

**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Σχολή Χημικών Μηχανικών**

**Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών**



**Μελέτη της ηλεκτροδιάλυσης του χαλκού σε υδατικά διαλύματα  
τριφθοροοξικού οξέος και της ηλεκτροχημείας υδατικών  
διαλυμάτων τριφθοροοξικού οξέος**

**Διπλωματική Εργασία**

**Μαρίνης Δημήτριος**

**Υπεύθυνος καθηγητής: Καραντώνης Αντώνης, Λέκτορας ΕΜΠ**





## Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	4
1.1 Η ηλεκτροδιάλυση του χαλκού.....	4
1.1.1 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού γενικά.....	4
1.1.2 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε διαλύματα ανόργανων οξέων.....	5
1.1.3 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε διαλύματα οργανικών οξέων.....	6
1.1.4 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε TFA.....	7
1.2 Ηλεκτροχημεία των οργανικών οξέων- Ηλεκτρόλυση Kolbe.....	8
1.3 Ηλεκτροχημεία του TFA.....	11
1.3.1 Κυκλικό βολταμογράφημα.....	11
1.3.1.1 Προσδιορισμός πραγματικής επιφάνειας Pt.....	12
1.3.2 Αντιδράσεις του TFA.....	13
1.4 Ηλεκτροχημική παραγωγή φυσαλίδων.....	13
1.4.1 Οι μέθοδοι μελέτης των συστημάτων παραγωγής αερίων.....	14
1.5 Δυναμική ισορροπία.....	15
2. Πειραματικό μέρος.....	18
3. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	20
3.1 Ηλεκτροδιάλυση του Cu.....	20
3.1.1 Ταχύτητα σάρωσης.....	20
3.1.2 Συγκεντρώσεις διαλυμάτων.....	23
3.1.3 Ηλεκτροχημικές εμπεδήσεις.....	25
3.2 Ηλεκτροχημεία του TFA – Παραγωγή φυσαλίδων.....	30
3.2.1 Ποτενσιοδυναμική συμπεριφορά.....	30
3.2.2 Ποτενσιοστατική συμπεριφορά.....	32
3.2.3 Γαλβανοδυναμική συμπεριφορά.....	34
3.2.4 Γαλβανοστατική συμπεριφορά.....	34
3.2.5 Ανάπτυξη της φυσαλίδας.....	36
3.2.5.1 Ανάπτυξη σε ποτενσιοστατικά πειράματα.....	36
3.2.5.2 Ανάπτυξη σε γαλβανοστατικά πειράματα.....	36
3.2.6 Εξάρτηση ταλαντώσεων από το δυναμικό.....	37
3.2.7 Εξάρτηση ταλαντώσεων από το ρεύμα.....	41
3.2.8 Εξάρτηση από την τραχύτητα της επιφάνειας.....	44
3.2.9 Εξάρτηση από τον προσανατολισμό.....	46
3.2.10 Εξάρτηση από τις συγκεντρώσεις.....	47
3.2.11 Κυκλική βολταμμετρία.....	49
4. Συμπεράσματα.....	52
Βιβλιογραφία.....	53

## **1. Εισαγωγή**

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο με ιδιαίτερη τεχνολογική σημασία. Για το λόγο αυτό η διερεύνηση του μηχανισμού διάβρωσης και ηλεκτροδιάλυσης του χαλκού έχει ειδικό ενδιαφέρον. Ο χαλκός, ως ηλεκτρόδιο εργασίας συμμετέχει συχνά σε πεπλεγμένες μη-γραμμικές ηλεκτροχημικές διεργασίες, όπου ο μηχανισμός είναι βασικά άγνωστος. Επίσης, δεν είναι γνωστό αν οι οργανικές ενώσεις, που τυχόν υπάρχουν στο διάλυμα, επηρεάζουν την κινητική των δράσεων σε ηλεκτρόδια χαλκού, συμμετέχοντας ως ηλεκτρενεργά μόρια. Ειδικότερα, το σύστημα Cu/CF<sub>3</sub>COOH (TFA) έχει την πολύ ενδιαφέρουσα ικανότητα να δρα φαινομενολογικά ανάλογα με τις νευροφυσιολογικές διεπιφάνειες [Karantonis et al. ,2010].

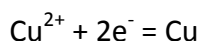
Η ηλεκτροοξειδωση του TFA έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αερίων σε μορφή φυσαλίδων. Η δημιουργία φυσαλίδων στα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι ένα σημαντικό φαινόμενο που επηρεάζει άμεσα τα συστήματα παραγωγής αερίων. Η δημιουργία των φυσαλίδων μπορεί να είναι ένα επιθυμητό φαινόμενο όταν για παράδειγμα η παραγωγή αυτών των αερίων είναι πρωταρχικός στόχος ή στην περίπτωση της ηλεκτροεπίπλευσης, μέθοδο με την οποία μπορεί να γίνει καθαρισμός ρυπασμένων νερών με την βοήθεια φυσαλίδων που οδηγούν στην επίπλευση των ρυπασμένων φάσεων. Επίσης μπορεί να είναι φαινόμενο ανεπιθύμητο, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής επικάλυψης μιας επιφάνειας, όπου η δημιουργία φυσαλίδων μπορεί να δημιουργήσει κενά σε αυτή.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη των δράσεων που γίνεται στο σύστημα Cu/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+TFA, καθώς και της διεργασίας παραγωγής φυσαλίδων στο σύστημα Pt/0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,8M TFA (CF<sub>3</sub>COOH). Σκοπός αυτής της μελέτης είναι εξίσου η παρατήρηση των επιφανειακών δράσεων που συμβαίνουν στο σύστημα Cu/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+TFA και η κατανόηση της διεργασίας παραγωγής φυσαλίδων και των ηλεκτροχημικών δράσεων που συμβαίνουν στο κατά την ηλεκτροοξείδωση του TFA.

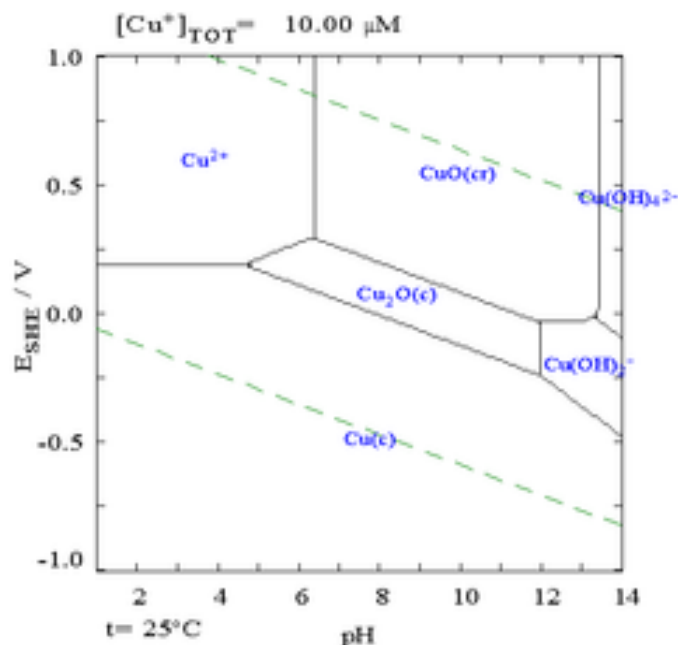
### **1.1 Η ηλεκτροδιάλυση του χαλκού**

#### **1.1.1 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού γενικά**

Ο χαλκός, όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο διάγραμμα Pourbaix (σχήμα 1.1), ηλεκτροδιαλύεται μόνο όταν βρεθεί σε όξινα διαλύματα. Σε βασικά διαλύματα σχηματίζονται στην επιφάνεια του οξειδία, τα οποία των προστατεύουν. Το πρότυπο δυναμικό της δράσης,



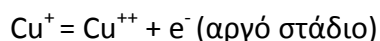
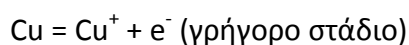
είναι  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$ . Έτσι σε διαλύματα με όξινο pH σε δυναμικό μεγαλύτερο από αυτό ο χαλκός ηλεκτροδιαλύεται. Η ύπαρξη στο διάλυμα διαφόρων ουσιών όπως για παράδειγμα ιόντα χλωρίου μπορεί να κάνει πιο έντονη την ηλεκτροδιάλυση και να μεταβάλει το δυναμικό στο οποίο αρχίζει αυτή.



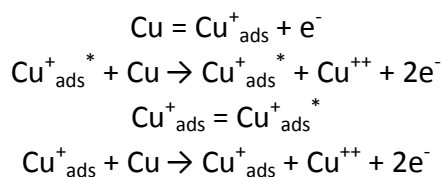
Σχήμα 1.1. Διάγραμμα Pourbaix χαλκού σε καθαρό νερό

### 1.1.2 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε διαλύματα ανόργανων οξέων

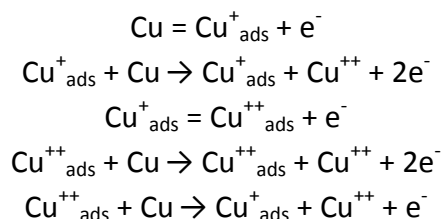
Η ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε διαλύματα ανόργανων οξέων έχει διερευνηθεί αρκετά και έχουν προταθεί εναλλακτικοί μηχανισμοί που περιγράφουν την διεργασία. Ήδη από το 1959 οι Mattson και Bockris [Mattson and Bockris,1959] διατύπωσαν τον παρακάτω μηχανισμό:



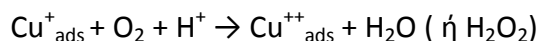
Αυτός ο μηχανισμός εξηγεί ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα σε χαμηλά δυναμικά και σε στατικές καταστάσεις. Για να εξηγηθούν πλήρως τα φαινόμενα που παρατηρούνται σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, έχουν προταθεί διάφορες βελτιώσεις. Κατ' αρχάς προτάθηκε μία βελτίωση που μπορεί να εξηγήσει καλύτερα την συμπεριφορά του χαλκού σε μεγαλύτερα δυναμικά, καθώς και την ύπαρξη ενός προσροφημένου είδους, όπως αυτό φαίνεται από τα διαγράμματα εμπέδησης ακόμα και σε χαμηλότερα δυναμικά. Έτσι προτάθηκαν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί, ένας για μικρότερα και ένας για μεγαλύτερα δυναμικά [Cordeiro et al.,1993]. Και οι δύο στηρίζονται στην ύπαρξη ενός προσροφημένου είδους πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Έτσι, για χαμηλά δυναμικά έχουμε:



Και για ψηλότερα δυναμικά:



Και αυτός όμως ο μηχανισμός δεν εξηγεί την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε διαλύματα τα οποία δεν έχουν αρχικά απαερωθεί, και περιέχουν διαλυμένο αέριο οξυγόνο. Έτσι στους παραπάνω μηχανισμούς προστίθεται και η αντίδραση [Lu et al., 2010] :



### 1.1.3 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε διαλύματα οργανικών ενώσεων

Σε αντίθεση με την έρευνα πάνω στην ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε διαλύματα ανόργανων οξέων, η έρευνα πάνω στην ηλεκτροδιάλυση σε διαλύματα οργανικών ενώσεων, δεν είναι τόσο ευρεία. Έτσι δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιος γενικευμένος μηχανισμός πάνω στις δράσεις αυτές. Οι ερευνητικές προσπάθειες σ' αυτόν τον τομέα προσανατολίζονται σε δύο διαφορετικές κατευθύνσεις.

Η πρώτη κατεύθυνση είναι η χρήση οργανικών ενώσεων ως αναστολείς διάβρωσης. Έτσι έχει μελετηθεί η ένωση βενζοτρίαζόλη (BTA) και οι αντίστοιχες υποκατεστημένες ενώσεις με τις ομάδες : 5-NH<sub>2</sub>, 5-NO<sub>2</sub>, 5-CH<sub>3</sub>, 5-Cl, 5-COOH, και ένα μείγμα με 4-COOH και 5-COOH. Από αυτήν την μελέτη έχει βρεθεί πως οι BTA-NH<sub>2</sub>, BTA-COOH και BTA-Cl επικαλύπτουν την επιφάνεια και αναστέλλουν την αντίδραση. Με τις υπόλοιπες ενώσεις συμβαίνει οξείδωση του χαλκού σε Cu<sup>+</sup>, το οποίο αντιδρά με τις οργανικές ενώσεις, παράγοντας ελαφρώς διαλυτά προϊόντα [Wu et al., 1981]. Άλλο ένα παράδειγμα στο οποίο γίνεται αναφορά στην ικανότητα των οργανικών ενώσεων να δράσουν ως αναστολής διάβρωσης είναι αυτό του ξανθογονικού άλατος του καλίου. Το άλας αυτό έχει την ικανότητα να ροφάται πολύ εύκολα στις επιφάνειες μετάλλων. Έτσι ακόμα και στην περίπτωση που υπάρχουν χλωριόντα στο διάλυμα που μελετάται, η ένωση αυτή μπορεί να ροφηθεί πάνω στην επιφάνεια δρώντας ανταγωνιστικά με τα χλωριόντα, ημί-

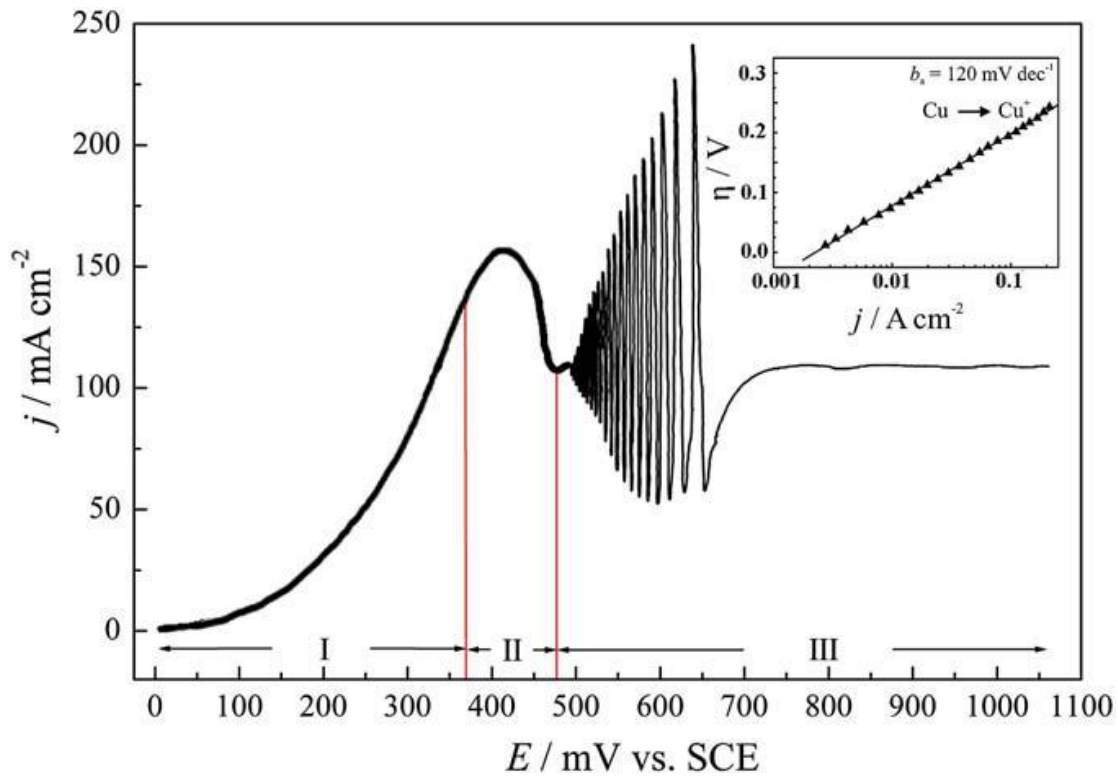
παθητικοποιώντας το ηλεκτρόδιο. Σε μεγαλύτερα μάλιστα δυναμικά, έχει την δυνατότητα να δημιουργήσει πολύπλοκα στρώματα πάνω στο ηλεκτρόδιο, παθητικοποιώντας το πλήρως. Αυτή η παθητικοποίηση βέβαια, σε ακόμα μεγαλύτερα δυναμικά μπορεί να παύσει λόγω τις δράσης ποικίλων παραγόντων όπως η ύπαρξη χλωριόντων ή η οξειδωση του στρώματος που έχει δημιουργηθεί [Becerra et al., 1987].

Η δεύτερη κατεύθυνση στην οποία στρέφονται η ερευνητικές προσπάθειες σ' αυτόν τον τομέα είναι οι οργανικές ενώσεις οι οποίες προκαλούν μη-γραμμική δυναμική απόκριση. Η μελέτη σ' αυτές τις ενώσεις στρέφεται κατά πρώτο λόγω στις δυναμικές ιδιότητες της διεργασίας και όχι στον μηχανισμό της. Παραδείγμα αυτής της μελέτης είναι η έρευνα πάνω σε διαλύματα οξικού οξέος και του αντίστοιχου άλατος νατρίου, όπου έχει ερευνηθεί η δημιουργία ταλαντώσεων σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο σε δυναμικό 770mV (vs.SCE) αλλάζοντας την ταχύτητα περιστροφής [Parmananda et al., 1994]. Επίσης η μελέτη των ταλαντώσεων που δημιουργούνται στο σύστημα Cu/CCl<sub>3</sub>COOH, οι οποίες μελετήθηκαν μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του τριχλωροοξικού οξέος και το δυναμικό πόλωσης [Li et al., 2004]. Τέλος, ανάλογες ταλαντώσεις παρατηρήθηκαν στο σύστημα Cu/CF<sub>3</sub>COOH το οποίο περιγράφεται αναλυτικότερα στην επόμενη παράγραφο.

#### **1.1.4 Ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε TFA**

Κατά την ανοδική πόλωση του συστήματος Cu/TFA παρατηρούνται τρεις ξεχωριστές περιοχές (Σχήμα 1.2). Η πρώτη περιοχή αποτελείται από τα δυναμικά ανάμεσα σ' αυτό του ανοιχτού κυκλώματος και σε ένα δυναμικό περίπου ίσο με 360mV. Σ' αυτήν την περιοχή έχουμε ενεργή ηλεκτροδιάλυση του χαλκού και μπορεί να διαχωριστεί σε δύο τμήματα: το πρώτο έως 200mV περίπου όπου η ηλεκτροδιάλυση ακολουθεί την κινητική Tafel και το ρεύμα αυξάνει εκθετικά, και την περιοχή έως 360mV όπου το ρεύμα αυξάνεται περίπου γραμμικά. Η δεύτερη περιοχή φτάνει έως περίπου στα 480mV. Σ' αυτήν παρατηρούμε την δημιουργία μίας κορυφής στο ρεύμα. Η κορυφή αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι εκεί δημιουργείται κάποιο στρώμα στην επιφάνεια, το οποίο αναστέλλει την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού. Η τρίτη περιοχή που βρίσκεται στα μεγαλύτερα δυναμικά, αποτελείται από την ασταθή περιοχή στην οποία παρατηρούμαι ταλαντώσεις, και στην περιοχή όπου το ρεύμα φτάνει σε μία οριακή τιμή, και το ηλεκτρόδιο ημι-παθητικοποιείται.



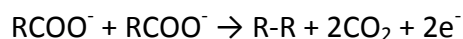


Σχήμα 1.2. Ανοδική πόλωση συστήματος Cu/TFA [Potkonjak et al., 2010]

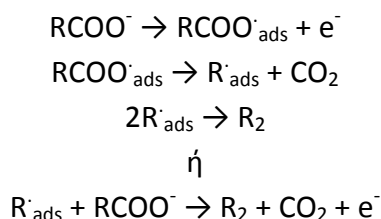
Στο σύστημα αυτό έγιναν μετρήσεις XRD, μετά την κατεργασία του ηλεκτροδίου στα 550mV και βρέθηκε στην επιφάνεια η παρουσία ενός άλατος TFA-Cu. Επίσης εικόνες που λήφθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξαν πως στην ασταθή περιοχή η επιφάνεια του χαλκού είναι πορώδης, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δυναμικά. Επαναλήψεις των πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν πως οι μεγαλύτερες σε πλάτος ταλάντωσης εμφανίζονται σε θερμοκρασία 30°C και στην συνέχεια το πλάτος μικραίνει μέχρι την θερμοκρασία των 45°C, όπου δεν παρατηρούνται πια ταλαντώσεις. Η ποτενσιοδυναμική παρατήρηση των ταλαντώσεων δείχνει πως μετά από κάποιο δυναμικό (520mV), οι ταλάντωσης γίνονται μεικτού τύπου που αποτελείται από μία ταλάντωση μικρού και μια ταλάντωση μεγάλου πλάτους [Potkonjak et al., 2010].

## 1.2 Ηλεκτροχημεία των οργανικών οξέων - Ηλεκτρόλυση Kolbe

Σε υψηλότερα δυναμικά το TFA αντιδρά δημιουργώντας διάφορα προϊόντα. Έτσι στο σύστημα Pt/TFA παρατηρούμε την ηλεκτρόλυση Kolbe. Η ηλεκτρόλυση Kolbe είναι μία αντίδραση διμερισμού - αποκαρβοξυλίωσης των καρβοξυλικών οξέων σε ηλεκτρόδια μετάλλων και έχει την γενική μορφή:



Ιστορικά, η ηλεκτρόλυση Kolbe πρωτοπαρατηρήθηκε το 1849 από τον γερμανό χημικό H.Kolbe [H.Kolbe, 1849]. Από τότε έγιναν πολλές απόπειρες ανάλυσης του μηχανισμού της αντίδρασης. Μία από τις πρώτες προσπάθειες περιγραφής του μηχανισμού της αντίδρασης υπέθετε ότι οι ρίζες που παράγονται απορροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [Conway and Vijh, 1967]:



Αυτός ο μηχανισμός εξηγεί την παρεμπόδιση που συμβαίνει στην παραγωγή του οξυγόνου, με την ύπαρξη των ροφημένων ριζών πάνω στο ηλεκτρόδιο. Παρ' όλα αυτά, αργότερα αποδείχτηκε ότι η συγκέντρωση των  $\text{RCOO}^{\cdot}_{\text{ads}}$  είναι ιδιαιτέρως μικρή [Conway and Liu, 1988]. Άλλη μία άποψη για τον μηχανισμό της αντίδρασης [Ebersson, 1967] είναι πως λόγω της χημικής αστάθειας της ρίζας  $\text{RCOO}^{\cdot}$ , αυτή διασπάται ταυτόχρονα με την εκφόρτιση του ιόντος:

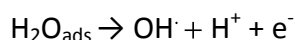


Έτσι σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό υποστηρίζεται πως η ρίζα  $\text{R}^{\cdot}$  είναι ελεύθερη στο διάλυμα και εκεί αντιδρά δίνοντας το τελικό προϊόν. Τέλος, προτάθηκε ότι στην επιφάνεια δεν έχουμε ρόφηση των ριζών, αλλά των καρβοξυλικών ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα. Όλα τα παραπάνω, μας οδηγούν στον παρακάτω μηχανισμό, ο οποίος είναι από τους πιο πρόσφατους που έχουν προταθεί [Vassiliev and Grinberg, 1991], που συνοψίζει τα βασικά προβλήματα και εξηγεί καλά αρκετά αποτελέσματα σε οποιαδήποτε δυναμικό:

Σε ένα υδατικό διάλυμα λοιπόν συμβαίνουν οι παρακάτω διεργασίες:

Κατ' αρχάς σε χαμηλά δυναμικά γίνεται οξειδωση των οργανικών οξέων στο αλκίλιο τους. Αυτή η διεργασία όμως έχει πολύ μικρή κινητική σταθερά και έτσι έχει μικρή επίδραση στο όλο σύστημα.

