

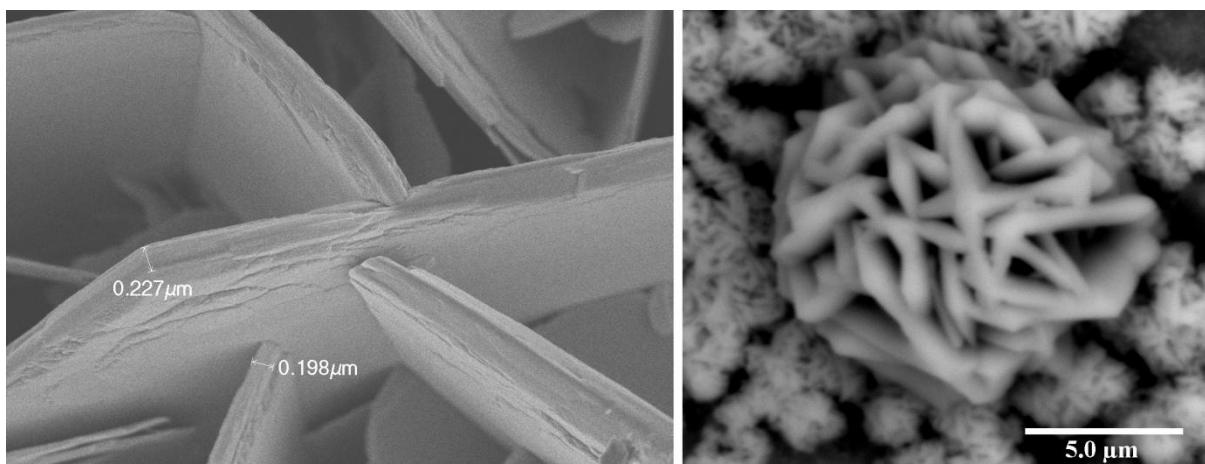


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

«Ηλεκτροαπόθεση σεληνιδίων του χαλκού από όξινα υδατικά διαλύματα»



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΙΚΗ ΜΩΥΣΙΑΔΟΥ

Διπλωματούχος Χημικός Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΜΙΡΤΑΤ ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**«Ηλεκτροαπόθεση σεληνιδίων του χαλκού
από όξινα υδατικά διαλύματα»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΙΚΗ ΜΩΥΣΙΑΔΟΥ

Διπλωματούχος Χημικός Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΙΡΤΑΤ ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΝΤΩΝΗΣ ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Ηλεκτροαπόθεση σεληνιδίων του χαλκού από όξινα υδατικά διαλύματα» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Ι: «Χημικών Επιστημών».

Η παρούσα διπλωματική εργασία δε θα μπορούσε να εκπονηθεί χωρίς την καθοδήγηση και τη στήριξη του επιβλέποντα καθηγητή μου Μ. Μπουρουσιάν, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την αμέριστη στήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Α. Καραντώνη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και τον κ. Δ. Μανωλάκο, Καθηγητή της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή της εργασίας.

Ευχαριστώ τον κ. Δ. Βασιλακόπουλο, Χημικό Μηχανικό, ΕΤΕΠ στη Σχολή Χ.Μ. για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της πειραματικής εργασίας. Επίσης, τους κ. Δ. Καρούσο, Δρ. Χημικό Μηχανικό, καθώς και την κ. Ρ. Κούτσικου, υποψήφια Διδάκτορα στο Εργ. Γενικής Χημείας, για τη συνεργασία, τις συζητήσεις και τη στήριξη τους σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κ. Κ. Γιαννακόπουλο που μου παρείχε τη δυνατότητα χρήσης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου FESEM του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής.

Ευχαριστώ το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την οικονομική ενίσχυση που μου παρείχε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας συγχρηματοδοτήθηκε μέσω του έργου «Υποτροφίες ΙΚΥ» από τους πόρους του ΕΠ «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Ευρωπαϊκού Ταμείου (Ε.Κ.Τ.) του ΕΣΠΑ 2007 – 2013.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια και τους φίλους μου για την αγάπη, την κατανόηση και την υπομονή που μου έχουν δείξει όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το σύστημα χαλκού – σεληνίου περιλαμβάνει διάφορες ενώσεις όπως το σεληνίδιο του μονοσθενούς χαλκού Cu_2Se , ο μπερζελιανίτης $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, ο ουμανγκίτης Cu_3Se_2 , το σεληνίδιο του δισθενούς χαλκού CuSe και το δισεληνίδιο του χαλκού CuSe_2 . Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική σύνθεση σεληνιδίων του χαλκού με καθοδική ηλεκτροαπόθεση πάνω σε υπόστρωμα Ti, υπό συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από όξινα (pH 1.40, 1.75) υδατικά διαλύματα νιτρικού χαλκού, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, και οξειδίου του σεληνίου, SeO_2 , με διάφορες αναλογίες συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Se}(\text{IV})]$. Στόχος της έρευνας ήταν η κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής απόθεσης καθώς και της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού στη σύσταση και τη μορφολογία των παραγόμενων αποθεμάτων. Ως εκ τούτου, μελετήθηκε η ηλεκτροχημεία του συστήματος και ο μηχανισμός απόθεσης διμερών ενώσεων Cu–Se με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας. Εν συνεχεία, ακολούθησε δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων αποθεμάτων με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης [(FE)SEM]. Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (EDX).

Με ποτενσιοστατική απόθεση παράχθηκαν αποθέματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή κρυσταλλικότητα. Η αύξηση του λόγου συγκεντρώσεων Q είχε ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των αποθεμάτων με ενώσεις πλούσιες σε χαλκό σύμφωνα με τη σειρά $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$ ανεξαρτήτως pH. Σε διαλύματα με περίσσεια χαλκού και μόνο για τη μικρότερη τιμή pH (= 1.40) σχηματίστηκαν επιπλέον μεταλλικός χαλκός και μεικτά οξείδια χαλκού – σεληνίου. Αντιθέτως, η απόθεση υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού οδήγησε σε πολύ διαφορετικά αποτελέσματα. Από διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 0.5$) ελήφθη κρυσταλλικός ουμανγκίτης ως κύρια φάση και μικρές ποσότητες CuSe και CuSe_2 , ενώ για $Q = 1.0$ σχηματίστηκε η εξαγωνική φάση του CuSe (κλοκμανίτης), με προσανατολισμό κρυσταλλιτών κατά τη διεύθυνση [11.0], καθώς και ορθορομβικό CuSe_2 , ενώ ανιχνεύθηκε και Cu_{2-x}Se . Η περαιτέρω αύξηση του Q (≥ 2.0), ενώ βελτίωσε τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, είχε σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού, αλλά παράλληλα και την υποβάθμιση της κρυσταλλικότητας.

Για $Q = 0.5$, η μορφολογία των δοκιμίων ποτενσιοστατικής απόθεσης συνίσταται από φυλλώδεις – σκελετικούς σχηματισμούς, ενώ τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού αποτελούνται από επιμήκεις σχηματισμούς πάχους μερικών νανομέτρων με ομοιόμορφη κατανομή, αλλά με χαμηλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Για $Q = 1.0$, τα αποθέματα σταθερού δυναμικού χαρακτηρίζονται από φυλλώδεις σχηματισμούς πάχους περίπου ~ 15 nm. Στα αποθέματα παλμικού δυναμικού οι σχηματισμοί αυτοί αναπτύσσονται περαιτέρω σε πάχος ~ 100–200 nm και είναι κάθετοι με τις πρισματικές (11.0) έδρες τους στο υπόστρωμα. Για $Q = 2.0$ και για pH 1.75 παρατηρήθηκαν σχηματισμοί μορφής ανθέων («τριαντάφυλλα της ερήμου»).

ABSTRACT

The copper selenide system includes several compounds, such as Cu_2Se , berzelianite $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, umangite Cu_3Se_2 , CuSe and CuSe_2 . In the present work, electrochemical synthesis of copper selenides was performed by cathodic electrodeposition on Ti substrate, under either potentiostatic or potentiodynamic conditions at room temperature from acidic (pH 1.40, 1.75) aqueous solutions of copper (II) nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, and selenium oxide, SeO_2 , with varying concentration ratio $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Se}(\text{IV})] = Q$, from 0.5 to 10. The aim of the research was the determination of the combined effect of bath composition and deposition potential on the crystalline structure, atomic composition and morphology of the obtained deposits. For that reason, the electrochemical behavior of Cu–Se system was investigated by linear sweep voltammetry. The structural characterization of the deposits was carried out by X-ray diffraction (XRD). Morphology and elemental composition were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with Energy dispersive X-ray local analysis (EDX).

The potentiostatic process resulted in the production of deposits of low crystallinity. Increase of Q enhanced high-copper compound formation according to the sequence $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$ regardless of the pH value. Metallic copper, copper oxides and selenium oxides were also detected in solutions with excess of copper and only for the lower pH value ($= 1.40$). On the contrary, the pulsed deposition process led to remarkably different results. For $Q = 0.5$, crystallized umangite was obtained, while for $Q = 1.0$, a (11.0)-oriented CuSe phase (klockmannite) was formed, in admixture with CuSe_2 , while berzelianite phases were also detected. Further increase of Q (≥ 2.0), although improved the coherence of the deposits, induced mostly a modification of the preferred orientation of the PP CuSe samples, but also a deterioration of the crystalline state.

Morphologically, the DC $Q = 0.5$ samples consist of flake- and leaf-like structures mostly grown vertically on the substrate, while the respective PP layers, despite their XRD quality, consist of cotton and cauliflower-like dull forms in a precipitate-like deposit. At $Q = 1.0$, the DC deposits acquire a network morphology of elongated, branched crystallites, which, for the PP deposits, appears to further evolve to a microstructure of flat two-dimensional CuSe platelets of nanometric thickness ($\sim 100\text{--}200$ nm) lying perpendicular to the substrate on their prismatic (11.0) edges, and intersecting each other in various longitudinal directions. “Selenite desert rose” morphologies were observed for $Q = 2.0$ and pH 1.75.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	5
Κατάλογος σχημάτων	8
Κατάλογος Πινάκων	11
Κατάλογος Εικόνων.....	12
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	14
Κεφάλαιο 1^ο	14
1.1 Χαλκός.....	14
1.2 Σελήνιο	15
1.2.1 Διοξείδιο του σεληνίου (SeO ₂).....	15
1.3 Χαλκογενίδια	17
1.3.1 Σύστημα χαλκού – σεληνίου	17
Κεφάλαιο 2^ο	20
Γενικές αρχές ηλεκτροχημικών συστημάτων	20
2.1 Ηλεκτροχημικό στοιχείο.....	20
2.2 Ηλεκτρική διπλοστιβάδα	22
2.3 Ηλεκτροδιακές διεργασίες.....	23
2.4 Κυκλική βολταμετρία.....	24
2.5 Ηλεκτροχημική απόθεση	26
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	28
Κεφάλαιο 3^ο	28
3.1 Πειραματική διάταξη	28
3.2.1 Παθητικότητα τιτανίου.....	29
3.2.2 Προετοιμασία ηλεκτροδίου	30
3.3 Παρασκευή Διαλυμάτων	30
Κεφάλαιο 4^ο	34
4.1 Κυκλική βολταμετρία.....	34
4.2 Ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση	41
1 ^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.40.....	41
2 ^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.75.....	49
4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων ποτενσιοστατικής απόθεσης	58
4.4 Ηλεκτροαπόθεση παλμικού δυναμικού	61

1 ^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.40.....	63
2 ^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.75.....	83
4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων παλμικής απόθεσης.....	99
4.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων απόθεσης σταθερού και παλμικού δυναμικού	103
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	109
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	117
Curriculum Vitae.....	125
Publication.....	127

Κατάλογος σχημάτων

- Σχήμα 1:** Σχηματική αναπαράσταση κυκλικού βολταμμογραφήματος. Το δυναμικό σαρώνεται γραμμικά από μία αρχική τιμή δυναμικού, E_i , (συνήθως ορίζεται η τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος) έως μία μικρότερη τιμή δυναμικού, που καλείται δυναμικό αναστροφής, E_L . Έπειτα αντιστρέφεται η διεύθυνση της σάρωσης μέχρι μία μέγιστη τιμή, E_{max} ($= E_i$)..... 25
- Σχήμα 2:** Καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίου Ti (καθοδικό μέρος των βολταμμογραφημάτων με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s) σε όξινα υδατικά διαλύματα (pH 1.40), με $[Cu^{2+}] = 10$ mM συναρτήσει της σταδιακής προσθήκης Se(IV) στο διάλυμα, $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}]$ 34
- Σχήμα 3:** Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10$ mM για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 0.5$ 35
- Σχήμα 4:** Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10$ mM για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 1.0$ 35
- Σχήμα 5:** Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10$ mM για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 2.0$ 36
- Σχήμα 6:** Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10$ mM για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 5.0$ 36
- Σχήμα 7:** Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10$ mM για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 10$ 37
- Σχήμα 8:** Καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίου Ti (καθοδικό μέρος των βολταμμογραφημάτων με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s) σε όξινα υδατικά διαλύματα (pH 1.75), με $[Cu^{2+}] = 10$ mM συναρτήσει της σταδιακής προσθήκης Se(IV) στο διάλυμα, $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}]$ 37
- Σχήμα 9:** Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητας συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE σε pH 1.40. 43
- Σχήμα 10:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 0.5$ και pH 1.40. 43
- Σχήμα 11:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 1.0$ και pH 1.40. 44
- Σχήμα 12:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 2.0$ και pH 1.40. 44
- Σχήμα 13:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 5.0$ και pH 1.40. 45
- Σχήμα 14:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 10$ και pH 1.40. 45
- Σχήμα 15:** Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE και συνολικού φορτίου $Q_{tot} = -2$ C/cm² σε διαλύματα με pH 1.40. 46
- Σχήμα 16:** Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητας συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE σε pH 1.75. 50
- Σχήμα 17:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 0.5$ και pH 1.75. 51
- Σχήμα 18:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 1.0$ και pH 1.75. 51
- Σχήμα 19:** Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 2.0$ και pH 1.75. 52

Σχήμα 20: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 5.0$ και $\text{pH } 1.75$.	52
Σχήμα 21: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 10$ και $\text{pH } 1.75$.	53
Σχήμα 22: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE και συνολικού φορτίου $Q_{\text{tot}} = -2 \text{ C/cm}^2$ σε διαλύματα με $\text{pH } 1.75$.	53
Σχήμα 23: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.85 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.75$.	56
Σχήμα 24: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.85 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.75$.	57
Σχήμα 25: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.85 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και $\text{pH } 1.75$.	57
Σχήμα 26: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.85 V/MSE και συνολικού φορτίου $Q_{\text{tot}} = -2 \text{ C/cm}^2$ σε $\text{pH } 1.75$.	58
Σχήμα 27: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απόθεσης υπό σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE και συνολικού φορτίου -2 C/cm^2 σε διαλύματα με (a) $\text{pH } 1.40$ και (b) $\text{pH } 1.75$.	60
Σχήμα 28: Τετραγωνικοί παλμοί δυναμικού. Η περίοδος των παλμών είναι $T = 1 \text{ s}$, ο κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης $\gamma = 10\%$, το δυναμικό αιχμής (E_{for}) εφαρμόζεται για $t_{\text{for}} = 0.1 \text{ s}$ και το δυναμικό αναστροφής (E_{rev}) για $t_{\text{rev}} = 0.9 \text{ s}$.	61
Σχήμα 29: Διάγραμμα μεταβολής της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα συναρτήσει του χρόνου για αντιπροσωπευτική περίπτωση δοκιμίου παλμικής απόθεσης. Για τον υπολογισμό του μέσου όρου του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος λαμβάνονται υπόψη οι τιμές των ρευμάτων στο τέλος κάθε παλμού. Για τον καθοδικό παλμό λαμβάνεται η δεύτερη μέτρηση j_c και τον ανοδικό η τελευταία τιμή j_a .	62
Σχήμα 30: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικοτήτων συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.65 V/MSE σε $\text{pH } 1.40$.	64
Σχήμα 31: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.40$.	65
Σχήμα 32: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.40$.	65
Σχήμα 33: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και $\text{pH } 1.40$.	66
Σχήμα 34: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 5.0$ και $\text{pH } 1.40$.	66
Σχήμα 35: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 10$ και $\text{pH } 1.40$.	67
Σχήμα 36: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ σε διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ και $\text{pH } 1.40$.	67
Σχήμα 38: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ για $t_{\text{tot}} = 60 \text{ min}$ (3600 κύκλοι) από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.40$.	72
Σχήμα 37: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 \text{ V}(10\%)/-0.10 \text{ V}(90\%)$ για $t_{\text{tot}} = 50 \text{ min}$ (3000 κύκλοι) από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.40$.	72

Σχήμα 61: Γραφήματα XRD αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα διαφόρων λόγων συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ και $\text{pH } 1.75$	95
Σχήμα 62: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απόθεσης παλμικού δυναμικού σε διαλύματα με $\text{pH } 1.40$ (a) -0.65 V/MSE (b) -0.85 V/MSE	101
Σχήμα 63: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απόθεσης παλμικού δυναμικού σε διαλύματα με $\text{pH } 1.75$ (a) -0.65 V/MSE (b) -0.85 V/MSE	102
Σχήμα 64: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ και σταθερού δυναμικού -0.65 V από διαλύματα $\text{pH } 1.40$ και με λόγο συγκεντρώσεων (a) $Q = 0.5$ (b) $Q = 1.0$ (c) $Q = 2.0$ (d) $Q = 5.0$ (e) $Q = 10$	105
Σχήμα 65: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητας συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή (a) σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE (b) παλμικού δυναμικού -0.65 V/MSE και (c) παλμικού δυναμικού -0.85 V/MSE σε $\text{pH } 1.40$	106
Σχήμα 66: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ και σταθερού δυναμικού -0.65 V από διαλύματα με $\text{pH } 1.75$ και με λόγο συγκεντρώσεων: (a) $Q = 0.5$ (b) $Q = 1.0$ (c) $Q = 2.0$ (d) $Q = 5.0$ (e) $Q = 10$	108
Σχήμα 67: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητας συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή (a) σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE (b) παλμικού δυναμικού -0.65 V/MSE και (c) παλμικού δυναμικού -0.85 V/MSE σε $\text{pH } 1.75$	108

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Πολικότητα ηλεκτροδίων.....	22
Πίνακας 2: Συνολικά πειράματα ποτενσιοστατικής απόθεσης.....	41
Πίνακας 3: Απόθεση υπό σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE σε διαλύματα με $\text{pH } 1.40$	41
Πίνακας 4: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων ποτενσιοστατικής απόθεσης σε διαλύματα με $\text{pH } 1.40$	42
Πίνακας 5: Απόθεση υπό σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE σε διαλύματα με $\text{pH } 1.75$	49
Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων ποτενσιοστατικής απόθεσης σε διαλύματα με $\text{pH } 1.75$	50
Πίνακας 7: Απόθεση υπό σταθερό δυναμικό -0.85 V/MSE σε διαλύματα με $\text{pH } 1.75$	56
Πίνακας 8: Συνολικά πειράματα απόθεσης παλμικού δυναμικού.....	62
Πίνακας 9: Παλμική απόθεση με δυναμικό αιχμής $-0.65\text{ V}(10\%)$ σε διαλύματα με $\text{pH } 1.40$	63
Πίνακας 10: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικής απόθεσης σε $\text{pH } 1.40$	64
Πίνακας 11: Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής $-0.65\text{ V}(10\%)$ σε διαλύματα με $\text{pH } 1.40$	71
Πίνακας 12: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού σε $\text{pH } 1.40$	71
Πίνακας 13: Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής $-0.85\text{ V}(10\%)$ σε διαλύματα με $\text{pH } 1.40$	76
Πίνακας 14: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού σε $\text{pH } 1.40$	77
Πίνακας 15: Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής $-0.65\text{ V}(10\%)$ σε διαλύματα με $\text{pH } 1.75$	83
Πίνακας 16: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού σε $\text{pH } 1.75$	84

Πίνακας 17: Απόθεση παλμικού δυναμικού -0.85 V σε διαλύματα με pH 1.75.....	91
Πίνακας 18: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού -0.85 V σε pH 1.75 ...	92
Πίνακας 19: Αποτελέσματα ποτενσιοστατικής απόθεσης σε -0.65 V για διαλύματα με pH 1.40 και 1.75.....	110
Πίνακας 20: Αποτελέσματα παλμικής απόθεσης με δυναμικό αιχμής -0.65 V για διαλύματα με pH 1.40 και 1.75	111
Πίνακας 21: Αποτελέσματα παλμικής απόθεσης με δυναμικό αιχμής -0.85 V για διαλύματα με pH 1.40 και 1.75	112
Πίνακας 22: Αποτελέσματα ποτενσιοστατικής και παλμικής απόθεσης σε -0.65 V για διαλύματα με pH 1.40	113
Πίνακας 23: Αποτελέσματα ποτενσιοστατικής και παλμικής απόθεσης σε -0.65 V για διαλύματα με pH 1.75	114

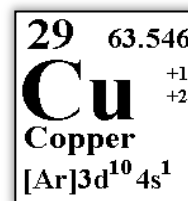
Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλικών δομών (αριστερά) β - Cu_2Se (αντιφθορίτη) (δεξιά) α - Cu_2Se , όπου οι μαύρες σφαίρες αντιστοιχούν σε άτομα χαλκού και οι διαφανείς σφαίρες σε κενές θέσεις χαλκού.	18
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής (a) του εξαγωνικού γ - CuSe και (b) του CuSe , όπου οι μικρές άσπρες σφαίρες αναπαριστούν άτομα χαλκού, οι μεγάλες άσπρες σφαίρες άτομα σεληνίου και οι μεγάλες μαύρες σφαίρες γέφυρες $\text{Se} - \text{Se}$	18
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού στοιχείου	20
Εικόνα 4: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού συναρτήσει του χρόνου σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας. Το δυναμικό σαρώνεται γραμμικά μεταξύ δύο τιμών δυναμικού (E_i και E_j)	24
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης.....	28
Εικόνα 6: Μικρογραφίες (FE)SEM αποθεμάτων που προέκυψαν εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE σε pH 1.40 για $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10$	48
Εικόνα 7: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διαλύματα με pH 1.75 και για διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10.....	55
Εικόνα 8: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων παλμικού δυναμικού -0.65 V(10%)/ -0.10 V(90%) από διαλύματα με pH 1.40 και για διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10$	70
Εικόνα 9: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού -0.65 V(10%)/ -0.10 V(90%) από διαλύματα με pH 1.40 και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10, (αριστερά) μικρού χρόνου απόθεσης (δεξιά) μεγάλου χρόνου απόθεσης.....	75
Εικόνα 10: Μικρογραφίες (FE)SEM αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού -0.85 V(10%)/ -0.10 V(90%) από διαλύματα με pH 1.40 και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10.	82

Εικόνα 11: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα με $\text{pH } 1.75$ και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10	90
Εικόνα 12: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα με $\text{pH } 1.75$ και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10	98

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο



1.1 Χαλκός

Ο χαλκός είναι μέταλλο και ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης. Βρίσκεται στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης και στην ίδια ομάδα με τον άργυρο (Ag) και το χρυσό (Au). Η σχετική αδράνεια που παρουσιάζει έναντι των χημικών ουσιών σε συνδυασμό με την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του, το καθιστά ιδανικό για διάφορες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, η καλή αντίσταση στη διάβρωση που εμφανίζει, οφείλεται στην ικανότητα του να σχηματίζει ένα επιφανειακό στρώμα σταθερών ενώσεων (οξειδία χαλκού), το οποίο το προστατεύει ή αλλιώς το παθητικοποιεί από το διαβρωτικό ατμοσφαιρικό αέρα. Ο χαλκός εμφανίζει δύο οξειδωτικές καταστάσεις Cu(I) και Cu(II). Τα υδατικά διαλύματα του δισθενούς χαλκού Cu(II) έχουν μπλε χρώμα, ενώ του μονοσθενούς είναι άχρωμα. Αξίζει να σημειωθεί η μεγάλη συμπλεκτική συμπεριφορά που εμφανίζει το σταθερό δισθενές κατιόν Cu(II), η οποία οφείλεται στην ευκινησία του μεταλλικού ιόντος και την ικανότητα του να συμπλέκεται με διάφορους υποκαταστάτες καθώς και να αποκτά ποικίλες γεωμετρίες.

Η ηλεκτρολυτική απόθεση του χαλκού μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε από όξινα διαλύματα, όπου το δισθενές κατιόν Cu²⁺ είναι θερμοδυναμικά σταθερό, είτε από αλκαλικά διαλύματα, όπου ισχυροί συμπλεκτικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση του μεταλλικού ιόντος. Για παράδειγμα, ένας συμπλεκτικός παράγοντας που χρησιμοποιείται κατά την απόθεση του χαλκού είναι το κυάνιο, διότι βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα των αποθεμάτων. Παρ' όλα αυτά, η τοξικότητα του κυανίου το καθιστά ακατάλληλο για χρήση και γι αυτό το λόγο αντικαθίσταται από πληθώρα ενώσεων, όπως είναι τα ανιόντα ανόργανων και οργανικών οξέων [1–5]. Η ηλεκτρολυτική απόθεση του χαλκού από αλκαλικά διαλύματα εφαρμόζεται στην παρασκευή τυπωμένων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων στον τομέα της ηλεκτρονικής. Ωστόσο, στις περισσότερες βιομηχανικές διαδικασίες χρησιμοποιούνται όξινα διαλύματα και κατά κύριο λόγο διαλύματα θεικών ιόντων.

Σε γενικές γραμμές, η ηλεκτροαπόθεση του χαλκού περιλαμβάνει τη σταδιακή αναγωγή του δισθενούς κατιόντος προς το μεταλλικό χαλκό σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν:



Η αντίδραση αναγωγής του δισθενούς κατιόντος προς το μονοσθενές κατιόν (βλ. αντίδραση 1) πραγματοποιείται με αργό ρυθμό, ενώ η αντίδραση αναγωγής του μονοσθενούς κατιόντος προς μεταλλικό χαλκό (βλ. αντίδραση 2) είναι κατά πολύ ταχύτερη από την αντίδραση (1). Το Cu⁺ είναι θερμοδυναμικά ασταθές και αποτελεί ευδιάλυτο ενδιάμεσο προϊόν και συνεπώς δε μπορεί να απομονωθεί. Ως εκ τούτου, τα διαδοχικά στάδια της συνολικής αντίδρασης αναγωγής δε μπορούν να ανιχνευθούν με ένα πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας [6]. Παρ' όλα αυτά, η παρουσία κατάλληλων συμπλεκτικών παραγόντων στο διάλυμα απόθεσης μπορεί να

μετατοπίσει την ισορροπία μεταξύ των ιόντων του χαλκού στην όποια κατά προτίμηση διεύθυνση.

34	78.96
Se	-2 +4 +6
Selenium	
[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	

1.2 Σελήνιο

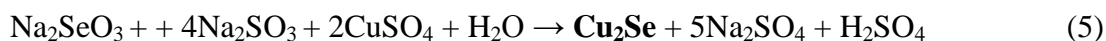
Το σελήνιο ανήκει στην 16^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Τα βαρύτερα στοιχεία της ομάδας αυτής, ήτοι τα θείο (S), σελήνιο (Se), τελλούριο (Te) και πολώνιο (Po), αναφέρονται συχνά ως *χαλκογενή (chalcogens)* στοιχεία – ειδικότερα τα Se και Te λόγω της μεθόδου εξαγωγής τους σε καθαρή μορφή κατά τη βιομηχανική κατεργασία του χαλκού. Παρ' όλα αυτά ο όρος αποδίδεται σε όλα τα στοιχεία της 16^{ης} ομάδας, συμπεριλαμβανομένου και του οξυγόνου (O). Ο όρος *χαλκογενές* εισήχθη για πρώτη φορά από το γερμανό χημικό Werner Fischer το 1930 και αναγνωρίστηκε διεθνώς από τη Διεθνή Ένωση Χημείας (σήμερα IUPAC) το 1938 [2].

Το σελήνιο υπάρχει σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, εκ των οποίων τρεις είναι οι πιο χαρακτηριστικές: (i) άμορφο, (ii) κρυσταλλικό με τριγωνική γεωμετρία (*t*-Se, το οποίο αποτελείται από ελικοειδείς αλυσίδες) και (iii) μονοκλινές (*m*-Se, το οποίο αποτελείται από κλειστούς δακτυλίους Se₈). Ωστόσο, η σταθερότερη μορφή σε θερμοκρασία δωματίου είναι το κρυσταλλικό σελήνιο (*t*-Se), με αποτέλεσμα το μονοκλινές *m*-Se να μετατρέπεται σε κρυσταλλικό *t*-Se σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 110 °C. Το άμορφο σελήνιο έχει δύο μορφές ανάλογα με τη θερμοκρασία που βρίσκεται: (i) σε θερμοκρασίες κάτω από 31 °C σχηματίζει μία σκληρή και εύθραυστη υαλώδη φάση με χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα, ενώ (ii) μεταξύ 31–230 °C σχηματίζει μία υαλώδη φάση μαύρου χρώματος. Παρ' όλα αυτά, σε θερμοκρασίες μεταξύ 70–120 °C μετατρέπεται αυθόρμητα στο κρυσταλλικό *t*-Se. Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζει, όπως είναι το σχετικά χαμηλό σημείο ζέσεως (~217 °C), η υψηλή φωτοαγωγιμότητα (για το *t*-Se ~8 × 10⁴ Ω⁻¹ cm⁻¹) και η υψηλή δραστηριότητά του με διάφορες χημικές ουσίες, το καθιστούν χρήσιμο στην τεχνολογία της ξηρογραφίας (*ηλεκτροφωτογραφίας*) και των ανορθωτών. Τέλος, είναι ένας εξωγενής ημιαγωγός τύπου – p, με έμμεσο ενεργειακό διάκενο περίπου ίσο με ~1.6 eV [7].

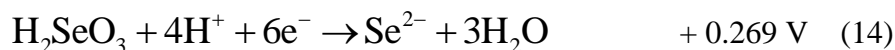
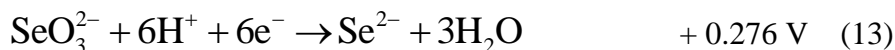
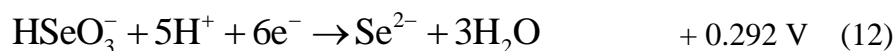
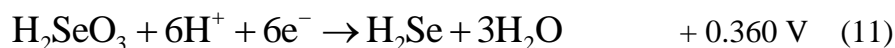
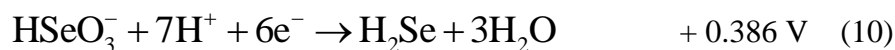
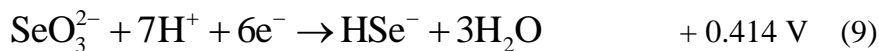
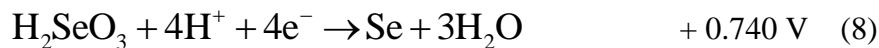
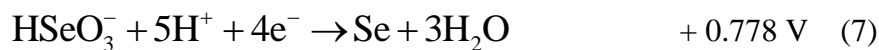
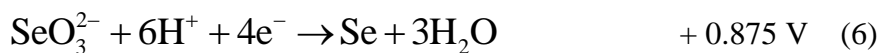
1.2.1 Διοξείδιο του σεληνίου (SeO₂)

Το διοξείδιο του σεληνίου είναι ένα λευκό στερεό με μέτρια διαλυτότητα στο νερό (38.4 g ανά 100 ml στους 14 °C), το οποίο διαλυόμενο σε θερμό ύδωρ σχηματίζει το σεληνιώδες οξύ (H₂SeO₃). Η εύκολη αναγωγή του προς μεταλλικό σελήνιο από πληθώρα αναγωγικών αντιδραστηρίων, όπως η αμμωνία, η υδραζίνη, η υδροξυλαμίνη, το διοξείδιο του θείου, ιωδιούχα/θειούχα άλατα και διάφορα οργανικά αντιδραστήρια, το καθιστά χρήσιμο ως πηγή στοιχειακού σεληνίου. Στη βιομηχανία για να αποφευχθεί η μόλυνση των καθόδων χαλκού από την πιθανή ύπαρξη σεληνίου και άλλων προσμίξεων, πραγματοποιείται αναγωγή των ιόντων σεληνίου Se(IV) παρουσία μεταλλικών ιόντων προς σχηματισμό αδιάλυτων σεληνιούχων αλάτων (βλ. αντιδράσεις 4, 5) [8].





Ακολουθώς, παρατίθενται οι ημιαντιδράσεις αναγωγής των ιόντων σεληνίου Se(IV) και του στοιχειακού σεληνίου Se(0) μαζί με τα αντίστοιχα πρότυπα δυναμικά αναγωγής E°.



Η αναγωγή του Se(IV) από όξινα υδατικά διαλύματα (pH = 2.7–1.6) περιλαμβάνει σύνθετα αναγωγικά κύματα, τα οποία προκύπτουν από διάφορες διαδικασίες (βλ. αντιδράσεις 6–16). Σύμφωνα με πειράματα κυκλικής βολταμετρίας, η αναγωγή του Se(IV) περιγράφεται από ένα μηχανισμό δύο σταδίων σύμφωνα με τη σειρά Se(+IV) → Se(0) → Se(-II), όπου τα κατιόντα Se(IV) ανάγονται προς Se(0) (βλ. εξίσωση 6, 7, 8) και ανιόντα Se²⁻ (βλ. εξισώσεις 12–14), ενώ και το στοιχειακό σελήνιο ανάγεται προς ανιόντα Se²⁻ (βλ. εξισώσεις 15, 16).

Στα υδατικά διαλύματα το σελήνιο μπορεί να βρίσκεται υπό τις εξής μορφές ενώσεων: υδρίδιο του σεληνίου (H₂Se), σεληνιώδες οξύ (H₂SeO₃), σεληνικό οξύ (H₂SeO₄) και όλα τα αντίστοιχα προϊόντα ιοντισμού:



Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την υψηλή τιμή του δυναμικού ισορροπίας για το ζεύγος Se^{+IV/0}, η απόθεση σε αδρανή ηλεκτρόδια πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό και οδηγεί σε αποθέματα που παρουσιάζουν μικρή αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου.

1.3 Χαλκογενίδια

Χαλκογενίδια (Chalcogenides) ονομάζονται οι ενώσεις των χαλκογόνων στοιχείων, τα οποία είναι τα βαρύτερα στοιχεία της 16ης ομάδας του περιοδικού πίνακα (βλ. Κεφ. 2.1), με μέταλλα. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από τα συνήθη οξειδία, σουλφίδια, τελλουρίδια και σεληνίδια μέχρι πολύπλοκες ενώσεις ή συστήματα στερεών διαλυμάτων, τα οποία περιέχουν διαφορετικά μεταλλικά ή χαλκογενή στοιχεία σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης και σε ποικίλες αναλογίες. Τα υλικά αυτά αξιοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών στην οπτική, στην ηλεκτρονική και στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας (φωτοβολταϊκές διατάξεις), λόγω των ιδιαίτερων και ενδιαφερουσών ιδιοτήτων που διαθέτουν.

1.3.1 Σύστημα χαλκού – σεληνίου

Τα σεληνίδια του χαλκού είναι διμερείς ενώσεις που σχηματίζονται με διάφορες στοιχειομετρίες και μορφολογίες. Το σύστημα χαλκού – σεληνίου περιλαμβάνει ποικίλες ενώσεις, εκ των οποίων κάποιες υπάρχουν και ως ορυκτά: (i) σεληνίδιο του μονοσθενούς χαλκού/σεληνιούχου υποχαλκός Cu_2Se , (ii) μπερζελιανίτης $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, (iii) ουμανγκίτης Cu_3Se_2 , (iv) σεληνίδιο του δισθενούς χαλκού/σεληνιούχου χαλκός CuSe (v) δισεληνίδιο του χαλκού CuSe_2 [9–13].

➤ Κρυσταλλικές δομές

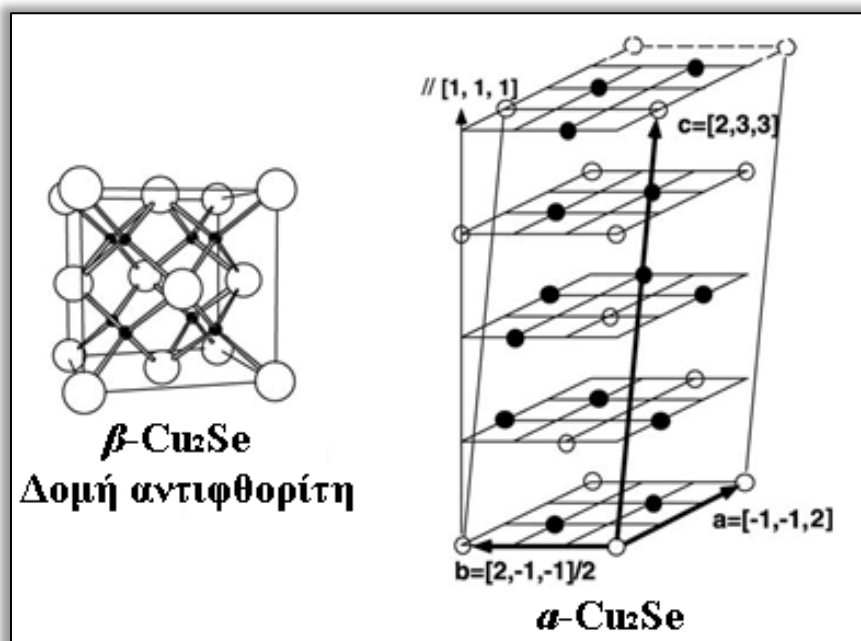
Ο σεληνιούχος υποχαλκός (Cu_2Se) για θερμοκρασίες από 150 °C έως 565 °C υιοθετεί τη δομή αντιφθορίτη ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$), η οποία μπορεί να περιγραφεί σαν κυβική διάταξη ανιόντων μέγιστης πυκνότητας. Σε αυτή την κυβική δομή, τα άτομα του χαλκού θα έπρεπε να καταλαμβάνουν όλες τις δυνατές τετραεδρικές θέσεις όμως λόγω της μεγάλης ευκινησίας τους δημιουργούν ένα παραμορφωμένο πλέγμα κατιόντων [2].

Ο μπερζελιανίτης ($\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$) περιέχει διάφορες διμερείς ενώσεις με ποικίλες στοιχειομετρίες και υιοθετεί ομοίως με το Cu_2Se δομή αντιφθορίτη σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκεται υπό τη μορφή α -φάσης, η οποία προκύπτει από μια μετάπτωση πρώτης τάξεως της δομής αντιφθορίτη (βλ. εικόνα 1) [14–18].

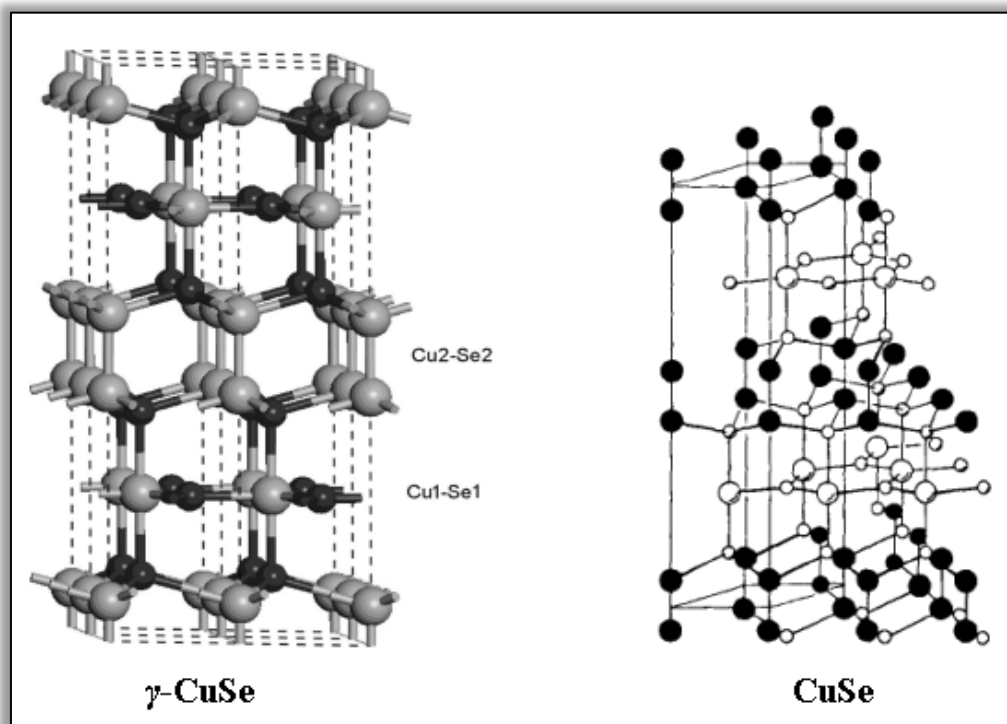
Η δομή του ουμανγκίτη (Cu_3Se_2) περιγράφεται από μία τετραγωνική κυψελίδα με τα άτομα του χαλκού να συγκροτούν ένα τετραεδρικό πλέγμα, ενώ τα άτομα του σεληνίου συντάσσονται με έξι άτομα χαλκού [2,14].

Το σεληνίδιο του δισθενούς χαλκού (CuSe) υπάρχει σε τρεις διαμορφώσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία: (i) $\gamma\text{-CuSe}$ (JCPDS #20-1020) (ii) $\alpha\text{-CuSe}$, (κλοκμανίτης JCPDS #06-0427, #34-171) (iii) $\beta\text{-CuSe}$. Το $\gamma\text{-CuSe}$ επικρατεί σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 127 °C και περιγράφεται από διαδοχικά εξαγωνικά στρώματα $[\text{CuSe}]$ και $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]$ στη διεύθυνση του c -άξονα, ενώ τα άτομα σεληνίου ενώνονται με ομοιοπολικούς δεσμούς Se-Se δημιουργώντας στρώματα $[\text{Se}_2]^{2-}$. Το $\alpha\text{-CuSe}$ σχηματίζεται περίπου στους ~54 °C, ενώ το $\beta\text{-CuSe}$ επικρατεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 54 έως 127 °C. Η μετάπτωση από την εξαγωνική ($\alpha\text{-CuSe}$) στην ορθορομβική ($\beta\text{-CuSe}$) φάση περίπου στους ~54 °C πραγματοποιείται με μεγάλη ταχύτητα και είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτή. Η μετάπτωση από την ορθορομβική (β -

CuSe) στην εξαγωνική (γ -CuSe) φάση πραγματοποιείται περίπου στους 132 ± 10 °C και δεν είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτή (βλ. Εικόνα 2) [12–19].



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλικών δομών (αριστερά) β -Cu₂Se (αντιφθορίτη) (δεξιά) α -Cu₂Se, όπου οι μαύρες συμπαγείς σφαίρες αντιστοιχούν σε άτομα χαλκού και οι διαφανείς σφαίρες σε κενές θέσεις χαλκού.



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής (a) του εξαγωνικού γ -CuSe και (b) του CuSe, όπου οι μικρές άσπρες σφαίρες αναπαριστούν άτομα χαλκού, οι μεγάλες άσπρες σφαίρες άτομα σεληνίου και οι μεγάλες μαύρες σφαίρες γέφυρες Se – Se.

➤ *Ιδιότητες σεληνιδίων του χαλκού*

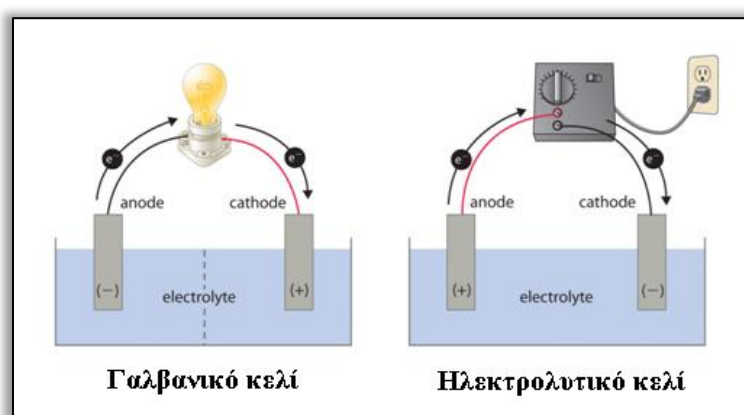
Τα σεληνίδια του χαλκού εμφανίζουν σημαντικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται σε διάφορες ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, όπως είναι οι δίοδοι Schottky, οι φωτοβολταϊκές διατάξεις, τα οπτικά φίλτρα, οι υπεριοντικοί αγωγοί και οι φωτοανιχνευτές. Οι ενώσεις αυτές είναι ημιαγωγοί τύπου $-p$ λόγω της ύπαρξης ατελειών στον κρύσταλλο. Αυτές οι ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργούνται από την απουσία κατιόντων χαλκού σε κάποιες πλεγματικές θέσεις και αυτό συνεπάγεται υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας [20, 21]. Έτσι, σε θερμοκρασία δωματίου η αγωγιμότητα που παρουσιάζουν προσομοιάζει αυτή των μετάλλων. Επιπροσθέτως, παρατηρείται υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στην ελαττωματική κρυσταλλική δομή αλλά και στη στατιστική κατανομή των κατιόντων χαλκού στις πλεγματικές θέσεις [22, 23]. Συγκεκριμένα, οι φάσεις $Cu_{2-\delta}Se$, λόγω της μεγάλης ευκινησίας των κατιόντων χαλκού, παρουσιάζουν ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία αυξάνεται με μείωση της περιεκτικότητας σε χαλκό [24]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το σεληνίδιο του μονοσθενούς χαλκού/σεληνιούχος υποχαλκός Cu_2Se παρουσιάζει ένα έμμεσο ενεργειακό διάκενο ίσο με $E_g = 1.0-1.1$ eV, ενώ εν γένει τα σεληνίδια του χαλκού παρουσιάζουν ένα έμμεσο ενεργειακό διάκενο στην περιοχή 1.0–1.1 eV και ένα άμεσο ενεργειακό διάκενο στην περιοχή 2.0–2.3 eV [25, 26].

Κεφάλαιο 2^ο

Γενικές αρχές ηλεκτροχημικών συστημάτων

2.1 Ηλεκτροχημικό στοιχείο

Ως *ηλεκτροχημικό στοιχείο* ορίζεται ένα ετερογενές σύστημα αγωγίμων φάσεων, οι οποίες βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους και τουλάχιστον μία εξ αυτών είναι ηλεκτρολύτης. Εάν το στοιχείο χρησιμοποιείται για την μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης σε ηλεκτρική ενέργεια ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο. Αντίστροφα εάν καταναλώνει ηλεκτρική ενέργεια για τη πραγματοποίηση μιας μη αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο (βλ. Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού στοιχείου

Ως *δυναμικό ηλεκτροδίου* ορίζεται η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διαλύματος με το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία. Για να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο πρέπει να ορισθεί η πολικότητα του και να είναι γνωστή η χημική αντίδραση λειτουργίας του. **Ως θετικός πόλος ορίζεται η κάθοδος, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή, ενώ ως αρνητικός πόλος η άνοδος, όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση.** Το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι ο παράγοντας που καθορίζει ποιο από τα δύο ηλεκτρόδια θα λειτουργήσει ως κάθοδος και ποιο ως άνοδος. Τα μέταλλα βάσει της αναγωγικής τους ικανότητας κατατάσσονται στην ηλεκτροχημική σειρά (ή σειρά δραστηρότητας των μετάλλων), σύμφωνα με την οποία ανάμεσα σε δύο μέταλλα εκείνο που βρίσκεται πιο δεξιά έχει θετικότερο πρότυπο δυναμικό και θα λειτουργήσει ως κάθοδος (οξειδωτικό σώμα). Απαραίτητη προϋπόθεση για την αυθόρμητη λειτουργία του στοιχείου είναι η εξωτερική σύνδεση των ηλεκτροδίων, ώστε να εμποδίζεται η απ' ευθείας χημική αντίδραση των συστατικών που συμμετέχουν. Γι αυτό το λόγο τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε χωριστά δοχεία και η επαφή γίνεται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο ή χωρίζονται από πορώδες διάφραγμα.

Κατά τη μέτρηση της ΗΕΔ ενός στοιχείου πρέπει ο τρόπος μετρήσεως να μην προκαλεί σημαντική απομάκρυνση από την ισορροπία, έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθεί η λειτουργία του αντιστρεπτή. Γι αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ποτενσιόμετρο. Η ΗΕΔ ενός στοιχείου προσδιορίζεται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων που το αποτελούν αφαιρώντας από την τιμή του δυναμικού της καθόδου την τιμή του δυναμικού της ανόδου.

Αν τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες τότε προκύπτει το πρότυπο δυναμικό του κελιού και ισούται με:

$$E_{cell}^{\circ} = E_{καθόδου}^{\circ} - E_{ανόδου}^{\circ} \quad (22)$$

Σε αντίθετη περίπτωση, το δυναμικό του κελιού προκύπτει από την εξίσωση Nernst, η οποία συσχετίζει τα πρότυπα δυναμικά των δύο ηλεκτροδίων με το λόγο δράσεως των μαζών της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Για το ημιστοιχείο:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (23)$$

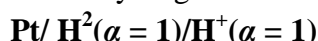
Για την αντίδραση: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$E = (E_{κ}^{\circ} - E_{α}^{\circ}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (24)$$

Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής αποτελούν ένα μέτρο της αναγωγικής τάσης των στοιχείων. Αντιστρέφοντας τις ημιαντιδράσεις αναγωγής προκύπτουν οι αντίστοιχες ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αντίστοιχα τα πρότυπα δυναμικά οξείδωσης, τα οποία είναι προφανώς ίσα και αντίθετα με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής. Όσο πιο μεγάλο (πιο θετικό) είναι το δυναμικό αναγωγής ενός στοιχείου τόσο πιο έντονη είναι η τάση του για αναγωγή (τόσο πιο έντονα προχωρά η ημιαντίδραση αναγωγής προς τα δεξιά) και επομένως, τόσο πιο ισχυρά οξειδωτικό σώμα είναι. Άρα, κάθε στοιχείο ανάγεται οξειδώνοντας όλα τα στοιχεία που έχουν μικρότερο δυναμικό αναγωγής από το ίδιο, ενώ οξειδώνεται ανάγοντας όσα στοιχεία έχουν μεγαλύτερο δυναμικό. Είναι αυτονόητο ότι δεν υπάρχει τρόπος να μετρηθεί το δυναμικό ενός μόνο ηλεκτροδίου. Γι αυτό χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρόδιο ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, με συμβατικά προκαθορισμένη τιμή, και μετράται η ηλεκτρεγερτική δύναμη (standard electromotive force, E°) του στοιχείου που αποτελείται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το προς μέτρηση ηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει ληφθεί το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, για το οποίο το πρότυπο δυναμικό αναγωγής E° ισούται εκ παραδοχής με μηδέν. Επομένως, προσδιορίζοντας τη διαφορά δυναμικού του στοιχείου και γνωρίζοντας το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς μπορούμε να υπολογίσουμε το πρότυπο δυναμικό όποιου ηλεκτροδίου επιθυμούμε. Στην πράξη δε χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς γιατί είναι εξαιρετικά δύσχρηστο. Αντί αυτού χρησιμοποιούνται είτε το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος, είτε το κορεσμένο ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου, είτε το κορεσμένο ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θειικού υφυδραργύρου.

➤ Ηλεκτρόδια αναφοράς

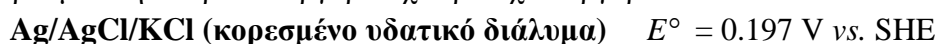
1. Ηλεκτρόδιο υδρογόνου (standard hydrogen electrode, SHE):



2. Κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (saturated calomel electrode, SCE):



3. Κορεσμένο ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου:



4. Κορεσμένο ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θεικού υφιδραργύρου (MSE)
Hg/HgSO₄ (κορεσμένο υδατικό διάλυμα) $E^\circ = 0.64 \text{ V vs. SHE}$

➤ Ηλεκτρολυτικό στοιχείο

Ηλεκτρόλυση ονομάζεται το χημικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα, όταν το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Εφαρμόζοντας ηλεκτρική τάση στα ηλεκτρόδια ενός γαλβανικού κελιού προκαλείται μια κατευθυνόμενη ηλεκτροχημική δράση, η οποία δεν είναι πλέον αυθόρμητη. Σε ποιο ηλεκτρόδιο θα λάβει χώρα οξείδωση και σε ποιο αναγωγή δεν εξαρτάται πλέον από το δυναμικό αναγωγής τους, αλλά από την επιβαλλόμενη εξωτερική τάση. Το κελί αυτό ονομάζεται *ηλεκτρολυτικό κελί*. Εάν το δυναμικό της πηγής είναι μεγαλύτερο από το δυναμικό του στοιχείου, τότε συμβαίνει αναστροφή δράσεων. Στο ηλεκτρόδιο που συνδέεται με το θετικό πόλο της ηλεκτρικής πηγής συμβαίνει οξείδωση, ενώ στο ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο συμβαίνει αναγωγή (βλ. Πίνακα 1).

Πίνακας 1: Πολικότητα ηλεκτροδίων

Πόλος	Εκφόρτιση (γαλβανικό στοιχείο) (αυθόρμητη λειτουργία)	Φόρτιση (ηλεκτρολυτικό στοιχείο) (εξαναγκασμένη λειτουργία)
θετικός	Κάθοδος – αναγωγή	Άνοδος – οξείδωση
αρνητικός	Άνοδος – οξείδωση	Κάθοδος – αναγωγή

Η συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση που πραγματοποιείται στο ηλεκτρολυτικό κελί μπορεί να περιγραφεί από δύο ημιαντιδράσεις, οι οποίες περιγράφουν τις πραγματικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων αλλά και στο χώρο γύρω από αυτά. Η κάθε ημιαντίδραση ανταποκρίνεται στη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου πραγματοποιείται.

2.2 Ηλεκτρική διπλοστιβάδα

Κάθε ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελείται από δύο τουλάχιστον ηλεκτρόδια, τα οποία βρίσκονται βυθισμένα στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη (βλ. παράγραφο 2.1). Ως ηλεκτρόδιο μπορεί να θεωρηθεί η επιφάνεια επαφής δύο αγώγιμων φάσεων (διεπιφάνεια; interface), όπου η δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος στη μία φάση οφείλεται στην προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρονίων και στη δεύτερη φάση στην προσανατολισμένη κίνηση ιόντων. Η διεπιφάνεια ουσιαστικά αποτελείται από δύο ετερογενείς περιοχές, εκ των οποίων η μία επεκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς τη φάση του ηλεκτρολύτη και η άλλη από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το εσωτερικό του. Πρέπει να τονιστεί ότι η σύσταση και οι ιδιότητες της διεπιφάνειας είναι διαφορετικές από την κύρια μάζα του διαλύτη και του ηλεκτροδίου.

Η διεπιφάνεια χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρική διπλοστιβάδα (electrical double layer) και λειτουργεί ως πυκνωτής λόγω της συσσώρευσης ετερόνυμων ηλεκτρικών φορτίων (ιόντα και ηλεκτρόνια) κατά μήκος της. Πρώτος ο Helmholtz (1879) προσπάθησε να ερμηνεύσει το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Σύμφωνα με το μοντέλο Helmholtz, η φορτισμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου έλκει ηλεκτροστατικά ιόντα ίσου και αντίθετου φορτίου από το

διάλυμα του ηλεκτρολύτη, τα οποία δημιουργούν ένα λεπτό στρώμα πάνω στην επιφάνεια. Αποτέλεσμα είναι η ηλεκτρική διπλοστιβάδα να λειτουργεί ως πυκνωτής με παράλληλους οπλισμούς, όπου η πτώση τάσης ανάμεσα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι γραμμική. Το φορτίο που μπορεί να αποθηκεύσει δίνεται από τον τύπο:

$$q = \frac{\epsilon' \epsilon_0}{l} E \quad (25)$$

όπου ϵ' : η διηλεκτρική σταθερά του κενού

ϵ : η διηλεκτρική σταθερά του μέσου

E : η πτώση τάσης του πυκνωτή

l : η απόσταση των οπλισμών

Η χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας είναι ανάλογη της γεωμετρικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου και εξαρτάται από τη σύσταση του ηλεκτρολύτη και το δυναμικό του ηλεκτροδίου.

2.3 Ηλεκτροδιακές διεργασίες

Οι ηλεκτροδιακές διεργασίες διακρίνονται σε φαρανταϊκές και μη φαρανταϊκές διεργασίες ανάλογα με το εάν το παρατηρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα είναι ή έχει αποτέλεσμα ηλεκτροδιακές αντιδράσεις ή όχι. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ηλεκτρενεργών ουσιών που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι υπεύθυνες για τη μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ των ηλεκτροδίων και του μέσου που τα περιβάλλει και συνεπώς τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο χαρακτηρίζεται ως *φαρανταϊκό ρεύμα* (faradaic current, i_F). Οι ηλεκτρενεργές ουσίες μπορεί να είναι (i) διαλυμένες ουσίες στον ηλεκτρολύτη ή/και ο ίδιος ο διαλύτης, (ii) δυσδιάλυτες ενώσεις πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, (iii) ουσίες προσροφημένες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και (iv) το ίδιο το υλικό του ηλεκτροδίου. Κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος που δεν οφείλεται σε φαρανταϊκές διεργασίες, αλλά είναι αποτέλεσμα συσσώρευσης ηλεκτρικών φορτίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/διαλύματος (βλ. παράγραφο 2.3). Σε αυτήν την περίπτωση το παρατηρούμενο ρεύμα καλείται χωρητικό ή ρεύμα φόρτισης (capacity/charging current, i_c).

Πολλές φορές για να πραγματοποιηθεί μία ηλεκτροδιακή αντίδραση με μεγάλη ταχύτητα πρέπει να υπερνικηθούν ενδιάμεσα ενεργειακά φράγματα. Η ενέργεια που απαιτείται για να επιτευχθεί αυτό καλείται *ενέργεια ενεργοποίησης* ή αλλιώς *υπέρταση ηλεκτροδίου* (electrode overpotential) και είναι αρνητική για καθοδικές (αναγωγικές) ημιαντιδράσεις και θετική για ανοδικές (οξειδωτικές) ημιαντιδράσεις. Μεγάλες απόλυτες τιμές υπέρτασης παρατηρούνται σε ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ηλεκτρόδια με λεία επιφάνεια και πολύ μικρότερες σε ηλεκτρόδια με τραχεία επιφάνεια, η οποία είναι δυνατόν να δρα καταλυτικά και να υποβοηθή την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

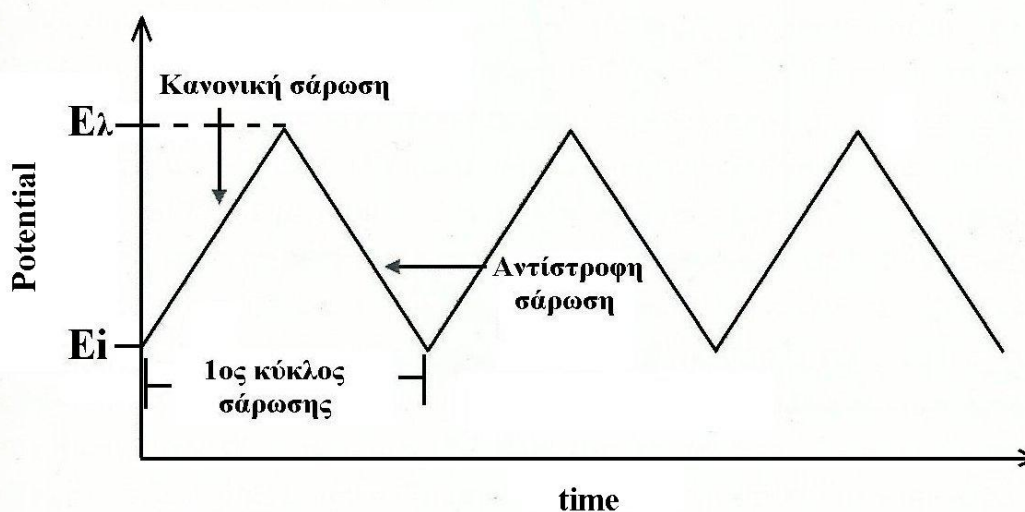
2.4 Κυκλική βολταμετρία

Η βολταμετρία είναι μία θεμελιώδης ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη ηλεκτρενεργών χημικών ειδών. Η ευελιξία και το χαμηλό κόστος της τεχνικής σε συνδυασμό με την ευκολία εκτέλεσης των πειραμάτων έχει οδηγήσει στην εκτεταμένη χρήση της στους τομείς της ηλεκτροχημείας, της ανόργανης και οργανικής χημείας, καθώς και της βιοχημείας. Πολλές φορές, στην ηλεκτροχημική μελέτη ενός συστήματος πραγματοποιούνται αρχικώς πειράματα κυκλικής βολταμετρίας καθώς προσφέρουν μία γρήγορη και εύκολη παρατήρηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε ένα εύρος τιμών δυναμικού [3].

➤ Πείραμα κυκλικής βολταμετρίας

Σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας καταγράφεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει ένα ηλεκτρόδιο συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο αυτό. Η καμπύλη ρεύματος – δυναμικού καλείται βολταμμογράφημα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση καθώς και στη θερμοδυναμική και κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του κανονικού δυναμικού μιας ημιαντίδρασης όταν η οξειδωμένη και η ανηγμένη μορφή ενός σώματος είναι σταθερές για όσο χρόνο απαιτείται ώστε να ληφθεί το βολταμμογράφημα. Παρ' όλα αυτά, η ερμηνεία των βολταμμογραφημάτων προϋποθέτει την κατανόηση των επιμέρους παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφή των κορυφών.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο και έχει τριγωνική μορφή κύματος (βλ. εικόνα 4). Ξεκινώντας από μία τιμή δυναμικού όπου δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος; open circuit potential, E_{ocp}) σαρώνεται ένα εύρος τιμών δυναμικού (forward scan), στο οποίο μία ή περισσότερες αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και στη συνέχεια αντιστρέφεται η κατεύθυνση της γραμμικής σάρωσης με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η ανίχνευση των αντιδράσεων μέσω των οποίων σχηματίστηκαν τα διάφορα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα κατά την πρώτη σάρωση.



Εικόνα 4: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού συναρτήσει του χρόνου σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας. Το δυναμικό σαρώνεται γραμμικά μεταξύ δύο τιμών δυναμικού (E_i και E_l)

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ελέγχεται μέσω ενός ηλεκτροδίου αναφοράς, όπως είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το κορεσμένο ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θεικού υφυδραργύρου (βλ. παράγραφο 2.1). Ο χρόνος που χρειάζεται για τη λήψη ενός βολταμμογραφήματος καθορίζεται από το ρυθμό σάρωσης (scan rate) και από το εύρος των τιμών δυναμικού που θέλουμε να σαρώσουμε και μπορεί να κυμαίνεται από 10^2 έως 10^{-5} s, αν και σε πειράματα ποσοτικής ανάλυσης περιορίζεται στα $10 - 10^{-3}$ s. Η παρουσία ενός βοηθητικού ηλεκτρολύτη εμποδίζει τη μετανάστευση φορτισμένων σωμάτων.

