

# Utjecaj elektrolita na rezultate elektrokemijskih ispitivanja

---

Perković, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:358793>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-20**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Perković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Ivana Perković

Predala je izrađen završni rad dana: 6. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Marko Viskiċ, viši asistent, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 11. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Perković

UTJECAJ ELEKTROLITA NA REZULTATE ELEKTROKEMIJSKIH  
ISPITIVANJA

ZAVRŠNI RAD

**Voditelj rada:** prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

dr. sc. Marko Viskiće, viši asistent

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujna 2023.

*Ovaj rad je financirala Hrvatske zaklade za znanost (HrZZ) projektom IP-2019-04-5030*



*Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković, na ukazanom povjerenju, te na vrijednim savjetima, strpljenju i stručnoj pomoći u izradi ovoga rada.*

*Zahvaljujem se i izv. prof. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehuli na izdvojenom vremenu i pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.*

*Također se zahvaljujem asistenticama, mag. ing. cheming. Angeli Kapitanović i mag. appl. chem. Dajani Mikić, na pomoći i savjetima tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.*

*Na kraju bih se zahvalila svojoj dragoj obitelji, prijateljima i kolegama na velikoj podršci tijekom studiranja i pisanja ovoga rada.*

## SAŽETAK

U ovome radu istraživana je utjecaj izbora elektrolita na rezultate dobivene elektrokemijskim ispitivanjima, preciznije elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, te polarizacijskim mjerenjima koja se baziraju na istosmjernoj struji. Koristile su se tri vrste elektrolita: jedan tekući – umjetna kiša, te dva hidrogel elektrolita – jedan na bazi agara i drugi na bazi poli(vinil-alkohola). Ispitivanja s tekućim elektrolitom provedena su u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom – radnom elektrodom od ispitivanog materijala, referentnom zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) i grafitnom protuelektrodom. Ispitivanja s hidrogel elektrolitima provedena su u elektrokemijskim ćelijama, gdje su kao referentna elektroda i protuelektroda korištene žice od nehrđajućeg čelika AISI 316L. Ispitivano je pet vrsta radnih elektroda – bakar, bronca, ugljični čelik, nitratna (zelena) patina, te sulfidna (crna) patina. Utvrđeno je da su rezultati dobiveni korištenjem agar i poli(vinil-alkohol) hidrogelova međusobno sličniji nego oni dobiveni korištenjem tekućeg elektrolita, iako sva tri elektrolita daju približne rezultate. Također se zaključuje da je otpor elektrolita uglavnom najvećeg iznosa prilikom korištenja tekućeg elektrolita, a najveći otpori prijenosu naboja i otpori oksida uglavnom se javljaju prilikom korištenja agar elektrolita. Najveći polarizacijski otpori dobivaju se također korištenjem agar elektrolita, a najvećih su iznosa na patinama kao radnim elektrodama. Najveći polarizacijski otpori, u sva tri elektrolita, javljaju se na nitratnoj (zelenoj) patini, a najniži na ugljičnom čeliku.

Ključne riječi: elektrolit, hidrogel, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, linearna polarizacija, elektrokemijska ćelija

## SUMMARY

This paper investigated the impact of electrolyte on the results obtained by electrochemical tests, more precisely by electrochemical impedance spectroscopy and polarization measurements that are based on direct current. Three types of electrolytes were used: one liquid – artificial rain, and two hydrogel electrolytes – one based on agar and the other based on poly(vinyl alcohol). Tests with liquid electrolyte were performed in a classical electrochemical cell with a three-electrode system – working electrode made of test material, a reference saturated calomel electrode (SCE) and a graphite counter electrode. Tests with hydrogel electrolytes were performed in electrochemical cells, with the reference electrode and counter-electrode AISI 316L stainless steel wires. Five types of working electrodes – copper, bronze, carbon steel, nitrate ( green ) patina, and sulfide ( black) patina were tested. The results obtained using agar and poly(vinyl-alcohol) hydrogels were found to be more similar than those obtained using liquid electrolytes, although all three electrolytes give comparable results. It is also concluded that electrolyte resistance is generally the highest when using a liquid electrolyte, while the greatest resistances to charge transfer and oxide resistance generally occur when using agar electrolytes. The greatest polarization resistances are also obtained by using agar electrolytes, and the largest are observed on patinas as working electrodes. The highest polarization resistances, in all three electrolytes, occur on nitrate (green) patina, and the lowest on carbon steel.

Key words: electrolyte, hydrogel, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization, electrochemical cell



## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Elektrokemijska ispitivanja.....	2
2.1.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	2
2.1.2. Polarizacijske metode.....	10
2.2. Elektroliti.....	12
2.2.1. Hidrogel na bazi agara.....	13
2.2.2. Hidrogel na bazi poli(vinil-alkohola).....	13
2.3. Korozija.....	14
2.3.1. Kemijska korozija.....	15
2.3.2. Elektrokemijska korozija.....	15
2.3.3. Korozijski procesi na metalnim konstrukcijama i kulturnoj baštini.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. Opis rada.....	17
3.2. Postupak.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	22
4.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	22
4.1.1. Bakar.....	24
4.1.2. Bronca.....	25
4.1.3. Ugljični čelik.....	27
4.1.4. Nitratna (zelena) patina.....	28
4.1.5. Sulfidna (zelena) patina.....	30
4.2. Rezultati polarizacijskih mjerenja.....	32
4.2.1. Bakar.....	32
4.2.1.1. Linearna polarizacija.....	32
4.2.1.2. Tafelova polarizacija.....	32
4.2.2. Bronca.....	33
4.2.2.1. Linearna polarizacija.....	33
4.2.2.2. Tafelova polarizacija.....	34
4.2.3. Ugljični čelik.....	35

4.2.3.1. Linearna polarizacija.....	35
4.2.3.2. Tafelova polarizacija.....	35
4.2.4. Nitratna (zelena) patina.....	36
4.2.4.1. Linearna polarizacija.....	36
4.2.5. Sulfidna (crna) patina.....	37
4.2.5.1. Linearna polarizacija.....	37
5. ZAKLJUČAK.....	37
6. LITERATURA.....	38
7. DODACI.....	40
7.1. Popis slika.....	40
7.2. Popis tablica.....	41
8. ŽIVOTOPIS.....	43

## 1. UVOD

U suvremenom je svijetu upotreba elektrokemijskih ispitivanja i elektrokemijskih metoda postala neophodna. Veliko područje njihove primjene je u procjeni korozije metalnih materijala. Bilo da je riječ o odabiru materijala za izgradnju građevina, mostova, instalacija, naftnih cjevovoda ili restauraciji kulturnih spomenika, nužno je prije same izvedbe provesti elektrokemijska ispitivanja kako bi se ocijenila kakvoća, kvaliteta i korozijska otpornost gradivnih materijala ili zaštitnih premaza koji će se koristiti. Posebnu su ulogu u takvim ispitivanjima pronašle elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i linearna polarizacija, pomoću koje se računaju iznosi polarizacijskih otpora ( $R_p$ ) kao mjere otpornosti materijala prema koroziji. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je, ukratko rečeno, elektrokemijsko ispitivanje zasnovano na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne pobude male amplitude i različitih frekvencija.[1] Elektrokemijska impedancijska spektroskopija predstavlja vrlo značajan dodatak klasičnim analitičkim metodama poput rendgenske fluorescencijske spektrometrije (XRF), Ramanove spektroskopije i FTIR spektroskopije, budući da te metode daju podatke o sastavu i strukturi, ali ne mogu dati kvantitativne podatke o korozijskom ponašanju materijala kao što to može elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Nakon odabira načina ispitivanja, glavno pitanje koje se postavlja jest kakva će se elektrokemijska ćelija i kakav će se elektrolit koristiti u tome ispitivanju. To je posebice važno pitanje ukoliko se elektrokemijsko ispitivanje mora provesti na nekoj nepravilnoj ili nagnutoj površini, kao što je to obično i jest slučaj u praksi, naročito kod metalnih skulptura i spomenika. U takvim se slučajevima sigurno neće moći upotrijebiti klasična elektrokemijska ćelija, troelektrodni sustav s nekim tekućim elektrolitom, iz razloga što se tekući elektrolit vrlo lako može razliti. Iz tog se praktičnog razloga javila potreba za ćelijama s elektrolitom u čvrstom stanju, takozvanim gel-elektrolitom ili hidrogelom.[2] Takve su ćelije puno praktičnije i lakše za rukovanje na terenskim ispitivanjima. Hidrogele čini mreža hidrofilnih polimernih lanaca i kapljeviti konstituent, voda. Danas najčešće upotrebljavani hidrogelovi su natrijev poliakrilat, poli(akril-amid) kopolimer, poli(etilen-oksid) kopolimer, unakrsno povezana karboksi-metil celuloza, te poli(vinil-alkohol) kopolimer, skraćeno PVA, koji se u ovome istraživanju koristio kao jedan od dva ispitivana gel-elektrolita. Hidrogelovi se, osim u elektrokemijskim ispitivanjima, upotrebljavaju u medicini, farmaciji, za izradu kontaktnih leća, u pročišćavanju, izradi papira,

eksplozivna, senzora, ambalaže te u poljoprivredi.[3] Posljednjih su godina i neki prirodni polimeri, poput želatine, kitozana i agara, pronašli primjenu u ulozi gel-elektrolita. Agar, drugi gel-elektrolit korišten u ovom istraživanju, prirodni je polisaharid ekstrahiran iz određenih vrsta crvenih morskih algi, a njegova je priprava vrlo brza i jednostavna. Osim toga, posjeduje vrlo zanimljivo svojstvo, sinerezu, sposobnost izbacivanja tekućine iz gela što vlaži površinu i pogoduje kontaktu između elektrolita i radne elektrode kod korozivskih ispitivanja.[2]

Zamjena kapljevitoj elektrolita s hidrogelom može utjecati na dobivene rezultate elektrokemijskih ispitivanja. Stoga je cilj ovoga rada ispitati korozivna svojstva različitih materijala koristeći elektrokemijske ćelije s različitim vrstama elektrolita, te uvidjeti na koji će način izbor elektrolita utjecati na rezultate tih istih elektrokemijskih ispitivanja.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. Elektrokemijska ispitivanja**

Elektrokemijska se ispitivanja i metode koriste u konzervatorskim, odnosno restauracijskim ispitivanjima još od kraja devetnaestog stoljeća, no intenzivnije su se krenula koristiti tek 1980-ih godina kada se više nisu smatrala opasnim i nesigurnim.[4] U području ispitivanja korozije kulturne baštine, tj. kulturnih spomenika najčešće korištene elektrokemijske tehnike su mjerenje korozivskog potencijala ili potencijala otvorenog kruga elektrode, mjerenje polarizacijskog otpora,  $R_p$ , pomoću metode linearne polarizacije, te neizostavna elektrokemijska impedancijska spektroskopija. S obzirom na to da se skulpture i kulturni spomenici ne mogu unositi u laboratorij, potrebno je elektrokemijska ispitivanja napraviti *in situ*, što znači, na licu mjesta.[5] Između ostalog, elektrokemijske su tehnike vrlo korisni alati u znanstvenim ispitivanjima umjetnina i arheologije, dajući važne informacije o stabilnosti i kinetici korozivske reakcije.[4]

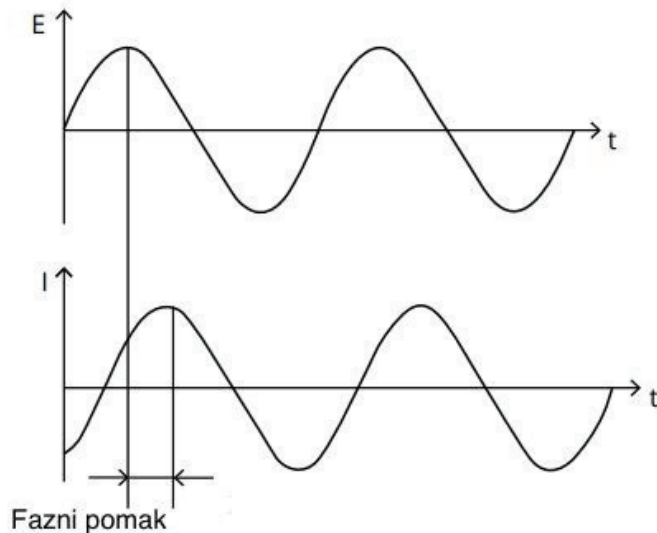
#### **2.1.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija**

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) pri proučavanju elektrokemijskih sustava daje važne informacije o kinetici i mehanizmima mnogih procesa, te se iz tog razloga

koristi u istraživanju korozije, baterija, gorivnih ćelija, poluvodiča, elektroplatiranja, elektroorganskih sinteza i raznih premaza.[6] Jednostavno rečeno, EIS je moćan alat koji može simulirati neki stvarni, realni elektrokemijski proces koristeći parametre koji se mogu automatizirati, pružajući sustav mjerenja i validacije.[7] EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, često u području 5-10 mV, koje uzrokuju minimalne pomake ispitivanog elektrokemijskog sustava od ravnotežnog stanja, smanjujući pogreške nastale mjernom tehnikom. Glavna je prednost elektrokemijske impedancijske spektroskopije predodžba elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. Međufazna granica elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, ekvivalentna je električkom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Upravo zbog toga moguće je elektrokemijski sustav okarakterizirati kao odgovarajući ekvivalentni krug, a numeričke se vrijednosti elemenata kruga dobivaju matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka s izabranim elementima ekvivalentnog kruga, u odgovarajućem program za EIS analizu.[6]

Teorija elektrokemijske impedancijske spektroskopije grana je teorije izmjenične struje (*ac*, *alternating current*), koja se temelji na opisu odziva strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U teoriji istosmjerne struje (*dc*, *direct current*), koja je poseban slučaj *ac* teorije u kojoj je frekvencija jednaka nuli, otpor je definiran dobro znanim Ohmovim zakonom:  $R=E/I$  (1), u ohmima ( $\Omega$ ). U krugu istosmjerne struje, otpornik je jedini element koji ometa tok elektrona. U teoriji izmjenične struje (*ac*) frekvencija nije jednaka nuli i vrijedi analogna relacija:  $Z=E/I$  (2), također u ohmima ( $\Omega$ ).  $Z$  je definiran kao impedancija, koja je *ac* ekvivalent otporu  $R$ . U *ac* krugu osim otpora, induktivitet i kapacitet ometaju tok elektrona.[6] Općenito se pojam impedancije uvodi kada je riječ o nekim realnim sustavima u kojima nije prisutan idealni otpornik. Idealan otpornik ima pojednostavljena svojstva poput praćenja Ohmova zakona na svim iznosima struje i napona i neovisnosti o frekvenciji. Elektrokemijska impedancija obično se mjeri pomoću malog pobudnog signala, a to se radi kako bi odgovor ćelije bio pseudolinearan. U linearnom (ili pseudolinearnom) sustavu, trenutni odgovor na sinusoidalni potencijal bit će sinusoida na istoj frekvenciji, ali pomaknute u fazi.[7] Slika 1. prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala,  $E$ , kroz strujni krug te rezultirajući *ac* strujni val,  $I$ . Važno je istaknuti da se navedene dvije krivulje ne razlikuju samo po amplitudi, već su pomaknute u vremenu,  $t$ , odnosno izvan faze su. U slučaju

prolaska izmjenične struje kroz otpornik, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite.[6]



**Slika 1.** Sinusoidalni odziv struje u linearnom sustavu [7]

Signal pobude, izražen kao funkcija vremena, ima oblik:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

gdje je  $E_t$  potencijal u trenutku  $t$ ,  $E_0$  je amplituda signala, a  $\omega$  je kutna frekvencija. Odnos između kutne frekvencije  $\omega$  (izražene u radijanima po sekundi) i frekvencije  $f$  (izražene u hertzima) je:

$$\omega = 2\pi f \quad (2)$$

U linearnom sustavu, signal odgovora,  $I_t$ , pomaknut je u fazi ( $\varphi$ ) i ima različite amplitude nego  $I_0$ .

