

IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA - INTERPRETACIÓN DE DIAGRAMAS TÍPICOS CON CIRCUITOS EQUIVALENTES

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE - INTERPRETATION OF TYPICAL DIAGRAMS WITH EQUIVALENT CIRCUITS

ULISES PIRATOBA MORALES

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

ÁLVARO MARIÑO CAMARGO

Dr rer. Nat. Profesor Emérito de Física Universidad Nacional de Colombia, amarinoca@unal.edu.co

JOHN JAIRO OLAYA FLÓREZ

Dr Profesor de Ingeniería Universidad Nacional de Colombia, jjolaya@unal.edu.co

Recibido para revisar Marzo 4 de 2009, aceptado Septiembre 7 de 2009, versión final Septiembre 15 de 2009

RESUMEN: La Impedancia Electroquímica (IE) se viene utilizando cada vez más en la caracterización del desempeño de los materiales principalmente en lo relacionado con electro-catálisis y corrosión. En este trabajo se presenta el análisis físico, analítico y gráfico de uno de los circuitos equivalente más usado para el ajuste de los datos y diagramas de IE. Se indica cómo deducir de los diagramas, algunos valores de parámetros útiles en el proceso de ajuste a la función de transferencia de circuito equivalente típico, y la relación entre estos valores y la forma de los diagramas de impedancia electroquímica. Los procesos desarrollados se aplican luego al análisis de datos impedancia electroquímica de un acero AISI 1055 en HCl al 3% y a diez multicapas de periodo $\Lambda = 100$ nm, depositadas sobre H13 en NaCl al 3%.

PALABRAS CLAVE: Impedancia Electroquímica(IE), Diagramas de IE.

ABSTRACT: In the last time the Electrochemical Impedance (EI) has been increasingly used in the material characterization related to electro-catalysis and corrosion phenomena. This work shows physical, analytic and graphic analysis of one of the equivalent circuits more used for the adjustment of data and diagrams of Electrochemical Impedance. One indicate the way to deduce the values of some useful parameters in the fitting processes to the transfer function of some equivalent circuits, and the relationship between these values and the form of the EI diagrams. The processes displayed here has been applied to the analysis of electrochemical impedance data of a steel AISI 1055 in HCl at 3% and ten CrN/Cr multilayers of period $\Lambda = 100$ nm, deposited on H13 in NaCl at 3%.

KEYWORDS: Electrochemical Impedance (EI), EI diagrams.

1. INTRODUCCIÓN

La Impedancia Electroquímica IE, se aplica a la evaluación del comportamiento electroquímico de interfaces de electrodo - electrolito y es útil en la interpretación de los fenómenos del interés científico y tecnológico como la electro catálisis,

la corrosión, o el comportamiento de recubrimientos sobre sustratos metálicos.

La IE se basa en la aplicación a la interface de un voltaje armónico $v_0 \sin(\omega t)$ cuya amplitud es de algunos milivoltios y cuya frecuencia se hace variar desde unos pocos mili Hertz hasta los

Mega Hertz; se detecta la corriente $i_0 \sin(\omega t + \varphi)$ y se despliegan los siguientes diagramas de impedancia Z : el plano complejo de la impedancia, es decir, su parte imaginaria Z'' en función de la parte real Z' (diagramas de Niquist), o el módulo de la impedancia Z y la diferencia de fase φ en función del logaritmo de la frecuencia f (diagramas de bode).

Para la interpretación de los diagramas o para el análisis cuantitativo de procesos en la interface, estos diagramas son ajustados a la función de transferencia (impedancia), de algunos circuitos equivalentes que, además de los elementos clásicos: resistencias R , capacitancias C e inductancias L , usan elementos de fase constante Q , elementos de Warburg finito T , semi infinito W o de bordes porosos O cuyas impedancias se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Impedancias de elementos usados en IE
Table 1. Impedances of elements used in EI

Elemento equivalente	Impedancia
Elemento de fase constante Q	$1/Y(j\omega)^p$
Warburg semi infinito W	$1/Y(j\omega)^{1/2}$
Warburg de bordes 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 este trabajo se parte de un circuito equivalente típico, utilizado en muchas publicaciones; se obtienen las expresiones analíticas de su impedancia, para luego analizarlas y graficarlas. Se generaron y graficaron los diagramas de Impedancia Electroquímica IE utilizando MATLAB, y se señalan procedimientos para identificar en estos diagramas algunos de sus parámetros, o sea, los valores de los elementos usados en el circuito equivalente.

