



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ
ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ
ΟΞΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΡΟΣΤΑΘΗ ΙΩΑΝΝΑ-ΜΑΡΙΑ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ
Λέκτορας Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ
ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ
ΟΞΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΡΟΣΤΑΘΗ ΙΩΑΝΝΑ-ΜΑΡΙΑ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2013

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract	4
A. Ο χαλκός και τα οξειδία του.....	5
B. Πειραματικό Μέρος.....	11
1.1 Κυκλική βολταμετρία	13
1.2 Κυκλική βολταμετρία με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού.....	18
1.3 Κυκλική βολταμετρία-επίδραση του υποστρώματος.....	21
2.1. Αναδιαλυτική βολταμετρία-Ανοδική πόλωση.....	24
2.2. Αναδιαλυτική βολταμετρία-Καθοδική αναδιάλυση.....	28
3.Μέτρηση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμετρίας.....	37
4. Μέτρηση της μεταβολής της μάζας με μικροζυγό quartz (QCM) κατά την κυκλική βολταμετρία.....	41
5. Μετρήσεις εμπέδησης.....	48
6. Η επίδραση της προκατεργασίας	57
7. Φαινόμενα ηλεκτροχημικής γήρανσης-Κυκλική βολταμετρία σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης.....	75
8. Κινητικό μοντέλο ανοδικής οξείδωσης χαλκού σε αλκαλικά διαλύματα οξικών ανιόντων	81
Συμπεράσματα.....	86
Βιβλιογραφία.....	89

Περίληψη

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο το οποίο βρίσκει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, από καλώδια και ολοκληρωμένα κυκλώματα έως φωτοβολταϊκά και ηλιακά κελιά. Παρόλο που ο χαλκός θεωρείται ένα από τα χημικά σταθερότερα μέταλλα, αντιδρά εύκολα σε ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα παράγοντας υποξείδιο του χαλκού Cu_2O , οξείδιο CuO ή/ και υδροξείδιο του χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Τα οξείδια του χαλκού είναι συνήθως σταθερά, ωστόσο, σε αλκαλικό περιβάλλον μετασχηματίζονται σε ευδιάλυτα προϊόντα όπως για παράδειγμα η σύμπλοκη ένωση CuO_4^{2-} . Χάρη στις ημιαγώγιμες και φωτοαγώγιμες ιδιότητές τους, τα συγκεκριμένα οξείδια έχουν μεγάλη τεχνολογική σημασία, βρίσκοντας εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά συστήματα και ηλιακά κελιά. Στην παρούσα διπλωματική εργασία ερευνήθηκε ο σχηματισμός των οξειδίων του χαλκού σε αλκαλικά διαλύματα οξικών ανιόντων μέσω των μεθόδων κυκλικής βολταμμετρίας, αναδιαλυτικής βολταμμετρίας, εμπέδησης, κυκλικής βολταμμετρίας με ταυτόχρονη καταγραφή της μεταβολής της μάζας μέσω μικροζυγού κρυστάλλου (quartz crystal microbalance-QCM) και μετρήσεων χωρητικότητας. Κατά την ανοδική οξείδωση του χαλκού, ένα φιλμ διπλής σύστασης που αποτελείται από υποξείδιο, Cu_2O και οξείδιο CuO ή/και υδροξείδιο του χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$, σχηματίζεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το φιλμ το οποίο εμφανίζει πορώδη δομή, δομείται από ένα εσωτερικό στρώμα υποξειδίου του χαλκού και ένα εξωτερικό στρώμα οξειδίου ή/και υδροξειδίου του χαλκού και επηρεάζεται σημαντικά από τη διάλυση σε ανοδικά δυναμικά. Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων, καταστρώθηκε ένα κινητικό μοντέλο το οποίο περιγράφει ικανοποιητικά την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του χαλκού σε ανοδικά διαλύματα οξικών ανιόντων.

Abstract

Copper has a wide range of technological uses from integrated circuits and wires to exchangers and solar cells. Although copper is considered to be a noble metal, it reacts in neutral or alkaline solutions, producing cuprous oxide (I), Cu_2O , copper oxide (II), CuO , and copper hydroxide (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{II})$. Copper oxides are genuinely stable though they can be soluble in slightly alkaline solutions by forming soluble products such as CuO_4^{-2} . They also show semiconducting and photoreactive properties which is why they are used in many technological applications in solar cells, photovoltaic systems etc. In the present thesis, the formation of copper oxides in alkaline acetate solutions was studied with the use of the electrochemical techniques of cyclic voltammetry, anodic polarization, cathodic stripping, impedance, QCM and capacitance measurements. It is concluded that a double-layered, passivating film of two anodic oxides which are cuprous oxide (I) and copper oxide and hydroxide (II) is formed on the copper surface. The film which has a porous structure consists of an inner layer of cuprous oxide $\text{Cu}_2\text{O}(\text{I})$ and an outer layer of copper oxide $\text{CuO}(\text{II})$ and hydroxide $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{II})$, is highly affected by dissolution of both oxides in high anodic potentials. A, based on the obtained experimental data, kinetic model, which describes sufficiently the electrochemical behavior of copper electrodes in alkaline acetate solutions, was structured.

A. Ο χαλκός και τα οξειδία του

Ο χαλκός παρότι θεωρείται σχετικά ευγενές μέταλλο, αντιδρά εύκολα σε ηλεκτρολύτες που περιέχουν οξυγόνο ^[1]. Η ανοδική συμπεριφορά του χαλκού και των κραμάτων του σε υδατικά διαλύματα με υψηλό pH παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον διότι έχει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε ηλιακά κελιά ^[2], συστήματα ολοκληρωμένων κυκλωμάτων ^[3], εναλλάκτες ^[4], καλώδια, στα οποία ο σχηματισμός οξειδίων μπορεί να τα αχρηστεύσει εντελώς ^[5] κ.α. Τα οξειδία του χαλκού έχουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες από το χαλκό και επηρεάζουν τις βιομηχανικές διεργασίες όπου χρησιμοποιείται ο χαλκός ^[4]. Τα τελευταία χρόνια τα οξειδία του χαλκού έχουν συγκεντρώσει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των εφαρμογών τους σε υπεραγωγούς ^[6] διότι οι συγκεκριμένες εφαρμογές τους επηρεάζονται αρνητικά από την παρουσία νερού, των διαλυμένων ειδών σε αυτό, και αερίων της ατμόσφαιρας όπως το CO₂ ^[7,8]. Οι αντιδράσεις του χαλκού με το νερό συνιστούν ένα περίπλοκο σύστημα καθώς σχηματίζονται διαλυτά και αδιάλυτα προϊόντα ^[9], σε τρεις διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες Cu(I), Cu(II), Cu(III), ανάλογα με το δυναμικό του συστήματος ^[10]. Παρά τις εκτενείς έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων χαλκού σε αλκαλικά διαλύματα, έως τώρα υπάρχει μια γενική ποιοτική εικόνα σχετικά με το θέμα. Οι διαφορές στις μεθόδους προκατεργασίας και στις ποσοτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται από διάφορους συγγραφείς δυσχεραίνει το συσχετισμό των αποτελεσμάτων τους ^[11].

Η οξείδωση του χαλκού γίνεται σε δυο στάδια: αρχικά ο χαλκός οξειδώνεται σε υποοξείδιο του χαλκού Cu₂O το οποίο μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω σε οξείδιο CuO ή υδροοξείδιο του χαλκού Cu(OH)₂. Σε κάθε περίπτωση, προκύπτει ένα φιλμ διπλής σύστασης ^[4,12,14,17,24], ως αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο αποκτά μια δομή sandwich της μορφής Cu/ Cu₂O/CuO ή Cu(OH)₂ ^[13].

Κατά την ανοδική οξείδωση του χαλκού σε ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα αρχικά ο χαλκός οξειδώνεται σε Cu₂O και στη συνέχεια σε CuO ή/και Cu(OH)₂ ^[13-18]. Οι Speckmann et al. έχουν προτείνει το μη στοιχειομετρικό σχηματισμό των οξειδίων ^[15]. Πιο αναλυτικά, οι Speckmann et al. προτείνουν το σχηματισμό μερικών μονοστιβάδων CuO_x σε σύντομες περιόδους ή χαμηλά δυναμικά πόλωσης, το σχηματισμό των οξειδίων Cu₂O και CuO σε ενδιάμεσους χρόνους και ενδιάμεσες τιμές δυναμικού πόλωσης και το σχηματισμό ενυδατωμένων οξειδίων της μορφής CuO_y·zH₂O για μεγαλύτερους χρόνους πόλωσης ή κατά την πόλωση σε υψηλές τιμές δυναμικού ^[14].

Σχετικά με την αναγωγή του διπλού φιλμ έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί. Η σύγχυση σχετικά με το θέμα προέκυψε από τη δυσκολία διαχωρισμού των αναγωγικών κορυφών των Cu₂O και CuO, σε πειράματα αναδιαλυτικής βολταμετρίας σε ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα ^[14]. Αρχικά προτάθηκε ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο η αναγωγή του υποοξειδίου του χαλκού Cu₂O (I) προηγείται της αναγωγής του οξειδίου CuO ^[15], ωστόσο σύντομα εγκαταλήφθηκε λόγω ελλιπών πειραματικών δεδομένων που θα επιβεβαίωναν το συγκεκριμένο μηχανισμό. Στη συνέχεια προτάθηκε ένας δεύτερος μηχανισμός, ο οποίος αποτελεί και το δημοφιλέστερο, σύμφωνα με τον οποίο αρχικά το οξείδιο του δισθενούς χαλκού CuO (ή Cu(OH)₂) ανάγεται σε υποοξείδιο, Cu₂O, και στη συνέχεια το Cu₂O που παράχθηκε από αυτή την αναγωγή ανάγεται μαζί με το Cu₂O το οποίο είχε δημιουργηθεί κατά την οξείδωση του στοιχειακού χαλκού ^[16]. Σύμφωνα με έναν τρίτο μηχανισμό,

προηγείται η αναγωγή του CuO η οποία γίνεται σε ένα στάδιο, δηλαδή το οξείδιο του χαλκού ανάγεται απευθείας σε στοιχειακό χαλκό και έπειτα ακολουθεί η αναγωγή του Cu_2O προς στοιχειακό χαλκό επίσης ^[17].

Εκτός από το σχηματισμό διαφορετικών οξειδίων, παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών για κάθε οξείδιο. Οι μορφές αυτές έχουν την ίδια χημική σύσταση για το ίδιο οξείδιο αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή, ενώ ανάγονται σε διαφορετικές τιμές δυναμικού, ανάλογα με τις συνθήκες σχηματισμού των οξειδίων. Όσο πιο κρυσταλλική είναι η δομή του οξειδίου τόσο πιο καθοδικά βρίσκεται το δυναμικό όπου θα εμφανιστεί η κορυφή αναγωγής του ^[11].

Ο σχηματισμός των οξειδίων μπορεί να γίνει είτε με θερμική οξείδωση σε ατμούς ή σε διάλυμα ενός αντιδρώντος ^[5,14,18,18,29,69], ή ηλεκτροχημικά παρουσία ενός υδατικού ηλεκτρολύτη ^[23]. Οι Millet et al. οι οποίοι σχηματίσαν οξείδια με θερμική οξείδωση, προτείνουν την ύπαρξη ενός σύνθετου φιλμ με σταδιακή στοιχειομετρική κατανομή από τη βαθμίδα (I), στο πρώτο εσωτερικό στρώμα, προς τη βαθμίδα (II) στο εξωτερικό στρώμα του φιλμ, όπου ενυδατωμένα και άνυδρα χημικά είδη συνυπάρχουν ^[19].

Τα οξείδια που σχηματίζονται είναι μονωτές σε σχέση με το χαλκό αλλά παρουσιάζουν ημιαγωγίμες (τύπου p) και φωτοαγωγίμες ιδιότητες ^[18]. Τα οξείδια του χαλκού παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα φωτοαγωγίμα υλικά διότι παρέχουν απορρόφηση στο ορατό φως, χαμηλό κόστος, υψηλή διαθεσιμότητα και χαμηλή τοξικότητα ^[20]. Έχει αναφερθεί ότι τα οξείδια CuO_x , Cu_2O και CuO εμφανίζουν έντονη ημιαγωγή και φωτοαγωγή δραστηριότητα ^[15]. Οι Millet et al. αναφέρουν την ύπαρξη ενός φιλμ διπλής σύστασης με ιδιότητες p-ημιαγωγού που εμφανίζει καθοδικά φωτορεύματα τα οποία αποδίδονται κυρίως στο υποοξείδιο του χαλκού, αλλά και μικρότερα ανοδικά φωτορεύματα τα οποία αποδίδονται κυρίως στο οξείδιο του χαλκού ^[20].

Σε ανοδικές τιμές δυναμικού, κοντά στην περιοχή παραγωγής οξυγόνου, δηλαδή κοντά στο 1 V (vs SCE), παρατηρούνται φαινόμενα ηλεκτροδιάλυσης των οξειδίων ^[21]. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί που επηρεάζουν το σχηματισμό και τη διάλυση των οξειδίων, ανάμεσα στους οποίους αναφέρονται η διάχυση χημικών ειδών διαμέσου του φιλμ των οξειδίων σε ομοιογενή κατανομή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ^[22], το φαινόμενο σήραγγας (electron tunneling) ^[23] και η διάχυση ενός αντιδρώντος χημικού είδους από το διάλυμα στην επιφάνεια ^[24]. Οι J. Ambrose et al. αναφέρουν ότι το ελέγχον στάδιο για τη διάλυση σε αλκαλικά διαλύματα είναι η διάχυση των υδροξυλιόντων διαμέσου του διπλού φιλμ των οξειδίων ^[25].

Τα οργανικά οξέα παίζουν σημαντικό ρόλο σε φαινόμενα ατμοσφαιρικής διάβρωσης της επιφάνειας του χαλκού. Τα ανιόντα οργανικών οξέων όπως το οξικό ή το φορμικό συνιστούν το 0.1 έως 1% της συνολικής συγκέντρωσης ιόντων στην ατμόσφαιρα ^[26]. Το πλέον διαθέσιμο οργανικό συστατικό που συγκεντρώνεται σε επιφάνειες χαλκού εκτεθειμένες στην ατμόσφαιρα είναι τα οξικά ανιόντα ^[27]. Τα προϊόντα διάβρωσης σε επιφάνειες του χαλκού εκτεθειμένες στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν συνήθως μίγματα οξικών, φορμικών και καρβοξυλικών ενώσεων ^[28]. Οι Vilca-Mélendez et al. αναφέρουν ότι τα προϊόντα διάβρωσης σε επιφάνεια χαλκού εκτεθειμένη σε αστικό, βιομηχανικό περιβάλλον αποτελούνταν από 4,7 mmol/cm² οξικών ανιόντων ^[29].

Η διάβρωση από ατμούς προκαλείται κυρίως από πτητικές οργανικές ενώσεις όπως τα καρβοξυλικά οξέα, το οξικό και το φορμικό οξύ, η μεθανόλη, η φορμαλδεΰδη και η ακεταλδεΰδη ^[30]. Όσο μικρότερη είναι η αλκυλική αλυσίδα της ένωσης, δηλαδή όσα λιγότερα

άτομα άνθρακα περιέχει, τόσο πιο έντονη είναι η διάβρωση που προκαλείται [31,32,33]. Το οξικό οξύ στην ατμόσφαιρα μπορεί να παραχθεί σε βιομηχανίες παραγωγής ξυδιού, από πρόσθετα σε συνθετικά υλικά κατασκευών, μπορεί επίσης να εκροφηθεί από βερνίκια για ξυλεία, πλαστικά, ρητίνες κ.α. Σε κλειστούς χώρους, όπως σε αποθήκες ή κιβώτια που περιέχουν προϊόντα με οξικό οξύ, η συγκέντρωση οξικού οξέος μπορεί να περάσει τα 10 ppm [34].

Τα οργανικά οξέα παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη διάβρωση μετάλλων σε εσωτερικούς χώρους. Το οξικό οξύ μπορεί να προκαλέσει διάβρωση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις [70]. Τα οργανικά οξέα από συνθετικά λιπαντικά αποτελούν αιτία αστοχίας χάλκινων σωληνώσεων που χρησιμοποιούνται σε κλιματιστικά, ψυγεία, εξατμιστήρες, εναλλάκτες και φωτοβολταϊκά, τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες συχνά συχνά φαινόμενα pitting corrosion όταν γίνει έλεγχος ή συντήρηση των συστημάτων. Η διάβρωση αυτού του τύπου χαρακτηρίζεται ως ‘‘μηρυμυκοφωλιά’’ (ant nest) καθώς εμφανίζει μικροσκοπικές κοιλότητες που συνδέονται με διακλαδώσεις [35,36].

A.1. Ηλεκτροχημικές δράσεις χαλκού σε αλκαλικά διαλύματα

Ο χαλκός οξειδώνεται σε δυο στάδια, από τη στοιχειακή κατάσταση σε μονοσθενή με τη μορφή του υποξειδίου του χαλκού, Cu_2O , και στη συνέχεια σε δισθενή με τη μορφή του υδροξειδίου $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ή του οξειδίου του χαλκού $\text{CuO}(\text{II})$. Ωστόσο ο χαλκός μπορεί επίσης να οξειδωθεί σε δισθενή απευθείας, σε ένα στάδιο. Οι πιθανές ηλεκτροχημικές δράσεις που μπορεί να συμβούν σε ηλεκτρόδιο χαλκού σε ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό διάλυμα είναι οι ακόλουθες:



Βάσει της εξίσωσης Nerst προκύπτει το δυναμικό οξείδωσης του χαλκού σε υποξείδιο Cu_2O :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}]^2 [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cu}_2\text{O}][\text{H}^+]^2} = 0,474 + \frac{RT}{F} 2,303 * \log(\text{H}^+) = 0,474 - 0,059\text{pH}$$

όπου $R = 8,314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T = 298 \text{ K}$

$F = 96500 \text{ Cb mole}^{-1}$

$n = 1$, αριθμός των ανταλλασόμενων ηλεκτρονίων

Άρα $E = 0,474 - 0,059 \text{ pH vs NHE}$, $E = 0,23 - 0,059 \text{ pH vs SCE}$:

- $\text{pH} = 8$, $E = -0,242 \text{ V}$

- pH = 10, E = -0,36 V

Δράση 2^η: $\text{Cu}^0 \longrightarrow \text{Cu}^{+2}$



$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CuO}][\text{H}^+]^2} = 1,141 + \frac{RT}{F} 2,303 * \log(\text{H}^+) = 1,141 - 0,059\text{pH}$$

Άρα E = 1,141-0,059 pH vs NHE, E = 0,897 - 0,059 pH vs SCE:

- pH = 8, E=0,425 V
- pH = 10, E = 0,307 V

Δράση 3^η: $\text{Cu}^{+1} \longrightarrow \text{Cu}^{+2}$



$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CuO}]^2[\text{H}^+]^2} = 0,667 + \frac{RT}{F} 2,303 * \log(\text{H}^+) = 0,667 - 0,059\text{pH}$$

Άρα E = 0,667-0,059 pH vs NHE, E = 0,423 - 0,059 pH vs SCE:

- pH = 8, E= -0,049 V
- pH = 10, E = -0,167 V

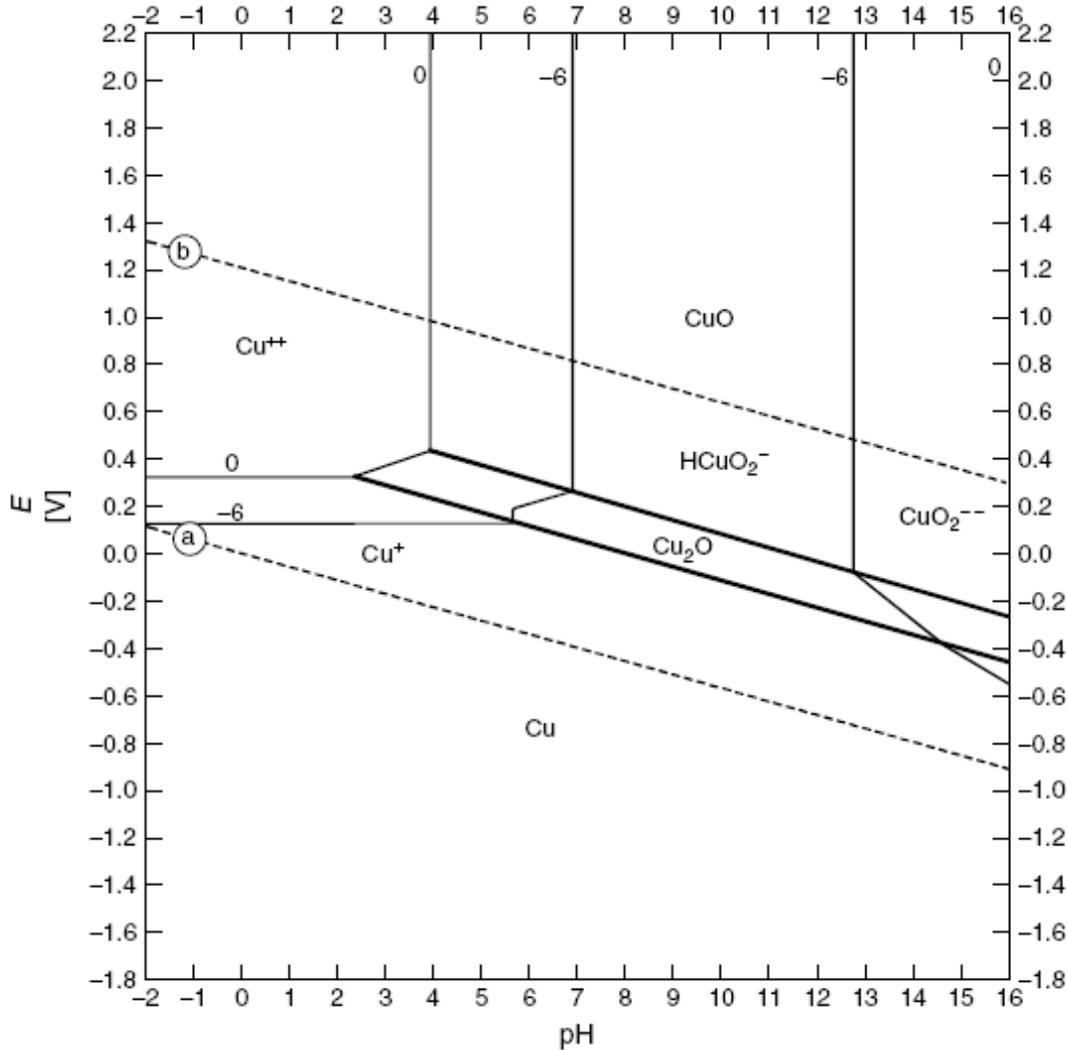
Δράση 4^η: $\text{Cu}^{+1} \longrightarrow \text{Cu}^{+2}$



E = 0,667-0,059 pH vs NHE, E = 0,423 - 0,059 pH vs SCE ^[37]:

- pH = 8, E= -0,005 V
- pH = 10, E = -0,087 V

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα Pourbaix για τις δράσεις που αφορούν την οξείδωση του χαλκού ^[39].



Σχήμα 1: Διάγραμμα Pourbaix (pH-δυναμικού) για το χαλκό ^[38].

A.2. Ιδιότητες και τεχνολογικές εφαρμογές των οξειδίων του χαλκού

Το υποοξείδιο και το οξείδιο του χαλκού ανήκουν στα υλικά με μεγάλο εύρος εφαρμογών κυρίως σε φωτοβολταϊκά συστήματα. Τα δυο οξείδια μπορούν να προκύψουν από οξείδωση του χαλκού δίνοντας νανοδομές που συνθέτουν μια φωτοευαίσθητη, πορώδη επιφάνεια, μεγάλης τραχύτητας. Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του χαλκού προκύπτουν φιλμ οξειδίων μεγαλύτερου πάχους, σε σχέση με τη χημική οξείδωση ^[39].

Η δημιουργία νανοδομών ανόργανων ημιαγωγών έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Τα οξείδια του χαλκού είναι p ημιαγωγοί, άμεσου ενεργειακού διάκενου^[40]. Οι νανοδομές προτιμώνται σε σχέση με τα bulk υλικά διότι προσφέρουν μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, αποτελεσματικότερη παγίδευση του φωτός και μικρότερο μήκος διάχυσης. Στην περίπτωση των οξειδίων του χαλκού τα οποία είναι ευαίσθητα στη φωτοχημική διάβρωση ^[41,42], η δημιουργία νανοδομών θα μπορούσε να αυξήσει τον ενεργό όγκο του υλικού και έτσι να παρατείνει τη λειτουργία μιας φωτοβολταϊκής διάταξης.

Όσον αφορά στις νανοδομές, η βελτίωση διαφόρων ιδιοτήτων όπως η αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας, των φωτορρευμάτων και της χωρητικότητας αποδίδονται στην αύξηση της ενεργής επιφάνειας ^[43]. Τα οξειδία του χαλκού που σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια ηλεκτροδίου χαλκού κατά την ανοδική οξείδωση έχουν τη δομή νιφάδων. Η συγκεκριμένη δομή προκύπτει ως αποτέλεσμα του μηχανισμού ανάπτυξης των οξειδίων ο οποίος συνδυάζει διάλυση, επανασχηματισμό και ανάπτυξη του φιλμ ^[44].

Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του χαλκού δημιουργείται μια περίπλοκη δομή δυο στρωμάτων. Το εσωτερικό στρώμα αποτελείται από Cu_2O και το εξωτερικό από CuO ή $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Παρόλο που η αντίσταση στη διάβρωση ρυθμίζεται και από τα δυο στρώματα, το εσωτερικό στρώμα είναι αυτό που καθορίζει περισσότερο την παθητικοποίηση, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και τη φωτοηλεκτροχημική δραστηριότητα ^[45]. Το υποοξείδιο του χαλκού παρουσιάζει ιδιότητες p ή n ημιαγωγού ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής του και τη χημική σύσταση του υδατικού μέσου στο οποίο εμβαπτίζεται ο χαλκός ^[46]. Σε υψηλότερο pH διαλύματος το φιλμ που σχηματίζεται είναι σταθερότερο και πιο ομοιογενές ^[47]. Επιπρόσθετα, λόγω της απορρόφησης ιόντων $\text{Cu}(\text{II})$ στο εσωτερικό στρώμα Cu_2O προκύπτουν στοιχειομετρικές δομές με ημιαγωγικές ιδιότητες. Το εσωτερικό στρώμα υποοξειδίου μπορεί να μεταβάλλει τον αριθμό των φορέων ή κατιοντικών ατελειών, ανάλογα με τις ανταλλαγές ιόντων στις διεπιφάνειες οξειδίου-μετάλλου και οξειδίου-ηλεκτρολύτη ^[48].

Το οξείδιο του χαλκού αποτελεί έναν από τους πολλά υποσχόμενους ημιαγωγούς σε εφαρμογές σε ηλιακά κελιά όπως επίσης και σε οπτικές εφαρμογές ^[49]. Τα φιλμ οξειδίου του χαλκού παρουσιάζουν ημιαγωγιμότητα τύπου p η οποία ενισχύεται από την πορώδη δομή τους ^[50]. Το ενεργειακό διάκενο του CuO κυμαίνεται μεταξύ 1.3 και 1.7 eV ^[51]. Επιπλέον, το οξείδιο του χαλκού μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές ηλιακών συσσωρευτών διότι παρουσιάζει υψηλή απορροφητικότητα στην ηλιακή ακτινοβολία, χαμηλή θερμική εκπομπή ^[52], χαμηλή τοξικότητα και βρίσκεται σε αφθονία στο περιβάλλον ^[53].

Τα οξειδία του χαλκού βρίσκουν εφαρμογές χρησιμοποιηθούν και σε συστήματα υπεραγωγών. Οι υπεραγωγικές ιδιότητες των οξειδίων οφείλονται στα 2d ηλεκτρόνια τα οποία δημιουργούν δεσμό με το οξυγόνο. Το οξείδιο του χαλκού για παράδειγμα παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα η οποία καθορίζεται κυρίως από τον αριθμό σύνταξης των ατόμων χαλκού με τα άτομα οξυγόνου ^[54]. Η υπεραγωγιμότητα ενός φιλμ οξειδίων χαλκού ενισχύεται επίσης από τις διακυμάνσεις φορτίων όταν δεν υπάρχει ακριβής στοιχειομετρία στο σθένος του χαλκού κατά μήκος του φιλμ ^[55].

	ρ (g cm^{-3})	ϵ	E_g (eV)	U_{FB} (V)	U_{ox} (V)
Cu	8.96		-		
Cu_2O	6	7-12	1.8	-0.28	
CuO	6.32	18	0.6-1.7	0	-0.36

Πίνακας 1: Ιδιότητες του χαλκού και των οξειδίων του: πυκνότητα ρ σε g cm^{-3} , διηλεκτρική σταθερά ϵ , ενεργειακό διάκενο E_g σε eV, δυναμικό και δυναμικό οξείδωσης με βάση το pH ^[72].

B. Πειραματικό Μέρος

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής: οξικό νάτριο (CH_3COONa) καθαρότητας 99% της εταιρείας Merck, υδροξείδιο του καλίου σε pellets της εταιρείας Panreac, ένυδρος θειικός χαλκός ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, copper sulfate pentahydrate) καθαρότητας 99% της εταιρείας Alfa Aesar, απιονισμένο νερό. Τα διαλύματα οξικού νατρίου απαερώθηκαν με άζωτο υπό πίεση της Air Liquide. Το ηλεκτρόδιο χαλκού στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις κατασκευάστηκε με εγκιβωτισμό σύρματος χαλκού σε ακρυλική ρητίνη της εταιρείας Struers (2-hydroxypropyl-methacrylate cold-mounting acrylic resin Struers-VersoCit-2 Kit). Μετρήσεις έγιναν επίσης σε ηλεκτρόδιο πλατίνας το οποίο κατασκευάστηκε με την ίδια μέθοδο. Η λείανση του ηλεκτροδίου χαλκού έγινε με γυαλόχαρτα Waterproof Silicon Carbide Paper (FEPA) P# 800, 1200, 2400, 4000 της εταιρείας Struers. Η λείανση του ηλεκτροδίου πλατίνας έγινε με τα συγκεκριμένα γυαλόχαρτα και με πάστα διαμαντιού DP-Paste της εταιρείας Struers. Η ελεύθερη μεταλλική επιφάνεια των ηλεκτροδίων χαλκού και πλατίνας είναι 0.00785 cm^2 . Οι μετρήσεις pH και θερμοκρασίας των διαλυμάτων έγιναν με pH-meter 744 της εταιρείας Metrohm.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας έγιναν σε ηλεκτροχημικό κελί με ηλεκτρόδιο σύρματος χαλκού εγκιβωτισμένου σε ακρυλική ρητίνη, με επιφάνεια δίσκου $0,00785 \text{ cm}^2$, ως ηλεκτρόδιο εργασίας, κυλινδρικό ηλεκτρόδιο άνθρακα ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο καλόμελανα ($\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$) της εταιρείας Russell Electrodes, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν διάλυματα οξικού νατρίου και υδροξειδίου του καλίου-οξικού νατρίου, ανάλογα με το πείραμα, τα οποία παρασκευάστηκαν με διάλυση στερεού οξικού νατρίου της εταιρείας Merck ή/και υδροξειδίου του καλίου της εταιρείας Panreac, σε απιονισμένο νερό. Τα διαλύματα απαερώθηκαν με διαβίβαση αζώτου υπό πίεση της εταιρείας Air Liquide. Ως δοχείο του κελιού χρησιμοποιήθηκε δοχείο κυψελίδας Borosilicate 3.3 των 100 mL. Η ρύθμιση του δυναμικού έγινε μέσω ποτενσιοστάτη EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 263A της εταιρείας Princeton. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν με παλμογράφο Yokogawa DL7083, χρησιμοποιήθηκε επίσης το λογισμικό DLWave για τη λήψη των μετρήσεων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Κατά την κυκλική βολταμμετρία σαρώθηκε προκαθορισμένη περιοχή του δυναμικού με σταθερό καθοδικό όριο -1.3 V και ανοδικό όριο το οποίο κυμαινόταν από 0 έως 1 V , ανάλογα με το σχεδιασμό του πειράματος. Οι ταχύτητες σάρωσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1, 5, 10, 20, 50 και 100 mV/s .

Οι μετρήσεις αναδιαλυτικής βολταμμετρίας έγιναν σε ηλεκτροχημικό κελί, όπως περιγράφηκε για τις μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξικού νατρίου. Για την αναδιαλυτική βολταμμετρία χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης σε συνδυασμό με το λογισμικό Power Suite. Η αναδιαλυτική βολταμμετρία αποτελεί συνδυασμό δυο μεθόδων, της ανοδικής πόλωσης και της καθοδικής αναδιάλυσης. Κατά την ανοδική πόλωση, το σύστημα πολώνεται σε συγκεκριμένη ανοδική τιμή δυναμικού για ορισμένο χρόνο, έτσι σχηματίζονται οξειδία του χαλκού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ανάλογα με τις συνθήκες πόλωσης, δηλαδή τη χρονική διάρκεια της πόλωσης και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Κατά την καθοδική αναδιάλυση, το δυναμικό σαρώνεται καθοδικά από το ανοιχτό κύκλωμα έως τα -1.3 V , και κατά τη διάρκεια της σάρωσης ανάγονται τα οξειδία που έχουν σχηματιστεί κατά την ανοδική πόλωση.

Οι μετρήσεις εμπέδησης έγιναν με Impedance/ Gain-Phase Analyser SI 1260 της εταιρείας Solartron, στην ίδια διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού με τις μετρήσεις κυκλικής και αναδιαλυτικής βολταμετρίας, με απαέρωση του ηλεκτρολύτη με άζωτο. Η καταγραφή των μετρήσεων έγινε μέσω του λογισμικού ZPlot.

Οι μετρήσεις χωρητικότητας του ηλεκτροδίου έγιναν όπως οι μετρήσεις εμπέδησης αλλά με σταθερή συχνότητα διαταραχής του δυναμικού 1000 Hz. Η τιμή που επιλέχθηκε είναι κατάλληλη για τη μέτρηση της χωρητικότητας του συστήματος και όχι της αντίστασης του ηλεκτρολύτη. Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μετρήθηκε κατά τη διάρκεια μέτρησης κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα 10 mV/s σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5, 1 και 2 M, τα οποία απαερώθηκαν με διαβίβαση αζώτου υπό πίεση.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας σε μικροζυγό quartz έγιναν μέσω μέτρησης της συχνότητας του συστήματος Quartz Crystal Microbalance, QCM-922 της εταιρείας Princeton Applied Research. Το σύστημα QCM-922 συνδέεται με τον παλμογράφο και οι μετρήσεις λαμβάνονται μέσω του προγράμματος DLWave. Ο μικροζυγός χαλαζία επιτρέπει την καταγραφή της μεταβολής της μάζας στο ηλεκτρόδιο πλατίνας, επιφάνειας 0,198 cm², μέσω της μεταβολής της συχνότητας ταλάντωσής του ^[63]. Το σύστημα του μικροζυγού συνδέεται με ηλεκτρόδιο πλατίνας, το οποίο επικαλύπτεται παλμικά με μεταβολή του δυναμικού, με ποσότητα χαλκού 84 μg. Το ηλεκτρόδιο πλατίνας τοποθετείται σε μια διάταξη με κυψελίδα, στην οποία μονώνεται περιμετρικά και στη βάση του με teflon. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου η οποία αφήνεται εκτεθειμένη στο διάλυμα είναι δίσκος 1 cm², και πάνω σε αυτή γίνεται η επικάλυψη με χαλκό και στη συνέχεια οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο καλομέλινα και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται φύλλο πλατίνας (platinum foil) της εταιρείας Sigma-Aldrich.

Για την επικάλυψη του ηλεκτροδίου πλατίνας με χαλκό, η τιμή του δυναμικού μεταβάλλεται για συνολικό χρόνο 10 min ως εξής: -0.4 V για χρόνο 10 s και 0.2 V για χρόνο 5 s. Στη συνέχεια εφαρμόζεται προκατεργασία κυκλικής βολταμετρίας σε ταχύτητα 100 mV/s και ακολουθεί η μέτρηση του ρεύματος σε σχέση το δυναμικό, όπως περιγράφηκε για τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, με ταυτόχρονη μέτρηση της συχνότητας ταλάντωσης του μικροζυγού. Οι μετρήσεις συχνότητας μετατρέπονται στη συνέχεια σε μετρήσεις μάζας ^[63].

Για την προκατεργασία του ηλεκτροδίου πριν από κάθε μέτρηση κυκλικής βολταμετρίας, ανοδικής πόλωσης, εμπέδησης και χωρητικότητας ακολουθήθηκαν δυο μέθοδοι:

- λείανση του ηλεκτροδίου με γυαλόχαρτα της εταιρείας Struers όπως περιγράφηκαν προηγουμένως, και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό ή
- λείανση του ηλεκτροδίου με γυαλόχαρτα, έκπλυση με απιονισμένο νερό και κυκλική βολταμετρία σε ταχύτητα 100 mV/s έως τη λήψη του σταθεροποιημένου κυκλικού βολταμμογραφήματος, δηλαδή μέχρι το σημείο όπου ο κάθε κύκλος ταυτίζεται πλήρως με τον προηγούμενο.

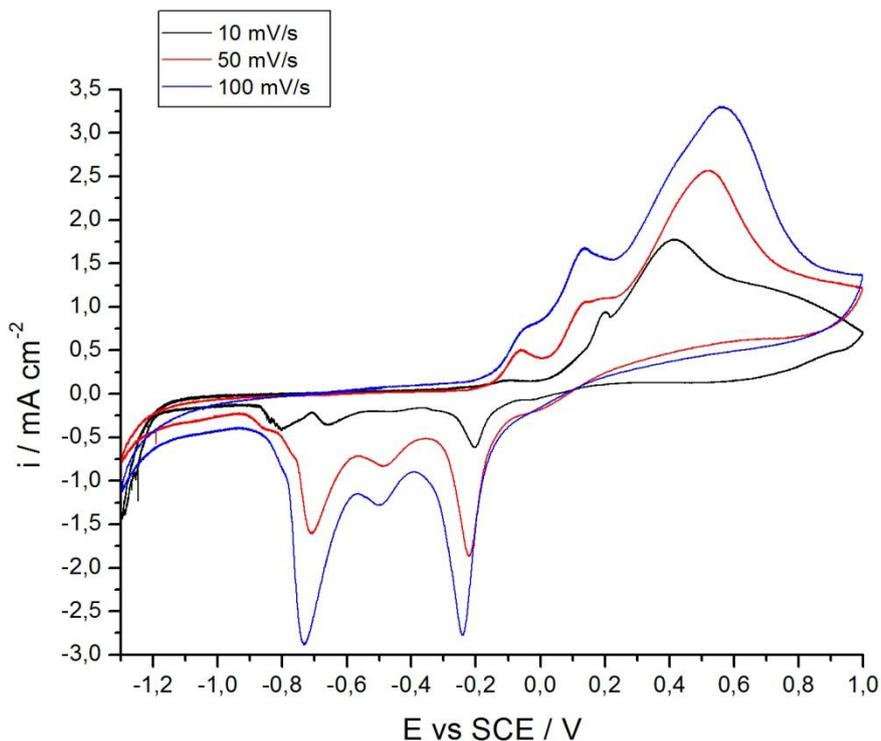
Για την προκατεργασία του ηλεκτροδίου πριν από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας σε μικροζυγό QCM η προκατεργασία του ηλεκτροδίου έγινε με κυκλική βολταμετρία σε ταχύτητα 100 mV/s έως τη λήψη του σταθεροποιημένου κυκλικού βολταμμογραφήματος.

1.1 Κυκλική βολταμετρία

Η προκατεργασία του ηλεκτροδίου έγινε με λείανση και έπειτα κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από 1 έως -1,3 V, έως ότου σταθεροποιηθεί η μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος. Η σάρωση έγινε σε δυναμικό από 1 έως -1,3 V, σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0,5, 1 και 2 M, με ταχύτητα σάρωσης 10, 50 και 100 mV/s. Καταγράφηκαν τα σταθεροποιημένα κυκλικά βολταμμογραφήματα για κάθε διάλυμα σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης (Σχήματα 2-4). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s σε διαλύματα οξικού νατρίου 0,5, 1 και 2 M (Σχήμα 5):

AcNa (M)	pH
0.5	8.54
1	8.99
2	10.8

Πίνακας 2: Συγκέντρωση και pH διαλυμάτων οξικού νατρίου.



Σχήμα 2: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0,5 M, σε ταχύτητες σάρωσης 10, 50 και 100 mV/s.

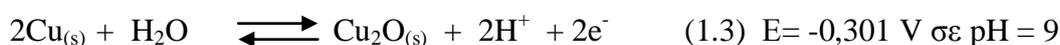
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.5 M. Η πρώτη ανοδική κορυφή συναντάται ως σκαλοπάτι στα -0.1 V. Η κορυφή αυτή είναι πιθανό να αντιστοιχεί στο σχηματισμό του οξικού άλατος του μονοσθενούς χαλκού, CuCH_3COO , σύμφωνα με την αντίδραση (1.1):



Ωστόσο, το οξικό άλας του μονοσθενούς χαλκού υδρολύεται άμεσα ^[56], σύμφωνα με τη δράση:

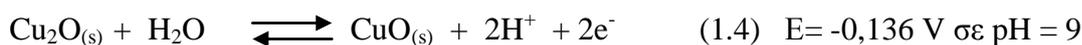


Η επόμενη κορυφή εμφανίζεται στα 0.1 V και αντιστοιχεί στο σχηματισμό του μονοσθενούς υποξειδίου του χαλκού Cu_2O , σύμφωνα με τη δράση:



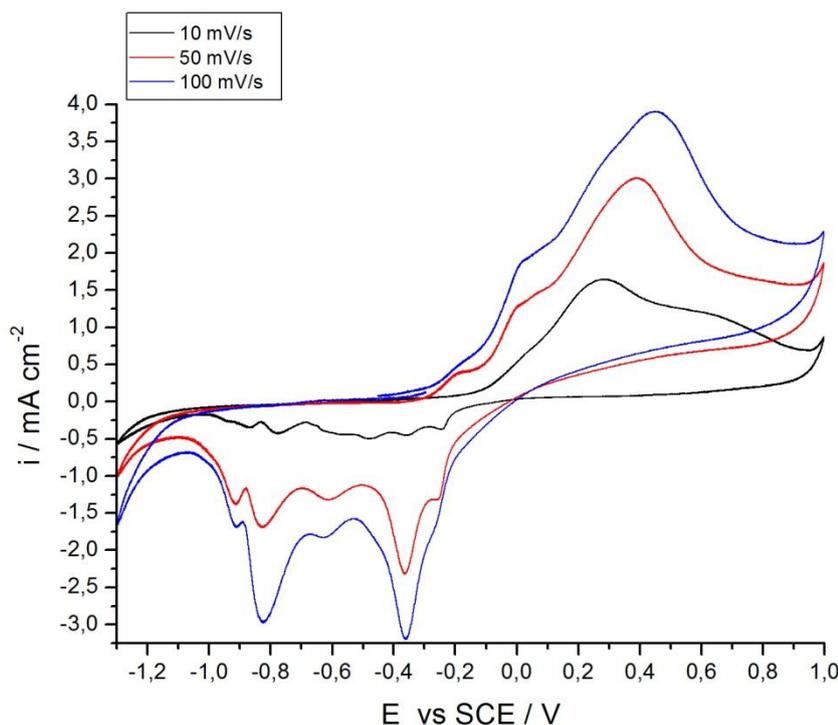
Το πρότυπο δυναμικό της δράσης (1.2) είναι -0,3 V σε pH=9, αυτό σημαίνει ότι η συγκεκριμένη δράση ξεκινά από τα -0.3 V.

Στα 0.5 V εμφανίζεται μια πιο έντονη κορυφή που αντιστοιχεί στην οξείδωση του μονοσθενούς χαλκού σε δισθενή, δηλαδή το μετασχηματισμό του υποξειδίου του χαλκού σε οξείδιο του χαλκού CuO (δράση 1.4). Το πρότυπο δυναμικό της δράσης (1.4) σε pH= 9 είναι -0,136 V ωστόσο η δράση (1.4) ακολουθεί τη δράση (1.3) διότι απαιτείται η ύπαρξη Cu_2O για να ξεκινήσει. Το οξείδιο του χαλκού στη συνέχεια μπορεί να μετασχηματιστεί άμεσα σε υδροξείδιο του χαλκού ή και οξείδιο, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (δράση 1.5):



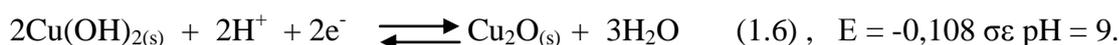
Άρα, στην ανοδική περιοχή έως τα 0.4 V στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται ένα φιλμ οξειδίων του χαλκού διπλής σύστασης: το εσωτερικό στρώμα αποτελείται από υποξείδιο του χαλκού ενώ το εξωτερικό στρώμα από υδροξείδιο ή/ και οξείδιο του χαλκού ^[4, 5, 13, 14, 17, 24].

Μετά τα 0.5 V, το ρεύμα πέφτει απότομα και τείνει σε μια σταθερή χαμηλή τιμή, δηλαδή το ηλεκτρόδιο τείνει να παθητικοποιηθεί. Αυτό συμβαίνει διότι το φιλμ των οξειδίων που σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι μονωτής σε σχέση με το χαλκό ^[15].



