, 0,35 V og 0,7 V. Den første oksidasjonstoppen skyldes en oksidasjon av kobbermetall, den andre skyldes trolig en legering mellom kobber og tellur [50], mens siste toppen skyldes oksidasjon av tellurmetall fra Te^{4+} som tidligere diskutert.

Effekt av Te^{6+} , Bi^{3+} og Cu^{2+}

Forsøk med Te^{6+} , Bi^{3+} og Cu^{2+} oppfører seg ganske lik som forsøk uten kobber (Figur 4.22), som diskutert over. Tilsats av kobber medfører en noe utsatt utfelling av tellur og vismut, og en tilsvarende noe mindre ladning i den første strippetoppen. Utfellingen av tellur skyldes trolig utfelling av Te^{4+} . Det observeres også en liten

ekstra oksidasjonstopp ved omtrent 0,4 V som skyldes kobberstripping (Figur 4.30).

Effekt av Sb^{3+} , Bi^{3+} og Cu^{2+}

Sykliske voltammogram av Sb^{3+} med ulike tilsetningsstoffer ble også sett på ved elektrokjemiske forsøk; et med Bi^{3+} og Cu^{2+} , og et med Te^{4+} og Cu^{2+} . En reduksjonstopp for forsøket med Bi^{3+} og Cu^{2+} er observert rundt 0,1 V (Figur 4.32). I forsøket der Sb^{3+} tilsettes, forflyttes denne toppen noe mot et lavere potensial (Figur 4.32). Det ble observert en oksidasjonstopp rundt 0,35 V, denne toppen hadde også en skulder rundt 0,25 V (for forsøket med Sb^{3+} tilstede). Denne skulderen ble ikke observert i forsøket uten Sb^{3+} . Skulderen kan skyldes en oksidasjon av Sb-metall eller en legering som inneholder Sb.

Effekt av Sb^{3+} , Te^{4+} og Cu^{2+}

I forsøket med Te^{4+} og Cu^{2+} (uten Sb^{3+} , Figur 4.33) observeres det en reduksjonstopp rundt 0,12 V. Det er i tillegg tre oksidasjonstopper i dette forsøket; ved omtrent 0,3 V, 0,4 V og ved omtrent 0,65 V. I tilfellet der Sb^{3+} tilsettes, forsvinner reduksjonstoppen, og tre oksidasjonstopper reduseres til to (Figur 4.33). Ved en tilsats av Sb^{3+} kan det se ut til at antimonmetall eller en antimonlegering blokkerer overflaten ved potensialer under 0,5 V. Ved høyere potensialer, rundt 0,75 V og oppover, ser det ut til at strømtettheten er tilsvarende lik som de andre forsøkene uten at Sb^{3+} er tilstede. Dersom overflaten hadde vært blokkert av et antimonoksidlag, ville det vært forventet en lavere strømtetthet også i dette potensialområdet. I forsøket med Sb^{3+} kan det være på 1. oksidasjonstopp en oksidasjon av antimonmetall eller en antimonlegering. Etter dette slutter overflaten å være blokkert og strømtettheten blir lik den i blank løsning. I motsetning til elektrolytten med antimon og tellur, oppleves det ikke en blokkering av overflaten når elektrolytten inneholder antimon og vismut (Figur 4.32). Dermed kan det tenkes at denne blokkeringen ikke skyldes antimonmetall, men en legering mellom antimon og tellur. Legeringen må være lite aktiv for hydrogenutvikling, men også for utfelling av metaller og for seg selv. Utfellingen av legeringen kan skje raskt, men er treig på seg selv, og da kan den selvtermineres.

Kapittel 6

Konklusjon

I denne masteroppgaven har ulike urenheter i kobber elektrolysen blitt undersøkt med elektrokjemiske metoder, der metodene lineær sveip og syklisk voltammetri ble benyttet. Videre er ulike karakteriseringmetoder blitt brukt for å undersøke overflaten til DSA-anoder fra kobber elektrolysen og DSA-anoder fra laboratorieforsøk.

Av de undersøkte metallionene var det Te^{4+} og Sb^{3+} som hadde størst påvirkning på oksygenutviklingen. Økende tilsats av disse førte til en lavere verdi for strømtetthet ved et gitt potensial. Ved laboratorieforsøk ble det også forsøkt å danne oksidlag av både tellur og antimon på DSA-anoder. Ved å benytte SEM og EDS for undersøkelse etter disse forsøkene ble både tellur og antimon funnet på overflaten, og det kan dermed tenkes at oksidlaget ble dannet. Disse elementene ble også funnet på de industrielle anodene.

Bi^{3+} , Cl^- og Te^{6+} hadde liten eller ingen effekt på oksygenutviklingen i laboratorieforsøkene. DSA-anoder som hadde vært i industriell drift ble undersøkt, og det ble blant annet funnet vismut på overflaten av disse. Selv om en tilsats av Bi^{3+} -ioner hadde liten effekt på oksygenutviklingen i laboratorieforsøk, kan det likevel tenkes at vismutoksid kan ha en påvirkende effekt på oksygenutviklingen i drift. På de industrielle anodene var vismut noe ujevnt fordelt på elektrodeoverflaten. I de områdene der det var mer vismut var det også høyere konsentrasjon av både svovel

og klor. Dermed kan det tenkes at Bi kan felle ut som $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ og/eller som BiCl_3 . I praksis kan en slik utfelling hindre oksygenutviklingen på anoden ved at den aktive IrO_2 blokkeres.