2. ANALISIS DE UN CIRCUITO TÍPICO DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

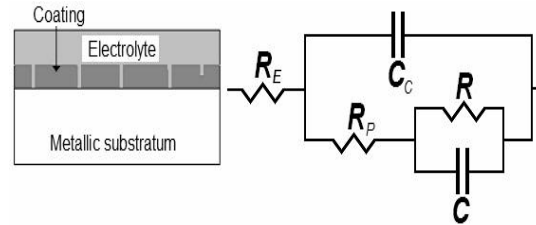


Figura 1. Representación de una interface electrodo con recubrimiento poroso o defectuoso-electrolito, y su circuito equivalente

Figure 1. An interface electrode with defect or porous coating -electrolyte representation, and it's equivalent circuit

Uno de los circuitos más utilizados y al que mejor se le ajustan muchos datos experimentales de IE, se muestra en la Figura 1 [1,2]. En particular, se ajusta a la interface electrodo recubierto -electrolito que se ilustra en la misma figura. Recientemente ha sido aplicado a la evaluación de interfaces metal pasivo - electrolito o metal con recubrimiento duro-electrolito [3-13]; en algunas publicaciones se le han hecho ligeras modificaciones incluyendo alguno de los elementos de Warburg. En la interface así formada, R_E representa la resistencia del electrolito, puesto que en éste, la migración de iones presenta un comportamiento óhmico; C_C representa el efecto capacitivo del recubrimiento aislante, ya que éste actúa como un dieléctrico que separa algunas de las cargas del electrolito, de aquellas que son inducidas en el electrodo metálico. Los elementos restantes, representan los defectos o la porosidad del recubrimiento a través de los cuales el electrolito entra en contacto con el metal; R_P representa la resistencia de poro y el circuito paralelo RC , representa la interface formada por electrolito que entra en contacto con el metal: R representa la resistencia de polarización o resistencia de transferencia de carga y C la capacitancia de doble capa eléctrica. La impedancia de este circuito en términos de las cantidades adimensionales.

$$x = wRC; x_C = wR_pC_C; x' = wRC_C$$

Viene dada por

$$Z = R_E + \frac{(R + R_p) + jR_p x}{(1 - xx_C) + j(x + x_C + x')} \quad (1)$$

Las partes real Z' e imaginaria negativa Z'' de esta impedancia son:

$$Z' = R_E + \frac{(R + R_p)(1 - xx_C) + R_p x(x + x_C + x')}{(1 - xx_C)^2 + (x + x_C + x')^2}$$

$$Z'' = \frac{(R + R_p)(x + x_C + x') - R_p x(1 - xx_C)}{(1 - xx_C)^2 + (x + x_C + x')^2} \quad (2)$$

Las Figuras 2 a 6 indican diferentes diagramas IE de este circuito básico. Los diagramas de Niquist, muestran 2 rizos relacionados con las 2 constantes de tiempo: RC y R_pC_C . La separación de los rizos, depende de los valores que tomen estas constantes de tiempo; si por ejemplo $RC > R_pC_C$, a altas frecuencias puede ser considerada nula la impedancia de C , el circuito se reduce a la resistencia R_E en serie con el circuito paralelo R_pC_C , conocido como circuito Randles. Conservando en las ecuaciones anteriores solo los términos más significativos a altas frecuencias, se obtienen las siguientes expresiones aproximadas:

$$Z' \cong R_E + \frac{-Rxx_C + R_p(-xx_C + x^2 + xx_C)}{x^2 x_C^2 + x^2}$$

$$\Rightarrow Z' \cong R_E + R_p \frac{1}{1 + x_C^2} \quad (3)$$

$$Z'' \cong \frac{R_p x^2 x_C}{x^2 x_C^2 + x^2} = R_p \frac{x_C}{1 + x_C^2}$$

Eliminando en estas 2 igualdades el parámetro x_C , se obtiene la ecuación de la curva en el plano complejo de la impedancia

$$Z'^2 + (Z'' - (R_E + R_p/2))^2 = (R_p/2)^2 \quad (4)$$

ecuación que corresponde a un semicírculo de radio $R_p/2$, centro en $(R_E + R_p/2, 0)$ y puntos de corte con el eje real en R_E y $R_E + R_p$.

