Artigo

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas

Ribeiro, J.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (6), 1626-1641. Data de publicação na Web: 23 de Outubro de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Electrochemical Impedance Spectroscopy: a tool on the electrochemical investigations

Abstract: Since 2000 the number of publications related to Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS has been gradually increasing, going from just over 81 publications in 2000 to over 1800 publications in 2019. In 2020, more than 1028 publications are seen in just 4 months, that is, more than 18,000 publications in the last 20 years. EIS is a very powerful tool in the study of several areas of knowledge, such as chemistry, physics, biology etc. On the other hand, EIS is still considered a difficult technique, due to the mathematical concepts and modeling involved in the analysis of experimental data. Thus, this paper aims to introduce the EIS technique in a more clear and simple way, providing subsidies to all entities involved in scientific research and concisely showing the main points associated with EIS mathematics and physics. Besides, the paper shows how to analyze whether the impedance data obtained is acceptable and how to check its reliability using the Lissajous plots, the Kramers-Kronig transform, and the chi-square test.

Keywords: Electrochemical Impedance; Kronig-Kramers transform; Chi-square; complex-plane impedance plots; Lissajous plot; equivalent electric circuit.

Resumo

Desde 2000 o número de publicações relacionadas à Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE vem crescendo gradualmente, passando de pouco mais de 81 publicações em 2000 para mais 1800 publicações em 2019. Em 2020, já se observa mais de 1028 publicações em apenas 4 meses, ou seja, mais de 18000 publicações nos últimos 20 anos. A EIE é uma ferramenta bastante poderosa nos estudos de diversas áreas do conhecimento, tais como: Química, Física, Biologia etc. Por outro lado, a EIE ainda é considerada uma técnica difícil, em virtude dos conceitos matemáticos e modelagens envolvidos na análise dos dados experimentais. Assim, esse artigo tem o objetivo de introduzir a técnica de EIE de forma mais clara e simples, fornecendo subsídios a todos os entes envolvidos na pesquisa científica e mostrando de forma concisa os pontos principais associados à matemática e a física da EIE. Além disso, o artigo mostra como analisar se os dados de impedância obtidos são aceitáveis e como verificar sua confiabilidade usando os gráficos de Lissajous, a transformada de Kramers-Kronig e o teste qui-quadrado.

Palavras-chave: Impedância Eletroquímica; transformada de Kramers-Kronig; Chi-square; diagrama de impedância no plano complexo; diagrama de Lissajous; circuito elétrico equivalente.

* Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Eletroquímica, Campus de Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

josimar.ribeiro@ufes.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200123](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200123)

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas

Josimar Ribeiro*

Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Eletroquímica, Campus de Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

*josimar.ribeiro@ufes.br

Recebido em 23 de Maio de 2020. Aceito para publicação em 21 de Setembro de 2020.

1. Uma Breve História da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
2. A Transformada de Laplace, Números Complexos e Impedância de Circuitos Elétricos
3. Diagrama de Lissajous
4. Elemento de Fase Constante (EFC) e Circuitos Elétricos Equivalentes Comuns
 - 4.1. Elemento de fase constante (EFC)
 - 4.2. Circuitos elétricos equivalentes comuns
5. Validando os Dados de Impedância
 - 5.1. Transformada de Kramers-Kronig
 - 5.2. Chi-square, χ^2 (chi-quadrado ou qui-quadrado)
6. Considerações Finais

1. Uma Breve História da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Muitos pesquisadores tais como: A. Lasia, D. D. Macdonald, M. Orazem e B. Tribollet, dentre outros propõem que as fundações da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) começa com o trabalho de Oliver Heaviside entre os anos de 1880 a 1900.¹⁻³ O. Heaviside foi conhecido por seus estudos na análise vetorial e introduziu o cálculo operacional para resolver equações diferenciais de circuitos elétricos, tornando essas equações em equações algébricas facilmente resolvíveis.^{1,4} O grande “insight” de Heaviside foi perceber que a impedância de circuitos elétricos pode ser associada à transformada de Laplace, introduzindo no cálculo

um operador complexo, s . Além disso, a EIE é baseada na teoria de sistemas lineares invariantes no tempo (do inglês, *LTI*, *Linear Time-Invariant*). Sistemas lineares típicos exibem características e propriedade que são muito mais simples do que não-lineares⁵ e equações diferenciais típicas de sistemas lineares invariantes no tempo são bem adaptadas à análise usando a transformada de Laplace no caso contínuo.

Nessa mesma época o físico alemão E. Warburg propôs que a impedância observada em um dielétrico poderia ser associada a um processo difusional.⁶ Com o seu trabalho, hoje em dia, quando se tem uma reta com inclinação igual a 45° com o eixo das abcissas, no gráfico do plano complexo para a impedância de um sistema na região de baixa frequência, em geral, a impedância observada pode ser associada à

impedância de Warburg, W (este é o símbolo usado para representar a impedância do sistema que apresenta um processo difusional).

A espectroscopia de impedância começa mesmo em 1894, com o trabalho de W. Nernst, que usou a ponte de Wheatstone para medir a constante dielétrica de eletrólitos aquosos em diferentes fluidos orgânicos.^{2,7} Posteriormente, F. Krüger, usando os conceitos de Warburg sobre impedância difusional, aplicou a técnica no estudo da resposta de eletrodo de mercúrio.⁸ Nos anos seguintes, muitos trabalhos em sistemas biológicos foram feitos usando o conceito de impedância para medir diferentes propriedades tais como: resistência elétrica e capacitância do sangue;⁹ propriedades coloidais da superfície de células vivas;¹⁰ propriedades elétricas de músculos;¹¹ dentre outros trabalhos na rica e vasta literatura científica.

Não podemos esquecer dos trabalhos dos irmãos K. S. Cole e R. H. Cole, que investigaram a dispersão e absorção de dielétricos usando correntes alternadas,¹² e também do trabalho de J. E. B. Randles, que desenvolveu o circuito equivalente para estudar a cinética das reações de adsorção em eletrodos de mercúrio idealmente polarizado.¹³ E mais adiante, os estudos pioneiros de I. Epelboin e colaboradores, que usaram a impedância no estudo da cinética de eletrodeposição de níquel em diferentes tipos de soluções.¹⁴

A EIE se tornou uma ferramenta importante para a eletroquímica com a criação de programas de computador que podiam fazer a análise por valores de mínimo quadrado complexo não-linear dos dados de impedância, os quais foram

desenvolvidos em meados de 1970 por J. R. Macdonald e J. A. Garber¹⁵ e por B. A. Boukamp.¹⁶ A aproximação da regressão era baseada no uso de circuito elétrico equivalente, o qual se tornou o método predominante para interpretação dos dados de impedância, sendo que a validação dos dados pode ser verificada usando a transformada integral (transformada de Kramers-Kronig) que são independentes dos processos físicos envolvidos.

