

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Μελέτη του Μηχανισμού Ανοδικής
Ηλεκτροχημικής Ανάπτυξης
Υδρόφοβων Υμενίων Αλάτων
Κορεσμένων Λιπαρών Οξέων

Ιωάννης Α. Αντωνόπουλος
Επιβλέπων: Επικ. Καθ. Αντώνης Καραντώνης

Φεβρουάριος 2016

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η δυνατότητα ανάπτυξης υπερυδροφόρων επικαλύψεων στην επιφάνεια μεταλλικών υποστρωμάτων με ηλεκτροχημικές μεθόδους και μελετώνται η δομή και οι ιδιότητες των επικαλύψεων αυτών. Η μέθοδος ανάπτυξης των επικαλύψεων συνίσταται σε ανοδική πόλωση υποστρωμάτων χαλκού σε υψηλές τιμές δυναμικού, της τάξης των 100 V, με χρήση ηλεκτρολυτικού διαλύματος τετραδεκανοϊκού οξέος συγκέντρωσης 0.1 M σε αιθανόλη. Η πόλωση πραγματοποιείται σε κελί δύο ηλεκτροδίων, ενώ εξετάζονται διαφορετικές διατάξεις για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ανάπτυξης. Η δομή και οι ιδιότητες των επικαλύψεων μελετώνται με χρήση οπτικών και φασματοσκοπικών τεχνικών και συγκεκριμένα Οπτικής Μικροσκοπίας, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), Στοιχειακής Μικροανάλυσης με Διασπορά Ακτίνων X (EDX), Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) και Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Από τα αποτελέσματα της εφαρμογής των τεχνικών αυτών διαπιστώνεται ότι οι σχηματιζόμενες επικαλύψεις αποτελούν τετραδεκανοϊκά άλατα του δισθενούς χαλκού, παρουσιάζουν επιφανειακή δόμηση με μορφή λουλουδιών που αποτελείται από συνδυασμό μικρο- και νανο- χαρακτηριστικών, ενώ εμφανίζουν την ιδιότητα της υδροφοβικότητας.

Το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολυτικό διάλυμα τροποποιείται με αλλαγή του διαλύτη από αιθανόλη σε μεθανόλη και προσθήκη φέροντος ηλεκτρολύτη, συγκεκριμένα τετραφθοροβορικού τετρααιθυλαμμωνίου. Οι μεταβολές αυτές εφαρμόζονται ώστε η ανάπτυξη να μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολύ χαμηλότερα δυναμικά, τα οποία εντάσσονται στα όρια λειτουργίας ενός συμβατικού ποτενσιοστάτη. Συγκεκριμένα, η μεθανόλη παρουσιάζει υψηλότερη ηλεκτρική διαπερατότητα σε σχέση με τη μεθανόλη, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Αντίστοιχη συμβολή επιδιώκεται και με την προσθήκη του φέροντος ηλεκτρολύτη, με σκοπό όσο το δυνατόν χαμηλότερη ωμική πτώση τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Με την πραγματοποίηση πειραμάτων με χρήση ποτενσιοστάτη είναι δυνατή η μελέτη του εξεταζόμενου συστήματος με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων, με σκοπό τη διερεύνηση του μηχανισμού ανάπτυξης των επικαλύψεων. Οι μέθοδοι που αξιοποιούνται είναι η Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (LSV), η Κυκλική Βολταμετρία (CV), η Χρονοαμπερομετρία, η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS) αλλά και ο συνδυασμός EIS και CV για τη μέτρηση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια Κυκλικής Βολταμετρίας. Επίσης πραγματοποιούνται πειράματα με χρήση ηλεκτροδίου λευκοχρύσου σε μεθανολικό διάλυμα φέροντος ηλεκτρολύτη, καθώς και πειράματα με χρήση ηλεκτροδίου χαλκού σε αυτό το διάλυμα,

απουσία και παρουσία μυριστικού οξέος. Τα πειράματα αυτά έχουν ως σκοπό τη μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του μεθανολικού διαλύτη, τις δράσεις που πραγματοποιούνται σε ένα ηλεκτρόδιο χαλκού στη μεθανόλη και αυτές που πραγματοποιούνται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου αποκαλύπτουν ότι, ήδη από χαμηλά ανοδικά δυναμικά (περίπου 0 V σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου-χλωριούχου αργύρου), στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα λαμβάνει χώρα η δράση οξειδωσης της μεθανόλης, ο ρυθμός της οποίας αυξάνεται δραστικά για δυναμικά άνω των +1.2 V. Χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο χαλκού και απουσία μυριστικού οξέος, παρατηρείται, άνω των +0.2 V, η ενεργός ηλεκτροδιάλυση του χαλκού, και πιθανόν ο σχηματισμός χημικών ειδών, όπως π.χ. μεθοξειδίου του χαλκού, μέσω της αντίδρασης χαλκού και μεθανόλης. Παρατηρείται επίσης η ύπαρξη μιας αστάθειας στο σύστημα, σε εύρος δυναμικών τουλάχιστον μεταξύ +0.5 και +0.8 V, η οποία θα μπορούσε να αποδειχθεί αρνητική για την ανάπτυξη των υδρόφοβων επικαλύψεων σε δυναμικά άνω των +0.5 V. Παρουσία μυριστικού οξέος διαπιστώνεται ότι σχηματίζεται ένα πρόσθετο είδος, το μυριστικό άλας του δισθενούς χαλκού, το οποίο είναι και το κύριο συστατικό της υδρόφοβης επικάλυψης.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και τις υποθέσεις που πραγματοποιούνται για το μηχανισμό της ανάπτυξης, προτείνεται μια νέα διαδικασία ανάπτυξης, η οποία είναι σαφώς βελτιωμένη σε σχέση με την αρχική, δεδομένου ότι περιλαμβάνει πολύ ηπιότερες και καλύτερα ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, προτείνεται ανάπτυξη των επικαλύψεων σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων, με χρήση μεθανολικού διαλύματος συγκεντρώσεων 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M τετραφθοροβορικού τετρααιθυλαμμωνίου και εφαρμογή διαφοράς δυναμικού +0.4 V. Ενδεικτικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για την συγκεκριμένη διαδικασία έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Abstract

In the present work, the feasibility of superhydrophobic layer growth on the surface of metallic substrates with electrochemical methods is examined and the structure and properties of the layers are determined. The method of layer growth consists of anodic polarization of copper substrates at high applied potential values, in the range of 100 V, using an electrolytic solution of 0.1 M myristic acid in ethanol. The polarization is carried out in a two-electrode cell, while different experimental setups are examined to optimize the growth procedure. The structure and properties of the layers are studied using optical and spectroscopic techniques, more specifically Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results of the application of these techniques show that the layers formed are tetradecanoic salts of copper (II), they have a flower-like surface structure consisting of micro- and nano-characteristics and they display the superhydrophobic property.

The electrolytic solution used is modified by changing the solvent from ethanol to methanol and by adding a supporting electrolyte, specifically tetraethylammonium tetrafluoroborate. These changes are applied so that the growth can happen in much lower applied potentials, which are within the operation limits of a conventional potentiostat. More specifically, methanol's electric permittivity is higher than that of ethanol, contributing to the increase of solution conductivity. A similar contribution is sought in adding the supporting electrolyte, in order to obtain low ohmic drop in the solution. Conducting the experiments with a potentiostat enables the examination of the electrochemical system with electrochemical methods, with the purpose of revealing the underlying mechanism of layer growth. The employed methods are Linear Sweep Voltammetry (LSV), Cyclic Voltammetry (CV), Chronoamperometry, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), as well as the combination of EIS and CV for the determination of capacitance during the CV experiments. Experiments involving the use of a platinum electrode in a methanolic solution of supporting electrolyte, as well as experiments with a copper electrode in the same solution, in the absence or presence of myristic acid, are also conducted. These experiments aim at the study of the electrochemical behavior of the methanolic solvent, the reactions that occur at a copper electrode in methanol and those that occur in the electrolytic solution used for the growth, respectively.

The results of the experiments with the platinum electrode reveal that, even at low anodic potentials (about 0 V versus the silver - silver chloride reference electrode), the oxidation of methanol occurs in the solution, while the rate of this reaction is radically increased at potentials above +1.2 V. Using a copper electrode in the absence of myristic acid, it is observed that the active electrodisolution of copper takes place at potentials above +0.2 V, possibly accompanied by the formation of chemical species, for example copper (ii) methoxide, due to the reaction between copper and methanol. An instability is also observed in the system, in the potential range between +0.5 and +0.8 V. This instability could prove to have a negative effect on the growth of hydrophobic layers in potentials above +0.5 V. In the presence of myristic acid it is found that an additional species, the copper myristate salt, which is the main component of the hydrophobic layer.

Based on the above results and the hypothesis made about the growth mechanism, a new growth procedure is proposed. This procedure is greatly improved compared to the initially one, considering that it involves milder and better controlled experimental conditions. More specifically, it is proposed that the layer growth is conducted in a three-electrode cell, using a methanolic solution of 0.1 M myristic acid and 0.1 M tetraethylammonium tetrafluoroborate and applying a potential value of +0.4 V. Indicative tests using this procedure provided encouraging results.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	1
1 Ανάπτυξη των επικαλύψεων	5
1.1 Περιγραφή του ηλεκτρολυτικού συστήματος	6
1.2 Πειραματική διαδικασία	9
1.3 Οπτική Μικροσκοπία	10
1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	13
1.5 Στοιχειακή Μικροανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X	16
1.6 Περίθλαση Ακτίνων X	16
1.7 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier	19
2 Μελέτη του μηχανισμού ανάπτυξης των επικαλύψεων	20
2.1 Περιγραφή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος	21
2.2 Πειραματική διάταξη	22
2.3 Πειραματική διαδικασία	24
2.4 Ηλεκτροχημεία Pt σε μεθανολικό διάλυμα Et_4NBF_4	25
2.4.1 Κυκλική Βολταμετρία	26
2.4.2 Μέτρηση Χωρητικότητας κατά την εκτέλεση Κυκλικής Βολταμετρίας	31
2.5 Ηλεκτροχημεία Cu σε μεθανολικό διάλυμα Et_4NBF_4	33
2.5.1 Κυκλική Βολταμετρία	34
2.5.2 Ταλαντώσεις κατά την ανοδική πόλωση Cu σε μεθανολικό διάλυμα Et_4NBF_4	39
2.6 Ηλεκτροχημεία Cu σε μεθανολικό διάλυμα Et_4NBF_4 και μωριστικού οξέος	44
2.6.1 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης	44
2.6.2 Κυκλική Βολταμετρία	46
2.6.3 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης	49
Συμπεράσματα	63

Α' Προκατεργασία ηλεκτροδίου εργασίας	66
Βιβλιογραφία	71
Δημοσιεύσεις	72

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Η πειραματική διάταξη δύο ηλεκτροδίων.	7
1.2	Σχηματικές αναπαραστάσεις (α) της τελικής πειραματικής διάταξης και (β) του πρωτοτύπου πάνω στο οποίο βασίστηκε.	9
1.3	Φωτογραφίες επικαλύψεων από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και διάφορους χρόνους.	11
1.4	Εικόνες Οπτικής Μικροσκοπίας από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και διάφορους χρόνους.	12
1.5	Σταγόνες νερού διαφόρων όγκων πάνω στην υδρόφοβη επιφάνεια για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνο ανάπτυξης 150 min και στην επιφάνεια του χάλκινου υποστρώματος.	13
1.6	Εικόνες SEM επικαλύψεων από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και διάφορους χρόνους.	14
1.7	Εικόνες SEM επικαλύψεων από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνο 240 min - Λεπτομέρειες.	16
1.8	Φάσματα XRD επικαλύψεων από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και διάφορους χρόνους - Χαμηλές γωνίες 2θ	17
1.9	Φάσματα XRD επικαλύψεων από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και διάφορους χρόνους - Υψηλές γωνίες 2θ	18
1.10	Φάσμα FTIR της επικάλυψης από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνο ανάπτυξης 150 min.	19
2.1	Η πειραματική διάταξη τριών ηλεκτροδίων.	23
2.2	Προκατεργασία ηλεκτροδίου λευκοχρύσου: Κυκλική βολταμετρία σάρωσης σε υδατικό διάλυμα 1 M θειϊκού οξέος με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.	26
2.3	Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Pt σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s.	27

2.4	Κυκλικές βολταμετρίες με αυξανόμενο ανοδικό όριο δυναμικού σε ηλεκτρόδιο Pt και μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη, με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s. Καθοδικό όριο: -1 V.	29
2.5	Κυκλικές βολταμετρίες με αυξανόμενο ανοδικό όριο δυναμικού σε ηλεκτρόδιο Pt και μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη, με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s. Καθοδικό όριο: -0.75 V.	30
2.6	Μέτρηση Χωρητικότητας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμετρίας σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s (μαύρη καμπύλη) σε αντιπαραβολή με την καμπύλη των 100 mV/s του Σχήματος 2.3 (κόκκινη καμπύλη).	32
2.7	Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.	35
2.8	Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 10 και 1 mV/s.	36
2.9	Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s: Μεγαλύτερο εύρος σάρωσης.	38
2.10	Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s: Μεγαλύτερο εύρος σάρωσης.	39
2.11	Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s: Μεγαλύτερο εύρος σάρωσης.	40
2.12	Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s: Εμφάνιση ταλαντώσεων στην περιοχή από $+0.5$ έως $+0.8$ V.	41
2.13	Χρονοαμπερομετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη και για διαδοχικά δυναμικά ανοδικής πόλωσης: (a) $+0.540$ V, (b) $+0.560$ V, (c) $+0.580$ V, (d) $+0.600$ V.	42
2.14	Χρονοαμπερομετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη και για διαδοχικά δυναμικά ανοδικής πόλωσης: (a) $+0.620$ V, (b) $+0.640$ V, (c) $+0.660$ V, (d) $+0.680$ V.	43
2.15	Χρονοαμπερομετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη για δυναμικό ανοδικής πόλωσης $+0.700$ V.	44
2.16	Γραμμική βολταμετρία σάρωσης σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s.	45

2.17	Γραμμική βολταμετρία σάρωσης σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s.	46
2.18	Κυκλική βολταμετρία σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s.	47
2.19	Κυκλική βολταμετρία σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s: Ανοδικό Τμήμα.	48
2.20	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη σε ανοιχτό κύκλωμα και σε δυναμικό πόλωσης +0.2 V: Απεικόνιση Nyquist.	51
2.21	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη σε ανοιχτό κύκλωμα και σε δυναμικό πόλωσης +0.2 V: Απεικόνιση Bode.	52
2.22	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.3 V: Απεικόνιση Nyquist.	53
2.23	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.3 V: Απεικόνιση Bode.	54
2.24	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.4 και +0.5 V : Απεικόνιση Nyquist.	55
2.25	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.4 και +0.5 V : Απεικόνιση Bode.	56
2.26	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.6 V: Απεικόνιση Nyquist.	57
2.27	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.6 V: Απεικόνιση Bode.	58

2.28	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.7 V και +0.8 V : Απεικόνιση Nyquist.	59
2.29	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.7 και +0.8 V : Απεικόνιση Bode.	60
2.30	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.9 V: Απεικόνιση Nyquist.	61
2.31	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.9 V: Απεικόνιση Bode.	61
2.32	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +1.1 και +1.2 V : Απεικόνιση Nyquist.	62
2.33	Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +1.1 και +1.2 V : Απεικόνιση Bode.	62
A'.1	Δεύτερο Βήμα Προκατεργασίας: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε υδατικό διάλυμα 0.5 M CH ₃ COONa με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.	67
A'.2	Κυκλική βολταμετρία σε λείο ηλεκτρόδιο Cu σε υδατικό διάλυμα 0.5 M CH ₃ COONa με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.	68

Εισαγωγή

Την τελευταία δεκαετία διαπιστώνεται, με βάση τον αριθμό δημοσιεύσεων και κατοχυρωμένων διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας, μια διαρκής αύξηση του ενδιαφέροντος για τη μελέτη και την ανάπτυξη υπερυδρόφοβων επιφανειών. Ο όρος «υπερυδρόφοβες» χρησιμοποιείται για να περιγράψει επιφάνειες που εμφανίζουν στατικές γωνίες επαφής με το νερό (static water contact angle, θ_w) άνω των 150° .¹ Όσον αφορά το βαθμό συγκράτησης του νερού, οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες χαρακτηρίζονται συμπληρωματικά με εναλλακτική χρήση των μεγεθών της υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis, H_w) και της γωνίας κύλισης (sliding angle, α_w), τα οποία σε γενικές γραμμές λαμβάνουν χαμηλές τιμές, π.χ. $\alpha_w < 10^\circ$ [1–3].

Η παρατήρηση φαινομένων υπερυδροφοβικότητας στη φύση και η κατανόηση τους οδήγησε στον προσδιορισμό δύο σημαντικών παραμέτρων, στις οποίες αποδίδεται μερικώς η εμφάνιση της ιδιότητας αυτής και που μπορούν να αξιοποιηθούν για την τεχνητή αναπαραγωγή της. Οι παράμετροι αυτές είναι η ύπαρξη επιφανειακής τραχύτητας με τη μορφή μικρο- και νανο- δόμησης σε συνδυασμό με ύπαρξη εγγενώς υδρόφοβων υλικών, δηλαδή υλικών χαμηλής επιφανειακής ενέργειας, στην επιφάνεια [1–5]. Η υπερυδροφοβικότητα που προσδίδει ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει σε πληθώρα οργανισμών να επιβιώνουν σε μια ποικιλία από φυσικά περιβάλλοντα και υπό διάφορες συνθήκες, αξιοποιώντας διαφορετικές στρατηγικές. Ενδεικτικά αναφέρονται ο αυτοκαθαρισμός των φύλλων του λωτού και των φτερών των τζιτζικιών, τα οποία παρουσιάζουν επίσης, λόγω της υπερυδροφοβικότητας, αντιβακτηριδιακές ιδιότητες [1].

Οι πιο προφανείς και συνήθεις εφαρμογές των υπερυδρόφοβων επιφανειών είναι εκείνες που απορρέουν από τη δυνατότητα αυτοκαθαρισμού, ως αποτέλεσμα χαμηλών γωνιών υστέρησης και κύλισης. Οι επιφάνειες αυτές δε συγκρατούν το νερό, το οποίο απομακρυνόμενο παρασύρει σωματίδια και σκόνη, με αποτέλεσμα να διατηρούνται μόνιμως καθαρές και αξιοποιούνται π.χ. σε σήματα οδικής κυκλοφορίας, στην κατασκευή οχημάτων ή στην αεροναυπηγική και στην κατασκευή φακών. Στις υπόλοιπες εφαρμογές τους συμπεριλαμβάνονται αυτές που

¹Ο όρος «υδρόφοβες επιφάνειες», ο οποίος επίσης χρησιμοποιείται στη συνέχεια, αναφέρεται σε επιφάνειες που εμφανίζουν τιμές $\theta_w > 90^\circ$.

αφορούν σε αντιβακτηριδιακή προστασία, αντιδιαβρωτική προστασία ή χρήση σε βαφές για την προστασία των υφάλων των πλοίων από βιορύπανση [1, 2, 4].

Όλα τα είδη υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή υπερυδροφобων επιφανειών, ακολουθώντας μια από τις παρακάτω προσεγγίσεις για την ανάπτυξη της απαιτούμενης επιφανειακής δόμησης:

- την top-down προσέγγιση, κατά την οποία τροποποιείται η δομή της ίδιας της επιφάνειας του υλικού με χρήση μεθόδων όπως π.χ. χάραξη με laser και
- την bottom-up προσέγγιση, κατά την οποία η επιφάνεια του υποστρώματος καλύπτεται από ένα διαφορετικό υλικό, το οποίο εμφανίζει την απαιτούμενη επιφανειακή δόμηση. Το δεύτερο αυτό υλικό μπορεί να προκύψει με χρήση μεθόδων όπως π.χ. sol-gel ή ηλεκτροαπόθεση.

Στην περίπτωση που μετά την εκτέλεση κάποιας από αυτές τις διαδικασίες η επιφάνεια δεν είναι ακόμη υπερυδροφобη, τότε πραγματοποιείται ένα ακόμη βήμα, το οποίο συνίσταται στην τροποποίηση της επιφάνειας με ένα εγγενώς υδροφобο υλικό, όπως π.χ. φθοριωμένες θειόλες για το χρυσό, οξέα για το μαγνήσιο, σιλάνιο για τα γυαλιά ή το αλουμίνιο κ.λπ. Οι περισσότερες υπερυδροφобες επιφάνειες αναπτύσσονται έτσι με μια διαδικασία δύο βημάτων [1]. Η επιφανειακή δόμηση που αναπτύσσεται κατά το πρώτο βήμα ευνοεί τον εγκλωβισμό αέρα στο χώρο μεταξύ των στοιχείων που την απαρτίζουν, φαινόμενο για το οποίο έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα, με επικρατέστερα εκείνα των Cassie και Baxter [6] και αυτό του Wenzel [7]. Η ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας κατά το δεύτερο βήμα μειώνει τη συνάφεια μεταξύ σταγόνων νερού και επιφάνειας [2, 3].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, πολλές διαφορετικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των υπερυδροφобων επιφανειών, μεταξύ των οποίων sol-gel, χημική εναπόθεση ατμών, λιθογραφία, φωτολιθογραφία, ηλεκτροχημική απόθεση, χημική χάραξη κ.α. [1, 2]. Από αυτές, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι συνδυάζουν ευκολία στην εφαρμογή, ακόμη και σε μεγάλες επιφάνειες και δυνατότητα ανάπτυξης διαφορετικών ειδών δόμησης, όπως π.χ. ινών, ράβδων, κώνων, φύλλων, δενδριτών, δομών που μοιάζουν με λουλούδια κ.α. Είναι ακόμη γρήγορες, ενώ τα αποτελέσματα τους είναι σχετικά αναπαραγωγίσιμα, εφόσον η επιφάνεια του υποστρώματος έχει υποστεί την απαραίτητη προκατεργασία. Τέλος, όπως θα περιγραφεί αναλυτικότερα παρακάτω, επιτρέπουν τη σύμπτυξη της παραδοσιακής διαδικασίας δύο βημάτων σε ένα μόνο βήμα [1].

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται ανάπτυξη υπερυδροφобων επιφανειών με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων επί μεταλλικών υποστρωμάτων, συγκεκριμένα υποστρωμάτων χαλκού, με απώτερο σκοπό την προστασία του υλικού του υποστρώματος από τη διάβρωση. Ο χαλκός ήταν το πρώτο μέταλλο που

χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο, σε καθαρή μορφή ή σε μορφή κράματος. Ο χαλκός και τα κράματα του αποτελούν την τρίτη σε τεχνολογική σημασία οικογένεια μεταλλικών υλικών μετά από εκείνες του αλουμινίου και του σιδήρου. Εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως π.χ. θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ευκολία στην κατεργασία, συγκολλησιμότητα, αντοχή στη διάβρωση σε αρκετά διαφορετικά περιβάλλοντα (όπως π.χ. στην ατμόσφαιρα, στο θαλασσινό νερό και σε ορισμένα βιομηχανικά χημικά περιβάλλοντα), μηχανική αντοχή και αντοχή σε κόπωση. Γενικά είναι μη μαγνητικά υλικά. Η σπουδαιότερη εφαρμογή του καθαρού χαλκού είναι η χρήση σε καλώδια μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή γεννητριών, μετασχηματιστών, ηλεκτρικών εξαρτημάτων κ.λπ. [8]. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν χρήση σε σωληνώσεις για ύδρευση, αποχέτευση αλλά και μεταφορά νερού (θαλασσινού και μη) ή άλλων υγρών σε βιομηχανικό επίπεδο, όπως π.χ. σε εναλλάκτες θερμότητας. Καθίσταται λοιπόν προφανές πως η προστασία του χαλκού από τη διάβρωση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον [3].

Με την αξιοποίηση των ηλεκτροχημικών μεθόδων δίνεται, όπως προαναφέρθηκε, η δυνατότητα συντόμευσης της διαδικασίας ανάπτυξης των επιφανειών, η οποία συνδυάζει την ανάπτυξη συγκεκριμένης επιφανειακής δόμησης και την κάλυψη της επιφάνειας με ένα εγγενώς υπερυδρόφοβο υλικό, σε ένα μόνο βήμα. Αυτό καθίσταται εφικτό με τον ηλεκτροχημικό σχηματισμό ενός υδρόφοβου χημικού είδους με την κατάλληλη δόμηση απευθείας πάνω στην επιφάνεια του υπόστρώματος. Το εγγενώς υδρόφοβο χημικό είδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της επικάλυψης είναι στην προκείμενη περίπτωση μια οργανική ένωση της ομάδας των κορεσμένων λιπαρών οξέων.

Η παραπάνω προσέγγιση δεν είναι στο σύνολο της καινούργια. Τα τελευταία χρόνια, δύο κυρίως ερευνητικές ομάδες έχουν πετύχει την ηλεκτροχημική ανάπτυξη υπερυδρόφοβων επιφανειών στο χαλκό, οι μεν χρησιμοποιώντας μια μέθοδο ανοδικής ανάπτυξης όπως αυτή που αξιοποιείται στην παρούσα εργασία [2–5] και οι δε μια μέθοδο καθοδικής απόθεσης [9–11]. Παρόλα αυτά, καμία από τις δύο ομάδες δεν ασχολήθηκε ιδιαίτερα με τη διερεύνηση των δράσεων που λαμβάνουν χώρα στα εξεταζόμενα πειραματικά συστήματα, αντιθέτως περιορίστηκαν στην αξιολόγηση των ιδιοτήτων των επιφανειών που σχηματίστηκαν. Οι δε μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν περιλάμβαναν την εφαρμογή ακραίων συνθηκών (ενδεικτικά αναφέρεται ότι τόσο για την ανοδική ανάπτυξη όσο και για την καθοδική απόθεση εφαρμόστηκαν διαφορές δυναμικού κατ' ελάχιστο 30 V), γεγονός στο οποίο πιθανότατα οφείλεται και η αδυναμία διερεύνησης του μηχανισμού των δράσεων, δεδομένου ότι οι απαιτούμενες διαφορές δυναμικού υπερβαίνουν κατά πολύ τα όρια λειτουργίας ενός συμβατικού ποτενσιοστάτη.

Το εμπόδιο αυτό αίρεται στην παρούσα εργασία, όπου αρχικά ερευνάται η δυνατότητα ανοδικής ανάπτυξης των υπερυδρόφοβων επιφανειών και μελετώνται η δομή και η σύστασή τους, κυρίως όμως αναζητείται μια μέθοδος τροποποίησης

των διαδικασιών που έχουν ήδη προταθεί ώστε να καταστεί δυνατή η πραγματοποίηση της ανάπτυξης σε πολύ ηπιότερες συνθήκες. Καμία τέτοια προσπάθεια δεν αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία. Με την εύρεση λύσης στο πρόβλημα αυτό καθίσταται εφικτή η διερεύνηση του μηχανισμού ανάπτυξης για πρώτη φορά, ενώ η γνώση του μηχανισμού επιτρέπει τον ακριβή καθορισμό των παραμέτρων του συστήματος για τη βελτιστοποίηση της ακολουθούμενης διαδικασίας, η οποία με τη μορφή που είχε θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι βρισκόταν σε ένα αδιέξοδο.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί πως η προσπάθεια που περιγράφεται παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες, για την υπέρβαση των οποίων απαιτήθηκε εκτεταμένη μελέτη της σχετικής με το θέμα βιβλιογραφίας σε συνδυασμό με σημαντικά μεγάλο πλήθος πειραμάτων. Τα πειράματα αυτά, ως ενδιαμέσο στάδιο για την επίτευξη του τελικού στόχου, δεν παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία, καθώς θεωρείται ότι υποκαθίστανται πλήρως από τα τελικά αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 1

Ανάπτυξη των επικαλύψεων

Τα πειράματα που παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή βασίζονται κυρίως στη διαθέσιμη βιβλιογραφία [2–5, 9–11]. Με τα πειράματα αυτά επιβεβαιώνεται η δυνατότητα ανάπτυξης επικαλύψεων που παρουσιάζουν την ιδιότητα της υδροφοβικότητας, σε ένα ηλεκτροχημικό κελί δύο ηλεκτροδίων, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα αιθανολικό διάλυμα μυριστικού οξέος. Αφού διαπιστωθεί ότι η ανάπτυξη των επικαλύψεων είναι όντως εφικτή, πραγματοποιούνται μετρήσεις που αποσκοπούν στην εξέταση της δομής, της χημικής σύστασης και των ιδιοτήτων των επικαλύψεων αυτών. Συγκεκριμένα, αξιοποιούνται οι μέθοδοι της Οπτικής Μικροσκοπίας, της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, της Στοιχειακής Μικροανάλυσης με Διασπορά Ακτίνων Χ, της Περίθλασης Ακτίνων Χ και της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier.

Οι παρατηρήσεις που πραγματοποιούνται και τα συμπεράσματα που εξάγονται, όσον αφορά τους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία ανάπτυξης των επικαλύψεων, μπορούν να αξιοποιηθούν στο να καταστεί δυνατή η διερεύνηση του μηχανισμού με τον οποίο αυτή πραγματοποιείται. Μια τέτοια προσπάθεια παρουσιάζει ενδιαφέρον δεδομένου ότι δεν έχει επαναληφθεί στο παρελθόν. Οι περισσότεροι από τους ερευνητές που ασχολήθηκαν με παρόμοια συστήματα επικεντρώθηκαν σε μια διαδικασία που γνώριζαν ότι ήταν εφικτή και προσπάθησαν να τη βελτιώσουν μεταβάλλοντας τους εμπλεκόμενους παράγοντες και κρίνοντας κάθε φορά εκ του αποτελέσματος, ακολούθησαν δηλαδή μια τακτική δοκιμής και σφάλματος. Πραγματοποίησαν ορισμένες απλές υποθέσεις για το μηχανισμό, χωρίς όμως να τις στηρίζουν σε πειραματικά αποτελέσματα. Εδώ, με τη διαδικασία που αξιοποιείται παρακάτω ως βάση και περισσότερες πληροφορίες για το μηχανισμό, οι οποίες προκύπτουν στη συνέχεια, η ανάπτυξη των επικαλύψεων μπορεί να βελτιστοποιηθεί.

Πίνακας 1.1: Ορισμένα στοιχεία για το μυριστικό οξύ [12–14].

