

اثر امپدانس الکتروود مرجع بر امپدانس الکتروود کار در مطالعات بازدارندگی خوردگی

محمد مهدویان احدی

استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۹/۲۰

چکیده

در این تحقیق اثر احتمالی امپدانس الکتروود مرجع بر امپدانس الکتروود کار مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور سامانه‌های مختلف الکتروود/الکتروولیت با امپدانس‌های مختلف همراه با الکتروودهای مرجع با امپدانس مختلف مورد آزمایش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) قرار گرفت. در آزمایشات، محدوده امپدانس الکتروودهای کار ۱ و ۱۰ کیلو اهم - سانتی‌متر مربع و محدوده امپدانس الکتروودهای مرجع در محدوده ۱ تا ۱۰ کیلو اهم بوده است. نتایج نشان داد، الکتروود مرجع با بیشترین امپدانس در برخی از الکتروودهای کار می‌تواند منجر به انحراف از طیف امپدانس واقعی در محدوده فرکانسی بالا یا پایین گردد که این موضوع در مطالعات بازدارندگی خوردگی بسیار حائز اهمیت است.

واژه‌های کلیدی: اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، امپدانس الکتروود مرجع، امپدانس الکتروود کار.

The Reference Electrode Impedance Effect on the Impedance of the Working Electrode in Corrosion Inhibition Studies

M. Mahdavian

Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 17-02-2014

Accepted: 28-06-2014

Available online: 11-12-2014

Abstract

This work intends to study the possible effect of reference electrode impedance on the working electrode impedance. For this purpose, various electrode/electrolyte systems were examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using reference electrodes having different impedance. In the experiments, working electrode impedance were around 1 and 10 kohm.cm²; and the reference electrode impedance were in the range of 1-10 kohm. The results showed that utilizing reference electrode with highest impedance resulted in distortion from actual impedance spectra in high or low frequency region which is of particular importance for corrosion inhibition studies. J. Color Sci. Tech. 8(2014), 229-235©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Electrochemical impedance spectroscopy, Reference electrode impedance, Working electrode impedance.

۱- مقدمه

جداکننده، هرچه که باشد، وظیفه‌اش اتصال یونی بین دو الکترولیت مورد اشاره است. بسته به طراحی صورت گرفته در ساخت الکترود مرجع یا بسته به نحوه کار با یک الکترود مرجع در آزمایشگاه مقاومت یونی این جداکننده می‌تواند بالا باشد یا طی زمان به سبب بسته شدن منافذ آن افزایش یابد.

امپدانس الکترود مرجع اثر قابل توجهی در میزان جریان پاسخ سل آزمون دارد. امپدانس بالای الکترود مرجع نه تنها زمان پاسخ در آزمون‌های الکتروشیمیایی را طولانی می‌کند بلکه می‌تواند منجر به تاثیرپذیری بیشتر سامانه تحت مطالعه از اغتشاش‌های^{۱۱} محیطی، خصوصاً اغتشاشات خطوط برق گردد [۱۰]. همچنین گزارش شده است که امپدانس الکترود کار در محدوده فرکانسی بالا (۱ MHz تا ۱۰ kHz) [۱۱] و پایین (پایین‌تر از ۱ Hz) [۱۲] شدیداً تحت تاثیر امپدانس الکترود مرجع است. در برخی مقالات حتی ظهور حلقه‌های ظرفیتی^{۱۲} و حلقه القایی^{۱۳} غیرواقعی در طیف امپدانس در فرکانس‌های پایین به امپدانس غیرایده‌آل الکترود مرجع ارتباط داده شده است [۱۳، ۱۴]. امپدانس الکترود مرجع وقتی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند که بزرگ‌تر از امپدانس ورودی دستگاه باشد، چرا که افت پتانسیل در مسیر الکترود مرجع غیرقابل صرف‌نظر کردن است [۱۵، ۱۴] و از این رو پتانسیل اضافی^{۱۴} اعمال شده برابر پتانسیل اضافی واقعی نیست [۱۵، ۱۶]. عوامل مختلفی می‌تواند منجر به افزایش امپدانس الکترود مرجع شوند که از آن جمله می‌توان رسوب نمک‌های الکترولیت، که منجر به افزایش LJP نیز می‌گردند [۱۰]، استفاده از مویینه لاگین^{۱۵} و پروب‌های نقطه‌ای^{۱۶} که برای اندازه‌گیری پتانسیل از نزدیکی سطح الکترود کار مورد استفاده قرار می‌گیرد را نام برد [۱۷، ۱۰].

