



Departamento de Química e Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS

DOCTOR EN QUIMICA

Procesos electroquímicos en celdas con electrolitos  
sólidos:

I. Estudio de un sensor de Iodo

II. Reacción anódica en la interfaz AgBr/Pt

**Mariela Edith Sola**

Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina

**1999**

*A mis padres  
A mis hermanas*

*Nada te turbe,  
nada te espante;  
todo se pasa,  
Dios no se muda.*

*La paciencia  
todo lo alcanza;  
quien a Dios tiene  
nada le falta  
solo Dios basta.*

*Sta. Teresa de Jesús*

## **PREFACIO**

Esta tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímica - Inorgánica, dependiente del Departamento de Química e Ingeniería Química, durante el período comprendido entre Abril de 1994 y Octubre de 1999 bajo la dirección del Dr. Julio César Bazán Profesor Titular de la Cátedra de Fisicoquímica.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Quiero expresar mi agradecimiento a todos aquellos que contribuyeron a que la realización de este trabajo fuera posible, y en especial a:

- la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico a través de los subsidios otorgados.

- la Universidad Nacional del Sur por las disponibilidades brindadas durante el desarrollo experimental.

- el personal del Taller de Vitroplastia, del Taller Mecánico del Dpto. de Química e Ing. Química por su colaboración y asesoramiento brindado.

- la Dra. Rosa Susana Pettigrosso por su importante contribución en la interpretación de los resultados en lo que se refiere a electrolitos dopados.

- el Dr. Horacio G. Rotstein por la elaboración del modelo matemático con el cual se obtuvieron los resultados del Capítulo 4.

- las Dras. Graciela Alimenti y María Rosa Prat por la ayuda desinteresada que me brindaron siempre en el momento oportuno.

- el Dr. Julio C. Bazán por haber depositado en mí su confianza; por su dirección, su vasta experiencia y sus cualidades humanas.

- todas las personas que desde mi ingreso como docente en la Universidad de una manera u otra me brindaron su apoyo y afecto.

Mariela Edith Sola

Departamento de Química e Ingeniería Química.

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR.

## **RESUMEN**

En el marco de un programa de investigación sobre reacciones electroquímicas en celdas con electrolitos sólidos, se han llevado a cabo los siguientes estudios:

### **I. Velocidad de respuesta del electrodo AgI/I<sub>2</sub> como sensor de iodo.**

Se encontró que la velocidad de respuesta depende fundamentalmente de la equilibración termodinámica del no metal en el seno del electrolito, lo que ocurre fundamentalmente por difusión.

Se ha comprobado, asimismo la utilidad de utilizar el yoduro de plata dopado con yoduro de cesio como electrolito, lo que permite bajar la temperatura de funcionamiento del sensor hasta ca. 100°C. Para ello fue necesario previamente determinar datos termodinámicos de ese electrolito, encontrándose una diferencia entre los valores de la fem de celdas con esos electrolitos. Esto se atribuye a una variación en la entropía de formación.

Por otra parte se ha desarrollado un modelo matemático para el funcionamiento del sensor en cuestión que relaciona la respuesta del mismo con parámetros que tienen sentido físico, ya que involucran constantes de velocidad y de difusión del yoduro en el seno del electrolito.

### **II. La reacción anódica en el electrodo AgBr/Pt.**

Se ha estudiado este proceso por técnicas de pulsos de corriente, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia, en condiciones de atmósfera inerte y en presencia de oxígeno.

Se postula como mecanismo a una secuencia en la que primeramente se produce la descarga de los iones bromuro para formar átomos de bromo adsorbidos que luego se combinan para formar bromo gaseoso. En presencia de oxígeno, la reacción se ve inhibida, lo que se interpreta en base a la formación de un óxido superficial sobre el platino, que elimina sitios de reacción.

**INDICE**

	Página
<b>Prefacio</b> .....	i
<b>Resumen</b> .....	iii
<b>Indice</b> .....	v
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	
1.1 Introducción .....	1
1.2 Bibliografía .....	2
<b>Capítulo 2: Estudio del electrodo <math>\text{AgI}/\text{I}_2(\text{g}), \text{C}_{\text{grafito}}</math> como sensor de iodo gaseoso</b>	
2.1 Introducción .....	3
2.2 Parte Experimental .....	6
2.2.1 Síntesis de yoduro de plata .....	6
2.2.2 Diseño de la celda .....	7
2.2.3 Horno y control de temperatura .....	8
2.2.4 Circuito de medida .....	9
2.2.5 Descripción de las medidas .....	10
2.3 Resultados .....	11
2.4 Interpretación de resultados .....	14
2.5 Bibliografía .....	15
<b>Capítulo 3: Aplicación del electrolito <math>\text{Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}</math> en el electrodo <math>\text{AgI}/\text{I}_2(\text{g}), \text{C}_{\text{grafito}}</math> como sensor de iodo gaseoso</b>	
3.1 Introducción .....	17

3.2 Parte Experimental .....	18
3.2.1 Preparación del electrolito dopado .....	18
3.2.2 Descripción de las medidas .....	19
3.3 Resultados .....	20
3.3.1 Entalpía y entropía de formación y transición .....	20
3.3.2 Potencial normal, entalpía y entropía normal de formación .....	24
3.4 Interpretación de resultados .....	28
3.5 Bibliografía .....	31

**Capítulo 4:** Cinética de incorporación de  $I_2(g)$  en  $AgI(s)$  como aproximación  
a la modelación matemática de un sensor de  $I_2(g)$

4.1 Introducción .....	33
4.2 Descripción del modelo .....	34
4.3 Método de cálculo .....	36
4.4 Resultados .....	37
4.5 Interpretación de resultados .....	42
4.6 Bibliografía .....	45

**Capítulo 5:** Cinética y mecanismo de la reacción anódica en la interfaz  
 $AgBr/Pt$

5.1 Introducción .....	47
5.2 Consideraciones cinéticas generales .....	48
5.3 Mecanismos de reacción .....	57
5.4 Parte experimental .....	61
5.4.1 Diseño de la celda .....	61
5.4.2 Horno y control de temperatura .....	62

5.4.3 Técnicas electroquímicas utilizadas .....	63
5.4.4 Descripción de las medidas .....	68
5.5 Resultados .....	69
5.5.1 Medidas cronopotenciométricas .....	69
5.5.1.1 Experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico .....	69
5.5.1.2 Experiencias realizadas en presencia de oxígeno atmosférico .....	72
5.5.2 Medidas voltamperométricas .....	74
5.5.2.1 Experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico .....	74
5.5.2.2 Experiencias realizadas en presencia de oxígeno atmosférico .....	83
5.5.3 Medidas de espectroscopía de impedancia .....	89
5.5.3.1 Experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico .....	89
5.5.3.2 Experiencias realizadas en presencia de oxígeno atmosférico .....	95
5.6 Interpretación de resultados .....	100
5.7 Bibliografía .....	106
<b>Capítulo 6: Conclusiones generales .....</b>	<b>108</b>

## CAPÍTULO 1

### 1.1 INTRODUCCIÓN

La aplicación de celdas galvánicas de estado sólido para la conversión de energía y sensores de gases conduce al estudio de reacciones electródicas en sistemas electroquímicos que involucran electrolitos sólidos.

Entre los electrolitos sólidos los conductores inorgánicos de ion plata pertenecen a un grupo de electrolitos que abarca los primeros ejemplos bien conocidos de conductividad excepcionalmente alta en el estado sólido. A este grupo pertenece el ioduro de plata, que presenta, junto con los demás haluros de plata conductividad catiónica<sup>1</sup>.

Además de la forma de conducción en el sólido, es necesario conocer como ocurren los procesos de transferencia de carga en la interfaz electrolito sólido / conductor electrónico, es decir en los electrodos de la celda.

En nuestro laboratorio desde hace tiempo se viene estudiando el comportamiento electroquímico de celdas que contienen electrolitos sólidos<sup>2-9</sup>. Dichos estudios contemplan dos aspectos bien definidos, el termodinámico y el cinético.