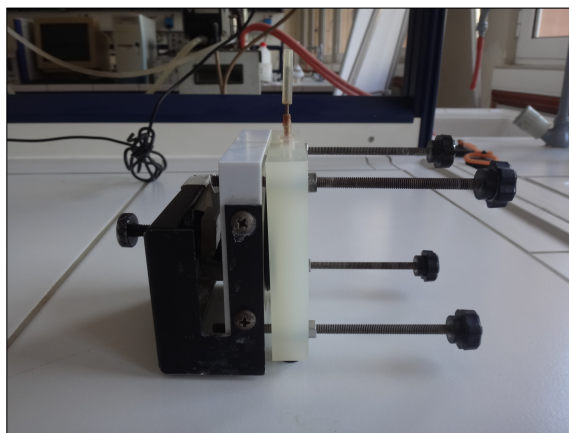
Όνομασία κατά IUPAC	Tetradecanoic Acid
Μοριακός Τύπος	$C_{14}H_{28}O_2$
Μοριακό Βάρος	228.371 g/mol
Διαλυτότητα σε H_2O στους $20^\circ C$	20 mg/L
Διαλυτότητα σε MeOH στους $20^\circ C$	17.3 g/L
Σταθερά Ιοντισμού pK_a	4.90

1.1 Περιγραφή του ηλεκτρολυτικού συστήματος

Η ανάπτυξη των υδρόφοβων επικαλύψεων πραγματοποιείται επί χάλκινων υποστρωμάτων, συγκεκριμένα επί ελασμάτων χαλκού. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι ένα αιθανολικό (EtOH) διάλυμα του τετραδεκανοϊκού οξέος (tetradecanoic acid, $CH_3(CH_2)_{12}COOH$), που είναι γνωστό και ως μυριστικό οξύ (myristic acid), όπως και θα αποκαλείται στη συνέχεια. Ορισμένα στοιχεία για το μυριστικό οξύ παρατίθενται στον Πίνακα 1.1. Η συγκέντρωση του μυριστικού οξέος στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα που εκτίθενται στην παρούσα εργασία είναι σε όλες τις περιπτώσεις ίση με 0.1 M.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο εισαγωγικό κεφάλαιο, για την αναπαραγωγή της ιδιότητας της υπερυδροφοβικότητας απαιτείται ο συνδυασμός δύο στοιχείων, μικρο- και νανο- δόμησης της επιφάνειας και κατεργασίας της με εγγενώς υδρόφοβα υλικά. Το ρόλο του εγγενώς υδρόφοβου υλικού καλείται να παίζει το μυριστικό οξύ, το οποίο είναι ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ. Η επιλογή αυτή γίνεται με βάση τη σχετική βιβλιογραφία, σύμφωνα με την οποία αντίστοιχα αιθανολικά διαλύματα του μυριστικού οξέος, σε συνδυασμό όμως με πρόσθετους ηλεκτρολύτες αξιοποιήθηκαν για την καθοδική απόθεση υπερυδρόφοβων επιφανειών [9–11]. Η συγκέντρωση του μυριστικού οξέος σε εκείνα τα διαλύματα ήταν 0.08, 0.1, 0.2 ή 0.5 M, με πιο συνήθη τιμή αυτή του 0.1 M. Σε μία μάλιστα από τις δημοσιεύσεις αυτές αποδείχθηκε πως η χρήση διαλύματος συγκέντρωσης 0.08, 0.2 ή 0.5 M δεν επιφέρει ουσιαστική μεταβολή στην ποιότητα της αποτιθέμενης επικάλυψης, τουλάχιστον όπως αυτή χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα της γωνίας επαφής [10]. Η αιθανόλη επιλέγεται ως διαλύτης του συστήματος λόγω της ικανοποιητικής διαλυτότητας του μυριστικού οξέος σε αυτήν. Εναλλακτικά, αντί της αιθανόλης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η μεθανόλη, όπως συμβαίνει στα πειράματα του επόμενου κεφαλαίου.

Αξίζει να αναφερθεί πως, εκτός από το μυριστικό οξύ το οποίο επιλέγεται, για την ανάπτυξη των υδρόφοβων επικαλύψεων είναι δυνατόν να χρησι-



Σχήμα 1.1: Η πειραματική διάταξη δύο ηλεκτροδίων.

μποιήθουν και άλλα κορεσμένα λιπαρά οξέα, όπως π.χ. το οκταδεκανοϊκό οξύ (octadecanoic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), γνωστό και ως στεαρικό οξύ (stearic acid) [2–5]. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην πορεία της εργασίας με στεαρικό οξύ αντί του μυριστικού αλλά δεν παρουσιάζονται στην παρούσα έκθεση έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Βασικές διαφορές αποτελούν η χαμηλότερη απαίτηση σε συγκέντρωση στεαρικού οξέος για την επίτευξη αντίστοιχων αποτελεσμάτων όσον αφορά τη γωνία επαφής των σχηματιζόμενων επιφανειών και η διαφορετική δομή των επιφανειών αυτών.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των επικαλύψεων είναι ένα ηλεκτροχημικό κελί δύο ηλεκτροδίων. Στην τελική μορφή αυτού του κελιού, δεδομένου ότι η διαδικασία της ανάπτυξης είναι ανοδική, το ρόλο της ανόδου επί της οποίας θα αναπτυχθεί η επικάλυψη παίζει ένα έλασμα χαλκού. Το ρόλο της καθόδου παίζει ένα πλέγμα λευκοχρύσου (Pt). Το τμήμα της ανόδου που βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι σχήματος κυκλικού δίσκου και εμβαδού ίσου με 0.785 cm^2 , ενώ το εμβαδόν της καθόδου είναι αρκετά μεγαλύτερο, αφού το πλέγμα λευκοχρύσου έχει διαστάσεις $2.54 \times 2.54 \text{ cm}$. Ο όγκος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι περίπου 25 ml. Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται φωτογραφία της διάταξης, όπως αυτή χρησιμοποιείται για τα πειράματα, ενώ σχηματική της αναπαράσταση απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2 (α).

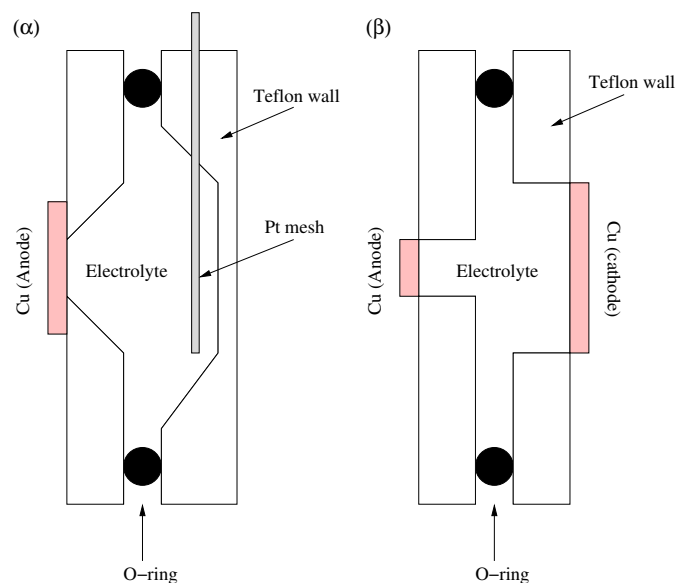
Πριν τη διαμόρφωση της τελικής πειραματικής διάταξης πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε άλλες δύο διατάξεις, οι οποίες αξίζει να περιγραφούν για να καταστούν σαφείς οι δυσκολίες που υπάρχουν στην προσπάθεια αυτής της διαδικασίας ανάπτυξης και το πως μπορούν να ξεπεραστούν. Η πρώτη από αυτές τις διατάξεις ήταν πολύ απλή, αφού αποτελούνταν από ένα ποτήριο ζέσεως στο οποίο ήταν εμβαπτισμένα παράλληλα δύο ελάσματα ή δύο πλάκες χαλκού, με το

ένα να παίζει το ρόλο της ανόδου και το άλλο της καθόδου. Το εμβαδόν της ανόδου έπρεπε να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να μπορεί η σχηματιζόμενη επικάλυψη να μελετηθεί με διάφορες μεθόδους, αλλά και το εμβαδόν της καθόδου να είναι αρκετά μεγαλύτερο, για λόγους που προαναφέρθηκαν. Το γεγονός αυτό όμως επέβαλε τη χρήση όγκου ηλεκτρολυτικού διαλύματος περί τα 100 ml ανά πείραμα, μέγεθος απαγορευτικό δεδομένου ότι το διάλυμα δεν είναι υδατικό αλλά αιθανολικό. Ένα πρόσθετο μειονέκτημα της διάταξης αυτής είναι το γεγονός ότι σε επαφή με το διάλυμα βρίσκονταν και οι πίσω όψεις των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα μέρος του αναπτυσσόμενου ρεύματος να περνά από αυτές, μειώνοντας την απόδοση ανάπτυξης της επικάλυψης στην όψη της ανόδου που βρίσκονταν απέναντι από την κάθοδο. Οποιαδήποτε απόπειρα κάλυψης της πίσω όψης της ανόδου με βαφή ή με μονωτική ταινία ήταν ανεπιτυχής λόγω της φύσης του διαλύτη.

Το σημαντικότερο όμως πρόβλημα ήταν ότι η μεγάλη επιφάνεια του διαλύματος σε επαφή με την ατμόσφαιρα, η θέρμανση του λόγω της υψηλής ωμικής του αντίστασης και των υψηλών εφαρμοζόμενων τιμών διαφοράς δυναμικού, σε συνδυασμό με την πτητικότητα της αιθανόλης, οδηγούσαν σε γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη. Αυτό, δεδομένου ότι τα πειράματα διαρκούσαν έως και 3 ώρες, είχε ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος αλλά και τη σταδιακή μείωση του ποσοστού της επιφάνειας των ηλεκτροδίων που ήταν εμβατισμένο στο διάλυμα, καθιστώντας την πειραματικά διαδικασία προβληματική.

Η δεύτερη πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2 (β), κατασκευάστηκε από το μηδέν και έμοιαζε αρκετά με την τελική. Για την κατασκευή της, σε δύο τετράγωνες πλάκες από Teflon διανοίχθηκαν οπές κυκλικής διατομής, διαμέτρων 1 και 3 mm, για την τοποθέτηση της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος ήταν δύο χάλκινα ελάσματα. Μεταξύ των δύο πλακών από Teflon τοποθετήθηκε ελαστικός δακτύλιος για λόγους στεγανοποίησης. Μετά την προσαρμογή των χάλκινων ελασμάτων στις εξωτερικές πλευρές των δύο οπών, επίσης με ελαστικούς δακτυλίους, η διάταξη διατηρούνταν ενιαία με τη βοήθεια σφιγκτήρα. Η διάταξη αυτή δεν παρουσίαζε κανένα από τα προβλήματα της πρώτης, ήταν όμως δύσκολο να αποσυναρμολογηθεί και να αφαιρεθεί από τη θέση της η άνοδος, χωρίς να αλλοιωθεί η σχηματισμένη επικάλυψη. Για το λόγο αυτό διαμορφώθηκε η τελική διάταξη, όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2 (α).

Σε όλες τις παραπάνω διατάξεις, συμπεριλαμβανομένης και της τελικής, η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων επιδιώκεται να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη, δεδομένου ότι το ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρουσιάζει πολύ χαμηλή ειδική αγωγιμότητα (υψηλή ειδική αντίσταση), ίση με 25.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ για θερμοκρασία 20°C, όπως αυτή μετρήθηκε με το αγωγιμόμετρο SensION 7 της εταιρίας Hach. Το γεγονός αυτό επιβάλλει και την εφαρμογή υψηλής διαφοράς δυναμι-



Σχήμα 1.2: Σχηματικές αναπαραστάσεις (α) της τελικής πειραματικής διάταξης και (β) του πρωτοτύπου πάνω στο οποίο βασίστηκε.

κού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ώστε, παρά την μεγάλη πτώση τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου της ανόδου να είναι αρκετά μεγάλο και όποια δράση πραγματοποιείται να γίνεται με όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ρυθμό. Τα πειράματα αναγκαστικά πραγματοποιούνται σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων και η διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται με χρήση γεννήτριας της εταιρίας Pthywe, καθώς είναι υπερβολικά υψηλή για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ποτενσιοστάτης σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων.

1.2 Πειραματική διαδικασία

Η προκατεργασία της χάλκινης ανόδου περιλαμβάνει διαδοχική λείανση με αδιάβροχα λειαντικά χαρτιά ανθρακοπυριτίου (Waterproof Silicon Carbide Paper, SiC) P400 και P800¹ της εταιρίας Struers και έκπλυση με νερό, ακετόνη και αιθανόλη. Η λείανση αυτή πραγματοποιείται χειροκίνητα και όχι μηχανικά, δηλαδή με χρήση κάποιου λειαντικού συστήματος, δεδομένου ότι η προσαρμογή του ελάσματος χαλκού σε ένα τέτοιο σύστημα παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες. Το γεγονός αυτό ενδέχεται, όπως αναφέρεται και στη συνέχεια, να περιο-

¹Σύμφωνα με την ταξινόμηση της Ομοσπονδίας Ευρωπαίων Κατασκευαστών Λειαντικών Μέσων (Federation of European Producers of Abrasives, FEPA).

ρίζει την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.² Η άνοδος προσαρμόζεται στο κελί και μεταξύ ανόδου και καθόδου εφαρμόζεται σταθερή διαφορά δυναμικού συνεχούς ρεύματος (DC) 100 V για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Πραγματοποιούνται δηλαδή πειράματα ποτενσιοστατικής πόλωσης. Μετά το τέλος των πειραμάτων για την ανάπτυξη των επικαλύψεων, η άνοδος εκπλύεται διαδοχικά πολλές φορές με νερό και αιθανόλη και κατόπιν αφήνεται να στεγνώσει στην ατμόσφαιρα.

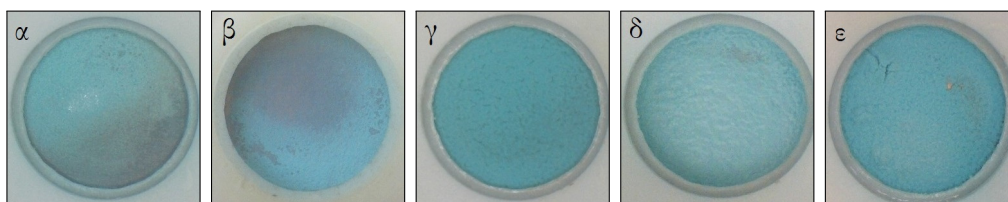
Κατά τη διάρκεια των παραπάνω πειραμάτων πραγματοποιούνταν παράλληλη καταγραφή της έντασης του ρεύματος. Επειδή τα πειράματα εκτελούνταν με χρήση γεννήτριας και όχι ποτενσιοστάτη, η καταγραφή αυτή πραγματοποιούνταν έμμεσα με μέτρηση της διαφοράς δυναμικού στα άκρα αντίστασης συνδεδεμένης σε σειρά μεταξύ του ηλεκτροδίου της ανόδου και του θετικού πόλου της γεννήτριας. Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού (V) μετατρέπεται σε ένταση ρεύματος (I) μέσω της σχέσης $I = V/R$, όπου R η γνωστή τιμή της αντίστασης. Οι καταγραφόμενες χρονοαμπερομετρικές καμπύλες δεν παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία, αναφέρεται όμως ενδεικτικά ότι η ένταση του ρεύματος αυξάνεται αμέσως μετά την έναρξη του πειράματος, παρουσιάζει σύντομα μια κορυφή και στη συνέχεια μειώνεται για το υπόλοιπο του πειράματος. Ανάλογα με το αν το επιτρέπει η διάρκεια του πειράματος, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα αποκτά μια περίπου σταθερή τιμή. Η τιμή της έντασης του ρεύματος στην κορυφή είναι περίπου 1 – 1.5 mA, ενώ η σταθερή τιμή που αποκτά περίπου 0.3 – 0.5 mA.

Αφού τα δοκίμια στεγνώσουν, αρχικά φωτογραφίζονται με μια απλή CCD κάμερα (Σχήμα 1.3). Οι φωτογραφίες που λαμβάνονται παρουσιάζουν το πως φαίνονται μακροσκοπικά οι αναπτυσσόμενες επικαλύψεις, πληροφορία η οποία συχνά απουσιάζει από τη σχετική βιβλιογραφία. Σε αυτές είναι εμφανές το γεγονός ότι οι επικαλύψεις δεν είναι λεπτά υμένα αλλά παρουσιάζουν κάποιο πάχος, καθώς και δίνεται μια πρώτη εικόνα για την τραχύτητα τους. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται Οπτική Μικροσκοπία, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Μικροανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X, Περίθλαση Ακτίνων X και, τέλος, Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier για τη μελέτη της δομής και της χημικής σύστασης των επικαλύψεων.

1.3 Οπτική Μικροσκοπία

Η Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM) είναι μια μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών. Για την εφαρμογή της μεθόδου γίνεται χρήση στερεοσκοπίου Leica MZ6, της εταιρίας Leica Microsy-

²Ο όρος επαναληψιμότητα, όπως χρησιμοποιείται εδώ, αναφέρεται στο σχηματισμό οπτικά ομοιογενών επικαλύψεων σε διαδοχικές επαναλήψεις του ίδιου πειράματος.

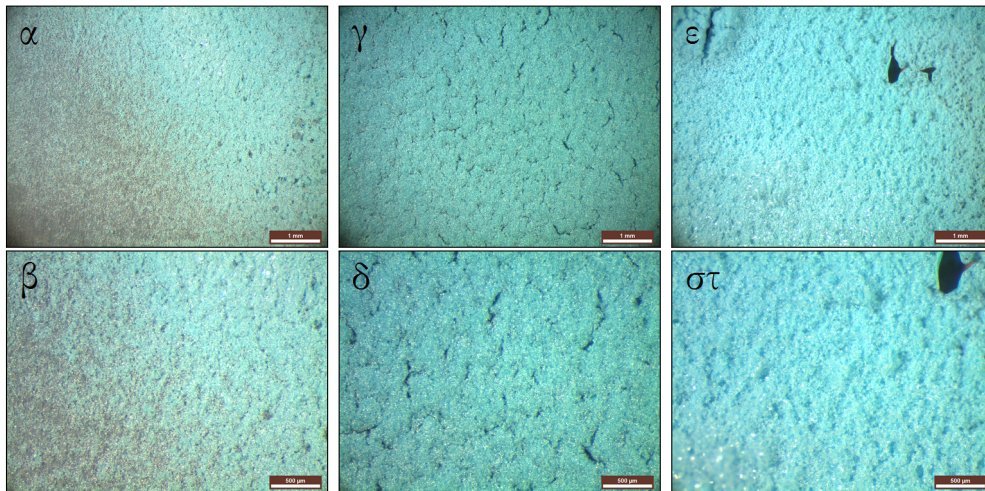


Σχήμα 1.3: Φωτογραφίες με CCD κάμερα επικαλύψεων για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνους (α) 60, (β) 105, (γ) 150, (δ) 195 και (ε) 240 min.

stems. Στο στερεοσκόπιο προσαρμόζεται η κάμερα Leica DFC 290, η οποία συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και μέσω του λογισμικού Leica Application Suite (LAS) v3.7 πραγματοποιείται η λήψη και η επεξεργασία εικόνων των προς εξέταση δοκιμίων. Από το σύνολο των εικόνων που λαμβάνονται, στο Σχήμα 1.4 παρατίθενται εκείνες που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και συνεισφέρουν περισσότερο στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την παρούσα μέθοδο ανάπτυξης των επικαλύψεων.

Τόσο από τις εικόνες αυτές, όσο και από τις απλές φωτογραφίες με την CCD κάμερα (Σχήμα 1.3), είναι καταρχάς εμφανές πως αύξηση του χρόνου κατεργασίας οδηγεί σε αύξηση του πάχους της σχηματιζόμενης επικάλυψης. Για σχετικά σύντομους χρόνους κατεργασίας, π.χ. για 60 και 105 min, η κάλυψη του χάλκινου υποστρώματος από το υλικό δεν είναι ομοιόμορφη. Αν και το υπόστρωμα έχει καλυφθεί πλήρως, το πάχος της επικάλυψης δεν είναι ίδιο σε όλα τα σημεία της, με μέρος του υποστρώματος να καλύπτεται από παχύ στρώμα του υλικού ενώ το υπόλοιπο να καλύπτεται απλώς από ένα λεπτό υμένιο, όπως φαίνεται στα Σχήματα 1.4 (α) και (β). Η ανομοιομορφία αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι άνοδος και κάθοδος δεν είναι τοποθετημένες απολύτως παράλληλα μεταξύ τους, αφού το πλέγμα λευκοχρύσου δεν είναι πακτωμένο, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη της επικάλυψης στην πλευρά της ανόδου που απέχει λιγότερο από την κάθοδο.

Μια εναλλακτική εξήγηση για την όποια ανομοιομορφία προκύπτει είναι η λείανση της ανόδου κατά την προκατεργασία να γίνεται με τρόπο τέτοιο που κάθε περιοχή να παρουσιάζει διαφορετική τραχύτητα, με αποτέλεσμα να ευνοείται ή να δυσχεραίνεται η ανάπτυξη του υλικού. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από τη διαπίστωση ότι η τραχύτητα του υποστρώματος επηρεάζει έντονα τη σχηματιζόμενη επικάλυψη. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αλλά δεν παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία, η λείανση του ηλεκτροδίου κατά την προκατεργασία γίνεται με διαφορετικούς συνδυασμούς λειαντικών χαρτιών, π.χ. με P320 και P400 ή με P320, P400, P800 και P1200, οδηγώντας σε διαφορετική τραχύτητα του υποστρώματος. Στην πρώτη περίπτωση, η υψηλή τραχύτητα είχε ως αποτέλεσμα σχετικά ταχύτερο σχηματισμό των επικαλύψεων και μεγαλύτερη

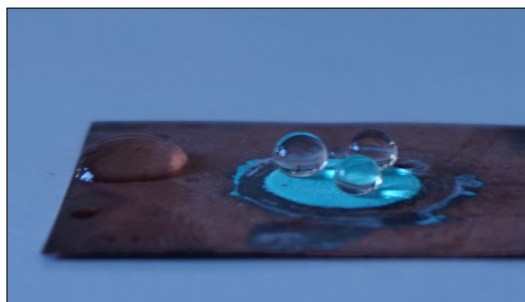


Σχήμα 1.4: Εικόνες Οπτικής Μικροσκοπίας επικαλύψεων για διαφορά δυναμικού 100 V: (α) 60 min - τμήμα 1 mm, (β) 60 min - 500 μm, (γ) 150 min - 1 mm, (δ) 150 min - 500 μm, (ε) 240 min - 1 mm, (στ) 240 min - 500 μm.

ποσότητα σχηματιζόμενου υλικού, στοιχεία όμως που δεν ευνοούν τη σταθερότητα της επικάλυψης, η οποία απομακρύνεται εύκολα κατά την έκπλυση του δοκιμίου. Αντίθετα, στη δεύτερη περίπτωση όπου το υπόστρωμα είναι πιο λείο, ο σχηματισμός των επικαλύψεων είναι πιο αργός. Ενδεικτικά αναφέρεται πως για τη δεύτερη περίπτωση το αποτέλεσμα μετά από 240 min είναι αντίστοιχο με εκείνο των 60 min για τα πειράματα που παρουσιάζονται. Όπως είναι εμφανές, η προκατεργασία του υποστρώματος, όπως αυτή γίνεται για τα πειράματα που παρουσιάζονται, επιλέχθηκε μετά από πλήθος δοκιμών ώστε να βελτιστοποιηθεί η μορφή των αναπτυσσόμενων επικαλύψεων.

Για εκτενέστερους χρόνους κατεργασίας, π.χ. για 150 και 195 min, το πάχος της επικάλυψης είναι μεγαλύτερο και η κάλυψη του υποστρώματος φαίνεται σαφώς πιο ομοιόμορφη. Στα Σχήματα 1.4 (γ) έως (στ) παρατηρείται ότι οι επιφάνειες αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα του υλικού ακανόνιστα τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο και παρουσιάζουν πορώδη δομή. Μια τέτοια δομή, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, θεωρείται πως συνεισφέρει στην εμφάνιση της ιδιότητας της υπερυδροφοβικότητας. Η απευθείας παρατήρηση της επιφάνειας από τη διόπτρα του στερεοσκοπίου δίνει φυσικά μια ακόμα πιο ευκρινή εικόνα των διαδοχικών στρωμάτων που έχουν σχηματιστεί, η οποία όμως δε μπορεί να αποτυπωθεί στις διδιάστατες εικόνες που παρουσιάζονται.

Αξίζει να σημειωθεί πως η επιφάνεια που αναπτύχθηκε για χρόνο κατεργασίας ίσο με 240 min παρουσιάζει ορισμένες ατέλειες. Συγκεκριμένα, στα Σχήματα 1.4 (ε) και (στ) φαίνονται σημεία στα οποία η επιφάνεια έχει φουσκώσει ενώ παρατηρείται και η ύπαρξη μιας οπής. Αυτή η παρατήρηση, σε συνδυασμό με

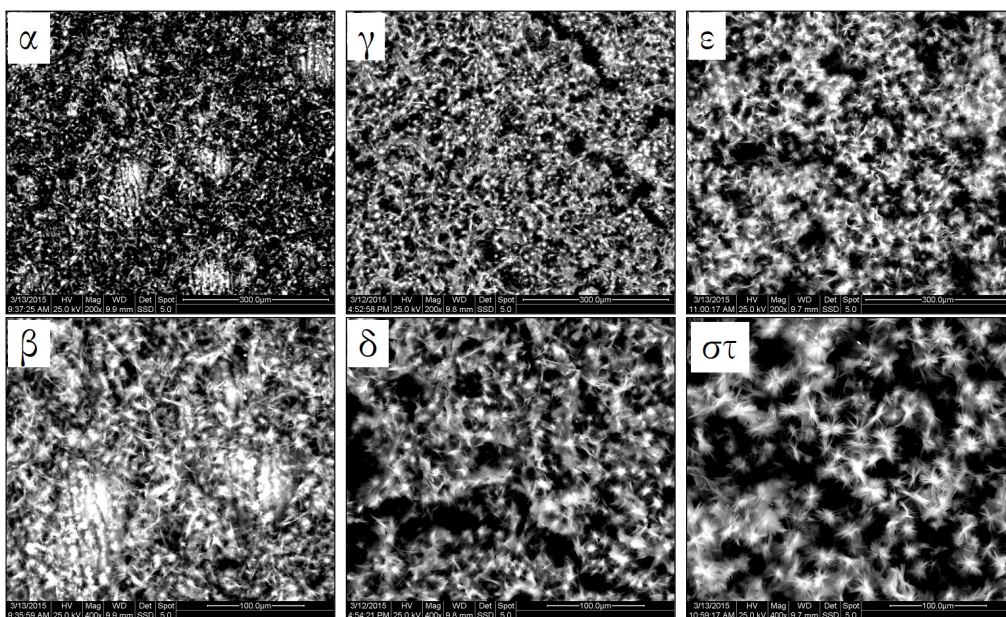


Σχήμα 1.5: Σταγόνες νερού διαφόρων όγκων πάνω στην υδρόφοβη επιφάνεια για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνο ανάπτυξης 150 min και στην επιφάνεια του χάλκινου υποστρώματος.

άλλα πειράματα που δεν παρουσιάζονται εδώ, για υψηλότερες εφαρμοζόμενες διαφορές δυναμικού ή μεγαλύτερους χρόνους κατεργασίας, οδηγούν στο συμπέρασμα πως συνθήκες που οδηγούν σε ανάπτυξη μεγάλης ποσότητας υλικού ή αυξάνουν πολύ το ρυθμό σχηματισμού του δεν ευνοούν τη συνοχή της σχηματιζόμενης επιφάνειας. Με απευθείας παρατήρηση του εσωτερικού της οπής από τη διόπτρα του στερεοσκοπίου παρατηρήθηκε ότι στο βάθος της φαίνεται το χάλκινο υπόστρωμα, καλυμμένο όμως από ένα λεπτό υμένιο του αναπτυσσόμενου υλικού. Απλές δοκιμές για να διαπιστωθεί η υδροφοβικότητα της επιφάνειας έδειξαν πως ακόμη και στην περιοχή της οπής η επιφάνεια εξακολουθεί να απωθεί το νερό, όπως και σε όλες τις άλλες περιπτώσεις. Μία ενδεικτική φωτογραφία στην οποία φαίνεται η υδροφοβικότητα της επιφάνειας σε σύγκριση με την υδροφοβικότητα του χάλκινου υποστρώματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.

1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Για να μελετηθεί περαιτέρω η δομή των αναπτυσσόμενων επικαλύψεων αξιοποιείται η μέθοδος της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Στη μέθοδο αυτή, μια πηγή ηλεκτρονίων που λειτουργεί σε μια περιοχή τάσεων από 0-30 kV (εδώ 20 ή 25 kV) δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια) η οποία, διερχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των



Σχήμα 1.6: Εικόνες SEM επικαλύψεων για διαφορά δυναμικού 100 V:
 (α) 105 min - τμήμα 300 μm , (β) 105 min - 100 μm , (γ) 150 min - 300 μm ,
 (δ) 150 min - 100 μm , (ε) 240 min - 300 μm , (στ) 240 min - 100 μm .

ατόμων του υλικού και μπορεί να συνίσταται σε ηλεκτρόνια Auger, δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ή ακτίνες X.

Στην παρούσα εργασία αξιοποιούνται τα αποτελέσματα που αφορούν στα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και στις ακτίνες X. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 100 nm). Η αντίθεση που δημιουργείται είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται με τη χρήση των δευτερογενών ηλεκτρονίων, συνεπώς οι εικόνες που αντιστοιχούν σε αυτά (Σχήματα 1.6 και 1.7) αξιοποιούνται εδώ για τη μελέτη της τοπογραφίας των επικαλύψεων. Οι ακτίνες X παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου σε βάθος έως 1 μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων X οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας, γνωστή ως μικροανάλυση ανάλυση ακτίνων X, η οποία συνήθως γίνεται παράλληλα με την παρατήρηση στο SEM. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής αναφέρονται στην Ενότητα 1.5.

