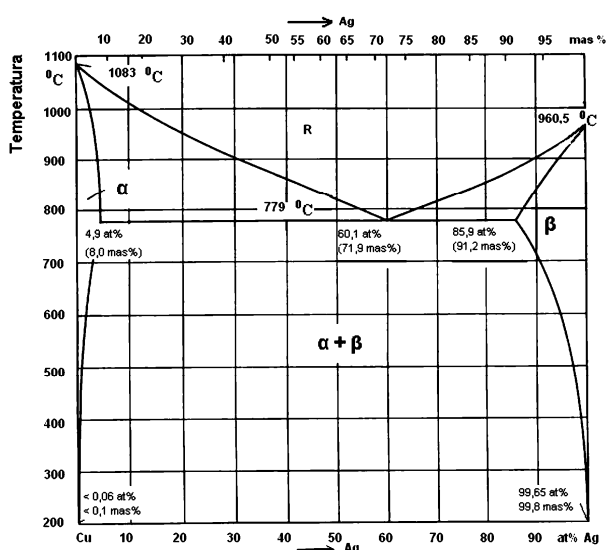


ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE LEGURE Ag-Cu U ALKALNOJ SREDINI

U radu su prikazani rezultati ispitivanja elektrohemijškog ponašanja legure Ag-Cu sastava 50 mas% Cu. Ispitivano je i ponašanje čistih metala Ag i Cu. Radne elektrode su dobijene metalurškim putem. Merenja su obavljena u rastvoru NaOH koncentracije 1 i 0,5 mol/dm³. Na cikličnim voltamogramima pojavljuju se strujni talasi koji odgovaraju oksidaciji prisutnih faza u leguri, i koji mogu biti iskorišćeni za karakterizaciju legure Ag-Cu. Eksperimenti pri različitim koncentracijama NaOH pokazali su da koncentracija ima veliki uticaj na brzine procesa oksidoredukcije.

Sistem srebro-bakar je karakterističan primer dvo-komponentne legure eutektičkog tipa, čiji je dijagram stanja dat na slici 1 [1].



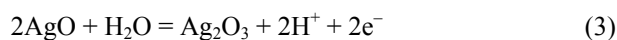
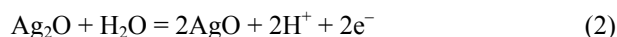
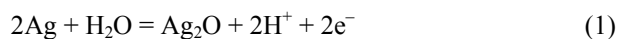
Slika 1. Dijagram stanja legure Ag-Cu.
Figure 1. Phase diagram of Ag-Cu alloy.

Dijagram stanja ukazuje na to da ovaj sistem pripada tipu sa potpunom rastvorljivošću u tečnom stanju i međusobno ograničenom rastvorljivošću u čvrstom stanju. Rastvorljivost komponenti se smanjuje sa sniženjem temperature. Maksimalna rastvorljivost bakra u srebru na eutektičkoj temperaturi (779 °C) iznosi 8,8 mas%. Rastvorljivost srebra u bakru na istoj temperaturi je 8 mas%. Rastvorljivost bakra u srebru na sobnoj temperaturi je 0,2 mas%, a rastvorljivost srebra u bakru je 0,1 mas%. Eutektička tačka odgovara koncentraciji 28,1 mas% Cu i 71,9 mas% Ag. Legure ovog sistema imaju široku primenu pri izradi nakita, pribora za jelo, ukrasnih proizvoda, kovanog novca i medalja, kao i za kontakte i lemове. Legura Ag-Cu sa 50 mas% Cu se koristi za lemове u industriji [2].

U elektrohemiji se već izvesno vreme koristi metoda ciklične voltametrije za karakterisanje dvokomponentnih legura i čistih metala [3].

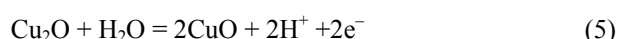
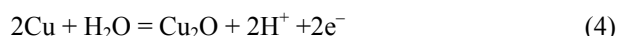
Legura Ag-Cu je ispitivana sa korozione tačke gledišta [4-6], ali mnogo više je ispitivano elektrohemijško ponašanje čistog bakra [7-22] i čistog srebra [23-34]. Kako u dostupnoj literaturi nije pronađeno da je ispitivano elektrohemijško ponašanje legure Ag-Cu sastava 50 mas% Cu, cilj ovog rada je proučavanje elektrohemijškog ponašanja ove legure u rastvoru NaOH.

