

Sobre la impedancia faradéica de la disolución electroquímica del níquel

J. Agrisuelas*, J.J. García-Jareño*, J. Gregori*, D. Giménez-Romero*, R. González**, M.P. Peña* y F. Vicente*

Resumen Se han obtenido espectros de impedancia consecutivos sobre electrodos de níquel en medio ácido. El primer espectro registrado se ajusta a un circuito equivalente con tres constantes de tiempo, considerando un electrodo parcialmente pasivado o completamente pasivado. El segundo espectro registrado es característico de una cinética de corrosión controlada por el transporte a través de una capa de espesor finito. Tras registrar el segundo espectro, las imágenes microscópicas muestran un aumento de la irregularidad en la superficie electródica. Al mismo tiempo la capacidad de doble capa aumenta considerablemente.

Palabras clave EIS. Circuito equivalente. Níquel. Capacidad de doble capa. Resistencia de transferencia de carga.

On the faradaic impedance of the electrochemical dissolution of nickel

Abstract Consecutive impedance spectra for nickel electrodes in acid medium have been obtained. The first recorded spectrum is fitted to an equivalent circuit with three time constants, if one consider a partially or completely passivated electrode. The second registered spectrum is characteristic to a corrosion kinetic controlled by the transport across a finite layer thickness. The microscopic images show an increase in the irregularity of the electrode surface after the second spectrum is registered. Also, the double layer capacity is considerably increased.

Keywords EIS. Equivalent circuit. Nickel. Double layer capacity. Charge transfer resistance.

1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, se ha convertido en un importante instrumento de análisis en el campo de la corrosión^[1-7]. Permite el estudio de los mecanismos de reacción en la electrodisolución de metales y la cinética del estado pasivo^[8]. La constante de tiempo a elevadas frecuencias corresponde a la combinación, en paralelo, de la capacidad de doble capa, considerada como un elemento de fase constante, CPE, y la resistencia de transferencia de carga^[9]. Al mismo tiempo, la microscopía electrónica de barrido proporciona información acerca de la morfología superficial, forma y rugosidad de la superficie electródica^[10].

En el caso del níquel, la espectroscopía de impedancia electroquímica ha sido utilizada para estudiar el mecanismo de disolución activa^[11-13] y la cinética del estado pasivo del níquel en medio ácido^[14]. La resistencia de transferencia de carga estaría relacionada con el transporte de carga a través de las interfases metal/film, film/disolución y, a través del propio film^[15]. La capacidad de doble capa estaría relacionada con la capacidad en ambas interfases^[16].

El objetivo de este trabajo es estudiar la evolución del valor de la capacidad de doble capa y de la resistencia de transferencia de carga en espectros de impedancia sucesivos sobre electrodos de níquel en medio ácido. También, se pretende correlacionar los resultados obtenidos con las observaciones microscópicas realizadas.

(*) Departamento de Química-Física. C/ Dr. Moliner 50, 46100, Burjassot, Valencia. Correo electrónico: proclq@uv.es

(**) Facultad de Ciencias Médicas. Matanzas, Cuba.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha utilizado una celda convencional de tres electrodos. Como electrodos de referencia se han utilizado el electrodo de calomelanos y el electrodo de sulfato mercurioso-sulfato saturado, pero todos los potenciales se han referido respecto al electrodo normal de hidrógeno. Como contraelectrodo se ha utilizado una malla de platino. Se han utilizado electrodos de níquel (99,9 % de riqueza, Johnson&Matthey) como electrodos de trabajo ($A = 0,5 \text{ cm}^2$). Los reactivos utilizados han sido K_2SO_4 (Probus, a.g.), H_2SO_4 (Merk, a.g.). El potencial aplicado ha sido controlado con la ayuda de un potenciostato Potentiostat-Galvanostat 273A EG&G PAR y se ha utilizado un Lock-in Amplifier 5210 EG&G PAR para obtener la impedancia electroquímica en la ventana de frecuencias 10^5 - $6 \cdot 10^{-3}$ Hz. La amplitud de la perturbación de potencial ha sido de 10 mV. Para ajustar los espectros experimentales al circuito equivalente propuesto se ha hecho uso de un programa de ajuste por mínimos cuadrados basado en el algoritmo de Marquard^[17 y 18]. Cada ensayo ha sido realizado con disolución nueva libre de oxígeno y atmósfera saturada de argón (Carburos Metálicos). Las observaciones microscópicas se han llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido ESEM XL-30 Philips. Se han realizado espectros de impedancia por duplicado, cambiando el potencial de estabilización de las probetas (electrodos de níquel). Por ejemplo, se ha registrado un espectro de impedancia tras aplicar un potencial de -850 mV durante 1 min y, seguidamente un potencial de 0 mV durante 20 min. Con cada electrodo así tratado se ha registrado un segundo espectro de impedancia tras aplicarles también un potencial de -850 mV durante 1 min y después, durante 20 min, un potencial de 0 mV a uno de los electrodos y 150 mV al otro.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se ha representado el espectro de impedancia registrado a un potencial de estabilización de 0 mV, en primer lugar.

