

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl UZ PRISUSTVO MOLIBDAT IONA

Barišić, Mirna

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:220630>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl
UZ PRISUSTVO MOLIBDAT IONA

ZAVRŠNI RAD

MIRNA BARIŠIĆ
Matični broj: 1428.

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl
UZ PRISUSTVO MOLIBDAT IONA**

ZAVRŠNI RAD

MIRNA BARIŠIĆ
Matični broj: 1428.

Split, rujan 2023.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING**

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR TIN IN NaCl SOLUTION IN
THE PRESENCE OF MOLYBDATE ION**

BACHELOR THESIS

MIRNA BARIŠIĆ

Parent number: 1428

Split, September 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko tehnološki fakultet
Prijediplomski studij, Kemijska tehnologija-Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl UZ PRISUSTVO MOLIBDAT IONA

Mirna Barišić, 1428

Sažetak:

Ispitivano je elektrokemijsko ponašanje kositra u NaCl otopini bez i uz dodatak molibdat iona, pri temperaturi $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Korištene su metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijski spektroskopije. Određeni su korozijski kinetički parametri: nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca (b_k i b_a), gustoća korozijske struje (j_{kor}), polarizacijski otpor (R_p) i vrijednost korozijskog potencijala (E_{kor}). Zaključeno je da se molibdat ion u ovoj koncentraciji i pri ovom uvjetima ne može uspješno koristiti kao inhibitor korozije kositra u otopini NaCl.

Ključne riječi: korozija, inhibitor korozije, kositar, molibdat ion.

Rad sadrži: 25 slika, 10 tablica, 42 stranica, 22 literaturne reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Senka Gudić | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | član |
| 3. prof. dr. sc. Zoran Grubač- | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i električnom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate Study, Chemical Tehnology-Chemical Engineering

Scientific area: Natural Sciences
Scientific field: Chemistry
Mentor: Ph. D. Zoran Grubač, full prof.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR TIN IN NaCl SOLUTION IN THE PRESENCE OF MOLYBDATE ION

Mirna Barišić, 1428

Abstract:

The electrochemical behavior of tin in NaCl solution without and with the addition of molybdate ions ,was examined at a temperature of 20 ± 2 °C. The methods of linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy were used. Corrosion kinetic parameters were determined: slopes of cathodic and anodic Tafel lines (b_k and b_a), corrosion current density (j_{kor}), polarization resistance (R_p), and corrosion potential value (E_{kor}). It was concluded that molybdate ions in this concentration and under these conditions cannot be successfully used as a tin corrosion inhibitor in NaCl solutions.

Keywords: corrosion, corrosion inhibition, tin, molybdate ion

Thesis contains: 21 figures, 10 tables, 42 pages and 22 literature references,

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Senka Gudić, PhD, full prof. | chair person |
| 2. Ladislav Vrsalović, PhD, full prof. | member |
| 3. Zoran Grubač, PhD, full prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zorana Grubača, u razdoblju od veljače do rujna 2023. godine

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na pomoći pri izradi završnog rada, strpljenju i korisnim savjetima!

Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili potpora tijekom cijelog školovanja i učinili ovaj period jednim od najljepših u mom životu!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti elektrodu od kositra za elektrokemijska mjerenja.
2. Ispitati elektrokemijsko ponašanje kositra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl uz i bez dodatak molibdat iona, pri temperaturi $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

SAŽETAK

Ispitivano je elektrokemijsko ponašanje kositra u NaCl otopini bez i uz dodatak molibdat iona, pri temperaturi $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Korištene su metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Određeni su korozijski kinetički parametri: nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca (b_k i b_a), gustoća korozijske struje (j_{kor}), polarizacijski otpor (R_p) i vrijednost korozijskog potencijala (E_{kor}). Zaključeno je da se molibdat ion u ovoj koncentraciji i pri ovim uvjetima ne može uspješno koristiti kao inhibitor korozije kositra u otopini NaCl.

Ključne riječi: korozija, inhibitor korozije, kositar, molibdat ion.

SUMMARY

The electrochemical behavior of tin in NaCl solution without and with the addition of molybdate ions, was examined at a temperature of 20 ± 2 °C. The methods of linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy were used. Corrosion kinetic parameters were determined: slopes of cathodic and anodic Tafel lines (b_k and b_a), corrosion current density (j_{kor}), polarization resistance (R_p), and corrosion potential value (E_{kor}). It was concluded that molybdate ions in this concentration and under these conditions cannot be successfully used as a tin corrosion inhibitor in NaCl solutions.

Keywords: corrosion, corrosion inhibition, tin, molybdate ion

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Fizikalno-kemijska svojstva kositra	2
1.2. Fizikalno-kemijska svojstva molibdena	7
1.3. Korozija	10
1.4. Inhibitori korozije metala	11
1.4.1. Klasifikacija inhibitora	11
1.5. Metoda linearne polarizacije	12
1.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	13
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1. Korozijska ćelija	16
2.2. Elektrode	17
2.3. Aparatura	18
2.4. Elektrolit	19
2.5. Elektrokemijske mjerne tehnike	19
3. REZULTATI	20
3.1. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu boravka	20
3.2. Linearna polarizacija u širokom području potencijala	21
3.3. Linearna polarizacija u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga	23
3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	24
4. RASPRAVA	27
5. ZAKLJUČAK	39
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA	40
7. LITERATURA	41

UVOD

Kositar je otporan na koroziju, nije otrovan te vrlo vodljiv metal. Kositar se najčešće koristi u galvanizaciji, nanošenju tankog zaštitnog premaza na bakar, nikel ili čelik.

Elektrokemijsko ponašanje kositra privuklo je veliko zanimanje zbog njegove široke tehnološke primjene. Tanak sloj kositra na konzervi štiti hranu. Iako se kositar ne smatra toksičnim elementom, hrana može biti kontaminirana njime tijekom procesa korozije i u velikim dozama može izazvati probavne smetnje.

Korozija je neželjeno razaranje metala. Jedan od načina da se korozija spriječi ili uspori su inhibitori korozije. U našem radu istraživano je elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ bez i uz prisutnost molibdat iona, MoO_4^{2-} , metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

1. OPĆI DIO

1.1. Fizikalno-kemijska svojstva kositra

Kositar, simbol Sn (lat. stannum) kemijski je element koji se nalazi u 14. skupini periodnog sustava. Pri sobnoj temperature srebreno bijele je boje. Ima nisko talište i vrelište, te je od velikog značaja u industriji i elektrotehnici. Kositar je mekani metal, ima malu tvrdoću, te se može lako valjati u tanke folije. Postoje dvije alotropske modifikacije kositra, to su bijeli (β -kositar) i sivi kositar (α -kositar), koji se razlikuju po relativnoj gustoći i kovnosti. Prijelaz bijelog kositra u sivi moguće je pri temperaturi od 13,2 °C, a pojava se naziva “kositrena kuga”. Kositar se ne mijenja pri običnim temperaturama na zraku ili u vodi. Kositar se u prirodi nalazi samo u spojevima, od kojih je tehnički najvažniji kositrov(II) klorid, SnCl_2 . Kasiterit je najvažnije ruda kositra, SnO_2 .¹



Slika 1.1. Izgled kositra u elementarnom stanju.¹

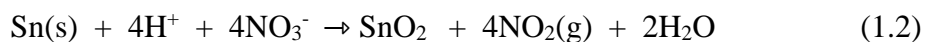
Tablica 1.1. Svojstva kositra.¹

Simbol	Sn
Skupina	Metali
Oksidacijski brojevi	2, 4
Elektronska konfiguracija atoma	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Atomski broj	50
Relativna atomska masa	118,710
Gustoća / g cm^{-3}	7,29
Talište / °C	231,97
Vrelište / °C	2270
Elektronegativnost	1,8

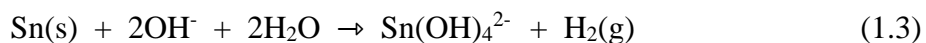
Kositar je amfoteran. Kositar se u razrijeđenim kiselinama otapa vrlo sporo, dajući odgovarajuće kositrove(II) soli:



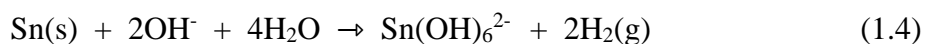
Dok je otapanje kositra u koncentriranim kiselinama dosta brže, pri otapanju u koncentriranoj dušičnoj kiselini nastaje SnO_2 :



Kositar se također otapa i u lužinama, i tada nastaju stanati (II):



Otapanjem kositra u vrijućim lužinama nastaje stanat(IV):



