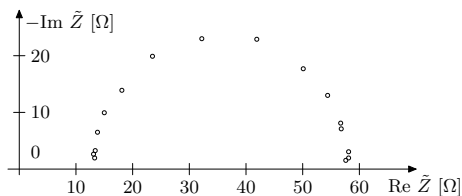


Úloha IV.S ... Elektrochemie 4 – kapacita a impedanční spektroskopie 10 bodů; (chybí statistiky)

- Geometrická plocha naší platinové elektrody je 4 cm^2 . Její povrch je ale členitý, takže jeho aktivní plocha může být vyšší. V experimentu jsme naměřili kapacitu celé elektrody $700\ \mu\text{F}$. Jestliže vzdálenost adsorbovaných iontů v roztoku od povrchu platiny odhadneme na $1\ \text{nm}$, kolikrát větší je plocha aktivního povrchu ku geometrickému? Experiment probíhá ve vodě s $\varepsilon_r \doteq 80$. – 2 body
- Nakreslete impedanční spektrum v Nyquistově grafu pro
 - rezistor $R = 23\ \text{m}\Omega$,
 - kondenzátor s kapacitou $C = 0,5\ \text{mF}$,
 - CPE s $Q = 0,3\ \Omega^{-1}\cdot\text{s}^\alpha$ a $\alpha = 0,6$,
 pro frekvence od $f_1 = 1\ \text{kHz}$ do $f_2 = 10\ \text{kHz}$. – 2 body
- Z přiloženého spektra určete všechny parametry Randlesova obvodu. Jednotlivé body leží ve frekvenčním intervalu od $10\ \text{Hz}$ do $10\ \text{kHz}$, kde jsou logaritmičky rozděleny a na jednu dekádu frekvencí připadá 5 bodů. – 3 body



Obrázek 1: Naměřené spektrum.

- Impedanční spektra jednoduché reakce popsatelné Randlesovým obvodem jsme naměřili při stejnosměrných proudech I uvedených v tabulce 1. Z fitování spekter jsme zjistili, že ohmický odpor byl pro všechna spektra $R_\Omega = 55\ \Omega$. Odpor přenosu náboje R_{ct} má hodnoty uvedené níže v tabulce. Uvažujte, že měření probíhalo v Tafelově režimu. Určete parametr b v exponenciále v Tafelově rovnici tvaru $j = j_0 \exp(\eta/b)$, která byla odvozena ve třetím dílu seriálu. – 3 body

Jarda věnoval celý díl své oblíbené experimentální metodě.

Úloha 1

Řešení je poměrně přímočaré. Ze vztahu pro kapacitu vyjádříme aktivní plochu elektrody jako

$$A_{\text{akt}} = \frac{Cd}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = 9,9\ \text{cm}^2,$$

kde $d = 1\ \text{nm}$. Poměr ku hodnotě A_{geo} je tak asi 2,5.

Tabulka 1: Hodnoty proudu a odporu.

| měření | $\frac{I}{\text{mA}}$ | $\frac{R_{ct}}{\Omega}$ |
|--------|-----------------------|-------------------------|
| 1 | 0,13 | 208 |
| 2 | 0,24 | 99 |
| 3 | 0,57 | 45 |
| 4 | 1,11 | 22 |
| 5 | 2,04 | 14 |

Úloha 2

Podúloha 2a) Impedance rezistoru je jednoduše $\tilde{Z}_R = R$, nezávisí tedy na frekvenci, a proto se všechny body zobrazí na jedno místo. Navíc jde o reálné číslo, takže bude na reálné ose na souřadnici $R + 0i = 23 \text{ m}\Omega$.

Podúloha 2b) Impedance kondenzátoru je dle seriálu

$$\tilde{Z}_C = -\frac{i}{C\omega},$$

závisí tedy na frekvenci, takže už uvidíme více bodů v grafu. Zároveň je čistě imaginární, tudíž všechny tyto body leží na svislé ose. Pro $f_1 = 1 \text{ kHz}$ je impedance $\tilde{Z}_C \doteq -318i \text{ m}\Omega$, pro frekvenci f_2 je desetkrát menší.

