

GALVANOSTATISCHE ANODISCHE PULSMETINGEN AAN IJZER
IN SULFAAT- EN PERCHLORAATMILIEU MET GEBRUIK VAN
EEN DUAL-REFERENTIE-ELEKTRODE

Verslag van het afstudeerwerk van P.HOOGENDAM,
verricht op de Tussenafdeling der METAALKUNDE bij
de vakgroep fysische en chemische metaalkunde,
sectie elektrochemie en corrosie

januari 1981

INHOUD

1. Inleiding	4
2. Galvanostatische pulsmetingen	5
2.1. Inleiding	5
2.2. Blokschema	5
2.3. De pulsgenerator	7
2.4. Het verloop van de elektrodepotentiaal tijdens een anodische puls en de uit dit verloop te bepalen grootheden	8
2.5. Correctie van de bepaalde grootheden	10
2.5.1. Correctie van $\Delta\epsilon_s$ in verband met de beperkte pulsduur	10
2.5.2. Correctie van $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$ voor het Ohms potentiaal- verval	11
2.6. Het bepalen van de dubbellaagcapaciteit C_{DL}	11
2.7. Enige algemene opmerkingen over de pulsmetingen	12
3. Ontwikkeling van de meetmethode	16
3.1. Inleiding	16
3.2. Probleemstelling	17
3.3. De dual-referentie-elektrode	17
3.4. Gebruik van een dual-elektrode in een potentiostatische schakeling	20
3.5. Gebruik van een dual-elektrode in een galvanostatische schakeling	23
3.6. Invloed van de dual-elektrode op de gemeten grootheden bij galvanostatische anodische pulsen	23
3.7. Het verband tussen R'_Ω en R_Ω	24
3.8. De invloed van de dual-elektrode op $\Delta\epsilon_p$	27
3.9. Discussie	27
4. Reaktiemechanismen voor het anodisch oplossen van ijzer	31
4.1. Inleiding	31
4.1.1. Brutoreakties	31
4.1.2. Kinetische vergelijkingen	32
4.1.3. Experimenteel te bepalen kinetische parameters	34
4.2. Reaktiemechanismen voor het anodisch oplossen van ijzer	36
4.2.1. Inleiding	36
4.2.2. Het gekatalyseerde of Heusler-mechanisme	37
4.2.3. Het niet-gekatalyseerde of Bockris-mechanisme	38
4.2.4. Overzicht van kinetische parameters	41
4.2.5. Invloed van indifferente ionen en inhibitoren	42

5. Experimenten in sulfaat- en perchloraatmilieu	43
5.1. Inleiding	43
5.2. Meetcel en elektroden	43
5.2.1. Meetcel	43
5.2.2. Meetelektrode	45
5.2.3. Tegenelektroden	45
5.2.4. Referentie-elektroden	46
5.3. Meetopstelling	47
5.4. Meetomstandigheden	47
5.5. Uitvoering van de experimenten	48
5.6. Resultaten van de experimenten in sulfaat- en perchlo- raatmilieu	51
5.6.1. Meetmethode	51
5.6.2. Polarisatiekrommen	51
5.7. Kinetische parameters	52
5.8. Discussie	58
6. Conclusies	62
7. Samenvatting / Summary	63
8. Literatuur	65
App.1. Het oplossen van de ijzerelektrode tijdens de meting	A1
App.2. Schatting van R_{Ω} met behulp van de lineaire en de cilindri- sche formule	A2
App.3. Het bepalen van de dubbellaagcapaciteit C_{DL}	A3

1. INLEIDING

De elektrochemische corrosie van ijzer in waterige elektrolytoplossingen bestaat uit het anodisch oplossen van het metaal en kathodische waterstofontwikkeling en/of zuurstofreduktie. Het kennen van de reactiemechanismen van deze processen is dus erg belangrijk.

Oorspronkelijk was het de bedoeling met behulp van pulsmetingen uitgebreid onderzoek te doen naar de invloed van in verschillende elektrolytoplossingen aanwezige indifferente (niet zelf aan de elektrode-reactie deelnemende) ionen op het reactiemechanisme van het oplossen en neerslaan van ijzer; in de praktijk worden namelijk verschillen gevonden wat betreft die invloed: technisch worden fluoroboraat(BF_4^-)-houdende baden gebruikt voor het elektrolytisch neerslaan van ijzer, sulfaat(SO_4^{2-})- en perchloraat(ClO_4^-)-houdende baden zijn veel minder goed bruikbaar. Experimenten in sulfaat- en perchloraatmilieu (over het reactiemechanisme van ijzer in elektrolytoplossingen die deze ionen bevatten is veel literatuur beschikbaar) zouden daarom worden gevolgd door onderzoek in fluoroboraatmilieu (over het reactiemechanisme van ijzer in oplossingen die BF_4^- -ionen bevatten is nog zeer weinig bekend). Dit zou de voortzetting zijn van het afstudeerwerk van Ferrari¹). In de loop van het onderzoek is echter wegens experimentele moeilijkheden het karakter van het onderzoek veranderd, wat geleid heeft tot een vrijwel nieuwe galvanostatische meetmethode. De experimenten zijn daarom beperkt gebleven tot het anodisch oplossen van ijzer in sulfaat- en perchloraatmilieu.

Het bleek (nog) niet mogelijk een theoretische verklaring te vinden voor de waargenomen verschijnselen die aanleiding waren om tot een aangepaste meetmethode over te gaan, dit ondanks gespecialiseerde deskundige hulp van buiten de Tussenafdeling der Metaalkunde.

In de literatuur is het oplossen en neerslaan van ijzer in allerlei milieus en onder uiteenlopende omstandigheden uitgebreid onderzocht en uit de meetresultaten zijn een aantal reactiemechanismen afgeleid waarvan dat van Heusler en dat van Bockris de meest bekende zijn. In het onderhavige werk worden de in sulfaat- en perchloraatmilieu bepaalde grootheden vergeleken met literatuurwaarden en op grond hiervan wordt geprobeerd het reactiemechanisme voor het anodisch oplossen van ijzer vast te stellen.

2. GALVANOSTATISCHE PULSMETINGEN

2.1. Inleiding

Het opnemen van een stationaire polarisatiekromme kan op twee manieren geschieden: potentiostatisch en galvanostatisch. Bij de potentiostatische methode wordt de elektrodepotentiaal ingesteld en constant gehouden; wanneer de bijbehorende stroomsterkte constant is geworden wordt deze afgelezen. Bij de galvanostatische methode wordt de stroomsterkte ingesteld en constant gehouden, waarna de bijbehorende elektrodepotentiaal wordt afgelezen wanneer deze constant is geworden.

Het meten met galvanostatische stroompulsen is een voorbeeld van een niet-stationaire meetmethode: er worden slechts korte stroompulsen gegeven gedurende welke in het algemeen de stationaire toestand niet zal worden bereikt. Uiteraard is het bij deze methode mogelijk de pulsduur zo groot te kiezen dat de stationaire toestand wel wordt bereikt; de hiervoor benodigde pulsduur is afhankelijk van de stroomsterkte waarbij galvanostatisch gemeten wordt en van het milieu. De pulsmetingen in het onderzoek van Ferrari ¹⁾ zijn op deze wijze uitgevoerd.

Het meten met lange anodische stroompulsen heeft echter het nadeel dat de meetelektrode sterk oplost (hoewel in mindere mate dan bij een stationaire meetmethode) wat tot onnauwkeurigheid in de metingen leidt omdat het elektrode-oppervlak verandert. Een bijkomend nadeel is de lange tijd die na een lange puls nodig is (vooral wanneer de stroomsterkte ook nog hoog is) om ϵ_{corr} weer te bereiken. Ook is het mogelijk dat de proefomstandigheden (bv. de pH in niet te zure en slecht gebufferde oplossingen) veranderen. In dit onderzoek is daarom gekozen voor het meten met korte pulsen; hierop wordt in de volgende paragrafen verder ingegaan.

In appendix 1 is de invloed van een beperkt aantal korte pulsen op het oplossen en de oppervlakteverandering van de meetelektrode nagegaan; het blijkt dat deze invloed verwaarloosbaar is tegen die van i_{corr} (de corrosiestroomdichtheid in de stationaire toestand, dus bij ϵ_{corr}) tijdens de duur van de proef.

2.2. Blokschema

In fig. 1 is de opstelling voor galvanostatische pulsmetingen schematisch weergegeven. De potentiostaat regelt de spanning (geleverd door

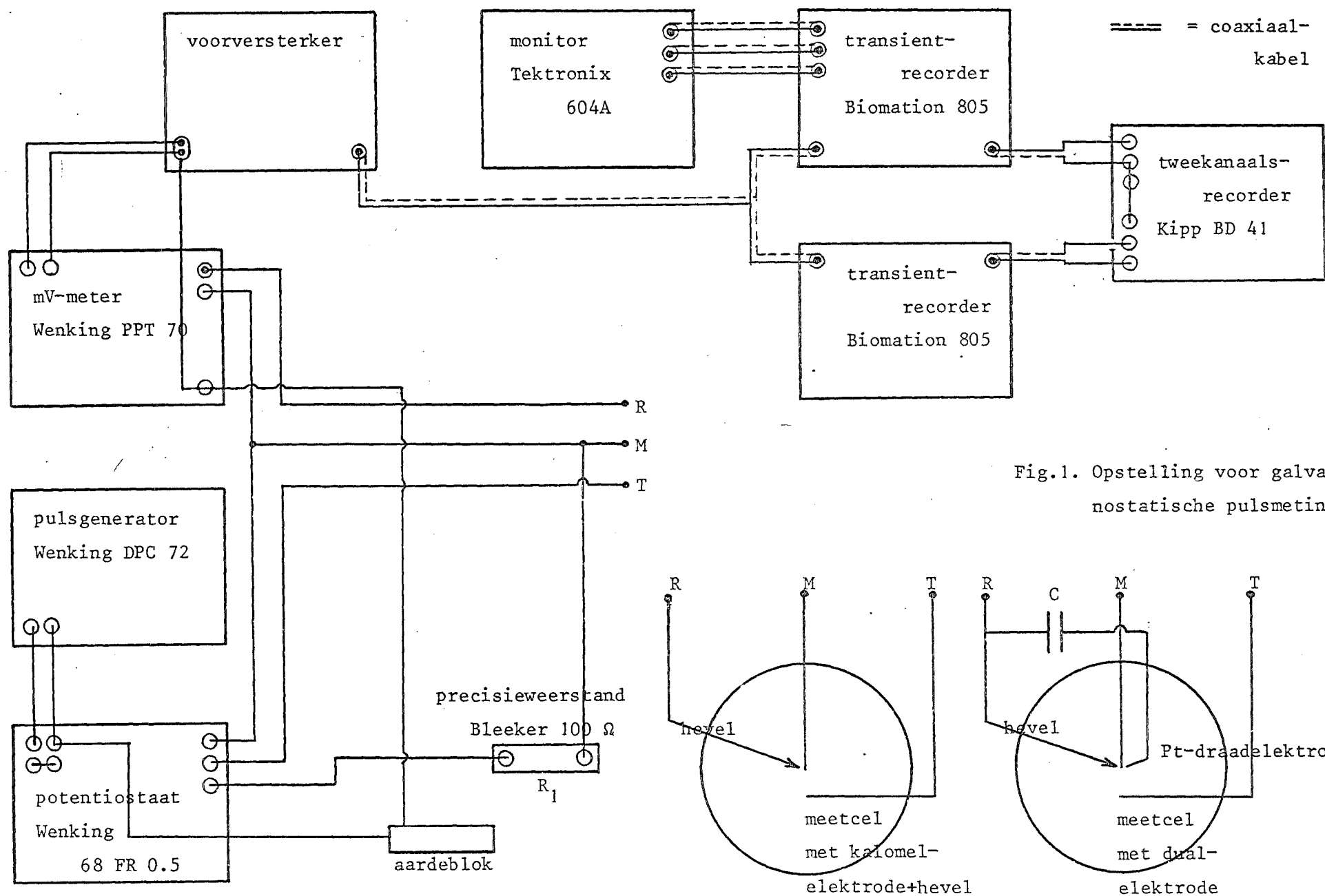


Fig.1. Opstelling voor galva-
nostatische pulsmetingen

de pulsgenerator) over de precisieweerstand R_1 (van 100Ω in ons geval) met behulp van de stroom I in het circuit meetelektrode (M) - tegenelektrode (T) - potentiostaat, zodat $I = V_{\text{pulsgen.}}/R_1$. De snelle verandering bij een stroompuls I van de elektrodepotentiaal van de meetelektrode (M) ten opzichte van een referentie-elektrode (R) wordt gemeten met een elektronische mV-meter en via een differentiele voorversterker opgeslagen in het geheugen van een transientrecorder. Het opgeslagen signaal (elektrodepotentiaal als functie van de tijd), dat ook zichtbaar is op een oscilloscoop (monitor), kan langzaam uitgeschreven worden op een x-t-recorder.

2.3. De pulsgenerator

De gebruikte pulsgenerator (Wenking DPC 72) heeft volgens de bijbehorende handleiding een stijgtijd kleiner dan $10\ \mu\text{s}$ en geen 'overshoot'. Dit werd gecontroleerd door de pulsgenerator direkt op de mV-meter aan te sluiten; de stijgtijd van de combinatie pulsgenerator/potentiostaat werd gecontroleerd door de spanning over R_1 met de mV-meter te meten (zie fig.1). In beide gevallen is het resultaat uit te schrijven via de transientrecorder. Hierbij bleek dat bij een puls van $1000\ \text{mV}$ ($10\ \text{mA}$ door R_1) de stijgtijd $30\text{--}40\ \mu\text{s}$ bedroeg met een 'overshoot' van 4% (zie fig.2).

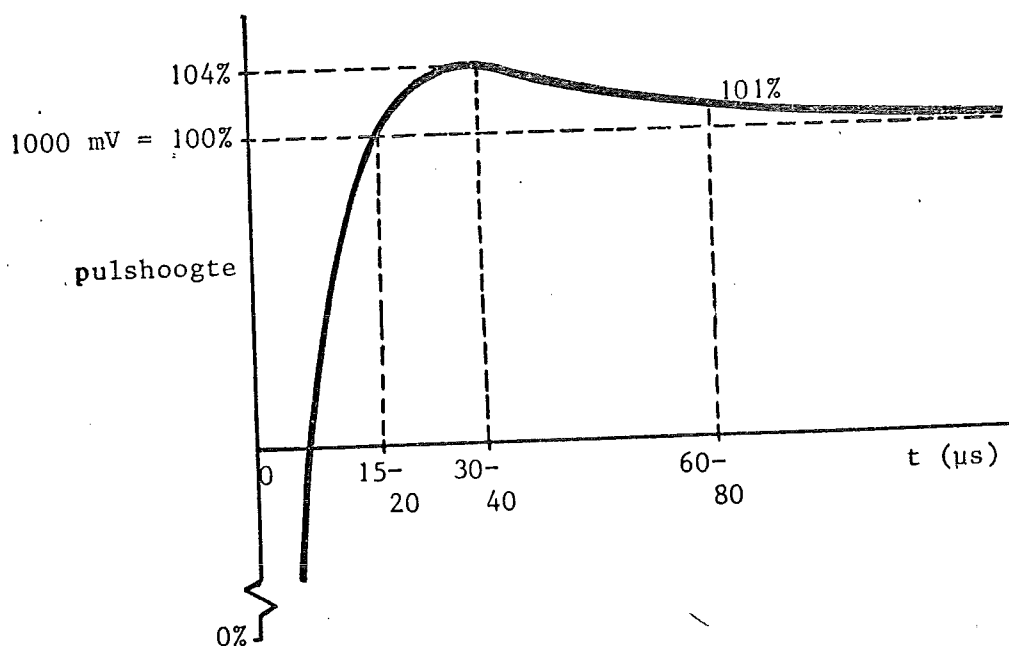
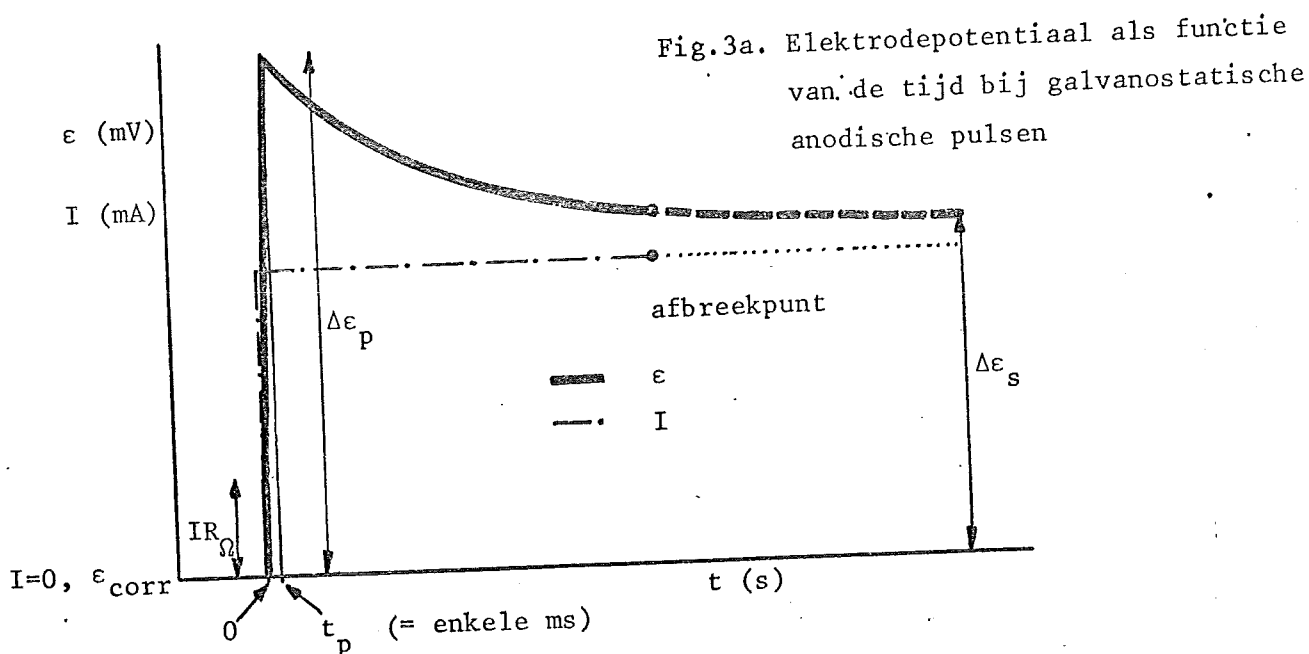


Fig.2. Karakteristiek van de pulsgenerator (puls $1000\ \text{mV}$)

2.4. Het verloop van de elektrodepotentiaal tijdens een anodische stroompuls en de uit dit verloop te bepalen grootheden

Direkt na het inschakelen van de stroom stijgt in enkele ms de elektrodepotentiaal ϵ naar een piekwaarde waarna ϵ ongeveer via een e-macht daalt naar een stationaire waarde¹³⁾; het verschil van deze piekwaarde met de corrosiepotentiaal ϵ_{corr} wordt $\Delta\epsilon_p$ genoemd, het verschil van de stationaire waarde met ϵ_{corr} wordt $\Delta\epsilon_s$ genoemd (zie fig.3a). Of de stationaire waarde inderdaad wordt bereikt hangt, zoals reeds eerder vermeld, bij een bepaalde stroomsterkte en in een bepaald milieu af van de duur van de stroompuls.



In de gebruikelijke meetopstelling wordt de polarisatie van de meetelektrode M gemeten ten opzichte van een referentie-elektrode R die via een hevel met Haber-Luggincapillair (HL-capillair) verbonden is met de meetoplossing²⁾. Het gevolg van deze configuratie is dat behalve de potentiaalsprong M/oplossing ook het potentiaalverschil in de oplossing tussen een punt dichtbij de elektrode (dat wil zeggen net buiten de elektrochemische dubbellaag) en de tip van de hevel meegemeten wordt. Dit extra meegemeten potentiaalverschil wordt het Ohms potentiaalverval genoemd.

In fig.3b is het begin van de $\epsilon(t)$ -kromme opnieuw geschetst. Te zien is dat uit een dergelijke kromme de waarde van het Ohms potentiaalverval (IR_{Ω}) is te bepalen. Uit de helling van de raaklijn aan de $\epsilon(t)$ -kromme bij t =pulsgeneratorstijgtijd is de dubbellaagcapaciteit C_{DL} van de meetelektrode te bepalen⁴).

Wegens het afbuigen van de pulsgeneratorkarakteristiek (fig.2) zal de knik in de $\epsilon(t)$ -kromme niet zo scherp zijn als in fig.3b getekend is; het aflezen van het Ohms potentiaalverval bij de helft van de stijgtijd van de pulsgenerator is voldoende nauwkeurig, zie fig.2. In dezelfde figuur is te zien dat voor het meten van de dubbellaagcapaciteit C_{DL} de door de pulsgenerator geleverde spanning na het dubbele van de stijgtijd (60-80 μs) voldoende constant is geworden.

