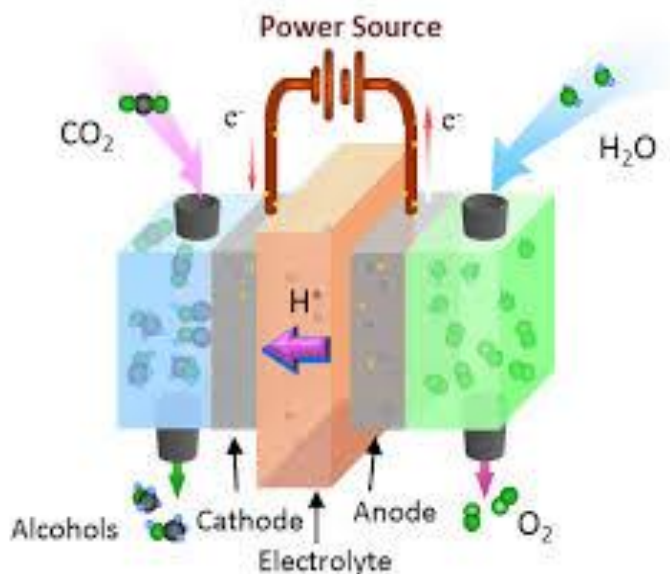


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ



ΕΙΔΙΚΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τίτλος: ΑΝΟΔΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ Pt-TiO₂ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΣΕ
ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

ΜΠΙΟΡΝ ΧΑΣΑ (420)

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΓΙΑΝΝΟΥΛΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ (Καθηγητής τμήματος Φυσικής)

ΚΑΤΣΑΟΥΝΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ (Επίκουρος καθηγητής τμήματος Χημικών Μηχανικών)

ΒΑΓΕΝΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ (Καθηγητής τμήματος Χημικών Μηχανικών)

ΠΑΤΡΑ 2013

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας ειδικής ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για την ανάθεση της εργασίας αυτής και κυρίως για την καθοδήγηση και την αμέριστη συμπαράσταση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της μελέτης.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Βαγενά που με δέχτηκε στο εργαστήριο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή, κ. Παναγιώτη Γιαννούλη, που με δέχτηκε στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα του τμήματος Φυσικής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους του Εργαστηρίου. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου καθώς και στους φίλους μου για την πολύτιμη ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν.

Πίνακας περιεχομένων

Εισαγωγή.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 (ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ).....	13-35
1.1 DSA ^R (dimensionally stable anodes)	13
1.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων.....	14
1.2.1 Κυκλική Βολταμετρία (CV)	14
1.2.2 Βολταμογραφική μελέτη ηλεκτροδιακών αντιδράσεων.....	18
1.2.3 Χρονοαμπερομετρία.....	22
1.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων.....	29
1.3.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction,XRD).....	29
1.3.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS).....	32
1.3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 (ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ).....	36-38
2.1 Παρασκευή των διμεταλλικών ανοδικών ηλεκτροδίων Pt-TiO ₂	36
2.2 Πειραματική Διάταξη.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 (ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ).....	39-58
3.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων Pt-TiO ₂ /Ti	39
3.1.1 XRD-XPS-SEM	39
3.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων Pt-TiO ₂ /Ti	43
3.2.1 Κυκλική Βολταμετρία (CV)	43
3.2.2 Πειράματα ρόφησης-οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα	47
3.2.3 Ηλεκτροχημικά Ενεργή Επιφάνεια (EAS)	50
3.2.4 Ηλεκτροχημική οξείδωση μεθανόλης-αιθανόλης.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 (ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ)	58

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την ελεύθερη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απ' ευθείας σε ηλεκτρική. Η βασική δομή μίας κυψελίδας καυσίμου αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη, υγρό ή στερεό, σε επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό ηλεκτρόδιο. Σε αυτά τα ηλεκτρόδια τροφοδοτούνται αέρια έτσι ώστε να πραγματοποιείται αντίδραση οξειδωσης στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Από τις δύο αυτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταναλώνεται στο εξωτερικό κύκλωμα. Η λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου μπορεί να παρομοιαστεί σε αρκετά σημεία με τη λειτουργία μίας κλασσικής μπαταρίας. Τα δύο συστήματα όμως έχουν θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ τους. Η μπαταρία λειτουργεί σαν αποθήκη ενέργειας, παράγοντας ενέργεια μέχρι να εξαντληθούν τα αντιδρώντα που είναι αποθηκευμένα μέσα στο σώμα της μπαταρίας (αποφόρτιση). Για να συνεχίσει να λειτουργεί πρέπει να αντικατασταθούν τα αντιδρώντα ή αν είναι δυνατόν να αναγεννηθούν μέσω επαναφόρτισης. Αντίθετα, στις κυψελίδες καυσίμου, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συνεχίζουν να πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια για όσο χρόνο τροφοδοτούμε αέρια σε αυτά. Εκτός από την δυνατότητα παραγωγής ενέργειας, με πολλά περιβαλλοντικά αλλά και λειτουργικά οφέλη όπως γίνεται φανερό στη συνέχεια, οι κυψελίδες καυσίμου δίνουν την δυνατότητα συμπαραγωγής χρήσιμων ή άλλων παροχών, όπως π.χ. ζεστό νερό, ταυτόχρονα με την παραγωγή ενέργειας. [1-3]

Ιστορική αναδρομή

Το 1839 ο Sir William Grove ανέπτυξε την πρώτη κυψελίδα καυσίμου στην Αγγλία (Johnson Matthey, 2007). Ο Grove πίστευε ότι αφού είναι δυνατόν να διαχωριστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη βοήθεια της ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτρόλυση), τότε η αντίστροφη διαδικασία αντιδρώντας το οξυγόνο με το υδρογόνο και παράγοντας ηλεκτρισμό πρέπει να είναι επίσης εφικτή. Για να δοκιμάσει αυτή τη θεωρία, τοποθέτησε δύο λωρίδες πλατίνας σε χωριστές σφραγισμένες φιάλες, το ένα περιείχε υδρογόνο και το άλλο οξυγόνο. Όταν τα δοχεία αυτά ήταν βυθισμένα σε αραιό θειικό οξύ, ένα ηλεκτρικό ρεύμα άρχισε να ρέει ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και να παράγεται νερό στις φιάλες αερίου. Για να αυξήσει την ηλεκτρική τάση που παράγεται, ο Grove συνέδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά, έτσι ώστε να κατασκευάσει αυτό που εκείνος ονόμασε ως «μπαταρία αερίων». Οι χημικοί Ludwig Mond και Charles Langer επινόησαν τον όρο «κυψελίδα καυσίμου» το 1889, καθώς προσπαθούσαν να κατασκευάσουν την πρώτη συγκεκριμένη συσκευή χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικό αέρα και βιομηχανικά αέρια του άνθρακα. Επιστήμονες και μηχανικοί σύντομα κατάλαβαν ότι θα έπρεπε να ξεπεραστούν πολλά εμπόδια, ώστε αυτή η νέα τεχνολογία να είναι εμπορικά διαθέσιμη. Μέχρι το τέλος του 19ου αιώνα, ο κινητήρας εσωτερικής καύσης ήταν στο επίκεντρο και η εκτεταμένη εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων απομάκρυνε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας από τις κυψελίδες καυσίμου.

Το επόμενο μεγάλο κεφάλαιο στην ιστορία των κυψελίδων καυσίμου γράφτηκε από το μηχανικό, Δρ Thomas Francis Bacon, στο Πανεπιστήμιο του Cambridge της Αγγλίας. Το 1932,

ο Bacon επανέφερε στο προσκήνιο την κυψελίδα που είχαν αναπτύξει οι Mond και Langer, εφαρμόζοντας διάφορες τροποποιήσεις στο αρχικό σχέδιο. Αυτές συμπεριλάμβαναν την αντικατάσταση των ηλεκτροδίων πλατίνας με νικελίου γάζας που είναι λιγότερο δαπανηρά. Επίσης, αντικατέστησε τους ηλεκτρολύτες θειικού οξέως με αλκαλικό υδροξείδιο του καλίου, μια ουσία λιγότερο διαβρωτική για τα ηλεκτρόδια .

Αυτή η συσκευή η οποία ονομάστηκε «Κυψελίδα Bacon», ήταν στην ουσία η πρώτη αλκαλική κυψελίδα καυσίμου(AFC). Θα περάσουν άλλα 27 χρόνια έως ότου ο Bacon θα μπορέσει να υλοποιήσει μια πραγματικά λειτουργική κυψελίδα καυσίμου. Το 1959, ο Bacon θα παρουσιάσει μια κυψελίδα καυσίμου ικανή να παράγει 6kW ηλεκτρική ισχύ (σχήμα 1.1).

Επίσης, στο τέλος του 1959 ο Harry Karl Ihrig κατασκεύασε το πρώτο όχημα-κυψελίδων καυσίμου με ικανότητα ιπποδύναμης 20hp (15kW).



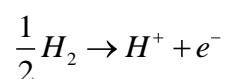
Σχήμα 1.1. Ο Bacon με τη κυψελίδα καυσίμου των 6kW.

Στο πιο πρόσφατο παρελθόν και ξεκινώντας από τα μέσα της δεκαετίας του 50 και τις αρχές της δεκαετίας του 60 έχουμε την εμφάνιση ενός ζοηρού ενδιαφέροντος για την κυψελίδα καυσίμου. Η NASA έψαχνε έναν τρόπο για να τροφοδοτήσει μια σειρά από επικείμενες διαστημικές πτήσεις. Η χρησιμοποίηση μπαταριών για την τροφοδοσία είχε ήδη αποκλειστεί λόγω του πολύ μεγάλου βάρους. Η ηλιακή ενέργεια ήταν υπερβολικά ακριβή για εκείνη την εποχή και η πυρηνική ενέργεια ήταν αρκετά επικίνδυνη. Έτσι, στην αναζήτηση της NASA για εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η κυψελίδα καυσίμου κρίνεται ως μια πιθανή λύση. Η NASA ξεκινάει την χρηματοδότηση ερευνών για την ανάπτυξη πρακτικά εφαρμόσιμων κυψελίδων καυσίμου που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν κατά τη διάρκεια των διαστημικών πτήσεων. Αυτές οι έρευνες καρποφορούν τελικά με την κατασκευή της πρώτης κυψελίδας καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC). Με αποτέλεσμα τα διαστημικά προγράμματα Gemini, Apollo και Spacelab να

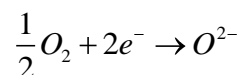
χρησιμοποιήσουν κυψελίδες καυσίμου. Κατά τη διάρκεια τώρα της δεκαετίας του 70, η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου αρχίζει να αναπτύσσεται κυρίως για συστήματα στη γη. Το πετρελαϊκό εμπόριο του 1973 και του 1979 έδωσε ώθηση στην ερευνητική προσπάθεια για τις κυψελίδες καυσίμου, καθώς οι Η.Π.Α και οι ευρωπαϊκές χώρες έψαχναν τρόπο ώστε να είναι λιγότερο εξαρτημένες από εισαγωγές πετρελαίου. Μια σειρά από εταιρείες και κυβερνητικές οργανώσεις ξεκίνησαν σοβαρή έρευνα για την υπέρβαση των εμποδίων ώστε να υπάρξει εμπορική εκμετάλλευση των κυψελίδων καυσίμου. Καθ' όλη τη δεκαετία του 1970 και του 1980, όλη η ερευνητική προσπάθεια ήταν αφοσιωμένη στην ανάπτυξη των υλικών που χρειάζονται, προσδιορίζοντας τη βέλτιστη πηγή καυσίμου και μειώνοντας δραστικά το κόστος της τεχνολογίας αυτής. Κατά τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μεγάλα τεχνικά άλματα με αποτέλεσμα οι κυψελίδες καυσίμου να αρχίζουν να έχουν εφαρμογή σε ένα μεγάλο πλέον εύρος.[1-3]

Αρχές λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου

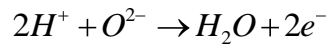
Η λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου βασίζεται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια του συστήματος και στην συνεπαγόμενη από αυτές μεταφορά φορτίου. Σχηματικά η διάταξη μίας κυψελίδας καυσίμου φαίνεται στο σχήμα 1.2 και αφορά κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιεί σαν καύσιμο υδρογόνο. Στο ανοδικό ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται το υδρογόνο, το οποίο απορροφάται στην περιοχή που συναντώνται οι τρεις φάσεις της ανόδου (ηλεκτρολύτης, καταλύτης, αέρια φάση) και ονομάζεται όριο τριών φάσεων. Η ανοδική ημιαντίδραση είναι:



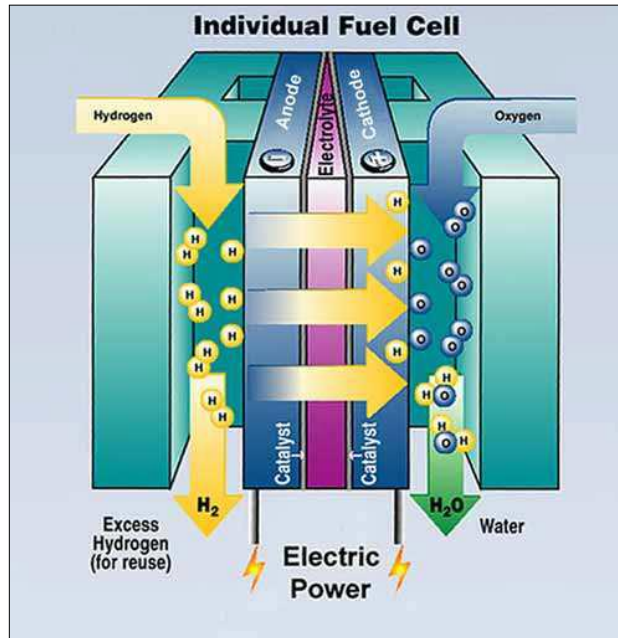
Σαν αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ρόφησης, ηλεκτρόνια κατευθύνονται από το ανοδικό προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση ρόφησης του οξυγόνου στην κάθοδο. Η καθοδική ημιαντίδραση είναι:



Στην συνέχεια τα ιόντα οξυγόνου άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου και αντιδρούν με τα ροφημένα ιόντα υδρογόνου. Έτσι παράγεται νερό το οποίο εκροφάται δημιουργώντας νέες θέσεις ρόφησης καυσίμου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όσο χρόνο τροφοδοτούμε αέρια στα δύο ηλεκτρόδια. Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση στα δύο ηλεκτρόδια είναι:



και αφορά περίπτωση κυψελίδας καυσίμου που χρησιμοποιεί ηλεκτρολύτη που άγει ιόντα οξυγόνου O^{2-} .



Σχήμα 1.2. Αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου.

Κυψελίδες που χρησιμοποιούν άλλα καύσιμα, π.χ. μεθάνιο λειτουργούν ανάλογα αλλά με ελαφρώς πολυπλοκότερες αντιδράσεις, επί παραδείγματι *in situ* αναμόρφωση του μεθανίου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα και στη συνέχεια ηλεκτροχημική καύση αυτών των προϊόντων στην περίπτωση των SOFC. Θεωρητικά κάθε ουσία ή ένωση που μπορεί να οξειδωθεί ηλεκτροχημικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο σε μία κυψελίδα καυσίμου και κάθε ουσία ή ένωση που μπορεί να αναχθεί ηλεκτροχημικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν οξειδωτικό μέσο. [4]

Είδη κυψελίδων καυσίμου

Οι κυψελίδες καυσίμου διακρίνονται κυρίως ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν.

Έτσι έχουμε:

- I. Κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC ή PEFC).
- II. Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (AFC).
- III. Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).
- IV. Κυψελίδες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).
- V. Κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC).

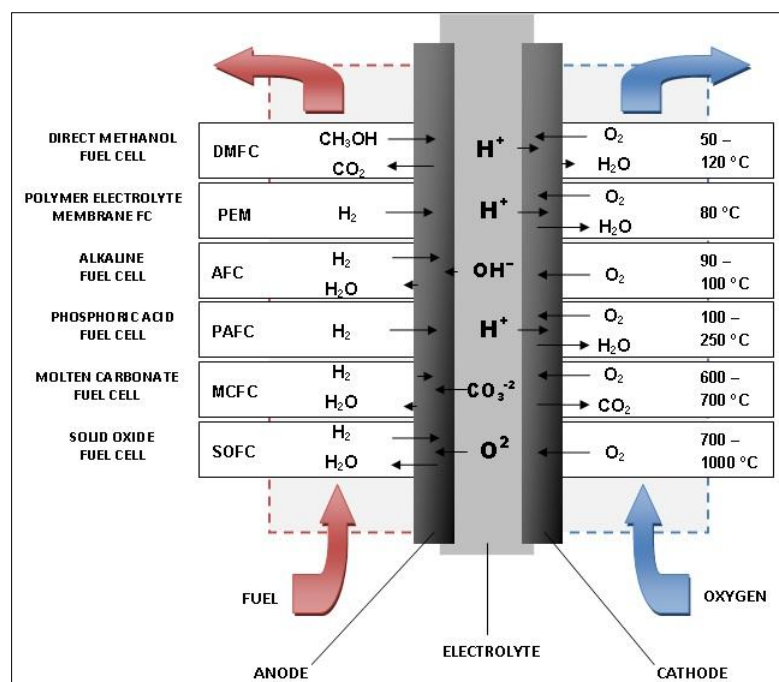
Επίσης, μπορούν να διακριθούν και με βάση το καύσιμο που χρησιμοποιούν:

Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC) ή Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). Είναι κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας κάποια αλκοόλη(π.χ. μεθανόλη) χωρίς επεξεργασία. Συνήθως είναι PEMFC.

Direct Carbon Fuel Cell (DCFC). Είναι κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας άνθρακα σαν καύσιμο στην άνοδο χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης. Μπορεί να είναι SOFC, MCFC ή AFC. Τέτοιου τύπου κυψελίδες θεωρητικά μπορούν να φτάσουν σε υψηλές αποδόσεις αλλά υπάρχουν διάφορα πρακτικά προβλήματα.

Ακόμη, ένας άλλος τρόπος διάκρισης των κυψελίδων καυσίμου είναι με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας.

- I. Χαμηλής θερμοκρασίας: είναι οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου(AFC), οι κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων(PEMFC) και οι κυψελίδες καυσίμου άμεσης μεθανόλης(DMFC).
- II. Μεσαίας θερμοκρασίας: είναι οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος(PAFC).
- III. Υψηλής θερμοκρασίας: είναι οι κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων(SOFC) και οι κυψελίδες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων(MCFC).



Σχήμα 1.3. Διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου, οι αντιδράσεις τους και οι θερμοκρασίες λειτουργίας.

Με βάση τα στοιχεία που περιγράφουν τα λειτουργικά και κατασκευαστικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων καυσίμου, είναι δυνατόν να γίνει μια σύγκριση μεταξύ τους. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται μια συνολική σύγκριση όλων των προαναφερθέντων τύπων κυψελίδων καυσίμου.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Ενυδατωμένη μεμβράνη από πολυμερές.	Υδροξείδιο του καλίου σε πίνακα από αμιάντο.	Υγρό φωσφορικό οξύ.	Υγρό λιωμένο ανθρακικό άλας σε LiAlO ₂ .	Κεραμικός (σταθεροποιημένο ζirkόνιο)
Ηλεκτρόδια	Άνθρακας.	Από στοιχεία μετάπτωσης.	Από άνθρακα.	Νικέλιο και οξειδία του νικελίου.	Κεραμικά (μίγμα με μέταλλο)
Καταλύτης	Λευκόχρυσος.	Λευκόχρυσος.	Λευκόχρυσος.	Όμοια με τα ηλεκτρόδια.	Όμοια με τα ηλεκτρόδια.
Εσωτερικοί σύνδεσμοι	Μεταλλικοί ή από άνθρακα.	Μεταλλικοί.	Γραφίτης.	Ανοξειδωτος χάλυβας ή νικέλιο.	Από νικέλιο, κεραμικοί ή χαλύβδινοι.
Θερμοκρασία λειτουργίας	40-80 °C	65-220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Μεταφέρσιμο ιόν	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ₂ ²⁻
Εξωτερικός αναμορφωτής	Ναι.	Ναι.	Ναι.	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα.	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα.
Εξωτερική μετατροπή CO σε H.	Ναι. Καθαρισμός για απομάκρυνση του CO.	Ναι. Καθαρισμός για απομάκρυνση του CO και του CO ₂ .	Ναι.	Όχι.	Όχι.
Κύρια μέρη κυψέλης	Από άνθρακα.	Από άνθρακα.	Από γραφίτη.	Από ανοξειδωτα υλικά.	Κεραμικά.
Διαχείριση νερού	Εξατμιζόμενο.	Εξατμιζόμενο.	Εξατμιζόμενο.	Αέριο.	Αέριο.
Διαχείριση θερμότητας	Επεξεργασία καυσίμου και αποβολή σε υγρό ψυκτικό.	Επεξεργασία καυσίμου και βοήθεια στη κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη.	Επεξεργασία καυσίμου και αποβολή σε ψυκτικό ή παραγωγή ατμού.	Επεξεργασία καυσίμου και εσωτερική διαμόρφωση.	Επεξεργασία καυσίμου και εσωτερική διαμόρφωση.
Απόδοση	40-50 %	50-70 %	40-45 %	50-60 %	50-60 %
Ισχύς	Έως 250 KW	Μέχρι 20 KW	Άνω των 50 KW	Άνω του 1 MW	Άνω των 200 KW
Εφαρμογές	Μεταφορές, οχήματα, κινητές εφαρμογές, ηλεκτροπαραγωγή.	Διαστημικά οχήματα και διαστημικές εφαρμογές.	Μεγάλη εφαρμογή σε συστήματα συνδυασμένου θερμικού κύκλου ισχύος 200 KW. Ηλεκτροπαραγωγή και συμπαραγωγή σε κτιριακές εγκαταστάσεις	Κατάλληλα για μέσης- μεγάλης ισχύος συστήματα συνδυασμένου θερμικού κύκλου ισχύος MW.	Για όλα τα μεγέθη των CHP συστημάτων 2 KW-MW.

Πίνακας 1.1. Πίνακας σύγκρισης διάφορων ειδών κυψελίδων καυσίμου.

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Ο ηλεκτρολύτης δεν επιτρέπει την ύπαρξη CO₂. ✚ Μηχανικά σταθερός ηλεκτρολύτης. ✚ Ελάχιστα προβλήματα των υλικών ακόμα και συνθήκες διάβρωσης. 	<ul style="list-style-type: none"> Ⓢ Απαιτεί μεγάλες ποσότητες Pt. Ⓢ Το CO καταστρέφει την άνοδο. Ⓢ Απαιτεί μεμβράνη υψηλού κόστους. Ⓢ Προβληματική διαχείριση νερού. Ⓢ Το H₂ είναι το μόνο ασφαλές καύσιμο.
AFC	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Πολλές εναλλακτικές στη χρήση καταλυτών. ✚ Καταλύτες χαμηλού κόστους. ✚ Καλύτερη κινητική της καθόδου σε σχέση με την PAFC. 	<ul style="list-style-type: none"> Ⓢ Δεν επιτρέπουν την ύπαρξη CO₂. Ⓢ Δεν επιτρέπουν τη χρήση καυσίμων που έχουν άνθρακα.
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Ο ηλεκτρολύτης τους δεν απορρίπτει το CO₂. ✚ Υψηλός βαθμός απόδοσης συστήματος ειδικά σε περιπτώσεις συμπαραγωγής. 	<ul style="list-style-type: none"> Ⓢ Το CO καταστρέφει την άνοδο. Ⓢ Το υδρογόνο είναι το μόνο ασφαλές καύσιμο. Ⓢ Χρησιμοποιεί καταλύτες υψηλού κόστους. Ⓢ Μη αντιστρεπτή κινητική O₂. Ⓢ Ηλεκτρολύτης χαμηλής απόδοσης.
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Υψηλής ταχύτητας κινητική στα ηλεκτρόδια. ✚ Αποδιδόμενη θερμότητα υψηλής ενθαλπίας. ✚ Το CO αποτελεί καύσιμο. ✚ Χαμηλότερους κόστους από τις PAFC. ✚ Δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης καυσίμου. 	<ul style="list-style-type: none"> Ⓢ Προβλήματα στα υλικά σχετικά με τη διάρκεια ζωής και μηχανικής σταθερότητας. Ⓢ Χαμηλή αντοχή σε θειούχες ενώσεις. Ⓢ Το CO₂, απαιτείται για την τροφοδοσία της καθόδου.
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Υψηλής ταχύτητας κινητική στα ηλεκτρόδια. ✚ Αποδιδόμενη θερμότητα υψηλής ενθαλπίας. ✚ Το CO αποτελεί καύσιμο. ✚ Δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης καυσίμου. ✚ Υψηλός βαθμός απόδοσης συστήματος. ✚ Κανένα πρόβλημα διαχείρισης ηλεκτρολύτη. ✚ Αμετάβλητη σύνθεση ηλεκτρολύτη. ✚ Δεν απαιτείται ανακύκλωση του CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> Ⓢ Υψηλό κόστος κατασκευής. Ⓢ Περιορισμοί στην επιλογή των υλικών λόγω υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Ⓢ Σχετικά υψηλή αντίσταση ηλεκτρολύτη.