Σχήμα 3: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M σε ταχύτητες σάρωσης 10, 50 και 100 mV/s.

Όσον αφορά στην αναγωγή του διπλού φιλμ, το οξειδίο του δισθενούς χαλκού, υδροξείδιο ή υποοξειδίο, ανάγεται πιο εύκολα σε σχέση με το υποοξειδίο ^[5,13-18]. Καθοδικά, η πρώτη κορυφή η οποία εμφανίζεται στα -0.2 V αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου ή υδροξειδίου του χαλκού σε υποοξειδίο, δηλαδή στην αντίστροφη της δράσης (1.4) και στη δράση (1.6) αντίστοιχα:

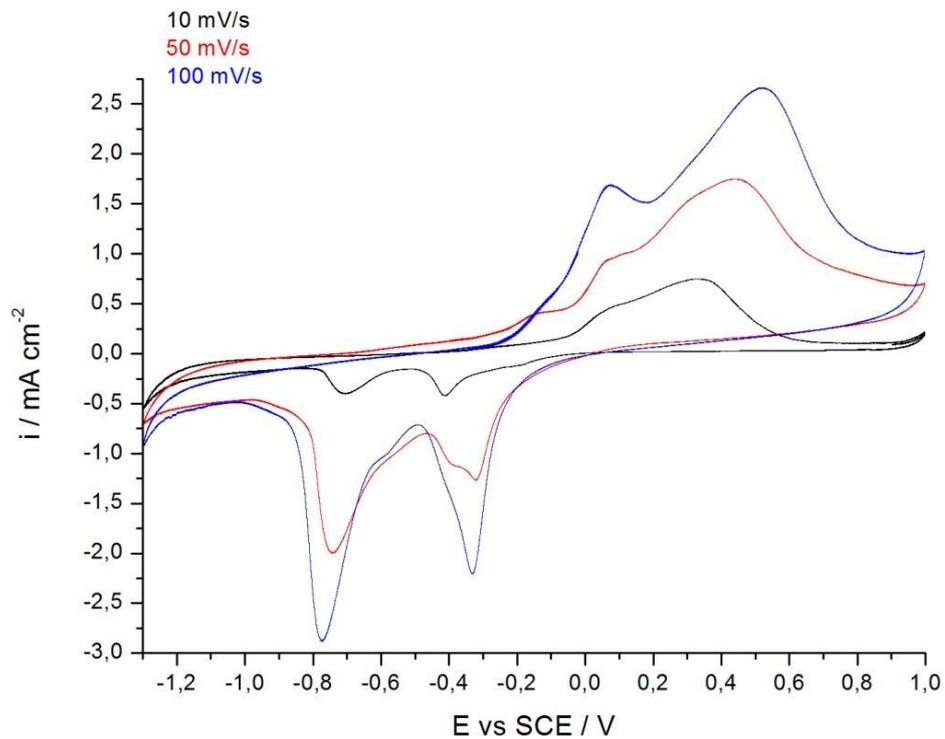


Έπειτα εμφανίζεται μια ακόμη καθοδική κορυφή στα -0.8 V η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποοξειδίου σε στοιχειακό χαλκό, δηλαδή στην αντίστροφη δράση της δράσης (1.3). Ενδιάμεσα υπάρχει επίσης μια μικρότερη κορυφή, με τη μορφή σκαλοπατιού, στα -0.6 V. Πρόκειται πιθανότατα για διαφορετική κρυσταλλική δομή του υποοξειδίου του χαλκού η οποία ανάγεται στο συγκεκριμένο δυναμικό ^[19, 57].

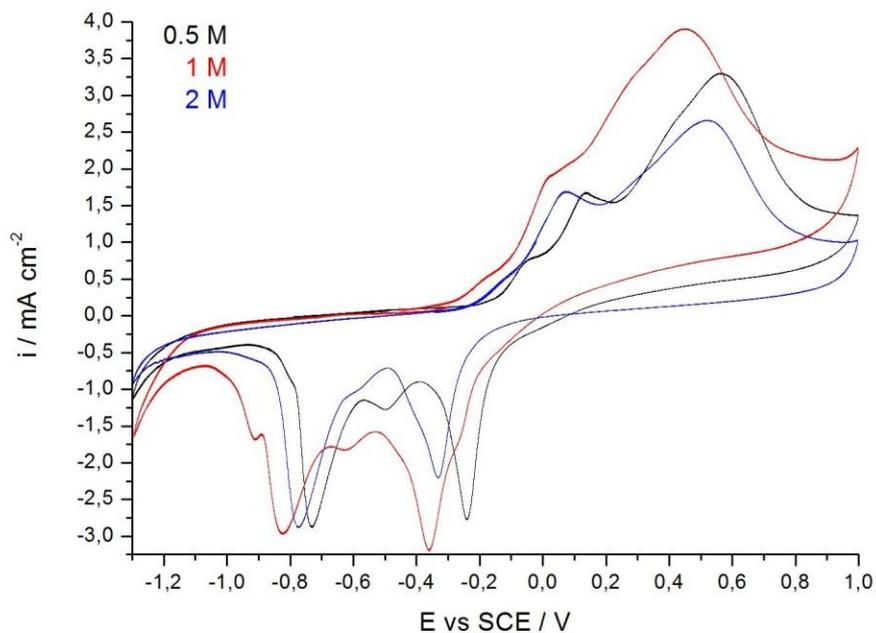
Στο Σχήμα 2, η κυκλική βολταμμετρία γίνεται με ταχύτητα 10, 50 και 100 mV/s σε διάλυμα συγκέντρωσης 1 M. Οι ανοδικές κορυφές είναι οι ίδιες όπως στην περίπτωση του διαλύματος 0.5 M (Σχήμα 2). Το ίδιο ισχύει και για τις καθοδικές κορυφές. Αν μπορούν να εντοπιστούν κάποιες διαφορές μεταξύ των δυο βολταμμογραφημάτων, αυτές είναι οι εξής:

- τόσο οι ανοδικές όσο και οι καθοδικές κορυφές είναι μετατοπισμένες ελαφρώς καθοδικότερα λόγω της αύξησης του pH,
- στην ανοδική περιοχή η παθητικοποίηση ξεκινά από 0.4 V και έπειτα, διότι σε υψηλότερο pH ευνοείται ο σχηματισμός των οξειδίων στην επιφάνεια του χαλκού, άρα η παθητικοποίηση προκύπτει νωρίτερα,

- καθοδικά εμφανίζεται η πρώτη κορυφή η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του δισθενούς οξειδίου μετατοπίζεται ελαφρώς καθοδικότερα στα -0.4 V.



Σχήμα 4: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 2 M σε ταχύτητες σάρωσης 10, 50 και 100 mV/s.

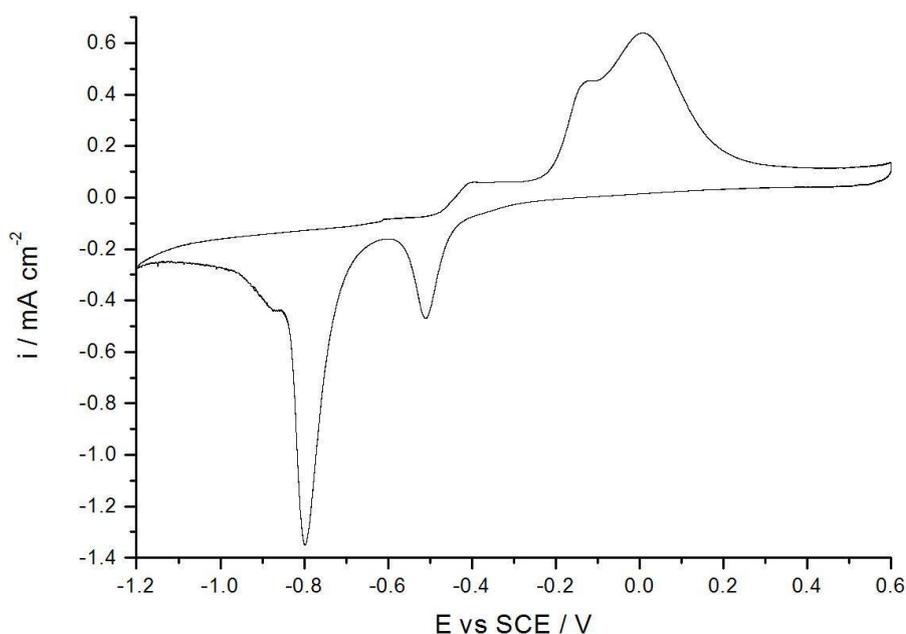


Σχήμα 5: Κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5, 1 και 2 M.

Στο Σχήμα 4, εμφανίζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για τις τρεις διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 2 M. Παρατηρείται ότι οι κορυφές είναι πιο ευδιάκριτες, σε σχέση με τα προηγούμενα διαγράμματα, ενώ τόσο ανοδικά όσο και καθοδικά απουσιάζουν οι ενδιάμεσες μικρότερες κορυφές με τη μορφή σκαλοπατιών. Αυτό συμβαίνει διότι η αύξηση του pH ευνοεί τόσο τις ανοδικές όσο και τις καθοδικές δράσεις. Επίσης η παθητικοποίηση συμβαίνει νωρίτερα, ειδικά για ταχύτητα 10 mV/s. Το υψηλό pH του διαλύματος (Πίνακας 2) ευνοεί το σχηματισμό περισσότερο κρυσταλλικών δομών των οξειδίων ^[19], όπως επίσης και την παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου ^[57].

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα σε ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5, 1 και 2 M. Μεταξύ των τριών διαλυμάτων δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά, εκτός από την παθητικοποίηση η οποία ευνοείται κυρίως στο διάλυμα συγκέντρωσης 2 M.

Όσον αφορά στην ύπαρξη πολλών καθοδικών κορυφών, φαινόμενο που εμφανίζεται και στα τρία διαλύματα, σύμφωνα με τους Gil et al. ^[19] πρόκειται για διαφορετικές κρυσταλλικές δομές των οξειδίων, οι οποίες όσο πιο κρυσταλλικές είναι τόσο καθοδικότερα ανάγονται. Συγκεκριμένα, οι Gil et al. υποστηρίζουν ότι το υδροξείδιο ή οξείδιο ανάγεται στα -0.4 V, το άμορφο υποοξείδιο στα -0.6 V, το ημικρυσταλλικό στα -0.8 V και το κρυσταλλικό υποοξείδιο μετά το -1 V ^[19]. Η αύξηση του pH ευνοεί το σχηματισμό περισσότερο κρυσταλλικών δομών ^[19,57]. Αν η υπόθεση αυτή ισχύει, τότε κατά την κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης από 0.5 έως 2 M, βάσει των καθοδικών κορυφών που εμφανίζονται στα -0.4, -0.6 και στα -0.8 V, κατά την ανοδική οξείδωση του χαλκού, πάνω στο ηλεκτρόδιο του χαλκού σχηματίζεται ένα στρώμα υποοξειδίου του χαλκού, άμορφο εσωτερικά και περισσότερο κρυσταλλικό πιο εξωτερικά, πάνω στο οποίο σχηματίζεται οξείδιο και στη συνέχεια ίσως και υδροξείδιο του χαλκού.

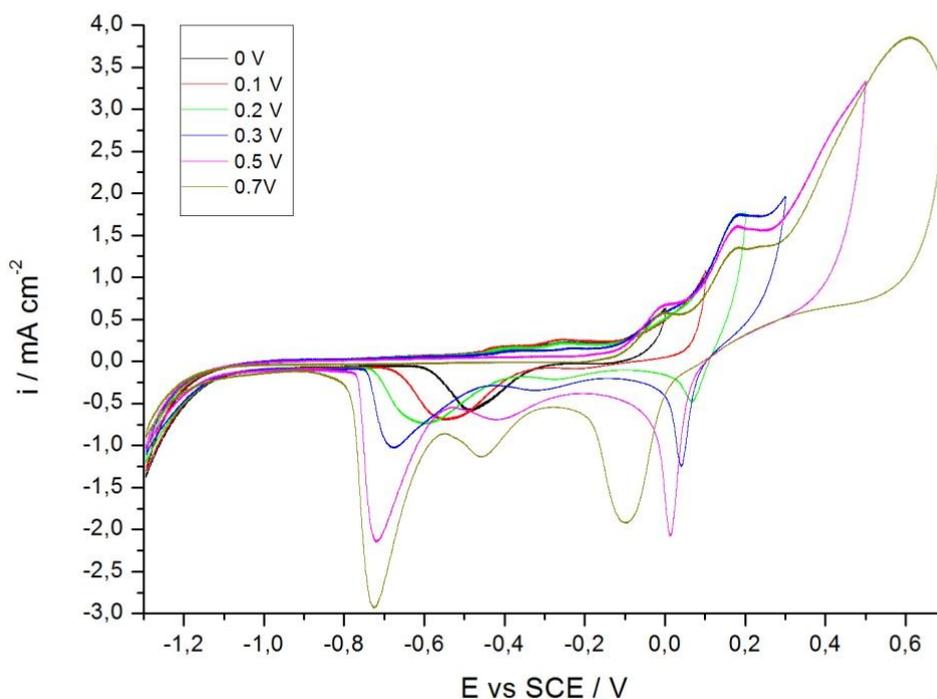


Σχήμα 6: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα CH₃COONa 0.1 M-KOH 1 M, με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

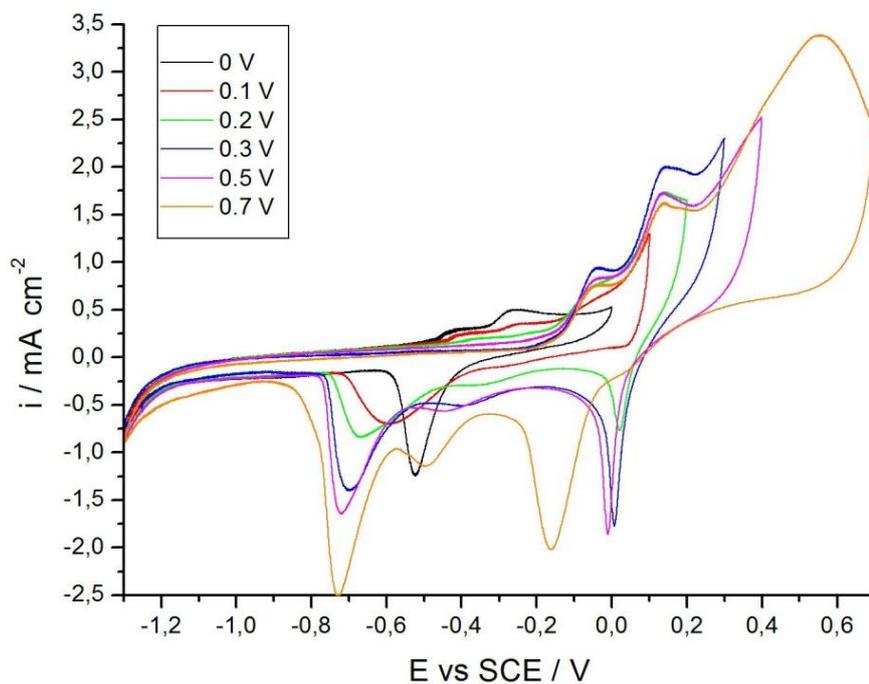
Η επίδραση του pH στην παθητικοποίηση διακρίνεται καλύτερα στο Σχήμα 6, σε κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα CH_3COONa 0.1 M και KOH 1 M, με ταχύτητα 10 mV/s. Το pH του διαλύματος είναι 13.89. Παρατηρείται ότι οι ανοδικές κορυφές μετατοπίζονται κατά 0.2 V καθοδικότερα και η παθητικοποίηση ξεκινά ήδη από τα 0.2 V. Ανοδικά εμφανίζεται μια μικρή κορυφή σαν σκαλοπάτι, η οποία είναι πιθανό να αντιστοιχεί σε ένα ευδιάλυτο χημικό είδος. Επίσης καθοδικά δεν εμφανίζονται ενδιάμεσες κορυφές, σε αντιστοιχία με το διάλυμα οξικού νατρίου 2 M. Η αντιστοιχία της μορφής του βολταμμογραφήματος του Σχήματος 6 με τα προηγούμενα βολταμμογραφήματα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επίδραση του pH του αλκαλικού διαλύματος επηρεάζει περισσότερο το σχηματισμό και των οξειδίων σε σχέση με το είδος των ανιόντων του.

1.2 Κυκλική βολταμετρία με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού

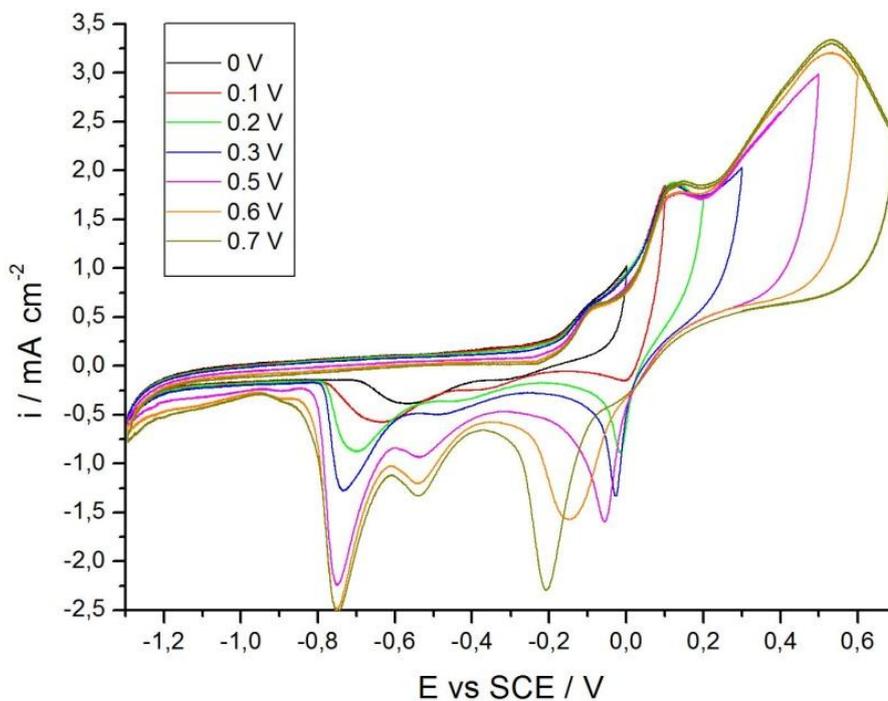
Η κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s επαναλαμβάνεται σε διαλύματα συγκέντρωσης 0.1, 0.5, 1 και 2 M, με μεταβολή του ανοδικού ορίου του δυναμικού από 0 έως 0.7 V και σάρωση έπειτα καθοδικά έως τα -1.3 V. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ώστε να προσδιοριστεί σε ποια περιοχή δυναμικού ανοδικά σχηματίζεται το κάθε οξύ. Το κυκλικό βολταμμογράφημα που λαμβάνεται είναι σταθεροποιημένο, δηλαδή σε κάθε κύκλο το βολταμμογράφημα έχει την ίδια μορφή αφού έχει επιτευχθεί δυναμική ισορροπία του συστήματος.



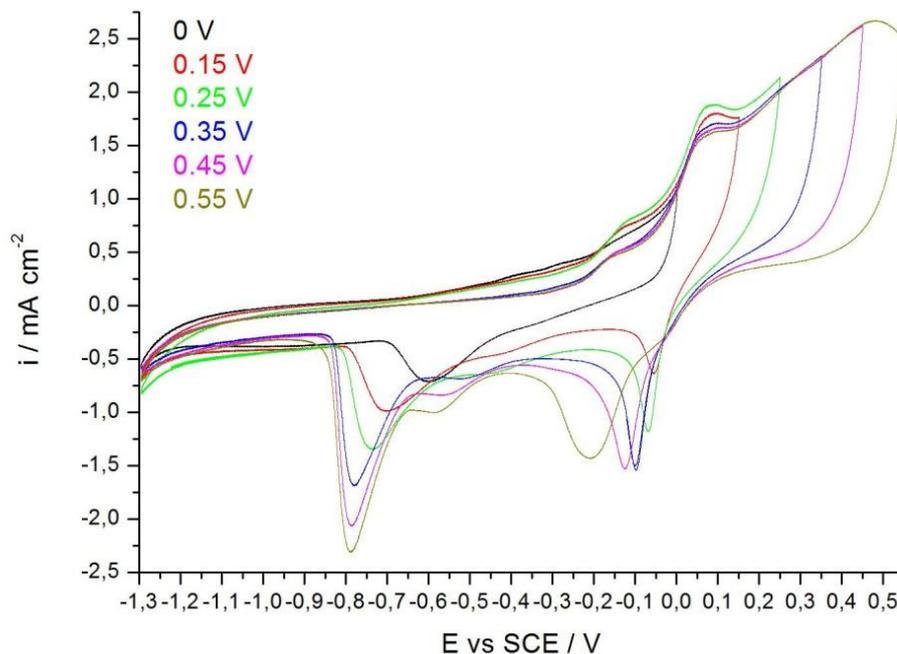
Σχήμα 7: Κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα 100 mV/s και μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M.



Σχήμα 8: Κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα 100 mV/s και μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.5 M.



Σχήμα 9: Κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα 100 mV/s και μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού, σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M.



Σχήμα 10: Κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα 100 mV/s και μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού, σε διάλυμα οξικού νατρίου 2 M.

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για το διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με ταχύτητα 100 mV/s. Όταν η σάρωση φτάνει ανοδικά έως τα 0 ή τα 0.1 V, καθοδικά εμφανίζεται μόνο μια κορυφή μεταξύ -0.5 και -0.6 V η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού σε στοιχειακό χαλκό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πρόκειται για άμορφο υποξείδιο του χαλκού ^[19]. Όταν το ανοδικό δυναμικό φτάνει τα 0.2 V, η συγκεκριμένη καθοδική κορυφή μετατοπίζεται στα -0.7 V, και εμφανίζεται επίσης μια καθοδική κορυφή στα 0 V η οποία αντιστοιχεί πιθανότατα στην αναγωγή υδροξειδίου ή οξειδίου του χαλκού. Η μετατόπιση της δεύτερης κορυφής από τα -0.6 V στα -0.7 V είναι πιθανό να σχετίζεται με το σχηματισμό μιας πιο κρυσταλλικής δομής του υποξειδίου του χαλκού σε υψηλότερο ανοδικό όριο ^[19, 57].

Στο Σχήμα 7, όταν το ανοδικό όριο φτάνει στα 0.2 V, η πρώτη καθοδική κορυφή στα 0 V αντιστοιχεί είτε στην αναγωγή μονοσθενούς άλατος του οξικού χαλκού ^[57] το οποίο δεν έχει προλάβει να διαλυθεί, είτε στην αναγωγή του υδροξειδίου του χαλκού σε υποξείδιο. Η δεύτερη εξήγηση είναι και η πιθανότερη διότι η κορυφή αυτή εμφανίζεται επίσης όταν το ανοδικό όριο δυναμικού φτάνει στα 0.5 V, ενώ μετατοπίζεται καθοδικότερα όταν το ανοδικό δυναμικό φτάνει τα 0.7 V. Η αναγωγική κορυφή των -0.7 V επίσης εμφανίζεται σε κάθε τιμή δυναμικού, ενώ για εκείνη την τιμή δυναμικού εμφανίζεται και μια ενδιάμεση κορυφή στα -0.5 V.

Στα Σχήματα 8 και 9 εμφανίζονται τα κυκλικά βολταμμογράφηματα σε συγκέντρωση 0.5 και 1 M, αντίστοιχα. Οι ανοδικές και οι καθοδικές κορυφές είναι οι ίδιες με την περίπτωση του Σχήματος 7, με τη μόνη διαφορά ότι είναι μετατοπισμένες ελαφρώς καθοδικότερα λόγω

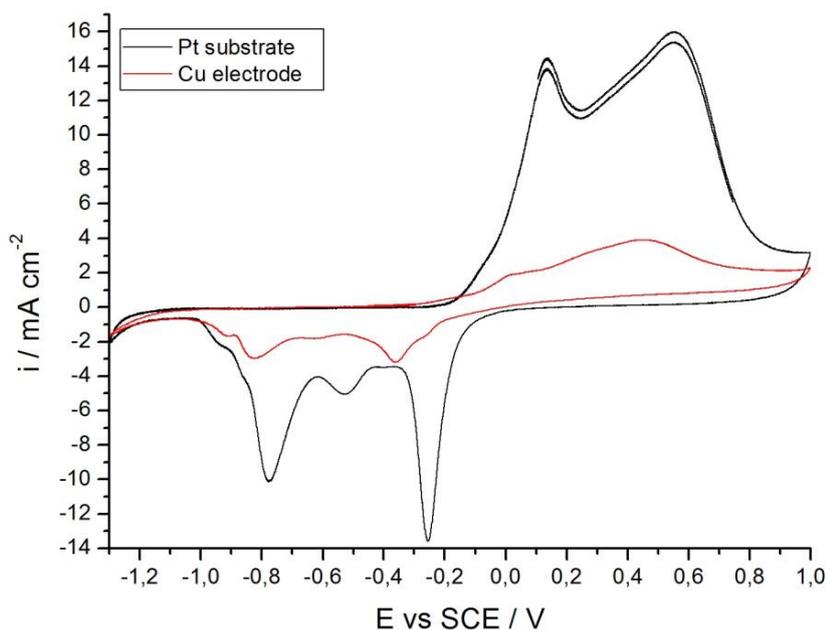
της αύξησης του pH. Επίσης η αύξηση του pH ευνοεί το σχηματισμό πιο οργανωμένων δομών που ανάγονται καθοδικότερα ^[11,19].

Τέλος, στο Σχήμα 10 εμφανίζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα σε ταχύτητα 100 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M. Παρατηρείται ότι η αναγωγική κορυφή στα 0 V εμφανίζεται ήδη για ανοδικό όριο 0 V, και ότι το καθοδικό τμήμα του βολταμμογραφήματος για όριο 0.55 V έχει την ίδια μορφή με τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για ανοδικό όριο δυναμικού 0.7 V στα Σχήματα 7-9. Άρα, λόγω υψηλότερου pH, ο σχηματισμός των οξειδίων εμφανίζεται σε πιο ανοδικά δυναμικά σε σχέση με το δυναμικό στο διάλυμα 2 M.

1.3 Κυκλική βολταμμετρία-επίδραση του υποστρώματος

Το υπόστρωμα, στη συγκεκριμένη περίπτωση η εκτεθειμένη επιφάνεια του χαλκού του ηλεκτροδίου εργασίας, παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος, καθώς επηρεάζει τις δομές των οξειδίων που θα σχηματιστούν σε αυτό ^[11,15,19,20]. Έως τώρα οι μετρήσεις που παρουσιάστηκα έγιναν σε ηλεκτρόδιο χαλκού εγκιβωτισμένο σε ρητίνη. Η κυκλική βολταμμετρία έγινε επίσης σε ηλεκτρόδιο πλατίνας το οποίο επικαλύφθηκε με χαλκό με παλμική μεταβολή του δυναμικού. Συγκεκριμένα το ηλεκτρόδιο πλατίνας τοποθετήθηκε σε δοχείο με ηλεκτρολύτη διάλυμα CuSO₄ συγκέντρωσης 0.1 M και αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα και ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα και εφαρμόστηκε η εξής μεταβολή του δυναμικού για χρόνο 10 min: -0.4 V για 10 s, 0.2 V για 5 s. Αφού το ηλεκτρόδιο επικαλύφθηκε με χαλκό, η επιφάνειά του απέκτησε ένα ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί με ηλεκτρολύτη διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M, αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα και ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα και εφαρμόστηκε κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα 100 mV/s έως ότου ληφθεί η σταθεροποιημένη μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος, ως μέθοδος προκατεργασίας.

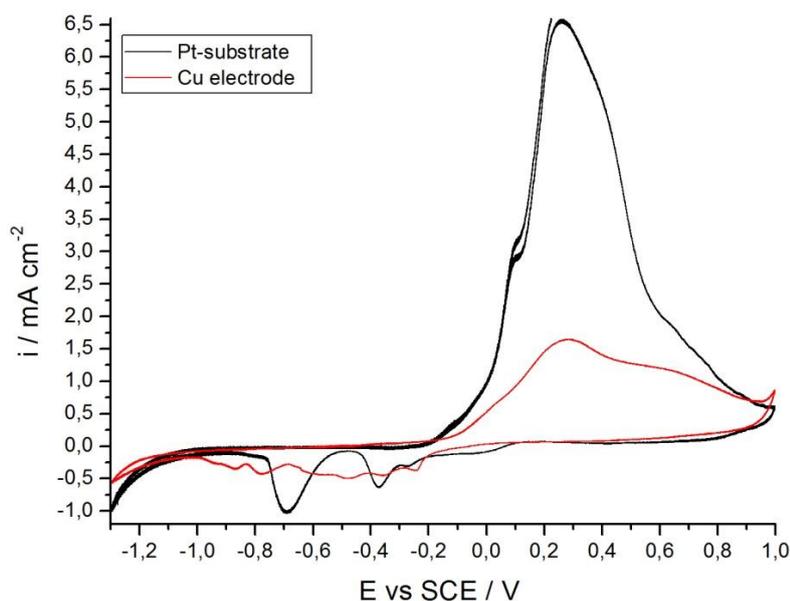
Στα Σχήματα 11 και 12 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα σε ταχύτητα 100 mV/s και 10 mV/s αντίστοιχα, σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M, για ηλεκτρόδιο πλατίνας επικαλυμμένο παλμικά με χαλκό και ηλεκτρόδιο χαλκού. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα (σε σταθεροποιημένη μορφή) σε ταχύτητα 100 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M για ηλεκτρόδιο πλατίνας επικαλυμμένο με χαλκό και σε ηλεκτρόδιο χαλκού. Παρατηρείται ότι το ρεύμα για το επικαλυμμένο με χαλκό ηλεκτρόδιο πλατίνας είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το ηλεκτρόδιο χαλκού, σχεδόν τετραπλάσιο. Αυτό συμβαίνει διότι το επικαλυμμένο με χαλκό ηλεκτρόδιο έχει πολύ μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια από ό,τι το ηλεκτρόδιο χαλκού ^[40]. Καθώς γίνεται η απόθεση των ιόντων χαλκού πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται μια επίστρωση μεγάλης τραχύτητας.



Σχήμα 11 : Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1M με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s σε διαφορετικά υποστρώματα.

Η ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι στην περίπτωση του ηλεκτροδίου χαλκού, εγκιβωτισμένου σε ρητίνη. Το ηλεκτρόδιο χαλκού έχει υποστεί προκατεργασία με κυκλική βολταμμετρία σε ταχύτητα 100 mV/s και η λεία επιφάνειά του έχει αποκτήσει αρκετά μεγαλύτερη τραχύτητα, σε σχέση με αυτή που είχε αμέσως μετά τη λείανση. Το ηλεκτρόδιο πλατίνας με την επικάλυψη χαλκού έχει ήδη μια επίστρωση χαλκού με υψηλή τραχύτητα μετά την απόθεση ιόντων χαλκού από το διάλυμα, η τραχύτητα της οποίας αυξάνεται μετά την προκατεργασία κυκλικής βολταμμετρίας. Η αύξηση της ενεργής επιφάνειας εντείνει τα φαινόμενα οξείδωσης, διάλυσης και αναγωγής όπως στην περίπτωση ενός πορώδους καταλύτη ^[40].

Εκτός από την έντονη αύξηση του ρεύματος, ανοδικά εμφανίζονται οι γνώριμες κορυφές στα 0 και 0.4 V αλλά πολύ πιο έντονες. Η κορυφή στα 0 V, δεν εμφανίζεται ως σκαλοπάτι αλλά έχει την ίδια ένταση με τη δεύτερη κορυφή. Ακολουθεί μια περιοχή, μεταξύ 0.8 και 1 V, όπου το ηλεκτρόδιο τείνει να παθητικοποιηθεί. Στο ηλεκτρόδιο χαλκού η παθητικοποίηση ξεκινά ήδη από τα 0.6 V, άρα η παθητικοποίηση περιορίζεται στο επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο. Περνώντας στην καθοδική κορυφή παρατηρούνται δυο έντονες κορυφές, η πρώτη μετά τα -0.2 V και η δεύτερη στα -0.8 V, και μια μικρότερη ενδιάμεση στα -0.6 V. Παρατηρείται ότι η πρώτη κορυφή στα -0.2 V είναι μεγαλύτερη σε πλάτος από την κορυφή στα -0.8 V. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο κυκλικό βολταμμογράφημα σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M, η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται στα -0.4 V. Άρα λόγω της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας, τα ρεύματα είναι πολύ μεγαλύτερα, οι κορυφές οι οποίες φαίνονταν ως σκαλοπάτια είναι πιο έντονες και πιθανόν μετατοπισμένες ορισμένες από αυτές. Επίσης, η τάση για παθητικοποίηση περιορίζεται σε μικρότερη περιοχή του δυναμικού.



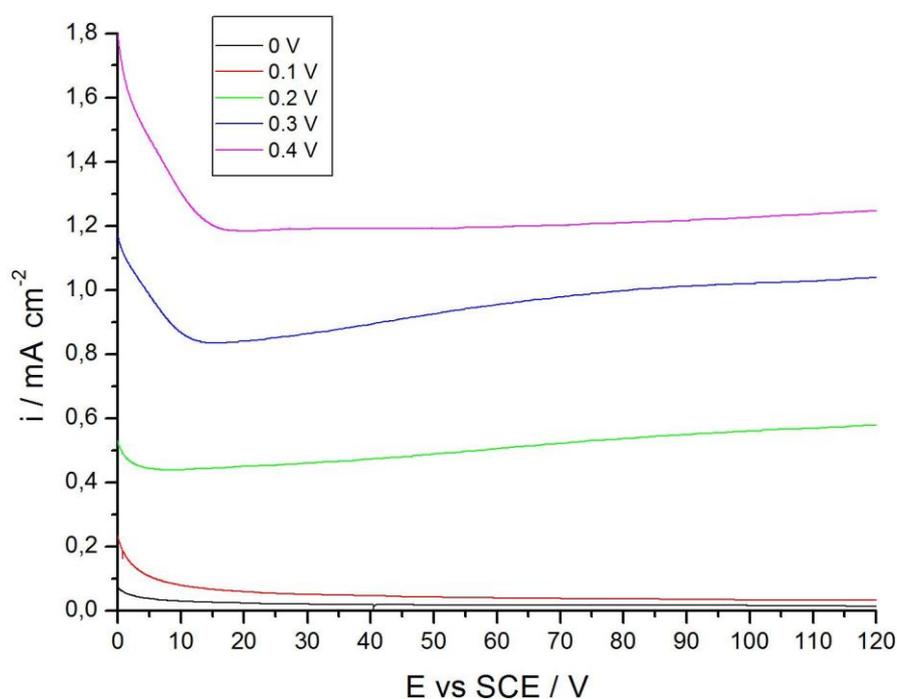
Σχήμα 12: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1M με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s σε διαφορετικά υποστρώματα.

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται τα σταθεροποιημένα κυκλικά βολταμμογραφήματα σε ταχύτητα 10 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M για ηλεκτρόδιο πλατίνας επικαλυμμένο με χαλκό και ηλεκτρόδιο χαλκού. Στο βολταμμογράφημα του επικαλυμμένου ηλεκτροδίου παρατηρείται ότι η πρώτη κορυφή ανοδικά στα 0 V φαίνεται σαν σκαλοπάτι, η τάση για παθητικοποίηση είναι επίσης περιορισμένη σε σχέση με το ηλεκτρόδιο χαλκού, ενώ καθοδικά εμφανίζονται δυο κορυφές, μια στα -0.4 V και μια πριν τα -0.8 V. Η κορυφή στα -0.4 V αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου ή υδροξειδίου του χαλκού, ενώ η κορυφή στα -0.8 V αντιστοιχεί στο σχηματισμό ημικρυσταλλικού υποξειδίου του χαλκού ^[19]. Παρατηρείται ότι δεν εμφανίζεται η ενδιάμεση κορυφή στα -0.6 V που αντιστοιχεί στην αναγωγή άμορφου υποξειδίου. Εφόσον η επικάλυψη αποτελείται από μια άμορφη δομή χαλκού είναι πιθανό η συγκεκριμένη δομή να προσφέρει το κατάλληλο υπόστρωμα για την ανάπτυξη μιας πιο κρυσταλλικής δομής οξειδίων.

Το ρεύμα για το επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο είναι πολύ μεγαλύτερο στην ανοδική περιοχή σε σχέση με το ρεύμα για το ηλεκτρόδιο χαλκού, αλλά δε συμβαίνει και το ίδιο καθοδικά, όπου τα ρεύματα για τις δυο περιπτώσεις έχουν πιο κοντινές τιμές. Αυτό συμβαίνει λόγω της επίδρασης της διάλυσης η οποία είναι εντονότερη σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης. Όταν η διαθέσιμη ενεργή επιφάνεια είναι μεγαλύτερη, ανοδικά σχηματίζεται αρκετά μεγάλη ποσότητα οξειδίων διότι η δομή της επικάλυψης είναι ήδη πορώδης και γίνεται ακόμα πιο πορώδης μετά την προκατεργασία σε κυκλική βολταμετρία 100 mV/s, άρα η ενεργή επιφάνεια αυξάνεται. Λόγω της σχετικά χαμηλής ταχύτητας σάρωσης τα οξείδια προλαβαίνουν να μετασχηματιστούν και να διαλυθούν και έτσι μένει λιγότερη διαθέσιμη ποσότητα οξειδίων για να αναχθεί στους πόρους της επικάλυψης.

2.1. Αναδιαλυτική βολταμετρία-Ανοδική πόλωση

Το ρεύμα που περνά από το σύστημα είναι αντιπροσωπευτικό του ρυθμού των δράσεων που συμβαίνουν σε αυτό. Σε ανοδικά δυναμικά οι δράσεις αυτές αφορούν το μηχανισμό ανάπτυξης των οξειδίων του χαλκού. Η ανοδική πόλωση είναι μια τεχνική που μπορεί να δώσει μια εικόνα σχετικά με το μηχανισμό ανάπτυξης και διάλυσης των οξειδίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Κατά την ανοδική πόλωση στο σύστημα ηλεκτροδίων εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό για χρόνο 120 s ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η χρονοαμπερομετρική καμπύλη του συστήματος. Η μέτρηση γίνεται σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1, 0.5, 1, και 2 M.

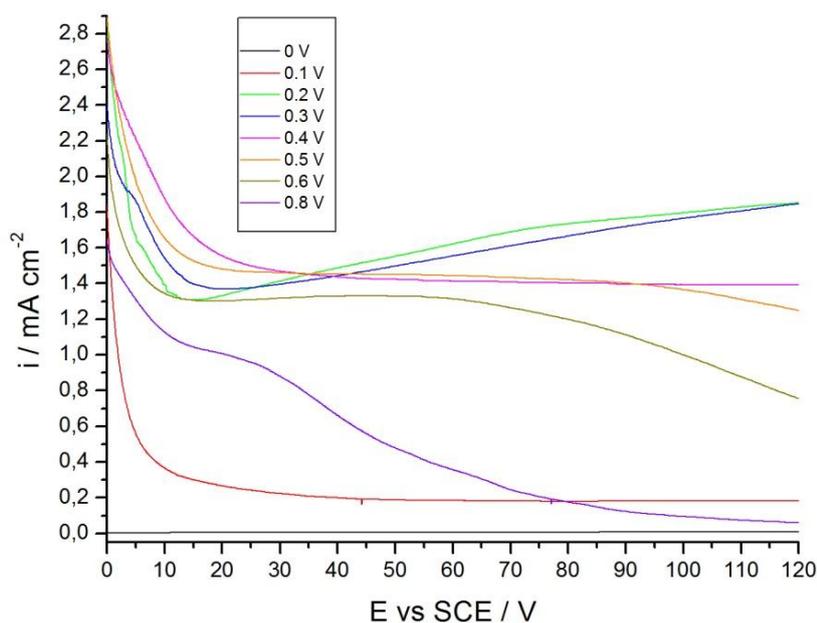


Σχήμα 13: Ανοδική πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.4 V, για χρόνο 120 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M.

Από ό,τι φαίνεται στο Σχήμα 13, κατά την ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0 και 0.1 V, σε διάλυμα 0.1 M, το ρεύμα μειώνεται εκθετικά και τείνει σε μια σταθερή, σχεδόν μηδενική, τιμή, άρα ο ο μηχανισμός ανάπτυξης των οξειδίων έως τα 0.1 V αφορά κυρίως ομοιογενή ανάπτυξη με χαμηλό ρυθμό ^[1,59]. Σε δυναμικό 0.2 V και όπως επίσης και στα 0.3 V, παρατηρείται μια απότομη μετάβαση διότι το ρεύμα αυξάνεται μετά τα πρώτα 10 s. Η απότομη αύξηση του ρεύματος στα 0.2 και 0.3 V είναι πιθανό να σχετίζεται με τη φωτοαγωγική και ημιαγωγική συμπεριφορά των οξειδίων. Και τα δυο οξείδια είναι ημιαγωγικά αλλά το οξείδιο του δισθενούς χαλκού εμφανίζει πιο έντονη ημιαγωγική συμπεριφορά ^[51,52].

Μια άλλη πιθανή εξήγηση για την αύξηση του ρεύματος κατά την πόλωση σε δυναμικό 0.2 και 0.3 V αποτελεί ο σχηματισμός του ένυδρου άλατος $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σχηματίζεται μετά τα 0.2 V ^[71]. Το συγκεκριμένο άλας έχει ημιαγώγιμη και φωτοαγώγιμη συμπεριφορά άρα είναι πιθανό η αύξηση του ρεύματος να οφείλεται στο σχηματισμό του στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ^[71]. Ωστόσο η παρουσία του άλατος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δε μπορεί να ανιχνευθεί πειραματικά, έτσι δεν είναι δυνατό να επιβεβαιωθεί ο σχηματισμός του.

Έως τα 0.1 V σχηματίζεται μόνο υποξείδιο του χαλκού, το οποίο είναι μονωτής σε σχέση με το χαλκό, έτσι το ρεύμα είναι σχετικά μικρό και διατηρείται σε χαμηλή τιμή. Από τα 0.2 V πόλωσης και μετά σχηματίζεται επίσης το οξείδιο του δισθενούς χαλκού. Στο συγκεκριμένο δυναμικό ξεκινά ο σχηματισμός οξειδίου του δισθενούς χαλκού, άρα το φιλμ των οξειδίων αποτελείται εκτός από υποξείδιο και από οξείδιο ή/και υδροξείδιο του χαλκού, έτσι λόγω της διαφοράς σθένους του χαλκού, από 0 σε +1 και σε +2, υπάρχει κίνηση φορέων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-υποξειδίου του χαλκού που αποτελεί το πρώτο στρώμα του φιλμ ^[4,5,13,14,17, 24] και υποξειδίου-δισθενούς οξειδίου αλλά και στη διεπιφάνεια φιλμ οξειδίων-ηλεκτρολύτη ^[49]. Σε δυναμικό 0.4 V το ρεύμα ξεκινά από μια υψηλή τιμή και σταθεροποιείται μετά τα 20 s. Σε δυναμικό πόλωσης 0.4 V, ο μηχανισμός περιλαμβάνει πυρηνοποίηση και ομοιογενή ανάπτυξη των οξειδίων ^[58].

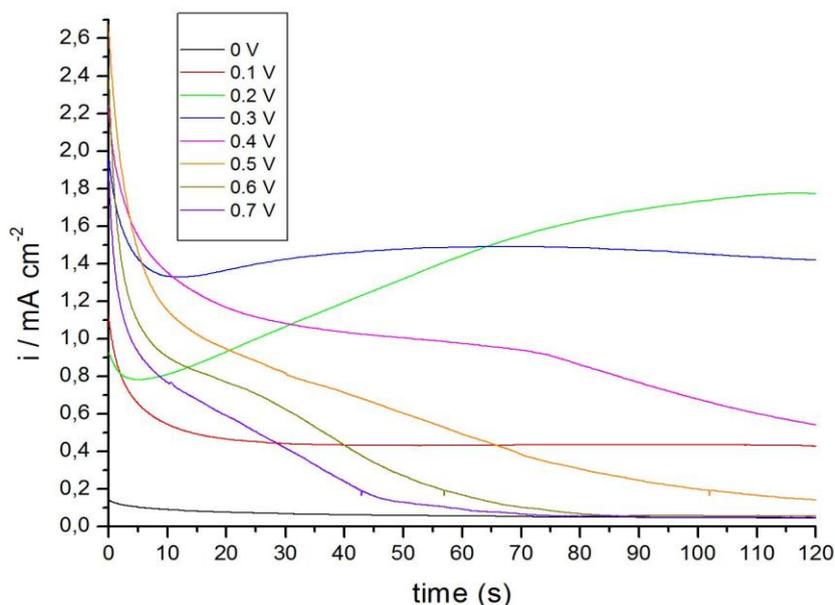


Σχήμα 14: Ανοδική πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.8 V, για χρόνο 120 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M.

