



---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

# POJAVI NA POVRŠINAH

---

## Interno gradivo

**izred.prof.dr. Regina Fuchs-Godec**

**izred.prof. dr. Urban Bren**

**Junij, 2019**

## KAZALO VSEBINE

1	ADSORPCIJA.....	5
1.1	Fizikalna adsorpcija: .....	5
1.2	Kemijska adsorpcija: .....	5
1.3	Ionska adsorpcija :.....	6
1.4	Termodinamika adsorpcije .....	6
1.5	Adsorpcijske izoterme: .....	6
1.6	Henry-eva adsorpcijska izoterma: .....	7
1.7	Freundlich-ova adsorpcijska izoterma:.....	7
1.8	Langmuir-jeva adsorpcijska izoterma:.....	8
1.9	Frumkin-ova adsorpcijska izoterma: .....	9
1.10	Temkin-ova adsorpcijska izoterma:.....	10
1.11	Flory-Huggins-ova adsorpcijska izoterma: .....	10
2	POVRŠINSKA NAPETOST .....	12
2.1	Merjenje površinske napetosti : Tenziometer .....	14
2.2	Omočljivost (omakanje): .....	14
2.3	Youngova enačba: .....	15
2.4	Metoda-naprava za merjenje omočljivosti (omakanje) .....	18
3	PAS – POVRŠINSKO AKTIVNE SNOVI.....	20
3.1	Prednosti PAS: .....	20
3.2	Klasifikacija PAS (surfaktantov) temelji po naravi hidrofilne glave: .....	20
3.3	Anionske PAS:.....	21
3.4	Kationske PAS:.....	21
3.5	Neionske PAS:.....	22
3.6	Amfoterne površinsko aktivne snovi (»zwitterioni«) : ion-dvojček .....	22
3.7	Primeri praktične rabe PAS.....	23
3.8	Kritična micelna koncentracija – CMC.....	24
3.9	Parametri, ki vplivajo na velikost CMC in na velikost micle .....	27
3.10	Hofmeister-jeva vrsta za anione:.....	27
3.11	Vpliv temperature na pomik CMC ionskih PAS: .....	28
3.12	Termodinamika micelizacije ionskega tipa PAS:.....	29
4	ELEKTRODNI PROCESI.....	32
4.1	Kemijske reakcije (redoks).....	32
4.2	Elektro-kemijske reakcije .....	32
4.3	Medfazna površina .....	33
4.4	Električna dvoplast .....	33

4.5	Elektrodne reakcije:.....	36
4.6	Elektrodní procesi: Hitrost prenosa naboja.....	37
4.7	Polarizacijska krivulja:.....	38
4.8	Tafel-ova ekstrapolacijska metoda.....	39
4.9	Polarizacijska upornost - $R_p$ .....	41
4.10	Konstanta hitrosti prenosa naboja: .....	42
4.11	Elektroplatiniranje ali galvanizacija .....	43
4.12	Potek elektroplatiniranja:.....	44
4.13	Prevleke moderne dobe: .....	47
4.14	Pametne, Funkcionalne in zaščitne prevleke .....	49

# POJAVI NA POVRŠINAH

Predstavitev predmeta:

**Spontani procesi:**

adsorpcija: opredelitev

adsorpcijske izoterme (izračuni)

PAS (Površinsko aktivne snovi, *Surfactants*)

glavne značilnosti

razvrstitev

delovanje

uporaba

**Vsiljeni procesi:**

Procesi pod vplivom zunanje sile (el.tok, napetost)

**Funkcionalne prevleke:**

# 1 ADSORPCIJA

je vezanje plinastih ali raztopljenih snovi na površini trdne snovi in je posledica delovanja različnih med-molekulskeh sil.

- fizikalna adsorpcija (fizisorpcija)
- kemijska adsorpcija (kemisorpcija)

## 1.1 Fizikalna adsorpcija:

- Med-molekulske vezi:
  - orientacijske (med polarnimi molekulami)
  - induksijske (med polarnimi in nepolarnimi molekulami)
  - disperzijske (Van der Waalsove interakcije, velja za nepolarne molekule)
- sproščena energija pri fizikalni adsorpciji je  $\approx 3\text{-}10 \text{ kJ/mol}$
- adsorbirane molekule ohranijo identiteto, ker se sprosti premalo energije za cepitev vezi
- je dinamični proces, kjer se vzpostavlja dinamično ravnotežje (dvosmerni proces: adsorpcija – desorpcija)
- je zelo hiter proces  $10^{-8} \text{ s}$ .

## 1.2 Kemijska adsorpcija:

- kovalentna vez; npr. med atomi na površini kovine in PAS (gre za pravo kemijsko vez, pri tem molekule adsorbata z ozirom na koordinacijsko število najdejo mesto na površini adsorbenta, da se v celoti povežejo)
- razdalja med površino in najbližjim adsorbiranim atomom je izredno majhna entalpije adsorpcije so neprimerno večje  $\approx -100\text{-}300 \text{ kJ/mol}$  ( $-400 \text{ kJ/mol}$ ), podobno kot je pri pravi kemijski reakciji
- poteka zelo počasi (od nekaj ur tudi do več dni)
- zelo težko je tako nastalo vez prekiniti (desorpcija je praktično neizvedljiva – ireverzibilni proces)
- če pa že, proces ni identičen; npr. na aktivnem oglju se adsorbira  $\text{O}_2$ , desorbira pa  $\text{CO}_2$ .

### 1.3 Ionska adsorpcija :

- Elektrostatski privlek med ioni (fizikalna adsorpcija)
- po energetskem učinku je bližje kemisorpciji
- po hitrosti pa fizikalni adsorpciji
- ionski izmenjevalci

### 1.4 Termodinamika adsorpcije

- število prostostnih stopenj se pri adsorpciji zniža (presežek energije molekul, ki so izgubile možnost gibanja se pretvorji v toplotno energijo, zato je adsorpcija eksotermen pojav,  $\Delta H < 0$ )
- pri prehodu plina v adsorbirano plast se njegova neurejenost zelo zniža, zato je  $\Delta S < 0 !!$
- nenzadnj je spontan proces, za katerega velja  $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Osnova za razlikovanje med fizisorpcijo in kemisorpcijo predstavljajo okvirne vrednosti za prosto Gibbsovo prosto energijo in sicer:

$$\Delta G \approx -20 \text{ kJ/mol} \text{ (in manj negativno) fizisorpcija}$$
$$\Delta G \approx -40 \text{ kJ/mol} \text{ (in bolj negativno) kemisorpcija}$$

### 1.5 Adsorpcijske izoterme:

Adsorpcijski proces se na splošno preučuje z adsorpcijskimi izotermami. Adsorpcijske izoterme so ilustrativni grafi, ki opisujejo interakcijo adsorbatov z adsorbenti. To je količina adsorbata na adsorbentu kot funkcija tlaka ali koncentracije pri konstantni temperaturi. Adsorpcijske izoterme zagotavljajo veliko več vpogleda v podrobnosti o adsorpcijskem procesu. V splošnem lahko zapišemo;

$$\Gamma = f(p, T) \dots \text{ kadar gre za adsorpcijo plinskih molekul}$$

$$\Gamma = f(c, T) \dots \text{ kadar gre za adsorpcijo snovi iz tekočine}$$

- funkcija je določena eksperimentalno in podaja število adsorbiranih molekul na enoto površine

$$\theta = \frac{\text{št. adsorbiranih molekul}}{\text{površina}}$$

ali relativna zasedenost adsorpcijskih mest

$$\theta = \frac{\text{št. zasedenih mest}}{\text{št. razpoložljivih mest}}$$

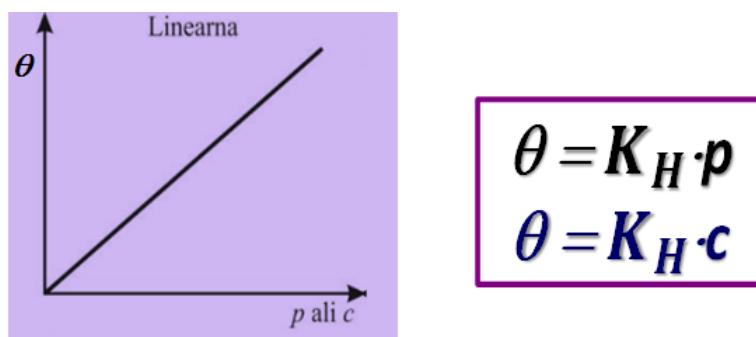
- izpeljanih je vrsta enačb **adsorpcijskih izoterem**, ki jih lahko uporabimo **pri napovedovanju ali določanju adsorpcije preiskovanega sistema.**

Najpogosteje omenjene/v praksi uporabljene:

- Langmuir-jeva
- Freunlich-ova
- Tempkin-ova
- Flory-Huggins-ova

## 1.6 Henry-eva adsorpcijska izoterma:

- Najbolj enostavna je **linearna** oziroma **Henryjeva izoterma**, ki jo opisuje Henryjeva adsorpcijska enačba

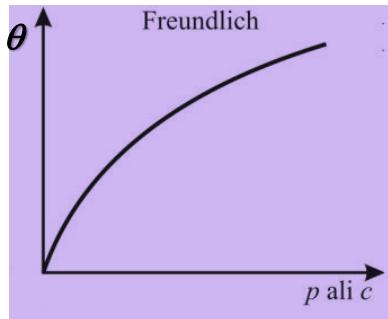


kjer ima adsorpcijska konstanta  $K_H$  enoto  $[m^{-2}Pa^{-1}]$  - plin in  $[L/m^2mol]$  - raztopina.  
Henryjeva izoterma predstavlja dober približek pri nizkih vrednostih .

## Freundlich-ova adsorpcijska izoterma:

Freundlich-ova izoterma velja za najpogosteje uporabljeni matematični model, ki običajno ustreza širokemu spektru eksperimentalnih podatkov. Ta izoterma daje izraz, ki vključuje tako površinsko nehomogenost, kot eksponentno porazdelitev aktivnih mest in njihovih energij. V splošnem lahko opredelimo:

- Večina površin je heterogenih, kjer na njih obstajajo vezavna mesta z **visoko afiniteto** in mesta z **nizko afiniteto**.
- Mesta z visoko afiniteto postanejo hitro zasedena, kar se odraža **v velikem začetnem naklonu krivulje** pri nizkih tlakih.



$$\theta = K_F p^{1/n}$$

$$\log \theta = \log K_F + \frac{1}{n} \log p$$

**p - tlak adsorbeta**  
**K<sub>F</sub>, n - značilni konstanti sistema**

Freundlich-ova enačba prikazuje odvisnost količine adsorbirane snovi od koncentracije raztopine (ali tlaka) pri konstantni temperaturi in ima naslednjo obliko:

c, p - ravnotežna koncentracija adsorbirane snovi

K<sub>F</sub> - Freundlichova konstanta

n - parameter, povezan z intenzivnostjo adsorpcije (močjo vezave na površino)

Konstanta K<sub>F</sub> je specifična za vsak sistem adsorbat-adsorbent in se nanaša predvsem na adsorpcijsko zmogljivost neke snovi. Višja vrednost za K<sub>F</sub> pomeni višjo adsorpcijsko zmogljivost. Konstanta 1/n je funkcija intenzivnosti adsorpcije (jakosti) in višja vrednost 1/n pomeni šibkejšo adsorpcijsko vez, medtem ko nižja vrednost 1/n pomeni močno adsorpcijsko vez. Če je vrednost 1/n zelo majhna, se naklon izoterme izniči (vodoravna črta), pravimo, da je ireverzibilna. Freundlich-ova enačba se običajno uporablja za razredčene raztopine in ozke intervale koncentracij.

## 1.7 Langmuir-jeva adsorpcijska izoterma:

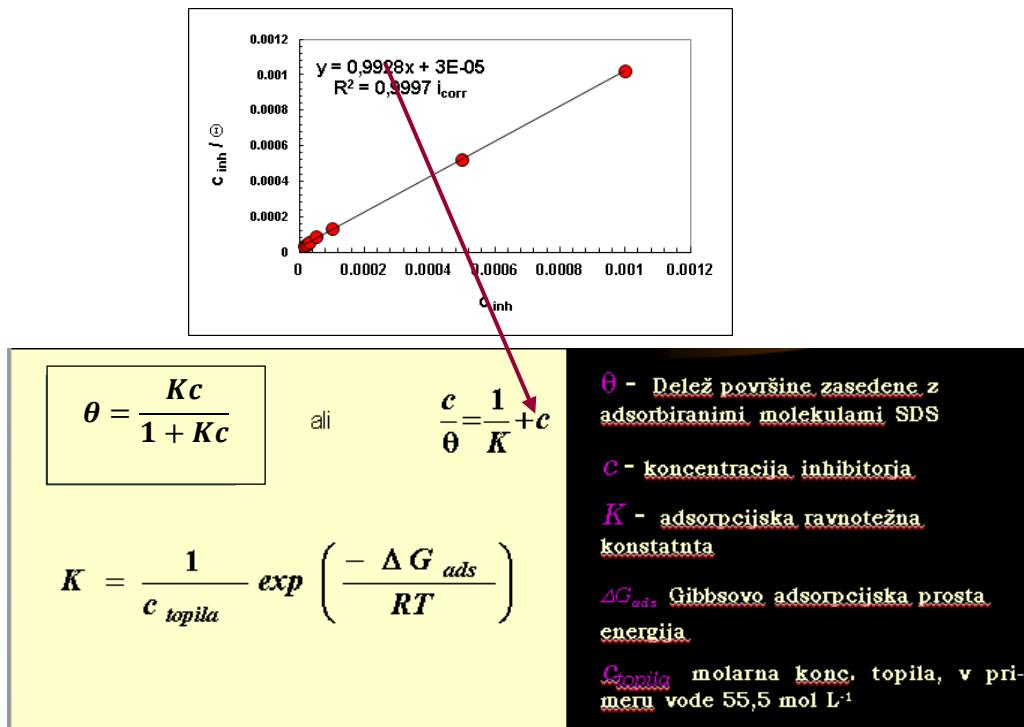
Langmuir-jeva adsorpcijska enačba:

$$\theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p}$$

- kjer je  $\theta$  relativna zasedenost adsorpcijskih mest, K<sub>L</sub> pa Langmuir-jeva konstanta.
- $\theta$  je največja možna količina adsorbiranih molekul, ki v Langmuir-jevem primeru predstavlja enojni oziroma monomolekularni sloj.
- ni interakcij med ioni oziroma atomi na površini.
- pri višjih zasedenostih opazimo nasičenje, saj naj bi bila vsa adsorpcijska mesta že zasedena.

- Langmuirjeva izoterma se bolj pogosto uporablja za popis adsorpcije iz raztopine kot za adsorpcijo plinov, prav tako pa je primerna za adsorpcijo na poroznih materialih.

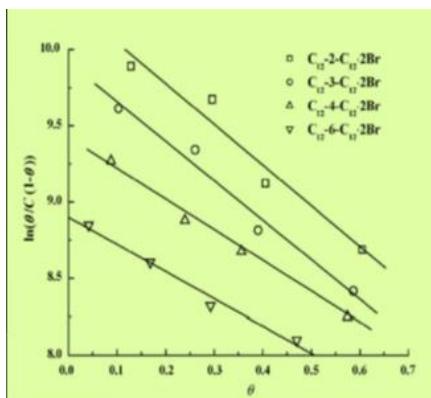
Primer adsorpcije inhibitorja v protikoroziji zaščiti (eksperimentalni podatki so v skladu z Langmuir-jevo adsorpcijsko izotermo, naklon  $\geq 1$ ).