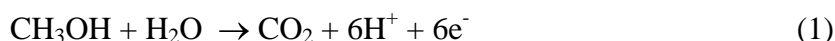
Πίνακας 1.2. Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα κυψελίδων καυσίμων.

Κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούν αλκοόλες ως απευθείας καύσιμο

Σε διάφορες εφαρμογές, οι κυψελίδες καυσίμου είναι ευρέως αναγνωρισμένες ως πολλά υποσχόμενες συσκευές για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση χημικών ενώσεων. Οι κυψελίδες καυσίμου έχουν το πλεονέκτημα ότι απελευθερώνουν ελάχιστες ή καθόλου επιβλαβείς εκπομπές κατά τη λειτουργία τους και σε μερικές περιπτώσεις, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για να τροφοδοτήσουν τις κυψελίδες καυσίμου μπορεί να θεωρηθούν ανανεώσιμα. Ειδικότερα οι κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούν αλκοόλες ως απευθείας καύσιμο (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFCs) προτείνονται ευρέως ως

γεννήτριες για κινητές εφαρμογές όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα [5]. Οι αλκοόλες είναι ιδανικά καύσιμα επειδή περιέχουν υψηλή πυκνότητα ενέργειας (ενέργεια ανά μονάδα όγκου) και υπάρχουν σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, πράγμα που κάνει εύκολο το χειρισμό, την μεταφορά και την αποθήκευσή του. Εκτεταμένες μελέτες έχουν γίνει με επίκεντρο τις κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούν ως απευθείας καύσιμο την μεθανόλη, μιας και έχει καλή κινητική της οξείδωσης σε σύγκριση με τις άλλες αλκοόλες σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ οξειδώνεται σε μεγάλο βαθμό σε CO₂, γεγονός που βοηθά στη μέγιστη αξιοποίηση των παραγόμενων ηλεκτρονίων [6]. Η τοξικότητα της μεθανόλης όμως καθώς και ο υψηλός ρυθμός διάχυσης μέσω της μεμβράνης στις κυψελίδες καυσίμου έχει οδηγήσει πολλούς ερευνητές να διερευνήσουν και άλλες αλκοόλες όπως η αιθανόλη [7-12]. Μεταξύ πολλών μεταλλικών καταλυτών, τα ηλεκτρόδια βασισμένα στην πλατίνα έχουν δείξει υψηλή ηλεκτροχημική ενεργότητα για την οξείδωση μεθανόλης και αιθανόλης [13-14]. Ωστόσο ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα της Pt είναι ότι το CO που παράγεται κατά την διαδικασία της οξείδωσης καταλαμβάνουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του [15-18].

Αν πάρουμε ως παράδειγμα την περίπτωση της οξείδωσης της μεθανόλης (μία διαδικασία 6 ηλεκτρονίων σύμφωνα με την χημική εξίσωση (1)):



δύο αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου: α) η αφυδρογόνωση της αλκοόλης σε CO και β) η αφυδρογόνωση του νερού σε οξυγόνο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η Pt σε συνδυασμό με το Ir είναι τα πιο αποτελεσματικά ηλεκτρόδια για την πρώτη αντίδραση. Ωστόσο, η Pt είναι μεταξύ των χειρότερων μετάλλων για την αφυδρογόνωση του νερού καθώς την ίδια στιγμή το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την πρώτη αντίδραση δηλητηριάζει τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα. Επομένως, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσουμε ένα άλλο υλικό τόσο για την ενίσχυση της αντίδρασης β) όσο και για την απομάκρυνση του προσροφημένου CO κατά το βήμα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Αυτό το ρόλο μπορεί να παίζει τέλεια το Ru το οποίο είναι ένας καλός καταλύτης για την αφυδρογόνωση του νερού. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι καταλύτες Pt-Ru είναι σήμερα οι καλύτερες διαθέσιμες εμπορικά άνοδοι για κυψελίδες καυσίμου με απευθείας καύσιμο την μεθανόλη.

Γενικότερα, υπάρχουν τρία διαφορετικά φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν μέρος όταν διμεταλλικά ή τριμεταλλικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ως άνοδοι στις DAFCs. Το πρώτο είναι το **φαινόμενο συνέργειας (cooperative effect)**. Υπάρχει μία διπλή συνεισφορά όπου το δεύτερο ή το τρίτο μέταλλο ενεργοποιεί το νερό σε χαμηλά δυναμικά και ενισχύει την ηλεκτροχημική οξείδωση του CO. Το δεύτερο είναι το **ηλεκτρονιακό φαινόμενο (electronic effect)** όπου η προσθήκη του δεύτερου μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της λειτουργίας της Pt. Δηλαδή, ο δεσμός Pt-CO αδυνατίζει εξαιτίας της μεταπήδησης του ηλεκτρονίου της στοιβάδας d από το δεύτερο μέταλλο στην Pt. Το τελευταίο φαινόμενο είναι το **γεωμετρικό (geometric effect)**. Σε αυτή την περίπτωση, το δεύτερο στοιχείο είναι γενικά ανενεργό και ο ρόλος του είναι να συνεισφέρει στην καλύτερη διασπορά της Pt με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερη EAS.

Τις τελευταίες δεκαετίες πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτών βασισμένους στην Pt [19-29]. Μέταλλα όπως Co, Os, Sn, Ir, Pd, W, Ni, Au, Fe κτλ. έχουν προταθεί για διμεταλλικά ή τριμεταλλικά ηλεκτρόδια με βάση την Pt με

ενισχυμένη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση κατά την οξείδωση αλκοολών [30-32]. Ωστόσο, το υψηλό κόστος αυτών των ηλεκτροδίων είναι ένα από τα κύρια μειονεκτήματα για την περαιτέρω εμπορευματοποίησή τους.

Σε αυτή τη μελέτη διμεταλλικά ηλεκτρόδια Pt-TiO₂ παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν κατά την οξείδωση της μεθανόλης και της αιθανόλης. Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η μείωση της περιεκτικότητας σε Pt του ανοδικού ηλεκτροδίου χωρίς απώλειες της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας. Το TiO₂ επιλέχθηκε λόγω της χημικής σταθερότητας και του πολύ χαμηλού κόστους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο.

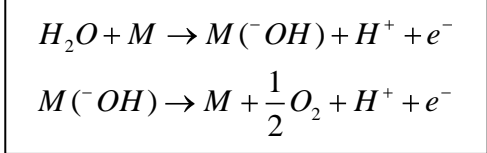
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.2 DSA^R (dimensionally stable anodes)

Τα DSA^R (dimensionally stable anodes) ηλεκτρόδια αποτελούνται από μια μεταλλική βάση (υπόστρωμα τιτανίου) επικαλυμμένη με μια λεπτή επίστρωση οξειδίου. Αυτά τα ηλεκτρόδια έχουν μελετηθεί και εξελιχθεί επιτυχώς από τη δεκαετία του '60 έως σήμερα [33-34]. Το βασικότερο πλεονέκτημα των DSA^R ηλεκτροδίων είναι η μακροζωία τους, μιας και αντέχουν σχεδόν μέχρι 10 χρόνια [35]. Η μεταλλική επιφάνειά τους έχει τη σωστή γεωμετρία ώστε να υποστηρίζει τα μεταλλικά οξείδια – ηλεκτροκαταλύτες για την επιθυμητή αντίδραση που πρόκειται κάθε φορά να λάβει χώρα. Εν γένει, σα υπόστρωμα επιλέγεται το τιτάριο (Ti) εξ' αιτίας ενός συνδυασμού μηχανικών ιδιοτήτων, χαμηλής πυκνότητας και αντίστασης στη διάβρωση. Από την άλλη όμως, κατά τη θερμική επεξεργασία του ηλεκτροδίου του τιτανίου, έχουμε μερική οξείδωσή του διότι σχηματίζεται ένα λεπτό μονωτικό στρώμα TiO_x μεταξύ του υποστρώματος και του ηλεκτροκαταλύτη, το οποίο μπορεί να μειώσει δραστικά τη ζωή του ηλεκτροδίου [36].

Έχει επίσης αποδειχθεί, ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων σε υδάτινο περιβάλλον συμβαίνει χωρίς απώλεια της ενεργότητας του ηλεκτροδίου, μόνο σε υψηλά δυναμικά όπου συναντάται η έκλυση O₂ [37-38]. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η φύση του υλικού του ηλεκτροδίου επηρεάζει την επιλεκτικότητα αλλά και την αποδοτικότητα μιας διεργασίας [39-41]. Προκειμένου να εξηγήσουμε αυτές τις παρατηρήσεις έχει προταθεί ένα γενικό μοντέλο για την ανοδική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε υδάτινο περιβάλλον. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στο διαχωρισμό των ηλεκτροδίων σε δυο κατηγορίες : «ενεργά» και «μη ενεργά» ηλεκτρόδια.

Σύμφωνα με το μηχανισμό που έχει επικρατήσει και αφορά την οξείδωση οργανικών ενώσεων σε οξείδια του μετάλλου [42], είναι δυνατό να λάβουν χώρα δύο παράλληλοι δρόμοι αντιδράσεων (Εξ.1-2).



Σε όλες τις περιπτώσεις, το αρχικό βήμα είναι η διάσπαση των μορίων του νερού που σχηματίζουν ροφημένες υδροξυλικές ρίζες. Η ηλεκτροχημική και χημική δραστηριότητα των ριζών αυτών εξαρτάται άμεσα από τη φύση του υλικού του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου.

Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας είχε αρχικά διατυπωθεί από τον O. Levenspiel [43] στην ετερογενή κατάλυση. Ορίστηκε σαν τον λόγο του πραγματικού ρυθμού αντίδρασης μέσα στον πόρο του καταλύτη προς τον ανεπηρέαστο ρυθμό από τη διάχυση. Απ' όσο μπορούμε να

γνωρίζουμε , οι R.F. Savinelli et al [44] είναι οι πρώτοι ερευνητές που εισήγαγαν τον όρο παράγοντας αποτελεσματικότητας, E_f , στην ηλεκτροχημεία.

Η φυσική σημασία του E_f έχει να κάνει με το ποσοστό της επιφάνειας του ηλεκτροδίου η οποία μετέχει σε μια χημική αντίδραση. Όταν το E_f τείνει στην μονάδα, τότε όλη η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εμπλέκεται στην αντίδραση, ενώ όσο το E_f μειώνεται τόσο ελαττώνεται το ποσοστό της επιφάνειας η οποία είναι διαθέσιμη για αντίδραση.

Η μέτρηση του βολταμετρικού φορτίου μπορεί να επιτρέψει τη δημιουργία μιας εμπειρικής σχέσης μεταξύ του βολταμετρικού φορτίου και της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας (EAS).

1.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων

1.3.1 Κυκλική Βολταμετρία

Σημασία της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου

Ανάμεσα στις ποτενσιοδυναμικές τεχνικές, η κυκλική βολταμετρία κατέχει εξέχουσα θέση στην μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τόσο σε σταθερά ηλεκτρόδια , π.χ υγρό μέταλλο (κρεμασμένη σταγόνα Hg), έλασμα ή σύρμα μετάλλου, όσο και σε περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια.

Η ιδιαίτερη σημασία της κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση (cyclic linear sweep voltammetry), εκτός του ότι λαμβάνεται γρήγορα, έγκειται στο γεγονός ότι προσφέρεται για μια πρώτη μελέτη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης παρέχοντας τόσο ποιοτικά όσο και ημι-ποσοτικά χαρακτηριστικά.

Θα μπορούσε κανείς να πει ότι παρόλο που η κυκλική βολταμετρία δεν ανήκει στις αναλυτικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, παρόλα αυτά ,όμως, αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Με την μέθοδο αυτή μπορεί κανείς να διαπιστώσει:

- Την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού
- Την αντιστρεπτότητα ή μη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης
- Τη διεξαγωγή της σε ένα ή περισσότερα στάδια
- Την πιθανή παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων
- Αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης
- Αν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδσης
- Αν η ηλεκτροχημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις κ.λ.π

Για τους παραπάνω λόγους, η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την καταλληλότερη ηλεκτροχημική τεχνική για την μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [45-48].

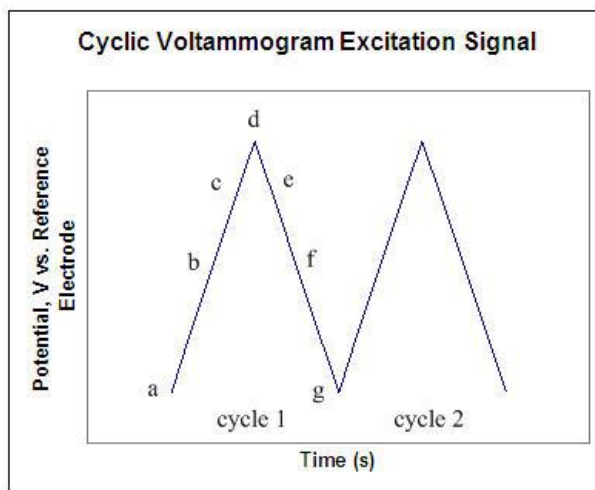
Αρχή της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψέλη (σύστημα δυο ή τριών ηλεκτροδίων) για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμαμάτων τάσης-έντασης (καμπύλες E-I) [45].

Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δυο ακραίες τιμές, οι οποίες τις πιο πολλές φορές ορίζονται από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του O_2 και καθοδικής έκλυσης του H_2 σε υδατικά τουλάχιστον διαλύματα. Η σάρωση είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Με τον τρόπο αυτόν, η ηλεκτροδιακή επιφάνεια αναγεννάται και ενεργοποιείται συνεχώς, αφού τα κατάλοιπα των ενδιάμεσων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων απομακρύνονται / αντιδρούν με την έκλυση των αερίων H_2 και O_2 .

Στο σχήμα 1.4 φαίνεται η γραμμική μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο, θεωρώντας ως σημεία αντιστροφής της σάρωσης τις τιμές του δυναμικού της ανοδικής (EO_2) και καθοδικής (EH_2) έκλυσης του O_2 και του H_2 αντίστοιχα. Εξαιτίας της τριγωνικής μορφής της καμπύλης E-t, η μέθοδος αυτή λέγεται και ποτενσιοστατική μέθοδος τάσης (potentiostatic voltage method).

Τα τμήματα a-d-g κ.τ.λ. αποτελούν τον πρώτο, δεύτερο κ.τ.λ. κύκλο σάρωσης δυναμικού, ενώ τα ανερχόμενα (a-d, g-) και κατερχόμενα (d-g,) τμήματα κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε **ανοδική σάρωση** (anodic sweep) και **καθοδική σάρωση** (cathodic sweep) δυναμικού του ηλεκτροδίου, που διαδέχονται η μια την άλλη. Κατά τις ανοδικές σαρώσεις πάνω στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν οξειδωτικές αντιδράσεις, ενώ οι καθοδικές σαρώσεις συνοδεύονται από αναγωγικές αντιδράσεις.

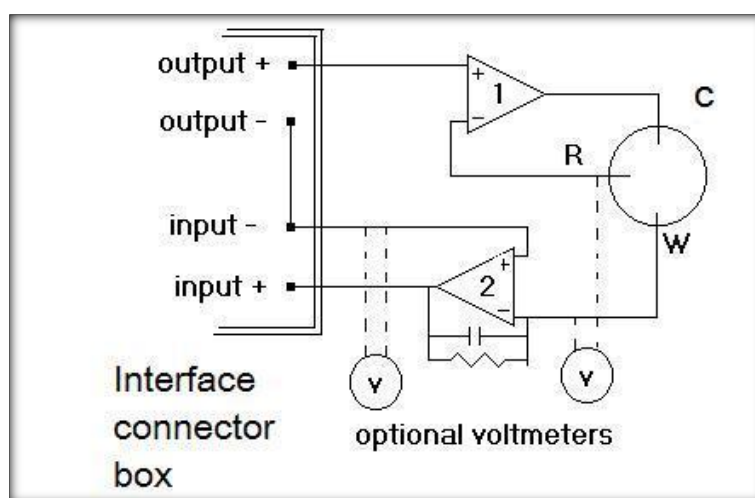


Σχήμα 1.4. Διάγραμμα τριγωνικής μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου.

Η πυκνότητα ρεύματος (ένταση ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας) που διέρχεται από τη μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης ή του χρόνου. Αυτό συμβαίνει επειδή η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού (potential scanning ή sweep rate) δηλ. η παράγωγος $dE/dt = u$ (Vs^{-1} ή mVs^{-1}) απαιτείται να είναι σταθερή.

- ❖ Όταν η ταχύτητα σάρωσης είναι μικρή (0,1 μέχρι 1 mV/ sec) το ηλεκτρόδιο θεωρείται ότι βρίσκεται κάτω από περίπου σταθερή τιμή δυναμικού για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Τότε, λέμε ότι η αντίδραση διεξάγεται κάτω από **συνθήκες ισορροπίας**. Σε αυτήν ανήκει κατεξοχήν η απλή (συνήθης) μέθοδος της πολαρογραφίας.
- ❖ Όταν η ταχύτητα σάρωσης είναι σχετικά μεγάλη, μεγαλύτερη από 10 mV/s τότε το ηλεκτρόδιο λέμε ότι βρίσκεται κάτω από **συνθήκες μη ισορροπίας**.

Για να είναι αυστηρά γραμμική η μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας με το χρόνο, πρέπει αδιάκοπα να συγκρίνεται και να εξισώνεται η πραγματική διαφορά δυναμικού (E_a), ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE), με την ονομαστική τιμή δυναμικού (E_n) που προμηθεύει στο ηλεκτρόδιο εργασίας η γεννήτρια. Η εξίσωση αυτή των δυναμικών E_a και E_n γίνεται διαμέσου του ποτενσιοστάτη με ένα χρόνο απόκρισης μικρότερο από 10^{-5} sec.



Σχήμα 1.5. Ένα τυπικό σύστημα βολταμετρίας με τρία ηλεκτρόδια

Οι καμπύλες τάσης - έντασης που καταγράφονται με τη διάταξη του σχήματος 1.5 λέγονται κυκλικά βολταμογραφήματα. Αυτά παρέχουν την απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή, χρονική γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Στο διάστημα αυτό λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που έχουν ως συνέπεια την αύξηση της έντασης του ρεύματος. Συγκεκριμένα κάθε ανοδική ή καθοδική κορυφή στο βολταμογράφημα μπορεί ν' αντιστοιχηθεί σε μια ηλεκτροχημική οξειδωτική ή αναγωγική αντίδραση. Η ένταση του ρεύματος είναι ενδεικτική για το ρυθμό της αντίδρασης (αύξηση του ρυθμού οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ρεύματος) [45].

Οργανολογία βολταμετρίας

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια βυθισμένα σε ένα διάλυμα που περιέχει την προσδιοριζόμενη ουσία και περίσσεια ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη, ο οποίος καλείται φέρων ηλεκτρολύτης (supporting electrolyte). Το ηλεκτρόδιο, στο οποίο πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές δράσεις και μεταβάλλεται το δυναμικό του με τον

χρόνο, καλείται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode). Το δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνήθως κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα ή ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου), το δυναμικό του οποίου παραμένει σταθερό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τέλος το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode), το οποίο συνήθως είναι ένα σύρμα λευκόχρυσου (Pt), και ο ρόλος του είναι η αγωγή του ηλεκτρισμού από την πηγή του σήματος μέσω του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο εργασίας [49-50].

Η πηγή του σήματος είναι μια γεννήτρια δυναμικού, από όπου το σήμα εξόδου εισάγεται στο κύκλωμα του ποτενσιοστάτη. Όλο το ρεύμα από τη πηγή μεταφέρεται από το αντιηλεκτρόδιο στο ηλεκτρόδιο εργασίας, καθώς το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει τόσο μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση ώστε να μη διαρρέεται από ρεύμα. Το κύκλωμα ελέγχου ρυθμίζει το ρεύμα έτσι ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς να είναι ίση με το δυναμικό εξόδου από τη γεννήτρια. Το ρεύμα που προκύπτει μετατρέπεται σε διαφορά δυναμικού και καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου, που είναι ανάλογος με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς [51]. Η κυψελίδα που χρησιμοποιείται για την εμφάνιση των ηλεκτροδίων στο διάλυμα, πρέπει να είναι από κατάλληλο υλικό, ώστε να μην επιβαρύνει το διάλυμα με προσμείξεις από τα τοιχώματα ή την επιφάνειά του. Κατάλληλα υλικά για την κατασκευή των κυψελίδων είναι το τεφλόν ή ο χαλαζίας. Για τον παραπάνω λόγο απαιτείται πολύ καλός καθαρισμός πριν τη χρήση της κυψελίδας στις μετρήσεις [52].

Ηλεκτρόδιο εργασίας

Η επιλογή του ηλεκτροδίου εργασίας επηρεάζει το μετέπειτα βολταμετρικό προσδιορισμό και εξαρτάται από την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του προσδιοριζόμενου συστατικού, το ρεύμα υποβάθρου, την περιοχή δυναμικών, την επαναληψιμότητα της ηλεκτροδιακής επιφάνειας καθώς και τη γεωμετρία του ηλεκτροδίου. Ένα ιδανικό ηλεκτρόδιο δίνει επαναλήψιμα αποτελέσματα, έχει υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο και ανανεώσιμη επιφάνεια [53]. Επίσης θα πρέπει να παράγει χαμηλό ρεύμα υποβάθρου σε μεγάλο εύρος δυναμικών [54].

Κάθε ηλεκτρόδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συγκεκριμένη περιοχή δυναμικών, η οποία εξαρτάται όχι μόνο από το υλικό του ηλεκτροδίου, αλλά και από τη σύσταση των διαλυμάτων στα οποία εμβαπτίζεται. Γενικά όμως ο περιορισμός του δυναμικού προς τις θετικές τιμές οφείλεται στα μεγάλα ρεύματα κατά την οξείδωση του ύδατος προς μοριακό οξυγόνο, ενώ προς τα αρνητικά οφείλεται στην αναγωγή του ύδατος προς υδρογόνο [55].

Ηλεκτρόδιο αναφοράς

Στις περισσότερες ηλεκτροχημικές εφαρμογές απαιτείται το δυναμικό του ενός ημιστοιχείου να είναι γνωστό, σταθερό και ανεξάρτητο από τη σύσταση του εξεταζόμενου διαλύματος. Αυτό το ηλεκτρόδιο καλείται ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι :

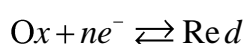
1) να είναι αντιστρεπτό και να ακολουθεί την εξίσωση του Nernst,

- 2) να αναπτύσσει δυναμικό που δε μεταβάλλεται με το χρόνο,
- 3) να επανέρχεται στο αρχικό δυναμικό του μετά τη διέλευση χαμηλής έντασης ηλεκτρικού ρεύματος,
- 4) να παρουσιάζει μικρή υστέρηση κατά την εφαρμογή ενός θερμοκρασιακού κύκλου [56].