Prema Pourbaix-ovom dijagramu, anodna oksidacija srebra u baznoj sredini se može prikazati sledećim jednačinama [35]:

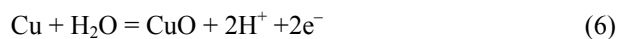


Obimna novija elektrohemijška literatura, međutim, prepoznaje bar tri stupnja već pri formiranju oksida jednovalentnog srebra, Ag₂O [23-28,34].

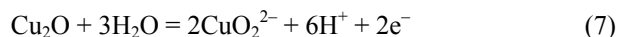
Anodna oksidacija bakra se može prikazati sledećim jednačinama [35]:



Ove reakcije predstavljaju stupnjeve ukupne reakcije date jednačinom:



Na pozitivnijim potencijalima se odvija i sledeća reakcija:



Jednačine koje prikazuju elektrodne potencijale navedenih reakcija u funkciji od pH vrednosti prikazane su u tabeli 1, kao i izračunate vrednosti njihovih ravnotežnih potencijala za pH 12,7 i pH 13,1, kako prema SVE, tako i prema ZKE.

EKSPERIMENTALNI DEO

Svi eksperimenti su izvedeni na sistemu koji se sastoji od:

Autor za prepisku: V. Grekulović, Tehnički fakultet u Boru, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor.

E-pošta: vfajnisevic@tf.bor.ac.rs

Rad primljen: 14. januar 2010.

Rad prihvaćen: 1. mart 2010.

Tabela 1. Ravnotežni potencijali elektrodnih reakcija na srebru i bakru u alkalnim rastvorima na dve različite pH vrednosti
Table 1. Equilibrium potentials of the electrode reactions on silver and copper in alkaline solutions on two different pH values

Reakcija broj	E_0 (V) = f (pH)	E_0 prema SVE, mV		E_0 prema ZKE, mV	
		pH 12,7		pH 13,1	
1	$E_0 = 1,173 - 0,0591\text{pH}$	422	180	398	156
2	$E_0 = 1,398 - 0,0591\text{pH}$	647	405	624	382
3	$E_0 = 1,569 - 0,0591\text{pH}$	818	576	795	553
4	$E_0 = 0,471 - 0,0591\text{pH}$	-279	-521	-303	-545
5	$E_0 = 0,669 - 0,0591\text{pH}$	-81	-323	-105	-347
6	$E_0 = 0,570 - 0,0591\text{pH}$	-181	-423	-204	-446
7	$E_0 = 2,560 - 0,1773\text{pH}$	308	66	237	-5

– elektrohemijske ćelije sa tri elektrode (radna, referentna i pomoćna),

– hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI-20428 W proizveden od strane Burr-Brown-a i analogni interfejs razvijen na Tehičkom fakultetu u Boru) [36],

– softvera za merenje i upravljanje (LabVIEW 6 platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemijska merenja).

U elektrohemijsku ćeliju ispunjenu radnim rastvorom ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$), uronjene su: a) referentna elektroda – zasićena kalomelska elektroda (ZKE); b) radna elektroda (Ag, Cu ili Ag–Cu); c) pomoćna elektroda – platinska elektroda (platinski lim dimenzija $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$).

Radne elektrode su sačinjene od rafinisanih metala (Ag i Cu) čistoće 99,99% i njihove legure navedenog sastava topljenjem u kvarcnoj peći na temperaturi od $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, zatim livenjem i naknadnim hlađenjem. Dobijeni odlivci su zatim tretirani vodenim rastvorom HNO_3 (1:1) radi uklanjanja oksida formiranih pri hlađenju, a nakon toga su podvrgnuti postupcima valjanja i izvlačenja, pri čemu su dobijene žice dimenzija $d = 1 \text{ mm}$ i $h = 150 \text{ mm}$. Radna površina elektroda iznosi $0,1 \text{ cm}^2$. Priprema za eksperiment je obuhvatala sledeće radnje:

– dvostruko ispiranje elektrohemijske ćelije, najpre destilisanom vodom, a zatim radnim rastvorom;