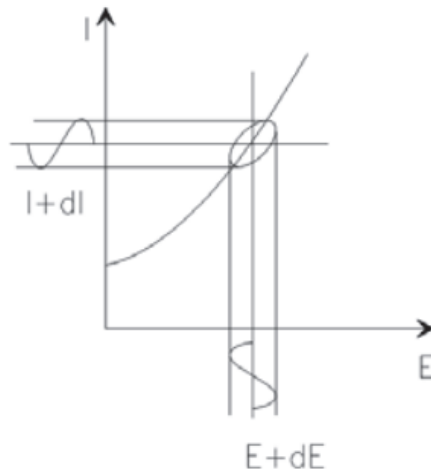
$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

Izraz analogan Ohmovom zakonu omogućuje izračunavanje impedancije sustava kao:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad (4)$$

Impedancija se stoga izražava kao magnituda,  $Z_0$  i fazni pomak,  $\varphi$ . Ako se nacrtaju primijenjeni sinusoidalni signal  $E(t)$  na x-osi grafa i signal sinusoidalnog odziva  $I(t)$  na y-osi, rezultat je

ovalni oblik (Slika 2.). Takav oval poznat je kao *Lissajousova* krivulja. Analiza *Lissajousovih* krivulja na osciloskopu bila je prihvaćena metoda mjerenja impedancije prije no što je bila dostupna moderna EIS instrumentacija.



**Slika 2.** Prikaz *Lissajousove* krivulje [7]

S Eulerovom relacijom:

$$\exp(j\varphi) = \cos\varphi + j\sin\varphi \quad (5)$$

moguće je izraziti impedanciju kao kompleksnu funkciju. Potencijal je opisan kao:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (6)$$

i odziv struje kao:

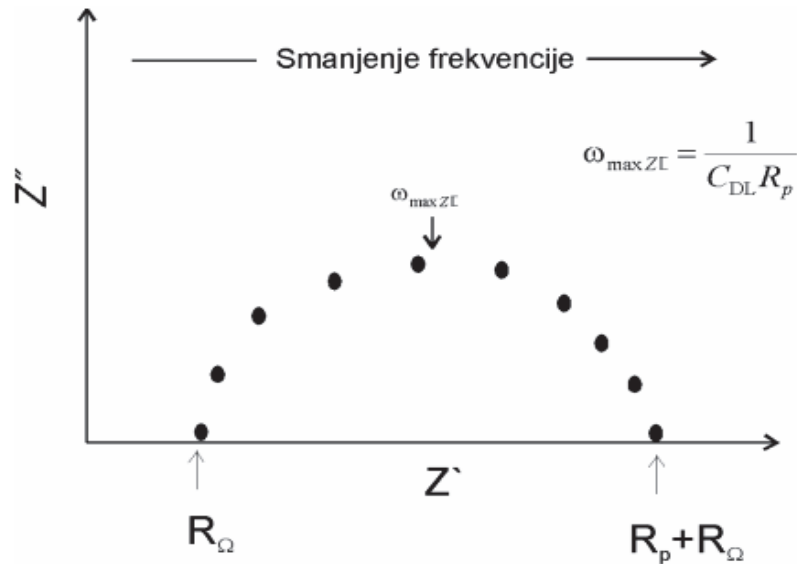
$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \varphi) \quad (7)$$

Impedancija je tada prikazana kao kompleksni broj:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (8)$$

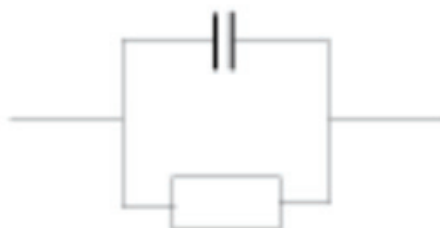
Kada se promotri relacija 7, može se uočiti da je izraz za  $Z(\omega)$  sastavljen od realnog i imaginarnog dijela. Ucrta li se realni dio na x-os, a imaginarni na y-os, dobije se Nyquistov dijagram. Uočava se da je y-os tog dijagrama negativna, te da svaka točka Nyquistova dijagrama prikazuje impedanciju na pojedinoj frekvenciji. Na slici 3. prikazano je da se

podaci niske frekvencije nalaze na desnom dijelu grafa, a podaci viših frekvencija na lijevom dijelu grafa.



**Slika 3.** Nyquistov dijagram [6]

Nyquistovi dijagrami, međutim, imaju jedan nedostatak. Niti za jednu točku na grafu ne može se reći pri kojoj je frekvenciji snimljena. Nyquistov dijagram prikazan na slici 3. proizlazi od električnog kruga prikazanog na slici 4. Oblik polukruga karakterističan je za jednu “vremensku konstantu”. Grafovi elektrokemijske impedancije često sadrže nekoliko polukrugova, a vrlo se često vidi samo dio polukruga.[7]

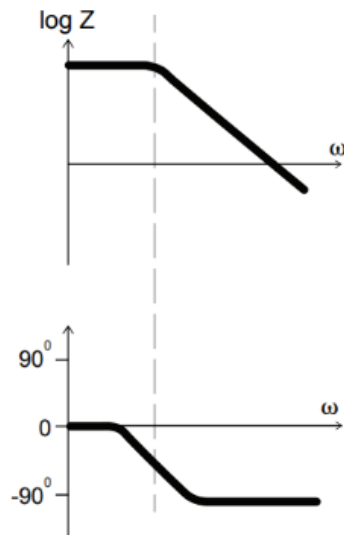


**Slika 4.** Jednostavni ekvivalentni strujni krug s jednom vremenskom konstantom [7]

Drugi popularan način prikaza rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije je Bodeov dijagram, na kojem se impedancijski spektar prikazuje ucrtavanjem logaritmirane frekvencije na x-osi i apsolutnim vrijednostima modula impedancije ( $|Z|=Z_0$ ) i faznim



pomakom na y-osi. Bodeov dijagram za električni krug sa slike 4. prikazan je na slici 5. Za razliku od Nyquistovog dijagrama, Bodeov dijagram prikazuje i daje podatke o frekvenciji.[7]



**Slika 5.** Bodeov dijagram s jednom vremenskom konstantom [7]

Impedancijske spektre realnih korozivskih sustava opisujemo pomoću ekvivalentnih električnih krugova koji sadrže različite kapacitivne i otporničke elemente kao što su: otpor elektrolita, kapacitet dvosloja, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja, kapacitet premaza, konstantno-fazni element (koji opisuje neidealno kapacitivno ponašanje) te difuzijsku impedanciju, primjerice *Warburgovu impedanciju*. Otpor elektrolita, označen kao  $R_{el}$ , predstavlja značajan faktor u impedanciji neke elektrokemijske ćelije. Moderni troelektrodni potenciostat kompenzira otpor elektrolita između protuelektrode i referentne elektrode. Međutim, važno je bilo koji otpor elektrolita između referentne i radne elektrode uzeti u obzir prilikom modeliranja elektrokemijske ćelije. Otpor elektrolita ovisi o koncentraciji prisutnih iona, vrsti iona, temperaturi i geometriji sustava kroz koji teče struja. Za izračun se uzima ograničeno područje površine radne elektrode, ono koje je u kontaktu s elektrolitom, te ga označavamo oznakom  $A$ , duljina,  $s$  oznakom  $l$ , kojom teče konstantna struja. Tako definiran otpor računa se prema izrazu:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (9)$$

Oznaka  $\rho$  predstavlja električnu otpornost. No češće se koristi recipročna vrijednost električne otpornosti, što predstavlja električnu vodljivost, a označava se oznakom  $\kappa$ . Povezanost električne vodljivosti i otpora elektrolita opisana je sljedećim izrazom:

$$R = \frac{1}{\kappa} * \frac{l}{A} \rightarrow \kappa = \frac{l}{RA} \quad (10)$$

Mjerna jedinica električne vodljivosti  $\kappa$  je Siemens po metru (S/m), a Siemens je recipročna vrijednost Ohma, pa je  $1 \text{ S} = 1/\Omega$  (Ohm). Što se tiče kapaciteta dvosloja, najvažnije je reći da je on povezan s nastankom električnog dvosloja između elektrode i elektrolita s kojim je ona u kontaktu. Do nastanka električnog dvosloja dolazi kada se ioni iz otopine elektrolita adsorbiraju na površini elektrode. Nabijena elektroda odvojena je od nabijenih iona izolacijskim prostorom, često reda veličine angstrema. Naboji odvojeni izolatorom čine kondenzator, pa će se tako “goli” metal uronjen u elektrolit će ponašati poput kondenzatora. Može se procijeniti da će kapacitet dvosloja iznositi od 20 do 60  $\mu\text{F}$  na svaki 1  $\text{cm}^2$  površine elektrode, iako vrijednost kapaciteta dvosloja ovisi o mnogim varijablama, poput potencijala elektrode, temperature, koncentracije i vrste iona, oksidnih slojeva, hrapavosti elektrode, nečistoće i adsorpcije.[8] Kad god se potencijal elektrode odmakne od svoje vrijednosti koju ima pri otvorenom krugu, javlja se polarizacija elektrode. Kada je elektroda polarizirana, ona može uzrokovati protok struje u elektrokemijskim reakcijama koje se događaju na površini elektrode. Količina struje kontrolirana je kinetikom reakcije i difuzijom reaktanata prema elektrodi i od elektrode. U elektrokemijskim ćelijama u kojima je elektroda podvrgnuta ravnomjernoj koroziji pri otvorenom strujnom krugu, potencijal otvorenog kruga kontrolira ravnoteža između dvije različite elektrokemijske reakcije. Jedna od reakcija stvara katodnu struju, a druga anodnu. Potencijal otvorenog strujnog kruga uravnotežen je na potencijalu gdje su katodna i anodna gustoća struja jednakog iznosa, te se može nazvati i mješovitim potencijalom. Ako je elektroda podvrgnuta aktivnoj koroziji, vrijednost struje za obje reakcije, i anodnu i katodnu, naziva se korozijskom strujom. Do pojave mješovitog potencijala može doći i u elektrokemijskim ćelijama u kojima elektroda ne korodira. Kada se odvijaju dvije jednostavne, kinetički kontrolirane reakcije, potencijal elektrokemijske ćelije povezan je sa strujom prema sljedećem izrazu:

$$I = I_{kor} \left( e^{\frac{2,303(E-E_{ok})}{\beta a}} - e^{\frac{2,303(E-E_{ok})}{\beta k}} \right) \quad (11)$$

gdje su:

$I$  = izmjerena struja elektrokemijske ćelije [A]

$I_{kor}$  = korozijska struja [A]

$E_{ok}$  = potencijal otvorenog kruga [V]

$\beta a$  = anodni beta koeficijent [ $\frac{V}{\text{dekada}}$ ]

$\beta k$  = katodni beta koeficijent [ $\frac{V}{\text{dekada}}$ ]

Ako se primijeni aproksimacija malog signala na jednadžbu 11, dobiva se sljedeći izraz:

$$I_{kor} = \frac{\beta a \beta c}{2,303(\beta a + \beta c)} * \frac{1}{R_p} \quad (12)$$

u kojemu se pojavljuje parametar,  $R_p$ , koji predstavlja polarizacijski otpor. Polarizacijski se otpor ponaša kao otpornik. Ako su beta koeficijenti, poznati i kao Tafelove konstante, poznatoga iznosa, moguće je izračunati korozijsku struju,  $I_{kor}$ , iz polarizacijskog otpora,  $R_p$ , pomoću izraza 12. Korozijska se struja dalje može koristiti za izračunavanje brzina korozije. Najjednostavniji primjer reakcije je otapanje metala u elektrolitu, pri čemu elektroni napuštaju metal te metalni kationi difundiraju u elektrolit. Takva reakcija prijenosa naboja ima određenu brzinu, a brzina ovisi o vrsti reakcije, temperaturi, koncentraciji produkata reakcije i potencijalu. Opći odnos između potencijala i struje (koji je izravno povezan s količinom elektrona, pa tako i s prijenosom naboja preko Faradayeva zakona) opisan je izrazom:

$$i = i_0 \left( \frac{C_0}{C^{*0}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left( \frac{C_R}{C^{*R}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right) \right) \quad (13)$$

gdje su:

$i_0$  = gustoća struje izmjene

$C_0$  = koncentracija oksidansa na površini elektrode

$C_0^*$  = koncentracija oksidansa u otopini

$C_R$  = koncentracija reducensa na površini elektrode

$\eta$  = prenapon

$F$  = Faradayeva konstanta

$T$  = temperatura

$R$  = opća plinska konstanta

$\alpha$  = red reakcije

$n$  = broj elektrona u reakciji

Kada je koncentracija tvari u masi otopine ista onoj na površini elektrode, odnosno kada je  $C_0=C_0^*$  i  $C_R=C_R^*$ , izraz 13 može se pojednostaviti i izraziti sljedećim izrazom:

$$i = i_0 \left( \exp \left( \alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left( -(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right) \quad (14)$$

Izraz 14 predstavlja Butler-Volmerovu jednadžbu. Ona je primjenjiva onda kada polarizacija ovisi samo o kinetici prijenosa naboja. Miješanje otopine u svrhu smanjivanja debljine difuzijskog sloja može pospješiti smanjenje koncentracijske polarizacije. Kada je prenapon,  $\eta$ , vrlo malog iznosa i kada je elektrokemijski sustav u stanju ravnoteže, izraz za otpor prijenosu naboja mijenja se i zapisuje kao:

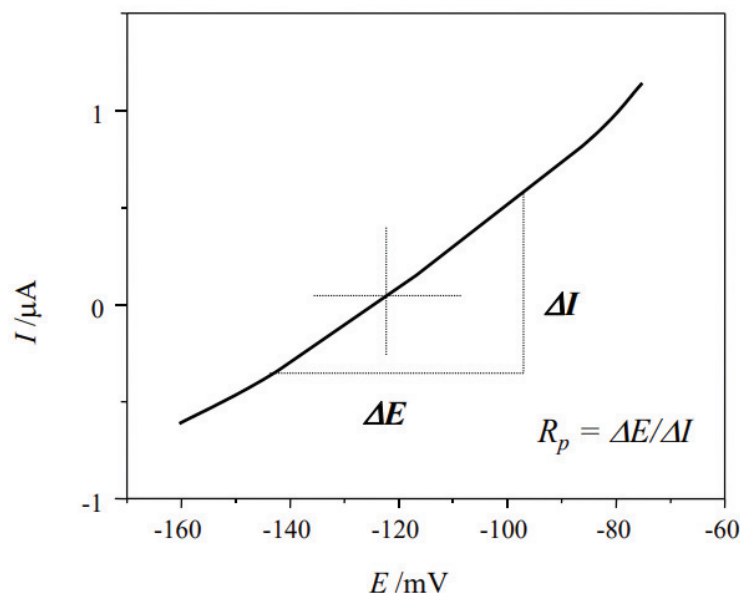
$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (15)$$

Iz tog se izraza može izračunati gustoća struje izmjene,  $i_0$ , kada je poznat iznos otpora prijenosu naboja,  $R_{ct}$ . Impedancija ovisi o frekvenciji potencijala perturbacije. Na visokim će frekvencijama *Warburgova impedancija* biti niska budući da se difundirajući reaktanti ne moraju pomaknuti jako daleko. Na niskim frekvencijama reaktanti moraju difundirati dalje, povećavajući iznos *Warburgove impedancije*. Što se tiče kapaciteta premaza, važno je reći da kondenzator nastaje kada su dvije vodljive ploče odvojene nevodljivim medijem, koji se naziva dielektrik. Vrijednost kapaciteta kondenzatora ovisi o veličini pločica, udaljenosti između pločica, te o svojstvima dielektrika.[8]

### 2.1.2. Polarizacijske metode

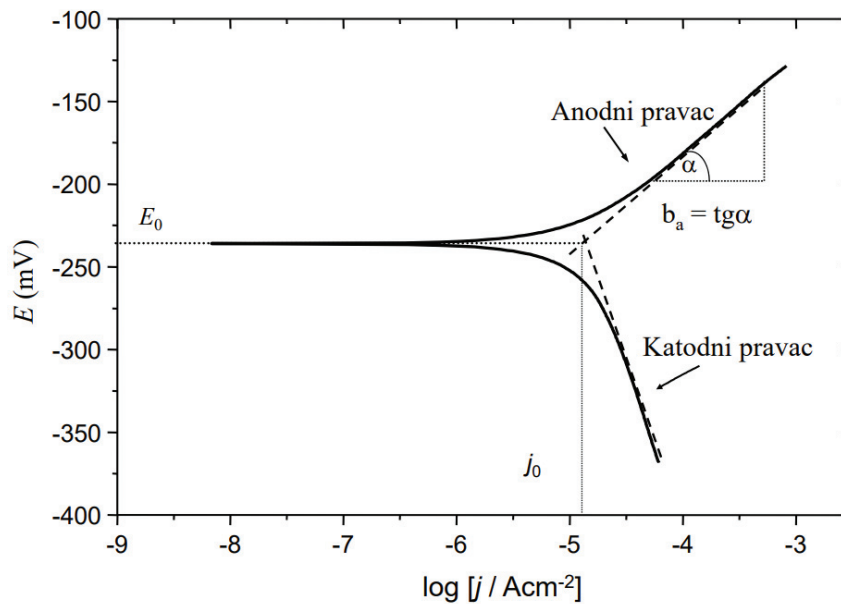
Osim elektrokemijske impedancijske spektroskopije, provode se i polarizacijska mjerenja – linearna polarizacija te Tafelova polarizacija, vrsta linearne polarizacije koja se provodi u širokom rasponu potencijala oko korozijskog potencijala, od potencijala za 250 mV nižeg od

korozijskog potencijala do potencijala za 250 mV višeg. S druge strane, linearna se polarizacija provodi u vrlo uskom rasponu potencijala, svega 20 mV iznad i ispod korozijskog potencijala, što ju čini vrlo sigurnom i bezopasnom metodom za ispitivani metal, dok Tafelova polarizacija zbog upotrebe širokog raspona potencijala može biti vrlo destruktivna metoda, pogotovo za patine kao radne elektrode. Upravo iz tog razloga, na patinama se provodi isključivo linearna polarizacija, dok se na radnim elektrodama načinjenima od bakra, bronce, ugljičnog čelika i sl. provode i linearna i Tafelova polarizacija. Metodom linearne polarizacije dobivaju se krivulje ovisnosti jakosti struje o promjeni potencijala, te se na njima traži linearni dio iz kojeg se očita nagib u A/V. Recipročna vrijednost iznosa nagiba množi se s površinom kontakta elektrolita s radnom elektrodom predstavlja polarizacijski otpor,  $R_p$ , s mjernom jedinicom  $A\ cm^2/V$ , odnosno  $\Omega\ cm^2$ .



**Slika 6.** Prikaz načina izračunavanja polarizacijskog otpora,  $R_p$  [17]

Tafelovom se polarizacijom dobiva grafički prikaz s anodnim i katodnim pravcem, te je potrebno precizno ih analizirati kako bi se očitali iznosi potencijala, anodnih i katodnih beta koeficijenata te najvažnije, gustoće korozijske struje koja predstavlja brzinu korozije.



Slika 7. Prikaz Tafelove ekstrapolacije [15]

## 2.2. Elektroliti

Elektroliti predstavljaju važan dio elektrokemijskih ispitivanja, oni su električki vodljivi medij između radne i referentne elektrode. Izbor elektrolita za proučavanje metalnih površina i artefakata trebao bi ispuniti uvjete da elektrolit oponaša korozivno okruženje, te da nije destruktivan ili razoran za ispitivani metal. Moguća i najčešća korozivna okruženja na koje bi elektrolit trebao nalikovati su morska voda, atmosferska vlaga (kiša, magla, snijeg, rosa) te mokro tlo. Vodljivost elektrolita ima utjecaj i na mjerenje jer vrlo niska vodljivost može uzrokovati visok otpor elektrolita i mali iznos struje, koja bi mogla biti izvan dinamičkog raspona raspoloživog instrumenta. U drugom krajnjem slučaju, visoko vodljivi elektrolit može biti agresivan i oštetiti površinu uzorka.[4] Svojstva elektrolita, zajedno s geometrijskim dizajnom, ključne su značajke elektrokemijske ćelije, posebno za *in situ* studije. Upotreba tekućih elektrolita pokazala se vrlo nepraktičnom u *in situ* elektrokemijskim ispitivanjima na metalnim površinama, naročito onima okomito postavljenima, zbog mogućnosti izlivanja iz elektrokemijske ćelije. Stoga je sve popularnija upotreba geliranih elektrolita, odnosno hidrogelova, upravo zbog njihove čvrste strukture i samim time lakšeg rukovanja. U tu se svrhu koriste komercijalne elektrode za elektrokardiografiju, sintetizirani anionski gelovi, agar hidrogel ili PVA hidrogel (poli(vinil-

alkohol)).[9] Hidrogelove čini mreža hidrofilnih polimernih lanaca i kapljevitih konstituent, voda. Danas najčešće upotrebljavani hidrogelovi, uz spomenute agar i PVA hidrogelove, su natrijev poliakrilat, poli(akril-amid) kopolimer, poli(etilen-oksidi) kopolimer te unakrsno povezana karboksi-metil celuloza.[3] Posljednjih su godina i neki prirodni polimeri, poput želatine, kitozana, i već spomenutog agara, pronašli primjenu u ulozi gel-elektrolita.[2]

### **2.2.1. Hidrogel na bazi agara**

Agar je po svojoj strukturi mješavina dvaju polisaharida, agaroze koja je neutralna frakcija, te agaropektina modificiranog bočnim skupinama. Korištenje agar gel-elektrolita u posljednje se vrijeme dosta ispituje, a rezultati raznih istraživanja govore o tome kako agar kao elektrolit nudi vrlo dobru izvedbu elektrokemijske ćelije, ali i neka zanimljiva svojstva. Agar je proziran, jeftin, netoksičan, vrlo brz i jednostavan za pripremu, te može podržati širok raspon vodenih elektrolita, tvoreći prozirne hidrogelove. Nadalje, agar posjeduje vrlo zanimljivo svojstvo, sinerezu, koja predstavlja sposobnost izbacivanja tekućine iz gela što uvelike vlaži površinu i pogoduje kontaktu između elektrolita i radne elektrode.[9] Polisaharidi od kojih se sastoji agar predstavljaju glavne strukturne komponente staničnih stijenki nekoliko morskih algi (*Gelidium* i *Gracilaria*) iz razreda *Rhodophyceae*, odnosno crvenih algi. Agar kao materijal ima široku upotrebu u prehrambenoj industriji i mikrobiologiji zbog svojih izvrsnih svojstava želiranja, budući da stvara gelove s relativno visokom toplinskom stabilnošću i čvrstoćom. Mehanizam geliranja agara predložen je na temelju reološke karakterizacije i karakterizacije ekstrakata raspršenja pod malim kutom. Stvaranje čvrstih hidrogelova nakon hlađenja uzrokovano je povezivanjem agaroznih lanaca u dvostruke spirale i snopove, čija veličina ovisi o čistoći agara i molekularnoj masi. Različiti raspored na molekularnoj razini posljedično može utjecati na mehaničku izvedbu dobivenih agar hidrogelova.[10]

### **2.2.2. Hidrogel na bazi poli(vinil-alkohola)**

Poli(vinil-alkohol), skraćeno PVA, vodotopiv je i biokompatibilan sintetski polimer koji sadrži velik broj hidroksilnih funkcionalnih skupina koje imaju sposobnost umrežavanja u

hidrogelove. Takva jedinstvena umrežena struktura poboljšava mehanička svojstva PVA hidrogela na temelju osiguravanja dobre biokompatibilnosti. Stoga su PVA hidrogelovi visoke čvrstoće i žilavosti dobri materijali, s izvrsnim svojstvima i funkcionalnošću, te nalaze primjenu u mnogim područjima, pa tako i u elektrokemijskim ispitivanjima. PVA hidrogel može nastati fizičkim ili kemijskim umrežavanjem. Fizičko se umrežavanje temelji na međumolekularnim interakcijama (npr. hidrofobnim interakcijama, ionskim ili elektrostatskim interakcijama), što se uglavnom postiže pomoću ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja. Kemijsko se umrežavanje može provesti upotrebom zračenja, radikalne polimerizacije i kemijskim reakcijama između funkcionalnih skupina.[11] Mreže unutar strukture PVA hidrogela mogu se raširiti i skupiti, te upijati i izbacivati tekućinu baš poput agar hidrogela. To se, već spomenuto svojstvo, naziva sinerezom te omogućava bolji kontakt i prijanjanje između elektrolita i radne elektrode. Prednost PVA hidrogela je, baš kao i kod agar hidrogela, niska toksičnost, dobra biokompatibilnost i mogućnost upijanja većih količina tekućine. PVA hidrogel, osim kao elektrolit u *in situ* elektrokemijskim ispitivanjima, također pronalazi i široku primjenu u biomedicini, inženjerstvu tkiva, šumarstvu i prehrambenoj industriji.[12]

### **2.3. Korozija**

Korozija se, prema normi HRN EN ISO 8044, definira kao fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. Riječ je o nepovratnom oštećenju metalne površine zbog kemijskih reakcija koje rezultiraju pretvorbu čistog metala u njegov kemijski stabilniji oblik, npr. oksid, hidroksid ili sulfid, u nekom korozivnom okolišu. Korozivni okoliš može biti u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju. Korozivna okruženja koja omogućuju prijenos iona i omogućavaju anodnu i katodnu reakciju nazivaju se elektrolitima. Imamo li prisutne dvije različite vrste metala u nekom korozivskom okolišu, odnosno elektrolitu, manje plemeniti metal postat će anoda i na njemu će doći do pojave korozije, dok će plemenitiji metal biti katoda, te će biti zaštićen. Isto tako, na pojedinačnom metalu uronjenom u elektrolit formiraju se anodna i katodna mjesta. Elektroni putuju od anodnog prema katodnom mjestu, što znači da na anodi dolazi do



oksidacije (gubitka elektrona), a na katodi dolazi do redukcije (prihvatanja elektrona). Većina metala u prirodi se nalaze u obliku spojeva, osim plemenitih metala poput zlata i platine, a sve zbog činjenice da su metali u spojevima termodinamički stabilniji nego samostalno. Kako većina metala postoji u obliku oksida, tako se tijekom ekstrakcije u njihovo elementarno, tj. samostalno stanje troši mnogo energije. Ta ista energija omogućuje metalima da se vrate u oblik kemijskog spoja kada su izloženi okruženju poput vlage ili kisika. Čimbenici koji utječu na koroziju su priroda samog metala, priroda korozivnog okoliša, priroda korozijskog produkta i površinskog filma, temperatura, vlažnost zraka, pH vrijednost elektrolita itd.[14]

