

08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

EMPREGO DE UM ELEMENTO DE INDUTÂNCIA DISTRIBUÍDA PARA MODELAGEM DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Marco André Abud Kappel¹ – marco.kappel@cefet-rj.br

Iuri Bezerra de Barros² – iuribb@gmail.com

Ivan Napoleão Bastos² – inbastos@iprj.uerj.br

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – Cefet/RJ – Campus Nova Friburgo, Nova Friburgo, RJ, Brasil

² Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico – Nova Friburgo, RJ, Brasil

Resumo. *A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de sistemas eletroquímicos. A modelagem de dados de impedância envolve a identificação e o ajuste de um circuito elétrico fisicamente equivalente ao sistema em análise. Frequentemente, os diagramas de impedância experimentais apresentam uma dispersão nos arcos capacitivos, nestes casos, o uso do CPE (Constant Phase Element) melhora a capacidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. Por outro lado, a mesma dispersão pode ser encontrada em arcos indutivos, causando uma dificuldade similar no ajuste dos dados, embora seja muito menos investigado. O objetivo deste trabalho é demonstrar que o uso de um componente indutivo com funcionamento análogo ao CPE pode melhorar a modelagem da impedância de forma significativa. Inicialmente, o efeito da variação dos parâmetros do CPE foi investigado em circuitos simulados. Em seguida, um elemento foi sugerido para representar a indutância distribuída, e a variação de seus parâmetros foi avaliada de forma equivalente ao CPE. Por fim, um sistema que envolve arcos indutivos foi ajustado a três circuitos distintos: o primeiro, composto apenas pelos componentes clássicos; o segundo, utilizando um CPE no lugar do capacitor; e o terceiro empregando também o elemento de indutância distribuída (EID). Os resultados mostraram que o ajuste melhora consideravelmente quando ambos os elementos de dispersão são aplicados.*

Palavras-chave: *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Circuito Elétrico Equivalente, Elementos Distribuídos*

1. INTRODUÇÃO

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de sistemas eletroquímicos. A impedância é uma grandeza bem abrangente para se descrever um sistema eletroquímico, visto que, se medida em uma faixa suficientemente ampla de frequências, contém informação necessária para se determinar as características transientes do sistema. A modelagem de dados de impedância envolve a identificação e o ajuste de um circuito elétrico equivalente ao sistema físico em análise. Os circuitos têm a função de representar uma abstração das principais características do sistema estudado, proporcionando conclusões importantes sobre os processos envolvidos. Cada elemento utilizado no circuito deve possuir uma correspondência física dos processos eletroquímicos envolvidos. Uma resistência, por exemplo, pode representar a resistência do eletrólito da célula eletroquímica, enquanto um capacitor pode representar os processos capacitivos que ocorrem na dupla camada do eletrodo.

Em muitos casos, os diagramas de impedância apresentam uma dispersão nos arcos capacitivos (Córdoba-Torres et al., 2015). Nestes casos, o uso do CPE (*Constant Phase Element*) aumenta a capacidade do ajuste do modelo aos dados experimentais, permitindo uma interpretação mais precisa dos resultados experimentais.

De maneira similar, a mesma dispersão pode ser encontrada em arcos indutivos (Itagaki et al., 2002; Betova et al., 2002a), causando uma dificuldade no ajuste dos dados. O ajuste incorreto de um elemento indutor de um circuito também pode comprometer os resultados do ajuste para outros parâmetros importantes do circuito, como, por exemplo, a resistência de transferência de carga ou a capacitância da interface. Uma estimativa incorreta dos parâmetros equivalentes pode levar a previsões incorretas relacionadas à corrosão (Silverman, 1993).

A ausência na literatura de um componente relativo à indutância distribuída análogo ao que o CPE representa para a capacitância se mostra uma lacuna ainda a ser preenchida. Poucos trabalhos abordam este problema de forma objetiva, como é feito em Itagaki et al. (2002). Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo apresentar as vantagens da utilização de um elemento de indutância distribuída no ajuste de circuitos elétricos equivalentes especialmente em baixas frequências. Para isso, o ajuste de um sistema eletroquímico que apresenta arcos indutivos foi feito para três circuitos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Dados experimentais

