

Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Techniki pomiarowe

Pomiary elektrochemiczne

- 1) Pomiar przy zerowym prądzie Faradaya:
 - potencjometria;
- 2) Z przyłożonym zewnętrznym napięciem (niezerowy prąd Faradaya):
 - polarografia;
 - woltamperometria;
 - amperometria;
 - elektrogravimetria;
 - kulometria.

2

Pomiary elektrochemiczne – c.d.

- 3) Metody bez przebiegu reakcji elektrodowych:
 - konduktometria;
- 4) Metody z użyciem prądu zmiennego:
 - pomiar impedancji;
 - pomiar admitancji.

3

Potencjometria

Potencjometria jest jedną z metod najszerzej rozpowszechnionych i najbardziej istotnych w elektrochemii.

Potencjometria – czyli inaczej pomiar różnicy potencjałów między elektrodami (pomiar siły elektromotorycznej SEM).

Układ składa się z dwóch elektrod oraz miernika w postaci woltomierza.

Często układ pomiarowy wymaga kalibracji (pH).

4

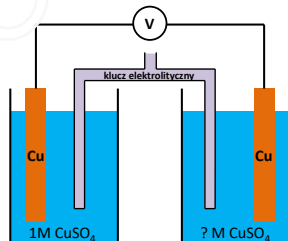
Potencjometria – zadanie

Poniżej podano schemat ogniwa stężeniowego, którego SEM w 1. sekundzie działania wynosiło 24 mV. Oszacuj jakie było początkowe stężenie elektrolitu, w ogniwie narysowanym po prawej stronie.

Dane:

$T = 25^{\circ}\text{C}$

$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$



5

Rozwiązanie

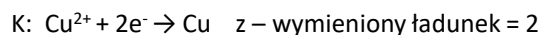
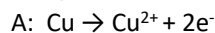
Równanie Nernsta ogólne:

$$E = E^{\circ} + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln([utl]/[red])$$

Równanie Nernsta w 25°C :

$$E = E^{\circ} + 0,059/z \cdot \log([utl]/[red])$$

W ogniwach zachodzą reakcje:



6

Rozwiązanie – c.d.

W obydwu ogniwach formą utlenioną jest Cu^{2+} .

Podstawiamy do wzorów:

$$E_1 = 0,34 + 0,059/2 \cdot \log(1) = 0,34 \text{ V}$$

$$E_2 = 0,34 + 0,059/2 \cdot \log(a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$SEM = E_1 - E_2 = 0,024 \text{ V}$$

$$E_2 = E_1 - SEM = 0,34 - 0,024 = 0,316 \text{ V}$$

$$0,316 = 0,34 + 0,059/2 \cdot \log(a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$-0,024 = 0,059/2 \cdot \log(a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$-0,024 \cdot 2/0,059 = \log(a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-0,814}$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,15 \text{ M}$$

7

Potencjometria - zastosowania

- pomiary SEM;
- pomiary pH – za pomocą kombinowanej elektrody szklanej → zmiana otrzymanej różnicy potencjałów odpowiada ściśle zmianom stężenia jonów H_3O^+ w roztworze;
- pomiary za pomocą elektrod selektywnych (pomiar stężenia wybranych jonów w roztworze);
- możliwości określania substancji biologicznie czynnych – np. elektrody enzymatyczne.

8

Kulometria

Wykorzystuje prawa Faradaya: $m = M \cdot I \cdot t / (F \cdot z)$

Polega na pomiarze zmiany masy elektrody w wyniku badanego procesu elektrodowego, bądź ładunku, który przepłynął przez układ.

Pomiar nie wymaga kalibracji.

Jest stosowany zarówno w formie utrzymywania stałego napięcia między elektrodami, jak również z wymuszeniem stałego płynącego prądu.

9

Kulometria

Proces tego pomiaru jest nazywany elektrolizą.

Pozwala na uzyskanie czystych metali, czy gazów np. Cl_2 .

Jest stosowana do ilościowego oznaczania jonów w układach wieloskładnikowych, gdzie elementy różnią się potencjałami standardowymi między sobą.

10

Woltamperometria (LSV)

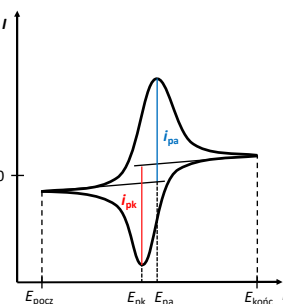
Jest to badanie zmian płynącego w układzie prądu, pod wpływem narastającego lub obniżającego się liniowo napięcia między elektrodami.

W trakcie pomiaru, gdy przy danym potencjale zaczyna zachodzić reakcja elektrodowa, obserwowany jest pik prądowy. Jest on oczywiście przesunięty nieco względem E° ze względu na konieczność istnienia nadpotencjału (potencjał niezbędny do aktywacji procesu).