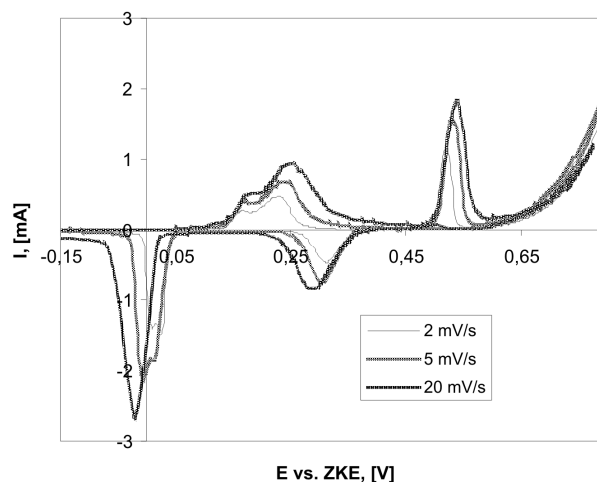
– mehaničko poliranje radne elektrode, najpre abrazivnim papirom, a zatim pomoću filca natopljenog suspenzijom destilisane vode i glinice.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja elektrohemijskog ponašanja legure Ag–Cu i čistih metala prikazani su na slikama 2–7.

Voltamogrami su dobijeni polazeći od potencijala otvorenog kola. Promena potencijala vršena je ka pozitivnijim vrednostima do početka izdvajanja gasovitog kiseonika što odgovara naglom porastu gustine struje. Na svim slikama prikazani su voltamogrami prvog ciklusa.

Na slici 2 prikazani su voltamogrami za čisto srebro pri brzinama promene potencijala od 2, 5 i 20 mV/s.



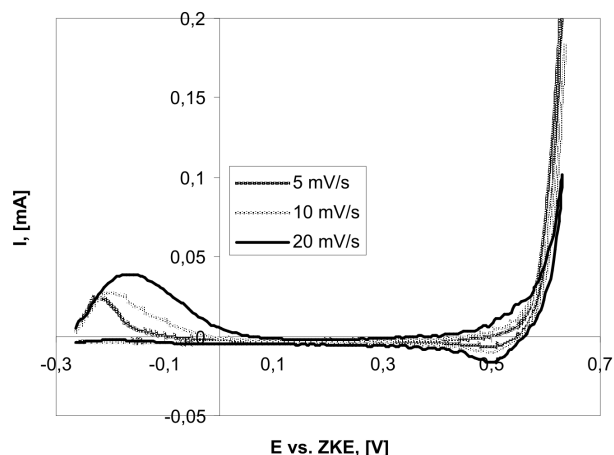
Slika 2. Voltamogrami registrovani za čisto srebro pri različitim brzinama promene potencijala u $1,0 \text{ M}$ natrijum-hidroksidu.

Figure 2. Cyclic voltammograms obtained for pure silver at different sweep rates in 1.0 M sodium hydroxide.

Na slici 2 vidi se da postoje dva definisana i odvojena anodna i dva katodna pika. Na voltamogramu snimljenom pri brzini promene potencijala od 2 mV/s , prvi anodni pik se javlja na potencijalima oko $0,2 \text{ V}$ prema ZKE. Vidi se da ga čine dva pika, što znači da se u ovoj oblasti potencijala odigravaju dva procesa. Na osnovu potencijala na kojima se ovi pikovi pojavljuju, trebalo bi ih pripisati reakcijama (1) i (2), tj. formiranju oksida jednovalentnog i dvovalentnog srebra, Ag_2O i AgO . Međutim, opsežna elektrohemijska istraživanja reakcije oksidacije srebra u alkalnim rastvorima praćena različitim tehnikama analize elektrodne površine pokazala su da se ova dva, znatno preklapljenja strujna talasa na potencijalima oko $0,2 \text{ V}$ prema ZKE odnose na reakciju (1). Autori koji su se bavili ovom vrstom istraživanja sugerišu da najpre dolazi do formiranja oksida Ag_2O tipa 1, a zatim i nastajanja Ag_2O tipa 2 [24–28]. U oblasti potencijala koja odgovara prvom piku dolazi do formiranja dobro definisanih i velikih kristala Ag_2O – oksid tipa 1. Ovaj oksid ne pokriva celu površinu elektrode, već samo pojedina mesta. Ostatak površine elektrode