No presente trabalho, o comportamento de impedância eletroquímica do aço inoxidável austenítico AISI 304, na região de potencial de transpassivação, foi investigado. O sistema eletroquímico avaliado neste estudo, assim como o procedimento para obtenção dos dados de impedância, são os mesmos descritos em Huang et al. (2004). Este sistema apresenta, na faixa de potencial de transpassivação, arcos indutivos em baixas frequências. Diversos estudos que investigam o mecanismo de dissolução por transpassivação precisam ajustar os dados a circuitos equivalentes que possuem elementos indutores (Behbahani et al., 2002; Betova et al., 2002b; Fattah et al., 2009). A indutância também está frequentemente presente em estudos envolvendo células de combustível (Dhirde et al., 2010) e a inibição de corrosão em soluções de ácido sulfúrico (Kissi et al., 2006). Algumas vezes, ainda, os arcos indutivos em baixas frequências também podem ser caracterizados como consequências de reações intermediárias,

como espécies adsorvidas no eletrodo (Orazem & Tribollet, 2008), sejam íons ou mesmo gases como H_2 .

No escopo deste trabalho, os dados de impedância obtidos no potencial -0,95 Vs ECS (eletrodo de calomelano saturado), na região de transpassivação, foram escolhidos para estudo. A solução utilizada foi de 1,0 mol/L de H_2SO_4 . Os dados experimentais podem ser encontrados na Figura 1, e não foram corrigidos para a área de $0,50 \text{ cm}^2$ pois isto não afeta o ajuste que constitui no foco do trabalho.

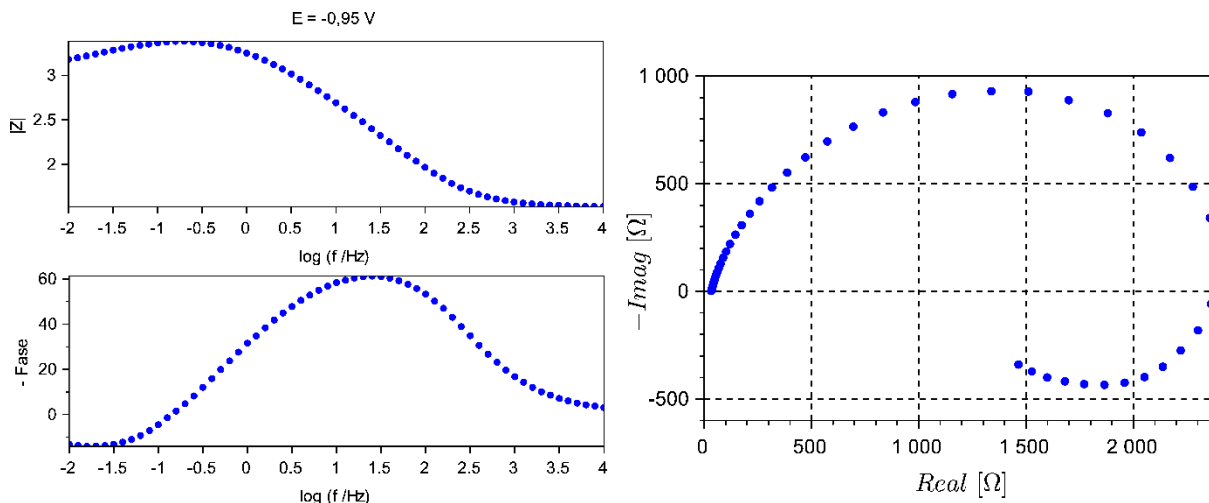


Figura 1 – Dados experimentais.

2.2 Elemento de Fase Constante

Dentre as principais características que podem ser extraídas dos dados de impedância, estão as constantes de tempo associadas ao sistema eletroquímico. Estas importantes constantes ocorrem em eletroquímica e em circuitos elétricos. Uma constante de tempo corresponde ao tempo necessário para que um capacitor alcance, aproximadamente, 63% de sua carga máxima. Em um bloco em que existam um capacitor e um resistor associados em paralelo, o valor da constante de tempo τ pode ser calculado diretamente pela Eq. (1).

$$\tau = RC$$

Em diagramas de Nyquist, a frequência característica pode ser identificada no ponto em que a parte imaginária da impedância atinge o seu valor máximo (Córdoba-Torres et al., 2013). Porém, existem casos em que mais de um arco pode ser observado nos dados de impedância, indicando a presença de mais de uma frequência característica. Quando muito próximas, estas frequências constituem um processo distribuído. Na Figura 2 é possível observar que a presença de dois blocos RC gera dois pontos de máximo local na parte imaginária, cada um correspondendo a uma frequência característica distinta. Na representação por diagrama de Bode, mais especificamente, no diagrama de fase é possível perceber que a presença de múltiplas frequências características tem como efeito o surgimento de uma região em que a fase se mantém aproximadamente constante. Este efeito é mais bem percebido para sistemas com constantes mais próximas e sobre uma faixa de frequência da ordem de uma década.

