

طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی

(EIS)

مبانی و کاربردها

دکتر میر قاسم حسینی

ایرج احدزاده



## فهرست

مقدمه مولفان

مقدمه ناشر

### فصل اول: مروری بر تئوری مدارات جریان متناوب (AC)

|    |                                                    |
|----|----------------------------------------------------|
| ۱  | مقدمه                                              |
| ۱  | ۱-۱- مفاهیم بنیادی - مفهوم تحریک، پاسخ و تحلیل خطی |
| ۶  | ۱-۲- قانون اهم، امپدانس و ادمیتانس                 |
| ۹  | ۱-۳- جریان AC                                      |
| ۱۷ | ۱-۴- امپدانس مختلط و فازور                         |
| ۲۹ | ۱-۶- برخی عناصر مدارات AC و رفتار امپدانس آنها     |
| ۷۰ | ۱-۷- ادمیتانس                                      |
| ۷۳ | ۱-۸- روشهای نمایش امپدانس                          |
| ۹۹ | مراجع                                              |

### فصل دوم: تعمیم اندازه گیری امپدانس به سیستمهای

#### الکتروشیمیایی

|     |                                                                         |
|-----|-------------------------------------------------------------------------|
| ۱۰۳ | مقدمه                                                                   |
| ۱۰۳ | ۲-۱- مرور برخی از روشهای DC اندازه گیری در الکتروشیمی                   |
| ۱۱۹ | ۲-۲- مفهوم مدارات و عناصر معادل الکتریکی برای سیستمهای<br>الکتروشیمیایی |
| ۱۳۱ | ۲-۳- سایر عناصر مداری برای تحلیل امپدانس                                |

|     |                                    |
|-----|------------------------------------|
| ۱۵۳ | ۲-۴- رفتار القایی                  |
| ۱۵۹ | ۲-۵- معایب استفاده از مدارات معادل |
| ۱۶۳ | مراجع                              |

## فصل سوم: دستگاهوری و روشهای پردازش داده ها در EIS

|     |                                                                              |
|-----|------------------------------------------------------------------------------|
| ۱۶۹ | مقدمه                                                                        |
| ۱۷۰ | ۳-۱- سل الکتروشیمیایی                                                        |
| ۱۷۳ | ۳-۲- جوانب مختلف اندازه گیری های امپدانس الکتروشیمیایی                       |
| ۱۷۵ | ۳-۳- تکنیکهای مختلف اندازه گیری امپدانس                                      |
| ۱۹۶ | ۳-۴- روش تقویت کننده ی قفل شونده (Lock-in)                                   |
| ۲۰۱ | ۳-۵- روش تحلیلگر پاسخ فرکانس (FRA)                                           |
| ۲۰۷ | ۳-۶- منابع عمده خطا و داده های نادرست در EIS                                 |
| ۲۱۰ | ۳-۷- تست کرامرز - کرونینگ (KK) به عنوان محکی برای صحت و دقت داده های امپدانس |
| ۲۲۱ | ۳-۸- پیشرفتهای اخیر در دستگاهوری EIS                                         |
| ۲۲۳ | مراجع                                                                        |

## فصل چهارم : کاربردهای روش EIS

|     |                                          |
|-----|------------------------------------------|
| ۲۲۷ | مقدمه                                    |
| ۲۲۷ | ۴-۱- خوردگی فلزات، بازدارنده ها و پوششها |
| ۲۲۹ | ۴-۱-۱- تعیین سرعت خوردگی یکنواخت         |
| ۲۳۶ | ۴-۱-۲- بازدارنده های خوردگی              |
| ۲۴۰ | ۴-۱-۳- بررسی اثرات بین بازدارنده ها      |

