

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN CORROSIÓN

NOTAS

JUAN MENDOZA FLORES ¹

RUBÉN DURÁN ROMERO ¹

JOAN GENESCÁ LLONGUERAS ²

1) Instituto Mexicano del Petróleo.



2) Facultad de Química, UNAM.



CONTENIDO.

Introducción.

Teoría básica.

Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga

Presentación de datos.

Gráfico de Nyquist.

Gráficos de Bode.

Análisis de Resultados.

- **Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión.**
- **Análisis gráfico.**
- **Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes.**

Comparación de la EIS con R_p .

Instrumentación

Consideraciones para la medición de EIS en celdas electroquímicas.

- **Rango de frecuencia.**
- **Linearidad.**
- **Señales espurias.**
- **Número de datos.**
- **Promedio de la señal.**

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA.

SITIOS DE INTERNET DE INTERÉS.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Introducción.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias".

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de ohm.

$$[1] \quad E = IR$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de un señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$[2] \quad E = IZ$$

En la ecuación [2] Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$[3] \quad Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia esta definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

Teoría básica.

La presente sección tiene como finalidad aportar al lector, ideas básicas que le permitan comprender la teoría que apoya la técnica de EIS. Debido a que la técnica de EIS se basa en el estudio de redes eléctricas, existe una gran información en la bibliografía referente a circuitos eléctricos.

En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand”.

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión.

$$[4] \quad E = \Delta E \sin \omega t$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$[5] \quad \omega = 2\pi f$$

ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fasor E en un diagrama polar. Ver figura 1.

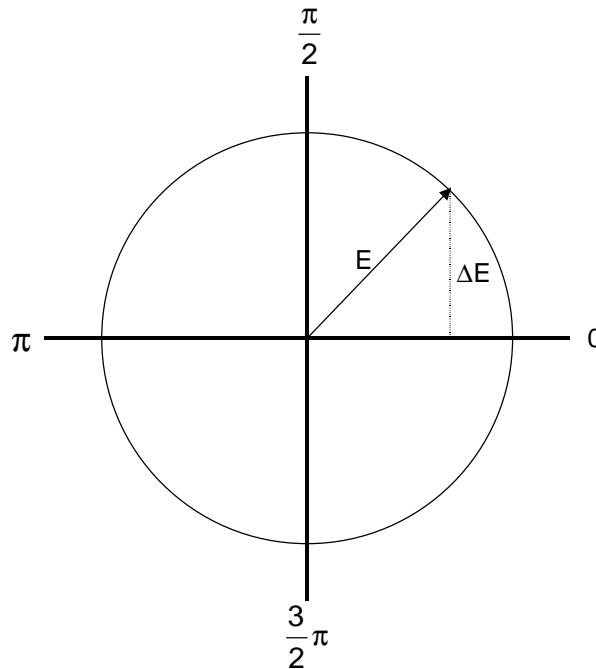


Figura 1. Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno de la ecuación [4].

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión.

$$[6] \quad I = \Delta I \sin (\omega t + \phi)$$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo ϕ . Esta situación se ilustra en la Figura 2.

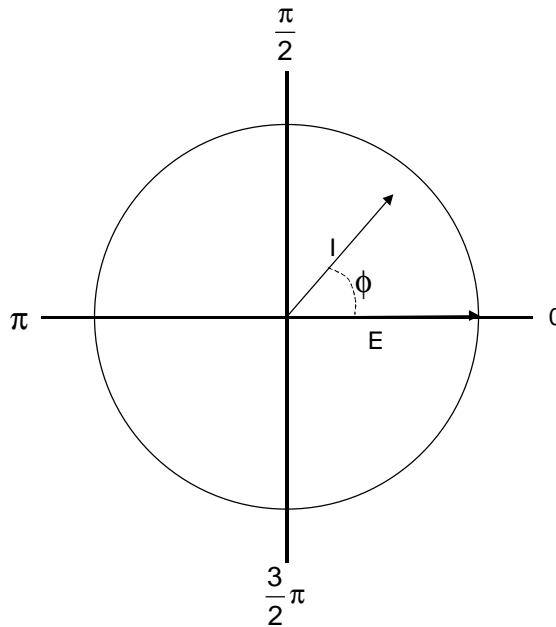


Figura 2. Fasores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase ϕ .

La respuesta a un potencial E , de un circuito simple con una resistencia pura R , puede ser descrita por la ley de Ohm [1]. Esto, en términos de fasores, corresponde a una situación en donde el ángulo de fase $\phi = 0$.

Cuando un capacitor se considera en el circuito eléctrico diferentes aspectos deben de tomarse en cuenta. El concepto de "capacitancia" (C), puede definirse a partir de la relación entre el potencial E , aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q) en las mismas, de acuerdo a:

$$[7] \quad q = CE$$

Considerando de la corriente I que circula por el capacitor puede expresarse como:

$$[8] \quad I = \frac{dq}{dt}$$

En donde t es el tiempo, entonces:

$$[9] \quad I = C \frac{dE}{dt}$$

Y considerando la ecuación [4], puede obtenerse:

$$[10] \quad I = \omega C \Delta E \cos \omega t$$

Si el término $1/\omega C$ es reemplazado por X_c (denominado reactancia capacitiva) se tiene la siguiente expresión:

$$[11] \quad I = \frac{\Delta E}{X_c} \operatorname{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right)$$

La ecuación [11] tiene una forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando R por X_c y considerando un ángulo de fase diferente a cero e igual a $\pi/2$. Como el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial.

Con el fin de simplificar la notación matemática, se puede definir el número $j = \sqrt{-1}$. Tanto el potencial como la corriente pueden ser representados como fasores (vectores rotatorios). Así, el fador E se define como:

$$[12] \quad E = E \operatorname{sen} \omega t$$

En términos matemáticos los componentes real e imaginario, del fador E y del fador I , pueden representarse en un diagrama de Argand, con eje de las abscisas correspondiente al componente real y el eje de las ordenadas correspondiente al componente imaginario. Las siguientes figuras muestran la representación de los fasores E y I para un circuito puramente resistivo (Figura 3) y para un circuito con una capacitancia reactiva (Figura 4).

El lector puede encontrar descripciones más detalladas de los aspectos matemáticos presentados en esta sección en la bibliografía específica (Kerchner - Corcoran, Circuitos de Corriente Alterna).

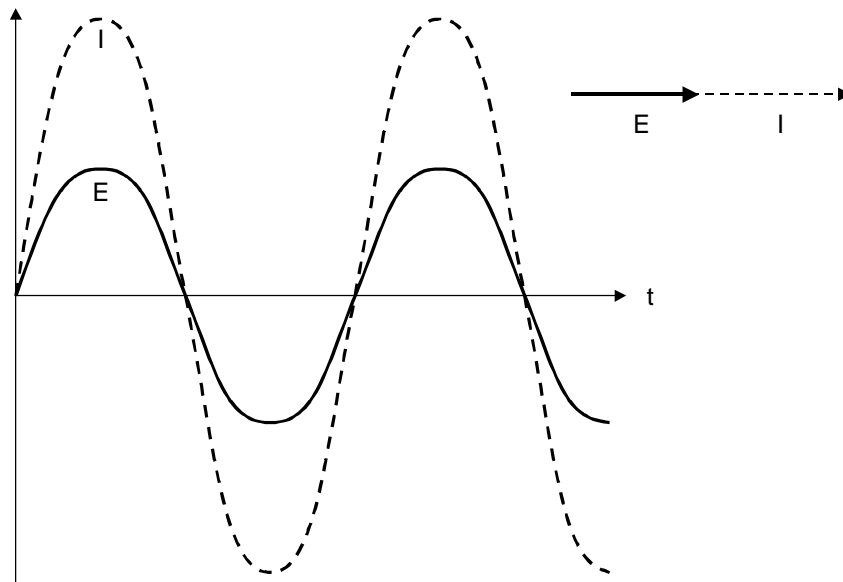


Figura 3. Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t), para un sistema resistivo puro con ángulo de fase (ϕ) = 0.

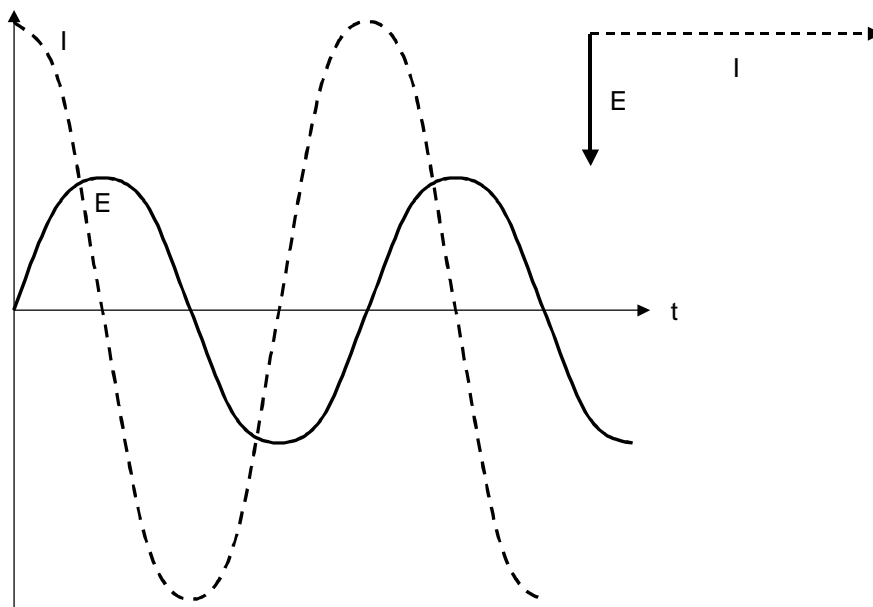


Figura 4. Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t), para una relación entre corriente y potencial en un circuito con una reactancia capacitiva de ángulo de fase (ϕ) = 90° .