Στο Σχήμα 14 απεικονίζονται οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες κατά την ανοδική πόλωση σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M. Σε δυναμικό πόλωσης 0 V το ρεύμα είναι σχεδόν μηδενικό, επομένως ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι ομοιογενής. Σε δυναμικό 0.1 V το ρεύμα ξεκινά από μια αρχικά υψηλή τιμή και στη συνέχεια σταθεροποιείται άρα ο μηχανισμός ανάπτυξης στα 0.1 V αποτελείται από πυρηνοποίηση και σταθερή, ομοιογενή ανάπτυξη ^[1,60]. Είναι γνωστό από τα έως τώρα πειράματα ότι μέχρι τα 0.1 V σχηματίζεται

υποξείδιο του χαλκού, το οποίο αναπτύσσεται ομοιογενώς από τυχαία αρχικά σημεία πυρηνοποίησης ^[59]. Σε δυναμικό 0.2 και 0.3 V παρατηρείται ένα μεταβατικό στάδιο του ρυθμού λόγω της απότομης αύξησης του ρεύματος, όπως έγινε και στα ίδια δυναμικά στο διάλυμα 0.1 M. Εφόσον είναι γνωστό ότι από τα 0.2 V και μετά σχηματίζεται και δισθενές οξείδιο, η εμφάνιση ενός μεταβατικού σταδίου στα 0.2 και 0.3 V σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M, επιβεβαιώνει τις ημιαγωγικές ιδιότητες του φιλμ των οξειδίων οι οποίες οφείλονται στις διαφορές του σθένους του χαλκού ^[49].

Από τα 0.4 V και έπειτα το ρεύμα ξεκινά από μια πολύ υψηλή αρχική τιμή, στη συνέχεια μειώνεται, αυξάνεται ελαφρώς εμφανίζοντας μια κορυφή και μειώνεται ξανά για να σταθεροποιηθεί σε μια χαμηλή τιμή. Έτσι από τα 0.4 V πόλωσης και μετά, αρχικά σχηματίζεται μια μονοστιβάδα οξειδίων, πάνω στην οποία σχηματίζονται νησίδες οξειδίων με σταθερό ρυθμό ^[59]. Λόγω της απότομης πτώσης του ρεύματος είναι πιθανό ο μηχανισμός να συνδυάζει και ηλεκτροδιάλυση.

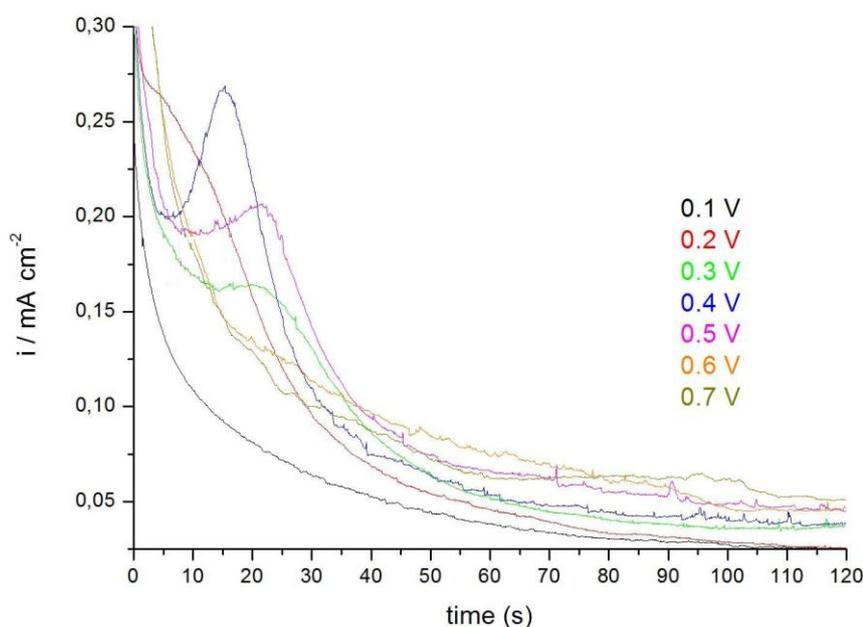


Σχήμα 15: Ανοδική πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.7 V, για χρόνο 120 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M.

Σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M, παρατηρούνται ανάλογα αποτελέσματα κατά την ανοδική πόλωση (Σχήμα 15). Σε δυναμικό πόλωσης 0 V το ρεύμα μειώνεται και τείνει σε μηδενική τιμή, σε δυναμικό 0.1 V το ρεύμα είναι επίσης σταθερό, άρα μέχρι τα 0.1 V ο μηχανισμός πόλωσης είναι η ομοιογενής και σταθερή ανάπτυξη. Στα 0.2 V, το ρεύμα αυξάνει απότομα, το ίδιο και στα 0.3 V, οπότε στα 0.2 και 0.3 V συναντάται και πάλι ένα μεταβατικό στάδιο. Από τα 0.4 V έως τα 0.7 V, ο μηχανισμός είναι ο ίδιος: το ρεύμα ξεκινά από μια υψηλή αρχική τιμή και μειώνεται απότομα τείνοντας προς μια πολύ χαμηλή, σχεδόν μηδενική τιμή, ιδιαίτερα σε υψηλότερα δυναμικά πόλωσης.

Στο Σχήμα 16, απεικονίζεται η χρονοαμπερομετρική καμπύλη σε δυναμικό πόλωσης από 0.1 έως 0.7 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 2 M. Η εικόνα που παρουσιάζουν οι καμπύλες είναι διαφορετική, ίσως λόγω του αυξημένου pH του διαλύματος, το οποίο ευνοεί

το σχηματισμό σταθερών και παχύτερων φιλμ οξειδίων ^[15]. Σε δυναμικό πόλωσης 0.1 V, το δυναμικό ξεκινά από μια πολύ υψηλή τιμή και στη συνέχεια μειώνεται απότομα και σταθεροποιείται σε μια πολύ χαμηλή τιμή αργότερα. Παρόμοια είναι και η καμπύλη σε δυναμικό πόλωσης 0.2 V. Η εικόνα αυτή υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης έως τα 0.2 V, είναι ανάπτυξη σε νησίδες ^[59-61]. Επίσης από τα 0.2 V και μετά είναι γνωστό ότι σχηματίζεται και δισθενές οξείδιο του χαλκού η ανάπτυξη του οποίου, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, γίνεται σε νησίδες ^[60]. Σε δυναμικό πόλωσης 0.3, 0.4 και 0.5 V, ιδιαίτερα στα 0.4 V, το ρεύμα ξεκινά από μια υψηλή τιμή, μειώνεται απότομα, παρουσιάζει μια απότομη και σύντομη αύξηση μετά τα 10 και έως τα 30 s, άρα σε αυτά τα δυναμικά ο μηχανισμός ανάπτυξης παρουσιάζει μια ενδιάμεση κατάσταση συνδυάζοντας πυρηνοποίηση και ανάπτυξη και ανάπτυξη σε νησίδες ^[58,61]. Από τα 0.6 V και μετά ο μηχανισμός επιστρέφει στην αρχική εικόνα που ίσχυε έως τα 0.2 V.



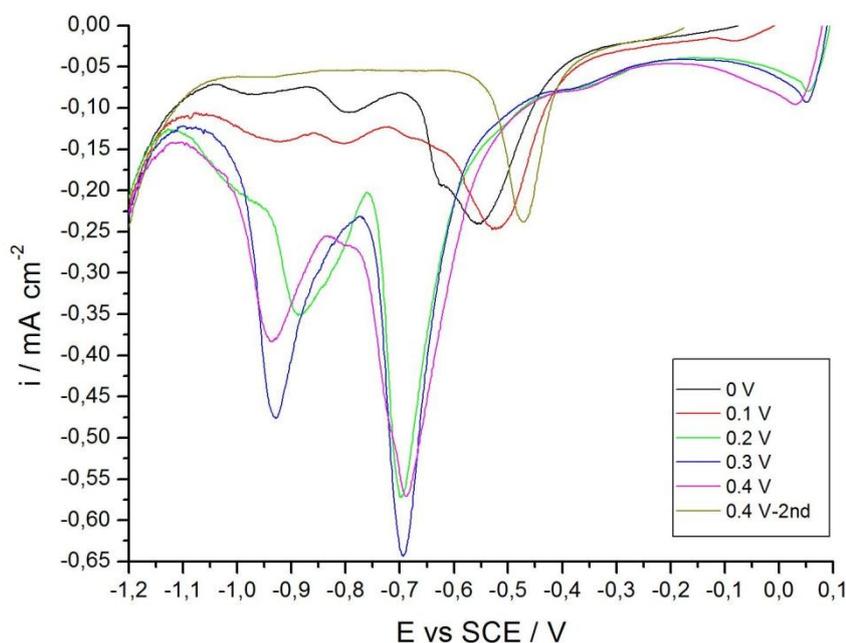
Σχήμα 16: Ανοδική πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.7 V, για χρόνο 120 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 2 M.

Συμπερασματικά, η συγκέντρωση και το pH επηρεάζουν και το μηχανισμό ανάπτυξης των οξειδίων. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι ομοιογενής έως και τα 0.1 V, ακολουθεί μια μετάβαση έως τα 0.3 V και από τα 0.4 V και έπειτα ο μηχανισμός αποτελείται από πυρηνοποίηση, ανάπτυξη και διάλυση. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο αρχικός μηχανισμός ανάπτυξης είναι η ανάπτυξη σε νησίδες έως και τα 0.2 V, ενδιάμεσα από τα 0.3 έως τα 0.5 V ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι πυρηνοποίηση και ανάπτυξη ενώ από τα 0.6 V και έπειτα ακολουθείται και πάλι ο αρχικός μηχανισμός ανάπτυξης.

2.2. Αναδιαλυτική βολταμετρία-Καθοδική σάρωση

Η αναδιαλυτική βολταμετρία περιλαμβάνει δυο στάδια: την ανοδική πόλωση σε συγκεκριμένη τιμή δυναμικού για ορισμένο χρονικό διάστημα, και την καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία κατά την οποία το δυναμικό σαρώνεται από το ανοιχτό κύκλωμα καθοδικά έως τα -1.3 V. Ο συνδυασμός των δυο μεθόδων λειτουργεί όπως την κυκλική βολταμετρία με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο: από η μορφή της καμπύλης καθοδικής σάρωσης αποτελεί ένδειξη των οξειδίων που σχηματίζονται σε ορισμένο δυναμικό πόλωσης και των μετασχηματισμών που συμβαίνουν από τη μια τιμή δυναμικού στην επόμενη.

Οι μετρήσεις γίνονται σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1, 0.5, 1, και 2 M. Προκύπτουν τα ακόλουθα βολταμμογραφήματα:



Σχήμα 17: Καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, μετά από πόλωση για 120s σε δυναμικό από 0 έως 0.4 V.

Στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται το βολταμμογράφημα για καθοδική σάρωση σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, από το ανοιχτό κύκλωμα έως τα -1.3 V, μετά από πόλωση για 120 s σε δυναμικό από 0 έως 0.4 V. Η τελευταία σάρωση επαναλαμβάνεται χωρίς να προηγηθεί πόλωση ώστε να διερευνηθεί τι σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 17, μετά από πόλωση σε 0 και 0.1 V εμφανίζεται μια μόνο κορυφή μεταξύ -0.5 και -0.6 V, η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού. Σε δυναμικό πόλωσης 0.2 έως 0.4 V εμφανίζονται δυο κύριες κορυφές, στα -0.7 και λίγο πριν το -1 V, οι οποίες αντιστοιχούν στην αναγωγή μορφών του υποξειδίου του χαλκού, και μια μικρότερη κορυφή σαν σκαλοπάτι σε δυναμικό περίπου 0 V, η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου ή/και του υδροξειδίου του χαλκού. Μετά την τελευταία σάρωση το σύστημα αφήνεται σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος για ένα ή δυο λεπτά και ακολουθεί δεύτερη σάρωση, κατά την οποία

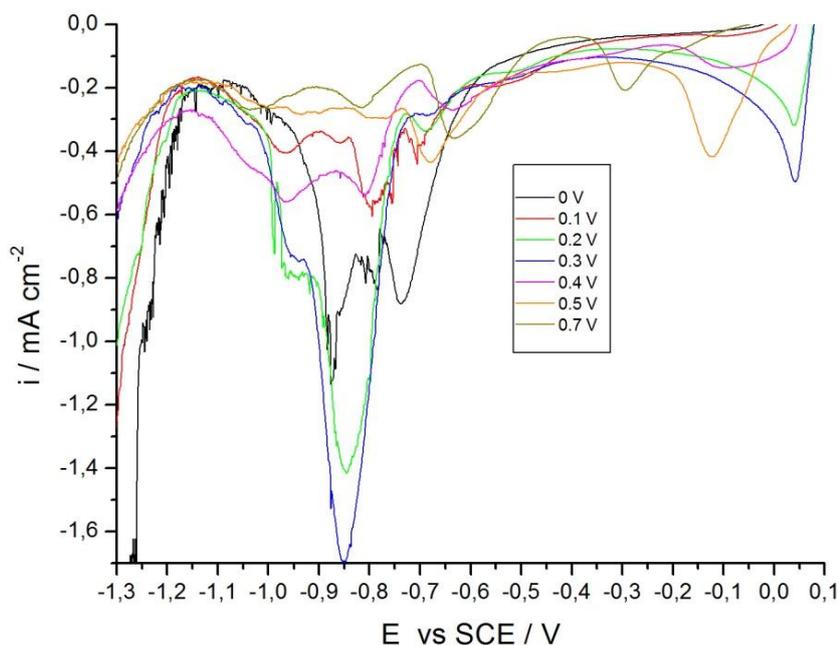
εμφανίζεται μια κορυφή στα -0.5 V. Η εμφάνιση της αναγωγής του υποξειδίου του χαλκού σε διαφορετικές κορυφές εξαρτάται από το δυναμικό και το χρόνο πόλωσης (electrochemical aging) και έχει να κάνει με το σχηματισμό του οξειδίου σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, όπως προαναφέρθηκε ^[5,19,20].

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το οξείδιο του δισθενούς χαλκού, με τη μορφή CuO είτε $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ανάγεται πρώτο και ακολουθεί η αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού ^[14]. Το οξείδιο ή υδροξείδιο του χαλκού ανάγεται σε υποξείδιο, έτσι υπάρχουν δυο είδη υποξειδίου προς αναγωγή στη συνέχεια: το υποξείδιο που προέκυψε από την αναγωγή του οξειδίου ή υδροξειδίου και το υποξείδιο που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου από την οξείδωση του χαλκού. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η αναγωγή του υποξειδίου που προέκυψε από την αναγωγή του οξειδίου είναι αρκετά κοντά με την αναγωγή του υποξειδίου που προϋπήρχε στην επιφάνεια και οι κορυφές τους επικαλύπτονται ^[5].

Το υποξείδιο του χαλκού σχηματίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές. Η κορυφή περίπου στα -0.6 V αντιστοιχεί στην αναγωγή του άμορφου υποξειδίου, στα -0.7 ή -0.8 V στην αναγωγή του ημικρυσταλλικού υποξειδίου, ενώ η κορυφή στο -1 V αντιστοιχεί πιθανότατα στην αναγωγή μιας περισσότερο κρυσταλλικής μορφής υποξειδίου ^[19]. Το υποξείδιο του χαλκού σχηματίζεται αυθόρμητα στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ^[20,61], γεγονός που επιβεβαιώνεται από την αναγωγική κορυφή στα -0.5 V η οποία εμφανίζεται αφού το σύστημα έχει μείνει σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

Όσο το δυναμικό αυξάνεται από την τιμή ανοιχτού κυκλώματος τόσο καθοδικότερα μετατοπίζονται οι αναγωγικές κορυφές που αντιστοιχούν στο υποξείδιο ^[11,19], γεγονός που επίσης επιβεβαιώνεται από τα βολταμμογραφήματα. Έτσι από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως το 0.1 V πόλωσης σχηματίζεται μόνο άμορφο υποξείδιο του χαλκού. Από τα 0.2 V και μετά σχηματίζονται υποξείδιο, πιθανότατα σε δυο κρυσταλλικές δομές ^[19], και το οξείδιο ή/και το υδροξείδιο του χαλκού.

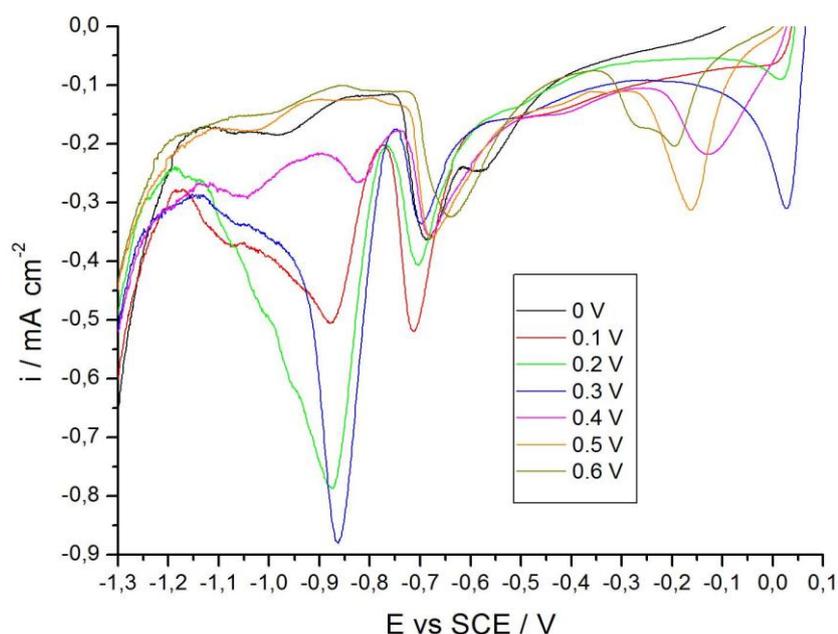
Στο Σχήμα 18, εμφανίζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για την καθοδική σάρωση σε διάλυμα 0.5 M, μετά από ανοδική πόλωση για 120 s. Σε δυναμικό πόλωσης 0 V εμφανίζονται δυο κορυφές στα -0.7 και -0.9 V, οι οποίες αντιστοιχούν στην αναγωγή διαφορετικών κρυσταλλικών δομών του υποξειδίου, ενώ σε δυναμικό πόλωσης 0.1 V εμφανίζεται μια μόνο κορυφή στα -0.8 V, η οποία αντιστοιχεί επίσης στην αναγωγή υποξειδίου. Συμπερασματικά φαίνεται ότι σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M, έως το δυναμικό του 0.1 V σχηματίζεται μόνο υποξείδιο του χαλκού. Οι αναγωγικές κορυφές του υποξειδίου είναι μετατοπισμένες καθοδικότερα σε σχέση με τις μετρήσεις σε διάλυμα 0.1 M, άρα σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M προκύπτουν πιο κρυσταλλικές δομές υποξειδίου ^[11,19], σε σχέση με το διάλυμα 0.1 M. Έτσι, εκτός από το δυναμικό πόλωσης, η συγκέντρωση όπως επίσης και το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος επηρεάζουν τις δομές των οξειδίων που θα σχηματιστούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 18: Καθodική αναδιαλυτική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.5 M, μετά από πόλωση για 120s σε δυναμικό από 0 έως 0.7 V.

Σε δυναμικό πόλωσης 0.2 και 0.3 V εμφανίζεται επίσης μια κορυφή στα 0 V που αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου του χαλκού, ενώ η κορυφή μεταξύ -0.8 και -0.9 V αυξάνει σημαντικά σε ένταση. Από τα 0.4 V και έπειτα οι αναγωγικές κορυφές που αντιστοιχούν στο υποοξείδιο του χαλκού μειώνονται σημαντικά σε ένταση, ιδιαίτερα σε δυναμικό πόλωσης 0.5 V. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι η αναγωγική κορυφή του οξειδίου μετατοπίζεται καθoδικότερα όσο αυξάνεται η τιμή του δυναμικού πόλωσης: εμφανίζεται στα 0 V σε δυναμικό πόλωσης 0.4 V, στα -0.2 V σε δυναμικό πόλωσης 0.5 V και στα -0.4 V σε δυναμικό πόλωσης 0.7 V.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι κατά την ανοδική πόλωση για 120 s σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M, έως τα 0.1 V σχηματίζεται μόνο υποοξείδιο του χαλκού, σε ημικρυσταλλική ή και κρυσταλλική δομή. Από τα 0.2 V και μετά σχηματίζεται επίσης οξείδιο ή υδροοξείδιο και υποοξείδιο σε κρυσταλλική ή ημικρυσταλλική δομή. Αύξηση του δυναμικού πόλωσης προκαλεί μετατόπιση της κορυφής του δισθενούς οξειδίου σε πιο καθoδικά δυναμικά, άρα είναι πιθανό να υπάρχουν και διαφορετικές κρυσταλλικές δομές του οξειδίου του δισθενούς χαλκού που επηρεάζονται από το δυναμικό πόλωσης. Οι κορυφές των οξειδίων αυξάνουν σε ένταση έως τα 0.3 V πόλωσης, ενώ από τα 0.4 V και μετά, μειώνονται σημαντικά σε ένταση, ειδικά οι κορυφές σε πιο καθoδικά δυναμικά οι οποίες, όπως προαναφέρθηκε, αντιστοιχούν στο υποοξείδιο. Αυτό σημαίνει ότι από τα 0.4 V και μετά, το φιλμ των οξειδίων επηρεάζεται από φαινόμενα διάλυσης τα οποία είναι πιθανό ότι επιδρούν εντονότερα στο υποοξείδιο σε σχέση με το οξείδιο ή υδροοξείδιο του χαλκού.

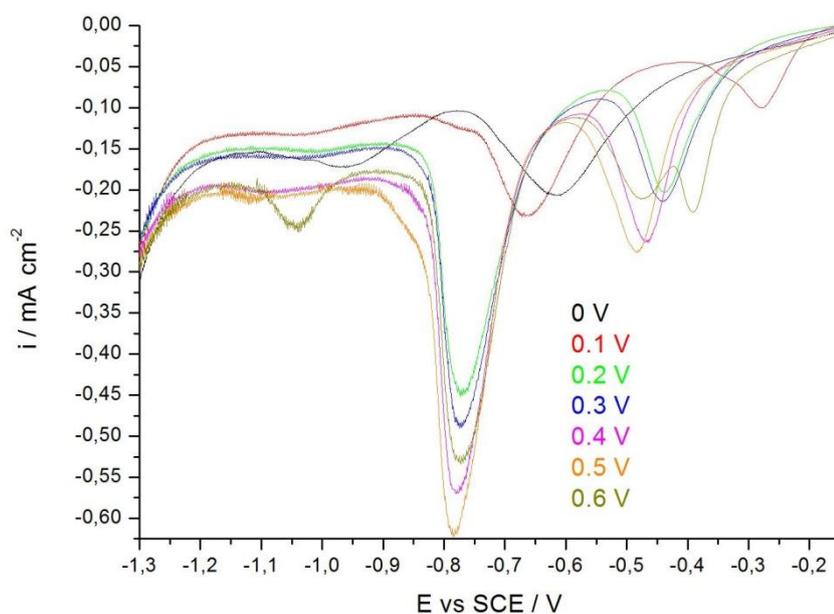


Σχήμα 19: Καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M, μετά από πόλωση για 120s σε δυναμικό από 0 έως 0.6 V.

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται η καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M. Το σχήμα αυτό είναι ίσως το πιο αντιπροσωπευτικό της καθοδικής βολταμετρίας σε χαλκό σε διάλυμα οξικού νατρίου. Μετά από πόλωση σε δυναμικό 0 V εμφανίζεται μια αναγωγική κορυφή στα -0.7 V, σε δυναμικό πόλωσης 0.1 V εμφανίζεται και μια δεύτερη κορυφή στα -0.9 V, άρα έως τα 0.1 V σχηματίζεται υποξείδιο του χαλκού, όπως και στα προηγούμενα διαλύματα. Επομένω, έως τα 0.1 V σχηματίζεται υποξείδιο του χαλκού σε ημικρυσταλλική ή και κρυσταλλική δομή ^[19], όπως και στην περίπτωση του διαλύματος συγκέντρωσης 0.5 M (Σχήμα 18).

Στα 0.2 V πόλωσης, αρχίζει να εμφανίζεται σαν σκαλοπάτι στα 0 V μια κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου. Στα 0.2 V εμφανίζονται επίσης οι κορυφές αναγωγής του ημικρυσταλλικού και του κρυσταλλικού υποξειδίου στα -0.7 και στα -0.9 V αντίστοιχα, από τις οποίες η μεγαλύτερη είναι αυτή στα -0.9 V. Σε δυναμικό πόλωσης 0.3 V, η καμπύλη έχει την ίδια μορφή με την καμπύλη στα 0.2 V, με τη διαφορά ότι όλες οι κορυφές αυξάνουν ελαφρώς σε ένταση.

Από τα 0.4 V πόλωσης και μετά, οι αναγωγικές κορυφές που αντιστοιχούν στην αναγωγή του υποξειδίου μειώνονται θεαματικά σε ένταση, επιβεβαιώνεται έτσι ότι από τα 0.4 V ξεκινά ο μετασχηματισμός και η διάλυση του υποξειδίου, όπως φάνηκε και στην περίπτωση του διαλύματος συγκέντρωσης 0.5 M (Σχήμα 18). Η κορυφή του οξειδίου αντίθετα αυξάνει σε ένταση, και μετατοπίζεται καθοδικότερα, όπως και στο Σχήμα 2. Επομένως, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του διαλύματος 0.5 M, η αύξηση του δυναμικού πόλωσης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια πιο κρυσταλλική δομή και στην περίπτωση του οξειδίου.

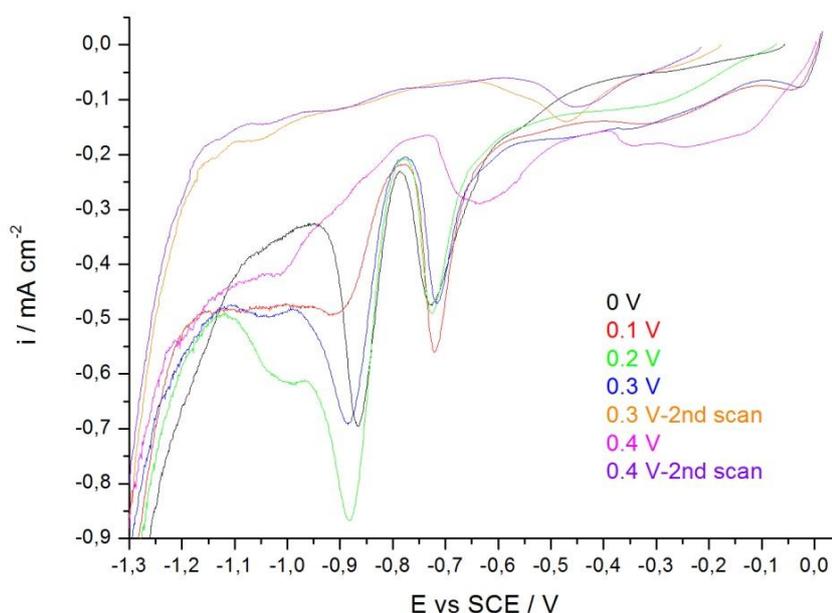


Σχήμα 20: Καθodική αναδιαλυτική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 2 M, μετά από πόλωση για 120s σε δυναμικό από 0 έως 0.6 V.

Η καθodική σάρωση μετά από πόλωση επαναλαμβάνεται σε διάλυμα οξικού νατρίου 2 M (Σχήμα 20). Αυτό που παρατηρείται αρχικά σε σχέση με την καθodική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M είναι ότι δεν εμφανίζονται τόσες αναγωγικές κορυφές για το υποξείδιο του χαλκού. Στα 0 V πόλωσης είναι το μόνο δυναμικό όπου εμφανίζεται μια μοναδική κορυφή στα -0.7 V η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού. Η ίδια κορυφή εμφανίζεται για την αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού και σε πόλωση σε δυναμικό 0.1 V. Σε δυναμικό πόλωσης 0.1 V εκτός από τη συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται και μια μικρότερη κορυφή στα -0.3 V. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην αναγωγή δισθενούς χαλκού και η ελαφρώς καθodικότερη μετατόπισή της οφείλεται πιθανότατα στην αύξηση του pH. Επομένως στο συγκεκριμένο διάλυμα, η οξείδωση του μονοσθενούς χαλκού σε δισθενή συμβαίνει ήδη από τα 0.1 V πόλωσης, λόγω του υψηλότερου pH που ευνοεί το σχηματισμό των οξειδίων και επιταχύνει την παθητικοποίηση^[11, 58].

Από τα 0.2 V και έπειτα οι καμπύλες καθodικής βολταμετρίας παρουσιάζουν περίπου την ίδια εικόνα, μια έντονη κορυφή στα -0.8 V η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού, και μια κορυφή μεταξύ -0.35 και -0.5 V, η οποία θα μπορούσε να είναι η κορυφή αναγωγής του οξειδίου (ή/και του υδροξειδίου) σε υποξείδιο, η οποία εμφανιζόταν στην περιοχή 0 έως -0.2 V στα προηγούμενα διαλύματα, και εδώ είναι ελαφρώς μετατοπισμένη καθodικότερα λόγω της αύξησης του pH κατά δυο μονάδες τουλάχιστον (σε σχέση με το διάλυμα οξικού νατρίου 1 M το οποίο έχει pH= 8.8-8.9). Σε δυναμικό πόλωσης 0.6 V εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή στο -1 V, η οποία αντιστοιχεί επίσης σε αναγωγή κρυσταλλικής δομής του υποξειδίου, το οποίο σχηματίζεται λόγω του υψηλού δυναμικού πόλωσης και της υψηλής συγκέντρωσης οξικού νατρίου^[11, 19].

Η καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M, επαναλαμβάνεται, μετά από πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.8 V για 120 s. Μετά από κάθε πόλωση γίνονται δυο διαδοχικές σαρώσεις, μετά την πρώτη σάρωση ακολουθεί δεύτερη σάρωση χωρίς να προηγηθεί πόλωση. Κατά την πρώτη σάρωση ανάγονται τα προϊόντα οξειδωσης που σχηματίζονται κατά την πόλωση για χρόνο 120 s. Κατά τη δεύτερη σάρωση ανάγονται είτε τα προϊόντα οξειδωσης που παρέμειναν στο ηλεκτρόδιο από την πρώτη σάρωση, είτε προϊόντα που σχηματίζονται σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Στην πρώτη περίπτωση τα προϊόντα που μπορεί να έχουν παραμείνει στο ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι κάποιο στρώμα υποξειδίου του χαλκού που σχηματίζεται αρχικά στο ηλεκτρόδιο, ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα προϊόντα που ανάγονται μπορεί να είναι είτε υποξείδιο του χαλκού που σχηματίζεται αυθόρμητα ήδη από το ανοιχτό κύκλωμα ^[20,62], ή μπορεί να πρόκειται για μονοσθενές άλας του οξικού χαλκού, το οποίο ωστόσο διαλύεται σχεδόν άμεσα ^[57].

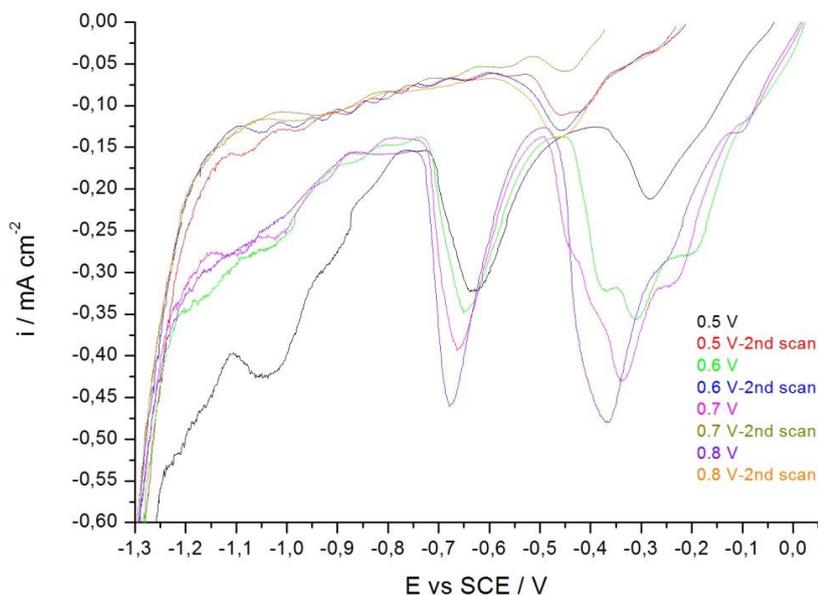


Σχήμα 21: Καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M, μετά από πόλωση για 120s σε δυναμικό από 0 έως 0.4 V: πρώτη και δεύτερη (χωρίς πόλωση) σάρωση.

Στο Σχήμα 21 εμφανίζονται οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης μετά από πόλωση σε τιμές δυναμικού από 0 έως 0.4 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M. Έως το δυναμικό πόλωσης 0.1 V η δεύτερη καμπύλη πόλωσης δεν εμφανίζει καμμία κορυφή, ούτε καν με τη μορφή σκαλοπατιού. Η δεύτερη καμπύλη καθοδικής βολταμμετρίας δίνει μια μικρή κορυφή σαν σκαλοπάτι μετά από πόλωση στα 0.3 V. Η κορυφή αυτή είναι περίπου στα -0.5 V και συναντάται επίσης κατά τη δεύτερη σάρωση μετά από δυναμικό πόλωσης 0.4 V.

Όσον αφορά τις πρώτες σαρώσεις αμέσως μετά από κάθε πόλωση παρατηρούνται δυο κορυφές στα -0.7 και -0.9 V σε δυναμικό 0 έως 0.2 V. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται επίσης σε δυναμικό πόλωσης 0.3 και 0.4 V. Στα συγκεκριμένα δυναμικά πόλωσης εμφανίζεται

επίσης μια αρχική κορυφή ως σκαλοπάτι στα 0 V, που αντιστοιχεί στην αναγωγή του δισθενούς οξειδίου.



Σχήμα 22: Καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M, μετά από πόλωση για 120s σε δυναμικό από 0.5 έως 0.8 V: πρώτη και δεύτερη (χωρίς πόλωση) σάρωση.

Στο Σχήμα 22 παρουσιάζονται οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης μετά από πόλωση σε δυναμικό 0.5 έως 0.8 V. Παρατηρείται ότι κατά τη δεύτερη καθοδική σάρωση, μετά από πόλωση σε δυναμικό από 0.5 έως 0.8 V, η καθοδική κορυφή σαν σκαλοπάτι μεταξύ -0.4 και -0.5 V εξακολουθεί να εμφανίζεται σταθερά.

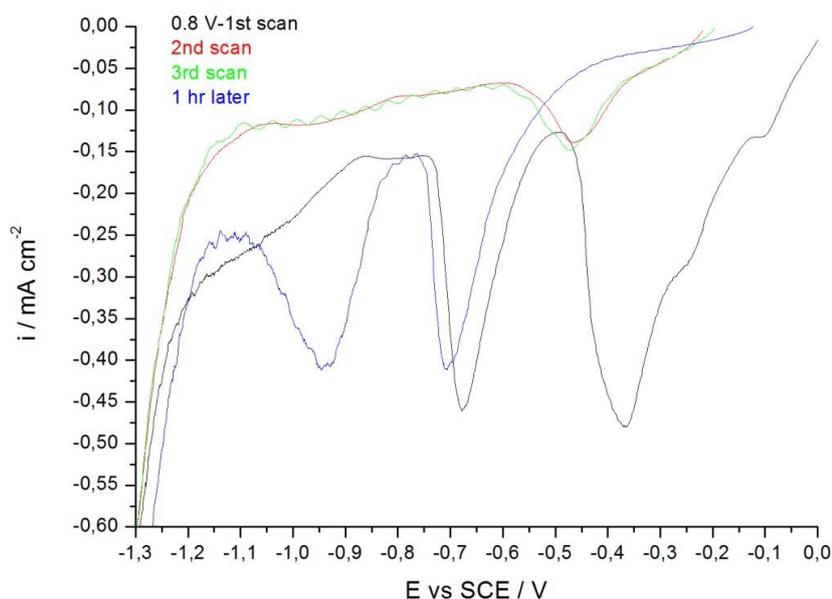
Η κορυφή που εμφανίζεται κατά τη δεύτερη σάρωση με τη μορφή σκαλοπατιού σε δυναμικό περίπου -0.5 V, αντιστοιχεί πιθανότατα στην αναγωγή κάποιας άμορφης δομής του υποξειδίου του χαλκού η οποία σχηματίζεται σαν πρώτο στρώμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και δεν έχει αναχθεί πλήρως κατά την πρώτη σάρωση. Η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται σταθερά από τα 0.3 V πόλωσης και μετά. Είναι πιθανό επίσης από τα 0.3 V πόλωσης και μετά, λόγω των διαδοχικών σαρώσεων, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου να αποκτά τέτοια μορφολογία ώστε να σχηματίζεται ταχύτατα ένα χημικό είδος σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, το οποίο ανάγεται στα -0.5 V περίπου. Το είδος αυτό, εκτός από υποξείδιο του χαλκού θα μπορούσε να είναι μονοσθενές άλας του οξικού χαλκού ^[57], αλλά εφόσον το συγκεκριμένο άλας υδρολύεται άμεσα, δε θα μπορούσε να δίνει αναγωγική κορυφή. Έτσι η κορυφή που εμφανίζεται σαν σκαλοπάτι στα -0.5 V, μετά από πόλωση στο ανοιχτό κύκλωμα, θα πρέπει να είναι υποξείδιο του χαλκού που σχηματίζεται αυθόρμητα ^[20,62]. Άλλωστε το δυναμικό στο οποίο εμφανίζεται η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στο δυναμικό αναγωγής του άμορφου υποξειδίου ^[19].

Όσον αφορά τις πρώτες σαρώσεις από τα 0.5 V πόλωσης παρατηρείται μια κορυφή στα -0.7 V που αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποξειδίου, ενώ η αρχική κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή του δισθενούς χαλκού παρατηρείται στα -0.4 V, όχι σαν σκαλοπάτι αυτή τη φορά, αλλά σε ίδια ένταση με τη δεύτερη κορυφή στα -0.7 V, όπως και στην κυκλική

βολταμμετρία. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι οι διαδοχικές σάρωσεις επιδρούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου η οποία γίνεται πιο πορώδης και έτσι αυξάνει η ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου ^[54]. Έτσι, πέρα του ότι μπορεί να σχηματίζεται μεγαλύτερη ποσότητα των οξειδίων μπορεί να σχηματίζονται και διαφορετικές κρυσταλλικές δομές τους, κάτι το οποίο είναι πιθανό να ισχύει όχι μόνο για το υποξείδιο του χαλκού αλλά και για το οξείδιο του δισθενούς χαλκού, είτε είναι υδροξείδιο, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, είτε οξείδιο του χαλκού, CuO .

Στα 0.5 V εμφανίζεται επίσης σαν σκαλοπάτι η κορυφή στο -1 V η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του κρυσταλλικού υποξειδίου ^[19]. Η συγκεκριμένη κορυφή εξαφανίζεται από τα 0.6 V πόλωσης και μετά, επιβεβαιώνοντας ότι πρόκειται για μια κρυσταλλική δομή του υποξειδίου που μετασχηματίζεται σε ευδιάλυτα προϊόντα μετά τα 0.4 V.

Η επίδραση της σάρωσης στην επιφάνεια και ο μετέπειτα σχηματισμός οξειδίων σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, μπορεί να διερευνηθεί περαιτέρω, έτσι μετά την πρώτη σάρωση μετά από πόλωση για 120 s σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.8 V, ακολουθεί και δεύτερη και τρίτη σάρωση. Έπειτα το σύστημα παραμένει σε ανοιχτό κύκλωμα για μια ώρα και ακολουθεί ακόμα μια σάρωση. Οι καμπύλες καθοδικής βολταμμετρίας απεικονίζονται στο Σχήμα 23:



Σχήμα 23: Καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M, μετά από πόλωση για 120 s σε δυναμικό 0.8 V: πρώτη, δεύτερη και τρίτη (χωρίς πόλωση) σάρωση και σάρωση μετά από μια ώρα σε ανοιχτό κύκλωμα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 23, κατά την πρώτη σάρωση μετά από πόλωση σε δυναμικό 0.8 V για 120 s εμφανίζονται δυο κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στην αναγωγή του ημικρυσταλλικών δομών του υποξειδίου του χαλκού, στα -0.7 V και στα -0.9 V ^[11,19] και μια κορυφή στα -0.4 V που αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου ή του υδροξειδίου του χαλκού. Κατά τη δεύτερη και τρίτη σάρωση εμφανίζεται μια μικρή κορυφή σαν σκαλοπάτι στα -0.5 V περίπου. Στην τέταρτη κατά σειρά σάρωση ωστόσο, αφού το ηλεκτρόδιο έχει μείνει σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος για μια ώρα, εμφανίζονται δυο κορυφές: η πρώτη

είναι στα -0.7 V, και η δεύτερη μετά τα -0.9 V. Οι κορυφές αυτές δεν έχουν τη μορφή σκαλοπατιού αλλά έχουν το ίδιο πλάτος με τις κορυφές της πρώτης καθοδικής σάρωσης αμέσως μετά την πόλωση, συμπεραίνεται λοιπόν ότι έχει σχηματιστεί αρκετή ποσότητα οξειδίων.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα έως τώρα και τις βιβλιογραφικές αναφορές ^[11,19], φαίνεται ότι σε ανοιχτό κύκλωμα μετά από αρκετές πολώσεις και διπλάσιο αριθμό τουλάχιστον καθοδικών σαρώσεων, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται αυθόρμητα υποξείδιο του χαλκού, σε πιο κρυσταλλικές δομές. Υπενθυμίζεται ότι πριν την πρώτη πόλωση το ηλεκτρόδιο έχει υποστεί προκατεργασία με λείανση και κυκλική βολταμμετρία σε ταχύτητα 100 mV/s μέχρι τη λήψη του σταθεροποιημένου κυκλικού βολταμμογραφήματος.

Συμπερασματικά, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και μετά μια σειρά πολώσεων σε δυναμικό από 0 έως 0.3 V, για χρόνο 120 s και δυο διαδοχικών σαρώσεων μετά από κάθε πόλωση, το ηλεκτρόδιο έχει αποκτήσει τέτοια δομή ώστε να σχηματιστεί ανιχνεύσιμη, κατά την καθοδική σάρωση, ποσότητα υποξειδίου του χαλκού στην επιφάνειά του. Μετά από διαδοχικές πολώσεις στις οποίες σχηματίζονται οξείδια και καθοδικές σαρώσεις, κατά τις οποίες τα οξείδια ανάγονται πλήρως (ειδικά εφόσον η σάρωση γίνεται δυο φορές), το ηλεκτρόδιο αποκτά μια πιο «πορώδη» δομή και η ενεργή επιφάνειά του αυξάνεται ^[54]. Αφήνοντας το ηλεκτρόδιο σε ανοιχτό κύκλωμα για μια ώρα, μετά από μια σειρά διπλών καθοδικών σαρώσεων μετά από πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.8 V, το υποξείδιο που σχηματίζεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι σε αρκετή ποσότητα, όση θα σχηματιζόταν κατά τη διάρκεια ανοδικής πόλωσης για 120 s, και εμφανίζει δυο κρυσταλλικές δομές, πιθανότατα μια ημικρυσταλλική που ανάγεται στα -0.7 V και μια κρυσταλλική που ανάγεται περίπου στο -1 V ^[11,19]. Τα παραπάνω φαινόμενα αποδεικνύουν την επίδραση της σάρωσης στη δομή των οξειδίων που σχηματίζονται (electrochemical aging).

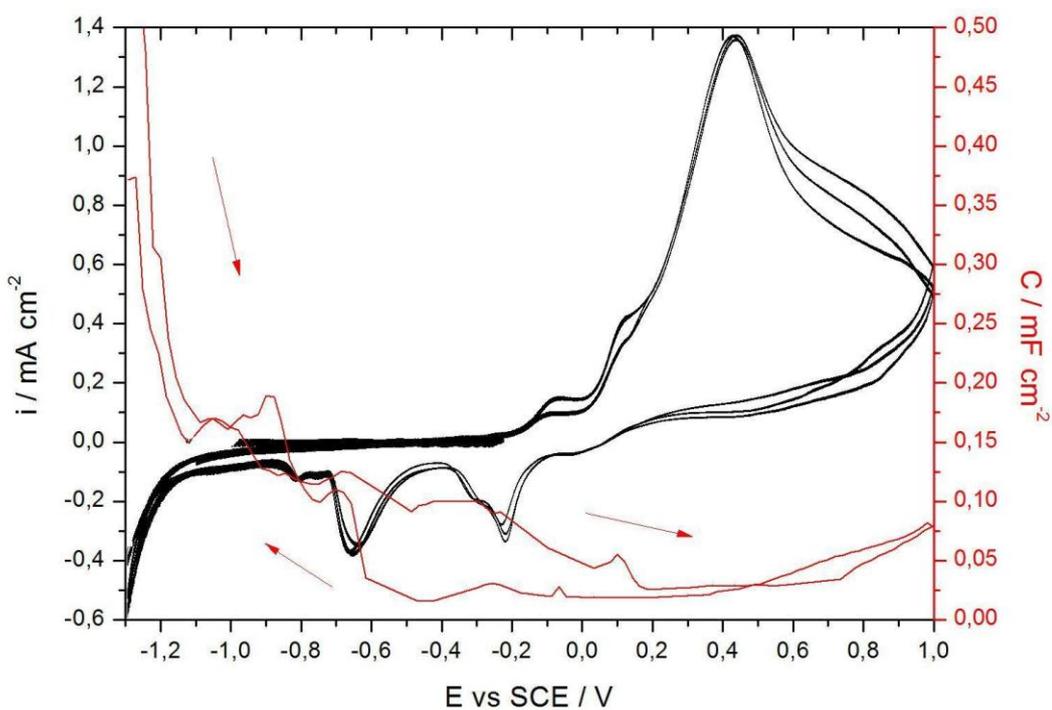
3.Μέτρηση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμμετρίας

Το σύστημα ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη μπορεί να θεωρηθεί ως πυκνωτής με διηλεκτρικό, ανάλογα με την περιοχή του δυναμικού, το νερό ή το φιλμ των οξειδίων ^[15]. Με βάση αυτή τη θεώρηση, διαταράσσοντας το δυναμικό με συχνότητα 1000 Hz και πλάτος 10 mV, μπορεί να μετρηθεί η χωρητικότητα του συστήματος μέσω της μέτρησης της εμπέδησης. Η μέτρηση της χωρητικότητας γίνεται κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμμετρίας από 1 έως -1.3 V με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5, 1 και 2 M (Σχήματα 24-26). Η τιμή της συχνότητας που επιλέγεται είναι κατάλληλη για τη μέτρηση της χωρητικότητας του συστήματος και όχι της αντίστασης του ηλεκτρολύτη. Πριν από κάθε μέτρηση γίνεται προκατεργασία με κυκλική βολταμμετρία από 1 έως -1.3 V, με ταχύτητα 100 mV/s έως ότου προκύψει η σταθεροποιημένη μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος.

