

ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS

Mauro Diaz, Juan Barbosa [†]

Departamento de Química., [†] Departamento de Física. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

ABSTRACT: El presente documento contiene los espectros de impedancia para soluciones 0,1 M, 0,5 M y 1,0 de perclorato de litio en agua, 0,1 M de sulfato de sodio en agua y 0,1 M de LiClO₄ en acetonitrilo, para potenciales de 0,0 V y 0,3 V. Los cuales fueron obtenidos usando un sistema de tres electrodos de oro, platino y Ag/AgCl₂. Se muestra el efecto de la activación electroquímica del electrodo de oro, junto con los valores de un circuito ideal propuesto.

■ INTRODUCCIÓN

En circuitos se define la resistencia eléctrica (R) como la oposición que este exhibe al flujo de una corriente [1]. Resistencias eléctricas se encuentran con facilidad en la vida cotidiana, por ejemplo en un horno casero. Sin embargo, el concepto de oposición a un flujo de corriente presenta una generalización, pues corrientes que oscilan generan oposición en elementos como capacitores. Por esta razón se define la impedancia (Z), como la relación entre el fasor de voltaje y el fasor de corriente, donde los fasores corresponden con una representación en los números complejos de una fase y amplitud de una señal [1]. La impedancia neta de un circuito puede ser obtenida usando las mismas propiedades usadas para resistencias, esto es: para k elementos en serie, la impedancia equivalente será la suma de las impedancias individuales; para k elementos en paralelo se tiene:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \sum_{i=0}^k \frac{1}{Z_i} \quad (1)$$

La impedancia se representa con un número complejo y tiene las mismas unidades de la resistencia, Ω . En tanto número complejo, también es posible expresar la impedancia de manera polar, usando la fórmula de Euler.

$$Z = R + jX = Ae^{j\theta} \quad (2)$$

Donde $A = \sqrt{R^2 + X^2}$, $j = \sqrt{-1}$ y $\theta = \arctan(X/R)$. En particular para una resistencia se tiene que la impedancia corresponde con la resistencia, y para un capacitor $Z = 1/j\omega C$, donde C es la capacitancia y $\omega = 2\pi f$ la frecuencia angular de la señal aplicada, y f la frecuencia en Hz.

En la última década, la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se ha establecido como una de las herramientas analíticas más populares en la investigación de materiales. La técnica se está aplicando de manera amplia y efectiva a un gran número de áreas importantes de investigación y análisis de materiales, tales como estudios de corrosión; monitoreo de propiedades de polímeros, coloides y revestimientos electrónicos e iónicos; mediciones en almacenamiento de energía, baterías y sistemas relacionados con pilas de combustible; análisis biológicos y sensores biomédicos; mediciones en semiconductores y electrolitos sólidos. La EIS permite estudiar procesos como la adsorción, el transporte de carga y masa, y la cinética de reacciones secuenciales y paralelas acopladas [2].

Los datos de impedancia obtenidos experimentalmente para un sistema de electrodo/material pueden analizarse utilizando un modelo matemático exacto basado en una teoría física plausible que predice la impedancia teórica $Z_t(\omega)$ o mediante un circuito equivalente relativamente empírico, estimando los parámetros, cuyas predicciones de impedancia se pueden denotar con $Z_{ec}(\omega)$. Las desventajas de la EIS se asocian principalmente con posibles ambigüedades en la interpretación. Una complicación importante de los análisis basados en un circuito equivalente es que los elementos de circuito ideal representan propiedades constantes ideales. En estas condiciones, los elementos ideales del circuito pueden ser inadecuados para describir la respuesta eléctrica.

Muchos han observado en el campo que el uso de elementos de impedancia distribuida (por ejemplo, los elementos de fase constante (CPE)) en el circuito equivalente ayudan en gran medida al proceso de ajuste de

los datos de impedancia observada para una celda con propiedades distribuidas [3].

El presente informe contiene los espectros de impedancia junto con los circuitos ajustados, de disoluciones a diferentes concentraciones de electrolito y variando de los iones presentes, el disolvente usado y el potencial aplicado.

■ SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los espectros de impedancia fueron realizados en un sistema de tres electrodos: un electrodo de oro, un electrodo de Ag/AgCl y una barra de platino como electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo respectivamente. El electrodo de trabajo de oro fue pulido con alúmina (Al_2O_3) de 1,00, 0,30 y 0,05 μm de diámetro sobre una almohadilla apropiada y posteriormente activado con voltamperometría cíclica (VC) usando 20 barridos desde -0,2 V hasta 1,6 V en agua.