A EIE é uma ferramenta muito útil nos estudos de vários sistemas eletroquímicos e eletrônicos. Os sistemas eletroquímicos são constituídos por duas partes - uma sólida, composta pelo eletrodo e outra formada pela interface eletrodo/solução. Assim, a condução iônica é predominante, incluindo ambas as situações suportadas e não-suportadas, que podem envolver tanto movimento iônico e/ou movimento de íon-vacância.¹⁷ A Figura 1 mostra o número de publicações entre os anos de 2000-2020 (até o momento), baseado no sítio www.sciencedirect.com utilizando a palavra-chave: *Electrochemical Impedance Spectroscopy* nos campos: título, resumo e palavra-chave, dos artigos publicados. Como é possível ver na Figura 1, ocorreu um aumento, nos últimos 20 anos, das publicações com referência a técnica de EIE, passando de pouco mais de 81 publicações em 2000 para mais 1800 publicações em 2019. Em 2020, somente nos primeiros 4 meses, já se observou mais de 1028 publicações. Isso mostra que a EIE é uma ferramenta muito poderosa nos estudos de materiais e sistemas eletroquímicos. Baseado neste contexto, esse artigo tem o objetivo de introduzir a EIE aos diversos tipos de

Figura 1. Relação entre número de publicações versus ano de publicação observado durante a pesquisa no sítio eletrônico: www.sciencedirect.com, usando a palavra-chave: *Electrochemical Impedance Spectroscopy* nos campos título, resumo e palavra-chave das publicações nos últimos 20 anos

leitores, sejam pesquisadores, professores, alunos ou demais interlocutores envolvidos no uso desta importante ferramenta de estudo de materiais, possibilitando uma visão geral da técnica e suas diferentes aplicações. Além disso, o artigo discute a confiabilidade dos dados de EIE pela análise do diagrama de Lissajous e também como verificar os dados obtidos pela validação do tipo transformada de Kramers-Kronig e o teste qui-quadrado.

2. A Transformada de Laplace, Números Complexos e Impedância de Circuitos Elétricos

Osciladores harmônicos, dispositivos ópticos e circuitos elétricos são considerados sistemas lineares invariantes no tempo, e tais sistemas podem ser analisados pela transformada de Laplace, onde se costuma interpretar como transformações do domínio do tempo para o domínio de frequências. A transformada de Laplace tem a propriedade de transformar uma equação diferencial ordinária em equação algébrica, ou uma equação diferencial parcial em ordinária. A grande vantagem nessas transformações está no fato que as derivações e integrações tornam-se multiplicações e divisões.¹⁸

A transformada de Laplace é definida como:

$$L[f(t)] = F(s) = \bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (1)$$

Em que: $s = \sigma + j\omega$ é uma variável do plano complexo; a notação “ $L[]$ ” é um operador linear que significa “transformada de Laplace de”; e o termo exponencial é o chamado *kernel* ou núcleo de transformação (e^{-st}).

O grande salto do uso desta transformada foi feito por O. Heaviside, que usou o conceito em sistemas físicos reais, tais como circuitos elétricos. Por exemplo, considere o circuito elétrico composto por um resistor e um capacitor em série, alimentado pela fonte de tensão $E^* = E.H(t)$, onde $H(t)$ é uma função de passo conhecida como função de Heaviside ou função de degrau unitário (ver a Figura 2).¹⁹

$$H(t) = \{0 \text{ se } t < 0; 1 \text{ se } t > 0\}$$

Podemos usar a lei de Kirchhoff de circuitos elétricos e obter o potencial do sistema resistor R em série a um capacitor C , onde a função de degrau unitário é usada, assim temos:

$$E^*(t) = i(t)R + \frac{1}{C} \int_0^t i(t) dt \quad (2)$$

Agora usando a transformada de Laplace podemos transformar essa equação integral no domínio do tempo t em uma equação algébrica no domínio da frequência, s .

$$\bar{E}(s) = R\bar{i}(s) + \frac{1}{Cs} \bar{i}(s) \quad (3)$$

Portanto, a corrente $i(s)$ pode ser escrita da seguinte maneira para esse sistema, rearranjando a equação 3:

$$\bar{i}(s) = \frac{1}{R + \frac{1}{sC}} \bar{E}(s) \quad (4)$$

Figura 2. Função de degrau unitário, também conhecida como função de Heaviside

A equação 4 é conhecida como equação operacional e, assim, podemos comparar essa equação com problemas já conhecidos e usar as regras para interpretação e convertê-la em uma possível solução em t . A série de potência apresentada na equação 5 pode ser usada para isso.²

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots \quad (5)$$

Modificando a equação 4, colocando o termo R dividindo o termo E , temos:

$$\tilde{i}(s) = \frac{\tilde{E}(s)}{R} \frac{1}{1 + \frac{1}{sRC}} \quad (6)$$

Como podemos ver, o parâmetro $1/sRC$ pode ser igualado a x e, então, temos a relação esperada na equação 5. Fazendo-se mais algumas considerações matemáticas, chega-se à expressão matemática que representa o comportamento real observado da corrente em sistemas elétricos compostos por um resistor em série com um capacitor, conforme a equação 7.

$$i(t) = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (7)$$

A transformada de Laplace e as demais considerações matemáticas feitas acima podem ser usadas para sistemas onde a fonte de tensão é uma função periódica do potencial, do tipo: onda senoidal, $E^*(t) = E \cdot \text{sen}(\omega t)$. Desta forma, a resistência do sistema é representada pela impedância do sistema Z e, portanto, podemos escrever a seguinte expressão matemática para a corrente:

$$\tilde{i}(s) = \frac{\tilde{E}(s)}{\tilde{Z}(s)} = \frac{\tilde{E}(s)}{R + \frac{1}{Cs}} \quad (8)$$

Usando agora a transformada de Laplace na função seno e substituindo a equação 9 na equação 8, chega-se às equações 10 e 11 após um pequeno rearranjo.

$$L[\text{sen}(\omega t)] = \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \quad (9)$$

$$\tilde{i}(s) = \frac{E\omega}{R} \frac{s}{(s^2 + \omega^2)(s + \frac{1}{RC})} \quad (10)$$

$$\tilde{i}(s) = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\omega RC^2}\right)} \right] \left[\frac{1}{\omega RC} \frac{s}{(s^2 + \omega^2)} \frac{\omega}{(s^2 + \omega^2)} \right] \quad (11)$$

A equação 11 foi obtida no domínio da frequência s e, então, nós podemos transpô-la para o domínio do tempo t , sabendo-se que $L[\cos(\omega t)] =$