Podúloha 2c) Impedance prvku konstantní fáze je podle seriálu

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

Imaginární jednotku i umíme podle seriálu zapsat jako

$$0 + i \cdot 1 = \cos \frac{\pi}{2} + i \sin \frac{\pi}{2} = e^{i\frac{\pi}{2}},$$

pak

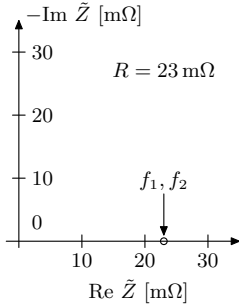
$$i^{-\alpha} = \left(e^{i\frac{\pi}{2}}\right)^{-\alpha} = e^{-i\frac{\alpha\pi}{2}} = \cos\left(-\frac{\alpha\pi}{2}\right) + i \sin\left(-\frac{\alpha\pi}{2}\right) = \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right).$$

Poměr imaginární a reálné složky je pro všechny frekvence konstantní, takže impedance vždy leží na přímce procházející počátkem, která je od reálné osy odkloněna o úhel $\alpha\pi/2$ směrem k záporné části imaginární osy.

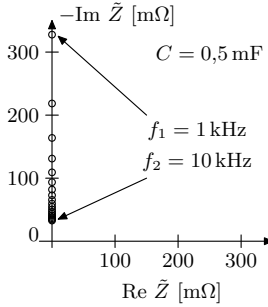
Dosazením do definičního vztahu impedance tohoto prvku dostáváme

$$\tilde{Z}_P = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q\omega^\alpha} \left(\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right).$$

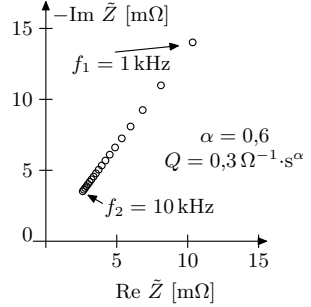
Pro f_1 vychází impedance ($10 \text{ m}\Omega, -14i \text{ m}\Omega$), pro f_2 pak přibližně ($2,6 \text{ m}\Omega, -3,6i \text{ m}\Omega$). Spektra jednotlivých prvků jsou zobrazena na grafech 2, 3 a 4.



Obrázek 2: Graf pro čistý odpor.



Obrázek 3: Graf pro kondenzátor.



Obrázek 4: Graf pro prvek konstantní fáze.

Úloha 3

Hodnotu ohmického odporu odečteme z místa, kde se přibližně protíná naměřená křivka s reálnou osou, a to na vyšších frekvencích, na grafu tedy vlevo. Průsečík je spíše blíže k 10 Ω než ke 20 Ω, ale zase ne úplně blízko, jeho správná hodnota je $R_\Omega = 13 \Omega$.

Odpor přenosu náboje je dán průměrem kružnice v grafu, odečteme tedy průsečík na nižších frekvencích, který má hodnotu přibližně 58 Ω. Pak $R_{ct} \doteq 58 \Omega - 13 \Omega = 45 \Omega$.

Nejtěžší je zde určení kapacity, ta je poslední vlastností obvodu. K určení odporů jsme použili průsečíky s reálnou osou, pro určení kapacity ale nejsou vhodné. Použijeme proto i imaginární část komplexní impedance, která vzniká právě v důsledku kapacitního chování reakce. Ze seriálu máme vztah pro impedanci Randlesova obvodu

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

Dokázali jsme, že body leží na kružnici. Existuje tedy úhlová frekvence ω_i , při které je imaginární část rovna poloměru této kružnice, o kterém víme, že je $R_{ct}/2$. Tento bod je zajímavý tím, že má největší vzdálenost od reálné osy. Z obecného vztahu pro \tilde{Z}_{Ran} můžeme najít tuto frekvenci ω_i porovnáním imaginárních částí

$$-i \frac{R_{ct}}{2} = \frac{R_{ct}}{2} \frac{1}{1 + C^2 \omega_i^2 R_{ct}^2} (-2iC\omega_i R_{ct}) \Rightarrow 1 - 2C\omega_i R_{ct} + C^2 \omega_i^2 R_{ct}^2 = 0 .$$

Řešením této rovnice je zřejmě $C\omega_i R_{ct} = 1$. Pokud tedy známe R_{ct} a najdeme úhlovou frekvenci tohoto speciálního bodu, můžeme jednoduše spočítat hledanou kapacitu. V našem případě už víme $R_{ct} = 45 \Omega$.