Una solución 1,0 M de perclorato de litio fue preparada disolviendo 5,319 g de LiClO_4 en 50 mL de agua, de esta solución se tomaron 12,5 mL los cuales fueron dispuestos en un balón aforado de 25 mL para obtener una solución 0,5 M. De manera análoga se obtuvo una solución 0,1 M usando 2,5 mL de la solución 1,0 M en 22,5 mL de agua. Una cuarta solución 0,1 M fue preparada disolviendo 0,266 g de LiClO_4 en 25 mL de acetonitrilo, el cual fue previamente secado usando tamiz molecular. Finalmente, fue preparada una solución de sulfato de sodio 0,1 M usando 0,355 g de Na_2SO_4 los cuales fueron disueltos en un balón aforado de 25 mL. Cada activación del electrodo y cada medida de espectro de impedancia fue realizada después de gasificar la solución con nitrógeno durante 10 minutos.

■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como protocolo en las medidas electroquímicas, se tiene que limpiar cada electrodo apropiadamente. El electrodo de platino se somete a fuego de gas propano durante algunos segundos para que cualquier sustancia orgánica e inorgánica sea quemada. El electrodo de oro se pule con polvo de alúmina en agua para retirar cualquier partícula de la superficie yendo de partículas de mayor a menor tamaño, sometiéndolo a ultrasonido entre cada cambio de tamaño de partícula. Posteriormente se hacen 20 barridos en VC para activar el electrodo, es decir, retirar cualquier partícula de alúmina que pudo quedar en la superficie. La superficie también se reorganiza en los barridos desde -0,20 V hasta 1,60 V respecto

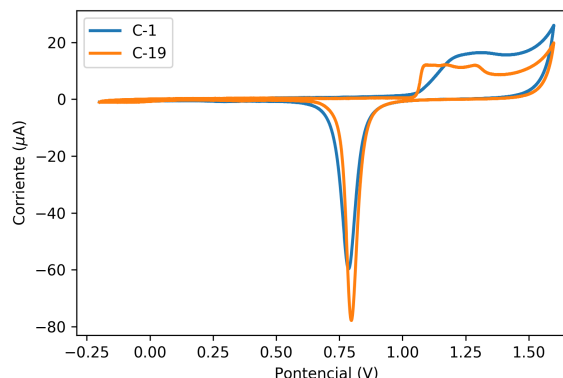


Figura 1. Voltametría cíclica de activación del electrodo de oro. Se muestra el primer y el décimo noveno barrido.

a Ag/AgCl.

En la **Figura 1** se observa un pico de reducción entre 0,79 V y 0,8 V. Este pico fue aumentando tras cada barrido hasta que permaneció constante, esto se debe a la aparición de unos picos de oxidación entre 1,00 V y 1,25 V que fueron apareciendo mientras transcurrieron los barridos asociados a la formación de óxidos de oro superficial. También se observa una zona donde no hay corrientes faradaicas entre -0,20 V y 0,5 V, característico del oro, esto muestra que solo hay efecto de la doble capa eléctrica. Se estableció que el potencial de trabajo para la espectroscopía de impedancia electroquímica será 0,0 V y a 0,3 V ya que se garantiza que no hay reacciones a este potencial.

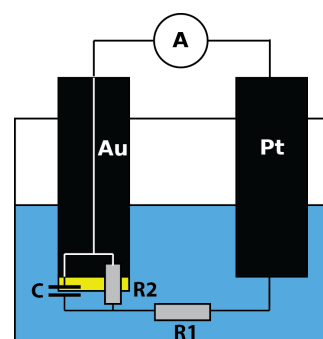


Figura 2. Representación del circuito ideal asociado al sistema.