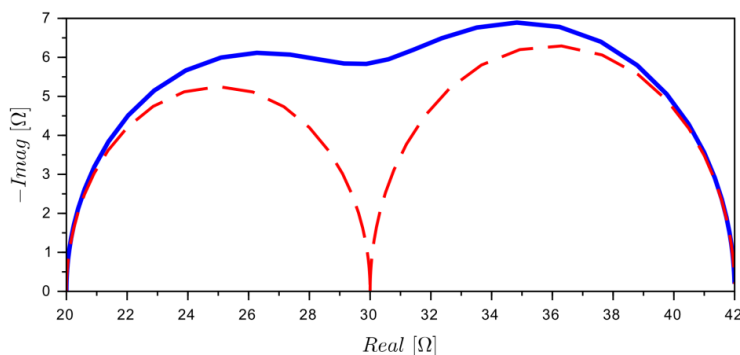


Figura 2 – Diagrama de Nyquist para um circuito com dois blocos RC. A curva em azul representa a impedância global do circuito, enquanto a curva vermelha tracejada mostra a presença das duas constantes de tempo.

A impedância experimental de muitos sistemas eletroquímicos tem este comportamento CPE. A dispersão na constante de tempo pode ser atribuída, na maioria das vezes, a características físicas do material, como sua rugosidade, composição química, distribuição da energia etc.

2.3 Elemento de Indutância Distribuída

Arcos indutivos estão presentes em diversos estudos de sistemas eletroquímicos. Nestes casos, as simulações de impedância frequentemente se afastam dos dados experimentais (Itagaki et al., 2002). Isso ocorre exatamente pelo fato de serem usados, apenas, componentes de indutância simples, como pode ser visto em Betova et al. (2002a).

Assim como acontece no caso da capacitância, um bloco composto por um indutor e um resistor associados em série também possui uma constante de tempo τ_L . Neste caso, ela corresponde ao intervalo de tempo entre o instante no qual a corrente começa a circular pelo indutor e o instante em que a corrente alcança 63% do valor final. Seu valor pode ser calculado diretamente pela Eq. (2).

$$\tau_L = \frac{L}{R}$$

Em diagramas de Nyquist, a frequência característica de um bloco RL pode ser identificada no ponto em que a parte imaginária da impedância atinge o seu valor mínimo. Porém, em sistemas reais, mais de um arco indutivo pode estar presente, caracterizando a presença de mais de uma frequência característica, constituindo um processo de indutância distribuída. Assim como no caso do CPE, os fenômenos físicos ou reações podem ter constantes de tempo distribuídas, ou então distintas, mas próximas. Especialmente em baixas frequências, onde a dispersão é maior, os arcos indutivos podem apresentar esta característica distribuída. Outro aspecto que poderia induzir esta dispersão poderia ser o não recobrimento de toda a superfície da espécie adsorvida. Assim, estes efeitos poderiam, em tese, ser representados por um elemento específico, aqui denominado elemento de indutância distribuída (EID). A impedância definida para este elemento é mostrada na Tabela 1. Os parâmetros do EID são D e β , à semelhança do adotado para o CPE.

Tabela 1 – Símbolo e impedância do EID.

Símbolo	Impedância
EID	$Z_{EID} = D(j\omega)^\beta$

Um exemplo do efeito da variação do expoente β em um circuito comumente adotado em estudos que envolvem arcos indutivos (Figura 3) pode ser visto nas Figuras 4 e 5. Nelas, é possível notar que quando o β é igual a 1, o EID reflete o comportamento de uma simples indutância. Já para valores menores de β , o sistema comporta-se cada vez mais resistivamente, perdendo suas características de indutância. Percebe-se que o efeito é similar ao do parâmetro α do CPE, mas refletido para a indutância. A linha tracejada da Figura 4 representa a frequência característica para o caso em que β é igual a 1. Embora o comportamento indutivo possa não ocorrer em resultados reais, o diagrama capacitivo sempre está presente nos sistemas reais, pois a dupla camada ou o filme presente responde por este comportamento, e por isto deve estar representada no circuito equivalente.