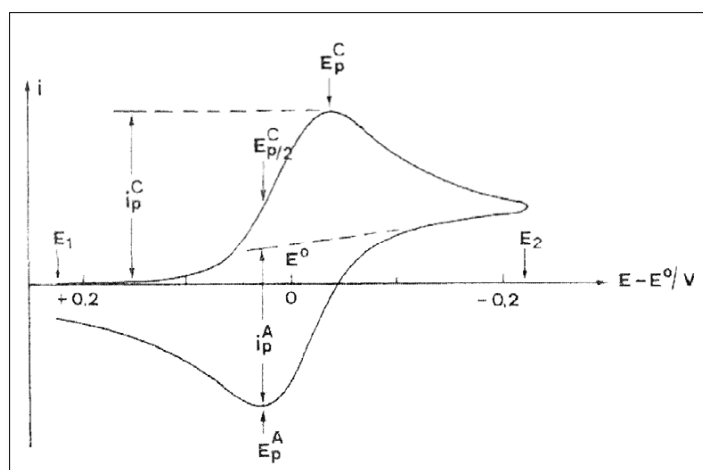
1.3.2 Βολταμογραφική μελέτη ηλεκτροδιακών αντιδράσεων

Αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Στην περίπτωση αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης της μορφής:



Το κυκλικό βολταμογράφημα έχει την μορφή που φαίνεται στο σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6. Κυκλικό βολταμογράφημα για μια αντιστρεπτή δράση.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα 1.6 η σάρωση του δυναμικού αρχίζει από το E_1 όπου δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση και τελειώνει στο E_2 όπου η αναγωγή του συστατικού Ox προς το συστατικό Red καθίσταται ρυθμιζόμενη από τη διάχυση. Καθώς το δυναμικό πλησιάζει το κανονικό δυναμικό E^0 της αντίδρασης, αρχίζει να λαμβάνει χώρα η αναγωγική αντίδραση. Το ρεύμα αυξάνεται διότι ελαττώνεται η επιφανειακή συγκέντρωση του Ox, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ροή ($dC_{Ox}/dx(x=0)$) του Ox στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Μετά το δυναμικό E^0 η επιφανειακή συγκέντρωση του Ox προοδευτικά τείνει στο μηδέν, ενώ η ροή πλησιάζει σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια αρχίζει να ελαττώνεται καθώς η περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο κενώνεται από το συστατικό Ox και εξελίσσεται η στιβίδα διάχυσης [45].

Η όλη συμπεριφορά οδηγεί σε καμπύλες τάσης - έντασης, οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστη τιμή της έντασης του ρεύματος λίγο μετά το κανονικό δυναμικό E^0 . Είναι προφανές ότι, όσο ταχύτερη είναι η σάρωση του δυναμικού, τόσο πιο απότομη θα είναι η άνοδος και η πτώση του ρεύματος.

Επίσης, όσο λιγότερο διαρκεί η σάρωση του δυναμικού ανάμεσα στις ακραίες τιμές του, τόσο η τιμή του μέγιστου ρεύματος γίνεται μεγαλύτερη.

Η καμπύλη τάσης - έντασης αποκτά την κανονική σιγμοειδή μορφή μιας στατικής καμπύλης, στην περίπτωση που η ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού γίνει πολύ μικρή. Σε ισορροπία θεωρούνται οι καμπύλες, όπως προαναφέραμε, για ταχύτητες $u=dE/dt < 0.1 \text{ mV/s}$.

Αν μετά από χρόνο λ , δηλαδή στο δυναμικό E_2 , αντιστραφεί η φορά σάρωσης του δυναμικού προς την αρχική τιμή του δυναμικού E_1 , η σάρωση θα είναι πάλι γραμμική με την ίδια ταχύτητα όπως και πριν (Σχήμα 1.4.). Τη στιγμή που αντιστρέφεται η φορά σάρωσης του δυναμικού, στο δυναμικό E_2 , υπάρχει κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια σημαντική συγκέντρωση του προϊόντος της αναγωγής. Το συστατικό Red συνεχίζει να δημιουργείται και κατά την αντίθετη σάρωση του δυναμικού. Καθώς πλησιάζουμε πάλι το κανονικό δυναμικό E^0 , η ταχύτητα σχηματισμού του Red ελαττώνεται, ενώ αρχίζει να οξειδώνεται το ίδιο προς το αρχικό συστατικό Ox.

Το ρεύμα από καθοδικό σταδιακά μετατρέπεται σε ανοδικό και φθάνει σε μια μέγιστη τιμή αμέσως μετά το δυναμικό E^0 . Στη συνέχεια ελαττώνεται κανονικά μέχρι το αρχικό δυναμικό E_1 . Στο δυναμικό αυτό το ανοδικό ρεύμα είναι μικρότερο από ότι είναι το αντίστοιχο καθοδικό στο δυναμικό E_2 , και αυτό επειδή το συστατικό Red δεν υπάρχει στο διάλυμα και ένα μέρος από αυτό που δημιουργήθηκε κατά την αναγωγή του Ox δεν επιστρέφει στο ηλεκτρόδιο, αλλά διαχέεται στον κυρίως όγκο του διαλύματος.

Καθώς επιστρέφει το δυναμικό στην αρχική τιμή συμπληρώνεται ένας κύκλος.

Τα i_p^C και i_p^A που διακρίνονται στο παραπάνω διάγραμμα παριστάνουν αντίστοιχα το μέγιστο καθοδικό και μέγιστο ανοδικό ρεύμα, ενώ με E_p^C και E_p^A συμβολίζονται τα δυναμικά που αντιστοιχούν στα δυο αυτά μέγιστα, επιτρέπουν το χαρακτηρισμό, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων ουσιών, που οξειδώνονται ή ανάγονται στα διάφορα ηλεκτρόδια.

Η μέγιστη τιμή του ρεύματος (το ρεύμα στην κορυφή) είναι:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_o^{1/2} \cdot u^{1/2} \cdot C_o^* \quad (1.1)$$

όπου,

I_p : κορυφή ανοδικού ρεύματος, [A]

n : αριθμός ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται

A : γεωμετρική επιφάνεια, [cm^2]

D_o : συντελεστής διάχυσης, [cm^2 / s]

C_o^* : Συγκέντρωση, [mol / cm^3]

u : Ρυθμός σάρωσης, [V/s]

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως **εξίσωση Randles – Sevcik [48]**.

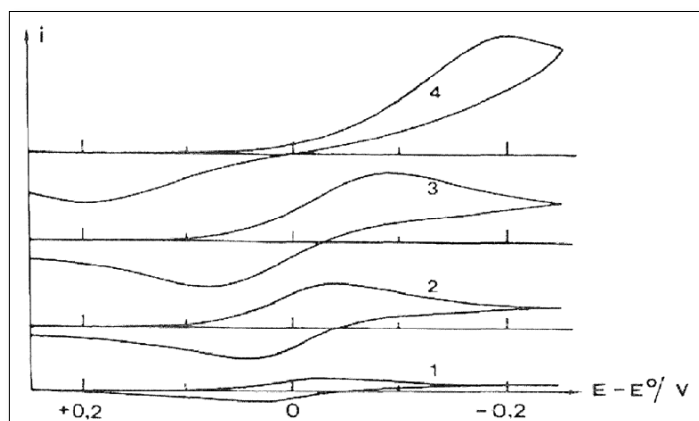
Τα χαρακτηριστικά διαγνωστικά κριτήρια μιας αντιστρεπτής ηλεκτροχημικής αντίδρασης, στους 25° C είναι:

- Το i_p είναι ανάλογο του $u^{1/2}$
- Το E_p είναι ανεξάρτητο από το u
- $i_p^A / i_p^C = 1$
- $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 56,5 / n \text{ mV}$
- $|E_p - E_p/2| = 56,5 / n \text{ mV}$

Εν κατακλείδι μπορούμε να πούμε ότι στην περίπτωση της αντιστρεπτής πορείας το κυκλοβολταμογράφημα θα έχει τη μορφή καμπύλης η οποία αποτελείται από δύο περίπου συμμετρικά κύματα, από τα οποία το ένα αντιστοιχεί στην **ανοδική** και το άλλο στην **καθοδική** σάρωση [45].

Μη αντιστρεπτές αντιδράσεις

Σε μικρές ταχύτητες σάρωσης δυναμικού, η μεταφορά μάζας είναι μικρότερη από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου, με αποτέλεσμα το κυκλικό βολταμογράφημα να είναι αντιστρεπτό. Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα μεταβολής δυναμικού, αυξάνεται και η ταχύτητα μεταφοράς μάζας, με αποτέλεσμα να γίνεται κάποια στιγμή συγκρίσιμη με την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου. Έτσι, η αντίδραση από αντιστρεπτή γίνεται προοδευτικά μη αντιστρεπτή, και τα δύο κύματα, καθοδικό και ανοδικό, απομακρύνονται το ένα απ' το άλλο. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 1.7, όπου δίνονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα για μια μη-αντιστρεπτή αντίδραση για διάφορες ταχύτητες μεταβολής του δυναμικού.



Σχήμα 1.7. Κυκλικά βολταμογραφήματα για μια μη αντιστρεπτή αντίδραση (παρουσία μόνο του O_2 στο διάλυμα για διάφορες ταχύτητες μεταβολής του δυναμικού (ηI^η αντιστοιχεί στην πιο μικρή ταχύτητα).

Στις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις, όσο αυξάνεται η ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού, τόσο περισσότερο απομακρύνονται τα E_p^C και E_p^A από το κανονικό δυναμικό E_o της αντίδρασης. Επίσης, παρατηρείται και μια μικρή μείωση του ρεύματος στην κορυφή (I_p) σε σχέση με το

ρεύμα της αντιστρεπτής αντίδρασης. Η σχέση που δίνει το I_p για μη αντιστρεπτές αντιδράσεις είναι:

$$(I_p)_{irr} = (2,99 \times 10^5) \cdot n \cdot (a_c \cdot n_a)^{1/2} \cdot A \cdot D_o^{1/2} \cdot u^{1/2} \cdot C_o^* \quad (1.2)$$

όπου,

I_p : κορυφή ανοδικού μη-αντιστρέψιμου ρεύματος, [A]

n : ολικός αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση

n_a : αριθμός ηλεκτρονίων

a_c : παράγοντας διέλευσης ρεύματος

A : γεωμετρική επιφάνεια, [cm²]

D_o : συντελεστής διάχυσης, [cm² / s]

C_o : Συγκέντρωση, [mol / cm³]

u : Ρυθμός σάρωσης, [V/s]

Διαπιστώνουμε δηλαδή ότι, όπως και στις αντιστρεπτές αντιδράσεις, το I_p μεταβάλλεται γραμμικά με το $u^{1/2}$ και τη συγκέντρωση του ηλεκτροδραστικού συστατικού στο διάλυμα. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται με τις αντιστρεπτές αντιδράσεις είναι ότι το I_p στις μη αντιστρεπτές εξαρτάται από τον παράγοντα διέλευσης a_c και την τιμή n_a , η οποία πολλές φορές διαφέρει από την τιμή n του ολικού αριθμού των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Ο παράγοντας, ο οποίος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για τις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις, είναι το δυναμικό στο μέγιστο ρεύμα. Το E_p στις αντιστρεπτές αντιδράσεις είναι σταθερό και ανεξάρτητο από την ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού, ενώ στις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις το E_p μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες υπερτάσεις με την αύξηση της ταχύτητας μεταβολής του δυναμικού. Τα διαγνωστικά κριτήρια για τις μη αντιστρεπτές δράσεις στους 25 °C είναι:

- $\Delta E_p = |(E_p)^A - (E_p)^C| > 57/n$, mV
- $|E_p - E_{p/2}| = 48 / a_c n_a$ mV
- Μετατόπιση E_p προς θετικά (οξειδωση) ή αρνητικά (αναγωγή) δυναμικά κατά 30 / a_n mV, όταν δεκαπλασιάζεται η u
- Το I_p είναι ανάλογο του u

Ημι-αντιστρεπτές αντιδράσεις

Μια αντίδραση, η οποία χαρακτηρίζεται ως αντιστρεπτή σε πολύ χαμηλές ταχύτητες μεταβολής του δυναμικού γίνεται μη αντιστρεπτή σε μεγάλες ταχύτητες. Για τη μετάβαση από την αντιστρεπτή στην μη αντιστρεπτή συμπεριφορά (κι αντιστρόφως), το σύστημα περνάει από μια περιοχή ενδιάμεσων ταχυτήτων, όπου λέμε ότι παρουσιάζει ημι-αντιστρεπτή συμπεριφορά. Στο μεταβατικό αυτό διάστημα, στο ολικό ρεύμα συνεισφέρει τόσο η καθοδική, όσο και η ανοδική αντίδραση.

Τα διαγνωστικά κριτήρια για την ημι-αντιστρεπτή συμπεριφορά στους 25 °C είναι τα εξής:

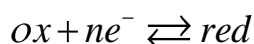
- Το I_p αυξάνεται με το $u^{1/2}$, όχι όμως γραμμικά
- $i_p^A / I_p^C = 1$ με την προϋπόθεση ότι $\alpha_c = \alpha_A = 0,5$
- Το ΔE_p είναι μεγαλύτερο από $56,5/n$ mV και αυξάνει με την αύξηση του u
- Το E^c μετατοπίζεται προς αρνητικότερες τιμές με την αύξηση του u

1.3.3 Χρονοαμπερομετρία

Αρχή της Μεθόδου

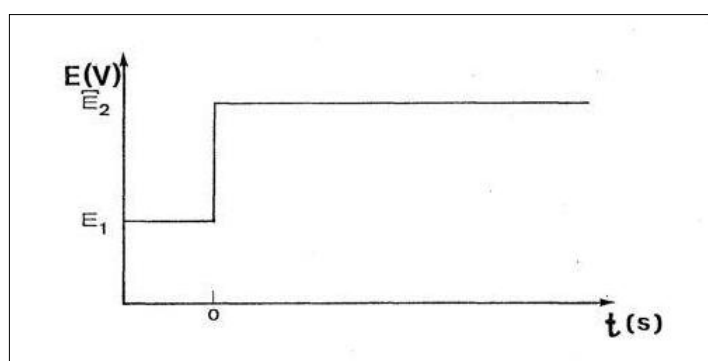
Η χρονοαμπερομετρία είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος η οποία μας δίνει επί πλέον στοιχεία για το μελετούμενο μηχανισμό και μας βοηθά να κατανοήσουμε καλύτερα το φαινόμενο της διάχυσης. Αποτελεί το “αντίστροφο” κατά κάποιο τρόπο της μεθόδου της χρονοποτενσιομετρίας, αφού σύμφωνα με αυτή επιβάλλεται ένα σταθερό δυναμικό μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, ενώ συγχρόνως παρακολουθείται και μελετάται η μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα με τον χρόνο. Για την εφαρμογή της μεθόδου είναι απαραίτητο να μην υπάρχει οποιαδήποτε ανάδευση του συστήματος.

Με σκοπό την ανάπτυξη και φυσική περιγραφή της μεθόδου θεωρούμε και πάλι την απλή αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική ηλεκτροχημική αντίδραση:



και δεχόμαστε ότι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας red στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι μηδέν.

Η μορφή του επιβαλλόμενου δυναμικού παρουσιάζεται στο σχήμα 1.8. Η τιμή του αρχικού δυναμικού E_1 επιλέγεται έτσι ώστε στην περιοχή αυτή να μην πραγματοποιείται αναγωγή του ox ή οποιοδήποτε άλλη ηλεκτροδιακή δράση.

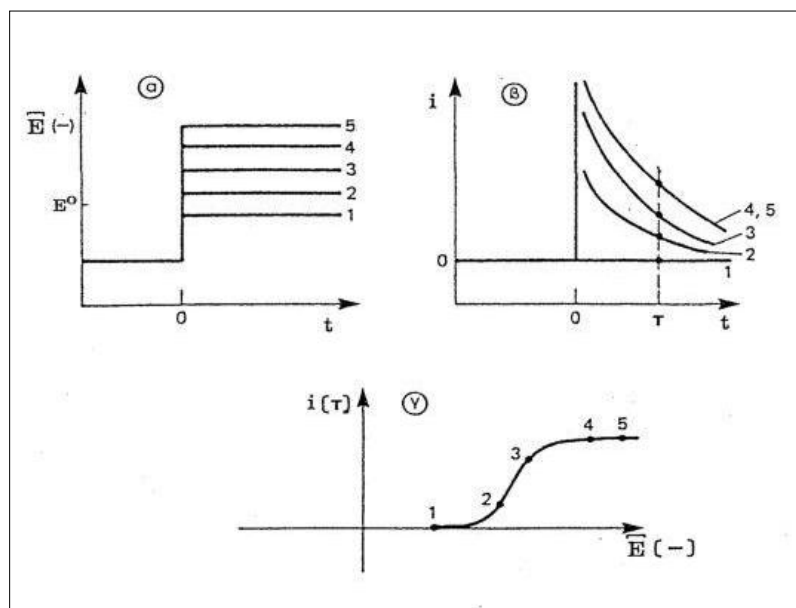


Σχήμα 1.8. Μορφή του επιβαλλόμενου δυναμικού στην μέθοδο της χρονοαμπερομετρίας.

E_1 αρχικό δυναμικό και E_2 επιβαλλόμενο δυναμικό.

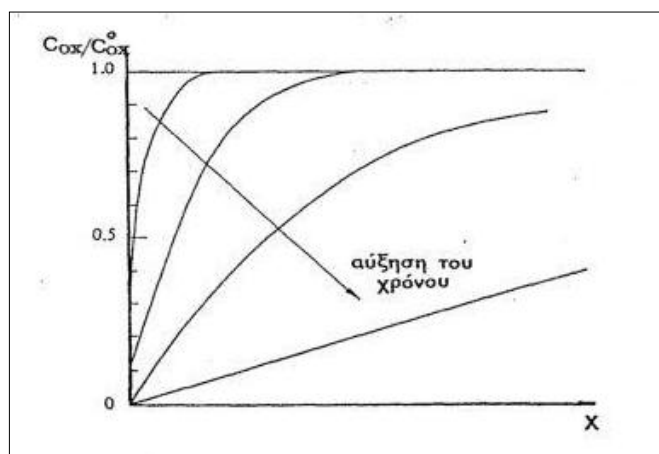
Την χρονική στιγμή $t=0$ το δυναμικό μεταβάλλεται απότομα και παίρνει μια νέα τιμή E_2 , ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η χρονική μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος. Η απόκριση αυτή του συστήματος παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9 για διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού

Ε. Παρατηρούμε ότι (σχήμα 1.9 α,β) για τιμές του E ηλεκτροθετικότερες του E^0 της μελετούμενης δράσης (περίπτωση 1) , λαμβάνεται μια χρονοαμπερομετρική καμπύλη της μορφής της καμπύλης 1 σχήμα 1.9 β, όπου η πυκνότητα του ρεύματος παραμένει σταθερά μηδενική καθ' όλη την διάρκεια της επιβολής του δυναμικού. Αυτό οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση του οξ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν αλλάζει σημαντικά (<1%), λόγω της μικρής τιμής του επιβαλλόμενου δυναμικού. Στην περίπτωση κατά την οποία το επιβαλλόμενο δυναμικό παίρνει τιμές πολύ ηλεκτροαρνητικότερες του E^0 (περιπτώσεις 4,5), το φαινόμενο ελέγχεται από το φαινόμενο της διάχυσης και η απόκριση του συστήματος περιγράφεται με τις καμπύλες 4,5. Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση του οξ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μηδενίζεται και οι καμπύλες $i=f(t)$ ταυτίζονται, δεδομένου ότι η τιμή της έντασης του ρεύματος περιορίζεται από την ταχύτητα της μεταφοράς του οξ, η οποία πραγματοποιείται μέσω της διάχυσης από το εσωτερικό του ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου εργασίας (ρεύμα διάχυσης i_d).Στις ενδιάμεσες περιπτώσεις 2,3 στις οποίες το δυναμικό δεν παίρνει αρκετά ηλεκτροαρνητικές τιμές ώστε να ικανοποιείται η παραπάνω συνθήκη, το οξ ανάγεται μεν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, ενώ η συγκέντρωση του μειώνεται χωρίς όμως να μηδενίζεται.



Σχήμα 1.9. α) Διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού σε μια σειρά πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας (περιπτώσεις 1,2,3,4 και 5). β)Αποκρίσεις του συστήματος οι οποίες αντιστοιχούν στις διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού. γ) Καμπύλη $i-E$ η οποία προκύπτει από τις καμπύλες $(i-t)$ του σχήματος β, για συγκεκριμένες χρονικές τιμές τ .

Η μείωση αυτή της συγκέντρωσης του οξ με τον χρόνο οδηγεί σε ταυτόχρονη μείωση του μετρούμενου ρεύματος. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του οξ με τον χρόνο και με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο εργασίας παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10. [57-60]



Σχήμα 1.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης C_{ox} με τον χρόνο και την απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, κατά την διάρκεια της εφαρμογής της μεθόδου της χρονοαμπερομετρίας.

Θεωρητική Ανάλυση της Μεθόδου-Γενικοί Νόμοι

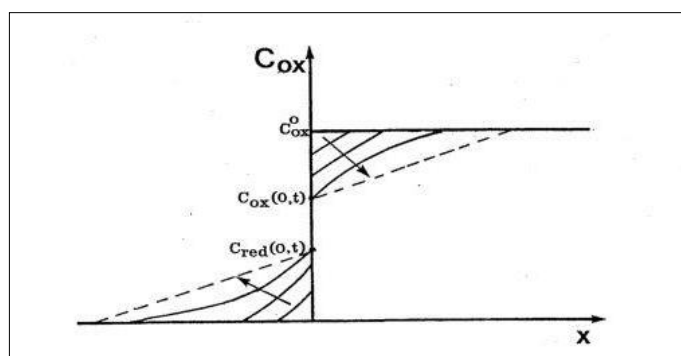
Στην περίπτωση μιας απλής αντιστρεπτής ηλεκτροχημικής δράσης, ισχύει ο νόμος του Nernst για το επιβαλλόμενο δυναμικό E :

$$E = E^{\circ} + (RT / nF) \ln \frac{C_{ox}(0,t)}{C_{red}(0,t)} \quad (1.3)$$

Αν θέσουμε $\theta = C_{ox}(0,t)/C_{red}(0,t)$ και δεδομένου ότι επιβάλλουμε μια σταθερή τιμή του δυναμικού E , στην πραγματικότητα επιβάλλουμε μια σταθερή τιμή του λόγου (θ) των συγκεντρώσεων $C_{ox}(0,t)$ και $C_{red}(0,t)$, ο οποίος ισούται με:

$$\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E^{\circ})\right] \quad (1.4)$$

Στο σχήμα 1.11 παρουσιάζεται η μεταβολή των $C_{ox}(x,t)$ και $C_{red}(x,t)$ με την απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.



Σχήμα 1.11. Μεταβολή των συγκεντρώσεων με την απόσταση.

Επιλύοντας το σύστημα των εξισώσεων που περιγράφει το φαινόμενο, δηλαδή τις εξισώσεις του Fick μαζί με τις οριακές και τις αρχικές συνθήκες και την σχέση 1.4, καταλήγουμε στην παρακάτω έκφραση της χρονικής μεταβολής της συγκέντρωσης $C_{ox}(x,t)$:

$$C_{ox}(x,t) = C_{ox}^o - \frac{C_{ox}^o}{1 + \frac{\theta}{\sqrt{D}}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{tD_{ox}}}\right) \quad (1.5)$$

Όπου $D = D_{red}/D_{ox}$.

Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ($x=0$):

$$\begin{aligned} C_{ox}(0,t) &= C_{ox}^o \left(1 - \frac{1}{1 + \gamma\theta}\right) \\ C_{red}(0,t) &= C_{ox}^o \left(\frac{\xi}{1 + \gamma\theta}\right) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Όπου $\gamma = 1/D^{1/2} = (D_{ox}/D_{red})^{1/2}$

Στην περίπτωση που $\theta \rightarrow 0$, δηλαδή για πολύ ηλεκτροαρνητικές τιμές του E , τότε $C_{ox}(0,t) \rightarrow 0$, από τη σχέση 1.5 προκύπτει ότι:

$$C_{ox}(x,t) = C_{ox}^o \left\{1 - \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{tD_{ox}}}\right)\right\} \quad (1.7)$$

Η χρονική μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος i , προκύπτει από τον συνδυασμό της σχέσης 1.5 και της :

$$\frac{i}{nF} = D_{ox} \frac{\partial C_{ox}(0,t)}{\partial x}$$

Και δίνεται από την σχέση:

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot C_{ox}^o \cdot D_{ox}^{1/2}}{\pi^{1/2} \cdot (1 + \gamma \cdot \theta)} \cdot \frac{1}{t^{1/2}} \quad (1.8)$$

που είναι γνωστή σαν **εξίσωση του Cottrell**.

Εάν $\theta \rightarrow 0$ (όταν δηλαδή το E παίρνει τιμές πολύ ηλεκτροαρνητικές) η εξίσωση του Cottrell μετατρέπεται στην:

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot C_{ox}^o \cdot D_{ox}^{1/2}}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} = i_d(t) \quad (1.9)$$

όπου i_d : η οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης (περιπτώσεις 4 και 5 του σχήματος 1.9).

