
Elektrochemické metody v ko-re praxi

Karel Rapouch

Obsah

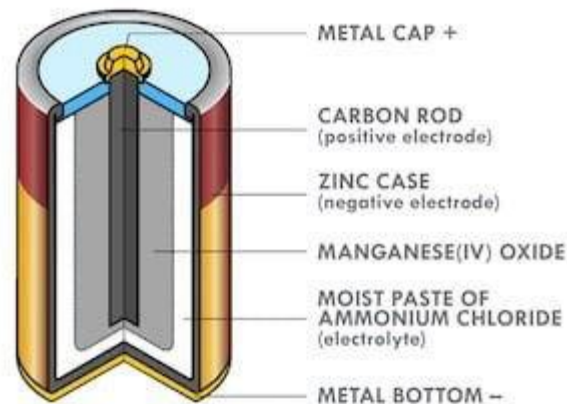
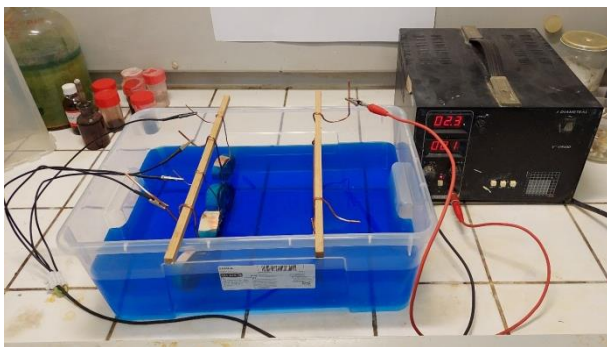
- úvod k elektrochemii
- techniky:
 - chronopotenciometrie
 - polarizační techniky – R_p a Tafel
 - elektrochemická impedanční spektroskopie

Úvod k elektrochemii

- elektrochemie – věda zabývající se chemickými procesy, v nichž vystupují nabité částice (redoxní reakce)
- základní pojmy
 - elektrolyt
 - elektroda
 - potenciál
 - galvanický/elektrolytický článek
 - polarizace
 - impedance
 -

Úvod k elektrochemii

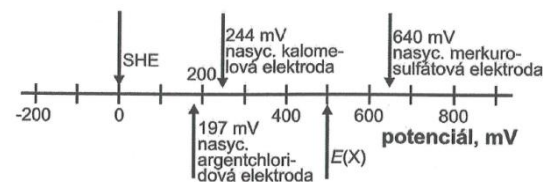
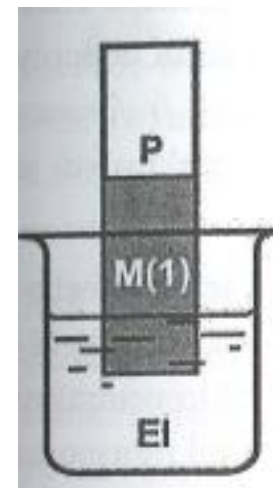
- Elektrolyt
 - elektrovodivé prostředí – schopné přenášet ionty a elektrony
 - vodné roztoky solí, kyselin, hydroxidů (NaCl , NaOH , CuSO_4 , Na_2CO_3 ...)
 - taveniny iontových sloučenin (např. elektrolýza Al_2O_3 s Na_3AlF_6 při výrobě Al)
 - tuhé fáze (gely s ionty – např. Li-Ion akumulátory)



Úvod k elektrochemii

- Elektroda

- tuhá fáze (vodivá, polovodivá) v elektrovedivém prostředí (elektrolytu) - poločlánek
- na rozhraní tuhé fáze a elektrolytu – **elektroodový potenciál** – měřit lze jen v článku (zapojení druhé elektrody)
- druhy elektrod:
 - prvního druhu – kov v roztoku svých iontů $M | M^{n+}$ (Cu v CuSO_4), plynové (H-elektroda)
 - druhého druhu – kov-nerozp. slouč. kovu – roztok $M | M_m X_n | X^{m-}$ mají neměnný potenciál – referenční elektrody: argentchloridová – $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$; merkurosulfátová – $\text{Hg} | \text{HgSO}_4 | \text{K}_2\text{SO}_4$; kalomelová – $\text{Hg} | \text{HgCl}_2 | \text{KCl}$
 - redoxní – Pt (např. v roztoku $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)
 - membránové – nedochází k redox reakci, výměna iontů mezi roztokem a membránou (ISE, např. chloridová, pH elektroda)



Úvod k elektrochemii

- Elektrochemický potenciál
 - rovnovážný stav – neprochází článkem proud – **Nernstova rovnice**

$$E = E^0(red) - \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

- nerovnovážný stav: článkem prochází proud, př.: $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu(s)}$;

anodická reakce: $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$

katodická reakce: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$

- celkové napětí článku: $EMF = E_p - E_L = E_{Cu} - E_{Zn}$

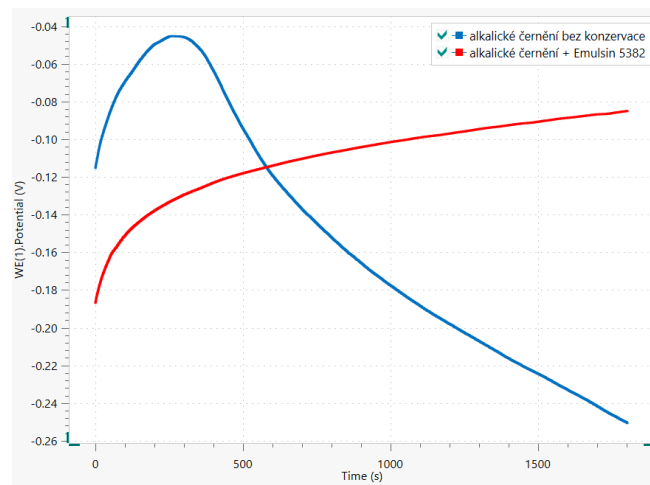
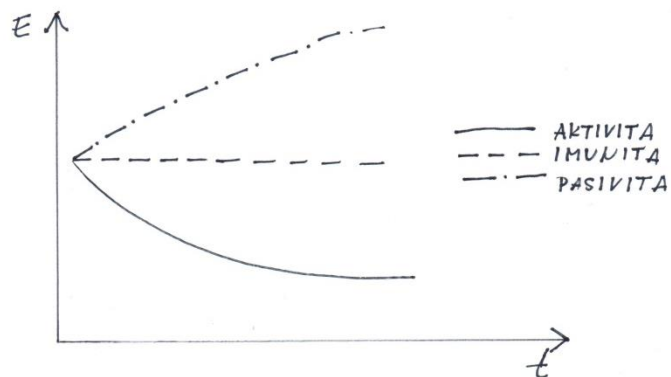
$$EMF = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 = 0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,1 \text{ V (pokud budou } a \text{ všech forem} = 1)$$

Úvod k elektrochemii

- Elektrochemický potenciál
 - rovnovážný stav – neprochází článkem proud – **Nernstova rovnice**

