

## Seriál: Elektrochemie 4 – Kapacita a impedanční spektroskopie

V tomto dílu se setkáme s první experimentální metodou, díky které se můžeme dozvědět více o zkoumaném systému. Budeme si k tomu muset vysvětlit, jak se pracuje s obvody se střídavým proudem. Je to nutné kvůli tomu, že v obvodu s elektrochemickou celou se nevyskytují pouze rezistory, ale můžeme zde pozorovat i kapacitní jevy.

### Elektrická dvojrstva

V minulém díle jsme odvozovali Butlerovu-Volmerovu rovnici, která nám udává změnu proudu s napětím. Tento proud je stacionární, v ustáleném stavu, a reprezentuje rychlost, s jakou se reaktanty mění v produkty. Ne všechny elektrony, které naměříme v ampérmetru, se však účastní elektrochemické reakce.

Část náboje totiž nepřejde rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem a zůstane na něm uvězněna. V kovu elektrody je to přebytek nebo nedostatek elektronů, v roztoku jsou u elektrody přiblížené ionty opačného znaménka. Vzniká tak situace analogická deskovému kondenzátoru. Ten se skládá ze dvou desek nabitých opačným nábojem. Vztah mezi napětím mezi deskami  $E$  a nábojem  $Q$  na nich je

$$Q = CE,$$

kde  $C$  je kapacita kondenzátoru, jeho primární vlastnost.

V případě elektrody je situace stejná. Jestliže je mezi elektrodou a elektrolytem napětí  $E$ , je počet nosičů náboje v okolí rozhraní dán předchozí rovnicí. Známe-li plochu elektrody, můžeme udat plošnou kapacitu, která udává vztah mezi plošnou hustotou náboje na rozhraní a napětím  $E$ .

Je ovšem model dvou rovinných desek dostatečně dobrou reprezentací toho, co se u elektrody děje? Elektrony se v kovu vzájemně odpuzují, takže se potřebují usídlit co nejvíce na jeho povrchu. Oproti atomům jsou to drobné částice, takže to zvládají v poslední atomové vrstvě struktury kovu. Tloušťka vrstvy, ve které najdeme přebytek (nebo nedostatek) elektronů v kovu, je velmi malá, v řádu  $10^{-2}$  nm. Můžeme ji tedy myšlenkově sjednotit s povrchem.

V roztoku je situace ale složitější. Nositelé náboje jsou zde ionty, a to buď samotné atomy, nebo dokonce složité molekuly. Náboj se zde nedokáže uspořádat tak blízko rozhraní, jako je tomu v kovu. Pro popis této části dvojrstvy bylo proto vymyšleno několik teorií.

Nejjednodušší z nich je *Helmholtzův model*. Jeho předpokladem je, že všechny ionty tvořící náboj dvojrstvy jsou těsně přiblíženy k rozhraní a všude dále v roztoku je celková hustota náboje nulová, roztok je neutrální (viz obrázek 1).

Náboj je vázán na tyto ionty, takže jeho průměrná vzdálenost od rozhraní je  $r$ , kde  $r$  je poloměr iontů. Z analogie s deskovým kondenzátorem můžeme zapsat kapacitu dvojrstvy jako

$$C = A \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{r},$$

kde  $A$  je plocha elektrody,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita roztoku. V tomto případě je kapacita velmi dobře definovaná, ale nezávisí jak na koncentraci náboje v roztoku, tak ani na napětí, což mnohdy neodpovídá výsledkům experimentu.

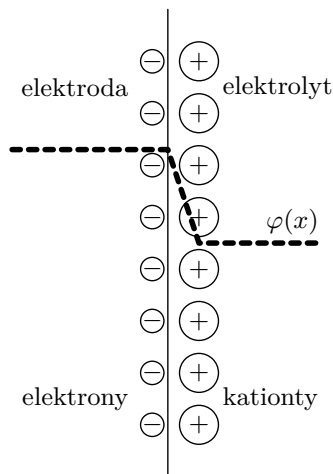
Je zřejmé, že předpoklady tohoto modelu tedy nejsou splněny. Koncentrace iontů s opačným nábojem, než je na elektrodě, se směrem do hloubi roztoku snižuje pozvolně, a nikoli skokově (obrázek 2). Vylepšení v tomto ohledu provedli Gouy a Chapman ve svém modelu. Dospěli k tomu, že potenciál  $\varphi(x)$  se od elektrody směrem do roztoku exponenciálně snižuje (nebo zvyšuje) podle

$$\varphi(x) = \varphi(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right),$$

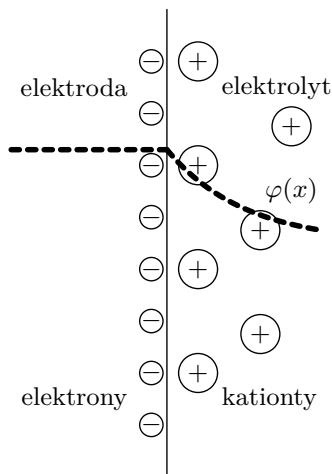
kde  $x$  je vzdálenost od elektrody. Parametr  $\lambda$  v exponentu se pak dá vyjádřit jako