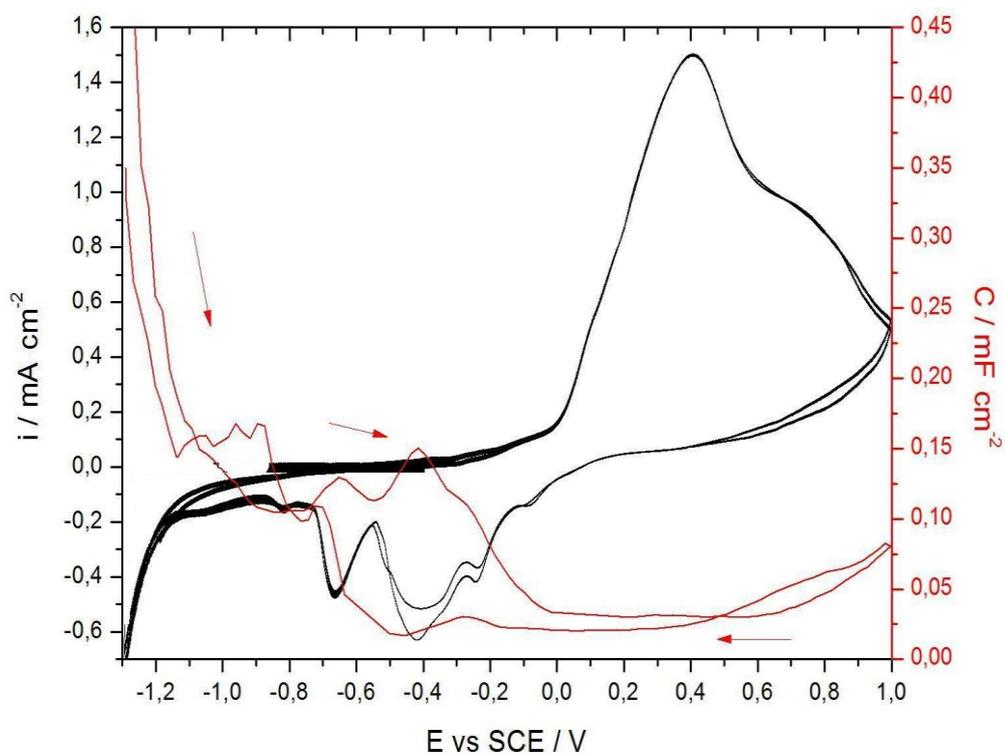
Η χωρητικότητα είναι ανάλογη της διηλεκτρικής σταθεράς του διηλεκτρικού μέσου: αν το νερό είναι το διηλεκτρικό τότε η διηλεκτρική σταθερά είναι 80, σε περίπτωση που τα οξείδια είναι το διηλεκτρικό η σταθερά έχει τιμή περίπου 12-14, δηλαδή αναμένεται μείωση της χωρητικότητας κατά οχτώ φορές. Επίσης αναμένεται ότι η χωρητικότητα θα μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του διαλύματος, καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνει επίσης το pH και ευνοεί την παθητικοποίηση ^[15].

Πράγματι, η μορφή των κυκλικών βολταμμογραφήματων επιβεβαιώνει τα παραπάνω:

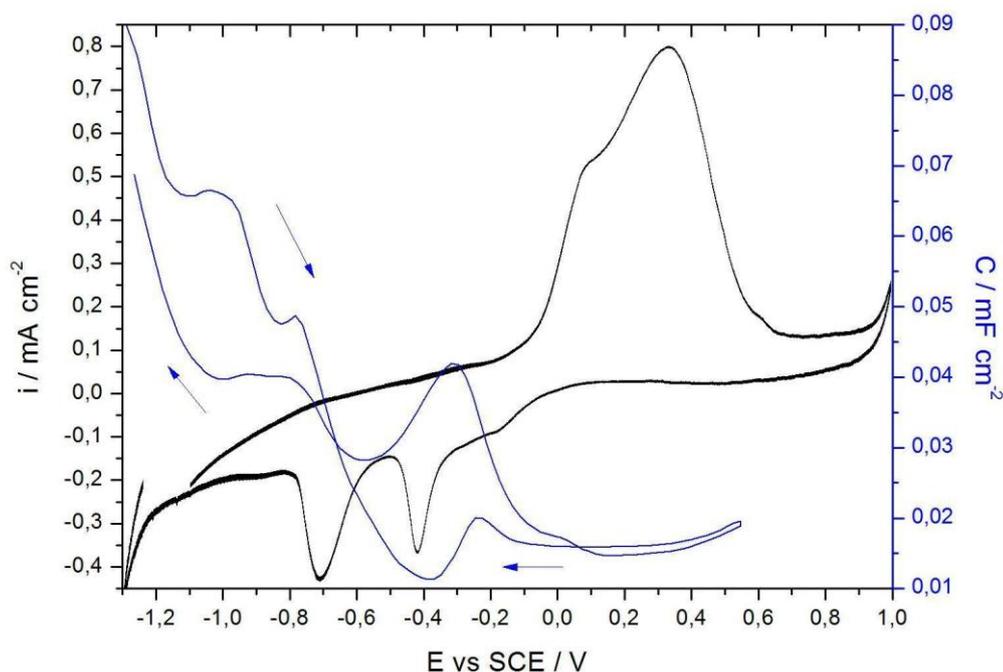
- Ξεκινώντας τη σάρωση από δυναμικό -1.3 V, η χωρητικότητα ξεκινά από μια πολύ υψηλή αρχική τιμή, διότι στην αρχή το ηλεκτρόδιο έχει μόνο καθαρό χαλκό άρα το νερό αποτελεί το διηλεκτρικό μέσο. Στη συνέχεια η χωρητικότητα μειώνεται λόγω της προσρόφησης οξικών ανιόντων και υδροξυλιόντων από το διάλυμα, έως ότου επέλθει κορεσμός του ηλεκτροδίου σε προσροφημένα ιόντα. Καθώς το δυναμικό εισέρχεται στην ανοδική περιοχή η χωρητικότητα μειώνεται απότομα και σταθεροποιείται στην περιοχή σχηματισμού των οξειδίων. Μετά τα 0.8 V, η χωρητικότητα παρουσιάζει μια μικρή αύξηση η οποία είναι πιθανό να οφείλεται στην ημιαγώγιμη συμπεριφορά των οξειδίων ^[18-20,41,46-54] που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Μια άλλη πιθανή εξήγηση αποτελεί ίσως ο σχηματισμός του ημιαγώγιμου ένυδρου άλατος $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[71]. Όταν το δυναμικό επιστρέφει καθοδικά, η χωρητικότητα παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τα -0.4 V, όπου πλέον το ηλεκτρόδιο εισέρχεται στην περιοχή αναγωγής των οξειδίων και επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση.
- Η αρχική χωρητικότητα είναι περίπου 7-8 φορές μεγαλύτερη από τη χωρητικότητα μεταξύ 0 και 0.8 V, στην περιοχή σχηματισμού των οξειδίων. Οι τιμές χωρητικότητας που μετρούνται επιβεβαιώνουν τα παραπάνω: σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M, η αρχική χωρητικότητα είναι 0.45 mF cm^{-2} και η χωρητικότητα στην ανοδική περιοχή είναι μικρότερη από 0.05 mF cm^{-2} (Σχήμα 24), το ίδιο περίπου και σε διάλυμα 1 M (Σχήμα 25) με αρχική χωρητικότητα 0.04 mF cm^{-2} και σε διάλυμα 2 M, η τελική χωρητικότητα είναι περίπου 0.08 mF cm^{-2} ενώ σε ανοδικά δυναμικά είναι μικρότερη από 0.02 mF cm^{-2} (Σχήμα 26).
- Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος τόσο μειώνεται η χωρητικότητα που μετράται διότι σε υψηλότερη συγκέντρωση και υψηλότερο pH ευνοείται ο σχηματισμός των οξειδίων άρα σχηματίζεται φιλμ οξειδίων μεγαλύτερου πάχους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 24: Μέτρηση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M.



Σχήμα 25: Μέτρηση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M.



Σχήμα 26: Μέτρηση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 2 M.

Μέσω της χωρητικότητας των οξειδίων δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού του πάχους του φιλμ των οξειδίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αν θεωρηθεί ότι το φιλμ των οξειδίων αντιστοιχεί σε διηλεκτρικό μέσο πυκνωτή με πάχος d και με διηλεκτρική σταθερά με τιμή $\epsilon = 12$, τότε γνωρίζοντας τη χωρητικότητα του ηλεκτροδίου C , στην ανοδική περιοχή, μπορεί να υπολογιστεί το πάχος d του φιλμ των οξειδίων μέσω του τύπου:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (3.1)$$

όπου C , η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου σε F
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$, η διηλεκτρική σταθερά του κενού σε F/m
 $\epsilon = 12$, η διηλεκτρική σταθερά του ηλεκτροδίου
 A , η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε m^2
 d , το πάχος του φιλμ των οξειδίων σε m.

Αν η χωρητικότητα C , διαιρεθεί με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, A , τότε προκύπτει η ειδική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου σε F/m^2 , η οποία μετράται κατά την κυκλική βολταμετρία. Η σχέση (3.1) γίνεται ως εξής:

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad (3.2)$$

Με βάση τη σχέση (3.2) υπολογίζεται η τιμή του πάχους της επικάλυψης των οξειδίων. Η τιμή της ειδικής χωρητικότητας που λαμβάνεται είναι κατά προσέγγιση ένας μέσος όρος για την τιμή που παρουσιάζει στο τμήμα της ανοδικής περιοχής όπου παρουσιάζει ένα πλατώ, δηλαδή μεταξύ 0.1 και 0.4 V, κατά προσέγγιση. Για να ισχύσει η παραπάνω υπόθεση, γίνονται οι παραδοχές ότι η ανάπτυξη του φιλμ των οξειδίων είναι ομοιόμορφη, δηλαδή δεν υπάρχουν κενά στο φιλμ και ομοιογενής, έτσι το φιλμ έχει παντού το ίδιο πάχος. Για κάθε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη προκύπτουν οι εξής τιμές:

AcNa (M)	C (mF/cm ²)	d (nm)
0.5	0.025	5
1	0.02	6.2
2	0.015	8.3

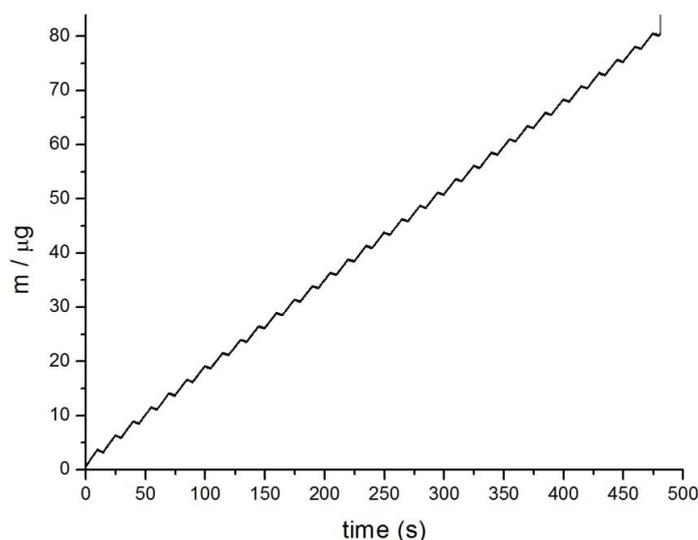
Πίνακας 3: Συγκέντρωση σε M, ειδική χωρητικότητα σε mF/cm² και πάχος φιλμ οξειδίων για τις μετρήσεις χωρητικότητας κατά τη διάρκεια μέτρησης κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5, 1 και 2 M.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του διαλύματος σε οξικό νάτριο, τόσο μειώνεται η χωρητικότητα και αυξάνεται το πάχος του φιλμ των οξειδίων. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, διότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH, φαινόμενο το οποίο ευνοεί την παθητικοποίηση ^[15].

4. Μέτρηση της μεταβολής της μάζας με μικροζυγό quartz (QCM) κατά την κυκλική βολταμετρία

Συγκρίνοντας το συνολικό φορτίο των οξειδώσεων δηλαδή το φορτίο των ανοδικών κορυφών και το συνολικό φορτίο των αναγωγών, δηλαδή το φορτίο των καθοδικών κορυφών, αποδεικνύεται ότι το φορτίο των οξειδώσεων είναι πάντα μεγαλύτερο από αυτό των αναγωγών. Αυτό σημαίνει ότι το φορτίο που ανταλλάσσεται στην ανοδική περιοχή είναι μεγαλύτερο από το φορτίο που ανταλλάσσεται καθοδικά. Ανάλογα συμβαίνει επίσης για τη μάζα του συστήματος, καθώς είναι γνωστό ότι ανταλλαγή φορτίου σημαίνει και ανταλλαγή μάζας. Αυτή η ανισότητα, οφείλεται πιθανότατα στη διάλυση σημαντικής ποσότητας των οξειδίων στην ανοδική περιοχή δυναμικού και μπορεί να διερευνηθεί μέσω της καταγραφής της μεταβολής της μάζας, διαδικασία η οποία γίνεται μέσω μικροζυγού χαλαζία.

Το σύστημα μικροζυγού κρυστάλλου χαλαζία (quartz crystal microbalance) επιτρέπει την καταγραφή της μεταβολής της μάζας μέσω της μεταβολής της συχνότητας ταλάντωσης του κρυστάλλου χαλαζία ^[62,63,64]. Ο κρύσταλλος χαλαζία είναι σε επαφή με ηλεκτρόδιο πλατίνας το οποίο επικαλύπτεται με ποσότητα χαλκού 84 μg . Η απόθεση γίνεται μέσω παλμικής μεταβολής του δυναμικού: το σύστημα των ηλεκτροδίων (με ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα, ηλεκτρόδιο αναφοράς άνθρακα και ηλεκτρόδιο εργασίας το ηλεκτρόδιο πλατίνας) τοποθετείται σε δοχείο με διάλυμα CuSO_4 0.1 M και το δυναμικό μεταβάλλεται παλμικά (-0.4 V για 10 s και 0.2 V για 5 s), ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η μεταβολή της μάζας και του ρεύματος. Τα διαγράμματα μεταβολής με το χρόνο της μάζας και του ρεύματος αντίστοιχα, απεικονίζονται στη συνέχεια:



Σχήμα 27: Μεταβολή της μάζας κατά την παλμική απόθεση χαλκού από διάλυμα CuSO_4 0.1 M στο ηλεκτρόδιο πλατίνας.

Η συνολική μάζα που αποτίθεται στο ηλεκτρόδιο πλατίνας βρίσκεται από την τελική τιμή της μάζας στο διάγραμμα μάζας-χρόνου (Σχήμα 27). Ολοκληρώνοντας το ρεύμα ως προς το χρόνο στο αντίστοιχο διάγραμμα (Σχήμα 28) υπολογίζεται η συνολική τιμή φορτίου σε mCb από την οποία μπορεί να υπολογιστεί η συνολική μάζα μέσω του νόμου του Faraday:

$$m = \frac{Q M}{z F} \quad (4.1)$$

όπου $Q = 24,6$ mC, το φορτίο που ανταλλάσσεται στο σύστημα

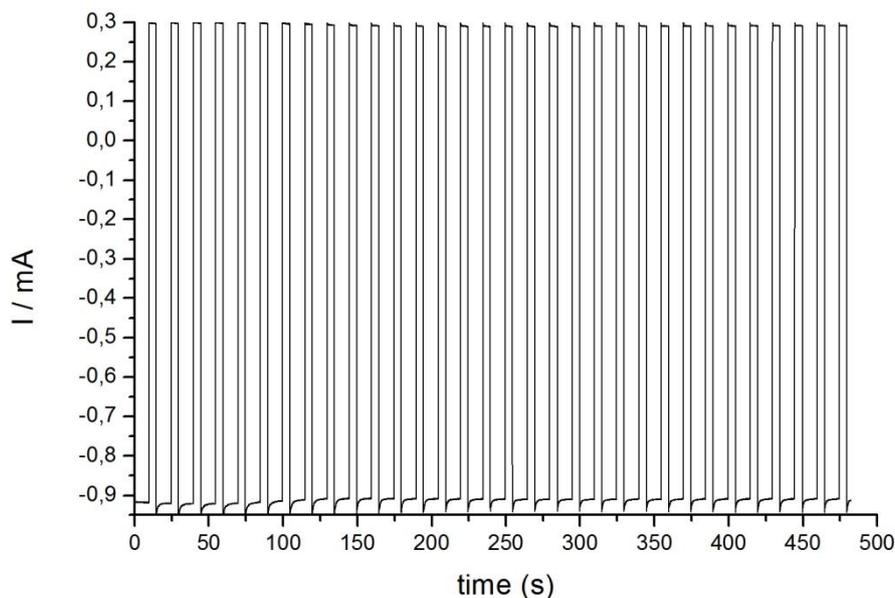
$z = 2$, ο αριθμός των ηλεκτρονίων

$F = 96.5000$ C/mol, η σταθερά Faraday

$M = 63.5$ g/mol, η μοριακή μάζα του χαλκού

$m = 84$ μg, η μάζα που εναποτίθεται στο ηλεκτρόδιο του χαλκού.

Έτσι η τιμή της μάζας που υπολογίζεται από το φορτίο συμφωνεί με τη μάζα που καταγράφεται κατά την απόθεση.



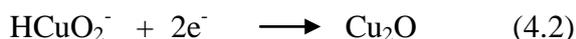
Σχήμα 28: Μεταβολή του ρεύματος κατά την παλμική απόθεση χαλκού από διάλυμα CuSO_4 0.1 M στο ηλεκτρόδιο πλατίνας.

Το σύστημα των ηλεκτροδίων μεταφέρθηκε σε ηλεκτρολύτη οξικό νάτριο συγκέντρωσης 1 M και εφαρμόζεται κυκλική βολταμετρία σε εύρος δυναμικού από 1 έως -1.3 V, με ταχύτητα 100 mV/s, ενώ ταυτόχρονα καταγραφόταν η μεταβολή της μάζας μέσω της μεταβολής της συχνότητας. Στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται η μεταβολή της μάζας κατά την κυκλική βολταμετρία. Ξεκινώντας από το ανοιχτό κύκλωμα, η μάζα παρουσιάζει μια έντονη μείωση σε δυναμικά 0.2 έως 1 V. Στην περιοχή αυτή του δυναμικού σχηματίζονται τα οξειδία του χαλκού άρα θα αναμενόταν αύξηση της μάζας, επομένως η μείωση της μάζας δείχνει ότι εκτός από το σχηματισμό των οξειδίων υπάρχει επίσης έντονη διάλυση των οξειδίων στον

ηλεκτρολύτη. Καθώς το δυναμικό κινείται καθοδικά η μάζα παραμένει αμετάβλητη ενώ παρουσιάζει μια αύξηση στην περιοχή -0.2 έως -0.6 V. Η αύξηση της μάζας στην περιοχή αυτή πιθανόν να οφείλεται σε αναγωγές ιόντων που διαλύθηκαν ανοδικά στην περιοχή γύρω από το ηλεκτρόδιο, τα οποία ανάγονται στη συνέχεια.

Μια άλλη πιθανή εξήγηση για την αύξηση της μάζας στην καθοδική περιοχή αφορά την αναγωγή του δισθενούς χαλκού σε μονοσθενή. Έως τώρα είναι γνωστό ότι στην περιοχή μεταξύ -0.2 και -0.4 V εμφανίζεται η αναγωγή του δισθενούς οξειδίου σε μονοσθενές. Μια πιθανή εξήγηση είναι η εξής: το υποξείδιο του χαλκού Cu_2O , έχει μοριακό βάρος 143 g/mol, ενώ το οξείδιο του χαλκού CuO έχει μοριακό βάρος 79,5 g/mol και το υδροξείδιο του χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$ έχει μοριακό βάρος 97,5 g/mol. Αν θεωρηθεί ότι κατά την αναγωγή του δισθενούς χαλκού, οξειδίου ή υδροξειδίου, η απόδοση της ηλεκτροχημικής δράσης είναι 1, η μάζα του συστήματος αυξάνεται λόγω της αύξησης του μοριακού βάρους του προϊόντος της αναγωγής. Επομένως η αύξηση της μάζας που παρατηρείται οφείλεται στο στρώμα Cu_2O το οποίο προκύπτει από την αναγωγή του δισθενούς οξειδίου του χαλκού, φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες έρευνες^[65].

Ωστόσο, η παραπάνω εξήγηση δε δικαιολογεί τη σημαντική αύξηση της μάζας στην καθοδική περιοχή, μετά τα -0.2 V. Είναι πιθανότερο ότι η αύξηση της μάζας οφείλεται στην προσρόφηση ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου από το διάλυμα και στην αναγωγή τους σε υποξείδιο του χαλκού, σύμφωνα με την εξής δράση:

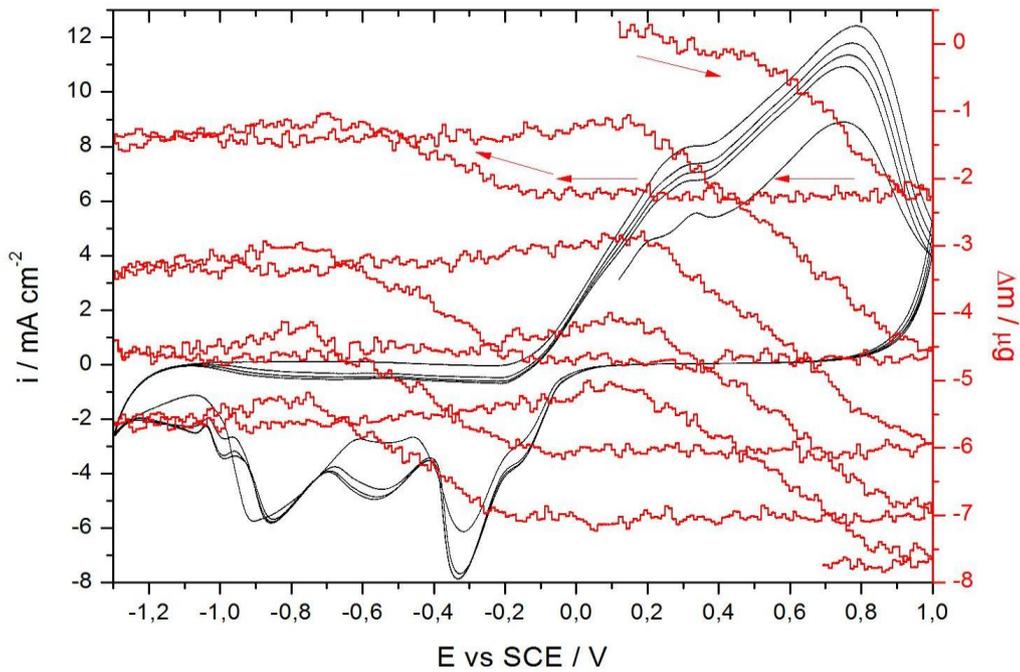


Η προσρόφηση των ιόντων και ο ηλεκτροχημικός μετασχηματισμός τους σε υποξείδιο του χαλκού αυξάνει την ποσότητα του υποξειδίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η αύξηση της ποσότητας του υποξειδίου προκαλεί σημαντική αύξηση της έντασης της κορυφής αναγωγής του σε στοιχειακό χαλκό. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια πιθανή εξήγηση για το ότι η κορυφή αναγωγής του υποξειδίου του χαλκού είναι εντονότερη από την κορυφή αναγωγής του οξειδίου ή υδροξειδίου του χαλκού.

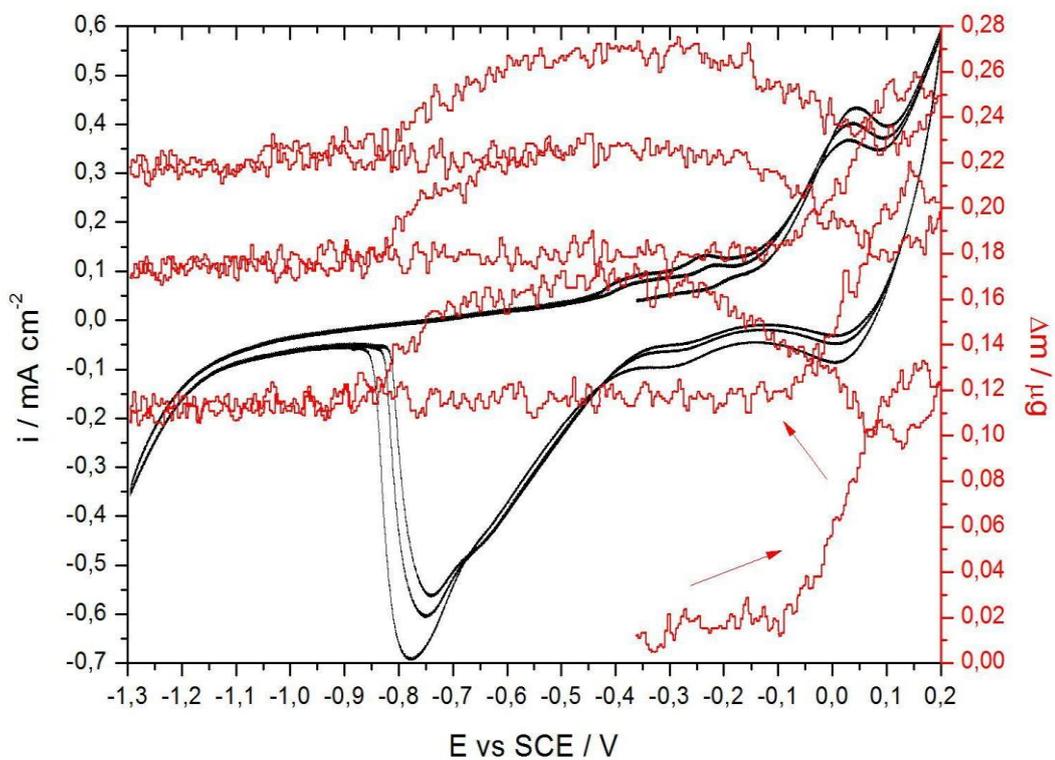
Η μάζα παραμένει σταθερή στην υπόλοιπη καθοδική περιοχή και καθώς το δυναμικό κινείται ανοδικά και παρουσιάζει μια μικρή αύξηση στην περιοχή 0 έως 0.2 V, όπου σχηματίζονται τα δυο οξείδια. Έτσι λόγω της έντονης ανοδικής διάλυσης, η μάζα του ηλεκτροδίου μειώνεται από τον ένα κύκλο στον επόμενο.

Στο Σχήμα 29, εμφανίζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα (μαύρη γραμμή) και η μεταβολή της μάζας (κόκκινη γραμμή) κατά τη διάρκεια σάρωσης από 1 έως -1.3 V. Στο κυκλικό βολταμμογράφημα παρατηρείται ότι η ανοδική κορυφή οξειδωσης του χαλκού σε Cu_2O εμφανίζεται σαν σκαλοπάτι στα 0.2 V και ακολουθεί η ανοδική κορυφή οξειδωσης σε $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ή/και CuO , μετατοπισμένη αρκετά ανοδικότερα από ό,τι συνήθως στα 0.7 V. Όσον αφορά τις καθοδικές κορυφές, η κορυφή αναγωγής του δισθενούς οξειδίου σε υποξείδιο εμφανίζεται στα -0.4 V και ακολουθούν οι αναγωγικές κορυφές του υποξειδίου στα -0.6 και -0.8 V.

Η κυκλική βολταμμετρία επαναλαμβάνεται σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s, σε εύρος δυναμικού από -1.3 έως 0.2 V (Σχήμα 30), ώστε να αποφευχθεί η περιοχή 0.2 έως 1 V όπου παρατηρείται η έντονη διάλυση.



Σχήμα 29: Μεταβολή της μάζας κατά την κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M.

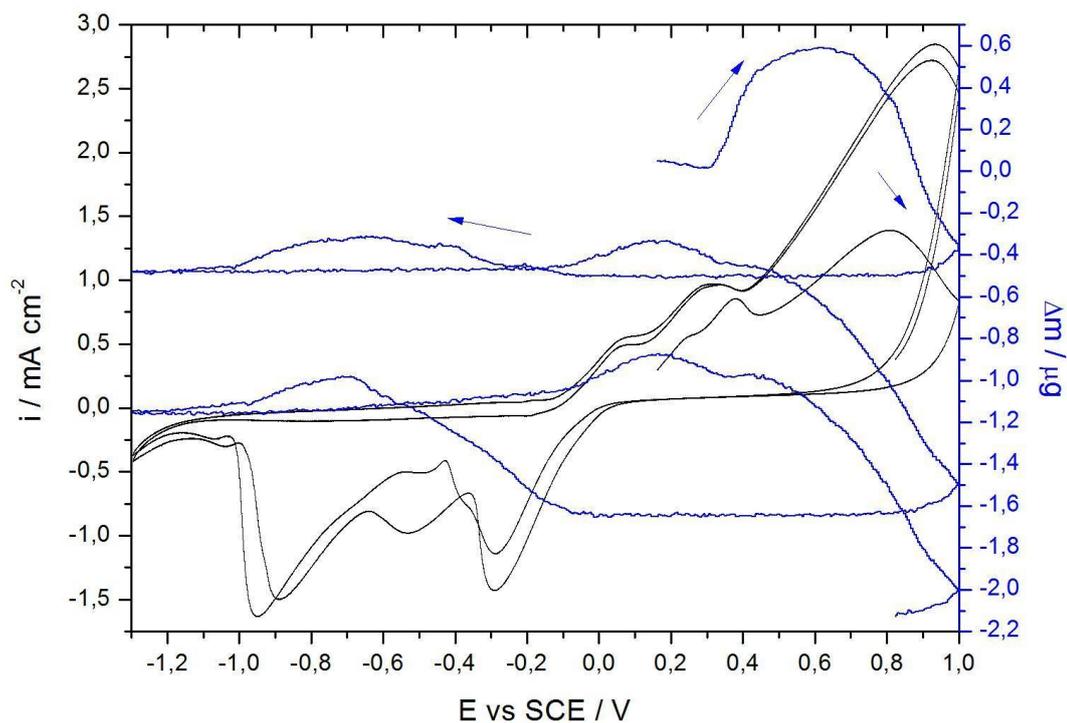


Σχήμα 30: Μεταβολή της μάζας κατά την κυκλική βολταμμετρία με ανοδικό όριο δυναμικού 0.2 V, με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M.

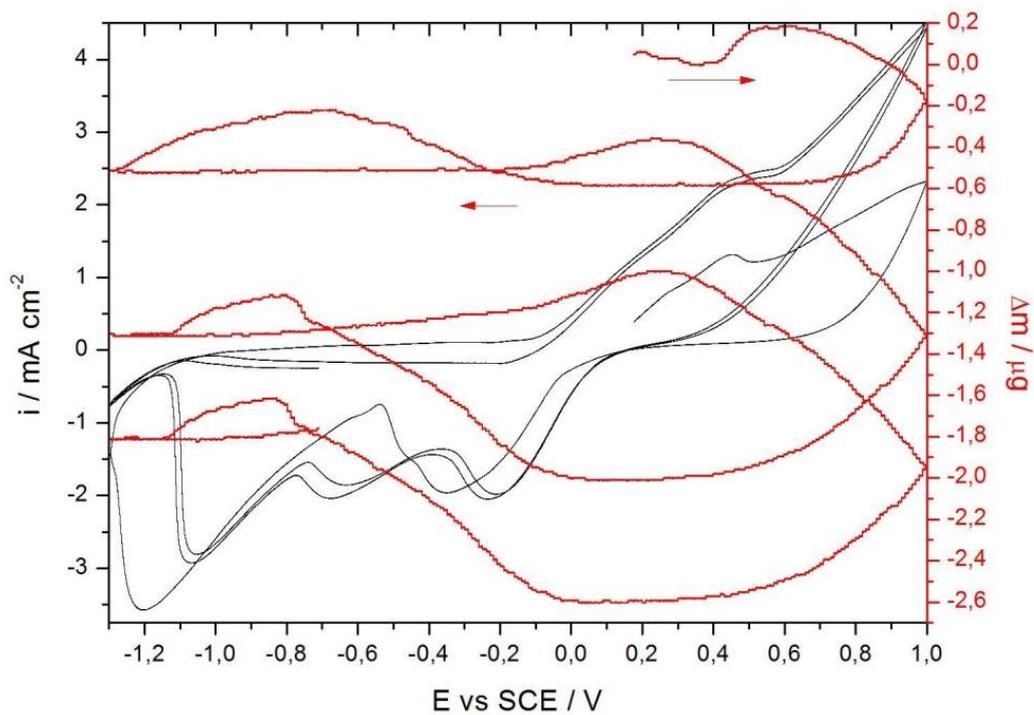
Στο Σχήμα 30, στην περιοχή δυναμικού για την οποία γίνεται η σάρωση παρατηρείται αύξηση της μάζας από τα -0.2 έως τα 0.2 V, λόγω του σχηματισμού των οξειδίων και στη συνέχεια μια μικρή μείωση καθοδικά από τα -0.3 έως τα -0.9 V, λόγω της αναγωγής τους. Επίσης στην καθοδική περιοχή δεν παρατηρείται καμμία αύξηση της μάζας γεγονός που σημαίνει είτε ότι δεν υπάρχει προσρόφηση ιόντων στην πορώδη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όπως προαναφέρθηκε η αύξηση της μάζας στην καθοδική περιοχή οφείλεται στην προσρόφηση ποσοστού των διαλυμένων ιόντων και στην αναγωγή τους σε Cu_2O (βλ. σελ. 44). Εφόσον η περιοχή έντονης διάλυσης αποφεύγεται κατά τη σάρωση, μειώνεται η ποσότητα ιόντων στο διάλυμα τα οποία θα μπορούσαν να προσροφηθούν είτε ότι έχει σχηματιστεί ελάχιστη ποσότητα οξειδίου, η αναγωγή του οποίου δε μεταβάλλει τη μάζα του ηλεκτροδίου. Έτσι, εφόσον τα οξείδια δεν προλαβαίνουν να διαλυθούν, και η μείωση της μάζας στην καθοδική περιοχή είναι μικρότερη από την αύξηση σε ανοδικά δυναμικά, συνολικά παρατηρείται αύξηση της μάζας του ηλεκτροδίου από κύκλο σε κύκλο.

Στο κυκλικό βολταμογράφημα του Σχήματος 30, στα 0 V παρατηρείται μια ανοδική κορυφή σαν σκαλοπάτι η οποία αντιστοιχεί στην οξείδωση του χαλκού σε υποοξείδιο ενώ στη συνέχεια έπειτα το ρεύμα τείνει να αυξηθεί επιπλέον. Καθοδικά, εμφανίζεται μια κορυφή σαν σκαλοπάτι στα 0 V η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου σε υποοξείδιο, και μια έντονη κορυφή στα -0.8 V που αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποοξειδίου σε στοιχειακό χαλκό. Η εμφάνιση μιας πολύ μικρότερης σε πλάτος κορυφής για την αναγωγή του οξειδίου ή υδροξειδίου σημαίνει ότι στην ανοδική περιοχή έχει σχηματιστεί πολύ μικρή ποσότητα οξειδίου ή υδροξειδίου και ίσως να στηρίζει την υπόθεση σχετικά με την παροδική αύξηση της μάζας στην καθοδική περιοχή η οποία πρέπει να οφείλεται στην αναγωγή του δισθενούς χαλκού σε μονοσθενή. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στη συγκεκριμένη περιοχή δυναμικού έχει σχηματιστεί μόνο μια κρυσταλλική δομή υποοξειδίου^[11,19], διότι εμφανίζεται μόνο μια καθοδική κορυφή. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στη μορφή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου η οποία γίνεται ακόμα πιο πορώδης μετά τις διαδοχικές σαρώσεις.

Η κυκλική βολταμετρία με ταυτόχρονη καταγραφή της μεταβολής της μάζας επαναλαμβάνεται σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, σε εύρος δυναμικού από 1 έως -1.3 V, με ταχύτητα 50 και 100 mV/s (Σχήματα 31 και 32, αντίστοιχα). Στο Σχήμα 31 παρατηρείται αύξηση της μάζας στην ανοδική περιοχή μεταξύ 0.3 και 0.6 V και στη συνέχεια μείωση από 0.6 έως 1 V, κατά τον πρώτο κύκλο. Από τον δεύτερο κύκλο και έπειτα παρατηρείται αύξηση της μάζας στην περιοχή από 0 έως 0.2 V την οποία ακολουθεί μείωση από τα 0.2 V έως το 1 V. Η διαφορά αυτή οφείλεται πιθανότατα στην σταθεροποίηση του συστήματος με την αποκατάσταση μιας δυναμικής ισορροπίας, καθώς η επιφάνεια του ηλεκτροδίου αποκτά μια πιο πορώδη δομή μετά από διαδοχικές σαρώσεις^[54]. Στη συνέχεια η μάζα παραμένει σταθερή καθοδικά έως τα -0.2 V, αυξάνεται από τα -0.2 έως τα -0.6 V, μειώνεται έως τα -1 V και παραμένει σταθερή έως τα -1.3 V και στη συνέχεια καθώς το δυναμικό κινείται ανοδικά έως τα 0 V. Η συνολική μάζα μειώνεται από τον ένα κύκλο στον επόμενο, όπως παρατηρήθηκε και στο Σχήμα 29.



Σχήμα 31: Μεταβολή της μάζας κατά την κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M.



Σχήμα 32: Μεταβολή της μάζας κατά την κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M.

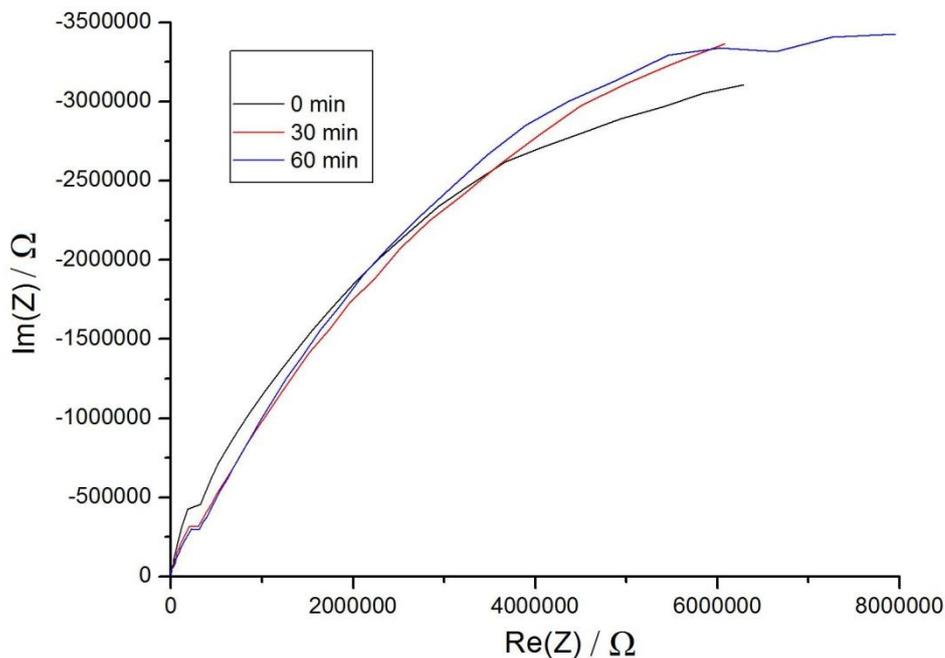
Στο κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 31, εμφανίζονται τρεις ανοδικές κορυφές, στα 0, 0.2 και 0.8 V. Οι δυο πρώτες κορυφές έχουν τη μορφή σκαλοπατιού ενώ αντίθετα η τρίτη είναι πολύ εντονότερη. Σχετικά με την ύπαρξη τριών κορυφών στην ανοδική περιοχή δυναμικού υπάρχουν τρεις πιθανές ερμηνείες του φαινομένου: κατά την πρώτη εξήγηση, η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην οξειδωση του χαλκού σε υποξείδιο και οι επόμενες δυο στην οξειδωση του χαλκού σε οξείδιο ή/και υδροξείδιο του χαλκού, κατά τη δεύτερη εξήγηση οι δυο πρώτες κορυφές οφείλονται στο σχηματισμό δυο διαφορετικών κρυσταλλικών δομών του υποξειδίου, ενώ σύμφωνα με την τρίτη εξήγηση, η πρώτη κορυφή στα 0 V οφείλεται στο σχηματισμό μονοσθενούς άλατος του οξικού χαλκού το οποίο διαλύεται άμεσα, με αποτέλεσμα να μην προλαβαίνει να αναχθεί καθοδικά (βλ. σελ. 15). Η τελευταία εξήγηση ωστόσο δε μπορεί να επιβεβαιωθεί πειραματικά. Στη συνέχεια, το ρεύμα τείνει να αυξηθεί περαιτέρω στους πρώτους κύκλους ανοδικά, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην ημιαγώγιμη και φωτοαγώγιμη συμπεριφορά του φιλμ των οξειδίων ^[18-20,41,46-54]. Στην καθοδική περιοχή, εμφανίζονται τρεις κορυφές, στα -0.3, -0.5 και -0.9 V περίπου, από τις οποίες η πρώτη αντιστοιχεί στην αναγωγή του δισθενούς χαλκού σε μονοσθενή ενώ οι δυο επόμενες στην αναγωγή του μονοσθενούς χαλκού σε στοιχειακό.

Όταν η ταχύτητα σάρωσης μεταβληθεί σε 100 mV/s (Σχήμα 32), τα αποτελέσματα είναι ανάλογα: ανοδικά η μάζα αυξάνεται σε τιμές δυναμικού από 0 έως 0.2 V και μειώνεται έως το 1 V, εκτός από τον πρώτο κύκλο, όπου η αύξηση παρατηρείται στην περιοχή από 0.2 έως 0.5 V. Καθοδικά, η μάζα παραμένει σταθερή έως τα -0.2 V, αυξάνεται έως τα -0.7 V και έπειτα μειώνεται έως τα -1.1 V, με τη διαφορά ότι στον πρώτο κύκλο η μείωση της μάζας συνεχίζεται έως τα -1.3 V. Στη συνέχεια δεν παρατηρείται μεταβολή έως τα 0 V. Η συνολική μάζα του ηλεκτροδίου μειώνεται από κύκλο σε κύκλο, όπως και στις υπόλοιπες περιπτώσεις.