Σε μεγαλύτερα δυναμικά, στα 1,6V περίπου, όπου αρχίζει η παραγωγή οξυγόνου, πάνω στο ηλεκτρόδιο έχουμε ροφημένα μόρια νερού τα οποία αποφορτίζονται και δίνουν ιόντα υδρογόνου και ρίζες υδροξυλίου, μέσα στο διάλυμα:



Τα υδροξύλια στην συνέχεια αντιδρούν και παράγουν οξυγόνο. Σε δυναμικά μεγαλύτερα από 1,6V παρατηρείται ρόφηση ιόντων καρβοξυλικού οξέος πάνω στο στρώμα των οξειδίων του λευκοχρύσου. Αυτή η ρόφηση είναι αντιστρεπτή και έτσι

δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου η οποία θα παράξει ρίζες ( $\text{RCOO}^\cdot$  ή  $\text{R}^\cdot$ ). Παρ' όλα αυτά το καινούριο στρώμα ροφημένων ιόντων δρα ανταγωνιστικά προς το πρώτο και έτσι παρεμποδίζεται η δράση και μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής οξυγόνου.

Η ανταγωνιστική ρόφηση των ιόντων καρβοξυλικού οξέους στην θέση των μορίων νερού, έχει ως αποτέλεσμα η υπέρταση της παραγωγής οξυγόνου να αυξηθεί έως του σημείου που η εκφόρτιση των καρβολικών ιόντων γίνεται δυνατή:

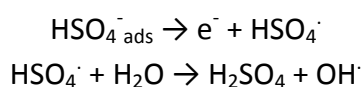


Η μετρήσεις των ροφημένων ειδών έδειξαν πως η εκφόρτιση των ιόντων του καρβοξυλικού οξέος, δεν έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία άλλων ροφημένων ειδών στην επιφάνεια του λευκοχρύσου, τουλάχιστον σε σημαντικές ποσότητες. Συνεπώς, όταν σε μεγαλύτερα δυναμικά η εκφόρτιση των ιόντων γίνεται εξίσου γρήγορα με την ρόφηση τους στην επιφάνεια, η συγκέντρωση των ροφημένων ειδών που προέρχονται από το καρβοξυλικό οξύ πέφτει στο μηδέν. Έτσι σ' αυτό το σημείο ξαναεμφανίζετε η ρόφηση και η εκφόρτιση των μορίων του νερού στην επιφάνεια του λευκοχρύσου.

Σύμφωνα με μετρήσεις το παραπάνω στάδιο της εκφόρτισης του ιόντος του καρβοξυλικού οξέος, είναι το αργό στάδιο της αντίδρασης. Οι αντιδράσεις των ριζών που οδηγούν στο σχηματισμό των προϊόντων της αντίδρασης Kolbe είναι πολύ γρηγορότερα στάδια και δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι για τα ακριβή βήματα που υπάρχουν σ' αυτές. Παρ' όλα αυτά, μπορούν να γίνουν κάποιες υποθέσεις και για το τι συμβαίνει στα μεταγενέστερα στάδια. Σύμφωνα μ' αυτές, οι ρίζες  $\text{RCOO}^\cdot$  προσροφόνται στο ηλεκτρόδιο, όπου αποβάλλουν το διοξείδιο του άνθρακα. Εν συνεχεία οι εναπομείναντες ρίζες  $\text{R}^\cdot$  εκροφόνται στο διάλυμα, όπου αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας το προϊόν.

Συγκρίνοντας τον μηχανισμό της αντίδρασης Kolbe, με τον μηχανισμό αντίδρασης ανόργανων οξέων που περιέχουν οξυγόνο, παρατηρούμε πως φέρουν πολλές ομοιότητες. Ο μηχανισμός ηλεκτρόλυσης στα ανόργανα οξέα περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά, τα ανιόντα αυτών των οξέων προσροφόνται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε μικρά δυναμικά πλήρως αντιστρεπτά, ενώ σε μεγαλύτερα μη αντιστρεπτά. Στην συνέχεια συμβαίνει μεταφορά φορτίου που προκαλεί την παραγωγή ριζών, οι οποίες μετασχηματίζονται όπως φαίνεται παρακάτω για την περίπτωση του θειικού οξέος.



Το μόνο που αλλάζει στις δύο περιπτώσεις είναι ο μετασχηματισμός των ριζών, όπου λόγω της αστάθειας του  $\text{RCOO}^\cdot$ , αυτό δεν συμπεριφέρεται όπως τα ανόργανα

οξέα, και διασπάται. Έτσι η αντίδραση Kolbe θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μία ειδική περίπτωση της ηλεκτρόλυσης οξυγονούχων ανόργανων οξέων.

### **1.3 Η ηλεκτροχημεία του TFA**

#### **1.3.1 Κυκλικό βολταμμογράφημα**

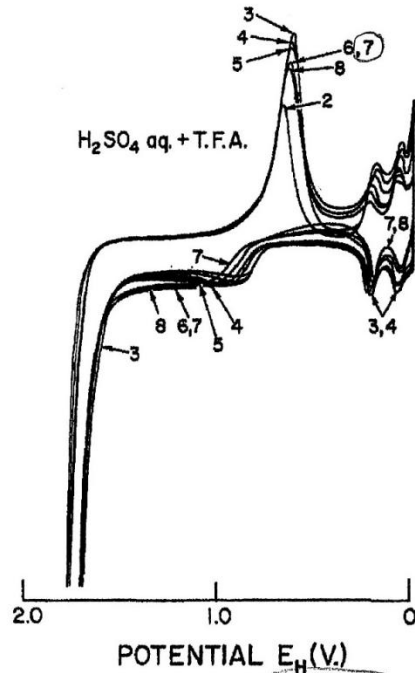
Το κυκλικό βολταμμογράφημα με σάρωση σε δυναμικά από 0mV έως 1,6V (ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο ηλεκτρόδιο υδρογόνου), μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τις χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στο σύστημα Pt/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+TFA.

Χαρακτηριστικά κυκλικά βολταμμογραφήματα παρουσιάζονται στο σχήμα 1.3 (στο σχήμα αυτό τα καθοδικά ρεύματα είναι θετικά). Μπορούμε να παρατηρήσουμε δύο χαρακτηριστικές περιοχές. Την περιοχή σχηματισμού οξειδίων σε δυναμικά μεγαλύτερα από 0,7V, τα οποία ανάγονται στα 0,55V σχηματίζοντας κορυφή, και την περιοχή σχηματισμού υδρογόνου από 0,1V και σε μικρότερα, αλγεβρικά, δυναμικά.

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του TFA στο διάλυμα η ανοδική κορυφή σχηματισμού οξειδίων μετατοπίζεται προς ανοδικότερα δυναμικά και η κορυφή αναγωγής των οξειδίων μετατοπίζεται προς καθοδικότερα δυναμικά αυξάνει σε μέγεθος. Αντίθετα η περιοχή του υδρογόνου παρουσιάζει μικρότερη ένταση.

Άλλο ένα πράγμα που παρατηρείται στο ζεύγος κορυφών σχηματισμού-αναγωγής οξειδίων είναι πώς, όπως είναι αναμενόμενο, όσο μεταβάλλουμε την μία τόσο μεταβάλλεται και η άλλη. Έτσι αν π.χ η σάρωση γίνει έως 1,3V θα σχηματιστούν λιγότερα οξείδια και ως συνέπεια και η κορυφή αναγωγής τους θα είναι μικρότερη [Conway and Vijn, 1967].

Τέλος, οι διεργασίες κατά την διάρκεια της σάρωσης, είναι πλήρως αντιστρεπτές, και έτσι η σάρωση σ' αυτά τα δυναμικά, είναι ένας απλώς και εύκολος τρόπος να γίνει καθαρισμός της επιφάνειας του λευκοχρύσου.



Σχήμα 1.3. Κυκλικό βολταμμογράφημα συστήματος Pt/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+TFA (καμπύλη 2:0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, καμπύλες 3-8: 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+xM TFA, κ.3: x=0.1, κ.4 x=0.2, κ.5 x=0.5, κ.6 x=0.6, κ.7 x=1.3, κ.8 x=1.6) [Conway and Vijh, 1967]

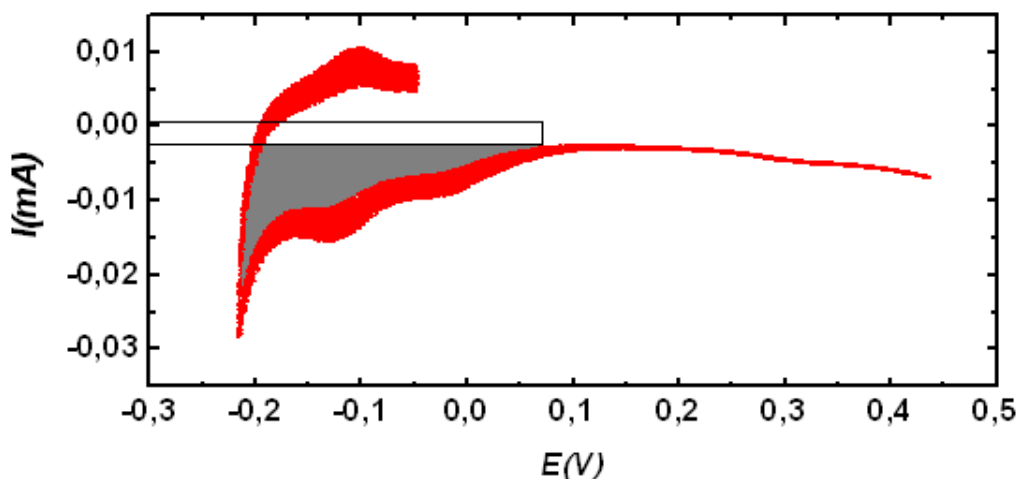
### 1.3.1.1. Προσδιορισμός πραγματικής επιφάνειας Pt

Το κυκλικό βολταμμογράφημα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της πραγματικής επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου λευκοχρύσου. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι κατά την καθοδική σάρωση του συστήματος, στην περιοχή του υδρογόνου προσροφούνται ιόντα υδρογόνου. Όταν η επιφάνεια βρεθεί σε κατάσταση κορεσμού παρατηρείται έκλυση αερίου υδρογόνου. Συνεπώς, η πραγματική επιφάνεια μπορεί να βρεθεί από την σχέση:

$$S_r = \frac{Q}{e_0 d}$$

όπου  $Q$  είναι το συνολικό φορτίο που προσροφάται στην επιφάνεια και βρίσκεται από την ολοκλήρωση της καθοδικής περιοχής του υδρογόνου (δηλαδή από το δυναμικό όπου ξεκινά η προσρόφηση των ιόντων υδρογόνου έως το δυναμικό όπου παρατηρείται η έκλυση αερίου υδρογόνου). Η ποσότητα  $e_0 d$  αντιπροσωπεύει το επιφανειακό φορτίο στην μέγιστη κάλυψη του ηλεκτροδίου και ισούται με  $208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [Rodriguez et al., 2000]

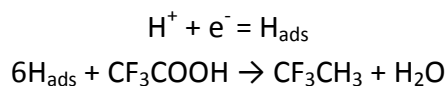
Το φορτίο  $Q$  προσδιορίζεται από το ρεύμα, υπολογίζοντας το εμβαδόν την σκιαγραφημένης επιφάνειας όπως αυτή φαίνεται στο σχήμα 1.4.



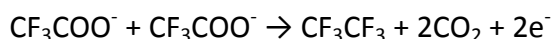
Σχήμα 1.4. Εύρεση φορτίου διεπιφάνειας.

### 1.3.2 Αντιδράσεις του TFA

Στο σύστημα Pt/TFA έχουν παρατηρηθεί δύο αντιδράσεις [Woods, 1970]. Η πρώτη συμβαίνει σε μικρά δυναμικά (<0,3V). Σ' αυτήν το TFA διασπάται και παράγει τριφθοροαιθάνιο. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει σε δυναμικά στα οποία το υδρογόνο απορροφάται στην επιφάνεια του λευκοχρύσου. Έτσι, όλη η διεργασία ακολουθεί την αντίδραση:



Η δεύτερη αντίδραση που συμβαίνει στο σύστημα είναι η αντίδραση Kolbe που αναλύθηκε παραπάνω:



### 1.4 Ηλεκτροχημική Παραγωγή φυσαλίδων

Όπως αναφέρθηκε, η αντίδραση Kolbe του TFA σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου έχει αέρια προϊόντα που εκλύονται σε μορφή φυσαλίδων. Η παραγωγή φυσαλίδων πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο ακολουθεί ορισμένα βήματα, το καθένα από τα οποία προχωράει με τον δικό του ρυθμό. Έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε 3 στάδια ανάπτυξης [Brandon and Kelsall, 1985].

Στο πρώτο στάδιο γίνεται η δημιουργία της φυσαλίδας. Όταν η τιμή του δυναμικού είναι τέτοια ώστε να είναι εφικτή η παραγωγή αερίων, η τοπική συγκέντρωση του διαλύματος σε αέριο γύρω από το ηλεκτρόδιο αυξάνει. Κάποιο στιγμή το διάλυμα γίνεται υπέρκορο, και σε κάποιο ενεργό κέντρο πάνω στο ηλεκτρόδιο γίνεται η

πυρηνοποίηση της φυσαλίδας. Από την στιγμή που δημιουργείται η φυσαλίδα, η ανάπτυξη της ελέγχεται από την διαφορά πίεσης ανάμεσα στο εσωτερικό της φυσαλίδας και στο διάλυμα, που προκαλείται από την επιφανειακή τάση, όπως αυτό περιγράφεται από τον νόμο Young-Laplace. Για αυτό το πρώτο μικρό διάστημα η ανάπτυξη της ακτίνας της φυσαλίδας είναι γραμμική ως προς τον χρόνο [Rayleigh, 1917].

Στο δεύτερο στάδιο ανάπτυξης, το διάλυμα παύει να είναι υπέρκορο και η κινούσα δύναμη για την ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι η μεταφορά των αερίων από το διάλυμα στην φυσαλίδα μέσω διάχυσης. Έτσι, θεωρητικά μπορεί να εξαχθεί, πως η ακτίνα μεγαλώνει ανάλογα της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου:

$$r(t) = C(Dt)^{0.5}$$

όπου  $C$  μία σταθερά και  $D$  ο συντελεστής διάχυσης του αερίου στο υγρό [Scriven, 1959].

Τέλος, στο τρίτο στάδιο, το διάλυμα έχει πολύ μικρή συγκέντρωση σε αέριο, και έτσι δημιουργείται μία πολύ απότομη διαβάθμιση της συγκέντρωσης των αερίων μεταξύ της ηλεκτροδιακής επιφάνειας και του διαλύματος, που οδηγεί σε πολύ γρήγορη διάχυση. Έτσι, το αργό στάδιο της διεργασίας είναι η παραγωγή των αερίων, και η ανάπτυξη της ακτίνας είναι ανάλογη της τρίτης ρίζας του χρόνου:

$$r \propto t^{0.33}$$

Το παραπάνω προκύπτει ως άμεση συνέπεια του νόμου του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο [Gabrielli et al., 1989]:

$$\Delta m = \frac{ItM}{Fz}$$

όπου  $I$  το ρεύμα,  $M$  το μοριακό βάρος των αερίων προϊόντων,  $F$  η σταθερά του Faraday και  $z$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται.

#### **1.4.1 Οι μέθοδοι μελέτης των συστημάτων παραγωγής αερίων**

Η έρευνα πάνω στα συστήματα παραγωγής φυσαλίδων που έχει γίνει μέχρι σήμερα, αφορά κυρίως την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Για να μελετηθεί αυτό το σύστημα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι οι οποίες περιγράφονται παρακάτω.

Κατ' αρχάς έχουν χρησιμοποιηθεί οι βασικές τεχνικές καταγραφής της μεταβολής του δυναμικού και του ρεύματος. Αυτές οι τεχνικές μας δίνουν βασικές πληροφορίες για το τι γίνεται πάνω στο ηλεκτρόδιο. Από αυτές μπορούμε να

εξάγουμε πληροφορίες τόσο για τις φυσαλίδες, όσο και για πιθανά ροφημένα στρώματα που δημιουργούνται πάνω στο ηλεκτρόδιο [Kristof and Pritzker, 1997].

Άλλη μία βασική τεχνική είναι η φωτογραφική παρακολούθηση των φυσαλίδων. Με αυτή μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για την κινητική της δράσης, που όταν ερμηνευθούν, σε συνδυασμό βέβαια και με τις υπόλοιπες τεχνικές, μπορούν να μας οδηγήσουν σε χρήσιμα συμπεράσματα για τα επιμέρους σημεία της διεργασίας [Brandon and Kelsall, 1985].

Επίσης, έχει γίνει ηλεκτροφόρηση σε φυσαλίδες υδρογόνου, οξυγόνου και χλωρίου, με σκοπό την μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων αυτών [Brandon et al. 1985].

Για την κατανόηση της κατάστασης στην οποία βρίσκεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται επίσης φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Λόγω της έκλυσης φυσαλίδων που προκαλούν διακυμάνσεις στο ρεύμα αυτή η μέθοδος αρχικά θεωρούταν ακατάλληλη για την μελέτη των συγκεκριμένων συστημάτων, καθώς είναι δύσκολο να βγάλει σταθερά αποτελέσματα ειδικά σε μεγάλα δυναμικά όπου υπάρχει έντονη παραγωγή αερίων [Gabrielli et al. , 2002a].

Άλλη μία μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η μέτρηση των μεταβολών της μάζας που γίνονται πάνω στο ηλεκτρόδιο με μικροζυγό κρυστάλλων χαλαζία. Μέσω αυτής μπορούμε να μετρήσουμε τις μεταβολές στην μάζα, πράγμα το οποίο δεν μπορεί να γίνει με κάποια άλλη μέθοδο [Gabrielli et al. ,1991].

Τέλος, μετρήσεις του ηλεκτροχημικού θορύβου είναι μία καλή τεχνική για τον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου και του μέσου χρόνου παραμονής των φυσαλίδων, όταν οι οπτικές τεχνικές είναι αδύνατο, ή δύσκολο να εφαρμοστούν [Gabrielli et al. , 2002b].

### **1.5 Δυναμική ισορροπία**

Η ύπαρξη φυσαλίδων πάνω στο ηλεκτρόδιο και ο χρόνος που θα παραμείνουν εκεί, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις δυνάμεις που ασκούνται πάνω τους. Έτσι, με σκοπό την κατανόηση της συμπεριφοράς των φυσαλίδων πάνω στο ηλεκτρόδιο, παρακάτω αναφέρονται οι δυνάμεις που ασκούνται σ' αυτές.

- Βαρύτητα

Η πιο στοιχειώδης δύναμη είναι η βαρύτητα. Είναι ανάλογη της μάζας της φυσαλίδας. Έτσι αν υποθέσουμε πως η συμπεριφορά του αερίου της φυσαλίδας προσεγγίζει αυτή του ιδανικού αερίου, έχουμε:

$$F = \frac{PVM_r g}{RT}$$



όπου  $P$  η πίεση μέσα στην φυσαλίδα,  $V$  ο όγκος της φυσαλίδας,  $g$  η επιτάχυνση της βαρύτητας,  $R$  η σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία. Η σχέση αυτή δείχνει πως η δύναμη είναι ανάλογη του όγκου και της πίεσης της φυσαλίδας. Σε σύγκριση με τις άλλες δυνάμεις το βάρος της φυσαλίδας είναι πολύ μικρό και θα μπορούσε να θεωρηθεί και αμελητέο.

- Άνωση

Η άνωση προκαλείται από την διαβάθμιση της υδροστατικής πίεσης μέσα σε ένα υγρό. Έτσι η άνωση στην φυσαλίδα θα ισούται με:

$$A = \oint \sigma dA$$

όπου  $S$  η επιφάνεια, και  $\sigma$  οι τάσεις που ασκούνται πάνω στην επιφάνεια. Από τα παραπάνω προκύπτει πως για ένα σώμα βυθισμένο σε υγρό, η άνωση η ισούται με το βάρος του υγρού που εκτοπίζεται. Έτσι:

$$A = \rho_v V g$$

όπου  $\rho_v$  η πυκνότητα του υγρού. Έτσι, η άνωση που δέχεται η φυσαλίδα είναι ανάλογη του όγκου της.

- Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση οφείλεται από στις διαμοριακές δυνάμεις μέσα σε ένα υλικό. Τα μόρια που βρίσκονται πλησίον της διεπιφάνειας δέχονται δυνάμεις διαφορετικές από αυτές που δέχονται μόρια στον κύριο όγκο του υλικού. Η επιφανειακή τάση ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n}$$

Η διεπιφανειακή τάση συνδέεται με την γωνία επαφής μεταξύ μίας σταγόνας υγρού (ή φυσαλίδας) και μίας στερεάς επιφάνειας. Έτσι όταν έχουμε μία σταγόνα υγρού πάνω σε μία στερεή επιφάνεια, η γωνία επαφής βρίσκεται από τον τύπο:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SY} + \gamma_{YA} \cos\theta$$

όπου  $\gamma_{SA}$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ στερεού και αερίου,  $\gamma_{SY}$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ στερεού και υγρού και  $\gamma_{YA}$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ υγρού και

αερίου. Ο παραπάνω τύπος ισχύει μόνο σε μία εντελώς λεία επιφάνεια. Σε τραχιές επιφάνειες η γωνία επαφής μεταβάλλεται κατάλληλα ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια Gibbs του συστήματος. Αποδεικνύεται ότι:

$$\cos\theta' = r\cos\theta + f - 1$$

όπου  $\theta'$  η γωνία επαφής,  $\theta$  η γωνία επαφής σε λεία επιφάνεια,  $f$  ο λόγος της επιφάνειας που καλύπτεται από το υγρό, και  $r$  ο λόγος πραγματικής προς την φαινόμενη επιφάνεια του καλυπτόμενου χώρου [Cassie and Baxter, 1944].

Τέλος, πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η επιφανειακή τάση προκαλεί μια διαφορά πίεσης στο εσωτερικό μίας φυσαλίδας η οποία βρίσκεται από την σχέση:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \text{ (Νομος Young - Laplace)}$$

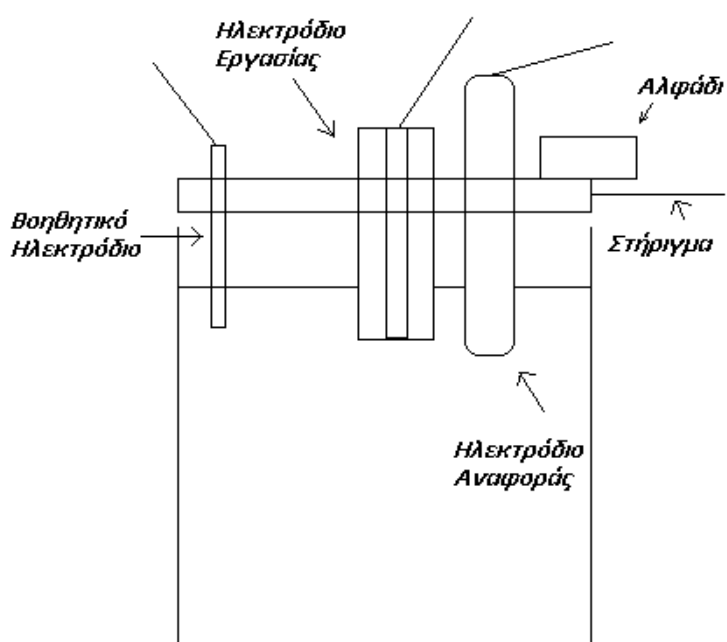
- Ηλεκτρικές δυνάμεις

Στην επιφάνεια μιας φυσαλίδας που βρίσκεται σε ένα ηλεκτρολυτικό διαλυμα, μπορεί να προσροφηθούν ιόντα. Έτσι, η φυσαλίδα αποκτά ηλεκτρικό φορτίο και επηρεάζεται από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από τα ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρικό φορτίο που αποκτά η φυσαλίδα έχει βρεθεί πως εξαρτάται από τα χημικά είδη που βρίσκονται σ' αυτήν και στο διάλυμα, από το μέγεθος της, και από το pH του διαλύματος. Αυτό το ηλεκτρικό φορτίο μπορεί να αλλάζει ακόμα και πρόσημο, αν μεταβληθούν οι παραπάνω παράγοντες [Brandon et al. 1985].