Ένα βολταμμογράφημα χαρακτηρίζεται από μερικούς σημαντικούς παράγοντες: **(i) το καθοδικό** (cathodic peak potential, E_{pc}) και **ανοδικό δυναμικό αιχμής** (anodic peak potential, E_{pa}), **(ii) το μέγιστο καθοδικό** (cathodic peak current, i_{pc}) και **το μέγιστο ανοδικό ρεύμα** (anodic peak current, i_{pa}), **(iii) το δυναμικό ημίσεως** (half-wave potential, $E_{1/2}$) και **(iv) το δυναμικό αναστροφής** (E_{λ}). Το δυναμικό ημίσεως υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης:

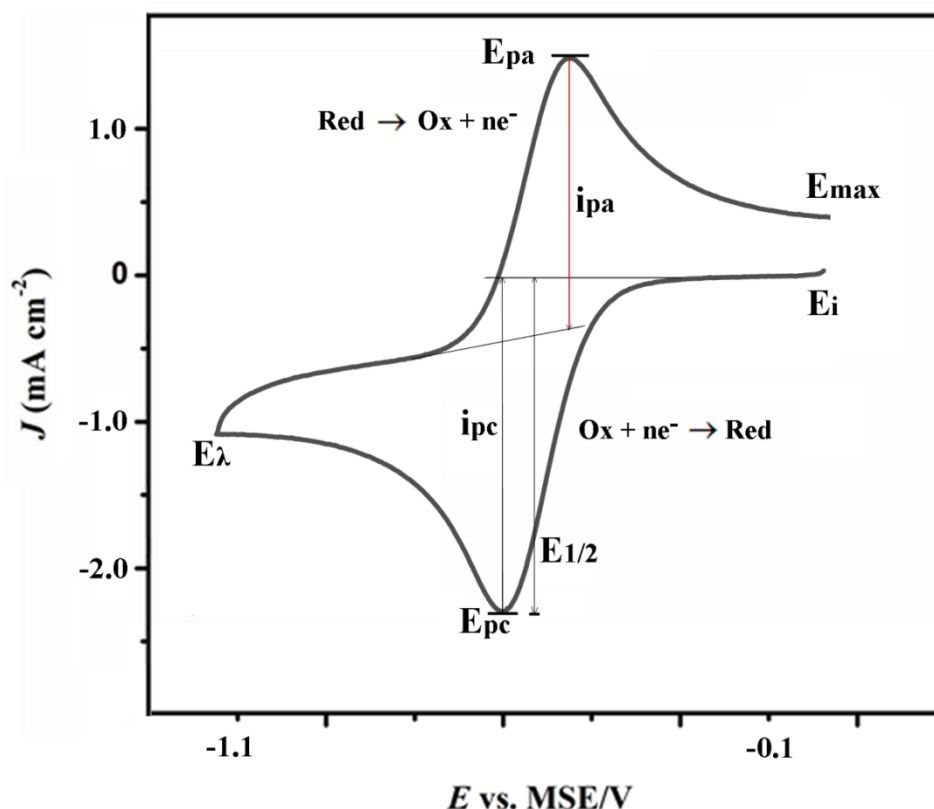
$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{1/2}$$

όπου E° το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης αναγωγής

D_R και D_O οι συντελεστές διάχυσης των ανηγμένων και οξειδωμένων ειδών

n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την ημιαντίδραση αναγωγής

Επειδή συνήθως ισχύει $D_R \sim D_O$ το δυναμικό $E_{1/2}$ είναι μετατοπισμένο μερικά mV από το E° . Το δυναμικό ημίσεως $E_{1/2}$ τοποθετείται ακριβώς στο μέσον της απόστασης μεταξύ του καθοδικού E_{pc} και ανοδικού δυναμικού αιχμής E_{pa} (βλ. Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση κυκλικού βολταμμογραφήματος αντιστρεπτής αντίδρασης και γρήγορου ρυθμού σάρωσης. Το δυναμικό σαρώνεται γραμμικά από μία αρχική τιμή δυναμικού, E_i , (συνήθως ορίζεται η τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος) έως μία μικρότερη τιμή δυναμικού, που καλείται δυναμικό αναστροφής, E_{λ} . Έπειτα αντιστρέφεται η διεύθυνση της σάρωσης μέχρι μία μέγιστη τιμή, E_{max} ($= E_i$).

Για να μελετήσουμε την αναγωγή ενός χημικού είδους ξεκινάμε από μία αρχική τιμή δυναμικού (E_i), συνήθως από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, και σαρώνουμε προς αρνητικότερες τιμές δυναμικού σε σχέση με το E_i (καθοδική σάρωση). Αρχικώς δεν παρατηρείται ρεύμα, αλλά όσο μειώνεται η τιμή του δυναμικού ξεκινάει η αναγωγή του χημικού είδους $Ox + ne^- \rightarrow Red$ (βλ. Σχήμα 1). Το καθοδικό ρεύμα αυξάνεται, καθώς ο ρυθμός αναγωγής του χημικού είδους Ox αυξάνεται όσο μετακινούμαστε σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού και τελικά λαμβάνει μία μέγιστη τιμή (i_{pc}). Έπειτα το ρεύμα μειώνεται με σταθερό ρυθμό. Η καθοδική κορυφή προκύπτει από τον ανταγωνισμό δύο φαινομένων. Πρώτον από την αύξηση του ρυθμού αναγωγής όσο το δυναμικό σαρώνεται προς αρνητικότερες τιμές και δεύτερον τη δημιουργία μιας στιβάδας εξάντλησης μέσω της οποίας τα αντιδρώντα πρέπει να διαχυθούν. Για τιμές δυναμικού μικρότερες από $100/n$ mV, όπου $n =$ ο αριθμός των e^- που μεταφέρονται κατά την ημιαντίδραση, η συγκέντρωση του αντιδρώντος $[Ox]$ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη συγκέντρωση του στο διάλυμα και το καθοδικό ρεύμα ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης του αντιδρώντος διαμέσου της στιβάδας εξάντλησης. Στο δυναμικό αναστροφής (E_i) αντιστρέφεται η κατεύθυνση της σάρωσης (ανοδική σάρωση) και το καθοδικό ρεύμα συνεχίζει να ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης μέχρι την τιμή δυναμικού όπου λαμβάνει χώρα η οξειδωση των χημικών ειδών, τα οποία παράχθηκαν κατά την καθοδική σάρωση. Η ανοδική κορυφή που παρατηρείται στο βολταμμογράφημα προκύπτει από τα ίδια φαινόμενα που ερμηνεύουν την καθοδική κορυφή. Έτσι, η συγκέντρωση του χημικού είδους $[Red]$ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εξαντλείται και το ανοδικό ρεύμα περιορίζεται από το ρυθμό διάχυσης του αντιδρώντος προς το ηλεκτρόδιο. Η σάρωση του δυναμικού ολοκληρώνεται σε μία μέγιστη τιμή δυναμικού E_{max} , η οποία συμπίπτει με την αρχική τιμή E_i . Σημειώνεται ότι το κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 1 αφορά μία αντιστρεπτή διεργασία και έχει ληφθεί με πολύ γρήγορο ρυθμό σάρωσης του δυναμικού.

2.5 Ηλεκτροχημική απόθεση

Η ηλεκτροχημική απόθεση ημιαγωγών διερευνάται και εφαρμόζεται από ερευνητές πολλά χρόνια. Αυτό οφείλεται στο ότι η ηλεκτροαπόθεση είναι μία σχετικά απλή και χαμηλού κόστους τεχνική, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε μεγάλη κλίμακα. Εν γένει, τα παραγόμενα αποθέματα είναι πολυκρυσταλλικά και περιέχουν πολλές αταξίες δομής ή/και προσμίξεις συγκριτικά με τα μονοκρυσταλλικά υμένια που παράγονται με άλλες τεχνικές, όπως είναι η επιταξία μοριακής δέσμης και η χημική εναπόθεση ατμών. Παρ' όλα αυτά, για διάφορες εφαρμογές, όπως είναι η φωτοβολταϊκή τεχνολογία και η προστασία από τη διάβρωση, προτιμάται η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης, η οποία πλεονεκτεί λόγω της χρήσης φθηνού εξοπλισμού, της εκτέλεσης πειραμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος και της χρήσης υδατικών διαλυμάτων. Επιπλέον, η ρύθμιση των παραμέτρων της απόθεσης, όπως είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό, η πυκνότητα ρεύματος, το pH και η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού, επιτρέπει τον έλεγχο του πάχους, της μορφολογίας, και της σύστασης των παραγόμενων αποθεμάτων καθώς και του ενεργειακού διάκενου και της σταθεράς πλέγματος των ημιαγωγών.

Ηλεκτρολυτική απόθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με εφαρμογή είτε σταθερού δυναμικού (ποτενσιοστατική απόθεση) είτε παλμικού δυναμικού (παλμική απόθεση). Η απόθεση με εφαρμογή παλμικού δυναμικού ή ρεύματος είναι μια τεχνική απόθεσης η οποία

χρησιμοποιείται κυρίως για μεταλλικά επιστρώματα, ενώ συγκριτικά με την ποτενσιοστατική απόθεση παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως είναι η καλύτερη πρόσφυση, η μεγαλύτερη ομοιογένεια και οι βελτιωμένες ιδιότητες των αποθεμάτων. Η εφαρμογή της παλμικής απόθεσης σε περίπλοκα συστήματα, όπως είναι οι τριμερείς ενώσεις, μπορεί να προσφέρει αποτελεσματικότερο έλεγχο της στοιχειομετρίας, του πάχους και της ομοιογένειας των αποθεμάτων μέσω των σχετικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τις κυματομορφές παλμικού δυναμικού ή ρεύματος. Η ανάπτυξη προηγμένων ηλεκτρονικών συσκευών προσέφερε ευελιξία στον προγραμματισμό των απαιτούμενων κυματομορφών δυναμικού ή ρεύματος. Έτσι, ακολουθίες παλμών μπορούν να προγραμματιστούν ώστε να δώσουν πολύπλοκες κυματομορφές. Ωστόσο, συνήθως εφαρμόζονται τετραγωνικοί παλμοί λόγω της εύκολης ρύθμισης των σχετικών παραμέτρων τους. Οι κυματομορφές μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: (1) *μονοπολικό παλμοί*, όπου όλοι οι παλμοί βρίσκονται σε μία διεύθυνση, και (2) *διπολικό παλμοί*, όπου εφαρμόζονται καθοδικοί και ανοδικό παλμοί. Υπάρχουν πολλές ποικιλίες κυματομορφών, όμως όσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα τους τόσο αυξάνεται ο αριθμός των μεταβλητών τους, με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η ερμηνεία και η κατανόηση της επίδρασης τους στη διαδικασία της ηλεκτροχημικής απόθεσης. Οι παράμετροι, που επηρεάζουν τη σύσταση και τη μορφολογία των παραγόμενων αποθεμάτων περιλαμβάνουν τις εξής ανεξάρτητες μεταβλητές: το δυναμικό αιχμής (E_{for}), το δυναμικό αναστροφής (E_{rev}), το χρόνο απόθεσης (ή φόρτισης, t_{for}) και το χρόνο μη απόθεσης (ή εκφόρτισης, t_{rev}), καθώς και τις εξαρτημένες μεταβλητές: τον κύκλο φόρτισης – εκφόρτισης (duty cycle, γ), την περίοδο (T) και τη συχνότητα των παλμών (f). Ο κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης (γ) εκφράζει το κλάσμα του χρόνου όπου εφαρμόζεται το δυναμικό αιχμής και υπολογίζεται βάσει του τύπου: $\gamma = t_{for} / (t_{for} + t_{rev})$.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

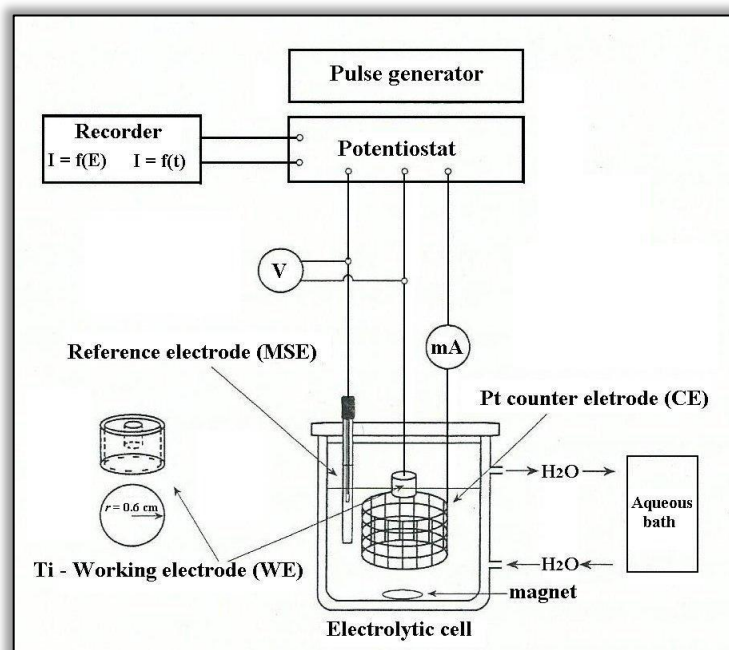
Κεφάλαιο 3^ο

Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε σύνθεση σεληνιδίων του χαλκού με καθοδική ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από όξινα διαλύματα νιτρικού χαλκού. Ο δομικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD, Siemens D5000; πηγή Cu-K α , για το εύρος γωνιών 2θ 10–60° και με ρυθμό σάρωσης 0.083°/sec). Η επιφανειακή μορφολογία και η στοιχειακή ανάλυση όλων των αποθεμάτων μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης [SEM, FEI Quanta 200 με ενσωματωμένο αναλυτή ακτίνων X (EDX)], σε εφαρμοζόμενο δυναμικό 20 kV (accelerating voltage) και με χρήση των φασματικών γραμμών Se $_K$ και Cu $_K$. Μικρογραφίες υψηλής ανάλυσης λήφθηκαν από μονάδα JEOL JSM 7401 f Field Emission SEM.

3.1 Πειραματική διάταξη

Οι ηλεκτροαποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολυτική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων συνδεδεμένη με συσκευή ποτενσιοστάτη–παλμογεννήτριας τύπου Voltalab 40 PGZ 301 (βλ. Εικόνα 5). Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε πλέγμα λευκόχρυσου (Pt), ως αναφοράς κορεσμένο ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θεικού υφυδραργύρου Hg/HgSO $_4$ /K $_2$ SO $_4$ (MSE: +0.64 V vs. SHE στους 25 °C) και ως ηλεκτρόδιο εργασίας μεταλλικοί κύλινδροι τιτανίου (Ti 99.6%) ακτίνας 0.6 cm και εμπορικής καθαρότητας. Το ηλεκτρόδιο εργασίας δεν υποβλήθηκε σε περιστροφή κατά τη διάρκεια των αποθέσεων.



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης

3.2 Ηλεκτρόδιο τιτανίου

Το ηλεκτρόδιο τιτανίου (Ti) είναι ένα κυλινδρικό τεμάχιο μήκους 1cm, που λαμβάνεται από την κοπή μεταλλικής ράβδου “εμπορικής” καθαρότητας και ακτίνας $r = 0.6 \text{ cm}$. Κατά την εφαρμογή, η περιφέρεια του τεμαχίου μονώνεται με θερμοσυρρικνούμενο πλαστικό και η εγκάρσια διατομή παραμένει η ενεργός επιφάνεια ($A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (0.6)^2 \approx 1,131 \text{ cm}^2$). Πριν την απόθεση, είναι απαραίτητη η λείανση και η προετοιμασία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Το μειονέκτημα στη χρήση του Ti ως ηλεκτρόδιο εργασίας προκύπτει από την παρουσία ενός ανθεκτικού στρώματος οξειδίου, το οποίο παθητικοποιεί την επιφάνεια του, ενώ παράλληλα πιθανές προσμίξεις O_2 , Cr, Mn, V, Fe, C κ.α. , μπορεί να δρουν καταλυτικά και, σε πολλές περιπτώσεις, να μεταβάλλουν τη φυσικοχημική συμπεριφορά του καθαρού μετάλλου.

3.2.1 Παθητικότητα τιτανίου

Το τιτάνιο Ti παρουσιάζει μια εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη ενός συμπαγούς και συνεκτικού στρώματος οξειδίου που καθιστά την επιφάνεια του παθητική¹. Καθώς είναι πολύ δραστικό μέταλλο σε καθαρή μορφή παρουσιάζει μεγάλη χημική συγγένεια με το O_2 , το N_2 και το H_2 . Η προσρόφηση των αερίων αυτών στην επιφάνεια του οδηγεί αρχικά στον σχηματισμό ενώσεων στις οποίες το Ti συμμετέχει με μικρούς αριθμούς οξείδωσης (π.χ. Ti_2O_3 , TiN , υδρίδια TiH_x), ενώ παρατεταμένη έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα ή σε κατάλληλο χημικό περιβάλλον οδηγεί συνήθως στην παρουσία περίσσειας O_2 και περαιτέρω οξείδωση του Ti_2O_3 σε TiO_2 .

Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του προστατευτικού οξειδίου, τόσο πιο θετικό είναι το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα ή αλλιώς, τόσο πιο “ευγενή” συμπεριφορά παρουσιάζει αυτό. Βέβαια, το δυναμικό του μετάλλου δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη την έκταση της επιφάνειας του. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι το στρώμα του οξειδίου είναι πορώδες (με διάμετρο πόρων ίση με μερικά μm) και η πρόσβαση του ηλεκτρολύτη στο μεταλλικό Ti είναι δυνατή μονάχα μέσω των πόρων του επιφανειακού στρώματος. Άλλωστε, όταν προστίθενται στον ηλεκτρολύτη άλατα ευγενέστερων (λιγότερο ηλεκτροθετικών) μετάλλων, παρατηρείται μια ισχυρή απόκλιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου προς την θετική κατεύθυνση. Η συμπεριφορά αυτή συνηγορεί με την υπόθεση του πορώδους του επιφανειακού στρώματος, καθώς θεωρείται ότι τα ευγενή μέταλλα αποτίθενται και καλύπτουν μερικώς τους πόρους της επιφάνειας. Σε αντίθετη περίπτωση η παρουσία τους (των ευγενών στοιχείων) δεν θα είχε καμιά επίδραση στην ηλεκτρική συμπεριφορά του Ti.

Το ηλεκτρόδιο Ti παρουσιάζει ένα συνεχώς αυξανόμενο αρνητικό δυναμικό όταν εμβαπτισθεί σε οξύ, το οποίο βαθμιαία διαλύει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου. Το υδροφορικό οξύ προσβάλλει δραστικά το επιφανειακό οξείδιο και ως εκ τούτου αποτελεί τον καλύτερο διαλύτη γι’ αυτό (πιθανώς λόγω του σχηματισμού διαλυτών φθορο-συμπλόκων

¹Αναφέρεται ότι, με έκθεση μιας “καθαρής” επιφάνειας Ti στην ατμόσφαιρα προκαλείται ο ταχύτερος σχηματισμός ενός στρώματος οξειδίου πάχους 12 – 15 Å. Το στρώμα φθάνει τα 50 Å σε 70 ημέρες και τα 250 Å σε 4 έτη. Κατά την διάρκεια των πρώτων 120 ημερών από το σχηματισμό του, η ανακλαστικότητα του μετάλλου παραμένει σταθερή. Η φυσική ιδιότητα της παθητικοποίησης του Ti μπορεί να ενισχυθεί τεχνητά με διάφορες μεθόδους, όπως η ανοδίωση, η καθοδική πόλωση και η ενσωμάτωση προσμίξεων ευγενών στοιχείων στην επιφάνεια του.

κατά την αντίδραση). Η χημεία της επίδρασης του οξέος στην επιφάνεια του Ti είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του οξέος, η φύση της επιφανείας (βαθμός λείανσης, παρουσία προσμίξεων) κτλ. Τα ανόργανα οξέα είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικά από το HF, εκτός από την περίπτωση αντίδρασης εν θερμώ, ενώ τα καυστικά αλκάλια, ακόμα και εν θερμώ, δεν προσβάλλουν το μέταλλο.

3.2.2 Προετοιμασία ηλεκτροδίου

Η προετοιμασία του ηλεκτροδίου Ti περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Λείανση και στίλβωση με γυαλόχαρτα ανθρακοπυριτίου διαφορετικής τραχύτητας (800, 1200, 2000, 4000 grit) και σκόνη αλουμίνας, (Al_2O_3), διαμέτρου 0.35 μm . Απομάκρυνση της αλουμίνας με βαμβάκι εμποτισμένο με ακετόνη και μόνωση του ηλεκτροδίου με θερμοπλαστικό.
2. Σταδιακός καθαρισμό με εφαρμογή υπερήχων αρχικώς σε διάλυμα αιθανόλης και εν συνεχεία σε υπερκαθαρό νερό (18.2 M Ω -cm) για 15 min συνολικά, ώστε να απομακρυνθούν οργανικές ακαθαρσίες.
3. Απαραίτητο βήμα πριν από κάθε χρήση του ηλεκτροδίου Ti είναι ο εμβαπτισμός του σε διάλυμα υδροφθορίου HF 10% για 10 s, ώστε να διαλυθεί το επιφανειακό παθητικό στρώμα οξειδίου του τιτανίου TiO_2 .
4. Τα καθαρά υποστρώματα φυλάσσονται σε υπερκαθαρό νερό.

3.3 Παρασκευή Διαλυμάτων

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας και ο καθαρισμός του νερού πραγματοποιήθηκε με ένα σύστημα υπερκαθαρού νερού (Easy Pure Barnstead RF). Το ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν όξινο υδατικό διάλυμα νιτρικού χαλκού ($Cu(NO_3)_2$) και οξειδίου του σεληνίου (SeO_2) με διάφορες συγκεντρώσεις. Το pH του διαλύματος απόθεσης ρυθμίστηκε με νιτρικό οξύ (HNO_3) με τη βοήθεια ηλεκτροδίου pH. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού καλίου (KNO_3) ως βοηθητικός ηλεκτρολύτης και διάλυμα κιτρικού νατρίου ($Na_3C_6H_5O_7$; Na_3Cit) ως συμπλοκοποιητικό μέσο. Το Na_3Cit επηρεάζει τα δυναμικά απόθεσης των πρόδρομων χημικών ειδών, ιδιαιτέρως του $Cu(II)$, επιβοηθώντας στη λήψη πιο στοιχειομετρικών και ομοιογενών αποθεμάτων. Ορίζεται ως Q_{liq} ο λόγος των συγκεντρώσεων κατιόντων χαλκού προς ανιόντων σεληνίου:

$$Q_{liq} = \frac{[Cu(II)]}{[Se(IV)]} \quad (26)$$

Η συγκέντρωση του διαλύματος του νιτρικού χαλκού διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ενώ η συγκέντρωση του οξειδίου του σεληνίου μεταβαλλόταν. Συνεπώς, η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων σεληνίου $[Se(IV)]$ προκαλεί μείωση του Q_{liq} . Ακολουθώς, παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και αναλύεται ο τρόπος παρασκευής των επιμέρους διαλυμάτων:

Αντιδραστήρια:

Υδατικά διαλύματα:

1. $[Cu(NO_3)_2] = 10 \text{ mM}$
2. $[SeO_2] = 20, 10, 5, 2, 1 \text{ mM}$

3. $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 25 \text{ mM}$
4. $[\text{KNO}_3] = 60 \text{ mM}$

Όργανα – Συσκευές:

1. Στήριγμα – Λαβίδα
2. Ηλεκτρολυτική κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων
3. Ηλεκτρόδια αναφοράς MSE
4. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλέγμα Pt
5. Κύλινδροι Ti ενεργούς επιφάνειας $1,131\text{cm}^2$
6. Ηλεκτρόδιο pH
7. Σιφόνιο – πουάρ
8. Μαγνητικός αναδευτήρας
9. Γυάλινα σκεύη

Για τη γρήγορη εκτέλεση πειραμάτων παρασκευάζονται πυκνά διαλύματα από όλα τα αντιδραστήρια, τα οποία αποθηκεύονται στο εργαστήριο και στη συνέχεια αραιώνονται έως την επιθυμητή συγκέντρωση κάθε φορά που θέλουμε να εκτελέσουμε ένα πείραμα.

- **Παρασκευή διαλύματος νιτρικού χαλκού $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 10 \text{ mM} / 100 \text{ mL}$ από διάλυμα νιτρικού χαλκού $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ M} / 25 \text{ mL}$ με αραιώση.**

Υπολογίζουμε τη μάζα του νιτρικού χαλκού που απαιτείται για την παρασκευή 25 mL διαλύματος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ συγκέντρωσης 1 M :

$$n = C \cdot V \rightarrow m = C \cdot V \cdot MB \quad (27)$$

$$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 1\text{M} \times 25 \cdot 10^{-3} \text{L} \times 241.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 6.04 \text{g}$$

Ακολούθως, σε μικρό ποτήρι ζέσης ζυγίζεται η απαιτούμενη ποσότητα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ στον αναλυτικό ζυγό και διαλύεται σε μικρή ποσότητα υπερκαθαρού νερού με ελαφριά θέρμανση και υπό συνεχή ανάδευση. Με τη βοήθεια γυάλινου χωνιού το διάλυμα μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 25 mL και προστίθεται ύδωρ μέχρι τη χαραγή της φιάλης. Το διάλυμα πωματίζεται και ανακινείται αρκετές φορές. Στη συνέχεια, βάσει του νόμου αραιώσης (βλ. εξίσωση 28) υπολογίζουμε τον όγκο που απαιτείται για την παρασκευή διαλύματος νιτρικού χαλκού $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 10 \text{ mM} / 100 \text{ mL}$:

$$n_1 = n_2 \rightarrow C_1 V_1 = C_2 V_2 \rightarrow V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad (28)$$

$$V_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = \frac{10^{-2} \text{M} \times 10^{-1} \text{L}}{1\text{M}} = 10^{-3} \text{L} = 1\text{mL}$$

- **Παρασκευή διαλύματος οξειδίου του σεληνίου $[\text{SeO}_2] = 20, 10, 5, 2, 1 \text{ mM} / 100 \text{ mL}$ από διάλυμα οξειδίου του σεληνίου $[\text{SeO}_2] = 0.1 \text{ M} / 100 \text{ mL}$ με αραίωση.**

Υπολογίζουμε τη μάζα του οξειδίου του σεληνίου που απαιτείται για την παρασκευή 100 mL διαλύματος SeO_2 συγκέντρωσης 0.1 M :

$$m_{\text{SeO}_2} = 10^{-1} \text{ M} \times 10^{-1} \text{ L} \times 110.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_{\text{SeO}_2} = 1.1096 \text{ g}$$

Στη συνέχεια, ακολουθούμε την ίδια πορεία με αυτήν που περιγράφηκε κατά την παρασκευή του διαλύματος νιτρικού χαλκού. Βάσει του νόμου αραίωσης (βλ. εξίσωση 28) υπολογίζουμε τον όγκο που απαιτείται για την παρασκευή διαλύματος οξειδίου του σεληνίου $[\text{SeO}_2] = 20, 10, 5, 2, 1 \text{ mM} / 100 \text{ mL}$:

$$[\text{SeO}_2] = 20 \text{ mM} / 10^{-1} \text{ L} \Rightarrow V_{\text{SeO}_2} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ M} \times 10^{-1} \text{ L}}{10^{-1} \text{ M}} = 10^{-2} \text{ L} = 20 \text{ mL}$$

$$[\text{SeO}_2] = 10 \text{ mM} / 10^{-1} \text{ L} \Rightarrow V_{\text{SeO}_2} = \frac{10^{-2} \text{ M} \times 10^{-1} \text{ L}}{10^{-1} \text{ M}} = 10^{-2} \text{ L} = 10 \text{ mL}$$

$$[\text{SeO}_2] = 5 \text{ mM} / 10^{-1} \text{ L} \Rightarrow V_{\text{SeO}_2} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ M} \times 10^{-1} \text{ L}}{10^{-1} \text{ M}} = 5 \times 10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL}$$

$$[\text{SeO}_2] = 2 \text{ mM} / 10^{-1} \text{ L} \Rightarrow V_{\text{SeO}_2} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ M} \times 10^{-1} \text{ L}}{10^{-1} \text{ M}} = 2 \times 10^{-3} \text{ L} = 2 \text{ mL}$$

$$[\text{SeO}_2] = 1 \text{ mM} / 10^{-1} \text{ L} \Rightarrow V_{\text{SeO}_2} = \frac{10^{-3} \text{ M} \times 10^{-1} \text{ L}}{10^{-1} \text{ M}} = 10^{-3} \text{ L} = 1 \text{ mL}$$

- **Παρασκευή διαλύματος νιτρικού καλίου $[\text{KNO}_3] = 60 \text{ mM} / 100 \text{ mL}$ από διάλυμα νιτρικού καλίου $[\text{KNO}_3] = 2 \text{ M} / 25 \text{ mL}$ με αραίωση.**

Υπολογίζουμε τη μάζα του νιτρικού καλίου που απαιτείται για την παρασκευή 100 mL διαλύματος KNO_3 συγκέντρωσης 2 M :

$$m_{\text{KNO}_3} = 2 \text{ M} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 101.102 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_{\text{KNO}_3} = 5.0552 \text{ g}$$

Στη συνέχεια, ακολουθούμε την ίδια πορεία με αυτήν που περιγράφηκε κατά την παρασκευή του διαλύματος νιτρικού χαλκού. Βάσει του νόμου αραίωσης (βλ. εξίσωση 28) υπολογίζουμε τον όγκο που απαιτείται για την παρασκευή διαλύματος οξειδίου του σεληνίου $[\text{SeO}_2] = 60 \text{ mM} / 100 \text{ mL}$:

$$V_{\text{KNO}_3} = \frac{6 \times 10^{-2} \text{ M} \times 10^{-1} \text{ L}}{2 \text{ M}} = 3 \times 10^{-3} \text{ L} = 30 \text{ mL}$$

➤ **Παρασκευή τελικού διαλύματος**

Το τελικό διάλυμα που χρησιμοποιείται στην εκτέλεση των πειραμάτων προκύπτει με ανάμιξη των επιμέρους αντιδραστηρίων σε κωνική φιάλη των 100 mL. Οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , Nacit παραμένουν σταθερές σε κάθε πείραμα, ενώ η συγκέντρωση του SeO_2 μεταβάλλεται. Αρχικά, γεμίζουμε με ύδωρ την κωνική φιάλη περίπου μέχρι τη μέση και μεταφέρουμε με σιφόνιο 1 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Στη συνέχεια μεταφέρουμε με σιφόνιο 20, 10, 5, 2, 1 mL SeO_2 , 3 mL KNO_3 και 0.7353 g Nacit και προσθέτουμε νερό μέχρι τη χαραγή της κωνικής φιάλης. Πωματίζουμε και ανακινούμε προσεκτικά μέχρι να επιτευχθεί πλήρης ανάμιξη. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του SeO_2 στο τελικό διάλυμα μεταβάλλεται ο λόγος των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων Q_{liq} :

$$Q_{liq} = \frac{[\text{Cu}(II)]}{[\text{Se}(IV)]},$$

$$Q_{liq} = \frac{10mM}{20mM} = 0.5 \rightarrow V_{\text{SeO}_2} = 20mL$$

$$Q_{liq} = \frac{10mM}{10mM} = 1.0 \rightarrow V_{\text{SeO}_2} = 10mL$$

$$Q_{liq} = \frac{10mM}{5mM} = 2.0 \rightarrow V_{\text{SeO}_2} = 5mL$$

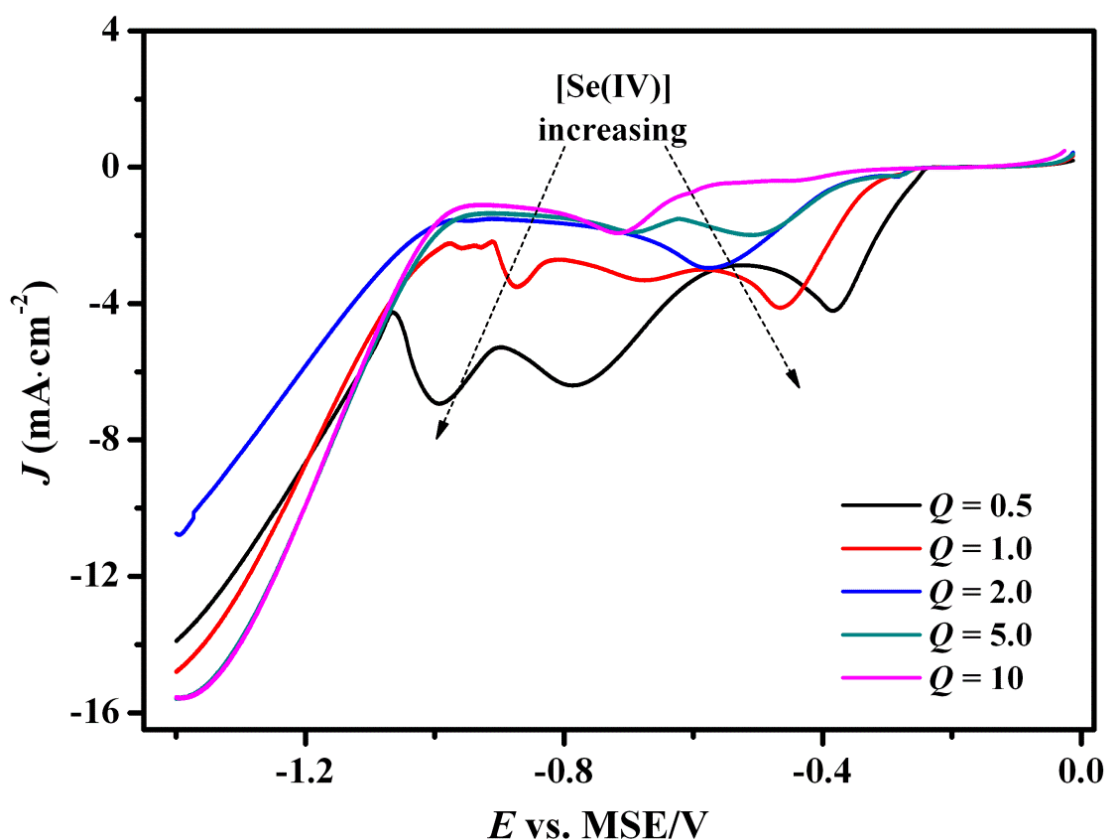
$$Q_{liq} = \frac{10mM}{2mM} = 5.0 \rightarrow V_{\text{SeO}_2} = 2mL$$

$$Q_{liq} = \frac{10mM}{1mM} = 10 \rightarrow V_{\text{SeO}_2} = 1mL$$

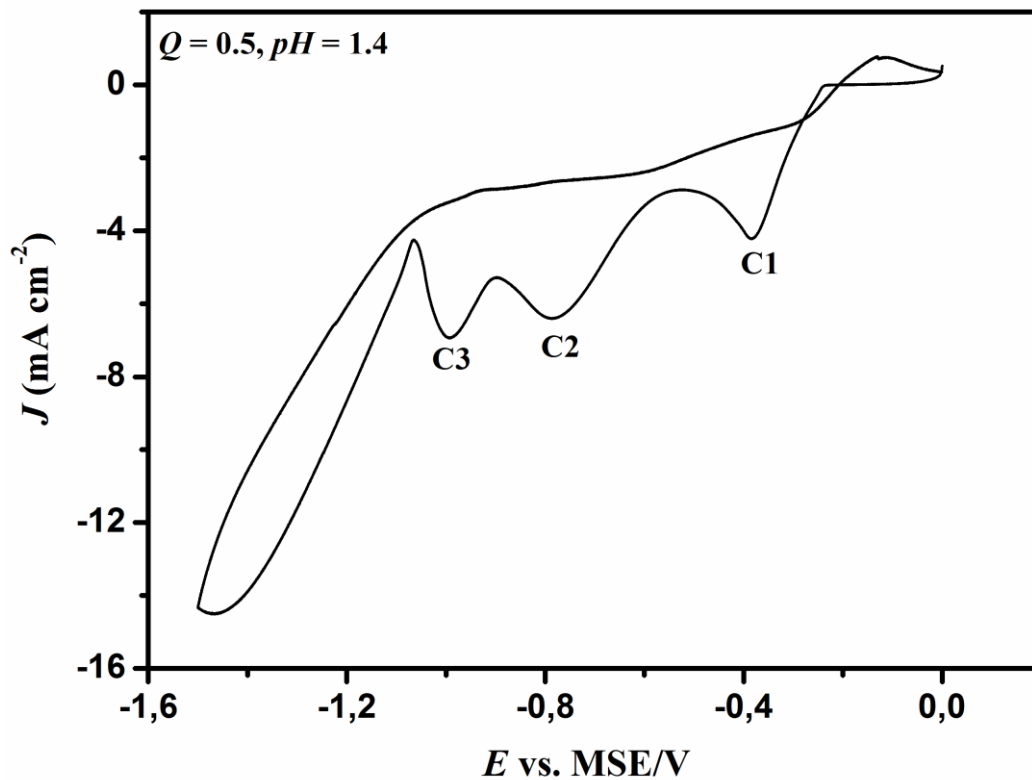
Κεφάλαιο 4^ο

4.1 Κυκλική βολταμετρία

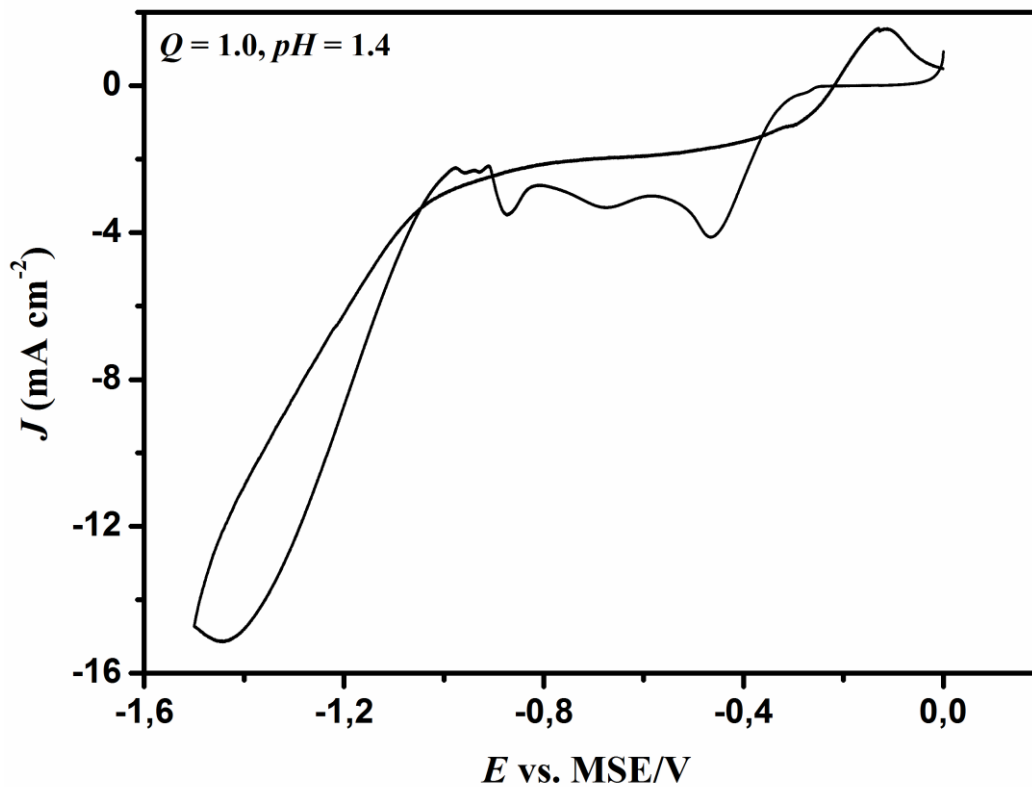
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σε όξινα (pH 1.40, 1.75) υδατικά διαλύματα νιτρικού χαλκού, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, και οξειδίου του σεληνίου, SeO_2 , με διάφορες αναλογίες συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Se}(\text{IV})] = 0.5, 1.0, 5.0, 10$ (χάρην απλούστευσης αντί του συμβόλου Q_{liq} χρησιμοποιείται το σύμβολο Q). Στα διαλύματα με pH 1.75 χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού καλίου (KNO_3) ως βοηθητικός ηλεκτρολύτης και διάλυμα κιτρικού νατρίου (Na_3Cit) ως πρόσθετο για πιο ομοιόμορφα και ομοιογενή αποθέματα. Ο ρυθμός σάρωσης του δυναμικού διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 10 mV/s. Πριν από κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -1.0 V για 1 min. Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία ανιόντων σεληνίου $\text{Se}(\text{IV})$ στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα διευκολύνει το σχηματισμό χαλκού και σεληνιδίων του χαλκού πάνω στο υπόστρωμα Ti ειδικά για την πιο χαμηλή τιμή pH (= 1.40). Το σχήμα των βολταμμογραφημάτων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (βλ. Σχήμα 2–8).



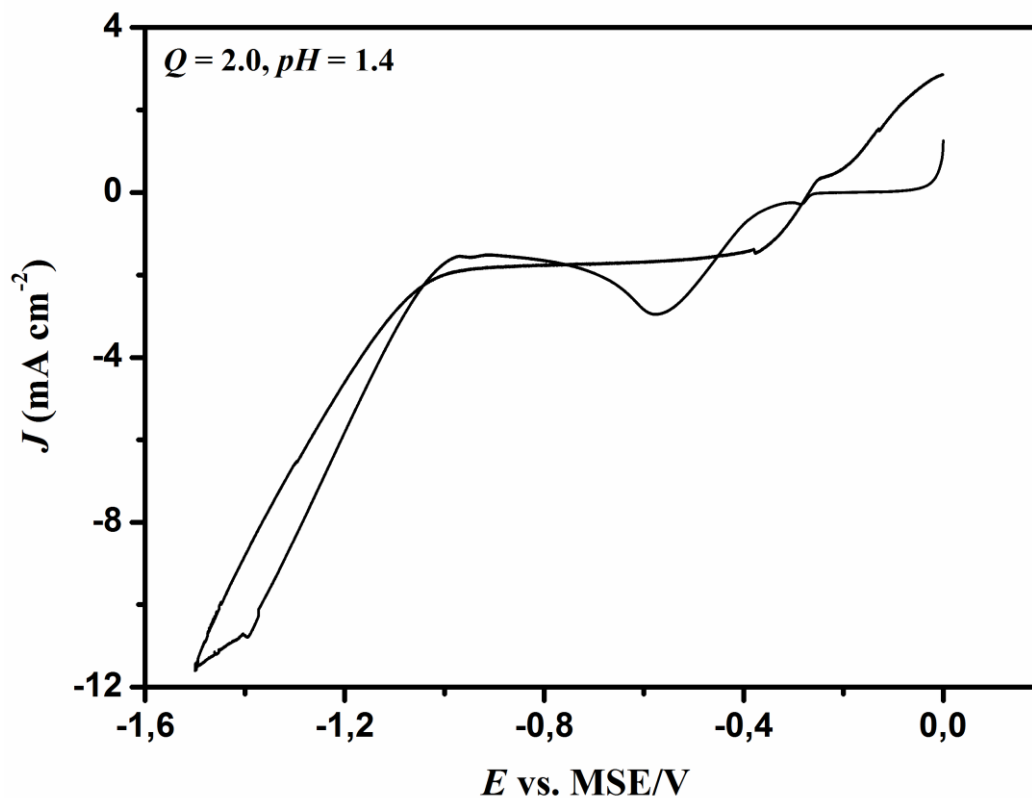
Σχήμα 2: Καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίου Ti (καθοδικό μέρος των βολταμμογραφημάτων με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s) σε όξινα υδατικά διαλύματα (pH 1.40), με $[\text{Cu}^{2+}] = 10$ mM συναρτήσει της σταδιακής προσθήκης $\text{Se}(\text{IV})$ στο διάλυμα $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$.



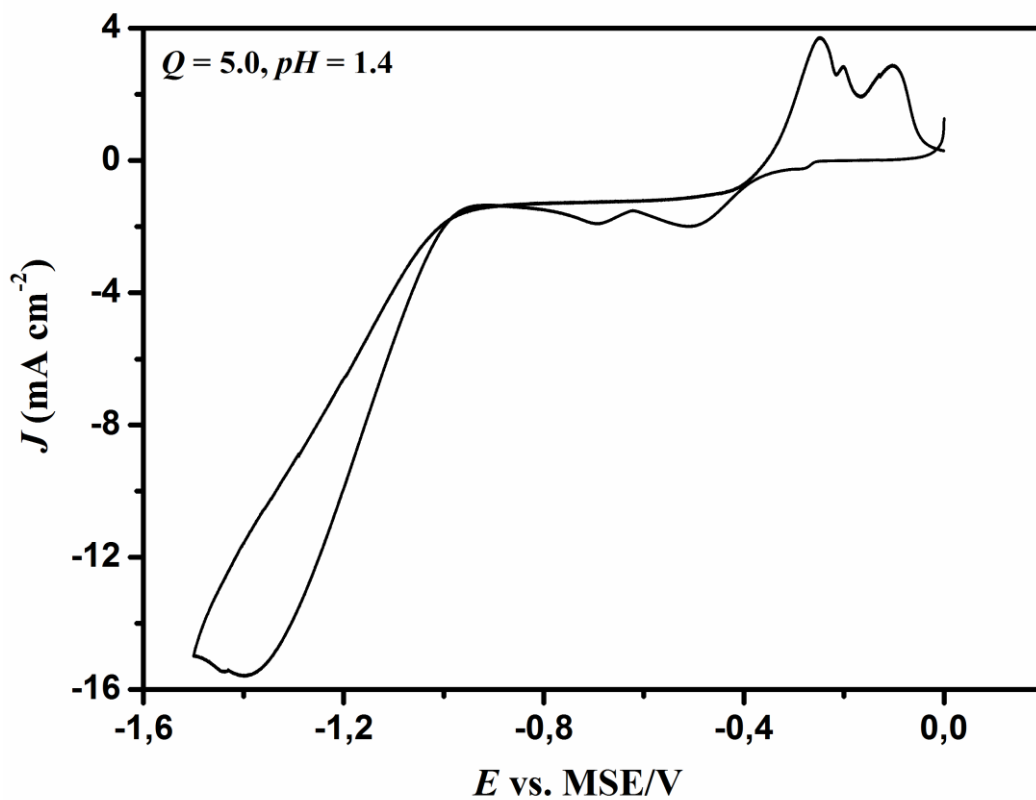
Σχήμα 3: Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mM}$ για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 0.5$.



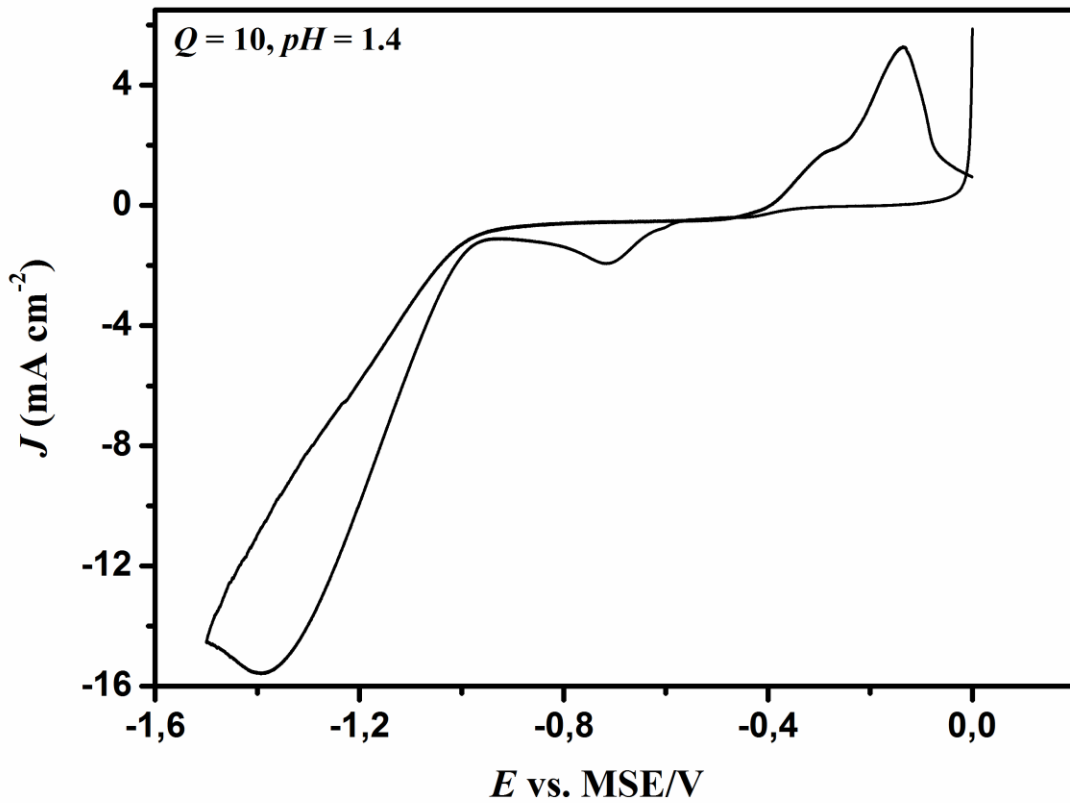
Σχήμα 4: Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mM}$ για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 1.0$.



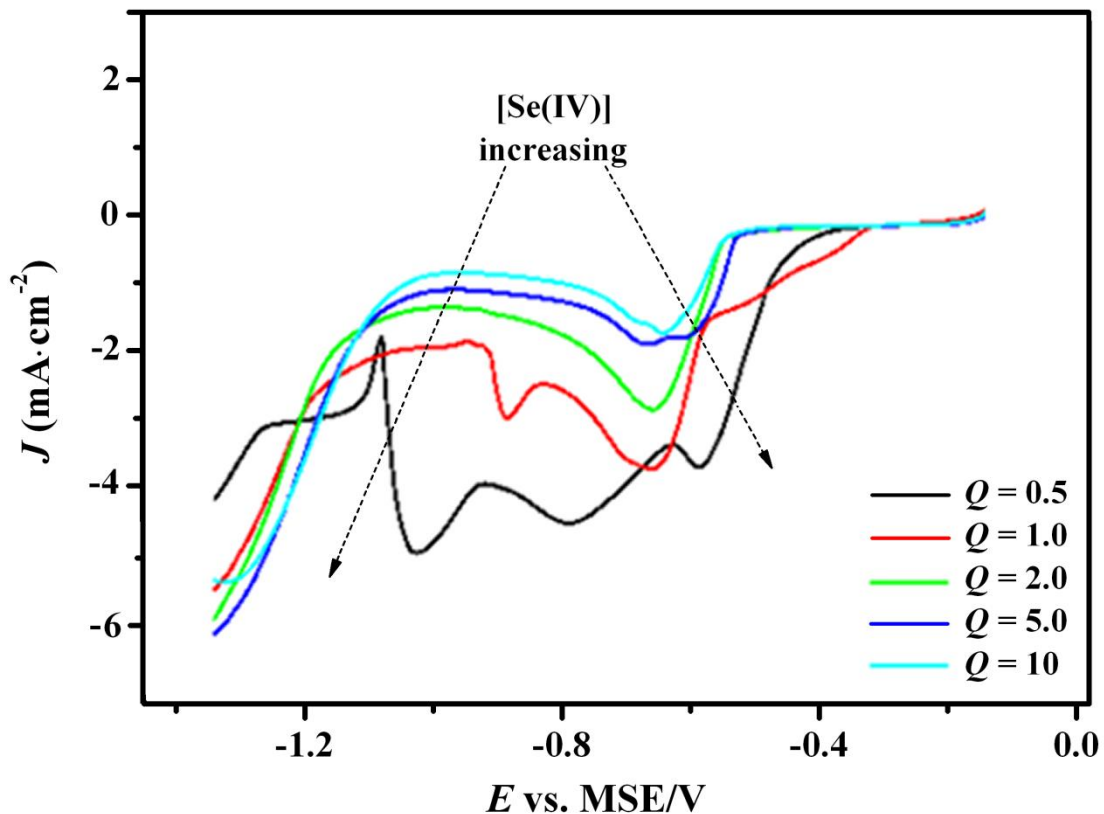
Σχήμα 5: Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mM}$ για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 2.0$.



Σχήμα 6: Κυκλικό βολταμμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mM}$ για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 5.0$.



Σχήμα 7: Κυκλικό βολταμογράφημα (10 mV/s) ηλεκτροδίου Ti σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH 1.40) με $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mM}$ για λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 10$.

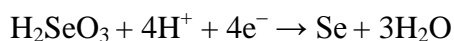


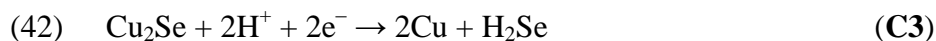
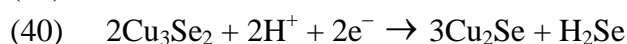
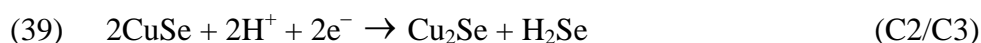
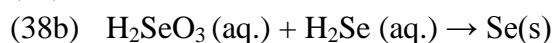
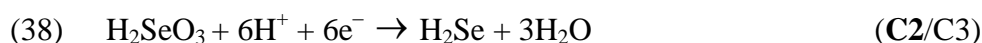
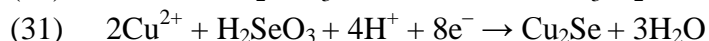
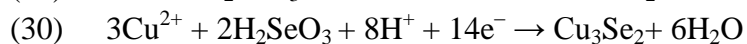
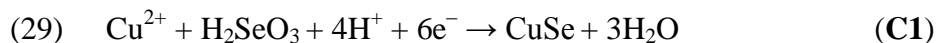
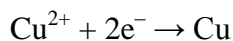
Σχήμα 8: Καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίου Ti (καθοδικό μέρος των βολταμογραφημάτων με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s) σε όξινα υδατικά διαλύματα (pH 1.75), με $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mM}$ συναρτήσει της σταδιακής προσθήκης Se(IV) στο διάλυμα $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}]$.

Εξετάζοντας διάφορους λόγους συγκεντρώσεων Q , βρέθηκε ότι για υψηλές τιμές Q (= 5.0, 10), ήτοι περίσσεια κατιόντων δισθενούς χαλκού Cu^{2+} σε σχέση με τη συγκέντρωση ιόντων σεληνίου Se(IV) , εμφανίζεται ένα αναγωγικό κύμα (C1) για δυναμικό μικρότερο από -0.40 V , το οποίο οφείλεται στο σχηματισμό μεταλλικού χαλκού ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) (βλ. Σχήμα 6 και 7). Η αναγωγή των ιόντων δισθενούς χαλκού παρεμποδίζεται ελαφρώς από το σχηματισμό σεληνιδίων του χαλκού, τα οποία σχηματίζονται λόγω περιορισμένης διάχυσης των ιόντων σεληνίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο ώμος που εμφανίζεται λίγο πριν τη μέγιστη τιμή του καθοδικού ρεύματος στο αναγωγικό κύμα C1 (βλ. Σχήμα 6 και 7) μπορεί να αποδοθεί σε ένα λεπτό στρώμα που προσροφάται στην επιφάνεια λόγω είτε της εν μέρει αναγωγής σεληνίου είτε του σχηματισμού πυρήνων σεληνιδίων του χαλκού. Η σταδιακή οξειδωση που παρατηρείται κατά την ανοδική σάρωση επιβεβαιώνει τη σταδιακή αναγωγή που έχει προηγηθεί. Η έκλυση υδρογόνου ξεκινάει περίπου στην τιμή δυναμικού -1.10 V . Με τη μείωση του Q , ήτοι την αύξηση της συγκέντρωσης σεληνιόδους οξέος H_2SeO_3 , η καθοδική κορυφή μετατοπίζεται προς θετικότερα δυναμικά, ενώ ο ώμος που παρατηρείτο προηγουμένως τώρα εξαφανίζεται (βλ. Σχήμα 5). Αυτή η μετατόπιση μπορεί να αποδοθεί είτε στο σχηματισμό σεληνιδίων του χαλκού μέσω του μηχανισμού επαγόμενης συναπόθεσης (μείωση της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs λόγω της αντίδρασης μεταξύ των ιόντων χαλκού και σεληνίου) είτε στη μείωση της υπέρτασης πυρηνογένεσης της αναγωγής του δισθενούς χαλκού Cu(II) παρουσία του σεληνίου. Ωστόσο η υπέρταση πυρηνογένεσης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την κατασκευή και την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, το οποίο μπορεί ή όχι να ευνοεί το σχηματισμό πυρήνων.

Για μικρές τιμές του Q (= 0.5, 1.0) το σχήμα της καμπύλης διαφοροποιείται σε μεγάλο βαθμό [25], καθώς εμφανίζονται περισσότερες καθοδικές κορυφές σε δυναμικά αρνητικότερα του δυναμικού της πρώτης αναγωγικής κορυφής C1 λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ιόντων Se(IV) (βλ. Σχήμα 3 και 4). Σε περίσσεια ιόντων Se(IV) ($Q = 0.5$), ο σχηματισμός σεληνιδίων του χαλκού στην περιοχή της κορυφής C1 περιορίζεται λόγω της διάχυσης ιόντων χαλκού Cu(II) , ενώ η συγκέντρωση των ιόντων Se(IV) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι σημαντική. Έτσι, εμφανίζεται μία δεύτερη καθοδική κορυφή (C2) περίπου στην τιμή δυναμικού -0.8 V , όπου πραγματοποιείται αναγωγή της περίσσειας των ιόντων Se(IV) (βλ. Σχήμα 3) [28].

Ακολουθώς, παρατίθενται οι προτεινόμενες εν σειρά αντιδράσεις που περιγράφουν τις δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την καθοδική σάρωση. Στην περιοχή του αναγωγικού κύματος C1 (βλ. Σχήμα 3) πραγματοποιείται ταυτόχρονη αναγωγή (συναπόθεση) των ιόντων χαλκού Cu(II) και σεληνίου Se(IV) , που οδηγεί στο σχηματισμό στερεού μίγματος ενώσεων σεληνιδίων του χαλκού Cu_xSe_y , όπως CuSe , Cu_3Se_2 και Cu_2Se . Ο σχηματισμός αυτών των ενώσεων μπορεί να θεωρηθεί ότι πραγματοποιείται είτε σε μία ενός σταδίου διεργασία, όπως περιγράφεται στις εξισώσεις 29–31, είτε εμμέσως μέσω της αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ των ιόντων χαλκού και του ήδη σχηματισμένου στοιχειακού σεληνίου ή του σεληνιδίου του δισθενούς χαλκού CuSe ή του ουμανγκίτη Cu_3Se_2 , όπως περιγράφεται στις εξισώσεις 32–37. Οι ημιαντιδράσεις που ακολουθούν δίδονται κατά φθίνουσα σειρά προτύπων δυναμικών. Στις εξισώσεις 32–34, ο σχηματισμός του σεληνίου διευκολύνει την αναγωγή των ιόντων χαλκού, ενώ οι εξισώσεις 35–37, λαμβάνουν χώρα σε περίσσεια ιόντων Cu^{2+} .





Η ηλεκτροχημική δραστηριότητα στην περιοχή του καθοδικού κύματος C2 (βλ. Σχήμα 3), στο οποίο η πυκνότητα καθοδικού ρεύματος μεγιστοποιείται περίπου στο εύρος δυναμικού από -0.75 έως -0.80 V, είναι έντονη για τις μικρές τιμές του Q . Το αναγωγικό κύμα (C2) επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τα ιόντα Se(IV) στο διάλυμα, ενώ σηματοδοτεί την αναγωγή του σεληνιώδους οξέος (H_2SeO_3) προς το ευδιάλυτο υδρίδιο του σεληνίου H_2Se και στα προϊόντα ιοντισμού αυτού, HSe^- και Se^{2-} (βλ. εξίσωση 38). Μέρος του καθοδικού ρεύματος στην περιοχή του καθοδικού κύματος C2 μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των σεληνιδίων του χαλκού Cu_xSe_y , τα οποία είχαν σχηματιστεί αρχικά πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, συμβάλλοντας έτσι στον εμπλουτισμό του αποθέματος με σεληνιούχο υποχαλκό Cu_2Se (βλ. εξισώσεις 39, 40), καθώς επίσης και στην αναγωγή τυχόν στοιχειακού Se στη στερεά φάση προς H_2Se (βλ. εξίσωση 41). Η περίσσεια ιόντων Se(IV) στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα δικαιολογεί την πιθανή ύπαρξη στοιχειακού Se μέσα στο απόθεμα, καθώς αποτελεί ηλεκτροχημικό προϊόν ($\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$) και χημικό προϊόν από την αντίδραση του H_2SeO_3 με το H_2Se (βλ. εξίσωση 38b). Η αναγωγή του σεληνίου (βλ. εξίσωση 41) λαμβάνει χώρα στην περιοχή του τρίτου καθοδικού κύματος C3 (με πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής -1.05 V/MSE), αλλά συμπεριλαμβάνεται και στην περιοχή του κύματος C2. Αυτό οφείλεται στο ότι η αναγωγή του σεληνίου ευνοείται από τη μείωση της ελεύθερης ενθαλπίας της αντίδρασης μεταξύ των ιόντων Se(IV) και των ιόντων Cu^{2+} προς το σχηματισμό CuSe [29], με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα σε θετικότερα

δυναμικά απ' ότι θα συνέβαινε απουσία των σεληνιδίων του χαλκού. Για $Q < 1$, η αναγωγή του τυχόν στοιχειακού σεληνίου στη στερεά φάση προς το H_2Se οδηγεί σε μία έντονη καθοδική κορυφή, περίπου στην τιμή δυναμικού -0.85 V/MSE. Αυτή η διεργασία ενισχύεται στην περιοχή δυναμικού < -0.8 V, δηλαδή στην περιοχή του κύματος C3, και περισσότερο στο εύρος δυναμικού από -1.0 έως -1.1 V/MSE. Επιπροσθέτως, στην ίδια περιοχή δυναμικού αναμένεται η μερική αναγωγή του Cu_2Se προς μεταλλικό χαλκό Cu (βλ. εξίσωση 42). Οι ανοδικές κορυφές, κατά την αντίστροφη σάρωση, έχουν συζητηθεί και διερευνηθεί σε διάφορα άρθρα [29,30], όπου τα ανωτέρω προτεινόμενα αναγωγικά στάδια και προϊόντα έχουν διευκρινιστεί επαρκώς. Αναμφίβολα, ο ακριβής βαθμός της συμμετοχής της κάθε αντίδρασης στην ηλεκτροχημική διαδικασία υπό οποιοδήποτε εφαρμοζόμενο δυναμικό εξαρτάται και από τις σχετικές και τις απόλυτες τιμές των πρόδρομων συγκεντρώσεων των αντιδρώντων.

Συνολικά, όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετατοπίζεται προς την αρνητική κατεύθυνση, ο σεληνιούχος χαλκός $CuSe$ λαμβάνεται πρώτος, ενώ όσο μειώνεται το δυναμικό σχηματίζονται πλούσιες σε χαλκό ενώσεις σύμφωνα με τη σειρά $CuSe \rightarrow Cu_3Se_2 \rightarrow Cu_2Se$.