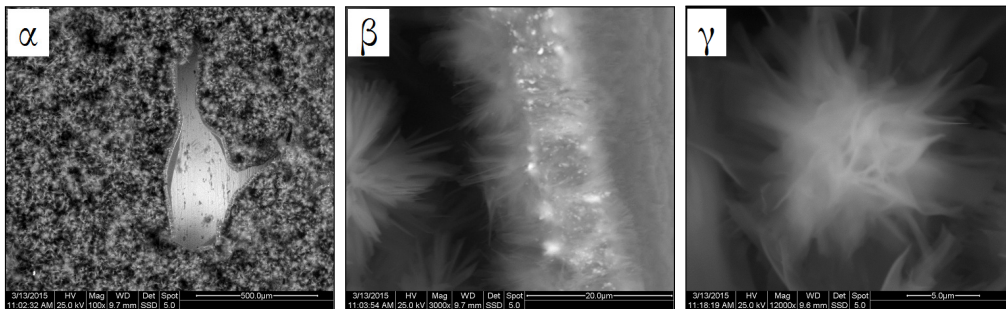
Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρίας FEI, το οποίο είναι εξοπλισμένο με τη συσκευή Στοιχειακής Μικροανάλυσης Διασποράς Ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX). Όπως προαναφέρθηκε, οι εικόνες που παρατίθενται αντιστοιχούν στα οπισθοσκεδα-

ζόμενα ηλεκτρόνια.

Στο Σχήμα 1.6 απεικονίζονται οι επικαλύψεις που αναπτύσσονται για 105, 150 και 240 min, σε δύο διαφορετικά επίπεδα μεγέθυνσης. Στο Σχήμα 1.6 (α) φαίνεται πως για το σύντομο χρόνο κατεργασίας των 105 min η κάλυψη του υποστρώματος είναι σχετικά ομοιόμορφη, ενώ υπάρχουν σημεία που το πάχος της επικάλυψης είναι μεγαλύτερο. Με αύξηση του χρόνου ανάπτυξης σε 150 min η επικάλυψη γίνεται πιο ομοιόμορφη, ενώ διαδοχικά στρώματα του υλικού αναπτύσσονται ακανόνιστα με αποτέλεσμα το σχηματισμό κενών τα οποία συνεισφέρουν στην υδροφοβικότητα της επιφάνειας. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου σε 240 min οδηγεί μεν σε απόθεση περισσότερων στρωμάτων του υλικού, δε μοιάζει όμως να μεταβάλλει ιδιαίτερα την πορώδη δομή της επιφάνειας ώστε να επηρεάσει σημαντικά την υδροφοβικότητα. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνονται από πρόχειρες μετρήσεις της γωνίας επαφής, οι οποίες δείχνουν πως περαιτέρω αύξηση του χρόνου ανάπτυξης και η επακόλουθη αύξηση του πάχους της επικάλυψης δεν οδηγούν σε αντίστοιχη αύξηση της τιμής της γωνίας επαφής.

Οι εικόνες που αντιστοιχούν στη μεγαλύτερη μεγέθυνση αποκαλύπτουν το σχήμα των σχηματιζόμενων δομών, οι οποίες μοιάζουν με λουλούδια, μορφολογία που συναντάται συχνά σε αντίστοιχες επιφάνειες [1, 9–11]. Για να εκτιμηθεί το μέγεθος των δομών αυτών αλλά και να μελετηθούν περισσότερο οι ατέλειες στις οποίες έγινε αναφορά στην Ενότητα 1.3, λαμβάνονται εικόνες σε ακόμη μεγαλύτερες μεγεθύνσεις για την επιφάνεια των 240 min (Σχήμα 1.7). Στο Σχήμα 1.7 (α) φαίνεται η οπή που σχηματίστηκε στην επιφάνεια, στο εσωτερικό της οποίας είναι όντως ορατό το χάλκινο υπόστρωμα στο οποίο παρατηρούνται οι γραμμές από τη λείανση αλλά και μικροί σχηματισμοί από το υλικό της επικάλυψης, κάτι που επιβεβαιώνει πως το υπόστρωμα είναι καλυμμένο από ένα λεπτό υμένιο του υλικού. Η επικάλυψη φαίνεται όντως να έχει «σκάσει», γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η σύνδεση της με το υπόστρωμα δεν είναι τόσο ισχυρή και πως για συνθήκες που οδηγούν σε ανάπτυξη μεγάλης μάζας μπορεί να προκύψουν τέτοιες ατέλειες. Η εστίαση στο τοίχωμα της επικάλυψης στα άκρα της οπής στο Σχήμα 1.7 (β) αποκαλύπτει πως η επικάλυψη για το συγκεκριμένο χρόνο κατεργασίας έχει πάχος περί τα 25 μm.

Τέλος, από το Σχήμα 1.7 (γ) που απεικονίζει ένα μόνο από τα «λουλούδια» της επιφάνειας φαίνεται πως η διάμετρος του λουλουδιού είναι περίπου 10 μm, ενώ κάθε εκβολή έχει μέγεθος της τάξης των νανομέτρων. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικές αναφορές που δηλώνουν πως για την εμφάνιση της υπερυδροφοβικότητας πρέπει να υπάρχει συνδυασμός σχηματισμών μικρο- και νανο- διαστάσεων.



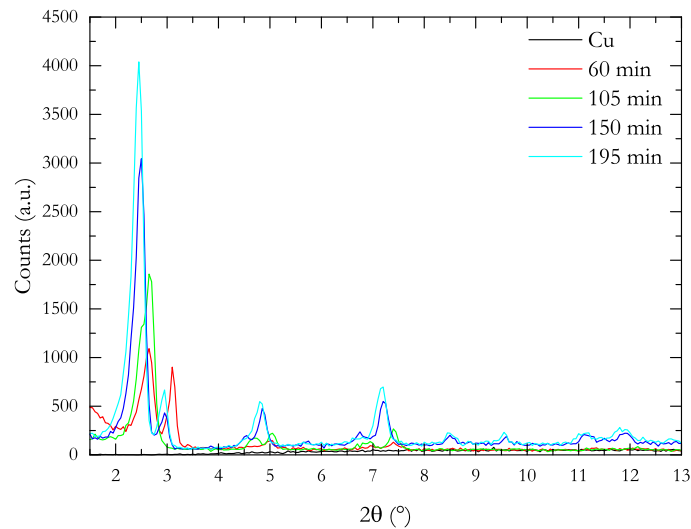
Σχήμα 1.7: Εικόνες SEM επικαλύψεων από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνο ανάπτυξης 240 min - Λεπτομέρειες: (α) οπή, (β) τοίχωμα της οπής, (γ) ένας από τους σχηματισμούς της επιφάνειας.

1.5 Στοιχειακή Μικροανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X

Η Στοιχειακή Μικροανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) πραγματοποιείται ενδεικτικά σε διάφορα σημεία της επικάλυψης των 240 min. Από τον υπολογισμό του μέσου όρου των αποτελεσμάτων, τα οποία δεν παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις, προκύπτει πως οι επικαλύψεις αποτελούνται σε ποσοστό περίπου 76% από άνθρακα, 14% από οξυγόνο και 10% από χαλκό. Από τα μόρια που θα μπορούσαν ενδεχομένως να σχηματιστούν σε αυτό το σύστημα, δηλαδή οξείδια του χαλκού, υδροξείδια του χαλκού και άλατα του χαλκού με το μυριστικό οξύ, το επικρατέστερο φαίνεται να είναι το άλας του δισθενούς χαλκού με το μυριστικό ανιόν, δηλαδή ο μυριστικός χαλκός (copper myristate, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO})_2\text{Cu}$). Η υπόθεση αυτή γίνεται δεδομένου ότι τα άλατα του δισθενούς χαλκού έχουν συνήθως μπλε χρώμα, όπως η σχηματιζόμενη επικάλυψη, καθώς κι επειδή τα ποσοστά των τριών παραπάνω χημικών στοιχείων σε αυτή την ένωση είναι περίπου 65.7% άνθρακας, 12.5% οξυγόνο και 12.4% χαλκός. Τα ποσοστά αυτά είναι πολύ κοντινά σε αυτά που μετρήθηκαν πειραματικά, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα ποσοστά για οποιαδήποτε από τις άλλες χημικές ενώσεις που θα μπορούσαν να σχηματίζονται. Συνεπώς η υπόθεση μοιάζει αρκετά ρεαλιστική.

1.6 Περίθλαση Ακτίνων X

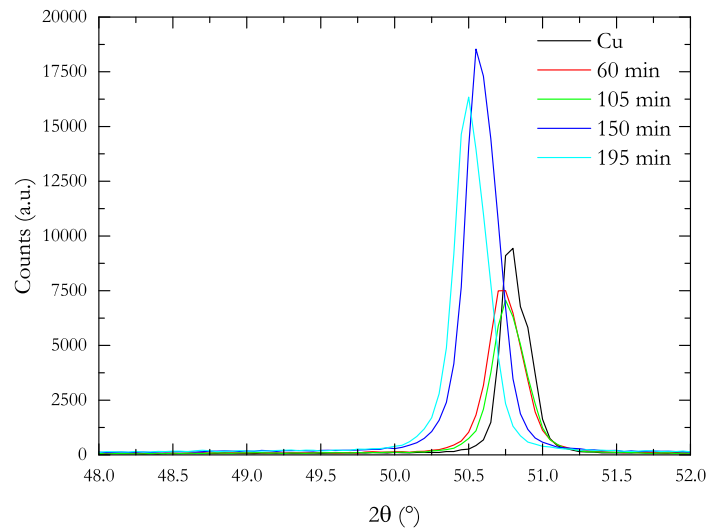
Η μελέτη της δομής και της χημικής σύστασης των επιφανειών συμπληρώνεται με Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD). Η Περίθλαση Ακτίνων X είναι μια διαδικασία εκπομπής και ανάκλασης ακτίνων



Σχήμα 1.8: Φάσματα XRD επικαλύψεων από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και διάφορους χρόνους: γωνίες 2θ μεταξύ 1.5 και 13°.

Χ κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Το μέγεθος που καταγράφεται είναι η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ , τη διπλάσια της γωνίας Bragg, θ , με την οποία προσπίπτει η ακτινοβολία στην επιφάνεια του δοκιμίου. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών, μέσω της εξίσωσης Bragg υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές διαπλεγματικές αποστάσεις d για τα διάφορα επίπεδα. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το είδος των φάσεων του υπό εξέταση υλικού. Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο D5000 της εταιρείας Siemens, εξοπλισμένο με αντικάθοδο Cu-K_α. Για τις μετρήσεις σαρώνονται γωνίες 2θ μεταξύ 1.5 και 80 μοιρών με ταχύτητα 0.05 μοίρες/s.

Στα Σχήματα 1.8 και 1.9 φαίνονται δύο διαφορετικές περιοχές των φασμάτων που ελήφθησαν από τις επικαλύψεις που αναπτύσσονται για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνους ανάπτυξης 60, 105, 150 και 195 min, καθώς και από το χάλκινο υπόστρωμα, αφού αυτό είχε πρώτα υποβληθεί στην διαδικασία προκατεργασίας. Στο Σχήμα 1.8 απεικονίζονται τα τμήματα των φασμάτων περίθλασης που αντιστοιχούν στις χαμηλές τιμές 2θ και συγκεκριμένα από 1.5 έως 15°. Στην περιοχή αυτή, όπως είναι αναμενόμενο, το χάλκινο υπόστρωμα δεν εμφανίζει κορυφές, σε αντίθεση με όλα τα υπόλοιπα δοκίμια. Οι επικαλύψεις εμφανίζουν αρκετές ξεχωριστές κορυφές οι οποίες υποδεικνύουν πως το υλικό παρουσιάζει ένα βαθμό κρυσταλλικότητας. Όλες αυτές οι κορυφές αποδίδονται στο μωριστικό χαλκό, με την ερμηνεία αυτή να μπορεί να στηριχθεί και σε βιβλιογραφικές αναφορές [9–11]. Αντίστοιχες κορυφές, οι οποίες επιβεβαιώνουν την ύπαρξη

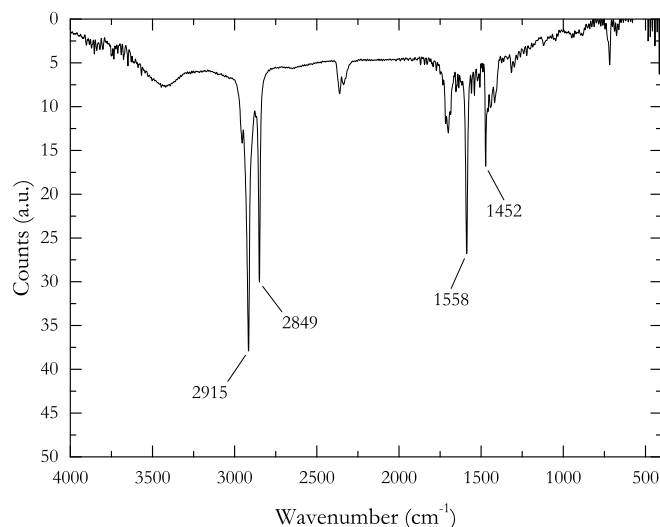


Σχήμα 1.9: Φάσματα XRD για διαφορά δυναμικού 100 V και διάφορους χρόνους: Γωνίες 2θ μεταξύ 48 και 52°.

μεθυλιωμένων παραγώγων χαμηλής επιφανειακής ενέργειας εμφανίζουν κι άλλα αντίστοιχα χημικά είδη, όπως π.χ. ο στεαρικός χαλκός [2-5]. Σημειώνεται επίσης πως αύξηση του χρόνου κατεργασίας οδηγεί σε αύξηση της έντασης των κορυφών αυτών και ανάδειξη νέων στην ίδια περιοχή, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των επιφανειών των 150 και 195 min μετά τις 8°. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ανάλογα αυξανόμενο πάχος των επικαλύψεων.

Στο Σχήμα 1.9 παρουσιάζεται το τμήμα του φάσματος που περιέχει τη μεγαλύτερη σε ένταση από τις κορυφές που σύμφωνα με τη βάση δεδομένων αποδίδονται στο χαλκό. Η κορυφή αυτή παρουσιάζει υψηλή ένταση για το χάλκινο υπόστρωμα, ενώ η ένταση μειώνεται λόγω επικάλυψης του υποστρώματος με αύξηση του χρόνου ανάπτυξης για τα δοκίμια των 60 και 100 min. Για περαιτέρω αύξηση του χρόνου κατεργασίας σε 150 και 195 min η ένταση της κορυφής αυξάνεται εκ νέου. Το γεγονός αυτό μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι σχηματιζόμενες επιφάνειες περιέχουν και αυτές χαλκό, εφόσον το υλικό από το οποίο αποτελούνται είναι όντως ο μυριστικός χαλκός. Η αύξηση της έντασης μπορεί επίσης να οφείλεται στο αυξανόμενο πάχος των επικαλύψεων.

Είναι φανερό πως μεταξύ των διάφορων φασμάτων υπάρχει μια μικρή μετατόπιση των γωνιών στις οποίες παρουσιάζονται οι κορυφές. Αυτό οφείλεται στο είδος των δοκιμίων πάνω στα οποία γίνεται η ανάπτυξη, τα οποία είναι λεπτά ελάσματα χαλκού, και τα οποία μετά την απομάκρυνση τους από το κελί και την τοποθέτησή τους στο XRD δεν είναι απολύτως επίπεδα. Για το λόγο αυτό η μετατόπιση δε δημιουργεί αμφιβολίες για το αν πρόκειται για την ίδια κορυφή.



Σχήμα 1.10: Φάσμα FTIR της επικάλυψης από διάταξη δύο ηλεκτροδίων για διαφορά δυναμικού 100 V και χρόνο ανάπτυξης 150 min.

1.7 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier

Η τελευταία μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της χημικής σύστασης των επικαλύψεων είναι η Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).

Στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, το φάσμα της υδρόφοβης επικάλυψης εμφανίζει δύο έντονες κορυφές απορρόφησης στα 2915 και στα 2849 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης του δεσμού C–H, αντίστοιχα [9]. Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, είναι γνωστό ότι η καρβοξυλική ομάδα του μυριστικού οξέος εμφανίζεται στα 1701 cm^{-1} [11]. Αντ' αυτής, το φάσμα της υδρόφοβης επικάλυψης εμφανίζει δύο κορυφές απορρόφησης στα 1558 και 1452 cm^{-1} , οι οποίες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μπορούν να αποδοθούν σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης της καρβοξυλικής ομάδας στο μόριο του μυριστικού χαλκού [11].

Κεφάλαιο 2

Μελέτη του μηχανισμού ανάπτυξης των επικαλύψεων

Με τα πειράματα του Κεφαλαίου 1 επιβεβαιώθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης υδρόφοβων επικαλύψεων με ενδιαφέρουσα δομή και ιδιότητες σε ηλεκτροχημικό κελί δύο ηλεκτροδίων, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτροχημικό διάλυμα αιθανολικό διάλυμα μυριστικού οξέος. Το επόμενο βήμα είναι η διερεύνηση και η απόπειρα εξακρίβωσης του μηχανισμού με τον οποίο πραγματοποιείται αυτή η ανάπτυξη. Για να καταστεί εφικτή μια τέτοια προσπάθεια απαιτείται η εκτέλεση πειραμάτων σε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, με τη βοήθεια ενός ποτενσιοστάτη, γεγονός που με τη σειρά του επιβάλλει τροποποιήσεις στο μελετούμενο ηλεκτροχημικό σύστημα. Οι περιορισμοί που δημιουργούν αυτήν την ανάγκη αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, ενώ αναλύονται πλήρως παρακάτω.

Το σύνολο των μετρήσεων που πραγματοποιούνται για τη διερεύνηση του μηχανισμού και περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο είναι ηλεκτροχημικές. Συγκεκριμένα, αξιοποιούνται οι μέθοδοι της Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης, της Κυκλικής Βολταμετρίας, της Ανοδικής Πόλωσης, της Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης και, σε ορισμένες περιπτώσεις, συνδυασμοί τους. Αντιθέτως, δεν αξιοποιούνται οπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι όπως αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των επικαλύψεων από τη διάταξη δύο ηλεκτροδίων, λόγω του μικρού μεγέθους του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται εδώ, καθώς και της διαδικασίας που συνεπάγεται η απόσπαση τμημάτων από αυτό για μελέτη. Βοηθητικό ρόλο έχουν μόνο οπτικές παρατηρήσεις και η γνώση που αποκτήθηκε από τα προηγούμενα πειράματα.

Πίνακας 2.1: Ορισμένες ιδιότητες των υπό εξέταση διαλυτών στους 20°C.

Διαλύτης	Συντομογραφία	Αγωγιμότητα (S cm ⁻¹)	Διηλεκτρική Σταθερά, ϵ_r	pK_{SH}
Νερό	H ₂ O	6.0×10^{-8}	78.39	14.0
Μεθανόλη	MeOH	1.5×10^{-9}	32.7	17.2
Αιθανόλη	EtOH	1.4×10^{-9}	24.6	19.1

2.1 Περιγραφή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος

Η διερεύνηση των δράσεων που πραγματοποιούνται στο σύστημα και του μηχανισμού ανάπτυξης των επικαλύψεων διεξάγεται, όπως είναι φυσικό, με χρήση ενός ηλεκτροδίου χαλκού, το οποίο έχει τη μορφή δίσκου. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει τροποποιηθεί κατάλληλα για να επιτρέπει τη διεξαγωγή πειραμάτων τριών ηλεκτροδίων με χρήση ποτενσιοστάτη. Καταρχάς, αντί της αιθανόλης ως διαλύτης χρησιμοποιείται πλέον η μεθανόλη (methanol, CH₃OH). Επίσης, εκτός από το μυριστικό οξύ, το οποίο συνεχίζει να βρίσκεται σε συγκέντρωση ίση με 0.1 M, στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα προστίθεται φέρων ηλεκτρολύτης, συγκεκριμένα το τετραφθοροβορικό τετρααιθυλαμμώνιο (tetraethylammonium tetrafluoroborate, Et₄NBF₄), επίσης σε συγκέντρωση 0.1 M.

Η μεθανόλη θεωρείται πως μπορεί να αντικαταστήσει την αιθανόλη στο ρόλο του διαλύτη του συστήματος, χωρίς ουσιαστική μεταβολή στην προσέγγιση που ακολουθείται για την ανάπτυξη των επικαλύψεων, δεδομένου ότι οι δύο αυτοί διαλύτες αποτελούν τα κατώτερα μέλη της ομάδας των αλκοολών και παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες (Πίνακας 2.1) [15]. Και οι δύο διαλύτες είναι αμφιπρωτικοί, ουδέτεροι και με σχετικά υψηλές διηλεκτρικές σταθερές. Η μεθανόλη, όμως, επιλέγεται εδώ επειδή από πλευράς ιδιοτήτων είναι πιο κοντινή στο νερό, η ηλεκτροχημεία του οποίου είναι γνωστή σε μεγαλύτερο βαθμό, ενώ παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα και διηλεκτρική σταθερά, γεγονός που βελτιώνει την κατάσταση όσον αφορά τη χαμηλή αγωγιμότητα του διαλύματος, για την οποία έγινε συζήτηση στο Κεφάλαιο 1.

Η μεθανόλη, ως πρωτικός διαλύτης, παρουσιάζει την αντίδραση αναγωγής των υδρογονοκατιόντων προς αέριο υδρογόνο σε καθοδικά δυναμικά. Η παρουσία τουλάχιστον αυτής της δράσης περιορίζει το ηλεκτροχημικό παράθυρο της μεθανόλης σε τιμές δυναμικού μεγαλύτερες των -2 V [16]. Η χρήση της μεθανόλης ενδεχομένως παρουσιάζει περιορισμούς ήδη από σχετικά χαμηλά ανοδικά δυναμικά, λόγω δράσεων που πραγματοποιούνται και αφορούν σε αυτήν, ενώ αντίστοιχη συμπεριφορά έχει και η αιθανόλη. Επειδή, όμως, το μελετούμενο σύστημα έχει τις κατώτερες αλκοόλες ως διαλύτες, επιχειρείται οι δράσεις αυ-

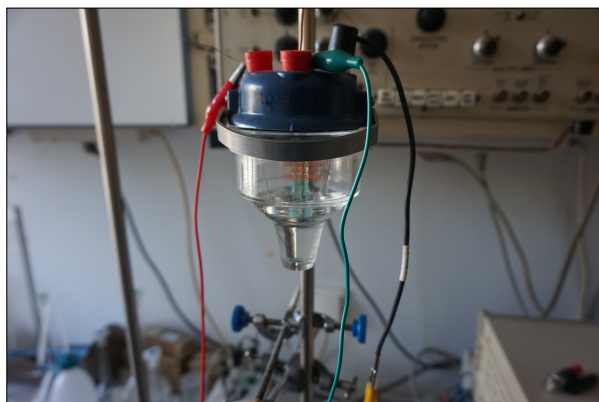
τές να αναγνωριστούν, να ληφθούν υπόψη στην διερεύνηση του μηχανισμού ανάπτυξης των επικαλύψεων και να ελαττωθεί η επίδραση τους στην προτεινόμενη διαδικασία ανάπτυξης.

Ο βοηθητικός ή φέρων ηλεκτρολύτης είναι ένας ηλεκτρολύτης του οποίου τα ιόντα δεν είναι ηλεκτροχημικά ενεργά στο εύρος δυναμικού το οποίο μελετάται και του οποίου η ιονική ισχύς, άρα και η συνεισφορά στην συνολική αγωγιμότητα του διαλύματος, είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από εκείνη της ενεργής ουσίας του διαλύματος. Η συγκέντρωση του φέροντος ηλεκτρολύτη συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 1 M, όπως και στα παρακάτω πειράματα για τα οποία επιλέγεται η τιμή του 0.1 M. Με την προσθήκη του φέροντος ηλεκτρολύτη ελαχιστοποιείται η αντίσταση του διαλύματος και η ωμική πτώση τάσης που οφείλεται σε αυτήν, με την όποια πτώση τάσης να περιορίζεται στην περιοχή της ηλεκτροδιακής διπλοστιβάδας [17]. Ο φέρων ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι ευδιάλυτος στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη και να διίσταται σε βαθμό τέτοιο που να προσδίδει την επιθυμητή αγωγιμότητα στο διάλυμα, να παρουσιάζει αντοχή σε οξείδωση και αναγωγή και να μην περιορίζει το ηλεκτροχημικό παράθυρο του συστήματος, καθώς και να μην επηρεάζει τις μελετούμενες δράσεις, π.χ. μέσω της συμπλοκοποίησης των ανιόντων του με τα κατιόντα διαλυόμενου μετάλλου [15].

Οι φέροντες ηλεκτρολύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφέρουν από διαλύτη σε διαλύτη. Στην περίπτωση της μεθανόλης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικά άλατα και βάσεις, καθώς και άλατα με ανιόντα τετρακυλαμμωνίων [17]. Άλλοι ηλεκτρολύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι π.χ. NH_4Cl , LiCl , HCl , KOH , NaClO_4 κ.α. Από όλους αυτούς τους ηλεκτρολύτες επιλέγονται τα άλατα τετρακυλαμμωνίων και συγκεκριμένα το τετραφθοροβορικό τετρααιθυλαμμώνιο, για όλα τα πειράματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια, καθώς ανταποκρίνονται σε όλες τις απαιτήσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω για το δεδομένο σύστημα [15].

2.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για όλα τα πειράματα αυτού του κεφαλαίου είναι μια διάταξη τριών ηλεκτροδίων. Πρόκειται για μια εμπορική διάταξη και συγκεκριμένα για το Model RDE0018 Analytical Cell Kit της εταιρίας Princeton Applied Research (Σχήμα 2.1. Σε αυτό το ηλεκτροχημικό κελί, ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρόδιο τύπου δίσκου (χαλκού ή λευκοχρύσου κατά περίπτωση). Τα ηλεκτρόδια αυτά κατασκευάζονται με εγκι-



Σχήμα 2.1: Η πειραματική διάταξη τριών ηλεκτροδίων.

βωτισμό σύρματος χαλκού¹ διαμέτρου 1.5 mm, ή ενός σύρματος λευκοχρύσου² διαμέτρου 1 mm, σε εποξική ρητίνη³, με χρήση μήτρας κυλινδρικού σχήματος. Η εποξική ρητίνη επιλέγεται αντί της ακρυλικής, αφού παρατηρήθηκε πως η ακρυλική ρητίνη που αρχικά χρησιμοποιήθηκε φθείρεται κατά την επαφή με τον οργανικό διαλύτη του μελετούμενου συστήματος, δηλαδή τη μεθανόλη. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι, σε κάθε περίπτωση, ένα σύρμα λευκοχρύσου⁴, ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς επιλέγεται ένα ηλεκτρόδιο Αργύρου - Χλωριούχου Αργύρου, κορεσμένου υδατικού διαλύματος χλωριούχου καλίου (Ag|AgCl - κορ. KCl, $E = +0.197\text{ V vs SHE}$ ⁵ στους 25°C) [18].

Τα μη υδατικά ηλεκτροχημικά συστήματα εισάγουν πρόσθετους περιορισμούς που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή ηλεκτροδίου αναφοράς. Για το λόγο αυτό έχουν κατά καιρούς σχεδιαστεί ηλεκτρόδια αναφοράς που χρησιμοποιούνται με διαλύτες διαφορετικούς από το νερό. Ένα παράδειγμα τέτοιου ηλεκτροδίου για την περίπτωση της μεθανόλης είναι το ηλεκτρόδιο Αργύρου - Χλωριούχου Αργύρου, κορεσμένου μεθανολικού διαλύματος χλωριούχου λιθίου (Ag|AgCl - κορ. LiCl, $E = +0.143\text{ V vs SHE}$ στους 25°C) [17]. Ιδανικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αυτό το ηλεκτρόδιο. Αντ' αυτού χρησιμοποιείται το κοινό υδατικό ηλεκτρόδιο Αργύρου - Χλωριούχου Αργύρου, το οποίο αναφέρεται πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά σε τέτοιες περιπτώσεις. Το μόνο πρόβλημα είναι ότι οι τιμές που μετρούνται με αυτό το ηλεκτρόδιο για το

¹Copper wire, 1.5 mm (0.06 in) dia, 99.9% (metals basis), 15.8 g/m (Alfa Aesar).

²Platinum wire, 1 mm (0.04 in) dia, annealed, 99.95% (metals basis), 16.8 g/m (Alfa Aesar).

³EpoFix Kit (Struers).

⁴Platinum wire, 0.5 mm (0.02 in) dia, hard, 99.95% (metals basis), 4.25 g/m (Alfa Aesar).

⁵Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Standard Hydrogen Electrode, SHE).

συγκεκριμένο διαλύτη δεν είναι συγκρίσιμες με τιμές που μετρούνται για άλλο διαλύτη, γεγονός όμως που δεν επηρεάζει την παρούσα ανάλυση [15].

Για να διασφαλιστεί η αξιοπιστία των μετρήσεων, το υδατικό ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι αυτό που συνοδεύει το Analytical Cell, του οποίου το διάφραγμα είναι κατασκευασμένο από πορώδες γυαλί Vicoir, όπως προτείνεται για διαφράγματα μεταξύ υδατικών και μη υδατικών διαλυμάτων, για να ελαχιστοποιείται η μεταξύ τους επιμόλυνση [17]. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς μετράται πριν την αρχή και μετά το τέλος κάθε πειράματος σε σχέση με ένα ίδιο, πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς το οποίο δε χρησιμοποιείται για πειράματα, αλλά αποκλειστικά για διακρίβωση των άλλων ηλεκτροδίων αναφοράς του εργαστηρίου. Με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται ότι παρά τη χρήση του ηλεκτροδίου αναφοράς σε μη υδατικό διάλυμα, το δυναμικό του παραμένει σταθερό, γεγονός που δικαιώνει την συγκεκριμένη επιλογή. Για προληπτικούς λόγους το πληρωτικό διάλυμα του ηλεκτροδίου αναφοράς ανανεώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα.

2.3 Πειραματική διαδικασία

Το πλήρες ηλεκτροχημικό σύστημα είναι αρκετά πολύπλοκο, αφού περιλαμβάνει ένα μη υδατικό διαλύτη, τη μεθανόλη αλλά και φέροντα ηλεκτρολύτη για την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος σε ικανοποιητικά επίπεδα. Όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με το διαλυόμενο ηλεκτρόδιο χαλκού, καθιστούν τη διερεύνηση του μηχανισμού της ανάπτυξης των επικαλύψεων στο συγκεκριμένο σύστημα ιδιαίτερα δύσκολη. Για το λόγο αυτό η διερεύνηση πραγματοποιείται σε διαδοχικά στάδια, από το απλούστερο στο συνθετότερο, όπως φαίνεται στις επόμενες ενότητες.