روش‌هایی برای کاهش اغتشاش‌ها و کاهش امپدانس الکترود مرجع توصیه شده است، که از جمله می‌توان استفاده از الکترود مرجع هیدروژن [۱۸] و الکترود مرجع دوتایی^{۱۷} [۱۰] که شامل میله پلاتینی موازی شده با الکترود مرجع است را نام برد. گزارش شده است که استفاده از یک خازن با ظرفیت بالا (مثلاً ۴ و حتی ۱۰۰۰ میکروفاراد) بین یک الکترود پلاتین و الکترود مرجع موازی نتایج مشابه با الکترود مرجع با امپدانس پایین دارد [۱۱، ۱۹].

هدف از این تحقیق بررسی اثر احتمالی امپدانس الکترود مرجع بر طیف امپدانس اندازه‌گیری شده برای الکترود کار است. بدین منظور سامانه‌های مختلف الکترود/الکترولیت با امپدانس‌های مختلف همراه با

استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی در ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی سامانه‌های خوردگی بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. آزمون‌هایی نظیر پلاریزاسیون خطی^۱ [۱] و چرخه‌ای^۲ [۲]، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۳ (EIS) [۳، ۴] و اندازه‌گیری نویز الکتروشیمیایی^۴ [۵] از جمله این آزمون‌های پر کاربرد می‌باشند. آزمون EIS به لحاظ توانایی در شبیه‌سازی فرآیند خوردگی توسط مدار الکتریکی معادل، اهمیت خاصی در بررسی عملکرد بازدارنده‌های خوردگی، رفتار فعال- غیرفعال فلزات، سامانه‌های پوششی آلی یا معدنی دارا می‌باشد. نحوه انجام آزمایشات مبتنی بر پلاریزاسیون سطح چه به طریق پتانسیل ثابت^۵ و چه به طریق جریان ثابت^۶ غالباً از طریق سامانه سه الکترودی، الکترود مرجع، الکترود کار و الکترود کمکی صورت می‌گیرد [۶]. اطمینان از عملکرد الکترودها پیش از انجام آزمایشات بسیار حائز اهمیت است چرا که می‌تواند نتایج به دست آمده را به کلی تحت تاثیر قرار دهد.

الکترودهای مرجع جهت سنجش اختلاف پتانسیل آنها با نمونه کار در آزمون‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترودهای مرجع متداول نظیر نقره/کلرید نقره، کالومل و مس/سولفات مس بسیار پرکاربرد تر از الکترود مرجع هیدروژن می‌باشند چرا که خطرات ناشی از انفجار ناشی از هیدروژن را همراه ندارند [۷]. غلظت الکترولیت مورد استفاده در این الکترودها مطابق رابطه نرنست^۷ در پتانسیل آنها نقش تعیین کننده دارد. علاوه بر پتانسیل الکترود/الکترولیت، اختلاف پتانسیل دیگری نیز در محل تماس الکترولیت الکترود مرجع و الکترولیت تحت آزمایش که الکترود کار در آن قرار دارد نیز به واسطه اختلاف فعالیت دو الکترولیت برقرار می‌گردد که به پتانسیل نقطه اتصال مایع^۸ یا LJP شناخته می‌شود [۸]. در صورتی که LJP در مقایسه با پتانسیل الکترود مرجع زیاد باشد می‌تواند منجر به خطا در اندازه‌گیری پتانسیل الکترود کار نماید. نشت الکترولیت الکترود مرجع به الکترولیت تحت آزمایش و برعکس نیز می‌تواند اندازه‌گیری پتانسیل را مخدوش کند که برای جلوگیری از آن از پل‌های الکترولیتی^۹ و سدکننده‌های هادی^{۱۰} بهره گرفته می‌شود [۹]. به این ترتیب الکترولیت الکترود مرجع با یک غشا یا یک پل الکترولیتی (پل نمکی) از الکترولیت تحت آزمون جدا می‌شود. این

- 1- Linear polarization
- 2- Cyclic polarization
- 3- Electrochemical impedance spectroscopy
- 4- Electrochemical noise measurement
- 5- Potentiostat
- 6- Galvanostat
- 7- Nernst equation
- 8- Liquid junction potential
- 9- Electrolyte bridge
- 10- Conductive stoppers

- 11- Noise
- 12- Capacitive loop
- 13- Inductive loop
- 14- Overpotential
- 15- Luggin capillary
- 16- Point probe
- 17- Dual reference electrode