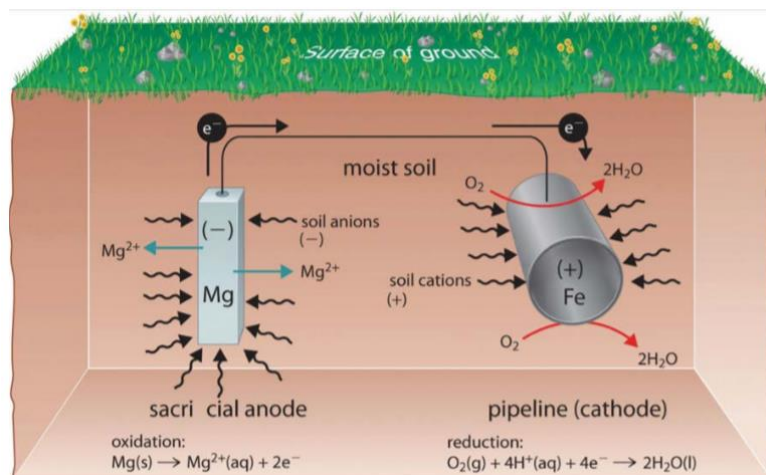
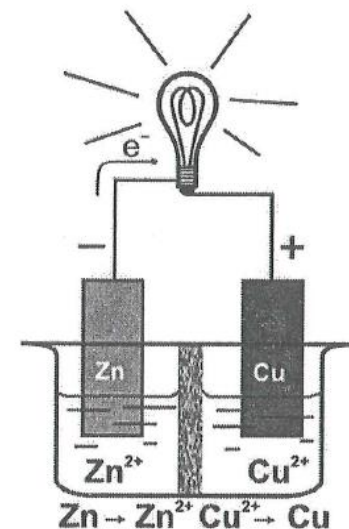
$$E = E^0 \left(\frac{M^{Z+}}{M} \right) + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{Z+}} \quad \text{př.: měření pH, Cl}^- \text{ (ISE), } E_{\text{corr}}$$

- rovnovážná potenciometrie
- chronopotenciometrie: měření E_{corr} v čase – proti RE v daném prostředí



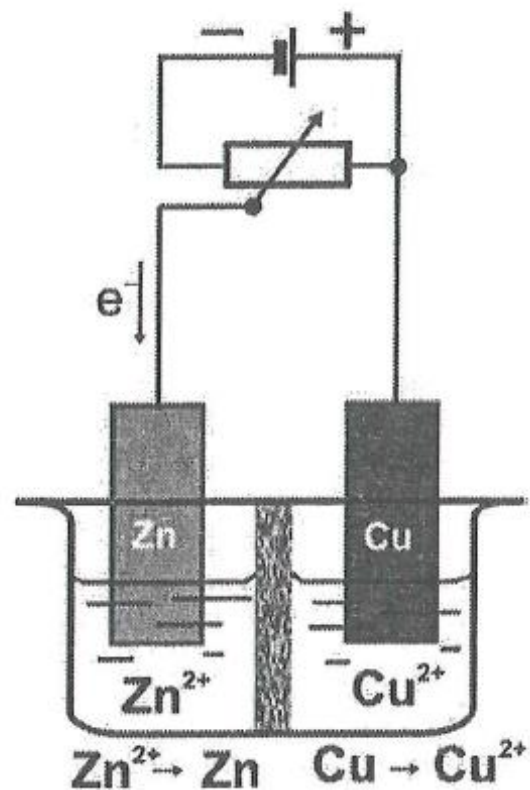
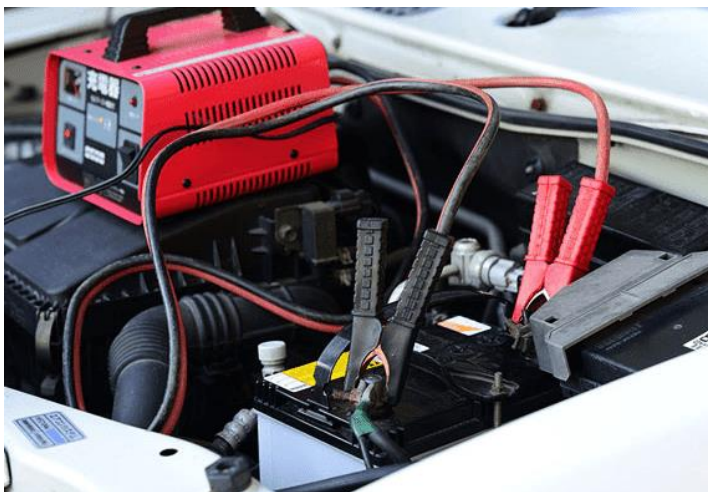
Úvod k elektrochemii

- galvanický článek
 - funguje „samospádem“
 - hnací síla – rozdíl rovnovážného redoxního potenciálu kovů:
ušlechtilý x neušlechtilý
 - např.: spojení **Cu–Zn** ($E_{\text{Cu}} = +0,52 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$)
 - příklady v praxi: vybíjení baterií, galvanická koroze, pasivní katodická ochrana



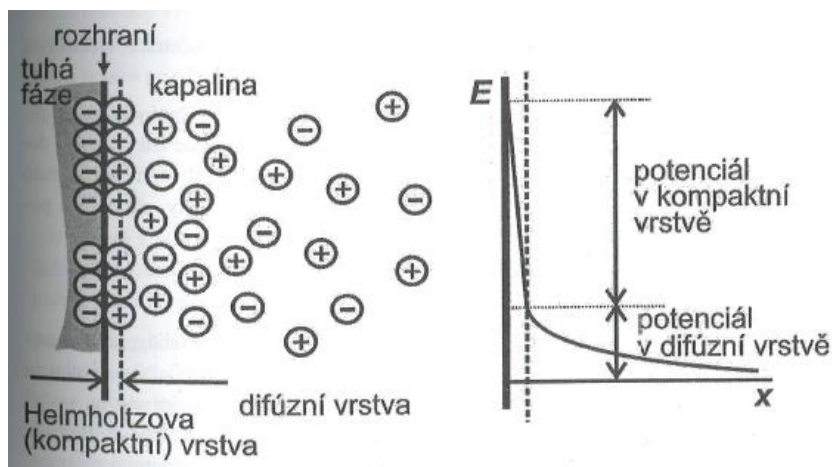
Úvod k elektrochemii

- elektrolytický článek
 - potřebuje zdroj el. energie → opačný proces
 - příklady v praxi: nabíjení akumulátorů, galvanoplastika, rafinace kovů při výrobě



Úvod k elektrochemii

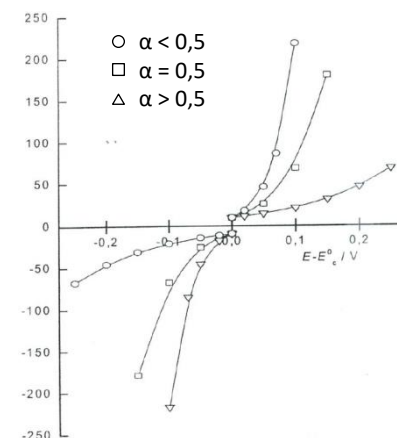
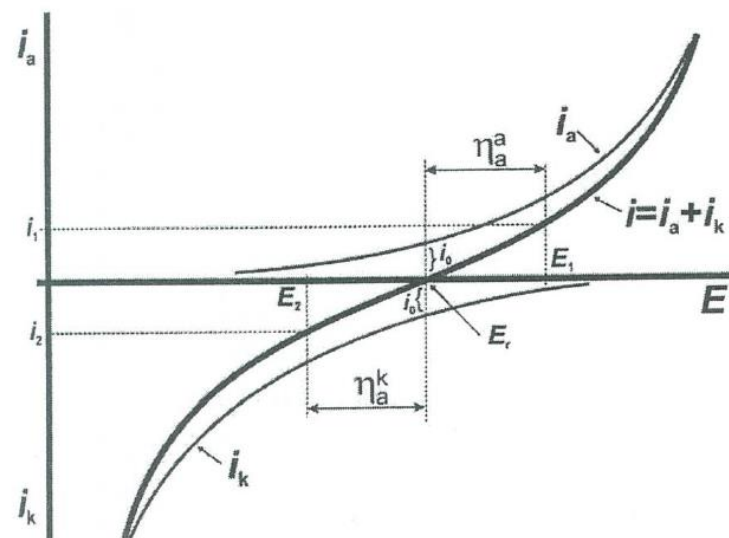
- Elektrická dvojvrstva
 - vzniká mezi povrchem elektrody a elektrolytem