## 2. Πειραματικό μέρος

Τα πειραματικά δεδομένα προήλθαν από από ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Αυτές έγιναν σε κελί τριών ηλεκτροδίων (σχήμα 2.1). Η ηλεκτροοξείδωση του TFA μελετήθηκε με πολυκρυσταλικό ηλεκτρόδιο Pt σχήματος δίσκου ως ηλεκτρόδιο εργασίας και ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο εργασίας κατασκευάστηκε με εγκιβωτισμό ενός σύρματος λευκόχρυσου σε ακρυλική ρητίνη ( AkryFix Kit, Struers). Χρησιμοποιήθηκε αλφάδι για την οριζοντιοποίηση του ηλεκτροδίου εργασίας. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών σύρματα, το ένα είχε διάμετρο 0,5mm και καθαρότητα 99,99% και το δεύτερο διάμετρο 1mm και καθαρότητα 99,9%. Οι τιμές του δυναμικού που αναφέρονται παρακάτω αναφέρονται ως προς το δυναμικό του καλομέλανα. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα πλέγμα λευκοχρύσου (με πάχος 0,025mm, 99,99% καθαρότητα, κατασκευαστής Aldrich) ή ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα. Οι μετρήσεις έγιναν σε ποτήρια ζέσεως χωρητικότητα 100 ή 250ml. Οι μετρήσεις έγιναν με τον ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Princeton Applied Research 261A και οι εμπεδήσεις με το όργανο SI1260. Επίσης, έγινε καταγραφή των φυσαλίδων με την φορητή μικροσκοπική κάμερα iLoupe XL Microscope Digital Camera.

Η ηλεκτροδιάλυση του Cu (99,9% καθαρότητα) μελετήθηκε με πολυκρυσταλικό ηλεκτρόδιο χαλκού σχήματος δίσκου διαμέτρου 1mm και εγκιβωτίστηκε όπως το ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου.



Σχήμα 2.1. Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα έγιναν σε διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων TFA (Sigma- Aldrich) και  $H_2SO_4$  (Fisher Scientific). Οι διάφορες συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: 0,5M TFA, 0.4M TFA και 0.04  $H_2SO_4$ , 0.3M TFA και 0.1  $H_2SO_4$ , 1M TFA και 0.3  $H_2SO_4$ , 0.9M TFA και 0.3  $H_2SO_4$ , 0.8M TFA και 0.3  $H_2SO_4$ , 0.3  $H_2SO_4$ . Επίσης λιγότερο χρησιμοποιήθηκαν τα διαλύματα: 0.5M  $CH_3COOH$ , 0.5M  $CH_3COOH$  και 0.3M  $H_2SO_4$ .

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Κυκλική βολταμετρία.

Κυρίως στον λευκόχρυσο σε δυναμικά από -0,25V έως 1,4V, και στο χαλκό σε δυναμικά από το 0 έως 1V

- Ανοδική πόλωση

Έγινε στον λευκόχρυσο έως και μεγάλα δυναμικά (5-6V), και στο χαλκό της περισσότερες φορές έως 1V και σε κάποια πειράματα έως μεγαλύτερα δυναμικά (3V)

- Ποτενσιοστατικές μετρήσεις

Έγιναν στα πειράματα με τον λευκόχρυσο, στα σημεία παραγωγής φυσαλίδων (4-6V περίπου)

- Γαλβανοστατικές μετρήσεις

Ομοίως έγιναν στον λευκόχρυσο, στα σημεία παραγωγής φυσαλίδων (1-4mA περίπου). Δεν έγιναν τόσο εκτενώς όσο οι ποτενσιοστατικές μετρήσεις.

- Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Έγιναν στον χαλκό, σε χαμηλά ανοδικά δυναμικά (έως 0,5V)

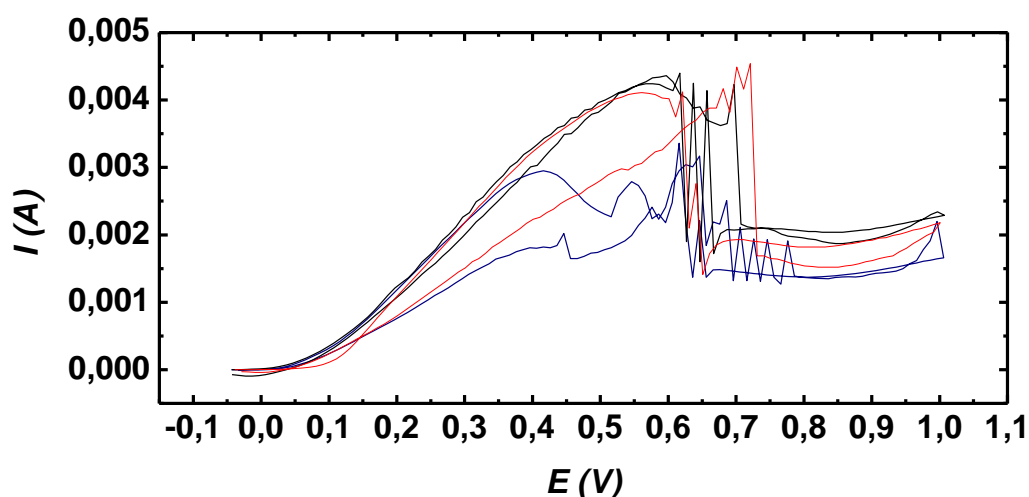
### 3. Αποτελέσματα – Συζήτηση

#### 3.1 Ηλεκτροδιάλυση του Cu

Τα πρώτα πειράματα που έγιναν αφορούσαν την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού, όπως αυτά περιγράφονται παραπάνω. Τα πειράματα αυτά έγιναν σε διαλύματα σταθερού pH με τιμή 0,57.

##### 3.1.1 Ταχύτητα σάρωσης

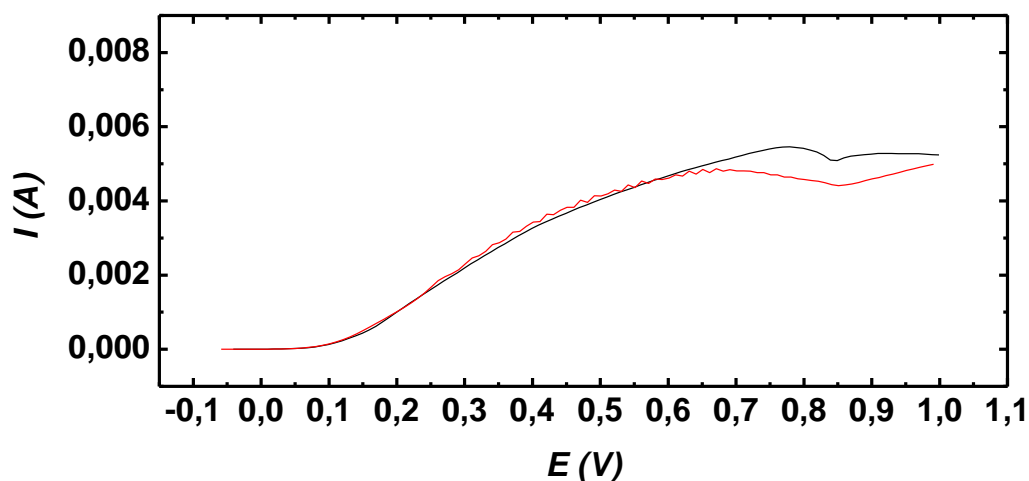
Παρακάτω περιγράφονται τα διαγράμματα ανοδικής πόλωσης στο σύστημα και παρατηρείται η μεταβολή τους ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης.



Σχήμα 3.1. Επίδραση της ταχύτητας σάρωσης στο σύστημα Cu/TFA 0,5M 1(μπλε), 5(κόκκινη), 15(μάυρη) mV/s

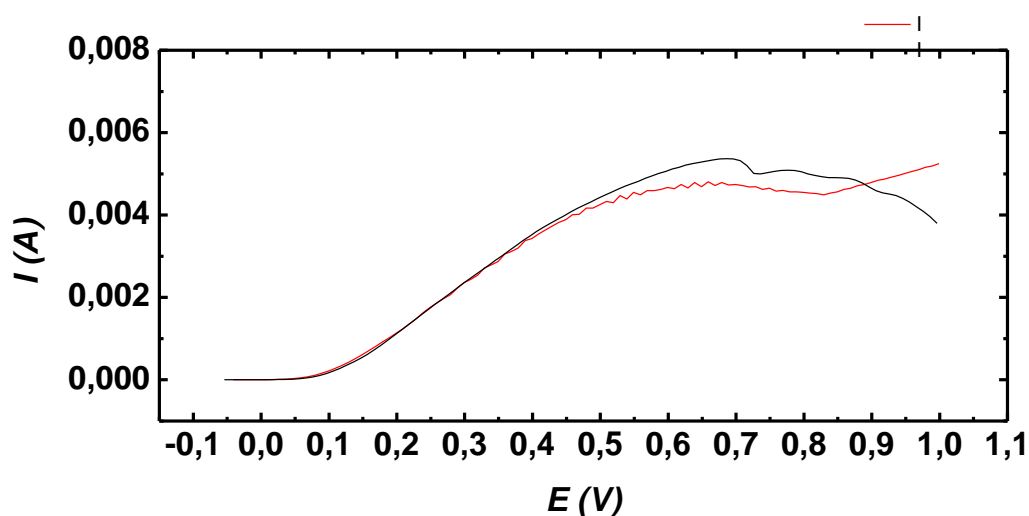
Για τα διαλύματα 0,5M TFA (σχήμα 3.1) παρατηρούμε μία συμφωνία με τα δεδομένα που υπάρχουν για αυτό το σύστημα από άλλες ερευνητικές εργασίες (βλ. 1.1.4). Έτσι βλέπουμε την εκθετική αύξηση του ρεύματος σε χαμηλά δυναμικά έως 0,1V περίπου, η οποία ακολουθείται από μία γραμμική περιοχή. Στην συνέχεια το ρεύμα φτάνει σε ένα μέγιστο, το οποίο ακολουθείται από την ασταθή περιοχή. Τέλος έχουμε την περιοχή ημι-παθητικοποίησης. Τα στοιχεία αυτά υποδηλώνουν την ύπαρξη μιας επικάλυψης που δημιουργείται στο σύστημα και παρεμποδίζει τις δράσεις. Όσον αφορά στις μεταβολές του διαγράμματος με την ταχύτητα σάρωσης, βλέπουμε πως όταν αυτή είναι μικρότερη από 5mV/s, μειώνεται σε ένταση. Αυτό είναι χαρακτηριστικό μίας πιο αργής δράσης η οποία δεν προλαβαίνει να ολοκληρωθεί σε μεγαλύτερες ταχύτητες σάρωσης. Για μεγαλύτερες ταχύτητες σάρωσης από αυτή βλέπουμε πως το διάγραμμα παραμένει αμετάβλητο (κάποιες μεταβολές στην κλίση του ρεύματος κατά την μείωση του δυναμικού, δεν πρέπει να

έχει σχέση με το σύστημα, απλώς είναι ένα πρόβλημα επαναληψιμότητας του πειράματος).



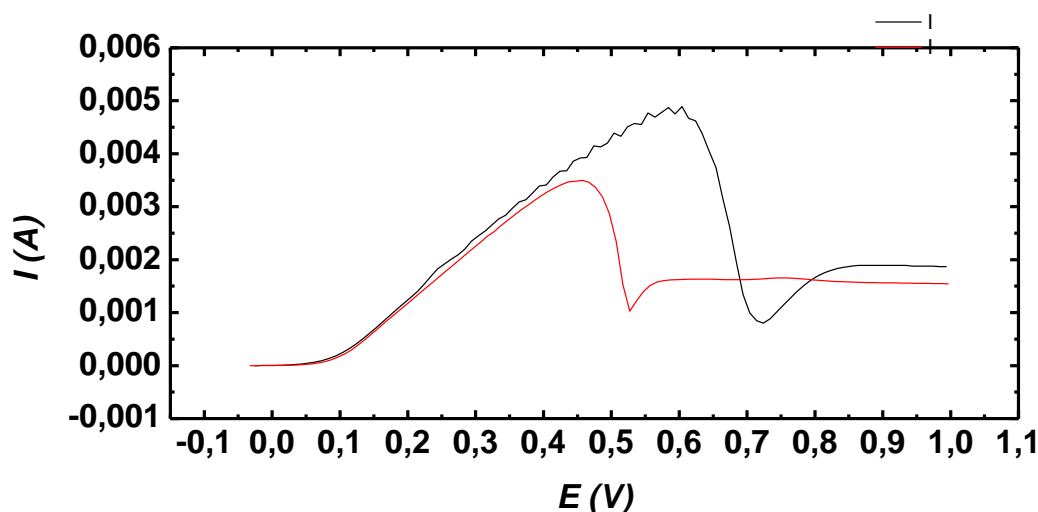
Σχήμα 3.2. Επίδραση της ταχύτητας σάρωσης στο σύστημα Cu/TFA 0,4M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,04M: 5(μαύρη), 20(κόκκινη) mV/s

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρεύματος στο διάλυμα TFA 0,4M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,04M. Παρατηρούμε πως το ρεύμα σε χαμηλά δυναμικά έως 150mV περίπου αυξάνει εκθετικά. Στην συνέχεια (έως 0,4V) η κλίση αλλάζει και γίνεται γραμμική, πράγμα που υποδηλώνει μία πρόσθετη δράση πάνω στο ηλεκτρόδιο, η οποία αναστέλλει την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού. Σε υψηλότερα δυναμικά βλέπουμε πως η κλίση του ρεύματος συνεχίζει να μειώνεται, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη επιπλέον δράσεων που επηρεάζουν το σύστημα. Όσον αφορά στην ταχύτητα σάρωσης, παρατηρούμε πως σε μεγαλύτερες ταχύτητες στο τελευταίο στάδιο τα ρεύματα μειώνονται πιο γρήγορα. Παρ' όλα αυτά η μείωση αυτή είναι πολύ μικρή για να βγάλουμε κάποιο συμπέρασμα από αυτήν.



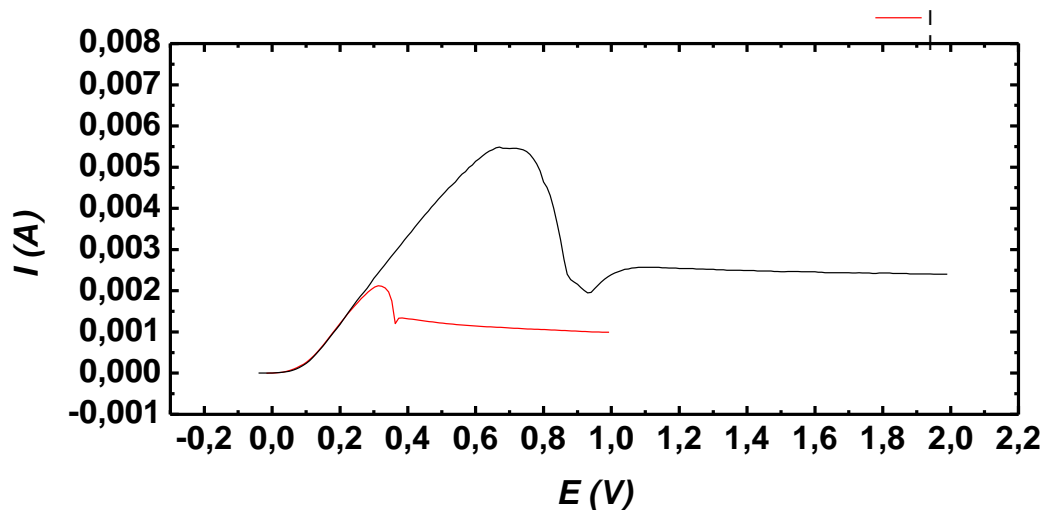
Σχήμα 3.3. Επίδραση της ταχύτητας σάρωσης στο σύστημα Cu/TFA 0,3M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M: 5(μαύρη), 20(κόκκινη) mV/s

Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρεύματος στο διάλυμα TFA 0,3M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M. Παρατηρούμε πως παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το παραπάνω: το ρεύμα σε χαμηλά δυναμικά έως 150mV αυξάνει εκθετικά καθώς έχουμε ενεργή ηλεκτροδιάλυση του χαλκού. Στην συνέχεια έως τα 400V, η μεταβολή γίνεται γραμμική, δηλώνοντας μία πρόσθετη δράση πάνω στο ηλεκτρόδιο, η οποία αναστέλλει την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού. Σε υψηλότερα δυναμικά βλέπουμε πως η κλίση του ρεύματος συνεχίζει να μειώνεται καθώς πρέπει να συμβαίνουν επιπλέον δράσεις που επηρεάζουν το σύστημα. Τέλος, η μεγαλύτερη ταχύτητα σάρωσης έχει ως αποτέλεσμα την γρηγορότερη μείωση των ρευμάτων στο τελευταίο στάδιο. Αυτή η μείωση όμως, δεν είναι αρκετά μεγάλη για να βγάλουμε κάποιο συμπέρασμα από αυτήν.



Σχήμα 3.4. Επίδραση της ταχύτητας σάρωσης στο σύστημα Cu/CH<sub>3</sub>COOH 0,5M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3M: 5(κόκκινη), 20(μαύρη) mV/s

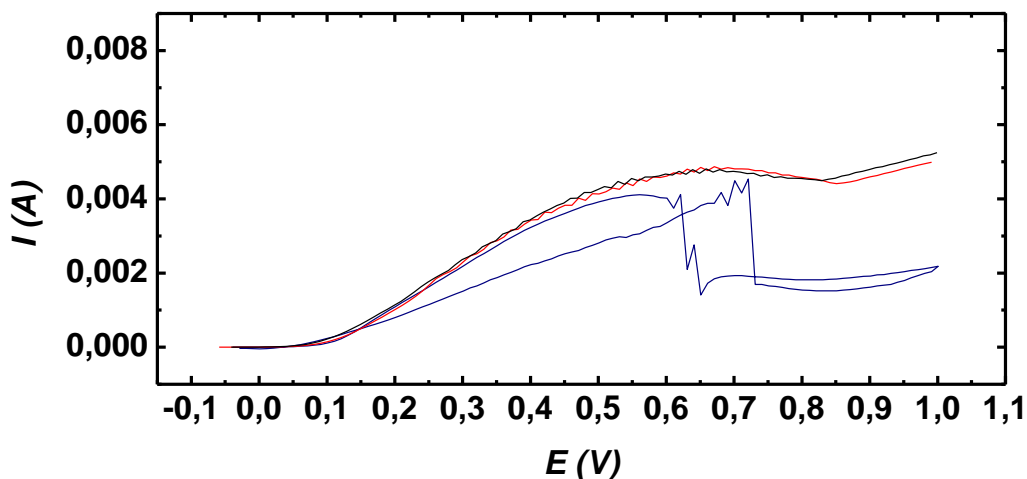
Για να παρατηρήσουμε την απόκριση του συστήματος σε διαλύματα με οργανικά οξέα παρόμοια του TFA, έγιναν πειράματα σε διαλύματα οξικού οξέος. Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η απόκριση του διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH 0,5M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3M. Παρατηρούμε την εκθετική περιοχή, καθώς και την γραμμική αύξηση του ρεύματος στην συνέχεια. Σε κάποιο σημείο το ρεύμα φτάνει σε μέγιστη τιμή, στο οποίο παρατηρείται απότομη πτώση, έως την μερική παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου. Αυτή η παθητικοποίηση παραμένει ακόμα και στην επιστροφή του ρεύματος σε ανοιχτό κύκλωμα. Η ταχύτητα σάρωσης επηρεάζει ριζικά το διάγραμμα καθώς μετατοπίζει το μέγιστο της καμπύλης. Έτσι όσο μικρότερη είναι η ταχύτητα σάρωσης, τόσο το μέγιστο βρίσκεται και σε χαμηλότερο δυναμικό.



Σχήμα 3.5. Επίδραση της ταχύτητας σάρωσης στο σύστημα  $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M: 0,5(κόκκινη), 20(μαύρη) mV/s

Τέλος, εκτελεστήκαν πειράματα στο σύστημα  $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M για να ελέγξουμε της επίδρασης του θεικού οξέος στο χαλκό σε pH ίσο με αυτό του διαλύματος 0,5M TFA. Παρατηρείτε πως το σύστημα αυτό (σχήμα 3.5), παρουσιάζει ίδια ποιοτικά συμπεριφορά με το διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,5M+ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3M όπως αυτό περιγράφηκε από πάνω.

### 3.1.2 Συγκεντρώσεις διαλυμάτων

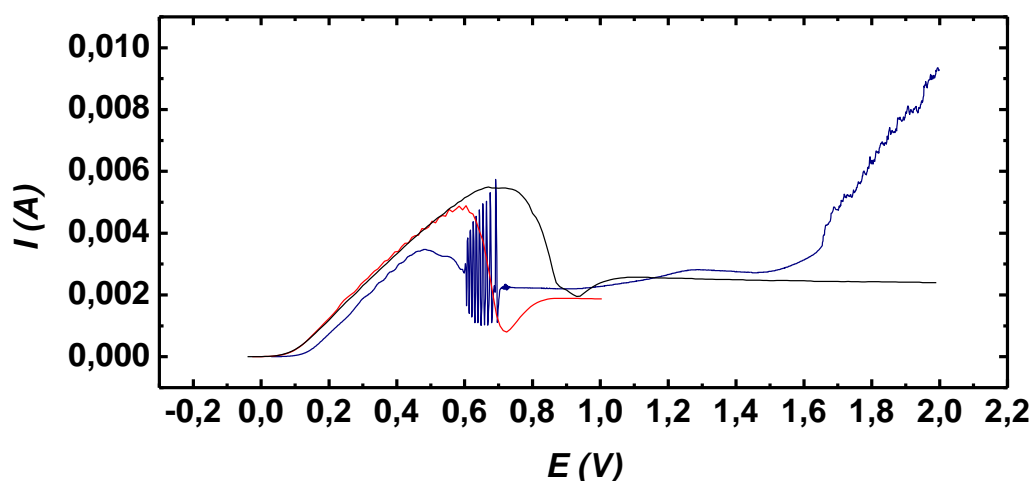


Σχήμα 3.6. Επίδραση συγκέντρωσης στα συστήματα  $\text{Cu}/\text{TFA}$  0,5M(μπλε),  $\text{Cu}/\text{TFA}$  0,4M+ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,04M (μαύρη),  $\text{Cu}/\text{TFA}$  0,3M+ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M (κόκκινη),  $u=20\text{mV/s}$

Στο σχήμα 3.6 παρατηρείται η συμπεριφορά του διαλυμάτων TFA όταν μεταβάλλουμε την συγκέντρωσή του. Αρχικά, βλέπουμε ότι μόνο στο διάλυμα 0,5M TFA παρατηρούμε ασταθή περιοχή στο σύστημα (0,6-0,7V). Επίσης, αν και το ρεύμα



σε μεγαλύτερα δυναμικά τείνει σε μία σταθερή τιμή, δεν μπορούμε σε καμιά περίπτωση να πούμε πως υπάρχει κάποια μερική παθητικοποίηση στα διαλύματα με συγκέντρωση TFA 0,4M και 0,3M, τουλάχιστον σε αυτά τα δυναμικά. Κατά τ' άλλα το πρώτο στάδιο είναι ίδιο σε όλα τα συστήματα. Αυτό δείχνει ότι αρχικά οι δράσεις που συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο είναι παντού ίδιες. Στην συνέχεια όμως, το σύστημα με διάλυμα 0,5M TFA διαφοροποιείται. Τα δύο άλλα συστήματα όμως παρουσιάζουν την ίδια σχεδόν απόκριση, το οποίο δείχνει ότι οι διεργασίες που συμβαίνουν στα δύο είναι όμοιες.



