

STUDIUL PROCESULUI DE NICHELARE PRIN METODA SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Violeta VASILACHE¹, T. VASILACHE²

¹Universitatea Ștefan cel Mare, Suceava
e-mail: violetaren@yahoo.com

²S.C. DAFLOG S.R.L., Mediaș
e-mail: traianv@yahoo.com

The method of electrochemical impedance spectroscopy is a modern method for studying the processes which are taking places in an electrochemical cell. Electrically any cell is an ohmic resistor in direct current and also impedance in alternative current. This method consists in perturbation of the system with an alternative signal over the direct current which normally exists in an electrolytic cell and measure the response.

Keywords: *electrochemical impedance, nicklel ectroplating, Nyquist diagram.*

Metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică este o metodă de studiu modernă a proceselor care au loc într-o celulă de galvanizare. Din punct de vedere electric, orice celulă se comportă ca un rezistor ohmic în curent continuu și ca o impedanță în curent alternativ. Această metodă constă în perturbarea sistemului cu un semnal alternativ suprapus peste curentul continuu care alimentează normal celula și măsurarea răspunsului. Astfel, celula poate fi conectată într-o punte de curent alternativ care permite determinarea impedanței.

MATERIAL ȘI METODĂ

Circuitul electric echivalent al unei celule poate fi reprezentat prin schema următoare (fig 1).

Celula are o rezistență ohmică datorată soluției la care se adaugă acele elemente de circuit prezente în stratul dublu electric de la interfața catodului. Astfel vom avea o capacitate a stratului dublu, o rezistență electrică a stratului dublu și o rezistență de tip Warburg [1].

Impedanța totală a celulei Z este expresia unei serii de combinații R_B și C_B . Aceste două elemente intervin în componentele reală și imaginară ale impedanței Z , $Z_{Re}=R_B$ și $Z_{Im}=1/\omega C_B$. Conform schemei circuitului, vom avea pentru componentele impedanței:

$$Z_{Re} = R_B = R_\Omega + \frac{R_s}{A^2 + B^2} \quad (1)$$

unde $A=(C_d/C_s)+1$ și $B=\omega R_s C_d$.

În mod similar vom avea:

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C_B} = \frac{B^2/\omega C_d + A/\omega C_s}{A^2 + B^2} \quad (2)$$

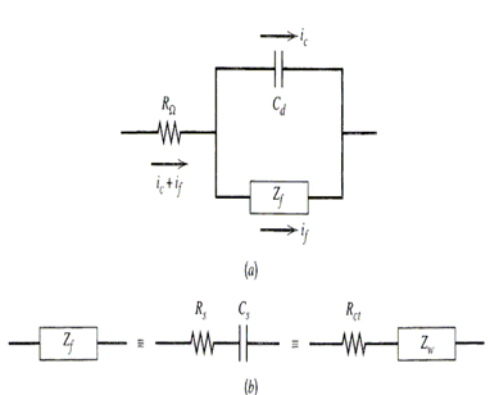


Figura 1. Circuitul echivalent al unei celule de electroliză

Substituind R_S și C_S după Bard, vom găsi:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (3)$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2}$$

Informațiile cu privire la procesele din celulă pot fi extrase din reprezentarea Z_{Im} în funcție de Z_{Re} pentru diferite valori ale frecvenței ω . Vom particulariza relațiile pentru două situații și anume pentru cazurile limită a frecvențelor joase și înalte.

(a) *Limita frecvențelor joase*

Când $\omega \rightarrow 0$, relațiile de mai sus capătă forma:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (4)$$

$$Z_{Im} = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d$$

Prin eliminarea frecvenței ω din aceste două relații vom obține: $Z_{Im} = Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d$ (5)

Se poate observa ușor din această relație că graficul Z_{Im} vs. Z_{Re} ar trebui să fie o dreaptă cu panta unitate.

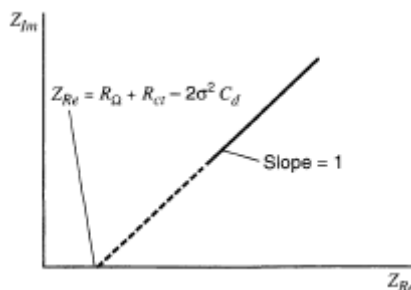


Figura 2. Diagrama impedenței electrochimice la frecvențe joase

Prin extrapolare, linia intersectează axa numerelor reale în punctul $R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$. Se poate vedea că dependența de frecvență în acest regim provine numai din

termenul impedanței Warburg; deci corelația liniară dintre Z_{Re} și Z_{Im} este o caracteristică a proceselor de electrod cu difuzie controlată. Odată cu schimbarea frecvenței, rezistența datorată transferului de sarcină, R_{ct} , și capacitatea stratului dublu-electric devin elemente importante.

