Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

(zasady analizy danych, zastosowania)

Mgr inż. Marta Kasprzyk

Dr inż. Andrzej Królikowski

Nazwa - elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna → zasada pomiaru podobna, jak w innych pomiarach elektrochemicznych;

Spektroskopia → widmo otrzymane w funkcji częstotliwości;

Impedancja Z → opór pozorny w obwodach prądu zmiennego

Impedancja

Analogicznie do prawa Ohma

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t - \varphi)} = \frac{E_o \exp(j\omega t)}{I_o \exp(j\omega t - j\varphi)}$$

Gdzie: E_o – amplituda zadanego potencjału

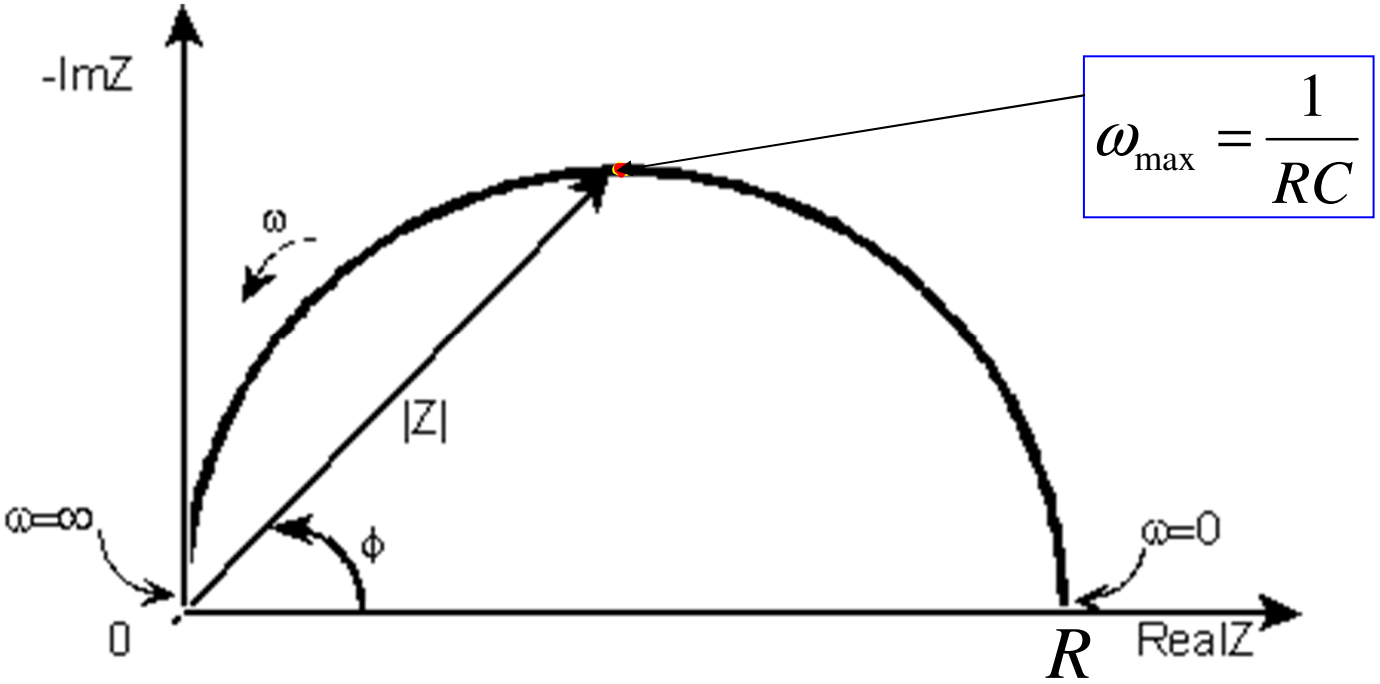
ω – szybkość kątowa $\omega = 2\pi f$ f – częstotliwość [Hz]