Σχήμα 3.7. Επίδραση συγκέντρωσης στα συστήματα Cu/TFA 0,5M(μπλε), Cu/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3M (μαύρη), Cu/CH<sub>3</sub>COOH 0,5M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M (κόκκινη),  $\nu=20\text{mV/s}$

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το σχήμα 3.7. Σ' αυτό παρουσιάζονται οι αποκρίσεις για τις συγκεντρώσεις TFA 0,5M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3M, CH<sub>3</sub>COOH 0,5M+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M. Σ' αυτές βλέπουμε πως και στα τρία διαλύματα τα ηλεκτρόδια ημι-παθητικοποιούνται. Ασταθής περιοχή όμως παρατηρούμαι μόνο στο διάλυμα TFA, και επίσης βλέπουμε πως τα μέγιστα σημεία των καμπυλών βρίσκονται σε άλλα δυναμικά. Η παθητικοποίηση αυτή μας κάνει να υποθέσουμε πως η αιτία της είναι κοινή και στα 3 διαλύματα, άρα αφορά τα κοινά τους χαρακτηριστικά. Τέλος, βλέπουμε πως στο διάλυμα του TFA σε μεγάλα δυναμικά η παθητικοποίηση παύει και το ρεύμα αυξάνει με ταυτόχρονη έκλυση φυσαλίδων.

Η ημι-παθητικοποίηση που συμβαίνει και στα τρία διαλύματα μπορεί να οφείλεται σε κάποιο άλας που καταβυθίζεται πάνω στην επιφάνεια. Τα πιθανότερα άλατα είναι τα εξής: CuSO<sub>4</sub> στην περίπτωση του θεικού οξέος, CF<sub>3</sub>COOCu στην περίπτωση του TFA και CH<sub>3</sub>COOCu στην περίπτωση του οξικού οξέος. Προκειμένου να γίνεται καταβίθυση, η ποσότητα των ιόντων χαλκού που παράγονται, θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας του αντίστοιχου άλατος,

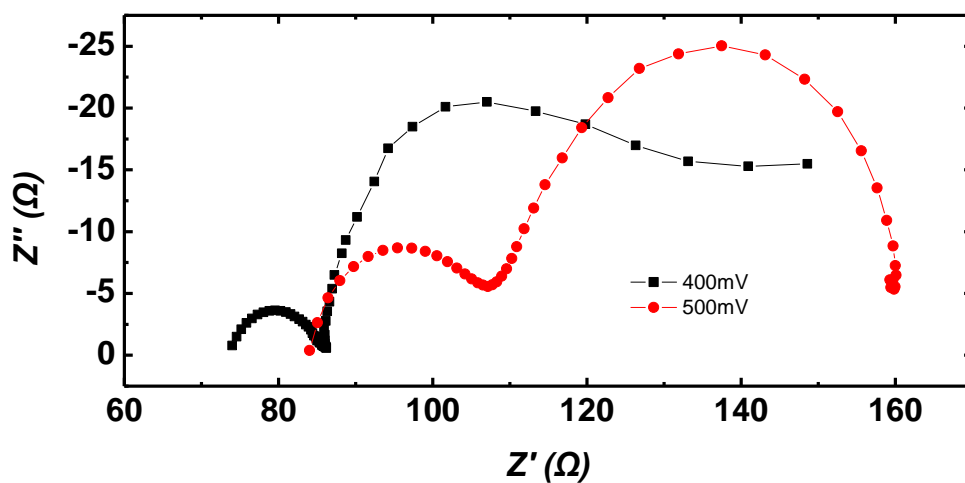
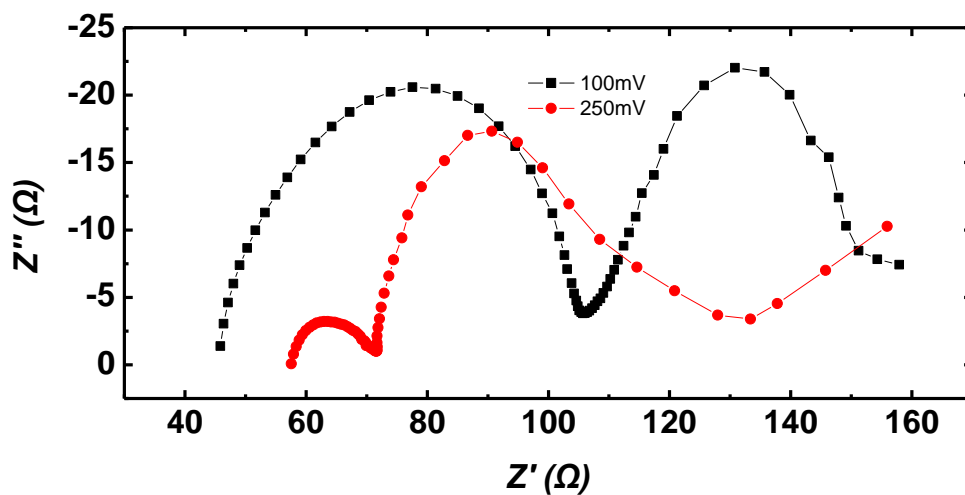
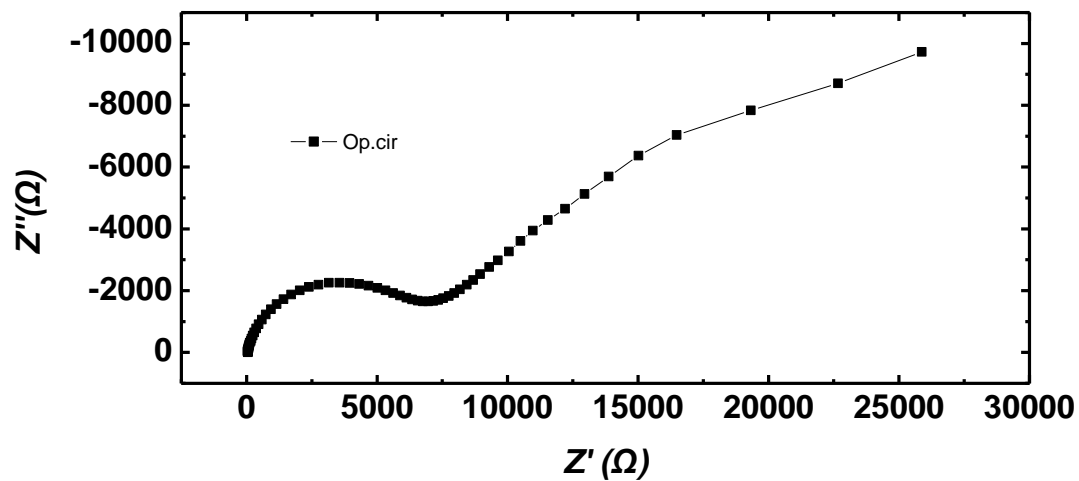
$$K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}][\text{A}^-]$$

όπου  $[Cu^{2+}]$  η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού πλησίον του ηλεκτροδίου, και  $[A^-]$  η συγκέντρωση του αντίστοιχου ανιόντος. Συνεπώς, τόσο το δυναμικό όσο και η τιμή του ρεύματος στα οποία παρατηρείται η έναρξη της παθητικοποίησης θα εξαρτάτε από την διαλυτότητα του άλατος στο διάλυμα. Συγκρίνοντας τις διαλυτότητες μεταξύ των πιθανών αλάτων βλέπουμε ότι στον θειικό χαλκό η διαλυτότητα είναι 32g/100ml, ενώ στο άλας του χαλκού με οξικό οξύ είναι 6,8g/100ml. Έτσι στην δεύτερη περίπτωση η καταβύθιση του άλατος θα απαιτούσε μικρότερες ποσότητες διαλυμένου χαλκού, άρα θα γινόταν σε χαμηλότερα δυναμικά, όπου η τιμή του ρεύματος θα ήταν χαμηλότερη. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με το δυναμικό στο οποίο παρατηρούνται οι κορυφές των καμπυλών, καθώς στο διάλυμα του θειικού οξέος είναι σε ψηλότερο δυναμικό σε σχέση με αυτό του οξικού οξέος. Η τιμή της διαλυτότητας του άλατος που σχηματίζεται στο TFA δεν είναι γνωστή από την βιβλιογραφία, αλλά πιθανόν η εμφάνιση της κορυφής σε χαμηλότερα δυναμικά να οφείλεται στην μικρότερη διαλυτότητα του άλατος αυτού σε σχέση με τα δύο προηγούμενα. Παρ' όλα αυτά πρέπει να παρατηρήσουμε πως στα τρία αυτά διαλύματα δεν έχουμε τις ίδιες συγκεντρώσεις ανιόντος, και η μικρότερη συγκέντρωση θειικού οξέος θα είχε ως αποτέλεσμα την ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του δυναμικού στο οποίο έχουμε την καταβύθιση του άλατος στην περίπτωση του θειικού οξέος. Συνεπώς, το παραπάνω συμπέρασμα ισχύει μόνο αν θεωρηθεί ότι η διαφορά των τιμών δυναμικών που παρατηρείται η καταβίθιση εξαρτάται κυρίως από την διαλυτότητα και όχι από την συγκέντρωση του ανιόντος.

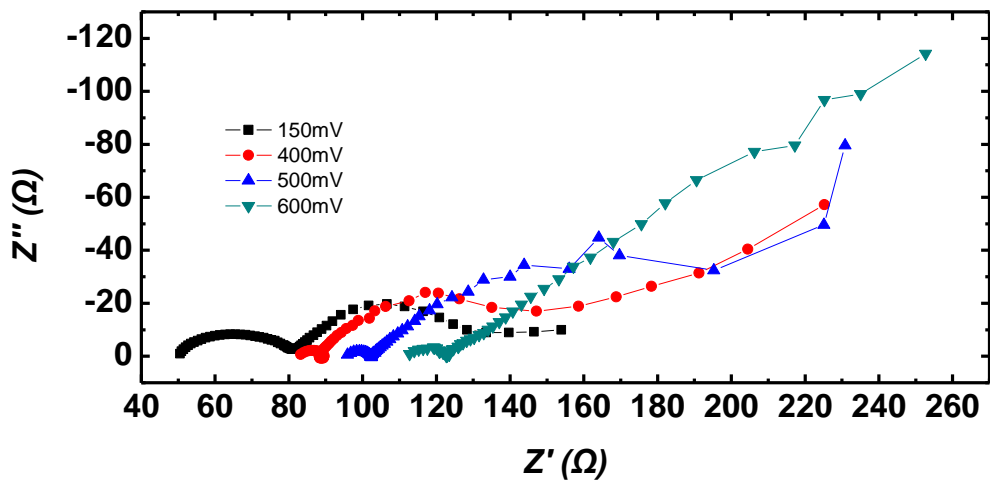
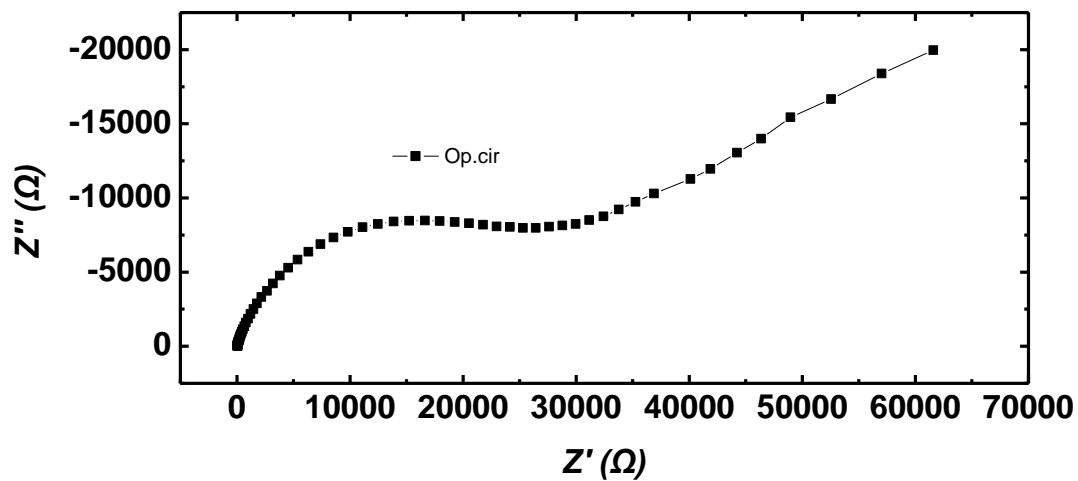
Αν και το σημείο στο οποίο παρατηρείται η ήμι-παθητικοποίηση εξαρτάτε από την φύση του ανιόντος, η κλίση των καμπυλών I-E στην περιοχή της ενεργής ηλεκτροδιάλυσης παραμένει ίδια και στα τρία διαλύματα. Συνεπώς, αν και το ανιόν φαίνεται να συμμετέχει στον μηχανισμό της ηλεκτροδιάλυσης, η φύση του είναι αδιάφορη.

### **3.1.3 Ηλεκτροχημικές Εμπεδήσεις**

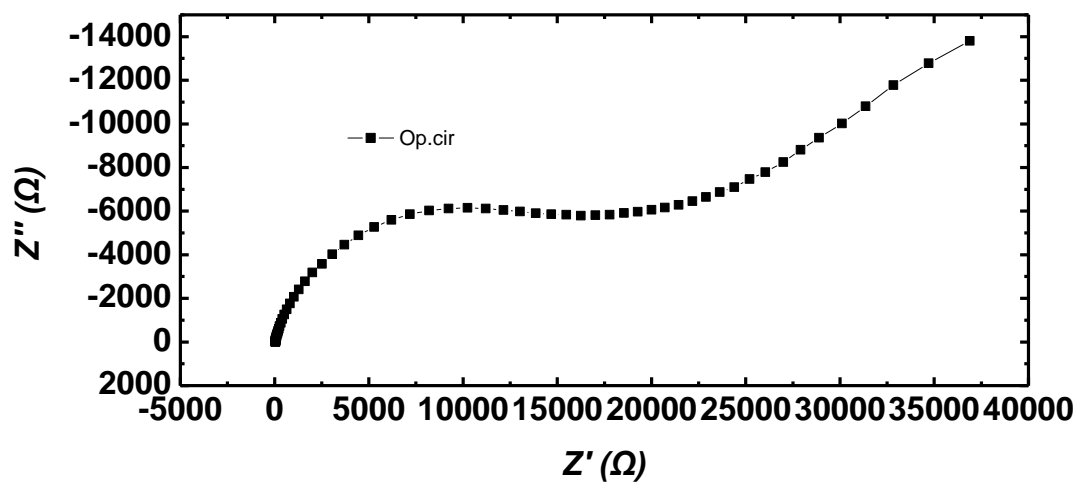
Οι ηλεκτροχημικές εμπεδήσεις που μετρήθηκαν στο σύστημα μπορούν να δώσουν πληροφορίες τόσο για την κινητική των δράσεων, όσο και για τα στρώματα προσροφημένων μορίων που πιθανόν να βρίσκονται πάνω στο ηλεκτρόδιο. Έτσι μπορούμε να επιβεβαιώσουμε κάποιες από τις υποθέσεις που έγιναν παραπάνω. Οι εμπεδήσεις έγιναν σε συχνότητες  $10^5$ -0,1Hz και με πλάτος διαταραχής 10mV. Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω υπάρχουν μόνο οι συχνότητες για τις οποίες η απόκριση ήταν αποδεκτή.

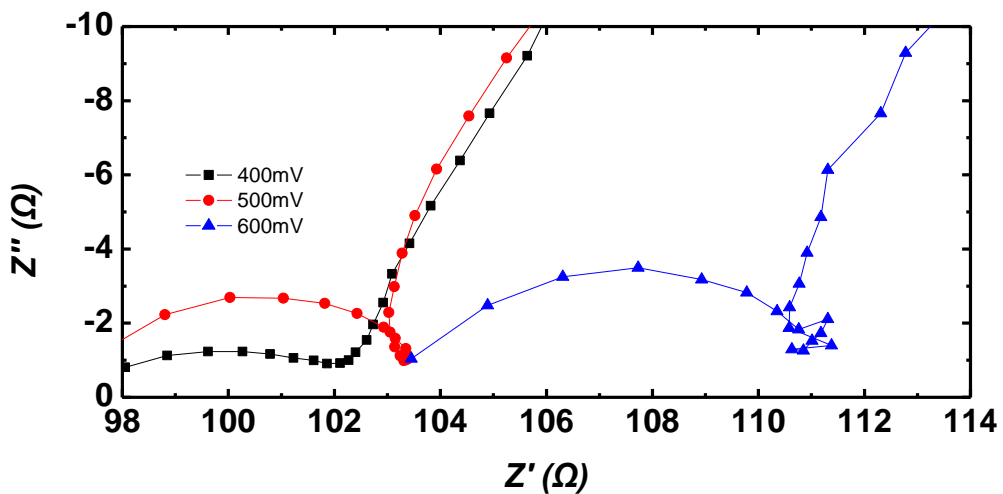
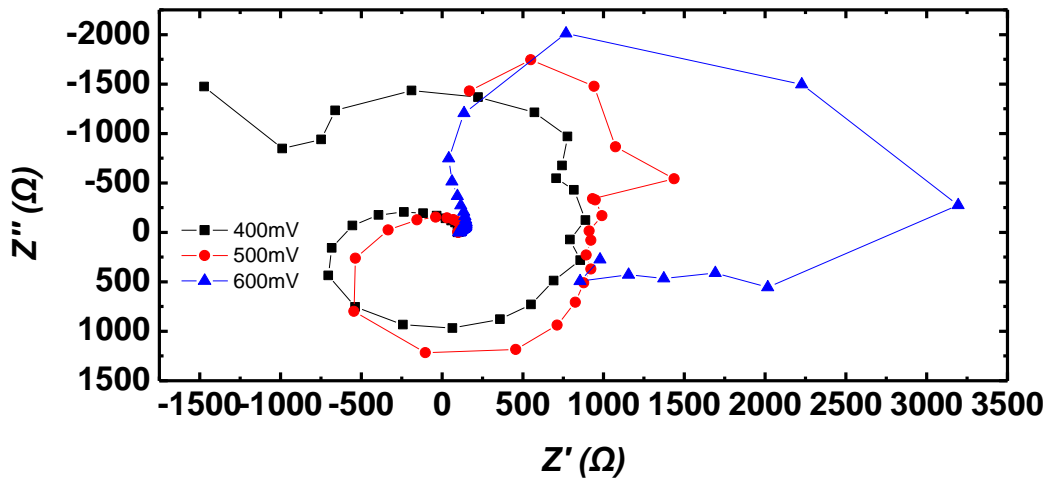
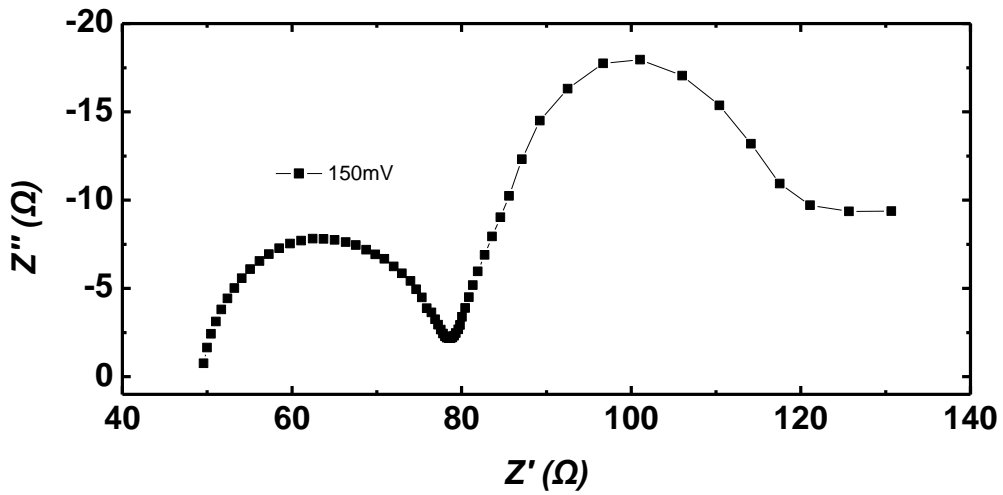


Σχήμα 3.8. Εμπεδήσεις συστήματος Cu/0,5M TFA



Σχήμα 3.9. Εμπεδήσεις συστήματος Cu/0,4M TFA + 0,04M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





Σχήμα 3.10. Εμπεδήσεις συστήματος Cu/0,3M TFA + 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Το τελευταίο σχήμα είναι μεγέθυνση του 3<sup>ου</sup>

Στο σχήμα 3.8 παρουσιάζονται οι εμπεδήσεις στο διάλυμα TFA 0,5M. Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και σε υψηλές συχνότητες παρατηρείται ο σχηματισμός ενός ημικυκλίου που αντιστοιχεί στην διάβρωση του χαλκού και την ύπαρξη της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας. Η αντίσταση διάβρωσης είναι περίπου 8000Ω. Σε χαμηλότερες συχνότητες η εμπέδηση αντιστοιχεί πιθανόν στην διεργασία της διάχυσης. Υπό συνθήκες ανοδικής πόλωσης παρατηρείται ο σχηματισμός δύο ημικυκλίων. Για E=100mV το ημικύκλιο που παρατηρείται σε υψηλές συχνότητες αντιστοιχεί στην ενεργή ηλεκτροδιάλυση του χαλκού με αντίσταση μεταφοράς φορτίου περίπου ίση με 60Ω, ενώ το ημικύκλιο που παρατηρείται σε χαμηλές συχνότητες αντιστοιχεί στην προσρόφηση κάποιου χημικού είδους στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Αντίστοιχο διάγραμμα εμπέδησης παρατηρείται και για E=250mV, 400mV, 500mV όπου η αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι περίπου ίση με 10Ω, 10Ω και 30Ω αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει ότι κατά την ανοδική πόλωση το χαλκού σε TFA λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός ενός επιφανειακού στρώματος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου σε συμφωνία με τις καμπύλες πόλωσης.