Kositar vrlo lako reagira s halogenim elementima, npr. s klorom:²

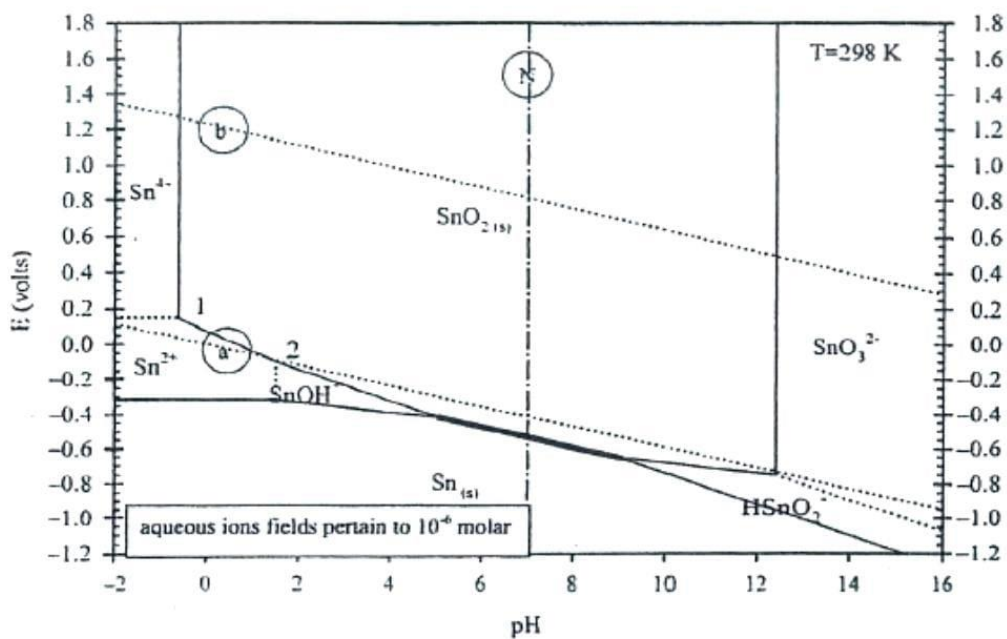


Tablica 1.2. Standardni redukcijski potencijali kositra, Sn.³

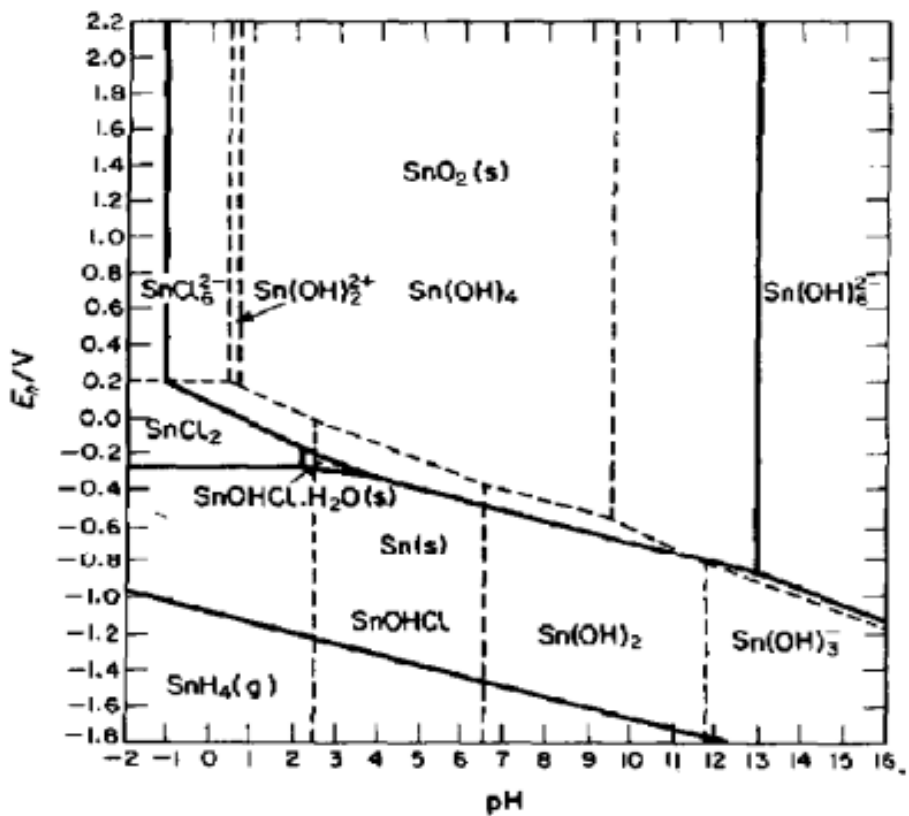
Uravnotežena polureakcija	E° / V	
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,154	
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,14	(1 mol dm ⁻³ HCl)
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn (s)}$	+0,01	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn (s)}$	-0,136	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn (s)}$	-0,16	(1 mol dm ⁻³ HClO ₄)
$\text{SnO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,374	
$\text{SnO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,844	
$\text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,333	
$\text{Sn(s)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{SnH}_4(\text{g})$	-1,074	

Spojevi kositra imaju široku primjenu u različitim industrijama i tehnologijama zbog svojih jedinstvenih svojstava. Kositrovi spojevi koriste se kao premazi ili dodaci za zaštitu metala od korozije. Kositrov oksid djeluje kao anodna zaštita, sprječavajući oksidaciju metala na površini. Također, kositrovi spojevi koriste se u farmaceutskoj industriji i kozmetici. Kositrovi spojevi se koriste u proizvodnji određenih lijekova i kozmetičkih proizvoda kao stabilizatori, pigmenti ili aktivni sastojci. Koriste se i u proizvodnji legura kao što su bronca (legura bakra i kositra) ili pocinčano željezo (legura željeza i cinka). Ove legure kombiniraju različite karakteristike metala kako bi se postigla željena svojstva, poput poboljšane tvrdoće, vodljivosti ili otpornosti na koroziju.⁴

Za jednostavnije tumačenje korozijskih procesa veliki je doprinos dao Marcel Pourbaix, koji je izradio elektrokemijske ravnotežne dijagrame (potencijal/pH dijagrame) u kojima su kao funkcija pH prikazane kemijske i elektrokemijske jednačbe. Pomoću termodinamičkih podataka i Nernstove jednačbe za elektrodne potencijale moguće je odrediti područja unutar kojih je neki metal ili neki spoj termodinamički stabilan.⁵



Slika 1.2. Pourbaixov dijagram za kositar u vodi pri temperaturi 25°C.⁶



Slika 1.3. Pourbaixov dijagram za kositar u otopini kloridnih iona koncentracije 1.00 mol dm^{-3} pri 25°C .⁶

Vodoravne linije predstavljaju redoks ravnoteže neovisne o pH, a okomite linije predstavljaju ravnoteže koje ne uključuju promjenu stupnja oksidacije, pa su prema tome neovisne o potencijalu. Isprekidane linije označavaju redoks potencijal otopine u ravnoteži s O_2 i H_2 .⁷

1.2. Fizikalno-kemijska svojstva molibdena

Molibden, simbol Mo (lat. Molybdenum) kemijski je element koji se nalazi u 6. skupini periodnog sustava i pripada skupini prijelaznih metala. U elementarnom stanju molibden je srebreno-sive boje, a pri većim temperaturama tamnocrvene boje. Jedno od glavnih svojstava molibdena je njegova visoka točka taljenja, koja iznosi 2620 °C. Molibden je poprilično otporan na koroziju i habanje. Molibden ima izvrsnu čvrstoću na visokim temperaturama i često se koristi u legurama za poboljšanje njihovih mehaničkih i toplinskih svojstava. Molibden se ne nalazi kao slobodni element u prirodi, ali se obično nalazi u raznim mineralima. Glavni mineral koji sadrži molibden je molibdenit (MoS_2), koji je primarni izvor molibdena. Drugi minerali, poput vulfenita (PbMoO_4), povelita [$\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$], molibdita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{MoO}_3 \times 7,5\text{H}_2\text{O}$), također sadrže molibden ali u manjim količinama. Molibden se koristi u mnogim industrijskim aplikacijama. Jedna od najvažnijih primjena je u proizvodnji legura, posebno čelika. Dodatak molibdena čeliku poboljšava njegovu tvrdoću, čvrstoću, otpornost na koroziju i toplinu. Osim toga, molibden se koristi u proizvodnji električnih kontakata, jer ima visoku toplinsku i električnu vodljivost. Također je važan katalizator u kemijskim procesima, kao što su proizvodnja amonijaka i nafte. Molibden je također ključan element u proizvodnji elektronike, jer se koristi u izradi tankih filmova za tranzistore i solarnu energiju. Molibden ima i biološku ulogu u tijelu organizama. On je esencijalni element potreban za pravilno funkcioniranje enzima i metabolizam. Ljudski organizam zahtijeva vrlo malu količinu molibdena za održavanje normalnih biokemijskih procesa.^{7,8}



Slika 1.4. Izgled molibdena u elementarnom stanju.⁷

Tablica 1.3. Svojstva molibdena⁹

Simbol	Mo
Skupina	6
Oksidacijski brojevi	Od -2 do +6
Atomski broj	42
Relativna atomska masa	95,94
Gustoća / g cm ⁻³	10,2
Talište / °C	2623
Vrelište / °C	4639
Elektronegativnost	2,16

Spojevi molibdena obuhvaćaju raznovrsne kemijske spojeve koji se formiraju s ovim elementom. Molibden može tvoriti spojeve s različitim oksidacijskim brojevima, od -2 do +6. Ovi spojevi imaju različite svojstva i primjene u industriji i znanosti.

Tablica 1.4. Standardni redukcijski potencijali molibdena, Mo.⁹

Uravnotežena polureakcija	E° / V	
$\text{Mo}^{\text{VI}} + e^{-} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$	+0,43	(4.6 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄)
$\text{Mo}^{\text{III}} + 3e^{-} \leftrightarrow \text{Mo}(\text{s})$	-0,2	
$\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^{+} + e^{-} \leftrightarrow \text{MoO}_2^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,4	
$\text{HMoO}_4^{-} + 3\text{H}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,429	
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,606	
$\text{HMoO}_4^{-} + 7\text{H}^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,390	
$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,508	
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6e^{-} \leftrightarrow \text{Mo}(\text{s}) + 8\text{OH}^{-}$	-1,05	
$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 6e^{-} \leftrightarrow \text{Mo}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,154	

Važniji spojevi molibdena su:

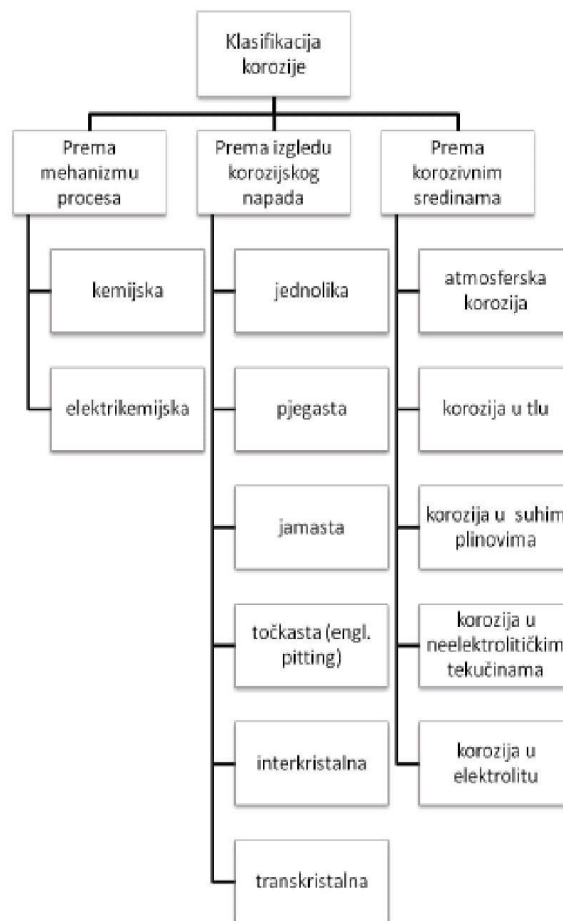
- Molibdenov(VI) oksid (MoO_3): Ovo je jedan od najvažnijih spojeva molibdena. Molibdenov oksid se koristi kao katalizator u raznim kemijskim procesima, kao što su proizvodnja metanola i petrokemijski procesi. Također se koristi u elektrokromnim premazima za stakla i druge materijale.
- Molibdenov disulfid (MoS_2): Molibdenov disulfid je vrlo poznat i koristi se u raznim aplikacijama. To je čvrsti lubrikant koji se koristi u mazivima za smanjenje trenja i habanja. Također ima primjene u elektronici i nanotehnologiji, gdje se koristi kao tanki sloj u tranzistorima i drugim uređajima.
- Molibdenov(II) karbid (Mo_2C): Ovaj spoj se koristi kao tvrdi premaz za alate i dijelove koji su izloženi visokim temperaturama i trošenju. Molibdenov karbid ima izuzetno visoku tvrdoću i otpornost na habanje.
- Molibdenova kiselina (H_2MoO_4): Molibdenova kiselina je važan prekursor za proizvodnju drugih spojeva molibdena, kao što su molibdenov oksid i molibdenov disulfid. Također se koristi u analitičkoj kemiji za određivanje molibdena u uzorcima.
- Molibdenatni spojevi: Molibdenatni spojevi se formiraju kada molibden ima oksidacijski broj +6. Oni su česti u raznim kemijskim reakcijama i imaju važnu ulogu u biokemiji i biološkim sustavima. Na primjer, molibdenat ioni sudjeluju u aktivnosti enzima koji uključuju procese poput metabolizma dušika i sumpora.

Ovi spojevi molibdena su samo neki od mnogih koji se koriste u raznim područjima. Oni pokazuju raznolikost i značaj molibdena kao elementa u industriji, tehnologiji i biologiji.¹⁰

1.3. Korozija

Korozija (lat. *corrodere* = nagrasti) je kemijska ili elektrokemijska reakcija između metalnoga materijala i njegovog okoliša koja uzrokuje propadanje materijala i njegovih uporabnih svojstava.