چهار نوع محیط مختلف برای الکتروود فولاد نرم جهت بررسی اثر امپدانس الکتروود مرجع بر پاسخ فرکانسی الکتروود/الکتروولیت استفاده شد. در این آزمون‌ها سیم‌های اتصالی به دستگاه به الکتروودهای متناظر اتصال داده شدند و آزمون‌ها در دامنه فرکانسی ۱۰ kHz تا ۱۰ mHz با دامنه اغتشاشی ۱۰ mV (قله به قله) انجام شد. سامانه‌های الکتروود/الکتروولیت مورد آزمون شامل (الف) فولاد نرم بدون پوشش در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی یک بازدارنده خوردگی آلی با غلظت ۰.۱ میلی مولار، (ب) فولاد نرم بدون پوشش در محلول کلرید سدیم ۰.۳٪ حاوی یک بازدارنده خوردگی معدنی با غلظت ۰.۲ میلی مولار بوده است. برای اطمینان از عدم تاثیر توالی زمان اندازه‌گیری بر امپدانس الکتروودها اندازه‌گیری پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری انجام شد چرا که این زمان بسیار بیشتر از زمانی است که برای جذب کامل و عملکرد بازدارندگی این مواد نیاز است. لازم به توضیح است که در اغلب مطالعات بازدارندگی در محلول‌های اسیدی جذب در حداکثر ۶ ساعت کامل می‌شود و بعد از زمان است که مطالعات ترمودینامیکی جذب قابل انجام است، این درحالی است که در محلول‌های خنثی عمولا این زمان ۲۴ ساعت است و طی این زمان است که تشکیل فیلم‌های کمپلکس بازدارنده بر روی سطح تقریبا تکمیل می‌گردد. در زمان‌های یاد شده عملا وابستگی امپدانس به توالی زمان اندازه‌گیری با حداکثر یک ساعت برای اندازه‌گیری امپدانس چهار الکتروود مرجع تقریبا ناچیز است.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- امپدانس الکتروود مرجع

شکل ۲ نمودار بد^۲ حاصل از الکتروودهای مرجع را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود الکتروودهای مرجع ۱ تا ۳ امپدانس مشابه در حدود ۴۰۰۰ اهم دارند و اختلاف فاز برای دو الکتروود ۱ و ۲ در محدوده فرکانس اندازه‌گیری در حد صفر است که نشان می‌دهد رفتار غالب این الکتروودها مقاومتی^۳ است. برای الکتروود مرجع شماره ۳، در محدوده پایین از فرکانس اندازه‌گیری افزایش اندک اختلاف فاز مشاهده می‌شود. این درحالی است که الکتروود مرجع شماره ۴، امپدانس به مراتب بالاتری (به صورت متوسط ۱۶۰۰۰ اهم) نسبت به سه الکتروود دیگر نشان می‌دهد و مقادیر زاویه فاز نیز برای آن به طور قابل توجهی حکایت از رفتار نزدیک به ظرفیتی^۴ این الکتروود دارد.

الکتروودهای مرجع با امپدانس مختلف توسط آزمون EIS مورد مقایسه قرار گرفتند.

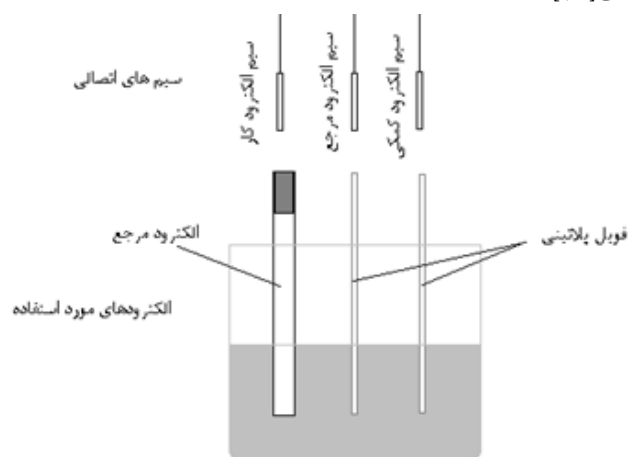
۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

از آب مقطر بدون یون، اسید کلریدریک ۳۷٪ شرکت مرک و کلرید سدیم شرکت دکتر مجلی برای ساخت محلول‌های آزمون استفاده شد. از ورق فولادی st37 به عنوان الکتروود کار در آزمون‌های الکتروشیمیایی بهره گرفته شد. از مخلوط موم و کلوپونی برای پوشاندن کناره‌های محل آزمون، لبه‌ها و پشت نمونه فولادی استفاده شد.