Parámetros termodinámicos como variaciones de energía libre, entropía y entalpía de reacción pueden ser obtenidos a partir de medidas de f.e.m de pilas.

En cuanto al aspecto cinético se pueden llevar a cabo estudios de reacciones en la interfaz que permiten obtener datos acerca de constantes de velocidad y coeficientes de difusión.

En este trabajo se presenta el estudio del electrodo  $\text{AgI}/\text{I}_2(\text{g}), \text{C}_{\text{grafito}}$  como sensor de iodo gaseoso, la aplicación del electrolito AgI dopado con Cs en el electrodo antes mencionado previa obtención de datos termodinámicos y la cinética y mecanismo de la reacción anódica en la interfaz AgBr/Pt .

## 1.2 BIBLIOGRAFÍA

1. C. Tubandt and F. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, 87 (1914) 543.
2. J. C. Bazán and E. A. Dayen, *Z. Phys. Chem. NF*, 105 (1977) 63.
3. J. C. Bazán and E. A. Dayen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 384.
4. J. C. Bazán, J. A. Schmidt and R. S. Pettigrosso de Miraglia, *Sol. St. Ionics* 6 (1982) 171.
5. N. E. Quaranta and J. C. Bazán, *Sol. St. Ionics* 11 (1983) 71.
6. J. C. Bazán and L. E. Fassano, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 309.
7. E. Gil, Tesis de Magister, Universidad Nacional del Sur, Ba. Bca., 1993.
8. J. C. Bazán and R. S. Pettigrosso, "Solid State Ionic Materials" ed. B. V. H. Chowdari et al., World Scientific, Singapore (1994) 205.
9. M.R. Prat y J. A. Schmidt, *Materials Chem. and Phys.*, 45 (1996) 234.

## **CAPÍTULO 2**

### **ESTUDIO DEL ELECTRODO $\text{Ag|I}_{2(g)}$ , GRAFITO COMO SENSOR DE IODO GASEOSO**

#### **2.1 INTRODUCCIÓN**

La contaminación del aire y de la superficie del agua producto de la automatización de las líneas de producción en los países industrializados han conducido al estudio más exhaustivo de los materiales ya conocidos y a la síntesis y caracterización de nuevos materiales con el objeto de generar nuevas formas de sensado.

El uso de sensores potenciométricos de gases en base a celdas de estado sólido ha adquirido gran desarrollo en los últimos años, en los que han aparecido gran cantidad de ejemplos de utilización<sup>1</sup>. Sin embargo, no son muchos los casos en los que se han estudiado la velocidad de respuesta de estos sensores.

El término “sensor” se refiere a un dispositivo con el cual se puede medir la concentración de ciertos compuestos gaseosos, el cual debe cumplir con los siguientes requisitos: alta exactitud, amplio rango de medición, buena reproducibilidad, baja sensibilidad a perturbaciones externas, alta selectividad y rápida respuesta, si el objetivo es su utilización en una función de control.

Uno de esos compuestos gaseosos es el yodo, que si bien es un sólido negro de brillo metálico, sublima a temperatura ambiente (vapores violeta), siendo corrosivo y tóxico. Está dotado de gran capacidad de reacción aunque menor que la de los otros halógenos naturales: fluor, cloro y bromo <sup>2,3</sup>.

En este trabajo se informa sobre resultados obtenidos con un sensor modelo, constituido por la celda:



La dependencia teórica de la fem de la pila en función de la temperatura y de la presión de yodo, dentro de un amplio rango de temperatura, a ambos lados de la transición de fase  $\beta$ - $\alpha$  a 147 °C queda expresada por la ecuación de Nernst <sup>4</sup>,

$$E = E^{\circ} + (RT/F) \ln (P_{\text{I}_2})^{1/2} \quad [2.2]$$

en la que  $E^{\circ}$  es la fem de la pila cuando la presión de yodo es 1 atmósfera.

En el AgI por encima de la temperatura de transición la forma estable es la alfa, cúbica centrada en el cuerpo, cuya red cristalina está formada exclusivamente por los iones yoduro, mientras que los iones plata se encuentran distribuidos estadísticamente sobre un gran número de posiciones equivalentes, en un estado casi líquido. Esto hace que los iones plata puedan moverse con suma facilidad dentro del cristal, y este posee entonces una gran conductividad catiónica. En la fase  $\beta$  el yoduro de plata presenta una estructura

cúbica centrada en las caras. Aquí los cationes se encuentran firmemente retenidos en la red cristalina y los defectos responsables de la conducción iónica son del tipo Frenkel, es decir, un catión intersticial asociado con una vacancia catiónica. La conductividad, por lo tanto es varios ordenes de magnitud menor que para la estructura abierta del  $\alpha$ -AgI. Se debe tener en cuenta que a presiones de yodo mayores que 101.2 Pa aparece una componente de conductividad electrónica, según encontraron los citados autores.

Cabe agregar que el yodo gaseoso se comporta como ideal, aún a bajas temperaturas, y a presiones no mucho mayores de 1 atm debido a su elevada presión crítica de ca. 126 atm, que junto a su temperatura crítica de 826 K, hace que su coeficiente de actividad sea prácticamente unitario en esas condiciones<sup>5</sup>.

Cuando se altera en forma repentina la concentración del componente activo en una celda como la [2.1], la respuesta del voltaje acusado por la misma muestra algún retraso. Durante este período de transición la fem evidenciada por la pila puede tener un valor divergente de aquel que tiene en el estado estacionario. Esto constituye el tiempo de respuesta de un sensor<sup>6</sup>.

## 2.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.2.1 Síntesis de ioduro de plata

El ioduro de plata empleado en este trabajo, se sintetizó a partir de nitrato de plata e ioduro de potasio de calidad proanálisis ( marca Merck). La técnica operatoria que se detalla a continuación, fue ajustada en nuestro laboratorio.

Se partía de una solución de nitrato de plata ca. 0,1 N a la que se le adicionaba lentamente y agitando una solución de ioduro de potasio ca. 0,08 N con lo que se lograba , al final de la operación, un pequeño exceso de nitrato de plata. El precipitado obtenido se filtraba en embudo Buchner y luego se procedía al lavado que consistía en suspender el precipitado de ioduro de plata, en sucesivas soluciones de ácido nítrico de concentraciones decrecientes correspondientes 5%, 3% y 1% en caliente (ca. 80°C) y en el mismo filtro. Por último, se lavaba sobre el filtro con agua bidestilada para eliminar totalmente el ácido nítrico. El ioduro de plata obtenido se secaba a 110°C y se almacenaba al amparo de la luz para evitar la reacción fotoquímica de reducción de iones plata.

A fin de trabajar siempre con muestras con el mismo historial de preparación se sintetizó una considerable cantidad de ioduro de plata, con el propósito que alcanzara para todo el trabajo.

La cantidad de potasio contenido en el ioduro de plata sintetizado se determinó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz Instrumentation Laboratory - 551 con microprocesador de datos que utiliza

como generador de radiaciones una lámpara de cátodo hueco, el método utilizado fue emisión 2112, para asegurar que las cantidades del mismo contenidas en la muestra no afectaran las determinaciones.

Concentración de potasio : 0,0033 g %.

El polvo obtenido se prensó a 1000 kg/cm<sup>2</sup> para obtener las tabletas de ioduro de plata. Las muestras fueron guardadas en desecador al vacío y al resguardo de la luz hasta el momento de su uso.

### **2.2.2 Diseño de la celda**

La celda de trabajo (Figura 2.1) estaba formada por una tableta de AgI de  $\approx 0,7$  cm de diámetro y de aproximadamente un 1 mm de espesor, ubicada entre un disco de plata metálica y una tableta de grafito de menor diámetro que la primera, como electrodo de trabajo.

El electrodo de Ag<sup>0</sup> actuaba a la vez como contraelectrodo y electrodo de referencia ya que las reacciones de disolución y deposición de plata sobre el mismo son muy rápidas <sup>7</sup>.