Generelt hadde flere ioner i elektrolytt ingen større effekt på lineær sveipene enn ionene hadde hver for seg.

Syklisk voltammetri ble brukt for å undersøke katodisk polarisering. Generelt kan det se ut til at forsøk med flere ioner i elektrolytt fører til dannelser av legeringer på anodeoverflaten.

Effekten av antimon ble tydelig i forsøk med tellur. I dette forsøket så det ut til at en antimon-tellurlegering blokkerer elektrodeoverflaten. Denne blokkeringen er ikke tilstede under forsøk med antimon og vismut. Det er derfor rimelig å anta at den blokkerende legeringen består av antimon og tellur.

Kapittel 7

Videre arbeid

Det ble utført to forsøk der det ble forsøkt å danne oksidlag på anodeoverflaten. I fremtiden er dette noe som kan gjøres for andre metallioner for å se om disse elementene feller ut på anoden. Det bør også undersøkes videre hvilke Bi-forbindelser som finnes på overflaten .

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) kan også brukes for å undersøke de ulike oksidasjonstallene på overflaten. Det ville vært interessant å undersøke forsøkene med Te^{6+} for å finne ut om det er Te^{6+} eller Te^{4+} på anodeoverflaten. XPS kan også brukes til å undersøke eventuelle utfellinger av $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ og BiCl_3 .

Det ville vært interessant å felle ut legeringer på arbeidselektroden og videre undersøkt dette med SEM/XRD. For eksempel en legering med kobber og antimon. I tillegg kunne effekten av hva som skjer i forsøk med Te^{4+} , Cu^{2+} og Sb^{3+} undersøkes, der et potensielt metall-lag før og etter tilsats av Sb^{3+} -ioner kunne blitt sett nærmere på ved EDS.

Det kan også vurderes å bruke andre celleoppsett for forsøk med Te^{6+} for å unngå at det dannes Te-metall på motelektroden som deretter gir Te^{4+} -ioner i elektrolytten ved sykling av arbeidselektroden. Dette kan for eksempel være en celle med adskilt anode- og katodekammer med en membran mellom. Dersom membran ikke benyttes

bør det i det minste byttes elektrolytt mellom hvert forsøk. Hvis kun oksygenutvikling skal undersøkes er det også mulig å tilsette Cu^{2+} i elektrolytten for unngå at potensialet på motelektroden blir så lavt at Te^{6+} reduseres til Te-metall.

Bibliografi

- [1] Royal Society of Chemistry. Copper, 2023.
- [2] M. Garside. Total copper mine production worldwide from 2010 to 2022, 2023.
- [3] IEA. Minerals used in electric cars compared to conventional cars, 2023.
- [4] Majuba Hill Copper. Copper in electric vehicles, 2023.
- [5] Mette Kristensen og Ingrid Emilie Waaler. Eu vil forby salg av bensin- og dieslbiler fra 2035, 2023.
- [6] Andrew Artzer, Michael Moats, and Jack Bender. Removal of antimony and bismuth from copper electrorefining electrolyte: Part i—a review. *JOM*, 70(10):2033–2040, 2018.
- [7] Mark E Schlesinger, Kathryn C Sole, and William G Davenport. *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier, London, 5th ed. edition, 2011.
- [8] Elke, Terje, and Trond. PROSESSER I NIKKELVERKET - Faghefte, 2020.
- [9] Cynthia G Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, Oxford, 2006.
- [10] The Materials Project. The materials project - pourbaix diagram, 2023.
- [11] Morten Helbæk. *Fysikalsk kjemi*. Fagbokforl, Bergen, 2. utg. edition, 2006.

-
- [12] Keith Oldham, Jan Myland, and Alan Bond. *Electrochemical science and technology: fundamentals and applications*. Wiley, Hoboken, 2011.
- [13] C.H Hamann. *Electrochemistry*. Wiley, Weinheim, 2nd, completely rev. and updated ed. edition, 2007.
- [14] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in electrochemistry*. Ellis Horwood series in physical chemistry. Ellis Horwood, New York, repr. with corrections. edition, 1990.
- [15] T. Åkre and E. Rosseland. Copper Electrowinning Developments at Glencore Nikkelverk. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, 2019.
- [16] Benjamin Scharifker and Graham Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 28(7):879–889, 1983.
- [17] William D Callister. *Materials science and engineering : an introduction*. Wiley, Hoboken, N.J, 10th ed., global ed. edition, 2020.
- [18] J. O’M. Bockris. Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 24(4):817–827, 10 2004.
- [19] A. Damjanovic, A. Dey, and J. O’M. Bockris. Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on rh, ir, and pt-rh alloy electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(7):739, jul 1966.
- [20] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, and J.K. Nørskov. Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607(1):83–89, 2007. Theoretical and Computational Electrochemistry.
- [21] Michael G. Mavros, Takashi Tsuchimochi, Tim Kowalczyk, Alexandra McIsaac, Lee-Ping Wang, and Troy Van Voorhis. What can density functional theory tell