uglavnom ostaje nepokriven ovim oksidom. Na potencijalu sledećeg pika formira se gust i homogen oksidni sloj Ag_2O – oksid tipa 2 [24]. Jako izražen anodni pik pojavljuje se na potencijalima oko 0,52 V prema ZKE, i koji se, takođe prema rezultatima drugih istraživača, pripisuje formiranju oksida AgO , mada bi se prema Pourbeovom dijagramu ovde moglo očekivati nastajanje oksida Ag_2O_3 . Na katodnom delu takođe postoje dva (odnosno tri) pika, koji u suštini odgovaraju redukciji jedinjenja formiranih pri anodnoj promeni potencijala. Prvi pik je dobro definisan kao i njemu odgovarajući anodni. On se pojavljuje na potencijalima oko 0,31 V prema ZKE. Drugi katodni pik počinje na potencijalima oko 0,05 V prema ZKE. Sa slike se vidi da se i on sastoji od dva posebna pika koji se preklapaju. Čak ni pri maloj brzini promene potencijala oni se nisu potpuno razdvojili i jasnije definisali. Ovaj pik odgovara anodnom pikom koji se takođe sastoji od dva posebna pika. Na slici 2 može se videti da se pikovi sa povećanjem brzine promene potencijala proširuju. Prvi anodni i drugi katodni pikovi sve više izgledaju kao jedinstven strujni talas pri većim brzinama promene potencijala. Osim navedenih pikova redukcije, na katodnom delu voltamograma za srebro pojavljuje se i jedan dodatni anodni strujni talas. Assaf i saradnici [4] ovaj talas pripisuju dodatnoj oksidaciji elementarnog srebra do Ag_2O , ali ne postoje nikakvi dokazi dobijeni nekom od tehnika za analizu površine kojim bi se ova pretpostavka potvrdila. Radi se, u svakom slučaju, o dodatnoj oksidaciji srebra, ali se o vrsti formiranog oksida ne može sa sigurnošću govoriti.

Na slici 3 prikazani su voltamogrami za čist bakar pri različitim brzinama promene potencijala.

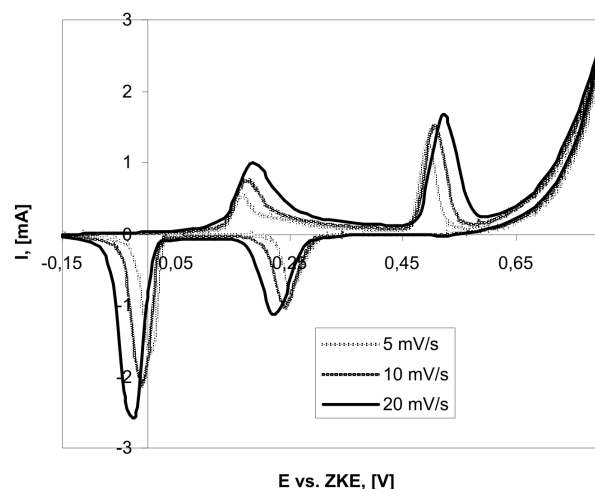


Slika 3. Voltamogrami registrovani za čist bakar pri različitim brzinama promene potencijala u 1,0 M natrijum-hidroksidu.
Figure 3. Cyclic voltammograms obtained for pure copper at different sweep rates in 1.0 M sodium hydroxide.

Na svim voltamogramima se može videti da se na potencijalima oko $-0,2$ V prema ZKE pojavljuje strujni talas koji odgovara formiranju oksida bakra, a zatim se

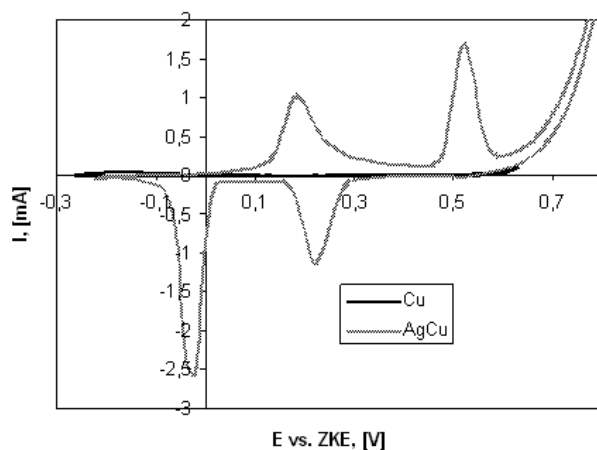
pojavljuje široka pasivna oblast. Na potencijalima oko 0,5 V prema ZKE pojavljuje se strujni talas koji je mnogo izraženiji pri većim brzinama promene potencijala, a koji se može pripisati intenzivnom rastvaranju bakra uz formiranje CuO_2^{2-} .

