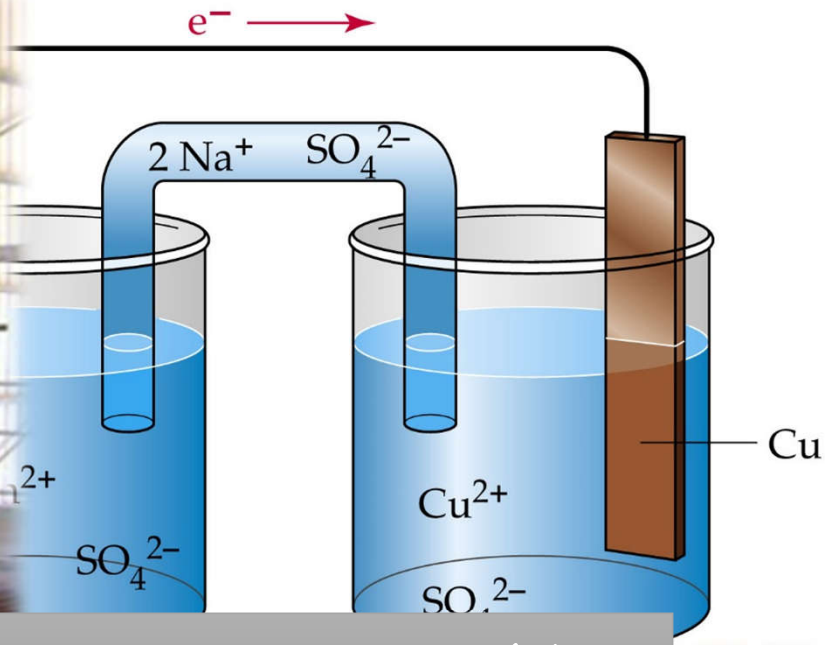


الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

سنجش امپدانس
جلسه بیست و پنجم

سنجش امپدانس (Impedance spectroscopy)

- سنجش امپدانس (EIS) به منظور بررسی خصوصیات سطح کانیها و فلزات بکار گرفته می شود.

- این روش، اطلاعاتی را در مورد ساختار اینترفیس جامد-مایع و مکانیسم واکنش های الکتروشیمیایی به ما می دهد.

- این خصوصیات ساختاری، شامل وجود نقص ها، واکنش پذیری اینترفیس، چسبندگی بر روی آن و ایجاد مانع در مسیر واکنشهای الکتروشیمیایی می شوند.

سنجش امپدانس

- امپدانس، یک مقاومت مختلط (عدد مختلط) است که هنگام عبور جریان متناوب از مدار دارای مقاومت، خازن و القاگر بوجود می آید.

- امپدانس حاصل از واکنش های الکتروشیمیایی در اینترفیس الکترود-محلول را می توان با مدارهای الکتریکی معادل نمود.

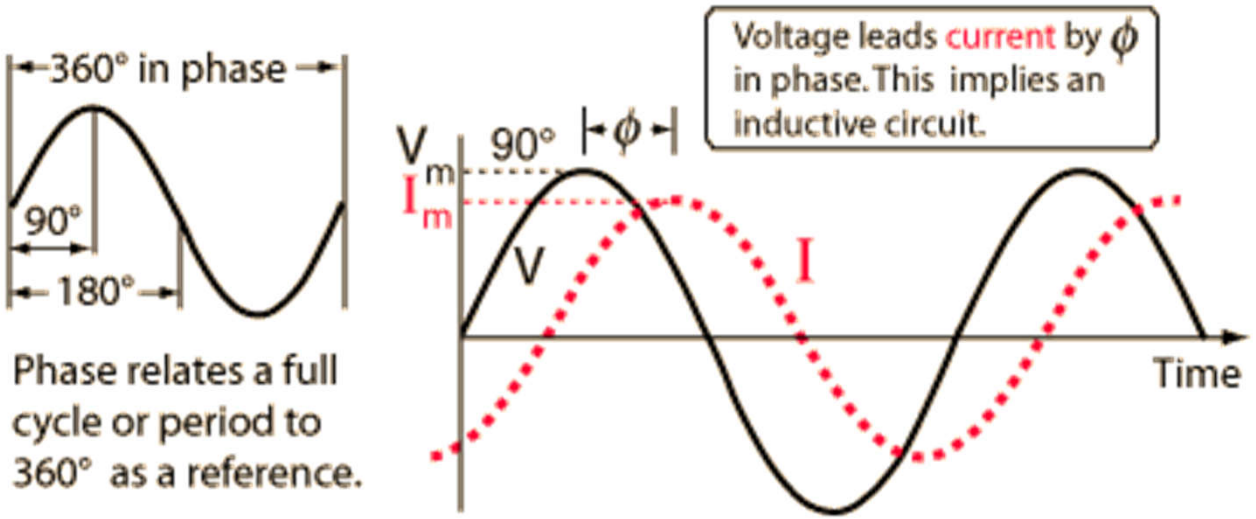
- امپدانس بر خلاف مقاومت، دارای مقدار و فاز می باشد.