## 1.8 Frumkin-ova adsorpcijska izoterma:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = kc$$

$$\ln \left[ \frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln k + 2a\theta$$



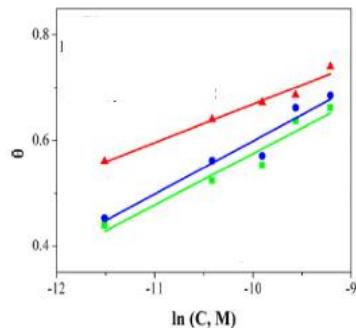
$a > 0$  - privlačne sile  
 $a < 0$  - odbojne sile

$a$  – merilo za interakcije med samimi molekulami adsorbata (inhibitorja)  
 $k$  – merilo za sposobnost adsorpcije (adsorpcijska konstanta)

## 1.9 Temkin-ova adsorpcijska izoterma:

$$\exp(\theta f) = K_{ads} c$$

$$K = \frac{1}{c_{solvent}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$



$f > 0$  med adsorbatom (inhibitorjem) in površino delujejo privlačne sile, kar še povečuje adsorpcijo-inhibicijo

$f < 0$  - odbojne sile

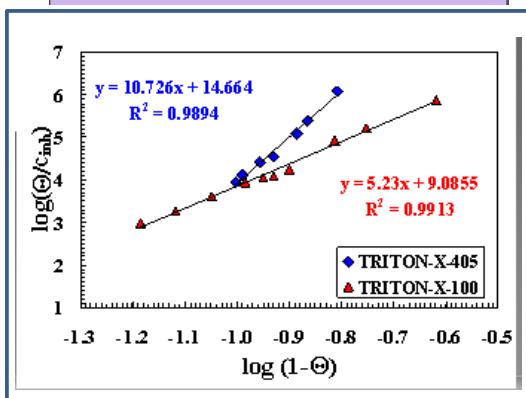
$K_{ads}$  (adsorpcijska konstanta)

## 1.10 Flory-Huggins-ova adsorpcijska izoterma:

Flory-Hugginsova izoterma temelji na substitucijskem modelu, pri katerem ena molekula organskega adsorbenta, adsorbiranega na površini elektrode nadomešča določeno število vodnih molekul:

$$\log\left[\frac{\theta}{c_{inh}}\right] = \log(xK) + x \log[1-\theta]$$

$$K = \frac{1}{c_{solvent}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$



$\Theta$  – delež površine zasedene z adsorbičnimi molekulami surf.

$c_{inh}$  – koncentracija inhibitorja

$K$  - adsorpcijska ravnotežna konstanta

$x$  – št. odrinjenih molekul vode pri adsorpciji ene molekule inhibitorja

$\Delta G_{ads}$  - Gibbsova adsorpcijska prosta energija

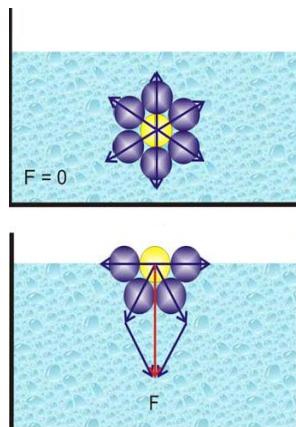
$c_{solvent}$  molarna koncentracija topila (v primeru vode je 55.5 mol L<sup>-1</sup>.)

## **Reference:**

1. Cary T Chiou, National Cheng Kung University, Fundamentals of the Adsorption Theory, Chapter 4, May 2003 DOI: 10.1002/0471264326.ch4
2. <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Adsorption>
3. Bruch, L.W., Milton W. Cole, and Eugene Zaremba. *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*. Mineola, NY: Dover Publications, 2007. [ISBN 978-0486457673](#).
4. Yang, R.T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2003. [ISBN 0471297410](#).

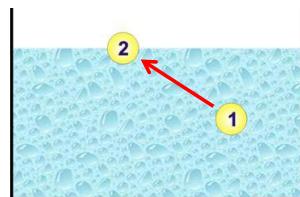
## 2 POVRŠINSKA NAPETOST

- Površinska napetost je lastnost interakcije na mejni ploskvi med dvema fazama.
- Površinska napetost je pojav, ki je značilen za kapljevine.
- Najpogosteje pojav vidimo kot vodno gladino, ki predstavlja medfazno mejo, saj nastane med tekočo vodo in plinastim zrakom.
- V nasprotju s plini so med molekulami kapljevin privlačne sile dovolj močne, da se kapljevine ne razširijo po vsem prostoru, ki jim je na voljo, ampak se držijo skupaj in imajo gladino (v posodi) ali delajo kapljice (proste v prostoru - dež).
- Ker se vsak atom oziroma skupina atomov poiškuša znebiti čim večjega deleža energije, se površina vodne kapljice preoblikuje v kroglico, ki ima največje razmerje med volumnom in površino (ali od vseh teles enakih volumnov ima krogla najmanjšo površino).



- V notranosti kapljevine je vsaka molekula obdana z vseh strani z drugimi molekulami, zato jo van der Waalsove sile (kohezijske sile) vlečejo enako v vse smeri in je rezultanta sil enaka nič.
- Na molekule, ki so na površini tekočine, delujejo močne sile molekul, ki so pod njimi, molekule iz plinske faze pa jih ne morejo kompenzirati. Zato kaže rezultanta sil v notranjost tekočine.
- Molekule na površini sledijo tej rezultanti in prehajajo iz površine v notranjost. Posledica tega bega površinskih molekul v notranjost tekočine je ta, da zavzame tekočina najmanjšo možno površino.
- V naravi spontano potekajo le tisti procesi, katerim se skupna energija sistema zniža.
- Medfazno površino med tekočino in plinom si lahko predstavljamo kot nekakšno opno ki se obnaša kot nek elastični balon, ki ga obdaja tekočina.
- Kadar želimo površino povečati, se morajo molekule iz notranjosti tekočine pomakniti proti površini. Molekule tekočine, ki so blizu površine imajo višjo

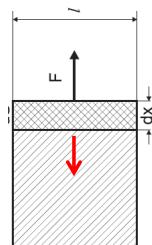
energijo kot tiste v notranjosti. Za to, da prenesemo molekulo iz tekočine na površino, je potrebno opraviti neko delo.



$$w = \gamma \Delta S$$

Sorazmernostni koeficient med delom in spremembo površine ( $\Delta S$ ) je površinska napetost ;  $\gamma / [\text{J/m}^2 = \text{N/m}]$

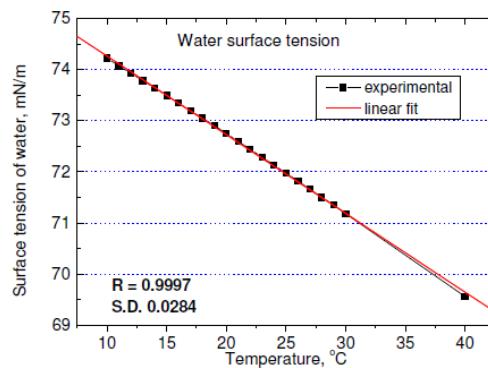
$\gamma$  – lahko definiramo tudi s pomočjo sile, ki deluje na rob gladine,  $F = \gamma l$ , kjer je  $l$  dolžina roba. Tudi tu je sorazmernostni koeficient površinska napetost .



$$\gamma = \frac{F}{l} \quad [\text{J/m}^2 = \text{N/m}]$$

Sila  $F$  je nasprotno enaka sili površinske napetosti. Sila površinske napetosti hoče površino zmanjšati.

Snov	Površinska napetost mN/m	Temperatura °C
voda	71.79	25
živo srebro	487	15
etanol	22.7	20
aceton	23.7	20

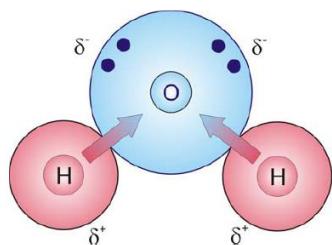


$\gamma$  – je odvisna od:

- moči med-molekulskih sil (večja sila – večja napetost)

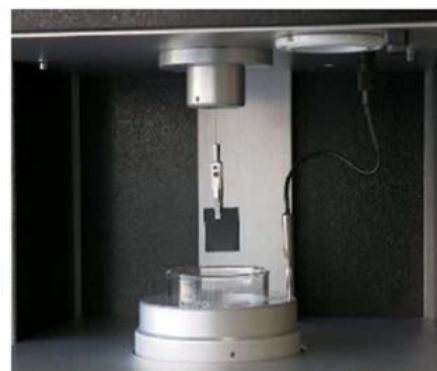
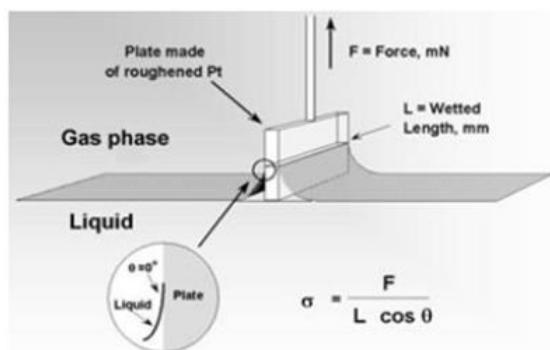
- velikosti molekul (večje molekule – manjša površinska napetost - PAS)
- temperature (pada s naraščanjem temperature) in se veča z viskoznostjo snovi
- v primeru polarnih molekul ali nabitih delcev - ionov (med njimi delujejo veliko večje privlačne elektrostatske sile, kot med nepolarnimi ali nevtralnimi molekulami). Večji kot je parcialni naboј iona, večje so sile – večja površinska napetost.

### Voda:



- težišče negativnega in pozitivnega naboja je ločeno, (dipoli) - elektronski par je bliže elektro-negativnejšemu atomu.
- iz tega razloga ima molekula močneje izražen polarni značaj.

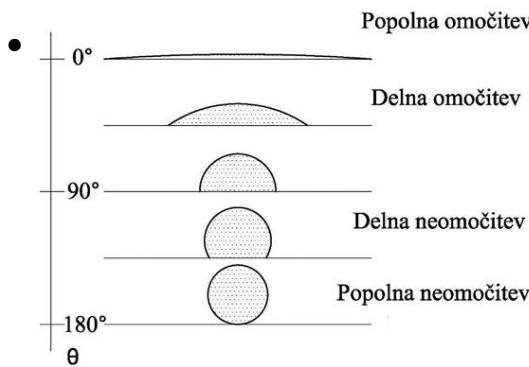
## 2.1 Merjenje površinske napetosti: Tenziometer



## 2.2 Omočljivost (omakanje):

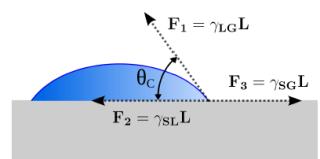
- Če na gladki površini trdne snovi leži kapljica kapljevine, imamo tri različne mejne površine.

- Ko kapljica miruje, oklepa tangentna na gladino kapljice ob stiku s trdno snovjo t.i. kot močenja ( $\theta_c$ ).



kot močenja je odvisen od površinskih napetosti;

- med plinom in kaplevino ( $\gamma_{LG}$ ),
- med kaplevino in trdno snovjo ( $\gamma_{SL}$ ) ter
- med trdno snovjo in plinom ( $\gamma_{SG}$ ).

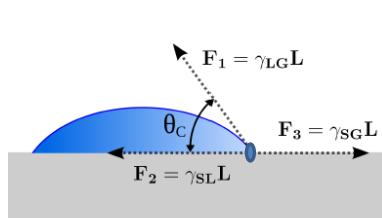


Na mejni črti prijemajo tri sile, katerih vsaka ima smer tangente na ustrezeno površino.

Mejna črta miruje (rob kaplevine se ne premika v vodoravni smeri , zato mora biti vsota vseh sil enaka nič.

- Površinska napetost med plinom in kaplevino je vedno pozitivna, (kohezijske sile med molekulami so večje kot med molekulami plina), zato imajo kapljice kaplevine v plinu vedno obliko krogle.

## 2.3 Youngova enačba:



$$F_3 = F_2 + F_1 \cos \Theta_C$$

$$\gamma_{SGL} = \gamma_{SL}L + \gamma_{LG}L \cos \Theta_C$$

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \Theta_C$$

$$\cos \Theta_C = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

kadar je trdna snov raje v stiku s plinom kot s kaplevino,

$$\cos \Theta_C < 0 \rightarrow \Theta_C > 90^\circ,$$

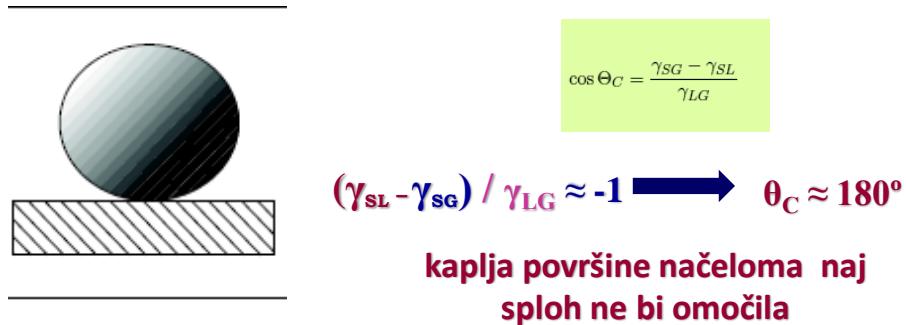
in kapljevina trdne snovi ne moči-(hidrofobnost)

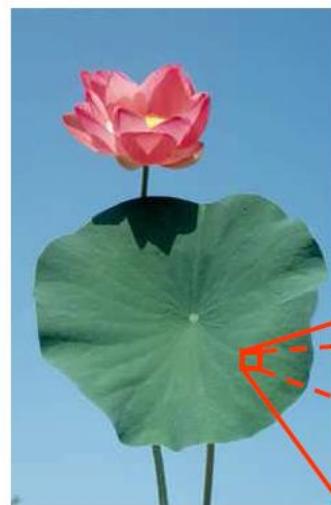


$$\cos \Theta_C = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

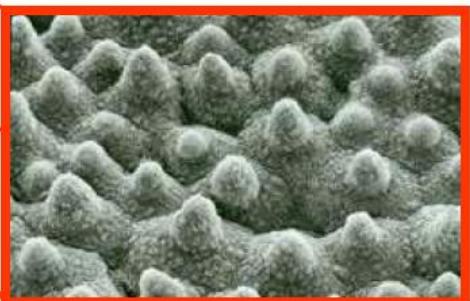
$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \gamma_{LG} \longrightarrow \theta_C = 0^\circ$$

- Kadar ima kot močenja vrednost  $\theta_c=0$ , le-to predstavlja popolnoma omočitev
- To je značilno za trdne snovi z visoko površinsko energijo ( $\gamma_{SG}$ ), na primer steklo ali plemenite kovine
- Med kapljevine, ki so sposobne popolne omočitve pa spadajo alkani ali silikonska olja (imajo nizko  $\gamma_{SL}$  in popolnoma omočijo steklo, jeklo in večino plastik).