4.2 Ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση

Πραγματοποιήθηκαν διάφορες σειρές πειραμάτων ηλεκτροχημικής απόθεσης υπό σταθερό δυναμικό από όξινα υδατικά διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις ($Q = 0.5, 1, 2, 5, 10$) των αντιδρώντων $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και SeO_2 στο διάλυμα απόθεσης για pH 1.40 και pH 1.75 σε θερμοκρασία δωματίου. Σε όλα τα αποθέματα το συνολικό φαρανταϊκό φορτίο διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με -2 C . Η επίδραση του λόγου συγκεντρώσεων Q και του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης καθώς και του pH του διαλύματος στη σύσταση και τη μορφολογία των αποθεμάτων ήταν ο στόχος της έρευνας. Επιπλέον, στόχος ήταν η σύγκριση των αποθεμάτων που προκύπτουν με απόθεση παλμικού δυναμικού με τα αντίστοιχα αποθέματα που προκύπτουν εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό.

Πίνακας 2: Συνολικά πειράματα ποτενσιοστατικής απόθεσης

<i>pH</i>	<i>1.40</i>	<i>1.75</i>	
<i>E (V/MSE)</i>	<i>-0.65</i>	<i>-0.65</i>	<i>-0.85</i>
<i>Q = 0.1</i>	+	+	+
<i>Q = 1.0</i>	+	+	+
<i>Q = 2.0</i>	+	+	+
<i>Q = 5.0</i>	+	+	-
<i>Q = 10</i>	+	+	-

1^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.40

A. Ποτενσιοστατική απόθεση σε -0.65 V

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

- $E = -0.65 \text{ V/MSE}$
- $Q_{tot} = -2.0 \text{ C/cm}^2$

Πίνακας 3: Απόθεση υπό σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE σε διαλύματα με pH 1.40

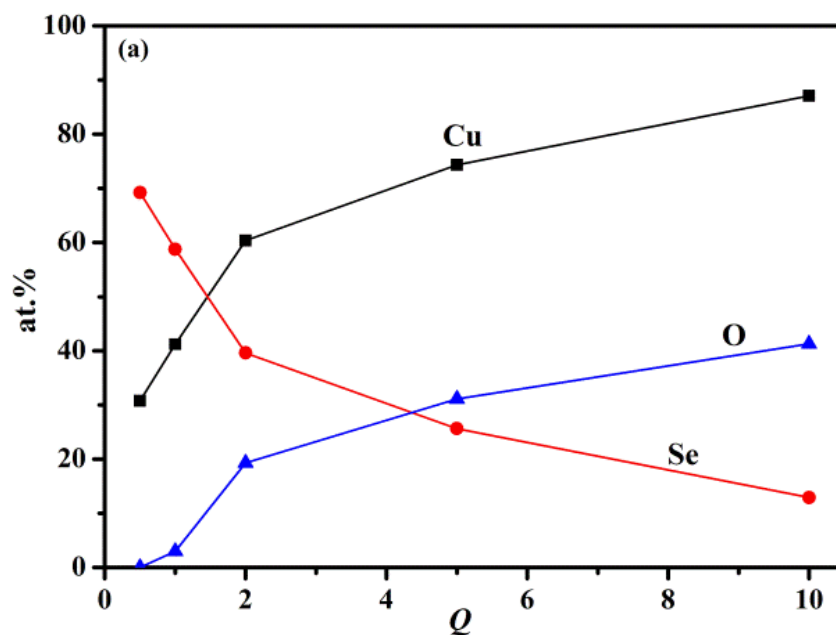
$Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Se}^{\text{IV}}]$	$t_{total} \text{ (min)}$	$Q_{tot} \text{ (C/cm}^2\text{)}$
0.5	10	-2.0
1.0	18	-2.0
2.0	31	-2.0
5.0	46	-2.0
10	58	-2.0

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD έδειξαν ότι για $Q = 0.5$ σχηματίζονται ουμανγκίτης (Cu_3Se_2), σεληνίδιο του δισθενούς χαλκού CuSe και σεληνιούχος υποχαλκός Cu_2Se (βλ. Σχήμα 10), ενώ για $Q = 1.0$ τα δείγματα περιέχουν Cu_3Se_2 , CuSe και CuSe_2 (βλ. Σχήμα 11). Σε μικρότερη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 2.0$), σχηματίζονται CuSe , Cu_3Se_2 και για πρώτη φορά μπερζελιανίτης (Cu_{2-x}Se) (βλ. Σχήμα 12). Σε περίσσεια χαλκού ($Q = 5.0, 10$) τα αποθέματα εμπλουτίζονται με πλούσιες σε χαλκό ενώσεις (Cu_{2-x}Se , Cu_2Se) όπως αναμενόταν, ενώ για $Q = 10$ τα δείγματα περιέχουν και μεταλλικό χαλκό ($\theta \approx 43.50^\circ$ και 50.43° , βλ. Σχήμα 13 και 14). Επιπροσθέτως, για $Q = 5.0$ και 10 , τα αποθέματα περιέχουν μεικτά οξειδία χαλκού και σεληνίου ($\theta \approx 36.48^\circ$) κάτι που επαληθεύεται από την υψηλή περιεκτικότητα των αποθεμάτων σε οξυγόνο ($\sim 31\%$ και $\sim 41\%$ O αντίστοιχα, βλ. Πίνακα 4) όπως προέκυψε από τη στοιχειακή ανάλυση. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε περίσσεια συγκέντρωσης $[\text{Cu(II)}]$ ($Q = 5.0, 10$) εμφανίζεται κορυφή με μικρή ένταση για $\theta \approx 13.071^\circ$, η οποία αποδίδεται σε σεληνιούχο υποχαλκό (Cu_2Se). Εν γένει, με αύξηση του λόγου συγκεντρώσεων Q , δηλαδή με μείωση της $[\text{SE(IV)}]$, μειώνεται η ένταση των επιμέρους κορυφών κάτι που υποδεικνύει το σχηματισμό μικροκρυσταλλικών δειγμάτων.

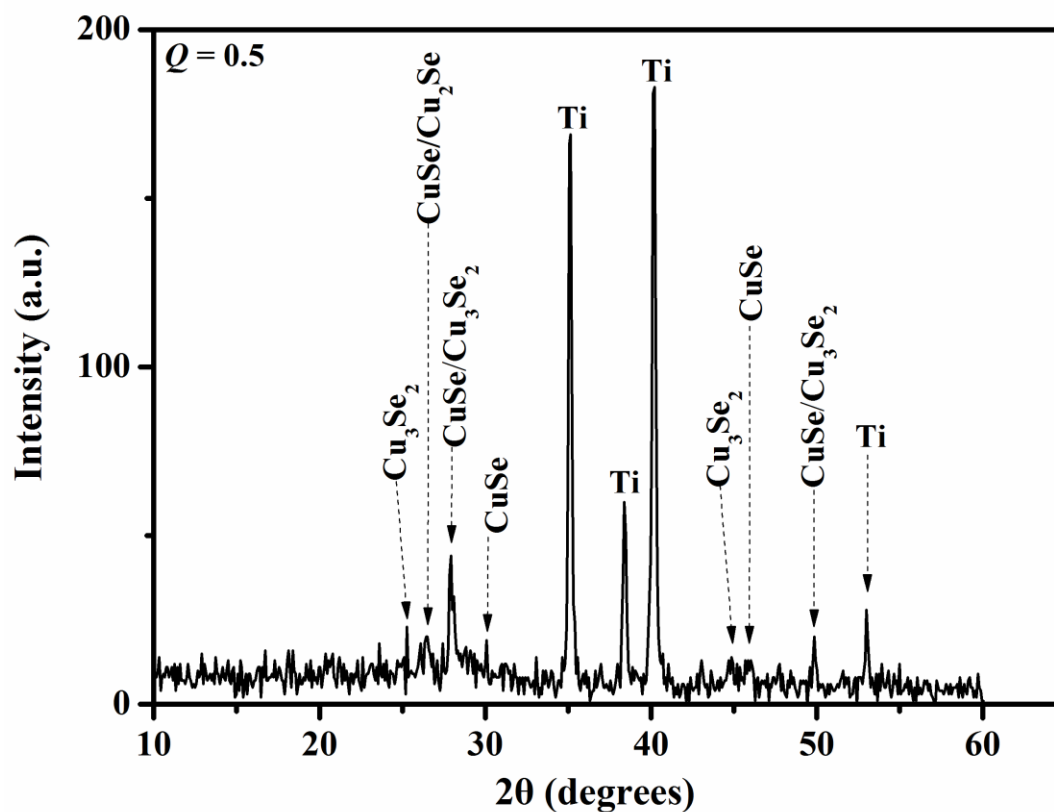
Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων έδειξε ότι με αύξηση του Q η περιεκτικότητα σε χαλκό αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε σελήνιο μειώνεται όπως αναμενόταν (βλ. Πίνακα 4 και Σχήμα 9). Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο αυξάνεται για $Q > 1.0$, το οποίο επιβεβαιώνεται από την ταυτοποίηση των κορυφών Cu_2O και CuSeO_3 στα αποθέματα (βλ. Σχήμα 13 και 14). Για $Q = 2.0$ δεν ανιχνεύονται κορυφές οξειδίων παρά την υψηλή περιεκτικότητα του οξυγόνου στα αποθέματα, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη άμορφων φάσεων οξειδίων.

Πίνακας 4: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων ποτενσιοστατικής απόθεσης σε διαλύματα με pH 1.40

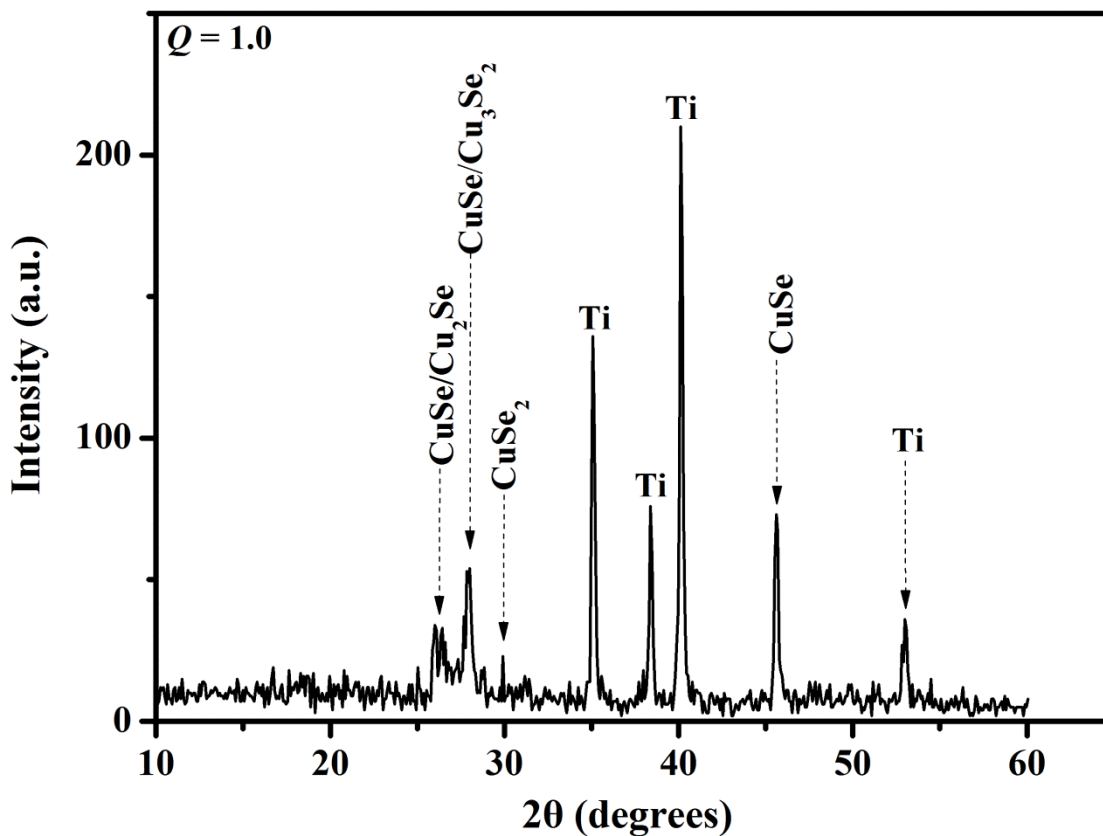
Q	<i>Deposition Potential (V/MSE)</i>	<i>Charge (C)</i>	<i>Cu (at.%)</i>	<i>O (at.%)</i>	<i>Se (at.%)</i>	<i>Cu/Se (solid)</i>
0.5 (10:20)	-0.65	-2.00	30.74	0.00	69.26	0.44
1 (10:10)	-0.65	-2.00	41.22	2.97	58.78	0.70
2 (10:5)	-0.65	-2.00	60.40	19.28	39.60	1.52
5 (10:2)	-0.65	-2.00	74.35	31.11	25.65	2.89
10 (10:1)	-0.65	-2.00	87.09	41.29	12.91	6.75



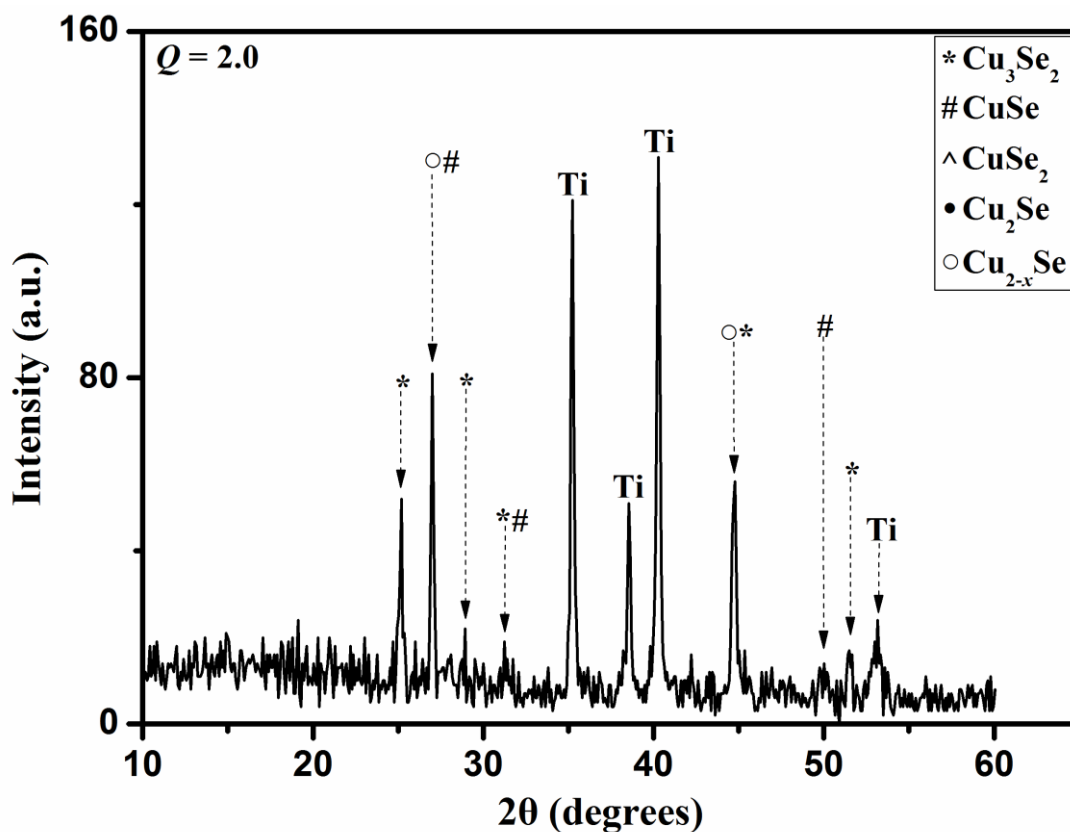
Σχήμα 9: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητων συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE σε pH 1.40.



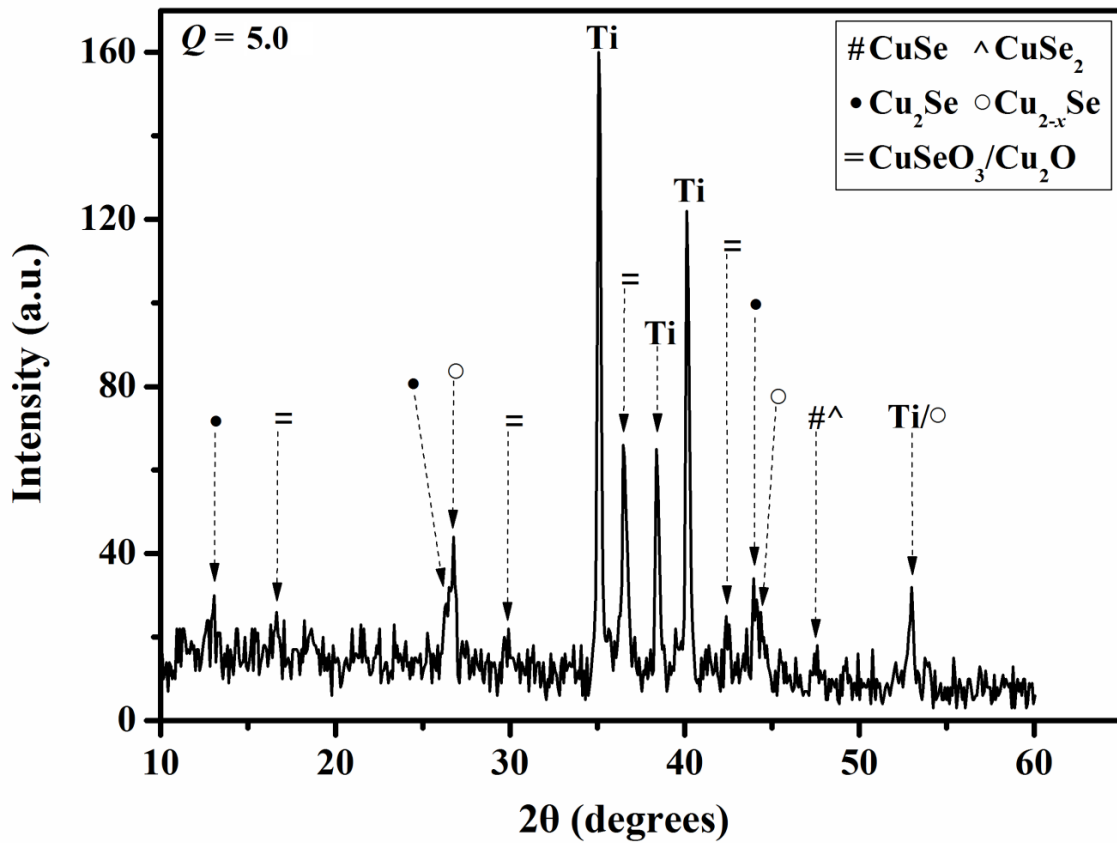
Σχήμα 10: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 0.5$ και pH 1.40.



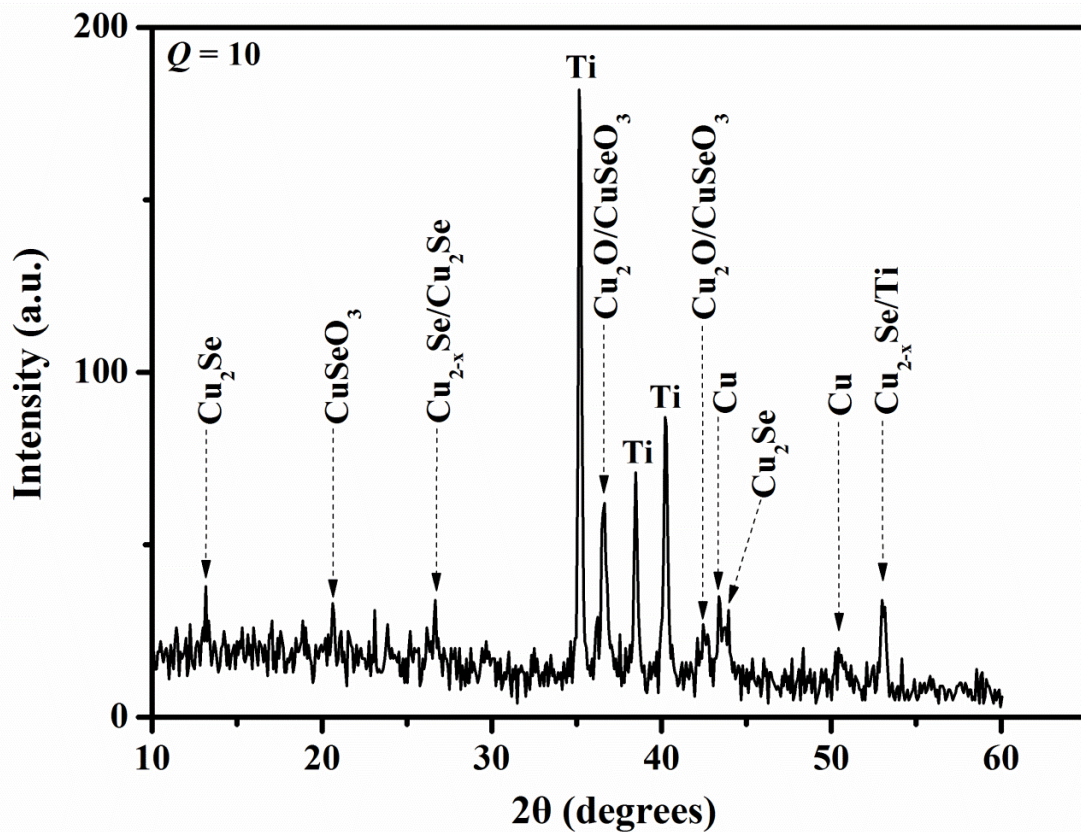
Σχήμα 11: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH} 1.40$.



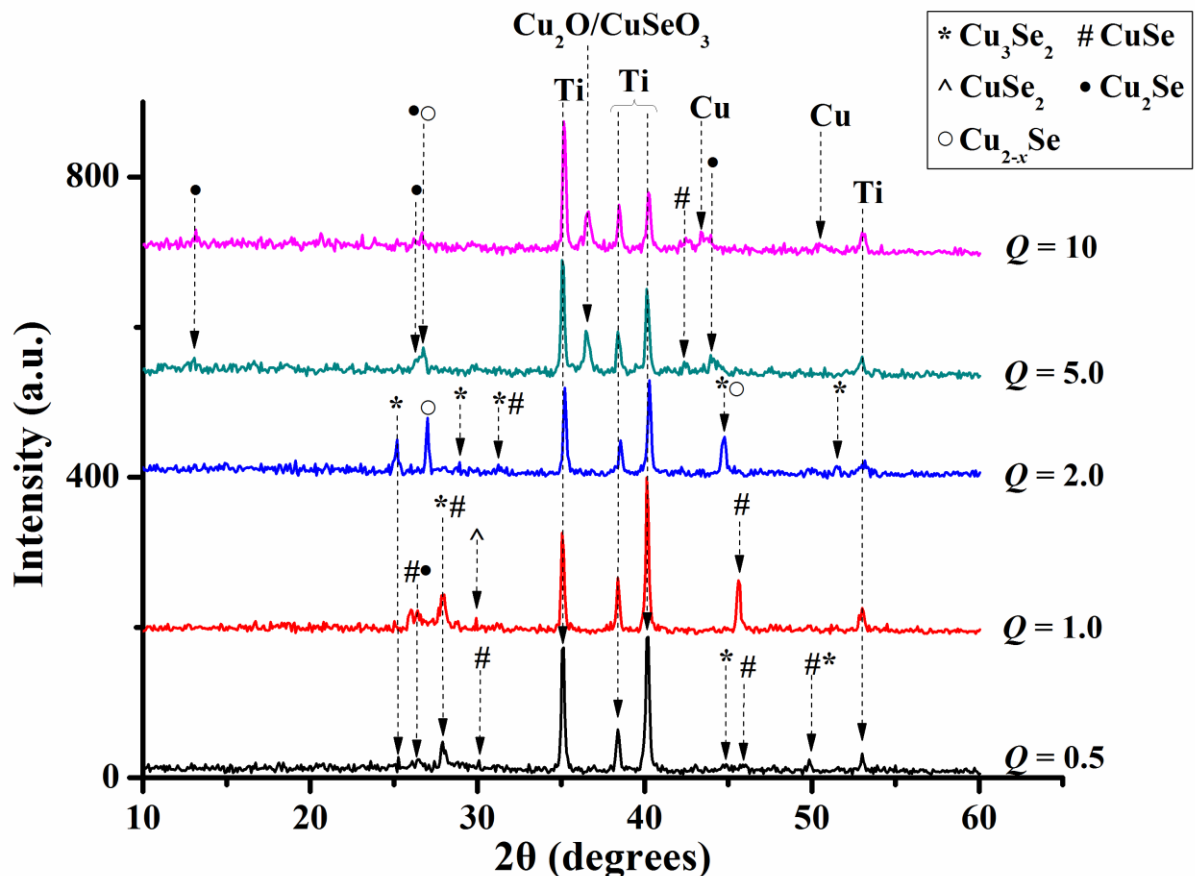
Σχήμα 12: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και $\text{pH} 1.40$.



Σχήμα 13: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 5.0$ και pH 1.40.

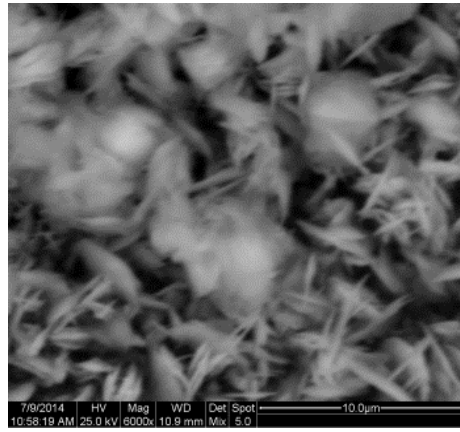
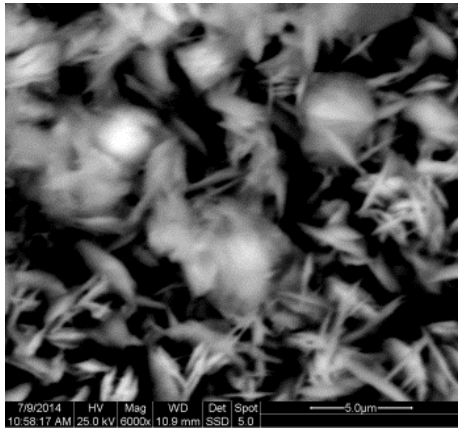
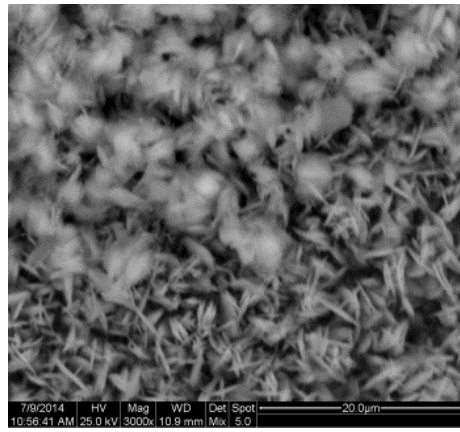
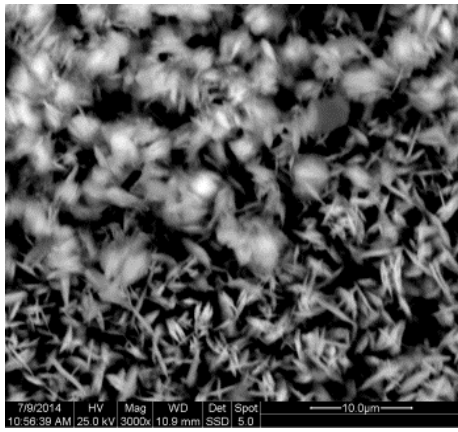


Σχήμα 14: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 10$ και pH 1.40.

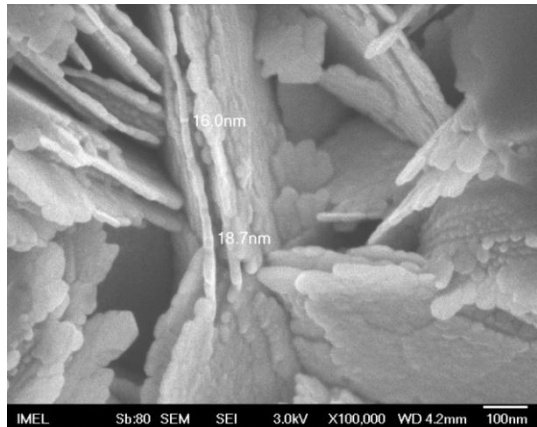
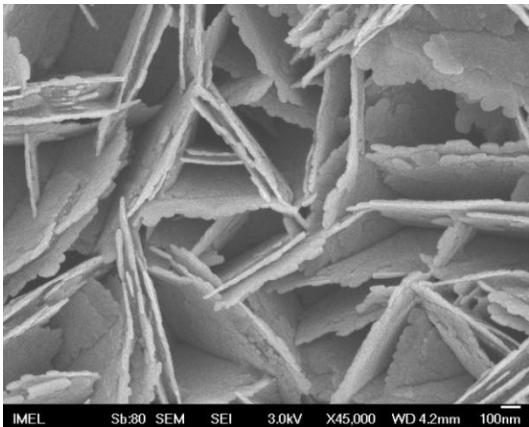
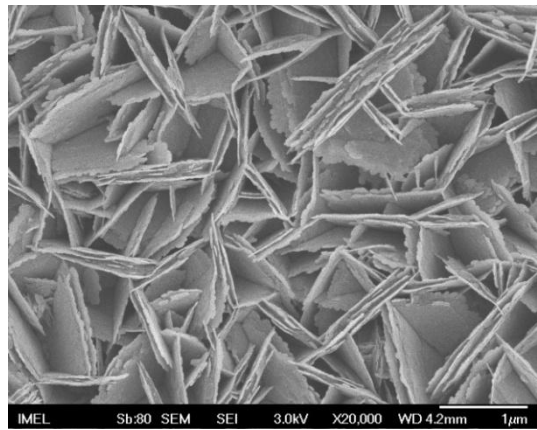
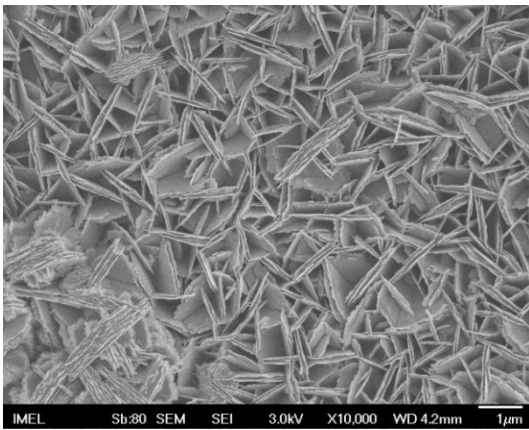


Σχήμα 15: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE και συνολικού φορτίου $Q_{\text{tot}} = -2 \text{ C/cm}^2$ σε διαλύματα με $\text{pH } 1.40$.

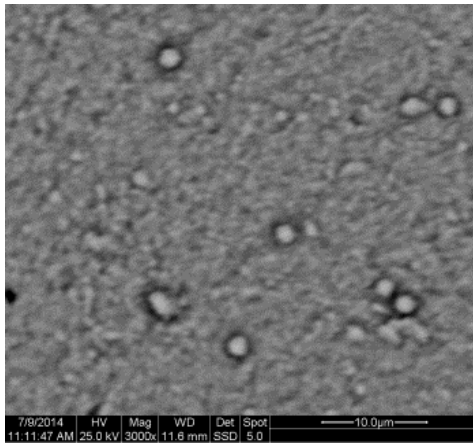
Για το χαρακτηρισμό της μορφολογίας των αποθεμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική SEM. Για υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου Se(IV) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 0.5, 1.0$), τα αποθέματα χαρακτηρίζονται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς κάθετους στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας μια ομοιόμορφη κατανομή (βλ. Εικόνα 6). Για $Q = 1.0$, οι σχηματισμοί αυτοί έχουν πάχος $\sim 16 - 18 \text{ nm}$. Για $Q = 2.0$ η μορφολογία των αποθεμάτων διαφοροποιείται με την επιφάνεια να είναι συμπαγής και να διακρίνονται διεσπαρμένα σφαιρικά συσσωματώματα. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη μπερζελιανίτη, ο οποίος σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου Se(IV) απουσιάζει. Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Se(IV) και συνεπώς περίσσειας Cu(II) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 5.0, 10$), διαμορφώνεται μια διαφορετική εικόνα. Για $Q = 5.0$ διακρίνονται νεφελώδεις σχηματισμοί συνθέτοντας μια συμπαγή επιφάνεια. Αντίθετα, για $Q = 10$ δεν διακρίνονται σχηματισμοί αλλά η επιφάνεια εμφανίζει μια συνεκτική και συνεχή δομή, κάτι που αποδίδεται στην ύπαρξη μεταλλικού χαλκού.



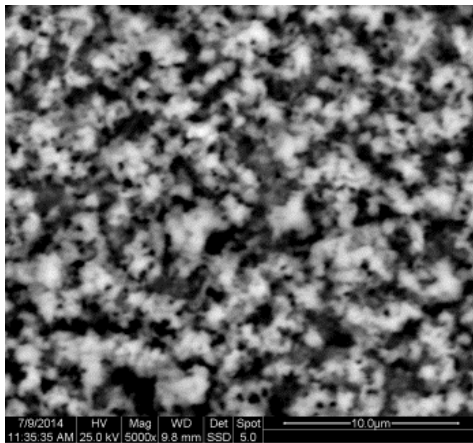
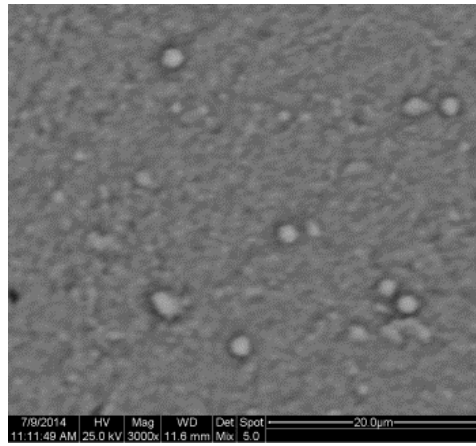
$Q = 0.5$



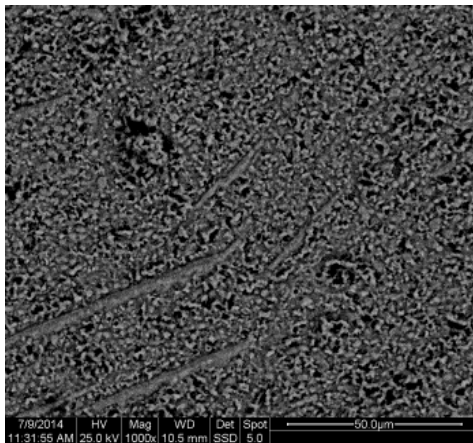
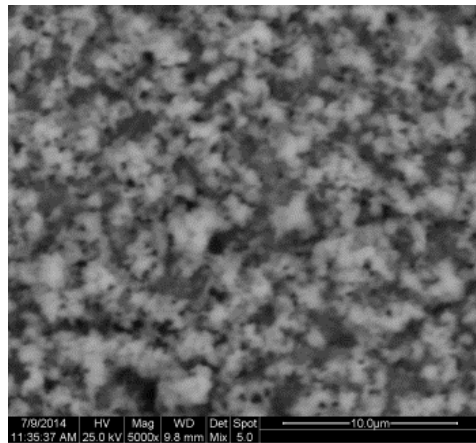
$Q = 1.0$



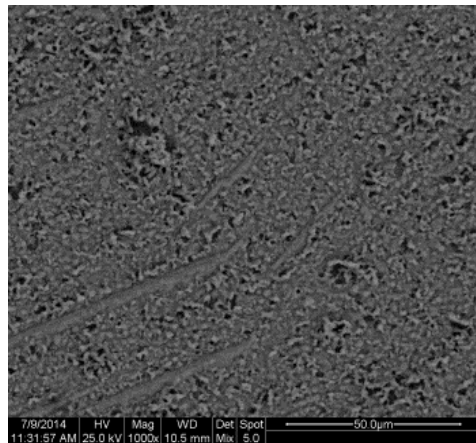
$Q = 2.0$



$Q = 5.0$



$Q = 10$



Εικόνα 6: Μικρογραφίες (FE)SEM αποθεμάτων που προέκυψαν εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE σε $\text{pH } 1.40$ για $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10$.

2^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.75

A. Ποτενσιοστατική απόθεση σε -0.65 V

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

- $V = -0.65$ V/MSE
- $Q = -2.0$ C/cm²

Πίνακας 5: Απόθεση υπό σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE σε διαλύματα με pH 1.75

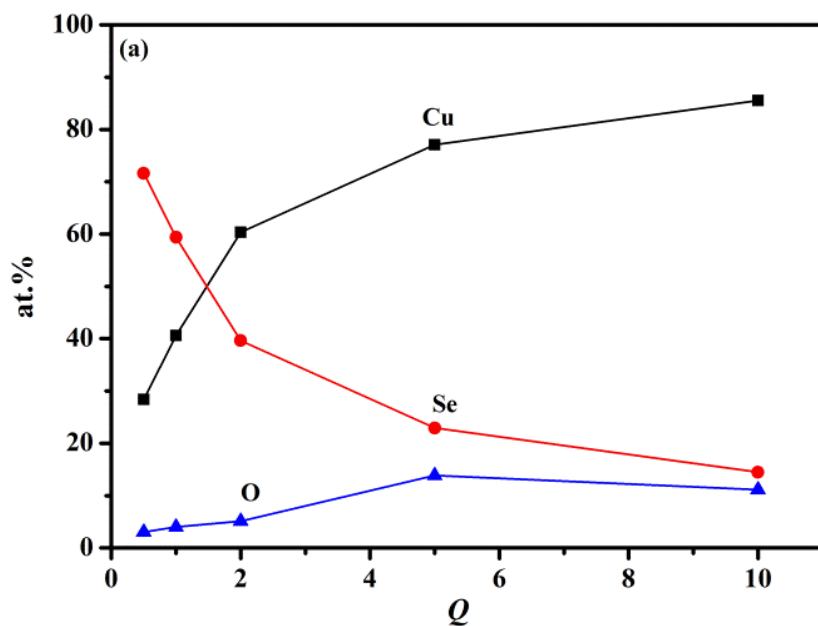
$Q = [Cu^{2+}]/[Se^{IV}]$	t_{total} (min)	Q_{tot} (C/cm ²)
0.5	11	-2.0
1.0	21	-2.0
2.0	40	-2.0
5.0	67	-2.0
10	74	-2.0

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD έδειξαν ότι για μεγάλη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 0.5, 1.0$), σχηματίζεται ουμανγκίτης (Cu_3Se_2) και σεληνιούχος χαλκός ($CuSe, Cu_2Se$), ενώ για $Q = 1.0$ ανιχνεύεται επιπλέον $CuSe_2$ (βλ. Σχήμα 17 και 18 αντίστοιχα). Σε μικρότερη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 2.0$), σχηματίζονται $Cu_3Se_2, CuSe, Cu_2Se$ και για πρώτη φορά μπερζελιανίτης ($Cu_{2-x}Se$) (βλ. Σχήμα 19). Όσο μειώνεται η συγκέντρωση του σεληνίου ($Q = 5.0$), τα αποθέματα εμπλουτίζονται με πλούσιες σε χαλκό ενώσεις ($Cu_2Se, Cu_{2-x}Se, Cu_3Se_2$), ενώ σχηματίζεται και μεταλλικός χαλκός (βλ. Σχήμα 20). Για $Q = 10$ αποτίθεται κυρίως μεταλλικός χαλκός ($\theta \approx 43.50^\circ$ και 50.43°), ενώ ανιχνεύεται και σεληνιούχος υποχαλκός Cu_2Se (βλ. Σχήμα 21). Τα πειραματικά αποτελέσματα για υψηλές συγκεντρώσεις $[Se(IV)]$ ποιοτικώς συμφωνούν για τις δύο τιμές pH. Αντιθέτως, για $Q = 5.0$ και 10 , και για pH = 1.75, στα δείγματα δεν παρατηρούνται μεικτά οξείδια χαλκού και σεληνίου, το οποίο επαληθεύεται κι από τη μικρή περιεκτικότητα στοιχειακού οξυγόνου στα αποθέματα. Εν γένει, με αύξηση του λόγου συγκεντρώσεων Q , δηλαδή με μείωση της $[SE(IV)]$, μειώνεται η ένταση των επιμέρους κορυφών, όπως και στο pH 1.40, κάτι που υποδεικνύει το σχηματισμό κόκκων μικρού μεγέθους.

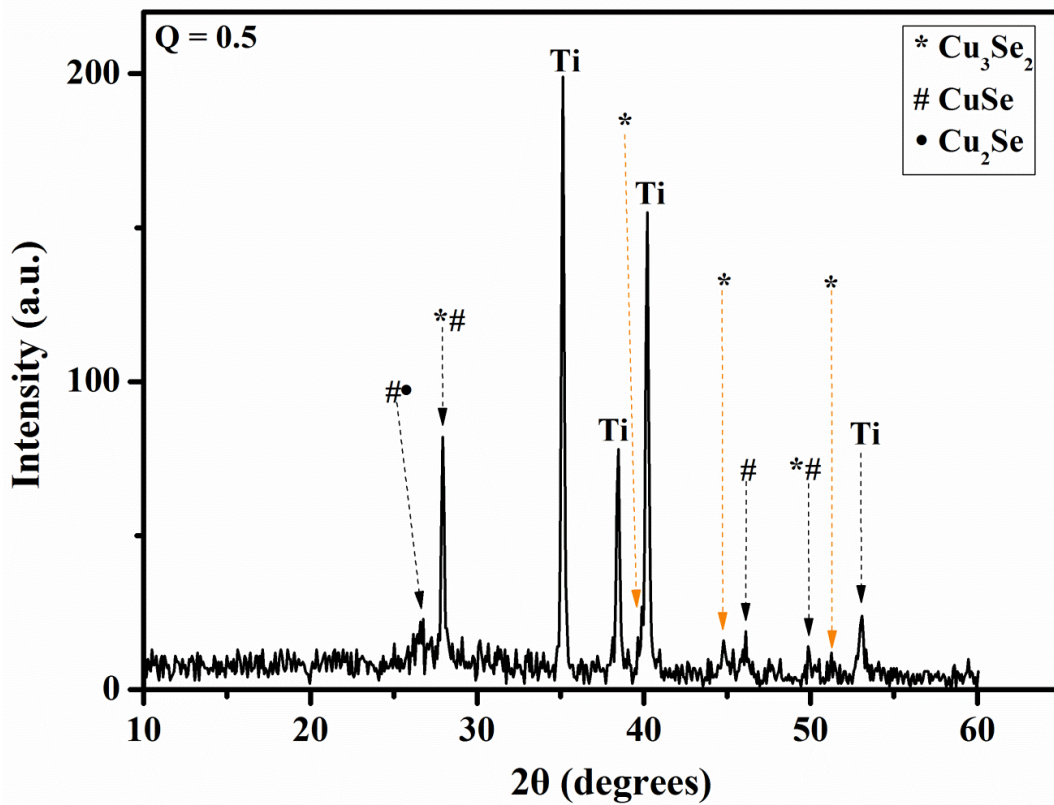
Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων έδειξε ότι με αύξηση του Q η περιεκτικότητα σε χαλκό αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε σεληνίο μειώνεται όπως αναμενόταν (βλ. Πίνακα 6 και Σχήμα 16). Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι σημαντική για $Q > 2.0$, παρ' όλο που δεν ανιχνεύονται κορυφές οξειδίων, τα οποία υπάρχουν πιθανώς ως άμορφες φάσεις. Συγκριτικά με τη μικρότερη τιμή pH (= 1.40) τα αποθέματα σε pH 1.75 και για $Q > 2.0$ χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, όπου για $Q = 5.0$ είναι περίπου ίση με ~ 13% (~ 31% σε pH 1.40), ενώ για $Q = 10$ είναι περίπου ίση με ~ 10% (~ 41% σε pH 1.40).

Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων ποτενσιοστατικής απόθεσης σε διαλύματα με pH 1.75

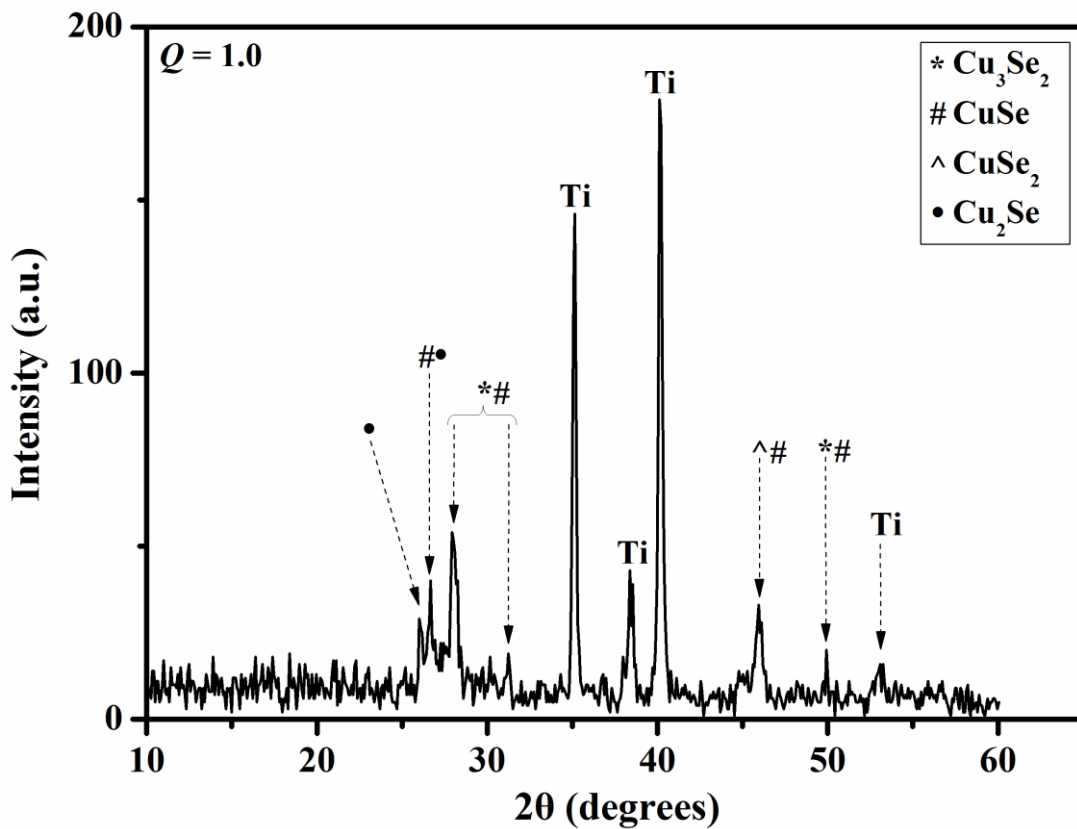
Q	<i>Deposition Potential (V/MSE)</i>	<i>Charge (C)</i>	<i>Cu (at. %)</i>	<i>O (at. %)</i>	<i>Se (at. %)</i>	<i>Cu/Se (solid)</i>
0.5 (10:20)	-0.65	-2.00	28.36	3.05	71.64	0.40
1 (10:10)	-0.65	-2.00	40.62	6.50	59.38	0.68
2 (10:5)	-0.65	-2.00	60.37	5.09	39.63	1.52
5 (10:2)	-0.65	-2.00	77.08	13.87	22.92	3.36
10 (10:1)	-0.65	-2.00	85.52	11.11	14.48	5.91



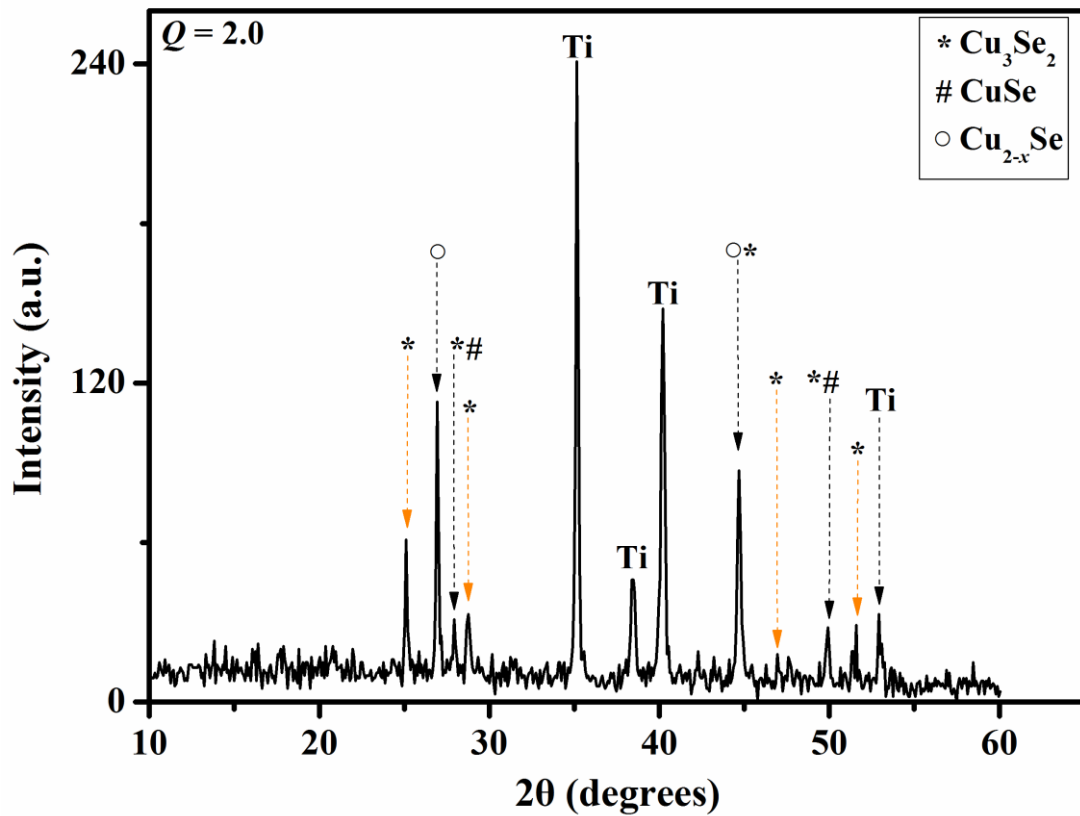
Σχήμα 16: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητας συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE σε pH 1.75.



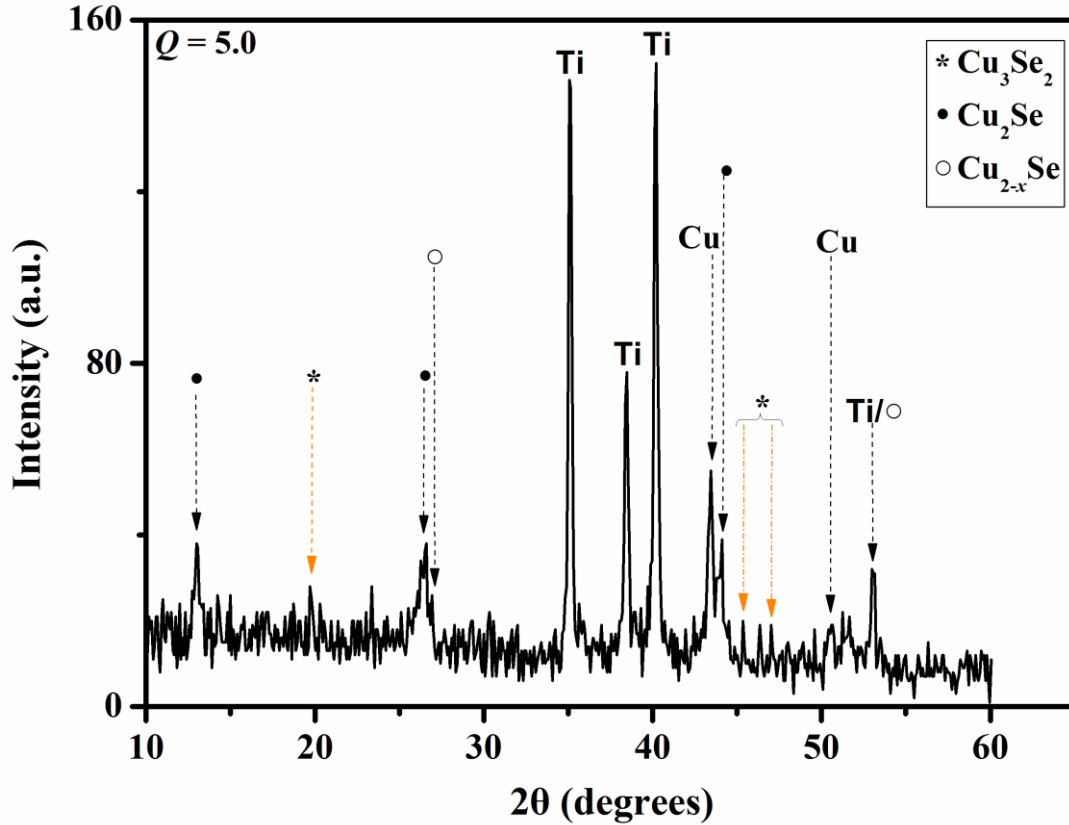
Σχήμα 17: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.75$.



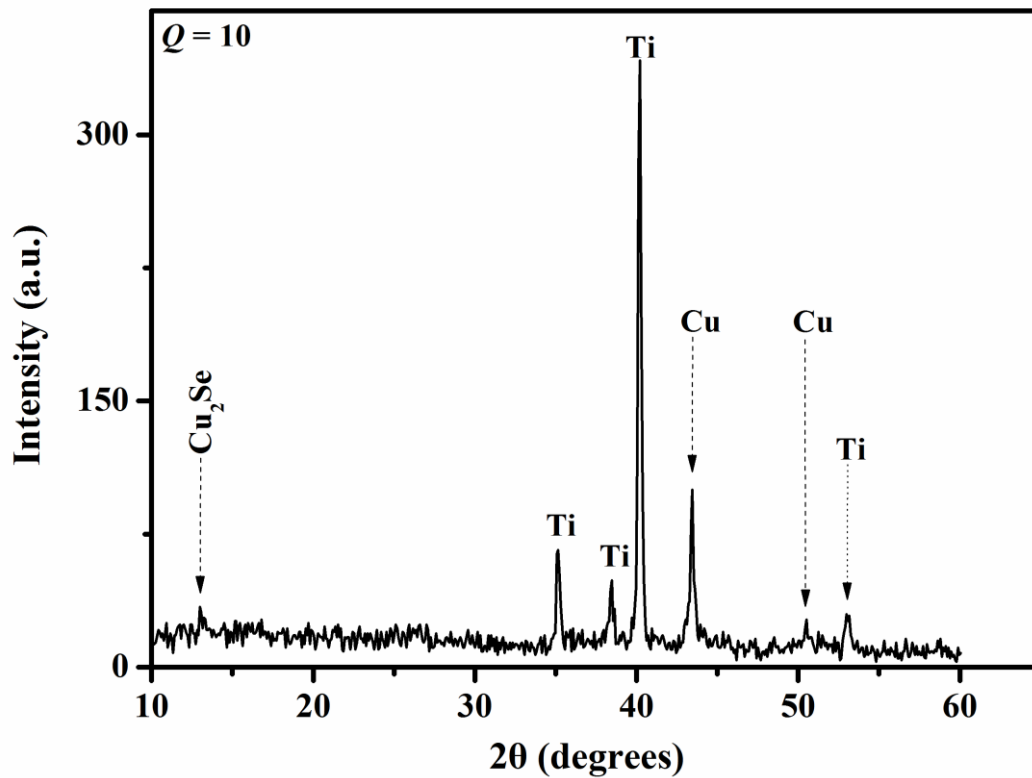
Σχήμα 18: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.75$.



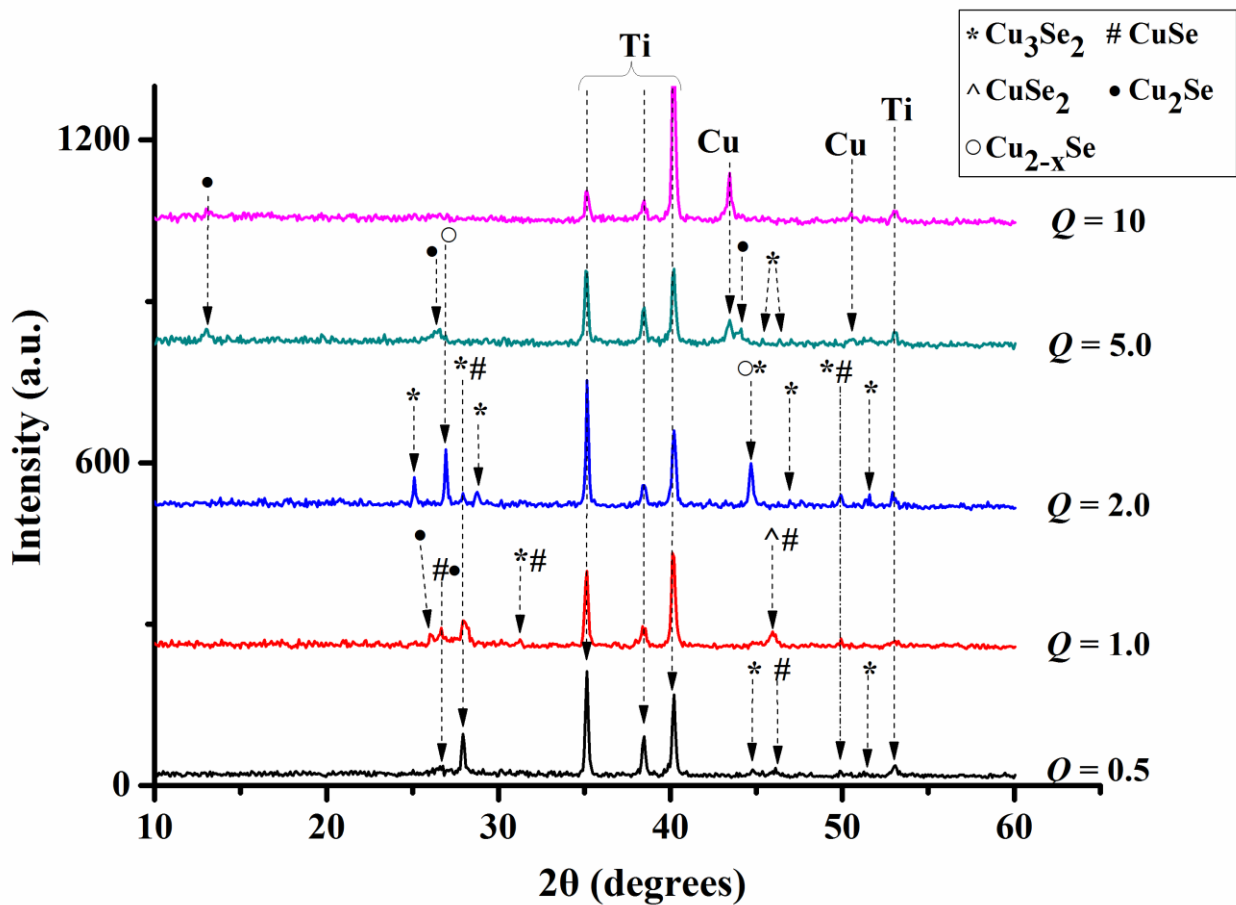
Σχήμα 19: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 2.0$ και pH 1.75.



Σχήμα 20: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 5.0$ και pH 1.75.

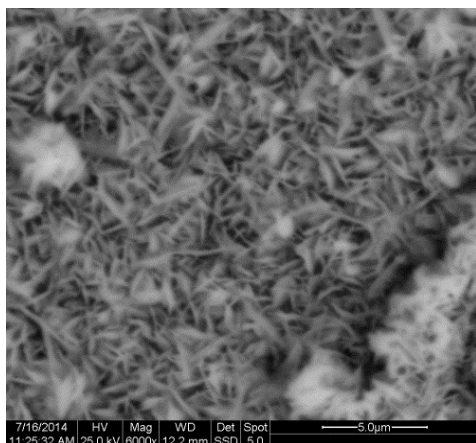


Σχήμα 21: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 10$ και $\text{pH } 1.75$.

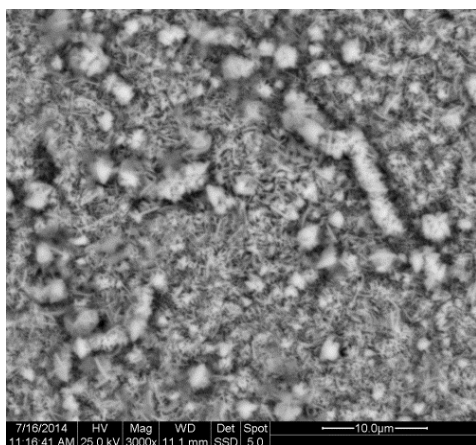
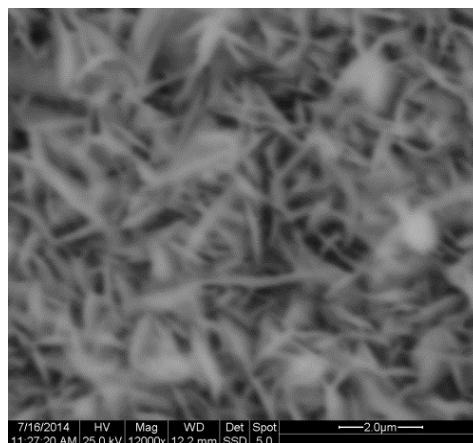


Σχήμα 22: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE και συνολικού φορτίου $Q_{\text{tot}} = -2 \text{ C/cm}^2$ σε διαλύματα με $\text{pH } 1.75$.

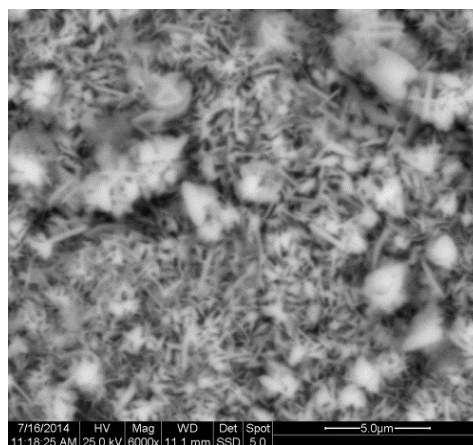
Η μορφολογία των αποθεμάτων για υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου Se(IV) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 0.5, 1.0$), συνίσταται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς κάθετους στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας μια ομοιόμορφη κατανομή (βλ. Εικόνα 7). Για $Q > 1.0$, η κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων μειώνεται περαιτέρω και η επιφάνεια τους είναι συνεκτική με μικρά διεσπαρμένα σφαιρικά συσσωματώματα. Για $Q = 2.0$, η επιφάνεια των αποθεμάτων είναι συνεκτική και διακρίνονται διάσπαρτα σφαιρικά νεφελώματα. Σε περίσσεια χαλκού ($Q = 5.0, 10$) τα αποθέματα χαρακτηρίζονται από μία συμπαγή, ομοιόμορφη δομή, λόγω του σχηματισμού στοιχειακού χαλκού ως κύρια φάση.