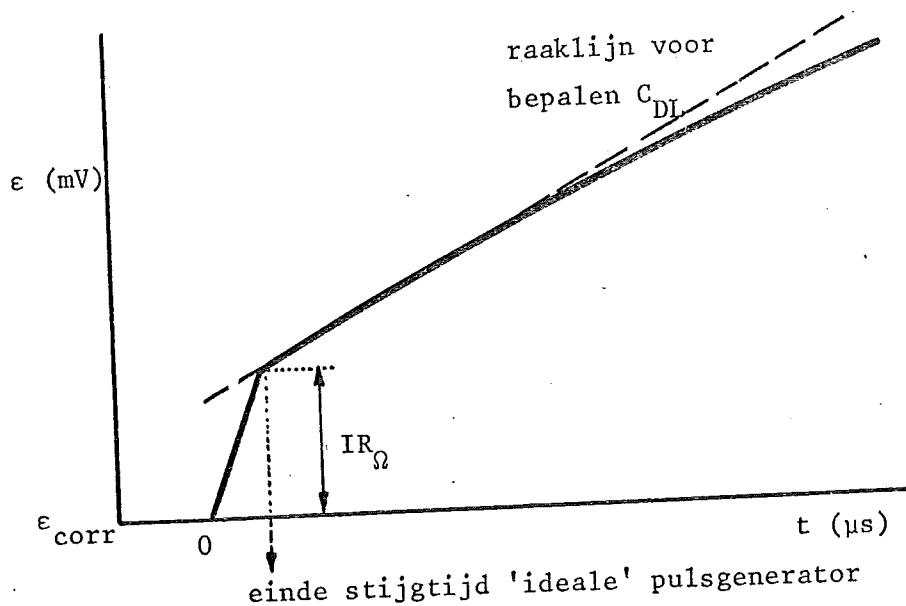


Fig.3b. Elektrodepotentiaal als functie van de tijd bij galvanostatische anodische pulsen

2.5. Correctie van de bepaalde grootheden

2.5.1. Correctie van $\Delta\epsilon_s$ in verband met de beperkte pulsduur

Het is duidelijk dat afhankelijk van de hoogte (amplitude) van de stroompuls en de oplossing waar de Fe-elektrode zich in bevindt de lengte van de stroompuls voldoende moet zijn wil de stationaire toestand van de elektrode bij die stroomsterkte inderdaad bereikt worden. Met het oog op een verandering van de grootte van het actieve elektrode-oppervlak bij anodisch oplossen van de Fe-elektrode is men echter beperkt in het kiezen van de pulslengte, vooral bij hogere stroomsterkten (boven 10 mA); de gemeten grootheden van één meting kunnen immers alleen met elkaar vergeleken worden wanneer tijdens de meting geen of nagenoeg geen verandering van het elektrode-oppervlak plaatsvindt.

Het kan dus noodzakelijk zijn de gemeten waarde van $\Delta\epsilon_s$ bij een bepaalde pulsduur te corrigeren voor het niet voldoende lang zijn van de puls om bij die stroomsterkte en in die oplossing de stationaire toestand te bereiken. Dit kan op de volgende manieren gebeuren:

- a. Als men er van uitgaat dat het verloop van de elektrodepotentiaal tussen $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$ (in fig.3a vanaf tijdstip t_p) is voor te stellen door de vergelijking

$$\Delta\epsilon_t = \Delta\epsilon_s + (\Delta\epsilon_p - \Delta\epsilon_s) \exp \{-a(t-t_p)\} \quad (1)$$

dan is door extrapolatie naar lange tijden $\Delta\epsilon_s$ te berekenen. Een programma om deze extrapolatie met de tafelrekenmachine HP 9100B uit te voeren is opgesteld.

- b. Ook is het mogelijk te kiezen voor een bepaalde pulsduur en te bekijken of de gemaakte fout in $\Delta\epsilon_s$ in die bepaalde oplossing groot is. Door uit de reeks stroomsterkten waarbij gemeten wordt er twee uit te kiezen en na afloop van de eigenlijke proef het verloop van de elektrodepotentiaal na te gaan bij die twee stroomsterkten en een zeer lange pulsduur (bv. 30 s) kan dan de eventuele verandering van $\Delta\epsilon_s$ na de gebruikelijke pulsduur (1 of 3 s) bekeken worden. De bij deze twee stroomsterkten gevonden afwijkingen kunnen dan gebruikt worden om bij de stroomsterkten van de eigenlijke proef de afwijking te schatten als men er van uitgaat dat de afwijking een lineair verloop heeft.

Het nadeel van methode a is dat men er nooit geheel zeker van kan zijn of de gemeten kromme inderdaad voldoet aan de gegeven vergelijking

(1) en of men op deze manier de juiste $\Delta\epsilon_s$ berekent. De beste resultaten met methode a werden verkregen door punten van de gemeten kromme vlak voor het afbreken te gebruiken (zie tabel 1); in ieder geval is het punt $(t_p, \Delta\epsilon_p)$, fig.3a, nooit te gebruiken, omdat de hoogte van de piek afhangt van de tijdschaal van de transientrecorder (2.7.).

Het nadeel van methode b is dat tijdens een lange puls het oppervlak van de elektrode afneemt, zodat i groter wordt en dus $\Delta\epsilon_s$ te hoog zal worden gevonden. Ook het aannemen van een lineair verband tussen de correctie en i leidt tot een fout in de berekende waarde van $\Delta\epsilon_s$.

Het voordeel van meetmethode a ten opzichte van b is dat voor elke kromme afzonderlijk de correctie kan worden bepaald.

2.5.2. Correctie van $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$ voor het Ohms potentiaalverval

Door het elektrisch veld om de meetelektrode is er een potentiaalverschil tussen meetelektrode en het punt waar de elektrodepotentiaal van de referentie-elektrode wordt gemeten; $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$ moeten daarom voor het Ohms potentiaalverval IR_Ω tengevolge van de Ohmse weerstand van de oplossing worden gecorrigeerd.

In fig.3b is te zien hoe IR_Ω uit de $\epsilon(t)$ -kromme kan worden bepaald: het einde van de stijgtijd van de pulsgenerator (2.4.) is te zien als een knik in de kromme. In appendix 2 wordt R_Ω geschat met behulp van de door Vetter ⁷⁾ gegeven lineaire en cilindrische formule.

In het eerder genoemde onderzoek door Ferrari ¹⁾ is waarschijnlijk niet voor IR_Ω gecorrigeerd.

2.6. Het bepalen van de dubbellaagcapaciteit C_{DL}

De dubbellaagcapaciteit kan worden bepaald met de formule ⁴⁾ :

$$i = \frac{I}{A} = C_{DL} \left(\frac{d\epsilon}{dt} \right)_{t=0} \quad (2)$$

waarin: i : stroomdichtheid (A/m^2)

I : stroomsterkte (A)

A : elektrode-oppervlak (m^2)

C_{DL} : dubbellaagcapaciteit (F/m^2)

$\left(\frac{d\epsilon}{dt} \right)_{t=0}$: helling van de raaklijn aan de $\epsilon(t)$ -kromme in $t=0$ (V/s)

In 2.4 werd al opgemerkt dat C_{DL} pas na 60-80 μs kan worden gemeten in verband met 'overshoot' van de pulsgenerator. Om C_{DL} zo reproduceerbaar mogelijk te kunnen bepalen werd na uitgebreid onderzoek besloten steeds voor de helling die bij dezelfde I (10 mA) en na dezelfde tijd (90 μs) te nemen. Deze helling wordt met f_{DL} aangegeven :

$$C_{DL} = \frac{i}{\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{t=90 \mu s}} = \frac{I/A}{f_{DL}} \quad (3)$$

In appendix 3 wordt aangetoond dat dit nog voldoende nauwkeurig is.

De dubbellaagcapaciteit C_{DL} werd in dit onderzoek gebruikt als een maat voor het actieve oppervlak van de meetelektrode. Daarom werd van alle gebruikte meetelektrodes (die een geometrisch oppervlak A hadden van ongeveer 100 mm²) in sulfaatmilieu met een bepaalde pH C_{DL} bepaald uit de $\epsilon(t)$ -kromme opgenomen ten opzichte van een kwik/kwiksulfaatelektrode (SSE). De in een meetoplossing bepaalde C_{DL} , die constant moet blijven tijdens de proef, kan van de in de genoemde standaard-sulfaatoplossing bepaalde C_{DL} afwijken door het optreden van adsorptie aan de elektrode van de in de elektrolytoplossing aanwezige indifferente ionen.

Geprobeerd werd het oppervlak van de meetelektrode tijdens de proeven onveranderd te houden door de elektrode 1 h van te voren in de meetoplossing te plaatsen en dan te onderwerpen aan anodische vöörpulsen, door bij een beperkt aantal stroomsterkten in het gebied 5-50 mA $\Delta\epsilon_p$ te bepalen met behulp van korte pulsen en bij een aantal van die stroomsterkten met behulp van langere pulsen $\Delta\epsilon_s$.

Op deze manier bleek het mogelijk tijdens de proef f_{DL} constant te houden wanneer voor het meten van f_{DL} de volgende, al aan het begin van deze paragraaf vermelde, methode werd gebruikt:

- f_{DL} werd steeds op hetzelfde tijdstip na aanvang van de puls uit de helling van de raaklijn daar ter plaatse bepaald,
- f_{DL} werd steeds bij dezelfde stroomsterkte, waarvoor 10 mA is gekozen (de afwijking door 'overshoot' van de pulsgenerator is dan steeds gelijk), bepaald.

2.7. Enige algemene opmerkingen over de pulsmetingen

Het is niet mogelijk $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$ bij hogere stroomsterkten (8-10 mA bij een pulsduur van 3 s) uit dezelfde $\epsilon(t)$ -kromme te bepalen. Om de gehele puls op te nemen op de transientrecorder zodat $\Delta\epsilon_s$ bepaald kan worden moet een zodanige tijdbasis gekozen worden dat daardoor het meten van

$\Delta\epsilon_p$ wordt beïnvloed; de gekozen tijdbasis is dan te ongevoelig om $\Delta\epsilon_p$ goed te kunnen bepalen zodat een te lage waarde wordt gevonden. Het is mogelijk dat de resultaten van vroeger onderzoek¹⁾ op dit punt niet betrouwbaar zijn. Bij het voorliggende onderzoek werden twee transient-recorders gebruikt; door de $\epsilon(t)$ -kromme met verschillende tijdbases op te nemen konden $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$ tegelijkertijd gemeten worden.

De stroomsterkte waarbij gemeten wordt mag om verschillende redenen niet te hoog en niet te laag zijn:

- a. Bij te lage stroomsterkte moet rekening gehouden worden met de kathodische reactie (H^+ -reduktie) die niet meer te verwaarlozen is ten opzichte van het anodisch oplossen van ijzer; door het ook opnemen van de kathodische polarisatiekromme kan de correctie van de anodische stroomsterkte voor het ook verlopen van de kathodische reactie gevonden worden^{1,12)}. Gemeten is daarom bij die stroomsterkten waarvoor $\Delta\epsilon_s > 40-50$ mV, het is dan niet nodig deze correctie uit te voeren (zie fig.4).
- b. Door gebruik van hoge stroomsterkten (en vooral ook te lange pulsen) verandert het elektrode-oppervlak tijdens de meting; het duurt lange tijd voordat ϵ_{corr} weer wordt bereikt en een volgende meting gedaan kan worden. Het bovenstaande geldt alleen voor de bepaling van $\Delta\epsilon_s$; om alleen $\Delta\epsilon_p$ te meten is een pulsduur van 0,03 s vaak voldoende.
- c. Door de gebruikte precisieweerstand van 100Ω (fig.1) mag een niet grotere stroom gaan dan 70 mA.
- d. Hoe groter I wordt, des te groter worden de eventuele afwijkingen in de correcties die een functie zijn van de stroomsterkte, zoals het Ohms potentiaalverval (2.5.2). Zie ook 3.7 en 3.8.

Gekozen werd voor een beperkt aantal betrekkelijk korte pulsen (in het begin van het onderzoek 1 s, later een nog geringer aantal pulsen van 3 s). Indien uit het verloop van de $\epsilon(t)$ -kromme bleek dat er aanleiding toe was, werd met behulp van het opgestelde rekenprogramma op de HP 9100B uit dit verloop $\Delta\epsilon_s$ berekend. De nauwkeurigheid zal op deze manier niet kleiner zijn dan bij andere onderzoeken^{1,12)} waar met een groter aantal en vooral langere stroompulsen werd gemeten (met de mogelijkheid dat het elektrode-oppervlak veranderd is tijdens de metingen).

In tabel 1 zijn de resultaten van een berekening als hierboven genoemd is vergeleken met de bij pulsen van 30 s lengte gevonden $\Delta\epsilon_s$. Het blijkt dat voor deze stroomsterkten en in dit milieu bij een pulsduur van 3 s

$\Delta\epsilon_s$ beter uit de $\epsilon(t)$ -kromme is te berekenen dan bij een pulsduur van 1 s. Om deze reden is in de loop van het onderzoek overgegaan tot het meten met stroompulsen van 3 s lengte.

Hoewel het resultaat van de berekening in tabel 1 goed overeenkomt met de gemeten waarde van $\Delta\epsilon_s$ wil dit niet zeggen dat de bereikte nauwkeurigheid steeds zo groot zal zijn, wanneer op deze manier $\Delta\epsilon_s$ wordt berekend uit de $\epsilon(t)$ -kromme. De nauwkeurigheid hangt sterk af van de vorm van de $\epsilon(t)$ -kromme, waarop al eerder (2.5.1) is gewezen.

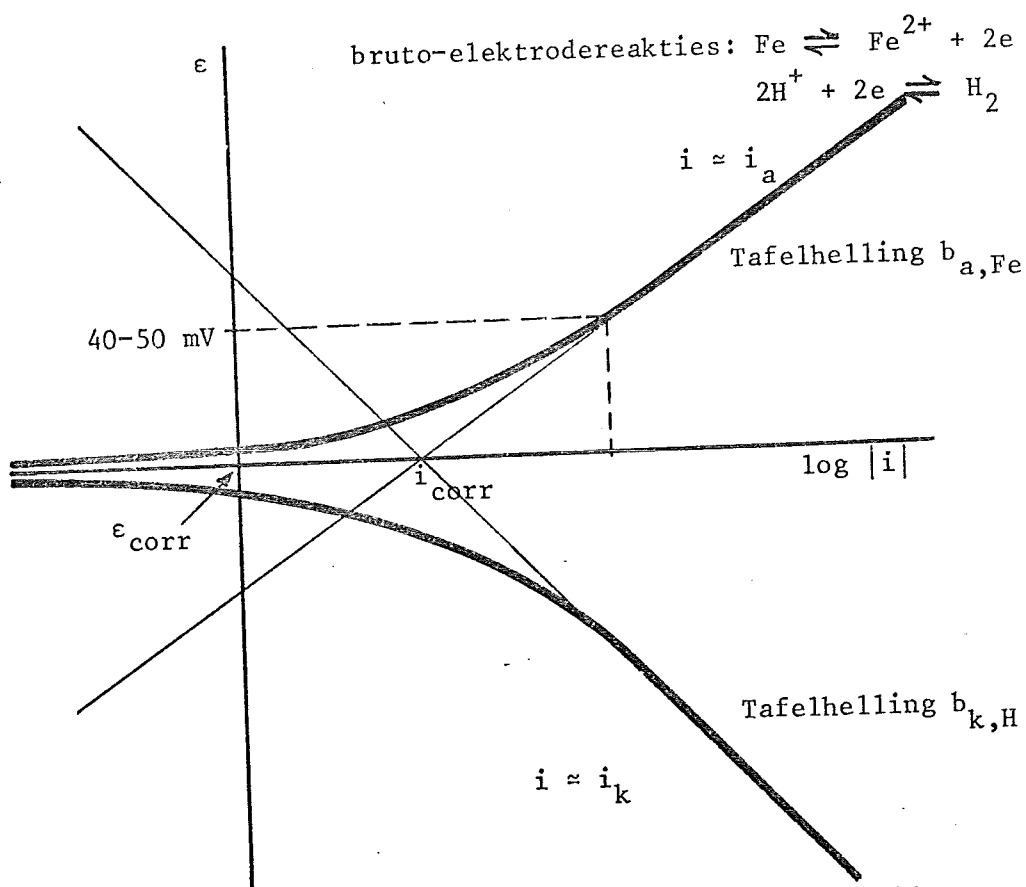


Fig.4. Polarisatiekromme van ijzer in een zuurstofvrije 0,5 M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$)-oplossing

De keuze van de manier om $\Delta\epsilon_s$ te corrigeren is vrij willekeurig; de gebruikte methode leek het eenvoudigst uit te voeren en er waren geen tijdrovende extra-metingen voor nodig. In tabel 2 worden voor één experiment de ongecorrigeerde waarden van $\Delta\epsilon_s$ (dat wil zeggen de waarden van $\Delta\epsilon$ na 3 s of 1 s) vergeleken met de waarden verkregen na correctie op de twee verschillende manieren (zie 2.5.1); ook de berekende waarden voor b_a en i_{corr} zijn vermeld. De verschillen in $\Delta\epsilon_s$ blijken niet groot te zijn en ook de Tafelhelling verandert slechts weinig ten gevolge van de correcties.

TABEL 1. Vergelijking van de uit $\epsilon(t)$ -krommen berekende $\Delta\epsilon_s$ -waarden met de werkelijke waarden

experiment 34: 0,5 M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$), pH = 1,4
puls 12 mA, duur 30 s

tijd (s) na $\Delta\epsilon_p$	0	0,25	0,5	0,75	1	2	2,5	3	30	$\Delta\epsilon_s$ (mV)
$\Delta\epsilon$ (mV)	113	105	102	100,8	99,5	98	97,5	97,25	96,75	96,75
gebruikte punten bij de berekening		x	x	x	x					97,59
					x	x	x	x		96,62

puls 5 mA, duur 30 s

tijd (s) na $\Delta\epsilon_p$	0	0,25	0,5	0,75	1	2	2,5	3	30	$\Delta\epsilon_s$ (mV)
$\Delta\epsilon$ (mV)	79,75	72,75	71,5	71	70,5	69,5	69,25	69	67,25	67,25
gebruikte punten bij de berekening		x	x	x	x					69,79
					x	x	x	x		68,39

TABEL 2. Vergelijking van op verschillende manieren uit $\epsilon(t)$ -krommen berekende $\Delta\epsilon_s$ -waarden

experiment 28: 0,5 M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$), pH = 1,4

I (mA)	puls afgebroken na 3 s			puls afgebroken na 1 s		
	$\Delta\epsilon$ (mV) gemeten na 3 s	$\Delta\epsilon_s$ (mV) berekend methode a	$\Delta\epsilon_s$ (mV) berekend methode b	$\Delta\epsilon$ (mV) gemeten na 1 s	$\Delta\epsilon_s$ (mV) berekend methode a	$\Delta\epsilon_s$ (mV) berekend methode b
10	74,0	73,0	73,4	75,5	72,6	74,8
9	73,9	72,7	73,3	75,4	72,4	74,7
8	72,2	70,9	72,0	73,2	70,2	72,1
7	69,1	67,6	69,1	69,6	66,5	68,1
6	68,4	66,8	67,2	69,7	66,5	69,1
5	64,8	63,0	63,4	66,3	63,0	65,8
b_a (mV)	31,6	33,9	34,6	31,9	33,2	31,2
i_{corr} (A/m ²)	0,43	0,67	0,70	0,41	0,63	0,39

$\Delta\epsilon$ en $\Delta\epsilon_s$ zijn gecorrigeerd voor IR_Ω ; zie voor de methoden a en b 2.5.1

3. ONTWIKKELING VAN DE MEETMETHODE

3.1. Inleiding

Bij veel elektrochemische metingen is het zinvol referentie-elektrode (kalomelelektrode) en meetoplossing gescheiden te houden om verontreiniging van de meetoplossing te voorkomen. De referentie-elektrode wordt dan via een hevel met Haber-Luggincapillair (HL-capillair) verbonden met de meetoplossing, waarbij de afstand HL-capillair/meetelektrode zo klein mogelijk wordt gemaakt, maar zodanig dat het elektrisch veld om de meetelektrode nog zo min mogelijk wordt beïnvloed. Het nadeel van deze methode is dat een hoge weerstand wordt geïntroduceerd in het circuit van de referentie-elektrode (afgezien nog van de weerstand van de referentie-elektrode zelf ^{5,6}).

Bij de in dit onderzoek gebruikte anodische stroompulsen geeft de hevelweerstand (ca. 3 k Ω) aanleiding tot het optreden van een kathodische piek in de elektrodepotentiaal van de meetelektrode, alvorens deze weer positiever wordt (en omgekeerd bij kathodische stroompulsen meet men eerst een anodische piek in de elektrodepotentiaal); de amplitude en de duur van deze kathodische piek hangen af van de (Ohmse) weerstand van de combinatie kalomelelektrode/hevel en bedragen bij de gebruikte combinatie ongeveer 300 mV en 40 μ s. Omdat deze piek tegelijk met het begin van de stroompuls optreedt, dus vanaf het tijdstip $t=0$ (zie fig.5a; deze kathodische piek in de elektrodepotentiaal bij een anodische puls ligt dus ver verwijderd van de anodische piek $\Delta\epsilon_p$ die bij enkele ms optreedt, fig.3a), is niet meer duidelijk aan te geven waar de raaklijn aan de $\epsilon(t)$ -kromme getrokken moet worden om C_{DL} te bepalen. Uit de gemeten $\epsilon(t)$ -kromme is op deze manier ook geen waarde voor het Ohms potentiaalverval tussen meetelektrode en tip van de hevel te verkrijgen. Het probleem is op te lossen door een 'dual-referentie-elektrode' te gebruiken ^{5,6}): een platina draadelektrode is via een capaciteit parallel geschakeld met de combinatie kalomelelektrode/hevel en deze twee elektroden vormen zo samen (zie fig.1) de dual-referentie-elektrode (DRE). Uitgebreid onderzoek is verricht aan deze dual-referentie-elektrode zowel in een dummy-cel als in de meetcel zelf en zowel in een potentiostatische als in een galvanostatische schakeling. Hieruit volgde dat de gemeten grootheden beïnvloed worden door het gebruik van de DRE. Omdat het (nog) niet mogelijk was voor deze invloed een exact verband te geven en ook geen verklaring voor het verschijnsel van de kathodische piek is met behulp van uitgebreide metingen geprobeerd een verband op te stellen tussen de met de DRE gemeten waarden en de

waarden zoals die gemeten worden bij gebruik van de combinatie kalomelektrode/ hevel of van de kalomelektrode direkt geplaatst in de meetcel.

