

ASPECTOS BÁSICOS EN LA INTERPRETACIÓN DE DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

BASIC ASPECTS IN THE INTERPRETATION OF THE DIAGRAMS OF ELECTOCHEMICAL IMPEDANCE

ULISES PIRATOBA MORALES

Escuela de Física Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia upiratobam@bt.unal.edu.co

ENRIQUE VERA LÓPEZ

*Dr rer. Nat. Profesor Escuela de Metalurgia Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
evera@tunja.uptc.edu.co*

CESAR ORTIZ OTÁLORA

M. Sc. Física Profesor Escuela de Física Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia cesaroti@tunja.uptc.edu.co

Recibido para revisar Mayo 16 de 2009, aceptado Octubre 27 de 2009, versión final Noviembre 30 de 2009

RESUMEN: La Impedancia Electroquímica EI se utiliza para interpretar el comportamiento de las interfaces electrolito/electrodo, y generalmente los datos obtenidos son ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación. En este trabajo fueron revisados los aspectos básicos de la representación mediante diagramas de Bode de circuitos usados en EI, se muestra la modificación de los diagramas por variación de los parámetros de los circuitos y se ilustra su aplicación a los datos experimentales de un acero laminado en frío.

PALABRAS CLAVE: EI, Impedancia Electroquímica, Interpretación EI, Circuitos Eléctricos EI.

ABSTRACT: Electrochemical Impedance EI is used to interpret the behavior of the electrolyte/electrode interface, and generally the data obtained are adjusted to models of equivalent circuits for its interpretation. In this work we reviewed the basic aspects of the representation through the Bode plots of circuits used in EI, the diagram modification by circuit parameters variation is shown and their application to cold rolled steel experimental data is illustrated.

KEYWORDS: EI, Electrochemical Impedance, Interpretation EI, Electrical Circuits EI.

1. INTRODUCCIÓN

La Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance EI), es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos

electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio procesos de interés tecnológico y científico como los de electrocatalisis, la obtención de productos electrodepositados, la corrosión entre otros. Publicaciones recientes ilustran su aplicación a la caracterización aún de recubrimientos duros, pero en algunas de ellas no se ha explotado la potencialidad de esta técnica.

Conviene por tanto precisar algunos de los aspectos básicos de la EI, ilustrar algunas de las formas típicas de sus diagramas y el efecto que sobre dichos diagramas produce variar algunos de los parámetros involucrados, lo que se hará en este trabajo. En dicha técnica, se aplica a dos electrodos sumergidos en un electrolito, una señal armónica de voltaje con una amplitud del orden de los milivoltios y cuya frecuencia f se hace variar, generalmente entre varios milihertz y algunos Megahertz. Se detecta la corriente que circula por el circuito formado para analizar e interpretar la impedancia compleja Z^* del sistema. Detalles adicionales pueden ser consultados en las referencias bibliográficas [1,2,3].

2. REPRESENTACIÓN DE INTERFACES MEDIANTE CIRCUITOS EQUIVALENTES

El dispositivo que permite aplicar un potencial programado al circuito y detectar su corriente se denomina potenciostato. Para estudiar solo una de las interfaces electrolito-electrodo (denominado éste electrodo de trabajo), el otro electrodo conviene que sea un dispositivo estándar, conocido como electrodo de referencia [1,2]. Generalmente se introduce un tercer electrodo, de platino o grafito y denominado contra-electrodo, para que por él circule la mayor parte de la corriente aplicada a la interface de interés y no por el electrodo de referencia; esto permite que las variaciones o lecturas de voltaje, correspondan solo a la interface del electrodo de trabajo.

La corriente en el circuito, se debe a la circulación de electrones en los electrodos metálicos y de iones en electrolito. Para interpretar la corriente de iones conviene distinguir dos procesos en la superficie del electrodo de trabajo: uno que incluye reacciones químicas y transferencia de electrones a través de la interface electrodo-solución y que puede llamarse proceso faradaico, por cuanto se cumple la ley de Faraday de que la cantidad de carga transferida es proporcional a la cantidad de la reacción química involucrada. El otro proceso no faradaico y sin reacciones de transferencia de carga a través de la interface, se debe a adsorciones y desorciones iónicas que generan en el circuito señales de corriente alterna.