(b) *Limita frecvențelor înalte*

La frecvențe foarte înalte, impedanța Warburg devine neglijabilă în comparație cu R_{ct} și circuitul echivalent tinde către cel din figură.

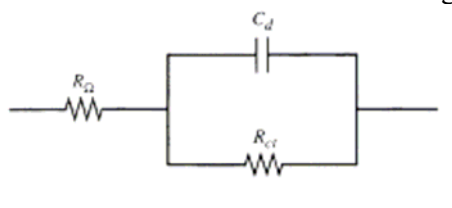


Figura 3. Circuitul echivalent al impedanței electrochimice la frecvențe înalte

Impedanța este exprimată prin relația,

$$Z = R_{\Omega} - j \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct} C_d \omega - j} \right) \quad (6)$$

care are componentele:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (7)$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

Prin eliminarea frecvenței ω din acest set de ecuații se găsește:

$$\left(Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (8)$$

După cum se poate observa, relația de mai sus respectă ecuația cercului. Reprezentarea Z_{Im} în funcție de Z_{Re} este un semicerc centrat în punctul $Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{ct}/2$ și $Z_{Im} = 0$ și având raza $R_{ct}/2$. Rezultatul se vede în figura 4.

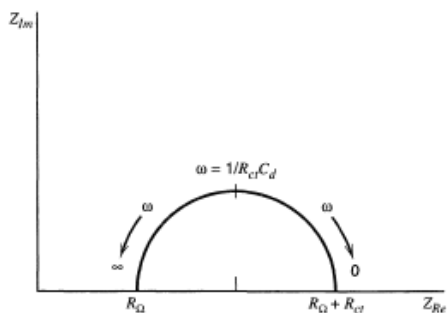


Figura 4. Diagrama impedanței electrochimice la frecvențe înalte

În cazul sistemelor reale, impedanța obținută va fi o combinație a celor două reprezentări de mai sus, deoarece la valori intermediare ale frecvenței va exista o regiune de racord. Comportamentul determinant va fi dat de rezistența datorată

transferului de sarcină R_{ct} și legăturii acesteia cu impedența Warburg, care este controlată de σ . Dacă sistemul chimic este inert din punct de vedere cinetic, va prezenta o rezistență R_{ct} largă și va prezenta numai o foarte limitată regiune de frecvențe în care transferul de masă este un factor semnificativ. Acest comportament se vede în figura 5.

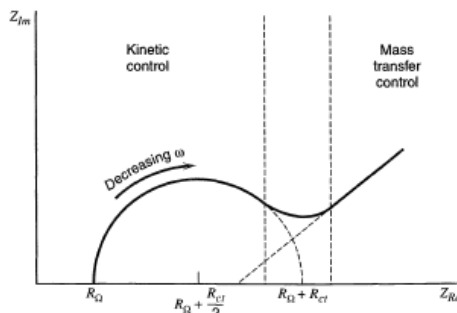


Figura 5. Diagramă de impedanță Nyquist pentru întreg domeniul de frecvențe

La extrema cealaltă se situează cazul în care R_{ct} poate fi foarte mic în comparație cu rezistența ohmică și impedența Warburg peste aproape întregul domeniu este de ordinul lui σ . În acest caz sistemul este foarte cinetic astfel încât transferul de masă întotdeauna joacă un rol important și regiunea semicirculară nu este bine definită.

Măsurătorile de impedanță permit determinarea parametrilor cinetici. Măsurătorile efectuate cu un electrod de lucru înseamnă potențial la echilibru. Dacă amplitudinea perturbației sinusoidale este mică, caracteristica liniarizată $i-\eta$ poate fi folosită pentru a descrie răspunsul electric în condițiile departe de echilibru. Astfel se demonstrează în literatura de specialitate [1],[2],[3] că sunt îndeplinite relațiile:

$$\eta = \frac{RT}{F} \left[\frac{C_o(0,t)}{C_o^*} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} + \frac{i}{i_0} \right] \quad (9)$$

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0} \quad (10)$$

$$\beta_o = \frac{RT}{FC_o^*} \quad (11)$$

$$\beta_R = -\frac{RT}{FC_R^*} \quad (12)$$

De aici se poate vedea că:

$$R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0} \quad (13)$$

astfel încât curentul de schimb și prin urmare k^0 pot fi evaluați ușor când R_s și C_s sunt cunoscuți. De asemenea σ este predictibil din constantele experimentale, ceea ce înseamnă,

$$\sigma = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_o^{1/2} C_o^*} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^*} \right) \quad (14)$$