La celda se armó dentro de un soporte de vidrio Pyrex diseñado especialmente para lograr un buen contacto entre las tabletas, ejerciendo presión entre ellas por medio de resortes de acero.

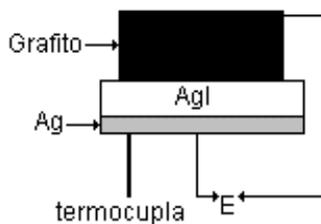


Figura 2.1

Diseño de la celda de trabajo

### 2.2.3 Horno y control de temperatura

La celda se montó en un horno de vidrio Pyrex con dos arrollamientos calefactores independientes, uno para la zona de la celda y el otro para el calentamiento del depósito de yodo sólido, de modo de poder fijar las distintas presiones de yodo a una misma temperatura de la celda. Las temperaturas se mantenían dentro de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , mediante controladores de temperatura automáticos CRIBABB CT. Las temperaturas de la celda y del depósito de yodo se determinaron con termocuplas del tipo K adosadas a un medidor digital CRIBABB MT.

En la figura (2.2) se puede ver un esquema del montaje del horno utilizado.

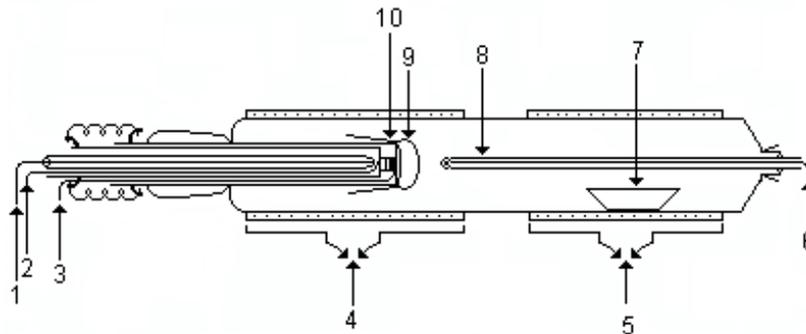


Figura 2.2

Esquema del horno utilizado

- |                                      |                                       |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Termocupla                        | 2. Contacto del contraelectrodo       |
| 3. Contacto del electrodo de trabajo | 4. Arrollamiento calefactor           |
| 5. Arrollamiento calefactor          | 6. Termocupla                         |
| 7. Depósito de yodo                  | 8. Dispositivo para romper la burbuja |
| 9. Burbuja de vidrio                 | 10. Celda                             |

#### 2.2.4 Circuito de medida

Para efectuar las medidas se utilizó un voltímetro de alta impedancia de entrada CRIBABB MV al que se le adosó un registrador Rikadenki R-10. El esquema del circuito utilizado se muestra en la figura 2.3.

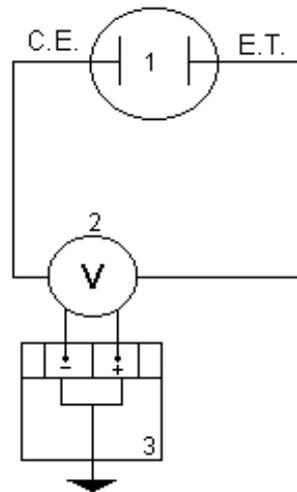


Figura 2.3

Esquema del circuito utilizado

1. Celda

2. Voltímetro de alta impedancia

3. Registrador

C.E.: contraelectrodo

E.T.: electrodo de trabajo

### 2.2.5 Descripción de las medidas

Una vez armada la celda se colocaba dentro del horno y se iniciaba el calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 573 K, a la cual la tableta de AgI se vuelve algo plástica, a fin de asegurar un buen contacto entre los electrodos y el electrolito. Entonces se fijaba la temperatura de trabajo de la celda y del depósito de yodo sólido. Una vez estabilizadas ambas se rompía la burbuja de vidrio dentro de la cual estaba colocada la celda y se registraba la fem de la pila en función del tiempo. Cabe aclarar que toda la celda se encontraba en contacto con la atmósfera de yodo antes de romper la burbuja

de vidrio. Se utilizó yodo Cerac, pureza 99.9 %. Los valores de presión de iodo en función de la temperatura se tomaron de tablas<sup>8</sup>.

### 2.3 RESULTADOS

En las figs. 2.4 y 2.5, se muestra la variación con el tiempo de la relación que existe entre el valor de fem ( $E_i$ ) registrada a cada tiempo ( $t$ ) y la calculada usando la ecuación de Nernst, para distintas condiciones de trabajo.

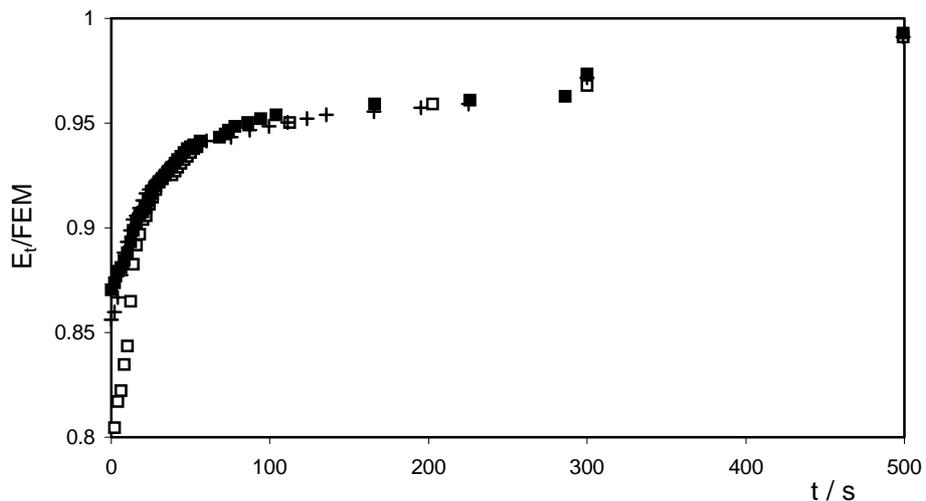


Figura 2.4

Dependencia de la relación  $E_i/FEM$  con el tiempo,  $T = 443 \text{ K}$ , presión parcial de iodo = 56 Pa

En general, se observa una primer subida rápida, hasta alcanzar ca. 96 % del valor esperado, luego de lo cual se encuentra una variación casi lineal, de pendiente baja.

Se encuentra que los valores de E dependen de si la celda ha estado en contacto previo con yodo; como es de esperar, a mayor contacto con yodo o a contacto con mayor presión parcial del gas, tanto más elevado es el valor inicial de E, y con ello, tanto menor el tiempo necesario para llegar al escalón del 96%.

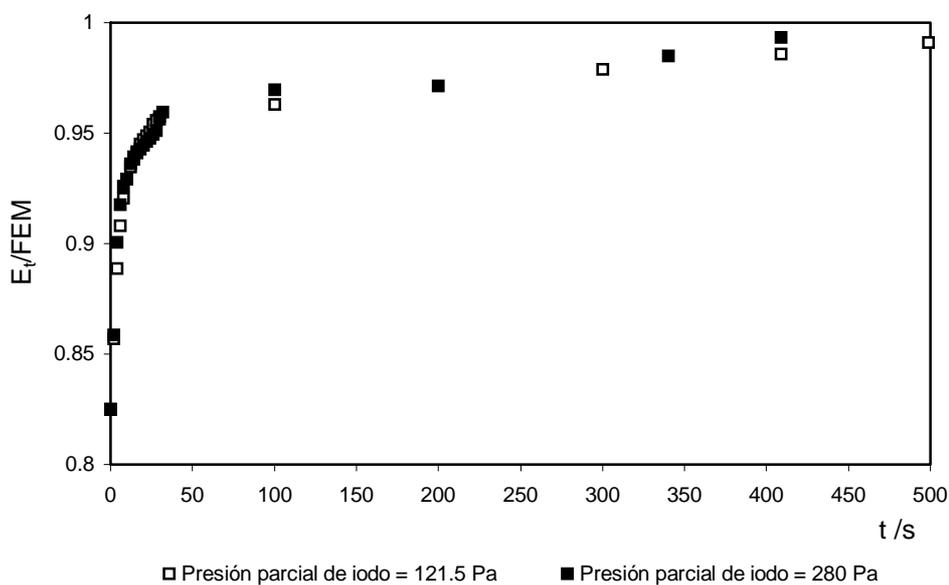


Figura 2.5

Dependencia de la relación  $E_i/FEM$  con el tiempo,  $T = 443$  K.