En notación de fasores, la caída de potencial total potencial para una resistencia (R) y un capacitor (C) es:

$$[13] \quad E = E_R + E_C = I(R - jX_C)$$

O bien:

$$[14] \quad E = IZ$$

En donde el término $Z = (R - jX_C)$ recibe el nombre de "impedancia". Así el ángulo de fase (ϕ) puede definirse como:

$$[15] \quad \tan \phi = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC}$$

La relación descrita por las ecuaciones [13] a [15] puede representarse de manera gráfica en la Figura 5.

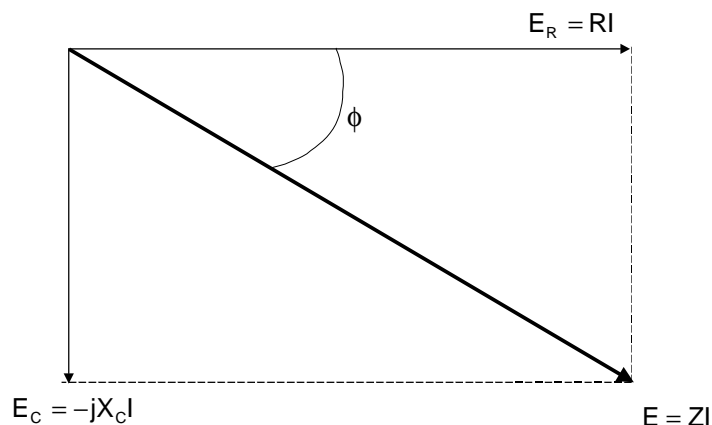
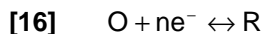


Figura 5. Diagrama fasorial para una resistencia (R) y un capacitor (C) en serie. E corresponde al potencial total a través de la combinación de R y C, RI representa el componente resistivo y $jX_C I$ representa el componente capacitivo.

Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga.

Considerando el sistema electroquímico más sencillo de analizar es, una reacción rápida al equilibrio, con potencial de equilibrio E_e y corriente neta cero. Bajo una excitación alterna de baja amplitud (menor a 5 mV), la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal. Considerando la siguiente reacción electroquímica, en la cual tanto los reactivos (O) como los productos (R) son solubles:



Con el fin de evaluar la respuesta a la excitación alterna dos tipos de información son necesarios:

- Las velocidades de reacción en cada sentido (oxidación y reducción), o bien, la densidad de corriente de intercambio (i_0). Es necesario mencionar que este último parámetro es, usualmente, un dato que desea obtenerse a partir de los resultados de los ensayos de EIS.
- Las velocidades de difusión de las especies O y R en la vecindad del electrodo de trabajo, en función del tiempo durante el ciclo alterno.

Cuando la señal alterna se aplica, en primer instancia, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos. Esta situación de difusión doble y electroquímica ha sido resuelta de la siguiente manera.

Considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor (ver Figura 6), se puede demostrar que:

[17]
$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$$

$$[18] \quad C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}}$$

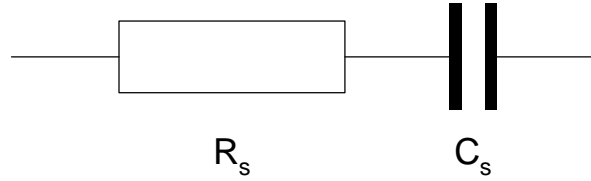


Figura 6. Arreglo en serie de resistencia (R_s) y pseudo capacitancia (C_s).

R_{ct} se denomina la “resistencia de transferencia de carga” y C_s es una pseudo capacitancia. Recordando que en la vecindad del potencial E_e , la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal, se puede demostrar que para una difusión hacia una superficie plana:

$$[19] \quad R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o}$$

y

$$[20] \quad \sigma = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2 AD^{1/2}} \left[\frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right]$$

En donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión para las especies en solución, $C_{b,O}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie O y $C_{b,R}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie R . Por lo tanto R_{ct} es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio (i_o) y por lo tanto por las velocidades de reacción de oxidación y reducción. Por otra parte, σ está relacionado con los parámetros de difusión del sistema.

Es posible demostrar que:

$$[21] \quad R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o}$$

Por lo tanto, un gráfico de R_s contra $1/\omega^{1/2}$, para el sistema en cuestión, debe de producir una línea recta de pendiente σ y ordenada al origen igual a R_{ct} , a partir de la cual el valor de i_o puede ser estimado.

La impedancia total del sistema (Z), estará dada por:

$$[22] \quad Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}}$$

La ecuación [22] es la suma de dos términos. Un primer término resistivo simple, el cual es pequeño cuando i_o es grande (ver [19]) y un segundo término que puede ser considerado como una resistencia dependiente de la frecuencia. Este último término se denomina “Impedancia de Warburg” (Z_w). Cuando R_{ct} se aproxima a cero, entonces, la impedancia total del sistema es igual a Z_w . La magnitud de Z_w estará dada por:

$$[23] \quad |Z_w| = \left[\left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2} = \left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \sigma$$

Ya que tanto el componente real como el componente complejo de Z_w son iguales, esta impedancia se caracteriza por un ángulo de fase constante e igual a $\pi/4$ (45°), independiente de la frecuencia.

La magnitud relativa de R_{ct} y Z_w a una frecuencia dada es una medida del balance entre el control por transferencia de carga y el control por difusión del proceso electroquímico. Si el valor de i_o es muy grande entonces $R_{ct} \rightarrow 0$ y será muy difícil de medir, de tal manera que, sólo la impedancia de Warburg podrá ser observada. Por otra parte, una reacción electroquímica lenta tendrá un alto valor de R_{ct} asociado (el cual puede ser difícil de medir), este valor de R_{ct} será el término dominante.

El análisis anterior no ha considerado el hecho de que todos los electrodos muestran una capacitancia, denominada "capacitancia de la doble capa" (C_{dl}), la cual es independiente de reacciones faradaicas, las cuales contribuyen con una pseudo capacitancia (C_s) a la impedancia total de un sistema.

Por otra parte, en una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito, entre el punto en el cual se mide el potencial (usualmente la punta del capilar de Luggin) y el electrodo de trabajo, (R_{sol}). Esta resistencia también se hará manifiesta en impedancia total del sistema.

Los efectos de C_{dl} y R_{sol} pueden ser considerados en los análisis de impedancia si sus magnitudes son conocidas. También pueden ser determinados mediante mediciones en ausencia del par de especies electroactivas O/R, ecuación [16]. Sin embargo, determinar los valores de C_{dl} y R_{sol} de manera separada, incrementa considerablemente la complejidad de la experimentación y el análisis de información. Un método de análisis que permite evitar la necesidad de hacer mediciones separadas, se deriva de un proceso ampliamente usado en ingeniería eléctrica y que fue adaptado a aplicaciones electroquímicas por Sluyters y colaboradores. Este método se denomina "análisis de impedancia en el plano complejo"

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$[24] \quad Z = R + \frac{1}{j\omega C}$$

Puede verse que la parte real de Z es simplemente R y que la parte imaginaria correspondiente es $1/\omega C$.

Si el comportamiento descrito por la ecuación [24] se representa en un diagrama de $Z = Z' + Z''$ (diagrama de Argand), en donde Z' = componente real de la impedancia total y Z'' = componente imaginario de la impedancia total se obtendrá el gráfico de la Figura 7. En este caso, la gráfica correspondiente es una serie de puntos a diferentes valores de ω , el valor de la componente imaginaria de la impedancia (Z'') tiende a cero a medida que la frecuencia se hace muy grande (tiende a infinito), situación en la cual la capacitancia se puede considerar como en corto circuito.

Nota: es necesario mencionar que en los estudios electroquímicos la componente imaginaria de la impedancia total (Z'') suele presentarse en los gráficos correspondientes, multiplicado

por -1 . Lo anterior debido a que, en estricto rigor matemático, en la mayoría de los sistemas electroquímicos Z'' tiene valores negativos.