3.2. Probleemstelling

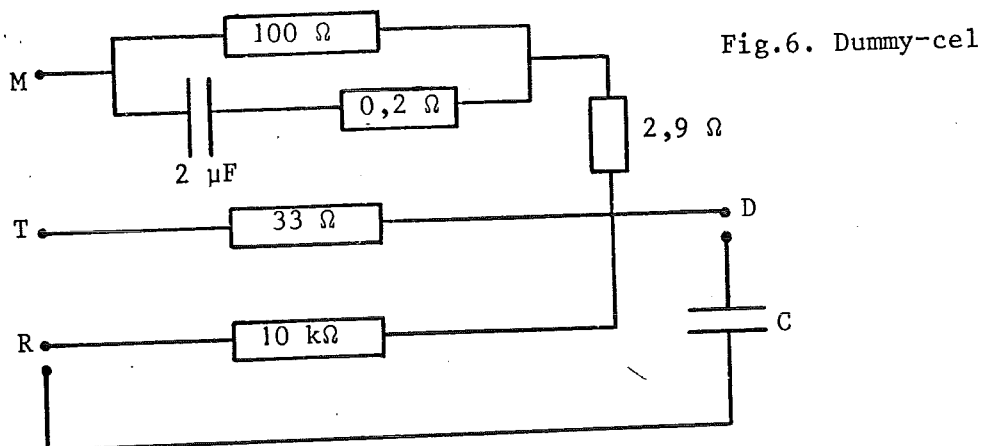
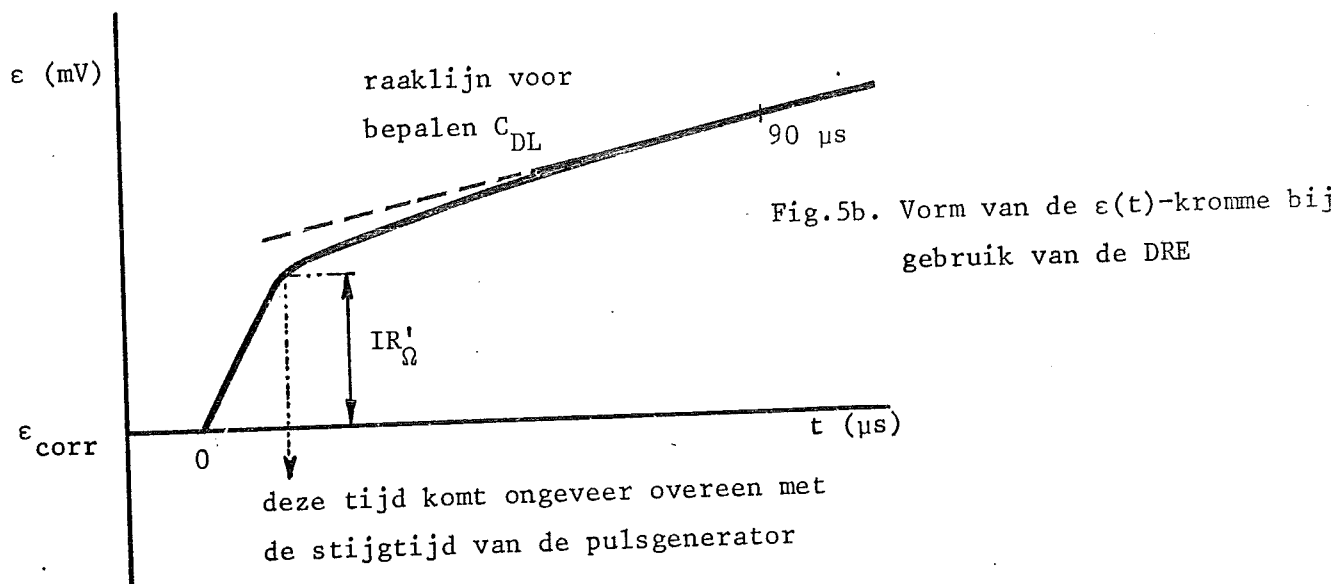
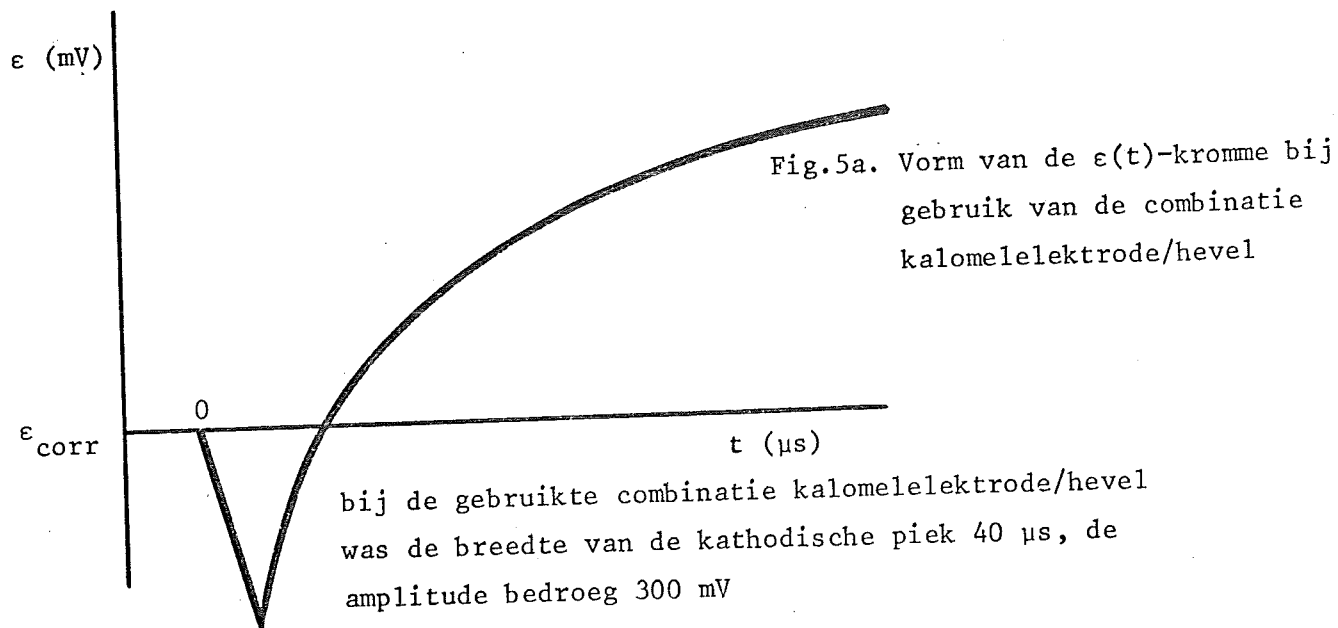
In fig. 3b en 5a zijn resp. te zien het verloop van de $\varepsilon(t)$ -kromme zoals hij er uit zou moeten zien en het werkelijke verloop. Ondanks de vrij lage weerstand van ca. 3 k Ω van de hevel treedt de kathodische piek op. Een andere hevel met hogere weerstand geeft een nog ongunstiger beeld, evenals een extra-weerstand van bv. 1 M Ω die tussen mV-meter en referentie-elektrode R wordt geschakeld: de piek wordt breder en dieper.

Vervangt men de meetcel door een dummy-cel (zie fig.6) dan kan men bij een anodische puls de kathodische piek laten verschijnen door een weerstand (bv. 1 M Ω) tussen mV-meter en R te schakelen.

Zoals reeds op pag.4 is vermeld was het, ook na raadpleging van een deskundige van de C.E.D., niet mogelijk een verklaring te vinden voor het optreden van het hierboven vermelde verschijnsel. De enige gevonden aanknopingspunten zijn opmerkingen ^{5,6}) over mogelijke oscillaties en faseverschuiving in potentiostatische schakelingen ten gevolge van een hoge weerstand in het referentie-elektrodecircuit. Geprobeerd werd of de daar ^{5,6}) aangedragen oplossing voor een potentiostatische schakeling ook toepasbaar was voor galvanostatische.

3.3. De dual-referentie-elektrode

Het gebruik van een draadelektrode met lage impedantie geeft de mogelijkheid snelle veranderingen in de elektrodepotentiaal van de meetelektrode te registreren. Omdat echter aan een dergelijke draadelektrode geen reversibele elektrodereactie plaatsvindt is hij minder geschikt voor het registreren van een stationaire elektrodepotentiaal. Hij kan daarom alleen gebruikt worden bij niet-stationaire meetmethoden waar de elektrodepotentiaal van de referentie-elektrode slechts gedurende de (korte) duur van de meting constant hoeft te blijven. Aan de normaal gebruikte referentie-elektrodes (bv. de kalomelektrode) vindt wel een reversibele elektrode-reaktie plaats; deze elektrodes zijn echter minder geschikt voor het registreren van snelle signalen, omdat de weerstand in het referentie-elektrodecircuit van de potentiostaat dan te hoog wordt, zoals al in de in-



het punt D komt overeen met de positie van de draadelektrode in de meetcel

leiding 3.1. is genoemd. Vaak echter wil men een niet-stationaire en stationaire meting combineren.

Herrmann et al.⁵⁾ stellen een combinatie voor van gewone referentie-elektrode en draadelektrode onder de naam 'dual'-referentie-elektrode (DRE). Tijdens de meting vindt overschakeling plaats van de draadelektrode naar de referentie-elektrode, zodat de voordelen van beide worden gecombineerd. De afstand van hevel en van draadelektrode tot de meetelektrode moet wel gelijk zijn om geen fouten ten gevolge van verschillend Ohms potentiaalverval te introduceren. De door hen gegeven DRE is getekend in fig.7.

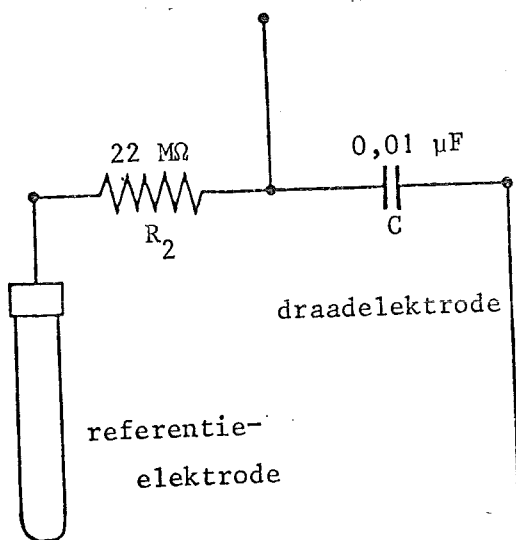


Fig.7. Dual-referentie-elektrode

Ook in de handleiding van de gebruikte potentiostaat Wenking 68 FR 0.5⁶⁾ wordt een dergelijke gecombineerde elektrode genoemd, echter hier wordt voor C 0,001-0,01 μF opgegeven en is de 22 M Ω afwezig (fig.7). Een dergelijke DRE zou de faseverschuiving in een potentiostatistische schakeling gunstig beïnvloeden.

Een bijkomend voordeel van een dergelijke elektrode is volgens Herrmann et al.⁵⁾ het afvlakken van storing op de elektrodepotentiaal.

3.4. Gebruik van een dual-elektrode in een potentiostatische schakeling

In fig. 8 is de gebruikte opstelling schematisch weergegeven. Het signaal van de sinusgenerator wordt toegevoerd aan de potentiostaat en aan de storage-oscilloscoop, ook de door de potentiostaat geregelde elektrodepotentiaal wordt toegevoerd aan de storage-oscilloscoop. De hiervoor (3.2) genoemde faseverschuiving, die zichtbaar is op de storage-oscilloscoop, tussen het door de generator geleverde sinusvormige ingangssignaal en de elektrodepotentiaal treedt bij de gebruikte potentiostaat Wenking 68 FR 0.5 op boven 2 kHz; tot 10 kHz is deze verschuiving echter nog gering, boven deze grens neemt de faseverschuiving sterk toe. Het verhogen van de weerstand in het referentie-elektrodecircuit door het gebruik van de combinatie kalomelelektrode/hevel in plaats van een kalomelelektrode direkt geplaatst in de meetcel doet de faseverschuiving toenemen; de invloed van deze weerstand op de faseverschuiving wordt ook in de handleiding van de potentiostaat vermeld ⁶).

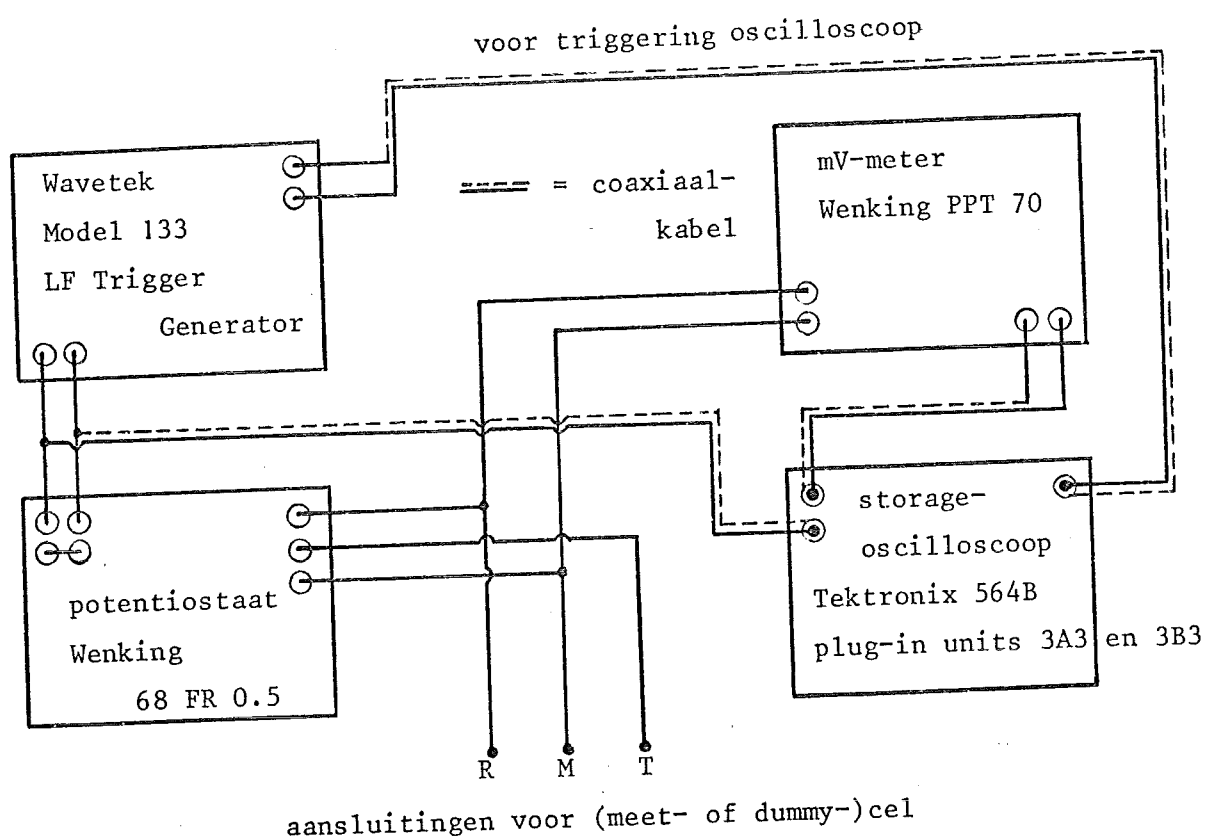


Fig.8. Opstelling voor potentiostatische metingen

De faseverschuiving is (tot ongeveer 20 kHz) voor een deel weg te werken door een DRE te gebruiken die bestaat uit een combinatie van een weerstand R_2 en een capaciteit C , overeenkomstig de configuratie zoals die door Herrmann et al.⁵⁾ wordt gegeven (zie fig.7). Het gebruik van een weerstand is echter niet essentieel mits men de waarde van C aanpast. Wordt een weerstand gebruikt, waarvoor 1 in plaats van $22\text{ M}\Omega$ ⁵⁾ ruim voldoende is, dan kan met een lagere capaciteit C worden volstaan dan wanneer geen R_2 wordt gebruikt; hetzelfde effect is dus te bereiken zonder weerstand R_2 maar met een hogere capaciteit C , wat overeenkomt met de in de handleiding van de potentiostaat genoemde schakeling⁶⁾. Het is dus best mogelijk dat de door Herrmann et al.⁵⁾ gebruikte waarden voor R_2 en C voldoen, maar deze configuratie is niet beslist noodzakelijk; een grote weerstand R_2 (in de orde van $\text{M}\Omega$) is echter om redenen waarop in 3.5 wordt ingegaan ongewenst.

Het gebruik van de DRE geeft wat het opheffen van de faseverschuiving betreft een enigszins teleurstellend resultaat; bij de dummy-cel was het iets beter dan bij de meetcel. Een merkwaardige uitkomst is echter dat het op een andere manier wel mogelijk is de faseverschuiving vrijwel volledig op te heffen, namelijk door referentie-elektrode en tegenelektrode te verbinden met een capaciteit C (fig.9). Nog meer verbetering geeft een weerstand R_3 van $20\text{--}30\ \Omega$ in het tegenelektrodecircuit tussen de aansluiting met de hiervoor genoemde capaciteit en de tegenelektrode zelf (fig.9; dit geeft alleen extra verbetering bij de meetcel; bij de dummy-cel moet men wat dit laatste betreft bedenken dat op die

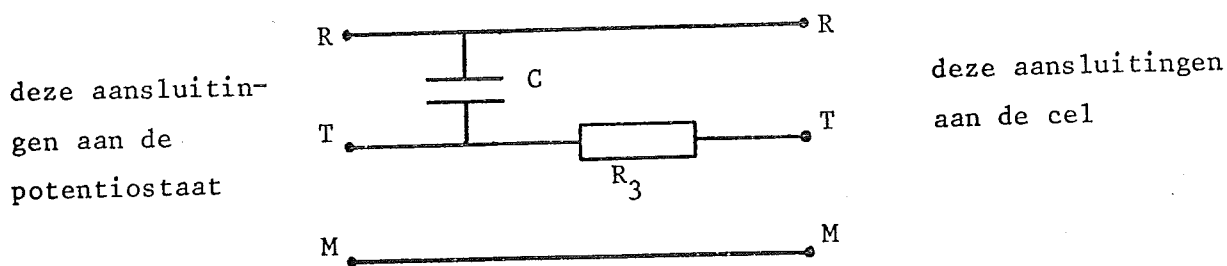


Fig.9. Referentie-elektrode en tegenelektrode kortgesloten met een condensator

plaats reeds een weerstand van 33Ω aanwezig is (fig.6.)). De faseverschuiving is zo vrijwel weg te werken.

Waarom het op deze laatste manier mogelijk is de faseverschuiving vrijwel volledig (zelfs bij een frequentie van het ingangssignaal tot 10 kHz) weg te werken is niet duidelijk. Ook de consequenties voor een galvanostatische schakeling zijn niet te overzien. Het bleek dat door het kortsluiten met een condensator van referentie-elektrode en tegen-elektrode op de manier als in fig.9 is aangegeven, sterke vervorming optrad van de opgenomen $\epsilon(t)$ -krommen bij galvanostatische anodische pulsen (ten opzichte van de vorm van de $\epsilon(t)$ -krommen zoals die in fig.3a wordt weergegeven); van het gebruik van de genoemde schakeling is daarom verder afgezien.

3.5. Gebruik van een dual-elektrode in een galvanostatische schakeling

De in de vorige paragraaf gevonden verbeteringen (wat betreft de fase-verschuiving) voor de potentiostatische schakeling zijn niet zonder meer bruikbaar voor de galvanostatische schakeling; dit geldt vooral voor het via een capaciteit C kortsluiten van R en T .

Het beoogde doel, nl. het verdwijnen van de kathodische piek in de elektrodepotentiaal bij een anodische stroompuls, wordt door het gebruiken van de DRE zowel voor meetcel als voor dummy-cel bereikt. De gebruikte DRE in de meetcel bestaat uit een Pt-draadelektrode+capaciteit C en een kalomelelektrode(SCE)+hevel.

In fig.5b ziet men de verkregen $\epsilon(t)$ -kromme, en men zou inderdaad op het eerste gezicht verwachten dat uit deze kromme het Ohms potentiaalverval goed is te bepalen. In de volgende paragraaf wordt echter besproken dat dat niet het geval is omdat de DRE invloed blijkt te hebben op de getalwaarde van de gemeten grootheden.

Een grote weerstand in het circuit van de referentie-elektrode blijkt een grote fluctuatie te geven in de corrosiepotentiaal; dit blijkt duidelijk bij het bijschakelen van bv. $1\text{ M}\Omega$. Het parallel schakelen van een draadelektrode via een capaciteit C verbonden met de kalomelelektrode geeft hierin enorme verbetering. Dit effect werd al door Herrmann et al.⁵⁾ genoemd; bij de in hun werk genoemde $22\text{ M}\Omega$ in het DRE-circuit is echter een grote waarde van C nodig om de door de weerstand versterkte fluctuatie te niet te doen.

3.6. Invloed van de dual-elektrode op de gemeten grootheden bij galvanostatische anodische pulsen

$\Delta\epsilon_s$ en $\Delta\epsilon_p$ moeten worden gecorrigeerd voor het Ohms potentiaalverval IR_Ω . Zoals in 3.7 zal blijken wordt bij gebruik van een DRE echter niet IR_Ω gemeten, maar een schijnbaar Ohms potentiaalverval IR'_Ω , dat een functie is van de capaciteit C in de DRE (3.9). Bovendien zal in 3.8 blijken dat de gemeten piekwaarde $\Delta\epsilon_p$ vanaf een bepaalde stroomsterkte (afhankelijk van de grootte van C) wordt beïnvloed door het gebruik van de DRE: de tijd tot het bereiken van de piekwaarde in ϵ is kleiner en de pieken zijn hoger dan wanneer men meet met alleen de combinatie kalomelelektrode/hevel. Omdat er overschakeling plaatsvindt (3.3) van de draadelektrode

de naar de kalomelelektrode wordt de waarde van $\Delta\epsilon_s$ niet beïnvloed door het gebruik van de DRE.