- امپدانس حاصل از خازن و القاگر را امپدانس موهومی و امپدانس حاصل از مقاومت را امپدانس واقعی می نامیم.

سنجش امپدانس

- **نمایش امپدانس**

✓فاز عبارت است از تفاوت بین سیگنال ولتاژ و جریان بر حسب درجه یا رادیان



سنجش امپدانس

- مقدار امپدانس اینترفیس الکترود-محلول را می توان با استفاده از مختصات قطبی یا کارتزین ، به صورت زیر بیان نمود:

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi}$$

مقدار موهومی مقدار واقعی

$$Z(\omega) = ReZ + jImZ$$

- رابطه بین مقدار واقعی و موهومی:

$$|Z|^2 = (ReZ)^2 + (ImZ)^2$$

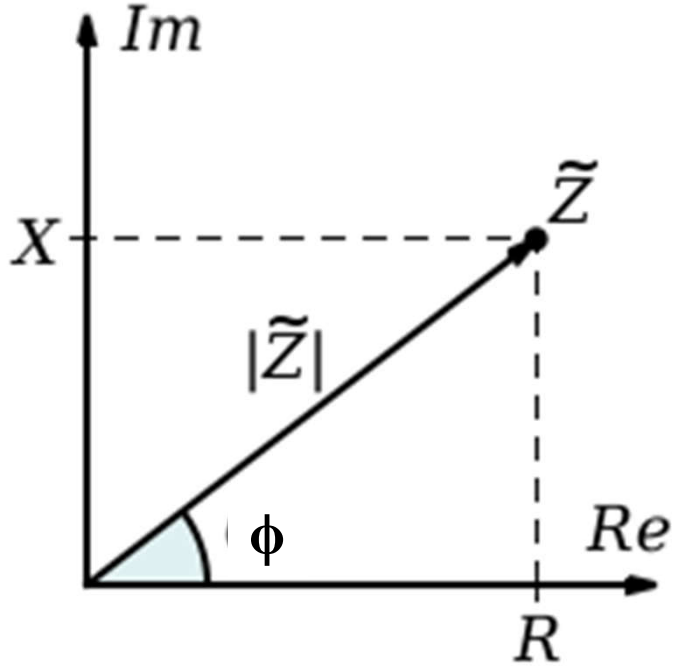
سنجش امپدانس

- محاسبه فاز در مختصات کارتزین

$$\phi = arctan\frac{ImZ}{ReZ}$$

$$Re(Z) = |Z|cos\phi$$

$$Im(Z) = |Z|sin\phi$$



سنجش امپدانس

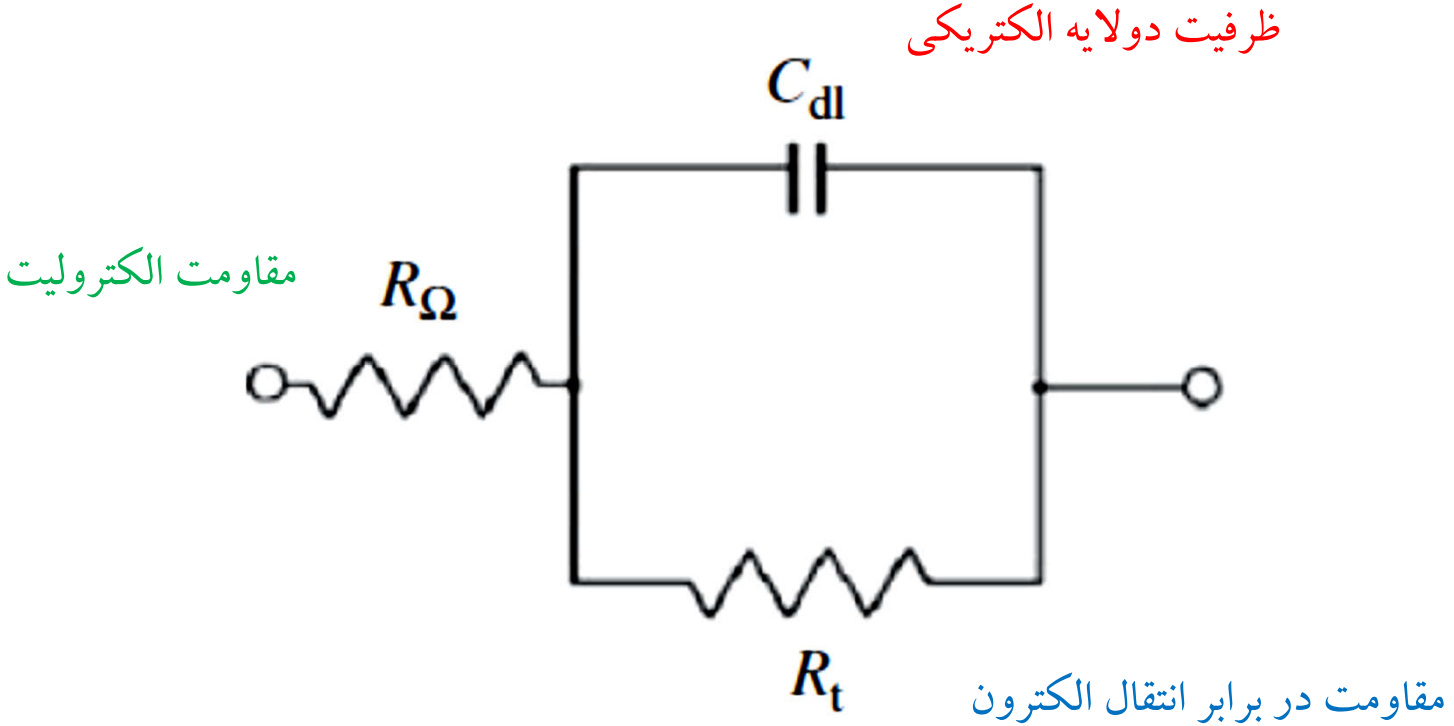