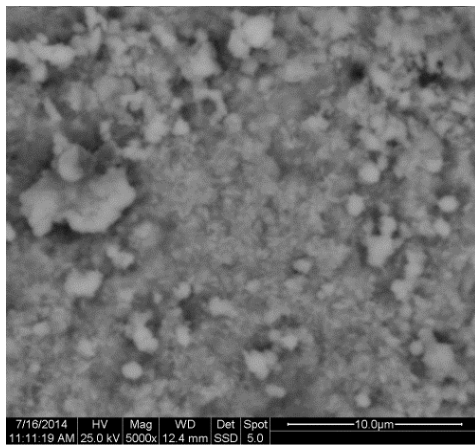


$Q = 0.5$

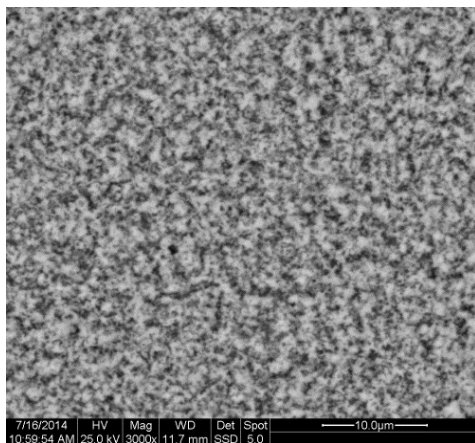
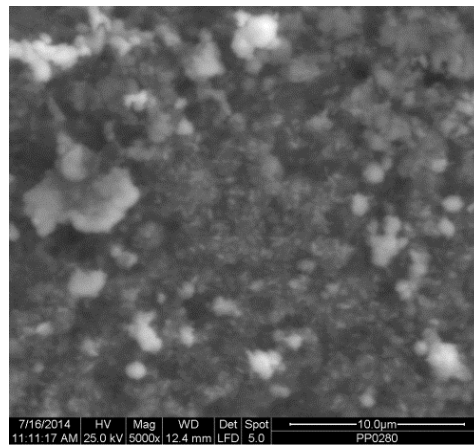


$Q = 1.0$

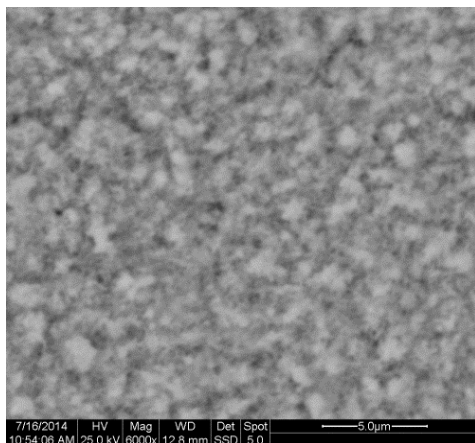
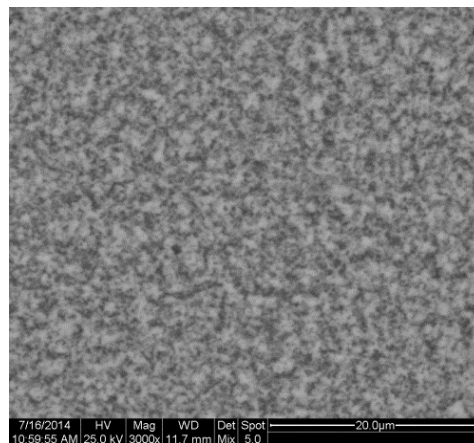




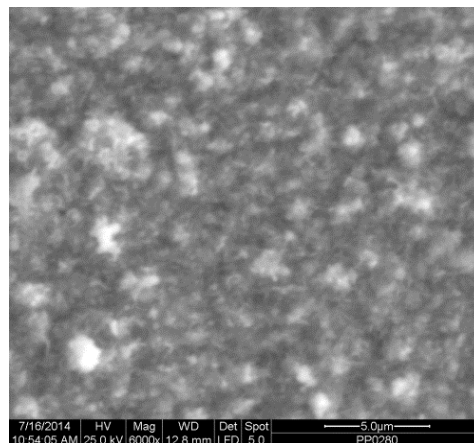
$Q = 2.0$



$Q = 5.0$



$Q = 10$



Εικόνα 7: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE από διαλύματα με $\text{pH } 1.75$ και για διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10 .

B. Ποτενσιοστατική απόθεση σε -0.85 V και pH 1.75

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

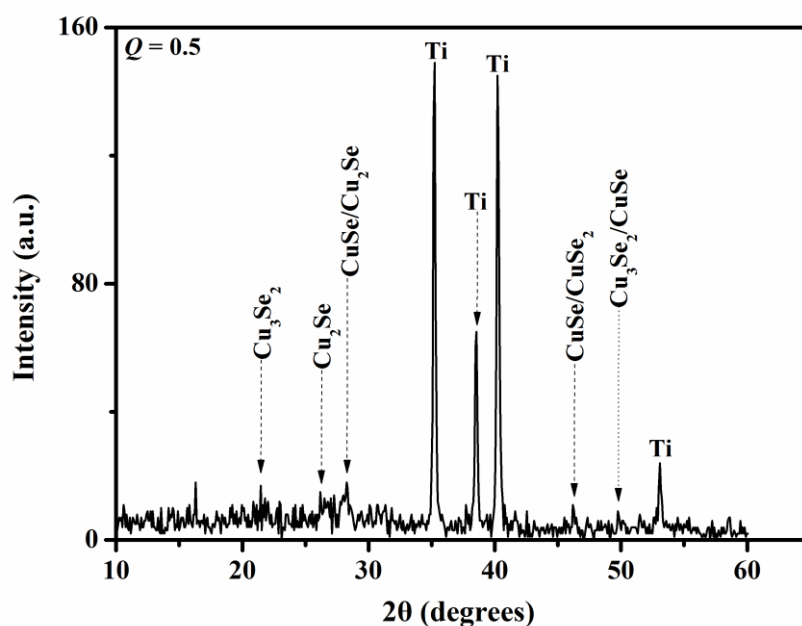
$$E = -0.85 \text{ V/MSE}$$

$$Q_{tot} = -2.0 \text{ C/cm}^2$$

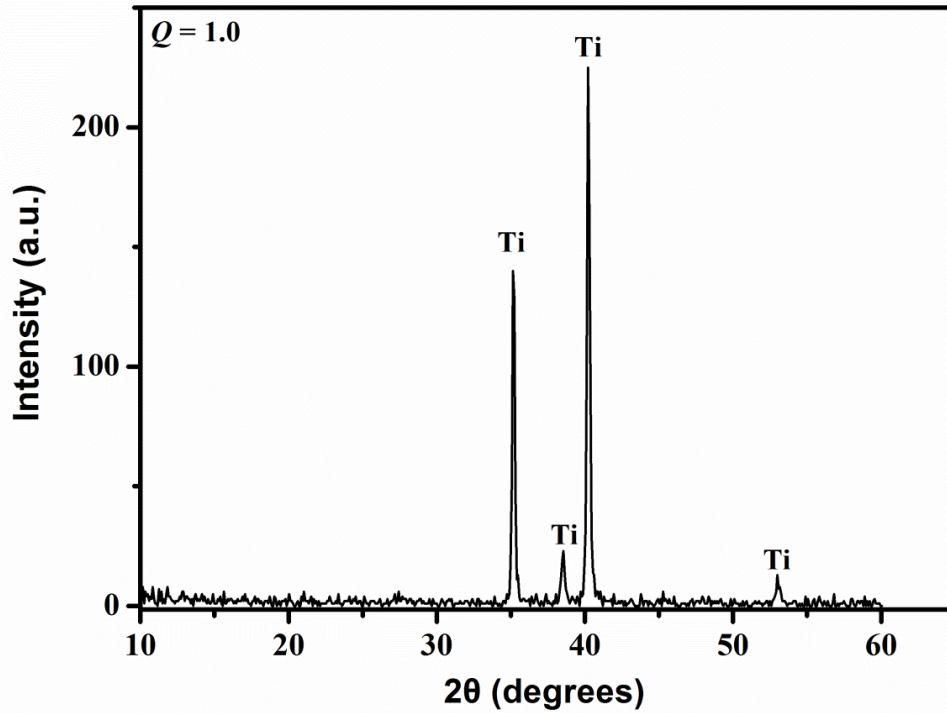
Πίνακας 7: Απόθεση υπό σταθερό δυναμικό -0.85 V/MSE σε διαλύματα με pH 1.75

$Q=[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Se}^{\text{IV}}]$	t_{total} (min.)	Q_{tot} (C/cm ²)
0.5	11	-2.0
1.0	21	-2.0
2.0	40	-2.0

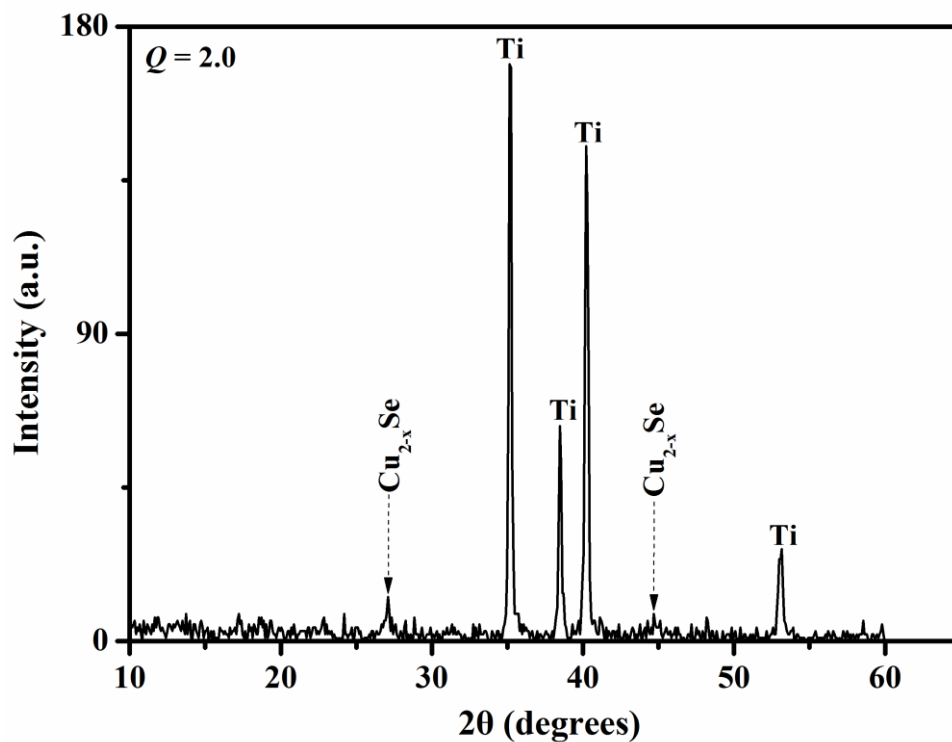
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD έδειξαν ότι για μεγάλη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 0.5, 1.0$), σχηματίζεται ουμανγκίτης (Cu_3Se_2) και σεληνιούχος χαλκός ($\text{CuSe}, \text{CuSe}_2, \text{Cu}_2\text{Se}$), ενώ οι εντάσεις των επιμέρους κορυφών είναι πολύ μικρές και αυτό υποδηλώνει χαμηλή κρυσταλλικότητα για τα αποθέματα (βλ. Σχήμα 23). Μείωση της συγκέντρωσης σεληνίου ($Q = 1.0$), έχει σαν αποτέλεσμα τη λήψη μη κρυσταλλικών στρωμάτων υλικού (βλ. Σχήμα 24). Για $Q = 2$ ανιχνεύεται (οριακά) μπερζελιανίτης (βλ. Σχήμα 25). Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από το ότι σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού τοπικά αλκαλοποιείται το διάλυμα απόθεσης λόγω της αναγωγής των κατιόντων υδρογόνου προς αέριο υδρογόνο με αποτέλεσμα την επαναδιαλυτοποίηση του σεληνίου και τυχόν σεληνιδίων του χαλκού που αποτίθενται στο υπόστρωμα. Ειδικά για την υψηλότερη τιμή pH (= 1.75) ο κίνδυνος αλκαλοποίησης είναι μεγαλύτερος.



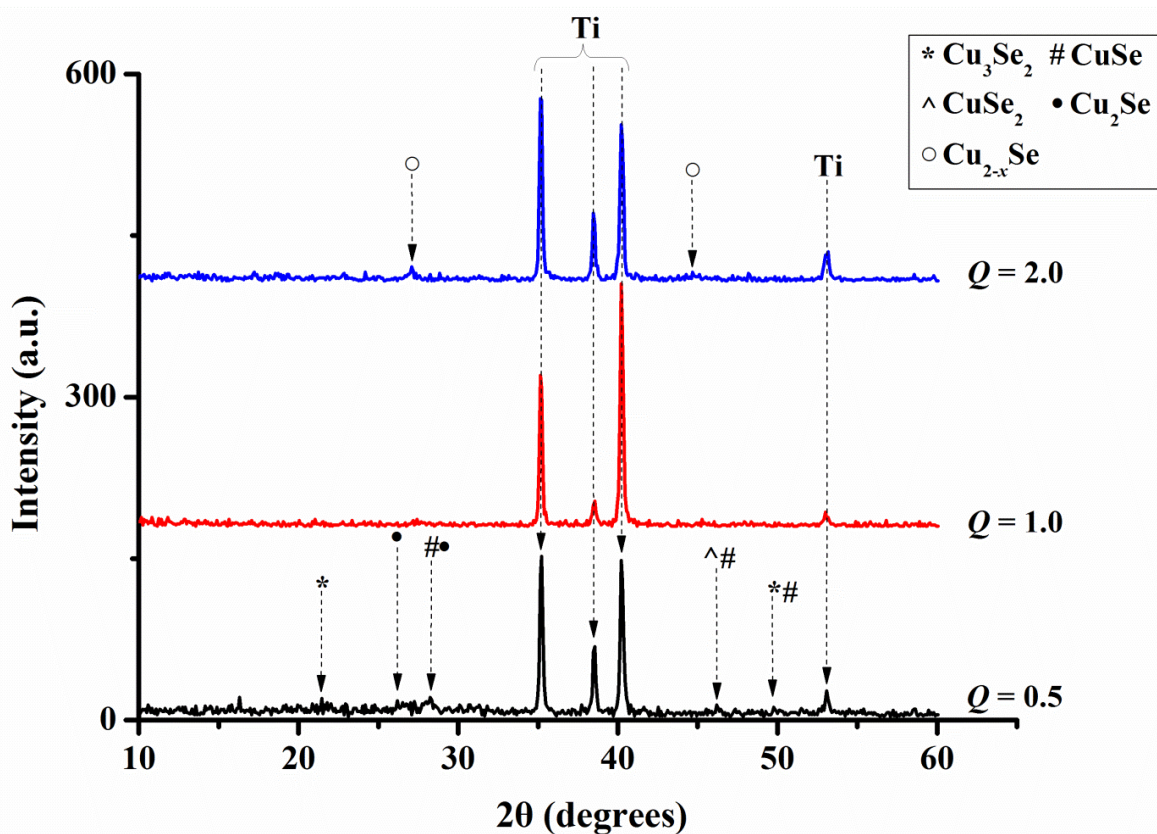
Σχήμα 23: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.85 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και pH 1.75.



Σχήμα 24: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.85 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και pH 1.75.



Σχήμα 25: Γράφημα XRD αποθέματος σταθερού δυναμικού -0.85 V/MSE από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και pH 1.75.



Σχήμα 26: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού – 0.85 V/MSE και συνολικού φορτίου $Q_{tot} = -2 \text{ C/cm}^2$ σε pH 1.75.

4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων ποτενσιοστατικής απόθεσης σε διαλύματα με pH 1.40 και 1.75

Σε pH 1.40 και 1.75 πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων ποτενσιοστατικής απόθεσης με εφαρμογή δυναμικού ίσο με -0.65 V , ενώ το φαρανταϊκό φορτίο διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με -2 C . Σε pH 1.75 πραγματοποιήθηκε μία επιπλέον σειρά πειραμάτων απόθεσης υπό σταθερό δυναμικό ίσο με -0.85 V και το φαρανταϊκό φορτίο διατηρήθηκε ομοίως ίσο με -2 C . Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έδειξε ότι τα αποθέματα χαρακτηρίζονται από χαμηλή κρυσταλλικότητα και αποτελούνται από διάφορα σεληνίδια του χαλκού. Αύξηση του λόγου συγκεντρώσεων Q έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των αποθεμάτων με ενώσεις πλούσιες σε χαλκό σύμφωνα με τη σειρά $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$. Για $Q = 5.0$ και 10 , στα δείγματα ανιχνεύονται μεταλλικός χαλκός και μεικτά οξειδία χαλκού και σεληνίου.

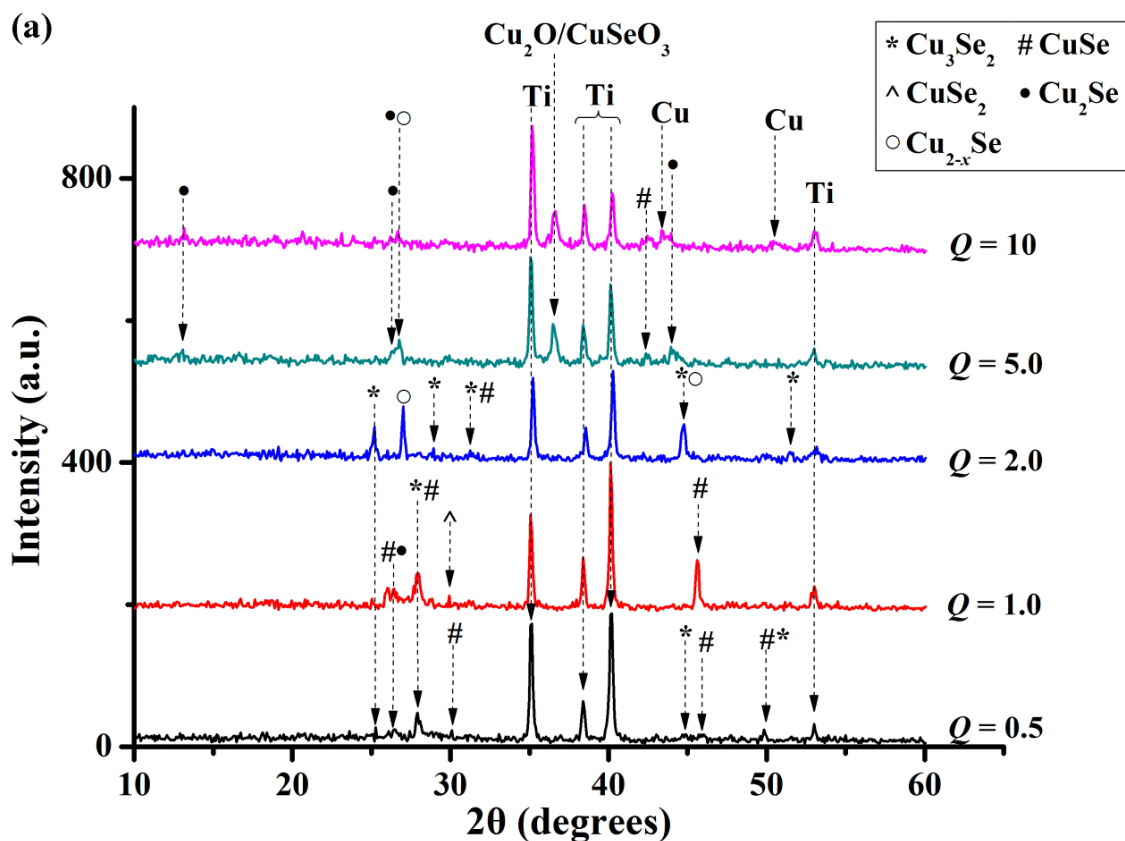
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X των αποθεμάτων που ελήφθησαν με απόθεση υπό σταθερό δυναμικό -0.65 V σε pH 1.40 και 1.75, θα μπορούσαμε να σημειώσουμε ότι για υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου τα αποτελέσματα για τις δύο τιμές pH ποιοτικώς συμφωνούν. Για $Q = 0.5$ τα αποθέματα περιέχουν ουμανγκίτη (Cu_3Se_2) και σεληνιούχο χαλκό (CuSe , Cu_2Se), ενώ για $Q = 1.0$ λαμβάνονται CuSe , CuSe_2 , Cu_3Se_2 (βλ.

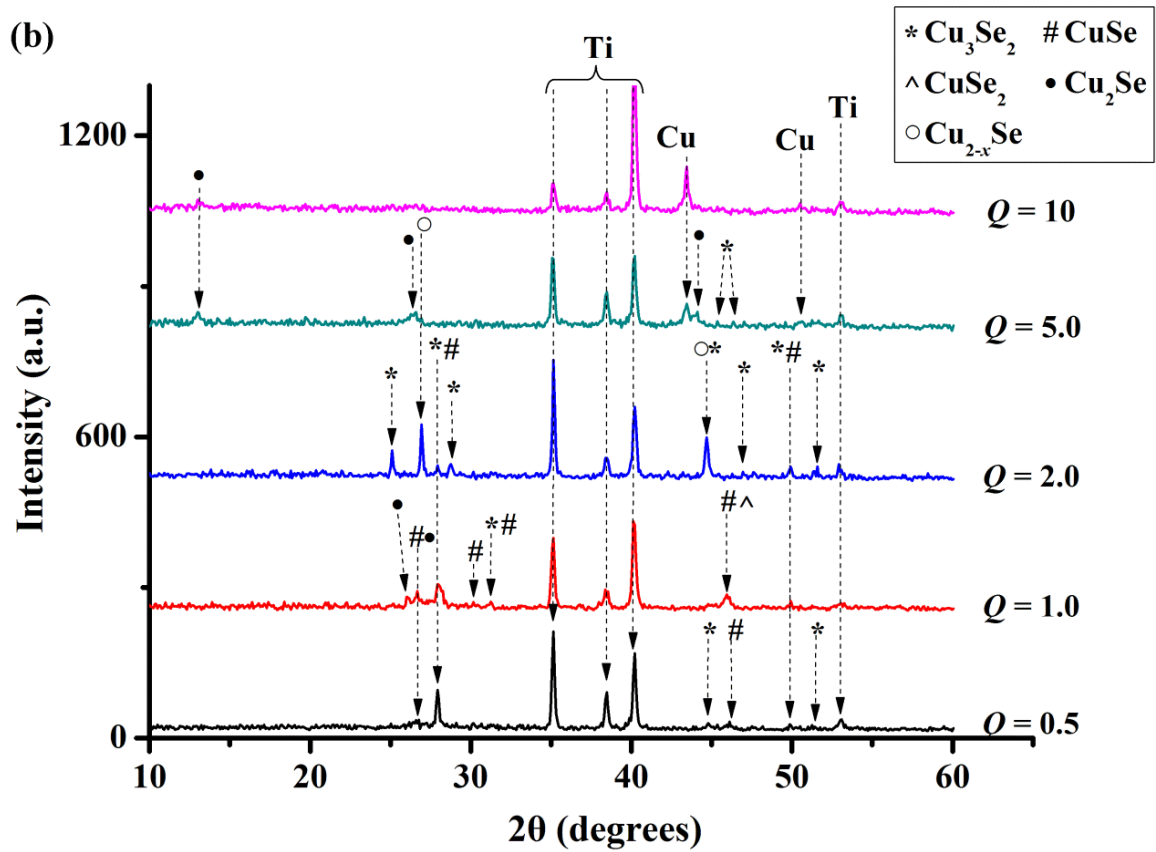
Σχήμα 27). Σε μικρότερη συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 2.0$) και για τις δύο τιμές pH, σχηματίζεται Cu_3Se_2 και για πρώτη φορά Cu_{2-x}Se , ενώ ανιχνεύεται και CuSe . Εν γένει, η ένταση των αντίστοιχων κορυφών είναι μεγαλύτερη σε pH 1.75 απ' ό τι σε pH 1.40.

Σε περίσσεια χαλκού ($Q = 5.0, 10$) εντοπίζονται διαφορές μεταξύ των δύο τιμών pH. Σε pH 1.40 για $Q = 5.0$ και 10, λαμβάνονται Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , για πρώτη φορά Cu ($\theta \approx 43.50^\circ$ και 50.43°), Cu_2O και CuSeO_3 ($\theta \approx 36.48^\circ$, βλ Σχήμα 27a). Σε pH 1.75 για $Q = 5.0$, ανιχνεύονται μόνο σεληνίδια του χαλκού (Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , Cu_3Se_2) και Cu , ενώ για $Q = 10$, η κύρια φάση των αποθεμάτων είναι μεταλλικός χαλκός αλλά ανιχνεύεται και Cu_2Se (βλ. Σχήμα 27b).

Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο τιμών pH έγκειται στο ότι για την υψηλότερη τιμή pH δε σχηματίζονται καθόλου μεικτά οξειδία χαλκού και σεληνίου κάτι το οποίο επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης (βλ. Σχήμα 9 και 16).

Όσον αφορά τη μορφολογία των αποθεμάτων, η μείωση της συγκέντρωσης του σεληνίου οδηγεί σε βελτίωση της συνεκτικότητας της επιφάνειας τους, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό μεταλλικού χαλκού. Για σχετικά υψηλές $[\text{Se(IV)}]$ στο διάλυμα απόθεσης τα αποθέματα είναι χρώματος μαύρο – γκρι και αποτελούνται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς κάθετους στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας μία ομοιόμορφη κατανομή. Για $Q = 1.0$, οι σχηματισμοί αυτοί έχουν πάχος $\sim 16 - 18$ nm. Για $Q = 2.0$ η μορφολογία του αποθέματος διαφοροποιείται. Η επιφάνεια είναι συμπαγής και διακρίνονται διεσπαρμένα σφαιρικά συσσωματώματα. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη μπερζελιανίτη για $Q = 2.0$, ο οποίος σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου Se(IV) απουσιάζει. Σε περίσσεια $[\text{Cu(II)}]$ τα αποθέματα έχουν χρώμα γκρι ανοιχτό και παράλληλα εμφανίζουν ελαφρώς μεταλλική λάμψη που δικαιολογείται από το σχηματισμό στοιχειακού χαλκού.



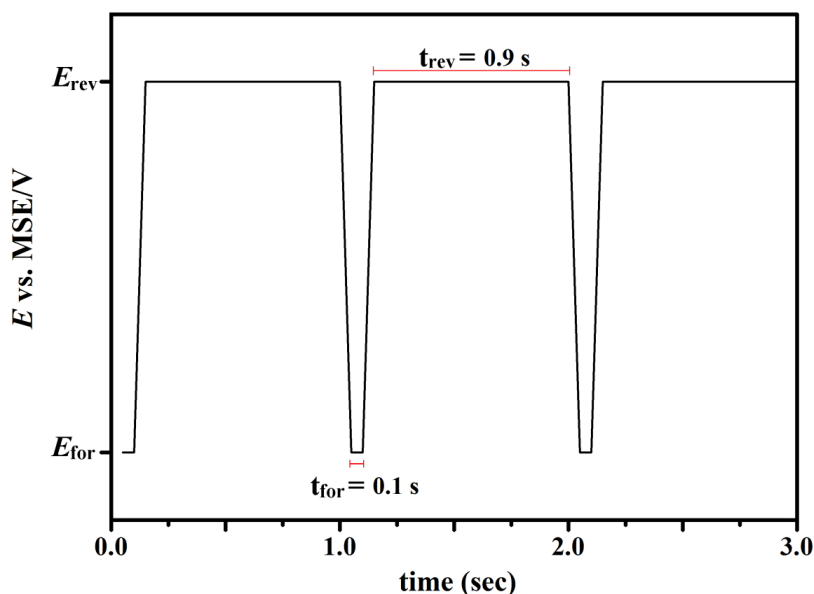


Σχήμα 27: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απόθεσης υπό σταθερό δυναμικό -0.65 V/MSE και συνολικού φορτίου -2 C/cm^2 σε διαλύματα με (a) $\text{pH } 1.40$ και (b) $\text{pH } 1.75$.

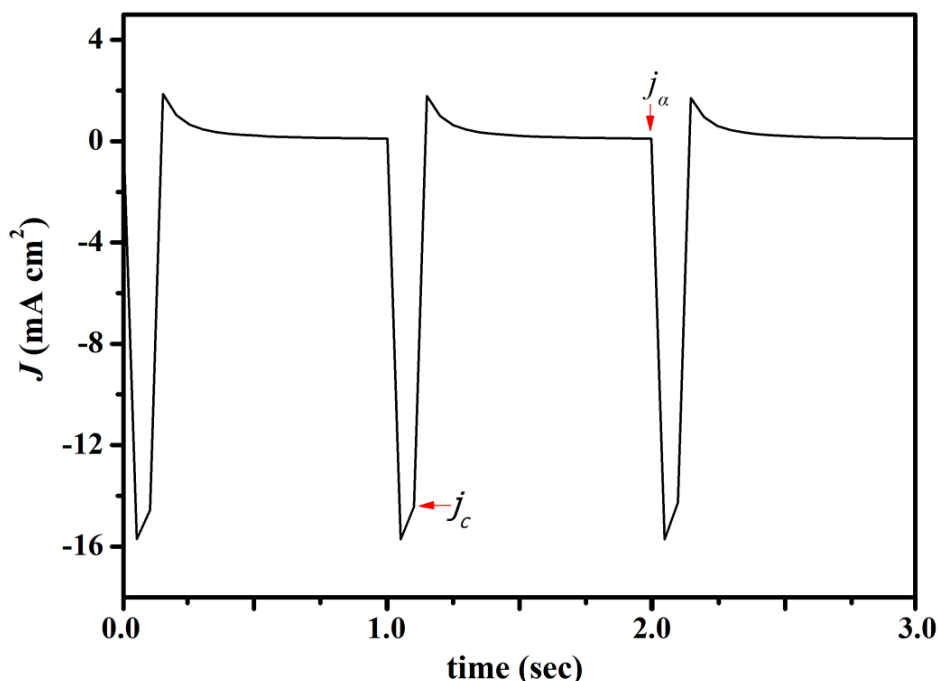
4.4 Ηλεκτροαπόθεση παλμικού δυναμικού

Πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων ηλεκτροχημικής απόθεσης παλμικού δυναμικού από όξινα υδατικά διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις ($Q = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10$) των αντιδρώντων $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και SeO_2 για pH 1.40 και pH 1.75 σε θερμοκρασία δωματίου. Εφαρμόστηκαν διπολικοί παλμοί, όπου το δυναμικό ελάμβανε την τιμή δυναμικού αιχμής $E_{\text{for}} = -0.65$ ή -0.85 V/MSE για χρόνο φόρτισης $t_{\text{for}} = 0.1$ s και την τιμή δυναμικού αναστροφής $E_{\text{rev}} = -0.10$ V/MSE για χρόνο εκφόρτισης $t_{\text{rev}} = 0.9$ s. Η περίοδος των παλμών ήταν ίση με $T = 1$ s και η συχνότητα $f = 1$ Hz και εφαρμόστηκαν για 12,000 κύκλους.

Ακολουθώς απεικονίζεται η μεταβολή του δυναμικού και η μεταβολή του ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (βλ. Σχήμα 28, 29). Κατά την εφαρμογή του δυναμικού αιχμής (E_{for}) η πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος είναι μεγάλη και εμφανίζει μία μέγιστη τιμή που στη συνέχεια μειώνεται, ενώ κατά την εφαρμογή του δυναμικού αναστροφής (E_{rev}) η πυκνότητα του ανοδικού ρεύματος είναι μικρή και τείνει στο μηδέν. Και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται μία μέγιστη τιμή ρεύματος η οποία οφείλεται κυρίως στο χωρητικό (καθοδικό και ανοδικό) ρεύμα, που διαρρέει τη διεπιφάνεια όταν αλλάζει η πολικότητα του ηλεκτροδίου ή μεταβάλλεται απότομα η ηλεκτρική διπλοστιβάδα λόγω της μεταβολής του δυναμικού, αλλά και σε πιθανές προσροφήσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Με την πάροδο του χρόνου και την προοδευτική εξισορρόπηση της διπλοστιβάδας πριν τον επόμενο παλμό, το χωρητικό ρεύμα μειώνεται και η συνολική τιμή του ρεύματος τείνει προς τη φαρανταϊκή συνιστώσα της. Για τον υπολογισμό του φαρανταϊκού φορτίου που περνάει από το κελί κατά τη διάρκεια του πειράματος λαμβάνεται ο μέσος όρος του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος που καταγράφονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, και συγκεκριμένα οι τιμές ρεύματος που παρατηρούνται στο τέλος κάθε ανοδικού και καθοδικού παλμού, όπου η διπλοστιβάδα είναι πλησιέστερα στην κατάσταση ισορροπίας και το χωρητικό ρεύμα έχει μειωθεί. Το πάχος των αποθεμάτων ήταν από 0.1 έως 1 μm , το οποίο προέκυψε είτε με άμεση ρύθμιση του φαρανταϊκού φορτίου κατά την ποτενσιοστατική κουλομετρία ή με προσαρμογή του ολοκληρωμένου φορτίου επί όλων των κύκλων παλμικής απόθεσης.



Σχήμα 28: Τετραγωνικοί παλμοί δυναμικού. Η περίοδος των παλμών είναι $T = 1$ s, ο κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης $\gamma = 10\%$, το δυναμικό αιχμής (E_{for}) εφαρμόζεται για $t_{\text{for}} = 0.1$ s και το δυναμικό αναστροφής (E_{rev}) για $t_{\text{rev}} = 0.9$ s.



Σχήμα 29: Διάγραμμα μεταβολής της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα συναρτήσει του χρόνου για αντιπροσωπευτική περίπτωση δοκιμίου παλμικής απόθεσης. Για τον υπολογισμό του μέσου όρου του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος λαμβάνονται υπόψη οι τιμές των ρευμάτων στο τέλος κάθε παλμού. Για τον καθοδικό παλμό λαμβάνεται η δεύτερη μέτρηση j_c και τον ανοδικό η τελευταία τιμή j_a .

Ο συνολικός χρόνος παλμικής απόθεσης είναι 200 min για 12,000 κύκλους. Λόγω δυσκολίας ελέγχου του συνολικού φαρανταϊκού φορτίου, διατηρείται σταθερός ο πειραματικός χρόνος στα 200 min. Επιπλέον, σε μια προσπάθεια ελέγχου του φορτίου πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με διαφορετικές συνθήκες απόθεσης ως προς το χρόνο και τους κύκλους σε pH 1.40 και $E_{for} = -0.65$ V/MSE.

Πίνακας 8: Συνολικά πειράματα απόθεσης παλμικού δυναμικού

<i>pH</i>	1.40		1.75	
E_{for} (V/MSE)	-0.65	-0.85	-0.65	-0.85
$Q = 0.1$	+	+	+	+
$Q = 1.0$	+	+	+	+
$Q = 2.0$	+	+	+	+
$Q = 5.0$	+	+	+	+
$Q = 10$	+	+	+	+

1^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.40

A. Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής -0.65 V

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

- Δυναμικό αιχμής $E_{\text{for}} = -0.65$ V/MSE ($t_{\text{for}} = 0.1$ s)
- Δυναμικό αναστροφής $E_{\text{rev}} = -0.10$ V/MSE ($t_{\text{rev}} = 0.9$ s)
- Περίοδος $T = 1$ s
- Κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης $\gamma = 10$ %
- Συνολικός χρόνος απόθεσης $t_{\text{total}} = 200$ min, 12,000 κύκλοι

Πίνακας 9: Παλμική απόθεση με δυναμικό αιχμής -0.65 V(10%) σε διαλύματα με pH 1.40

$Q = [Cu^{2+}]/[Se^{IV}]$	t_{total} (min)	cycles	i_a (mA/cm ²)	i_c (mA/cm ²)	Q_{tot} (C/cm ²)
0.5	200	12000	0	-7.606	-9.13
1.0	200	12000	0.448	-16.73	-15.23
2.0	200	12000	0.3635	-13.45	-12.21
5.0	200	12000	0.7214	-13.04	-7.86
10	200	12000	1.037	-13.13	-4.56

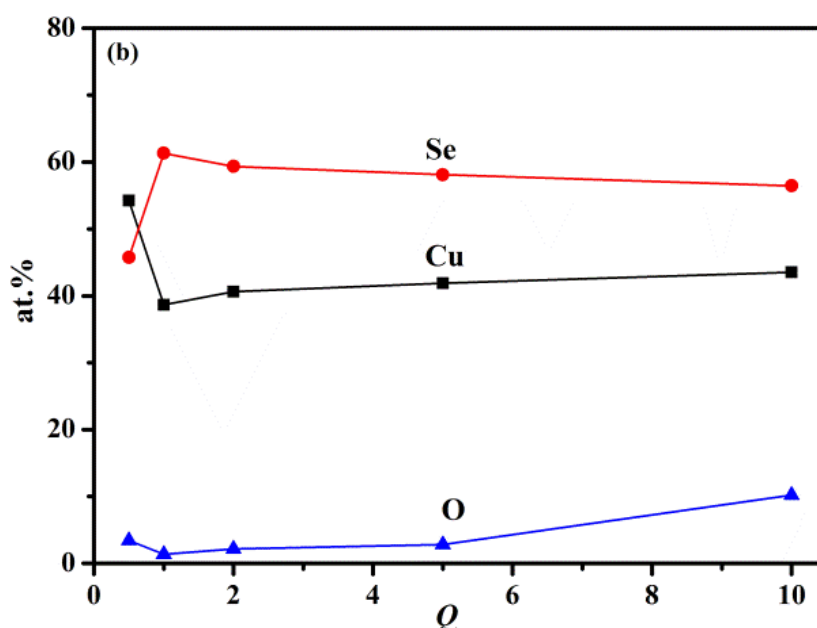
Ο ακτινοκρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός έδειξε ότι για μεγάλη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 0.5$), σχηματίζεται κρυσταλλικός ουμανγκίτης (Cu_3Se_2) (JCPDS #47–1745), ενώ συνυπάρχουν σε μικρές ποσότητες το σεληνίδιο του δισθενούς χαλκού ($CuSe$) και το δισηληνίδιο του χαλκού ($CuSe_2$) (βλ. Σχήμα 31). Από τη στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων προέκυψε ότι οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων είναι ίσες με $\sim 54\%$ Cu και $\sim 45\%$ Se, (αναλογία Cu:Se > 1 , βλ. Πίνακα 10) οι οποίες καταδεικνύουν το σχηματισμό του ουμανγκίτη ως κύρια φάση στα αποθέματα. Για $Q = 1.0$, σχηματίζεται η εξαγωνική φάση του $CuSe$, η οποία είναι προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση [11.0] (κλοκμανίτης JCPDS #06–0427), με προσμίξεις ορθορομβικού $CuSe_2$ (JCPDS #19–0400), το οποίο είναι το μετασταθές προϊόν που προκύπτει από την παραμόρφωση της εξαγωνικής φάσης, ενώ ανιχνεύεται και μπερζελανίτης ($Cu_{2-x}Se$ #06–0680, #71–0044; Cu_2Se #37–1187) (βλ. Σχήμα 32). Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων, οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων είναι $\sim 40\%$ Cu και $\sim 60\%$ Se, (η αναμενόμενη αναλογία Cu:Se ισούται με 2:3, βλ. Πίνακα 10), οι οποίες συμφωνούν με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X. Παρ' όλα αυτά, η φάση του $CuSe$ φαίνεται να επικρατεί της φάσης $CuSe_2$, λόγω της πιθανής ύπαρξης άμορφου και κρυσταλλικού σεληνίου (Se) (βλ. Σχήμα 32, κορυφή $2\theta = 17^\circ$) αλλά και της εξαγωνικής κρυσταλλικής μορφολογίας που παρατηρείται. Η περαιτέρω αύξηση του Q (≥ 2.0), ενώ βελτιώνει τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, έχει σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού (βλ. Σχήμα 33–35), ενώ παράλληλα

υποβαθμίζεται η κρυσταλλικότητα. Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σεληνίου, ($Q > 2.0$), παρατηρείται μεγάλη μείωση της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις των σεληνιδίων του χαλκού (CuSe , CuSe_2 , Cu_2Se), ενώ για $Q = 10$ επικρατούν μεικτά οξειδία του χαλκού και σεληνίου (Cu_2O , CuSeO_3) και μεταλλικός χαλκός (βλ. Σχήμα 35). Τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύονται κι από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των αποθεμάτων (βλ. Πίνακα 10 και Σχήμα 30).

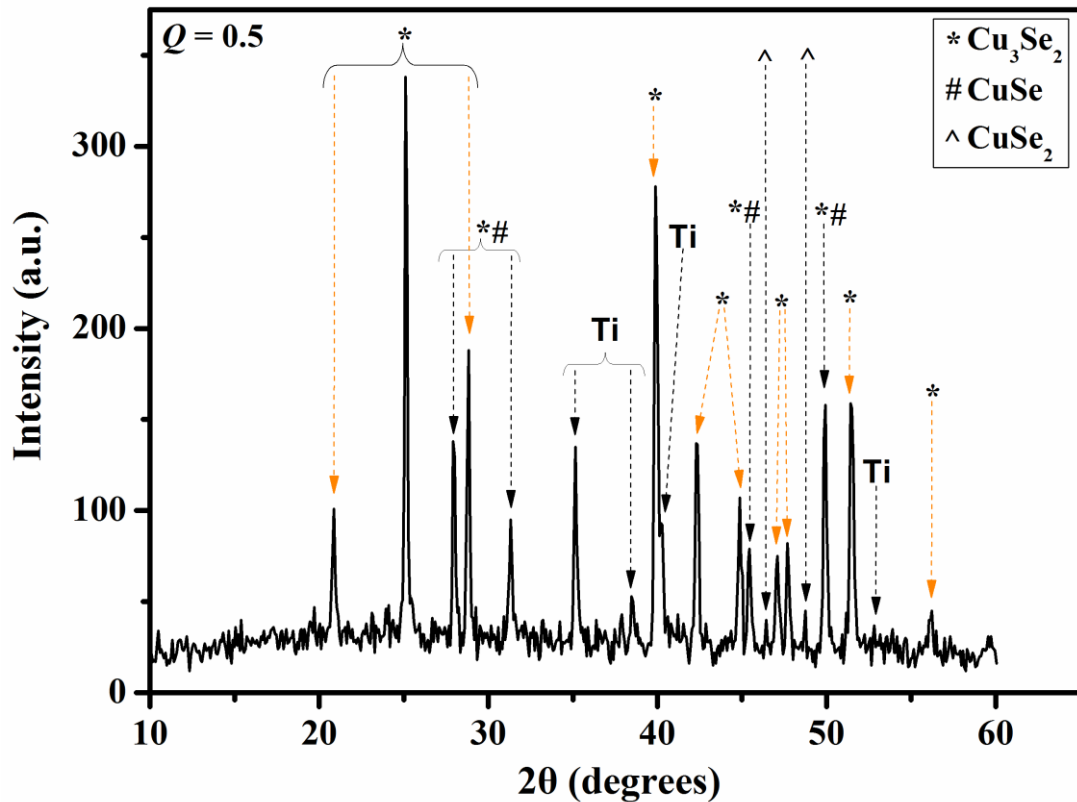
Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων έδειξε ότι με αύξηση του Q δεν παρατηρείται η αναμενόμενη μεταβολή στις περιεκτικότητες του χαλκού και του σεληνίου όπως και στα προηγούμενα πειράματα παλμικής απόθεσης. Αντιθέτως, οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων στη στερεά φάση διατηρούνται σε σταθερές τιμές για $Q = 0.1$ έως 10 (βλ. Πίνακα 16 και Σχήμα 48) καθώς εξασθενίζει η επίδραση του δυναμικού απόθεσης στις ιδιότητες των αποθεμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και σε χαμηλές $[\text{Se(IV)}]$, ήτοι σε περίσσεια χαλκού, η περιεκτικότητα των αποθεμάτων σε Se είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητα σε Cu.

Πίνακας 10: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικής απόθεσης σε pH 1.40

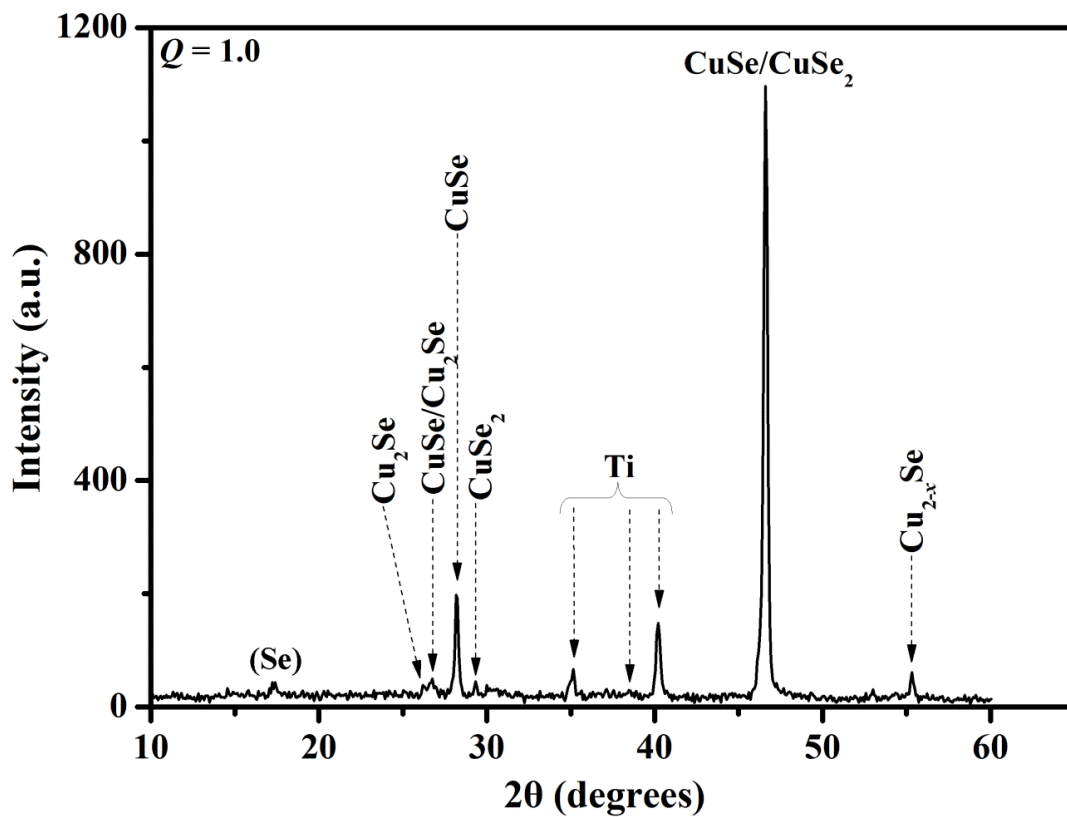
Q	<i>Deposition Potential (V/MSE)</i>	<i>Charge (C)</i>	<i>Cu (at.%)</i>	<i>O (at.%)</i>	<i>Se (at.%)</i>	<i>Cu/Se (solid)</i>
0.5 (10:20)	-0.65	-9.13	54.25	3.43	45.75	1.20
1 (10:10)	-0.65	-15.23	38.69	1.38	61.31	0.63
2 (10:5)	-0.65	-12.21	40.65	2.16	59.35	0.68
5 (10:2)	-0.65	-7.86	41.90	2.83	58.10	0.72
10 (10:1)	-0.65	-4.56	43.55	10.19	56.45	0.77



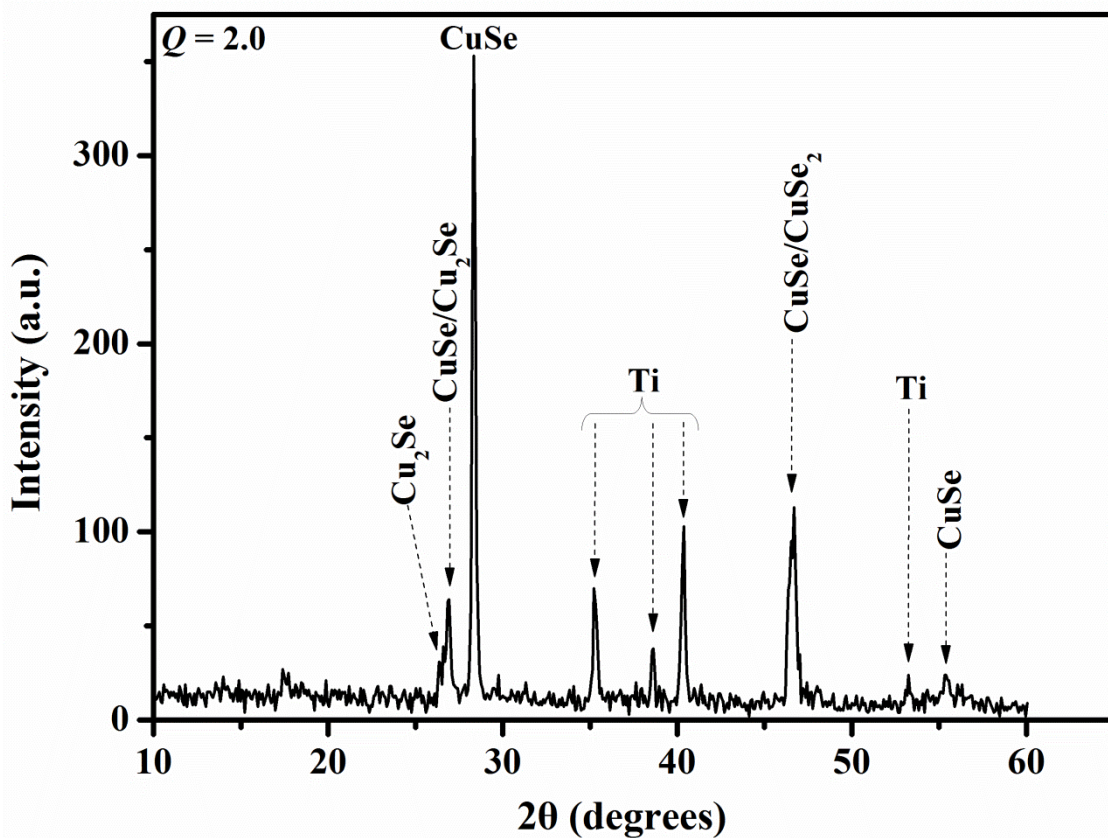
Σχήμα 30: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητων συναρτήσεως του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.65 V/MSE σε pH 1.40.



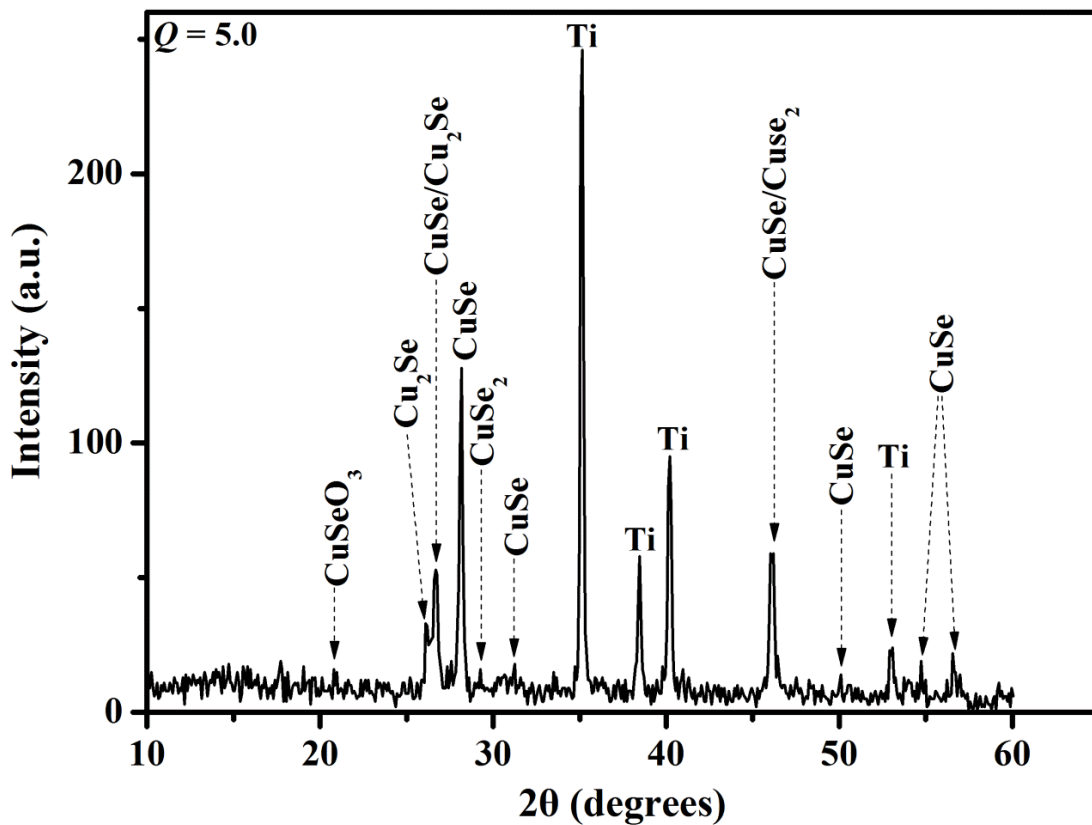
Σχήμα 31: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.40$.



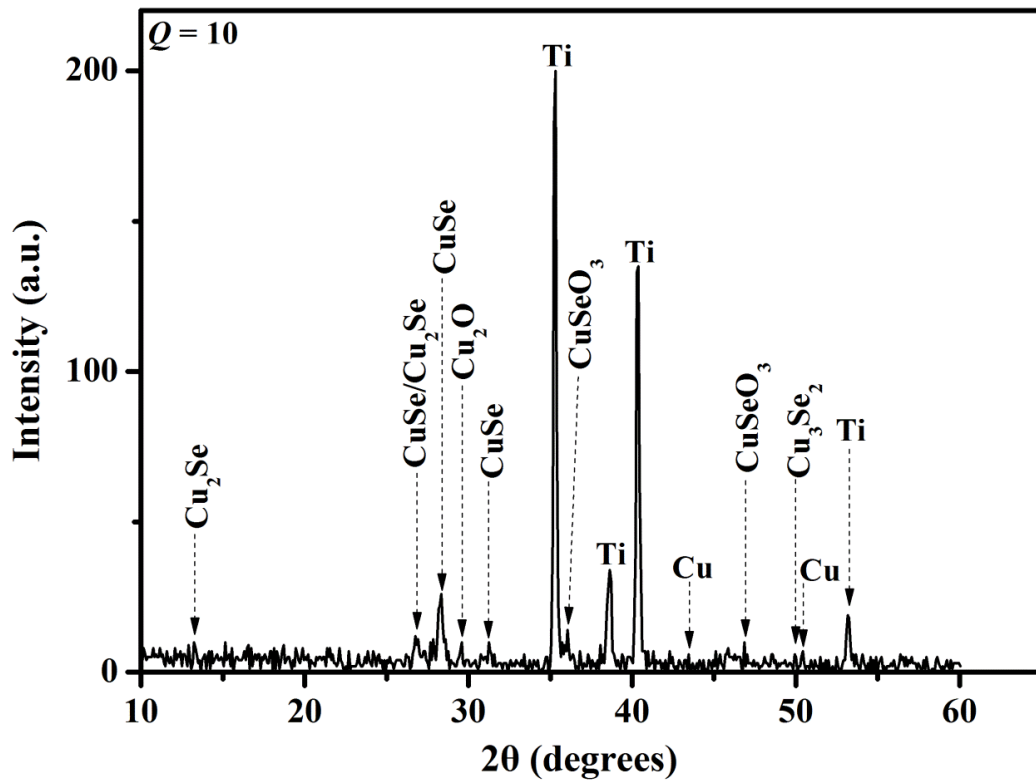
Σχήμα 32: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.40$.



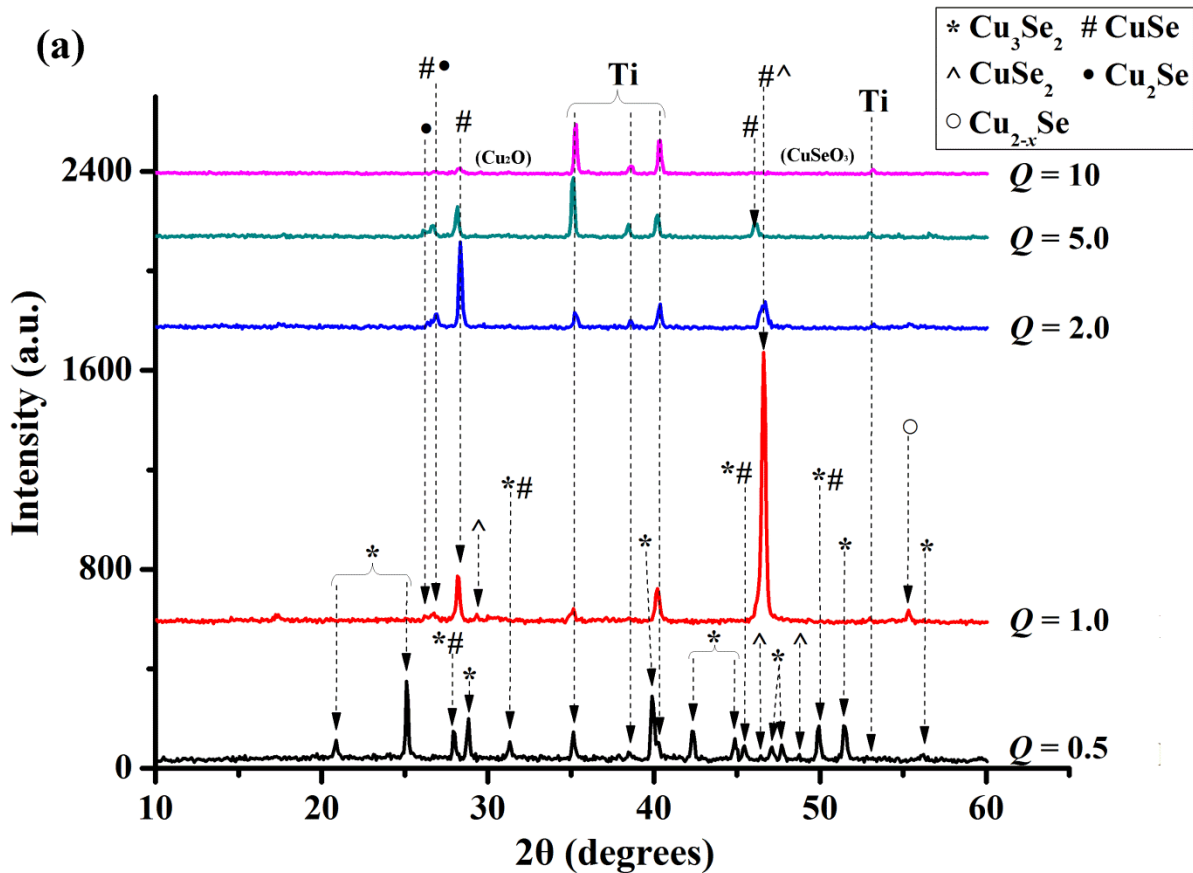
Σχήμα 33: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και $\text{pH } 1.40$.



Σχήμα 34: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 5.0$ και $\text{pH } 1.40$.

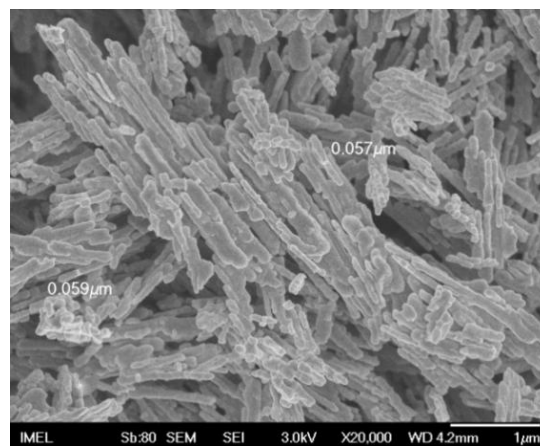
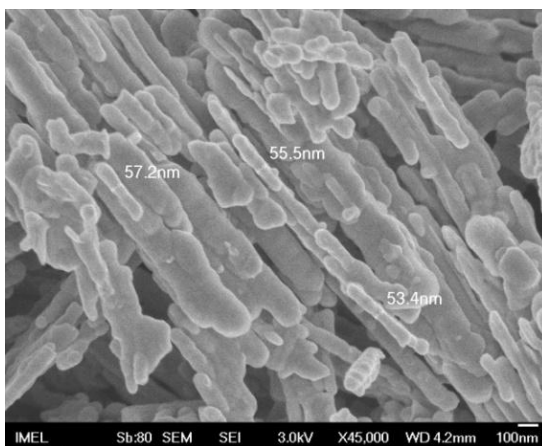
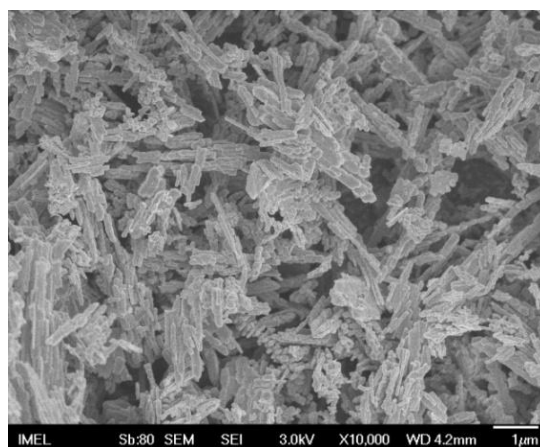
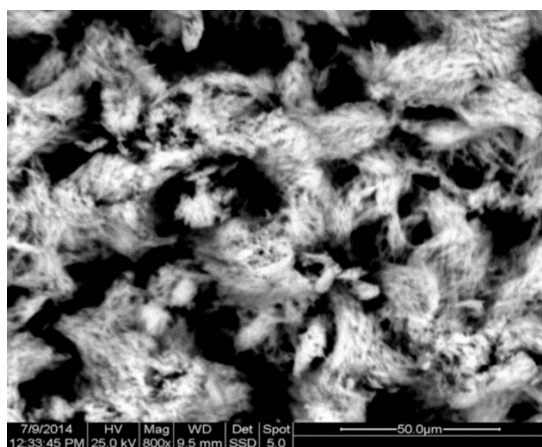


Σχήμα 35: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 10$ και $\text{pH } 1.40$.