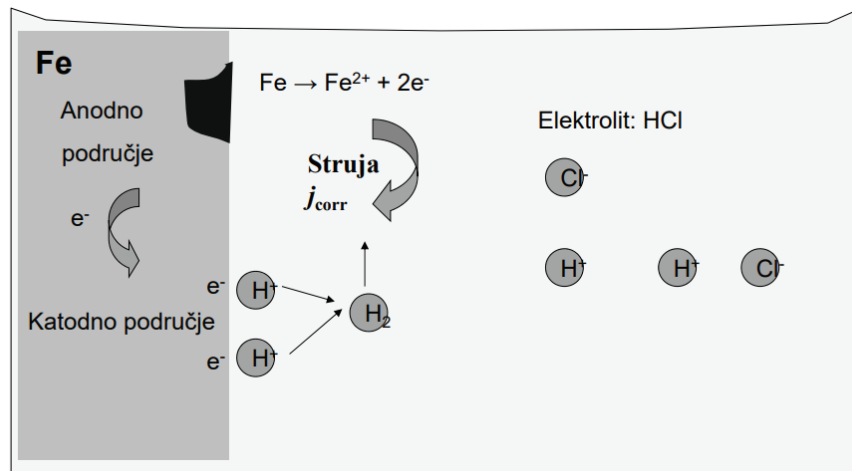
### **2.3.1. Kemijska korozija**

Kemijska se korozija odvija prema zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija, te je važno napomenuti da do iste dolazi u plinovima, u odsustvu kondenzacije vodene pare na površini metala ili u organskim tekućinama. Kemijska se korozija najčešće odnosi na koroziju pri visokim temperaturama, a faktori koji utječu na kemijsku koroziju su prisutnost plinova kao što su kisik, sumporovodik iz rafinerija, sumporov (IV) oksid, ugljikov monoksid, metan, etan, amonijak, klorovodik, klor, te vrući pepeo nastao sagorijevanjem goriva. Brzina kemijske korozije ovisi o svojstvima metala, svojstvima korozivnog okoliša – temperaturi, tlaku, sastavu i brzini gibanja, korozijskim produktima i Pilling-Bedworthovom omjeru. Važno je napomenuti i to da kemijska korozija čini svega 5% ukupne korozije.[15]

### **2.3.2. Elektrokemijska korozija**

Elektrokemijska korozija čini čak 95% ukupnih korozijskih procesa, a odvija se u elektrolitu, odnosno vodljivom mediju prema zakonima elektrokemijske kinetike. Elektrokemijski članak koji nastaje pri toj vrsti korozije sastoji se od dviju elektroda koje su elektronski vodiči, te su uronjene u elektrolit i spojene preko vanjskog električnog kruga. Ukupna reakcija u elektrokemijskom članku odgovara sumi anodne i katodne reakcije. Zbog principa očuvanja naboja količina naboja otpuštena u anodnoj reakciji (reakcijama) jednaka je količini naboja utrošenoj u katodnoj reakciji (reakcijama). Pojava galvanskog članka spontana je budući da je riječ o spontanoj reakciji, a neki od najpoznatijih primjera galvanskog članka su

baterije i akumulatori. Korozijski članak nastaje na površini metala uronjenog u elektrolit zbog razlike potencijala između anodnih i katodnih mjesta, a čine ga anoda, katoda, metalni vodič i vodljiva otopina – elektrolit.



**Slika 8.** Shema korozijskog članka [15]

Uvjet za odvijanje korozijskog procesa je spontanost, odnosno to da je promjena Gibbsove energije,  $\Delta G$ , manja od nule. Termodinamika korozijskih procesa može se pratiti pomoću Pourbaixovih dijagrama koji prikazuju ravnotežne potencijale kao funkcije pH vrijednosti. Korozijski potencijal nalazi se između ravnotežnih potencijala anodne i katodne reakcije, a određuje se eksperimentalno. Neki nedostaci Pourbaix-ovih dijagrama su to što su oni izvedeni za čiste metale, a ne za legure, što su izvedeni za određene koncentracije ionskih vrsta, te zato što ne govore ništa o kinetici odvijanja korozijskog procesa. U korozijskom je članku nemoguće izmjeriti potencijale parcijalnih korozijskih reakcija, pa se mjeri potencijal prema nekoj referentnoj elektrodi, koja ima stalan i poznat potencijal, npr. vodikova, zasićena kalomel ili Ag/AgCl referentna elektroda. Kinetika elektrokemijskih reakcija, a tako i elektrokemijske korozije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, spomenutoj ranije (izraz 16).

### 2.3.3. Korozijski procesi na metalnim konstrukcijama i kulturnoj baštini

Glavni fenomeni degradacije koji utječu na metalnu kulturnu baštinu i metalne konstrukcije korozijske su reakcije u različitim vrstama okoliša i medija.[13] Najbolji način da se takvo što izbjegne ili da se barem odgodi, je kroz preventivnu konzervaciju, a ona se odnosi na sve

mjere i radnje usmjerene na izbjegavanje i minimiziranje budućeg pogoršanja ili gubitka materijala. Takve mjere ne smiju utjecati na pojedini metalni materijal i njegovu strukturu, te samim time ne smiju utjecati niti na promjenu njegova izgleda. Dakle, preventivnom konzervacijom sprječava se metalna korozija, primjerice smanjenjem relativne vlažnosti okoliša, smanjenjem količine onečišćujućih tvari, korištenjem parnofaznih inhibitora korozije itd. Međutim, često je teško, zbog tehničkih ili ekonomskih razloga, osigurati dugoročno dobre uvjete konzervacije objekata. Stoga je česta praksa u zaštiti metalnih artefakata i konstrukcija od korozije upotreba zaštitnih premaza.[13] Općenito je svrha korozijskih ispitivanja izbor optimalnih konstrukcijskih materijala, razvoj novih konstrukcijskih materijala, utvrđivanje korozijskog ponašanja određenog konstrukcijskog materijala tj. područje njegove upotrebljivosti, kontrola kvalitete konstrukcijskog materijala ili provođenja zaštite, izbor zaštitnih postupaka ili sustava zaštite, određivanje djelotvornosti novih zaštitnih postupaka, određivanje agresivnosti nekog medija, dijagnostika oštećenja te istraživanje mehanizma korozije i zaštite. U slučaju metalnih predmeta kulturne baštine korozijska ispitivanja omogućuju određivanje stanja metalne površine efikasnosti primijenjene zaštite.[15]

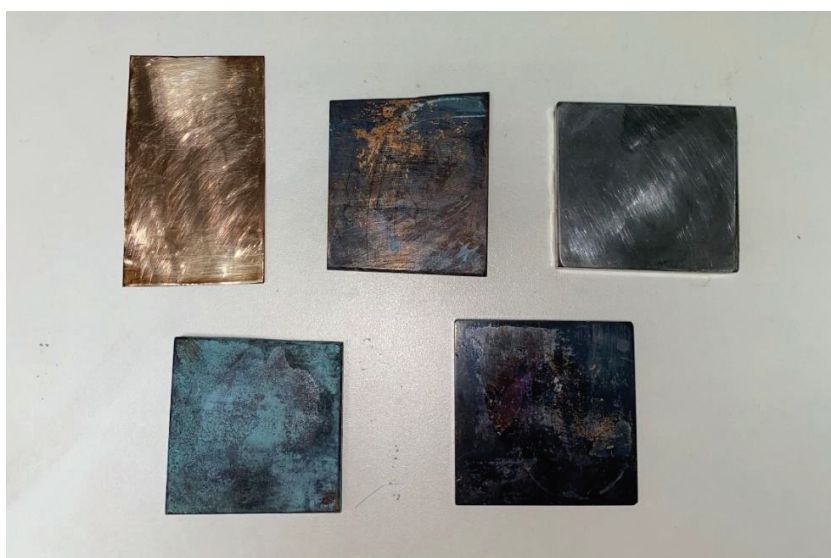
### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Opis rada**

U eksperimentalnom su dijelu ovoga rada provedena elektrokemijska ispitivanja na različitim materijalima, preciznije na uzorcima bakra, bronce, čelika i dviju vrsta patina, nitratnoj (zelenoj) i sulfidnoj (crnoj) patini, korištenjem triju vrsta elektrolita. Korišten je tekući elektrolit – umjetna kiša, te dvije vrste gel-elektrolita, tj. hidrogela – jedan na bazi agara i drugi na bazi poli(vinil-alkohola), odnosno PVA. Provedeno je mjerenje korozijskog potencijala, odnosno potencijala otvorenog kruga, u svrhu stabilizacije potencijala; elektrokemijska impedancijska spektroskopija te linearna polarizacija. Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja uspoređuju se elektrokemijski parametri dobiveni korištenjem triju različitih elektrolita na pet različitih materijala.

### 3.2. Postupak

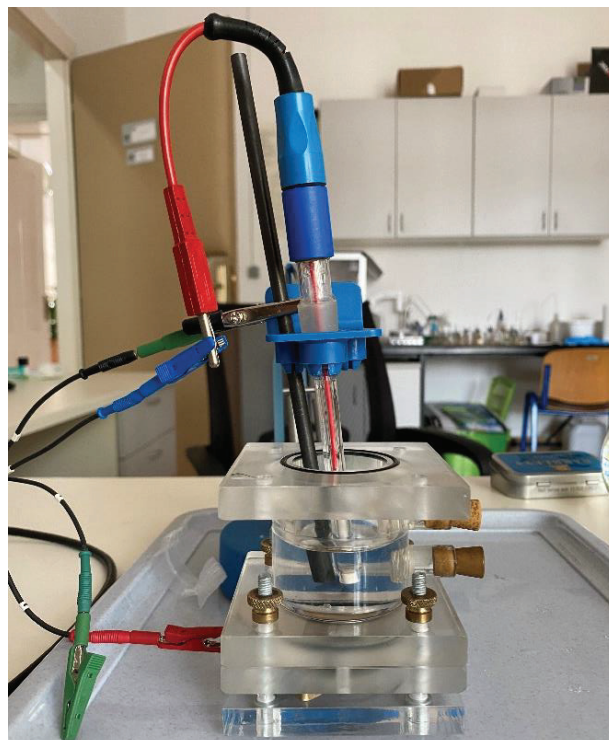
Kao radne elektrode u provedenim elektrokemijskim ispitivanjima koristili su se uzorci bakra, bronce, čelika te dviju vrsta patina, nitratne (zelene) i sulfidne (crne) patine. Kao što je već spomenuto, koristile su se tri vrste elektrolita, jedan tekući – umjetna kiša, te dva gel-elektrolita – hidrogel na bazi agara te hidrogel na bazi poli(vinil-alkohola). Ovisno o vrsti elektrolita, koristile su se različite referentne elektrode, te su elektrokemijske ćelije bile različitog oblika i veličine. U elektrokemijskoj ćeliji s tekućim elektrolitom kao referentna elektroda koristila se zasićena kalomel elektroda (ZKE), a kao protuelektroda, za zatvaranje strujnog kruga, korištena je grafitna elektroda. U elektrokemijskim ćelijama s gel-elektrolitima kao referentna elektroda korištena je ravna čelična žičica, a kao protuelektroda korištena je spiralna žičica načinjena također od nehrđajućeg čelika AISI 316L (vidljivo na slici 10). Elektrokemijska ćelija s gel-elektrolitima veličinom je nešto manja od one s tekućim elektrolitom, što znači da su referentna i radna elektroda manje udaljene te da je kontaktna površina između elektrolita i radne elektrode nešto manja. Tekući elektrolit, umjetna kiša, smjesa je načinjena od  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  natrijeva sulfata,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  natrijeva nitrata,  $\text{NaNO}_3$  i  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  natrijeva hidrogenkarbonata,  $\text{NaHCO}_3$ , zakiseljena pomoću sulfatne kiseline,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , koncentracije  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Tako dobivena smjesa ima pH vrijednost 6,5, što oponaša pH vrijednost stvarne kiše koja je često korozivni medij za razne metale.