En las figuras 2a) y 2b) se han representado los espectros de impedancias registrados a los potenciales de estabilización 0 y 150 mV, respectivamente, en segundo lugar, sobre cada electrodo.

Las figuras 3 y 4 muestran las imágenes microscópicas obtenidas después de registrar el segundo espectro de impedancia.

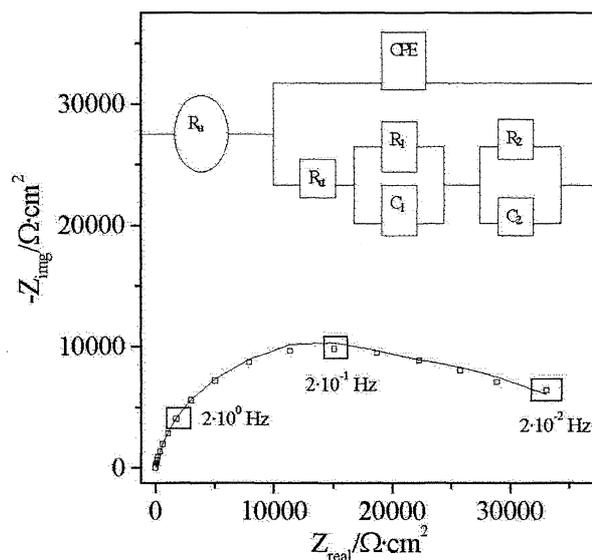


Figura 1. Espectro de impedancia experimental (puntos) y ajuste al circuito equivalente de la figura (línea). Medio: 0,245 M K_2SO_4 , 0,05 M H_2SO_4 ; pH = 1,6; $R_{ct} = 18 \text{ kW}\cdot\text{cm}^2$; $C_{dl} = 26 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$ y exponente del CPE, $\alpha = 0,89$.

Figure 1. Experimental impedance spectrum (dots) and fitting to the equivalent circuit of figure (line). Electrolyte: 0.245 M K_2SO_4 , 0.05 M H_2SO_4 ; pH = 1.6; $R_{ct} = 18 \text{ kW}\cdot\text{cm}^2$; $C_{dl} = 26 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$ and CPE exponent, $\alpha = 0.89$.

El valor obtenido para la resistencia de transferencia de carga del ajuste del primer espectro registrado (Fig. 1) al circuito equivalente propuesto es relativamente elevado para tratarse de un proceso de disolución^[11]. La diversidad de resultados experimentales se puede explicar mediante un esquema reactivo sencillo^[12], basado en la existencia de especies Ni(I), Ni(II) y Ni^{2+}_{aq} sobre el electrodo de níquel.

Las constantes de tiempo a frecuencias intermedias estarían relacionadas con las especies adsorbidas. La especie Ni(II)_{ads} es la responsable de la pasivación total o parcial del electrodo.