Luego de éste, el tiempo necesario para llegar al valor estable es aproximadamente el mismo, para iguales presiones y temperaturas de trabajo. Es de hacer notar que el valor final a largo tiempo es generalmente entre 3 y 5 mV por debajo del teórico. Esto significa que el valor medido se encuentra un 1% por debajo del valor esperado, en coincidencia con resultados obtenidos en sistemas similares<sup>9,10</sup>.

En ambas fases del electrolito puro se encuentra un comportamiento similar, salvo que el proceso es más lento cuando el mismo se encuentra en el rango de temperatura de la fase  $\beta$ , (fig. 2.6).

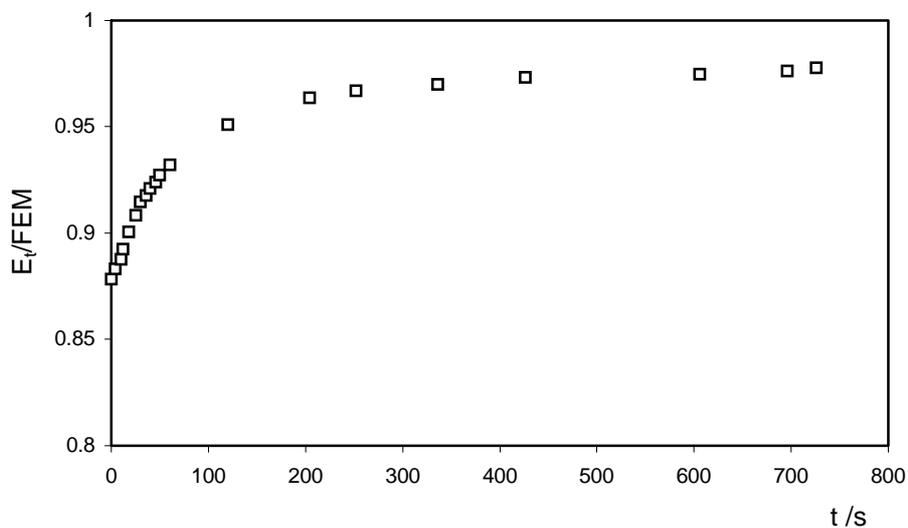


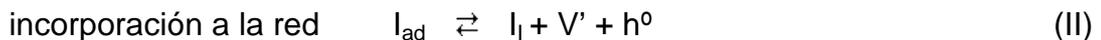
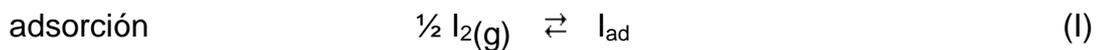
Figura 2.6

Dependencia de la relación  $E_v/FEM$  con el tiempo,  $T = 358 \text{ K}$ , presión parcial de iodo = 39 Pa

## 2.4 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

La respuesta del sistema involucra, en principio dos procesos distintos uno desde el valor de E inicial hasta ca. 96 % del teórico y desde allí hasta el final. Considerando los procesos electroquímicos involucrados, la interfaz AgI/I<sub>2(g)</sub>, C<sub>graf.</sub> debe ser la controlante, ya que en el electrodo AgI/Ag las reacciones son muy rápidas <sup>7</sup>.

Las reacciones de equilibración de AgI en contacto con iodo pueden escribirse como:



donde I<sub>i</sub> representa un ión yoduro en su sitio reticular, V' una vacancia catiónica y h<sup>0</sup> un hueco electrónico. La reacción II es equivalente a la reducción del I<sub>ad</sub>. Es de hacer notar que esa expresión puede no ser exactamente válida para la fase α, en la que no es posible aumentar la concentración de vacancias, dado el desorden catiónico estructural existente. Por otra parte dada la baja incorporación de iodo en esa fase, la concentración de defectos electrónicos asociados es igualmente muy baja.

En un trabajo anterior <sup>11</sup> se ha encontrado, que a tiempos cortos el proceso electroquímico en la interfaz AgI/I<sub>2(g)</sub>, C<sub>graf.</sub> está controlado por la etapa de adsorción y recombinación, mientras que a tiempos largos se ha encontrado un control difusional <sup>12</sup>. Esto explicaría el comportamiento observado: una primera

etapa de adsorción, que se hace más corta cuanto más saturado se halla el electrolito, seguida por una difusional de duración aproximadamente constante, dentro del rango de presiones aquí estudiado.

## 2.5 BIBLIOGRAFÍA

1. J.I. Franco, y N.E. W. de Reza, en "*Sensores. Tecnología y Aplicaciones*", SECYT , 1994, cap.1.
2. Cotton, A.F. y Wilkinson, G , "*Química Inorgánica Avanzada*", Limusa Noriega Ed., 1997.
3. Christen H.R., *Fundamentos de la Química General e Inorgánica*, Ed. Reverté S.A., 1977.
4. J. C. Bazán and E. A. Dayen, *Z. Phys. Chem. NF*, 105 (1977) 63.
5. E. Halkiadakis and R. Bowrey, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 53.
6. L. Heyne and D. Den. Engelsen., *J. Electroch. Soc.*, 124 (1977) 727.
7. J. C. Bazán and L. E. Fassano, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 309.
8. *Handbook of Chemistry and Physics* , 41 st , Ed. The Chemical Rubber Pub. Co. 1961, p. 2379.
9. C.M. Mari and G. Terzaghi, *Sensors and Actuators*, 17 (1989) 569.
10. Y. Niizeki and S. Shibata, *Sol. St. Ionics*, 104 (1997) 159.
11. J. C. Bazán and E. A. Dayen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 384.
12. E. Gil, Tesis de Magister, Universidad Nacional del Sur, Ba. Bca., 1993.

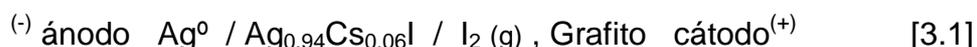
## CAPÍTULO 3

### APLICACIÓN DEL ELECTROLITO $\text{Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}$ EN EL ELECTRODO $\text{Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}/\text{I}_2(\text{g})$ , GRAFITO COMO SENSOR DE IODO GASEOSO

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

Como en este tipo de medidas se trata de llegar al estado termodinámico final, es necesario previamente considerar la obtención de datos termodinámicos y potenciales normales para el electrolito AgI dopado con CsI.

Los mencionados datos se obtuvieron a partir de medidas de FEM en función de la temperatura, efectuadas con la celda:



Se calcularon valores de entalpía y entropía de formación en las distintas fases cristalinas del mencionado electrolito dopado. Además se determinaron los valores del potencial normal,  $E^0$ , a distintas temperaturas y a partir de estos resultados, se calcularon  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  de formación. En todos los casos los valores de entalpía de formación fueron comparables con los correspondientes al AgI puro.

En estudios previos se determinó que el dopado de AgI con CsI, afecta las propiedades eléctricas del mencionado electrolito de manera tal que los valores de conductividad resultan similares a los de la fase alfa del AgI pero a

temperaturas menores que la correspondiente a la transición  $\alpha$ - $\beta$  del AgI puro. Este efecto se manifiesta en una disminución de la mencionada temperatura de transición, a medida que aumenta el contenido de dopante <sup>1,2</sup>. Así, en el ioduro de plata dopado con 6 moles % de CsI se encuentra, hasta temperaturas ca. 373 K, permanencia de la fase conductora<sup>1</sup>.

A este respecto, es de hacer notar la ventaja que muestra el utilizar el electrolito dopado, en la celda antes mencionada, [3.1], como sensor de yodo gaseoso, en la cual se encuentra una velocidad de respuesta mayor que la correspondiente al compuesto puro a temperatura de trabajo menor.

