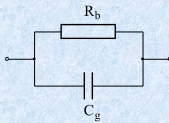


Metody Pomiaru Przewodności Jonowej

Obwód zastępczy

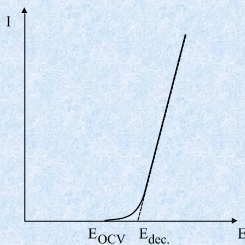
Obwód zastępczy – schematyczny obwód elektryczny, ilustrujący zachowanie się badanego obiektu w polu elektrycznym. Elementy obwodu zastępczego (oporniki, kondensatory, indukcyjności, ...) przedstawiają procesy fizyczne zachodzące w materiale. Kryteriami konstrukcji obwodu zastępczego są:

- reprezentacja zjawisk zachodzących sekwencyjnie przez szeregowe połączenia odpowiednich elementów;
- reprezentacja procesów zachodzących niezależnie przez równoległe połączenia odpowiednich elementów;



Napięcie rozkładowe

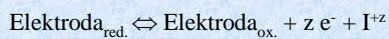
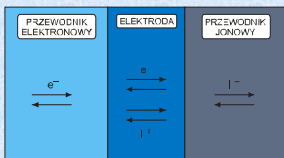
Napięcie rozkładowe – napięcie zewnętrzne powodujące rozkład materiału w procesie elektrolizy.



$$E_{\text{dec.}} = - \frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

Elektrody

Elektroda – materiał w łańcuchu przewodników elektrycznych, w którym przewodnictwo zmienia swój charakter z jonowego na elektronowy.



Elektrody

Rozpatrzmy efekt przepływu elektronów z zewnętrznego źródła oraz kationów z przewodnika jonowego przez ich granicę. Możliwe są cztery przypadki:

1. Elektroda jest dobrym przewodnikiem elektronowym lecz złym przewodnikiem jonowym;
2. Elektroda jest dobrym przewodnikiem jonowym lecz złym elektronowym;

W obu przypadkach dochodzi do reakcji, której produkty osadzają się na granicy prowadząc do szybkiej polaryzacji. Pomiar jest możliwy pod warunkiem, że produkt reakcji jest przewodnikiem jonowo-elektronowym.

Elektrody

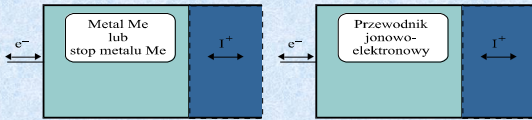
Rozpatrzmy efekt przepływu elektronów z zewnętrznego źródła oraz kationów z przewodnika jonowego przez ich granicę. Możliwe są cztery przypadki:

3. Elektroda jest złym przewodnikiem tak jonowym jak i elektronowym. Ten typ elektrody może być stosowany jedynie przy urządzeniach wymagających bardzo małych prądów.
4. Elektroda jest dobrym przewodnikiem jonowo-elektronowym. Reakcja zachodzi w całej objętości elektrody. Produkty reakcji pozostają rozproszone i zapobiegają polaryzacji.

Elektrody

Trzy typy „idealnej” elektrody:

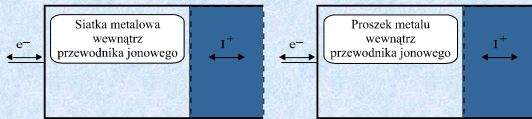
Jednofazowa elektroda o wysokiej przewodności jonowej i elektronowej



Elektrody

Trzy typy „idealnej” elektrody:

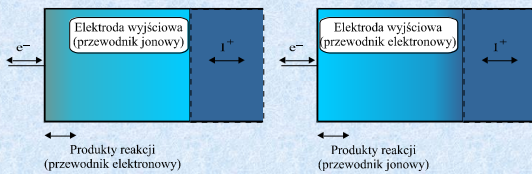
„Jednorodna” elektroda dwufazowa; mieszanina przewodnika jonowego i metalicznego



Elektrody

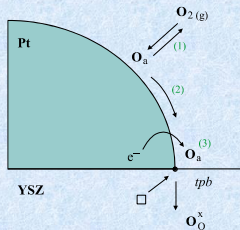
Trzy typy „idealnej” elektrody:

„Rozdzielona” elektroda dwufazowa;