Het ligt voor de hand te veronderstellen dat het bepalen van C_{DL} met behulp van een raaklijn aan de $\epsilon(t)$ -kromme ook wordt beïnvloed door het gebruik van de DRE. Wanneer de C_{DL} -bepaling wordt uitgevoerd zoals eerder beschreven (2.5 en app. 3) blijkt echter dat de verandering in C_{DL} ten gevolge van het gebruik van de DRE te liggen binnen de nauwkeurigheid waarmee C_{DL} kan worden bepaald; deze nauwkeurigheid hangt samen met het feit dat C_{DL} niet bij $t=0$, maar bij $t=90\mu s$ wordt bepaald.

Bij de drie verschillende metingen zoals die hierna (3.7) worden beschreven ($\epsilon(t)$ resp. ten opzichte van de kalomelelektrode geplaatst in de meetcel, ten opzichte van de combinatie kalomelelektrode/hevel en ten opzichte van de DRE) blijkt dan ook steeds ongeveer dezelfde waarde voor C_{DL} gevonden te worden.

3.7. Het verband tussen R'_{Ω} en R_{Ω}

In een aantal oplossingen werden de anodische pulsmetingen uitgevoerd met de kalomelelektrode geplaatst in de meetcel. Uit het begin van de kromme die het verloop weergeeft van de elektrodepotentiaal van de Fe-meetelektrode met de tijd (fig.3a) is hier heel goed het Ohms potentiaalverval $IR_{\Omega,1}$ te bepalen; de gemeten $\Delta\epsilon_{p,1}$ zijn gecorrigeerd hiervoor en leveren uitgezet tegen $\log |I|$ een Tafelrechte als in fig.10a op.

Dezelfde meting werd nog twee maal gedaan, eerst met behulp van de combinatie kalomelelektrode/hevel en vervolgens met behulp van de DRE; hierbij blijft de afstand tussen referentie-elektrode (tip van de hevel) en meetelektrode dezelfde, zodat $IR_{\Omega,2} = IR_{\Omega,3} = IR_{\Omega}$. Bij deze twee laatste experimenten worden de piekwaarden $\Delta\epsilon_p$ resp. $\Delta\epsilon'_p$ gemeten, waarvoor bij niet te hoge stroomsterkte I geldt dat $\Delta\epsilon_p = \Delta\epsilon'_p$ (echter door het gebruik van de DRE wordt vanaf een bepaalde I $\Delta\epsilon'_p > \Delta\epsilon_p$, zie 3.8). Bij de meting met hevel is IR_{Ω} (door het optreden van de al in de inleiding 3.1 genoemde kathodische piek) echter niet te bepalen (fig.5a), terwijl bij de meting met DRE IR'_{Ω} wordt bepaald (fig.5b).

Deze drie metingen in dezelfde oplossing moeten bij gelijkblijvend elektrode-oppervlak (te controleren met behulp van de waarde van f_{DL} , zie 2.6.) alle dezelfde Tafelrechte geven. Het is duidelijk dat het verschil tussen $\Delta\epsilon_{p,1} - IR_{\Omega,1}$ uit de eerste meting (om de spreiding te

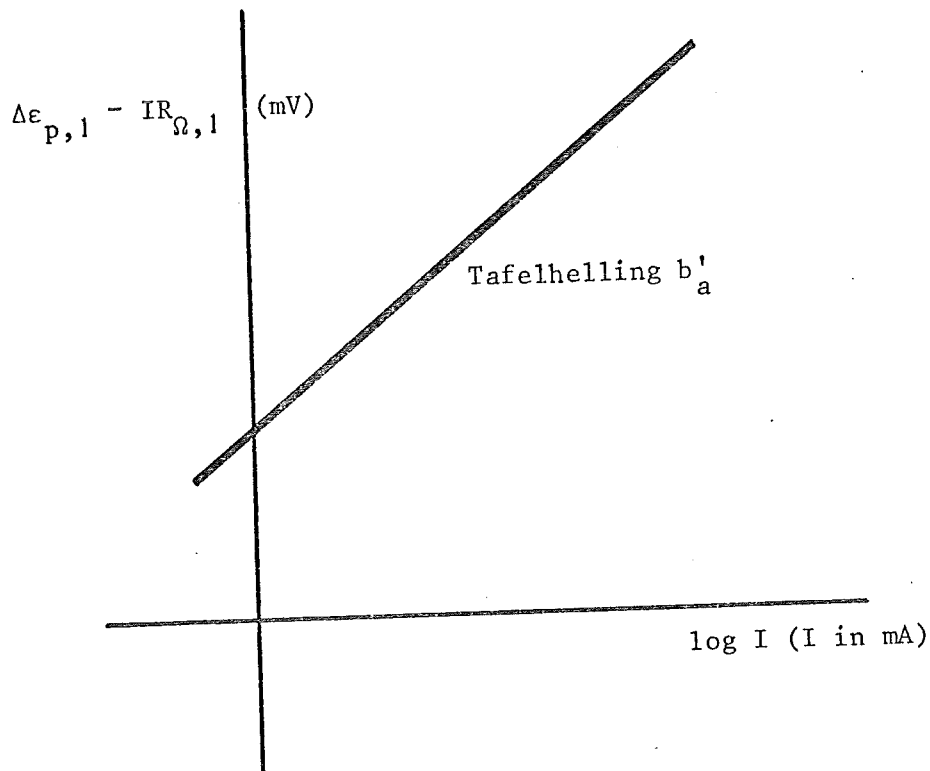


Fig.10a. Tafelrechte uit de voor het Ohms potentiaalverval gecorrigeerde waarden van $\Delta\epsilon_p$ voor een experiment waarbij de kalomelelektrode geplaatst was in de meetcel

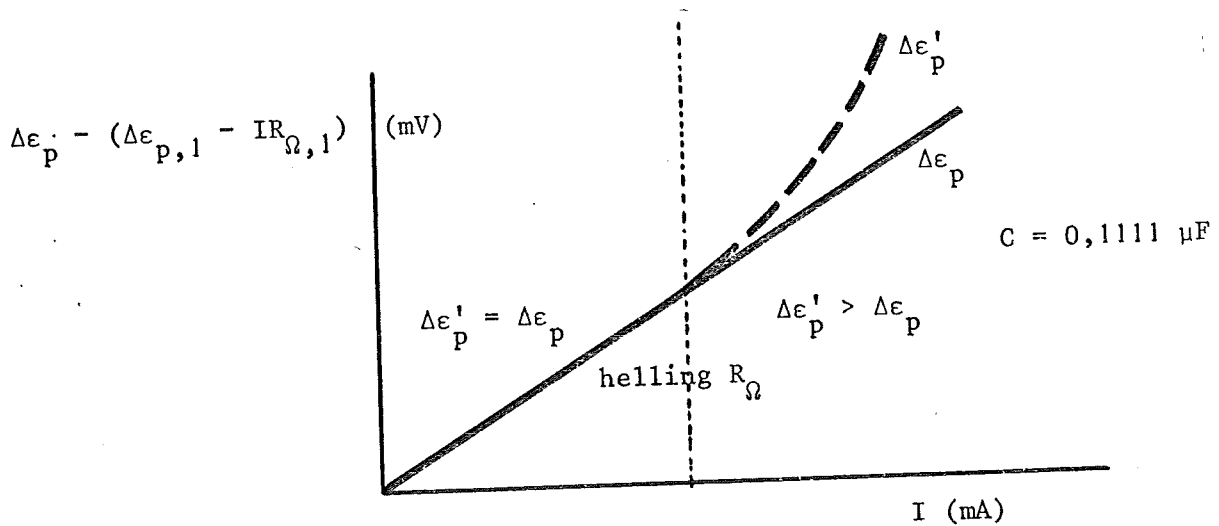


Fig.10b. Het bepalen van R_{Ω}

eliminieren zijn hiervoor de waarden van de Tafelrechte genomen) en $\Delta \epsilon_p = \Delta \epsilon'_p$ uit de tweede resp. de derde meting veroorzaakt moet worden door IR_Ω zodat door het uitzetten tegen I van dit verschil R_Ω kan worden bepaald (fig.10b).

Met de in de derde meting bepaalde waarde van R'_Ω kan zo het verband tussen de schijnbare Ohmse weerstand R'_Ω en de werkelijke Ohmse weerstand R_Ω worden gevonden. Tabel 3 geeft dit verband voor verschillende experimenten. Het blijkt dat

$$R'_\Omega / R_\Omega = 2,25 \quad (4)$$

TABEL 3. Het verband tussen R'_Ω en R_Ω ($C=0,1111 \mu F$)

experiment	milieu	pH	R'_Ω / R_Ω
31	sulfaat	1,4	2,30
51	"	1,3	2,13
53	"	1,3	2,21
45	perchloraat	1,0	2,14
57	"	1,5	2,77
59	"	2,0	2,16
61	"	2,0	2,29
63	"	2,5	2,38
65	"	2,5	2,35
67	"	3,1	2,06

Het gevonden verband geldt alleen voor de gebruikte DRE (de combinatie van die bepaalde kalomelelektrode+die bepaalde hevel en die bepaalde Pt-draadelektrode+capaciteit C). Voorwaarde is ook te zorgen voor een gelijke afstand tussen resp. heveltip/meetelektrode en Pt-draadelektrode/meetelektrode (3.3).

De galvanostatische anodische pulsmetingen zijn met een capaciteit C van $0,1111 \mu F$ uitgevoerd. Uit het gevonden verband R'_Ω / R_Ω blijkt dat gebruik van IR'_Ω voor het Ohms potentiaalverval leidt tot overcorrectie

van $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$. Deze overcorrectie van $\Delta\epsilon_s$ was aanleiding te gaan zoeken naar een verband tussen R_Ω en R'_Ω .

3.8. De invloed van de dual-elektrode op $\Delta\epsilon_p$

Er is ook nog een verschil $\Delta\epsilon'_p - \Delta\epsilon_p$ te bepalen tussen de metingen bij hogere stroomsterkten bij gebruik van de DRE en de overeenkomstige metingen bij gebruik van de combinatie kalomelelektrode/hevel (fig. 10b); bij welke stroomsterkte het afwijken van $\Delta\epsilon'_p$ (de piekwaarde in de elektrodepotentiaal gemeten ten opzichte van de DRE) van $\Delta\epsilon_p$ (de piekwaarde ten opzichte van de combinatie kalomelelektrode/hevel) begint hangt af van de gebruikte C in de DRE en van de dubbellaagcapaciteit C_{DL} van de meetelektrode.

Men zou de invloed van de dual-elektrode op de piekwaarde voor kunnen stellen door $\Delta\epsilon'_p - \Delta\epsilon_p = f(I, C_{DL}, C)$. Bij de experimenten werd gevonden dat bij dezelfde meetelektrode (dus $C_{DL} = \text{constant}$) en voor stroomsterkten kleiner dan 50 mA deze functie lineair is. Omdat niet duidelijk is hoe de functie afhangt van C_{DL} is het moeilijk de afwijking in de piekwaarde door het gebruik van de DRE te voorspellen voor de experimenten (waarbij dan C constant wordt gehouden).

3.9. Discussie

De bij een galvanostatische anodische puls optredende kathodische piek blijkt ook al bij eerder onderzoek ^{1,25)} gesignaleerd te zijn.

Is bij een potentiostatische schakeling door de hoge weerstand in het referentie-elektrodecircuit het optreden van oscillaties mogelijk ⁵⁾, in de gebruikte galvanostatische schakeling zou men de kathodische piek (en de bij een kathodische puls optredende anodische piek) ook kunnen beschouwen als een gedempte oscillatie, waarbij het echter moeilijk blijft een en ander te verklaren (zelfs als men aanneemt dat de piek het gevolg is van de aanwezigheid van een zelfinductie). Dat de piek ook optreedt bij het gebruik van een dummy-cel wijst op een niet-elektrochemische oorzaak.

Het genoemde verschijnsel, dat er de aanleiding toe was gebruik te gaan maken van een dual-referentie-elektrode in de galvanostatische schakeling, blijkt te worden veroorzaakt door de weerstand van de hevel met HL-capillair (ca. 3 k Ω) in het referentie-elektrodecircuit. Plaatst men de kalomelelektrode direkt in de meetcel dan treedt de kathodische

piek niet op; men kan hem laten verschijnen door het bijschakelen van een weerstand ($>1 \text{ k}\Omega$) op de plaats waar de hevel zich zou bevinden. Ook bij het gebruik van een dummy-cel kan men op deze manier (met een weerstand in de orde van $\text{M}\Omega$) de piek laten verschijnen. Opgemerkt moet worden dat bij het meten met gebruik van een kwik-kwiksulfaatreferentie-elektrode geplaatst in de meetcel ook een kleine piek optreedt (kwik-kwiksulfaat-elektroden hebben een grotere weerstand dan kalomelelektroden ²³).

Uit het oogpunt van mogelijke verontreiniging van de meetoplossing met Cl^- -ionen is het echter aanbevelenswaardig meetcel en kalomelelektrode gescheiden te houden, hoewel daarover in de literatuur ²³) ook andere meningen bestaan. Chloride-ionen blijken een geheel ander reactiemechanisme voor het oplossen van ijzer te geven ^{21,25}). In 4.2.1 wordt aan de hand van de literatuur ingegaan op het effect van mogelijke verontreinigingen in de meetoplossing: toevallige verontreinigingen blijken ook verandering te kunnen geven in het waargenomen reactiemechanisme voor het oplossen van ijzer ^{16,18}).

Het toepassen van de dual-referentie-elektrode die in de literatuur genoemd wordt in verband met potentiostatische schakelingen ^{5,6}), is in een galvanostatische schakeling niet zonder meer mogelijk. Weliswaar verdwijnt door het toepassen van een DRE de kathodische piek bij een anodische stroompuls, maar de waarde van de te meten grootheden IR_{Ω} , C_{DL} (in mindere mate) en $\Delta\epsilon_{\text{p}}$ wordt door de DRE beïnvloed. In dit verband is het merkwaardig dat Herrmann et al. ⁵) het gebruik van een grote weerstand van $22 \text{ M}\Omega$ voorschrijven (voor een potentiostatische schakeling) terwijl juist hierdoor in een galvanostatische schakeling fluctuaties in de corrosiepotentiaal (bv. door storingen op het voedingsnet) flink worden versterkt. Het gebruik door Schweickert ²³) van een capaciteit van $10 \mu\text{F}$ is voor de stabiliteit van ϵ_{corr} en voor het meten van de niet-stationaire piekwaarde $\Delta\epsilon_{\text{p}}$ ongunstig. Overigens geven de auteurs heel weinig informatie over het gebruik van de DRE. De opmerkingen over het gebruik van een DRE in de handleiding van de gebruikte potentiostaat lijken het meest reëel.

Het gemeten schijnbare Ohmse potentiaalverval IR_{Ω}' blijkt een functie te zijn van de capaciteit C van de gebruikte condensator in de DRE (bij een bepaalde DRE, dus de combinatie van een bepaalde kalomelelektrode+hevel en Pt-draadelektrode C). In fig.11 wordt het verloop van $\text{R}_{\Omega}'/\text{R}_{\Omega}$ tegen C weergegeven voor een dergelijke DRE:

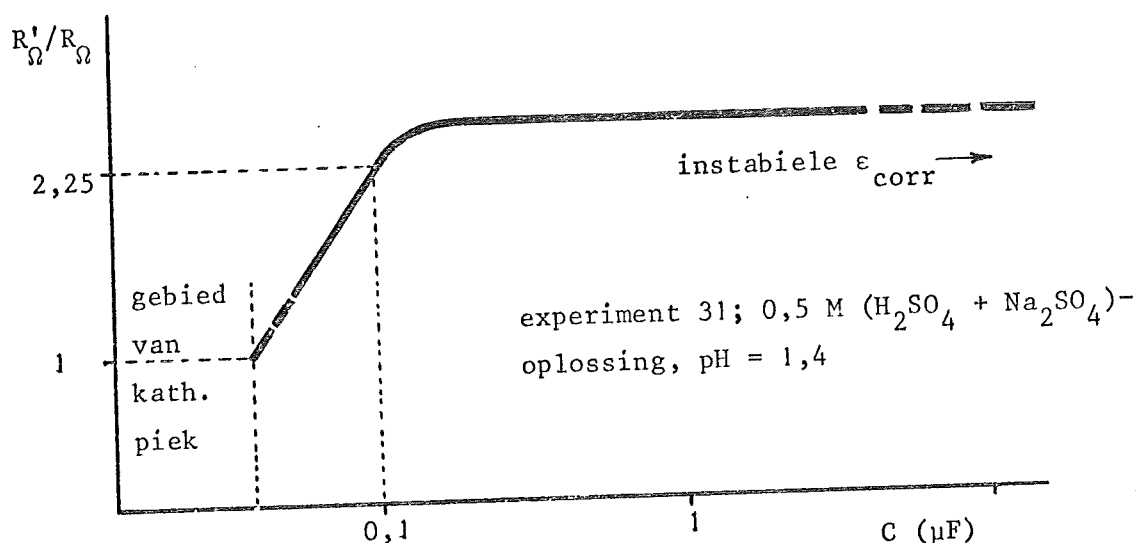


Fig.11. R'_Ω/R_Ω als functie van C

R'_Ω/R_Ω is bepaald op de manier zoals in 3.7 wordt beschreven. Bij gebruik van grote capaciteiten C ($>10 \mu\text{F}$) wordt de corrosiepotentiaal instabiel, bij lage C treedt de kathodische piek op. De waarde van R'_Ω/R_Ω bij C is gelijk aan $0,1111 \mu\text{F}$ is ongeveer 2,25 (zie tabel 3). Deze bij de metingen gebruikte waarde van C kwam voort uit de potentiostatische metingen (3.4).

Bij het langzaam laten toenemen van de capaciteit C van de gebruikte condensator verdwijnt langzamerhand de kathodische piek (de piek wordt smaller en minder diep). Bij een bepaalde capaciteit C is de kathodische piek geheel verdwenen. Het is mogelijk dat de dan optredende stijging in de elektrodepotentiaal gedurende de stijgtijd van de pulsgenerator juist de waarde IR_Ω geeft, dus $IR'_\Omega/IR_\Omega = 1$. Onderzoek met betere apparatuur (pulsgenerator met kleinere stijgtijd en geen overshoot) is nodig om deze onder voorbehoud gemaakte opmerking meer gewicht te kunnen geven.

De beïnvloeding van de gemeten waarde van C_{DL} door het gebruik van de DRE is niet groot (zelfs bij een C van $10 \mu\text{F}$) en ligt binnen de nauwkeurigheid waarmee C_{DL} bepaald kan worden.

De gemeten niet-stationaire anodische piekwaarde in de $\epsilon(t)$ -kromme $\Delta\epsilon_p$ (die bij een anodische puls na enkele ms optreedt; de kathodische piek treedt op gedurende de eerste 30-40 μs) wordt sterk beïnvloed door het gebruik van de DRE wanneer C te groot wordt gekozen. In tabel 4 wordt aan-

gegeven bij welke stroomsterkte I de gemeten waarde $\Delta\epsilon'_p$ bij gebruik van de DRE gaat afwijken van de gemeten waarde $\Delta\epsilon_p$ bij gebruik van kalomel-elektrode/hevel; de grootte van deze afwijking $(\Delta\epsilon'_p - \Delta\epsilon_p)$ is niet recht evenredig met $(R'_\Omega - R_\Omega)I$.

TABEL 4. Het ontstaan van het verschil $(\Delta\epsilon'_p - \Delta\epsilon_p)$

I (mA)	C	C	C
	0,05 μF	0,1 μF	0,2 μF
5	-	-	+
10	-	+	+
20	+	+	+

+ geeft aan $(\Delta\epsilon'_p - \Delta\epsilon_p) > 0$

Deze tabel geldt voor een bepaalde meetelektrode met een bepaalde dubbellaagcapaciteit; in het algemeen kan men stellen dat

$$(\Delta\epsilon'_p - \Delta\epsilon_p) = f(I, C_{DL}, C).$$

De stroomsterkte I mag dus niet te groot worden (tabel 4). Bovendien worden de afwijkingen van het gevonden verband R'_Ω/R_Ω bij hogere I belangrijker.

Vermeld moet nog worden dat bij niet te hoge waarde van de capaciteit C van de condensator ($< 1 \mu F$) de stabiliteit van ϵ_{corr} groter wordt, overeenkomstig het in de literatuur vermelde ⁵).

Uitgaande van de schaarse literatuur over het toepassen van de DRE in een potentiostatistische schakeling kan het toepassen in een galvanostatistische schakeling wel als succesvol worden beschouwd. Onbevredigend is dat door het niet kunnen verklaren van de kathodische piek ook het gebruik van de DRE een ietwat empirisch karakter bleef houden.