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2n z_i^2 e^2}},$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  teplota,  $z_i e$  náboj iontů a  $n$  je jejich koncentrace v roztoku. Parametr  $\lambda$  má rozměr délky a určuje charakteristickou vzdálenost, do které můžeme pozorovat jevy spojené s elektrickou dvojrivrstvou. Čím větší je koncentrace iontů v roztoku  $n$ , tím více se jich dostane blíže k elektrodě a  $\lambda$  je nižší, takže šířka vrstvy u rozhraní je nižší. Pokud je ale koncentrace nízká, vliv náboje na elektrodě je odstíněn až po větší vzdálenosti od rozhraní. Pro  $n$ , které je rovno  $1 \text{ M}^1$ , je ve vodním roztoku  $\lambda \approx 0,3 \text{ nm}$ , tedy řádově více než tloušťka náboje v kovu.



Obrázek 1: Helmholtzův model elektrické dvojrivrstvy. Ionty se nachází jen v těsné blízkosti elektrody. Čárkovaně zobrazen průběh potenciálu.



Obrázek 2: Gouy-Chapmanův model. Koncentrace iontů pozvolně klesá se vzdáleností od elektrody.

<sup>1</sup>Pozor, pro dosazení potřeba přepočítat do  $\text{m}^{-3}$ .

Kapacita podle tohoto modelu už závisí na napětí mezi elektrodou a elektrolytem. Ani tento model však dostatečně dobře nevysvětlil experimentální data. Další pokrok přišel se Sternovým modelem<sup>2</sup>, který spojil oba předchozí – u elektrody je adsorbovaná vrstva iontů, jejich koncentrace se ale spojitě snižuje dále do objemu elektrolytu. Postupně se pak objevovaly další a komplexnější modely, které lépe vystihují podstatu konkrétních elektrochemických systémů. Pro vysvětlení příčiny kapacitních jevů na elektrodách a v celách nám však výše uvedený popis bude stačit. Obecně platí, že při rychlých změnách napětí pozorujeme výrazný nárůst proudu způsobený změnou náboje v elektrické dvojvrstvě. Tento proud ale nesouvisí s tím, který předpovídá Butlerova-Volmerova rovnice.

### *Elektrochemická impedanční spektroskopie*

Doposud jsme se zabývali obecnými vlastnostmi elektrochemických systémů, a to spíše v teoretické rovině. Pro každou fyzikální teorii je ale potřeba najít způsob, jak ji měřením ověřit. Každá elektrochemická cela nebude charakterizována sadou jen elektrických parametrů, jako je reakční konstanta, výměnný proud nebo právě kapacita dvojvrstvy. Dostáváme se tedy k části letošního seriálu, kdy nakoukneme mezi různé experimentální a měřicí metody.

Jako první si zde zmíníme *elektrochemickou impedanční spektroskopii*. Naši celou obvykle provozujeme při stejnosměrném napětí a proudu. Zajímavé jevy ovšem můžeme pozorovat, jestliže k danému stejnosměrnému napětí přidáme střídavou složku s frekvencí  $f$ . Pak můžeme měřit *impedanci* naší zkoumané cely v závislosti právě na frekvenci, takže dostaneme *spektrum* datových bodů, ze kterého můžeme určit elektrické vlastnosti cely, například kapacitu dvojvrstvy.

#### *Prvky v elektrických obvodech*

Pojďme ale od základů. Naše cela je součástí elektrického obvodu, proto se zde chvíli zastavme u elektrických obvodů. Při jejich řešení nás obecně zajímá, jaký obvodem poteče proud, připojíme-li k němu napětí. Ve škole jste se již nejspíše setkali se základním prvkem elektrických obvodů, s rezistorem. Připomeňme, že pokud je na rezistoru o odporu  $R$  napětí  $U$  (pro začátek stejnosměrné), pak jím podle *Ohmova zákona* protéká proud

$$I = \frac{U}{R}.$$

Uvažujme nyní zdroj střídavého napětí o *frekvenci*  $f$ , které se v čase mění jako

$$U(t) = U_0 \cos \omega t,$$

kde  $\omega = 2\pi f$  je *úhlová frekvence* daného zdroje a je pouze násobkem frekvence. Pro frekvenci a *periodu* kmitů  $T$  platí vztah

$$f = \frac{1}{T}.$$

<sup>2</sup>Vraťme se zde na chvíli ke všem zmíněným osobnostem. Hermann von Helmholtz byl německý fyzik, který se v 19. století zabýval termodynamikou, hydrodynamikou, ale např. i fyzikou lidského vidění.

Louis Georges Gouy byl francouzský fyzik, který se kromě elektrochemie věnoval i optice.

David Leonard Chapman byl anglický fyzikální chemik, který přispěl svými objevy k teorii o explozích v plynech.

A konečně, německo-americký fyzik Otto Stern získal v roce 1943 (po více než 80 nominacích) Nobelovu cenu za objevení magnetického momentu protonu a vývoj molekulárních svazků. Známější je však pro provedení Sternova-Gerlachova experimentu, který dokázal kvantování momentu hybnosti částic.