## 3.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.2.1 Preparación del electrolito dopado

Para la obtención del electrolito sólido se empleó AgI obtenido por síntesis mediante el procedimiento explicado en la parte 2.2.1 al que se le adicionó CsI marca "Cerac" 99,99% de pureza, en la cantidad estequiométrica correspondiente a 6 moles %. Para ello se pesaron las cantidades necesarias en balanza analítica Shimadzu L-200 SM, al 0,01 mg y luego fueron pulverizadas en mortero de ágata. Las mezclas en polvo se calentaron a ca. 773 K durante dos horas para que por acción de la fusión, se asegurara la homogeneización de las mismas, se molieron nuevamente y se calentaron a 673 K durante doce horas. Posteriormente fueron pulverizadas y se confeccionaron tabletas, prensando las sustancias en polvo a 1000 kg/cm<sup>2</sup>. Las

muestras fueron guardadas en desecador al vacío y al resguardo de la luz hasta el momento de su uso.

La mencionada composición fue corroborada por espectroscopía de absorción atómica, asignándole a este método un error del 5%.

### **3.2.2 Descripción de las medidas**

La tableta de AgI de la celda de la figura 2.1 fue reemplazada en este caso por la confeccionada con el electrolito dopado. El horno y control de temperatura así como el circuito de medida fueron los mismos que los descritos en las secciones 2.2.3 y 2.2.4 respectivamente.

Se trabajó con atmósfera de yodo controlada, variando la presión del mismo entre 71 y 4052 Pa ( $7.0 \times 10^{-4}$  y  $4.0 \times 10^{-2}$  atm).

Una vez armada la celda se colocaba dentro del horno y se iniciaba el calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 573 K, para conseguir la plasticidad del electrolito, a fin de asegurar un buen contacto entre los electrodos y el mismo. Entonces se fijaba la temperatura de trabajo de la celda y del depósito de yodo sólido. Una vez estabilizadas ambas, lo cual insumía de una a dos horas, se registraba la FEM en función del tiempo. Se tomaba como FEM medida, el valor de potencial constante durante 30-45 minutos.

### 3.3 RESULTADOS

#### 3.3.1 Entalpía y entropía de formación y transición

En la pila estudiada tiene lugar la reacción de formación de AgI, considerando que el electrolito es conductor de iones plata, a una dada presión del no metal, resulta:



La dependencia teórica de la FEM con la presión del no metal queda expresada por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln P_{\text{I}_2} \quad [3.3]$$

donde  $E^\circ$  corresponde al estado estándar, es decir AgI sólido y el yodo a la presión de 1 atm. Para el caso del AgI puro, los valores de  $E^\circ$  a diferentes temperaturas, se hallan tabulados<sup>3,4</sup>. Teniendo en cuenta la ec. [3.3] que muestra la dependencia de la FEM con la presión de yodo, se trabajó a presión constante equivalente a 74,7 Pa ( $7.4 \times 10^{-4}$  atm). El pasaje de un Faraday de corriente corresponderá a la formación de un equivalente de AgI, de este modo, la energía libre de Gibbs para la formación de un mol de AgI, se relaciona con la FEM de la pila de la siguiente manera:

$$\Delta G_f = - n F E \quad [3.4]$$

siendo en este caso  $n = 1, F$ , constante de Faraday y  $E$ , diferencia de potencial de la pila.

Considerando la función de Gibbs:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad [3.5]$$

igualando las ecs. [3.4] y [3.5] y dividiendo ambos miembros por  $F$ , se obtiene:

$$E = T \Delta S_f / F - \Delta H_f / F \quad [3.6]$$

y operando sobre la ec. [3.5] se obtiene:

$$\partial (\Delta G_f / T) / \partial (1/T)_P = \Delta H \quad [3.7]$$

de lo cual se deduce que graficando  $E/T$  vs  $1/T$  se obtiene una recta de cuya pendiente y ordenada al origen se calcula la variación de entalpía y entropía de formación de AgI, respectivamente. Así, en la fig. 3.1 se representan los valores obtenidos en el presente trabajo correspondientes al electrolito  $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$  denotándose con **a** la fase que exhibe alta conductividad y con **b** la fase de menor conductividad. A modo de comparación se muestran las rectas correspondientes a las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del AgI puro, obtenidas de datos de literatura<sup>3</sup>. El punto de intersección de ambas rectas representa la temperatura de transición de fase, tanto para el electrolito puro como para el dopado.

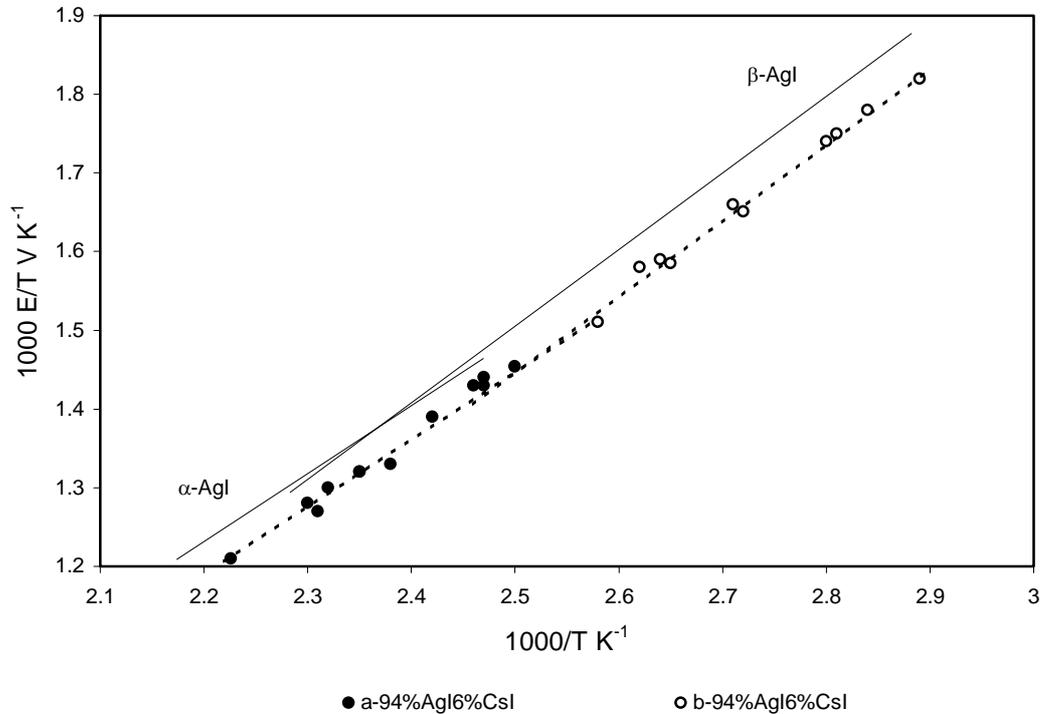


Figura 3.1

Funciones termodinámicas y temperaturas de transición para AgI y  $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$

Considerando el entorno de la transición de fase tal como se muestra en la figura 3.1, las entalpías y entropías de los reactivos en cada fase (plata metálica y yodo gas), deben ser prácticamente las mismas, mientras que para el producto (AgI) existirá una diferencia debida a la presencia de fases cristalinas distintas. La mencionada diferencia entre los  $\Delta H$  y  $\Delta S$  correspondientes a la reacción de formación en cada fase, deberá corresponderse con los valores de estas magnitudes para la transición. En las tablas 3.I. y 3.II figuran los datos termodinámicos mencionados anteriormente.