4. REAKTIEMECHANISMEN VOOR HET ANODISCH OPLOSSEN VAN IJZER

4.1. Inleiding

4.1.1. Brutoreakties

Aan een ijzerelektrode vinden in een ontluchte zure oplossing bij de corrosiepotentiaal ϵ_{corr} de volgende elektrode-reakties plaats:



Beide reaktievergelijkingen geven bruto-elektrode-reakties weer. In principe moet dus met vier deelstroomdichtheden rekening gehouden worden ³): $i_{a,\text{Fe}}$ en $i_{k,\text{Fe}}$ ten gevolge van de eerste reaktie, $i_{a,\text{H}}$ en $i_{k,\text{H}}$ ten gevolge van de tweede reaktie. Er geldt dus

$$i = i_a + i_k = i_{a,\text{Fe}} + i_{a,\text{H}} + i_{k,\text{Fe}} + i_{k,\text{H}} = 0 \quad (7)$$

Omdat de corrosiepotentiaal ϵ_{corr} nogal ver van de evenwichtspotentialen ligt bestaat bij deze tweevoudige elektrode de anodische reaktie bij ϵ_{corr} vrijwel alleen uit het oplossen van Fe, terwijl de kathodische reaktie vrijwel alleen de reductie van H^+ -ionen is, zodat

$$i_{\text{corr}} = i_{a,\text{Fe}} = -i_{k,\text{H}} \quad (8)$$

waarin i_{corr} de corrosiestroomdichtheid is.

Voldoende ver van de corrosiepotentiaal in anodische richting behoeft men alleen nog maar rekening te houden met de anodische reaktie, zodat daar geldt

$$i = i_a + i_k \approx i_{a,\text{Fe}} \quad (9)$$

Uit het deel van de polarisatiekromme (dat is de kromme die het verband weergeeft tussen de elektrodepotentiaal ϵ en de stroomdichtheid i door het grensvlak elektrode/elektrolytoplossing) waarvoor geldt

$\epsilon - \epsilon_{\text{corr}} > 40-50\text{mV}$ kan men dus de kinetische parameters bepalen van de reaktie



en op grond van deze grootheden kan men een uitspraak proberen te doen over de wijze waarop deze bruto-elektrode-reaktie is opgebouwd uit reaktiestappen, dus over het reaktiemechanisme.

Voldoende ver van de corrosiepotentiaal in kathodische richting en bij niet of slechts in een geringe concentratie aanwezig zijn van Fe^{2+} -ionen behoeft men alleen nog maar rekening te houden met de kathodische reaktie



zodat daar geldt

$$i = i_a + i_k \approx i_{k,H} \quad (10)$$

Uit dit deel van de polarisatiekromme kan men dus de kinetische parameters bepalen van de reductie van H^+ -ionen.

In de volgende paragraaf wordt nader ingegaan op de vergelijkingen waaruit de kinetische parameters bepaald kunnen worden.

4.1.2. Kinetische vergelijkingen

De bruto-elektrodereactie is in het algemeen opgebouwd uit één of meerdere doorgangsreacties en eventueel uit een aantal chemische reacties (waartoe men ook de kristallisatiestap bij metaalionelektrodes zou kunnen rekenen als men het begrip chemische reactie breed opvat) terwijl in het reaktiemechanisme ook het transport van de aan de reactie(s) deelnemende stoffen een rol speelt.

Het meest eenvoudige geval, namelijk één doorgangsreactie waarbij één elektron overgaat, kan al gecompliceerd worden door het optreden van chemische reacties van de aan de elektrodereactie deelnemende stoffen, hetgeen ook adsorptie- en desorptiereacties kunnen zijn. Houdt men dan bovendien rekening met de mogelijkheid van partiële ladingsovergang, dan kan dit tot een zeer ingewikkeld reaktiemechanisme leiden ¹⁰⁾.

Vetter ⁸⁾ leidde voor een metaalionelektrode waaraan één doorgangsreactie met één of meer chemische reacties plaatsvindt de volgende betrekkingen af voor de anodische en kathodische stroomdichtheid (voor het geval dat met de ζ -potentiala al geen rekening behoeft te worden gehouden in verband met een grote overmaat indifferent elektrolyt):

$$i_a = k_{a,l} \prod_i a_i^{n_i} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \epsilon\right) \quad (11)$$

$$i_k = -k_{k,l} \prod_i a_i^{n_i} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \epsilon\right) \quad (12)$$

waarin: i_a, i_k : anodische resp. kathodische stroomdichtheid
 k_a, k_k : anodische resp. kathodische reaktiesnelheidsconstante
 a_i : aktiviteit van stof i
 $\frac{a_i}{n_i}$: elektrochemische reactieorde, betrekking hebbend op stof i

- α : doorgangsfactor
- z : aantal ladingen betrokken bij de doorgangsreactie
- F : getal van Faraday
- R : gasconstante
- T : absolute temperatuur
- ϵ : elektrodepotentiaal

Wordt meer dan één elektron in de bruto-elektrodereactie uitgewisseld, dan wordt het voorkomen van meerdere doorgangsreacties naast elkaar waarschijnlijk. Uit de door Vetter ⁹⁾ gegeven afleiding van de kinetische vergelijkingen voor een reaktiemechanisme waarin twee doorgangsreacties verlopen blijkt dat, als ook rekening wordt gehouden met eventuele chemische reacties in het reaktiemechanisme, vergelijkingen van dezelfde vorm als (11) en (12) ontstaan:

$$i_a = k_{a,2} \prod_i^{n_i} \exp(\beta_{a,2} \frac{F}{RT} \epsilon) \quad (13)$$

$$i_k = -k_{k,2} \prod_i^{n_i} \exp(\beta_{k,2} \frac{F}{RT} \epsilon) \quad (14)$$

waarbij aangenomen is dat bij elk van beide doorgangsreacties één elektron wordt uitgewisseld en één van de doorgangsreacties de snelheidsbepalende stap is in het reaktiemechanisme. De waarde van de schijnbare doorgangsfactoren $\beta_{a,2}$ en $|\beta_{k,2}|$ ligt tussen 0 en 2 ⁹⁾.

Onafhankelijk van het reaktiemechanisme en de snelheidsbepalende doorgangsreactie blijft de gedaante van de kinetische vergelijkingen dus dezelfde.

Veel literatuur is in de loop van de jaren gepubliceerd over het anodisch oplossen van ijzer. Alle onderzoekers vermelden dat de snelheid van deze reactie onafhankelijk is van de concentratie van Fe^{2+} -ionen in de oplossing, maar wel beïnvloed wordt door de pH ^{11, 16)}, en wel zodanig dat door een grotere OH^- -concentratie de reactie wordt versneld. Ook het kathodisch neerslaan van ijzer wordt versneld door een grotere OH^- -concentratie zodat het OH^- -ion in het reaktiemechanisme waarvan de bruto-elektrodereactie is



een belangrijke rol lijkt te spelen.

Met behulp van de vergelijkingen

$$i_{a,Fe} = k_{a,Fe} a_{OH^-}^{n_{OH^-}} \cdot \exp \left(\alpha_{a,Fe} \frac{RT}{F} \epsilon \right) \quad (15)$$

$$i_{k,Fe} = -k_{k,Fe} a_{OH^-}^{n_{OH^-}} a_{Fe^{2+}}^{n_{Fe^{2+}}} \cdot \exp \left(-\alpha_{k,Fe} \frac{RT}{F} \epsilon \right) \quad (16)$$

$$i_{k,H} = -k_{k,H} a_{H^+} \cdot \exp \left(-\alpha_{k,H} \frac{RT}{F} \epsilon \right) \quad (17)$$

die gebaseerd zijn op de eerder vermelde algemene kinetische vergelijkingen voor een elektrodereactie (13, 14), werden door Bockris et al.¹²⁾ een aantal mogelijke reaktiemechanismen waaraan het OH⁻-ion deelneemt opgesteld (waaronder ook al eerder in de literatuur genoemde reaktiemechanismen¹³⁻¹⁵⁾). Uit de vergelijkingen (15-17) kunnen een aantal kinetische parameters worden afgeleid; elk reaktiemechanisme wordt gekarakteriseerd door bepaalde waarden van deze parameters. Door het vergelijken van de theoretische en de experimentele resultaten kan een indruk worden verkregen over het al dan niet voorkomen van elk reaktiemechanisme.

4.1.3. Experimenteel te bepalen kinetische parameters

Uit de vergelijkingen (15-17) en verder

$$i_{corr} = i_{a,Fe} = -i_{k,H} \quad (\text{bij } \epsilon = \epsilon_{corr}) \quad (8)$$

$$i_{o,Fe} = i_{a,Fe} = -i_{k,Fe} \quad (\text{bij } \epsilon = \epsilon_{ev,Fe}) \quad (18)$$

waarin $i_{o,Fe}$ de uitwisselingsstroomdichtheid en $\epsilon_{ev,Fe}$ de evenwichtspotentiaal is van de elektrodereactie $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$, zijn de volgende kinetische parameters af te leiden¹²⁾; samen geven deze voldoende informatie om inzicht te verkrijgen in het reaktiemechanisme.

Uit (15), (16) en (18):

$$\alpha_{k,Fe} + \alpha_{a,Fe} = 2n_{Fe^{2+}} \quad (19)$$

Uit (15), (17) en (8) :

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{\text{corr}}}{\partial \ln a_{\text{OH}^-}} \right)_{i=0} = - \left(\frac{n_{\text{OH}^-} + 1}{\alpha_{\text{a,Fe}} + \alpha_{\text{k,H}}} \right) \frac{RT}{F} = 0,4343 \left(\frac{\partial \epsilon_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} \right)_{i=0} \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_{\text{corr}}}{\partial \ln a_{\text{OH}^-}} \right)_{i=0} = n_{\text{OH}^-} - (n_{\text{OH}^-} + 1) \frac{\alpha_{\text{a,Fe}}}{\alpha_{\text{a,Fe}} + \alpha_{\text{k,H}}} = \left(\frac{\partial \log i_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}} \right)_{i=0} \quad (21)$$

Uit (15) de anodische Tafelhelling :

$$b_a = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \log i_{\text{a,Fe}}} \right) a_{\text{OH}^-} = \frac{2,3 RT}{\alpha_{\text{a,Fe}} F} \quad (22)$$

Een eenvoudige relatie die ook uit (15) kan worden afgeleid is :

$$\left(\frac{\partial \ln i_{\text{a,Fe}}}{\partial \ln a_{\text{OH}^-}} \right)_{\epsilon} = n_{\text{OH}^-} = \left(\frac{\partial \log i_{\text{a,Fe}}}{\partial \text{pH}} \right)_{\epsilon} \quad (23)$$

Uit (16) :

$$b_k = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \log i_{\text{k,Fe}}} \right) a_{\text{OH}^-}, a_{\text{Fe}^{2+}} = - \frac{2,3 RT}{\alpha_{\text{k,Fe}} F} \quad (24)$$

Deze Tafelhelling is echter niet direkt te meten omdat ook de reductie van H^+ -ionen als kathodische reactie optreedt :

$$i_k = i_{\text{k,Fe}} + i_{\text{k,H}} \quad (25)$$

Bij galvanostatische anodische pulsmetingen kunnen behalve de grootheden uit de vergelijkingen (20-23) ook de niet-stationaire kinetische parameters b'_a en n'_{OH^-} worden bepaald uit de piekwaarden $\Delta \epsilon_p$ in de elektrodepotentiaal (2.3). Opgemerkt moet worden dat door extrapolatie van de stationaire en de niet-stationaire Tafellijnen (met helling b_a resp. b'_a) naar ϵ_{corr} in beide gevallen de corrosiestroomdichtheid i_{corr} moet worden

gevonden ^{18, 19}).

In de volgende paragraaf wordt nader ingegaan op de grootte van de kinetische parameters van de uit de literatuur bekende reaktiemechanismen voor het anodisch oplossen van ijzer.

4.2. Reaktiemechanismen voor het anodisch oplossen van ijzer

4.2.1. Inleiding

De experimentele resultaten in de literatuur voor het oplossen van ijzer (in het actieve gebied ¹⁷) in sulfaat- en perchloraatmilieu bij afwezigheid van grensvlakactieve stoffen zijn grotendeels terug te voeren tot twee reaktiemechanismen: het niet-gekatalyseerde of Bockris-mechanisme en het gekatalyseerde of Heusler-mechanisme ^{16, 17}). Het voorkomen van beide mechanismen blijkt samen te hangen met de oppervlakte-activiteit van het metaal ^{16, 17}); daaronder wordt verstaan de dichtheid aan roosterimperfekties aan het oppervlak (dislokaties, sterke deformatie van het rooster).

Gerekristalliseerd ijzer met een lage dichtheid aan roosterfouten lost op volgens het niet-gekatalyseerde reaktiemechanisme, ijzer met een hoge dichtheid hieraan lost op volgens het gekatalyseerde mechanisme. Het verband tussen oppervlakte-activiteit van het elektrodemateriaal en het optredende mechanisme bleek aan te tonen met röntgenonderzoek. Door het elektrodemateriaal een voorbehandeling te geven (rekristallisatie van ijzer met een hoge dichtheid aan roosterfouten, koudvervormen van ijzer met een lage dichtheid aan roosterfouten) of door het toevoegen van inhibitoren aan de elektrolytoplossing bleek het mogelijk van het ene op het andere reaktiemechanisme over te gaan ¹⁶) (grote organische molekulen kunnen geadsorbeerd worden aan niet-actieve plaatsen op het elektrode-oppervlak; het blokkeren van actieve plaatsen door kleine inhibitor-molekulen is niet experimenteel waar te nemen, omdat de hiervoor in aanmerking komende halogenide-ionen aanleiding geven tot een ander reaktiemechanisme).

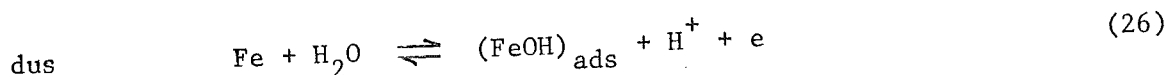
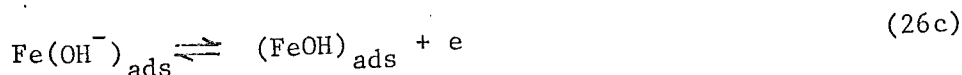
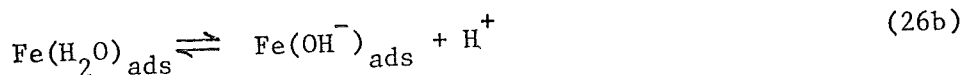
Hierna worden de genoemde belangrijkste twee reaktiemechanismen besproken. Voor de kinetische parameters is hierbij de afleiding gevolgd zoals die gegeven wordt door Heusler ¹³) en Bockris ¹²). Hilbert et al. ¹⁶) geven een theoretische afleiding van de kinetische parameters met behulp van het model dat door Vetter ⁹) is opgesteld voor een reaktiemechanisme

waarbij meer dan één doorgangsreactie plaatsvindt.

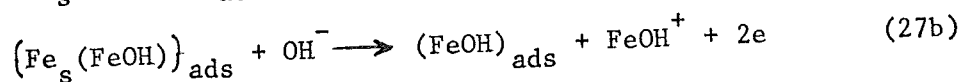
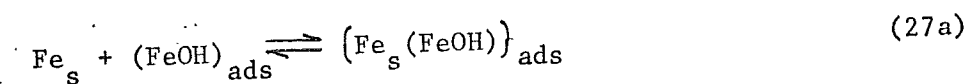
4.2.2. Het gekatalyseerde of Heusler-mechanisme ^{12-14, 16, 17)}

Heusler et al. ^{13,14)} legden verband tussen de resultaten van hun onderzoek naar het oplossen van ijzer in zure oplossingen en het onderzoek van Kabanov et al ¹⁵⁾ in alkalische oplossingen en kwamen tot de conclusie dat de invloed van het OH⁻-ion op dezelfde gronden berustte: OH⁻-ionen hebben een positief katalytisch effect op het oplossen en ook op het neerslaan van ijzer.

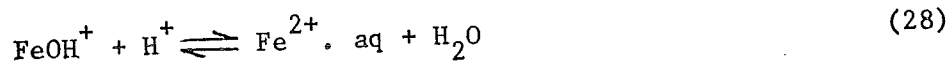
In de eerste deelreactie, waarvan het evenwicht afhangt van de elektrodepotentiaal wordt (FeOH)_{ads} aan het elektrodeoppervlak gevormd



Volgens Heusler wordt nu aan een 'actief' substraatatoom Fe_s een oppervlaktecomplex (Fe_s(FeOH))_{ads} gevormd. In een daaropvolgende snelheidsbepalende doorgangsreactie reageert dit oppervlaktecomplex met OH⁻-ionen waarbij FeOH⁺ wordt gevormd:



Hierna volgt een chemische reactie:



Deze laatste reactie is een evenwicht. In hoeverre de omzetting van FeOH⁺ in Fe²⁺ heeft plaatsgevonden hangt van de pH af. De som van de deelreacties (27a), (27b) en (28) geeft de bruto-elektrodereactie $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$. In het gekatalyseerde mechanisme moet men deelreactie (26) dus als een parallelreactie van de doorgangsreactie (27b) beschouwen.

Voor de snelheidsbepalende doorgangsreactie (27b) geldt ¹³⁾ in de stationaire toestand:

$$i_{a,Fe} = k_{a,Fe,l} \cdot a_{OH^-} \cdot \theta a_K \exp \left(2\alpha_1 \frac{F\varepsilon}{RT} \right) \quad (29)$$

waarin $(Fe_s(FeOH))_{ads}$ wordt voorgesteld door K en θ de bedekkingsgraad van het elektrode-oppervlak met K is. Als doorgangsreactie (27b) de snelheidsbepalende stap is en de andere reacties bij benadering in evenwicht zijn dan is af te leiden (K_i zijn constanten): uit de evenwichtsvergelijking voor reactie (27a)

$$\theta a_K = K_1 a_{(FeOH)_{ads}} \quad (30)$$

en uit de evenwichtsvergelijking voor reactie (26)

$$a_{(FeOH)_{ads}} = K_2 a_{H^+}^{-1} \cdot \exp \left(\frac{F\varepsilon}{RT} \right) = K_3 a_{OH^-} \cdot \exp \left(\frac{F\varepsilon}{RT} \right) \quad (31)$$

(29), (30) en (31) geven:

$$i_{a,Fe} = k'_{a,Fe,l} \exp \left((1+2\alpha) \frac{F\varepsilon}{RT} \right) \quad (32)$$

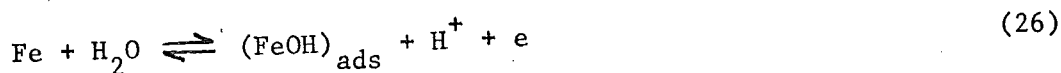
In de niet-stationaire toestand, de eerste periode na het begin van de puls, neemt Heusler¹³⁾ aan dat de oppervlakteconcentratie van de katalysator K tijdelijk constant is, zodat dan voor (29) kan worden geschreven

$$i_{a,Fe} = k''_{a,Fe,l} a_{OH^-} \cdot \exp \left(2\alpha_1 \frac{F\varepsilon}{RT} \right) \quad (33)$$

Uit de vergelijkingen (32) en (33) zijn overeenkomstig paragraaf 4.1.3 de kinetische parameters van het reactiemechanisme te bepalen. De resultaten worden gegeven in 4.2.4.

4.2.3. Het niet-gekatalyseerde of Bockris-mechanisme^{12, 16, 17)}

Dit reactiemechanisme wordt ook wel het consecutieve (Bockris-) mechanisme genoemd¹⁷⁾. Ook hier wordt eerst $(FeOH)_{ads}$ gevormd:



Hierna volgt een snelheidsbepalende doorgangsreactie waarin $(FeOH)_{ads}$ overgaat in $FeOH^+$:



waarna een snelle chemische reactie plaatsvindt (zie 4.2.2):



De vergelijkingen (26), (27) en (28) geven samen de bruto-elektrode-
reactie $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$

Voor de snelheidsbepalende doorgangsreactie (27) geldt in de stationaire toestand:

$$i_{\text{a,Fe}} = k_{\text{a,Fe},2} a_{\text{(FeOH)}_{\text{ads}}} \exp \left(\alpha_2 \frac{F\epsilon}{RT} \right) \quad (34)$$

Als reactie (26) bij benadering in evenwicht is dan volgt uit de evenwichtsvergelijking, zie 4.2.2 (K_i zijn constanten):

$$a_{\text{(FeOH)}_{\text{ads}}} = K_4 a_{\text{H}^+}^{-1} \exp \left(\frac{F\epsilon}{RT} \right) = K_5 a_{\text{OH}^-} \exp \left(\frac{F\epsilon}{RT} \right) \quad (35)$$

$$\text{zodat } i_{\text{a,Fe}} = k'_{\text{a,Fe},2} a_{\text{OH}^-} \exp \left((1+\alpha_2) \frac{F\epsilon}{RT} \right) \quad (36)$$

Een overzicht van de kinetische parameters die uit vergelijking (36) zijn te bepalen wordt gegeven in 4.2.4.

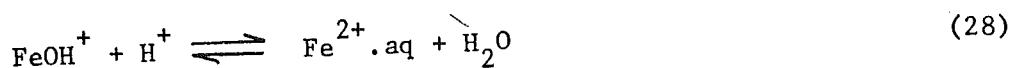
Voor de niet-stationaire kinetische parameters worden waarden opgegeven ^{12, 16, 17, 19)} zoals ook vermeld in 4.2.4. De verklaring van deze resultaten op grond van dit reactiemechanisme is nogal moeilijk; ze zouden zijn terug te voeren op kristallisatiestappen ¹⁷⁾. Hilbert et al. ¹⁶⁾ geven als verklaring voor de afwijkende waarden van de kinetische parameters de toename van de concentratie aan het oppervlak van $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$.

Bechet, Epelboin en Keddam ^{17,20)} gaven op grond van hun impedantie-metingen in sulfaatmilieu een enigszins gewijzigd consecutief mechanisme voor het oplossen van ijzer in het actieve gebied; de kinetische parameters voor dit reactiemechanisme worden ook in 4.2.4 vermeld.

