UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo do comportamento elétrico de soluções iônicas
submetidas a campos elétricos em frequências ultra baixas**

ALEXSANDER RAMOS DUARTE

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

Co-orientador: Dr. Fernando Batalioto

Tese apresentada ao Instituto
de Física como parte dos requi-
sitos para a obtenção do título
de Doutor em Ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto (orientador - IFUSP)

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IFUSP)

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (IFSC/USP)

Prof. Dr. Paulo Ricardo Fernandes (UEM)

Prof^a. Dr^a. Silvia Maria Leite Agostinho (IQUSP)

São Paulo

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Ramos Duarte, Alexsander

Estudo do comportamento elétrico de soluções iônicas
submetidas a campos elétricos em frequências ultra baixas, 2015

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física, Departamento de Física Experimental.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Fluidos Complexos; 2. Espectroscopia de Impedância;
3. Condutividade Iônica; 4. Eletrolitos; 5. Frequência Ultra baixa.

USP/IF/SBI-036/2015

Agradecimentos

- Primeiramente a Deus que até aqui tem me ajudado e auxiliado. Tudo que consegui e conquistei foi graças a Ele.
- À minha amada esposa Camila, que é melhor que qualquer tesouro na Terra. Por seu apoio, paciência e compreensão.
- Aos meus pais Lazo e Eroy e minha irmã Alessandra que me apoiaram e incentivaram financeiramente e espiritualmente em todos os momentos da minha vida.
- Aos meus sogros Daniel e Talita que são como pais para mim.
- Ao Prof.Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto pela orientação, apoio e incentivo no decorrer desse trabalho.
- Ao Dr. Fernando Batalioto pela amizade e convívio durante o doutorado.
- Ao Prof.Dr. Giovanni Barbero pelas sugestões e orientações no estágio em Turin.
- Aos colegas Celso e Cássio pelas discussões e sugestões.
- A todos que, direta e indiretamente, participaram do desenvolvimento desse trabalho.
- Ao programa Ciências sem Fronteiras pelo estágio na Universidade de Turin.
- A CAPES, pelo apoio financeiro.

*“Ele estende o norte sobre o vazio
e faz pairar a terra sobre o nada”
Jó 26:7.*

Sumário

1. Introdução	1
2. Teoria	7
2.1. A Espectroscopia de Impedância	7
2.1.1. Equações Fundamentais	8
2.1.2. Modelo de eletrodos Ôhmicos com dois grupos de íons	9
3. Arranjo Experimental e Amostras	16
3.1. Determinação das condições experimentais ótimas para a realização dos experimentos	18
3.1.1. A influência da amplitude do potencial elétrico	19
3.1.2. A influência da limpeza dos eletrodos	19
3.2. Dependência temporal da impedância	25
3.3. Influência das impurezas do ar	30
3.4. Estimativa da concentração de impurezas da água Milli-Q	30
4. Resultados e Discussões	33
4.1. Impedância da água Milli-Q	34
4.1.1. Eletrodos de aço	34
4.1.2. Eletrodos de titânio	36
4.1.3. Eletrodos de ouro	36
4.1.4. Eletrodos de platina	38
4.1.5. Efeito do material do eletrodo	39

4.1.6. Água Milli-Q contendo dois grupos de íons limitados por eletrodos Ôhmicos	40
4.2. Impedância das soluções de KCl	44
4.2.1. Eletrodos de titânio	45
4.2.2. Eletrodos de platina	46
4.2.3. Efeitos dos eletrodos	47
4.2.4. Efeitos da concentração de KCl	48
5. Conclusões e Perspectivas	55
A. Anexo	62
A.1. Eletrodos Bloqueadores	62
A.2. Eletrodos Ôhmicos	66
A.2.1. Modelo de eletrodos Ôhmicos com um grupo de íons	67
A.3. Verificação da linearidade do modelo Ôhmico através das relações de Kramers-Kronig	72
A.4. Figuras Adicionais	74
A.4.1. Água Milli-Q	74
A.4.2. Soluções de KCl	76
A.5. Artigos Publicados	79
A.5.1. Artigos originados do trabalho de tese	79
A.5.2. Artigos adicionais relacionados ao trabalho de tese	80

Resumo

Neste trabalho utilizamos a técnica de espectroscopia de impedância para estudar o comportamento de soluções eletrolíticas quando submetidas a um potencial elétrico senoidal no intervalo de frequências de 1mHz a 30MHz. Para isso, utilizamos inicialmente água Milli-Q e aumentamos a concentração iônica pela adição de KCl. Apesar do extenso intervalo de frequências das medidas, damos ênfase aos resultados obtidos na região de baixas frequências, dominada por fenômenos de interface. As medidas foram feitas empregando eletrodos planos e circulares de materiais diferentes como, aço cirúrgico, titânio, ouro e platina, separados por diferentes distâncias $d = 0,5 ; 1,0; 2,0; 3,0$ e $4,0$ mm. Nossos resultados experimentais são interpretados por meio de uma generalização do modelo Poisson-Nernst-Planck, onde consideramos um líquido isotrópico contendo dois grupos de íons limitados em ambos os lados por eletrodos Ôhmicos. De acordo com os nossos cálculos, na região de frequências baixas, a corrente Ôhmica, que é a dominante nessa região, começa a diminuir à medida que f diminui, causando um aumento na impedância. Para uma dada frequência a parte real da impedância R tende a valores próximos, qualquer que seja a espessura d da amostra e a parte imaginária da impedância χ apresenta um comportamento semelhante. Isto é um efeito de blindagem das camadas iônicas que se formam nas imediações dos eletrodos. Essas camadas se formam mais rapidamente quanto maior for o campo elétrico no interior da amostra. Por esse motivo o patamar de R começa em frequências maiores quanto menor for d . O modelo é capaz de descrever razoavelmente a impedância medida com os eletrodos de aço, titânio e ouro, mas desvia-se acentuadamente dos resultados com os eletrodos de platina. Apesar disso, acreditamos que a descrição teórica é boa, considerando o vasto intervalo de frequências e a extensão de concentrações de KCl empregadas nas soluções.

Abstract

In this work we use the impedance spectroscopy technique to study the behavior of electrolyte solutions when submitted to a sinusoidal electric potential in the frequency range from 1mHz to 30MHz. For this, we initially used Milli-Q water and we increase the ionic concentration by addition of KCl. Although the extensive frequency range of measurements, we emphasize the results obtained in the low frequency region, dominated by interface phenomena. The measurements were made by means of flat and circular electrodes of different materials as, surgical steel, Titanium, Gold and Platinum, separated by different distances $d = 0,5 ; 1,0; 2,0; 3,0$ e $4,0$ mm. Our experimental results are interpreted by means of a generalization of the Nernst-Planck-Poisson model where it is considered an isotropic liquid containing two groups of ions limited on both sides by identical ohmic electrodes. In the results, we observe that in the low frequencies region, the Ohmic current, which is dominant in this region, begins to decrease as f decreases, causing an increase in the impedance. For a certain frequency the real part of impedance R tends to a values close, whatever the thickness d of the sample and the imaginary part of impedance χ has a similar behavior. This is due to a shielding effect of the ionic layer that is formed nearby of the electrodes. These layers are formed more quickly the higher the electric field within the sample. For this reason the plateau R starts at higher frequencies as smaller is d . The model is able to reasonably describe the impedance measured with electrodes steel, Titanium and Gold, but deviate markedly from the results with the electrodes of Platinum. Despite this, we believe that the theoretical description is good, considering the extensive range of frequencies and the extent of concentrations employed in KCl solutions.

1

Introdução

O estudo de propriedades elétricas de materiais consiste em um importante ramo da Física da Matéria Condensada. Existem várias maneiras de se estudar tais propriedades, mas na grande maioria das vezes aplica-se um campo elétrico externo $\mathbf{E}(t)$ senoidal e mede-se a corrente elétrica resultante. A natureza da corrente elétrica induzida no material, devido à aplicação do estímulo externo, depende dos diferentes processos internos que ocorrem na amostra. Estes processos, por sua vez, possuem frequências de relaxação muito diferentes entre si. Exatamente por isso, diferentes fenômenos podem ser analisados empregando-se $\mathbf{E}(t)$ em regiões de frequências apropriadas.

A polarização eletrônica, por exemplo, que consiste no deslocamento da nuvem eletrônica negativa em relação ao núcleo positivo do átomo, pode ser estudada empregando-se frequências da ordem de 10^{15} Hz (dependendo da intensidade de $\mathbf{E}(t)$). Um outro tipo de polarização acontece devido à rotação ou vibração de átomos; esses fenômenos são comumente mais lentos e suas relaxações são verificáveis na região do infravermelho [1].

Quando a amostra é constituída por moléculas polares, ou seja, as moléculas possuem

1. Introdução

momento de dipolo elétrico permanente, as relaxações ocorrem usualmente na região de microondas. Este é o caso da água, nosso exemplo mais comum. As moléculas de água possuem momento de dipolo elétrico, de modo que quando são submetidas a um campo elétrico, este produz um torque sobre os dipolos causando o alinhamento molecular com as linhas de força do campo aplicado, ou seja, ocorre a polarização [1, 2].

No caso particular de amostras líquidas, quando se aplica $\mathbf{E}(t)$ com frequências ainda menores, a variação do sentido do campo elétrico pode acontecer em intervalos de tempo relativamente grandes, permitindo a migração dos íons presentes na solução, além dos fenômenos já citados.

Estes diferentes processos, em diferentes regiões espectrais, são mostrados esquematicamente na Fig.(1.1), na qual podemos ver algumas relaxações e suas respectivas frequências típicas, em termo das partes real e imaginária da constante dielétrica.

Figura 1.1.: Parte real ϵ'_r (linha azul) e imaginária ϵ''_r (linha vermelha) da constante dielétrica em função da frequência [3].

Todos estes fenômenos que contribuem para a condução elétrica são muito bem conhecidos. Porém, quando uma célula eletrolítica é submetida a campos de frequências ainda mais baixas, digamos $f \lesssim 10$ Hz, outros fenômenos não mencionados até agora podem ocorrer. Trata-se, por exemplo, do acúmulo iônico nas superfícies dos eletrodos. Este acúmulo blinda o campo elétrico, causando um aumento muito grande na constante dielétrica (ou na impedância da célula). Este fenômeno ocorre apenas quando $\mathbf{E}(t)$ é aplicado em frequências

1. Introdução

muito baixas, que denominaremos de frequências ultra baixas.

Embora a estrutura das camadas iônicas nas imediações dos eletrodos já tenha sido investigada há bastante tempo por cientistas como Helmholtz [4], Gouy, Chapman [5], Stern [6], Grahame [7] e Bockris [5], pouco se sabe sobre a dinâmica desses processos. Sabe-se apenas um pouco sobre o mencionado efeito da blindagem do campo elétrico no interior da célula, que faz com que o potencial varie bastante apenas nas imediações dos eletrodos [5] e que são fenômenos muito lentos.

Neste trabalho, analisamos a dinâmica de formação dessas camadas em soluções simples de água e sal entre eletrodos metálicos empregando a técnica de Espectroscopia de Impedância (EI). Tivemos por objetivo, investigar a resposta elétrica de uma célula eletrolítica em diversos regimes de concentrações iônicas, de baixíssima concentração de íons (água Milli-Q) até soluções mais concentradas (soluções de KCl), com ênfase em baixas frequências. Escolhemos usar o sal de KCl devido a sua simplicidade, pois a mobilidade dos íons K^+ e Cl^- são praticamente iguais [8]. No caso da água Milli-Q, apesar da sua importância, não existem na literatura muitas informações sobre seu comportamento quando submetida a campos elétricos na região de frequências baixas [9–14]. Como o fenômeno principal do nosso estudo é muito lento, chegamos a aplicar frequências tão baixas quanto 1 mHz.

Em um experimento típico de espectroscopia de impedância de soluções líquidas utiliza-se um capacitor de placas paralelas de área S , separadas por uma distância d , preenchido com a amostra a ser investigada. O capacitor assim formado é submetido a uma diferença de potencial senoidal externa de amplitude V_0 e frequência angular $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência. A contribuição para a corrente elétrica em amostras líquidas que contém íons vem da migração de íons através do meio além da corrente de deslocamento. Parte dessa corrente elétrica está em fase com o potencial aplicado e parte está defasada de 90 graus. Por isso, a impedância elétrica Z da célula é usualmente expressa em termos das suas partes real R e imaginária χ .

O problema da impedância de soluções eletrolíticas submetidas a potenciais de baixas frequências não é inteiramente novo. Um bom exemplo que pode ser encontrado na literatura é o trabalho de Grasso e colaboradores [9], publicado em 1990. Nesse trabalho, os autores estudaram a água “pura” na presença de um potencial senoidal no intervalo de 10^{-2} a 10^5 Hz, desde 5 a 80 °C. A chamada água “pura” na verdade não é pura, mas pode ser considerada uma solução eletrolítica por causa de impurezas de origem mineral que se io-

1. Introdução

nizam e contribuem para a condução elétrica na célula. Para interpretar seus resultados experimentais, os autores utilizaram o modelo de Gouy-Chapman-Stern e um circuito equivalente. Como resultado, eles mostram que tanto a resistência R_d quanto a capacitância C_d aumentam com a diminuição da frequência na região de baixas frequências. Mas não conseguem explicar o aumento da constante dielétrica da água na região de baixas frequências, sugerindo que uma melhor descrição teórica para descrever o fenômeno é necessária.

Em nosso caso, optamos por empregar o modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP) [15,16], na análise dos nossos resultados experimentais. O modelo PNP consiste no conjunto de equações básicas que são: as equações da continuidade para os íons presentes no solvente; a equação de Poisson, que fornece o potencial elétrico no interior da célula e a expressão para a densidade de corrente. Esta última expressão contém o termo de gradiente e outro referente a migração dos íons devido à força elétrica sentida por eles.

Esse conjunto de equações é muito bem estabelecido na literatura e é capaz de descrever a redistribuição dos íons no volume da amostra quando o potencial externo é aplicado. Contudo, a parte real da impedância, apresenta um acréscimo no limite de baixas frequências que não aparece quando as equações do modelo PNP são resolvidas no volume. Por causa disso, o modelo PNP tem sido generalizado inserindo diferentes condições de contorno associadas às paredes internas dos eletrodos. Existem várias destas generalizações [17]. Dentre as principais destacamos as que consideram os eletrodos como bloqueadores, Ôhmicos, que incluem adsorção iônica e a condição de Chang-Jaffet.

Eletrodos bloqueadores são os que não trocam cargas com os íons presentes na amostra. Isto significa que a densidade de corrente na superfície do eletrodo é nula [18,19] ($\mathbf{J} = \mathbf{0}$)¹. Porém, neste modelo a parte real apresenta um patamar na região de baixas frequências, o que não é verificado experimentalmente. Assim, as hipóteses dos eletrodos bloqueadores têm perdido espaço para outros tipos de condições de contorno [15,18,20,21].

No modelo de adsorção iônica a densidade de corrente na superfície dos eletrodos é a variação da densidade superficial dos íons nos eletrodos em relação ao tempo ($\mathbf{J} = \pm d\Sigma/dt$), onde Σ é a densidade superficial de cargas [19,21,22]. O modelo de adsorção também é bloqueador, já que os íons não trocam carga com os eletrodos, mas nesse caso se obtém um espectro mais próximo do resultado experimental. Embora ele seja melhor, ainda assim não é capaz de explicar quantitativamente o comportamento da impedância no limite de baixas

¹Ver detalhes sobre o modelo de eletrodo bloqueador no Anexo A.1.

1. Introdução

frequências.

Para eletrodos não bloqueadores, dois diferentes tipos de condições de contorno têm sido propostas: a condição de Chang-Jaffe e a de eletrodos Ôhmicos [23–26]. De acordo com Chang-Jaffe [24], a corrente de condução sobre os eletrodos é proporcional à variação da densidade de volume de íons nas vizinhanças do eletrodo, em relação ao valor de equilíbrio. Na condição de eletrodos Ôhmicos, considera-se que a densidade de corrente superficial é proporcional ao campo elétrico na superfície do eletrodo ($\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$), onde σ é a condutividade elétrica de cargas na interface [20, 27, 28]². Do mesmo modo que os modelos anteriores, verifica-se experimentalmente que tais condições não explicam os dados experimentais.

Modelo	Condição de Contorno	Parte Real	Parte Imaginária
Bloqueador	$\mathbf{J} = \mathbf{0}$
Adsorção	$\mathbf{J} = \frac{d\mathbf{\Sigma}}{dt}$
Ôhmico	$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$

Tabela 1.1.: Curvas típicas da parte real R e parte imaginária χ da impedância Z em função da frequência considerando as condições de contorno mais comuns.

Existe ainda a possibilidade da difusão anômala [29–32], onde as condições de contorno sobre os eletrodos são representadas pelas equações diferencial-integral de ordem fracional. No entanto, é bastante difícil relacionar a ordem fracionária nas condições de contorno com a Física do fenômeno de adsorção/desorção. Todas as generalizações citadas têm sido propostas para justificar o comportamento anômalo das partes real e imaginária da impedância elétrica

²Ver detalhes sobre o modelo de eletrodo Ôhmico com um grupo de íons no Anexo A.2.

1. Introdução

na região de baixas frequências [33]. Contudo, os vários modelos existentes não são adequados para explicar quantitativamente o comportamento de R e χ em baixas frequências.

Em resumo, existem diversos modelos na literatura empregando várias condições de contorno diferentes. Na tabela 1.1 mostramos cada um deles, incluindo um gráfico típico para R e χ em função da frequência f em escala log-log. O fato é que, embora esses modelos sejam baseados em hipóteses bem razoáveis sobre a condução nos eletrodos, verifica-se que não são capazes de explicar muitos dos resultados experimentais.

Neste trabalho, propomos uma nova generalização do modelo PNP, considerando a solução iônica com dois grupos de íons e não apenas um. Aplicamos nosso modelo às medidas de água Milli-Q e as soluções de KCl. Na água Milli-Q consideramos os íons H^+ e OH^- [34] como sendo um grupo e as impurezas iônicas residuais como sendo o outro grupo.

O texto é organizado da seguinte forma. No Cap.2, apresentamos as equações básicas da espectroscopia de impedância, o modelo de eletrodo Ôhmico com dois grupos de íons, considerando mobilidades iguais. No Cap.3, apresentamos o arranjo experimental, as amostras analisadas e os testes para a determinação das melhores condições para a realização dos experimentos. No Cap.4, apresentamos os resultados e discussões dos experimentos de água Milli-Q, da solução aquosa de KCl, ajustados com o modelo de eletrodo Ôhmico com dois grupos de íons. No Cap.5, as conclusões e perspectivas. Nos Anexos, apresentamos assuntos que se relacionam com o texto da Tese. No anexo A1 é apresentado o modelo do eletrodo bloqueador, que é o modelo PNP mais simples, onde o eletrodo não troca cargas com os íons presentes na amostra. No anexo A2 o modelo Ôhmico com um grupo de íons é apresentado. No anexo A3 a verificação da linearidade do modelo Ôhmico é mostrada através das relações de Kramers-Kronig. No anexo A4 gráficos de várias medidas relacionadas com o trabalho. E no anexo A5 artigos publicados no período de doutoramento.

2

Teoria

2.1. A Espectroscopia de Impedância

A medida de impedância Z consiste em submeter uma amostra a uma diferença de potencial elétrico $\Delta V(t)$, medir a corrente $I(t)$ resultante e avaliar a razão

$$Z = \frac{\Delta V(t)}{I(t)}, \quad (2.1)$$

que é a definição de impedância. Normalmente, aplica-se a diferença de potencial senoidal entre os dois eletrodos que limitam a célula. Em cada eletrodo o potencial elétrico pode ser escrito como

$$V\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) = \pm \frac{V_0}{2} e^{i\omega t}, \quad (2.2)$$

onde V_0 é a amplitude da diferença de potencial aplicada à amostra, ω é a sua frequência angular e d é a distância entre os eletrodos. A corrente $I(t)$ também é senoidal, mas em geral é defasada de ϕ em relação ao potencial aplicado. Portanto, podemos escrever

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}. \quad (2.3)$$

2. Teoria

A defasagem ϕ depende da relação entre as magnitudes da resistência e da reatância da amostra. Em amostras puramente resistivas a corrente está inteiramente em fase com o estímulo externo, enquanto que em amostras puramente capacitivas, a corrente é defasada de -90 graus. No primeiro caso, a impedância Z é real (R), enquanto no segundo é puramente imaginária (χ). Mas de modo geral, uma amostra típica exibe ambas as contribuições e suas magnitudes dependem de ω . É isso que dá origem ao espectro de impedância.

2.1.1. Equações Fundamentais

Consideremos um líquido dielétrico contendo íons pontuais monovalentes com carga de módulo q , limitados por dois eletrodos planos idênticos e paralelos de área S , separados pela distância d e localizados em $z = \pm d/2$ em um sistema de referências Cartesiano. Supomos que o eixo z seja perpendicular às superfícies dos eletrodos de modo que a dependência espacial de todas as expressões envolvidas se reduzam apenas a z . Indicamos por $n_p(z, t)$ e $n_m(z, t)$ as densidades volumétricas dos íons positivos e negativos, respectivamente. Consideramos que no equilíbrio termodinâmico ($V_0 = 0$) eles estejam uniformemente distribuídos por toda a amostra, ou seja, $n_p(z, t) = n_m(z, t) = N_0$.

As densidades podem ser escritas como

$$n_l(z, t) = N_0 + \delta_{n_l}(z, t), \quad (2.4)$$

onde $l = p, m$; o índice p corresponde aos íons positivos e m aos negativos. Então $n_l(z, t)$ são as densidades dos íons de carga l e $\delta_{n_l}(z, t)$ é a variação da densidade de íons devido à presença da voltagem externa.

Em todo nosso trabalho impomos, que a densidade de íons difere apenas ligeiramente de N_0 na situação em que $V_0 \neq 0$ [15], ou seja, consideramos $\delta_{n_l}(z, t) \ll N_0$.

A redistribuição dos íons no interior da amostra, quando submetida a um potencial externo é dada pelo modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Este modelo consiste nas equações de continuidade [16, 35]

$$\frac{\partial n_l(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_l(z, t)}{\partial z}, \quad (2.5)$$

equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 V(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} [n_p(z, t) - n_m(z, t)], \quad (2.6)$$

2. Teoria

onde ε é a permissividade elétrica do líquido no qual os íons estão dispersos, e a densidade de corrente é dada por

$$J_l(z, t) = -D_l \left[\frac{\partial n_l(z, t)}{\partial z} \pm \frac{q}{K_B T} n_l(z, t) \frac{\partial V(z, t)}{\partial z} \right]. \quad (2.7)$$

Na Eq.(2.7), o primeiro termo entre colchetes diz respeito à variação da densidade iônica ao longo do eixo z . O segundo, se refere à densidade de corrente dependente do campo elétrico aplicado. Para este último termo, escolhemos o sinal $+$ se $l = p$ e $-$ se $l = m$. O campo elétrico pode ser expresso em termos do potencial elétrico V como $\mathbf{E} = -\nabla V$. Na Eq.(2.7), utilizamos a relação de Einstein-Smolukowsky $\mu_l/D_l = q/(K_B T)$ [16,17], onde μ_l é a mobilidade dos íons, D_l é a constante de difusão dos íons no meio e $K_B T$ a energia térmica, onde K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta [36].

As equações fundamentais são não-lineares, devido ao acoplamento da densidade de volume dos íons com o potencial. Assim, a amplitude do potencial V_0 aplicado deve ser suficientemente pequena a fim de garantir que a resposta da solução eletrolítica seja linear [16]. Isto é, que a impedância independa de V_0 e a densidade de íons positivos e negativos $n_l(z, t)$ sejam sempre próximas de N_0 , $n_l(z, t) = \delta n_l(z, t) + N_0$ com $\delta n_l(z, t) \ll N_0$. Consequentemente, as equações de volume podem ser linearizadas [15, 16, 37].

Para encontrar a expressão da impedância elétrica da célula, primeiramente avaliamos a corrente total [38]. Considerando o sistema no regime estacionário, podemos separar as expressões de $n_l(z, t)$ e $V(z, t)$ nas suas partes espacial e temporal, como $n_l(z, t) = \eta_l(z) \exp(i\omega t)$ e $V(z, t) = \phi(z) \exp(i\omega t)$. Após encontrar as expressões para $\eta_l(z)$ e $\phi(z)$, a impedância na célula pode ser determinada.

Este é o procedimento geral para se calcular a impedância de uma célula eletrolítica que contém apenas um grupo de íons dissolvido em um líquido dielétrico. A seguir, calculamos Z de uma célula contendo dois grupos de íons, que é o modelo empregado na descrição dos nossos resultados.

2.1.2. Modelo de eletrodos Ôhmicos com dois grupos de íons

Nosso sistema é constituído por um líquido isotrópico de constante dielétrica ε , contendo dois grupos de íons que indicaremos por $k = 1$ e 2 . Os íons do grupo 1 e do grupo 2 são idênticos entre si em todos os aspectos, exceto pelo sinal de sua carga elétrica. Além disso,

2. Teoria

tanto os íons do grupo 1 como os do grupo 2 são todos monovalentes e possuem carga de módulo q .

Supomos que a amostra seja submetida a uma voltagem senoidal externa como descrito na Eq.(2.2). Indicamos por $n_{pk}(z, t)$ e $n_{mk}(z, t)$ as densidades volumétricas dos íons positivos (p) e negativos (m), respectivamente, do grupo $k(= 1, 2)$.

Na situação sem campo aplicado ($V_0 = 0$) vamos supor que os íons estejam uniformemente distribuídos por toda a amostra, ou seja, $n_{pk}(z, t) = n_{mk}(z, t) = N_k$. De modo geral, podemos escrever as densidades iônicas como $n_{pk}(z, t) = N_k + p_k(z, t)$ e $n_{mk}(z, t) = N_k + m_k(z, t)$, para os íons positivos e negativos do grupo k , respectivamente. Em todo nosso trabalho, vamos supor que as densidades diferem apenas ligeiramente de N_k de modo que as equações possam ser linearizadas. Assim, os resultados são válidos para $p_k, m_k \ll N_k$.

Como foi dito no Cap.1, a redistribuição dos íons no interior da amostra, quando submetida a um potencial externo, é dada pelo modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Em nosso caso, este modelo consiste nas equações de continuidade [16, 35]

$$\frac{\partial p_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial p_k}{\partial z} + \frac{qN_k}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial m_k}{\partial z} - \frac{qN_k}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (2.9)$$

equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(p_1 + p_2 - m_1 - m_2) \quad (2.10)$$

e a densidade de corrente, que é dada por

$$j_{pk} = -D_k \left(\frac{\partial p_k}{\partial z} + \frac{qN_k}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (2.11)$$

$$j_{mk} = -D_k \left(\frac{\partial m_k}{\partial z} - \frac{qN_k}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right). \quad (2.12)$$

Nas Eqs.(2.11, 2.12), o primeiro termo entre parênteses se refere à densidade de corrente iônica devida ao “gradiente da concentração” formado pelos próprios íons ao longo do eixo z . O segundo se refere à densidade de corrente dependente do campo elétrico aplicado. Neste último termo de cada uma das equações, utilizamos a relação de Einstein-Smolukowsky $\mu_k/D_k = q/(K_B T)$ [16, 17], onde μ_k é a mobilidade dos íons, D_k é a constante de difusão dos íons no meio e $K_B T$ a energia térmica [36].

Como condição de contorno, vamos considerar que a densidade de corrente elétrica seja proporcional ao campo elétrico na interface, da seguinte forma $j_{pk} = s_k E$ e $j_{mk} = -s_k E$,

2. Teoria

onde s_k é uma constante característica do eletrodo tal que $s_k q = \sigma_k$, E é o campo elétrico na superfície¹ e σ_k é a condutividade elétrica na interface devido aos íons do grupo k .

Combinando as condições de contorno com as Eqs.(2.11, 2.12) temos

$$\frac{\partial p_k}{\partial z} + \frac{qN_k}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{s_k}{D_k} E, \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial m_k}{\partial z} - \frac{qN_k}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} = +\frac{s_k}{D_k} E. \quad (2.14)$$

Nestas equações aparece a razão s_k/D_k . Uma vez que $E = -\partial V/\partial z$, temos que a condutividade intrínseca da superfície é

$$s_k^* = D_k \frac{qN_k}{K_B T},$$

assim, s_k grande ou pequeno significa que $s_k \gg s_k^*$ ou $s_k \ll s_k^*$, respectivamente.

O sistema formado pelas Eqs.(2.8) a (2.10) é linear² e as soluções que estamos procurando são do tipo

$$p_k(z, t) = P_k(z) e^{i\omega t} \quad \text{e} \quad m_k(z, t) = M_k(z) e^{i\omega t}. \quad (2.15)$$

Somando as Eqs.(2.8) e (2.9) obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} (p_k + m_k) = D_k \frac{\partial^2}{\partial z^2} (p_k + m_k). \quad (2.16)$$

Da mesma forma, somando as Eqs.(2.13) e (2.14) obtemos

$$\frac{\partial}{\partial z} (p_k + m_k) = 0, \quad (2.17)$$

para $z = \pm d/2$. Da Eq.(2.16) é evidente que $\psi_k(z, t) = p_k(z, t) + m_k(z, t)$ é a solução da equação de difusão pura, cuja derivada parcial em relação a z se anula nos contornos $z = \pm d/2$. A partir da discussão anterior, $\psi(z, t) = \Psi(z) \exp(i\omega t)$, onde $\Psi(z)$ é tal que

$$i\omega \Psi(z) = D_k \Psi''(z). \quad (2.18)$$

A solução da Eq.(2.18) é

$$\Psi(z) = A_k \cosh(\xi_k z) + B_k \sinh(\xi_k z), \quad (2.19)$$

onde $\xi_k = \sqrt{\omega/(2D_k)}(1 + i)$. Impondo as condições $\Psi'(-d/2) = \Psi'(d/2) = 0$ obtemos $A_k = B_k = 0$, e assim $\Psi_k(z) = 0$. Segue que $P_k(z) = -M_k(z)$, e consequentemente,

¹Podemos dispensar a notação vetorial já que só trabalhamos com a componente de $\mathbf{E}$ ao longo do eixo z .

²Para a verificação da linearidade do nosso modelo, ver Anexo A.3

2. Teoria

$p_k(z, t) = -m_k(z, t)$. Em outras palavras, para cada grupo, o aumento da densidade dos íons positivos é igual à redução da densidade dos íons negativos. Isso significa que podemos limitar nossa análise à densidade dos íons positivos de cada grupo.