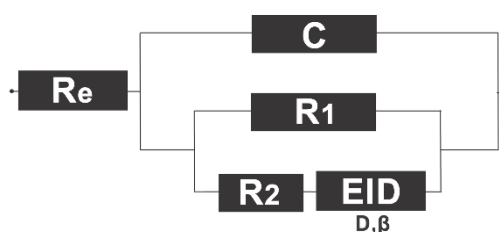


Figura 3 – Circuito elétrico comumente utilizado para ajustar sistemas em potencial de transpassivação ou de dissolução.

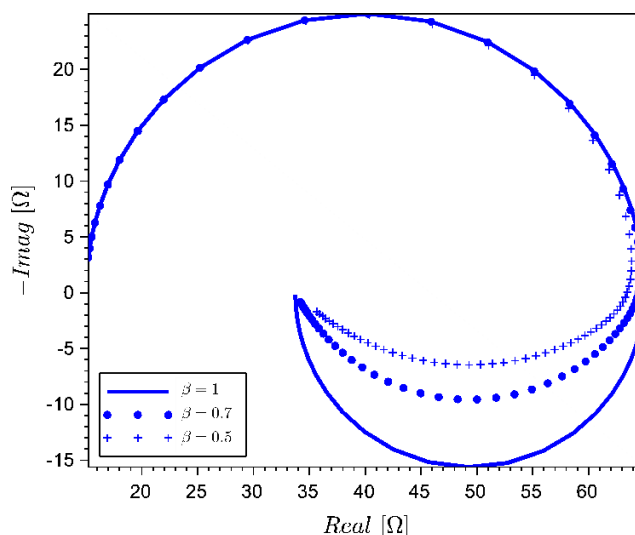


Figura 4 – Diagrama de Nyquist do circuito com um EID em vez da indutância.

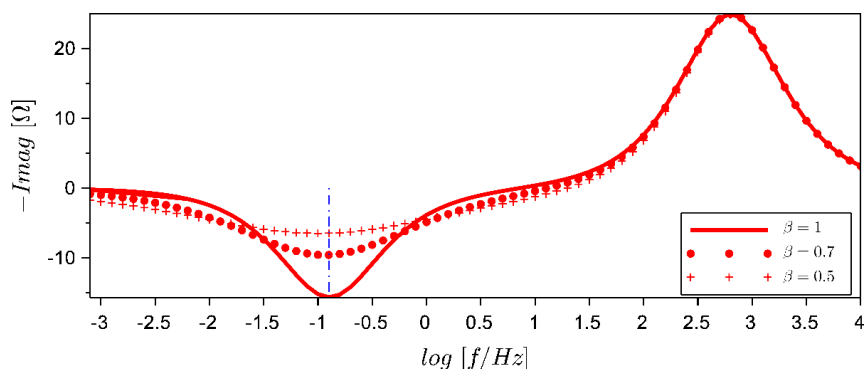


Figura 5 – Parte imaginária da impedância vs. log frequência, no circuito com um DIE no lugar da indutância.

2.4 Regressão Complexa Não-Linear

Para demonstrar o efeito do uso do EID no ajuste de circuitos elétricos equivalentes, os dados experimentais de impedância foram ajustados a três distintos circuitos: o primeiro, composto apenas pelos componentes clássicos (caso I); o segundo, utilizando um CPE no lugar do capacitor (caso II); e o terceiro, utilizando, além disso, o componente de indutância distribuída (caso III). Os circuitos são mostrados na Figura 6.