φ – kąt fazowy

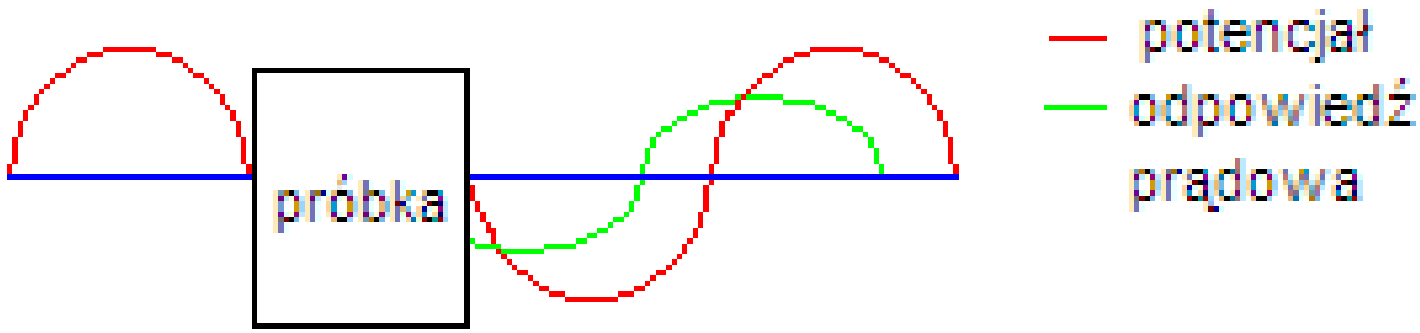
I_o – amplituda wywołanego prądu

j – jednostka urojona równa $\sqrt{-1}$

Przykładowy wykres



$$\omega_{\max} = \frac{1}{RC}$$



Zakres częstotliwości

Szybkie procesy

Procesy powolne

MHz | kHz | Hz | mHz | μHz

- własności materiału (elektryczne)
- rezystancja powłok trudno przewodzących
- rezystancja elektrolitu

- procesy elektrodowe
- przeniesienie ładunku

- adsorpcja
- transport masy

Zalety:

- jeden pomiar – wiele informacji
- nie niszczy próbki (napięcie ~ 10 mV)
- badanie materiałów o dużej oporności
- różnorodność badanych materiałów
- określanie mechanizmów procesów
- oddzielenie zjawisk elektrycznych, elektrochemicznych i dyfuzyjnych
- wykorzystanie w medycynie

Wady:

- czas trwania pomiarów
- koszt aparatury
- trudna niekiedy interpretacja widm

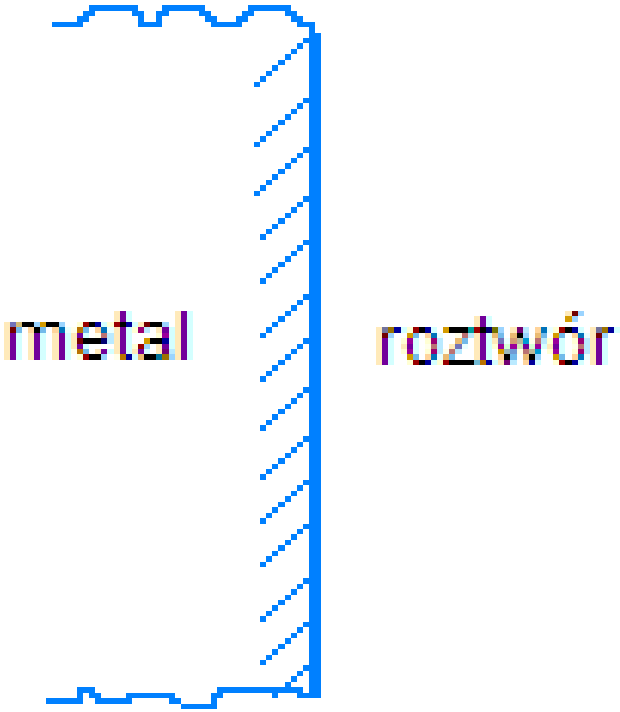
Parametry materiałowe:

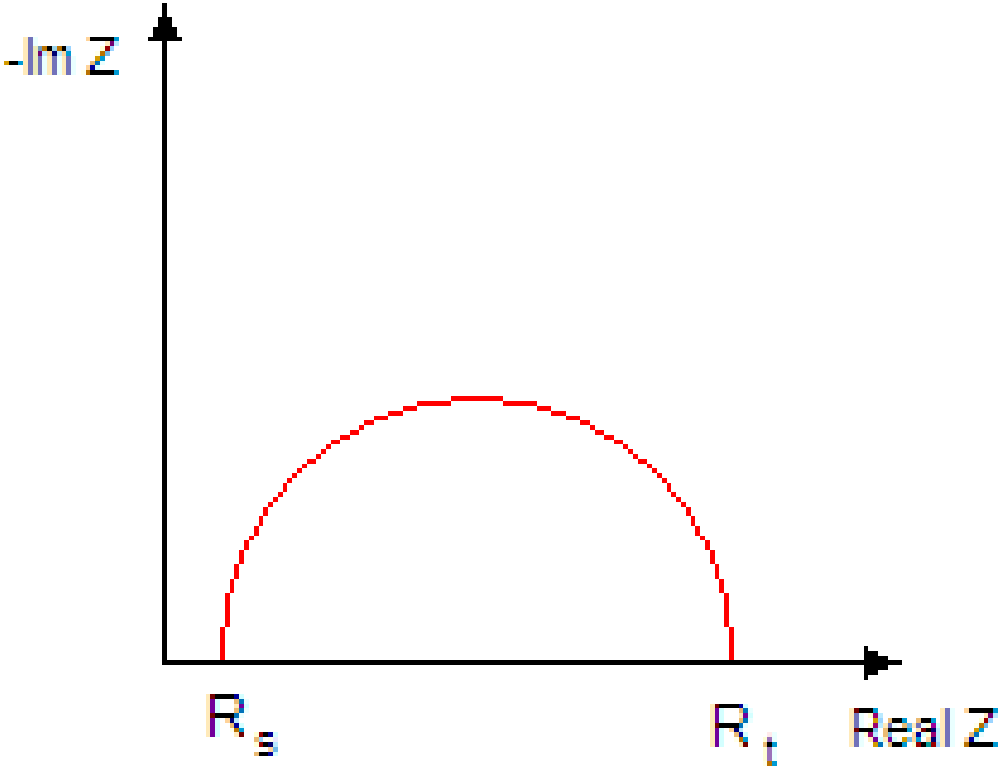
- przewodnictwo
- stała dielektryczna
- ruchliwość nośników prądu
- natężenie nośników prądu
- grubość powłok
- istnienie pęknięć, szczelin w powłokach

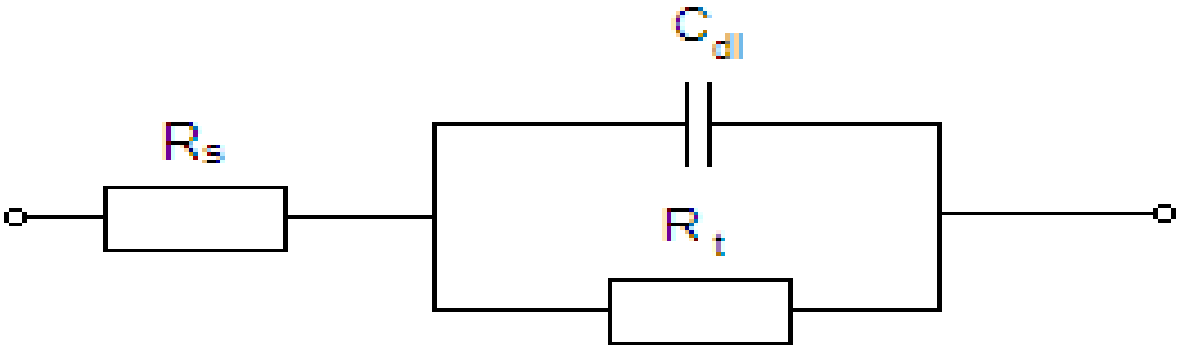
Parametry elektrochemiczne:

- szybkość reakcji
- szybkość korozji (I_{kor})
- gęstość prądu wymiany
- stałe szybkości reakcji
- pojemność warstwy podwójnej
- współczynnik dyfuzji jonu
- stopień pokrycia powierzchni

Metal zanurzony w roztworze elektrolitu







Co można wyznaczyć?

Jeżeli R_t znane, to można wyliczyć:

→ stałą szybkości reakcji k

→ mechanizm reakcji

→ prąd korozji I_{kor}

→ gęstość prądu wymiany

→ stałą czasową τ

$$R_t = \frac{RT}{n^2 F^2 k (C_{Me^{n+}})^{\alpha} \cdot (C_{Me})^{1-\alpha}}$$

$$I_o = \frac{B}{R_t} \qquad \text{gdzie } B = \frac{b_a \cdot b_c}{2{,}303(b_a + b_c)}$$

Co można wyznaczyć? (c.d.)