- difúzní vrstva – ovlivněna transportem k povrchu – vytváří se kondenzátor s kapacitou $[C] = 1 \text{ F}$ (využití v EIS pro hodnocení povrch. úprav kovů)

Polarizační metody

- vychýlení E_r vlivem redox. reakce na elektrodě – přepětí η
- s rostoucím η roste i vlivem probíhající reakce
- symetrie grafu závisí na α
- při korozi:
 - anodická křivka – oxidace kovu
 $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$
 - katodická křivka – redukce depolarizátoru
 $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 (OH)^-$
 - $E_r = E_{\text{corr}}$
 - $j_0 = j_{\text{corr}}$



Polarizační metody

- Butler-Volmerova rovnice

$$i = i_0 \left\{ e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right\} \quad \eta = E - E_{\text{corr}}$$

$\swarrow \quad \searrow$
 $2,303/b_a \quad -2,303/b_c$

$$i = i_0 \left\{ e^{\frac{2.303 \eta}{b_a}} - e^{\frac{-2.303 \eta}{b_c}} \right\}$$

- metody určení korozní rychlosti
 - Tafel
 - polarizační odpor

Polarizační metody

- Tafel – pro velké hodnoty přepětí (100–300 mV od E_{corr}) pro větší i_{corr}

$$i = i_0 \left\{ e^{\frac{2.303 \eta}{b_a}} - e^{\frac{-2.303 \eta}{b_c}} \right\}$$

$$i_{\text{corr}} = 2.303 \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \frac{\Delta I}{\Delta E} = R_p$$

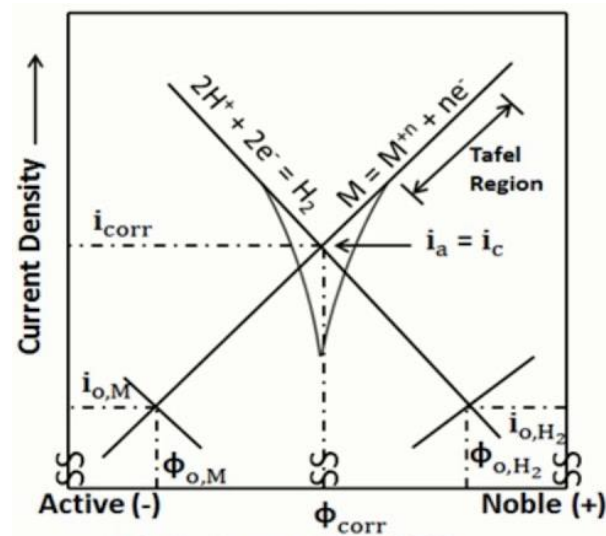
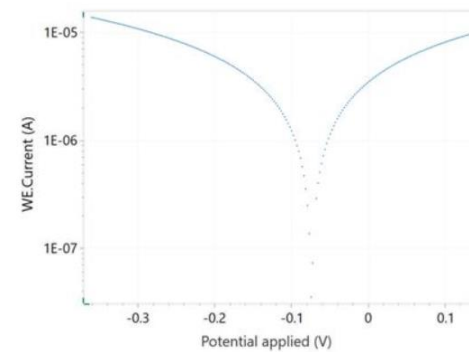
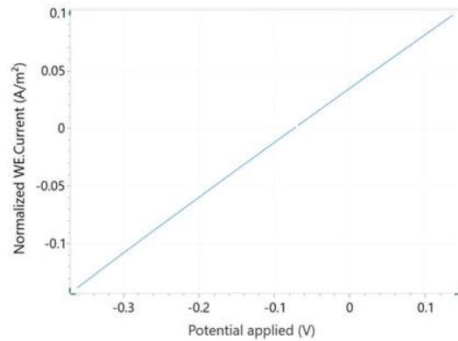
- b_a, b_c – Tafelovy směrnice
- pokud $\frac{\eta}{b_a} \gg 1$ a $\frac{\eta}{b_c} \ll -1$, potom:

$$\eta = b_a \log \left(\frac{i}{i_{\text{corr}}} \right)$$

$$\eta = -b_c \log \left(\frac{i}{i_{\text{corr}}} \right)$$

Polarizační metody

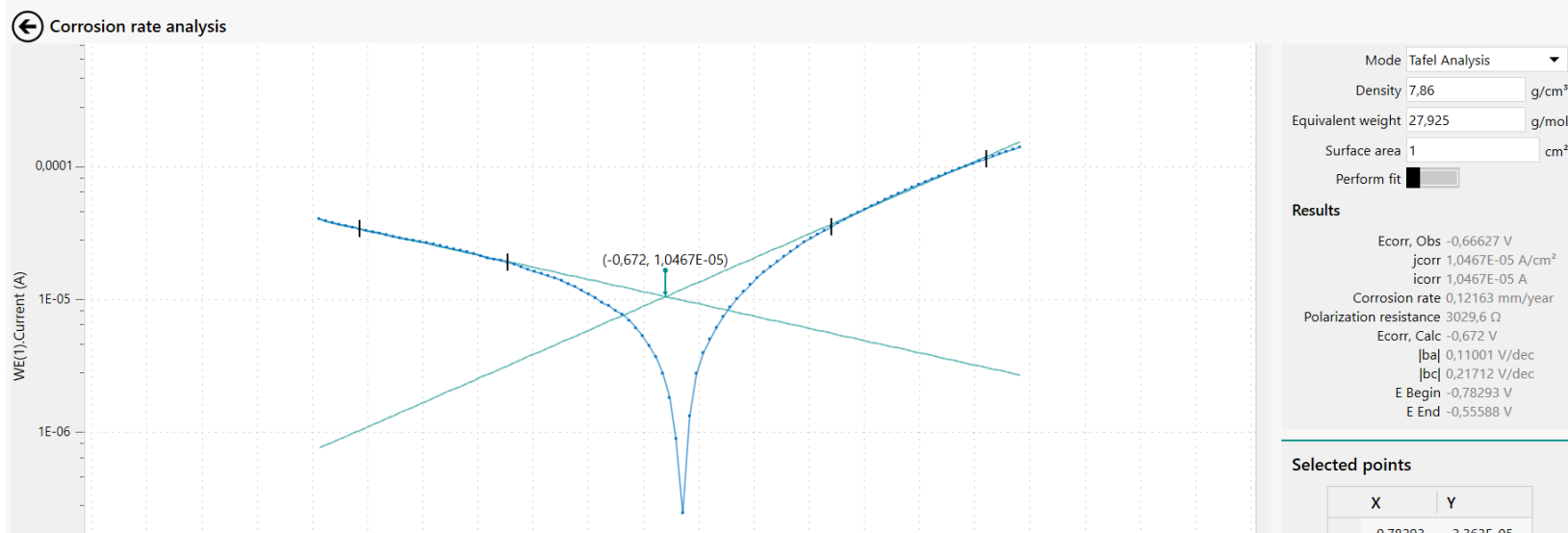
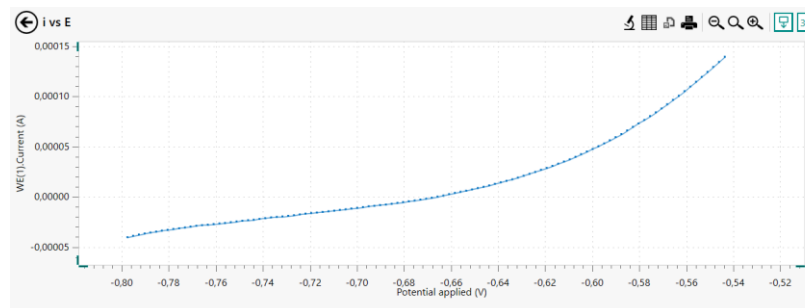
- Tafel



