

Спектроскопія електрохімічного імпедансу у дослідженні корозії

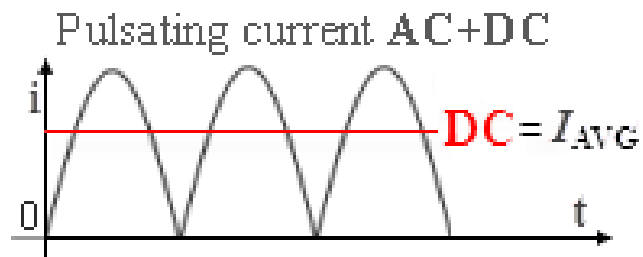
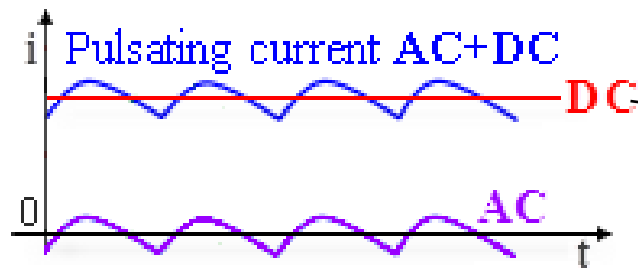
Д.х.н., доцент Першина К.Д.

Поняття імпедансу

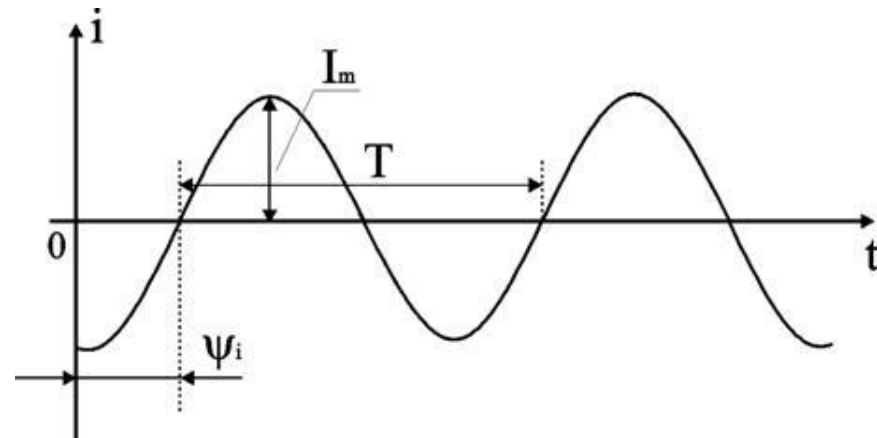
- Impedance, від лат. impedio перешкоджаю.
- Це сумарний (повний) опір будь-якого фізичного тіла чи системи, через який перебігає електричний струм.
- Повний опір **електричного ланцюга** – це опір усіх його елементів

А повний опір **електрохімічної системи (ланцюга)** – це опір, що складається із опору провідників (металевих електродів (електронна провідність) та електроліту(іонна провідність) та опору елементів, що виникають при перебігу реакцій на поверхні електроду (ПЕЩ) та відповідають за фізичним сенсом опору ємностей та котушок індуктивності в електричному ланцюзі.

Різниця відгуку електричної системи при постійному та змінному струмі



Постійний струм (DC - Direct Current) – електричний струм, що не змінює свого значення та напрямку у часі.



Змінний струм (AC - Alternating Current) – електричний струм, що змінює своє значення та напрямок у часі.

Чому вимірювання імпедансу на змінному струмі зветься спектроскопією?

- Дослідження при зміні частотних характеристик збуджуючого джерела світла, радіації чи струму зветься спектроскопією
- Оптична спектроскопія базується на об'єднаному законі Бугера-Ламберта –Беру: $I = I_0 \exp(-\epsilon cd)$, $D = \epsilon cd$ - оптична густина, I – монохроматичне світло с певною довжиною хвилі
- Рентгенівські дослідження на законі Вульфа-Брега: $n\lambda = 2d \sin \theta$, λ - довжина рентгеновської хвилі, θ – кут ковзання, d - міжплоскостна відстань кристалу
- Спектроскопія електрохімічного імпедансу на законі Ому для змінного струму: $i = I \sin(\omega t + \psi)$, I - сила початкового електричного струму, ω – кутова частота, ψ (початкова фаза) – значення кута від нуля ($\omega t = 0$) до початку періоду
- В спектроскопії електрохімічного імпедансу використовується тільки змінний струм

Устаткування для вимірів імпедансу корозійних процесів

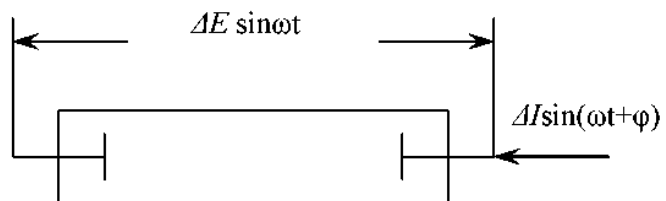


Рис.1. Схема вимірювальної комірки (двуполюсника)

Вимоги до вимірювань імпедансу

1. Область частот повинна бути широкою та охоплювати 6-7 порядків за частотою, тобто не менш ніж 10^{-2} - 10^5 Гц.
2. Усі електрохімічні процеси нелінійні, тому що швидкості елементарних стадій залежать від потенціалу, тому величина збудливоючої амплітуди напруги має бути досить малою, щоб система залишалася лінійною з добрим наближенням.
3. У загальному випадку величина амплітуди напруги від піку до піку не повинна перевищувати 10 мВ.
4. Вимірювальні контакти мають бути однакові, тобто вироблені з одного й того ж провідного матеріалу й мати однаковий розмір.

Зв'язок частоти з довжиною хвилі

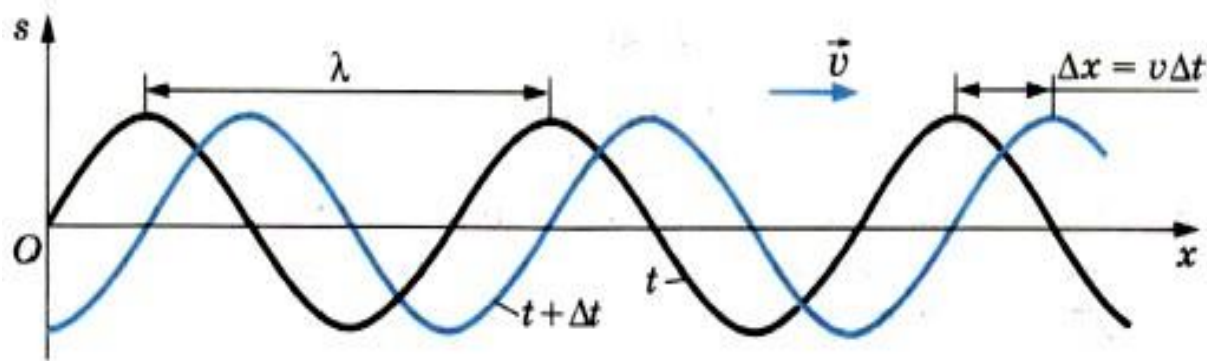


Рис. 6.9

то

и, соответственно,

$$T = \frac{1}{\nu},$$

$$\lambda = \frac{v}{\nu}$$

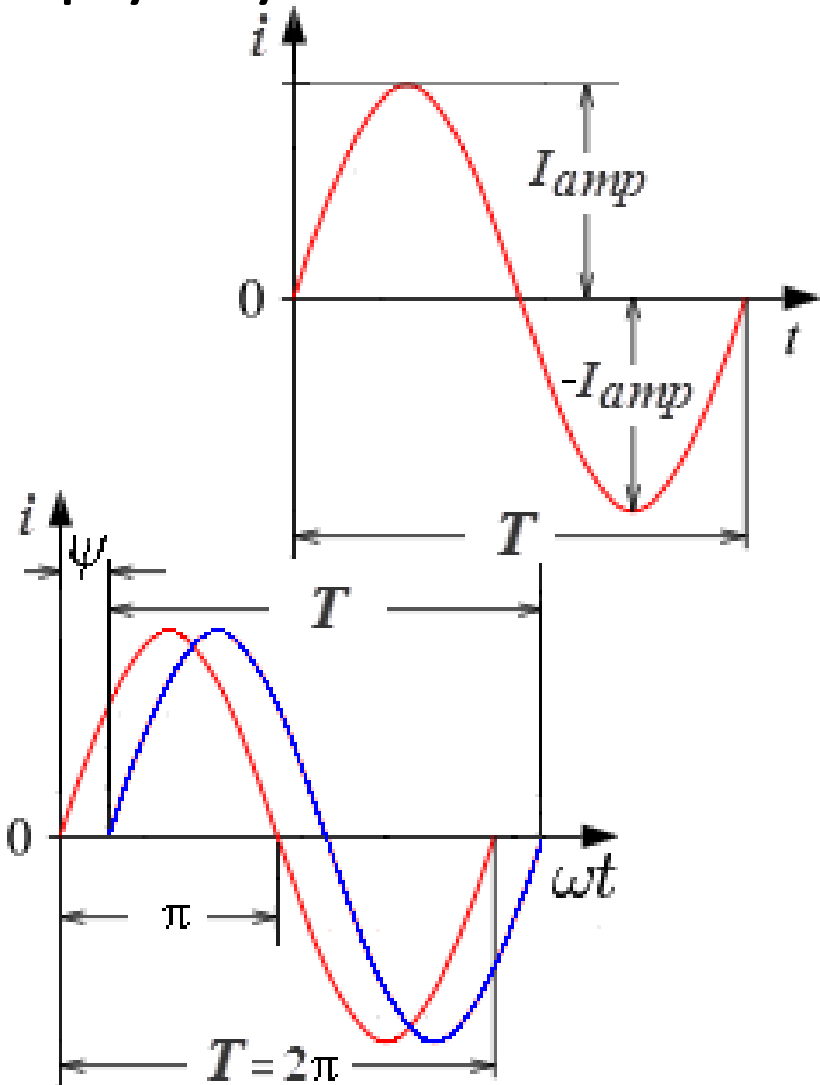
$$v = \lambda \nu.$$

(6.2)

Циклічна (колова) частота ω пов'язана з періодом і лінійною частотою співвідношеннями: **$\omega = 2\pi T = 2\pi \nu$** .

Довжина хвилі — характеристика періодичної хвилі, що позначає найменшу відстань між точками простору, в яких хвиля має однакову фазу. Графічно хвиля зображується у вигляді синусоїди. Коливання в суцільному середовищі поширюються не миттєво, а з певною швидкістю, яка залежить від **густини і пружних властивостей** цього середовища. Поздовжні хвилі поширюються в твердих тілах швидше, ніж поперечні.

Властивості змінного струму



- **Період T** – час, за який проходить 1 повний цикл зміни струму в обидві сторони відносно нуля чи середнього значення. **Частота f** - величина, що зворотня періоду та дорівнює кількості періодів за 1 секунду. Один період за секунду - це один герц (1 Hz) $f = 1/T$
Циклична частота ω - кутова частота, що дорівнює кількості періодів за 2π секунд $\omega = 2\pi f = 2\pi/T$. Використовується при розрахунках струму та напруги синусоїдальної форми. $T = 2\pi = 360^\circ$
- **Початкова фаза ψ** – значення кута від нуля ($\omega t = 0$) до початку періоду. Вимірюється в радіанах або градусах. Початкова фаза може бути позитивною чи негативною (праворуч або ліворуч від нуля на графіку). **Миттєве значення** – значення напруги та струму, що вимірюється відносно нуля у будь-яку обрану мить часу t . $i = i(t)$; $u = u(t)$. Послідовність всіх миттєвих значень є функцією зміни струму або напруги у часі: $i = I_{amp}\sin(\omega t)$; $u = U_{amp}\sin(\omega t)$. З урахуванням початкової фази:
 - $i = I_{amp}\sin(\omega t + \psi)$; $u = U_{amp}\sin(\omega t + \psi)$
 - I_{amp} и U_{amp} - амплитудні початкового значення струму та напруги

Закон Ома для кола змінного струму

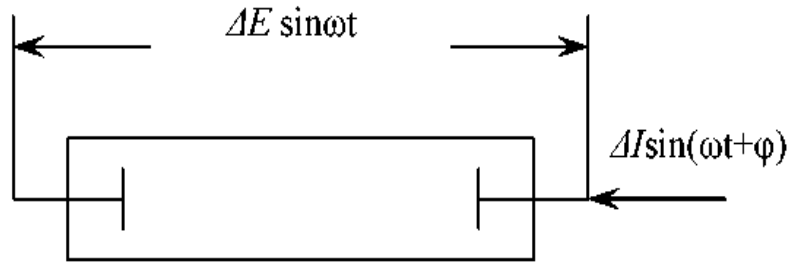
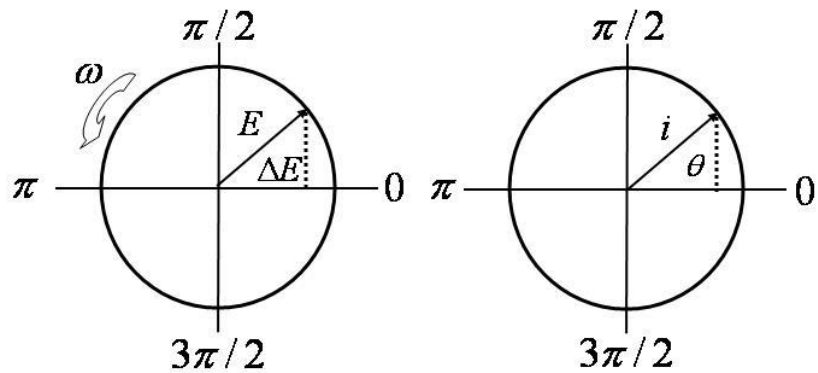


Схема двоконтактної ЕХК

Якщо до системи докласти змінну напругу, що змінюється по гармонійному закону і має малу амплітуду, то через систему йде струм синусоїдальної форми, який, як правило, випереджає напругу живлення по фазі.

Імпеданс (Z), як правило, визначають як загальний опір пристрою або схеми протікання змінного струму (АС) на заданій частоті і представляють у вигляді комплексного числа, що графічно зображується у векторній площині.