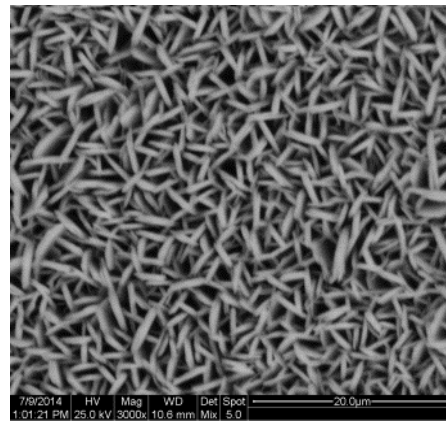
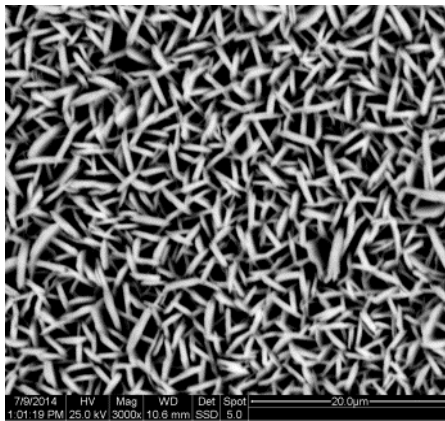
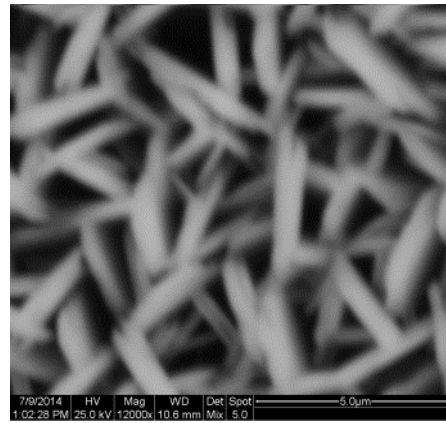
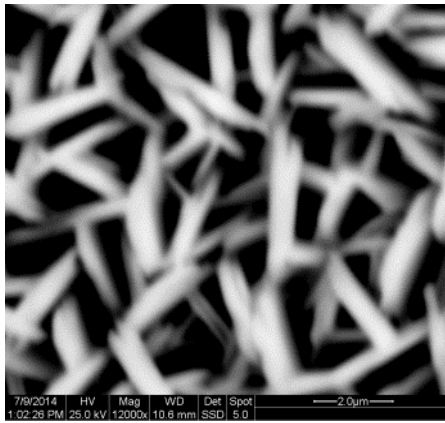


Σχήμα 36: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ σε διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ και $\text{pH } 1.40$.

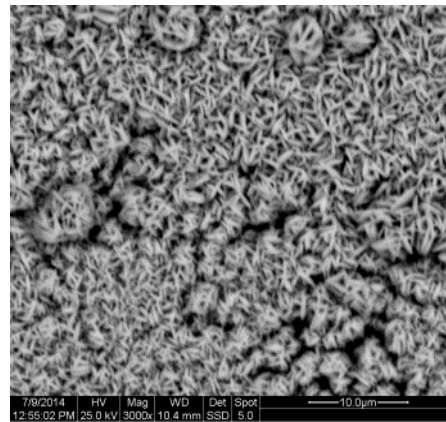
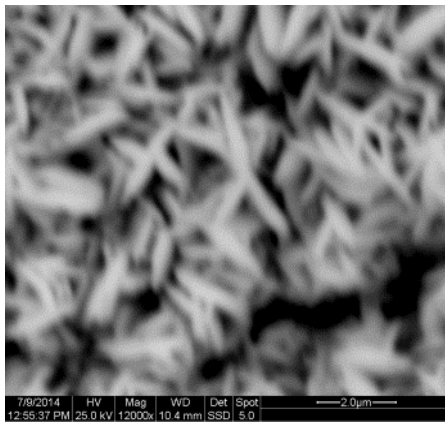
Για το χαρακτηρισμό της μορφολογίας των επιφανειών των αποθεμάτων ακολουθούν οι εικόνες (FE)SEM. Η ανάλυση δείχνει ότι για υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου Se(IV) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 0.5$) δημιουργούνται επιμήκη κρυσταλλικά θραύσματα ομοιόμορφης κατανομής και χωρίς την ύπαρξη κενών στην επιφάνεια, αν και το απόθεμα χαρακτηρίζεται από χαμηλή πρόσφυση. Για $Q = 1.0$, σχηματίζονται φυλλώδεις σχηματισμοί κάθετοι με τις πρισματικές (11.0) έδρες τους στην επιφάνεια του υποστρώματος, τεμνόμενοι μεταξύ τους σε διάφορες κατευθύνσεις, δημιουργώντας μια πιο ομοιόμορφη και συνεκτική επιφάνεια. Για σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Se(IV) και συνεπώς περίσσειας Cu(II) στο διάλυμα απόθεσης ($Q \geq 2.0$), η μορφολογία των αποθεμάτων υποβαθμίζεται. Για $Q = 2.0$ και 5.0, ακόμη διακρίνονται σκελετικοί σχηματισμοί, ενώ για $Q = 10$ παρατηρείται ένα συνεχές, ομοιογενές στρώμα με υψηλή πρόσφυση στην επιφάνεια πιθανώς λόγω του σχηματισμού μεταλλικού χαλκού.



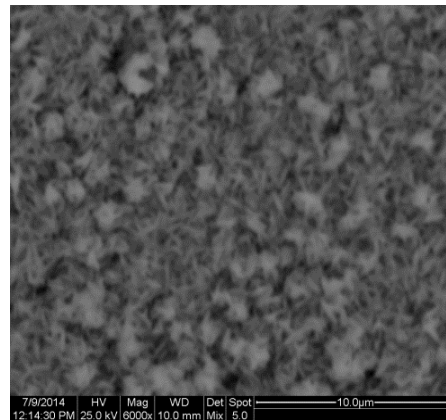
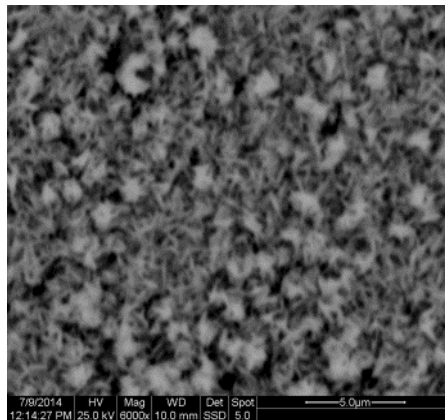
$Q = 0.5$



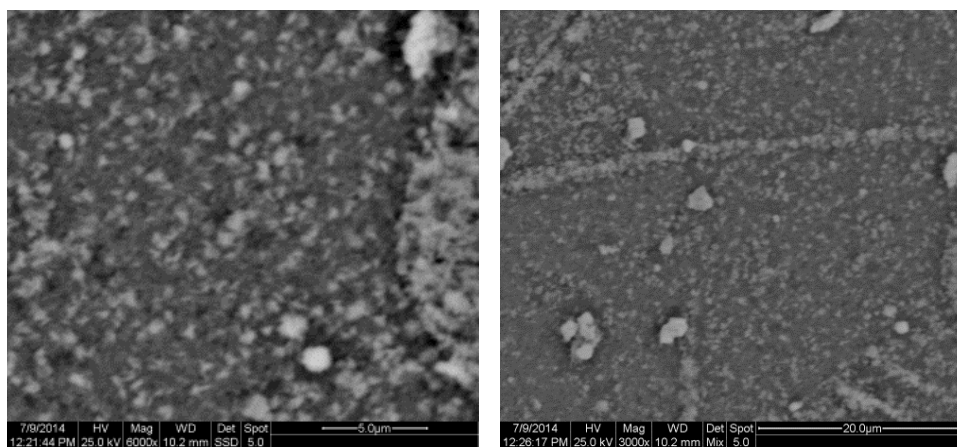
$Q = 1.0$



$Q = 2.0$



$Q = 5.0$



$Q = 10$

Εικόνα 8: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα με $\text{pH } 1.40$ και για διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10$.

B. Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής -0.65 V και pH 1.40

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με μικρότερο χρόνο απόθεσης ώστε να επιτευχθεί μείωση του φαρανταϊκού φορτίου για μια καλύτερη σύγκριση με τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή σταθερού δυναμικού. Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

- $E_{\text{for}} = -0.65$ V/MSE ($t_{\text{for}} = 0.1$ s)
- $E_{\text{rev}} = -0.10$ V/MSE ($t_{\text{rev}} = 0.9$ s)
- $T = 1$ s
- $\gamma = 10$ %

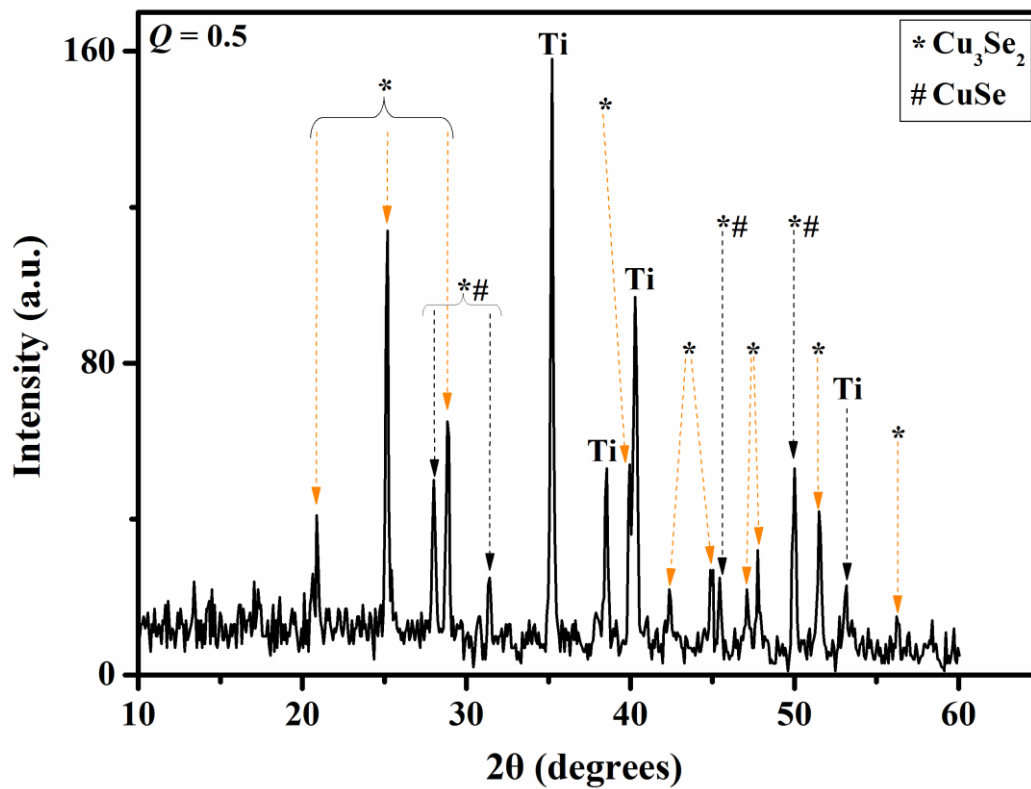
Πίνακας 11: Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής -0.65 V(10%) σε διαλύματα με pH 1.40

$Q = [Cu^{2+}]/[Se^{IV}]$	t_{total} (min.)	Cycles	i_a (mA/cm ²)	i_c (mA/cm ²)	Q_{tot} (C/cm ²)
0.5	50	3000	0	-7.202	-2.16
1.0	60	3600	0.3258	-14.33	-4.10
2.0	60	3600	0.4001	-15.76	-4.38

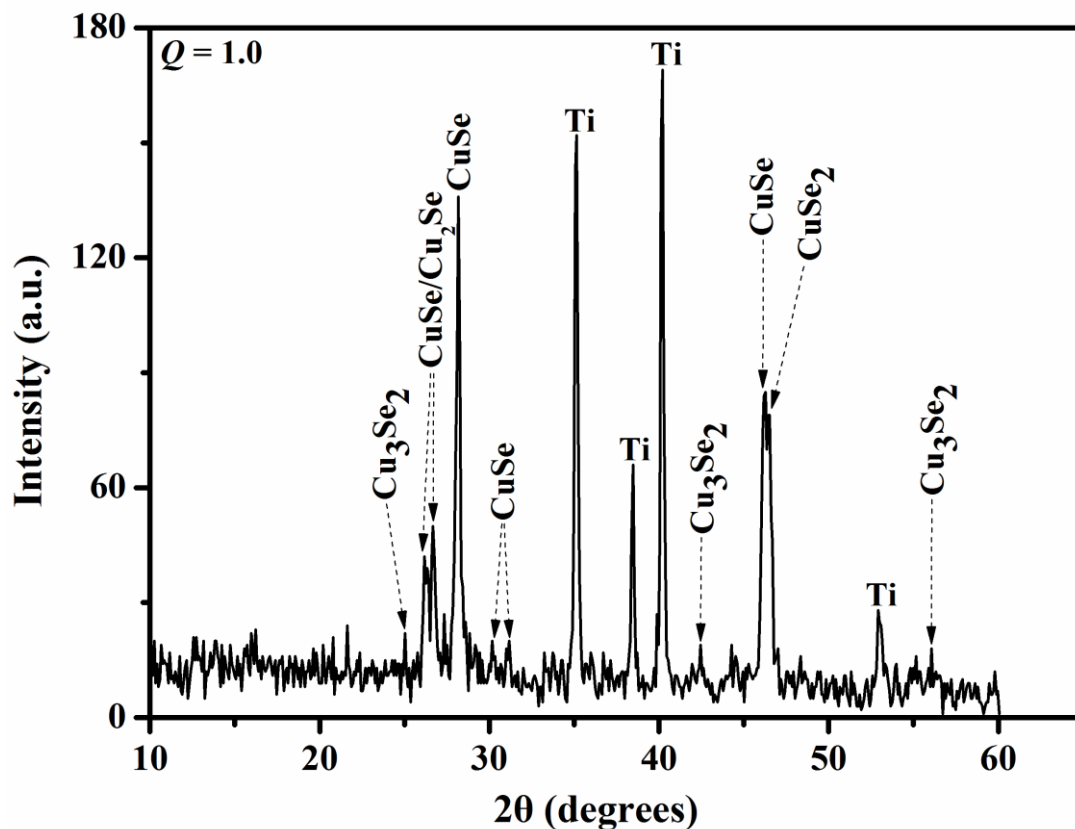
Παρατηρούμε ότι διατηρώντας σταθερές τις πειραματικές συνθήκες και τις επιμέρους παραμέτρους, (συγκέντρωση, θερμοκρασία και pH διαλύματος, δυναμικό αιχμής (E_{for}) και δυναμικό αναστροφής (E_{rev}), κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης (duty cycle 10%)), αλλά μειώνοντας το χρόνο απόθεσης τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD ποιοτικώς συμφωνούν. Έτσι, για μεγάλη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 0.5$), επικρατεί κυρίως κρυσταλλικός ουμανγκίτης (Cu_3Se_2), αλλά συνυπάρχει σε μικρότερο βαθμό CuSe (βλ. Σχήμα 37). Όσο μειώνεται η συγκέντρωση του σεληνίου, ($Q = 1.0, 2.0$), σχηματίζονται CuSe, $CuSe_2$ και Cu_2Se (βλ. Σχήμα 38 και 39). Η σημαντική μείωση της έντασης των αντίστοιχων κορυφών των αποθεμάτων που προέκυψαν μετά από μικρό χρόνο απόθεσης, περίπου 60 min, σε σχέση με τα αποθέματα που προέκυψαν μετά από συνολικό χρόνο απόθεσης 200 min αποδίδεται σαφώς στη μείωση του συνολικού φορτίου. Επιπλέον, σημειώνεται ότι η επιφάνεια των αποθεμάτων βελτιώνεται ως προς τη συνοχή της με αύξηση του χρόνου απόθεσης.

Πίνακας 12: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού σε pH 1.40

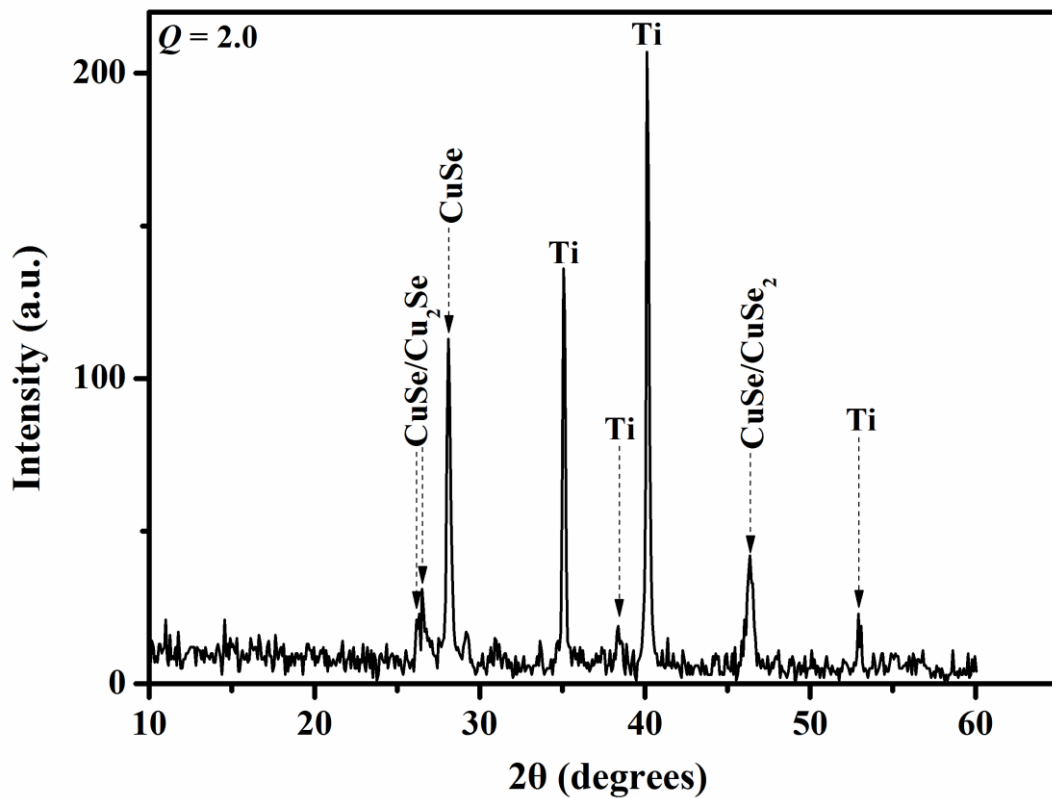
Q	Deposition Potential (V/MSE)	Charge (C)	Cu (at.%)	O (at.%)	Se (at.%)	Cu/Se (solid)
0.5 (10:20)	-0.65	-2.16	51.91	1.04	48.09	1.08
1 (10:10)	-0.65	-4.10	43.00	10.20	57.00	0.75
2 (10:5)	-0.65	-4.38	40.81	11.64	59.19	0.69



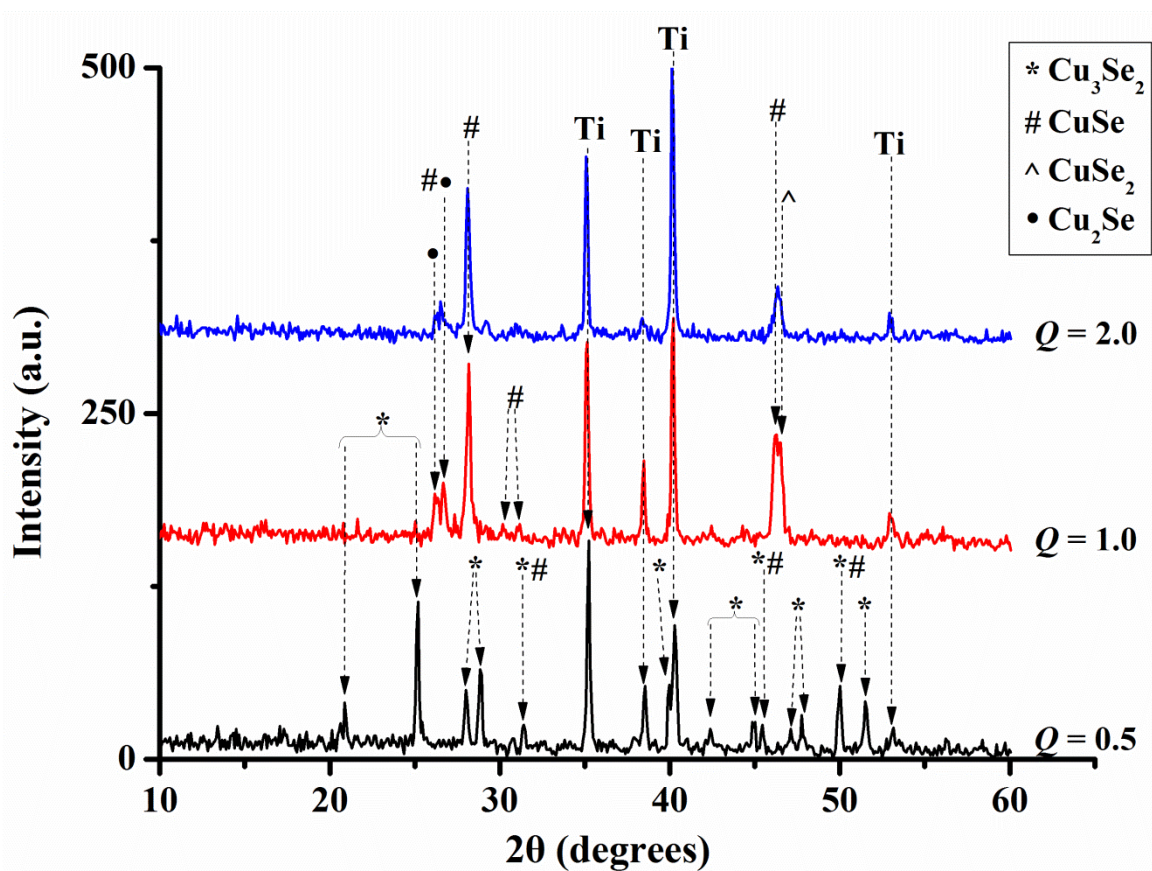
Σχήμα 37: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ για $t_{\text{tot}} = 50\text{ min}$ (3000 κύκλοι) από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και pH 1.40



Σχήμα 38: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ για $t_{\text{tot}} = 60\text{ min}$ (3600 κύκλοι) από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και pH 1.40

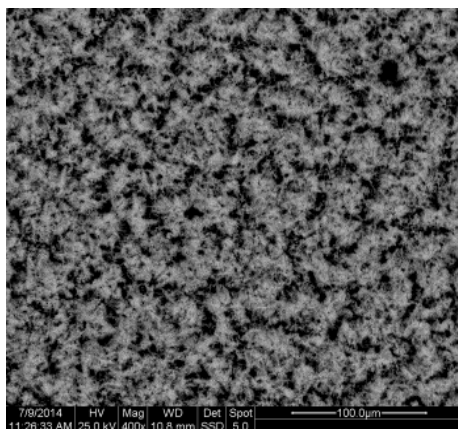


Σχήμα 39: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ για $t_{\text{tot}} = 60\text{ min}$ (3600 κύκλοι) από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και $\text{pH } 1.40$

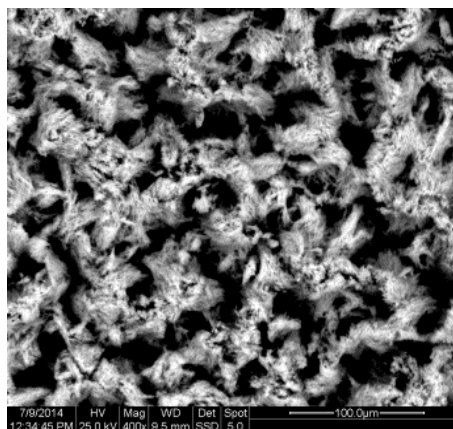


Σχήμα 40: Γραφήματα XRD αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα διαφόρων λόγων συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ και $\text{pH } 1.40$.

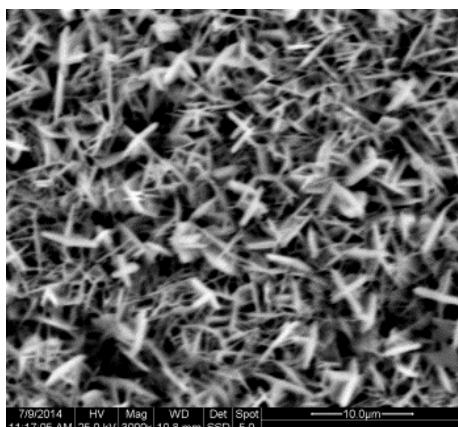
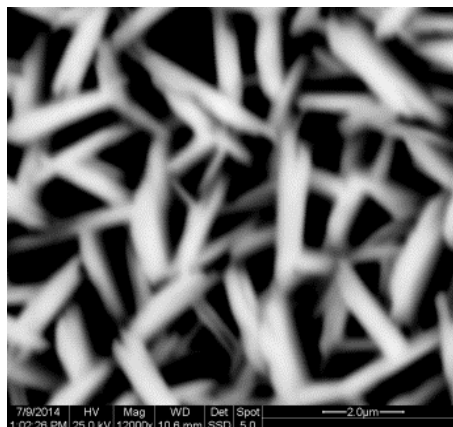
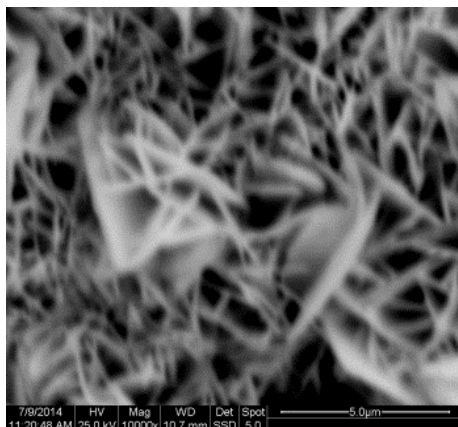
Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των αποθεμάτων έδειξε ότι για υψηλή συγκέντρωση σεληνίου Se(IV) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 0.5$) δημιουργούνται νεφελώδεις σχηματισμοί όμως η ύπαρξη κενών στην επιφάνεια υποδηλώνει μικρότερη συνεκτικότητα συγκριτικά με τα αποθέματα μεγάλου χρόνου απόθεσης. Όσο μειώνεται η συγκέντρωση Se(IV) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 1.0, 2.0$) παρατηρούνται σκελετικοί – φυλλώδης σχηματισμοί κάθετοι στην επιφάνεια του υποστρώματος ανεξάρτητα του χρόνου απόθεσης. Εν γένει, ο μικρότερος χρόνος απόθεσης οδηγεί σε λιγότερο ομοιόμορφη κατανομή και μικρότερη συνεκτικότητα της επιφάνειας των δειγμάτων, όπου διάσπαρτοι πυρήνες κρυσταλλώσεως και συσσωματώματα φτιάχνουν ένα μη συμπαγές στρώμα, το οποίο έχει χαμηλή πρόσφυση στο υπόστρωμα Ti.



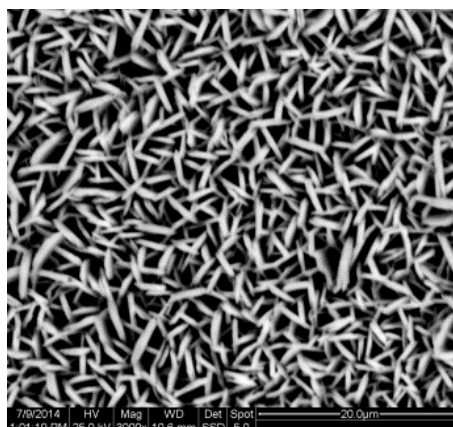
$Q = 0.5$ $t_{\text{tot}} = 50$ min, 3000 κύκλοι



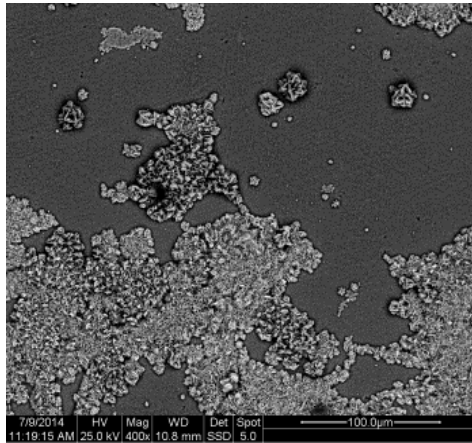
$t_{\text{tot}} = 200$ min, 12000 κύκλοι



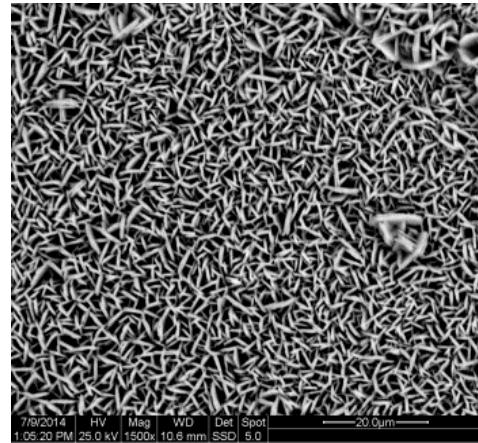
$Q = 1.0$ $t_{\text{tot}} = 60$ min, 3600 κύκλοι



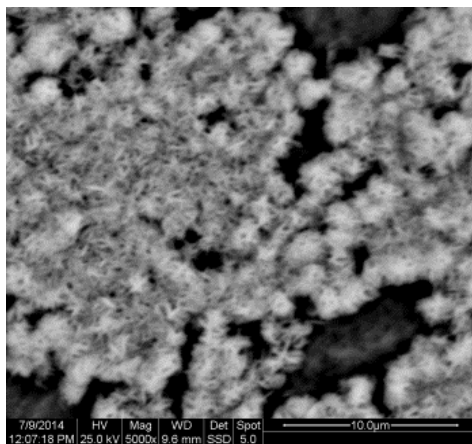
$t_{\text{tot}} = 200$ min, 12000 κύκλοι



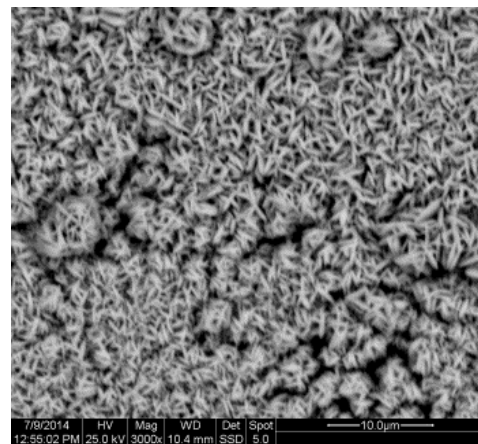
$Q = 1.0$ $t_{\text{tot}} = 60$ min, 3600 κύκλοι



$t_{\text{tot}} = 200$ min, 12000 κύκλοι



$Q = 2.0$ $t_{\text{tot}} = 60$ min, 3600 κύκλοι



$t_{\text{tot}} = 200$ min, 12000 κύκλοι

Εικόνα 9: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού -0.65 V(10%)/ -0.10 V(90%) από διαλύματα με pH 1.40 και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10, (αριστερά) μικρού χρόνου απόθεσης (δεξιά) μεγάλου χρόνου απόθεσης.

C. Παλμική απόθεση σε -0.85 V και pH 1.40

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

- $E_{\text{for}} = -0.85$ V/MSE ($t_{\text{for}} = 0.1$ s)
- $E_{\text{rev}} = -0.10$ V/MSE ($t_{\text{rev}} = 0.9$ s)
- $T = 1$ s
- $\gamma = 10$ %
- $t_{\text{total}} = 200$ min, 12,000 κύκλοι

Πίνακας 13: Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής -0.85 V(10%) σε διαλύματα με pH 1.40

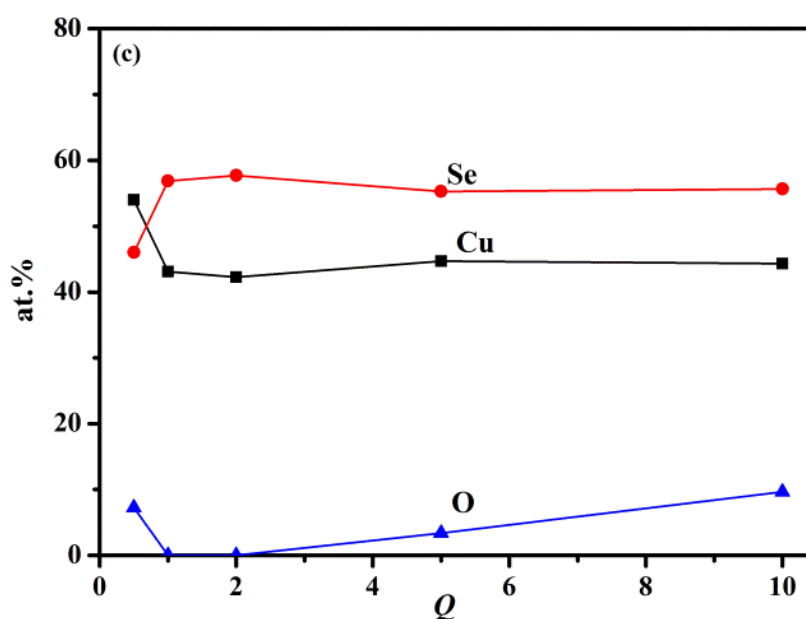
$Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Se}^{\text{IV}}]$	t_{total} (min.)	Cycles	i_a (mA/cm ²)	i_c (mA/cm ²)	Q_{tot} (C/cm ²)
0.5	200	12000	0.2535	-15.60	-15.98
1.0	200	12000	0.3767	-13.84	-12.54
2.0	200	12000	0.4641	-12.01	-9.39
5.0	200	12000	0.9895	-11.82	-3.49
10	200	12000	1.0910	-12.66	-3.41

Τα αποτελέσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης των αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού ίσο με -0.85 V (10%) ποιοτικώς συμφωνούν με τα αποθέματα παλμικής απόθεσης σε -0.65 V (10%). Έτσι, σε μεγάλη συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 0.5$) σχηματίζεται και πάλι κρυσταλλικός ουμανγκίτης (Cu_3Se_2), ενώ ανιχνεύεται CuSe (βλ. Σχήμα 42). Από τη στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων προέκυψε ότι οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων είναι ίσες με $\sim 53\%$ Cu και $\sim 46\%$ Se, (αναλογία Cu:Se > 1 , βλ. Πίνακα 14 και Σχήμα 41), οι οποίες καταδεικνύουν το σχηματισμό του ουμανγκίτη ως κύρια φάση στα αποθέματα. Για $Q = 1.0$, σχηματίζεται η εξαγωνική φάση του CuSe προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση [11.0], με προσμίξεις ορθορομβικού CuSe_2 (βλ. Σχήμα 43). Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων, οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων είναι $\sim 43\%$ Cu και $\sim 56\%$ Se, (η αναμενόμενη αναλογία Cu:Se ισούται με 2:3, βλ. Πίνακα 14 και Σχήμα 41). Παρ' όλα αυτά, η φάση του CuSe φαίνεται να επικρατεί της φάσης CuSe_2 , λόγω της πιθανής ύπαρξης άμορφου και κρυσταλλικού σεληνίου (Se) (βλ. Σχήμα 43, κορυφή $2\theta = 17^\circ$) αλλά και της εξαγωνικής κρυσταλλικής μορφολογίας που παρατηρείται. Η περαιτέρω αύξηση του Q (≥ 2.0), ενώ βελτιώνει τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, έχει σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού (βλ. Σχήμα 44–46), ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η κρυσταλλικότητα. Σε περίσσεια χαλκού ($Q > 2.0$) λαμβάνονται CuSe, Cu_2Se , CuSeO_3 και Cu_2O , ενώ για $Q = 10$ σχηματίζεται και Cu.

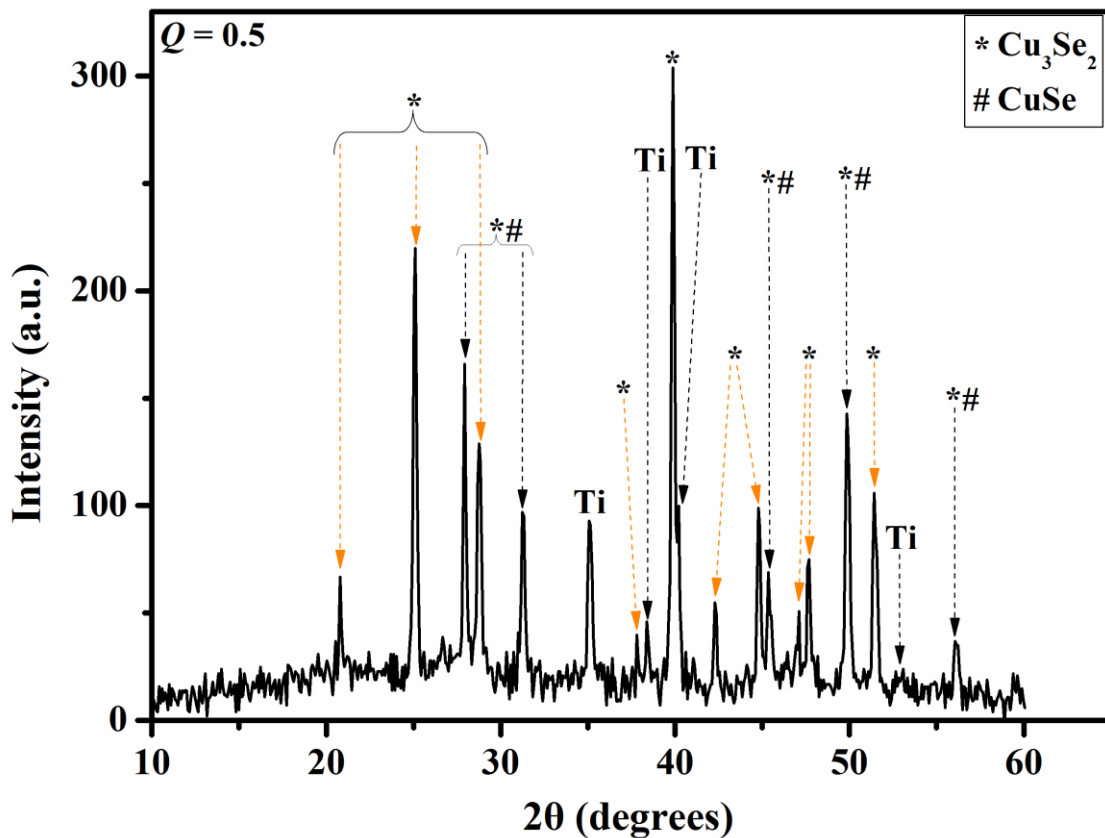
Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων έδειξε ότι με αύξηση του Q δεν παρατηρείται η αναμενόμενη μεταβολή στις περιεκτικότητες του χαλκού και του σεληνίου όπως και στα πειράματα παλμικού δυναμικού -0.65 V/MSE. Οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων στη στερεά φάση διατηρούνται σε σταθερές τιμές τουλάχιστον για $Q > 0.5$ (βλ. Πίνακα 14 και Σχήμα 41), ενώ βλέπουμε ότι εξασθενίζει η επίδραση του δυναμικού απόθεσης στις ιδιότητες των αποθεμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και σε περίσσεια χαλκού, η περιεκτικότητα των αποθεμάτων σε Se είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητα σε Cu. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών σεληνιδίων του χαλκού και ταυτόχρονα από τη συμπίεση των φάσεων των διαφόρων οξειδίων. Επίσης, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο διατηρείται σε πολύ χαμηλές τιμές, αλλά για $Q = 10$ αυξάνεται επαληθεύοντας την ταυτοποίηση των οξειδίων στα αποθέματα.

Πίνακας 14: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού σε pH 1.40

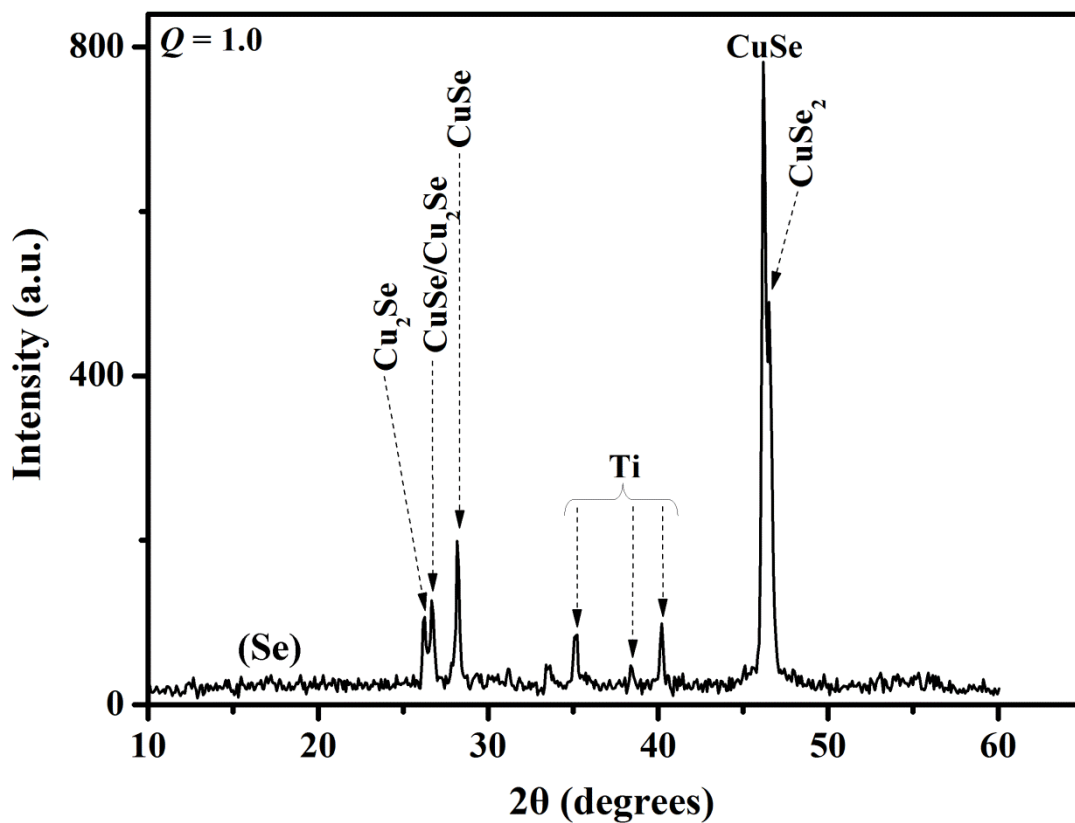
Q	Deposition Potential (V/MSE)	Charge (C)	Cu (at.%)	O (at.%)	Se (at.%)	Cu/Se (solid)
0.5 (10:20)	-0.85	-15.98	53.99	7.25	46.01	1.17
1 (10:10)	-0.85	-12.54	43.13	0.00	56.87	0.76
2 (10:5)	-0.85	-9.40	42.29	0.00	57.71	0.73
5 (10:2)	-0.85	-3.49	44.71	3.36	55.29	0.81
10 (10:1)	-0.85	-3.40	44.34	9.65	55.66	0.79



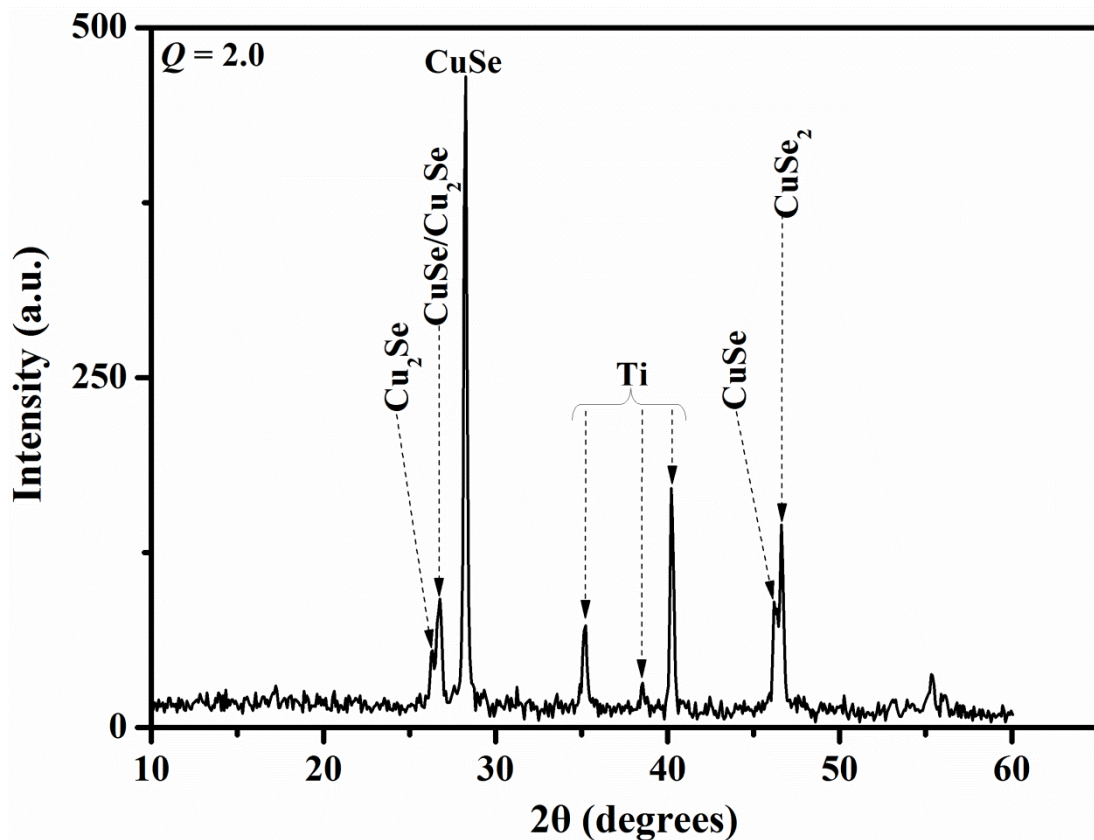
Σχήμα 41: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητων συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.85 V/MSE σε pH 1.40.



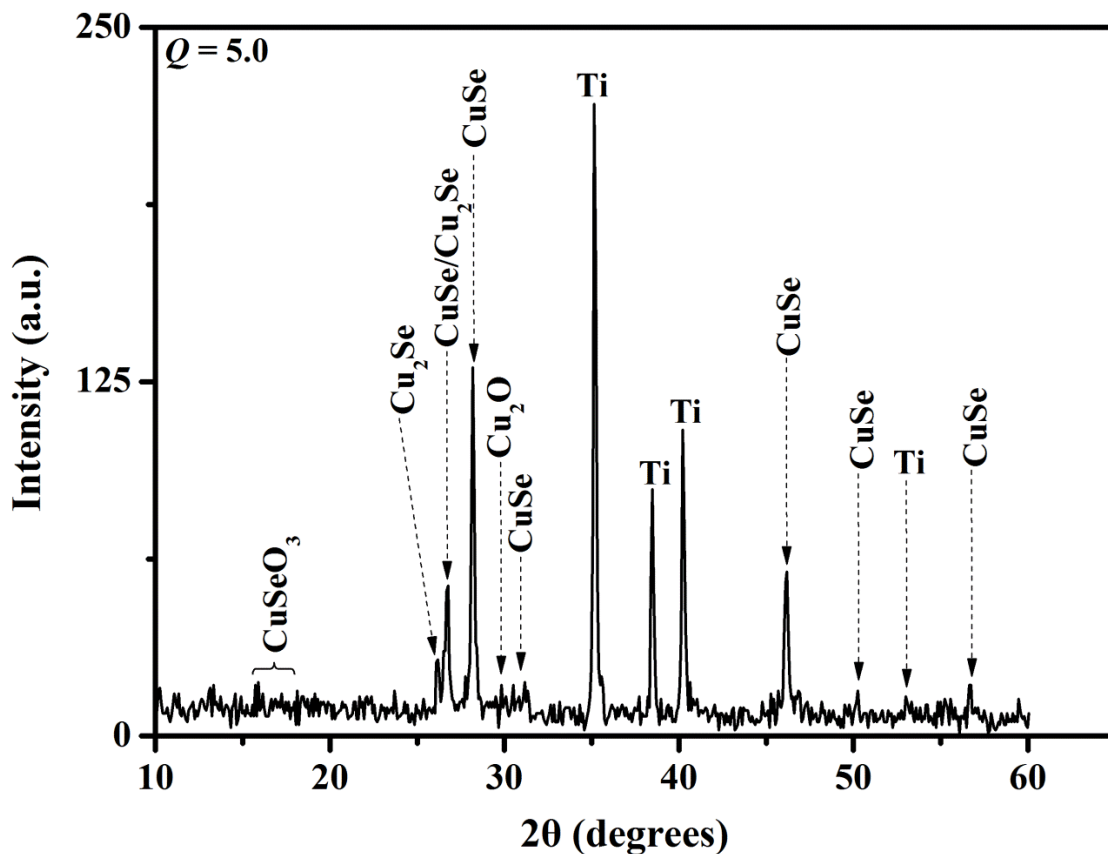
Σχήμα 42: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.40$.



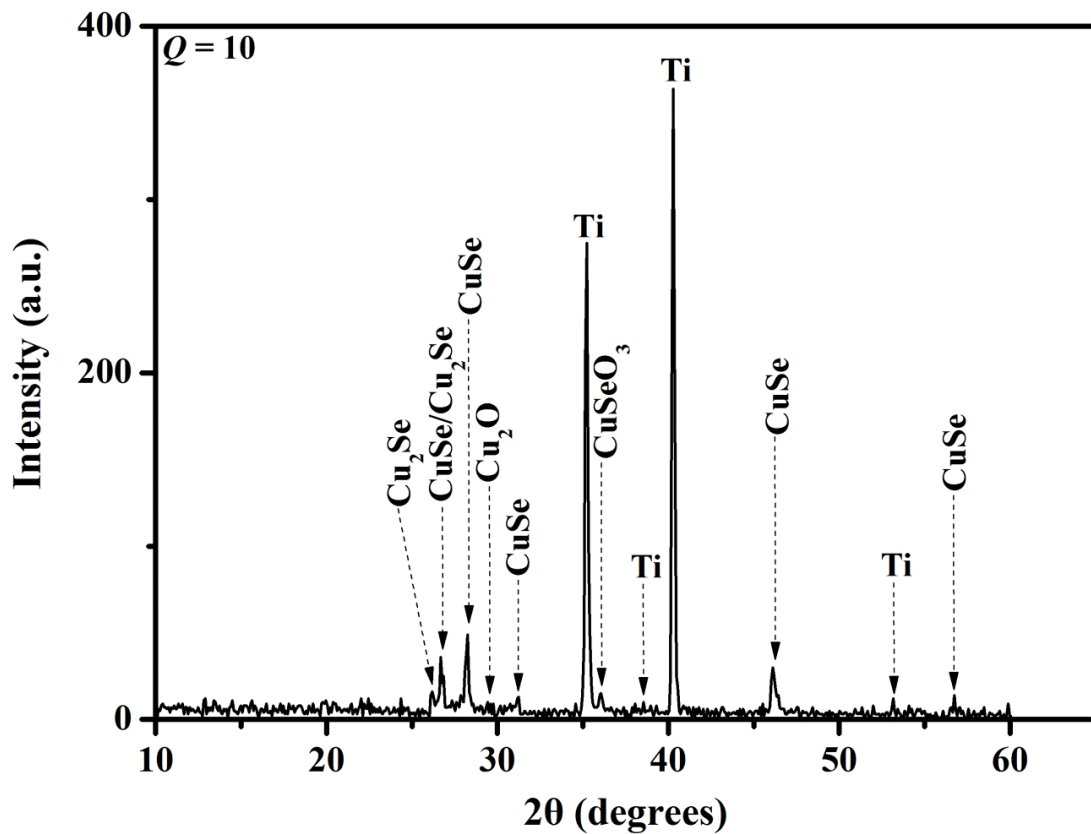
Σχήμα 43: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.40$.



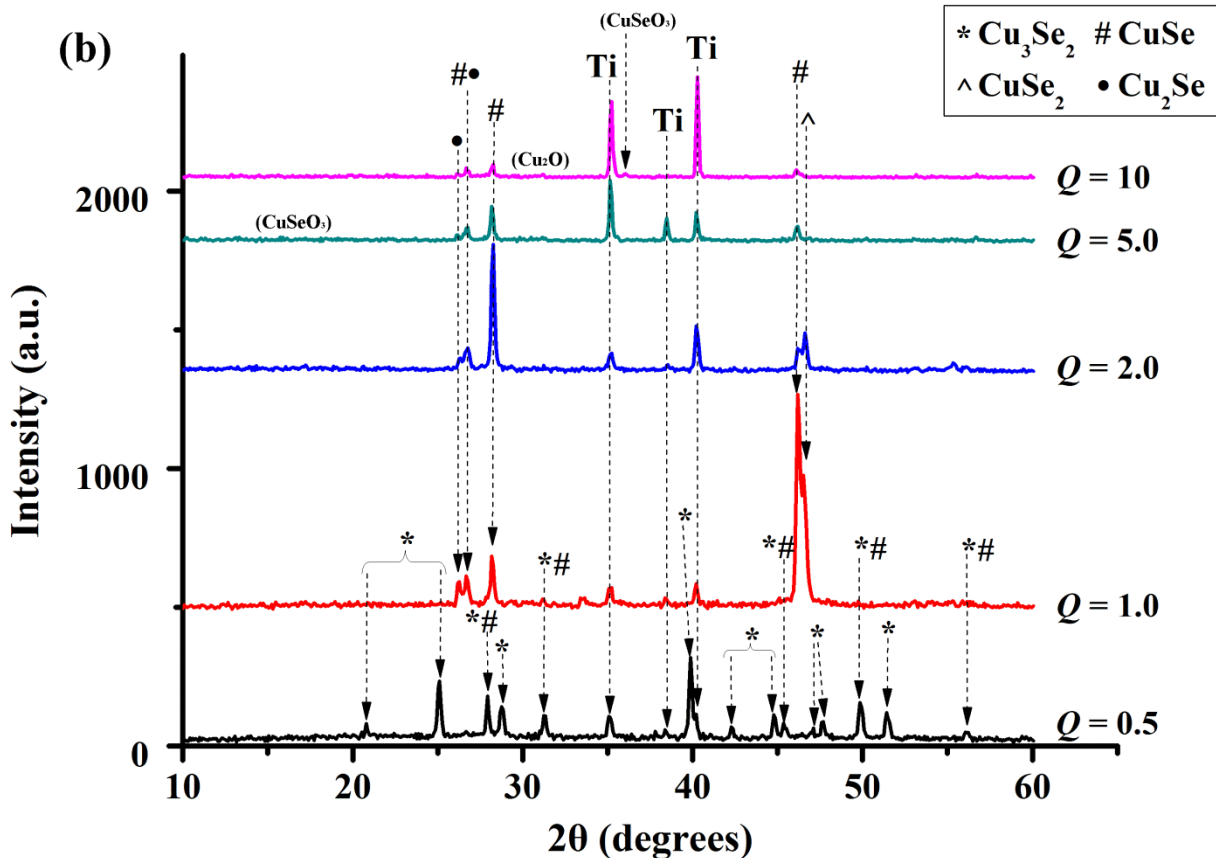
Σχήμα 44: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και $\text{pH } 1.40$.



Σχήμα 45: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 5.0$ και $\text{pH } 1.40$.

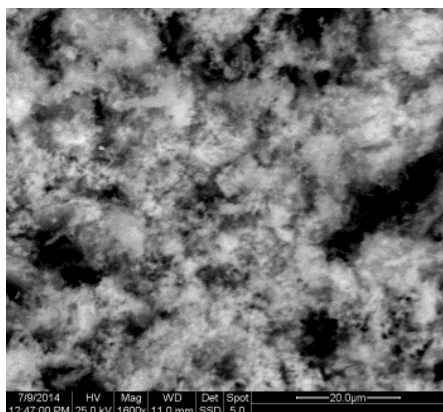


Σχήμα 46: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 10$ και $\text{pH } 1.40$.

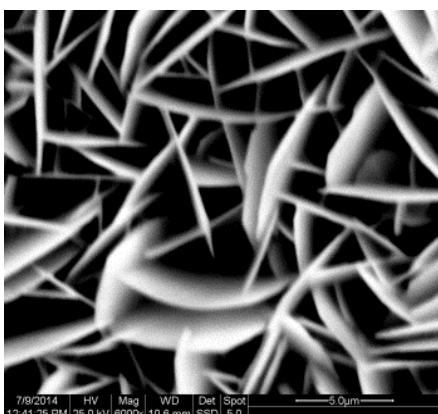
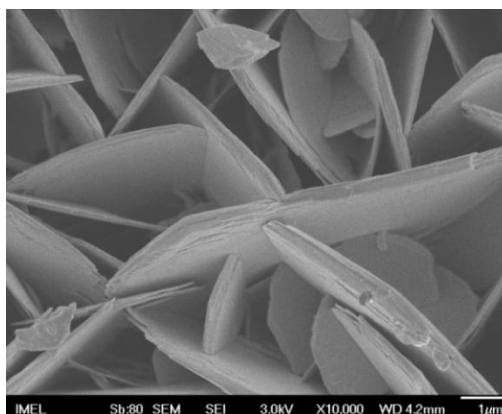
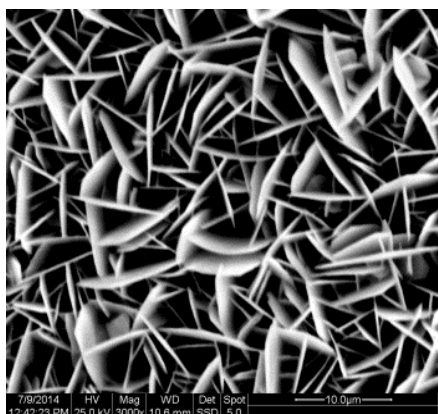
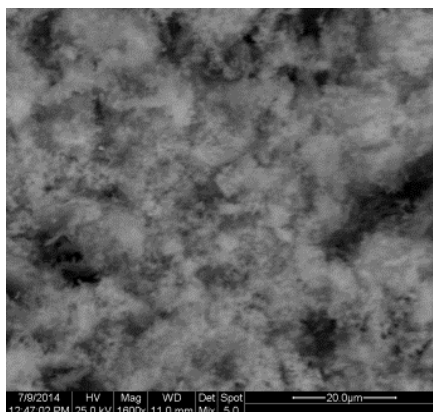


Σχήμα 47: Γραφήματα XRD αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα διαφόρων λόγων συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ και $\text{pH } 1.40$.

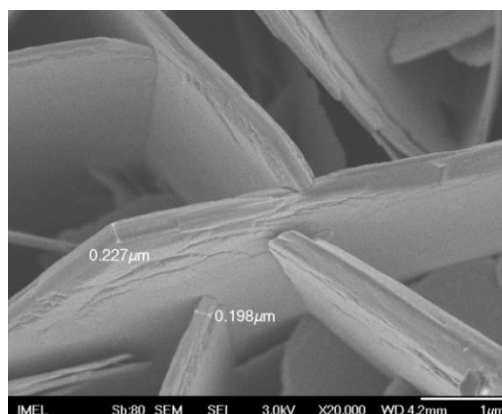
Η ανάλυση της μορφολογίας των δειγμάτων έδειξε ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου Se(IV) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 0.5$) δημιουργούνται νεφελώδεις σχηματισμοί με ομοιόμορφη κατανομή στην επιφάνεια (βλ. Εικόνα 10). Όσο μειώνεται η συγκέντρωση Se(IV) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 1.0, 2.0$) σχηματίζονται σκελετικοί – φυλλώδεις σχηματισμοί κάθετοι στην επιφάνεια του υποστρώματος με πιο ομοιόμορφη κατανομή συνιστώντας μία συνεκτική επιφάνεια. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι για $Q = 0.5$ επικρατεί ουμανγκίτης και σε μικρότερο βαθμό σχηματίζονται CuSe, ενώ για $Q = 1.0, 2.0$ λαμβάνονται μόνο CuSe, CuSe₂ και Cu₂Se. Για σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Se(IV) και συνεπώς περίσσειας Cu(II) στο διάλυμα απόθεσης ($Q = 5.0, 10$), η μορφολογία των αποθεμάτων αλλάζει ελαφρώς. Οι σκελετικοί σχηματισμοί πλέον δε διακρίνονται. Αντίθετα, μικροί πυρήνες κρυσταλλώσεως και συσσωματώματα δημιουργούν πλεγματικές δομές πάνω σε ένα συνεχές, ομοιογενές στρώμα με υψηλή πρόσφυση στην επιφάνεια.

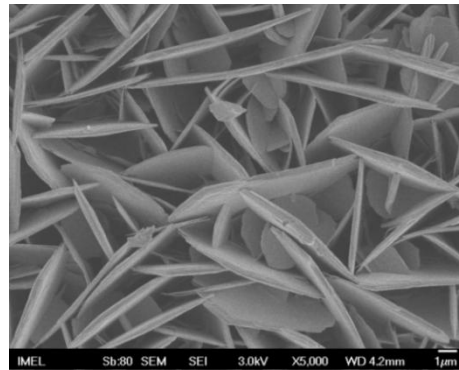
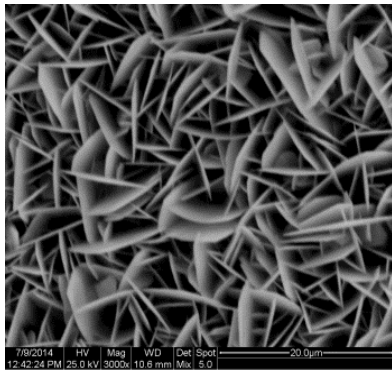


$Q = 0.5$

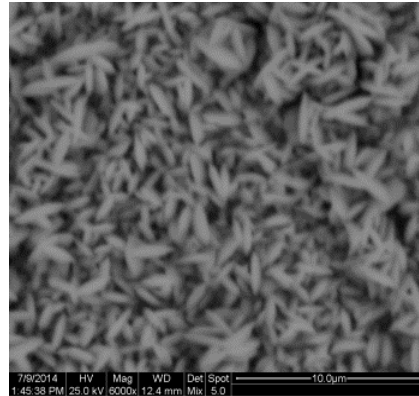
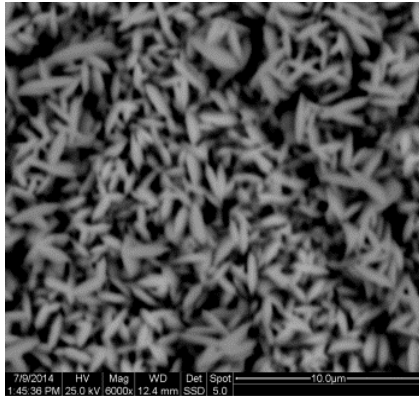


$Q = 1.0$

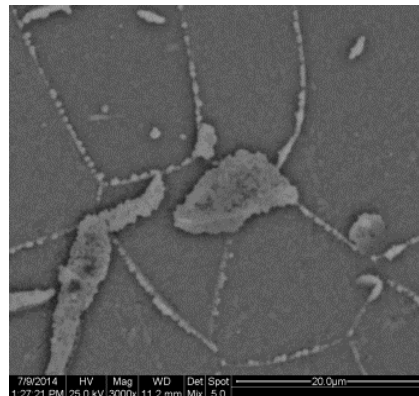
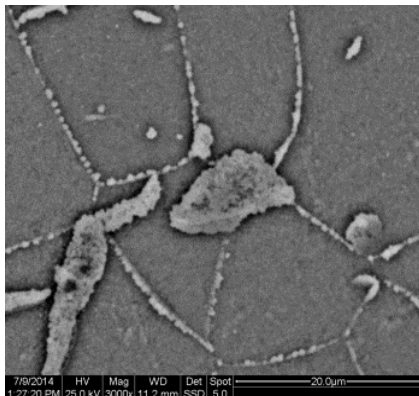




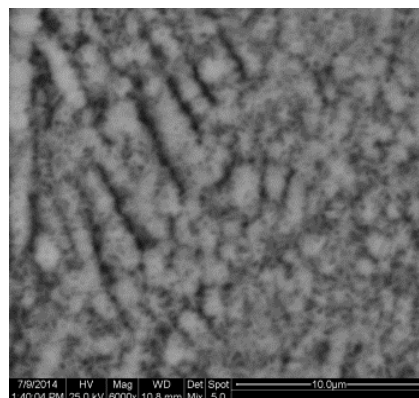
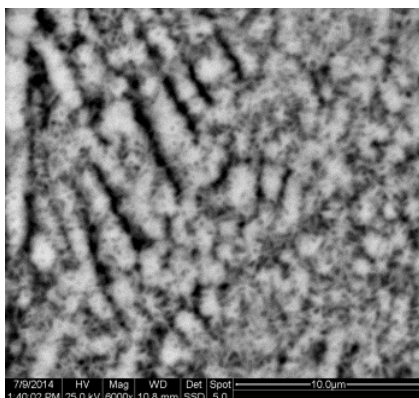
$Q = 1.0$



$Q = 2.0$



$Q = 5.0$



$Q = 10$

Εικόνα 10: Μικρογραφίες (FE)SEM αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα με $\text{pH } 1.40$ και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10 .