Kada govorimo o koroziji, podrazumijeva se da govorimo o koroziji metala, međutim mogu korodirati i drugi materijali kao keramika, plastika, beton, polimerni materijali i drugi. S obzirom na mehanizam djelovanja, izgledu korozijskog napada i korozivnoj sredini postoji više vrsta korozije.¹¹



Slika 1.1. Klasifikacija korozije¹²

1.4. Inhibitori korozije metala

Inhibitori su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala i legura. Inhibitori korozije se dodaju u malim količinama u kiseline, rashladne vode, slanu vodu i druge korozijski agresivne medije, kako bi kontinuirano ili u određenim uvjetima štitili od korozijski napadaja.

Pri pravilnom odabiru inhibitora treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi (temperatura, tlak, protok i dr.), djelotvornost, raspoloživost, toksičnost i ekonomičnost inhibitora.¹¹

1.4.1. Klasifikacija inhibitora

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se dijele na:

- Anorganski i organski
- Alkalni i neutralni
- Hlapljivi i nehlapljivi
- Oksidirajući i neoksidirajući

Prema sigurnosti inhibitori mogu biti:

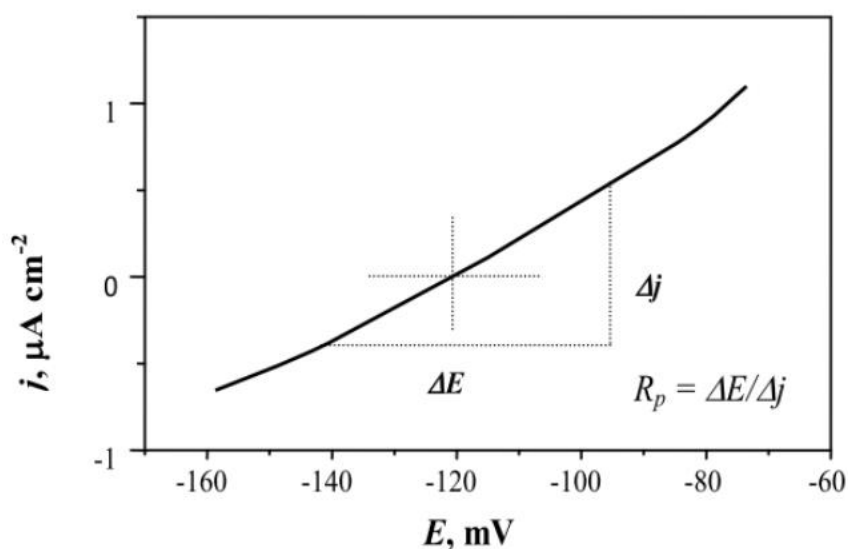
- Sigurni
- Opasni

Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti:

- Anodni (usporavaju anodnu korozijsku reakciju)
- Katodni (usporavaju katodnu korozijsku reakciju)
- Mješoviti (podjednaku usporavaju i katodnu i anodnu korozijsku reakciju)¹¹

1.5. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije spada u skupinu elektroanalitičkih postupaka, gdje je signal pobude električni napon. Signal odziva ćelije je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala elektrode. Potencijal elektrode se linearno mijenja kao funkcija vremena. Godine 1938. Matheson i Nichols otkrili su volumetriju s linearnom promijenom potencijala i cikličku voltametriju, a Randles i Ševčik teorijski opisali. Metoda linearne polarizacije naziva se i kronoamperometrija s linearnom promjenom potencijala tj. polarografija na stacionarnoj elektrodi.¹³



Slika 1.2. Određivanje polarizacijskog otpora.¹¹

Nagib krivulje struja-potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{\text{kor}}$) definiran je polarizacijski otpor, tj. mjera otpora metala prema koroziji. Odnos struje i i potencijala u tom području prema F. Mansfeldu je linearan (Slika 1.2.)

Vrijednost polarizacijskog otpora, R_p se određuje prema izrazu:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} [\Omega \text{ cm}^2] \quad (1.1)$$

Da bi se odredio polarizacijski otpor najprije se mora snimiti polarizacijska krivulja u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga. Zatim se iz nagiba linearnog dijela krivulje odredi vrijednost polarizacijskog otpora. Pomoću Stern-Geary jednadžbe izračunaje se korozijska struja, koristeći eksperimentalno dobivene vrijednosti polarizacijskog otpora, a parametar B se dobije iz nagiba Tafelovih pravaca:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (1.2)$$

$$B = \frac{b_a + b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (1.3)$$

gdje su:

b_a – anodni Tafelov nagib

b_k – katodni Tafelov nagib

j_{kor} – gustoća korozijske struje

1.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda zasnovana na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale male amplitude i različitih frekvencija. Glavna prednost elektrokemijske impedancijske spektroskopije je prikaz elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je vrlo moćno sredstvo za razumijevanje procesa na granici faza metal/elektrolit na kojoj se odvija reakcija. Ova metoda daje informacije o kinetici i mehanizmu procesa pa se koristi u proučavanju korozije, baterija, elektropliranja. Spomenuta međufazna granica metal/elektrolit analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpora i kapaciteta. Kako EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, 5-10 mV, te pobude tijekom snimanja izazivaju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava.¹¹

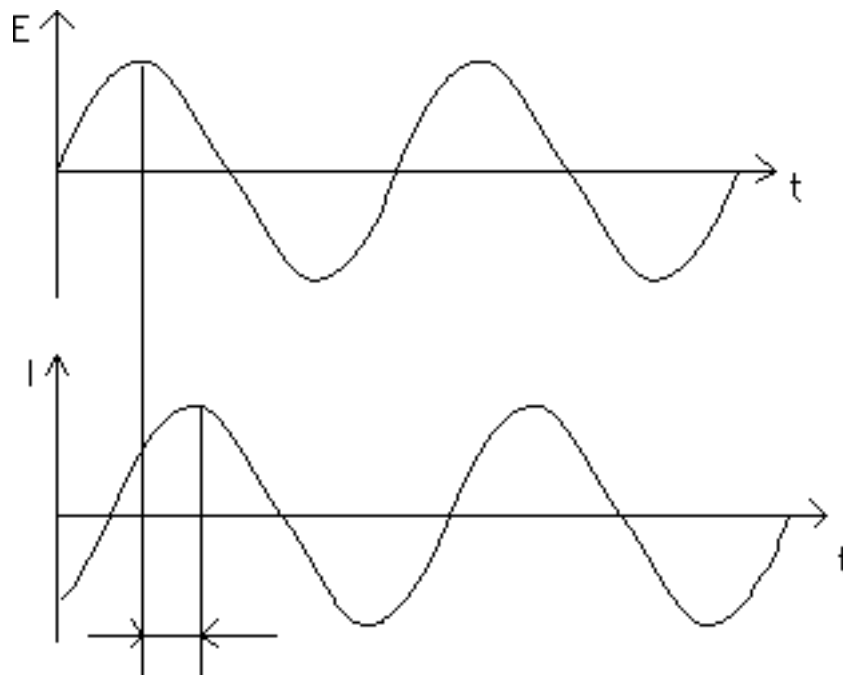
Po teoriji istosmjerne struje otpor, R , definiran je Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{E}{I} \quad (1.4)$$

Kod istosmjernih struja frekvencija je jednaka nuli. Kako to nije slučaj kod izmjenične struje za nju vrijedi analogna jednačina:

$$Z = \frac{E}{I} \quad (1.5)$$

Z – impedancija, koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje⁵



Slika 1.3. Prikaz promjene izmjenične struje i potencijala s vremenom

Sinusoidalni val struje i potencijala prikazuje se jednačinama:

$$I_t = A_t \sin(\omega t + \theta) \quad (1.6)$$

$$E_t = A_t \sin \omega t \quad (1.7)$$

gdje je ω kružna frekvencija, θ fazni kut, A_t amplituda vala.

Rezultati koji su dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom mogu se prikazati na dva načina:

- Nyquistov prikaz
- Bodeov dijagram

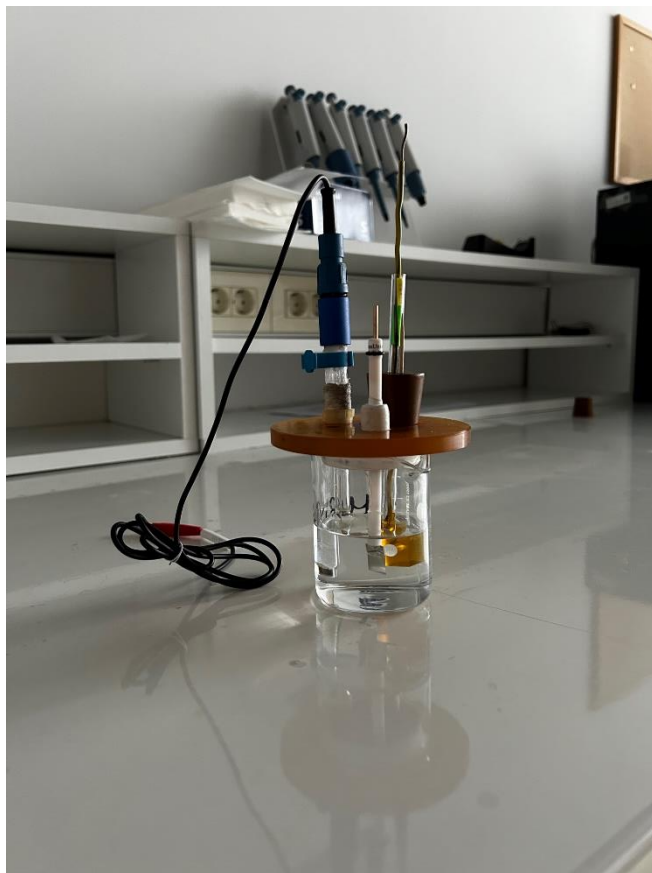
Nyquistov prikaz prikazuje ovisnost imaginarne komponentne impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} za svaku pobudnu frekvenciju.

Bodeov dijagram impedancijskog spektra prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta θ o logaritmu frekvencije f .⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Korozivna ćelija

Za elektrokemijska mjerenja korištena je staklena ćelija. U ćeliji su bile smještene tri elektrode: radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda. Kao elektrolit korištene su dvije otopine, otopina čistog natrijevog klorida i otopina natrijevog klorida uz dodatak natrijevog molibdata.



Slika 2.1. Elektrokemijska ćelija

2.2. Elektrode

Radna elektroda bila je izrađena od 99,99 % kositra. Elektroda je u obliku valjka promjera 0,6 cm koji je bio zaštićen poliesterom. Površina radne elektrode (baza valjka) izložena djelovanju elektrolita bila je 0,283 cm².



Slika 2.2. Radna elektroda od kositra

Prije svakog mjerenja površina elektrode je mehanički obrađivana vodobrusnim papirima gradacija 1000 i 1200. Nakon toga tri puta oprana u vodovodnoj i destiliranoj vodi te 3 minute u destiliranoj vodi u ultrazvučnoj kupelji. Na kraju je obrisana staničevinom i osušena n zraku.

Platinska elektroda koje je služila kao **protuelektroda** bila je izgrađena u obliku pločice. Protuelektroda bila je smještena točno nasuprot radne elektrode i osiguravala je uspostavu homogenog električnog polja.

Kao **referentna elektroda** korištena je Ag/AgCl/zasićeni KCl elektroda (Radiometer Analytical, Mod. XR300), čiji je potencijal +0,199 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Sve vrijednosti potencijala u ovom radu su izraženi u odnosu na nju.

