

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ
& ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΤΟΥ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Ni | H₂SO₄ ΥΠΟ ΓΑΛΒΑΝΟΣΤΑΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ**

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ

Επιβλέπων: Αντώνης Καραντώνης, Επίκ. Καθηγητής ΕΜΠ

Σεπτέμβριος 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία μελετάται το ηλεκτροχημικό σύστημα $\text{Ni} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$. Αρχικά παρατίθεται η βασική θεωρία για την ηλεκτροχημεία του νικελίου και για τα είδη των οξειδίων που σχηματίζονται κατά την ανοδική οξείδωση του. Ακόμα, αναλύεται η δυναμική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων και τα είδη που υπάρχουν. Στην περίπτωση ηλεκτροχημικού ταλαντωτή παρατηρείται το φαινόμενο του συντονισμού (ή αντισυντονισμού). Τα νευρικά κύτταρα συσχετίζονται με το σύστημα ενός ηλεκτροχημικού ταλαντωτή που εμφανίζει συντονισμό καθώς η επικοινωνία τους βασίζεται στην λειτουργία του συντονισμού και την διεύλεση μικρών ρευμάτων (ροή ιόντων) από την κυτταρική μεμβράνη. Οι νευρικές μεμβράνες έχουν την ιδιότητα να συντονίζονται σε μία συγκεκριμένη συχνότητα και να λειτουργούν σαν ζωνοπερατά φίλτρα. Το φιλτράρισμα με ζωνοπερατό φίλτρο έχει ως αποτέλεσμα στην απομόνωση συγκεκριμένων συχνοτήτων και στην επιλεκτική επικοινωνία ανάμεσα στους νευρώνες. Στην εργασία αυτή αποδεικνύεται πειραματικά ότι το νικέλιο σε διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 1M υπό γαλβανοδυναμικές συνθήκες δρα ως ζωνοπερατό φίλτρο σε εύρος συχνοτήτων από 0.1 έως 0.2Hz. Επίσης, η ένταση του συντονισμού αυξάνει με αύξηση του επιβαλλόμενου ρεύματος. Συμπεραίνεται ότι το σύστημα αυτό μπορεί να προσομοιώσει τον συντονισμό των νευρώνων καθώς και αυτοί συντονίζουν το δυναμικό της νευρικής μεμβράνης υπό την επίδραση μεταβαλλόμενου (ιοντικού) ρεύματος ώστε να μεταδώσουν την πληροφορία.

ABSTRACT

In this Thesis the electrochemical system Ni | H₂SO₄ was studied. The introduction includes the basic theory for the electrochemistry of nickel and the different oxides formed during the anodic oxidation. Also the dynamics of electrochemical systems and their different categories are presented. In the case of an electrochemical oscillator the phenomenon of resonance (or anti-resonance) is observed. Neural cells associated with electrochemical oscillatory systems, where their communication is based on the functioning of resonance and the flow of current (transport of ions) through the cellular membrane. The nerve membranes have the property to resonate at a particular frequency and operating as band-pass filters. The band-pass filtering has resulted in the isolation of specific frequencies and in selective communication between neurons. In this study it is proved experimentally that nickel in sulfuric acid solution 1M under galvanostatic conditions acts as a band-pass filter in the frequency range of 0.1 to 0.2Hz. Moreover, the amplitude of resonance increases for increased values of the applied current. It is concluded that this system can mimic the resonance of neurons, since they can resonate their membrane potential under the influence of varying (ionic) current in order to propagate the information.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Εισαγωγή (1)

1.1. Ηλεκτροχημικά συστήματα (1)

1.2 . Χημεία και ηλεκτροχημεία του νικελίου (13)

1.3. Δυναμική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων (18)

1.4. Το φαινόμενο του συντονισμού σε νευροφυσιολογικά και ηλεκτροχημικά συστήματα. (24)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΕ ΟΞΙΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. (35)

2.1. Μελέτη της ηλεκτροχημείας του Ni (35)

2.2. Μελέτη της δυναμικής του Ni υπό γαλβανοστατικές συνθήκες (40)

2.3. Ηλεκτροχημικός συντονισμός υπό γαλβανοστατικές συνθήκες (44)

2.3.1. Μελέτη του ηλεκτροχημικού συντονισμού με την μέθοδο ZAP (45)

2.3.2. Μελέτη του ηλεκτροχημικού συντονισμού με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης. (57)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Συμπεράσματα (61)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ηλεκτροχημικά συστήματα

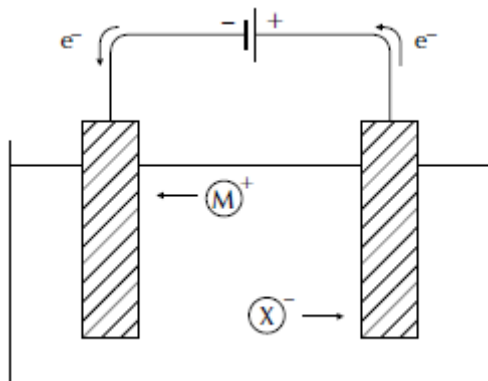
Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από τουλάχιστον δύο ηλεκτρόδια, εμβαπτισμένα μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται μία διαφορά δυναμικού ΔE , και συχνά ένα τρίτο ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο αναφοράς) προκειμένου να μετρηθεί το δυναμικό των επιμέρους ηλεκτροδίων. Εφόσον η επιβολή της διαφοράς δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα την ροή ρεύματος μέσα από τους ηλεκτρικούς αγωγούς και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα τότε στο ένα ηλεκτρόδιο θα συμβαίνει η οξείδωση ενός ή περισσοτέρων χημικών ειδών ενώ στο άλλο η αναγωγή.

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο ηλεκτρολυτικό κελί. Η ηλεκτρική πηγή είναι συνδεδεμένη έτσι ώστε το δεξί ηλεκτρόδιο να δρα ως άνοδος και το αριστερό ως κάθοδος. Στο δεξί ηλεκτρόδιο (άνοδος) συμβαίνουν οξειδώσεις: Το χημικό είδος X πλησιάζει το ηλεκτρόδιο λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και αποδίδει ηλεκτρόνια, π.χ.,



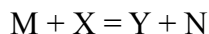
Στο αριστερό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) συμβαίνουν αναγωγές: Το χημικό είδος M πλησιάζει το ηλεκτρόδιο λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και προσλαμβάνει ηλεκτρόνια, π.χ.,





Σχήμα 1.1: Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτρολυτικού κελιού

Στις παραπάνω αντιδράσεις το σύμβολο e^- παριστάνει το ηλεκτρόνιο. Η συνολική αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι η εξής:

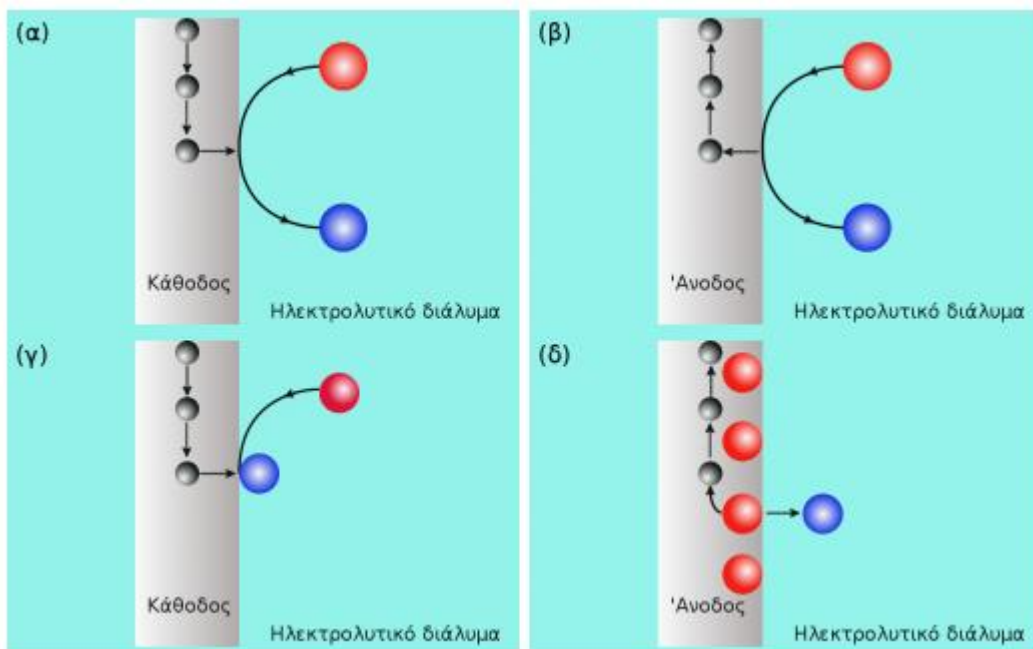


Κατά την αντίδραση αυτή, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται είναι n .

Η οξείδωση και η αναγωγή των σωματιδίων είναι ετερογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια των στερεών ηλεκτροδίων. Στο Σχήμα 1.2 δίνονται σχηματικά ορισμένα είδη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση του Σχήματος 1.2(α) χημικά είδη στο διάλυμα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται στην ανηγμένη τους μορφή η οποία βρίσκεται και αυτή στο διάλυμα. Στο Σχήμα 1.2(β), χημικά είδη στο διάλυμα προσφέρουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται στην οξειδωμένη τους μορφή η οποία βρίσκεται και αυτή στο διάλυμα. Στο Σχήμα 1.2(γ) το προϊόν της αναγωγής δεν παραμένει στο διάλυμα αλλά επικάθεται στην μεταλλική επιφάνεια (ηλεκτροαπόθεση). Τέλος στο Σχήμα 1.2(δ) το ίδιο χημικό στοιχείο που αποτελεί την μεταλλική επιφάνεια χάνει ηλεκτρόνια και μεταπηδά από το μεταλλικό πλέγμα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ως ιόν (ηλεκτροδιάλυση).

Συνοπτικά, λοιπόν, κατά την λειτουργία ενός ηλεκτρολυτικού κελιού θα συμβαίνουν τα εξής:

- Στην κάθοδο, τα χημικά είδη M θα μειώσουν τον αριθμό οξείδωσης τους προσλαμβάνοντας n ηλεκτρόνια από τον μεταλλικό αγωγό.
- Στην άνοδο, τα χημικά είδη X θα αυξήσουν τον αριθμό οξείδωσης τους προσδίδοντας n ηλεκτρόνια στον μεταλλικό αγωγό.
- Στον μεταλλικό αγωγό, n ηλεκτρόνια θα κινηθούν από την άνοδο προς την κάθοδο.
- Στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, θετικά ιόντα θα κινηθούν από την άνοδο προς την κάθοδο και αρνητικά ιόντα θα κινηθούν από την άνοδο προς την κάθοδο.



Σχήμα 1.2: (α) Αναγωγή, (β) οξείδωση, (γ) ηλεκτροαπόθεση και (δ) ηλεκτροδιάλυση. Οι γκριζές σφαίρες παριστάνουν ηλεκτρόνια ενώ οι κόκκινες και κυανές σφαίρες παριστάνουν χημικά είδη.

Σε μικροσκοπικό επίπεδο η εμφάνιση ενός ηλεκτροδίου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας διεπιφάνειας. Αυτή η ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, ονομάζεται ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα. Στη στοιβάδα αυτή παρατηρείται ανακατανομή των

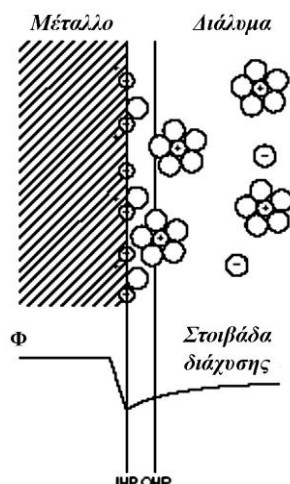
ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από την μία φάση στην άλλη.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες θεωρίες για την περιγραφή της δομής της ηλεκτρολυτικής διπλοστοιβάδας, το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η δομή της διπλοστοιβάδας δεν αλλάζει. Έτσι, αν και εξετάζοντας την κάθε πλευρά της διπλοστοιβάδας παρατηρείται εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου, η διεπιφάνεια παρουσιάζεται ηλεκτρικά ουδέτερη.

Ο Helmholtz το 1879 διαπίστωσε ότι η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με σπλισμούς: το ομοιόμορφα κατανεμημένο φορτίο στην πλευρά του ηλεκτροδίου και το φορτίο αντίθετου σημείου στην πλευρά του διαλύματος.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις, το τμήμα της διπλοστοιβάδας που επεκτείνεται προς την πλευρά του διαλύματος αποτελείται από πολλά στρώματα. Σε επαφή με το ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα που αποτελείται από δίπολα του διαλύτη και ειδικά προσροφημένα χημικά είδη. Τα πάχος αυτού του στρώματος καθορίζεται από τη θέση των κέντρων ηλεκτρικού φορτίου των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων και είναι περίπου ίσο με τη διάμετρο των μορίων του διαλύτη. Το στρώμα αυτό ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP – Inner Helmholtz Plane).

Μετά το IHP υπάρχει ένα στρώμα αποτελούμενο από επιδιαλυτωμένα ιόντα, εκ των οποίων υπερिशύουν εκείνα με φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτροδίου. Τα επιδιαλυτωμένα ιόντα έλκονται από το ηλεκτρόδιο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Το στρώμα αυτό ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP – Outer Helmholtz Plane). Το πάχος του καθορίζεται από τα κέντρα ηλεκτρικού φορτίου των πλησιέστερων προς το ηλεκτρόδιο επιδιαλυτωμένων ιόντων, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 1.3.



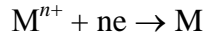
Σχήμα 1.3 : Σχηματική απεικόνιση της δομής της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, όπου «Ο» αναπαριστώνται τα δίπολα του διαλύτη, με (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα. Το Φ , αντιπροσωπεύει τη μεταβολή του εσωτερικού δυναμικού κατά μήκος της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας.

Το εσωτερικό και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν την λεγόμενη σταθερή στοιβάδα ή στοιβάδα Helmholtz (Helmholtz Layer). Στα περισσότερα ηλεκτροχημικά συστήματα το πάχος της διπλοστοιβάδας είναι μικρό (1-10nm). Πέρα από τη στοιβάδα αυτή και προς την κατεύθυνση του ηλεκτρολύτη εκτείνεται μία περιοχή τριών διαστάσεων, όπου επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με φορτίο αντίθετο προς το ηλεκτρόδιο, λόγω ηλεκτροστατικής έλξης. Η περίσσεια του φορτίου ελατώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από το ηλεκτρόδιο, έως τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου επικρατεί απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Αυτή η στοιβάδα ονομάζεται διάχυτη στοιβάδα ή στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer). Το πάχος της στοιβάδας διάχυσης εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλύματος και σε αραιά διαλύματα μπορεί να φτάσει ακόμα και μερικές εκατοντάδες Angstroms.

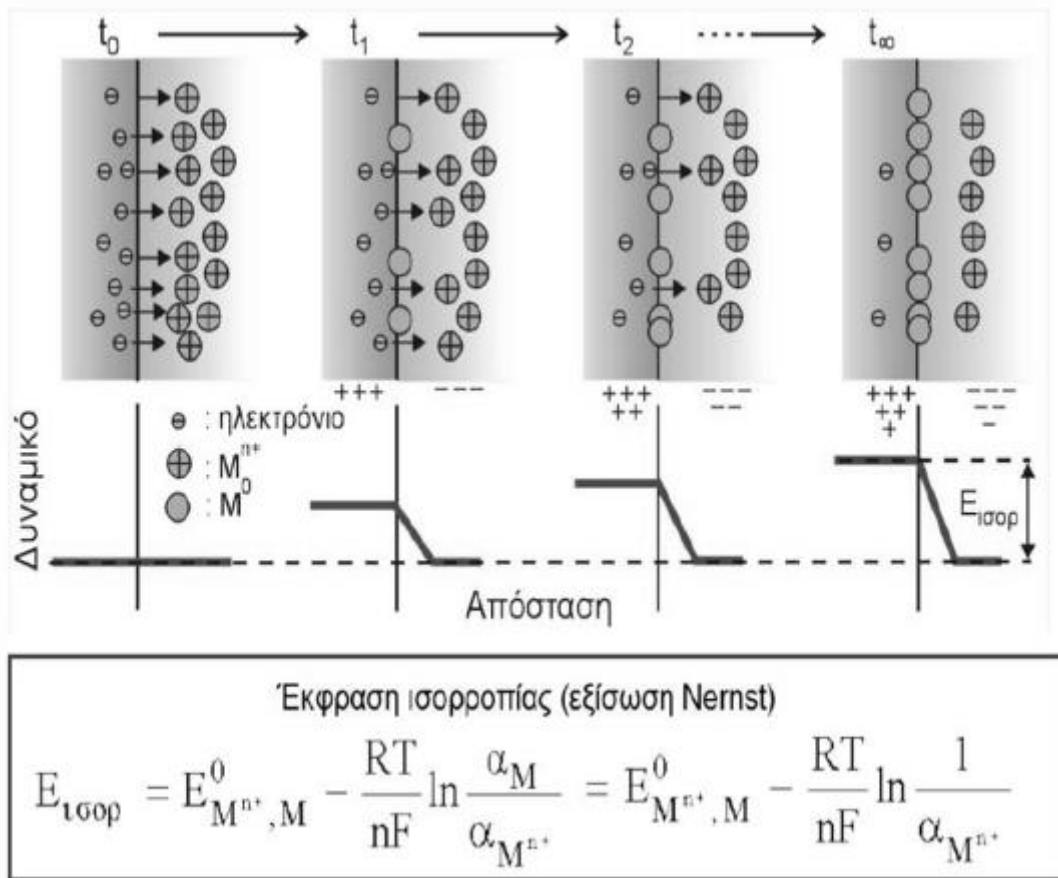
Η ανακατανομή φορτίου παρατηρείται σε ένα ηλεκτρόδιο είτε σε αυτό συμβαίνει μια οξειδοαναγωγική δράση είτε όχι. Στην περίπτωση που ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (μέταλλο M) έρθει σε επαφή με διάλυμα που περιέχει ιόντα του M^{n+} παρουσιάζονται δυο τάσεις:

- Μεταφορά ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα (ηλεκτροδιάλυση).
- Απόσπαση ηλεκτρονίων των ιόντων M^{n+} από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο και απόθεση τους

στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



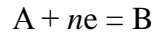
Προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων (μετάλλου-ηλεκτρολυτικού διαλύματος) θα αναπτυχθεί μία διαφορά δυναμικού μεταξύ φάσεων αυτών. Η διαφορά αυτή δυναμικού αντιστέκεται στην περαιτέρω μετακίνηση των ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4: Κατανομή φορτίου για μία ηλεκτροχημική αντίδραση στην ισορροπία καθώς και μία έκφραση της εξίσωσης Nernst.

Στην έκφραση του δυναμικού του ηλεκτροδίου του Σχήματος 1.4, α_M και $\alpha_{M^{n+}}$ η ενεργότητα του μετάλλου και των ιόντων του αντίστοιχα.

Εν γένει για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση του τύπου:



Η εξίσωση Nernst γράφεται,

$$E = E_0 + \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \right) \cdot \ln \left(\frac{A}{B} \right)$$

όπου E^0 το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης, δηλαδή το δυναμικό για ενεργότητες ίσες με την μονάδα.

Η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων του ηλεκτρολυτικού κελιού θα έχει ως αποτέλεσμα την ροή ρεύματος. Μέρος του ρεύματος αυτού θα χρησιμοποιείται για την εκτέλεση των οξειδοαναγωγικών δράσεων και μέρος του ρεύματος για την φόρτιση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας που φέρεται ως πυκνωτής, δηλαδή το συνολικό ρεύμα περιγράφεται από την παρακάτω σχέση,

$$i = i_c + i_F$$

όπου i_c το ρεύμα φόρτισης του πυκνωτή και i_f το ρεύμα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Στο σημείο αυτό μπορούμε να αναφέρουμε ότι σε ένα επίπεδο περιγραφής τα ηλεκτροχημικά συστήματα προσομοιάζουν με τα νευροφυσιολογικά. Όπως θα αναπτυχθεί στην Παράγραφο 1.4, ένα τυπικό νευρικό κύτταρο στην ισορροπία αναπτύσσει μία διαφορά δυναμικού στα άκρα της κυτταρικής του μεμβράνης που καθορίζεται από τις συγκεντρώσεις των ανοργάνων ιόντων στα όριά της. Όταν διαρρέεται από ιοντικό ρεύμα, λόγω της κίνησης των ιόντων δια μέσου της μεμβράνης τότε το συνολικό ρεύμα και σε αυτήν την περίπτωση έχει μία συνιστώσα που σχετίζεται με την φόρτιση της κυτταρικής μεμβράνης η οποία φέρεται ως πυκνωτής.

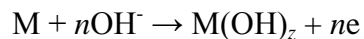
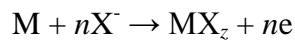
Γενικά οι μέθοδοι μελέτης των ηλεκτροχημικών συστημάτων διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

A. Τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού.

Στις τεχνικές αυτές εφαρμόζεται στη ηλεκτρόδιο ένα σταθερό δυναμικό και καταγράφεται η μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο ($i - t$), του φορτίου με το χρόνο ($q - t$), ή μεταβάλλεται ελεγχόμενα το δυναμικό και καταγράφονται καμπύλες ρεύματος - δυναμικού ($i - E$).