Na slici 4 prikazani su voltamogrami za leguru Ag–Cu pri različitim brzinama promene potencijala, a na slici 5 upoređen je voltamogram legure sa voltamogramom dobijenim za čist bakar pri istoj brzini promene potencijala. Sa prikazanih voltamograma se može zaključiti da u slučaju legure srebro–bakar reakcije na bakru nemaju uticaj na oblik voltamograma za leguru.



Slika 4. Voltamogrami registrovani za leguru Ag–Cu pri različitim brzinama promene potencijala u 1,0 M natrijum-hidroksidu.

Figure 4. Cyclic voltammograms obtained for Ag–Cu alloy (50 mass % Ag) at different sweep rates in 1.0 M sodium hydroxide.

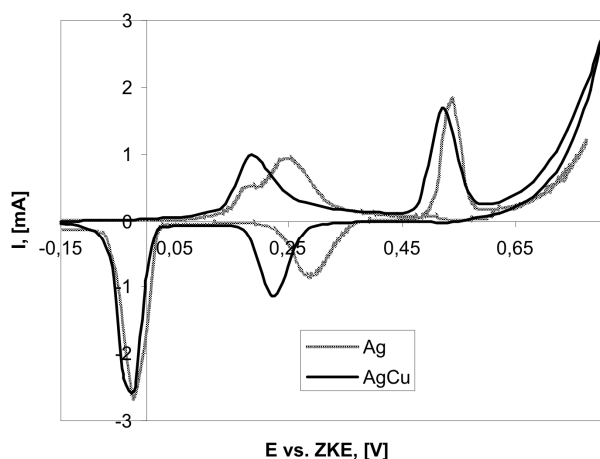


Slika 5. Voltamogrami registrovani za čist bakar i leguru Ag–Cu (50% Ag) pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u 1,0 M natrijum-hidroksidu.

Figure 5. Cyclic voltammograms obtained for pure copper and Ag–Cu (50 mass% Ag) alloy at the sweep rate of 20 mV/s in 1.0 M sodium hydroxide.

Ukoliko se voltamogrami dobijeni za leguru Ag–Cu uporede sa onima dobijenim za čisto srebro, vidi se da prvi anodni i drugi katodni pik izgledaju kompaktno, odnosno u ovom slučaju se ne može zaključiti da se oni sastoje od dva posebna pika. Takođe se vidi da se anodni pikovi sa povećanjem brzine promene potencijala pomeraju ka pozitivnijim potencijalima, a katodni ka negativnijim, kao i u slučaju čistog srebra. Pikovi postaju sve širi i njihovi maksimumi imaju sve veće vrednosti.

Na slici 6 prikazani su voltamogrami registrovani za čisto srebro i za leguru Ag–Cu pri brzini promene potencijala od 20 mV/s.

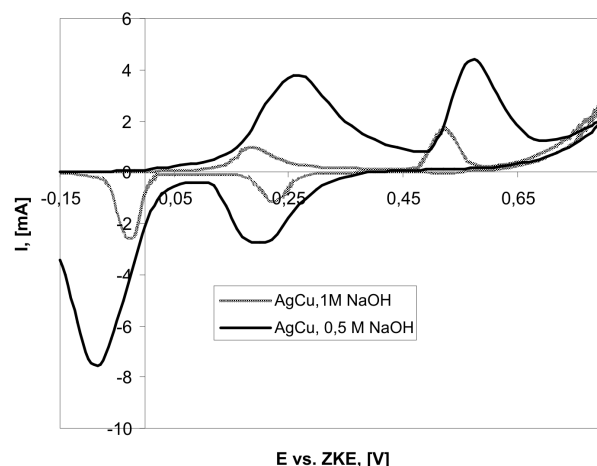


Slika 6. Voltamogrami registrovani za čisto srebro i leguru Ag–Cu (50% Ag) pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u 1,0 M natrijum-hidroksidu.