En la **Figura 3** se observa el cambio en las impedancias con respecto a la concentración. En primer lugar, se observa que la solución de menor concentración tiene más impedancia a mayores frecuencias, esto se debe a que la resistencia entre el electrodo de referencia y la interfaz electrodo de trabajo-electrolito es mayor debido

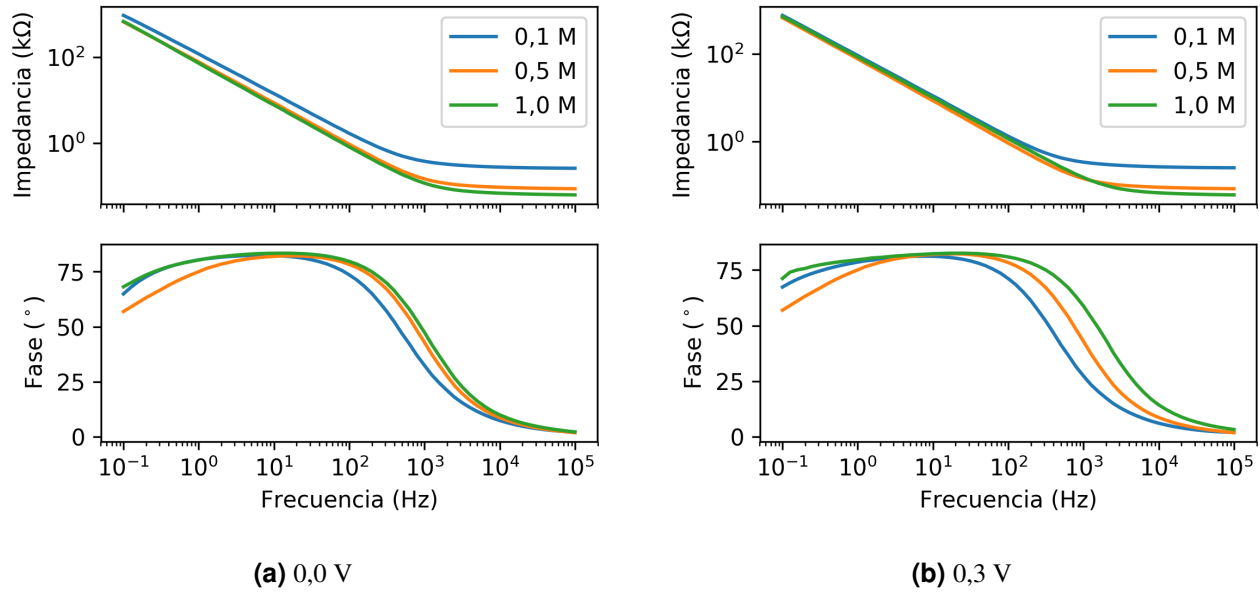


Figura 3. Valores de impedancia en función de la frecuencia (superior) y diagrama de Bode (inferior) de la solución de LiClO_4 a diferentes concentraciones.

a la menor concentración de electrolito como transportador de carga [4]. Esto lo corroboran los valores de R_1 , asociados al circuito ideal de la Figura 2, y que se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2 y son mayores cuando la concentración es menor. La Tabla 1 y Tabla 2 también muestran diferencias en el valor del elemento de fase constante CPE. Este elemento en el circuito llega a simular un condensador cuando el valor n es cercano a 1. Podemos observar que a mayor concentración hay un mayor valor en este elemento, esto significa que existe un mayor efecto en la doble capa eléctrica debido a la mayor presencia de iones en la superficie del electrodo.

Tabla 1. Valores de los elementos del circuito ajustado a los EIS a 0,0 V

	0,1 M		1,0 M	
	Valor	% Error	Valor	% Error
R_1 (Ω)	256	10,9	61,3	1,07
R_2 ($M\Omega$)	2.90	22,3	1,61	28,7
CPE (μF)	1,60	1,66	2,3	3,7
n	0,92	0,35	0,97	0,5

En la Figura 4 se observa el cambio de la impedancia en soluciones de la misma concentración a diferente voltaje, así como el comportamiento obtenido por el circuito simulado. Es evidente que el voltaje aplicado cambia la capacitancia como se observa al comparar los valores de CPE a la misma concentración, pero a diferente voltaje en la Tabla 1 y Tabla 2. Esto es un aspecto que puede

Tabla 2. Valores de los elementos del circuito ajustado a los EIS a 0,3 V

	0,1 M		1,0 M	
	Valor	% Error	Valor	% Error
R_1 (Ω)	257	0,71	61,9	0,53
R_2 ($M\Omega$)	2.67	16,0	2,73	23,3
CPE (μF)	2,06	0,53	2,12	1,16
n	0,92	0,12	0,93	0,24

ser explicado con la teoría de Gouy-Chapman-Stern, con esto se considera que hay una variación en la capacitancia cuando hay una diferencia de voltaje con respecto al potencial Z . Este efecto es más notorio en sistemas de baja concentración del electrolito [5].