Da Eq.(2.8) para os grupos 1 e 2 temos

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 p_1}{\partial z^2} + \frac{qN_1}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right), \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 p_2}{\partial z^2} + \frac{qN_2}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right), \quad (2.21)$$

e

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -2 \frac{q}{\varepsilon} (p_1 + p_2). \quad (2.22)$$

Substituindo a Eq.(2.22) nas Eqs.(2.20) e (2.21) obtemos

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D_1 \left\{ \frac{\partial^2 p_1}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda_1^2} (p_1 + p_2) \right\}, \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = D_2 \left\{ \frac{\partial^2 p_2}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} (p_1 + p_2) \right\}, \quad (2.24)$$

onde

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon K_B T}{2N_1 q^2}} \quad \text{e} \quad \lambda_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon K_B T}{2N_2 q^2}}, \quad (2.25)$$

são os comprimentos de Debye relacionados com os diferentes grupos de íons. Para a linearidade do problema, $p_1(z, t) = P_1(z) \exp(i\omega t)$ e $p_2(z, t) = P_2(z) \exp(i\omega t)$. Com a substituição dessas relações nas Eqs.(2.23, 2.24) obtemos

$$P_1'' - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) P_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} P_2 = 0, \quad (2.26)$$

$$P_2'' - \frac{1}{\lambda_2^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_2^2}{D_2} \right) P_2 - \frac{1}{\lambda_2^2} P_1 = 0. \quad (2.27)$$

Devido à simetria do problema, buscamos uma solução das Eqs.(2.26, 2.27) do tipo

$$P_1(z) = C_1 \sinh(\nu z) \quad \text{e} \quad P_2(z) = C_2 \sinh(\nu z), \quad (2.28)$$

onde C_1 e C_2 são constantes, e ν é um comprimento característico definido pelo sistema de equações

$$\left[\nu^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right] C_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} C_2 = 0, \quad (2.29)$$

$$-\frac{1}{\lambda_2^2} C_1 + \left[\nu^2 - \frac{1}{\lambda_2^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_2^2}{D_2} \right) \right] C_2 = 0. \quad (2.30)$$

2. Teoria

O sistema anterior tem uma solução diferente da trivial $C_1 = C_2 = 0$, somente se

$$\left[\nu^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right] \left[\nu^2 - \frac{1}{\lambda_2^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_2^2}{D_2} \right) \right] - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} = 0. \quad (2.31)$$

A Eq.(2.31) é biquadrática, e dela podemos conseguir quatro valores diferentes para ν , sendo $\nu_1 = -\nu_3$ e $\nu_2 = -\nu_4$. Da Eq.(2.29) obtemos

$$k = \frac{C_2}{C_1} = \lambda_1^2 \left\{ \nu^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right\}. \quad (2.32)$$

Consequentemente, a razão C_2/C_1 possui dois valores, que são dados por

$$k_1 = \frac{C_{21}}{C_{11}} = \lambda_1^2 \left\{ \nu_1^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right\}, \quad (2.33)$$

$$k_2 = \frac{C_{22}}{C_{12}} = \lambda_1^2 \left\{ \nu_2^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right\}. \quad (2.34)$$

Dessa forma, as soluções que estamos procurando são dadas por

$$P_1(z) = C_{11} \sinh(\nu_1 z) + C_{12} \sinh(\nu_2 z), \quad (2.35)$$

$$P_2(z) = k_1 C_{11} \sinh(\nu_1 z) + k_2 C_{12} \sinh(\nu_2 z). \quad (2.36)$$

O potencial elétrico efetivo na célula é dado pela Eq.(2.22). Considerando $V(z, t) = \phi(z) \exp(i\omega t)$, e levando em conta as Eqs.(2.35, 2.36), temos que a Eq.(2.22) pode ser reescrita como

$$\phi''(z) = -2 \frac{q}{\varepsilon} \{ (1 + k_1) C_{11} \sinh(\nu_1 z) + (1 + k_2) C_{12} \sinh(\nu_2 z) \}. \quad (2.37)$$

Integrando a Eq.(2.37), obtemos

$$\phi(z) = -2 \frac{q}{\varepsilon} \left\{ \frac{1 + k_1}{\nu_1^2} C_{11} \sinh(\nu_1 z) + \frac{1 + k_2}{\nu_2^2} C_{12} \sinh(\nu_2 z) \right\} + Az, \quad (2.38)$$

onde A é uma nova constante de integração. A solução do problema em consideração é dada pelas Eqs.(2.35, 2.36, 2.38), onde as constantes de integração C_{11} , C_{12} e A são determinadas por meio das condições de contorno. As condições de contorno do problema são as Eqs.(2.2, 2.13, 2.14), relacionadas com a presença do potencial externo e do caráter de bloqueio parcial dos eletrodos.

Da Eq.(2.38), obtemos a expressão do campo elétrico na superfície do eletrodo, $z = d/2$

$$E_s = E(d/2, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\phi'(d/2) \exp(i\omega t), \quad (2.39)$$

2. Teoria

Figura 2.1.: (a) Partes real R (curva preta) e imaginária χ (curva vermelha) da intensidade de impedância Z em função da frequência f . (b) Modulo da impedância, $|Z| = \sqrt{(R^2 + \chi^2)}$.

consequentemente

$$E_s(t) = \left\{ 2 \frac{q}{\varepsilon} \left[\frac{1 + k_1}{\nu_1} C_{11} \cosh(\nu_1 d/2) + \frac{1 + k_2}{\nu_2} C_{12} \cosh(\nu_2 d/2) \right] - A \right\} e^{i\omega t}. \quad (2.40)$$

A corrente complexa total através dos eletrodos é então

$$I(t) = \{2q(s_1 + s_2) + i\omega\varepsilon\} E_s(t)S. \quad (2.41)$$

O primeiro termo na Eq.(2.41) é a corrente de condução, relacionada com o caráter de bloqueio parcial do eletrodo, e a segunda contribuição é devida à corrente de deslocamento. Sendo a diferença de potencial aplicada à célula $\Delta V = V_0 e^{i\omega t}$, a impedância da célula é dada por $Z = \Delta V/I$. Os parâmetros s_1 , s_2 e as constantes de difusão D_1 e D_2 são determinados pelo ajuste do modelo aos resultados experimentais. Os parâmetros ν_1 e ν_2 são obtidos resolvendo as equações biquadráticas (2.29) e (2.30).

Embora o problema descrito acima tenha sido resolvido analiticamente até a expressão final para a impedância, a expressão para Z é muito extensa para ser mostrada. Por isso, para entender os principais aspectos do modelo recorreremos à apresentação de alguns gráficos. Nas simulações a seguir empregamos os seguintes parâmetros: $N_1 = N_2 = 1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $S = 3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $d = 1 \times 10^{-3} \text{ mm}$, $D_1 = D_2 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $s_1 = s_2 = 5 \times 10^7 \text{ } (\Omega \text{ m C})^{-1}$, com $\varepsilon = 80\varepsilon_0$, onde ε_0 é a permissividade dielétrica do espaço livre.

2. Teoria

Na Fig.(2.1(a)), mostramos as partes real R e imaginária χ de Z em função de f . O espectro de R apresenta dois patamares, um na região de frequências muito baixas, até a frequência característica que vamos chamar de frequência de interface f_I ; o outro patamar vai até a frequência de Debye f_D . A parte imaginária ($-\chi$) apresenta um máximo local em f_D , um mínimo em f_M [39] e o máximo em f_I ; f_M é a frequência abaixo da qual a quantidade de íons acumulados na superfície em cada ciclo do potencial independe de f . No limite de frequências altas, $\chi \rightarrow 0$ com f^{-1} , enquanto $R \rightarrow 0$ com f^{-2} . De fato, não era de se esperar qualquer efeito da condição de contorno no espectro de R e χ na região de frequências mais altas.

No limite contrário de $\omega \rightarrow 0$, χ varia com f^{-1} , enquanto $R \rightarrow cte$. É justamente o aumento de R com a diminuição da frequência por volta de f_I a principal característica desse modelo.

O aumento de R com a diminuição de f , que dá origem ao primeiro patamar em frequências baixas, é causada pela condição de contorno $j_k = s_k E$ na superfície dos eletrodos para ambos os grupos de íons. Essas condições de contorno implicam no aumento da relevância da corrente Ôhmica, $s_k E$, sobre a corrente de deslocamento e sobre a corrente de migração quando a frequência diminui. Portanto, f_I é a frequência abaixo da qual a corrente de natureza Ôhmica prevalece sobre todas as outras. Abaixo de f_I , portanto, a célula comporta-se cada vez mais como um resistor. Isso explica porque $\chi \rightarrow 0$ quando $f \rightarrow 0$.

Na Fig.(2.1(b)), mostramos $|Z|$ em função da frequência f . Neste caso, podemos observar também dois patamares, assim como o espectro de R . O primeiro patamar, localizado na região de frequências baixas, também termina em f_I , assim como na parte real. O segundo inicia-se em f_M .

Em resumo, na região de baixas frequências temos dois processos distintos de condução elétrica que originam diferentes comportamentos no espectro de impedância. Na região de $f_I < f < f_M$, a impedância se deve à carga e descarga dos eletrodos. Nessa região de frequências χ varia com f^{-1} . Para $f < f_I$ a impedância é regida pela prevalência da corrente Ôhmica na interface metal-eletrólito. Este último regime, embora já tenha sido descrito teoricamente na literatura [20, 27], até onde sabemos, nunca havia sido verificado experimentalmente, a não ser por nós mesmos [28]. Em interfaces reais, porém, a separação das correntes e seus efeitos pode não ser tão evidente, dando origem à dependência maiores que -1 como as de $\chi(f) \propto f^{-0,8}$ observadas no Cap.4.

3

Arranjo Experimental e Amostras

Em todas as nossas medidas, utilizamos o analisador de impedância Solartron 1260A e o porta-amostras, modelo 12962A, equipado com um micrômetro com precisão de centésimo de milímetro, útil nos estudos em função da distância entre os eletrodos. Utilizamos o sistema de aquisição Smart conectado ao analisador de impedância. O detalhe do porta-amostras é mostrado na Fig.(3.1). Nessa figura observamos que a amostra está entre os eletrodos paralelos entre si que, por sua vez, estão contidos em um recipiente de Teflon. O eletrodo superior é móvel, enquanto o eletrodo inferior é fixo, isolado por um anel de Teflon. Na base do recipiente está o anel de guarda que assegura que o campo elétrico seja uniforme no volume da célula. O anel de guarda e o eletrodo inferior estão no mesmo potencial elétrico, a corrente elétrica que passa pelo anel de guarda vai para o terra, enquanto, a corrente que passa no eletrodo é a medida.

Foram confeccionados diversos eletrodos em formato de disco, com área $S = 3,14 \text{ cm}^2$ feitos de materiais diferentes como: ouro, aço cirúrgico, platina e titânio. Esses materiais foram escolhidos por serem de baixa reatividade química quando estão em contato com soluções

3. Arranjo Experimental e Amostras

Figura 3.1.: Esquema do aparato experimental

eletrolíticas. Porém, alguns testes das condições experimentais foram realizados também com eletrodos de Latão. As medidas foram efetuadas com os eletrodos separados das distâncias $d = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $4,0$ mm.

O processo de limpeza escolhido consiste em polir a superfície dos eletrodos com uma politriz (Arotec, modelo Aropol E), utilizando uma lixa com granulação 4000¹, quanto maior esse número mais fina é a lixa. Depois do polimento, os eletrodos são lavados em banho ultrasônico por 10 min e postos para secar em uma estufa por 10 min a uma temperatura de cerca de 65 °C. Este foi o protocolo escolhido para a limpeza dos eletrodos. Outro cuidado é a blindagem eletrostática do porta-amstras, que foi feita envolvendo e aterrando-o com uma folha de papel alumínio.

O experimento foi dividido em três partes, por intervalos de frequência. Na primeira parte, obtivemos os valores da impedância entre as frequências de 100 mHz a 30 MHz, durando cerca de 3 min. Na segunda parte, investigamos a região de frequências de 100 mHz a 10 mHz, durando cerca de 15 min. Na terceira parte, obtivemos os dados ponto a ponto, para as frequências de 8,0, 4,0, 2,0 e 1,0 mHz. As medidas na frequência de 1,0 mHz duram cerca de 1 h. Esse é o tempo máximo de permanência da solução no porta-amstras.

As propriedades específicas relatadas de pureza da água Milli-Q, podem ser encontradas

¹Esse número indica a quantidade de grãos de carbeto de silício por centímetro quadrado

3. Arranjo Experimental e Amostras

na Ref. [40], como o $pH = 7,2$ e resistividade $\rho = 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$. Mesmo com o processo de deionização da água ainda estão presentes traços de íons na amostra, que contribuem para o processo de condução elétrica. Os resultados foram obtidos em função da frequência do campo elétrico aplicado, no intervalo de 1 mHz a 30 MHz. As partes real $R(\omega)$ e imaginária $\chi(\omega)$ da impedância elétrica foram medidas e a amplitude da voltagem aplicada ac foi de 20 mV.

Outro sistema investigado foi a solução aquosa de Cloreto de Potássio. A ideia é empregá-lo como um meio de adicionar controladamente mais íons na solução. O Cloreto de Potássio (KCl) sofre dissociação em água nos íons K^+ e Cl^- , cujas mobilidades são praticamente as mesmas [8]. As concentrações das soluções de KCl foram de 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 5×10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1}M , que correspondem às concentrações iônicas (em m^{-3}) de 6.02×10^{21} , 6.02×10^{22} , 6.02×10^{23} , 3.01×10^{24} , 6.02×10^{24} e 6.02×10^{25} , respectivamente.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (22°C). Durante os experimentos em baixas frequências, tomamos o cuidado de não deixar a amostra por longo período entre os eletrodos em medidas sucessivas. Por esta razão, em frequências muito baixas, no intervalo de 10 mHz a 100 mHz, o protocolo para a limpeza dos eletrodos foi repetido a cada medida nas dadas frequências. Todas as medidas foram realizadas após os procedimentos de limpeza dos eletrodos. No intervalo de 100 mHz a 30 MHz foram feitas em torno de 25 medidas sucessivas e para frequências entre 1 mHz a 100 mHz foram feitas 5 medidas sucessivas, para avaliar as médias e os desvios-padrões em cada frequência.

3.1. Determinação das condições experimentais ótimas para a realização dos experimentos

Antes de efetuar as medidas definitivas de Z em função de f realizamos diversos testes para encontrar as melhores condições experimentais. Investigamos a influência da amplitude do potencial aplicado, as dimensões das ranhuras nas superfícies dos eletrodos e as impurezas do ar adsorvidas pelas amostras. Efetuamos uma caracterização dos eletrodos utilizados para determinar qual seria o limite de polimento que poderia ocasionar uma alteração considerável nas medidas. No final, escolhemos um protocolo de polimento dos eletrodos mais adequado que nos fornecesse resultados reprodutíveis e robustos.

3. Arranjo Experimental e Amostras

Figura 3.2.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da voltagem V . As medidas foram realizadas com soluções de KCl $10^{-4}M$ com 4 mm de espessura e eletrodos de titânio para uma frequência fixa de 1 mHz.

3.1.1. A influência da amplitude do potencial elétrico

Para verificar o efeito da amplitude V_0 do potencial aplicado entre os eletrodos nas medidas de impedância, utilizamos a solução aquosa de KCl com concentração de $10^{-4} M$. A distância d entre os eletrodos de titânio foi de 4 mm. Verificamos se na região de baixas frequências o sistema ainda respondia linearmente ao estímulo do potencial aplicado. Escolhemos uma frequência fixa de 1 mHz e variamos a amplitude do potencial de 10 a 100 mV. Comparando os valores de R e χ em um determinado f para diferentes valores de V_0 , observamos que a mudança em seus valores não foi significativa, ou seja, os valores de R e χ estão dentro dos erros experimentais das medidas, como visto nas Figs.(3.2(a), 3.2(b)). A variação de R com V_0 foi mais significativa do que aquela de χ com V_0 . Entretanto, a Ref. [20] mostra que a resposta da solução eletrolítica é linear quando $V_0 \ll V_T = K_B T/q \sim 25$ mV, onde V_T é o potencial térmico. Optamos por fazer todas as medidas com amplitude de 20 mV.

3.1.2. A influência da limpeza dos eletrodos

Polimento

Em uma segunda etapa, foram feitos testes para observar até que ponto o polimento das superfícies dos eletrodos afetariam nossos resultados. Nos testes de polimento foram utili-

3. Arranjo Experimental e Amostras

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura 3.3.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da água Milli-Q para eletrodos submetidos a diversos graus de polimento.

zados eletrodos de aço inoxidável e lixas d'água com as seguintes granulações: 80, 180, 360, 600 e 1200. Para padronizar o procedimento efetuamos o polimento em apenas uma direção. Em seguida, efetuamos medidas de Z nos intervalos de frequência de 10 mHz a 30 MHz. Nesses testes, utilizamos água deionizada (Milli-Q *Direct-Q3*) e solução aquosa de KCl com concentração de 10^{-2} M. Também foram feitas medidas utilizando apenas alumina de $3\ \mu\text{m}$ e $0,3\ \mu\text{m}$ para polir os eletrodos. A amplitude do potencial aplicado nos testes foi de 25 mV.

Nas Figs.(3.3(a), 3.3(b)), mostramos, respectivamente, as partes real R e imaginária χ da impedância da água Milli-Q medidas com os eletrodos polidos com as lixas e alumina. Os valores de R , na região do patamar mostram uma diferença de 30% entre os valores medidos para um mesmo f . Na região de baixas frequências os valores de R tendem a resultados próximos, mostrando-se independente do tipo de lixa utilizada. Na parte imaginária χ , os resultados apresentam valores próximos, a não ser com o polimento em que empregamos alumina $0,3\ \mu\text{m}$. Este resultado, porém, pode ser devido a uma contaminação, pelo fato da alumina não sair totalmente dos eletrodos mesmo depois de passar pelo processo de limpeza com ultra-som.

Nas Figs.(3.4(a), 3.4(b)), referentes a solução de KCl 10^{-2} M, observamos uma variação bem maior nos resultados quando comparados com os da água Milli-Q, na medida em que mudava a granulação das lixas. Porém, a partir da lixa com granulação 1200, a impedância não apresenta variação considerável.

Apesar dos eletrodos serem polidos unidirecionalmente até apresentarem uma superfície

3. Arranjo Experimental e Amostras

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura 3.4.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f de solução aquosa de KCl com concentração de 10^{-2}M para vários graus de polimento.

refletora, eles ainda são irregulares na escala submicrométrica, e podem conter espécies químicas adsorvidas que influenciam o campo elétrico local.

Limpeza

No caso das medidas de impedância da água Milli-Q, notamos que o valor de R em uma dada frequência diminui ao longo do tempo. Como nossas medidas são demoradas, especialmente na região de baixas frequências, decidimos fazer os seguintes testes: realizamos diversos procedimentos para a lavagem dos eletrodos de Latão e fizemos as medidas no intervalo de 10 mHz a 30 MHz. Executamos três medidas consecutivas, sem tirar a água Milli-Q do porta-amostra. Esperamos 30 min entre cada medida. A distância entre os eletrodos foi de $d = 0,5$ mm e a amplitude do potencial aplicado $V_0 = 20$ mV.

O resultado é mostrado nas Figs.(3.5(a), 3.5(b)). Os dados em preto se referem à limpeza e polimento dos eletrodos que estamos chamando de procedimento 1. Neste procedimento, os eletrodos foram polidos com a politriz Arotec, modelo Aropol E, primeiramente com a lixa 2400 e depois com a lixa 4000. Além das lixas empregamos alumina de 3; 0,5; 0,3 e 0,05 μm , nesta sequência. Entre cada polimento, os eletrodos foram colocados em banho ultrasônico por 10 minutos e lavados no final com acetona. Por fim, foram postos para secar em uma estufa por cerca de 10 min. Os dados em azul, se referem ao procedimento 2, em que os eletrodos foram apenas polidos com a lixa 4000, deixados em banho ultrasônico por 10 min, lavados com acetona e postos para secar por 10 min. Os dados em vermelho,

3. Arranjo Experimental e Amostras

Figura 3.5.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f para a água Milli-Q. Procedimentos de limpeza dos eletrodos de latão, com medidas em função do tempo.

se referem ao procedimento 3, em que os eletrodos foram apenas polidos com a lixa 4000, colocados em banho ultrasônico por 10 min e postos para secar por 10 min. Em todos os casos as medidas também foram feitas com a mesma amostra, uma medida após a outra. Observando a Fig.(3.5(a)), de R , notamos que na medida em que modificávamos os processos de polimento, houve uma diminuição na dispersão (incerteza) dos valores da impedância, em particular na região do patamar. Mas a menor dispersão foi observada para o procedimento 3. Na Fig.(3.5(b)), referente à parte imaginária χ , notamos o deslocamento da figura no eixo da frequência, principalmente para o procedimento 1. Essas mudanças são devidas a efeitos no volume (não de superfície), originada pela contaminação no processo de limpeza.

Também observamos que mesmo depois dos procedimentos acima, ainda havia diminuição no valor da parte real da impedância. Comparamos os valores dos resultados de R para a frequência de 1 kHz, em intervalos de tempo iguais. Para os diversos procedimentos citados acima observamos a tendência de diminuição nos valores da impedância em relação ao tempo. Esse resultado é mostrado na Fig.(3.6), juntamente com outros que serão explorados a seguir.

Vemos que, independentemente do tipo de polimento, o valor de R segue a tendência de diminuição. Isto ocorre pelo fato de haver oxidação na superfície dos eletrodos, formando assim um filme de óxido na superfície, liberando íons na amostra. Com todos estes testes podemos concluir que o procedimento 3 é o mais adequado para o nosso experimento.

Vale notar que embora os eletrodos empregados nestes testes sejam de Latão, que é muito

3. Arranjo Experimental e Amostras

reativo na presença de água e mais ainda na presença de uma solução eletrolítica, não se espera tamanha diminuição da impedância com o tempo ao utilizar eletrodos de metais como ouro e platina, por exemplo.

Figura 3.6.: Parte real R em função do tempo para diversos protocolos de polimento dos eletrodos de Latão em 1 kHz (região do patamar).

Como ainda tínhamos dúvida em relação à contaminação da água em relação aos gases contidos no ar, resolvemos retirar o gás Oxigênio (O_2) contido na água, através do processo que consistiu em adicionar à água Milli-Q o gás Nitrogênio (N_2) por um determinado intervalo de tempo. Fizemos o teste para verificar se a diminuição do valor de R , em função do tempo seria causada pela contaminação da amostra com os gases Oxigênio e Carbônico da atmosfera.

Os resultados são mostrados na Fig.(3.6) em função do tempo e nas Figs.(3.7(a), 3.7(b)) em função da frequência do campo aplicado. Os resultados em preto se referem à água Milli-Q que sofreu o processo de borbulhamento com N_2 por 60 min. Nas curvas em vermelho, a água sofreu o mesmo processo por 30 min, e nas curvas em azul, por apenas 10 min. O procedimento adotado para o teste, consistia em obter os espectros de R e χ . Após colocar a água no porta-amostras obtinha-se de imediato os espectros de R e χ , esperava-se 30 min para obter outros espectros e depois esperava-se outros 30 min para obter os últimos espectros. Notamos que a diminuição dos valores de R nos patamares estão dentro da variação das nossas medidas, de cerca de 10% e que, portanto, o processo de retirada do gás Oxigênio não modificou consideravelmente o resultado. A diminuição dos valores da parte real seguiram a mesma tendência.

Continuando os testes com a água Milli-Q, investigamos se o potencial aplicado na amostra

3. Arranjo Experimental e Amostras

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura 3.7.: Medidas consecutivas das partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f para a água Milli-Q em função do tempo de borbulhamento de N_2 .

poderia, eventualmente, favorecer alguma reação química. Usamos a água Milli-Q que havia sofrido o processo de borbulhamento com N_2 e fizemos o seguinte teste: submetemos a amostra de água a uma diferença de potencial e frequência fixa de 1 kHz. A distância entre os eletrodos de Latão foi de 0,5 mm e a amplitude do potencial aplicado foi de 20 mV. Tomamos três medidas com intervalos de 30 min cada. Inicialmente, fizemos as medidas com os eletrodos polidos segundo o procedimento 3. O analisador de impedância foi desligado quando não estava sendo feita a medida. Adotamos este procedimento para averiguar se, de alguma forma, o campo elétrico aplicado poderia alterar alguma propriedade da amostra. Contudo observamos a mesma tendência de diminuição do valor da impedância em função do tempo.

Polimento nos eletrodos de titânio

Antes de começar os experimentos com os eletrodos de titânio, fizemos mais alguns testes. Desta vez verificamos se possíveis riscos na superfície dos eletrodos poderiam afetar nossos resultados, pois o titânio tem uma dureza média de apenas 6 Mohs, riscando com certa facilidade.

Usamos lixas com as seguintes granulações: 600, 1200, 2400 e 4000. O processo de polimento consistiu em lixar a superfície em apenas uma direção até a sua homogeneização e com

3. Arranjo Experimental e Amostras

Figura 3.8.: Verificação da influência de diferentes granulações das lixas nas superfícies dos eletrodos. Medidas das partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f realizadas com eletrodos de titânio.

a lixa seguinte, polia-se na direção perpendicular à primeira. A separação entre os eletrodos foi de $d = 1,0$ mm.

Os resultados podem ser vistos nas Figs.(3.8(a), 3.8(b)) que mostram R e χ da impedância, respectivamente. Como podemos ver na Fig.(3.8(a)) a variação de R é pequena em todo o espectro, não ultrapassando 15%. Na Fig.(3.8(b)), porém, uma variação pôde ser observada entre os polimentos feitos com lixas 600, 1200, 2400. Com os dois polimentos usando a lixa 4000 os valores de R e χ não apresentaram diferença significativa. Essa diferença se mostra um pouco maior na região de baixas frequências. Observamos que as rugosidades na superfície dos eletrodos não têm influência considerável nos resultados. Assim decidimos polir os eletrodos com a lixa 4000.

3.2. Dependência temporal da impedância

Os testes a seguir visam observar o comportamento de R e χ em função do período de permanência da solução no porta-amstras. Fizemos medidas de impedância da água Milli-Q, entre as frequências de 10 mHz e 1 MHz, com eletrodos de aço, titânio, platina e ouro, separados da distância $d = 1$ mm. Aplicamos o potencial externo de amplitude 20 mV. Após a obtenção do espectro, esperamos o intervalo de 10 min e repetimos a operação, fazendo

3. Arranjo Experimental e Amostras

Figura 3.9.: Partes real R e imaginária χ da impedância da água Milli-Q medida em 1 MHz, em função do tempo de permanência no porta-amostras. As medidas foram feitas com eletrodos de titânio, aço, platina e ouro.

um total de 10 medidas consecutivas. Escolhemos três frequências para analisar: 1 MHz, 1 kHz e 10 mHz. Nas nossas medidas finais, o tempo de permanência máximo da solução no porta-amostras é cerca de 1 h, para a frequência de 1 mHz.

Análise das partes real e imaginária de Z na frequência de 1 MHz

Nas Figs.(3.9(a), 3.9(b)) mostramos os resultados de R e χ em 1 MHz em função do tempo, com os eletrodos de aço, titânio, platina e ouro. Em todos os casos os valores de R sofrem acréscimos em função do tempo, mas com os eletrodos de ouro o acréscimo se dá mais lentamente. A parte imaginária χ apresentou um decréscimo para todos os eletrodos, conforme mostra a Fig.(3.9(b)). Nessa região de frequências altas, os íons estão praticamente estacionários, sendo que a alteração no valores de Z é devido a fenômenos de volume, tendo o sistema o comportamento mais capacitivo. A Tab.(3.1) mostra a variação dos valores de R e χ em % para os intervalos de tempo de $\Delta t = 160$ min e $\Delta t = 1$ h. A duração das medidas realizadas entre as frequências de 10^3 Hz até 30 MHz é de cerca de 1 min. Assim, as diferenças nos valores de R e χ não são significativas em relação aos erros experimentais.

3. Arranjo Experimental e Amostras

Eletrodos	$\Delta R(\%)(\Delta t = 160 \text{ min})$	$\Delta \chi(\%)(\Delta t = 160 \text{ min})$	$\Delta R(\%)(\Delta t = 1h)$	$\Delta \chi(\%)(\Delta t = 1h)$
aço	30%	2%	10%	1%
titânio	68%	3%	26%	2%
platina	67%	1%	27%	0,5%
ouro	22%	1,2%	5%	0,9%

Tabela 3.1.: Variação em % dos valores das partes real R e imaginária χ da impedância da água Milli-Q avaliadas em 1 MHz, depois de 1 h e 160 min de permanência entre os eletrodos.

Figura 3.10.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z na frequência de 1 kHz da água Milli-Q, em função do tempo de permanência no porta-amstras. Medidas feitas com eletrodos de titânio, aço, platina e ouro.

Análise das partes real e imaginária de Z na frequência de 1 kHz

Nas Fig.(3.10(a), 3.10(b)) mostramos a variação dos resultados de R e χ em função do tempo na frequência de 1 kHz. Em todos os casos, ambas as partes real R e imaginária χ sofreram um significativo decréscimo em função do tempo. Associamos esse fato o aumento no número de íons na amostra. Observamos que, novamente, há uma menor variação nos valores de R e χ para os eletrodos de ouro em comparação com os outros eletrodos. O tempo de permanência da solução no porta-amostras, pelo menos nas condições investigadas, não contribui consideravelmente para aumentar os erros experimentais, conforme observado na Tab.(3.2).

Eletrodos	$\Delta R(\%)(\Delta t = 160 \text{ min})$	$\Delta \chi(\%)(\Delta t = 160 \text{ min})$	$\Delta R(\%)(\Delta t = 1h)$	$\Delta \chi(\%)(\Delta t = 1h)$
aço	46%	70%	27%	47%
titânio	55%	78%	34%	55%
platina	58%	82%	38%	60%
ouro	31%	51%	5%	8%

Tabela 3.2.: Variação em % dos valores das partes real R e imaginária χ de Z da água Milli-Q avaliada em 1 kHz, depois de 1 h e de até 160 min de permanência entre os eletrodos.

Análise das partes real e imaginária de Z na frequência de 10 mHz

Nas Figs.(3.11(a), 3.11(b)), mostramos resultados semelhantes aos anteriores, para a frequência de 10 mHz. Até 1 h, somente as medidas com eletrodos de ouro apresentaram o aumentos significativo nos valores de R e χ . Depois disso, até 160 min não se observa variações importantes nas medidas com nenhum dos eletrodos. Esses resultados são resumidos na Tab.(3.3). Como os valores de R e χ tendem ao mesmo resultado, independente do material do eletrodo e concentração de íons na solução, o tempo de permanência da solução não altera consideravelmente os resultados.

3. Arranjo Experimental e Amostras

Figura 3.11.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z na frequência de 10 mHz da água Milli-Q, em função do tempo de permanência no porta-amostras. Medidas feitas com eletrodos de titânio, aço, platina e ouro.

Eletrodos	$\Delta R(\%)(\Delta t = 160 \text{ min})$	$\Delta \chi(\%)(\Delta t = 160 \text{ min})$	$\Delta R(\%)(\Delta t = 1h)$	$\Delta \chi(\%)(\Delta t = 1h)$
aço	4%	19%	27%	47%
titânio	24%	18%	16%	13%
platina	9%	62%	0,8%	44%
ouro	29%	37%	29%	31%

Tabela 3.3.: Variação em % dos valores das partes real R e imaginária χ da impedância da água Milli-Q na frequência de 10 mHz, depois de 1 h e de 160 min de permanência entre os eletrodos.

3.3. Influência das impurezas do ar

O objetivo deste teste é o de avaliar o quanto a nossa solução pode ser contaminada com impurezas oriundas do ar (CO_2 e O_2) e se estas são capazes de alterar consideravelmente os nossos resultados.