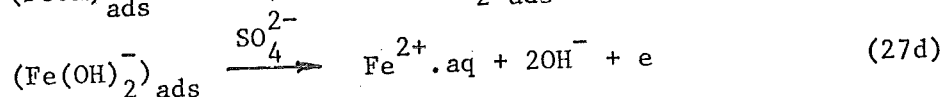
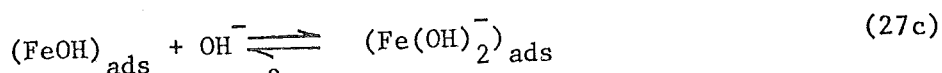
In dit reactiemechanisme verloopt reactie (26d) irreversibel (zie reactie (26) in 4.2.2) :



Parallel aan de reacties uit het Bockris-mechanisme



verlopen nu



Aangenomen wordt dat de reaktiesnelheidsconstanten van de reacties (26d), (27), (27c) en (27d) potentiaalafhankelijk zijn.

Schweickert, Lorenz en Friedburg²²⁾ verklaren de resultaten van hun impedantiemetingen met een potentiaalafhankelijke relaxatie van het oppervlak gecombineerd met een gekatalyseerd reaktiemechanisme. Dit reaktiemechanisme geldt voor het anodisch oplossen van ijzer in het actieve, transitieve en prepassieve gebied.

De reaktievergelijkingen zijn in het actieve gebied gelijk aan die van het Heusler-mechanisme; de kinetische parameters zijn in dit gebied gelijk aan die van het Bockris-mechanisme, zie 4.2.4. Het Bockris-mechanisme is echter niet mogelijk omdat extra kinetische parameters die bij impedantiemetingen verkregen worden een consecutief mechanisme uitsluiten. Ook het reaktiemechanisme van Epelboin (zie hierboven) zou daarom niet mogelijk zijn.

4.2.4. Overzicht van kinetische parameters

In tabel 5 wordt een overzicht gegeven van de (theoretische) waarde van de kinetische parameters bij de hiervoor besproken reaktiemechanismen in het geval van stationaire en niet-stationaire metingen; hierbij is aangenomen dat de doorgangsfactoren de waarde 0,5 hebben. De kinetische parameters zijn vermeld voor $T=25^{\circ}\text{C}$, de faktor $2,3RT/F$ heeft dan ongeveer de waarde 60 mV (exact berekend ³¹) 59,2 mV).

TABEL 5. Overzicht van kinetische parameters

kinetische parameters	Heusler (4.2.2)	Bockris (4.2.3)	Epelboin (4.2.3)	Lorenz (4.2.3)
$\frac{\partial \epsilon_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}}$ (mV)	-72	-60		
$\frac{\partial \log i_{\text{corr}}}{\partial \text{pH}}$	-0,4	-0,5		
b_a (mV)	30	40	60	40
n_{OH^-}	2	1	1	1
b'_a (mV)	60	(60)		
n'_{OH^-}	1	(0,5)		

4.2.5. Invloed van indifferente ionen en inhibitoren

Door de meeste auteurs wordt gesteld dat zowel sulfaat- als perchloraat-ionen zich bij het oplossen van ijzer relatief indifferent gedragen ^{13,16,17}). Dit hangt ook samen met het feit dat de bedekking van het elektrode-oppervlak met geadsorbeerde reaktietussenprodukten zich bij niet te hoge pH (waarbij het meeste onderzoek gedaan is) laat beschrijven met de adsorptie-isotherm van Langmuir met bedekkingsgraad $\theta \ll 1$. Daarentegen wordt in het al eerder genoemde onderzoek van Epelboin et al. ^{17, 20}) aangenomen dat SO_4^{2-} -ionen het reaktiemechanisme katalytisch beïnvloeden.

Omdat in de besproken reaktiemechanismen adsorptie aan het elektrode-oppervlak plaatsvindt ligt het voor de hand te veronderstellen dat aan de elektrolytoplossing toegevoegde inhibitoren, maar ook toevallige verontreinigingen in de oplossing, grote invloed hebben op het reaktiemechanisme van het oplossen van ijzer; Ferrari ^{1,11}) geeft een literatuuroverzicht van onderzoek waarbij inhibitoren werden toegevoegd aan de elektrolytoplossing. In andere dan sulfaat- en perchloraatmilieu vindt men ook andere reaktiemechanismen (bv. in Cl^- -milieu ^{16, 21}).

Bockris et al. ¹²) vermelden dat in ongezuiverde oplossingen een andere anodische Tafelhelling wordt gevonden (30 mV, de helling van het Heusler-mechanisme) dan in goed gezuiverde oplossingen. Volgens Kelly ¹⁸) treedt het Bockris-mechanisme alleen op wanneer geen verontreinigingen in oplossing aanwezig zijn. Deze laatste twee onderzoeken zijn in overeenstemming met wat Hilbert et al. ¹⁶) vermelden; zij waren in staat door het toevoegen van organische inhibitoren de oppervlakken van lage activiteit te blokkeren, waardoor het reaktiemechanisme veranderde van het niet-gekatalyseerde Bockris-mechanisme in het gekatalyseerde Heusler-mechanisme (4.2.1).

5. EXPERIMENTEN IN SULFAAT- EN PERCHLORAATMILIEU

5.1. Inleiding

Met de in hoofdstuk 2 beschreven meetmethode (galvanostatische pulsmetingen) werd het anodisch oplossen van zuiver ijzer in sulfaat- en perchloraatmilieu onderzocht. Hierbij is voor het meten van de elektrodepotentiaal zowel gebruik gemaakt van de kalomelelektrode geplaatst in de meetcel, als van de combinatie kalomelelektrode/hevel als ook van de in hoofdstuk 3 beschreven dual-referentie-elektrode (DRE).

De experimenten met de kalomelelektrode geplaatst in de meetcel dienden in combinatie met onmiddellijk daaraan voorafgaand uitgevoerde experimenten waarbij de combinatie kalomelelektrode/hevel en de DRE werden gebruikt om het in hoofdstuk 3 gegeven verband tussen het schijnbare Ohmse potentiaalverval IR_{Ω}' en het werkelijke Ohmse potentiaalverval IR_{Ω} te bepalen. De verdere experimenten zijn uitgevoerd met of de combinatie kalomelelektrode/hevel of de DRE als referentie-elektrode; het Ohmse potentiaalverval werd daarbij altijd met de DRE bepaald. Bij de in 5.6 vermelde resultaten wordt in een aantal gevallen het gemiddelde gegeven van de kinetische parameters bepaald in twee opvolgende experimenten met de twee referentie-elektroden.

De metingen werden uitgevoerd in het gebied waar alleen het anodisch oplossen van ijzer een rol speelt; de stroomsterkte bij de galvanostatische pulsen werd daartoe zo gekozen dat $\Delta\epsilon \equiv \epsilon - \epsilon_{\text{corr}} > 40-50 \text{ mV}$ (Tafelgebied, zie fig.4). Met de uit de opgenomen $\epsilon(t)$ -krommen bepaalde waarden van $\Delta\epsilon_p$ en $\Delta\epsilon_s$ kunnen respectievelijk een niet-stationaire en een stationaire Tafelrechte ($\Delta\epsilon$ vs $\log i$) worden getekend.

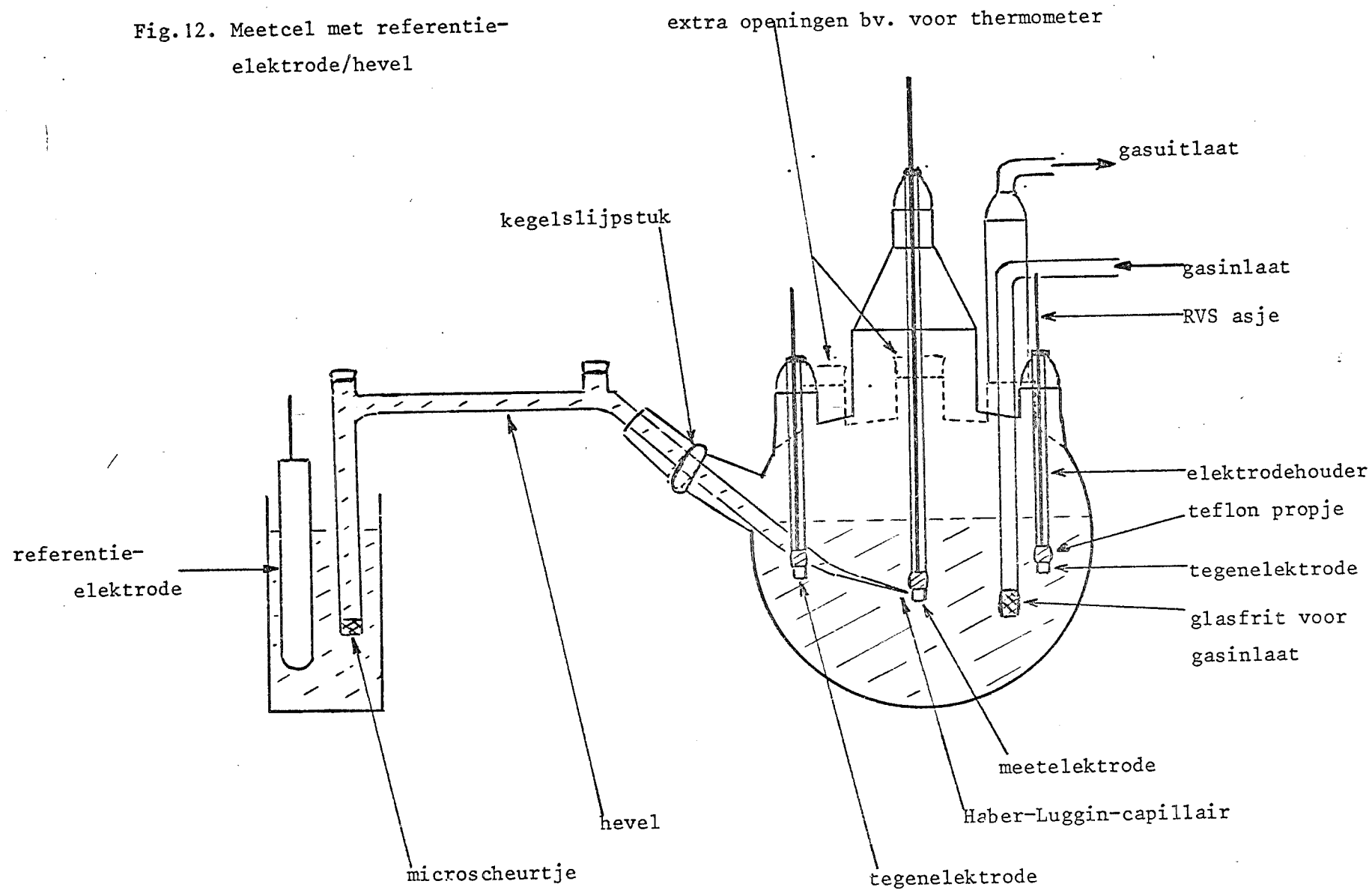
5.2 Meetcel en elektroden

5.2.1. Meetcel

De meetcel komt overeen met de algemeen in de Sectie Elektrochemie en Corrosie gebruikte soort cellen (gebaseerd op het drie-elektrodensysteem²) die aangeduid worden met de naam Greene-cellen. In fig.1 (schematisch) en in fig.12 is de meetcel getekend. Voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar de literatuur²⁸).

Al het glaswerk werd ontvet in chroomzuur en tijdens de duur van het onderzoek werd dit nog enige malen herhaald. Het schoonmaken

Fig.12. Meetcel met referentie-
elektrode/hevel



tussen de metingen werd uitgevoerd met Alconox, waarna veelvuldig gespoeld werd met milli-Q-water afkomstig uit een installatie van Millipore (soortelijk geleidingsvermogen van het milli-Q-water $< 10^{-7}$ S/cm).

5.2.2. Meetelektrode

De meetelektroden bestonden uit ijzer van grote zuiverheid, vacuum gesmolten en koud getrokken in stafvorm geleverd door Materials Research (France) S.A., Toulouse-Cedex.

De door de fabrikant opgegeven chemische analyse in ppm wordt gegeven in de volgende tabel.

TABEL 6. Chemische analyse van de meetelektroden in ppm

C	18,0	S	40,0	Ni	< 10,0
O	33,0	Ca	< 10,0	Mo	< 30,0
H	< 1,00	Ti	< 10,0	Ag	< 5,0
N	< 1,00	Cu	30,0	Sn	< 30,0
Al	60,0	Si	50,0	Pb	< 30,0
Mg	< 10,0	Cr	30,0		

andere elementen < 0,1 of niet-detecteerbaar

Uit de geleverde staafjes werden cilindertjes gemaakt met een diameter van 5 mm en een hoogte van 5,1 mm zodat de oppervlakte ongeveer 1 cm^2 bedroeg. De meetelektroden werden ontvet in aceton en daarna in alcohol (in beide gevallen ultrasoon) en spanningsarm gegloeid bij 500°C gedurende 2 h in vacuum (10^{-6} atm) en na het gloeien langzaam afgekoeld.

Tot aan het gebruik bij de experimenten werden de elektroden bewaard in een exsiccator; voordat de elektroden in de meetcel werden gebracht werden ze eerst geëetst en gepolijst:

etsen : 3 min in 6 M H_2SO_4

polijsten : 8 min in een mengsel van H_3PO_4 en H_2O_2 (2 : 1)

5.2.3. Tegenelektroden

Als tegenelektrode werden twee platina-cilindertjes gebruikt met een gezamenlijke oppervlakte van 2 cm^2 . Voor iedere meting werden de tegenelektroden gereinigd in een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur met de volgende samenstelling : $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 4$

5.2.4. Referentie-elektroden

Als referentie-elektrode werden gebruikt:

- a. verzadigde kalomelelektrode geplaatst in de meetcel
- b. verzadigde kalomelelektrode via een hevel met Haber-Luggin-capillair verbonden met de meetcel
- c. dual-referentie-elektrode (DRE) bestaande uit een verzadigde kalomelelektrode+hevel alsmede een Pt-draadelektrode+condensator (zie fig.1)
- e. verzadigde kwik-kwiksulfaatelektrode ⁺)

De verzadigde kalomelelektrode (SCE) heeft een elektrodepotentiaal van 236,3 mV NHE bij 25°C. De bij de C_{DL} -metingen in de standaardsulfaatoplossing (5.5) gebruikte verzadigde kwik-kwiksulfaatelektrode (SSE) heeft een elektrodepotentiaal van 643,8 mV NHE bij 25°C. De gebruikte hevel met HL-capillair heeft een weerstand van ca. 3 kΩ. De in de DRE gebruikte Pt-draadelektrode werd evenals de tegenelektroden vòòr iedere meting gereinigd in het salpeterzuur/zwavelzuurmengsel. De capaciteit C van de gebruikte condensator had een waarde van 0,1111 μF.

⁺) Bij de experimenten wordt de gebruikte referentie-elektrode met dezelfde letter vermeld (5.6) als waaronder ze hier worden genoemd. Onder d wordt daar verstaan een duplo-meting waarbij afwisselend een $\epsilon(t)$ -kromme werd opgenomen ten opzichte van de combinatie kalomelelektrode/hevel en ten opzichte van de dual-elektrode. Om die reden wordt de kwik-kwiksulfaat-elektrode hier onder e en niet onder d vermeld

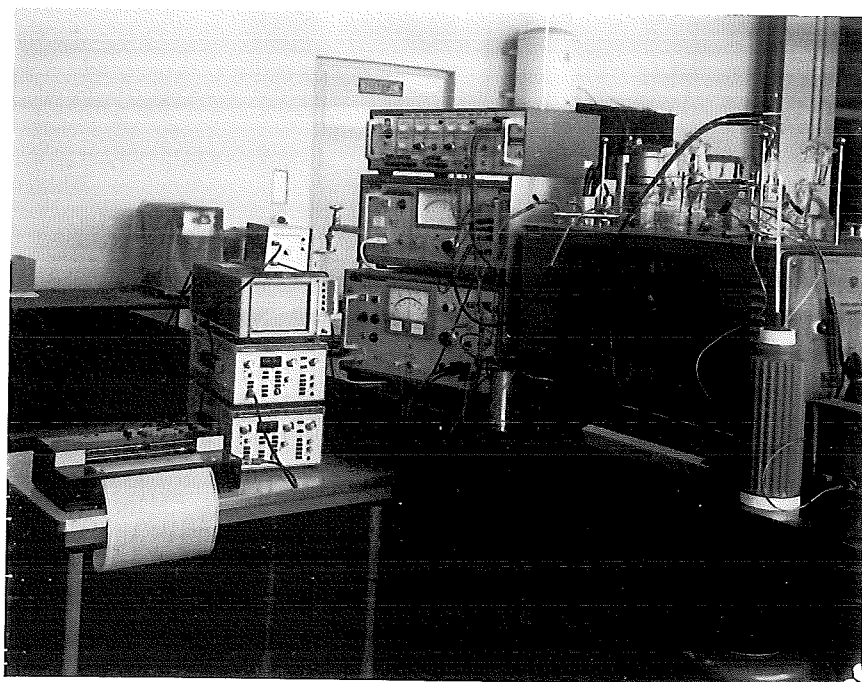


Fig.13. Overzicht van de gebruikte meetopstelling

5.3. Meetopstelling

De meetopstelling is reeds in hoofdstuk 2 besproken. In fig.1 is de gebruikte opstelling voor galvonostatische pulsmetingen getekend, in deze figuur is ook de gebruikte apparatuur vermeld. Fig.13 geeft ook een beeld van de gebruikte opstelling.

Om invloed van netstoringen op de metingen zoveel mogelijk te vermijden werd een wisselspanningsstabilisator gebruikt (MCB Reguvolt Model E / 500 W). Alle apparatuur werd gevoed via deze stabilisator en werd centraal geaard aan het aardeblok (fig.1); het aardeblok was via de potentiostaat verbonden met de aarde van de stabilisator.

5.4. Meetomstandigheden

De experimenten vonden plaats in 0,5 M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$)-oplossing en in 0,5 M ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$)-oplossing. De oplossingen werden ontluicht door middel van het doorleiden van zeer zuivere stikstof.

De elektrolytoplossingen werden bereid door uit te gaan van pro analyse chemicaliën en milli-Q-water. De oplossingen werden gezuiverd met norit. Hiertoe werd aan de bereide elektrolytoplossing 1 g norit toegevoegd, die gedurende 1 h in een erlenmeyer afgesloten van de lucht en tijdens roeren op de oplossing kon inwerken; de bedoeling van deze procedure was dat door adsorptie van verontreinigingen aan het norit de meetoplossing gezuiverd werd.

Verdere zuivering van de elektrolytoplossingen geschiedde door het toepassen van een voorelektrolyse in de meetcel (18 h, 10 mA, Pt-elektroden) ⁺).

⁺) Opgemerkt moet worden dat door een aantal auteurs ^{17,22,23)} geen zuivering wordt uitgevoerd, terwijl anderen ¹²⁾ uitgebreide zuivering van de elektrolytoplossing toepassen.

De experimenten werden uitgevoerd bij 25°C . De meetcel werd daartoe in een thermostaatbak (Tamson) geplaatst. Om storingen te vermijden werd de temperatuurregeling van de thermostaatbak niet ingeschakeld. Een verwarmingselement gevoed door het net via een variac werd gebruikt om het water in de thermostaatbak op de juiste temperatuur te brengen. De temperatuur van de meetoplossing werd gemeten via een koper-constantan thermokoppel, aangesloten op een lichtvlekgalvanometer (Kipp Microva AL 4), en tijdens de meting bijgeregeld door het met de hand instellen van de variac. De meettemperatuur was zo nauwkeurig te regelen en kan gesteld worden op $(25 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$.

5.5. Uitvoering van de experimenten

De uitvoering van de experimenten is voor een deel al ter sprake gekomen in de hoofdstukken 2 en 3.

De meetelektroden werden na etsen en polijsten ongeveer 1 h voor het begin van de eigenlijke meting in de meetoplossing geplaatst om een stabiele toestand te bereiken. Het bereiken van een stabiele corrosiepotentiaal wordt bevorderd door de meetelektroden anodisch te polariseren. Dit gebeurde door de elektroden te onderwerpen aan anodische pulsen (pulsen van 10 mA en een duur van 0,1 s, bv. om de 3 min)⁺.

Voor en na de metingen werd de dubbellaagcapaciteit bepaald door bij een anodische stroompuls van 10 mA en een duur van 1 ms het verloop van de elektrodepotentiaal op de transientrecorder (met de kleinst mogelijke tijdbasis, namelijk 0,2 μs per stap) op te nemen. De dubbellaagcapaciteit kan uit de opgenomen $\epsilon(t)$ -kromme worden bepaald op de manier zoals in 2.6 is aangegeven. De bedoeling was dat vòòr en nà de pulsingen dezelfde dubbellaagcapaciteit werd gemeten in de meetoplossing zodat daaruit geconcludeerd kon worden dat het actieve elektrode-oppervlakte

⁺) Om hetzelfde doel te bereiken polariseerden Lorenz en medewerkers²²⁾ de elektrode met een anodische stroom van 70 mA/cm^2 gedurende 5 min.

vlak tijdens het experiment constant was gebleven.

De pulsmetingen werden in het algemeen uitgevoerd door de elektrode te onderwerpen aan zeer korte ($< 0,1$ s, de pulsduur afhankelijk van de stroomsterkte en het milieu) stroompulsen van 5-50 mA (bij een aantal experimenten in sulfaatmilieu 1-50 mA) zodat de niet-stationaire anodische piekwaarde in de elektrodepotentiaal gemeten kon worden. Bij een aantal van deze stroomsterkten werd een puls van 1 of 3 s lengte gegeven (in het begin van het onderzoek 1 s, later 3 s). Door gebruik te maken van twee transientrecorders kan bij deze stroomsterkten zowel de piekwaarde $\Delta\epsilon_p$ worden bepaald als de waarde van $\Delta\epsilon$ na de piek waaruit $\Delta\epsilon_s$ kan worden berekend op de manier zoals in 2.5.1 is beschreven. ⁺)

Nadat aan het eind van een meting de dubbellaagcapaciteit in de meetoplossing was bepaald werd de meetelektrode geplaatst in een met zeer zuivere stikstof ontluchte 0,5 M ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$)-oplossing met pH = 2,5. In deze standaardsulfaatoplossing werd na een half uur wachten om de elektrode een stabiele toestand te laten bereiken, de dubbellaagcapaciteit bepaald, dit om het actieve elektrode-oppervlak van de verschillende meetelektroden onderling te vergelijken. De referentie-elektrode bij deze laatste C_{DL} -bepaling was een verzadigde kwik-kwiksulfaatelektrode geplaatst in de meetcel.

