

VERSLAG

Meetsessie 26-01-726 DUBBLE

22.06.2005 – 27.06.2005

Annemie Adriaens, Karen Leyssens en Bart Schotte
Universiteit Gent, Vakgroep Analytische Chemie, Krijgslaan 281-S12, 9000 Gent

1. Achtergrond

Het koppelen van elektrochemische apparatuur met SR opstellingen voor het uitvoeren van in-situ analyses, biedt de mogelijkheid om gevormde chemische componenten te bestuderen gedurende het verloop van elektrochemische processen (i.e. in real-time of tijdsgeresolveerde metingen). Het is evident dat dergelijke metingen een significante bijdrage kunnen leveren tot het begrijpen van oppervlakreacties aan elektroden. Meer specifiek kan onder deze omstandigheden de elektrodepotentiaal constant worden gehouden tijdens de karakterisatie van het oppervlak, waardoor ook intermediair gevormde producten geïdentificeerd kunnen worden.

De metingen uitgevoerd aan DUBBLE hebben als doel de ontwikkeling en toepassing van bovenvermelde tijdsgeresolveerde in-situ XAS-techniek voor de studie van redoxprocessen onder gecontroleerde omstandigheden. Twee projecten worden hierbij beschouwd: (1) nagaan in hoeverre elektrochemische metingen ingezet kunnen worden om oppervlakbehandelingsprocessen van koperen voorwerpen te controleren en (2) de studie naar het gebruik van elektrochemische methoden als behandelingstechniek voor (oude) loden voorwerpen.

In een voorafgaande meetperiode (26-01-720) werden de materialen van de speciaal hiervoor ontworpen elektrochemische cel getest op hun resistentie en mechanische eigenschappen wanneer bestraald met X-stralen. Daarnaast werden ook een reeks koper- en loodstandaarden opgenomen voor de aanmaak van een geschikte databank.

2. Experimenten

A. Optimale geometrie voor het uitvoeren van een EXAFS experimenten in de in-situ cel

De analyse van het elektrodeoppervlak dient te gebeuren doorheen het buitenste polyethyleenvenster en een dunne vloeistoffilm. De dikte van de vloeistoffilm wordt gecontroleerd door een binnenste polyethyleen venster gelegen op de elektrode. De in-situ metingen worden hierdoor uitgevoerd in fluorescentiemode. Twee parameters werden hierbij onderzocht:

- De configuratie met betrekking tot de invallende en uitgaande hoek: (1) invallende hoek 80° ten opzichte van de normaal van het oppervlak, uittredende hoek 0° ; (2) invallende en uittredende hoek 45° en (3) invallende hoek 0° met uittredende hoek 90° . Voor de evaluatie van de meest geschikte configuratie werd zowel rekening gehouden met de oppervlaktegevoeligheid van de geometrie, als met het ruisniveau van de metingen. De metingen werden uitgevoerd op zuiver koper, op een kopersubstraat bedekt met $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (dikke corrosielaag) en op een kopersubstraat bedekt met Cu_2O (dunne corrosielaag). Voor de geteste monsters bleek de oppervlaktegevoeligheid onafhankelijk van de configuratie. De piek over ruis verhouding van de metingen bleek het beste bij de configuratie invallende hoek 0° , uittredende hoek 90° .
- De invloed van de dikte van de vloeistoflaag werd eveneens nagegaan. Resultaten toonden aan dat zelfs door een 1,5 mm dikke vloeistoflaag nog goede EXAFS spectra bekomen worden van

het elektrodeoppervlak. Dit laatste is belangrijk om de transportprocessen, die zich voordoen in een elektrochemische cel, niet te hinderen. Bijkomende tests zijn echter nodig om de contributie van opgeloste deeltjes in de vloeistoflaag na te gaan.

B. Studie van elektrochemische methoden voor de controle van koperoppervlakken

Twee testen werden uitgevoerd op eerder voorbereide koperstalen. In een eerste test werd koper, bedekt met een paratacamietlaag ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), gereduceerd door middel van een lineair variërende spanning aan te leggen van de corrosiepotentiaal (= geen stroomdoorgang) tot een potentiaal 1,5 V lager dan deze corrosiepotentiaal. Dit heeft als resultaat dat paratacamiet achtereenvolgens wordt omgezet naar cupriet (Cu_2O) en naar koper. Tijdens het reductieproces werden opeenvolgende EXAFS scans opgenomen (20 minuten per scan) over een gebied van 8.800 keV tot 9.500 keV.

In een tweede test werd de corrosiepotentiaal (E_{corr}) van een koperstaal bedekt met een nantokietlaag (CuCl) in 0,05 M $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ oplossing gevolgd in functie van de tijd. In deze oplossing wordt nantokiet omgezet naar paratacamiet en cupriet. Deze transformatie (duur ca 3 uur) werd eveneens gevolgd aan de hand van opeenvolgende EXAFS scans.

Beide metingen werden enkele malen herhaald.

C. Studie van elektrochemische methoden voor de behandeling van loden voorwerpen

Loden elektroden werden in een voorbereidende stap gedurende 24 uur ondergedompeld in een oplossing van 0,05 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ oplossing. Hierdoor ontstaat aan het oppervlak een afgezette laag van loodkristallen met als structuur $\text{Pb}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO})_2$ (in wat volgt afgekort als PbC_{10}). Deze kristallaag lost terug op in een neutrale zoutoplossing, waarbij dit proces gepaard gaat met een verandering in de open klemspanning van het gecoate systeem naar een de waarde van naakte elektrode. De simultane opname van de open klemspanning in functie van de tijd, en de EXAFS metingen werd in deze meettijd bestudeerd.