

**Problemy elektrochemii
w inżynierii materiałowej**

Pamięci naszych Rodziców
Autorzy



NR 102

Antoni Budniok, Eugeniusz Łągiewka

Problemy elektrochemii w inżynierii materiałowej

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2009

Redaktor serii: Fizyka i Chemia Materiałów
Antoni Budniok

Recenzenci
Ewa Bełtowska-Lehman, Henryk Scholl

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	9
1. Wstęp	13
2. Podstawy termodynamiki chemicznej — uwagi ogólne	16
3. Mechanizm powstawania różnicy potencjału na granicy faz metal — elektrolit	22
3.1. Powstawanie różnicy potencjałów na granicy metal — elektrolit wskutek utlenienia i redukcji jonów metalu	22
3.2. Powstawanie różnicy potencjałów na obojętnym metalu wskutek utlenienia i redukcji niemetalu	28
3.3. Powstawanie różnicy potencjałów utleniająco-redukujących w roztworze	30
3.4. Charakterystyka równowagowych procesów elektrochemicznych	31
4. Warstwa elektrochemiczna i jej budowa	38
4.1. Uwagi ogólne	38
4.2. Budowa warstwy elektrochemicznej	39
4.3. Pojemność warstwy elektrochemicznej	43
4.4. Elektrody polaryzowalne i niepolaryzowalne	46
4.5. Zjawiska elektrokapilarne	47
5. Elektrody porównawcze	51
5.1. Elektrody pierwszego i drugiego rodzaju	51
5.2. Elektroda wodorowa	52
5.3. Elektroda kalomelowa	53
5.4. Elektroda chinhydrynowa	54
5.5. Elektroda szklana	56

6. Kinetyka procesów elektrodowych	59
6.1. Szybkość reakcji elektrochemicznej	59
6.2. Kinetyka elektrochemiczna procesów elektrodowych	61
6.2.1. Krzywe polaryzacji	65
6.2.2. Prąd wymiany	67
6.2.3. Szybkość reakcji elektrodowej a energia aktywacji	71
6.3. Kinetyka dyfuzyjna procesów elektrodowych	73
6.3.1. Szybkość dyfuzji w warstwie przyelektrodowej	74
6.3.2. Prąd graniczny	77
6.4. Kinetyka procesów elektrodowych a polaryzacja elektrody	78
7. Samorzutne procesy elektrochemiczne — korozja metali	86
7.1. Uwagi ogólne	86
7.2. Korozja chemiczna	87
7.3. Korozja elektrochemiczna	88
7.3.1. Prognozowanie odporności korozyjnej metali	91
7.3.2. Podział korozji ze względu na charakter zniszczeń	95
8. Wymuszone procesy elektrochemiczne	97
9. Elektrolityczne wydzielanie wodoru	102
9.1. Mechanizm elektrolitycznego wydzielania wodoru	102
9.2. Kinetyka elektrolitycznego wydzielania wodoru	107
9.3. Materiały elektrodowe do elektrolitycznego wydzielania wodoru	112
10. Elektrolityczne otrzymywanie metali	117
10.1. Uwagi ogólne	117
10.2. Klasyczna teoria zarodkowania	121
10.3. Atomistyczna teoria zarodkowania	123
10.4. Przesycenie przy zarodkowaniu w warunkach elektrochemicznych	125
10.5. Współwystępowanie innych procesów z elektrokryształizacją metalu	126
11. Elektrolityczne otrzymywanie stopów	128
11.1. Uwagi ogólne	128
11.2. Podstawy kinetyki współosadzania metali	131
11.3. Zjawiska podpotencjałowe w procesie elektroosadzania stopów	133
11.4. Wpływ postaci jonu kompleksowego współosadzanych metali na proces elektrolitycznego otrzymywania stopu	135
11.5. Granica faz w procesie elektrolitycznego otrzymywania stopu	138
11.6. Struktura i właściwości elektroosadzanych stopów metali	143