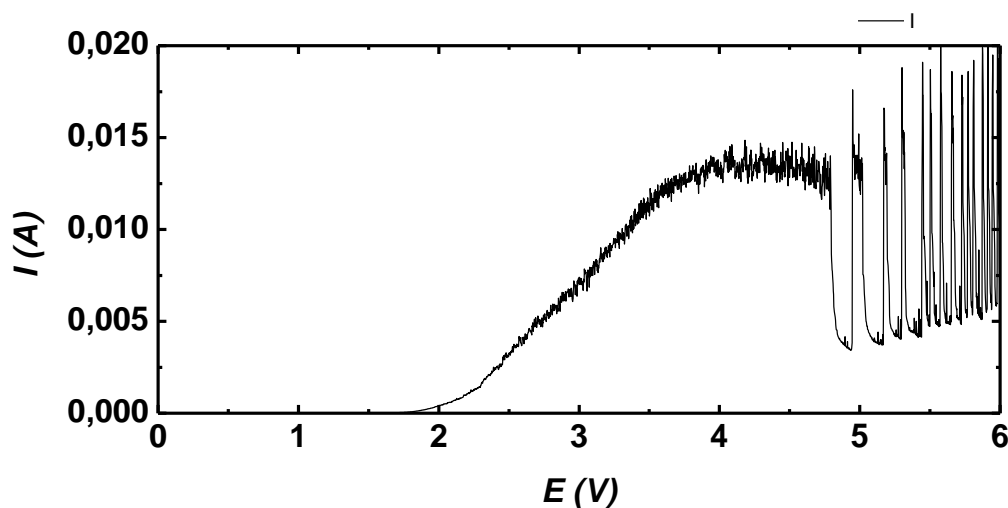
Αντίστοιχα στο σχήμα 3.9 παρουσιάζονται οι εμπεδήσεις στο διάλυμα 0,4M TFA + 0,04M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Στο ανοιχτό κύκλωμα, σε υψηλές συχνότητες παρατηρείται ο σχηματισμός ημικυκλίου που αντιστοιχεί στην διάβρωση του χαλκού με αντίσταση διάβρωσης 35000Ω. Σε χαμηλές συχνότητες η εμπέδηση αντιστοιχεί στην διεργασία της διάχυσης. Για E=150mV παρατηρούνται δύο ημικύκλια. Το ημικύκλιο που εμφανίζεται σε υψηλές συχνότητες αντιστοιχεί στην ενεργή ηλεκτροδιάλυση του χαλκού με αντίσταση μεταφοράς φορτίου ίση με 30Ω, και αυτό που εμφανίζεται σε χαμηλές συχνότητες στην προσρόφηση κάποιου χημικού είδους στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Για E=400, 500, 600mV παρατηρούνται πιθανόν τρία ημικύκλια. Από το πρώτο σε υψηλές συχνότητες, που αντιστοιχεί στην ενεργή ηλεκτροδιάλυση του χαλκού, προκύπτει η αντίσταση μεταφοράς φορτίου που ισούται με 10Ω, 10Ω και 15Ω αντίστοιχα. Το δεύτερο πιθανόν αντιστοιχίζεται στην προσρόφηση που είδαμε και σε χαμηλότερα δυναμικά, ενώ το τρίτο αντιστοιχίζεται σε μία καινούρια δράση που υπάρχει σε μεγαλύτερα δυναμικά, και όπως έχουμε δει στις ανοδικές πολώσεις μειώνει την κλίση της καμπύλης του ρεύματος.

Στο σχήμα 3.10 παρατηρούμε τις εμπεδήσεις στο διάλυμα 0,3M TFA + 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Σε χαμηλά δυναμικά, δηλαδή σε ανοιχτό κύκλωμα και σε 150mV, παρατηρούμε την ίδια ποιοτική εικόνα με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω. Αυτό που αλλάζει είναι το μέγεθος των διαγραμμάτων με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου να είναι 17000Ω και 30Ω αντίστοιχα. Στα υψηλότερα δυναμικά E=400, 500, 600mV οι αντιστάσεις μεταφοράς ρεύματος είναι περίπου 8Ω. Οι καμπύλες εμπέδησης σε αυτά τα δυναμικά διαφέρουν από τις αντίστοιχες στο προηγούμενο διάλυμα καθώς παρατηρείται μία επιπλέον δράση.

## 3.2 Ηλεκτροχημεία του TFA – Παραγωγή φυσαλίδων

### 3.2.1 Ποτενσιοδυναμική συμπεριφορά

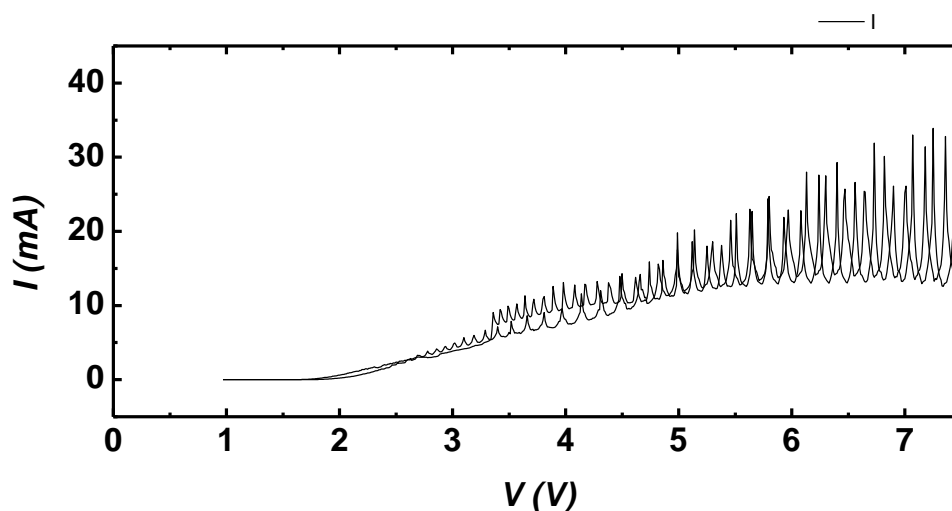
Στο πλαίσιο της μελέτης της ηλεκτροχημείας του TFA διερευνήθηκε και η συμπεριφορά του σε ηλεκτρόδια λευκοχρύσου. Στο σχ.3.11 βλέπουμε την συμπεριφορά του διαλύματος 0,8M TFA+0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε ηλεκτρόδιο Pt στα διαφορετικά δυναμικά. Αρχίζοντας από το ανοιχτό κύκλωμα το ρεύμα αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση του δυναμικού. Περίπου στα 1,6V αρχίζει η έκλυση οξυγόνου η οποία προκαλεί διαταραχές στο ρεύμα. Γύρω στα 4V η καμπύλη φτάνει σε μία οριακή τιμή και αρχίζει η αντίδραση Kolbe με αποτέλεσμα μεγάλες διαταραχές (της τάξεως των 10mA) του ρεύματος. Στην πράξη αυτές οι διακυμάνσεις σχετίζονται με την έκλυση φυσαλίδων οι οποίες πριν τα 4V είναι μικρές και αποσπώνται αμέσως από το ηλεκτρόδιο, καθώς η επιφανειακή τάση μεταξύ των φυσαλίδων οξυγόνου και του ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου επιβάλλει μηδενική γωνία επαφής, η οποία δεν επιτρέπει στις φυσαλίδες να παραμείνουν αρκετά πάνω στο ηλεκτρόδιο για να αναπτυχθούν. Αντίθετα μετά τα 4V στο διάλυμα που περιέχει TFA οι φυσαλίδες είναι μεγαλύτερες και μένουν στην επιφάνεια για μεγαλύτερο διάστημα. Σημαντικό ρόλο σ' αυτό μπορεί να παίζει και η μεταβολή της διεπιφανειακής τάσης από τα προσροφημένα είδη, που σχετίζονται με την ηλεκτρόλυση Kolbe.



Σχήμα 3.11. Ποτενσιοδυναμική καμπύλη με ταχύτητα σάρωσης 20mV/s για ηλεκτρόδιο Pt σε διάλυμα 0,8M TFA+ 0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Όταν στο διάλυμα υπάρχει μόνο θειικό οξύ (σχήμα 3.12) η καμπύλη παρουσιάζει διάφορες αλλαγές. Κατ' αρχάς έως και τα 4V η καμπύλη παρουσιάζει πολύ μικρές διαφορές, με το ρεύμα στο διάλυμα που περιέχει TFA να είναι ελαφρώς μεγαλύτερο. Αυτό συμβαίνει γιατί σ' αυτήν την περιοχή το TFA είναι σχεδόν

αδρανές. Όταν το δυναμικό γίνει μεγαλύτερο των 4V το ρεύμα δεν θα παρουσιάσει της μεταβολές που βλέπουμε στο παραπάνω διάγραμμα, αλλά θα συνεχίσει να αυξάνει μονότονα διατηρώντας και αυξάνοντας ελαφρά αυτή την μικρή διακύμανση που υπάρχει και πριν τα 4V. Η παραπάνω διαφορά οφείλεται στο ότι όταν δεν υπάρχει TFA, δεν γίνεται η αντίδραση Kolbe, η οποία παράγει προϊόντα που η επιφανειακή τους τάση επιτρέπει την μακρύτερη παραμονή στο σύστημα.

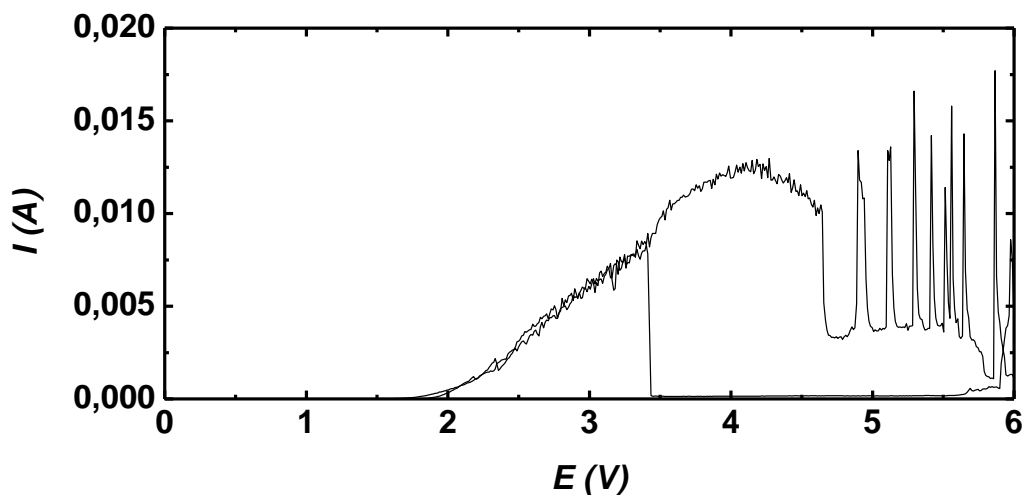


Σχήμα 3.12. Ποτενσιοδυναμική καμπύλη με ταχύτητα σάρωσης 20mV/s για ηλεκτρόδιο Pt σε διάλυμα 0,3M  $H_2SO_4$

Η παραπάνω καμπύλες μπορούν να μεταβληθούν όταν μεταβάλλουμε κάποιες παραμέτρους. Συγκεκριμένα, οι κυριότερες παράμετροι είναι ο προσανατολισμός, δηλαδή η γωνία που σχηματίζει η επιφάνεια του ηλεκτροδίου με το έδαφος, και η τραχύτητα της επιφάνειας (σχ.3.13). Ο προσανατολισμός μεταβάλλει την έκφραση των βαρυτικών δυνάμεων και τις δυνάμεις άνωσης που ασκούνται πάνω στην φυσαλίδα έτσι ώστε όταν έχουμε μεγαλύτερη κλίση του ηλεκτροδίου, να αυξάνεται και ο ρυθμός αποδέσμευσης της φυσαλίδας με αποτέλεσμα η περιοχή μετά τα 4V να είναι πιο πυκνή σε διακύμανσης. Όσον αφορά στην τραχύτητα τις επιφάνειας, όταν αυτή είναι αρκετά μικρή σε κατάλληλα λειασμένο ηλεκτρόδιο, μπορεί να σχηματιστεί μία μεγάλη φυσαλίδα που παθητικοποιεί πλήρως το ηλεκτρόδιο και φεύγει μόνο σε μεγάλα χρονικά διαστήματα (σχ.3.13). Αντίθετα σε τραχιά ηλεκτρόδια παρατηρείται πώς οι φυσαλίδες αποκολλούνται ευκολότερα από το ηλεκτρόδιο. Ο λόγος που παρατηρείται αυτό δεν είναι αρκετά σαφής. Είναι πιθανό επειδή σε τραχύτερες επιφάνειες υπάρχουν περισσότερα ενεργά κέντρα στα οποία μπορεί να αρχίσει να δημιουργείται μία φυσαλίδα να δημιουργούνται μικρόφυσαλίδες κάτω από την υπάρχουσα οι οποίες στην συνέχεια την αναγκάζουν να φύγει. Πράγματι πολλές φορές σε ποτενσιοστατικά πειράματα παρατηρούμε πως παραπλεύρως της κύριας φυσαλίδας δημιουργούνται και άλλες μικρότερες, όπως επίσης και ότι μετά την αποκόλληση της μεγάλης φυσαλίδας έχουμε μια



μικρή χρονική περιοχή στην οποία να υπάρχει έντονη έκλυση μικρών φυσαλίδων. Παρ' όλα αυτά όμως, δεν υπάρχει κανένας τρόπος για να βεβαιωθούμε πώς αυτός είναι ο λόγος για την γρηγορότερη έκλυση φυσαλίδων σε τραχύτερες επιφάνειες. Ένας άλλος λόγος που θα μπορούσε να συμβαίνει το παραπάνω φαινόμενο είναι η μεταβολή της γωνίας επαφής μεταξύ του λευκόχρυσου και της φυσαλίδας λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας.



Σχήμα 3.13. Ποτενσιοδυναμική καμπύλη με ηλεκτρόδιο διαφορετικής τραχύτητας και προσανατολισμού ( $u=20\text{mV/s}$ )

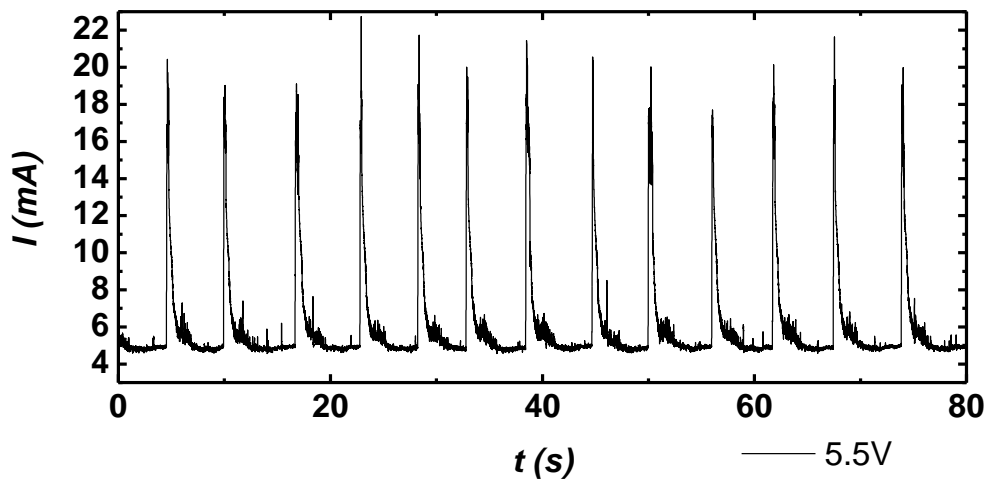
### 3.2.2 Ποτενσιοστατική συμπεριφορά

Στο σχήμα 3.14 βλέπουμε την τυπική συμπεριφορά που παρατηρείται σε ποτενσιοστατικά πειράματα. Συγκεκριμένα, έχουμε τις κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στο σημείο που η φυσαλίδα απελευθερώνεται από το ηλεκτρόδιο και ως αποτέλεσμα, καθώς το δυναμικό παραμένει σταθερό, συμβαίνει μία απότομη αύξηση του ρεύματος. Μετά από αυτή την φάση αρχίζει να ξαναδημιουργείται η φυσαλίδα (εικ.3.1). Καθώς αυτό το πρώτο στάδιο δημιουργίας της φυσαλίδας είναι πάρα πολύ γρήγορο, το ρεύμα πέφτει κατακόρυφα δημιουργώντας την χαρακτηριστική κορυφή. Στο επόμενο στάδιο έχουμε την ανάπτυξη της φυσαλίδας η οποία αντιστοιχεί σε αργή (σχετικά) μεταβολή του ρεύματος. Τέλος, έχουμε την απελευθέρωση της φυσαλίδας, που κλείνει αυτόν τον κύκλο. Χαρακτηριστικά σημεία επίσης είναι μικρές διαταραχές του ρεύματος στην φάση της ανάπτυξης της φυσαλίδας, οι οποίες οφείλονται στις μικρο-κινήσεις της φυσαλίδας πάνω στο ηλεκτρόδιο. Υπό ορισμένων συνθηκών μπορεί να εμφανιστεί ανάμεσα στην φάση έκλυσης και την φάση σχηματισμού μιας φυσαλίδας, μία ενδιάμεση φάση στην οποία έχουμε ταχεία έκλυση πολύ μικρών φυσαλίδων οι οποίες δεν παραμένουν παρά ελάχιστα πάνω στο ηλεκτρόδιο.

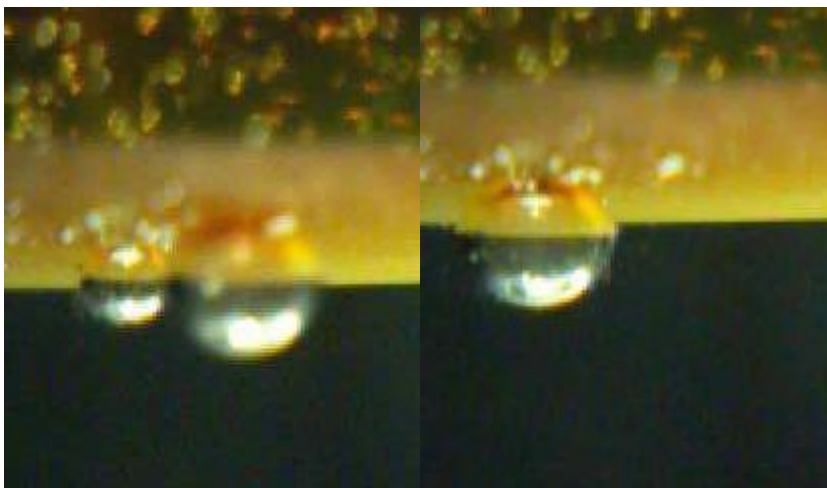
Η μορφή των ταλαντώσεων εξαρτώνται από τους εξής παράγοντες:

- Από το δυναμικό
- Τον προσανατολισμό της επιφάνειας

- Την τραχύτητα της επιφάνειας
- Την περιεκτικότητα του διαλύματος



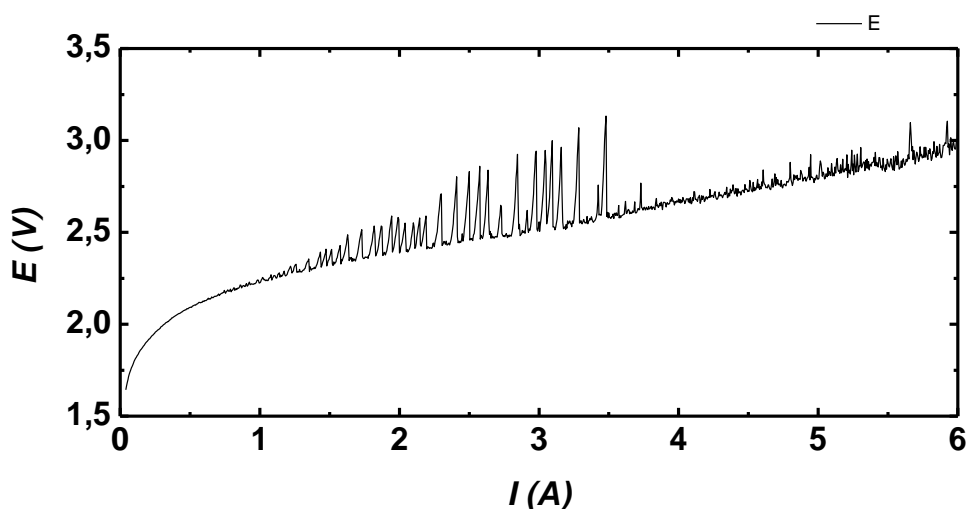
Σχήμα 3.14. Τυπική ποτενσιοστατική συμπεριφορά ( $E=5,5V$ )



Εικόνα 3.1. Φωτογραφίες φουσαλίδων μόλις φεύγει και ξαναδημιουργείται (αριστερά), στην φάση ανάπτυξης (δεξιά)

### 3.2.3 Γαλβανοδυναμική συμπεριφορά

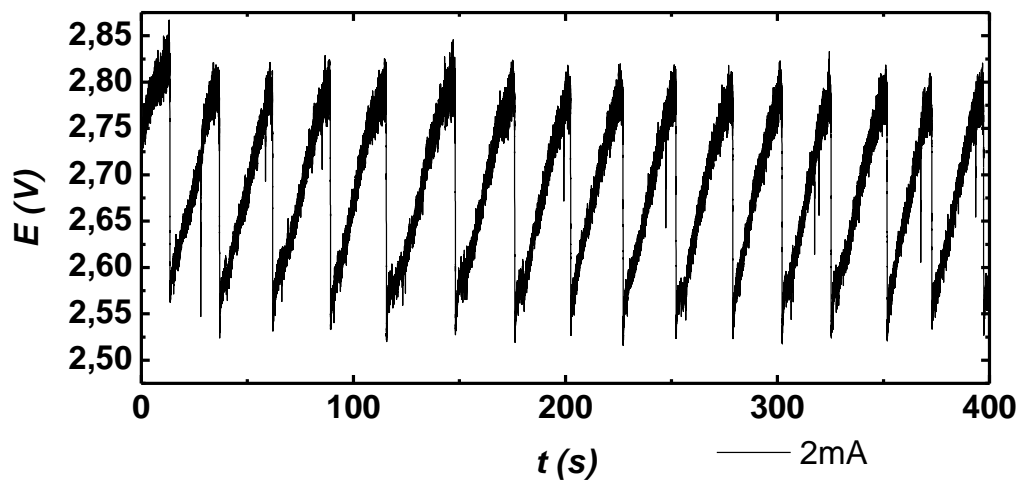
Στο σχήμα 3.15 παρουσιάζεται η γαλβανοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Παρατηρούμε ότι εδώ η περιοδική συμπεριφορά είναι περιορισμένη εντός ενός εύρους ρευμάτων, καθώς συμβαίνει για ρεύματα στην περιοχή 1-4mA. Οι ταλαντώσεις αυτές αυξάνουν σε πλάτος όσο αυξάνει το ρεύμα, φτάνοντας σε πλάτος περίπου 0,5V. Μετά το πέρας της περιοχής των ταλαντώσεων έχουμε άτακτη έκλυση μικρών φυσαλίδων.