V rozvodech v našich domácnostech je střídavé napětí o frekvenci  $f = 50$  Hz, jedna perioda (časový úsek, kdy se napětí vrátí do stejného stavu) tak za jednu sekundu proběhne padesátkrát, a trvá tedy  $T = 0,02$  s.

Pokud k rezistoru připojíme zdroj střídavého napětí, tvar Ohmova zákona se nezmění. Proud bude měnit svůj směr se stejnou frekvencí jako napětí a jeho časová závislost bude

$$I = I_0 \cos \omega t = \frac{U_0}{R} \cos \omega t.$$

Zajímavější věci se začnou dít, připojíme-li ke střídavému napětí jiný prvek, například kondenzátor. Jaký bude nyní vztah mezi napětím a proudem? Z definice kondenzátoru je známý vztah mezi nábojem na jeho deskách  $Q$ , kapacitou  $C$  a napětím mezi deskami  $U$

$$Q = CU.$$

Proud, jak víme, je průchod náboje vodičem za jednotku času. Pokud máme na kondenzátoru konstantní napětí, je i náboj na jeho deskách konstantní a obvodem neteče proud. Jestliže ale přiložíme střídavé napětí, mění se náboj na kondenzátoru a obvodem teče proud

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CU)}{dt} = C \frac{dU}{dt} = U_0 C \omega \sin \omega t.$$

Změnu náboje za jednotku času jsme vyjádřili pomocí operátoru *derivace*. Ta z funkce *kosinus* v časové závislosti napětí udělala funkci *sinus* v závislosti proudu na čase. Je tedy evidentní, že proud a napětí nejsou v obvodu *ve fázi*, nejsou jen úměrné jejich velikosti, ale jsou v čase posunuté o čtvrt periody. Když je v maximu napětí, je nulový proud, když je v maximu proud, je nulové napětí.

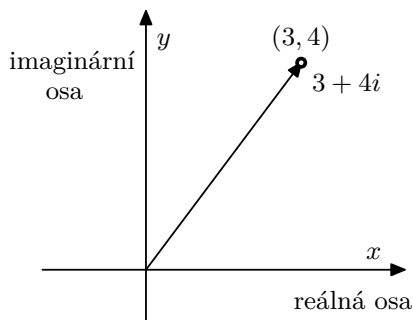
Pro vztah mezi napětím a proudem ve střídavých obvodech existuje velmi elegantní zápis pomocí *komplexních čísel*. Pokud ještě neznáte komplexní čísla, nebo si je chcete osvěžit, uděláme zde krátkou odbočku.<sup>3</sup> Všichni známe *reálná čísla*, která jsou reprezentovaná bodem na reálné ose. Co když ale chceme popsat body ležící někde v rovině? Když umíme popsat bod na ose reálným číslem, zkusíme přidat do roviny druhou osu a bod kdekoli v rovině popíšeme pomocí jeho kolmých průmětů na obě osy. K popisu souřadnice bodu potřebujeme dvě čísla, neboli *vektor*. Každému bodu tak můžeme přiřadit jeho souřadnici, např.  $(3, 4)$ .

Nyní jednu osu, např.  $x$ , pojmenujeme slovem *reálná*, a tu druhou *imaginární*. Pak místo vektorem můžeme popisovat polohu bodu v této *komplexní rovině* také dvojicí čísel, ale uspořádanou do komplexního čísla. Náš bod s vektorem  $(3, 4)$  nyní zapíšeme jako  $3 + 4i$ , kde písmeno  $i$  píšeme vždy k imaginární souřadnici. Tato situace je na obrázku 3.

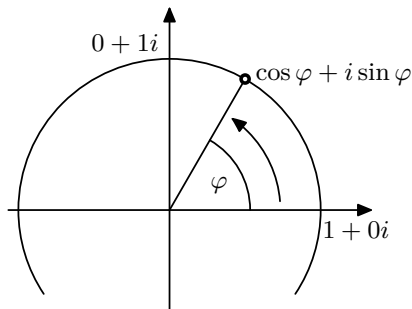
Důležitá je pro nás *velikost* komplexního čísla, což je stejné jako vzdálenost bodu v komplexní rovině od jejího středu. Pro komplexní číslo  $a + ib$  ji určíme jako  $a^2 + b^2$ . Ještě si musíme ukázat, co vlastně znamená symbol  $i$ . Platí pro něj v reálných číslech kacířské pravidlo, a to

$$i \cdot i = i^2 = -1,$$

<sup>3</sup>Komu by tato část seriálu nestačila, najde rozšiřující a doplňující informace např. zde <http://fyzikalniolympiada.cz/texty/stpr1.pdf>



Obrázek 3: Poloha bodu zapsaná pomocí vektoru a komplexního čísla.