۲-۲- روش کار

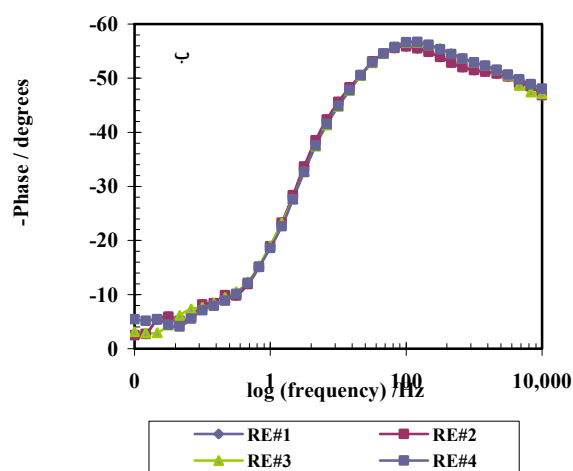
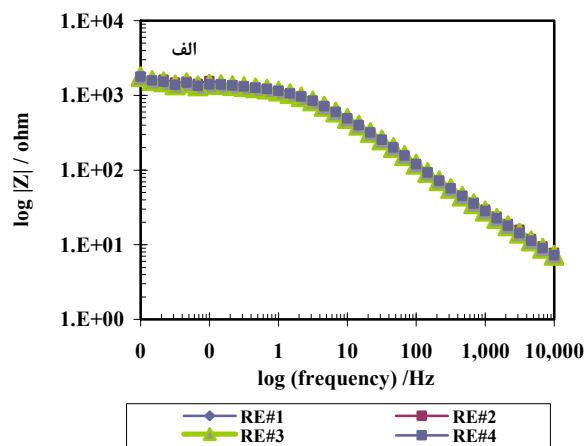
جهت تعیین امپدانس الکتروودهای مرجع از آزمون EIS با آرایش الکتروودها مطابق شکل ۱ استفاده شد. آزمون توسط دستگاه ایویوم^۱ در محدوده فرکانسی ۵ kHz تا ۱۰۰ Hz با دامنه اغتشاشی ۱۰ mV (قله به قله) [۲۰] در محلول کلرید سدیم ۰.۳٪ انجام شد. از آنجا که امپدانس الکتروود مرجع می‌بایست اندازه‌گیری شود این الکتروود به سیم الکتروود کار از دستگاه متصل شده است. همچنین از آنجا که قرارداد یک الکتروود مرجع دیگر (که خود دارای امپدانس است و ممکن است رفتار ظرفیتی نیز داشته باشد) اثر غیرقابل محاسبه در اندازه‌گیری امپدانس الکتروود مرجع تحت آزمون دارد، از این رو به جای الکتروود مرجع یک الکتروود کمکی دیگر (پلاتین) به سیم الکتروود مرجع دستگاه متصل شده است. چیدمان الکتروودها در این تحقیق مطابق چیدمان توصیه شده تولیدکنندگان الکتروود مرجع انجام شده است [۲۰].



شکل ۱: شمای سل آزمون EIS برای اندازه‌گیری امپدانس الکتروود مرجع.

2- Bode plot
3- Resistive
4- Capacitive

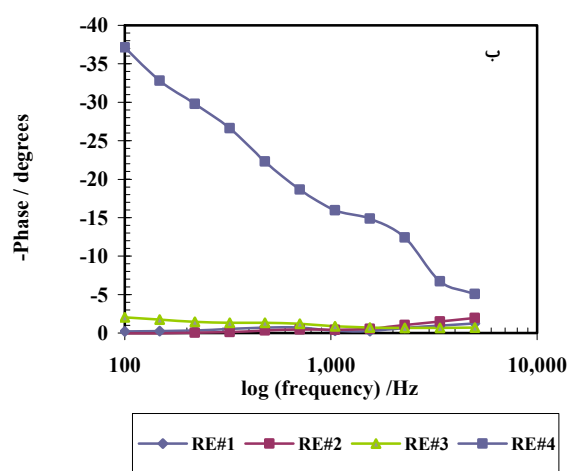
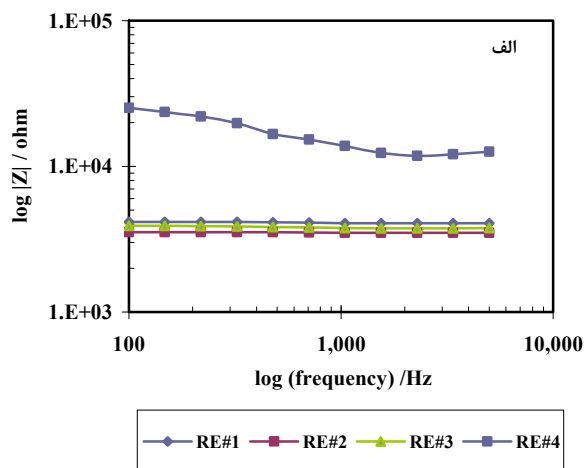
1- Ivium Compactstat



شکل ۳: طیف امپدانس الکتروشیمیایی فولاد نرم بدون پوشش در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی یک بازدارنده خوردگی آلی با غلظت ۰.۱ میلی مولار با چهار الکتروود مرجع.