La migración de iones en el electrolito y lejos de la interface, igual que la circulación de electrones en los metales, exhiben un comportamiento óhmico razón por la cual se incluye siempre un elemento resistivo R_E en el circuito que simula o representa la interface.

El movimiento de reactantes y productos de las reacciones químicas, hacia o fuera de la interface o en la superficie de la misma, se da por difusión o por migración [4,5]. Los procesos de difusión o migración pueden darse dentro del electrolito, o a través de recubrimientos aislantes, de capas pasivas o de productos de corrosión. La función de transferencia entre la señal armónica de voltaje aplicada y la corriente de respuesta en estos casos, muestra una dependencia con

$(j\omega)^{-1/2}$, típica de los elementos de Warburg cuya impedancia se señala en la tabla 1. Las 3 impedancias de Warburg W , O o T de la tabla 1, se diferencian en los recorridos de reactantes y productos de corrosión, desde una región de concentración constante al sitio en la superficie donde transfieren su carga.

Algunos investigadores [4,6] han considerado que el intercambio de cargas con el electrodo de trabajo se da por efecto túnel, lo que les permite deducir la relación de Tafel entre la densidad de corriente y el sobre potencial; a pequeños sobre potenciales, la proporcionalidad directa entre éstas se simula mediante la resistencia de transferencia de carga o de polarización R_{TC} o R_p .

Los iones acumulados en la cercanía de la superficie de un electrodo, inducen en éste cargas de signo opuesto, formándose una doble capa eléctrica; así, se debe incluir una capacitancia de ésta doble capa C_{DL} , que da cuenta de la impedancia a la circulación de las cargas no faradaicas ya mencionadas. Generalmente la respuesta no es capacitiva sino pseudo capacitiva y se logra un mejor ajuste entre la respuesta de un circuito equivalente y los datos experimentales, cambiando las capacitancias por elementos de fase constantes Q cuya impedancia se da en la tabla 1;

éste efecto algunos investigadores lo atribuyen a la rugosidad superficial del electrodo. Los elementos de fase constante Q se comportan: como resistencias para $n = 0$, como capacitancias para $n = 1$ o como elementos de Warburg semi infinito para $n = 1/2$. En síntesis, la representación más sencilla de una interface electrodo – electrolito se puede hacer con el circuito equivalente mostrado en la figura 1. En él R_E representa la impedancia óhmica a la circulación de iones en el electrolito y de electrones en el electrodo, R representa la resistencia de polarización de las corrientes faradaicas y Q la capacitancia o pseudo-capacitancia de las corrientes no faradaicas. A continuación se analizarán los diagramas de impedancia de este circuito.

Tabla 1. Elementos usados en circuitos de Impedancia Electroquímica

Table 1. Elements used in Electrochemical Impedance circuits

Elemento equivalente	Impedancia
Resistor (R)	R
Capacitor (C)	$1/j\omega C$
Inductor (L)	$j\omega L$
Elemento de fase constante (Q)	$1/Y(j\omega)^n$
Warburg semi infinito (W)	$1/Y(j\omega)^{1/2}$
Warburg límites porosos (O)	$1/Y(j\omega)^{1/2} \text{Cotgh}\{B(j\omega)^{1/2}\}$
Warburg finito (T)	$1/Y(j\omega)^{1/2} \text{Tanh}\{B(j\omega)^{1/2}\}$

En la tabla 1 $j = \sqrt{-1}$; $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular; Y elemento pseudo capacitivo, igual a la capacitancia C cuando $n=1$, y B es una constante que puede relacionarse con las constantes de difusión de reactivos y productos de reacción [2].

3. ANÁLISIS DE UN CIRCUITO SIMPLE $R_E(RQ)$

En el convenio adoptado por C. Liu y otros [7,8,9], la notación $R_E(RQ)$ describe el circuito de la figura 1, que consta del circuito paralelo RQ conectado en serie con R_E . Este circuito ha permitido simular datos experimentales de algunas interfaces metal desnudo – electrolito: S. V. Phadnis et al.

