

Aplicación de un puente LCR en la caracterización de superficies de níquel tratadas voltamperométricamente en medio ácido en ausencia y presencia de ión cloruro^(*)

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

Resumen

Se obtuvieron espectros de impedancias de electrodos de níquel a su potencial de corrosión, tras su tratamiento voltamperométrico en medio ácido. Para ello, se utilizó un puente LCR controlando el potencial aplicado mediante un potenciostato. La capa de pasivado, generada tras ciclados sucesivos de potencial, se caracterizó a través de los valores de la capacidad interfacial de doble capa y de los de impedancia faradaica. La corrosión generalizada y también la localizada se observaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), mientras que se utilizó la microscopia de efecto túnel (STM) para realizar el análisis morfológico de las superficies. De este modo, se pretende correlacionar los cambios morfológicos producidos en la superficie electrodica tras ciclados sucesivos en medio ácido en presencia y ausencia de iones cloruro, con la respuesta electroquímica de impedancias de la interfase. Cuando el ion cloruro está presente en el medio ácido, el transporte de carga a través de la interfase está menos impedido. La corrosión localizada daña seriamente la capa pasivante electrogenerada tras los sucesivos ciclados.

Palabras clave

Electrodisolución. Níquel. SEM. STM. Corrosión localizada. Puente LCR. EIS.

Application of an LCR bridge in the characterization of nickel surfaces voltametrically treated in acid media in absence and in presence of chloride ion

Abstract

Impedance spectra for nickel electrodes at his corrosion potential after voltametric treatment in acid media has been obtained. A LCR bridge has been used, controlling the applied potential by means of a potentiostat. The passive layer, generated after successive potential scans, has been characterized by means of the interfacial double layer capacitance and the faradaic impedance. The generalized corrosion, and also the localized attack, have been observed by means of scanning electron microscopy (SEM), whilst the scanning tunnelling microscopy (STM) has been used in order to realize the morphological analysis of the surfaces. In this way we want to correlate the morphological changes in the electrode surface after the successive scans in the acid media in absence and in presence of chloride with the impedance electrochemical response of the interface. When chloride is present in the acid media the charge transport across the interface is less impeded. The localized corrosion damages the passive layer electrogenerated after successive scans.

Keywords

Electrodissolution. Nickel. SEM. STM. Localized corrosion. LCR bridge. EIS.

1. INTRODUCCIÓN

En los ensayos de corrosión metálica realizados en el laboratorio es frecuente encontrar discrepancias entre los resultados obtenidos por distintas técnicas, debido al gran número de factores que in-

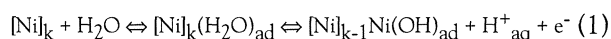
fluyen en los respectivos experimentos^[1]. El proceso de electrodisolución del níquel en medio ácido constituye un ejemplo de fenómeno de corrosión forzada. Este proceso ha sido ampliamente estudiado mediante distintas técnicas electroquímicas^[2-11].

(*) Trabajo recibido el día 2 de diciembre de 2002 y aceptado en su forma final el día 6 de marzo de 2003.

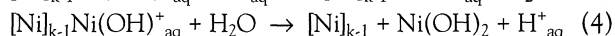
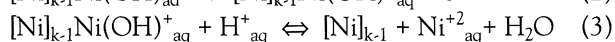
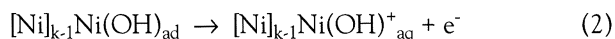
(*) Departamento de Química-Física. C/ Dr. Moliner 50, 46100, Burjassot, Valencia. Correo electrónico: proclq@uv.es

(**) Departamento de Ingeniería Química. C/ Dr. Moliner 50, 46100, Burjassot, Valencia

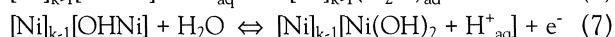
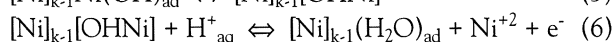
La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más utilizadas en los estudios de electrodisolución del níquel, ya que permite una aproximación cualitativa y cuantitativa a los procesos involucrados. Es conocido que la parte anódica de los voltamperogramas presenta uno o dos picos de oxidación y una zona correspondiente al estado pasivado del electrodo [2-5]. Mientras, la parte catódica presenta, al menos, un pico correspondiente a la reducción del hidróxido de níquel electrogenerado en el barrido anódico [2 y 3]. En todo caso, este sistema de picos está fuertemente influenciado por la composición del electrolito soporte [2-5 y 12]. En concreto, cuando el ion cloruro está presente en el medio ácido, puede producirse un ataque localizado sobre el electrodo [10 y 13], el cual tiene lugar a partir de un determinado sobrepotencial anódico y se pone de manifiesto mediante un bucle de histéresis en el voltamperograma registrado a velocidades de barrido relativamente bajas [13]. En ausencia de ion cloruro, Arvia y colaboradores [3] plantearon el siguiente conjunto de etapas que explica la aparición de dos picos anódicos:



Pico I



Pico II



Por otra parte, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se ha convertido en una de las técnicas de análisis más utilizadas en electroquímica [14] y en la caracterización de materiales [15]; también ayuda a clarificar los mecanismos de electrodisolución [9 y 10]. Así mismo, permite la caracterización de la capa pasivante electrogenerada en el barrido anódico [16]. En este sentido, el uso de circuitos equivalentes es una herramienta muy útil, pues es muy difícil conocer las funciones de transferencia que corresponden a los mecanismos cinéticos propuestos.

La obtención de espectros experimentales de impedancia electroquímica implica la utilización de equipos informatizados relativamente caros. Además, es necesaria la utilización de programas de ajuste suficientemente precisos [17-19], lo que fre-

cuentemente dificulta la comprensión de los propios procesos físicos que tienen lugar. Dado que ya se dispone de información abundante sobre la disolución electroquímica del níquel, se abre la posibilidad de que la utilización alternativa de un puente LCR permita la obtención de espectros de impedancia de una manera más barata y sencilla para caracterizar el material una vez ha sido tratado electroquímicamente en medio ácido. El ajuste de las medidas realizadas frecuencia a frecuencia a un circuito sencillo supondría una aproximación más intuitiva y también didáctica a la interpretación de los resultados.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado fundamentalmente para caracterizar la morfología de diversas aleaciones de níquel [20], así como electrodepositos de níquel [21] y muestras de níquel sometidas a distintos tratamientos [10 y 11].

Por otra parte, la microscopia de efecto túnel (STM) también se ha empleado para caracterizar aleaciones [22] y electrodepositos de níquel [23]. Permite un estudio cuantitativo a través de los histogramas de alturas sobre la superficie. Estos histogramas están caracterizados por diversos parámetros estadísticos como son la altura media h_{med} y la dispersión σ , definida como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - h_{\text{med}})^2} \quad (8)$$

donde h_i representa una altura sobre la superficie y h_{med} representa la altura media. N es el número de alturas medidas sobre la superficie.