Obrázek 4: Jednotková kružnice v komplexní rovině a zápis pozice bodu na ní.

tedy že jeho kvadrát je roven mínus jedné. Proto je pro toto číslo zaveden speciální symbol. Komplexní čísla můžeme sčítat, odčítat, násobit, dělit a vůbec s nimi provádět všechny klasické matematické operace<sup>4</sup>

$$(a + bi) + (c + di) = (a + c) + (b + d)i,$$

$$(a + bi) \cdot (c + di) = ac + (ad + cb)i + bdi^2 = (ac - bd) + (ad + cb)i,$$

$$\frac{a + bi}{c + di} = \frac{a + bi}{c + di} \cdot \frac{c - di}{c - di} = \frac{1}{c^2 + d^2} \cdot (a + bi)(c - di).$$

Představme si v komplexní rovině *jednotkovou kružnici*, tedy kružnici s poloměrem 1 a se středem v počátku souřadnic. Uvažujme bod na ní. Jeho polohu můžeme popsat jediným parametrem, a to úhlem  $\varphi$ , který měříme od reálné osy směrem do kladných hodnot imaginární osy. Komplexní číslo, jehož velikost je rovna 1, tedy leží na této jednotkové kružnici a můžeme ho pomocí tohoto úhlu zapsat jako  $\cos \varphi + i \sin \varphi$ , protože jeho průměty na reálnou a imaginární osu jsou právě  $\cos \varphi$  a  $\sin \varphi$  (obrázek 4).

Věřte, že existuje ještě jiný zápis pro takové komplexní číslo. Bez důkazu zde uvedeme, že platí

$$\cos \varphi + i \sin \varphi = e^{i\varphi},$$

kde  $e$  je Eulerovo číslo.

Nyní se vraťme k popisu střídavého napětí. Celou předchozí rovnici vynásobme  $U_0$ , takže poloměr naší jednotkové kružnice změňme na  $U_0$ , a provedme substituci  $\varphi = \omega t$ . Dostáváme

$$U_0 e^{i\omega t} = U_0 \cos \omega t + i U_0 \sin \omega t.$$

Pro reálnou složku výrazu  $U_0 e^{i\omega t}$  tak platí

$$\operatorname{Re}(U_0 e^{i\omega t}) = U_0 \cos \omega t = U(t),$$

což je střídavé napětí tak, jak jsme jej zavedli o několik odstavců výše. Napětí tedy můžeme popsat pomocí komplexního čísla  $\tilde{U}(t) = U_0 e^{i\omega t}$ , ale kdykoliv pomocí jeho reálné složky můžeme

<sup>4</sup>Náš seriál se této části matematiky bohužel dopodrobna věnovat nemůže. Pokud vám tato matematická vsuvka nestačí, můžete navštívit např. <https://www.matweb.cz/komplexni-cisla/>, nebo jiné zdroje.

vytáhnout jeho aktuální hodnotu. Můžeme si to představit tak, že komplexní napětí  $\tilde{U}(t)$  obíhá po kružnici s poloměrem  $U_0$  s úhlovou rychlostí  $\omega$ , přičemž jeho průmět na reálnou osu je roven opravdové hodnotě v čase  $t$ .

Už se pomalu dostaneme k tomu, k čemu je toto všechno ve střídavých obvodech dobré. Vraťme se k rovnici pro proud v kondenzátoru  $I = U_0 C \omega \sin \omega t$ . Zde nemůžeme na pravou stranu psát reálnou složku komplexního napětí, protože zde vystupuje funkce sinus, a ne kosinus. Pokud ale výraz  $\tilde{U}(t)$  vynásobíme hodnotou  $-i$ , pak dostáváme

$$-i\tilde{U}(t) = -iU_0 e^{i\omega t} = U_0 \sin \omega t - iU_0 \cos \omega t,$$

kde jsme využili  $-i \cdot i = 1$ . Reálná část z  $-iU_0 e^{i\omega t}$  je  $U_0 \sin \omega t$ , což je přesně to, co pro popis proudu v kondenzátoru potřebujeme.

Zavedme po vzoru komplexního napětí také komplexní proud  $\tilde{I}(t)$ , jehož reálná část bude opět reprezentovat okamžitou hodnotu proudu. Pak můžeme elegantně zapsat

$$\tilde{I}(t) = iC\omega\tilde{U}(t).$$

Aplikujeme-li na obě strany reálnou část komplexních čísel, dostáváme přesně rovnici pro proud v kondenzátoru.

Nejdůležitější je však to, že v tomto zápisu platí přímá úměra mezi proudem a napětím, stejně jako je tomu v případě Ohmova zákona. Poměr komplexního napětí a proudu je pro kondenzátor

$$\frac{\tilde{U}(t)}{\tilde{I}(t)} = \frac{1}{iC\omega} = \tilde{Z}_C.$$

Vidíme, že výraz na pravé straně je nezávislý na čase a má jednotku odporu,  $\Omega$ . Jedná se tedy o komplexní odpor, jemuž říkáme *impedance*. Impedance pro kondenzátor je tedy

$$\tilde{Z}_C = \frac{1}{iC\omega} = \frac{-i}{C\omega}.$$

Pro výše zmíněný rezistor je impedance reálné číslo, a to

$$\tilde{Z}_R = R.$$

Posledním prvkem, se kterým se často při řešení komplexních obvodů setkáváme, je *cívka*. Její charakteristickou vlastností je *indukčnost*  $L$ . Pro její impedanci platí

$$\tilde{Z}_L = i L \omega.$$

Pokud máme sériově zapojené tyto prvky, pak je celková impedance daná součtem impedancí jednotlivých prvků, tedy přesně jako u rezistorů při stejnosměrném napětí

$$\tilde{Z} = \tilde{Z}_1 + \tilde{Z}_2 + \dots \quad (1)$$

Pokud jsou prvky zapojeny paralelně, je celková impedance takto zapojených prvků daná jako převrácená hodnota součtu převrácených hodnot impedancí jednotlivých prvků, tedy

$$\tilde{Z} = \left( \frac{1}{\tilde{Z}_1} + \frac{1}{\tilde{Z}_2} + \dots \right)^{-1}. \quad (2)$$