Fase	$\Delta H_f / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_f / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\beta$ -AgI	-86.2 (a)	-86.0 (a)
	-94.1 (b)	-89.5 (b)
$\alpha$ -AgI	-80.8 (a)	-63.0 (a)
	-83.1 (b)	-63.8 (b)
b- $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$	-92.4	-93.7
a- $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$	-83.9	-69.1

(a) Ref. 5

(b) Ref. 3

Tabla 3.I

Datos termodinámicos para AgI y  $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$

Transición de fase	$T_{tr.} / \text{K}$	$\Delta H_{tr.} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_{tr.} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\alpha$ - $\beta$ AgI	420	5.4 (a)	$23.0 \pm 4(a)$
		6.3 (b)	14.6 (c)
$Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$	373 (d)	5.8 (d)	$15.0 \pm 1(d)$
	398 (d)		
	397	8.5	24.6

(a) Ref. 5

(b) Ref. 6

(c) Ref. 7

(d) Ref. 1

Tabla 3.II

Temperaturas, entalpías y entropías de transición para AgI y  $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$

Las entalpías de formación para el AgI dopado con CsI fueron concordantes con los correspondientes valores del AgI puro<sup>3, 5</sup>. De acuerdo con lo expresado anteriormente, la reacción de la pila en la que se empleó el electrolito dopado, corresponde a la formación de AgI. Los resultados para la entropía de formación revelaron que la incorporación de CsI estabiliza la estructura ya que en cada fase, la mencionada entropía, resultó menor comparada con la del electrolito puro.

Los valores obtenidos para las temperaturas, entropías y entalpías de transición de fase también fueron coincidentes con datos de literatura<sup>1, 5, 6, 7</sup>. Debido a la independencia de la entalpía de formación con la presión del no metal y teniendo en cuenta que la entropía de formación varía linealmente con el  $\ln(P_{I_2}^{1/2})$ , se trabajó con una presión de yodo constante<sup>5</sup>.

### 3.3.2 Potencial normal, entalpía y entropía normal de formación

La fem experimental en función de la presión de yodo obtenida para el electrolito dopado, resultó menor que la fem teórica calculada mediante la ecuación de Nernst, considerando el  $E^0$  del AgI a distintas temperaturas, según datos de bibliografía<sup>3</sup>. Este resultado permitió suponer que el valor de  $E^0$  para el electrolito AgI dopado, no se correspondía con el de AgI puro. De acuerdo con esto y teniendo en cuenta la ec. [3.3], se graficaron los valores de E en función del  $\ln P_{I_2}$  a fin de obtener los valores de  $E^0$  del electrolito  $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$ . La ordenada al origen de las rectas obtenidas a distintas temperaturas

corresponde al valor de  $E^\circ$ . Estos resultados se representan en las figuras 3.2 y 3.3 para la fase que exhibe baja y alta conductividad respectivamente.

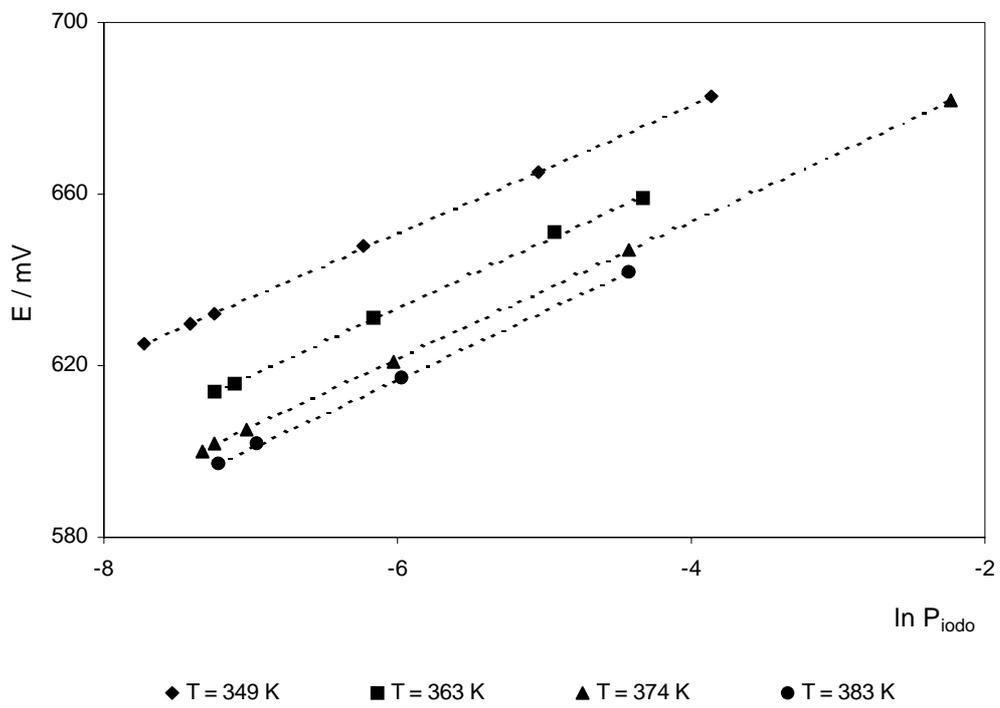


Figura 3.2

FEM vs.  $\ln P_{\text{iodo}}$  para  $b-Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$

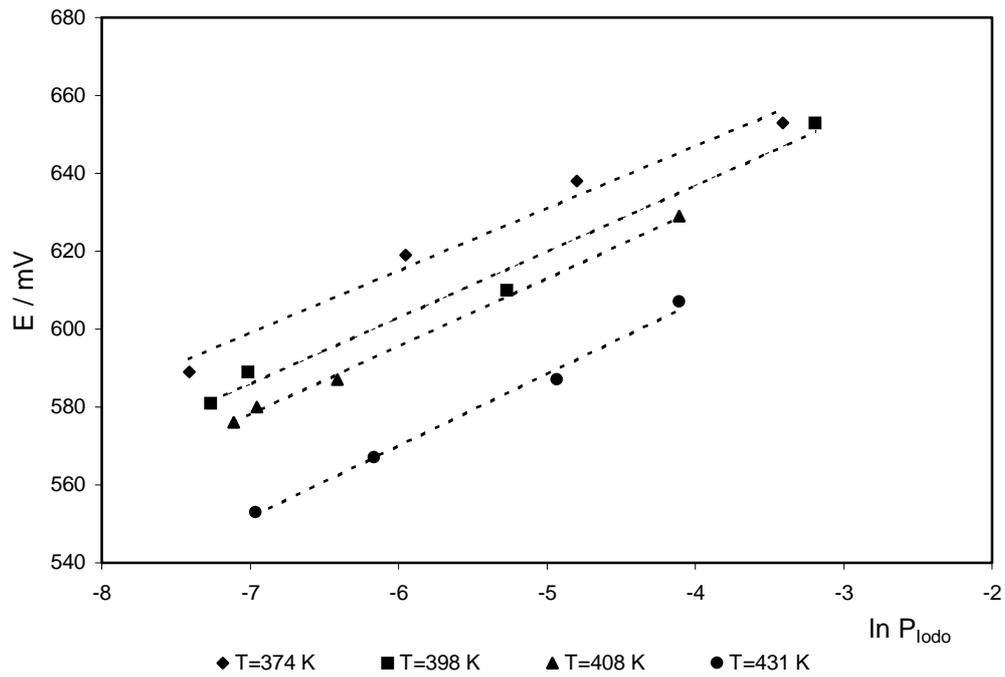


Figura 3.3

FEM vs.  $\ln P_{\text{iodo}}$  para  $\alpha\text{-Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}$

Teniendo en cuenta que el  $\Delta H$  de formación de AgI en cada fase es independiente de la presión de yodo<sup>5</sup>, los valores obtenidos se corresponden con el  $\Delta H^\circ$  de formación de AgI. Considerando:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ \quad [3.8]$$

$$\Delta G_f^\circ = -n F E^\circ \quad [3.9]$$

Siendo en este caso  $n = 1$ , reemplazando en la ec. [3.8] por la [3.9] y dividiendo ambos miembros por  $F$ , se obtiene:

$$E^{\circ} = (\Delta S_f^{\circ} / F)T - \Delta H_f^{\circ} / F \quad [3.10]$$

De acuerdo con la ec. [3.10], se graficaron los valores de  $E^{\circ}$  vs. T para AgI dopado con 6 moles % de CsI como se muestra en la fig. 3.4. A modo de comparación, en la mencionada fig. se presentan los valores correspondientes al  $\alpha$ -AgI y  $\beta$ -AgI .