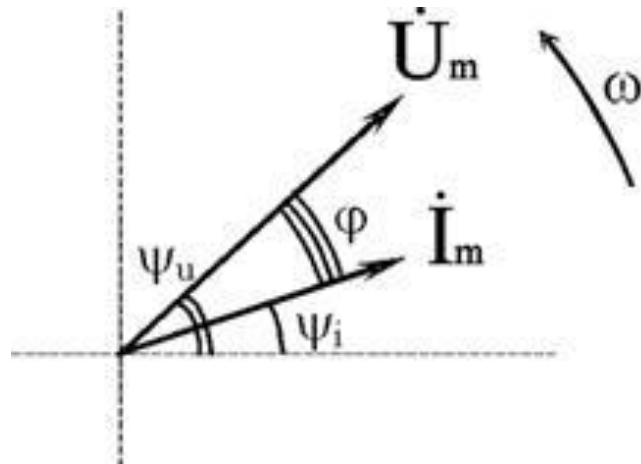
У ролі таких комплексних чисел часто виступають фазори (комплексні амплітуди), що характеризують амплітуду і фазу обурення монохроматичної або квазімонохроматической хвилі. Фазори застосовують для опису зв'язку між E і I , визначаючи амплітуди обертових векторів напруги і струму, розташованих в комплексних площинах



Фазор-діаграма для змінної напруги

Фазор-діаграма розходження фазових струму і напруги на фазовий кут θ

Обертотвий вектор синусотїдального струму і напруги



Обертотвий вектор синусотїдального струму і напруги

Графїчно синусотїдальнї величини зображуються у виглядї обертотвого вектора. Передбачається обертання проти годинникової стрїлки з частотою обертання ω . Величина вектора в заданому масштабї представляє амплїтуду сигналу. Проекцїя на вертикальну вїсь являє собою миттєве значення величини.

Сукупнїсть векторів, якї зображують синусотїдальнї величини (струм, напруга) однїєї і тїєї ж частоти називають векторною дїаграмою.

$$\begin{cases} \dot{I} = I e^{j\varphi} \\ \dot{U} = U e^{j\varphi} \end{cases} \Rightarrow \underline{z} = \frac{\dot{U}}{\dot{I}} = \frac{U}{I} e^{j(\varphi_U - \varphi_I)} = z e^{\pm j\varphi} = z \cos\varphi \pm jz \sin\varphi = r \pm jx.$$

Комплексний опїр дїлянки кола являє собою комплексне число, дїйсна частина якого вїдповїдає величинї активного опору, а коефїцїєнт при уявнїй частинї - реактивному опору.

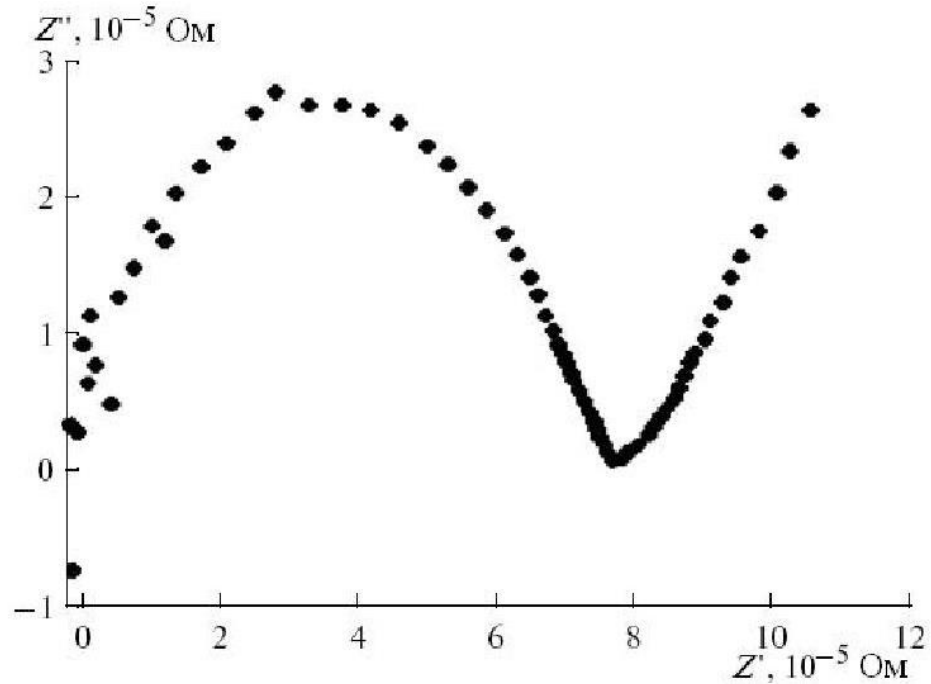
Універсальність методу СЕІ

- Провідники
- Напівпровідники
- Діелектрики

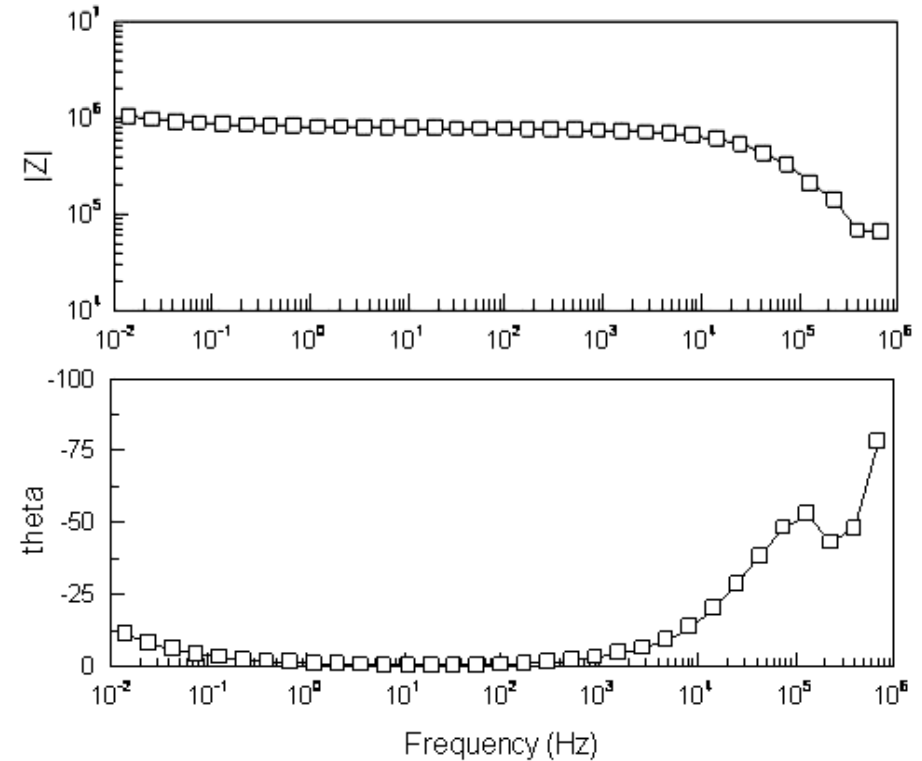
Всі вони відрізняються значенням опору в певному частотному діапазоні.

Сучасні прилади дозволяють вимірювати опори від 1- 3 Ω до 10 М Ω в діапазоні частот від 10^{-2} до 10^8 Гц

Типи спектрів імпедансу

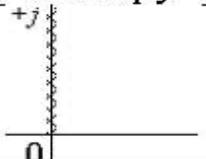

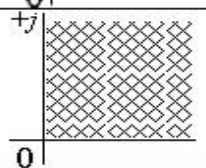
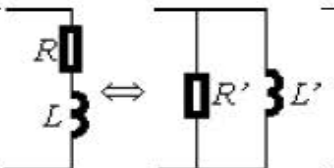
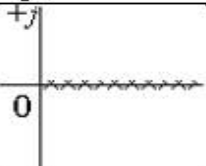
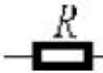
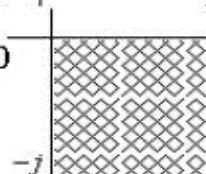
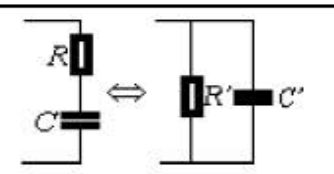
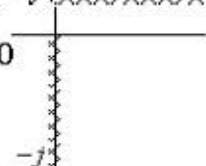



Залежність активного опору Z' від реактивного Z'' (координати Найквіста). Використовується для структурного моделювання.



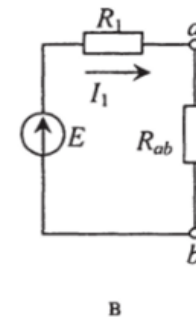
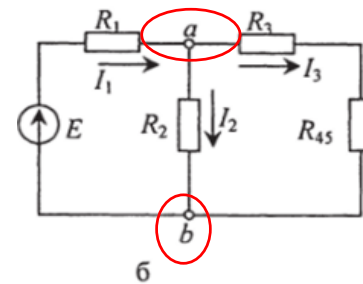
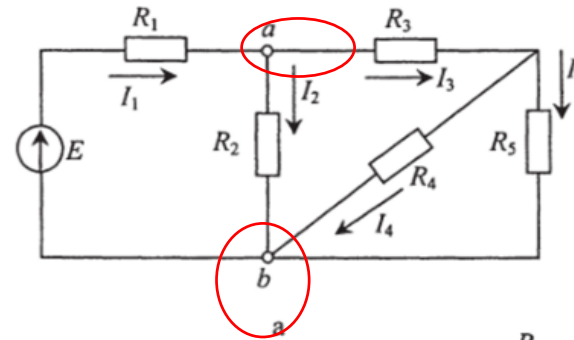
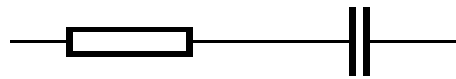
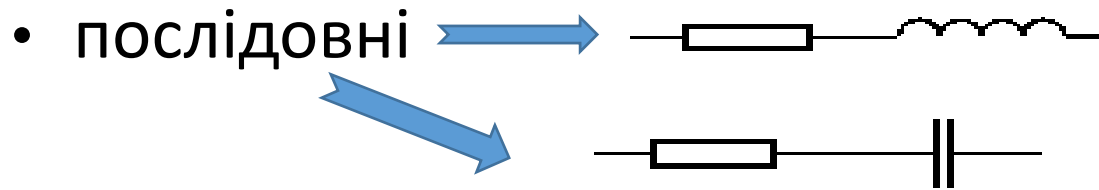
Частотна залежність модуля імпедансу та зсуву фазового кута (координати Боде); використовуються для моделювання в частотній області.

Зв'язок області зсуву фазового кута (φ) з елементами еквівалентних схем імпедансу та їх розташуванням на спектрі

Область зсуву, φ	Імпеданс	Область координат спектру	Елемент цепи	Вид опору
$\varphi = \pi/2$	$\underline{Z} = j\omega L = jX_L$			індуктивний
$0 < \varphi < \pi/2$	$\underline{Z} = R + jX_L$			Резистивно-індуктивний
$\varphi = 0$	$\underline{Z} = R$			Резистивний
$0 > \varphi > -\pi/2$	$\underline{Z} = R - jX_C$			Резистивно-ємний
$\varphi = \varphi_1 - \pi/2$	$\underline{Z} = \varphi_1 - j\omega C = -\varphi_1 jX_C$			Ємний

Що таке еквівалентні електрохімічні ланцюги?

- Еквівалентні електрохімічні схеми — це графічне зображення існуючих будь-яких елементів електричного ланцюга.



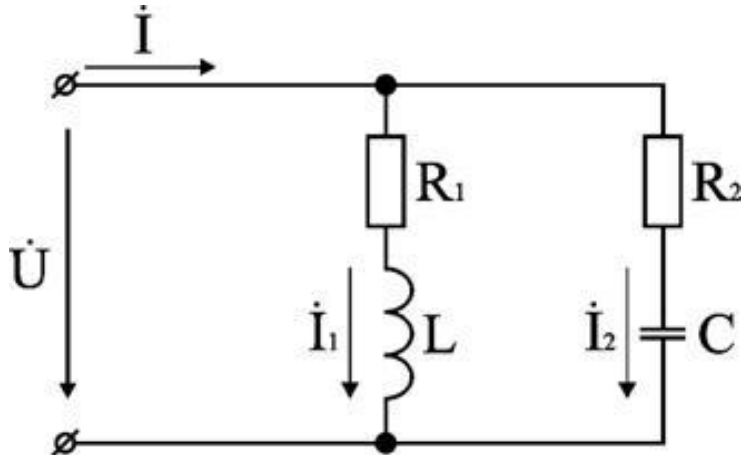
- У першому наближенні будь-яка еквівалентна схема і її перетворення не припускають наявності вузлів струму. Розглядаються тільки два види з'єднання елементів: послідовне і паралельне

Основне завдання еквівалентних електричних ланцюгів

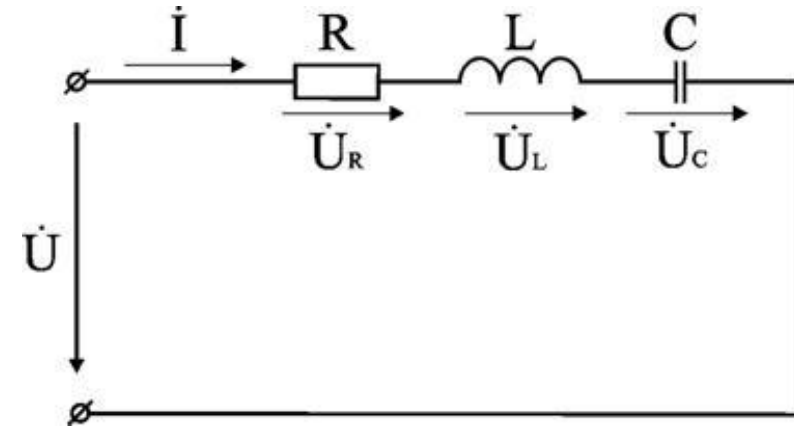
Перетворити реальний електричний ланцюг у більш просту форму для спрощення розрахунків:

струмових та напругових навантажень,

Електричних втрат за рахунок зміни Q - добротності ланцюгу за рахунок розсіювання енергії, включно теплову



Еквівалентний електричний ланцюг з паралельними елементами



Еквівалентний електричний ланцюг з послідовними елементами

Rodahl, M., Höök, F., Krozer, A., Brzezinski, P., & Kasemo, B. (1995). Quartz crystal microbalance setup for frequency and Q -factor measurements in gaseous and liquid environments. *Review of Scientific Instruments*, 66(7), 3924-3930.