O teste consistiu em fazer medidas de espectroscopia de impedância de água Milli-Q, utilizando os eletrodos de aço cirúrgico, titânio, platina e ouro e depois borbular ar na amostra várias vezes através de uma pipeta e em seguida repetir a medida. Nessas medidas empregamos $d = 1,0 \text{ mm}$ e $V_0 = 20 \text{ mV}$.

As Figs.(3.12(a), 3.12(b)), mostram R e χ de 10 mHz a 30 MHz com todos os eletrodos antes e depois da inserção de ar. Na região do patamar da parte real, o valor inicial sem ar é de $R \approx 50 \text{ k}\Omega$. Ao borbular o ar, R diminui a valores próximos a $25 \text{ k}\Omega$, que representa a metade do valor sem a contaminação, independente do eletrodo. Com o aumento na quantidade de CO_2 no líquido, a condutividade elétrica aumenta diminuindo a impedância.

Na parte imaginária χ , a frequência de Debye é $f_D \approx 12 \text{ kHz}$. Depois de acrescentar o ar existe um deslocamento de f_D para a frequência de $\approx 18 \text{ kHz}$, e todos os eletrodos têm os valores de χ próximos a partir da frequência 10^2 Hz . Portanto, houve uma mudança na concentração dos íons ao se acrescentar o ar na amostra, porém não alterando sua ordem de grandeza. A variação da concentração iônica pode ser estimada através da frequência de Debye $f_D = D/(2\pi\lambda^2)$, sendo $\lambda = \sqrt{\epsilon K_B T / (2Nq^2)}$ o comprimento de Debye.

3.4. Estimativa da concentração de impurezas da água

Milli-Q

Como utilizamos a água Milli-Q em nossas medidas, estimamos sua concentração de íons. Estes íons são impurezas encontradas em pequenas quantidades proveniente do sistema de purificação *Milli-Q Direct-Q3*. Para avaliar este número, preparamos a solução de água Milli-Q com uma quantidade conhecida de KCl, de concentração de $2,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ou $1,33 \times 10^{25} \text{ íons/m}^3$ e medimos a impedância Z_{el} dessa solução utilizando eletrodos de ouro. Também medimos a impedância Z_w da água Milli-Q, com os mesmos eletrodos e mesma espessura d . Como resultado, obtemos que $R_{el} \approx 10 \Omega$, no patamar. Este valor é mais de 4000 vezes menor que a resistência R_w da água Milli-Q na mesma região de frequências. Podemos estimar a

3. Arranjo Experimental e Amostras

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura 3.12.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z na frequência f da Água Milli-Q utilizando os eletrodos de aço, titânio, platina e ouro. Medidas realizadas antes e depois da inserção de ar.

concentração iônica da água como sendo cerca de 4000 vezes menor que $1,33 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$. Ou seja, a concentração de íons na água Milli-Q é de cerca de $3,3 \times 10^{21}$ íons/ m^3 . Para fazer esta estimativa, consideramos que a mobilidade das impurezas iônicas da água Milli-Q é a mesma dos íons K^+ e Cl^- . O resultado dos testes são mostrados nas Figs.(3.13(a), 3.13(b)) para R e χ , respectivamente.

Resumidamente, as medidas foram realizadas com eletrodos de área $S = 3,14 \text{ cm}^2$ feitos de ouro, aço cirúrgico, platina e titânio separados por $d = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $4,0 \text{ mm}$. As amostras são água Milli-Q e soluções aquosas de KCl. O protocolo escolhido para a limpeza dos eletrodos consiste em polir suas superfícies, utilizando uma lixa com granulação 4000, depois os eletrodos são lavados em banho ultrassônico por 10 min e postos para secar por 10 min a uma temperatura de cerca de 65°C . Outro cuidado tomado é a blindagem eletrostática do porta-amostras. Os experimentos foram realizados no intervalos de frequências de 1 mHz a 30 MHz em temperatura ambiente (22°C). A amplitude da voltagem aplicada escolhida foi $V_0 = 20 \text{ mV}$, devido ela ser menor que a voltagem térmica V_T e a variação da amplitude do potencial não influenciar em todo o espectro de frequência utilizado, garantido que a resposta da solução iônica seja linear. Os sistemas escolhidos para as medidas foram a água Milli-Q, que é a nossa amostra padrão, e as soluções de KCl, uma vez que os íons K^+ e Cl^-

3. Arranjo Experimental e Amostras

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura 3.13.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z na frequência f da solução de KCl com concentração de $2,2 \times 10^{-2}$ M, utilizando o eletrodo de ouro.

têm a mesma mobilidade.

4

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados das medidas de impedância da água Milli-Q e de soluções aquosas de KCl de diversas concentrações. As medidas foram realizadas com eletrodos de ouro, platina, aço cirúrgico e titânio em função das distâncias entre eles. Após as medidas com a água Milli-Q, separamos os eletrodos em grupos de dois: os inativos¹ (ouro e platina) e os passivados² (aço cirúrgico e titânio), pois os resultados são semelhantes no mesmo grupo. Então, escolhemos os eletrodos de titânio (passivado) e platina (inativo) para realizar os experimentos com soluções de KCl de diversas concentrações. Usamos o Cloreto de Potássio, visto que as mobilidades dos íons K^+ e Cl^- em água são praticamente as mesmas [36]. Variamos as concentrações de KCl na água Milli-Q com propósito de estudar o

¹Quando o material não sofre reações químicas com o meio.

²Quando o material tem uma camada de óxido na sua superfície, ocasionando uma diminuição nas reações químicas com o meio.

Figura 4.1.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre eletrodos de aço em função da frequência f da voltagem aplicada. Espessura da amostra: ($\square$) 0,5 mm; ($\blacktriangledown$) 1,0 mm; ($\blacktriangle$) 2,0 mm; ($\bullet$) 3,0 mm; ($\blacksquare$) 4,0 mm.

efeito da concentração iônica na impedância, principalmente na região de baixas frequências.

4.1. Impedância da água Milli-Q

Mesmo com o processo de deionização através do purificador e deionizador Direct-Q3, ainda restam impurezas na água Milli-Q. Junto com as impurezas, temos também a ionização natural das moléculas de água que dá origem aos íons H_3O^+ e OH^- . Tanto as impurezas quanto os íons, resultantes da dissociação, estão presentes em quantidades mínimas, que faz com que a água Milli-Q possa ser considerada uma solução eletrolítica de concentração muito baixa. Além disso, não existe na literatura medidas de natureza elétrica em que a água “pura” é submetida a potenciais senoidais com frequências tão baixas como as que fizemos. Isso por si só já torna tais medidas interessantes.

4.1.1. Eletrodos de aço

Na Fig.(4.1(a)) apresentamos os resultados da parte real R da impedância da água Milli-Q em função da frequência f do potencial aplicado, para diferentes distâncias d entre os eletrodos de aço. De modo geral, na região de frequências maiores que $\approx 10^2$ Hz, a dependência de R com f é a esperada; a parte real apresenta um extenso patamar até a frequência de Debye f_D e para $f \gtrsim f_D$, $R \rightarrow 0$ com f^{-2} [17, 41, 42]. Na região de frequências mais baixas, porém,

4. Resultados e Discussões

observamos um expressivo aumento em R assim que f diminui. Esse efeito é observado para todas as espessuras. Além disso, as medidas de R para todos os espectros tendem ao mesmo valor. De acordo com a nossa interpretação, a corrente Ôhmica, que é a dominante nessa região, começa a diminuir à medida que f diminui, causando o aumento da impedância. Na mesma figura, vemos que R tende a um valor comum, qualquer que seja a espessura d da amostra. Isto é o efeito de blindagem das camadas iônicas que se formam nas imediações dos eletrodos. Essas camadas se formam mais rapidamente quanto maior for o campo elétrico no interior da amostra, já que o campo é inversamente proporcional a d quando V_0 é mantido constante. Por esse motivo o patamar de R começa em frequências maiores quanto menor for d . Vamos chamar de f_{Oh} , a frequência Ôhmica e vamos defini-la como a frequência abaixo da qual R aumenta.

Ainda na Fig.(4.1(a)), podemos ver que R no patamar é proporcional a d , sendo o motivo o mesmo descrito acima. Esse efeito ocorre para todos os espectros independentemente dos eletrodos, podendo ser observado na Fig.(4.3(a)) para o eletrodo de titânio. Os resultados obtidos com os eletrodos de titânio, ouro e platina são muitos semelhantes aos dos eletrodos de aço e podem ser observados nas Figs.(4.2(a), 4.5(a) 4.6(a)).

A Fig.(4.1(b)) mostra os resultados da parte imaginária χ da impedância Z , no mesmo intervalo de frequências f onde foram feitas as medidas de R . Também nesse caso, os resultados na região de frequências altas, digamos, acima de $\sim 10^2\text{Hz}$, não apresentam nenhuma novidade; $\chi \rightarrow 0$ com f^{-1} para $f \gtrsim f_D$, como o usual e a frequência de Debye f_D é a mesma para todas as espessuras, conforme pode ser observado na Fig.(4.4). De fato, nessa região de frequências, f_D depende apenas de propriedades físicas da amostra e não da espessura da amostra. No caso da água Milli-Q, $f_D \approx 12\text{ kHz}$. O valor de $-\chi$ nesta frequência tem um ponto de máximo³ que depende da espessura d da amostra, como mostrado na Fig.(4.3(b)). Esse resultado, pode ser explicado da mesma forma que o da Fig.(4.3(a)).

Na região de baixas frequências, os espectros de $\chi(f)$ tendem aos mesmos valores com $f^{-0,79 \pm 0,03}$, qualquer que seja a espessura. O fato que a dependência ser maior que -1 é devido a condição Ôhmica, que parece ser importante desde 1mHz. Aliás, o processo é mais importante quanto menor for a frequência.

³Na realidade os valores de χ são negativos e, portanto, χ apresenta um mínimo em $f = f_D$.

Figura 4.2.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre eletrodos de titânio em função da frequência f da voltagem aplicada. Espessura da amostra: ($\square$) 0,5 mm; ($\blacktriangledown$) 1,0 mm; ($\blacktriangle$) 2,0 mm; ($\bullet$) 3,0 mm; ($\blacksquare$) 4,0 mm.

4.1.2. Eletrodos de titânio

Os resultados das medidas de impedância da água Milli-Q entre eletrodos de titânio são mostrados nas Figs.(4.2(a), 4.2(b)), que trazem R e χ em função da frequência. Ambos os espectros são muito semelhantes aos obtidos com os eletrodos de aço, diferenciando-se levemente apenas em baixas frequências, provavelmente por causa do erro experimental.

Os resultados em altas frequências, são os mesmos que os do aço. Na verdade, como veremos nas seções seguintes, eles também o são nas medidas com eletrodos de ouro e platina, mostrando que na região de frequências altas a impedância independe dos fenômenos de interface.

4.1.3. Eletrodos de ouro

Os resultados de R e χ com os eletrodos de ouro são mostrados, para várias espessuras nas Figs.(4.5(a), 4.5(b)). Na região de baixas frequências, abaixo de $\sim 10^{-1} \text{ Hz}$, R aumenta quando f diminui e todos os resultados também tendem a um valor comum, independente da espessura da amostra d , da mesma forma que as medidas com os eletrodos de aço e titânio.

A diferença mais expressiva nas medidas com os eletrodos de ouro está no espectro da parte imaginária $\chi(f)$. Seu comportamento em função de f também é similar para todas

4. Resultados e Discussões

Figura 4.3.: (a) Valores de R da água Milli-Q para $f = 30$ Hz (região do patamar); (b) valores de χ da água Milli-Q na frequência de Debye f_D . Ambas as retas estão em função da espessura d da amostra com eletrodos de titânio.

Figura 4.4.: Frequência de Debye f_D em função da espessura da amostra. Medidas feitas com água Milli-Q e eletrodos de titânio.

Figura 4.5.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre eletrodos de ouro em função da frequência f da voltagem aplicada. Espessura da amostra: ($\square$) 0,5 mm; ($\blacktriangledown$) 1,0 mm; ($\blacktriangle$) 2,0 mm; ($\bullet$) 3,0 mm; ($\blacksquare$) 4,0 mm.

as espessuras. Na região de $\sim 10^{-2}$ Hz a ~ 10 Hz, χ é independente de d e varia com $\chi \propto f^{-0,81 \pm 0,02}$. Nessa região a condução elétrica é a soma da corrente de deslocamento e a corrente Ôhmica do grupo de íons mais rápidos, por isso temos esta dependência e não, $\chi \propto -1$. Porém, para $f \lesssim 10^{-2}$ Hz, a inclinação é levemente maior (menos negativa), indicando uma mudança de regime de condução elétrica assim que f diminui. Acontece que, nessa região de frequências, a contribuição da corrente Ôhmica do grupo de íons mais lentos é tão importante quanto a dos íons mais rápidos. Esse efeito não foi observado nas medidas com aço e titânio.

4.1.4. Eletrodos de platina

Nas Figs.(4.6(a), 4.6(b)), mostramos os resultados com eletrodos de platina. De certo modo os espectros da platina são semelhantes ao do ouro. Na região de $\sim 10^{-2}$ Hz a ~ 10 Hz, $\chi(f)$ varia da mesma forma do que o ouro, mas apresentando valores menores. A maior diferença se encontra na região de $f \lesssim 10^{-2}$ Hz, em que $\chi(f)$ apresenta uma saturação. Como vimos, algo semelhante aparece no espectro do ouro, mas nas medidas com o eletrodo de platina esse efeito é bem mais intenso. Então, os resultados das medidas de água Milli-Q com eletrodos de ouro e platina, apresentam uma mudança de regime de condução elétrica, enquanto nas medidas de aço e titânio essa mudança não é observada no intervalo de frequências das

Figura 4.6.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre eletrodos de platina em função da frequência f da voltagem aplicada. Espessura da amostra: ($\square$) 0,5 mm; ($\blacktriangledown$) 1,0 mm; ($\blacktriangle$) 2,0 mm; ($\bullet$) 3,0 mm; ($\blacksquare$) 4,0 mm.

medidas.

4.1.5. Efeito do material do eletrodo

Como vimos, na região de frequências baixas, a condução elétrica é regida por fenômenos de interface, o que dá origem a diferenças tanto na magnitude quanto na forma dos espectros de R e χ .

Nas Figs.(4.7(a), 4.7(b)), mostramos R e χ , respectivamente, para $d = 1,0$ mm, com os eletrodos de aço, titânio, ouro e platina.⁴ As curvas de R com titânio e aço são próximas entre si (levemente maiores com o de titânio) em todo o espectro, mas são menores que os valores do espectro do ouro em frequências baixas. Nessa região, a curva de R para a platina é a menor de todas, quase uma ordem de magnitude menor que a do ouro em 1mHz, por exemplo.

A maior diferença, porém, está na parte imaginária χ . Tanto o espectro relacionado ao ouro quanto ao de platina mudam de inclinação a medida que $f \rightarrow 0$, enquanto os espectros do aço e titânio apresentam comportamento linear. No caso particular da platina, não só $\chi(f)$ apresenta valores sistematicamente menores até $\sim 10^2$ Hz, como parece saturar no limite de baixas frequências. Isso acontece porque a corrente Ôhmica predomina sobre as demais

⁴As demais espessuras podem ser vistas no Anexo A.4.1

Figura 4.7.: Sobreposição dos espectros, (a) da parte real R e (b) da parte imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre os eletrodos de (■) ouro, (■) titânio, (■) aço e (■) platina para $d = 1,0$ mm.

nessa região de frequências. De outro modo, a condutividade iônica na interface com a platina é bem maior que a condutividade dos outros eletrodos.

Sabemos que os eletrodos de aço e titânio são passivados, ou seja, sofrem o processo de oxidação na superfície, ocasionando um efeito semelhante, observado principalmente na região de baixas frequências. Como ouro e platina são inativos, não se forma uma camada oxidada sobre eles. Então o processo de oxi-redução acontece de uma forma diferenciada entre eles. A platina, por ser um metal mais nobre que o ouro, permite que os íons se aproximem e se afastem com maior facilidade do eletrodo, ocasionando uma maior condutividade elétrica. A predominância da condução Ôhmica acontece em frequências maiores, sutilmente observada com os eletrodos de ouro em frequências menores, através da relaxação observada na região de baixas frequências. Esse óxido de titânio forma uma camada que protege o metal do meio externo fazendo-o “simular” um metal nobre.

4.1.6. Água Milli-Q contendo dois grupos de íons limitados por eletrodos Ôhmicos

Nessa seção mostramos os ajustes realizados com o modelo de dois grupos de íons visto no Cap.2. Relembrando, trata-se de um modelo com condição de contorno Ôhmico ($j_k = s_k E$) aplicada em dois eletrodos idênticos, planos e paralelos que limitam a solução eletrolítica

4. Resultados e Discussões

contendo dois grupos de íons. Os íons de cada grupo k possuem a mesma mobilidade μ_k .

É importante salientar que não foi possível obter o ajuste razoável considerando os eletrodos bloqueadores ($s_1 = s_2 = 0$) para todos os experimentos realizados, ou, eletrodos parcialmente bloqueadores com somente um grupo de íons. No ajuste empregamos as Eqs.(2.40, 2.41) para obter R e χ em função de f para cada experimento e $N_1=N_2=N=10^{21}\text{m}^{-3}$, que foi avaliado de forma independente, como mostrado na seção (3.4).

Os parâmetros de ajuste obtidos de cada experimento (isto é, fixado o eletrodo e espessura) são s_1 , s_2 , D_1 , e D_2 . Os mesmos valores destes parâmetros foram utilizados para ajustar tanto R e χ para um dado eletrodo e diferentes espessuras. O procedimento desenvolvido leva em conta todos os oito conjuntos de dados experimentais de R e χ em função de f ao mesmo tempo para os quatro eletrodos (aço, titânio, platina e ouro) de uma mesma espessura, impondo que D_1 e D_2 devam ser os mesmos para todos os experimentos.

Os mesmos parâmetros de ajuste obtidos dos espectros de um eletrodo e uma certa espessura são utilizados na confecção dos espectros teóricos das outras espessuras. Os resultados dos ajustes podem ser vistos nas Figs.(4.8(a), 4.9(a), 4.10(a), 4.11(a)) que mostram R da água Milli-Q, em função da frequência f para algumas espessuras d (1mm, 2mm, 4mm), com os eletrodos de aço, titânio, platina e ouro, respectivamente. As Figs.(4.8(b), 4.9(b), 4.10(b), 4.11(b)) mostram os resultados da parte imaginária χ . Dos ajustes, obtivemos $D_1=(5,50\pm 0,12)\times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D_2=(5,50\pm 0,12)\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Os parâmetros s_1 e s_2 são mostrados na tabela 4.1.

Eletrodos↓	$s_1(\Omega \text{ mC})^{-1}$	$s_2(\Omega \text{ mC})^{-1}$
Au	$(2,29\pm 0,05)\times 10^{11}$	$(5,75\pm 0,13)\times 10^{12}$
Ti	$(1,74\pm 0,04)\times 10^{11}$	$(7,76\pm 0,18)\times 10^{12}$
Pt	$(1,12\pm 0,03)\times 10^{14}$	$(1,29\pm 0,03)\times 10^{16}$
aço	$(0,77\pm 0,02)\times 10^{11}$	$(4,07\pm 0,09)\times 10^{12}$

Tabela 4.1.: Parâmetros de ajuste s_1 e s_2 para os eletrodos empregados e todas as espessuras da amostra investigada.

As incertezas nos parâmetros foram avaliadas levando-se em conta os erros nos dados experimentais de R e χ , e a convergência no procedimento.

O valor de D_2 é muito maior que o de D_1 . Isso significa que os íons do grupo 1 têm menor

4. Resultados e Discussões

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura 4.8.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da célula com água Milli-Q em função da frequência f da voltagem aplicada com eletrodos de aço. Espessura da amostra: ($\triangle$) 1,0 mm; ($\circ$) 2,0 mm; ($\square$) 4,0 mm. Linhas sólidas representam os melhores ajustes.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura 4.9.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da célula com água Milli-Q em função da frequência f da voltagem aplicada com eletrodos de titânio. Espessura da amostra: ($\triangle$) 1,0 mm; ($\circ$) 2,0 mm; ($\square$) 4,0 mm. Linhas sólidas representam os melhores ajustes.

4. Resultados e Discussões

Figura 4.10.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da célula com água Milli-Q em função da frequência f da voltagem aplicada com eletrodos de platina. Espessura da amostra: ($\triangle$) 1,0 mm; ($\circ$) 2,0 mm; ($\square$) 4,0 mm. Linhas sólidas representam os melhores ajustes.

Figura 4.11.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da célula com água Milli-Q em função da frequência f da voltagem aplicada com eletrodos de ouro. Espessura da amostra: ($\triangle$) 1,0 mm; ($\circ$) 2,0 mm; ($\square$) 4,0 mm. Linhas sólidas representam os melhores ajustes.

4. Resultados e Discussões

mobilidade em comparação ao grupo 2. No entanto, os íons do grupo 1 desempenham um papel-chave nos resultados da espectroscopia de impedância no limite de baixas frequências. No caso da água Milli-Q, um dos grupos presentes (grupo 2) é aquele com H_3O^+ e OH^- (hidróxila), e o outro (grupo 1), são as impurezas não removidas pelo sistema de purificação Direct-Q3⁵. Como definido na apresentação do modelo na seção(2.1.2), s_k é uma constante característica do eletrodo de modo que $s_k = \sigma_k/q_k$, sendo σ_k a condutividade para os íons do grupo k . Assim, quanto maior a condutividade do eletrodo, maior será o valor de s . Nossos resultados mostram que os eletrodos de ouro, titânio e aço apresentam valores comparáveis de s_1 e s_2 , da ordem de 10^{11} e $10^{12} (\Omega\text{mC})^{-1}$, respectivamente. Porém, vale ressaltar que os dados obtidos com os eletrodos de ouro foram os que melhor puderam ser descritos pelo nosso modelo.

As medidas com eletrodos de platina apresentam valores bem maiores para s_1 e s_2 , da ordem de 10^{14} e $10^{16} (\Omega\text{mC})^{-1}$, respectivamente. Quanto menor a ordem de grandeza de s , mais o eletrodo apresenta característica de eletrodo bloqueador. Na região de $f \lesssim 10$ Hz a presença de diversos grupos de íons bem como as propriedades dos eletrodos, influenciam fortemente a resposta elétrica da célula. As características elétricas dos eletrodos de platina para dois grupos de íons presentes na água Milli-Q são as que mais se desviam das características de um eletrodo bloqueador.

Contudo, os dados com os eletrodos de platina apresentam desvios expressivos do modelo proposto. O motivo desse desvio pode ser que a lei de Ohm não valha na interface com a platina. Mas mesmo assim, a descrição teórica é boa, considerando a simplicidade do modelo da seção 2.1.2, a extensão dos espectros e a variedade de eletrodos. Pode ser também resultado do fato de termos considerado mobilidades iguais para os íons positivos e negativos do mesmo grupo.

4.2. Impedância das soluções de KCl

Nessa seção, será mostrada a influência do Cloreto de Potássio adicionado em água Milli-Q com ênfase em baixas frequências. Como vimos, o KCl é particularmente interessante para o nosso propósito porque as mobilidades dos íons K^+ e Cl^- têm valores muito próximos.

Usamos apenas um metal de cada grupo (inativos e passivados), já que os resultados

⁵O íon H^+ se une a molécula de água formando o hidroxônio H_3O^+ .

Figura 4.12.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de 10^{-4} M para diversas distâncias entre os eletrodos de titânio.

com os eletrodos do mesmo grupo devem ser semelhantes, como ocorreu nas medidas de Água Milli-Q. Escolhemos os eletrodos de titânio (passivado) e platina (inativo). Os dados experimentais são interpretados por meio do modelo PNP do Cap. 2, no qual consideramos os eletrodos como sendo Ôhmicos e que dois grupos de íons são responsáveis pela condução elétrica na amostra [18].

4.2.1. Eletrodos de titânio

A Fig.(4.12(a)) mostra os resultados de R em função de f com eletrodos de titânio, para a solução de KCl com concentração de 10^{-4} M para diversas espessuras. Os espectros têm a mesma forma daqueles obtidos para a água Milli-Q, mas os valores de R são menores quando comparados com os resultados para a mesma espessura, a não ser em frequências muito baixas, perto de 1 mHz em que os valores de R são próximos aos da água Milli-Q. Na região de frequências baixas, R tem valores idênticos, independente de d . Isso ocorre devido ao processo de blindagem e ao fato da corrente Ôhmica, predominante nessa região, começar a diminuir assim que f diminui, fazendo com que a impedância aumente.

A Fig.(4.12(b)), mostra a parte imaginária χ em função de f . Nesse caso, χ também é semelhante ao resultado da água Milli-Q apresentando, porém, com valores mais baixos em quase todo o espectro, exceto na região de $f \lesssim 10$ Hz. No intervalo de $\approx 10^3$ a 10^{-3} Hz

Figura 4.13.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de 10^{-4} M para diversas distâncias entre os eletrodos de platina.

todos os valores de χ apresentam uma dependência com f do tipo $f^{-0,77 \pm 0,02}$, praticamente a mesma dependência observada na água para este eletrodo. Essa dependência é o indicativo da corrente Ôhmica, caso contrário a dependência seria com f^{-1} .

4.2.2. Eletrodos de platina

Os resultados das medidas com eletrodos de platina são mostrados nas Figs.(4.13(a), 4.13(b)) que apresentam R e χ em função de f , respectivamente. O espectro de R é semelhante ao observado para o eletrodos de titânio. Para $f > f_{Oh}$, não só a forma mas também as magnitudes são as mesmas. Para $f < f_{Oh}$, R tende aos mesmos valores, independente da espessura. Isso também ocorre com χ , porém, nesse caso é possível observar uma tendência à saturação assim que $f \rightarrow 0$, diferente do que ocorre nas medidas com titânio, onde o comportamento é linear. O resultado visto na Fig.(4.13(b)) é qualitativamente idêntico ao observado com água Milli-Q.

Da mesma forma que nas medidas com a água Milli-Q a interpretação também é semelhante. A corrente Ôhmica do grupo de íons K^+ e Cl^- é mais importante que a corrente de deslocamento nessa região. Esse comportamento, por sua vez, pode ser atribuído ao fato do eletrodo ser inativo, ou seja, não há a formação de uma camada protetora de óxido na superfície.

Figura 4.14.: Sobreposição dos espectros, (a) partes real R e (b) parte imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de 10^{-4}M entre os eletrodos de (■) aço e (■) titânio e (■) platina para $d = 1,0$ mm.

4.2.3. Efeitos dos eletrodos

Como vimos, a impedância é independente da espessura e da concentração iônica na região de baixas frequências. Nessa seção mostramos os resultados do efeito dos eletrodos. As medidas já apresentadas com a solução aquosa de KCl 10^{-4} M entre eletrodos de platina e titânio, e de aço separados por 1 mm, são comparadas diretamente nas Fig.(4.14(a), 4.14(b)), que mostram R e χ , respectivamente.⁶ Como podemos ver na Fig.(4.14(a)), para $f \lesssim 50$ Hz, os valores de R com eletrodos de platina são sensivelmente menores quando comparados aos resultados com eletrodos de titânio e aço, que são praticamente coincidentes.

Os resultados da parte imaginária mostrados na Fig.(4.14(b)) indicam que o espectro das medidas com os eletrodos de aço e titânio são os mesmos. A platina porém, apresenta uma expressiva diferença até por volta de f_M , do aço e do titânio. A frequência f_M é determinada pelo valor máximo de χ no intervalo de frequências analisado. A diferença mais expressiva ocorre por volta de 1 mHz, onde o espectro da platina é constante, enquanto que o espectro do aço e titânio varia linearmente com f .

⁶Para as demais espessuras, as comparações podem ser vistas no Anexo A.4.2

4.2.4. Efeitos da concentração de KCl

Eletrodos de titânio

Nessa seção, investigamos a dependência elétrica de uma célula preenchida com uma solução aquosa de KCl de diferentes concentrações com eletrodos de titânio. Os resultados experimentais são descritos pelo modelo Ôhmico com dois grupos de íons mostrado no Cap.2. Em nosso caso, N_1 está relacionado com os íons $H^+(H_3O^+)$ e OH^- , e traços da dissociação de impurezas presentes na água Milli-Q e/ou em KCl. Consideramos $N_1=10^{21} \text{ m}^{-3}$, de acordo com a seção 3.4. A densidade N_2 é devida à dissociação de KCl, responsável pelos íons K^+ e Cl^- . Em todos os experimentos $N_2 \gg N_1$.

Há concordância entre os dados experimentais e a teoria, levando em conta o pequeno número de parâmetros livres que entram no modelo, Figs.(4.15(a), 4.15(b)). Em particular os coeficientes de difusão dos íons Potássio e Cloreto são compatíveis com aqueles encontrados na literatura [36], e a pequena diferença deve-se ao erro experimental, ver tabela (4.2). De acordo com a nossa análise os íons relacionados com as impurezas presentes na solução, desempenham um papel fundamental para o ajuste dos dados experimentais na região de baixas frequências. Em nosso modelo consideramos que as mobilidades das cargas positiva e negativa em cada grupo são as mesmas. No caso de K^+ e Cl^- , como já vimos, essa consideração é motivada por evidências experimentais [36].

A Fig.(4.15(a)) mostra a parte real R da impedância da solução aquosa de KCl de diferentes concentrações e água Milli-Q em função da frequência f do potencial aplicado. Todas as medidas de R em função de f apresentam o mesmo comportamento. As linhas sólidas na Fig.(4.15(a)) são os melhores ajustes com o nosso modelo. Os dados têm um grande patamar até (para valores crescentes de f) a frequência de Debye f_D . Em todos os casos, para $f \gtrsim f_D$, R varia $\sim f^{-2}$ em todos os casos que $N_2 \gg N_1$, o coeficiente de difusão efetivo na região de altas frequências $D_I = (N_1 D_1 + N_2 D_2)/(N_1 + N_2) \sim D_2$ [18], e $f_D \sim D_2/\lambda_2^2 \propto N_2$, em concordância com os resultados experimentais de f_D em função de N_2 . Os valores da resistência no patamar R_p , apresentam a dependência esperada $R_p \propto 1/N_2$. O tamanho do patamar é independente da concentração de KCl. Na região de baixas frequências, a frequência onde o patamar começa depende de N_2 . Podemos notar que, para $f \rightarrow 0$, R tende a um valor comum, independente de N_2 , pelo menos na região de frequências investigada.

A Fig.(4.15(b)) mostra a parte imaginária $-\chi$ da impedância de soluções aquosas de dife-

4. Resultados e Discussões

Figura 4.15.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f . ($\square$) água Milli-Q ; ($\circ$) solução aquosa de KCl 10^{-4} M ; ($\triangle$) solução aquosa de KCl 10^{-3} M ; (∇) solução aquosa de KCl $5 \times 10^{-3}\text{ M}$. As linhas sólidas são o melhor ajuste para o modelo Ôhmico com dois grupos de íons, seção(2.1.2).

rentes concentrações de KCl, e de água Milli-Q, em função da frequência f , correspondendo aos resultados mostrados na Fig.(4.15(a)). As linhas sólidas na Fig.(4.15(b)) são os melhores ajustes das equações do modelo proposto. O comportamento de $-\chi$ em função de f é similar para todas as concentrações de KCl. Para $f > f_D$, $\chi \rightarrow 0$ com f^{-1} qualquer seja a concentração de KCl. Observamos que $\chi(f_D) \sim -R_p/2$ de acordo com a previsão do modelo PNP. Na região de baixas frequências, χ é independente de N_2 . Nesta região, $\chi \sim 1/f$.