2.3. Aparatura

Aparatura za provedbu mjerenja sastojala se od:

- elektrokemijske ćelije
- potencijostata/galvanostata Solartron SI 1287
- analizatora frekvencija Solartron SI 1255
- osobnog računala

Na osobno računalo spojeni su uređaji potencijostat/galvanostat i analizator frekvencija. Osobno računalo služilo je za njihovu kontrolu, prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka. U radu su korišteni programi Zplot i CorrWare za vođenje eksperimenta i prikupljanje podataka, te ZView i CorrView za obradu podataka.



Slika 2.3. Aparatura korištena za korozijska mjerenja

2.4. Elektrolit

Za ispitivanje elektrokemijskog ponašanja kositra, kao elektrolit korištene su dvije otopine, otopina čistog NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i otopina Na_2MoO_4 koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Čista otopina natrijevog klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pripravljena je vaganjem $30,9278 \text{ g}$ čvrstog natrijevog klorida te njegovim otapanjem u 1 dm^3 destilirane vode.

Otopina natrijevog molibdata koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ u otopini natrijevog klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pripravljena je otapanjem $0,01 \text{ mola}$ Na_2MoO_4 u 1 dm^3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida.

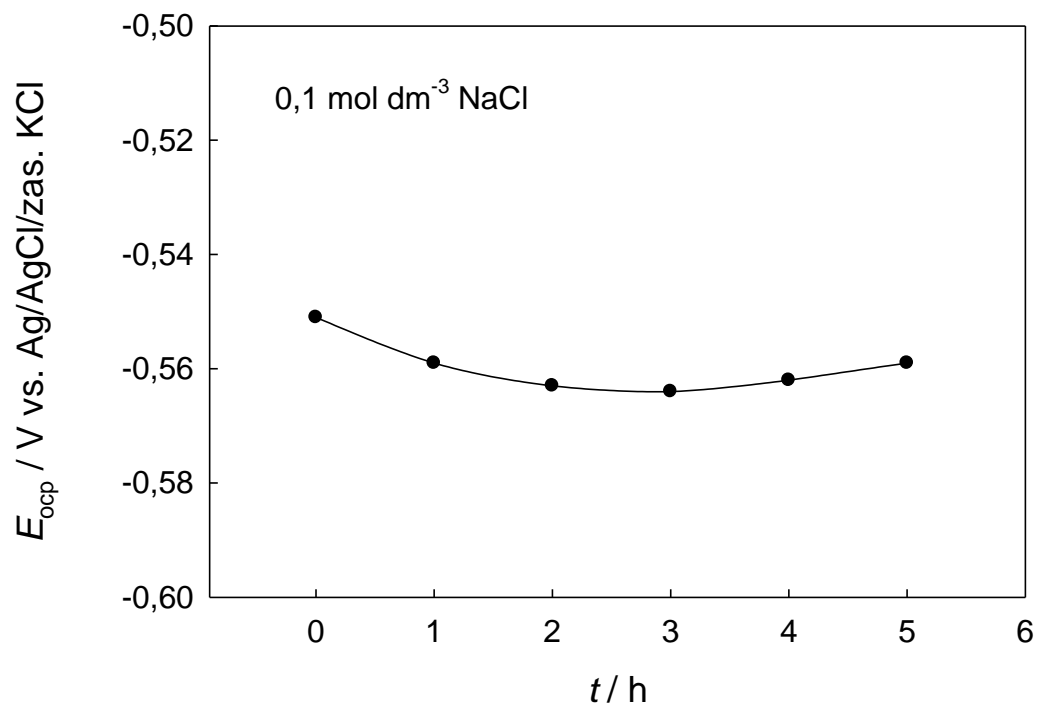
2.5. Elektrokemijske mjerne tehnike

Za ispitivanje elektrokemijskog ponašanja kositra, u eksperimentalnim mjerenjima korištene se metode linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

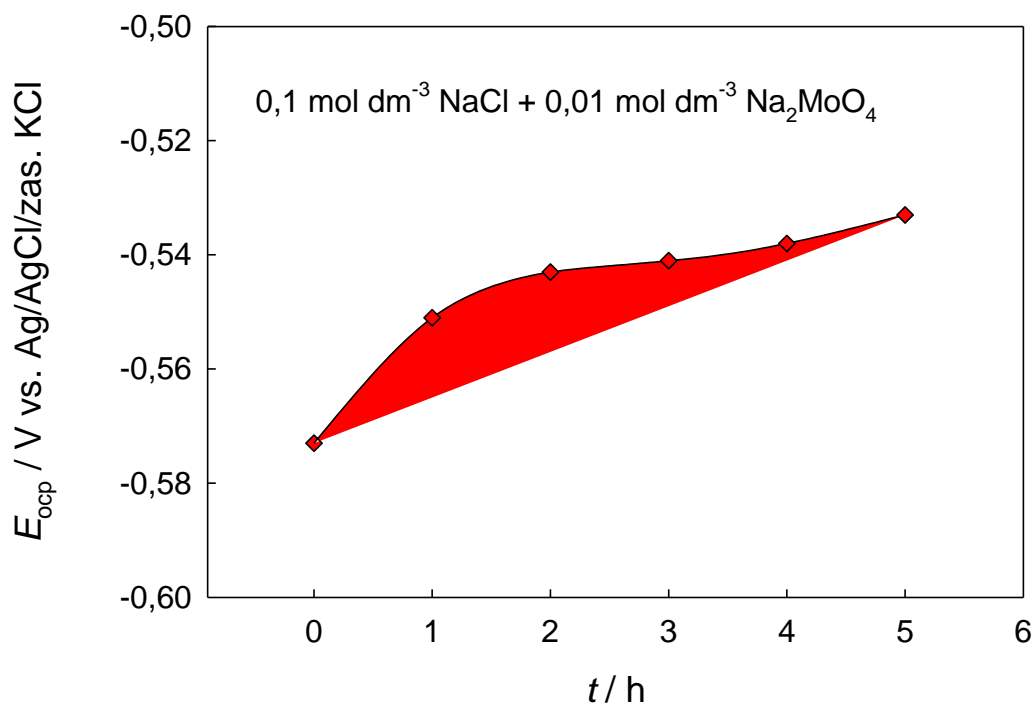
3. REZULTATI

3.1. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu boravka

Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} kositrove elektrode o vremenu praćena je tijekom 5 sati njenog boravka u otopini natrijevog klorida bez i uz dodatak natrijevog molibdata. Rezultati su prikazani na slikama 3.1. i 3.2.



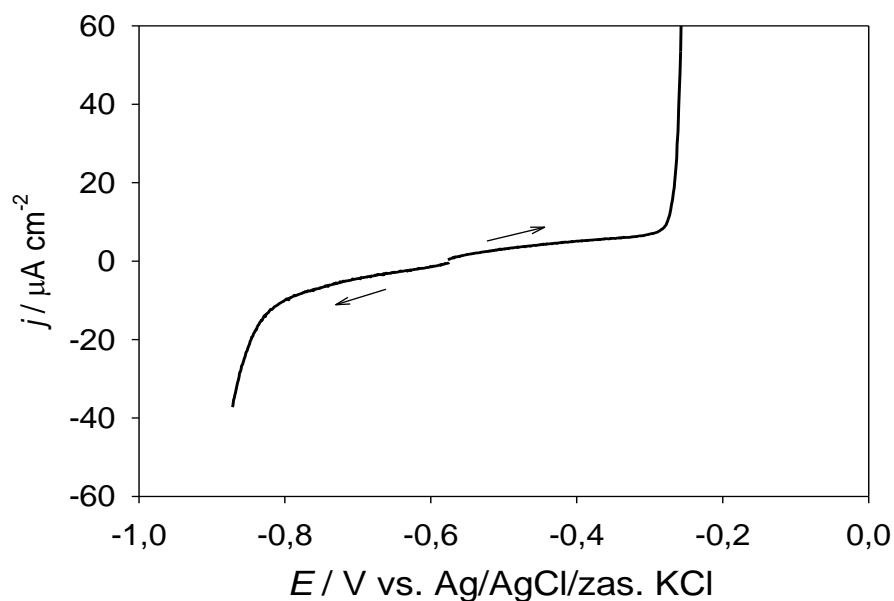
Slika 3.1. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} elektrode Sn u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl pH 7.



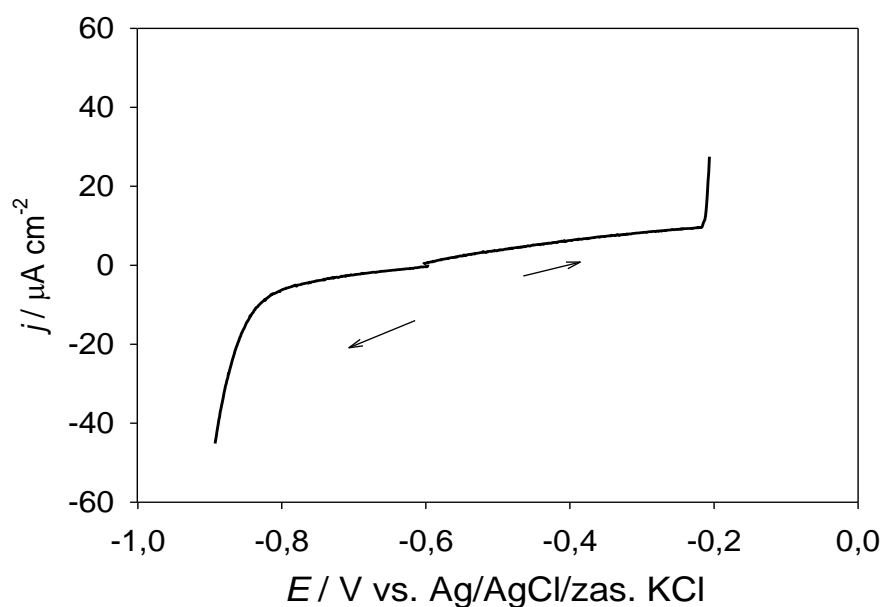
Slika 3.2. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} elektrode Sn u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.

3.2. Linearna polarizacija u širokom području potencijala

Katodne linearne polarizacijske krivulje elektrode od kositra u otopini NaCl bez i uz dodatak natrijevog molibdata snimljene su u širokom području potencijala polazeći od potencijala otvorenog strujnog kruga do potencijala $-0,4 \text{ V vs. } E_{ocp}$ brzinom promjene potencijala $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$. Anodne linearne polarizacijske krivulje elektrode od kositra u otopini NaCl bez i uz dodatak natrijevog molibdata snimljene su polazeći od potencijala otvorenog strujnog kruga do potencijala $+0,5 \text{ V vs. } E_{ocp}$ brzinom promjene potencijala $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$. Anodne i katodne polarizacijske krivulje za isti elektrolit su objedinjene i prikazane na slikama 3.3. i 3.4.