Фізичні процеси та елементи еквівалентних електричних ланцюгів

Транспорт заряду – опори

R_e – перенесення електронів

R_p – перенесення іонів

Ємність подвійного електричного шару - Cdl

Діелектричні поверхневі шари (органічні покриття та оксиди)

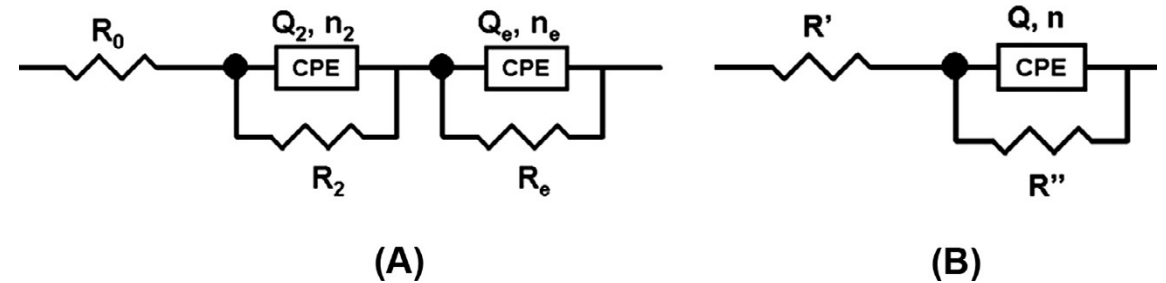
Ємність, C

Адсорбційна псевдоємність,

C_w та опір, R

Перенесення речовини за участтю псевдоємності (C_w) та псевдоопору, (R_w)

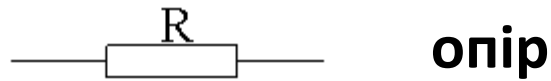
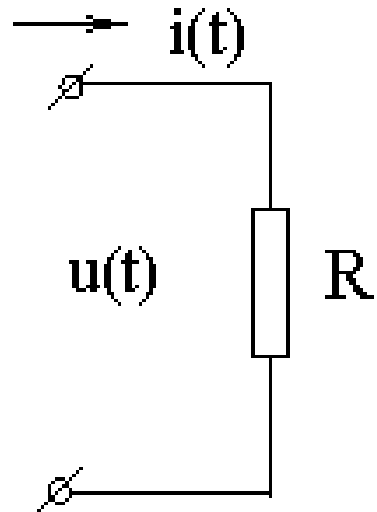
Індуктивність L



Запропоновані еквівалентні електричні схеми для інтерфейсу сталь/бетон на основі (A) загального аналізу та (B) аналізу окремих діаграм Найквісту (спрощена схема)

Основні елементи фізичної електричної схеми заміщення

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$$

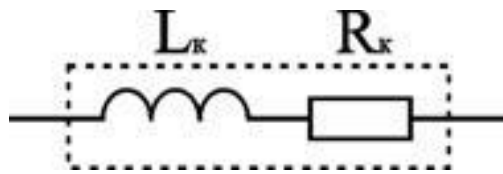


опір

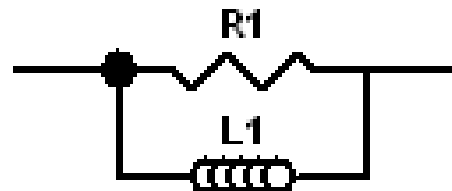
$$u_L = L di/dt$$



індуктивність



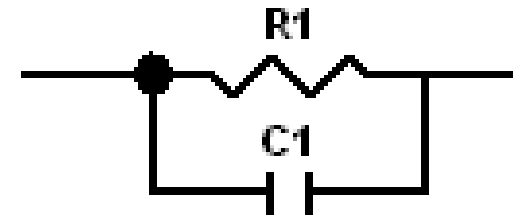
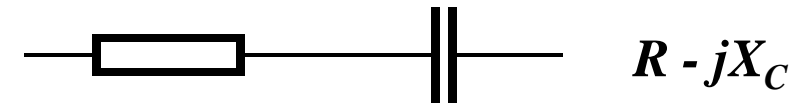
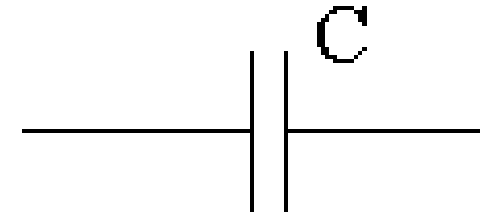
$$R + jX_L$$



$$X_L = \omega L$$

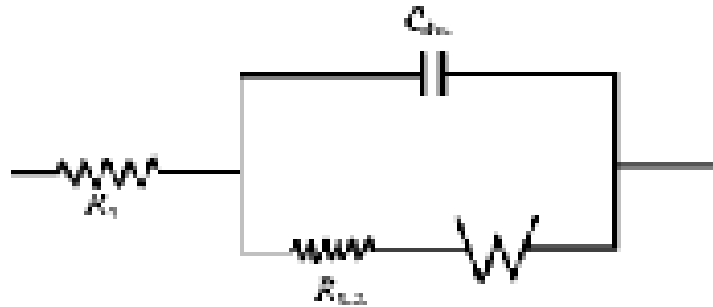
ємність

$$u_C = 1/C \int i dt$$

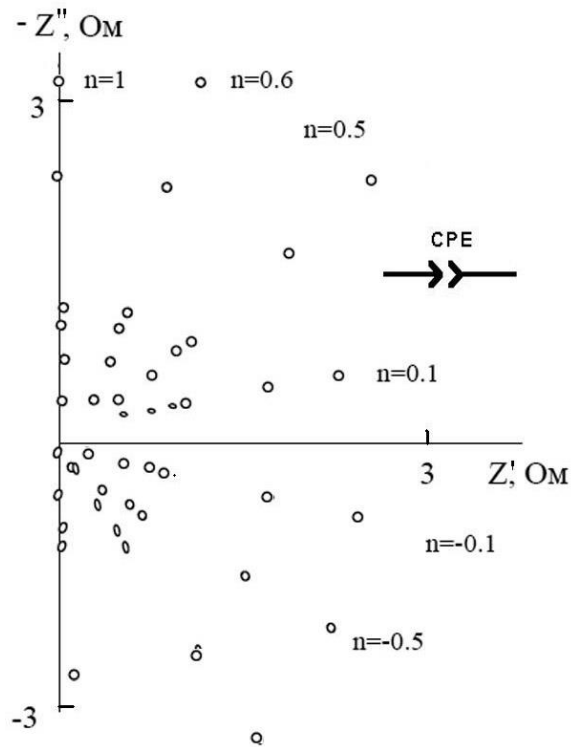


$$X_C = 1/\omega C = 1/2\pi f c$$

Які додаткові елементи мають електрохімічні еквівалентні схеми в спектрах імпедансу?

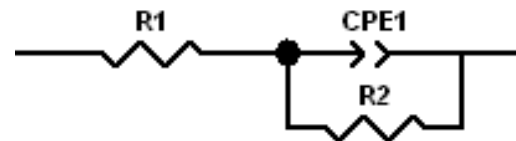


Цей елемент W був введений Варбургом для представлення імпедансу ідеальної лінійної напівнескінченної дифузії, яка підкоряється закону Фіка в часовій області: $\partial C / \partial t = D(\partial^2 C / \partial x^2)$



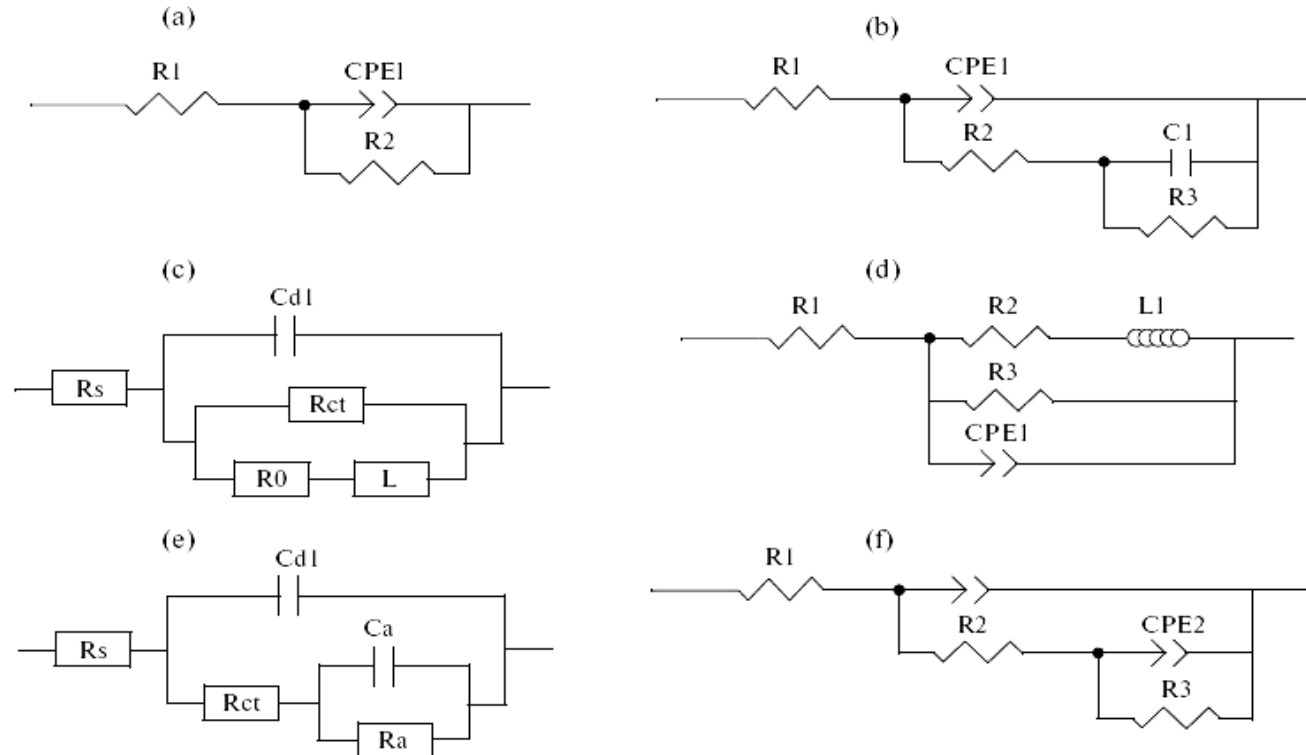
$$Z' = \frac{R}{1 + (Rc\omega)^2} \quad \text{и} \quad Z'' = \frac{Rc\omega}{1 + (Rc\omega)^2}$$

Елемент постійної фази (CPE) є узагальненим і універсальним інструментом для імпедансного моделювання великого класу електрохімічних систем. У найзагальнішому сенсі поведінку елемента CPE можна вважати проявом властивостей фрактальності в частотному просторі $Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$



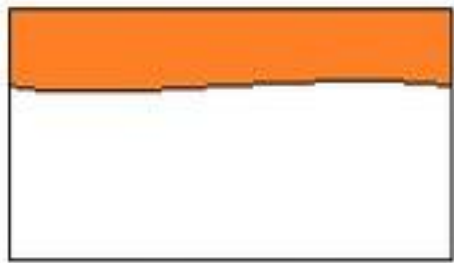
Можливості використання змінного струму для якісного оцінювання утворення нових фаз на поверхні електродів та в електрохімічній системі

- Вимірювання опору при якому відбувається зміна періоду, циклічної частоти та початкових значень фаз призводить до зміни миттєвих значень опору, свідчить про наявність нових фаз відносно тестової(початкової) електрохімічної системи.
- Це можна фіксувати зміною еквівалентних електрохімічних ланцюгів

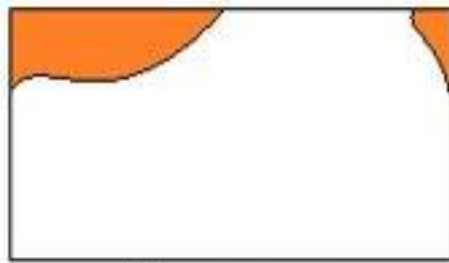


- Еквівалентні схеми, що описують спектр електрохімічного імпедансу для осадження покриттів CoW на кобальтову підкладку при рН = 6,7: (а) для потенціалів, більш позитивних, ніж -0,74 В, (б) для потенціалів, більш негативних, ніж -0,74 В, і (в) і (д) для потенціалу -0,78 В. (е) і (ф) Еквівалентні схеми, що описують спектр електрохімічного імпедансу для систем осадження покриттів Со і СоW на кобальтовій підкладці при рН = 8.

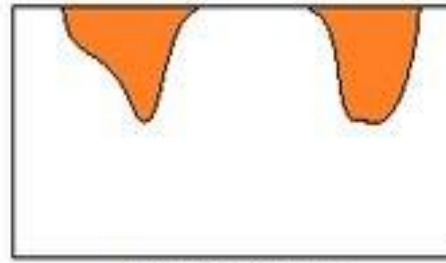
Види корозії та корозійного руйнування як утворення нових фаз на поверхні