[10] encontraron que se aplica al acero inoxidable 304 laminado y térmicamente tratado en una solución 3,5% NaCl; igualmente, se ajustan datos de electrodos con recubrimientos orgánicos: C. Corfias, N. Pêbêre, C. Lacabanne, lo encontraron aplicable al acero galvanizado recubierto con poliuretano en 0,5M NaCl [11].

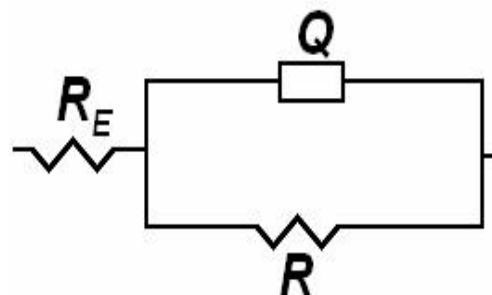


Figura 1. Circuito simple $R_E(RQ)$
Figure 1. Simple circuit $R_E(RQ)$

La impedancia del circuito anterior viene dada por

$$Z^* = R_E + \frac{RQ}{R+Q} \tag{1}$$

Utilizando la igualdad

$$j^n = (\sqrt{-1})^n = (\sqrt{e^{i\pi}})^n = e^{\frac{i\pi n}{2}} \tag{2}$$

$$= \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

y las impedancias de la tabla 1, se deduce la siguiente expresión para la impedancia compleja Z^* del circuito figura 1.

$$Z^* = R_E + \frac{R\left(1 + R\omega^n Y \cos\frac{n\pi}{2} - jRY\omega^n \sin\frac{n\pi}{2}\right)}{\left(1 + RY\omega^n \cos\frac{n\pi}{2}\right)^2 + \left(RY\omega^n \sin\frac{n\pi}{2}\right)^2} \tag{3}$$

Esta impedancia tiene una parte real Z' y una imaginaria negativa Z'' dadas por las expresiones

$$Z = R_E + \frac{R \left(1 + R Y_0 \cos \frac{n\pi}{2} \right)}{\left(1 + R Y_0 \cos \frac{n\pi}{2} \right)^2 + \left(R Y_0 \sin \frac{n\pi}{2} \right)^2} \quad (4)$$

$$Z'' = \frac{R Y_0 \sin \frac{n\pi}{2}}{\left(1 + R Y_0 \cos \frac{n\pi}{2} \right)^2 + \left(R Y_0 \sin \frac{n\pi}{2} \right)^2}$$

Si $n = 1$ y $Y_0 = C$, en vez de Q se tiene un condensador C y el circuito se conoce como circuito de Randles; en éste caso, las expresiones anteriores se reducen a

$$Z' = R_E + \frac{R}{1 + R^2 C^2 w^2} \quad (5)$$

$$Z'' = \frac{R^2 C w}{1 + R^2 C^2 w^2}$$

Eliminando w en éstas se obtiene

$$Z''^2 + \left(Z' - R_E - \frac{R}{2} \right)^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (6)$$

Esta ecuación, representa un círculo de radio $R/2$, centro en $(R_E + R/2, 0)$, puntos de corte con el eje real en $(R_E, 0)$ y $(R_E + R, 0)$ y tiene un máximo igual a $R/2$ para $wRC=1$.

Cuando $n = 1/2$ se tiene una impedancia de Warburg semi infinita (se refiere en este caso al camino que deben difundir iones y reactantes hasta la superficie metálica), para la cual

$$Z = R_E + \frac{R \left(1 + R Y_0 \sqrt{2} w / 2 \right)}{1 + R^2 Y_0^2 w + 2 R Y_0 \sqrt{2} w / 2} \quad (7)$$

$$Z'' = \frac{R^2 Y_0 \sqrt{2} w / 2}{1 + R^2 Y_0^2 w + 2 R Y_0 \sqrt{2} w / 2}$$

En estas ecuaciones puede verse que, a frecuencias para las cuales $R Y_0 \sqrt{2} w / 2 \gg 1$, se obtiene $Z' = Z'' + R_E$; el diagrama de Nyquist es entonces una línea recta de pendiente igual a 1.