- معادل سازی امپدانس الکتروشیمیایی با یک مدار الکتریکی، باید از شروط زیر پیروی نماید:

۱. تمام عناصر موجود در مدل الکتریکی، باید از دیدگاه الکتروشیمیایی دارای مفهوم فیزیکی باشند.

۲. مدل ارایه شده (مدار معادل) باید تا حد امکان ساده باشد. یعنی درصورتی که حذف یک عنصر از مدار معادل، تاثیری در تقلید رفتار فرایند الکتروشیمیایی ندارد، باید حذف شود.

سنجش امپدانس

- مدار معادل سلول الکتروشیمیایی



سنجش امپدانس

- مقدار امپدانس را با توجه به مدار معادل رندلز (Randles)، از رابطه زیر محاسبه می کنیم:

$$Z(\omega) = R_\Omega + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C_d}$$

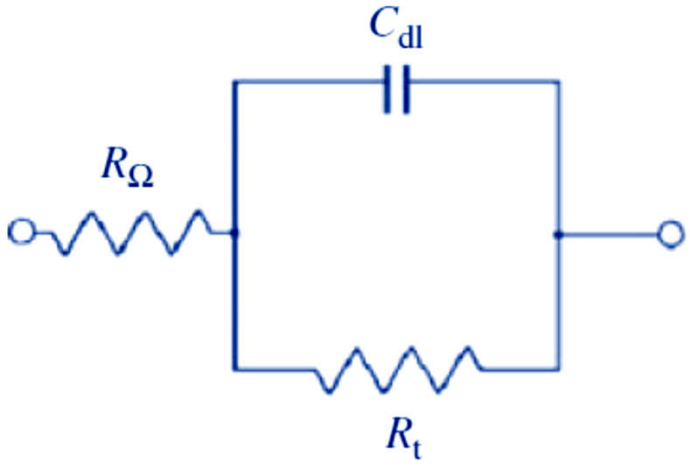
where R_Ω = electrolyte resistance

R_t = charge transfer resistance

C_{dl} = double-layer capacitance

$j = \sqrt{-1}$

$\omega = 2\pi f$ (f = frequency in Hz)