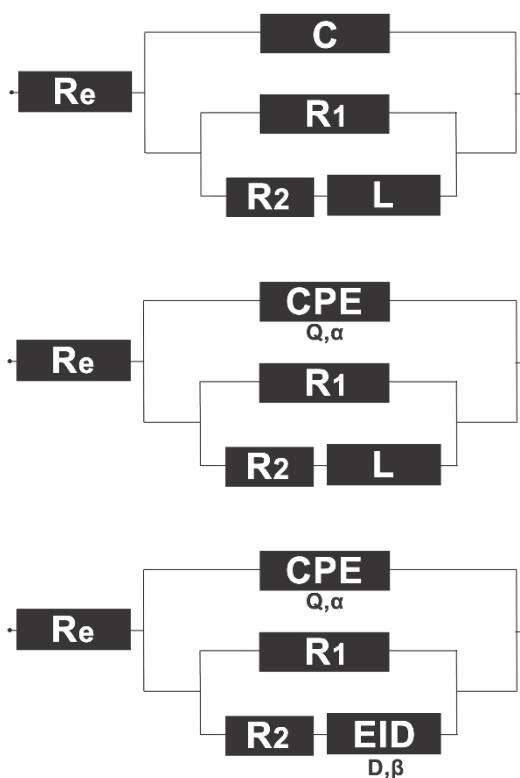


Figura 6 – Circuitos usados neste trabalho para os casos I (a), II (b) e III (c).

Levando em consideração a estrutura não-linear do modelo utilizado e o fato de que a impedância eletroquímica é uma grandeza de natureza complexa, é necessário aplicar uma técnica de Regressão Complexa Não-Linear para a estimação dos parâmetros do circuito elétrico equivalente. Para realizar o ajuste, o procedimento descrito em Kappel et al. (2017) foi seguido. O método estocástico de otimização Evolução Diferencial, em sua variação

DE/rand/1/bin (Storn & Price, 1997), foi aplicado e repetido 100 vezes para cada um dos três casos, de forma a conferir validade estatística aos resultados. A função objetivo utilizada para calcular a fitness no problema foi a mostrada na Eq. (3).

$$f_{obj}(\omega) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{(Z_{real}^{exp}(\omega) - Z_{real}^{sim}(\omega))^2}{\sigma_{real}^2} + \frac{(Z_{imag}^{exp}(\omega) - Z_{imag}^{sim}(\omega))^2}{\sigma_{imag}^2} \right)$$

onde ω é a frequência aplicada, Z_{real}^{exp} e Z_{imag}^{exp} são as partes real e imaginária da impedância experimental, respectivamente, enquanto Z_{real}^{sim} e Z_{imag}^{sim} são suas simulações correspondentes. n é o número de frequências, σ_{real}^2 e σ_{imag}^2 são as variâncias de cada ponto de medição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 11-a mostra os dados experimentais e a melhor simulação obtida para o caso I. Percebe-se que, por serem utilizados apenas capacitores e indutores clássicos, os arcos capacitivos e indutivos possuem formas de semicírculos perfeitos, o que não permite um ajuste correto aos dados. A figura 12-a revela o erro relativo percentual encontrado para o ajuste do caso I. É possível ver que o erro é alto, principalmente em altas frequências. Neste caso, o ajuste é prejudicado, principalmente, no arco capacitivo, devido a não utilização do CPE.

A figura 7-b apresenta os dados experimentais e a melhor simulação obtida para o caso II. Devido à maior flexibilidade do CPE, o arco capacitivo está melhor ajustado. Já a simulação do arco indutivo ainda possui a forma de semicírculo perfeito, o que não permite o melhor ajuste aos dados experimentais, que claramente apresentam uma dispersão. A figura 8-b mostra o erro relativo percentual encontrado para o caso II. É possível ver que a grandeza do erro diminuiu significativamente em todas as frequências, mas ainda atinge picos em baixas frequências, exatamente pela falta de um elemento que melhor represente a indutância distribuída.

A figura 7-c expõe os dados experimentais e a melhor simulação obtida para o caso III. Devido à maior flexibilidade do EID, o arco indutivo está melhor ajustado. Isso contribuiu, além disso, para um ajuste ainda melhor do arco capacitivo. A figura 8-c mostra o erro relativo percentual encontrado para o caso III. A presença do CPE e do EID possibilitam um ajuste superior aos dos casos anteriores. Verifica-se que o erro diminuiu em todas as frequências.

A Tabela 2 mostra os valores estimados para os parâmetros dos circuitos, para os três casos. É possível perceber que valores distintos também foram encontrados para os parâmetros resistivos. Como os resultados simulados pelo circuito do caso III se aproximam muito mais dos dados experimentais que nos outros casos, pode-se concluir que os valores encontrados para todos os parâmetros também são mais próximos do valor medido. Assim, os parâmetros resistivos do circuito podem ser utilizados com maior confiança para previsões eletroquímicas e de corrosão. O Caso III tem ainda uma menor dispersão e ela está mais centrada em termos de frequência que os demais circuitos equivalentes aqui considerados.