El objetivo del presente trabajo es correlacionar las observaciones microscópicas, mediante SEM y STM, en superficies de níquel tratadas voltamperométricamente en medio ácido, tanto en ausencia como en presencia de ion cloruro, con los espectros de impedancias obtenidos, frecuencia a frecuencia, con la ayuda de un puente LCR.

Además, con el objetivo de validar el circuito equivalente propuesto, se ha comparado el espectro de impedancias obtenido al potencial de corrosión con un equipo Lock-in y el obtenido con el puente.

2. EXPERIMENTAL

El tratamiento voltamperométrico se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos. Como electrodos de referencia se han utilizado un electrodo de calomelanos o bien uno de sulfato

mercurioso/sulfato potásico saturado, por lo que los potenciales se han referido respecto al electrodo normal de hidrógeno. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino de 4 cm² de área. Los electrodos de trabajo se construyeron a partir de láminas de níquel policristalino (99 % pureza Alfa), cuya superficie electroactiva había sido previamente limpiada con acetona, enjuagada y delimitada con cinta de teflón. Como electrolito soporte se utilizaron disoluciones en agua destilada y posteriormente desionizada (Milli Q Millipore). Los compuestos utilizados fueron: K₂SO₄ (Panreac p.a.), H₂SO₄ (Panreac p.a.), KCl (Sigma p.a.). El pH de cada disolución se midió con un pHmetro Crison 501. El tratamiento voltamperométrico consistió en diecisiete ciclados sucesivos donde el potencial de inicio fue -1.050 mV y el potencial de inversión 950 mV. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s. La celda se mantuvo termostatzada (HETO Ultrathermostat) a una temperatura de 298 K. El barrido de potencial fue controlado por un potenciostato PGL 12 (CAEM Instrumentación). Antes de iniciar la serie de barridos, el electrolito se burbujeó con Ar (B50 Air Liquide).

El estudio mediante microscopia electrónica de barrido se realizó con la ayuda de un microscopio electrónico XL-30 Philips. Se tomaron imágenes de cada electrodo tratado voltamperométricamente, así como de una muestra de níquel policristalino no sometida a ningún tipo de tratamiento. Las muestras se fijaron sobre porta muestras adecuados de aluminio con la ayuda de cinta adhesiva de grafito conductora.

El estudio mediante microscopia de efecto túnel se realizó con la ayuda de un microscopio METRIS-1000 Burleigh Instrumentation. Las muestras estudiadas fueron las mismas que en el caso anterior. Se efectuaron distintas medidas en diferentes puntos de cada muestra. Las medidas consistieron en barridos sobre la superficie dentro de una ventana de 70×70 μm². Los parámetros de trabajo fueron: voltaje de referencia (Bias Voltaje) de 4,5 V y una corriente túnel (Tunneling Current) de 10 nA. El tiempo de barrido fue de 240 s. Las muestras se fijaron a los porta muestras de aluminio lo más paralelamente posible a la superficie del porta, con la ayuda de pintura conductora de grafito coloidal. La pintura se dejó secar, aproximadamente durante una hora, antes de empezar la serie de medidas.

El *software* de adquisición de imágenes permite la obtención del histograma de alturas sobre la superficie de la imagen obtenida. A partir del histo-

grama de alturas se determina la altura media y la dispersión mediante la ecuación (8). El *software* también permite determinar la dimensión fractal de la imagen obtenida. El método que utiliza es el de cortes paralelos a diversos niveles. Estos cortes definen diferentes islas. A partir de la relación entre el perímetro y el área de dichas islas se determina la dimensión fractal.

La obtención del espectro de impedancias con el puente LCR (6304 LCR Meter, Philips) precisa una celda electroquímica estándar, como la descrita anteriormente, en la que el electrodo de referencia y el contraelectrodo están cortocircuitados. Como electrodo de trabajo se utilizaron los electrodos de níquel tratados voltamperométricamente en cada medio ácido. El medio en que se llevó a cabo el estudio consistió en una disolución 0,26 M de K₂SO₄ (Panreac p.a.). Las medidas se realizaron a un potencial próximo al de corrosión aplicado con la ayuda de un potenciostato PGS 81 BANK ELEKTRONIK. La temperatura de la celda se mantuvo termostatzada en 298 K usando un HETO Ultrathermostat.

La obtención del espectro de impedancias con el equipo Lock-in se llevó a cabo en una celda electroquímica estándar. El potencial se controló con un potenciostato Potentiostat / Galvanostat 273A EG&G PAR. El analizador de frecuencias es un Lock-in Amplifier 5210 EG&G PAR. Algunos ajustes se realizaron con un programa de ajuste basado en una rutina Marquard para ajuste de funciones^[17-19].

3. RESULTADOS

3.1. Voltamperometría cíclica

Tras una hora de ciclados sucesivos en el medio ácido, en ausencia de ion cloruro en la disolución, se observan dos picos de oxidación, picos I y II, tal y como está descrito en la bibliografía^[2 y 3]. La evolución de dichos picos con el número de ciclos se observa en la figura 1, donde la zona III corresponde a la zona de estado pasivado del níquel. El pico IV corresponde a la reducción de unas pocas capas del hidróxido de níquel electrogenerado en el barrido anódico^[3]. La zona V está asociada a la evolución de hidrógeno.

El área encerrada bajo cada pico voltamperométrico está relacionada con la carga transferida en el proceso electródico asociado a dicho pico. La tabla I muestra la evolución con el número de ciclos de las densidades de corriente de pico y las

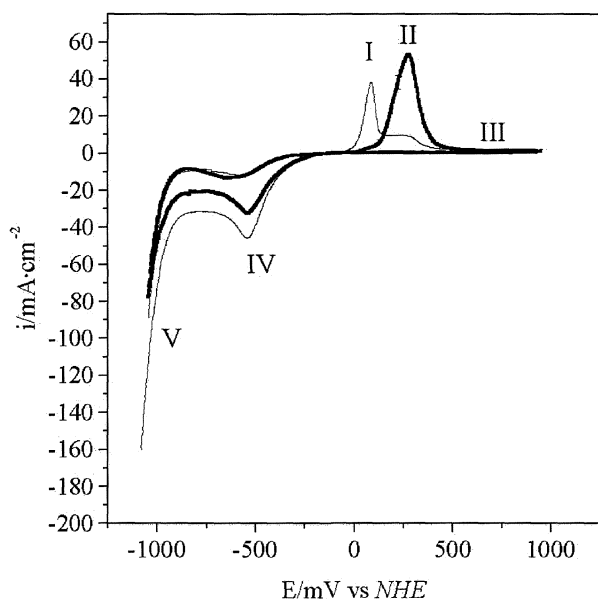


Figura 1. Voltamperogramas correspondientes a los ciclos 1 (línea gruesa) y 17 (línea fina) para un electrodo de níquel. Como electrolito soporte se emplea una disolución K_2SO_4 (0,25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M); pH=2,47; T = 298 K.