A bajas frecuencias, puede considerarse a C_C en circuito abierto; el circuito remanente es otra vez un circuito Randles, compuesto por una resistencia de valor $R_E + R_p$ en serie con el circuito paralelo RC . Conservando de ahora solo los términos más significativos a bajas frecuencias en las ecuaciones (2), se obtiene

$$Z' \cong R_E + \frac{(R + R_p) + R_p x^2}{1 + x^2}$$

$$\Rightarrow Z' \cong R_E + R_p + R \frac{1}{1 + x^2} \quad (5)$$

$$Z'' \cong R \frac{x}{1 + x^2}$$

y eliminando a x de estas ecuaciones se obtiene

$$Z'^2 + (Z'' - (R_E + R_p + R/2))^2 = (R/2)^2 \quad (6)$$

Nuevamente corresponde a la ecuación de un semicírculo de radio $R/2$, centro en $(R_E + R_p + R/2, 0)$ y puntos de corte con el eje real en $R_E + R_p$ y $R_E + R_p + R$.

Para obtener los diagramas representados en las figuras 2 a 6, se partió de un circuito base (curva A en cada uno de ellos), obtenido con los valores de parámetros que se muestran en la segunda fila de la tabla 2. R_E se tomó igual a cero.

Tabla 2. Parámetros usados en el trazado de las figuras 2 a 6, y obtenidos del ajuste a las figuras 7 a 10

Table 2. Parameters used for the layout of the figures 2 to 6, and obtained by the fitting of figures 7 to 10

Figura	R(kΩ)	R _p (kΩ)	Y(s ⁿ /Ω) *10 ⁻⁴	Y _C (s ⁿ /Ω) *10 ⁻⁴	N	n _c
2/3/4A	0.6	0.6	600	8	1	1
2B	1	0.6	600	8	1	1
2C	1	1	600	8	1	1
3B	0.6	0.6	1000	100	1	1
3C	0.6	0.6	100	100	1	1
4	0.6	0.6	600	8	-	-
7 y 8	0.297	0.0381	3.84	0.5	0.69	0.82
9 y 10	10.57	0.0664	2.421	0.4271	0.83	0.68

En la Figura 2, se puede observar que el efecto de la variar los valores de las resistencias, (línea B con $R=1$ kΩ y $R_C=0,6$ kΩ; línea C con $R=R_C=1$ kΩ), es el de variar los radios y las

posiciones de los bucles aproximadamente semicirculares del plano complejo, en concordancia con lo afirmado en párrafos anteriores.

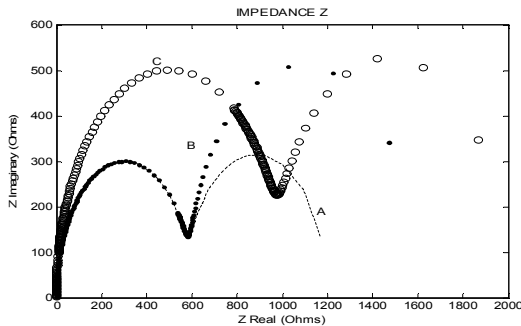


Figura 2. Diagrama de Niquist (plano complejo) con diferentes valores de R y de R_C

Figure 2. Nyquist Diagram (complex plane) with different values of R and R_C

La Figura 3, permite observar el efecto de variar los valores de las constantes pseudo capacitivas Y que tienen los elementos de fase constante, y que corresponden a capacitancias C cuando $n=1$. Fueron obtenidos con $Y=0,1 \Omega^{-1}s$ y $Y_C=0,01 \Omega^{-1}s$ para curva la B, y con $Y=Y_C=0,01 \Omega^{-1}s$ para la curva C. El aumento de los valores de estas constantes, incrementa la contribución de la parte imaginaria de la impedancia, y si las constantes de tiempo, (productos de capacitancia por resistencia) son muy similares como en la figura 3C, entonces los bucles se superponen.