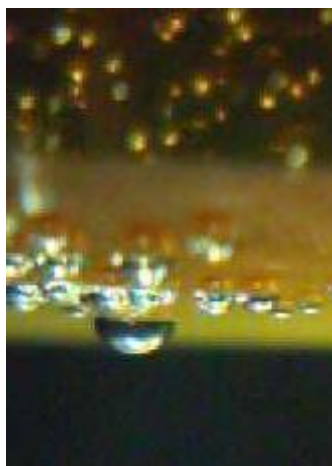
Σχήμα 3.15. Γαλβανοδυναμική καμπύλη του συστήματος Pt/0,8M TFA+ 0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\mu=0,05\text{mA/s}$ )

### 3.2.4 Γαλβανοστατική συμπεριφορά

Στο σχήμα 3.16 βλέπουμε πως συμπεριφέρεται συνήθως το σύστημα υπό γαλβανοστατικές συνθήκες. Βλέπουμε λοιπόν την χαρακτηριστική προιονοειδή μορφή. Αυτή δημιουργείται ως εξής: Όταν η φυσαλίδα έχει μόλις φύγει το δυναμικό είναι το μικρότερο δυνατό. Στην συνέχεια καθώς η φυσαλίδα μεγαλώνει, μικραίνει η ελεύθερη επιφάνεια του ηλεκτροδίου, και ως εκ' τούτου το σύστημα αυξάνει το δυναμικό για να διατηρήσει σταθερό το ρεύμα. Η αύξηση αυτή γίνεται σταδιακά και σχεδόν γραμμικά ως προς τον χρόνο, μέχρι την στιγμή αποκόλλησης της φυσαλίδας. Ο θόρυβος που υπάρχει οφείλεται στην ταυτόχρονη ύπαρξη και δημιουργία πολλών μικρών φυσαλίδων παράλληλα με την κύρια που προκαλεί τις ταλαντώσεις (εικ3.2).



Σχήμα 3.16. Τυπική γαλβανοστατική συμπεριφορά. ( $I=2\text{mA}$ )



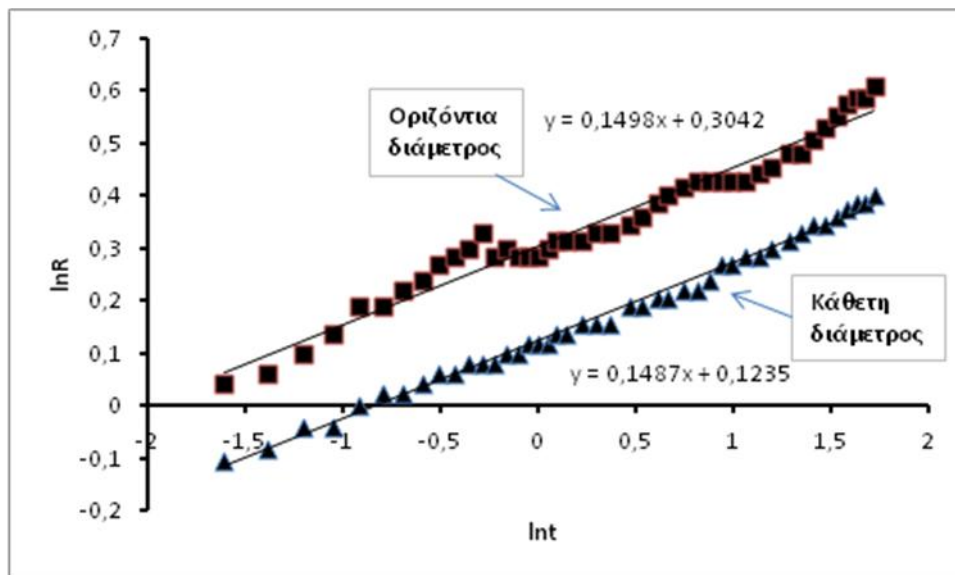
Εικόνα 3.2. Φυσαλίδα σε γαλβανοστατική μέτρηση

### 3.2.5 Ανάπτυξη της φυσαλίδας

#### 3.2.5.1 Ανάπτυξη σε ποτενσιοστατικά πειράματα

Η ανάπτυξη των φυσαλίδων υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες γίνεται σε διαφορετικά στάδια: Αρχικά η διάμετρος των φυσαλίδων αυξάνει πολύ απότομα ενώ στην συνέχεια λόγω της μερικής κάλυψης του ηλεκτροδίου, άρα και της αργότερης δράσης, όπως επίσης και του ότι ίδια αύξηση του όγκου αντιστοιχεί σε μικρότερη αύξηση της ακτίνας, η διάμετρος αυξάνει πιο αργά.

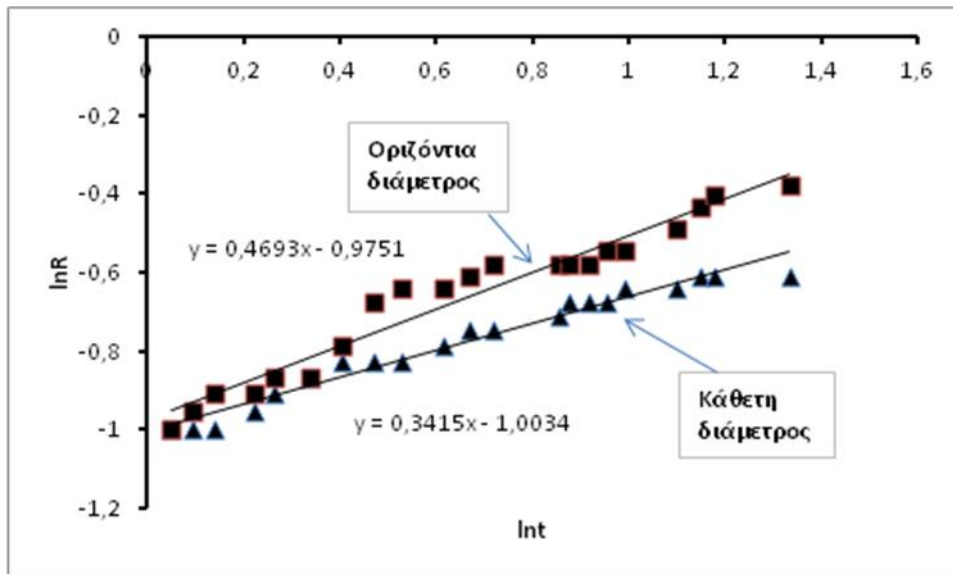
Παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή της διαμέτρου σε σχέση με τον χρόνο σε δυναμικό 4,5V (σχ.3.17), και παρατηρείται πως η διάμετρος (και η κάθετη και η οριζόντια), αυξάνεται με ρυθμό ανάλογο του χρόνου υψωμένου σε δύναμη 0,15.



Σχήμα 3.17. Μεταβολή διαμέτρου φυσαλίδας συναρτήσει του χρόνου (4,5V)

#### 3.2.5.2 Ανάπτυξη σε γαλβανοστατικά πειράματα.

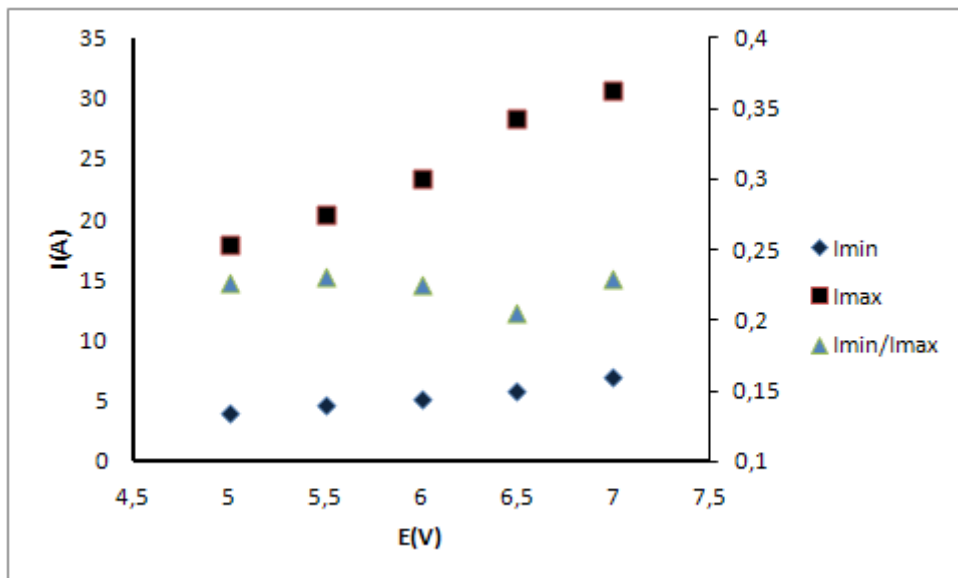
Κάνοντας ανάλογη επεξεργασία για τα γαλβανοστατικά πειράματα προκύπτει πως η οριζόντια και η κάθετη διάμετρος είναι ανάλογη του χρόνου εις την 0,5 και 1/3 αντίστοιχα. Όσον αφορά στην κάθετη διάμετρο, η τιμή 1/3 συμφωνεί με την θεωρητικά προβλεπόμενη, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 1.4.



Σχήμα3.18. Μεταβολή της διαμέτρου φυσαλίδας συναρτήσει του χρόνου (2mA)

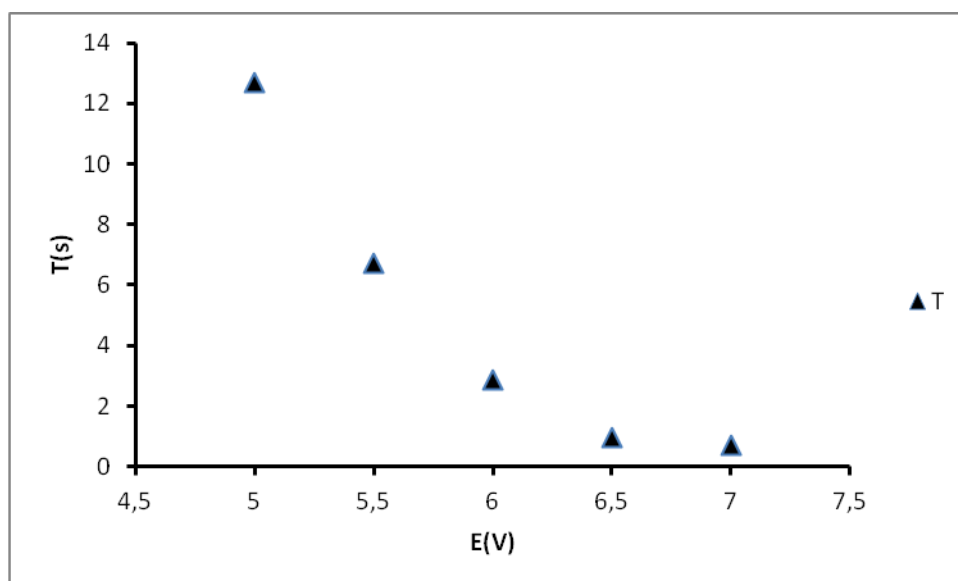
### 3.2.6 Εξάρτηση ταλαντώσεων από το δυναμικό

Όπως είδαμε παραπάνω τα κρίσιμα σημεία σε μια ποτενσιοστατική μέτρηση είναι το ελάχιστο ρεύμα, το μέγιστο ρεύμα, και η περίοδος των ταλαντώσεων. Στο σχήμα 3.19 βλέπουμε την ταυτόχρονη αύξηση και του ελάχιστου και του μέγιστου του ρεύματος. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι η αύξηση του μέγιστου ρεύματος κατά ένα ποσοστό προκαλεί και ανάλογη αύξηση στο ελάχιστο ρεύμα, πράγμα που δείχνει ότι η κάλυψη του ηλεκτροδίου από την φυσαλίδα μένει περίπου σταθερή σε κάθε περίπτωση.



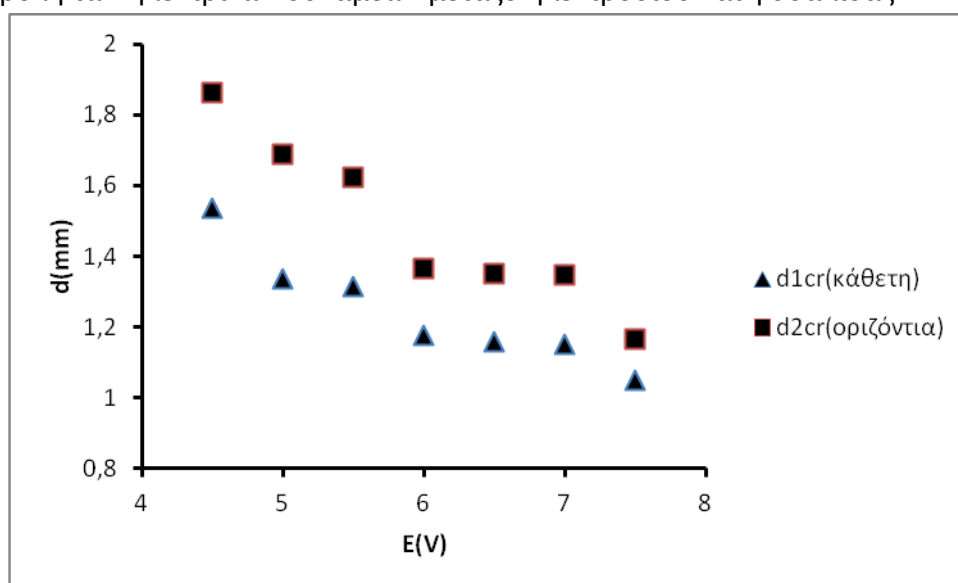
Σχήμα 3.19. Μεταβολή του ελάχιστου και του μέγιστου ρεύματος των ταλαντώσεων

Όσον αφορά την περίοδο,  $T$ , βλέπουμε πως αυτή συνεχώς μειώνεται με την αύξηση του δυναμικού, και τείνει σε κάποια ορισμένη τιμή. Αυτή η μείωση οφείλεται στην επιτάχυνση της αντίδρασης, όπως αυτή φαίνεται από τις μεταβολές του ρεύματος.



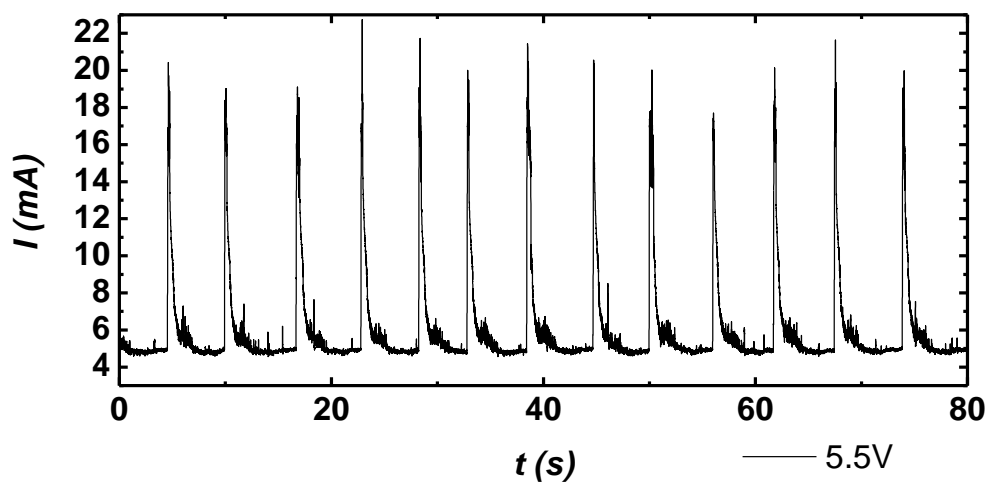
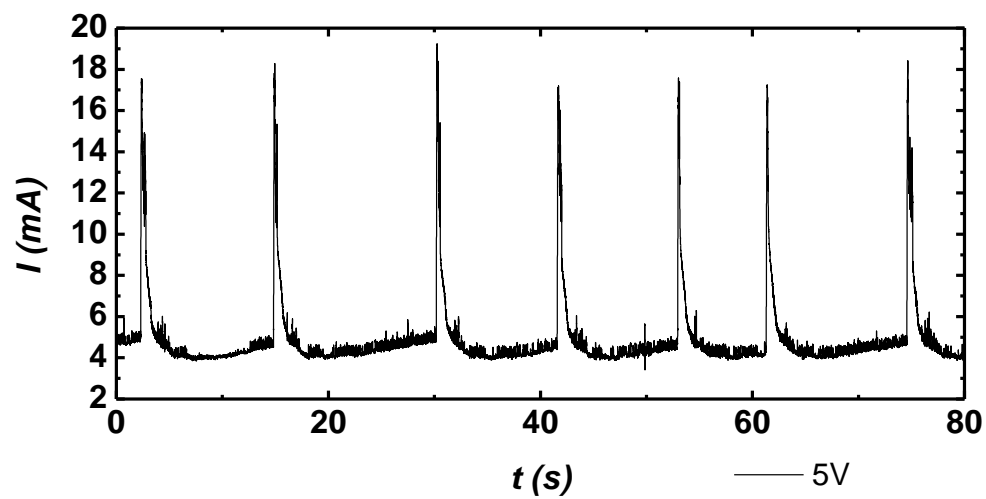
Σχήμα 3.20. Μεταβολή της περιόδου.

Τέλος, εξετάσαμε την κρίσιμη διάμετρο  $d_{cr}$ , δηλαδή την διάμετρο στην οποία η φυσαλίδα αποκολλάται από το ηλεκτρόδιο και παρατηρούμε (σχ.3.21) ότι αυτή μειώνεται ως προς το δυναμικό. (Η έλλειψη ομαλότητας οφείλεται στο μεγάλο σφάλμα που έχει η μέθοδος μέτρησης). Συγκρίνοντας με το παραπάνω διάγραμμα (σχ.3.19) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι με αύξηση του δυναμικού μεταβάλλεται η γωνία επαφής μεταξύ ηλεκτροδίου και φυσαλίδας, προκειμένου να παραμείνει σταθερή η κάλυψη. Η μεταβολή αυτή πρέπει να οφείλεται στην μεταβολή των ηλεκτρικών δυνάμεων μεταξύ ηλεκτροδίου και φυσαλίδας.

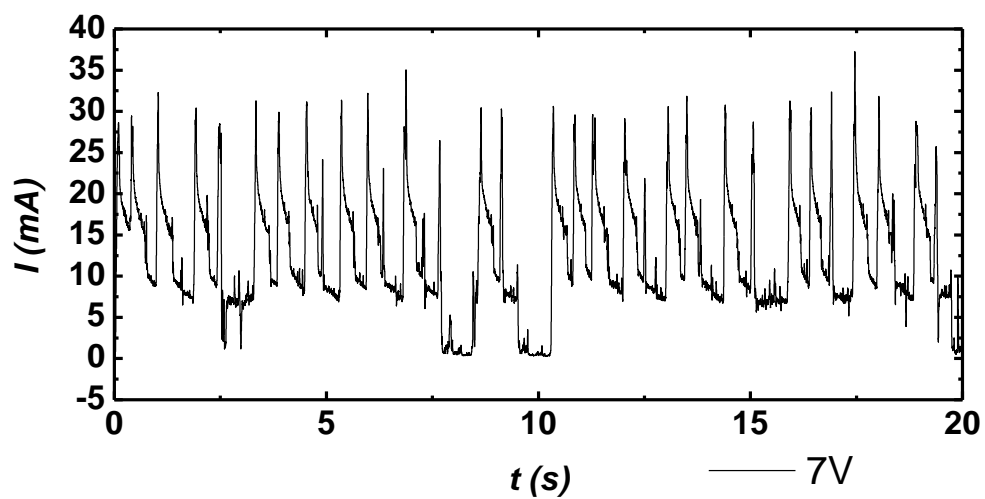
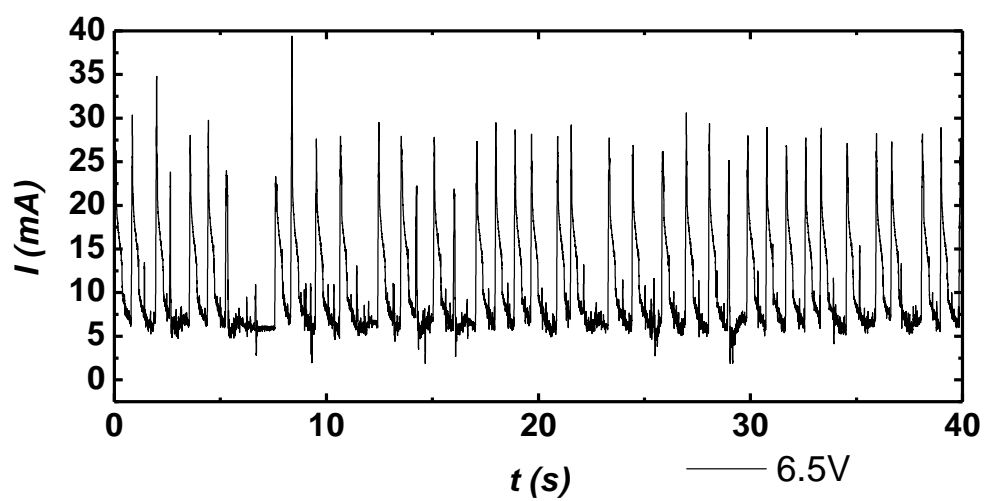
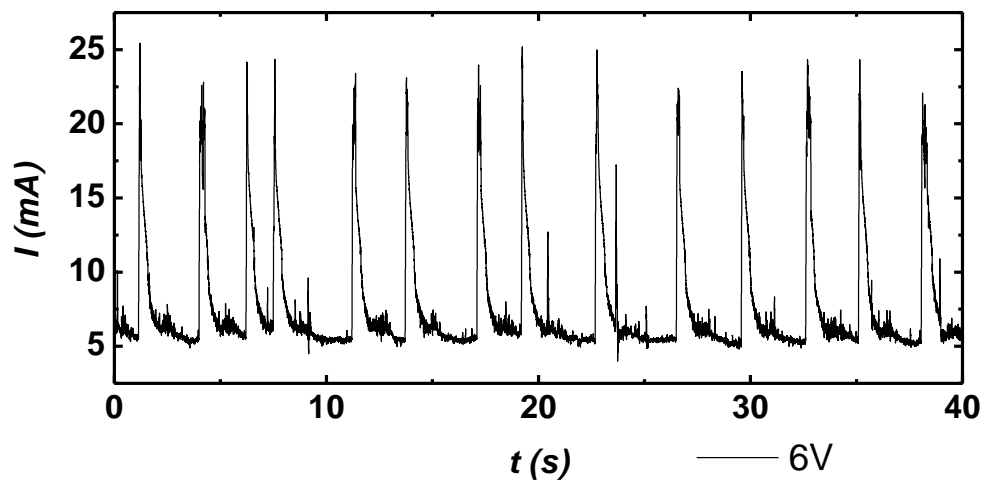


Σχήμα 3.21. Μεταβολή κρίσιμης διαμέτρου φυσαλίδας

Παρακάτω παρουσιάζουμε τα διαγράμματα από τα οποία προήλθαν τα παραπάνω σχήματα. (σχήμα 3.22)