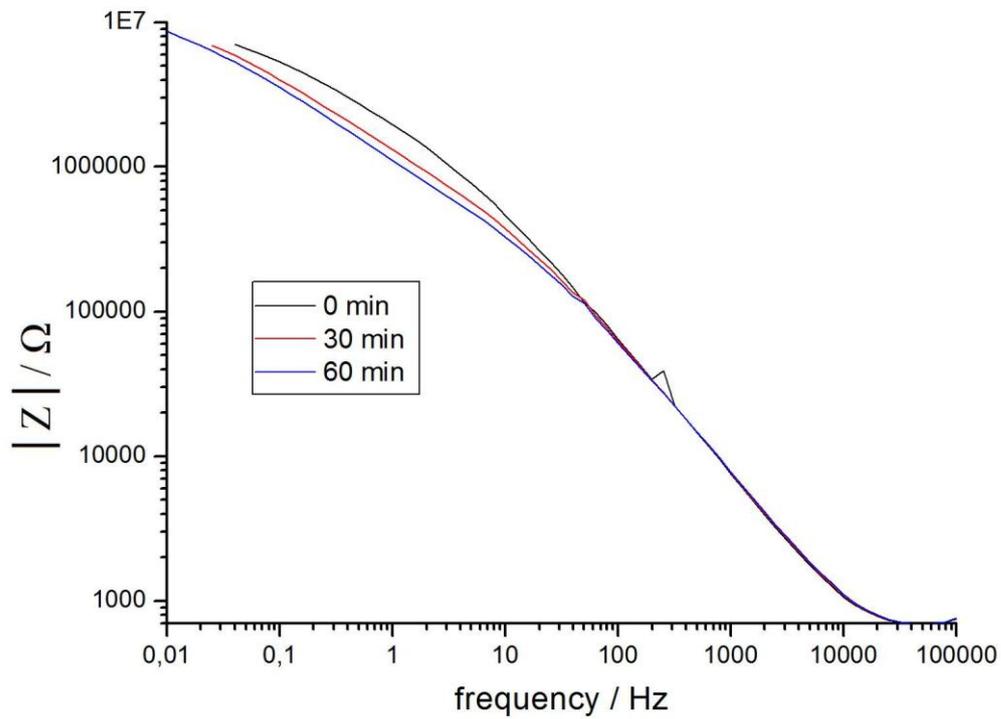
Στο κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 32, στην ανοδική περιοχή το ρεύμα εμφανίζει μια συνεχή αύξηση η οποία δείχνει να συνεχίζεται και μετά το 1 V, όπου τερματίζεται η σάρωση. Όσον αφορά στις ανοδικές κορυφές, εμφανίζεται μόνο μια κορυφή σαν σκαλοπάτι μεταξύ 0.4 και 0.5 V. Στην καθοδική περιοχή διακρίνεται μια κορυφή στα -0.2 V, η οποία μετατοπίζεται στα -0.4 V, στον πρώτο κύκλο, επίσης μια κορυφή στα -0.8 V και μια πιο έντονη κορυφή στο -1 V η οποία μπορεί να μετατοπίζεται επίσης στα -1.2 V. Η κορυφή στα -0.2 ή -0.4 V αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου του δισθενούς χαλκού σε υποξείδιο του χαλκού, η κορυφή στα -0.8 V στην αναγωγή κρυσταλλικού ή ημικρυσταλλικού υποξειδίου σε στοιχειακό χαλκό ^[19] και η κορυφή μεταξύ -1 και -1.2 V στην αναγωγή της περισσότερο κρυσταλλικής δομής του υποξειδίου του χαλκού ή και των δυο οξειδίων, του μονοσθενούς και δισθενούς χαλκού ^[11].

5. Μετρήσεις εμπέδησης

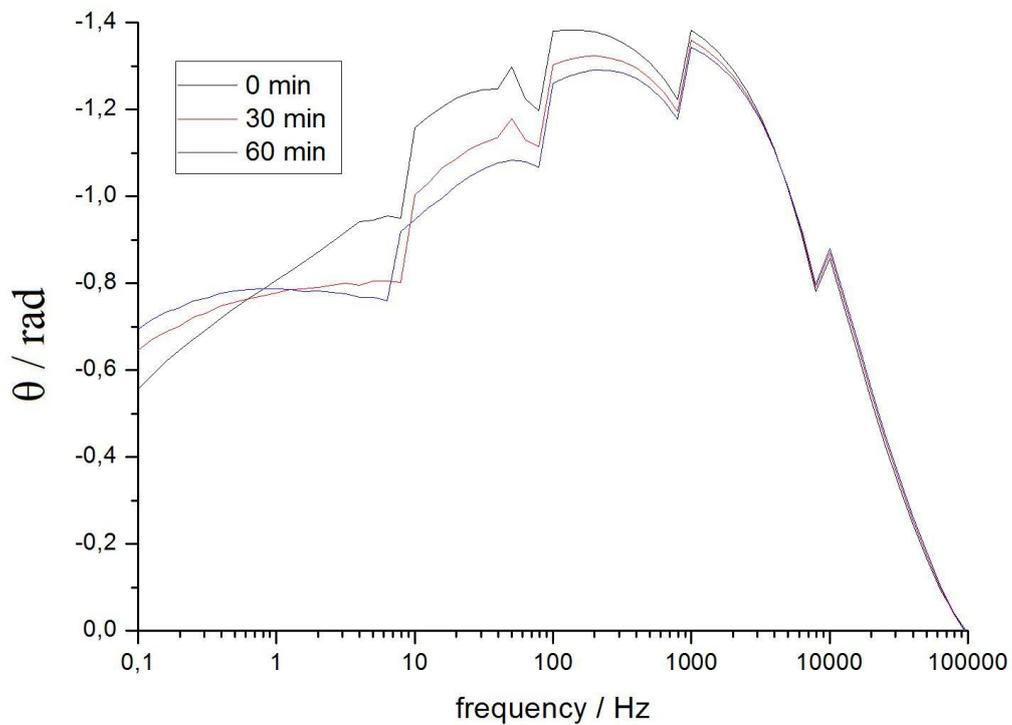
Αρχικά, μετρήθηκε η εμπέδηση του συστήματος αφού έμεινε σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, σε απαερομένο διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, για χρόνο 0, 30 και 60 min (Σχήματα 33-35). Στη συνέχεια, μετρήθηκε η εμπέδηση του συστήματος, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, σε εύρος δυναμικού από 0 έως 0.8 V (Σχήματα 37-40). Με βάση τις μετρήσεις εμπέδησης, σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα Nyquist και Bode, για κάθε τιμή δυναμικού. Σε δυναμικό πόλωσης 0.6 V, παρατηρήθηκε μια έντονη μεταβολή στην καμπύλη στα διαγράμματα Bode και στο διάγραμμα Nyquist (Σχήμα 39), για το λόγο αυτό οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M, σε τιμές δυναμικού πόλωσης από 0.45 έως 0.7 V (Σχήματα 40-42). Το εύρος δυναμικού των μετρήσεων επιλέχθηκε με σκοπό να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η τιμή δυναμικού στην οποία παρατηρείται η μεταβολή. Πράγματι, στις νέες μετρήσεις εμπέδησης σε δυναμικό 0.6 V παρατηρείται και πάλι μια έντονη μεταβολή στα διαγράμματα Nyquist (Σχήμα 39) και φάσης-συχνότητας (Σχήμα 40). Σε όλες τις μετρήσεις το πλάτος της διαταραχής του δυναμικού είναι 10 mV. Στη συνέχεια δίνονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode για κάθε σειρά μετρήσεων:



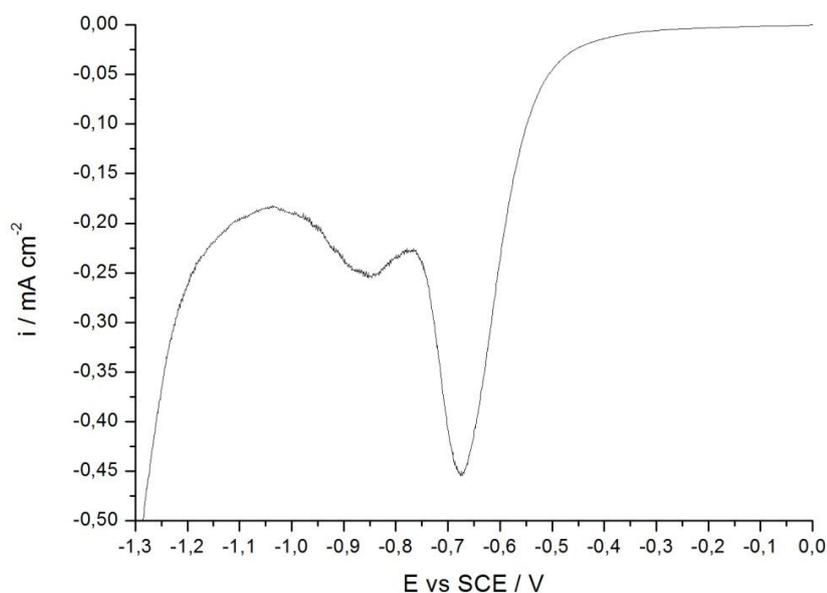
Σχήμα 33: Διάγραμμα Nyquist για μέτρηση της εμπέδησης σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, για χρόνο 0, 30 και 60 min.



Σχήμα 34: Διάγραμμα Bode για μέτρηση της εμπέδησης σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, για χρόνο 0, 30 και 60 min.



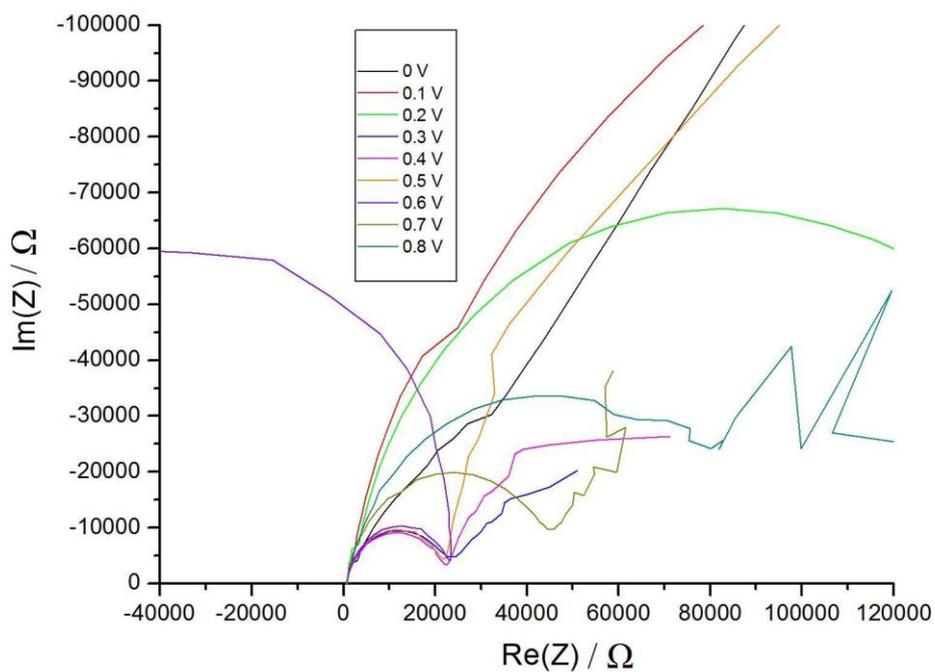
Σχήμα 35: Διάγραμμα φάσης-συχρότητας για μέτρηση της εμπέδησης σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, για χρόνο 0, 30 και 60 min.



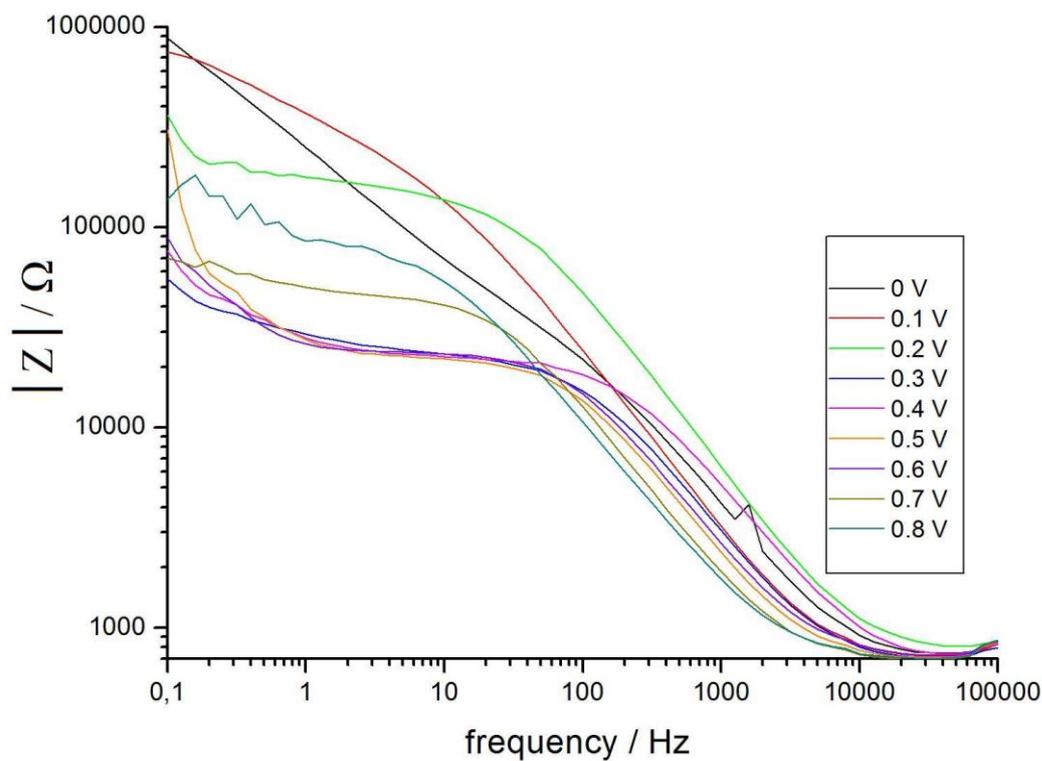
Σχήμα 36: Καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, μετά από 1 hr σε ανοιχτό κύκλωμα.

Στο Σχήμα 33, παρουσιάζεται το διάγραμμα Nyquist για τη μέτρηση της εμπέδησης σε ανοιχτό κύκλωμα για χρόνο 0, 30 και 60 min, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M. Οι καμπύλες και για τους τρεις χρόνους παραμονής σε ανοιχτό κύκλωμα έχουν τη μορφή ημικυκλίου που σημαίνει ότι υπάρχει στο σύστημα συμβαίνει αυθόρμητα κάποια ηλεκτροχημική δράση. Στο Σχήμα 34 εμφανίζεται το διάγραμμα μέτρου εμπέδησης-συχνότητας, $|Z|^{-f}$, της εμπέδησης σε ανοιχτό κύκλωμα σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M για χρόνο παραμονής 0, 30 και 60 min. Και οι τρεις καμπύλες του διαγράμματος παρουσιάζουν την ίδια μορφή και από τη μορφή τους συμπεραίνεται ότι στο σύστημα τείνει να σχηματιστεί ένα φιλμ οξειδίου το οποίο λειτουργεί ως μονωτής ^[66]. Στο Σχήμα 35 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης-συχνότητας για τη μέτρηση της εμπέδησης σε ανοιχτό κύκλωμα. Όπως και στο διάγραμμα $|Z|^{-f}$, έτσι και στο διάγραμμα φάσης-συχνότητας, η κλίμακα της συχνότητας είναι λογαριθμική. Όπως στα προηγούμενα διαγράμματα, έτσι και στο συγκεκριμένο διάγραμμα, οι καμπύλες για χρόνο παραμονής 0, 30 και 60 min έχουν την ίδια μορφή δηλαδή δίνουν την εικόνα ηλεκτροχημικής δράσης στο σύστημα. Η συγκεκριμένη ηλεκτροχημική δράση είναι πιθανότατα η οξείδωση του χαλκού σε υποοξείδιο του χαλκού η οποία συμβαίνει αυθόρμητα σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

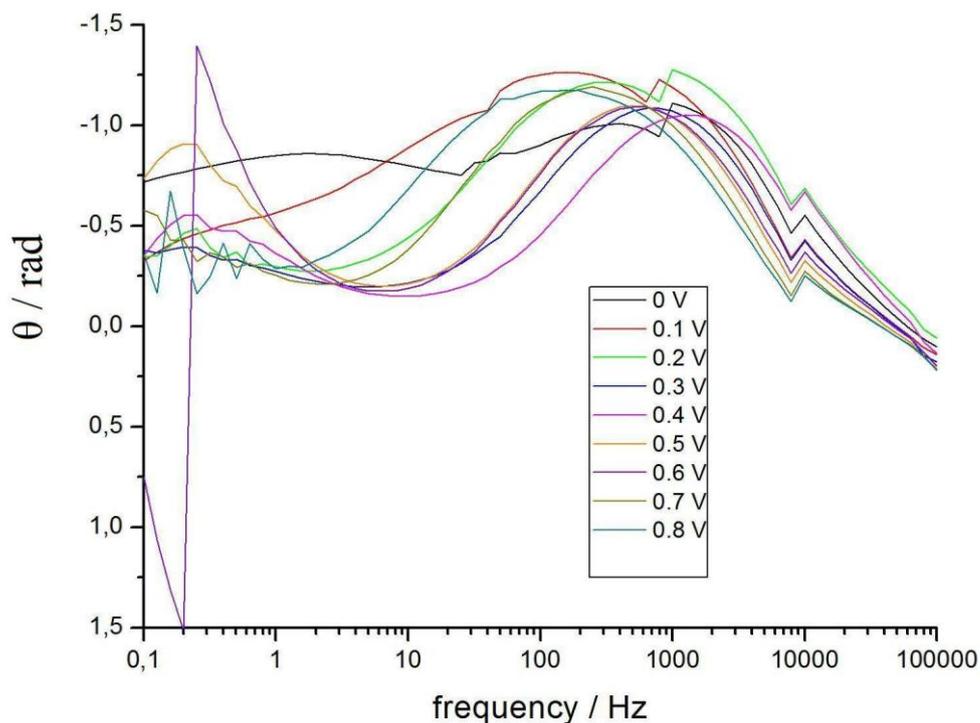
Στη συνέχεια, αμέσως μετά την τελευταία μέτρηση εμπέδησης, και αφού το σύστημα έχει παραμείνει σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος για μια ώρα, εφαρμόζεται καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (Σχήμα 36) ώστε να ελεγχθεί αν ισχύει η υπόθεση της ύπαρξης ηλεκτροχημικής δράσης σε ανοιχτό κύκλωμα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 36, κατά την καθοδική σάρωση εμφανίζονται δυο κορυφές, μια κύρια στα -0.7 V και μια μικρότερη, σαν σκαλοπάτι, στα -0.9 V, οι οποίες αντιστοιχούν στην αναγωγή διαφορετικών δομών του υποοξειδίου του χαλκού. Έτσι, σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, στο σύστημα στην ελεύθερη επιφάνεια του ηλεκτροδίου χαλκού σχηματίζεται αυθόρμητα υποοξείδιο του χαλκού.



Σχήμα 37: Διάγραμμα Nyquist για μέτρηση της εμπέδησης σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, σε δυναμικό από 0 έως 0.8 V.



Σχήμα 38: Διάγραμμα Bode για μέτρηση της εμπέδησης σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, σε δυναμικό από 0 έως 0.8 V.



Σχήμα 39: Διάγραμμα αντίστροφης φάσης-συχνότητας για μέτρηση της εμπέδησης σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, σε δυναμικό θ έως 0.8 V.

Η εμπέδηση του συστήματος μετρήθηκε επίσης με πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.9 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M. Στο Σχήμα 37 παρουσιάζεται το διάγραμμα Nyquist σε κάθε τιμή δυναμικού πόλωσης. Αρχικά σε δυναμικό πόλωσης 0 V, η καμπύλη τείνει να σχηματίζει ένα ημικύκλιο ενώ στη συνέχεια αλλάζει μορφή, τείνοντας να σχηματίζει μια ευθεία. Η συγκεκριμένη μορφή δείχνει ότι έχει αρχίσει μια ηλεκτροχημική δράση η οποία δίνει πορώδη δομή στο ηλεκτρόδιο ^[67]. Σε δυναμικό πόλωσης 0.1 V, η καμπύλη τείνει να σχηματίζει ένα ημικύκλιο, το ίδιο συμβαίνει επίσης σε δυναμικό πόλωσης 0.2 V, όπου η καμπύλη σχηματίζει ένα καθαρό ημικύκλιο, γεγονός που σημαίνει ότι η αντίσταση του συστήματος οφείλεται κυρίως σε ηλεκτροχημική δράση. Σε δυναμικό πόλωσης 0.3 V, η καμπύλη σχηματίζει ένα ημικύκλιο αρχικά και έπειτα μια ευθεία. Το ημικύκλιο δίνει την εικόνα μιας ηλεκτροχημικής δράσης ενώ η ευθεία οφείλεται στην εμπέδηση λόγω της μεταφοράς μάζας (Warburg impedance), άρα στο συγκεκριμένο δυναμικό συμβαίνει ηλεκτροχημική δράση που ελέγχεται από τη διάχυση ιόντων ^[67] διαμέσου του πορώδους φιλμ οξειδίων που καλύπτει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι καμπύλες σε δυναμικό πόλωσης 0.4 και 0.5 V εμφανίζουν παρόμοια μορφή με τις προηγούμενες, με μόνη διαφορά ότι η κλίση του τμήματος που τείνει σε ευθεία αυξάνεται, γεγονός που σημαίνει ότι η διάχυση ιόντων στο φιλμ των οξειδίων επηρεάζει όλο και περισσότερο την ηλεκτροχημική δράση της οξειδωσίας του χαλκού. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση των συχνοτήτων κατά τη διάρκεια αυξάνει το θόρυβο των μετρήσεων και επηρεάζει τη μορφή των καμπύλων, ιδιαίτερα στα ευθύγραμμα τμήματά τους.

Παραμένοντας στο Σχήμα 37, η μεγάλη μεταβολή στη μορφή της καμπύλης συντελείται σε δυναμικό πόλωσης 0.6 V. Στα 0.6 V, η καμπύλη σχηματίζει ένα μικρό ημικύκλιο και στη συνέχεια αλλάζει εντελώς φορά σχηματίζοντας ένα μεγαλύτερο ημικύκλιο προς την αντίθετη κατεύθυνση. Από τα 0.6 V και μετά η επίδραση της διάλυσης μεγαλώνει, και οι ηλεκτροχημικές δράσεις σχηματισμού των οξειδίων συνυπάρχουν με τις δράσεις μετασχηματισμού σε ευδιάλυτα προϊόντα. Από τα 0.7 V και έπειτα οι καμπύλες επιστρέφουν στη μορφή που είχαν για δυναμικό 0.3 έως 0.5 V, η οποία είναι ημικύκλιο που καταλήγει σε ευθεία, με τη μόνη διαφορά ότι το ημικύκλιο είναι πλέον μεγαλύτερο ενώ η ακτίνα του αυξάνεται περισσότερο σε δυναμικό 0.8 V.

Στο Σχήμα 38 παρουσιάζεται το διάγραμμα Bode, μέτρου εμπέδησης-συχνότητας, για τις μετρήσεις εμπέδησης σε δυναμικό από 0 έως 0.9 V σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M. Παρατηρείται ότι σε δυναμικό 0 V, η καμπύλη τείνει να πάρει τη μορφή ευθείας, γεγονός που σημαίνει ότι δεν έχει σχηματιστεί ακόμα φιλμ οξειδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου^[67]. Από τα 0.1 V και μετά η καμπύλη αρχίζει να σχηματίζει ένα σημείο καμπής.

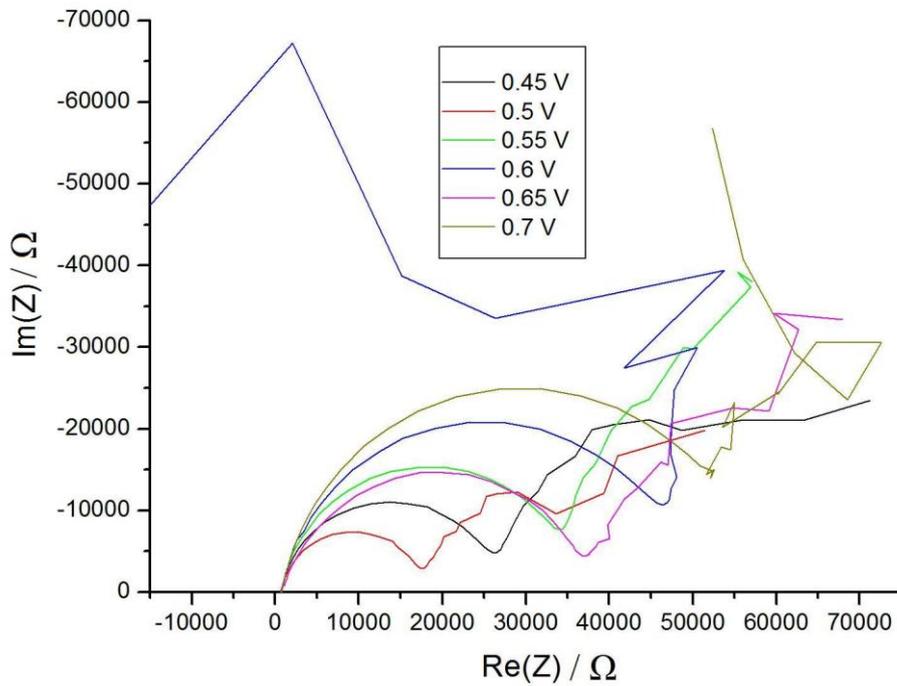
Όπως και στο διάγραμμα Nyquist (Σχήμα 37) έτσι και στο διάγραμμα μέτρου εμπέδησης-συχνότητας (Σχήμα 38), παρατηρείται μια αλλαγή στη μορφή των καμπυλών σε δυναμικό 0.3 V, όπου η καμπύλη σχηματίζει ένα σημείο καμπής και από τη μορφή της συμπεραίνεται ότι έχει αρχίσει να σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ένα στρώμα με μονωτικές ιδιότητες. Σε δυναμικά 0.4 έως 0.6 V η καμπύλες έχουν σχεδόν την ίδια μορφή και επιβεβαιώνουν την ύπαρξη μονωτικού στρώματος. Σε δυναμικό 0.7 V και 0.8 V έπειτα, η καμπύλη τείνει προς τη μορφή που είχε στα 0.3 V. Πιθανό λόγω της έντονης επίδρασης των φαινομένων διάλυσης σε υψηλά δυναμικά, το φιλμ των οξειδίων μετασχηματίζεται και διαλύεται μερικώς, οπότε υπάρχει λιγότερο υλικό με μονωτικές ιδιότητες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Συμπερασματικά, στο διάγραμμα μέτρου εμπέδησης-συχνότητας (Σχήμα 38) παρατηρείται ότι σε δυναμικό από 0 έως 0.1 V η λογαριθμική καμπύλη του μέτρου εμπέδησης ως προς το λογάριθμο της συχνότητας είναι ευθεία με κλίση περίπου -1, γεγονός που υποδηλώνει ότι σε εκείνες τις τιμές δυναμικού παρατηρείται αντίσταση στη διάλυση^[67]. Σε τιμές δυναμικού από 0.2 V και μετά παρατηρείται ότι η καμπύλη μέτρου εμπέδησης ως προς τη συχνότητα, $|Z|^{-1}$, εμφανίζει ένα αρχικό τμήμα όπου το μέτρο της εμπέδησης τείνει σε μια σταθερή τιμή και στη συνέχεια παρουσιάζει ένα τμήμα με κλίση -1, για να σταθεροποιηθεί στο τέλος σε μια χαμηλή σταθερή τιμή. Η μορφή αυτή της καμπύλης είναι χαρακτηριστική για χωρητική συμπεριφορά^[68].

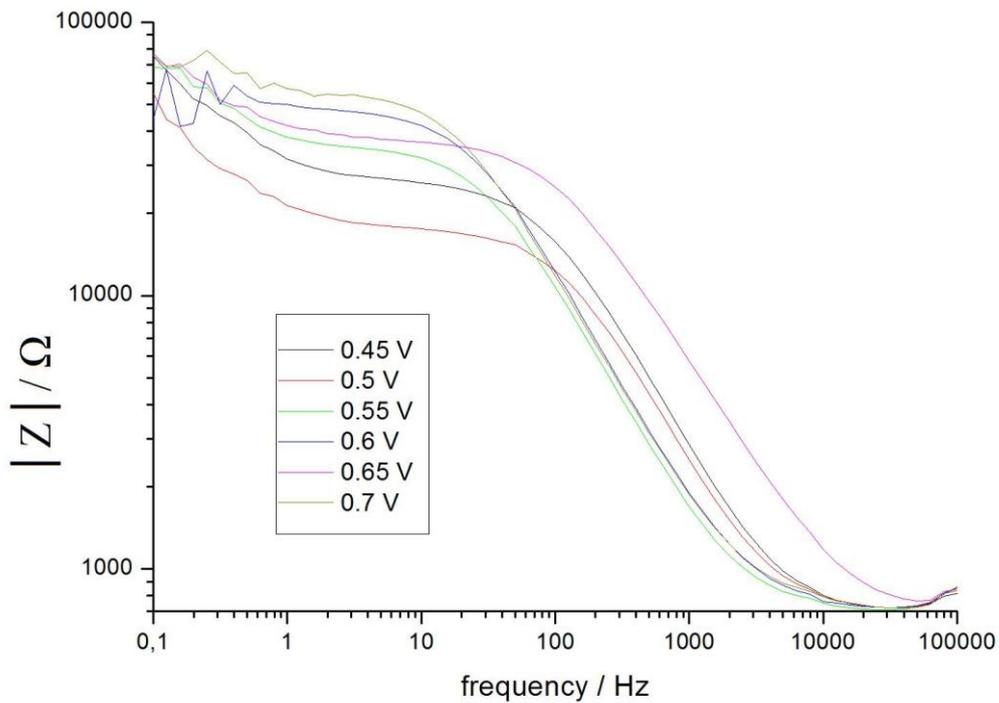
Στο Σχήμα 39 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης-συχνότητας. Οι καμπύλες έχουν παρόμοια μορφή, και διακρίνονται ελάχιστα η μία από την άλλη. Ωστόσο, όπως και στα Σχήματα 5 και 6, διακρίνεται μια έντονη μεταβολή στα 0.6 V, όπου η καμπύλη παρουσιάζει ένα τμήμα παράλληλο στον άξονα της φάσης.

Στα αποτελέσματα των μετρήσεων εμπέδησης που παρουσιάστηκαν έως τώρα, φαίνεται ότι συντελείται μια αλλαγή κοντά σε δυναμικό 0.6 V. Οι μετρήσεις εμπέδησης επαναλαμβάνονται σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, σε μια περιοχή δυναμικού γύρω από τα 0.6 V, συγκεκριμένα από 0.45 έως 0.7 V με βήμα 0.05 V, ώστε να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια αν όντως στη συγκεκριμένη τιμή δυναμικού συμβαίνει η μεταβολή, και όχι σε κάποια παραπλήσια. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα

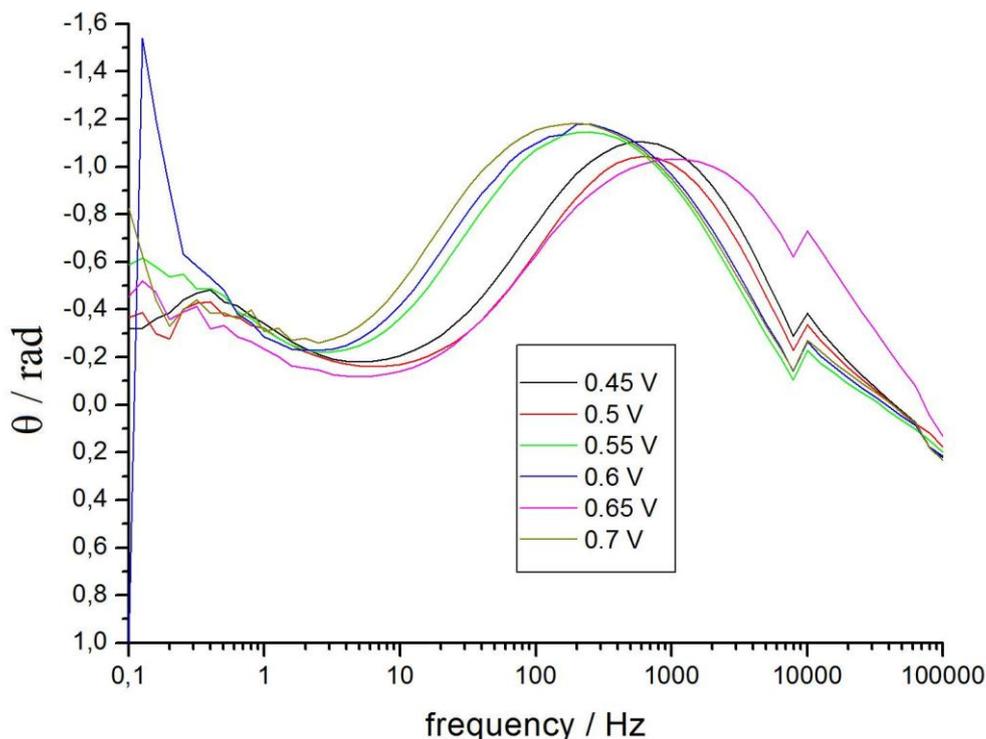
διαγράμματα Nyquist και Bode για μετρήσεις εμπέδησης στην περιοχή 0.45 έως 0.7 V (Σχήματα 40-42).



Σχήμα 40: Διάγραμμα Nyquist για μέτρηση της εμπέδησης σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, σε δυναμικό από 0.45 έως 0.7 V.



Σχήμα 41: Διάγραμμα Bode για μέτρηση του μέτρου της εμπέδησης σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, σε δυναμικό από 0.45 έως 0.7 V.



Σχήμα 42: Διάγραμμα φάσης-συχνότητας για μέτρηση της εμπέδησης σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, σε δυναμικό από 0.45 έως 0.7 V.

Στο Σχήμα 40 παρουσιάζεται το διάγραμμα Nyquist για τη μέτρηση της εμπέδησης σε δυναμικό από 0.45 έως 0.7 V σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M. Παρατηρείται ότι όλες οι καμπύλες έχουν την ίδια μορφή, ένα ημικύκλιο το οποίο καταλήγει σε ευθεία. Όπως προαναφέρθηκε, η συγκεκριμένη μορφή καμπύλης υποδηλώνει ηλεκτροχημική δράση που ελέγχεται από τη διάχυση ιόντων ^[67]. Από τα 0.5 V και μετά το ημικύκλιο της καμπύλης αυξάνει, και (όπως παρατηρήθηκε αντίστοιχα σε δυναμικό 0.5 V στο Σχήμα 5), ενώ στα 0.6 V, η καμπύλη σχηματίζει ένα ημικύκλιο και αλλάζει κατεύθυνση τείνοντας να σχηματίσει ένα δεύτερο μεγαλύτερο ημικύκλιο προς την αντίθετη κατεύθυνση. Ο θόρυβος σε χαμηλές συχνότητες επηρεάζει τη μέτρηση και έτσι μετά το σχηματισμό του αρχικού ημικυκλίου το δεύτερο ημικύκλιο έχει τη μορφή τεθλασμένης γραμμής.

Από τα 0.65 V και έπειτα, οι καμπύλες έχουν την αρχική μορφή, σχηματίζουν δηλαδή ένα ημικύκλιο που καταλήγει σε ευθεία, προς την αρχική κατεύθυνση, ενώ της καμπύλης με μορφή ημικυκλίου, μειώνεται με την αύξηση δυναμικού. Επομένως σε δυναμικό 0.45 έως 0.7 V, επιβεβαιώνεται ότι υπάρχει μια ηλεκτροχημική δράση που ελέγχεται από τη διάχυση, εκτός από τα 0.6 V, όπου πιθανόν να υπάρχουν δυο διαδοχικά είδη δράσεων, όπως ο σχηματισμός των οξειδίων και ο μετασχηματισμός τους σε ευδιάλυτα προϊόντα.

Στο Σχήμα 41 εμφανίζεται το διάγραμμα μέτρου εμπέδησης-συχνότητας για τις μετρήσεις εμπέδησης σε δυναμικό από 0.45 έως 0.7 V σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M. Όλες οι καμπύλες έχουν την ίδια μορφή, δείχνουν δηλαδή ότι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται ένα στρώμα με μονωτικές ιδιότητες ^[67]. Σε όλες τις τιμές δυναμικού

παρατηρείται ότι η καμπύλη μέτρου εμπέδησης ως προς το λογάριθμο της συχνότητας εμφανίζει ένα αρχικό τμήμα όπου το μέτρο της εμπέδησης τείνει σε μια σταθερή τιμή, στη συνέχεια παρουσιάζει ένα τμήμα με κλίση -1, και σταθεροποιείται στο τέλος σε μια χαμηλή σταθερή τιμή. Η μορφή αυτή της καμπύλης είναι χαρακτηριστική για χωρητική συμπεριφορά^[68], υπενθυμίζεται ότι την ίδια μορφή είχαν οι καμπύλες στο Σχήμα 7, σε δυναμικό από 0.2 V και μετά. Συμπερασματικά, το σύστημα παρουσιάζει χωρητική αντίσταση από τα 0.2 V και μετά, δηλαδή αφού έχει σχηματιστεί το φιλμ των οξειδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στο Σχήμα 42, εμφανίζεται το διάγραμμα φάσης-συχνότητας σε δυναμικό από 0.45 έως 0.7 V, όπου παρατηρείται ότι όπως ακριβώς και στο Σχήμα 7, στο οποίο απεικονίζεται το διάγραμμα φάσης-συχνότητας, έτσι και εδώ στα 0.6 V η καμπύλη παρουσιάζει ένα τμήμα παράλληλο στον άξονα της φάσης. Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι στα 0.6 V συντελείται μια χημική δράση, η οποία είναι θα μπορούσε να είναι ο μετασχηματισμός των οξειδίων σε ευδιάλυτα προϊόντα.

Άρα με βάση κυρίως τα Σχήματα 41 (διάγραμμα Nyquist) και 42 (διάγραμμα φάσης-συχνότητας) επιβεβαιώνεται ότι στα 0.6 V παρατηρείται μια έντονη μεταβολή η οποία πιθανότατα αφορά το μετασχηματισμό και τη διάλυση των οξειδίων.

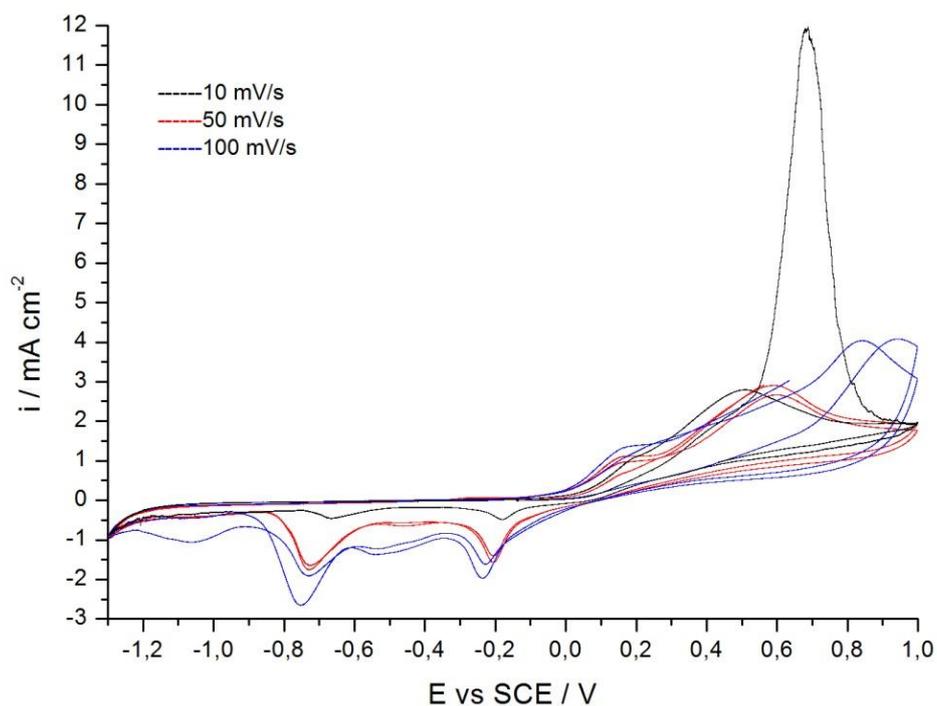
6. Η επίδραση της προκατεργασίας

Η προκατεργασία του ηλεκτροδίου επιδρά στο σύστημα επηρεάζοντας όχι μόνο τη μορφολογία του ηλεκτροδίου, τα χημικά είδη που σχηματίζονται σε αυτό, τις κρυσταλλικές δομές και τις ποσότητές τους, αλλά και την επαναληψιμότητα και τη συστηματικότητα των πειραμάτων. Οι μέθοδοι προκατεργασίας που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία ποικίλλουν από μηχανική^[19] και σε συνδυασμό με χημική^[20,62] ή ηλεκτροχημική λείανση^[68].

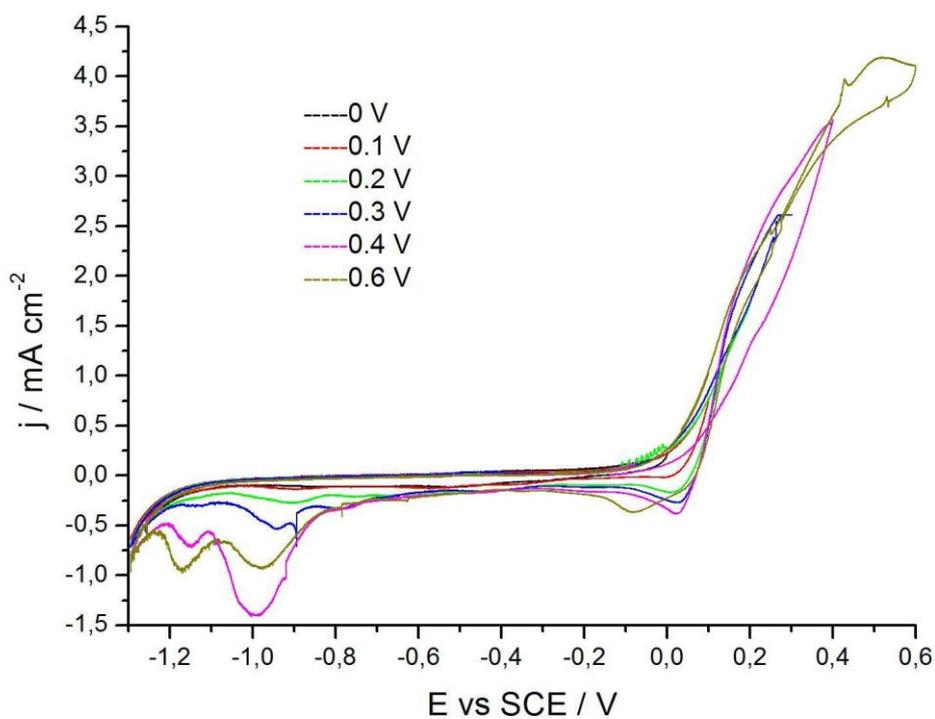
Αρχικά, ως μέθοδος προκατεργασίας χρησιμοποιήθηκε η μηχανική λείανση με μια σειρά από γυαλόχαρτα τύπου Waterproof Silicon Carbide Paper (FEPA) P# 800, 1200, 2400, 4000 της εταιρείας Struers. Παρόλο που με τη συγκεκριμένη μέθοδο προκύπτει μια αρκετή λεία επιφάνεια ηλεκτροδίου και η συγκεκριμένη κατεργασία έχει σχετικά ικανοποιητική επαναληψιμότητα σε μετρήσεις καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας, δε συμβαίνει το ίδιο και για τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας ή ανοδικής πόλωσης. Σημειώνεται ότι κατά την κυκλική βολταμετρία καταγράφεται ο πρώτος ή ο δεύτερος κύκλος κάθε πειράματος.

Η δεύτερη μέθοδος προκατεργασίας που χρησιμοποιήθηκε είχε την επιθυμητή επαναληψιμότητα σε όλα σχεδόν τα πειράματα. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει αρχικά λείανση του ηλεκτροδίου, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, και στη συνέχεια κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα 100 mV/s, έως ότου σταθεροποιηθεί η μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος δηλαδή κάθε κύκλος δίνει το ίδιο γράφημα. Επίσης εκτός από τη μέθοδο προκατεργασίας, σε πειράματα κυκλικής βολταμετρίας, καταγράφεται και σχολιαζόταν όχι ο πρώτος κύκλος αλλά η σταθεροποιημένη μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος. Μετά από ορισμένους κύκλους σάρωσης, συνήθως τέσσερις ή πέντε, επέρχεται ισορροπία στα φαινόμενα που συμβαίνουν στην επιφάνεια, δηλαδή στο σχηματισμό τη διάλυση και την αναγωγή των οξειδίων, έτσι σχηματίζεται και διαλύεται η ίδια ποσότητα οξειδίων σε κάθε κύκλο. Με τον τρόπο αυτό, η επιφάνεια αποκτά και την «τελική» της μορφολογία και επαναλαμβάνεται το ίδιο κυκλικό βολταμμογράφημα.

Στη συνέχεια παραθέτονται τα αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων με την αρχική μέθοδο προκατεργασίας, σε μορφή διαγραμμάτων. Οι μετρήσεις αφορούν κυκλική βολταμετρία σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης, κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού και αναδιαλυτική βολταμετρία, δηλαδή ανοδική πόλωση για 120 s σε διάφορα δυναμικά και καθοδική σάρωση από το ανοιχτό κύκλωμα έως τα -1.3 V, μετά από κάθε πόλωση. Οι μετρήσεις έγιναν σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1, 0.5 και 1 M. Στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας καταγράφεται ο πρώτος ή δεύτερος κύκλος της σάρωσης.



Σχήμα 43: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με ταχύτητα σάρωσης 10, 50 και 100 mV/s.