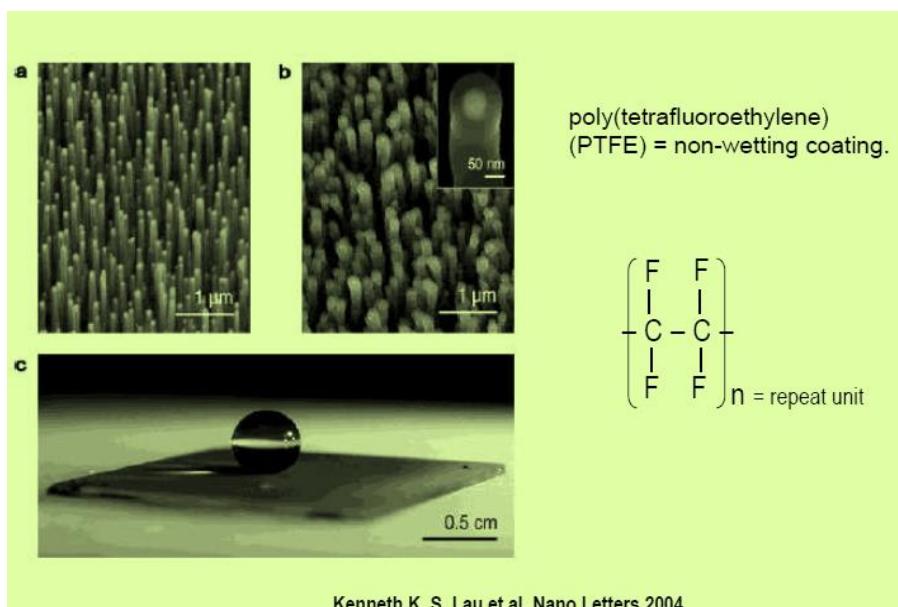




Listi lotusa so ekstremno hidrofobne in samočistilne površine



<http://www.youtube.com/watch?v=MFHcSrNRU5E>



## 2.4 Metoda-naprava za merjenje omočljivosti (omakanje)

### 1 Metoda sedeče kapljice (goniometrična metoda)

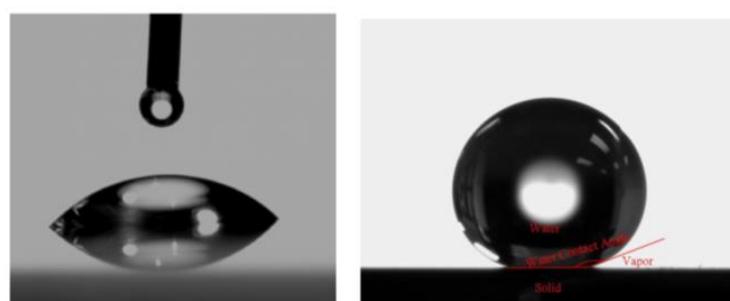
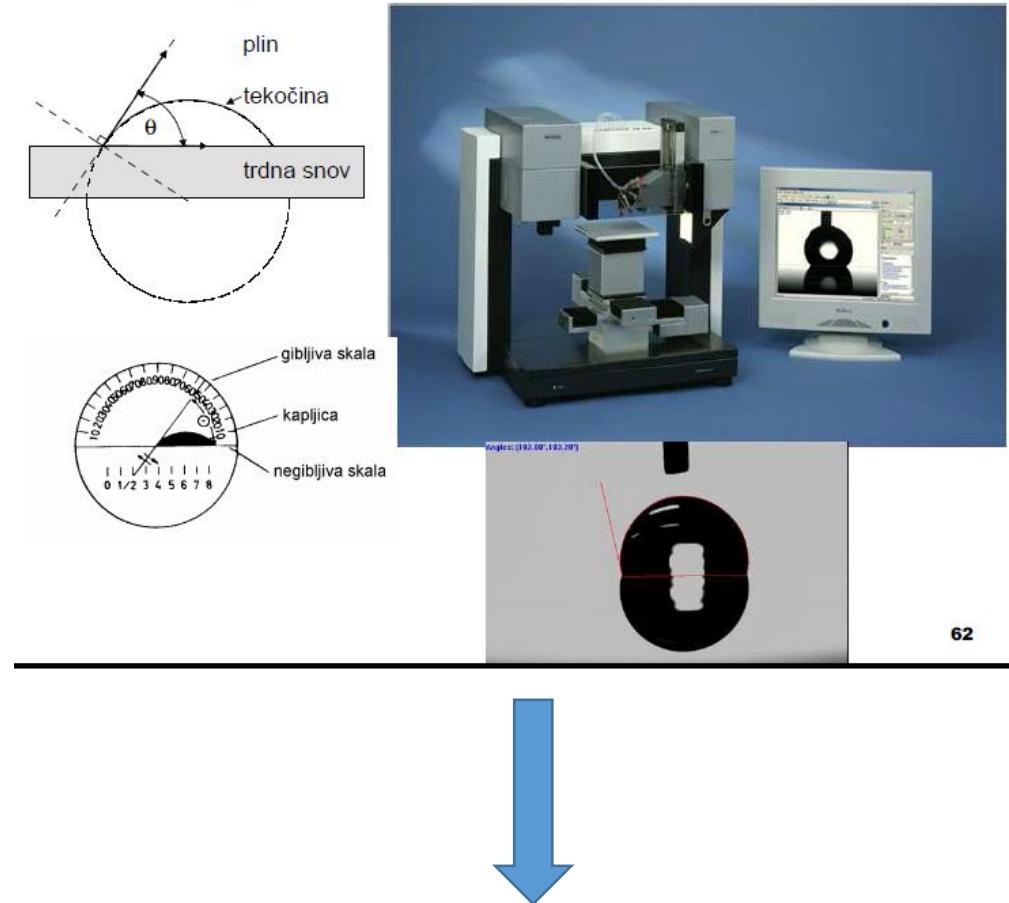


Fig. 13.2. Photographs of a water droplet on the hydrophilic and hydrophobic surfaces

[http://en.wikipedia.org/wiki/Contact\\_angle#Typical\\_contact\\_angles](http://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle#Typical_contact_angles)

[http://www.google.pl/imgres?imgurl=http://dailyheadlines.uark.edu/images/water/contact\\_angle.jpg&imgrefurl=http://dailyheadlines.uark.edu/](http://www.google.pl/imgres?imgurl=http://dailyheadlines.uark.edu/images/water/contact_angle.jpg&imgrefurl=http://dailyheadlines.uark.edu/)

določevanje kontaktnega kota: (softwear-sko podprta tehnika).

**Reference:**

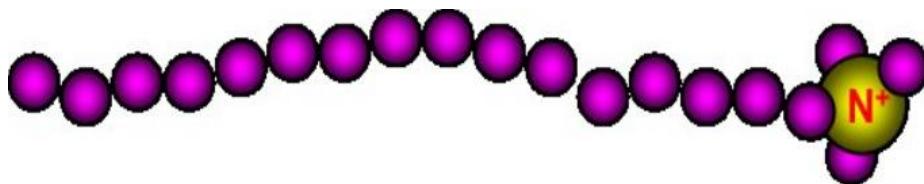
1. Pierre-Gilles de Gennes; Françoise Brochard-Wyart; David Quéré (2002). Capillarity and Wetting Phenomena—Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Alex Reisinger. Springer. [ISBN 978-0-387-00592-8](#). 8.
2. P. Atkins, J. Paula, ' Physical Chemistry. 10th Edition, Oxford University Press, Oxford, (2014).

### 3 PAS – POVRŠINSKO AKTIVNE SNOVI

- **Surfaktanti:** kopičijo se na fazni meji med dvema fazama (pozitivna adsorpcija)
- **Tenzidi:** vplivajo na spremembo površinske napetosti (jo znižujejo)
- **Amfifili:** imajo afiniteto do vode in olja

PAS so molekule sestavljene iz:

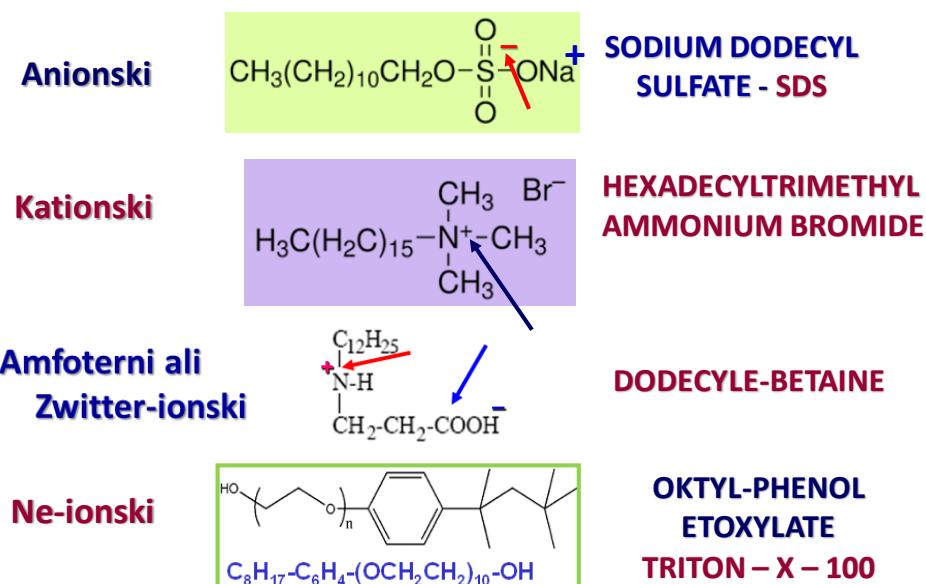
- polarne hidrofilne skupine - 'glava'
- nepolarne hidrofobne skupine - 'rep'



#### 3.1 Prednosti PAS:

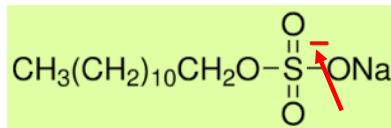
- visoka stopnja odziva - inhibicije že ob nizkih dodatkih surfaktanta
- zanemarljiva toksičnost
- relativno preprosta sinteza
- sprejemljiva cena

#### 3.2 Klasifikacija PAS (surfaktantov) temelji na naravi hidrofilne glave:



### 3.3 Anionske PAS:

V vodi disociirajo na negativno nabit ion PAS (Površinsko Aktivna Snov) (-COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ter pozitivno nabit proti-ion (mali Na<sup>+</sup>) ali veliki (amonijev ali amin).

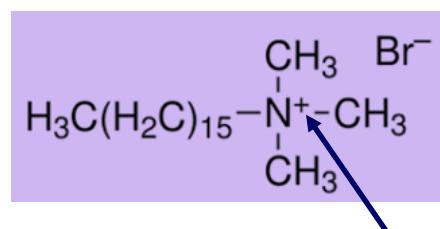


SODIUM DODECYL SULFATE – SDS

- relativno netoksični
- dobri solubilizanti (povečujejo topnost)
- prisotni kot sestavine v milu, detergentih
- medicinski šamponi
- emulgatorji (kreme)

### 3.4 Kationske PAS:

V vodi disociirajo na pozitivno nabit ion PAS, ter na negativno nabit proti-ion, običajno halogenid (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>).

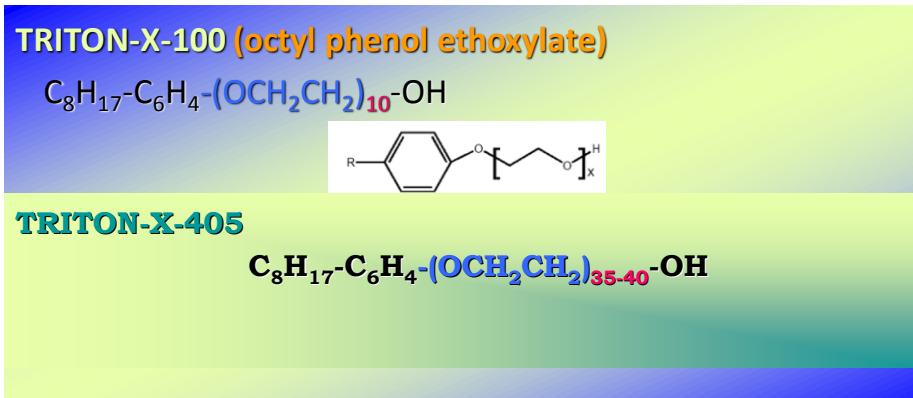


Heksadeciltrimetilamonijev bromid (dezinfektor)

- so večinoma toksični
- dobro se adsorbirajo na anionske površine,
- so dobra dezinfekcijska sredstva (za čiščenje ran in opeklin)
- stabilizatorji (konzervansi)
- kot sestavina regeneratorjev za lase, mehčala...

### 3.5 Neionske PAS:

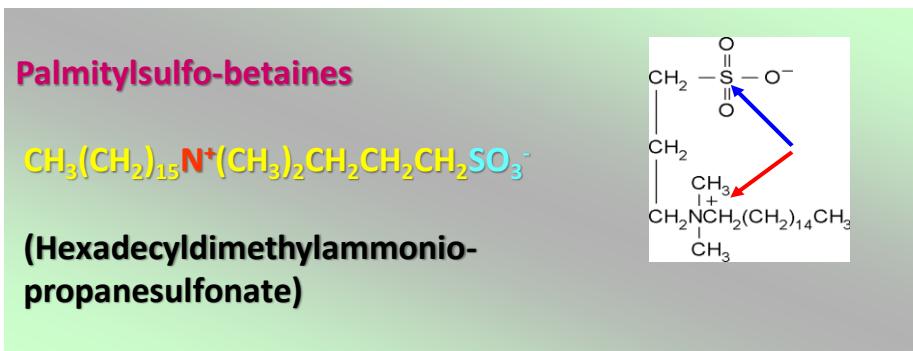
- Le-ti imajo hidroksilno skupino -OH ali polietilenoksidno verigo, - $(CH_2-CH_2-O)_n$ , različnih dolžin (TRITON-X), ki predstavlja hidrofilni ali polarni del molekule in je slabo ioniziran v vodi.



- dobri solubilizanti
- relativno netoksični
- običajno se mešajo z drugimi PAS (mešanice-inhibitorji)
- emulgatorji v kozmetiki, šamponi

### 3.6 Amfoterne površinsko aktivne snovi ('zwitterioni'): ion-dvojček

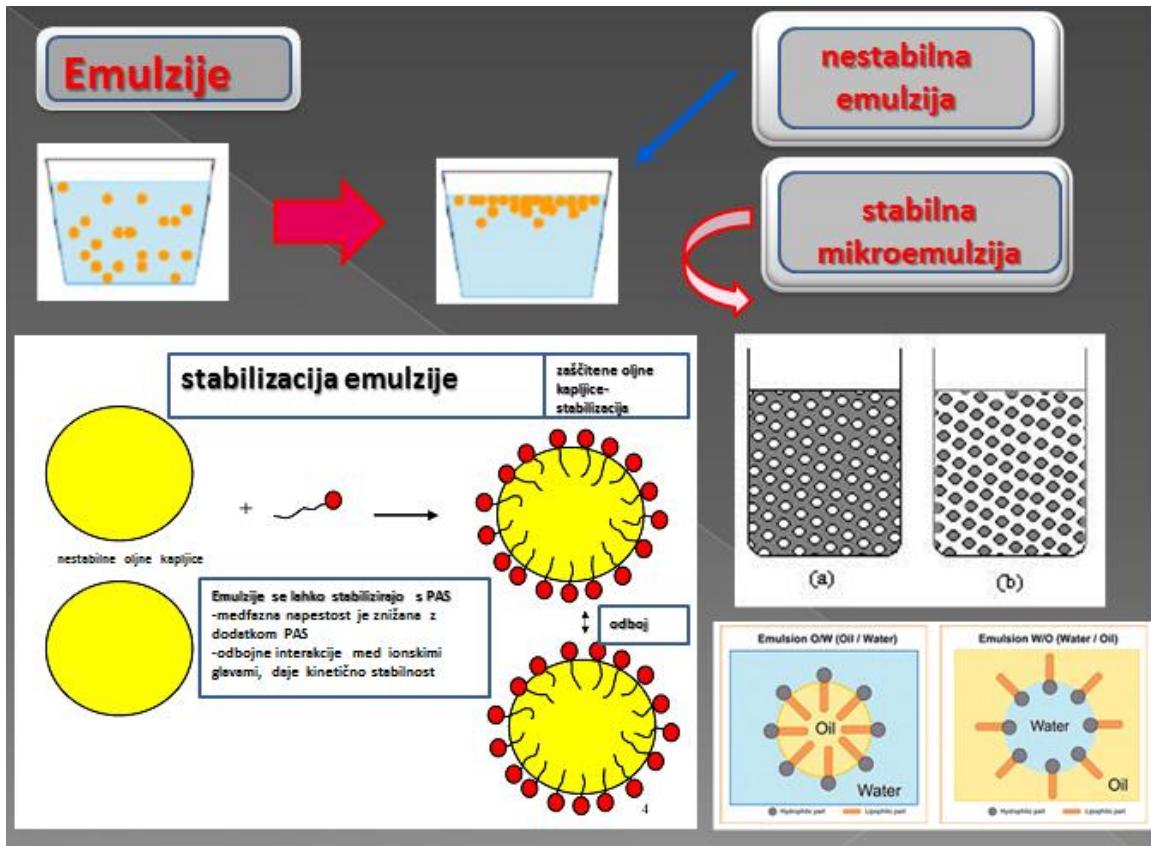
- V odvisnosti od pH so lahko v kationski, amfoterni ali anionski obliki. Glavni predstavniki te vrste surfaktantov so betaini in sulfobetaini, ki spadajo med sintetične produkte, ter aminokisline in fosfolipidi, ki so naravnega izvora.