Figure 6. Cyclic voltammograms obtained for pure silver and Ag–Cu (50 mass% Ag) alloy at the sweep rate of 20 mV/s in 1.0 M sodium hydroxide.

Na osnovu dobijenih voltamograma vidi se da dodavanje bakra srebru vodi pomeranju potencijala i anodnih i katodnih pikova za srebro ka negativnijim vrednostima, ukazujući na lakše formiranje oksidnog sloja. Strujni talasi koji bi odgovarali bakru, na ovakvom dijagramu ne mogu biti zapaženi jer je reakcija (5) na bakru za dva reda veličine sporija nego na srebru (slika 3). Dodatni anodni talas na katodnom delu voltamograma koji se pojavljivao kod čistog srebra, na voltamogramu legure je mnogo manje izražen. Ovo je svakako posledica prisustva oksida bakra na površini koji usporava dodatnu oksidaciju srebra. Reakcija izdvajanja kiseonika počinje na negativnijim potencijalima kod legure nego kod čistog srebra, što je posledica prisustva bakra, koji je aktivniji od srebra za ovu reakciju.

Na slici 7 prikazani su voltamogrami snimljeni za leguru Ag–Cu u 0,5 i 1 mol/dm³ NaOH pri brzini promene potencijala od 100 mV/s. Na voltamogramima snimljenim za leguru Ag–Cu pri različitim koncentracijama pojavljuju se dva anodna i dva katodna strujna talasa.



Slika 7. Voltamogrami registrovani za leguru Ag–Cu u 1,0 i 0,50 mol/dm³ NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mV/s.

Figure 7. Cyclic voltammograms obtained for Ag–Cu (50 mass% Ag) alloy at the sweep rate of 20 mV/s in 1.0 and 0.5 mol/dm³ NaOH.

Strujni talasi na voltamogramu snimljenom u 0,5 mol/dm³ NaOH pojavljuju se na pozitivnijim potencijalima i sa znatno (za red veličine) većim gustinama struje nego strujni talasi koji se pojavljuju na voltamogramu snimljenom za leguru u 1 mol/dm³ NaOH. Eksperimenti pri različitim koncentracijama NaOH ukazuju na to da koncentracija NaOH ima veliki uticaj na brzinu procesa oksidacije. Mehanizam reakcije, sudeći prema broju anodnih i katodnih strujnih talasa i njihovom obliku, ostaje nepromenjen.

ZAKLJUČAK

Metoda ciklične voltometrije može da pruži podatke koji neposredno ukazuju na to da li je registrovani voltamogram snimljen na čistom srebru, ili na njegovoj leguri sa bakrom. Razlike se javljaju u gustini struje pri odgovarajućim potencijalima i broju strujnih talasa na anodnom i katodnom delu voltamograma.

Na voltamogramu snimljenom za čisto srebro u baznoj sredini pojavljuju se dva anodna i dva katodna strujna talasa. Prvi strujni talas se sastoji od dva znatno spojena strujna talasa koji predstavljaju formiranje najpre oksida Ag₂O tipa 1, a potom Ag₂O tipa 2. Drugi strujni talas odgovara formiranju oksida AgO.

Voltamogram dobijen za čist bakar u baznoj sredini pokazuje jedan široki strujni talas koji odgovara formiranju oksida, a potom se pojavljuje široka oblast potencijala u kojoj je bakar potpuno pasivan, da bi na potencijalu od oko 0,4 V prema ZKE došlo do izdvajanja kiseonika i verovatno istovremenog rastvaranja bakra uz formiranje anjona CuO₂²⁻.

U baznoj sredini uticaj bakra u leguri Ag–Cu na njeno ponašanje je prilično mali i ogleda se u pomeranju anodnih i katodnih pikova za čisto srebro ka negativ-

nijim vrednostima. Ovo ukazuje na lakše formiranje oksida srebra i njihovu otežanu redukciju.