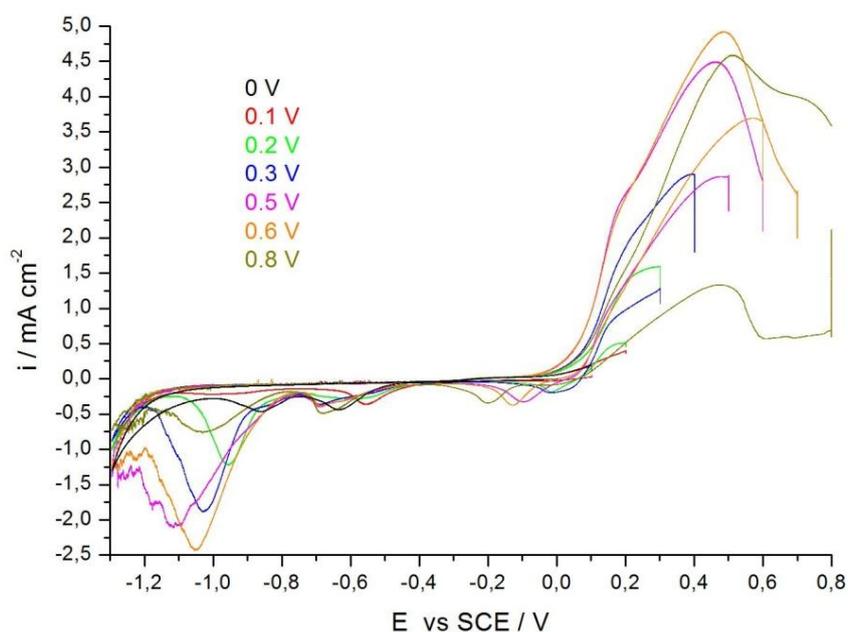


Σχήμα 44: Κυκλική βολταμμετρία με ανοδικό όριο δυναμικό από 0 έως 0.7 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

Αρχικά δίνονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M σε ταχύτητα σάρωσης 10, 50 και 100 mV/s (Σχήμα 43) και με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού σε ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s (Σχήμα 44). Το Σχήμα 44 μπορεί να αντιπαραβληθεί με το Σχήμα 7 στη σελίδα 20, το οποίο αφορά μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού με ταχύτητα 100 mV/s σε διάλυμα 0.1 M, με προκατεργασία κυκλικής βολταμετρίας σε ταχύτητα 100 mV/s.

Αυτό που ξεχωρίζει αρχικά στο Σχήμα 43 είναι ότι ο πρώτος κύκλος κατά τη σάρωση με ταχύτητα 10 mV/s παρουσιάζει πολύ υψηλή τιμή ρεύματος, τρεις φορές μεγαλύτερη από ό,τι με ταχύτητα 100 mV/s. Επίσης από την ταχύτητα σάρωσης 10 στα 50 mV/s δεν παρατηρείται σχεδόν καμία αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Στις συγκεκριμένες ταχύτητες ανοδικά δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά, υπάρχουν δυο κορυφές, η πρώτη ως σκαλοπάτι στα 0.1 V, και η δεύτερη πιο έντονη μετά τα 0.4 V, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια περιοχή όπου το ηλεκτρόδιο τείνει να παθητικοποιηθεί. Στην καθοδική περιοχή, η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στα -0.2 V, και αντιστοιχεί στην αναγωγή του δισθενούς χαλκού και στη συνέχεια εμφανίζεται στα -0.8 V, η κορυφή για την αναγωγή του μονοσθενούς χαλκού^[13-18]. Η αύξηση της ταχύτητας στα 100 mV/s μετατοπίζει τη δεύτερη ανοδική κορυφή στα 0.8 V και εξαφανίζει σχεδόν την τάση παθητικοποίησης.

Στο Σχήμα 44, παρουσιάζεται η κυκλική βολταμετρία με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού με ταχύτητα 10 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M. Το Σχήμα 44 μπορεί να συγκριθεί με το Σχήμα 7 (σελ. 20) στο οποίο ωστόσο η μέτρηση έχει γίνει με ταχύτητα 100 mV/s. Οι καθοδικές κορυφές στο Σχήμα 44 διαφέρουν όχι μόνο από αυτές του Σχήματος 7 αλλά και από τις καθοδικές κορυφές του Σχήματος 43, το οποίο αφορά κυκλική βολταμετρία με την ίδια προκατεργασία. Συγκεκριμένα, έως το ανοδικό όριο των 0.1 V εμφανίζεται μόνο μια καθοδική κορυφή σαν σκαλοπάτι στα 0 V. Η συγκεκριμένη κορυφή αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου του δισθενούς χαλκού^[19,20]. Ωστόσο με βάση τα έως τώρα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού (βλ. σελ. 20-22) φαίνεται ότι έως τα 0.1 V σχηματίζεται μόνο υποξείδιο του χαλκού, ενώ από τα 0.2 V και έπειτα σχηματίζεται επίσης οξείδιο του δισθενούς χαλκού. Έτσι, είναι πιθανό η κορυφή στα 0 V να αντιστοιχεί στην αναγωγή του σύμπλοκου οξικό άλατος του μονοσθενούς χαλκού^[71]. Η συγκεκριμένη υπόθεση δε μπορεί να αποδειχθεί ωστόσο αρκετά αποτελεσματικά πειραματικά. Όταν το ανοδικό όριο δυναμικού φτάνει στα 0.2 V, εμφανίζεται μια επιπλέον καθοδική κορυφή, σαν σκαλοπάτι, σε δυναμικό -0.9 V η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού^[19,57], ενώ από τα 0.3 V και μετά εμφανίζεται και μια τρίτη κορυφή στα -1.2 V. Η κορυφή στα -1.2 V αντιστοιχεί πιθανόν σε κρυσταλλική δομή και των δυο οξειδίων^[69]. Η ένταση των κορυφών αυξάνεται όσο αυξάνεται το ανοδικό όριο δυναμικού, ιδιαίτερα της κορυφής των -0.9 V. Με την προκατεργασία λείανσης, τα αποτελέσματα διαφέρουν σημαντικά από την προκατεργασία λείανσης και κυκλικής βολταμετρίας (βλ. σελ. 19-22) καθώς η πρώτη αναγωγική κορυφή που εμφανίζεται είναι η κορυφή μεταξύ 0 και 0.2 V. Επιπλέον εμφανίζονται αναγωγικές κορυφές για το υποξείδιο που αντιστοιχούν, βάσει της βιβλιογραφίας^[19,57], σε κρυσταλλικές δομές δυσκολότερες ως προς την αναγωγή, ενώ από τα 0.3 V εμφανίζεται η κορυφή στα -1.2 V η οποία είναι πιθανό να αντιστοιχεί στην αναγωγή και των δυο οξειδίων στην περισσότερο κρυσταλλική δομή τους^[5,68].



Σχήμα 45: Κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, με ανοδικό όριο δυναμικού από 0 έως 0.8 V και χρόνο παραμονής στο ανοδικό όριο δυναμικού 300 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M.

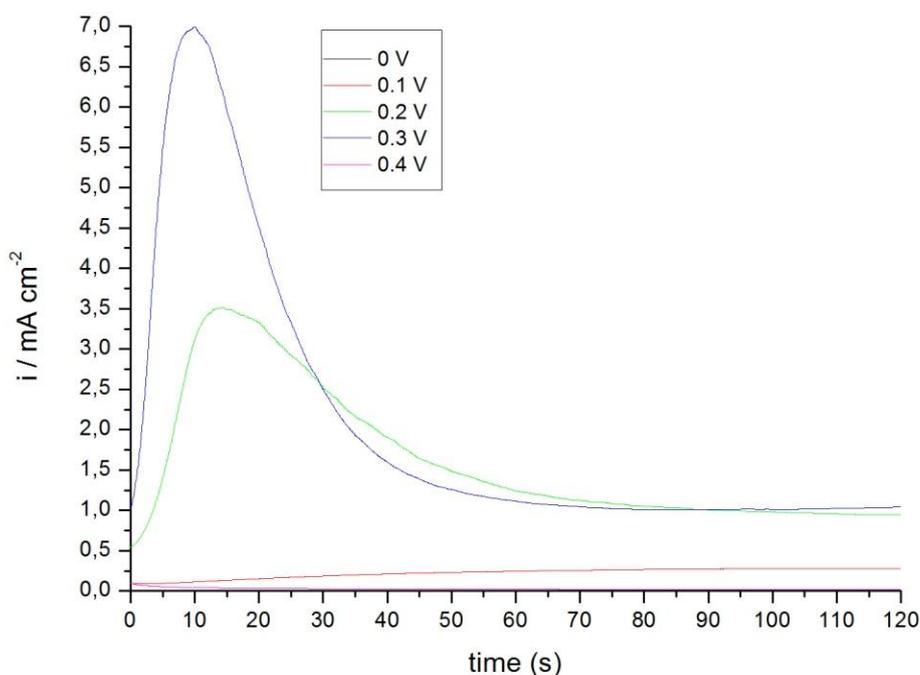
Η κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού επαναλαμβάνεται σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με τη διαφορά ότι ο χρόνος παραμονής στο ανοδικό όριο δυναμικού είναι 300 s (Σχήμα 45). Στο Σχήμα 45 απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για ανοδικό όριο δυναμικού από 0 έως 0.8 V το οποίο διατηρείται σταθερό για 300 s. Ο λόγος για τον οποίο επιλέγεται να διατηρηθεί σταθερό το ανοδικό όριο δυναμικού για 300 s είναι για να εξακριβωθεί, εκτός από την επίδραση του δυναμικού και η επίδραση του χρόνου πόλωσης. Ως μέθοδος προκατεργασίας του ηλεκτροδίου έγινε λείανση όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως (βλ. σελ. 12).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 45, όταν το δυναμικό φτάνει έως τα 0 V δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά σε σχέση με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 1.2 (σελ. 19-22): καθοδικά εμφανίζονται δυο κορυφές στα -0.6 και -0.8 V οι οποίες αντιστοιχούν και οι δυο στο σχηματισμό υποξειδίου του χαλκού σε διαφορετικές δομές^[5,19,20]. Όταν το δυναμικό φτάνει τα 0.1 V τότε εμφανίζεται μόνο η κορυφή των -0.6 V για το υποξείδιο, ενώ όταν το ανοδικό όριο φτάνει στα 0.2 V εμφανίζεται επίσης η κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή του υδροξειδίου στα 0 V, η κορυφή των -0.6 V και επιπλέον μια κορυφή στο -1 V, η οποία ξεπερνά κατά πολύ σε ένταση τις δυο προηγούμενες κορυφές. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα από τα 0.3 V και έπειτα παρουσιάζουν καθοδικά σχεδόν την ίδια εικόνα με το κυκλικό βολταμμογράφημα των 0.2 V, με τη μόνη διαφορά ότι η πρώτη καθοδική κορυφή μετακινείται ελαφρώς καθοδικότερα σταδιακά από τα 0 V στα -0.2 V, καθώς το ανοδικό όριο δυναμικού κινείται από τα 0.3 στα 0.8 V. Όσον αφορά στην κορυφή που εμφανίζεται στο -1 V, επίσης μετακινείται ελαφρώς καθοδικότερα στα -1.1 V με την αύξηση του ανοδικού ορίου του δυναμικού. Η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται

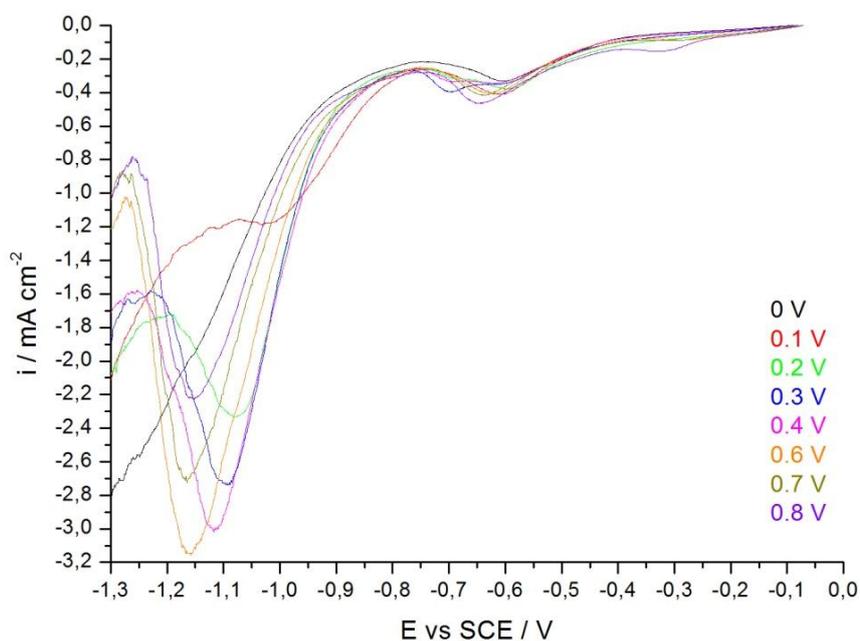
καθοδικότερα από όλες τις υπόλοιπες και αντιστοιχεί στην αναγωγή κρυσταλλικού οξειδίου του μονοσθενούς ^[5,19] ή και δισθενούς χαλκού, καθώς, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία ^[5,69] μπορεί να υπάρχει επικάλυψη των αναγωγικών κορυφών των δυο οξειδίων σε κρυσταλλική μορφή. Ωστόσο το σημαντικότερο σχετικά με την κορυφή αυτή είναι ότι εμφανίζει μεγαλύτερο πλάτος σε σχέση με τις άλλες κορυφές, και ότι αυξάνεται σημαντικά έως τα 0.6 V όπου παρουσιάζει ένα μέγιστο, ενώ στη μειώνεται στη συνέχεια.

Συγκρίνοντας τα Σχήματα 44 και 45, φαίνεται ότι κατά την κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα 10 mV/s, με πόλωση στο ανοδικό όριο δυναμικού για 300 s η κορυφή των -1.1 V εμφανίζεται νωρίτερα σε σχέση με το δυναμικό, δηλαδή εμφανίζεται από το όριο των 0.2 V ενώ χωρίς πόλωση εμφανίζεται μετά το όριο των 0.3 V. Άρα η αύξηση του χρόνου πόλωσης ευνοεί το σχηματισμό των περισσότερο κρυσταλλικών δομών, του μονοσθενούς ή και του δισθενούς οξειδίου του χαλκού.

Στο Σχήμα 46 παρουσιάζονται τα χρονοαμπερογραφήματα μετά από πόλωση για 120 s σε δυναμικό από 0 έως 0.4 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M. Παρατηρείται ότι στα 0 και 0.1 V πόλωσης το ρεύμα είναι μηδενικό και σταθερό, δηλαδή ο ρυθμός ανάπτυξης του φιλμ των οξειδίων είναι ομοιογενής ^[1,60]. Στα 0.2 και 0.3 V η χρονοαμπερομετρικές καμπύλες δίνουν μια εικόνα πυρηνοποίησης και ανάπτυξης με έντονη αύξηση του ρεύματος, έπειτα έντονη μείωση και στη συνέχεια διατήρηση σε μια σταθερή τιμή ^[59-61]. Ωστόσο από τα 0.4 V και μετά, η χρονοαμπερομετρική καμπύλη δίνει την εικόνα που είχε έως τα 0.1 V, έχει μια μικρή μείωση αρχικά και σταθεροποιείται σε μια χαμηλή τιμή στη συνέχεια, έτσι ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι και πάλι ομοιογενής. Το Σχήμα 46 μπορεί να συγκριθεί με το Σχήμα 13 (σελ. 25), που αντιστοιχεί σε μέτρηση ανοδικής πόλωσης με προκατεργασία λείανσης και κυκλικής βολταμετρίας το οποίο παρουσιάζει εντελώς διαφορετική εικόνα.



Σχήμα 46: Αναδιαλυτική βολταμετρία-ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0 έως 0.4 V, για 120 s σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M.



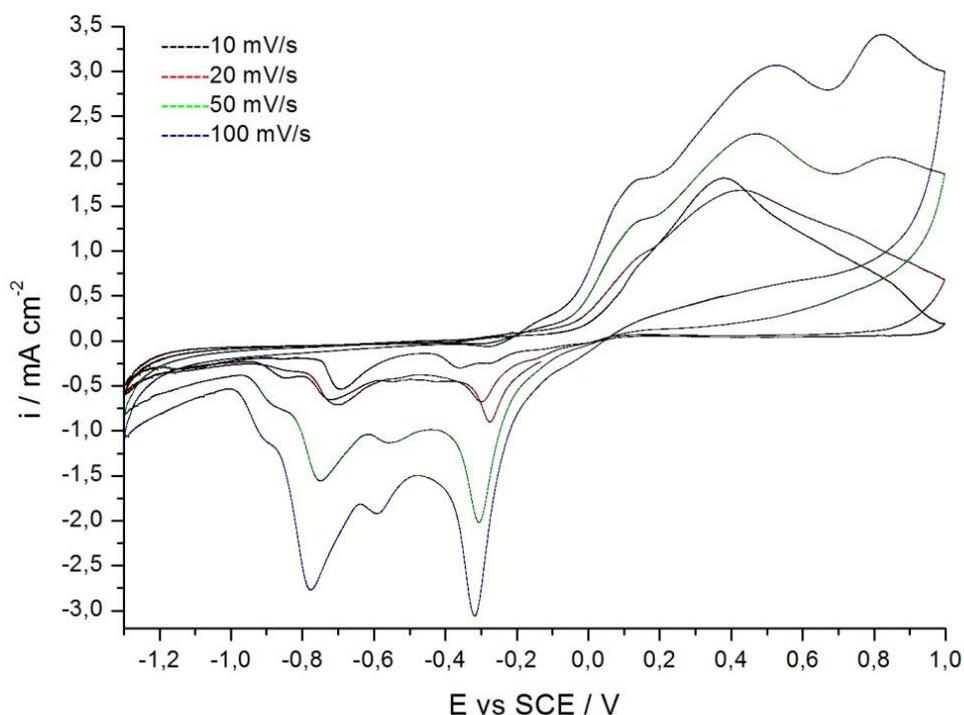
Σχήμα 47: Αναδιαλυτική βολταμετρία-καθοδική σάρωση μετά από πόλωση για 120 s σε δυναμικό 0 έως 0.8 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M.

Στο Σχήμα 47 παρουσιάζονται οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης μετά από πόλωση για 120 s σε δυναμικό 0 έως 0.8 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M. Το Σχήμα 47 μπορεί να συγκριθεί με το Σχήμα 17 στη σελίδα 30, το οποίο αφορά καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία με προκατεργασία πριν την ανοδική πόλωση, σε κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Στο Σχήμα 47 φαίνεται ότι μέχρι τα 0.1 V υπάρχει μια κορυφή σαν σκαλοπάτι μεταξύ -0.6 και -0.7 V ενώ από τα 0.2 V πόλωσης και μετά προστίθεται και έντονη κορυφή μεταξύ -1.1 και -1.2 V. Η κορυφή αυτή αυξάνει έως τα 0.6 V και μειώνεται στη συνέχεια. Η μείωση αυτή σχετίζεται με φαινόμενα διάλυσης τα οποία γίνονται πιο έντονα από τα 0.6 V και μετά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα φαινόμενα διάβρωσης του χαλκού επιταχύνονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού νατρίου, στις οποίες ευνοείται κυρίως ο ομοιόμορφος σχηματισμός υποξειδίου του χαλκού πάνω στην επιφάνεια του χαλκού [70].

Με βάση τα έως τώρα αποτελέσματα η κορυφή στα -0.6 V αντιστοιχεί στην αναγωγή μιας ενδιάμεσης πιθανότατα άμορφης δομής υποξειδίου [5,19] η οποία σχηματίζεται αυθόρμητα σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος [20]. Μια πιθανότητα είναι η κορυφή στα -0.6 V περίπου να αντιστοιχεί στο σχηματισμό οξειδίου ή υδροξειδίου ενώ η κορυφή στα -1.1 V αντιστοιχεί σε υποξείδιο του χαλκού. Ωστόσο το υποξείδιο σχηματίζεται πριν από το οξείδιο του χαλκού, και η κορυφή των -0.6 V εμφανίζεται ήδη από το ανοδικό όριο των 0 V, οπότε η συγκεκριμένη εξήγηση δε μπορεί να ισχύει. Πειράματα απόθεσης οξειδίου και υποξειδίου του χαλκού σε ηλεκτρόδια χρυσού και άνθρακα αντίστοιχα, και πειράματα καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας έδειξαν ότι και τα δυο οξειδία δίνουν μια κορυφή μετά τα -1.1 V. Επιπλέον το υποξείδιο έδωσε κορυφές και στα -0.7 V και -0.9 V. Το δυναμικό αναγωγής βέβαια εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή του οξειδίου, αλλά με βάση τα προηγούμενα, φαίνεται ότι μέχρι τα 0.1 V σχηματίζεται μόνο υποξείδιο του χαλκού

πιθανότατα σε άμορφη δομή, ενώ στη συνέχεια σχηματίζονται και τα δυο οξειδία, το δε υποξείδιο σε δυο κρυσταλλικές δομές.

Σύμφωνα με τους Nakayama et al. [69] πάνω στην επιφάνεια του χαλκού μπορούν να σχηματιστούν οξειδία του μονοθενούς και του δισθενούς χαλκού, σε τέτοιες κρυσταλλικές δομές ώστε οι αναγωγικές κορυφές τους σχεδόν να συμπίπτουν. Έτσι είναι πιθανό, να έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου υποξείδιο σε άμορφη δομή, το οποίο ανάγεται στα -0.6 V περίπου και υποξείδιο και υδροξείδιο σε πιο κρυσταλλική δομή, τα οποία ανάγονται στα -1.1 V. Εφόσον η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται από τα 0.2 V ως ανοδικό όριο, μπορεί να αντιστοιχεί στην αναγωγή δισθενούς ή και μονοθενούς οξειδίου.

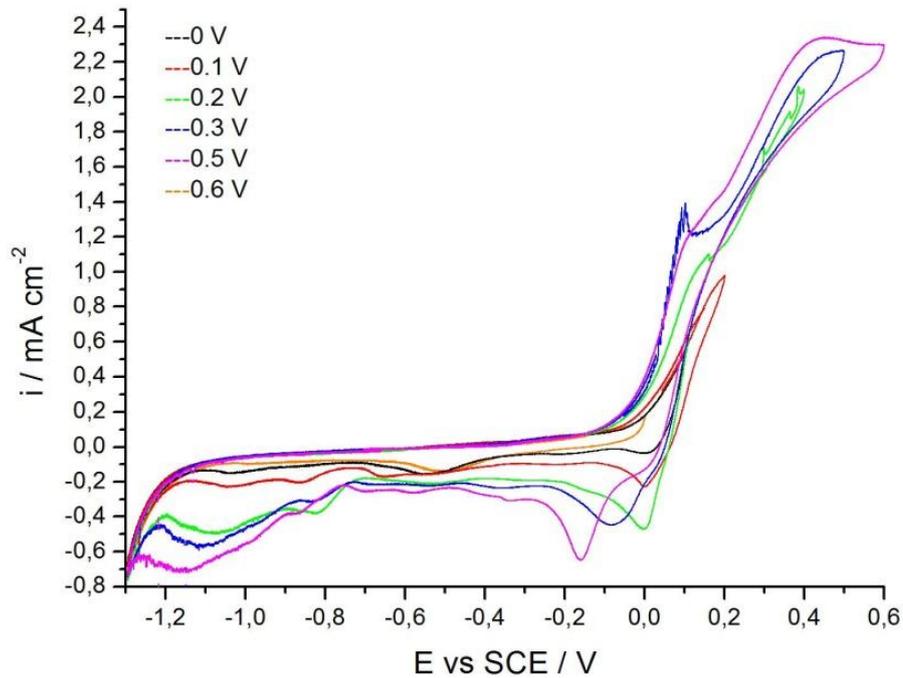


Σχήμα 48: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M, με ταχύτητα σάρωσης 10, 50 και 100 mV/s.

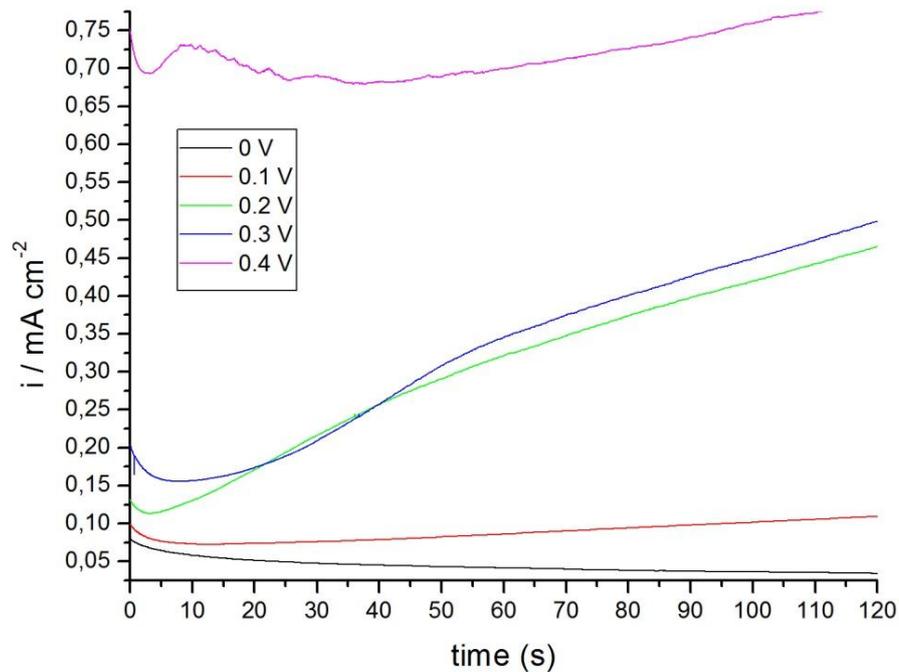
Η προκατεργασία λείανσης ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της κυκλικής βολταμετρίας με διάφορες ταχύτητες σάρωσης, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M (Σχήμα 48). Στο Σχήμα 48 εμφανίζονται τα κυκλικά βολταμογράφημα σε ταχύτητα σάρωσης 10, 20, 50 και 100 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M. Το Σχήμα 48 μπορεί να συγκριθεί με το Σχήμα 8 (σελ. 20) που αφορά την ίδια μέτρηση σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M με προκατεργασία κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s.

Τα δυο σχήματα δεν έχουν πολλές διαφορές. Από ό,τι φαίνεται στο Σχήμα 48, ανοδικά υπάρχει μια κορυφή μετά τα 0 V, μια δεύτερη κορυφή περίπου σε δυναμικό 0.4 V, και για υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης, δηλαδή σε 50 ή 100 mV/s εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή στα 0.8 V, ενώ σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης, 10 ή 20 mV/s το ρεύμα μειώνεται σημαντικά μετά τα 0.5 V άρα ηλεκτρόδιο τείνει να παθητικοποιηθεί. Η καθοδική περιοχή έχει

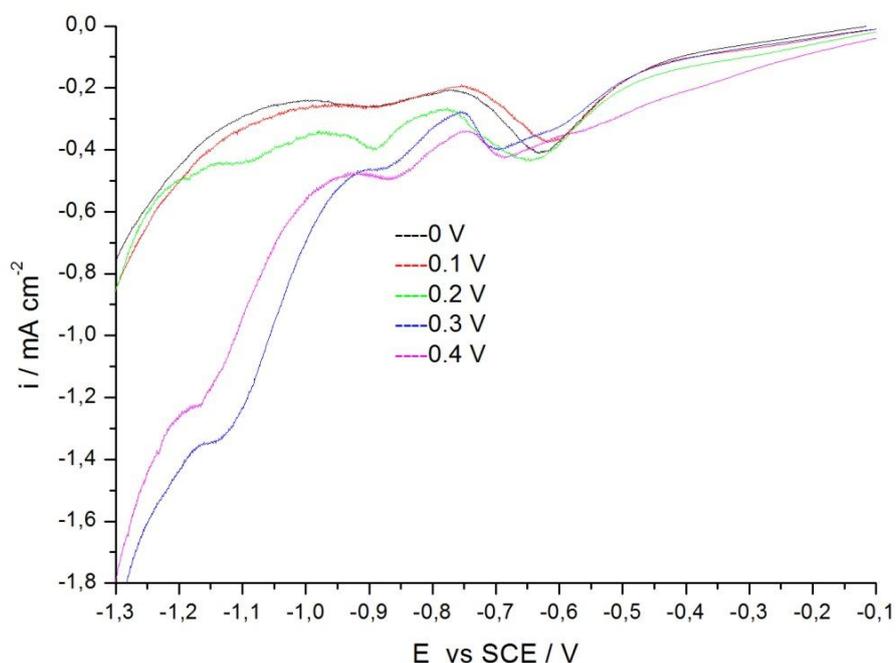
δυο κύριες κορυφές, στα -0.4 V περίπου και στα -0.8 V. Επίσης, σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης, εμφανίζεται μια ενδιάμεση κορυφή σαν σκαλοπάτι εμφανίζεται επίσης στα -0.6 V.



Σχήμα 49: Κυκλική βολταμμετρία με ανοδικό όριο δυναμικό από 0 έως 0.7 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M, με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.



Σχήμα 50: Αναδιαλυτική βολταμμετρία-ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0 έως 0.4 V, για 120 s σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M.



Σχήμα 51: Αναδιαλυτική βολταμετρία-καθοδική σάρωση μετά από πόλωση για 120 s σε δυναμικό 0 έως 0.4 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.5 M.

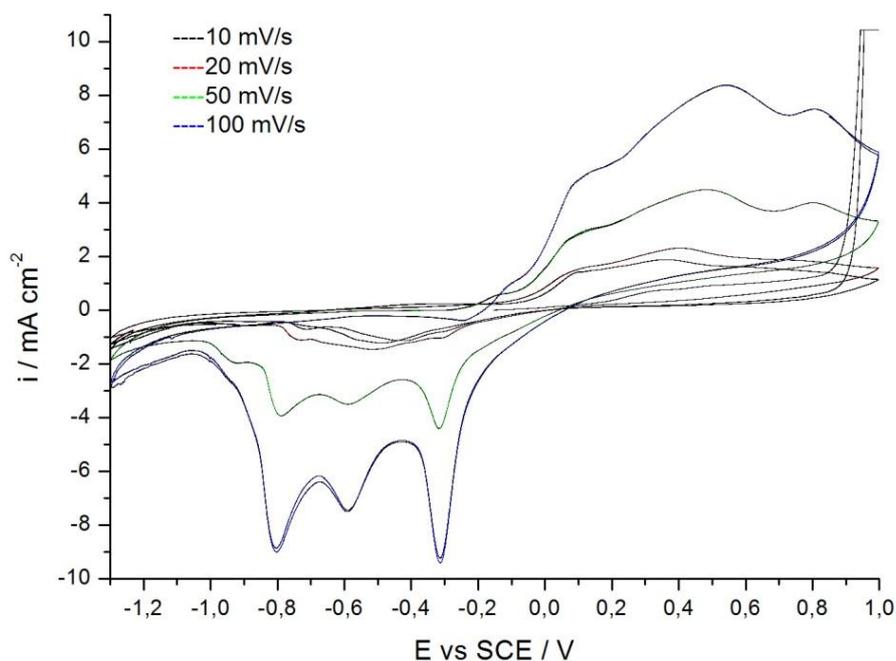
Στο Σχήμα 49 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογράφηματα με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού σε ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.5 M. Μέχρι το δυναμικό 0.1 V, σχεδόν δεν εμφανίζεται καμμία καθοδική κορυφή, με εξαίρεση ένα μικρό σκαλοπάτι στα -0.5 V, το οποίο αντιστοιχεί πιθανότατα στην αναγωγή υποξειδίου του χαλκού. Από τα 0.2 V και μετά η αρχική κορυφή συνεχίζει να εμφανίζεται στην περιοχή μεταξύ 0 και -0.2 V ^[5,14,19,20], ενώ εμφανίζεται επίσης μια πλατεία κορυφή στα -1.1 V, η οποία αυξάνει με την αύξηση του ανοδικού ορίου, και αντιστοιχεί στην αναγωγή των κρυσταλλικών δομών του υποξειδίου του χαλκού και του οξειδίου του δισθενούς χαλκού, υδροξειδίου ή οξειδίου ^[5,69]. Έως τώρα φαίνεται ότι η κορυφή στα -1.1 V εμφανίζεται σε μετρήσεις καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας και σε μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο, από μια τιμή δυναμικού και πάνω.

Στο Σχήμα 50 παρουσιάζονται οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες κατά την ανοδική πόλωση για 120 s του ηλεκτροδίου χαλκού σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M, σε δυναμικά από 0 έως 0.4 V. Πριν από κάθε πόλωση το ηλεκτρόδιο λειαίνεται όπως περιγράφηκε αρχικά (βλ. σελ 12). Στα 0 V πόλωσης το ρεύμα παρουσιάζει μια μικρή μείωση στα πρώτα 20 s και στη συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί σε μια σχεδόν μηδενική τιμή. Στα 0.1 V πόλωσης το ρεύμα διατηρεί αρχικά μια σταθερή τιμή και τείνει να αυξηθεί ελαφρώς μετά τα 40 s πόλωσης. Στα 0.2 και 0.3 V πόλωσης το ρεύμα παρουσιάζει αρχικά μια μικρή καμπή μείωσης και αυξάνεται απότομα μετά τα 10 s. Στα 0.4 V πόλωσης, η χρονοαμπερομετρική καμπύλη δίνει αρχικά μια εικόνα πυρηνοποίησης και ανάπτυξης ^[59-61], καθώς το ρεύμα ξεκινά από μια πολύ υψηλή αρχική τιμή και τείνει να σταθεροποιηθεί στη συνέχεια αλλά αυξάνεται περισσότερο στη συνέχεια, μετά τα 50 s πόλωσης. Η εικόνα που

δίνουν οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες είναι αρκετά διαφορετική από ό,τι για το διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M, καθώς φαίνεται ότι το μεταβατικό στάδιο που υπήρχε στα 0.2 και 0.3 V, στο συγκεκριμένο σύστημα ξεκινά από τα 0.1 V πόλωσης και συνεχίζεται και μετά τα 0.4 V πόλωσης. Πιθανόν η έντονη αύξηση του ρεύματος που παρατηρείται μετά τα 0.1 V πόλωσης να σχετίζεται με τη φωτοαγωγίμη συμπεριφορά των οξειδίων ^[18-20,41-54], και ιδιαίτερα του οξειδίου του δισθενούς χαλκού ^[50-52].

Στο Σχήμα 51 παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα κατά την καθοδική σάρωση μετά από ανοδική πόλωση σε δυναμικό από 0 έως 0.4 V, για 120 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M. Έως τα 0.1 V, πόλωσης, εμφανίζεται μόνο μια καθοδική κορυφή στα -0.6 V, ενώ από τα 0.2 V πόλωσης και μετά εμφανίζεται επιπλέον μια κορυφή σαν σκαλοπάτι στα -0.9 V. Από τα 0.3 V πόλωσης και έπειτα εμφανίζεται και η κορυφή των -1.2 V που αντιστοιχεί στην αναγωγή και των δυο οξειδίων ^[5,69]. Ωστόσο, η συγκεκριμένη κορυφή δεν έχει το πλάτος που είχε έως τώρα σε πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας ή καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας και φαίνεται περισσότερο σαν σκαλοπάτι. Αν θεωρηθεί ότι οι κορυφές στα -0.7 και -0.9 V αντιστοιχούν στην αναγωγή διαφορετικών κρυσταλλικών δομών του υποξειδίου ^[5,14, 19,20], τότε συμπεραίνεται ότι το οξείδιο του δισθενούς χαλκού σχηματίζεται από τα 0.3 V. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι στο συγκεκριμένο σύστημα είναι πιθανό η αναγωγή του κρυσταλλικού υποξειδίου να συμπίπτει με την αναγωγή κρυσταλλικού οξειδίου του δισθενούς χαλκού στα -1.1 V ^[5,69].

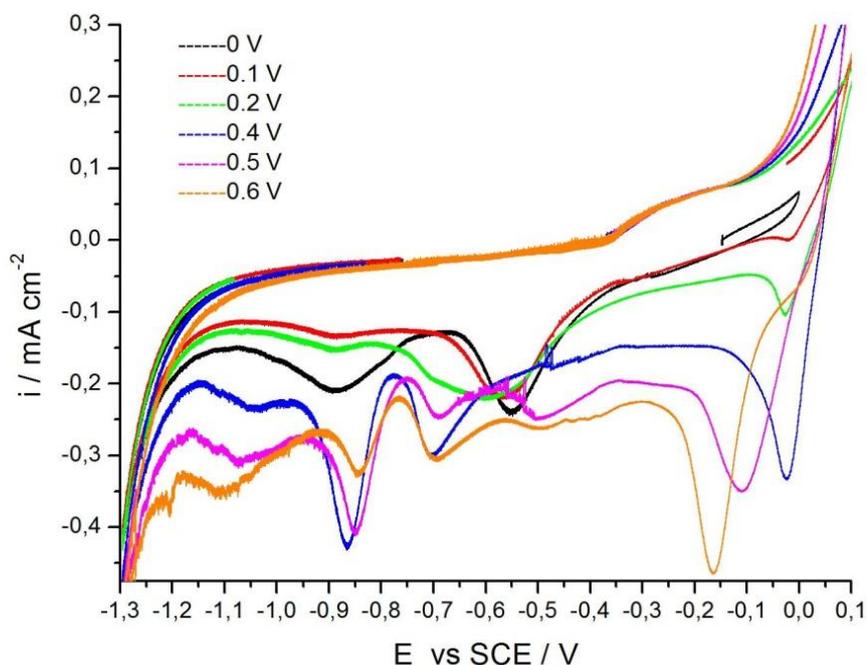
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 10, 20, 50 και 100 mV/s, σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M (Σχήμα 52), με προκατεργασία απλής λείανσης του ηλεκτροδίου. Στα βολταμμογραφήματα λαμβάνεται ο πρώτος ή ο δεύτερος κύκλος της σάρωσης.



Σχήμα 52: Κυκλική βολταμμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M, με ταχύτητα σάρωσης 10, 20, 50 και 100 mV/s.

Το πρώτο βολταμμογράφημα αντιστοιχεί στον πρώτο και δεύτερο κύκλο σάρωσης σε ταχύτητα 10 mV/s. Η μορφή του βολταμμογραφήματος είναι εντελώς διαφορετικά από ότι στις υπόλοιπες ταχύτητες σάρωσης. Στην ανοδική περιοχή δε διακρίνεται καμμία κορυφή, και το ρεύμα αυξάνεται απότομα κοντά στο 1 V, το δυναμικό οξείδωσης του νερού. Λόγω της χαμηλής ταχύτητας σάρωσης το σύστημα χρειάζεται χρόνο να προσαρμοστεί και να ισορροπήσει, μέχρι η επιφάνεια να αποκτήσει μια πιο πορώδη δομή και το κυκλικό βολταμμογράφημα να εμφανίσει μια συστηματικότητα από κύκλο σε κύκλο. Στο δεύτερο κύκλο σάρωσης, διακρίνονται δυο κορυφές, η πρώτη σαν σκαλοπάτι στα 0 V και η δεύτερη στα 0.4 V και έπειτα η τάση παθητικοποίησης του ηλεκτροδίου. Οι συγκεκριμένες κορυφές εμφανίζονται επίσης στις υπόλοιπες ταχύτητες σάρωσης.

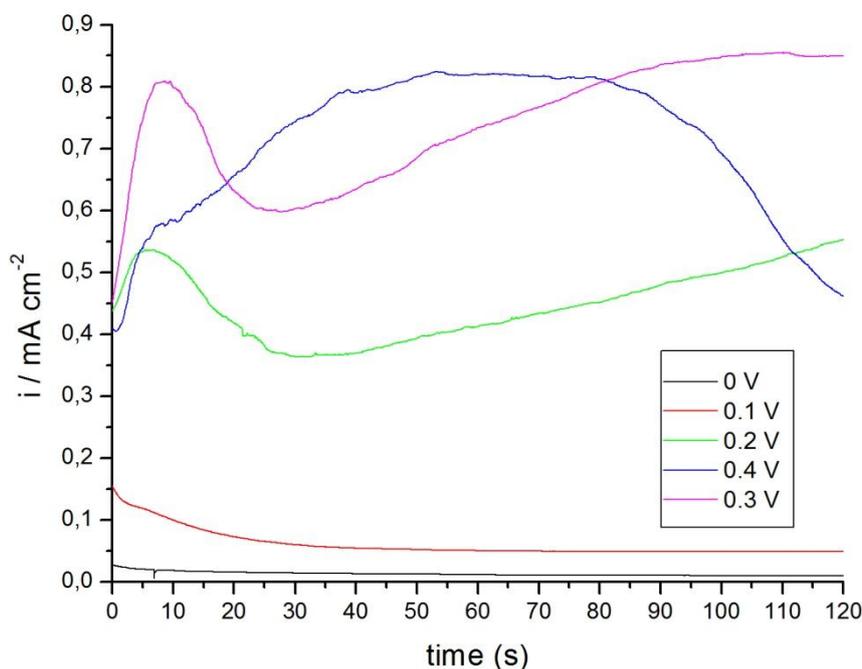
Στην καθοδική περιοχή, σε ταχύτητα σάρωσης 10 ή 20 mV/s εμφανίζεται μια ακανόνιστη περιοχή με διάφορες κορυφές σαν σκαλοπάτια μεταξύ των -0.2 V και -0.8 V. Στα -0.2 V εμφανίζεται η αναγωγή του δισθενούς οξειδίου, οξειδίου ή υδροξειδίου του χαλκού. Οι κορυφές που εμφανίζονται σαν σκαλοπάτια σε δυναμικό μεταξύ -0.6 και -1 V πρέπει να αντιστοιχούν σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές του υποξειδίου του χαλκού^[5,14,19,20,57]. Σε ταχύτητα 10 mV/s διακρίνεται μια καθοδική κορυφή σαν σκαλοπάτι στα 0 V και μια δεύτερη κορυφή σαν σκαλοπάτι στα -0.8 V, η οποία εμφανίζεται και σε ταχύτητα 20 mV/s. Σε ταχύτητα σάρωσης 50 και 100 mV/s οι καθοδικές κορυφές είναι πιο ευδιάκριτες. Σε ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s εμφανίζονται δυο κορυφές στα -0.3 και -0.8 V και δυο κορυφές σαν σκαλοπάτια στα -0.6 και -1 V. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην αναγωγή του δισθενούς χαλκού, ενώ οι επόμενες δυο, σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές του υποξειδίου του χαλκού. Σε ταχύτητα 100 mV/s, στην καθοδική περιοχή η εικόνα είναι ίδια, με τη διαφορά ότι εξαφανίζεται το σκαλοπάτι στο -1 V, διότι η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην αναγωγή κρυσταλλικού υποξειδίου, το οποίο σχηματίζεται συνήθως σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης (ή υψηλούς χρόνους πόλωσης).



Σχήμα 53: Κυκλική βολταμμετρία με ανοδικό όριο δυναμικού από 0 έως 0.6 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M, με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s.

Στο Σχήμα 53 παρατηρείται ότι έως τα 0 V εμφανίζονται δυο καθοδικές κορυφές, σε δυναμικό περίπου -0.6 V και -0.9 V. Έως τα 0.1 V, εμφανίζεται καθοδικά μια μόνο κορυφή λίγο πριν τα -0.6 V, η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή άμορφου υποξειδίου του χαλκού. Από τα 0.3 V και έπειτα εμφανίζεται και η κορυφή αναγωγής του δισθενούς χαλκού, περίπου στα -0.1 V. Η συγκεκριμένη κορυφή αυξάνει σημαντικά σε ένταση όταν το δυναμικό φτάνει στα 0.4 V και αυξάνει σε ένταση όσο αυξάνει το ανοδικό όριο δυναμικού. Εμφανίζεται επίσης η κορυφή στα -0.7 V, μετατοπισμένη από τα -0.6 V, και η κορυφή των -0.9 V. Από τα 0.5 V εμφανίζεται επιπλέον μια κορυφή σαν σκαλοπάτι στα -1.1 V, ενώ στα 0.6 V η αρχική κορυφή γίνεται η μεγαλύτερη σε ένταση. Άρα στο συγκεκριμένο διάλυμα είναι πιθανό να σχηματίζεται και αρκετή ποσότητα οξειδίου ή υδροξειδίου, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε σε διαλύματα 0.1 ή 0.5 M σε κυκλική βολταμμετρία με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού, γεγονός που οφείλεται ίσως στο υψηλότερο pH του διαλύματος το οποίο ευνοεί το σχηματισμό του φιλμ των οξειδίων ^[15].

Η κυκλική βολταμμετρία με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M διαφέρει σημαντικά από ό,τι στα διαλύματα συγκέντρωσης 0.1 και 0.5 M (Σχήματα 44 και 49 αντίστοιχα). Οι μετρήσεις με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο των συγκεκριμένων διαλυμάτων είναι σχεδόν όμοιες, ωστόσο στο διάλυμα 1 M, οι καμπύλες σάρωσης μοιάζουν περισσότερο με αυτές του Σχήματος 9 στη σελίδα 11 που αφορά κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα 100 mV/s με προκατεργασία κυκλικής βολταμμετρίας σε ταχύτητα 100 mV/s. Είναι πιθανό σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης η προκατεργασία να παίζει σημαντικότερο ρόλο στη συστηματικότητα των μετρήσεων, καθώς σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη επιταχύνεται η διάλυση.