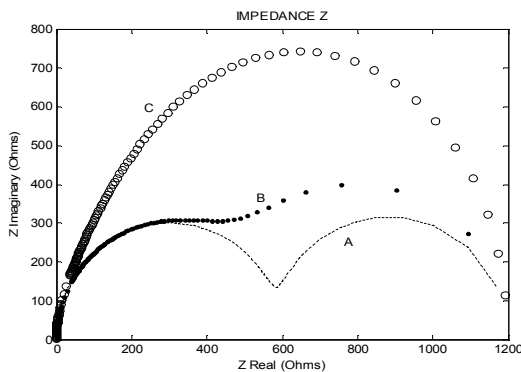


Figura 3. Diagrama de Niquist con diferentes valores de C y C_C

Figure 3. Nyquist diagram with different values of C and C_C

3. SUSTITUCIÓN DE CAPACITANCIAS C POR ELEMENTOS DE FASE CONSTANTE Q

La sustitución de capacitancias C por elementos de fase constante, en cuyo caso se prefiere usar una constante pseudo capacitiva Y , ocasiona una disminución en la parte imaginaria de la impedancia y por ello un aplanamiento de los diagramas de Niquist, como puede observarse en la Figura 4. En ésta se indican los valores de los exponentes $n=n_c$ utilizados en cada caso.

La necesidad de usar elementos de fase constante, ha sido atribuida por algunos autores a la presencia de rugosidades o a superficies heterogéneas. Nuestro análisis, confirma dicha interpretación, pues cuando en el circuito equivalente deben incluirse varios circuitos RC , la respuesta es una envolvente de varios semicírculos, resultando diagramas de Niquist aplanados, como el que se muestra en la figura 3C. Como se mencionó antes, el aplanamiento de los semicírculos, es lo característico de los elementos de fase constante.

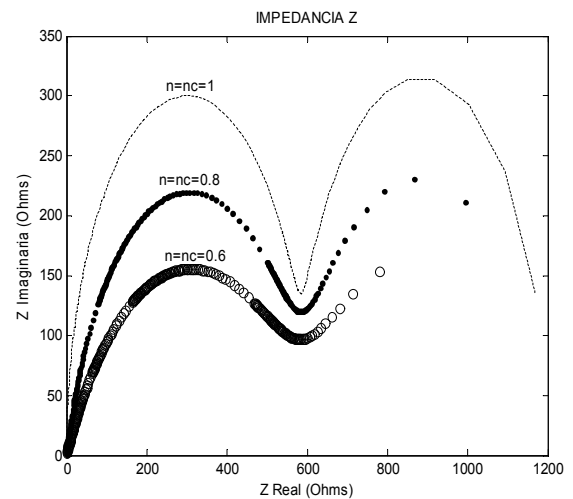


Figura 4. Diagrama de Niquist para los valores básicos y diferentes valores de $n = n_c$

Figure 4. Nyquist diagram for basic circuit and with different $n = n_c$ values

Es necesario el uso de las siguientes igualdades para obtener las expresiones analíticas de las impedancias:

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

El módulo de la impedancia y el ángulo de fase ϕ , son obtenidos con las expresiones elementales

$$Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}; \phi = \text{InvTang} \frac{Z''}{Z'} \quad (5)$$

Estas expresiones permiten obtener los diagramas El ya mencionados: el de Niquist, donde se grafica la parte imaginaria negativa Z'' contra la real Z' , y el de Bode donde se grafican simultáneamente la impedancia Z y el ángulo de fase ϕ contra el logaritmo de la frecuencia $f = 2\pi / w$.

Las representaciones gráficas de impedancia o ángulo de fase contra el logaritmo de la frecuencia, figuras 5 y 6, fueron tomadas con los datos de las figuras 2 a 4 que en las mismas se señalan. Muestran para la figura 5, regiones aproximadamente horizontales que corresponden a los valores de $R_E + R_P + R$, $R_E + R$ y R_E a frecuencias cada vez mayores.

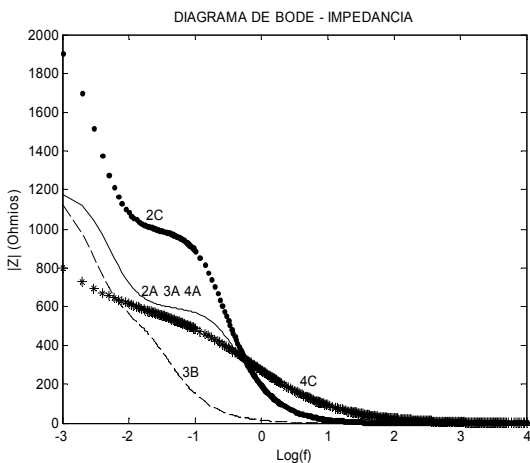


Figura 5. Módulo de la impedancia contra el logaritmo de la frecuencia
Figure 5. Impedance Module against the logarithm of the frequency

El ángulo de fase toma un valor de 90° a altas frecuencias para $n=1$ y valores más pequeños para $n=0,6$; estos ángulos van disminuyendo luego con la frecuencia con una pendiente proporcional al valor de n como lo muestra la figura 6.