-
- us about artificial catalytic water splitting? *Inorganic Chemistry*, 53(13):6386–6397, 2014. PMID: 24694041.
- [22] Hilde Venvik. *Katalyse: Jokeren i kjemiske industriprosesser*, 2015.
- [23] Dongqi Dong, Zexing Wu, Jie Wang, Gengtao Fu, and Yawen Tang. Recent progress in co9s8-based materials for hydrogen and oxygen electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 06 2019.
- [24] R. Kötz and S. Stucki. Stabilization of ruo2 by iro2 for anodic oxygen evolution in acid media. *Electrochimica Acta*, 31(10):1311–1316, 1986.
- [25] Serhiy Cherevko, Simon Geiger, Olga Kasian, Nadiia Kulyk, Jan-Philipp Grote, Alan Savan, Buddha Ratna Shrestha, Sergiy Merzlikin, Benjamin Breitbach, Alfred Ludwig, and Karl J.J. Mayrhofer. Oxygen and hydrogen evolution reactions on ru, ruo2, ir, and iro2 thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catalysis Today*, 262:170–180, 2016. Electrocatalysis.
- [26] Jeppe Kari, Johan P. Olsen, Kenneth Jensen, Silke F. Badino, Kristian B. R. M. Krogh, Kim Borch, and Peter Westh. Sabatier principle for interfacial (heterogeneous) enzyme catalysis. *ACS Catalysis*, 8(12):11966–11972, 2018.
- [27] S. Trasatti. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, 29(11):1503–1512, 1984.
- [28] Vedran Jovic, Matthew Sullivan, Philipp Keßler, Prasanth Gupta, Holger Fiedler, Sarah Spencer, Simon Moser, Aaron T. Marshall, and John V. Kennedy. Dimensionally stable anodes for the oxygen evolution reaction: Ruthenium dioxide on a nickel metal substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(78):33374–33381, 2022.
- [29] Paul Duby. The history of progress in dimensionally stable anodes. *JOM*,
-

-
- 45(3):41–43, 1993.
- [30] G.P. Vercesi, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, and J. Hinder. Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes. choice of base metal. *Thermochimica Acta*, 176:31–47, 1991.
- [31] L. Ouattara, T. Diaco, I. Duo, M. Panizza, G. Foti, and Ch. Comninellis. Dimensionally stable anode-type anode based on conductive p-silicon substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2):D41, jan 2003.
- [32] G.P. Vercesi, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, and J. Hinder. Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes. choice of base metal. *Thermochimica Acta*, 176:31–47, 1991.
- [33] Ch Comninellis and G. P. Vercesi. Problems in dsa® coating deposition by thermal decomposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(2):136–142, 1991.
- [34] UiO Universitetet i Oslo. Tellur.
- [35] *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Pergamon Press, 1966.
- [36] E. Mori, C.K. Baker, J.R. Reynolds, and K. Rajeshwar. Aqueous electrochemistry of tellurium at glassy carbon and gold: A combined voltammetry-oscillating quartz crystal microgravimetry study. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 252(2):441–451, 1988.
- [37] UiO. Vismut, 2023.
- [38] Shixue Wen, Reed Corderman, Fazila Seker, An-Ping Zhang, Lauraine Denault, and Margaret Blohm. Kinetics and initial stages of bismuth telluride electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*, 153, 01 2006.
-

-
- [39] UiO. Antimon, 2023.
- [40] Mohammad Mohsen Loghavi, Mohammad Zarei-Jelyani, Zeinab Niknam, Mohsen Babaiee, and Rahim Eqra. Antimony-decorated graphite felt electrode of vanadium redox flow battery in mixed-acid electrolyte: Promoting electrocatalytic and gas-evolution inhibitory properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 908:116090, 2022.
- [41] Manisha Vangari, Tonya Pryor, and Li Jiang. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods. *J. Energy Eng.*, 139(2):72–79, 2013.
- [42] Allen J. Bard og Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [43] Gamry Instruments. Potentiostat fundamentals.
- [44] Weiran Zheng. ir compensation for electrocatalysis studies: Considerations and recommendations. *ACS Energy Letters*, 8(4):1952–1958, 2023.
- [45] Palmsens. Cyclic Voltammetry 2/4- What is a Cyclic Voltammogram-Interphase, 2022.
- [46] Susan Swapp. Scanning electron microscopy (sem).
- [47] Antonis Nanakoudis. Sem: Types of electrons and the information they provide.
- [48] TWI global. What is x-ray diffraction analysis (xrd) and how does it work?
- [49] XRD.co. Component parts of an x-ray diffractometer, 2023.
- [50] Andrzej Bobrowski, Agnieszka Królicka, Julia Śliwa, and Jerzy Zarebski. Electrochemical sensing of copper employing tellurium film electrode. *Electrochimica Acta*, 252:453–460, 2017.

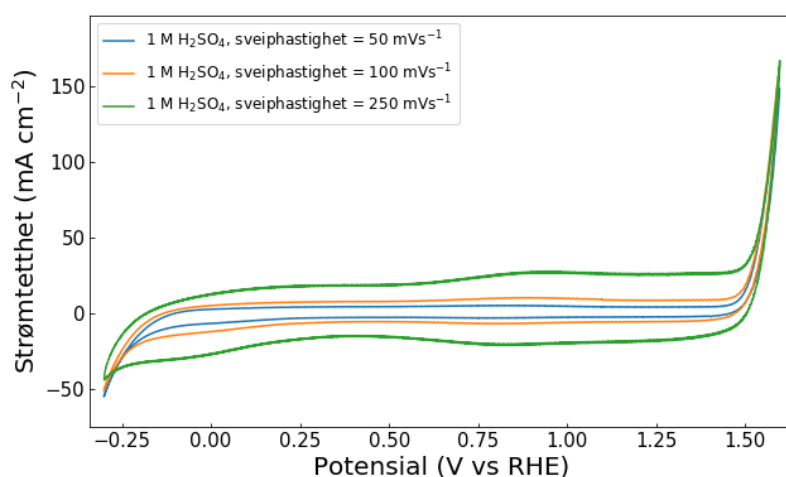
-
- [51] Geir Thore Mælumshagen. Forurensinger ved kobber elektrolyse. Master's thesis, NTNU, 1990.
- [52] Marat Andreev, Juan J. de Pablo, Alexandros Chremos, and Jack F. Douglas. Influence of ion solvation on the properties of electrolyte solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(14):4029–4034, 2018. PMID: 29611710.