Από την εξίσωση του Cottrell διαπιστώνουμε ότι η πυκνότητα του ρεύματος (i) μειώνεται ανάλογα προς το $t^{1/2}$. Η συνάρτηση του i ως προς το $t^{1/2}$ είναι επομένως μια συνάρτηση ευθείας, που περνάει από την αρχή των αξόνων, κριτήριο ελέγχου του φαινομένου από την διάχυση, από την κλίση της οποίας είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης των

ηλεκτροδραστικών ιόντων οx. Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ότι για την εφαρμογή των παραπάνω κριτηρίων, είναι πολύ σημαντικό τα δεδομένα τα οποία θα μελετηθούν, να λαμβάνονται από μια όσο το δυνατόν ευρύτερη χρονική περιοχή, έτσι ώστε να διαφυλάσσεται η πιστότητα και η ακρίβεια των λαμβανομένων αποτελεσμάτων. Αυτό τονίζεται γιατί κατά την εφαρμογή της μεθόδου και των παραπάνω κριτηρίων της, υπεισέρχονται ορισμένοι πειραματικοί περιορισμοί, όπως και ορισμένοι άλλοι σχετικοί με την απόκριση των χρησιμοποιούμενων μηχανημάτων, οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν και παρουσιάζονται παρακάτω.

Εφαρμόζοντας την σχέση του Cottrell για δυο διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού E_1 και E_2 , προκύπτει η παρακάτω σχέση για τις πυκνότητες ρεύματος i_1 και i_2 , οι οποίες μετρώνται κατά την ίδια χρονική στιγμή t :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{D^{1/2} + \theta_2}{D^{1/2} + \theta_1} \quad (1.10)$$

Από τη σχέση αυτή είναι δυνατός ο υπολογισμός του D_{red} . Επίσης σε κάθε χρονική στιγμή (t) ο συνδυασμός των εξισώσεων 1.8 και 1.9 δίνει:

$$\frac{i_d(t)}{i(t)} = 1 + \frac{\theta}{D^{1/2}} \quad (1.11)$$

Από τις σχέσεις 1.11 και 1.3 προκύπτει ότι:

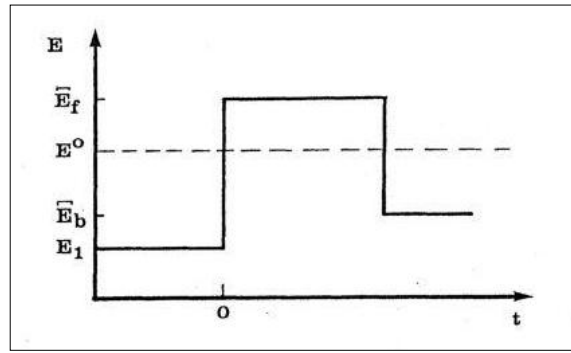
$$E = E^o + \left(\frac{R \cdot T}{n \cdot F}\right) \ln D^{1/2} + \left(\frac{R \cdot T}{n \cdot F}\right) \ln \frac{i_d(t) - i(t)}{i(t)} \quad (1.12)$$

Η γραφική παράσταση της συνάρτησης $i=f(E)$ φαίνεται στο σχήμα 1.9γ όπου $i(t)$: η πυκνότητα ρεύματος για διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού E , μετρούμενη κατά την ίδια πάντα χρονική στιγμή.

Χρονοαμπερομετρία με αντιστροφή του επιβαλλόμενου δυναμικού

Πολλές φορές είναι χρήσιμο να μελετήσουμε την απόκριση $i(t)$ μετά την αντιστροφή των αιτιών που προκάλεσαν την ηλεκτροχημική αναγωγική αντίδραση $ox+ne^- \leftrightarrow red$, επιβάλλοντας συμπληρωματικά κατάλληλα επιλεγμένη σταθερή τιμή του δυναμικού.

Το αρχικό δυναμικό E_1 επιλέγεται όπως προαναφέρθηκε έτσι ώστε να μην πραγματοποιείται καμία αντίδραση ($I=0$) (σχήμα 1.12). Στην συνέχεια την χρονική στιγμή $t=0$ το δυναμικό παίρνει την τιμή E_f , αρκετά ηλεκτροαρνητικότερη του E^o και η αναγωγή του οx προς red αρχίζει να πραγματοποιείται.



Σχήμα 1.12. Γενική μορφή του επιβαλλόμενου δυναμικού.

Η ουσία red σχηματίζεται μέχρι την χρονική στιγμή $t=\tau$, οπότε το επιβαλλόμενο δυναμικό μεταβάλλεται εκ νέου και παίρνει μια νέα τιμή E_b . Η τιμή αυτή είναι ηλεκτροθετικότερη του E^0 της μελετούμενης αντίδρασης και μερικές φορές ταυτίζεται με την E_1 . Κατά την διάρκεια που επιβάλλεται το δεύτερο αυτό δυναμικό μελετάται η αντίστροφη αντίδραση, δηλαδή εκείνη της επανοξείδωσης του red προς ox.

Για το επιβαλλόμενο δυναμικό ισχύει:

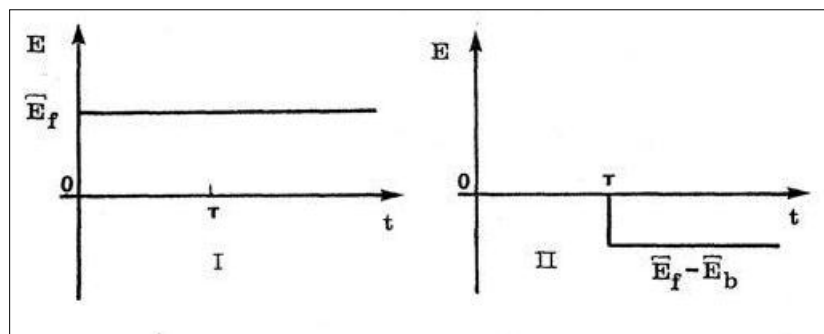
$$E(t) = E_f + S_\tau(t) \cdot (E_f - E_b) \quad (1.13)$$

$$\text{Όπου } S_\tau(t) = \begin{cases} 0 & \text{για } t < \tau \\ 1 & \text{για } t \geq \tau \end{cases}$$

Για την ευκολότερη αντιμετώπιση του προβλήματος, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το επιβαλλόμενο δυναμικό (σχήμα 1.13) αναλύεται σε δυο επί μέρους απλούς παλμούς δυναμικού (σχήμα 1.11). Οι αρχικές συνθήκες που ισχύουν για $E=E_i$ είναι:

$$C_{ox}(x,0)=C_{ox}^0 \text{ και } C_{red}(x,0)=0$$

Κατά την διάρκεια του πρώτου επιβαλλόμενου παλμού (E_f) (σχήμα 1.8, παλμός 1)



Σχήμα 1.13. Παλμοί του δυναμικού στους οποίους αναλύεται το επιβαλλόμενο κατά την μέθοδο της χρονοαμπερομετρίας δυναμικό του σχήματος 1.12.

θα ισχύει ότι:

$$C_{ox}(0,t)=C_{ox}^0 \text{ και } C_{red}(0,t)=C_{red}^0$$

$$\text{Και } \theta' = C_{ox}' / C_{red}'$$

$$\text{Όπου } \theta' = \exp[(nF/RT)(E_f - E^0)]$$

Κάτα την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας θα ισχύουν επίσης οι συνθήκες:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{ox}(x, t) = C_{ox}^o \text{ και } \lim_{x \rightarrow \infty} C_{red}(x, t) = 0$$

Και η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας:

$$D_{ox} \left(\frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{red} \left(\frac{\partial C_{red}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{nF}$$

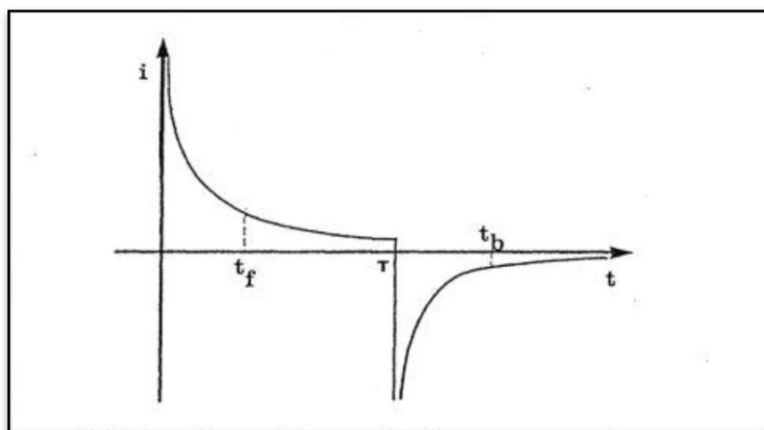
Με την επίλυση των εξισώσεων Fick, υπό τις παραπάνω αρχικές και οριακές συνθήκες, προκύπτει η απόκριση $i_f(t)$ και $-i_b(t)$:

$$i_f(t) = \frac{n \cdot F \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox}^o}{\pi^{1/2} \cdot (1 + \gamma\theta')} \cdot \frac{1}{t^{1/2}}$$

$$-i_b(t) = \frac{n \cdot F \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox}^o}{\pi^{1/2}} \left[\left(\frac{1}{1 + \gamma\theta'} - \frac{1}{1 + \gamma\theta''} \right) \left(\frac{1}{(t - \tau)^{1/2}} \right) - \frac{1}{(1 + \gamma\theta')t^{1/2}} \right] \quad (1.14)$$

Στην ειδική περίπτωση που τα επιβαλλόμενα δυναμικά E_f και E_b παίρνουν τιμές τέτοιες ώστε να βρισκόμαστε σε καθεστώς αμιγούς διάχυσης, το οριακό ρεύμα διάχυσης της αντίδρασης επανοξειδωσης του red ως προς ox θα δίνεται από την σχέση:

$$-i_{bd}(t) = \frac{n \cdot F \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox}^o}{\pi^{1/2}} \left[\frac{1}{(t - \tau)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right] \quad (1.15)$$

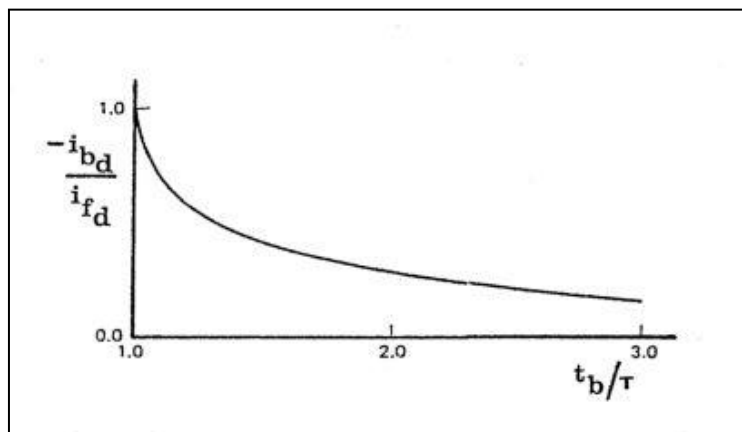


Σχήμα 1.14 Χρονική μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος στην περίπτωση της χρονοαμπερομετρίας με αντιστροφή του επιβαλλόμενου δυναμικού.

Από τις σχέσεις 1.14 και 1.15 προκύπτει:

$$\frac{-i_{bd}}{i_{fd}} = \left(\frac{t_f}{t_b - \tau} \right)^{1/2} - \left(\frac{t_f}{t_b} \right)^{1/2} \quad (1.16)$$

Όπου t_f και t_b είναι οι χρόνοι στους οποίους μετρώνται αντίστοιχα οι πυκνότητες ρεύματος i_{fd} και $-i_{bd}$. Η εξίσωση αυτή ισχύει για την περίπτωση καθεστώτος αμιγούς διάχυσης, τόσο για την αντίδραση της αναγωγής όσο και για την αντίδραση της επανοξειδωσης.



Σχήμα 1.15. Γραφική παράσταση της συνάρτησης της πυκνότητας με τον χρόνο σε ένα απλό αντιστρεπτό ηλεκτροχημικό σύστημα.

Παρέκκλιση από την μορφή που παρουσιάζεται στο σχήμα 1.15 θα σημαίνει κινητικές επιπλοκές.

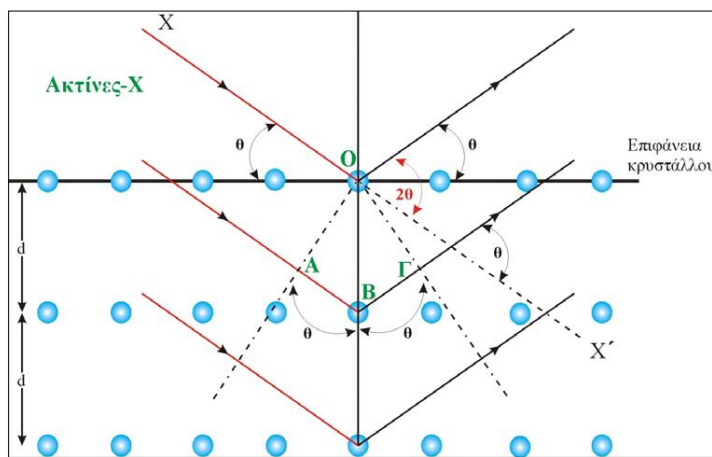
1.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων

1.4.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν στα τέλη του 19ου αιώνα από τον Röntgen, ενώ η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων – X από σκόνη (x-ray powder diffraction, XRD) αναπτύχθηκε το 1913. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος της τάξης των Ångström και έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να εισχωρούν σε στερεά, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για τον προσδιορισμό της εσωτερικής τους δομής. Οι εφαρμογές της τεχνικής XRD εκτείνονται από τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων (ποιοτικό και ποσοτικό) της κύριας μάζας των υλικών (bulk phases), στον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλικών σωματιδίων, έως στην παρακολούθηση και τον έλεγχο της κινητικής των μετατροπών των κρυσταλλικών φάσεων στην κύρια μάζα. Ένα βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί και *in situ* [61]. Τέλος, με την διερεύνηση των κορυφών περίθλασης και την κατανομή των ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με την διασπορά μιας φάσης [62].

Γενικά, τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να περιθλούν τις ακτίνες – X. Με τον όρο περίθλαση εννοούμε την ελαστική σκέδαση των φωτονίων των ακτίνων – X από τα άτομα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Οι γωνίες περίθλασης είναι διαφορετικές για κάθε ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων ενός κρυστάλλου, με αποτέλεσμα κάθε κρυσταλλική ένωση ή στοιχείο να δίνει, κατά την ακτινοβολήσή του με ακτίνες – X, το δικό του χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X (diffraction pattern). Το συγκεκριμένο διάγραμμα περιέχει κορυφές που αντιστοιχούν μόνο στις κρυσταλλικές ενώσεις του στερεού. Όσο μεγαλύτεροι είναι οι κρύσταλλοι μιας ουσίας τόσο πιο οξείες είναι και οι αντίστοιχες κορυφές, που θα εμφανιστούν στο διάγραμμα περίθλασης.

Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι, τα μήκη κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά πλέγματα, έτσι οι κρύσταλλοι δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X. Συνεπώς, όταν μια δέσμη ακτίνων – X προσπέσει σε ένα υλικό σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται σε διάφορα επίπεδα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.16.



Σχήμα 1.16. Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο [63]

Συγκεκριμένα, στο σχήμα 1.16 βλέπουμε πως, η δέσμη των ακτίνων-X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο κ.ο.κ. Οι μονοχρωματικές ακτίνες – X που μετά την περίθλαση τους θα βρεθούν στην ίδια φάση θα συμβάλλουν με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασής τους. Αντίθετα, ακτίνες – X που μετά την περίθλασή τους συμβάλλουν αλλά βρίσκονται σε διαφορετική φάση προκαλούν μείωση της έντασής τους [64]. Για να υπάρξει συμβολή ακτίνων – X στην ίδια φάση θα πρέπει να ισχύει η παρακάτω σχέση (1.17) την οποία πρότεινε ο W. Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1.17)$$

όπου:

n: μικρός ακέραιος αριθμός (πολύ συχνά, ίσως με την μονάδα).

λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων-X.

d: η απόσταση μεταξύ των παράλληλων επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.

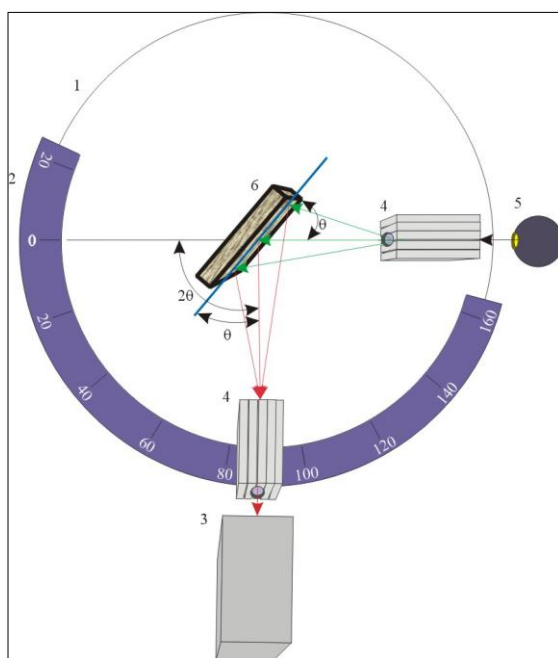
θ: η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων X και της κάθετου στο επίπεδο του πλέγματος στην οποία θα συμβεί συμβολή των περιθλώμενων, από το υλικό, ακτίνων X. Η

γωνιά αυτή λαμβάνει καθορισμένες τιμές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του εξεταζόμενου υλικού.

Συνοπτικά, η σχέση του Bragg (4.4) μας δείχνει τις γωνίες θ , στις οποίες θα συμβάλλουν και θα βρίσκονται στην ίδια φάση ακτίνες – X μήκους κύματος λ που έχουν υποστεί περίθλαση σε άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος, στο οποίο τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα έχουν μεταξύ τους απόσταση d [64].

Η εφαρμογή της τεχνικής X.R.D. πραγματοποιείται από πλήρως αυτοματοποιημένα περιθλασίμετρα, τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα πολύ καλής ανάλυσης ενός δείγματος σε σύντομο χρονικό διάστημα (π.χ. μισή ώρα). Στο παρακάτω σχήμα 1.7. παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων-X, για δείγματα σε μορφή σκόνης.

Η συσκευή που παριστάνεται στο Σχήμα 1.17 είναι εφοδιασμένη με μια πηγή ακτίνων-X, οι οποίες αφού περάσουν από κατάλληλο φίλτρο, προσπίπτουν ως μονοχρωματική δέσμη στο δείγμα. Ένας κινητός ανιχνευτής σαρώνει μια περιοχή γωνιών και μετρά την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ η οποία σχηματίζεται από την προσπίπτουσα και την περιθλώμενη δέσμη. Η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας έναντι της γωνίας 2θ αποτελεί το διάγραμμα περίθλασης του υλικού. Με αυτό και την εξίσωση Bragg υπολογίζονται οι αποστάσεις d των επιπέδων του πλέγματος, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε κρυσταλλική φάση.



Σχήμα 1.17. Διαγραμματική αναπαράσταση τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων-X. 1) Κύκλος περιθλασίμετρου, 2) Κλίμακα γωνιακής θέσης ανιχνευτή, 3) Ανιχνευτής, 4) Ευθυγραμμιστές, 5) Πηγή ακτίνων-X, 6) Δείγμα[65-66].

Η American Society for Testing Materials (ASTM) έχει συγκεντρώσει δεδομένα διαγραμμάτων περίθλασης των περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων. Σε αντίθεση με τον ποιοτικό προσδιορισμό, ο

ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων σε ένα δείγμα με την τεχνική XRD, αν και εφικτός, δεν είναι ούτε εύκολος ούτε άμεσος. Το πλάτος των κορυφών περίθλασης δίνει πληροφορίες για τις διαστάσεις των επιπέδων που ανακλούν τις ακτίνες. Οι κορυφές περίθλασης που λαμβάνονται από ένα τέλειο κρύσταλλο είναι πολύ στενές. Στην περίπτωση κρυσταλλιτών μεγέθους κάτω των 100 nm οι κορυφές διαπλάτυνονται [65].

Επίσης, υπάρχει μία σχέση η οποία μας βοηθάει να υπολογίσουμε το μέγεθος των σωματιδίων μιας κρυσταλλικής στηριγμένης φάσης, σε ένα στερεό καταλύτη. Βασική προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η κρυσταλλική στηριγμένη φάση να έχει κρυσταλλίτες μεγαλύτερους από 40Å και να αποτελεί τουλάχιστον το 5% της συνολικής μάζας του καταλύτη. Η σχέση αυτή παριστάνεται με την εξίσωση Scherrer :

$$\langle L \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1.18)$$

όπου: <L>: το μέτρο της διάστασης του σωματιδίου, σε κάθετη διεύθυνση ως προς το επίπεδο ανάκλασης.

λ: το μήκος κύματος των ακτίνων – X

β(2θ): το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της

θ: η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων – X και της καθέτου στο επίπεδο ανάκλασης

K: σταθερά (συνήθως ίση με 1)(στους υπολογισμούς μας 0.94)

Η εξίσωση Scherrer (4.5) συνδέει το πλάτος β, στο μέσο του ύψους μιας κορυφής (Full Width at Half Maximum, FWHM) του διαγράμματος περίθλασης μιας ουσίας, με το μέγεθος (μέση διάμετρο) <L> των κρυσταλλιτών της. Σημειώνεται πως, η διαπλάτυνση των γραμμών των ακτίνων X παρέχει μια γρήγορη αλλά όχι πάντα αξιόπιστη εκτίμηση για το μέγεθος των σωματιδίων [65-66].

1.3.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων–X (XPS)

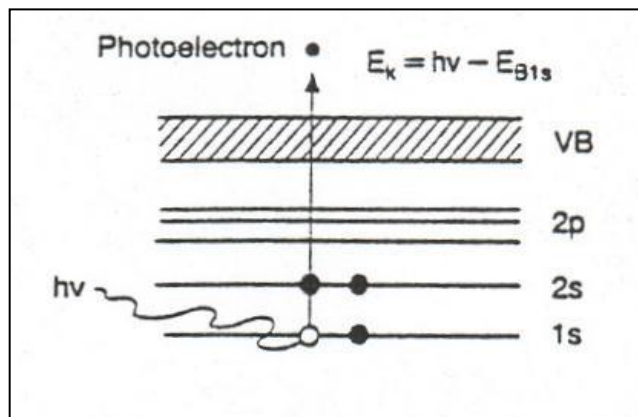
Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X είναι μια ευρέως εφαρμοσμένη τεχνική για την μελέτη των στερεών, των επιφανειών και των διεπιφανειών, σε βάθος από 0.5 έως και 10 nm. Αποτελεί την σημαντικότερη μέθοδο μελέτης της δομής επιφανειών γιατί εκτός από την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση, δίνει τη δυνατότητα διάκρισης της δομής.

Γενικά, αν ένα στερεό σώμα προσπέσει ακτινοβολία-X ή υπεριώδης ακτινοβολία (UV), τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια έχουν χαρακτηριστική κινητική ενέργεια, εξαιτίας του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. [67-68]

Διαδικασία Φωτοεκπομπής

Το ενεργειακό διάγραμμα φωτοεκπομπής ενός υλικού φαίνεται στο σχήμα 1.18, όπου η προσπίπτουσα ακτίνα X, με ενέργεια $E=h\nu$, προσδίδει την ενέργεια σε εσωτερικό ηλεκτρόνιο, το οποίο αποσπάται από την ενεργειακή στάθμη και εκτοπίζεται ένα ηλεκτρόνιο από το τροχιακό 1s.



Σχήμα 1.18. Διάγραμμα της διαδικασίας φωτοεκπομπής.

Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων προκύπτει από την διαφορά της προσπίπτουσας ενέργειας με την ενέργεια σύνδεσης E_b ως προς την ενέργεια Fermi σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s$$

Η παράμετρος ϕ_s εξαρτάται από το φασματόμετρο και το προς ανάλυση δείγμα.

Για κάθε στοιχείο το φωτοηλεκτρόνιο έχει συγκεκριμένη ενέργεια, αντιπροσωπευτική του στοιχείου. Αυτό μας επιτρέπει να ταυτοποιήσουμε τα άτομα που υπάρχουν στο δείγμα μας. Επειδή η ενέργεια σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου επηρεάζεται από την χημική κατάσταση, χρησιμοποιείται για την αναγνώριση της χημικής κατάστασης ενός ατόμου στο δείγμα, η οποία αποδίδεται με την μετατόπιση των γραμμών φάσματος.

Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα, ανιχνεύονται από το φασματόμετρο με βάση την κινητική ενέργεια που κατέχουν. Ο αναλυτής λειτουργεί σαν ένα παράθυρο διάκρισης ενεργειών που αναγνωρίζει μόνο τα ηλεκτρόνια που έχουν ενέργεια μέσα στην περιοχή αυτού του σταθερού παραθύρου. Η ανίχνευση για διαφορετικές ενέργειες επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτροστατικό πεδίο πριν φτάσουν τα ηλεκτρόνια στον αναλυτή. Αυτή η τάση (από το πεδίο) μπορεί να μεταβάλλεται από το μηδέν έως την ενέργεια του φωτονίου. Τα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται το καθένα χωριστά και ο αριθμός των ηλεκτρονίων για ένα δεδομένο χρόνο ανίχνευσης και ενέργειας αποθηκεύονται ψηφιακά ή καταγράφονται χρησιμοποιώντας ένα αναλογικό κύκλωμα. [69]

ηλεκτρονίων και το σύστημα ανιχνευτών. Η χρήση του SEM απαιτεί η στήλη να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί η ακτίνα των ηλεκτρονίων να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή.

Ειδικά, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα κι απορροφώνται. Το σύστημα κενού αποτελείται από (<http://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/SEM.pdf> 24 Α π ρ . 2010):

- ❖ αντλίες παραγωγής του κενού και θάλαμο διατήρησής του,
- ❖ βαλβίδες ελέγχου κενού και δείκτες παρακολούθησης.

Τέλος, το σύστημα ανίχνευσης και απεικόνισης του σήματος συμπεριλαμβάνει (<http://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/SEM.pdf> 24 Α π ρ . 2010):

- ❖ ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα,
- ❖ σύστημα παρουσίασης – το ηλεκτρονικό τμήμα που δημιουργεί, μεγεθύνει και καταγράφει την εικόνα.

Ένα μικροσκόπιο SEM συνήθως είναι εφοδιασμένο μ' έναν κατάλληλο ανιχνευτή ακτίνων -X ώστε να παρέχεται η δυνατότητα στοιχειομετρικής ανάλυσης του παρατηρούμενου δείγματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Παρασκευή των διμεταλλικών ανοδικών ηλεκτροδίων Pt-TiO₂

Τα ηλεκτρόδια Pt-TiO₂ παρασκευάστηκαν με θερμική διάσπαση των πρόδρομων χημικών ενώσεων H₂PtCl₆ (Fluka) και TiCl₃ (Sigma-Aldrich) στους 500°C λαμβάνοντας υπόψη ότι η απόδοση της εναπόθεσης της Pt και του TiO₂ είναι περίπου 60% και 100% αντίστοιχα [70-72].

Και οι δύο πρόδρομες ενώσεις διαλύθηκαν σε ισοπροπανόλη (Fluka, 99.5%) και κατόπιν τα διαλύματα αναδεύθηκαν με υπέρηχους για 15 λεπτά. Κατάλληλες αναλογίες χρησιμοποιήθηκαν για να παρασκευαστούν ηλεκτρόδια με διαφορετικές αναλογίες σε Pt και TiO₂. Ένα μικρό ποσό (50 μL) του πρόδρομου διαλύματος εναποτέθηκε με μικροπιπέτα σε υπόστρωμα Ti (15x15 mm) το οποίο προηγουμένως είχε καθαριστεί σε διάλυμα οξαλικού οξέως (≥ 97% Fluka) συγκέντρωσης 1 M σε θερμοκρασία βρασμού και το δείγμα θερμάνθηκε πρώτα στους 70°C για 10 λεπτά και ύστερα στους 500°C για 10 λεπτά. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για αρκετές φορές μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τελική μάζα $1.9 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$. Τα δείγματα τελικά θερμάνθηκαν στους 500°C για 60 λεπτά. Επτά ηλεκτρόδια παρασκευάστηκαν με διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες Pt-TiO₂ (100:0, 85:15, 65:35, 50:50, 35:65, 15:85 και 0:100).

Καθαρισμός υποστρωμάτων Ti:

- ❖ Τοποθέτηση των υποστρωμάτων σε οξαλικό οξύ βρισκόμενο σε θερμοκρασία βρασμού συγκέντρωσης 1M για μια ώρα.
- ❖ Καθαρισμός με 3-D νερό.
- ❖ Διατήρηση υποστρωμάτων σε 3-D νερό μέχρι τη χρησιμοποίησή τους (εικόνα 2.1).
- ❖ Ξήρανση στους 70 °C .
- ❖ Ζύγιση των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 2.1. Διατήρηση ηλεκτροδίων.

Εναπόθεση Pt και TiO₂ :

Για την προετοιμασία των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλογίες από τα δύο διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων (πίνακας 2.1). Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε περιστρεφόμενα τετραγωνικά υποστρώματα Ti πλευράς 1.5 cm (εμβαδόν=2.25 cm²) με τη χρήση μικροπιπέτας (spin coating). Τα βήματα που ακολουθήθηκαν είναι:

1. Κατασκευή διαλυμάτων πλατίνας και τιτανίου.
2. Έκχυση 50 μl των παραπάνω διαλυμάτων σε διάφορες αναλογίες στο κέντρο των υποστρωμάτων, που περιστρέφονταν με ταχύτητα 120 στροφές/λεπτό.
3. Τοποθέτηση των ηλεκτροδίων για 10 λεπτά σε φούρνο στους 70 °C.
4. Πυρόλυση των ηλεκτροδίων στους 500 °C για 10 λεπτά.
5. Ζύγιση των ηλεκτροδίων.
6. Πυρόλυση των ηλεκτροδίων στους 500 °C για 60 λεπτά.
7. Επανάληψη των παραπάνω βημάτων ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή φόρτιση (περίπου 4,0 - 4,8 mg).

Επτά (7) διπλά ηλεκτρόδια με διαφορετική αναλογία Pt-TiO₂ ετοιμάστηκαν και κωδικοποιήθηκαν σύμφωνα με την κατά mol περιεκτικότητά τους πίνακας 2.1.

Όνομασία	Pt ₁₀₀		Pt ₈₅ (TiO ₂) ₁₅		Pt ₆₅ (TiO ₂) ₃₅		Pt ₅₀ (TiO ₂) ₅₀		Pt ₃₅ (TiO ₂) ₆₅		Pt ₁₅ (TiO ₂) ₈₅		(TiO ₂) ₁₀₀	
Αριθμός δείγματος	34	26	30	9	32	21	22	6	18	5	11	1	27	23
Φόρτιση (mg)	4,8	4,6	4,6	4,4	4,5	4,3	4,1	4,1	4,1	4,3	4,1	3,7	4,0	4,0

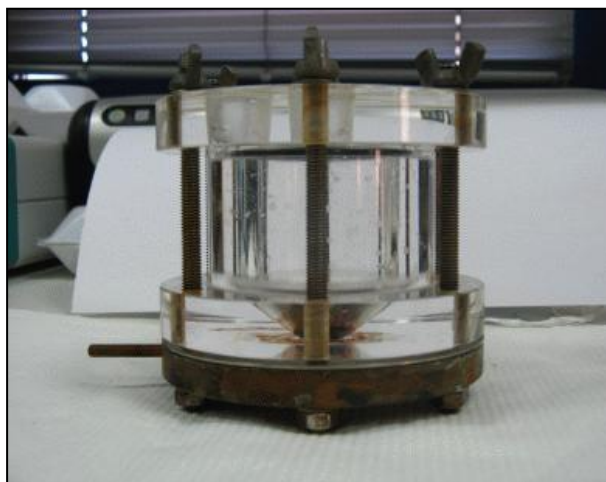
Πίνακας 2.1. Χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων.

2.2 Πειραματική Διάταξη

Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής Siemens D-5000 XRD. Ο υπολογισμός του μεγέθους των σωματιδίων έγινε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer. Η μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων διερευνήθηκε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Zeiss LEO SUPRA 35VP. Οι μελέτες ανάλυσης επιφάνειας πραγματοποιήθηκαν σε θάλαμο υπερυψηλού κενού ($P < 10^{-9}$ mbar) εξοπλισμένο με ένα SPECS LHS-10 ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων. Οι μετρήσεις έλαβαν μέρος για δύο γωνίες κλίσης θ , 0° και 45° σε σχέση με την κανονική επιφάνεια του δείγματος ενώ η αναλυμένη περιοχή ήταν ένα ορθογώνιο με διαστάσεις 2.5x4.5 mm².

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κελί όγκου (50mL), μονού θαλάμου με τρία ηλεκτρόδια το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ένα γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (μAutolab Type III, Eco Chemie). Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το ηλεκτρόδιο Pt-TiO₂. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν ένα σπειροειδές σύρμα Pt και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο υδραργύρου MSE (REF 621, Radiometer Analytical) με δυναμικό +0.64 V σε σχέση με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE). Όλα τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν

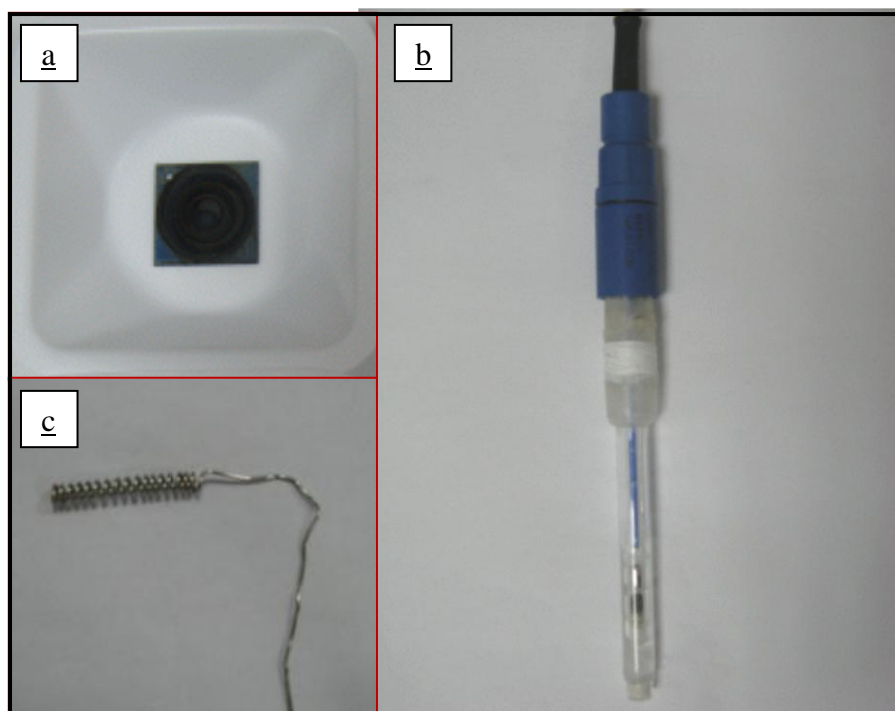
σαν άνοδοι για την οξειδωση μεθανόλης (Sigma-Aldrich) και αιθανόλης (Merck) υπό όξινες συνθήκες (1 M HClO₄). Για τα πειράματα ρόφησης-οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping), αέριο CO (5% σε He) προσροφήθηκε στον ηλεκτροκαταλύτη μέσω φυσαλίδων από τον ηλεκτρολύτη για κατάλληλο χρόνο (για το κορεσμό της επιφάνειας σε CO) σε δυναμικό -0.6V (vs MSE) σε 1 M HClO₄. Στην συνέχεια διοχετεύθηκε στο διάλυμα αέριο Ar για 10 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο στον ηλεκτρολύτη CO, και το προσροφημένο CO οξειδώθηκε κατά τη διάρκεια κυκλικού βολταμογραφήματος.



Εικόνα 2.2. Ηλεκτροχημικό κελί



Εικόνα 2.3. Ποτενσιοστάτης



Εικόνα 2.4. Ηλεκτρόδιο εργασίας Pt-TiO₂/Ti (α). Ηλεκτρόδιο αναφοράς (β). Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (c).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο.

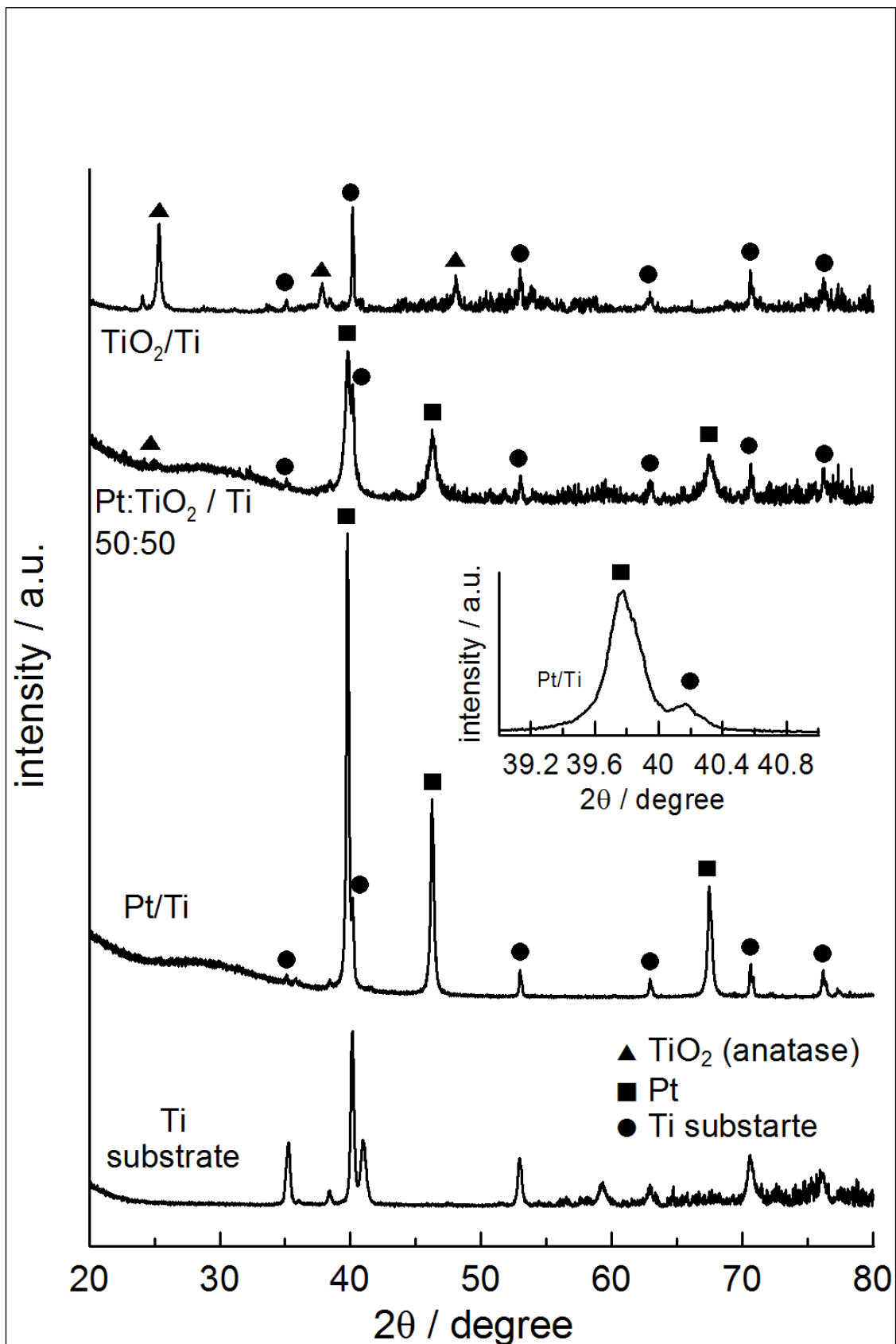
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων Pt-TiO₂/Ti

3.1.1 XRD-XPS-SEM

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD καλά καθορισμένες κορυφές παρατηρήθηκαν για τα δείγματα που περιέχουν Pt σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 30%. Το TiO₂ εντοπίστηκε ως anatase συνέπεια τόσο της χαμηλής θερμοκρασίας (500°C) όσο και της διαδικασίας η οποία ακολουθήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων. Ο σχηματισμός κραμάτων αποκλείστηκε καθώς καμία αξιοσημείωτη μεταβολή δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των κύριων κορυφών της Pt και του TiO₂. (Σχήμα 3.1)

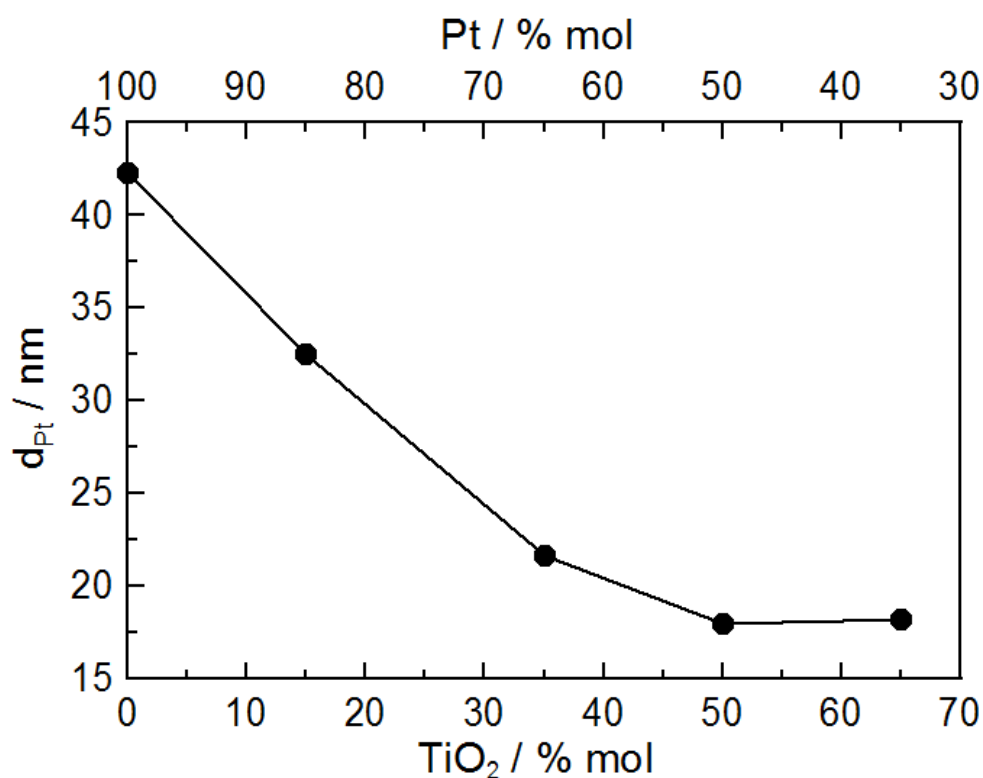
Η εξίσωση Scherrer (**1.18**) (για την κορυφή της Pt(111) η $2\theta=40^\circ$) εφαρμόστηκε έτσι ώστε να υπολογισθεί το μέγεθος των σωματιδίων της Pt. Όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητα σε TiO₂ τόσο μικρότερο μετρήθηκε το μέγεθος των σωματιδίων της Pt. Ωστόσο, μετά από μία κρίσιμη τιμή της περιεκτικότητας του TiO₂ της τάξης του 50% το μέγεθος των σωματιδίων παρέμεινε σταθερό (περίπου 18nm), δύομιση φορές μικρότερο σε σχέση με την περίπτωση της καθαρής Pt (Σχήμα 3.2). Στην βιβλιογραφία έχει ήδη αναφερθεί [73-75] ότι το TiO₂ μπορεί να συμπεριφερθεί ως ένα πολύ καλό υπόστρωμα για τη διασπορά της Pt. Το παραπάνω αποτέλεσμα είναι μια πρώτη ένδειξη ότι η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων που περιέχουν TiO₂ είναι μεγαλύτερη από αυτή της καθαρής Pt.



Σχήμα 3.1. XRD απεικόνιση για τα ηλεκτρόδια με διάφορες περιεκτικότητες.

Pt:TiO ₂	Μέγεθος των σωματιδίων Pt (nm)
100:0	42,3
85:15	32,5
65:35	21,6
50:50	18,0
35:65	18,0
15:85	Α.Π*
0:100	-

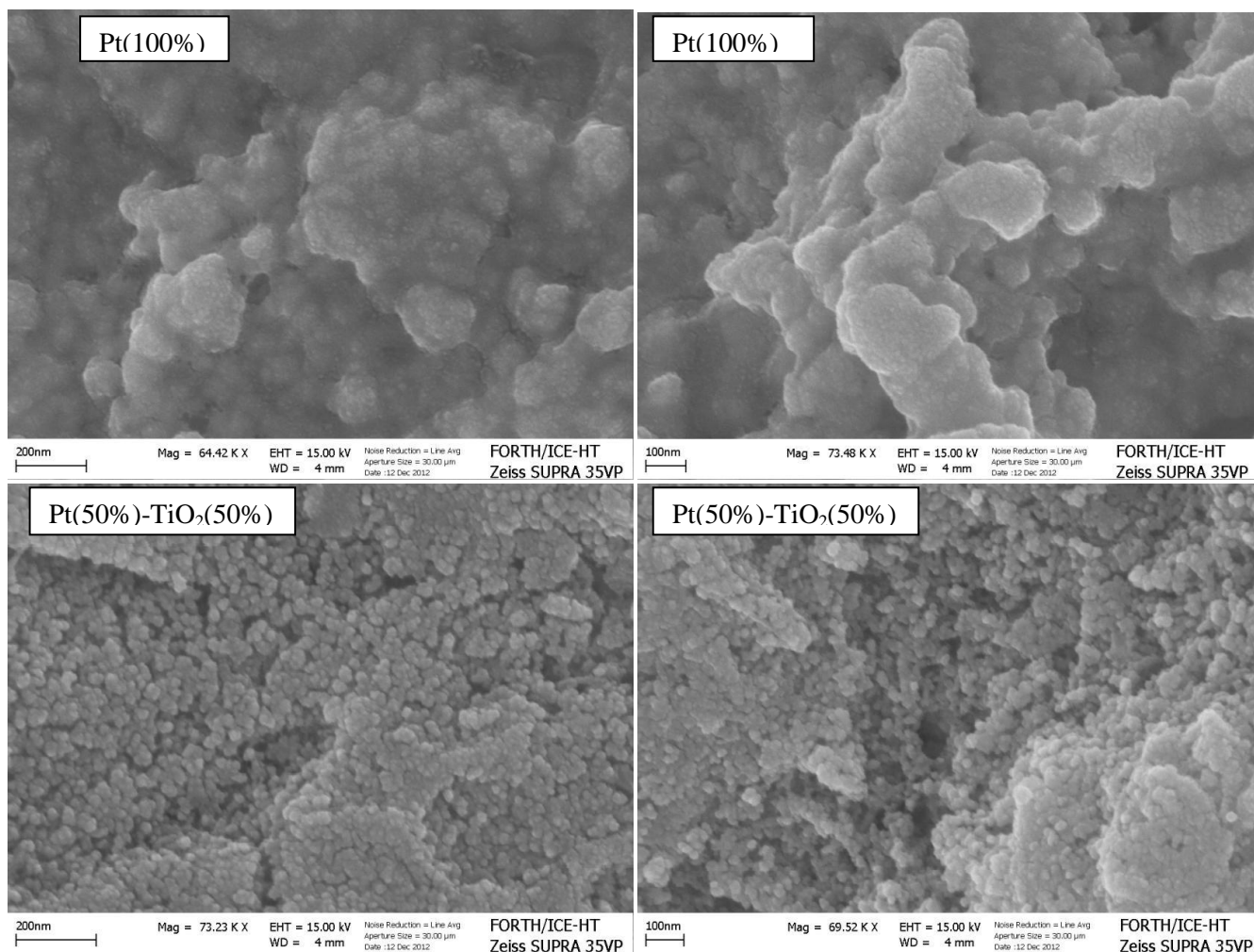
*Πίνακας 3.1 Μέγεθος σωματιδίων Pt (nm).(*Αδύνατος προσδιορισμός)*



Σχήμα 3.2. Μέγεθος των σωματιδίων για τις διάφορες περιεκτικότητες.