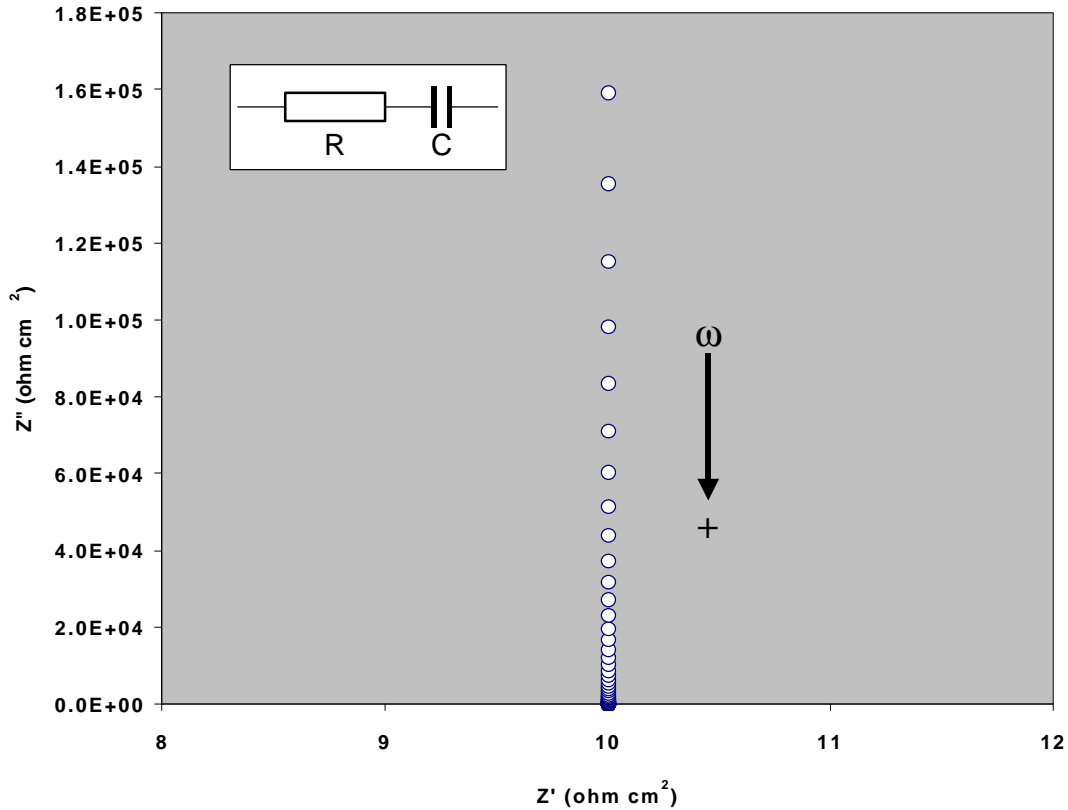


Figura 7. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en serie resistencia (R) – capacitancia (C) a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C = 0.0001$ F cm^{-2} , f máxima = 10^5 Hz, f mínima = 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia. Nota: Con el fin de mostrar claramente los datos, los ejes se presentan de manera asimétrica.

La Figura 8, muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso, la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicírculo. A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor es muy grande. El diagrama de la Figura 8 corresponde a la analogía más simple de una reacción Faradaica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial C_{dl} .

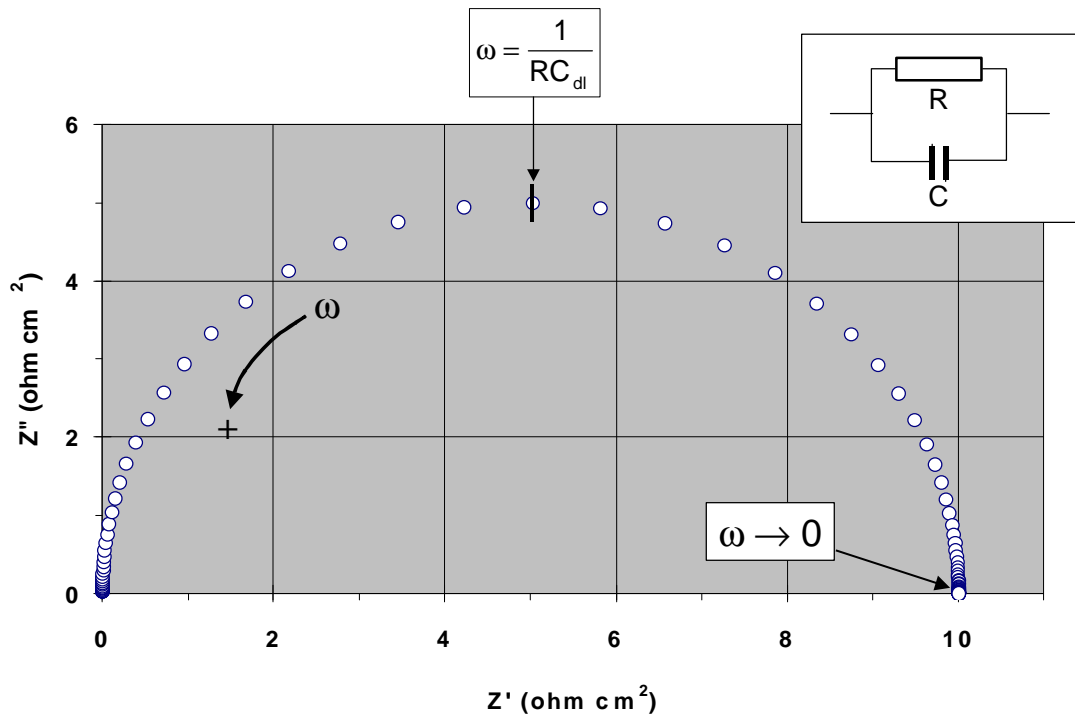


Figura 8. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C) a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C = 0.0001$ F cm^{-2} , f máxima = 10^5 Hz, f mínima = 10^2 Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

El siguiente paso que permite obtener un símil de una reacción electroquímica y que complica el análisis es, agregar una resistencia en serie al circuito paralelo RC, misma que puede representar la resistencia de la solución, R_{sol} (Figura 9). Esta situación tiene el efecto de transportar el semicírculo, a valores mayores en el eje de la impedancia real (Z') del gráfico.

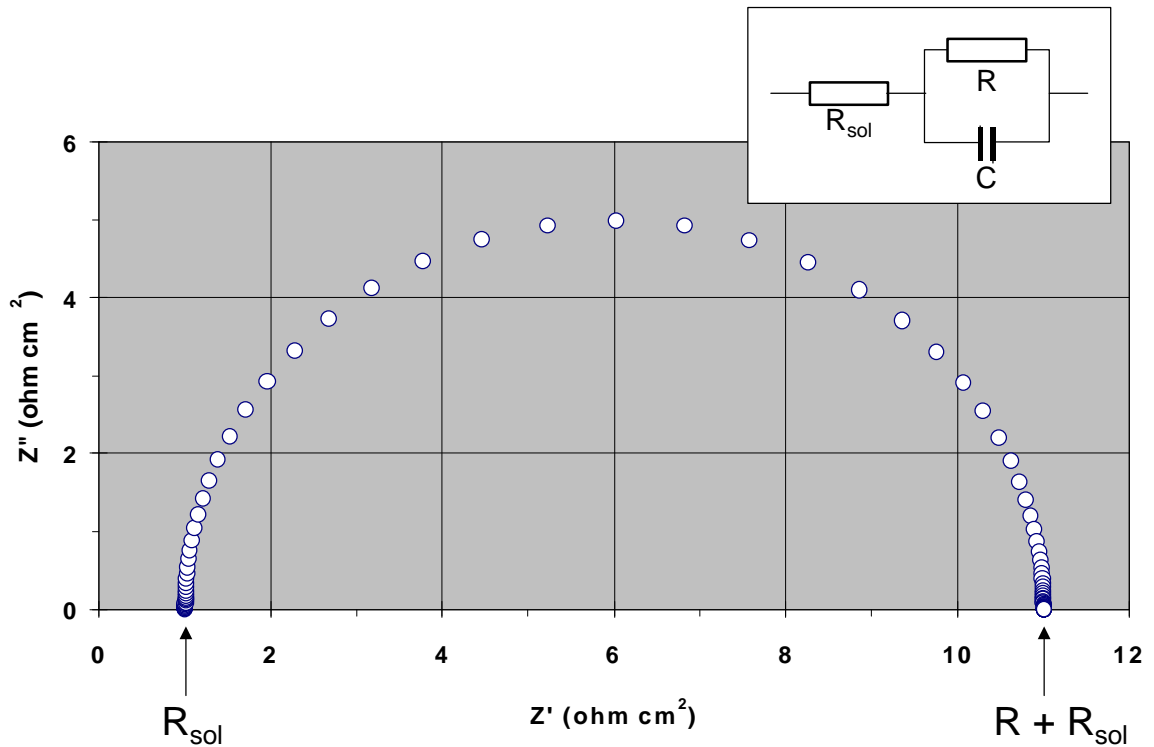


Figura 9. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{sol}), a diferentes frecuencias ($R_{\text{sol}} = 1 \text{ ohm}$, $R = 10 \text{ ohm}$, $C = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$, f máxima = 10^5 Hz , f mínima = 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

Los ejemplos anteriores, permiten construir un modelo más realista de un proceso electroquímico simple, si C es considerada como la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), la cual siempre estará en paralelo con la impedancia de la reacción. Por lo tanto, R puede ser considerada como la “Resistencia de Transferencia de Carga” (R_{ct}).

Un circuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple es el denominado “Circuito de Randles” (ver Figura 10). En este circuito la R_{ct} se encuentra en serie con la impedancia de Warburg.

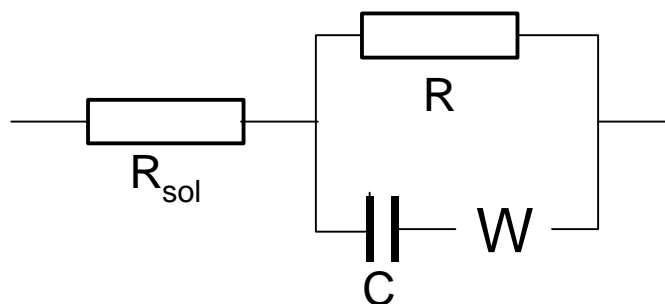


Figura 10. Circuito de Randles, equivalente eléctrico de un proceso electroquímico simple.

El análisis del circuito serie – paralelo de Randles, presenta dos casos límite.

- a) A frecuencias bajas, cuando $\omega \rightarrow 0$, los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total del circuito (Z) son:

$$[25] \quad Z' = R_{\text{sol}} + R_{\text{ct}} + \sigma\omega^{-1/2}$$

$$[26] \quad Z'' = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_{\text{dl}}$$

De donde se obtiene que:

$$[27] \quad Z'' = Z' - R_{\text{sol}} - R_{\text{ct}} + 2\sigma^2 C_{\text{dl}}$$

La ecuación [27] corresponde a la expresión para una línea recta de pendiente unitaria y con intersección en el eje real (Z') de $R_{\text{sol}} + R_{\text{ct}} - 2\sigma^2 C_{\text{dl}}$.