Upoređivanjem voltamograma snimljenih za leguru Ag–Cu u 0,5 i 1 mol/dm³ NaOH, zaključuje se da se intenzivniji strujni talasi na voltamogramu snimljenom u 0,5 mol/dm³ NaOH pojavljuju na pozitivnijim potencijalima nego strujni talasi koji se pojavljuju na voltamogramu snimljenom u 1 mol/dm³ NaOH.

LITERATURA

- [1] K. Dies, Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [2] P. Gertik, Plemeniti metali, GIP „Slobodan Jović“, Beograd, 1997.
- [3] A. Despić, Osnove Elektrohemije 2000, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003.
- [4] F.H. Assaf, A.M. Zaky, S.S. Abd El-Rehim, Cyclic voltammetric studies of the electrochemical behaviour of copper-silver alloys in NaOH solution, *Appl. Surf. Science* **18** (2002) 18–27.
- [5] O.A. Hazzazi, A.M. Zaky, M.A. Amin, S.S. Abd El Rehim, Passivation and Cl⁻ induced depassivation of Cu–Ag alloys in borate buffer solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* **3** (2008) 489–508.
- [6] S.M. Skogvold, Ø. Mikkelsen, G. Billon, C. Garnier, L. Lesven, Electrochemical properties of silver–copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus, *Anal. Bioanal. Chem.* **384** (2006) 1567–1577.
- [7] H.H. Strehblow, V. Maurice, P. Marcus, Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3755–3766.
- [8] M.M. Antonijević, S.C. Alagić, M.B. Petrović, M.B. Radovanović, A.T. Stamenković, The influence of pH on electrochemical behavior of copper in presence of chloride ions, *Int. J. Electrochem. Sci.* **4** (2009) 516–524.
- [9] J. Eskhult, C. Ulrich, F. Björefors, L. Nyholm, Current oscillations during chronoamperometric and cyclic voltammetric measurements in alkaline Cu(II)-citrate solutions, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2188–2197.
- [10] H.H. Strehblow, B. Titze, The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 839–850.
- [11] M.M. Antonijević, S.M. Milić, S.M. Šerbula, G.D. Bogdanović, The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 3693–3701.
- [12] J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.H. Strehblow, P. Marcus, In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0,1M NaOH, *Corros. Sci.* **46** (2004) 245–264.
- [13] V.D. Jović, B.M. Jović, EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions. Part II: Cu(111) and Cu(100) in 0.1M NaOH, *J. Electroanal. Chem.* **541** (2003) 13–21.
- [14] J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.H. Strehblow, P. Marcus, In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(001) in 0.1M NaOH, *J. Electroanal. Chem.* **554–555** (2003) 113–125.
- [15] S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, T. Osakai, Mechanistic study of the reduction of copper oxides in alkaline solutions by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 3493–3499.
- [16] J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus, In situ STM study of the effect of chlorides on the initial stages of anodic oxidation of Cu(111) in alkaline solutions, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1157–1167.
- [17] D. Tromans, R. Sun, Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 1945–1951.
- [18] S.M. Milić, M.M. Antonijević, Elektrohemijsko ponašanje bakra u alkalnom rastvoru u prisustvu benzotriazola i hloridnih jona, *Zaštita materijala* **49** (2008) 33–43.
- [19] J.G. Becerra, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, The influence of slow Cu(OH)₂ phase formation on the electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions, *Electrochim. Acta* **33** (5) (1998) 613–621.
- [20] N. Ikemiya, T. Kubo, S. Hara, In situ AFM observations of oxide film formation on Cu(111) and Cu(100) surfaces under aqueous alkaline solutions, *Surf. Science* **323** (1995) 81–90.
- [21] B. Ogorevc, G. Tavčar, V. Hudnik, S. Pejovnik, Electrochemical behaviour of a Cu(II)–Cu(III) couple: Cyclic voltammetry and kinetic parameters at a platinum electrode in a strong alkaline medium and in the presence of telurate anions, *J. Electroanal. Chem.* **351** (1993) 81–90.
- [22] M. Shirkhazadeh, G.E. Thompson, V. Ashworth, A study of the initial stages in oxidation of copper in alkaline solutions, *Corros. Sci.* **31** (1990) 293–298.
- [23] A.M. Zaky, F.H. Assaf, S.S. Abd El Rehim, B.M. Mohamd, Electrochemical behaviour of silver in borate buffer solutions, *Appl. Surf. Science* **221** (2004) 349–357.
- [24] B.M. Jović, V.D. Jović, Electrochemical formation and characterization of Ag₂O, *J. Serb. Chem. Soc.* **69** (2004) 153–166.
- [25] T.U. Hur, W.S. Chung, Mechanism of Silver(I) Oxide Formation on Polycrystalline Silver Electrodes in 8 M KOH Solution, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A179–A185.
- [26] J. Ambrose, R.G. Barradas, The electrochemical formation of Ag₂O in KOH electrolyte, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 781–786.
- [27] B.M. Jović, V.D. Jović, G.R. Stafford, Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 247–251.
- [28] G.T. Burstein, R.C. Newman, Anodic behaviour of scratched silver electrodes in alkaline solution, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 1009–1013.
- [29] B.G. Poud, D.D. Macdonald, J.W. Tomlinson, The electrochemistry of silver in KOH at elevated temperatures III. Potentiostatic study, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 1293–1296.
- [30] E.R. Savinova, S. Wasle, K. Doblhofer, Structure and activity relations in the hydrogen peroxide reduction at