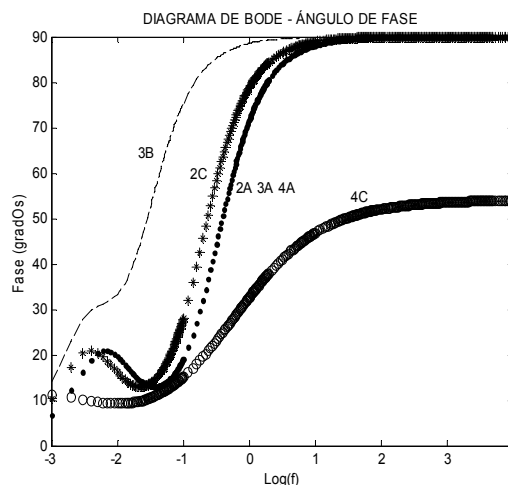


Figura 6. Ángulo de fase contra el logaritmo de la frecuencia
Figure 6. Phase angle versus the logarithm of the frequency

Al circuito estudiado, se ajustan los datos experimentales de impedancia electroquímica tomados a un electrodo de acero AISI 1055, en una solución de HCl al 3%, resultados que se muestran indicados con puntos en las figuras 7 y 8, obtenidos con un espectrómetro Gamry modelo PC4. Se obtuvo, luego de un ajuste iterativo, para la resistencia del electrolito R_E el valor de 4,363 Ω , y para los demás parámetros los valores anotados en la penúltima fila de la tabla 2, y representados con la línea continua de las figuras 7 y 8.

Igualmente, se ajustan los datos experimentales de un recubrimiento de 10 multicapas CrN/Cr con períodos Λ de 100 nm sobre acero H13 templado y revenido, en NaCl al 3%, cuyo diagrama de Bode se muestra en la figura 9 y diagrama de Niquist en la figura 10. La resistencia del electrolito fue de 22,83 Ω , y los valores de los demás parámetros se dan en la última fila de la tabla 2.

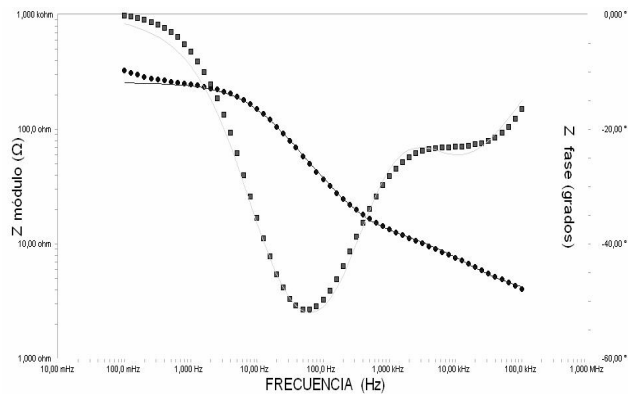


Figura 7. Diagramas de Bode para un sustrato de acero AISI 1055 en HCl al 3%
Figure 7. Bode diagram for an AISI 1055 steel substratum in HCl at 3%

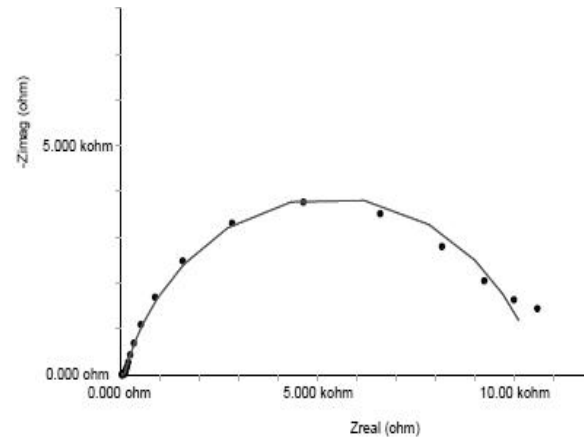


Figura 10. Diagrama de Niquist para 10 multicapas de CrN/Cr sobre H13 en NaCl al 3%
Figure 10. Niquist Diagram for 10 multilayers CrN/Cr on H13 in NaCl at 3%