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Depunerea straturilor de nichel a fost realizată electrochimic la INCDFM București-Măgurele. Pentru a se obține filme cu proprietățile dorite a fost necesar a se investiga influența condițiilor de depunere (potențial de depunere, compoziția băii, temperatura de depunere, ultrasonare sau agitare mecanică) asupra structurii, morfologiei, compoziției și proprietăților optice, de transport și magnetice ale straturilor. S-a urmărit în primul rând obținerea de straturi uniforme. Electrode de referință a fost utilizat electrodul de calomel imersat direct în celula de electroliză.

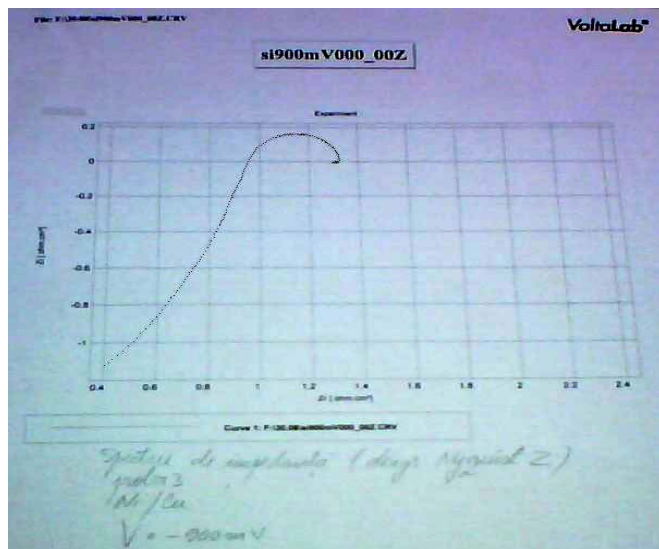


Figura 6. Diagrama Nyquist a probei 3 studiată, trasată cu potențiosatul Voltalab

Depunerea stratului de nichel s-a efectuat folosind un potențiosat-galvanostat Voltalab și software Voltamaster. În ceea ce privește subiectul articolului de față, referindu-ne strict la metoda spectroscopiei de rezonanță electrochimică, vom analiza curba trasată pentru proba 3 (diagrama Nyquist), la electrodepunerea nichelului pe cupru la -900mV, dintr-o baie Watts de nichelare.

Făcând calculele pentru limita superioară, se știe că parametrul R_{ct} trebuie să aibă o contribuție importantă la R_s prin urmare $R_{ct} \geq \sigma/\omega^{1/2}$. Cu aproximația $D_O = D_R$ și $C_O^* = C_R^*$ se găsește condiția $k^0 \leq (D\omega/2)^{1/2}$, care ne dă pentru $\omega \leq 10^7 \text{ Hz}$ și cu $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, rezultatul $k^0 \leq 7 \text{ cm/s}$. În plus, sunt îndeplinite condițiile $C_S \geq C_d$ și $R_S \geq R_\Omega$.

Pentru limita inferioară și R_{ct} mare, impedanța Warburg este neglijabilă. Se verifică condiția $R_{ct} \leq 1/\omega C_d$ sau $k^0 \geq RTC_d\omega/F^2 C^* A$. Dacă alegem condițiile cele mai favorabile la $C^* = 10^{-2} \text{ M}$ și $\omega = 2\pi \text{ Hz}$, atunci la temperatura noastră de 30° C ($T = 303 \text{ K}$) și cu $C_d/A = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, obținem $k^0 \geq 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$.

Aceste rezultate concordă destul de bine cu cele găsite prin alte măsurători, semnalate în literatura de specialitate [4].

CONCLUZII

Metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică este o cale de adoptat pentru studierea fenomenelor de electrod în procesele de depuneri galvanice. Oferă informații despre ansamblu și permite și interpretarea fenomenelor la nivel micro-care au loc la electrozi. Trebuie combinată și cu celelalte metode de studiu în vederea obținerii de informații cât mai complete, care să permită conducerea unui proces industrial.

BIBLIOGRAFIE

1. Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical Methods*, Wiley & Sons, New York, Cap. 3, 5, 7, 10, 13
2. Barsoukov, E., Macdonald, J.R., 2005, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley/Interscience, New York
3. Macdonald, J.R., 1987, *Impedance Spectroscopy*, Wiley/Interscience, New York
4. Su-Moon, P., Jung-Suk, Y., 2003 – *Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements*, Analytical Chemistry, American Chemical Society p455-461