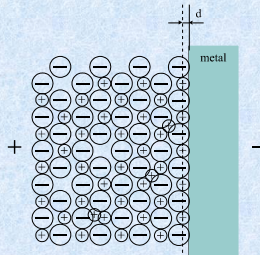
Elektrody

Elektroda odwracalna względem tlenu



Polaryzacja

Zewnętrzne napięcie jest niższe niż napięcie rozkładowe, E_{dec} . Jony gromadzą się w pobliżu granicy przewodnik-elektroda. Ich ładunek kompensowany jest przez równy co do wartości ładunek elektronów pochodzących z zewnętrznego źródła. Rozkład ładunków na granicy (warstwa podwójna) zależy głównie od prądu wymiany ładunku pomiędzy pierwszą warstwą jonów w przewodnikach a elektrodą.



Polaryzacja

Model Helmholtza

Warstwa podwójna składa się z elektrody i pojedynczej warstwy jonów (warstwa szywna Helmholtza – brak rozmycia dyfuzyjnego). Pojemność warstwy jest liczona jako pojemności kondensatora płaskiego, C_i , na jednostkę powierzchni jest równa:

$$C_i = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d}$$

ϵ – stała dielektryczna ośrodka. Przy przyjęciu, że grubość warstwy jest równa średniemu promieniowi jonu ruchliwego ($\sim 1 \times 3 \text{ \AA}$) to C_i jest równe $3 \times 9 \text{ \mu F/cm}^2$.

Polaryzacja

Model Gouya + Chapmana = Sterna

Warstwa podwójna składa się z szeregowo połączonych: warstwy sztywnej oraz z rozmytej warstwy dyfuzyjnej. Pojemność warstwy podwójnej, C_{dl} , składa się z pojemności warstwy sztywnej, C_s , oraz dyfuzyjnej, C_{dyf} :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{dyf}}$$

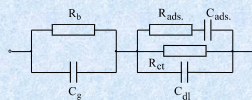
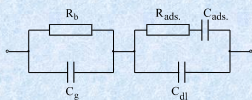
W przewodnikach superjonowych długość drogi dyfuzji (oraz grubość warstwy dyfuzyjnej) jest rzędu promienia jonowego co powoduje zaniedbywalność C_{dyf} .

Adsorpcja jonów na elektrodzie

Mierzalne wartości pojemności warstwy podwójnej są czasami drastycznie różne od $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (od ułamków do setek $\mu\text{F}/\text{cm}^2$). Wzrost pojemności tłumaczy się innego rodzaju oddziaływaniami pomiędzy jonami niż tylko elektrostatyczne. Oddziaływania te związane są głównie z chemisorpcją opisywaną np. modelem Langmuira. W obwodzie zastępczym pojawiają się elementy związane z opornością, R_{ads} , i pojemnością, C_{ads} , adsorpcyjną.

Adsorpcja jonów na elektrodach blokujących

Adsorpcja jonów na elektrodach odwracalnych

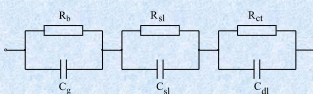
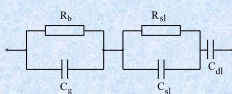


Warstwy powierzchniowe

Niskie wartości pojemności warstwy podwójnej wskazują na wzrost jej grubości, d, spowodowanej powstaniem dodatkowej warstwy wysokooporowej pomiędzy przewodnikiem a elektrodą. Przyczyną powstania dodatkowej warstwy może być adsorpcja zanieczyszczeń lub reakcja chemiczna pomiędzy materiałami a atmosferą itp. Najlepiej opisane są warstwy na styku: lit – przewodnik polimerowy

Warstwy na elektrodach blokujących

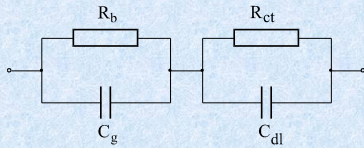
Warstwy na elektrodach odwracalnych



Odwracalność Elektrod

Kryterium odwracalności jest porównanie przewodności objętości materiału, σ_b , z przewodnością warstwy podwójnej, σ_{dl} :

jeżeli $\sigma_b \approx \sigma_{dl}$ to elektroda jest **odwracalna** i opisywana obwodem zastępczym:

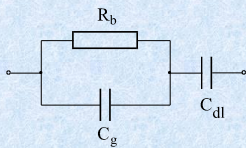


Metody Pomiaru Przewodności Jonowej

Odwracalność Elektrod

Kryterium odwracalności jest porównanie przewodności objętości materiału, σ_b , z przewodnością warstwy podwójnej, σ_{dl} :

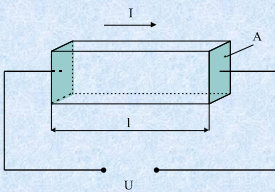
jeżeli $\sigma_b \gg \sigma_{dl}$ to elektroda jest **nieodwracalna** i opisywana obwodem zastępczym:



Metody Pomiaru Przewodności Jonowej

Pomiar - idea

W ogólnym przypadku określenie przewodności polega na pomiarze natężenia prądu, I , wywołanego napięciem, V , przyłożonym do próbki o wymiarach geometrycznych $A \times l$. Założenia: idealnie odwracalne elektrody; V mniejsze niż E_{dec} , zaniedbywalnie małe opory elektrod i połączeń.

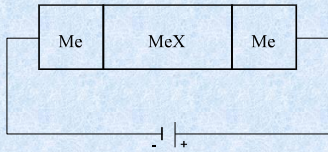


$$\sigma = \frac{l}{U} \cdot \frac{I}{A} \left[\frac{A \cdot \text{cm}}{V \cdot \text{cm}^2} = \frac{l}{\Omega \cdot \text{cm}} = \frac{S}{\text{cm}} \right]$$

Metody Pomiaru Przewodności Jonowej

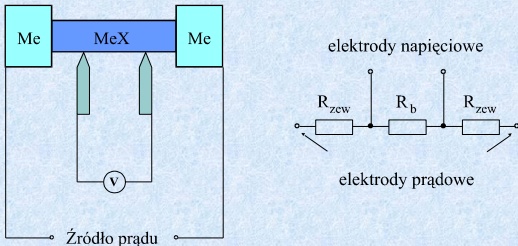
Metoda Wagnera

Pomiar przewodności całkowitej – metoda dwuelektrodowa



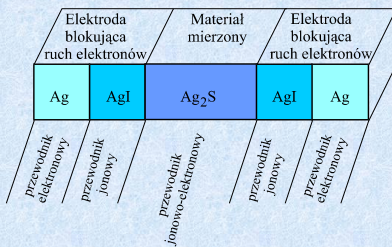
Metoda Wagnera

Pomiar przewodności całkowitej – metoda czteroelektrodowa



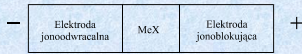
Metoda Wagnera

Pomiar przewodności jonowej



Metoda Wagnera

Pomiar przewodności elektronowej - metoda asymetrycznej polaryzacji



Po przyłożeniu napięcia mniejszego niż E_{dec} ruchliwe jony płyną do elektrody jonoodwracalnej tylko w okresie początkowym. Po ustaleniu się równowagi jedynym prądem jest prąd elektronowy:

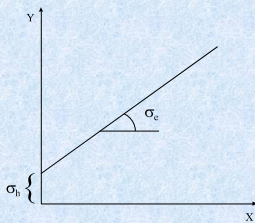
$$I = I_e + I_n = \frac{R \cdot T \cdot A}{L \cdot F} \cdot \left\{ \sigma_e \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{U \cdot F}{R \cdot T}\right) \right] + \sigma_n \cdot \left[\exp\left(\frac{U \cdot F}{R \cdot T}\right) - 1 \right] \right\}$$

$$Y = \sigma_n + X \cdot \sigma_e$$

Metoda Wagnera

Pomiar przewodności elektronowej - metoda asymetrycznej polaryzacji

Mierząc I dla różnych U (poniżej E_{dec}) otrzymujemy wykres:

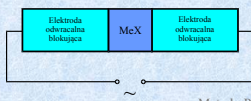


(-) grafit, $Br_{2(g)}$ | $AgBr$ | grafit (+)
 (-) Al, AlF_3 | CaF_2 | Pt (+)

Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna (SI) – metoda określania zależności wektora impedancji od częstotliwości napięcia pobudzającego. Przy spełnieniu pewnych warunków SI pozwala ona na wyznaczeniu szeregu parametrów badanego materiału takich jak: przewodnictwo ziaren, przewodnictwo obszarów międzyziarnowych i poszczególnych faz, kinetyka procesów elektrodowych, właściwości pojemnościowe elektrodowej warstwy podwójnej i granic ziarnowych czy liczby przeniesienia.