Tillegg A

Blankmålinger

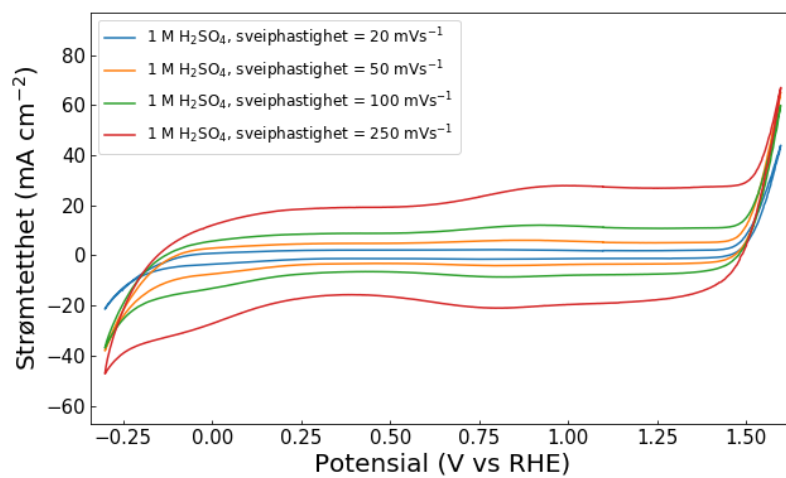
For begge figurene er ulike sveiphastigheter benyttet; 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} . For forsøket som ikke er iR-kompensert, er også sveiphastigheten 20 mV s^{-1} benyttet.

A.1 iR-kompensert



Figur A.1: iR-kompensert syklisk voltammogram av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 der en nedre grense på -0,3 V er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

A.2 Ukompensert

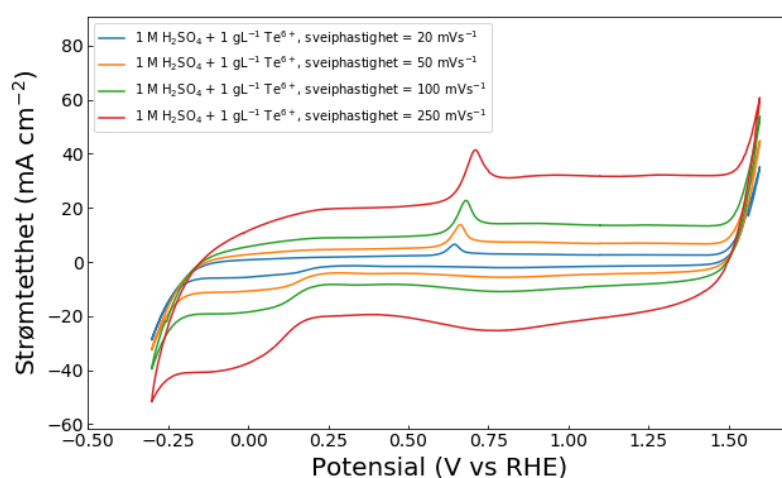


Figur A.2: Syklisk voltammogram (ikke iR -kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 der en nedre grense på $-0,3$ V er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

Tillegg B

Elektrolytt med Te^{6+} -ioner

Forskjellig sveiphastighet for forsøk med 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ er vist i Figur B.1.



Figur B.1: Syklisk voltammogram (ikke iR-kompensert) av en DSA-anode i 1 M H_2SO_4 med $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Te}^{6+}$ og der en nedre grense på $-0,3 \text{ V}$ er brukt sammen med ulike sveiphastigheter; 20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} og 250 mV s^{-1} .

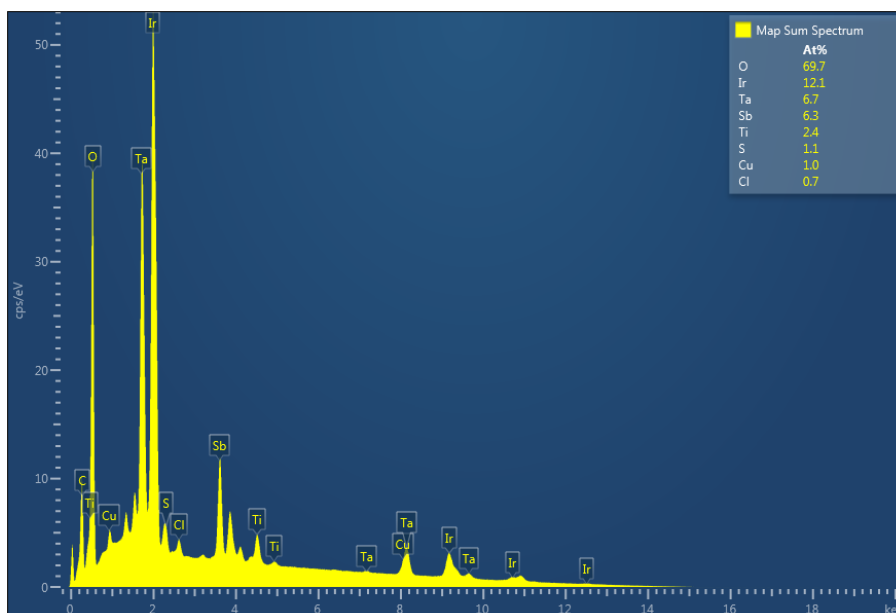
Tillegg C

SEM av ulike anoder

Ulike resultater fra SEM der EDS ble benyttet for å finne hvilke elementer som var tilstede presenteres under.