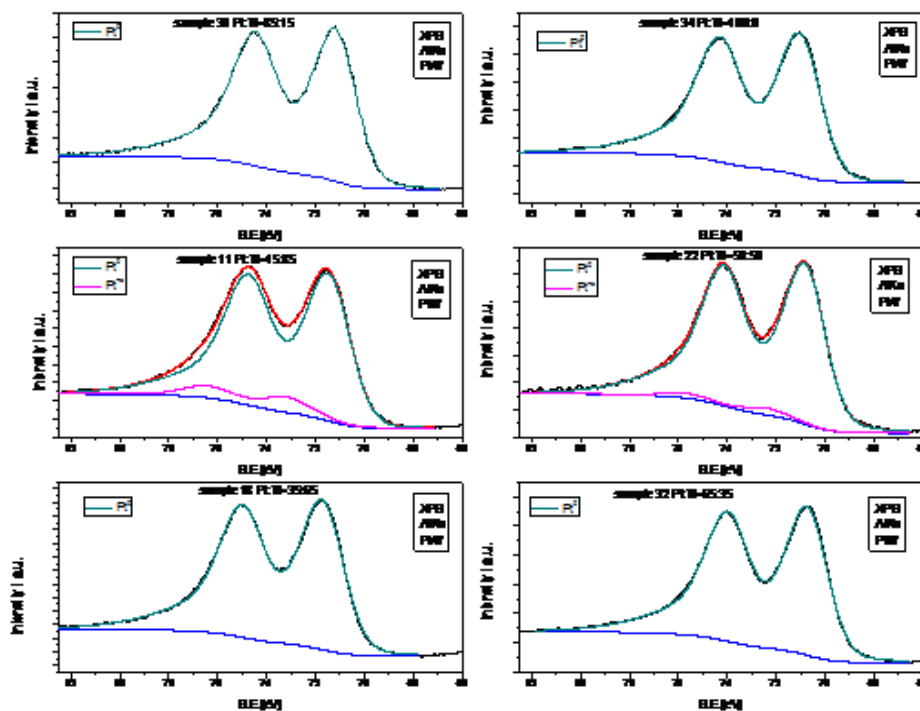
Μολονότι είναι δύσκολο να υπολογίσουμε με ακρίβεια το μέγεθος των σωματιδίων από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (σχήμα 3.3) θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε ότι είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτό που υπολογίστηκε από τα φάσματα XRD. Επιπλέον, τα υμένα ήταν αρκετά πορώδη καθώς τα σωματίδια της Pt ήταν πολύ καλά διασκορπισμένα και

ομοιόμορφα κατανεμημένα στην επιφάνεια στην περίπτωση που έχουμε TiO_2 . Από την άλλη, στην περίπτωση της καθαρής Pt, φαίνεται ότι υπάρχει ο σχηματισμός ενός λεπτού υμενίου το οποίο ακολουθεί την δομή του υποστρώματος του Ti.



Σχήμα 3.3. Εικόνες SEM για ηλεκτρόδια καθαρής Pt και Pt(50%)-TiO₂ (50%)

Σύμφωνα με τα φάσματα παρατηρήσαμε ότι τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν είχαν καθαρή μεταλλική πλατίνα και όχι οξειδία της πλατίνας εκτός από το δείγμα με Pt15%/85%TiO₂.(σχήμα 3.4)

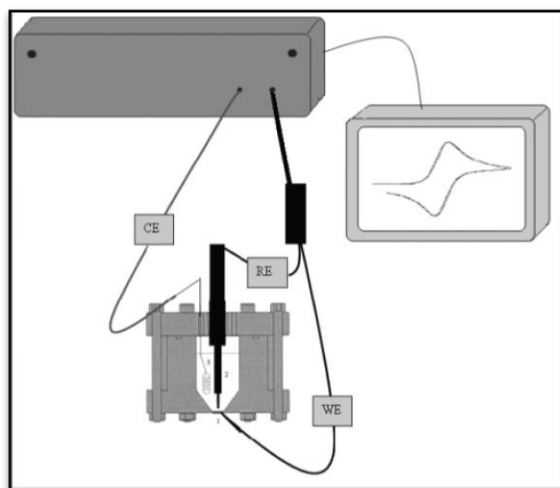


Σχήμα 3.4 X-ray diffraction spectra για ηλεκτρόδια Pt-TiO₂.

3.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίων Pt-TiO₂/Ti

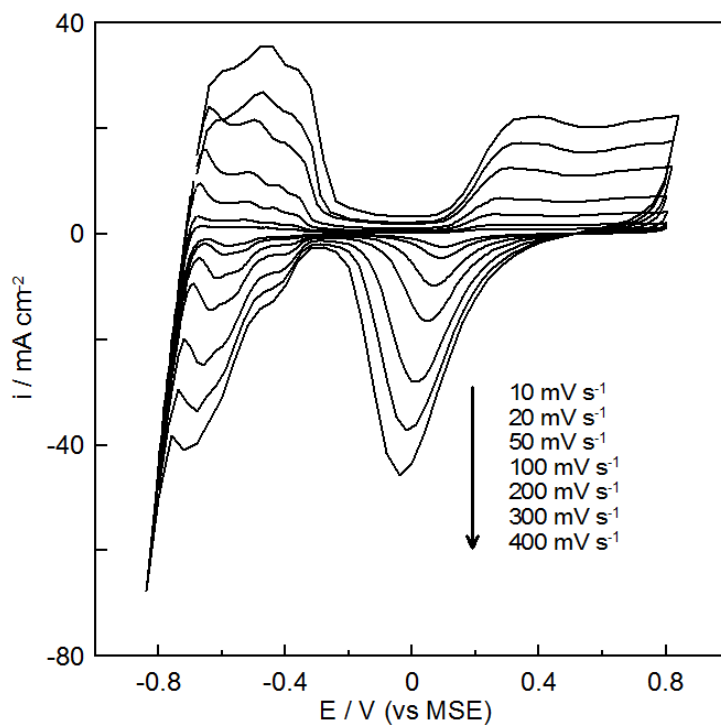
3.2.1 Κυκλική βολταμετρία (CV)

Τα ηλεκτρόδια των διαφορετικών επιστρώσεων χαρακτηρίστηκαν με πειράματα κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιώντας διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, σταθερό εύρος δυναμικού και σταθερή θερμοκρασία. Οι ρυθμοί σάρωσης ήταν μεταξύ 10-300 mV/s. Σαν διάλυμα για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε HClO₄ (υπερχλωρικό οξύ) συγκέντρωσης 1M.



Εικόνα 3.5. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας.

Τα διαλύματα κατασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (3-D). Όλα τα δυναμικά εκφράζονται με αναφορά στο ηλεκτρόδιο MSE. Η γεωμετρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων που μελετήθηκε ήταν $0,785 \text{ cm}^2$. Η ένταση του ρεύματος και το βολταμετρικό φορτίο έχει άμεση σχέση με την φόρτιση του κάθε υποστρώματος. Παρακάτω φαίνεται το κυκλικό βολταμογράφημα για το ηλεκτρόδιο $\text{Pt}_{50}(\text{TiO}_2)_{50}$ για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης (σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6. Κυκλικό βολταμογράφημα για βήμα δυναμικού από 10 mV s^{-1} έως 400 mV s^{-1} .

Παρατηρώντας το σχήμα 3.6 βλέπουμε ότι μεγαλώνοντας το βήμα δυναμικού αυξάνεται και η ένταση του ρεύματος του κυκλικού βολταμογραφήματος. Το φορτίο Q όμως, παραμένει σταθερό όπως προκύπτει από την εξίσωση 3.1. Το γεγονός αυτό συμπίπτει και με τη θεωρία για την κυκλική βολταμετρία όπου ισχύει η σχέση:

$$Q = \frac{1}{\nu} \cdot \int_{E_1}^{E_2} I \cdot dE \quad (3.1)$$

Όπου ν : το βήμα δυναμικού,

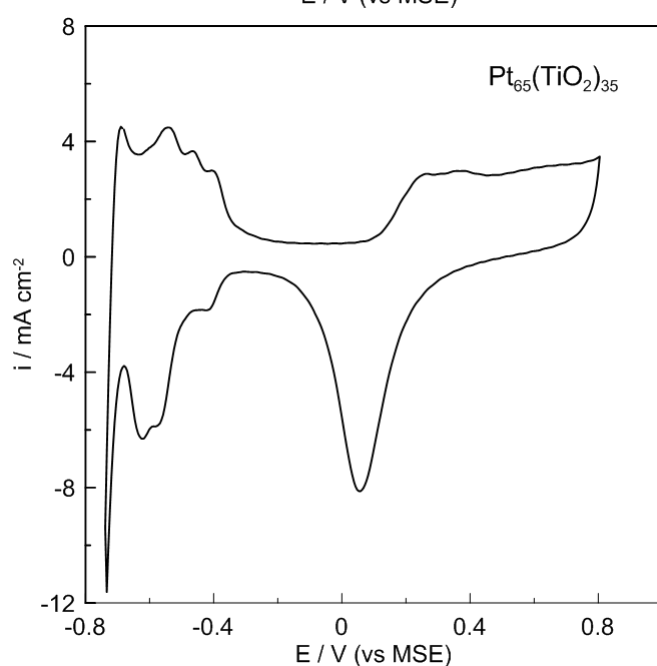
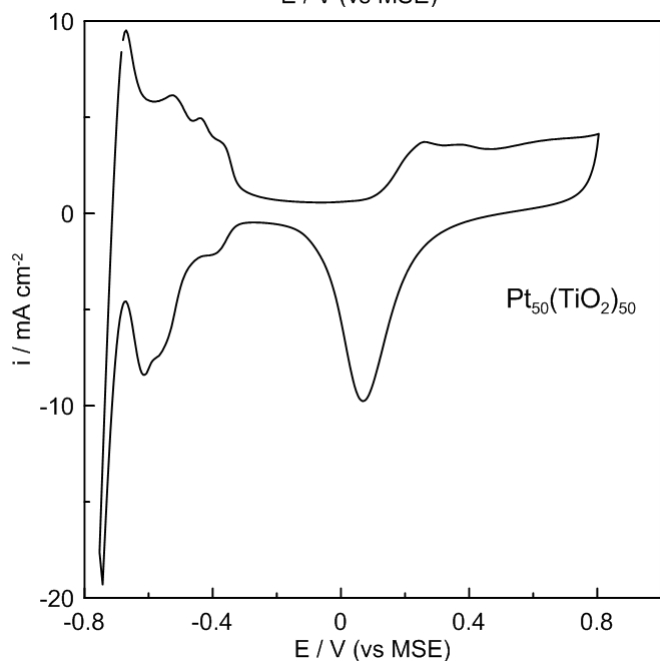
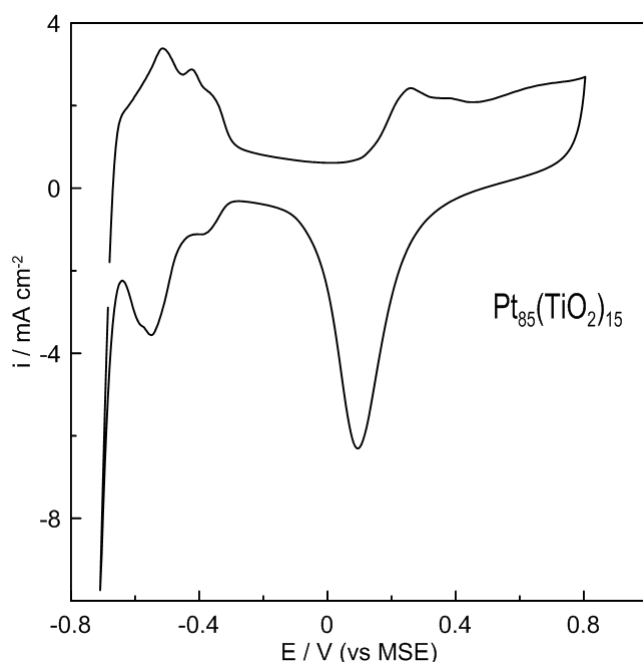
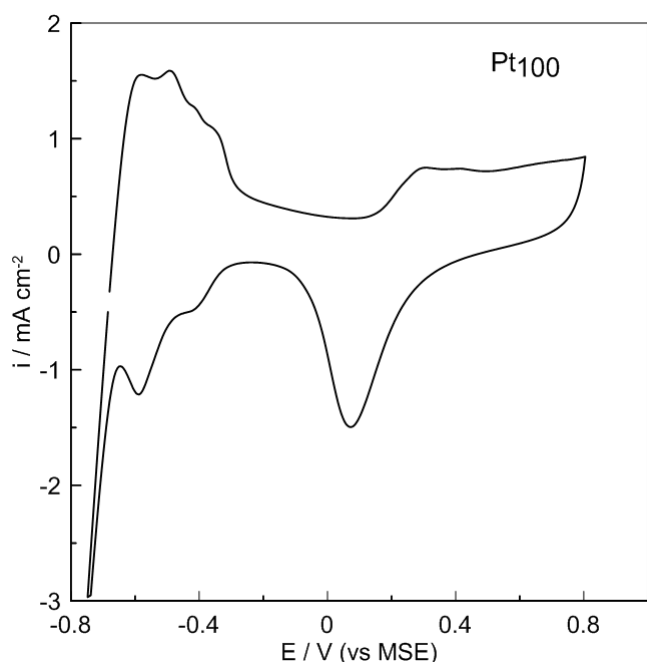
I : η ένταση του ρεύματος,

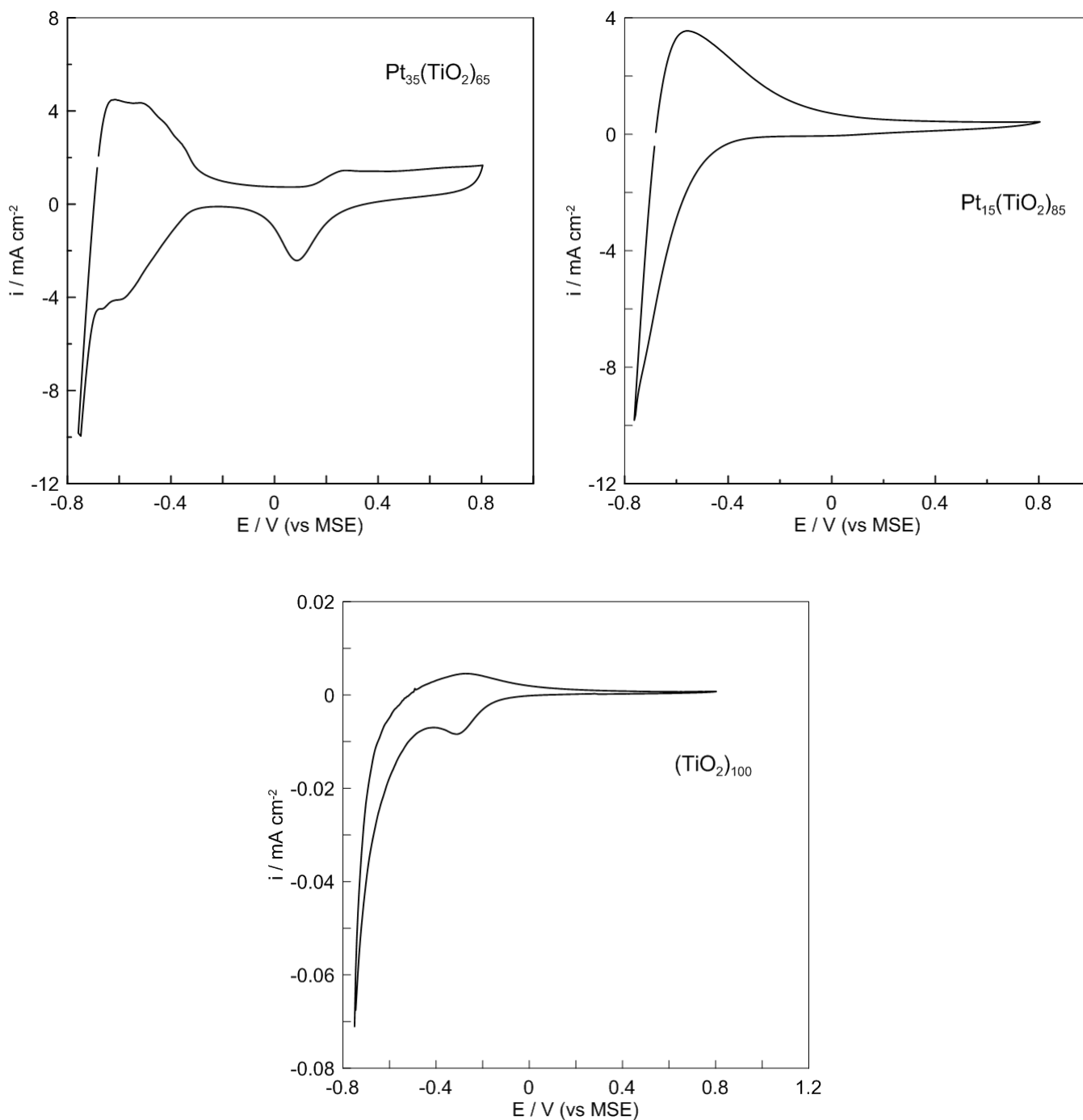
E : το δυναμικό.

Στο σχήμα 3.8 φαίνονται βολταμογραφήματα από καθαρή Pt, καθαρό TiO_2 και $\text{Pt}(50\%)-\text{TiO}_2(50\%)$. Οι παρατηρούμενες πυκνότητες ρεύματος του καθαρού TiO_2 ήταν αμελητέες, όπως αναμενόταν υπό αυτές τις συνθήκες και χωρίς καμία ακτινοβολία [76]. Από την άλλη μεριά το κυκλικό βολταμογράφημα για καθαρή Pt παρουσιάζει το σχηματισμό οξειδίου της πλατίνας στα 0.2 V (vs MSE), την αναγωγή του οξειδίου στα 0.05 V (vs MSE) και την περιοχή ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου (-0.8 V ως -0.9 V vs MSE). Η ύπαρξη του TiO_2 έχει σαν αποτέλεσμα την

αξιοσημείωτη αύξηση του συνολικού φορτίου και πιο συγκεκριμένα μια μεγάλη αύξηση στις πυκνότητες ρεύματος που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια του σχηματισμού και της αναγωγής του οξειδίου της πλατίνας και στην περιοχή ρόφησης- εκρόφησης υδρογόνου. Έτσι, η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (EAS) αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν TiO_2 . Ενίσχυση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας της Pt παρατηρήθηκε για τα δείγματα με περιεκτικότητα σε TiO_2 μέχρι 50% ενώ περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του TiO_2 είχε το αντίθετο αποτέλεσμα.

Στα παρακάτω σχήματα υπάρχουν τα κυκλικά βολταμογραφήματα για τα διάφορα ηλεκτρόδια στην μόνιμη κατάσταση σε διάλυμα υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) συγκέντρωσης 1M και βήμα σάρωσης 50 mV/s.

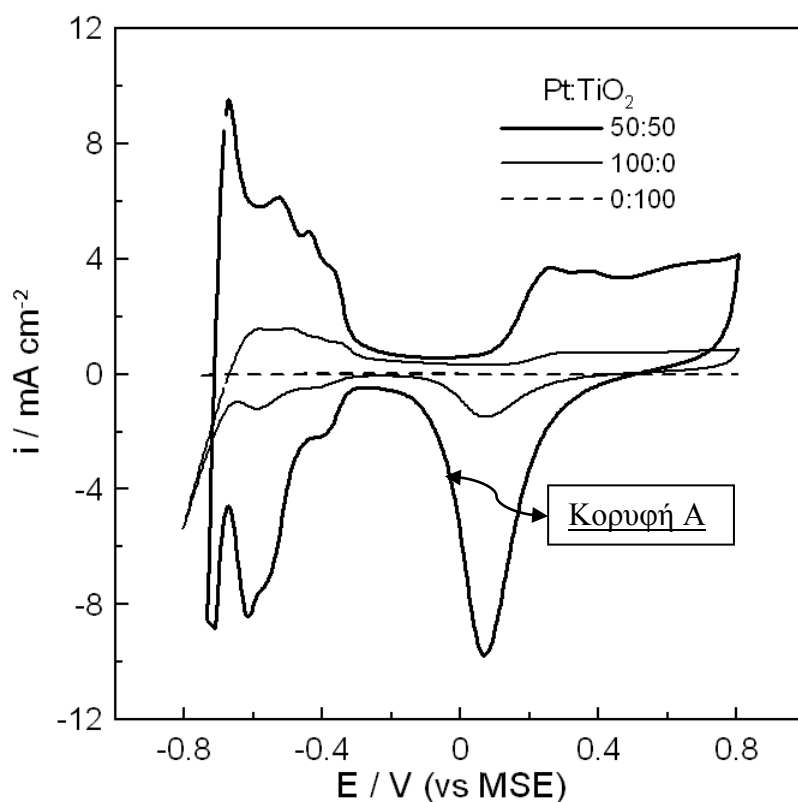




Σχήμα 3.7. Κυκλικά βολταμογραφήματα για διάφορα ηλεκτρόδια (βήμα δυναμικού 50 mV/s).

Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις παρατηρούμε ότι η περιοχή ρόφησης-εκρόφησης του υδρογόνου παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις. Ειδικότερα για τα ηλεκτρόδια με ποσοστό πλατίνας από 35~100% για $E > 0,2$ V φαίνεται ο σχηματισμός του οξειδίου της πλατίνας και η αναγωγή του περίπου στα 0,1 V (vs MSE).

Η φόρτιση του CV αυξάνει με την προσθήκη έως και 50% TiO_2 . Επίσης εντυπωσιακό είναι ότι το εμβαδό της αναγωγικής κορυφής, η οποία συνδέεται με την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (EAS), αυξάνει μονότονα με την περιεκτικότητα σε TiO_2 (έως και 50%) (σχήμα 3.8).

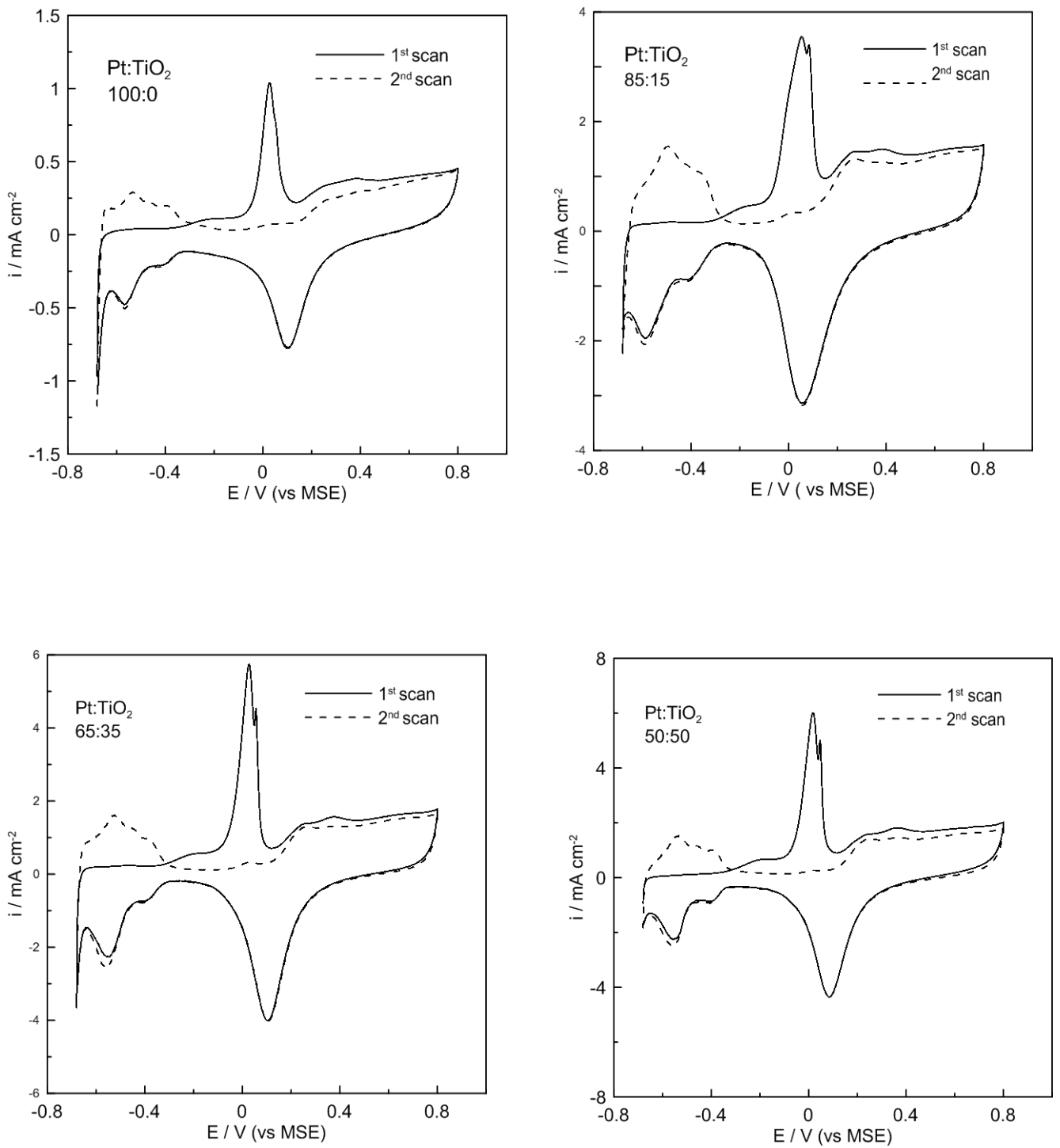


Σχήμα 3.8. Κυκλικό βολταμογράφημα για διάφορες περιεκτικότητες Pt:TiO₂.