- silver electrodes in alkaline NaF/NaOH electrolytes, *Electrochim. Acta* **44** (8-9) (1998) 1341-1348.
- [31] J. M.M. Droog, Oxygen electrosorption on Ag (111) and Ag (110) electrodes in NaOH solution, *J. Electroanal. Chem.* **115** (2) (1980) 225-233.
- [32] N. Iwasaki, Y. Sasaki, Y. Nishina, Raman spectral study of a Ag electrode in NaOH solution, *Surf. Science* **158** (1985) 352-358.
- [33] D. Hecht, H.-H. Strehblow, XPS investigations of the electrochemical double layer on silver in alkaline chloride solutions, *J. Electroanal. Chem.* **440** (1997) 211-217.
- [34] D. Hecht, P. Borthen, H.-H. Strehblow, An X-ray absorption fine structure study of the initial stages of the anodic oxidation of silver, *Surf. Science* **365** (1996) 263-277.
- [35] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963.
- [36] Z. Stević, Z. Anđelković, D. Antić, A new PC and Lab-View package based system for electrochemical investigations, *Sensors* **8** (2008) 1819-1831.

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Ag-Cu ALLOY IN ALKALINE MEDIA

Vesna J. Grekulović, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Zoran M. Stević

University in Belgrade, Technical Faculty in Bor, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Serbia

(Scientific paper)

Results of the investigation of electrochemical behaviour of Ag-Cu alloy containing 50 mass% Ag and 50 mass% Cu are presented in this paper. Pure silver and copper were also investigated. Working electrodes were prepared by metallurgical process. 1 and 0.5 mol dm⁻³ solutions of NaOH are chosen as the electrolyte. On the cyclic voltammograms, some current waves corresponding to number and quantity of phases present in the investigated electrodes appeared and they can be used for characterization of investigated alloy. On the voltammogram recorded for pure silver, two anodic and two cathodic peaks appeared. The first peak consisted of two joined current waves which can be ascribed to the formation of the two different types of silver(I) oxide, Ag₂O. The second peak should correspond to the formation of silver(II) oxide, AgO. The voltammogram obtained for pure copper exhibits one broad current wave corresponding to the formation of copper oxides, followed by a wide potential area in which copper is completely passive. At 0.4 V vs. SCE, the current starts to increase again due to oxygen evolution and probably due to simultaneous dissolution of copper with formation of CuO₂²⁻ as a product. In alkaline solutions copper has no significant influence on the shape and current values of the voltammograms recorded for Ag-Cu alloy; however, it has influence only on the anodic and cathodic peak potentials, which are shifted to more negative values in comparison to Ag. It could mean an easier formation of oxides and their more difficult reduction. Comparing voltammograms recorded for Ag-Cu alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaOH and in 1 mol dm⁻³ NaOH solutions, one can see that current waves appear at more positive potentials on the voltammograms obtained in the solution of lower concentration and with much higher current densities than those on the voltammograms obtained in the solution of higher concentration.

Ključne reči: Ag-Cu legura • Ciklična voltometrija • Voltamogram • Natrijum-hidroksid
Key words: Ag-Cu alloy • Cyclic voltammetry • Voltammogram • Sodium hydroxide