Αρχικά μελετώνται οι δράσεις που συμβαίνουν σε ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρυσού (το οποίο δεν είναι διαλυόμενο), σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει μόνο τον φέροντα ηλεκτρολύτη. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώνεται ποιες δράσεις συμβαίνουν γενικά μέσα στο μεθανολικό διαλύτη. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο λευκοχρυσού αντικαθίσταται από το ηλεκτρόδιο χαλκού, με σκοπό να διαπιστωθεί τι παθαίνει ο χαλκός μέσα στη μεθανόλη, π.χ. αν και πως πραγματοποιείται η ηλεκτροδιάλυση του, για την οποία προέκυψαν ενδείξεις κατά την ανάπτυξη των επικαλύψεων σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων. Τέλος, μελετάται η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου χαλκού στο πλήρες ηλεκτροχημικό σύστημα, η οποία χαρακτηρίζεται με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις υπόλοιπες μετρήσεις που προηγούνται.

Τα ακριβή στοιχεία του κάθε συστήματος περιγράφονται στην αντίστοιχη ενότητα, ενώ οι λεπτομέρειες της κάθε πειραματικής μεθόδου που αξιοποιείται στην αντίστοιχη υποενότητα. Οι διαδικασίες προκατεργασίας των δύο ηλεκτρο-

δίων, χαλκού και λευκοχρύσου, περιγράφονται συνοπτικά, ενώ η μέθοδος που σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας του ηλεκτροδίου χαλκού περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα A'.

2.4 Ηλεκτροχημεία Pt σε μεθανολικό διάλυμα Et₄NBF₄

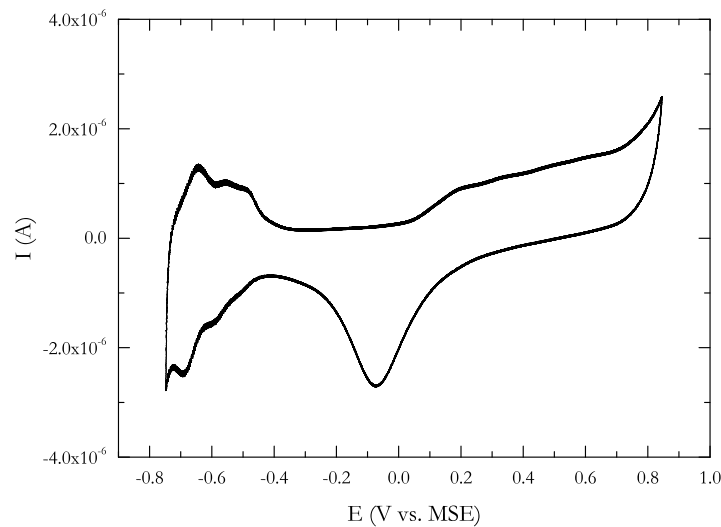
Το ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου διαμέτρου 1 mm υποβάλλεται στην εξής προκατεργασία: Αρχικά πραγματοποιείται λείανση και στίλβωση με λειαντικά χαρτιά ίδια με αυτά που περιγράφονται στην Ενότητα 1.2, P320, 500, 800, 1000, 1200, 2000 και 4000, καθώς και με πάστα αλούμινας κοκκομετριών 1 και 0.1 μm. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε κυκλική βολταμμετρία σε υδατικό διάλυμα θειϊκού οξέος συγκέντρωσης 1 M, με αντίθετο ηλεκτρόδιο μια ράβδο γραφίτη και ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Υδραργύρου - Θειϊκού Υδραργύρου⁶, κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειϊκού καλίου (Hg|Hg₂SO₄ - κορ. K₂SO₄, $E = +0.640$ V vs SHE στους 25°C [18]), μέχρι να σταθεροποιηθεί η εικόνα του κυκλικού βολταμμογραφήματος.

Η κυκλική σάρωση πραγματοποιείται μεταξύ των -0.750 και $+0.850$ V σε σχέση με το MSE, δηλαδή μεταξύ των περιοχών ανάπτυξης υδρογόνου και οξυγόνου, αντίστοιχα, με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s. Η διαδικασία αυτή αποτελεί μια συνήθη μέθοδο καθαρισμού ηλεκτροδίων λευκοχρύσου, αφού κατά τη διάρκεια της πραγματοποιείται οξειδωση όλων των ουσιών που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Κατά την ανοδική σάρωση και πριν την έναρξη της ανάπτυξης του οξυγόνου, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται ένα σταθερό υμένιο οξειδίου του μετάλλου, το οποίο μπορεί να αναχθεί εκ νέου σε καθαρό μέταλλο στην καθοδική σάρωση [19]. Ο λόγος που ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται το MSE αντί του ηλεκτροδίου Αργύρου - Χλωριούχου Αργύρου είναι επειδή τα χλωριόντα του πληρωτικού υγρού προσβάλλουν την επιφάνεια του λευκοχρύσου.

Οι δράσεις που περιγράφονται παραπάνω φαίνονται στο Σχήμα 2.2. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος στα πειράματα που ακολουθούν χρησιμοποιείται η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ίση με 0.00785 cm². Η επιλογή αυτή δίνει αποτελέσματα σχετικά κοντινά στην πραγματικότητα, δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου κατά το πρώτο βήμα προκατεργασίας υποβάλλεται σε στίλβωση, δηλαδή η επιφάνεια του είναι ιδιαίτερα λεία. Εναλλακτικά η ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα μπορούσε να υπολογιστεί από το ανταλλασσόμενο φορτίο στην περιοχή προσρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου.

Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται στα παρακάτω πειράματα

⁶Mercury Sulfate Electrode, MSE.



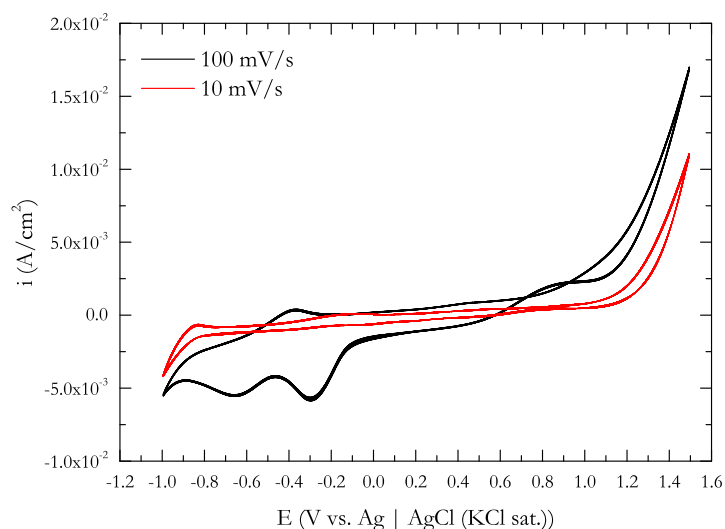
Σχήμα 2.2: Προκατεργασία ηλεκτροδίου λευκοχρύσου: Κυκλική βολταμετρία σάρωσης σε υδατικό διάλυμα 1 M θειϊκού οξέος με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.

είναι ένα μεθανολικό διάλυμα που περιέχει μόνο το φέροντα ηλεκτρολύτη σε συγκέντρωση 0.1 M. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ένα ηλεκτρόδιο Αργύρου - Χλωριούχου Αργύρου και το αντίθετο ηλεκτρόδιο ένα σύρμα λευκοχρύσου. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε αυτό το σύστημα είναι περίπου -0.050 V.

2.4.1 Κυκλική Βολταμετρία

Η Κυκλική Βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV) είναι μια συνήθης πειραματική τεχνική κατά την οποία καταγράφεται η απόκριση του ρεύματος ενός ηλεκτροδίου σε μια κυκλική σάρωση του δυναμικού μεταξύ δύο ακραίων τιμών. Με τη χρήση αυτής της τεχνικής μπορούν να προκύψουν πληροφορίες για τα δυναμικά στα οποία συμβαίνουν οι διάφορες ηλεκτροδιακές δράσεις σε κάθε σύστημα, τις οξειδωτικές βαθμίδες των εμπλεκόμενων χημικών ειδών, το πλήθος των ανταλασσόμενων ηλεκτρονίων, το ρυθμό ανταλλαγής τους, τις χημικές δράσεις που πιθανόν σχετίζονται με την ανταλλαγή αυτή, για φαινόμενα προσρόφησης κ.α. Πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης επιτρέπουν τη μελέτη της σχετικής ταχύτητας με την οποία συμβαίνουν οι δράσεις [20].

Αρχικά πραγματοποιούνται «πλήρη» πειράματα κυκλικής βολταμετρίας, που καλύπτουν δηλαδή όλο το εύρος της περιοχής που πρόκειται να μελετηθεί. Συγκεκριμένα, το δυναμικό σαρώνεται μεταξύ των -1 και $+1.5$ V με δύο διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, 100 και 10 mV/s (Σχήμα 2.3). Η καμπύλη που αντιστοιχεί στα 10 mV/s δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς παρότι εμφανίζει ορισμένα στοιχεία τα οποία θα μπορούσαν ίσως να θεωρηθούν κορυ-



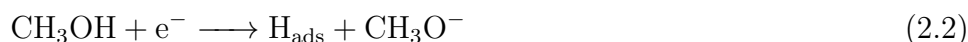
Σχήμα 2.3: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Pt σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s.

φές, τα μόνα σημεία στα οποία φαίνεται ξεκάθαρη αύξηση του ρεύματος είναι τα άκρα της σάρωσης, συγκεκριμένα από άνω του +1 V για την ανοδική περιοχή και κάτω των -0.8 V για την καθοδική περιοχή. Το γεγονός αυτό δεν είναι φυσικά τυχαίο, αφού τα διαγράμματα που παρουσιάζονται αντιστοιχούν σε πειράματα τα οποία ακολουθούν άλλα αντίστοιχα πειράματα, μέσω των οποίων εξακριβώθηκε ότι πέραν αυτών των ακραίων τιμών δυναμικού η καμπύλη παρουσιάζει την ίδια μορφή, με πολύ μεγάλη αύξηση της έντασης του ρεύματος.

Η δράση που αντιστοιχεί στην απότομη αύξηση του ρεύματος καθοδικότερα των -0.8 V είναι κατά πάσα πιθανότητα η έκλυση υδρογόνου. Η δράση αυτή άλλωστε θεωρείται ότι είναι εκείνη που καθορίζει το καθοδικό όριο του ηλεκτροχημικού παραθύρου των πρωτικών διαλυτών, όπως το νερό και η μεθανόλη, σε ηλεκτρόδια λευκοχρύσου [15], αν και συχνά αναφέρεται να εμφανίζεται σε ακόμη καθοδικότερα δυναμικά, κοντά στα -2 V [16]. Η συνολική αντίδραση σε αυτήν την περίπτωση είναι η εξής,



δεδομένου ότι το μέσο είναι ουδέτερο. Με βάση την ανάλυση του μηχανισμού της αντίδρασης, η οποία είναι μια από τις πιο μελετημένες ηλεκτροχημικές διεργασίες, προκύπτει ότι αυτή συμβαίνει σε δύο στάδια, στο πρώτο από τα οποία πραγματοποιείται προσρόφηση υδρογόνου με την εξής δράση,



η οποία συχνά αποκαλείται αντίδραση Volmer. Στο δεύτερο στάδιο, το προσροφημένο υδρογόνο απομακρύνεται από το ηλεκτρόδιο, είτε μέσω μιας χημικής δράσης,



η οποία καλείται αντίδραση Tafel, είτε μέσω μιας ηλεκτροδιακής δράσης «ηλεκτροχημικής εκρόφησης»,

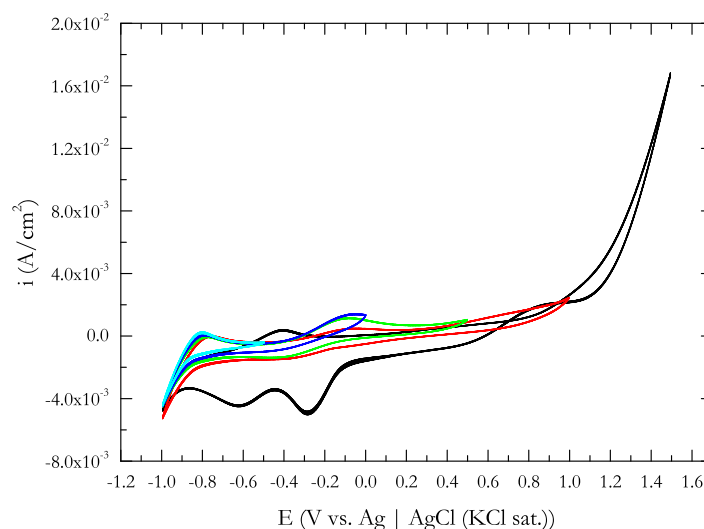


η οποία καλείται αντίδραση Heyrovsky [17]. Σαρώνοντας, λοιπόν, καθοδικά κάτω από τα -0.8 V φαίνεται η αντίδραση Volmer, ενώ αφού αντιστραφεί η φορά της σάρωσης στα ίδια δυναμικά φαίνεται με τη μορφή σκαλοπατιού η αντίδραση Heyrovsky.

Η δράση που αντιστοιχεί στην αλλαγή κλίσης και στην ξαφνική αύξηση του ρεύματος σε δυναμικά μεγαλύτερα του $+1 \text{ V}$ είναι πιθανότατα η αντίδραση οξειδωσης του ίδιου του διαλύτη, δηλαδή της μεθανόλης, η οποία έχει αναφερθεί ότι πραγματοποιείται σε ανοδικά δυναμικά, ήδη από τα 0 V , περιορίζοντας το ηλεκτροχημικό παράθυρο της μεθανόλης [16]. Ο μηχανισμός της οξειδωσης της μεθανόλης έχει αναλυθεί ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματά της [21], δεν είναι γνωστός όμως για διαλύματα στα οποία αυτή αποτελεί το διαλύτη και απουσιάζει σχεδόν πλήρως το νερό.

Οι δράσεις αυτές είναι πιο εμφανείς στο κυκλικό βολταμμογράφημα του πειράματος που πραγματοποιήθηκε με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s . Σε αυτό φαίνονται όλα τα στοιχεία που προαναφέρθηκαν, παρατηρούνται όμως και μερικά πρόσθετα: Κατά το καθοδικό τμήμα της σάρωσης, κοντά στο άνω όριο και συγκεκριμένα περί τα $+0.85 \text{ V}$ σχηματίζεται ένα οξειδωτικό πλατό, ενώ δύο πρόσθετες αναγωγικές κορυφές διακρίνονται σε δυναμικά περίπου -0.3 και -0.65 V . Τέλος, στο ανοδικό τμήμα της σάρωσης εμφανίζεται μια οξειδωτική κορυφή στα -0.38 V . Δεν είναι όμως εύκολο να γίνει μια υπόθεση για την ταυτότητα των κορυφών αυτών σε ένα μεθανολικό διάλυμα.

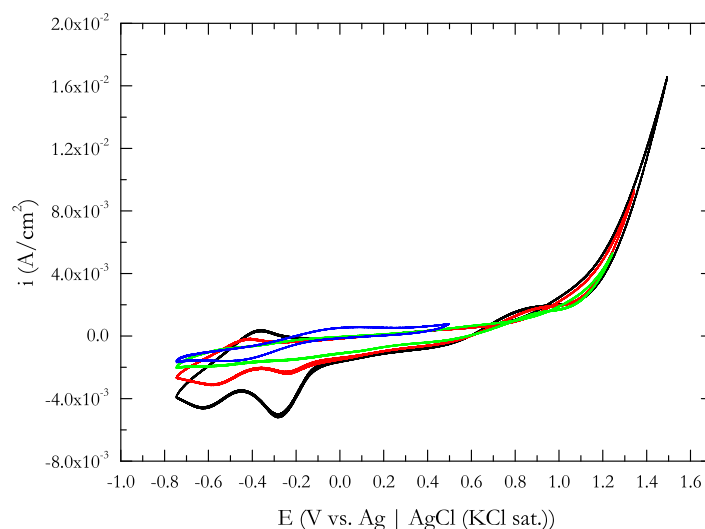
Για να καταστεί σαφές το ποιες δράσεις σχετίζονται μεταξύ τους και να γίνει μια προσπάθεια ταυτοποίησης των κορυφών πραγματοποιούνται διαδοχικά πειράματα Κυκλικής Βολταμμετρίας με ίδια καθοδικά όρια δυναμικού και αυξανόμενο ανοδικό όριο δυναμικού. Τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα, με καθοδικά όρια -1 V και -0.75 V φαίνονται στα Σχήματα 2.4 και 2.5, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 2.4 τα ανοδικά όρια σάρωσης είναι $-0.5, 0, +0.5, +1$ και $+1.5 \text{ V}$. Στην κυκλική βολταμμετρία με το στενότερο εύρος σάρωσης (πορτοκαλί καμπύλη) φαίνονται μόνο οι δράσεις προσρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου. Διευρύνοντας την περιοχή σάρωσης μέχρι τα 0 V , παρατηρείται η εμφάνιση μιας ανοδικής κορυφής περί τα -0.1 V , η οποία μάλλον σχετίζεται



Σχήμα 2.4: Κυκλικές βολταμετρίες με αυξανόμενο ανοδικό όριο δυναμικού σε ηλεκτρόδιο Pt και μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη, με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s. Καθοδικό όριο: -1 V.

με έναν καθοδικό ώμο περί τα -0.5 V, ο οποίος όμως δε διακρίνεται ξεκάθαρα (μπλε καμπύλη). Αυξάνοντας εκ νέου το ανοδικό όριο στα $+0.5$ V, μετά το πέρας της οξειδωτικής κορυφής, το ρεύμα παρουσιάζει αυξητική τάση ήδη από τα $+0.3$ V, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της έναρξης της αντίδρασης οξείδωσης της μεθανόλης (πράσινη καμπύλη). Το αποτέλεσμα στην καθοδική περιοχή είναι η πιο ξεκάθαρη εμφάνιση του καθοδικού ώμου των -0.5 V, με παρόμοια συνολικά εικόνα να εμφανίζεται και για την κυκλική βολταμετρία με ανοδικό όριο το $+1$ V (κόκκινη καμπύλη).

Η επόμενη και τελευταία καμπύλη, η οποία προκύπτει για τις ίδιες πειραματικές παραμέτρους με την καμπύλη των 100 mV/s του Σχήματος 2.3 (μαύρη καμπύλη), παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με τις προηγούμενες. Τα χαρακτηριστικά της έχουν περιγραφεί αναλυτικά παραπάνω, όμως πρόσθετες πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν συγκρίνοντάς την με αυτές που αφορούν σε χαμηλότερα ανοδικά όρια δυναμικού. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η απότομη αύξηση του ρεύματος μετά τα $+1$ V πιθανότατα σχετίζεται με το οξειδωτικό πλατό που φαίνεται στο καθοδικό τμήμα της σάρωσης στα $+0.85$ V, το οποίο δεν εμφανιζόταν για μικρότερα ανοδικά όρια. Η κατάσταση του ηλεκτροδίου μετά από αυτήν την περιοχή φαίνεται ότι έχει ως αποτέλεσμα την ξεκάθαρη εμφάνιση των δύο καθοδικών κορυφών, ενώ η κατάσταση του ηλεκτροδίου μετά τις δύο κορυφές αυτές προκαλεί με τη σειρά της εξαφάνιση της κορυφής που αφορά στην εκρόφιση του υδρογόνου και εμφάνιση της ανοδικής κορυφής στα -0.4 V.



Σχήμα 2.5: Κυκλικές βολταμετρικές με αυξανόμενο ανοδικό όριο δυναμικού σε ηλεκτρόδιο Pt και μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη, με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s. Καθοδικό όριο: -0.75 V.

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζονται αντίστοιχα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν με καθοδικό όριο σάρωσης τα -0.75 V. Από τη σύγκριση των καμπυλών του σχήματος αυτού με εκείνες του Σχήματος 2.4 προκύπτει το συμπέρασμα ότι το αν πραγματοποιείται προσρόφηση και εκρόφηση υδρογόνου δεν επηρεάζει ουσιαστικά τη μορφή του υπόλοιπου κυκλικού βολταμογραφήματος, η οποία έχει τα ίδια ακριβώς ποιοτικά χαρακτηριστικά. Επίσης, με αυτή τη σειρά πειραμάτων, η οποία φυσικά περιείχε επιπλέον καμπύλες με διαφορετικά ανοδικά όρια δυναμικού, οι οποίες δεν παρουσιάζονται, προκύπτει ότι το ανοδικό όριο πάνω από το οποίο αλλάζει η μορφή του κυκλικού βολταμογραφήματος και εμφανίζονται οι νέες κορυφές είναι τα $+1.35$ V.

Με την προοπτική της μελέτης του πλήρους συστήματος, αν θεωρηθεί ότι ο συνδυασμός δράσεων που εμφανίζονται για όρια άνω των $+1.35$ V είναι ανεπιθύμητος για την ανάπτυξη των επικαλύψεων ή δυσχεραίνει την εξακρίβωση του μηχανισμού, η μελέτη του συστήματος μπορεί να περιοριστεί σε δυναμικά μικρότερα από αυτό. Επίσης, με βάση τη διαπίστωση ότι το σύστημα εμφανίζει αύξηση του ρεύματος που οφείλεται στην οξείδωση της μεθανόλης ήδη από τα 0 V, όσο χαμηλότερο το εφαρμοζόμενο δυναμικό, τόσο πιο ασφαλές είναι το αποτέλεσμα για άλλες δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Παρόλα αυτά, η αύξηση αυτή δε συνοδεύεται από εμφάνιση κορυφών, οπότε όποιες κορυφές παρατηρηθούν θα μπορούν να αποδοθούν στα πρόσθετα στοιχεία του πλήρους συστήματος.

2.4.2 Μέτρηση Χωρητικότητας κατά την εκτέλεση Κυκλικής Βολταμετρίας

Κατά τη διάρκεια ενός πειράματος Κυκλικής Βολταμετρίας, το σύστημα ηλεκτροδιακής επιφάνειας - ηλεκτρολύτη μπορεί να θεωρηθεί ως ένας πυκνωτής με διηλεκτρικό μέσο, ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, είτε το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, είτε κάποιο χημικό είδος που προσροφάται ή σχηματίζεται στην επιφάνεια. Η χωρητικότητα του συστήματος αυτού μπορεί να μετρηθεί με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου αναλύεται περαιτέρω στη συνέχεια (Ενότητα 2.6.3), καθώς σε αυτό το σημείο δεν κρίνεται σκόπιμη η πλήρης περιγραφή της. Η τιμή της συχνότητας που επιλέγεται για την επιβολή του δυναμικού είναι κατάλληλη για τη μέτρηση μόνο της χωρητικότητας του συστήματος και όχι της αντίστασης μεταφοράς φορτίου κάποιας δράσης, όσο αυτό τουλάχιστον είναι δυνατόν, δεδομένου ότι κατά το πείραμα σαρώνεται ένα μεγάλο εύρος δυναμικού.

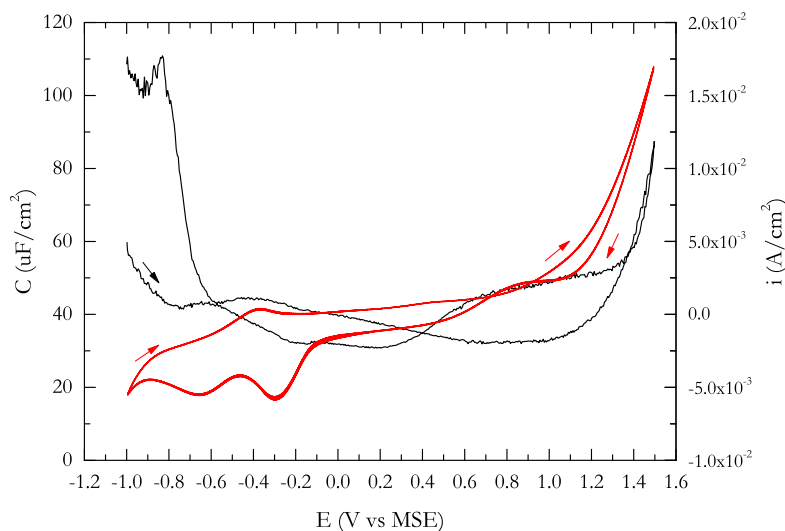
Η μέτρηση της χωρητικότητας πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια Κυκλικής Βολταμετρίας, με το δυναμικό να ξεκινά από το -1 V , να σαρώνεται ανοδικά έως τα $+1.5\text{ V}$ και κατόπιν να επαναφέρεται στην αρχική του τιμή, με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s . Πριν την έναρξη της σάρωσης γίνεται προκατεργασία που περιλαμβάνει την ίδια κυκλική σάρωση, μέχρι τη σταθεροποίηση του κυκλικού βολταμμογραφήματος, ακολουθούμενη από 3 λεπτά πόλωσης σε δυναμικό -1 V . Η διαταραχή του δυναμικού κατά τη διάρκεια της κυκλικής βολταμετρίας χαρακτηρίζεται από πλάτος 10 mV και συχνότητα 251 Hz , για την οποία προέκυψε (από άλλες μετρήσεις εμπέδησης που έχουν πραγματοποιηθεί σε αυτό το σύστημα) ότι το σύστημα παρουσιάζει χωρητική συμπεριφορά.

Ο υπολογισμός της χωρητικότητας, C , γίνεται μέσω της σχέσης:

$$C = -\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \text{Im}(Z)} \quad (2.5)$$

όπου f η συχνότητα στην οποία πραγματοποιείται η μέτρηση και $\text{Im}(Z)$ το φανταστικό μέρος της εμπέδησης του συστήματος, Z . Στο Σχήμα 2.6 αναπαρίσταται η ανηγμένη ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου χωρητικότητα, συναρτήσει του δυναμικού (μαύρη καμπύλη). Στο ίδιο σχήμα αντιπαραβάλλεται και η καμπύλη των 100 mV/s του Σχήματος 2.3 (κόκκινη καμπύλη), ώστε να είναι δυνατός ο συσχετισμός της μεταβολής της χωρητικότητας με τις δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα.

Στο δυναμικό έναρξης της σάρωσης, -1 V , η χωρητικότητα ξεκινά από μια σχετικά υψηλή αρχική τιμή, αφού το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου είναι καθαρό και σε αυτό λαμβάνει χώρα μόνο η έκλυση του υδρογόνου. Εδώ το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποτελεί το διηλεκτρικό μέσο. Σαρώνοντας το δυναμικό ανοδικά,



Σχήμα 2.6: Μέτρηση Χωρητικότητας κατά τη διάρκεια κυκλικής βολταμετρίας σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s (μαύρη καμπύλη) σε αντιπαραβολή με την καμπύλη των 100 mV/s του Σχήματος 2.3 (κόκκινη καμπύλη).

η χωρητικότητα μειώνεται, γεγονός που υποδεικνύει πως η μετακίνηση σε θετικότερα δυναμικά έχει ενδεχομένως ως αποτέλεσμα την εκ νέου προσρόφηση χημικών ειδών πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Μετά τα -0.55 V περίπου η χωρητικότητα μειώνεται απότομα και κατόπιν παραμένει σχετικά σταθερή. Η περιοχή της μείωσης συμπίπτει με την οξειδωτική κορυφή που φαίνεται στο κυκλικό βολταμογράφημα, γεγονός που υποδεικνύει πως στην περιοχή αυτή, μέσω κάποιας οξειδωτικής δράσης, η επιφάνεια «δηλητηριάζεται» από κάποιο χημικό είδος, είτε με σχηματισμό του είδους αυτού πάνω στην επιφάνεια, είτε μέσω της προσρόφησης του. Η τιμές της χωρητικότητας στην περιοχή αυτή, οι οποίες είναι κάτω των $40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$, είναι συμβατές με την υπόθεση σχηματισμού κάποιου οξειδίου στην επιφάνεια.

Από τα -0.2 έως τα $+0.3\text{ V}$ η χωρητικότητα παρουσιάζει εξαιρετικά αργή μείωση, σε συμφωνία με την εξίσου αργή αύξηση της έντασης του ρεύματος στην ίδια περιοχή του κυκλικού βολταμογραφήματος. Άνω των $+0.3\text{ V}$ η χωρητικότητα αυξάνεται, γεγονός που δε αντιστοιχεί σε κάποια ιδιαίτερη αλλαγή στο κυκλικό βολταμογράφημα, έως ότου επανέλθει περίπου στην τιμή που είχε πριν την μείωση των -0.55 V , άνω των $40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Σε όλη την ανοδική περιοχή θεωρείται πως λαμβάνει χώρα η οξείδωση της μεθανόλης, οπότε και η μεταβολή αυτή της χωρητικότητας μπορεί να αποδοθεί στην δράση αυτή. Στην περίπτωση αυτή, το χημικό είδος που είχε μειώσει την χωρητικότητα ενδεχομένως να ήταν κάποιο προσροφημένο ενδιάμεσο αυτής της δράσης που απομακρύνεται από την

επιφάνεια κατά αυτό το στάδιο οξειδωσης. Η χωρητικότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της στην ίδια περιοχή όπου η ένταση του ρεύματος στο κυκλικό βολταμμογράφημα αυξάνεται δραστικά, γεγονός που υποδεικνύει πως στην περιοχή αυτή η ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι ξανά καθαρή από οποιοδήποτε χημικό είδος.