$s/(s^2 + \omega^2)$, assim a equação 11 torna-se a equação 12 no domínio do tempo, usando poucos passos matemáticos para a sua conversão.

$$\tilde{i}(s) = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{1}{(\omega RC)^2}\right)} \right] \left[\frac{1}{\omega RC} \cos(\omega t) + \text{sen}(\omega t) \right] \quad (12)$$

Finalmente, considerando que a $\text{tg}(\phi) = 1/\omega RC$ e que as identidades trigonométricas são:

$$\cos(\phi) = \sqrt{\frac{1}{1 + \text{tg}^2(\phi)}} = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{1}{(\omega RC)^2}}} \quad (13)$$

e que:

$$\text{sen}(\omega t + \phi) = \cos(\omega t) \text{sen}(\phi) + \text{sen}(\omega t) \cos(\phi) \quad (14)$$

A corrente no domínio do tempo fica:

$$i(t) = \frac{E}{\sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}}} \text{sen}(\omega t + \phi) = \frac{E}{|Z|} \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (15)$$

Em que: $|Z| = [R^2 + 1/(\omega C)^2]^{-1/2}$ é o módulo da impedância. A equação 15 mostra que a corrente $i(t)$ é função de $E \cdot \text{sen}(\omega t + \phi)$, ou seja, a corrente oscila com a mesma frequência do potencial aplicado, contudo, ela está deslocada na fase por um ângulo ϕ .

O módulo da impedância apresenta uma característica peculiar, pois representa o vetor que pode ser dividido em uma parte real R e uma parte imaginária $1/\omega C$, assim esse tipo de sistema pode ser melhor representado utilizando o plano complexo, ou seja, o número complexo. A representação dos dados de impedância no plano complexo não é obrigatória, mas torna a análise e interpretação dos dados muito mais fácil do que em outro tipo de estrutura matemática.

O plano complexo ou também chamado de plano de Argand-Gauss é usado para representar os dados de impedância. Por exemplo, vamos considerar um plano munido de um sistema de coordenadas cartesianas. Os números complexos podem ser representados graficamente nesse plano, de modo que a cada número complexo corresponda um único ponto do plano e, reciprocamente, a cada ponto do plano corresponda um único número complexo. Para isso, basta associar a cada complexo $z = a + bi$, o ponto $P = (a; b)$, bem como reciprocamente. Nessas condições, o plano cartesiano passa a se chamar plano de Argand-Gauss, onde Ox é o eixo real e Oy é o eixo imaginário. O ponto é denominado afixo

ou imagem geométrica de z . E o módulo de z , $|z|$ é a distância de seu afixo à origem do plano de Argand-Gauss (ver a Figura 3).²¹

Se tivermos uma frequência angular constante $\omega = 2\pi f$, onde f está dado em s^{-1} (Hz) e ω em radianos s^{-1} , ($1 \text{ rad} = (1^\circ \times \pi)/180^\circ$, onde π (Pi) = 3,14159), então Z_x e Z_y do vetor podem ser encontradas utilizando suas projeções nos eixos x e y , por meio da trigonometria.

$$Z_x = |z| \cos(\varphi) = |z| \cos(\omega t) \quad (16)$$

$$Z_y = |z| \sin(\varphi) = |z| \sin(\omega t) \quad (17)$$

As equações 16 e 17 mostram que as projeções Z_x e Z_y são funções periódicas no tempo, tanto do cosseno quanto do seno. No plano complexo, a projeção no eixo x é comumente chamada de parte real do vetor z e a projeção no eixo y é, por sua vez, chamada de parte imaginária do vetor z . É possível obter o valor do módulo de z , $|z|$, por meio das seguintes relações matemáticas: regra de Pitágoras e $\cos^2(x) + \sin^2(x) = 1$, assim temos:

$$|z| = [Z_x^2 + Z_y^2]^{1/2} \quad (18)$$

A equação 18 é similar à relação encontrada por nós do valor do módulo de impedância, $|Z|$, para um sistema de resistor em série com um capacitor. Assim, para facilitar a interpretação dos dados de impedância, faz-se necessário passar os dados obtidos de impedância para o plano complexo utilizando a unidade imaginária $j^2 = -1$. Isto significa que todos os números reais no eixo

y são multiplicados por j . O ângulo ϕ pode ser obtido pela seguinte relação: $\tan(\omega) = Z_x/Z_y \rightarrow \tan^{-1}(Z_x/Z_y) = \omega$, e por sua vez, $\phi = \omega - 90^\circ$ (lembre-se de converter os valores de ω de radianos para graus). É possível identificar diferentes maneiras de representar os eixos x e y no diagrama do plano complexo. Na literatura eletroquímica, é natural ver as seguintes representações: $Z_x = Z_{\text{real}} = Z'$ e para o $Z_y = Z_{\text{img}} = Z''$, as quais são as impedâncias no eixo real e no eixo imaginário, respectivamente.

Os dois tipos de diagramas mais comuns utilizados por eletroquímicos do mundo inteiro são:

i) Diagrama de Nyquist (termo usando inadequadamente por diversos eletroquímicos, pois não representa realmente o tipo de dados apresentado nesse tipo de diagrama). O diagrama também pode ser descrito como plano de Argand-Gauss, embora muito pouco usado, talvez mais no campo da matemática. E por fim, o termo diagrama de impedância no plano complexo (*complex-plane impedance plot*, termo em inglês), o qual deveria ser preferencialmente usado nas publicações eletroquímicas. Nesse tipo de representação gráfica os dados de impedância real e imaginária são plotados da seguinte maneira: $-Z_{\text{img}}$ vs. Z_{real} . Os dados de Z_{img} são negativos pois, em geral, essa parte da impedância em sistemas eletroquímicos é negativa. É importante enfatizar aqui, que esse tipo de apresentação dos dados de impedância deve ser sempre feito na forma quadrática (tanto o tamanho dos eixos – real e imaginário – quanto a dimensão do gráfico devem ter o mesmo comprimento e largura), pois a não observância

Figura 3. Representação gráfica do plano de Argand-Gauss. A soma $\phi + \omega$ é igual a 90°

deste fato pode levar a uma deformação no espectro de impedância, o qual pode induzir o analista (experimentador ou pesquisador) a um erro de interpretação dos dados.

ii) Diagrama de Bode - os dois tipos de representação mais comuns são: – ângulo de fase ϕ vs. $\log(f/\text{Hz})$ e $|Z|$ vs. $\log(f/\text{Hz})$. No primeiro caso é possível observar com clareza se o sistema apresenta diferentes constantes de tempo ($\tau = RC$), e como essas constantes de tempo estão relacionadas com a frequência em estudo.³ Usando o gráfico deste tipo, o experimentador (pesquisador) pode propor um circuito equivalente mais apropriado para o sistema em investigação. Já no caso de quando se plota o módulo de Z em

função do logaritmo da frequência, é possível obter rapidamente os valores de resistência da solução R_Ω na região de domínio de altas frequências, e no outro extremo, na região de domínio de baixas frequências, a impedância total do sistema. No caso de um sistema simples composto de uma resistência da solução em série com um circuito do tipo Voigt RC , composto por uma resistência de transferência de carga R_{tc} , associado em paralelo à capacitância diferencial (dupla camada elétrica - C_d), a somatória da impedância total na região de domínio de baixa frequência e dada por $R_\Omega + R_{tc}$. (ver Figura 4).