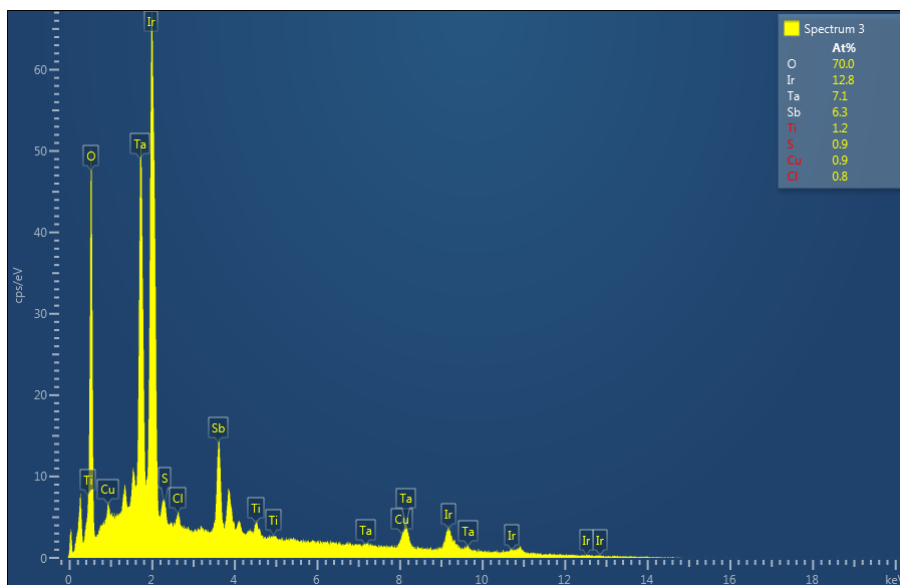
C.1 DSA-anode fra laboratorieforsøk

Anoder fra laboratorieforsøk ble undersøkt etter at det ble forsøkt dannet et oksidlag på dem. Figur C.1 viser EDS-resultatene fra et forsøk med antimon og kobber i elektrolytt.



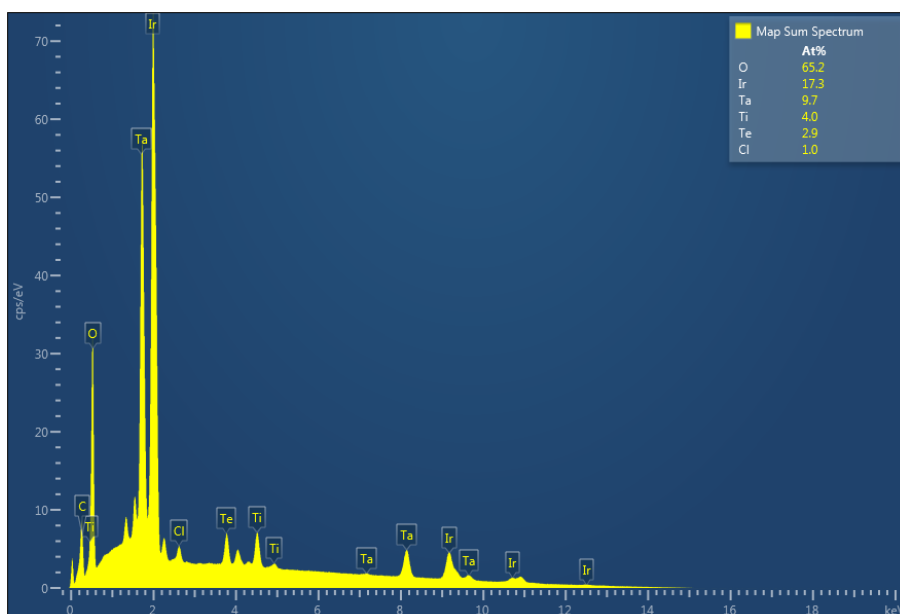
Figur C.1: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H₂SO₄, 0,2 g L⁻¹ Sb og 5 g L⁻¹ Cu.

Figur C.2 viser EDS fra området som ble undersøkt for å se etter antimon på overflaten utenom den ene antimonpartikkelen som ble funnet.



Figur C.2: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer (fra spektrum 3) som er funnet fra SEM av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 , $0,2 \text{ g L}^{-1}$ Sb og 5 g L^{-1} Cu

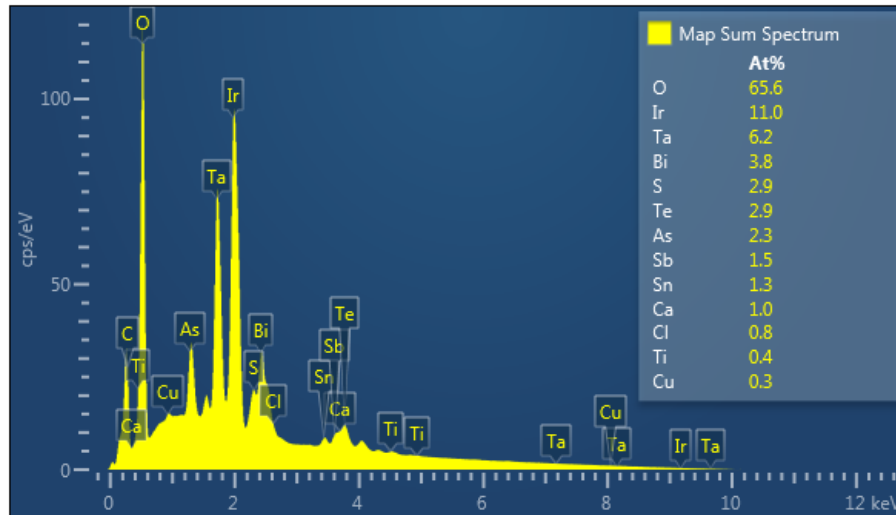
Figur C.3 viser EDS-resultatene fra forsøk der tellur ble tilsatt i elektrolytt.