**Slika 9.** Radne elektrode; bakar, bronca, ugljični čelik, nitratna (zelena) patina i sulfidna (crna) patina

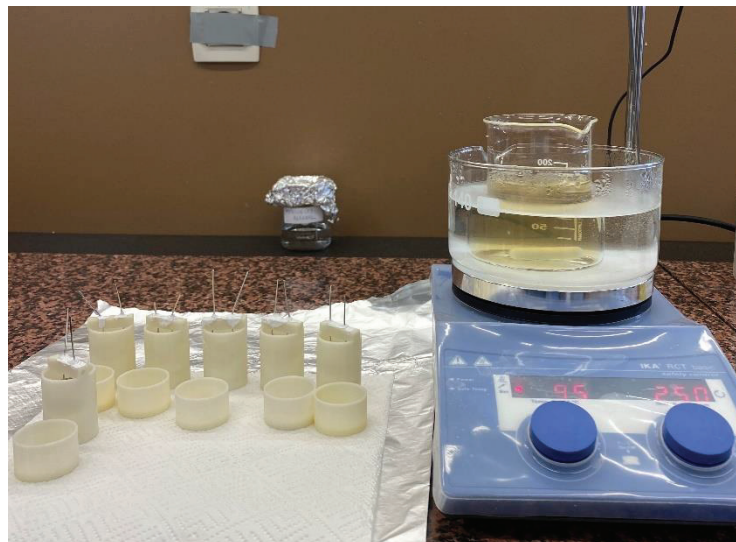


Slika 10. Tekući elektrolit – umjetna kiša



Slika 11. Elektrokemijska ćelija s tekućim elektrolitom

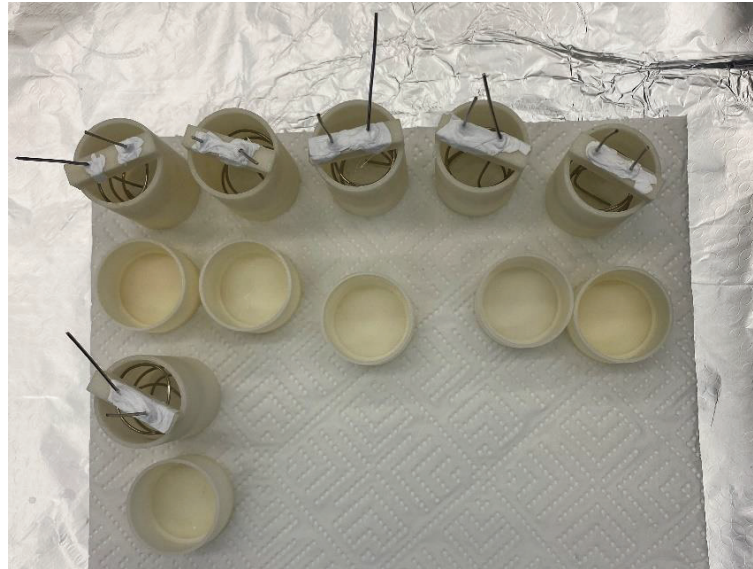
Hidrogel na bazi poli(vinil-alkohola) pripremljen je na sljedeći način, prvo se 100 mL otapala – prethodno spomenute umjetne kiše, zagrijavalo na temperaturi od 95°C i pritom je bilo pokriveno satnim stakalcem kako bi se spriječilo isparavanje i hlapljenje. U tako zagrijano otapalo stavio se magnetić, a nakon toga su se dodali prethodno izvagani PVA (7 g) te natrijev alginat (1 g). Nakon dodatka tvari, smjesa se nastavila miješati na temperaturi od 95°C oko 45 minuta, sve dok se PVA i natrijev alginat nisu u potpunosti otopili. Brzina miješanja bila je namještena na otprilike 250 min<sup>-1</sup>. Nakon 45 minuta iz smjese se izvadio magnetić, a smjesa se izlila u šest posudica, odnosno elektrokemijskih ćelija, prethodno očišćenih etanolom. Takve posudice s hidrogelom zatim su se stavile u zamrzivač na 3 sata kako bi se hidrogel smrznuo i bio kompaktniji, a nakon 3 sata zamrzavanja uslijedilo je 6 sati odmrzavanja hidrogela. Zamrzavanje u trajanju od 3 sata i odmrzavanje u trajanju 6 sati čine jedan ciklus, a broj takvih provedenih ciklusa sveukupno je bio 6. Nakon 6 ciklusa, posudice s hidrogelovima su se do upotrebe držale u hladnjaku. Ciklusi zamrzavanja i odmrzavanja učinili su da struktura PVA hidrogela bude što umreženija i kompaktnija.[16]



**Slika 12.** Priprema PVA hidrogela

Priprema agar hidrogela bila je mnogo jednostavnija i brža od pripreme PVA hidrogela. Bilo je potrebno izvagati ekstrakt agara u prahu (2,5 g) te ga pomiješati sa 100 mL otapala – umjetne kiše.[2] Nakon miješanja i otapanja praha u otapalu uz kratko zagrijavanje u mikrovalnoj pećnici, smjesa se izlila u iste posudice kao i PVA hidrogel, te su se posudice

stavile hladiti u hladnjak 20 minuta. Nakon 20 minuta postignuta je željena želatinozna struktura hidrogela, te je tada bio spreman za upotrebu.



**Slika 13.** Elektrokemijska ćelija za PVA i agar hidrogelove

Nakon priprave triju elektrolita, provodila su se elektrokemijska ispitivanja na pet različitih materijala, odnosno radnih elektroda. Prvo su se provodila mjerenja s tekućim elektrolitom, umjetnom kišom. Elektrokemijska ćelija s tekućim elektrolitom prikazana je na slici 8. Radna elektroda se umetnula pri dnu elektrokemijske ćelije, a iznad nje se u prazan prostor ulio elektrolit. Referentna elektroda bila je zasićena kalomel elektroda (ZKE), a protuelektroda grafitna elektroda. Radna, referentna i protuelektroda bile su spojene, svaka za različiti nastavak i žicu, na potenciostat Palm Sens 4, koji je povezan sa softverom, PS Trace, na računalu. Prvo se 15 minuta provodilo mjerenje korozijskog potencijala, odnosno potencijala otvorenog kruga kako bi se sustav ustabilio i kako bi se mogla provoditi sljedeća mjerenja. Nakon toga se provodila metoda linearne polarizacije, a za uzorke bakra, bronce i čelika provodio se i poseban oblik linearne polarizacije – Tafelova polarizacija tj. polarizacija u širokom rasponu potencijala oko korozijskog potencijala, +250 mV i -250 mV. Takav široki raspon potencijala destruktivno bi utjecao na uzorke patine, stoga na njima takva polarizacija nije provedena. Nakon linearne polarizacije, provodila se elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), te su se kao rezultati dobivali Nyquistov i Bodeov grafički prikaz. Pri radu s elektrokemijskim ćelijama s hidrogelovima kao elektrolitima, postupak je isti kao s

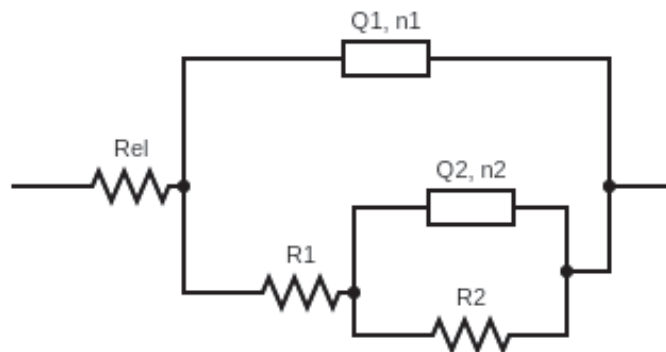
tekućim elektrolitom. Jedina je razlika to što je elektrokemijska ćelija s hidrogelovima nešto manjih dimenzija nego ona s tekućim elektrolitom i to što ne postoji “prava” referentna elektroda, već njezinu ulogu obnaša pseudo referentna elektroda u formi ravne čelične žičice, a protuelektroda nije grafitna već spiralna čelična žičica koja okružuje referentnu elektrodu. Površina kontakta između radne elektrode i tekućeg elektrolita iznosi 5,307 cm<sup>2</sup>, a između radne elektrode i hidrogela kao elektrolita 4,906 cm<sup>2</sup>. Hidrogel se mora vrlo pažljivo namjestiti na radnu elektrodu, tako da savršeno prijanja, a to omogućava već spomenuto svojstvo sinereze. Mjerenja koja slijede ista su kao i ona s tekućim elektrolitom.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

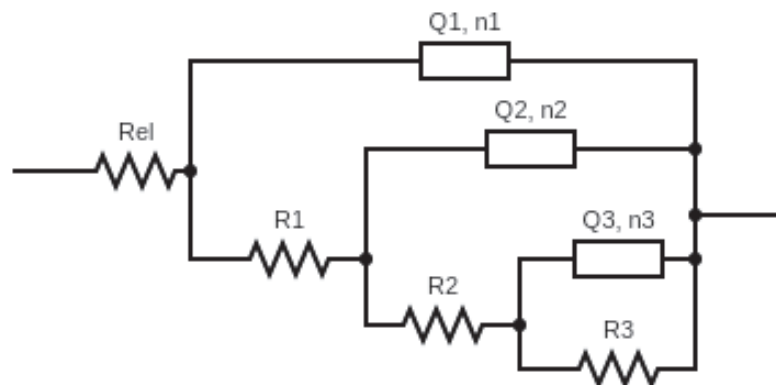
Rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazani su Bodeovim dijagramima koji opisuju ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznoga kuta pri različitim frekvencijama. Rezultati su prikazani posebno za svih pet vrsta radnih elektroda: bakar, broncu, čelik, nitratnu (zelenu) patinu te sulfidnu (crnu patinu). Podaci na Bodeovim dijagramima prikazani znakovima (kvadrat, krug i trokut) predstavljaju eksperimentalno dobivene podatke, dok linije predstavljaju računski dobivene podatke, odnosno podatke dobivene upotrebom modela ekvivalentnog kruga u programu ZSimpWin 3.60, koji je bio korišten za dobivanje Bodeovih i Nyquistovih dijagrama. U tom su se programu koristila dva modela ekvivalentnih strujnih krugova, model  $R(Q(R(QR)))$  za bakar, broncu, ugljični čelik i sulfidnu (crnu) patinu, te model  $R(Q(R(Q(R(QR))))$  za nitratnu (zelenu) patinu. Model  $R(Q(R(QR)))$  opisuje impedancijski spektar s dva maksimuma faznog kuta. Prvi maksimum,  $R_1-Q_1$ , opisuje oksid na površini metala, odnosno radne elektrode, dok drugi maksimum,  $R_2-Q_2$ , opisuje otpor prijenosu naboja i kapacitet dvosloja.





**Slika 14.** Ekvivalentni strujni krug (model  $R(Q(R(QR)))$ ) korišten za bakar, broncu, ugljični čelik i sulfidnu (crnu) patinu

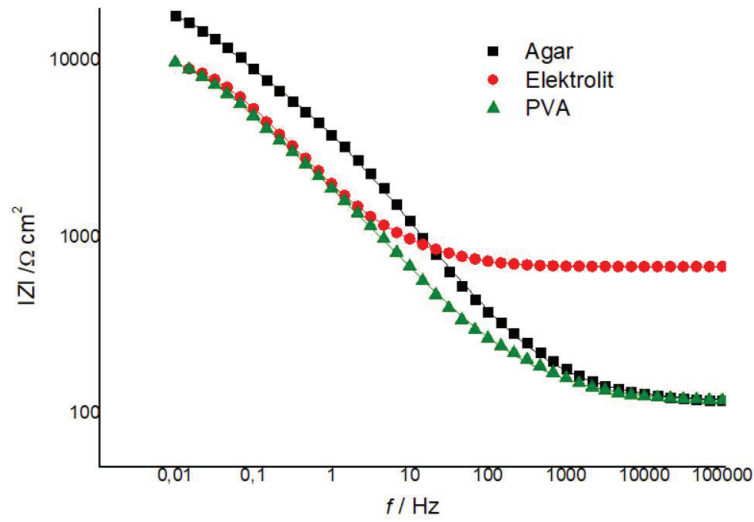
Drugi model,  $R(Q(R(Q(R(QR))))$ , korišten za nitratnu (zelenu) patinu, sastoji se od tri  $R$ - $Q$  para, prva dva imaju isto značenje kao i kod prethodno spomenutog modela  $R(Q(R(QR)))$ , dok kod trećeg para  $R_3$  odgovara otporu sloja reaktivne patine, a  $Q_3$  predstavlja kapacitet patine.



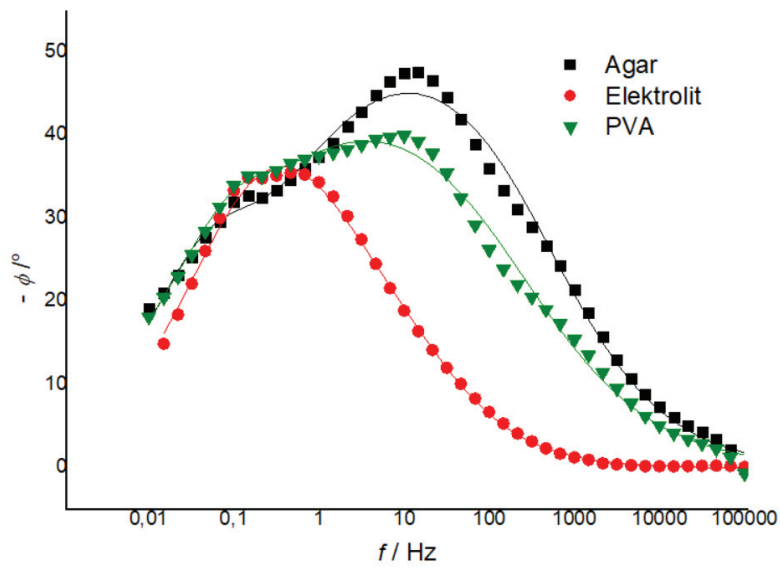
**Slika 15.** Ekvivalentni strujni krug (model  $R(Q(R(Q(R(QR))))$ ) korišten za nitratnu (zelenu) patinu

U oba kruga otpor označen oznakom  $R_{el}$  predstavlja otpor elektrolita. Uz svaki konstantno-fazni element  $Q$  vezan je odgovarajući eksponent  $n$  koji govori o odstupanju od idealnog kapacitivnog ponašanja.