- *Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες ρεύματος – δυναμικού ή κυκλική βολταμμετρία:* Η ποτενσιοδυναμική τεχνική θεωρείται η καταλληλότερη μη στατική μέθοδος για να μελετηθεί μια ηλεκτροχημική αντίδραση σε ένα σταθερό ηλεκτρόδιο, από ποιοτική και ημιποσοτική πλευρά. Βασικό χαρακτηριστικό της τεχνικής αυτής είναι η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου (διέγερση του συστήματος) και η καταγραφή της καμπύλης ρεύματος – δυναμικού ($I - E$) (απόκριση συστήματος). Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δύο ακραίες τιμές δυναμικού, που καθορίζονται συνήθως από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του O_2 και καθοδικής έκλυσης του H_2 σε υδατικά διαλύματα. Όταν η απόκριση $I - E$ καταγράφεται στη συνέχεια και με αντιστροφή της σάρωσης του δυναμικού, η τεχνική χαρακτηρίζεται ως κυκλική βολταμμετρία και οι καμπύλες $I - E$ που προκύπτουν ως κυκλικά βολταμμογραφήματα. Η γραμμική μεταβολή του δυναμικού γίνεται με ορισμένο ρυθμό dE/dt (ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού). Η ποτενσιοδυναμική τεχνική είναι μια κατεξοχήν διαγνωστική μέθοδος για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ειδικά στην περίπτωση κυκλικής μεταβολής του δυναμικού, μπορεί να διευκρινιστεί ο μηχανισμός και τα στάδια μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Είναι δηλαδή εφικτό να διαπιστωθεί, αν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα και αν συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης, κατάλυσης ή παρεμπόδισης κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης. Η μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος επηρεάζεται γενικά από τον τρόπο και την ταχύτητα μεταφοράς μάζας, από και προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου κατά τη διεξαγωγή μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Η κυκλική βολταμμετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της ηλεκτροδιάλυσης και της παθητικοποίησης των μετάλλων. Μπορεί δηλαδή με

την κυκλική βολταμμετρία να γίνει καταγραφή των ανοδικών καμπυλών μεταλλικής ηλεκτροδιάλυσης και παθητικοποίησης, μεταβάλλοντας το δυναμικό σε περιοχή δυναμικών που εκτείνεται θετικότερα από το μικτό δυναμικό ισορροπίας, δηλαδή το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) μέχρι και την μεταπαθητική κατάσταση ή την έκλυση του O_2 , δηλαδή θετικότερα από το δυναμικό μεταπαθητικής κατάστασης, E_{tr} . Σε όλη την ανοδική περιοχή δυναμικών αποτυπώνονται όλες οι διεργασίες που αρχίζουν με την ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου, συνεχίζουν με την δημιουργία ανοδικών επιστρώσεων από προϊόντα διάβρωσης καθώς και την παθητικοποίηση, ενώ μετά το E_{tr} εμφανίζονται μεταπαθητικές διεργασίες (έκλυση O_2 ή διάλυση του οξειδίου και δευτερογενής παθητικοποίηση). Στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής παθητικοποίησης, η μετάπτωση ενός μετάλλου στην παθητική κατάσταση αποδίδεται στη δημιουργία αδιάλυτων και μη αγωγίμων επιφανειακών στρωμάτων, τα οποία προστατεύουν το μέταλλο από την περαιτέρω διάβρωση. Τα επιφανειακά αυτά στρώματα είναι αδιάλυτα άλατα ή ένυδρα οξείδια του μετάλλου, τα οποία σχηματίζονται κατά την ανοδική πόλωση του μετάλλου, σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις:



- *Ποτενσιοστατική τεχνική και καμπύλες ρεύματος – χρόνου (χρονοαμπερομετρία):* Η ποτενσιοστατική τεχνική ή χρονοαμπερομετρία πραγματοποιείται με την εφαρμογή ενός σταθερού δυναμικού (διέγερση) στο ηλεκτροχημικό σύστημα και καταγράφεται η απόκριση του ρεύματος ως συνάρτηση του χρόνου (απόκριση). Στη δική εργασία αυτή, το σύστημα βρισκόταν αρχικά σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και εφαρμοζόταν η επιθυμητή τιμή δυναμικού, η οποία διατηρούνταν σταθερή για καθορισμένο χρονικό διάστημα για το σχηματισμό του οξειδίου. Κατά την έναρξη της διαδικασίας, με την εφαρμογή του δυναμικού, το ρεύμα έχει μια μέγιστη τιμή, η οποία μειώνεται απότομα λόγω του σχηματισμού του οξειδίου, που ως ημιαγωγός περιορίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων.

B. Τεχνικές ελεγχόμενου ρεύματος

Σε αυτή την περίπτωση διατηρείται σταθερό το ρεύμα στο ηλεκτροχημικό σύστημα και καταγράφονται οι καμπύλες $E - t$ ή μεταβάλλεται ελεγχόμενα το ρεύμα και λαμβάνονται καμπύλες $E - i$. Στις τεχνικές ελέγχου του ρεύματος, στο ηλεκτροχημικό σύστημα είτε διατηρείται σταθερό το ρεύμα και καταγράφονται οι καμπύλες δυναμικού – χρόνου ($E - t$) είτε μεταβάλλεται λεγόμενα και καταγράφονται καμπύλες δυναμικού – ρεύματος ($E - I$). Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές ελέγχου ρεύματος εμφανίζουν το πλεονέκτημα ότι η ωμική πτώση τάσης λόγω της αντίστασης του διαλύματος είναι επίσης σταθερή, αφού ισούται με το γινόμενο του ρεύματος επί την αντίσταση του διαλύματος. Αντίθετα στις τεχνικές ελέγχου του δυναμικού, το ρεύμα και ως συνεπώς η ωμική πτώση τάσης μεταβάλλεται με το δυναμικό.

- *Γαλβανοδυναμική τεχνική:* Βασικό χαρακτηριστικό της τεχνικής αυτής είναι η γραμμική μεταβολή του ρεύματος του ηλεκτροδίου (διέγερση του συστήματος) και η καταγραφή της καμπύλης δυναμικού – ρεύματος ($I - E$) (απόκριση συστήματος). Η σάρωση του ρεύματος γίνεται με μια καθορισμένη ταχύτητα dI/dt .
- *Γαλβανοστατική τεχνική (χρονοποτενσιομετρία):* Η γαλβανοστατική τεχνική στηρίζεται στην εφαρμογή ρεύματος ανάμεσα στο αντίθετο ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο εργασίας και στην καταγραφή της μεταβολής του δυναμικού σε συνάρτηση με το χρόνο (καμπύλες $E - t$). Κατά την εφαρμογή του ρεύματος, το δυναμικό βρίσκεται στην περιοχή της ηλεκτροδιάλυσης του μετάλλου και μετά από μικρό χρονικό διάστημα αυξάνεται απότομα λόγω της δημιουργίας οξειδίου.

Γ. Τεχνικές ελεγχόμενου φορτίου.

Στις τεχνικές αυτές διατηρείται σταθερό το διερχόμενο φορτίο και καταγράφονται καμπύλες $E - t$. Οι τεχνικές αυτές βρίσκουν περιορισμένη εφαρμογή γιατί δε διαφέρουν από τις τεχνικές ελεγχόμενου ρεύματος όποτε συνήθως υπάγονται σε αυτές.

Δ. Τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Κατά την τεχνική αυτή στο ηλεκτροχημικό σύστημα εφαρμόζονται περιοδικές διαταραχές του δυναμικού (ή ρεύματος) με διαφορετικές συχνότητες, και καταγράφεται η απόκριση του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα. Από τον λόγο του μεταβαλλόμενου δυναμικού ως προς το

μεταβαλλόμενο ρεύμα υπολογίζεται η εμπέδηση του συστήματος (σύνθετη ή μιγαδική αντίσταση). Η εμπέδηση είναι ένα μιγαδικό μέγεθος που εξαρτάται από την συχνότητα του μεταβαλλόμενου δυναμικού και μπορεί να γραφεί ως,

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Όπου Z' το πραγματικό και Z'' το φανταστικό μέρος της εμπέδησης.

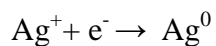
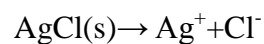
Η εμπέδηση μπορεί να γραφεί και με άλλο τρόπο δηλαδή,

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\theta(\omega)}$$

Όπου $|Z(\omega)|$ το μέτρο της εμπέδησης και $\theta(\omega)$ η φάση της. Η γραφική παράσταση του φανταστικού μέρους $Z''(\omega)$ ως προς το πραγματικό μέρος $Z'(\omega)$ ονομάζεται διάγραμμα Nyquist ενώ η γραφική παράσταση του μέτρου της εμπέδησης $|Z(\omega)|$ και της φάσης $\theta(\omega)$ ως προς την συχνότητα ονομάζονται διαγράμματα Bode.

Μπορεί να δειχθεί εύκολα ότι για πάρα πολύ μεγάλες συχνότητες η εμπέδηση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος είναι ένας πραγματικός αριθμός που ταυτίζεται με την αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Για πάρα πολύ μικρές συχνότητες η εμπέδηση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος είναι και πάλι ένας πραγματικός αριθμός που ταυτίζεται με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου της οξειδοαναγωγής που συμβαίνει πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Για ενδιάμεσες τιμές της συχνότητας η εξάρτηση της εμπέδησης από αυτήν καθορίζεται από το μηχανισμό της οξειδοαναγωγικής δράσης, την προσρόφηση χημικών ειδών πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, την καταβύθιση αλάτων και το σχηματισμό οξειδίων καθώς και την χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας. Δεδομένου ότι η παραπάνω διεργασίες συμβαίνουν σε διαφορετικές κλίμακες χρόνου, αυτές μεταβάλλουν την εμπέδηση του συστήματος σε διαφορετικές τιμές της συχνότητας και με αυτόν τον τρόπο μπορούν έως ένα βαθμό να ταυτοποιηθούν.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η μέτρηση του δυναμικού των ηλεκτροδίων γίνεται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται συχνά είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl. Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από ένα σύρμα αργύρου καλυμένο με το δισδιάλυτο άλας AgCl, εμβαπτισμένο σε διάλυμα KCl. Η αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο αυτό είναι η εξής:



Για το ηλεκτρόδιο αυτό ισχύει η εξίσωση Nernst οπότε το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση:

$$E = E^0 + (RT/F) \ln(1/a_{\text{Cl}^-})$$

Παρατηρούμε ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού καθορίζεται από την συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου στο διάλυμα KCl. Μία εικόνα του ηλεκτροδίου αυτού παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5: Ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl

Όλα τα πειράματα έγιναν με βάση το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (3M KCl).

1.2 . Χημεία και ηλεκτροχημεία του νικελίου

Γενικά, για το νικέλιο μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Το νικέλιο είναι μέταλλο της όγδοης ομάδας του περιοδικού πίνακα.
- Τα d τροχιακά του νικελίου δεν είναι πλήρως συμπληρωμένα οπότε ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα (1^η κύρια σειρά).
- Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1751 από το Σουηδό Cronstedt.
- Στην αρχαιότητα δεν ήταν γνωστό, χρησιμοποιήθηκε όμως σε κράματα «Λευκού Χαλκού» ή ορειχάλκου. Νομίσματα που κόπηκαν 2220 χρόνια πριν στο Αφγανιστάν περιείχαν 20% Ni, ενώ ορειχάλκινα αντικείμενα της ανατολής 2% Ni.
- Το όνομα νικέλιο (Nickel) προήλθε από μεταλλωρύχους της Σαξονίας (Γερμανία) και θεωρούνταν αρχικά ως βρισιά.
- Το νικέλιο έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το κοβάλτιο και το σίδηρο, για το λόγο αυτό συνυπάρχουν και σε πολλούς τύπους κοιτασμάτων και μπορούν να αντικαθιστούν το ένα το άλλο σε μεγάλο βαθμό. Ο λόγος στα σουλφίδια είναι 1:25 έως 1:40 και στα οξειδία 1:10 έως 1:100.

Οι φυσικές ιδιότητες του νικελίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες του νικελίου

| Σημείο τήξης(°C) | Σημείο βρασμού (°C) | Ειδικό βάρος (g/cm ³) | Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm) | Αφθονία στη θάλασσα (ppm) |
|------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 1453 | 2732 | 8,90 | 80 | 0,0066 |

Το σύνηθες νικέλιο είναι μίγμα 5 ισοτόπων των: **58** (66,4%), **60** (26,7%), **61** (1,6%), **62** (3,7%) και **64** (1,6%).

Στις ενώσεις του το νικέλιο παρουσιάζεται κυρίως ως δισθενές και πολύ σπάνια ως τετρασθενές. Όλα τα απλά άλατα του Ni καθώς και τα υδατικά διαλύματα αυτών είναι ανοικτοπράσινα. Τα

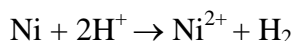
άνυδρα άλατα συνήθως έχουν άλλο χρώμα. Επίσης, όλα τα άλατα του στοιχείου αυτού σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις. Οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματα του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η σκληρότητα, η στιλπνότητα, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει.

Το νικέλιο συναντάται ως μέταλλο επικάλυψης επιφανειών σε πάρα πολλές εφαρμογές και αποτελεί ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα και ενδεδειγμένα μελετημένα μέταλλα επικάλυψης. Η εκτεταμένη χρήση του έχει αποδοθεί στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Συγκεκριμένα, το νικέλιο χαρακτηρίζεται από την δυνατότητα παρασκευής μεγάλης ποικιλίας επικαλύψεων, οι οποίες εμφανίζουν ικανοποιητικές φυσικοχημικές και τριβολογικές του ιδιότητες, αυξημένη αντίσταση σε διάβρωση και σκληρότητα. Επιπλέον, βασικό πλεονέκτημα των ηλεκτρολυτικών επινικελώσεων αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (τύπου Watt's, χλωριούχα, σουλφαμικά και πυροφωσφορικά), που οδηγούν στην παραγωγή πλήθους τύπων αποθεμάτων, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης.

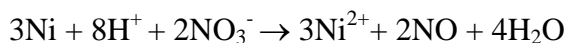
Τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον των ερευνητών επικεντρώνεται στη διευκρίνιση του μηχανισμού της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου (παρουσία και απουσία οργανικών προσθέτων) και στην σύνδεσή του με τη βελτίωση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων. Έτσι, κατά την προσπάθεια αυτή αναπτύσσονται διάφορες απόψεις και θεωρίες για τα φαινόμενα που εξελίσσονται στην περιοχή του καθολύτη (διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη).

Κάποιες από τις χημικές ιδιότητες του νικελίου είναι:

- Η διαλυτοποίηση του μετάλλου. Το Ni διαλύεται αργά σε θερμό-αραιό HCl ή H₂SO₄

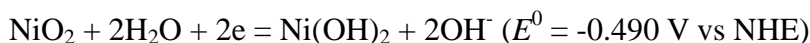


ενώ διαλύεται ταχύτερα σε αραιό HNO₃ (αν και δεν προσβάλλεται από το πυκνό HNO₃)



- Το Ni δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.
- Σταθερότητα των διαλυμάτων του. Τα διαλύματα των αλάτων του Ni^{2+} είναι σταθερά. Ελαφριά οξίνιση είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η έστω και περιορισμένη υδρόλυσή τους. Τα άλατα και τα διαλύματα του Ni^{2+} εμφανίζουν ένα πράσινο χρώμα.

Το νικέλιο και τα οξειδία του έχουν τα παρακάτω δυναμικά οξειδοαναγωγής,



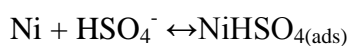
Η ανοδική ηλεκτροδιάλυση ενός μετάλλου είναι μια ηλεκτροχημική οξείδωση της επιφάνειας που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση κατιόντων του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη όπου βρίσκεται το μέταλλο. Η ανοδική ηλεκτροδιάλυση είναι μείζονος σημασίας για τη διάβρωση, τις μπαταρίες, την ηλεκτρόλυση των μετάλλων (άνοδος για την ηλεκτροαπόθεση και καθοδική προστασία κ.τ.λ) . Η ανοδική ηλεκτροδιάλυση είναι ουσιαστικά μια διαδικασία καταστροφής του μεταλλικού κρυσταλλικού πλέγματος.

Η ανοδική ηλεκτροδιάλυση του υλικού έχει κεντρικό ρόλο στην έρευνα της διάβρωσης. Η εξέχουσα σημασία που δίνεται στην ανοδική ηλεκτροδιάλυση είναι εύκολο να κατανοηθεί αν σκεφτεί κανείς ότι είναι η άμεση αιτία της φθοράς του υλικού. Αυτό εξηγεί γιατί η εξάρτηση του δυναμικού της ανοδικής ηλεκτροδιάλυσης, όπως προκύπτει από τα ηλεκτροχημικά πειράματα ελεγχόμενου δυναμικού, θεωρείται ικανή να αποδώσει την εικόνα των συνθηκών διάβρωσης (ταχύτητα και μορφή διάβρωσης) ενός υλικού σε ένα ευρύ φάσμα ελεύθερων συνθηκών διάβρωσης.

Ο μηχανισμός της ηλεκτροδιάλυσης του σιδήρου και των μετάλλων της ομάδας του σιδήρου, όπως το νικέλιο και το κοβάλτιο, αναλύονται εκτεταμένα στη βιβλιογραφία [Heusler, 82]. Διαπιστώθηκε ότι, ο μηχανισμός ηλεκτροδιάλυσης εξαρτάται σημαντικά τόσο από τη φύση του μετάλλου όσο και από τη φύση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με το οποίο το μέταλλο έρχεται σε επαφή. Η κινητική της ηλεκτροδιάλυσης του Ni στην παθητική και μεταπαθητική περιοχή παρέμενε ασαφής μέχρι την εφαρμογή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) σε πολύ χαμηλές συχνότητες. Ένα γενικό μοντέλο προτάθηκε στη βάση εκτεταμένης μελέτης της επίδρασης των ανιόντων.

Η ανοδική οξείδωση του νικελίου σύμφωνα με τον Haim [Haim92] και τους συνεργάτες του περιγράφεται με τον ακόλουθο μηχανισμό:

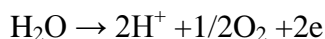
Κατά το αρχικό στάδιο συμβαίνει η προσρόφηση της ρίζας HSO_4^- πάνω στην επιφάνεια του Ni,



και η ηλεκτροδιάλυση του Ni,



Σε υψηλά δυναμικά λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση του νερού πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια,



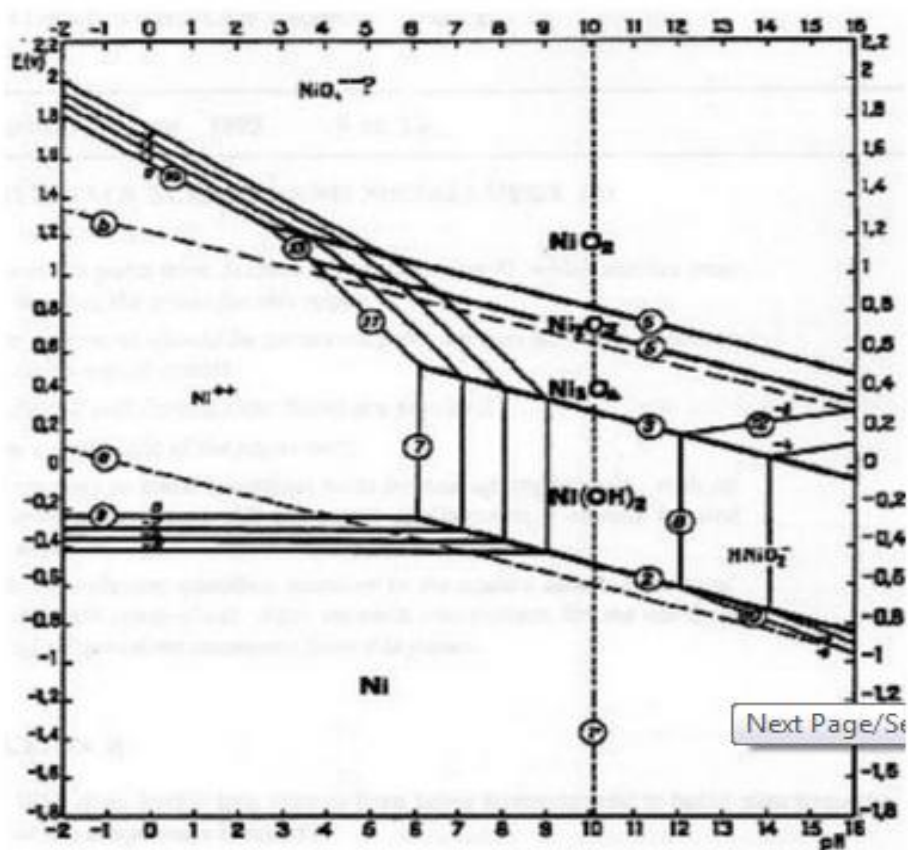
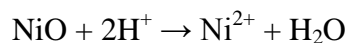
Την ηλεκτροδιάλυση του νικελίου ακολουθεί ο σχηματισμός υδροξειδίου του μετάλλου,



και ο σχηματισμός το οξειδίου του μετάλλου,



το οποίο διαλύεται με την επίδραση των υδρογονοκατιόντων,



Σχήμα 1.6: Διάγραμμα Pourbaix για το νικέλιο.

Το διάγραμμα Pourbaix για το νικέλιο (Σχήμα 1.6) μας δείχνει ανάλογα με το δυναμικό και το pH που βρίσκεται το δείγμα μας ποια μορφή του νικελίου θα συναντήσουμε. Δηλαδή ξέρουμε με

βάση την θερμοδυναμική του συστήματος ποιο οξείδιο του νικελίου θα συναντήσουμε. Στο πείραμα μας παρόλο που έχουμε όξινο pH λόγω του ισχυρού οξέος H_2SO_4 (κοντά στο 1) ,και σύμφωνα με το διάγραμμα Pourbaix θα έπρεπε να υπάρχει καθαρό νικέλιο, συναντάμε τουλάχιστον δύο μορφές οξειδίων του νικελίου. Αυτό συμβαίνει επειδή τοπικά στο ηλεκτρόδιο του νικελίου λόγω μεταφοράς ηλεκτροκατιόντων αναπτύσσεται βασικό pH.

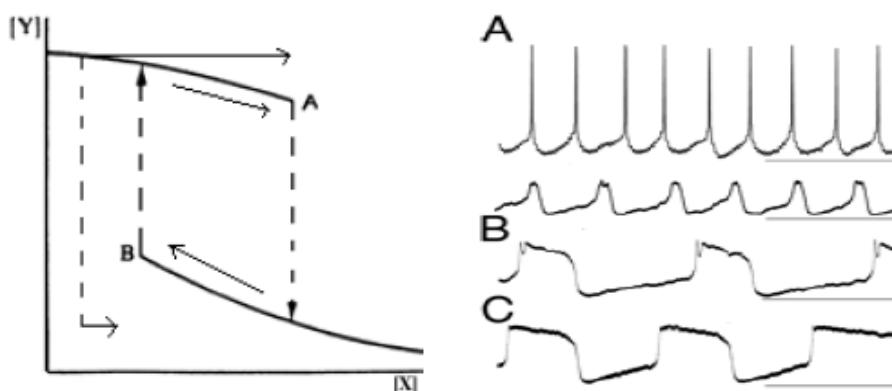
1.3. Δυναμική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μπορούν υπό συγκεκριμένες συνθήκες, μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία, να παρουσιάσουν αστάθειες ή μη γραμμική δυναμική συμπεριφορά του δυναμικού ή του ρεύματος. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που εμφανίζουν ταλαντώσεις χαρακτηρίζονται και ως ηλεκτροχημικοί ταλαντωτές.