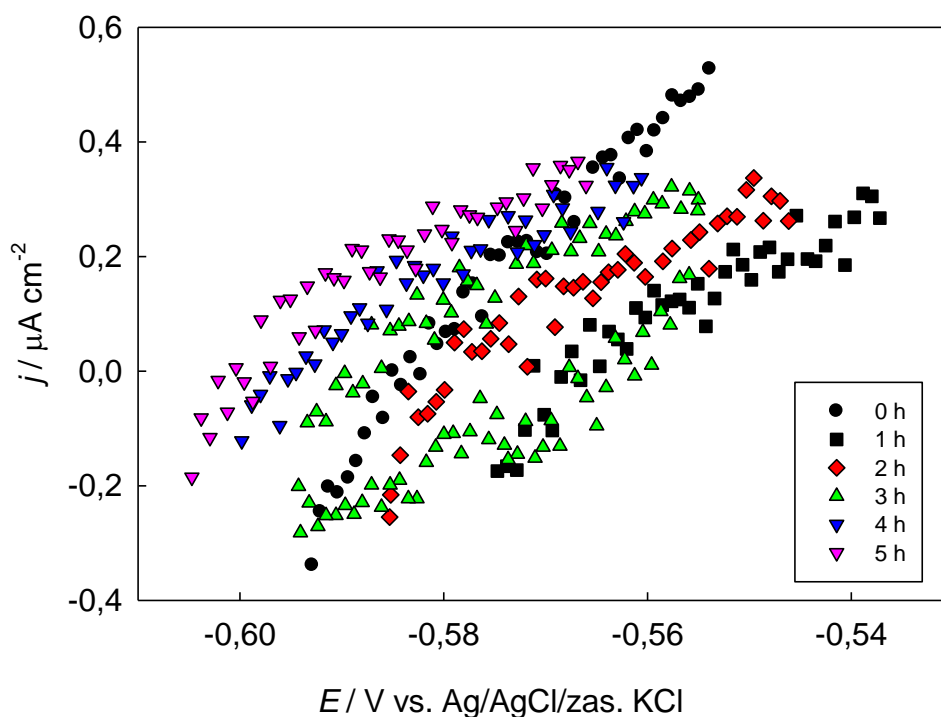
Slika 3.3. Katodna i anodna linearna polarizacijska krivulja elektrode Sn u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl snimljena brzinom promjene potencijala $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$. Krivulje su snimljene polazeći od potencijala otvorenog strujnog kruga.



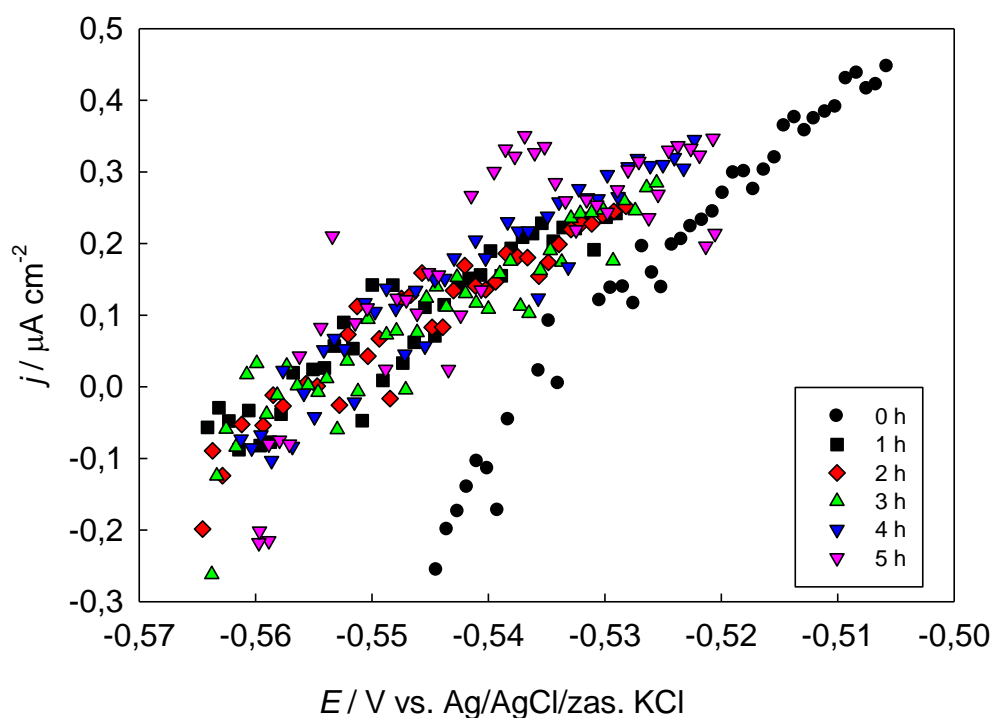
Slika 3.4. Katodna i anodna linearna polarizacijska krivulja elektrode Sn u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl snimljena brzinom promjene potencijala $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$. Krivulje su snimljene polazeći od potencijala otvorenog strujnog kruga.

3.3. Linearna polarizacija u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga

Na slikama od 3.5. i 3.6. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje u području potencijala ± 10 mV u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga snimljene brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} . Krivulje su snimljene polazeći od potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} katodno 10 mV pa do potencijala $+10 \text{ mV vs. } E_{ocp}$ i natrag na E_{ocp} . Linearni dio polarizacijskih krivulja analiziran je Stern-Geary metodom.



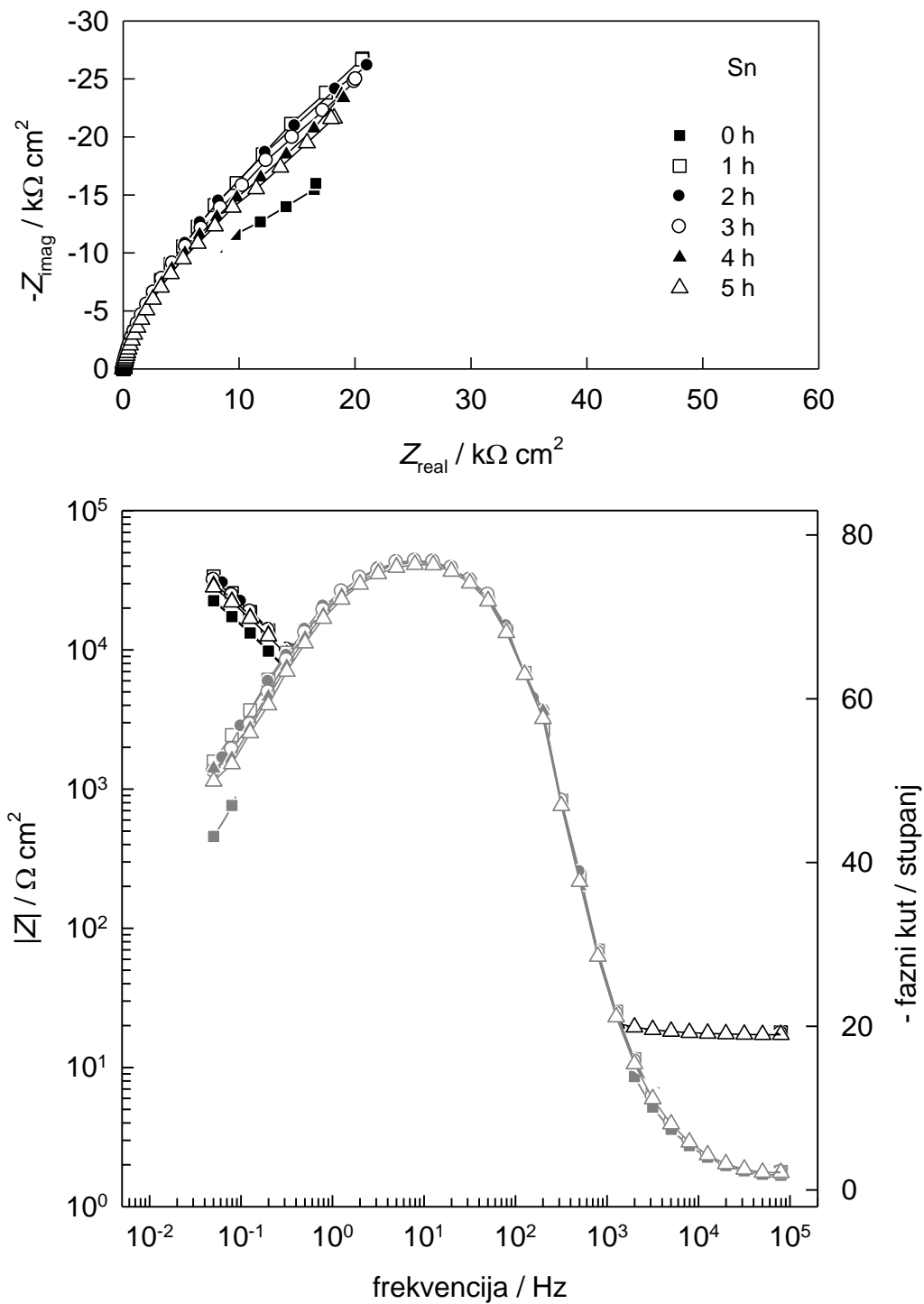
Slika 3.5. Struja - potencijal karakteristike Sn elektrode tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl na potencijalima $\pm 10 \text{ mV vs. } E_{ocp}$ snimljene brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} . Vrijeme boravka u elektrolitu prikazano je na detalju slike.



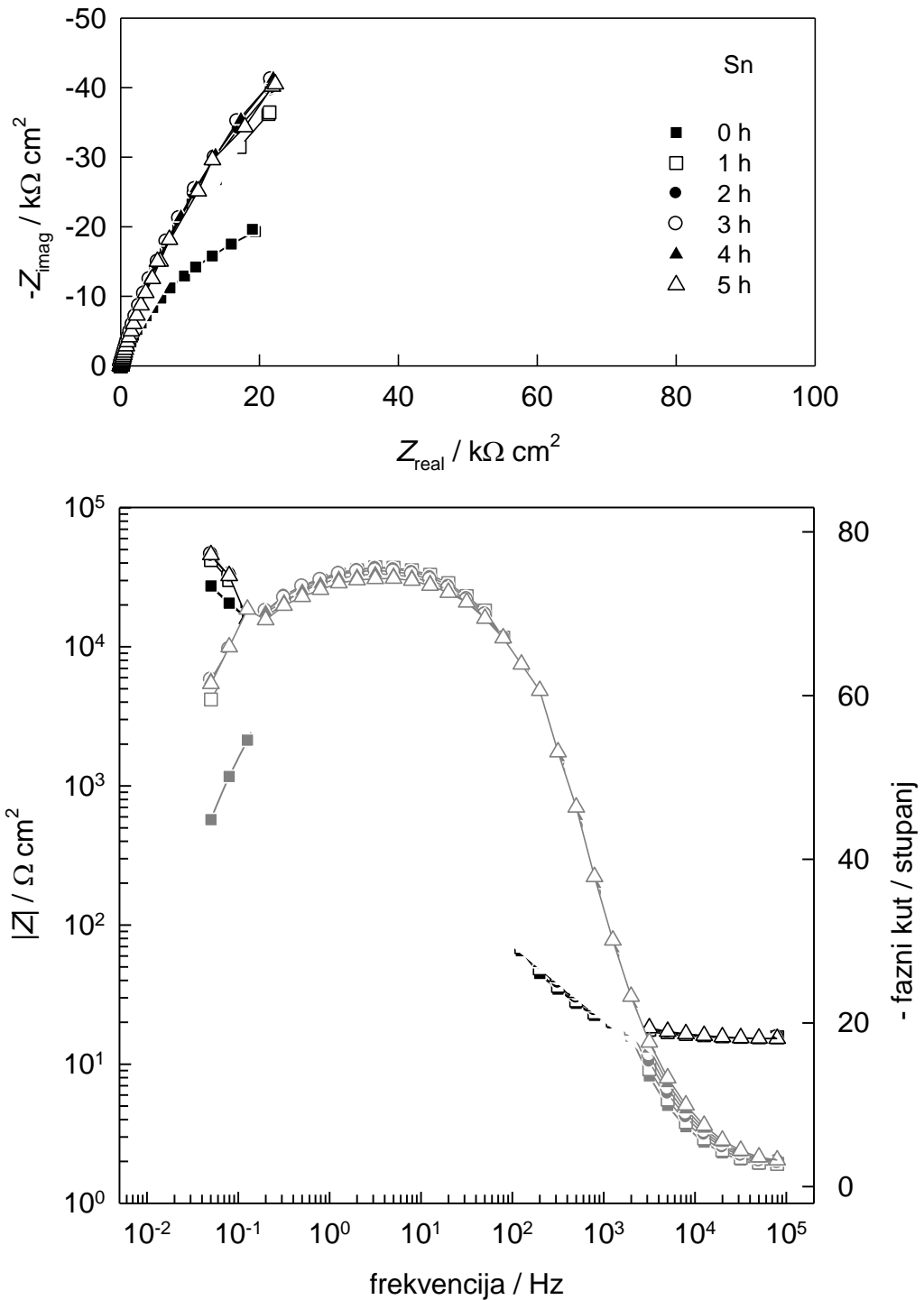
Slika 3.6. Struja - potencijal karakteristike Sn elektrode tijekom boravka u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl na potencijalima $\pm 10 \text{ mV}$ vs. E_{ocp} snimljene brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} . Vrijeme boravka u elektrolitu prikazano je na detalju slike.