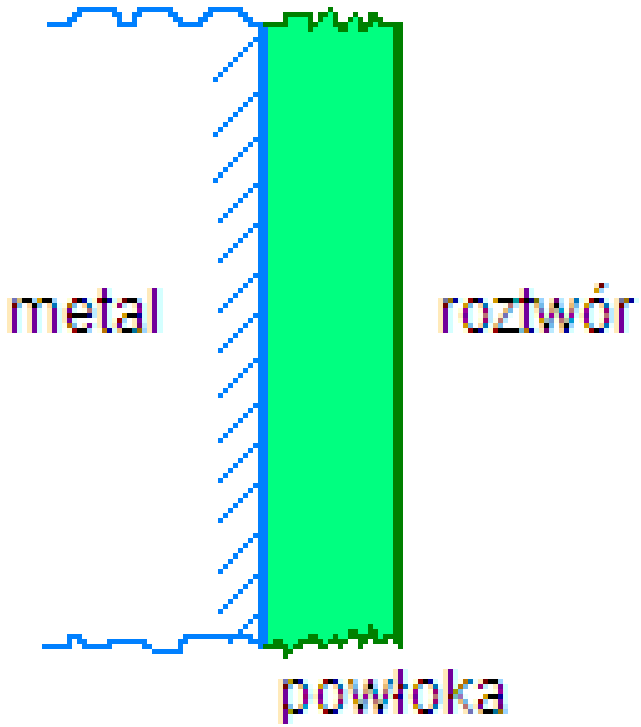
→ rezystancję roztworu R_s (odczytana z wykresu)

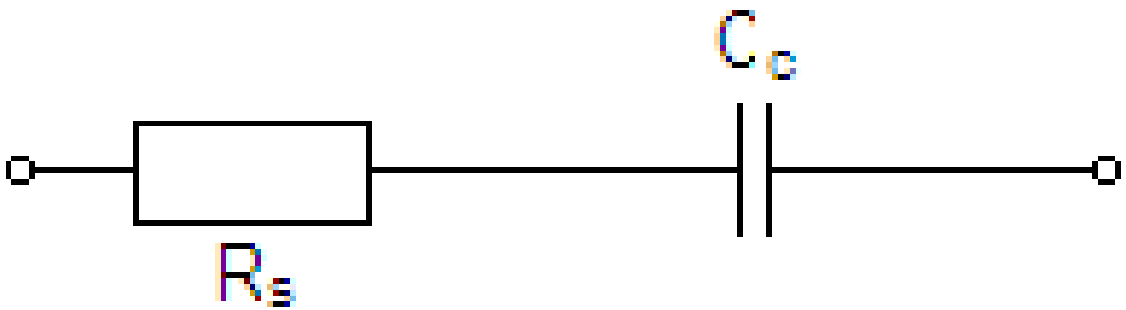
Jeżeli znane C_{dl}, to można wyznaczyć:

→ chropowatość β

$$\beta = \frac{C_{dl}}{20}$$

Metal pokryty nieskorodowaną powłoką





Co można wyznaczyć?

→ pojemność powłoki C_c

→ stałą dielektryczną powłoki ε_i

→ grubość powłoki d

$$C_c = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_i A}{d}$$

Gdzie:

A – powierzchnia powłoki

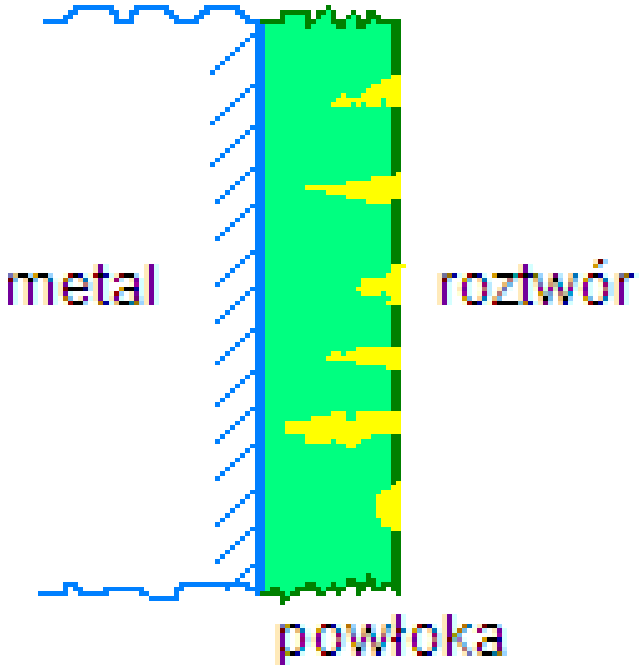
ε_o – przenikalność dielektryczna próżni