A utilização do diagrama de impedância no plano complexo é muito eficaz no primeiro momento para

Figura 4C. Representações gráficas dos dados de impedância nos seguintes modos: (A) Diagrama de impedância no plano complexo; (B) Impedância no digrama de Bode, na forma $|Z|$ vs. $\log(f/\text{Hz})$; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma ϕ vs. $\log(f/\text{Hz})$. $R1(R2C1)$, onde $R1 = 100 \Omega \text{ cm}^2$; $R2 = 14000 \Omega \text{ cm}^2$ e $C1 = 1 \times 10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$

identificar alguns elementos de circuitos elétricos tais como: resistores, capacitores e indutores, porém, somente a análise gráfica não é suficiente para sistemas complexos iguais aos sistemas eletroquímicos, que possuem características peculiares, por exemplo, interface eletrodo/solução, adsorção de espécies reativas, reações eletroquímicas, transporte de espécies, etc., e assim, a tarefa de interpretação dos dados de impedância de sistemas eletroquímicos se torna muito árdua sem a ajuda de softwares computacionais capazes de ajustar os dados experimentais com valores reais de propriedades e fenômenos físicos e químicos conhecidos. Mas antes de qualquer interpretação dos dados de EIE, faz-se necessário avaliar a qualidade e a confiabilidade dos dados obtidos na técnica. Um dos métodos que podem ser usados para a verificação da linearidade do sistema eletroquímico em estudo é a análise do diagrama de Lissajous, que será discutido a seguir.

3. Diagrama de Lissajous

Os sistemas eletroquímicos são considerados não-lineares por natureza, ou seja, quando se aplica um potencial E em uma célula eletroquímica, a resposta da corrente observada não é linear com o esse potencial (*i.e.*, não segue a lei de Ohm, $E = I \times R$). Contudo, é possível analisar os dados de eletroquímica com a EIE somente em um pequeno intervalo de potencial, ΔE , pois assim o sistema eletroquímico pode ser considerado linear nesta região analisada. Em geral, pode-se usar uma perturbação de potencial de 5 mV p/p. Porém, mesmo utilizando pequenos intervalos de potenciais, o sistema pode apresentar uma variação não-linear, devido a vários fatores, *e.g.*, ruídos ou outra perturbação sistemática/randômica do sistema. Em virtude disso, o experimentador precisa assegurar a linearidade dos dados obtidos pela EIE. Uma das maneiras mais fáceis e apropriadas para verificar se o sistema está se comportando de forma linear, é analisar o diagrama de Lissajous. As curvas Lissajous são das famílias de curvas descritas por equações paramétricas tais como: $x(t) = A \cdot \cos(w_x t - q)$, onde $w_x = 2\pi f_x$; $y(t) = B \cdot \cos(w_y t - q)$, onde $w_y = 2\pi f_y$.²² Elas também são conhecidas como curvas de Bowditch em homenagem a Nathaniel Bowditch, que primeiramente as estudou em 1815. Mas,

elas ficaram realmente conhecidas após o estudo detalhado de Jules-Antoine Lissajous em 1857.²²

A Figura 5A mostra o diagrama de Lissajous obtido pela composição de um sinal na vertical de uma determinada frequência com outro na horizontal com o dobro de frequência. Como se observa na Figura 5B, a aparência do gráfico é muito sensível à relação $w_y/w_x = f_y/f_x$. Quando a relação é 1 e a diferença de fase entre os sinais é $q = 0^\circ$, uma reta é obtida; no caso de $f_y/f_x = 1$ e $q = 45^\circ$, uma elipse é observada; e, finalmente, no caso de $f_y/f_x = 1$ e $q = 90^\circ$, um círculo é formado. A deformação do diagrama de Lissajous é uma evidência de sistemas não-lineares.

É importante salientar aqui que, mesmo para sistemas considerados lineares, estudos têm mostrado que se for usada uma perturbação do potencial maiores do que 10 mV p/p, o diagrama de Lissajous pode mostrar assimetria na curva e, desta forma, indicar um desvio da linearidade do sistema. Portanto, é necessário sempre utilizar valores pequenos de ΔE , normalmente 5 ou 10 mV p/p e, em alguns casos, pode ser necessário o uso de valores menores, em torno de 1 mV p/p.² Lembrando que nos equipamentos atuais, quando se aplica uma perturbação de 5 mV, o que é observado propriamente é o E_{rms} (*root-mean-squared* - raiz quadrada média) = $\Delta E/\sqrt{2}$ (*e.g.*, $E_{rms} = 5/\sqrt{2} \sim 3,5$ mV p/p).

Após a verificação da linearidade do sistema, o próximo passo é investigar qual é o melhor circuito elétrico equivalente que se deve usar para modelagem dos dados experimentais obtidos de EIE. Para isso, deve-se entender melhor os possíveis elementos de circuitos que podem fazer parte dos sistemas eletroquímicos. Resistores e capacitores são elementos bastante comuns usados na composição dos circuitos elétricos equivalentes durante a modelagem do EIE.¹⁻³ Contudo, algumas vezes o sistema eletroquímico não apresenta um comportamento de um capacitor ideal e precisa ser substituído por outro tipo de elemento de circuito elétrico, o chamado elemento de fase constante, EFC.

