

# VERSLAG

Meetsessie 26-01-733 DUBBLE  
17.02.2006 – 21.02.2006

Annemie Adriaens, Karen Leyssens, Bjorn Van Gasse  
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.

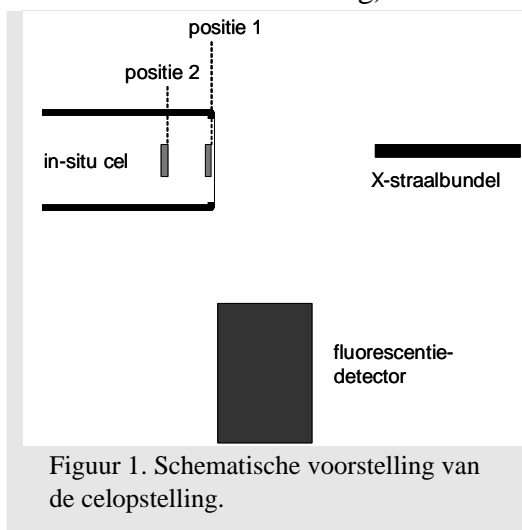
De metingen uitgevoerd aan DUBBLE hebben als doel de ontwikkeling en toepassing van bovenvermelde tijdsgeresolveerde in-situ SR-technieken voor de studie van redoxprocessen onder gecontroleerde omstandigheden. Twee projecten worden hierbij beschouwd: (1) nagaan in hoeverre elektrochemische metingen ingezet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

In voorafgaande meetperioden (26-01-720 en 26-01-726) werden de materialen van de speciaal hiervoor ontworpen elektrochemische cel getest op hun resistentie en mechanische eigenschappen wanneer bestraald met X-stralen. Daarnaast werd de optimale geometrie onderzocht voor het uitvoeren van EXAFS experimenten in de in-situ cel. Tenslotte werden testmetingen uitgevoerd op koper- en loodmonsters.

## 2. Experimenten

### 2.1. Bijdrage van de vloeistoflaag aan het EXAFS-signaal in de in-situ cel

Voorgaande metingen (26-01-726) deden de vraag rijzen in welke mate de elektrolytvloeistof, nodig voor het uitvoeren van de elektrochemische metingen, een invloed heeft op de bekomen EXAFS metingen. Voor de kopermetingen (controle zowel als behandeling) bevat de startoplossing enkel natriumcarbonaat en natriumbicarbonaat. Na verloop van tijd lossen bepaalde corrosieproducten echter op in de oplossing, waardoor X-straal absorptie door de oplossing kan interfereren met het EXAFS signaal van het oppervlak. Daarom werd in eerste instantie een oplossing, verkregen na de behandeling van een kopermonster bedekt met atacamiet ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), gemeten in transmissie- en reflectiemode. Hierbij werden verschillende dikten van de vloeistoflaag uitgetest. Deze testen gaven geen koperabsorptierand in transmissiemode. In de reflectiemode werd wel een koperabsorptierand opgemeten waarbij het



Figuur 1. Schematische voorstelling van de celopstelling.

EXAFS patroon op eerste zicht overeen lijkt te komen met de referentiemeting van zuiver  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .

In een tweede reeks testen werd een dunne vloeistofcel, gevuld met de bovenvermelde vloeistof, voor een puur kopermonster geplaatst en werden fluorescentiemetingen met en zonder deze vloeistoflaag met elkaar vergeleken. Deze metingen wensen we in een volgende meetsessie graag uit te breiden naar verschillende oplossingen.

Een derde reeks testen werd uitgevoerd in de in-situ cel. Hierbij werd een kopermonster beurtelings in de karakteriseringspositie (positie 1 in Figuur 1), waarbij er slechts een dunne laag elektrolyt oplossing boven het oppervlak aanwezig was, en in de elektrochemische positie gebracht (positie 2), waarbij zich een dikke vloeistoflaag boven het monster bevindt. De absorptie van deze twee meetposities bleek verschillende grootteordes van elkaar te verschillen.

## 2.2. Studie van elektrochemische methoden voor de controle van koperoppervlakken

In een eerste onderzoek werd de corrosiepotentiaal ( $E_{\text{corr}}$ ) van een koperstaal, bedekt met een nantokietlaag ( $\text{CuCl}$ ) in 0,05 M  $\text{NaHCO}_3\text{Na}_2\text{CO}_3$  oplossing gevolgd in functie van de tijd. Onder deze omstandigheden wordt nantokiet omgezet naar paratacamiet ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) en cupriet ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). In een voorgaande meetsessie werd deze transformatie gevolgd met behulp van EXAFS metingen. Deze keer werd het proces gevolgd aan de hand van opeenvolgende XRD scans.

Daarnaast werd ook de corrosiepotentiaal van een koper-tin-lood legering bedekt met nantokiet gevolgd in functie van de tijd tijdens onderdompeling in een 0,05 M  $\text{NaHCO}_3\text{Na}_2\text{CO}_3$  oplossing. Bij beide metingen werd het monster continu in de oppervlaktekarakteriseringspositie (positie 1 in Figuur 1) gehouden.

## 2.3. Studie van elektrochemische methoden voor de behandeling van koperen voorwerpen

Elektrochemische methoden (meer specifiek elektrolytische reductie) behoren tot courant gebruikte conservatiemethoden. Hierbij wordt het voorwerp in een elektrochemische cel gebracht en fungeert het als werkelektrode. Door het aanleggen van een gegeven potentiaal worden corrosieproducten gereduceerd. Afhankelijk van de beoogde doelstelling, het verwijderen van alle corrosieproducten of het selectief verwijderen van bepaalde corrosieproducten, wordt een andere potentiaal aangelegd. Velen onder hen hebben hun succes (op korte termijn) in de praktijk reeds aangetoond, maar de kennis van hun werkingsmechanisme ontbreekt nog. Het is onduidelijk op welke manier de conservatiebehandelingen de metalen voorwerpen en de corrosieproducten beïnvloeden. In dit project wordt de aanleg van een lage overpotentiaal op gecorrodeerde koperen voorwerpen onderzocht. De doelstelling is in dit geval het selectief verwijderen van chloorhoudende corrosieproducten uit de corrosielaag, met behoud van de andere corrosieproducten. Daarvoor werden in deze meetsessie verschillende kopermonsters bedekt met atacamiet ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) of met een mengsel van atacamiet en paratacamiet (beiden  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) behandeld met een lage overpotentiaal terwijl opeenvolgende XRD scans opgenomen werden van het oppervlak. Voor dit experiment was het noodzakelijk om de monsters beurtelings van de elektrochemische positie in het midden van de elektrochemische cel (positie 2 in Figuur 1) naar de oppervlaktekarakteriseringspositie (positie 1 in Figuur 1) te brengen.