همان طور که نمودارهای شکل ۳ نشان می‌دهند اختلاف عمده‌ای در نتایج به دست آمده از طیف امپدانس الکتروشیمیایی با الکتروودهای مرجع با امپدانس مختلف وجود ندارد. همه نمودارها رفتار تک ثابت زمانی نشان می‌دهند که مربوط به فرآیند خوردگی است و همه نمودارها به لحاظ امپدانس در فرکانس پایین، فرکانس نقطه شکست، بیشینه اختلاف فاز و فرکانس بیشینه اختلاف فاز رفتار مشابه نشان می‌دهند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت برای امپدانس‌های پایین الکتروودکار، در محدوده ۱۰۰۰ اهم، اختلاف امپدانس الکتروود مرجع بر روی نتایج آزمون تاثیرگذار نمی‌باشد.

طیف امپدانس فولاد نرم بدون پوشش در محلول کلرید سدیم ۰.۳٪ حاوی یک بازدارنده خوردگی معدنی با غلظت ۰.۲ میلی مولار با چهار الکتروود مرجع در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: نمودار بد حاصل از الکتروودهای مرجع.

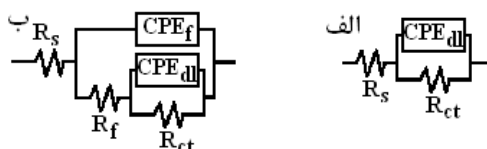
رفتار نزدیک به ظرفیتی الکتروود مرجع شماره ۴ این احتمال را در اندازه‌گیری امپدانس الکتروودکار قوت می‌دهد که در صورت بالا بودن امپدانس الکتروود کار جریان به جای عبور از مدار شامل المان‌های الکتروود مرجع از خازن تشکیل شده بین الکتروود مرجع و الکتروودکار عبور کند. اثر رفتار نزدیک به ظرفیتی الکتروود مرجع شماره ۴ بر امپدانس الکتروود کار در قسمت ۲.۳ مورد بحث قرار گرفته است.

۳-۲- امپدانس الکتروودهای کار

سامانه الکتروود/الکتروودی مورد استفاده شامل (الف) فولاد نرم بدون پوشش در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی یک بازدارنده خوردگی آلی با غلظت ۰.۱ میلی مولار، (ب) فولاد نرم بدون پوشش در محلول کلرید سدیم ۰.۳٪ حاوی یک بازدارنده خوردگی معدنی با غلظت ۰.۲ میلی مولار بوده است.

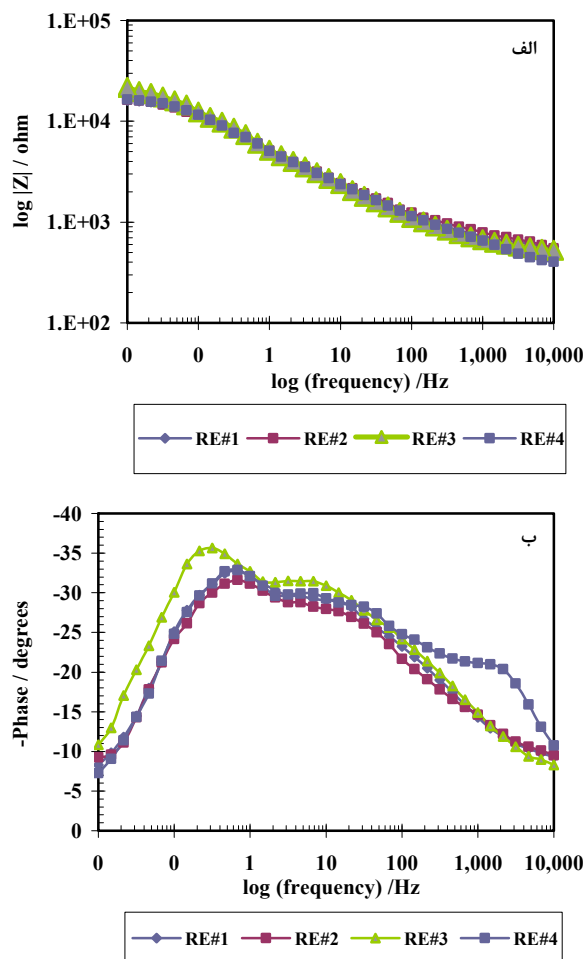
طیف امپدانس فولاد نرم بدون پوشش در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی یک بازدارنده خوردگی آلی با غلظت ۰.۱ میلی مولار با چهار الکتروود مرجع در شکل ۳ نشان داده شده است.