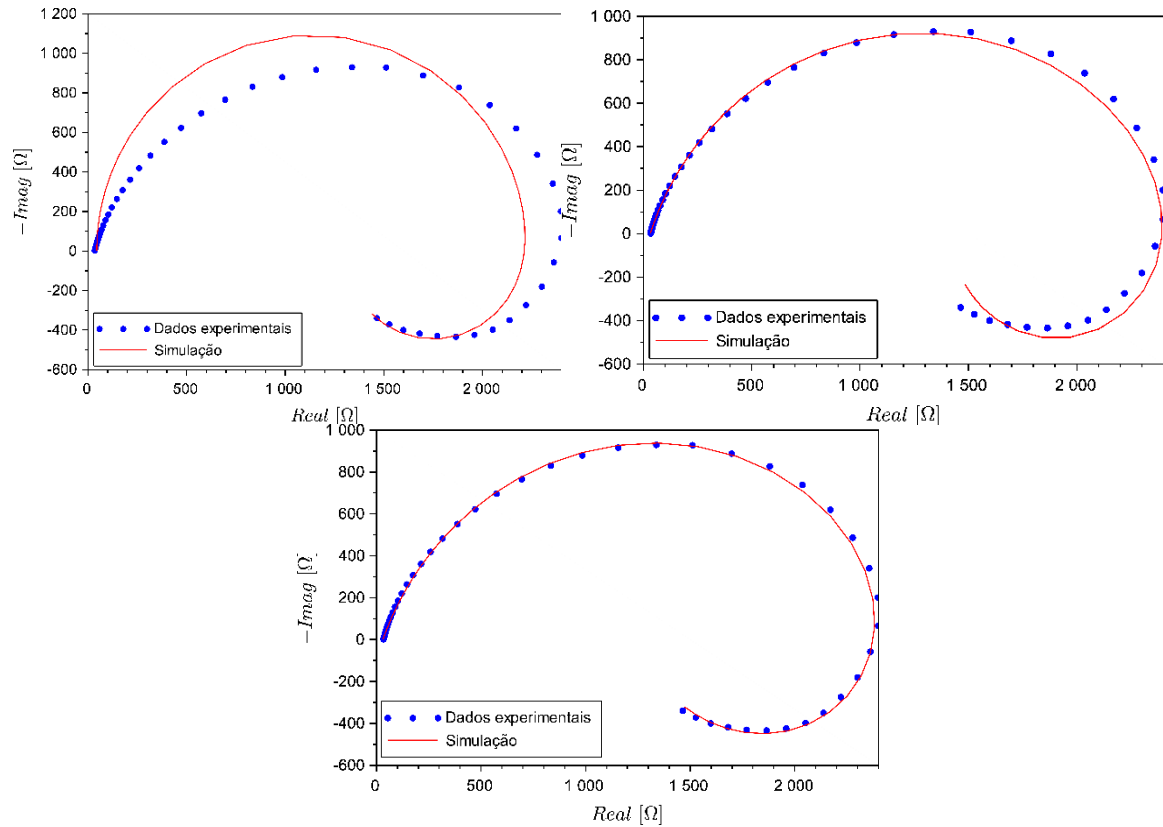


Figura 7 – Dados experimentais e simulações feitas com os melhores ajustes dos casos I (a), II (b) e III (c).