Opět je to stejné pravidlo jako pro samotné odpory. Pomocí těchto pravidel tedy dokážeme stanovit, jak v závislosti na napětí probíhá v obvodu proud. Stačí najít komplexní impedanci celého obvodu a vydělit jí komplexní napětí

$$\frac{\tilde{U}(t)}{\tilde{Z}} = \tilde{I}(t). \quad (3)$$

### Impedanční spektra

Po této dlouhé matematicko-fyzikální vsuvce se konečně vrátíme k impedanční spektroskopii. Již tedy víme, co je to impedance – je to komplexní odpor obvodu. V našem případě si pro názornost představme elektrolytickou celou. K ní připojíme zdroj střídavého napětí o frekvenci  $f$ . Změříme proudovou odezvu a pomocí vztahu 3 spočítáme impedanci celé cely. Jak jsme si ale mohli všimnout, impedance kondenzátoru a cívky závisí na frekvenci. Pokud tedy celé měření provedeme pro jinou frekvenci, dostaneme jinou hodnotu impedance. V impedanční spektroskopii měříme impedanci třeba pro několik desítek různých frekvencí v řádech od mHz do MHz, tedy pro velkou část frekvenčního spektra. Proto se této metodě obecně říká *impedanční spektroskopie*.

Naměřené komplexní impedance si můžeme zobrazit v komplexní rovině, protože jsou to komplexní čísla a každé má svou reálnou a imaginární část. Tyto body utvoří nějaký tvar, a to v závislosti na použitém obvodu, ve kterém měříme. Naším cílem je charakterizovat vlastnosti měřené cely, např. její odpor nebo kapacitu dvojrivrstvy. Tvar impedančního spektra na těchto parametrech závisí. Pokud jej proložíme vhodnou křivkou, tedy provedeme tzv. *fitování*, můžeme tyto parametry najít.

Jak ale určit správný tvar křivky? Pro naši celou musíme vymyslet vhodný *model*, který bude vystihovat její elektrické vlastnosti. Uvažujme elektrodu v roztoku, na které bude probíhat chemická reakce. Náboj tak musí přejít do elektrody, zde vykonat chemickou reakci a pokračovat roztokem ke druhé elektrodě. Při pohybu ve všech těchto prostředích je mu však kladen elektrický odpor, který musí překonávat. V modelu naší cely tedy určitě bude rezistor, který tento odpor bude reprezentovat.

Rozlišujeme zde dokonce dva druhy odporu. Jednak je to klasický odpor, který musí náboj překovávat při pohybu v prostředí, ať už v drátu nebo v roztoku. Tento budeme označovat slovem *ohmický*. Druhý je odpor při přenosu náboje přes rozhraní elektrody, který je způsoben chemickou reakcí. Tomuto odporu budeme říkat *odpor přenosu náboje* (z ang. *charge transfer resistance*) a je fyzikálně odlišný od ohmického.

Jak jsme uvedli, náboje tekoucí přes naši celou musí překonat oba dva druhy odporu. Každý budeme v našem modelu reprezentovat rezistorem. Máme tedy dva rezistory v sérii za sebou. Ohmický bude mít odpor  $R_{\Omega}$  a odpor přenosu náboje budeme značit  $R_{ct}$ . Při střídavém napětí se ale uplatní také kapacitní vlastnosti elektrické dvojrivrstvy na povrchu elektrody, které bychom v našem modelu také neměli opomenout. Při přechodu mezi elektrodou a roztokem buď proběhne reakce, nebo se náboj usadí na rozhraní. Tyto dva procesy probíhají paralelně, k rezistoru, který reprezentuje odpor přenosu náboje, tedy paralelně v našem modelu připojíme kondenzátor s kapacitou elektrické dvojrivrstvy  $C_{dl}$ . Schéma obvodu je na obrázku 5.

Toto je jedna z nejjednodušších reprezentací elektrody ve střídavém obvodu, vysloužila si proto své vlastní označení jako *Randlesův obvod*. Jaký bychom tedy očekávali tvar impedančního spektra? Musíme spočítat celkovou impedanci celého obvodu. Impedance paralelní části je podle výše zmíněného pravidla 2

$$\tilde{Z}_{\text{par}} = \left( \frac{1}{R_{ct}} + iC\omega \right)^{-1} = \frac{R_{ct}}{1 + iC\omega R_{ct}} .$$

Celkovou impedanci pak dostaneme přičtením sériově zapojeného rezistoru o odporu  $R_{\Omega}$  podle pravidla 1

$$\tilde{Z}_{\text{Ran}} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + iC\omega R_{ct}} . \quad (4)$$