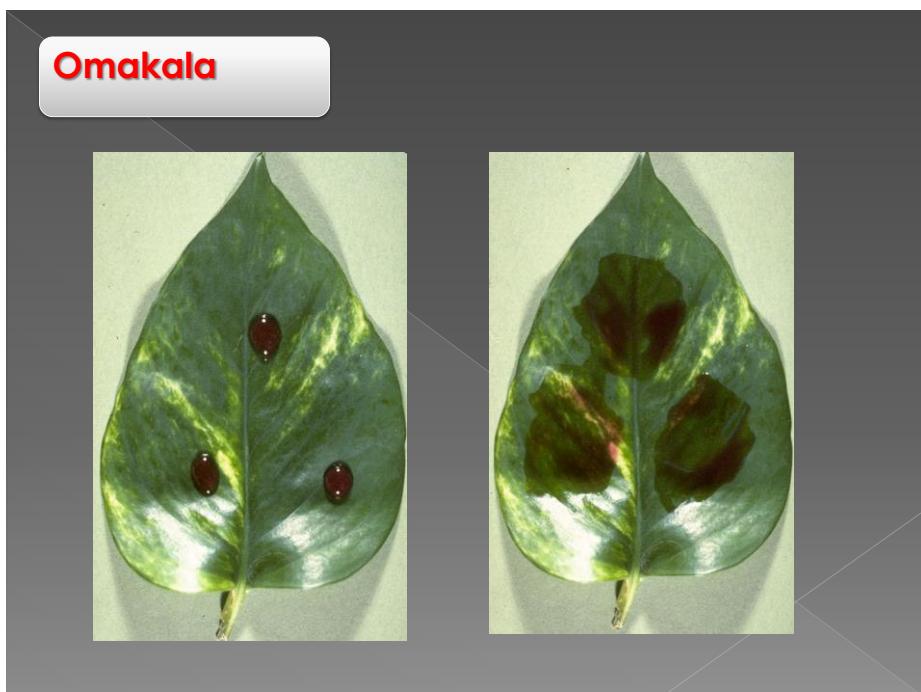
- parenteralna prehrana (pri odpovedi prebavil)
- blagi šamponi in detergenti
- emulgatorji (predvsem v farmacevtske namene)

### 3.7 Primeri praktične rabe PAS

- Mikroemulzije



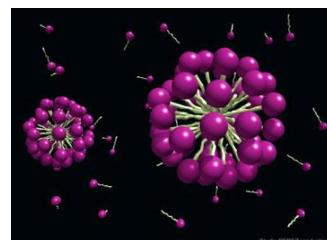
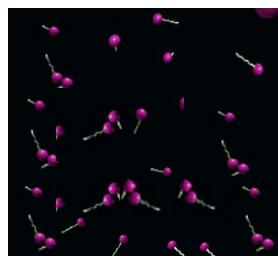
- Fitofarmacevtski izdelki



### 3.8 Kritična micelna koncentracija – CMC

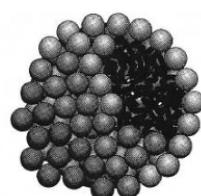
- je koncentracija pri kateri se začno spontano tvoriti 'agregati' oziroma micele in nad katero vse dodatne molekule PAS dodane v sistem preidejo v micele

$C_{inh}$  pod CMC (monomere)     $C_{inh}$  nad CMC (miceli)



**20 - 100**  
**št.molekul PAS v**  
**miceli**               $R < 10 \text{ nm}$

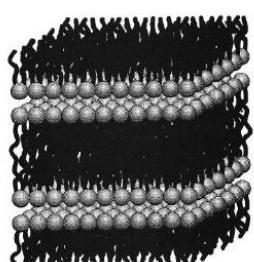
Osnovne oblike-formacije nastalih micel



Sferna micela



Obratna micela

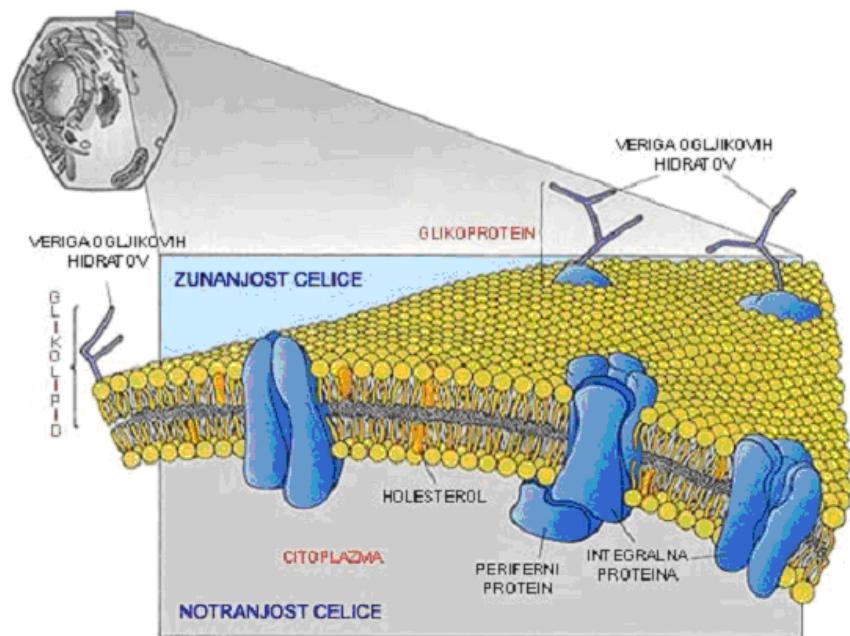


Planarni dvosloji

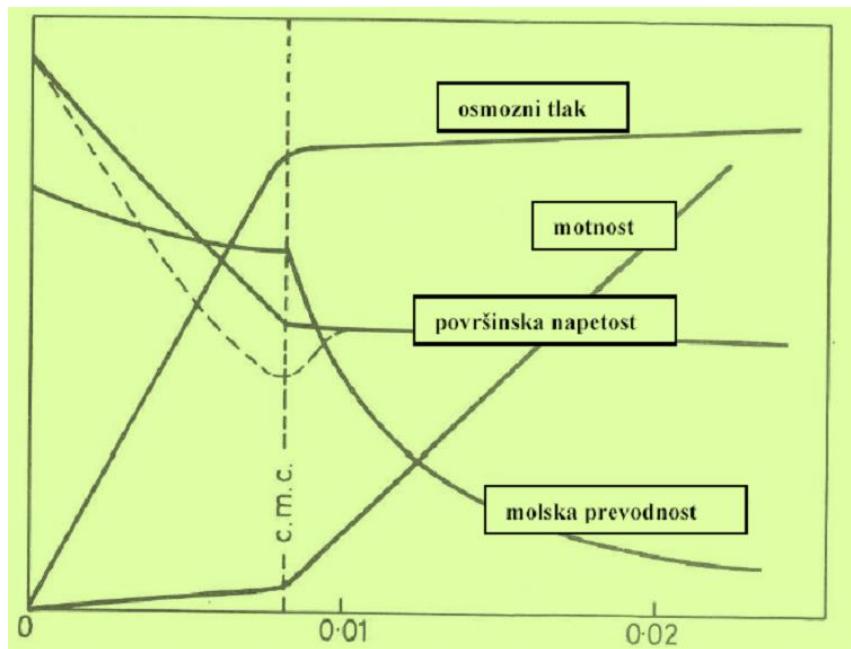


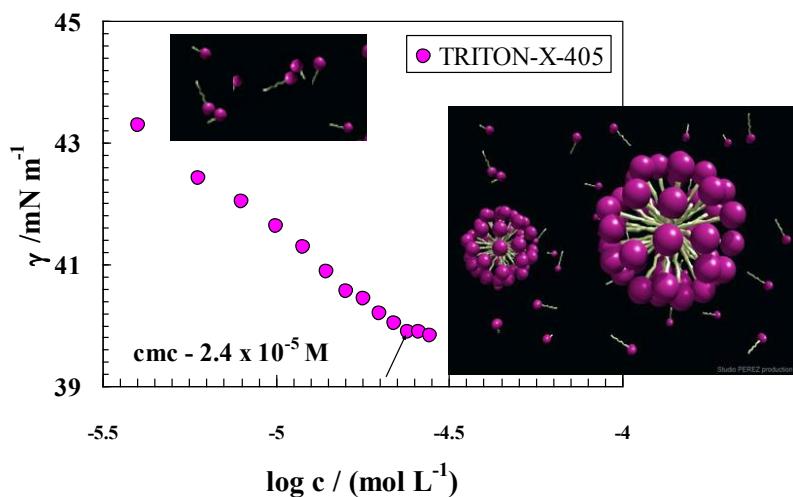
Cilindrična micela

Tudi biološka membrana ima ovojnico v strukturi – planarnega dvosloja.  
Zgradba biološke membrane:



- Drastična sprememba nekaterih fizikalnih veličin ob prehodu iz monomerne oblike molekul PAS v micerle omogoča natančno določevanje vrednosti CMC (osmotski tlak, površinska napetost, molska prevodnost, motnost in tudi gostota):



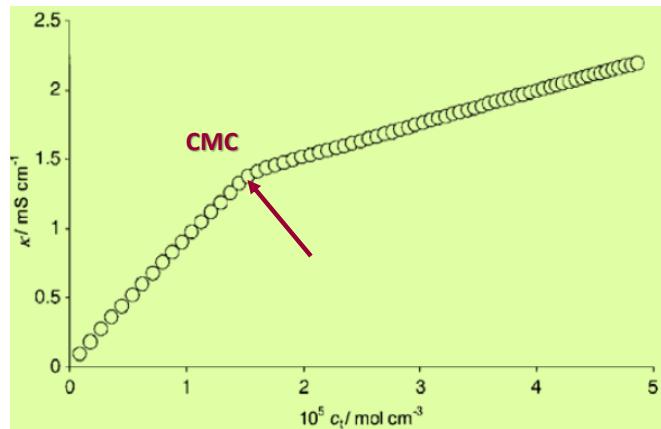


Grafično določevanje CMC za neionski surfaktant TRITON-X-405 na osnovi merjenja površinske napetosti.

PAS	cmc	masa micelije	Št. molekul v miceli Agregacijsko št.	molska masa
SDS	8.1 mmol/L	18000 g/mol	62	288.38 g/mol

Podatki CMC in agregacijsko število za anionski surfaktant SDS.

Grafična določitev CMC na osnovi merjenja specifične prevodnosti



### 3.9 Parametri, ki vplivajo na velikost CMC in na velikost micle:

dolžina alkilne verige:

- z večanjem št. C -atomov se manjša CMC
- CMC neionskih < CMC ionskih (vpliv protiiona)
- neionske tvorilo večje micle od ionskih
- struktura hidrofilne grupe
- temperatura
- dodatek elektrolita (Hofmeister-jeva vrsta)

### 3.10 Hofmeister-jeva vrsta za anione:

- Hofmeisterjeva vrsta je razvrstitveni teoretični pripomoček ustvarjen na podlagi eksperimentalnega dela. V vrsto so razvrščeni različni ioni glede na njihovo moč zvišanja ali znižanja topnosti amfifilov v raztopinah.



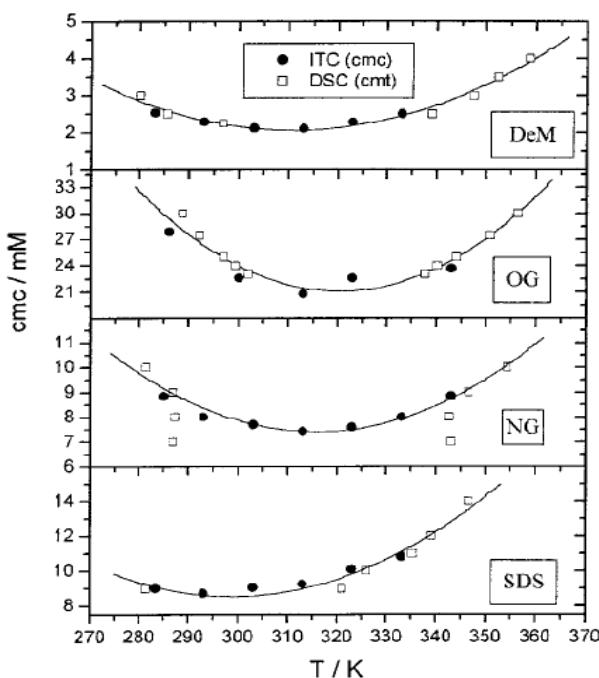
(structure-makers)	(structure-breakers)
tekmujejo s PAS za molekule vode znižujejo količino vode za hidratacijo micle	povečujejo topnost PAS hidratacija micle
stabilizirajo	destabilizirajo

- Za anione, ki se nahajajo v vrsti levo od kloridnega iona velja, da so to ioni, ki utrujujo strukturo vode (povzročajo izsoljevalni efekt – »salting-out effect«) in jih imenujemo **kozmotropi**. Za ione desno od kloridnega iona pa velja, da strukturo vode razgrajujejo in kot posledico imajo »salting-in effect« (kar pomeni povečana topnost amfifilov), pravimo jim **kaotropi**.
- Izsoljevalni efekt je mogoče opaziti, kadar so v raztopini prisotni tisti anioni, pri katerih je opažena visoka tendenca do tvorbe hidratacijskega ovoja. Kadar se takšni ioni nahajajo v raztopini skupaj z amfifili, se ti ioni močneje hidratizirajo kot polarni deli surfaktantov. Posledično se miceli tvorijo pri nižji koncentraciji surfaktanta. Obratno se zgodi v primeru, kadar so v raztopini ioni soli desno od kloridnega iona.
- Kadar so molekule vode v bližini večjih ionov, ki imajo manjšo gostoto naboja (npr. SCN<sup>-</sup>), so manj urejene in se prosto gibljejo. Takšne molekule lahko tvori-

jo več vodikovih vezi s polimerom, kar se kaže kot višji CMC kot v primeru, ko teh ionov ne bi bilo prisotnih v raztopini.