Figure 1. Voltammograms for the cycle 1 (thick line) and cycle 17 (thin line) for a nickel electrode. The electrolyte is a K_2SO_4 (0.25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M) solution; pH=2.47; T = 298 K.

Tabla I. Evolución con el número de ciclos de las intensidades de pico (I_p) y de las cargas involucradas (Q), tanto para la oxidación (picos I y II) como para la reducción (pico IV), para un electrodo de níquel tratado voltamperométricamente. Q_I+Q_{II} se determinó a partir del área encerrada entre las curvas y el eje $I=0$, en el intervalo [-50, 550] mV. Para Q_{IV} , el intervalo es [-50, -550] mV, y el valor del área se ha duplicado.

Table I. Evolution with the number of cycles of the peak intensities (I_p) and associated charges (Q) for oxidation process (peaks I and II) and reduction process (peak IV), for a nickel electrode voltammetrically treated. Q_I+Q_{II} has been calculated from the area between the voltammogram and the axis $I=0$, for the interval [-50, 550] mV. Q_{IV} has been determined at the interval [-50, -550] mV, and the area value has been duplicated.

Nº ciclos	(i_p) _I mA·cm ⁻²	(i_p) _{II} mA·cm ⁻²	(i_p) _{IV} mA·cm ⁻²	Q_I+Q_{II} mC·cm ⁻²	Q_{IV} mC·cm ⁻²
1	–	53	-32	429	458
6	32	21	-39	341	553
10	38	17	-43	333	578
17	38	9	-45	265	597

cargas involucradas en los procesos de oxidación y reducción para el electrodo tratado en ausencia de ion cloruro. A la hora de determinar la carga asociada al pico IV de la tabla I, para minimizar el efecto de otras posibles contribuciones, mencionadas anteriormente, se ha determinado el área a la derecha del potencial de pico y el resultado se ha multiplicado por dos.

La densidad de corriente de pico asociada al pico I aumenta con el número de ciclos, mientras que la asociada al pico II disminuye. La carga involucrada en el proceso de reducción aumenta también con el número de ciclos. En cambio, la carga asociada a los procesos de oxidación disminuye. Este comportamiento de las cargas parece indicar que el pico de reducción incluye diversas contribuciones, además de la propia reducción del hidróxido de níquel electrogenerado, tales como la de la propia reducción del protón u otra. En todo caso, conforme aumenta la capa de pasivado, el electrodo queda modificado superficialmente.

La figura 2 muestra las curvas voltamperométricas obtenidas cuando los ciclados sucesivos se realizan en un medio ácido que contiene ion cloruro en la disolución.

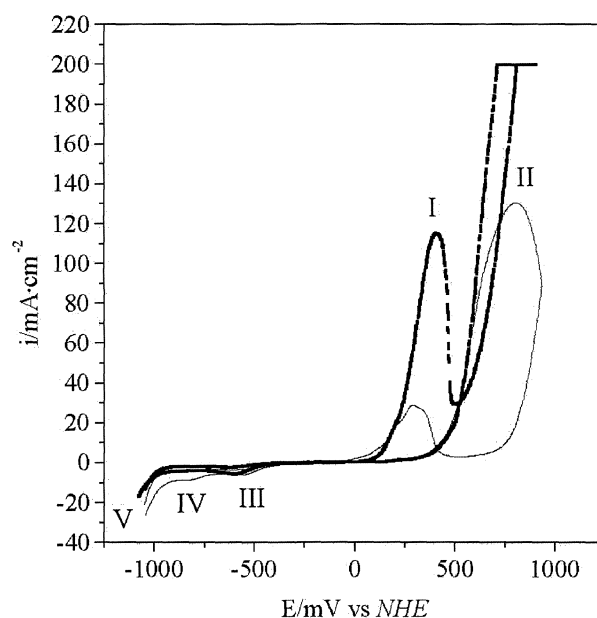


Figura 2. Voltamperogramas correspondientes a los ciclos 1 (línea gruesa) y 17 (línea fina) para un electrodo de níquel. Como electrolito soporte se emplea una disolución K_2SO_4 (0,25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M), KCl (0,1 M); pH=2,28; T=298 K.

Figure 2. Voltammograms for the cycle 1 (thick line) and cycle 17 (thin line) for a nickel electrode. The electrolyte is a K_2SO_4 (0.25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M), KCl (0.1 M) solution; pH=2.28; T = 298 K.

En este caso aparece un único pico de oxidación, pico I, que se desdobra al aumentar el número de ciclos. Sin embargo, se observan dos picos de reducción, picos III y IV. El pico III corresponde a la reducción del hidróxido de níquel electrogenerado en el barrido anódico. Bajo determinadas condiciones experimentales, fundamentalmente relacionadas con el potencial de inicio e inversión del barrido de potencial^[3], el pico correspondiente a la reducción del hidróxido de níquel se desdobra en dos picos simétricos respecto al potencial de pico que correspondería a la reducción. En este sentido, el pico IV también estaría asociado a la reducción del hidróxido electrogenerado. V representa la zona de descarga de hidrógeno tal y como se observa también en la figura 1. La diferencia más importante respecto al caso anterior la encontramos en la zona II de la figura 2. Este ciclo de histéresis indica que ha tenido lugar un ataque localizado^[13]. En el primer ciclo el ataque localizado es tan intenso, que la intensidad asociada al primer ciclo de histéresis es superior a la capacidad de medida del potenciostato.

La tabla II presenta la evolución, con el número de ciclos de las densidades de corriente de pico y de las cargas involucradas, tanto en el proceso de oxidación como en el de reducción, para el electrodo tratado en presencia de ion cloruro.

Si comparamos los valores de las tablas I y II, se observa, claramente, que la densidad de corriente

y la carga involucrada en los procesos de oxidación, cuando el tratamiento tiene lugar en el medio en ausencia de cloruros, son menores que cuando el tratamiento tiene lugar en el medio en presencia de ion cloruro. Por tanto, la presencia de ion cloruro en el medio ácido retarda, como era de esperar, la aparición del estado pasivado, favoreciendo la electrodisolución general. Esta es la causa de que la intensidad asociada al pico I de la figura 2 sea tan elevada en el primer ciclo. Además, tiene lugar un ataque localizado muy intenso, tal y como ya es bien conocido.