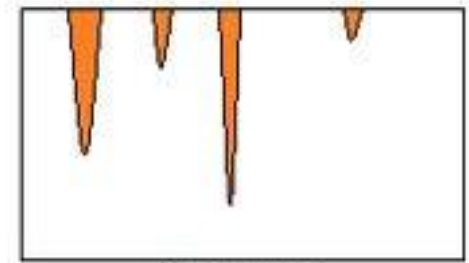
Рівномірна



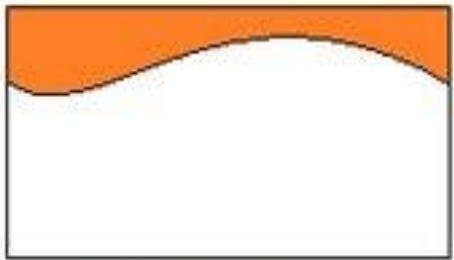
Плямами



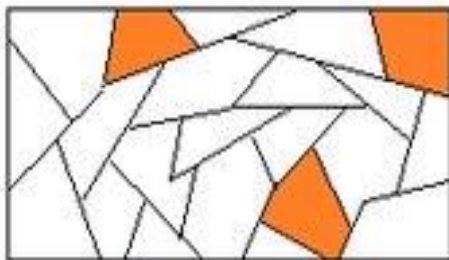
Виразками



Точкова



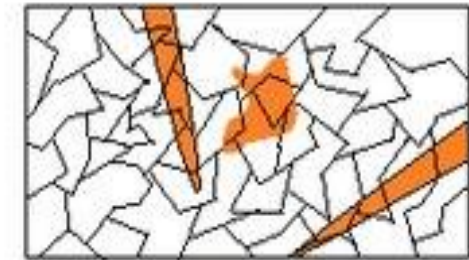
Нерівномірна



Вибіркова

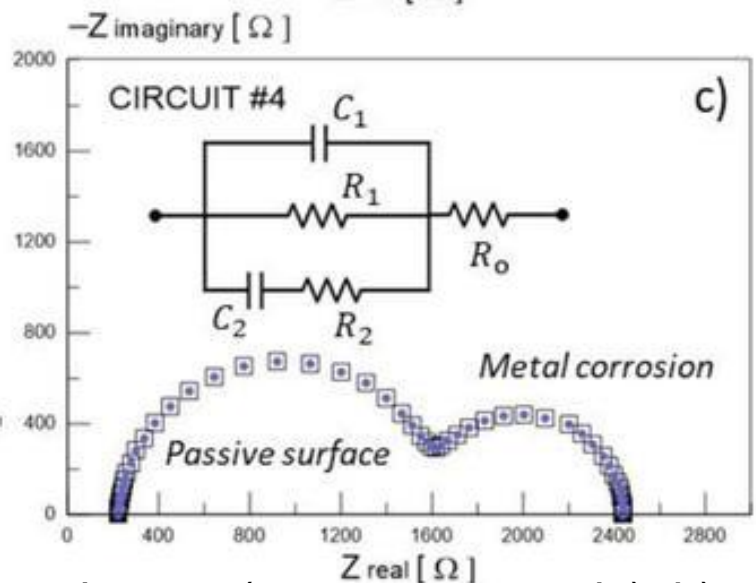
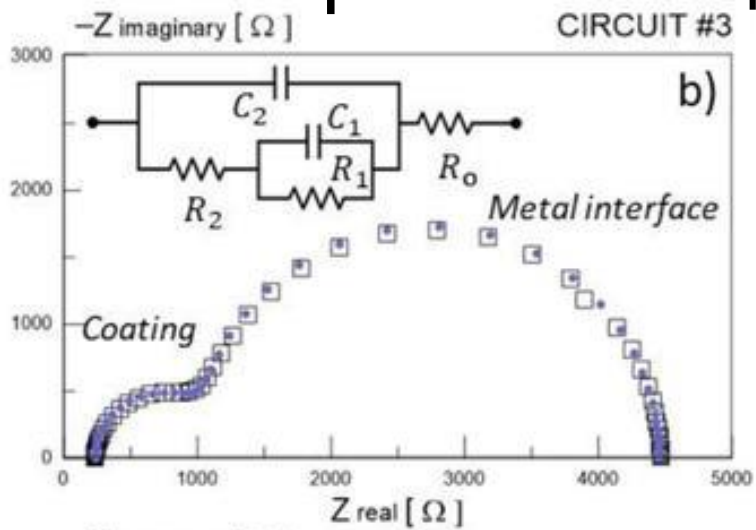
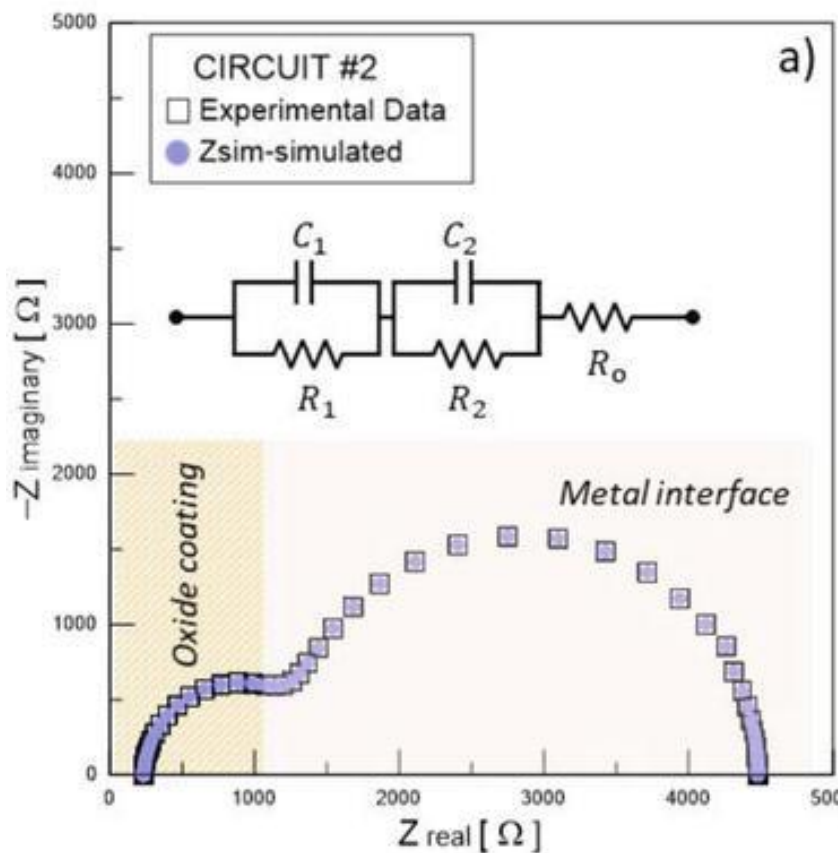


Міжкристалітна



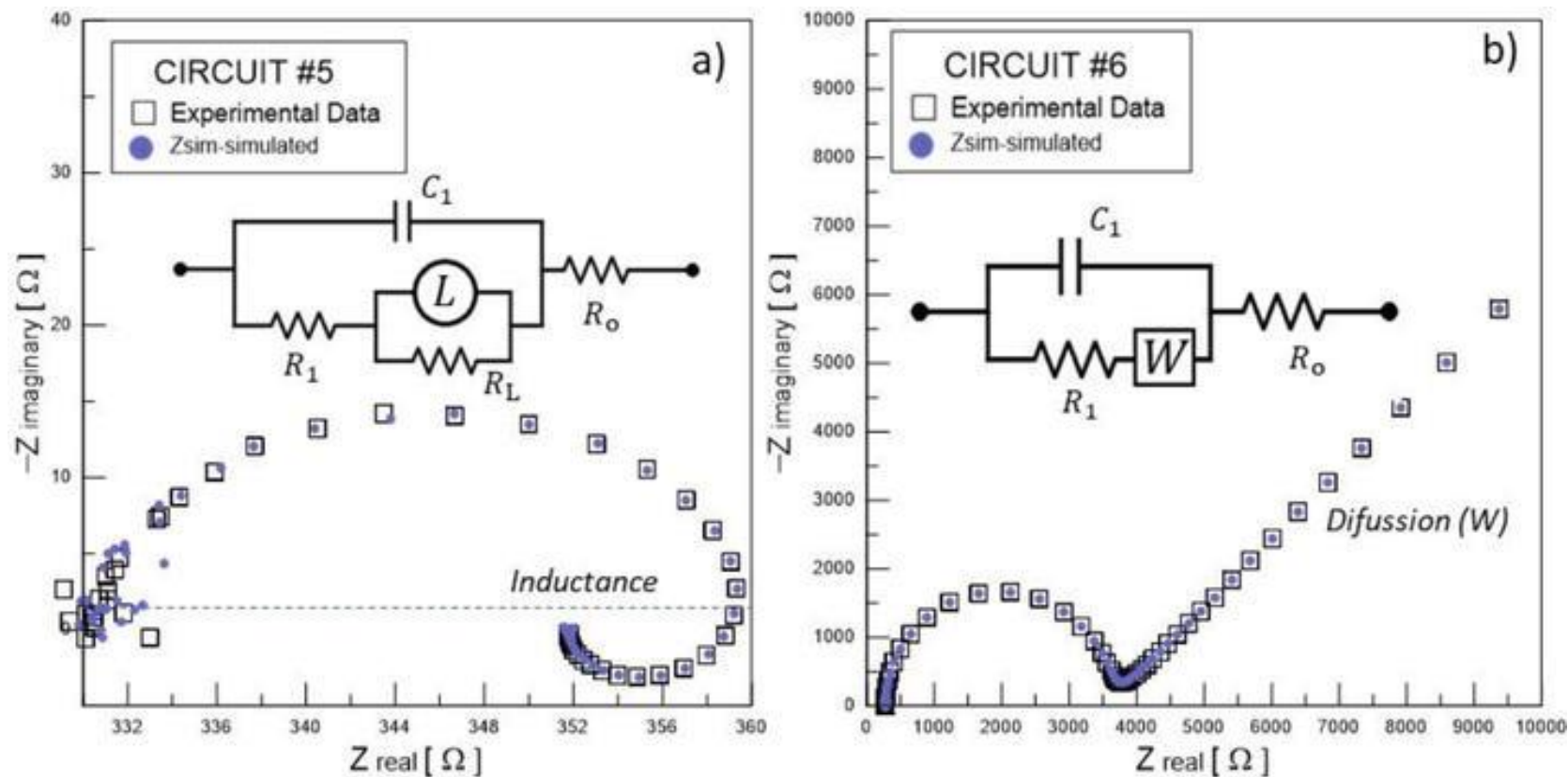
Транскристалітна

Моделювання даних СЕІ вимірювань за діаграмами Найквісту



a) паралельні RC елементи ланцюга №2 послідовно (продукти оксидів), b) паралельні RC елементи ланцюга №3, за якими йде R послідовно (фарбове покриття) та c) паралельні RC елементи ланцюга №4 послідовно (механізм корозії). $R_o = 276 \Omega$. $R_1 = 3.3 \text{ k}\Omega$. $C_1 = 1 \text{ мкФ}$. $R_2 = 1 \text{ k}\Omega$. $C_2 = 10 \text{ мкФ}$.

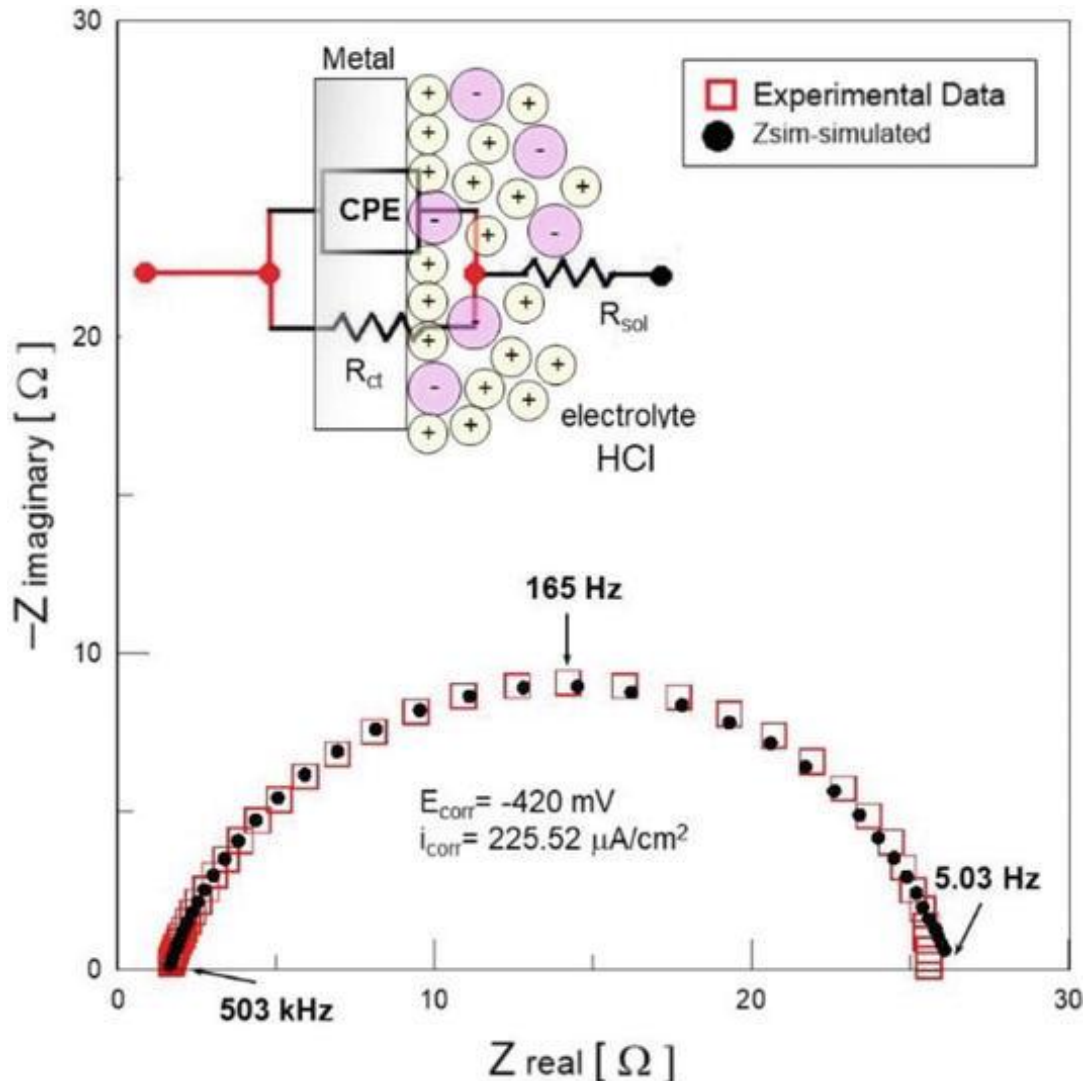
Моделювання даних СЕІ вимірювань



a) паралельні RC елементи ланцюга №5 паралельно з індуктивністю L (механізм адсорбції) і b) паралельні RC елементи ланцюга №6 послідовно з опором Варбурга W (контроль дифузії).

$R_o = 276 \Omega$, $R_1 = 3,3 \text{ кОм}$, $C_1 = 1 \text{ мкФ}$, $W_o = 0,001 \text{ S-sec}^{0,5}$.

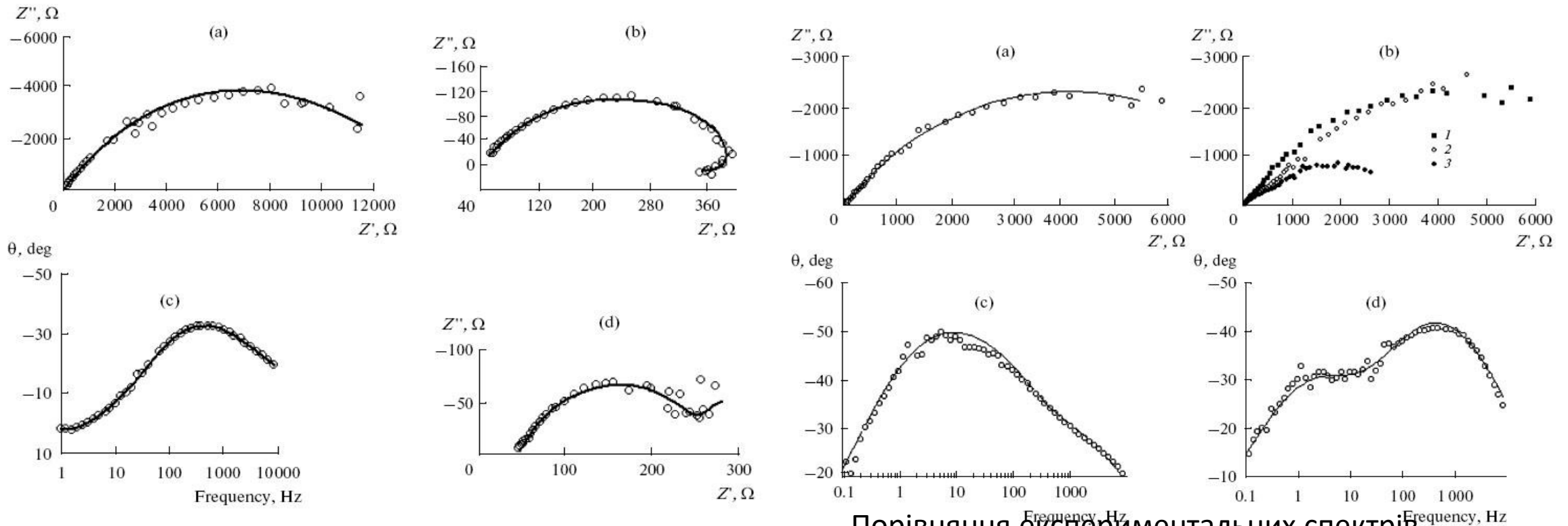
Поправки Крамерса-Кронінга (ККТ)



електрична еквівалентна схема №1 з CPE елементом для підгонки даних імпедансу, що відповідають корозії сталі трубопроводу, зануреної в HCl 1 M. $R_s = 1,58 \text{ Ом-см}^2$, Спеш = $53,04 \text{ мкФ/см}^2$, $R_{ct} = 24,71 \text{ Ом-см}^2$.