Αντιστρέφοντας τη φορά της σάρωσης, παρατηρείται μείωση της χωρητικότητας έως ότου αυτή φτάσει στα ίδια επίπεδα με εκείνα που βρισκόταν κατά το ανοδικό κομμάτι της σάρωσης και πριν τα +0.3 V, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην εκ νέου κάλυψη της επιφάνειας με τα χημικά είδη που απομακρύνθηκαν σε υψηλά δυναμικά. Η χωρητικότητα αρχίζει να αυξάνεται ξανά στην περιοχή αναγωγικών ρευμάτων, δηλαδή κάτω από τα +0.6 V, γεγονός που υποδεικνύει πως στην περιοχή αυτή πραγματοποιούνται αναγωγές που καθαρίζουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Μετά και την δεύτερη από τις αναγωγικές κορυφές των -0.3 και -0.65 V η χωρητικότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της, είναι δηλαδή εντελώς καθαρή μετά την απομάκρυνση όποιων χημικών ειδών βρισκόνταν σε αυτή. Είναι λοιπόν δυνατόν να συμβεί η αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου, σε πρώτη φάση με την προσρόφηση των H_{ads} στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία συνοδεύεται από μικρή μείωση της χωρητικότητας και του ρεύματος στο κυκλικό βολταμμογράφημα, και στη συνέχεια με την εκρόφηση του, λόγω της οποίας η χωρητικότητα αυξάνεται ξανά.

2.5 Ηλεκτροχημεία Cu σε μεθανολικό διάλυμα Et_4NBF_4

Το ηλεκτρόδιο εργασίας στα πειράματα της ενότητας αυτής είναι ένα ηλεκτρόδιο χαλκού διαμέτρου 1.5 mm. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται για τα πειράματα είναι ένα μεθανολικό διάλυμα συγκέντρωσης φέροντος ηλεκτρολύτη 0.1 M. Το ηλεκτροχημικό σύστημα που μελετάται είναι συνεπώς αυτό χωρίς το μυριστικό οξύ, για να διαπιστωθεί η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου χαλκού σε μεθανόλη. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο Αργύρου - Χλωριούχου Αργύρου και το αντίθετο ηλεκτρόδιο το σύρμα λευκοχρύσου. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε αυτό το σύστημα είναι κοντά στα 0 V.

Πριν την εκτέλεση των πειραμάτων, το ηλεκτρόδιο χαλκού υποβάλλεται στην εξής προκατεργασία: Αρχικά πραγματοποιείται λείανση με λειαντικά χαρτιά ίδια με αυτά που περιγράφονται στην Ενότητα 1.2, P320, 500 και 800. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε κυκλική βολταμμετρία σε υδατικό διάλυμα οξικού νατρίου (acetic acid, CH_3COONa) συγκέντρωσης 0.5 M, με αντίθετο ηλεκτρόδιο μια ράβδο γραφίτη και ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Κορεσμένου Καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode, SCE, $E = +0.244$ V

vs SHE στους 25°C), μέχρι να σταθεροποιηθεί η εικόνα του κυκλικού βολταμμογραφήματος. Η κυκλική σάρωση πραγματοποιείται μεταξύ των -1.3 και $+1$ V σε σχέση με το SCE, δηλαδή μεταξύ των περιοχών ανάπτυξης υδρογόνου και οξυγόνου, αντίστοιχα, με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s. Η διαδικασία αυτή βασίζεται σε προηγούμενες μελέτες [22], στις οποίες περιγράφεται πλήρως η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου χαλκού σε ένα τέτοιο σύστημα. Από τη μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος επιβεβαιώνεται πως το ηλεκτρόδιο χαλκού είναι καθαρό, ενώ με τον τερματισμό της σάρωσης στα -1.3 V διασφαλίζεται πως όλα τα χημικά είδη στην επιφάνεια του χαλκού έχουν αναχθεί και η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι επιφάνεια «φρέσκου» χαλκού.

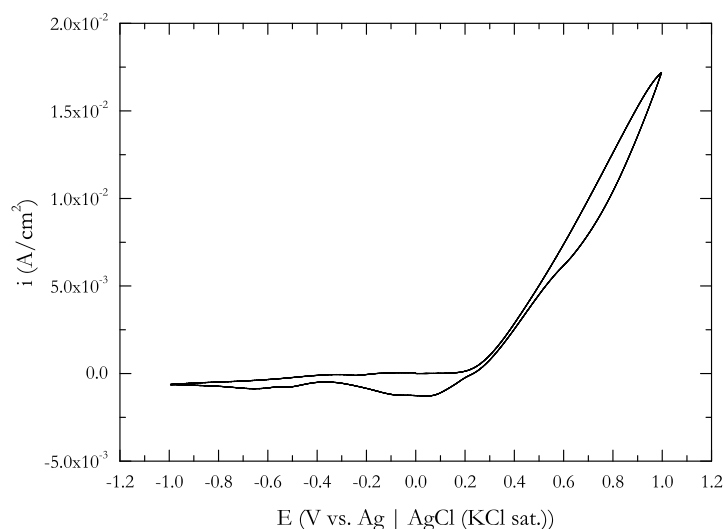
Το τρίτο και τελευταίο βήμα της προκατεργασίας αφορά σε πόλωση του ηλεκτροδίου σε δυναμικό -1.3 V για 5 min και εκτέλεση Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης στο ίδιο δυναμικό. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Α' και αποσκοπεί στον υπολογισμό της πραγματικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου χαλκού ώστε τα μετρούμενα μεγέθη των πειραμάτων που ακολουθούν να μπορούν να αναχθούν ανά μονάδα επιφάνειας.

2.5.1 Κυκλική Βολταμμετρία

Στην περίπτωση αυτή αρχικά πραγματοποιούνται πειράματα Κυκλικής Βολταμμετρίας που αφορούν στην περιοχή δυναμικού για την οποία διαπιστώθηκε ότι οι δράσεις που αφορούν στη μεθανόλη συμβαίνουν με χαμηλό ρυθμό. Συγκεκριμένα, το δυναμικό σαρώνεται μεταξύ των -1 και $+1$ V με τρεις διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους κατά μία τάξη μεγέθους, 100 , 10 και 1 mV/s (Σχήματα 2.7 και 2.8). Και στις τρεις περιπτώσεις παρουσιάζεται ο πρώτος κύκλος. Η καμπύλη που αντιστοιχεί σε ρυθμό σάρωσης 100 mV/s δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού στην ανοδική περιοχή φαίνεται μια συνεχής αύξηση του ρεύματος μετά τα $+0.2$ V, με την πορεία αυτή να αντιστρέφεται στο καθοδικό κομμάτι της σάρωσης. Το ρεύμα λαμβάνει αρνητικές τιμές ήδη από τα $+0.3$ V, με μια πλατιά ανοδική κορυφή να εμφανίζεται περί τα 0 V. Δύο επιπλέον στοιχεία που μοιάζουν με καθοδικές κορυφές εμφανίζονται σε δυναμικά -0.5 και -0.65 V.

Συγκρίνοντας την καμπύλη του Σχήματος 2.7 με την καμπύλη των 100 mV/s του Σχήματος 2.3, η οποία αφορά σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, αρχικά παρατηρείται υψηλότερη ένταση του ρεύματος στο αντίστοιχο ανοδικό τμήμα. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες:

- Κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου χαλκού στο συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, σχηματίζεται αυθόρμητα στην επιφάνεια του ένα χημικό είδος το οποίο οξειδώνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης του ρεύματος.

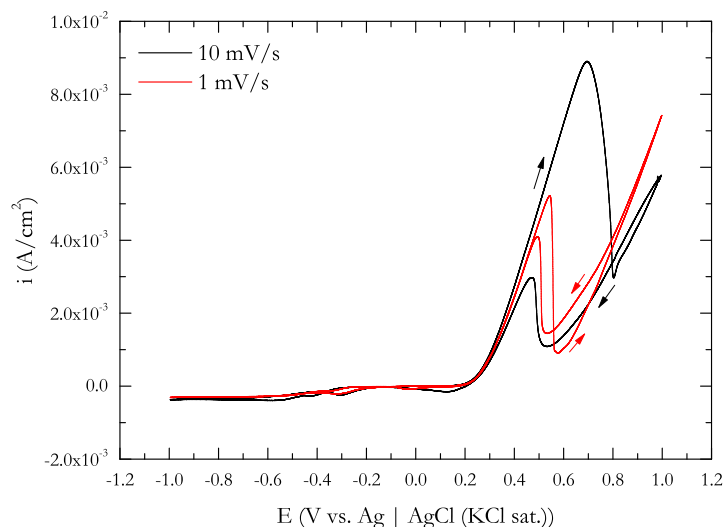


Σχήμα 2.7: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.

- Η αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο χαλκού ήδη από χαμηλότερα δυναμικά σε σχέση με το λευκόχρυσο.
- Η αντίδραση αυτή καταλύεται από το χαλκό με αποτέλεσμα το ρεύμα που προκύπτει να έχει υψηλότερη ένταση.
- Στο ηλεκτρόδιο χαλκού πραγματοποιούνται πρόσθετες δράσεις σε σχέση με το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, όπως π.χ. ενεργός ηλεκτροδιάλυση του χαλκού, με την αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης να έχει πλέον δευτερεύοντα ρόλο.

Το κυκλικό βολταμογράφημα στο ηλεκτρόδιο χαλκού διαφέρει επίσης στο καθοδικό τμήμα της σάρωσης, όπου το ρεύμα παίρνει για πρώτη φορά αρνητικές τιμές σε χαμηλότερα δυναμικά, ενώ εμφανίζει μια ξεκάθαρη καθοδική κορυφή κοντά στα 0 V η οποία μάλλον αφορά στην πλήρη αναγωγή κάποιου χημικού είδους. Είναι παρόμοιο όσον αφορά τις δύο καθοδικές κορυφές στα αρνητικότερα δυναμικά, οι οποίες εμφανίζονται σε αντίστοιχα δυναμικά με εκείνες στο σύστημα του λευκοχρύσου.

Για να εξαχθούν περισσότερα συμπεράσματα σχετικά με τις δράσεις που πραγματοποιούνται επιχειρείται Κυκλική Βολταμετρία με χαμηλότερους ρυθμούς σάρωσης, 10 και 1 mV/s. Τα δύο κυκλικά βολταμογραφήματα που προκύπτουν απεικονίζονται στο Σχήμα 2.8. Οι καμπύλες παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες μεταξύ τους και μπορούν να περιγραφούν με τον ίδιο τρόπο. Συγκεκριμένα, το ανοδικό τμήμα της καμπύλης δεν εμφανίζει μόνο μια συνεχή



Σχήμα 2.8: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 10 και 1 mV/s.

αύξηση του ρεύματος, όπως στην περίπτωση των 100 mV/s, αλλά μια ανοδική κορυφή σε δυναμικό περίπου +0.7 V. Το ρεύμα αυξάνεται εκ νέου μετά το τέλος της κορυφής, μέχρι και το +1 V όπου η φορά της σάρωσης αντιστρέφεται. Στην επιστροφή εμφανίζεται μια ακόμη οξειδωτική κορυφή, σε δυναμικό μεταξύ +0.450 και +0.5 V. Η συνέχεια του καθοδικού τμήματος της σάρωσης μοιάζει με την αντίστοιχη του κυκλικού βολταμμογραφήματος των 100 mV/s, παρουσιάζει δηλαδή τις ίδιες τρεις αναγωγικές κορυφές, σε θετικότερα όμως δυναμικά λόγω του χαμηλότερου ρυθμού σάρωσης, συγκεκριμένα στα +0.130, -0.4 και -0.550 V. Στο ανοδικό τμήμα της σάρωσης μεταξύ -1 και 0 V εμφανίζεται, τέλος, μια καθοδική κορυφή σε δυναμικό -0.3 V. Η κορυφή αυτή υπάρχει και στο κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 2.7, δεν διακρίνεται όμως λόγω των υψηλών ρευμάτων που καταγράφονται στο ανοδικό τμήμα της σάρωσης.

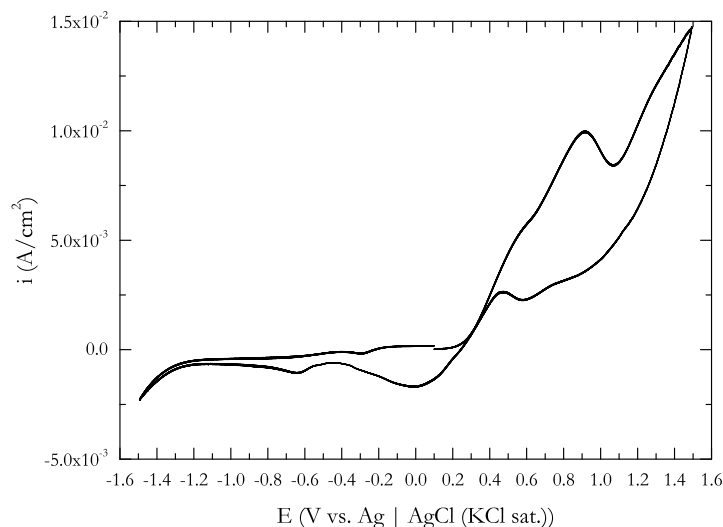
Η οξειδωτική κορυφή που εμφανίζεται στο ανοδικό τμήμα της σάρωσης υποδεικνύει πως η αύξηση του ρεύματος που παρατηρείται και για ρυθμό σάρωσης 100 mV/s πιθανότατα δεν αφορά στην διεργασία οξείδωσης της μεθανόλης, αλλά σε κάποιο άλλο χημικό είδος που σχετίζεται με το χαλκό. Μπορεί δηλαδή να αντιστοιχεί είτε στην οξείδωση κάποιου χημικού είδους που σχηματίζεται αυθόρμητα, με το ρεύμα να αυξάνεται κατά την οξείδωση και να μειώνεται όταν το χημικό είδος πάψει να υπάρχει, είτε στην ενεργό ηλεκτροδιάλυση του χαλκού και στο σχηματισμό κάποιου χημικού είδους από τα ιόντα χαλκού, το οποίο καλύπτει την επιφάνεια και μειώνει το ρεύμα. Το ρεύμα αυξάνει εκ νέου αμέσως αφού μειωθεί, με το όριο δυναμικού που επιλέχθηκε να μην επιτρέπει να εξαχθεί συμπέρασμα σχετικά με αν η νέα αυτή αύξηση αποτελεί μέρος κάποιας

κορυφής ή αφορά π.χ. στην οξείδωση της μεθανόλης. Επίσης, στο καθοδικό τμήμα της σάρωσης εμφανίζεται μια κορυφή που μοιάζει με εκείνη του ανοδικού τμήματος, σε κοντινά μάλιστα δυναμικά. Η διαφορά στο δυναμικό που παρατηρείται για ρυθμό σάρωσης 10 mV/s απουσιάζει στην περίπτωση του 1 mV/s, γεγονός που επιτρέπει να θεωρηθεί με σχετική ασφάλεια ότι οι δύο κορυφές αντιστοιχούν στην ίδια δράση. Το αναγωγικό ρεύμα των +0.130 V ενδέχεται να σχετίζεται με το αποτέλεσμα αυτής της δράσης. Το γεγονός ότι κατά το καθοδικό τμήμα της σάρωσης η δράση αυτή μπορεί να συμβεί ξανά ενδεχομένως σημαίνει πως η αύξηση του ρεύματος που ακολουθεί την κορυφή του ανοδικού τμήματος σχετίζεται με τον καθαρισμό της επιφάνειας από το χημικό είδος που είχε σχηματιστεί, και το οποίο μπορεί να σχηματιστεί ξανά στο καθοδικό τμήμα.

Επειδή δεν είναι βέβαιο το αν η αύξηση του ρεύματος σε υψηλά δυναμικά αφορά στην οξείδωση της μεθανόλης, πραγματοποιούνται πειράματα Κυκλικής Βολταμετρίας με μεγαλύτερο εύρος δυναμικού. Συγκεκριμένα, το δυναμικό σαρώνεται μεταξύ των -1.5 και +1.5 V με τους ίδιους ρυθμούς σάρωσης, 100, 10 και 1 mV/s (Σχήματα 2.9, 2.10 και 2.11, αντίστοιχα). Από την αντιπαράβολή του κυκλικού βολταμογραφήματος των 100 mV/s (Σχήμα 2.9) με εκείνο του Σχήματος 2.7, φαίνεται πως η αρχική αύξηση του ρεύματος αντιστοιχεί σε μια κορυφή, η οποία δεν πρόλαβε να αποτυπωθεί για το μικρότερο εύρος δυναμικού. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε δυναμικό περίπου +0.9 V, ενώ ένας ανοδικός ώμος διακρίνεται σε δυναμικό περί τα +0.550 V. Ο ώμος αυτός μπορεί να αποτελεί κορυφή η οποία δεν ξεχωρίζει από τη δεύτερη λόγω της υψηλής ταχύτητας σάρωσης, υπόθεση που ενισχύεται από τα διαγράμματα για μικρότερο εύρος σάρωσης. Μετά την κορυφή το ρεύμα συνεχίζει να αυξάνεται, με την αύξηση αυτή να οφείλεται πιθανότατα στη δράση οξείδωσης της μεθανόλης.

Στο καθοδικό τμήμα της σάρωσης αλλά παραμένοντας σε θετικά δυναμικά, μια ανοδική κορυφή διακρίνεται ξεκάθαρα στα +0.465 V, ενώ κάτι που ενδεχομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί όμως παρατηρείται περί τα +0.780 V. Η κορυφή μπορεί να αντιστοιχεί στην ίδια δράση με τον ώμο που παρατηρήθηκε στο ανοδικό τμήμα της σάρωσης, υπόθεση που ενισχύεται από αντίστοιχες παρατηρήσεις στο Σχήμα 2.8. Όπως και στα πειράματα για μικρότερο εύρος δυναμικού, η πρώτη καθοδική κορυφή εμφανίζεται σε δυναμικό περίπου 0 V, ενώ μια ακόμη εμφανίζεται περί τα -0.650 V. Η κορυφή των -0.3 V στο τελευταίο ανοδικό τμήμα της σάρωσης είναι κι εδώ ορατή.

Για μικρότερο ρυθμό σάρωσης ίσο με 10 mV/s, όλα τα στοιχεία που περιγράφονται για το προηγούμενο διάγραμμα φαίνονται σαφώς πιο ξεκάθαρα, ενώ επιβεβαιώνονται οι όποιες υποθέσεις έγιναν για τους ώμους που φαίνονται στο διάγραμμα. Συγκεκριμένα, στο πρώτο ανοδικό τμήμα της σάρωσης, εμφανίζονται δύο ανοδικές κορυφές, στα +0.580 V και στα +1.2 V, οι οποίες ακολουθούνται από την αύξηση του ρεύματος λόγω της οξείδωσης της μεθανόλης. Στο καθοδικό τμήμα φαίνονται δύο καθοδικές κορυφές, στα +0.8 V και στα +0.47 V, ενώ η

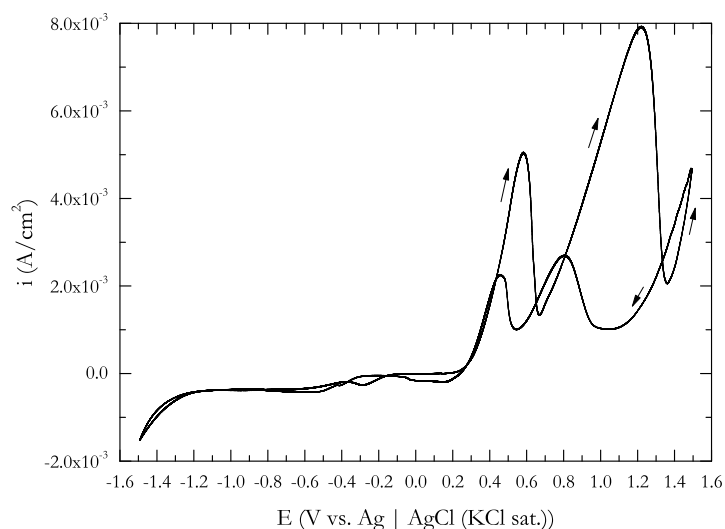


Σχήμα 2.9: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s: Μεγαλύτερο εύρος σάρωσης.

υπόλοιπη σάρωση παρουσιάζει την ίδια εικόνα με αυτή που παρουσιάζει και για μεγαλύτερη ταχύτητα σάρωσης. Παρουσιάζει δηλαδή τρεις καθοδικές κορυφές, μία σε δυναμικά λίγο μεγαλύτερα από τα 0 V, καθώς και δύο σε χαμηλότερα δυναμικά, οι οποίες όμως δεν είναι βέβαιο αν οφείλονται στο χαλκό ή στο διαλύτη, δεδομένου ότι αντίστοιχες κορυφές εμφανίζονται και στα πειράματα της Ενότητας 2.4.

Η εκτέλεση του πειράματος στο ίδιο εύρος δυναμικού σάρωσης για ακόμη μικρότερο ρυθμό σάρωσης, ίσο με 1 mV/s, παράγει αποτελέσματα που θα μπορούσαν να θεωρηθούν παράξενα. Συγκεκριμένα, το διάγραμμα προσομοιάζει εκείνο του Σχήματος 2.8, δηλαδή δεν ακολουθεί την τάση των πειραμάτων που προηγήθηκαν, στα οποία η μείωση του ρυθμού σάρωσης οδηγούσε σε εμφάνιση περισσότερων κορυφών. Η ερμηνεία του διαγράμματος αυτού θα ήταν αντίστοιχη εκείνης του Σχήματος 2.8, δεδομένου ότι έχει ακριβώς την ίδια μορφή, με τις κορυφές να εμφανίζονται μάλιστα στα ίδια δυναμικά, θεωρείται όμως ύποπτο και για το λόγο αυτό το πείραμα επαναλαμβάνεται.

Η μορφή του κυκλικού βολταμογραφήματος δεν είναι ίδια για τις διάφορες επαναλήψεις της σάρωσης με ρυθμό 1 mV/s. Σε μία από αυτές όμως προκύπτει η καμπύλη του Σχήματος 2.12. Η καμπύλη αυτή ανταποκρίνεται περισσότερο στην τάση των καμπυλών για ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s, εμφανίζει όμως ένα ιδιαίτερο στοιχείο: συμπεριφορά που μοιάζει με ποτενσιοστατικές ταλαντώσεις του ρεύματος, οι οποίες όπως είναι λογικό, αν υπάρχουν στο σύστημα, εμφανίζονται για χαμηλότερους ρυθμούς σάρωσης. Η ύπαρξη της αστάθειας μπορεί

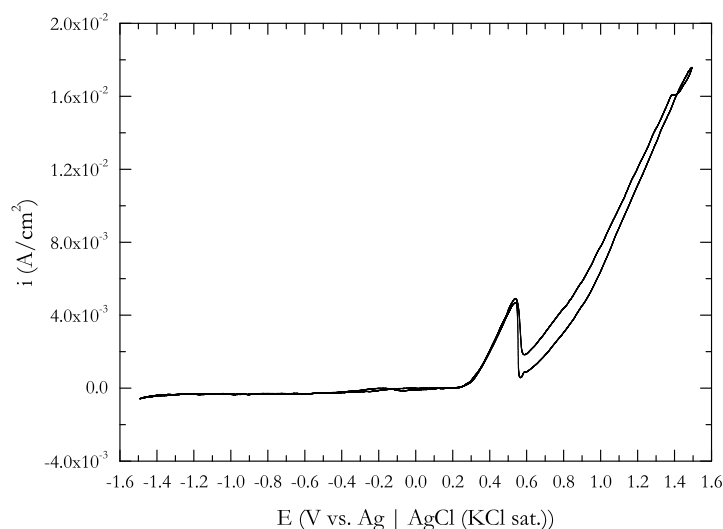


Σχήμα 2.10: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s: Μεγαλύτερο εύρος σάρωσης.

επίσης να δικαιολογήσει τη μη επαναληψιμότητα του πειράματος. Όπως φαίνεται, οι ταλαντώσεις προκύπτουν στην περιοχή της πρώτης ανοδικής κορυφής, πάνω από τα +0.520 V, συνεχίζονται τουλάχιστον έως τα +0.640 V, ενώ θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι συνεχίζονται έως και την εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής περί τα +0.8 V. Το καθοδικό τμήμα της σάρωσης αλλά και το σύνολο του υπόλοιπου κυκλικού βολταμμογραφήματος είναι παρόμοιο με εκείνο του Σχήματος 2.10.

2.5.2 Ταλαντώσεις κατά την ανοδική πόλωση Cu σε μεθανολικό διάλυμα Et₄NBF₄

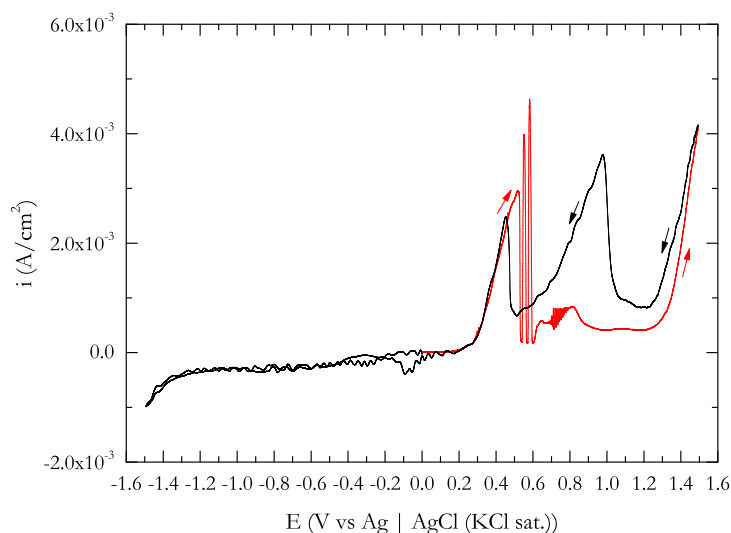
Για την περαιτέρω μελέτη των ταλαντώσεων που εμφανίζονται κατά την σάρωση του δυναμικού στο σύστημα Cu / MeOH / Et₄NBF₄, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ποτενσιοστατικής πόλωσης σε διάφορα δυναμικά που αντιστοιχούν στην περιοχή των ταλαντώσεων, σύμφωνα με το κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 2.12 και άλλα με παρόμοια μορφή. Συγκεκριμένα, αφού το ηλεκτρόδιο υποβληθεί στη γνωστή προκατεργασία, το δυναμικό του σαρώνεται με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως τα +0.540 V, δυναμικό στο οποίο διατηρείται έπειτα σταθερό. Πραγματοποιείται δηλαδή χρονοαμπερομετρικό πείραμα κατά το οποίο, μετά από λίγα λεπτά, παρουσιάζονται οι αναμενόμενες ταλαντώσεις. Η περίοδος των ταλαντώσεων



Σχήμα 2.11: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s: Μεγαλύτερο εύρος σάρωσης.

είναι μεγάλη, περίπου 3 min, οπότε καταγράφεται σχετικά μικρός αριθμός ταλαντώσεων, αρκετός όμως ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί μια εκτίμηση για την περίοδο και το πλάτος τους. Στη συνέχεια, το δυναμικό μετατοπίζεται θετικότερα κατά +0.020 V και η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται, ώστε να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά των ταλαντώσεων και να εξακριβωθεί το εύρος τιμών δυναμικού στο οποίο εμφανίζονται. Οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες απεικονίζονται στα Σχήματα 2.13 και 2.14.

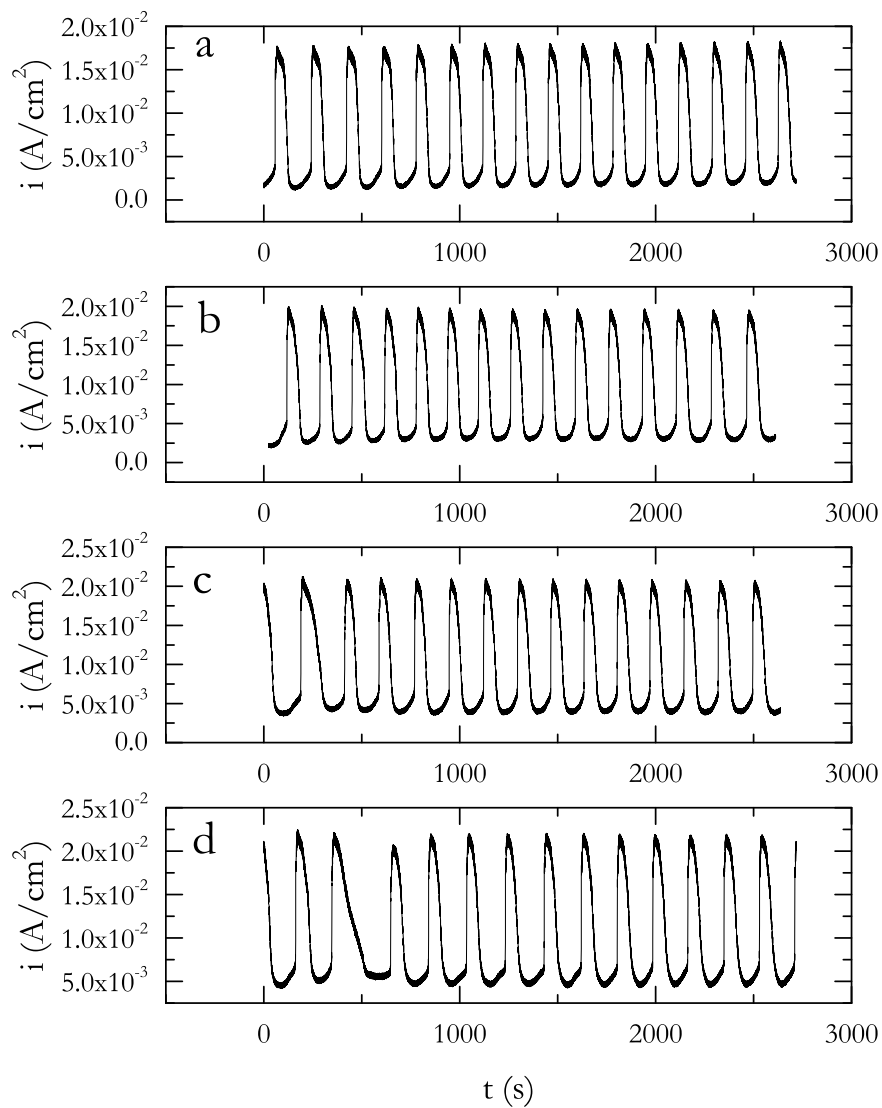
Από τις χρονοαμπερομετρικές μετρήσεις διαπιστώνεται ότι σε όλο το εύρος τιμών εφαρμοζόμενου δυναμικού από +0.540 V έως +0.680 V το ρεύμα εμφανίζει περιοδικές ταλαντώσεις. Η περίοδος των ταλαντώσεων παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ το μέγιστο αυξάνεται ελάχιστα, καθώς το δυναμικό λαμβάνει ανοδικότερες τιμές. Κατά τη διάρκεια των ταλαντώσεων, το ρεύμα ταλαντώνεται μεταξύ μιας μέγιστης τιμής, που κυμαίνεται από 1.7×10^{-2} έως 2.5×10^{-2} A/cm², και μίας ελάχιστης τιμής, που κυμαίνεται από 2×10^{-3} έως 8×10^{-3} A/cm². Οι ταλαντώσεις του ρεύματος είναι πιθανόν να οφείλονται στην κυκλική μεταβολή της επιφανειακής κατάστασης του ηλεκτροδίου χαλκού, όπου, όταν το ρεύμα παίρνει τη μέγιστη τιμή του, συμβαίνουν οξειδώσεις με σχετικά μεγάλο ρυθμό, ενώ όταν το ρεύμα έχει χαμηλή τιμή, το ηλεκτρόδιο χαλκού έχει παθητικοποιηθεί λόγω του σχηματισμού επιφανειακού στρώματος. Ο σχηματισμός του επιφανειακού στρώματος παρεμποδίζει τις οξειδωτικές δράσεις αλλά το στρώμα αυτό είναι πιθανώς επαρκώς αγωγίμο ή πορώδες ώστε να επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος από το σύστημα.