- b) A altas frecuencias, a las cuales la impedancia de Warburg tiene un valor muy pequeño en comparación con el valor de R_{ct} , los componentes real e imaginario de la impedancia son:

$$[28] \quad Z' = R_{\text{sol}} + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + \omega^2 C_{\text{dl}}^2 R_{\text{ct}}^2}$$

$$[29] \quad Z'' = \frac{C_{\text{dl}} R_{\text{ct}}^2 \omega}{1 + \omega^2 C_{\text{dl}}^2 R_{\text{ct}}^2}$$

De donde:

$$[30] \quad \left(\frac{R_{\text{ct}}}{2} \right)^2 = \left(Z' - R_{\text{sol}} - \frac{R_{\text{ct}}}{2} \right)^2 + (Z'')^2$$

La cual es la ecuación de un círculo de centro:

$$[31] \quad Z' = R_{\text{sol}} + \frac{R_{\text{ct}}}{2}$$

y un radio de:

$$[32] \quad \frac{R_{\text{ct}}}{2}$$

Un gráfico de Z'' contra Z' tendría la forma esquematizada en la Figura 11. En esta figura, aparecen tanto la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), como la región controlada por difusión (lineal, de pendiente unitaria). En este caso, R_{ct} puede ser calculada, extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje Z' .

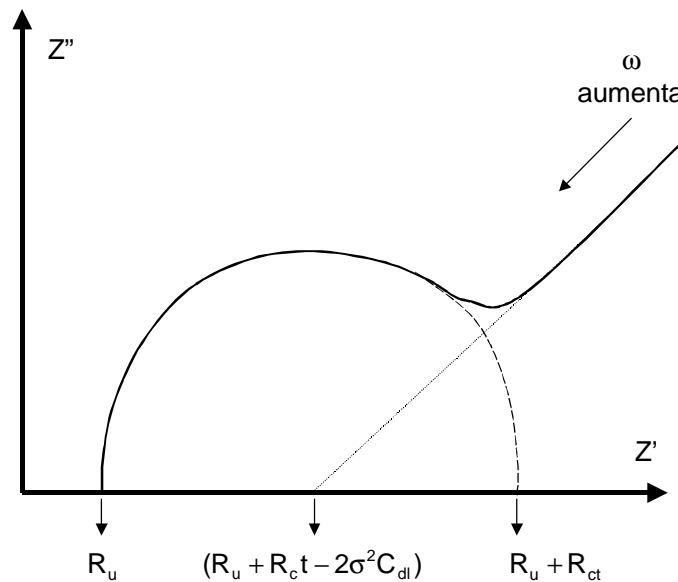


Figura 11. Representación en plano complejo de la impedancia para el circuito de la Figura 10.

Sin embargo, en un sistema real, dentro de un rango realista de frecuencias (por ejemplo 0.01 Hz a 10^4 Hz), puede mostrar sólo la región controlada por transferencia de carga o la región controlada por difusión. Esto puede ser observado en la Figura 12, que muestra la impedancia obtenida para un electrodo de acero inoxidable (316) inmerso en un electrolito de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 65 °C. En la Figura 12 puede observarse claramente la parte lineal correspondiente al control por difusión (pendiente unitaria), no así el semicírculo a altas frecuencias.

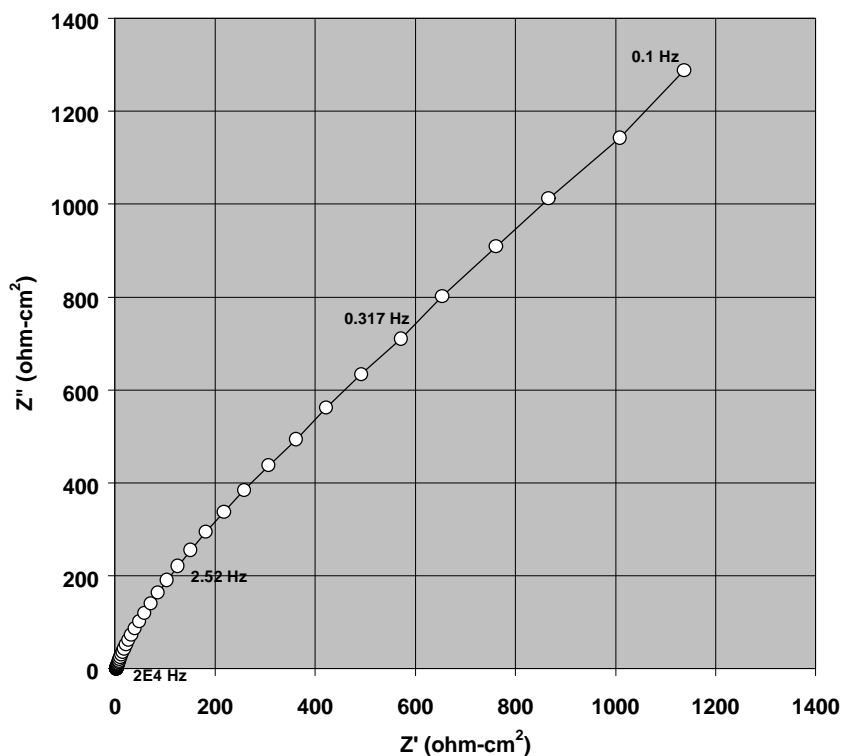


Figura 12. Representación en el plano complejo de la impedancia de un electrodo de acero inoxidable 316 en un electrolito de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, 65°C .

Presentación de datos.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (ϕ).
- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (ϕ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$[33] \quad |Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$[34] \quad \tan \phi = \frac{Z''}{Z'}$$

$$[35] \quad Z' = |Z| \cos \phi$$

$$[36] \quad Z'' = |Z| \sin \phi$$

Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, ha sido presentado en el texto anterior (ver Figura 8), y corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' .

Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- b) Ángulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. Las Figuras 13 y 14, corresponden a los gráficos de Bode correspondientes a los datos mostrados en la Figura 9.

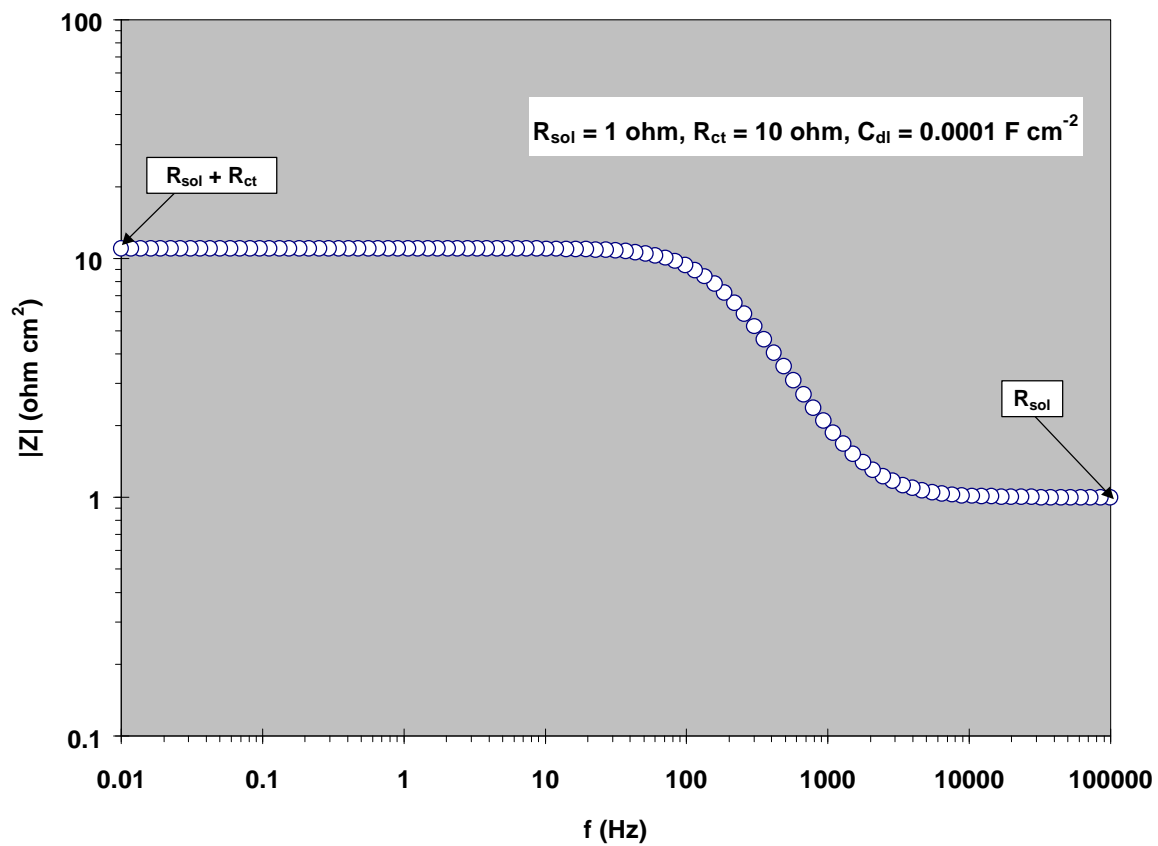


Figura 13. Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} (Figura 9).