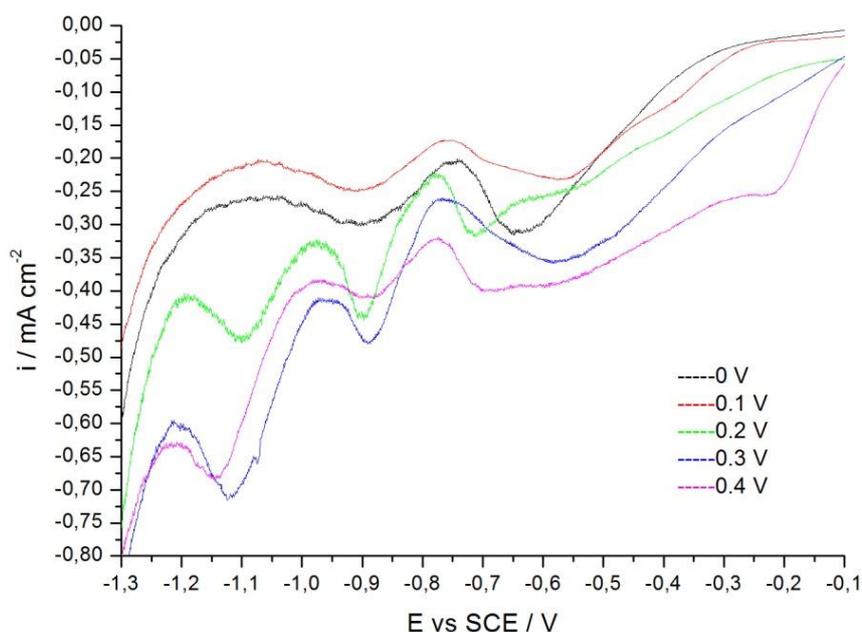


Σχήμα 54: Αναδιαλυτική βολταμετρία-ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0 έως 0.4 V, για 120 s σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M.

Στο Σχήμα 54 παρουσιάζονται οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες κατά την ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0 έως 0.4 V για 120 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M. Πριν από κάθε πόλωση προηγείται λείανση του ηλεκτροδίου. Στα 0 V πόλωσης το ρεύμα είναι σταθερό και σχεδόν μηδενικό. Στα 0.1 V πόλωσης, εκτός από μια μικρή μείωση αρχικά, το ρεύμα τείνει σε μια σταθερή τιμή, οπότε η ανάπτυξη του φιλμ οξειδίων είναι ομοιογενής [59,60]. Στα 0.2 και 0.3 V οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες έχουν την ίδια μορφή περίπου, αρχικά αύξηση του ρεύματος που ακολουθείται από απότομη μείωση και στη συνέχεια ξανά αύξηση. Στα 0.4 V πόλωσης η καμπύλη που προκύπτει έχει τη μορφή καμπάνας. Παρόλο που στα 0.2 και 0.3 V φαίνεται ότι να υπάρχει ένα μεταβατικό στάδιο το οποίο ίσως να σχετίζεται με την ημιαγώγιμη συμπεριφορά των οξειδίων και κυρίως αυτών του δισθενούς χαλκού [50-54], η χρονοαμπερομετρική καμπύλη των 0.4 V δε μοιάζει με καμμία έως τώρα. Υπενθυμίζεται ότι στο Σχήμα 15 στη σελίδα 28, το οποίο αφορά ανοδική πόλωση για 120 s σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M, μετά από λείανση και κυκλική βολταμετρία σε 100 mV/s, έως τα 0.1 V η ανάπτυξη των οξειδίων είναι ομοιογενής, στα 0.2 και 0.3 V υπάρχει ένα μεταβατικό στάδιο και από τα 0.4 V και μετά ένας συνδυαστικός μηχανισμός πυρηνοποίησης, ανάπτυξης και ηλεκτροδιάλυσης.

Άρα, όσον αφορά στις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε διάλυμα οξικού νατρίου 1M, όταν η προκατεργασία του ηλεκτροδίου γίνεται με λείανση μόνο, παρατηρείται ότι έως τα 0.1 V η ανάπτυξη του φιλμ των οξειδίων είναι ομοιογενής, στα 0.2 και 0.3 V υπάρχει μια μεταβατική κατάσταση, η οποία πιθανότατα σχετίζεται με την ημιαγώγιμη συμπεριφορά των οξειδίων και κυρίως του υποξειδίου, ενώ από τα 0.4 V και μετά μπορεί η κατάσταση αυτή να συνεχίζεται, όπως στα διαλύματα 0.5 και 1 M, ή ο μηχανισμός να επιστρέφει και πάλι στην αρχική κατάσταση δηλαδή στην ομοιογενή ανάπτυξη, όπως στην περίπτωση του διαλύματος

0.1 M. Επομένως η ανοδική πόλωση επηρεάζεται άμεσα ως προς τη συστηματικότητα της από τη μέθοδο προκατεργασίας του ηλεκτροδίου διότι η μορφή της επιφάνειας έχει την κυριότερη επίδραση στις μορφές των οξειδίων που θα σχηματιστούν πάνω της. Όταν η μέθοδος προκατεργασίας περιλαμβάνει μόνο λείανση του ηλεκτροδίου προκύπτει μια αρκετά λεία επιφάνεια, ωστόσο το αποτέλεσμα της λείανσης δε μπορεί να ελεγχθεί πλήρως, οδηγώντας στην ελλιπή συστηματικότητα των μετρήσεων ανοδικής πόλωσης.



Σχήμα 55: Αναδιαλυτική βολταμετρία-καθοδική σάρωση μετά από πόλωση για 120 s σε δυναμικό 0 έως 0.4 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου 1 M.

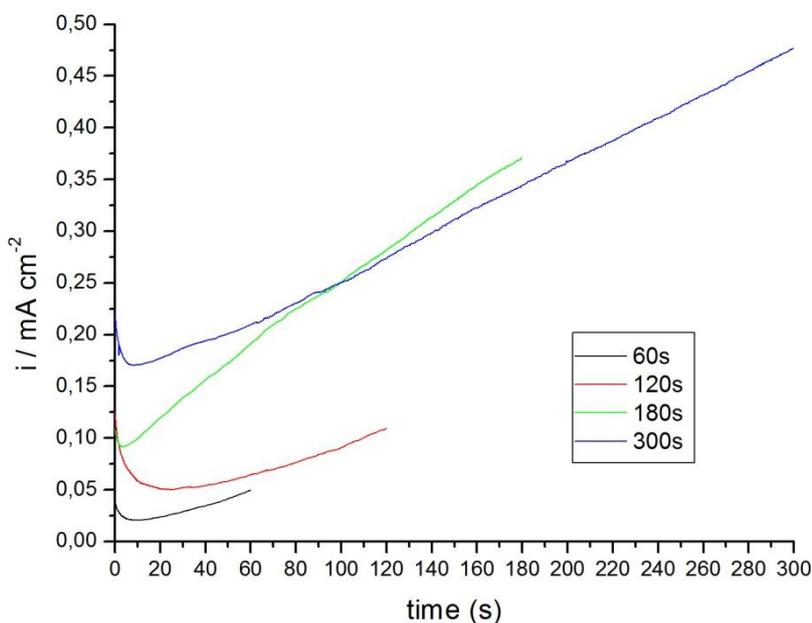
Στο Σχήμα 55, εμφανίζονται οι καμπύλες καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας, μετά από κάθε ανοδική πόλωση στο διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M. Σε δυναμικό πόλωσης 0 ή 0.1 V οι καμπύλες είναι ίδιες, εμφανίζουν δυο κορυφές που αντιστοιχούν στην αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού, δηλαδή μια κορυφή μεταξύ -0.6 και -0.7 V και μια κορυφή στα -0.9 V. Από τα 0.2 V και έπειτα προστίθεται και μια κορυφή μεταξύ -1.1 και -1.2 V, η οποία αυξάνει με αύξηση του δυναμικού πόλωσης και είναι η μεγαλύτερη σε ένταση σε σχέση με τις υπόλοιπες. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί πιθανότατα στην αναγωγή οξειδίων του μονοσθενούς και δισθενούς χαλκού^[69], όπως προαναφέρθηκε σε αντίστοιχες μετρήσεις καθοδικής βολταμετρίας. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το δυναμικό πόλωσης τόσο αυξάνει σε πλάτος η κορυφή στα -0.9 V. Δε συμβαίνει το ίδιο και για την πρώτη κορυφή η οποία μειώνεται μετά τα 0.3 V.

Οι καμπύλες καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας παρουσιάζουν μια ικανοποιητική συστηματικότητα όταν έχει προηγηθεί μόνο λείανση ως μέθοδος προκατεργασίας. Οι κύριες κορυφές που εμφανίζονται είναι στα -0.7 και στα -0.9 V, οι οποίες αντιστοιχούν στην αναγωγή διαφορετικών κρυσταλλικών δομών του υποξειδίου του χαλκού, και μια επιπλέον κορυφή μετά το -1 V περίπου, η οποία αντιστοιχεί και στα δυο οξείδια του χαλκού σε κρυσταλλική δομή και εμφανίζεται από τα 0.2 ή 0.3 V πόλωσης και μετά. Υπενθυμίζεται ότι

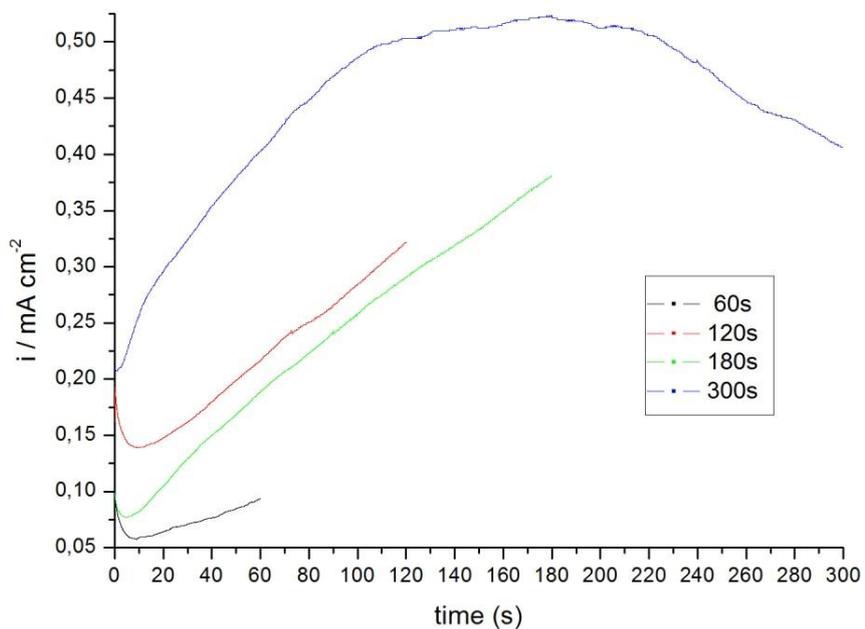
στις καμπύλες καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας με προκατεργασία κυκλικής βολταμετρίας στα 100 mV/s, πριν την ανοδική πόλωση, η κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή του δισθενούς χαλκού εμφανίζεται μεταξύ 0 ή -0.2 V ή αργότερα λίγο μετά τα -0.4 V. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία δεν επηρεάζεται τόσο ως προς τη συστηματικότητά της από τη μέθοδο προκατεργασίας. Βέβαια, αξίζει να σημειωθεί ότι οι κορυφές που εμφανίζονται για το δισθενές οξείδιο του χαλκού είναι μετατοπίζονται καθοδικότερα σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές, στις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας.

Οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες σε διαλύματα οξικού νατρίου διαφορετικής συγκέντρωσης για τις δυο μεθόδους προκατεργασίας παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Φαίνεται ότι κατά την πόλωση στα 0.2 και 0.3 V, υπάρχει ένα μεταβατικό στάδιο με συνεχή αύξηση του ρεύματος το οποίο εμφανίζεται ανεξάρτητα της συγκέντρωσης οξικού νατρίου του διαλύματος ή της μεθόδου προκατεργασίας. Όπως προαναφέρθηκε η αύξηση αυτή μπορεί να σχετίζεται με το σχηματισμό του οξειδίου του δισθενούς χαλκού και τις φωτοαγώγιμες ιδιότητες που προσδίδει στο φιλμ λόγω της μεταβολής του σθένους του χαλκού κατά μήκος του φιλμ^[14,49-51]. Η ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0.3 V επαναλαμβάνεται για χρόνο πόλωσης από 60 έως 120 s σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 και 1 M, με σκοπό να διερευνηθεί αν μετά από ορισμένο χρόνο πόλωσης το ρεύμα συνεχίζει την ανοδική του πορεία, σταθεροποιείται σε ορισμένη τιμή, ή μειώνεται.

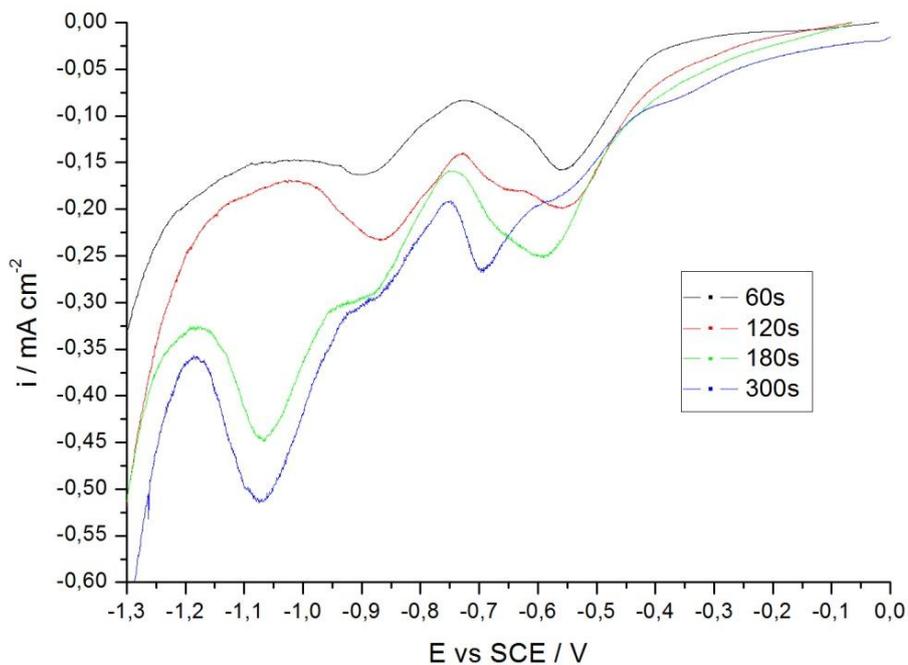
Στο Σχήμα 56 απεικονίζονται οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες για πόλωση σε δυναμικό 0.3 V, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M. Όπως φαίνεται, η αύξηση του ρεύματος τείνει να συνεχιστεί και μετά τα 300 s πόλωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση που είχε γίνει σχετικά με τις ημιαγώγιμες και φωτοαγώγιμες ιδιότητες που αποκτά το φιλμ στο συγκεκριμένο δυναμικό πόλωσης.



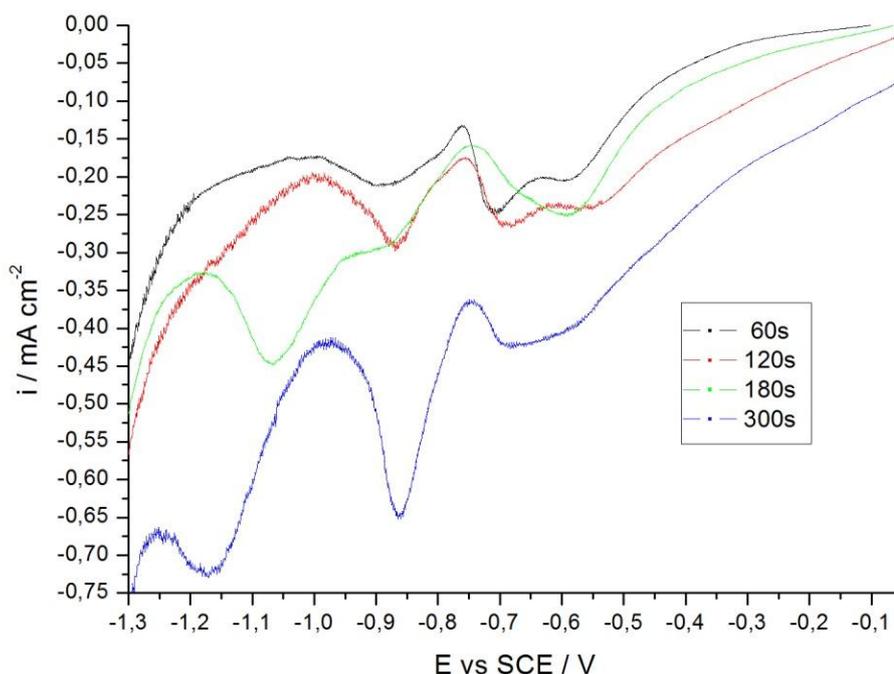
Σχήμα 56: Αναδιαλυτική βολταμετρία-ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0.3 V για χρόνο πόλωσης από 60 έως 300 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M.



Σχήμα 57: Ανοδική πόλωση σε δυναμικό 0.3 V για χρόνο πόλωσης από 60 έως 300 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M.



Σχήμα 58: Αναδιαλυτική βολταμετρία-καθοδική σάρωση μετά από πόλωση σε δυναμικό 0.3 V για χρόνο από 60 έως 300 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M.



Σχήμα 59: Αναδιαλυτική βολταμετρία-καθοδική σάρωση μετά από πόλωση σε δυναμικό 0.3 V για χρόνο από 60 έως 300 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M.

Η ανοδική πόλωση στα 0.3 V για χρόνο πόλωσης από 60 έως 300 s επαναλαμβάνεται σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M (Σχήμα 57). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 57, οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες εμφανίζουν άυξηση του ρεύματος έως τα 180 s πόλωσης και απότομη μείωση αμέσως μετά. Στη χρονοαμπερομετρική καμπύλη για χρόνο πόλωσης 300 s, το ρεύμα αυξάνεται έως τα 180 s, όπου παρουσιάζει ένα σημείο καμπής, και μειώνεται στη συνέχεια. Είναι πιθανό η μείωση αυτή να οφείλεται στην σε υψηλή συγκέντρωση οξικού νατρίου, άρα και στο υψηλότερο pH, στο οποίο ευνοείται η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου.

Μετά από κάθε ανοδική πόλωση ακολουθεί καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία. Στα Σχήματα 58 και 59 παρουσιάζονται οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης μετά από πόλωση στα 0.3 V για χρόνο πόλωσης από 60 έως 300 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 και 1 M αντίστοιχα. Από ό,τι φαίνεται στο Σχήμα 58, κατά την αναδιαλυτική καθοδική βολταμετρία σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M, κατά την πόλωση στα -0.3 V για χρόνο έως και 120 s, εμφανίζονται δυο καθοδικές κορυφές, μια μεταξύ -0.5 και -0.6 V και μια στα -0.8 V. Για χρόνο πόλωσης 180 s και 300 s η εικόνα της καμπύλης αλλάζει, καθώς η πρώτη κορυφή διατηρεί την έντασή της και μετατοπίζεται ελαφρώς καθοδικότερα, η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται σαν σκαλοπάτι στα -0.8 V, ενώ εμφανίζεται επιπλέον μια η κορυφή στα -1.1 V η οποία έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση από τις υπόλοιπες κορυφές.

Στο Σχήμα 59 φαίνονται τα αποτελέσματα της καθοδικής σάρωσης μετά από πόλωση για χρόνο από 60 έως 300 s σε δυναμικό 0.3 V σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1 M. Υπενθυμίζεται ότι πριν από κάθε πόλωση το ηλεκτρόδιο λειάνεται όπως περιγράφηκε προηγουμένως (βλ. σελ. 12). Όπως και στο Σχήμα 58 για το διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M,

έτσι και στο Σχήμα 59, οι καμπύλες καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας μετά από πόλωση για χρόνο 60 και 120 s είναι σχεδόν ταυτόσημες. Πιο συγκεκριμένα, για χρόνο πόλωσης έως 120 s, εμφανίζεται μια καθοδική κορυφή σαν σκαλοπάτι μεταξύ -0.5 και -0.6 V, μια επόμενη κορυφή στα -0.7 V και τέλος μια ακόμη κορυφή στα -0.9 V. Και οι τρεις κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές του υποξειδίου του χαλκού, έτσι δίνεται η εικόνα ότι παρόλο που το δυναμικό πόλωσης είναι 0.3 V, δεν έχει σχηματιστεί δισθενές οξείδιο. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι από τα 0.2 V πόλωσης και μετά σχηματίζονται και τα δυο οξείδια, υποξείδιο και οξείδιο ή/και υδροξείδιο, έτσι στο ηλεκτρόδιο υπάρχουν και τα δυο οξείδια. Αν οι αναγωγικές κορυφές στα -0.7 και -0.9 V αντιστοιχούν στην αναγωγή υποξειδίου σε διαφορετικές δομές ^[5,14,19,20], τότε η αρχική κορυφή μετά τα -0.5 V, είτε αντιστοιχεί στην αναγωγή μιας αρχικής άμορφης δομής υποξειδίου ή αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου/υδροξειδίου η οποία έχει μετατοπιστεί καθοδικότερα, κάτι το οποίο δε μπορεί να αποσαφηνιστεί στη συγκεκριμένη περίπτωση.

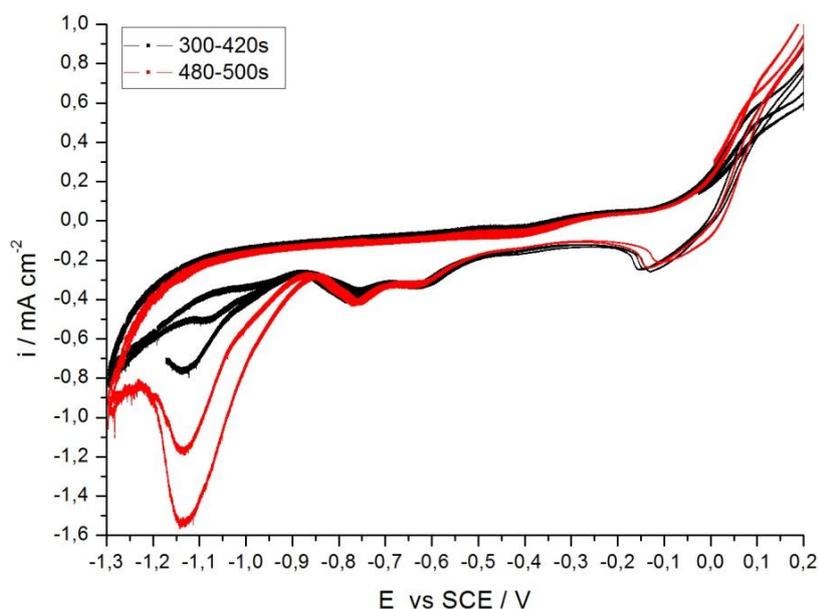
Κατά την καθοδική σάρωση μετά από πόλωση για χρόνο 180 s στα -0.3 V, εμφανίζεται μια κορυφή στα -0.6 V, η κορυφή των -0.7 V δεν εμφανίζεται πλέον καθόλου, η κορυφή στα -0.9 V εμφανίζεται σαν σκαλοπάτι και εμφανίζεται επίσης η κορυφή των -1.1 V. Όταν ο χρόνος πόλωσης γίνεται 300 s η αρχική κορυφή στα -0.6 V μετατοπίζεται ελαφρώς καθοδικότερα στα -0.7 V, η κορυφή στα -0.9 V αυξάνεται πολύ σε ένταση, αποτελεί μάλιστα τη μεγαλύτερη κορυφή σε πλάτος, και εμφανίζεται επίσης η καθοδικότερη κορυφή, μετατοπισμένη καθοδικότερα στα -1.2 V περίπου. Με την αύξηση του χρόνου πόλωσης αρκετές κορυφές μετατοπίζονται καθοδικότερα και αυξάνονται σε πλάτος, ειδικά όσες εμφανίζονται σε τιμές δυναμικού από τα -0.8 V και μετά, άρα είναι πιθανό η αύξηση του χρόνου πόλωσης να ευνοεί το σχηματισμό των περισσότερο κρυσταλλικών δομών των οξειδίων ^[11]. Αν οι κορυφές στα -0.7 και -0.9 V αντιστοιχούν σε διαφορετικές δομές του υποξειδίου, τότε η κορυφή στα -1.2 V αντιστοιχεί σε κρυσταλλικές δομές υποξειδίου και οξειδίου ή /και υδροξειδίου του χαλκού, οι αναγωγικές κορυφές των οποίων επικαλύπτονται ^[69].

Συμπερασματικά όσον αφορά στην ανοδική πόλωση και την καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία, η αύξηση του χρόνου πόλωσης έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση περισσότερο κρυσταλλικών δομών, και για τα δυο οξείδια. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ τα οξείδια του δισθενούς χαλκού, οξείδιο ή υδροξείδιο του χαλκού δηλαδή, ανάγονται σε ανοδικότερα δυναμικά ^[13-19], φαίνεται ότι από τα 180 s πόλωσης και μετά προκύπτει μια κρυσταλλική δομή για το οξείδιο του δισθενούς χαλκού ^[69] η οποία ανάγεται σχεδόν στο ίδιο δυναμικό στο οποίο ανάγεται η περισσότερο κρυσταλλική δομή του υποξειδίου που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο. Συνοψίζοντας, η μέθοδος προκατεργασίας επηρεάζει τη συστηματικότητα των αποτελεσμάτων, οπότε όταν στο συγκεκριμένο σύστημα επιλέγεται μόνο η μηχανική λείανση σαν μέθοδος προκατεργασίας, τα αποτελέσματα της πόλωσης άρα και της καθοδικής βολταμμετρίας δεν εμφανίζουν συστηματικότητα διότι το αποτέλεσμα της λείανσης είναι δύσκολο να ελεγχθεί και να επιτευχθεί ακριβώς σε επόμενη λείανση.

7. Φαινόμενα ηλεκτροχημικής γήρανσης-Κυκλική βολταμετρία σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης

Η ταχύτητα και η περιοχή σάρωσης είναι δυο παράγοντες που επηρεάζουν το είδος και τη δομή των οξειδίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, άρα και τη μορφολογία της επιφάνειας. Σε υψηλές ταχύτητες σάρωσης ευνοούνται οι ταχύτερες δράσεις, και σχηματίζονται συνήθως λιγότερο κρυσταλλικές μορφές οξειδίων που ανάγονται σε χαμηλότερα δυναμικά ^[11]. Σε χαμηλότερες ταχύτητες σάρωσης ή σε μεγαλύτερους χρόνους πόλωσης, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, ευνοείται ο σχηματισμός περισσότερο κρυσταλλικών δομών ^[11].

Στο Σχήμα 60, εμφανίζεται η κυκλική βολταμετρία σε ταχύτητα 10 mV/s, με ανοδικό όριο δυναμικού 0.2 V, με χρόνο παραμονής στο ανοδικό όριο δυναμικού από 0 έως 500 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M. Έως τα 0.2 V σχηματίζονται και τα δυο οξείδια, χωρίς να εμφανίζονται ακόμα φαινόμενα διάλυσης. Ως μέθοδος προκατεργασίας έγινε μηχανική λείανση του ηλεκτροδίου όπως περιγράφηκε στο Πειραματικό Μέρος (βλ. σελ.12).



Σχήμα 60: Κυκλική βολταμετρία σε ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, με ανοδικό όριο δυναμικού 0.2 V και χρόνο παραμονής σε αυτό από 0 έως 500 s, σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M.

Στο Σχήμα 60, στον πρώτο κύκλο ο χρόνος παραμονής στο δυναμικό των 0.2 V ξεκινά από 0 s, στον πρώτο κύκλο, 300 s στο δεύτερο, 420 s στον τρίτο, 480 s στον τέταρτο και 500 s στον πέμπτο κύκλο. Στον πρώτο κύκλο εμφανίζονται τρεις σχετικά μικρές καθοδικές κορυφές, μια μεταξύ -0.1 και -0.2 V, η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου του χαλκού, μια μεταξύ -0.5 και -0.6 V και μια κορυφή στα -0.8 V. Οι δυο τελευταίες κορυφές αντιστοιχούν στην αναγωγή του υποοξειδίου του χαλκού, σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ^[15,19]. Στο δεύτερο κύκλο όπου ο χρόνος παραμονής στο ανοδικό όριο δυναμικού είναι 300 s,

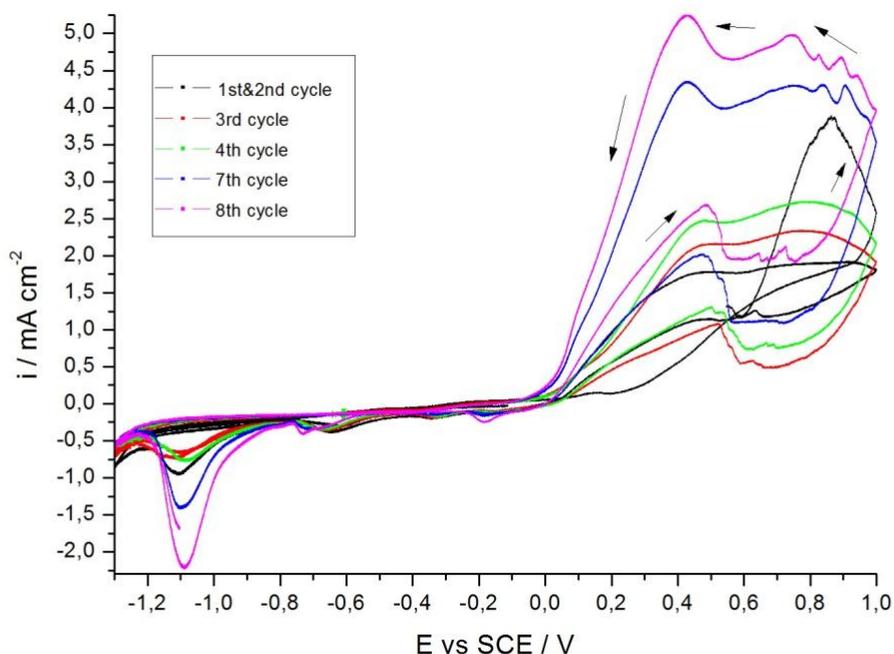
εμφανίζεται επίσης μια κορυφή με τη μορφή σκαλοπατιού μεταξύ -1.1 και -1.2 V. Η συγκεκριμένη κορυφή αντιστοιχεί στο σχηματισμό κρυσταλλικής μορφής και για τα δυο οξειδία σε δομές που ανάγονται περίπου στην ίδια τιμή δυναμικού ^[11].

Καθώς το δυναμικό αυξάνεται η τελευταία κορυφή μετατοπίζεται στα -1.2 V και αυξάνεται σε ένταση, ενώ οι υπόλοιπες κορυφές παραμένουν αναλλοίωτες. Από τα 420 s και μετά η συγκεκριμένη κορυφή είναι η μεγαλύτερη σε πλάτος, ενώ σε χρόνο 480 και έπειτα 500 s, αυξάνεται ακόμα περισσότερο σε ένταση. Εφόσον έως τα 0.2 V το φιλμ των οξειδίων δεν επηρεάζεται από έντονα φαινόμενα διάλυσης και καθώς ο χρόνος παραμονής στα 0.2 V αυξάνεται, στο σύστημα δίνεται όλος ο απαραίτητος χρόνος ώστε να σχηματιστούν αρχικά λιγότερο και στη συνέχεια περισσότερο κρυσταλλικές μορφές οξειδίων, οι οποίες ανάγονται σε καθοδικότερα δυναμικά ^[11, 13-19, 57].

Σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης η μορφολογία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, εξαρτάται επίσης από τη συγκέντρωση του διαλύματος. Σε πυκνά ή όξινα διαλύματα όπως το διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 2 M με pH περίπου 11 (βλ. σελ.17), ή το διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M και υδροξειδίου του καλίου 1 M, με pH περίπου 14 (βλ. σελ. 18), σε σχετικά χαμηλές ταχύτητες σάρωσης όπως 10 mV/s, ευνοείται η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου ^[57].

Ωστόσο, δε συμβαίνει το ίδιο σε αραιά διαλύματα οξικού νατρίου όπως το διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M με pH περίπου 7.8. Σε αραιά διαλύματα, η επίδραση της διάβρωσης είναι ταχύτερη ^[70], τα φαινόμενα διάλυσης κυριαρχούν και τα αποτελέσματα της επίδρασής τους λόγω ηλεκτροχημικής γήρανσης είναι πιο ευδιάκριτα. Στο διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, παρατηρείται ότι σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης το ηλεκτρόδιο αποκτά μια πορώδη δομή η οποία γίνεται περισσότερο πορώδης όσο προχωρά η σάρωση, άρα αυξάνεται η ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος από κύκλο σε κύκλο. Μια πιθανή εξήγηση για τα φαινόμενα αυτά, είναι ότι σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης ευνοείται ο σχηματισμός των οξειδίων αλλά ταυτόχρονα δίνεται ο απαραίτητος χρόνος στο σύστημα ώστε να μετασχηματιστούν σε ευδιάλυτα προϊόντα τα οξειδία και να διαλυθούν. Οπότε σε κάθε κύκλο, λόγω της διάλυσης των οξειδίων, η ενεργή επιφάνεια αυξάνει, έτσι στον επόμενο κύκλο σχηματίζεται περισσότερη ποσότητα οξειδίων η οποία θα διαλυθεί, η ενεργή επιφάνεια θα αυξηθεί επίπλεον κ.ο.κ.

Η κυκλική βολταμετρία επαναλήφθηκε σε απαερομένο διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με σάρωση από το ανοιχτό κύκλωμα έως το 1 V και έπειτα καθοδικά έως τα -1.3 V, με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s (Σχήμα 61). Η σάρωση συνεχίζεται έως και τον όγδοο κύκλο. Έχει προηγηθεί λείανση του ηλεκτροδίου ως προκατεργασία. Τα βέλη στο Σχήμα 61 δείχνουν την πορεία της σάρωσης.



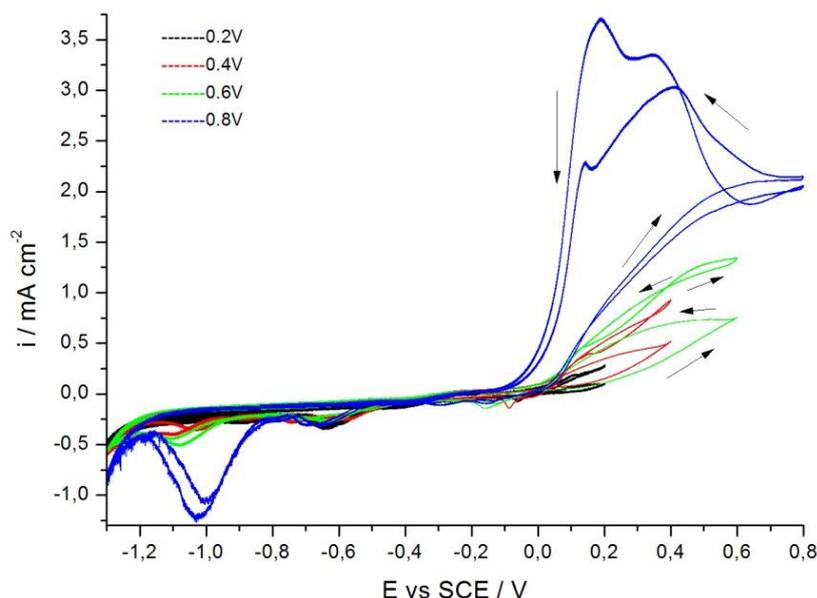
Σχήμα 61: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s. Τα βέλη δείχνουν τη φορά του ρεύματος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 61, κατά την κυκλική βολταμετρία με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, αρχικά, σε ανοδικά δυναμικά, εμφανίζεται ένα υψηλό ρεύμα, το οποίο αυξάνεται και καθώς το δυναμικό σαρώνεται από το 1 V προς καθοδικές τιμές. Η αύξηση του ρεύματος προκύπτει ως αποτέλεσμα της αύξησης της ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου η οποία οφείλεται στο μετασχηματισμό των οξειδίων χαλκού σε ευδιάλυτα προϊόντα. Τα φαινόμενα διάλυσης είναι αρκετά έντονα και επιδρούν ήδη από τον πρώτο κύκλο στο ηλεκτρόδιο. Στο δεύτερο κύκλο το ρεύμα είναι χαμηλότερο σε σχέση με τον πρώτο, ωστόσο το ρεύμα αυξάνει σημαντικά κατά την επιστροφή του δυναμικού σε καθοδικές τιμές. Η αύξηση του ρεύματος κατά την επιστροφή σε καθοδικά δυναμικά συνεχίζεται και στους επόμενους κύκλους. Επιπλέον, το ρεύμα αυξάνεται από κύκλο σε κύκλο, φτάνοντας στον όγδοο κύκλο να είναι πέντε φορές μεγαλύτερο από ό,τι στον πρώτο. Ως αποτέλεσμα των προηγούμενων, τα ρεύματα αυξάνονται θεαματικά από τον πρώτο στον όγδοο κύκλο, γεγονός που σημαίνει ότι λόγω των φαινομένων διάλυσης και επανασηματισμού των οξειδίων το ηλεκτρόδιο αποκτά όλο και πιο πορώδη δομή, με συνεχή αύξηση της ενεργής επιφάνειάς του ^[54]. Ακόμα και στον όγδοο κύκλο, το κυκλικό βολταμμογράφημα δεν δείχνει να σταθεροποιείται, επομένως τα φαινόμενα διάλυσης συνεχίζουν να διαμορφώνουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει αύξηση του ρεύματος από κύκλο σε κύκλο επίσης για τα καθοδικά ρεύματα, η οποία ωστόσο είναι μικρότερη σε σχέση με την αύξηση των ανοδικών ρευμάτων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη διάλυση ορισμένου ποσοστού των οξειδίων και στη μείωση της διαθέσιμης προς αναγωγή ποσότητά τους, με αποτέλεσμα τα καθοδικά ρεύματα τα οποία οφείλονται στις αναγωγές των οξειδίων να είναι σχετικά μειωμένα (σε σχέση με την περίπτωση απουσίας

φαινομένων διάλυσης). Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη παίζει επίσης σημαντικό ρόλο, καθώς σε υψηλές συγκεντρώσεις οξικού νατρίου ευνοείται η παθητικοποίηση ^[57] ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, ευνοούνται τα φαινόμενα διάλυσης ^[70].

Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι οι ανοδικές κορυφές είναι πιο ευδιάκριτες κατά την επιστροφή του ρεύματος, καθώς το ρεύμα είναι υψηλότερο τότε. Μέχρι τον τέταρτο κύκλο εμφανίζονται δυο κορυφές, στα 0.4 και στα 0.8 V. Η πρώτη κορυφή είναι πιο ευδιάκριτη ενώ η δεύτερη εμφανίζεται σαν σκαλοπάτι. Αργότερα, κατά τον έβδομο κύκλο, η πρώτη κορυφή είναι και πάλι εντονότερη και μετατοπισμένη ανοδικότερα, λίγο μετά τα 0.2 V, ενώ η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται με τη μορφή σκαλοπατιού στα 0.7 V. Μετά τα 0.7 V, ακολουθούν μικρότερες κορυφές, επίσης με τη μορφή σκαλοπατιών.

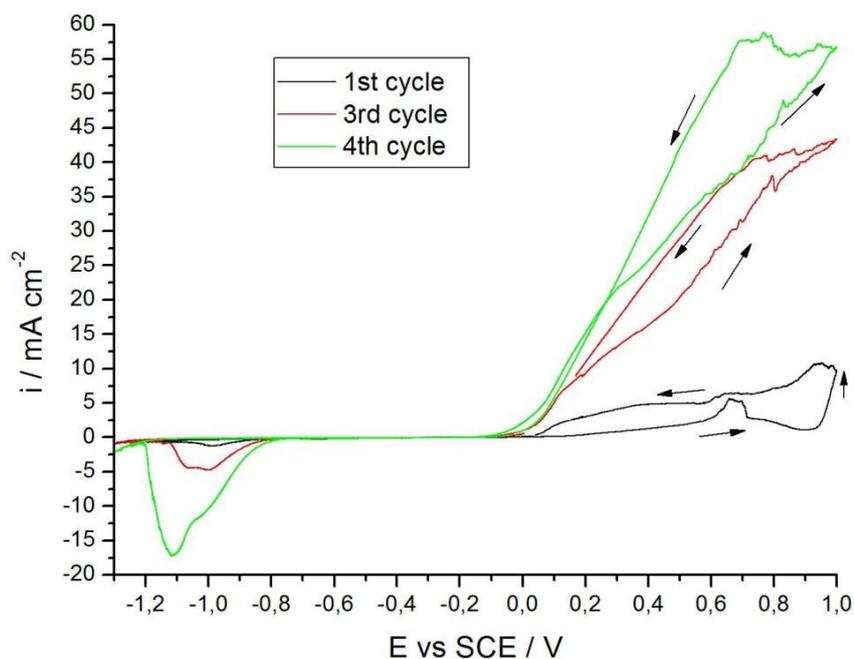
Στην καθοδική περιοχή, εμφανίζονται σαν σκαλοπάτια οι γνώριμες κορυφές στα -0.2 και στα -0.6 V για την αναγωγή του δισθενούς και μονοσθενούς χαλκού αντίστοιχα, ενώ από τον τρίτο κύκλο και έπειτα προστίθεται μια κορυφή στα -1.1 V η οποία γίνεται εντονότερη από κύκλο σε κύκλο, ξεπερνώντας σε πλάτος κατά πολύ τις άλλες δυο καθοδικές κορυφές. Υπενθυμίζεται ότι η κορυφή στα -1.1 V αντιστοιχεί πιθανότατα στην αναγωγή και των δυο οξειδίων, του μονοσθενούς και δισθενούς χαλκού, σε κρυσταλλική δομή ^[5,69]. Έτσι σε χαμηλές ταχύτητες σχηματίζεται αρκετή ποσότητα οξειδίων μεγάλο ποσοστό της οποίας διαλύεται καθώς δίνεται ο απαραίτητος χρόνος για το μετασχηματισμό των οξειδίων σε ευδιάλυτες μορφές ^[70]. Επιπλέον, δίνεται στο σύστημα ο απαραίτητος χρόνος ώστε η επιφάνεια του ηλεκτροδίου να αποκτήσει την κατάλληλη μορφολογία για να σχηματιστούν σε αυτή πιο κρυσταλλικές δομές οξειδίων οι οποίες ανάγονται σε καθοδικότερες τιμές δυναμικού ^[15,19,20].



Σχήμα 62: Κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s και μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο δυναμικού από 0.2 έως 0.8 V. Τα βέλη δείχνουν τη φορά του ρεύματος.

Κατά την κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα 5 mV/s (Σχήμα 62), φαίνεται ότι τα φαινόμενα διάλυσης επιδρούν εντονότερα στην επιφάνεια όταν το ανοδικό όριο δυναμικού φτάνει τα 0.4 V και γίνονται ακόμα πιο εμφανή από τα 0.6 V και έπειτα. Ως μέθοδος προκατεργασίας του ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκε η μηχανική λείανση (βλ. σελ.12). Όταν το ανοδικό όριο δυναμικού είναι 0.2 V, το ρεύμα έχει χαμηλές τιμές, στην καθοδική κορυφή που διακρίνονται δυο κορυφές σαν σκαλοπάτια στα -0.2 και -0.6 V. Σε ανοδικό όριο δυναμικού 0.4 V προστίθεται μια καθοδική κορυφή στα -1.1 V, ενώ όταν το ανοδικό όριο δυναμικού γίνεται 0.6 V η συγκεκριμένη κορυφή γίνεται πιο ευδιάκριτη. Σε ανοδικό όριο δυναμικού από 0.4 V και έπειτα, τα ανοδικά ρεύματα είναι μεγαλύτερα κατά την επιστροφή της σάρωσης προς καθοδικά δυναμικά και το ρεύμα αυξάνεται σημαντικά από κύκλο σε κύκλο. Καθοδικά δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στο ρεύμα, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα φαινόμενα διάλυσης είναι έντονα, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό των οξειδίων διαλύεται στην ανοδική περιοχή, άρα μειώνεται σημαντικά η διαθέσιμη προς αναγωγή ποσότητα οξειδίων.

Όταν το δυναμικό σαρώνεται έως τα 0.8 V, η κορυφή μεταξύ στα -1.1 V αποκτά ακόμα μεγαλύτερο πλάτος και είναι πλέον η εντονότερη καθοδική κορυφή. Τα ρεύματα είναι αρκετά υψηλότερα από ότι στα προηγούμενα βολταμμογραφήματα, ήδη το ανοδικό ρεύμα γίνεται τουλάχιστον τριπλάσια όταν το ανοδικό όριο δυναμικού μεταβάλλεται από τα 0.6 στα 0.8 V. Επομένως κατά την κυκλική βολταμμετρία σε ταχύτητα 5 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M φαίνεται ότι τα φαινόμενα διάλυσης γίνονται πιο έντονα μετά τα 0.6 V. Όσο υψηλότερο είναι το ανοδικό όριο δυναμικού τόσο μεγαλύτερα είναι τα ρεύματα λόγω της διάλυσης των οξειδίων και της αύξησης της ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 63: Κυκλική βολταμμετρία με ταχύτητα 1 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M.