فرکانس زاویه ای ولتاژ ارسالی

سنجش امپدانس

- در روش سنجش امپدانس، یک سیگنال با ولتاژ سینوسی و دامنه کوچک و با فرکانس زاویه ای ω، به طرف سلول الکتروشیمیایی فرستاده می شود.

$$v(t) = V_{\text{peak}} \cdot \sin(\omega t)$$

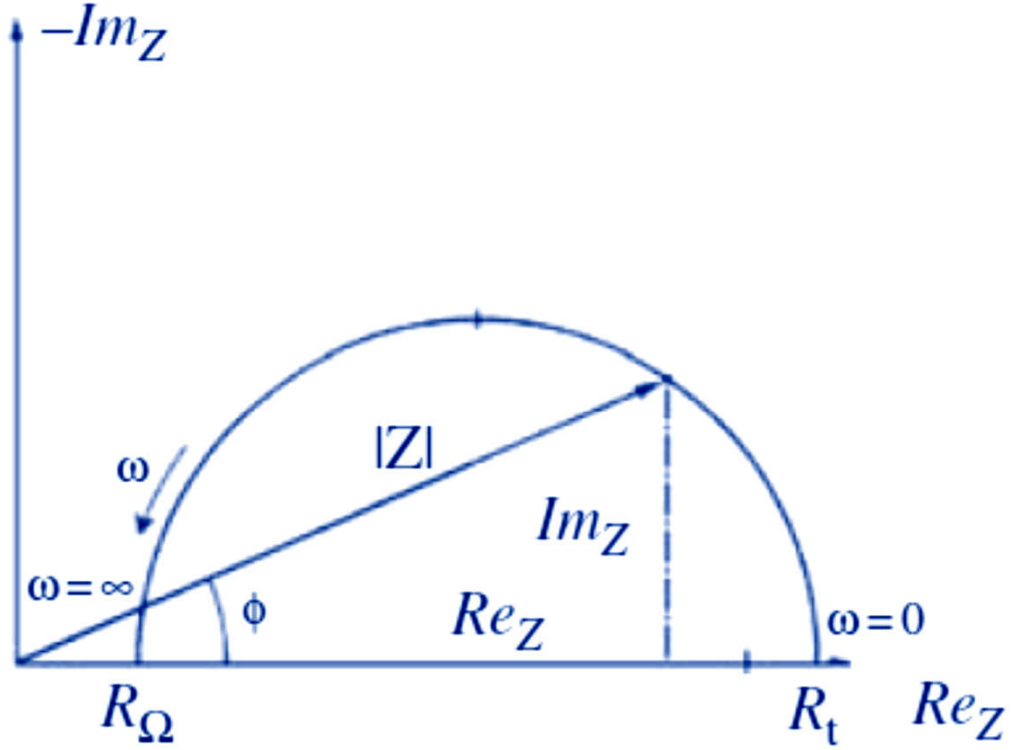
- سپس، جریان حاصل بعنوان متغیر پاسخ اندازه گیری می شود. مقدار امپدانس برابر است با نسبت ولتاژ متناوب به جریان حاصل.

- طیف امپدانس حاصل را نمودار نایکوئیست (Nyquist plot) می نامیم.

سنجش امپدانس

- نمودار امپدانس مدار رندلز:

$$Z(\omega) = R_\Omega + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C_d}$$



سنجش امپدانس

- نمودار حاصل از سنجش امپدانس سلول الکتروشیمیایی، شامل یک بخش شبه دایره ای بر روی محور افقی به علاوه یک بخش خطی است.