Polarizační metody

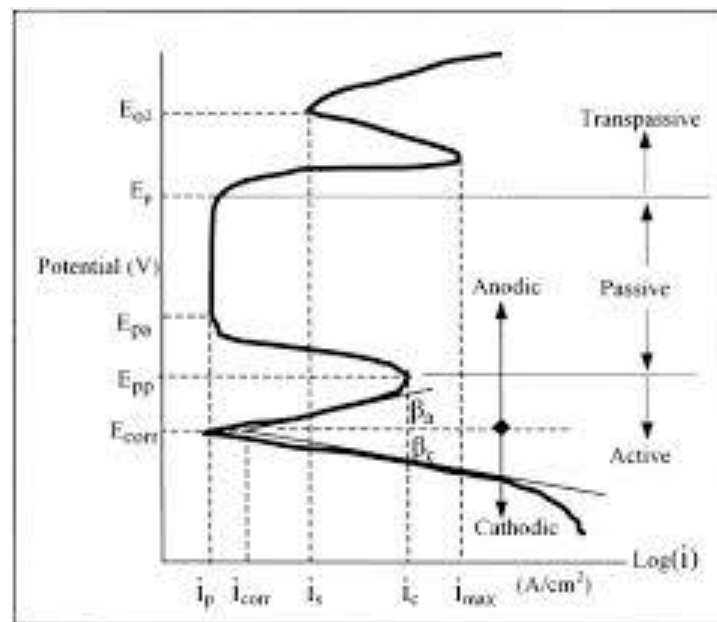
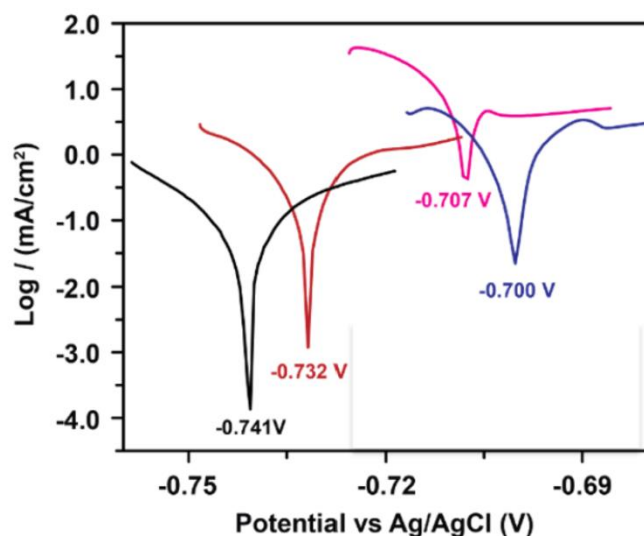
- Tafel

- ustálení $E_{\text{corr}} \rightarrow \pm 100\text{--}300\text{ mV}$
- scan rate $0,1\text{--}1\text{ mV s}^{-1}$
- měření kat. a anod. části odděleně



Polarizační metody

- Tafel
 - porovnání: vyšší v_{corr} při vyšším j_{corr} posun E_{corr} do zápornějších hodnot
 - lze sledovat pasivitu (např. studium inhibitorů)

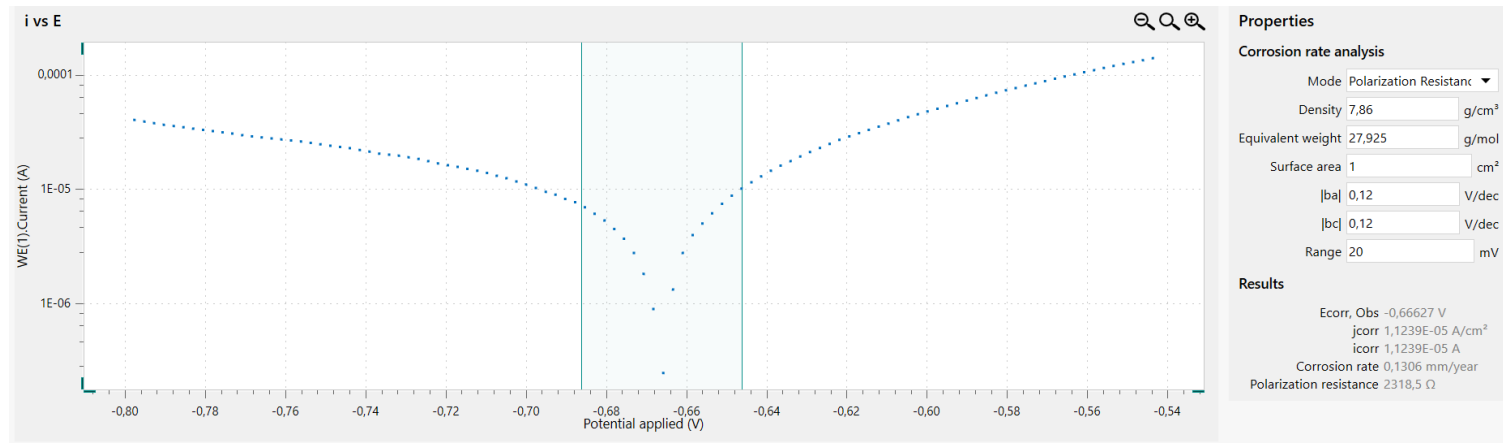


Polarizační metody

- Polarizační odpor R_p
 - pokud je j_{corr} velmi malý, pro malé korozní rychlosti
 - malé přepětí ± 20 mV $\rightarrow$ změna j_{corr} je lineární
 - **Stern-Gearyho rovnice:**

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2,303 i_{corr}(b_a + b_c)} \rightarrow \frac{b_a b_c}{2,303 (b_a + b_c)} = B$$

$$b_a = b_c = 0,12 \rightarrow B = 0,026 \text{ V/dec} \rightarrow i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$
 - korozní rychlost – Faradayův zákon $m = \frac{i_{corr} A_r t}{n F}$
 - porovnání stavů – aktivita $< 1 \text{ k}\Omega$; pasivita – $\text{M}\Omega$