Jak vypadá impedanční spektrum v závislosti na frekvenci v komplexní rovině? Pro frekvenci  $\omega = 0$ , tedy při stejnosměrném napětí, je celková impedance  $\tilde{Z}_{\text{Ran}}(\omega = 0) = R_{\Omega} + R_{\text{ct}}$ , což souhlasí s tím, že jsme tvrdili, že náboj musí překonávat oba dva druhy odporu. Při nekonečné frekvenci klesne impedance kondenzátoru na nulu a celková impedance je jen  $\tilde{Z}_{\text{Ran}}(\omega \rightarrow \infty) = R_{\Omega}$ . Tyto hodnoty impedance pro celý obvod jsou reálné. Pokud je ale nějaká frekvence mezi těmito krajními hodnotami, má impedance obvodu i složku imaginární.

Rovnou prozradíme, že závislost komplexní impedance tohoto obvodu na frekvenci tvoří v komplexní rovině body na půlkružnici o poloměru  $R_{\text{ct}}/2$  se středem v bodě  $R_{\Omega} + R_{\text{ct}}/2$ . Pokusme se tento elegantní výsledek dokázat.

Upravujeme vztah pro impedanci Randlesova obvodu podle předpokladu o středu půlkružnice

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_{\text{Ran}} &= R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + iC\omega R_{\text{ct}}} - \frac{R_{\text{ct}}}{2} = R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + iC\omega R_{\text{ct}}} \frac{1 - iC\omega R_{\text{ct}}}{1 - iC\omega R_{\text{ct}}} - \frac{R_{\text{ct}}}{2} = \\ &= R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} \left( R_{\text{ct}} - iC\omega R_{\text{ct}}^2 - (1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2) \frac{R_{\text{ct}}}{2} \right) = \\ &= R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} (1 - C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2 - 2iC\omega R_{\text{ct}}). \end{aligned}$$

Poslední člen na pravé straně by měl reprezentovat body na půlkružnici. Pak musí mít všechny body na ní ležící velikost rovnou poloměru této půlkružnice. Spočítejme tedy velikost komplexních čísel

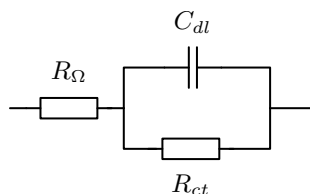
$$\begin{aligned} &\left| \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} (1 - C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2 - 2iC\omega R_{\text{ct}}) \right| = \\ &= \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} \sqrt{(1 - C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2)^2 + (2C\omega R_{\text{ct}})^2} = \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} \sqrt{(1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2)^2} = \\ &= \frac{R_{\text{ct}}}{2}. \end{aligned}$$

Ověřili jsme, že body v impedančním spektru Randlesova obvodu leží na půlkružnici. Celou kružnici bychom dostali, pokud bychom mohli pracovat se zápornou frekvencí jako parametrem. Protože je z rovnice 4 vidět, že imaginární část impedance bude pro libovolnou frekvenci záporná, a protože je takové impedanční spektrum v elektrochemii velmi časté a lidé nemají rádi záporná čísla, kreslí se komplexní rovina pro zobrazování impedančních spekter se zápornou imaginární osou směřující vzhůru. Takovému zobrazení se říká *Nyquistův graf*. Za odměnu si ukážeme impedanční spektrum jednoho Randlesova obvodu na obrázku 6.

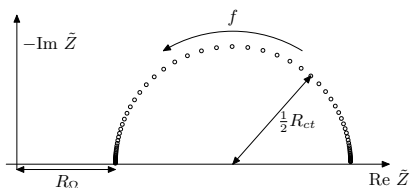
Při zkoumání elektrochemického systému pomocí impedanční spektroskopie je klíčové zvolit si správný model pro fitování spektra. Randlesův obvod byl velmi jednoduchou reprezentací chování elektrody. Měřit ovšem můžeme například i přes dvě elektrody, pak k Randlesovu obvodu přidáme další paralelně zapojený rezistor a kondenzátor, reprezentující parametry druhé elektrody. Ve spektru pak vidíme dva půloblouky, které se v závislosti na konkrétních hodnotách odporu a kapacity mohou překrývat a spojit (obrázek 7).

V modelech často musíme uvažovat i další prvky, abychom dostatečně dobře popsali naměřené spektrum. Může jít například o indukčnost, která způsobí, že imaginární hodnota naměřené impedance bude mít při vysokých frekvencích kladnou hodnotu. Dokonce je potřeba zavádět nové prvky do obvodu, které neznáme z tradičních střídavých obvodů.





Obrázek 5: Schéma pro Randlesův obvod.



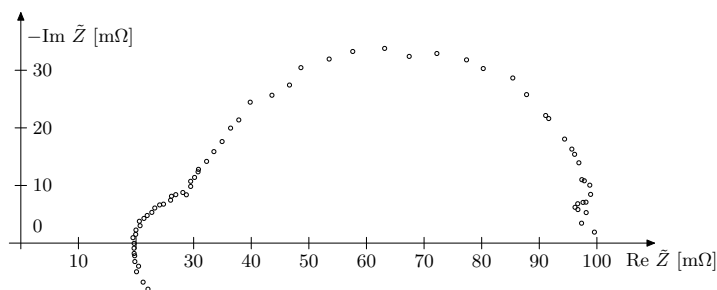
Obrázek 6: Nyquistův graf pro Randlesův obvod s vyznačením charakteristických vlastností.