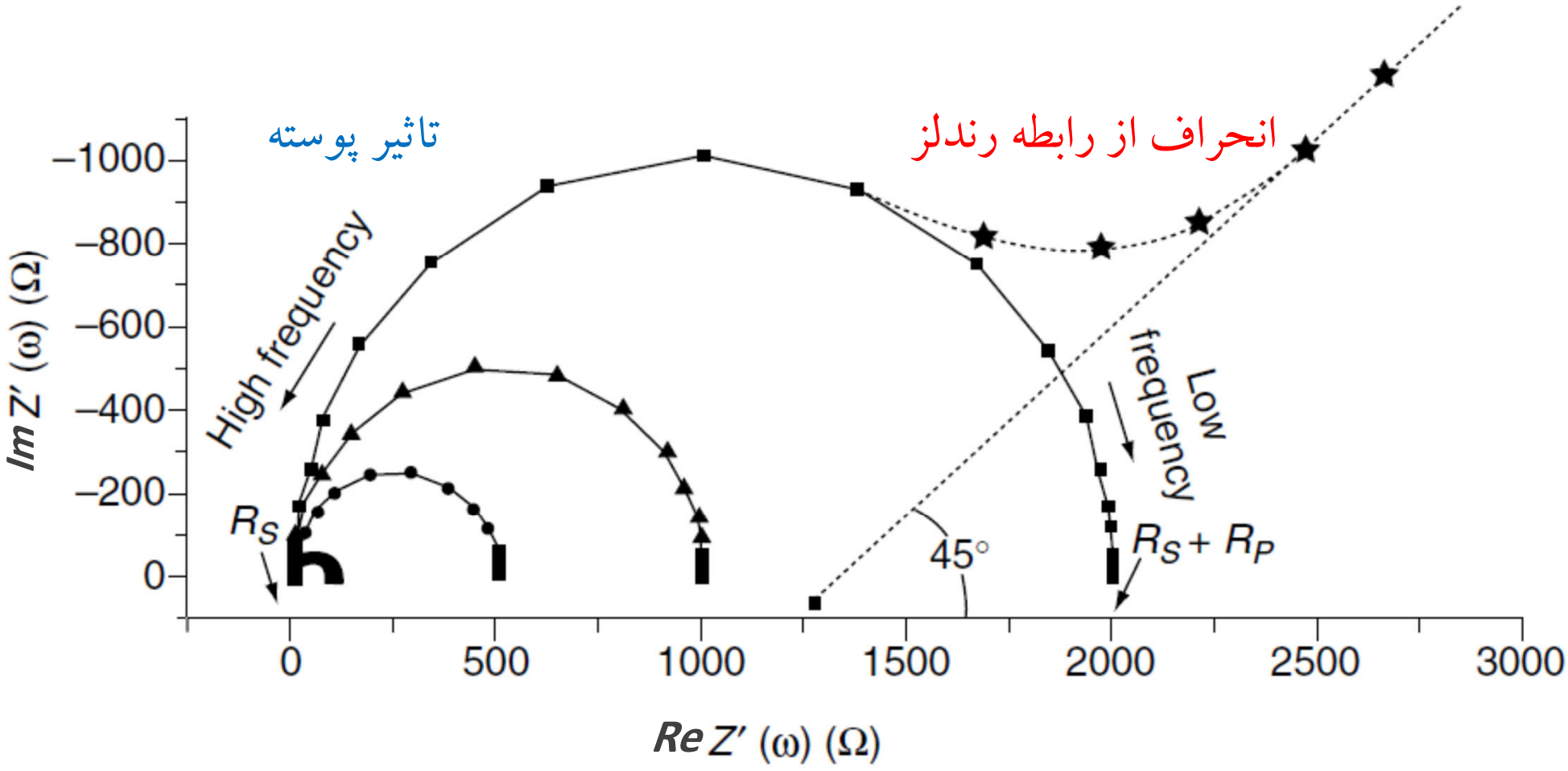
- بخش دایره ای، مربوط به فرکانس بالا و نشان دهنده واکنش های محدود به انتقال الکترون است.

- بخش خطی، مربوط به فرکانس پایین و نشان دهنده واکنش های محدود به انتقال جرم است.

- قطر بخش دایره ای، نشاندهنده مقاومت در برابر انتقال الکترون است.

سنجش امپدانس

- نمودار نایکوئیست



سنجش امپدانس

- **مطالعه انحلال زیستی کالکوپیریت**

تشکیل لایه نفوذ ناپذیر متشکل از سلول ها، بیومولکول ها و گوگرد بر سطح کالکوپیریت بعنوان خازن عمل کرده و باعث ایجاد مانع در نفوذ یون ها به سطح کانی می شود.

بنابراین، واکنش وابسته به انتقال جرم می شود.