|     |                                                                      |
|-----|----------------------------------------------------------------------|
| ۲۴۱ | ۴-۱-۴- خوردگی فولاد ضد رنگ                                           |
| ۲۴۱ | ۴-۱-۵- خوردگی موضعی                                                  |
| ۲۴۳ | ۴-۱-۶- خوردگی تنشی                                                   |
| ۲۴۶ | ۴-۱-۷- خوردگی حفره ای                                                |
| ۲۵۳ | ۴-۱-۸- بررسی پوششها                                                  |
| ۲۷۴ | ۴-۱-۹- خوردگی فولاد در بتن مسلح                                      |
| ۲۷۷ | ۴-۲- بررسی خواص دی الکتریکی و الکتریکی شیشه ها و سرامیک های<br>معدنی |
| ۲۸۲ | ۴-۳- باتری ها                                                        |
| ۲۹۲ | ۴-۴- مطالعه خواص مواد                                                |
| ۲۹۳ | ۴-۵- سلولهای سوختی                                                   |
| ۲۹۸ | ۴-۶- نانو فناوری                                                     |
| ۲۹۹ | ۴-۷- تعیین مکانیزم واکنش های الکتروشیمیایی                           |
| ۳۱۳ | ۴-۸- دور نمای روش EIS                                                |
| ۳۱۴ | مراجع                                                                |
| ۳۲۳ | پیوست                                                                |
|     | واژه نامه انگلیسی - فارسی                                            |

تئوری امپدانس قسمتی از تئوری جامع مدارات الکتریکی است که عمدتاً تحت پوشش رشته مهندسی برق و الکترونیک می باشد. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی که به اختصار EIS خوانده می شود<sup>۱</sup>، در حقیقت یک زمینه کاربردی خاص از تئوری فوق برای سیستمهای الکتروشیمیایی است. بنابراین بحث EIS یک کاربرد و مفهوم بین رشته ای<sup>۲</sup> به حساب می آید. بدین جهت برای درک بهینه و استفاده موثر از روش فوق دانش کافی و به نسبت عمیق از هر دو زمینه برق و شیمی (مخصوصاً الکتروشیمی) اجتناب ناپذیر بنظر می رسد. اساس این روش در طول سالهای قبل از جنگ جهانی دوم (دهه ۴۰) و در طی دوران جنگ توسط آقای ج. ر. مکدونالد<sup>۳</sup> پایه ریزی شده و برای کاربردهای مهندسی برق، سیستمهای شیمیایی و الکتروشیمیایی و نیز مهندسی مواد گسترش یافته است. انگیزه اصلی برای این منظور یا به عبارت بهتر پشتوانه اساسی گسترش این روش نیازهای خاص دوران جنگ جهانی و انتظارات خاص آن زمان از علم مخصوصاً علوم پایه بوده است. در آن زمان نیاز به باتریهای با حجم کمتر، ذخیره انرژی بیشتر و عمر طولانی تر از یکسو و مواد مقاوم سازه ای و مهندسی برای برآورده ساختن نیازهای صنایع نظامی از سوی دیگر و نیز لزوم انجام سستهای غیر مخرب<sup>۴</sup> روی ادوات و قطعات تولید شده با توجه به اهمیت اساسی پارامتر زمان در دوران جنگ، انگیزه های اصلی توسعه یک روش سریع و مطمئن برای کسب اطلاعات با دقت مناسب راجع به ویژگی های مهندسی و شیمیایی مواد بودند. روش EIS با توجه به دارا بودن تقریباً تمامی ویژگیهای مورد نظر از یک چنین پروتکلی، در این برحه از زمان بخوبی امتحان خود را پس داد. در دوران بعد از جنگ با ظهور عرصه رقابت و توسعه بسیار سریع جوامع و صنایع و درک هرچه عمیقتر نیاز به کنترل کیفی و کمی و هرچه بهتر محصولات و پارامترهای عملکردی فیزیکی و شیمیایی در صنایع، روش EIS همچنان روز به روز تحت گسترش است و هر روز کاربردهای جدیدی می یابد و یا عملکردهای بالقوه نوینی از آن انتظار می رود. در مورد کاربردهای EIS در الکتروشیمی باید اذعان داشت که اگر چه یک شیمی دان معمولاً (نه همیشه!) از تئوری مدارات AC و جوانب ریاضی و معادلات پیچیده و فضایی مربوط در رشته برق- که البته در اغلب موارد برای وی چندان خوش نیستند- اطلاعات عمیق و وافرانی همانند متخصصان رشته برق ندارد، ولی در عوض بیشتر به دنبال روشهایی است که بتواند از روش EIS برای حل مسائلی که با آن رو دررو است، استفاده کند. ولی این اطمینان را می توان داد که با آگاهی- حتی مختصر- از آنچه که در پس صفحه مانیتور و پشت صفحات نرم افزارهای شبیه سازی و بررسی EIS می گذرد، لذت بررسی یک سیستم الکتروشیمیایی با روش EIS برای یک شیمیدان و حتی فرد

<sup>۱</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy

<sup>۲</sup> Interdisciplinary

<sup>۳</sup> J. R. Macdonald

<sup>۴</sup> Nondestructive Tests

غیر متخصص که به نحوی به EIS نیاز پیدا کرده است، صد چندان خواهد شد. کتاب حاضر این هدف اصلی را دنبال می کند.