Para otros valores de n se usan las relaciones paramétricas, ecuaciones (4), y las siguientes ecuaciones para obtener los diagramas de Bode (impedancia Z^* contra frecuencia angular w y ángulo de fase φ contra frecuencia f) o de Nyquist (plano complejo de la impedancia o parte imaginaria negativa Z'' contra la parte real Z' de la impedancia compleja Z^*).

$$Z^* = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}; \varphi = \text{InvTang} \frac{Z''}{Z'} \quad (8)$$

En las figuras 2, 3 y 4 se muestran estos diagramas para diferentes valores de n con $R_E = 100 \Omega$, $R = 1000 \Omega$ y $Y_0 = 50 \mu S \cdot s^n$. Con la disminución de n se puede observar: en los diagramas de Nyquist de figura 2, una disminución de la contribución imaginaria de la impedancia; los diagramas de Bode, figuras 3 y 4 muestran una disminución en la pendiente negativa de la gráfica de impedancia contra el logaritmo de la frecuencia, y una ampliación del rango de frecuencias donde es significativo el aporte de la parte imaginaria a la impedancia. Esto último se muestra en la figura 4 donde el ángulo de fase es diferente de cero. La figura 3 muestra que los valores asintóticos de la impedancia corresponden a $R_E + R$ y a R_E para bajas y altas frecuencias respectivamente.

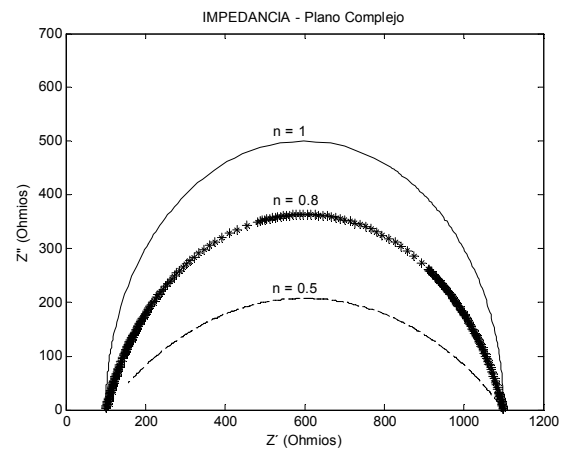


Figura 2. Diagrama de Nyquist del circuito simple, para diferentes valores de n .

Figure 2. Nyquist's Diagram of the simple circuit, for different values from n

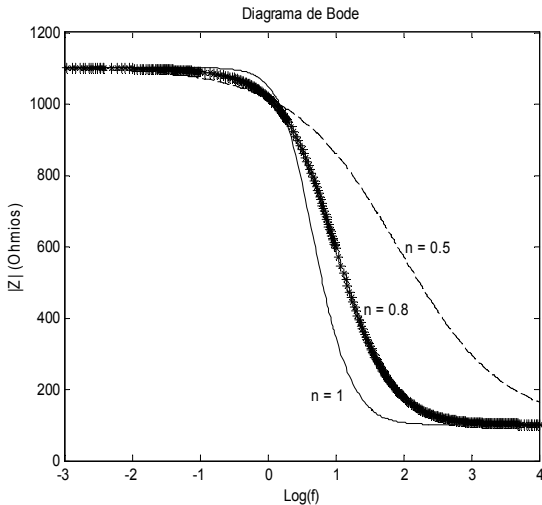


Figura 3. Impedancia contra frecuencia en el circuito simple $R_E(RQ)$

Figure 3. Impedance against frequency in the simple circuit $R_E(RQ)$.

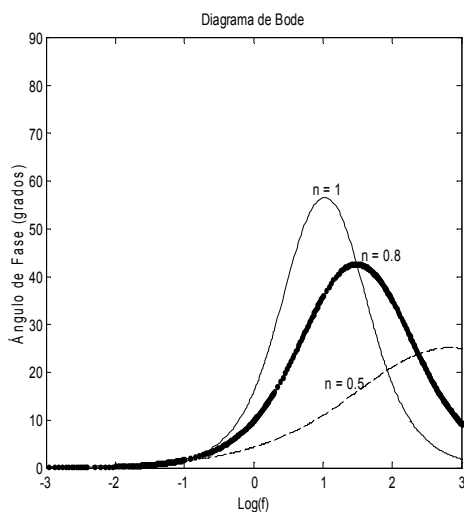


Figura 4. Ángulo de fase contra frecuencia en el circuito simple $R_E(RQ)$.