12. Elektrolityczne otrzymywanie powłok kompozytowych	147
12.1. Mechanizm tworzenia elektrolitycznych warstw kompozytowych	147
12.2. Właściwości warstw kompozytowych na osnowie niklu	152
13. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w badaniach procesów elektrochemicznych	156
13.1. Przeprowadzenie pomiaru impedancji elektrochemicznej	159
13.2. Graficzne sposoby przedstawiania danych doświadczalnych.	161
13.3. Analiza danych doświadczalnych	168
14. Skaningowe metody elektrochemiczne w badaniach materiałów	174
14.1. Skaningowa próba Kelvina	177
14.2. Topografia powierzchni materiału elektrody	181
14.3. Zlokalizowana elektrochemiczna spektrometria impedancyjna	182
14.4. Wibrująca elektroda skanująca	184
Literatura	187
Literatura ogólna	187
Literatura specjalistyczna	188

1. Wstęp

Większość pierwiastków układu okresowego stanowią metale, których właściwości i zachowanie się wynikają z natury występujących w nich wiązań metalicznych. Istotą tych wiązań jest swoista więź między swobodnie poruszającymi się elektronami a kationami metalu w węzłach sieci krystalicznej właściwej strukturze danego metalu. Dopóki równowaga termodynamiczna między tymi składnikami układu nie zostanie naruszona, dopóty trwały jest termodynamicznie stan metaliczny układu, zachowujący warunek elektroneutralności. Jeżeli jednak z różnych powodów ilość elektronów lub kationów metalu ulegnie zmianie, to metal dążyć będzie do ustalenia nowego stanu równowagi termodynamicznej. Takie przypadki mogą wystąpić po zetknięciu się metalu z inną fazą zdolną do przenoszenia ładunku elektrycznego i będą się charakteryzować nową równowagą jonowo-elektronową. Charakterystyczną cechą tej równowagi będzie występowanie ładunku elektrycznego na granicy obu faz, wywołującego różnicę potencjału elektrycznego jako charakterystycznego parametru stanu równowagi, zabezpieczającego zmianę gęstości ładunku elektrycznego na granicy faz.

Jest wiele przyczyn ustalania się różnicy potencjałów na granicy metal — faza przewodząca. Są one związane zarówno z rodzajem metalu, jak i z właściwościami oraz ze składem chemicznym drugiej fazy. Najczęściej powierzchnia metalu nie jest powierzchnią jednorodną pod względem składu chemicznego czy fazowego, występują też lokalne różnice w realnej strukturze jego powierzchni. Stanowi to przyczynę zróżnicowania wartości potencjałów na powierzchni metalu, która nie jest powierzchnią ekwipotencjalną, jak wynikałoby to z makroskopowego pomiaru jej potencjału względem drugiej fazy. Istotną cechą ustalania się wartości potencjału równowagowego jest także zdolność wymiany kationów metalu lub elektronów z drugą fazą.

Najczęstszym przypadkiem opisu tego rodzaju zjawisk jest równowaga jonowo-elektronowa metalu zanurzonego w roztworze swoich jonów. Łatwo zrozumieć, że w takim przypadku wartość potencjału równowagowego zależeć będzie od stężenia jonów metalu, którego potencjał ustala się w roztworze. Równowa-

gę tego typu związaną z równością reakcji elektrochemicznego utleniania się metalu i redukcji jego jonów nazywa się równowagą elektrochemiczną. W roztworze mogą się znajdować jony metalu na różnym stopniu utlenienia, jony innych metali, substancje dobrze adsorbujące się na powierzchni metalu, które też decydują o wartości ustalonego potencjału metalu w danym roztworze.