Αστάθειες, διακλαδώσεις ή μη-γραμμικές μεταπτώσεις είναι οι αλλαγές στην ποιοτική δυναμική συμπεριφορά ενός συστήματος με αποτέλεσμα την εμφάνιση:

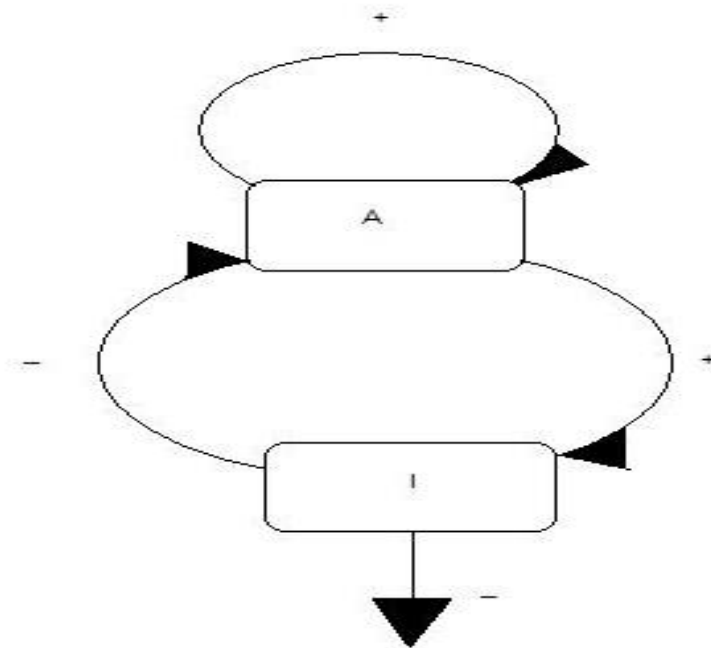
- Διπλής ευστάθειας (παρουσία πολλαπλών στατικών καταστάσεων, σε συστήματα μιας μεταβλητής).
- Ταλαντώσεων, δηλαδή περιοδικών μεταβολών των μεταβλητών του συστήματος.

Σχηματικές παραστάσεις των καταστάσεων αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.7



Σχήμα 1.7: Είδη δυναμικής συμπεριφοράς: Διπλή ευστάθεια (αριστερά) και ταλαντώσεις (δεξιά)

Ο μηχανισμός που απεικονίζεται στο Σχήμα 1.8 αποτελεί τη βάση για όλους τους ταλαντωτές ανεξάρτητα του συστήματος, είτε είναι χημικό είτε ηλεκτροχημικό κ.τ.λ. Το αυτοκαταλυτικό είδος είναι ο ενεργοποιητής (A, activator) και ενεργοποιεί την παραγωγή του αναστολέα (I, inhibitor) ο οποίος καθυστερεί ή αναστέλλει την ανάπτυξη του ενεργοποιητή. Οι ταλαντώσεις προκύπτουν καθώς ο αναστολέας αποκρίνεται στις διακυμάνσεις των μεταβλητών του ενεργοποιητή με κάποια καθυστέρηση. Το πραγματικό δυναμικό συνήθως παίζει το ρόλο του A κάποιες φορές όμως και του I.



Σχήμα 1.8: Βασικός μηχανισμός χημικών και ηλεκτροχημικών ταλαντωτών. (A) ενεργοποιητής, (I) αναστολέας

Όλα τα ηλεκτροχημικά συστήματα που εμφανίζουν μη γραμμικά δυναμικά φαινόμενα έχουν μια κοινή ιδιότητα την αρνητική διαφορική αντίσταση (negative differential resistance, NDR). Στους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές NDR το δυναμικό του ηλεκτροδίου (E) συνδέεται με το εφαρμοζόμενο δυναμικό (V) από τη σχέση,

$$V = E + IR$$

όπου E είναι δυναμικό ηλεκτροδίου, V το εφαρμοζόμενο δυναμικό, και IR η ωμική πτώση τάσης στο διάλυμα

Το σύστημα Ni/H_2SO_4 θεωρείται ένας ηλεκτροχημικός ταλαντωτής HN-NDR. Η κλίση της καμπύλης $I-V$ στους ηλεκτροχημικούς ταλαντωτές HN-NDR είναι θετική.

Ένα τυπικό παράδειγμα NDR ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι κατά τη μετάβαση ενεργής - παθητικής κατάστασης στην ηλεκτροδιάλυση των διαφόρων μετάλλων. Π.χ. η ηλεκτροδιάλυση-παθητικοποίηση του Fe σε H_2SO_4 ή Fe σε H_2PO_4 ή του Co σε H_3PO_4 . Η μετάβαση στη παθητική κατάσταση ενός μετάλλου Me περιγράφεται από τη συνολική αντίδραση,



όπου $[MO_n]_{ads}$ συμβολίζει το παθητικοποιημένο μέταλλο.

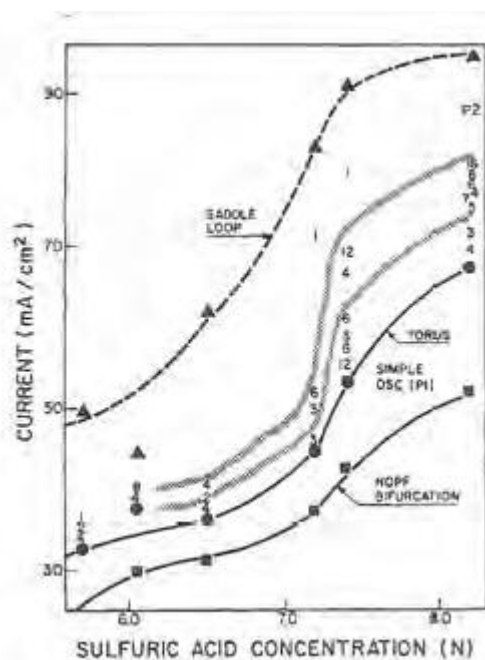
Η μεγάλη ταχύτητα της αντίδρασης στην ενεργή κατάσταση προκαλεί τη μετανάστευση των πρωτονίων από την επιφάνεια σε τέτοιο βαθμό που το pH στην επιφάνεια αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με το εσωτερικό του διαλύματος.

Όταν το ηλεκτρόδιο μεταβεί στην παθητική κατάσταση, η συγκέντρωση των πρωτονίων θα φτάσει την τιμή του εσωτερικού διαλύματος ξανά με διάχυση προς τα πίσω των H^+ . Το δυναμικό κατά το οποίο σχηματίζεται το οξείδιο εξαρτάται από το pH στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση.

Σε χαμηλό pH (παθητική κατάσταση) το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης (το δυναμικό Flade) είναι περισσότερο ανοδικό σε σχέση με αυτό στο υψηλό pH (της ενεργής κατάστασης). Σε αυτό το μηχανισμό η συγκέντρωση των πρωτονίων παρέχει την αρνητική ανατροφοδότηση που μαζί με την αυτοκατάλυση που προκαλείται από τον N-NDR δίνουν ταλαντώσεις.

Σε έναν ταλαντωτή HN-DR παρατηρούνται ταλαντώσεις ρεύματος αν η διαδικασία που προκαλεί την NDR είναι γρηγορότερη από αυτή που την κρύβει.

Το 1994 οι Hudson & Tsotsis [Hudson94], επισήμαναν πως κατά την ανοδική οξείδωση του νικελίου σε θειικό οξύ, εμφανίζονται κανονικές ταλαντώσεις δυναμικού υπό γαλβανοστατικές συνθήκες. Η αύξηση του δυναμικού, οφείλεται στο σχηματισμό ενός λεπτού παθητικοποιημένου φιλμ. Έτσι, η ταχύτητα σχηματισμού υπό αυτές τις συνθήκες είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα ηλεκτροδιάλυσης. Καθώς συμβαίνει σχηματισμός οξειδίου, είναι δυνατό το οξυγόνο να εκλύεται στην επιφάνεια και αποτελεί μια εναλλακτική ανοδική αντίδραση. Κατά συνέπεια το ποσό του ρεύματος που είναι διαθέσιμο για τον σχηματισμό του φιλμ, ελαττώνεται και η ταχύτητα σχηματισμού του φιλμ γίνεται τότε μικρότερη από τη σταθερή ταχύτητα ηλεκτροδιάλυσης. Το φιλμ τελικά εξαφανίζεται και το δυναμικό επιστρέφει σε τιμές που ανταποκρίνονται στην ενεργή ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου. Η έκλυση του οξυγόνου σταματάει, η διαδικασία δημιουργίας του φιλμ ξεκινάει ξανά και ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Εμπλέκονται επίσης και αλλαγές στο pH της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη κατά το σχηματισμό της παθητικής ζώνης του οξειδίου. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι, έχει δειχθεί ότι ο μηχανισμός αυτός δεν είναι ικανοποιητικός για την περιγραφή των ταλαντώσεων δυναμικού του ηλεκτροχημικού συστήματος $Ni|n M H_2SO_4$.



Σχήμα 1.9: Εξάρτηση του ρεύματος από τη συγκέντρωση του οξέος στο σύστημα $Ni|H_2SO_4$.

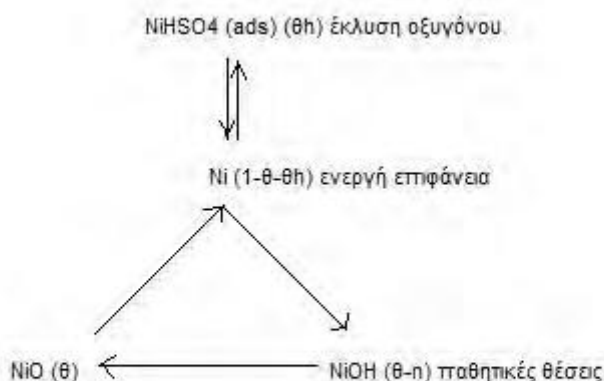
Το Σχήμα 1.9 αποτελεί ένα τυπικό διάγραμμα διακλαδώσεων που παρατηρείται κατά τη γαλβανοστατική (σταθερό ρεύμα) ηλεκτροδιάλυση του νικελίου σε θειικό οξύ. Τα διαγράμματα αυτά περιγράφουν την εξάρτηση του δυναμικού από το εφαρμοζόμενο ρεύμα για μια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης θειικού οξέος. Τέτοια διαγράμματα κατασκευάζονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις θειικού οξέος. Οι θέσεις των διακλαδώσεων αποτελούν τις οριακές γραμμές μεταξύ των περιοχών διαφορετικής δυναμικής συμπεριφοράς. Αυτά τα όρια τερματίζονται με συνένωση με άλλα όρια.

Η ποτενσιοστατική ηλεκτροδιάλυση του νικελίου σε όξινα μέσα αποτελεί ένα θέμα εκτεταμένης έρευνας [Haim92]. Πέντε ευδιάκριτες περιοχές μπορούν να εντοπιστούν στην ποτενσιοδυναμική καμπύλη ρεύματος - δυναμικού. Η ενεργή ηλεκτροδιάλυση εμφανίζει συμπεριφορά Tafel σε χαμηλά δυναμικά, ακολουθούμενη από μια απότομη μείωση του ρεύματος στην περιοχή παθητικοποίησης. Ένα μεταπαθητικό τμήμα ξεκινά πριν την έκλυση οξυγόνου και γίνεται θερμοδυναμικά εφικτό. Μια δεύτερη περιοχή δυναμικού μείωσης του ρεύματος (δεύτερη παθητικοποίηση) αρχίζει σε υψηλότερα δυναμικά. Αυτό το αρνητικής κλίσης τμήμα συμβαίνει μόνο σε πυκνό σχετικά διάλυμα θειικού οξέος και δεν βρέθηκε σε νιτρικό, υδροχλωρικό και υδροφθορικό οξύ. Η έκλυση οξυγόνου συμβαίνει σε υψηλότερα δυναμικά. Η ποτενσιοστατική ηλεκτροδιάλυση του νικελίου δεν εμφανίζει κάποιες πολλαπλές ή μη-στατικές σταθερές καταστάσεις. Το παρόν μοντέλο απαιτεί προσοχή στα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα αφού έχει δημιουργηθεί η παθητική κατάσταση (π.χ. περιοχές μεταπαθητικής ηλεκτροδιάλυσης, δευτεροταγούς παθητικοποίησης, και έκλυσης οξυγόνου).

Σύμφωνα με το μοντέλο του Haim [Haim92], θεωρείται πως ισχύει ο ακόλουθος μηχανισμός για τη συμπεριφορά ρεύματος-δυναμικού της ηλεκτροδιάλυσης του νικελίου. Αρχικά, το ηλεκτρόδιο του νικελίου καλύπτεται από ένα φιλμ οξειδίου που σχηματίζεται στην πρωταρχική παθητικοποίηση. Το μικρό ρεύμα που παρατηρείται κατά την παθητικοποίηση και τη μεταπαθητική κατάσταση οφείλεται στην μετανάστευση ιόντων νικελίου μέσω του οξειδίου. Παρόλα αυτά η ηλεκτροδιάλυση του νικελίου μπορεί να λάβει χώρα μόνο μέσω του κλάσματος της επιφάνειας που δεν έχει καλυφθεί από προσροφημένα είδη. Η διάχυση των ιόντων νικελίου

από το οξείδιο μέσα στο διάλυμα μπορεί να συμβεί μόνο όταν τα ιόντα νικελίου (ένυδρα ή όχι) έχουν εκτεθεί απευθείας στο διάλυμα. Το μοντέλο θεωρεί πως η μεταφορά φορτίου επάγεται μόνο από την ηλεκτροδιάλυση των ιόντων νικελίου ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$) ή την έκλυση οξυγόνου. Η προσρόφηση των ανιόντων στην επιφάνεια του οξειδίου αλλάζει την επιφανειακή χωρητικότητα αλλά δε συνεισφέρει στη συνολική μεταφορά φορτίου. Η μετάβαση του προσροφημένου υδροξειδίου σε επιφανειακά υδροξύλια και ο σχηματισμός του οξειδίου του νικελίου θεωρούνται πως συνεισφέρουν μόνο για ένα μικρό κλάσμα του συνολικού ρεύματος.

Ο MacDougal και οι συνεργάτες του [MacDougall80], περιγράφουν την ηλεκτροδιάλυση του νικελίου στη μεταπαθητική περιοχή ως αποτέλεσμα διαρροής μέσω των ατελειών στη ζώνη του οξειδίου. Η ακριβής χημική φύση τέτοιων ατελειών δεν έχει διευκρινιστεί, αλλά είναι πιθανόν να εκκινήσουν από τοπικά επιφανειακά είδη όπως είναι τα ασταθή προσροφημένα ανιόντα.



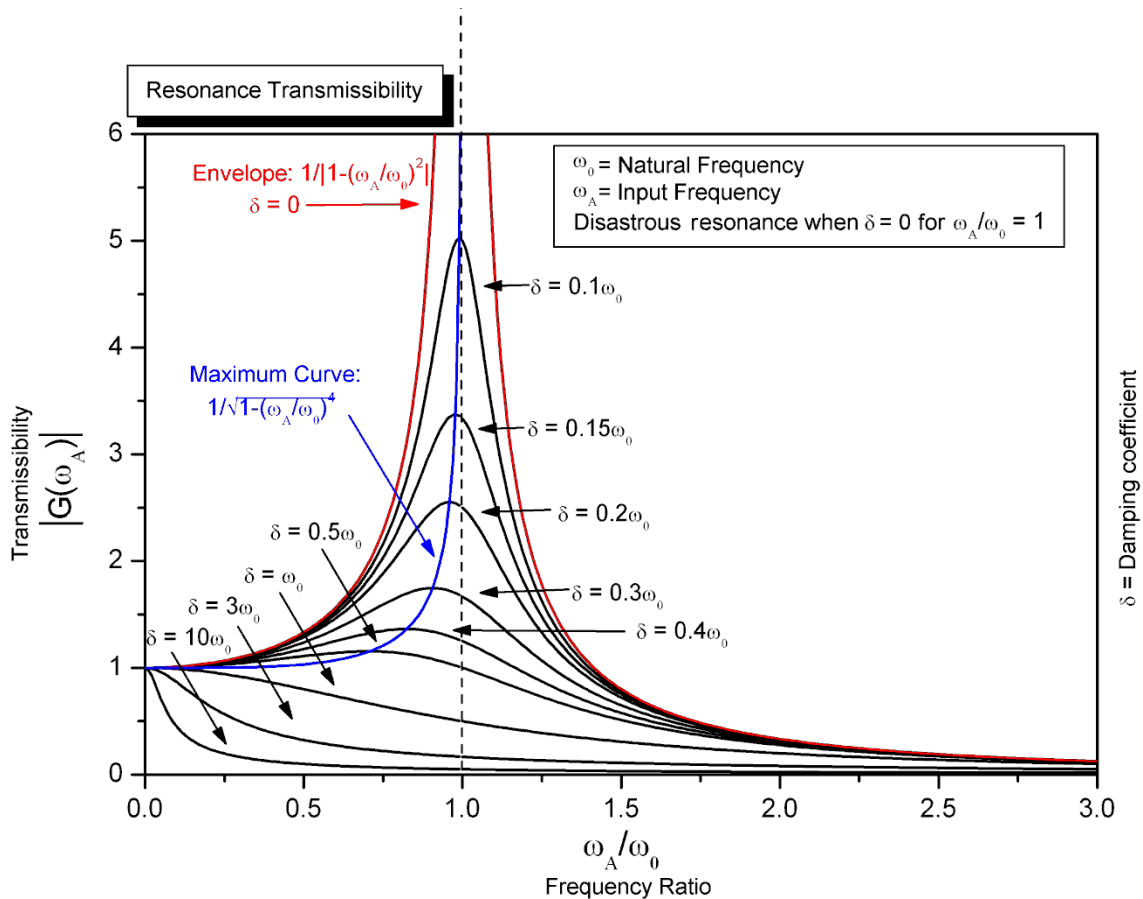
Σχήμα 1.10: Σχηματικό μοντέλο για την ηλεκτροδιάλυση του νικελίου.

Το προτεινόμενο μοντέλο περιλαμβάνει τέσσερις μεταβλητές: το δυναμικό του ηλεκτροδίου και τρία προσροφημένα συστατικά. Στο Σχήμα 1.10 φαίνονται τα πιθανά στάδια αντίδρασης των προσροφημένων ειδών. Αν η μείωση του φαραντεϊκού ρεύματος υπερβαίνει τη μείωση του συνολικού ρεύματος τότε το πραγματικό δυναμικό μετατοπίζεται σε θετικότερες τιμές και οι ταλαντώσεις ενισχύονται, διαφορετικά αποσβένονται.

Όπως παραδόξως μόνο λίγες μελέτες εξαναγκασμένων ταλαντωτών με ένα περιοδικά μεταβαλλόμενο χρονικό σήμα έχουν αναφερθεί, αν και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτροχημεία. Οι ηλεκτροχημικοί ταλαντωτές $\text{Co}|1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ [Sazou93] και $\text{Fe}|2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [Pagitsas92] έχουν μελετηθεί πειραματικά υπό διαταράξεις του εφαρμοζόμενου δυναμικού στην ενεργή - παθητική περιοχή.

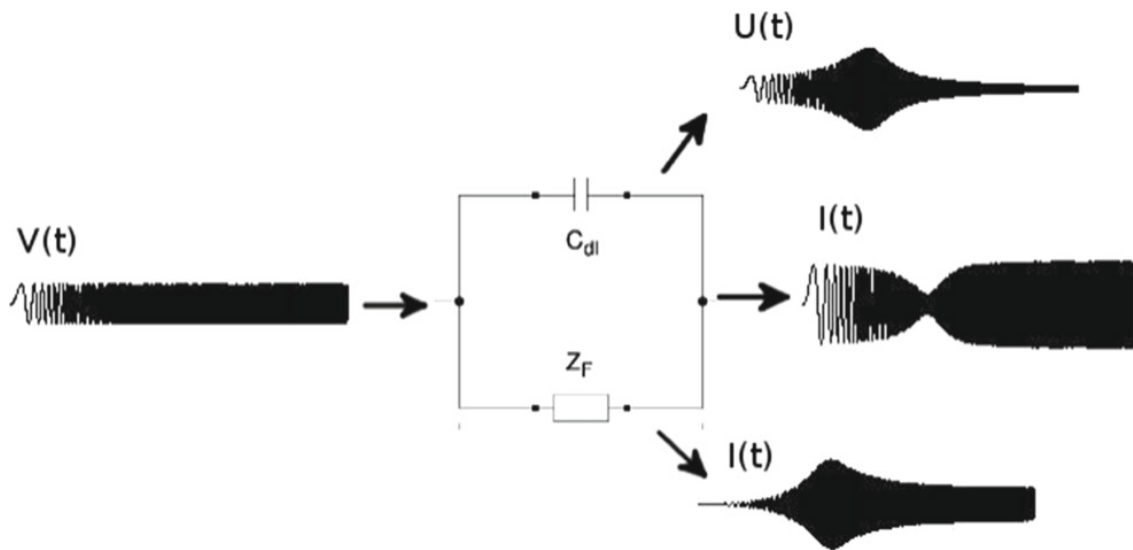
1.4. Το φαινόμενο του συντονισμού σε νευροφυσιολογικά και ηλεκτροχημικά συστήματα.

Σε γενικές γραμμές, ένα σύστημα εμφανίζει συντονισμό αν το πλάτος της απόκρισης γίνεται πολύ μεγάλο εφαρμόζοντας μία μικρή διαταραχή με συχνότητα κοντά στη φυσική συχνότητα (ιδιοσυχνότητα) του συστήματος. Ένα τυπικό παράδειγμα συντονισμού παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.11. Ο ορισμός που δόθηκε είναι ο πιο γενικός, και πιθανώς πιο γνωστός ορισμός για τον συντονισμό, υπάρχουν και πολλοί άλλοι ορισμοί, κυρίως στον τομέα των ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Έτσι, συντονισμός φάσης (που συχνά αποκαλείται ηλεκτρικός συντονισμός) ενός ηλεκτρικού κυκλώματος ορίζεται ως η κατάσταση όπου το ρεύμα παρέχεται από την πηγή είναι σε φάση με την τάση που παρέχεται. Κάτω από συνθήκες συντονισμού φάσης η σύνθετη αντίσταση του κυκλώματος γίνεται καθαρά ωμική. Επιπλέον, το πλάτος συντονισμού ενός κυκλώματος είναι η κατάσταση όταν η αντίσταση γίνεται ελάχιστη ή μέγιστη. Στην τελευταία περίπτωση λέμε ότι το κύκλωμα είναι σε αντισυντονισμό (antiresonant).



Σχήμα 1.11: Τυπικό διάγραμμα συντονισμού της απόκρισης ενός συστήματος ως προς την συχνότητα.

Αν το ηλεκτροχημικό σύστημα λειτουργεί υπό ποτενσιοστατικό έλεγχο τότε η εφαρμοζόμενη τάση είναι ελεγχόμενη και το συνολικό ρεύμα καταγράφεται. Έτσι, συντονισμός ή συντονισμός φάσης μπορεί να εκδηλωθεί πειραματικά μόνο από την άποψη της συνολικής αγωγιμότητας (ή σύνθετης αντίστασης) του συστήματος αποτελείται από ηλεκτροχημική διεπαφάνεια που είναι σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Σε αυτό το πλαίσιο, ηλεκτρικός συντονισμός ενός ηλεκτροχημικού συστήματος ορίζεται η κατάσταση όπου η συνολική είσοδος αγωγιμότητα γίνεται μέγιστη (στην ιδανική περίπτωση άπειρο) σε μια συγκεκριμένη συχνότητα συντονισμού και αντισυντονισμός, όταν η συνολική σύνθετη αγωγιμότητα γίνεται ελάχιστη (ιδανικά μηδέν) σε μια συγκεκριμένη συχνότητα αντισυντονισμού. Ένα σχηματικό διάγραμμα των φαινομένων αυτών παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.12.



Σχήμα 1.12: Σχηματική παράσταση ηλεκτρικού και ηλεκτροχημικού συντονισμού και αντισυντονισμού.