Observamos na Fig.(4.15(b)) que $\chi(f)$ para $10^5 \leq f \leq 10^6\text{ Hz}$, na concentração de $5 \times 10^{-3}\text{ M}$, há um salto nos valores. Isto é devido ao pequeno valor da fase entre as partes real e imaginária da impedância.

O nosso modelo difere daqueles usados na literatura para a análise da impedância de uma célula eletrolítica [10, 20, 21, 42, 43]. Ele apresenta a vantagem que todos os termos apresentados tem origem física bem definida. Em nossas análises não levamos em conta o fenômeno de adsorção, que deverá desempenhar um papel importante no caso em que os eletrodos são bloqueadores, ou como estado intermediário para a descrição dos eletrodos não bloqueadores no modelo de Chang-Jaffe [24], como discutido em [23, 43, 44].

Como afirmado antes, as linhas sólidas nas Figs.(4.15(a), 4.15(b)) são os melhores ajustes de Z , empregando o modelo de dois grupos de íons na solução [28], e os parâmetros de ajustes

4. Resultados e Discussões

	$s_1(\Omega\text{mC})^{-1}$	$s_2(\Omega\text{mC})^{-1}$	$D_1(\text{m}^2/\text{s})$	$D_2(\text{m}^2/\text{s})$
10^{-4}M	$8,7(2) \times 10^{11}$	$5,1(1) \times 10^{12}$	$2,45(5) \times 10^{-16}$	$2,40(5) \times 10^{-9}$
10^{-3}M	$1,05(2) \times 10^{11}$	$1,78(4) \times 10^{11}$	$1,9(5) \times 10^{-17}$	$2,23(5) \times 10^{-9}$
$5 \times 10^{-3}\text{M}$	$4,4(1) \times 10^{10}$	$6,5(2) \times 10^{10}$	$7,1(5) \times 10^{-18}$	$2,51(6) \times 10^{-9}$

Tabela 4.2.: Os resultados dos parâmetros s_1 , s_2 , D_1 e D_2 obtidos por meio do ajuste dos dados da impedância das soluções de KCl de concentrações $0,1\text{m}$, 1m e 5m M entre eletrodos de titânio com o modelo de eletrodos Ôhmicos de dois grupos de íons.

(s_1 , s_2 , D_1 , D_2) são os mesmos para cada par de dados (R e χ em função de f), a uma dada concentração do principal grupo iônico (N_2). O modelo descreve razoavelmente os resultados experimentais para todos os valores de N_2 , exceto para 5×10^{-3} M. É importante salientar que, mesmo com um pequeno número de parâmetros de ajuste, a qualidade do ajuste é razoável em um extenso intervalo de frequências e de concentrações. De fato, no modelo proposto na Ref. [18], as impurezas responsáveis pelas contaminações iônicas são consideradas completamente dissociadas. Isto implica que a energia de interação eletrostática, no equilíbrio termodinâmico, é muito pequena em relação à energia térmica [19]. Considerando N a densidade de volume de íons dos principais transportadores (em nosso caso, KCl), as distâncias interiônicas médias são da ordem de $r_0 \sim N^{-1/3}$. Consequentemente a interação eletrostática é da ordem de $U_e \sim q^2 N^{1/3} / (4\pi\epsilon)$, que pode ser comparada com $U_t = (3/2)K_B T$. Isto implica que $N \ll (6\pi\epsilon K_B T / q^2)^3 \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$ em nossa situação experimental. Se esta condição não é verificada, a geração e recombinação de íons desempenham um papel importante, e nosso modelo teria de levar em conta também esse efeito [23]. Em nosso caso, $N_i \ll N$, e, portanto, podemos desconsiderar qualquer fenômeno de geração e recombinação.

Como resultado do procedimento de ajuste, determinamos os parâmetros s_1 and s_2 , e as constantes de difusão D_1 e D_2 para cada uma das três concentrações de KCl. Estes resultados são mostrados na Tab.(4.2). Da tabela notamos uma importante diminuição da condutividade de ambos os íons, s_1 e s_2 , quando as concentrações de KCl aumentam. Os valores para D_2 estão de acordo com os relatados em [36]. Eles são praticamente independentes das concentrações de KCl, no limite da baixa concentração. Ao contrário, D_1 é influenciado pela concentração de K^+ e Cl^- . A constante de difusão D_1 , atribuída aos íons relacionados com a

4. Resultados e Discussões

dissociação de H_2O e das impurezas presentes na água ou no KCl , variam de $2,45(5) \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ para as soluções com 0,1 mM de KCl a $7,1(1) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ para a solução com 5 mM.

Uma vez que o modelo de PNP de uma solução eletrolítica do caso considerado prevê resposta elétrica semelhante ao de uma solução eletrolítica em que os íons positivos e negativos têm mobilidades diferentes, a comparação com os resultados relatados recentemente por Macdonald [42] pode ser feita. De acordo com a nossa análise $N_1 \sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$, $D_1 \sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D_2 \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Considerando que $N_2 = 10^{-3}M = 6.02 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, temos para os coeficientes de difusão do grupo 1 de íons com diferentes mobilidades $D_I \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \sim D_2$ e $D_{II} = (N_1 + N_2)D_1D_2/(N_1D_2 + N_2D_1) \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \sim D_1$. O valor de D_{II} se compara bem com $6.69 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, relatado em [42]. Notamos que, embora $D_1 \ll D_2$ na região de baixas frequências, o melhor ajuste é sensível ao valor de D_1 . Trocando D_1 do valor do melhor ajuste por outra ordem de magnitude, o qui-quadrado do ajuste passa de 1 para 3,5.

Eletródos de platina

Medidas semelhantes às da seção anterior, também com diversas concentrações de KCl , foram realizadas empregando eletrodos de platina. As Figs.(4.16(a), 4.16(b)) apresentam R e χ de diferentes concentrações de KCl em água Milli-Q em função de f , respectivamente. Observamos que R e χ têm o comportamento usual na região de frequências altas. O valor de R_p e $\chi(f_D)$ são inversamente proporcionais à N , enquanto $f_D \propto N$, de acordo com $\omega_D = D/\lambda^2$, sendo $\lambda = \sqrt{\epsilon K_B T / (2Nq^2)}$ o comprimento de Debye. Tais comportamentos podem ser observados nas Figs.(4.17(a), 4.17(b), 4.18)), respectivamente. Nessas figuras a linha vermelha é apenas um guia para os olhos. O primeiro ponto se refere a 10^{21} m^{-3} , que representa a concentração de íons na água Milli-Q.

O aumento na frequência de Debye, f_D , em função da concentração também pode ser observado na Fig.(4.16(b)). De fato, é possível mostrar que, do máximo local de $-\chi$ (ou seja, $\chi_m = \chi(f_D)$) podemos obter $R_p = -2\chi_m$. Em particular, a análise do espectro de $R = \text{Re}[Z]$ e $\chi = \text{Im}[Z]$ em função da concentração N , possibilita obter informações sobre a dependência da resposta elétrica da célula com a concentração iônica.

Das Figs.(4.16(a), 4.16(b)) determinamos alguns parâmetros úteis como R_p , f_M , f_D , e os mostramos na Tabela 4.3 para as quatro concentrações de KCl e água Milli-Q utilizadas nas nossas medidas. A frequência f_M é determinada pelo valor máximo de χ na Fig.(4.13(b)). Note que a determinação da frequência f_M normalmente não é muito precisa. Todos estes

4. Resultados e Discussões

Concentração (M)	$R_p(\Omega)$	$f_M(\text{Hz})$	$f_D(\text{Hz})$
Água Milli-Q	201000(17000)	11(3)	11900(100)
10^{-5}	45000(5700)	100(20)	60000(5400)
10^{-4}	3900(150)	750(150)	610000(14000)
10^{-3}	650(50)	6000(1200)	$3,80(8) \times 10^6$
5×10^{-3}	145(5)	X	X

Tabela 4.3.: Dados obtidos por meio dos experimentos de espectroscopia de impedância para diversas concentrações de KCl e água Milli-Q, feitos com eletrodos de platina e espessura da amostra de $d = 4\text{mm}$.

resultados embora interessantes e úteis já são conhecidos da literatura [39, 41].

Na região de frequências baixas, R tende a um mesmo valor, independente da concentração. Do mesmo modo, podemos observar na Fig.(4.16(b)) que χ tende a valores comuns com $f \rightarrow 0$, qualquer que seja a concentração. Portanto, a tendência à saturação observada nos eletrodos de platina, já vista nas medidas de água Milli-Q, também ocorre para todas as concentrações analisadas. Isso indica que o processo que ocorre na superfície é independente da espessura mas depende da concentração iônica.

Não foi possível descrever os resultados com o modelo do Cap.2. Dentre os possíveis motivos dessa divergência podemos citar dois. No modelo consideramos as mobilidades dos íons como sendo as mesmas em cada grupo. Isso é verdade para o grupo 2 mas pode não ser para o grupo 1. Outra possibilidade é que a densidade de corrente na superfície não seja bem descrita por $J_k = s_k E$.

4. Resultados e Discussões

Figura 4.16.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f de diversas concentrações de KCl para distância $d = 4,0\text{ mm}$ entre os eletrodos de platina.

Figura 4.17.: (a) Parte real R da impedância Z da região do patamar em função de N , (b) valores da parte imaginária χ de Z em função da concentração N na frequência de Debye. As barras de erro são menores que o tamanho do ponto.

Figura 4.18.: Frequência de Debye f_D em função da concentração N , para as soluções de KCl e água-Milli-Q. O gráfico é Log-Log para facilitar a visualização e as barras de erro são menores que o tamanho do ponto.

5

Conclusões e Perspectivas

A técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada no estudo do comportamento elétrico de soluções aquosas de diferentes concentrações iônicas. Os resultados experimentais são descritos por intermédio de uma extensão do modelo Poisson-Nernst-Planck, e a principal vantagem do nosso modelo é sua simplicidade e a origem clara e plausível dos diferentes parâmetros.

As medidas de impedância em água Milli-Q, mostraram que independente dos tipos de eletrodos, os íons muito lentos, ou seja, de mobilidades muito baixa contribuem significativamente na condução elétrica em frequências ultra baixas. Portanto, em nosso caso, os íons desse grupo desempenham um papel-chave nos resultados da espectroscopia de impedância no limite de baixas frequências. Os ajustes realizados com nosso modelo mostraram que os valores das condutividades elétricas dos íons, s_1 e s_2 , são comparáveis para os eletrodos de ouro, titânio e aço, contudo, nos eletrodos de platina esses valores são bem maiores. Os eletrodos de platina possuem características que mais se desviam das de eletrodos bloqueadores. Na região de baixas frequências, o processo de blindagem eletrostática na superfície

5. Conclusões e Perspectivas

do eletrodo torna-se preponderante. Assim, os valores das partes real R e imaginária χ da impedância, aumentam, tendendo a um valor comum, qualquer que seja a distância d entre os eletrodos. Uma tendência de saturação de χ em $f \rightarrow 0$, é observada nos eletrodos de platina. Também observamos que na platina há uma relaxação na região de ultra baixas frequências, não observada nos outros eletrodos. Quando os fenômenos de interface são consideráveis, os valores de R e χ são menores em comparação com os dos outros eletrodos. Contudo, o modelo proposto parece não descrever completamente os resultados experimentais obtidos com os eletrodos de platina, apresentando desvios expressivos. O motivo desse desvio pode estar relacionado à lei de Ohm, que talvez não valha na interface com a platina. Pode ser também resultado do fato de termos considerado mobilidades iguais para os íons positivos e negativos do mesmo grupo.

Com base nas análises dos resultados das medidas de impedância, utilizando eletrodos de titânio, nos diversos eletrólitos com KCl pode-se perceber a diminuição da condutividade, s_1 e s_2 , de ambos os íons, quando a concentração de KCl aumenta. Para se obter o melhor ajuste, precisa-se considerar ambos os parâmetros D_1 e D_2 , sendo que o ajuste é sensível ao valor de D_1 , apesar de $D_1 \ll D_2$, na região de baixas frequências. Os valores ajustados para D_2 estão de acordo com os encontrados na literatura [36]. O parâmetro D_2 é praticamente invariante com a concentração de KCl. Por outro lado, D_1 é influenciado pela concentração dos íons K^+ e Cl^- .

Nas medidas de Z com as soluções de KCl de diversas concentrações com eletrodos de platina, o comportamento é usual na região de altas frequências. Na região de baixas frequências, R tende para valores próximos, independente de N , e χ apresenta um comportamento semelhante. A tendência à saturação observada nos eletrodos de platina, já vista nas medidas de água Milli-Q, também ocorre para todas as concentrações analisadas, indicando que o processo que ocorre na superfície é independente da espessura da amostra, embora seja dependente da concentração iônica.

Como perspectivas temos, a elaboração de um modelo Ôhmico com dois grupos de íons, com diferentes mobilidades dos íons positivos e negativos para um dos grupos. Isso, com o intuito de obter um melhor ajuste dos resultados experimentais das soluções com os eletrodos de platina. Outro desdobramento deste trabalho é a elaboração de um modelo híbrido, ou seja, modelo Ôhmico com adsorção, a fim de se obter um modelo mais geral.

Referências Bibliográficas

- [1] Böttcher, C. J. F.; *Theory of Electric Polarisation* Elsevier Publishing Company; **1952**.
- [2] Daniel V.V.; *Dielectric Relaxation* Academic Press **1967**.
- [3] Agilent Technologies, Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials.
- [4] Helmholtz, H. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche *Ann. Phys.* **1853**, 89, 211-233.
- [5] Ticianelli E.A.; Gonzalez, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2ª edição, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, (2005).
- [6] Stern, O. The Theory of the Electrolytic Double-Layer *Z. Electrochem* **1924**, 30, 508-516.
- [7] Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electro-Capillarity *Chem. Rev.* **1947**, 41, 441-501.
- [8] E. L. Cussler. Diffusion: Mass Transfer in Fluid System, Cambridge University Press, Cambridge, **1985**.
- [9] Grasso, F.; Musumeci, F.; Triglia A. Impedance Spectroscopy of Pure Water in The 0.01 Hz to 100 kHz Range. *Nuovo Cimento* **1990**, 12D, 1117-1130.
- [10] Lenzi, E. K.; Fernandes, P. R. G.; Petrucci, T.; Mukai, H.; Ribeiro, H. V. Anomalous-Diffusion Approach Applied to the Electrical Response of Water. *Phys. Rev. E* **2011**, 84, 041128.

- [11] Becchi, M.; Avendano, C.; Strigazzi, A.; Barbero, G. Impedance Spectroscopy of Water Solutions: The Role of Ions at the Liquid-Electrode Interface. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23444-23449.
- [12] Lyubimov, Yo. A. On the Measurement of the Low-Frequency Dielectric Constant of Water. *Russian Journal of Physical Chemistry* **2001**, 75, 1217-1219.
- [13] Gregory, J. K.; Clary, D. C.; Liu, K.; Brown, M. G.; Saykally, R. J. The Water Dipole Moment in Water Clusters. *Science* **1997**, 275, 814-817.
- [14] Miranda, A. R.; Vannucci, A.; Pontuscka, W. M. Impedance Spectroscopy of Water in Comparison With High Dilutions of Lithium Chloride. *Materials Research Innovation* **2011**, 15, 302-309.
- [15] Barbero, G.; Alexe-Ionescu, A. L. Role of the Diffuse Layer of the Ionic Charge on the Impedance Spectroscopy of a Cell of Liquid. *Liquid Crystals* **2005**, 32, 7, 943-949.
- [16] Macdonald, J. R. Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes. *Phys. Rev.* **1953**, 92, 4-17.
- [17] Macdonald J.R.; Barsoukov E. *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*; 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York **2005**.
- [18] Barbero, G.; Batalioto, F.; Figueiredo Neto, A. M. Theory of Small-Signal ac Response of a Dielectric Liquid Containing Two Groups of Ions. *J. Appl. Phys.* **2008**, 92, 172908.
- [19] Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M.; Freire, F. C. M.; Scalerandi, M. Frequency Dependence of the Electrical Impedance of Electrolytic Cells: The Role of the Ionic Adsorption/Desorption Phenomena and the Stern Layer. *Phys. Lett. A* **2006**, 360, 179-182.
- [20] Barbero, G.; Batalioto, F.; Figueiredo Neto, A. M. Impedance spectroscopy of an electrolytic cell limited by ohmic electrodes. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 054102.
- [21] Barbero, G. Influence of Adsorption Phenomenon on the Impedance Spectroscopy of a Cell of Liquid. *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 062201.
- [22] Batalioto, F.; Martins, O. G.; Duarte, A. R.; Figueiredo Neto, A. M. The Influence of Adsorption Phenomena on the Impedance Spectroscopy of an Electrolytic Cell. *Eur. Phys. J. E* **2011**, 34, 10-15.

- [23] Macdonald, J. R.; Franceschetti, D. R. Theory of Small-Signal ac Response of Solids and Liquids With Recombining Mobile Charge. *J.Chem.Phys.* **1978**, 68, 1614-1637.
- [24] Chang, H.; Jaffe, G. Polarization in Electrolytic Solutions. Part I. Theory. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1071-1077.
- [25] Macdonald, J. R. The Impedance of a Galvanic Cell with Two Plane-Parallel Electrodes at a Short Distance. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, 32, 317-328.
- [26] Macdonald, J. R. Theory of Space-Charge Polarization and Electrode-Discharge Effects. *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 4982-5001.
- [27] Batalioto, F.; Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M. Impedance Spectroscopy Analysis of an Electrolytic Cell Limited by Ohmic Electrodes: The Case of Ions With Two Different Diffusion Coefficients Dispersed in an Aqueous Solution. *J.Appl.Phys.* **2007**, 102, 104111.
- [28] Duarte, A. R.; Batalioto, F.; Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M. Electric Impedance of a Sample of Dielectric Liquid Containing Two Groups of Ions Limited by Ohmic Electrodes: A Study with Pure Water. *J.Phys.Chem.B* **2013**, 117, 2985-2991.
- [29] Macdonald, J. R.; Utility of Continuum Diffusion Models for Analyzing Mobile-Ion Impedance Data: Electrode Polarization, Bulk, and Generation- Recombination Effects. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22, 495101.
- [30] Santoro, P.; de Paula, J. L.; Lenzi, E. K.; Evangelista, L. R. Anomalous Diffusion Governed by a Fractional Diffusion Equation and the Electrical Response of an Electrolytic Cell. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 114704.
- [31] Ciuchi, F.; Mazzulla, A.; Scaramuzza, N.; Lenzi, E. K.; Evangelista, L. R. Fractional Diffusion Equation and the Electrical Impedance: Experimental Evidence in Liquid-Crystalline Cells. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8773-8777.
- [32] Macdonald, J. R.; Evangelista, L. R.; Lenzi, E. K.; Barbero, G. Comparison of Impedance Spectroscopy Expressions and Responses of Alternate Anomalous Poisson-Nernst-Planck Diffusion Equations for Finite-Length Situations. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 7648-7655.

- [33] Barbero, G.; Becchi, M.; Freire, F. Contribution of the Electrode-Electrolyte Interface to the Impedance of an Electrolytic Cell. *J. Chem. Phys.* **2008**, 104, 114111.
- [34] Covington, A. K.; Ferra M. I. A.; Robinson, R. A. Ionic Product and Enthalpy of Ionization of Water from Electromotive Force Measurements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1977**, 73, 1721-1730.
- [35] Cirkel, P. A.; van der Ploeg, J. P. M.; Koper, G. J. M. Electrode effects in dielectric spectroscopy of colloidal suspensions *Physica A* **1997**, 235, 269-278.
- [36] P. W. Atkins, *"Physical Chemistry"*, table 24.7, Fifth Edition, Oxford University Press, Oxford **1994**.
- [37] Barbero, G.; Alexe-Ionescu, A. L.; Lelidis, I. Significance of Small Voltage in Impedance Spectroscopy Measurements on Electrolytic Cells. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 113703.
- [38] Barbero G.; Evangelista L.R. Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals; Taylor & Francis Group **2006**.
- [39] Barbero,G. One sign ion mobile approximation *J.Chem.Phys.* **2011**, 135, 234505.
- [40] <http://www.millipore.com>.
- [41] Duarte, A. R.; Batalioto, F.; Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M. Measurement of the impedance of aqueous solutions of KCl: An analysis using an extension of the Poisson-Nernst-Planck model. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 022901.
- [42] J. R. Macdonald, Comparison of immittance spectroscopy analyses of ultra-pure and "pure"water in the lower frequency regime. *J.Electrochimica Acta*, **2014** 123, 535-541.
- [43] J. R. Macdonald, Utility and Importance of Poisson-Nernst-Planck Immittance-Spectroscopy Fitting Models. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 23433-23450.
- [44] D. R. Franceschetti and J. Ross Macdonald, Electrode Kinetics, Equivalent Circuits, and System Characterization: Small-Signal Conditions. *J. Electroanal. Chem.* **1977** 82, 271-301.
- [45] Sanabria, H.; Miller, J. H. Jr. Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions *Phys.Rev.E* **2006**, 74, 051505.

Referências Bibliográficas

- [46] *Electrochemical Impedance Spectroscopy* by Mark E. Orazem and Bernard Tribollet, (Wiley & Sons, Inc., **2008**).

Anexo

A.1. Eletrodos Bloqueadores

Se os eletrodos são perfeitamente bloqueadores, as densidades de corrente iônicas dos íons positivos e negativos se anulam nos eletrodos, $\mathbf{J}_p \cdot \mathbf{u}_n = \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{u}_n = 0$, ou seja, os eletrodos não trocam carga com os íons presentes na amostra. O vetor unitário $\mathbf{u}_n$ é normal à superfície que limita o volume do eletrólito, dirigido para fora. No problema unidirecional em consideração, as Eqs.(2.5, 2.6, 2.7), na aproximação linear, podem ser escritas como

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = D_p \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial n_p}{\partial z} + h \frac{\partial V}{\partial z} \right\}, \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial n_m}{\partial z} - h \frac{\partial V}{\partial z} \right\}, \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(n_p - n_m), \quad (\text{A.3})$$

onde $h = qN_0/(K_B T)$. As equações que descrevem a evolução da densidade de volume dos íons e do potencial através da amostra, Eqs.(A.1, A.2, A.3) são lineares.

A. Anexo

No caso dos eletrodos bloqueadores, as condições de contorno para as Eqs.(A.1, A.2, A.3) são

$$\frac{\partial n_p}{\partial z} + h \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial n_m}{\partial z} - h \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.5})$$

$$V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t). \quad (\text{A.6})$$

No caso linear em investigação, a partir da Eq.(A.4), segue que a solução do nosso problema é do tipo

$$\{n_p(z, t), n_m(z, t), V(z, t)\} = \{\eta_p(z), \eta_m(z), \phi(z)\} \exp(i\omega t), \quad (\text{A.7})$$

onde $\eta_p(z)$, $\eta_m(z)$ e $\phi(z)$ são soluções das equações diferenciais ordinárias

$$i\omega\eta_p = D_p(\eta_p'' + h\phi''), \quad (\text{A.8})$$

$$i\omega\eta_m = D_m(\eta_m'' - h\phi''), \quad (\text{A.9})$$

$$\phi'' = -\frac{q}{\varepsilon}(\eta_p - \eta_m), \quad (\text{A.10})$$

onde $X' = dX/dz$ [15]. As Eqs.(A.8, A.9, A.10) têm que ser resolvidas com as condições de contorno

$$\eta_p' + h\phi' = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$\eta_m' - h\phi' = 0, \quad (\text{A.12})$$

$$\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2, \quad (\text{A.13})$$

em $z = \pm d/2$. Reescrevendo as Eqs.(A.8, A.9) e levando em conta a Eq.(A.10) segue que

$$\eta_p'' - \frac{1}{2\lambda^2} \left(1 + 2i\omega \frac{\lambda^2}{D_p} \right) \eta_p + \frac{1}{2\lambda^2} \eta_m = 0, \quad (\text{A.14})$$

$$\eta_m'' - \frac{1}{2\lambda^2} \left(1 + 2i\omega \frac{\lambda^2}{D_m} \right) \eta_m + \frac{1}{2\lambda^2} \eta_p = 0, \quad (\text{A.15})$$

onde $\lambda = \sqrt{\varepsilon K_B T / (2q^2 N_0)}$ é o comprimento de Debye [15], representando a distância média que os íons se deslocam para estabelecer a neutralidade do espaço de carga. Na teoria dos eletrólitos, ele é chamado de espessura da atmosfera iônica [16].

As equações diferenciais que descrevem a redistribuição dos íons na amostra são lineares e podem ser resolvidas sem dificuldades. A parte espacial do potencial $\phi(z)$ é obtido resolvendo as equações fundamentais do problema descrito acima.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.1.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z de uma solução eletrolítica entre eletrodos bloqueadores em função da frequência da voltagem aplicada f .

O campo elétrico na célula é:

$$E(z, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\phi'(z) \exp(i\omega t), \quad (\text{A.16})$$

onde $\phi'(z)$ é a derivada da função espacial do potencial aplicado. Mas $E(d/2, t) = -\Sigma(t)/\varepsilon$, e $\Sigma(t)$ é a densidade de carga elétrica em $z = d/2$. Então $\Sigma(t) = \varepsilon\phi'(d/2) \exp(i\omega t)$, e a carga total em $z = d/2$ é:

$$Q(t) = \Sigma(t)S = \varepsilon\phi'(d/2)S \exp(i\omega t), \quad (\text{A.17})$$

onde S é a área de superfície do eletrodo.

Assim, a corrente no sistema é

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega\varepsilon\phi'(d/2)S \exp(i\omega t), \quad (\text{A.18})$$

e a impedância da célula é dada por

$$Z = \frac{V_0}{i\omega\varepsilon\phi'(d/2)S}, \quad (\text{A.19})$$

em um caso simples onde os eletrodos são bloqueadores e $D_p = D_m = D$. A corrente externa é apenas a corrente de deslocamento, dada pela Eq.(A.18) e a impedância elétrica da célula dada pela Eq.(A.19).

Na Fig.(A.1) apresentamos as curvas características das partes real e imaginária da impedância de uma solução eletrolítica entre eletrodos bloqueadores. A parte real R apresenta um patamar na região de baixas frequências até a frequência de Debye f_D , Fig(A.1(a)) e

para $f > f_D$, $R \rightarrow 0$ com f^{-2} . Os valores de $-\chi$ diminuem com f^{-1} da região de baixas frequências até a frequência onde o valor de $-\chi$ é mínimo ¹ e para $f > f_D$, $\chi \rightarrow 0$ com f^{-1} , Fig(A.1(b)). Na frequência de Debye, f_D , acontece um processo de relaxação onde ocorre uma mudança de regime de um sistema mais capacitivo em $f > f_D$, para mais resistivo em $f < f_D$. Os valores dos parâmetros para as simulações foram, $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $S = 3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $d = 1 \times 10^{-3} \text{ mm}$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, com $\varepsilon = 80\varepsilon_0$, onde ε_0 é a permissividade dielétrica do espaço livre.

Figura A.2.: Parte real (curva preta) e imaginária (curva vermelha) da amplitude de corrente elétrica do eletrodo bloqueador em função da frequência f .

Na Fig.(A.2) apresentamos as partes real, I_{real} e imaginária, I_{imag} da amplitude da corrente elétrica I do sistema para eletrodos bloqueadores. As partes real e imaginária de I apresentam dois pontos de intersecção. Um na região de altas frequências, que corresponde a frequência de Debye, f_D , e o outro devido ao processo de blindagem dos íons na superfície dos eletrodos. A blindagem é causada por forças elétricas que acumulam os íons na superfície dos eletrodos. Após uma determinada frequência, que chamaremos de f_{Oh} , frequência abaixo da qual R aumenta, praticamente não há mudanças na parte espacial da densidade de volume de íons e o potencial tende para zero em regiões mais próximas à superfície do eletrodo. A curva preta, Fig.(A.2), representa a parte real da corrente, que apresenta um patamar da região de altas frequências, até f_{Oh} . O valor de I_{real} é praticamente constante, nessa região de frequências a alteração no sentido de E ocorre rapidamente, então a migração dos íons permanece quase inalterado e quando temos $f < f_{Oh}$, a migração dos íons

¹Lembrando que o gráfico está em $\text{Log}(-\chi)$ versus $\text{Log} f$

diminui devido ao processo de blindagem. A curva vermelha, representa a parte imaginária da corrente I_{imag} , onde o circuito externo fornece cargas elétricas ao sistema para manter a amplitude do potencial imposto. A medida que os valores de f diminuem a partir da região de altas frequências, a densidade de volume de cargas na superfície do eletrodo aumenta, enquanto que a variação do potencial elétrico próximo à superfície do eletrodo varia muito lentamente. Temos praticamente um campo elétrico uniforme, até $f \approx 10^4$ Hz, para o nosso caso. Nesta região de frequências a corrente de deslocamento é responsável quase que totalmente pela corrente total. Assim, devido ao aumento da densidade de íons, o sistema diminui a quantidade de carga fornecida para o circuito externo, diminuindo I_{imag} . Entre $10^4 \text{ Hz} > f > 10^2 \text{ Hz}$, o potencial diminui e a densidade de íons continua aumentando, agora, mais lentamente. Assim o circuito externo tem que fornecer cargas elétricas ao sistema para manter a amplitude do potencial imposto V_0 , aumentando I_{imag} . Para $f < 10^2 \text{ Hz}$, os valores da parte espacial da densidade volume de íons praticamente não se alteram, e $V \rightarrow 0$, próximos à superfície. Na região de frequências baixas o processo de blindagem na superfície do eletrodo torna-se mais importante, diminuindo outra vez a quantidade de cargas fornecidas ao sistema, diminuindo também I_{imag} .

A limitação do modelo de eletrodo bloqueador, consiste em não prever o aumento anômalo da parte real R da impedância na região de baixas frequências [9, 22, 45].

A.2. Eletrodos Ôhmicos

O aumento anômalo da parte real da impedância na região de baixas frequências observada experimentalmente por vários grupos, também pode estar relacionado com a troca de cargas nos eletrodos. A condutividade finita é responsável pelo aparecimento de um segundo patamar na região de baixas frequências [20]. A troca das cargas elétricas nos eletrodos ocorre em duas etapas, como no caso descrito pela equação de Butler-Wolmer [36]. Na primeira etapa, os íons são adsorvidos sobre os eletrodos (adsorção física). Na segunda etapa, os íons são neutralizados por cargas elétricas próximas à superfície do eletrodo, ocorrendo o início da formação da dupla camada elétrica, surgindo uma diferença de potencial através da interface, que ocasiona a variação na densidade de corrente [36]. Segue que a corrente elétrica no circuito externo não é apenas uma corrente de deslocamento [20], mas também há uma contribuição da corrente de condução [27].