Перевірку параметрів, отриманих за аналогічною моделлю ЕЕС, можна оцінити за допомогою перетворень Крамерса-Кронінга (ККТ), це робиться для того, щоб оцінити та зрозуміти механізми, які відбуваються в інтерфейсі системи. ККТ – це математичні співвідношення між реальною та уявною частинами імпедансу, яким мають відповідати дійсні дані імпедансу. Таким чином, якщо уявний опір Z'' відомий для всіх частот, можна обчислити реальний опір Z' на всіх частотах.

Моделювання спектрів імпедансу з використанням діаграм Боде



Порівняння експериментальних спектрів електрохімічного імпедансу CoW при рН 6,7 і результатів моделювання в координатах Найквіста і Боде до еквівалентної схеми (слайд 12) Експериментальні діаграми Найквіста для потенціалів: (а) $-0,60$, (б) $-0,78$, (г) $-0,86$ В; (с) Діаграма Боде для випадку (б)

Порівняння експериментальних спектрів електрохімічного імпедансу Co при рН 8 і результатів підгонки в координатах Найквіста і Боде з еквівалентною схемою (а) Діаграма Найквіста для $-0,6$ В; (б) експериментальні діаграми Найквіста для досліджуваних потенціалів; (с) і (д) діаграми Боде для $-0,6$ і $-0,8$ В.

Ціль моделювання спектрів електрохімічного імпедансу

Описати весь електрохімічний процес і його стадії

Існує два способи:

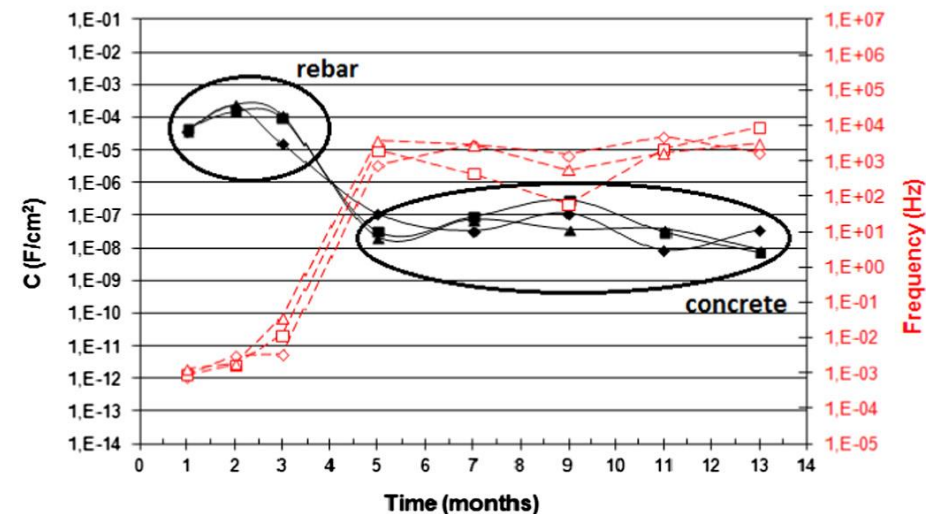
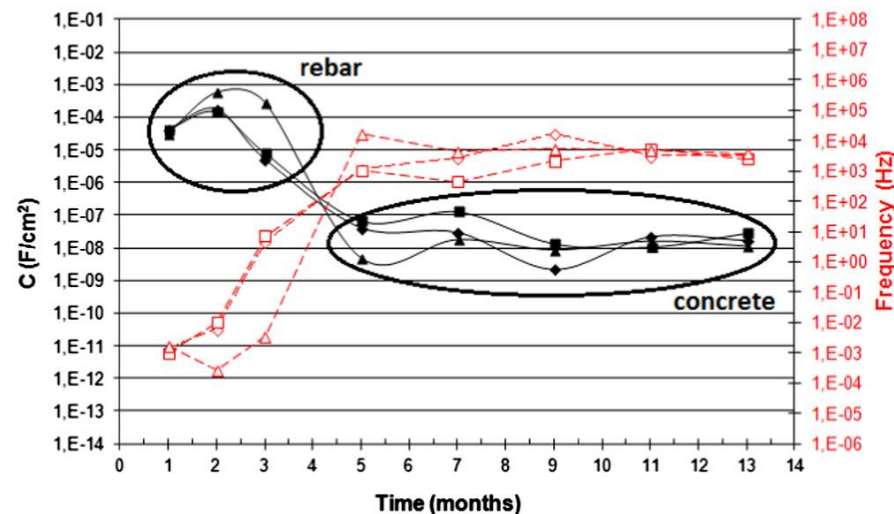
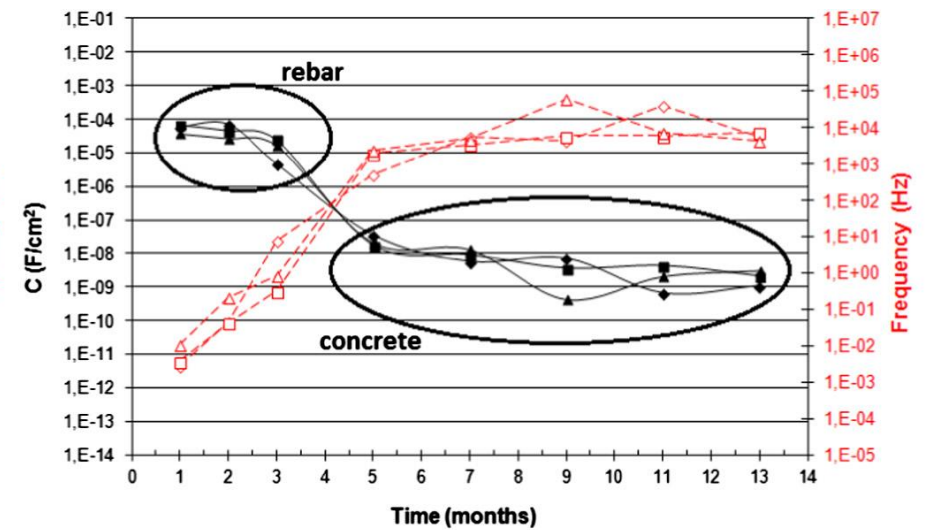
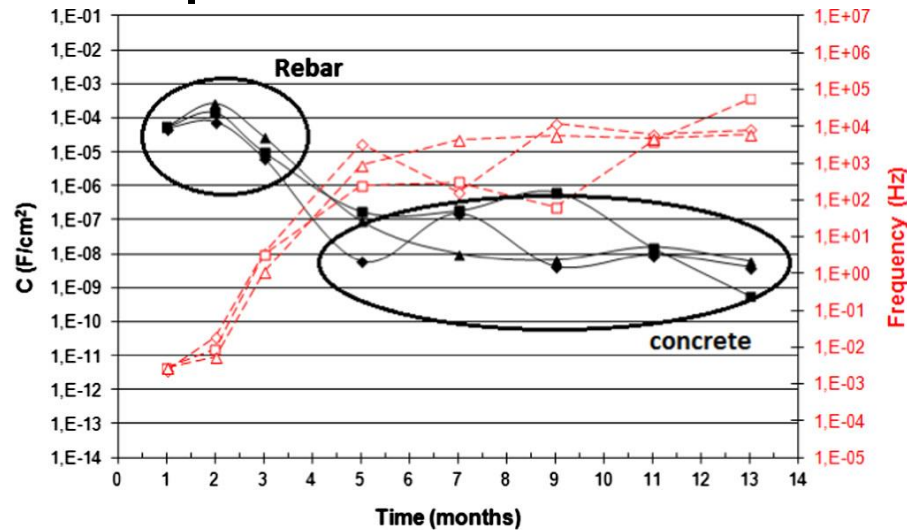
1- на основі теоретичного розгляду процесів і створення фізико-хімічної (феноменологічної) моделі,

2- шляхом побудови еквівалентної електричної схеми з найпростіших елементів, насамперед опорів (резисторів) і конденсаторів, які поводяться як найпростіші електрохімічні елементи. Щоб оцінити параметри та отримати інформацію про процеси транспорту носіїв заряду або поляризації електродів, необхідно провести порівняння цих моделей. Основною метою дослідження імпедансу електрохімічних рідких і твердих систем є отримання інформації про електродні процеси, тобто процеси, що відбуваються на межі електрод/електроліт.

Базова залежність яка дозволяє робити прямі вимірювання у частотній області (діаграми Боде) для оцінювання кінетичних показників корозії

Кореляція між ємністю та характерною частотою кожного явища, яке спостерігає CEI

Ribeiro, D. V., & Abrantes, J. C. C. (2016). Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. *Construction and Building Materials*, 111, 98-104.

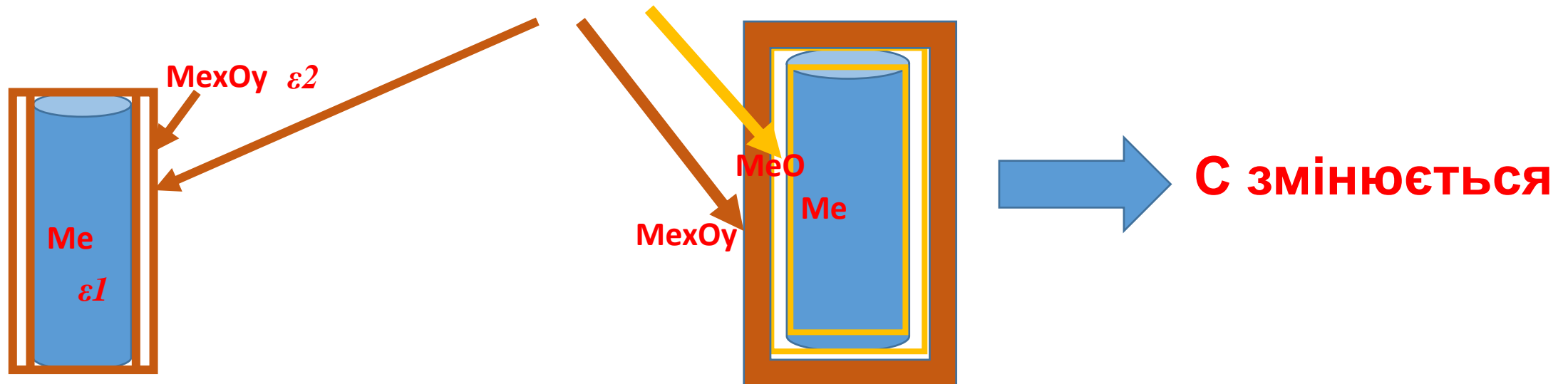


Чому ємність?

A - площа обкладок, d - відстань між ними, ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму, рівна $8.85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см, ϵ - відносна діелектрична проникність середовища, що заповнює простір між обкладками

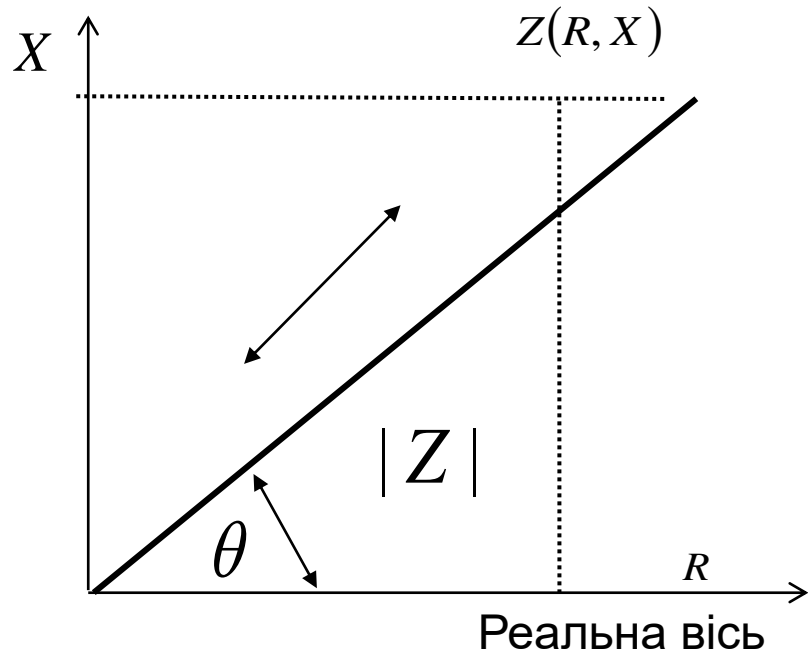
$$C = \epsilon_0 \epsilon A d^{-1}$$

Відношення заряду провідника до його потенціалу є постійною величиною, яку називають електроємністю, або просто ємністю провідника: де C – ємність. Чисельно електроємність провідника дорівнює заряду, якого треба надати провіднику, щоб його потенціал зріс на 1 вольт. Електроємність провідника залежить від його геометричних параметрів, його розмірів, форми і **діелектричної проникності середовища**