4. Elemento de Fase Constante (EFC) e Circuitos Elétricos Equivalentes Comuns

4.1. Elemento de fase constante (EFC)

Quando um sistema eletroquímico é estudado com uma perturbação de potencial ou corrente

Figura 5. (A) Diagrama de Lissajous obtido pela junção de um sinal na vertical de frequência, f , e outro na horizontal de frequência, $2f$ e (B) o perfil do diagrama de Lissajous em função do ângulo de fase na junção de dois sinais com mesma frequência

do tipo onda senoidal, a dupla camada interfacial não se comporta como um capacitor puro em função da dispersão de frequência. Desta forma, para modelar os sistemas eletroquímicos com o uso de circuitos elétricos equivalentes, o capacitor puro - C precisa ser substituído por um elemento elétrico distribuído, denominado por elemento de fase constante - EFC, que é representado pela seguinte expressão matemática:^{1-2,23}

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q_{EFC}(j\omega)^n} \quad (19)$$

Onde n é o valor da exponencial do Q_{EFC} podendo variar de $0 < n < 1,0$. Este parâmetro está diretamente relacionado com o caráter capacitor ou não do sistema. Por exemplo, se $n = 1,0$, tem-se um capacitor puro (*i.e.*, a equação 19 torna-se $Z_C = 1/j\omega C$); se $n = 0$, um resistor puro é obtido; e finalmente, caso o valor de $n = 0,5$, tem-se um comportamento característico da impedância de Warburg, muito utilizada na interpretação dos dados de impedância na região de domínio de baixa frequência e pode ser associada à difusão de íons do seio da solução para a interface eletrodo/solução.

O parâmetro Q_{EFC} é relacionado ao caráter capacitivo do sistema, com a seguinte unidade de medida ($F s^{(n-1)}$) ou em alguns casos, pode-se também escrevê-lo em termos de resistência ($\Omega^{-1} s^n$). A origem do comportamento do EFC é ainda um problema controverso na literatura científica, mesmo após vários anos com estudos

teóricos e experimentais, não se tem um consenso geral na sua interpretação.²³ É possível verificar que a impedância do EFC é composta por uma parte imaginária e uma parte real, ou seja, o EFC não apresenta um comportamento puro de impedância imaginária. Assim, o EFC representa um capacitor não-ideal devido à sua dissipação de energia em virtude da presença de uma impedância real na equação que representa o seu comportamento.²⁴ Ao se aplicar a transformada inversa à equação 19, dentro do domínio do tempo, a corrente se mostra proporcional a t^{-n} após aplicação do passo de potencial, *i.e.*, a carga do eletrodo nunca alcança o valor zero. Semelhante sistema não pode ser chamado de eletrodo idealmente polarizado e fisicamente não pode existir.^{3,24} Outro ponto de vista tem sido usado atualmente para descrever o EFC, e em geral, acredita-se que sua origem vem da distribuição de corrente e potencial sob a superfície do material, devido principalmente à não-homogeneidade interfacial. Contudo, diversos aspectos têm sido usados para atribuir o comportamento do EFC nos sistemas eletroquímicos tais como: rugosidade, porosidade, adsorção de espécies na superfície do material,²⁵ geometria do eletrodo, etc.^{22,24-26}

Os pesquisadores estão interessados em associar o EFC à capacitância da dupla camada, C_{dc} , e alguns esforços têm sido feito para tentar obter o valor de C_{dc} por meio do parâmetro Q_{EFC} . Brug e colaboradores²⁷ propuseram que a C_{dc} pode ser calculada para um sistema eletroquímico

composto por uma resistência da solução em série com um EFC (eletrodo bloqueado), utilizando a seguinte expressão matemática:

$$C_{dc} = (Q_{EFC})^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{R_s} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad (20)$$

O mesmo procedimento pode ser feito para um sistema eletroquímico com reação faradaica, onde temos uma resistência da solução associada a um elemento de Voigt (R_{tc} -EFC), conforme mostra a equação 21:

$$C_{dc} = \left[Q_{EFC} \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{tc}} \right)^{n-1} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (21)$$

Essa expressão leva em conta a relação entre a resistência da solução em série com uma resistência de transferência de carga e o elemento de fase constante em paralelo. Muitos autores tem sugerido na literatura o uso das equações 20 e 21 para analisar o valor da capacitância aparente da dupla camada em diferentes materiais.^{3,23,27} Mas é importante salientar aqui que a aplicação da equação de Brug não é justificada no caso de dispersão cinética, embora, os resultados têm mostrado surpreendentemente que ela apresenta uma boa aproximação com o valor real da capacitância da dupla camada,²⁸ mas as expressões de Brug têm uma tendência de alisar (suavizar) o valor médio da capacitância. No caso da dispersão de corrente em eletrodos de disco, os resultados têm mostrado que essa equação funciona muito bem.²⁹

Alexander e colaboradores estudaram o comportamento da impedância em eletrodos de disco idealmente polarizados por meio da simulação de elemento finito. Eles calcularam a influência da rugosidade superficial e concluíram que a associação do elemento de fase constante com a distribuição da constante de tempo da superfície não poderia ser atribuída à rugosidade da superfície.³⁰ Já Kurtkya e Levie³¹ mostraram com simulações numéricas que a dispersão de frequência devido à não uniformidade da capacitância era causada pelo deslocamento das linhas de corrente, com a frequência variando da região de baixa impedância para a de alta impedância.

Enfim, esse assunto ainda permanece um tópico muito interessante e controverso, por isso deve sempre ser estudado e merece uma atenção particular durante a escolha mais adequada do

circuito elétrico equivalente que vai ser usado para a interpretação dos dados de EIE em sistemas eletroquímicos. Alguns circuitos comuns serão discutidos na próxima seção.

4.2. Circuitos elétricos equivalentes comuns

O circuito elétrico equivalente mais comum utilizado para ajustar os dados de impedância obtidos em sistemas eletroquímicos é o circuito conhecido pelo nome de circuito de Randles, em homenagem a J. E. B. Randles, que em 1947 usou esse tipo de circuito para analisar reações de eletrodos com cinética rápida.¹³ O circuito é composto por uma resistência da solução R_s associada em série com a capacitância da dupla camada C_{dc} em paralelo com a resistência de transferência de carga R_{tc} associada com a impedância de Warburg, Z_w . Esse circuito é representado na Figura 6A. No domínio da região de altas frequências, a impedância pode ser expressa como a resistência da solução R_s e em frequências intermediárias temos que a principal contribuição vem da constante de tempo $C_{dc}R_{tc}$, devido ao semicírculo observado na impedância no plano complexo. Por fim, tem-se no domínio de baixas frequências o comportamento de sistema associado ao elemento de Warburg, apresentando um ângulo de fase igual a 45°, que corresponde à difusão semi-infinita.³²

Já a Figura 6B mostra dois circuitos do tipo ninho, os quais apresentam 2 elementos de Voigt RC. Os dois circuitos apresentam a mesma característica de resposta de impedância e, portanto, podem ser simulados com o mesmo tipo de circuito elétrico equivalente. Isso mostra que para analisar um sistema eletroquímico é preciso avaliar a melhor seleção do modelo de ajuste de dados, baseado em princípios físicos e/ou químicos que melhor representam a eletroquímica do sistema. Além disso, é preciso dar uma ênfase maior à análise dos erros e verificação adicional de dados, *i.e.*, teste de verificação.³³