2^η σειρά πειραμάτων σε pH 1.75

A. Παλμική απόθεση σε -0.65 V

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

- $E_{\text{for}} = -0.65\text{ V/MSE}$ ($t_{\text{for}} = 0.1\text{ s}$)
- $E_{\text{rev}} = -0.10\text{ V/MSE}$ ($t_{\text{rev}} = 0.9\text{ s}$)
- $T = 1\text{ s}$
- $\gamma = 10\%$
- $t_{\text{total}} = 200\text{ min}$, 12,000 κύκλοι

Πίνακας 15: Παλμική απόθεση σε δυναμικό αιχμής -0.65 V (10%) σε διαλύματα με pH 1.75

$Q=[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Se}^{\text{IV}}]$	$t_{\text{total}}\text{ (min.)}$	cycles	$i_a\text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$i_c\text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$Q_{\text{tot}}\text{ (C/cm}^2\text{)}$
0.5	200	12000	0.070	-7.472	-8.21
1.0	200	12000	0.3636	-12.63	-11.23
2.0	200	12000	0.3507	-10.96	-9.36
5.0	200	12000	0.73	-13.09	-7.80
10	200	12000	0.9	-14.5	-7.68

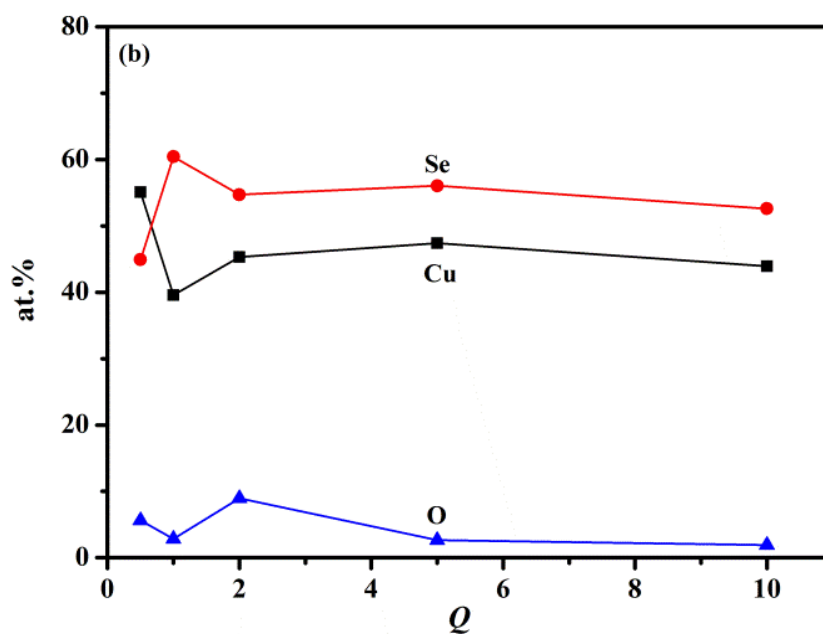
Σύμφωνα με την ανάλυση XRD τα πειραματικά αποτελέσματα της απόθεσης παλμικού δυναμικού -0.65V/MSE για τις δύο τιμές pH ($= 1.40$ και 1.75) συμπίπτουν. Για άλλη μια φορά, παρατηρούμε ότι σε μεγάλη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 0.5$), αποτίθεται κρυσταλλικός ουμανγκίτης (Cu_3Se_2), ενώ συνυπάρχουν CuSe και CuSe_2 (βλ. Σχήμα 49). Για $Q = 1.0$, παρατηρείται η εξαγωνική CuSe φάση προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση (11.0) με προσμειξίσεις ορθορομβικού CuSe_2 (βλ. Σχήμα 50). Ελάττωση της συγκέντρωσης του σεληνίου, ($Q \geq 2.0$), ενώ βελτιώνει τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, έχει σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού (βλ. Σχήμα 51–53), ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η κρυσταλλικότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για την υψηλότερη τιμή pH ($= 1.75$) δε λαμβάνονται καθόλου οξείδια και μεταλλικός χαλκός.

Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων έδειξε ότι με αύξηση του Q δεν παρατηρείται η αναμενόμενη μεταβολή στις περιεκτικότητες του χαλκού και του σεληνίου όπως και στα προηγούμενα πειράματα παλμικής απόθεσης. Αντιθέτως, οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων στη στερεά φάση διατηρούνται σε σταθερές τιμές τουλάχιστον για $Q > 0.5$ (βλ. Πίνακα 16 και Σχήμα 48) καθώς και εξασθενίζει η επίδραση του δυναμικού απόθεσης στις ιδιότητες των αποθεμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και σε χαμηλές $[\text{Se}(\text{IV})]$, ήτοι σε περίσσεια χαλκού, η περιεκτικότητα των αποθεμάτων σε Se είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητα σε Cu. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών

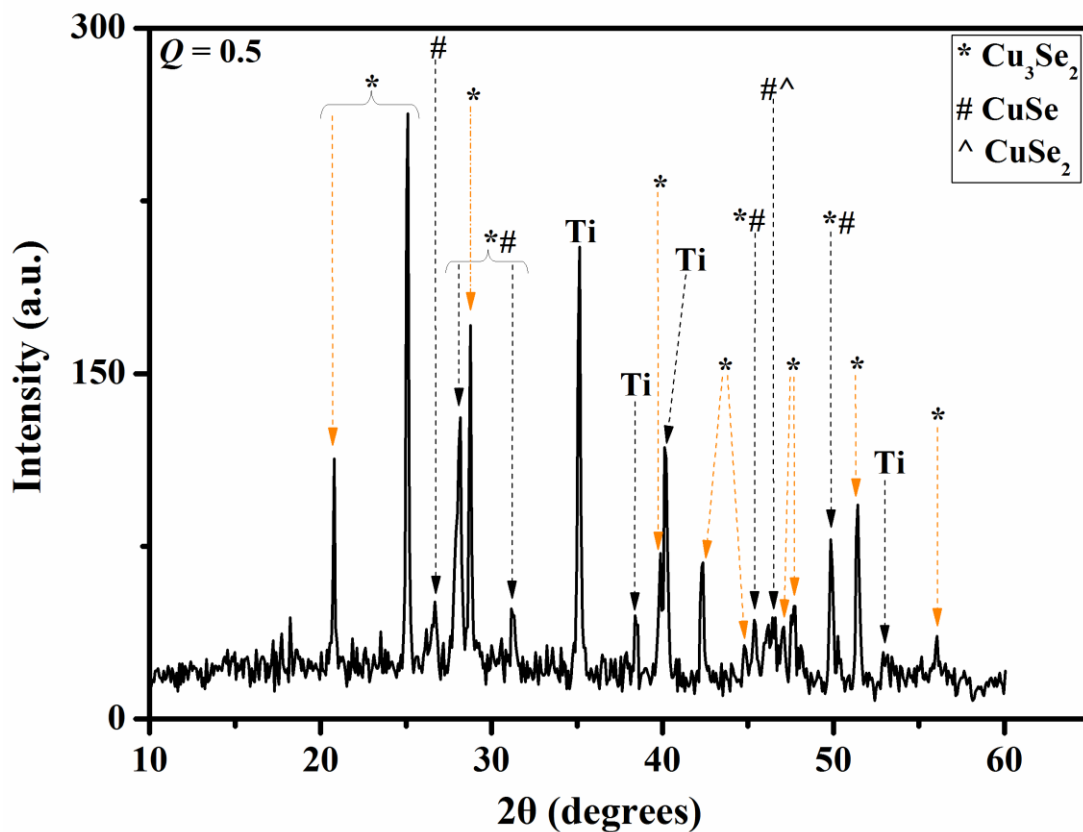
σεληνιδίων του χαλκού και ταυτόχρονα από τη συμπίεση των φάσεων των διαφόρων οξειδίων. Επίσης, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο διατηρείται σε πολύ χαμηλές τιμές ανεξαρτήτως Q .

Πίνακας 16: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού σε pH 1.75

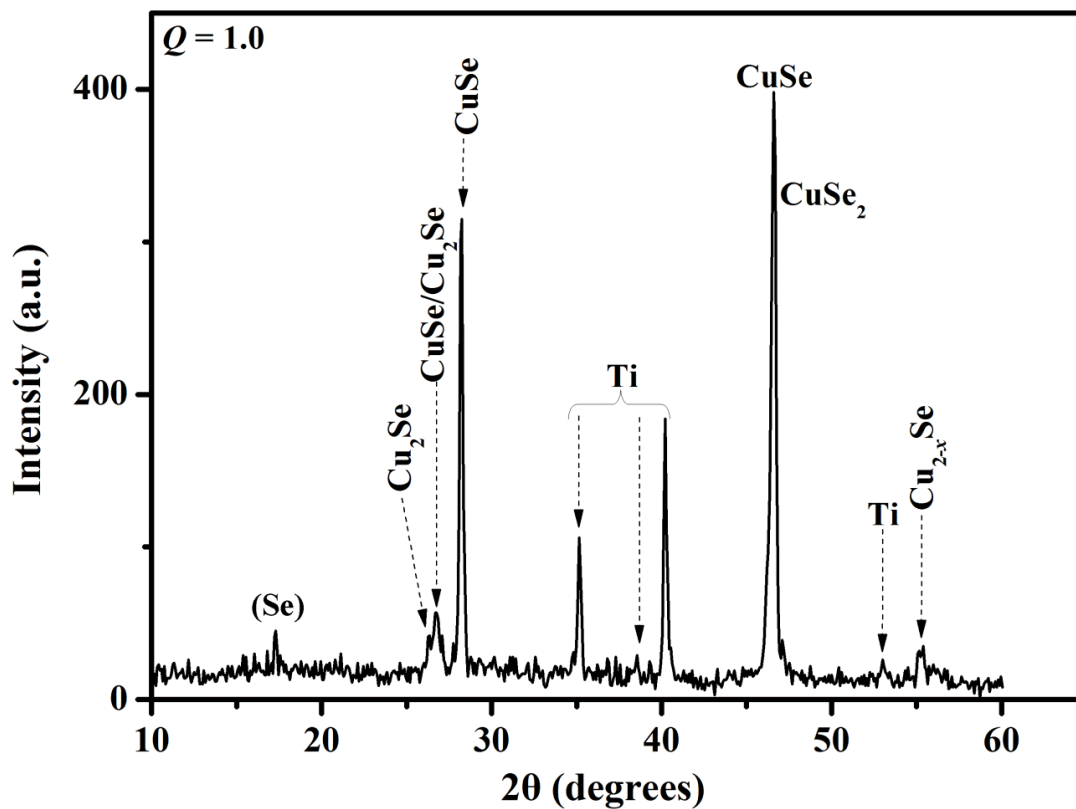
Q	<i>Deposition Potential (V/MSE)</i>	<i>Charge ©</i>	<i>Cu (at.%)</i>	<i>O (at.%)</i>	<i>Se (at.%)</i>	<i>Cu/Se (solid)</i>
0.5 (10:20)	-0.65	-8.21	55.09	1.90	44.90	1.23
1 (10:10)	-0.65	-11.23	39.56	2.86	60.44	0.65
2 (10:5)	-0.65	-9.36	45.30	8.94	54.70	0.83
5 (10:2)	-0.65	-7.68	43.94	2.65	52.61	0.90
10 (10:1)	-0.65	-7.80	47.39	5.60	56.06	0.78



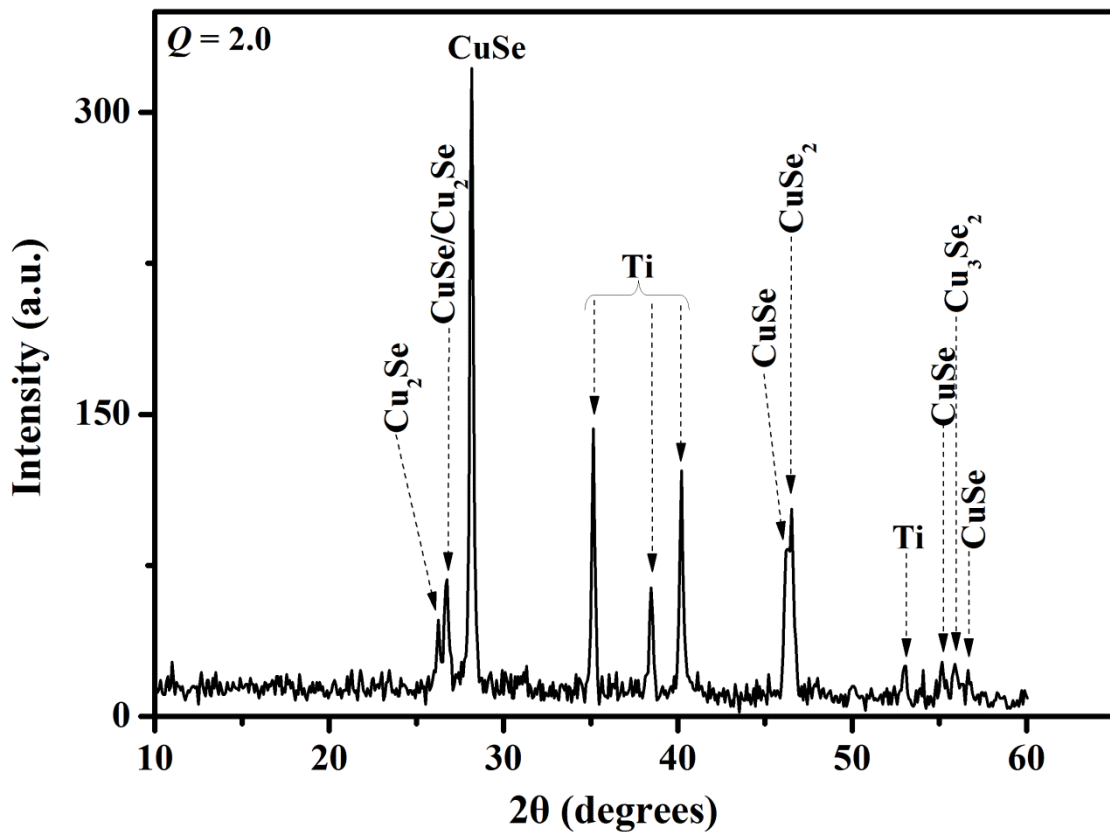
Σχήμα 48: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητων συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.65 V/MSE σε pH 1.75.



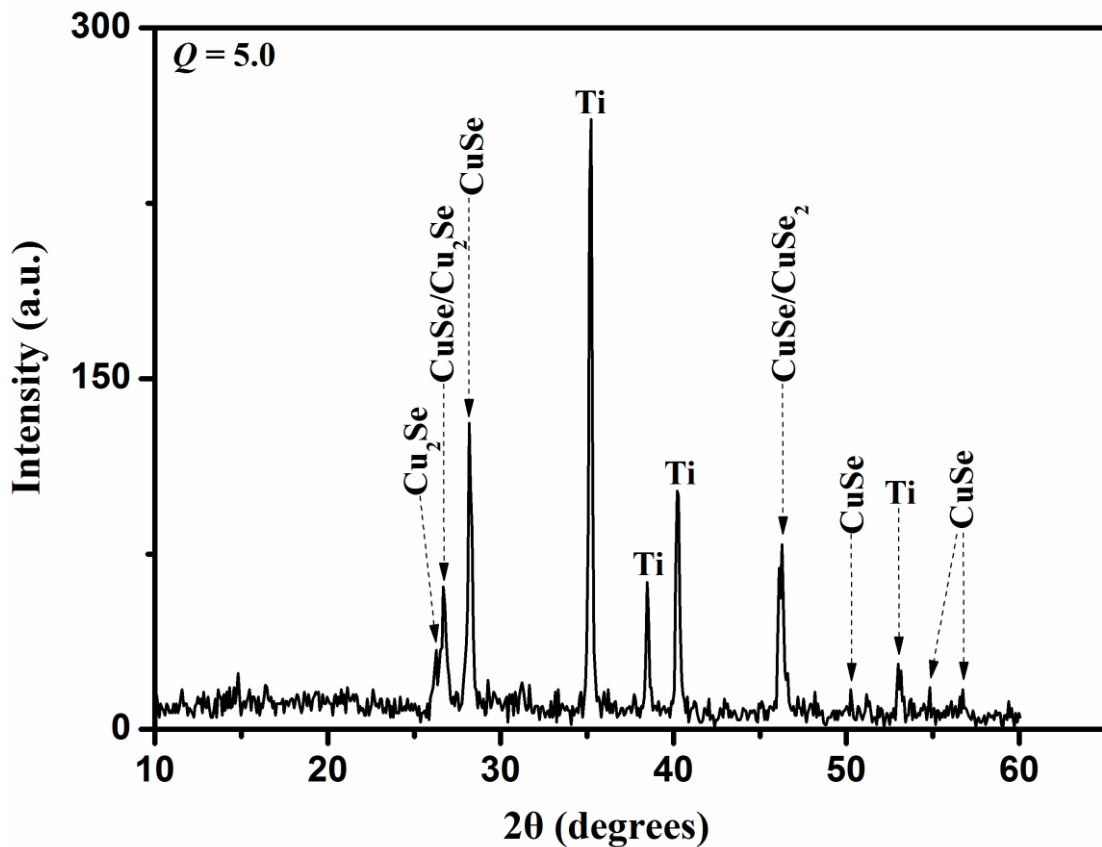
Σχήμα 49: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.75$.



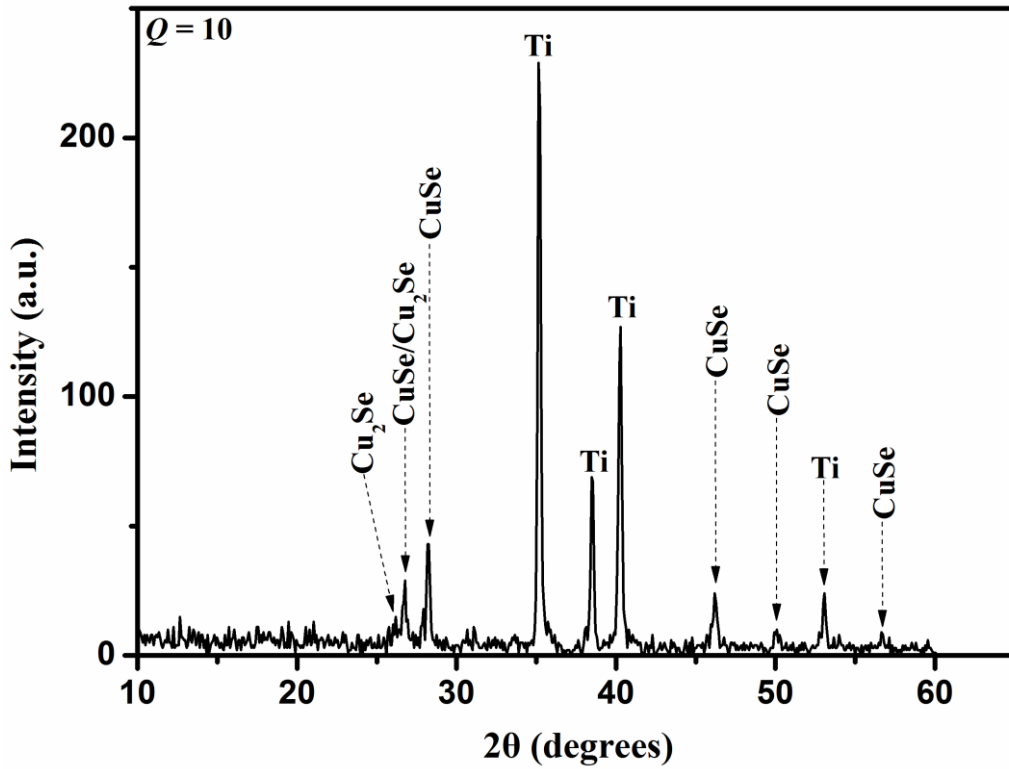
Σχήμα 50: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.75$.



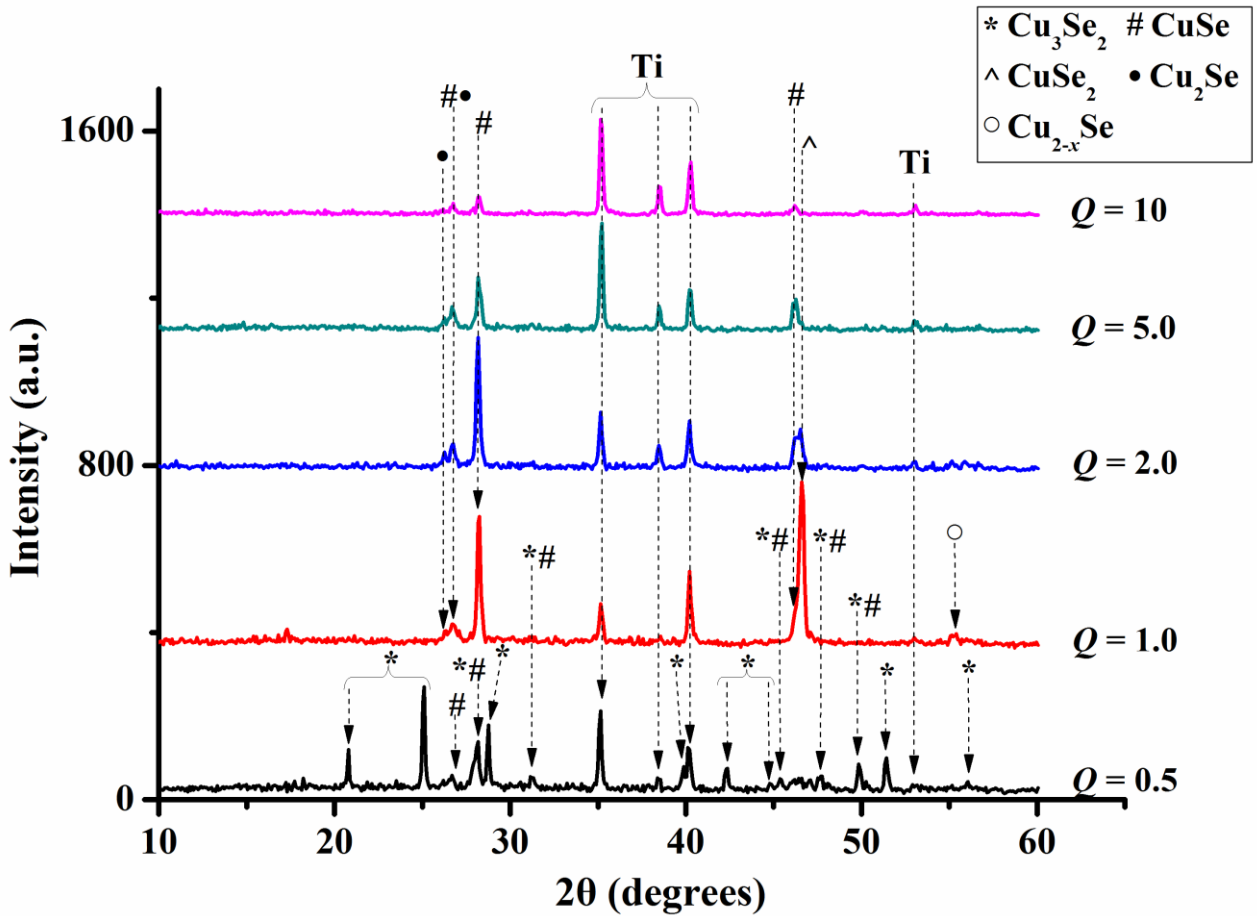
Σχήμα 51: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 V(10\%)/-0.10 V(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 2.0$ και pH 1.75.



Σχήμα 52: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65 V(10\%)/-0.10 V(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 5.0$ και pH 1.75.

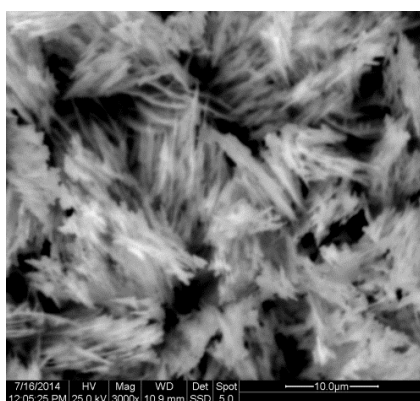
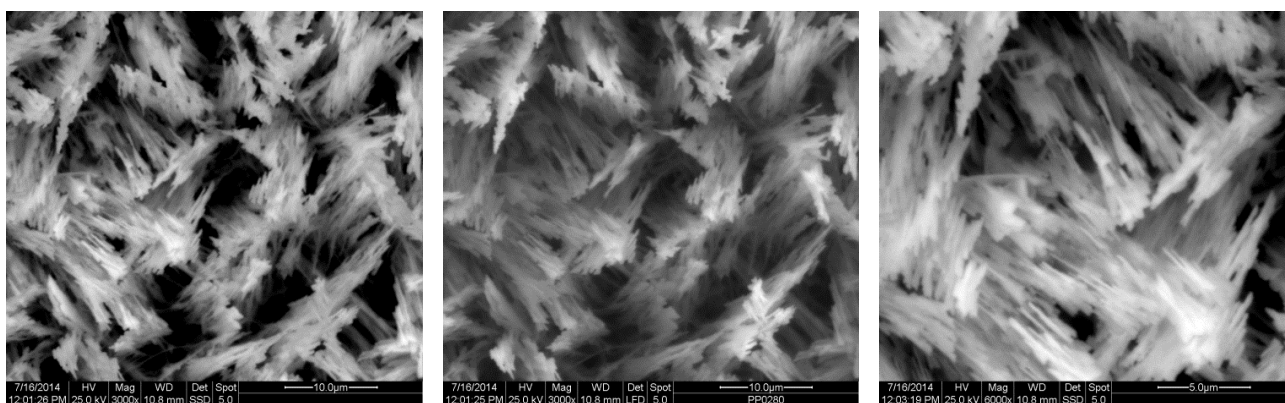


Σχήμα 53: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 10$ και $\text{pH } 1.75$.

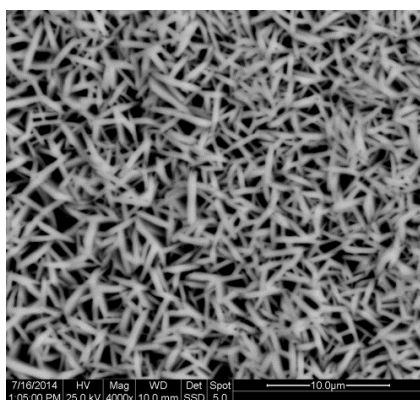
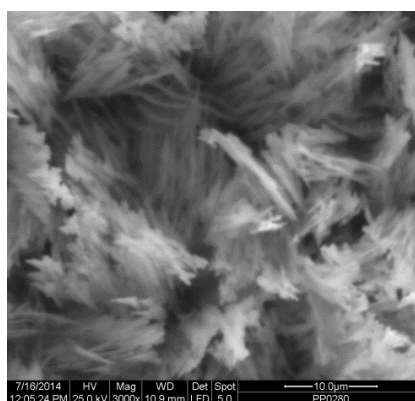


Σχήμα 54: Γραφήματα XRD αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα διαφόρων λόγων συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ και $\text{pH } 1.75$.

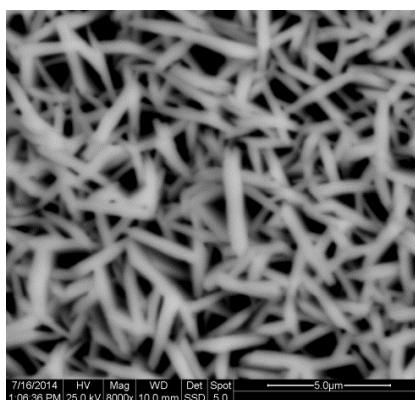
Η αύξηση της τιμής pH επηρέασε τη μορφολογία των αποθεμάτων, όπως φαίνεται στις εικόνες SEM που ακολουθούν (βλ Εικόνα 11). Για υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου, ($Q = 0.5$), παρατηρούνται φυλλώδεις – τεμνόμενοι μεταξύ τους – σχηματισμοί. Για $Q = 1.0$ οι δομές αυτές αναπτύσσονται περαιτέρω σε επιμήκεις, πεπλατυσμένους σχηματισμούς, οι οποίοι είναι κάθετοι με τις πρισματικές (11.0) έδρες τους στην επιφάνεια. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα για $\text{pH} = 1.40$, για $Q = 2.0$, η επιφάνεια των αποθεμάτων χαρακτηρίζεται από μεγάλη συνεκτικότητα και ομοιομορφία με ευδιάκριτους τέλειους κρυσταλλικούς σχηματισμούς, οι οποίοι προσομοιάζουν λουλούδια της ερήμου και παρατηρούνται για πρώτη φορά. Για $Q > 2.0$, η μορφολογία της επιφάνειας απλοποιείται και χαρακτηρίζεται από μία μονότονη και συνεκτική δομή με τους μέχρι τώρα διάφορους κρυσταλλικούς σχηματισμούς να απουσιάζουν.

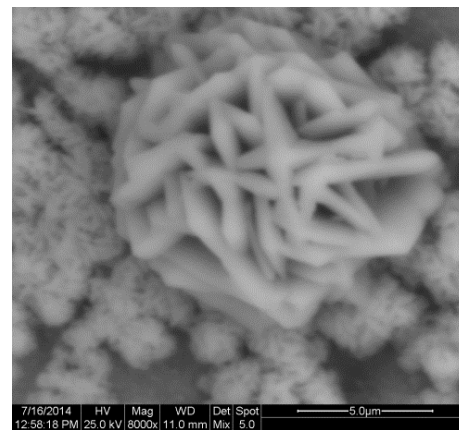
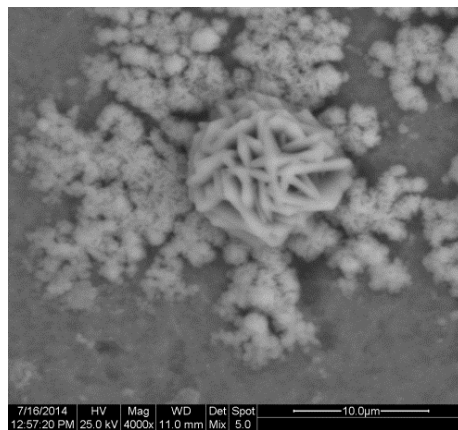
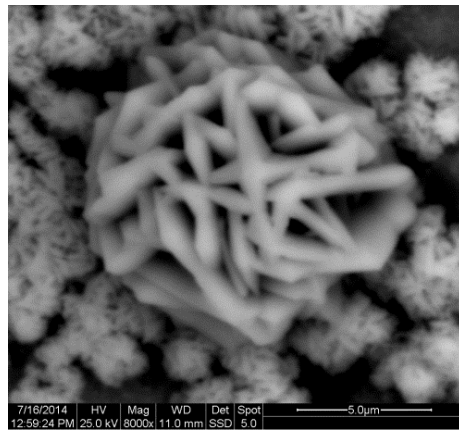
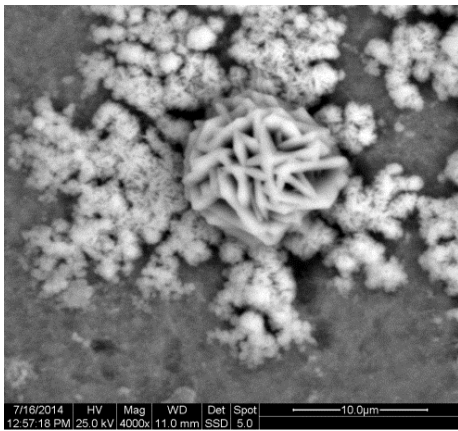
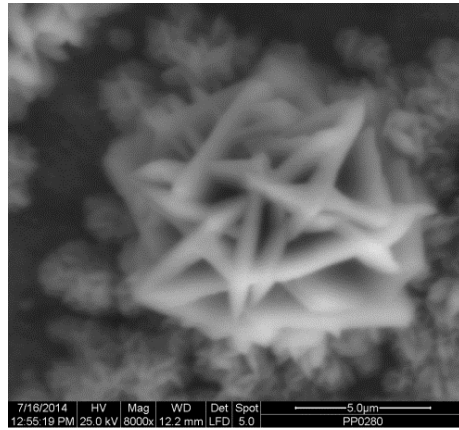
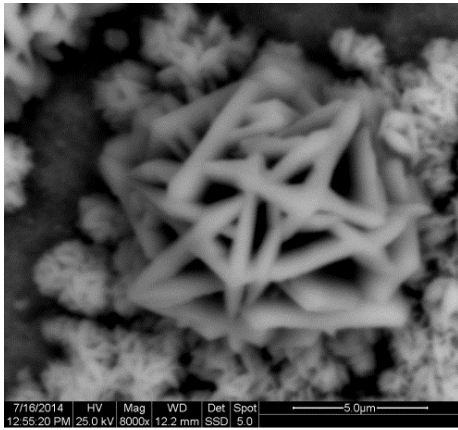
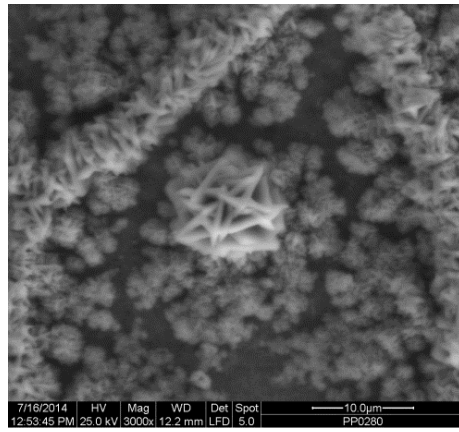
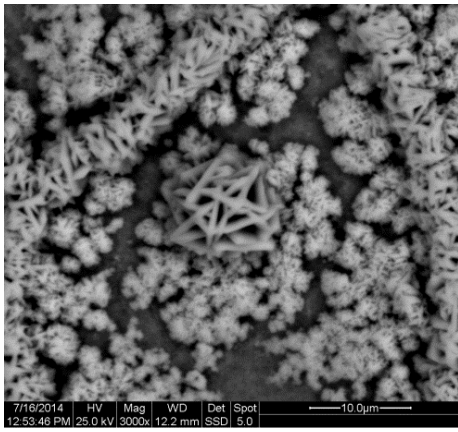


$Q = 0.5$

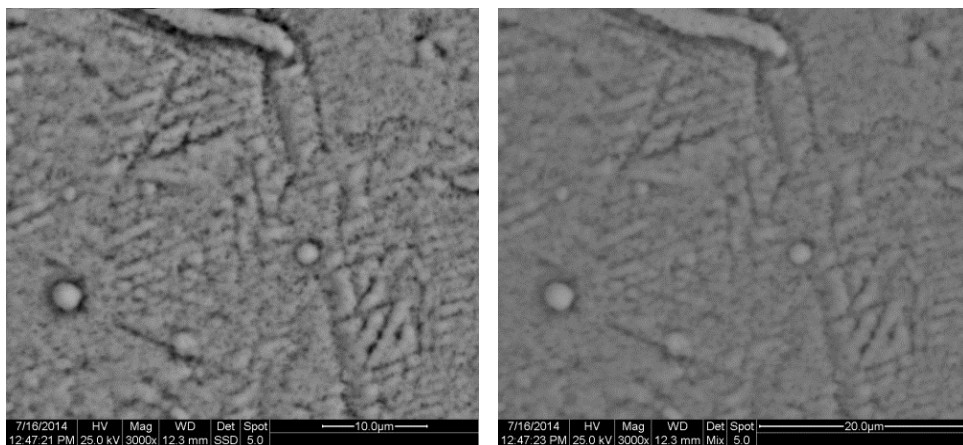


$Q = 1.0$

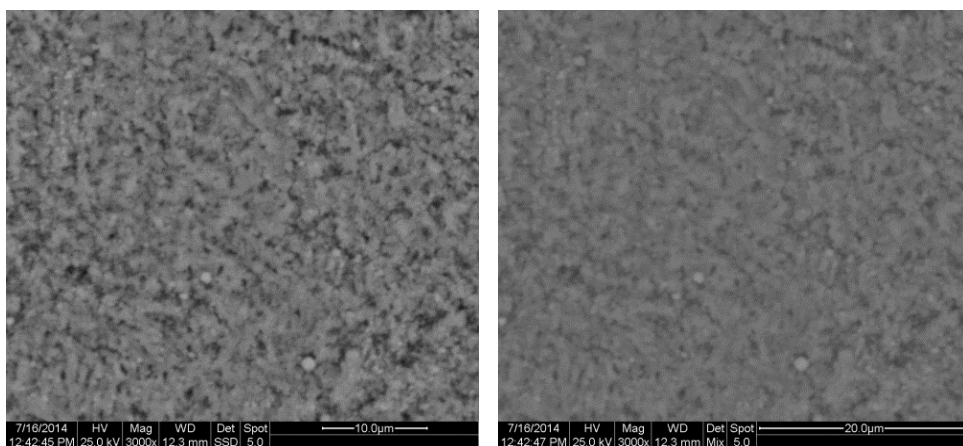




$Q = 2.0$



$Q = 5.0$



$Q = 10$

Εικόνα 11: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.65\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα με $\text{pH } 1.75$ και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10 .

B. Παλμική απόθεση σε -0.85 V και pH 1.75

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται προέκυψαν από πειράματα με τις εξής συνθήκες:

- $E_{\text{for}} = -0.85$ V/MSE ($t_{\text{for}} = 0.1$ s)
- $E_{\text{rev}} = -0.10$ V/MSE ($t_{\text{rev}} = 0.9$ s)
- $T = 1$ s
- $\gamma = 10$ %
- $t_{\text{total}} = 200$ min, 12,000 κύκλοι

Πίνακας 17: Απόθεση παλμικού δυναμικού -0.85 V σε διαλύματα με pH 1.75

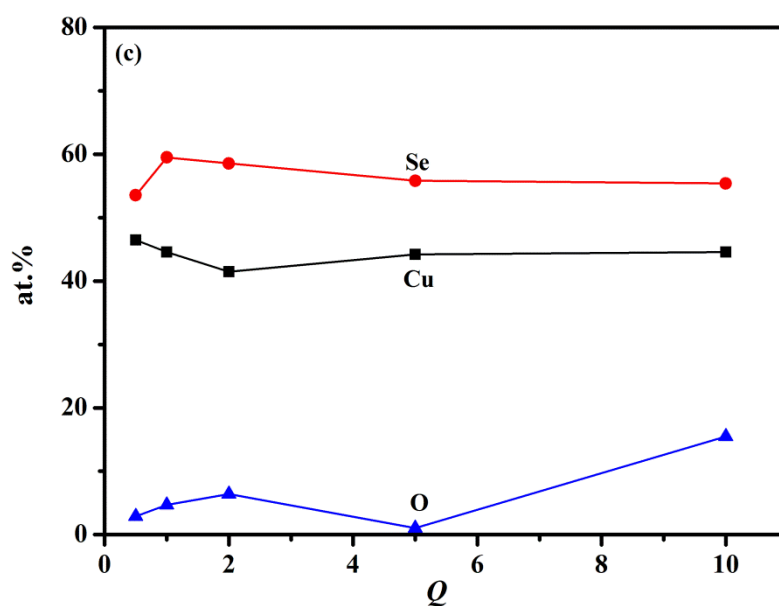
$Q=[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Se}^{\text{IV}}]$	t_{total} (min.)	<i>cycles</i>	i_a (mA/cm ²)	i_c (mA/cm ²)	Q_{tot} (C/cm ²)
0.5	200	12000	0.098	-10.08	-11.03
1	200	12000	0.4335	-13.32	-11.30
2	200	12000	0.4382	-11.23	-8.74
5	200	12000	0.327	-10.18	-10.18
10	200	12000	1.413	-13.40	-2.04

Τα αποτελέσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης για τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού -0.65 V και -0.85 V σε pH 1.75 σχεδόν συμφωνούν. Έτσι, για μεγάλη συγκέντρωση σεληνίου, ($Q = 0.5$), σχηματίζεται κρυσταλλικός ουμανγκίτης (Cu_3Se_2) με προσμίξεις σεληνιούχου χαλκού (CuSe , Cu_2Se) (βλ. Σχήμα 56). Για $Q = 1.0$ και 2.0 , τα αποθέματα συνίστανται από σεληνιούχο χαλκό (CuSe , CuSe_2 , Cu_2Se) (βλ. Σχήμα 57), αλλά για $Q = 2.0$ λαμβάνεται επιπλέον και ουμανγκίτης (βλ. Σχήμα 58). Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σεληνίου, ($Q = 5.0, 10$), λαμβάνονται σεληνιούχος χαλκός (CuSe και Cu_2Se), ενώ δεν παρατηρείται σχηματισμός μεικτών οξειδίων του χαλκού και του σεληνίου όπως παρατηρήθηκε σε pH 1.40 (βλ. Σχήμα 59 και 60).

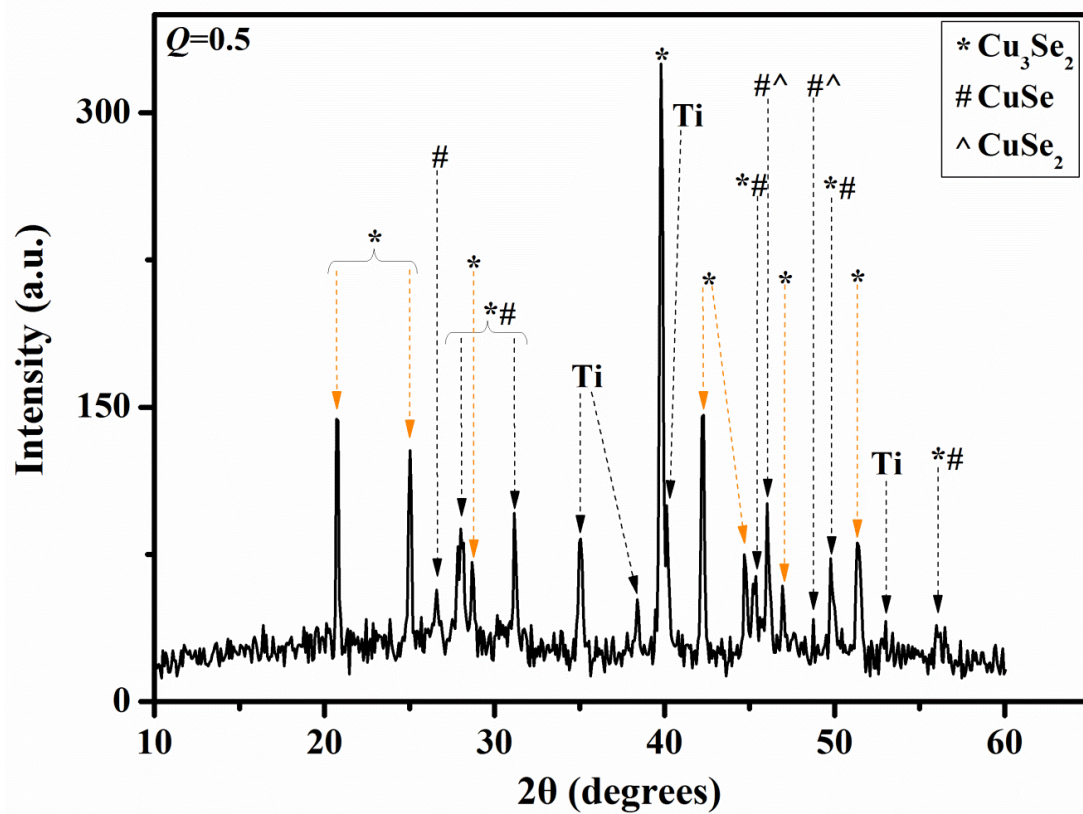
Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων έδειξε ότι με αύξηση του Q δεν παρατηρείται η αναμενόμενη μεταβολή στις περιεκτικότητες του χαλκού και του σεληνίου όπως και στα προηγούμενα πειράματα παλμικής απόθεσης. Οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων στη στερεά φάση διατηρούνται σε σταθερές τιμές για $Q > 0.5$ (βλ. Πίνακα 18 και Σχήμα 55) ανεξαρτήτως του δυναμικού αιχμής που εφαρμόζεται καθώς και του pH. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και σε χαμηλές $[\text{Se}(\text{IV})]$, ήτοι σε περίσσεια χαλκού, η περιεκτικότητα των αποθεμάτων σε Se είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητα σε Cu. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών σεληνιδίων του χαλκού και ταυτόχρονα από τη συμπίεση των φάσεων των διαφόρων οξειδίων. Επίσης, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο διατηρείται σε πολύ χαμηλές τιμές για $Q \leq 5.0$. Αν και για $Q = 10$ η περιεκτικότητα του οξυγόνου στη στερεά φάση δεν είναι ασήμαντη δεν ανιχνεύονται κορυφές οξειδίων στα αποθέματα πιθανώς διότι τα οξείδια υπάρχουν ως άμορφες φάσεις στα αποθέματα.

Πίνακας 18: Στοιχειακή ανάλυση αποθεμάτων παλμικού δυναμικού -0.85 V σε pH 1.75

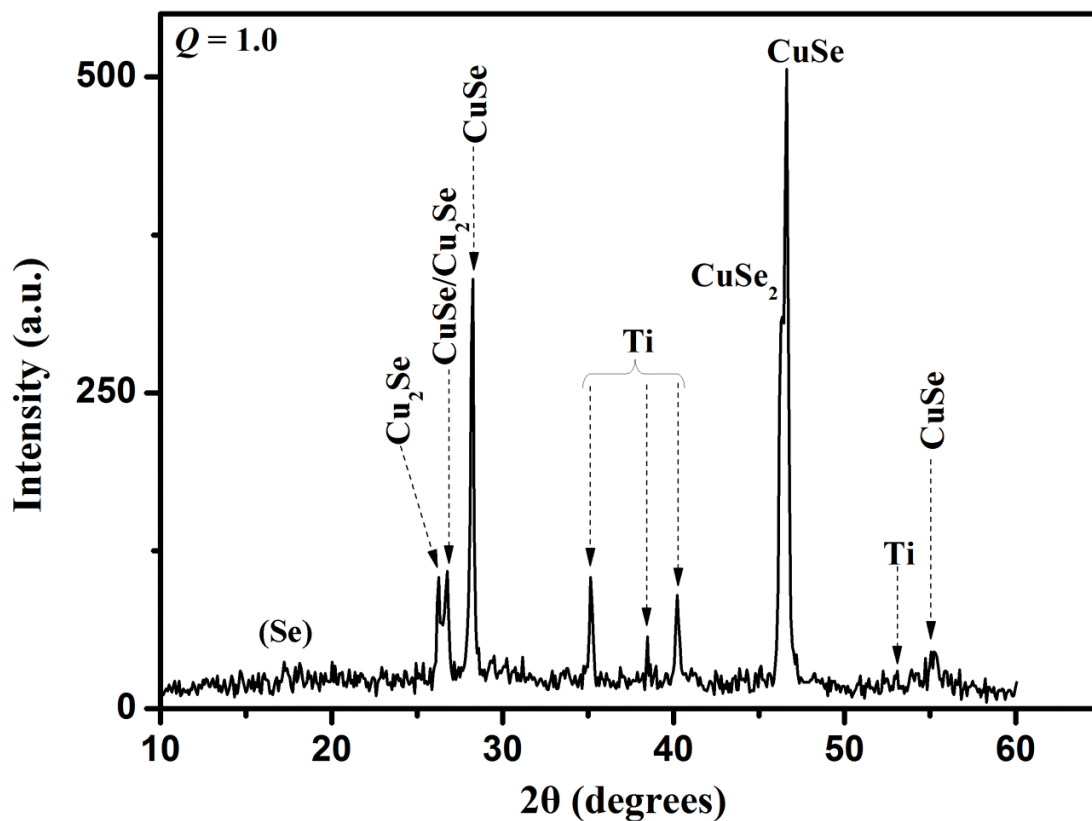
Q	<i>Deposition Potential (V/MSE)</i>	<i>Charge (C)</i>	<i>Cu (at.%)</i>	<i>O (at.%)</i>	<i>Se (at.%)</i>	<i>Cu/Se (solid)</i>
0.5 (10:20)	-0.85	-11.03	46.48	2.87	53.52	0.87
1 (10:10)	-0.85	-11.30	40.50	4.67	59.50	0.68
2 (10:5)	-0.85	-8.74	41.45	6.42	55.41	0.71
5 (10:2)	-0.85	-10.18	44.59	1.01	55.81	0.79
10 (10:1)	-0.85	-2.04	44.19	15.49	58.55	0.80



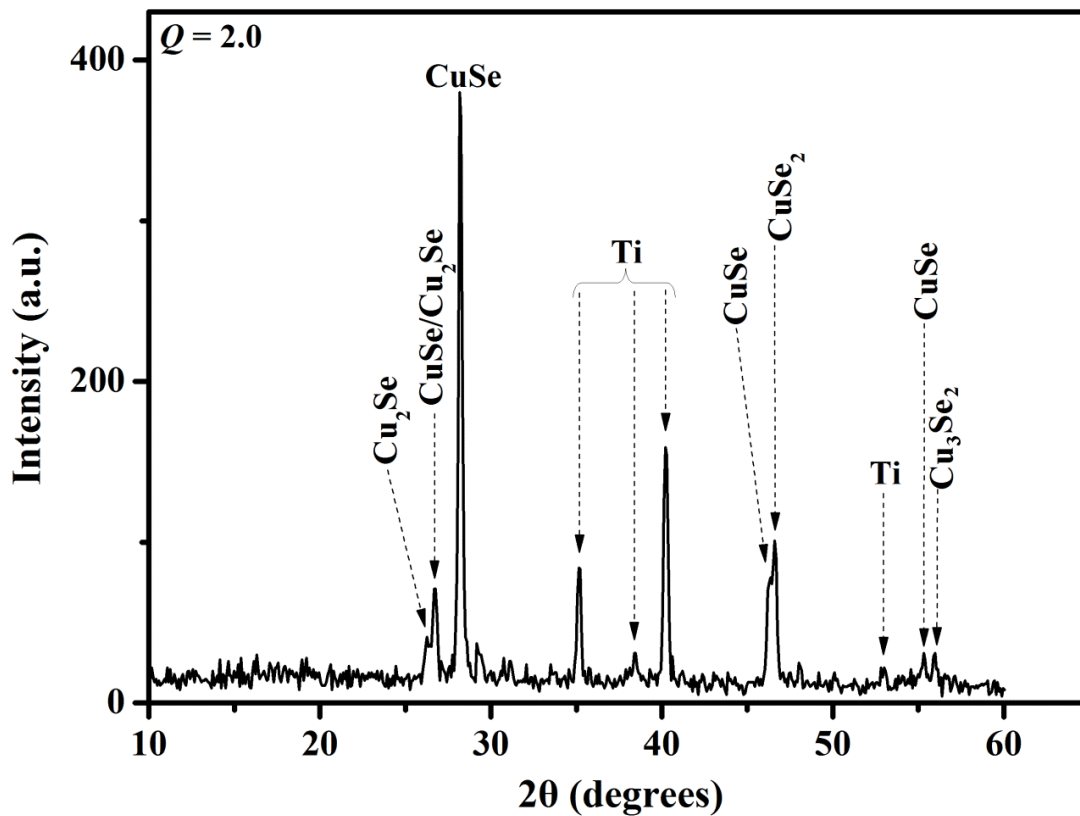
Σχήμα 55: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητας συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.85 V/MSE σε pH 1.75.



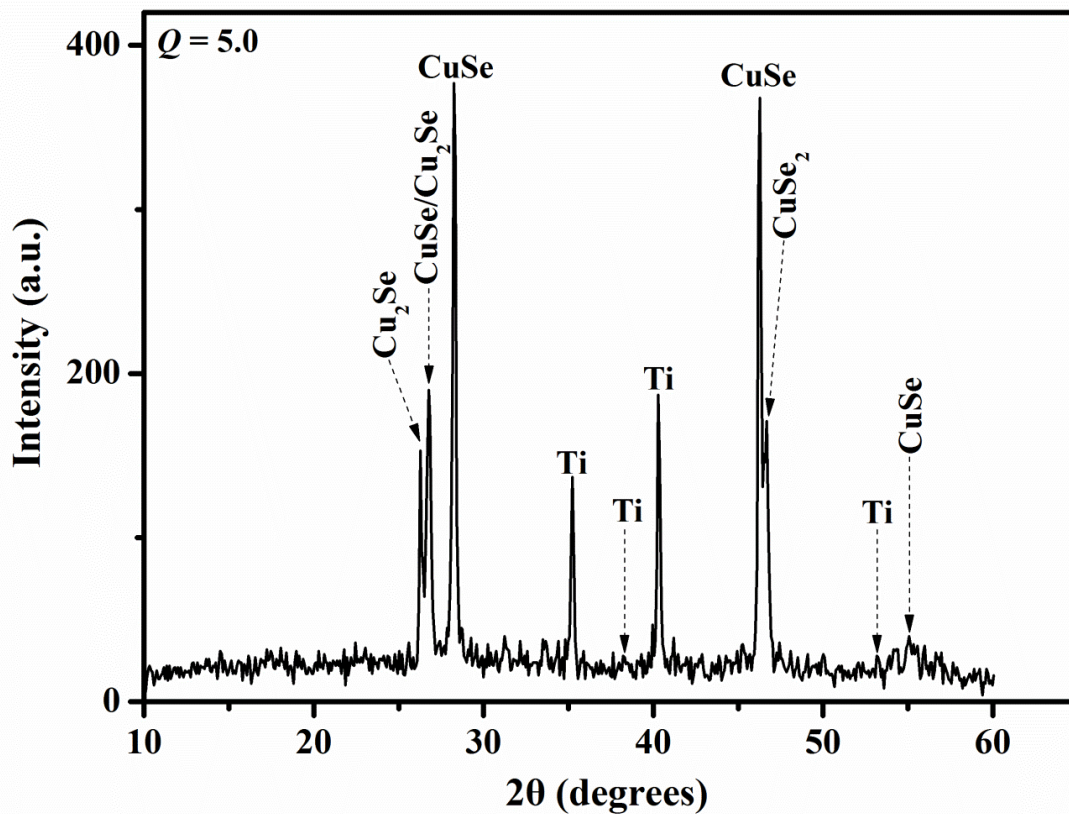
Σχήμα 56: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 0.5$ και $\text{pH } 1.75$.



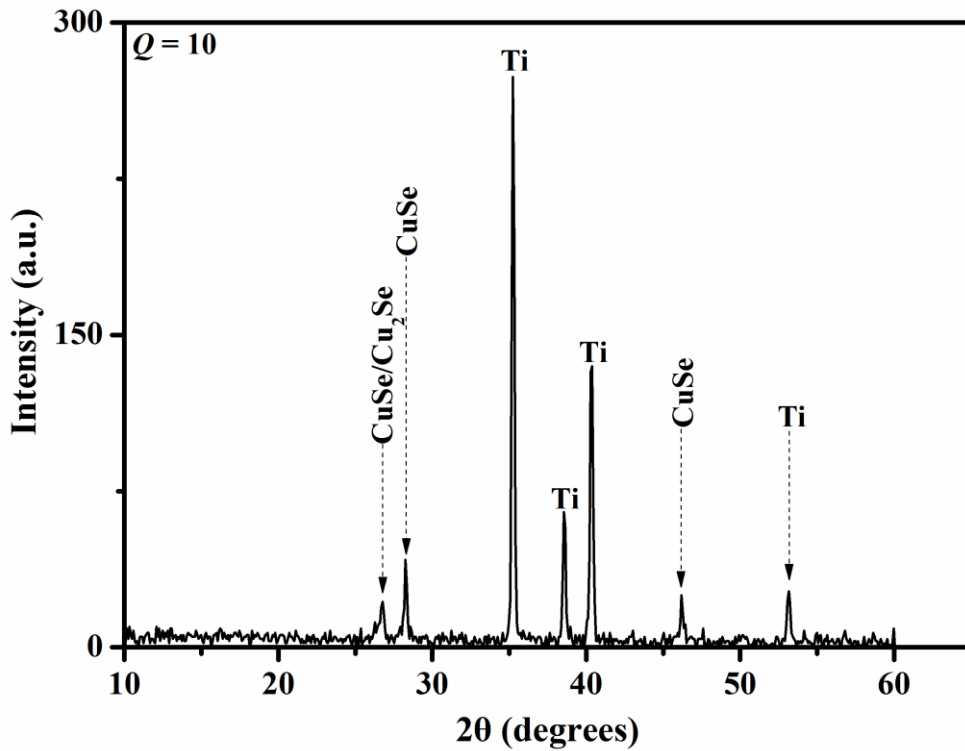
Σχήμα 57: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 1.0$ και $\text{pH } 1.75$.



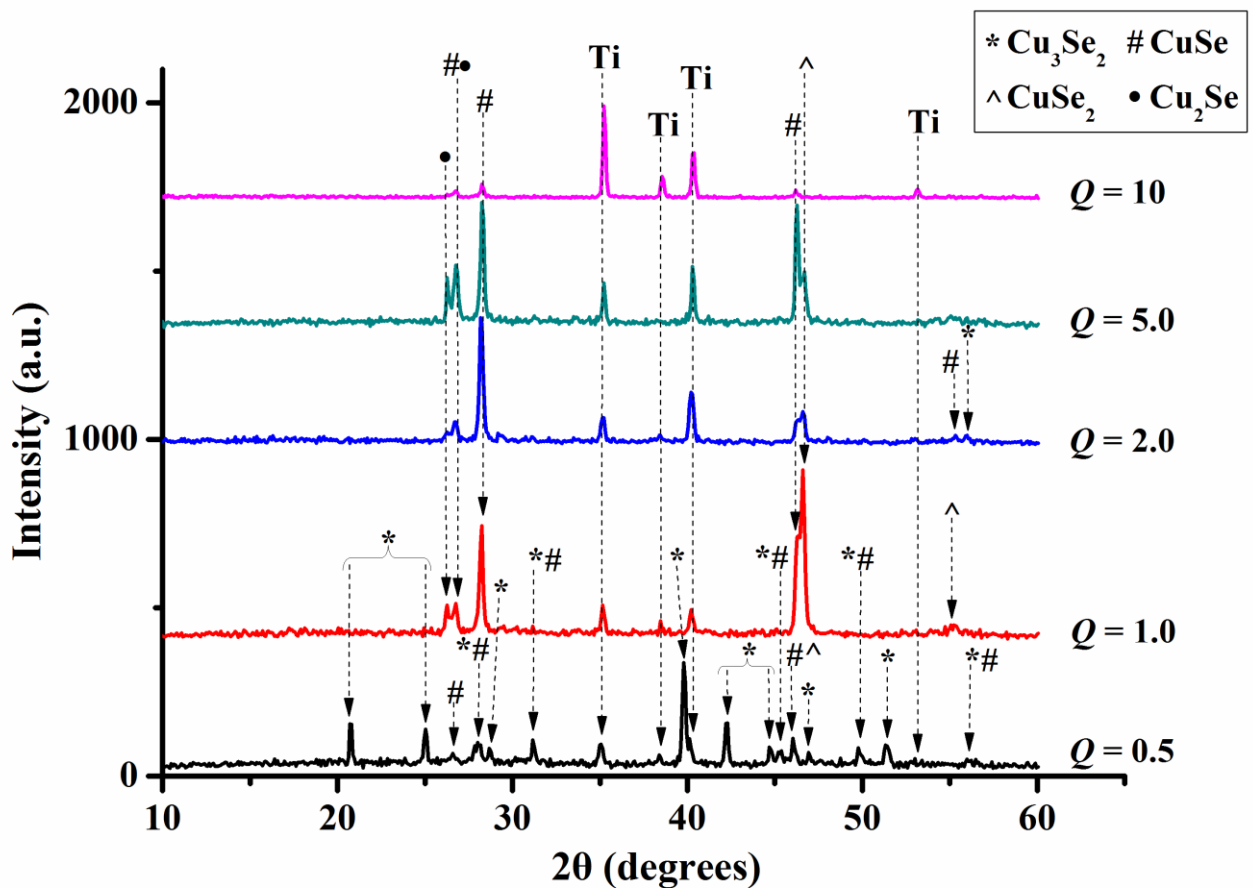
Σχήμα 58: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 2.0$ και $\text{pH } 1.75$.



Σχήμα 59: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 5.0$ και $\text{pH } 1.75$.

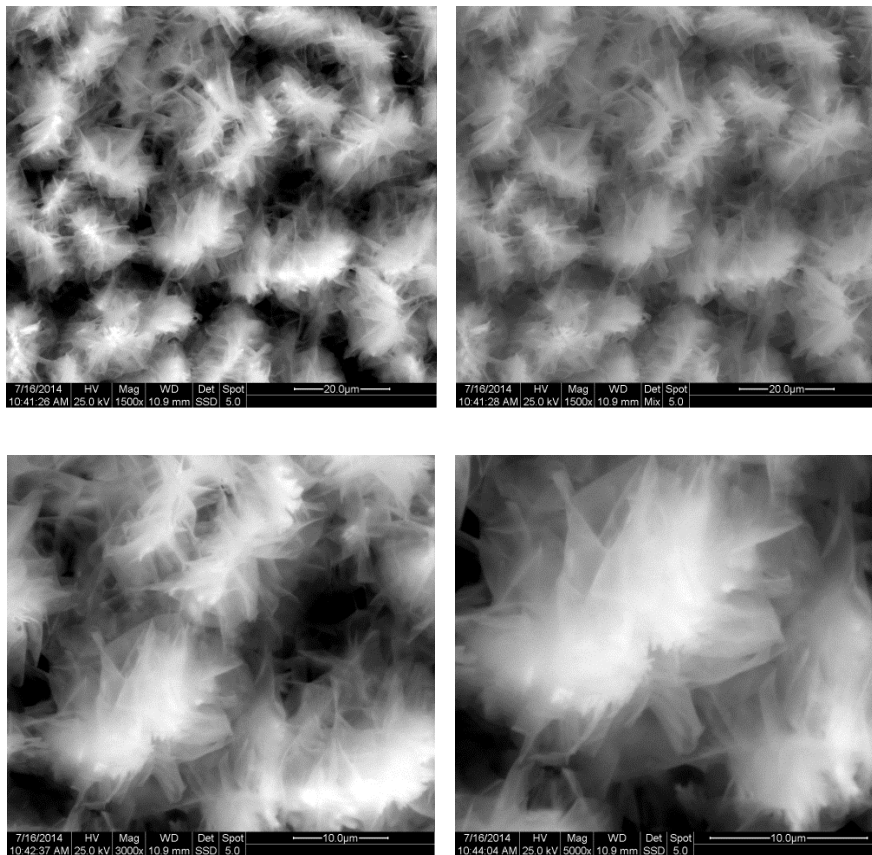


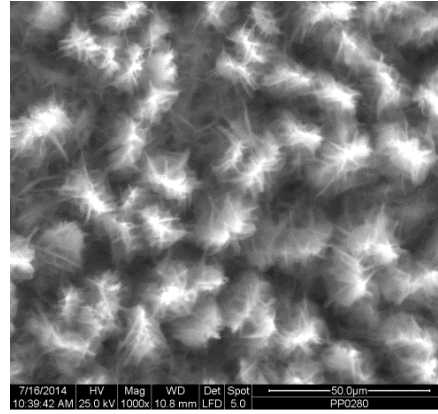
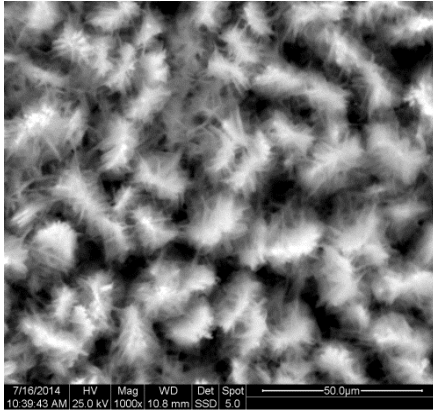
Σχήμα 60: Γράφημα XRD αποθέματος παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διάλυμα με λόγο συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}] = 10$ και $\text{pH } 1.75$.