El valor de la resistencia de transferencia de carga en el espectro de la figura 2a) ha disminuido considerablemente, comparado con el anterior. A bajas frecuencias, los valores experimentales de la impedancia se ajustan a una impedancia de difusión a través de una capa de espesor finito δ , Z_d ^[14]. La constante de tiempo que se obtiene para el proceso de transporte es $\delta^2/D = 0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$. D es el coeficiente de difusión. A bajas frecuencias, el espectro de impedancia se ajusta a una constante de tiempo negativa, característica de estados pasivados^[8]. El valor de la capacidad de doble capa ha aumentado significativamente, lo que parece ser un indicio de un aumento de la superficie electroactiva.

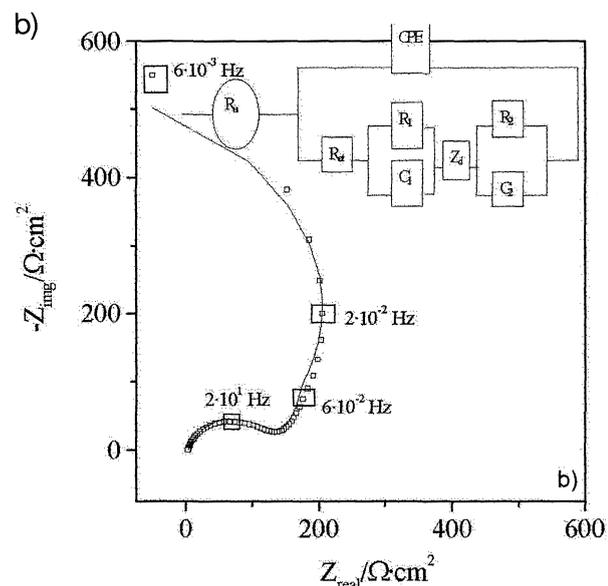
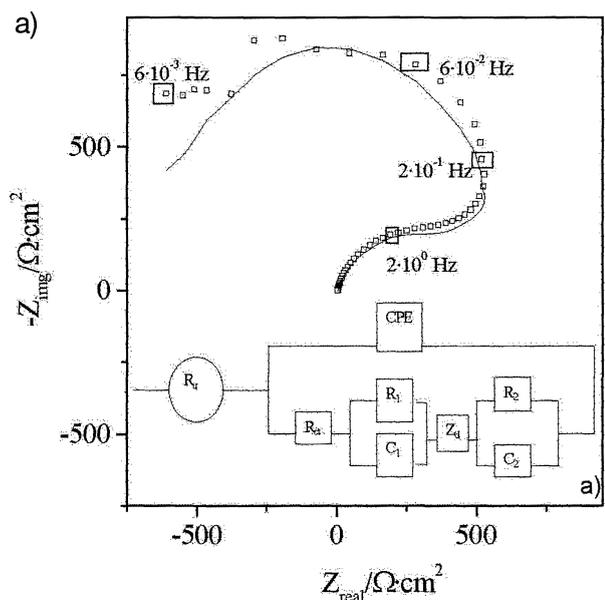


Figure 2. a) Espectro de impedancia experimental (puntos) y ajuste al circuito equivalente de la figura (línea). Medio: 0,245 M K_2SO_4 ; 0,05 M H_2SO_4 ; pH = 1,6; R_{ct} = 18 $k\Omega \cdot cm^2$; C_{dl} = 26 $mF \cdot cm^2$ y exponente del CPE, α = 0,89. b) Espectro de impedancia experimental (puntos) y ajuste al circuito equivalente de la figura (línea). Medio: 0,245 M K_2SO_4 ; 0,05 M H_2SO_4 ; pH = 1,6; R_{ct} = 124 $W \cdot cm^2$; C_{dl} = 226 $mF \cdot cm^2$ y exponente del CPE, α = 0,79.

Figure 2. Experimental impedance spectrum (dots) and fitting to the equivalent circuit of figure (line). Electrolyte: 0.245 M K_2SO_4 ; 0.05 M H_2SO_4 ; pH = 1.6; R_{ct} = 18 $k\Omega \cdot cm^2$; C_{dl} = 26 $mF \cdot cm^2$ and CPE exponent α , = 0.89. b) Experimental impedance spectrum (dots) and fitting to the equivalent circuit of figure (line). Electrolyte: 0.245 M K_2SO_4 ; 0.05 M H_2SO_4 ; pH = 1.6; R_{ct} = 124 $W \cdot cm^2$; C_{dl} = 226 $mF \cdot cm^2$ and CPE exponent α , = 0.79.