Figure 4. Phase angle against frequency in the simple circuit $R_E(RQ)$.

Al modelo simple se ajustan los datos experimentales de impedancia electroquímica tomados a un electrodo de acero con bajo contenido de carbono laminado en frío, en una solución de NaCl 5% en peso, resultados que se muestran en las figuras 5 y 6, obtenidos con un espectrómetro Gamry modelo PC4 .

Se obtuvieron los siguientes valores de los parámetros luego de un ajuste iterativo: $R_E = (8,189 \pm 0,006) \Omega$; $R = (1095 \pm 25) \Omega$; $Y_0 = 976 \times 10^{-6} S*s^n$; $n = 0,721 \pm 0,003$

3. CONCLUSIONES

Circuitos equivalentes que emplean además de los elementos tradicionales R , C y L , elementos de fase constante Q e impedancias de Warburg W , T y O , simulan con bastante fidelidad la impedancia de algunas interfaces electrolito- electrodo metálico y facilitan la interpretación de los fenómenos allí presentes.

En el circuito $R_E(RQ)$ con la disminución del exponente n , se disminuye la parte imaginaria de la impedancia y se incrementa el intervalo de frecuencias de su contribución. Los diagramas de impedancia tienen como valores asintóticos $R + R_E$ y R_E a bajas y altas frecuencias respectivamente.

Al circuito estudiado se ajustan los datos de impedancia de la interfase acero laminado en frío – solución acuosa de NaCl al 5%.

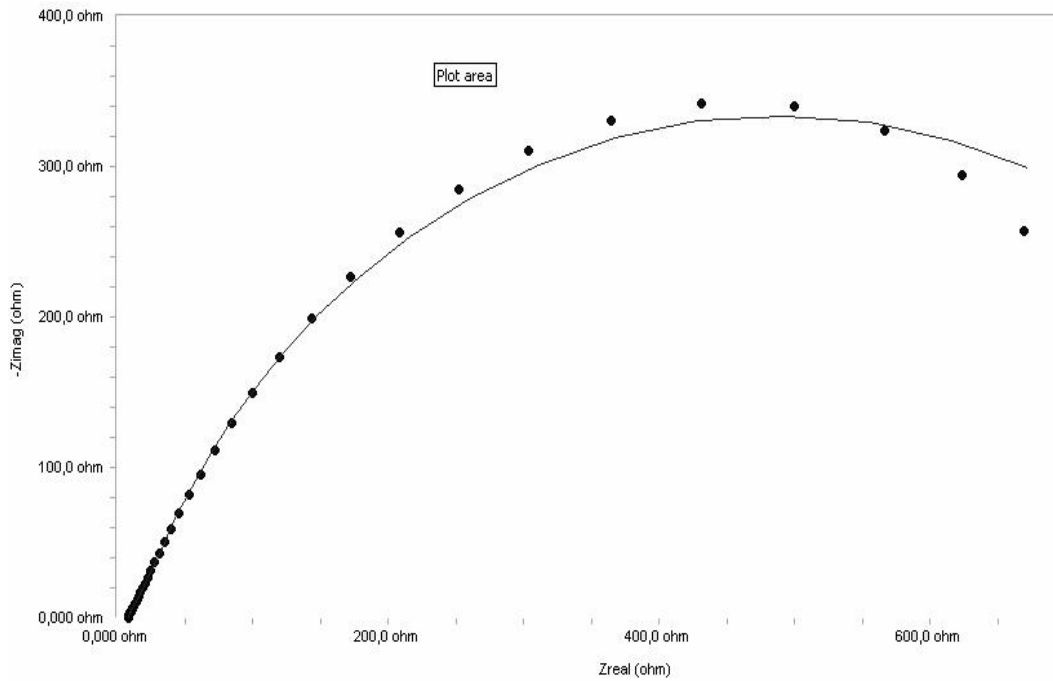


Figura 5. Impedancia compleja para acero laminado en frío en solución NaCl 5%
Figure 5. Complex impedance for the steel cold rolled in NaCl 5% solution.