Nos eletrodos Ôhmicos a densidade de corrente é proporcional ao campo elétrico na interface, ou seja:

$$J(z = \pm d/2, t) = \sigma E(z = \pm d/2, t), \quad (\text{A.20})$$

onde σ é a condutividade elétrica na interface.

Têm sido propostos vários modelos para os eletrodos Ôhmicos para compreender o comportamento da parte real da impedância na região de baixas frequências [20, 27, 28].

A.2.1. Modelo de eletrodos Ôhmicos com um grupo de íons

Aqui apresentamos uma generalização do modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP) para um líquido dielétrico contendo um grupo de íons, limitados por eletrodos Ôhmicos. Partindo do princípio que os íons são idênticos em todos os aspectos, exceto o sinal da carga elétrica. Na ausência de um campo externo, a amostra é local e globalmente neutra, e os potenciais dos eletrodos coincidem com os do volume. É considerado que a amostra tem a forma de uma placa de espessura d e área superficial S . O referencial Cartesiano utilizado na descrição tem o eixo z perpendicular às superfícies dos eletrodos, em $z = \pm d/2$. Neste contexto, todas as quantidades dependem apenas da coordenada z e do tempo t . A amostra é submetida a uma diferença de potencial elétrico externo

$$V(d/2, t) - V(-d/2, t) = V_0 \exp(i\omega t), \quad (\text{A.21})$$

onde V_0 é a amplitude do potencial e ω é a frequência circular.

Na ausência do campo elétrico externo, as densidades de volume dos íons positivos, n_p , e negativos, n_m , são de tal forma que, os íons $n_p(V_0 = 0) = n_m(V_0 = 0) = N$, onde N é a densidade de volume dos íons no equilíbrio termodinâmico. Na presença de um $V_0 \neq 0$, os íons movem-se na amostra, dando origem à corrente elétrica. A densidade de corrente é dada por

$$J_\alpha = -D \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial z} \pm \frac{q}{K_B T} n_\alpha \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (\text{A.22})$$

onde $\alpha = p, m$ e na Eq.(A.22) existe o sinal de $+$ para $\alpha = p$, e $-$ para $\alpha = m$. Na Eq.(A.22) D é o coeficiente de difusão, q é o modulo da carga elétrica, $K_B T$ a energia térmica, sendo K_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e V o potencial elétrico. As equações fundamentais do problema são as equações de continuidade para os dois tipos de íons, e a

A. Anexo

equação de Poisson, que no presente caso são

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial J_\alpha}{\partial z}, \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (n_p - n_m), \quad (\text{A.24})$$

onde ε é a constante dielétrica do líquido que contém os íons. As equações de continuidade não são lineares, devido à presença dos termos $n_\alpha \frac{\partial V}{\partial z}$. Indicamos por δn_α , a variação densidade de volume induzida pelo campo elétrico externo e $n_\alpha = N + \delta n_\alpha$. Limitamos nossa análise para o caso em que $\delta n_\alpha \ll N$, onde o sistema sob investigação pode ser considerado linear. Isto implica que $V_0 \ll V_T = K_B T / q \approx 0,025 \text{ V}$ [37]. Nesse caso, a densidade de corrente é dada por

$$J_\alpha = -D \left[\frac{\partial(\delta n_\alpha)}{\partial z} \pm \frac{q}{K_B T} N \frac{\partial V}{\partial z} \right], \quad (\text{A.25})$$

e as Eqs.(A.23, A.24) podem ser reescritas como

$$\frac{\partial(\delta n_\alpha)}{\partial t} = -D \left[\frac{\partial^2(\delta n_\alpha)}{\partial z^2} \pm \frac{q}{K_B T} N \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right], \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (\delta n_p - \delta n_m). \quad (\text{A.27})$$

As Eqs.(A.26, A.27) agora são lineares. A presença de um potencial externo implica que

$$V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t). \quad (\text{A.28})$$

Na ausência de um potencial externo aplicado, a corrente líquida nos eletrodos é zero. No nosso caso, em que os íons são considerados idênticos em todos os aspectos, na ausência de um campo elétrico externo, as correntes de íons positivos e negativos são iguais [36]. Quando um campo elétrico externo está presente, há uma migração dos íons positivos ao longo do campo, e os íons negativos, no sentido oposto. Consideramos que a corrente iônica em direção os eletrodos, ou a partir dos eletrodos, de um determinado tipo de íons, é proporcional ao campo elétrico de superfície de acordo com as equações

$$J_a(z = \pm d/2, t) = \kappa_a E(z = \pm d/2, t), \quad (\text{A.29})$$

onde $E = -\partial V / \partial z$ é o campo elétrico, e κ é a condutividade elétrica para um pequeno potencial. Da Eq.(A.29), segue que $\kappa_p > 0$ e $\kappa_m < 0$. A solução do problema é do tipo $\delta n_a(z, t) = \eta_a(z) \exp(i\omega t)$ e $V(z, t) = \phi(z) \exp(i\omega t)$ [15].

A. Anexo

O cálculo padrão fornece

$$\eta_p(z) = A_1 e^{\alpha z} + A_2 e^{-\alpha z} + A_3 e^{\beta z} + A_4 e^{-\beta z}, \quad (\text{A.30})$$

$$\eta_m(z) = A_1 e^{\alpha z} + A_2 e^{-\alpha z} - (A_3 e^{\beta z} + A_4 e^{-\beta z}), \quad (\text{A.31})$$

para as densidades de carga iônica, e

$$\phi(z) = -2 \frac{q}{\varepsilon \beta^2} (A_3 e^{\beta z} + A_4 e^{-\beta z}) + Bz + C, \quad (\text{A.32})$$

para o potencial elétrico, onde A_i , com $i = 1, 2, 3, 4$, B e C são constantes de integração. Os expoentes característicos são dados por

$$\alpha = (1/\lambda) \sqrt{i(\omega/\omega_D)}, \quad (\text{A.33})$$

$$\beta = (1/\lambda) \sqrt{1 + i(\omega/\omega_D)}, \quad (\text{A.34})$$

onde $\omega_D = D/\lambda^2$ é a frequência de Debye. Vamos restringir a análise para a situação onde $\kappa_p = -\kappa_m = \kappa$. Por meio de cálculos simples obtemos $C = 0$, $A_1 = A_2 = 0$, $A_3 = -A_4$,

$$B = \frac{(\omega_c + i\omega) \cosh(\beta d/2)}{d(\omega_c + i\omega) \cosh(\beta d/2) + (2/\beta)(\omega_D - \omega_c) \sinh(\beta d/2)} \times V_0 \quad (\text{A.35})$$

e

$$A_4 = \frac{\varepsilon \beta^2}{4} \times \frac{\omega_D + \omega_c}{-(d\beta/D)(\omega_c - i\omega) \cosh(\beta d/2) + (\omega_D + \omega_c) \sinh(\beta d/2)} \times V_0, \quad (\text{A.36})$$

onde $\gamma = 2q\kappa$ e $\omega_c = \gamma/\varepsilon$. Uma vez que γ é a condutividade elétrica dos eletrodos, ω_c é uma frequência de relaxação dielétrica [20].

A corrente elétrica I no eletrodo de superfície S é dada por

$$I = Sq(J_p - J_m) + S\varepsilon \frac{dE}{dt}, \quad (\text{A.37})$$

onde o último termo é a corrente de deslocamento. Das Eqs.(A.25, A.32) e das expressões A_4 e B , temos

$$I = -S\varepsilon e^{i\omega t} (\omega_c + i\omega) \left[B + 4A_4 q \frac{\cosh(\beta d/2)}{\beta \varepsilon} \right]. \quad (\text{A.38})$$

A impedância da célula é $Z(t) = V(t)/I(t)$. Portanto, por meio da Eq.(A.38) temos

$$Z = \frac{1}{S\beta\varepsilon} \frac{d\beta(\omega_c + i\omega) + 2(\omega_D - \omega_c) \tanh(\beta d/2)}{(\omega_c + i\omega)(\omega_D + i\omega)} \quad (\text{A.39})$$

Como podemos ver, a impedância Z é uma função complexa da frequência angular ω , e ela depende de ω_D e ω_c .

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.3.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z (em Ohm) em função da frequência f . A curva cheia é a impedância do eletrodo Ôhmico e a curva tracejada a impedância para o eletrodo bloqueador.

Nas Figs.(A.3), são apresentadas as partes real R e imaginária χ da impedância para o eletrodo Ôhmico e para um grupo de íons. Os valores dos parâmetros para as simulações foram, $N = 1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $S = 3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $d = 4 \times 10^{-3} \text{ mm}$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $k = 2 \times 10^8 (\Omega \text{ m C})^{-1}$, com $\varepsilon = 80\varepsilon_0$, onde ε_0 é a permissividade dielétrica do espaço livre. Na região de altas frequências predominam os efeitos de volume, não dependendo das características dos eletrodos. Assim, nessa região de frequências, as curvas de R e χ coincidem tanto para os eletrodos bloqueadores quanto para o fenômeno de adsorção. Mas diferente do fenômeno de adsorção, o aparecimento do segundo patamar em R é devido ao processo de oxi-redução na interface, na região de baixas frequências. Na parte imaginária observa-se um aumento de χ , que é devido ao processo de oxi-redução, onde os íons são adsorvidos sobre os eletrodos e neutralizados e pelo acúmulo dos íons na superfície, há o processo de blindagem ². Com isso, o circuito externo tem que fornecer menos cargas ao sistema para manter o potencial imposto, diminuindo também I_{imag} , Fig.(A.4(b)). Consequentemente, há um aumento no valor de χ .

Nas Figs.(A.4), observa-se as partes real e imaginária da intensidade de corrente para eletrodos Ôhmicos para um grupo de íons. Na Fig.(A.4(a)), na região de altas frequências a curva de I_{real} é coincidente com a curva do eletrodo bloqueador, devido à predominância de efeitos de volume. Na região de baixas frequências o processo de blindagem tende a diminuir

²Lembrando que o gráfico A.3(b) está em $\text{Log}(-\chi) \times \text{Log } f$.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.4.: Partes real I_{real} e imaginária I_{imag} da intensidade de corrente I (em Ámpere) em função da frequência f . A curva cheia é a corrente do eletrodo Ôhmico e a curva tracejada a corrente para o eletrodo bloqueador.

a migração dos íons, como nos eletrodos bloqueadores. Mas também existe o processo de oxi-redução. Como o potencial elétrico permanece praticamente constante na região da interface, ocorre que a migração dos íons devido a oxi-redução não se altera significativamente, aparecendo um novo patamar na região de baixas frequências de I_{real} . Na Fig.(A.4(b)), a curva da parte imaginária I_{imag} , coincide com a curva do eletrodo bloqueador, indicando que I_{imag} para o eletrodo Ôhmico (um grupo de íons) responde de modo semelhante ao do eletrodo bloqueador. Ou seja, na região de altas frequências, apenas o efeito de volume é significativo, o potencial elétrico próximo a superfície do eletrodo diminui lentamente, com seus valores em torno do potencial imposto, V_0 . Além disso, a densidade dos íons aumenta com a diminuição de f , diminuindo I_{imag} . Com a diminuição de f , os íons migram com maior facilidade. Assim o circuito externo tem que fornecer uma maior quantidade de cargas para o sistema, aumentando I_{imag} . Na região de baixas frequências, devido à blindagem eletrostática, o circuito externo tem que fornecer menos cargas ao sistema, diminuindo I_{imag} .

O modelo Ôhmico com um grupo de íons é bom qualitativamente, mas não responde quantitativamente aos resultados experimentais, principalmente na região de baixas frequências.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.5.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z do modelo de eletrodo Ôhmico com dois grupos de íons (-) que segue as relações de Kramers-Kronig(•).

A.3. Verificação da linearidade do modelo Ôhmico através das relações de Kramers-Kronig

As relações de Kramers-Kronig são integrais que condicionam as componentes real e imaginária de quantidades complexas de sistemas que satisfaçam as condições de linearidade, causalidade e estabilidade. Quando dizemos que o sinal de saída é uma função linear do sinal de entrada, o sistema é linear. A causalidade é quando o sinal de saída responde a perturbação do sistema, mas não precede ao sinal de entrada. A resposta do sinal de saída a uma perturbação do sinal de entrada não pode crescer com o tempo, isso demonstra a estabilidade do sistema [46].

As relações de Kramers-Kronig utilizadas em nosso trabalho são

$$Z_{\chi}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_r(x)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (\text{A.40})$$

$$Z_r(\omega) = Z_{r,\infty} - \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{\chi}(x)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (\text{A.41})$$

onde ω é a frequência angular, x é uma variável independente e contínua que representa uma frequência complexa e $Z_{r,\infty}$ é o valor da impedância quando $\omega \rightarrow \infty$.

Se o conjunto dos dados experimentais da espectroscopia de impedância segue as relações de Kramers-Kronig, o sistema se comporta como um sistema linear e pode ser descrito pelas equações diferenciais lineares. Caso contrário, o sistema não é linear.

A. Anexo

Para realizar a verificação da linearidade substituímos o termo $Z_r(x)$ da Eq.(A.40) pelo termo da parte real R da impedância Z do modelo do Cap.2 e obtivemos $Z_\chi(\omega)$. Na obtenção da parte real $Z_r(\omega)$ substituímos a parte imaginária χ no termo $Z_\chi(x)$ da Eq.(A.41).

Todos os valores numéricos determinados pelas relações de Kramers-Kronig para as partes real R e imaginária χ da impedância elétrica Z na célula segue exatamente sobre a curva avaliada por meio do modelo da seção 2.1.2, observado nas Figs(A.5(a), A.5(b)). O modelo proposto do Cap.2, de eletrodos Ôhmicos com dois grupos de íons, segue as relações de Kramers-Kronig.

A.4. Figuras Adicionais

A.4.1. Água Milli-Q

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.6.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre os eletrodos de (■) ouro, (■) titânio, (■) aço e (■) platina para $d = 0,5$ mm.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.7.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre os eletrodos de (■) ouro, (■) titânio, (■) aço e (■) platina para $d = 2,0$ mm.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.8.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre os eletrodos de (■) ouro, (■) titânio, (■) aço e (■) platina para $d = 3,0$ mm.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.9.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z da água Milli-Q entre os eletrodos de (■) ouro, (■) titânio, (■) aço e (■) platina para $d = 4,0$ mm.

A.4.2. Soluções de KCl

Figura A.10.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de $10^{-4}M$ para diversas distâncias entre os eletrodos de aço.

Figura A.11.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de $10^{-4}M$ entre os eletrodos de (■) aço e (■) titânio para $d = 0,5$ mm.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.12.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de 10^{-4} M entre os eletrodos de (■) aço e (■) titânio e (■) platina para $d = 2,0$ mm.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.13.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de 10^{-4} M entre os eletrodos de (■) aço e (■) titânio e (■) platina para $d = 3,0$ mm.

(a) Parte real

(b) Parte imaginária

Figura A.14.: Partes real R e imaginária χ da impedância Z em função da frequência f da solução de KCl com concentração de 10^{-4}M entre os eletrodos de (■) aço e (■) titânio e (■) platina para $d = 4,0$ mm.

A.5. Artigos Publicados

A.5.1. Artigos originados do trabalho de tese

Electric Impedance of a Sample of Dielectric Liquid Containing Two Groups of Ions Limited by Ohmic Electrodes: A Study with Pure Water

Alexsander R. Duarte,[†] Fernando Batalioto,[†] Giovanni Barbero,[‡] and Antonio M. F. Neto^{*,†}

[†]Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, São Paulo 05314-970, Brazil

[‡]Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

ABSTRACT: We present a generalization of the Poisson–Nernst–Planck model for a dielectric liquid containing two groups of ions limited by Ohmic electrodes. The theoretical results are used to interpret experimental results of impedance spectroscopy of pure water limited by electrodes of different metallic materials. The agreement between theoretical predictions of the presented model and experimental data obtained with pure water is rather good for all types of electrodes.

1. INTRODUCTION

The impedance spectroscopy is a powerful technique used to investigate dielectric properties of a wide class of materials.^{1–11} This technique allows to have information on the dispersion of the dielectric constant, related to the molecular properties of the medium under investigation. When the medium is not dispersive, the dielectric constant is frequency-independent. In this case, the presence of ions dissolved in the medium is responsible for a special kind of dispersion, not related to molecular properties of the medium. The influence of the ions on the dielectric properties of an insulating medium can be theoretically analyzed by means of a model based on the equations of continuity for the ions and on the equation of Poisson for the electric potential. This model is known as Poisson–Nernst–Planck (PNP) model.¹² The fundamental equations are not linear, due to the coupling of the bulk density of ions with the actual potential. If the applied voltage is small enough, the bulk equations can be linearized, and the problem becomes linear.^{12–14} The parameters entering in the model for the bulk are as follows: (1) the bulk density of ions in thermodynamical equilibrium, N_0 ; (2) the dielectric constant of the medium in which the ions are dispersed, ϵ ; (3) the diffusion coefficient of the ions in the medium, D ; (4) the electric charge of the ions, q ; (5) the thermal energy $k_B T$, where k_B is the Boltzmann constant and T the absolute temperature. If the sample is in the shape of a slab, the geometrical parameters of the cell are the thickness, d , and the surface area of the electrodes, S . In its simplest version the electrodes are assumed blocking and only one group of ions is considered. In this framework, the bulk density of currents vanish on the electrodes, and the bulk differential equations of the model have to be solved by imposing that the bulk density of current vanishes on the electrode, taking into account the presence of the external power supply. If the external power supply applies

a simple harmonic difference of potential of amplitude V_0 and angular frequency $\omega = 2\pi f$ it is possible to evaluate the electric impedance, Z , of the cell. When the electrodes are blocking, $R = \text{Re}[Z]$ presents a plateau, ending at the frequency of Debye $\omega_D = D/\lambda^2$, where $\lambda = (\epsilon k_B T / (2N_0 q^2))^{1/2}$ is the length of Debye.¹³ The imaginary part $\chi = \text{Im}[Z]$ in the high frequency region tends to zero as $1/\omega$ and, in the dc limit, diverges with the same law. A simple calculation allows to show that in the dc limit the equivalent series capacitance of the cell tends to $C(0) = \epsilon S / (2\lambda)$, whereas in the high frequency region it tends to $C(\infty) = \epsilon S / d$. The PNP model has been generalized in several directions. The hypothesis of blocking electrodes has been removed by using several type of boundary conditions on the ionic current density on the electrodes.^{15–18} We have proposed some years ago a model according to which the surface current density of ions is proportional to the surface electric field.¹⁹ This model has been shown to be equivalent^{20,21} to that used in refs 15, 16, and 18. The hypothesis of a generalization of the model to take into account the presence of several groups of ions has also been discussed.²² Other generalizations have been proposed to take into account the ionic adsorption on the electrodes.^{23–25} Also the possibility of anomalous diffusion has been explored.^{26–29} All the quoted generalizations have been proposed to justify anomalous behavior of the real and imaginary parts of the electrical impedance in the low frequency region, usually discussed in terms of the constant phase element, whose physical meaning is unclear.³⁰

Recently, an anomalous-diffusion approach has been proposed³¹ to interpret the electrical response of water to an external periodic electric signal of small amplitude. In ref 31, a

Received: December 13, 2012

Revised: February 4, 2013

Published: February 19, 2013

generalization of the PNP model, discussed in refs 26 and 29, is considered in the case where the boundary conditions on the electrodes are represented by integro-differential equations of fractional order. In ref 31, a very good agreement between the proposed model and the experimental data is obtained. However it is rather difficult to relate the fractional order appearing in the boundary conditions to the physics of the adsorption-desorption phenomenon. In other words, the approach proposed by Lenzi and co-workers³¹ is, actually, equivalent to a constant phase element masked by a kernel present in the boundary conditions.

Another possible generalization of the PNP model not yet performed until now is to consider a dielectric solution with two groups of ions, limited by two Ohmic electrodes. In order to apply this model to a system of practical interest, we decide to analyze pure water, as in ref 31. Despite the importance of water, there is not in the literature many information about the behavior of its impedance in the low frequency region.^{31–36} Moreover, in pure water we expect to have³⁷ the H^+ and OH^- ions, and same residual ionic impurities. This solution, with two groups of ions, will provide us an adequate sample material to apply our model. In the present investigation we report on impedance spectroscopy measurements performed on Milli-Q water in the frequency range from 1 mHz to 1 MHz. We show that our data can be interpreted by means of a model based on the assumption that in pure water two groups of ions are present, and that the electrodes are of Ohmic type.

Our paper is organized as follows: Section 2 is devoted to the description of the experimental setup. The extension of the PNP model is described in section 3. The mathematical properties of the fundamental equations of the model are discussed in section 4, and their solution is presented in section 5. The electric impedance of the cell is evaluated in section 6. The comparison of the theoretical predictions of the model with the experimental data is discussed in section 7, and the conclusions are reported in section 8.

2. EXPERIMENTAL PART

The sample investigated is pure water, in the shape of a slab (from the Milli-Q Direct-Q3 apparatus), with measured resistivity of 18 MΩ cm. The measurements of the Real - R and Imaginary - χ parts of the impedance (Z) were made with a Solartron SI 1296A impedance/gain phase analyzer, with a commercial sample holder model 12962A. Samples were confined between two disk-like electrodes of effective area $S = 3.14 \text{ cm}^2$. The sample thicknesses were $d = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$, and 4.0 mm . A sinusoidal voltage of amplitude $V_0 = 20 \text{ mV}$ was applied and the data was collected, as a function of the frequency, in the range of 1 mHz to 1 MHz.

We used electrodes made of different materials: surgical steel, titanium, gold, and platinum. The surfaces of the electrodes were polished with sandpapers until to obtain a light-reflective surface. After each burnish procedure, the electrodes were placed in ultrasonic bath for 10 min and dried for more 10 min in a stove at a temperature of 65 °C. All measurements were performed at room temperature (22 °C). During the low-frequency experiments we took care in not to let the water-sample much time between the electrodes in successive measurements. For this reason, in the very low frequency range of 10–100 mHz, the protocol for cleaning the electrodes was repeated after each measurement at a given frequency. All the measurements were done just after the burnish procedure of the electrodes. At a given frequency, several measurements were done to evaluate the averages and the standard deviations.

3. MODEL

Let us consider a sample of dielectric liquid, of dielectric constant ϵ , containing two groups of ions, that will be indicated as 1 and 2. The cell is assumed in the shape of a slab of thickness d and surface area S . The Cartesian reference frame used for the mathematical description has the z -axis perpendicular to the limiting surfaces, at $z = \pm d/2$, coinciding with the electrodes. We assume that the bulk density of ions is so small that the recombination phenomenon can be neglected. In this framework, we suppose complete dissociation of the impurities. The bulk densities of ions, in thermodynamical equilibrium are indicated by N_1 and N_2 . The actual bulk density of ions when the sample is subjected to an external voltage are $n_{pi} = N_i + p_i$ and $n_{mi} = N_i + m_i$ for the positive and negative ions of the group $i = 1, 2$, respectively. We assume that the ions of the group 1 and of the group 2 are identical in all aspects, except for the sign of their electrical charge. In the linear limit, where $p_i, m_i \ll N_i$, the bulk differential equations describing the evolution of the bulk densities of ions, and of the effective potential, across the sample are

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial p_i}{\partial z} + \frac{qN_i}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial m_i}{\partial z} - \frac{qN_i}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (2)$$

representing the equations of continuity for the two groups of ions, and

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon} (p_1 + p_2 - m_1 - m_2) \quad (3)$$

Equation 3 is the equation of Poisson relating the actual potential to the bulk density of ionic charge. The external potential applied to the sample is assumed to be

$$V(\pm d/2, t) = \pm \frac{V_0}{2} e^{i\omega t} \quad (4)$$

where V_0 is the amplitude and $\omega = 2\pi f$ the circular frequency. Finally, the electrodes are considered partially blocking, and the exchange of charge regulated by the boundary conditions $j_{pi} = s_i E$ and $j_{mi} = -s_i E$, where s_i is characteristic constant of the electrode so that $s = \sigma q$, σ is the conductivity and E the surface electric field. In the expression written above for the boundary conditions j_{pi} and j_{mi} are the current densities of the positive and negative ions of the group i , respectively, given by

$$j_{pi} = -D_i \left(\frac{\partial p_i}{\partial z} + \frac{qN_i}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (5)$$

$$j_{mi} = -D_i \left(\frac{\partial m_i}{\partial z} - \frac{qN_i}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (6)$$

It follows that the boundary conditions of the present problem are

$$\frac{\partial p_i}{\partial z} + \frac{qN_i}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{s_i}{D_i} E \quad (7)$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial z} - \frac{qN_i}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} = +\frac{s_i}{D_i} E \quad (8)$$

We note that in these equations only the ratio s_i/D_i appears. Since $E = -\partial V/\partial z$ we get that the intrinsic surface conductivity is

$$s_i^* = D_i \frac{qN_i}{K_B T}$$

Hence, large or small s means that $s_i \gg s_i^*$ or $s_i \ll s_i^*$.

4. PROPERTIES OF THE BULK DIFFERENTIAL EQUATIONS

Since the system formed by eqs 1, 2, and 3 is linear, the solutions we are looking for are of the type

$$p_i(z, t) = P_i(z)e^{i\omega t} \quad \text{and} \quad m_i(z, t) = M_i(z)e^{i\omega t} \quad (9)$$

Note that from the bulk eqs 1 and 2 it follows that

$$\frac{\partial}{\partial t}(p_i + m_i) = D_i \frac{\partial^2}{\partial z^2}(p_i + m_i) \quad (10)$$

whereas from the boundary conditions, eqs 5 and 6, we get

$$\frac{\partial}{\partial z}(p_i + m_i) = 0 \quad (11)$$

for $z = \pm d/2$. From eq 10 it is clear that $\psi_i(z, t) = p_i(z, t) + m_i(z, t)$ is solution of the pure diffusion equation, whose partial derivative with respect to z vanishes on the borders $z = \pm d/2$. From the discussion reported above $\psi(z, t) = \Psi(z) \exp(i\omega t)$, where $\Psi(z)$ is such that

$$i\omega \Psi(z) = D_i \Psi''(z) \quad (12)$$

Solution of eq 12 is

$$\Psi(z) = A_i \cosh(\xi_i z) + B_i \sinh(\xi_i z) \quad (13)$$

where $\xi_i = (\omega/(2D_i))^{1/2}(1 + i)$. By imposing the conditions $\Psi'(-d/2) = \Psi'(d/2) = 0$ we obtain $A_i = B_i = 0$, and hence $\Psi_i(z) = 0$. It follows that $P_i(z) = -M_i(z)$, and consequently, $p_i(z, t) = -m_i(z, t)$. In other words, for each group, the increasing of the density of positive ions is equal to the decreasing of the density of the negative ions. By taking into account that during the evolution $\psi_i(z, t) = p_i(z, t) + m_i(z, t) = 0$ we can limit our analysis to the positive density of ions of each group.

5. SOLUTION OF THE BULK DIFFERENTIAL EQUATIONS

The equations to be solved are then

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 p_1}{\partial z^2} + \frac{qN_1}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \quad (14)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 p_2}{\partial z^2} + \frac{qN_2}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \quad (15)$$

and

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -2 \frac{q}{\epsilon} (p_1 + p_2) \quad (16)$$

By substituting eq 16 into eqs 14 and 15, we get

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D_1 \left\{ \frac{\partial^2 p_1}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda_1^2} (p_1 + p_2) \right\} \quad (17)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = D_2 \left\{ \frac{\partial^2 p_2}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} (p_1 + p_2) \right\} \quad (18)$$

where

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{\epsilon K_B T}{2N_1 q^2}} \quad \text{and} \quad \lambda_2 = \sqrt{\frac{\epsilon K_B T}{2N_2 q^2}} \quad (19)$$

are the lengths of Debye related to the different groups of ions. For the linearity of the problem discussed above $p_1(z, t) = P_1(z) \exp(i\omega t)$ and $p_2(z, t) = P_2(z) \exp(i\omega t)$. By substituting this ansatz into eqs 17,18, we obtain

$$P_1'' - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) P_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} P_2 = 0 \quad (20)$$

$$P_2'' - \frac{1}{\lambda_2^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_2^2}{D_2} \right) P_2 - \frac{1}{\lambda_2^2} P_1 = 0 \quad (21)$$

Because of the symmetry of the problem, we look for a solution of eqs 20,21 of the type

$$P_1(z) = C_1 \sinh(\mu z) \quad \text{and} \quad P_2(z) = C_2 \sinh(\mu z) \quad (22)$$

where C_1 and C_2 are constants, and μ a characteristic length defined by the system

$$\left[\mu^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right] C_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} C_2 = 0 \quad (23)$$

$$-\frac{1}{\lambda_2^2} C_1 + \left[\mu^2 - \frac{1}{\lambda_2^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_2^2}{D_2} \right) \right] C_2 = 0 \quad (24)$$

The system formed by eqs 23 and 24 has a solution different from the trivial one $C_1 = C_2 = 0$ only if

$$\left[\mu^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right] \left[\mu^2 - \frac{1}{\lambda_2^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_2^2}{D_2} \right) \right] - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} = 0 \quad (25)$$

that defines the characteristics lengths of the problem. Equation 25 is biquadratic. Its solutions are $\mu_1 = -\mu_3$ and $\mu_2 = -\mu_4$. From eq 23, we get

$$k = \frac{C_2}{C_1} = \lambda_1^2 \left\{ \mu^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right\} \quad (26)$$

Consequently the ratio C_2/C_1 can takes the two values given by

$$k_1 = \frac{C_{21}}{C_{11}} = \lambda_1^2 \left\{ \mu_1^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right\} \quad (27)$$

$$k_2 = \frac{C_{22}}{C_{12}} = \lambda_1^2 \left\{ \mu_2^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \left(1 + i\omega \frac{\lambda_1^2}{D_1} \right) \right\} \quad (28)$$

It follows that the solution we are looking for are given by

$$P_1(z) = C_{11} \sinh(\mu_1 z) + C_{12} \sinh(\mu_2 z) \quad (29)$$

$$P_2(z) = k_1 C_{11} \sinh(\mu_1 z) + k_2 C_{12} \sinh(\mu_2 z) \quad (30)$$

Figure 1. Real part, R , of the electric impedance, Z , of the cell with pure water versus the frequency of the applied voltage f . Sample thickness: ($\square$) 1.0 mm; ($\circ$) 2.0 mm; ($\diamond$) 4.0 mm. Electrode material: (a) gold; (b) platinum; (c) steel; (d) titanium. Solid lines represent best fits.

The actual electrical potential across the cell is given by eq 16. By putting $V(z,t) = \phi(z) \exp(i\omega t)$ and taking into account eqs 29 and 30, eq 16 can be rewritten as

$$\phi''(z) = -2 \frac{q}{\varepsilon} \{ (1 + k_1) C_{11} \sinh(\mu_1 z) + (1 + k_2) C_{12} \sinh(\mu_2 z) \} \quad (31)$$

whose solution is

$$\phi(z) = -2 \frac{q}{\varepsilon} \left\{ \frac{1 + k_1}{\mu_1^2} C_{11} \sinh(\mu_1 z) + \frac{1 + k_2}{\mu_2^2} C_{12} \sinh(\mu_2 z) \right\} + Az \quad (32)$$

where A is a new integration constant. The solution of the problem under consideration is given by eqs 29, 30, and 32, where the integration constants C_{11} , C_{12} , and A have to be determined by means of the boundary conditions. The boundary conditions of the problem are eqs 4, 7 and 8, related to the presence of the external power supply and to the partial blocking character of the electrodes.