3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijski impedancijski spektri elektrode od kositra Sn tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodataka natrijevog molibdata snimljeni su na potencijalima otvorenog strujnog kruga E_{ocp} u širokom području frekvencija od 100 kHz do 50 mHz . Amplituda pobude u svim mjeranjima bila je $\pm 20 \text{ mV}$. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovih i Bodeovih grafova na slikama 3.7 i 3.8. Vrijeme boravka elektrode u elektrolitu prikazano je na detalju Nyquistovog prikaza.



Slika 3.7. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara Sn elektrode tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Vrijeme boravka elektrode u elektrolitu prikazano je na detalju Nyquistovog prikaza.



Slika 3.8. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara Sn elektrode tijekom boravka u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Vrijeme boravka elektrode u elektrolitu prikazano je na detalju Nyquistovog prikaza.

4. RASPRAVA

Korozija kositra u otopini NaCl bez i uz dodatak natrijevog molibdata praćena je metodama linearne polarizacije i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije na temperaturi 20 ± 2 °C.

Potencijal otvorenog strujnog kruga praćen je tijekom 5 sati boravka elektrode u elektrolitu. Na slici 3.1. prikazana je ta ovisnost za kositar u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl. Uočljivo je da potencijal lagano opada s početne vrijednosti $-0,551 \text{ V}$ do $-0,564 \text{ V}$ (nakon 3 sata) te raste i nakon 5 sati postiže vrijednost od $-0,559 \text{ V}$. Može se zaključiti da se potencijal za 5 sati promijenio za svega 8 mV , što je posljedica korozije elektrode.

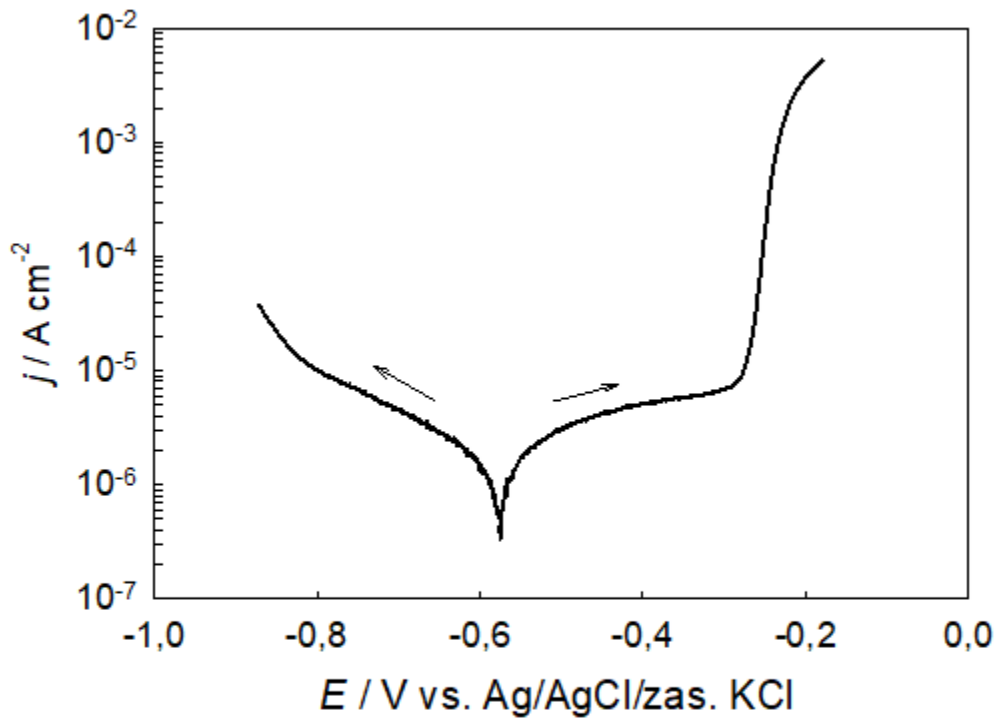
Na slici 3.2. prikazana je ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za elektrodu od kositra u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl. U ovom slučaju potencijal lagano raste s početne vrijednosti $-0,573 \text{ V}$ do $-0,533 \text{ V}$ (nakon 5 sati), odnosno za 3 sati postao je pozitivniji za 40 mV , što je posljedica oksidacijskog djelovanja molibdat iona. Dodatak molibdat iona u otopinu NaCl nakon 5 sati pomiće potencijal otvorenog strujnog kruga u anodnom smjeru za 36 mV .

Linearne polarizacijske krivulje koje su snimane na istim materijalima u istim elektrolitima od strane razlićitih istraživaća u većini slučajeva nisu identićne. Razlog može biti različita metoda pripreme površine od elektrode, ali i kontaminacija površine elektrode prilikom pripreme. Stoga je u ovom radu elektroda pripravljena uvijek na isti način, a eksperimentalni rezultati su prikupljeni u istim vremenskim intervalima.⁷

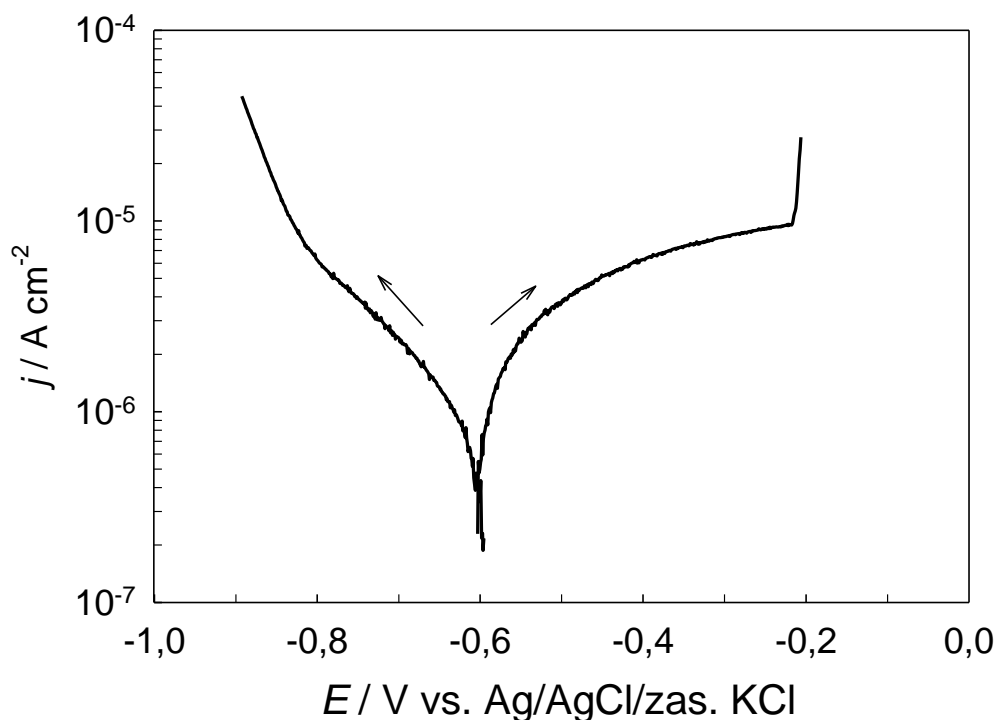
Na slici 3.3. prikazane su katodna i anodna linearna polarizacijska krivulja elektrode Sn u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl snimljene u širokom području potencijala. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 20 ± 2 °C nakon 60 minuta stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ocp} . Polazeći od E_{ocp} katodna struja lagano raste da bi kod potencijala $-0,8 \text{ V}$ došlo do naglog porasta što je posljedica razvijanja vodika na površini elektrode. Anodna polarizacijske krivulja također od potencijala E_{ocp} postepeno raste, a nagli porast anodne struje zbiva se kod potencijala $-0,3 \text{ V}$ i odgovara aktivnom otapanju površinskog filma.¹

Ista mjerenja provedena su i u elektrolitu uz dodatak Na_2MoO_4 . Na slici 3.4. prikazane su katodna i anodna linearna polarizacijska krivulja elektrode Sn u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl snimljena u širokom području potencijala.

Vidljivo je da dodatak Na_2MoO_4 malo povećava vrijednosti katodnih gustoća struja aktivirajući reakciju razvijanja vodika,¹ dok znatno snižava vrijednosti anodnih gustoća struja. Krivulje sa slika 3.3. i 3.4. prikazane su u polulogaritamskom prikazu $\log j$ vs. E na slikama 4.1. i 4.2. Ovaj prikaz naziva se i Tafelov prikaz i pogodan je za određivanje korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} .



Slika 4.1. Struja-potencijal karakteristike Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl snimljene u širokom području potencijala oko korozijskog potencijala.



Slika 4.2. Struja-potencijal karakteristike Sn elektrode u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl snimljene u širokom području potencijala oko korozivnog potencijala.

Na slikama 4.1. i 4.2. i u katodnom i u anodnom području jasno su uočljiva linearna područja kroz koja se mogu povući Tafelovi pravci. Nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca b_k i b_a te vrijednosti korozivne struje j_{kor} i korozivnog potencijala E_{kor} određeni su korištenjem programa CorrView i prikazane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Korozivski kinetički parametri Sn elektrode tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl uz i bez dodatak molibdat iona dobiveni Tafelovom metodom.

$c(\text{MoO}_4^{2-}) /$ mol dm^{-3}	$b_k /$ mV dec^{-1}	$b_a /$ mV dec^{-1}	E_{kor} / V	$j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$\theta / \%$
0	-265	654	-0,575	1,47	-
0,01	-223	517	-0,596	0,8	45,6

Visoke vrijednosti nagiba anodnih i katodnih Tafelovih pravaca ukazuju da se na površini elektrode nalazi zaštitni film.

Djelotvornost molibdat iona kao inhibitora korozije Sn elektrode iz rezultata dobivenih metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određena korištenjem jednadžbe:

$$\theta/\% = \frac{j_o - j_i}{j_o} \times 100 \quad (4.1)$$

gdje je θ djelotvornost inhibitora, j_o gustoća korozijske struje u elektrolitu bez prisustva molibdat iona, a j_i gustoća korozijske struje u elektrolitu uz dodatak molibdat iona

Polarizacijski otpori R_p za Sn elektrodu u 0,1 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak natrijevog molibdata za različita vremena boravka elektrode u elektrolitu određeni su iz struja-potencijal krivulja prikazanih na slikama 3.5. i 3.6. Karakteristike su snimljene u blizini E_{ocp} ($E_{ocp} \pm 10$ mV) sa malom promjenom potencijala (1 mV s⁻¹). Dobivene vrijednosti polarizacijskog otpora R_p za Sn elektrodu u 0,1 mol dm⁻³ otopini NaCl uz i bez dodatka natrijevog molibdata prikazane su u tablicama 4.2. i 4.3.