Do mierzonego obiektu przykładane jest zmienne napięcie o niewielkiej amplitudzie w zakresie częstotliwości od mHz do kilku (dziesięciu) MHz. Wielkości mierzone to wartości skuteczne prądu i napięcia lub rezystancja i kąt przesunięcia fazowego.



Spektroskopia impedancyjna

Podstawowe zależności

$$\text{Układ liniowy} - L \cdot \frac{d^2 i}{dt^2} + R \cdot \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \cdot i = \frac{du}{dt}$$

$$\text{Pobudzenie} - x(t) = A \cdot \sin(\omega \cdot t) = A \cdot e^{j\omega t}$$

$$\text{Odpowiedź} - y(t) = B \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi) = B \cdot e^{j(\omega t + \phi)}$$

Spektroskopia impedancyjna

Jeżeli pobudzenie jest prądem a odpowiedź napięciem to funkcja przenoszenia jest impedancją:

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} = |Z| \cdot \exp(-j \cdot \phi) = |Z| \cdot \cos \phi - j \cdot |Z| \cdot \sin \phi = Z' - j \cdot Z'' = R - j \cdot X$$

R – część rzeczywista impedancji – rezystancja;

X – część urojona impedancji – reaktancja;

Jeżeli pobudzenie jest napięciem a odpowiedź prądem to funkcja przenoszenia jest admitancją:

$$Y(j\omega) = \frac{I(j\omega)}{U(j\omega)} = |Y| \cdot \exp(j \cdot \phi) = |Y| \cdot \cos \phi + j \cdot |Y| \cdot \sin \phi = Y' + j \cdot Y'' = G + j \cdot B$$

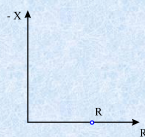
G – część rzeczywista admitancji – konduktancja;

B – część urojona admitancji – susceptancja;

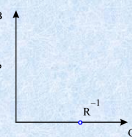
Spektroskopia impedancyjna

Wykresy impedancyjne i admitancyjne obwodów zastępczych

Impedancja

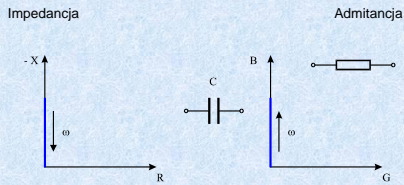


Admitancja



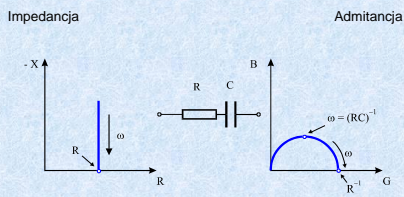
Spektroskopia impedancyjna

Wykresy impedancyjne i admitancyjne obwodów zastępczych



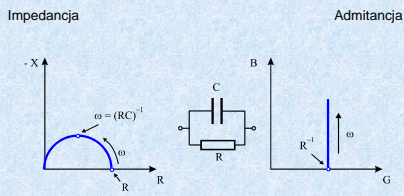
Spektroskopia impedancyjna

Wykresy impedancyjne i admitancyjne obwodów zastępczych



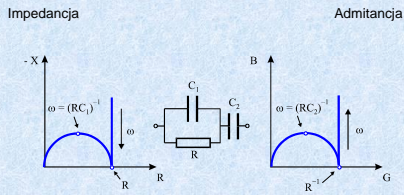
Spektroskopia impedancyjna

Wykresy impedancyjne i admitancyjne obwodów zastępczych



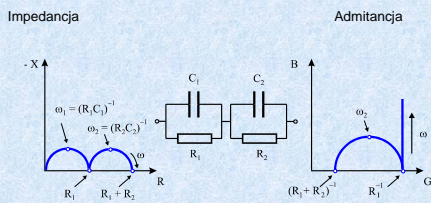
Spektroskopia impedancyjna

Wykresy impedancyjne i admitancyjne obwodów zastępczych



Spektroskopia impedancyjna

Wykresy impedancyjne i admitancyjne obwodów zastępczych



Spektroskopia impedancyjna

Wykresy rzeczywiste