Ηλεκτροχημικός συντονισμός υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες ορίζεται η κατάσταση όπου το πλάτος του δυναμικού του ηλεκτροδίου εμφανίζει μέγιστο, εφαρμόζοντας μια μικρή διαταραχή τάσης με συχνότητα κοντά στη φυσική συχνότητα του συστήματος.

Ο συντονισμός είναι ένα φαινόμενο που συναντάται σχεδόν παντού στη φύση. Παρατηρείται σε διάφορους τομείς όπως η μηχανική, η ακουστική, τα ηλεκτρικά κυκλώματα, και στην οπτική σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Συντονισμός παρατηρείται επίσης στη βιολογία, όπου φαίνεται ότι παίζει ένα κρίσιμο ρόλο για τις δυνατότητες επικοινωνίας των νευρικών κυττάρων.

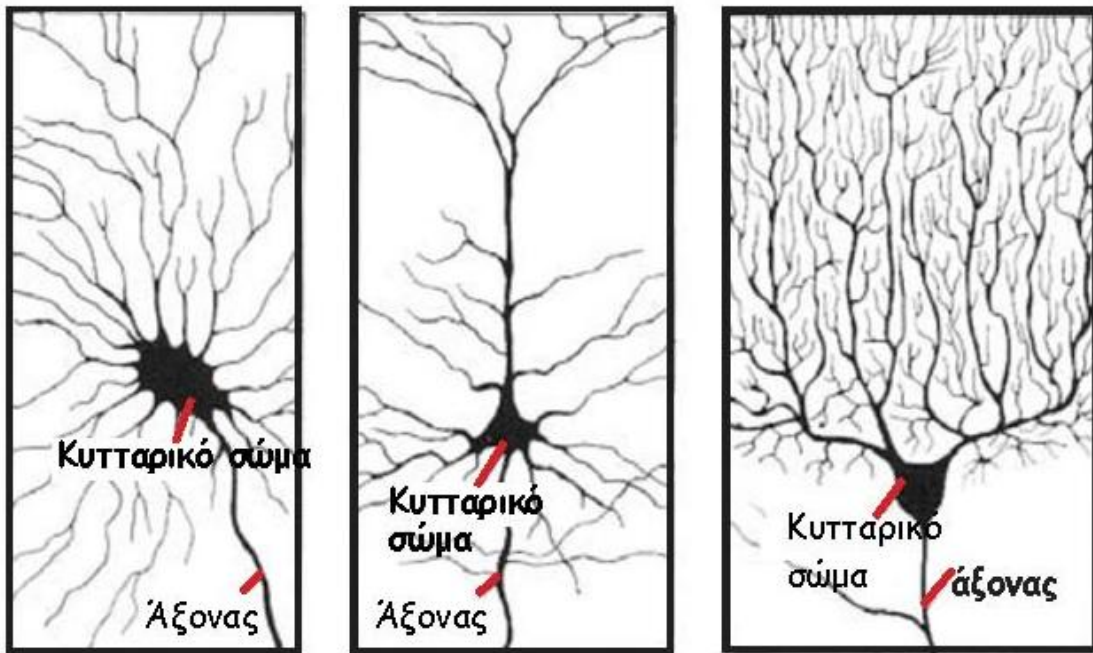
Έχει υποστηριχθεί ότι, μεταξύ άλλων χρήσεων στην ηλεκτρονική, οι ηλεκτροχημικές διεπιφάνειες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για φιλτράρισμα χαμηλών συχνοτήτων ηλεκτρικού ρεύματος. Επιπλέον, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα απλοποιημένο μοντέλο για την κατανόηση του τρόπου επικοινωνίας των απλών νευρικών δικτύων, δεδομένου ότι τα κύρια ηλεκτρικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην κυτταρική μεμβράνη ενός κυττάρου είναι ηλεκτροχημικά στη φύση. Και οι δύο διεργασίες εξαρτώνται από την ικανότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας να εμφανίσει συντονισμό.

Η σημασία της ύπαρξης τέτοιων φαινομένων έγκειται στο γεγονός ότι ηλεκτροχημικά συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως ζωνοπερατά και χαμηλοπερατά φίλτρα και μιμούνται την νευρική λειτουργία επικοινωνίας, σε αντιστοιχία με τα νευροφυσιολογικά συστήματα. [Karantonis12]

Ο Galvani ήταν ο πρώτος που παρατήρησε την απόκριση των νευρικών κυττάρων σε ηλεκτρικά ερεθίσματα. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νευρικών κυττάρων καθορίζονται κυρίως από την λειτουργία της νευρικής κυτταρικής μεμβράνης, η οποία έχει την δυνατότητα να αποκρίνεται σε εξωτερικά ερεθίσματα παράγοντας ηλεκτρικούς παλμούς. Η επικοινωνία των ηλεκτρικών παλμών μέσα στο δίκτυο των νευρικών κυττάρων έχει ως αποτέλεσμα την επεξεργασία της πληροφορίας και την τέλεση πολύπλοκων κινητικών ή αισθητικών μηχανισμών.

Όλοι οι νευρώνες έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό ότι η δραστηριότητά τους είναι ηλεκτρική και χημική. Τα χημικά σήματα που δέχονται οι δενδρίτες από τους άξονες από τους άξονες που τους προσεγγίζουν, μετατρέπονται σε ηλεκτρικά σήματα, τα οποία προστίθενται ή αφαιρούνται (συντονισμός-αντισυντονισμός) από άλλα ηλεκτρικά σήματα που λαμβάνονται από άλλες συνάψεις συμβάλλοντας, συμβάλλοντας έτσι σημαντικά στην «απόφαση» αν το σήμα θα μεταδοθεί περαιτέρω. Τα ηλεκτρικά δυναμικά στην συνέχεια οδεύουν από τους άξονες προς τις συνάψεις και τους δενδρίτες του επόμενου νευρώνα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

Ένας νευρώνας αποτελείται από τους δενδρίτες, το κυτταρικό σώμα, τον άξονα και τις συναπτικές απολήξεις (Σχήμα 1.13). Αυτή η δομή αντανακλά τη λειτουργική υποδιαίρεσή του σε επιμέρους διαμερίσματα πρόσληψης, ολοκλήρωσης και μετάβασης της πληροφορίας. Σε γενικές γραμμές, οι δενδρίτες προσλαμβάνουν, το κυτταρικό σώμα ολοκληρώνει και οι άξονες μεταβιβάζουν, μία διαδικασία που ονομάζεται πόλωση, καθώς η πληροφορία που επεξεργάζονται υποθετικά οδεύει προς μία κατεύθυνση μόνο.



Σχήμα 1.13: διαφορετικά είδη νευρώνων. Συγκεκριμένα: Νωτιαίος κινητικός νευρώνας, πυραμιδικό κύτταρο και κύτταρο Purkinje της παρεγκεφαλίδας.

Στο εσωτερικό των νευρώνων υπάρχουν πολλά διαμερίσματα. Τα διαμερίσματα αυτά αποτελούνται από πρωτεΐνες, που κυρίως παράγονται στο κυτταρικό σώμα και μεταφέρονται κατά μήκος του κυτταροσκελετού. Μικροσκοπικές προεξοχές οι οποίες προβάλλουν από τους δενδρίτες ονομάζονται δενδριτικές άκανθοι. Πρόκειται για τα σημεία όπου οι εισερχόμενοι άξονες δημιουργούν τις περισσότερες συνδέσεις τους. Οι πρωτεΐνες που μεταφέρονται στις άκανθους είναι σημαντικές για τη δημιουργία και τη διατήρηση της νευρωνικής συνδεσμολογίας. Οι πρωτεΐνες αυτές διαρκώς ανακυκλώνονται και αντικαθιστώνται από νέες, όταν ολοκληρώσουν τη δουλειά τους. Όλη αυτή η δραστηριότητα απαιτεί καύσιμα και γι' αυτό τον λόγο μέσα στο κύτταρο υπάρχουν εργοστάσια παραγωγής ενέργειας (μιτοχόνδρια) που συντηρούν αυτή τη διαδικασία. Τα τελικά σημεία των αξόνων απαντούν επίσης σε μόρια που ονομάζονται αυξητικοί παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες προσλαμβάνονται και στη συνέχεια μεταφέρονται στο κυτταρικό σώμα, όπου επηρεάζουν την έκφραση γονιδίων και ως εκ τούτου την παραγωγή νέων πρωτεϊνών. Αυτή η πορεία επιτρέπει στον νευρώνα να αναπτύσσει μεγαλύτερους δενδρίτες ή να παράγει άλλες δυναμικές μεταβολές στο σχήμα και στη λειτουργία του. Έτσι ένας νευρώνας μπορεί να εμφανίσει μακρύτερους δενδρίτες ή ακόμη και να κάνει

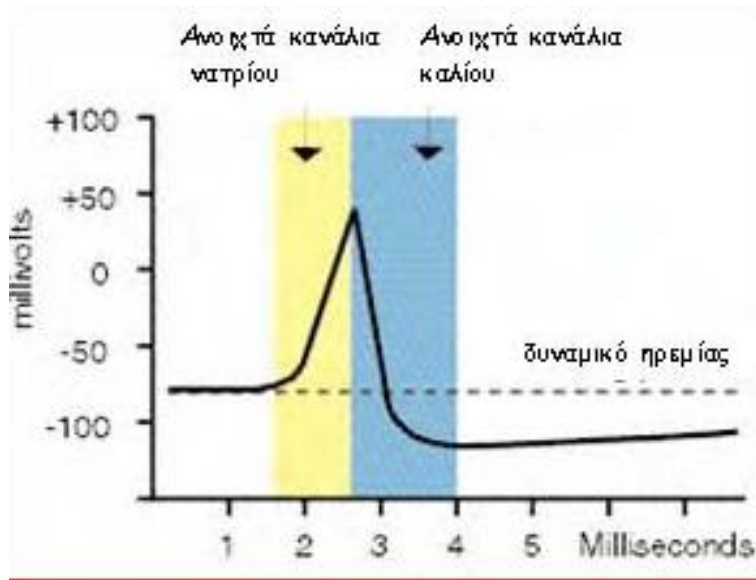
άλλες δυναμικές αλλαγές στο σχήμα και τη λειτουργία του. Πληροφορίες, θρεπτικές ουσίες και μεταβιβαστές ρέουν προς και από το κυτταρικό σώμα διαρκώς.

Στο διαμέρισμα του νευρώνα όπου γίνεται η πρόσληψη της πληροφορίας, οι δενδρίτες έχουν σημεία στενής επαφής με τους εισερχόμενους άξονες άλλων νευρώνων, κάθε ένας από τους οποίους διαχωρίζεται από ένα ελάχιστο χάσμα – σχισμή-μεγέθους περίπου 20 δισεκατομμυριοστών του μέτρου. Ένας δενδρίτης μπορεί να έχει σημεία επαφής με έναν, μερικούς ή ακόμη και χιλιάδες άλλους νευρώνες. Αυτά τα κομβικά σημεία ονομάζονται συνάψεις. Οι περισσότερες συνάψεις των κυττάρων του εγκεφαλικού φλοιού εντοπίζονται στις δενδριτικές άκανθες που ξεπροβάλλουν σα μικρά μικρόφωνα αναζητώντας αμυδρά σήματα. Η επικοινωνία των νευρικών κυττάρων σε αυτά τα σημεία επαφής ονομάζεται συναπτική διαβίβαση και περιλαμβάνει μία χημική διαδικασία. Όταν ο δενδρίτης δέχεται έναν από τους χημικούς μεταφορείς σήματος που απελευθερώθηκε στη σχισμή που τον χωρίζει από τον άξονα του άλλου κυττάρου, δημιουργούνται μικροσκοπικά ηλεκτρικά ρεύματα μέσα στην προσλαμβάνουσα δενδριτική άκανθα. Συνήθως πρόκειται για ρεύματα που εισέρχονται στο κύτταρο, διαδικασία που την αποκαλούμε διέγερση, ή ρεύματα που εξέρχονται από το κύτταρο, διαδικασία που την αποκαλούμε αναστολή. Όλα αυτά τα θετικά και αρνητικά κύματα ρεύματος συσσωρεύονται στους δενδρίτες και μεταδίδονται στο κυτταρικό σώμα. Αν δεν αθροιστούν για να προκληθεί επαρκής δραστηριότητα, τα ρεύματα σύντομα εξασθενούν και δε συμβαίνει κάτι περισσότερο. Ωστόσο, αν τα ρεύματα αθροιστούν και φτάσουν σε ένα επίπεδο που ξεπερνά έναν ουδό, ο νευρώνας θα στείλει το μήνυμά του στους άλλους νευρώνες.

Επομένως ένας νευρώνας προσθέτει και αφαιρεί διαταραχές που δέχεται από άλλους νευρώνες. Κάποιες συνάψεις προκαλούν διέγερση και κάποιες άλλες αναστολή. Ο τρόπος με τον οποίο αυτά τα σήματα αποτελούν τη βάση των αισθήσεων, της σκέψης και της κίνησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το δίκτυο στο οποίο είναι ενσωματωμένοι αυτοί οι νευρώνες.

Για να μεταδοθεί το νευρωνικό σήμα από τον ένα νευρώνα στον άλλο, πρέπει πρώτα να διασχίσει τον άξονα. Πώς, όμως, το κάνουν αυτό οι νευρώνες; Η απάντηση εξαρτάται από τον έλεγχο της φυσικής και χημικής ενέργειας που είναι ενσωματωμένες και στο συνδυασμό αυτών των δυνάμεων με αποτελεσματικό τρόπο. Οι άξονες των νευρώνων μεταδίδουν ηλεκτρικές

ώσεις, που ονομάζονται δυναμικά ενέργειας. Τα δυναμικά ενέργειας μεταδίδονται κατά μήκος των νευρικών. Αυτό είναι αποτελεσματικό, επειδή η μεμβράνη του άξονα περιέχει ιοντικά κανάλια, τα οποία ανοίγουν και κλείνουν για να επιτρέψουν το πέρασμα σε ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα. Από κάποια κανάλια περνούν ιόντα νατρίου (Na^+), ενώ από άλλα περνούν ιόντα καλίου (K^+). Όταν τα κανάλια ανοίγουν, τα ιόντα Na^+ ή K^+ ρέουν μέσω διαφορετικών χημικών και ηλεκτρικών δυνάμεων, μέσα και έξω από το κύτταρο, ως απάντηση στην ηλεκτρική εκπόλωση της μεμβράνης. Οι νευροδιαβιβαστές είναι χημικές ουσίες ικανές να προκαλέσουν, να ενισχύσουν και να τροποποιήσουν τα ηλεκτρικά σήματα που στέλνονται από το ένα νευρικό κύτταρο στο άλλο. Η πρόσδεση του διαβιβαστή στους αντίστοιχους υποδοχείς, οδηγεί στη διάνοιξη ενός ιοντικού καναλιού. Αυτοί οι υποδοχείς ονομάζονται ιονοτροπικοί υποδοχείς. Αν το ιοντικό κανάλι επιτρέψει να εισέλθουν θετικά ιόντα (Na^+ ή Ca^{++}), η εισροή θετικού ρεύματος οδηγεί σε διέγερση. Οι νευροδιαβιβαστές απελευθερώνονται στη συναπτική σχισμή για να δεσμευτούν στους υποδοχείς τους που σε σημαντικό βαθμό αποφασίζουν για την τελική τους δράση. Οι νευροδιαβιβαστές μπορούν να προκαλέσουν είτε διεγερτικά είτε ανασταλτικά μετασυναπτικά δυναμικά. Οι νευροδιαβιβαστές είναι χημικές ουσίες που κυμαίνονται από τις απλές αμίνες (ντοπαμίνη) και τα αμινοξέα (γ -αμινο-βουτυρικό οξύ - GABA), ως πολυπεπτίδια (εγκεφαλίνες). Η νοραδρεναλίνη, η ντοπαμίνη, η σεροτονίνη και το GABA συμμετέχουν στον έλεγχο πολλών συναισθηματικών και διανοητικών καταστάσεων.



Σχήμα 1.14: Δυναμικό ενέργειας

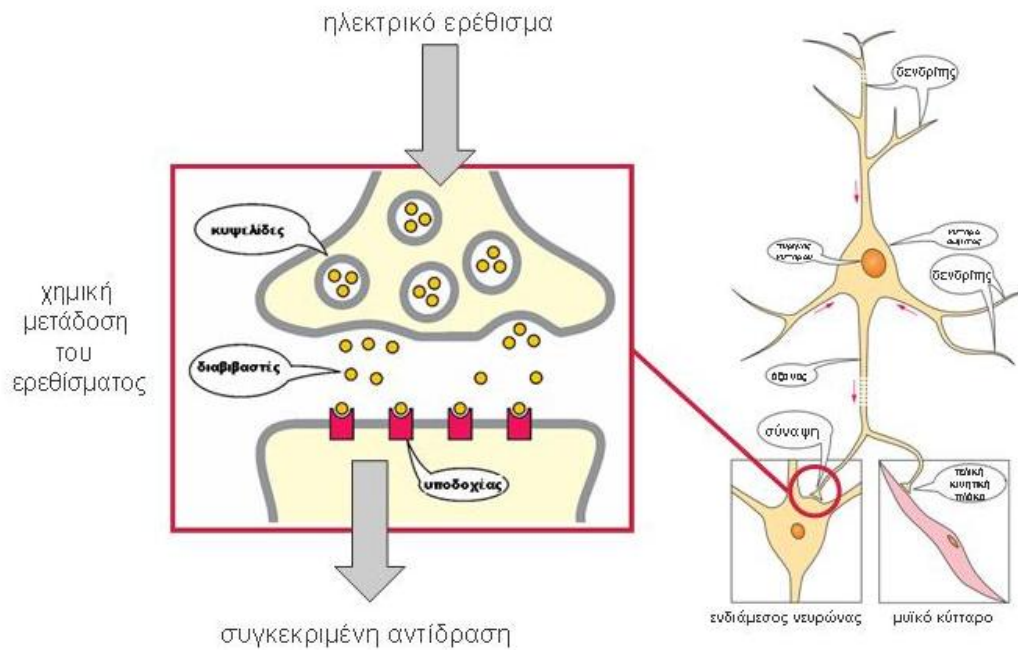
Όταν ένα δυναμικό ενέργειας ξεκινά από το κυτταρικό σώμα, ανοίγουν πρώτα τα κανάλια Na^+ . Ένα κύμα ιόντων νατρίου εισέρχεται μέσα στο κύτταρο και δημιουργείται μία νέα ισορροπία μέσα σε ένα χιλιοστό του δευτερολέπτου. Μέσα σε μια στιγμή, το δυναμικό ενέργειας αλλάζει κατά περίπου 100 mV. Η εσωτερική μεμβρανική τάση που είναι αρνητική (περίπου -70 mV) μεταβάλλεται γρήγορα σε θετική (περίπου +30 mV), βλ. Σχήμα 1.14. Αυτή η αλλαγή ανοίγει κανάλια K^+ , με αποτέλεσμα ένα κύμα ιόντων καλίου να εκρεύσει από το κύτταρο, σχεδόν τόσο γρήγορα όσο εισήλθαν τα ιόντα Na^+ και ακολούθως το μεμβρανικό δυναμικό επανέρχεται στην αρχική του αρνητική τιμή στο εσωτερικό. Το δυναμικό ενέργειας τελειώνει μέσα σε λιγότερο χρόνο από ότι χρειάζεται για να ανοίξουμε ένα διακόπτη ρεύματος στο σπίτι μας και να τον ξανακλείσουμε αμέσως. Αξίζει να σημειωθεί ότι για να συμβεί αυτό πολύ λίγα ιόντα απαιτείται να διασχίσουν την κυτταρική μεμβράνη και οι συγκεντρώσεις των ιόντων Na^+ και K^+ στο κυτταρόπλασμα δεν αλλάζουν σημαντικά κατά τη διάρκεια ενός δυναμικού ενέργειας. Ωστόσο, μακροπρόθεσμα, διατηρείται μία ισορροπία σε αυτά τα ιόντα, με τη βοήθεια αντλιών ιόντων, που δουλειά τους είναι να αποβάλλουν την περίσσεια ιόντων νατρίου. Το δυναμικό ενέργειας είναι ένα πολύπλοκο ηλεκτρικό γεγονός. Οι νευρικές ίνες λειτουργούν σαν αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος (αν και είναι πολύ λιγότερο αποδοτικές από τα μονωμένα καλώδια) και έτσι το δυναμικό ενέργειας που δημιουργείται σε ένα σημείο, προκαλεί κλιμάκωση της τάσης ανάμεσα στις εν ενεργεία και στις εν ηρεμία μεμβράνες, που βρίσκονται δίπλα του. Με τον τρόπο αυτό, το

δυναμικό ενέργειας μεταδίδεται με ένα κύμα εκπόλωσης που εξαπλώνεται από το ένα άκρο της νευρικής ίνας στο άλλο.

Ένα γνώρισμα των νευρικών ιών είναι ότι μετά από μία πολύ σύντομη περίοδο σιγής (την περίοδο ανερεθιστότητας) η αδρανής μεμβράνη ανακτά την ικανότητά της για διέγερση, προετοιμάζοντας τη μεμβράνη του άξονα για το επόμενο δυναμικό ενέργειας. Πολλές από αυτές τις πληροφορίες τις γνωρίζουμε εδώ και 50 χρόνια και αυτό οφείλεται σε θαυμάσια πειράματα, που έγιναν σε πολύ μεγάλους νευρώνες και στους άξονές τους που βρίσκονται σε ορισμένα θαλάσσια όντα. Το μεγάλο μέγεθος αυτών των αξόνων επέτρεψε σε επιστήμονες να τοποθετήσουν μικροσκοπικά ηλεκτρόδια μέσα στους άξονες και να μετρήσουν τις αλλαγές της ηλεκτρικής τάσης. Σήμερα, μία σύγχρονη τεχνική ηλεκτρικής καταγραφής που ονομάζεται patch-clamping (που έχει πολλές ομοιότητες με τις γαλβανοστατικές και γαλβανοδυναμικές ηλεκτροχημικές τεχνικές) δίνει τη δυνατότητα στους νευροεπιστήμονες να μελετήσουν την κινητικότητα των ιόντων μέσα από μεμονωμένα ιοντικά κανάλια σε όλα τα είδη νευρώνων και έτσι να διενεργήσουν ακριβείς μετρήσεις αυτών των ρευμάτων σε εγκεφάλους, που μοιάζουν πολύ με το δικό μας.

Οι συνάψεις αποτελούνται από μία προσυναπτική νευρική απόληξη, η οποία, όπως προαναφέρθηκε διαχωρίζεται από τη μετασυναπτική πλευρά με ένα μικρό κενό (σχισμή), που συχνά εντοπίζεται σε μία δενδριτική άκανθα. Τα ηλεκτρικά ρεύματα που είναι υπεύθυνα για τη μετάδοση του δυναμικού ενέργειας στους άξονες δε μπορούν να γεφυρώσουν το συναπτικό κενό. Η μετάδοση του σήματος πέρα από αυτό το κενό επιτυγχάνεται με χημικούς μεταφορείς σήματος, οι οποίοι ονομάζονται νευροδιαβιβαστές (Σχήμα 1.14).