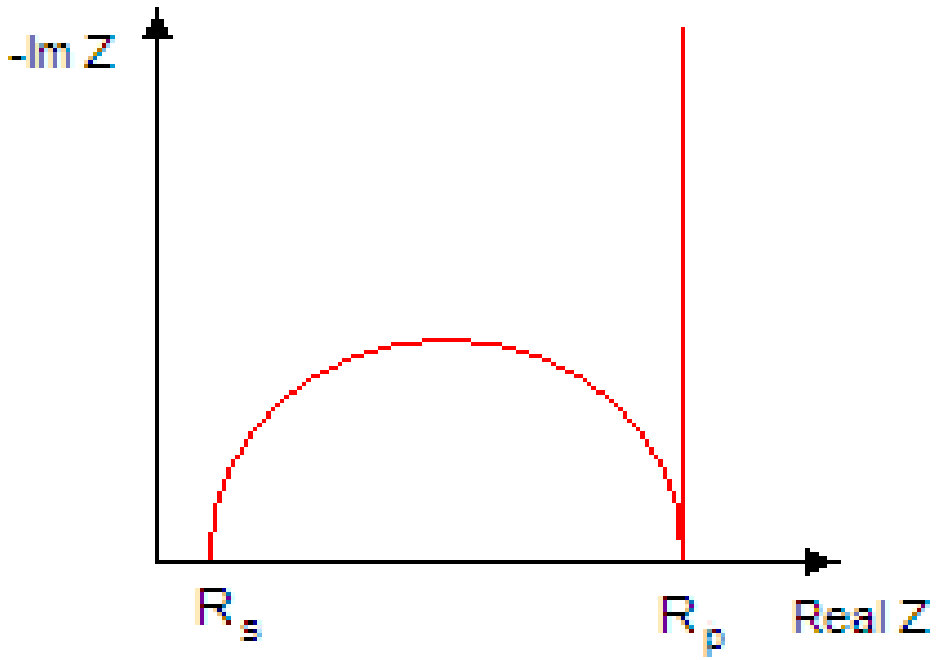
Można także określić:

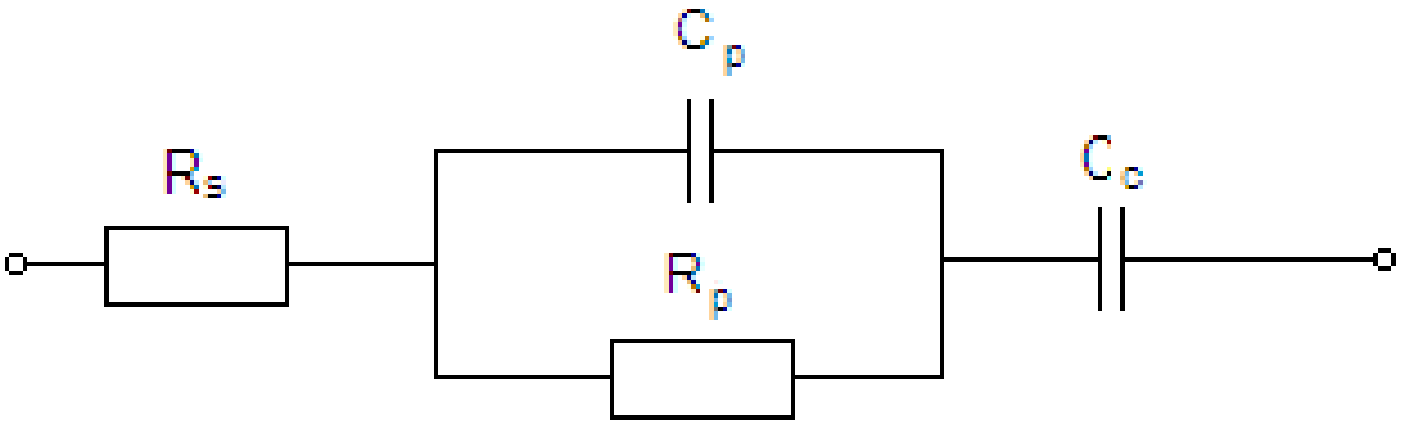
→ nasiąkliwość ϕ

$$\phi = \log \frac{C_{ct}}{C_{c0}} \div \log \varepsilon_{H_2O}$$

W okrywającej powłoce tworzą się pory







Co można wyznaczyć?

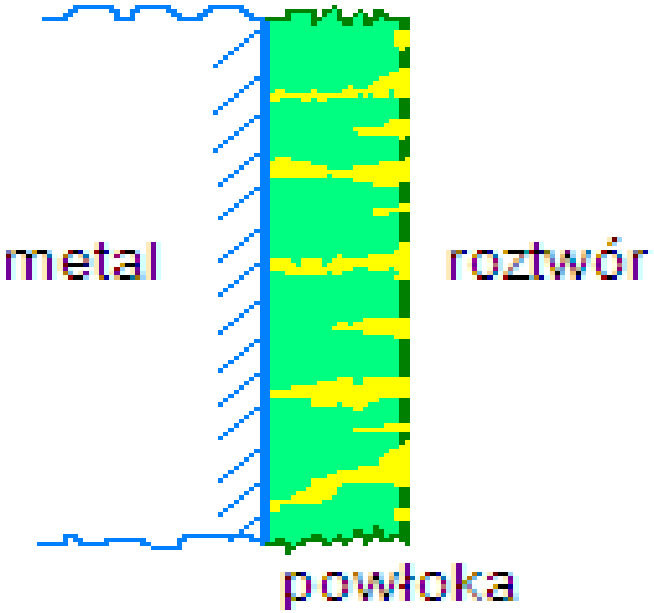
→ pojemność warstwy porowatej (odczytana z wykresu) $C_p = \frac{1}{\omega R_p}$