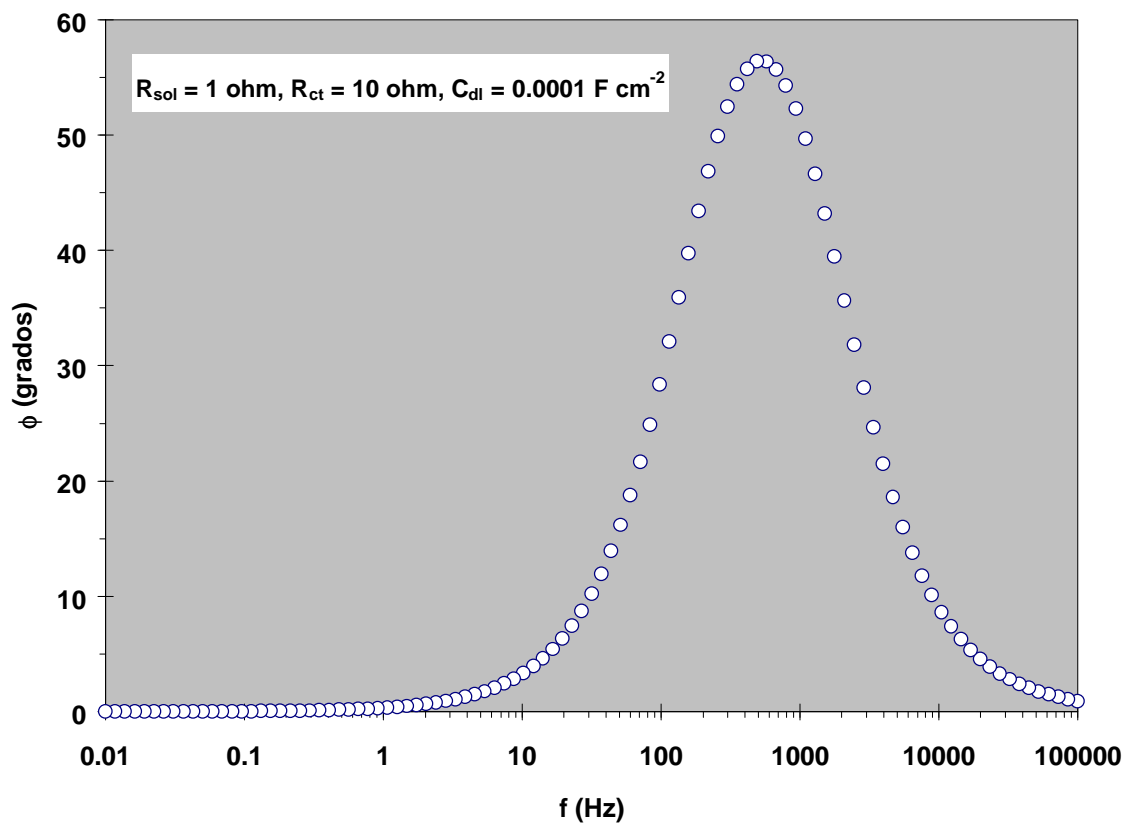


Figura 14. Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} (Figuras 9 y 13).

Otras representaciones de Bode de utilidad corresponden a las mostradas en las Figuras 15 y 16, las cuales muestran los componentes real e imaginario de la impedancia total del sistema, Z' y Z'' respectivamente, en función de la frecuencia (f).

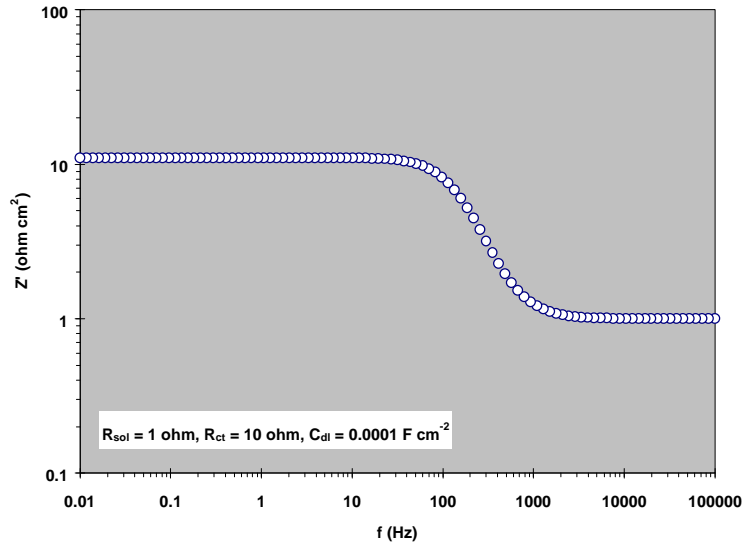


Figura 15. Gráfico de Bode del componente real de la impedancia total (Z') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie - paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} (Figuras 9).

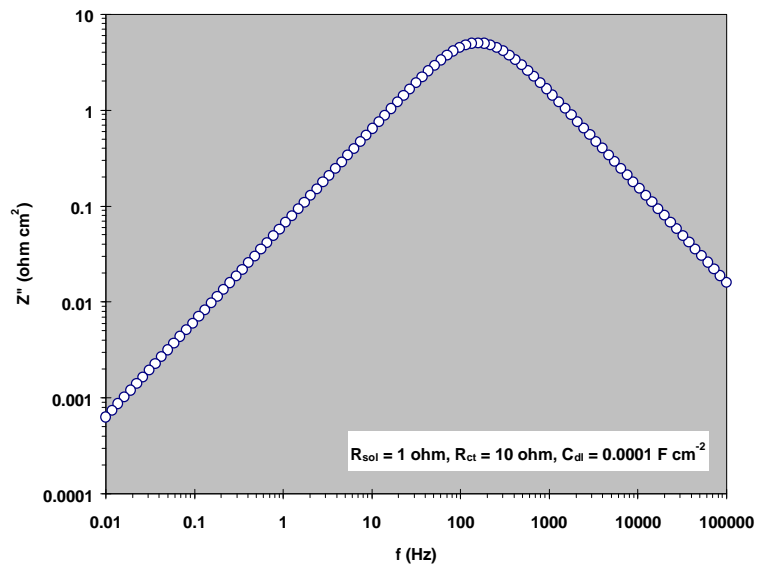


Figura 16. Gráfico de Bode del componente imaginario de la impedancia total (Z'') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie - paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} (Figuras 9).

Análisis de Resultados.

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Dos tipos de análisis pueden considerarse:

- a) Gráfico.
- b) Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior es particularmente cierto cuando, por ejemplo, la estimación de la velocidad de corrosión (V_{corr}) de un sistema dado, es el parámetro de interés para el usuario.

- **Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión.**

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

Como ejemplo de esto, los circuitos equivalentes de las Figuras 17 y 18, generan el mismo espectro de impedancia, no obstante, los componentes eléctricos del circuito de la Figura 17 (mismo de la Figura 9) pueden ser asociados a las diferentes partes de un sistema electroquímico. En contraste, para el circuito de la Figura 18 es muy difícil, si no imposible, dar una explicación física a cada uno de sus componentes.

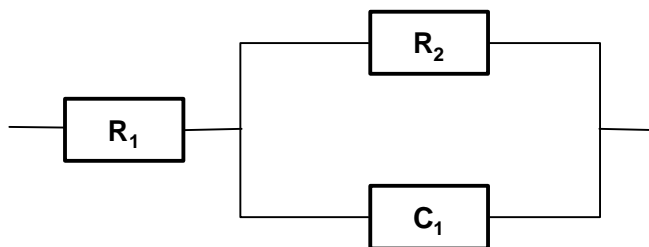


Figura 17. Circuito equivalente.

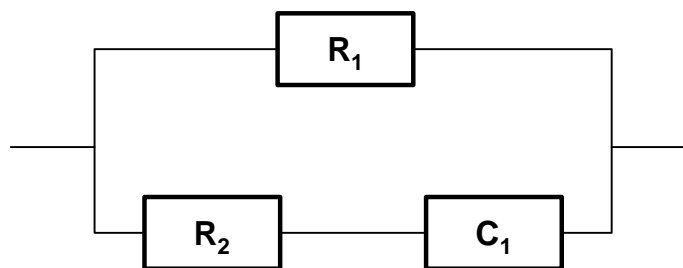


Figura 18. Circuito equivalente.

- **Análisis gráfico.**

La exposición que describe los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia (mostrada en la Figura 9) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución (R_{sol}), como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la “resistencia a la polarización” (R_p) y R_{sol} , es igual al límite de Z' a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa) C_{dl} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p . Este tipo de análisis se muestra en la Figura 19.

Es necesario indicar que, estrictamente, en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de R_p del valor de R_{sol} .

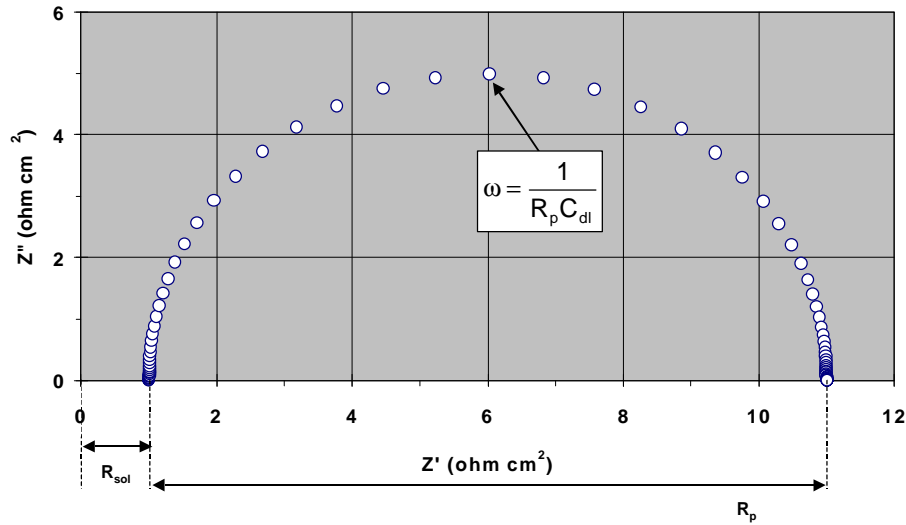


Figura 19. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. $R_{sol} = 1 \text{ ohm}$, $R_p = 10 \text{ ohm}$, $C_{dl} = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$.