6. EVALUATION OF THE IMPEDANCE OF THE CELL

From eq 32, the surface electric field

$$E_s = E(d/2, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\phi'(d/2) \exp(i\omega t) \quad (33)$$

is found to be

$$E_s(t) = \left\{ 2 \frac{q}{\varepsilon} \left[\frac{1 + k_1}{\mu_1} C_{11} \cosh(\mu_1 d/2) + \frac{1 + k_2}{\mu_2} C_{12} \cosh(\mu_2 d/2) \right] - A \right\} e^{i\omega t} \quad (34)$$

The total current across the electrode is then

$$I(t) = \{2q(s_1 + s_2) + i\omega\varepsilon\} E_s(t) S \quad (35)$$

where S is the surface area of the electrode. The first term in eq 35 is the conduction current, related to the partial blocking character of the electrode, and the second contribution is due to the displacement current. Since the difference of potential applied to the cell is $\Delta V = V_0 \exp(i\omega t)$, the impedance of the cell is given by $Z = \Delta V/I$. The parameters s_1 , s_2 and the diffusion constants D_1 and D_2 are determined by fitting the model to the experimental results. The parameters μ_1 and μ_2 are obtained solving the biquadratic eqs 23 and 24.

7. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the Real part (R) of Z of the Milli-Q water, as a function of the frequency (f), with different electrodes and different sample thicknesses (d): (a) gold; (b) platinum; (c) steel; (d) titanium. To avoid an overcrowded of experimental points in the figure, we show only data of $d = 1.0$; 2.0 and 4.0 mm, however, the conclusions drawn refer to all the sample thicknesses investigated. The errors were evaluated taking into account the reproducibility of the experiments at a given frequency. All the measurements of R versus f present the same behavior for $f > f_D$, with $R \rightarrow 0$ as f^{-2} , and f_D independent of the thickness of the sample as well as on the nature of the

Figure 2. Imaginary part, χ , of the electric impedance, Z , of the cell with pure water versus the frequency of the applied voltage f . Sample thickness: ($\square$) 1.0 mm; ($\circ$) 2.0 mm; ($\diamond$) 4.0 mm. Electrode material: (a) gold; (b) platinum; (c) steel; (d) titanium. Solid lines represent best fits.

electrodes. The R versus f results also show a plateau in the region of frequencies from $\sim 10^{-1}$ Hz to f_D . We observed that the value of R in the plateau is proportional to the sample thickness d . In this region the response of the cell is independent of the electrodes, and is just a bulk property. In the low-frequency region, below $\sim 10^{-1}$ Hz, R increases when f decreases, and all the results collapse to a common value, independent of the sample thickness d . In this region, the response of the sample is dominated by the electrodes.

Figure 2 shows the results of the Imaginary part (χ) of Z as a function of the applied frequency, and the different electrodes and sample thicknesses, corresponding to the experiments shown in Figure 1. The errors were evaluated in the same way described before for R . Also in this case, the behavior of χ as a function of f is similar for all the electrodes. For $f > f_D$, $\chi \rightarrow 0$ as f^{-1} and, as before, f_D is independent of d , and the value of χ is $\propto d$. In the low-frequency region, smaller than 10 Hz, χ is thickness independent and depends on f as $\chi \propto f^{-0.8}$. The values of R and χ of steel and titanium electrodes are very near each other, except for $f < 10^{-2}$ Hz. The result for platinum electrodes, showed lower values for R compared with the other electrodes and the χ values in the region of low frequency showed a tendency to saturation.

For frequencies greater than 1 kHz, the dependencies of R and χ on f are the expected ones, and in good agreement with the predictions of the PNP model for blocking electrodes.^{13,19,21,22} However, strong deviations are observed in the limit of small frequencies, e.g., lower than 10 Hz. In this frequency region the presence of several groups of ions as well as the properties of the electrodes strongly influence the electric response of the cell at the impedance level. Our numerical simulations indicate that it is not possible to fit the experimental data only (1) by assuming a partial blocking

character of the electrodes, with only one group of ions, or (2) by assuming blocking character of the electrodes and two groups of ions.

On the contrary, the experimental data can be fitted in a reasonable manner by means of the model described in the previous sections, where two groups of ions are present and the electrodes are considered Ohmic.

Equations 34 and 35 were used to derive R and χ as a function of f , for each experiment. In the fit procedure we used $N_1 = N_2 = N = 10^{21} \text{ m}^{-3}$, which was independently evaluated. To evaluate this number we prepared different solutions of Milli-Q water with known amounts of KCl, and measured the sample impedance Z_{el} . We also measured the impedance of pure water Z_w , with the same electrodes and same values of thickness d and surface S . With the values of Z_{el} and Z_w , we recalculate the ionic concentrations (assuming that the electric resistance is inversely proportional to the conductivity), finding a maximum order of magnitude for N in pure water, which was 10^{21} m^{-3} . The fitting parameters to be obtained from each experiment (i.e., fixed electrode and sample thickness) are: s_1 , s_2 , D_1 , and D_2 . The same values of these parameters must be used to fit both R and χ for a given electrode, and the different thicknesses. This was verified in our experiments. As the sample used in all the experiments is the same (pure water) we impose in the fitting procedure that the parameters which characterize the water with two groups of ions are the same for all the electrodes employed; i.e., D_1 and D_2 should be the same for all the experiments. The fitting procedure developed takes into account all the eight experimental data of R and χ versus the frequency, at the same time, for the four electrodes (at a given sample thickness), imposing that D_1 and D_2 should be the same. We obtained from the fit $D_1 = (5.50 \pm 0.12) \times 10^{-15} \text{ m}^2/$

s and $D_2 = (5.50 \pm 0.12) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Table 1 gives the fitting parameters s_1 and s_2 obtained.

Table 1. Fitting Parameters s_1 and s_2 for All the Electrodes Employed and All the Sample Thicknesses

electrode↓	$s_1 (\Omega\text{mC})^{-1}$	$s_2 (\Omega\text{mC})^{-1}$
Au	$(2.29 \pm 0.05) \times 10^{11}$	$(5.75 \pm 0.13) \times 10^{12}$
Ti	$(1.74 \pm 0.04) \times 10^{11}$	$(7.76 \pm 0.18) \times 10^{12}$
Pt	$(1.12 \pm 0.03) \times 10^{14}$	$(1.29 \pm 0.03) \times 10^{16}$
steel	$(0.77 \pm 0.02) \times 10^{11}$	$(4.07 \pm 0.09) \times 10^{12}$

The errors in the fitting parameters were evaluated taking into account the experimental errors in R and χ , and the convergence in the fitting procedure. The corresponding fitting curves are plotted in Figures 1 and 2. Despite the simpleness of the model, the theoretical description is remarkable good. It is important to stress, as noted before, that it was not possible to obtain a reasonable fit considering blocking electrodes ($s_1 = s_2 = 0$) for all the experiments performed. The value of D_2 is much larger than D_1 . It means that the ions of the group named 1 is practically stationary in comparison to those of group 2. Nevertheless, ions of group 1 play a key role in the impedance spectroscopy results in the low frequency limit. In the case of our Milli-Q water, one of the groups of ions present (let us say, group 2) is that with the H^+ and OH^- (hydroxide), and the other (group 1), some impurity not removed by the Direct-Q3 apparatus. In this picture, D_2 refers to the H^+ and OH^- ions, and $D_1 (\ll D_2)$ and to the impurity present in the water, which seems to have the property of being much less mobile than the small ions of group 2.

The results shown in Table 1 are interesting and require some discussion. As defined in the presentation of the model, s_i is a characteristic constant of the electrode so that $s_i = \sigma_i q_i$, σ_i being its conductivity for the ions of group i . So, the bigger the electrode conductivity, the bigger the value of s . Our results show that the Au, Ti and steel electrodes present comparable values of s_1 and s_2 , of the order of 10^{11} and $10^{12} (\Omega\text{mC})^{-1}$, respectively. The Pt, on the other hand, present bigger values of these parameters, of the order of 10^{14} and $10^{16} (\Omega\text{mC})^{-1}$, respectively. The smallest the order of magnitude of s the more the electrode electric characteristics approach those of a blocking electrode. In the framework of our model, the Pt electrode is the one whose electric characteristics, for the groups of ions present in pure water, deviate more from those of a blocking electrode.

8. CONCLUSION

We have described impedance measurements on sample of pure water in the shape of slab, with different types of electrodes in the range from 1 mHz to 1 MHz. Our experimental data indicate that this type of measurement can give information on the role of the electrodes on the electric response of the sample to an external excitation. By performing measurements on samples with different thicknesses, we have separated the bulk from the electrode contribution to the total impedance of the cell. In the high frequency region, the electric impedance of the sample is dominated bulk property of the medium under consideration, and its real and imaginary parts are proportional to the thickness of the sample, and independent of the nature of the electrodes. On the contrary, in the low frequency region, the response of the cell is independent of the thickness of the sample, and dominated by

the electrodes properties. These results can be easily interpreted by means of generalization of the PNP model by assuming that the electrodes are Ohmic and that in the water are present two group of ions, with very different diffusion coefficients. The presented model is a generalization of the PNP model, where just one group of ions is considered. In our analysis we have considered, for sake of simplicity, a situation where charges of both signs have equal mobility. The analysis could be generalized to the case where the mobilities of the ions are different without difficulty, since in the limit of small applied voltage the fundamental equations of the problem are linear. The work is in progress to compare the quality of the fit obtained with our model with that obtained by the standard PNP model where the ions have different mobilities with the boundary conditions of Ohmic type or of the Chang–Jaffe type.³⁸

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: afigueiredo@if.usp.br.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CAPES, CNPq, FAPESP, INCT, and NAP of Complex Fluids for supporting this work. Many thanks are due to J. Ross Macdonald for useful discussions.

REFERENCES

- (1) *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*; Barsoukov, E., Macdonald, J. R., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 2005.
- (2) Kale, G. M.; Asokan, T. Electrical Properties of Cobaltzinc Ferrites. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2324–2325.
- (3) Adlkofer, K.; Tanaka, M.; Hillebrandt, H.; Wiegand, G.; Bolom, T.; Deutschmann, R.; Abstreiter, G. Electrochemical Passivation of Gallium Arsenide Surface With Organic Self-Assembled Monolayers in Aqueous Electrolytes. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3313–3315.
- (4) Wu, D.; Li, A.; Ming, N. Dielectric Characterization of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4505–4507.
- (5) Lee, S.-H.; Cheong, H. M.; Tracy, C. E.; Mascarenhas, A.; Pitts, J. R.; Jorgesen, G.; Deb, S. K. Alternating Current Impedance and Raman Spectroscopic Study on Electrochromic $\alpha\text{-WO}_3$ Films. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3908–3910.
- (6) Guo, T.-F.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y. Investigation of the Interfacial Properties of Laminated Polymer Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4042–4044.
- (7) Jung, D. J.; Dawber, M.; Ruediger, A.; Scott, J. F.; Kim, H. H.; Kim, K. Dielectric Loss Peak Due to Platinum Electrode Porosity in Lead Zirconate Titanate Thin-Film Capacitors. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2436–2438.
- (8) Han, L.; Koide, N.; Chiba, Y.; Mitate, T. Modeling of an Equivalent Circuit for Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2433–2435.
- (9) Yu, J.; Paradis, P. F.; Ishikawa, T.; Yoda, S. Maxwell–Wagner Effect in Hexagonal BaTiO_3 Single Crystals Grown by Containerless Processing. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2899–2901.
- (10) El-Nahass, M. M.; Ali, H. A. M.; Saadeldin, M.; Zaghlool, M. AC Conductivity and Dielectric Properties of Bulk Tungsten Trioxide (WO_3). *Physica B* **2012**, *407*, 4453–4457.
- (11) Hoque, Md M.; Dutta, A.; Kumar, S.; Sinha, T. P. The Impedance Spectroscopic Study and Dielectric Relaxation in $\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [$\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}$ and Sr]. *Physica B* **2012**, *407*, 3740–3748.
- (12) Macdonald, J. R. Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes. *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 4–17.

- (13) Barbero, G.; Alexe-Ionescu, A. L. Role of the Diffuse Layer of the Ionic Charge on the Impedance Spectroscopy of a Cell of Liquid. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 943–949.
- (14) Barbero, G.; Alexe-Ionescu, A. L.; Lelidis, I. Significance of Small Voltage in Impedance Spectroscopy Measurements on Electrolytic Cells. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 113703.
- (15) Macdonald, J. R. The Impedance of a Galvanic Cell with Two Plane-Parallel Electrodes at a Short Distance. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *32*, 317–328.
- (16) Macdonald, J. R. Theory of Space-Charge Polarization and Electrode-Discharge Effects. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4982–5001.
- (17) Macdonald, J. R.; Franceschetti, D. R. Theory of Small-Signal ac Response of Solids and Liquids With Recombining Mobile Charge. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1614–1637.
- (18) Chang, H.; Jaffe, G. Polarization in Electrolytic Solutions. Part I. Theory. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1071–1077.
- (19) Batalioto, F.; Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M. Impedance Spectroscopy Analysis of an Electrolytic Cell Limited by Ohmic Electrodes: The Case of Ions With Two Different Diffusion Coefficients Dispersed in an Aqueous Solution. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 104111.
- (20) Macdonald, J. R. Effects of Various Boundary Conditions on the Response of Poisson-Nernst-Planck Impedance Spectroscopy Analysis Models and Comparison with a Continuous-Time Random-Walk Model. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13370–13380.
- (21) Barbero, G.; Scalerandi, M. Similarities and Differences Among the Models Proposed for Real Electrodes in the Poisson-Nernst-Planck Theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 084705.
- (22) Barbero, G.; Batalioto, F.; Figueiredo Neto, A. M. Theory of Small-Signal ac Response of a Dielectric Liquid Containing Two Groups of Ions. *J. Appl. Phys.* **2008**, *92*, 172908.
- (23) Barbero, G. Influence of Adsorption Phenomenon on the Impedance Spectroscopy of a Cell of Liquid. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 062201.
- (24) Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M.; Freire, F. C. M.; Scalerandi, M. Frequency Dependence of the Electrical Impedance of Electrolytic Cells: The Role of the Ionic Adsorption/Desorption Phenomena and the Stern Layer. *Phys. Lett. A* **2006**, *360*, 179–182.
- (25) Batalioto, F.; Martins, O. G.; Duarte, A. R.; Figueiredo Neto, A. M. The Influence of Adsorption Phenomena on the Impedance Spectroscopy of an Electrolytic Cell. *Eur. Phys. J. E* **2011**, *34*, 10–15.
- (26) Macdonald, J. R. Utility of Continuum Diffusion Models for Analyzing Mobile-Ion Immittance Data: Electrode Polarization, Bulk, and Generation-Recombination Effects. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 495101.
- (27) Santoro, P.; de Paula, J. L.; Lenzi, E. K.; Evangelista, L. R. Anomalous Diffusion Governed by a Fractional Diffusion Equation and the Electrical Response of an Electrolytic Cell. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 114704.
- (28) Ciuchi, F.; Mazzulla, A.; Scaramuzza, N.; Lenzi, E. K.; Evangelista, L. R. Fractional Diffusion Equation and the Electrical Impedance: Experimental Evidence in Liquid-Crystalline Cells. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8773–8777.
- (29) Macdonald, J. R.; Evangelista, L. R.; Lenzi, E. K.; Barbero, G. Comparison of Impedance Spectroscopy Expressions and Responses of Alternate Anomalous Poisson-Nernst-Planck Diffusion Equations for Finite-Length Situations. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7648–7655.
- (30) Barbero, G.; Becchi, M.; Freire, F. Contribution of the Electrode-Electrolyte Interface to the Impedance of an Electrolytic Cell. *J. Chem. Phys.* **2008**, *104*, 114111.
- (31) Lenzi, E. K.; Fernandes, P. R. G.; Petrucci, T.; Mukai, H.; Ribeiro, H. V. Anomalous-Diffusion Approach Applied to the Electrical Response of Water. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 041128.
- (32) Lyubimov, Yo. A. On the Measurement of the Low-Frequency Dielectric Constant of Water. *Russ. J. Phys. Chem.* **2001**, *75*, 1217–1219.
- (33) Grasso, F.; Musumeci, F.; Triglia, A. Impedance Spectroscopy of Pure Water in The 0.01 Hz to 100 kHz Range. *Nuovo Cimento* **1990**, *12D*, 1117–1130.
- (34) Becchi, M.; Avendano, C.; Strigazzi, A.; Barbero, G. Impedance Spectroscopy of Water Solutions: The Role of Ions at the Liquid-Electrode Interface. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23444–23449.
- (35) Gregory, J. K.; Clary, D. C.; Liu, K.; Brown, M. G.; Saykally, R. J. The Water Dipole Moment in Water Clusters. *Science* **1997**, *275*, 814–817.
- (36) Miranda, A. R.; Vannucci, A.; Pontuscka, W. M. Impedance Spectroscopy of Water in Comparison With High Dilutions of Lithium Chloride. *Mater. Res. Innovations* **2011**, *15*, 302–309.
- (37) Covington, K.; Ferra, M. I. A.; Robinson, R. A. Ionic Product and Enthalpy of Ionization of Water from Electromotive Force Measurements. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1977**, *73*, 1721–1730.
- (38) Macdonald, J. R.; Duarte, A. R. Manuscript in preparation.

Measurement of the impedance of aqueous solutions of KCl: An analysis using an extension of the Poisson-Nernst-Planck model

A. R. Duarte, F. Batalioto, G. Barbero, and A. M. Figueiredo Neto

Citation: [Applied Physics Letters](#) **105**, 022901 (2014); doi: 10.1063/1.4890386

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4890386>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/2?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

Articles you may be interested in

[Independence of the effective dielectric constant of an electrolytic solution on the ionic distribution in the linear Poisson-Nernst-Planck model](#)

J. Chem. Phys. **141**, 084505 (2014); 10.1063/1.4893712

[Study of interfacial tension between an organic solvent and aqueous electrolyte solutions using electrostatic dissipative particle dynamics simulations](#)

J. Chem. Phys. **137**, 194701 (2012); 10.1063/1.4766456

[Comparison of two generation-recombination terms in the Poisson-Nernst-Planck model](#)

J. Chem. Phys. **137**, 154104 (2012); 10.1063/1.4757020

[Similarities and differences among the models proposed for real electrodes in the Poisson-Nernst-Planck theory](#)

J. Chem. Phys. **136**, 084705 (2012); 10.1063/1.3686767

[Impedance spectroscopy analysis of an electrolytic cell limited by Ohmic electrodes: The case of ions with two different diffusion coefficients dispersed in an aqueous solution](#)

J. Appl. Phys. **102**, 104111 (2007); 10.1063/1.2809452

A horizontal banner with an orange background. In the center, the text '2014 Special Topics' is written in a large, white, sans-serif font. Below this text, there are five circular icons arranged horizontally. Each icon contains a different material structure and a label: 'PEROVSKITES' (red and black geometric shapes), '2D MATERIALS' (blue and red hexagonal lattice), 'MESOPOROUS MATERIALS' (green and yellow porous structure), 'BIOMATERIALS/ BIOELECTRONICS' (yellow and black grid), and 'METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS' (brown and yellow porous structure). At the bottom left, the 'AIP | APL Materials' logo is displayed. At the bottom right, a red ribbon banner contains the text 'Submit Today!' in white.

Measurement of the impedance of aqueous solutions of KCl: An analysis using an extension of the Poisson-Nernst-Planck model

A. R. Duarte,¹ F. Batalioto,¹ G. Barbero,^{2,3} and A. M. Figueiredo Neto¹

¹*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, São Paulo 05314-970, Brazil*

²*Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy*

³*Moscow Engineering Physics Institute (MEPhI), National Research Nuclear University, Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russian Federation*

(Received 17 April 2014; accepted 4 July 2014; published online 14 July 2014)

We investigate the frequency dependence of the real and imaginary parts of the electric impedance of a cell with titanium electrodes, filled with aqueous solution of KCl in different concentrations. Our experimental data are interpreted by means of an extension of the Poisson-Nernst-Planck model, assuming that the electrodes are not blocking and well described by Ohmic boundary conditions, and that two groups of ions are responsible for the electric conduction. One group is due to the dissociation of KCl in water (majority carriers), the other to the impurities dissolved in water or present in KCl (minority carriers), whose bulk density is very small with respect to first group. The agreement between the experimental data and the theoretical predictions is good, taking into account the small number of free parameters entering in the model. In particular, the diffusion coefficient for the potassium and chloride ions well compares with those reported in literature. According to our analysis, the role of the carriers related to the impurities present in the solution play a fundamental role in the fit of the experimental data in the low frequency region. The presented model where two groups of ions are present, with the assumption of equal mobilities for positive and negative charges in a group, is motivated by the experimental evidence that in aqueous solution of KCl, K^+ , and Cl^- have approximately the same mobilities. Since the PNP model for an electrolytic solution of the case considered by us predicts an electric response similar to that of an electrolytic solution where the positive and negative ions have different mobility, a comparison with the results reported recently by Macdonald is presented [J. R. Macdonald, *Electrochim. Acta*, **123**, 535 (2014)]. Alternative interpretation of our experimental results related to the assumption of non-blocking electrodes is also discussed. © 2014 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4890386>]

The impedance spectroscopy is a useful technique to investigate the electrical properties of condensed matter.¹ In a typical experiment, the sample is inserted between two identical electrodes, and an external sinusoidal voltage of small amplitude and variable frequency is applied to the cell. In this situation, the impedance of the sample is measured versus the frequency of the external voltage, for a fixed amplitude. The spectra of the real and imaginary parts of the impedance, representing the resistance and reactance of the cell in series representation, are then analyzed by means of appropriate theoretical models.^{2–5} In the case of electrolytic solutions, the dispersion of the impedance is due, up to a few MHz, to the ions present in the solution. The redistribution of the ions inside the sample is well described by the equation of continuity for the ions and the equation of Poisson, relating the actual electric potential to the bulk density of ions, together with the Einstein-Smolukowsky relation.^{1,6} This model is known as the Poisson-Nernst-Planck (PNP) model.^{6,7} In the literature, there exist many applications of this model with different boundary conditions.¹ If the current densities vanish on the electrodes,^{8,9} they are of blocking type. If there is an exchange of electric charge between the cell and the external circuit, the electrodes are non-blocking. Two different types of boundary conditions have been proposed for non-blocking electrodes. According to Chang and

Jaffe,¹⁰ the conduction current across the electrode is proportional to the difference between the actual bulk density at the surface and the one in thermodynamical equilibrium. According to a model proposed by us,¹¹ the conduction current across the electrodes is proportional to the surface electric field. In this second case, the electrodes are called Ohmic. In the one-mobile ions approximation, where only the ions of a given sign are mobile, the Ohmic and Chang-Jaffe models are fully equivalent.^{12,13} In the general case where the ions of the two signs are mobile, it is possible to show that the ohmic boundary conditions of the present work and the Chang-Jaffe ones of the standard fitting model lead to equivalent fits. In fact, it is possible to derive an equation that uses the ohmic boundary condition parameters to obtain an expression for the Chang-Jaffe electrode reaction rate parameter,¹⁴ the standard quantity in this area and the one of main physical significance.¹⁵

In the present work, an extension of the PNP model to Ohmic electrodes, already reported in the literature,¹⁶ is used to interpret our experimental data relevant to aqueous solutions of various KCl concentrations in a cell limited by titanium electrodes. We assume that two groups of ions are responsible for the electric conduction in the samples.⁸ One group is related to the dissociation of KCl and the other to the dissociation of impurities present in water or in KCl.

The considered model where two groups of ions are present, with the assumption of equal mobilities for positive and negative charges in a group, is motivated by the experimental evidence that in aqueous solution of KCl, K^+ , and Cl^- have approximately the same mobilities.¹⁷ For what concerns the group of ions related to the impurity present in the electrolyte, since we have not any indication on the diffusion coefficients of the positive and negative ions, we assume that they are equal. As we will see in the following that the fit is reasonably good, indicating that the assumption is not critical.

Our model differs from those used by other researchers for the analysis of the ionic contribution to the dispersion of the response of electrolytic cell to external electric field, for the bulk partial differential equations and for the boundary conditions.^{18,19} It presents the advantage that all terms present in the model have a simple physical origin. No anomalous diffusion introduced by hands is present in the model.

In our analysis, we do not take into account the adsorption phenomenon, that is expected to play an important role in the case where the electrodes are blocking, or as an intermediate state for the description of the non-blocking electrodes in the model of Chang and Jaffe,¹⁰ as discussed in Refs. 20–22.

We used a Solartron SI 1296A impedance/gain phase analyzer, with a commercial sample holder model 12962A. The holder, in the shape of slab, has circular Titanium electrodes of surface area $S = 3.14 \text{ cm}^2$, separated by $d = 4.0 \text{ mm}$. The electrolytic solutions investigated were aqueous solutions of KCl, with salt concentrations of 10^{-4} M , 10^{-3} M , and $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, which correspond to the ionic concentrations (in m^{-3}) of 6.02×10^{22} , 6.02×10^{23} , and 3.01×10^{24} , respectively. These solutions were made with Milli-Q water (from the Milli-Q Direct-Q3 apparatus), with measured resistivity of $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. A sinusoidal voltage of amplitude $V_0 = 20 \text{ mV}$ was applied in the electrodes and the data collected in the frequency range from 1 mHz to 30 MHz . In this region, the dispersion of water is negligible. All measurements were made at room temperature (22°C).

The cleaning procedure of the sample holder consists, primarily, in polishing the surfaces of the electrodes with sandpaper, granulation 4000, and an ultrasonic bath for 10 min. After that the electrodes were dried in an oven for 10 min at 65°C . This procedure was repeated before each measurement.

The model employed here for the interpretation of the experimental results is described in detail in Ref. 16. Here, we stress just the main points of the model and simplifying hypotheses on which it is based. Let us consider a sample of a dielectric liquid containing two groups of ions limited by two identical and parallel electrodes. The problem is assumed to be one-dimensional. The groups are labeled by 1 and 2. We consider a Cartesian reference frame with the z axis perpendicular to the electrodes, located at $z = \pm d/2$. We indicate by N_i the bulk densities of ions in thermodynamical equilibrium (in the absence of an external electric field), and by $n_{pi}(z, t)$ and $n_{mi}(z, t)$ the bulk densities of positive, p , and negative, m , ions of each group, $i = 1, 2$, respectively, in the presence of the external electric field. The electric potential and electric field are $V(z, t)$ and $E(z, t) = -\partial V / \partial z$,

respectively. The fundamental equations relating the ionic densities $n_{pi}(z, t)$ and $n_{mi}(z, t)$ with the potential $V(z, t)$ are the equations of continuity for the two groups of ions and the Poisson's equation. It is assumed the validity of the Einstein-Smolukowsky relation⁷ for the two groups of ions. As boundary conditions, we assume that the conduction currents across the electrodes are regulated by $j_{pi} = s_i E(d/2, t)$ and $j_{mi} = -s_i E(d/2, t)$, where s_i is a parameter related to the conductivity of the particular ionic specie i , such that $s_i q = \sigma_i$, where σ_i is the electric conductivity of the interface¹¹ and q is the charge of the ions. By solving the equations of the PNP model, it is possible to obtain $n_{ip}(z, t)$, $n_{im}(z, t)$, and $V(z, t)$ across the cell.¹⁶

In the particular case of our experiment, N_1 is related to the dissociation of impurities present in the Milli-Q water and/or in KCl, assumed to be of the order of $N_1 = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ according to our analysis.¹⁶ N_2 is due to the dissociation of KCl, responsible for K^+ and Cl^- ions. In all the experiments, $N_2 \gg N_1$.

Figure 1 shows the real part R of the impedance of KCl aqueous solutions of different concentrations and of Milli-Q water, as a function of applied frequency f . In the case of water Milli-Q, as discussed elsewhere,¹⁶ the two groups of ions refer to H^+ and OH^- and traces of dissociated impurities present in water. The error bars were evaluated according to the reproducibility of the experiment at each frequency. Five independent measurements were performed and mean values were calculated. All the measurements of R as a function of f present the same behavior. Solid lines in Fig. 1 are best fits with the equations of the model for Z . The data have a large plateau until (for increasing values of f) the Debye frequency f_D . For $f > f_D$, R vary with f as $R \sim f^{-2}$. Since $N_2 \gg N_1$, the effective diffusion coefficient in the “high” frequency region $D_I = (N_1 D_1 + N_2 D_2) / (N_1 + N_2) \sim D_2$ (Ref. 8) and $f_D \sim D_2 / \lambda_2^2 \propto N_2$ in agreement with the experimental results of f_D as a function of N_2 . The values of the resistance R on the plateau, R_p , present the expected dependence $R_p \propto 1/N_2$.

FIG. 1. Real part of the electrical impedance as a function of the applied frequency. ($\square$) Milli-Q water; ($\circ$) KCl aqueous solution of 10^{-4} M ; ($\triangle$) KCl aqueous solution of 10^{-3} M ; (∇) KCl aqueous solution of $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Solid lines are best fits with the equations of the model for Z (see theoretical section).

FIG. 2. Imaginary part of the electrical impedance as a function of the applied frequency. ($\square$) Milli-Q water; ($\circ$) KCl aqueous solution of 10^{-4}M ; ($\triangle$) KCl aqueous solution of 10^{-3}M ; (∇) KCl aqueous solution of $5 \times 10^{-3}\text{M}$. Solid lines are best fits with the equations of the model for Z (see theoretical section).

The length of the plateau is nearly independent of the KCl concentration. In the low-frequency region, the frequency at which the plateau begins depends on N_2 . Let us designate this characteristic frequency by f_m . We can note that, for $f \rightarrow 0$, R tends to a common value independent of N_2 , at least in the frequency range investigated.

Figure 2 shows the imaginary part $-\chi$ of the impedance of the KCl aqueous solutions and water Milli-Q as a function of applied frequency f , corresponding to the experiments shown in Fig. 1. The error bars were evaluated in the same way as previously discussed for R . Solid lines are best fits of the equations of the model for Z . The behavior of $-\chi$ as a function of f is similar for all the concentrations of KCl. For $f > f_D$, $\chi \rightarrow 0$ as f^{-1} . We observe that $\chi(f_D) \sim -R_p/2$ in agreement with the prediction of PNP-model. In the region of low frequency, χ is independent of N_2 . In this region, $\chi \sim 1/f$. We observe in Fig. 2 that $\chi(f)$ for $10^5 \text{ Hz} \leq f \leq 10^6 \text{ Hz}$, for the salt concentration of $5 \times 10^{-3}\text{M}$, there is a jump in the data. This is due to the small value of the phase between the imaginary and real parts of the impedance, which exceeds the limit of error of equipment.