### 3.11 Vpliv temperature na pomik CMC ionskih PAS:

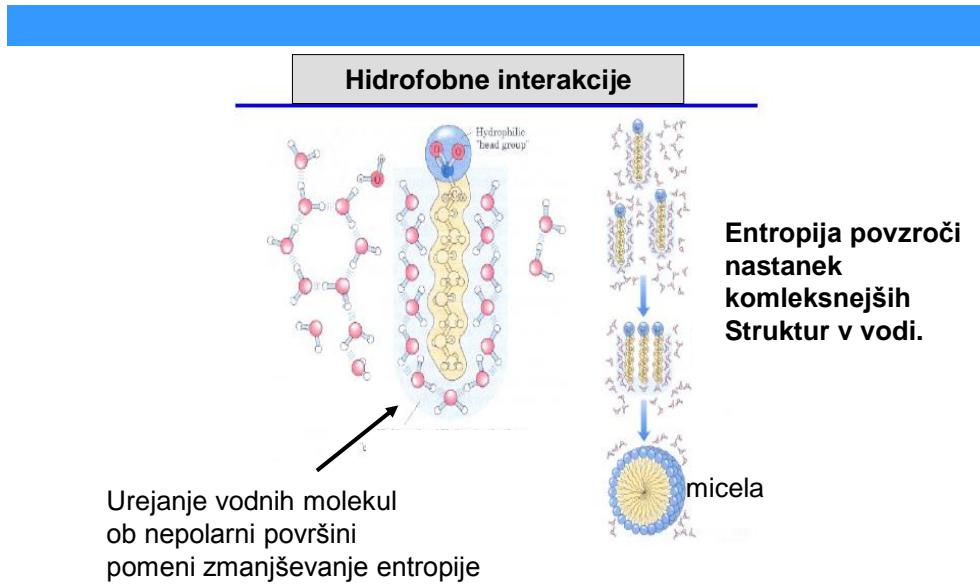
- Temperatura ima precejšen vpliv na kritično micelno koncentracijo tako pri ionskih kakor tudi pri neionskih zvrsteh PAS.
- Razlaga načeloma temelji na prevladovanju vpliva dveh procesov v zvezi s temperaturnim vplivom na spremembo vodne strukture, ki določa hidrofobno hidracijo ogljikovodikove verige površinsko aktivnih snovi (daljša veriga, nižji CMC) in hidratacijske lastnosti hidrofilnih skupin. Temperaturni vpliv poteka v intervalu med 20-50 °C.



- V splošnem velja, da ima pri točno določeni temperaturi najnižjo vrednost. Za ionski tip PAS velja, da ima odvisnost CMC od temperature značilno U obliko. Pri temperaturah, ki so nižje ali višje od  $T_{\min}$  pa vrednosti za CMC za ionske PAS naraščajo. Običajno je  $T_{\min}$  v bližini sobne temperature, kar pa ni pravilo, saj je le-ta v veliki meri odvisna od vrste PAS, torej od njihove zgradbe (dolžine hidrofobnega repa in kemijske zgradbe ionske glave).
- Začetno znižanje CMC je v povezavi z znižanjem hidrofilnih lastnosti molekul PAS zaradi manjše verjetnosti tvorbe vodikovih vezi, ki se z dvigom temperature zmanjšuje. Ali drugače povedano, dvig temperature zmanjša hidratacijo skupin ionske-hidrofilne glave, ki daje prednost micelizaciji pri nižji koncentraciji. Če temperaturo sistema dvigujemo še naprej, bo vpliv hidrofobnih skupin prevladal in CMC na nek način doseže svojo najnižjo

vrednost (minimum na krivulji). Po drugi strani razapljanje molekul površinsko aktivnih snovi v vodi povzroči, da hidrofobne skupine rušijo urejeno strukturo vodnih molekul v njihovi okolici. Poleg tega nadaljnje povečanje temperature povzroči tudi povečanje razgradnje vodne strukture, ki obdaja hidrofobne skupine, kar onemogoča micelizacijo.

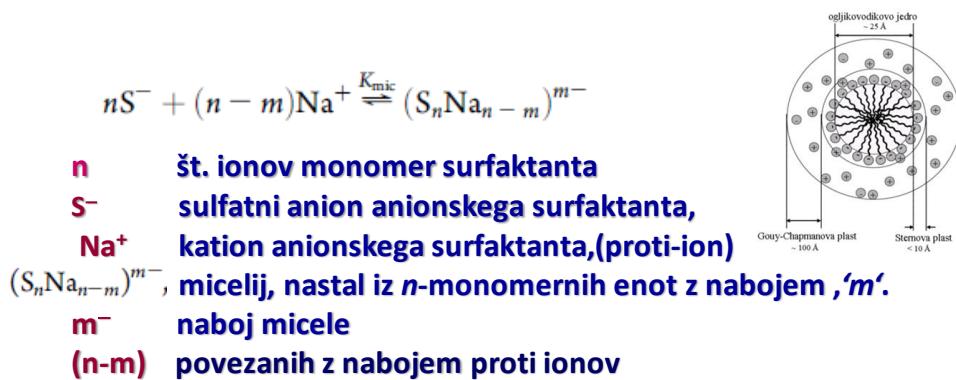
•



### 3.12 Termodinamika micelizacije ionskega tipa PAS:

#### Model aktivnosti :

Ta model predpostavlja disociacijsko – asociacijsko ravnotežje med monome-rami in micelami – ionske PAS



$$K_{\text{mic}} = \frac{[(S_n\text{Na}_{n-m})^{m-}]}{[S^-]^n [\text{Na}^+]^{n-m}}$$

ravnotežna konstanta monomere -micelije

$$\Delta_{\text{mic}} G^\circ = -RT \ln K_{\text{mic}}$$

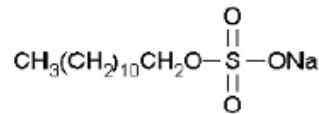
$$\frac{\Delta_{\text{mic}} G^\circ}{n} = \Delta_{\text{mic}} \bar{G}^\circ = - \frac{RT}{n} \ln [(\text{S}_n \text{Na}_{n-m})^{m-}] + RT \ln [\text{S}^-] + (1-\alpha)RT \ln [\text{Na}^+]$$

$$\beta = 1 - \frac{m}{n}$$

$$\alpha = \frac{m}{n}$$

$$n > 50$$

$$\frac{n-m}{n} = 1 - \frac{m}{n} = 1 - \alpha$$



$\alpha$  - stopnja disociacije proti-iona  
 $\beta$  stopnja vezave proti-iona na micelo

$$\text{CMC}, [\text{S}^-] \approx [\text{Na}^+] \approx \text{CMC}$$

če velja, da je koncentracija surfaktanta zelo blizu CMC

$\Delta G_{\text{mic}}$  je enak spremembi standardne Gibbsove proste energije za prenos enega mola unimer iz neasociiranega stanja v raztopini v micelo.

$$\frac{\Delta_{\text{mic}} G^\circ}{n} = \Delta_{\text{mic}} \bar{G}^\circ = - \frac{RT}{n} \ln [(\text{S}_n \text{Na}_{n-m})^{m-}] + RT \ln [\text{S}^-] + (1-\alpha)RT \ln [\text{Na}^+]$$

če velja, da je koncentracija surfaktanta zelo blizu CMC

$$\overline{\Delta_{\text{mic}} G^\circ} \approx RT(2 - \alpha) \ln \text{CMC}$$

$$\overline{\Delta_{\text{mic}} G^\circ} \approx RT(2 - \alpha) \ln X_{\text{CMC}}$$

$\alpha$  - stopnja disociacije proti-iona

$$X_{\text{CMC}} = \frac{c_{\text{CMC}}}{c_{\text{CMC}} + c_{\text{topila}}} \quad \uparrow 55.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Izračun termodinamskih količin micelizacije ionskega tipa PAS

$$\Delta H_{\text{mic}}^0 = -RT^2 \left[ (2 - \alpha) \left( \frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_P - \ln X_{\text{CMC}} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\Delta H_{\text{mic}}^0 = -(2 - \alpha) RT^2 \left( \frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta G_{\text{mic}}^0 = \Delta H_{\text{mic}}^0 - T \Delta S_{\text{mic}}^0$$

**Reference:**

1. D.F.Evans, H.Wennerström, The colloidal domain, Wiley-VCH, Canada, 1999.
2. R.J.Hunter, Foundations of Colloid Science, Oxford, University press, 2001.
3. J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, 3rd Ed, 2011 Elsevier.

## 4 ELEKTRODNI PROCESI

### 4.1 Kemijske reakcije (redoks)

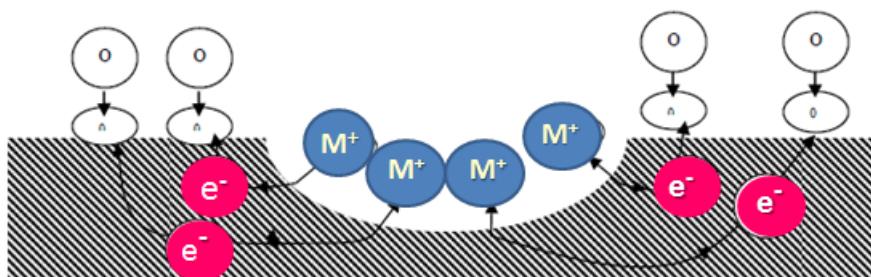
- za kemijske redoks-reakcije je značilno da potekajo (prenos  $e^-$ ) kjer koli v prostoru (znotraj elektrolita) – so homogene redoks reakcije.
- edini pogoj je, da se ustrezeni ionski vrsti približata na razdaljo (dovolj blizu), ki omogoča prenos elektrona. Ta prehod elektrona ni usmerjen in je možen prav v vse smeri (brez rezultirajočega el.toka).
- energetske spremembe kemijske reakcije se odražajo v obliki toplotne spremembe (dvig ali spust temperature).

### 4.2 Elektro-kemijske reakcije:

- so kemijske reakcije, pri katerih pride do kakršnekoli spremembe zaradi prenosa elektrona



- so tipične heterogene kemijske reakcije, ki potekajo na fazni meji trdno / tekoče
- prenos elektrona poteka v zelo tankem sloju elektrolita, ki je v neposrednem kontaktu s površino - medfazna površina
- Prenos elektronov je usmerjen pravokotno na fazno mejo, medtem, ko sta procesa oksidacije in redukcije prostorsko ločena.(ena elektroda je izvor elektronov, druga jih porablja, teče el. tok)



- premik elektronov z enega na drugo mesto je zaradi dobre električne prevodnosti kovin **le neznatno oviran**.
- električna upornost je lahko precejšnja zaradi ustreznega premikanja ionov v raztopini, saj je **specifična upornost elektrolitov** reda velikosti  $1\Omega\text{m}$  oziroma  $10^6$  krat večja od **specifične upornosti kovin** (se izkorišča v namene korozjske zaščite).

vrsta prevodne snovi	specifična upornost ( $\Omega\text{m}$ )
Aluminij	$2,26 \times 10^{-8}$
Baker	$1,59 \times 10^{-8}$
Cink	$5,64 \times 10^{-8}$
Železo	$8,53 \times 10^{-8}$
Kositer	$10,48 \times 10^{-8}$
Svinec	$19,8 \times 10^{-8}$
Nemagnetna jekla	$69 \times 10^{-8}$
Magnetna jekla	$57 \times 10^{-8}$
Morska voda	1-10
Ilovica in glina	20-35
Šota	25-40

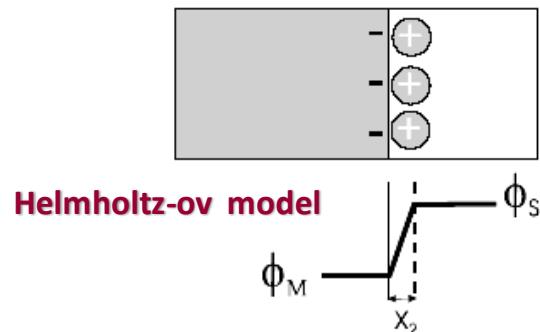
### 4.3 Medfazna površina:

- osnovna značilnost medfazne površine je pojav '**padec napetosti**', ki se ustvari (pojavi) skozi njeno debelino.
- ta padec napetosti je **razlika** med **potencialom elektrode** in potencialom na strani **raztopine**, te razlike v potencialu se eksperimentalno; direktno **ne da izmeriti**.
- Ne glede nato, da razliko potenciala na medfazni površini ne moremo eksperimentalno določiti, pa jo lahko pridobimo preko **standardnih elektrodnih potencialov** (to so **potenciali galvanskih členov** kadar skozi njih ne teče električni tok).
- termodinamski izračuni povedo, da če je padca napetosti le za nekaj voltov, je rezultirajoče **električno polje v rangu velikosti** med več  $\text{kVm}^{-1}$  do  $\text{MVm}^{-1}$ .

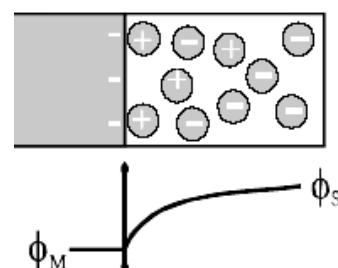
### 4.4 Električna dvoplast:

- pri potopitvi kovine v elektrolit pride na fazni meji do **ločevanja nabojev** kar ima za posledico nastanek **električne dvoplasti** (dvojni sloj, dvojna plast).
- **Električni dvosloj** se formira, da bi se **nevtraliziral naboj na površini**. Pri tem nastane **električni potencial** med **površino** in katerokoli točko v **raztopini**. (seveda pa ta vpliv pojenja z razdaljo od površine elektrode).

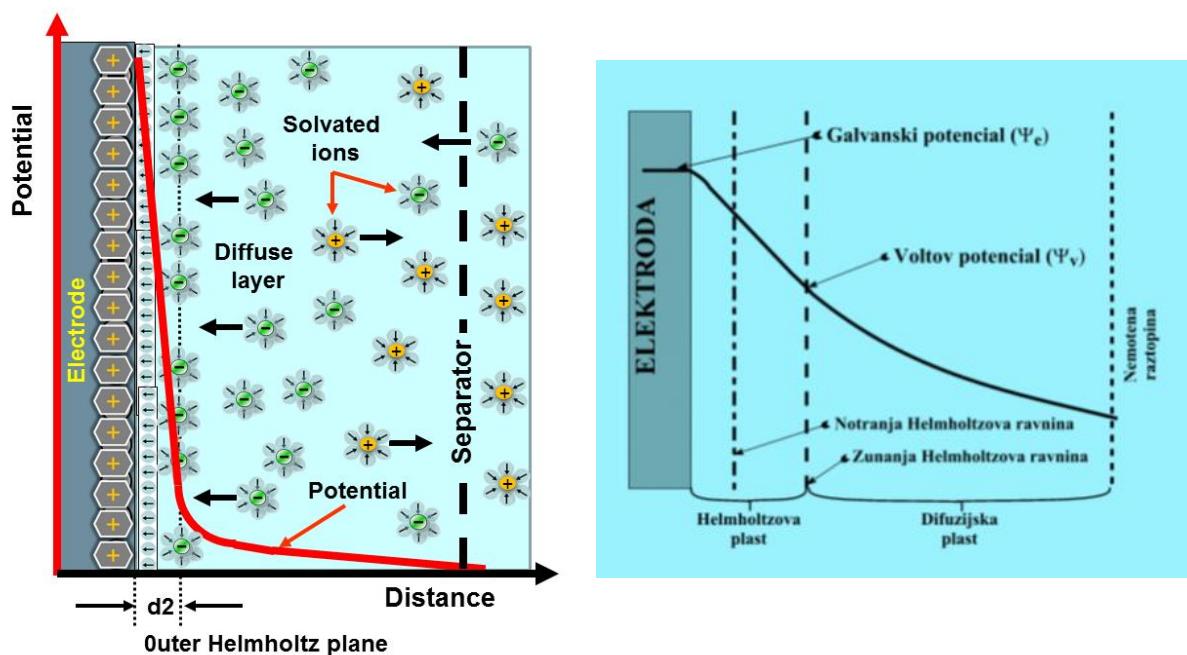
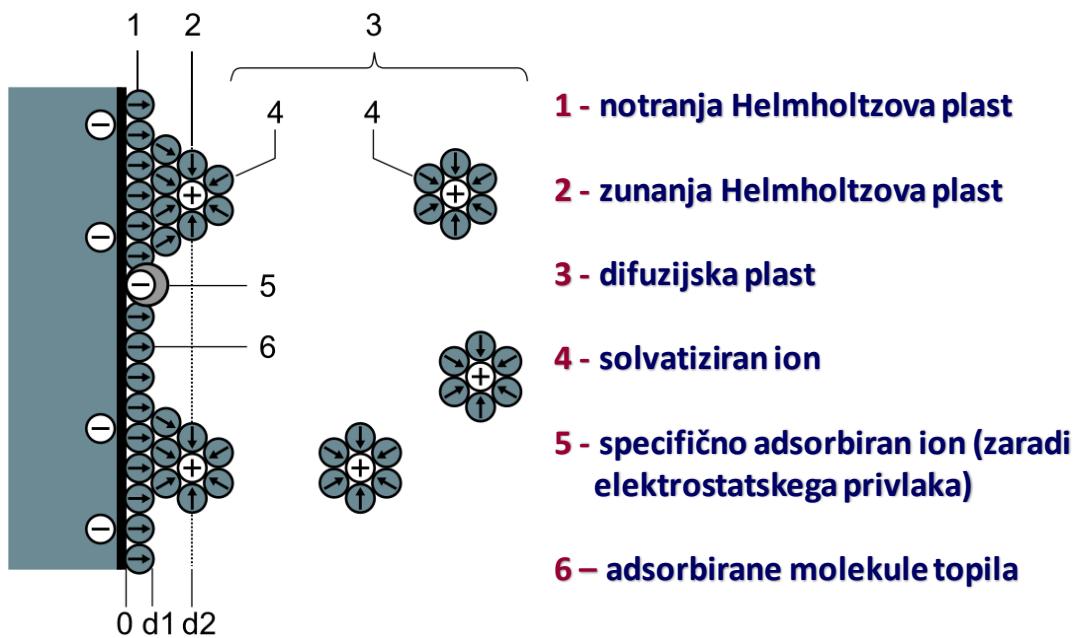
- **Helmholtz-ov** model temelji na enostavni aproksimaciji, da se naboje ionov na površini preprosto nevtralizira z nabojem protonov iz elektrolita, ki so na razdalji od površine, enaki premeru iona v raztopini.