Діаграми Бодє

Уявна вісь



Частотна залежність модулю імпедансу і зсуву фазового кута

$$Z = R + jX + |Z|\Delta\theta$$

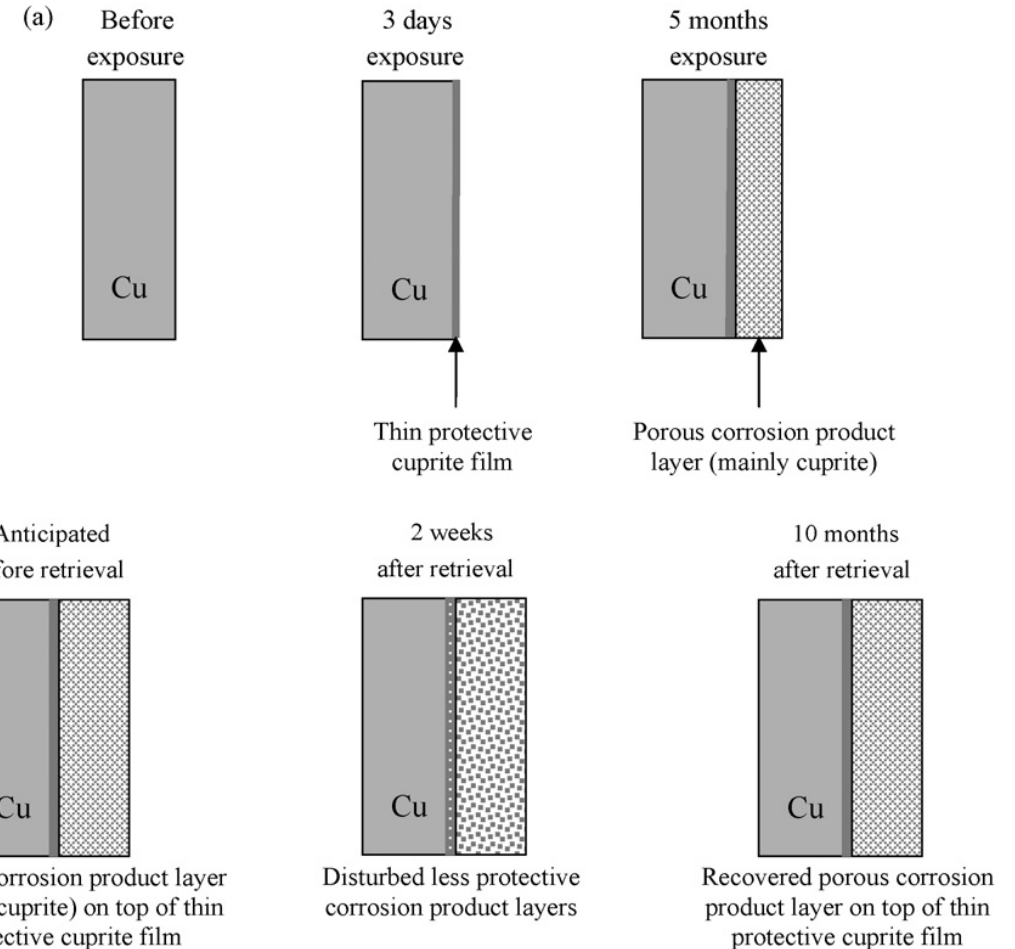
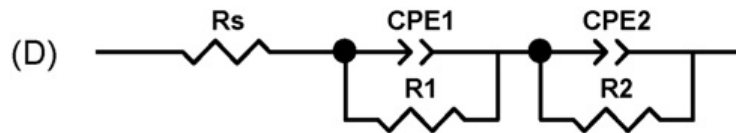
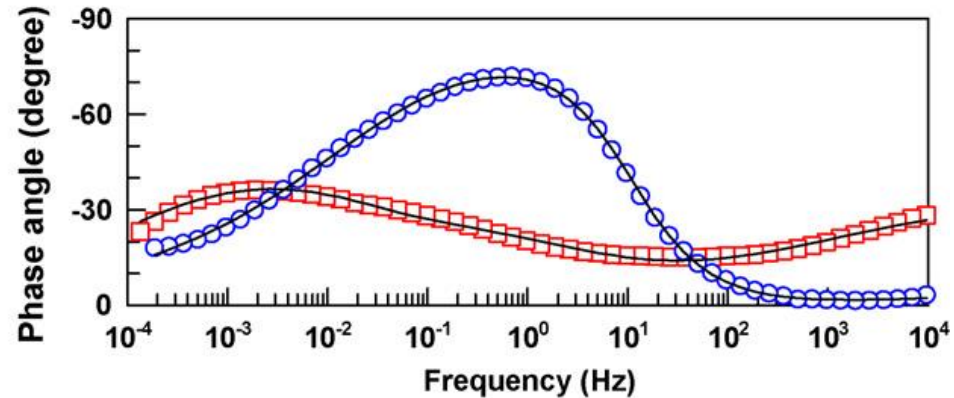
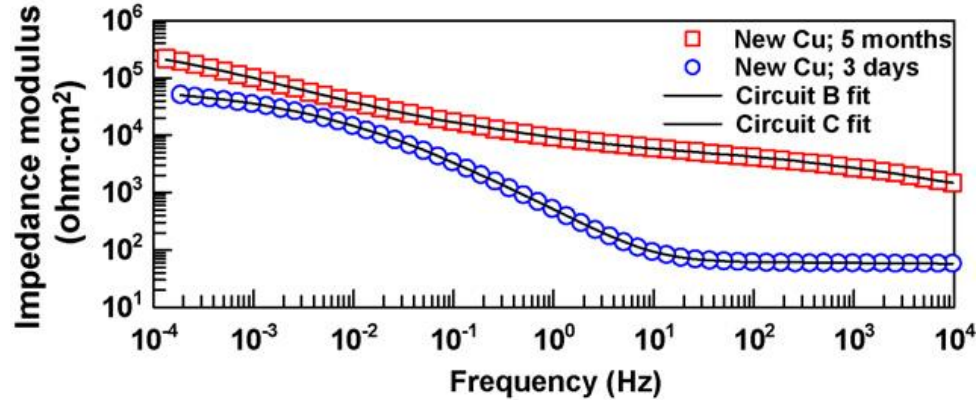
$$R = |Z| \cos\theta; X = |Z| \sin\theta$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X_c}{R}\right) \quad X_c = 1/\omega C$$

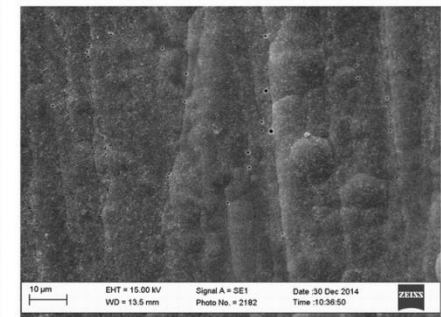
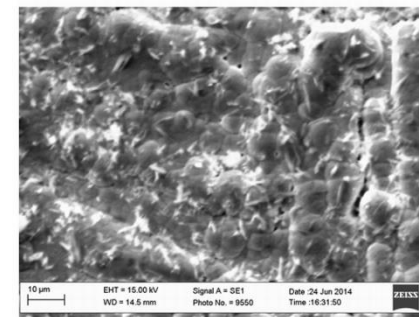
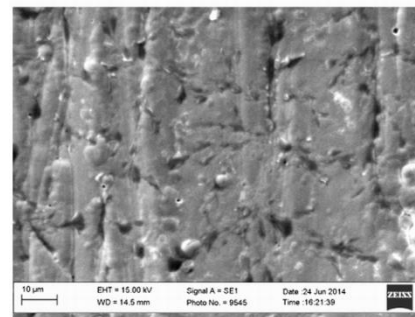
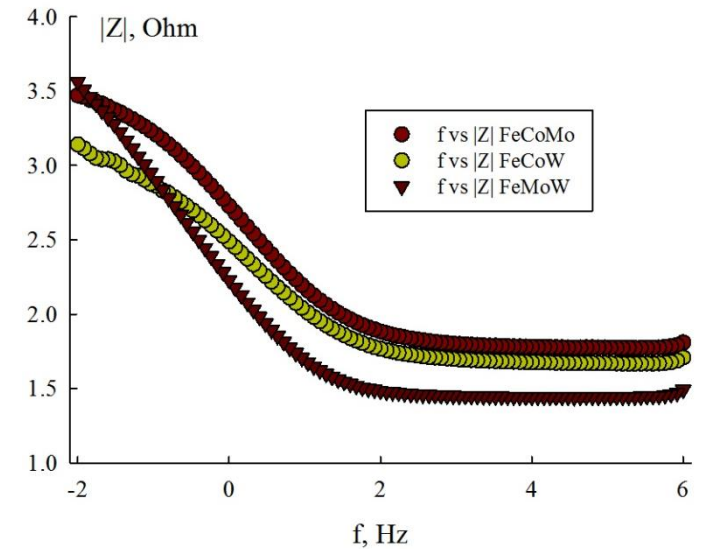
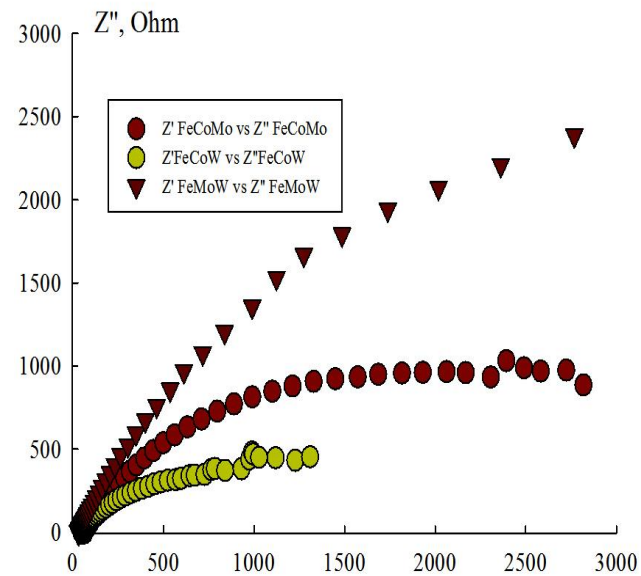
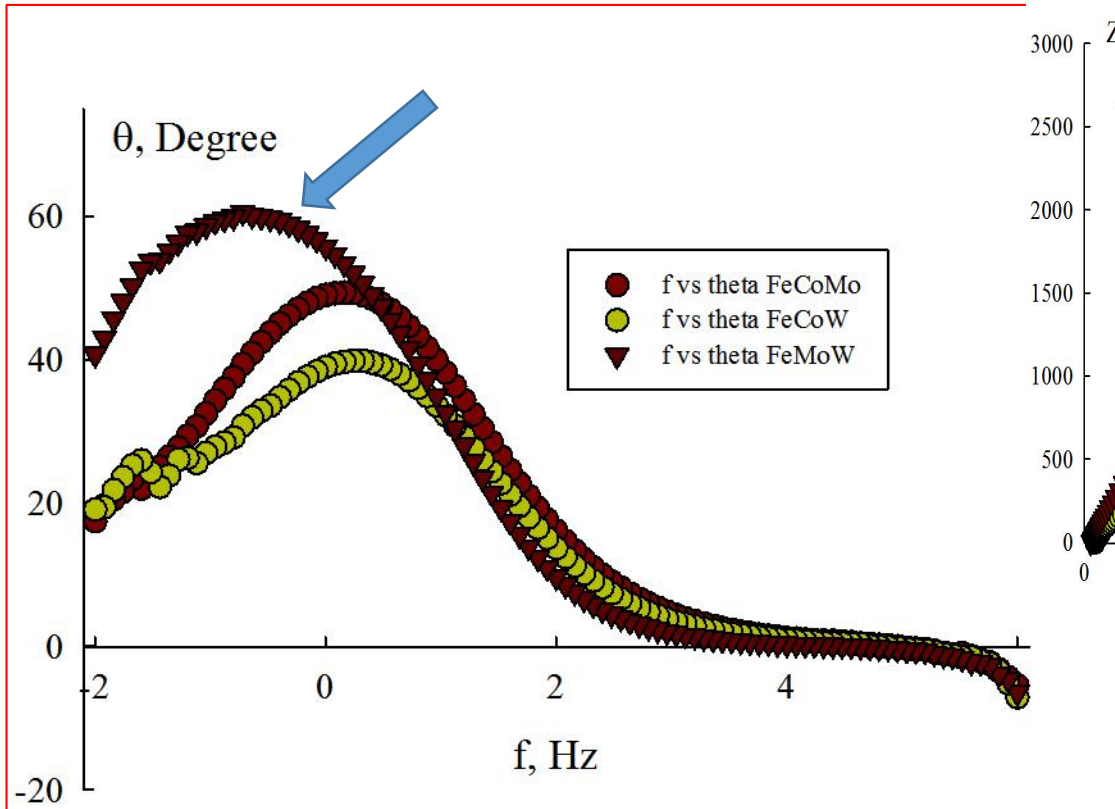
Графічне (діаграма Арганда) та аналітичне представлення імпедансу (Z) з дійсної (R) та уявної частини (X).

Зміна зсуву фазового кута та модулю імпедансу при утворенні нових фаз при корозії



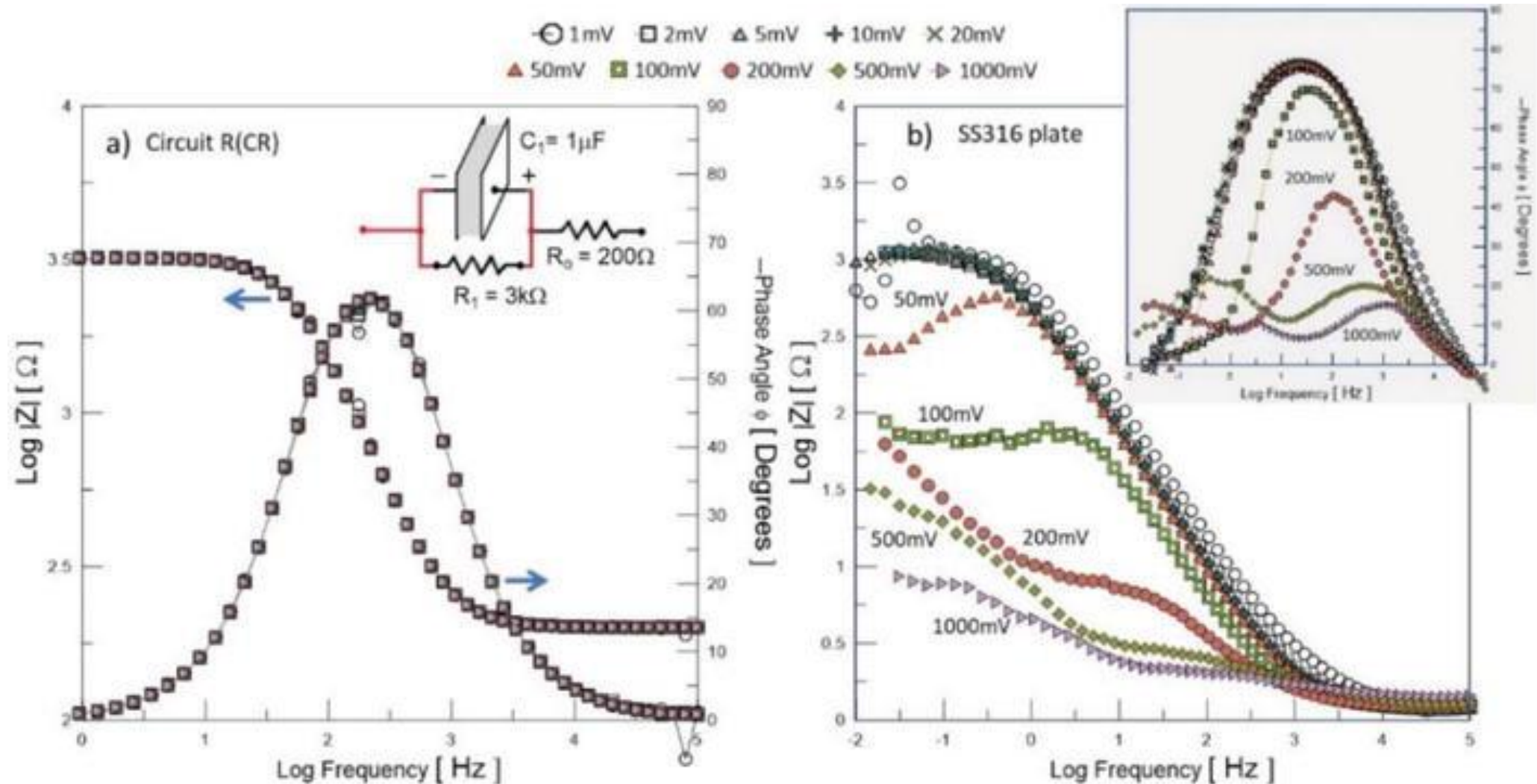
Механізм формування фрактальних поверхностей в процесі корозії міді в водно-солевому розчині