Figur C.3: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM av en DSA-anode der det er utført et forsøk i en elektrolytt med 1 M H_2SO_4 og 1 g L^{-1} Te^{4+} .

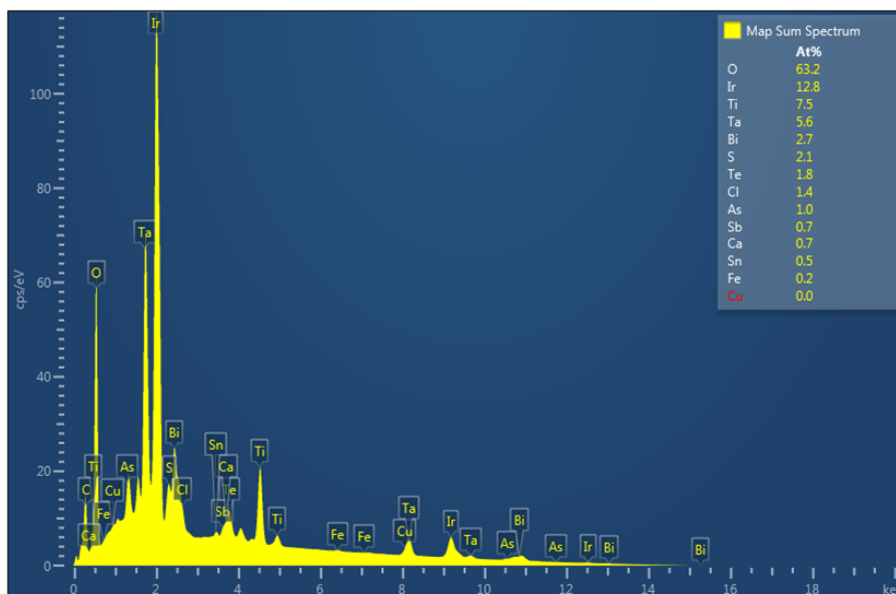
C.2 Industriell DSA-anode

Industrielle DSA-anoder ble motatt fra Nikkelverket for å bli undersøkt etter to ulike tidsperioder (to prøver fra samme anode fra 1/2-23 og 3/5-23). Fremtiden av den første anoden ble undersøkt med EDS og er vist i Figur C.4.



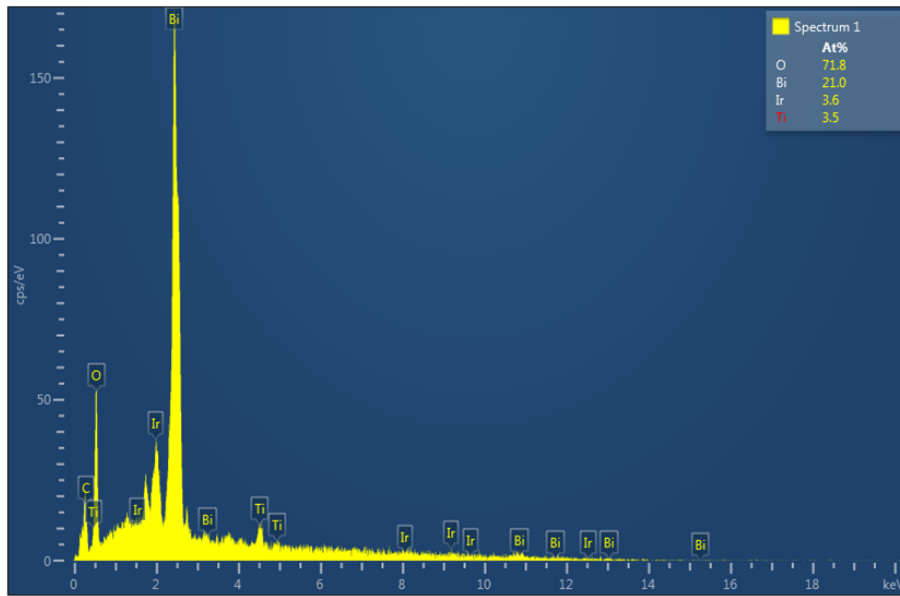
Figur C.4: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på fremsiden av en industriell DSA-anode.

Baksiden av anoden ble også undersøkt med EDS og er vist i Figur C.5.



Figur C.5: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på baksiden av en industriell DSA-anode.