Το κεντρικό νευρικό σύστημα : Επικοινωνία



Σχήμα 1.14: Επικοινωνία νευρικών κυττάρων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της φυσικοχημικής και βιολογικής της δομής η κυτταρική μεμβράνη είναι ικανή να αντιδρά σε εξωτερικά ερεθίσματα (για παράδειγμα μεταβολή ροής φορτισμένων σωματιδίων που εισέρχονται και εξέρχονται από το κύτταρο) με την παραγωγή ηλεκτρικών παλμών, τα λεγόμενα δυναμικά δράσης. Τα δυναμικά δράσης είναι οι φορείς των πληροφοριών και οι ιδιότητές τους και οι ιδιότητές τους καθορίζουν την λειτουργία του νευρικού συστήματος. Μία εντυπωσιακή ιδιότητα ορισμένων νευρικών μεμβρανών είναι η δυνατότητα που έχουν να συντονίζονται σε μία συγκεκριμένη συχνότητα και επομένως να λειτουργούν σαν ζωνοπερατά φίλτρα. Το φιλτράρισμα με ζωνοπερατό φίλτρο έχει ως αποτέλεσμα στην απομόνωση συγκεκριμένων συχνοτήτων και στην επιλεκτική επικοινωνία ανάμεσα στους νευρώνες.

Μεταξύ άλλων φυσικοχημικών συστημάτων, τα ηλεκτροχημικά συστήματα παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με τις νευρικές μεμβράνες. Η δομή μίας ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και της νευρικής μεμβράνης συχνά μοντελοποιούνται σαν ένα πυκνωτή. Και στα δύο συστήματα οι φορείς του ρεύματος είναι ιόντα που κινούνται σε υδατικά διαλύματα. Το δυναμικό του

ηλεκτροδίου και το δυναμικό της μεμβράνης αντιπροσωπεύουν την πτώση τάσης (διαφορά δυναμικού) στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας. Επιπλέον τα ηλεκτροχημικά συστήματα έχουν την δυνατότητα να παράγουν αυθόρμητους ηλεκτρικούς παλμούς (δυναμικού ή ταλαντώσεις ρεύματος) ή να διεγερθούν με ελεγχόμενο τρόπο.

Ο νευρικός συντονισμός συχνά μελετάται με την μέθοδο εμπέδησης πλάτους (ZAP). Σύμφωνα με την μέθοδο ZAP εφαρμόζεται ένα μικρό ρεύμα μεταβλητής συχνότητας και ταυτόχρονα καταγράφεται το δυναμικό της μεμβράνης. Κατάλληλοι μετασχηματισμοί των αποτελεσμάτων επιτρέπουν τον υπολογισμό της αντίστασης της μεμβράνης. Δεδομένου η διαταραχή του συστήματος είναι το ρεύμα και η απόκριση του συστήματος το δυναμικό, ο νευρικός συντονισμός εκδηλώνεται ως ένα μέγιστο του μέτρου της σύνθετης αντίστασης σε μία συγκεκριμένη συχνότητα συντονισμού. Να σημειωθεί ότι ο νευρικός συντονισμός είναι το αντίθετο φαινόμενο από τον παρατηρούμενο συντονισμό σε ηλεκτρικά κυκλώματα, όπου η σύνθετη αντίσταση του κυκλώματος είναι η ελάχιστη σε μία συγκεκριμένη συχνότητα.

Η απόκριση της συχνότητας ηλεκτροχημικών συστημάτων σε συνδιασμό με την μη γραμμική συμπεριφορά έχει μελετηθεί με την μέθοδο ηλεκτροχημικής εμπέδησης και με της μεθόδου ZAP. Ειδικότερα, έχει παρατηρηθεί υπό ποτενσιοστατικό έλεγχο σε δύο τουλάχιστον συστήματα, την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε τριφθοροοξικό οξύ και την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε οξικό οξύ. Στην πρώτη περίπτωση έχει παρατηρηθεί συντονισμός ενώ στην δεύτερη τόσο συντονισμός όσο και αντισυντονισμός. [Karantonis11]

Το φαινόμενο του ηλεκτροχημικού συντονισμού έχει μελετηθεί και θεωρητικά. Βάση της θεωρίας που έχει προταθεί, συντονισμός μπορεί να παρατηρηθεί αν το ηλεκτροχημικό σύστημα χαρακτηρίζεται από μία τουλάχιστον ιδιοσυχνότητα. Δεδομένου ότι ένα σύστημα που βρίσκεται κοντά σε μία διακλάδωση που οδηγεί σε ταλαντώσεις (διακλάδωση Hopf) θα έχει τουλάχιστον μία ιδιοσυχνότητα, συντονισμός θα παρατηρείται πλησίον μίας διακλάδωσης Hopf. Η θεωρία που έχει προταθεί προβλέπει τις συνθήκες υπό τις οποίες μπορεί να παρατηρηθεί συντονισμός υπό ποτενσιοστατικές και γαλβανοστατικές συνθήκες καθώς και την εξάρτηση του φαινομένου από τις κυριότερες παραμέτρους του ηλεκτροχημικού συστήματος.

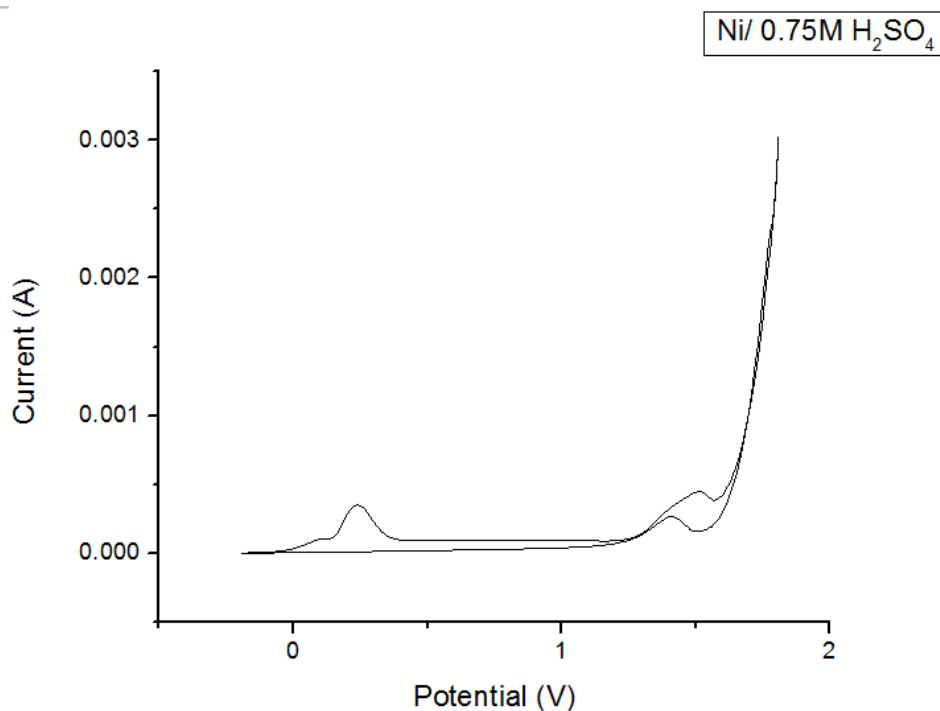
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΕ ΟΞΙΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα ενιαίο κελί, τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν νικέλιο σχήματος δίσκου διαμέτρου 1 χιλιοστού. Κατασκευάστηκε με ενσωμάτωση ενός σύρματος νικελίου (99,98%, Alfa Aesar) σε ακρυλική ρητίνη. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο ήταν μια ράβδος άνθρακα. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl} (\text{sat})$. Τα δυναμικά σε αυτή την εργασία αναφέρονται σε σχέση με το δυναμικό αυτού του ηλεκτροδίου. Πριν από κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο εργασίας λειαινόνταν σε μια σειρά από γυαλόχαρτα και ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό. Οι γαλβανοστατικές και γαλβανοδυναμικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη EG&G 263A. Μετρήσεις σύνθετης αντίστασης έγιναν με Solartron1260. Οι μετρήσεις είτε αποθηκεύονται σε έναν υπολογιστή μέσω του προγράμματος ZPLOT / ZVIEW (Scribner Associates Inc.), ή σε ένα DL708E ψηφιακό παλμογράφο Yokogawa για περαιτέρω ανάλυση.

2.1. Μελέτη της ηλεκτροχημείας του Ni

Οι βασικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά την ανοδική οξείδωση του νικελίου σε υδατικά διαλύματα θεικού οξέος μπορούν να μελετηθούν με βολταμετρία γραμμικής σάρωσης και καταγραφή της καμπύλης I-E (ποτενσιοδυναμική καμπύλη). Ένα παράδειγμα βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης ηλεκτροδίου νικελίου σε διάλυμα 0.75M θεικού οξέος με ταχύτητα σάρωσης 10mV/s παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1. Η σάρωση του δυναμικού γίνεται κυκλικά ξεκινώντας από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως την τιμή 1.8 V.



Σχήμα 2.1: Ποτενσιοδυναμική καμπύλη νικελίου σε διάλυμα 0.75M θεικού οξέος με ταχύτητα σάρωσης 10mV/s.

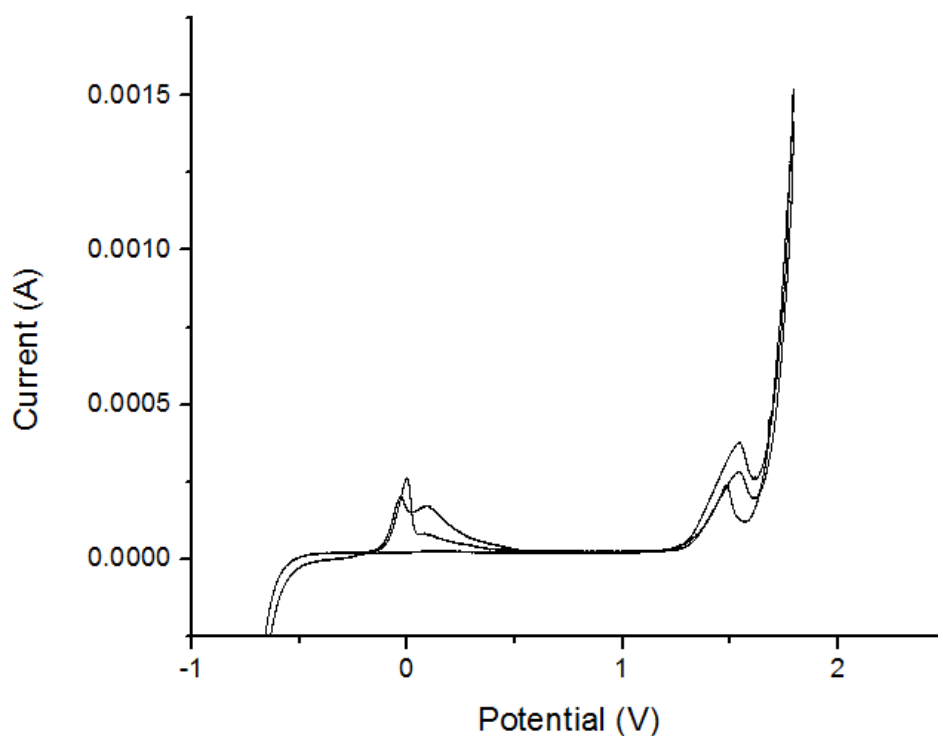
Στο σχήμα 2.1 παρατηρούμε ότι στην περιοχή δυναμικού από -0.1 έως 0.2V περίπου, το ρεύμα αυξάνεται λόγω της οξειδωσης του νικελίου στα δισθενή του ιόντα (ηλεκτροδιάλυση). Την αύξηση του ρεύματος ακολουθεί σταδιακή μείωση του ρεύματος και σταθεροποίησή του σε μία χαμηλή τιμή για εφαρμοζόμενο δυναμικό από 0.25 έως 1.2V περίπου. Η μείωση του ρεύματος οφείλεται στην παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου λόγω του σχηματισμού ενός υδροξειδίου ή οξειδίου στην επιφάνειά του. Στην περιοχή δυναμικού από 1.25 έως 1.5V παρατηρείται αύξηση του ρεύματος λόγω της οξειδωσης του υδροξειδίου ή του οξειδίου σε ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα. Ο σχηματισμός οξειδίου ανώτερης οξειδωτικής βαθμίδας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρεύματος και την επαναπαθητικοποίηση της ηλεκτροδιακής επιφάνειας. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Κατά την σάρωση του δυναμικού προς την αντίθετη κατεύθυνση παρατηρείται μόνο η κορυφή που αντιστοιχεί στην δεύτερη οξειδοαναγωγή, ενώ η επιφάνεια του ηλεκτροδίου παραμένει παθητικοποιημένη μέχρι και την τιμή δυναμικού που αντιστοιχεί στο ανοιχτό κύκλωμα. Θα

πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την ανοδική οξείδωση του νικελίου στο διάλυμα αυτό, υπό ποτενσιοδυναμικές συνθήκες, δεν παρατηρείται κάποια αστάθεια στο σύστημα.

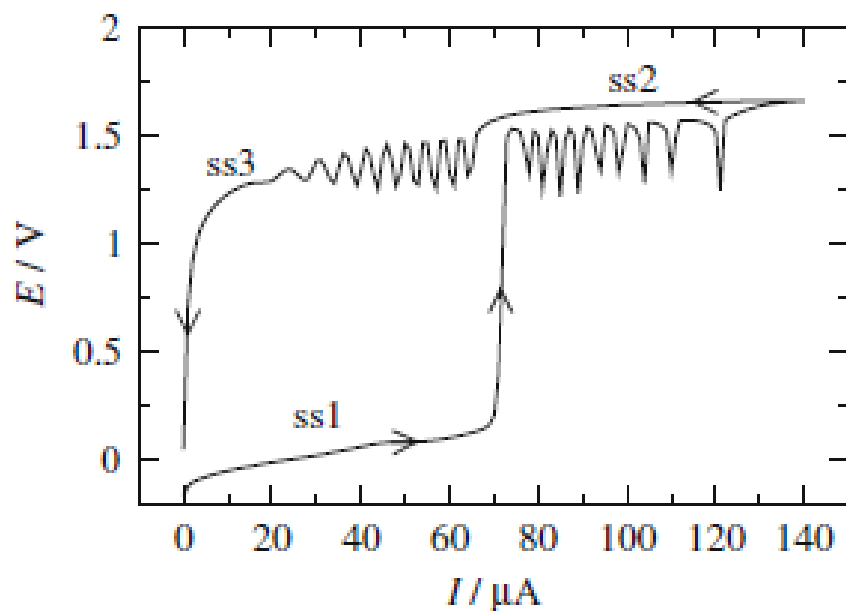
Στην περίπτωση που το πρόγραμμα του δυναμικού περιλαμβάνει παραπάνω από ένα κύκλο, κατά την ανοδική πόλωση η ένταση των κορυφών μειώνεται λόγω της ύπαρξης ανοδικών οξειδίων τα οποία δεν έχουν αναχθεί.

Προκειμένου να αναχθούν πλήρως τα οξείδια και υδροξείδια που έχουν σχηματιστεί ανοδικά πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, το δυναμικό θα πρέπει να πάρει τιμές καθοδικότερες του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. Η περίπτωση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 όπου η πόλωση του ηλεκτροδίου σε καθοδικά δυναμικά (έως -0.800V) έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή όλων των επιφανειακών οξειδίων και υδροξειδίων και ως εκ τούτου η ανοδική πόλωση είναι αντίστοιχη αυτής που περιγράφηκε στο σχήμα 2.1. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η ποτενσιοδυναμική καμπύλη που προκύπτει έχοντας αρχίσει από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (περίπου -0.220V) πηγαίνοντας ανοδικά μέχρι τα 1.8V , μετά μέχρι τα -0.800 και μετά πάλι μέχρι τα 1.8V (1.5 κύκλος). Συνεπώς, από την στιγμή που πηγαίνουμε αρκετά καθοδικά ώστε να αναχθούν τα οξείδια και υδροξείδια, δηλαδή να «ελέγχουμε» την παθητικοποίηση του νικελίου, όσους κύκλους και να κάνουμε θα βλέπουμε την εκ νέου δημιουργία αυτών.



Σχήμα 2.2: Ποτενσιοδυναμική καμπύλη νικελίου σε διάλυμα 0.75M θεικού οξέος με ταχύτητα σάρωσης 10mV/s.

Η συμπεριφορά του συστήματος υπό γαλβανοδυναμικές συνθήκες διαφέρει σημαντικά από αυτήν που παρατηρείται υπό ποτενσιοδυναμικές συνθήκες. Ένα παράδειγμα γαλβανοδυναμικής πόλωσης ηλεκτροδίου νικελίου σε υδατικό διάλυμα 1M θεικού οξέως με ταχύτητα σάρωσης 1μΑ/s παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η καμπύλη αυτή, και ειδικότερα τα ρεύματα στα οποία συμβαίνουν οι διάφορες μεταβολές του δυναμικού εξαρτώνται δραστικά από την κατάσταση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου Ni. Για παράδειγμα, αν το νικέλιο είναι έστω και μερικώς παθητικοποιημένο, οι μεταβολές του δυναμικού μπορεί να παρατηρηθούν σε υψηλότερες τιμές ρεύματος ή και να εξαλειφτούν πλήρως.



Σχήμα 2.3: Γαλβανοδυναμική καμπύλη νικελίου σε διάλυμα 1M θειικού οξέος με ταχύτητα σάρωσης 1μΑ/s.

Στο σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι η αύξηση του ρεύματος προς ανοδικές τιμές έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου (κλάδος ss1). Όταν το ρεύμα λάβει τιμή 70μΑ τότε το δυναμικό αυξάνεται απότομα και λαμβάνει τιμή περίπου 1.5V. η τιμή αυτή δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται με το χρόνο (ταλαντώνεται) για όλο το εύρος τιμών του ρεύματος από 80 έως 130μΑ περίπου. Για ακόμα μεγαλύτερες τιμές ρεύματος το δυναμικό παύει να ταλαντώνεται και λαμβάνει μία σταθερή τιμή περίπου 1.6V.

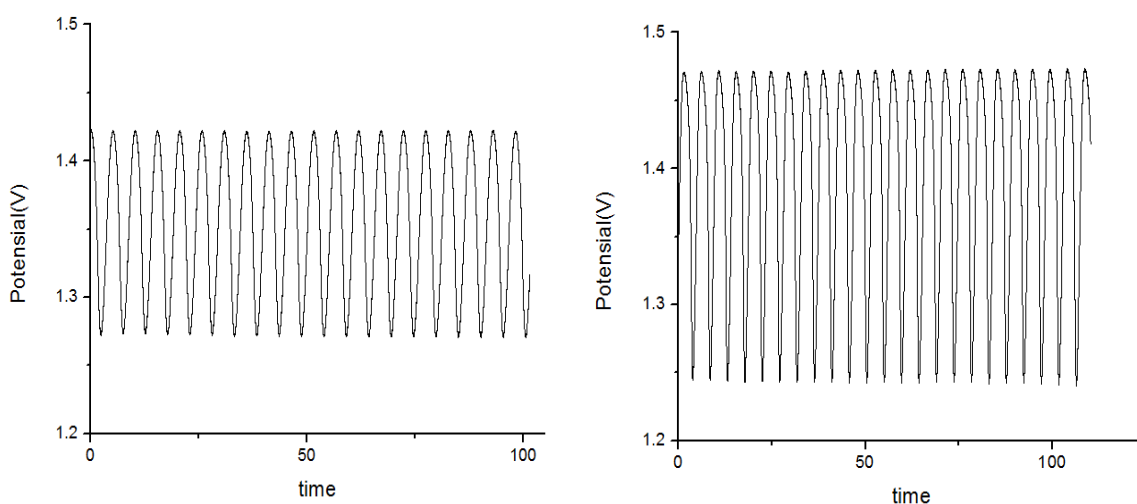
Μεταβάλλοντας την φορά σάρωσης του ρεύματος το δυναμικό μειώνεται σταδιακά χωρίς όμως να ταλαντώνεται και καταγράφεται ο κλάδος ss2. Όταν το ρεύμα λάβει την τιμή 60μΑ περίπου το δυναμικό αρχίζει να ταλαντώνεται ξανά με μειούμενο πλάτος. Όταν το ρεύμα λάβει την τιμή 30μΑ περίπου το δυναμικό σταθεροποιείται ξανά και καταγράφεται ο κλάδος ss3. Περαιτέρω μείωση του ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα την απότομη μείωση του δυναμικού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ακριβείς τιμές που παρατηρούνται οι δραστικές μεταβολές του δυναμικού εξαρτώνται δραστικά από την προκατεργασία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και από την πιθανή ύπαρξη οξειδίων.

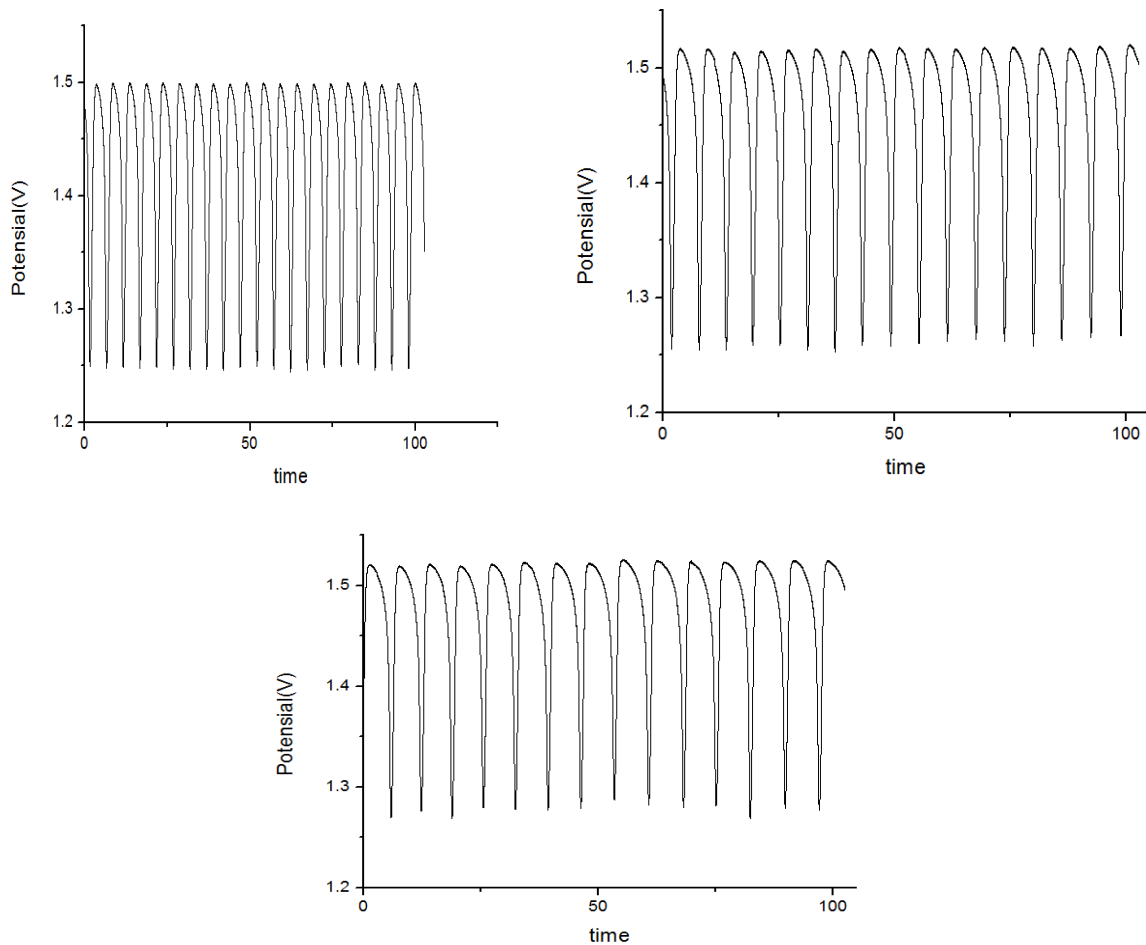
Η καμπύλη του Σχήματος 2.3 αποτελεί ένδειξη ότι το σύστημα Ni/H₂SO₄ είναι ηλεκτροχημικός ταλαντωτής υπό γαλβανοστατικές συνθήκες. Αναμένονται δηλαδή αυτόνομες ταλαντώσεις του δυναμικού για υποβολή σταθερού ρεύματος στις περιοχές που παρατηρείται αυξομείωση του δυναμικού.