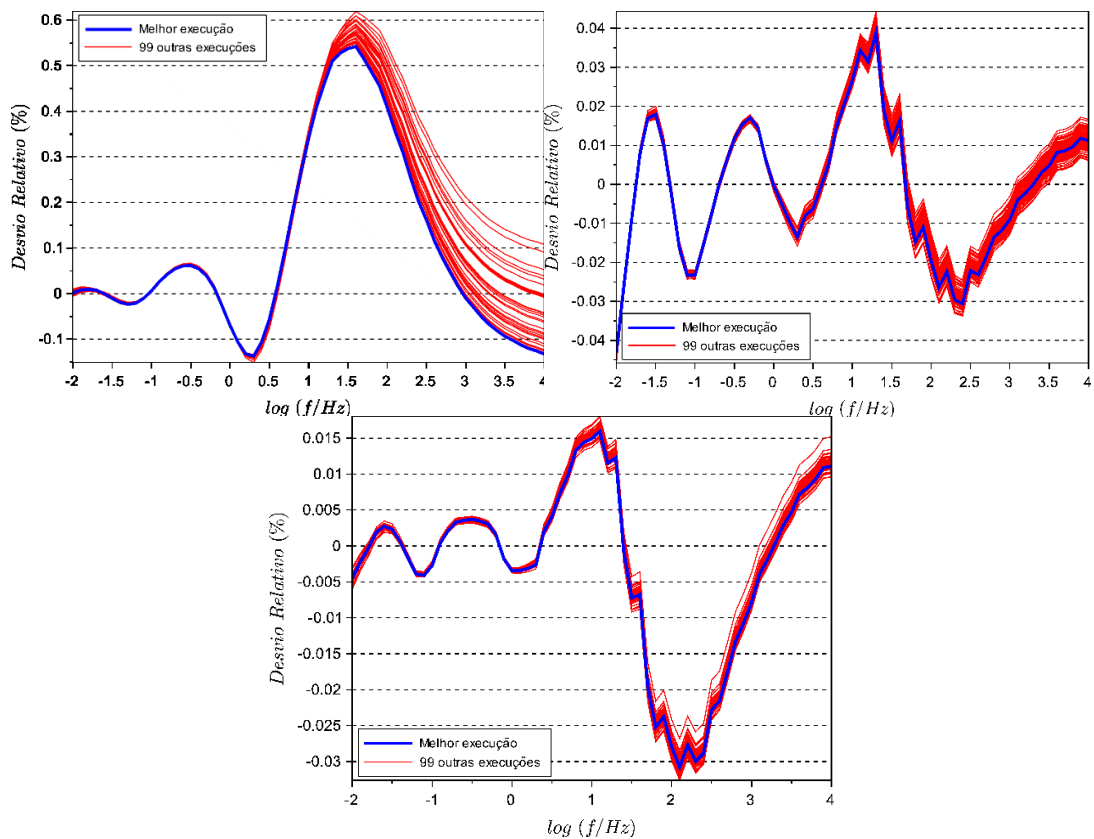


Figura 8 – Erro relativo percentual do ajuste referente aos casos I (a), II (b) e III (c).

Tabela 2 – Parâmetros estimados e erros associados. Área da amostra não considerada.

	CASO I	CASO II	CASO III
$R_e (\Omega)$	43,8 ± 3,7	32,2 ± 0,2	30,9 ± 0,1
$C_{dl} (\mu F)$	39,9 ± 0,2	-	-
$Q (\mu F)$	-	71,3 ± 0,2	78,2 ± 0,1
α	-	0,80 ± 6×10 ⁻⁴	0,78 ± 4×10 ⁻⁴
$R_1 (\Omega)$	2184,5 ± 2,9	2534,3 ± 2,5	2724,1 ± 3,5
$R_2 (\Omega)$	2981,5 ± 27,3	3102,3 ± 9,4	2181,3 ± 13,2
$L (kH)$	33,3 ± 0,34	20,7 ± 0,09	-
$D (kH)$	-	-	13,4 ± 0,08
β	-	-	0,780 ± 0,002

Para comparar o efeito da melhora do ajuste como um todo, a Tabela 3 mostra os valores de fitness encontrados nos melhores casos para os três circuitos, calculados pela Eq. (3).

Tabela 3 – Melhores fitness encontradas para cada caso.

Fitness	Melhor	Pior	Média	σ
CASO I	99.840,639	114.374,79	100.022,62	2.490,5754
CASO II	4.775,4716	4.807,9304	4.774,5917	4,8659028
CASO III	1.321,8668	1.359,2595	1.321,8258	5,3696638

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, um elemento foi proposto para compor os circuitos elétricos equivalentes quando o sistema eletroquímico apresenta arcos indutivos que desviam do formato de semicírculos perfeitos. Por meio do estudo de três casos distintos, o efeito da introdução deste componente pôde ser investigado. A substituição de uma indutância pelo EID teve, por consequência direta, uma melhora considerável do ajuste. Esta melhora tem como efeito imediato uma estimativa mais acurada dos parâmetros do circuito, permitindo simulações e previsões mais condizentes com os dados experimentais.

Contudo, estudos adicionais são necessários para aprofundar os impactos e significados físicos da introdução deste novo componente. Apesar de possibilitar um ajuste notoriamente superior, o uso do EID, assim como já era o caso para o CPE, deve ser feito com a devida justificativa física, visto que, em princípio, seu uso indevido pode obscurecer elementos que podem representar importantes características do sistema.