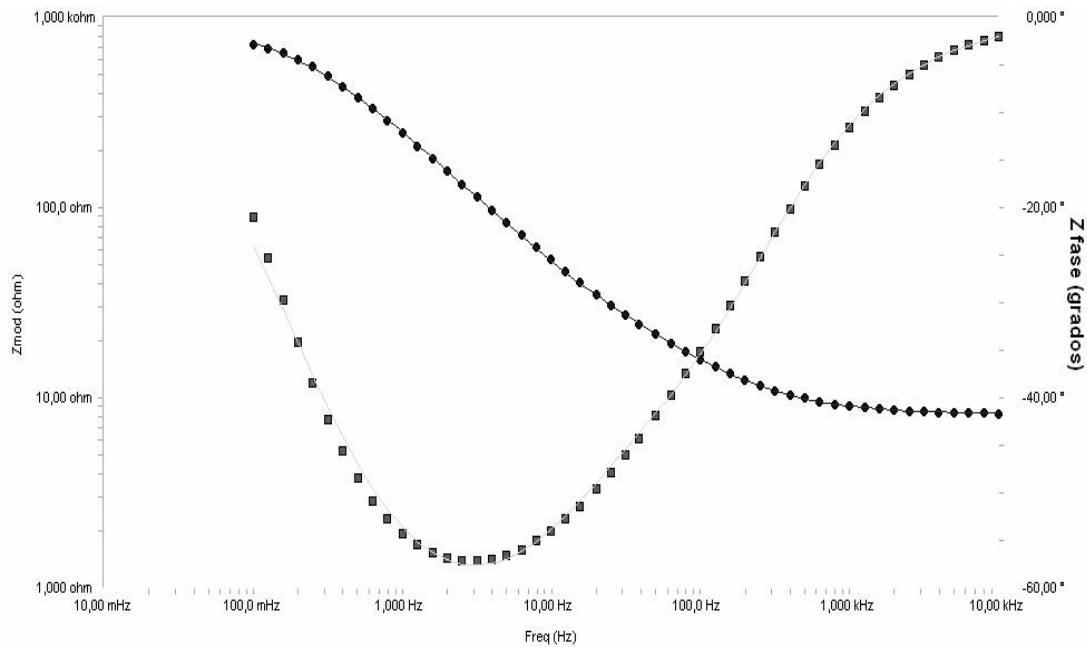


Figura 6. Diagrama de Bode (módulo y ángulo de fase de la impedancia contra frecuencia) para la interfase acero laminado en frío - solución NaCl 5%.
Figure 6. Bode's diagram (module and angle of phase of the impedance against frequency) for the steel cold rolled in NaCl 5% solution.

REFERENCIAS

- [1] SKOOG, Douglas A. LEARY, James J., Análisis Instrumental 4a ed., McGraw-Hill, España, 1994.
- [2] BARD Allen J. ; FAULKNER Larry R., Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications, 2a ed., ed. John Wiley & sons Inc., New York, 2001.
- [3] SKULLY J. R. ; SILVERMAN D. C. ; KENDIG M. W., Electrochemical Impedance : Analysis and Interpretation, ASTM publication code No (PCN) 04-011880-27, Philadelphia, 1993.
- [4] M. KAMRUNNAHAR ET AL. Corrosion Science, 47 (2005), 3111-3139.
- [5] S. SKALE, V. DOLECEK, M. SLEMNIK, Corrosion Science 49(2007) 1045-1055.
- [6] E. M. GUTMAN, Corrosion Science, 47 (2005), 3086-3096.
- [7] C. LIU, ET AL. Corrosion Science, 45 (2003), 1243-1256.
- [8] C. LIU, ET AL. Corrosion Science, 43 (2001), 1953-1961.
- [9] C. LIU, ET AL. Corrosion Science, 45 (2003), 1257-1273.
- [10] S. V. PHADNIS ET AL. Corrosion Science 45 (2003) 2467-2483.
- [11] C. CORFIAS, N. PEBERE, C. LACABANNE, Corrosion Science 41 (1999) 1539-1555.