2.2. Μελέτη της δυναμικής του Ni υπό γαλβανοστατικές συνθήκες:

Όπως διαπιστώθηκε από τα γαλβανοδυναμικά πειράματα το σύστημα Ni/H₂SO₄ παρουσιάζει αστάθειες κατά την σάρωση του ρεύματος. Προκειμένου να διαπιστωθεί αν το σύστημα αυτό είναι ηλεκτροχημικός ταλαντωτής υπό γαλβανοστατικές συνθήκες καταγράφηκαν οι χρονοβολταμετρικές καμπύλες για διάφορες τιμές εφαρμοζόμενου ρεύματος.

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται πέντε χρονοβολταμετρικές καμπύλες που αντιστοιχούν σε επιβαλλόμενο ρεύμα 50, 60, 70, 90 και 110 μ A. Παρατηρούμε ότι για αυτές τις τιμές ρεύματος το δυναμικό του ηλεκτροδίου ταλαντώνεται περιοδικά σε εύρος δυναμικού από 1.3 έως 1.5V περίπου. Το πλάτος των ταλαντώσεων και η περίοδός τους εξαρτάται από την τιμή του επιβαλλόμενου ρεύματος. Παρατηρούμε ότι όσο μειώνουμε την τιμή του ρεύματος που επιβάλλουμε τόσο μικρότερη τιμή έχει το πλάτος των ταλαντώσεων αλλά αντίθετα με το πλάτος, η περίοδος με την οποία εμφανίζονται είναι μεγαλύτερη.



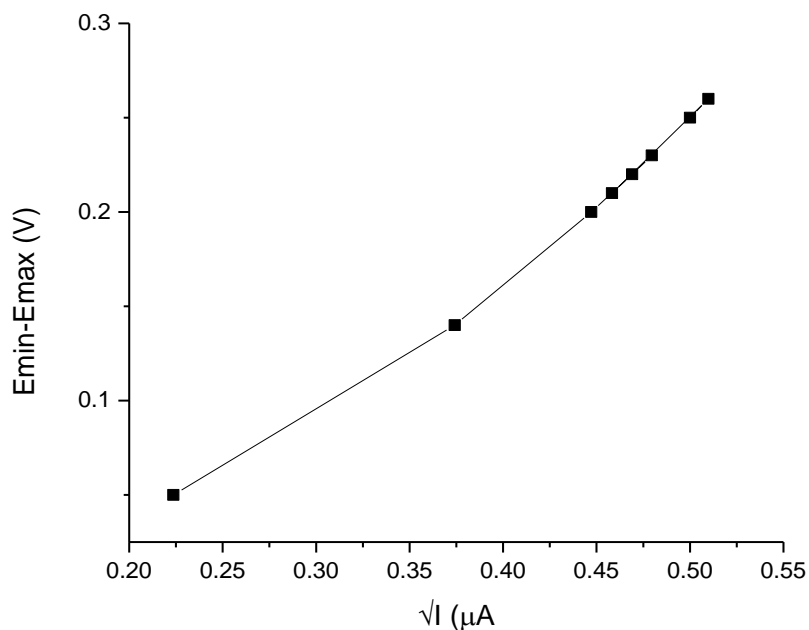


Σχήμα 2.4: Ταλαντώσεις του δυναμικού του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ υπό γαλβανοστατικές συνθήκες για επιβαλλόμενο ρεύμα , διαδοχικά 50μΑ, 60μΑ, 70μΑ, 90μΑ και 110μΑ.

Η εξάρτηση της μείωσης του πλάτους των ταλαντώσεων ως προς το επιβαλλόμενο ρεύμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της αστάθειας που οδηγεί σε ταλαντώσεις στην περιοχή των 30μΑ (μετάβαση από τον κλάδο ss3 σε ταλαντώσεις). Σύμφωνα με την θεωρία των μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων, εφόσον η αστάθεια οφείλεται σε μία διακλάδωση Hopf τότε η εξάρτηση του πλάτους των ταλαντώσεων από την τετραγωνική ρίζα της παραμέτρου διακλάδωσης αναμένεται να είναι γραμμική για τιμές της παραμέτρου διακλάδωσης πλησίον του σημείου διακλάδωσης και αμετάβλητη της παραμέτρου διακλάδωσης για τιμές μακριά από το σημείο διακλάδωσης.

Στο συγκεκριμένο σύστημα η παράμετρος διακλάδωσης είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα I . Συνεπώς, για να διαπιστωθεί αν η διακλάδωση που οδηγεί από τον κλάδο ss3 σε ταλαντώσεις

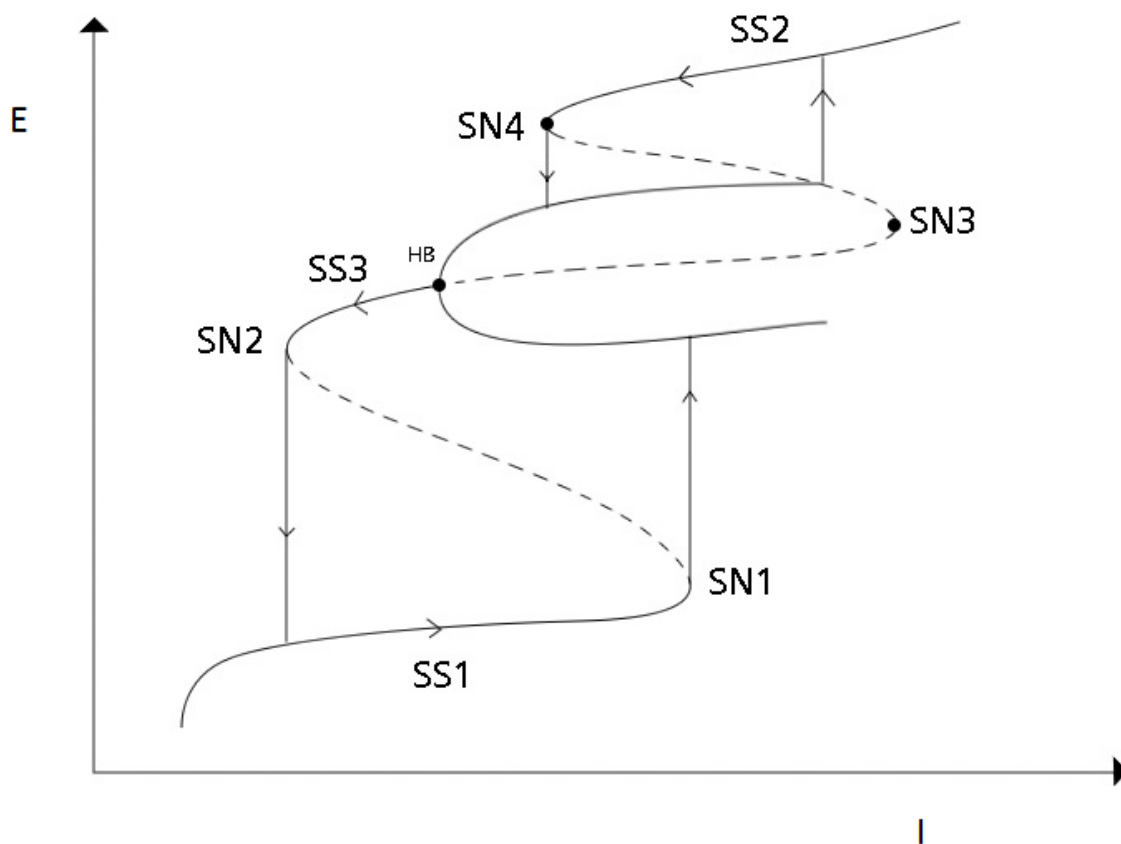
είναι διακλάδωση Hopf, κατασκευάζουμε το διάγραμμα του Σχήματος 2.5.



Σχήμα 2.5: Μεταβολή του πλάτους των ταλαντώσεων ως προς την τετραγωνική ρίζα του επιβαλλόμενου ρεύματος.

Όπως παρατηρούμε στο σχήμα αυτό για τιμές ρεύματος πλησίον του σημείου διακλάδωσης η εξάρτηση του πλάτους είναι γραμμική. η διαπίστωση αυτή αποτελεί μία ένδειξη ότι η αστάθεια από τον κλάδο ss3 σε ταλαντώσεις είναι μία διακλάδωση Hopf.

Το παραπάνω συμπέρασμα σε συνδυασμό με τα φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την γαλβανοδυναμική μελέτη μας επιτρέπει να προτείνουμε το διάγραμμα διακλαδώσεων του Σχήματος 2.6 ως την πιθανότερη ερμηνεία για την δυναμική του συστήματος.



Σχήμα 2.6: Προτεινόμενη αλληλουχία διακλαδώσεων του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ υπό γαλβανοδυναμικές συνθήκες.

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.6 θεωρούμε ότι στο πέρας του κλάδου ss1 (σημείο SN1) λαμβάνει χώρα μία διακλάδωση σάγματος-κόμβου (saddle-node). Μία διακλάδωση σάγματος-κόμβου συμβαίνει και στο πέρας του κλάδου ss3 (σημείο SN2) . Στο σημείο HB, επί του κλάδου ss3 συμβαίνει μία διακλάδωση Hopf που έχει ως αποτέλεσμα την γέννηση των ταλαντώσεων και την μετατροπή του ευσταθούς κλάδου ss3 σε ασταθή. Στο σημείο SN3, δηλαδή στο πέρας του ασταθούς κλάδου ss3 συμβαίνει μία επιπλέον διακλάδωση σάγματος-κόμβου. Μία επιπλέον διακλάδωση σάγματος-κόμβου συμβαίνει στο πέρας του κλάδου ss2 (σημείο SN4). Για υψηλές τιμές της παραμέτρου διακλάδωσης οι ταλαντώσεις εξαφανίζονται καθώς ο οριακός κύκλος που αντιστοιχεί σε αυτές «χτυπά» πάνω σε ένα σαγματικό σημείο. Εφόσον το προτεινόμενο διάγραμμα διακλαδώσεων είναι σωστό, η μεταβολή της παραμέτρου διακλάδωσης (δηλαδή το επιβαλλόμενο ρεύμα) προς θετικές τιμές θα έχει ως αποτέλεσμα διαδοχικά : (α) την καταγραφή του ευσταθούς κλάδου ss1, (β) την απότομη μετάβαση της απόκρισης του συστήματος σε

υψηλότερες τιμές λόγω της διακλάδωσης SN1, (γ) την εμφάνιση ευσταθών ταλαντώσεων, (δ) την απότομη εξαφάνιση των ταλαντώσεων και την μετάβαση στον ευσταθή κλάδο ss2.

Η μεταβολή της παραμέτρου διακλάδωσης προς αρνητικές τιμές θα έχει ως αποτέλεσμα διαδοχικά : (α) την καταγραφή του ευσταθούς κλάδου ss2, (β) την απότομη μετάβαση του συστήματος σε χαμηλότερες τιμές λόγω της διακλάδωσης SN3, (γ) την εμφάνιση ευσταθών ταλαντώσεων, (δ) την εξαφάνιση των ταλαντώσεων στο σημείο HB λόγω της διακλάδωσης Hopf, (ε) την καταγραφή του ευσταθούς κλάδου ss3 και (στ) την απότομη μετάβαση σε χαμηλότερες τιμές λόγω της διακλάδωσης SN2. Παρατηρούμε ότι ακριβώς αυτές οι αλληλουχίες παρατηρούνται και πειραματικά.

2.3. Ηλεκτροχημικός συντονισμός υπό γαλβανοστατικές συνθήκες

Σε μια σειρά πρόσφατων δημοσιεύσεων, έχει δειχθεί ότι η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια ενός συστήματος μπορεί να εμφανίσει συντονισμό υπό ποτενσιοστατική λειτουργία. Ανάλογα με τις ηλεκτρικές ιδιότητες και τα χημικά χαρακτηριστικά του συστήματος, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να εμφανίσει ηλεκτροχημικό συντονισμό, ηλεκτρικό συντονισμό και αντισυντονισμό. Το φαινόμενο εκδηλώνεται στην συχνότητα που αποκρίνεται η εμπέδηση (ή μέθοδος ZAP) ή στην σύνθετη αγωγιμότητα και καθορίζεται από ένα συνδυασμό φυσικοχημικών και δυναμικών ιδιοτήτων της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας.

Μια πειραματική εκδήλωση των θεωρητικών ευρημάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την εξερεύνηση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος όπου μια σταθερή εστίαση παρατηρείται γαλβανοστατικά. Για να εντοπίσουμε μια σταθερή εστίαση υπό γαλβανοστατικές συνθήκες, είναι επαρκής για να βρούμε μια διακλάδωση Hopf, όπου ένα σταθερή κατάσταση χάνει τη σταθερότητά της και σταθερές ταλαντώσεις προκύπτουν στην θέση της. Ένα σύστημα όπου παρατηρείται αυτό το χαρακτηριστικό είναι η ηλεκτροδιάλυση του νικελίου σε διάλυμα θειικού οξέος υπό γαλβανοστατικές συνθήκες.

2.3.1. Μελέτη του ηλεκτροχημικού συντονισμού με την μέθοδο ZAP

Προκειμένου να μελετηθεί το φαινόμενο του συντονισμού στο σύστημα Ni/ 1M H₂SO₄ με την μέθοδο ZAP προγραμματίστηκε μία κάρτα AD/DA ώστε να παράγει ένα ημιτονοειδή παλμό μεταβλητής συχνότητας. Η κάρτα ήταν τύπου Advantech 711 και το σήμα που παρήγαγε τροφοδοτούνταν σε ένα γαλβανοστάτη PAR 263A. Ο κώδικας αναπτύχθηκε σε περιβάλλον Visual Basic 6 και είναι ο παρακάτω:

```
Private Sub AdvHiResTimerCtl1_TimerEvent(ByVal Key As String)
```

```
t = t + AdvHiResTimerCtl1.Interval("timer 0")
```

```
Text7.Text = t / 1000
```

```
amp = Val(Text3.Text)
```

```
frq = Val(Text1.Text) + Val(Text4.Text) * t / 1000
```

```
Text8.Text = frq
```

```
If frq >= Val(Text2.Text) Then t = 0
```

```
x = amp + amp * Sin(2 * 3.14157 * frq * t / 1000)
```

```
AdvAO1.DataAnalog = x
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command1_Click()
```

```
AdvAO1.ChannelExportStart = 0
```

```
AdvAO1.ChannelExportCount = 1
```

```
AdvHiResTimerCtl1.Enabled("timer 0") = True
```

```
AdvHiResTimerCtl1.Interval("timer 0") = 1
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command2_Click()
```

```
AdvAO1.SelectDevice
```

```

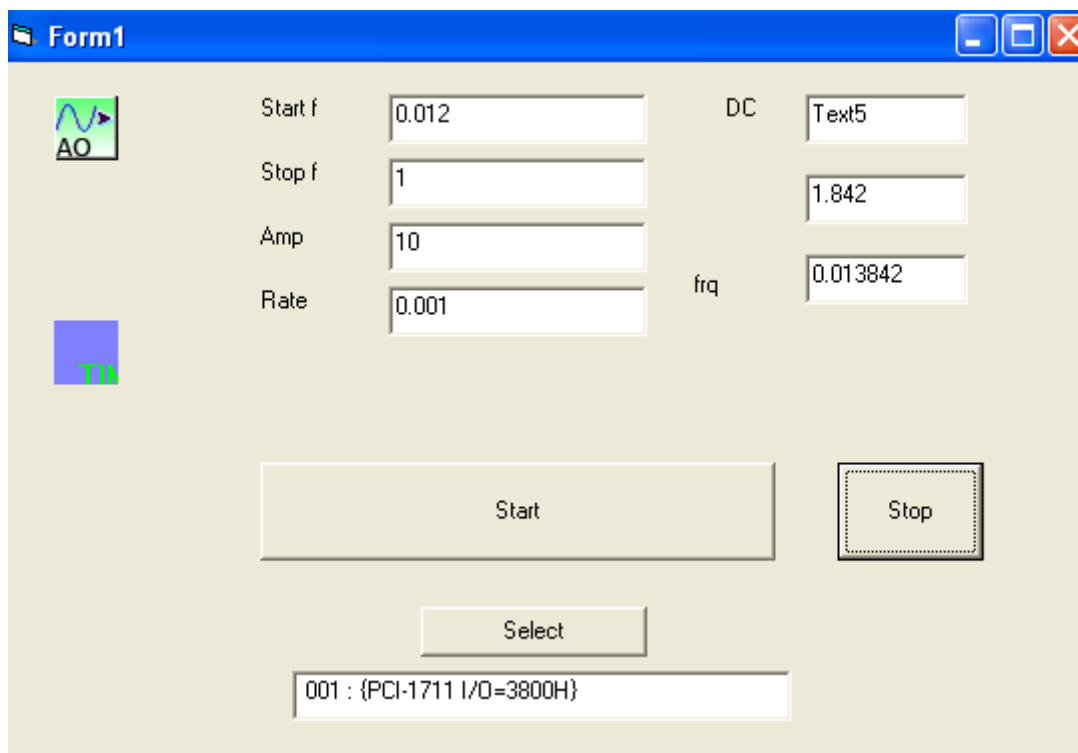
Text6.Text = AdvAO1.DeviceName
End Sub
Private Sub Command3_Click()
AdvHiResTimerCtl1.Enabled("timer 0") = False

frq = 0
t = 0
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()
t = t + Timer1.Interval
Text7.Text = t / 1000
amp = Val(Text3.Text)
Text8.Text = frq
frq = 1
x = amp + amp * Sin(2 * 3.14157 * frq * t / 1000)
AdvAO1.DataAnalog = x
End Sub

```

Το γραφικό περιβάλλον της εφαρμογής είχε την παρακάτω μορφή του Σχήματος 2.7.



Σχήμα 2.7: Γραφικό περιβάλλον του προγράμματος για την εφαρμογή της μεθόδου ZAP

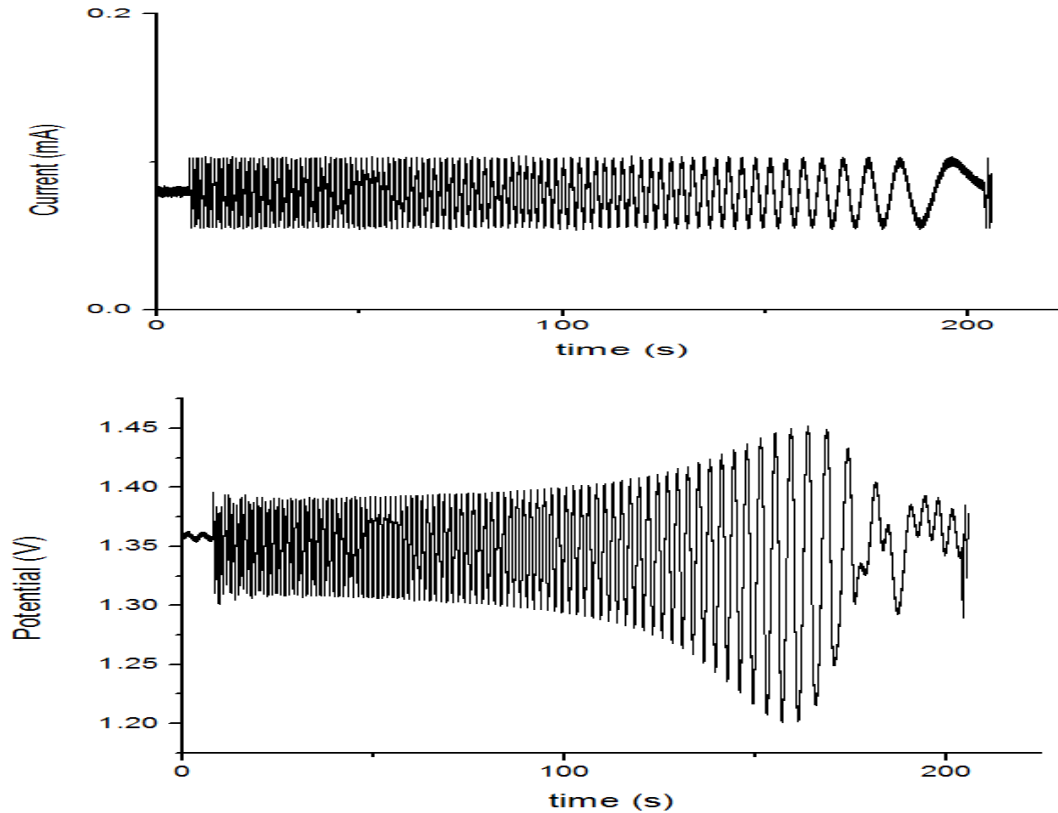
Στα πεδία Start f, Stop f εισάγονταν η μικρότερη και μέγιστη τιμή της συχνότητας του ημιτονοειδούς σήματος. Στο πεδίο Amp καταγράφονταν το πλάτος της ημιτονοειδούς διαταραχής και στο πεδίο Rate, ο ρυθμός μεταβολής της συχνότητας. Στο πεδίο DC εισάγονταν η DC συνιστώσα της διαταραχής.

Όπως διαπιστώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η διακλάδωση που οδηγεί από τον ευσταθή κλάδο ss3 σε ταλαντώσεις είναι μία διακλάδωση Hopf. Αυτό σημαίνει ότι η ευσταθής κατάσταση που αντιστοιχεί στον κλάδο ss3 είναι μία ευσταθής εστία. Η ευσταθής εστία χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη τουλάχιστον δύο συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών $\lambda_{\pm} = \alpha \pm i\omega_0$. Συνεπώς, σε αυτή την στατική κατάσταση αντιστοιχεί μία χαρακτηριστική συχνότητα (ιδιοσυχνότητα) ω_0 . Λόγω της ιδιοσυχνότητας αυτής το σύστημα μπορεί να φερθεί ως συντονιστής, δηλαδή να μεγιστοποιήσει την απόκρισή του εφόσον διαταραχθεί με ένα σήμα που έχει συχνότητα περίπου ίση με την ιδιοσυχνότητα του συστήματος.