Встановлення корозійних властивостей гальванічних покриттів за СЕІ

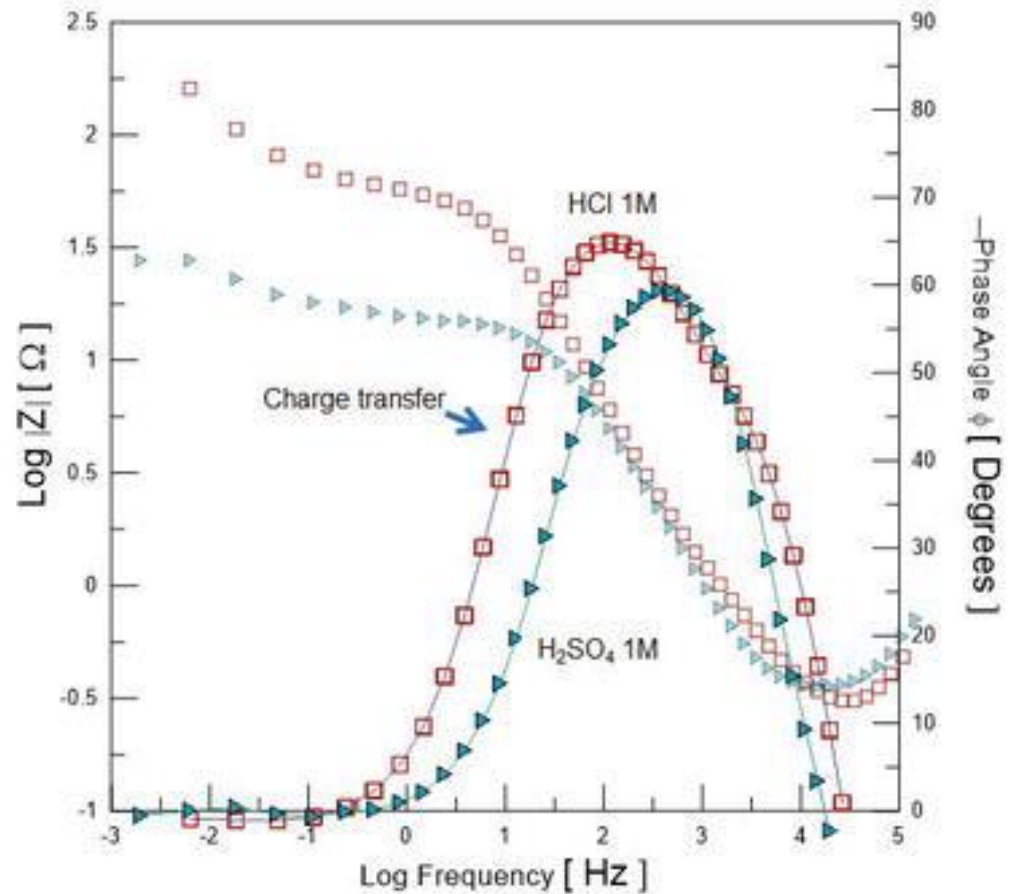
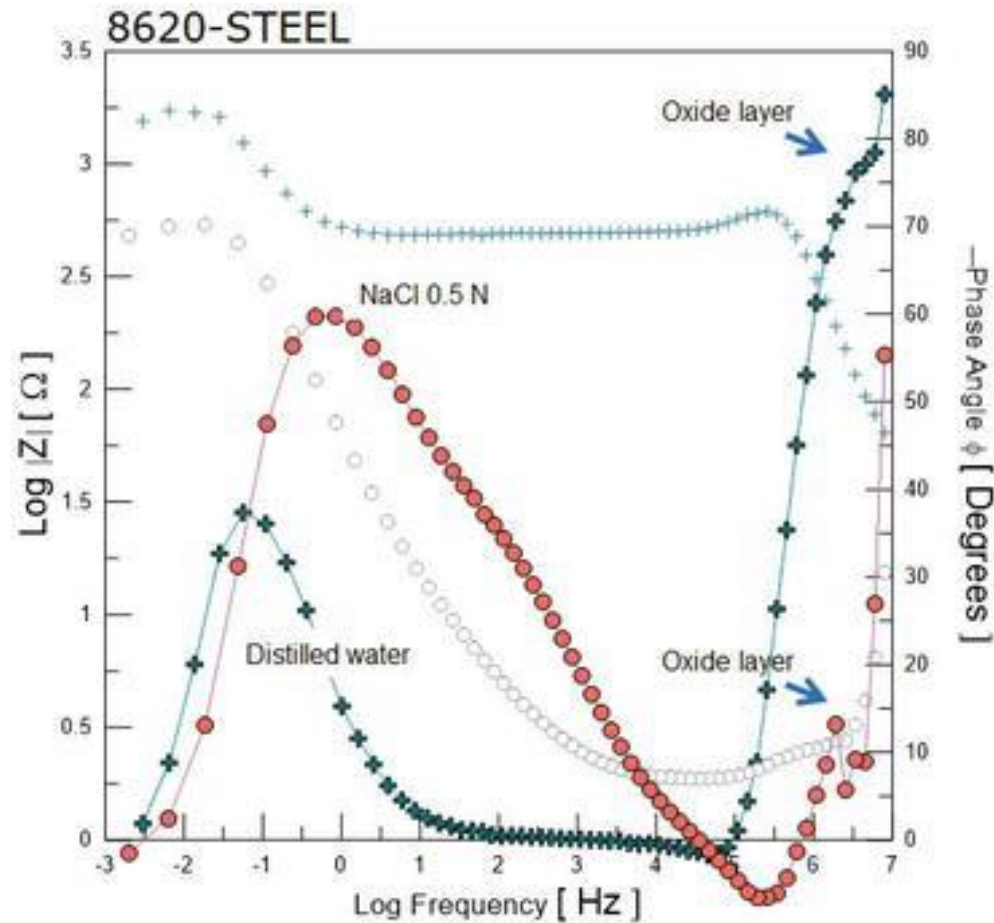


Ved, M. V., Sakhnenko, N. D., Karakurkchi, A. V., Pershina, K. D., & Yermolenko, I. Y. (2019). Corrosion properties of galvanic Fe–Mo (W), Fe–Mo–W coatings.

Типові спектри імпедансу, що показують вплив амплітуди сигналу v ; а) ЕЕС модель №1 ($R_0 = 276 \Omega$, $R_1 = 3,3 \text{ k}\Omega$, $C_1 = 1 \text{ мкФ}$) і б) нержавіюча сталь, занурена в НСІ 1 М.



Діаграми Бодє корозії сталевієї пластини в різних водних розчинах: дистильована вода, NaCl при 0,5 N, HCl при 1 M і H₂SO₄ при 1 M.



Особливості ємносних показників при наявності полікристалічних фаз та діелектриків

У полікристалічних матеріалах загальний активний опір зразка:

$\sum R = R_{vol} + \sum R_{grane}$ сума об'ємного опору зерен $R_{об}$ та підсумкового опору границь зерен $\sum R_{г.з.}$.

Впливає на зміну діелектричної проникності наступним чином:

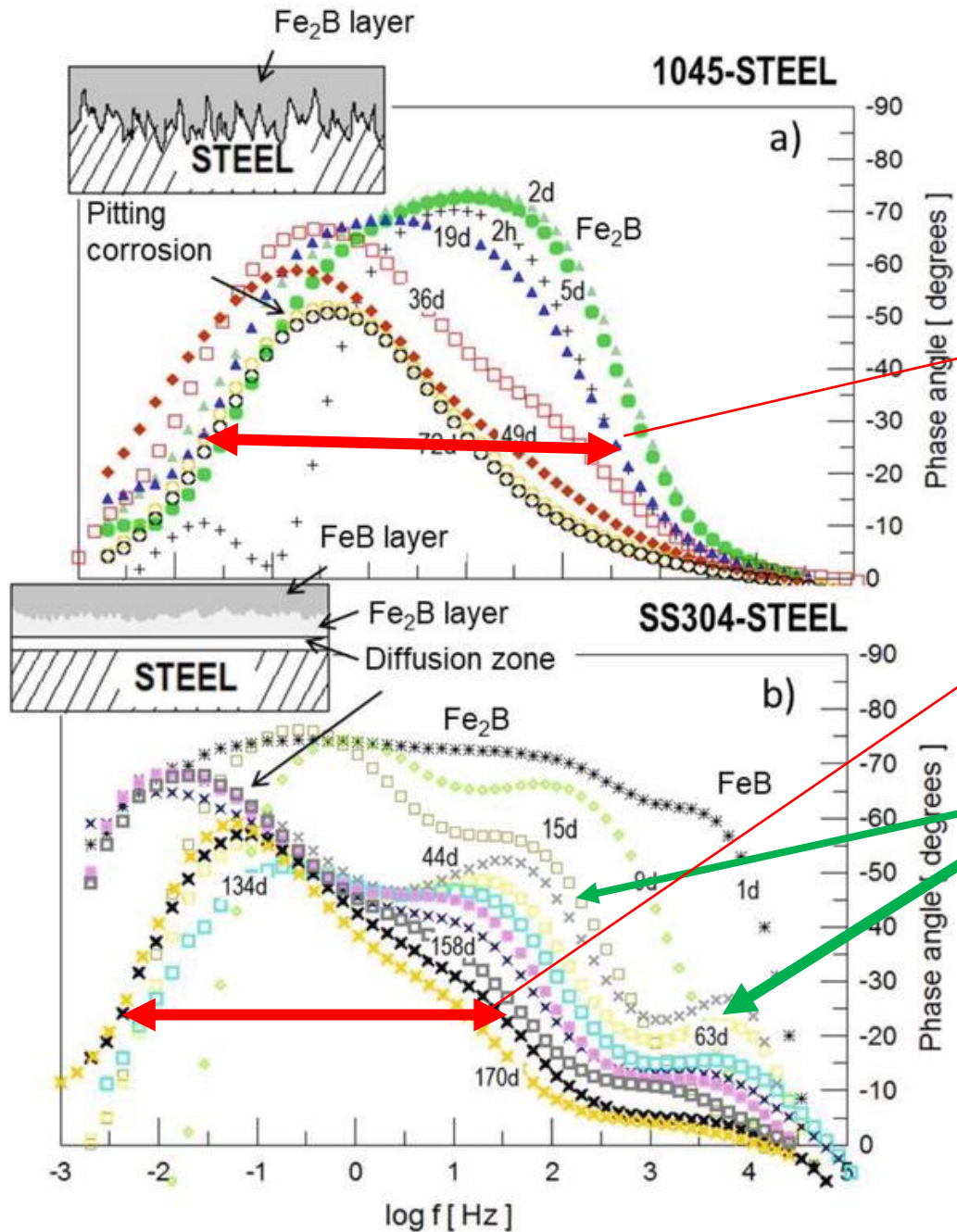
$$\varepsilon = \frac{C_{geom}}{C_{gran}}$$

Фіксується на спектрах імпедансу зсувом фазового кута $\theta = \tan^{-1} \left(\frac{X_c}{R} \right)$

Призводить до підвищення дисперсії ємності

$$C(\omega) = 1/[Z_{\omega} - Z_{\omega \rightarrow \infty}] i\omega$$

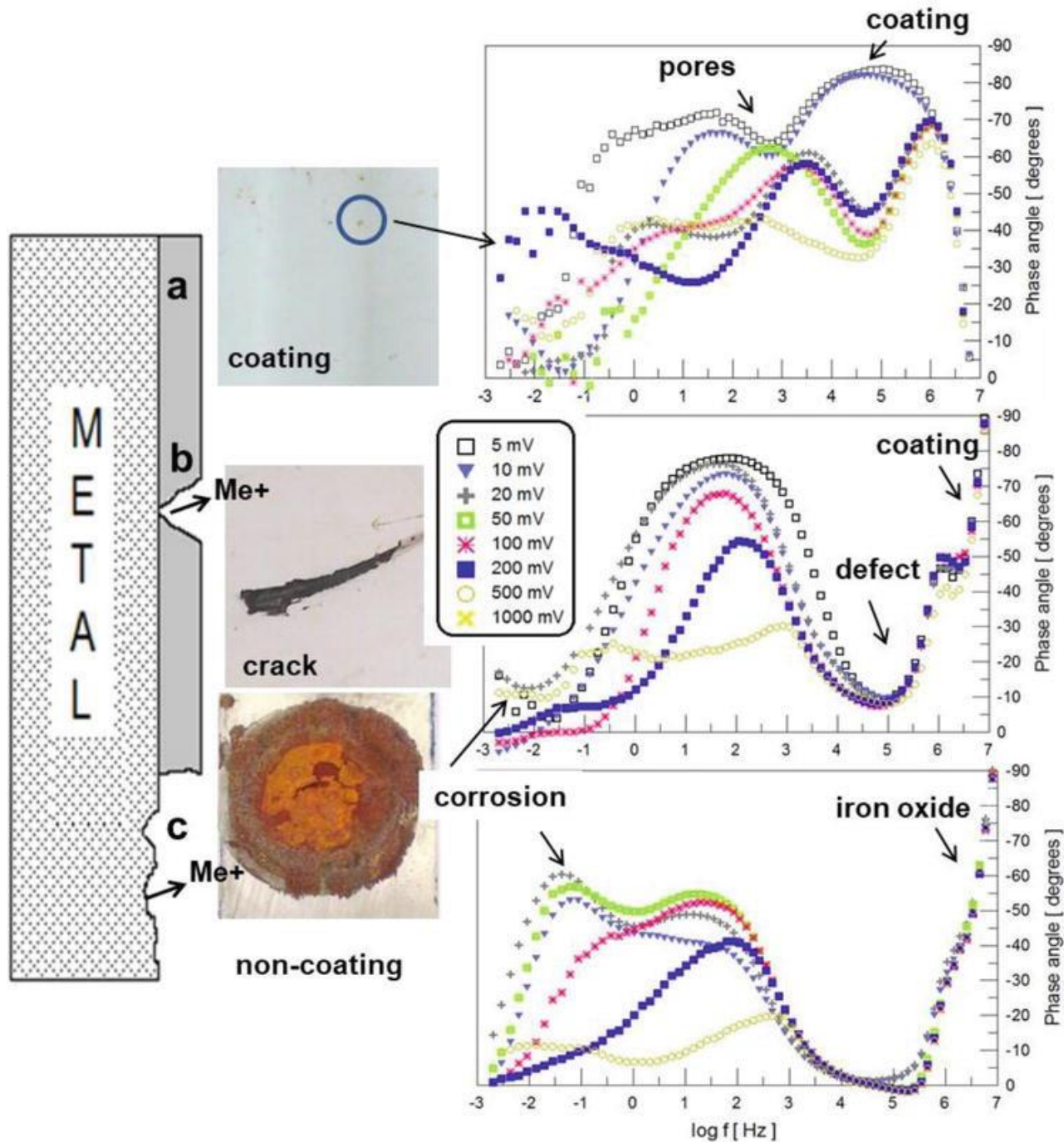
Вплив лігуючої домішки на корозійну активність сталі



дисперсія ємності

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{geom}}}{C_{\text{gran}}}$$

Hernández, H. H., Reynoso, A. R., González, J. T., Morán, C. G., Hernández, J. M., Ruiz, A. M., ... & Cruz, R. O. (2020). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 137-144.