Jedním z nich je *prvek konstantní fáze* (z angl. *constant phase element*). Jeho impedance je zavedena v závislosti na frekvenci jako

$$\tilde{Z}_P = \frac{1}{Q (i\omega)^\alpha}.$$

Na rozdíl od předchozích prvků má dva parametry, a to  $Q$  a  $\alpha$ . Jedná se o zobecnění všech tří dříve zmíněných prvků. Pro  $\alpha = 1$  se jedná o kondenzátor o kapacitě  $C = Q$ . Pro  $\alpha = 0$  není jeho impedance závislá na frekvenci, jedná se tedy o rezistor o odporu  $R = 1/Q$ . Pro  $\alpha = -1$  reprezentuje čistou indukčnost. Jak přesně vypadá impedanční spektrum pro hodnotu  $\alpha$  mezi  $-1$  a  $1$  si budete moci vyzkoušet určit v seriálové úloze.

Při zkoumání chování na elektrodách jej často musíme v modelu použít namísto kondenzátorů. Pro model s kondenzátory bychom nedokázali najít takové jejich kapacity, aby výsledná funkce dobře reprezentovala naměřená data. Přidáním dalšího parametru ( $\alpha$ ) však získáváme mnohem větší manévrovací prostor a dokážeme popsat mnohem lépe naměřené oblouky. S hodnotou např. v okolí  $\alpha = 0,9$  v zapojení paralelně s rezistorem totiž také dostáváme půloblouk, je ale trochu zploštělý směrem k reálné ose, protože element konstantní fáze nemá čistě kapacitní účinky. V modelech tak sice reprezentuje elektrickou dvojvrstvu, ale zahrnuje její nehomogenitu a další jevy, které způsobují její nedokonalost v porovnání s klasickým kondenzátorem.



Obrázek 7: Nyquistův graf pro data naměřená v elektrolyzáru vody. Dva oblouky v horní polorovině reprezentují anodu (pravý) a katodu (levý). V dolní polorovině vidíme vliv indukčnosti.

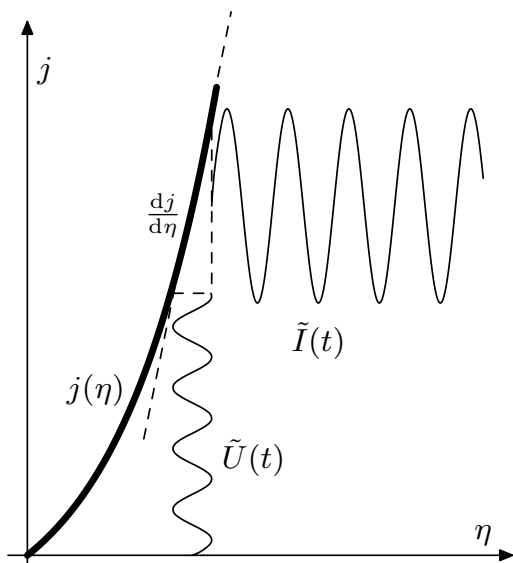
Ještě se na závěr této kapitoly vrátíme k odporu přenosu náboje. Pokud měříme impedanční spektroskopii např. při elektrolyze, musíme mít napětí vyšší než  $E_{\text{cell}}$ . Na celou tedy přivede-

me stejnosměrné napětí, například na elektrolyzér vody třeba 1,5 V. K tomuto napětí přidáme složku střídavého napětí s nízkou amplitudou a měříme odezvu jako stejnosměrný proud se střídavou složkou. S rostoucím stejnosměrným přepětím ale roste proud, a to nelineárně (v minulém dílu jsme si ukázali, že to může být exponenciálně). Jak tedy definovat odpor přenosu náboje za takových podmínek?

Amplitudu střídavého napětí používáme dostatečně nízkou, abychom mohli růst proudu v jejím rozmezí považovat za lineární. Za takových podmínek je amplituda proudu přímo úměrná amplitudě střídavé složky napětí (aspoň pro nízké frekvence, při kterých se neuplatňují kapacitní jevy) a můžeme zavést odpor, právě náš hledaný odpor přenosu náboje. Jeho definice je tedy

$$R_{ct} = \left( \frac{dI}{d\eta} \right)^{-1}.$$

Odpor přenosu náboje tedy závisí na stejnosměrném přepětí  $\eta$ , za kterého impedanci měříme. S vyšším přepětím odpor klesá, což dokonce teoreticky dokážeme popsat pomocí Butlerovy-Volmerovy rovnice. Situaci znázorňuje obrázek 8.



Obrázek 8: IV křivka pro danou elektrochemickou reakci. Proudová odezva na napěťový signál. Poměr napětí a proudu je dále komplexní impedancí, pro velmi nízké frekvence závisí na derivaci křivky.