En la Figura 5 se observa que a 0,0 V no hay una diferencia en la impedancia entre el LiClO_4 y el Na_2SO_4 , esto parece ser un efecto similar al que se observa en la Figura 3, en la que el cambio de concentración no parece ser tan influyente en la impedancia a 0,0 V como si lo es a 0,3 V. También se observa que la solución de LiClO_4 en acetonitrilo tiene un comportamiento muy distinto al del agua. Este efecto del solvente está dado porque la constante dieléctrica del acetonitrilo es menor, afectando su comportamiento electroquímico.

Finalmente, como fue mencionado anteriormente es posible asociar un circuito ideal al efecto observado, dado que los valores obtenidos de n , para las soluciones de LiClO_4 a distintas concentraciones y potenciales es

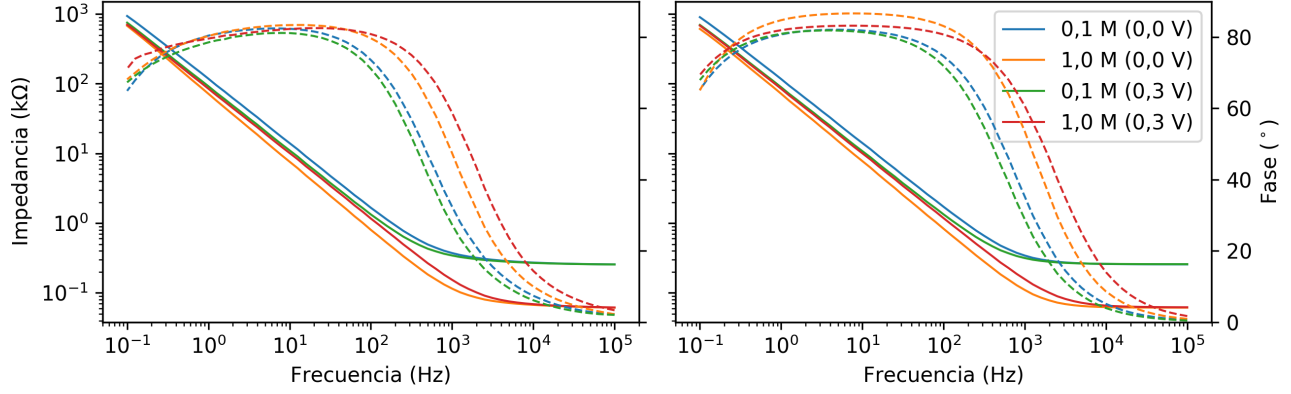


Figura 4. Valores de impedancia en función de la frecuencia para los resultados experimentales (izquierda) y las simulaciones (derecha) de LiClO_4 . En líneas continuas la magnitud.

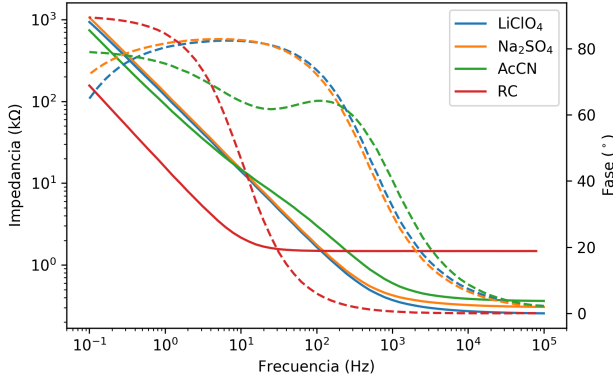


Figura 5. Impedancia de Na_2SO_4 0,1 M en agua (naranja), LiClO_4 0,1 M en agua (azul) y 0,1 M en acetonitrilo (verde). En líneas continuas se muestra la impedancia.

cercano a 1. De esta manera se tiene que para el capacitor en paralelo con la resistencia de la [Figura 2](#) se tendrá una impedancia equivalente:

$$Z_{eq} = \frac{Z_2 Z_c}{Z_2 + Z_c} = \left(\frac{R_2}{j\omega C} \right) \frac{1}{(R_2 + 1/(j\omega C))}$$

$$Z_{eq} = \frac{R_2}{j\omega R_2 C + 1} = \frac{R_2 - j\omega C R_2^2}{1 + (\omega R_2 C)^2} \quad (3)$$