Algunas referencias sugieren que el cálculo de C_{dl} puede hacerse en el diagrama de Bode de $|Z|$ contra f , ya que a altas frecuencias $|Z|$ está dada por la ecuación 37, siempre y cuando la resistencia de la solución (R_{sol}) sea pequeña.

$$[37] \quad \log|Z| = -\log\omega - \log C_{dl}$$

La ecuación [37] indica que, a frecuencias altas, la relación entre $|Z|$ y f (a partir de ω) es una línea recta de pendiente -1 . A fin de obtener el valor de C_{dl} dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente y entonces:

$$[38] \quad |Z| = -\log C_{dl}$$

No obstante, este procedimiento solo es válido si la resistencia de la solución es pequeña, de lo contrario el error asociado puede ser considerable. Este problema puede ser afrontado si el diagrama de Bode de Z'' contra el logaritmo de f es usado. Debido a que la resistencia de la solución no altera Z'' , la extrapolación del gráfico de Z'' contra el logaritmo de f (a la frecuencia correspondiente) da como resultado:

$$[39] \quad Z'' = -\log C_{dl}$$

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIS es la estimación de parámetros, a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que por lo tanto muestran un semicírculo parcial. Esta situación se presenta cuando la relación RC es grande. Este comportamiento puede presentarse en metales pasivos o metales en los cuales se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta (ejemplo: hierro cubierto por una capa de sulfuro). En casos como el descrito, el uso de gráficos de admitancia puede auxiliar en el análisis de los datos.

- **Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes.**

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como se mencionó con anterioridad, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica.

Por ejemplo, las figuras 20 a 22 muestran, en diferentes representaciones, los resultados obtenidos en un ensayo de EIS en donde aparecen dos semicírculos en el espectro de Nyquist

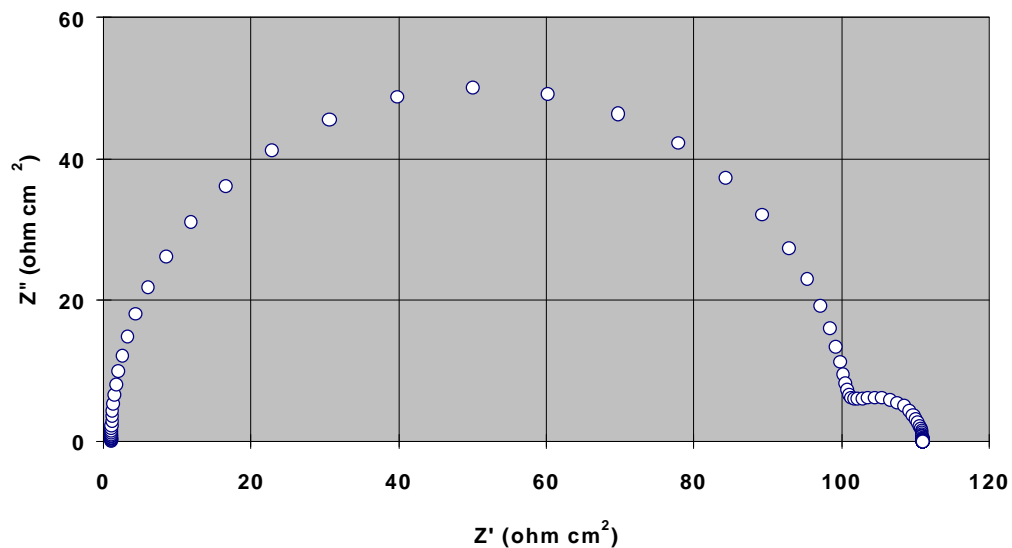


Figura 20. Espectro de EIS (representación de Nyquist) que muestra la presencia de dos semicírculos

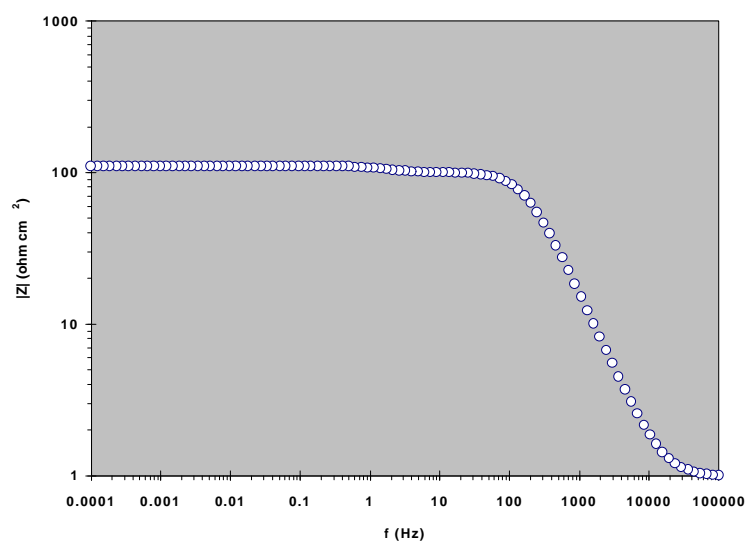


Figura 21. Espectro de EIS (representación de Bode, $|Z|$ vs f) correspondiente a los datos de la figura 20.

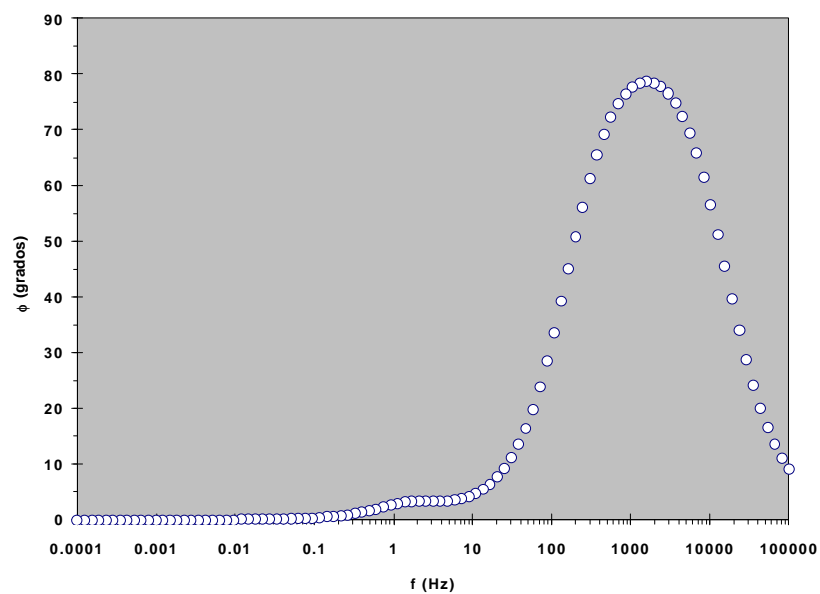


Figura 22. Espectro de EIS (representación de Bode, ϕ vs f) correspondiente a los datos de la figura 20 y 21.

Los espectros mostrados en las Figuras 20 a 21 pueden ser descritos, con precisión similar, por los seis circuitos de la Figura 23.

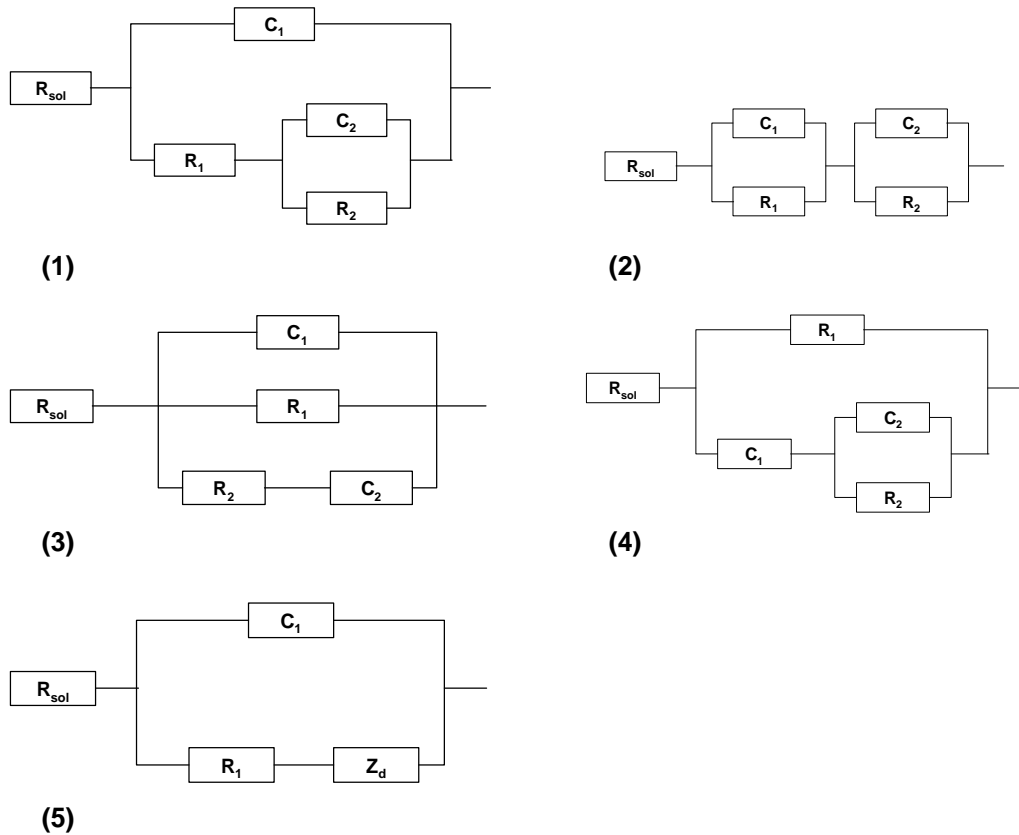


Figura 23. Algunos circuitos eléctricos equivalentes que permiten describir los datos de las Figuras 20, 21 y 22.