As stated before, the solid lines in Figs. 1 and 2 are best fits with the expression of Z , employing the model of two groups of ions in the solution,¹⁶ and the fitting parameters (s_1, s_2, D_1, D_2) are the same for each pair of data (R and χ as a function of f) at a given concentration of the main ionic group (N_2). The model reasonably describes the experimental results for all values of N_2 , except for $5 \times 10^{-3}\text{M}$. It is worth to stress that even, with a small number of fitting parameters, the quality of the fit is rather good. In fact, in the model proposed in Ref. 8, the impurities responsible for the ionic contaminations are assumed to be completely dissociated. This implies that the energy from the electrostatic interaction, in thermodynamical equilibrium, is very small with respect to the thermal energy.⁹ Considering N is the bulk density of ions of the main carriers (in our case, KCl), the average interionic distance is of the order of $r_0 \sim N^{-1/3}$. Consequently, the electrostatic interaction is of the order of $U_e \sim q^2 N^{1/3} / (4\pi\epsilon)$, which has to be compared with

TABLE I. The results of the parameters s_1, s_2, D_1 , and D_2 obtained by means of fitting the impedance data of KCl solutions of concentrations 0.1 mM, 1 mM, and 5 mM with the two groups model.

	$s_1 (\Omega\text{mC})^{-1}$	$s_2 (\Omega\text{mC})^{-1}$	$D_1 (\text{m}^2/\text{s})$	$D_2 (\text{m}^2/\text{s})$
10^{-4}M	$8.7(2) \times 10^{11}$	$5.1(1) \times 10^{12}$	$2.45(5) \times 10^{-16}$	$2.40(5) \times 10^{-9}$
10^{-3}M	$1.05(2) \times 10^{11}$	$1.78(4) \times 10^{11}$	$1.9(5) \times 10^{-17}$	$2.23(5) \times 10^{-9}$
$5 \times 10^{-3}\text{M}$	$4.4(1) \times 10^{10}$	$6.5(2) \times 10^{10}$	$7.1(5) \times 10^{-18}$	$2.51(6) \times 10^{-9}$

$U_i = (3/2)K_B T$. This implies that $N \ll (6\pi\epsilon K_B T / q^2)^3 \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$, in our experimental situation. If this condition is not verified the generation and recombination of ions play an important role, and our model has to take into account also this effect.²¹ In our case, $N_i \ll N$, and therefore we can disregard any generation and recombination phenomenon.

As result of the fitting procedure, we determine the parameters s_1 and s_2 , and the diffusion constants D_1 and D_2 for each of the three KCl concentrations. These results are shown in Table I. From the table, we note an important decrease of the conductivities of both groups of ions, s_1 and s_2 , as the KCl concentration increases. The values for D_2 are in good agreement with those reported in Ref. 17. They are practically independent of the concentration of KCl, in the limit of low concentration. On the contrary, D_1 is influenced by the concentration of K^+ and Cl^- . The diffusion constant D_1 , attributed to the ions related to the dissociation of the impurities present in water or KCl, vary from $2.45(5) \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ for the solution with 0.1 mM of KCl to $7.1(1) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ for the solution with 5 mM.

Since the PNP model for an electrolytic solution of the case considered by us predicts an electric response similar to that of an electrolytic solution where the positive and negative ions have different mobility, a comparison with the results reported recently by Macdonald¹⁸ can be done. According to our analysis, $N_1 \sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$, $D_1 \sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, and $D_2 \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. By assuming $N_2 = 10^{-3}\text{M} = 6.02 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, we get for the diffusion coefficients of the equivalent one group of ions with different mobilities $D_I \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and $D_{II} = (N_1 + N_2)D_1 D_2 / (N_1 D_2 + N_2 D_1) \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. The value of D_{II} well compares with $6.69 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ reported by Ref. 18.

We note that, although $D_1 \ll D_2$, in the low frequency region, the best fit is sensible to the value of D_1 . Changing D_1 from the value of the best fit of one order of magnitude, χ^2 passes from 1 to 3.5.

We analyzed the frequency dependence of the real and imaginary parts of the impedance of an electrolytic cell containing Milli-Q water doped with KCl in different concentrations. The experimental data were well described by an extension of the Poisson-Nernst-Planck model. In this model, it is assumed that there are two groups of ions in the solution. In each group of ions, the positive and negative ions are identical in all the aspect, except the sign of the electric charge. In particular, they are supposed to have the same diffusion coefficient. The electrodes are of Ohmic type, for which the conduction current in the external circuit is proportional to the surface electric field. The main advantage of our model is its simplicity and the clear and plausible origin of the different ingredients. Other models have been used

recently to fit similar data,^{18,19} but the physical origin of the different contributions is far from being evident. This is valid for the integro-differential boundary conditions introduced in Ref. 19. In principle, terms of this type could exist, but without a discussion on its possible origin, this boundary condition looks like an additional constant phase element. Same conclusion is valid for the anomalous diffusion in the CJPNPA, where the acronym means anomalous PNP model with boundary conditions of the Chang-Jaffe type.²² A Fickian diffusion works well in diluted homogeneous system. In the presence of accumulation of ions close to the electrodes, in the low frequency region, the diffusion could be of different type, giving rise to anomalous behavior. However, according to us, the Poisson-Nernst-Planck model has to be generalized by introducing the continuity equations the anomalous diffusion, not simply changing the frequency dependence in the expression for the electric impedance.

As discussed above, an important and perhaps crucial matter involves the boundary conditions used in our analysis. In the complete blocking electrodes, the ionic current density vanishes on the electrodes, whereas in the case of partial conduction, it is, in the Ohmic model, proportional to the surface electric field. Figures 1 and 2 reported above compare well with Fig. 1(c) reported in Ref. 22, obtained assuming anomalous diffusion, but blocking electrode. To investigate the assumption of non-blocking electrodes, we have analyzed the data at the admittance level, $Y = 1/Z = G + iB$. For complete blocking electrodes, it is expected that $G \rightarrow 0$ for $f \rightarrow 0$, as shown in Fig. 1(a) of Ref. 22, while with partial blocking electrodes, G tends to a finite quantity in the dc limit, as shown in Fig. 2(a) of Ref. 22. Our experimental data do not show the existence of such plateau for the $G = G(f)$ spectrum. This indicates, according to us, that the data do not extend to low enough frequency. Other interpretations of our experimental data are possible. Among them, a possible interpretation is that the data indicate that the electrodes are perfectly blocking, and other models for the bulk

are necessary for the interpretation of our experimental results. We hope that our results could stimulate new research works in this direction.

The authors thank CAPES, FAPESP, INCT, and NAP of Complex Fluids for supporting this work. Many thanks are due to J. Ross Macdonald for useful discussions.

- ¹E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy—Theory, Experiment, and Applications* (Wiley-Interscience, New York, 2005).
- ²J. C. Dyre, *J. Appl. Phys.* **64**, 2456 (1988).
- ³J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, and D. L. Sidebottom, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 046501 (2009).
- ⁴D. S. Patil, K. Shiwakawa, V. Zima, J. Macak, and T. Wagner, *J. Appl. Phys.* **113**, 143705 (2013).
- ⁵D. S. Patil, K. Shiwakawa, V. Zima, and T. Wagner, *J. Appl. Phys.* **115**, 143707 (2014).
- ⁶J. R. Macdonald, *Phys. Rev.* **92**, 4 (1953).
- ⁷G. Barbero and A. L. Alexe-Ionescu, *Liq. Cryst.* **32**, 943 (2005).
- ⁸G. Barbero, F. Batalioto, and A. M. Figueiredo Neto, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 172908 (2008).
- ⁹G. Barbero, A. M. Figueiredo Neto, F. C. M. Freire, and M. Scalerandi, *Phys. Lett. A* **360**, 179 (2006).
- ¹⁰H. Chang and G. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **20**, 1071 (1952).
- ¹¹G. Barbero, P. Batalioto, and A. M. Figueiredo Neto, *J. Appl. Phys.* **101**, 054102 (2007).
- ¹²J. R. Macdonald, *J. Phys. Chem. A* **115**, 13370 (2011).
- ¹³G. Barbero and M. Scalerandi, *J. Chem. Phys.* **136**, 084705 (2012).
- ¹⁴J. R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* **70**, 17 (1976).
- ¹⁵I. Ioannis, J. R. Macdonald, and G. Barbero, "Equivalence of the Chang-Jaffe, diffusion, and ohmic boundary conditions in the Poisson-Nernst-Planck model," (to be published).
- ¹⁶A. R. Duarte, F. Batalioto, G. Barbero, and A. M. Figueiredo Neto, *J. Phys. Chem. B* **117**, 2985 (2013).
- ¹⁷P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th ed. (Oxford University Press, Oxford, 1994), Table 24.7.
- ¹⁸J. R. Macdonald, *Electrochim. Acta* **123**, 535 (2014).
- ¹⁹E. K. Lenzi, P. R. G. Fernandes, T. Petrucci, H. Mukai, and H. V. Ribeiro, *Phys. Rev. E* **84**, 041128 (2011).
- ²⁰D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* **82**, 271 (1977).
- ²¹J. R. Macdonald and D. R. Franceschetti, *J. Chem. Phys.* **68**, 1614 (1978).
- ²²J. R. Macdonald, *J. Phys. Chem. C* **117**, 23433 (2013).

A.5.2. Artigos adicionais relacionados ao trabalho de tese

The influence of adsorption phenomena on the impedance spectroscopy of an electrolytic cell

F. Batalioto^a, O.G. Martins, A.R. Duarte, and A.M. Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, São Paulo, 05314-970, SP - Brazil

Received 21 June 2010 and Received in final form 13 October 2010

Published online: 10 February 2011 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2011

Abstract. In this work we investigate the influence of the adsorption of ions on the impedance spectroscopy of an electrolytic cell. We consider that the positive and negative ions present in a dielectric liquid are adsorbed in the electrode surfaces with different adsorption energies. This difference in adsorption energies causes an additional plateau in the limit of the low-frequency range of the real part of the impedance Z . In the same frequency range, a second minimum in the imaginary part of Z is predicted. The theory is illustrated with measurements of the impedance of an electrolytic solution in the frequency range from 10^{-2} Hz to 1 KHz. A comparison between the present model and others from the literature to describe the experimental results is also made.

Introduction

The impedance spectroscopy has been shown to be a useful technique to investigate electrical properties of electrolytic systems [1]. In a typical experiment, a capacitor, filled with the fluid system to be analyzed, is subjected to a sinusoidal external voltage. The real R and imaginary part χ of the impedance Z are measured as a function of the frequency of the applied voltage. As a response to the applied electric field, the ions in the liquid migrate towards the electrodes, contributing to the electric current in the external circuit. It is well known that R presents an anomalous increasing in the low-frequency limit. Different mechanisms could account for this behavior. Among them, we may mention the Ohmic characteristic of the electrodes [2, 3] and the dissociation-recombination effect [4–6]. In the last case, a detailed analysis can be found in ref. [6]. Another possible mechanism responsible for this behavior of R is the adsorption/desorption of ions in the electrode surfaces. According to this mechanism, the time dependence of the adsorbed/desorbed ions is given by a kinetic equation that contains two phenomenological parameters [7–11]. One of them is connected with the adsorption, while the other refers to the desorption of ions. It follows that, if the frequency of the external field is large with respect to the inverse of the desorption time, the impedance of the cell does not depend on the adsorption phenomenon. On the other hand, if the frequency of the applied voltage is comparable with the inverse of the desorption time, the ions contribute to the displacement current in the circuit.

In the literature, the adsorption phenomena have been classified into two types: electrostatic and specific [12]. The electrostatic adsorption is related to the ionic concentration at the electrode surface, as a response to an electric field present on it. The specific adsorption is due to an affinity between a specific ion and the electrode.

In this work, we investigate the influence of the adsorption/desorption phenomena on the impedance spectroscopy of an electrolytic cell. In our model we consider that the adsorption/desorption energies are different for the positive and negative ions. In this case, both the electrostatic and the specific adsorption studied by Pajkossy *et al.* [13–15] are implicitly considered. A theoretical analysis in this direction can be found in ref. [11] in which the author considers that the limiting surfaces have the same adsorption energies with respect to the two types of ions. An improvement of this model is done by considering the general situation in which such energies are different for the two types of ions.

In the analysis, we assume that the ions are identical, except for the sign of their electrical charge, are dimensionless and have the same mobilities. The limiting surfaces of the sample are also identical. The model will be used to analyze the experimental results obtained with electrolytic solutions of KCl.

General formalism

Let us consider an isotropic liquid containing ions, limited on both sides by two parallel surfaces of area S , separated by a distance d (slab geometry). We choose a Cartesian

^a e-mail: f.batalioto@yahoo.com.br

reference frame in which the z -axis is normal to the limiting surfaces, so that the problem is one-dimensional. The basic equations governing the ionic distributions in the cell are the continuity equations [5, 16–25]

$$\frac{\partial n_l(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_l(z, t)}{\partial z}, \quad (1)$$

and the Poisson equation

$$\frac{\partial^2 V(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon} [n_p(z, t) - n_m(z, t)], \quad (2)$$

where $n_l(z, t)$ are the density of the positive ($l = p$) and negative ($l = m$) ions, q is their electric charge and ϵ is the dielectric permittivity of the liquid. The current densities $J_l(z, t)$ in eq. (1) are given by [26, 27]

$$J_l(z, t) = -D \left\{ \frac{\partial n_l(z, t)}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_l(z, t) \frac{\partial V(z, t)}{\partial z} \right\}, \quad (3)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, and D is the diffusion constant of the ions. In $\pm$, the $+$ sign is chosen for $l = p$ and $-$ for $l = m$. In our calculations we make the usual assumption that the dielectric permittivity ϵ and the diffusion constant D are position independent [5].

In this manner, the electrical problem can be entirely solved in the bulk. At the surfaces, a final boundary condition must be imposed. As in ref. [11], let us consider perfectly blocking electrodes (*i.e.*, charge transfer is not allowed but adsorption/desorption occur) in which the current densities are given by

$$J_l(\pm d/2, t) = \pm \frac{d\sigma_l(\pm d/2, t)}{dt}, \quad (4)$$

where $\sigma_l(\pm d/2, t)$ is the surface density of ions at the electrodes.

Static solution

Disregarding the adsorption or if the adsorption/desorption energies are the same, the density of positive and negative ions would be constant in the liquid. Assuming now different adsorption/desorption energies for the ions on the electrode surfaces, the ionic densities acquire a z dependence, even in the case in which no external voltage is applied. Let $n_l^*(z)$, ($l = p, m$) be the density profile of positive (p) and negative (m) ions across the sample in this static situation. By imposing $J_l(z, t) = 0$ in every point of the cell, and considering that the electrodes are identical, we obtain

$$n_l^*(z) = \pm C_1 \cosh\left(\frac{z}{\lambda}\right) + C_2, \quad (5)$$

where $\lambda = \sqrt{2n_0 q^2 / \epsilon k_B T}$ is the Debye length, C_1 and C_2 are integration constants. The n_0 in λ is defined by the conservation of the number of particles

$$2\sigma_l^* + \int_{-d/2}^{d/2} n_l^*(z) dz = n_0 d. \quad (6)$$

From eq. (6) we can determine the constants C_1 and C_2 that are given by

$$C_1 = \gamma^{-1} d n_0 (k_m \tau_m - k_p \tau_p), \quad (7)$$

$$C_2 = \gamma^{-1} d n_0 \left[(k_m \tau_m + k_p \tau_p) \cosh\left(\frac{d}{2\lambda}\right) + 2\lambda \sinh\left(\frac{d}{2\lambda}\right) \right], \quad (8)$$

where

$$\gamma = [d k_m \tau_m + k_p (d + 4 k_m \tau_m) \tau_p] \cosh\left(\frac{d}{2\lambda}\right) + 2\lambda (d + k_m \tau_m + k_p \tau_p) \sinh\left(\frac{d}{2\lambda}\right). \quad (9)$$

If no adsorption is considered *i.e.*, $\kappa_l = \tau_l = 0$, we can easily obtain $C_1 = 0$, $C_2 = n_0$ and $n_l^*(z) = n_0$, as expected [28]. Another relevant situation is that analysed in [11], in which $\kappa_l = \kappa$ and $\tau_l = \tau$. In this case, we obtain $C_1 = 0$, $C_2 = d n_0 / (d + 2\kappa\tau)$ and $n_l^*(z) = C_2$, as reported in [11].

The static electric potential $V^*(z)$ inside the sample is obtained by applying the Poisson equation for the static densities $n_l^*(z)$ and by imposing the boundary conditions at the surfaces

$$V^*(d/2) - V^*(-d/2) = 0. \quad (10)$$

The result is

$$V^*(z) = 2 \frac{q}{\epsilon} C_1 \lambda^2 \left[\cosh\left(\frac{d}{2\lambda}\right) - \cosh\left(\frac{z}{2\lambda}\right) \right] + V_C, \quad (11)$$

where V_C is a constant. As discussed above, if no adsorption is considered or if the adsorption energy is the same with respect to both types of ions, the constant $C_1 = 0$. Consequently, from eq. (11) we have that $V^*(z)$ has no dependence on z throughout the sample.

Dynamic solution

By deriving eq. (3) with respect to z , we obtain

$$\frac{\partial J_l(z, t)}{\partial z} = -D \left\{ \frac{\partial^2 n_l(z, t)}{\partial z^2} \pm \frac{q}{k_B T} \left[n_l(z, t) \frac{\partial^2 V(z, t)}{\partial z^2} + \frac{\partial n_l(z, t)}{\partial z} \frac{\partial V(z, t)}{\partial z} \right] \right\}. \quad (12)$$

In order to solve the relevant equations analytically, let us limit our investigation to the case in which $\delta n_l(z, t) \ll n_l^*(z)$, *i.e.*, small variations of $n_l(z, t)$ throughout the sample. By considering small adsorption on the electrodes, a further approximation could be made, that is $n_l^*(z) \sim n_0$. In this case, we can disregard the second term between the brackets of eq. (12), whereas we consider the first as

$$n_l(z, t) \frac{\partial^2 V(z, t)}{\partial z^2} \approx n_0 \frac{\partial^2 V(z, t)}{\partial z^2}.$$

Therefore, the resulting equations when an external potential is applied to the sample are given by

$$\frac{\partial \delta n_l(z, t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 \delta n_l(z, t)}{\partial z^2} \pm \frac{qn_0}{k_B T} \frac{\partial^2 \delta V(z, t)}{\partial z^2} \right\} \quad (13)$$

and

$$\frac{\partial^2 \delta V(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon} [\delta n_p(z) - \delta n_m(z)], \quad (14)$$

where $\delta V(z, t) = V(z, t) - V^*(z)$. Simple calculations give [29]

$$\eta_l(z) = A_1 e^{\alpha z} + A_2 e^{-\alpha z} \pm A_3 e^{\beta z} \pm A_4 e^{-\beta z}, \quad (15)$$

where

$$\beta^2 = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{i\omega}{D}, \quad (16)$$

$$\alpha^2 = \frac{i\omega}{D}, \quad (17)$$

and the constants A_i , ($i = 1, \dots, 4$) can be determined by applying the boundary conditions on the surfaces.

The electrical potential inside the sample, given by eq. (14), is obtained by integrating the equation of Poisson and by imposing the boundary conditions

$$V(d/2, t) - V(-d/2, t) = V_0/2 \exp(i\omega t). \quad (18)$$

In the steady state we can make $\delta V(z, t) = \phi(z)e^{i\omega t}$, where $\phi(z)$ is given by

$$\phi(z) = -\frac{q}{\epsilon\beta^2} (A_3 e^{\beta z} + A_4 e^{-\beta z}) + K_1 z + K_2, \quad (19)$$

where

$$K_1 = \frac{V_0}{d} + \frac{4}{d} \frac{q}{\epsilon\beta^2} (A_3 - A_4) \sinh\left(\beta \frac{d}{2}\right), \quad (20)$$

$$K_2 = 2 \frac{q}{\epsilon\beta^2} (A_3 + A_4) \cosh\left(\beta \frac{d}{2}\right). \quad (21)$$

The expression for the impedance Z is very extensive to be reproduced here. However, the limiting value of R and the behavior of χ for $\omega \rightarrow 0$ are useful, and are given in the following:

$$R = \frac{1}{D S \epsilon (2\lambda + \xi_m + \xi_p)^2} \left\{ 2\lambda^2 \left[d (\xi_m^2 + \xi_p^2) + 2\lambda d (\lambda + \xi_m + \xi_p) + 2D (\xi_m \tau_m + \xi_p \tau_p) \right] \right\}$$

and

$$\chi = -\frac{4\lambda^2}{S \epsilon (2\lambda + \xi_m + \xi_p) \omega}, \quad (22)$$

where $\xi_l = k_l \tau_l$ is the adsorption length [11]. It is interesting to obtain from eqs. (22) some known results for the case in which $k_l = \tau_l = 0$, that was analyzed in ref. [28]. After some calculation we can find

$$R = \frac{d\lambda^2}{D S \epsilon}, \quad (23)$$

$$\chi = -\frac{2\lambda}{S \epsilon \omega}. \quad (24)$$

If the zero-adsorption condition is imposed in the entire equation of Z , we obtain the impedance for completely blocking electrodes. These equations are shown in ref. [27], in which it was first reported explicitly.

Although eqs. (23) and (24) represent a limiting behavior, it is possible to show that, for small values of D and the ionic concentration, the real and imaginary parts of the impedance are well approximated by them. Moreover, these equations could also be useful in the physics of liquid crystal devices since, for these systems, D is of the order of $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $n_0 < 10^{22} \text{ m}^{-3}$ and $\lambda \sim 10^{-7} \text{ m}$ [30, 31].

Adsorption/desorption of ions on the electrodes

For small adsorption/desorption rates we can consider the equation of Langmuir to describe the surface density of ions $\sigma_l(\pm d/2, t)$ at the electrodes in $z = \pm d/2$. These equation are [11, 32]

$$\frac{d\sigma_l(\pm d/2, t)}{dt} = k_l n_l(\pm d/2, t) - \frac{1}{\tau_l} \sigma_l(\pm d/2, t), \quad (25)$$

where τ_l is the desorption time and k_l a constant proportional to the rate of ions that are adsorbed at the electrodes.

Let us write $\sigma_l(\pm d/2, t)$ as

$$\sigma_l(\pm d/2, t) = \sigma_l^*(\pm d/2) + \delta\sigma_l(\pm d/2, t), \quad (26)$$

where $\sigma_l^*(\pm d/2)$ is the static adsorption, given by

$$k_l n_l^* \left(\frac{d}{2} \right) - \frac{\sigma_l^*}{\tau_l} = 0. \quad (27)$$

Equation (27) is obtained from eq. (25) for the static case.

The time dependent part of the adsorption, $\delta\sigma_l(t)$, is given by

$$\delta\sigma_l\left(\frac{d}{2}, t\right) = \eta\left(\frac{d}{2}\right) \frac{k_l \tau_l}{1 + i\omega \tau_l} e^{i\omega t}. \quad (28)$$

As $\sigma^*(\pm d/2)$ is constant, we can find A_i from eq. (4) and obtain all the quantities involved in the problem.

Simulations

In order to perform some simulations, let us consider a water solution containing ions, say $N = 6.02 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ (10^{-3} M). We consider $S = 13.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ and $d = 6 \text{ mm}$, with $\epsilon = 78.5\epsilon_0$, where ϵ_0 is the dielectric permittivity of free space. We have used $D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, a typical diffusion constant of ions in water [33]. In fig. 1 we show results for the real part R of the impedance Z as a function of the angular frequency ω for different values of the adsorption (τ_l) and desorption (k_l) parameters. In the particular case in which $\tau_l = k_l = 0$, $R(\omega)$ presents the usual behavior with a large plateau until $\omega_r \sim D/\lambda^2$, and

Fig. 1. The real part R of the impedance Z as a function of the angular frequency ω for various τ_l and k_l values. (a) $\tau_l = 0$ and $k_l = 0$ (no adsorption); (b) $\tau_l = 1$ s and $k_l = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (same energies of adsorption); (c) $\tau_l = 1$ s and $k_p = 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_m = 5k_p$; (d) $\tau_p = 0.2$ s, $\tau_m = 1$ s and $k_l = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

tends to zero in the limit of $\omega \rightarrow \infty$ (fig. 1, curve (a)). This is the situation in which no adsorption phenomena take place, and could also be obtained by using $k_l = 0$ and $\tau_l \neq 0$. This situation is similar to the one reported in [27, 28] for the case of a system with only one group of ions. In fig. 1, curve (b), we have made $\tau_l = 1$ s and $k_l = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This situation represents the case where the adsorption of the positive and negative ions has the same adsorption energy, *i.e.*, $\tau_p = \tau_m$ and $k_p = k_m$. In this case, an additional plateau appears in the low-frequency range of $R(\omega)$. This situation has already been reported in ref. [11]. In fig. 1, (curves (c) and (d)) we show R for the case in which $\tau_p \neq \tau_m$ and $k_p \neq k_m$, that represents the general situation in which the adsorption energies for the positive and negative ions are different. In this case, another plateau is obtained in $R(\omega)$ as a result of the difference in the adsorption and/or desorption constants. In fig. 2, we show the imaginary part χ of the impedance, corresponding to the same values presented in fig. 1. Further analysis should be made to understand the magnitude and position of the different plateaux that appear in the impedance spectra. It can be stressed, however, that they are strongly dependent on the adsorption/desorption physical parameters and on the geometric parameters d and S .

Experimental

To illustrate our theoretical results, we performed measurements of the impedance in solutions of water/potassium chloride (KCl from CAAL, Brazil, p.a. degree). However, due to experimental limitations, we could not decrease the angular frequency to less than $\sim 0.2 \text{ s}^{-1}$. For the electrolyte preparation we used Milli-Q water from

Fig. 2. The imaginary part χ of the impedance Z as a function of the angular frequency ω for various τ_l and k_l values. (a) $\tau_l = 0$ and $k_l = 0$ (no adsorption); (b) $\tau_l = 1$ s and $k_l = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (same energies of adsorption); (c) $\tau_l = 1$ s and $k_p = 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_m = 5k_p$; (d) $\tau_p = 0.2$ s, $\tau_m = 1$ s and $k_l = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

the Direct-Q3 apparatus, with a concentration of 10^{-4} M of KCl. The measurements were performed by using a lock-in amplifier model SR830 from the Stanford Research System, coupled to a computer and the two electrodes. The electrodes used consist of two copper discs of area $S = 13.2 \text{ cm}^2$, covered with a gold film [34]. The sides of the electrodes, not covered by gold, were involved by polyvinyl chloride (PVC) to prevent their contact with the solution. The surfaces are separated by a distance $d = 5.9 \text{ mm}$ (slab geometry). The aqueous KCl solution was subjected to a sinusoidal applied electric voltage of amplitude 10 mV and angular frequency from $\sim 0.2 \text{ s}^{-1}$ to 6280 s^{-1} .

Results and discussion

In figs. 3 and 4 we show the experimental results of the real and imaginary parts of the impedance, together with some of the fits using some of the previous models (dashed lines: curves (a), (b) and (c)) and our theoretical fit (solid line: curve (d)).

Curve (a) represents the behavior of R and χ expected by the model of blocking electrodes [27, 28]. This model does not predict any increase in R and overestimates the imaginary part χ and, therefore, is not able to describe the experimental results in the low-frequency range. Curve (b) is the best fit performed with the model which assumes ionic adsorption/desorption, with $\tau_p = \tau_m$ and $k_p = k_m$ (equal adsorption/desorption energies). In this model, a plateau is found in the real part of the impedance in the low-frequency range and $\chi \rightarrow -\infty$ at $\omega \rightarrow 0$ [11]. This additional plateau is not observed in the experimental data in this range of frequency. As a consequence, it

Fig. 3. The real part R of the impedance Z as a function of the angular frequency ω of aqueous solution of $\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$ fitted with various different models (dashed lines): (a) blocking electrodes, (b) adsorption model with the same adsorption energies, and (c) Ohmic electrodes. The curve (d) is our theoretical fit.

was not possible to fit the data by considering equal adsorption/desorption energies for the positive and negative ions. Curve (c) depicts the fit made by considering Ohmic electrodes, as described in refs. [2, 3]. In this case, particularly with respect to χ , a strong disagreement can be observed between the theoretical model and the experimental data. In the Ohmic model $\chi \rightarrow 0$ at $\omega \rightarrow 0$, *i.e.*, the system behaves like a resistor. However, this behavior was not experimentally observed in the range of frequency studied. In curve (d) we show the fit made with the model of the present work, in which we consider that the positive and negative ions are absorbed/desorbed in the electrodes with different adsorption/desorption energies. In this case, a good fit was obtained, that was not possible to obtain by considering equal adsorption/desorption energies. The obtained fitting parameters are: $\tau_p = 4.5(5) \text{ s}$, $\tau_m = 0.032(2) \text{ s}$, $k_p = 1.7(3) \times 10^{-7} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_m = 6.8(8) \times 10^{-6} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. According to these results, the mean time at which the K^+ ions remain at the surface is much higher than the time of the Cl^- ions ($\tau_p \gg \tau_m$). In the opposite, the adsorption rate of Cl^- ions is much higher than that of K^+ ($k_m \gg k_p$). If the adsorption length ξ_l is considered as a measure of the adsorption strength, we conclude that the adsorption of the K^+ is stronger than that of Cl^- , as $\xi_p/\xi_m \approx 3.5$. It must be noted, however, that the measurements were performed in a not very low-frequency region. Instead, the angular frequency as 0.1 rad/s appears to be at the beginning of the second plateau of R . It is possible that a fit made in a lower-frequency range could result in different parameters and different conclusions can be achieved about the ionic adsorption on the electrodes.

It is important to note that in all the cases, the fit of the real and imaginary parts of the impedance were made simultaneously. Although the adsorption process is very sensitive to the presence of impurities, we expect that our

Fig. 4. The imaginary part χ of the impedance Z as a function of the angular frequency ω of aqueous solution of $\text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$ fitted with various different models (dashed lines): (a) blocking electrodes, (b) adsorption model with the same adsorption energies, and (c) Ohmic electrodes. The curve (d) is our theoretical fit.

solution does not have a large amount of impurities (as we have used Milli-Q water and p.a. degree KCl). This eventual presence was neglected in our analysis.

Conclusion

We have analyzed the influence of the adsorption/desorption phenomena on the impedance spectroscopy on a general case in which the adsorption/desorption energies of the positive and negative ions are different. This model is able to describe the experimental results of the real and imaginary parts of the impedance in a solution of water with 10^{-4} M of KCl in the frequency range from 0.1 rad/s to 10^4 rad/s .

The authors are grateful to FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), CNPq and INCT of Complex Fluids for financial support. We thank Prof. G. Barbero for helpful discussions.