⁺) Het geven van korte pulsen is noodzakelijk om het actieve oppervlak van de meetelektroden tijdens de meting niet te veel te veranderen. Wat betreft de pulsduur is de uitvoering van de experimenten zoals die in de literatuur wordt beschreven moeilijk te begrijpen; zo vermelden Bockris et al. ¹²⁾ pulsen van 0,05-100 mA bij een pulsduur van 0,1-10 s en Ferrari ¹⁾ pulsen van 0,1-100 mA bij een pulsduur van enkele s tot enkele min.

Bij de experimenten in de meetoplossingen werden de referentie-elektroden gebruikt die in 5.2.4 onder de letters a, b en c worden genoemd. Opgemerkt moet worden dat bij de experimenten waarbij de kalomel-elektrode geplaatst was in de meetcel (a), en die dienden om het verband tussen IR'_{Ω} en IR_{Ω} te bepalen eerst de experimenten met kalomelelektrode/hemel (b) en DRE (c) werden uitgevoerd; pas daarna werd de kalomelelektrode in de meetcel geplaatst om een aantal waarden van $\Delta\epsilon_p$ op te nemen gedurende korte tijd. Dit om verontreiniging van de meetoplossing met Cl^- -ionen te voorkomen

De pH-metingen werden uitgevoerd met behulp van een Philips Digital pH-meter PW 9408 . De nauwkeurigheid bedraagt 0,05 pH-eenheid.

Wat betreft de uitvoering van de experimenten kan het volgende nog worden opgemerkt. Om na een stroompuls ϵ_{corr} eerder zijn beginwaarde weer te laten bereiken (wat na vooral lange pulsen lange tijd kan duren) werd door Ferrari ¹⁾ aan het eind van iedere puls een kleine puls in tegengestelde richting toegepast; dit was gebaseerd op een artikel van Bockris ¹²⁾ die echter alleen maar een kleine anodische puls aan het eind van een kathodische vermeldt. Gezien de vorm van de $\epsilon(t)$ -kromme aan het eind van een anodische puls ¹³⁾ is het dan toepassen van een kathodische puls niet zo gunstig. De elektrodepotentiaal bereikt aan het eind van een anodische stroompuls namelijk een kathodische piekwaarde (een vergelijkbaar effect als het optreden van de anodische piekwaarde $\Delta\epsilon_p$ aan het begin van de puls ¹³⁾)).

5.6 Resultaten van de experimenten in sulfaat- en perchloraatmilieu

5.6.1. Meetmethode

De dubbellaagcapaciteit C_{DL} kon goed gebruikt worden om na te gaan of het actieve oppervlak van de elektrode constant gebleven was tijdens de proef. Dat het bepalen van C_{DL} met behulp van de raaklijn getrokken aan de $\epsilon(t)$ -kromme in het punt $90 \mu s$ na het begin van de puls nog acceptabel is (zie appendix 3) bleek uit de vorm van de $\epsilon(t)$ -krommen: in de meeste meetoplossingen viel tussen 70 en $170 \mu s$ die raaklijn samen met de $\epsilon(t)$ -kromme.

De gevonden dubbellaagcapaciteit in de standaardsulfaatoplossing ($0,5 \text{ M } (H_2SO_4 + Na_2SO_4)$)-oplossing, $pH = 2,5$) verschilde niet van die in de meetoplossing en bedroeg bij alle experimenten $0,7-0,8 \text{ F/m}^2$. De geometrische oppervlakte van de meelektroden bedroeg ongeveer 1 cm^2 .

Bij niet te lange pulsduur en een beperkt aantal pulsen blijkt het mogelijk te zijn het actieve oppervlak van de elektrode tijdens de meting constant te houden, wanneer de elektrode bij het begin van de meting een stabiele corrosiepotentiaal heeft. Hiervoor moet de elektrode voldoende lang in de elektrolytoplossing hebben gestaan en al anodisch gepolariseerd zijn geweest. In dit onderzoek werden voor het laatste ook pulsen gebruikt.

5.6.2. Polarisatiekrommen

De gemeten waarden van $\Delta\epsilon_p$ en de gemeten of, indien nodig, berekende (2.5.1) waarden van $\Delta\epsilon_s$ werden na correctie voor het Ohmse potentiaalverval (dat werd bepaald uit het schijnbare Ohmse potentiaalverval in de met de DRE als referentie-elektrode opgenomen $\epsilon(t)$ -kromme bij een stroompuls van 10 mA en een duur van 1 ms , zie 3.7) uitgezet tegen $\log i$, en met de methode van de kleinste kwadraten werden de bij de meetpunten behorende niet-stationaire en stationaire Tafelhellingen b'_a en b_a bepaald.

De resultaten worden voor sulfaatmilieu vermeld in tabel 7 en voor perchloraatmilieu in tabel 8. De letters geven de gebruikte referentie-elektrode weer zoals in 5.2.4 wordt aangegeven. De letter d geeft een duplo-meting aan: hierbij werden afwisselend de combinatie kalomel-elektrode/hevel en de DRE als referentie-elektrode gebruikt. De in de tabellen vermelde Tafelhellingen zijn het gemiddelde van de twee metingen; de metingen met de DRE als referentie-elektrode zijn bruikbaar bij niet te hoge i (zie 3.8).

In de gevonden polarisatiekrommen, die schematisch worden weergegeven in fig.14, blijkt een knik op te treden: voor het oplossen van ijzer in perchloraatoplossingen bij ongeveer $9-10 \text{ mA/cm}^2$, in sulfaatoplossingen bij ongeveer $6-7 \text{ mA/cm}^2$. Het gebied voor de knik wordt A genoemd, het gebied na de knik B. In de tabellen 7 en 8 worden daarom de Tafelhellingen onderscheiden met A en B. De corrosiestroomdichtheden zijn berekend uit de polarisatiekrommen van gebied A.

De corrosiestroomdichtheid i_{corr} wordt bepaald uit het snijpunt van de Tafellijn met ϵ_{corr} . Is in gebied A zowel de stationaire als de niet-stationaire Tafellijn bepaald dan is i_{corr} het gemiddelde van de waarden verkregen met behulp van die twee Tafellijnen.

5.7. Kinetische parameters

In fig.15 zijn de gemiddelden van de bij de verschillende metingen bepaalde corrosiepotentialen ϵ_{corr} uitgezet als functie van de pH zowel voor de experimenten in sulfaat- als in perchloraatmilieu. De waarden van $\partial \epsilon_{\text{corr}} / \partial \text{pH}$, die zijn bepaald met de methode van de kleinste kwadraten worden vermeld in tabel 9.

Voor het bepalen van de elektrochemische reactieorde $n_{\text{OH}^-} = \partial \log i_a / \partial \text{pH}$ werd bij de constante elektrodepotentiaal $\epsilon = -500 \text{ mV SCE}$ voor de verschillende experimenten de anodische stroomdichtheid uit de polarisatiekromme bepaald. Uit de verkregen punten ($\log i_a$, pH) werd daarna met de methode van de kleinste kwadraten n_{OH^-} berekend. De gevonden waarden worden vermeld in tabel 9.

Wegens de grote spreiding was het niet mogelijk $\partial \log i_{\text{corr}} / \partial \text{pH}$ te bepalen.

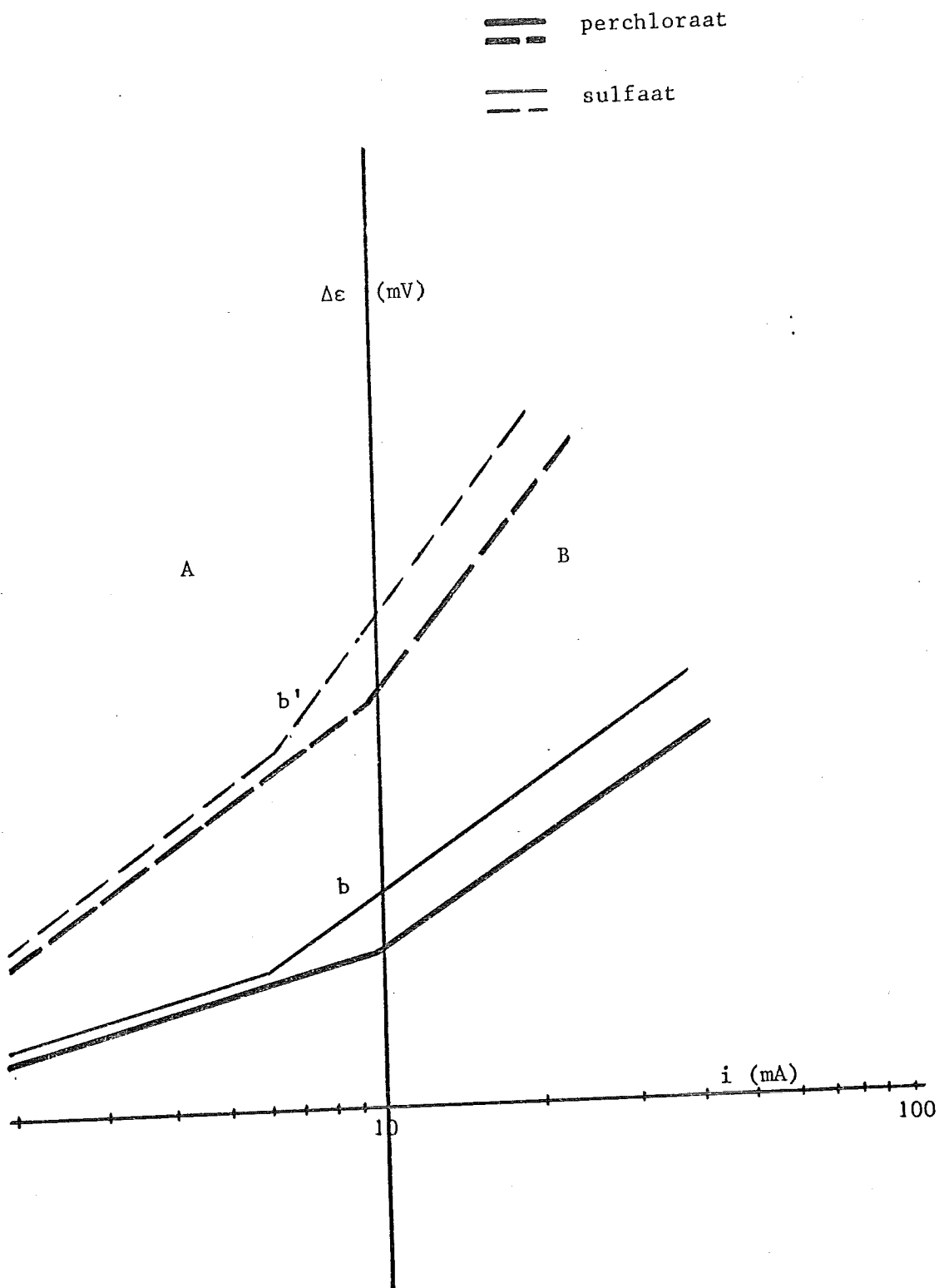


Fig.14. Vorm van de gemeten polarisatiekrommen in sulfaat- en perchloraatmilieu

TABEL 7. Resultaten van de anodische pulsmetingen in sulfaatmilieu

exp.	pH	ref. elektr.	$-E_{corr}$ (mV SCE)	A		B		i_{corr} (A/m ²)
				b'_a (mV)	b_a (mV)	b'_a (mV)	b_a (mV)	
4	1,2	c	535	64	35	80		1,2
5	"	c	535			85	62	
6	"	c	535	66		81	67	1,1
8	1,3	c	538			92		
49	"	a	537			79		
50	"	d	539		33	72		0,6
51	"	a	539			76		
52	"	d	539			78		
53	"	a	538			78		
54	"	d	538	60		76	59	3,3
26	1,4	c	555			82		
27	"	c	553			83		
28	"	c	553	59	35	91	61	0,7
29	"	b	548			83		
30	"	c	548			82		
31	"	a	549			83		
32	"	d	545		36	82		1,0
33	"	d	546			90	58	
16	1,7	c	565			93	60	
17	"	c	565			95	69	
1	2,0	b	590	59	34			1,2
2	2,4	b	621	67		83	64	1,4
3	"	c	621	59	34	77		1,1
7	"	c	620	61	27	91	58	1,3
47	2,5	a	625			79		
48	"	d	625	59				0,9
11	3,2	c	663			95	55	
12	"	c	665			82	61	
10	3,6	c	687			87	64	
13	"	c	686	64		83	58	1,2
15	"	c	684			79		

TABEL 8. Resultaten van de anodische pulsmetingen in perchloraatmilieu

exp.	pH	ref. elektr.	$-E_{corr}$ (mV SCE)	A		B		i_{corr} (A/m ²)
				b'_a (mV)	b_a (mV)	b'_a (mV)	b_a (mV)	
18	0,9	c	507	61	33	84	56	1,5
19	"	c	500			85	57	
45	1,0	a	515			75		1,6
46	"	d	515			82		
20	"	c	510		34	86		
21	"	c	507	60	30	83		
22	"	c	507		33	81	55	
37	1,5	c	526	63	32	79		2,2
38	"	c	526	61	26	84		1,8
39	"	c	527		32	77		1,1
40	"	c	532	58	30	78		2,4
55	"	d	537	67		88		0,8
56	"	d	537	67		48		1,0
57	"	a	540			78		0,5
58	"	d	540	57		74		
59	2,0	a	560	62		78		3,5
60	"	d	560	65	28			2,7
61	"	a	565	65		81		3,8
62	"	d	566	59	28			1,1
63	2,5	a	600	57		80		1,9
64	"	d	600	54	33			2,1
65	"	a	610	65		84		2,8
66	"	d	610	59	28			1,5
67	3,1	a	690	55		90		0,3
68	"	d	690			89	73	0,5
69	"	d	690	58		84		
70	"	d	690	57		79	54	0,9

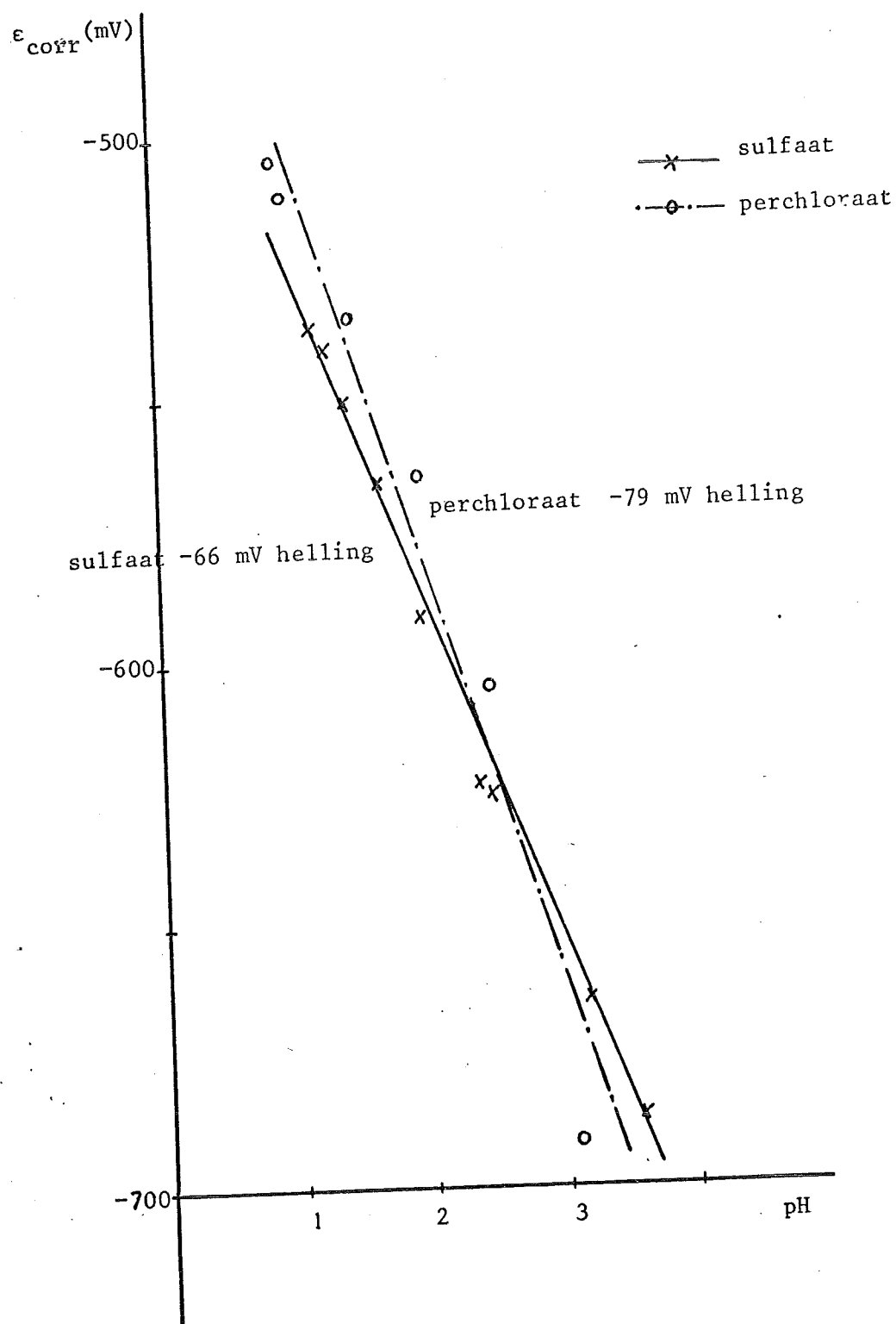


Fig.15. De verandering van de corrosiepotentiaal met de pH

TABEL 9. Bepaalde kinetische parameters in 0,5 M ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$)-oplossing en in 0,5 M ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$)-oplossing bij 25 °C

kin. parameters	sulfaat	perchloraat
$\partial \epsilon_{\text{corr}} / \partial \text{pH}$ (mV)	-66 ($r=0,97$)	-79 ($r=0,96$)
Gebied A		
b_a (mV)	34 ± 3	31 ± 3
n_{OH^-}	2,14 ($r=1,00$)	2,13 ($r=0,99$)
b'_a (mV)	62 ± 3	61 ± 4
n'_{OH^-}	0,96 ($r=0,99$)	1,21 ($r=0,99$)
Gebied B		
b_a (mV)	61 ± 4	59 ± 8
n_{OH^-}	1,13 ($r=0,98$)	1,15 ($r=1,00$)
b'_a (mV)	83 ± 6	82 ± 5
n'_{OH^-}	0,78 ($r=0,97$)	0,88 ($r=1,00$)

r = correlatiecoëfficiënt

$\pm$ = standaarddeviatie

5.8. Discussie

De waarde van de gemeten dubbellaagcapaciteit is ongeveer $0,7-0,8 \text{ F/m}^2$ bij alle metingen, zowel in de standaardsulfaatoplossing ($\text{pH} = 2,5$) als in de sulfaat- en perchloraatmeetoplossingen. Invloed van pH en indifferente ionen op C_{DL} wordt dus niet gevonden.

Door het constant blijven van C_{DL} , en dus het ongeveer gelijk zijn van het actieve elektrode-oppervlak bij de verschillende metingen hoeft geen correctie toegepast te worden om de bij de metingen gevonden waarden van i_{corr} met elkaar te vergelijken. De geweldige spreiding waar- door $\partial \log i_{corr} / \partial \text{pH}$ niet bepaald kan worden blijft dus bestaan. Deze spreiding in i_{corr} werd ook door Ferrari ¹⁾ gevonden. Afwijkingen in i_{corr} kunnen optreden door de waargenomen sprongen in de polarisatie- kromme die het gevolg zijn van veranderen van het meetbereik van de tran- sientrecorder(s); de grote variatie in waarden van i_{corr} kan hier echter niet mee verklaard worden.

De waargenomen knik in de Tafellijnen (fig.14) wijst op veran- dering van reaktiemechanisme. Vetter ⁹⁾ vermeldt dat een knik in de Ta- fellijn kan voorkomen bij een reaktiemechanisme met meerdere doorgangs- reakties. Bockris ¹²⁾ vermeldt een verandering van Tafelhelling in niet rigoreus gezuiverde oplossingen. Ook Cavallaro et al. ²⁷⁾ vonden veran- deren van Tafelhelling in sulfaat- en perchloraatmilieu. In tabel 10 worden de door verschillende auteurs gevonden kinetische parameters vergeleken met de resultaten van het huidige onderzoek.

TABEL 10. In de literatuur vermelde kinetische parameters

kin. par.	Cavallaro et al. ²⁷⁾		Bockris ¹²⁾	dit onderzoek	
	SO_4^{2-}	ClO_4^-	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-
Gebied A					
b_a (mV)	60	70	30	34	31
Gebied B					
b_a (mV)	30	40	60	61	59

Opvallend is de grote overeenkomst met de resultaten van Bockris . De resultaten van Cavallaro bij vergelijkbare metingen laten zien dat grote terughoudendheid is geboden bij het interpreteren van gevonden kinetische parameters; ook al eerder vermelde (4.2.4) resultaten van het onderzoek van Lorenz ²²⁾ en van Epelboin ²⁰⁾ maken dit duidelijk.