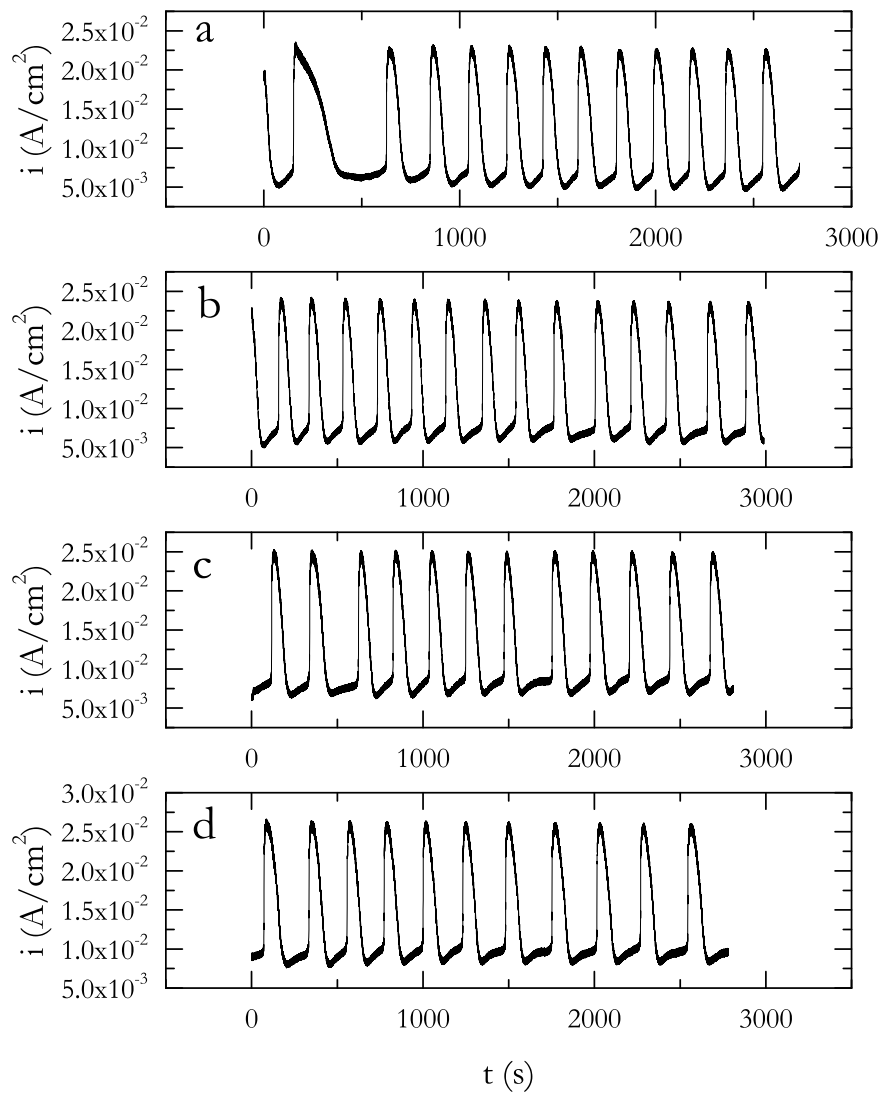
Σχήμα 2.12: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s: Εμφάνιση ταλαντώσεων στην περιοχή από +0.5 έως +0.8 V.

Στο Σχήμα 2.15 απεικονίζεται η χρονοαμπερομετρική καμπύλη που αντιστοιχεί σε δυναμικό ανοδικής πόλωσης +0.7 V. Η πόλωση ακολουθεί τη σειρά των πειραμάτων που απεικονίζονται στα Σχήματα 2.13 και 2.14, με το δυναμικό να διατηρείται σταθερό στα +0.7 V για πάνω από 16 h, με σκοπό να προσδιοριστεί το χρονικό διάστημα για το οποίο συνεχίζονται οι ταλαντώσεις. Διαπιστώνεται ότι, τουλάχιστον για το επιλεγμένο χρονικό διάστημα, οι ταλαντώσεις του ρεύματος συνεχίζονται, παρουσιάζοντας πολύ αργή αύξηση της περιόδου και μείωση του πλάτους, το οποίο όμως δεν πέφτει κάτω από $1.25 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$.

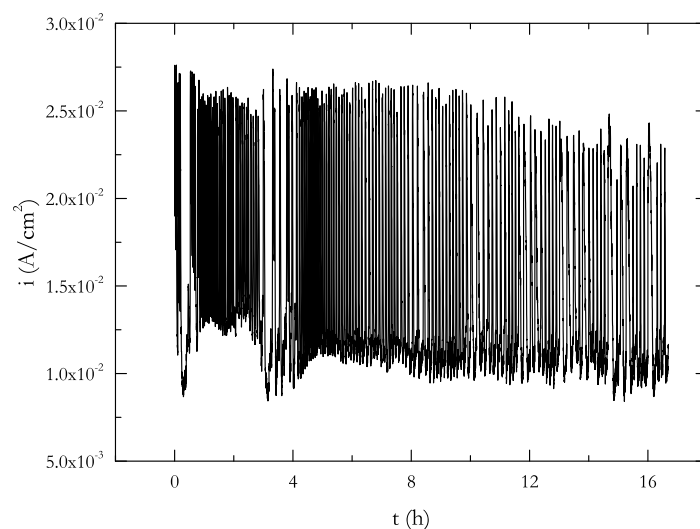
Η μελέτη των ταλαντώσεων στην παρούσα εργασία περιορίζεται στην παραπάνω ανάλυση, δεδομένου ότι δεν αποτελεί το κύριο αντικείμενο ενδιαφέροντος. Αφορά στον απλό προσδιορισμό ορισμένων χαρακτηριστικών των παρατηρούμενων ταλαντώσεων και στην επιβεβαίωση του εύρους δυναμικού στο οποίο παρουσιάζονται, ώστε όλες αυτές οι πληροφορίες να ληφθούν υπόψη στη μελέτη του πλήρους ηλεκτροχημικού συστήματος στο οποίο αναπτύσσονται οι υδρόφοβες επικαλύψεις.



Σχήμα 2.13: Χρονοαμπερομετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη και για διαδοχικά δυναμικά ανοδικής πόλωσης: (a) +0.540 V, (b) +0.560 V, (c) +0.580 V, (d) +0.600 V.



Σχήμα 2.14: Χρονοαμπερομετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη και για διαδοχικά δυναμικά ανοδικής πόλωσης: (a) +0.620 V, (b) +0.640 V, (c) +0.660 V, (d) +0.680 V.



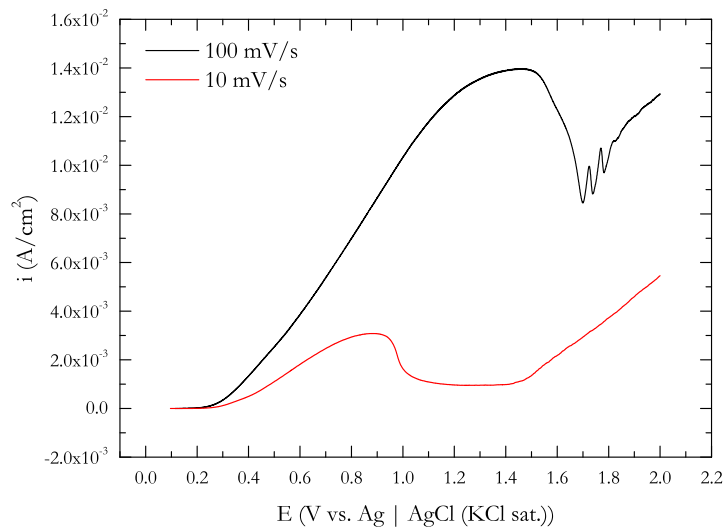
Σχήμα 2.15: Χρονοαμπερομετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη για δυναμικό ανοδικής πόλωσης +0.700 V.

2.6 Ηλεκτροχημεία Cu σε μεθανολικό διάλυμα Et_4NBF_4 και μυριστικού οξέος

Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι στα πειράματα της ενότητας αυτής είναι ένα ηλεκτρόδιο χαλκού διαμέτρου 1.5 mm, το οποίο έχει υποβληθεί στην ίδια διαδικασία προκατεργασίας που περιγράφεται στο Παράρτημα A'. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται σε όλα τα παρακάτω πειράματα είναι μεθανολικό διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M τόσο σε μυριστικό οξύ, όσο και σε φέροντα ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτροχημικό σύστημα που μελετάται είναι συνεπώς το πλήρες ηλεκτροχημικό σύστημα που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη του υλικού των επικαλύψεων. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο Αργύρου - Χλωριούχου Αργύρου και το αντίθετο ηλεκτρόδιο το σύρμα λευκοχρύσου.

2.6.1 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης

Η Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry, LSV) είναι μια πειραματική τεχνική κατά την οποία το δυναμικό του ηλεκτροδίου (E) μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο (t) με ρυθμό σάρωσης $v = dE/dt$, ενώ καταγράφεται η καμπύλη ρεύματος (I) - δυναμικού. Στην LSV ουσιαστικά εκτελείται μόνο ένα μέρος της Κυκλικής Βολταμετρίας, για την οποία γίνεται λόγος στην Ενότητα 2.4.1. Η μέθοδος αυτή αξιοποιείται αρχικά αντί της Κυκλικής Βολταμετρίας για να βρεθεί το εύρος δυναμικού στο οποίο θα γίνει η

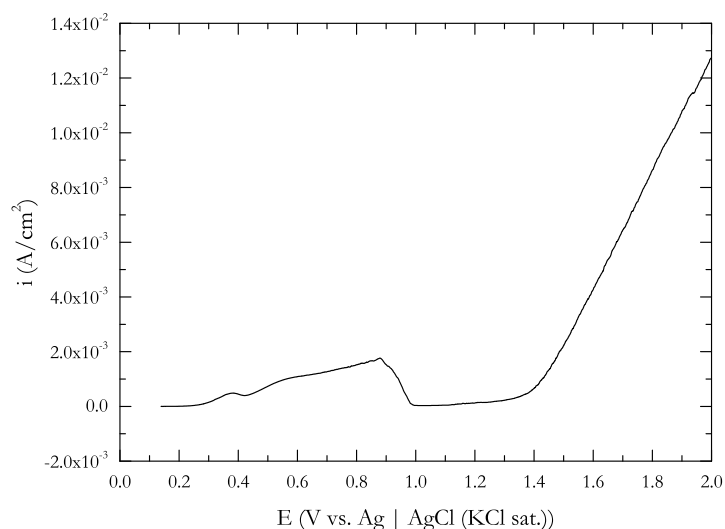


Σχήμα 2.16: Γραμμική βολταμετρία σάρωσης σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s.

περαιτέρω μελέτη.

Συγκεκριμένα, η σάρωση πραγματοποιείται με αφετηρία το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, το οποίο για τις διάφορες επαναλήψεις των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι είναι μεταξύ +0.040 και +0.120 V, και τέλος τα +2 V, τιμή που μοιάζει αρκετά υψηλή με βάση τα πειράματα που έχουν προηγηθεί στις Ενότητες 2.4 και 2.5. Μια ερμηνεία που μπορεί να δωθεί για τις όποιες διαφορές παρατηρούνται στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι ότι το ηλεκτρολύτικό διάλυμα είναι κάθε φορά διαφορετικό όσον αφορά τη σύστασή του, δεδομένου ότι το ίδιο διάλυμα χρησιμοποιείται για περισσότερα από ένα πειράματα. Εκτελούνται διαφορετικές σαρώσεις με ρυθμούς 100, 10 και 1 mV/s.

Οι καμπύλες του Σχήματος 2.16 αποτελούν τα βολταμογραφήματα για ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s. Η μορφή τους είναι παρόμοια, καθώς παρουσιάζουν από μία ανοδική κορυφή, η οποία ενδεχομένως αντιστοιχεί στην ίδια δράση, με το δυναμικό στο οποίο εμφανίζεται σε κάθε περίπτωση να μεταβάλλεται λόγω του διαφορετικού ρυθμού σάρωσης. Στο μεν πείραμα των 100 mV/s, το δυναμικό εμφάνισης της κορυφής είναι περί τα +1.4 V, ενώ για +10 mV/s είναι κοντά στα +0.850 V. Για αυτό το ρυθμό σάρωσης, μετά την κορυφή το ρεύμα σταθεροποιείται σε μη μηδενική τιμή, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται σχεδόν γραμμικά λόγω της έναρξης κάποιας άλλης δράσης. Η αύξηση αυτή του ρεύματος δε συνοδεύεται από την εμφάνιση κάποιας άλλης κορυφής, όπως φάνηκε και από πειράματα που δεν παρουσιάζονται και στα οποία το τελικό δυναμικό της σάρωσης ήταν ακόμη υψηλότερο. Όσον αφορά λοιπόν τα πειράματα που



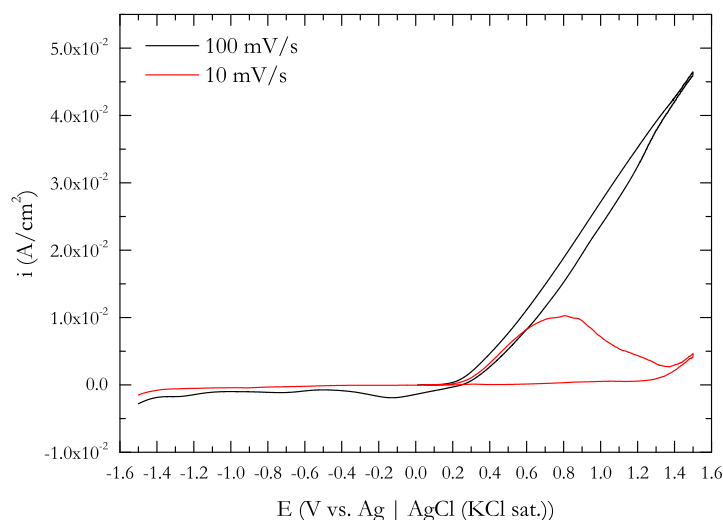
Σχήμα 2.17: Γραμμική βολταμετρία σάρωσης σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s.

ακολουθούν, κρίνεται σκόπιμο το ηλεκτρόδιο να μην πολώνεται σε τιμές υψηλότερες των +1.5 V, για να μην λαμβάνει χώρα η παρατηρούμενη δράση, που πιθανότατα είναι η οξειδωση της μεθανόλης.

Εντύπωση προκαλεί η απουσία μεγάλου πλήθους κορυφών από την καμπύλη των 10 mV/s, η οποία δε μοιάζει σε μορφή με την καμπύλη του Σχήματος 2.10. Για να διευκρινιστεί το ποιες δράσεις συμβαίνουν τελικά στο πλήρες ηλεκτροχημικό σύστημα, πραγματοποιείται γραμμική βολταμετρία με ακόμη χαμηλότερο ρυθμό σάρωσης, 1 mV/s. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.17. Το βολταμογράφημα μοιάζει με εκείνο των 10 mV/s, υπάρχει όμως διαχωρισμός στοιχείων στην περιοχή της ανοδικής κορυφής. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται τουλάχιστον δύο ανοδικές κορυφές, μια διαχωρισμένη στα +0.380 V και μια πεπλατυσμένη με μέγιστη τιμή ρεύματος σε δυναμικό +0.880 V. Στην πεπλατυσμένη κορυφή παρουσιάζεται ένας ώμος σε χαμηλότερο δυναμικό, περίπου +0.580 V. Τα χαρακτηριστικά αυτά υποδεικνύουν την ύπαρξη τουλάχιστον τριών δράσεων, πέραν της οξειδωσης της μεθανόλης που πιθανότατα συμβαίνει ήδη από πολύ χαμηλά δυναμικά. Σε υψηλότερα δυναμικά παρατηρείται ρεύμα που αντιστοιχεί μόνο σε αυτήν τη δράση.

2.6.2 Κυκλική Βολταμετρία

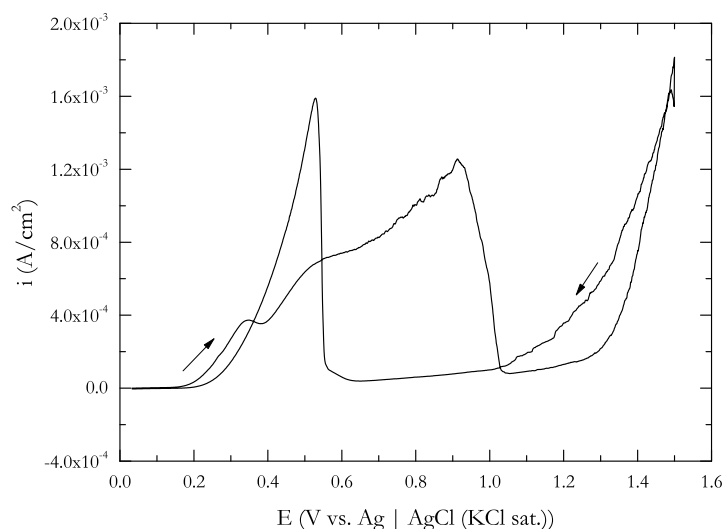
Από τα πειράματα Γραμμικής Βολταμετρίας παρατηρήθηκε ότι σε δυναμικά άνω του +1.5 V λαμβάνει χώρα με μεγάλο ρυθμό η οξειδωση της μεθανόλης. Για το λόγο αυτό τα πειράματα Κυκλικής Βολταμετρίας έχουν ως ανοδικό όριο



Σχήμα 2.18: Κυκλική βολταμετρία σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s.

τα +1.5 V. Το καθοδικό όριο δυναμικού είναι τα -1.5 V, ενώ πραγματοποιούνται πειράματα με ρυθμούς σάρωσης 100, 10 και 1 mV/s. Ο σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι η επιβεβαίωση της συμπεριφοράς που παρατηρήθηκε στα γραμμικά βολταμμογραφήματα και η εξακρίβωση της συμπεριφοράς του συστήματος κατά το καθοδικό τμήμα της σάρωσης.

Στο Σχήμα 2.18 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που αφορούν σε ρυθμούς σάρωσης 100 και 10 mV/s. Από τις καμπύλες επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων γραμμικής βολταμετρίας, ενώ παρατηρείται πως το καθοδικό τμήμα των σαρώσεων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Στην ανοδική περιοχή δεν είναι εμφανής κάποια κορυφή, ενώ στην καθοδική περιοχή εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές που παρατηρούνται και στο σύστημα της Ενότητας 2.5. Με βάση το γεγονός αυτό μπορεί να υποτεθεί πως η διαφορά στη συμπεριφορά των συστημάτων των Ενότητων 2.5 και 2.6, το δεύτερο εκ των οποίων περιλαμβάνει επιπλέον το μυριστικό οξύ, έγκειται μόνο στην αντίδραση σχηματισμού του μυριστικού άλατος του δισθενούς χαλκού. Σε περίπτωση που στο άλας αυτό δεν αντιστοιχεί κάποια καθοδική δράση, τουλάχιστον στην εξεταζόμενη περιοχή δυναμικού, οι διαφορές μεταξύ των καμπυλών που αφορούν στα δύο συστήματα αναμένεται να οφείλονται στην εξάλειψη κορυφών που αντιστοιχούν στα λοιπά χημικά είδη. Η μόνη κορυφή που θα μπορούσε να προκύψει θα συνδέονταν με την δράση σχηματισμού του άλατος του χαλκού. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τη σύγκριση του Σχήματος 2.18 με το Σχήμα 2.10, αφού φαίνεται πως η προσθήκη μυριστικού μειώνει τον αριθμό των παρατηρούμενων κορυφών.



Σχήμα 2.19: Κυκλική βολταμμετρία σε μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s: Ανοδικό Τμήμα.

Περισσότερο ενδιαφέρον εμφανίζει το κυκλικό βολταμμογράφημα που πραγματοποιείται με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s. Το τμήμα της καμπύλης για δυναμικά καθοδικότερα του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος μοιάζει με αυτό του Σχήματος 2.12, συνεπώς δεν παρουσιάζεται για να δωθεί έμφαση στο υπόλοιπο βολταμμογράφημα. Σε αυτό, όπως και στο Σχήμα 2.17, εμφανίζονται μία ανοδική κορυφή σε δυναμικό +0.380 V και μια περιοχή που καταγράφονται υψηλές εντάσεις ρεύματος, μεταξύ +0.450 και +0.950 V. Τα στοιχεία που εμπεριέχονται σε αυτήν την περιοχή δεν είναι σαφή, αλλά θα μπορούσε να υποτεθεί ότι είναι ουσιαστικά ένας ανοδικός ώμος και μια κορυφή. Παρόλα αυτά, η μετρούμενη τιμή του ρεύματος για δυναμικό άνω των +0.7 V παρουσιάζει αυξομειώσεις, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη κάποια αστάθειας στο σύστημα, παρότι στο σχήμα δεν είναι εμφανής ταλαντώσεις του ρεύματος. Η περιοχή αυτή είναι ύποπτη δεδομένου ότι σε αυτήν παρουσιάζονται ταλαντώσεις στο σύστημα από το οποίο απουσιάζει το μυριστικό όξυ (Σχήμα 2.12). Συνεπώς, δεν είναι ιδιαίτερα εύκολο να γίνουν υποθέσεις για τις δράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτήν την περιοχή δυναμικού.

Σε τιμές δυναμικού ανοδικότερα της περιοχής αυτής, η ένταση του ρεύματος σχεδόν μηδενίζεται, δηλαδή το ηλεκτρόδιο μοιάζει να παθητικοποιείται. Στη συνέχεια αυξάνεται εκ νέου, πιθανότατα λόγω της δράσης οξειδωσης του διαλύτη, η οποία αναμένεται ακριβώς σε τέτοια δυναμικά. Στο καθοδικό τμήμα της σάρωσης, η ένταση του ρεύματος δεν παρουσιάζει κορυφές στην περιοχή αυτή, είναι όμως υψηλότερη σε σχέση με το ανοδικό τμήμα. Εμφανίζει μια οξειδωτική

κορυφή σε δυναμικό περίπου $+0.5\text{ V}$. Η κορυφή αυτή μοιάζει με τις αυτές που αντιστοιχούν στις ταλαντώσεις, χωρίς όμως να μπορεί να θεωρηθεί με ασφάλεια ότι δεν αντιστοιχεί σε κάποια δράση που δε σχετίζεται με αστάθεια.

2.6.3 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης

Η μέτρηση της εμπέδησης ηλεκτροχημικών συστημάτων, και ειδικότερα της εξάρτησής της από τη συχνότητα είναι γνωστή ως τεχνική Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS). Η μέθοδος συνίσταται στη μελέτη της απόκρισης ενός ηλεκτροχημικού συστήματος υπό την επίδραση ενός περιοδικού σήματος (ηλεκτρικού ρεύματος ή δυναμικού) μικρής έντασης. Η ανάλυση της απόκρισης αυτής είναι δυνατό να προσφέρει πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, τη δομή της και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή.

Οι μετρήσεις εμπέδησης γίνονται με τη συσκευή Model 1260 Impedance / Gain-Phase Analyzer της εταιρίας Solartron, σε συνδυασμό με τον ποτενσιοστάτη της Princeton Applied Research που αναφέρθηκε παραπάνω. Ο ορισμός των παραμέτρων των πειραμάτων και η καταγραφή-επεξεργασία των μετρήσεων πραγματοποιούνται με χρήση των λογισμικών Zplot και Zview, αντίστοιχα.

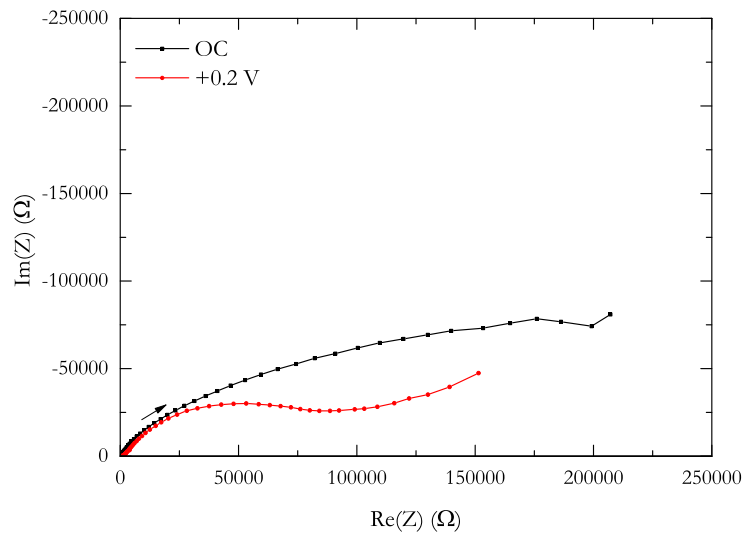
Πριν την έναρξη της ανάλυσης θα πρέπει να γίνουν ορισμένες διευκρινίσεις που αφορούν σε όλες τις μετρήσεις και τα διαγράμματα τους. Καταρχάς, δεδομένου ότι θετικές τιμές του φανταστικού μέρους της εμπέδησης του συστήματος, όταν αυτές καταγράφονται σε υψηλές συχνότητες, δεν έχουν φυσικό νόημα, πειραματικά σημεία που παρουσιάζουν τέτοιες τιμές απορρίπτονται. Παρόλα αυτά, στα διαγράμματα Bode απεικονίζεται όλο το εύρος συχνοτήτων ώστε να είναι εμφανές το αν και πόσα πειραματικά σημεία έχουν απορριφθεί. Επίσης, για την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται, σε συνδυασμό με ορισμένα ηλεκτροχημικά συστήματα όπως αυτό που μετράται σε αυτήν την περίπτωση, η μέτρηση που αντιστοιχεί σε συχνότητα 50.11872 Hz μπορεί να παρουσιάζει κάποια απόκλιση. Το αντίστοιχο πειραματικό σημείο απεικονίζεται κανονικά στα διαγράμματα δεδομένου ότι είναι προφανές το αν παρουσιάζει απόκλιση ή όχι.

Για τη βελτιστοποίηση των μετρήσεων αξιοποιούνται δύο εργαλεία: η ολοκλήρωση των μετρούμενων σημάτων και η μεταβολή της ακρίβειας μέτρησης του ρεύματος. Το όργανο υπολογίζει την εμπέδηση «ολοκληρώνοντας» τα σήματα δυναμικού και ρεύματος για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και κατόπιν διαιρώντας το δυναμικό με το ρεύμα. Σαν γενική αρχή ισχύει ότι εκτενέστεροι χρόνοι ολοκλήρωσης οδηγούν σε ακριβέστερα αποτελέσματα. Όπως είναι φυσικό όμως, οι μετρήσεις πρέπει να έχουν λογική διάρκεια, γι' αυτό αναζητείται η ιδανική σχέση μεταξύ ακρίβειας και διάρκειας. Αυτό επιτυγχάνεται με

την ενεργοποίηση της Αυτόματης Ολοκλήρωσης (Auto-Integration) μέσω του λογισμικού Zplot. Η διαδικασία αυτή αφορά στο σήμα του ρεύματος, η μέτρηση του οποίου περιλαμβάνει περισσότερο θόρυβο, δεδομένου ότι το πείραμα γίνεται με χρήση ποτενσιοστάτη. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ορίζεται σε 10 s και οι ελάχιστοι κύκλοι ολοκλήρωσης σε 3. Η μέγιστη επιτρεπτή τυπική απόκλιση ορίζεται ίση με 10%. Στις υψηλές συχνότητες, τα 10 s αντιστοιχούν σε μεγάλο αριθμό κύκλων, εξαλείφοντας ουσιαστικά το θόρυβο από τις μετρήσεις. Στις χαμηλές συχνότητες, οι 3 κύκλοι εξασφαλίζουν ικανοποιητική ακρίβεια, διατηρούν όμως τη διάρκεια του πειράματος λογική. Αν η ποιότητα της μέτρησης δεν είναι ικανοποιητική για το δεδομένο χρόνο, το πειραματικό σημείο καταγράφεται κανονικά, συνοδευόμενο από μια ένδειξη σφάλματος. Αυτό δε σημαίνει ότι η μέτρηση είναι απαραίτητα λανθασμένη, απλά ότι εμπεριέχει περισσότερο θόρυβο. Για το λόγο αυτό, το αν μία από τις μετρήσεις με τη συγκεκριμένη ένδειξη γίνεται δεκτή ή απορρίπτεται κρίνεται κατά περίπτωση. Τα πειραματικά σημεία που φαίνεται ότι απουσιάζουν από τα διαγράμματα προφανώς εμπίπτουν στη δεύτερη κατηγορία.