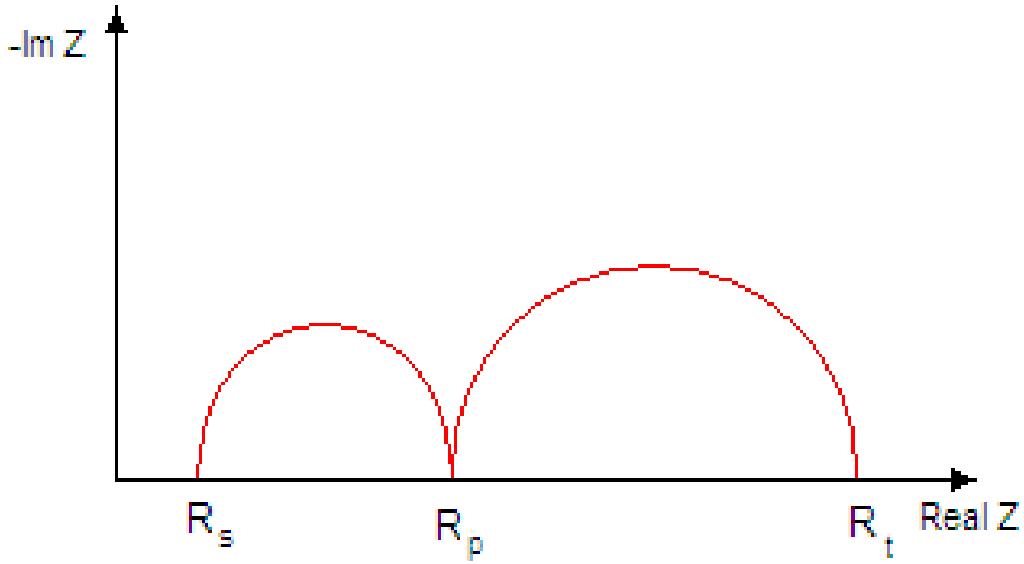
→ rezystancję porów R_p (odczytana z wykresu)

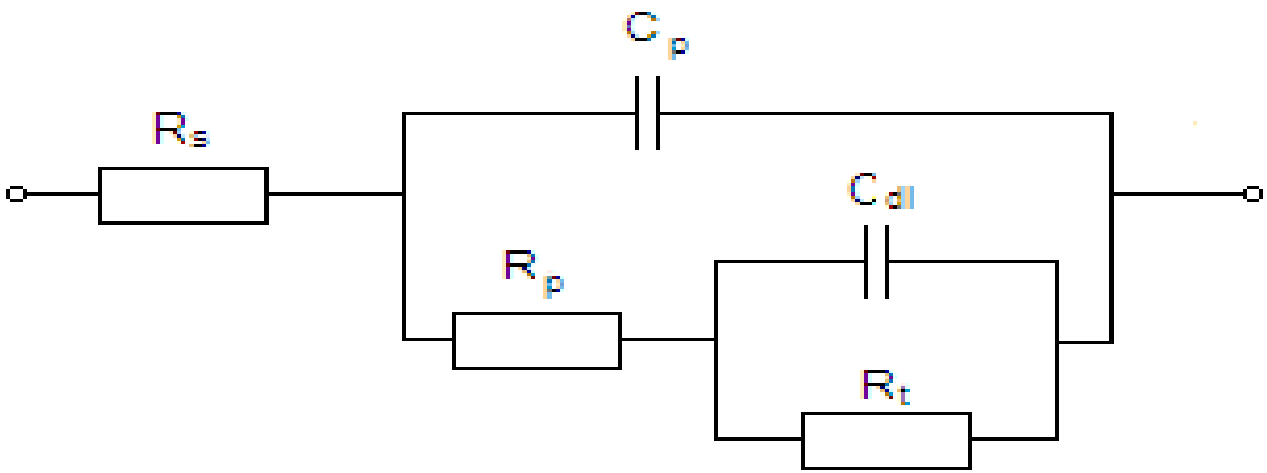
→ stałą czasową $\tau = R_p C_p$

→ rezystancję roztworu R_s (odczytana z wykresu)

Pory docierają do powierzchni metalu







Co można wyznaczyć?