#### 4.1.1. Bakar



Slika 16. Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za bakar s tri vrste elektrolita



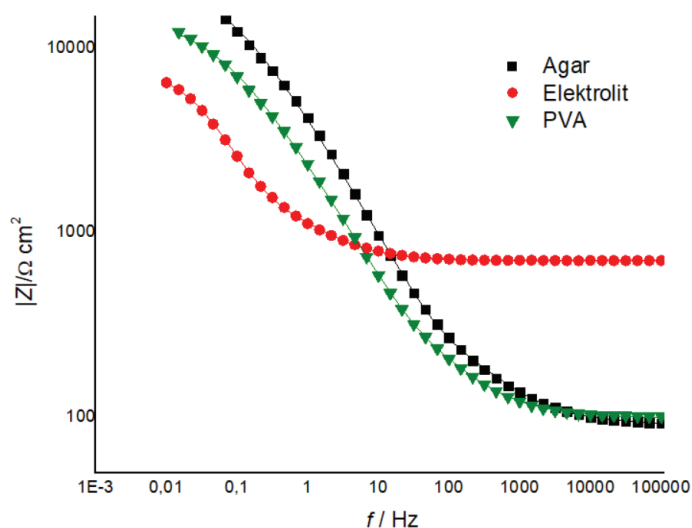
Slika 17. Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za bakar s tri vrste elektrolita

**Tablica 1.** Prikaz parametara za bakar dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije

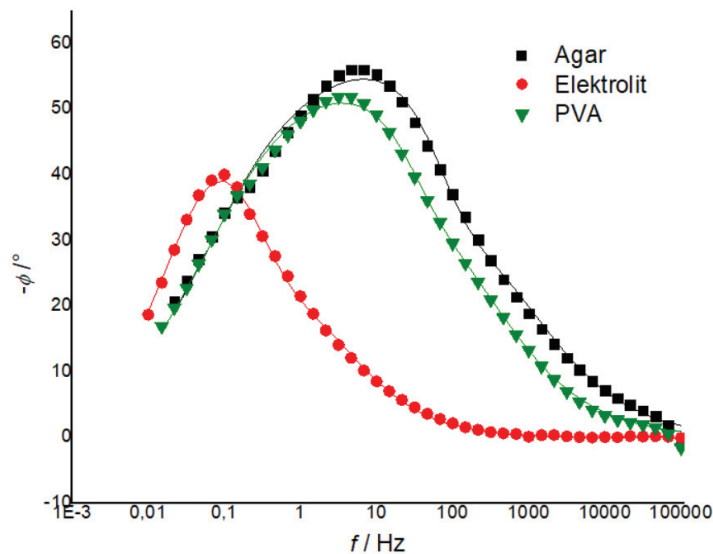
BAKAR							
	$R_{el}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_1$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_1$	$R_1$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_2$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_2$	$R_2$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]
agar	118,6	67,22	0,6	11,26	247,3	0,79	12,53
elektrolit	684,7	104,8	0,71	1,109	117,6	0,62	9,91
PVA	117,1	176,4	0,53	9,53	293,9	1	4,549

Gledajući Bodeov dijagram prikazan na slici 11. može se uočiti odlično podudaranje eksperimentalnih s izračunatim podacima, odnosno modelom ekvivalentnog kruga,  $R(Q(R(QR)))$ . Bodeov dijagram prikazan na slici 12. pokazuje lošije podudaranje eksperimentalnih i izračunatih podataka, no ono što se može uočiti je postojanje dva maksimuma kod sva tri elektrolita, što ukazuje na sličnost elektrokemijskog ponašanja u sva tri elektrolita. Na oba se Bodeova dijagrama može uočiti sličnije ponašanje agar i PVA hidrogelova u odnosu na tekući elektrolit. Krivulja tekućeg elektrolita pomaknuta je ulijevo u odnosu na krivulje hidrogelova zbog većeg otpora elektrolita. Prema podacima iz tablice 1., daleko najveći otpor elektrolita,  $R_{el}$ , prisutan je u tekućem elektrolitu. Najveći otpori,  $R_1$  i  $R_2$ , izmjereni su kod korištenja agar hidrogela kao elektrolita.

#### 4.1.2. Bronca



**Slika 18.** Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za broncu s tri vrste elektrolita



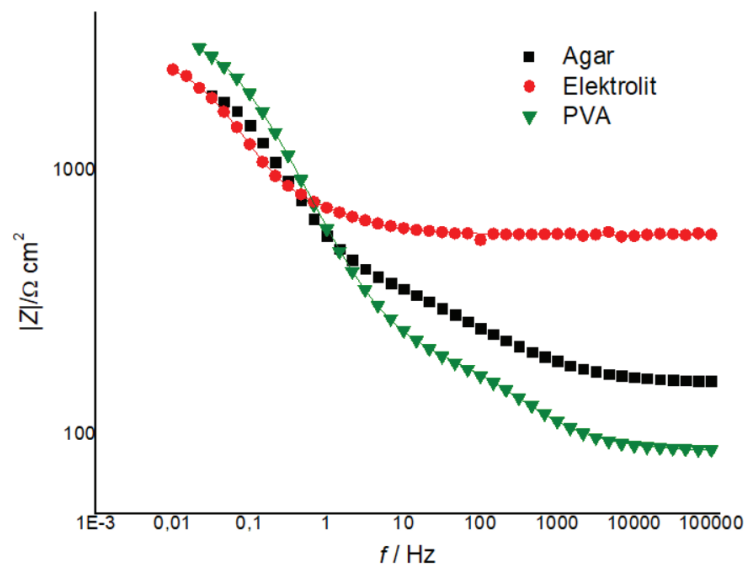
**Slika 19.** Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za broncu s tri vrste elektrolita

**Tablica 2.** Prikaz parametara za broncu dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije

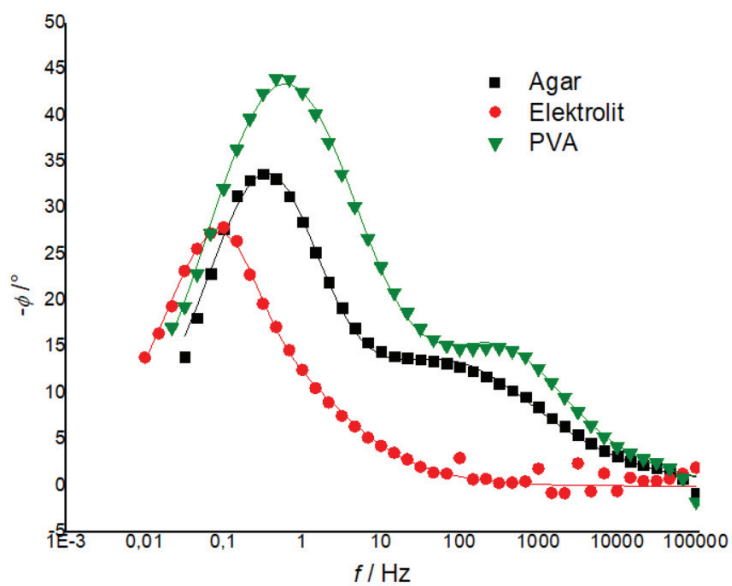
BRONCA							
	$R_{el}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_1$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_1$	$R_1$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_2$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_2$	$R_2$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]
agar	91,3	67,24	0,62	0,551	3,087	1	26,55
elektrolit	710,4	340,7	0,72	1,183	363,4	0,91	6,244
PVA	99,21	122,4	0,62	0,8631	4,428	1	14,5

Bodeovi dijagrami prikazani na slikama 13. i 14. pokazuju odlično podudaranje eksperimentalnih i izračunatih podataka, dobivenih u programu korištenjem ekvivalentnog kruga  $R(Q(R(QR)))$ . Kao i u slučaju bakra, tako se i ovdje kod bronce može uočiti slično ponašanje agar i PVA hidrogelova, dok se tekući elektrolit ponaša nešto drugačije od njih, njegova je krivulja faznog kuta pomaknuta ulijevo što je posljedica većeg otpora elektrolita. Prema podacima iz tablice 2., najveći otpor elektrolita,  $R_{el}$ , prisutan je kod tekućeg elektrolita, otpor oksida  $R_1$  najveći je također kod tekućeg elektrolita, a otpor prijenosu naboja  $R_2$  najveći je kod agar hidrogela kao elektrolita.

### 4.1.3. Ugljični čelik



Slika 20. Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za ugljični čelik s tri vrste elektrolita



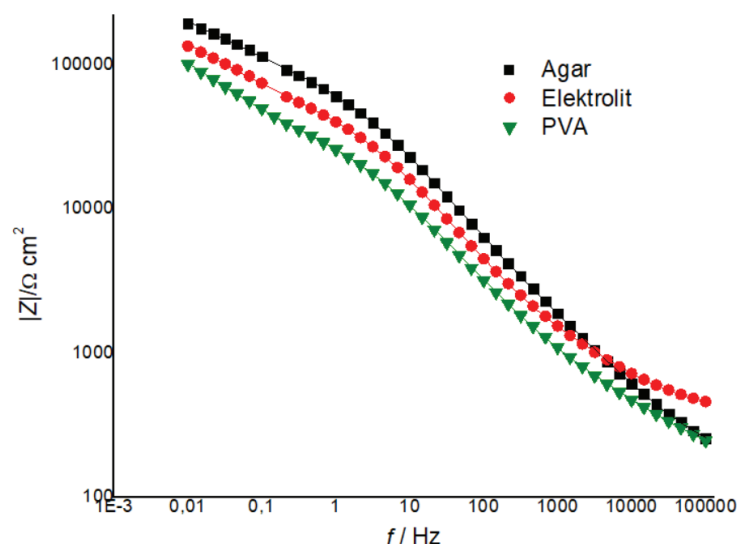
Slika 21. Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za ugljični čelik s tri vrste elektrolita

**Tablica 3.** Prikaz parametara za ugljični čelik dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije

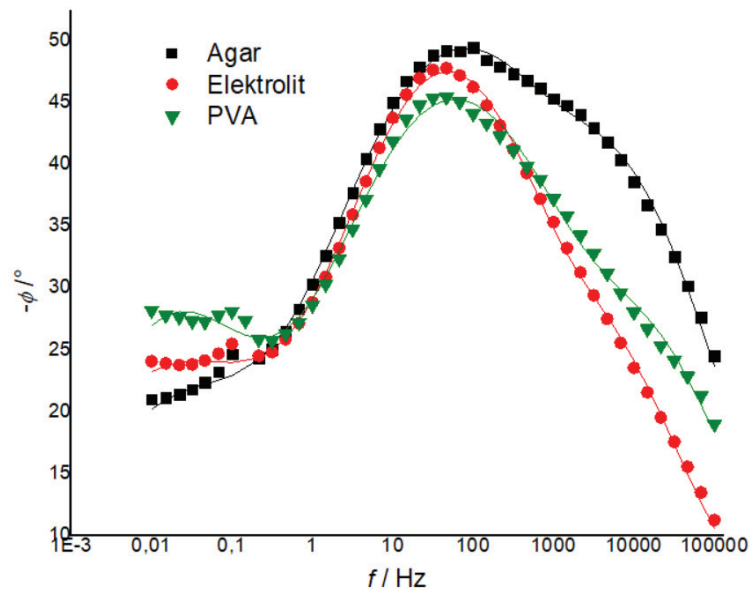
UGLJIČNI ČELIK							
	$R_{el}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_1$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_1$	$R_1$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_2$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_2$	$R_2$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]
agar	156,8	218,6	0,53	0,3041	531,3	0,83	1,977
elektrolit	572,7	994,7	0,68	0,5754	848,9	0,98	1,7
PVA	86,49	82,97	0,65	0,1339	412,8	0,73	3,323

Na slici 15. ponovno se može uočiti međusobno sličnije ponašanje agar i PVA hidrogelova u odnosu na tekući elektrolit. Na slici 16. je to također uočljivo, ali u manjoj mjeri. Na slici 16. također se može uočiti postojanje dva maksimuma (kod tekućeg elektrolita malo teže uočljivo), što ukazuje na sličnost elektrokemijskog ponašanja u sva tri elektrolita. Također je i u slučaju čelika krivulja faznog kuta u tekućem elektrolitu pomaknuta ulijevo u odnosu na druge dvije uslijed većeg iznosa otpora elektrolita. Eksperimentalni podaci se dobro podudaraju s izračunatima na oba Bodeova dijagrama. Prema podacima iz tablice 3., daleko najveći otpor elektrolita prisutan je u tekućem elektrolitu, dok je otpor oksida  $R_1$  najviši u tekućem elektrolitu, a otpor prijenosu naboja  $R_2$  u PVA hidrogelu.

#### 4.1.4. Nitratna (zelena) patina



**Slika 22.** Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za nitratnu (zelenu) patinu s tri vrste elektrolita



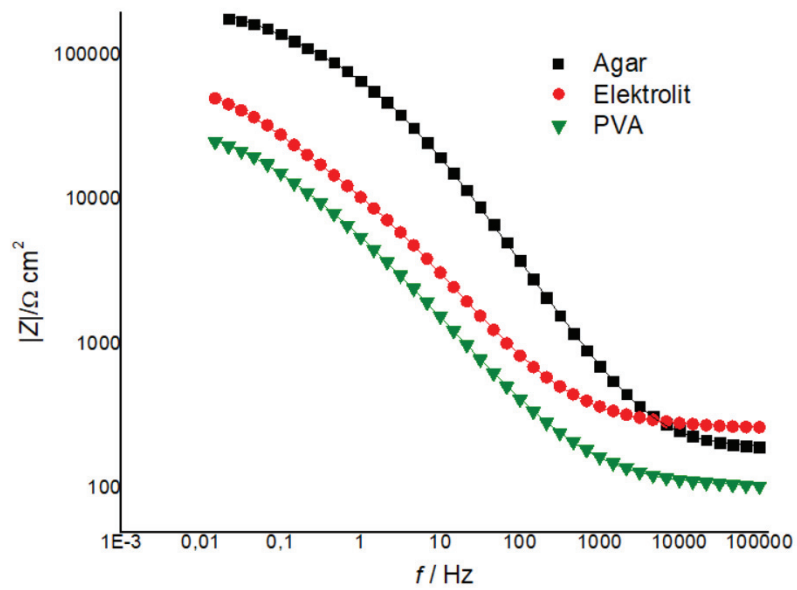
**Slika 23.** Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za nitratnu (zelenu) patinu s tri vrste elektrolita

**Tablica 4.** Prikaz parametara za nitratnu (zelenu) patinu dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije

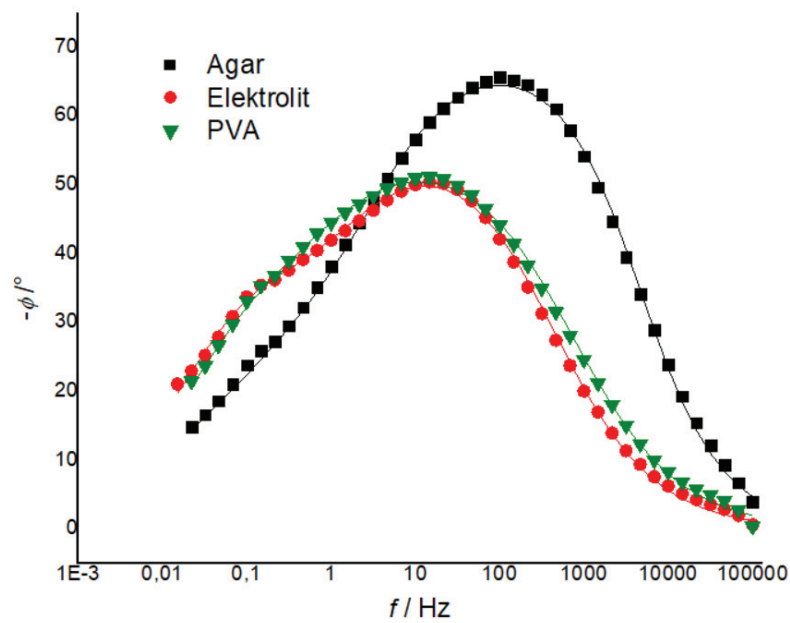
NITRATNA (ZELENA) PATINA										
	$R_{el}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_1$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_1$	$R_1$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_2$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_2$	$R_2$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_3$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_3$	$R_3$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]
agar	161,4	2,324	0,61	5,862	0,5442	0,69	88,61	20,07	0,49	333,3
elektrolit	396,7	2,057	0,63	1,823	1,517	0,68	50,26	27,51	0,48	320,8
PVA	172,4	2,745	0,61	0,9206	3,737	0,61	38,04	42,27	0,57	220,1

Kod nitratne (zelene) patine na oba se Bodeova dijagrama može uočiti sličnost spektara dobivenih u sva tri elektrolita, koja je znatno veća nego kod prethodnih radnih elektroda: bakra, bronce i ugljičnog čelika. Kod nitratne (zelene) patine korišten je drugačiji model ekvivalentnog kruga radi boljeg podudaranja s eksperimentalnim vrijednostima,  $R(Q(R(Q(R(QR))))))$ , te onda treći maksimum, par  $R_3$ - $Q_3$ , opisuje ponašanje reaktivnog sloja patine koji nije bio prisutan na prethodnim elektrodama. Prema podacima iz tablice 4., otpor elektrolita najveći je u tekućem elektrolitu. Ostali otpornički elementi,  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  najvećeg su iznosa u agar elektrolitu.