**Gouy-Chapman-ov  
model**



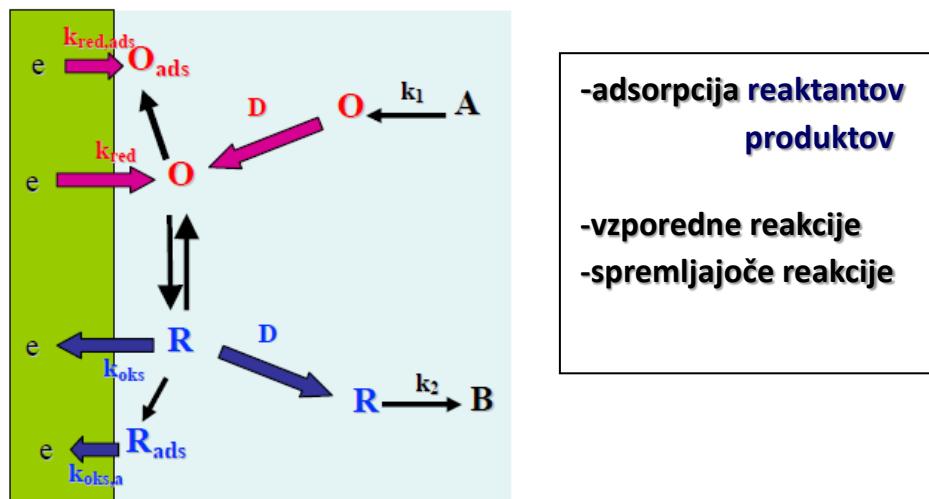
- V **Gouy-Chapman-ovem** modelu je porazdelitev nabojev ionov kot funkcija oddaljenosti od kovinske površine. Tako se električni potencial eksponentno zmanjšuje od površine tekočine.
- Končna različica dvojnega sloja, veljavna danes je kombinacija obeh modelov linearne odvisnosti – padec potenciala v notranji Helmholtzovi plasti, ter eksponentni padec v sosednji difuzijski plasti (z oddaljenostjo od površine elektrode se privlak zmanjšuje ter posledično tudi električni potencial).



## 4.5 Elektrodne reakcije:

v najpreprostiji obliki ima najmanj **3 stopnje**:

- prenos reaktanta do površine elektrode
- prenos naboja
- prenos produkta od elektrode nazaj v raztopino



Zelo pomembno, je poznavanje celotnega mehanizma elektrokemijske reakcije, ker vsak posamezni segment lahko vpliva na smer in hitrost celokupne reakcije (odločujoča je zmeraj najpočasnejša reakcija).

### Primer:

Mehanizem izločanja vodika na kovinskih elektrodah iz vodne raztopine vedno spremišča kemisorpcija vodika na površino kovinske elektrode.



### Zaželena reakcija (2)

Če je reakcija izločanja vodika zaželena bomo izbrali kovino, ki tvori z vodikom srednje-močno vez M-H (Ni, Pt). Kajti visoka energija vezi M-H povečuje hitrost reakcije (1) in znižuje hitrost reakcije (2).

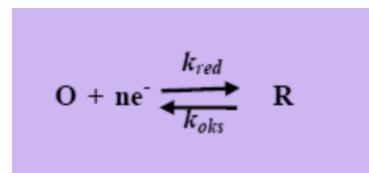
### Nezaželena reakcija izločanja vodika (2)

V primeru da ne želimo reakcije izločanja vodika, izberemo Pb, Hg ali Cd elektrodo, ki imajo zelo visoko energijo vezi M-H.

## 4.6 Elektrodní procesi: Hitrost prenosa naboja

Prenos elektronov na medfazni površini elektroda/raztopina predstavlja usmerjen tok naboja, ki ga beležimo kot električni tok v zunanjem tokokrogu.

Za najpreprostejšo elektrokemijsko reakcijo, ki poteka v obe smeri lahko zapišemo hitrost z naslednjima enačbama.



$$v_{red} = -\frac{dN_o}{Adt} = k_{red} c_{o,x=0} \quad [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}]$$

$$v_{oks} = -\frac{dN_R}{Adt} = k_{oks} c_{R,x=0} \quad [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}]$$

$c_{o,x=0}, c_{R,x=0}$  = Koncentracija reaktanta oz. produkta na površini elektrode

$k_{oks}, k_{red}$  = Konstanta hitrosti reakcije prenosa elektrona (oksidacija, redukcija)  $\text{cm s}^{-1}$

$N_o, N_R$  = Množina oksidirane ali reducirane snovi

Za razliko od homogenih kemijskih reakcij, pri katerih je konstanta reakcijske hitrosti odvisna samo od temperature v skladu z Arrheniusovo enačbo, sta konstanti hitrosti  $k_{oks}$  in  $k_{red}$  odvisni še od potenciala elektrode. Zato lahko za elektrokemične reakcije rečemo, da so električno aktivirane za razliko od kemijskih, ki predstavljajo termično aktivirane reakcije.

**Običajno hitrost elektrokemijske reakcije izrazimo z gostoto toka**

$$v_{red} = k_{red} c_{o,x=0} \quad j = \frac{I}{A} \quad [\text{A/cm}^2] \quad J_{red} = n F k_{red} c_{o,x=0}$$

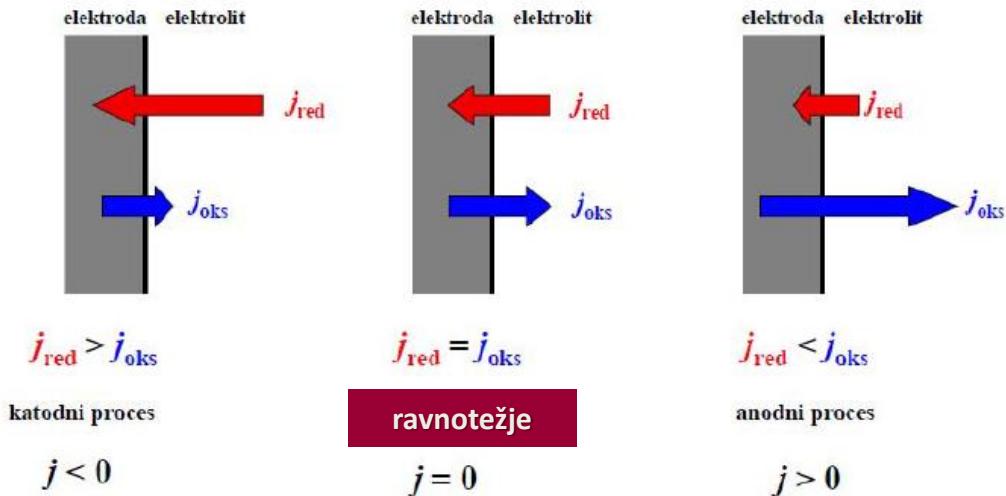
$$v_{oks} = k_{oks} c_{o,x=0} \quad \leftarrow \quad v = \frac{j}{nF} \quad [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^2] \quad \downarrow \quad J_{oks} = n F k_{oks} c_{R,x=0}$$

parcialna gostota anodnega in katodnega toka

Celoten (neto) tok, ki teče v celici, merimo kot razliko med gostoto anodnega (oksidacijskega) ( $J_{oks}$ ) in gostoto katodnega (reduksijskega) ( $J_{red}$ ) toka:

$$j = j_{oks} - j_{red}$$

Neto tok = razlika parcialnih gostot toka

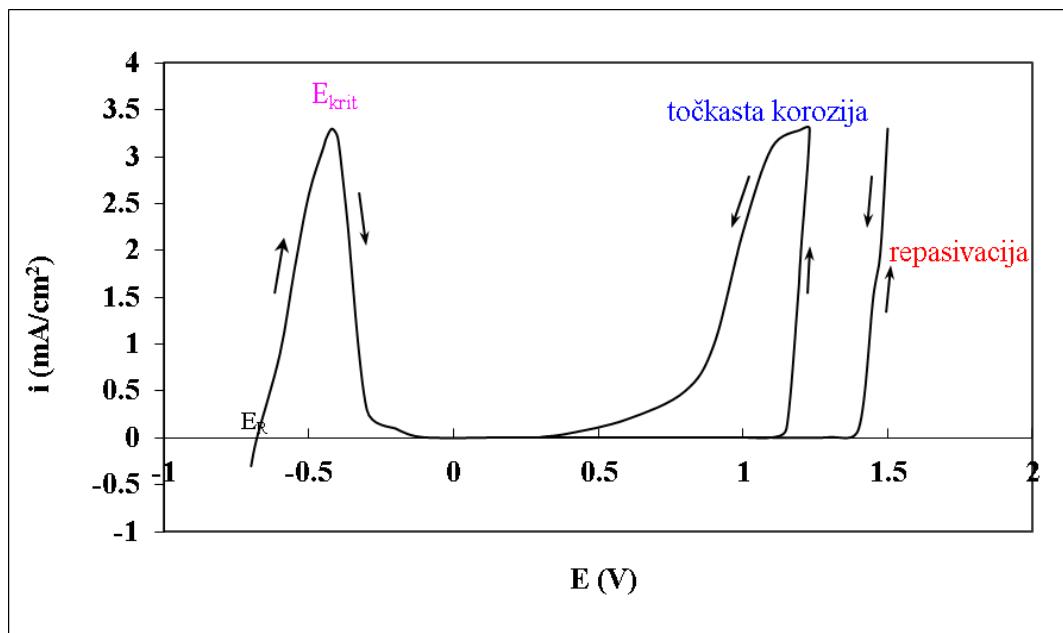


Kadaj je  $j > 0$  je tok pozitiven in je torej neto proces oksidacija ter prevladujejo anodne reakcije, če je tok negativen  $j < 0$  pa katodne reakcije.

## 4.7 Polarizacijska krivulja:

Na področju raziskav korozije se v glavnem uporablajo elektrokemijske metode, ki imajo osnovo v teoriji mešanega potenciala (skupna hitrost vseh reakcij oksidacij je enaka skupni hitrosti redukcij) in v Faradayevem zakonu. V ta sklop metod spadajo potenciodinamska polarizacija, ciklična potenciodinamska polarizacija, merjenje polarizacijske upornosti, potenciostatska in galvanostatska metoda. Prednost teh metod je relativno kratek čas merjenja, velika natančnost ter možnost zveznega spremeljanja korozijskih procesov. Slaba stran teh metod je motnja, ki jo povzročimo v korozijskem procesu z zunaj vsiljeno polarizacijo. Elektrokemijske metode so nepogrešljive pri proučevanju pasivacije, anodizacije, katodne in anodne zaščite, ter pri nadzorovanju žrtvovanih prevlek na kovini in pri študiju različnih oblik korozije. Kovine, ki se pasivirajo imajo tri območja obnašanja: *aktivno*, *pasivno* in *transpasivno*. Vsa omenjena področja najlepše ilustrira klasična anodna polarizacijska krivulja. Aktivno raztopljanje kovine poteka od mirovnega potenciala  $E_R$ , kjer je neto tok enak nič ( $j = 0$ ) do tako imenovanega kritičnega potenciala  $E_{krit}$  (anodni vrh). V tem potencialnem območju hitrost raztopljanja narašča in v klasičnem primeru, v skladu s Tafel-ovo enačbo, dobimo eksponentno rast toka. S povečanjem potenciala nad  $E_{krit}$  sledi izrazit padec gostote toka in hitrosti raztopljanja, ki ostaja nespremenjena, kljub povečevanju potenciala. Pravimo, da se je kovina pasivirala. Z nadaljnjam naraščanjem potenciala postaja nastali pasivni film vedno bolj homogen in stabilen, kar se odraža z

zveznim manjšanjem toka  $i_{pas}$  (gostota toka pasivacije). Najnižji potencial pri katerem ostaja hitrost oksidacije nizka, imenujemo pasivacijski potencial ali Fladov potencial. Vedeti moramo, da pasivno stanje nikoli ni idealno, saj kovina nenehno korodira z neko končno hitrostjo, katere velikost zavisi od materiala, prenapetosti in agresivnosti korodirnega medija.



Pasivno območje obstaja znotraj določenega potencialnega območja in ga lahko zelo natančno definiramo s pomočjo anodne polarizacijske krivulje. S pomikom potenciala daleč v pozitivno stran pride do prehoda v transpasivno stanje, kjer začne pasivni film zaradi izločanja kisika razpadati. Pri prehodu žezeva v transpasivno stanje nastane  $Fe_4^{2-}$  ion, krom pa se razaplja kot  $Cr_2O_7^{2-}$  ion in to prvenstveno iz oksidne plasti. Ob prehodu v transpasivno stanje se nadaljuje enakomerna korozija. Tudi začetek točkaste korozije lahko razberemo iz polarizacijske krivulje. Če slednje ni, bo pri prehodu iz transpasivnega v pasivno območje tok sledil prejšnji krivulji. V nasprotnem primeru pa se pri povratnem ciklu pojavi histereza (povratni lok). V nadaljevanju tok sicer pada, vendar veliko počasneje. Pravimo, da poteka proces repasivacije. Uspešnost tega procesa je odvisna od poškodb na sami plasti in od agresivnosti prisotnega medija. V skrajnem primeru se pasivna plast ne obnovi več, tok pada zelo počasi in doseže vrednost nič šele v neposredni bližini mirovnega potenciala.