Impedanční spektroskopie nám tedy umožňuje získávat data o elektrochemickém systému za jeho chodu, tzv. *in operando*. V průběhu času můžeme zkoumaný systém několikrát podrobit měření impedancí a sledovat, jak se vyvíjí jeho parametry při zátěži. Na základě toho dokážeme např. určit, které parametry podléhají rychlejší degradaci, a tedy kde je prostor pro zlepšení našeho systému pro naši zamýšlenou aplikaci.

*Něco navíc – koroze*

Vraťme se ještě na chvíli ke konkrétním elektrochemickým procesům a vysvětleme si *korozi*. Při ní se během samovolných elektrochemických reakcí v okolních podmínkách rozpouští některé materiály, např. kovy. Obecně tento jev daný materiál znehodnocuje, mění jej vizuálně, ale také může způsobovat jeho chemickou nebo mechanickou nestabilitu.

Jako příklad si uveďme korozi železa. Necht je tento kov vystaven vlhkosti a je na něm drobná kapka vody. V ní jsou v nějaké míře rozpuštěné ionty  $H^+$  a  $OH^-$ . Z okolní atmosféry je dodáván kyslík, takže může probíhat reakce vzniku vody  $4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$  jako redukce kyslíku. Elektronů si ale tato reakce potřebuje odněkud vzít, a to od atomů železa v povrchu pevné látky. Při oxidaci atomů železa  $2Fe^0(s) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 4e^-$  ale dochází k jejich rozpouštění do vody, a tedy poruše povrchu. Tato reakce probíhá samovolně, protože standardní redukční potenciál redukce kyslíku je 1,23 V, zatímco pro oxidaci železa je to -0,44 V.

Rozpuštěné ionty železa se dále slučují s ionty  $OH^-$  a vodou, až nakonec vzniká nám dobře známá *rez* (z  $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$  a  $Fe(OH)_3$ ). Ta nemá tak dobré mechanické vlastnosti jako železo a snadno se odděluje, což znovu způsobuje vystavení dalších částí železa vlhkosti a kyslíku. Při dostatečně dlouhé době tak zrezne celý objem materiálu.

Korozi můžeme pozorovat i u jiných materiálů, např. u mědi. Ta má původně oranžovou lesklou barvu, ale při vystavení okolním podmínkám se na ní postupně vytvoří tenká vrstva sloučeniny mědi s kyslíkem, vodíkem i jinými prvky. To způsobuje změnu barvy měděných předmětů na světle zelenou. Na rozdíl od železa je ale tato vrstva stabilní, takže chrání čistou měď od dalšího působení vnějších vlivů. Slavná americká Socha svobody tedy při svém dostavení byla celá oranžově lesklá, až během několika let zhnědla a nakonec zezelenala.

Protože ale koroze obecně způsobuje rychlejší degradaci materiálů, vyvinulo lidstvo za svou existenci některé metody, které s různou účinností korozi zabraňují nebo ji aspoň zpomalují. Jelikož je to elektrochemický proces složený z redukce i oxidace, stačí zastavit pouze jednu poloreakci, aby reakce vůbec nemohla proběhnout. Základní možnosti je mechanicky oddělit materiál, který by mohl korodovat, od vlhkosti a kyslíku, například pomocí různých nátěrů. Dokud je celý povrch materiálu takto chráněn, ke korozi nemůže dojít.

Elektrochemie nám ale poskytuje další možnosti, jak s korozi bojovat. Jednou z nich je *katodová ochrana* systému. Jak jsme zmínili výše, elektrony jsou z železa odebírány kladnými ionty vodíku a železo se přitom rozpouští jako  $Fe^{2+}$ . Pokud ale elektrony budeme dodávat z jiného zdroje, nebude v prostředí tolik  $H^+$ , a železo tedy zůstane ušetřeno. Stačí nám tedy z vnějšího zdroje kontrolovaně dodávat proud. Tento způsob ochrany může být výhodný například pro velké potrubní systémy.

Existuje ale i pasivní přístup. Pokud v blízkosti chráněného materiálu (např. železa) přidáme objekt z látky s nižším standardním redukčním potenciálem (např. hořčík), bude se místo železa oxidovat a rozpouštět hořčík. Tato nová anoda se tedy obětuje na to, aby k neutralizaci okolních iontů nebylo potřeba rozpouštět ochráněný objekt.

Abychom celý tento příběh logicky uzavřeli, uvedeme si, že se koroze dá zkoumat pomocí impedanční spektroskopie. My jsme si výše uváděli jednoduché elektrické modely reakcí. Při korozi elektrod ale můžeme předpokládat, že na povrchu jsou různé prasklinky nebo místa pokrytá nereagující vrstvou. Pro vyhodnocení dat tedy volíme takový model, ve kterém se objevují různé paralelně zapojené větve podle toho, jakým místem s konkrétní strukturou proud zrovna prochází.

### *Několik slov závěrem*

Setkali jsme se s velmi fyzikálním tématem, a to střídavými obvody. Měřením komplexní impedance dokážeme určit důležité parametry elektrochemických systémů, a to za jejich běhu, bez nutnosti rozebírání a zkoumání. Díky impedanční spektroskopii tak máme v rukou velmi mocný nástroj pro zkoumání jevů přímo uvnitř zkoumané cely za provozních podmínek.

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.