Tablica 4.2. Korozijski kinetički parametri Sn elektrode tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl dobiveni metodom linearne polarizacije.

Vrijeme / sati	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$j_{kor} \times 10^{-7} / \text{A cm}^{-2}$	E_{kor} / V
0	48,3	5,38	-0,583
1	77,1	3,38	-0,565
2	84,5	3,08	-0,578
3	77,5	3,68	-0,588
4	70,8	4,49	-0,594
5	58,1	4,61	-0,599

Tablica 4.3. Korozijski kinetički parametri Sn elektrode tijekom boravka u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl dobiveni metodom linearne polarizacije.

Vrijeme/sati	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$j_{kor} \times 10^{-7} / \text{A cm}^{-2}$	E_{kor} / V
0	58,9	4,42	-0,534
1	106,0	2,45	-0,556
2	97,7	2,66	-0,555
3	112,3	2,32	-0,555
4	84,1	3,10	-0,556
5	100,0	2,58	-0,559

Tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl, uočljivo je da vrijednost polarizacijskog otpora nakon 2 sata raste s 48,3 na 84,5 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, te opada i nakon 5 sati postiže vrijednost od 58,1 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$.

Tijekom boravka Sn elektrode u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl, vrijednost polarizacijskog otpora kontinuirano raste, zatim opada. Maksimalna vrijednost polarizacijskog otpora je 112,3 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, uspostavljena nakon 3 sata.

Djelotvornost zaštite Sn elektrode natrijevim molibdatom određena je korištenjem izraza

$$\theta / \% = \frac{R_{pi} - R_{po}}{R_{pi}} \times 100 \quad (4.2)$$

gdje je R_{po} polarizacijski otpor elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl, a R_{pi} polarizacijski otpor elektrode u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.

Tablica 4.4. Djelotvornost natrijevog molibdata kao inhibitora nakon boravka 5 sati Sn elektrode u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl. Vrijednosti su dobivene metodom linearne polarizacije u uskom području.

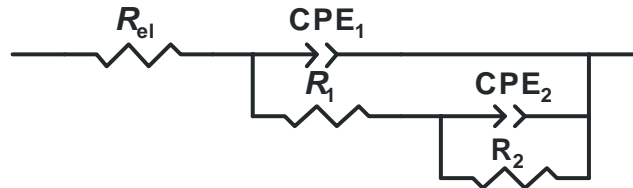
Vrijeme / sati	$\theta / \%$
0	17,9
1	27,3
2	13,5
3	30,9
4	15,8
5	41,9

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije na Sn elektrodi u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl uz i bez dodatak natrijevog molibdata provedena su pod potenciostatskom kontrolom na potencijalu otvorenog strujnog kruga u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog i Bodeovog prikaza. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije Z_{real} , a Bodeov prikaz ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije o frekvenciji. Dobiveni impedancijski spektri prikazani su na slikama 3.7. i 3.8.

Na Bodeovom prikazu impedancijskih spektara kositra u čistoj otopini NaCl na slici 3.7. može se uočiti kapacitivni polukrug u visokom i srednjem frekvencijskom području koji pri nižim frekvencijama prelazi u pravac. U literaturi se mogu pronaći brojni radovi u kojima je studirano ponašanje kositra u otopinama NaCl. U kontaktu s elektrolitom na površini se zbivaju različiti procesi koji izazivaju specifičan odgovor u elektrokemijskom impedancijskom spektru ispitivanog sustava. U vodenoj otopini kloridnih iona pri pH 7 na površini kositra nalazi se površinski film koji sadrži $\text{Sn}(\text{OH})_2$ i SnOHCl .¹

Sa slike 3.7. uočljivo je da s vremenom boravka kositra u elektrolitu raste kapacitivni polukrug. U Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji mogu se uočiti dvije vremenske konstante koje se međusobno preklapaju.

Za modeliranje dobivenih impedancijskih spektara korišten je električni ekvivalentni krug prikazan na slici 4.3.



Slika 4.3. Ekvivalentni električni krug korišten za matematičko usklađivanje eksperimentalno dobivenih elektrokemijskih impedancijskih spektara.

Ovaj električni ekvivalentni krug široko je korišten za modeliranje impedancijskih odziva sustava meta/film/elektrolit.

U ovom ekvivalentnom električnom krugu CPE predstavlja konstantno fazni element. To je univerzalni element čija impedancija se može opisati izrazom:

$$Z_{CPE} = [Q \times (j \omega)^n]^{-1} \quad (4.3.)$$

gdje je Q koeficijent konstantno faznog elementa, n eksponent konstantno faznog elementa, j imaginarna jedinica, a ω kružna frekvencija. Koeficijent konstantno faznog elementa Q ovisan je o svojstvima površine i elektroaktivne specije. Eksponent n može poprimiti vrijednosti između -1 i 1. U slučaju kada je $n = 1$ opisuje kapacitet, $n = 0$ opisuje otpor, $n = -1$ opisuje induktivitet, $n = 0,5$ opisuje Warbugovu impedanciju karakterističnu za difuzijske procese.

Fizikalno značenje pripisano elementima ekvivalentnog kruga razlikuje se u različitim studijama. Prvu RQ kombinaciju jedna grupa autora pripisuje kapacitetu elektrokemijskog dvosloja i otporu prijenosa naboja, dok je druga grupa autora pripisuje kapacitetu filma i otporu putovanja iona kroz film. I za drugu RQ kombinaciju mišljenja se također razlikuju. Prva grupa istraživača pripisuje je prijenosu mase kroz film i otporu

pora u filmu, a druga grupa pripisuje je kombinaciji elektrokemijskog dvosloja i prijenosu naboja.

Matematičko usklađivanje eksperimentalnih podataka s vrijednostima elemenata ekvivalentnog električnog kruga provedeno je korištenjem programa ZView nelinearnom metodom najmanjih kvadrata. Kvaliteta usklađivanja opisana je prosječnom greškom regresije χ^2 . Prosječna vrijednost χ^2 bila je manja od 10^{-4} što ukazuje na dobru korelaciju između eksperimentalnih podataka i vrijednosti dobivenih matematičkim usklađivanjem.

Vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga dobivene korištenjem programa ZView prikazane su u tablicama 4.5. i 4.6.

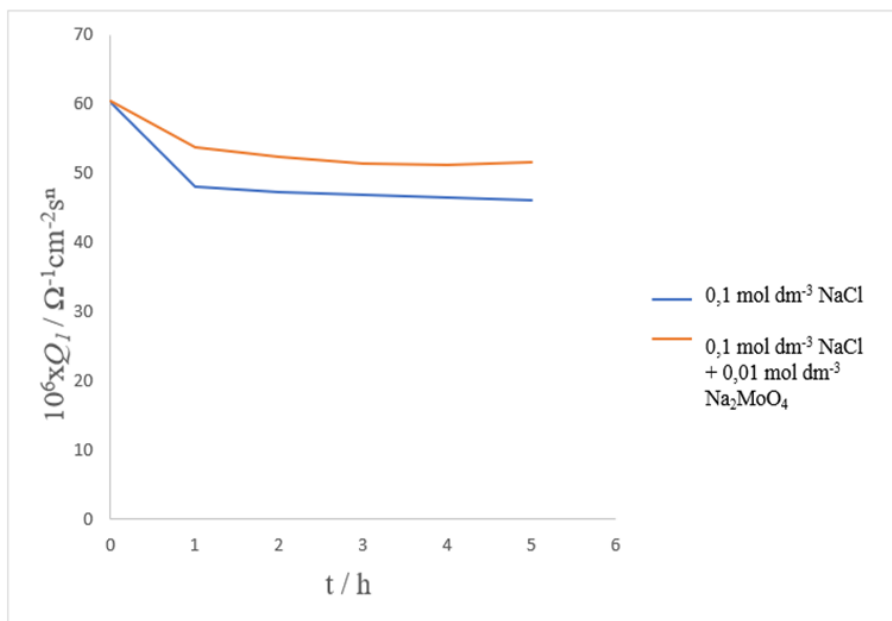
Tablica 4.5. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga sa slike 4.3. za Sn elektrodu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl na potencijalu otvorenog strujnog kruga

Vrijeme / sati	$R_{el} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_1 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_1 + R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0	18,4	60,3	0,83	14,6	69,3	0,809	35,0	49,6
1	18,5	48	0,899	25,2	43,7	0,628	116,0	141,2
2	18,3	47,2	0,900	25,2	47,8	0,610	148,1	173,3
3	18,0	46,9	0,901	24,4	54,6	0,589	188,0	212,4
4	17,8	46,5	0,903	23,8	62,6	0,579	225,6	249,4
5	17,6	46,1	0,903	23,6	68,6	0,572	235,7	259,3

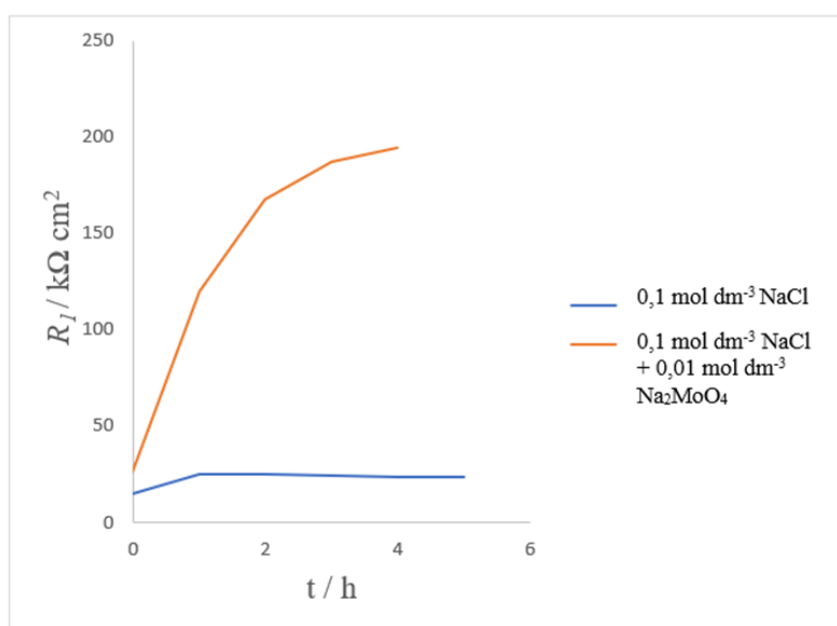
Tablica 4.6. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga sa slike 4.1. za Sn elektrodu u 0,01 mol dm⁻³ otopini Na₂MoO₄ u 0,1 mol dm⁻³ otopini NaCl na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Eksperimentalni podatci prikazani na slici 3.7.