5. Validando os Dados de Impedância

5.1. Transformada de Kramers-Kronig

Sistemas considerados lineares, casuais e estáveis podem ser avaliados pela transformada

Figura 6. A) Circuito de Randles e B) circuito tipo ninho

de Kramers-Kronig - KK,^{3,34-39} porém, somente se a perturbação de potencial for até 10 mV p/p. Os primeiros a desenvolver e aplicar a referida transformada foram H. A. Kramers e R. L. Kronig em 1926, independentemente, quando estavam estudando as relações de dispersão para a constante dielétrica e para o índice de refração da luz e, ela se baseia no princípio da causalidade.³⁶ Assim, em homenagem a esses pioneiros, essa relação passou a ser chamada de transformada de Kramers-Kronig. Simulações numéricas têm sido usadas para mostrar que a relações de KK são sensíveis a sistemas não-lineares, somente se pelo menos uma parte dos espectros for adquirida em frequências acima de uma determinada frequência de transição (*i.e.*, frequência de transição é aquela que marca o ponto onde o comportamento não-linear em baixas frequências passa para o comportamento linear em altas frequências).^{34,39}

Na condição de causalidade, sob a aplicação de uma perturbação externa, o sistema responde com o seu modo característico, pois a função de resposta não pode ser obtida antes da função de perturbação. Usando o teorema de Cauchy sobre a função de resposta, obtém-se a transformada de Hilbert, e assim, pode-se derivar as equações da transformada KK.³⁶ Em outras palavras, quando a parte imaginária da dispersão é conhecida a parte real pode ser obtida por meio da integral da transformada KK, segundo a equação 22:

$$Z_{real}(\omega) = Z_{real}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{img}(x) - \omega Z_{img}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (22)$$

Enquanto que a parte imaginária pode ser obtida pela seguinte expressão matemática:

$$Z_{img}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{real}(x) - Z_{real}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (23)$$

E por sua vez, o ângulo de fase e o módulo de impedância, por meio das equações 24 e 25, respectivamente:

$$\varphi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (24)$$

$$\ln(|Z(\omega)|) = \left(\frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\varphi(x)}{x - \omega} dx \quad (25)$$

Contudo, na literatura é possível encontrar três diferentes métodos que são empregados para analisar a impedância eletroquímica sem a linearização das equações. O primeiro método se baseia no emprego da simulação numérica completa do balanço das equações de carga;³⁹ o segundo envolve a expansão da velocidade de reação com a série de Taylor e o truncamento após o terceiro termo ou superiores;⁴⁰ e por fim, tem-se a expansão da série de Fourier, onde os termos corrente e cobertura superficial podem ser expandidos. Existem poucos casos onde a sensibilidade da transformada KK é usada para analisar a violação das condições de estabilidade em sistemas eletroquímicos.^{41,42}

A transformada KK pode ser usada para indicar se os dados de EIE são ruins ou se o circuito equivalente usado para simular os dados experimentais é inadequado, pois se sabe que as partes real e imaginária de qualquer função de impedância são independentes, desde que as seguintes condições sejam encontradas:^{3,37}

1) Causalidade: a resposta deve ser inteiramente determinada pela aplicação da perturbação, ou seja, a saída depende apenas da entrada de valores do presente e do passado. Em outras palavras, um sistema causal não pode prever o seu futuro, pois o futuro do sistema é determinado pelos eventos passados;³

2) Linearidade: apenas termos de 1° ordem precisam estar presentes no sinal de resposta, *i.e.*, processos de eletrodos (sistemas considerados não-lineares). A linearidade só é alcançada se a aplicação da perturbação do sistema for com o uso de pequenos intervalos de potencial, *e.g.*, $E < 10 \text{ mV p/p}$; ³⁷

3) Estabilidade: o sistema não pode mudar com o tempo, nem continuar oscilando quando o sinal de perturbação for removido, isto é, o sistema não pode fornecer energia à saída, independentemente da entrada. É possível verificar facilmente essa condição, fazendo registros repetitivos dos espectros de impedância e, por fim, comparando-os, os quais devem apresentar perfis idênticos; ³

4) Finito: A impedância precisa tender a um valor real constante, tanto para $\omega \rightarrow 0$ quanto para $\omega \rightarrow \infty$. Isto implica que a impedância real e imaginária apresenta valores finitos em todo o intervalo de frequência analisado ($0 < \omega < \infty$).

A esse respeito, B. A. Boukamp afirma que para aplicações práticas, o último item não é crítico para a transformada KK, e que o problema chave é a condição de estabilidade do sistema, para a validação dos dados de impedância. ³⁷

Atualmente, programas computacionais têm sido usados para a modelagem de circuitos equivalentes por meio no mínimos quadrados não-lineares complexos (do inglês, *complex nonlinear least squares – CNLS*). O procedimento de ajuste dos dados de impedância não-linear requer uma série adequada de valores de começo (*start*) para os parâmetros ajustáveis da função de modelagem. Assim, na prática, a verificação de uma boa reprodução da função de modelagem pode ser obtida analisando o gráfico de resíduos relativos, $\Delta_{real,i}$ e $\Delta_{img,i}$ vs. $\log(\omega)$, onde $\omega = 2\pi f$.

$$\Delta_{real,i} = \frac{Z_{real,i} - Z_{real}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (26)$$

$$\Delta_{img,i} = \frac{Z_{img,i} - Z_{img}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (27)$$

Onde: $Z_{real,i}$ e $Z_{img,i}$ são a parte real e imaginária de uma série de dados em função da frequência ω_i ; $Z_{real}(\omega_i)$ e $Z_{img}(\omega_i)$ são a parte real e imaginária da função de modelagem; e finalmente, $|Z(\omega_i)|$ é o módulo de Z da função de modelagem.

A Figura 7B mostra o gráfico de resíduos relativos obtidos para um sistema eletroquímico que pode ser representado por um circuito elétrico

equivalente do tipo R1(EFC[R2W]) (ver Figura 7A). Um ótimo ajuste dos dados experimentais com o circuito adequado dá-se quando os resíduos no teste KK linear estão espalhados randomicamente em torno do eixo das abscissas $\log(\omega)$. Por outro lado, se os resíduos, no mesmo tipo de representação gráfica, estiverem mostrando um desvio sistemático no eixo horizontal, o ajuste do CNLS será considerado inadequado para o sistema em investigação. Comportamentos dessa natureza podem ser causados por dois tipos de problemas: a) erros de *setup*, ou seja, os dados contêm algum erro sistemático devido a algum problema no procedimento das medidas, seja do equipamento ou da amostra, por exemplo, envelhecimento da amostra, mudança lenta da temperatura, etc.; b) a função de modelagem escolhida foi errada, devido à má seleção dos elementos do circuito e/ou o mau posicionamento do elemento do circuito elétrico equivalente no arranjo para a modelagem. Neste caso, não se pode ajustar os dados com elementos de dispersão simples ou função de transferência. ³⁷ Aqui, a transformada KK é uma ferramenta muito importante para determinar se os dados são ruins, ou se o circuito elétrico equivalente escolhido para a modelagem dos dados é inadequado.