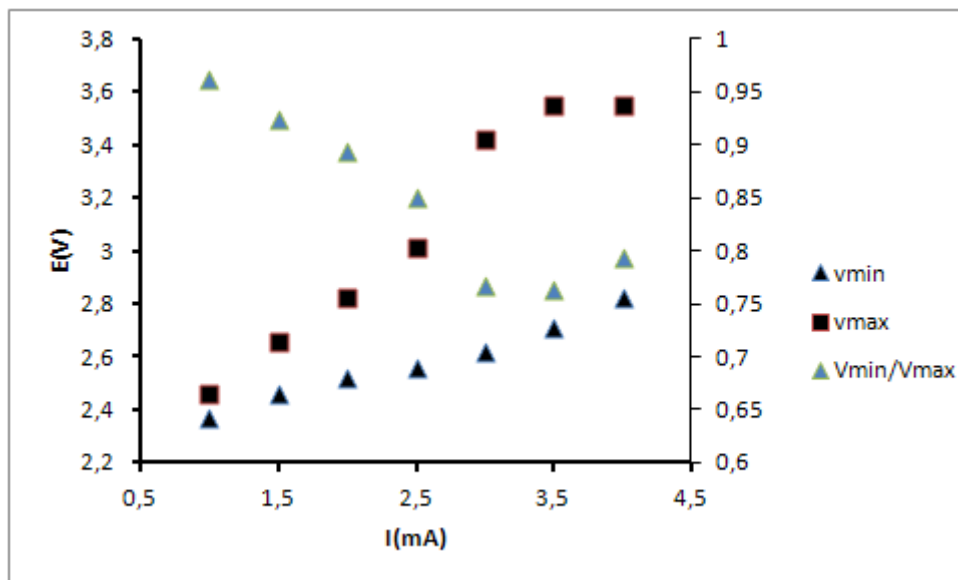




Σχήμα 3.22 Ποτενσιοστικές μετρήσεις σε διάφορα δυναμικά

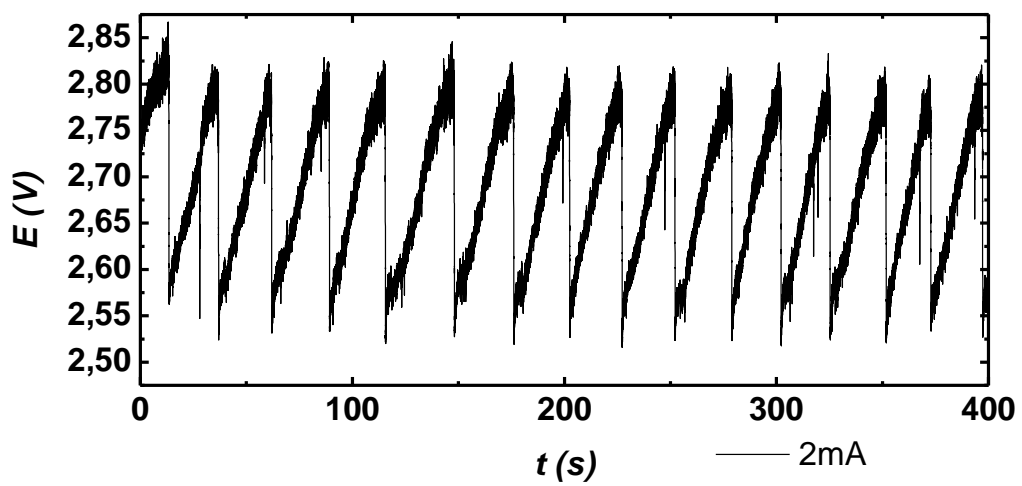
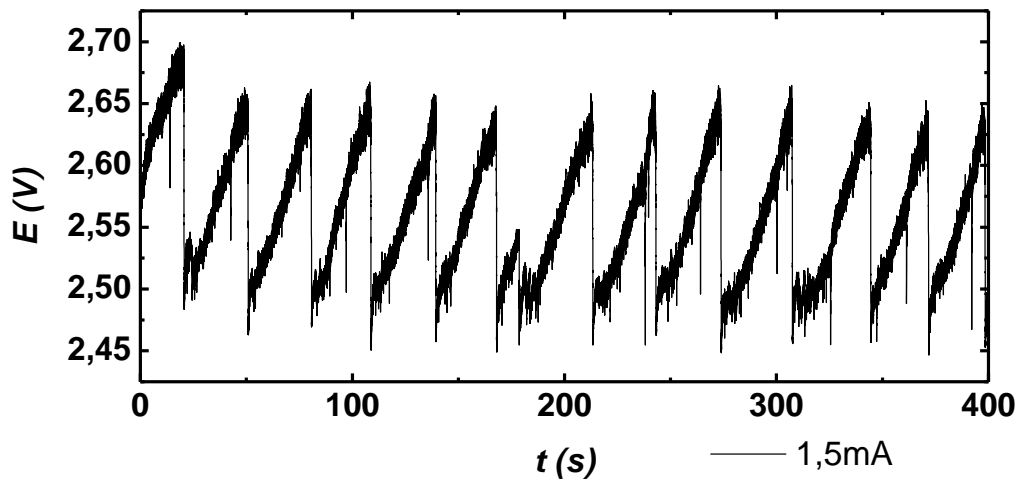
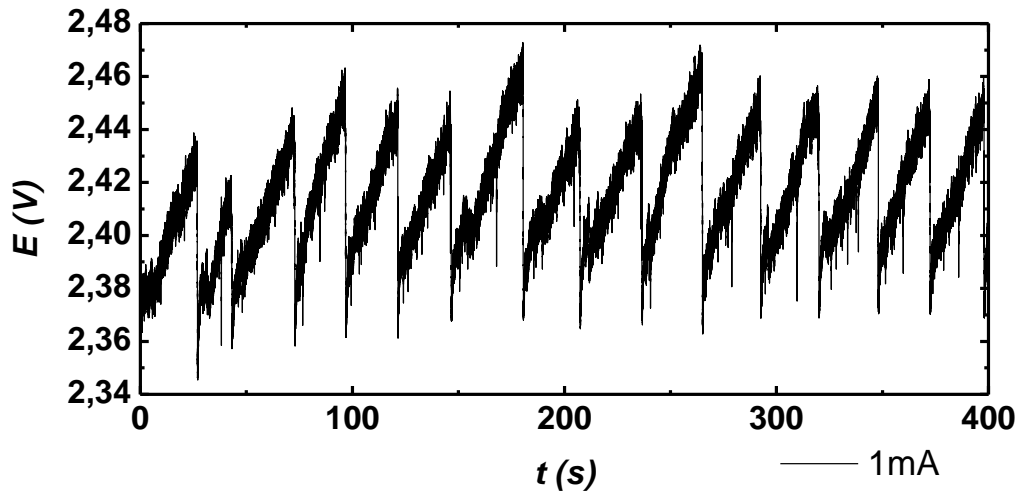
### 3.2.7 Εξάρτηση ταλαντώσεων από το ρεύμα

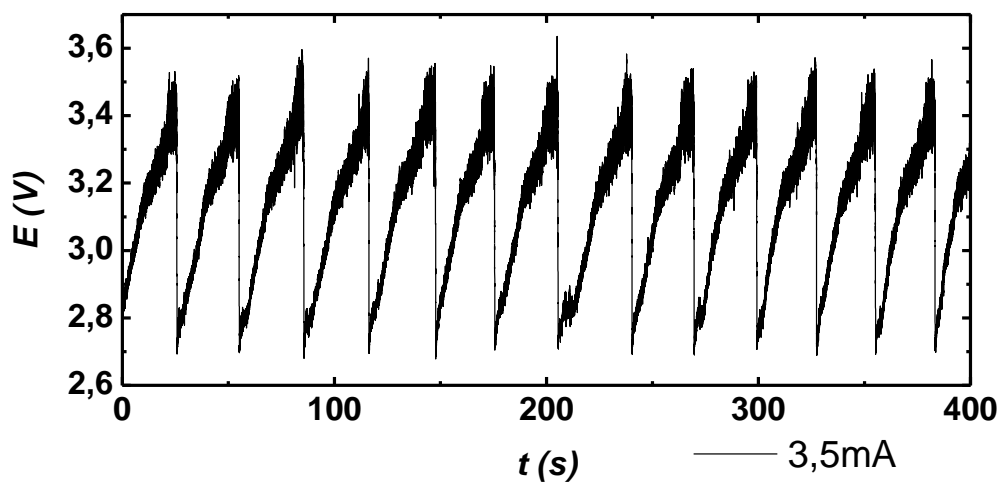
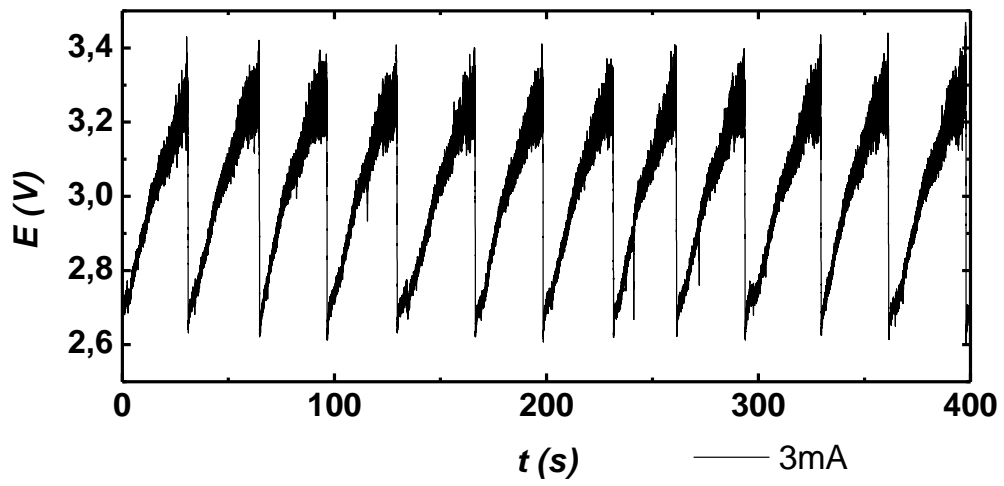
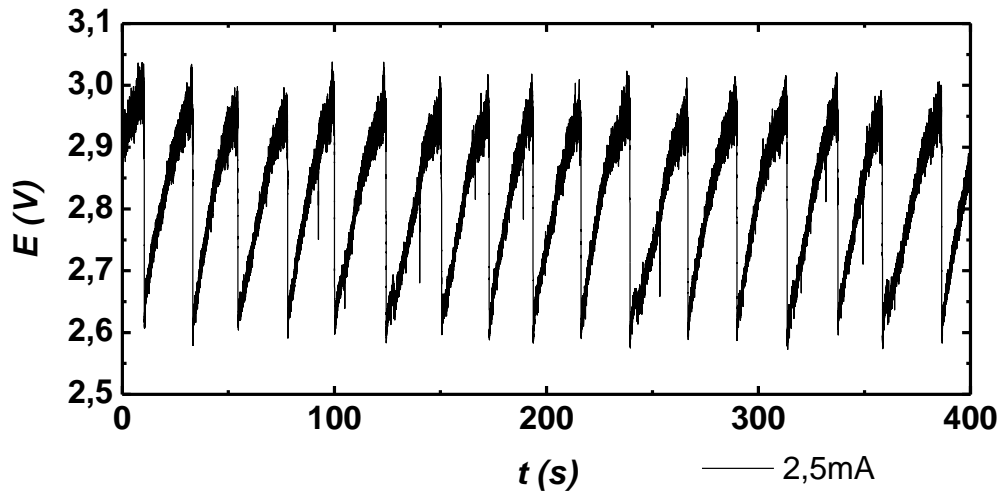
Στα γαλβανοστατικά πειράματα η εξάρτηση από το ρεύμα δεν είναι τόσο σαφής, λόγω του ότι, όπως προαναφέρθηκε, υπάρχει ταυτόχρονη έκλυση πολλών μικρών φυσαλίδων που υπάρχουν πάνω στο ηλεκτρόδιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η περίοδος του φαινομένου να είναι πολύ ασταθής. Παρ' όλα αυτά παρακάτω (σχ.3.23) βλέπουμε πως το ελάχιστο και το μέγιστο δυναμικό των ταλαντώσεων κατά την διάρκεια του φαινομένου δεν εμφανίζουν τυχαία μεταβολή. Συγκεκριμένα όταν αρχίζει το φαινόμενο των ταλαντώσεων σε μικρά ρεύματα όπου η ύπαρξη μίας μεγάλης φυσαλίδας δεν είναι ευδιάκριτη, τα δύο δυναμικά διαφέρουν πολύ λίγο. Όσο μεγαλώνει το ρεύμα και η κύρια φυσαλίδα ξεχωρίζει περισσότερο από τις υπόλοιπες, η διαφορά αυτή μεγαλώνει. Όταν το εφαρμοζόμενο ρεύμα λαμβάνει μεγάλες τιμές εντός της περιοχής των ταλαντώσεων η διαφορά ξαναμειώνεται. Σε ακόμα μεγαλύτερα ρεύματα παρατηρείται άτακτη έκλυση φυσαλίδων.

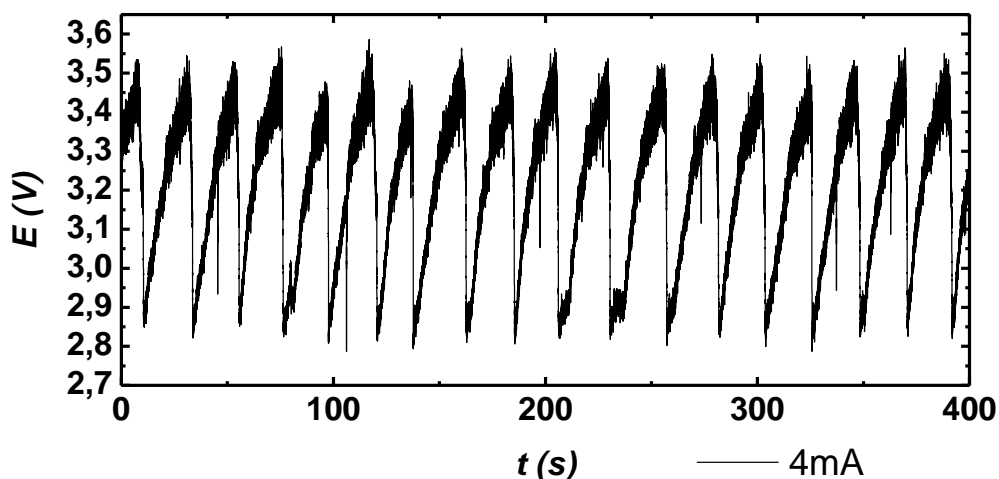


Σχήμα 3.23. Μεταβολή του ελάχιστου και του μέγιστου δυναμικού των ταλαντώσεων

Τα διαγράμματα των ταλαντώσεων φαίνονται παρακάτω (σχήμα 3.24)







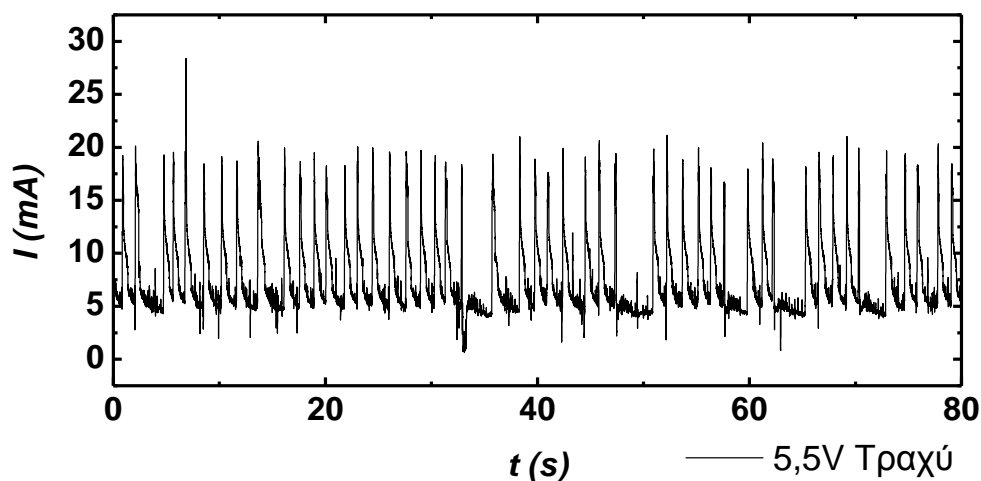
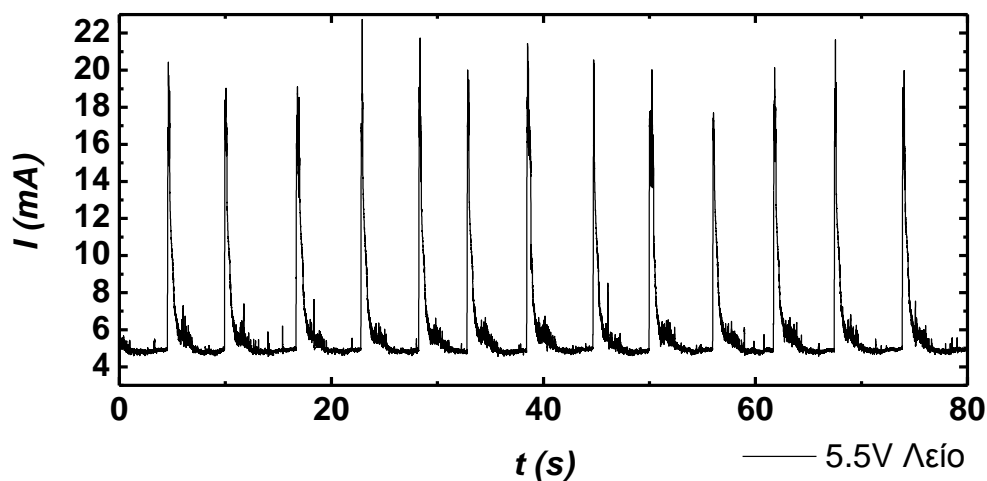
Σχήμα 3.24 Γαλβανοστατικές ταλαντώσεις

### 3.2.8 Εξάρτηση από την τραχύτητα της επιφάνειας.

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για τις ταλαντώσεις αποδείχθηκε πως είναι η τραχύτητα του ηλεκτροδίου. Διαφορετικές τραχύτητες αλλάζουν ριζικά την συμπεριφορά του συστήματος. Στον πίνακα 3.1 βλέπουμε τις χαρακτηριστικές τιμές της ταλάντωσης στα 5,5V για δύο διαφορετικές τραχύτητες. Οι διαφορετικές αυτές τραχύτητες δημιουργήθηκαν με την λείανση του ηλεκτροδίου με γυαλόχαρτο διαφορετικού τύπου. Βλέπουμε πως στο τραχύτερο ηλεκτρόδιο έχει μειωθεί το μέγιστο ρεύμα, παρ' ότι θα περιμέναμε το αντίθετο, καθώς έχει αυξηθεί η ελεύθερη επιφάνεια. Παρ' όλα αυτά το ελάχιστο ρεύμα έχει αυξηθεί. Οι μεταβολές και στα δύο ρεύματα είναι πολύ μικρές και θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα. Το πιο χαρακτηριστικό στοιχείο στο οποίο παρατηρείται μεταβολή είναι η περίοδος που στο τραχύ ηλεκτρόδιο είναι σχεδόν 5 φορές μικρότερη. (σχήμα 3.25)

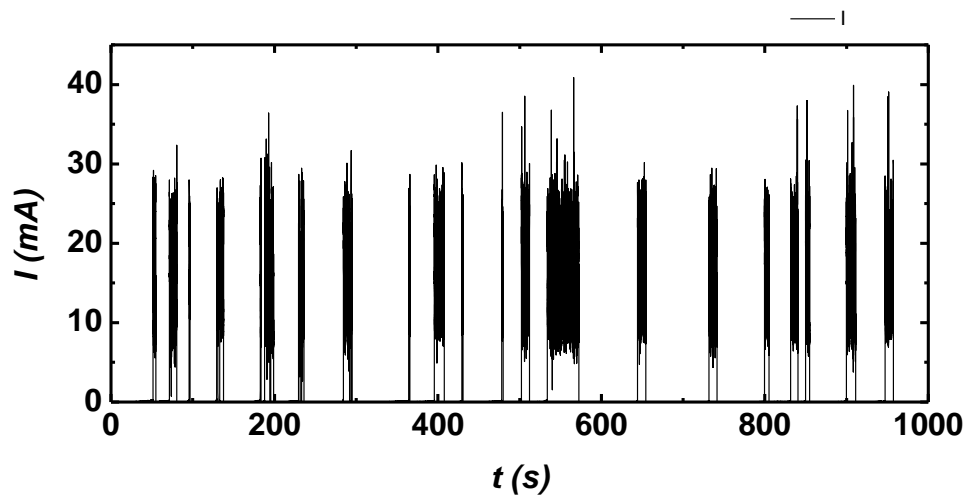
V	I <sub>min</sub>	I <sub>max</sub>	T
5,5(λείο)	4,72	20,4	6,7
5,5(τραχύ)	5,06	19,22	1,4

Πίνακας 3.1. Ποτενσιοστατική συμπεριφορά στα 5,5V σε διαφορετικές τραχύτητες



Σχήμα 3.25 Ποτενσιοστατικές ταλαντώσεις σε λείο και τραχύ ηλεκτρόδιο

Εκτός από την επίδραση στα χαρακτηριστικά των ταλαντώσεων, η τραχύτητα έχει επίδραση και στο τρόπο που αυτές παύουν. Συγκεκριμένα σε πιο λεία ηλεκτρόδια βλέπουμε ότι μετά από κάποιο δυναμικό εμφανίζεται μία μεγάλη φυσαλίδα που καλύπτει πλήρως την επιφάνεια και φεύγει σε πολύ μεγάλους χρόνους. Αν το ηλεκτρόδιο δεν είναι λειασμένο τόσο καλά βλέπουμε την συμπεριφορά του σχήματος 3.26, δηλαδή αφού η μεγάλη φυσαλίδα αποκολληθεί, έχουμε την γρήγορη και άτακτη έκλυση πολλών μικρών φυσαλίδων. Το δυναμικό στο οποίο θα αρχίσουν να σχηματίζονται οι μεγάλες φυσαλίδες που καλύπτουν την επιφάνεια, εξαρτάται πλήρως από την λείανση. Σε ακραίες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί πως από τα 4V που θα περιμέναμε να αρχίσουν οι ταλαντώσεις, έχουμε την κάλυψη του ηλεκτροδίου. Τέλος, όταν ο προσανατολισμός του ηλεκτροδίου αλλάξει, και αυτό στραφεί προς τα πάνω, η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου μπορεί να εμφανιστεί εξίσου σε χαμηλά δυναμικά.