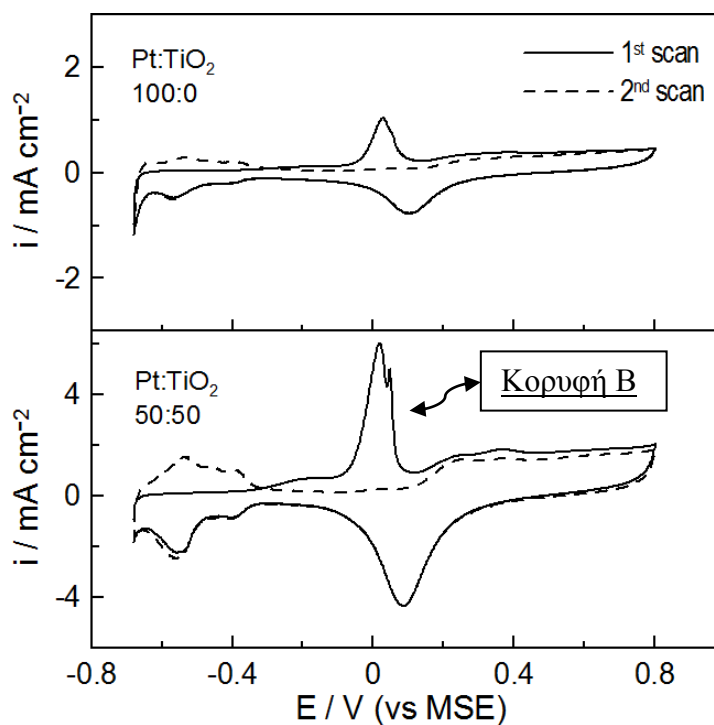
3.2.2 Πειράματα ρόφησης-οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα

Τα πειράματα ρόφησης-οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα έγιναν με σκοπό να προσδιοριστεί η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια με δυο τρόπους. Τα τελευταία παρουσιάζονται στο σχήμα 3.9 & 3.10 για την καθαρή Pt και για το δείγμα Pt(50%)-TiO₂(50%).

Η ποσότητα του προσροφημένου CO ήταν πολύ μεγαλύτερη στη δεύτερη περίπτωση. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι ο απαιτούμενος χρόνος προσρόφησης έτσι ώστε να κορεστεί η επιφάνεια από το CO ήταν τρεις φορές μεγαλύτερος στην περίπτωση του Pt(50%)-TiO₂(50%) σε σχέση με αυτόν της καθαρής Pt. Επιπλέον τα ηλεκτρόδια με περιεκτικότητα σε Pt μικρότερη του 30% ήταν εντελώς ανενεργά κατά την προσρόφηση CO, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας όπου τα βολταμογραφήματα αυτών των δειγμάτων ήταν παρόμοια με αυτά του καθαρού TiO₂. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί από την πιθανή ασυνέχεια των υμενίων με μεγάλη περιεκτικότητα TiO₂, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μία επιφάνεια με αμελητέα αγωγιμότητα [77-79]. Επιπλέον τα πολύ μικρά νανοσωματίδια της Pt μπορούν να εσωκλειστούν από το TiO₂ με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα υμένια καθαρού TiO₂.



Σχήμα 3.9. Γραφικές παραστάσεις από τα πειράματα ρόφησης-οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping) (βήμα δυναμικού 50 mV/s).



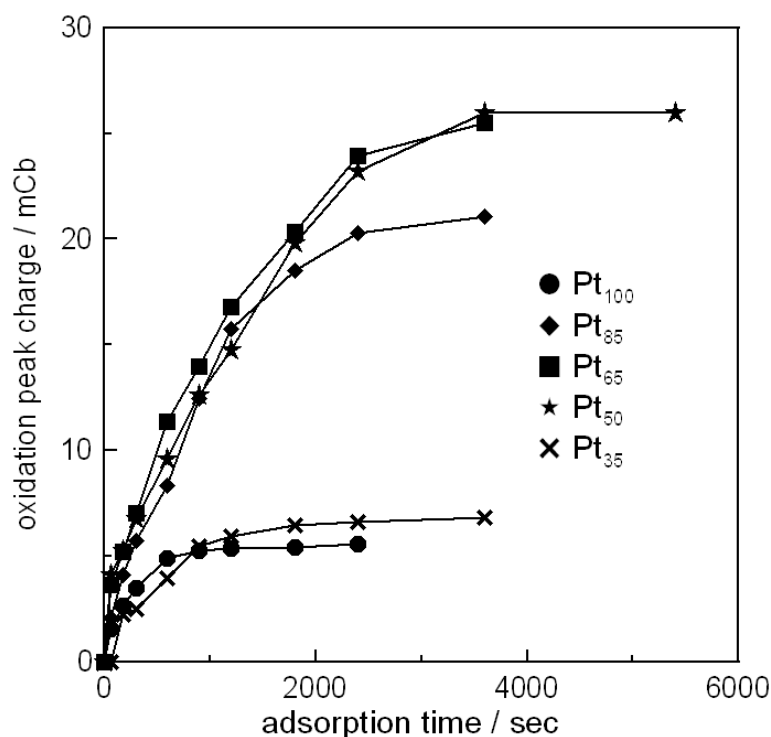
Σχήμα 3.10. Κυκλικά βολταμογραφήματα (πρώτη και δεύτερη σάρωση) μετά από προσρόφηση CO σε σταθερό δυναμικό, $E = -0.6 \text{ V (vs MSE)}$ ηλεκτρόδια της καθαρής Pt (πάνω) και Pt(50%)-TiO₂(50%) (κάτω) υπό όξινες συνθήκες (1M HClO₄) στους 25°C. Το ρεύμα κανονικοποιείται από την γεωμετρική επιφάνεια. $u = 50 \text{ mV/s}$.

Αρχικά υπολογίσαμε το φορτίο Q που εμπεριέχεται στην αναγωγική κορυφή (σχήμα 3.8 κορυφή A) και στην περιοχή οξείδωσης του CO (σχήμα 3.10 κορυφή B). Ο υπολογισμός του φορτίου στα πειράματα ρόφησης-οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping) έγινε όταν η κορυφή οξείδωσης παρέμεινε ίδια για διάφορους χρόνους προσρόφησης (πίνακας 3.2).

$t_{\text{co,ads}}$ (min)	Pt ₁₀₀ / mCb	Pt ₈₅ (TiO ₂) ₁₅ / mCb	Pt ₆₅ (TiO ₂) ₃₅ / mCb	Pt ₅₀ (TiO ₂) ₅₀ / mCb	Pt ₃₅ (TiO ₂) ₆₅ / mCb
1	1,57	2,09	3,64	4,10	
3	2,66	4,09	5,20	5,24	2,22
5	3,47	5,71	7,03	6,75	2,50
10	4,87	8,33	11,4	9,61	3,95
15	5,24	12,4	12,9	12,6	5,44
20	5,33	15,7	15,4	14,7	5,95
30	5,41	18,5	18,8	19,8	6,43
40	5,58	20,3	23,9	23,2	6,61
60		21,0	25,5	26,0	6,73
90				26,0	

Πίνακας 3.2. Συνολικό φορτίο Q της κορυφής οξείδωσης για διαφορετικούς χρόνους προσρόφησης.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα έγινε η παρακάτω γραφική παράσταση:



Σχήμα 3.11. Γραφική παράσταση του συνολικού φορτίου σε σχέση με τον χρόνο προσρόφησης.

Παρατηρήσαμε ότι περαιτέρω μείωση της περιεκτικότητας της πλατίνας από το 35 % δεν μας έδωσε κορυφή οξείδωσης του CO ούτε και αναγωγική κορυφή (όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10). Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (σχήμα 3.12).

3.2.3 Ηλεκτροχημικά Ενεργή Επιφάνεια EAS

Η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια μετρήθηκε τόσο από τα πειράματα ρόφησης-οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping) (σχήμα 3.9) όσο και από την αναγωγική κορυφή της κυκλικής βολταμετρίας (σχήμα 3.8). Και στις δύο περιπτώσεις ολοκληρώθηκαν οι κορυφές και το φορτίο διαιρέθηκε με τους κατάλληλους συντελεστές ($440 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ για την αναγωγική κορυφή και $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ για την κορυφή οξείδωσης του CO) έτσι ώστε να προσδιοριστεί η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια.

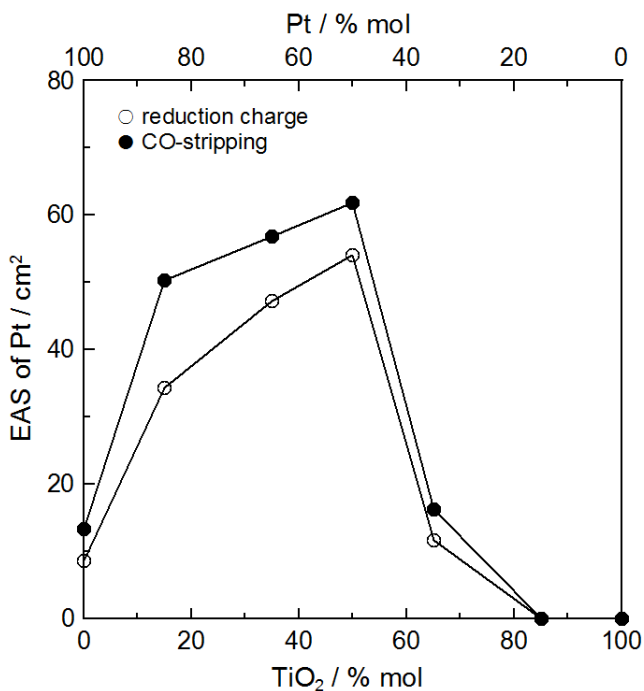
Στον πίνακα 3.3 υπάρχουν συγκεντρωμένα το συνολικό φορτίο για την κορυφή αναγωγής και την κορυφή οξείδωσης του CO, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες ηλεκτροχημικά ενεργές επιφάνειες.

Δείγματα	Αναγωγική Κορυφή		Κορυφή Οξειδωσης	
	Q (mCb)	ESA (cm ⁻²)	Q (mCb)	ESA (cm ⁻²)
Pt ₁₀₀	3,74	8,50	5,58	13,3
Pt ₈₅ (TiO ₂) ₁₅	15,1	34,3	21,0	50,4
Pt ₆₅ (TiO ₂) ₃₅	20,7	47,2	25,5	56,9
Pt ₅₀ (TiO ₂) ₅₀	23,8	54,1	26,0	61,9
Pt ₃₅ (TiO ₂) ₆₅	5,10	10,6	6,83	16,3

Πίνακας 3.3. Συνολικό φορτίο Q και η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ESA) για διάφορες συγκεντρώσεις πλατίνας.

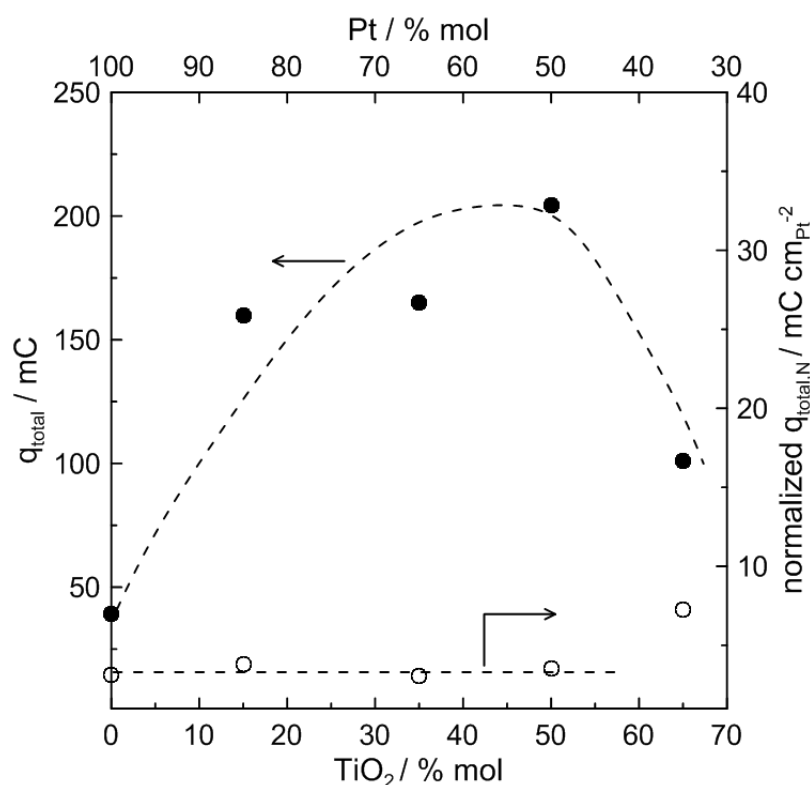
Το σχήμα 3.12 δείχνει την επίδραση της περιεκτικότητας του TiO₂ στην ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια βάσει της κυκλικής βολταμετρίας και των πειραμάτων CO stripping. Οι δύο μέθοδοι έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Παρουσιάστηκε σχεδόν μίας τάξης μεγέθους αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας μέχρι η περιεκτικότητα σε TiO₂ να φθάσει το 50%. Αυτή η ενίσχυση είναι αρκετά σημαντική και θα μπορούσε να εκτιμηθεί περαιτέρω αν συνυπολογισθεί το κόστος του ηλεκτροδίου ή εναλλακτικά η περιεκτικότητα του ηλεκτροδίου σε Pt.

Η γνώση της ύπαρξης EAS βοηθάει στην εξήγηση του αποτελεσματικού ρόλου του TiO₂ σε αυτού του είδους τα διμεταλλικά ηλεκτρόδια. Το φαινόμενο συνέργειας, το ηλεκτρονικό και το γεωμετρικό φαινόμενο λαμβάνουν μέρος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός διμεταλλικού ηλεκτροδίου. Το πρώτο φαινόμενο αποκλείεται αφού το TiO₂ είναι εντελώς ανενεργό υπό τις συνθήκες διερεύνησης. Για να διερευνηθεί εάν υπάρχει ηλεκτρονικό φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα τη τροποποίηση της λειτουργίας της πλατίνας σχεδιάσαμε το συνολικό φορτίο της κυκλικής βολταμετρίας κανονικοποιημένο με την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια για κάθε δείγμα ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του TiO₂.



Σχήμα 3.12. Επίδραση της περιεκτικότητας σε TiO₂ στην ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια βάσει των αποτελεσμάτων της κυκλικής βολταμετρίας (ανοιχτά σύμβολα) και της ρόφησης-οξειδωσης CO (κλειστά σύμβολα).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο εισαγωγικό μέρος το φαινόμενο συνέργειας, το ηλεκτρονιακό και το γεωμετρικό φαινόμενο λαμβάνουν μέρος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός διμεταλλικού ηλεκτροδίου. Το πρώτο φαινόμενο αποκλείεται αφού το TiO_2 είναι εντελώς ανενεργό υπό τις συνθήκες διερεύνησης. Για να διερευνηθεί εάν υπάρχει ηλεκτρονιακό φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα τη τροποποίηση της λειτουργίας της πλατίνας σχεδιάσαμε το συνολικό φορτίο της κυκλικής βολταμετρίας κανονικοποιημένο με την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια για κάθε δείγμα ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του TiO_2 . Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 3.13 μολονότι η περιεκτικότητα σε TiO_2 επιδρά στο συνολικό φορτίο, q_{total} , το κανονικοποιημένο φορτίο είναι σταθερό για όλα τα δείγματα. Αυτό είναι μία απόδειξη ότι ο ρόλος του TiO_2 συνδέεται περισσότερο με το γεωμετρικό φαινόμενο (αύξηση EAS) και λιγότερο με το ηλεκτρονιακό. Το TiO_2 φαίνεται να δρα ως ένα δεύτερο και πιο αποτελεσματικό υπόστρωμα στο οποίο η Pt έχει καλύτερη διασπορά και καλύτερη κατανομή αφού βρίσκεται στη μορφή μικρών μεταλλικών σωματιδίων με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας.



Σχήμα 3.13. Επίδραση της περιεκτικότητας σε TiO_2 στο συνολικό φορτίο, q_{total} (αριστερός γ-άξονας) και του κανονικοποιημένου με την EAS φορτίου, $q_{\text{total},N}$ (δεξιός άξονας).

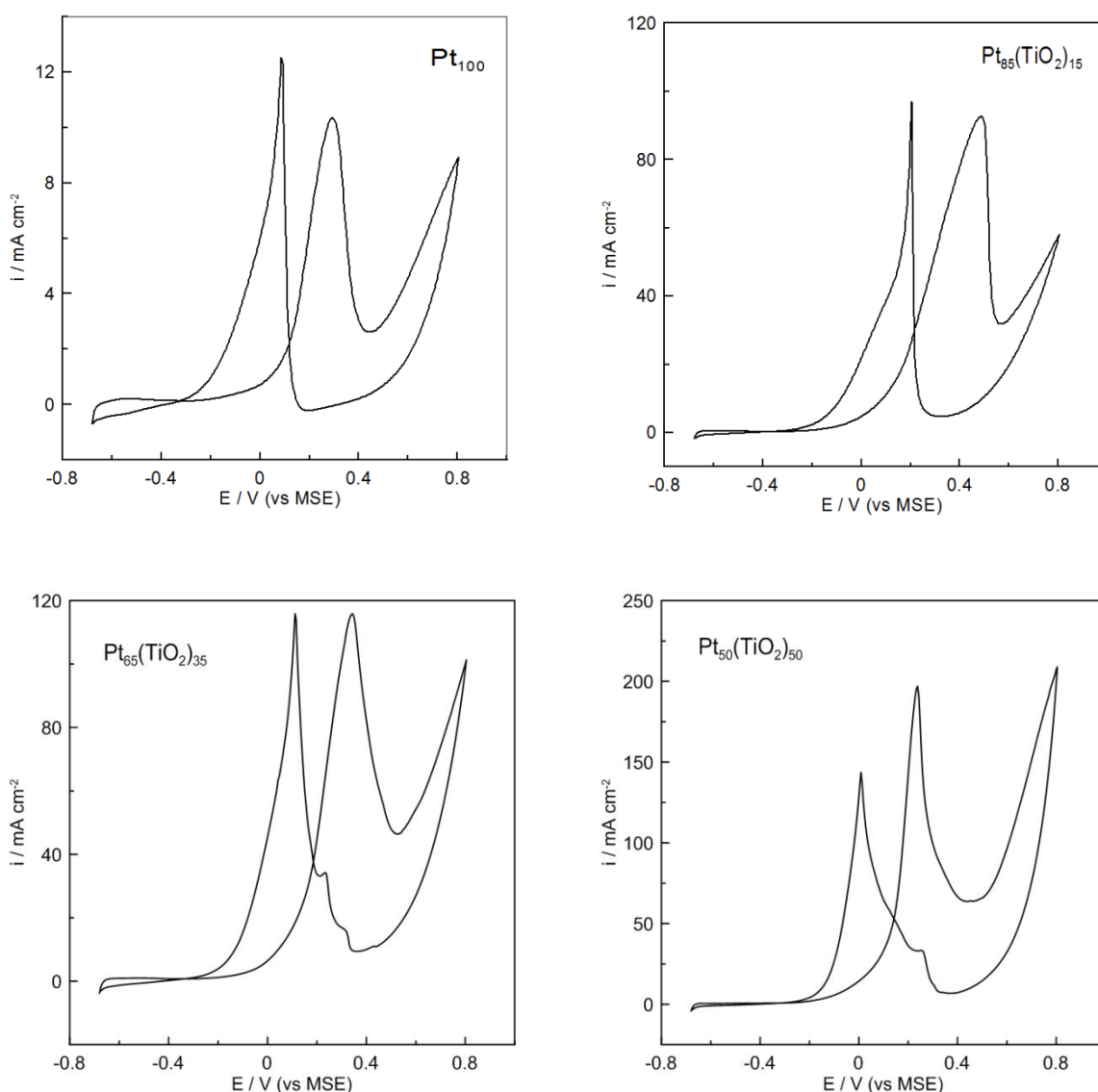
3.2.4 Ηλεκτροχημική οξείδωση μεθανόλης-αιθανόλης

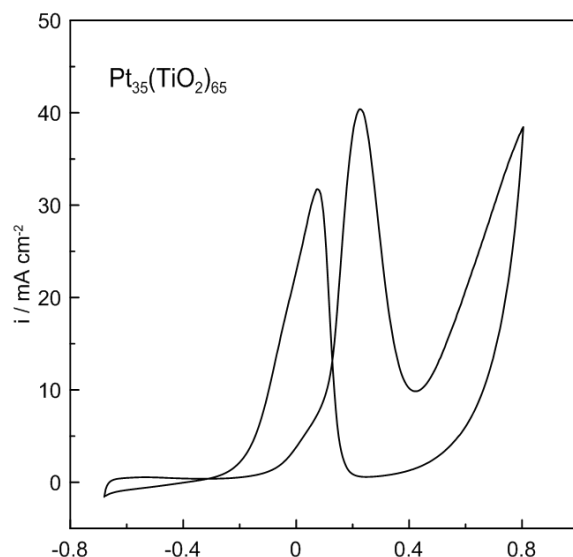
Μεθανόλη

Η ηλεκτροχημική ενεργότητα των ηλεκτροδίων αξιολογήθηκε κατά την οξείδωση μεθανόλης.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3.14. Γενικά η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε Ti λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας.

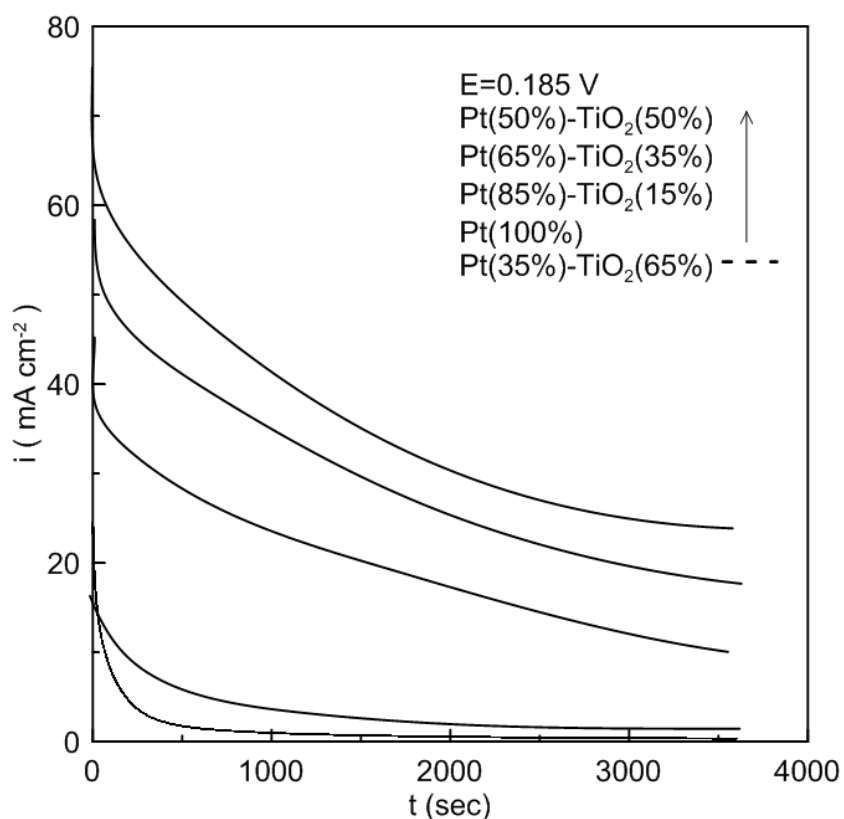
Στην περίπτωση της καθαρής Pt η οξείδωση αρχίζει στα 0.05 V (vs MSE) και ακολουθείται από μία μονότονη αύξηση του ηλεκτροκαταλυτικού ρυθμού μέχρι τα 0.3 V (vs MSE). Πάνω από αυτό το δυναμικό η πυκνότητα ρεύματος η οποία συνδέεται με το ρυθμό της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της αλκοόλης και μειώνεται εξαιτίας του σχηματισμού PtO_x (σχήμα 3.14). Μία δεύτερη κορυφή οξείδωσης παρατηρείται κατά την σάρωση προς τα πίσω στα 0.08 V (vs MSE) εξαιτίας της αναγωγής του PtO_x (σχήμα 3.14) και της εκ νέου διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων της πλατίνας. Αυτή η συμπεριφορά είναι σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενες μελέτες για την οξείδωση της μεθανόλης με ανόδους από Pt [80-83]. Η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα της ανόδου φαίνεται να αυξάνεται δραματικά στην περίπτωση που έχουμε ηλεκτρόδια που περιέχουν TiO_2 . Ο ρυθμός οξείδωσης της μεθανόλης είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη στην περίπτωση της ανόδου Pt(50%)- TiO_2 (50%).