Elektrochemická impedanční spektroskopie

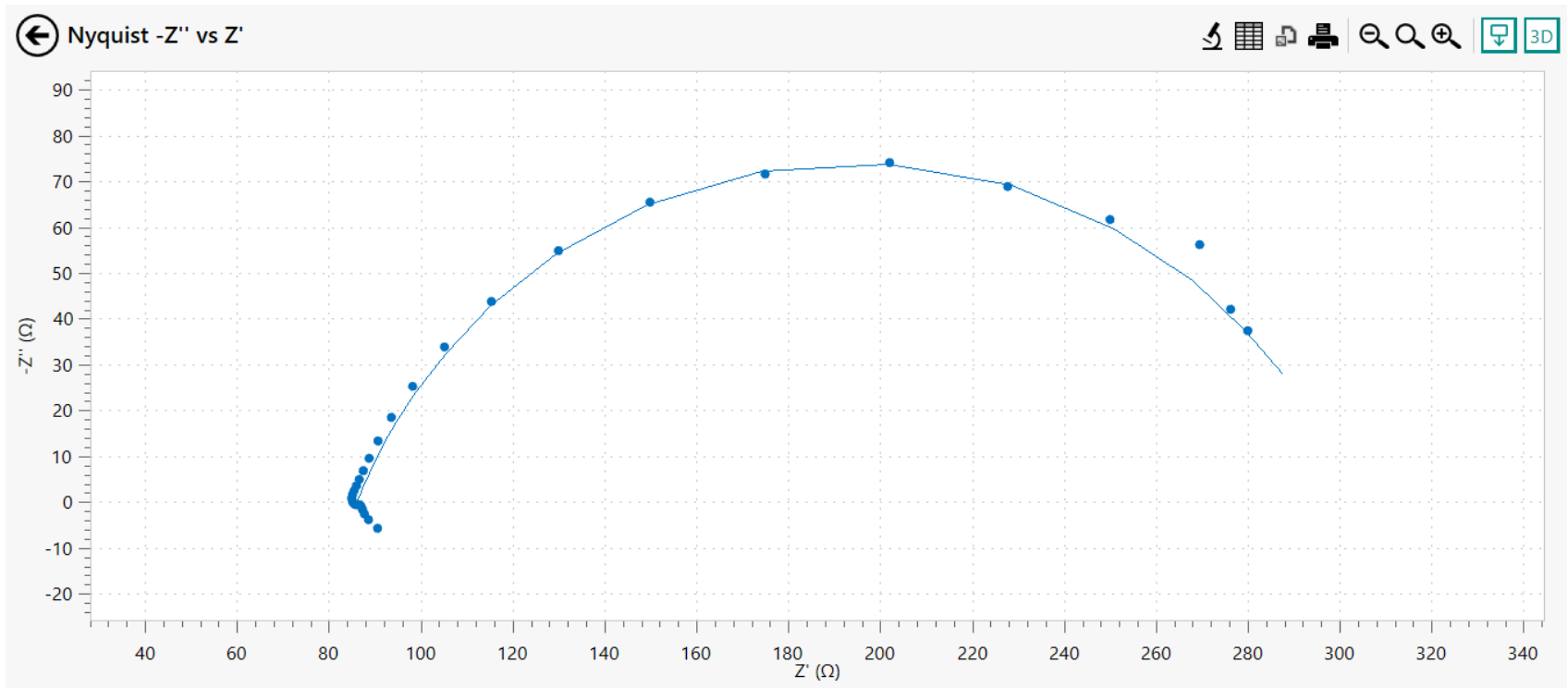
- AC technika
- Princip: sledování odezvy povrchu vůči perturbaci $\sin$ napětím s malou amplitudou (desítky mV) s měnící se f (0,01 Hz – 100 kHz)
- Impedance: komplexní veličina, frekvenčně závislý odpor

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (\sqrt{j} = -1)$$

- výstup
 - graf: Nyquist, Bode
 - aproximace na ekvivalentní obvod popisující děje na povrchu vzorku

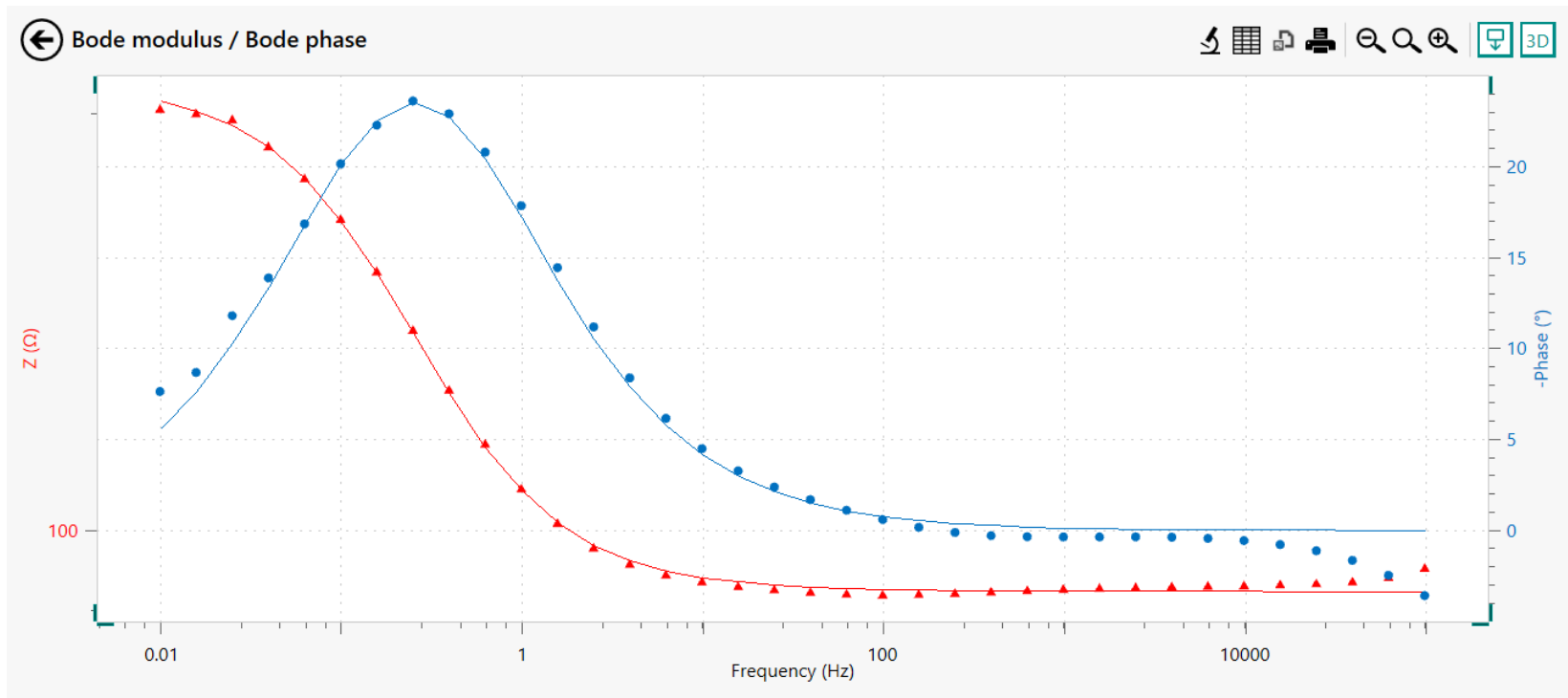
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Nyquist diagram
 - závislost imaginární na reálné složce Z



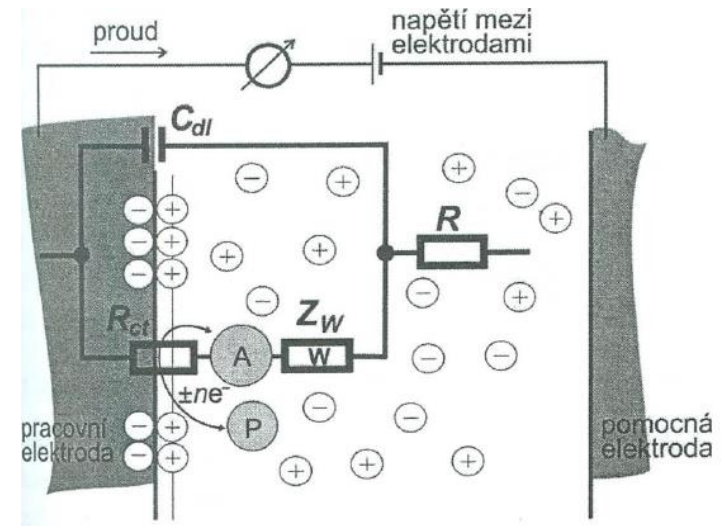
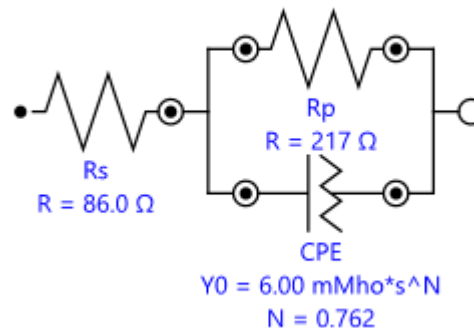
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Bode diagram
 - závislost Z (Ω) nebo fáze θ ($^\circ$) na f (Hz)