بالا را تایید می‌کند [۱۴، ۱۳]. نتایج این سری از آزمون‌ها نشان می‌دهند اختلاف عمده‌ای در نتایج بدست آمده از طیف امپدانس الکتروشیمیایی با الکترودهای مرجع با امپدانس مختلف وجود دارد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت برای امپدانس‌های متوسط الکتروود کار، در محدوده ۱۰۰۰۰ اهم، اختلاف امپدانس الکتروود مرجع بر روی نتایج آزمون تاثیرگذار می‌باشد. این موضوع می‌تواند به رفتار ظرفیتی اندک الکتروود مرجع شماره ۳ و رفتار شدیداً ظرفیتی الکتروود مرجع شماره ۴ مربوط باشد، چرا که با تمایل حتی جزئی جریان به عبور از خازن تشکیل شده بین الکتروود مرجع و الکتروود کار رفتار ظرفیتی الکتروود کار تحت تاثیر قرار می‌گیرد. می‌توان مدار معادل الکتریکی شکل ۵ الف و ب برای طیف‌های تک ثابت زمانی و دو ثابت زمانی مندرج در شکل ۳ و ۴ در نظر گرفت. در شکل ۵، المان CPE المان ثابت فازی است، که شامل ادمیتانس Y_0 و عبارت توانی n است که ناهمگونی خازن را نشان می‌دهد. اندیس f و s به ترتیب مشخص‌کننده المان مربوط به فیلم و محلول است. اندیس ct و dl نیز مربوط به فرآیند انتقال بار و لایه دوگانه الکتریکی است.



شکل ۵: الف مدار شامل یک ثابت زمانی برای برازش نتایج مندرج در شکل ۳ و ب مدار شامل دو ثابت زمانی برای برازش نتایج مندرج در شکل ۴.

برازش نتایج EIS با مدارهای الکتریکی مندرج در شکل ۵ در جدول ۱ نشان داده شده است. مربع عدد χ که در جدول نشان داده شده است، کیفیت برازش نقاط را نشان می‌دهد. این عدد مجموع مربع اختلافات نقاط اندازه‌گیری شده و محاسبه شده در محدوده فرکانسی است، که هر چه کوچک‌تر باشد نشان‌دهنده کیفیت بهتر برازش است. جدول ۱ نشان می‌دهد برای تمام برازش‌های انجام شده مربع χ کوچک‌تر از ۰.۰۰۱ است، که نشان از کیفیت مناسب برازش‌ها می‌باشد. با توجه به نتایج جدول ۱، برای نتایج EIS مربوط به بازدارنده آلی در محیط اسیدی (شکل ۳) اطلاعات به دست آمده از مدار الکتریکی معادل یکسان است. با این حال در مورد بازدارنده معدنی در محیط خنثی (شکل ۴) که امپدانس‌ها بالاتر از امپدانس مربوط به بازدارنده آلی در محیط اسیدی است اختلاف بین نتایج به دست آمده از الکترودهای مرجع فاحش است. نتایج مربوط به الکترودهای مرجع ۱ و ۲ نسبتاً مشابه است در صورتی که نتایج به دست آمده از مرجع ۳ اختلاف بیشتری نسبت به دو الکتروود ۱ و ۲ نشان می‌دهند. با استفاده از مرجع ۴ عملاً امکان برازش نقاط با مدارهای معادل الکتریکی شکل ۵ و حتی با مدار معادل شامل سه ثابت زمانی، به شکل توسعه یافته مدار ۵-ب نیز امکان‌پذیر نبوده است.



شکل ۴: طیف امپدانس الکتروشیمیایی فولاد نرم بدون پوشش در محلول کلرید سدیم ۰.۳٪ حاوی یک بازدارنده خوردگی معدنی با غلظت ۰.۲ میلی‌مولار با چهار الکتروود مرجع.