Vergelijkt men de voor gebied A gevonden kinetische parameters met de parameters die gelden voor het Heusler- en het Bockris-mechanisme dan blijkt er goede overeenkomst te bestaan met die van het Heusler-mechanisme; Ferrari ¹⁾ vond voor sulfaatmilieu de kinetische parameters van het Bockris-mechanisme, echter met een behoorlijke spreiding. In de volgende tabellen 11 en 12 worden de resultaten van het huidige onderzoek vergeleken met de kinetische parameters van het Heusler- en van het Bockris-mechanisme en met de resultaten van het onderzoek van Ferrari.

TABEL 11. De voor gebied A gevonden kinetische parameters vergeleken met literatuurwaarden; $\alpha = 0,5$, $T = 25$ °C

	Heusler- mech.	Bockris- mech.	Ferrari SO_4^{2-}	dit onderzoek SO_4^{2-} ClO_4^-	
$\partial \epsilon_{corr} / \partial pH$ (mV)	-72	-60	-55	-66	-79
b_a (mV)	30	40	43	34	31
n_{OH^-}	2	1	1,3	2,14	2,13
b'_a (mV)	60	(60)	67	62	61
n'_{OH^-}	1	(0,5)	-	0,96	1,21

TABEL 12. De voor gebied B gevonden kinetische parameters vergeleken met literatuurwaarden; $\alpha = 0,5$, $T = 25^\circ\text{C}$

	Heusler- mech.	Bockris- mech.	Ferrari ClO_4^-	dit onderzoek	
				SO_4^{2-}	ClO_4^-
$\partial \epsilon_{\text{corr}} / \partial \text{pH}$ (mV)	-72	-60	-78	-66	-79
b_a (mV)	30	40	64	61	59
n_{OH^-}	2	1	1,4	1,13	1,15
b'_a (mV)	60	(60)	79	83	82
n'_{OH^-}	1	(0,5)	-	0,78	0,88

Lorenz en medewerkers ¹⁶⁾ vermelden dat door gloeien de aktiviteit van het elektrode-oppervlak kan veranderen, waardoor verandering van reaktiemechanisme kan optreden. In tabel 13 worden in de literatuur vermelde gloeitemperaturen en Tafelhellingen vergeleken met die van dit onderzoek.

TABEL 13. Tafelhelling en de temperatuur waarbij de elektrode gegloeid is

literatuur	gloeitemp. $^\circ\text{C}$	b_a (mV)
Lorenz en medewerkers ¹⁶⁾	> 700	40
	< 600	30
Lorenz en medewerkers ²²⁾	1100	40
dit onderzoek	500	30

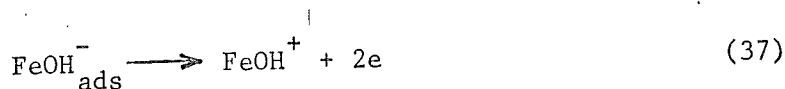
Uit deze tabel blijkt dat mogelijk na gloeien bij hogere temperatuur $b_a = 40$ mV zal worden gevonden. Ook van belang zijn de opmerkingen van Kelly¹⁸⁾ dat het Bockris-mechanisme alleen kan worden gevonden bij afwezigheid van verontreinigingen; organische molekulen kunnen de plaatsen met lage oppervlakte-aktiviteit blokkeren¹⁶⁾. Beide oorzaken zijn mogelijk verantwoordelijk voor het feit dat in dit onderzoek voor gebied A de kinetische parameters van het Heusler-mechanisme werden gevonden.

In tabel 12 worden de voor gebied B gevonden kinetische parameters vergeleken met literatuurwaarden. Opvallend is de goede overeenkomst met de door Ferrari¹⁾ in perchloraatmilieu bepaalde kinetische parameters.

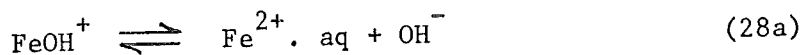
Ferrari geeft als mogelijk reaktiemechanisme



gevolgd door de snelheidsbepalende stap



waarna afhankelijk van de pH



Dit reaktiemechanisme werd door Felloni²⁶⁾ afgeleid voor het oplossen van ijzer in chloride-milieu bij $\text{pH} < 2$ waar sterke interactie tussen Cl^- -ionen en Fe-adatomen plaats zou vinden. Volgens Lorenz²¹⁾ is de invloed van chloride-ionen op het reaktiemechanisme van ijzer pas bij grote Cl^- -concentraties merkbaar (het plaatsen van de kalomel-elektrode in de meetcel zou dan dus niet uitmaken²³⁾)).

Hoewel de gevonden stationaire kinetische parameters met dit reaktiemechanisme verklaard kunnen worden is groot voorbehoud op zijn plaats. De mogelijkheid van de vorming van $\text{FeOH}_{\text{ads}}^-$ -ionen werd door de schrijver in de literatuur verder niet gevonden, en hij sluit de mogelijkheid van beïnvloeding van het reaktiemechanisme door verontreinigingen niet uit.

Behalve in het mechanisme van Heusler is het verklaren van de niet-stationaire kinetische parameters moeilijk. Als mogelijke verklaring wordt in de literatuur²⁴⁾ het optreden van superpolarisatie van het elektrode-oppervlak genoemd (met een relaxatietijd in de orde van 1 s).

6. CONCLUSIES

Bij het anodisch oplossen van ijzer in sulfaat- en perchloraatmilieu zijn in de polarisatiekromme twee gebieden met een Tafelrechte te onderscheiden. Voor het gebied bij lage stroomdichtheid worden kinetische parameters gevonden die overeenkomen met die van het Heusler-mechanisme. Of dit het gevolg is van verontreinigingen zou moeten blijken wanneer de elektroden op hogere temperatuur gegloeid zouden worden. De overeenkomst met experimenten van Bockris in niet-gezuiverde oplossingen wijst op de aanwezigheid van verontreinigingen.

De stationaire kinetische parameters voor het gebied in de polarisatiekromme bij hogere stroomsterkte kunnen worden verklaard met het mechanisme dat door Felloni is opgesteld voor het oplossen van ijzer in chloride-milieu. Gelet op voorbeelden in de literatuur is het interpreteren van afwijkende kinetische parameters echter erg moeilijk, en bij het aanduiden van een mogelijk reaktiemechanisme als verklaring voor afwijkende waarden van parameters moet grote terughoudendheid worden betracht. Mogelijk dat ook hier verontreinigingen een rol spelen.

Bij het toepassen van de dual-referentie-elektrode in galvanostatische schakelingen moet er rekening mee worden gehouden dat de waarde van de gemeten grootheden kan worden beïnvloed. Meer theoretische achtergrond is nodig om de gevonden verschijnselen te kunnen verklaren.

7. SAMENVATTING / SUMMARY

In dit onderzoek werd de in de literatuur in verband met potentiostatische metingen genoemde dual-referentie-elektrode (DRE) gebruikt voor galvanostatische metingen. Daarbij bleek dat het toepassen van de DRE in een galvanostatische schakeling niet zonder meer mogelijk is. Er moet rekening mee worden gehouden dat de waarde van de gemeten grootheden (het Ohms potentiaalverval IR_{Ω} , de dubbellaagcapaciteit C_{DL} en de anodische piekwaarde in de elektrodepotentiaal) kan worden beïnvloed door het gebruik van de DRE.

Experimenteel werd een verband bepaald tussen het gemeten schijnbare Ohmse potentiaalverval bij gebruik van de DRE en het werkelijke Ohmse potentiaalverval.

Als aanloop tot verder onderzoek werd het anodisch oplossen van zuiver ijzer in sulfaat- en perchloraatoplossingen onderzocht met behulp van galvanostatische pulsmetingen. In de gevonden polarisatiekrommen blijken twee gebieden met een Tafelrechte te onderscheiden te zijn (namelijk één bij lage stroomsterkte en één bij hogere stroomsterkte) met een stationaire Tafelhelling van resp. 30 en 60 mV. De niet-stationaire Tafelhellingen zijn resp. 60 en 80 mV.

De bepaalde kinetische parameters voor het eerste gebied bij lage stroomsterkte komen overeen met die van het Heusler-mechanisme; ook de uitgangstoestand van het ijzer (koudvervormd, gegloeid bij 500°C) maakt het optreden van dit reaktiemechanisme in het licht van de experimenten van Lorenz en medewerkers waarschijnlijk.

De knik in de Tafellijnen kan het gevolg zijn van een verandering in het reaktiemechanisme. De interpretatie van de bepaalde kinetische parameters bij hogere stroomsterkte is moeilijk. Met de in de literatuur genoemde reaktiemechanismen voor het oplossen van ijzer bij aanwezigheid van chloride-ionen zijn de gevonden waarden voor de stationaire kinetische parameters weliswaar te verklaren, maar ook door aanwezigheid van verontreinigingen (waarbij dan ook chloride-ionen een rol kunnen spelen) kan het reaktiemechanisme veranderen. De overeenkomst met de experimenten van Bockris in niet-rigoreus gezuiverde oplossingen is in dit verband treffend.

In this research the dual reference electrode (DRE) mentioned in literature in connection with potentiostatic measurements was used for galvanostatic measurements. Application of the DRE in a galvanostatic circuit is not possible without problems because the value of the measured quantities (ohmic drop, double layer capacitance, anodic peak-value of electrode potential) may be influenced by the use of the DRE.

A relation between the measured apparent ohmic drop when the DRE is used and the real ohmic drop was determined experimentally.

As a start to further research the anodic dissolution of pure iron in sulfate and perchlorate solutions was investigated with the aid of galvanostatic pulse measurements. In the thus measured polarization curves one can distinguish two regions (one for low current densities and one for higher current densities) with a steady-state Tafel slope of 30 and 60 mV, respectively. The nonsteady-state Tafel slopes are 60 and 80 mV, respectively.

The kinetic parameters determined in the first region (at low current densities) are consistent with the Heusler-mechanism; the condition of the iron (cold worked, annealed at 500°C) also points to the probable occurrence of this reaction mechanism.

The sharp bend in the Tafel curve may be the result of a change of reaction mechanism.

The interpretation of the kinetic parameters at higher current densities is difficult. The reaction mechanisms mentioned in literature for the dissolution of iron in the presence of chloride ions can possibly explain the determined values of the steady-state kinetic parameters, but the presence of impurities (which include chloride ions) can also change the reaction mechanism. The resemblance with Bockris' experiments in not-rigorously purified solutions is striking in this regard.

8. LITERATUUR

- 1) Ferrari, G.M., Afstudeerverslag Tussenafdeling der Metaalkunde, T.H.Delft (1978)
- 2) Bakker, G., 'Elektrodekinetika', Lab. voor Metaalkunde, T.H.Delft (1971) 12
- 3) Bakker, G., *ibid.*, 92-99
- 4) Bakker, G., 'Theorie en toepassing van de galvanostatische-step-methode (chronopotentiometrie)', Intern rapport Sectie Elektroch. en Corr., Lab. voor Metaalkunde, T.H.Delft (1979)
- 5) Herrmann, C.C., G.C.Perrault, A.A.Pilla, Anal. Chem. 40 (1968) 1173-1174
- 6) Handleiding potentiostaat Wenking 68 FR 0.5, Gerhard Bank Elektronik, Göttingen
- 7) Vetter, K.J., 'Elektrochemische Kinetik', Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961) 299-302
- 8) Vetter, K.J., *ibid.*, 125-127, 336-337
- 9) Vetter, K.J., *ibid.*, 129-133
- 10) Hoogendam, P., 'Reaktiemechanisme en kinetische parameters van het redoxsysteem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de hypothese van Vetter en Plieth', Intern rapport Sectie Elektroch. en Corr., Lab. voor Metaalkunde, T.H.Delft (1979) 15-39
- 11) Ferrari, G.M., 'Onderzoek naar het reaktiemechanisme van de elektrode-reaktie $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ', Intern rapport Sectie elektroch. en Corr., Lab. voor Metaalkunde, T.H.Delft (1976)
- 12) Bockris, J.O'M., D.Drazic, A.R.Despic, Electrochim. Acta 4 (1961) 325-361
- 13) Heusler, K.E., Z. Elektroch. 62 (1958) 582-587
- 14) Bonhoeffer, K.F., K.E.Heusler, Z. Elektroch. 61 (1957) 122-123
- 15) Kabanov, B., R.Burstein, A.Frumkin, Disc. Faraday Soc. 1 (1947) 259-269
- 16) Hilbert, F., Y.Miyoshi, G.Eichkorn, W.J.Lorenz, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1919-1926
- 17) Lorbeer, P.F., Dissertation, T.H.Karlsruhe (1978)
- 18) Kelly, E.J., J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 124-131
- 19) Kelly, E.J., J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 1111-1119

- 20) Bechet, B., I.Epelboin, M.Keddam, J. Electroanal. Chem. 76 (1977) 129-134
- 21) Lorenz, W.J., Corr. Sci. 5 (1965) 121-131
- 22) Schweickert, H., W.J.Lorenz, H.Friedburg, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1693-1701
- 23) Schweickert, H., Dissertation, T.H.Karlsruhe (1978)
- 24) Harrison, J.A., W.J.Lorenz, Electrochim. Acta 22 (1977) 205-207
- 25) Ferrari, G.M., persoonlijke mededeling
- 26) Felloni, L., Corr. Sci. 8 (1968) 133-148
- 27) Cavallaro, L., L.Felloni, G.Trabanelli, F.Pulidori, Electrochim. Acta 9 (1964) 485-494
- 28) Greene, N.D., 'Experimental electrode kinetics', Rensselaer Polytechnic Inst., Troy (New York) (1965)
- 29) Handbook of Chem. and Ph. (R.C.Weast, ed.), 56th ed., CRC Press Cleveland (Ohio) (1975-1976) D-258, 262
- 30) ibidem, B-101
- 31) ibidem, F-233, 234

APPENDIX 1

Het oplossen van de ijzerelektrode tijdens de meting

Wanneer de cilindrische elektrode tijdens de proef uniform wordt aangetast zullen de afmetingen (de straal r , de hoogte h) met een bedrag Δ verminderen. Voor de proef heeft de elektrode een oppervlakte A_1 en een volume V_1 , na de proef zijn dit resp. A_2 en V_2 (r, h en Δ in m, zodat $A_{1,2}$ in m^2 en $V_{1,2}$ in m^3). We kunnen nu schrijven:

$$A_1 = \pi r^2 + 2\pi rh \quad (A1)$$

$$V_1 = \pi r^2 h \quad (A2)$$

$$A_2 = \pi(r-\Delta)^2 + 2\pi(r-\Delta)(h-\Delta) \approx \pi r^2 + 2\pi rh - 2\pi\Delta(2r+h) \quad (A3)$$

$$V_2 = \pi(r-\Delta)^2(h-\Delta) \approx \pi r^2 h - \pi r\Delta(r+2h) \quad (A4)$$

$$\text{zodat } V_1 - V_2 = \pi r\Delta(r+2h) = \Delta A_1 \quad (A5)$$

Door een stroomsterkte van I A gedurende t s (door de corrosiestroomsterkte en de opgelegde anodische pulsen) gaat aan ijzer in oplossing een hoeveelheid

$$G = It/2F \text{ kmol of } GM/\rho \text{ m}^3$$

waarin: M	: mol.gewicht van Fe	: 55,847	kg/kmol	30)
ρ	: dichtheid van Fe	: 7860	kg/m ³	30)
F	: getal van Faraday	: 9,6485.10 ⁷	C/kmol	31)

Nu is met behulp van (A5) Δ te berekenen:

$$\Delta = G \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{A_1} = \frac{It}{2F} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{\pi r(r+2h)} \quad (A6)$$

Met de door Bockris et al.¹²⁾ gegeven waarde voor de corrosiestroomdichtheid $i_{\text{corr}} = 3,2 \text{ A/m}^2$ (pH=1,2) en de volgende afmetingen van de meetelektrode: $r = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $h = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, alsmede een proefduur van 4h vindt men dat $4,6/2F$ kmol ijzer oplost; door de anodische pulsen (5-50 mA gedurende 3 s) lost $0,6/2F$ kmol ijzer op. In totaal $G = \frac{5,2}{2F}$ kmol.

Formule (A6) geeft dan $\Delta = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$; voor de verandering van het (geometrische) oppervlak vindt men $A_2/A_1 = 0,999$.

APPENDIX 2

Schatting van R_{Ω} met behulp van de lineaire en de cilindrische formule

Door extrapolatie van literatuurwaarden ²⁹⁾ vindt men voor het soortelijk geleidingsvermogen van 0,01 m H_2SO_4 en 0,49 m $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ resp. 0,86 en $5,3 \Omega^{-1} m^{-1}$. Voor een oplossing die 0,01 m H_2SO_4 + 0,49 m $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ bevat (experiment 7,48) kan men het soortelijk geleidingsvermogen dus schatten op $6 \Omega^{-1} m^{-1}$.

Volgens Vetter ⁷⁾ geldt voor een vlak elektrode-oppervlak

$$R_{\Omega}^v = \frac{1}{\sigma} \quad (A7)$$

en voor een cilindrisch elektrode-oppervlak

$$R_{\Omega}^c = \frac{r}{\sigma} \ln \frac{r+1}{r} \quad (A8)$$

zodat

$$\frac{R_{\Omega}^c}{R_{\Omega}^v} = \frac{r}{1} \ln \frac{r+1}{r} \quad (A9)$$

waarin: $R_{\Omega}^v, R_{\Omega}^c$: Ohmse weerstand van de oplossing (Ωm^2)

1 : afstand HL-capillair-meetelektrode (m)

r : straal van de cilindrische meetelektrode (m)

σ : soortelijk geleidingsvermogen van de oplossing ($\Omega^{-1} m^{-1}$)

In tabel A1 is met $\sigma = 6 \Omega^{-1} m^{-1}$ en $r = 2,5$ mm voor een aantal waarden van 1 R_{Ω} uitgerekend. Bij de experimenten werd met behulp van vergelijking (4) gevonden $R_{\Omega} \approx 1,1-1,5 \Omega$ (voor $1 \approx 1$ mm).

TABEL A1. Schatting van R_{Ω} met behulp van de lineaire en de cilindrische formule

1 (mm)	$R_{\Omega}^c/R_{\Omega}^v$	$10^4 R_{\Omega}^v (\Omega m^2)$	$10^4 R_{\Omega}^c (\Omega m^2)$
1	0,84	1,67	1,40
2	0,73	3,33	2,43
3	0,66	5,00	3,30
4	0,60	6,67	4,00
5	0,55	8,33	4,58

APPENDIX 3

Het bepalen van de dubbellaagcapaciteit C_{DL}

In 2.6 werd gesteld dat het geoorloofd was C_{DL} te bepalen uit de helling van de raaklijn aan de $\epsilon(t)$ -kromme in het punt $90 \mu s$ na het begin van de puls. In deze paragraaf wordt met behulp van een numerieke integratie nagegaan hoe groot i_C tijdens het begin van de puls is uitgaande van de formule

$$i = i_C + i_F \quad (A10)$$

waarin i_C de stroomdichtheid is waarmee de dubbellaag wordt opgeladen en i_F de Faraday-stroomdichtheid.

$$i_C = C_{DL} \frac{d\epsilon}{dt} \approx C_{DL} \frac{\Delta(\Delta\epsilon)}{\Delta t} \quad (A11)$$

$$i_F = i_{corr} \left(\exp\left(2,3 \frac{\Delta\epsilon}{b_a}\right) - \exp\left(-2,3 \frac{\Delta\epsilon}{b_k}\right) \right) \quad (A12)$$

Gebruikte gegevens: $i_{corr} = 3,2 \text{ A/m}^2$ (pH = 1,2)¹²⁾
 $C_{DL} = 0,3 \text{ F/m}^2$ ⁴⁾ resp. $0,8 \text{ F/m}^2$ (eigen metingen)
 $i = 10^2 \text{ A/m}^2$
 $\Delta t = 10^{-6} \text{ s}$
 $b_a = 0,040 \text{ V}$, $b_k = 0,120 \text{ V}$ ¹²⁾

Beginwaarden : $(i_C)_0 = i$, $(i_F)_0 = 0$
 $(\Delta\epsilon)_0 = 0$

Op de volgende wijze wordt numeriek geïntegreerd:

$(i_C)_0 = i$ en $\Delta t = 10^{-6} \text{ s}$ geven ingevuld in (A11) $\Delta(\Delta\epsilon)$; met
 $(\Delta\epsilon)_1 = (\Delta\epsilon)_0 + \Delta(\Delta\epsilon)$ en (A12) wordt nu $(i_F)_1$ gevonden; zodat dan uit
 (A10) $(i_C)_1$ volgt, enz.

De berekende waarden zijn vermeld in tabel A2. Bij $t=90 \mu s$ blijkt het aandeel van de Faraday-stroomdichtheid i_F in i nog maar klein te zijn (voor $C_{DL} = 0,3-0,8 \text{ F/m}^2$), bij een kleinere i_{corr} wordt dit beeld nog gunstiger. Bij het bepalen van C_{DL} uit de helling van de raaklijn aan de $\epsilon(t)$ -kromme bij $t=90 \mu s$ wordt dus geen grote fout gemaakt.

Opgemerkt kan nog worden dat Bockris et al.¹²⁾ de dubbellaagcapaciteit C_{DL} bepaalden in het gebied waar $i_F < 0,1 i$.

TABEL A2. De met behulp van numerieke integratie berekende waarden voor i_C

t (μs)	i_C (A/m^2) $C_{DL} = 0,3 F/m^2$	i_C (A/m^2) $C_{DL} = 0,8 F/m^2$
5	99,58	99,84
10	99,13	99,69
20	98,14	99,36
30	97,00	99,01
40	95,70	98,65
50	94,19	98,27
60	92,45	97,87
70	90,45	97,45
80	88,16	97,00
90	85,55	96,53
100	82,59	96,04
120	75,59	94,97
140	67,21	93,78
160	57,77	92,45
180	47,84	90,99
200	38,14	89,35