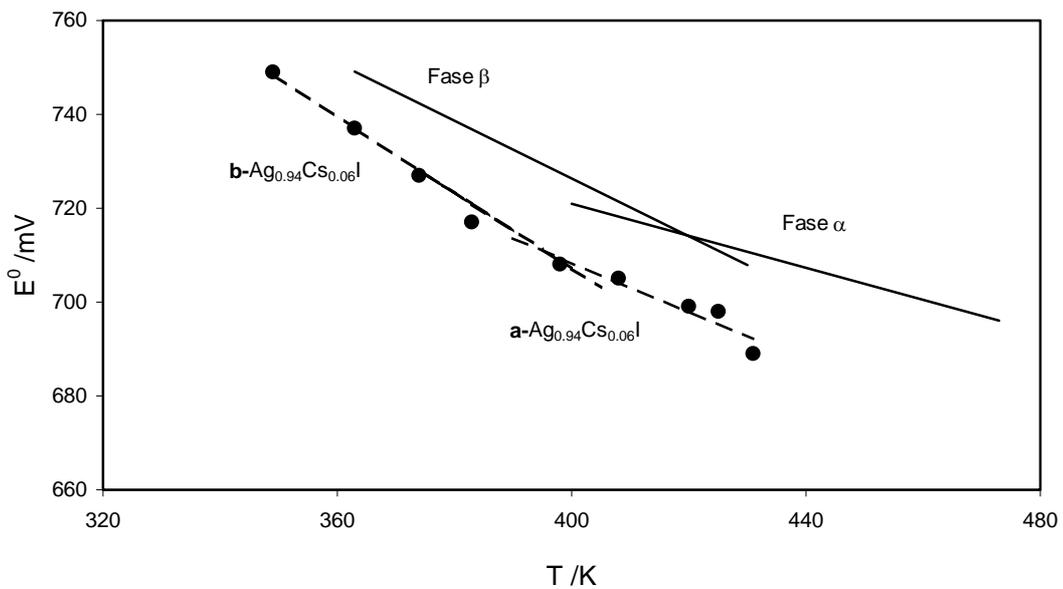


Figura 3.4

Potencial normal para  $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$  y AgI

A partir de las pendientes de las rectas obtenidas se calcularon los valores de  $\Delta S_f^{\circ}$  y de la ordenada al origen, los  $\Delta H_f^{\circ}$  tanto como para AgI puro y

dopado. Teniendo en cuenta que cada recta representa una fase cristalina, la intersección de las mismas corresponde a la temperatura de transición de fase. Así los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.III.

Electrolito	Fase	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_f^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T_{tr} / \text{K}$
AgI	$\beta$	-93.9	-59.5	420
	$\alpha$	-83.3	-34.3	
$\text{Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}$	b	-94.9	-78.73	394
	a	-84.2	-50.4	

Tabla 3.III

Funciones termodinámicas normales y temperaturas de transición para AgI y  $\text{Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}$

### 3.4 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo con los datos de la tabla 3.I, la variación de la entalpía de formación en el electrolito dopado resultó prácticamente igual a la del AgI puro en cada fase. Esto significa que la mencionada entalpía corresponde a la formación de AgI. Analizando los resultados referidos a la variación de entropía de formación, se observa que es mayor para el caso del electrolito dopado lo cual permite suponer que el ion cesio estabiliza la estructura alfa del AgI. En

la fig. 3.4 se muestra que la fase **a** se extiende a temperaturas menores que la correspondiente al  $\alpha$ -AgI (temperaturas superiores a 147 °C) lo cual corrobora los datos obtenidos a partir de medidas de conductividad y análisis calorimétrico diferencial <sup>1,2</sup>. Por otra parte, y según se observa en las tablas 3.I y 3.III la variación de entalpía normal de formación coincide con la variación de entalpía de formación. Esto confirma la independencia de la entalpía con la presión del no metal.

Además los valores de  $E^\circ$  anteriormente mencionados para el electrolito dopado, están por debajo de los del AgI. Esto conduce a variaciones de entropía normal de formación mayores que para el caso del compuesto puro y además confirma la dependencia de la FEM de la pila con la entropía.

La aplicación del electrolito dopado en el electrodo  $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I/I_2(g)$ , Grafito como sensor de yodo gaseoso resulta ventajosa ya que como se observa en las figuras 3.5 y 3.6 los tiempos empleados en alcanzar el 96% del valor esperado (FEM) resultaron más cortos comparados con los del electrolito puro, a temperaturas de trabajo mucho menores, lo que corrobora la presencia de la fase conductora hasta temperaturas de ca. 373 K.

El valor inicial de  $E$  (potencial registrado a cada tiempo  $t$ ) depende de si la celda ha estado en contacto previo con yodo (fig.3.6), lo que hace más elevado el valor inicial de  $E$ , y con ello, tanto menor el tiempo para llegar al escalón del 96 %, siendo el tiempo para llegar al valor estable aproximadamente el mismo que para el caso del ioduro de plata puro.

Cabe aclarar que estos resultados se obtuvieron utilizando el mismo procedimiento experimental que el descrito en el capítulo 2, sección 2.2.5.