Spektrum má 16 bodů tak, že na jednu dekádu frekvence připadá 5 bodů. Budeme-li počítat frekvence zprava, v bodě nejvíce vpravo dole by měla být 10 Hz, v šestém bodě po oblouku 100 Hz a ve dvanáctém 1 000 Hz. Bod na ose oblouku, ve kterém by podle našeho modelu měla být nejvyšší hodnota imaginární části, leží někde mezi osmým a devátým bodem. Jeho frekvenci tak odhadneme na $f_i = 300 \text{ Hz}$. Kapacitu poté dopočítáme jednoduše jako

$$C = \frac{1}{R_{ct}\omega_i} = \frac{1}{2\pi f_i R_{ct}} \doteq 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ F} .$$

Úloha 4

V zadání máme uvedeno, jak závisí proudová hustota na přepětí η , takový vztah jsme odvodili ve třetím dílu seriálu. Odpor přenosu náboje jsme ve čtvrtém dílu definovali jako

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

Jak tedy tento odpor konkrétně závisí na proudu nebo přepětí? Vyjádříme η v závislosti na I a dosadíme

$$\eta = b \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \Rightarrow R_{\text{ct}} = \frac{d\eta}{dI} = \frac{b}{I}.$$

Odpor přenosu náboje je tak pro tento model úměrný převrácené mocnině proudu a konstantou úměrnosti je právě hledaný parametr! Stačí nám tedy vzít dvojici $R_i I_i$, vynásobit je a zprůměrovat. Dostaneme hodnotu

$$b = \frac{\sum R_i I_i}{5} = (26 \pm 1) \text{mV}.$$

Pokud tedy přepětí zvýšíme o 26 mV, proud stoupne e-krát. Vynásobením této hodnoty číslem $\ln 10 \doteq 2,3$ dostaneme lépe představitelnou hodnotu $60 \text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, která nám říká, jaké napětí je potřeba pro zvýšení proudu desetinásobně. Této hodnotě se říká Tafelův sklon.

Porovnejme ještě pro zajímavost hodnotu b s veličinami, které se nám v exponentu vyskytovaly ve třetím dílu seriálu. Máme

$$\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta = \frac{\eta}{b}.$$

Teplotu T nastavujeme pro daný experiment, R a F jsou konstanty, η se vykrátí a b jsme z experimentu určili. Pro symetrickou energetickou bariéru je $\alpha = 1/2$, takže můžeme určit počet elektronů na jednu reakci z jako

$$z = \frac{RT}{0,5Fb} \doteq 2,$$

kam jsme dosadili standardní teplotu $T = 25^\circ\text{C}$ a $b = 26 \text{mV}$. Nalezený Tafelův sklon proto odpovídá dvouelektronové reakci.

Poznámky k došlým řešením

V podúloze 2 bylo zadání mírně nejasné, pro správné vyřešení stačilo nakreslit graf pro každý ze jmenovaných prvků zvlášť. Někteří z řešitelů ale počítali spektrum pro různé paralelní či sériové kombinace daných prvků. Pokud jejich spektrum bylo vyobrazeno správně v rámci zvoleného modelu, byl jim přiznán plný počet bodů.

V podúloze 3 většina řešitelů počítala kapacitu z polohy některého bodu ve spektru. Je potřeba volit bod s co nejvyšší hodnotou imaginární části, protože u reálné osy jsou body více nahuštěné a jejich poloha méně závisí na frekvenci, což snižuje dosažitelnou přesnost.

V poslední podúloze mnoho řešitelů počítalo s odporem přenosu náboje R_{ct} jako

$$R_{\text{ct}} = -\frac{RT}{j_0 z F},$$

který byl uveden ve třetím díle seriálu. Při jeho odvození byla ovšem uvedena podmínka, že exponenciály v Butlerově-Volmerově rovnici lze linearizovat, tedy že proudy a přepětí jsou malé. V naší úloze jsme se ale podle zadání pohybovali v Tafelově režimu, kde proud závisí exponenciálně na přepětí. Nemůžeme tak použít definici R_{ct} ze třetího dílu, ale až z dílu čtvrtého

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

kde I je proud v systému a η je přepětí (zde jsme přešli mlčky od proudové hustoty k proudu, nenormujeme tedy na plochu elektrody). Pro odpor přenosu náboje tedy obecně *neplatí Ohmův zákon* a spočítáme jej jen pomocí derivace. Sami se můžete přesvědčit, že když provedete výpočet R_{ct} z nové definice pro oblast, kde lze Butlerovu-Volmerovu rovnici linearizovat, dostanete výše uvedený vztah $R_{ct} = -RT/(j_0 z F)$.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

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/>.