## 4.8 Tafel-ova ekstrapolacijska metoda

Hitrost korozije je eden izmed pomembnejših podatkov, kadar je poleg mehanske trdnosti zahtevana še korozija odpornost materiala v izbranem mediju. Informacijo o koroziji hitrost lahko dobimo iz polarizacijskih diagramov, če nanašamo logaritem toka, kot funkcijo prenapetosti  $\eta$ . Prenapetost nam pove za koliko smo oddaljeni od

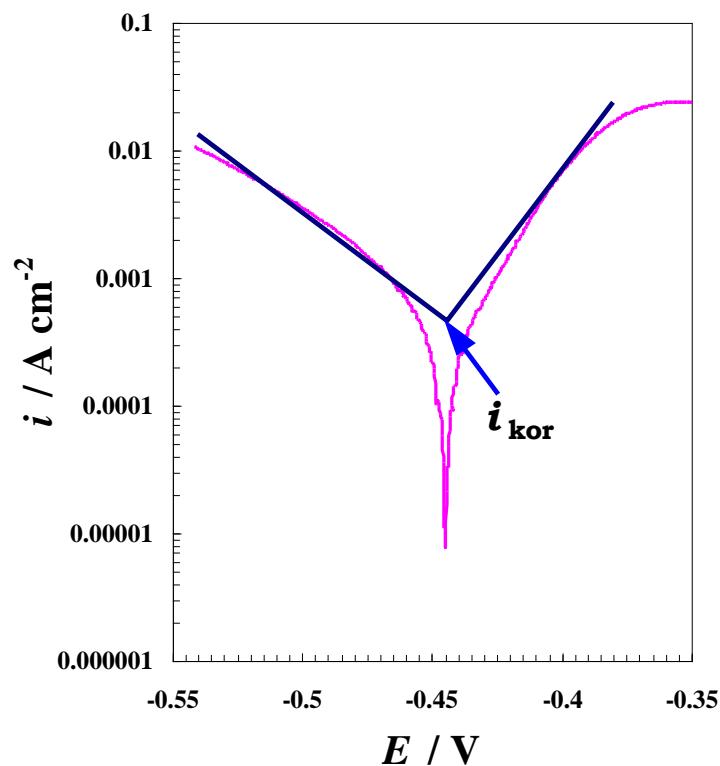
mirovnega potenciala ( $\eta = E_R - E$ ) in sicer bodisi v katodno ali v anodno področje. Že leta 1905 je Tafel ugotovil, da obstaja med prenapetostjo in gostoto toka logaritemska zveza :

$$\eta = a + \log b,$$

kjer  $a$  in  $b$  predstavljata tako imenovana Tafel-ova naklona.

Pri prenapetosti  $\eta > 50-100$  mV je moč na linearji del položiti 'Tafel-ovi premici' za oba procesa. Iz naklona premic dobimo že zgoraj omenjena Tafel-ova naklona. Presečišče premic pri mirovnem potencialu (Tafel-ova ekstrapolacija) predstavlja vrednost za korozjski tok  $i_{kor}$ , s pomočjo katerega po enačbi izračunamo korozjsko hitrost  $r$ .

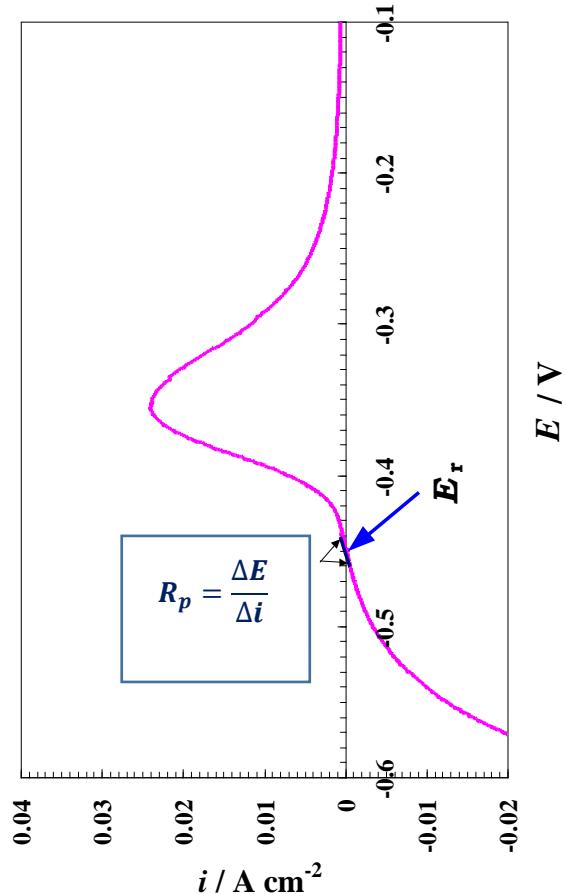
$$r = 86400 \frac{M_j \cdot i_{kor}}{F} \quad (g \text{ } m^{-2} d^{-1})$$



Grafični prikaz Tafel-ove ekstrapolacijske metode

## 4.9 Polarizacijska upornost - $R_p$

Polarizacijska upornost,  $R_p$  korodirajoče kovine je definirana na podlagi Ohmovega zakona in sicer kot naklon potenciala ( $E$ ) proti gostoti toka ( $i$ )



Za polarizacijsko krivuljo, ki ponazarja odvisnost gostote toka od potenciala je značilno, da kaže v območju  $\pm 10$  mV katodno in anodno od mirovnega potenciala linearno odvisnost. Po definiciji je polarizacijska upornost  $R_p$ , sorazmerna recipročni vrednosti gostote korozijskega toka,

$$R_p = \frac{B}{i_{kor}},$$

pri čemer sta v sorazmernostni konstanti B zajeta Tafel-ova naklona ( $b_a, b_c$ )

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 \cdot i_{kor}(b_a + b_c)}$$

Ker je metoda polarizacijske upornosti hitra in zanesljiva, se veliko uporablja tudi pri izračunih za korozjsko hitrost ali pa kot referenčna metoda za določanje gostote korozjskega toka.

#### 4.10 Konstanta hitrosti prenosa naboja:

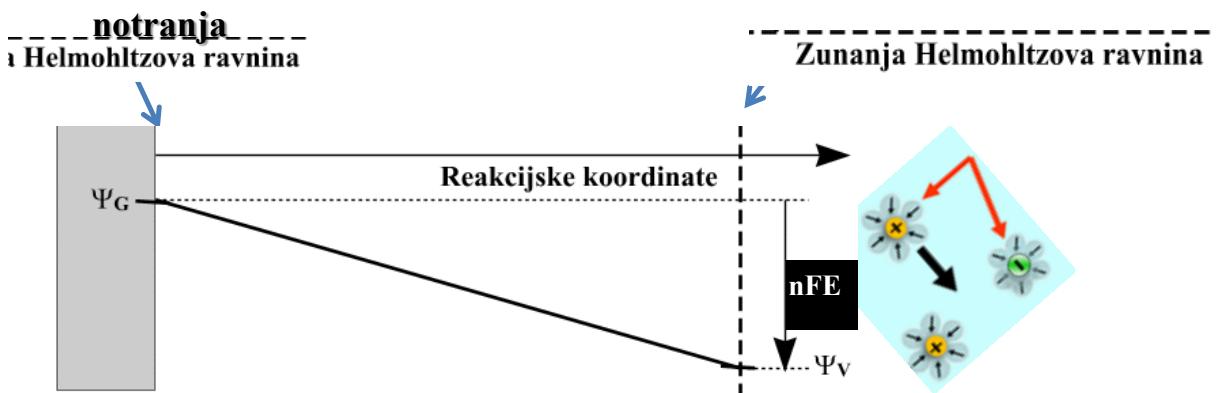
$$k_{oks} = A_{oks} e^{-\Delta E_{a,oks}} / RT$$

$$k_{red} = A_{red} e^{-\Delta E_{a,red}} / RT$$

To velja za homogene kemijske reakcije, ki so le termično aktivirane (eksponencialna odvisnost od  $T$ ).

Eksponentni člen Arrheniusove enačbe predstavlja **verjetnost**, da bo **molekula s svojo termično energijo**, pri neki določeni **temperaturi** 'premagala' energijsko bariero  $E_a$ . **A** –predstavlja **frekvenco pogostosti**, s katero poskuša **molekula premagati to energijsko bariero**.

Kaj se dogaja na fazni meji, ko pripotuje solvatziran ion (kation ali anion)?



- kation/anion pripotuje do zunanje Helmholtz-ove ravnine.
- za potek elektrodne reakcije se nato mora desolvatizirati
- adsorbirati na elektrodi (notranji Helmholtz-ovi ravnini)
- kjer prejme potrebne elektrone za redukcijo
  - pri tej reakciji opravi električno delo **nFE**.
  - celokupna hitrost reakcije je odvisna od najpočasnejše stopnje oz. od stopnje z največjo energijo aktivacije.

## 4.11 Elektroplatiranje ali galvanizacija

- je proces, ki s pomočjo elektrolize omogoča nanašanje tankega sloja neke kovine na površino druge kovine
- kositranje, cinkanje, kromiranje, bakrenje, nikljanje
- naprava za elektro-platiniranje vezja z bakrom in vezje v procesu (ustvarjanja modre prevleke iz bakra)



### Namen elektroplatiniranje:

- videz
- zaščita
- posebne lastnosti površine
- inženirske ali mehanske lastnosti

### Vrste prevlek:

- žrtvene prevleke
- dekorativne in zaščitne prevleke
- inženirske (funkcionalne) prevleke
- anodizirne prevleke

### Uporaba kovin:

- krom
  - trdo kromiranje kovin (VI)
  - dekorativno kromiranje
  - platiniranje s Cr(III)
- medenina
- baker – cianid in pirofosfat
- zlato – različna kislost, različna učinkovitost
- nikelj – z in brez primesi





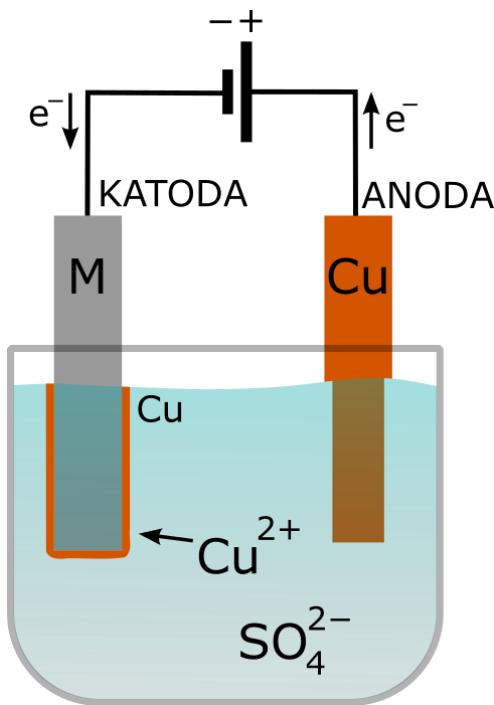
### Pogoji elektroplatiniranja:

- Sestava kopeli
- Sredstva za povečanje prevodnosti
- Inhibitorji ali negativni katalizatorji
- Materiali in oblike anod
- Temperatura elektrolitske kopeli
- Vrsta in gostota toka

### 4.12 Potek elektroplatiniranja:

Elektrolizni proces:

- oksidacija na pozitivni anodi
- redukcija na negativni katodi
- **anoda iz iste kovine, kot so kovinski ioni v raztopini elektrolita**
- katoda iz druge kovine, plastike, voska, gipsa, grafit
- **rezultat je nalaganje kovinske prevleke na katodi**
- elektrolitska disociacija



### Sestava kopeli

- Kisli ( $\text{pH} < 2$ ), nevtralni ( $2 < \text{pH} < 8$ ) in bazični elektroliti ( $\text{pH} > 8$ )
- Kisli elektroliti: kloridne in sulfatne raztopine elektrolita
- Nevtralni elektroliti: sulfatne in kloridne raztopine z dodatki pufra
- Bazični elektroliti: cianidne kopeli

### Sredstva za povečanje prevodnosti

- Soli, kisline in baze

### Inhibitorji ali negativni katalizatorji

- Spojine, ki preprečujejo korozijo
- Najpomembnejši so inhibitorji, ki vplivajo na reakcijo sproščanja vodika

### Temperatura elektrolitske kopeli

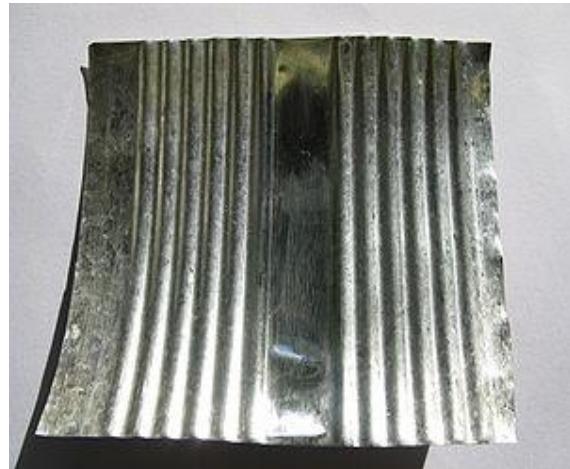
- Prevodnost ionov raste s temperaturo – povišana temperatura poveča stopnjo disociacije in gibljivost ionov
- Najpogosteje temperature kopeli: med  $30\text{ }^\circ\text{C}$  in  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , lahko pa so znatno nižje (v nekaterih primerih kromiranja so med  $12\text{ }^\circ\text{C}$  in  $18\text{ }^\circ\text{C}$ ) ali višje (do  $85\text{ }^\circ\text{C}$  v visoko učinkovitih kopelih).

### Vrsta in gostota toka

- V galvanotehniki se skoraj vedno uporablja enosmerni tok stalne napetosti
- Optimalno gostoto toka v procesu elektroplatiniranja je zaradi kompleksnosti procesa zelo težko določiti

## **Primarni in sekundarni osvetljevalci:**

- Uporabljajo se za doseg želenega sijaja in gladkosti po brušenju in poliranju



Pločevinke se najpogosteje elektroplatinira s kositrom

## **Materiali in oblike anod:**



Anode iz kositra, bakra, niklja, cinka in srebra.



#### 4.13 Prevleke moderne dobe:

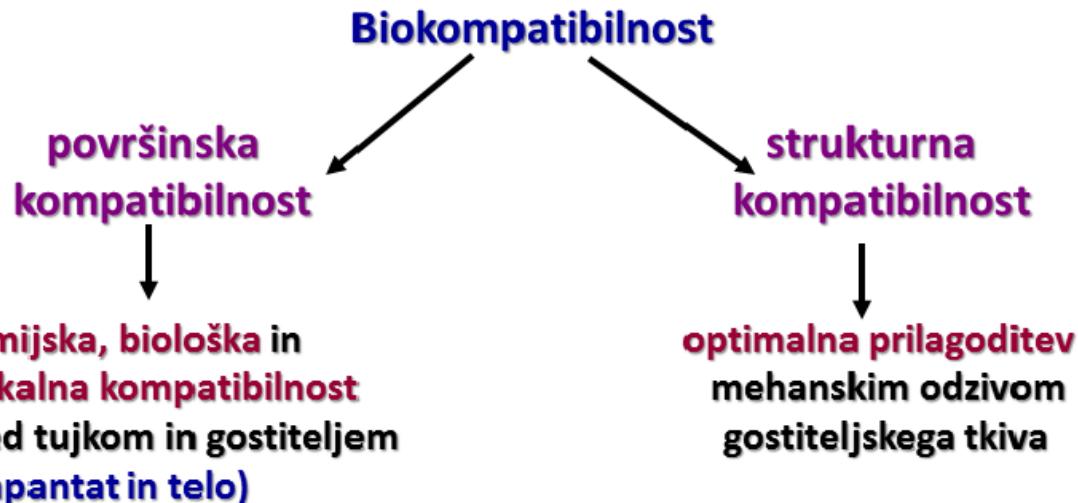
- Biokompatibilne prevleke
- Funkcionalne prevleke
- Pametne prevleke
- Samopopravljive prevleke

#### Biokompatibilne prevleke:

- so najpogosteje zastopane na področju medicinskih in farmacevtskih aplikacij - **implantati**
  - ortopedski implantati
  - dentalni implantati

#### Biokompatibilnost:

- predstavlja **sprejemljivost** oz. kompatibilnost **tujka** (vsadka) **z neposrednim okoljem** – tkivom



- Najpomembnejše lastnosti biokompatibilnih prevlek so naslednje:

- **biorazgradljivost** (še posebej kadar je nujnost njihove prisotnosti časovno omejena)
- **mehanska odpornost** (pritisk, strižna sila)
- **stabilnost** (termično, kemijsko in strukturno v času njihove funkcionalnosti).
- **netoksičnost v fiziološkem okolju** (ne zastrupljajo sosednjih tkiv, kar bi vodilo do zavrnitve vsadka v celoti)
- **odpornost na mikrobe**

#### Biološki odziv implantata je odvisen:

- od njegove površine (struktura na površini, poroznost – možnost preraščanja tkiva)
- od površinskih interakcij s komponentami biološkega okolja.