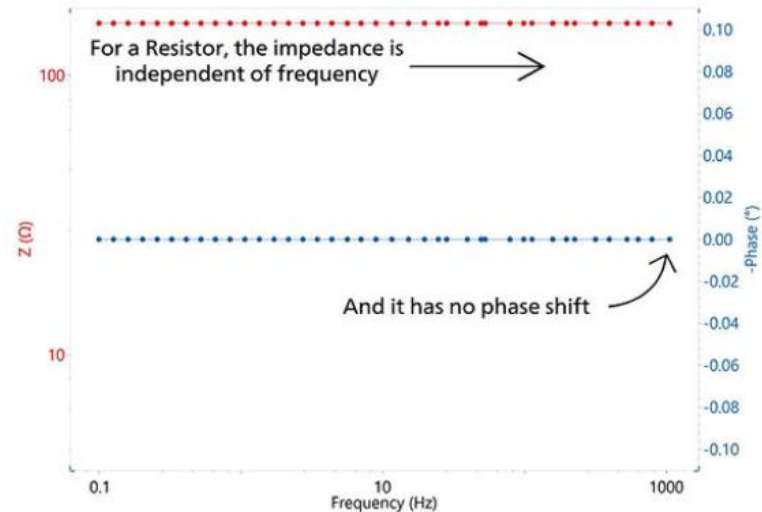
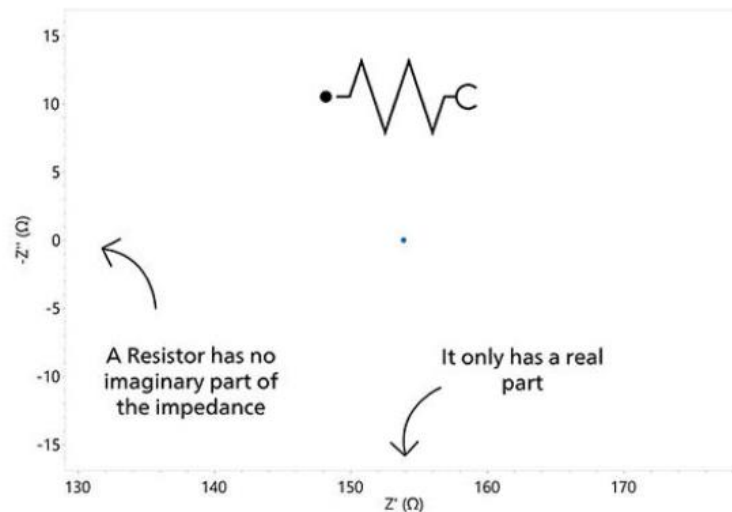
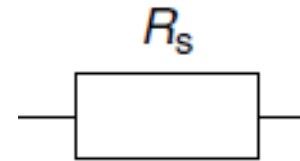
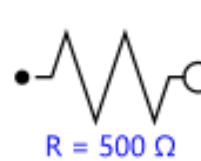
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Ekvivalentní obvod
 - využití elektrických členů (odpor, kondenzátor, cívka...)
 - vhodné spojení (sériově, paralelně)
 - porovnání chování obvodu s naměřenými daty – simulace dějů na povrchu WE



Elektrochemická impedanční spektroskopie

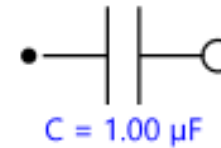
- Rezistor
 - klasický odpor $[R] = 1 \Omega$
 - reálná složka Z – nezávislý na f
 - R_{el} , R_p (R_{ct}), R_{por}



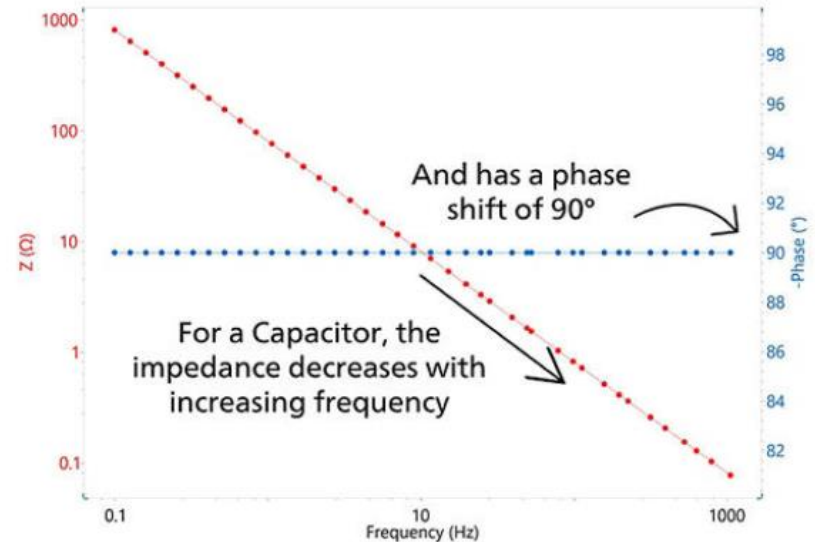
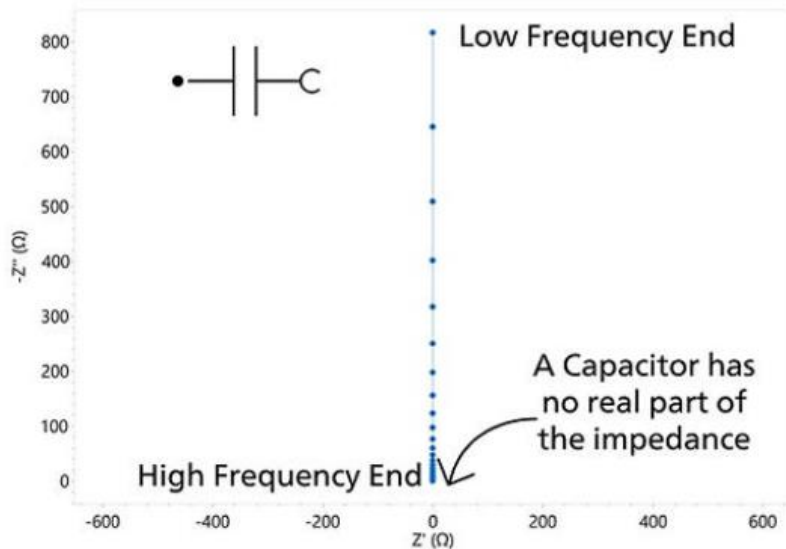
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Kapacitor

- kondenzátor $[C] = 1 \text{ F}$
- imaginární složka Z – závislý na f
 - C_{dl} – pro kov $10\text{-}20 \mu\text{F cm}^{-2}$