Cuando finalizan los ciclados sucesivos parece que se ha electrogenerado una capa de hidróxido de níquel sobre la superficie. Aunque no ha sido caracterizada, dicha electrogeneración está fuertemente influenciada por las condiciones a las que se realiza el experimento, de manera que la capa de hidróxido estará seriamente dañada cuando los ciclados se hayan realizado en un medio ácido conteniendo iones cloruro.

3.2. Observaciones microscópicas

Las diferencias morfológicas mencionadas en el apartado anterior son susceptibles de ser estudiadas mediante técnicas microscópicas. La figura 3 muestra las imágenes obtenidas mediante SEM para las muestras de níquel policristalino sometidas a tratamiento voltamperométrico en ausencia y presencia de iones cloruro, figuras 3b y 3c respectivamente. Estas imágenes se comparan con la obtenida para una muestra de níquel que no ha sido sometida a ningún tipo de tratamiento, únicamente una operación de limpieza (Fig. 3a).

La imagen de la figura 3a muestra una estructura bastante irregular, con la presencia de cavidades superpuestas a una especie de mecanizado en forma de surcos paralelos. Estos surcos y cavidades son consecuencia del tratamiento industrial del metal y no de su preparación a la hora de realizar las observaciones microscópicas. En la imagen de la figura 3b se superponen los efectos de los ciclados sucesivos. Los efectos del mecanizado se superponen a los de la electrodisolución generalizada y a la electrogeneración de una capa de hidróxido de níquel. En la imagen de la figura 3c los efectos del ataque localizado que ha tenido lugar son claramente manifiestos, con la presencia de una distribución de agujeros de tamaño variable^[10].

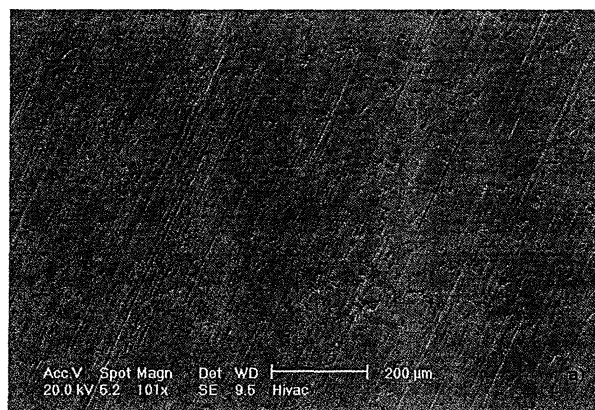
La figura 4 muestra uno de los mapas topológicos obtenidos mediante STM para las muestras tratadas en ausencia y presencia de iones cloruro,

Tabla II. Evolución con el número de ciclos de las

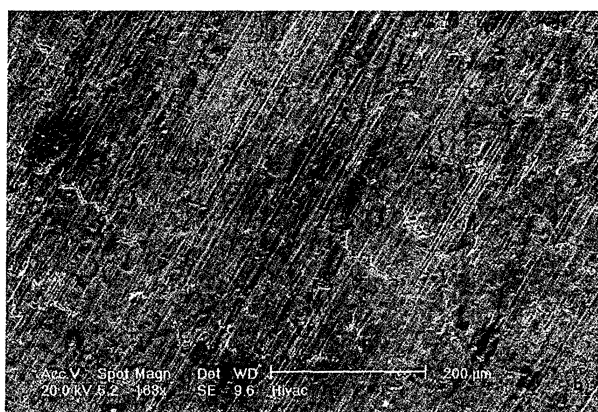
intensidades de pico y de las cargas involucradas, tanto para la oxidación (pico I) como para la reducción (picos III y IV), para el electrodo de níquel. Q_I se determinó a partir del área encerrada entre las curvas y el eje $I=0$, en el intervalo $[-101, 502]$ mV. Para $Q_{III} + Q_{IV}$ el intervalo es $[-301, -900]$ mV

Table II. Evolution with the number of cycles of the peak intensities and associated charges for oxidation process (peak I) and reduction process (peaks III and IV), for a nickel electrode voltammetrically treated. Q_I has been calculate from the area between the voltammogram and the axis $I=0$, for the interval $[-101, 502]$ mV. Q_{IV} has been determined in the interval $[-301, -900]$ mV

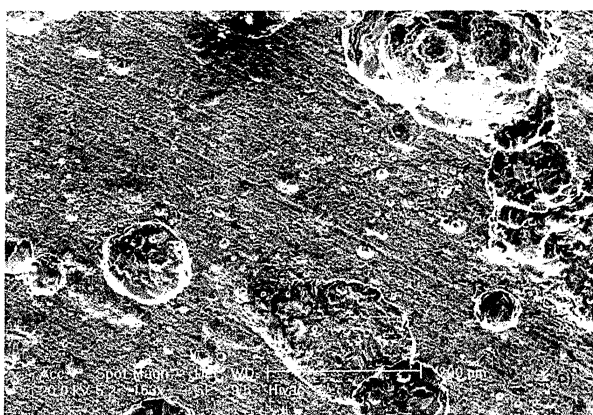
Ciclos	(i_p) _I mA·cm ⁻²	(i_p) _{III} mA·cm ⁻²	(i_p) _{IV} mA·cm ⁻²	Q_I mC·cm ⁻²	$Q_{III}+Q_{IV}$ mC·cm ⁻²
1	115	-5	-	1.115	95
6	53	-6	-8	543	145
10	32	-6	-8	336	149
17	29	-5	-8	333	145



a)



b)



c)

Figura 3. Imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido: a) Muestra de níquel no tratada; b) Muestra de níquel tratada voltamperométricamente en un medio ácido; c) Muestra de níquel tratada voltamperométricamente en un medio ácido que contiene ion cloruro. La longitud del segmento es de 200 μm .

Figure 3. Images obtained using scanning electron microscopy: a) A nickel sample; b) A nickel sample voltammetrically treated in acid media; c) A nickel sample voltammetrically treated in acid media that contains chloride. The length of the segment is 200 μm .

figuras 4b y 4c respectivamente, y una muestra de níquel sin tratar (Fig. 4a).