#### Primer:

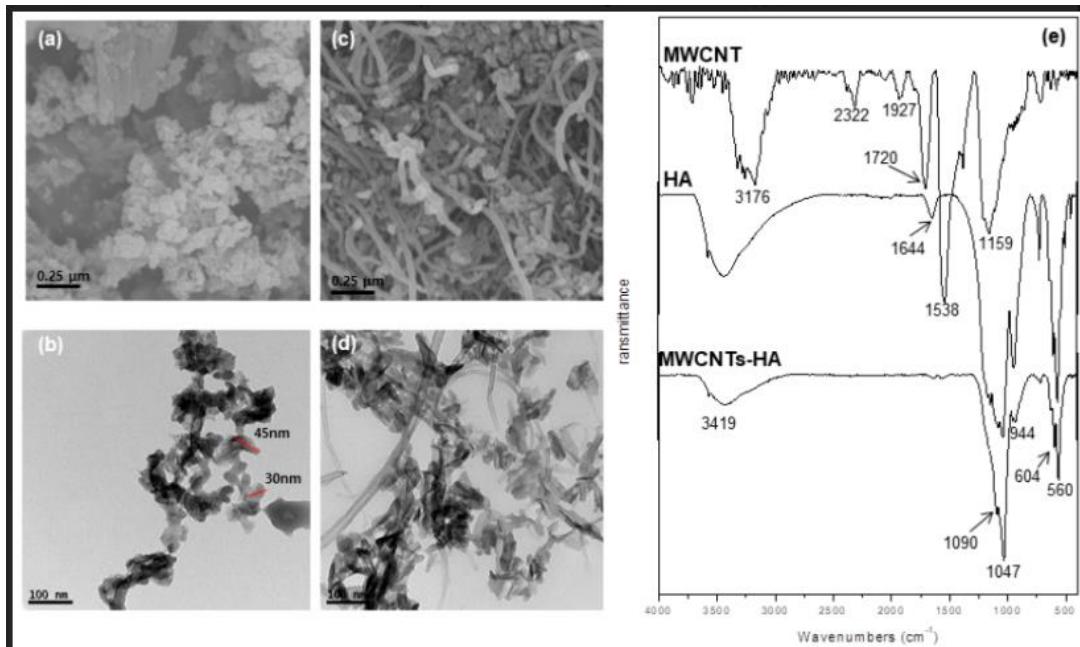
V namene povečanja biokompatibilnosti ortopedskih in dentalnih materialov (večinoma iz titana) je v rabi :

- modifikacija površine z nanosom hidroksiapatita  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , oziroma  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 
  - izboljša adhezijo okoliških celic na površino
  - povečuje njihovo preživetje in nadaljnji razvoj

#### Metode:

- **sol-gel tehnika** (nanostrukture)
- **elektroforeza** (za premazovanje relativno kompleksnih oblik z natančnim nadzorom prevleke)

- pulzirajoče lasersko nanašanje (večslojne prevleke)
- elektrokemijske metode
- CVD metoda (Chemical Vapor deposition) (tankoslojne prevleke)
- nalaganje plast-na-plast (layer by layer) (adsorpcija nasprotno nabitih molekul)



Slike (a) in (b) prikazujeta posnetke elektronskega mikroskopa hidroksiapatita sintetiziranega s sol-gel postopkom, sliki (c) in (d) pa posnetek elektronskega mikroskopa hidroksi-apatita z ogljikovimi nanocevkami (MWCNTs-HA - multi walled carbon nanotubes-hydroxyapatite). Slika (e) (FT-IR) spekter (Fourier-transform infrared spectroscopy) MWCNT, HA in MWCNTs-HA.

#### 4.14 Pametne, funkcionalne in zaščitne prevleke:

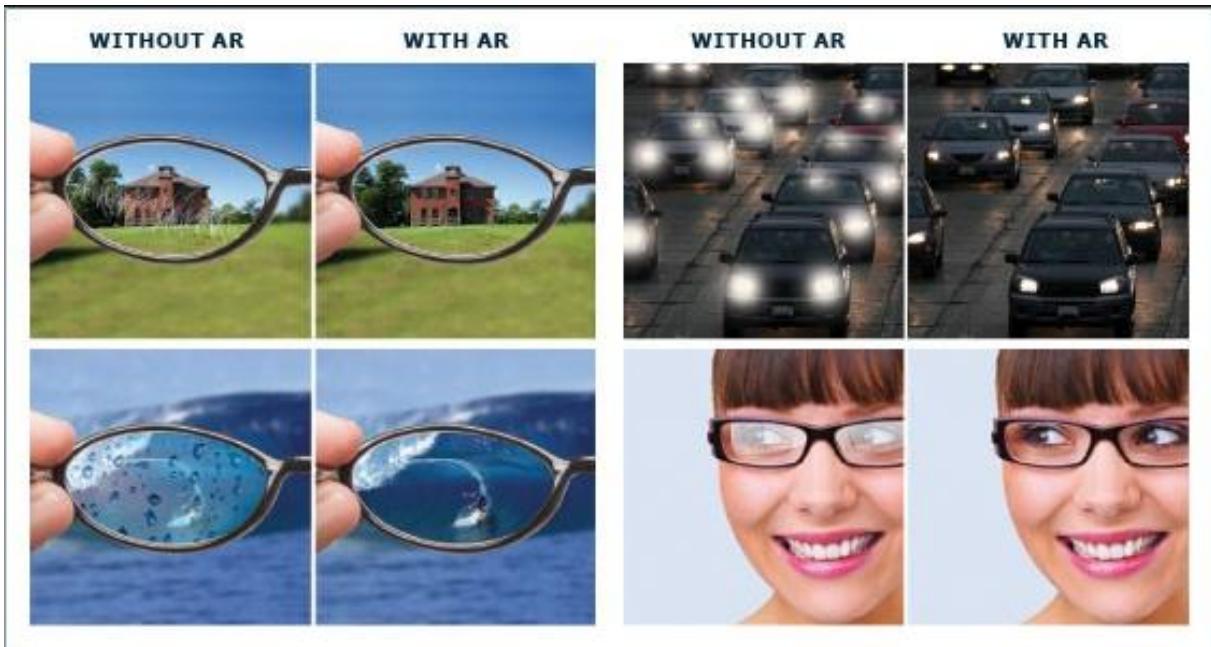
Le-te hkrati zagotavljajo:

- zaščito
- so sposobne aktivnega odzivanja na svoje okolje na funkcionalen in predvidljiv način
- po odzivu so spremembe lahko trajne ali reverzibilne

**Kako delujejo:**

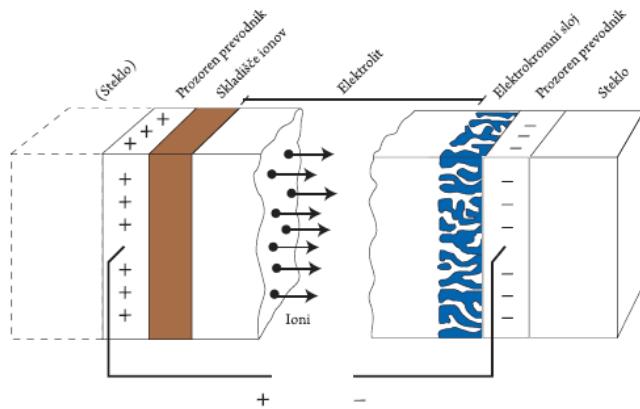
**Spremenijo optične lastnosti:**

antirefleksijska stekla (preprečijo bleščanje, očala-odsev morja, bleščeči žarometi)



### Odreagirajo na spremembe v okolju:

- Elektrokromna (npr. sprememba barve pod vplivom el.napetosti)



Skica elektrokromne naprave. Med dvema prozornima elektrodama imamo elektrolit. Na desni strani imamo elektrokromni sloj, ki se obarva, ko vanj vgradimo ione iz elektrolita. Na levi strani imamo sloj materiala, ki služi kot skladišče ionov, ko le-ti niso vgrajeni v elektrokromni sloj.

- termokromna (sprememba barve pod vplivom temperature)
- spremenjanje barve
- zaznavanje pH
- zaznavanje kisika
- zaznavanje tlaka

## Spremenijo elektromagnetne lastnosti:

- prevodniki (prevodnost)
- izolatorji (izolacija)
- senzorji radijske frekvence (vojaški nameni-nevidna letala)



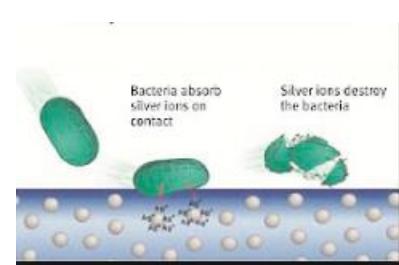
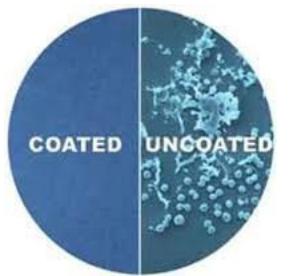
- IR – prevleke (ščitijo cilje pred sodobnimi termografskimi IR senzorji)
- anti-termični premazi (nevidni premazi; vojaški nameni - ščiti strateško infrastrukturo pred 'raketnimi grožnjami'. IR prevleke ščitijo cilje pred sodobnimi termografskimi IR senzorji in tako onemogočijo obdelavo slike.

## Samočistilne lastnosti – hidrofobne površine

- samočiščenje
- enostavno čiščenje
- 'odporne' na prstne odtise
- anti-grafiti



- protimikrobne
- protivnetne
- zaščita pred ognjem (ognjevarne prevleke)

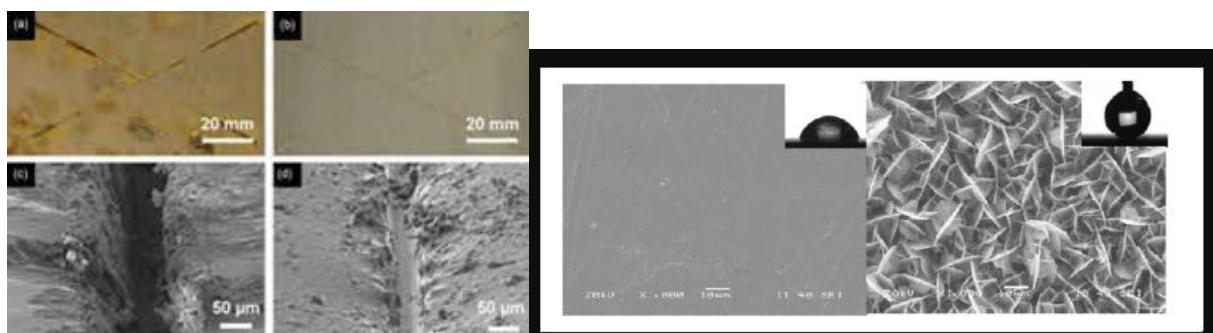


- preprečevanje nastajanja ledu
- preprečevanje zameglitve (očala)



### Samopopravljive prevleke:

-so prevleke, ki vsebujejo aktivne snovi, ter se odzivajo na spremembe v okolju. Ob ustreznem 'dražljaju' kontrolirano sproščajo snov (inhibitor), ki je sposobna prevleko obnoviti in tako preprečujejo širjenje razpok v kovinskem materialu.



Aktivacija njihovega delovanja je odvisna od sestave prevleke tako da se odzivajo na spremembo določene fizikalne količine, ki jo izzove nastala poškodba kjerkoli na površini materiala. Sprožilni impulz je lahko spremembra naslednjih parametrov:

- pH
- ionska moč
- temperatura
- pritisk
- površinska napetost

- električno ali magnetno polje
- svetloba
- mehanska sila

**Odziv zasledujemo kot:**

- kislinsko-bazne reakcije
- kompleksacija
- nastanek vezi / rušenje vezi
- elektrokemične reakcije
- fotokemične reakcije

Med najpogosteje načine priprave tovrstnih prevlek (z učinkom samo-ohranjanja, revitalizacije) prištevamo :

- Mikrokapsule: 'Popravljalni' material se nahaja v majhnih mikro ali nano kapsulah. Pri nastalih poškodbah se ta material prične sproščati, ter zapolni vrzeli vsled nastale poškodbe.
- Notranja direktna zaščita (vključuje nanašanje ustreznih gelov): gel nanesemo na samo dno nastale porozne strukture (luknjice na poškodovani osnovni prevleki). Primer takšne zaščite so geli z alkoksilani.
- Vaskularna zaščita: Vaskularni materiali, ki se uporabljajo v namene 'samozdravljenja' poškodb na površinah delujejo po principu, medsebojnega enodimenzionalnega (1D), dvodimenzionalnega (2D) ali tridimenzionalnega (3D) povezovanja. S tem dosežemo nastanek omrežnih struktur. Prvi tak primer navaja uporabo votlih steklenih vlaken (HGF) kot kanalčkov v premeru 60 µm, napoljeni z ustreznimi snovmi npr. epoksi smole in cianoakrilati. Trenutno v praksi obstaja le 1D povezljivost. Njihova največja uporabna vrednost je v tem, da je v tem sistemu omreženja vsaka lokacija večkratno medsebojno povezana, kar zagotavlja dostop inhibitorja z večih strani v primeru večkratne poškodbe na istem mestu ali ob nezadostni količini inhibirajoče komponente v ožji okolici poškodbe. Mikrokapsule tega ob enkratni izpraznitvi ne zagotavljajo.

**Reference:**

1. D.V.Andreeva Dmitry, G.Shchukin, Smart self-repairing protective coatings, Materials today, 11 (2008) 24.
2. A. S. H. Makhlof, Handbook of Smart Coatings for Materials Protection, 1st Edition, Woodhead Publishing, February 2014.
3. K.C. Dee, D.A. Puleo, R. Bizios, An introduction to Tissue – Biomaterial Interactions, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
4. H. Ai, H. Meng, I. Ichinose, Biocompatibility of layer-by-layer self-assembled nanofilm on silicone rubber for neurons. Journal of Neuroscience Methods. 128: 1–8, 2003.
5. Corrosion Measurement Techniques, [http://www.cp.umist.ac.uk/CPC/L\\_Notes](http://www.cp.umist.ac.uk/CPC/L_Notes)
6. L. L. Shreir, Corrosion 2nd Edition, Newnes, 1976
7. John O'M Bockris, Amulya K. N. Reddy, Modern Electrochemistry (Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science, 2nd Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.