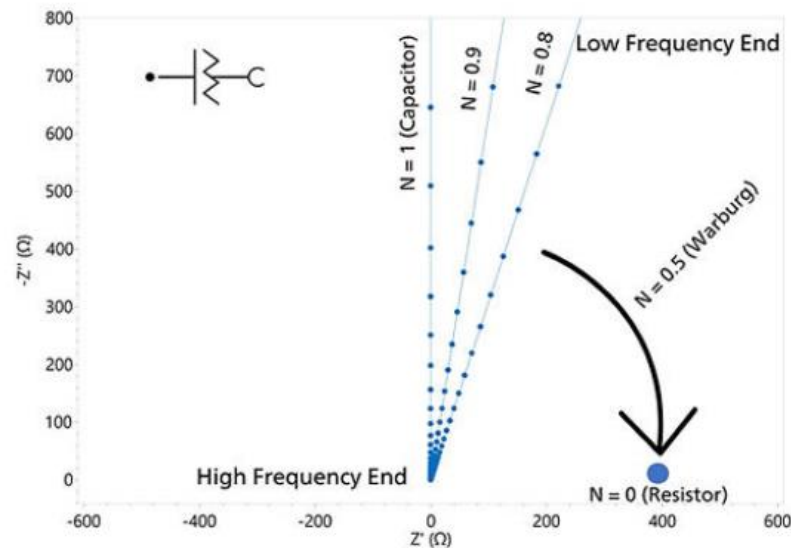
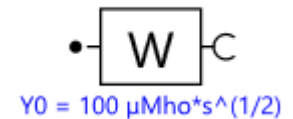
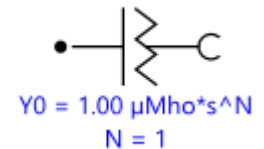


- C_c – lze zjistit kvalitu povlaku, jak penetruje voda ($\epsilon_c = 4$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$) $C_c = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d}$



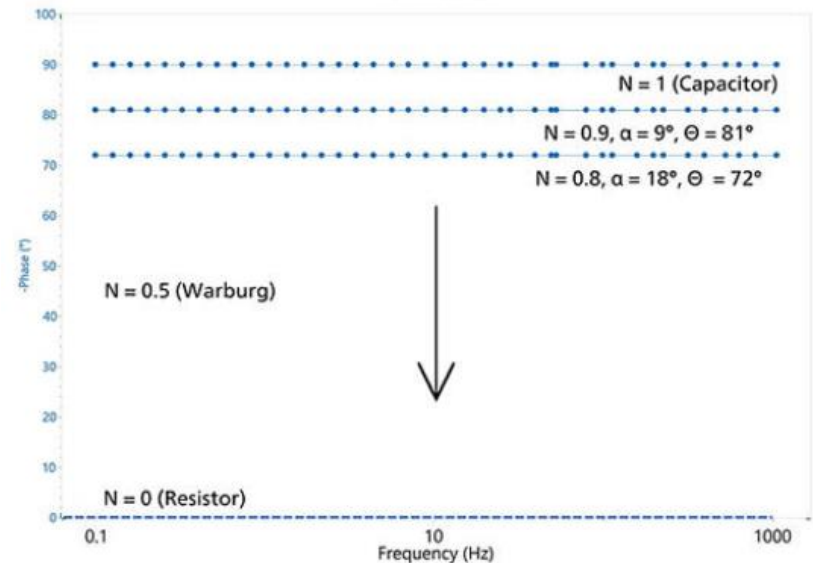
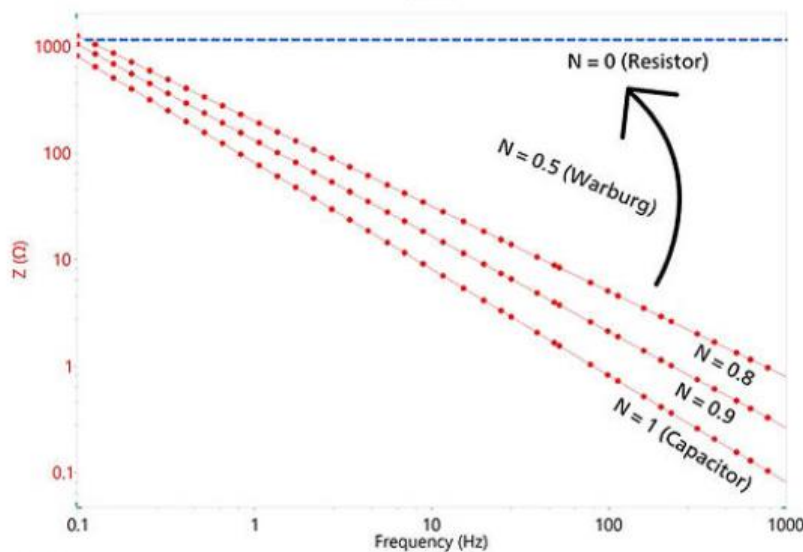
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Constant phase element
 - nechová-li se C ideálně
 - nehomogenita povrchu, povlaku
 - definován admitancí = vodivost $[Q] = 1 \text{ S s}^N$; $N = 0-1$
 - $N = 1 \rightarrow Q = C$
 - $N = 0 \rightarrow Q = R$
 - $N = 0,5 \rightarrow Q = W$ (Warburgova impedance – dochází k difuzi)
 - stejná hodnota Z_{real} a Z_{img} , $\theta = +45^\circ$



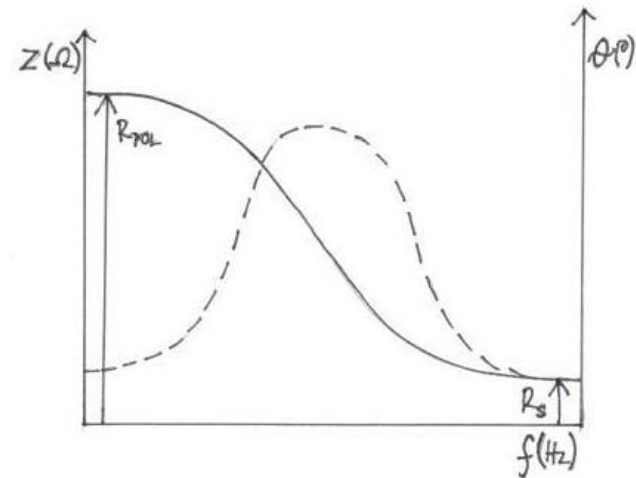
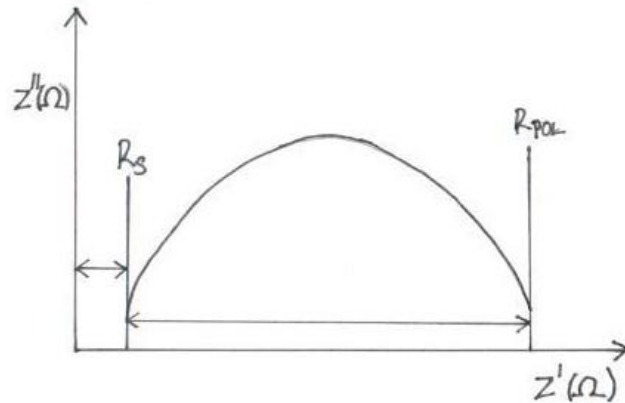
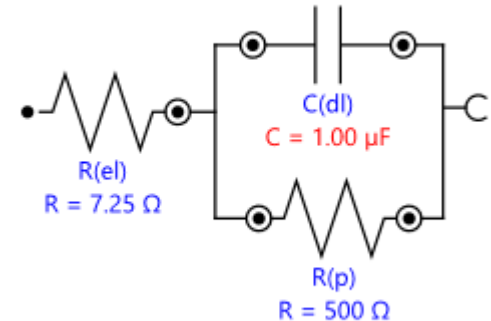
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Constant phase element