La figura 4c es la que presenta diferencias más apreciables respecto a las demás, con la presencia de cavidades, tal y como se observa más claramente mediante SEM. Aunque la sensación visual de las imágenes de STM no es muy buena, el *software* del equipo METRIS 100 permite obtener medidas cuantitativas de gran utilidad. A ese respecto, se realizaron diez observaciones en diferentes puntos de cada muestra. La tabla III contiene los valores promediados para las alturas medias de cada observación, las dispersiones y las magnitudes calculadas de “dimensión fractal”. Cuando la muestra ha sido tratada voltamperométricamente en el medio en ausencia de ion cloruro, la altura media disminuye, respecto de la correspondiente a una muestra de níquel sin tratar, tal y como corresponde a un proceso de electroerosión o electropulido en el que disminuyen las crestas del mecanizado de las láminas de níquel. En cambio, aumenta cuando la muestra ha sido tratada electroquímicamente en presencia de cloruro ya que el ataque localizado que tiene lugar tiende a irregularizar la superficie, si bien los “cráteres” producidos se alinean preferentemente sobre las crestas del mecanizado previo. Estas conclusiones se ven reforzadas por los valores obtenidos para la dispersión, que es una medida indirecta de la rugosidad de la superficie. Su valor es mayor para la muestra tratada en presencia de cloruro, que como se ha dicho es más irregular debido a la formación de cráteres de picado. Sin embargo, la magnitud de la dimensión fractal no parece ser, en este caso, una medida directa de la rugosidad de la superficie, quizás debido a que el propio proceso de “picado” genere estructuras fractales dentro de los cráteres y el hecho de que se da una alineación preferente de éstos. Por lo que los valores de la dispersión son una medida más significativa de la irregularidad sobre la superficie que los valores de la “dimensión fractal” que proporciona el software del equipo de STM.

3.3. Impedancias con el puente LCR

La figura 5 muestra algunos valores experimentales, obtenidos punto a punto para cada frecuencia de la perturbación, del módulo de impedancia y del ángulo de fase, en función del logaritmo de la frecuencia angular. Se observa que las diferencias en el ángulo de fase, entre las dos muestras tomadas en este ejemplo, no son significativas en el intervalo de frecuencias que permite medir el puente

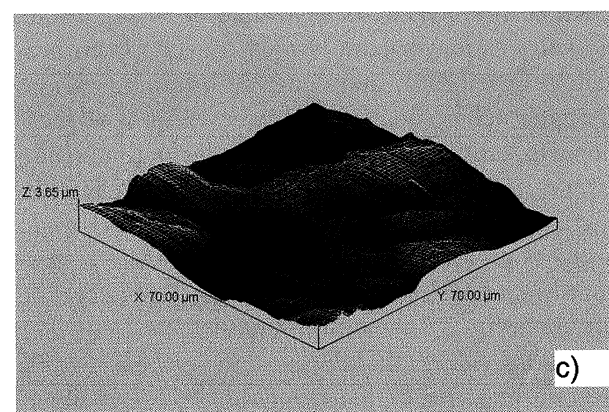
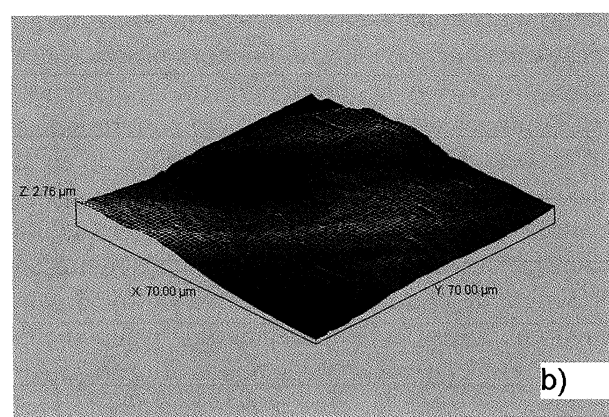
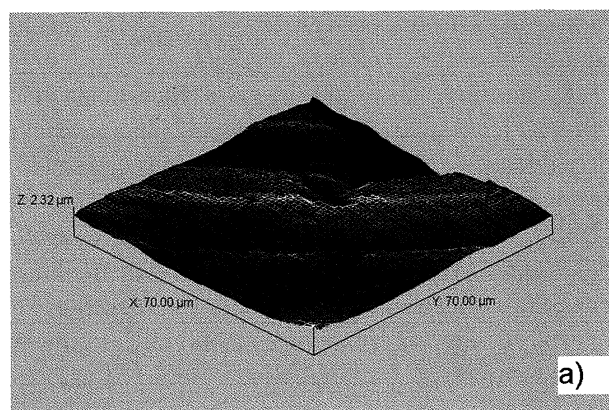


Figura 4. Mapas topológicos obtenidos con microscopia de efecto túnel, con *bias voltage* = 4,5 V y *tunnelling current* = 10 nA: a) Muestra de níquel no tratada; b) Muestra de níquel tratada voltamperométricamente en un medio ácido; c) Muestra de níquel tratada voltamperométricamente en un medio ácido que contiene cloruros.

Figure 4. Topological maps obtained using scanning tunnelling microscopy, at *bias voltage* = 4,5 V and *tunnelling current* = 10 nA: a) A nickel sample; b) A nickel sample voltammetrically treated in acid media; c) A nickel sample voltammetrically treated in acid media that contains chloride.

Tabla III. Valores medios obtenidos a partir del análisis de los mapas topológicos, resultantes de la aplicación de la microscopia de efecto túnel, para la altura media, la dispersión y la dimensión fractal, correspondientes a una muestra de níquel sin tratar, una muestra de níquel tratada voltamperométricamente en un medio ácido y una muestra de níquel tratada voltamperométricamente en un medio ácido que contiene cloruro

Table III. Average values obtained from the analysis of topological maps, as a result of applying scanning tunnelling microscopy, corresponding to Z-average, root square mean and fractal dimension, for a nickel sample, a nickel sample voltammetrically treated in an acid media, and a nickel sample voltammetrically treated in an acid media that contains chloride ion

Muestra	$h_{\text{med}}\text{-Media}$ μm	σ media μm	Dimensión fractal
Níquel	1,65	0,45	2,57
Muestra tratada en medio ácido	0,98	0,36	2,69
Muestra tratada en medio ácido con cloruro	2,54	0,73	2,56

LCR. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el valor del módulo de la impedancia. El módulo de la impedancia es menor cuando el electrodo ha sido tratado en presencia de cloruros, especialmente en el intervalo de las “bajas frecuencias” [50, 1.000] Hz. La tabla IV muestra los valores experimentales obtenidos a 50 y 1.000 Hz.