با توجه به نمودارهای شکل ۳، طیف به دست آمده از الکتروود مرجع ۱ و ۲ شبیه به هم می‌باشد اما، اختلاف قابل توجهی برای طیف‌های به دست آمده از الکترودهای ۳ و ۴ با دو الکتروود ۱ و ۲ وجود دارد. شکل ۴ (غیر از طیف اندازه‌گیری شده توسط الکتروود شماره ۴) به طور عمده رفتار دو ثابت زمانی الکتروود/الکتروولیت را نشان می‌دهد، ثابت زمانی در فرکانس بالا مربوط به فرآیند فیلم بازدارنده است در حالی که ثابت زمانی در فرکانس پایین مربوط به فرآیند خوردگی است [۲۱]. جابجایی ثوابت زمانی به سمت فرکانس‌های پایین‌تر برای طیف به دست آمده از الکتروود مرجع شماره ۳ می‌تواند به افزایش اندک اختلاف فاز در محدوده فرکانس پایین اندازه‌گیری برای طیف امپدانس الکتروود مرجع شماره ۳ مربوط باشد. یک ثابت زمانی در فرکانس بالا برای نمونه تحت آزمون با الکتروود مرجع شماره ۴، به دست آمده است که این موضوع نتایج یافته‌های پیشین را مبنی بر احتمال ظهور ثوابت زمانی جدید با الکترودهای مرجع با امپدانس

جدول ۱: نتایج حاصل از برازش اطلاعات EIS با مدارهای مندرج در شکل ۵- مقادیر R_f , $Y_{0,f}$ و n_f در داخل پرانتز نشان داده شده‌اند.

χ^2	n_{dl}	$Y_{0,dl} (\mu s^n / \Omega cm^2)$	$R_{ct} (\Omega cm^2)$	$R_s (\Omega cm^2)$	شماره الکتروود مرجع	نتایج EIS مربوط به شکل
حداکثر ۰.۰۰۰۹۵۵	۰.۷۶۱±۰.۰۰۶	۳.۴۴±۰.۰۷	۱۵۶۰±۱۲	۵.۵۲±۰.۱۵	برای تمامی الکتروودها	شکل ۳
۰.۰۰۰۸۹۵	۰.۸۹۹ (۰.۴۹۲)	۳۸.۶ (۵۱.۸)	۱۲۲۵۰ (۷۶۰۰)	۵۰۹.۱	#۱	شکل ۴
۰.۰۰۰۸۱۲	۰.۷۹۴ (۰.۴۶۹)	۲۹.۵ (۵۴.۲)	۱۳۹۹۰ (۶۵۴۲)	۵۱۴.۶	#۲	
۰.۰۰۰۹۰۴	۰.۹۵۷ (۰.۴۸۵)	۳۰.۸ (۵۷.۴)	۱۷۳۸۰ (۱۰۹۵۰)	۴۶۴.۸	#۳	
					#۴	

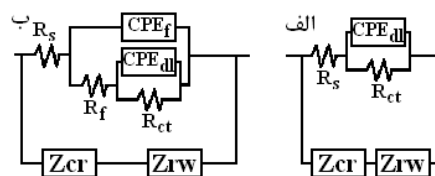
غیر قابل برازش با مدارهای معادل ارائه شده و مدار شامل سه ثابت زمانی

و کمکی و بین الکتروود مرجع و کار می‌تواند تا حدی شارژ شود که این موضوع باعث می‌شود قسمتی از جریان از مدار تحتانی شامل Z_{cr} و Z_{iw} عبور کند که احتمالاً این موضوع منجر به پیدایش ثابت زمانی سوم در فرکانس بالا شده است.

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از الکتروودهای مرجع بدون اندازه‌گیری امپدانس مربوطه در بررسی فرآیند خوردگی می‌توان مشکل‌ساز باشد چرا که ترجیح جریان به پلاریزه کردن خازن تشکیل شده بین الکتروود مرجع-کمکی و بین الکتروود مرجع-کار می‌تواند نتایج اندازه‌گیری EIS را کاملاً تحت تاثیر قرار دهد. از این رو به کارگیری الکتروودهای مرجع با کمترین امپدانس و کمترین رفتار ظرفیتی در آزمون EIS توصیه می‌گردد. نتایج ارائه شده مربوط به سامانه‌های دارای بازدارنده خوردگی است جایی که مقادیر امپدانس در محدوده ۱ تا ۱۰ کیلو اهم بوده است، برای سایر سامانه‌ها نظیر سامانه‌های پوششی تحقیق وسیع‌تری می‌بایست صورت گیرد.

با صرف‌نظر از امپدانس مدارهای داخلی دستگاه، برای حالتی که از الکتروودهای مرجع با رفتار ظرفیتی بالاتر استفاده می‌شود، مدار شکل ۶ الف و ب را می‌توان پیشنهاد داد.