Los circuitos (1) y (2) de la Figura 23 son configuraciones que han sido propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos RC es asociado al proceso de corrosión y otro al recubrimiento.

Por otra parte los circuitos (3) a (5), no obstante que pueden describir adecuadamente los resultados de las Figuras 20 a 22, no tienen una explicación física clara.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS, a la respuesta de impedancia de circuitos eléctricos complejos (diseñados por el usuario) de manera sencilla, mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión, con relativa sencillez, no obstante la matemática compleja que es requerida.

En sistemas reales los datos de EIS, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociados a fenómenos tales como: diseño de celda no adecuado, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos.

A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés).

Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De manera formal, la impedancia de un CPE (Z_{CPE}) está dada por la ecuación [40].

$$[40] \quad Z_{CPE} = Z_o(j\omega)^{-n}$$

Cuando $n = 0$, entonces el CPE es una resistencia con $R = Z_o$. Si $n = 1$ el CPE es un capacitor con $C = Z_o^{-1}$. La impedancia de Warburg (a altas frecuencias) es un caso especial y sucede cuando $n = 0.5$. No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro “n” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si en valor de n es mayor a 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de Z_o .

La Figura 24 muestra espectros de EIS, calculados para un circuito serie paralelo (ver Figura 25), que considera un CPE en lugar de un capacitor con diferentes valores de n.

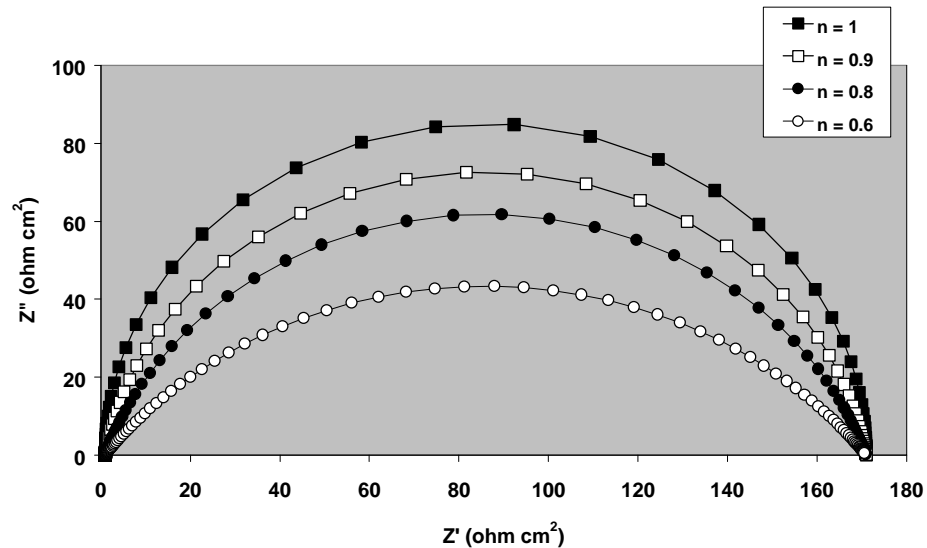


Figura 24. Impedancias de un circuito serie paralelo que considera un CPE con diferentes valores de n. $R_{sol} = 1$ ohm, $R = 170$ ohm, Rango de frecuencias: 1×10^6 Hz a 1×10^{-3} Hz.

La Figura 25 muestra los datos de un espectro de EIS, en representación de Nyquist, obtenidos experimentalmente para un acero al carbón, inmerso en ácido clorhídrico 0.5M, que muestra un cierto grado de depresión. EN esta misma figura se muestra el ajuste de los datos a un circuito eléctrico equivalente serie paralelo que considera un CPE (en lugar de un capacitor). En este caso, el procedimiento de ajuste de los valores experimentales, da como resultado un valor de $n = 0.9$. Por lo tanto, el CPE del circuito puede ser considerado como un capacitor.

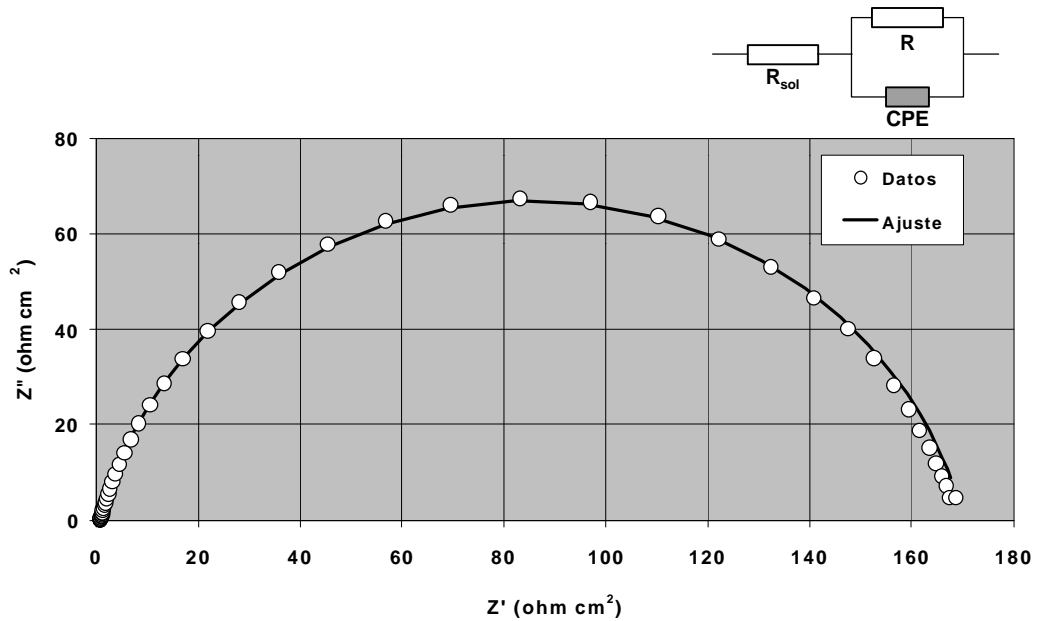


Figura 25. Datos experimentales de EIS (puntos), obtenidos para un electrodo de acero al carbón inmerso en una solución aerada de HCl 0.5M. Los valores obtenidos mediante ajuste matemático a un circuito serie – paralelo, que considera un CPE (línea continua) corresponden a un valor de $n = 0.9$.

Existen algunos tipos de espectros de impedancia que, en representaciones de Nyquist, pueden presentar semicírculos en el cuarto cuadrante o bien pequeños círculos anexos a uno principal, mismos que incluso pueden envolver al principal y continuar hasta el segundo cuadrante. Estos comportamientos han sido asociados a fenómenos de adsorción - desorción de especies en la superficie del electrodo, fenómenos que alteran el potencial del electrodo y la velocidad de corrosión del metal. Los circuitos equivalentes que han sido propuestos para modelar este tipo espectros de impedancia, pueden incluir elementos inductivos o bien combinaciones RC con valores negativos.

Comparación de la EIS con R_p .

No obstante que la cantidad de información electroquímica que la técnica de EIS puede proveer es abundante, esta técnica puede ser utilizada para el seguimiento de la velocidad de corrosión de un metal en un medio dado. Por lo tanto, la técnica de EIS puede ser utilizada como herramienta de seguimiento y control de la corrosión en sistemas industriales. La Figura 26 muestra datos de velocidad de corrosión, en función del tiempo, de un acero X52, utilizado en la construcción de ductos de transporte de hidrocarburos, inmerso en un medio acuoso 0.5 M de HCl. En esta figura se puede apreciar la excelente correlación entre los datos obtenidos por la técnica de corriente directa "polarización lineal" (R_p) y los valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante la técnica de EIS.

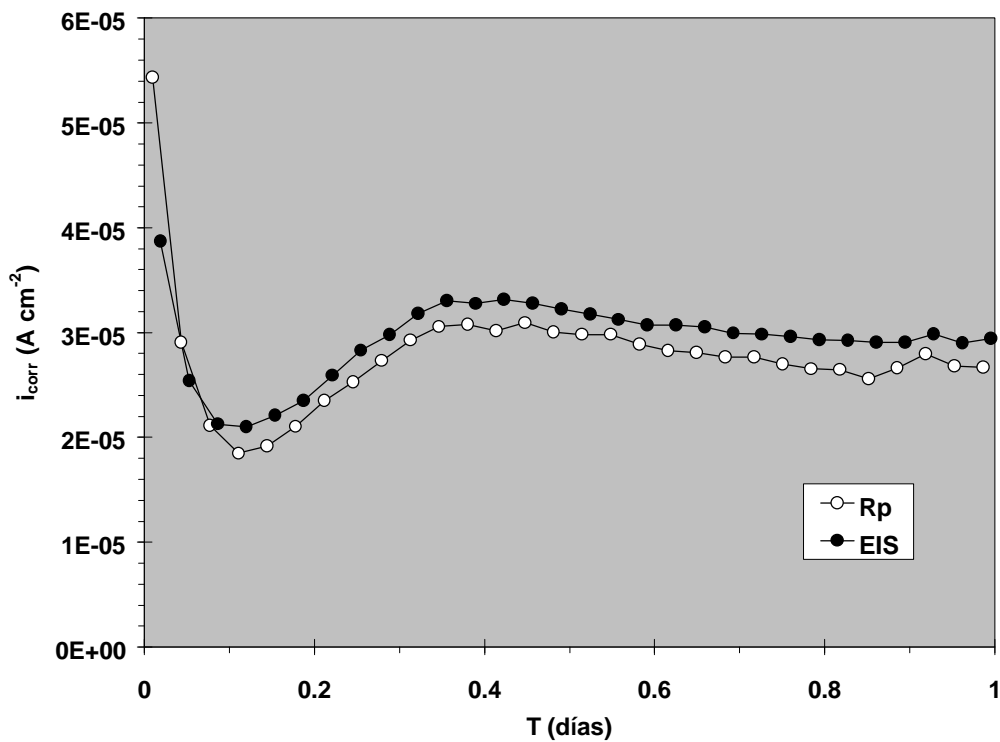


Figura 26. Velocidad de corrosión, expresada como densidad de corriente (i_{corr}) de acero X52 inmerso en una solución acuosa 0.5M, 20°C, determinada mediante polarización lineal (R_p) y EIS.