Vrijeme / sati	$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_2 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_1 + R_2 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0	15,5	60,4	0,841	26,1	46,5	0,713	28,9	55,0
1	15,9	53,7	0,849	119,7	125,7	1	30,9	150,6
2	16	52,3	0,845	167,8	800,8	1,559	7,6	175,4
3	15,9	51,4	0,841	187,2	1415,9	1,636	5,1	192,3
4	15,8	51,1	0,835	194,2	2998,7	1,866	4,2	198,4
5	15,5	51,5	0,827	2,2	20,0	0,629	186,8	189,0

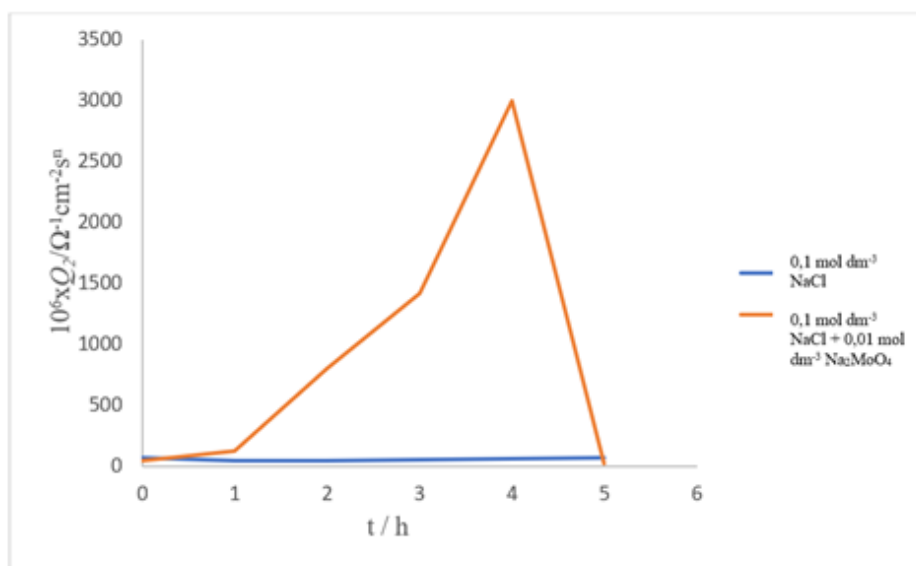
Grafički prikazi vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga sa 4.3. o vremenu prikazani su na slikama 4.1.- 4.4.



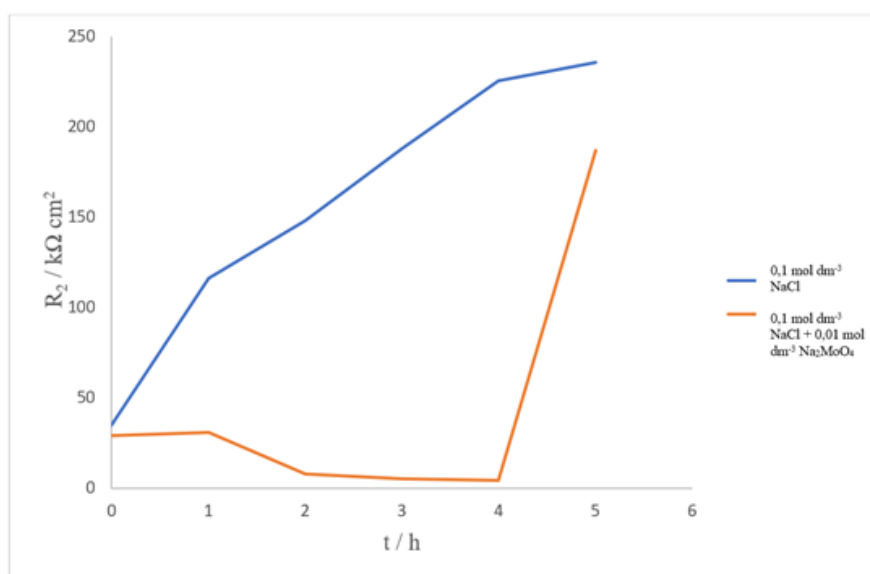
Slika 4.1. Ovisnost koeficijenta konstantno faznog elementa Q_1 o vremenu, tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl i u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.



Slika 4.2. Ovisnost otpora R_1 o vremenu, tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl i u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.



Slika 4.3. Ovisnost koeficijenta konstantno faznog elementa Q_2 o vremenu, tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl i u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.



Slika 4.4. Ovisnost otpora R_2 o vremenu, tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl i u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2MoO_4 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.

Inhibicijski mehanizam molibdatnim ionima može se povezati s adsorpcijom specija inhibitora na metalnu površinu čime dolazi do smanjenja površine koja je u kontaktu s agresivnim elektrolitom, blokiranjem aktivnih mjesta i posljedično smanjivanjem otapanja metala zbog formiranja pasivnog filma.^{16,17,18}

Općenito, prvi korak koji upravlja mehanizmom inhibicije u kiseloj sredini je adsorpcija inhibitora na površini metala. Prema tome, molibdatni ioni značajno smanjuju brzinu korozije u agresivnom mediju formiranjem stabilnog pasivnog sloja koji djeluje kao fizička barijera protiv agresivnih iona. Međutim, učinkovitost formiranih kompleksa ovisi o njihovoj stabilnosti i topljivosti u elektrolitu u odnosu na vrijeme, temperaturu i koncentraciju. Formiranje sloja povezano je s povoljnom interakcijom između molekula inhibitora i naboja na površini metala.¹⁹

Dodatno, Carrillo sa suradnicima²⁰ otkrio je da se molibdatni ioni adsorbiraju na anodnim mjestima na površini metala i metalnog oksida procesom elektrostatskog privlačenja. Nadalje, prema Refaeyu i suradnicima²¹ inhibicijski učinak molibdatnih iona može biti zasnovan na jačanju pasivnog filma uslijed njihove adsorpcije na površini elektrode i redukcijom Mo(VI) (u obliku MoO_4^{2-}) u Mo(IV) (kao MoO_2) kako slijedi:



Čak i ako dvije vrste Mo(VI) i Mo(IV) postoje zajedno u otopini s povećanjem koncentracije molibdata u otopini njegova topljivost ograničava iznos frakcije molibdena u obliku Mo(IV) u otopini. U ovom slučaju ioni molibdata, koji je više stabilan pri visokim potencijalima, mogu se adsorbirati na površini u dovoljnoj količini i spriječiti difuziju agresivnih iona na metal/film međufazi blokiranjem mjesta preko kojih ulaze u film te stvaranjem jako nabijenog filma. Zabilježeno je da adsorpcija inhibitora na metalnoj površini može regulirati brzinu otapanja bilo smanjenje dostupnog područja otapanja (učinak geometrijskog blokiranja) ili modificiranjem elektrokemijske reakcije koja se odvija na sučelju metalna površina/inhibirana otopina tijekom procesa inhibicije korozije.²²

Rezultati dobiveni u ovom radu su u skladu s mišljenjem da molibdatni ioni promiču rast zaštitnog pasivnog sloja koji čini metalnu površinu kositra manje osjetljivom na pitting koroziju.⁴

5. ZAKLJUČAK

Korištenjem elektrokemijskih metoda linearne polarizacije u uskom i širokom području promjene potencijala i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) ispitivano je elektrokemijsko ponašanje kositra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz prisustvo molibdat iona koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Iz struja-potencijal karakteristika snimljenih u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga određen je polarizacijski otpor. Na temelju dobivenih podataka o polarizacijskom otporu određena je djelotvornost molibdat iona kao inhibitora korozije.

Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca analizirane su linearne polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala. To je omogućilo određivanje vrijednosti katodnog nagiba Tafelovog pravca (b_k) i anodnog nagiba Tafelovog pravca (b_a), korozijski potencijal (E_{kor}) i korozijske struje (j_{kor}). Visoke vrijednosti katodnog i anodnog nagiba Tafelovih pravaca ukazuju da se na površini elektrode nalazi zaštitni film.

Elektrokemijski impedancijski spektri Sn elektrode u otopini NaCl bez i uz prisustvo molibdat iona snimljeni su na potencijalu otvorenog strujnog kruga, u širokom području frekvencija. Rezultati su prikazani u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.

Niske vrijednosti djelotvornosti molibdat iona (MoO_4^{2-}) kao inhibitora korozije kositra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl, pH=7, pri temperaturi $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ dobivene metodom linearne polarizacije ukazuju nisko inhibitorsko djelovanje molibdat iona, te se on ne može uspješno koristiti kao inhibitor korozije kositra u ispitivanom elektrolitu.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice

Sn	-Kositar
Mo	-Molibden
NaCl	-Natrijev klorid
Na ₂ MoO ₄	-Natrijev molibdat
EIS	-Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
CPE	-Konstantno fazni element
E _{ocp}	-Potencijal otvorenog strujnog kruga

Simboli

j	-gustoća struje, A/cm ²
R	-otpor, Ω
E	-potencijal, V
t	-vrijeme, s
T	-temperatura, °C
v	-brzina promjene potencijala, mV s ⁻¹
f	-frekvencija, Hz
c	-koncentracija, mol dm ⁻³
θ	-djelotvornost inhibitora, %
b_k i b_a	- nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravca, mV dec ⁻¹

7. LITERATURA

1. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sn/index.html> (23.06.2023)
2. I. Filipović; S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995., pp. 844.-849
3. URL: <https://www.periodni.com/hr/sn.html> (15.07.2023)
4. B. A. Addi; A. A. Addi; A. Shaban; E. H. A. Addi; M. Hamdani, Tin corrosion inhibition by molybdate ions in 0.2 M maleic acid, *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2020, **10**, 465.
5. I. Živković, Utjecaj pikolinske kiseline na koroziju Cu₂ONi legure, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2009., pp. 18.-22.
6. I. Z. Awan, Corrosion – Occurrence & Prevention, *J.Chem.Soc.Pak.*, 2018., **40**, 630.
7. URL: <https://www.britannica.com/science/molybdenum> (17.07.2023)
8. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=41598> (26.06.2023)
9. URL: <https://www.periodni.com/hr/mo.html> (26.06.2023)
10. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/mo/spojevi.html> (26.06.2023)
11. I. Gavranović: Utjecaj meda vrijes (erica) na elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini natrijevog klorida, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2019.
12. G. Pačarek, Laboratorijsko ispitivanje djelotvornosti lakohlapljivih inhibitora korozije, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2014., pp. 5.
13. I. Piljac; *Elektroanalitičke metode, Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, Rmc d.o.o Zagreb, 1669., pp.225
14. URL: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KT_vjezbe-VJEZBA_4.pdf (13.07.2023)
15. K. Mandić: Utjecaj klorida na korozijsku postojanost nehrđajućih čelika u vodi, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014., pp.50
16. M. Saremi, C. Dehghanian, M. M. Sabet, The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water, *Corros. Sci*, 2006., **48**, 1404.

17. I. L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw Hill, New York, 1981, **97**.
18. J.G. M. Thomas, Corrosion, third ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1994, pp.17:40–17:65.
19. S. C. Nwanonyi, H. C. Obasi, I. O. Eze, Hydroxypropyl Cellulose as an Efficient Corrosion Inhibitor for Aluminium in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Approach, Chemistry Africa, 2019, **2**, 471.
20. I. Carrillo, B. Valdez, R. Zlatev, M. Stoytcheva, M. Carrillo, R. Bäßler, Electrochemical study of oxyanions effect on galvanic corrosion inhibition, Int. J. Electrochem. Sci., 2012, **7**, 8688.
21. S. A. M. Refaey, S. S. Abd El-Rehim, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} and NO_2^- anions, Applied Surface Science, 2000, **158**, 190.
22. A. I. Onuchukwu, A. I. Baba, A study of the effects of ionogen on the corrosion stripping of the Zn surface of galvanized steel in an aqueous medium, Mater Chem Phys, 1987, **18**, 381.