#### 4.1.5. Sulfidna (crna) patina



Slika 24. Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za sulfidnu (crnu) patinu s tri vrste elektrolita



Slika 25. Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za sulfidnu (crnu) patinu s tri vrste elektrolita



**Tablica 5.** Prikaz parametara za nitratnu (zelenu) patinu dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije

SULFIDNA (CRNA) PATINA							
	$R_{el}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_1$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_1$	$R_1$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]	$Q_2$ [ $\mu\text{S s}^{-n} \text{cm}^{-2}$ ]	$n_2$	$R_2$ [ $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ]
agar	192,8	1,759	0,78	66,58	8,208	0,48	200,2
elektrolit	269,3	20,22	0,66	23,11	42,63	0,66	47,79
PVA	104,5	45,86	0,64	18,05	88,98	0,57	19,13

Na slici 19. Može se uočiti nešto malo sličnije ponašanje PVA hidrogela i tekućeg elektrolita u odnosu na agar hidrogel. Eksperimentalni se podaci dobro podudaraju s izračunatima. Isto vrijedi i za Bodeov dijagram prikazan na slici 20., krivulje za PVA hidrogel i tekući elektrolit nešto su međusobno sličnije nego ona s agar hidrogelom kao elektrolitom. Prema podacima iz tablice 5., otpor elektrolita najvećeg je iznosa u tekućem elektrolitu, a otpori,  $R_1$  i  $R_2$ , najvećeg su iznosa u agar hidrogelu kao elektrolitu.

Uzimajući u obzir sve rezultate ispitivanja prikazane u ovome poglavlju, može se uočiti da su rezultati dobiveni uz agar hidrogel i PVA hidrogel kao elektrolite uglavnom vrlo slični, osim u slučaju sulfidne (crne) patine gdje se uočavaju međusobno sličnije krivulje tekućeg elektrolita i PVA hidrogela, dok krivulja agar hidrogela malo odudara. Također se može uočiti to da je otpor elektrolita,  $R_{el}$ , uglavnom najvećega iznosa u tekućem elektrolitu, a razlog tome je najvjerojatnije najveća udaljenost između radne i referentne elektrode, budući da je elektrokemijska ćelija s tekućim elektrolitom nešto malo većih dimenzija od one s hidrogelovima kao elektrolitima. Najveći otpori prijenosu naboja i otpori oksida uglavnom se javljaju kod agar hidrogela kao elektrolita.

## 4.2. Rezultati polarizacijskih mjerenja

Na pet su se ispitivanih radnih elektroda osim elektrokemijske impedancijske spektroskopije provodila i polarizacijska mjerenja – linearna polarizacija te Tafelova polarizacija. Na nitratnoj (zelenoj) i sulfidnoj (crnoj) patini provodila se isključivo linearna polarizacija, dok su se na bakru, bronci i ugljičnom čeliku provodile i linearna i Tafelova polarizacija.

### 4.2.1. Bakar

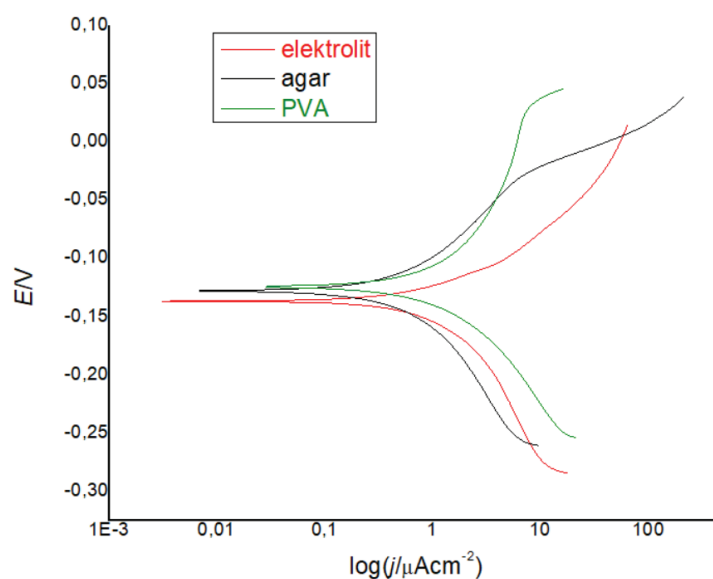
#### 4.2.1.1. Linearna polarizacija

Tablica 6. Prikaz parametara za bakar dobivenih metodom linearne polarizacije

BAKAR			
	elektrolit	agar	PVA
nagib linearnog dijela krivulje [A/V]	$4,894 * 10^{-4}$	$2,655 * 10^{-4}$	$4,019 * 10^{-4}$
$R_p$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	10843	18478	12207

Prema podacima prikazanima u tablici 6., najveći polarizacijski otpor izmjeren je pri korištenju agara kao elektrolita, a najmanji pri korištenju tekućeg elektrolita.

#### 4.2.1.2. Tafelova polarizacija



Slika 26. Krivulje dobivene Tafelovom polarizacijom za bakar

**Tablica 7.** Prikaz parametara za bakar dobivenih analizom rezultata Tafelove polarizacije

BAKAR					
	$E$ [V]	$I$ [ $\mu\text{A}$ ]	$i$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$b_a$ [V/dekada]	$b_k$ [V/dekada]
elektrolit	-0,138	9,166	1,727	0,08	0,181
agar	-0,12	3,464	0,706	0,095	0,15
PVA	-0,118	7,872	1,605	0,183	0,133

Na slici 25. uočljiv je relativno sličan izgled svih triju krivulja, dok se u tablici 7. vidi da je korozijski potencijal najnižeg iznosa u tekućem elektrolitu, a najvećeg u PVA elektrolitu. Gustoća korozijske struje, dobivena dijeljenjem jakosti struje s površinom kontakta elektrolita i radne elektrode, najvećeg je iznosa u tekućem elektrolitu, a uvjerljivo najmanjeg u agar elektrolitu.

#### 4.2.2. Bronca

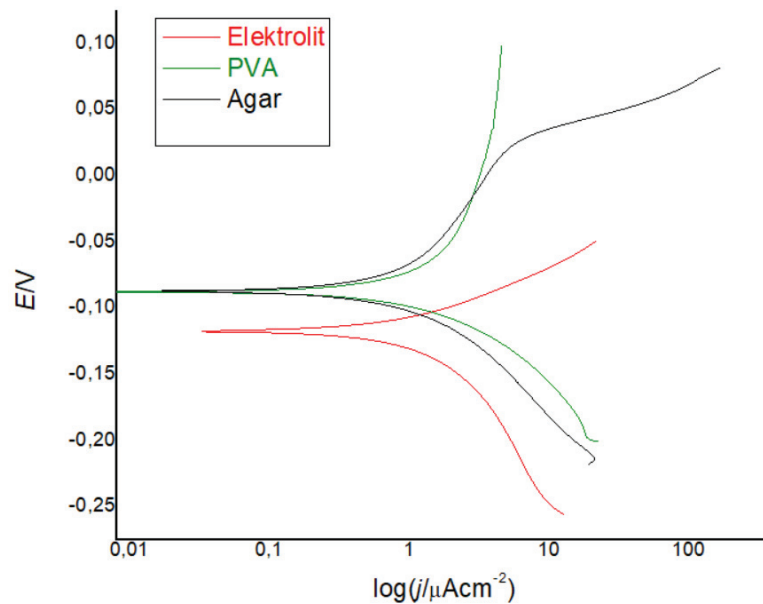
##### 4.2.2.1. Linearna polarizacija

**Tablica 8.** Prikaz parametara za bronzu dobivenih metodom linearne polarizacije

BRONCA			
	elektrolit	agar	PVA
nagib linearnog dijela krivulje [A/V]	$6,959 * 10^{-4}$	$2,408 * 10^{-4}$	$3,918 * 10^{-4}$
$R_p$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	7626	20373	12521

Prema podacima iz tablice 8., najveći polarizacijski otpor,  $R_p$ , izmjeren je u agar elektrolitu, a najmanji tekućem elektrolitu.

#### 4.2.2.2. Tafelova polarizacija



Slika 27. Krivulje dobivene Tafelovom polarizacijom za broncu

Tablica 9. Prikaz parametara za broncu dobivenih analizom rezultata Tafelove polarizacije

	BRONCA				
	$E$ [V]	$I$ [ $\mu$ A]	$i$ [ $\mu$ A cm <sup>-2</sup> ]	$b_a$ [V/dekada]	$b_k$ [V/dekada]
elektrolit	-0,105	9,372	1,766	0,048	0,197
agar	-0,082	5,114	1,042	0,153	0,101
PVA	-0,085	6,772	1,380	0,216	0,079

Na slici 26. može se uočiti sličnost krivulja dobivenih uz agar i PVA kao elektrolite, dok se krivulja dobivena korištenjem tekućeg elektrolita nešto razlikuje. U prilog tome idu i podaci iz tablice 9., iz koje se može iščitati da je korozijski potencijal najnegativnijeg iznosa u tekućem elektrolitu, dok je u agaru i PVA vrlo sličnog iznosa. Gustoća korozijske struje najvišeg je iznosa u tekućem, a najmanjeg u agar elektrolitu.

### 4.2.3. Ugljični čelik

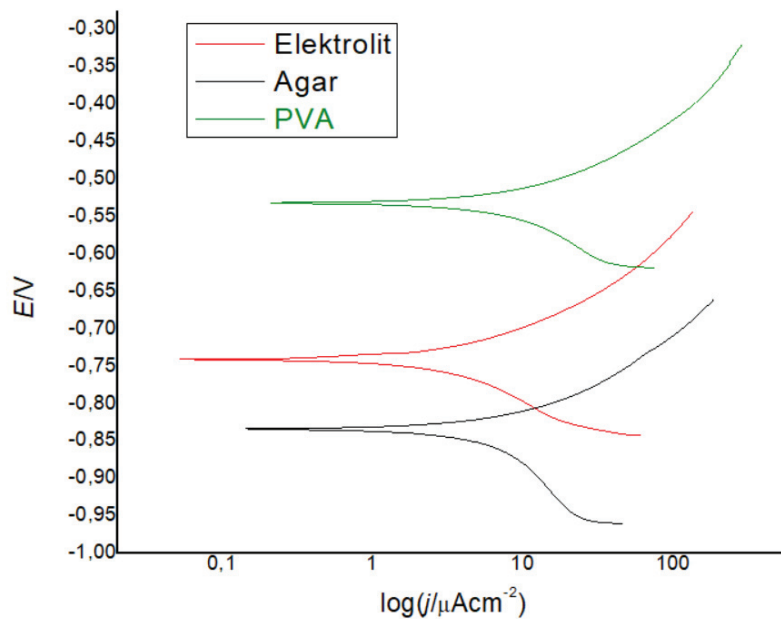
#### 4.2.3.1. Linearna polarizacija

Tablica 10. Prikaz parametara za ugljični čelik dobivenih metodom linearne polarizacije

UGLJIČNI ČELIK			
	elektrolit	agar	PVA
nagib linearnog dijela krivulje [A/V]	$1,827 * 10^{-3}$	$2,536 * 10^{-3}$	$2,061 * 10^{-3}$
$R_p$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	2904	1934	2380

Prema podacima iz tablice 10., polarizacijski otpor  $R_p$  najvišeg je iznosa u tekućem elektrolitu, a najmanjeg u agar elektrolitu, što je suprotno od rezultata dobivenih za bakar i broncu.

#### 4.2.3.2. Tafelova polarizacija



Slika 28. Krivulje dobivene Tafelovom polarizacijom za ugljični čelik

**Tablica 11.** Prikaz parametara za ugljični čelik dobivenih analizom rezultata Tafelove polarizacije

UGLJIČNI ČELIK					
	$E$ [V]	$I$ [ $\mu$ A]	$i$ [ $\mu$ A cm <sup>-2</sup> ]	$b_a$ [V/dekada]	$b_k$ [V/dekada]
elektrolit	-0,767	28,29	5,331	0,146	0,107
agar	-0,852	39,98	8,149	0,129	0,225
PVA	-0,549	53,2	10,844	0,134	0,125

Na slici 27. uočava se vrlo sličan oblik krivulja dobivenih uz sva tri elektrolita, no odmah se vidi da su im iznosi korozivskih potencijala u potpunosti drugačiji, što potvrđuju i podaci iz tablice 11. Gustoća korozivske struje najvećeg je iznosa u PVA elektrolitu, a najmanjeg u tekućem elektrolitu.