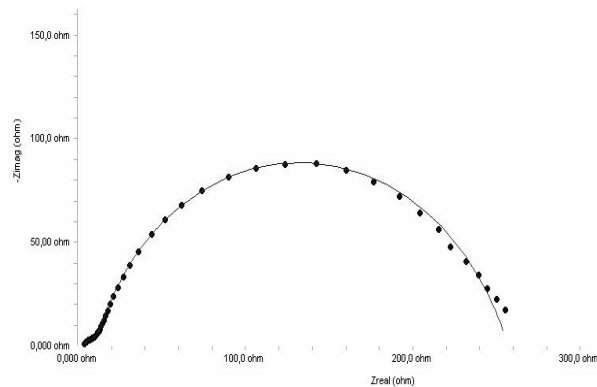


Figura 8. Diagrama de Niquist para un sustrato de acero AISI 1055 en HCl al 3%
Figure 8. Niquist Diagram for un steel AISI 1055 substratum in HCl at 3%

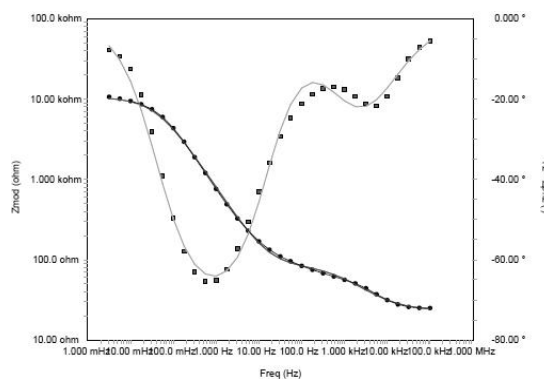


Figura 9. Diagramas de Bode para 10 multicapas de CrN/Cr sobre H13 en NaCl al 3%
Figure 9. Bode diagram for 10 multilayers CrN/Cr on H13 in NaCl at 3%

4. CONCLUSIONES

El número de elementos de fase constante o de capacitancias usadas en el circuito equivalente, puede coincidir con el de rizados en los diagramas de impedancia.

Las impedancia en las regiones que son más o menos horizontales las gráficas de Bode, a medida que la frecuencia aumenta, corresponde aproximadamente a los siguientes valores: $R_E + R_p + R$, $R_E + R$ y R_E .

Si los diagramas de Niquist exhiben aplanamientos, o si el ángulo a altas frecuencias es menor a 90° , se deben usar elementos de fase constante en cambio de capacitancias.

La parte imaginaria de la IE, aumenta con aumentos en el exponente n y aumentos en la constante pseudo capacitiva Y del elemento de fase constante Q .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico de Conciencias en el proyecto CT-206-2006.

REFERENCIAS

- [1] C. CORFIAS, N. PEBERE, C. LACABANNE, Corrosion Science 41 (1999) 1539-1555.
- [2] M. MAHDAVIAN, M. M. ATTAR, Corrosion Science 48 (2006) 4152-4157.
- [3] E. M. GUTMAN, Corrosion Science, 47 (2005), 3086-3096.
- [4] C. LIU, et al. Corrosion Science, 45 (2003), 1243-1256.
- [5] C. LIU, et al. Corrosion Science, 43 (2001), 1953-1961.
- [6] C. LIU, et al. Corrosion Science, 45 (2003), 1257-1273.
- [7] M. KAMRUNNAHAR et al. Corrosion Science, 47 (2005), 3111-3139.
- [8] S. V. PHADNIS et al. Corrosion Science 45 (2003) 2467-2483.
- [9] MASAYUKI ITAGAKI et al. Corrosion Science 48 (2006) 3802-3811.
- [10] Ho-Gun Kim et al. Thin Solid Films 475 (2005) 291-297.
- [11] J. MASALSKI et al. Thin Solid Films 349 (1999) 186-190.
- [12] S. H. AHN et al. Thin Solid Films 515 (2007) 6878-6883.
- [13] E. W. BARRERA et al. Revista Colombiana de Física 3(38) (2006), 1331.