Los resultados experimentales se pueden relacionar con los elementos del circuito representado en la figura 6a. Este circuito pretende modelizar el comportamiento del sistema electroquímico de una forma sencilla. En este esquema, R_u representa la resistencia no compensada del sistema, debida fundamentalmente a la resistencia del electrolito soporte y los contactos eléctricos y C_{dl} representa la componente capacitiva debida a la doble capa eléctrica formada. La combinación en paralelo de R y C es la impedancia faradaica, siendo la contribución a R la resistencia al transporte de carga a través de la capa pasiva ya que en las condiciones experimentales la resistencia de transferencia de carga es, relativamente, pequeña^[10]. Mientras, C es la componente capacitiva a la impedancia faradaica en el supuesto que el control del proceso no sea la etapa del transporte a través de la disolución. A altas frecuencias, el comportamiento del

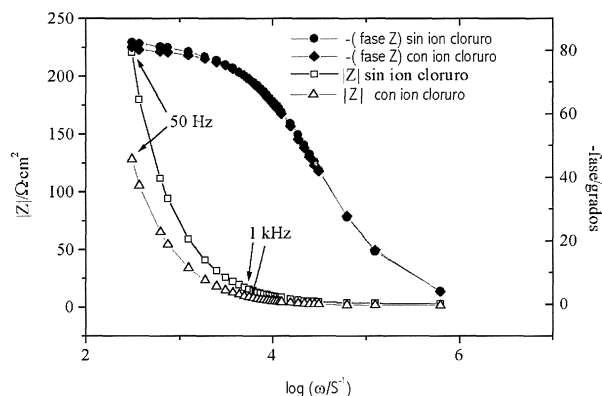


Figura 5. Valores experimentales obtenidos, al potencial -110 mV y -270 mV respectivamente, para el módulo y la fase de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia angular para un electrodo de níquel, previamente sometido a diecisiete ciclados a 20 mV/s en un medio K_2SO_4 (0,25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M); pH=2,49; T = 298 K, y para un electrodo de níquel, previamente sometido a diecisiete ciclados a 20 mV/s en un medio K_2SO_4 (0,25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M), KCl (0,1M); pH=2,28; T =298 K. Los potenciales están referidos respecto a electrodo normal de hidrógeno.

Figure 5. Experimental values obtained, at the potential -110 mV and -270 mV respectively, for impedance module and impedance phase versus angular frequency logarithm for a nickel electrode previously cycled at 20 mV/s in a K_2SO_4 (0.25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M) solution; pH=2.49; T = 298 K, and for a nickel electrode previously cycled at 20 mV/s in a K_2SO_4 (0.25 M), H_2SO_4 (10^{-2} M), KCl (0.1 M) solution; pH=2.28; T = 298 K. Each potential is refereed respect to the normal hydrogen electrode.

Tabla IV. Valores obtenidos, al potencial -110 mV y -270 mV (vs EHN) respectivamente, para el módulo y la fase de la impedancia a las frecuencias de 50 Hz y 1.000 Hz, cuando el electrodo ha sido tratado en un medio ácido y en un medio ácido que contiene cloruro

Table IV. Obtained values, at the potential -110, -270 mV (vs NHE) respectively, for impedance module and impedance phase for the frequencies 50 Hz and 1000 Hz, when the electrode has been treated in and acid media and in and acid media that contains chloride ion

Frecuencia	Electrodo de trabajo tratado			
	En ausencia de cloruro		En presencia de cloruro	
	Z	φ	Z	φ
Hz	Ω·cm²	grados	Ω·cm²	grados
50	220,4	-82,5	128,0	-81,0
1.000	14,1	-69,8	7,7	-69,9

sistema es puramente resistivo y el valor del ángulo de fase para ambos sistemas tiende a cero. Esto nos permite determinar el valor de la resistencia

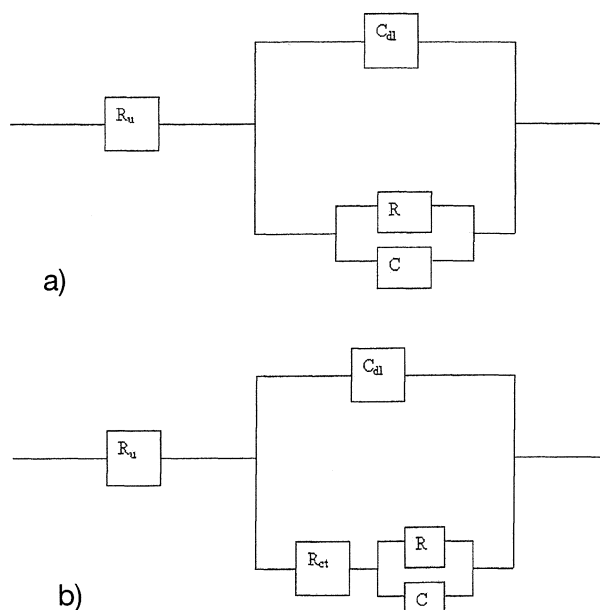


Figura 6. a) Circuito equivalente utilizado para modelizar el comportamiento del sistema electroquímico al potencial -110 mV (ausencia de cloruro) y -270 mV (presencia de cloruro). R_u representa la resistencia no compensada del sistema. C_{dl} representa la componente capacitiva debida a la doble capa eléctrica formada. La combinación en paralelo de R y C es la impedancia faradaica. Cada potencial está referido respecto al electrodo normal de hidrógeno. b) Circuito equivalente al que se ajusta el espectro de impedancias obtenido al potencial -270 mV(vs EHN) para un electrodo de níquel previamente tratado. El valor de los parámetros determinado a partir de un programa de ajuste de funciones es: resistencia no compensada, $R_u = 20 \Omega \cdot cm^2$; capacidad de doble capa, $C_{dl} = 66 \mu F/cm^2$; resistencia de transferencia de carga, $R_{ct} = 1,5 \Omega \cdot cm^2$; componente resistiva a la impedancia faradaica, $R = 170 k\Omega \cdot cm^2$; componente capacitiva a la impedancia faradaica, $C = 20 \mu F/cm^2$.

Figure 6. a) Equivalent circuit used for modelling the electrochemical system behaviour at the potential -110 mV (without chloride) and -270 mV (with chloride). R_u represents the uncompensated resistance. C_{dl} represents the capacitive component due to the formed double layer. R and C are the respective resistance and capacitance contribution to the faradaic impedance. Each potential is refereed respect the normal hydrogen electrode. b) Equivalent circuit in which the impedance spectrum obtained at the potential -270 mV(vs NHE) for a previously treated nickel electrode is fitted. The value of the parameters determined from a fitting program of functions is: uncompensated resistance, $R_u = 20 \Omega \cdot cm^2$; double layer capacity, $C_{dl} = 66 \mu F/cm^2$; charge transfer resistance, $R_{ct} = 1.5 \Omega \cdot cm^2$; resistive component to the faradaic impedance, $R = 170 k\Omega \cdot cm^2$; capacitive component to the faradaic impedance, $C = 20 \mu F/cm^2$.