También el valor del exponente del CPE ha disminuido y algunos autores consideran una relación

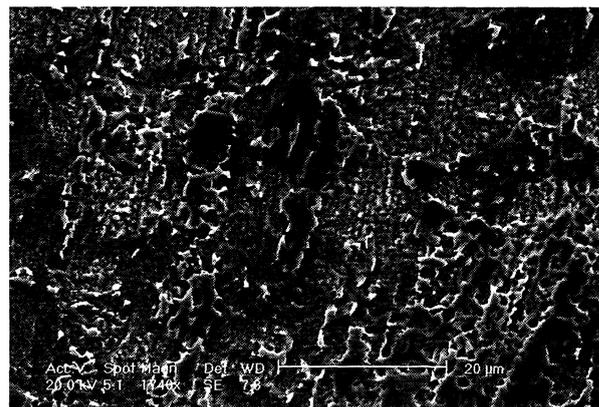


Figure 3. Imagen de la superficie eléctrica tras registrar el segundo espectro de impedancias al potencial 0 mV (vs NHE).

Figure 3. Image of the electrode surface after the second impedance spectrum is registered at the potential 0 mV (vs NHE).

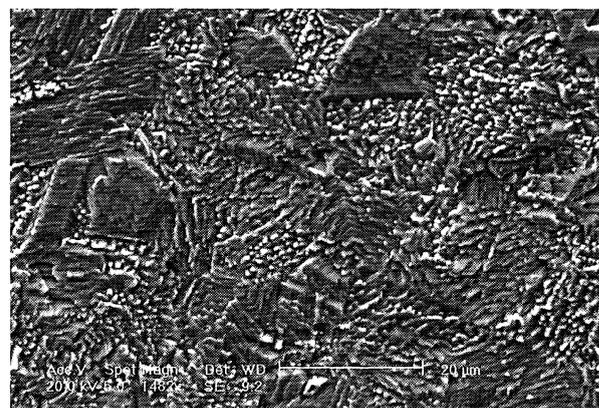


Figure 4. Imagen de la superficie eléctrica tras registrar el segundo espectro de impedancias al potencial 150 mV (vs NHE).

Figure 4. Image of the electrode surface after the second impedance spectrum is registered at the potential 150 mV (vs NHE).

directa entre la rugosidad de la superficie y el valor del exponente del CPE, de manera que cuanto más pequeño es su valor mayor es la rugosidad de la superficie^[19]. En este sentido la morfología superficial de la figura 3 muestra un aumento considerable de la irregularidad siendo éste hecho el causante de un aumento en la superficie electroactiva, lo que se traduce en un aumento en el valor de la capacidad de doble capa. La forma del espectro de la figura 2b) es similar a la del espectro de la figura 2a). Pero ahora, la capacidad de doble capa ha aumentado enormemente y también el valor del exponente del CPE ha disminuido. A frecuencias relativamente bajas, los valores experimentales

de la impedancia se ajustan a una impedancia de difusión a través de una capa de espesor finito, pero ahora $\delta^2/D = 5$ s. A bajas frecuencias, también se observa una constante de tiempo negativa. El aspecto de la superficie electródica (Fig. 4) muestra la formación de una especie de estructura cristalina que puede ser la causante del gran aumento experimentado por la capacidad de doble capa.

4. CONCLUSIONES

A un potencial ligeramente anódico, el electrodo de níquel se pasiva parcialmente en medio relativamente ácido, lo que se traduce en elevados valores de la resistencia de transferencia de carga. Tras registrar un segundo espectro sobre un mismo electrodo al mismo potencial, la resistencia de transferencia de carga disminuye considerablemente y la forma del espectro es característica de una cinética de corrosión controlada por la difusión a través de una capa de grosor finito. Este hecho hace pensar en un cambio en la naturaleza de la capa originalmente formada. A potenciales más anódicos, disminuye la resistencia de transferencia de carga pero la constante de tiempo, asociada al proceso de transporte, aumenta. La morfología superficial cambia considerablemente tras el registro del segundo espectro. La aparición de estructuras cristalinas provoca un aumento considerable en la capacidad de doble capa tras registrar el espectro al potencial más anódico. La diversidad en la forma de los espectros obtenidos corrobora el mecanismo de disolución del níquel propuesto por Barbosa *et al.*^[11 y 20] en el que a las reacciones electroquímicas se les superponen reacciones químicas y transformaciones de fases.