در ایران روش EIS به نسبت روش تازه ای است و کم کم جای خود را در بین افراد متخصص رشته شیمی مخصوصاً الکتروشیمی (شیمی فیزیک و الکتروشیمی تجزیه ای) باز می کند. با توجه به قابلیت‌های بسیار مناسب و شایسته روش EIS در بررسی‌های الکتروشیمیایی و سازگاری آن با اکثر زمینه های تحقیقاتی روز در جامعه شیمی و علوم مواد در ایران و نبود یک منبع و مرجع جامع به زبان پارسی در این رابطه، بر آن شدیم که به مدد خداوند متعال، مجموعه حاضر را فراهم نموده و در اختیار عزیزان علاقه مند قرار دهیم.

کتاب در چهار فصل تنظیم شده است. در فصل اول راجع به تئوری مدارات AC، که اساس و هسته اصلی EIS را تشکیل می دهد، مطالبی آورده شده است. تا حد امکان سعی شده که در این فصل از مسائل بغرنج ولی دقیق و اثباتهای قوی و برهانهای ریاضی که برای یک شیمیدان عمده کسل کننده است، اجتناب شود و کل موضوع به صورت ساده و مفید عرضه شود.

در فصل دوم ابتدا برای اینکه ذهن خواننده اندکی از نظریه های مدارات AC دور شده و به سمت شیمی سوق پیدا کند، چند روش از روش های الکتروشیمیایی DC برای بررسی های روزمره شیمیایی و الکتروشیمیایی به طور مختصر مرور شده است تا برای درک روش EIS به نسبت به صورت یک پیش زمینه باشد. در این فصل مطالب ذکر شده در فصل اول به سیستمهای شیمیایی و الکتروشیمیایی تعمیم یافته است و به هر یک از عناصر مداری معرفی شده در فصل اول رنگ و بوی فیزیکی و الکتروشیمیایی داده شده است. این فصل از نظر گاه کل کتاب، هسته اصلی درک EIS می باشد. در فصل سوم آرایش وسایل و دستگاه های مورد استفاده در EIS معرفی شده است. همچنین قسمت استحصال و پردازش داده های امپدانس در این قسمت بررسی و مواردی که باید برای رسیدن به یک نتیجه واقفگرا از یک آزمایش EIS مد نظر داشت، بطور جامع بحث شده است. در فصل چهارم- که قسمت دوم کتاب را تشکیل میدهد- به تمامی نکته های نظری سه فصل قبلی جامعه عمل می پوشانیم. در این قسمت کاربردهای عملی روش EIS برای برخی مسائل روتین و تحقیقاتی در زمینه الکتروشیمی مخصوصاً الکتروشیمی سطح آورده شده است. طیف مسائلی که می توان با EIS بررسی نمود و یا با EIS به بررسی آنها کمک کرد، بسیار وسیع است و بدلیل محدودیت در فضای کتاب ناچار شدیم دست به گزینش بزنیم و مواردی را که بیشتر با زمینه های صنعتی و تحقیقاتی جامعه علمی ما در حال حاضر وفاق دارد در ارجحیت قرار دهیم. تعدادی از کارهای ارائه شده در این قسمت، تحقیقات انجام شده در سالهای اخیر توسط مولف و یا با همکاری مولف است که بدلیل به روز بودن و امکان پی گیری بهتر مطالب در اینجا آورده شده اند.

در آخر این فصل با توجه به اینکه در عصر حاضر علم بیشتر به سمت نانو فناوری و سیستمهای زیستی مخصوصاً درک اساس حیات- که خود پیچیده ترین پدیده است- پیش می رود، مختصری راجع به کاربردهای فعلی و یا کاربردهای بالقوه روش EIS در آینده، صحبت شده است.

کتاب دارای یک پیوست است که در آن به معرفی نرم افزار های بررسی و پردازش داده های EIS که توسط مولف و گروه تحقیقاتی وی مورد استفاده قرار گرفته اند، جهت مزید اطلاع خوانندگان پرداخته شده است. این پیوست برای مواردی که اولین بار یک گروه تحقیقاتی و یا فردی در صدد راه اندازی و استفاده از EIS باشد، منبع مفیدی خواهد بود.