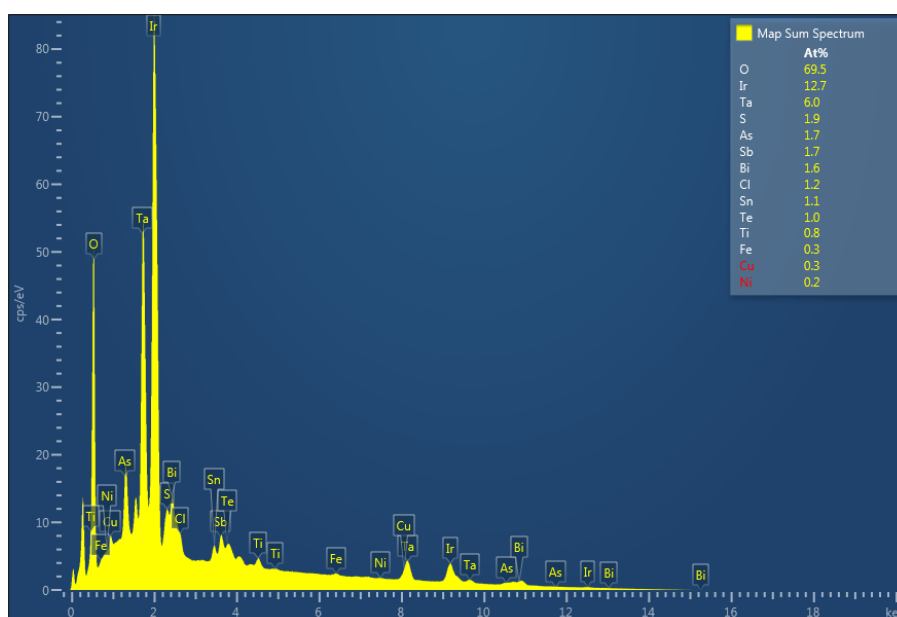
En partikkel ble funnet og videre undersøkt. Et EDS-spektrum for denne partikkelen er vist i Figur C.6.



Figur C.6: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på en industriell DSA-anode på en partikkel som ble oppdaget fra et bilde.

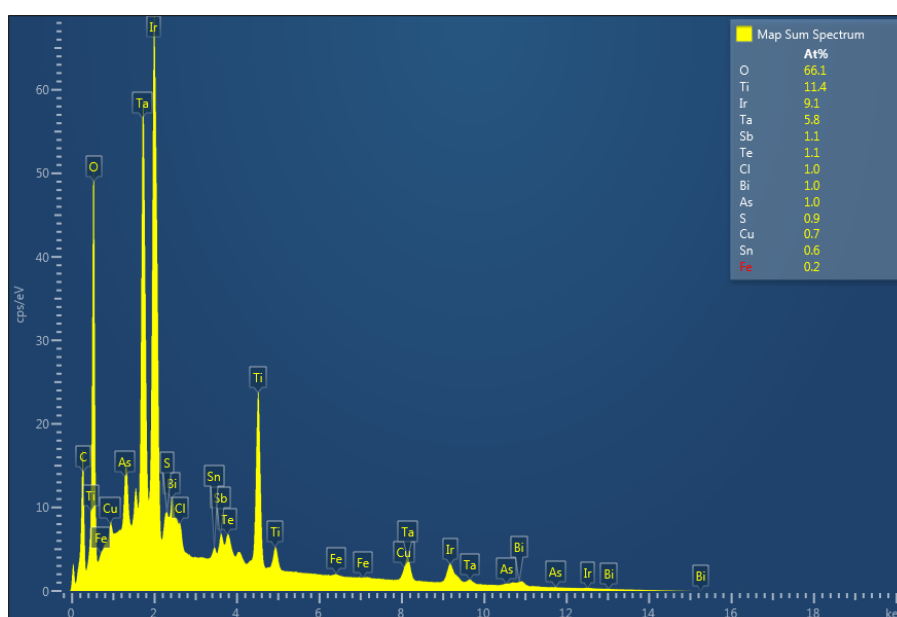
Den andre DSA-anoden:

Den andre industrielle anoden fra Nikkelverket, der en EDS-analyse av fremsiden er presentert i Figur C.7.



Figur C.7: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på fremsiden av den andre industrielle DSA-anoden.

Den andre industrielle anoden fra Nikkelverket, der en EDS-analyse av baksiden er presentert i Figur C.8.