REFERÊNCIAS

- Behbahani, K. M., Pakshir, M., Abbasi, Z., Najafisayar. P.,(2015), *Damage mechanism at different transpassive potentials of solution-annealed 316 and 316l stainless steels*, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Volume 22, Number 1, Page 45-51.
- Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., Makela, K., Pohjanne, P., Saario, T. (2002a), *The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels II. Effect of pH and solution anion on the kinetics*, Corrosion Science, 44, 2699–2723.
- Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., Makela, K., Pohjanne, P., Saario, T. (2002b), *The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure*, Corrosion Science, 44, 2675–2697.
- Brug, G.J.; Van Den Eeden, A.L.G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J.H. (1984), *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 176, p. 275-295.

- Córdoba-Torres, P.; Mesquita, T. J.; Nogueira, R. P. (2013), *Toward a better characterization of constant-phase element behavior on disk electrodes from direct impedance analysis: Methodological considerations and mass transport effects*, *Electrochimica Acta*, v. 92, p. 323-334.
- Córdoba-Torres, P.; Mesquita, T. J.; Nogueira, R. P. (2015), *On the Relationship between the Origin of Constant-Phase Element Behavior in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrode Surface Structure*, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119 (8), pp 4136–4147.
- Ching-An Huang, Yau-Zen Chang, S.C. Chen, (2004), *The electrochemical behavior of austenitic stainless steel with different degrees of sensitization in the transpassive potential region in 1 M H₂SO₄ containing chloride*, *Corrosion Science*, 46, 1501–1513.
- Dhirde, A. M., Dale, N. V., Salehfar, H., Mann, M. D., Han, T.H. (2010), *Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy*, *IEEE Transactions On Energy Conversion*, Vol. 25, No. 3, 778 – 786.
- Fattah-alhosseini, A., Saatchi, A., Golozar, M.A., Raeissi, K. (2009), *The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel*, *Electrochimica Acta*, 54, 3645–3650
- Fricke, H. (1932), *The Theory of Electrolytic Polarization*, *Philosophical Magazine*, v. 14, p. 310-318.
- Itagaki, M., Taya, A., Watanabe, K., Noda, K. (2002), *Deviations of Capacitive and Inductive Loops in the Electrochemical Impedance of a Dissolving Iron Electrode*, *Analytical Sciences*, Vol. 18, 641-644.
- Kappel, M. A. A., Peixoto, F.C., Platt, G. M., Domingos, R. P., Bastos, I. N. (2017), *A study of equivalent electrical circuit fitting to electrochemical impedance using a stochastic method*, *Applied Soft Computing*, v. 50, p. 183–193.
- Kissi, M., Bouklah, M., Hammouti, B., Benkaddour, M. (2006), *Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution*, *Applied Surface Science*, 252, 4190–4197
- Orazem, M. E.; Tribollet, B. (2008), *“Electrochemical impedance spectroscopy”*. John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Silverman, D.C. (1993), *Corrosion prediction in complex environments using electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta* 38, 2075–2078.
- Storn, R.; Price, K. (1997), *Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces*, *Journal of Global Optimization*, v. 11, p. 341–359.

USE OF A DISTRIBUTED INDUCTANCE ELEMENT FOR ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE MODELING

Abstract. *Electrochemical impedance spectroscopy is a widely used technique in the characterization of electrochemical systems. The impedance data modeling involves the identification and fitting of an electrical circuit equivalent to the system under analysis. Often, the impedance diagrams present a dispersion in the capacitive arcs. In these cases, the use of the CPE (Constant Phase Element) greatly improves the ability of the model to fit the experimental data. On the other hand, the same dispersion can be found in inductive arcs, causing a similar difficulty in data fitting. The objective of this work is to demonstrate that the use of an inductive component with an operation similar to CPE can significantly improve impedance modeling. Initially, the effect of the variation of the CPE parameters was investigated. Then, an element was suggested to represent the distributed inductance (DIE), and its variation was evaluated. Finally, a system involving inductive arcs was fitted to three distinct circuits: the first composed only by classical components; the second using a CPE in place of the capacitor; and the third using, in addition, the distributed inductance component. The results showed that the adjustment improves considerably when both dispersion elements are applied.*

Keywords: *Electrochemical Impedance Spectroscopy, Equivalent Electrical Circuit, Distributed Elements*