شکل ۶: مدارهای متناظر مدارهای شکل ۵، با در نظر گرفتن امپدانس بین الکتروود مرجع و الکتروود کار و بین الکتروود کمکی و الکتروود مرجع.

در مدارهای نشان داده شده در شکل ۶، Z_{cr} و Z_{iw} به ترتیب مربوط به امپدانس بین الکتروود کمکی-مرجع و بین مرجع-الکتروود کار است. افزایش رفتار ظرفیتی الکتروود مرجع به معنی قرار گرفتن ثابت زمانی مربوطه در محدوده اندازه‌گیری است. به عبارت دیگر حین اندازه‌گیری امپدانس الکتروود کار خازن تشکیل شده بین الکتروود مرجع

۵- مراجع

- S. M. Kasaecian, M. M. Attar, M. Mahdavian Ahadi, Optimization of chemical pretreatment of rusted steel surfaces by solutions based on tannin and phosphoric acid mixture. *J. Color Sci. Technol.* 6(2012), 67-76.
- N. Perini, P. G. Corradini, V. P. Nascimento, E. C. Passamani, M. B. J. G. Freitas, Characterization of AISI 1005 corrosion films grown under cyclic voltammetry of low sulfide ion concentrations. *Corros. Sci.* 74(2013), 214-222.
- M. Mahdavian Ahadi, A. R. Tehrani-Bagha, S. Ashhari, Study of anticorrosive behavior of a gemini cationic surfactant and its monomeric counterpart on mild steel in hydrochloric acid during immersion time. *J. Color Sci. Technol.* 4(2010), 1-7.
- M. Mahdavian Ahadi, S. Ashhari, Evaluation of corrosion inhibition of mercapto functional compounds for mild steel in 1M hydrochloric acid solution during immersion time. *J. Color Sci. Technol.* 4(2010), 65-70.

5. B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, Characterization of corrosion inhibition performance of azole compounds through power spectral density of electrochemical noise. *J. Electroanal. Chem.* 714(2014), 56–62.
6. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Corrosion inhibition by lithium zinc phosphate pigment. *Corros. Sci.* 77(2013), 222–229.
7. G. Whittaker, A. Mount, M. Heal, Instant notes in physical chemistry, Taylor & Francis, 2004.
8. E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer, 2010.
9. F. Scholz, Electroanalytical methods: guide to experiments and applications (Google eBook), Springer, 2009.
10. A. W. Bott, Practical problems in voltammetry 3: reference electrodes for voltammetry. *Curr. Sep.* 14(1995), 64–68.
11. O. Poupard, A. Ait-Mokhtar, P. Dumargue, Impedance spectroscopy in reinforced concrete: Procedure for monitoring steel corrosion. *J. Mater. Sci.* 38(2003), 2845–2850.
12. H. Einati, A. Mottel, A. Inberg, Y. Shacham-Diamand, Electrochemical studies of self-assembled monolayers using impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta.* 54(2009), 6063–6069.
13. S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddani, H. Takenouti, H. Mazille, A specific aspect of impedance measurements in low conductivity media. artefacts and their interpretations. *Electrochim. Acta.* 35(1990), 1125–1131.
14. G. Hsieh, S. J. Ford, T. O. Mason, L. R. Pedersonb, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part VI. Four-point measurements of solid materials systems. *Solid State Ionics.* 100(1997), 297–311.
15. G. Hsieh, T. O. Mason, L. R. Pedersonb, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part II - electrode artifacts in three-point measurements on Pt/YSZ. *Solid State Ionics.* 91(1996), 203–212.
16. G. Hsieh, S. R. Ford, T. O. Mason, L. R. Pederson, Experimental simulation limitations in impedance spectroscopy: Part I - of reference electrode artifacts in three-point measurements. *Solid State Ionics.* 91(1996), 191–201.
17. G. Hsieh, T. O. Mason, E. J. Garboczi, L. R. Pederson, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part III. Effect of reference electrode geometry / position. *Solid State Ionics.* 96(1997), 153–172.
18. P. Raisch, W. Haiss, R. J. Nichols, D. J. Schiffrin, Time domain impedance spectroscopy for probing the termination of silicon (100) surfaces in aqueous KOH. *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001), 12508–12515.
19. Z. Kerner, T. Pajkossy, On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. *Electrochim. Acta.* 46(2000), 207–211.
20. <http://www.gamry.com/application-notes/measuring-the-impedance-of-your-reference-electrode/>
21. M. Motamedi, A. R. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, A comparative study on the electrochemical behavior of mild steel in sulfamic acid solution in the presence of monomeric and gemini surfactants. *Electrochim. Acta.* 58(2011), 488–496.