در تالیف این کتاب سعی شده است تا انتقال مطالب و مفاهیم به بهترین نحو ممکن انجام گیرد. با این حال اذعان داریم که این اثر خالی از نقص نیست و نظرات و پیشنهادات سازنده ما را در ارائه بهتر این کتاب در چاپ بعدی یاری خواهد نمود. لذا نظرات خود را از طریق نشانی :

**تبریز ، بلوار ۲۹ بهمن، دانشگاه تبریز ، دانشکده شیمی ، گروه شیمی فیزیک ، آزمایشگاه پژوهشی الکتروشیمی ، و یا با پست الکترونیکی [mg-hosseini@tabrizu.ac.ir](mailto:mg-hosseini@tabrizu.ac.ir) منتقل سازید .**

در پایان از عنایات خاص و تشویقهای مداوم رییس محترم انجمن خوردگی ایران، جناب آقای مهندس سید محمود کشریها و زحمات بی دریغ و پی گیری های مسرانه مسوول انتشارات انجمن خوردگی، جناب آقای فیروز محمد نیا در مراحل آماده سازی کتاب و امورات مربوط به چاپ صمیمانه سپاسگذاری کرده و سعادت و سلامتی ایشان را از خداوند متعال مسئلت داریم. در خاتمه و بیش از همه خود را مدیون خانواده هایمان می دانیم که صبورانه و صمیمانه شرایط تالیف این کتاب را فراهم ساختند. کتاب را به تمامی پویندگان راه دانش این مرزوبوم تقدیم می کنیم.

مولفین : دکتر میر قاسم حسینی ( دانشیار شیمی فیزیک ، دانشگاه تبریز )

ایرج احدزاده ( دانشجوی دکتری شیمی فیزیک ، دانشگاه تبریز )

تألیف کتاب EIS که در علم خوردگی کاربرد فراوانی دارد، به همت همکار گرامی جناب آقای دکتر میر قاسم حسینی و دانشجوی دکتری محترمشان جناب آقای ایرج احدزاده بحمد... باتمام رسید هم اکنون در اختیار علاقمندان قرار گرفته است. چاپ این کتاب از دو منظر قابل تأمل است:

اول اینکه تلفیق مسائل مربوط به زمینه های برق و شیمی بویژه (الکتروشیمی) کار دشواری است و افرادی که اقدام به چاپ کتاب در این زمینه ها می کنند افرادی هستند که هم شجاعت این کار را دارند و هم اینکه باید مفاهیم اصلی و کلی زمینه های برق و شیمی را کاملاً درک کرده باشند تا بتوانند مقصود خود را به خوانندگان منتقل نمایند.

ثانیاً چنین اقدامی توسط اساتید محترم دانشگاهها و متخصصین صنایع ، فاصله های علمی و فناوری را بین کشورهای پیشرفته و جهان سوم کمتر می کند و دانشجویان در رشته های مرتبط می توانند به آسانی مطالب علمی را بزبان فارسی بیاموزند و در صورت نیاز برای تکمیل نیازهای خود با مؤلفین ارتباط برقرار نمایند.

نسل های جوان کشور باید بدانند که کتابهای علمی و فنی که ترجمه و یا تألیف می شوند، زحمات زیادی دارد و وقت بسیاری را از نویسندگان اینگونه کتب می گیرد که قطعاً هیچ بهره مادی برای نویسندگان ندارد و تنها عشق و علاقه آنان انگیزه اصلی تألیف چنین کتابهایی است. ما باید همگی قدردان اینگونه زحمات باشیم. ممکن است قدر واقعی اینگونه زحمات از طرف جامعه شناخته نشود ولی منزلت و جایگاه اینگونه کارها نزد خداوند محفوظ است. برای نویسندگان این کتاب جناب آقای دکتر میر قاسم حسینی و آقای ایرج احدزاده از درگاه خداوند متعال آرزوی سلامتی و موفقیت فراوان داریم و امیدواریم شاهد انتشار کتابهای دیگری از طرف ایشان باشیم.

سید محمود کثیریها

رییس انجمن خوردگی ایران

پاییز ۱۳۸۹