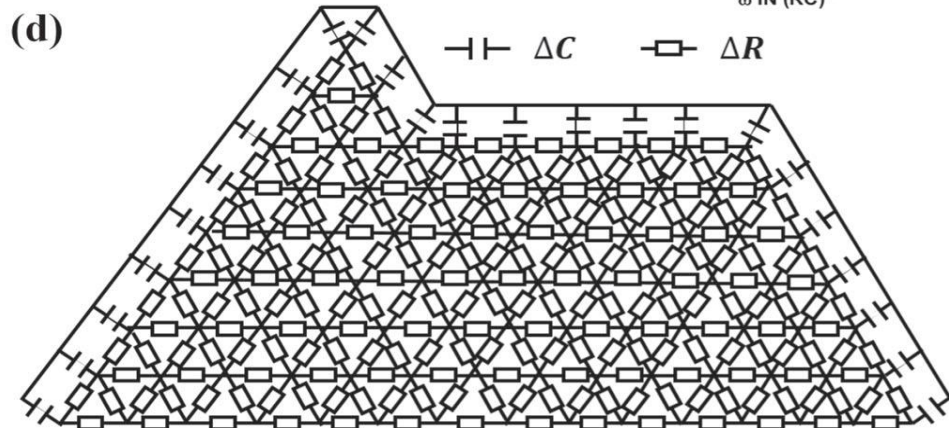
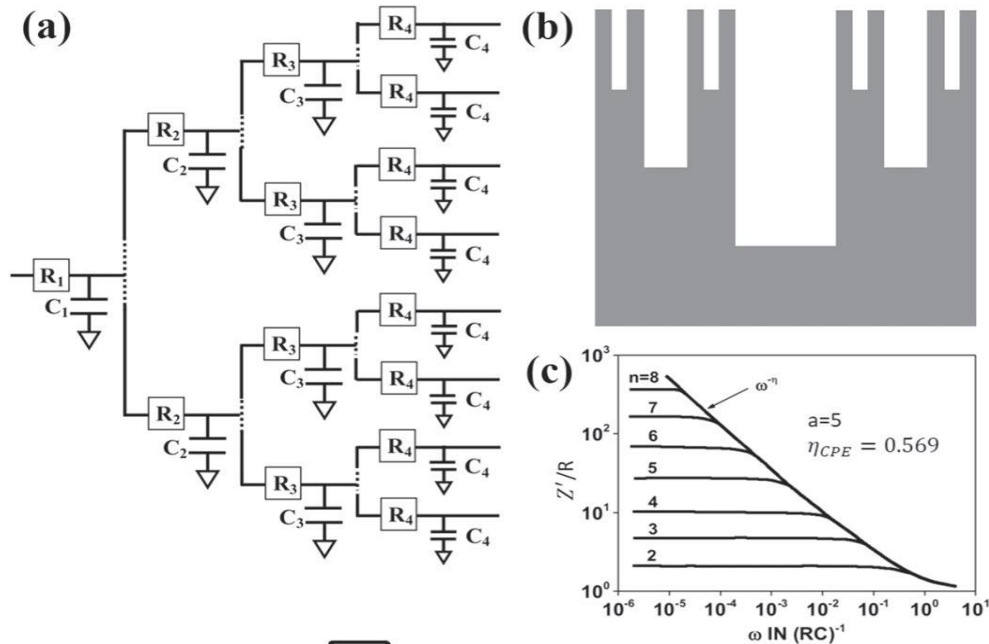


Відповідь фазового кута EIS, отримана для металевих контейнерів для напоїв за різних умов поверхні після занурення в 0,5 М NaCl, як функція амплітуди сигналу змінного струму. а) однорідне полімерне покриття, б) подряпини на покритті, с) полірована поверхня без покриття.

Hernández, H. H., Reynoso, A. R., González, J. T., Morán, C. G., Hernández, J. M., Ruiz, A. M., ... & Cruz, R. O. (2020). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 137-144.

Фізичний сенс дисперсії ємності

еквівалентна електрична схема та (b) схематична ілюстрація структури пор, розглянута в моделі Лю, (c) чисельною моделю Лю, (d) еквівалентна електрична схема Rajkossy et al.



Дисперсія ємності (C_ω) – це внесок зовнішньої плоскості шару нової фази (C flat), наприклад, кінець пор, що стикається з зовнішнім середовищем, до загального повного опору зразка.

$$Z = R_0 + \frac{1}{j\omega C_{flat} + 1/Z_p}$$

Huang J., Gao Y., Luo J., Wang S., Li C., Chen S., & Zhang J. Editors' choice–review–impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications. Journal of the Electrochemical Society. 2020. 167(16): 166503.

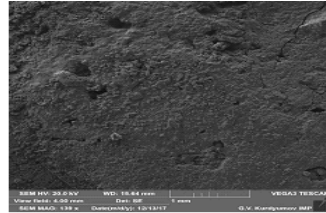
Висновки з математичних та феноменологічних моделей імпедансу з урахуванням елементів ЄМНОСТІ

1. Прямі виміри фазового кута та частоти його зсуву дозволяють оцінювати кінетичні параметри утворення нових фаз на поверхні під впливом середовища.
2. Різна природа утворення ємності (Ємність подвійного електричного шару (C_{dl}), ємність діелектричних поверхневих шарів (органічні покриття та оксиди) (C), адсорбційна псевдоємність (C_w), ємність як геометричний показник є факторами, які підсилюють дисперсію ємності в певному діапазоні частот.
3. Формування на поверхні полікристалічних фаз змінює діелектричну проникність середовища та призводить до зміни електростатичної ємності, що призводить до зміни параметрів напівкола в діаграмах Найквісту.
4. Формування поруваної структури на поверхні збільшує дисперсію ємності за рахунок внеска зовнішньої плоскості шару нової фази (C_{flat}), що стикається з зовнішнім середовищем (змінює частотний діапазон $|Z|$ та зсуву фазового кута).
5. Використання моделей складних поверхневих структур є основою створення візуалізації значень ємності та дисперсії ємності в різному частотному діапазоні для отримання наочної картини змін, що відбуваються у зразку

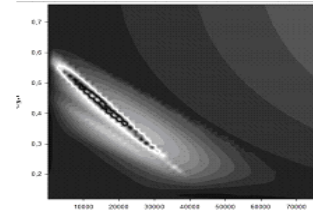
Контроль руйнування поверхні з використанням методу СЕІ

Хімічний склад поверхні зразків, мас. %

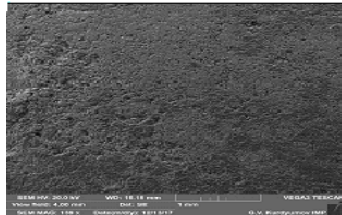
№ зразка	Zn	Mn	C	Zn:Mn
1	45.29 ±0.01	21.32 ±0.03	33.39 ±0.01	2:1
2	26.66 ±0.01	42.96 ±0.03	30.37 ±0.01	1:2
3	17.46 ±0.01	46.92 ±0.03	35.62 ±0.01	1:3
4	60.76 ±0.01	16.40 ±0.03	22.84 ±0.03	4:1



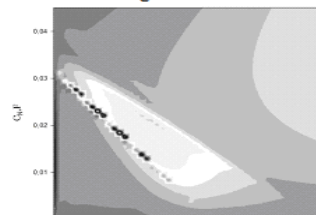
SEM image № 1



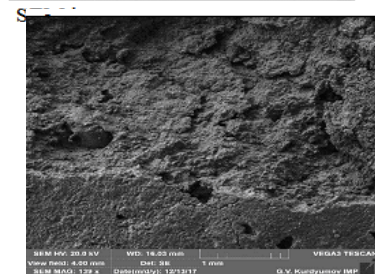
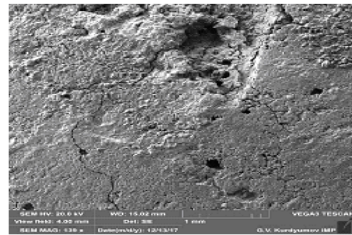
EIS image № 1



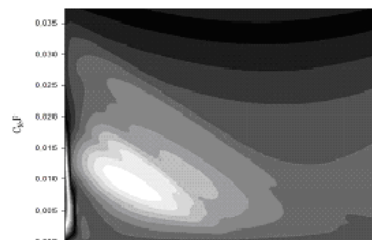
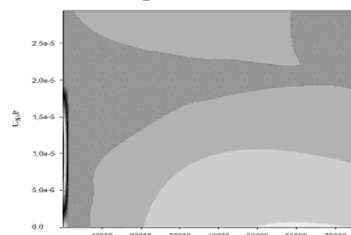
SEM image № 2



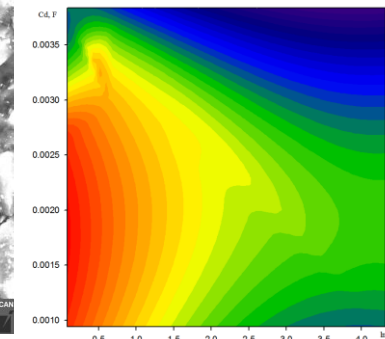
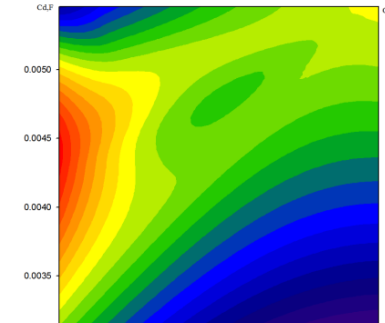
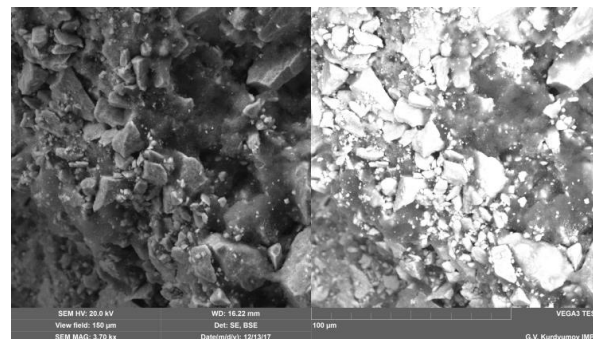
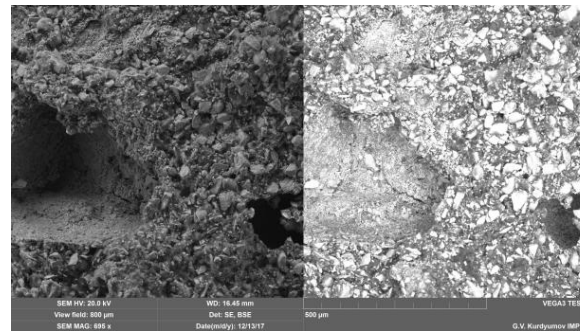
EIS image № 2



SEM image № 4



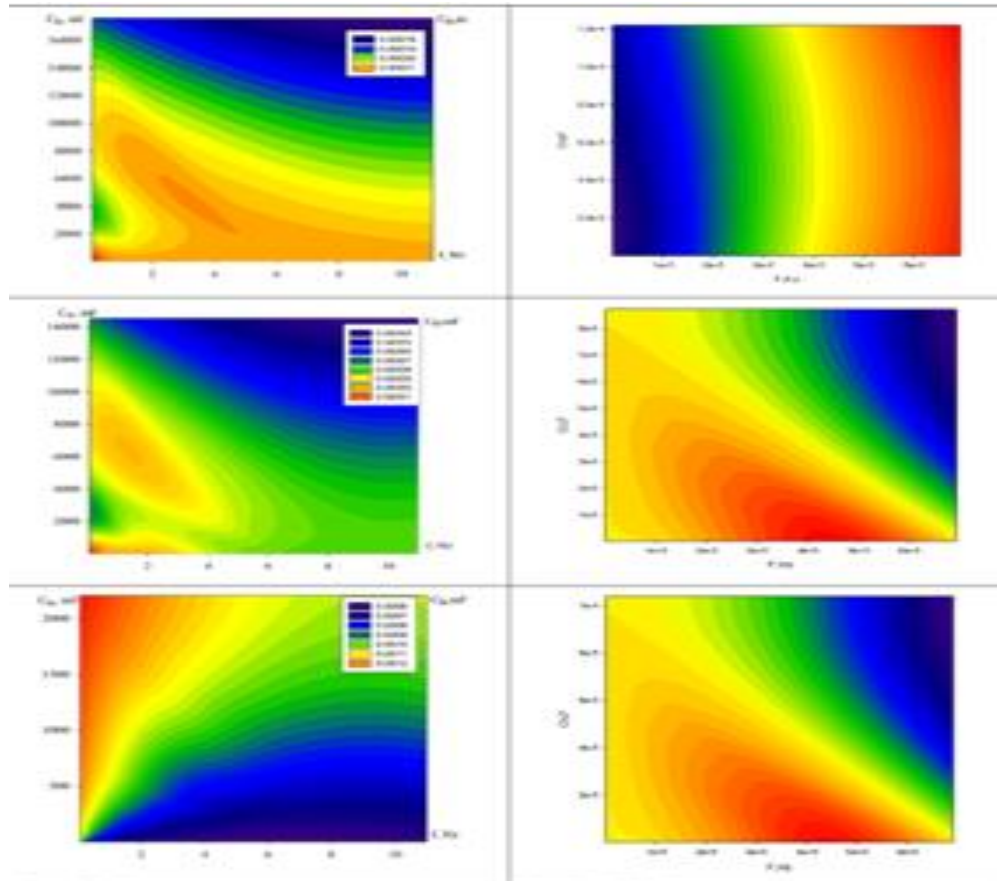
EIS image № 4



Мікрофотографії поверхонь зразків (SEM зображення) та інтегральні діаграми зміни ємності на їх поверхні (СЕІ зображення)

Розподіл ємності на поверхні зруйнованих зразків

Зміни розподілу ємності в суміші Fe / Fe₃O₄ при контакті з електролітом і киснем повітря



Діаграми розподілу ємності та дисперсії ємності в діапазоні частот 10^3 - 10^4 Гц для композитних електродів. Нумерація згідно таблиці

Діаграми розподілу ємності та дисперсії ємності в діапазоні частот 10^5 Гц для композитних електродів. Нумерація згідно таблиці

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів Зеєбеку з урахуванням екзотермічних ефектів суміші Fe / Fe₃O₄ при контакті з електролітом і киснем повітря

Маса Fe, мг	[NaOH], М/л	Умови експерименту	НПЛ, В	ΔT , К	S, мВ/К
0,1481	19	- O ₂	0,04±0,01	18,6	3,9±0,5
0,1406	19	- O ₂	0,03±0,01	6,2	1,5±0,5
0,1518	19	+ O ₂	0,08±0,01	20,6	4,8±0,5
0,1441	19	+ O ₂	0,03±0,01	20,6	2,1±0,5

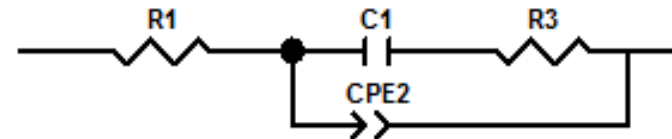


Рис. 2. Модельний еквівалентний електричний ланцюг системи Fe / Fe₃O₄ : R1 - опір електроліту, C1 - ємність ПЕШ, R3 - опір поверхневих структур електроду, CPE2 - елемент постійної фази, пов'язаний з дисперсією ємності