Στον ηλεκτροχημικό σύστημα Ni/ 1M H₂SO₄ υπό γαλβανοστατικές συνθήκες το ρεύμα που

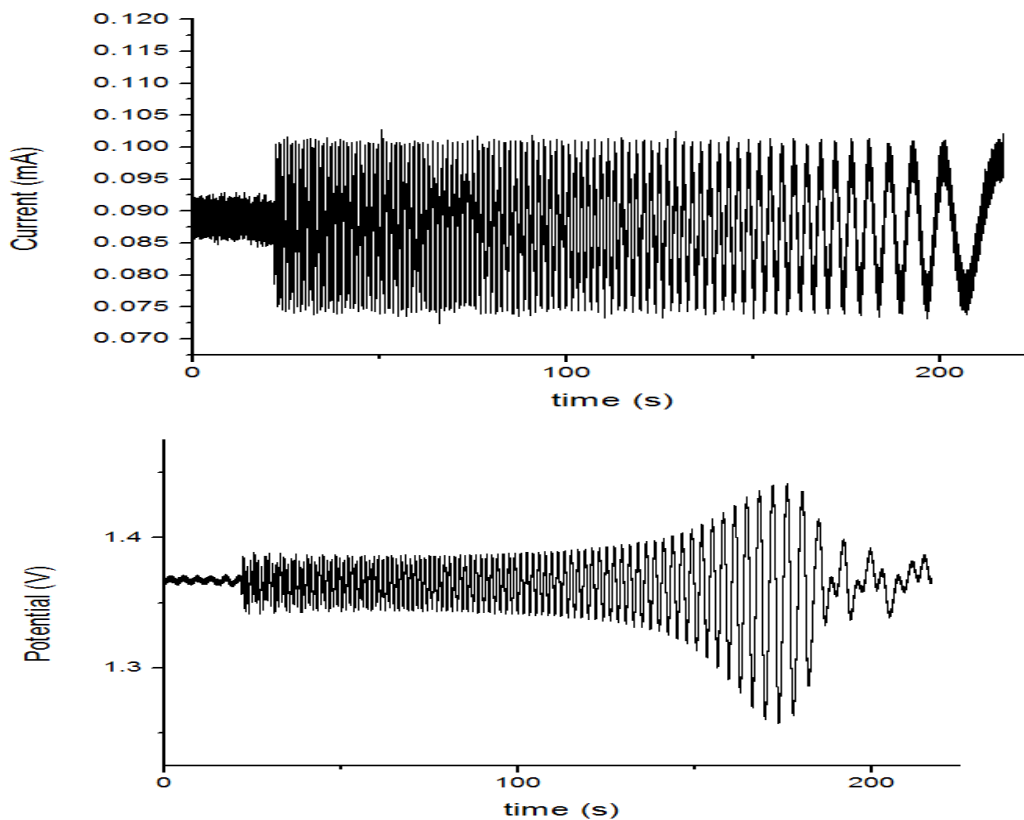
διέρχεται από το κελί είναι η ελεγχόμενη παράμετρος του συστήματος και το δυναμικό είναι η παράμετρος που παρατηρείται. Προκειμένου να διαπιστωθεί αν το σύστημα αυτό μπορεί να συντονιστεί θα πρέπει να διαταραχθεί με μία ημιτονοειδή διαταραχή του ρεύματος, μεταβλητής συχνότητας (δηλαδή να μεταβάλλεται η συχνότητα του σήματος από μία ελάχιστη τιμή έως μία μέγιστη τιμή που επιλέγεται) και να καταγραφεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Εφόσον παρατηρηθεί μέγιστο στην απόκριση του δυναμικού του ηλεκτροδίου, αυτό αποτελεί πειραματική απόδειξη της δυνατότητας συντονισμού. Επίσης, εφόσον το σύστημα μπορεί να φερθεί ως συντονιστής, αναμένεται ότι η ένταση του συντονισμού θα αυξάνεται καθώς η παράμετρος διακλάδωσης πλησιάζει την τιμή που αντιστοιχεί στην διακλάδωση Hopf.

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται η απόκριση του συστήματος για $I = 70\mu\text{A}$ δηλαδή για τιμή της παραμέτρου διακλάδωσης σχετικά μακριά της διακλάδωσης Hopf. Η πάνω καμπύλη είναι η διαταραχή του ρεύματος που εφαρμόζεται στο σύστημα. Είναι φανερό ότι αποτελείται από μία ημιτονοειδή συνάρτηση που περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό συχνοτήτων. Η κάτω καμπύλη αντιστοιχεί στην απόκριση του δυναμικού του συστήματος. Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι υπάρχει μία συχνότητα διαταραχής για την οποία η απόκριση του συστήματος μεγιστοποιείται, δηλαδή το σύστημα συντονίζεται.



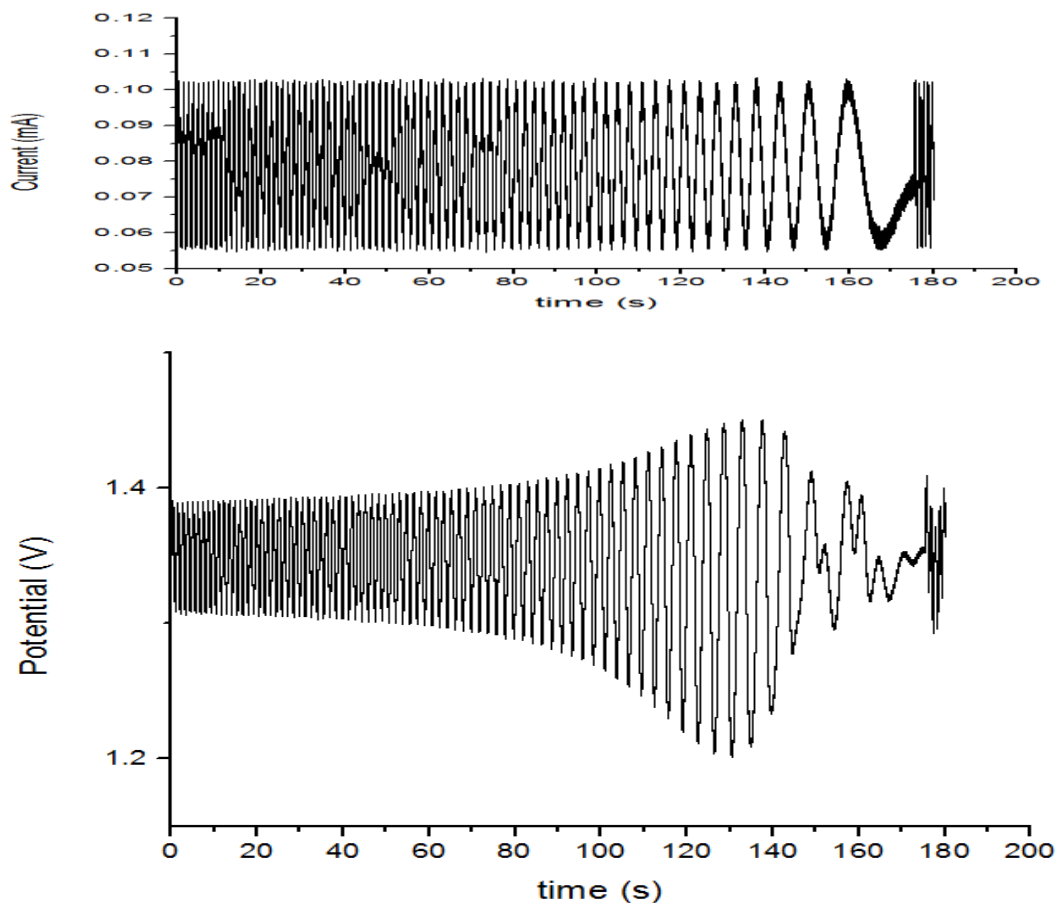
Σχήμα 2.8: Συντονισμός του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για $I=70\mu\text{A}$. Συχνότητες διαταραχής από 1 έως 0.012Hz.

Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται η απόκριση του συστήματος για $I= 80\mu\text{A}$ δηλαδή για τιμή της παραμέτρου διακλάδωσης πλησιέστερα της διακλάδωσης Hopf. Η πάνω καμπύλη αποτελεί διαταραχή του ρεύματος που εφαρμόζεται στο σύστημα και αποτελείται από μία ημιτονοειδή συνάρτηση που περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό συχνοτήτων. Η κάτω καμπύλη αντιστοιχεί στην απόκριση του δυναμικού του συστήματος. Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι υπάρχει και πάλι μία συχνότητα διαταραχής για την οποία η απόκριση του συστήματος μεγιστοποιείται, δηλαδή το σύστημα συντονίζεται.



Σχήμα 2.9 : Συντονισμός του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για $I = 80\mu\text{A}$. Συχνότητες διαταραχής από 1 έως 0.012Hz.

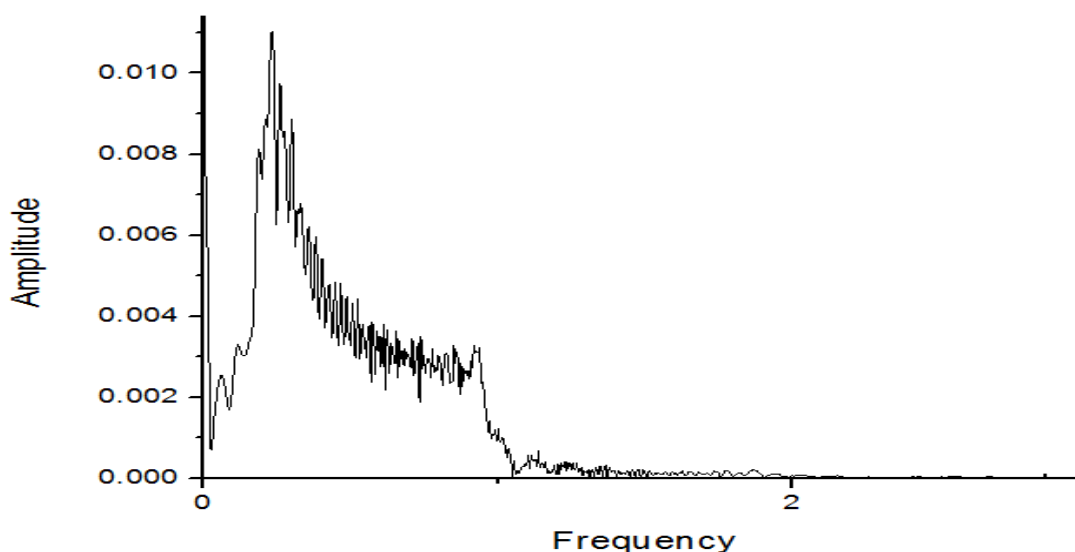
Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζεται η απόκριση του συστήματος για $I = 95\mu\text{A}$ δηλαδή για τιμή της παραμέτρου διακλάδωσης πολύ κοντά στην διακλάδωση Hopf. Η πάνω καμπύλη αποτελεί και πάλι διαταραχή του ρεύματος που εφαρμόζεται στο σύστημα και αποτελείται από μία ημιτονοειδή συνάρτηση που περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό συχνοτήτων. Από την κάτω καμπύλη είναι φανερό ότι υπάρχει και πάλι μία συχνότητα διαταραχής για την οποία η απόκριση του συστήματος μεγιστοποιείται, δηλαδή το σύστημα συντονίζεται.



Σχήμα 2.10: Συντονισμός του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για $I = 95\mu\text{A}$. Συχνότητες διαταραχής από 1 έως 0.012Hz.

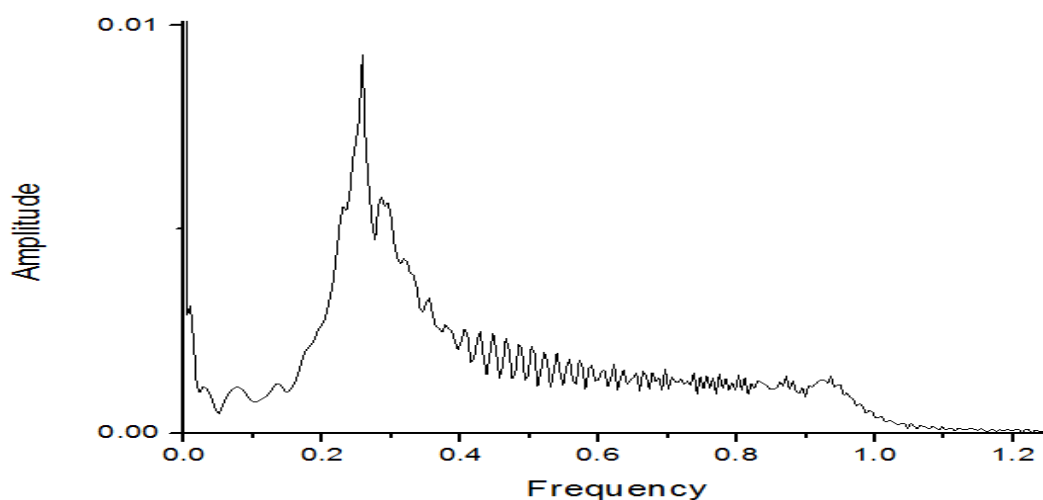
Προκειμένου να προσδιοριστεί η συχνότητα συντονισμού θα πρέπει η απόκριση του συστήματος να αναλυθεί με ανάλυση Fourier. Απουσία συντονισμού το διάγραμμα της έντασης ως προς την συχνότητα θα αποτελείται από μία σταθερή τιμή μεγαλύτερη του μηδενός, ανεξάρτητη της συχνότητας. Στην περίπτωση του συντονισμού θα παρουσιάζεται ένα μέγιστο σε συχνότητα που αντιστοιχεί στην συχνότητα συντονισμού. Το πλάτος αντιστοιχεί στην ένταση του συντονισμού.

Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζεται η ανάλυση Fourier που αντιστοιχεί στην απόκριση του Σχήματος 2.8. Στο σχήμα αυτό παρατηρούμε ένα μέγιστο στην συχνότητα 0.2285 Hz. Η συχνότητα αυτή είναι η συχνότητα συντονισμού του συστήματος για αυτήν την τιμή επιβαλλόμενου ρεύματος.



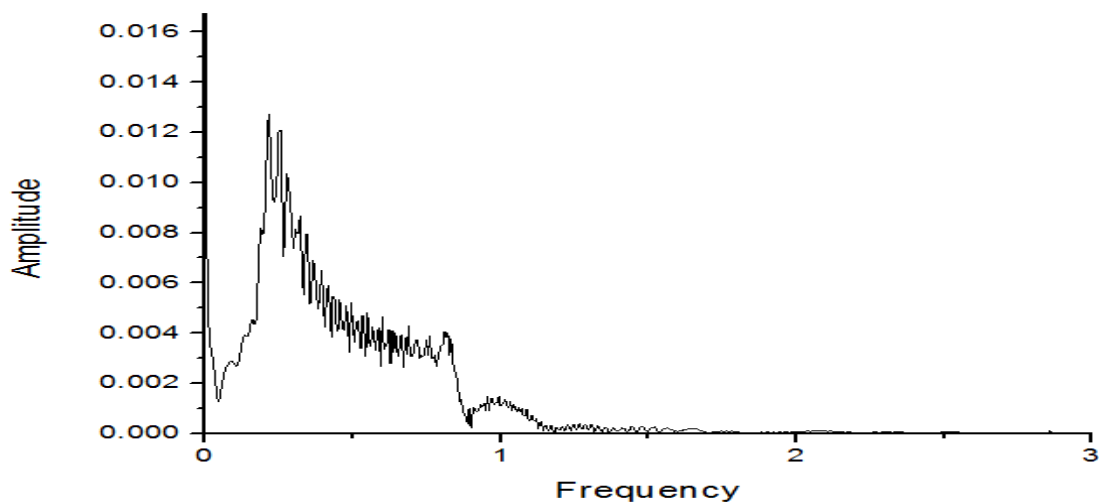
Σχήμα 2.11 : Ανάλυση Fourier του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για $I=70\mu\text{A}$.

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται η ανάλυση Fourier που αντιστοιχεί στην απόκριση του Σχήματος 2.9. Σε συχνότητα 0.2582 Hz παρουσιάζεται μεγιστοποίηση του πλάτους. Η συχνότητα αυτή είναι η συχνότητα συντονισμού του συστήματος για αυτήν την τιμή επιβαλλόμενου ρεύματος.



Σχήμα 2.12: Ανάλυση Fourier του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για $I=80\mu\text{A}$.

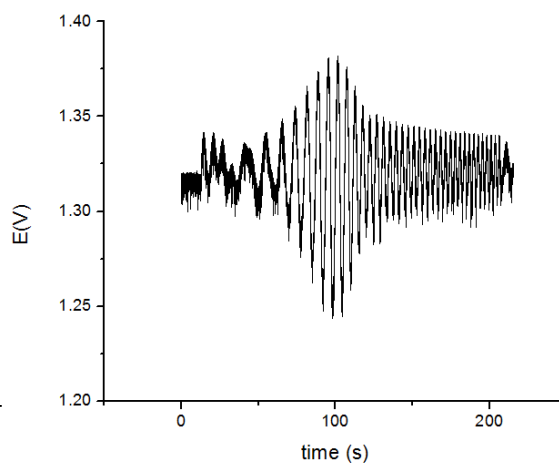
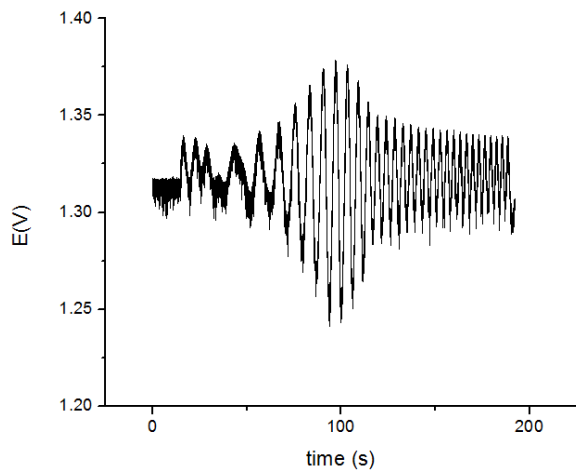
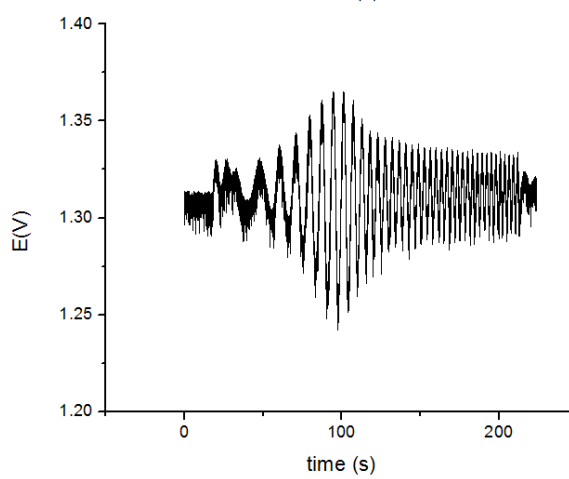
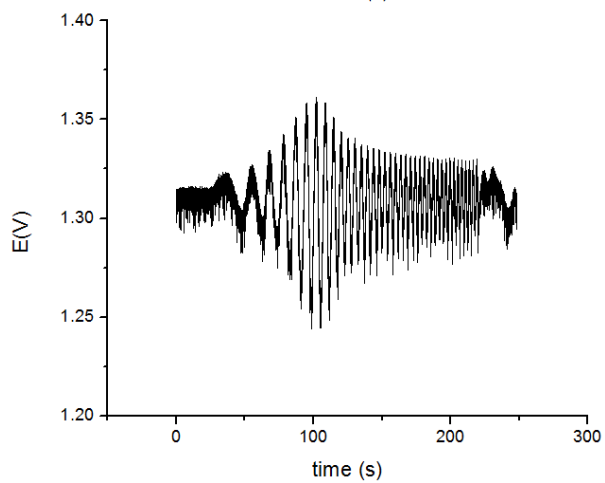
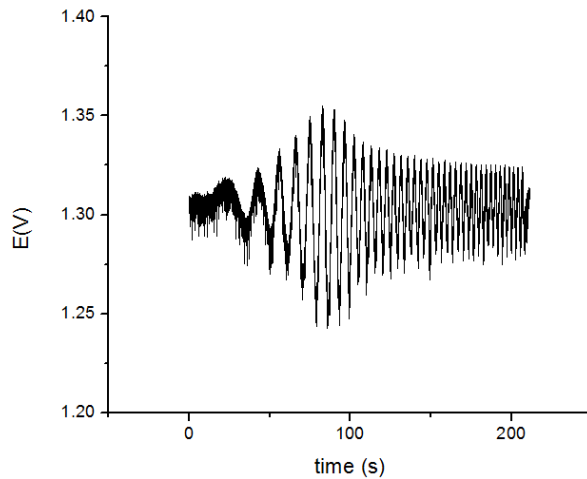
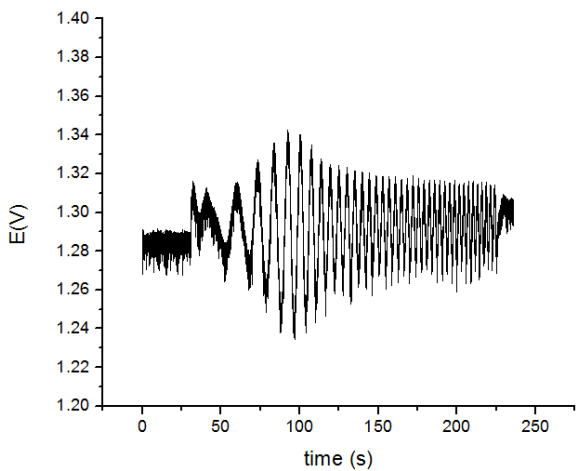
Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζεται η ανάλυση Fourier που αντιστοιχεί στην απόκριση του σχήματος 2.10. Στο σχήμα αυτό παρατηρούμε ένα μέγιστο στην συχνότητα 0.2165 Hz. Η συχνότητα αυτή είναι η συχνότητα συντονισμού του συστήματος για αυτήν την τιμή επιβαλλόμενου ρεύματος.