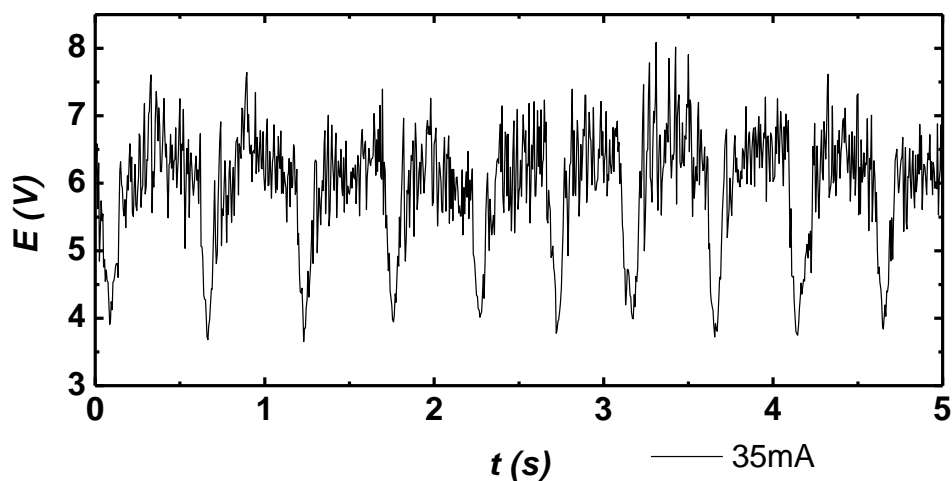


ΣχΣ

Σχήμα 3.26. Ποτενσιοστατική συμπεριφορά στα 7,5V

### 3.2.9 Εξάρτηση από τον προσανατολισμό

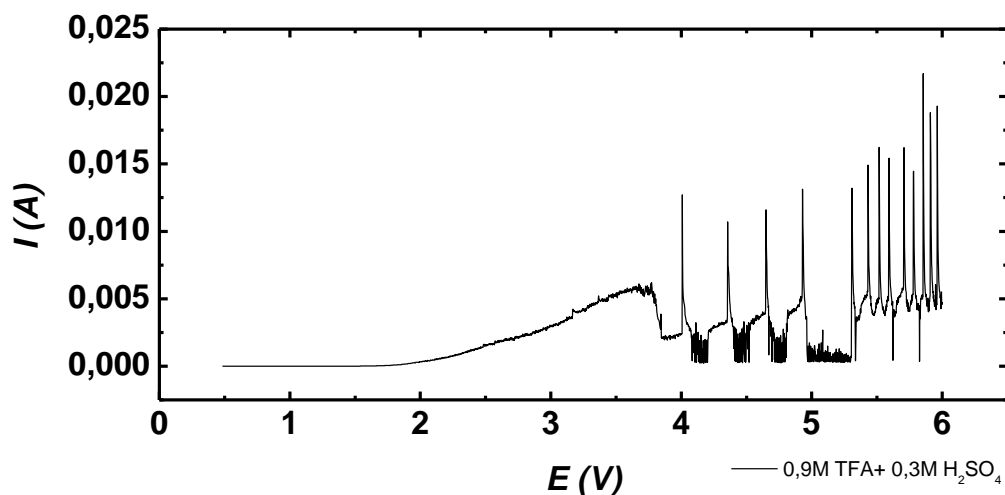
Γενικά τα πειράματα έγιναν με δύο τρόπους: με το ηλεκτρόδιο κατακόρυφο και στραμμένο προς τα κάτω, και με το ηλεκτρόδιο κατακόρυφο και στραμμένο προς τα πάνω. Όταν η κλίση του στραμμένου προς τα κάτω ηλεκτροδίου μεγάλωνε οι ταλαντώσεις γινόταν πιο γρήγορες. Αυτό εξηγείται λόγω της άνωσης που σπρώχνει την φυσαλίδα προς τα πάνω, αλλά και λόγω του ότι έτσι δημιουργείται μία ασυμμετρία η οποία δίνει μία οδό διαφυγής στην φυσαλίδα. Αντίθετα, βλέπουμε πως όταν δεν έχουμε ταλαντώσεις, αλλά το ηλεκτρόδιο παθητικοποιείται από μία μεγάλη φυσαλίδα, απαιτούνται μεγάλες αλλαγές στην κλίση ώστε να αποκολληθεί η φυσαλίδα. Όταν το ηλεκτρόδιο στρέφεται προς τα πάνω η συμπεριφορά αλλάζει κυρίως σε ό,τι αφορά στο πάνω όριο των γαλβανοστατικών ταλαντώσεων το οποίο υπερβαίνει τα 40mA (σχήμα 3.27). Για να αποφευχθούν οι επιδράσεις από μικρο-αλλαγές στην κλίση του ηλεκτροδίου, χρησιμοποιήθηκε αλφάδι για να διατηρείται η κλίση σταθερή σε κάθε πείραμα.



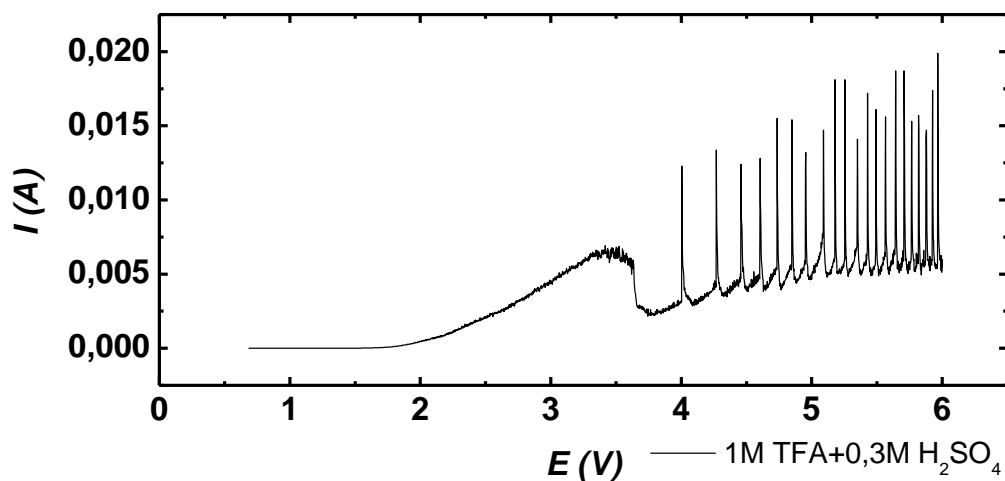
Σχήμα 3.27 Γαλβανοστατικές ταλαντώσεις σε 35mA σε ηλεκτρόδιο με προσανατολισμό προς τα πάνω

### 3.2.10 Εξάρτηση από τις συγκεντρώσεις

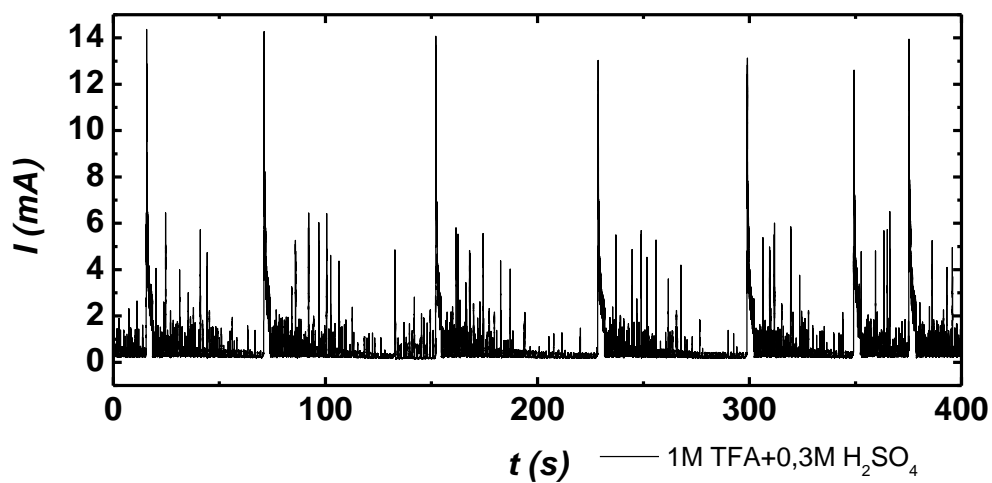
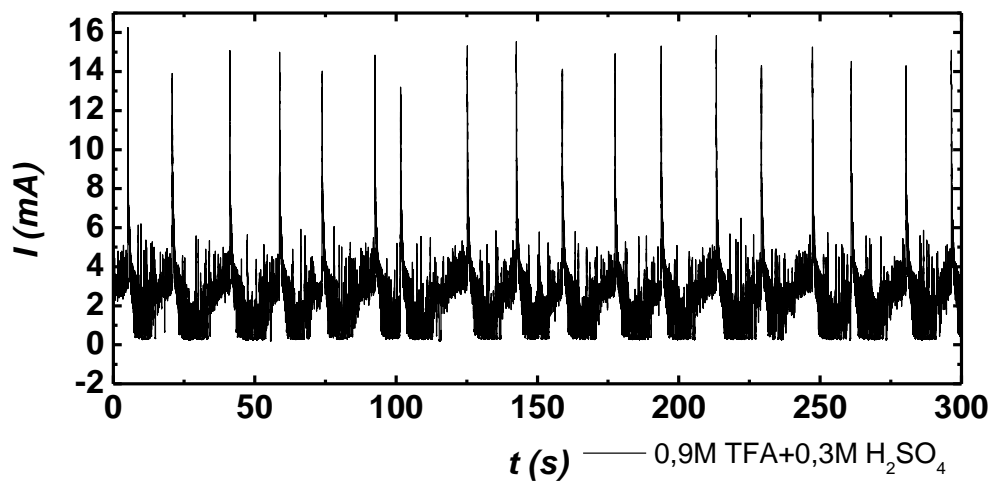
Η επίδραση της συγκέντρωσης μελετήθηκε σε διαλύματα 0,9M TFA+0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 1M TFA+ 0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Συγκεκριμένα, από το ποτενσιοδυναμικά πειράματα μπορούμε να δούμε πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση τόσο μικρότερο είναι το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται η έναρξη των ταλαντώσεων (σχήμα 3.28). Αντίθετα, όταν μικραίνει η συγκέντρωση φαίνεται να μικραίνει και η περίοδος της ταλάντωσης (σχήμα 3.29).







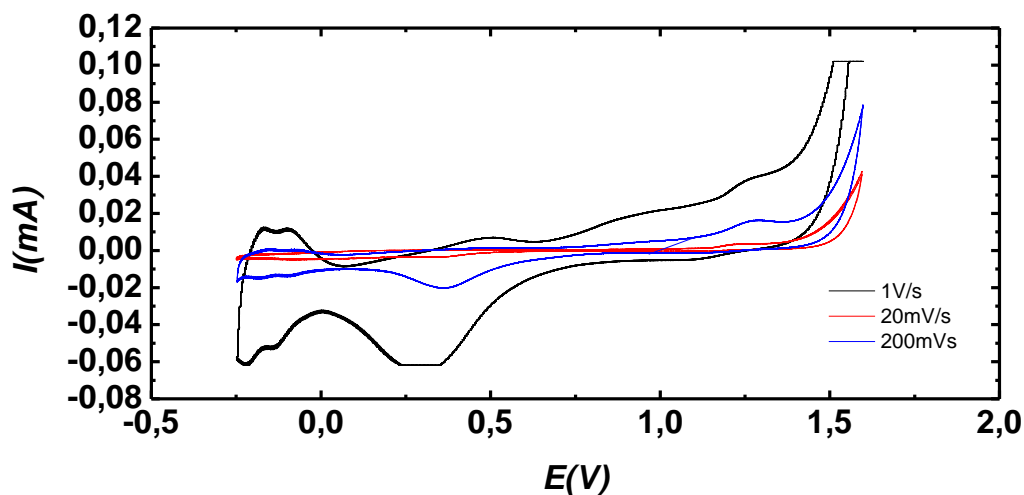
Σχήμα 3.28 Ποτενδιοδυναμικές καμπύλες σε διάφορα δυναμικά



Σχήμα 3.29 Ποτενσιοστατικές καμπύλες σε διάφορα δυναμικά

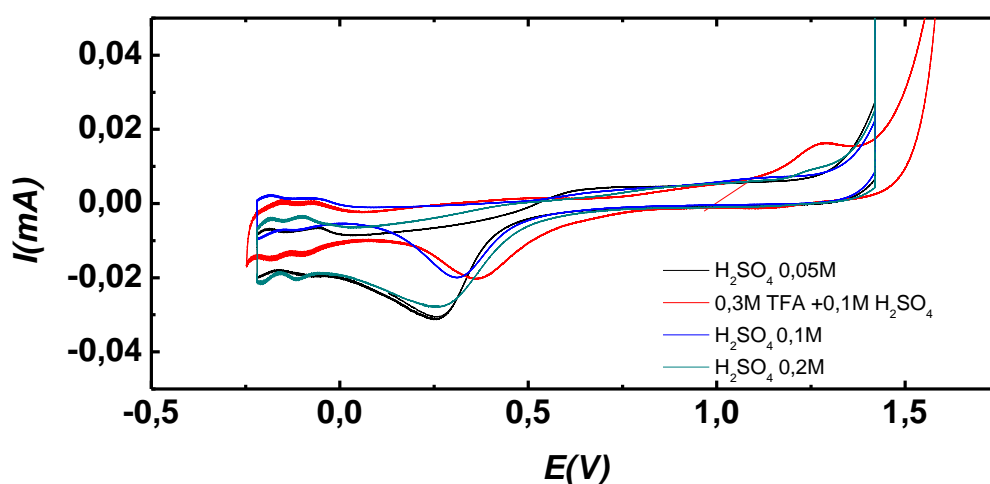
### 3.2.11 Κυκλική βολταμμετρία

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχ. 3.30) φαίνεται η επίπτωση της ταχύτητας σάρωσης σ' αυτήν. Βλέπουμε πως όσο πιο γρήγορα γίνεται η κυκλική βολταμμετρία, τόσο πιο μεγάλο είναι το ρεύμα που παρατηρείται. Επίσης, βλέπουμε πως η κορυφή αναγωγής οξειδίων όσο αυξάνει ο ρυθμός σάρωσης, τόσο μετακινείται προς χαμηλότερα δυναμικά.



Σχήμα 3.30 Κυκλική βολταμμετρία διαλύματος 0,3M TFA+ 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Στο σχήμα 3.31 βλέπουμε την μεταβολή των βολταμμογραφημάτων από τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Οι μεταβολές αυτές φαίνονται μάλλον τυχαίες και δεν συμπίπτουν μ' αυτές που θα περιμέναμε σύμφωνα με το κεφάλαιο 1.3.1.1.



Σχήμα 3.31 Κυκλική βολταμμετρία σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων

Ένα πράγμα που παρατηρήθηκε στα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι πως όταν υπάρχει στο διάλυμα ακόμα και μικροποσότητα ιόντων χλωρίων από κάποια πηγή,

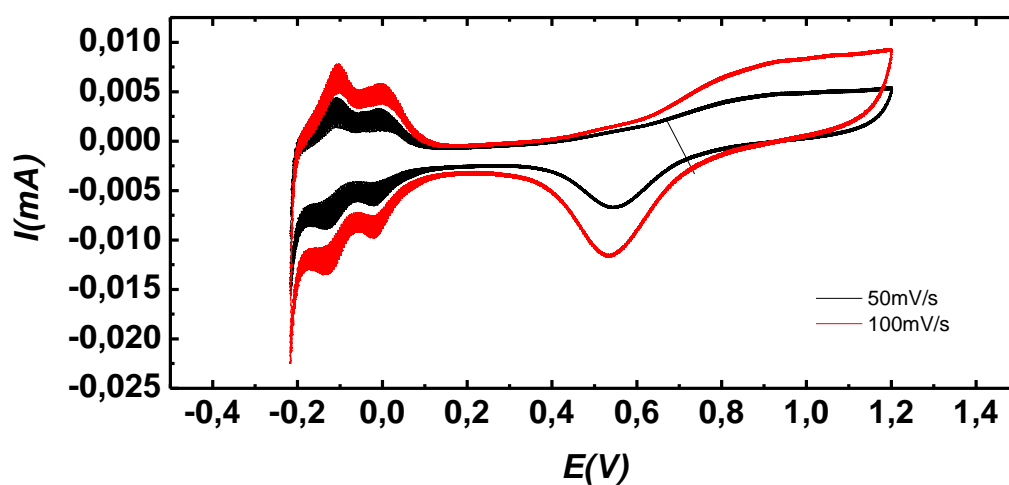
αυτό φαίνεται στο γράφημα με μια μικρή κορυφή πριν από την κορυφή αναγωγής οξειδίων περίπου στα 0,3V (π.χ σχ.3.33 στα 100mV/s).

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική που περιγράφηκε στην παράγραφο 1.3.1.1 για τον προσδιορισμό της πραγματικής επιφάνειας του λευκοχρύσου. Έτσι, μετρήθηκαν δύο ηλεκτρόδια ίδιας διαμέτρου (1mm) και φαινόμενης επιφάνειας 0,0078mm<sup>2</sup>, όπου το πρώτο (σχ.3.32) δεν είχε λειανθεί, και το δεύτερο είχε λειανθεί με γυαλόχαρτο P600 (σχ.3.33), το οποίο είναι σχετικά τραχύ για τον λευκόχρυσο. Οι μετρήσεις έγιναν για δύο διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Έτσι τα αποτελέσματα μας είναι τα εξής:

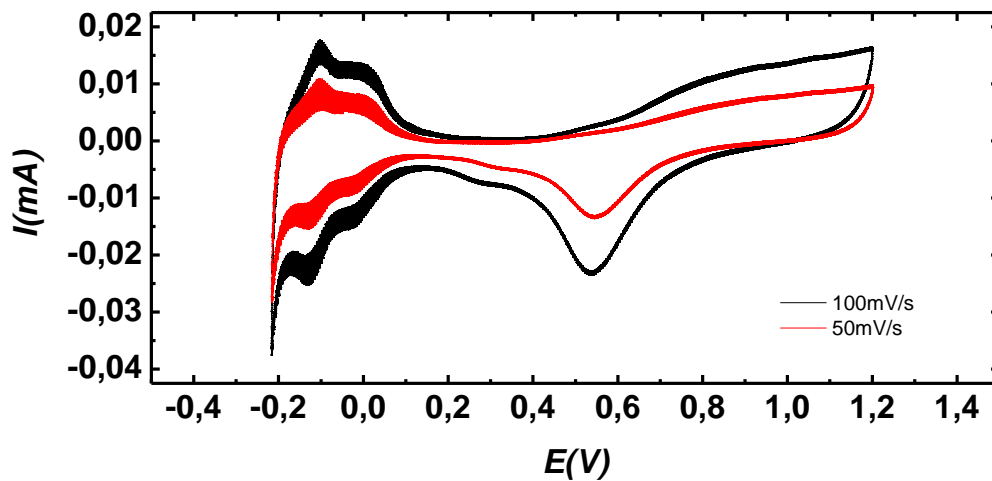
Σχ.3.32: 100mV/s  $S_r=0,064\text{cm}^2$ , 50mV/s  $S_r=0,075\text{cm}^2$

Σχ.3.33: 100mV/s  $S_r=0,111\text{cm}^2$ , 50mV/s  $S_r=0,120\text{cm}^2$

Παρατηρούμε πως υπάρχει μια διαβάθμιση όπως θα την περιμέναμε με το δεύτερο ηλεκτρόδιο να επιβεβαιώνεται ότι έχει μεγαλύτερη πραγματική επιφάνεια. Επίσης, παρατηρούμε πως οι δύο διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης δίνουν παρόμοια αποτελέσματα, άρα η μέθοδος μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη.



Σχήμα 3.32 Κυκλικά βολταμογραφήματα για διάλυμα 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε ηλεκτρόδιο που δεν έχει λειανθεί.



Σχήμα 3.33 Κυκλικά βολταμμογραφήματα για διάλυμα 0,5M  $H_2SO_4$  σε ηλεκτρόδιο που έχει λειανθεί με γυαλόχαρτο P600.

#### 4. Συμπεράσματα

- Το σύστημα Cu/TFA εμφανίζει δυναμική αστάθεια και ημί-παθητικοποίηση για συγκέντρωση TFA 0,5M. Για μικρότερες συγκεντρώσεις δεν εμφανίζεται αστάθεια στο σύστημα.
- Η πτώση της κλίσης του ρεύματος στην ανοδική πόλωση του συστήματος Cu/TFA οφείλεται σε χημικά είδη που προσροφόνται στην επιφάνεια.
- Το σύστημα Cu/0,5MTFA παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τα αντίστοιχα Cu/0,5MCH<sub>3</sub>COOH+0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και Cu/0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, καθώς όλα παρουσιάζουν ημι-παθητικοποίηση σε υψηλά δυναμικά. Παρ' όλα αυτά τα τελευταία δεν εμφανίζουν ασταθή περιοχή.
- Τα χλωριόντα επιδρούν στην κυκλική βολταμμογραφία του συστήματος Pt/TFA+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δημιουργώντας μία επιπλέον μικρή κορυφή περίπου στα 0,3V
- Η πραγματική επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου Pt μπορεί να μετρηθεί με κυκλικό βολταμμογράφημα σε διάλυμα 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Τα συστήματα Pt/TFA+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παρουσιάζουν ταλαντώσεις του ρεύματος και του δυναμικού λόγω της έκλυσης φυσαλίδων.
- Η έκλυση φυσαλίδων στα παραπάνω συστήματα επηρεάζεται πάρα πολύ από την τραχύτητα της επιφάνειας.
- Ανοιχτό είναι ακόμα το ζήτημα του μηχανισμού των δράσεων στο σύστημα Cu/TFA καθώς και η σχέση του με παρόμοια συστήματα.
- Τέλος, ανοιχτό είναι το θέμα της εύρεσης της ακριβούς σχέσης της τραχύτητας με την έκλυση φυσαλίδων στο Pt/TFA+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## **Βιβλιογραφία**

- Becerra et al. 1987 : J.G.Becerra, R.C.Salvezza and A.J.Arvia, J.Appl. Electrochem. 17 (1987) 779
- Brandon and Kelsall 1985 : N.P.Brandon and G.H.Kelsall. J.Appl.Electrochem. 15 (1985) 475-484
- Brandon et al. 1985 : J.Appl.Electrochem. 15 (1985) 485-493
- Cassie and Baxter 1994 : A.B.D.Cassie, S.Baxter Trans.Farad.Soc. 40 (1944) 546
- Conway and Liu 1988 : B.E.Conway and T.C.Liu, J.Electroanal. Chem 242 (1988) 317
- Conway and Vijh 1967 : B.E.Conway and A.K.Vijh, Electrochim.Acta 12 (1967) 102
- Cordeiro et al. 1993 : G.G.O.Cordeiro, O.E.Barcia and O.R.Mattos, Electrochim.Acta 38 (1993) 319
- Eberson 1967 : L.Eberson Electrochim.Acta 12 (1967) 1473
- Gabrielli et al 1989 : C.Gabrielli, F.Huet, M.Keddam, A.Macias and A.Sahar. J.Appl.Electrochem. 19 (1989) 617-629
- Gabrielli et al 2002a : C.Gabrielli, F.Huet, and R.P.Nogueira Electrochim.Acta 47 (2002) 2043-2048
- Gabrielli et al 2002a : C.Gabrielli, F.Huet, and R.P.Nogueira J.Electrochem.Soc 149 (2002) E71-E77
- Karantonis et al.2010 : A.Karantonis, E.Bourbos and D.Koutsaftis, Chem.Phys.Lett., 490 (2010) 69-71
- Kristof and Pritzker 1997 : J.Appl.Electrochem., 27 (1997) 255-265
- Li et al.2004 : L.Li, S.Chen, H.Wu and H.Cui, J.Serb, Chem.Soc. 69 (2004) 33
- Lu et al.,2010 : Y.Lu, W.Wang, H.Xu, X.Kong, J.Wang, Corr.Sci 52 (2010) 780
- Mattson and Bockris,1959 : E.Mattson and J.O'M.Bockris, Trans.Farad.Soc. 40 (1954) 1586
- Parmananda et al. 1994 : P.Parmananda, H.D.Dewald and R.W.Rollins, Electrochim. Acta 39 (1994) 917
- Potkonjak et al. 2010 : N.Potkonjak, T.Potkonjak, N.Tanja, S.N.Bлагоjevic and S.Anic Mater.Sci.Forum 518 (2006) 301
- Reyleigh 1917 : Rayleigh Philos.Mag. 94 (1917)
- Rodriguez et al.2000 : J.M.D.Rodriguez, J.A.H.Melian and J.P Pena, J.Chem.Educ. 77 (2000) 1195

Scriven 1959 : L.E.Scriven Chem.Eng.Sci. 1 (1959) 1

Vassiliev and Grinberg 1991 : Yu.B.Vassiliev and V.A.Grinberg J.Electroanal.Chem 308 (1991) 1-16

Woods 1970 : R.Woods, Electrochim.Acta 15 (1970) 815

Wu et al.1981 : J.S.Wu and K.Nobe, Corrosion 37 (1981) 223