→ rezystywność roztworu ρ $$R_s = \frac{\rho \cdot d}{A}$$

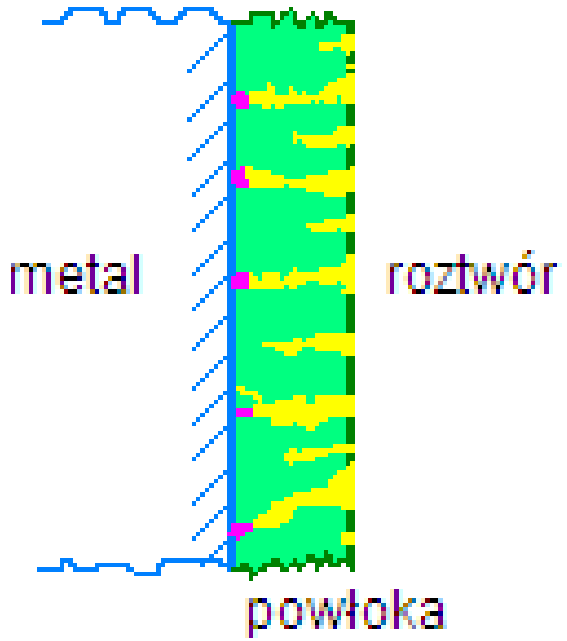
→ rezystancję przeniesienia ładunku R_t

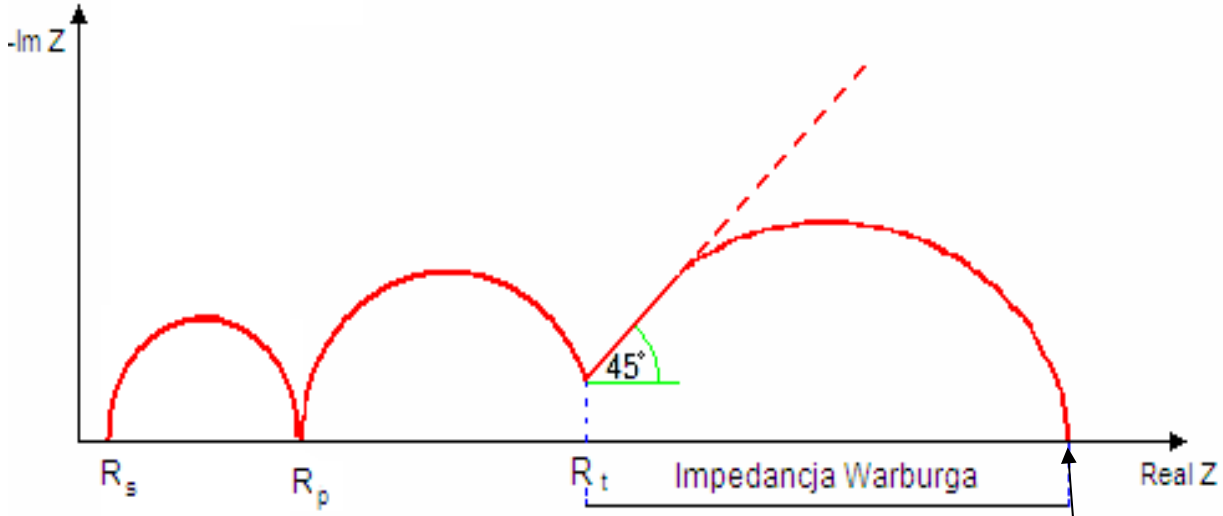
→ stałe czasowe τ

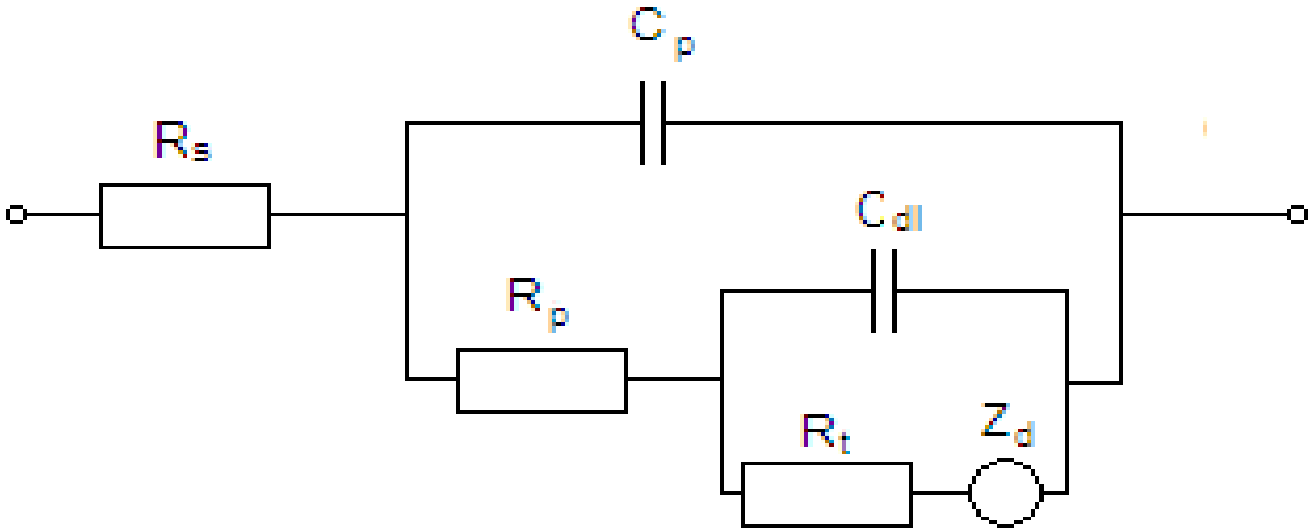
→ stopień porowatości powłoki R_p

→ szybkość korozji na dnie porów

Pojawiają się ograniczenia związane z dyfuzją







$$\frac{\sigma\delta}{\sqrt{\frac{D}{2}}}$$

Co można wyznaczyć?

→ impedancję dyfuzji Z_d (odczytana z wykresu)

$$Z_d = \sigma(1 - j)\omega^{-\frac{1}{2}}$$

→ współczynnik Warburga σ $\qquad \sigma = f(D)$

Gdzie:

D – współczynnik dyfuzji

→ grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta δ

Literatura

E. Barsoukov, J.R. Macdonald: Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications. Second Edition, John Wiley and Sons, New Jersey 2005.