#### 4.2.4. Nitratna (zelena) patina

##### 4.2.4.1. Linearna polarizacija

**Tablica 12.** Prikaz parametara za nitratnu (zelenu) patinu dobivenih metodom linearne polarizacije

NITRATNA (ZELENA) PATINA			
	elektrolit	agar	PVA
nagib linearnog dijela krivulje [A/V]	$2,610 \cdot 10^{-5}$	$1,689 \cdot 10^{-5}$	$2,886 \cdot 10^{-5}$
$R_p$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	203333	290467	169993

Prema podacima iz tablice 12., najveći polarizacijski otpor javlja se pri korištenju agar elektrolita, a najmanji pri korištenju PVA elektrolita. Ono što se još može uočiti je to da su polarizacijski otpori dobiveni na nitratnoj patina znatno većih iznosa nego oni dobiveni na prethodnim radnim elektrodama: bakru, bronci i ugljičnom čeliku.

## 4.2.5. Sulfidna (crna) patina

### 4.2.5.1. Linearna polarizacija

**Tablica 13.** Prikaz parametara za sulfidnu (crnu) patinu dobivenih metodom linearne polarizacije

SULFIDNA (CRNA) PATINA			
	elektrolit	agar	PVA
nagib linearnog dijela krivulje [A/V]	$6,867 * 10^{-5}$	$2,027 * 10^{-5}$	$1,337 * 10^{-4}$
$R_p$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	77282	242032	36694

Prema podacima iz tablice 13., najveći polarizacijski otpor,  $R_p$ , javlja se u agar elektrolitu, a najmanji u PVA elektrolitu. I kod sulfidne patine su prisutni vrlo visoki iznosi polarizacijskih otpora, no nešto malo niži u odnosu na nitratnu patinu.

Polarizacijski otpori,  $R_p$ , izračunati pomoću krivulja dobivenih linearnom polarizacijom, uglavnom su najviših iznosa pri korištenju agara kao elektrolita, a najnižih iznosa pri korištenju tekućeg elektrolita. Kod obaju se patina uočava najniži polarizacijski otpor u PVA elektrolitu, te su kod patina općenito polarizacijski otpori znatno većih iznosa nego kod ostalih radnih elektroda. Gledajući rezultate Tafelove polarizacije, mogu se uočiti nešto međusobno sličnije krivulje dobivene uz agar i PVA elektrolite u odnosu na tekući elektrolit, što je i očekivano zbog međusobno sličnije strukture i istog oblika elektrokemijske ćelije.

## 5. ZAKLJUČAK

Elektrokemijska ispitivanja provedena u ovome radu dala su rezultate iz kojih se može iščitati kakav je koji od triju korištenih elektrolita i kako se vlada u kontaktu s pet različitih vrsta radnih elektroda (bakar, bronca, ugljični čelik, nitratna (zelena) patina te sulfidna (crna) patina). Koristeći elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju, metodu koja koristi izmjeničnu struju, dobiveni su rezultati koji govore o tome kako se agar i PVA hidrogelovi uglavnom ponašaju vrlo slično, što je i očekivano s obzirom na njihovu sličnu strukturu i isti

oblik elektrokemijske ćelije. Također se može uočiti i to da je otpor elektrolita,  $R_{el}$ , uglavnom najvećega iznosa u tekućem elektrolitu, što je također očekivano budući da je u elektrokemijskoj ćeliji s tekućim elektrolitom veća udaljenost između radne i referentne elektrode u odnosu na elektrokemijske ćelije s agarom i PVA hidrogelom. Najveći otpori prijenosu naboja i otpori oksida uglavnom su prisutni pri korištenju agara kao elektrolita. PVA hidrogel daje rezultate bliže onima dobivenim s tekućim elektrolitom, nego što to čini agar hidrogel, što znači da je PVA hidrogel malo pouzdaniji i realniji u rezultatima. Prednost agar hidrogela nad PVA hidrogelom je ta što ga je puno lakše i brže za pripremiti, te je nakon kraćeg hlađenja u hladnjaku već spreman za korištenje. S druge strane, za pripremu PVA hidrogela potrebno je 6 ciklusa koji se sastoje od 3 sata zamrzavanja i 6 sati odmrzavanja[16], te je i sam postupak pripreme prije provođenja samih ciklusa zahtjevniji od pripreme agar hidrogela. Gledajući rezultate dobivene metodama s istosmjernom strujom, linearnom polarizacijom i Tafelovom polarizacijom, može se zaključiti kako su polarizacijski otpori,  $R_p$ , uglavnom najvećih iznosa pri korištenju agara kao elektrolita, a uglavnom najnižih iznosa su onda kada se koristi tekući elektrolit. Ono što se također može zaključiti je to da su polarizacijski otpori daleko najviših iznosa na patinama kao radnim elektrodama. I kod polarizacijskih mjerenja rezultati dobiveni uz agar i PVA hidrogelove međusobno su sličniji od onih dobivenih s tekućim elektrolitom. U tekućem su elektrolitu polarizacijski otpori, poredani od najnižeg prema najvišem, na: ugljičnom čeliku < bronci < bakru < sulfidnoj (crnoj) patini < nitratnoj (zelenoj) patini. U agar elektrolitu, poredani od najnižeg prema najnižem, na: ugljičnom čeliku < bakru < bronci < sulfidnoj (crnoj) patini < nitratnoj (zelenoj) patini. U PVA elektrolitu, polarizacijski otpori slijede isti trend. Dakle, najviši polarizacijski otpori sa sva tri elektrolita dobiveni su na nitratnoj (zelenoj) patini, dok su najniži polarizacijski otpori u sva tri elektrolita dobiveni na ugljičnom čeliku.

Na kraju se može zaključiti da odabir elektrolita može utjecati na rezultate elektrokemijskih ispitivanja, što rezultira određenim razlikama u iznosima korozijskog potencijala ( $E$ ), gustoće korozijske struje ( $i$ ) i impedancijskih parametara.



## 6. LITERATURA

- [1] [struna.ihjj.hr/naziv/elektrokemijska-impedancijska-spektroskopija/5266](http://struna.ihjj.hr/naziv/elektrokemijska-impedancijska-spektroskopija/5266) (pristup 30.5.2023.)
- [2] Ramirez Barat, B., Cano, E., The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage, *Electrochimica Acta* 182 (2015) 751–762
- [3] Petrovčić, T., Pilipović, A., Hidrogelovi, *Polimeri*, 32(1) (2011) 31-33
- [4] Letardi, P., Electrochemical measurements in the conservation of metallic heritage artefacts: an overview (2013), Institute of Marine Sciences, National Research Council, Genoa, Italy
- [5] Letardi, P., Ramirez Barat, B., Cano, E., Analysis of the influence of the electrochemical cell setup for corrosion measurements on metallic cultural heritage, European Corrosion Congress-EUROCRR, Prague, 2017
- [6] Petrović, Ž., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Praktikum iz kemijsko-tehnoloških vježbi, Interna skripta, FKIT, Zagreb 2008.
- [7] Gamry Instruments, The Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (pristup 6.6.2023.)
- [8] Gamry Instruments, Physical Electrochemistry & Equivalent Circuit Elements, <https://www.gamry.com/assets/Uploads/resources/The-Basics-of-EIS-Part-2.pdf> (pristup 8.6.2023.)
- [9] Ramirez Barat, B., Cano, E., Agar versus Agarose Gelled Electrolyte for In Situ Corrosion Studies on Metallic Cultural Heritage, *ChemElectroChem* 2019, 6, 2553–2559
- [10] Martinez Sanz, M., Ström, A., Lopez-Sanchez, S., Halvor Knutsen, S., Balance, S., Zobel, H.K., Sokolova, A., Gilbert, E.P., López-Rubio, A., Advanced structural characterization of agar-based hydrogels: Rheological and small angle scattering studies, *Elsevier, Carbohydrate Polymers* 236 (2020) 115655
- [11] Chen, Y., Li, J., Lu, J., Ding, M., Chen, Y., Synthesis and properties of Poly(vinyl alcohol) hydrogels with high strength and toughness, *Elsevier, Polymer Testing* 108 (2022) 107516
- [12] Wang, M., Bai, J., Shao, K., Tang, W., Zhao, X., Lin, D., Huang, S., Chen, C., Ding,

Z., Ye, J., Review Article, Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: The Old and New Functional Materials, Hindawi International Journal of Polymer Science, Volume 2021, Article ID 2225426 (2021)

[13] Cano, E., Lafuente, D., Bastidas, D.M., Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for the metallic cultural heritage: a review, Journal of Solid State Electrochemistry volume 14, pages 381–391 (2010)

[14] Harsimran, S., Santosh, K., Rakesh, K., Overview of corrosion and its control: A critical review, Proceedings on Engineering Sciences, Vol. 03, No. (2021) 13-24

[15] Otmačić Čurković, H., Korozijnsko inženjerstvo, 1. predavanje, FKIT, Zagreb, 2023.

[16] Jakus D., Priprema i karakterizacija hidrogelova na bazi poli(vinil-alkohola), Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2021.

[17] Otmačić Čurković, H., Korozijnsko inženjerstvo, 2. predavanje, FKIT, Zagreb, 2023.

## 7. DODACI

### 7.1. Popis slika

<b>Slika 1.</b> Sinusoidalni odziv struje u linearnom sustavu [7].....	4
<b>Slika 2.</b> Prikaz <i>Lissajousove</i> krivulje [7].....	5
<b>Slika 3.</b> Nyquistov dijagram [6].....	6
<b>Slika 4.</b> Jednostavni ekvivalentni strujni krug s jednom vremenskom konstantom [7].....	6
<b>Slika 5.</b> Bodeov dijagram s jednom vremenskom konstantom [7].....	7
<b>Slika 7.</b> Prikaz načina izračunavanja polarizacijskog otpora, $R_p$ [17].....	12
<b>Slika 8.</b> Prikaz Tafelove ekstrapolacije [15].....	16
<b>Slika 9.</b> Shema korozijskog članka [15].....	18
<b>Slika 10.</b> Tekući elektrolit – umjetna kiša.....	19
<b>Slika 11.</b> Elektrokemijska ćelija s tekućim elektrolitom.....	19
<b>Slika 12.</b> Priprema PVA hidrogela.....	20
<b>Slika 13.</b> Elektrokemijska ćelija za PVA i agar hidrogelove.....	21
<b>Slika 14.</b> Ekvivalentni strujni krug (model $R(Q(R(QR)))$ ) korišten za bakar, broncu, ugljični čelik i sulfidnu (crnu) patina.....	23
<b>Slika 15.</b> Ekvivalentni strujni krug (model $R(Q(R(Q(R(QR))))$ ) korišten za nitratnu (zelenu) patina.....	23
<b>Slika 16.</b> Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za bakar s tri vrste elektrolita.....	24
<b>Slika 17.</b> Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za bakar s tri	

vrste elektrolita.....	24
<b>Slika 18.</b> Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za broncu s tri vrste elektrolita.....	25
<b>Slika 19.</b> Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za broncu s tri vrste elektrolita.....	26
<b>Slika 20.</b> Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za ugljični čelik s tri vrste elektrolita.....	27
<b>Slika 21.</b> Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za ugljični čelik s tri vrste elektrolita.....	27
<b>Slika 22.</b> Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za nitratnu (zelenu) patinu s tri vrste elektrolita.....	28
<b>Slika 23.</b> Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za nitratnu (zelenu) patinu s tri vrste elektrolita.....	29
<b>Slika 24.</b> Bodeov dijagram ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije pri različitim frekvencijama za sulfidnu (crnu) patinu s tri vrste elektrolita.....	30
<b>Slika 25.</b> Bodeov dijagram ovisnosti faznoga kuta pri različitim frekvencijama za sulfidnu (crnu) patinu s tri vrste elektrolita.....	30
<b>Slika 26.</b> Krivulje dobivene Tafelovom polarizacijom za bakar.....	33
<b>Slika 27.</b> Krivulje dobivene Tafelovom polarizacijom za broncu.....	34
<b>Slika 28.</b> Krivulje dobivene Tafelovom polarizacijom za ugljični čelik.....	35

## 7.2. Popis tablica

<b>Tablica 1.</b> Prikaz parametara za bakar dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	25
<b>Tablica 2.</b> Prikaz parametara za broncu dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	26
<b>Tablica 3.</b> Prikaz parametara za ugljični čelik dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	28
<b>Tablica 4.</b> Prikaz parametara za nitratnu (zelenu) patinu dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	29
<b>Tablica 5.</b> Prikaz parametara za nitratnu (zelenu) patinu dobivenih analizom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	31
<b>Tablica 6.</b> Prikaz parametara za bakar dobivenih metodom linearne polarizacije.....	32
<b>Tablica 7.</b> Prikaz parametara za bakar dobivenih analizom rezultata Tafelove polarizacije.....	33
<b>Tablica 8.</b> Prikaz parametara za broncu dobivenih metodom linearne polarizacije.....	33
<b>Tablica 9.</b> Prikaz parametara za broncu dobivenih analizom rezultata Tafelove polarizacije.....	34
<b>Tablica 10.</b> Prikaz parametara za ugljični čelik dobivenih metodom linearne polarizacije.....	35

<b>Tablica 11.</b> Prikaz parametara za ugljični čelik dobivenih analizom rezultata Tafelove polarizacije.....	36
<b>Tablica 12.</b> Prikaz parametara za nitratnu (zelenu) patinu dobivenih metodom linearne polarizacije.....	36
<b>Tablica 13.</b> Prikaz parametara za sulfidnu (crnu) patinu dobivenih metodom linearne polarizacije.....	37

## 8. ŽIVOTOPIS

Ivana Perković [REDACTED] pohađala je osnovnu školu “Braće Radić” u Zagrebu. Godine 2016. upisuje prirodoslovno-matematičku V. gimnaziju u Zagrebu, po čijem završetku upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje 2023. godine u Centralnom ispitnom laboratoriju (CIL-u) INA-e.

Koautor je rada Otmačić Ćurković, Helena; Perković, Ivana; Influence of electrolytes on the results of electrochemical tests, prezentiranog na međunarodnom skupu 12<sup>th</sup> ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, održanog 30. lipnja 2023. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

Vještine koje posjeduje su poznavanje engleskog jezika, poznavanje svih programskih alata Microsoft Office-a, programskih paketa Origin i Matlab te rad u laboratoriju. U slobodno se vrijeme voli baviti fizičkom aktivnošću poput trčanja i bicikliranja te slikanjem na platnu.