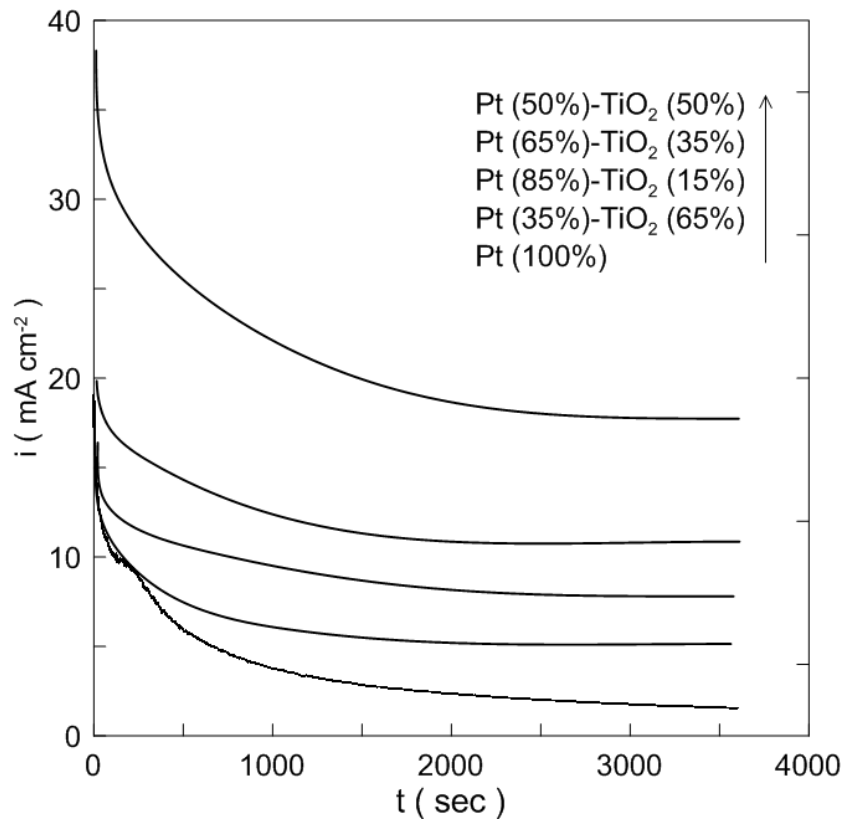


Σχήμα 3.14. Κυκλικά βολταμογραφήματα κατά την οξείδωση μεθανόλης σε ηλεκτρόδια Pt-TiO₂.

Η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων μελετήθηκε επίσης με χρήση αμπερομετρίας υπό σταθερό δυναμικό ($E=0.185\text{ V}$), κατά τι μικρότερο του δυναμικού της πρώτης κορυφής οξείδωσης. Σε όλα τα ηλεκτρόδια παρατηρήθηκε αρχικά μια απότομη πτώση της ενεργότητας ενώ την καλύτερη συμπεριφορά μετά από μία ώρα παρουσίασε το ηλεκτρόδιο Pt(50%)-TiO₂(50%).



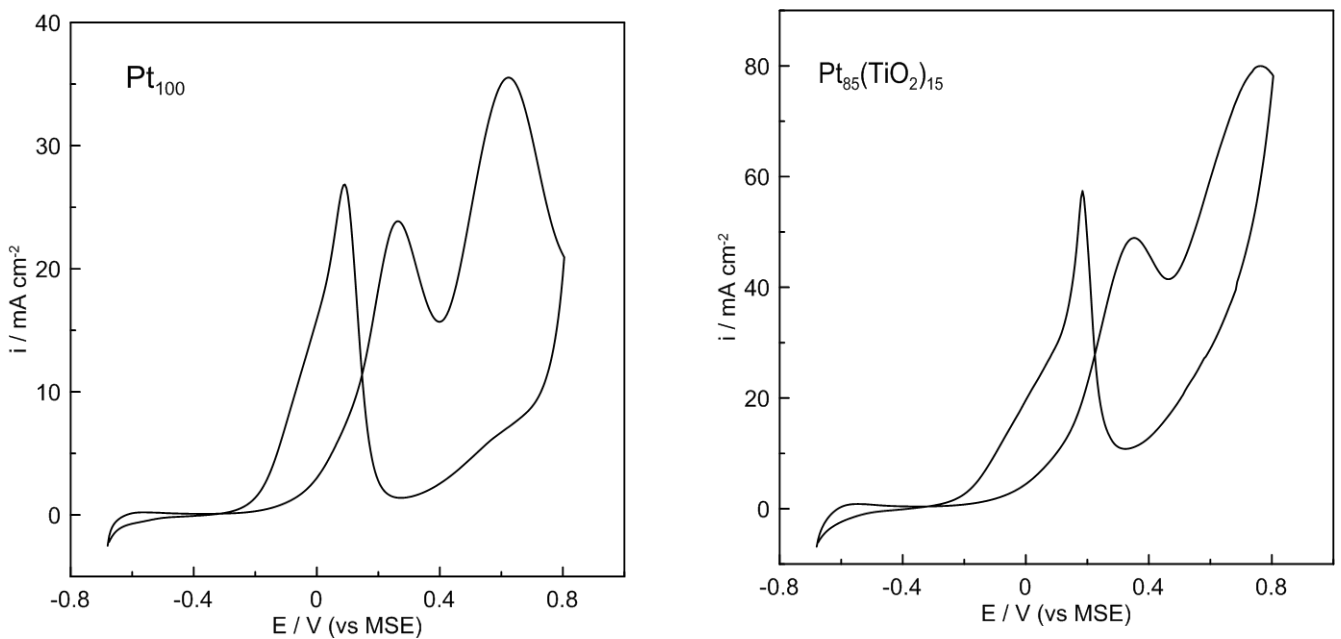
Σχήμα 3.15. Χρονοαμπερομετρία κατά τη διάρκεια οξείδωσης της μεθανόλης σε διάλυμα CH₃OH (1M)+HClO₄ (1M).

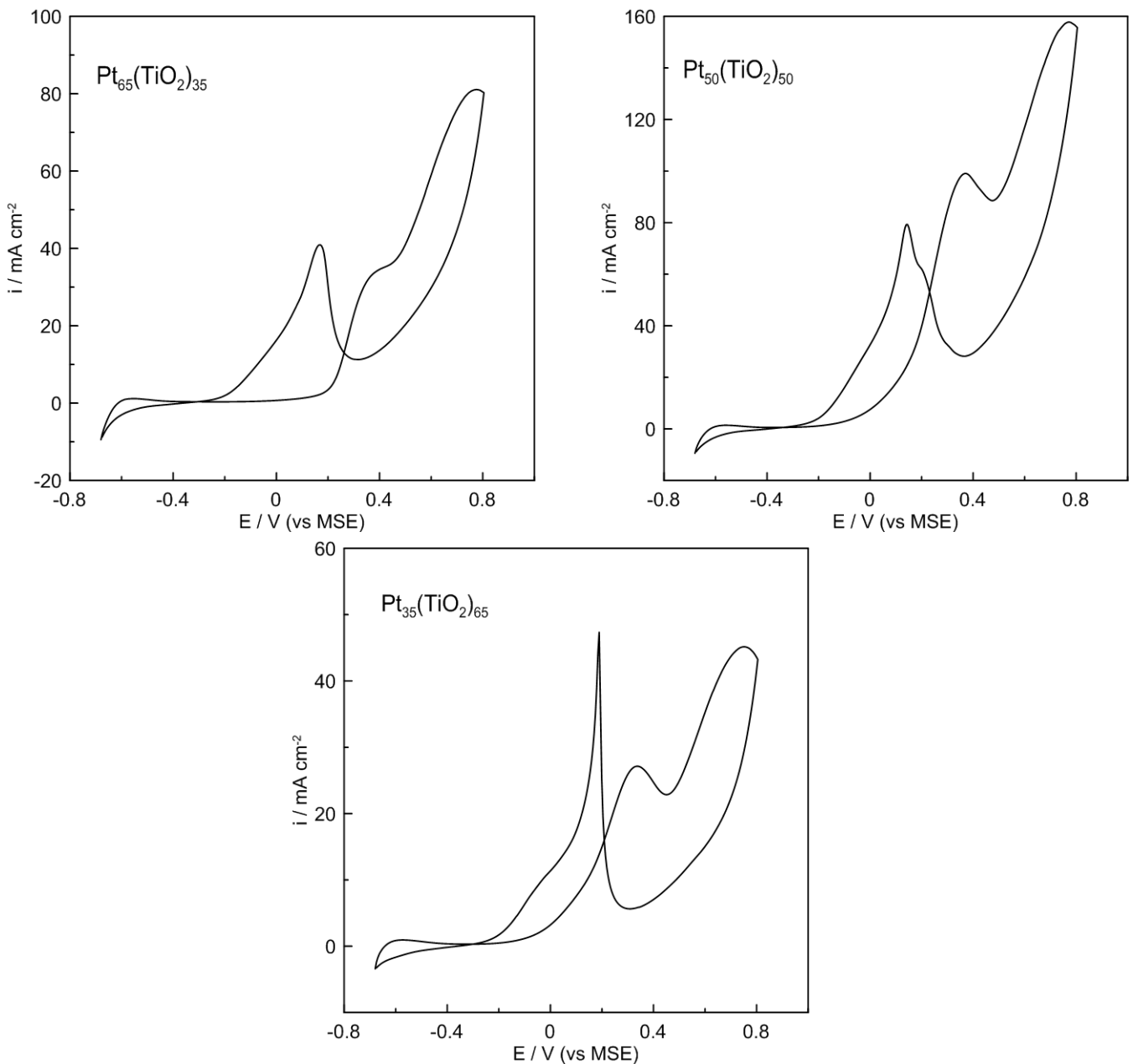


Σχήμα 3.16. Χρονοαμπερομετρία κατά τη διάρκεια οξείδωσης της αιθανόλης σε διάλυμα C_2H_6O (1M)+ $HClO_4$ (1M).

Αιθανόλη

Η ηλεκτροχημική ενεργότητα των ηλεκτροδίων αξιολογήθηκε και κατά την οξείδωση αιθανόλης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3.17. Και σε αυτήν την περίπτωση η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε Ti.



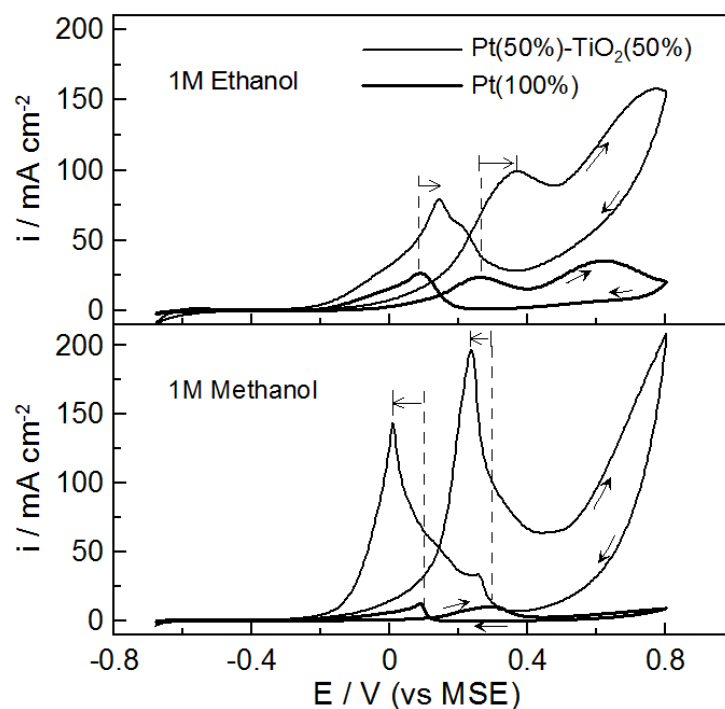


Σχήμα 3.17. Κυκλικά βολταμογραφήματα κατά την οξείδωση αιθανόλης σε ηλεκτρόδια Pt-TiO₂.

Σύγκριση δειγμάτων

Το σχήμα 3.18 δείχνει βολταμογραφήματα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης με συγκέντρωση 1 M (σχήμα 3.18 κάτω) και της αιθανόλης 1 M (σχήμα 3.18 πάνω) χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια καθαρής Pt και Pt(50%)-TiO₂(50%) υπό όξινες συνθήκες (1 M HClO₄).

Και στις δυο περιπτώσεις η παρατηρούμενη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα είναι πολύ μεγαλύτερη όπως φάνηκε και στις προηγούμενες περιπτώσεις για το δείγμα που περιέχει TiO₂. (Pt(50%)-TiO₂(50%)).



Σχήμα 3.18. Ηλεκτροχημική οξείδωση αιθανόλης 1M (πάνω) και μεθανόλης (κάτω) υπό όζινες συνθήκες (1M HClO₄) στους 25°C χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόδια καθαρής Pt και Pt(50%)-TiO₂(50%). $u = 30\text{mV/s}$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της μεθανόλης παρατηρήθηκε μια σημαντική μετατόπιση προς χαμηλότερα δυναμικά συμβαίνει τόσο στην έναρξη της οξείδωσης όσο και στην κορυφή οξείδωσης (~150-200 mV και ~20-60 mV αντίστοιχα).

Μολονότι η ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων ήταν ποιοτικά παρόμοια και στην περίπτωση της οξείδωσης της αιθανόλης (σχήμα 3.18 πάνω), η συνολική ενίσχυση των ρυθμών οξείδωσης ήταν μικρότερη (ως 300%) ενώ μία μετατόπιση το κορυφών οξείδωσης προς υψηλότερα δυναμικά παρατηρήθηκε στην περίπτωση των ηλεκτροδίων με TiO₂. Το γεγονός ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης οδηγεί σε πρόσθετα ενδιάμεσα προϊόντα εκτός του μονοξειδίου του άνθρακα όπως το οξικό οξύ [8,9,10,12,73,74] το οποίο επίσης προσροφάτε στην επιφάνεια μπορεί να είναι ο λόγος για αυτήν τη συμπεριφορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Διάφορα διμεταλλικά Pt-TiO₂ ηλεκτρόδια παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν XRD, SEM, XPS, ηλεκτροχημικές τεχνικές και πειράματα ρόφησης-οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping). Βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα σε TiO₂ μέχρι 50% στα ηλεκτρόδια έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας (EAS). Η EAS του ηλεκτροδίου Pt(50%)-TiO₂(50%) ήταν σχεδόν μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν της καθαρής Pt ενώ για περιεκτικότητα σε Pt μικρότερη του 30% η EAS μειώνεται δραματικά. Αυτό το συμπέρασμα επαληθεύτηκε τόσο από την παρακολούθηση του φορτίου της αναγωγικής κορυφής του οξειδίου της πλατίνας όσο και από τα πειράματα ρόφησης-οξειδωσης του CO. Όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι για την ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης και της αιθανόλης όπου το ηλεκτρόδιο Pt(50%)-TiO₂(50%) παρουσίασε τη μεγαλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα. Η αυξημένη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα των ηλεκτροδίων με περιεκτικότητα σε TiO₂ 50% αποδόθηκε στην καλύτερη διασπορά της Pt όπως επίσης και στο σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων Pt.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της μεθανόλης παρατηρήθηκε μια σημαντική μετατόπιση προς χαμηλότερα δυναμικά συμβαίνει τόσο στην έναρξη της οξείδωσης όσο και στην κορυφή οξείδωσης (~150-200 mV και ~20-60 mV αντίστοιχα).

Το γεγονός ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης οδηγεί σε πρόσθετα ενδιάμεσα προϊόντα εκτός του μονοξειδίου του άνθρακα όπως το οξικό οξύ το οποίο επίσης προσροφάτε στην επιφάνεια μπορεί να είναι ο λόγος για αυτήν τη συμπεριφορά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 L. Apker, Surface Phenomena Useful in Vacuum Technique, *Industrial & Engineering Chemistry* 40 (5) (1948) 846-847.
- 2 G. Ehrlich, Modern methods in surface kinetics. Flash desorption, field emission microscopy, and ultrahigh vacuum techniques, *Advances in Catalysis* 14 (1963) 255-427.
- 3 G. Ehrlich, Kinetic and Experimental Basis of Flash Desorption, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 4-15.
- 4 P. Redhead, Thermal desorption of gases, *Vacuum* 12 (4) (1962) 203-211.
- 5 Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, WV: US Department of Energy, (2006) 10-25.
- 6 V. Rao, C. Cremers, U. Stimming, L. Cao, S. Sun, S. Yan, G. Sun, Q. Xin, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) B1138-B1147.
- 7 I. Kim, O.H. Han, S.A. Chae, Y. Paik, S.H. Kwon, K.S. Lee, Y.E. Sung, H. Kim, *Angewandte Chemie - International Edition*, 50 (2011) 2270-2274.
- 8 S.C.S. Lai, S.E.F. Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C. Van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, *Catalysis Today*, 154 (2010) 92-104.
- 9 C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.M. Léger, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3901-3908.
- 10 J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, *Fuel Cells*, 9 (2009) 597-604.
- 11 S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.M. Léger, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 18-24.
- 12 F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 439-446.
- 13 W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 217-223.
- 14 C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.M. Léger, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 283-296.
- 15 F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J.M. Leger, C. Lamy, *Topics in Catalysis*, 40 (2006) 111-121.
- 16 M.S. McGovern, P. Waszczuk, A. Wieckowski, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1194-1198.
- 17 M. Hepel, I. Kumarihamy, C.J. Zhong, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1439- 1444.
- 18 E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006) 137-149.
- 19 A. Aramata, T. Koodera, M. Masuda, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 577- 582.
- 20 L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, Q. Xin, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5384-5389.
- 21 Q. Yi, A. Chen, W. Huang, J. Zhang, X. Liu, G. Xu, Z. Zhou, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1513-1518.
- 22 C.C. Shan, D.S. Tsai, Y.S. Huang, S.H. Jian, C.L. Cheng, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 424-431.
- 23 L.X. Yang, C. Bock, B. MacDougall, J. Park, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 427-438.

- 24 S. Jayaraman, T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, E.W. McFarland, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 22958-22966.
- 25 Y.M. Wu, W.S. Li, J. Lu, J.H. Du, D.S. Lu, J.M. Fu, *Journal of Power Sources*, 145 (2005) 286-291.
- 26 W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 3250-3257.
- 27 C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 8028-8037.
- 28 T.C. Deivaraj, W. Chen, J.Y. Lee, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 2555-2560.
- 29 J. Luo, M.M. Maye, N.N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, Y. Lin, M. Schadt, H.R. Naslund, C.J. Zhong, *Catalysis Today*, 99 (2005) 291-297.
- 30 C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6865-6880.
- 31 S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P.K. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 381-387.
- 32 W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 273-285.
- 33 X. Zhao, M. Yin, L. Ma, L. Liang, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, *Energy and Environmental Science*, 4 (2011) 2736-2753.
- 34 H. Beer Patent, US 3 711 385, (1973).
- 35 H. Beer Patent, US 3 632 498, (1972).
- 36 S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, 45(2000), 2377-2385.
- 37 G. P. Vercesi, J. Rolewicz and Ch. Comninellis, *Thermochimica Acta*, 176(1991) , 31-47.
- 38 Ch. Comninellis and E. Plattner, *Chimia*, 42 (1988), 250.
- 39 Ch. Comninellis and C. Pulgarin, *Journal Applied Electrochemistry*, 21(1991), 703-708.
- 40 G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, A. Perret, W. Haenni, *Electrochemistry Solid State Letters*, 2 (1999), 228.
- 41 G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, in *Current Topics in Electrochemistry*, Vol.5, Research Trends, Trivandrum, 71(1997).
- 42 Ch. Comninellis and G. Foti, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, R. White, B. E. Conway, C.G. Vayenas, Editors, Vol. 37, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 87 (2004).
- 43 O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 2 (1972), 473.
- 44 R. F. Savinell, R. L. Zeller, and J. A. Adams, *Journal of the Electrochemical Society*, 137(1990) , 489-494.
- 45 Ηλεκτροχημεία, Ι. Α. Μουμπζής- Δ. Π. Σαζού, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσ/κη (1997)
- 46 Αρχές και Μέθοδοι Ηλεκτροδιακών Δράσεων, Γεώργιος Ι. Κοκκινίδης, Εκδόσεις Γιαχούλη, Θεσ/κη (1992) .
- 47 Φυσικοχημεία, Βασική Θεώρηση, Ν. Κατσάνος, 2η Έκδοση, Πάτρα (1981).
- 48 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, N.Y., (1980).
- 49 Ι. Α. Μουμπζής και Δ. Π. Σαζού, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (1994).
- 50 Edwing's Analytical Instrumentation Handbook, Marcel-Dekker, New York, 3 (2005).
- 51 Skoog, Holler and Nieman, Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Ελληνική μετάφραση, 5η έκδοση, εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα (2002).
- 52 J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, USA, 2(1994).

- 53 J. Wang, Analytical Electrochemistry , Wiley-VCH,2 (2000).
- 54 Ι. Στράτης, Δ. Θεμελής, Γ. Ζαχαριάδης, Α. Ανθεμίδης, και Α. Οικονόμου, Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2004).
- 55 Skoog, Holler and Nieman, Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Ελληνική μετάφραση, 5η έκδοση, εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα (2002).
- 56 Γ. Κοκκινίδης, Αρχές και μέθοδοι μελέτης ηλεκτροδιακών δράσεων, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη (1982).
- 57 P.Delahay "New instrumental methods in electrochemistry", interscience , N. York, (1965).
- 58 A. Bard, L.R. Faulkner "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application", J.Wiley and Sons, (1980).
- 59 Digby D. MacDonald "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, N.York, (1977).
- 60 Zbigniew Galus "Fundamentals of Electrochemical Analysis", Ellis Horwood, (1979).
- 61 O.K. Varghese et al, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5 (2005) 1158.
- 62 G.K. Mor et al, Journal of Materials Research,19 (2004) 628.
- 63 O.K. Varghese et al, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 4 (2004) 733
- 64 M. Paulose et al, Nanotechnology, 17 (2006) 398.
- 65 O.K. Varghese et al, Advanced Materials, 15 (2003) 624.
- 66 G.K. Mor et al, Nano Letters 5 (2005) 191.
- 67 A. J. Nelson, X-ray Photoemission Spectroscopy, Microanalysis of Solids, edited by B. G. Yacobi et al., Plenum Press, New York (1994), 248-267.
- 68 J. P. Sibilía, A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, VCH Publishers (1988), 167-169.
- 69 C.D.Wagner et al. (Eds)"Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Physical electronics division, Perkin Elmer Corporation, Minnesota, (1979).
- 70 T. Panakoulias, P. Kalatzis, D. Kalderis, A. Katsaounis, Journal of Applied Electrochemistry, 40 (2010) 1759-1765.
- 71 N. Papastefanakis, D. Mantzavinos, A. Katsaounis, Journal of Applied Electrochemistry, 40 (2010) 729-737.
- 72 C. Comninellis, G.P. Vercesi, Journal of Applied Electrochemistry, 21 (1991) 136-142.
- 73 A. Banu, N. Spataru, V. Teodorescu, A. Maraloiu, I. Voiculescu, A. Marcu, T. Spataru, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12 (2010) 1189-1193.
- 74 M.Y. Kim, S.B. Jung, M.G. Kim, Y.S. You, J.H. Park, C.H. Shin, G. Seo, Catalysis Letters, 129 (2009) 194-206.
- 75 M.Y. Kim, J.H. Park, C.H. Shin, S.W. Han, G. Seo, Catalysis Letters, 133 (2009) 288-297.
- 76 Z. Frontistis, V.M. Daskalaki, A. Katsaounis, I. Poullos, D. Mantzavinos, Water Research, 45 (2011) 2996-3004.
- 77 J.S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharrromán, Progress in Materials Science, 52 (2007) 1017-1090.
- 78 Z. Fan, Acta Metallurgica Et Materialia, 43 (1995) 43-49.
- 79 D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 2187-2203.
- 80 R.J. Nichols, A. Bewick, Electrochimica Acta, 33 (1988) 1691-1694.
- 81 V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, M. Zhiani, Journal of Power Sources, 190 (2009) 241-251.

- 82 R.G. Freitas, M.C. Santos, R.T.S. Oliveira, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, Journal of Power Sources, 158 (2006) 164-168.
- 83 H.B. Hassan, Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology, 37 (2009) 346-354.