Mesmo após a verificação pelo diagrama de Lissajous e depois pela análise da transformada KK, os dados de ajustes dos parâmetros ainda não podem ser considerados confiáveis e precisam passar ainda pelo teste de qualidade. Muitos tipos de testes podem ser executados para verificar a qualidade dos parâmetros de ajuste tais como: teste F, teste t e qui-quadrado. ² Portanto, na próxima seção será discutido o tipo de teste mais empregado nos estudos estatísticos para avaliar a qualidade da modelagem usada pela maioria dos softwares comerciais.

5.2. Chi-square, χ^2 (chi-quadrado ou qui-quadrado)

Os dados modelados de um determinado circuito elétrico equivalente podem ainda ser testados com respeito à sua estatística, para saber se as diferenças observadas nos parâmetros calculados e teóricos são prováveis. Assim, durante o processo de modelagem, o principal objetivo do ajuste é encontrar uma equação ou um modelo adequado para descrever o circuito elétrico equivalente, de forma a minimizar a soma dos quadrados. ^{3,43} Para avaliar essa hipótese, pode-

Figura 7. A) Análise de um sistema eletroquímico usando o software EIS Spectrum Analyser. B) Porcentagem dos resíduos reais e imaginários do sistema representado na Figura 7A, por meio do teste KK linear

se usar o teste qui-quadrado, χ^2 (do inglês, *Chi-square*), também chamado de teste qui-quadrado de Pearson⁴³⁻⁴⁵ em homenagem a Karl Pearson, que em 1900 estudou suas propriedades. O qui-quadrado é obtido a partir da equação 28:

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \left\{ \left(\frac{Z_{i,real} - Z_{i,real,calc}}{\sigma_{i,real}} \right)^2 + \left(\frac{Z_{i,img} - Z_{i,img,calc}}{\sigma_{i,img}} \right)^2 \right\} \quad (28)$$

Em alguns casos é melhor usar o qui-quadrado reduzido χ^2_v , o qual é obtido pela divisão χ^2 pelo grau de liberdade do sistema, v . No caso dos dados de impedância, o grau de liberdade é dado por: $v = 2N - m$, onde N é o número de medidas

e m é o número de parâmetros de ajustes usados no modelo. Como se tem Z_{real} e Z_{img} , o valor de N é multiplicado por 2, (por exemplo, se for medido 40 frequências, o valor total de medidas é $2 \times 40 = 80$).

Os termos $Z_{i,real}$ e $Z_{i,img}$ são os dados obtidos experimentalmente e $Z_{i,real,calc}$ e $Z_{i,img,calc}$ são os dados calculados usando o modelo em cada frequência. Já os termos $\sigma_{i,real}$ e $\sigma_{i,img}$ são os desvios-padrões da parte real e imaginária, dados pelas seguintes expressões matemáticas, respectivamente:

$$\sigma_{i,real} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (Z_{i,real}(k) - \overline{Z_{i,real}})^2}{n-1}} \quad (29)$$

$$\sigma_{i,img} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (Z_{i,img}(k) - \overline{Z_{i,img}})^2}{n-1}} \quad (30)$$

Para obter os valores de desvio-padrão das partes real e imaginária, é preciso fazer n medidas em cada frequência e posteriormente calcular o valor médio $\hat{Z}$ para cada frequência. Então se obtém o desvio-padrão para cada medida de frequência, o que torna a medida de impedância muito dispendiosa em tempo. Desta forma, o peso estatístico ($w_{real} = 1/(\sigma_{real})^2$ e ($w_{img} = 1/(\sigma_{img})^2$) não é usado para fazer o cálculo do teste qui-quadrado. Na prática o que se utiliza é o peso estatístico simplificado, que pode ser: o peso unitário ($w_{real} = w_{img} = 1$), ou o peso modular ($w_{real} = w_{img} = 1/|Z|^2$), ou o peso proporcional ($w_{real} = 1/(Z_{real})^2$ e $w_{img} = 1/(Z_{img})^2$), sendo que este último é o preferido. É importante salientar aqui que, no caso do uso do peso modular e/ou proporcional, o cálculo do qui-quadrado pode ser feito usando os valores de Z_{real} e Z_{img} dos dados experimentais ou dos valores calculados pelo modelo. Em geral, é sugerido usar os valores calculados, em virtude da possível existência de erros randômicos no sistema nos dados experimentais.³

Em virtude disto, a equação 28 passa ser uma soma ponderada reduzida de quadrados S_v , que representa a diferença entre as impedâncias experimentais e as calculadas, a qual é minimizada pela escolha adequada dos melhores valores dos parâmetros de ajustes, de acordo com a equação 31:

$$S_v = \frac{1}{2N-1} \sum_{i=1}^N \left\{ \left[\frac{Z_{i,real} - Z_{i,real,calc}}{Z_{i,real,calc}} \right]^2 + \left[\frac{Z_{i,img} - Z_{i,img,calc}}{Z_{i,img,calc}} \right]^2 \right\} \quad (31)$$

Na prática, o valor de S_v deve ter o menor valor possível quando se usa o peso proporcional, e muitos pesquisadores sugerem valores menores do que 10^{-3} , o que indicaria uma qualidade dos parâmetros de ajuste satisfatória para a modelagem dos dados experimentais de EIE.

6. Considerações Finais

Este artigo não teve a intenção de esgotar todos os temas abordados na EIE, pois isso seria uma tarefa muito árdua em virtude da vastidão dos conteúdos objetos de estudo da EIE. Contudo, o principal objetivo da proposta foi alcançado, no sentido de dar um suporte técnico de fácil compreensão para alunos, pesquisadores e professores. Assim, esse artigo tem o intuito de

ser um ponto de partida para que eles possam entender melhor como usar essa importante ferramenta em suas investigações científicas, sejam elas na eletroquímica fundamental ou aplicada, nas células a combustível, em materiais nano-estruturados, etc.

Além disso, esse trabalho mostrou como analisar de forma adequada os dados de impedância obtidos experimentalmente, levando sempre em consideração uma boa interpretação dos resultados. Em que, passou-se primeiramente pela verificação dos dados de impedância pelo diagrama de Lissajous, depois pela melhor escolha do circuito elétrico equivalente, o qual é fundamental para se obter uma adequada modelagem dos dados experimentais, levando sempre em consideração as propriedades físicas e químicas reais do sistema. A partir daí, partiu-se para uma análise mais aprofundada dos valores, por meio da análise da transformada KK, observado principalmente o gráfico dos resíduos, os quais devem apresentar uma dispersão randômica em função do $\log(\omega)$ e, finalmente, o teste estatístico (qui-quadrado), o qual deve ser usado para verificar o “bom” ajuste dos parâmetros do modelo.