List of symbols

Z	The impedance of the sample (Ω)
R	The real part of Z (Ω)
χ	The imaginary part of Z (Ω)
n_0	The density of ions (m^{-3})
p	means positive
m	means negative
$n_l(z, t)$	The density of ions of charge l ($= p, m$) (m^{-3})
$n_l^*(z)$	The time-independent density of ions (m^{-3})
d	The electrode thickness (m)
$V(z, t)$	The electric potential inside the sample (V)
V_0	The electric potential amplitude (V)

σ	The adsorption (m^{-2})
q	The modulus of the ionic charge (C)
ϵ	The electric permittivity
J	The current densities of ions (m^{-2}/s)
D	Diffusion constant (m^2/s)
k_B	The Boltzmann constant (Joule/K)
λ	The Debye length (m)
$\eta(z, t)$	The spatial part of $n(z, t)$ (m^{-3})
$V^*(z)$	The electric potential for $V_0 = 0$ (V)
V_C	The electric potential in $z = \pm d/2$ for $V_0 = 0$ (V)
$\phi(z)$	The spatial part of $V(z, t)$ (V)

References

1. I.D. Raistrick, J. Ross Macdonald, D.R. Franceschetti, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
2. G. Barbero, F. Batalioto, A.M. Figueiredo Neto, J. Appl. Phys. **101**, 054102 (2007).
3. F. Batalioto, G. Barbero, A.M.F. Neto, J. Appl. Phys. **102**, 104111 (2007).
4. J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, R. Meaudre, J. Phys. C **10**, 1459 (1977).
5. J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, J. Chem. Phys. **68**, 1614 (1978).
6. J.R. Macdonald, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 495101 (2010).
7. J.R. Macdonald, J. Electroanal. Chem. **70**, 17 (1976).
8. D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, J. Electroanal. Chem. **82**, 271 (1977).
9. J.R. Macdonald, P.W.M. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids **37**, 1117 (1976).
10. J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, A.P. Lehen, J. Chem. Phys. **73**, 5272 (1980).
11. G. Barbero, Phys. Rev. E **71**, 062201 (2005).
12. D.M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances*, Vol. **1** (M. Dekker, New York, 1966).
13. T. Pajkossy, T. Wandlowski, D.M. Kolb, J. Electroanal. Chem. **414**, 209 (1996).
14. Z. Kerner, T. Pajkossy, Electrochim. Acta **47**, 2055 (2002).
15. T. Pajkossy, Solid State Ionics **176**, 1997 (2005).
16. J.R. Macdonald, Phys. Rev. **92**, 4 (1953).
17. G. Barbero, F.C.M. Freire, M. Scalerandi, Eur. Phys. J. E **30**, 245 (2009).
18. J.R. Macdonald, M.K. Brachman, J. Chem. Phys. **22**, 1314 (1954).
19. J.R. Macdonald, J. Chem. Phys. **30**, 806 (1959).
20. J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, J. Appl. Phys. **50**, 291 (1979).
21. D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, R. Buck, J. Electrochem. Soc. **138**, 1368 (1991).
22. J.R. Macdonald, J. Electrochem. Soc. **135**, 2274 (1988).
23. J.R. Macdonald, J. Chem. Phys. **58**, 4982 (1973).
24. J.R. Macdonald, J. Chem. Phys. **61**, 3977 (1974).
25. J.R. Macdonald, Electrochim. Acta **37**, 1007 (1992).
26. P.A. Cirkel, J.P.M. van der Ploeg, G.J.M. Koper, Physica A **235**, 269 (1997).
27. J.R. Macdonald, J. Electroanal. Chem. **32**, 317 (1971).
28. G. Barbero, A.L. Alexe-Ionescu, Liq. Cryst. **32**, 943 (2005).
29. W.E. Boyce, R.C. DiPrima, *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems* (John Wiley, New York, 1966).
30. S. Murakami, H. Iga, H. Naito, J. Appl. Phys. **80**, 6396 (1996).
31. A. Sawada, K. Tarumi, S. Naemura, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 1423 (1999).
32. G. Barbero, M. Becchi, A. Strigazzi, J. Le Digabel, A.M. Figueiredo Neto, J. Appl. Phys. **101**, 044102 (2007).
33. E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid System* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
34. A. Tymosiak-Zielińska, Z. Borkowska, Electrochim. Acta **46**, 3073 (2001).

Electric response of an electrolytic cell to a periodic excitation in the dc limit

A.L. Alexe-Ionescu^{a,b}, G. Barbero^{a,*}, A.R. Duarte^{a,c}, G. Saracco^a

^a Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

^b University Politehnica of Bucharest, Faculty of Applied Sciences, Splaiul Independentei 313, 060042 Bucharest, Romania

^c Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, São Paulo 05314-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 April 2014

Accepted 29 April 2014

Available online 6 May 2014

Communicated by V.M. Agranovich

ABSTRACT

We evaluate the electrical impedance of an electrolytic cell submitted to a low frequency external voltage. We show that in the limit where the circular frequency of the applied voltage, ω , is small with respect to Debye relaxation circular frequency, ω_D , the response of the cell can be evaluated by means of a perturbational calculation, where the expansion parameter is $x = \omega/\omega_D$. Simple expressions for the reactance and resistance in the dc limit of the electrolytic cell are obtained in the case where the electrodes are blocking and the diffusion coefficients of the negative and positive ions are equal. The case where the diffusion coefficients are different is also considered. In this framework, our analysis indicates that in the considered frequency range the effective diffusion coefficient coincides with the ambipolar diffusion coefficient. A possible extension of our approach to the case where the electrodes are not blocking is discussed too.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The impedance spectroscopy (IS) technique is used to characterize, from the electric point of view, solid and liquid materials [1]. According to this technique a sample of the material to be characterized is submitted to an external periodic excitation, and the current in the circuit containing the sample is measured. In the limit where the amplitude of the external voltage, V_0 , is small, in such a manner that the sample behaves as a linear system, the electric impedance of the cell, Z , is independent of V_0 , and depends only on the electrical properties of the cell. From the real, R , and imaginary, X , parts of Z it is possible to derive the effective electric conductivity and dielectric constant of the medium under investigation. If a theoretical model for the electric properties is available, from R and X it is possible to obtain information on the mechanisms responsible for the polarization of the medium and for the electrical conduction. In our analysis we are interested in the impedance spectroscopy of electrolytic cells formed by an insulating liquid, containing ions in small concentration. We assume that the ions are present due to the dissociation of impurities present in the insulating liquid. In the limit of small ionic concentration, the recombination phenomenon, related to the probability of a collision between two ions of different sign, can be neglected, and the number of ions present in the cell can be assumed con-

stant. If the frequency of the external voltage applied to the cell is in the range between a few hertz and few megahertz, the dispersion of the dielectric constant of the liquid can be neglected. In this framework the dispersion of the electric response of the cell is due to the presence of the ions. From the IS measurements it is then possible to obtain information on the bulk density of ions and on their diffusion coefficients. From the analysis in the low frequency range it is also possible to derive information on the role of the electrodes on the response of the cell to external electric stimulus. The aim of our work is to investigate the electric response of the cell in the low frequency region. In Section 2 the general equations of the model used to evaluate the electrical response of an insulating liquid submitted to an external period field are presented. In Section 3 the perturbational solution of the general equations is presented, where the small parameter used in the expansion is proportional to the circular frequency of the applied voltage. The simple case where the ions of the two signs have the same diffusion coefficient and the electrodes are blocking is considered in the same section. The extension to the case where the diffusion coefficients are different is considered in Section 4. There it is shown that in the dc limit the effective diffusion coefficient of the ions coincides with the ambipolar diffusion coefficient. In Section 5 the case where the electrodes are not blocking is discussed, by assuming that the exchange of electrical charge between the cell and the external circuit is of ohmic type. The main results of our paper are discussed in Section 6.

* Corresponding author.

2. Fundamental equations

Let us consider an electrolytic cell of thickness d and surface area S , in the slab approximation. The Cartesian reference frame used in the mathematical description has the z -axis perpendicular to the limiting surfaces, located at $z = \pm d/2$. We assume that there is not selective ionic adsorption from the surfaces, and that, in the absence of external voltage, the electrolytic solution is globally and locally neutral. We indicate by N_0 the bulk densities of positive and negative ions in thermodynamic equilibrium. If the external voltage is time dependent, also the ionic distribution is time dependent, and the response of the cell to the external excitation depends on the mobility of the ions. In the presence of an external voltage time dependent, $\Delta V(t)$, the bulk densities of the positive and negative ions $n_p(z, t)$ and $n_m(z, t)$ depend on the time t and the position z , and can be written as $n_p(z, t) = N_0 + \eta_p(z, t)$, and $n_m(z, t) = N_0 + \eta_m(z, t)$, where $\eta_p(z, t)$, $\eta_m(z, t)$, are due to the presence of the external power supply. We assume that the amplitude of the external applied voltage V_0 is so small that $\eta_p \ll N_0$ as well as $\eta_m \ll N_0$. The fundamental equations of the problem are the continuity equations for the positive and negative ions, and the equation of Poisson for the actual potential across the sample [2,3]

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_p, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_m, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = q(n_p - n_m), \quad (3)$$

where ε is the dielectric constant of the liquid in which the ions are dispersed. In the case of small ionic concentration and small amplitude of the applied voltage, ε coincides with the dielectric constant of the liquid free of ions [4]. The current densities $\mathbf{J}_p$ and $\mathbf{J}_m$, due to the diffusion and drift, for the positive and negative ions are given by

$$\mathbf{J}_p = -D_p \nabla n_p + \mu_p n_p \mathbf{E}, \quad (4)$$

$$\mathbf{J}_m = -D_m \nabla n_m - \mu_m n_m \mathbf{E}, \quad (5)$$

where D_p , D_m and μ_p , μ_m are the diffusion coefficients and mobilities for the positive and negative ions, respectively. They are connected by $\mu_p/D_p = \mu_m/D_m = q/(K_B T)$, where q is modulus of the electrical charge of the ions, and $K_B T$ the thermal energy [5]. In the frequency range considered by us, the electric field can be expressed in term of the electric potential V as $\mathbf{E} = -\nabla V$. In the one-dimensional problem under consideration Eqs. (1), (2), (3), in the linear approximation, can be written as

$$\frac{\partial \eta_p}{\partial t} = D_p \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial \eta_p}{\partial z} + h \frac{\partial V}{\partial z} \right\}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \eta_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial \eta_m}{\partial z} - h \frac{\partial V}{\partial z} \right\}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (\eta_p - \eta_m), \quad (8)$$

where $h = qN_0/(K_B T)$. The system of equations describing the evolution of the bulk densities of ions and of the potential across the sample, Eqs. (6), (7), (8), are linear. The corresponding boundary conditions depend on the properties of the electrodes. For what concerns the presence of the external power supply we have $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t)$, where V_0 is the amplitude of the external difference of potential applied to the sample, and ω is its circular frequency.

If the electrodes are perfectly blocking, the ionic current densities for the positive and negative ions have to vanish on the

electrode, $\mathbf{J}_p \cdot \mathbf{u}_n = \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{u}_n = 0$, where $\mathbf{u}_n$ is the unit vector normal to the surface limiting the volume of the electrolyte, outward directed. In this case, the boundary conditions for Eqs. (6), (7), (8) are

$$\frac{\partial \eta_p}{\partial z} + h \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \eta_m}{\partial z} - h \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad (10)$$

$$V(\pm d/2) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t). \quad (11)$$

In the linear case under investigation, from Eq. (11) it follows that the solution of our problem is of the type

$$\{\eta_p(z, t), \eta_m(z, t), V(z, t)\} = \{P(z), M(z), \phi(z)\} \exp(i\omega t), \quad (12)$$

where $P(z)$, $M(z)$ and $\phi(z)$ are solutions of the ordinary differential equations

$$i\omega P = D_p(P'' + h\phi''), \quad (13)$$

$$i\omega M = D_m(M'' - h\phi''), \quad (14)$$

$$\phi'' = \frac{q}{\varepsilon}(P - M), \quad (15)$$

where $X' = dX/dz$ [6]. Eqs. (13), (14), (15) have to be solved with the boundary conditions

$$P' + h\phi' = 0, \quad (16)$$

$$M' - h\phi' = 0, \quad (17)$$

$$\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2, \quad (18)$$

at $z = \pm d/2$. We put and $\lambda^2 = \varepsilon K_B T / (2N_0 q^2)$, which is the length of Debye for the present problem [5], and rewrite Eqs. (13), (14), by taking into account Eq. (15) as follows

$$P'' - \frac{1}{2\lambda^2} \left(1 + 2i\omega \frac{\lambda^2}{D_p} \right) P + \frac{1}{2\lambda^2} M = 0, \quad (19)$$

$$M'' - \frac{1}{2\lambda^2} \left(1 + 2i\omega \frac{\lambda^2}{D_m} \right) M + \frac{1}{2\lambda^2} P = 0. \quad (20)$$

If $D_p = D_m = D$ Eqs. (19), (20) take the form

$$P'' - \frac{1}{2\lambda^2} \left(1 + 2i\omega \frac{\lambda^2}{D} \right) P + \frac{1}{2\lambda^2} M = 0, \quad (21)$$

$$M'' - \frac{1}{2\lambda^2} \left(1 + 2i\omega \frac{\lambda^2}{D} \right) M + \frac{1}{2\lambda^2} P = 0. \quad (22)$$

The quantity $\omega_D = D/\lambda^2$ is the relaxation frequency of Debye. In the following we write Eqs. (21), (22) as

$$P'' - \frac{1}{2\lambda^2} (1 + 2ix) P + \frac{1}{2\lambda^2} M = 0, \quad (23)$$

$$M'' - \frac{1}{2\lambda^2} (1 + 2ix) M + \frac{1}{2\lambda^2} P = 0, \quad (24)$$

where $x = \omega/\omega_D$ indicates the frequency measured in units of ω_D .

The differential equations describing the redistribution of ions in the sample are linear, and can be solved without difficulties. At the end, the electric potential across the sample is $V(z, t) = \phi(z) \exp(i\omega t)$, such that $V(\pm d/2) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t)$, due to the presence of the external power supply. In the simple case where the electrodes are completely blocking, the current in the external circuit is just a displacement current, of density $j = \partial(\varepsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n)/\partial t$, given by

$$I = i\varepsilon \omega \phi'(d/2) S \exp(i\omega t), \quad (25)$$

where S is the surface area of the electrode. The electric impedance of the cell, defined by $Z = \Delta V(t)/I$ is

$$Z = \frac{V_0}{i\varepsilon\omega\phi'(d/2)S}, \quad (26)$$

and it is known as soon as $\phi(z)$ is obtained by solving the fundamental equations of the problem, described above.

The steady state solutions of the equation presented above relevant to an electrolytic cell submitted to a dc external potential limited by blocking electrodes has been presented by Golovnev and Trimper [7]. The same authors discuss also, in the linear approximation, the time evolution of the bulk densities of ions and of the electric potential when the cell is submitted to a dc applied voltage [8,9]. The model described above has been generalized to take into account the generation-recombination of ions in the presence of adsorption from the electrodes [10], and the anomalous diffusion of the ions in the insulating liquid [11,12], in the presence of an adsorption described by a generalized kinetic equation [13]. Recently this model has been used to investigate the electrical current profile in a sample limited by non-blocking electrodes [14].

3. Perturbational solution

As it is clear from Eqs. (19), (20) the solution of our problem depends on the parameter ω in regular manner. This means that $P = P(z, \omega)$ as well as $M = M(z, \omega)$, and $\phi = \phi(z, \omega)$. Since $\omega = 0$ is not a singular point of our set of equations, it is possible to expand P , M and ϕ in power series of x , that plays the role of small parameter in our perturbational analysis of the problem [15, 16]. To the first order in x we have

$$\begin{aligned} P(z, x) &= P_0(z) + xP_1(z), \\ M(z, x) &= M_0(z) + xM_1(z), \\ \phi(z, x) &= \phi_0(z) + x\phi_1(z), \end{aligned} \quad (27)$$

where the subscripts 0 and 1 indicate the principal term, and its first order contribution in x . By substituting (27) into Eqs. (23), (24) and in the boundary conditions (16), (17), (18) we get that $P_0(z)$, $M_0(z)$, $\phi_0(z)$, and $P_1(z)$, $M_1(z)$, and $\phi_1(z)$ are solutions of the differential equations

$$P_0'' - \frac{1}{2\lambda^2}P_0 + \frac{1}{2\lambda^2}M_0 = 0, \quad (28)$$

$$M_0'' - \frac{1}{2\lambda^2}M_0 + \frac{1}{2\lambda^2}P_0 = 0, \quad (29)$$

$$\phi_0'' = -\frac{q}{\varepsilon}(P_0 - M_0), \quad (30)$$

with the boundary conditions

$$P_0' + h\phi_0' = 0, \quad (31)$$

$$M_0' - h\phi_0' = 0, \quad (32)$$

$$\phi_0(\pm d/2) = \pm(V_0/2), \quad (33)$$

at $z = \pm d/2$, and

$$P_1'' - \frac{1}{2\lambda^2}P_1 + \frac{1}{2\lambda^2}M_1 = \frac{i}{\lambda^2}P_0(z), \quad (34)$$

$$M_1'' - \frac{1}{2\lambda^2}M_1 + \frac{1}{2\lambda^2}P_1 = \frac{i}{\lambda^2}M_0(z), \quad (35)$$

$$\phi_1'' = -\frac{q}{\varepsilon}(P_1 - M_1), \quad (36)$$

with the boundary conditions

$$P_1' + h\phi_1' = 0, \quad (37)$$

$$M_1' - h\phi_1' = 0, \quad (38)$$

$$\phi_1(\pm d/2) = 0, \quad (39)$$

at $z = \pm d/2$.

Let us consider first the solution of Eqs. (28), (29), (30) with the boundary conditions (31), (32), (33). Due to the symmetry of the problem $P_0(z) = -M_0(z)$, and $P_0(z) = -P_0(-z)$. In this case Eqs. (28), (30) can be rewritten as

$$P_0'' - \frac{1}{\lambda^2}P_0 = 0, \quad (40)$$

$$\phi_0'' = -2\frac{q}{\varepsilon}P_0, \quad (41)$$

whose solution, for $\phi_0(z)$, taking into account the symmetry of $P_0(z)$ and the boundary conditions (31), (32), (33) is

$$\phi_0(z) = \frac{V_0}{2} \frac{\sinh(z/\lambda)}{\sinh[d/(2\lambda)]}. \quad (42)$$

At the zeroth order in ω the impedance of the cell is given by Eq. (26) with ϕ_0 instead of ϕ . Using Eq. (42) we get

$$Z = \frac{2\lambda}{i\varepsilon\omega S \coth[d/(2\lambda)]} + \mathcal{O}(x^0). \quad (43)$$

In the cases of interest, $d \gg \lambda$, and hence $\coth[d/(2\lambda)] = 1$, and the impedance of the cell is simply

$$Z_0 = \frac{2\lambda}{i\varepsilon\omega S}. \quad (44)$$

As expected, if the electrodes are perfectly blocking, in the dc limit the cell behaves as a condenser of capacitance $C_{eq} = \varepsilon S/(2\lambda)$. The corresponding electric impedance is a pure reactance. The result does not change when $D_p \neq D_m$.

At the first order in ω , or x , where $\phi(z, x) = \phi_0(z) + x\phi_1(z)$, from Eq. (26) we obtain for, for $x \ll 1$,

$$Z = \frac{V_0}{i\varepsilon\omega_D x \phi_0'(d/2)S} - \frac{V_0}{i\varepsilon\omega_D} \frac{\phi_1'(d/2)}{\phi_0'^2(d/2)} + \mathcal{O}(x). \quad (45)$$

At the zeroth order in ω , the new contribution to Z is omega independent. By solving Eqs. (34), (35), (36) with the boundary conditions (37), (38), (39), taking into account the symmetry of the problem we obtain

$$\begin{aligned} \phi_1(z) &= i\frac{V_0}{8\lambda} \left\{ 2z \frac{\cosh(z/\lambda)}{\sinh(d/2\lambda)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cosh(d/2\lambda)}{\sinh(d/2\lambda)} \left(4z - 3d \frac{\sinh(z/\lambda)}{\sinh(d/2\lambda)} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (46)$$

By means of Eq. (46) the new term in Z is found to be

$$-\frac{V_0}{i\varepsilon\omega_D} \frac{\phi_1'(d/2)}{\phi_0'^2(d/2)} = \frac{\lambda^2}{\varepsilon D} \frac{d}{S}. \quad (47)$$

This term is real. It follows that in the dc limit, at the first order in $x = \omega/\omega_D$, the equivalent resistance of the cell is proportional to its thickness, and the conductivity is $\varepsilon D/\lambda^2$, as well known.

4. Different diffusion coefficients

If the diffusion coefficient of the positive ions differs from that of the negative ions, the analysis reported above has to be modified. In this framework the fundamental equations of the problem are Eqs. (19), (20). We put in this case $\omega_D = D_p/\lambda^2$, $x = \omega/\omega_D$, and $D_m = D_p/\xi$. In terms of this quantities Eqs. (19), (20) are rewritten as

$$P'' - \frac{1}{2\lambda^2}(1 + 2ix)P + \frac{1}{2\lambda^2}M = 0, \quad (48)$$

$$M'' - \frac{1}{2\lambda^2}(1 + 2i\xi x)M + \frac{1}{2\lambda^2}P = 0. \quad (49)$$

By expanding P , M , and ϕ as in Eqs. (27), from Eqs. (48), (49) we obtain again Eqs. (28), (29), (30) with the boundary conditions (31), (32), (33) for the principal terms of the expansion, whereas the first order terms are solution of

$$P_1'' - \frac{1}{2\lambda^2}P_1 + \frac{1}{2\lambda^2}M_1 = \frac{i}{\lambda^2}P_0, \quad (50)$$

$$M_1'' - \frac{1}{2\lambda^2}M_1 + \frac{1}{2\lambda^2}P_1 = \frac{i\xi}{\lambda^2}P_0, \quad (51)$$

that have to be solved with the boundary conditions (37), (38), (39). In this case, in the dc limit, we get for the new term in Z , at the zeroth order in x , the expression

$$-\frac{V_0}{i\varepsilon\omega_D} \frac{\phi_1'(d/2)}{\phi_0'(d/2)} = \frac{\lambda^2}{2\varepsilon D_p} (1 + \xi) \frac{d}{S} = \frac{\lambda^2}{\varepsilon D_a} \frac{d}{S}, \quad (52)$$

where

$$\frac{1}{D_a} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_p} + \frac{1}{D_m} \right), \quad (53)$$

is known as ambipolar diffusion coefficient. By comparing Eq. (52) with Eq. (47) it follows that in the low frequency region the effective diffusion coefficient coincides with the ambipolar one [17, 18].

5. Ohmic electrodes

In previous sections we have limited our considerations to blocking electrodes, where in the external circuit the electric current is just a displacement current. Our aim is now to extend the analysis presented above to the case in which the electrodes are not blocking. In this case the circuit in the external circuit has also a component due to the conduction current across the electrode. The mechanisms at the electrode giving rise to the conduction current have been described by means of several phenomenological model based on generalization of the Butler–Volmer equation [5]. In our analysis we assume that the conduction current through the electrodes is proportional to the surface electric field. According to this point of view the surface densities of the positive and negative ions are assumed to be of the type $J_p = s_p E(d/2)$ and $J_m = s_m E(d/2)$ [19,20]. The blocking case is recovered when $s_p = s_m = 0$. A simple analysis shows that $s_p > 0$, whereas $s_m < 0$. Another model widely used in literature assumes that the conduction current on the electrode is proportional to the variation of the bulk density of ions just in front to the electrode with respect to the value of equilibrium [21]. This model has been discussed in several papers [22,23]. Recently it has been shown that this model is fully equivalent to the ohmic model described above [24].

In the case under investigation, the total electric conduction current is

$$I_c = q(J_p - J_m)S = q(s_p - s_m)SE(d/2). \quad (54)$$

In our analysis we assume that the diffusion coefficients of the positive and negative ions are equal, $D_p = D_m = D$, and that $s_p = -s_m$. The calculation can be easily generalized to the case $D_p \neq D_m$ and $s_p \neq -s_m$ since the equations of the problem are linear. For the discussion reported above on the linearity of the bulk equations we can rewrite Eq. (54) as

$$I_c = 2qsSE(d/2) = 2qs\phi'(d/2)S \exp(i\omega t). \quad (55)$$

The total electric current in the external circuit, due to the displacement and conduction, is then

$$I = (i\omega\varepsilon + 2qs)\phi'(d/2)S \exp(i\omega t), \quad (56)$$

and the electric impedance is

$$Z = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I} = \frac{V_0}{(i\omega\varepsilon + 2qs)\phi'(d/2)S}. \quad (57)$$

From Eq. (57) it follows that in the dc limit the impedance tends to

$$Z_0 = \frac{V_0}{2qs\phi_0'(d/2)S}, \quad (58)$$

where ϕ_0 is solution of Eqs. (28), (29), (30) with the boundary conditions, at $z = \pm d/2$

$$P_0' + h\phi_0' = (s/D)\phi_0', \quad (59)$$

$$M_0' - h\phi_0' = -(s/D)\phi_0', \quad (60)$$

and $\phi_0(\pm d/2) = \pm V_0/2$. The symmetry of the problem, related to the assumptions $D_p = D_m = D$ and $s_p = -s_m = s$, implies again that $P_0(z) = -M_0(z)$ and $P_0(z) = -P_0(-z)$, as well as $\phi_0(z) = -\phi_0(-z)$. Standard calculations give

$$\phi_0(z) = \frac{V_0}{2} \frac{2\lambda qsz \cosh(d/2\lambda) + (\varepsilon D - 2\lambda^2 qs) \sinh(z/\lambda)}{d\lambda qs \cosh(d/2\lambda) + (\varepsilon D - 2\lambda^2 qs) \sinh(d/2\lambda)}. \quad (61)$$

By substituting (61) into (58) we get, in the limit $d \gg \lambda$,

$$Z_0 = \frac{\lambda^2}{\varepsilon D} \frac{d}{S} + \frac{1}{qs} \frac{\lambda}{S}. \quad (62)$$

From Eq. (62) we derive that in the considered limit the impedance of the cell reduces to a pure resistance, due partially to the bulk and partially to the electrodes. The resistance of the bulk, as in Eq. (47), is proportional to the thickness of the cell, whereas that of the electrodes is independent of it. As it follows from the second term of Eq. (62) the resistance of the electrode depends on the electrolyte, via λ , and on the electrode, through sq , that can be considered as the conductivity of the electrode.

To the first order in $x = \omega/\omega_D$ from Eq. (57) we get

$$Z = \frac{V_0}{2qs\phi_0'(d/2)S} - V_0 \frac{2qs\phi_1' + i\varepsilon\omega_D\phi_0'}{(2qs\phi_0')^2 S} x + \mathcal{O}(x^2), \quad (63)$$

where the solution of the first order is obtained solving Eqs. (34), (35), (36) with the boundary conditions

$$P_1' + h\phi_1' = (s/D)\phi_1', \quad (64)$$

$$M_1' - h\phi_1' = -(s/D)\phi_1', \quad (65)$$

$$\phi_1(\pm d/2) = 0, \quad (66)$$

at $z = \pm d/2$. By operating as before we obtain that the new term in Z is

$$-V_0 \frac{2qs\phi_1' + i\varepsilon\omega_D\phi_0'}{(2qs\phi_0')^2 S} x = -i \frac{(\varepsilon D)^2 + \varepsilon D\lambda^2 qs + 2d\lambda^3 (qs)^2}{2\varepsilon D\lambda (qs)^2 S} x, \quad (67)$$

in the limit of $d \gg \lambda$. From this results it follows that, in the low frequency region, the new term of the electrical impedance of the cell is a reactance of capacitive type, composed by two terms: one related to the surface layer, independent of the thickness of the cell,

$$-i \frac{\varepsilon D + \lambda^2 qs}{2\lambda (qs)^2 S} x, \quad (68)$$

and one related to the bulk, proportional to d ,

$$-i \frac{d\lambda^2}{\varepsilon D S} x. \quad (69)$$

Note that the perturbative expansion is meaningful only if

$$\left| -V_0 \frac{2qs\phi'_1 + i\varepsilon\omega_D\phi'_0}{(2qs\phi'_0)^2 S} x \right| \ll |Z_0| \quad (70)$$

that implies, for (62) and (67) that

$$\omega \ll \omega_c = 2qsD \frac{\varepsilon D + d\lambda qs}{(\varepsilon D)^2 + \lambda^2 \varepsilon D qs + 2\lambda d^3 (qs)^2}. \quad (71)$$

As it is evident from the analysis presented above, the expansion is valid only for $\omega \ll \omega_c$. Consequently, it fails for $s = 0$, as expected.

6. Conclusions

We have investigated the electrical impedance of an electrolytic cell in the low frequency region. We have shown that in this limit the fundamental equations of the problem describing the redistribution of ions in the presence of an external field, can be solved in a perturbational manner, using as expansion parameter the ratio between the circular frequency of the applied voltage and Debye circular frequency of the electrolyte. We have shown that if the electrodes are blocking, in the dc limit the impedance of the cell reduces to a pure reactance related to the capacitance of Debye's double layer. To the first order in the expansion parameter, the new term is a pure resistance, frequency independent, proportional to the thickness of the cell. From this result it follows that, in the series representation, the cell can be modeled as capacitance, taking into account the surface double layer, in series with a resistance, taking into account the bulk properties of the cell. If the diffusion coefficient of the positive and negative ions are different, the effective diffusion coefficient is the ambipolar diffusion.

In the case where the electrodes are non-blocking, the analysis has been performed by assuming that the conduction current through the electrodes is of ohmic type. In this case we have shown that in the dc limit the impedance of the cell is a pure resistance, due partially to the bulk and partially to the electrodes.

References

- [1] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [2] J. Ross Macdonald, *Phys. Rev.* 92 (1953) 4.
- [3] P.A. Cirkel, J.P.M. van der Ploeg, G.J.M. Koper, *Physica A* 235 (1997) 269.
- [4] L.D. Landau, E.I. Lifchitz, *Electrodynamique des Milieux Continus*, MIR, Moscou, 1969.
- [5] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [6] G. Barbero, A.L. Alexe-Ionescu, *Liq. Cryst.* 32 (2005) 943.
- [7] A. Golovnev, S. Trimper, *Phys. Lett. A* 374 (2010) 2886.
- [8] A. Golovnev, S. Trimper, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 114903.
- [9] A. Golovnev, S. Trimper, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 154902.
- [10] J.L. de Paula, J.A. da Cruz, E.K. Lenzi, L.R. Evangelista, *J. Electroanal. Chem.* 682 (2012) 116.
- [11] P. Santoro, J.L. de Paula, E.K. Lenzi, L.R. Evangelista, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 114704.
- [12] F. Ciuchi, A. Mazzulla, N. Scaramuzza, E.K. Lenzi, L.R. Evangelista, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 8773.
- [13] E.K. Lenzi, P.R.G. Fernandes, T. Petrucci, H. Mukai, H.V. Ribeiro, *Phys. Rev. E* 84 (2011) 041128.
- [14] R.R. Ribeiro de Almeida, F.S. Michels, V. Steffen, E.K. Lenzi, R.S. Zola, L.R. Evangelista, *Chem. Phys. Lett.* 588 (2013) 87.
- [15] J. Grasman, *Asymptotic Methods for Relaxation Oscillations and Applications*, Springer, 1987.
- [16] E.J. Hinch, *Perturbation Methods*, Cambridge Texts in Applied Mathematics, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [17] I. Lelidis, G. Barbero, *Phys. Lett. A* 343 (2005) 440.
- [18] G. Barbero, I. Lelidis, *Phys. Rev. E* 76 (2007) 051501.
- [19] G. Barbero, F. Batalioto, A.M. Figueiredo Neto, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 054102.
- [20] F. Batalioto, G. Barbero, A.M. Figueiredo Neto, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 104111.
- [21] H. Chang, G. Jaffe, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1071.
- [22] J. Ross Macdonald, D. Franceschetti, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 1614.
- [23] J. Ross Macdonald, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 495101.
- [24] G. Barbero, M. Scalerandi, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 084705.