11

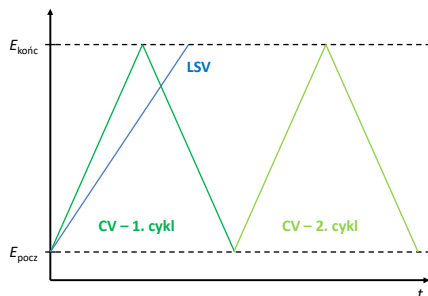
Woltamperometria cykliczna (CV)

Jest to badanie polegające na cyklicznych zmianach kierunku narastania potencjału. Pomiar np. startuje z E_{pocz} dochodzi do $E_{\text{końc}}$ a następnie znów wraca do początkowego potencjału.



12

LSV vs. CV



Przykładowo:

Na rysunku pomiar LSV jest prowadzony z niższą szybkością skanowania niż CV.

13

LSV i CV

W obydwu metodach szybkość skanowania jest określana w mV/s. Im szybsza szybkość skanowania, tym wyższych pików można oczekiwać.

Obie metody wykorzystuje się w analitycznym oznaczaniu nawet śladowych ilości jonów.

Możliwe jest też sprawdzenie wytrzymałości materiału. Szczególnie ważne przy materiałach bateryjnych (elektrody/elektrolit) – w celu ustalenia w jakim zakresie potencjałów są stabilne i nie ulegają rozkładowi.

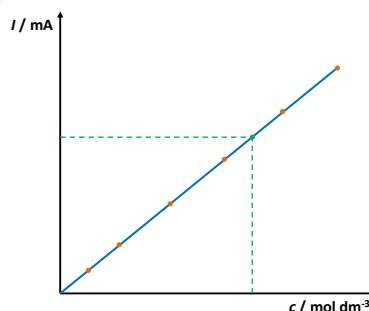
14

LSV i CV – oznaczanie ilościowe

Ważne jest by wcześniej została wykonana tzw. krzywa kalibracyjna. Mierzy się wtedy (z taką samą prędkością skanowania) kilka roztworów o znanych stężeniach. Im większe stężenie danego składnika, tym większy obserwowany pik. Później mierzy się próbkę i na podstawie wielkości pików odczytuje się stężenie z krzywej kalibracyjnej.

15

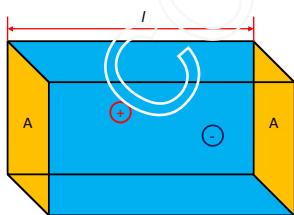
Krzywa kalibracyjna



16

Konduktometria

Konduktometria, czyli pomiar konduktancji (przewodności) roztworu.



Z II prawa Ohma:

$$R = \rho \cdot l / A$$

$$\kappa = 1/\rho = 1/R \cdot l / A$$

$$\kappa = k / R$$

gdzie:

$$k = l / A$$

17

Konduktometria

Jak widać jest to metoda, która wymaga kalibracji w tym sensie, by była znana stała naczynka k .

Pozwala na określenie, który z elektrolitów będzie lepiej przewodził, a co za tym idzie będzie np. powodował mniejsze straty energii podczas ładowania akumulatora. Gdy opory elektrolitu są duże, to energia jest w znacznej części zużyta na podgrzanie ogniwa (zbytne podgrzanie może prowadzić nawet do eksplozji).

18

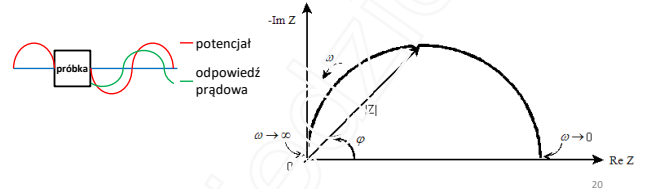
EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Jedną z coraz częściej stosowanych metod elektrochemicznych. Polega na pomiarze impedancji, czyli oporu w układzie prądu zmiennego. W standardowym pomiarze na próbkę oddziałuje się sinusoidalnie zmiennym napięciem o niewielkiej amplitudzie do 15 mV. Bada się płynący w układzie prąd zmienny (sinusoidalna odpowiedź), którego odpowiedź jest zwykle przesunięta w fazie względem przyłożonego napięcia jak i zmienia się amplituda sygnału. Powtarzanie pomiaru przy różnych częstotliwościach pozwala na wyrysowanie tzw. widma EIS (widmem jest tylko z nazwy).

19

EIS – c.d.

Z pomocą tej metody można przedstawić dla badanego układu model zastępczy, który jest budowany z elementów typu RLC (opornik, cewka, kondensator). Poniżej przedstawiony jest układ równoległego połączenia elementów R oraz C.



20