Considerando ahora la resistencia de la solución R_1 , que se encuentra en serie con la impedancia equivalente hallada anteriormente, se tiene que la impedancia total Z está dada por la siguiente ecuación:

$$Z(\omega) = R_1 + Z_{eq} = R_1 + \frac{R_2 - j\omega C R_2^2}{1 + (\omega R_2 C)^2} \quad (4)$$

En particular se tiene que para $\omega \rightarrow 0$, $Z = R_1 + R_2$ y para $\omega \rightarrow \infty$ se tendrá $Z = R_1$. Lo cual explica la alta impedancia observada a bajas frecuencias, y su estabilización a altas para las figuras 3, 4 y 5. Para la fase se tiene:

$$\theta = \arctan \left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right) = \arctan \left(\frac{R_2^2 C \omega}{R_1 (R_2 C \omega)^2 + R_1 + R_2} \right) \quad (5)$$

En ambos límites $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$, se tiene $\theta = 0$. Esto explica cómo cae la fase para valores altos de frecuencia, y el incremento de la misma a valores bajos. Más aún, la derivada de la fase en función de la frecuencia angular determina el valor del punto crítico.

$$\left(\frac{d\theta}{d\omega} \right)_{\omega_0} = \frac{C R_2^2 (R_1 + R_2 - R_1 (R_2 C \omega_0)^2)}{R_2^4 C^2 \omega_0^2 + (R_1 + R_2 + R_1 (R_2 C \omega_0)^2)^2} = 0 \quad (6)$$

De donde se obtiene que el máximo de fase estará dado por:

$$\omega_0 = \frac{\sqrt{R_1 + R_2}}{C \sqrt{R_1 R_2}} \quad (7)$$

De acuerdo con los valores de la [Tabla 1](#) y [Tabla 2](#) las frecuencias son a: 3.65 Hz y 6.97 Hz, 2.95 Hz y 5.78 Hz correspondientemente para las concentraciones de 0,1 M y 1,0 M a 0,0 V y 0,3 V. Lo anterior constituye una prueba adicional del comportamiento análogo que presentan los compuestos de fase constante con los capacitores para grandes valores de n , pues las frecuencias son cercanas a las observadas en la [Figura 3](#).

Ahora, en particular para el circuito ideal RC, se tiene una resistencia R en serie con un capacitor C , de tal forma que la impedancia está dada por:

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C} \quad (8)$$

De tal forma que a frecuencias bajas la impedancia es grande dada la divergencia de ω , y a frecuencias altas tiende a R , comportamiento observado en la [Figura 5](#). La fase está dada por:

$$\theta = \arctan\left(\frac{1}{RC\omega}\right) \quad (9)$$

Dada la forma asintótica de la función arcotangente, para $\omega \rightarrow 0$ la función está definida y tiende a 90° , y en $\omega \rightarrow \infty$ tendrá valor cero. Dicho comportamiento también se evidencia en la [Figura 5](#). A partir de este análisis es posible concluir que tanto el sistema ideal como el sistema electrolito/electrodo tienen comportamientos análogos pues la forma de las curvas es la misma.

■ CONCLUSIONES

El efecto de la concentración en soluciones de un mismo electrolito fue estudiado, usando espectroscopía de impedancias, logrando obtener un comportamiento consistente para el que a menores concentraciones mayor impedancia en la solución, efecto asociado a la falta de transportadores de carga. Usando un circuito asociado ideal fue describir los espectros obtenidos, tanto en magnitud como fase. Dicho circuito análogo fue simulado logrando obtener valores para la capacitancia de la doble capa eléctrica y la resistencia de la solución. Adicionalmente el efecto del potencial aplicado, el electrolito y el disolvente fue discutido.

■ REFERENCIAS

- [1] Alexander, C. K.; Sadiku, M. N.; Sadiku, M. *Fundamentals of electric circuits*; McGraw-Hill New York, 2009; Vol. 3.
- [2] Lvovich, V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*; John Wiley & Sons, 2012.
- [3] Macdonald, J. R.; Barsoukov, E. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*; 2005; Vol. 1; pp 1–13.
- [4] Suárez, M. *Electroquímica física e interfacial: Una aproximación teórica*; Universidad Nacional de Colombia, 2011; p 112.
- [5] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*; Wiley New York, 2001.