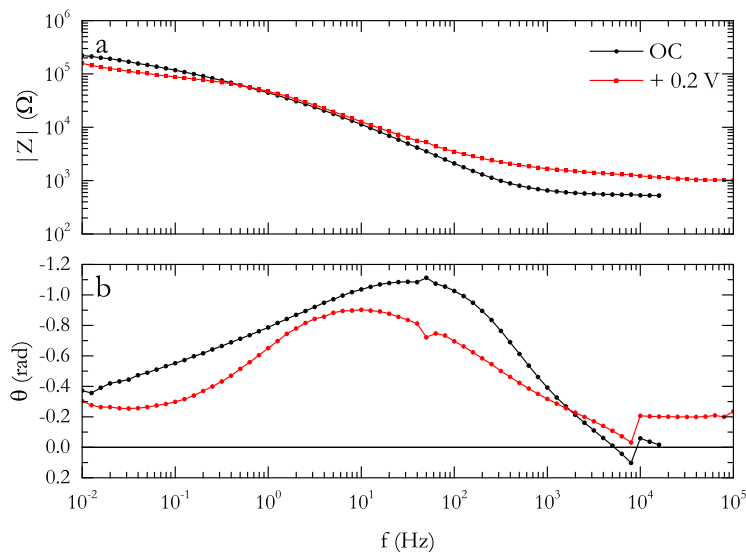
Όσον αφορά την κλίμακα μέτρησης της έντασης του ρεύματος, αυτή επιλέγεται αυτόματα από το λογισμικό Zplot κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης της μέτρησης. Υπάρχουν, όμως, περιπτώσεις στις οποίες είναι προτιμότερο η κλίμακα να μην επιλέγεται αυτόματα αλλά να προκαθορίζεται από το χρήστη, συγκεκριμένα σε μετρήσεις εμπέδησης που πραγματοποιούνται σε συνθήκες πόλωσης, μακριά από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Αυτό συμβαίνει επειδή η αυτόματη επιλογή κλίμακας βασίζεται στο AC ρεύμα που αναπτύσσεται στο κύκλωμα, ενώ σε συνθήκες πόλωσης μπορεί να αναπτύσσονται σημαντικά DC ρεύματα, τα οποία υπερβαίνουν την αυτόματη κλίμακα. Για το λόγο αυτό στις εμπεδήσεις που ακολουθούν και αφορούν σε συνθήκες πόλωσης μακριά από το ανοιχτό κύκλωμα, για την κλίμακα του ρεύματος προκαθορίζεται μια τιμή βασισμένη στην εκτίμηση για τα αναπτυσσόμενα DC ρεύματα με βάση τις μετρήσεις Κυκλικής Βολταμμετρίας. Σαν επιπλέον βήμα για την εξασφάλιση ορθών μετρήσεων, κάθε πείραμα που εμπεριέχει πόλωση ακολουθείται από απλή ανοδική πόλωση στο ίδιο δυναμικό για 15 min, ώστε η μέτρηση της εμπέδησης να πραγματοποιείται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, όπως επιβάλλεται για την εξαγωγή ορθών αποτελεσμάτων.

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται διαγράμματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης κατά την ανοδική πόλωση του ηλεκτροδίου χαλκού σε διάφορα δυναμικά στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα 0.1 M μωριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη. Το πλάτος της ημιτονοειδούς διαταραχής είναι ίσο με 10 mV και το εύρος των συχνοτήτων που σαρώνονται από 10^5 Hz έως 10^{-2} Hz με αυτή τη φορά, από τις υψηλές στις χαμηλές. Τα βέλη στα διαγράμματα Nyquist σημειώνουν ακριβώς αυτή τη φορά μεταβολής των συχνοτήτων. Για κάθε δυναμικό πόλωσης παρουσιάζονται και τα διαγράμματα Bode, καθώς οι πληροφορίες που εξάγονται από το καθένα έχουν συμπληρωματικό χαρακτήρα.



Σχήμα 2.20: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη σε ανοιχτό κύκλωμα και σε δυναμικό πόλωσης +0.2 V: Απεικόνιση Nyquist.

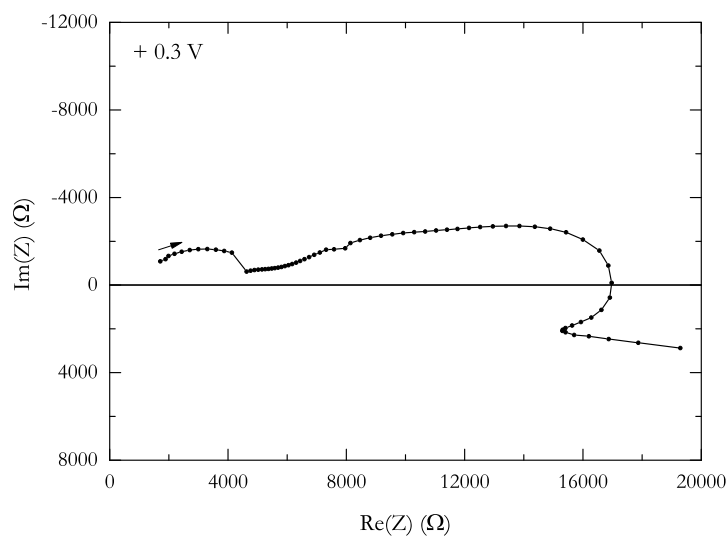
Στα Σχήματα 2.20 και 2.21 παρουσιάζονται διαγράμματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης, τα οποία προέκυψαν με την παραπάνω πειραματική διαδικασία σε ανοιχτό κύκλωμα, το δυναμικό του οποίου είναι περίπου +50 mV, καθώς και κατά την ανοδική πόλωση σε δυναμικό +0.2 V. Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και σε υψηλές συχνότητες, το σύστημα εμφανίζει ωμική συμπεριφορά, δηλαδή το μέτρο της εμπέδησης, $|Z|$, είναι ανεξάρτητο της συχνότητας και η φάση, θ , είναι περίπου ίση με το μηδέν. Αυτή η ωμική συμπεριφορά αντιστοιχεί στην αντίσταση του διαλύματος που παρεμβάλλεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς και έχει τιμή 525.19 Ω. Σε ενδιάμεσες συχνότητες, μικρότερες από 10^3 Hz, η εμπέδηση εμφανίζει χωρητικά χαρακτηριστικά που αντιστοιχούν στην χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας, C_{dl} . Η τιμή της χωρητικότητας που προσδιορίζεται από το διάγραμμα του Σχήματος 2.20 a είναι 33.66 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια δεν φέρεται ως ιδανικός πυκνωτής. Εφόσον θεωρήσουμε τη χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας ως ένα στοιχείο σταθερής φάσης, ο εκθέτης n , είναι ίσος με 0.72 (σε περίπτωση ιδανικότητας το n θα ήταν 1). Σε πολύ χαμηλές συχνότητες, η φάση τείνει στο 0, και το μετρο της εμπέδησης τείνει να γίνει ανεξάρτητο της συχνότητας. Δηλαδή, σε πολύ χαμηλές συχνότητες, θα καταγράφονταν η αντίσταση μεταφοράς φορτίου, R_{ct} , σε ανοιχτό κύκλωμα, η οποία πρέπει να έχει πολύ μεγάλη τιμή, περίπου 3.41×10^5 Ω. Η τιμή της R_{ct} αναμένεται να είναι μεγάλη καθώς τόσο ο ρυθμός διάλυσης του χαλκού, όσο



Σχήμα 2.21: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη σε ανοιχτό κύκλωμα και σε δυναμικό πόλωσης +0.2 V: Απεικόνιση Bode.

και ο ρυθμός πιθανού σχηματισμού οξειδίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια αναμένεται να είναι πολύ μικρός. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν παρουσίαζε κάποια οπτική διαφορά από τον καθαρό χαλκό.

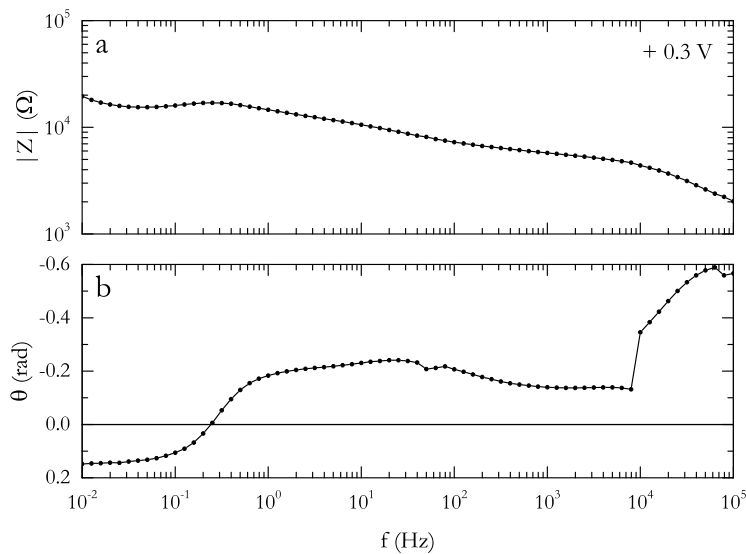
Στα Σχήματα 2.20 και 2.21 παρουσιάζεται επίσης το διάγραμμα εμπέδησης του συστήματος υπό συνθήκες πόλωσης σε δυναμικό +0.2 V. Το δυναμικό αυτό αντιστοιχεί στην περιοχή της καμπύλης του Σχήματος 2.17 πριν από την εμφάνιση της πρώτης ανοδικής κορυφής, όπου το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα. Και στην περίπτωση αυτή, για μεγάλες συχνότητες, το μέτρο της εμπέδησης είναι ανεξάρτητο της συχνότητας και εμφανίζει ωμική συμπεριφορά που αντιστοιχεί στην αντίσταση του διαλύτη, $R_s = 988.1 \Omega$. Σε ενδιάμεσες συχνότητες καταγράφεται η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας $C_{dl} = 7.36 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $n = 0.61$. Στην περιοχή των συχνοτήτων από 8×10^{-2} έως 2×10^{-1} Hz η εμπέδηση τείνει να γίνει ωμική. Συνεπώς, η τιμή της εμπέδησης γι' αυτήν την περιοχή των συχνοτήτων μπορεί να αντιστοιχηθεί στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου, $R_{ct} = 1 \times 10^5 \Omega$. Για ακόμα χαμηλότερες συχνότητες, τείνει να εμφανιστεί ένα δεύτερο ημικύκλιο στο διάγραμμα Nyquist (αύξηση του μέτρου της εμπέδησης και μείωση της φάσης στο διάγραμμα Bode, που αντιστοιχεί στην εμφάνιση ενός προσροφημένου στρώματος πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Σε περίπτωση που το διάλυμα ήταν υδατικό και όχι μεθανολικό, το στρώμα αυτό θα μπορούσε να είναι υποξείδιο, το οποίο θα σχηματιζόταν με σχετικά υψηλό ρυθμό. Το χρώμα αυτό μπορεί να σχετιστεί με το σχηματισμό άλατος του



Σχήμα 2.22: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.3 V: Απεικόνιση Nyquist.

μυριστικού χαλκού. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά το πέρας της μέτρησης καλύπτονταν από ένα λεπτό υμένιο κυανού χρώματος. Είναι λοιπόν πιθανό η δεύτερη κλίμακα χρόνου που εμφανίζεται σε χαμηλές συχνότητες στο διάγραμμα Nyquist να αντιστοιχεί στο σχηματισμό αυτού του στρώματος.

Ο σχηματισμός ενός προσροφημένου στρώματος πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι εμφανής και από τα διαγράμματα εμπέδησης για δυναμικό πόλωσης +0.3 V (Σχήματα 2.22 και 2.23). Το διάγραμμα Nyquist εμφανίζει τουλάχιστον 3 διακριτές κλίμακες χρόνου. Σε υψηλές συχνότητες, εμφανίζεται ένα ημικύκλιο που αντιστοιχεί στη χωρητικότητα της ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας, $C_{dl} = 2.69 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ με $n = 0.49$, σε συνδυασμό με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου, $R_{ct} = 4.3 \times 10^3 \Omega$. Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η τιμή της χωρητικότητας που προσδιορίζεται είναι πιθανόν να υπόκειται σε μεγάλο σφάλμα, λόγω της έλλειψης επαρκούς αριθμού πειραματικών σημείων για τον προσδιορισμό της. Η τιμή της R_{ct} υποδηλώνει ότι ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου είναι σχετικά υψηλός, γεγονός που συνάδει με τις τιμές του ρεύματος που καταγράφονται στην καμπύλη γι' αυτήν την τιμή δυναμικού. Σε ενδιάμεσες συχνότητες, εμφανίζεται ένα πεπλατυσμένο ημικύκλιο, που αντιστοιχεί στην ύπαρξη ενός προσροφημένου στρώματος πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Για συχνότητες μικρότερες των $4 \times 10^{-2} \text{ Hz}$, η εμπέδηση εμφανίζει επαγωγική συμπεριφορά που υποδηλώνει την ύπαρξη ενός δεύτερου προσροφημένου είδους, πιθανόν του προϊόντος της αντίδρασης του χαλκού με το διαλύτη. Η

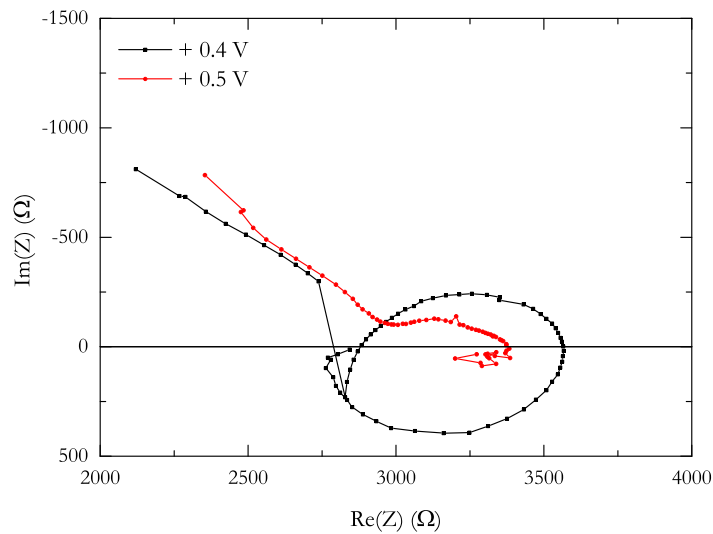


Σχήμα 2.23: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.3 V: Απεικόνιση Bode.

επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά το πέρας της μέτρησης καλύπτονταν από ένα υμένιο αντίστοιχο με εκείνο της μέτρησης των +0.2 V.

Στα Σχήματα 2.24 και 2.25 εμφανίζονται τα διαγράμματα εμπέδησης για δυναμικά πόλωσης +0.4 και +0.5 V. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι τιμές δυναμικού αντιστοιχούν είτε εντός της περιοχής που παρατηρούνται αστάθειες που οδηγούν σε ταλαντώσεις του ρεύματος είτε στα όρια της. Δεδομένου ότι οι ταλαντώσεις του ρεύματος έχουν πάρα πολύ μεγάλη περίοδο, μπορεί να θεωρηθεί ότι το σύστημα παραμένει σε μόνιμη κατάσταση ακόμα και γι' αυτές τις τιμές δυναμικού. Οι εμπεδήσεις εμφανίζουν τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά, δηλαδή αποτελούνται από τουλάχιστον 3 κλίμακες χρόνου. Η πρώτη, που αντιστοιχεί σε υψηλές συχνότητες, οφείλεται στη χωρητικότητα της διεπιφάνειας σε συνδυασμό με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου, $R_{ct} = 2.9 \times 10^3 \Omega$ περίπου και για τις δύο περιπτώσεις. Η συμπεριφορά σε ενδιάμεσες και χαμηλές συχνότητες οφείλεται στην ύπαρξη 2 προσροφημένων ειδών, η πρώτη εμφανίζοντας χωρητικά χαρακτηριστικά και η δεύτερη επαγωγικά χαρακτηριστικά. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά το πέρας και των δύο μετρήσεων καλύπτονταν από ένα πιο παχύ κυανό υμένιο σε σχέση με τη μέτρηση των +0.3 V.

Στα Σχήματα 2.26 και 2.27 παρουσιάζεται η εμπέδηση για δυναμικό πόλωσης +0.6 V, το οποίο βρίσκεται εντός των ορίων της ταλαντούμενης απόκρισης. Τα διαγράμματα αυτά είναι σχετικά δύσκολο να ερμηνευτούν. Παρόλα αυτά, φαίνεται πως το σύστημα εμφανίζει τουλάχιστον 2 κλίμακες χρόνου. Η πρώτη κλίμακα

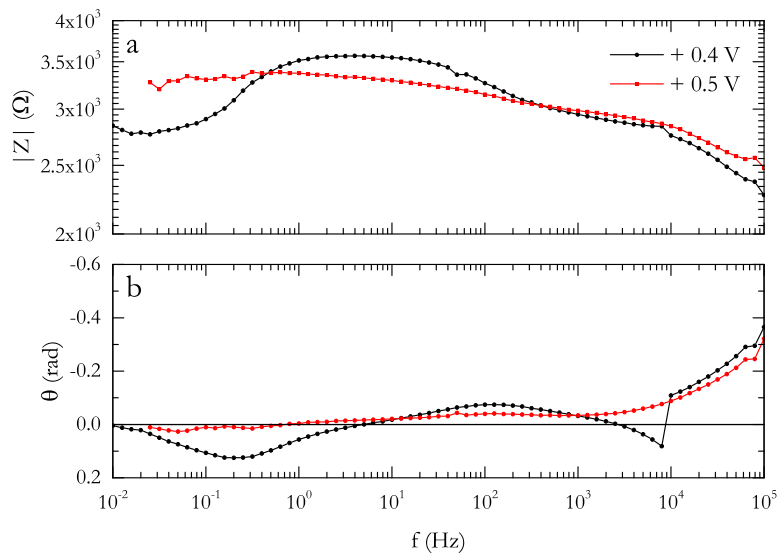


Σχήμα 2.24: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.4 και +0.5 V : Απεικόνιση Nyquist.

χρόνου πρέπει να αντιστοιχεί στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου, δεδομένου ότι η αντίσταση είναι περίπου 2000 Ω. Η δεύτερη κλίμακα χρόνου πρέπει να οφείλεται στην ύπαρξη ενός προσροφημένου είδους. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά το πέρας της μέτρησης καλύπτονταν από ένα παχύ στρώμα κυανού χρώματος.

Η εμπέδηση του συστήματος για δυναμικό πόλωσης +0.7 V παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.28. Από το διάγραμμα Nyquist διαπιστώνεται ότι το σύστημα εμφανίζει δύο κλίμακες χρόνου. Η πρώτη αντιστοιχεί στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια σε συνδυασμό με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου. Η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας είναι $C_{dl} = 3.19 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ με $n = 0.91$ και η αντίσταση μεταφοράς φορτίου $R_{ct} = 1.1 \times 10^5 \Omega$. Η δεύτερη κλίμακα χρόνου αντιστοιχεί και πάλι στην προσρόφηση ενός χημικού είδους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση αυτή, γιατί η αντίσταση της δράσης αυτής λαμβάνει αρνητικές τιμές και είναι περίπου ίση με $-7 \times 10^4 \Omega$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για αυτήν την τιμή δυναμικού το σύστημα βρίσκεται εκτός της περιοχής των ταλαντώσεων αλλά πλησίον των ορίων της. Η εμπέδηση που καταγράφεται είναι χαρακτηριστική για ταλαντούμενα συστήματα στα οποία οι ταλαντώσεις εμφανίζονται μέσω μιας διακλάδωσης Hopf, δηλαδή μιας αλλαγής ευστάθειας από ευσταθή σε ασταθή εστία.

Η εμπέδηση του συστήματος για δυναμικό πόλωσης +0.8 V αποτελείται και αυτή από δύο κλίμακες χρόνου, όπου για την πρώτη κλίμακα χρόνου σε υψηλές

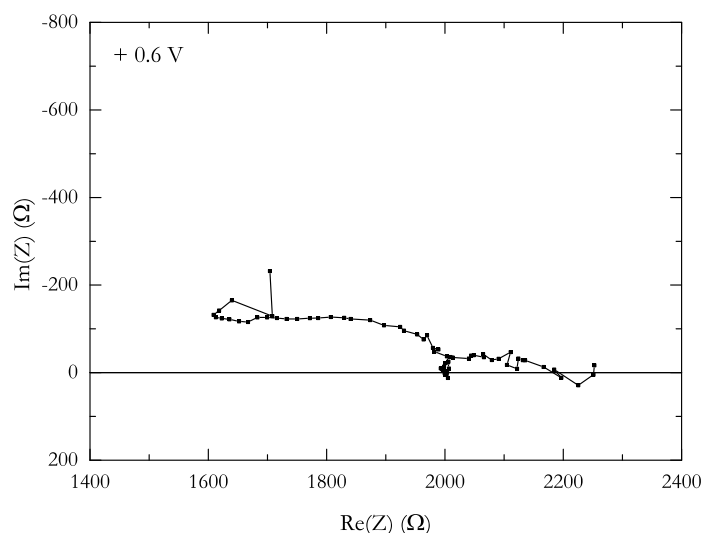


Σχήμα 2.25: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτροδίο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.4 και +0.5 V : Απεικόνιση Bode.

συχνότητες η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι $R_{ct} = 6.2 \times 10^4 \Omega$ και η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας $C_{dl} = 2.42 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ με $n = 0.88$. Για χαμηλές συχνότητες το σύστημα εμφανίζει σχεδόν αποκλειστικά χωρητική συμπεριφορά, και πάλι λόγω της ύπαρξης ενός προσροφημένου χημικού είδους. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά το πέρας και των δύο παραπάνω πειραμάτων παρουσίαζε την εικόνα του οξειδωμένου χαλκού, ίσως με κάποιο λεπτό υμένιο άλλου υλικού.

Το διάγραμμα εμπέδησης αλλάζει για δυναμικό πόλωσης +0.9 V (Σχήματα 2.30 και 2.31). Για την πρώτη κλίμακα χρόνου σε υψηλές συχνότητες, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι $R_{ct} = 2.1 \times 10^4 \Omega$ και η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας $C_{dl} = 3.13 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ με $n = 0.84$. Στην περίπτωση αυτή, εμφανίζεται και μια νέα κλίμακα χρόνου σε ενδιάμεσες συχνότητες. Στις χαμηλές συχνότητες το σύστημα εμφανίζει μάλλον αποκλειστικά χωρητική συμπεριφορά λόγω της ύπαρξης ενός προσροφημένου είδους. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά το πέρας του πειράματος αυτού, καθώς και εκείνων που ακολουθούν για δυναμικά πόλωσης +1.1 και +1.2 V, καλύπτονταν από ένα πολύ λεπτό υμένιο κυανού χρώματος, αντίστοιχο ίσως εκείνου που παρατηρείται μετά το πείραμα των +0.2 V.

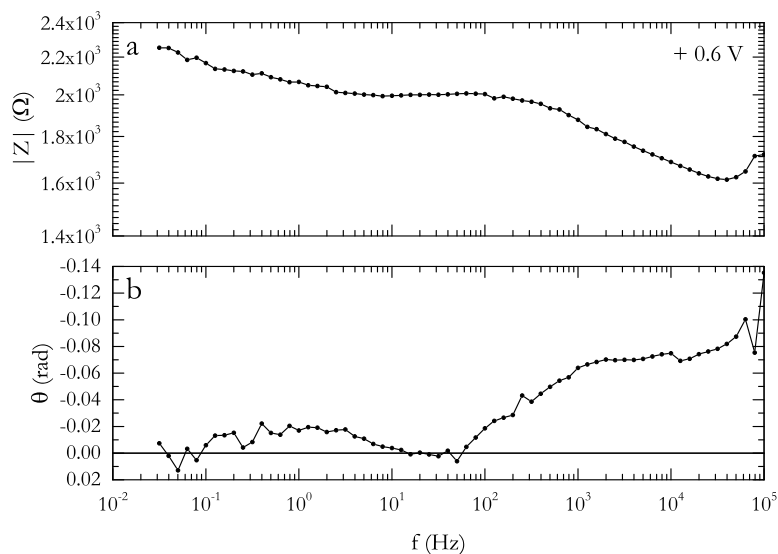
Οι περιπτώσεις των δυναμικών πόλωσης +1.1 και +1.2 V παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.32 και 2.33. Οι εμπειδές παρουσιάζουν τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά και αποτελούνται από τουλάχιστον 3 κλίμακες χρόνου. Η



Σχήμα 2.26: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.6 V: Απεικόνιση Nyquist.

πρώτη κλίμακα χρόνου αντιστοιχεί στην χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου, ενώ η δεύτερη και η τρίτη σε δύο προσροφημένα είδη. Για την πρώτη κλίμακα χρόνου σε υψηλές συχνότητες η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι $R_{ct} = 5.1 \times 10^3 \Omega$ και $R_{ct} = 2.1 \times 10^3 \Omega$ και η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας $C_{dl} = 10.08 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ με $n = 0.73$ και $C_{dl} = 22.92 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ με $n = 0.60$, για τα δυναμικά των +1.1 και +1.2 V, αντίστοιχα. Η δεύτερη κλίμακα χρόνου εμφανίζεται ως ψευδοχωρητικότητα ενώ η τρίτη ως ψευδοεπαγωγή.

Τα διαγράμματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε συνδυασμό με την καμπύλη ανοδικής πόλωσης μπορούν να ερμηνευθούν ως εξής: Σε ολόκληρο το εύρος τιμών δυναμικού από την τιμή ανοιχτού κυκλώματος ως την τιμή των +1.2 V στην επιφάνεια του χαλκού σχηματίζεται στρώμα αποτελούμενο είτε από τα προϊόντα της αντίδρασης του χαλκού με τη μεθανόλη, είτε από συνδυασμό των ειδών αυτών με καταβυθισμένο άλας του μυριστικού οξέος. Το ρεύμα που καταγράφεται με χαμηλό ρυθμό σάρωσης μπορεί να θεωρηθεί ως ο ρυθμός σχηματισμού και διάλυσης των οξειδίων σε μόνιμη κατάσταση. Συνεπώς, το ρεύμα αυτό παριστά το ρυθμό σχηματισμού οξειδίου στη διεπιφάνεια μετάλλου και οξειδίου, ο οποίος είναι ίσος με το ρυθμό διάλυσης του οξειδίου σε ιόντα του δισθενούς χαλκού, στην διεπιφάνεια οξειδίου και ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Εφόσον ο ρυθμός διάλυσης του οξειδίου είναι αρκετά μεγάλος, τότε παράγεται επαρκής ποσότητα ιόντων του δισθενούς χαλκού ώστε να καταβυθιστεί το άλας του

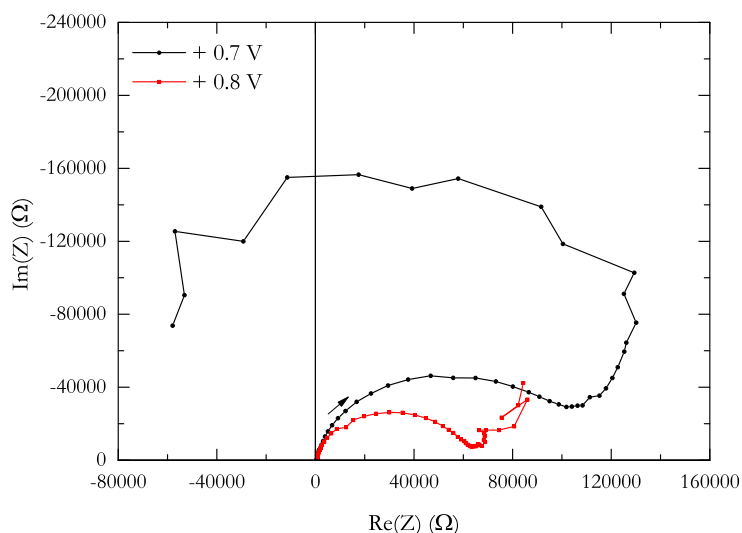


Σχήμα 2.27: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.6 V: Απεικόνιση Bode.

δισθενούς χαλκού με τα ανιόντα που προέρχονται από τον ιοντισμό του μυριστικού οξέος, σχηματίζοντας έτσι ένα υμένιο κυανού χρώματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, ο ρυθμός διάλυσης του χαλκού, καθώς και ο ρυθμός σχηματισμού υποξειδίου του χαλκού είναι πολύ χαμηλός, όπως φαίνεται και από την τιμή της αντίστασης μεταφοράς φορτίου. Ως αποτέλεσμα, δεν παράγεται επαρκής ποσότητας δισθενών ιόντων χαλκού προκειμένου να καταβυθιστεί το αντίστοιχο μυριστικό άλας και η επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχει το χρώμα του μεταλλικού χαλκού. Προφανώς, αν το ηλεκτρόδιο παρέμενε εμβαπτισμένο στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος για μεγάλο χρόνο, ο σχηματισμός ενός υμενίου άλατος θα ήταν εφικτός, όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, τόσο για διαλύματα μυριστικού όσο και στεαρικού οξέος [23, 24].

Υπό συνθήκες ανοδικής πόλωσης του ηλεκτροδίου σε σχετικά χαμηλά δυναμικά, το ηλεκτρολυτικό κελί διαρρέεται από ρεύμα. Συνεπώς, ο χαλκός διαλύεται με κάποιο ρυθμό και ως αποτέλεσμα δημιουργείται υποξείδιο του χαλκού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και παράγονται δισθενή ιόντα του μετάλλου. Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου σε σχέση με αυτήν του ανοιχτού κυκλώματος είναι μικρότερη, συνεπώς ο ρυθμός παραγωγής δισθενούς χαλκού σχετικά υψηλός. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζεται το μυριστικό άλας του χαλκού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία αποκτά ελαφρό κυανό χρώμα. Το χρώμα αυτό υποδηλώνει



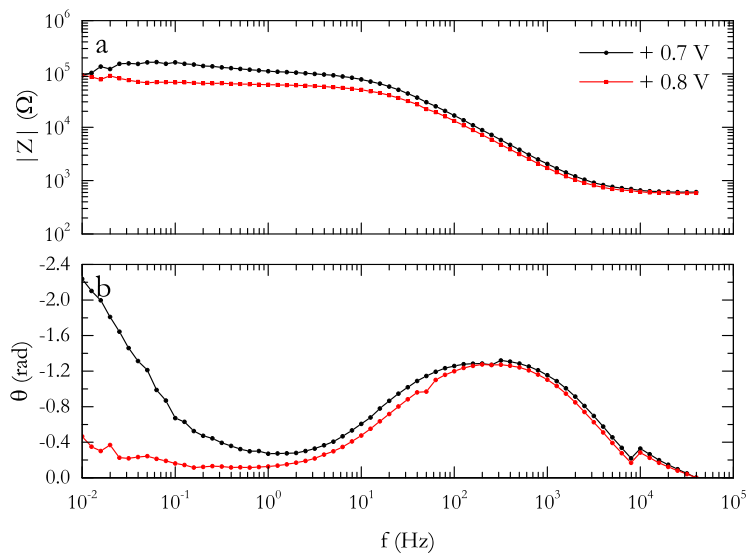
Σχήμα 2.28: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.7 V και +0.8 V : Απεικόνιση Nyquist.