Instrumentación.

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés “frequency response analyser” o “lock-in amplifier”), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias, a un potencioestado de alta velocidad de respuesta y sensibilidad (ver Figura 27). El potencioestado aplica la señal de sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo mediada por el potencioestado es alimentada a un analizador de funciones digital el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada. No obstante que es posible utilizar un potencioestado manual, de manera general, la captura o registro de los datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos se efectúa en una computadora dedicada.

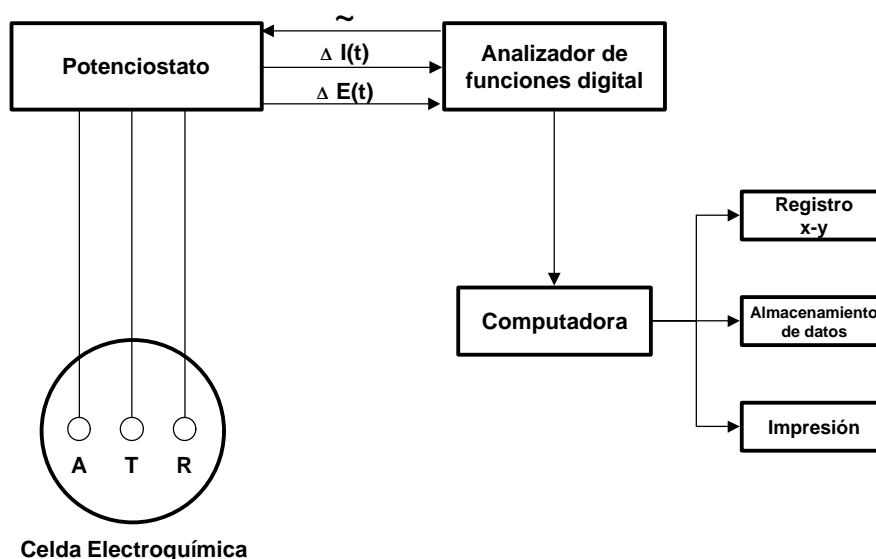


Figura 27. Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de EIS. A = electrodo auxiliar, T = electrodo de trabajo, R = electrodo de referencia.

La tecnología actual permite realizar estudios de EIS en sistemas electroquímicos con relativa sencillez. Los programas de computo disponibles simplifican considerablemente la operación de los equipos electrónicos y, en general, requieren únicamente de la definición de unos cuantos parámetros por parte del usuario. Lo anterior ha hecho que la obtención experimental de espectros de impedancia sea relativamente sencilla.

Consideraciones para la medición de EIS en celdas electroquímicas.

- **Rango de frecuencia.**

Es recomendable que el rango de frecuencia usado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas (por ejemplo 10^{-2} a 10^5 Hz), si se utilizarán herramientas matemáticas como el análisis de Kramers – Kroning (KK). No obstante, muchos sistemas de corrosión no permiten hacer un análisis en un rango extenso de frecuencias, sin obtener una cantidad de ruido considerable.

Un posible criterio para definir el rango de frecuencias, puede provenir de la necesidad de que el componente imaginario de la impedancia (Z'') se aproxime a 0, a altas y a bajas frecuencias, en un diagrama de Nyquist. La Tabla 1 indica, para diferentes sistemas, la frecuencia a la cual sucede la máxima Z'' y el rango de frecuencias requerido para diferentes velocidades de corrosión (considerando $C_{dl} = 100 \mu\text{F cm}^{-2}$). De esta tabla se puede inferir que, para sistemas con una V_{corr} baja, puede no ser posible obtener el semicírculo del diagrama de Nyquist completo, ya que el límite inferior de frecuencia puede situarse por debajo de la frecuencia mínima posible.

Tabla 1.

R_p (ohm cm^2)	V_{corr} aproximada (mm año^{-1})	f a Z'' máxima (Hz)	Rango de Frecuencia (Hz)	Ejemplo
20	14	80	0.8-8000	Acero al carbón en ácido fuerte
500	0.6	3.2	0.032-320	Acero al carbón en agua natural
10,000	0.03	0.16	0.0016-16	Acero al carbón agua natural inhibida
1'000,000	0.0003	0.0016	0.000016-0.16	Metal pasivo

En algunos casos, es aconsejable utilizar inicialmente un rango de frecuencias amplio, que permita determinar el tiempo en el cual puede obtenerse un espectro representativo y definir si es posible prescindir de datos a bajas frecuencias, en posteriores experimentos.

- **Linealidad.**

La teoría que fundamenta la técnica de EIS se soporta en teorías lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son, estrictamente, no lineales. Lo anterior implica que, para que la teoría que soporta la técnica de EIS pueda ser utilizada en el estudio de procesos electroquímicos, la amplitud de la señal que se use debe de mantenerse lo suficientemente pequeña de manera que la linealidad requerida se cumpla. Para lograr lo anterior, se recomienda generalmente el uso de una amplitud de 10 mV. Un análisis más detallado requeriría determinar la respuesta del sistema a diferentes amplitudes y determinar si la linealidad del sistema se conserva.

- **Señales espurias.**

La técnica de EIS es particularmente sensible a la presencia de señales espurias que pueden alterar las mediciones. Por lo anterior, se debe prestar particular atención a las conexiones eléctricas, a un adecuado sistema de tierras y a un buen diseño de celda experimental (celda electroquímica). Un correcto diseño de la celda electroquímica puede ayudar a aliviar problemas con señales espurias. El factor más importante en las mediciones de EIS es, obtener una distribución de corriente uniforme sobre la superficie del electrodo de trabajo. Algunos puntos que permiten obtener un diseño de celda adecuado son:

- a) El electrodo de trabajo y el contra electrodo (electrodo auxiliar) deben de estar dispuestos simétricamente, de tal manera que se obtenga una distribución de corriente uniforme.
- b) La punta capilar del electrodo de referencia (Luggin) debe colocarse lo suficientemente cerca de la superficie del electrodo de trabajo, para que permita compensar la caída óhmica de la solución y que no altere la distribución de corriente uniforme.
- c) Con el fin de disminuir la resistencia asociada al electrodo de referencia, la punta capilar usada debe ser preferentemente recta y corta. Así mismo, debe evitarse una punta capilar de calibre muy fino.
- d) Debido a la necesidad de mantener la amplitud de la señal de entrada en un valor muy pequeño, para asegurar la linealidad del sistema, es posible que señales eléctricas externas pueden alterar los resultados del sistema. Lo anterior hace necesario un aislamiento cuidadoso, tanto de los componentes electrónicos usados, como de todas las conexiones eléctricas.

- **Número de datos.**

Entre mayor es el número de frecuencias en un espectro de impedancia, tanto mayor es la exactitud de cualquier análisis de datos. No obstante el tiempo total requerido para la obtención de los datos se incrementa. En general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por década de frecuencia, lo cual representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos.

- **Promedio de la señal.**

Este parámetro comúnmente no es considerado por el usuario, y existen diferentes opciones para promediar la señal del sistema. Este procedimiento suele denominarse "tiempo de integración" debido a que el cálculo de la impedancia involucra la integración de la respuesta de corriente en un cierto número de ciclos. Entre mayor es el número de ciclos alternos que son promediados para la obtención de un punto, menor el ruido que se obtenga. No obstante, a mayor número de ciclos mayor es el tiempo necesario para obtener el espectro de la impedancia del sistema.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA.

- Cottis R., Turgoose S.; **Electrochemical Impedance and Noise**; serie Corrosion Testing Made Easy; Syrett B.C editor; NACE International; USA; 1999.
- Greef R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D.; Robinson J., (Southampton Electrochemistry Group); **Instrumental Methods in Electrochemistry**; Ellis Horwood Ltd; UK.
- Bard A.J., Faulkner L.; **Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications**; John Wiley and Sons; Singapore; 1980.
- Scully J.R., Silverman D.C., Kendig M.W., (editores); **Electrochemical Impedance, Analysis and Interpretation**; ASTM, STP 1188; USA; 1993.
- ASTM; Standard Practice G106-89; **Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements**; USA; 1999.
- Cogger N.D., Evans N.J.; **An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, Technical Report No. 006**; Solartron Instruments; USA; 1996.
- Cogger N.D., Webb R.V.; **Frequency Response Analysis, Technical Report No. 10**; Solartron Instruments; USA.
- Jones D.A.; **Principles and Prevention of Corrosion**; 2nd ed.; Prentice – Hall Inc.; USA; 1996.

SITIOS DE INTERNET DE INTERÉS.

- <http://www.solartronanalytical.com/mainpages/corrosion.html>
- <http://www.potentiostat.com>
- <http://www.scribner.com>
- <http://www.cp.umist.ac.uk/CPC/>
- <http://www.nace.org>