Η κυκλική βολταμμετρία επαναλαμβάνεται με ταχύτητα 1 mV/s σε διάλυμα οξικού νατρίου 0.1 M, με προκατεργασία μηχανικής λείανσης (Σχήμα 63). Στον πρώτο κύκλο τα ρεύματα έχουν χαμηλές τιμές, ειδικά στην καθοδική περιοχή. Ανοδικά εμφανίζεται μια κορυφή στα 0.6 V, ωστόσο λόγω της συνεχούς αύξησης του ρεύματος δεν διακρίνονται ξεχωριστές, ανεξάρτητες κορυφές. Στην καθοδική περιοχή στον πρώτο κύκλο εμφανίζεται ελάχιστα μια κορυφή στο -1 V. Στον τρίτο κύκλο τα ρεύματα τετραπλασιάζονται και αυξάνονται στη συνέχεια στην ανοδική περιοχή κατά την επιστροφή της σάρωσης προς καθοδικά δυναμικά. Η κορυφή στο -1 V, μετατοπίζεται στα -1.1 V περίπου και αυξάνεται σημαντικά σε ένταση. Στον τέταρτο κύκλο τα ρεύματα αυξάνονται ακόμη περισσότερο, το ίδιο και η ένταση της καθοδικής κορυφής στα -1.1 V. Πρέπει να σημειωθεί ότι από τον τρίτο κύκλο και έπειτα η συγκεκριμένη κορυφή διακρίνεται ως ‘‘διπλή’’ κορυφή, (ίσως να επιβεβαιώνεται η πιθανότητα, μετά το -1 V να ανάγονται και τα δυο είδη οξειδίων, δηλαδή του μονοσθενούς και δισθενούς χαλκού). Στην καθοδική περιοχή δυναμικών δεν εμφανίζεται καμμία άλλη κορυφή εκτός από αυτή, γεγονός που ενισχυεί την υπόθεση της αναγωγής και των δυο οξειδίων σχεδόν στο ίδιο δυναμικό. Η πορώδης μορφολογία του ηλεκτροδίου, όπως έχει διαμορφωθεί από τα φαινόμενα διάλυσης, ευνοεί το σχηματισμό των κρυσταλλικών δομών των οξειδίων, οι οποίες ανάγονται σε παραπλήσιες τιμές δυναμικού ^[5,69], μετά το -1 V.

Συμπερασματικά, όταν στο σύστημα δίνεται αρκετός χρόνος είτε κατά την πόλωση σε ανοδική τιμή του δυναμικού για ορισμένο χρόνο, είτε κατά τη διάρκεια σάρωσης χαμηλές ταχύτητες, ευνοούνται τα φαινόμενα διάλυσης, ιδιαίτερα σε αραιά διαλύματα οξικού νατρίου ^[70]. Ο σχηματισμός και η διάλυση των οξειδίων επαναλαμβάνεται σε κάθε κύκλο αυξάνοντας την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ως αποτέλεσμα τα ρεύματα αυξάνονται από τον ένα κύκλο στον επόμενο. Επίσης, ευνοείται ο σχηματισμός πιο κρυσταλλικών δομών των οξειδίων, οι οποίες ανάγονται σε πιο καθοδικές τιμές δυναμικού.

8. Κινητικό μοντέλο ανοδικής οξείδωσης χαλκού σε αλκαλικά διαλύματα οξικών ανιόντων

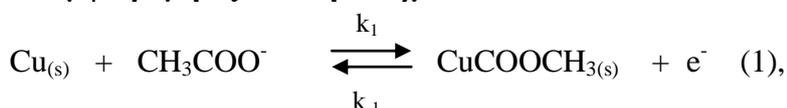
Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που συγκεντρώθηκαν έως τώρα, προτείνεται ένα κινητικό μοντέλο το οποίο περιγράφει την ανοδική οξείδωση του χαλκού σε αλκαλικά διαλύματα οξικών ανιόντων. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο ο χαλκός αρχικά οξειδώνεται σε οξικό άλας του μονοσθενούς χαλκού το οποίο υδρολύεται σχηματίζοντας υποξείδιο του χαλκού. Το υποξείδιο του χαλκού με τη σειρά του οξειδώνεται σε υδροξείδιο του χαλκού. Η δράση αυτή είναι αμφίδρομη, καθώς συμβαίνει και η αντίστροφη δράση σε καθοδικότερα δυναμικά, δηλαδή το υδροξείδιο του χαλκού ανάγεται σε υποξείδιο. Το υποξείδιο του χαλκού ανάγεται σε καθοδικότερα δυναμικά. Όσον αφορά στις δράσεις διάλυσης των οξειδίων, το μεν υποξείδιο διαλύεται ηλεκτροχημικά, το δε υδροξείδιο χημικά.

Οι παραδοχές που γίνονται είναι οι εξής:

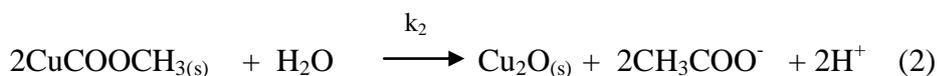
- Ομοιογενής επικάλυψη της επιφάνειας: η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ομοιογενής ως προς τη σύστασή της δηλαδή σε κάθε σημείο της, η συγκέντρωση και ο ρυθμός δημιουργίας ή καταπόλεσης ενός χημικού είδους είναι σταθερός και ο ίδιος.
- Μονοστρωματική ανάπτυξη: η ανάπτυξη κάθε χημικού είδους γίνεται σε μονοστιβάδες πάνω στις οποίες δε σχηματίζεται κάποιο άλλο χημικό είδος, δηλαδή δεν υπάρχει επικάλυψη των στρωμάτων των διαφόρων χημικών ενώσεων πάνω στο ηλεκτρόδιο χαλκού. Κάθε ένωση σχηματίζει ένα μόνο στρώμα πάνω στο ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο δε σχηματίζονται άλλα στρώματα.

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν με βάση το μοντέλο είναι οι εξής:

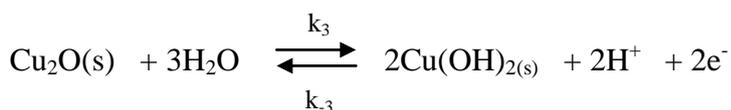
1. Αμφίδρομη οξείδωση του χαλκού:



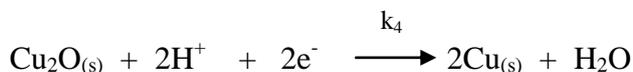
2. Μονόδρομη υδρόλυση του μονοσθενούς οξικού χαλκού:



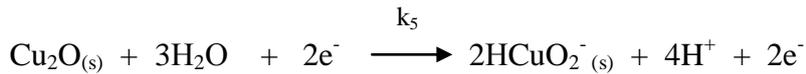
3. Αμφίδρομη οξείδωση του υποξειδίου του χαλκού:



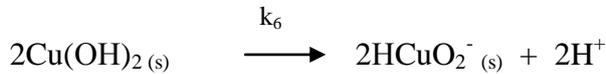
4. Μονόδρομη αναγωγή του υποξειδίου του χαλκού:



5. Μονόδρομη ηλεκτροδιάλυση του υποξειδίου του χαλκού:



6. Μονόδρομη διάλυση του υδροξειδίου του χαλκού:



Τα ισοζύγια επιφανειακής συγκέντρωσης για κάθε ένωση που μπορεί να επικαλύψει το ηλεκτρόδιο είναι τα εξής:

1. Μονοσθενής οξικός χαλκός-CuCOOCH₃:

$$\frac{d[\text{CuAc}]}{dt} = k_1(E)[\text{Cu}][\text{Ac}^-] - k_{-1}(E)[\text{CuAc}] - k_2(E)[\text{CuAc}]^2 \quad (1)$$

2. Υποξείδιο του χαλκού-Cu₂O:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cu}_2\text{O}]}{dt} = & k_2(E)[\text{CuAc}]^2 - k_3(E)[\text{Cu}_2\text{O}] + 2k_{-3}(E)[\text{Cu}(\text{OH})_2]^2[\text{H}^+]^2 \\ & - k_{-4}(E)[\text{Cu}_2\text{O}][\text{H}^+]^2 - k_5(E)[\text{Cu}_2\text{O}] \quad (2) \end{aligned}$$

3. Υδροξείδιο χαλκού-Cu(OH)₂:

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{dt} = k_3(E)[\text{Cu}_2\text{O}] - 2k_{-3}(E)[\text{Cu}(\text{OH})_2]^2[\text{H}^+]^2 - k_6(E)[\text{Cu}(\text{OH})_2] \quad (3)$$

όπου [Ac] = επιφανειακή συγκέντρωση στο ηλεκτρόδιο χαλκού των CH₃COO⁻

[CuAc] = επιφανειακή συγκέντρωση CuCOOCH₃, αντίστοιχα για τα υπόλοιπα.

Ως κλάσμα επιφανειακής κάλυψης ορίζεται το κλάσμα της επιφανειακής συγκέντρωσης μιας ένωσης προς τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση. Τα κλάσματα επιφανειακής συγκέντρωσης των παραπάνω ενώσεων είναι:

$$\theta_1 = \frac{[\text{CuAc}]}{S_{max}} \quad (4), \quad \theta_2 = \frac{[\text{Cu}_2\text{O}]}{S_{max}} \quad (5), \quad \theta_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{S_{max}} \quad (6)$$

όπου S_{max}, η μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση.

Το κλάσμα ελεύθερης επιφάνειας του ηλεκτροδίου, δηλαδή της μη καλυμμένης από οποιαδήποτε ένωση, επιφάνειας είναι:

$$\frac{[\text{Cu}]}{S_{max}} = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 \quad (7)$$

Από τις εξισώσεις (4) έως (7) προκύπτουν αντίστοιχα:

$$[CuAc] = \theta_1 * S_{max} \quad (8), \quad [Cu_2O] = \theta_2 * S_{max} \quad (9), \quad [Cu(OH)_2] = \theta_3 * S_{max} \quad (10),$$

$$[Cu] = (1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) * S_{max} \quad (11)$$

Με αντικατάσταση των (8), (9) και (10) στα ισοζύγια (1), (2), (3) και παραγωγή των θ ως προς το χρόνο [$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt}$] :

$$\dot{\theta}_1 = k_1(E)[Ac](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_{-1}(E)\theta_1 - 2k_{-1}(E)S_{max}\theta_1^2 \quad (12)$$

$$\dot{\theta}_2 = k_2(E)\theta_1^2 - k_{-2}(E)\theta_2 + 2k_{-3}(E)S_{max}\theta_3^2[H^+]^2 - k_3(E)\theta_2 - k_4(E)\theta_2[H^+]^2 - k_5(E)\theta_2 \quad (13)$$

$$\dot{\theta}_3 = k_3(E)\theta_2 - 2k_{-3}(E)S_{max}[H^+]^2 \theta_3^2 - k_6(E)\theta_3 \quad (14)$$

Το συνολικό φαρανταϊκό ρεύμα το οποίο οφείλεται στις ηλεκτροχημικές δράσεις, δηλαδή στις δράσεις (1) και (3)-(5).

$$i_F = i_1 - i_{-1} + i_3 - i_{-3} - i_4 - i_5$$

$$i_F = Fk_1(E)(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)[Ac] - Fk_{-1}(E)S_{max}\theta_1 + 2Fk_3(E)S_{max}\theta_1 - 2Fk_{-3}(E)S_{max}^2\theta_3^2[H^+]^2 - 2Fk_4(E)S_{max}\theta_1[H^+]^2 - 2Fk_5(E)S_{max}\theta_1 \quad (18)$$

Οι κινητικές σταθερές των δράσεις (1), (3), (4) και (5) δίνονται από τις σχέσεις:

$$k_1 = \bar{k}_1 e^{a_1 nFE/RT}, n = 1 \quad (19)$$

$$k_{-1} = \bar{k}_{-1} e^{(1-a_1)nFE/RT}, n = 1 \quad (20)$$

$$k_3 = \bar{k}_3 e^{a_3 nFE/RT}, n = 2 \quad (21)$$

$$k_{-3} = \bar{k}_{-3} e^{(1-a_3)nFE/RT}, n = 2 \quad (22)$$

$$k_4 = \bar{k}_4 e^{a_3 nFE/RT}, n = 2 \quad (21)$$

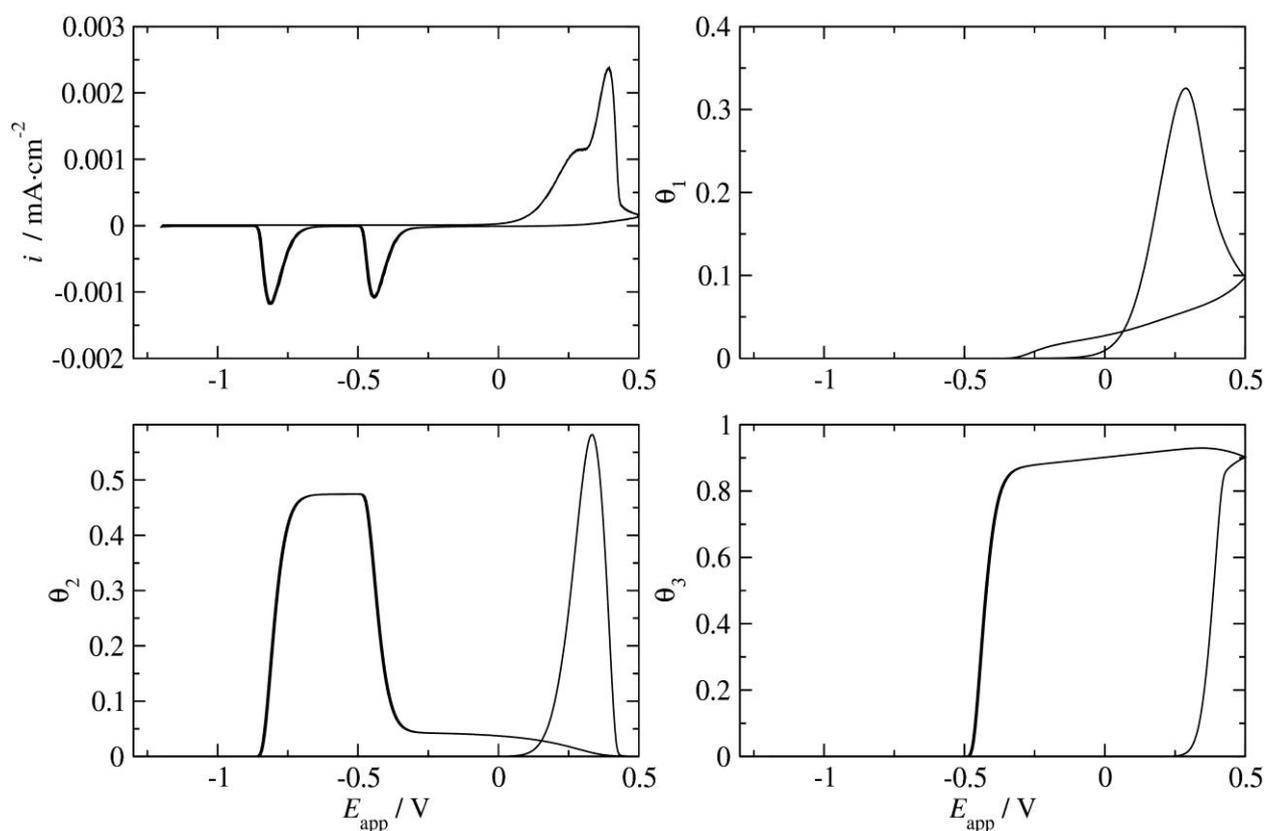
$$k_5 = \bar{k}_5 e^{a_3 nFE/RT}, n = 2 \quad (22)$$

Το χωρητικό ρεύμα το οποίο οφείλεται στη φόρτιση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος είναι:

$$i_c = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (23)$$

όπου C_{dl} , η χωρητικότητα της διεπιφάνειας και dE/dt , η μεταβολή του δυναμικού (σε πειράματα όπου το δυναμικό διατηρείται σταθερό, πχ σε πειράματα ανοδικής πόλωσης, ο όρος αυτός ισούται με το μηδέν).

Το κινητικό μοντέλο δίνει μια προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Με βάση τα αποτελέσματα του μοντέλου, στο Σχήμα 64 παρουσιάζεται μια ποιοτική μεταβολή του ρεύματος και των κλασμάτων κάλυψης της επιφάνειας από το οξικό άλας του μονοσθενούς χαλκού (θ_1), του υποξειδίου του χαλκού (θ_2) και το υδροξειδίου του χαλκού (θ_3) συναρτήσει του δυναμικού.



Σχήμα 64: Μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με το δυναμικό (κυκλική βολταμμετρία) και των κλασμάτων κάλυψης της επιφάνειας θ_1 (CuAc), θ_2 (Cu_2O) και θ_3 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) συναρτήσει του δυναμικού, για το κινητικό μοντέλο.

Το κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 64 συμφωνεί ποιοτικά με τα αποτελέσματα κυκλικής βολταμμετρίας σε διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 έως 2 M, με προκατεργασία λείανσης και κυκλικής βολταμμετρίας σε ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s (βλ. παράγρ. 1.1, σελ. 14, 16-18). Στην ανοδική περιοχή παρατηρούνται δυο κορυφές, η πρώτη σαν σκαλοπάτι μετά τα 0 V (εδώ εμφανίζεται στα 0.2 V περίπου) για την οξείδωση του στοιχειακού χαλκού σε μονοσθενή χαλκό, και η δεύτερη η οποία είναι πιο έντονη εμφανίζεται στα 0.4 V και αντιστοιχεί στην οξείδωση του μονοσθενούς χαλκού σε δισθενή. Από τα 0.5 V

και μετά ξεκινά η περιοχή παθητικοποίησης, και στη συνέχεια, σε καθοδικά δυναμικά εμφανίζονται οι δυο γνώριμες κορυφές περίπου στα -0.4 και -0.8 V, για την αναγωγή του δισθενούς χαλκού σε μονοσθενή και του μονοσθενούς σε στοιχειακό, αντίστοιχα.

Το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας του μονοσθενούς άλατος του υποξικού χαλκού (CuCH_3COO) θ_1 αυξάνεται από τα 0 έως τα 0.2 V, όπου εμφανίζεται η κορυφή οξείδωσης του χαλκού προς υποξείδιο του χαλκού, και μειώνεται μετά τα 0.2 V, μέχρι που μηδενίζεται περίπου στα -0.25 V.

Το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το υποξείδιο του χαλκού (Cu_2O) θ_2 , αυξάνεται σημαντικά από τα 0 έως τα 0.2 V, όπου παρουσιάζει ένα μέγιστο. Υπενθυμίζεται ότι στα 0.2 V περίπου εμφανίζεται η κορυφή οξείδωσης του στοιχειακού χαλκού σε υποξείδιο του χαλκού. Στη συνέχεια το κλάσμα θ_2 μειώνεται έως τα 0.5 V, καθώς από τα 0.2 V και μετά σχηματίζεται επίσης υδροξείδιο του χαλκού το οποίο προκύπτει από την οξείδωση του υποξειδίου. Μετά τα 0.5 V το κλάσμα θ_2 παρουσιάζει μια μικρή αύξηση η οποία οφείλεται πιθανότατα στα φαινόμενα διάλυσης τα οποία επηρεάζουν εντονότερα το υδροξείδιο του χαλκού σε σχέση με το υποξείδιο, άρα το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από το υποξείδιο αυξάνεται ελαφρώς. Στη συνέχεια, το κλάσμα κάλυψης θ_2 παραμένει σχεδόν σταθερό έως τα -0.4 V, όπου παρουσιάζει μια απότομη αύξηση και έπειτα διατηρείται σταθερό έως τα -0.8 V, όπου παρουσιάζει μια απότομη μείωση. Στα -0.4 V το υδροξείδιο του χαλκού ανάγεται σε υποξείδιο του χαλκού, επομένως αυξάνεται η συγκέντρωση του υποξειδίου του χαλκού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Από τα -0.4 V μέχρι τα -0.8 V, όπου παρατηρείται η αναγωγή του υποξειδίου σε στοιχειακό χαλκό, η επιφάνεια καλύπτεται μόνο από υποξείδιο του χαλκού. Σε δυναμικό -0.8 V το υποξείδιο ανάγεται σε στοιχειακό χαλκό και το κλάσμα θ_2 μειώνεται απότομα.

Το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το υδροξείδιο του χαλκού ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) θ_3 , είναι μηδέν έως τα 0.2 V όπου ξεκινά η οξείδωση του υποξειδίου σε δισθενή χαλκό. Από τα 0.2 έως τα 0.5 V το κλάσμα θ_3 παρουσιάζει μια αύξηση, καθώς υπενθυμίζεται ότι η κορυφή οξείδωσης του υποξειδίου σε δισθενή χαλκό εμφανίζεται περίπου μετά τα 0.4 V κατά την κυκλική βολταμμετρία. Έπειτα η επιφανειακή κάλυψη θ_3 μειώνεται ελαφρώς μετά τα 0.5 V λόγω της χημικής διάλυσης του υδροξειδίου και μειώνεται απότομα μετά τα -0.4 V, δυναμικό στο οποίο το υδροξείδιο ανάγεται σε υποξείδιο. Μετά τα -0.5 V, το ποσοστό της επιφανειακής κάλυψης του υδροξειδίου του χαλκού είναι μηδέν διότι η επιφάνεια καλύπτεται υπάρχει από υποξείδιο του χαλκού το οποίο ανάγεται στη συνέχεια.

Συμπερασματικά το κινητικό μοντέλο της ανοδικής οξείδωσης του χαλκού σε αλκαλικά διαλύματα οξικών ανιόντων επιβεβαιώνει ποιοτικά την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων, τόσο μέσω της μεταβολής του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού, δηλαδή της κυκλικής βολταμμετρίας, όσο και μέσω της μεταβολής της επιφανειακής συγκέντρωσης των προϊόντων οξείδωσης του χαλκού συναρτήσει του δυναμικού. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι το μοντέλο δε μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια το ρυθμό ανάπτυξης των οξειδίων διότι η επικάλυψη που δημιουργείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, θεωρείται μονοστρωματική.

Συμπεράσματα

Ο χαλκός είναι ένα από τα σταθερότερα μέταλλα, ωστόσο μπορεί να διαβρωθεί σε ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά περιβάλλοντα. Τα διαλύματα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 έως 2 M έχουν pH από 7.5 έως 10.8 περίπου. Οι ενώσεις του οξικού οξέος ανήκουν στους κυριότερους ατμοσφαιρικούς ρύπους και οι επιφάνειες χαλκού εκτεθειμένες στον ατμοσφαιρικό αέρα κινδυνεύουν από τη διάβρωση λόγω της παρουσίας οξικών ενώσεων που μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού.

Με βάση αυτή τα δεδομένα, έγινε μια σειρά από πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας, αναδιαλυτικής βολταμμετρίας, εμπέδησης, μετρήσεων χωρητικότητας και μετρήσεων μεταβολής μάζας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμμετρίας, σε ηλεκτρόδιο χαλκού και σε ηλεκτρόδιο πλατίνας με επικάλυψη χαλκού, με ηλεκτρολύτη οξικό νάτριο. Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων καταστρώθηκε ένα κινητικό μοντέλο το οποίο περιγράφει ποιοτικά τη συμπεριφορά ηλεκτροδίου του χαλκού κατά την ανοδική οξειδωσή του σε ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα οξικού νατρίου. Από τα πειραματικά αποτελέσματα και την εφαρμογή του μοντέλου εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Ο χαλκός σχηματίζει ανοδικά δυο οξειδία σε διάλυμα οξικού νατρίου, συγκέντρωσης 0.1 έως 1 M, το υποοξειδίο του χαλκού, Cu_2O , όπου ο χαλκός είναι μονοσθενής, και το οξειδίο, CuO , ή το υδροοξειδίο του χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$, στα οποία ο χαλκός είναι δισθενής. Το υποοξειδίο του χαλκού σχηματίζεται αυθόρμητα σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, ενώ το οξειδίο ή/και το υδροοξειδίο του χαλκού σχηματίζονται από τα 0.2 V και μετά. Η κορυφή οξειδωσης του χαλκού σε υποοξειδίο εμφανίζεται, συνήθως με τη μορφή σκαλοπατιού, στην περιοχή 0 έως 0.1 V περίπου, ανάλογα με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Η κορυφή οξειδωσης του υποοξειδίου σε υδροοξειδίο ή οξειδίο του χαλκού, εμφανίζεται περίπου στα 0.2 έως 0.4 V. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οξικού νατρίου οι κορυφές μετατοπίζονται πιο καθοδικά λόγω της αύξησης του pH.
- Κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο διάλυμα οξικού νατρίου σχηματίζεται το σύμπλοκο οξικό άλας του μονοσθενούς χαλκού, το οποίο όμως πιθανότατα υδρολύεται σχεδόν άμεσα, σχηματίζοντας υποοξειδίο του χαλκού ^[59]. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται από το κινητικό μοντέλο, ωστόσο δεν ήταν δυνατό να επαληθευτεί πειραματικά.
- Το υποοξειδίο μπορεί να σχηματιστεί σε περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές ανάλογα με την ηλεκτροχημική επεξεργασία που έχει υποστεί το ηλεκτρόδιο. Ο σχηματισμός διαφόρων κρυσταλλικών δομών, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία ^[11,14,15,19,20], επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση δυο ή και περισσότερων αναγωγικών κορυφών τόσο σε πειράματα καθοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας μετά από ανοδική πόλωση, αλλά όσο και σε πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας. Οι συνήθεις αναγωγικές κορυφές του υποοξειδίου του χαλκού εμφανίζονται στα -0.6 και -0.8 ή -0.9 V, ενώ μπορεί να εμφανιστεί επίσης μια αναγωγική κορυφή στα -1.1 V, σε υψηλούς χρόνους πόλωσης ή χαμηλές ταχύτητες σάρωσης ^[11,19,20]. Σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης (στην περίπτωση κυκλικής βολταμμετρίας) ή σε μεγαλύτερους χρόνους πόλωσης (στην περίπτωση κυκλικής βολταμμετρίας και αναδιαλυτικής

βολταμμετρίας κατά την ανοδική πόλωση), ευνοείται ο σχηματισμός των περισσότερο κρυσταλλικών δομών που οφείλονται σε φαινόμενα ηλεκτροχημικής γήρανσης.

- Το οξειδίο του δισθενούς χαλκού, οξειδίο ή/και υδροξειδίο του χαλκού, ανάγεται σε ανοδικότερα δυναμικά, σε σχέση με το υποξειδίο του χαλκού ^[14]. Η αναγωγική κορυφή του οξειδίου του δισθενούς χαλκού εμφανίζεται στην περιοχή 0 έως -0.2 V, κυρίως σε μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας ή -0.4 έως 0.6 V, σε μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας με μεταβαλλόμενο ανοδικό όριο ή αναδιαλυτικής βολταμμετρίας, ανάλογα με τη μέθοδο σχηματισμού των οξειδίων. Ωστόσο, το οξειδίο του δισθενούς χαλκού, μπορεί να αποκτήσει μια πιο κρυσταλλική δομή, μετά από οξειδωση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου για υψηλούς χρόνους πόλωσης ή σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης και να εμφανίσει μια αναγωγή κορυφή στα -1.1 V η οποία ταυτίζεται σχεδόν με την κορυφή αναγωγής του κρυσταλλικού υποξειδίου του χαλκού ^[11].
- Εκτός από το υποξειδίο του χαλκού, το οξειδίο ή υδροξειδίο του χαλκού μπορεί επίσης να σχηματίσει κρυσταλλικές δομές που ανάγονται καθοδικότερα. Το υποξειδίο του χαλκού εμφανίζει αρκετές αναγωγικές κορυφές διότι σχηματίζει διάφορες κρυσταλλικές δομές, ανάλογα με τη μέθοδο οξειδωσής του. Οι αναγωγές των δυο οξειδίων, του υποξειδίου και του οξειδίου ή/και υδροξειδίου, στην πιο κρυσταλλική δομή τους σχεδόν ταυτίζονται και εμφανίζουν μια κοινή κορυφή σε δυναμικό -1.1 V. Η συγκεκριμένη κορυφή αντιστοιχεί στην πιο κρυσταλλική δομή του υποξειδίου και μπορεί να ταυτιστεί με την αναγωγική κορυφή κρυσταλλικού υδροξειδίου ή οξειδίου του χαλκού ^[11].
- Ο μηχανισμός ανάπτυξης του φιλμ των οξειδίων είναι ομοιογενής έως τα 0.1 V, ακολουθεί υπάρχει ένα μεταβατικό στάδιο στα 0.2 και 0.3 V στο οποίο ο ρυθμός ανάπτυξης του φιλμ μεγιστοποιείται, ενώ από τα 0.4 V και μετά ο μηχανισμός ανάπτυξης του φιλμ αποτελεί συνδυασμό των διεργασιών πυρηνοποίησης, ανάπτυξης και ηλεκτροδιάλυσης. Η μελέτη του μηχανισμού ανάπτυξης του φιλμ οξειδίων έγινε μέσω πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας (βλ. σελ.26-29). Η φωτοαγώγιμη και ημιαγώγιμη φύση των οξειδίων ^[40-55] μπορεί να επηρεάζει τη μορφή της χρονοαμπερομετρικής καμπύλης.
- Όταν ολοκληρωθεί ο σχηματισμός των οξειδίων η επιφάνεια του ηλεκτροδίου παθητικοποιείται λόγω της κάλυψής της από ένα συμπαγές, ομοιόμορφο φιλμ οξειδίων. Η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου συμβαίνει συνήθως μετά τα 0.6 V και ευνοείται κυρίως σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης οξικού νατρίου ^[60] λόγω του υψηλότερου pH. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος, τόσο πιο καθοδικά μετατίθεται η τιμή δυναμικού στην οποία εμφανίζεται η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στο διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 2 M, με pH 10.9 (βλ. σελ.17), ή στο διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M-υδροξειδίου του καλίου συγκέντρωσης 1 M, με pH 13.9 (βλ. σελ. 18). Κατά την παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου το ρεύμα τείνει να σταθεροποιηθεί σε μια πολύ χαμηλή, σχεδόν μηδενική τιμή, διότι το φιλμ των οξειδίων που έχει καλύψει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι μονωτής σε σχέση με το χαλκό ^[15].

- Η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου μπορεί να γίνει εμφανής μέσω της μέτρησης της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου (βλ. σελ.39-42). Αν το σύστημα ηλεκτρόδιο-φιλμ οξειδίων-διάλυμα θεωρηθεί ως πυκνωτής με διηλεκτρικό το νερό τότε μπορεί να μετρηθεί η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μέσω μέτρησης της εμπέδησης σε σταθερή συχνότητα. Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μειώνεται κατά τέσσερις φορές περίπου κατά τον σχηματισμό του φιλμ των οξειδίων, καθώς η διηλεκτρική σταθερά των οξειδίων είναι 12-14, ενώ του νερού είναι 80.
- Ένα άλλο από τα φαινόμενα που επηρεάζουν το ηλεκτρόδιο σε ανοδικά δυναμικά είναι η ηλεκτροδιάλυση, η οποία ευνοείται συνήθως σε διαλύματα χαμηλότερης συγκέντρωσης οξικού νατρίου, όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία ^[69], όπως το διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M. Η διάλυση των οξειδίων οφείλεται στο μετασχηματισμό των οξειδίων σε ευδιάλυτα προϊόντα, όπως η ένωση HCuO_2^- , το μεν υποξείδιο διαλύεται ηλεκτροχημικά, το δε υδροξείδιο (ή οξείδιο) διαλύεται χημικά. Λόγω της διάλυσης των οξειδίων, το φιλμ των οξειδίων αποκτά μια πορώδη δομή, η οποία γίνεται ακόμα πιο πορώδης κατά την αναγωγή των οξειδίων, που απέμειναν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, σε στοιχειακό χαλκό. Έτσι, λόγω της συνεχούς διάλυσης των οξειδίων και επανασχηματισμού στοιχειακού χαλκού, το ηλεκτρόδιο αποκτά μια πορώδη δομή και αυξάνει την ενεργή επιφάνειά του ^[40]. Η αύξηση της ενεργής επιφάνειας γίνεται εμφανής λόγω της σημαντικής αύξησης της πυκνότητας ρεύματος σε κάθε κύκλο, κατά την κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα οξικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M, με χαμηλή ταχύτητα σάρωσης όπως 5 ή 1 mV/s (βλ. σελ. 79-81).
- Τα φαινόμενα διάλυσης διακρίνονται επίσης σε πειράματα εμπέδησης και μέτρησης της μεταβολής μάζας του ηλεκτροδίου μέσω ζυγού QCM. Από τα αποτελέσματα των πειράματων εμπέδησης είναι εμφανές ότι στα 0.6 V συμβαίνει μια χημική δράση, πιθανόν να πρόκειται για το μετασχηματισμό του υδροξειδίου σε HCuO_2^- . Επίσης εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι ηλεκτροχημικές δράσεις, ιδιαίτερα από τα 0.3 V και έπειτα, ελέγχονται από τη διάχυση ιόντων.
- Κατά τη μέτρηση της μάζας με σύστημα QCM (βλ. σελ.43-49) κατά τη διάρκεια της κυκλικής βολταμετρίας τα φαινόμενα διάλυσης γίνονται εμφανή μετά τα 0.4 V, όπου η μάζα του ηλεκτροδίου μειώνεται σημαντικά. Αντίθετα η μάζα του ηλεκτροδίου αυξάνεται μέχρι τα 0.2 V, στην περιοχή όπου μεγιστοποιείται ο ρυθμός σχηματισμού των οξειδίων. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της εμπέδησης, φαίνεται ότι ο ηλεκτροχημικός μετασχηματισμός του υποξειδίου ξεκινά από τα 0.4 V και μετά, ενώ ο μετασχηματισμός του υδροξειδίου σε ευδιάλυτα προϊόντα, από τα 0.6 V. Κατά τη μέτρηση της μάζας, παρατηρείται αύξηση της μάζας σε καθοδικά δυναμικά στην περιοχή -0.2 έως -0.6 V, η οποία πιθανότατα οφείλεται σε προσρόφηση διαλυμένων ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- Η μέθοδος προκατεργασίας επηρεάζει σημαντικά την επαναληψιμότητα των μετρήσεων αλλά και τη συστηματικότητα εμφάνισης των φαινομένων, κυρίως όσον αφορά μετρήσεις σε διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης. Ως μέθοδοι προκατεργασίας δοκιμάστηκαν η μηχανική λείανση και η λείανση σε συνδυασμό με ηλεκτροχημική κατεργασία (βλ. σελ. 59-76). Από τις δυο μεθόδους, τα βέλτιστα αποτελέσματα επαναληψιμότητας προκύπτουν από τη δεύτερη μέθοδο. Αυτό

συμβαίνει διότι η μηχανική λείανση δίνει ένα μη ελεγχόμενο αποτέλεσμα το οποίο μπορεί να παρουσιάσει αποκλίσεις, ενώ η λείανση σε συνδυασμό με την ηλεκτροχημική κατεργασία δίνει ένα πιο σταθεροποιημένο αν και πορώδες αποτέλεσμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου το οποίο προκύπτει μετά την σταθεροποίηση του συστήματος σε μια κατάσταση ηλεκτροχημικής ισορροπίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 M. Pourbaix, ‘Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions’ (Pergamon Press, New York, 1966)
- 2 F. Fortin and D. Masson, *Solid-State Electron*, 25, p.281, (1982)
- 3 H. H. Strehblow and C. J. Doherty, *This Journal*, 125, 30 (1978)
- 4 Y. A. El-Tanaway, F. M. Al-Krarafi and A. Katrib, *J. Electroanal. Chemistry*, 125, p. 61 (1980)
- 5 R. L. Deutscher, R. Woods, Characterization of Oxide Layers on Copper by Linear Potential Sweep Voltammetry, *Journal of Applied Electrochemistry*, 16 (1986) 413-421.
- 6 G. F. Holland and A. M. Stacy, *Acc. Chem. Res.* 21, 8 (1988)
- 7 J. T. McDevitt, M. Longmire, R. Gollmar, J. C. Jernigan, E. F. Dalton. R. McCarley, R. W. Murray, W. A. Little, G. T. Yee, M. J. Holcomb, J. E. Hutchinson, J. P. Collman, *J. Electroanal. Chem.*, 243, 465 (1988)
- 8 ‘Chemistry of High Temperature Superconductors’, D. L. Nelson, M. S. Whittingham and T. F. George, Editors, ACS Symp. Series 351, American Chemical Society, Washington, D. C. (1987).
- 9 B. Miller, *This Journal*, 116 1675 (1969)
- 10 J. M. M. Droog, C. A. Alderliesten, P. T. Anderliesten and G. A. Bootsma, *Ibid.* 111, 61 (1980)
- 11 M. J. Dignam and D. B. Gibbs, Anodic oxidation of copper in alkaline solutions, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1242.
- 12 R. Babic, M. Metikos-Hukovic, M. Loncar, Impedance and Photochemical Study of Surface Layers on Cu and Cu-10Ni in Acetate Solution containing Benzotriazole, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2413
- 13 S. Nakayama, T. Kaji, M. Shibata, T. Notoya and T. Osakai, Which is easier to reduce Cu₂O or CuO, *Journal of Electrochemical Society* 154, 1-6 (2007).
- 14 H. D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze and H. H. Strehblow, The Growth and Reduction of Duplex Oxide Films on Copper, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, 392-402 (1985).
- 15 H. Pops and D. R. Hennessy, *Wire J. Int.*, 10, 50 (1977)
- 16 Y. Su and M. Marek, *J. Electrochem. Soc.* 142, 3713 (1995).
- 17 M. Seo, Y. Ishikawa, M. Watanabe, M. Kodaira, A. Sugimoto, S. Nakayama, M. Watanabe, S. Furuya, R. Minamitani, Y. Miyata, A. Nishikata, and T. Notoya, *Corros. Sci.*, 47, 2079 (2005).

-
- 18 H. Gil, A. Echavarria, F. Echeverria, Electrochemical Reduction Modeling of Copper Oxides obtained during In Situ and Ex Situ Conditions in the presence of Acetic Acid, *Electrochimica Acta* 54 (2009), 4676-
- 19 B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen and E. M. M. Sutter, A Correlation between Electrochemical Behaviour, Composition and Semiconducting Properties of Naturally Grown Oxide Films on Copper, *Corrosion Science* Vol. 37, No. 122, 1903, 1908, 1917, 1995.
- 20 T. Dittrich, A. Belaidi, A. Ennaoui, Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1527.
- 21 N. A. Hampson, J. B. Lee and K. I. MacDonald, *J. Electroanal. Chem.*, 32, 26 (1971).
- 22 E. Muller, *Z. Elektrochem.* 13, 133 (1907)
- 23 W. Feitknecht and H. W. Lenel. *Helv. Chim. Acta*, 27, 775 (1944)
- 24 A. Hichling and D. Taylor, *Trans. Faraday Soc.* 44, 262, (1948)
- 25 J. Ambrose, R. G. Barradas and D. W. Shoesmith, Investigations of Copper in Aqueous Alkaline Solutions by Cyclic Voltammetry, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 47, 47-49, 1973 .
- 26 T. E. Graedel, *Corros. Sci.* 27, 721 (1987)
- 27 A. Muller and C. McCroy, *Corros. Sci.* 27, 695 (1987)
- 28 D. Persson and C. Legraf., *J. Electrochem. Soc.*, 142 1468 (1995).
- 29 H. Vilca-Mélendez, Ph. D. Thesis, Polytechninc School of Sao Paulo (2000).
- 30 E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Polo and N. Mora, Study or the Effect of Acetic Vapor on Copper Corrosion at 40 and 80% Relative Humidity, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, 431, (2001)
- 31 E. Cano, J. Simanacas, J. L. Polo, C. L. Torres, J. M. Bastidas and J. Alcolea, *Matter. Corros.*, 50, 103 (1999)
- 32 T. Notoya, *J. Mater. Sci. Letter.*, 10, 389 (1991)
- 33 T. Notoya, *J. Mater. Sci. Letter.*, 16, 1406 (1997)
- 34 J. Tétréault and E. Stamatopoulou, *Stud. Conserv.*, 42, 141 (1997).
- 35 J. O. Edwards, R. I. Hamilton and J. B. Gilmour, *Mater. Perform.*, 16, 18 (1997)
- 36 T. Notoya, *Mater. Perform.*, 32, 53 (1993)
- 37 A.M. Castro Luna de Medina, S. L. Marchiano, A.J. Arvia, *The potentiodynamic behavior of copper in NaOH solutions*, *Journal of Applied Electrochemistry* 8 (1978) 130
- 38 *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol.4 Corrosion and Oxide Films, 2.1 *Uniform Corrosion of Metals in Acid, Neutral and Alkaline Electrolytes*, p. 92-93.
- 39 J. Juodkazyte, B. Sebek, I. Savickaja, A. Selskis, V. Jasulaitiene, P. Kalinauskas, Evaluation of Electrochemically Active Surface Area of Photosensitive Copper Oxide Nanostructures with Extremely High Surface Roughness, *Electrochimica Acta* 98 (2013) 109– 115
- 40 Y.S. Chaudhary, A. Agrawal, R. Shrivastav, V.R. Satsangi, S. Dass, A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 131.
- 41 B.D. Yuhas, P. Yang, Nanowire-based all-oxide solar cells, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 3756.

-
- 42 S. Sunkara, V.K. Vendra, J.H. Kim, T. Druffel, M.K. Sunkara, Scalable synthesis and photoelectrochemical properties of copper oxide nanowire arrays and films, *Catalysis Today* 199 (2013) 27.
- 43 H. Wang, C. Fan, Copper oxide nanostructures: controlled synthesis and their catalytic performance, *Solid State Science* 16 (2013) 130.
- 44 O.T. Inal, A. Scherer, Review: optimization and microstructural analysis of electrochemically deposited selective solar absorber coatings, *Journal of Materials Science* 21 (1986) 729.
- 45 R. Vera, G. Layan, J. I. Gardiazabal, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 40 (1995), 195
- 46 V. Maurice, H. G. Strehblow, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* (1999) 146, 524
- 47 J. O. Zerbino, *Electrochimica Acta* (1999) 45, 819
- 48 J. O. Zerbino, L. M. Gassa, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Cuprous Oxide Films formed on Copper : effect of pH and Sulfate and Carbonate Ions, *J. Solid State Electrochem.* (2003) 7: 177, 179
- 49 S.C. Ray, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 68 (2001) 307.
- 50 Y.K. Jeong, G.M. Choi, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 81.
- 51 Y. Ohya, S. Ito, T. Ban, Y. Takahashi, *Key Eng. Mater.* 181 (2000)113.
- 52 T. Maruyama, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 56 (1998) 85.
- 53 A.Y. Oral, E. Mensur, M.H. Aslan, E. Basaran, The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties, *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 140–144
- 54 U.D. Lanke, M. Vedawyas, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* 155(1999) 97.
- 55 M. M. Rigney, C. P. Poole, JR and H. A. Farach, Average Copper charge and Valence States OF Superconducting Copper-Oxides, *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 50, No. I, pp. 9, 1989
- 56 H. Gil, C. Leygraf, Quantitive In Situ Analysis of Initial Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Acetic Acid, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (5) 272 (2007).
- 57 S. M. Abd El Haleem, B. G. Ateya, Cyclic voltammetry of Copper in Sodium Hydroxide, Solutions, *J. Electroanal. Chem.* 117, (1981) 309
- 58 O. Trushin, Fundamentals of thin film growth, Institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl branch, Russia, (2003), p. 15
- 59 Jian Li and J. W. Mayer, Oxidation and reduction of copper oxide thin films, *Materials Chemists and Physics*, 32 (1992) 1
- 60 A. Brazdeikis, Il.O, Karlsson, A.S. Flodstrom, An atomic force microscopy study of thin copper oxide films grown by molecular beam epitaxy on MgO(100), *Thin SolidFilms* 281-282 (1996) p.59
- 61 E. M. M. Sutter, C. Fiaud and D. Lincot, Electrochemical and Photoelectrical Characterization of Naturally Grown Oxide Layers on Copper in Sodium Acetate Solutions with and without Benzotriazole, *Electrochimica Acta* Vol. 38, No 10, pp. 1471-1473
- 62 Application Note QCM-1, Subject: Using the QCM922 with the VersaSTAT and VersaStudio, Princeton Applied Research
- 63 D. A. Buttry and M. D. Ward, Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *Chem. Rev.* 1992, 1355-1358, 1369

-
- 64 R. Schumacher, The Quartz Microbalance: A Novel Approach to the In-Situ Investigation of Interfacial Phenomena at the Solid/Liquid Junction, *Angewandte Chemie*, Vol. 29, No. 4, (1990), 329-332
- 65 J. Ambrose, R. G. Barradas and D. W. Shoesmith, Investigations of Copper in Aqueous Alkaline Solutions by Cyclic Voltammetry, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 47 (1973), 59
- 66 *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol.3 Instrumentation and Electroanalytical Chemistry*, Ch. 2.6, p. 193, 201, 202
- 67 M. Metikos-Hukovic, R. Babic and I. Paic, Copper Corrosion at various pH values with and without the Inhibitor, *Journal of Applied Electrochemistry* 30, 620, 2000
- 68 S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai, Voltammetric characterization of Oxide Films Formed on Copper in Air, *Journal of Electrochemical Society*, 148 (11) 467 (2001)
- 69 S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai, Voltammetric characterization of Oxide Films Formed on Copper in Air, *Journal of Electrochemical Society*, 148 (11) 467 (2001)
- 70 A. López-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas and F. A. López, A Laboratory Study of the Effect of Acetic Acid Vapor on Atmospheric Copper Corrosion, *J. Electrochem. Soc.* 1998, Vol. 145, Issue 12, p. 4147
- 71 R.Feser, Uniform Corrosion of Metals in Acid, Neutral and Alkaline Electrolytes: A. Bard, M. Stratmann, G. Frankel (Eds.) *Encyclopedia of Electrochemistry, Corrosion and Oxide Films*, Vol.4, Wiley, NJ, 2003, p.61-107.
- 72 *Encyclopedia of Electrochemistry, "Corrosion of Oxide Films"*, John Wiley & Sons Inc. 1999