ότι έχει σχηματιστεί το υμένιο, αλλά πιθανώς έχει μικρό πάχος.

Για δυναμικά μεταξύ +0.4 και +0.6 V το ανοδικό ρεύμα αποκτά μεγάλη τιμή, συνεπώς ο ρυθμός ανάπτυξης των οξειδίων, καθώς και ο ρυθμός παραγωγής ιόντων δισθενούς χαλκού είναι πολύ μεγάλος. Ως αποτέλεσμα, είναι εφικτή η καταβύθιση του μυριστικού άλατος πάνω στην επιφάνεια του χαλκού και ο σχηματισμός ενός σχετικά μεγάλου πάχους κυανού στρώματος. Τα διαγράμματα εμπέδησης υποδηλώνουν ότι η ανάπτυξη του υδρόφοβου στρώματος γίνεται επί μιας οξειδωμένης επιφάνειας χαλκού και όχι σε επιφάνεια μεταλλικού χαλκού.

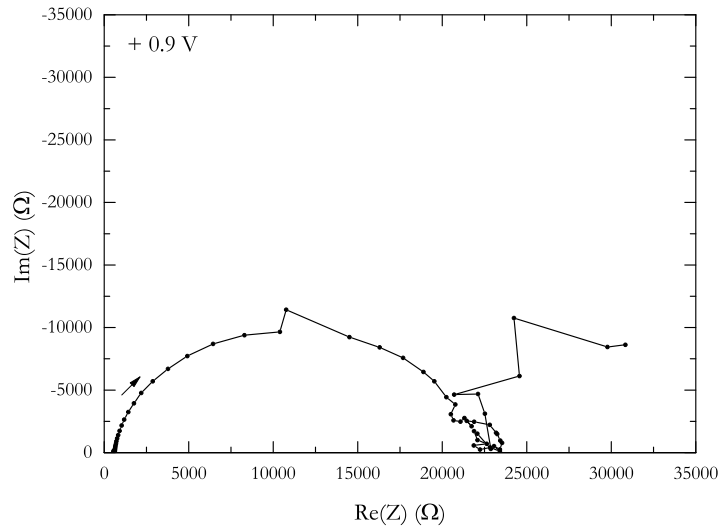
Για δυναμικό πόλωσης +0.7 V, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.19 κατά την ανοδική σάρωση, το ρεύμα λαμβάνει υψηλές τιμές. Παρόλα αυτά, κατά την καθοδική σάρωση, το ρεύμα είναι σχεδόν μηδέν για αυτήν την τιμή δυναμικού. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι το ρεύμα που καταγράφεται κατά την ανοδική σάρωση δεν αντιστοιχεί σε μόνιμη κατάσταση, αλλά σε μια χρονικά μεταβαλλόμενη κατάσταση που με την πάροδο του χρόνου καταλήγει σε παθητικοποιημένο ηλεκτρόδιο. Άρα, το ηλεκτρόδιο για αυτήν την τιμή δυναμικού είναι παθητικοποιημένο και ο ρυθμός παραγωγής δισθενών ιόντων χαλκού είναι πάρα πολύ μικρός. Ως αποτέλεσμα, δεν μπορεί να σχηματιστεί υμένιο του μυριστικού άλατος του χαλκού μεγάλου πάχους στην επιφάνεια του οξειδίου. Το χρώμα του ηλεκτροδίου είναι αυτό του οξειδωμένου χαλκού.

Για μεγαλύτερα ανοδικά δυναμικά, το ηλεκτρόδιο είναι παθητικοποιημένο και

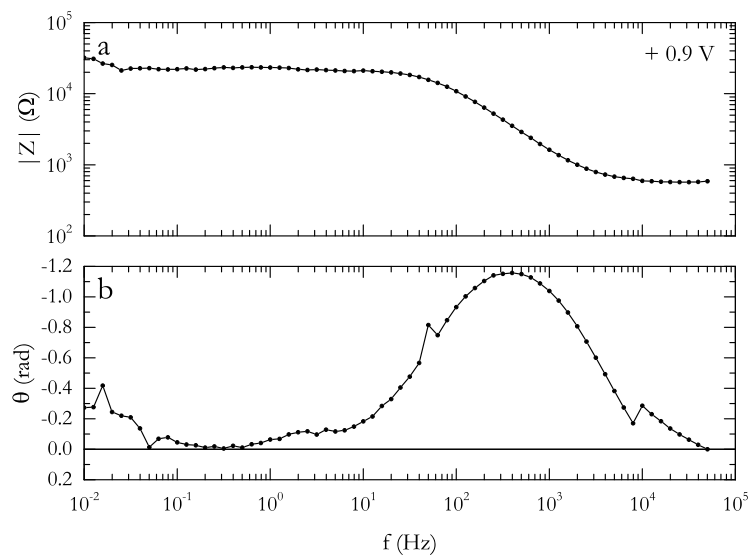


Σχήμα 2.29: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +0.7 και +0.8 V : Απεικόνιση Bode.

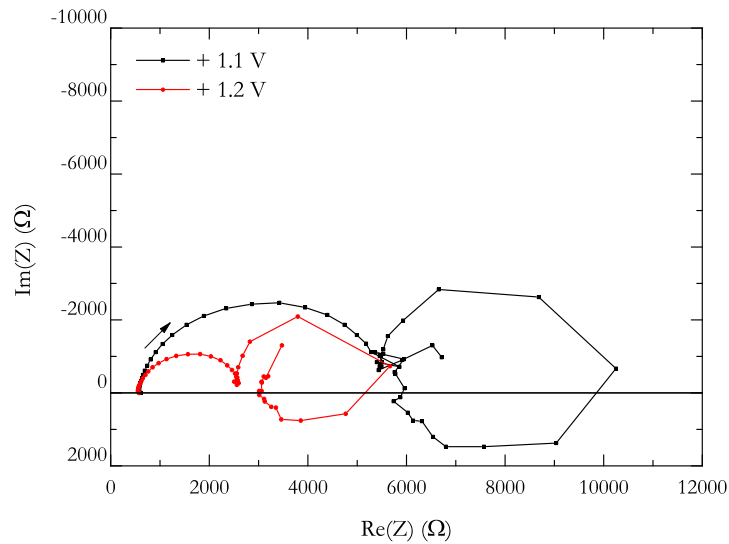
από το σύστημα περνά ρεύμα χαμηλής έντασης. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, ο ρυθμός παραγωγής ιόντων χαλκού είναι μικρός και ως εκ τούτου δεν αναμένεται σχηματισμός υμενίου του άλατος μεγάλου πάχους. Ειδικότερα, όταν το δυναμικό είναι +1.2 V, το ρεύμα αρχίζει να παρουσιάζει αύξηση, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μειώνεται και ο σχηματισμός του υμενίου είναι ως ένα βαθμό εφικτός. Παρόλα αυτά, το ρεύμα είναι πολύ μικρότερο από όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις που αναφέρθηκαν και ως εκ τούτου το πάχος του υμενίου δεν είναι πολύ μεγάλο. Το χρώμα του ηλεκτροδίου είναι ελαφρώς κυανό.



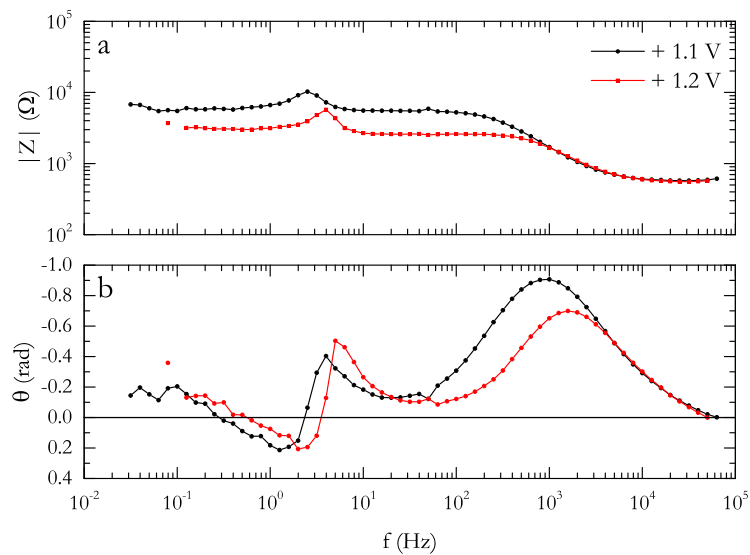
Σχήμα 2.30: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.9 V: Απεικόνιση Nyquist.



Σχήμα 2.31: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικό πόλωσης +0.9 V: Απεικόνιση Bode.



Σχήμα 2.32: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +1.1 και +1.2 V : Απεικόνιση Nyquist.



Σχήμα 2.33: Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε ηλεκτρόδιο δίσκου Cu σε διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος / 0.1 M φέροντος ηλεκτρολύτη σε μεθανόλη και σε δυναμικά πόλωσης +1.1 και +1.2 V : Απεικόνιση Bode.

Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα της παραπάνω μελέτης μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- Η ανάπτυξη υδρόφοβων επικαλύψεων επί υποστρωμάτων χαλκού είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ανοδικά σε ένα ηλεκτροχημικό κελί δύο ηλεκτροδίων, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα ένα αιθανολικό διάλυμα μυριστικού οξέος, συγκέντρωσης 0.1 M και εφαρμόζοντας διαφορές δυναμικού της τάξης των 100 V. Τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα, όσον αφορά την υδροφοβικότητα αλλά κυρίως τη συνοχή της δομής των επικαλύψεων, προκύπτουν για χρόνο κατεργασίας περίπου 2.5 h.
- Οι επικαλύψεις έχουν κυανό χρώμα, χαρακτηριστικό σύννηθες μεταξύ των αλάτων του δισθενούς χαλκού. Με χρήση Οπτικής Μικροσκοπίας αλλά κυρίως Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης αποκαλύπτεται πως παρουσιάζουν σύνθετη δομή που αποτελείται από σχηματισμούς με μορφή λουλουδιού και διαστάσεις της τάξης των μm, που με τη σειρά τους απαρτίζονται από μικρότερους σχηματισμούς με διαστάσεις της τάξης των nm.
- Όσον αφορά τη χημική του σύσταση, το υλικό των επικαλύψεων είναι πιθανότατα μυριστικός χαλκός ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2\text{Cu}$), όπως προκύπτει από τη Στοιχειακή Μικροανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X και μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων X και Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier.
- Μείωση της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού κάτω από περίπου 50 V έχει ως αποτέλεσμα πολύ αργό ρυθμό ανάπτυξης των επικαλύψεων, ενώ αύξηση της πάνω από περίπου 150 V ενδεχομένως καθιστά το ρυθμό τόσο γρήγορο ώστε να μην ευνοεί τη συνοχή των επικαλύψεων και να οδηγεί σε ατέλειες. Παρόμοια αποτελέσματα επιφέρουν η λείανση της ανόδου με λειαντικά χαρτιά άνω (πιο λεία) και κάτω (τραχύτερα) των P800, αντίστοιχα.

- Εναλλακτικά, αντί του μυριστικού οξέος, για την ανάπτυξη των επικαλύψεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί το στεαρικό οξύ, με τις επικαλύψεις να παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Οι διαφορές που προκύπτουν από τη χρήση του στεαρικού οξέος έγκεινται στη χαμηλότερη απαιτούμενη συγκέντρωση οξέος ή στις ηπιότερες απαιτούμενες συνθήκες, για την επίτευξη αντίστοιχων αποτελεσμάτων.
- Η αντικατάσταση της αιθανόλης από τη μεθανόλη στο ρόλο του διαλύτη και η προσθήκη τετραφθοροβορικού τετρααιθυλαμμωνίου ως φέροντος ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της αντίστασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και κατά συνέπεια της ωμικής πτώσης τάσης σε αυτό. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή την πραγματοποίηση της ανάπτυξης σε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων με χρήση ποτενσιοστάτη, άρα και τη μελέτη της με αξιοποίηση ηλεκτροχημικών μεθόδων.
- Με τη μελέτη της ηλεκτροχημείας ηλεκτροδίου λευκοχρύσου σε μεθανολικό διάλυμα του φέροντος ηλεκτρολύτη 0.1 M, απουσία μυριστικού οξέος, διαπιστώθηκε ότι ήδη από πολύ χαμηλά δυναμικά, κοντά στα 0 V σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου - χλωριούχου αργύρου, λαμβάνει χώρα μια δράση που πιθανότατα είναι η οξειδωση του διαλύτη. Ο ρυθμός αυτής της δράσης, η οποία είναι εν γένει ανεπιθύμητη, αυξάνει για δυναμικά άνω των +1.2 V, συνεπώς τέτοια δυναμικά είναι απαγορευτικά για την όποια προσπάθεια ανάπτυξης.
- Η διερεύνηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ηλεκτροδίου χαλκού σε αντίστοιχο διάλυμα με το παραπάνω οδήγησε στο συμπέρασμα ότι στο σύστημα λαμβάνει χώρα ενεργός ηλεκτροδιάλυση του χαλκού, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διάφορων πρόσθετων (σε σχέση με το λευκόχρυσο) δράσεων μεταξύ +0.2 V και +1.2 V. Οι δράσεις αυτές, που αποτυπώνονται στα κυκλικά βολταμμογραφήματα με την εμφάνιση νέων κορυφών, πιθανότατα οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ειδών, όπως π.χ. μεθοξειδίου του χαλκού) στην περιοχή του ηλεκτροδίου. Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα συνδυάζονται με την εμφάνιση αστάθειας στο σύστημα, με ταλαντώσεις να εμφανίζονται για κυκλικές βολταμετρίες με αργές ταχύτητες σάρωσης, της τάξης του 1 mV/s, και ποτενσιοστατικά πειράματα, μέσα σε μία περιοχή δυναμικού μεταξύ +0.5 και +0.8 V περίπου. Οι ταλαντώσεις αυτές κρίνονται μάλλον ανεπιθύμητες για την ανάπτυξη των επικαλύψεων.
- Η συμπεριφορά ηλεκτροδίου χαλκού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει 0.1 M τετραφθοροβορικό τετρααιθυλαμμώνιο και 0.1 M μυριστικό οξύ σε μεθανόλη διαφέρει από αυτήν απουσία μυριστικού οξέος. Οι όποιες

διαφορές οφείλονται στο σχηματισμό νέων χημικών ειδών, και πιο συγκεκριμένα του μυριστικού χαλκού, που παρατηρείται εντονότερα για ποτενσιοστατικά πειράματα σε δυναμικά μεταξύ +0.4 και +0.6 V. Οι μετρήσεις Κυκλικής Βολταμμετρίας καταδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού, με σαφείς όμως διαφορές στην εκάστοτε κατάσταση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου λόγω των διαφορετικών ειδών. Οι μετρήσεις Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές, γεγονός που ενδεχομένως σημαίνει πως, πέρα από την αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό του μυριστικού χαλκού, οι λοιπές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι σε γενικές γραμμές οι ίδιες.

- Με βάση τα παραπάνω, είναι δυνατόν να προταθεί σαν μέθοδος ανάπτυξης η ανοδική πόλωση ηλεκτροδίου χαλκού σε δυναμικό +0.4 V, χρησιμοποιώντας μια διάταξη τριών ηλεκτροδίων και μεθανολικό διάλυμα 0.1 M μυριστικού οξέος και φέροντος ηλεκτρολύτη. Με αυτές τις συνθήκες, ο χρόνος ανάπτυξης μιας επικάλυψης με ικανοποιητικές ιδιότητες είναι της τάξης της 1 h. Αποδεικνύεται λοιπόν πως, πέρα από τη διερεύνηση του μηχανισμού της ανάπτυξης των επικαλύψεων, η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία επιτρέπει τη μελλοντική βελτίωση της μεθόδου ανάπτυξης παρόμοιων επικαλύψεων.

Παράρτημα Α΄

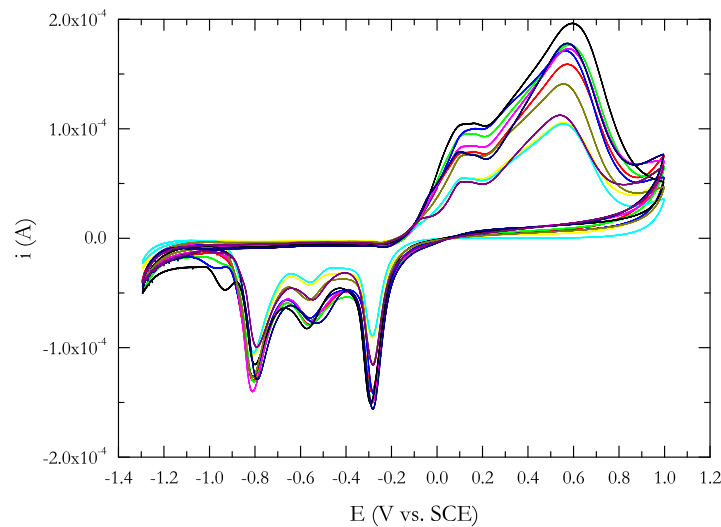
Προκατεργασία ηλεκτροδίου εργασίας

Οι μετρήσεις των Ενοτήτων 2.5 και 2.6 πραγματοποιούνται σε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας που χρησιμοποιείται είναι, σε όλες τις περιπτώσεις, ένα ηλεκτρόδιο δίσκου χαλκού. Για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, όπως π.χ. για τον προσδιορισμό της τιμής της πυκνότητας ρεύματος, είναι απαραίτητη η γνώση της ηλεκτροδιακής επιφάνειας, δηλαδή της έκτασης της διεπιφάνειας μεταξύ της ιονικά αγώγιμης φάσης (ηλεκτρολυτικό διάλυμα) και της ηλεκτρονικά αγώγιμης φάσης (μέταλλο).

Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να θεωρηθεί ότι ταυτίζεται με την ονομαστική μόνο στην περίπτωση που είναι εντελώς λεία (διδιάστατη). Αυτό μπορεί να υποθεθεί ότι ισχύει μόνο όταν το ηλεκτρόδιο έχει υποβληθεί στις διαδικασίες της λείανσης και της στίλβωσης, οι οποίες όμως είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες και επίπονες, όπως θα φανεί από την περιγραφή τους στη συνέχεια, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ακολουθούνται πλήρως πριν από την εκτέλεση κάθε μέτρησης. Σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να αξιοποιηθεί κάποια μέθοδος για τον προσδιορισμό της πραγματικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου, A_{real} , η οποία διαφέρει από την γεωμετρική λόγω αποκλίσεων από την ιδανικότητα, π.χ. τραχύτητας. Ο λόγος $A_{\text{real}}/A_{\text{geom}}$ είναι γνωστός ως παράγοντας τραχύτητας (roughness factor), f_r . [17].

Όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 2.5, πριν την εκτέλεση των πειραμάτων με το ηλεκτρόδιο χαλκού, αυτό υποβάλλεται σε μια διαδικασία προκατεργασίας τριών βημάτων, η οποία εξασφαλίζει την καθαρότητα του ηλεκτροδίου και επιτρέπει τον υπολογισμό της πραγματικής του επιφάνειας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει:

1. Λείανση με λειαντικά χαρτιά P320, 500 και 800.

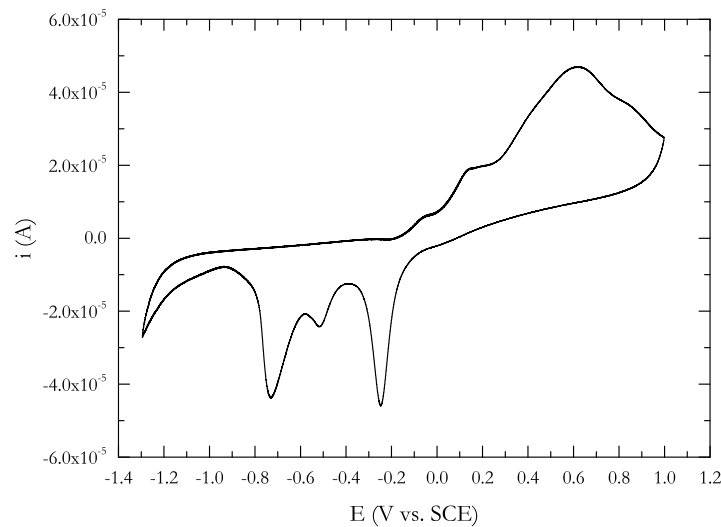


Σχήμα Α'.1: Δεύτερο Βήμα Προκατεργασίας: Κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο Cu σε υδατικό διάλυμα 0.5 M CH_3COONa με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.

2. Κυκλική βολταμετρία σε υδατικό διάλυμα οξικού νατρίου (CH_3COONa) συγκέντρωσης 0.5 M, με αντίθετο ηλεκτρόδιο μια ράβδο γραφίτη και ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Κορεσμένου Καλομέλανα, μέχρι να σταθεροποιηθεί η εικόνα του κυκλικού βολταμογραφήματος. Η κυκλική σάρωση πραγματοποιείται μεταξύ των -1.3 και $+1$ V με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.
3. Πόλωση του ηλεκτροδίου στο ίδιο διάλυμα σε δυναμικό -1.3 V για 5 min και Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης στο ίδιο δυναμικό. Το πλάτος της ημιτονοειδούς διαταραχής είναι ίσο με 10 mV και το εύρος των συχνοτήτων που σαρώνονται από 10^4 Hz έως 1 Hz, με φορά από τις υψηλές στις χαμηλές.

Τα δύο πρώτα βήματα αφορούν στον καθαρισμό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Από τη μορφή του κυκλικού βολταμογραφήματος, η οποία αναμένεται να είναι αυτή που φαίνεται στο Σχήμα Α'.1 [22] (στο οποίο παρουσιάζονται πειραματικές καμπύλες από την προκατεργασία του χάλκινου ηλεκτροδίου), επιβεβαιώνεται πως το ηλεκτρόδιο χαλκού είναι καθαρό. Με τον τερματισμό της σάρωσης στα -1.3 V διασφαλίζεται πως η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, πριν την έναρξη του τρίτου βήματος, είναι επιφάνεια «φρέσκου» χαλκού. Το ρόλο αυτό παίζει και η πόλωση του ηλεκτροδίου κατά το τρίτο βήμα.

Η μέτρηση της εμπέδησης που ακολουθεί την πόλωση στο τρίτο βήμα αφορά στον προσδιορισμό της ηλεκτροδιακής επιφάνειας. Ο προσδιορισμός αυτός



Σχήμα Α'.2: Κυκλική βολταμετρία σε λείο ηλεκτρόδιο Cu σε υδατικό διάλυμα 0.5 M CH₃COONa με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s.

γίνεται με τον παρακάτω τρόπο: Αρχικά, ένα ηλεκτρόδιο χαλκού πανομοιότυπο με το ηλεκτρόδιο εργασίας υποβλήθηκε σε λείανση και στίλβωση με χρήση του λειαντικού συστήματος LaboPol-5 της εταιρίας Struers και με μια ολόκληρη σειρά λειαντικών χαρτιών P320, 500, 800, 1000, 1200, 2000 και 4000, καθώς και με πάστα αλούμινας (Al₂O₃) κοκκομετριών 1 μm και 0.1 μm, πάνω σε βελο-ύδινο πανί. Η επιφάνεια αυτού του ηλεκτροδίου θεωρείται αρκούντως λεία ώστε το εμβαδόν του να ταυτίζεται με τη γεωμετρική του επιφάνεια, δηλαδή να ισούται με $A_0 = 0.0176625 \text{ cm}^2$. Στη συνέχεια, το λείο αυτό ηλεκτρόδιο υποβλήθηκε στο δεύτερο και στο τρίτο βήμα προκατεργασίας.

Στο Σχήμα Α'.2 απεικονίζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του δεύτερου βήματος προκατεργασίας για το λείο ηλεκτρόδιο. Παρατηρείται ότι η ένταση του ρεύματος είναι πολύ μικρότερη από τις αντίστοιχες εντάσεις για τα μη στίλβωμένα ηλεκτρόδια (Σχήμα Α'.1), κάτι που είναι αναμενόμενο αφού αυτό το ηλεκτρόδιο έχει σαφώς μικρότερη επιφάνεια. Από το τρίτο βήμα υπολογίστηκε η χωρητικότητα της ηλεκτροδιακής επιφάνειας, η οποία για το λείο ηλεκτρόδιο βρέθηκε να είναι $C_0 = 2.4395 \times 10^{-6} \text{ F}$. Η αντίστοιχη τιμή χωρητικότητας, C_i , μπορεί να υπολογιστεί κατά το τελευταίο βήμα για κάθε προκατεργασία ηλεκτροδίου που πραγματοποιείται. Η τιμή αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της πραγματικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου, A_i , αφού ισχύει:

$$C_i = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} A_i \Rightarrow \frac{C_i}{A_i} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} = \sigma\tau\alpha\theta. \quad (\text{Α'.1})$$

όπου ε_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, ε η ηλεκτρική διαπερατότητα

του διαλύτη (για το νερό $\varepsilon = 78.39$) και d το πάχος της ηλεκτροδιακής διπλοστιβάδας, το οποίο είναι σταθερό για ίδιες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Συνεπώς,

$$\frac{C_0}{A_0} = \frac{C_i}{A_i} \Rightarrow A_i = A_0 \frac{C_i}{C_0} \quad (A'.2)$$

Είναι προφανές πως $C_i/C_0 = f_T$. Άρα, γνωρίζοντας την πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου τα διάφορα μετρούμενα μεγέθη μπορούν να αναχθούν με σχετική ασφάλεια ανά μονάδα επιφάνειας.

Βιβλιογραφία

- [1] Thierry Darmanin et al. “Superhydrophobic Surfaces by Electrochemical Processes”. In: *Advanced Materials* 25 (2013), pp. 1378–1394.
- [2] Ying Huang et al. “A one-step process to engineer superhydrophobic surfaces”. In: *Materials Letters* 64 (2010), pp. 2722–2724.
- [3] Ying Huang et al. “Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process”. In: *Applied Surface Science* 282 (2013), pp. 689–694.
- [4] Ying Huang, Dilip K. Sarkar, and X-Grant Chen. “Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Via Electrodeposition of Copper Followed by Electrochemical Modification”. In: *Nano-Micro Letters* 3.3 (2011), pp. 160–165.
- [5] Ying Huang, Dilip K. Sarkar, and X-Grant Chen. “Preparation of Nanostructured Superhydrophobic Copper and Aluminum Surfaces”. In: *Advanced Materials Research* 409 (2012), pp. 497–501.
- [6] A. B. D. Cassie and S. Baxter. “Wettability of Porous Surfaces”. In: *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), pp. 546–551.
- [7] Robert N. Wenzel. “Surface roughness and contact angle”. In: *Journal of Physical Chemistry* 53.9 (1949), pp. 1466–1467.
- [8] William D. Callister. *Materials Science and Engineering. An Introduction*. Ed. by David G. Rethwisch. 9th ed. Wiley, 2014.
- [9] Zhi Chen et al. “One-step electrodeposition process to fabricate cathodic superhydrophobic surface”. In: *Applied Surface Science* 258.4 (2011), pp. 1395–1398.
- [10] Zhi Chen et al. “A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method”. In: *Electrochimica Acta* 59.4 (2012), pp. 168–171.

- [11] Zhi Chen, Limei Hao, and Changle Chen. “A fast electrodeposition method for fabrication of lanthanum superhydrophobic surface with hierarchical micro-nanostructures”. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 401 (2012), pp. 1–7.
- [12] David R. Lide, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition (CD-ROM Version 2010). CRC Press/Taylor and Francis, 2010.
- [13] Atherton Seidell and William F. Linke. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. 3rd ed. D. Van Nostrand Company, 1940.
- [14] M. D. Barratt. “Quantitative Structure - Activity Relationships for Skin Corrosivity of Organic Acids, Bases and Phenols: Principal Components and Neural Network Analysis of Extended Datasets”. In: *Toxicology in Vitro* 10 (1996), pp. 85–94.
- [15] Kosuke Izutsu. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Second, Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH, 2009.
- [16] Doron Aurbach, ed. *Nonaqueous Electrochemistry*. Marcel Dekker Inc., 1999.
- [17] Allen J. Bard, György Inzelt, and Fritz Scholz, eds. *Electrochemical Dictionary*. Springer, 2008.
- [18] Cynthia G. Zoski, ed. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 2007.
- [19] José M. Doña Rodríguez, José Alberto Herrera Melià, and Jesús Pérez Peña. “Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry”. In: *Journal of Chemical Education* 77.9 (2000), pp. 1195–1197.
- [20] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, eds. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd ed. John Wiley and Sons, 2001.
- [21] Andrey Wieckowski, ed. *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment and Applications*. Marcel Dekker Inc., 1999.
- [22] Antonis Karantonis et al. “Corrosion and passivity of copper in basic solutions of acetate ions”. In: *Chemical Engineering Transactions* 41 (2014), pp. 295–300.
- [23] Shutao Wang, Lin Feng, and Lei Jiang. “One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces”. In: *Advanced Materials* 18 (2006), pp. 767–770.
- [24] Qi Wang et al. “Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid”. In: *Applied Surface Science* 254.7 (2008), pp. 2009–2012.

Δημοσιεύσεις

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν δύο ανακοινώσεις σε επιστημονικά συνέδρια. Συγκεκριμένα:

- I. A. Αντωνόπουλος, Δ. I. Παντελής, Α. Καραντώνης.
Ανοδική Ανάπτυξη Υπερδρόφοβων Υμενίων Αλάτων Κορεσμένων Λιπαρών Οξέων και Εφαρμογές στην Αντιδιαβρωτική Προστασία.
Προφορική παρουσίαση στο πλαίσιο του 10ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, που πραγματοποιήθηκε στην Πάτρα μεταξύ 4 και 6/6/2015.
- I. A. Antonopoulos, D. I. Pantelis, A. Karantonis.
Fabrication of Superhydrophobic Stearic and Myristic Salt Layers by Anodic Growth and Cathodic Deposition.
Poster στο πλαίσιο του 5th Regional Symposium on Electrochemistry - South East Europe, που πραγματοποιήθηκε στο Pravets της Βουλγαρίας μεταξύ 7 και 11/6/2015.