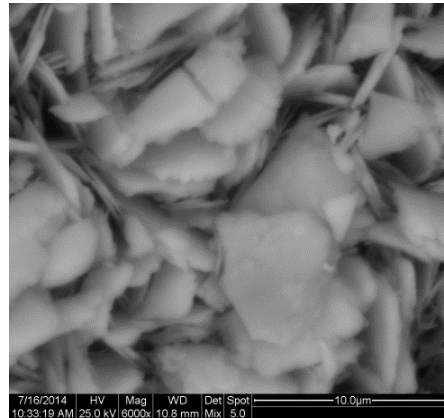
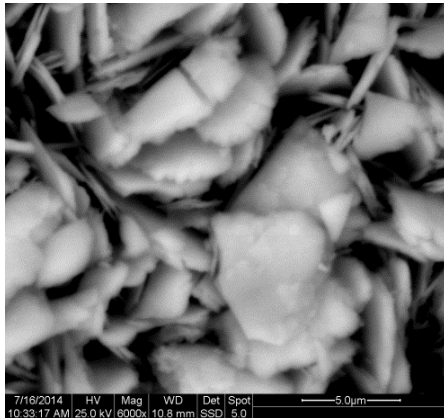
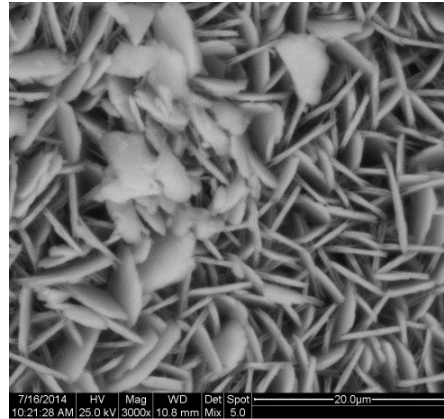
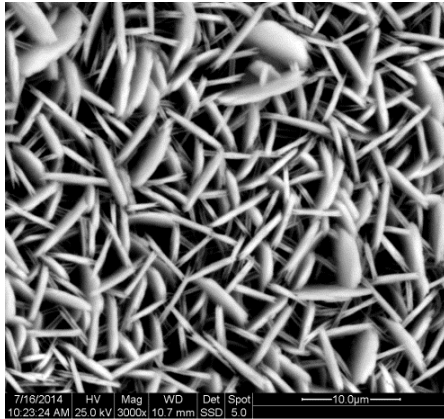
Σχήμα 61: Γραφήματα XRD αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.85\text{ V}(10\%)/-0.10\text{ V}(90\%)$ από διαλύματα διαφόρων λόγων συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ και $\text{pH } 1.75$.

Η μορφολογία των αποθεμάτων παρουσιάζει ομοιότητες με τα με τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού -0.65 V/MSE σε pH 1.75. Για $Q = 0.5$, σχηματίζονται αστεροειδείς κρυσταλλικοί σχηματισμοί, οι οποίοι συγκροτούν μία ομοιόμορφη και συνεκτική επιφάνεια. Για $Q = 1.0$, παρουσιάζεται η ίδια δομή που έχει παρατηρηθεί έως τώρα για όλα τα διαλύματα με τον αυτό λόγο συγκεντρώσεων, ήτοι πεπλατυσμένοι, κάθετοι με τις (11.0) – πρισματικές έδρες τους στην επιφάνεια σχηματισμοί, οι οποίοι συνιστούν μία συνεκτική επιφάνεια. Για $Q = 2.0$, η μορφολογία της επιφάνειας χαρακτηρίζεται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς με πυκνή μικροδομή. Σε αντίθεση με τα έως τώρα αποτελέσματα, για $Q = 5.0$, παρατηρούμε για πρώτη φορά τους ίδιους ευδιάκριτους φυλλώδεις σχηματισμούς που παρατηρούμε για μικρότερες τιμές του Q ($= 1.0$ και 2.0). Για $Q = 10$, η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από μία μονότονη και συμπαγή δομή χωρίς κρυσταλλικούς σχηματισμούς.

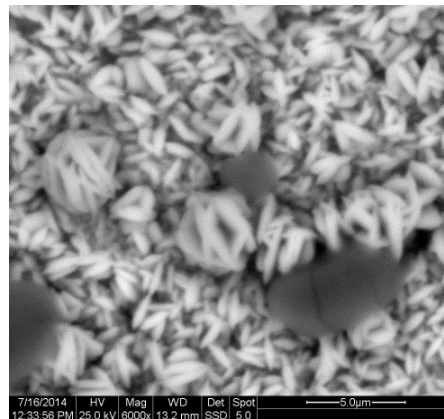
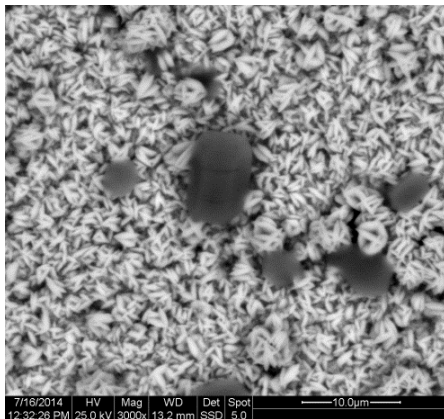




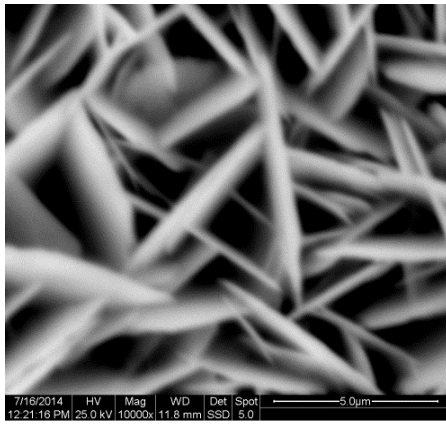
$Q = 0.5$



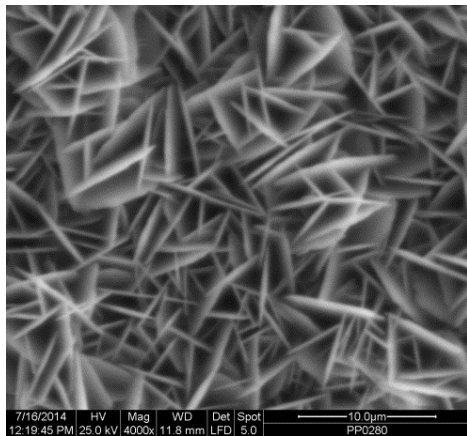
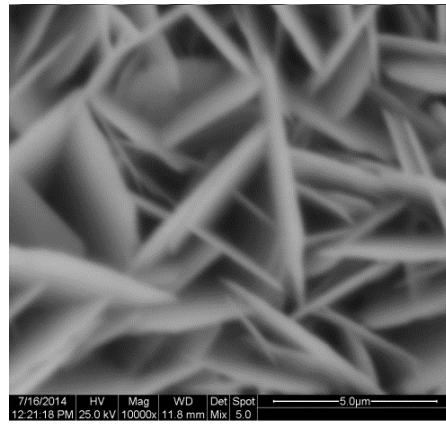
$Q = 1.0$



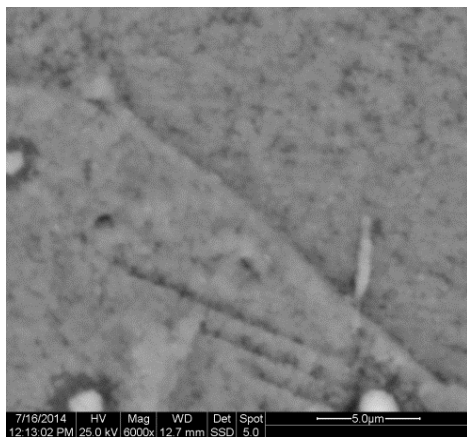
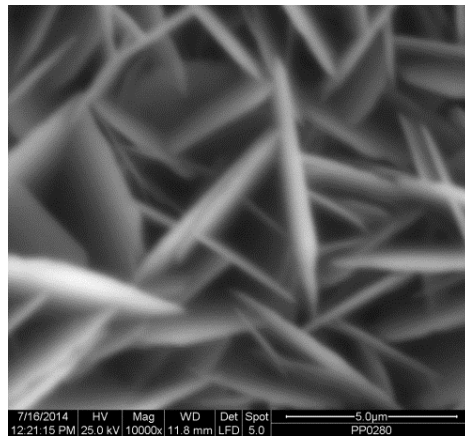
$Q = 2.0$



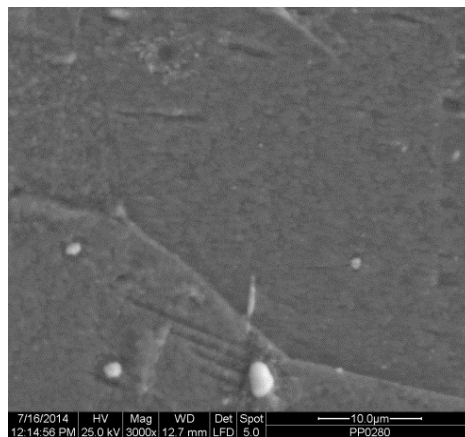
$Q = 5.0$



$Q = 5.0$



$Q = 10$



Εικόνα 12: Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων παλμικού δυναμικού $-0.85 V(10\%)/-0.10 V(90\%)$ από διαλύματα με $pH 1.75$ και διάφορους λόγους συγκεντρώσεων $Q = [Cu^{2+}]/[SeO_3^{2-}] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ και 10 .

4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων παλμικής απόθεσης

Σε pH 1.40 πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές παλμικής απόθεσης με εφαρμογή δυναμικού αιχμής ίσο με $-0.65 \text{ V}(10\%)$ και $-0.85 \text{ V}(10\%)$ σε ίδιες πειραματικές συνθήκες (χρόνος απόθεσης $t_{\text{tot}} = 200 \text{ min}$, 12000 κύκλοι, θερμοκρασία περιβάλλοντος, κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης (γ), συγκεντρώσεις διαλυμάτων). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD των αντίστοιχων αποθεμάτων (για ίδιους λόγους Q) συμπίπτουν για τις δύο τιμές του δυναμικού.

Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου, ($Q = 0.5$), όπου λαμβάνεται κυρίως κρυσταλλικός ουμανγκίτης (Cu_3Se_2), αλλά ανιχνεύονται και φάσεις CuSe και Cu_2Se (βλ. Σχήμα 62), τα δείγματα χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφα στρώματα υλικών με μικρή παρ' όλα αυτά πρόσφυση στο υπόστρωμα και είναι χρώματος σκούρο γκρι – μαύρο. Επιμήκη, ομοιόμορφα κρυσταλλικά θραύσματα πάχους μερικών νανομέτρων συνιστούν τη μορφολογία των αποθεμάτων. Για $Q = 1.0$, σχηματίζεται η εξαγωνική φάση του CuSe προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση $[11.0]$, με προσμίξεις ορθορομβικού CuSe_2 (βλ. Σχήμα 62), το οποίο είναι το μετασταθές προϊόν της παραμορφωμένης εξαγωνικής φάσης. Επιπλέον, τα αποθέματα που παράχθηκαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.65 V περιέχουν και μπερζελιανίτη (Cu_{2-x}Se) (βλ. Σχήμα 62). Επίπεδα στρώματα κάθετα με τις πρισματικές (11.0) έδρες τους στην επιφάνεια του υποστρώματος και τεμνόμενα μεταξύ τους σε διάφορες κατευθύνσεις δημιουργούν μια πιο ομοιογενή επιφάνεια. Η περαιτέρω αύξηση του Q (≥ 2.0), ενώ βελτιώνει τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, έχει σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού στη διεύθυνση (10.2) , ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η κρυσταλλικότητα. Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σεληνίου, ($Q = 5.0, 10$), παρατηρείται μεγάλη μείωση της έντασης των κορυφών CuSe , CuSe_2 , Cu_2Se , ενώ σχηματίζονται μικτά οξειδία Cu_2O και CuSeO_3 (βλ. Σχήμα 62). Για $Q \geq 2.0$, η μορφολογία των αποθεμάτων υποβαθμίζεται. Για $Q = 2.0$ και 5.0 , ακόμη διακρίνονται σκελετικοί σχηματισμοί, ενώ για $Q = 10$ παρατηρείται ένα συνεχές, ομοιογενές στρώμα με υψηλή πρόσφυση στην επιφάνεια λόγω σχηματισμού μεταλλικού χαλκού.

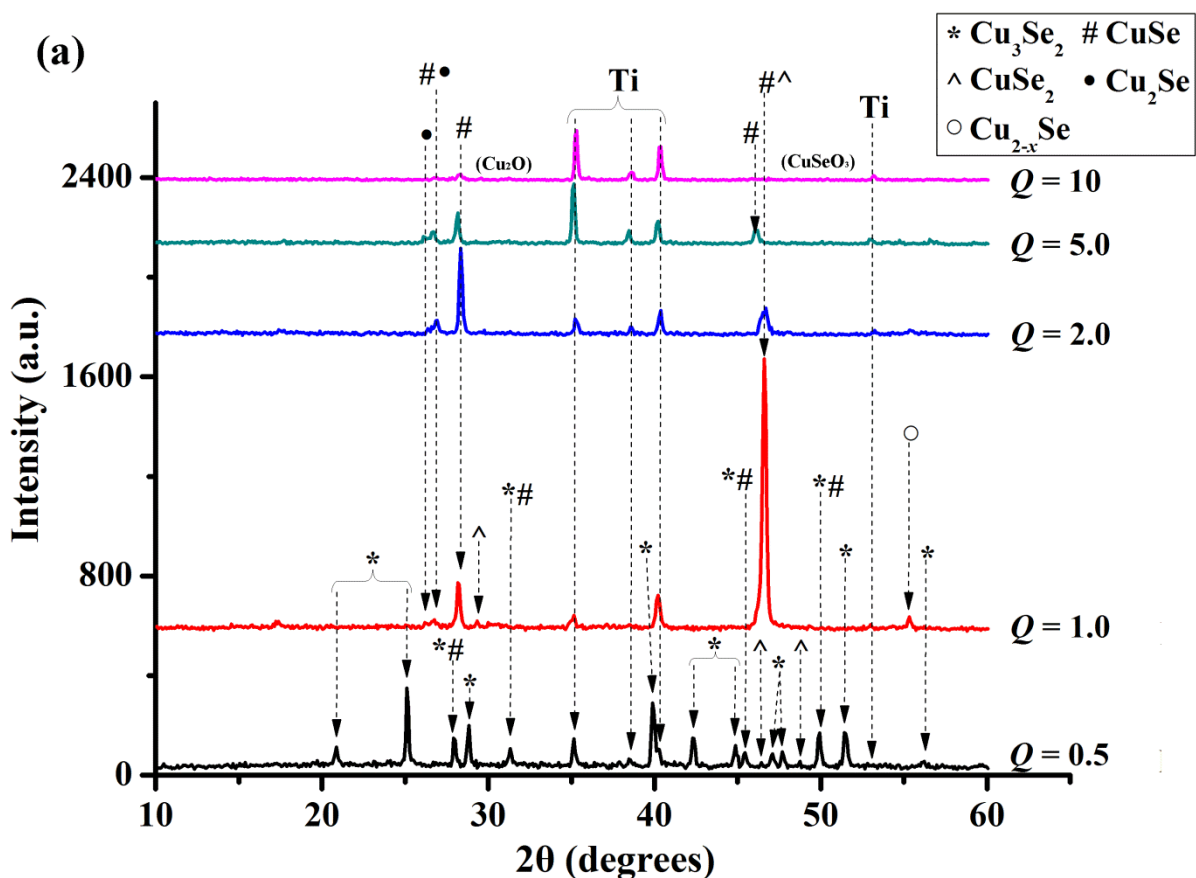
Σε pH 1.75 πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα πειράματα με το pH 1.40, δηλαδή δύο σειρές παλμικής απόθεσης με εφαρμογή δυναμικού αιχμής ίσο με $-0.65 \text{ V}(10\%)$ και $-0.85 \text{ V}(10\%)$, ενώ οι πειραματικές συνθήκες διατηρήθηκαν σταθερές. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD των αντίστοιχων αποθεμάτων συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό για τις δύο τιμές δυναμικού. Η βασική διαφορά έγκειται στο ότι για την μεγαλύτερη τιμή pH δε λαμβάνονται καθόλου οξειδία, αν και τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης υποδηλώνουν ότι σε περίσσεια χαλκού υπάρχουν άμορφες φάσεις οξειδίων. Επιπλέον, σε περίσσεια χαλκού και για pH 1.75 οι εντάσεις των κορυφών των σεληνιδίων του χαλκού (για τους ίδιους λόγους Q) είναι μεγαλύτερες.

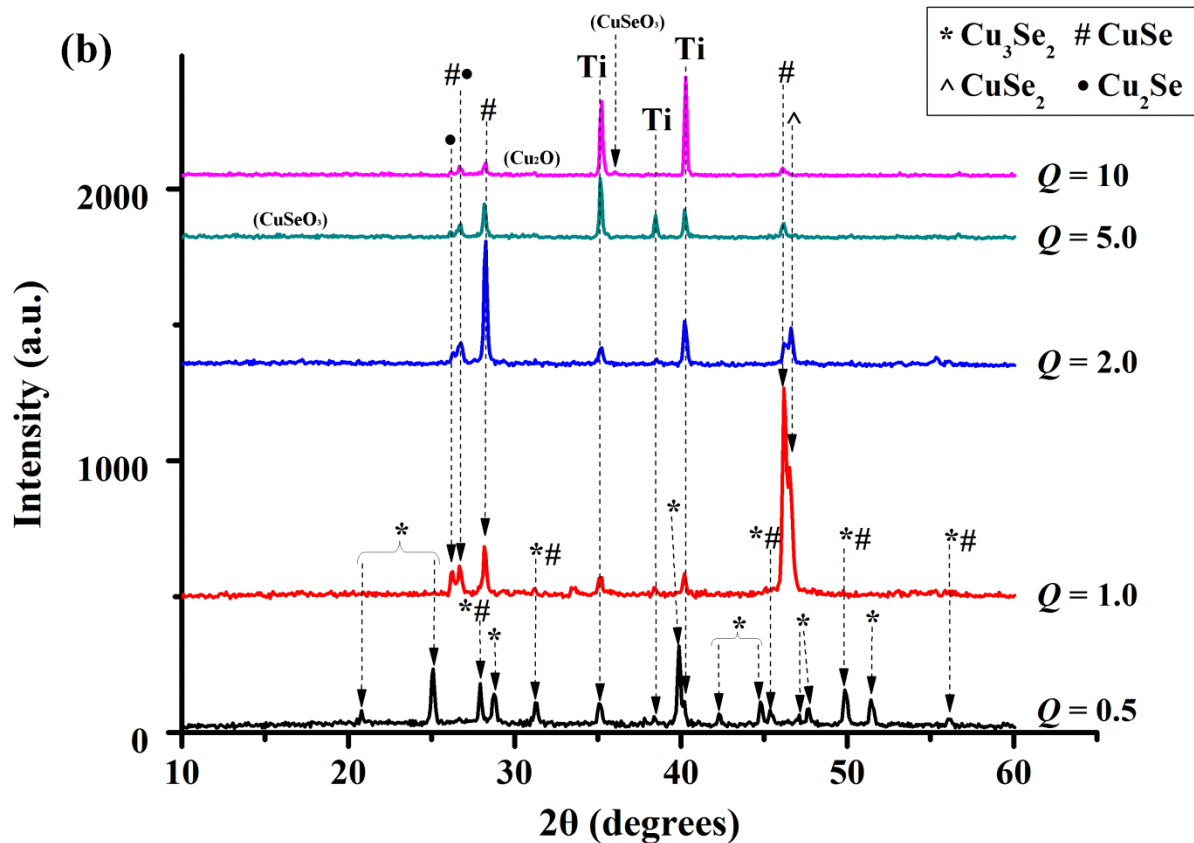
Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των αποθεμάτων έδειξε ότι για υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου, ($Q = 0.5$), σχηματίζονται φυλλώδεις σχηματισμοί ανεξαρτήτως pH. Για $Q = 1.0$ οι δομές αυτές αναπτύσσονται σε επιμήκεις, πεπλατυσμένους σχηματισμούς, οι οποίοι είναι κάθετοι με τις πρισματικές (11.0) έδρες τους στο υπόστρωμα και έχουν πάχος $\sim 100\text{--}200 \text{ nm}$. Η αύξηση του pH επηρέασε τη μορφολογία των αποθεμάτων κυρίως στις μεγαλύτερες τιμές του λόγου συγκεντρώσεων Q . Συγκεκριμένα, για $Q = 2.0$ και pH 1.75, τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού ίσο με -0.65 V , χαρακτηρίζονται από μεγάλη συνοχή με ευδιάκριτους τέλειους κρυσταλλικούς σχηματισμούς, οι οποίοι προσομοιάζουν λουλούδια της ερήμου, ενώ σε pH 1.40 τα

αποθέματα χαρακτηρίζονται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς με πυκνή μικροδομή. Επιπροσθέτως, για $Q = 5.0$ και pH 1.75 εμφάνισαν για πρώτη φορά (συγκριτικά με τους άλλους λόγους $Q = 5.0$) διαφορετική μορφολογία, η οποία συνίσταται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς πάχους μερικών νανομέτρων και όχι από μία συμπαγή επιφάνεια.

Η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων έδειξε ότι με αύξηση του Q δεν παρατηρείται η αναμενόμενη μεταβολή στις περιεκτικότητες του χαλκού και του σεληνίου. Οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων στη στερεά φάση διατηρούνται σε σταθερές τιμές τουλάχιστον για $Q > 0.5$ ανεξαρτήτως του δυναμικού αιχμής που εφαρμόζεται καθώς και του pH. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και σε χαμηλές $[Se(IV)]$, ήτοι σε περίσσεια χαλκού, η περιεκτικότητα των αποθεμάτων σε Se είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητα σε Cu. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών σεληνιδίων του χαλκού και ταυτόχρονα από τη συμπίεση των φάσεων των διαφόρων οξειδίων. Επίσης, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο διατηρείται σε πολύ χαμηλές τιμές για $Q \leq 5.0$. Συγκεκριμένα, για τη μεγαλύτερη τιμή pH (= 1.75) δεν ταυτοποιούνται καθόλου κορυφές οξειδίων κάτι που επαληθεύεται και από την ανάλυση EDX, ενώ για pH 1.40 ταυτοποιούνται κορυφές μεικτών οξειδίων. Για $Q = 10$ η περιεκτικότητα του οξυγόνου στη στερεά φάση δεν είναι ασήμαντη (~ 10%), όμως η απουσία των κορυφών των οξειδίων υποδηλώνει την ύπαρξη άμορφων φάσεων οξειδίων.

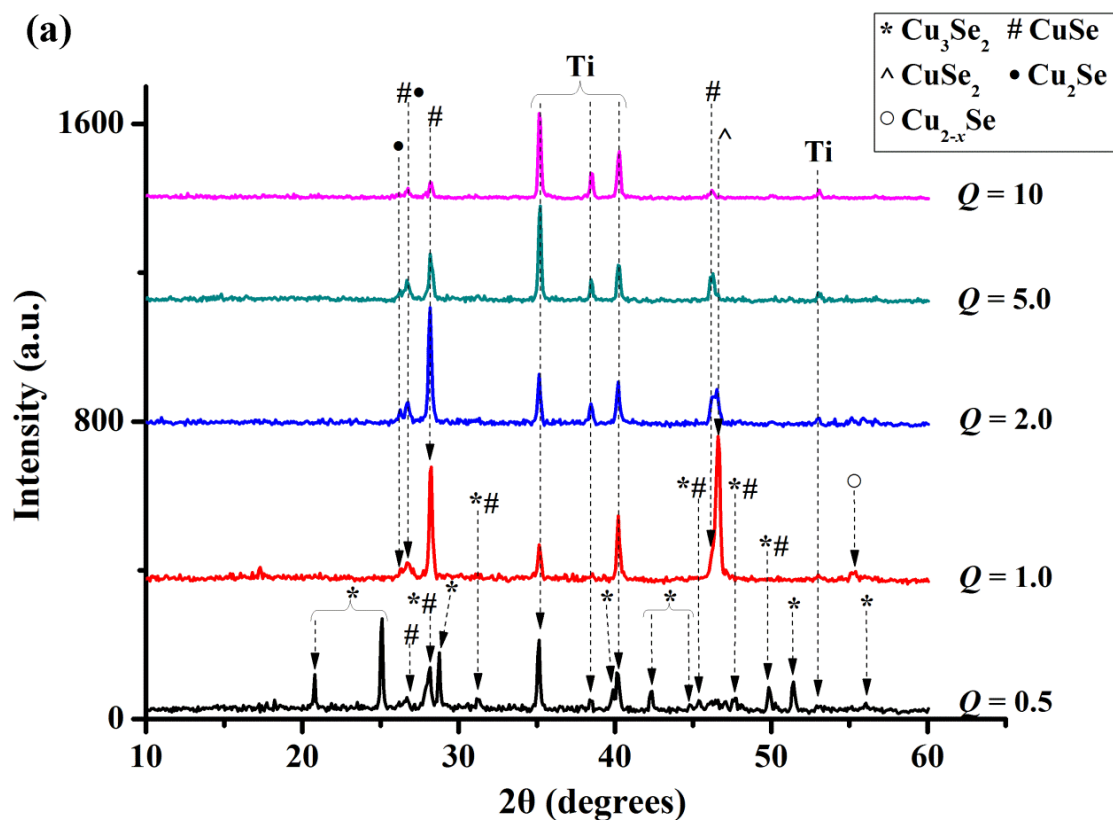
➤ pH 1.40

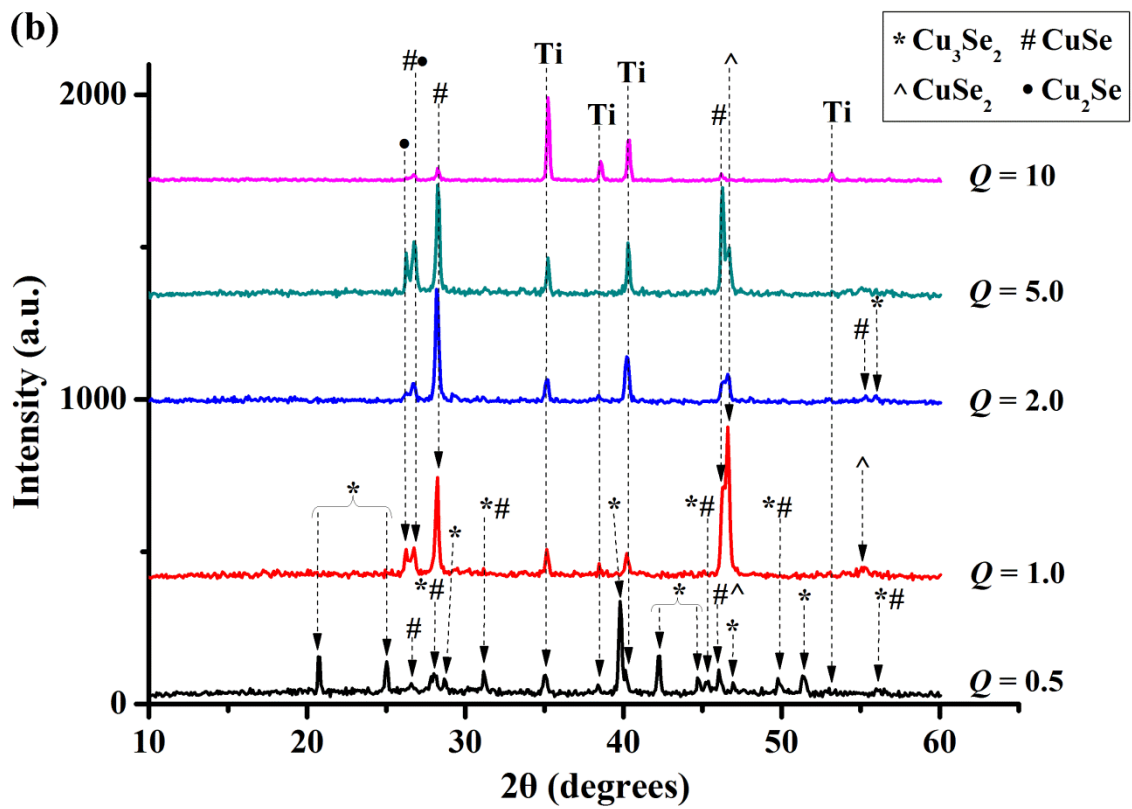




Σχήμα 62: Συγκενρωτικά αποτελέσματα απόθεσης παλμικού δυναμικού σε διαλύματα με pH 1.40 και δυναμικό αιχμής (a) -0.65 V/MSE (b) -0.85 V/MSE .

➤ pH 1.75





Σχήμα 63: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απόθεσης παλμικού δυναμικού σε διαλύματα με pH 1.75 και δυναμικό αιχμής (a) -0.65 V/MSE (b) -0.85 V/MSE .

4.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων απόθεσης σταθερού και παλμικού δυναμικού

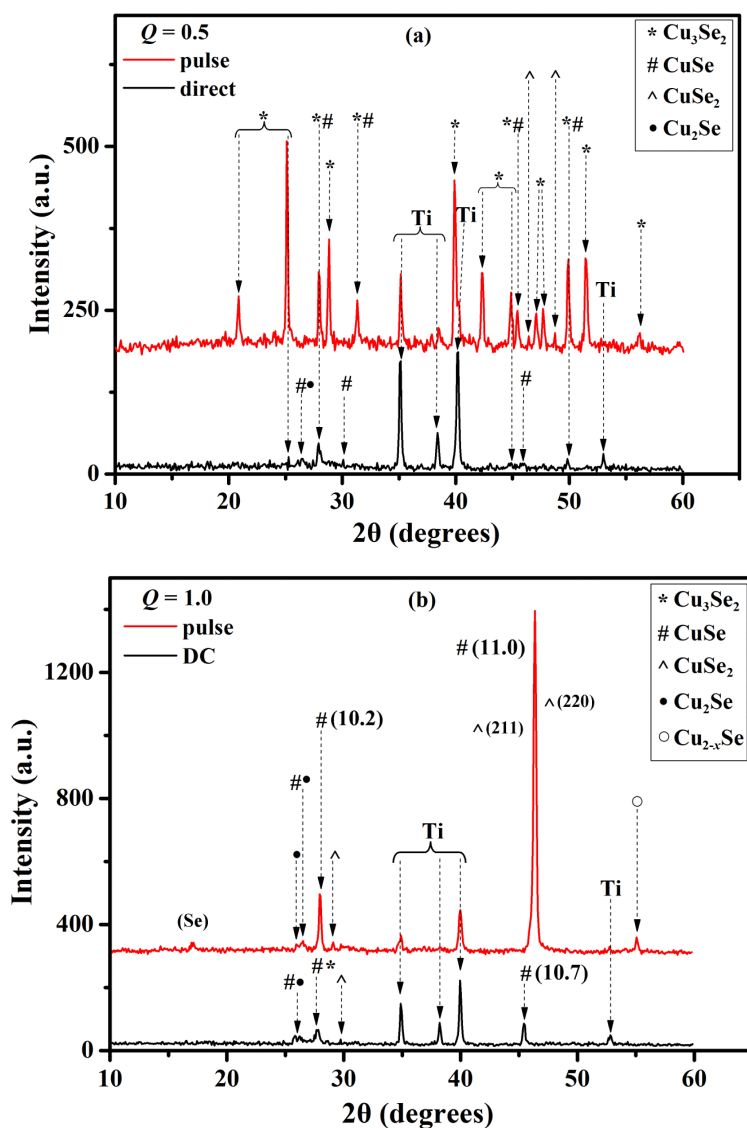
Είναι πολύ ενδιαφέρον να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της παλμικής και της ποτενσιοστατικής απόθεσης υπό τις ίδιες συνθήκες εργασίας. Για την ίδια τιμή pH και για δυναμικό απόθεσης/αιχμής ίσο με -0.65 V/MSE, η εφαρμογή παλμικού δυναμικού οδήγησε σε πολύ διαφορετικά αποτελέσματα από την εφαρμογή σταθερού δυναμικού. Η ποτενσιοστατική απόθεση σε δυναμικό εργασίας ίσο με -0.65 V οδήγησε στην παραγωγή συμπαγών αποθεμάτων χρώματος σκούρο γκρι. Η ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι τα αποθέματα αποτελούνται από διάφορα σεληνίδια του χαλκού, όμως χαρακτηρίζονται από χαμηλή κρυσταλλικότητα. Αύξηση του λόγου συγκεντρώσεων Q είχε ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των αποθεμάτων με ενώσεις πλούσιες σε χαλκό σύμφωνα με τη σειρά $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$, ενώ για $Q = 5.0$ και 10 , ανιχνεύθηκαν στα δείγματα μεταλλικός χαλκός και μεικτά οξειδία χαλκού και σεληνίου.

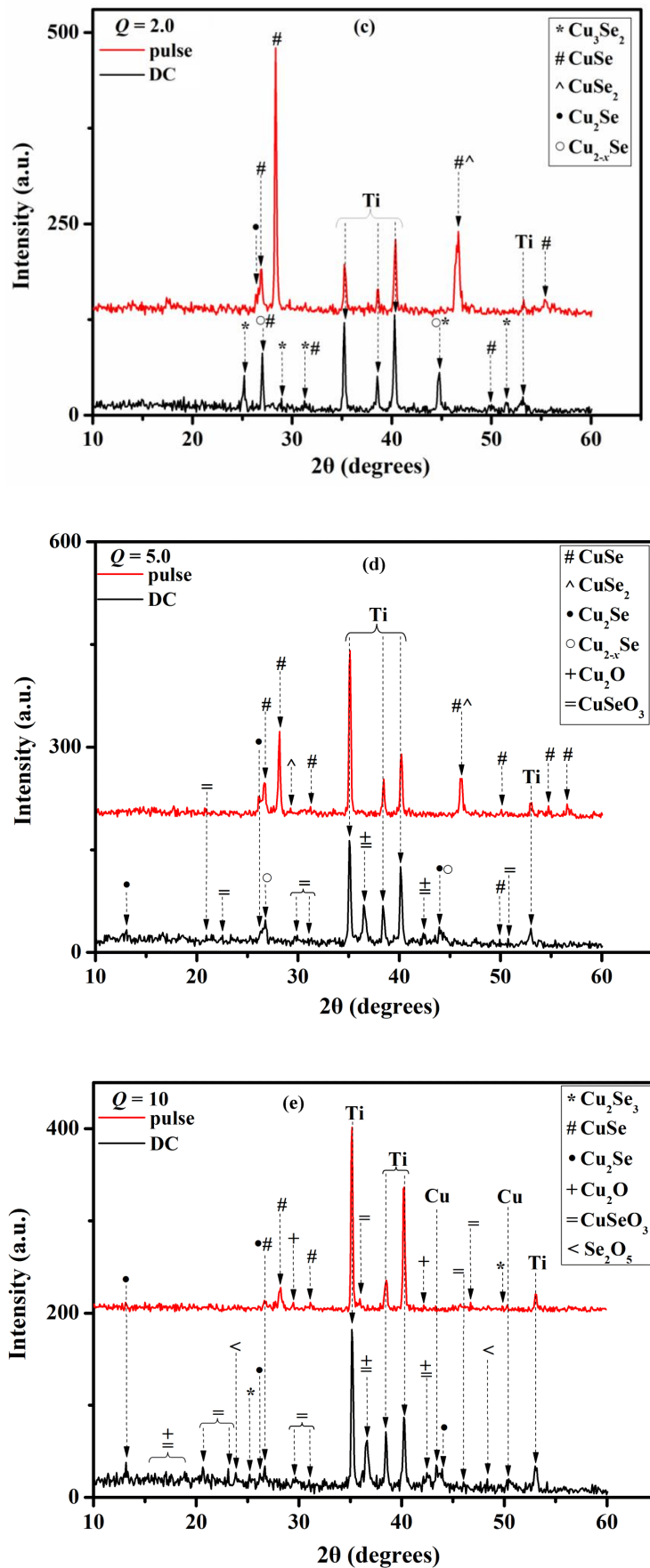
Σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD, τα αποθέματα παλμικής απόθεσης που προέκυψαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.65 V από όξινα διαλύματα (pH 1.40 και 1.75) με υψηλή συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 0.5$) περιέχουν κρυσταλλικό ουμανγκίτη (Cu_3Se_2), αλλά και μικρές ποσότητες CuSe και CuSe_2 (βλ. Σχήμα 64a και 65a). Για $Q = 1.0$, λαμβάνεται η εξαγωνική φάση του CuSe (κλοκμανίτης) προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση [11.0], καθώς και ορθορομβικό CuSe_2 , το οποίο είναι το μετασταθές προϊόν που προκύπτει από την παραμόρφωση της εξαγωνικής φάσης, ενώ ανιχνεύεται και μπερζελιανίτης (Cu_{2-x}Se) (βλ. Σχήμα 64b και 65). Η περαιτέρω αύξηση του Q (≥ 2.0), ενώ βελτιώνει τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, έχει σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού, ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η κρυσταλλικότητα (βλ. Σχήμα 64c και 65c). Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σεληνίου ($Q > 2.0$), παρατηρείται μεγάλη μείωση της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις των σεληνιδίων του χαλκού (CuSe , CuSe_2 , Cu_2Se), ενώ σχηματίζονται επιπλέον Cu_2O και CuSeO_3 (βλ. Σχήμα 64d και 64e). Για $Q = 10$ ανιχνεύεται και μεταλλικός χαλκός. Τα αποτελέσματα συμφωνούν για τις δύο τιμές pH για $Q \leq 2.0$, αλλά διαφοροποιούνται για υψηλές τιμές του Q ($= 5.0$ και 10). Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο τιμών pH έγκειται στο ότι για τη μεγαλύτερη τιμή pH ($= 1.75$) δε λαμβάνονται καθόλου οξειδία και μεταλλικός χαλκός.

Η ανάλυση SEM έδειξε ότι για $Q = 0.5$ τα αποθέματα ποτενσιοστατικής απόθεσης αποτελούνται από φυλλώδεις σχηματισμούς, ενώ τα αντίστοιχα αποθέματα παλμικής απόθεσης συνίστανται από επιμήκη κρυσταλλικά θραύσματα με χαμηλή όμως προσρόφηση στο υπόστρωμα. Για $Q = 1.0$, τα αποθέματα σταθερού δυναμικού αποτελούνται από κάθετα στο υπόστρωμα επίπεδα στρώματα πάχους ~ 18 nm, ενώ για τα δείγματα παλμικής απόθεσης τα στρώματα αυτά αναπτύσσονται σε σχηματισμούς πάχους ~ 100 – 200 nm, οι οποίοι είναι κάθετοι με τις πρισματικές (11.0) έδρες τους στο υπόστρωμα. Για $Q \geq 2.0$, τα αποθέματα σταθερού δυναμικού αποτελούνται από συμπαγή στρώματα υλικού με μεγάλη πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ εμφανίζουν μεταλλική λάμψη λόγω του σχηματισμού μεταλλικού χαλκού. Τα αποθέματα παλμικής απόθεσης, για $Q = 2.0$, περιέχουν σκελετικούς σχηματισμούς, ενώ σε περίσσεια χαλκού ($Q = 5.0$ και 10) η μορφολογία τους παρουσιάζει ομοιότητες με τη μορφολογία των αποθεμάτων σταθερού δυναμικού.

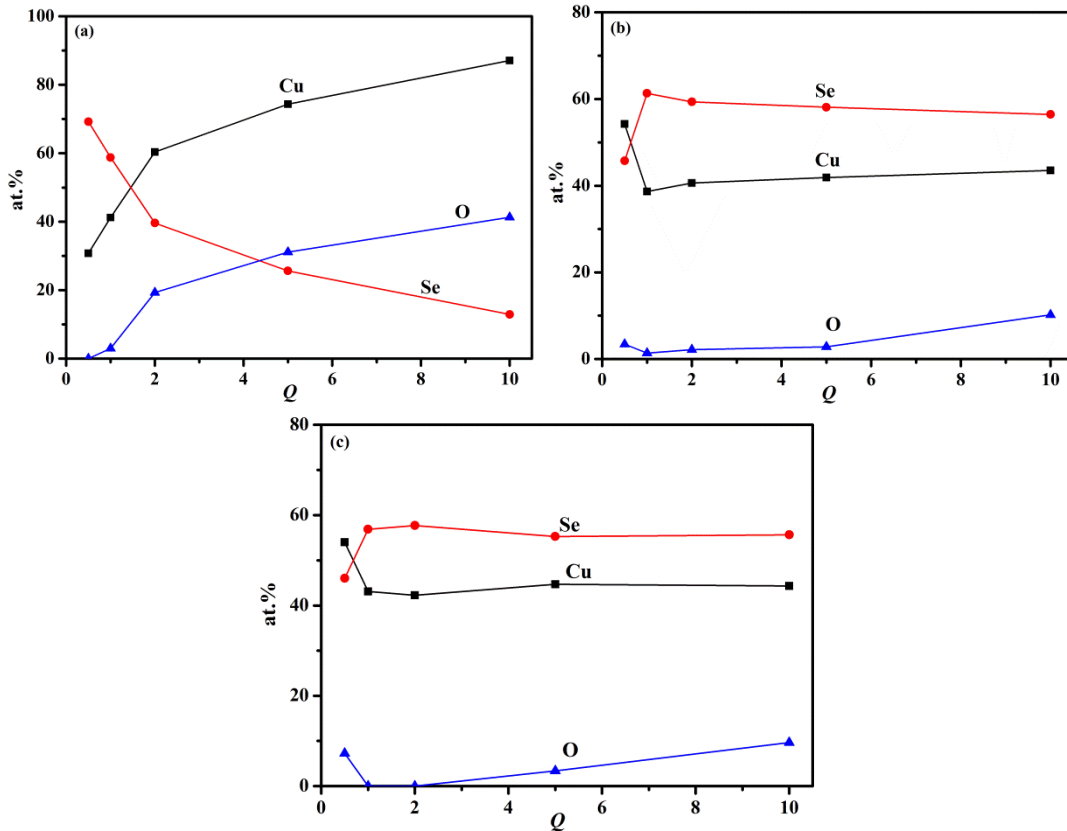
Τέλος, η στοιχειακή ανάλυση των αποθεμάτων, που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού, έδειξε ότι με αύξηση του Q δεν παρατηρείται η αναμενόμενη μεταβολή στις περιεκτικότητες του χαλκού και του σεληνίου όπως στα αποθέματα ποτενσιοστατικής απόθεσης. Οι ατομικές περιεκτικότητες των στοιχείων στη στερεά φάση διατηρούνται σε σταθερές τιμές τουλάχιστον για $Q > 0.5$ ανεξαρτήτως του δυναμικού αιχμής που εφαρμόζεται καθώς και του pH. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και σε χαμηλές $[\text{Se(IV)}]$, ήτοι σε περίσσεια χαλκού, η περιεκτικότητα των αποθεμάτων σε Se είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητα σε Cu. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών σεληνιδίων του χαλκού και ταυτόχρονα από τη συμπίεση των φάσεων των διαφόρων οξειδίων. Επίσης, παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο διατηρείται σε πολύ χαμηλές τιμές για $Q \leq 5.0$. Συγκεκριμένα, για τη μεγαλύτερη τιμή pH (= 1.75) δεν ταυτοποιούνται καθόλου κορυφές οξειδίων κάτι που επαληθεύεται και από την ανάλυση EDX, ενώ για pH 1.40 ταυτοποιούνται κορυφές μεικτών οξειδίων χαλκού και σεληνίου. Για $Q = 10$, η περιεκτικότητα του χαλκού είναι περίπου ίση με ~ 10% αν και δεν ανιχνεύονται οξείδια στα αποθέματα. Η απουσία των κορυφών των οξειδίων πιθανώς υποδηλώνει την ύπαρξη άμορφων φάσεων οξειδίων.

➤ pH 1.40



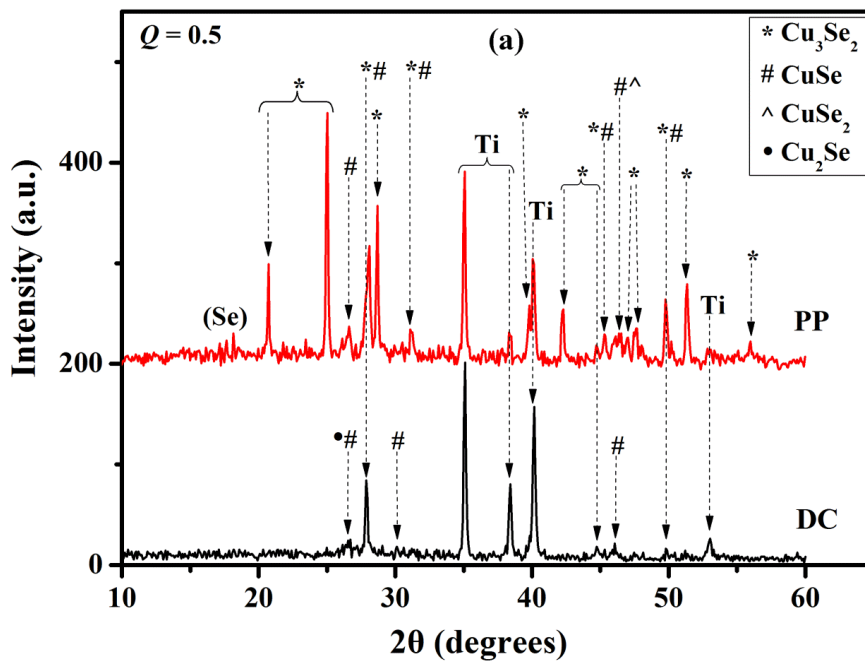


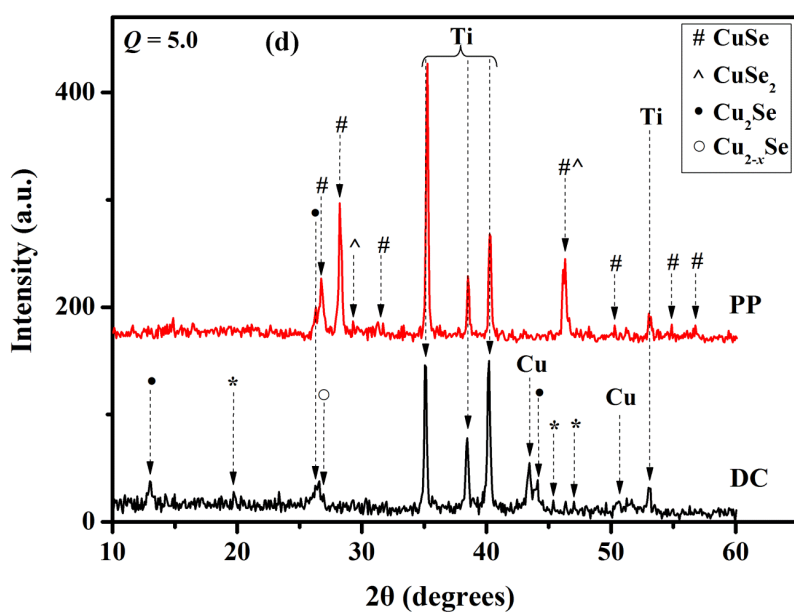
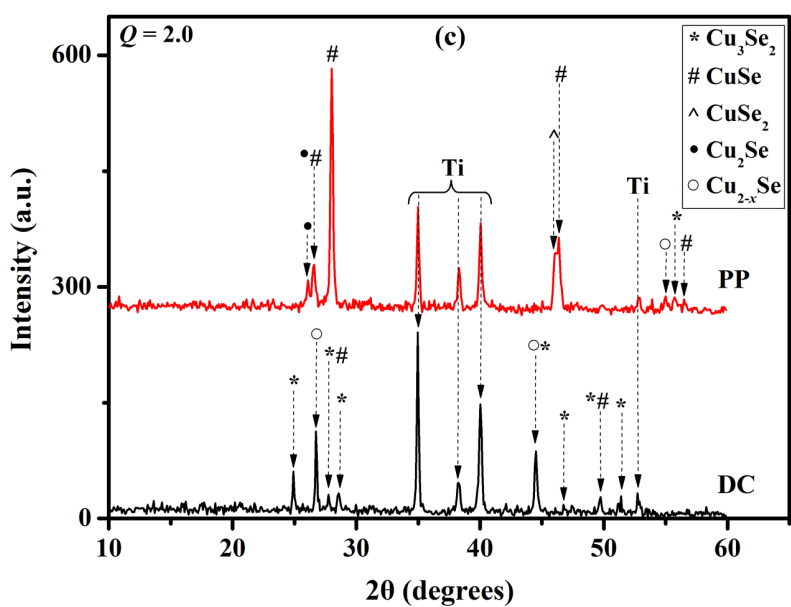
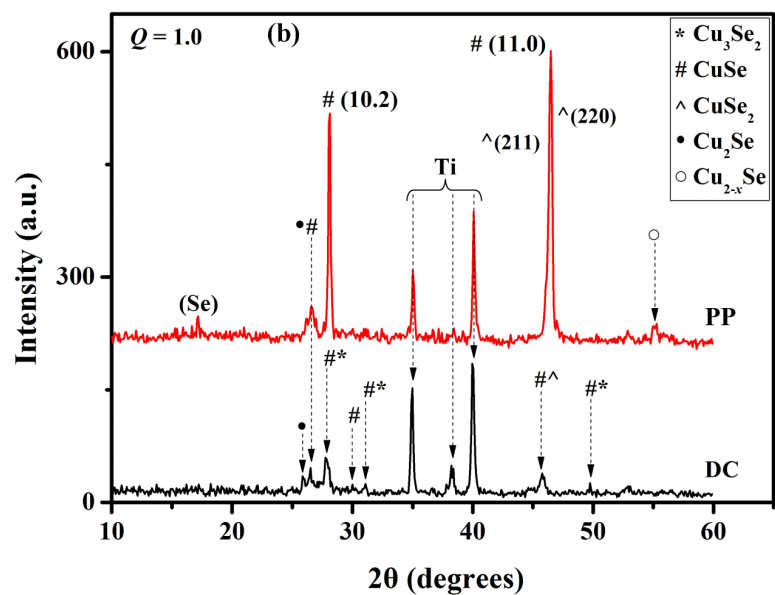
Σχήμα 64: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού -0.65 V (10%)/ -0.10 V (90%) και σταθερού δυναμικού -0.65 V από διαλύματα pH 1.40 και με λόγο συγκεντρώσεων (a) $Q = 0.5$ (b) $Q = 1.0$ (c) $Q = 2.0$ (d) $Q = 5.0$ (e) $Q = 10$.

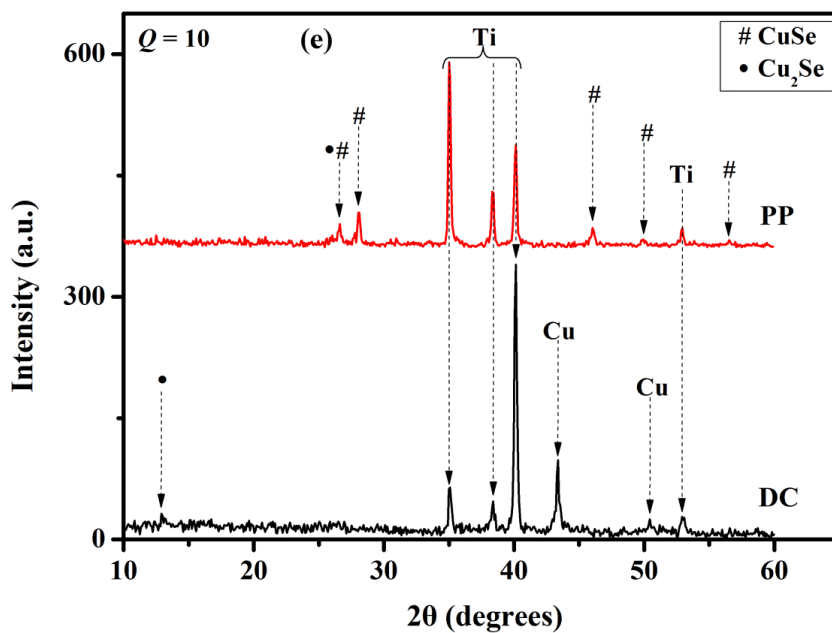


Σχήμα 65: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητων συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή (a) σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE (b) παλμικού δυναμικού -0.65 V/MSE και (c) παλμικού δυναμικού -0.85 V/MSE σε pH 1.40.

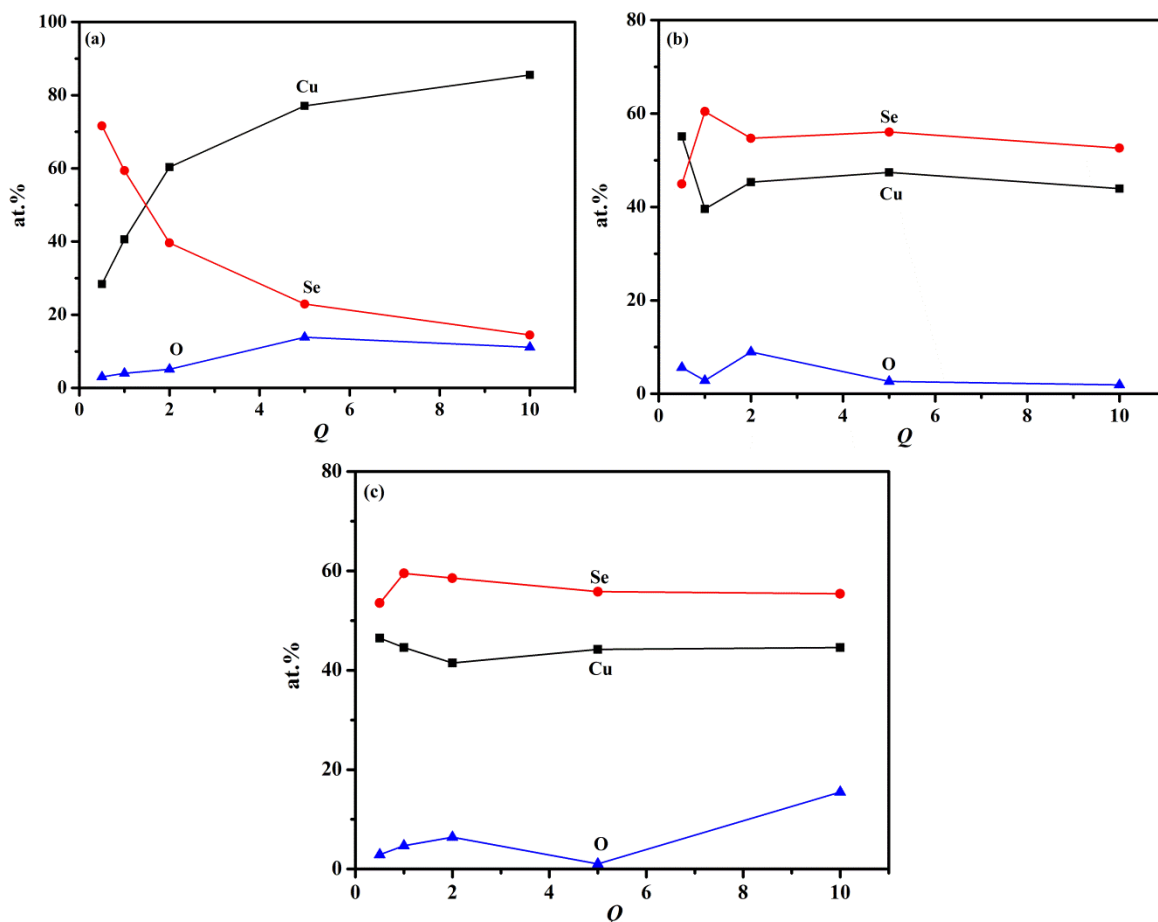
➤ pH 1.75







Σχήμα 66: Γραφήματα XRD αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού -0.65 V (10%)/ -0.10 V (90%) και σταθερού δυναμικού -0.65 V από διαλύματα με pH 1.75 και με λόγο συγκεντρώσεων: (a) $Q = 0.5$ (b) $Q = 1.0$ (c) $Q = 2.0$ (d) $Q = 5.0$ (e) $Q = 10$.



Σχήμα 67: Διάγραμμα ατομικών περιεκτικότητων συναρτήσει του λόγου Q αποθεμάτων που προέκυψαν με εφαρμογή (a) σταθερού δυναμικού -0.65 V/MSE (b) παλμικού δυναμικού -0.65 V/MSE και (c) παλμικού δυναμικού -0.85 V/MSE σε pH 1.75.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συναπόθεση των στοιχείων Cu και Se με τον ταυτόχρονο σχηματισμό χημικής ένωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με ηλεκτροαπόθεση από όξινο υδατικό διάλυμα κατάλληλων ηλεκτρολυτών υπό συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα προϊόντα της καθοδικής απόθεσης υπό σταθερό δυναμικό δεν παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα και καλώς ορισμένη στοιχειομετρία, ενώ αποδεικνύεται ότι η εφαρμογή παλμικού δυναμικού μπορεί να βελτιώσει θεαματικά τα αποτελέσματα.

Συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή μελετήθηκε η ηλεκτροχημική σύνθεση σεληνιδίων του χαλκού σε όξινα (pH 1.40, 1.75) υδατικά διαλύματα νιτρικού χαλκού, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, και οξειδίου του σεληνίου, SeO_2 , με διάφορες αναλογίες συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Se}(\text{IV})] = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10$. Για την κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής απόθεσης στη σύσταση και τη μορφολογία των παραγόμενων αποθεμάτων, διερευνήθηκε η ηλεκτροχημεία του συστήματος Cu–Se με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας. Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία ανιόντων σεληνίου Se(IV) στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα διευκολύνει το σχηματισμό χαλκού και σεληνιδίων του χαλκού πάνω στο υπόστρωμα τιτανίου. Το σχήμα των βολταμογραφημάτων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Για χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων σεληνίου ($Q = 2.0, 5.0, 10$), κατά την καθοδική σάρωση εμφανίζεται ένα αναγωγικό κύμα, το οποίο μεγιστοποιείται για τιμές δυναμικού μικρότερες από -0.40 V/MSE και αποδίδεται στο σχηματισμό μεταλλικού χαλκού ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$). Η αναγωγή των ιόντων δισθενούς χαλκού παρεμποδίζεται ελαφρώς από το σχηματισμό σεληνιδίων του χαλκού, τα οποία λαμβάνονται λόγω περιορισμένης διάχυσης των ιόντων σεληνίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Με τη μείωση του Q , ήτοι την αύξηση της συγκέντρωσης SeO_2 , η καθοδική κορυφή μετατοπίζεται προς θετικότερα δυναμικά. Αυτή η μετατόπιση μπορεί να αποδοθεί είτε στο σχηματισμό σεληνιδίων του χαλκού μέσω του μηχανισμού επαγόμενης συναπόθεσης (μείωση της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs λόγω της αντίδρασης μεταξύ των ιόντων χαλκού και σεληνίου) είτε στη μείωση της υπέρτασης πυρηνογένεσης της αναγωγής του δισθενούς χαλκού Cu(II) λόγω παρουσίας του σεληνίου. Για μικρές τιμές Q ($= 0.5, 1.0$) εμφανίζονται περισσότερες καθοδικές κορυφές σε δυναμικά αρνητικότερα του δυναμικού της πρώτης αναγωγικής κορυφής. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται (1) στην αναγωγή των ιόντων σεληνίου Se(IV) προς ευδιάλυτο υδρίδιο του σεληνίου (H_2Se) και τα προϊόντα διάστασής αυτού, (2) στην αναγωγή των σεληνιδίων του χαλκού Cu_xSe_y , τα οποία είχαν σχηματιστεί αρχικά πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, (3) στην αναγωγή τυχόν στοιχειακού σεληνίου Se στη στερεά φάση προς H_2Se και τέλος (4) στη μερική αναγωγή των ενώσεων Cu–Se στο στερεό προς μεταλλικό χαλκό.

1. Ποτενσιοστατική απόθεση (DC)

Ηλεκτρολυτική απόθεση με εφαρμογή σταθερού δυναμικού (-0.65 V/MSE) και συνολικό ηλεκτρολυτικό φορτίο ίσο με -2 C , σε διαλύματα με pH 1.40 και 1.75, οδήγησε στην παρασκευή σχετικά συμπαγών αποθεμάτων χρώματος σκούρο γκρι. Σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD, τα αποθέματα αποτελούνται από διάφορα σεληνίδια του χαλκού, όμως χαρακτηρίζονται από χαμηλή κρυσταλλικότητα. Αύξηση του λόγου συγκεντρώσεων Q είχε ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των αποθεμάτων με ενώσεις πλούσιες σε χαλκό σύμφωνα με τη σειρά $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$. Για $Q = 5.0$ και 10, ανιχνεύθηκαν στα δείγματα μεταλλικός χαλκός και μικτά οξειδία χαλκού και σεληνίου. Αναλυτικότερα, θα μπορούσαμε να σημειώσουμε ότι για υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου ($Q = 0.5$) τα αποτελέσματα για τις δύο τιμές pH ποιοτικώς συμφωνούν (βλ. Πίνακα 19). Στην περίπτωση αυτή τα αποθέματα περιέχουν κυρίως ουμανγκίτη (Cu_3Se_2) αλλά και σεληνίδιο του δισθενούς χαλκού (CuSe) και σεληνίδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2Se). Για $Q = 1.0$ και pH 1.40 σχηματίζονται CuSe , CuSe_2 , και Cu_3Se_2 , ενώ για pH 1.75 λαμβάνεται επιπλέον και Cu_2Se . Σε μικρότερη συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 2.0$), και για τις δύο τιμές pH, σχηματίζεται για πρώτη φορά μπερζελιανίτης (Cu_{2-x}Se) και ανιχνεύονται CuSe και Cu_3Se_2 . Εν γένει, η ένταση των αντίστοιχων κορυφών είναι μεγαλύτερη σε pH = 1.75 απ' ό τι σε pH = 1.40. Όσο μειώνεται η συγκέντρωση σεληνίου, παρατηρούνται διαφορές στη σύσταση και τη μορφολογία των αποθεμάτων για τις δύο τιμές pH. Σε pH 1.40, για $Q = 5.0$ λαμβάνονται Cu_{2-x}Se , Cu_2Se και $\text{Cu}_2\text{O/CuSeO}_3$, ενώ σε πολύ μικρή συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 10$), παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές, όπως και για $Q = 5.0$, αλλά για πρώτη φορά εμφανίζεται μεταλλικός χαλκός. Σε pH 1.75, με περίσσεια χαλκού στο διάλυμα ($Q = 5.0$), λαμβάνονται Cu_3Se_2 , Cu_2Se , Cu_{2-x}Se και μεταλλικός χαλκός, ενώ για $Q = 10$, αποτίθεται κυρίως μεταλλικός χαλκός και ίχνη Cu_2Se .

Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο τιμών pH έγκειται στο ότι για την υψηλότερη τιμή pH δεν σχηματίζονται καθόλου μικτά οξειδία χαλκού και σεληνίου κάτι το οποίο συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 19.

Πίνακας 19: Αποτελέσματα ποτενσιοστατικής απόθεσης σε -0.65 V για διαλύματα με pH 1.40 και 1.75

	$Q = 0.5$		$Q = 1.0$		$Q = 2.0$		$Q = 5.0$		$Q = 10$	
pH	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75
CuSe₂	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-
CuSe	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Cu₃Se₂	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
Cu_{2-x}Se	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-
Cu₂Se	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
οξειδία	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+

Όσον αφορά τη μορφολογία των αποθεμάτων που ελήφθησαν υπό σταθερή τάση, για σχετικά υψηλές $[\text{Se(IV)}]$ στο διάλυμα απόθεσης τα αποθέματα είναι χρώματος μαύρο – γκρι

και αποτελούνται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς κάθετους στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας μία ομοιόμορφη κατανομή. Για $Q = 1.0$, οι σχηματισμοί αυτοί έχουν πάχος $\sim 16 - 18$ nm. Για $Q = 2.0$ η μορφολογία των αποθεμάτων διαφοροποιείται με την επιφάνεια να είναι συμπαγής και να διακρίνονται διεσπαρμένα σφαιρικά συσσωματώματα. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη μπερζελιανίτη, ο οποίος σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου Se(IV) απουσιάζει. Σε περίσσεια [Cu(II)] τα αποθέματα έχουν χρώμα γκρι ανοιχτό και παράλληλα εμφανίζουν ελαφρώς μεταλλική λάμψη που δικαιολογείται από το σχηματισμό στοιχειακού χαλκού. Γενικά, ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού οδηγεί σε βελτίωση της συνεκτικότητας των αποθεμάτων.

2. Παλμική απόθεση (PP)

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα παλμικής απόθεσης σε δύο διαφορετικά δυναμικά αιχμής (-0.65 V/MSE και -0.85 V/MSE) σε λουτρά με pH 1.40 και 1.75. Τα αποτελέσματα για τις δύο τιμές δυναμικού συμφωνούν σε αρκετά μεγάλο βαθμό ανεξαρτήτως pH. Η βασική διαφορά έγκειται στο ότι για την υψηλότερη τιμή pH δεν σχηματίζονται καθόλου οξειδία και μεταλλικός χαλκός ανεξαρτήτως της τιμής δυναμικού, κάτι το οποίο συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης. Επιπλέον, η αύξηση του λόγου συγκεντρώσεων Q δεν οδηγεί στον εμπλουτισμό των αποθεμάτων με ενώσεις πλούσιες σε χαλκό σύμφωνα με τη σειρά $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$. Αντιθέτως, μόνο για υψηλή συγκέντρωση [Se(IV)] ($Q = 0.5$) σχηματίζεται κρυσταλλικός ουμανγκίτης. Για $Q = 2.0$ και μόνο για την υψηλότερη τιμή pH τα αποθέματα περιέχουν ίχνη Cu_3Se_2 . Η μείωση της συγκέντρωσης [Se(IV)] ($Q > 0.5$) οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως κρυσταλλικών φάσεων CuSe και CuSe_2 με προσμείξεις Cu_2Se . Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνο για $Q = 1.0$ λαμβάνεται Cu_{2-x}Se , ενώ στα αποθέματα ποτενσιοστατικής απόθεσης το Cu_{2-x}Se σχηματίζεται για $Q > 1.0$. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παλμική απόθεση σε δύο διαφορετικά δυναμικά αιχμής και pH συνοψίζονται στους Πίνακες 20 και 21.

Πίνακας 20: Αποτελέσματα παλμικής απόθεσης με δυναμικό αιχμής -0.65 V σε διαλύματα με pH 1.40 και 1.75

	$Q = 0.5$		$Q = 1.0$		$Q = 2.0$		$Q = 5.0$		$Q = 10$	
pH	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75
CuSe₂	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
CuSe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu₃Se₂	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu_{2-x}Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu₂Se	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
οξειδία	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-

Πίνακας 21: Αποτελέσματα παλμικής απόθεσης με δυναμικό αιχμής -0.85 V σε διαλύματα με pH 1.40 και 1.75

pH	$Q = 0.5$		$Q = 1.0$		$Q = 2.0$		$Q = 5.0$		$Q = 10$	
	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75	1.40	1.75
CuSe₂	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-
CuSe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu₃Se₂	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu_{2-x}Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu₂Se	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
οξείδια	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Σύγκριση ποτενσιοστατικής – παλμικής απόθεσης σε pH 1.40

Είναι πολύ ενδιαφέρον να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της παλμικής και της ποτενσιοστατικής απόθεσης υπό τις ίδιες συνθήκες εργασίας. Για την ίδια τιμή pH και για δυναμικό απόθεσης/αιχμής ίσο με -0.65 V/MSE , η εφαρμογή παλμικού δυναμικού οδήγησε σε πολύ διαφορετικά αποτελέσματα από την εφαρμογή σταθερού δυναμικού. Σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD, τα αποθέματα παλμικής απόθεσης που προέκυψαν με εφαρμογή δυναμικού αιχμής -0.65 V από διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 0.5$) περιέχουν κρυσταλλικό ουμανγκίτη (Cu_3Se_2), αλλά και μικρές ποσότητες CuSe και CuSe₂. Για $Q = 1.0$, σχηματίζεται η εξαγωνική φάση του CuSe (κλοκμανίτης), η οποία είναι προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση [11.0], καθώς και ορθορομβικό CuSe₂, το οποίο είναι το μετασταθές προϊόν που προκύπτει από την παραμόρφωση της εξαγωνικής φάσης, ενώ ανιχνεύεται και μπερζελιανίτης (Cu_{2-x}Se). Η περαιτέρω αύξηση του Q (≥ 2.0), ενώ βελτιώνει τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, έχει σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού, ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η κρυσταλλικότητα. Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σεληνίου ($Q > 2.0$), παρατηρείται μεγάλη μείωση της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις των σεληνιδίων του χαλκού (CuSe, CuSe₂, Cu₂Se), ενώ σχηματίζονται επιπλέον Cu₂O και CuSeO₃. Για $Q = 10$ ανιχνεύεται επιπλέον και μεταλλικός χαλκός. Τα αποτελέσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης φάσεων παρατίθενται συνοπτικά στον πίνακα 22.

Σύμφωνα με την ανάλυση SEM, για $Q = 0.5$, τα παραγόμενα αποθέματα παλμικής απόθεσης είναι χρώματος σκούρο γκρι – μαύρο με μικρή πρόσφυση στην επιφάνεια και η μορφολογία τους συνίσταται από επιμήκεις σχηματισμούς πάχους μερικών νανομέτρων με ομοιόμορφη κατανομή. Για $Q = 1.0$, λαμβάνονται φυλλώδεις σχηματισμοί, πάχους $\sim 100\text{--}200\text{ nm}$, κάθετοι με τις πρισματικές (11.0) έδρες τους στην επιφάνεια του υποστρώματος διαμορφώνοντας μία πιο συνεκτική επιφάνεια σε σχέση με τα δείγματα από $Q = 0.5$. Για $Q = 2.0$, διακρίνονται ακόμη σκελετικοί σχηματισμοί, ενώ για υψηλότερες τιμές Q (> 2.0)

παρατηρείται ένα συνεχές, ομοιογενές στρώμα με υψηλή πρόσφυση στην επιφάνεια λόγω του σχηματισμού μεταλλικού χαλκού.

Πίνακας 22: Αποτελέσματα ποτενσιοστατικής και παλμικής απόθεσης σε -0.65 V σε διαλύματα με pH 1.40

	$Q = 0.5$		$Q = 1.0$		$Q = 2.0$		$Q = 5.0$		$Q = 10$	
pH 1.40	DC	PP	DC	PP	DC	PP	DC	PP	DC	PP
CuSe₂	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-
CuSe	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+
Cu₃Se₂	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
Cu_{2-x}Se	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-
Cu₂Se	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
οξειδία	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+

Σύγκριση ποτενσιοστατικής – παλμικής απόθεσης σε pH 1.75

Ακολούθως συνοψίζονται τα αποτελέσματα της παλμικής και της ποτενσιοστατικής απόθεσης για δυναμικό απόθεσης/αιχμής ίσο με -0.65 V/MSE και για τιμή pH 1.75. Τα αποθέματα υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού παρουσιάζουν χαμηλή κρυσταλλικότητα και σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου ($Q = 0.5, 1.0$), περιέχουν Cu_3Se_2 , CuSe και ίχνη CuSe_2 . Για $Q \geq 2.0$, τα δείγματα εμπλουτίζονται με πλούσιες σε χαλκό ενώσεις (Cu_{2-x}Se , Cu_2Se), καθώς σε διαλύματα με περίσσεια χαλκού ($Q > 2.0$) λαμβάνεται επιπλέον και μεταλλικός χαλός. Αντιθέτως τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού από διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση σεληνίου ($Q = 0.5$) περιέχουν κρυσταλλικό ουμανγκίτη (Cu_3Se_2), αλλά και μικρές ποσότητες CuSe και CuSe_2 . Για $Q = 1.0$, σχηματίζεται η εξαγωνική φάση του CuSe , η οποία είναι προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση $[11.0]$, καθώς και ορθορομβικό CuSe_2 . Η περαιτέρω αύξηση του Q (≥ 2.0), ενώ βελτιώνει τη συνεκτικότητα των αποθεμάτων, έχει σαν κύριο αποτέλεσμα την τροποποίηση του προτιμώμενου προσανατολισμού, ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η κρυσταλλικότητα, όπως συμβαίνει και για το pH 1.40. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού δυναμικού δεν περιέχουν μεταλλικό χαλκό. Επιπροσθέτως, παρατηρούμε ότι ενώ τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε δυναμικό -0.65 V/MSE από διαλύματα με pH 1.40 οδηγούν στη λήψη μεταλλικού χαλκού και μεικτών οξειδίων χαλκού – σεληνίου, αυτά απουσιάζουν πλήρως στα πειράματα με pH 1.75. Μεταλλικός χαλός λαμβάνεται μόνο στα αποθέματα ποτενσιοστατικής απόθεσης για $Q = 10$.

Πίνακας 23: Αποτελέσματα ποτενσιοστατικής και παλμικής απόθεσης σε -0.65 V σε διαλύματα με pH 1.75

	$Q = 0.5$		$Q = 1.0$		$Q = 2.0$		$Q = 5.0$		$Q = 10$	
pH 1.75	DC	PP	DC	PP	DC	PP	DC	PP	DC	PP
CuSe₂	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-
CuSe	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+
Cu₃Se₂	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-
Cu_{2-x}Se	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-
Cu₂Se	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
οξειδία	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-

Για $Q = 0.5$, διακρίνονται επίπεδοι σχηματισμοί πάχους μερικών δεκάδων νανομέτρων, ενώ για 1.0, διακρίνονται φυλλώδεις σχηματισμοί με μεγάλη κρυσταλλικότητα. Για $Q = 2.0$, τα αποθέματα που προέκυψαν με εφαρμογή παλμικού χαρακτηρίζονται από μεγάλη συνεκτικότητα και ομοιομορφία με ευδιάκριτους τέλειους κρυσταλλικούς σχηματισμούς, οι οποίοι προσομοιάζουν τριαντάφυλλα της ερήμου. Σε διαλύματα με περίσσεια χαλκού ($Q = 5.0$ και 10), τα αποθέματα εμφάνισαν την ίδια έως τώρα συμπαγή δομή.

Η μορφολογία των αποθεμάτων επηρεάζεται από το δυναμικό εργασίας. Σε αρνητικότερα δυναμικά εργασίας και για $Q = 0.5$ διακρίνονται αστεροειδείς σχηματισμοί διαμέτρου $\sim 10\ \mu\text{m}$, ενώ για $Q = 1.0$ η μορφολογία των αποθεμάτων δεν παρουσιάζει διαφορές από τα αποθέματα που προέκυψαν σε θετικότερα δυναμικά. Σε διαλύματα με περίσσεια χαλκού ($Q = 5.0$ και 10), τα αποθέματα εμφάνισαν για πρώτη φορά διαφορετική μορφολογία, η οποία συνίσταται από σκελετικούς – φυλλώδεις σχηματισμούς πάχους μερικών νανομέτρων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

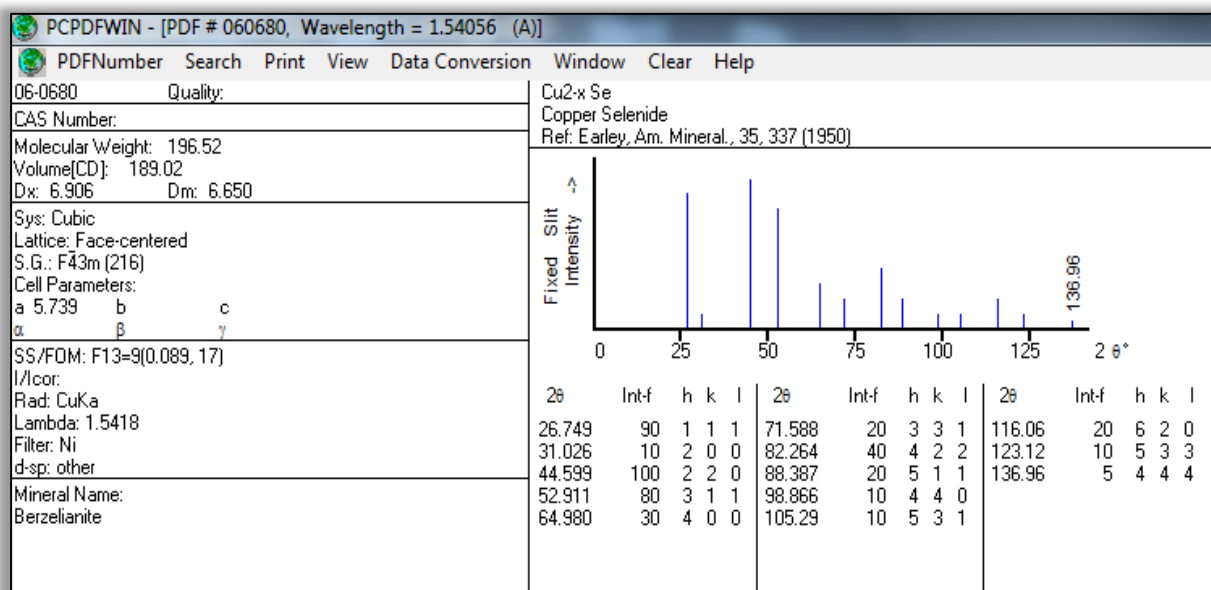
- [1] Schlesinger M, Paunovic M (eds) (2000) Modern electroplating, 4th edn. Wiley, New York
- [2] L.L. Barbosa, M.R.H. de Almeida, R.M. Carlos, M. Yonashiro, G.M. Oliveira, I.A. Carlos.
- [3] M. Bouroushian, Electrochemistry of Metal Chalcogenides, Springer 2010.
- [4] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd edn. Wiley, New York 2001.
- [5] Μ. Μπουρουσιάν, Χημεία Στερεάς Κατάστασης, Ε.Μ.Π. Αθήνα 2005.
- [6] L.L. Barbosa, M.R.H. de Almeida, R.M. Carlos, M. Yonashiro, G.M. Oliveira, I.A. Carlos: Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film. Surf Coat Technol 192(2–3) (2005) 145–153.
- [7] E. Chassaing, R. Wiart: Epitaxial growth and electrode impedance of copper electrodeposits. Electrochim. Acta 29/5 (1984) 649–660; Impedance data agree with a reduction of cupric ions in acidified copper sulfate solutions occurring in the above two consecutive steps.
- [8] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle and Y. Xia: Synthesis and Characterization of Uniform Nanowires of Trigonal Selenium. Adv. Funct. Mater 12(3) (2002) 219–227.
- [9] A. Lewis, M. Mangere: Reactive Crystallization of Copper Selenide at Very High Supersaturation: A Challenge to Classical Crystallization Theory for Sparingly Soluble Salts. Chem. Eng. Technol. 34(4) (2011) 517–524.
- [10] J. W. Earley: Description and Synthesis of the Selenide Minerals. Am. Mineralogist 35(5-6) (1950) 337–364.
- [11] Heyding RD (1966) The copper/selenium system. Can J Chem 44: 1233–1236.
- [12] Rau H, Rabenau A (1970) Vapour Pressure Measurements in the Copper-Selenium System. J Solid State Chem 1: 515-518.
- [13] Murray RM, Heyding RD (1975) The copper–selenium system at temperature to 850 K and pressure to 50 kbar. Can. J. Chem. 53: 878-887.
- [14] G. P. Bernardini, A. Catani: The Cu-Se system. Mineral. Deposita (Berl.) 3 (1968) 375–380.
- [15] Heyding RD, Murray RM (1976) The crystal structures of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_3Se_2 , α - and γ CuSe , CuSe_2 and CuSe_2II . Can J Chem 54: 841–848.
- [16] J. Gladic, O. Milat, Z. Vučić, and V. Horvatić. Structural variants in the low temperature β -phase of stoichiometric cuprous selenide. J. Solid State Chem. 91 (1991) 213-224.
- [17] V. M. Glazov, A. S. Pashinkin, V. A. Fedorov: Phase equilibria in the Cu-Se system. Inorg. Mater. 36 (2000) 641–652.
- [18] H. Nozaki, K. Shibata, M. Onoda, K. Yukino, M. Ishii: Phase transition of copper selenide studied by powder x-ray diffractometry. Mat. Res. Bull. 29 (1994) 203–211.
- [19] Nozaki H, Shibata K, Ishii M, Yukino K (1995) Phase transition of $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) studied by powder X-ray diffractometry. J Solid State Chem 118: 176–179.
- [20] V. Milman: Klockmannite, CuSe : structure, properties and phase stability from *ab initio* modeling. Acta Crystallogr. B 58 (2002) 423–436.

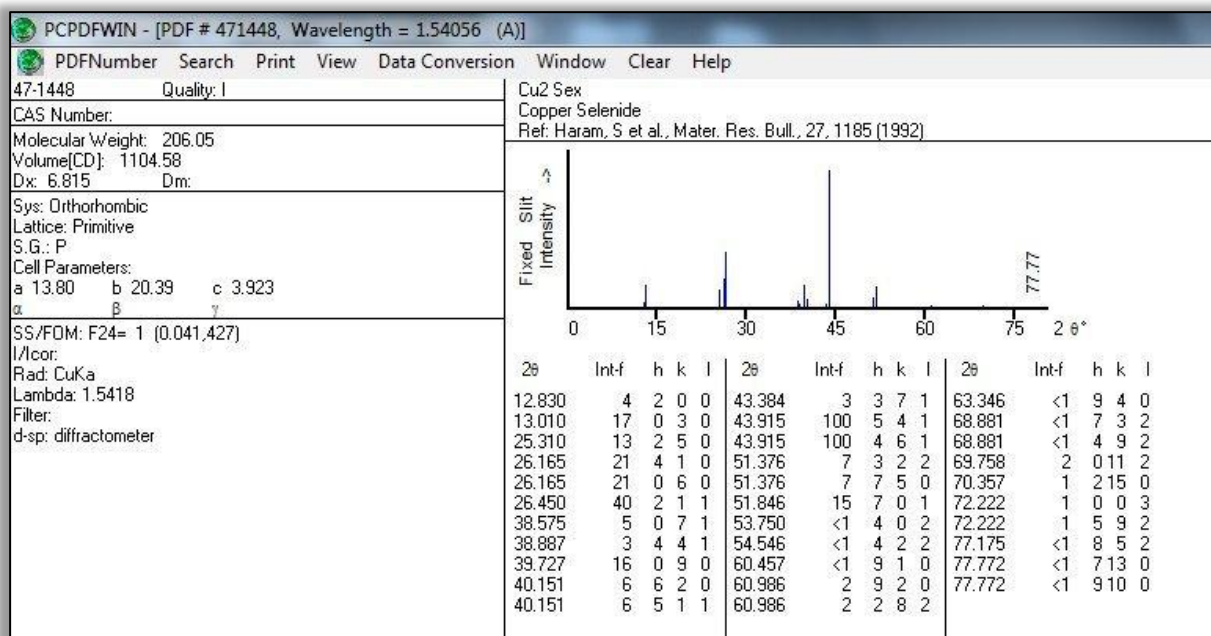
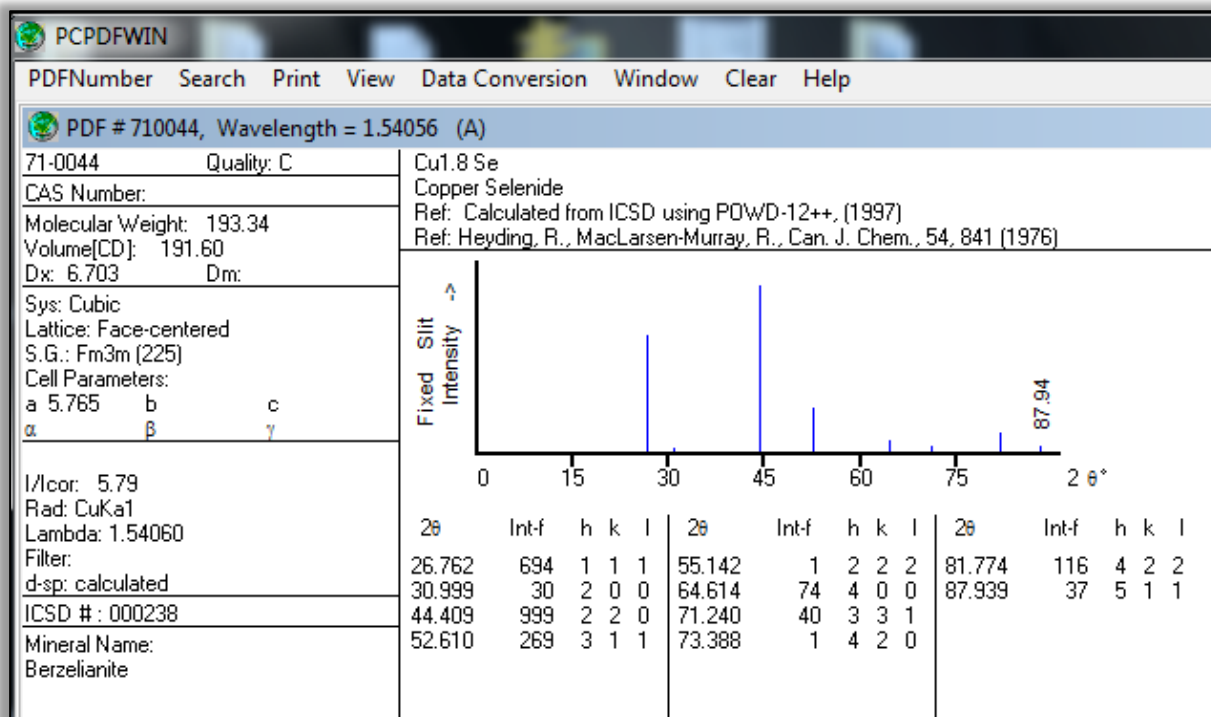
- [20] Stølen S, Fjellvåg H, Grønvold F, Sipowska JT, Westrum Jr EF (1996) Heat Capacity, Structural and Thermodynamic Properties of Synthetic Klockmannite CuSe at Temperatures from 5 K to 652.7 K. Enthalpy of Decomposition. *J. Chem. Thermodyn.* 28: 753–766.
- [21] K. Okamoto, S. Kawai, R. Kiriya: Electrical and magnetic properties of Cu₃Se₂ and some related compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.* 8/6 (1969) 718–724.
- [22] T. Takahashi, O. Yamamoto, F. Matsuyama, Y. Noda: Ionic Conductivity and Coulometric Titration of Copper Selenide. *J. Solid State Chem.* 16 (1976) 35–39.
- [23] T. Ohtani, M. Shohno: Room temperature formation of Cu₃Se₂ by solid-state reaction between α -Cu₂Se and α -CuSe. *J Solid State Chem* 177 (2004) 3886–3890.
- [24] A. M. Hermann, L. Fabick: Research on polycrystalline thin-film photovoltaic devices. *J. Cryst. Growth* 61 (1983) 658–664.
- [25] S. C. Riha, D. C. Johnson, A. L. Prieto: Cu₂Se nanoparticles with tunable electronic properties due to a controlled solid-state phase transition driven by copper oxidation and cationic conduction. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1383–1390.
- [26] W. S. Chen, J. M. Stewart, R. A. Mickelsen: Polycrystalline thin-film Cu_{2-x}Se/CdS solar cell. *Appl. Phys. Lett.* 46 (11) (1985) 1095–1097.
- [27] Massaccesi S, Sanchez S, Vedel J (1993) Cathodic deposition of copper selenide films on tin oxide in sulfate solutions. *J Electrochem Soc* 140: 2540–2546.
- [28] Carbonnelle, L. Lamberts: A voltammetric study of the electrodeposition chemistry of the Cu + Se system. *J. Electroanal. Chem.* 340 (1992) 53–71.
- [29] Mishra KK, Rajeshwar K (1989) A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Cu + In + Se system. *J Electroanal Chem* 271:279–294.
- [30] D. Lippkow, H.-H. Strehblow: Structural investigations of thin films of copper-selenide electrodeposited at elevated temperatures. *Electrochim Acta* 43 (1998) 2131-2140.

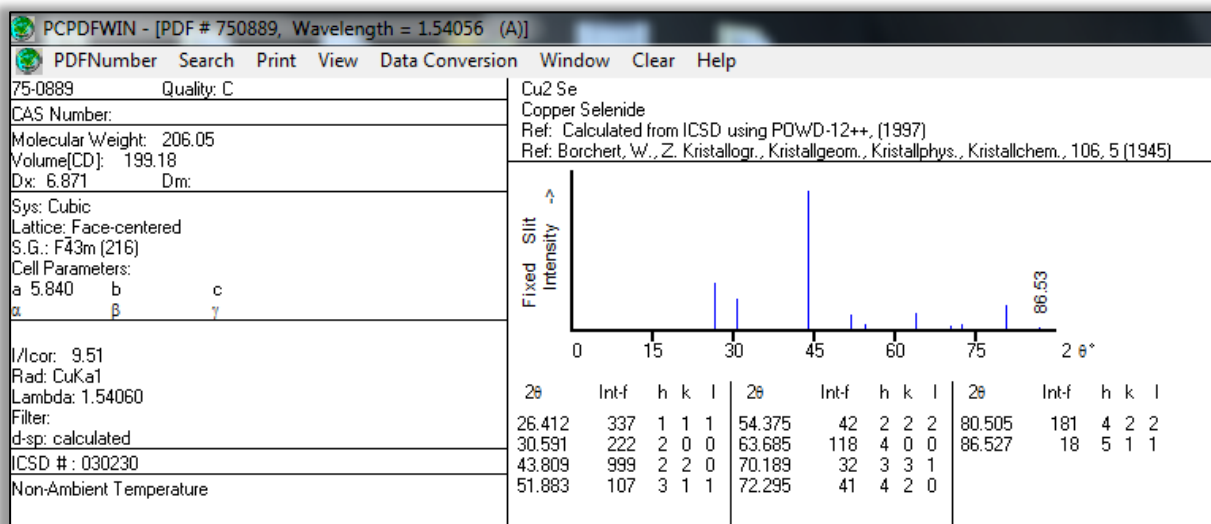
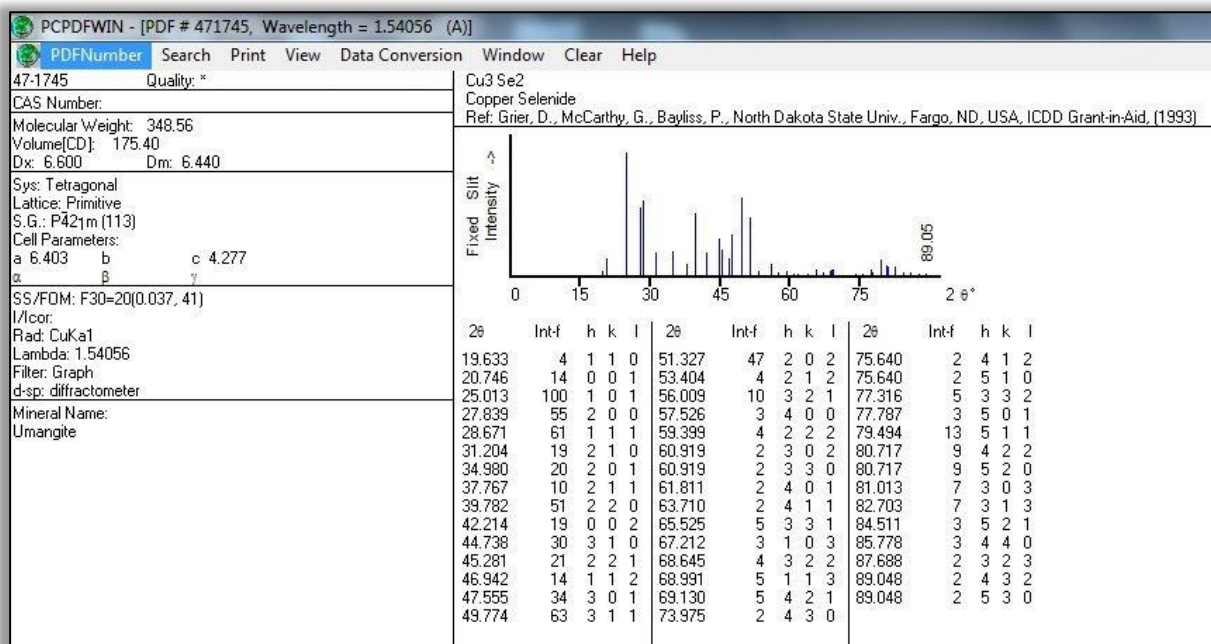
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

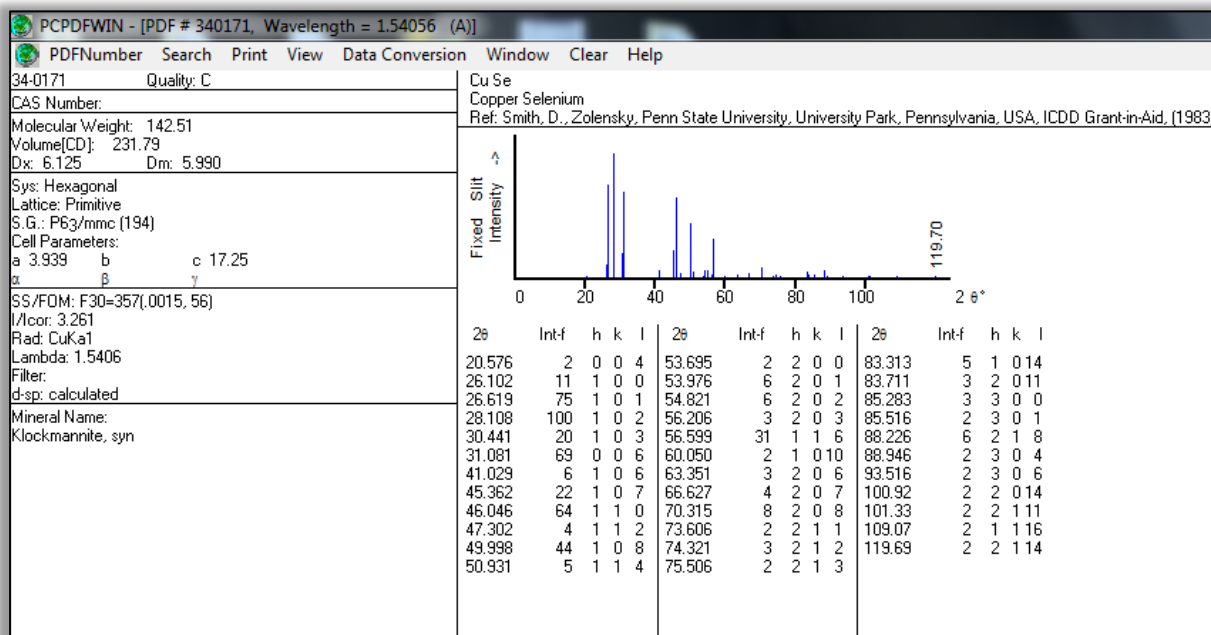
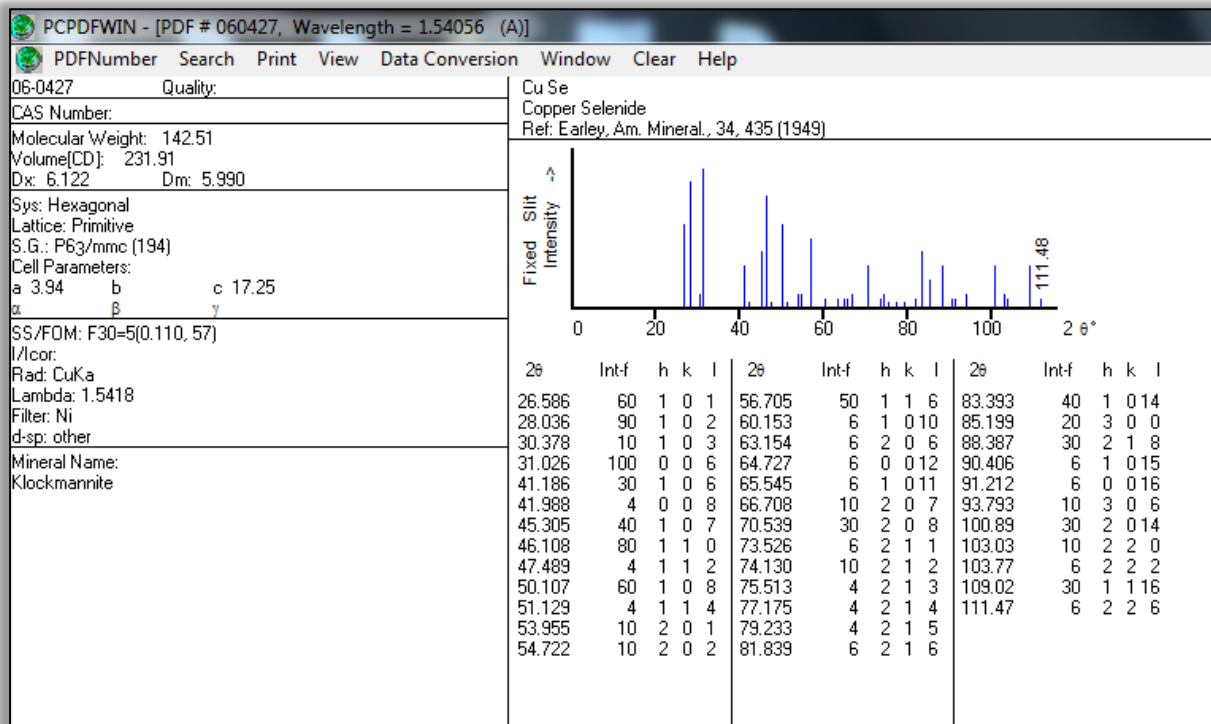
Ακολούθως παρατίθενται οι κωδικοί JCPDS των ενώσεων και των στοιχείων, με τη βοήθεια των οποίων πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των κορυφών στα διαγράμματα XRD.

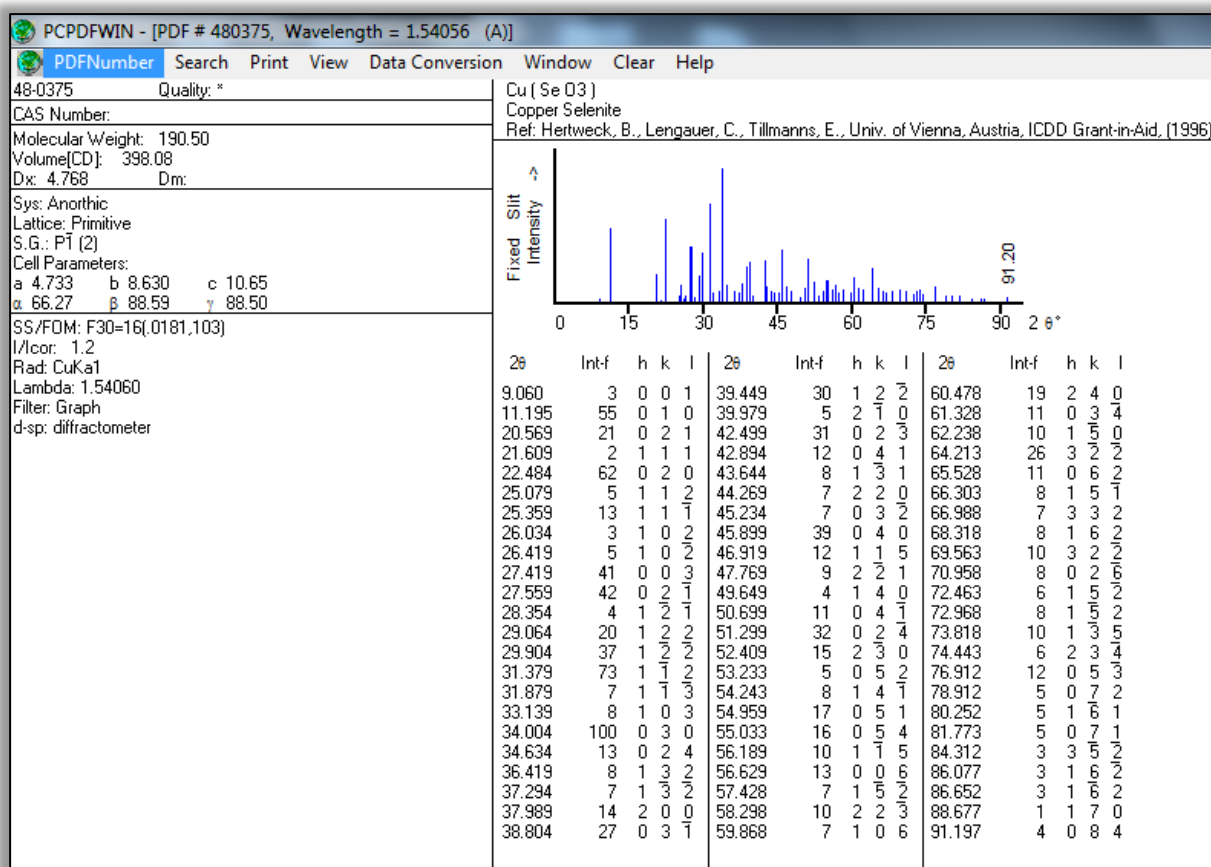
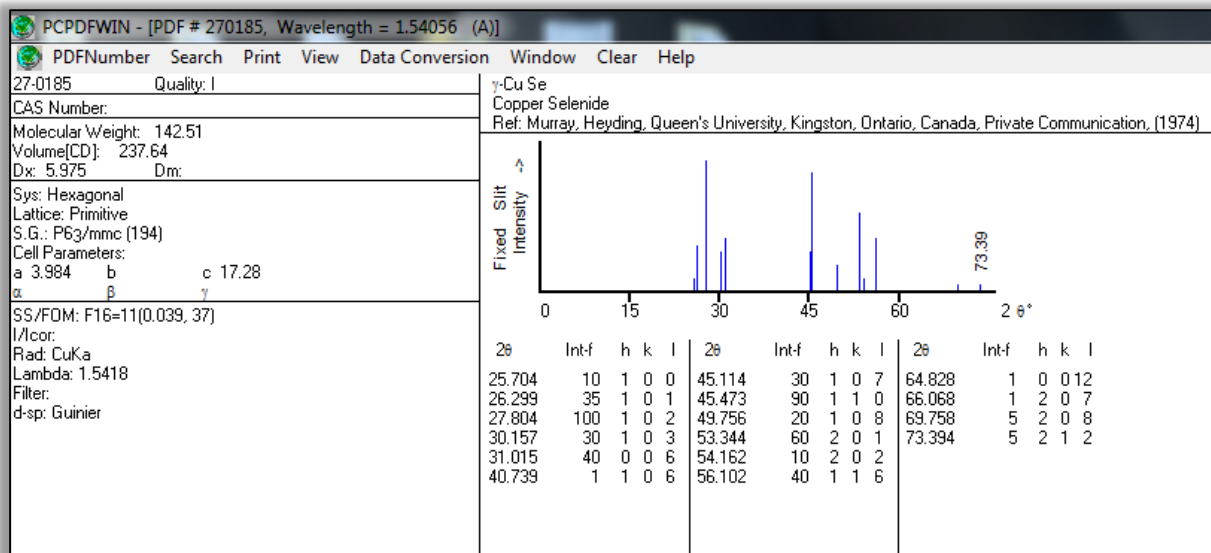
Cu_{2-x}Se	00-006-0680 00-071-4324	α- CuSe (Klockmanite)	00-006-0427 00-034-0171
Cu₂Se	00-037-1187 01-075-0889 00-027-1131	CuSeO₃	00-048-0375 00-036-0510
Cu₃Se₂	00-047-1745	Cu₂O(SeO₃)	00-046-0792
Cu₂Se_x	00-047-1448	Cu₂O	00-078-2076
CuSe₂	00-019-0400	Cu	00-004-0836 01-070-3038
γ - CuSe	00-027-0185 00-020-1020	Se	00-051-1389 00-047-1515
Ti	00-044-1294	Se₂O₅	00-071-1727

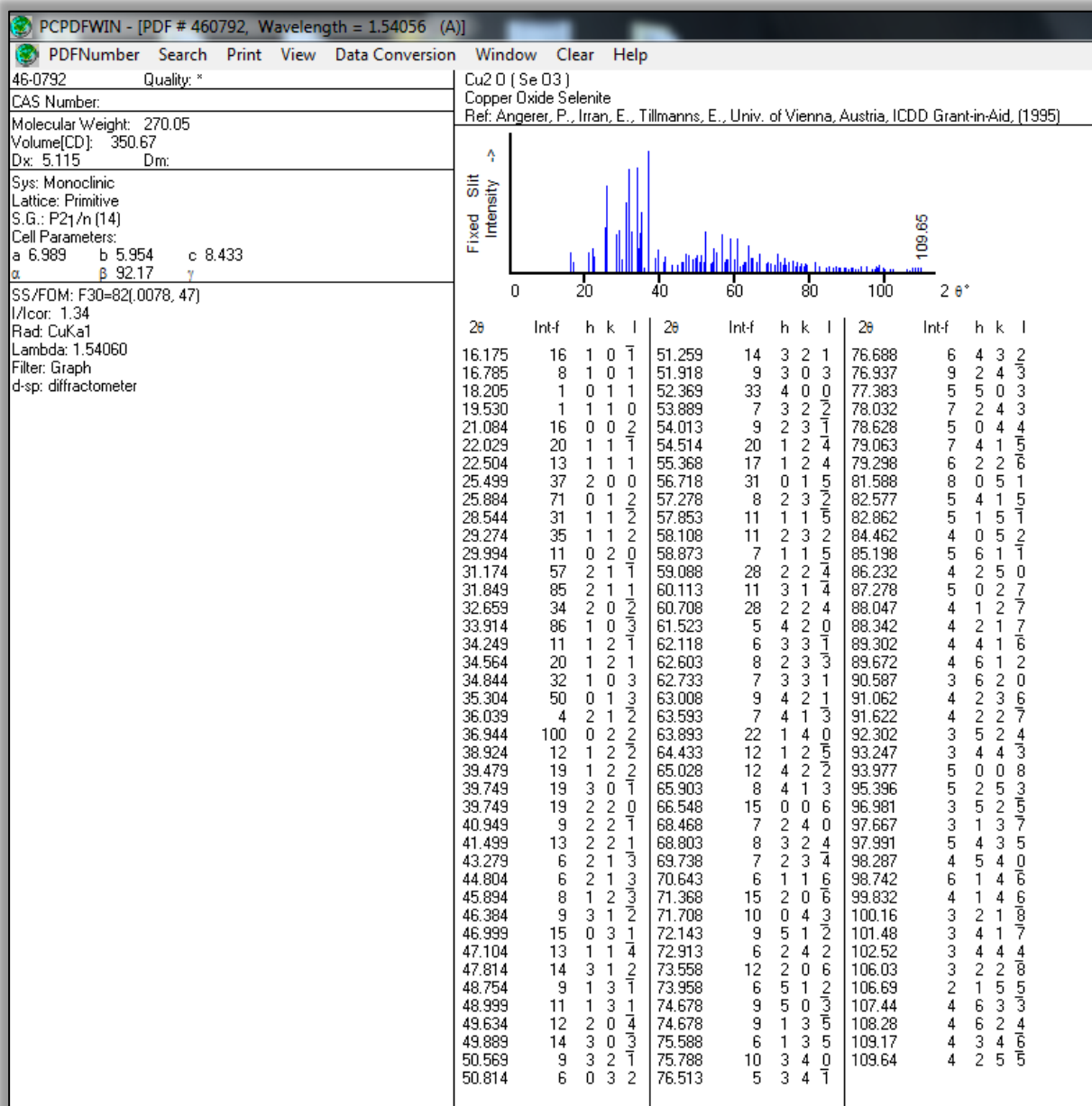
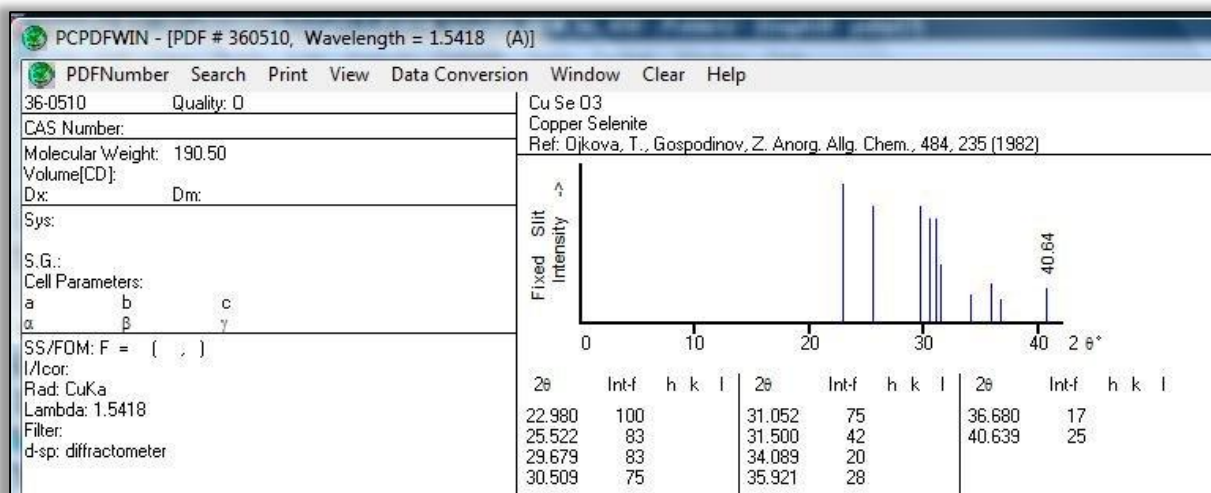


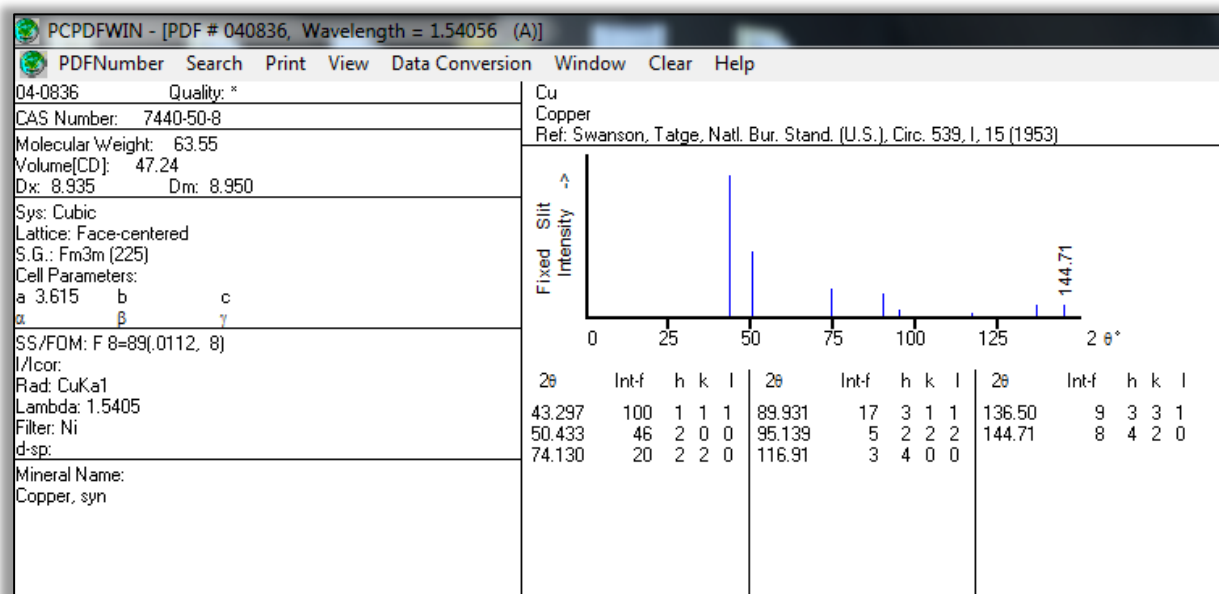
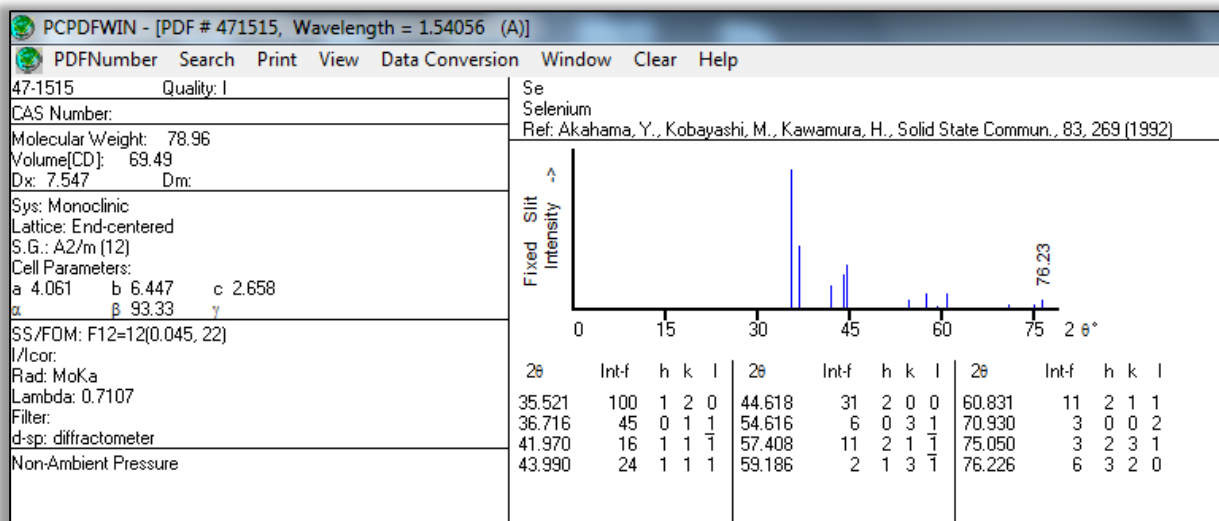
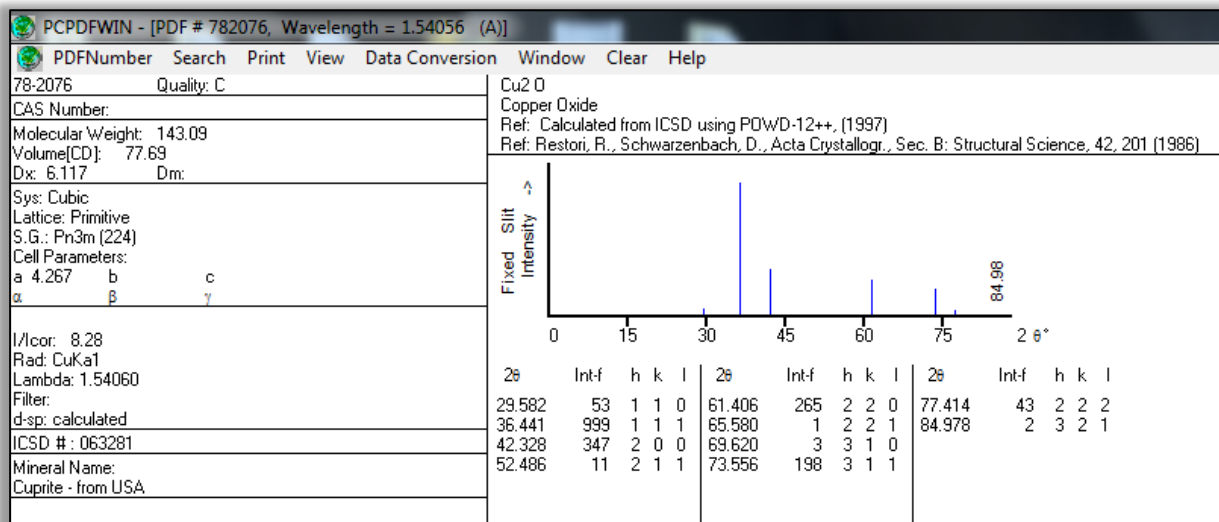


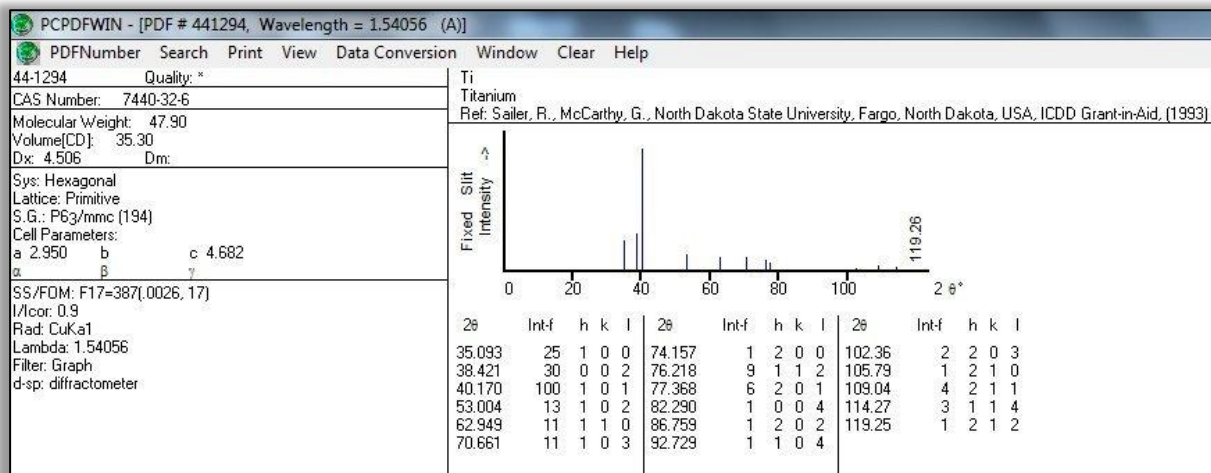












Curriculum Vitae

MOYSIADOU ALIKI

CHEMIST

alikimoysiadou@yahoo.com

Date of birth: 27-5-1989

EDUCATION AND TRAINING

Oct. 2012 – Nov. 2014: Master of Science in Material Science and Technology EQF level 7
National Technical University of Athens (NTUA) – Athens, Greece

Sept. 2007 – Dec. 2011: Bachelor of Science Degree in Chemistry EQF level 6
National and Kapodistrian University of Athens (UOA) –
Athens, Greece
Qualification: 7.44/10 (Very Good)

RESEARCH EXPERIENCE

Sept. 2013 – Nov. 2014:

- **Master Thesis:** «*Electrodeposition of copper selenides from aqueous solutions*». Synthesis of binary Cu–Se compounds by electrochemical (constant and pulse potential) deposition and investigation of the electrochemical behavior of Cu–Se baths by cyclic voltammetry. Solid state characterization (XRD, EDX, FE-SEM). Laboratory of General Chemistry, Section of Chemical Sciences, School of Chemical Engineering – NTUA.

Oct. 2010 – Sept. 2011:

- **Diploma Thesis:** «*Structural and spectroscopic characterization of the complexes $[Ni\{OPPh_2\}(EPh_2N)_2(sol)_2]$, $E = S, Se$; $Sol = DMSO, CH_3CN$* ». Synthesis of Ni – complexes and spectroscopic characterization by optical methods (such as UV-Vis, Raman and IR spectroscopy), NMR spectroscopy, Thermal Gravimetric analysis (TGA) and X-ray crystallography. Laboratory of Inorganic Chemistry, Dept. of Chemistry - UOA. **Qualification: 10/10 (Excellent)**

WORK EXPERIENCE

Sept. 2014 – present:

- Scientific Associate of the “Materials Future” group within the EU Project “Stimulate”. National Center for Scientific Research “Demokritos”, Athens – Greece. The role includes providing the scientific input in areas of expertise (Batteries,

Nanomaterials and chemical processes) for the design of an educational tool-video game targeted at adolescents, which will highlight in European level the role of Advanced Materials in building a sustainable society.

March 2013 – present:

- Volunteer in the Adolescent Health Unit of the Second Dpt of Pediatrics – University of Athens. Responsible for the design and the implementation of projects targeted at adolescents. Help and support of youngsters in need, with organic-somatic and/or psychosocial difficulties

PERSONAL SKILLS

Languages

- **Greek** : Mother tongue
- **English** : Level C2 – Proficient user, (Certificate of Proficiency in English, English language Institute – Michigan)
- **German**: Level B1 – Independent user, (Zertifikat Deutsch, Goethe Institut)

Computer skills

- ECDL Core Certificate, Microsoft Office 2010, OriginPro 8.5
- Programming language C, Matlab

ADDITIONAL INFORMATION

Publications:

- **Moysiadou, R. Koutsikou, M. Bouroushian:** Pulse Electrodeposition of copper selenides from acidic aqueous solutions. *Materials Letters* 139 (2015) 112–115.

Conferences:

- Participation in the United Nations Human Rights Council, 09 - 17 March 2014, Geneva, Switzerland.
- Participation in the Steering Committee of the 3rd State of the Art Adolescent Medicine Course, organized by the A.H.U. of the Second Dpt of Pediatrics – University of Athens, 07 - 09 May 2010, Athens, Greece.

Workshops:

- Lecture: “The life and work of Marie Curie” - Moysiadou Alik, **Workshop for the International Year of Chemistry** organized by the Dept. of Chemistry – University of Athens, 01 June 2011, Athens, Greece.

Seminars:


- Certificate of Attendance of the **Summer School of NCSR Demokritos** in the study areas of “Environment – Energy – Safety” and “Advanced materials and Micro – Nanotechnology”, 09 - 20 July 2012, Athens, Greece.
- Certificate of Erasmus Intensive Programme Training “from Chemistry to Biology & Medicine via metals”, Dept. of Chemistry – University of Crete, 20 - 31 July 2009, Heraklion, Greece.

Awards:

- **Scholarship from State Scholarship Foundation** for the completion of my Master Degree in the field of Materials Science and Technology, Academic year 2013 - 2014.
- **“Origami Crane” Scholarship** for my participation in the United Nations Human Rights Council, 09-17 March 2014 Geneva Switzerland, granted by the Non Government Organization “For Adolescent Health”.

Publication

Μεγέθυνση (Ctrl+αυμ)
Materials Letters 139 (2015) 112–115



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet



Pulse electrodeposition of copper selenides from acidic aqueous baths

A. Moysiadou, R. Koutsikou, M. Bouroushian*

General Chemistry Laboratory, Chemical Engineering School, National Technical University of Athens, 9 Iroon Polytechniou str., Zografos Campus, 157 80 Athens, Greece

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 August 2014
Accepted 6 October 2014
Available online 16 October 2014

Keywords:
Copper selenides
Pulsed electrodeposition
I–VI chalcogenides
Microstructure
Nanoplatelets

ABSTRACT

Copper selenide compounds were synthesized at room temperature by a single-step electrodeposition process on Ti substrate from acidic aqueous solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and SeO_2 , employing constant and pulsed potential techniques. The electrochemical behavior of solutions with varying $\text{Cu}(\text{II})/\text{Se}(\text{IV})$ precursor concentration ratio was investigated by linear sweep voltammetry. The combined effect of bath composition and deposition potential on the crystalline structure, atomic composition and morphology of the obtained deposits was determined. In contrast to potentiostatic deposition, the pulsed potential process allowed facile formation of crystallized copper selenides. Layers composed of a network microstructure of ca. 200 nm-thick CuSe platelets, vertically oriented on the substrate, were produced.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Copper selenides have received attention due to their particular physical properties, such as mixed ionic/electronic conductivity, *p*-type semiconductivity, and near metallic conduction at room temperature [1–5], which make them suitable for various electronic and optoelectronic device applications, such as in Schottky diodes, optical filters, superionic conductors, and photodetectors. The copper selenide system includes several stoichiometric (CuSe , Cu_3Se_2 , Cu_2Se , CuSe_2), and non-stoichiometric (Cu_{2-x}Se) compound compositions. Thus, although thin films of copper selenides can be obtained by a variety of techniques, the development of a simple and adjustable preparation process with controllable outcome is very desirable. Electrodeposition is a promising approach from the viewpoint of non-vacuum, low-cost production. The voltammetric schemes and electrodeposition of Cu_xSe_y compounds/alloys have been studied in several publications [6–11]. The electroreduction of $\text{Se}(\text{IV})$ and $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ species is thermodynamically easy in [9,10] to be sensitive to the ratio of precursor concentrations $[\text{Se}(\text{IV})]/[\text{Cu}(\text{II})]$ in solution, in combination with the applied deposition potential.

2. Materials and methods

The electrochemical setup consisted in a single compartment, three-electrode cell (Pt-grid counter and $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ saturated sulfate reference: MSE: +0.64 V vs. SHE at 25 °C), using a Voltalab 40 PGZ 301 potentiostat-pulse generator. Water of 18.3 M Ω cm (Easy Pure Barnstead RF) and as-received analytical grade reagents were used. Commercial-grade Ti (99.6%) metal cylinders with exposed area of ca. 1.13 cm² were used as substrates. Pretreatment of the Ti electrode included abrasion and polishing by alumina powder (grain size 0.3 μm) and cleaning by common solvents in ultrasonic bath. Before use, the Ti electrodes were etched by 10% HF solution for 10 s and washed thoroughly in water. Cyclic