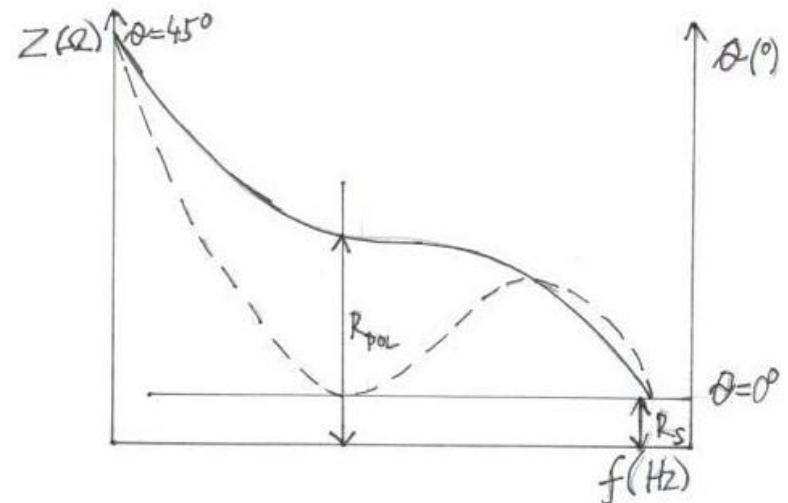
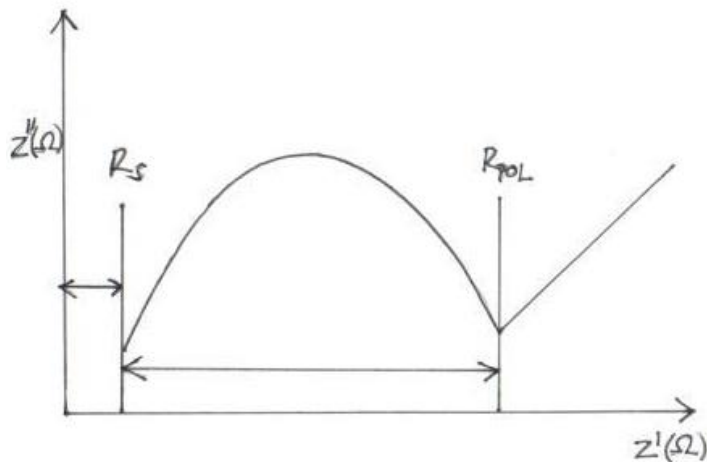
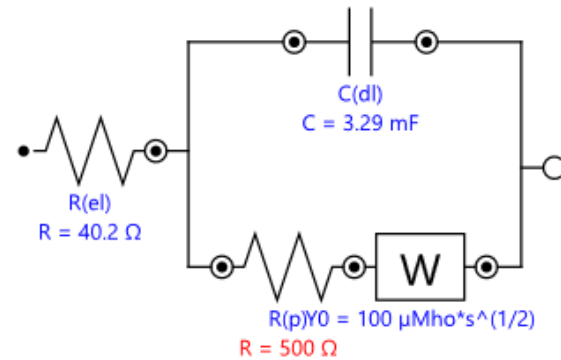
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Příklady ekv. obvodů
 - Randelsův obvod
 - popisuje aktivní korozi, pasivní povrch (dokonalý bez pórů)



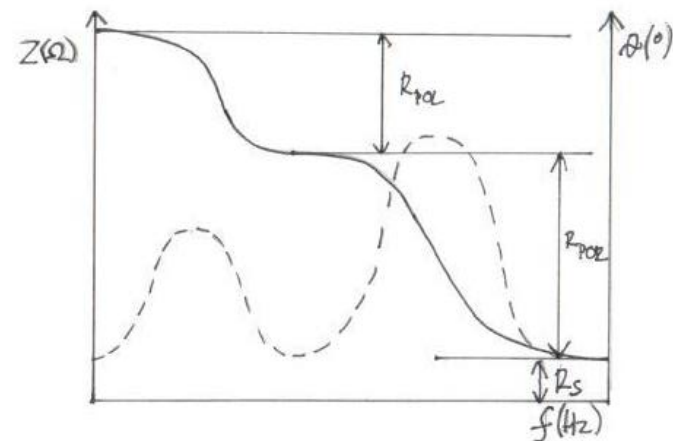
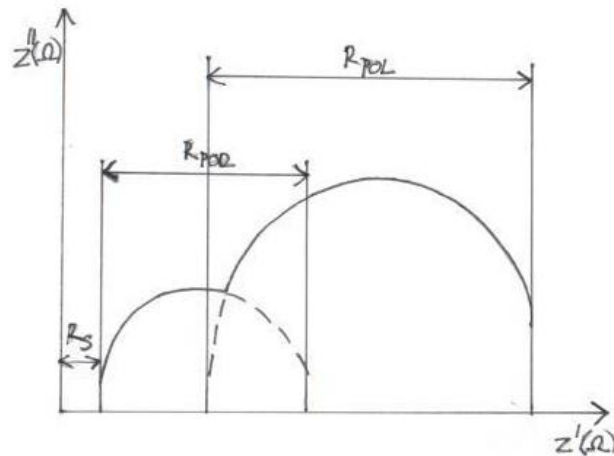
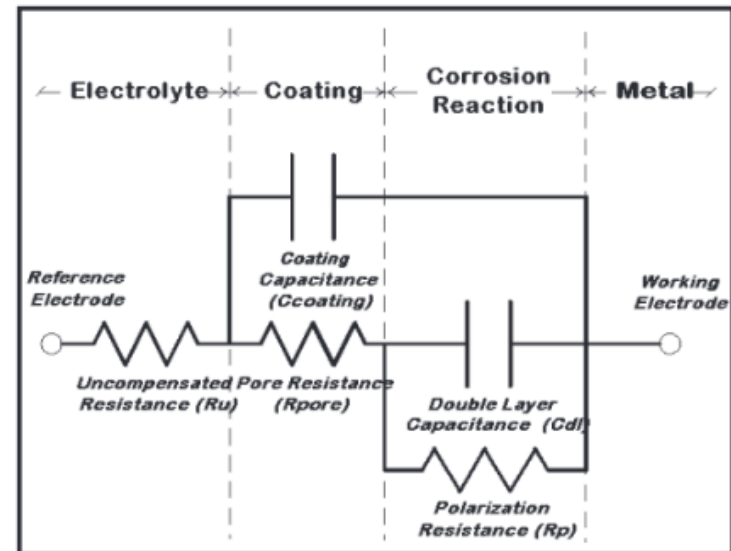
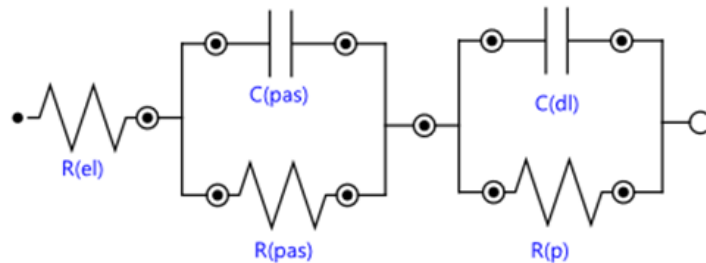
Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Příklady ekv. obvodů
 - Randelsův obvod s difuzí



Elektrochemická impedanční spektroskopie

- Příklady ekv. obvodů
 - porézní vrstva (povlaky)
 - pasivační vrstva
 - závisí na překryvu polokružnic



Děkuji za pozornost!