Stan równowagi elektrochemicznej może być przesunięty na korzyść przebiegu procesu elektrowytworzenia lub elektroredukcji. Procesy takie zachodzą samorzutnie lub są wymuszone na elektrodzie w czasie polaryzacji elektrody do określonego potencjału. Szybkość przebiegu procesu zależy od wartości ustalonego potencjału w procesie samorzutnym lub od wartości przyłożonego potencjału zewnętrznego w procesie wymuszonym. Badanie kinetyki przebiegu takich procesów musi uwzględniać wartość wielkości polaryzacji elektrody, tzn. przesunięcia potencjału od wartości potencjału równowagowego do potencjału polaryzacji. Ta różnica potencjałów — czyli wielkość nadpotencjału — decyduje o zjawiskach kinetyki przeniesienia ładunku elektrycznego w warunkach limitującego wpływu etapu reakcji elektrochemicznej lub etapu dyfuzji nośników ładunku elektrycznego do powierzchni metalu.

Każda reakcja elektrochemiczna wiąże się z transportem masy i ładunku elektrycznego wymienianego z powierzchnią elektrody. Konsekwencją tego jest zatem utworzenie produktu reakcji elektrochemicznej, który może być związany z powierzchnią elektrody lub przejść do roztworu, a nawet opuścić środowisko reakcji (elektrolityczne wydzielanie gazów). Kinetyka tego procesu zależy także od wielkości potencjału elektrody warunkującego szybkość przebiegu reakcji elektrochemicznej. Struktura produktu pozostającego na powierzchni elektrody, jego skład chemiczny i fazowy, morfologia powierzchni są funkcją warunków prądowo-napięciowych procesu elektrochemicznego oraz składu chemicznego roztworu.

Wzrastające zainteresowanie zagadnieniami elektrochemii wynika z możliwości otrzymywania nowych materiałów na drodze reakcji elektrochemicznych, które mogą mieć wiele właściwości funkcjonalnych lub mogą być użyte jako materiały elektrodowe do elektrochemicznego wysoko wydajnego otrzymywania gazów lub selektywnej syntezy organicznej. W otrzymywaniu materiałów funkcjonalnych jest możliwość odpowiedniego doboru parametrów prowadzenia procesu w celu modelowania składu chemicznego i fazowego materiału, i dzięki temu wpływania na jego właściwości. Podczas elektrolitycznego otrzymywania produktów opuszczających powierzchnię elektrody wydajność procesu i możliwość występowania efektu katalitycznego wiąże się z naturą powierzchni elektrody i parametrami prowadzenia procesu. Potrzebne jest zatem naświetlenie niektórych problemów podstaw elektrochemii dotyczących zjawisk zachodzących na granicy faz elektroda—roztwór elektrolitu, podstaw kinetyki i mechanizmu przebiegu procesu elektrochemicznego, elektrochemicznych metod

badania tych procesów, zagadnień powstawania nowej fazy w procesie elektrochemicznym, oraz metod elektrochemicznego i strukturalnego charakteryzowania otrzymanych materiałów.

Tym potrzebom wychodzi naprzeciw przedstawione Czytelnikowi opracowanie. Autorzy wyrażają przekonanie o przydatności takiej pozycji po analizie w gronie osób zajmujących się szeroko rozumianą inżynierią materiałową, korzystającą z niektórych aspektów elektrochemii do otrzymywania nowych materiałów i charakteryzowania ich metodami elektrochemicznymi.

Redaktor: Grażyna Wojdała

Projektant okładki: Małgorzata Pleśniar

Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel

Korektor: Mirosława Żłobińska

Copyright © 2009
by Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 1644-0552

ISBN 978-83-226-1830-1

Wydawca

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice

www.wydawnictwo.us.edu.pl

e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 12,25. Ark. wyd. 15,0.

Przekazano do łamania w lutym 2009 r.

Podpisano do druku w czerwcu 2009 r.

Papier offset. kl. III, 90 g Cena 27 zł

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego

Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego

Druk i oprawa: EXPOL, P. Rybiński, J. Dąbek, Spółka Jawna

ul. Brzeska 4, 87-800 Włocławek