Referências Bibliográficas

- Macdonald, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 1376. [CrossRef]
- Orazem, M. E.; Tribollet, B.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 1a. ed., Wiley: New Jersey, 2008.
- Lasia, A.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. 1 a. ed., Springer: New York, 2014. [CrossRef]
- Heaviside, O.; *Electrical Papers*, vols. 1–2, MacMillan: New York, 1894. [Link]
- Boyd, S.; Vandenberghe, L.; *Introduction to Applied Linear Algebra: Vectors, Matrices, and Least Squares*. 1a. ed. Cambridge University Press: United Kingdom, 2018. [CrossRef]
- Warburg, E. Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. *Annalen der Physik* **1899**, 303, 493. [CrossRef]
- Nernst, W. Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1894**, 14, 622. [CrossRef]
- Krüger, F. Oberpolarisationskapazität, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, 45, 1. [CrossRef]

- ⁹ Fricke, H.; Morse, S. The electric resistance and capacity of blood for frequencies between 800 and 4 1/2 million cycles. *Journal of General Physiology* **1925**, *9*, 153. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ McClendon, J. F.; Rufe, R.; Barton, J.; Fetter, F. Colloidal properties of the surface of the living cell: 2. Electric conductivity and capacity of blood to alternating currents of long duration and varying in frequency from 260 to 2,000,000 cycles per second. *Journal of Biological Chemistry* **1926**, *69*, 733. [[Link](#)]
- ¹¹ Bozler, E; Cole, K. S. Electric impedance and phase angle of muscle in rigor. *Journal of Cellular and Comparative Physiology* **1935**, *6*, 229. [[CrossRef](#)]
- ¹² Cole, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics 1: Alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 341. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Randles, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society* **1947**, *1*, 11. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Epelboin, I.; Jousselein, M.; Wiart, R. Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, *119*, 61. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Macdonald, J. R.; Garber, J. A. Analysis of impedance and admittance data for solids and liquids. *Journal of The Electrochemical Society* **1977**, *124*, 1022. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Boukamp, B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 31. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Macdonald, J. R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1483. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Tonidandel, D. A. V.; de Araújo, A. E. A. Transformada de Laplace: uma obra de engenharia. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2012** *34*, 2601. [[Link](#)]
- ¹⁹ Heaviside, O.; *Electromagnetic Theory*. 1a. ed. Vol. 2, Elibron Classics: London, 1893.
- ²⁰ Villate, J. E.; *Euações Diferenciais e Euações de Diferenças*. Versão 3.0, Faculdade de Engenharia: Porto, 2003. [[Link](#)]
- ²¹ Bezerra, M. J.; Putnoki, J. C. *Bezerra Matemática*, volume único. Editora Scipione: São Paulo, 1994.
- ²² Gray, A. *Modern Differential Geometry of Curves and Surfaces with Mathematica*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997.
- ²³ Córdoba-Torres, P.; Mesquita, T. J.; Devos, O.; Tribollet, B.; Roche, V.; Nogueira, R. P. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and Q in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2012**, *72*, 172. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Sadkowsky, A. On the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *481*, 222. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Pajkossy, T.; Kolb, D. M. Anion-adsorption-related frequency-dependent double layer capacitance of the platinum-group metals in the double layer region. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7403. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ De Levie, R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta* **1965**, *10*, 113. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Brug, G. J.; van der Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *176*, 275. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Martin, M. H.; Lasia, A. Influence of experimental factors on the constant phase element behavior of Pt electrodes. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 8058. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Huang, V. M. W.; Vivier, V.; Orazem, M. E.; Pebere, N.; Tribollet, B. The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions: a global and local impedance analysis. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, C99. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Alexander, C. L.; Tribollet, B.; Orazem, M. E. Contribution of surface distributions to constant-phase-element (CPE) behavior: 1. Influence of roughness. *Electrochimica Acta* **2015**, *173*, 416. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Kurtyka, B.; de Levie, R. Frequency dispersion associated with an on homogeneous interfacial capacitance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *322*, 63. [[CrossRef](#)]
- ³² de Carvalho, L. A.; de Andrade, A. R.; Bueno, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova* **2006**, *29*, 796. [[Link](#)]
- ³³ Orazem, M. E.; Tribollet, B. An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7360. [[CrossRef](#)]

- ³⁴ Victoria, S. N.; Ramanathan, S. Effect of potential drifts and ac amplitude on the electrochemical impedance spectra. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 2606. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U. Introdução às técnicas de reflexão especular e reflexão-absorção no infravermelho: (1) Reflexão especular. *Química Nova* **2001**, *24*, 94. [[Link](#)]
- ³⁶ Afonso, R. J. S. As relações de Kramers-Kronig. *Instituto de Física de São Carlos* **2018**, *1*, 1. [[Link](#)]
- ³⁷ Boukamp, B. A. A linear Kronig-Kramer transform test for immittance data validation. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 1885. [[CrossRef](#)] [[Link](#)]
- ³⁸ Bode, H. W.; *Network Analysis and Feedback Amplifier Design*. Van Nostrand: New York, 1945.
- ³⁹ Hirschorn, B.; Tribollet, B.; Orazem, M. E. On selection of the perturbation amplitude required to avoid nonlinear effects in impedance measurements. *Israel Journal of Chemistry* **2008**, *48*, 133. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Diard, J. -P.; Le Gorrec, B.; Montella, C. Non-linear impedance for a two-step electrode reaction with an intermediate adsorbed species. *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 1053. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Sadkowsky, A.; Dolata, M.; Diard, J. -P. Kramers-Kronig transforms as validation of electrochemical immittance data near discontinuity. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, E20. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Urquidi-Macdonald, M.; Real, S.; Macdonald, D. D. Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data III. Stability and linearity. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1559. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Pearson, K. On the criterion that a given system of deviations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling. *Philosophical Magazine Series 5* **1900**, *50*, 157. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Chernoff, H.; Lehmann E. L. The use of maximum likelihood estimates in χ^2 tests for goodness-of-fit. *The Annals of Mathematical Statistics* **1954**, *25*, 579. [[CrossRef](#)] [[Link](#)]
- ⁴⁵ Plackett, R. L. Karl Pearson and the Chi-Squared Test. *International Statistical Review* **1983**, *51*, 59. [[CrossRef](#)] [[Link](#)]