Agradecimientos

Joan Gregori agradece la concesión de una beca FPU por parte del Ministerio de Educación, Cultura y Deportes. Jerónimo Agrisuelas y David Giménez agradecen la concesión de una beca FPI por parte de la Conselleria de Educació de la Generalitat Valenciana. José Juan García-Jareño agradece la ayuda económica otorgada por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (Programa Ramón y Cajal). Asimismo, este trabajo se ha realizado dentro del proyecto CICYT MAT/2000-0100-P4.

REFERENCIAS

- [1] J.A. GONZÁLEZ, *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, CSIC, España, 1989, pp. 199-213.
- [2] C.M. ABREU, M.J. CRISTÓBAL, P. MERINO, X.R. NÓVOA, G. PEÑA Y M.C. PÉREZ, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 315-325.
- [3] E. BOLAÑOS-RODRÍGUEZ, S. GIL-FUNDORA, W. FRANCISCO-MARTÍN Y J. ÁLVAREZ, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 210-214.
- [4] D.M. BASTIDAS, E. CANO, J.A. LÓPEZ-CABALLERO, J.M. BASTIDAS Y J.L. POLO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 304-311.
- [5] O.V. CORREA, M. SAIKI, S.O. ROGER Y I. COSTA, *Rev. Metal. Madrid Vol. Extr.* (2003) 91-96.
- [6] A.S. CASTELA, A.M. SIMOES, G. DAVIES Y M.G.S. FERREIRA, *Rev. Metal. Madrid Vol. Extr.* (2003) 167-173.
- [7] V. LÓPEZ, E. OTERO, A. BAUTISTA, E. ESCUDERO Y J.A. GONZÁLEZ, *Rev. Metal. Madrid Vol. Extr.* (2003) 104-109.
- [8] I. EPELBOIN Y M. KEDDAM, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 117-186.
- [9] I. EPELBOIN Y M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1.052-1.056.
- [10] G. CORDEIRO, O.R. MATTOS, O.E. BARCIA, L. BEAUNIER, C. DESLOUIS Y B. TRIBOLLET, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1.083-1.092.
- [11] M.R. BARBOSA, J.A. BASTOS, J.J. GARCÍA-JAREÑO Y F. VICENTE, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 957-965.
- [12] J. GREGORI, J. AGRISUELAS, D. GIMÉNEZ, M.P. PEÑA, J.J. GARCÍA-JAREÑO Y F. VICENTE, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 346-356.
- [13] A. JOUANNEAU, M. KEDDAM Y M.C. PETIT, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 287-292.
- [14] M. KEDDAM, H. TAKENOUTI Y N. YU, *Corros. Sci.* 27 (1987) 107-110.
- [15] E.M.A. MARTINI Y I.L. MULLER, *Corros. Sci.* 42 (2000) 443-454.
- [16] M. METIKOS-HUKOVIC, S. OMAMOVIC Y A. JUKIC, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 977-986.
- [17] F. VICENTE, J.J. GARCÍA-JAREÑO Y A. SANMATÍAS, *Procesos Electródicos del NAFIÓN y del Azul de Prusia sobre electrodo transparente de óxido de indio-estaño: un modelo de electrodo multicapa*, Editorial Moliner-40, Burjassot, España, 2000.
- [18] J.R. MACDONALD, *Solid State Ionics* 58 (1992) 97-107.
- [19] U. RAMMELT Y G. REINHARD, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1045-1049.
- [20] M.R. BARBOSA, S.G. REAL, J.R. VILCHE Y A.J. ARVIA, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1.077-1.085.