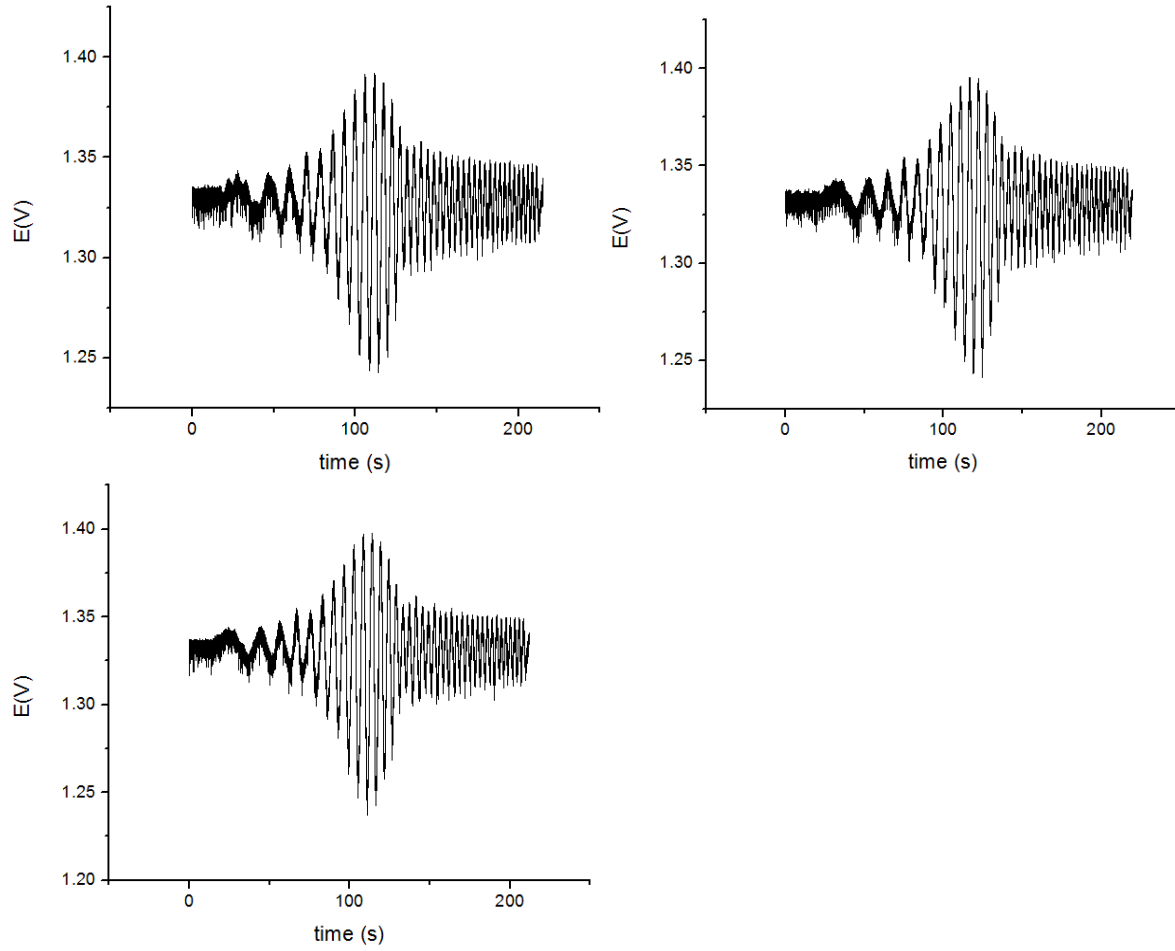


Σχήμα 2.13: Ανάλυση Fourier του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για $I = 95\mu\text{A}$

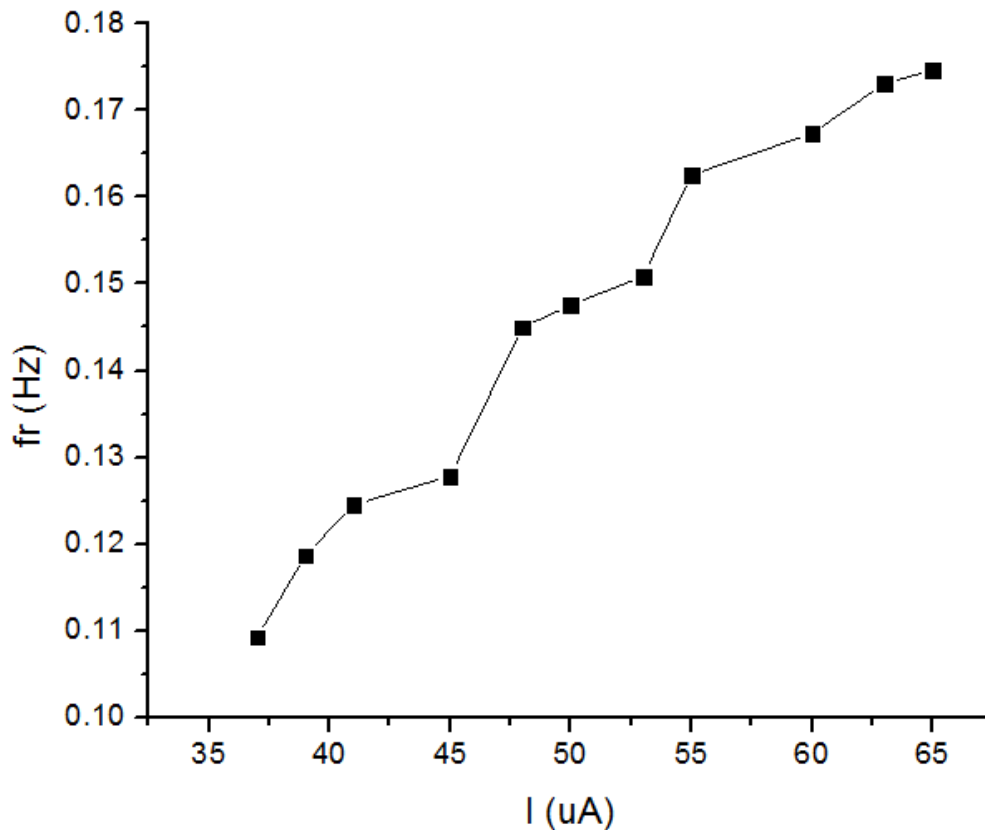
Παρατηρούμε ότι οι τιμές του ρεύματος στις οποίες παρατηρείται συντονισμός είναι μεγαλύτερες από αυτές που θα αντιστοιχούσαν στο σχήμα 2.3. Η αναντιστοιχία αυτή οφείλεται στην κατάσταση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου του νικελίου. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι τιμές του ρεύματος στις οποίες παρατηρούνται μεγάλες αλλαγές του δυναμικού και ταλαντώσεις μετατοπίζονται θετικότερα όταν τα επιφανειακά οξείδια δεν έχουν αναχθεί πλήρως.

Στο σχήμα 2.14 που ακολουθεί παραθέτονται τα διαγράμματα συντονισμού του ηλεκτροχημικού συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για μερικές ακόμα τιμές ρεύματος από 39μA έως 65μA.





Σχήμα 2.14: Συντονισμός του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ για $I = 39\mu\text{A}, 43\mu\text{A}, 48\mu\text{A}, 50\mu\text{A}, 53\mu\text{A}, 55\mu\text{A}, 60\mu\text{A}, 63\mu\text{A}$ και $65\mu\text{A}$. Συχνότητες διαταραχής από 1 έως 0.012Hz.

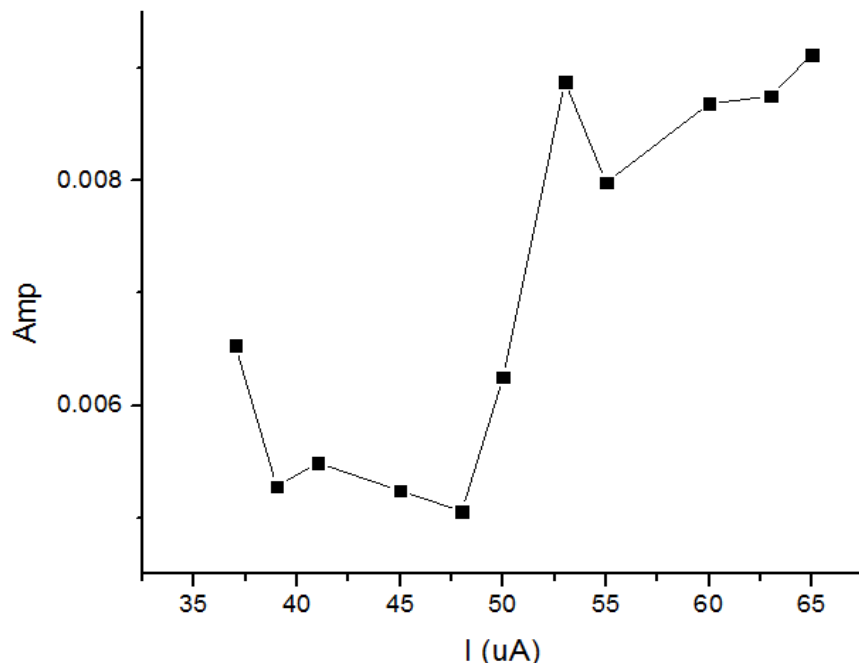


Σχήμα 2.15: Εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού ως προς την παράμετρο του συστήματος I .

Από το Σχήμα 2.14 μπορεί να υπολογιστεί η εξάρτηση της συχνότητας του συντονισμού ως προς την παράμετρο του συστήματος, δηλαδή το εφαρμοζόμενο ρεύμα. Η εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού από το ρεύμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.15. από το διάγραμμα αυτό διαπιστώνεται ότι η συχνότητα συντονισμού μειώνεται καθώς μειώνεται το ρεύμα I , δηλαδή καθώς το σύστημα απομακρύνεται από την διακλάδωση Hopf. Αν θεωρήσουμε απομάκρυνση από την διακλάδωση Hopf συμβαίνει αύξηση της απόσβεσης («τριβής»), το παραπάνω σχήμα δηλώνει ότι η αύξηση της απόσβεσης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της συχνότητας συντονισμού.

Από το Σχήμα 2.14 μπορεί να υπολογιστεί επίσης και η ισχύς του φάσματος Fourier στην συχνότητα συντονισμού, η οποία αποτελεί ένα μέτρο της έντασης του συντονισμού. Η εξάρτηση της έντασης του συντονισμού ως προς την παράμετρο του συστήματος I παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16. Αν και το διάγραμμα αυτό παρουσιάζει διακυμάνσεις, παρατηρούμε ότι μείωση του

I , δηλαδή αύξηση της απόσβεσης, έχει ως αποτέλεσμα της μείωσης της έντασης του συντονισμού γεγονός που ισχύει για κάθε συντονιζόμενο σύστημα.



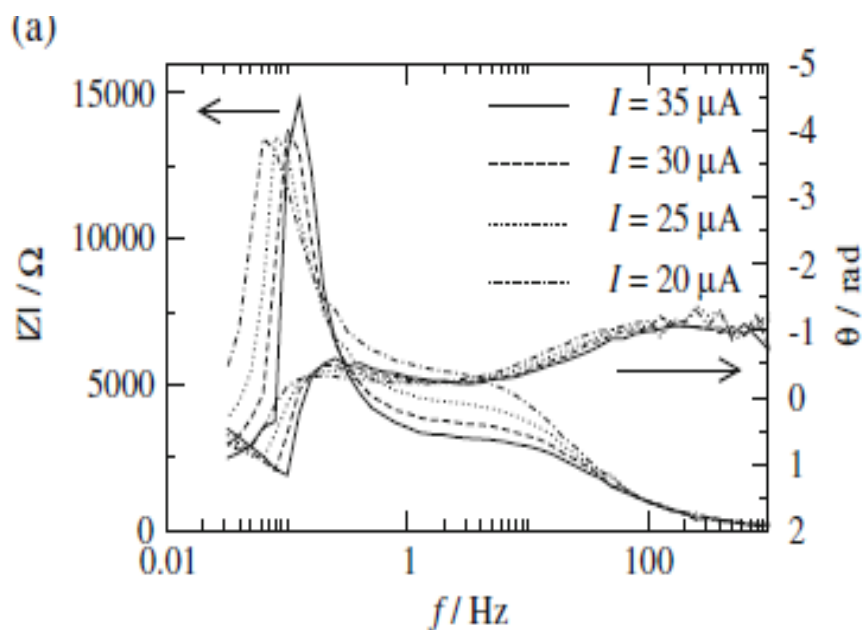
Σχήμα 2.16 : Εξάρτηση της ισχύος του συντονισμού σε συνάρτηση από την παράμετρο του συστήματος I .

2.3.2. Μελέτη του ηλεκτροχημικού συντονισμού με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Ο ηλεκτροχημικός συντονισμός του συστήματος Ni/ 1M H₂SO₄ μελετήθηκε και με την τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής υπό γαλβανοστατικές συνθήκες εφαρμόζονται διαδοχικά ημιτονοειδής διαταραχές όπου, για κάθε βήμα, η συχνότητα της διαταραχής είναι διαφορετική. Το φαινόμενο του συντονισμού εμφανίζεται ως μέγιστο της εμπέδησης του συστήματος για συγκεκριμένη συχνότητα διαταραχής. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει επίσης τον προσδιορισμό της φάσης της εμπέδησης ως

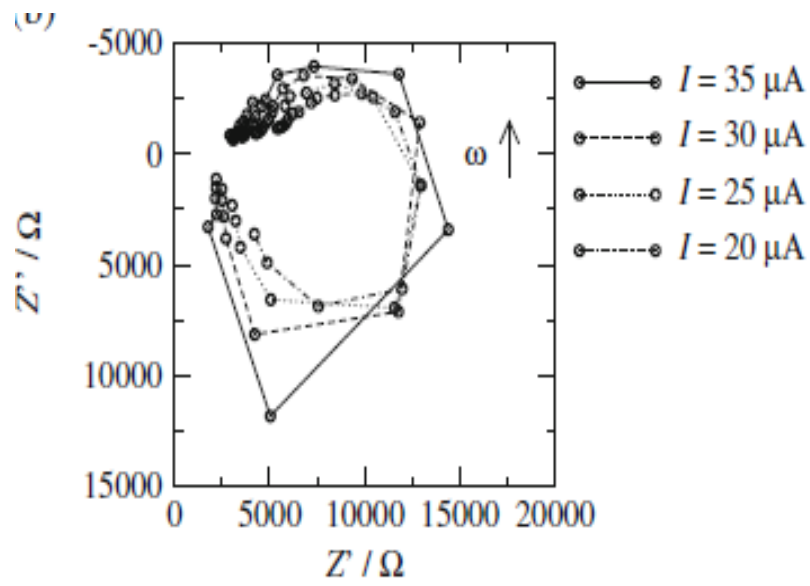
προς την συχνότητα.

Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζεται το μέτρο της εμπέδησης και η φάση ως προς την συχνότητα (διάγραμμα Bode) για διαφορετικές τιμές του ρεύματος πλησίον της διακλάδωσης Hopf. Παρατηρούμε ότι η εμπέδηση του συστήματος παρουσιάζει έντονο μέγιστο στη συχνότητα 0.13 Hz. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί ότι η συχνότητα συντονισμού μειώνεται καθώς η παράμετρος διακλάδωσης I απομακρύνεται από το σημείο διακλάδωσης. Ακόμα παρατηρούμε ότι η ένταση του μέγιστου της εμπέδησης μειώνεται καθώς η παράμετρος διακλάδωσης I απομακρύνεται από το σημείο διακλάδωσης, δηλαδή ο συντονισμός είναι ασθενέστερος όταν η παράμετρος διακλάδωσης είναι μακριά από την διακλάδωση Hopf.



Σχήμα 2.17: Διάγραμμα Bode του μέτρου και της φάσης της εμπέδησης για διαφορετικές τιμές επιβαλλόμενου ρεύματος στο σύστημα Ni/ 1M H₂SO₄.

Στο Σχήμα 2.18 παρουσιάζεται το διάγραμμα Nyquist της εμπέδησης του συστήματος για διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου ρεύματος πλησίον της διακλάδωσης Hopf. Το διάγραμμα Nyquist εμφανίζει την μορφή που προβλέπεται από την αντίστοιχη θεωρία [Karaoulanis15]



Σχήμα 2.18: Διάγραμμα Nyquist της εμπέδησης για διαφορετικές τιμές επιβαλλόμενου ρεύματος στο σύστημα Ni/ 1M H₂SO₄.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά και η δυναμική του συστήματος Ni/1 M H₂SO₄, υπό συνθήκες ελεγχόμενου δυναμικού και ελεγχόμενου ρεύματος. Καθώς και ο συντονισμός της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας υπό γαλβανοστατικές συνθήκες.

Τα συμπεράσματα της μελέτης μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

1. Το σύστημα Ni/1 M H₂SO₄ οξειδώνεται ανοδικά εμφανίζοντας μία περιοχή δυναμικών ενεργής ηλεκτροδιάλυσης, μία περιοχή δυναμικών σχηματισμού οξειδίου ή υδροξειδίου, και μία περιοχή οξείδωσης του οξειδίου σε ανώτερο αριθμό οξείδωσης.
2. Το σύστημα Ni/1 M H₂SO₄ όταν οξειδωθεί υπό γαλβανοδυναμικές συνθήκες εμφανίζει αστάθειες (διακλαδώσεις) που οδηγούν σε διπλή ευστάθεια ή περιοδικές ταλαντώσεις.
3. Οι διακλαδώσεις που συμβαίνουν διαδοχικά με αύξηση του ανοδικού ρεύματος είναι: (α) μία διακλάδωση σάγματος-κόμβου και μετάβαση σε ταλαντώσεις (β) μία διακλάδωση σάγματος πάνω σε οριακό κύκλο και μετάβαση σε στατική κατάσταση.
4. Οι διακλαδώσεις που συμβαίνουν διαδοχικά με μείωση του ανοδικού ρεύματος είναι: (α) μία διακλάδωση σάγματος-κόμβου και μετάβαση από στατική κατάσταση σε ταλαντώσεις, (β) μία διακλάδωση Hopf από ταλαντώσεις σε στατική κατάσταση και (γ) μία διακλάδωση σάγματος-κόμβου και μετάβαση από τη στατική κατάσταση σε νέα στατική κατάσταση.
5. Η στατική κατάσταση πλησίον της διακλάδωσης Hopf χαρακτηρίζεται από τουλάχιστον ένα ζεύγος μιγαδικών ιδιοτιμών, δηλαδή μία ιδιοσυχνότητα. Λόγω της ιδιοσυχνότητας αυτής, το σύστημα μπορεί να συντονισθεί.
6. Η διαταραχή τη στατικής κατάστασης με ημιτονοειδείς διαταραχές του ρεύματος, μεταβλητής συχνότητας οδηγεί σε συντονισμό του δυναμικού του ηλεκτροδίου.
7. Η συχνότητα συντονισμού είναι μεταξύ 0.1 και 0.2 Hz και εξαρτάται από την τιμή του εφαρμοζόμενου ρεύματος.

8. Η ένταση του συντονισμού εξαρτάται από την τιμή του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Τιμές του I μακριά από τη διακλάδωση Hopf οδηγεί σε μείωση της έντασης του συντονισμού.
9. Η λειτουργία επικοινωνίας και διάδοσης πληροφοριών του νευρικού συστήματος (βιολογικό σύστημα) μπορεί να προσομοιωθεί ικανοποιητικά από ένα ηλεκτροχημικό σύστημα (ανόργανα στοιχεία)
10. Μελλοντικοί στόχοι μπορεί να είναι η περαιτέρω μελέτη ηλεκτροχημικών συστημάτων που παρουσιάζουν το φαινόμενο του συντονισμού και συγκεκριμένα η σχέση των φυσικοχημικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των αντίστοιχων ηλεκτροδίων εργασίας (π.χ νικέλιο, χαλκός και άλλα στοιχεία που εμφανίζουν συντονισμό) με τις διαφορές που εμφανίζουν τα δίκτυα στα οποία είναι ενσωματωμένοι οι νευρώνες. Έτσι, μπορεί να ερευνηθεί η δημιουργία διαφορετικών ηλεκτροχημικών μοντέλων που θα περιγράψουν ικανοποιητικά τις διαφορές στα διάφορα νευρικά δίκτυα που ουσιαστικά είναι ο τρόπος που σε μία περίπτωση αποτελούν την βάση των αισθήσεων, σε άλλη τον τρόπο σκέψη και της κίνησης κλπ. Συγκεκριμένα, μπορεί να μελετηθεί ο τρόπος λειτουργίας των νευροδιαβιβαστών με τις ιδιότητες του κάθε ηλεκτροχημικού συστήματος. Οπότε, η διερεύνηση και πιστοποίηση και άλλων χημικών στοιχείων που παρουσιάζουν συντονισμό που δεν έχουν εντοπιστεί ακόμα είναι σημαντική αφού θα υπάρξει μεγαλύτερη ποικιλία στις ιδιομορφίες του κάθε συστήματος και μεγαλύτερη γκάμα επιλογών για την μοντελοποίηση διαφορετικών δικτύων του νευρικού συστήματος και ικανοποιητική περιγραφή του τρόπου λειτουργίας τους.

Βιβλιογραφία

[Haim92], Haim, D., Lev, O., Pismen, M. & Scheintuch, M. “Modelling Spatiotemporal Patterns in Anodic Nickel Dissolution”, Chem. Eng. Sci. **47** (15/16), 3907 (1992)

[Heusler82], “Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements”, (Bard, A.J.,ed), Marcel Dekker, New York, **9A**, 230 (1982)

[Hudson94],Hudson, J.L. & Tsotsis, T.T “Electrochemical Reaction Dynamics: a Review”, Chem. Eng. Sci. **49**, 1493 (1994)

[Karantonis93] A. Karantonis, E. Bourbos, D. Karaoulanis, “Experiments on electrical resonance and antiresonance of the electrochemical interface under potentiostatic control “Electrochim. Acta **87**, 131 (2013)

[Karantonis93] Karantonis, A., Sazou, D. & Pagitsas, M “Dynamical response of the sinusoidally perturbed electrodissoolution/passivation of iron in sulfuric acid solutions: Entrainment, spike generation, and quasiperiodicity” Chaos **3**, 243 (1993)

[Karantonis11] A.Karantonis and Karaoulanis D. “Conditions of electrochemical resonance under potentiostatic control”, Electrochim. Acta **56**,4119 (2011)

[Karantonis12] A. Karantonis, D. Karaoulanis,” Electrical resonance and antiresonance of the electrochemical interface under potentiostatic control: Theoretical considerations” Electrochimica Acta **78**, 244 (2012)

[Karaoulanis15] Karaoulanis D. Chryssafidis P. Karantonis A. “Electrochemical resonance under harmonic current perturbations and chaotic potential perturbations” J. Solid State Electrochem. DOI 10.1007/s10008-015-2794-y (2015)

[Lorrenz87] Lorenz, W.Z. & Heusler, K.E. “Anodic dissolution of iron group metals in Corrosion Mechanisms, Mansfeld, F., (ed), Marcel Dekker, New York (1987)

[MacDougal80] , “Role of Oxide Defects in the Anodic Oxidation of Nickel”, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology **127**, 789 (1980)

[Sazou92] Sazou D. & Pagitsas, M “Study of relaxation current oscillations observed during the transition from the active to the passive state of a cobalt electrode in phosphoric acid solutions” J. Electroanal. Chem. **323**, 247 (1992)

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

[EL 1] http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm

[EL 2] <http://panacea.med.uoa.gr/topic.aspx?id=883>