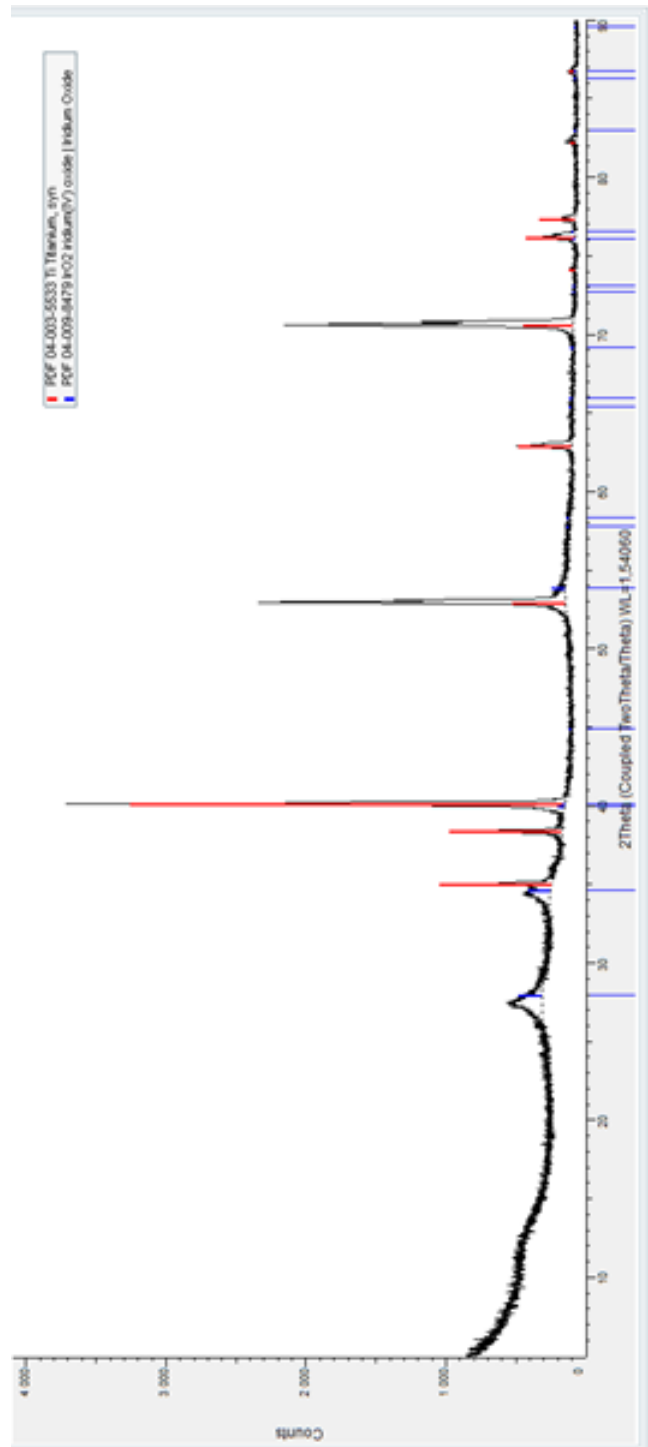


Figur C.8: Viser et EDS-bilde med oversikt over andelen elementer som er funnet fra SEM på baksiden av den andre industrielle DSA-anoden.

Tillegg D

XRD

Figur D.1 viser hvilke elementer som ble funnet på overflaten etter at XRD ble brukt for å undersøke DSA-anoden etter industrielt bruk i kobber elektrolysen.



Figur D.1: Viser hvilke elementer som ble funnet på overflaten etter at XRD ble brukt.

Tillegg E

Forsøksplan

En forsøksplan er presentert i Tabell E.1, E.2 og E.3.

Tabell E.1: En forsøksplan for denne vøren (del 1).

Forsøk nummer	Komponent 1	Komponent 2	Komponent 3	Komponent 4	CV eller LSV
1	1 M H ₂ SO ₄	-	-	-	LSV
2	1 M H ₂ SO ₄	-	-	-	CV
3	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	-	CV
4	1 M H ₂ SO ₄	60 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	-	CV
5	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	50 mg L ⁻¹ Cl ⁻	-	LSV
6	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	50 mg L ⁻¹ Cl ⁻	-	CV
7	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	LSV
8	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	CV
9	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	LSV
10	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	CV
11	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	LSV
12	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	CV
13	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	LSV
14	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	-	-	CV
15	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	50 mg L ⁻¹ Cl ⁻	-	LSV
16	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	50 mg L ⁻¹ Cl ⁻	-	CV
17	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	50 mg L ⁻¹ Cl ⁻	0,05 g L ⁻¹ Cu ²⁺	CV
18	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	50 mg L ⁻¹ Cl ⁻	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	CV
19	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
20	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
21	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
22	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
23	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	LSV
24	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	CV
25	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	LSV
26	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	CV
27	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	LSV

Tabell E.2: En forsøksplan for denne våren (del 2).

Forsøk nummer	Komponent 1	Komponent 2	Komponent 3	Komponent 4	CV eller LSV
28	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	CV
29	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	LSV
30	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	-	CV
31	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
32	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
33	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
34	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
35	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
36	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
37	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
38	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
39	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	LSV
40	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	CV
41	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	LSV
42	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	CV
43	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	LSV
44	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	CV
45	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	LSV
46	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	-	CV
47	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	LSV
48	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	CV
49	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	LSV
50	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,2 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	CV
51	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	LSV
52	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Bi ³⁺	0,5 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	CV
53	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	LSV
54	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	1 g L ⁻¹ Te ⁶⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	CV

Tabell E.3: En forsøksplan for denne våren (del 3).

Forsøk nummer	Komponent 1	Komponent 2	Komponent 3	Komponent 4	CV eller LSV
55	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	LSV
56	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	CV
57	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	LSV
58	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	CV
59	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	LSV
60	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	CV
61	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	LSV
62	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	-	-	CV
63	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
64	1 M H ₂ SO ₄	0,1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
65	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
66	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
67	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
68	1 M H ₂ SO ₄	0,5 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
69	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
70	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
71	1 M H ₂ SO ₄	60 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	-	LSV
72	1 M H ₂ SO ₄	60 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	-	CV
73	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	5 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
74	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Bi ³⁺	5 g L ⁻¹ Cu ²⁺	0,2 g L ⁻¹ Sb ³⁺	CV
75	1 M H ₂ SO ₄	20 mg L ⁻¹ Sb ³⁺	60 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
76	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Sb ³⁺	60 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
77	1 M H ₂ SO ₄	2 g L ⁻¹ Sb ³⁺	60 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
78	1 M H ₂ SO ₄	0,2 g L ⁻¹ Sb ³⁺	5 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	LSV
79	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	5 g L ⁻¹ Cu ²⁺	-	CV
80	1 M H ₂ SO ₄	1 g L ⁻¹ Te ⁴⁺	5 g L ⁻¹ Cu ²⁺	0,2 g L ⁻¹ Sb ³⁺	CV