no compensada a partir del valor de la componente real de la impedancia calculada para la máxima frecuencia (100 kHz). Por ejemplo, para las dos muestras tomadas al azar, los resultados obtenidos

son: $R_u(\text{sin cloruro}) = 2,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $R_u(\text{con cloruro}) = 1,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cuya diferencia no es significativa. En todo caso, en el circuito equivalente de la figura 6a, teniendo en cuenta que:

$$Z_r = |Z| \cos \phi, \text{ es la componente real de la impedancia} \quad (9)$$

$$Z_i = |Z| \sin \phi, \text{ es componente imaginaria de la impedancia} \quad (10)$$

$$Z_{rc} = Z_r - R_{nc} \text{ es la componente real compensada de la impedancia} \quad (11)$$

los valores de R y $C_{dl} + C$ vienen dados por las ecuaciones (12) y (13):

$$R = Z_{rc} + \frac{Z_i^2}{Z_{rc}} \quad (12)$$

$$C_{dl} + C = -\frac{Z_i}{Z_{rc}} \frac{1}{\omega R} \quad (13)$$

Un valor orientativo de C_{dl} se obtiene a partir del valor de $C_{dl} + C$ a elevadas frecuencias (20 kHz), obteniéndose para ambos casos: C_{dl} (sin cloruro) = $8,4 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$; C_{dl} (con cloruros) = $15,7 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. La diferencia entre ambos valores para la capacidad de doble capa así estimados es indicativa de las diferencias entre las capas de pasivado. Pero son más significativos los valores de C y R obtenidos a cada frecuencia porque están asociados a la propia capa de pasivado. La tabla V muestra los valores obtenidos para la resistencia de transferencia de carga, R , y la componente capacitiva a la impedancia faradaica, C , para los valores extremos de la frecuencia.

Los valores de R son menores para el electrodo tratado en presencia de cloruros, mientras que los valores de C son mayores. Las diferencias son más significativas en la zona de bajas frecuencias. Parece ser que el transporte de carga a través de la interfase del electrodo tratado en presencia de ion cloruro está menos impedido que cuando el electrodo ha sido tratado en ausencia de ion cloruro. Esto es un indicio de que al producirse un ataque localizado e intenso se ha dañado la capa de hidróxido de níquel electrogenerada en la superficie. Sin embargo, se forma una mayor zona interfacial sobre la superficie del electrodo tratado en presencia de ion cloruro, ya que el ataque localizado implica un aumento de la superficie electroactiva, y por tanto, una relativa mayor capacidad C .

Tabla V. Valores obtenidos para la resistencia de transporte de carga, R , y la componente capacitiva a la impedancia faradaica, C , a las frecuencias de 50 Hz y 10.000 Hz, para el electrodo tratado voltamperométricamente en un medio ácido y tratado voltamperométricamente en un medio ácido que contiene cloruro

Table V. Obtained values, for charge transport resistance, R , and capacitive component of the faradaic impedance, C , for the frequencies 50 Hz and 10000 Hz, when the electrode has been treated in and acid media and in and acid media that contains chloride ion

Frecuencia	Electrodo de trabajo tratado			
	Ausencia de cloruro		Presencia de cloruro	
	R	C	R	C
Hz	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$
50	1.870,2	5,9	880,3	9,0
10.000	93,4	0,9	4,5	1,6

4. DISCUSIÓN

La utilización del puente de impedancias para obtener el módulo y el ángulo de fase de la impedancia permite caracterizar, empíricamente, la película pasiva generada sobre el electrodo. Otra cuestión es el significado físico de la resistencia y de la capacidad calculadas a partir de los ajustes manuales al circuito equivalente propuesto.

La validez cuantitativa y metodológica se ha comprobado mediante la realización de experiencias paralelas utilizando un equipo Lock-in conectado a un potencióstato. Los resultados se ajustaron al circuito de la figura 6b, utilizando un programa basado en una rutina Marquard para optimización de funciones con pesado independiente de la parte real e imaginaria^[18 y 19]. Este circuito es frecuente utilizarlo para modelizar una superficie metálica recubierta^[24]. Por ejemplo, para el estudio de las películas de óxido formadas sobre hierro en medio básico^[25].

La figura 7 muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos al circuito de la figura 6b utilizando el programa de ajustes. De este ajuste se deduce que la resistencia de transferencia de carga es despreciable frente a la resistencia asociada al transporte de cargas a través de la película de pasivado. Se ha comprobado también que, como era previsible, conforme la capa de pasivado aumenta, lo hacen la capacidad y esta resistencia del circuito equivalente.

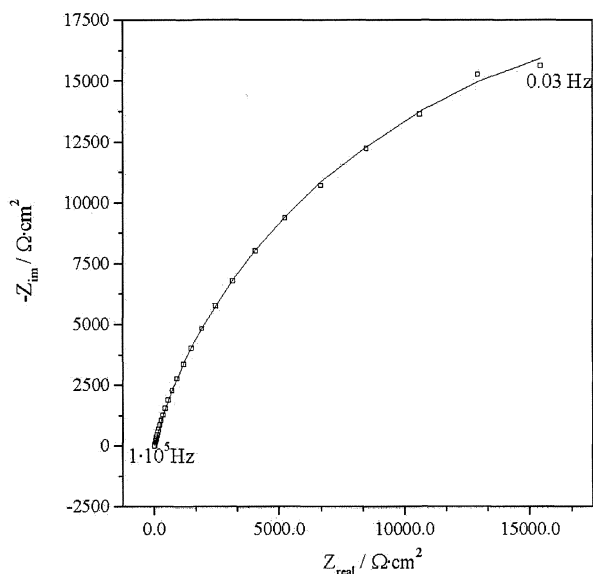


Figura 7. Datos experimentales (cuadrados) obtenidos al potencial -270 mV (vs EHN) y ajuste teórico al circuito equivalente de la figura 6b (línea continua), para un electrodo de níquel previamente tratado en medio ácido en presencia de cloruros.

Figure 7. Experimental values (squares) obtained at the potential -270 mV (vs NHE) and theoretical fitting (solid line) to the equivalent circuit of figure 6b for a nickel electrode previously treated in acid media with chloride.

Esto significa que, una vez generada una capa protectora pasivante, el transporte a través de ésta es la etapa controlante del proceso de disolución de níquel. Por tanto, en estas condiciones, el espectro de impedancias bien puede ajustarse al circuito sencillo propuesto. Los valores del módulo y el ángulo de fase de la impedancia obtenidos con el puente hasta una frecuencia mínima de 50 Hz son sensiblemente coincidentes, en las mismas condiciones experimentales, con los obtenidos mediante el uso del Lock-in. Esto se traduce en diagramas de Nyquist similares en el intervalo de frecuencias abarcado por el puente, tal como puede observarse en la figura 8.

Por lo tanto, la utilización del puente LCR con el circuito sencillo propuesto es eficaz para obtener rápidamente valores de la impedancia que dan información sobre la naturaleza electroactiva de la capa de pasivado.

