

Warszawska Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i BioMedycznych [Warsaw-4-PhD]

Wykład specjalizacyjny

# Podstawy Chemii Fizycznej V: ELEKTROCHEMIA

30 godz., 3 ECTS

Instytut Chemii Fizycznej PAN  
Kasprzaka 44/52, Warszawa  
**Bud. 9, Aula**

**Środy, 12:00 – 13:30**

11 października 2023 – 21 lutego 2024

Wojciech Nogala  
wnogala@ichf.edu.pl  
tel. 22 343 3375

## Program:

### 1. Elektrochemia i jej zastosowania

Elektroliza przemysłowa i elektrosynteza. Elektrochemiczne otrzymywanie metali. Elektrorafinacja. Powłoki galwaniczne. Magazynowanie energii. Baterie i akumulatory. Ogniwa paliwowe. Superkondensatory. Czujniki elektrochemiczne.

### 2. Ogniwa elektrochemiczne, termodynamika i potencjały

Ogniwa elektrochemiczne. Elektrolizer. Ogniwo galwaniczne. Ogniwo stężeniowe. Odwracalność procesów elektrodowych. Stan równowagi. Termodynamika. Potencjały faz i granic międzyfazowych. Potencjał elektryczny, chemiczny i elektrochemiczny. Potencjał Galvaniego. Półogniwa i reakcje półwkowe. Równanie Nernsta. Potencjał formalny. Potencjał dyfuzyjny. Przewodnictwo jonowe. Liczby przenoszenia. Potencjał złącza ciekłego. Pomiar różnicy potencjałów.

### 3. Złącza spolaryzowane i elektrody

Klasyfikacja elektrod. Polaryzowalność. Znaki i konwencja graficzna. Elektrody odniesienia – kalibracja i konserwacja. Elektrody jonoselektywne. Prawa elektrolizy Faradaya.

#### **4. Podwójna warstwa elektryczna (EDL)**

ładunek powierzchniowy. Pojemność. Prąd ładowania. Elektroda porowata – współczynnik szorstkości. Warstwa rozmyta. Energia powierzchniowa. Pojemność różniczkowa. Krzywe elektrokapilarne. Struktura EDL - model Helmholtza, teoria Gouya-Chapmana, modyfikacja Sterna. Wpływ EDL na procesy elektrodowe. Koloidy i zjawiska elektrokinetyczne (elektroforeza, elektroosmoza). Potencjał elektrokinetyczny.

#### **5. Transport masy (I)**

Dyfuzja liniowa i sferyczna. Migracja. Konwekcja. Transport mieszany.

#### **6. Transport masy (II)**

Elektrolit podstawowy (pomocniczy). Stan stacjonarny. Proces elektrodowy limitowany dyfuzją. Warstwa dyfuzyjna. Mikroelektrody. Układ mikroelektrod. Prawa Ficka. Układy hydrodynamiczne - wirująca elektroda dyskowa, układy mikroprzepływowe, elektroda kapiąca. Dyfuzja jako proces stochastyczny.

#### **7. Mechanizm i kinetyka procesów przeniesienia ładunku**

Mechanizm przeniesienia ładunku w układach homogenicznych – teoria Marcusa. Kinetyka przeniesienia ładunku w układach heterogenicznych. Wykres Tafela. Procesy elektrodowe nieodwracalne i kwazi-odwracalne. Równanie Butlera-Volmera. Współczynnik symetrii. Prąd wymiany. Czynniki wpływające na kinetykę przeniesienia ładunku. Tunelowanie.

#### **8. Podstawy badania procesów elektrodowych**

Obwody elektryczne. Stała czasowa układu. Trójelektrodowe naczynie elektrochemiczne. Pomiar w stanie równowagi i przy zaburzonej równowadze. Kontrola potencjału elektrody – potencjostat. Kompensacja spadków omowych. Bipotencjostat – wirująca elektroda dyskowa z pierścieniem, elektrody grzebieniowe, układy generator-kolektor. Kontrola prądu – galwanostat. Pomiar niskoprądowy. Nabór danych. Materiały elektrodowe – przygotowanie i czyszczenie. Odtlenianie.

#### **9. Techniki elektroanalityczne z wykorzystaniem skokowej zmiany potencjału lub prądu**

Chronoamperometria (równanie Cottrella, mikroelektrody – prąd stacjonarny). Woltametria pulsowa (związki kompleksowe, procesy nieodwracalne, układy wieloskładnikowe, wielokrotne przeniesienie ładunku). Chronokulometria (adsorpcja depolaryzatora, pojemność EDL). Chronopotencjometria. Badania baterii i ogniw paliwowych. Elektrosynteza.

#### **10. Techniki pulsowe i polarografia**

Wisząca elektroda rtęciowa. Kapiąca elektroda rtęciowa. Równanie Ilkovic. Woltametria schodkowa (SV). Woltametria pulsowa (NPV). Woltametria z odwróconym pulsem (RPV). Różnicowa woltametria pulsowa (DPV). Woltametria fali kwadratowej (SWW). Woltametria stripingowa – oznaczanie jonów metali ciężkich.

### **11. Woltametria cykliczna (CV) I**

Elektrody płaskie i mikroelektrody. Układy odwracalne, nieodwracalne i kwazi-odwracalne. Wpływ EDL i nieskompensowanego oporu. Szybkość polaryzacji. Układy wieloskładnikowe i wielokrotne przeniesienie elektronu.

### **12. Woltametria cykliczna (CV) II**

Złącza ciekłe. Liniowe i schodkowe przemiatawanie potencjałem. Adsorpcja depolaryzatora. Sprzężone reakcje homogeniczne. Elektrokataliza. Wirująca elektroda dyskowa z pierścieniem. Elektrody grzebieniowe (generator-kolektor).

### **13. Techniki zmiennoprądowe**

Aparatura. Napięcie zmienne. Elementy obwodów zmiennoprądowych. Impedancja. Elektrochemiczna „spektroskopia” impedancyjna. Składowe obwodów zastępczych. Interpretacja impedancji. Pomiary kinetyki procesów elektrodowych. Impedancja transportu masy. Woltametria zmiennoprądowa.

### **14. Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (SECM) i inne techniki badania procesów elektrodowych**

Podstawy. Aparatura. Sposoby zastosowania. Pomiary szybkości reakcji heterogenicznych i homogenicznych. Obrazowanie. Modyfikacja powierzchni. Mikroskopia przewodnictwa jonowego (SICM), mikroskopia ze skanującym naczyniem elektrochemicznym (SECCM). Spektroskopie. Mikrogravimetria piezoelektryczna. Spektrometria mas, etc.

### **15. Korozja metali i zapobieganie**

Korozja globalna i lokalna, atmosferyczna, galwaniczna, wżerowa. Teoria potencjału mieszanego. Potencjał korozyjny. Diagram stopnia utlenienia (Diagram Pourbaix). Termodynamika i kinetyka. Pomiary elektrochemiczne korozji. Pasywacja. Ochrona katodowa.