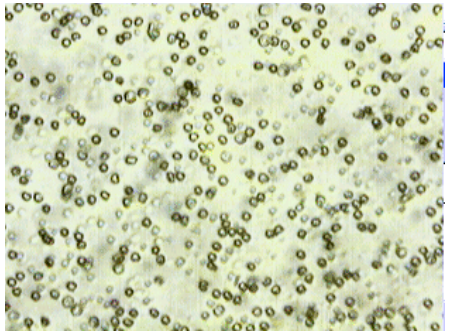
W. Bogusz, F. Krok: Elektrolity stałe, właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru. Wyd. I. WNT, Warszawa 1995.

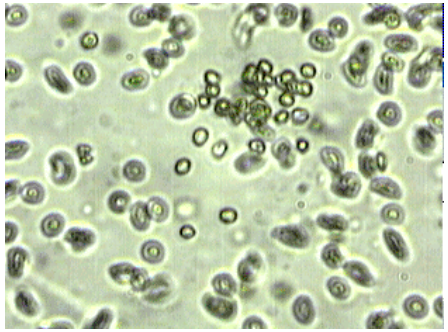
A. Kisza: Elektrochemia II, Elektrodyka. Wyd. I. WNT, Warszawa 2001.

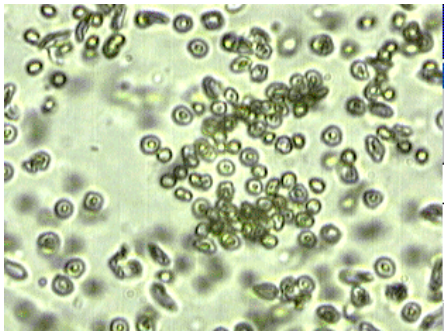
J. Baszkiewicz, M. Kamiński: Korozja materiałów. Wyd. I. Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2006.

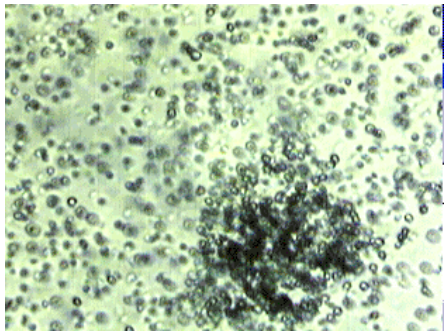
Ciekawostki

Pomiary przepływu krwinek w kapilarach









Do czego można wykorzystać:
- badanie właściwości roztworów czerwonych krwinek związanych ze stopniem tworzenia skupisk
- wytłumaczenie mechanizmów przepływu krwinek
- budowa mikro urządzeń do diagnostyki krwi