No obstante, las técnicas microscópicas son un complemento muy ilustrativo para describir morfológicamente la superficie de níquel. Así, la microscopía SEM proporciona una imagen del picado y cómo se producen cráteres dentro de cráteres más grandes. Mientras, la microscopía STM proporciona información de cómo los tratamientos voltam-

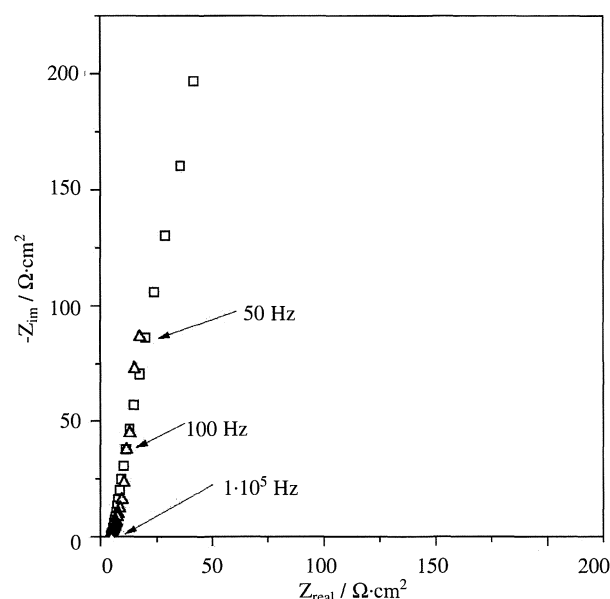


Figura 8. Comparación entre el espectro obtenido con el puente LCR (triángulos) y el obtenido con un equipo Lock-in (cuadrados) al potencial -270 mV (vs EHN) para un electrodo de níquel tratado previamente en medio ácido en presencia de cloruros.

Figure 8. Comparison between the obtained spectrum with the LCR bridge (triangles) and the obtained spectrum with the Lock-in at the potential -270 mV (vs NHE) for a nickel electrode previously treated in acid media with chloride.

perométricos ensayados afectan a la morfología de la superficie del níquel policristalino, mediante los valores de h_{med} , dispersión, σ , y dimensión fractal. La dimensión fractal así determinada no permite extraer conclusiones definitivas, dado que la propia incertidumbre en las medidas es mayor que las diferencias que se han encontrado entre los valores para las distintas superficies observadas.

5. CONCLUSIÓN

El trabajo desarrollado muestra la capacidad de las técnicas microscópicas y del estudio de impedancias efectuado, frecuencia a frecuencia con un puente LCR, para caracterizar la superficie de un electrodo de níquel. Cuando un ataque localizado e intenso tiene lugar, aumenta la irregularidad sobre la superficie y aumenta la superficie electroactiva. Este fenómeno se pone de manifiesto en el análisis del espectro de impedancias. En este sentido, cuando el ion cloruro está presente en el medio ácido disminuye la resistencia de transporte de carga a través de la interfase, mientras que la componente capacitiva asociada a la interfase aumenta.

Agradecimientos

Juan 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 sus respectivas becas 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, J. ALBÉNIZ y S. FELIU, *Rev. Metal. Madrid* 1 (1996) 10-17.
- [2] S.G. REAL, J.R. VILCHE y A.J. ARVÍA, *Corros. Sci.* 20 (1980) 563-586.
- [3] M.R. BARBOSA, S.G. REAL, J.R. VILCHE y A.J. ARVÍA, *J. Electrochem. Soc.* 5 (1988) 1.077-1.085.
- [4] S.G. REAL, M.R. BARBOSA, J.R. VILCHE y A.J. ARVÍA, *J. Electrochem. Soc.* 6 (1990) 1.696-1.702.
- [5] B. MACDOUGALL, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 919.
- [6] R.R. SAYANO y K. NOBE, *Corrosion* 22 (1966) 81-89.
- [7] A.B. IJZERMANS, *Corros. Sci.* 10 (1970) 113-121.
- [8] M. ITAGAKI, H. NAKAZAWA, K. WATANABE y K. NODA, *Corros. Sci.* 39 (1997) 901.
- [9] A. JOUANNEAU, M. KEDDAM y M.C. PETIT, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 287-292.
- [10] M.R. BARBOSA, J.A. BASTOS, J.J. GARCÍA-JAREÑO y F. VICENTE, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 957-965.
- [11] G. CORDEIRO, O.R. MATTOS, O.E. BARCIA, L. BEAUNIER, C. DESLOUIS y B. TRIBOLLET, *J. App. Electrochem.* 26 (1996) 1.083-1.092.
- [12] G.M. FLORIANOVICH y R.M. LAZORENKO-MANEVICH, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 879-885.
- [13] F. VICENTE, M.R. BARBOSA y J.A. BASTOS, *Procesos Electrónicos de Materiales Compuestos del tipo Níquel + Resina Epoxídica*, Editorial Moliner-40, Burjassot, España, 2001, pp. 1-10.
- [14] A.J. BARD y L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1980, pp. 316-370.
- [15] J.A. GONZÁLEZ, *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, C.S.I.C., España, 1989, pp. 199-213.
- [16] E. SIKORA y D.D. MACDONALD, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 69-77.
- [17] J.R. MACDONALD, *Solid State Ionics* 58 (1992) 97-107.
- [18] F. VICENTE, J.J. GARCÍA-JAREÑO y A. SANMATÍAS, *Procesos Electrónicos 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.
- [19] J.J. GARCÍA-JAREÑO, J.J. NAVARRO, A. ROIG, H. SCHOLL y F. VICENTE, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1.113-1.119.
- [20] A.N. CORREIA y S.A.S. MACHADO, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1.733-1.740.
- [21] A. CZERWINSKI, M. DMOCHOWSKA, M. GRDEN, M. KOPCZYK, G. WÓJCIK, G. MLYNAREK, J. KOLATA y J.M. SKOWRONSKI, *J. Power Source* 77 (1999) 8-33.
- [22] L. ZHU, O. YOUNES, N. ASHKENASY, Y. SHACHAM-DIAMAND y E. GILEADI, *App. Surf. Sci.* 200 (2002) 1-14.
- [23] J.L. BUBENDORFF, L. CAGNON, V. COSTA-KIELING, J.P. BUCHER y P. ALLONGUE, *Surf. Sci.* 384 (1997) L836-L843.
- [24] D.C. SILVERMAN, *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, NACE Publication, USA, 1986, pp. 73-79.
- [25] S. JOIRET, M. KEDDAM, X.R. NÓVOA, M.C. PÉREZ, C. RANGEL y H. TAKENOUTI, *Cem. Concr. Compos.* 24 (2002) 7-15.