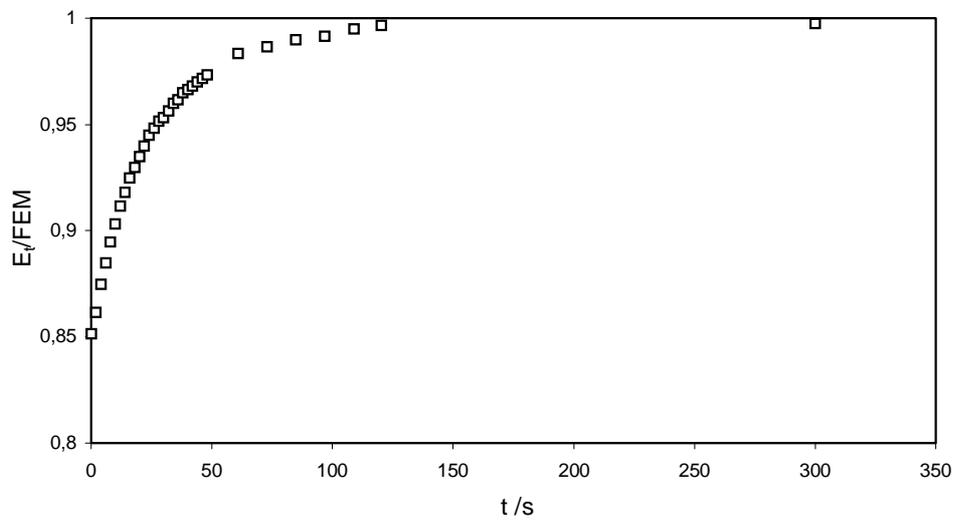


Figura 3.5

$T = 378 \text{ K}$  ,  $P_{\text{iodo}} = 52 \text{ Pa}$

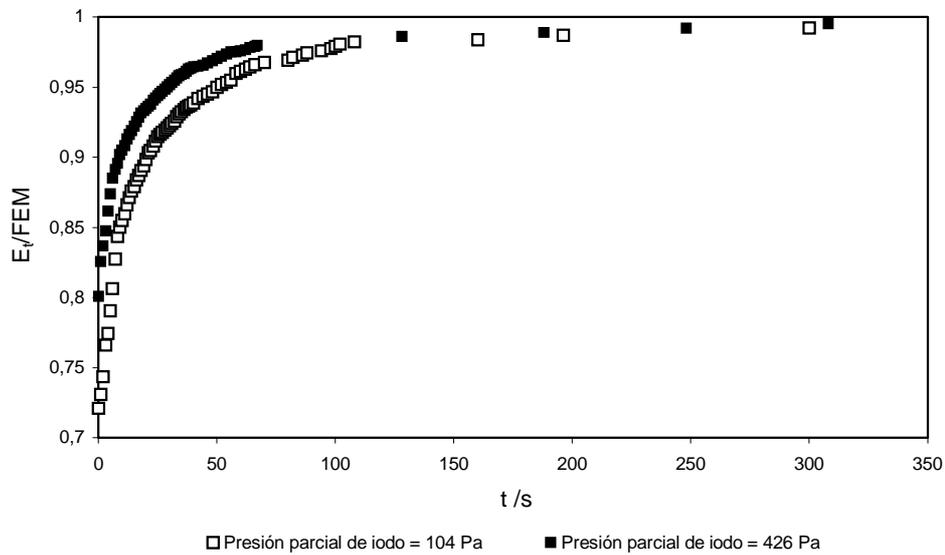


Figura 3.6

T = 376 K

### 3.5 BIBLIOGRAFIA

1. J. C. Bazán and R. S. Pettigrosso, "Solid State Ionic Materials" ed. B. V. H. Chowdari et al., World Scientific, Singapore (1994) 205.
2. J. C. Bazán, J. A. Schmidt and R. S. Pettigrosso de Miraglia, *Sol. St. Ionics* 6 (1982) 171.
3. W. Hamer, M. Malmberg and B. Rubin, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 750.
4. K. M. Kelly, *But. Mines Bull.* (1949) 476.
5. N. E. Quaranta and J. C. Bazán, *Sol. St. Ionics* 11 (1983) 71.

Capítulo 3

6. M. Natarajan and C. N. Rao, *J. Chem. Soc. A* (1970) 3087.
7. M. O'Keefe and B. G. Hyde, *Phil. Mag.* 32 (1976) 219.

## CAPÍTULO 4

### CINÉTICA DE INCORPORACION DE $I_{2(g)}$ EN $AgI_{(s)}$ COMO APROXIMACIÓN A LA MODELACIÓN MATEMÁTICA DE UN SENSOR DE $I_2 (g)$ .

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

El problema aquí reside en lograr una descripción analítica de la respuesta del sensor cuando se lo expone a una determinada presión del no metal. Para ello el proceso de equilibración del sensor se considera como el de incorporación de  $I_{2(g)}$  desde la fase gas al  $AgI$  sólido el cual ocurrirá en las siguientes etapas:

- a) un proceso difusional, la llegada del yodo gaseoso desde la fase gaseosa a la superficie del sólido,
- b) la incorporación de yoduros a la red de yoduro de plata,
- c) un proceso difusional interno.

El planteo matemático permite obtener expresiones cuyos parámetros se ajustan a datos experimentales previamente obtenidos con un sensor modelo constituido por la celda:



cuya fem, como ya se ha visto responde, a la ecuación de Nernst:

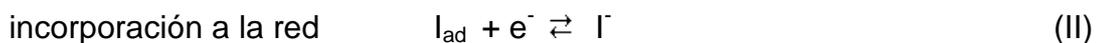
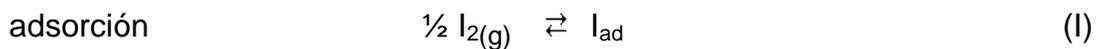
$$E = E^0 + RT/F \ln (P_{I_2})^{1/2} \quad [4.2]$$

## 4.2 DESCRIPCIÓN DEL MODELO

En el modelo matemático no se ha tenido en cuenta la llegada de iodo gaseoso a la superficie del sólido debido al alto coeficiente de difusión del iodo en el aire y por otra parte, en las condiciones experimentales en las que se ha trabajado no se requiere un tiempo adicional para que el iodo tome contacto con la superficie del AgI.

De acuerdo con esto el proceso dinámico se reduce a dos pasos, el primero es un proceso cinético, de incorporación de  $I_{2(g)}$  a la superficie pastilla de  $AgI_{(s)}$  previa ionización y el segundo es un proceso difusional interno.

Las reacciones de equilibración del  $AgI_{(s)}$  en contacto con  $I_{2(g)}$  pueden escribirse de acuerdo con lo expuesto en el Cap. 2, como la secuencia de dos etapas:



Para la etapa (I) se puede escribir:

$$K_{ad} = [I_{ad}]/P^{1/2} \quad [4.3]$$

donde  $K_{ad}$  es la constante de equilibrio de adsorción de la etapa (I) y  $P$  es la presión de iodo en el ambiente, y para la etapa (II):

$$d[I^-]/dt = k_1 [I_{ad}] - k_2 [I^-] \quad [4.4]$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes para la reacción de reducción y de oxidación de la etapa (II) respectivamente.

Para resolver el modelo se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$dV/dt = K_1 P^{1/2} - k_2 V \quad t > 0 \quad [4.5]$$

donde  $V = [I^-]$  y  $K_1 = k_1 K_{ad}$ ,

y se tomó la ecuación de difusión suponiendo simetría radial:

$$\begin{aligned} U_t &= D [U_{rr} + 1/r U_r] & r \leq r_0, \quad t > 0 \\ U(r,0) &= V_0 & r < r_0 \\ U(r_0,t) &= V(t) & t \geq 0 \end{aligned} \quad [4.6]$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $r_0$  es el radio de la pastilla,  $V_0$  es la concentración inicial de  $I^-$  en la pastilla, asumida como constante para cada experiencia y  $V(t)$  es la concentración de ioduros que se incorporan a la pastilla y  $P$  es la presión de yodo gaseoso en el ambiente.

### 4.3 MÉTODO DE CÁLCULO

En primer lugar se obtiene la solución de [4.5] que está dada por:

$$V(t) = (K_1 P^{1/2})/k_2 + (V_0 - K_1 P^{1/2}/k_2) \exp(-k_2 t) \quad [4.7]$$

Luego se define la función

$$W(r,t) = U(r,t) - V(t)$$

para la cual se obtiene el siguiente problema:

$$\begin{aligned} W(r,t) &= D [W_{rr} + 1/r W_r] - V'(t) & r \leq r_0, t > 0 \\ W(r,0) &= 0 & r < r_0 \\ W(r_0,t) &= 0 & t > 0 \end{aligned} \quad [4.8]$$

El problema [4.7] se resuelve por el clásico método de separación de variables utilizando como funciones espaciales Funciones de Bessel de orden cero, de manera que  $W(r,t)$  viene dada por una serie de Fourier-Bessel en la cual las funciones dependientes del tiempo son exponencialmente decrecientes, es decir,  $W(r,t)$  tiende a cero cuando el tiempo tiende a infinito. La solución de [4.6] es:

$$U(r,t) = W(r,t) + V(t) \quad [4.9]$$

#### 4.4 RESULTADOS

En una primera aproximación es posible establecer que la relación  $C(x,t)/C$  es proporcional a la relación de actividades dentro de la tableta y en su superficie, siendo  $C$  la concentración de yodo en el ambiente. Se podría decir que en cada elemento de volumen a lo largo del perfil de difusión se alcanza un equilibrio parcial con lo que la variación de la fem en el tiempo ha de seguir la del logaritmo de esa relación:

$$E_t - E = \ln (C(x,t)/C) \quad [4.10]$$

donde  $E_t$  es la fem registrada a cada tiempo  $t$  y  $E$  la calculada utilizando la ecuación de Nernst. Teniendo en cuenta la proporcionalidad que existe entre la concentración del no metal y su presión, la diferencia  $E_t - E$  de la ecuación [4.9] será proporcional a logaritmo de la relación de presiones. De acuerdo con esto las curvas que surgen del ajuste de los datos experimentales ( $([I^-]/P)^{1/2}$ ) se graficaron vs.  $t$  y se compararon con las que resultan de graficar los datos experimentales como  $(P_t/P)^{1/2}$  vs  $t$ , considerando la fem registrada a cada tiempo  $t$  como un estado parcial de equilibrio.

En la fig. 4.1, se muestra el ajuste de los datos experimentales comenzando con una pastilla de  $\alpha$ -AgI virgen. Todas las experiencias se realizaron con la misma presión de yodo en el ambiente ( $55 \text{ Pa} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ atm}$ ).

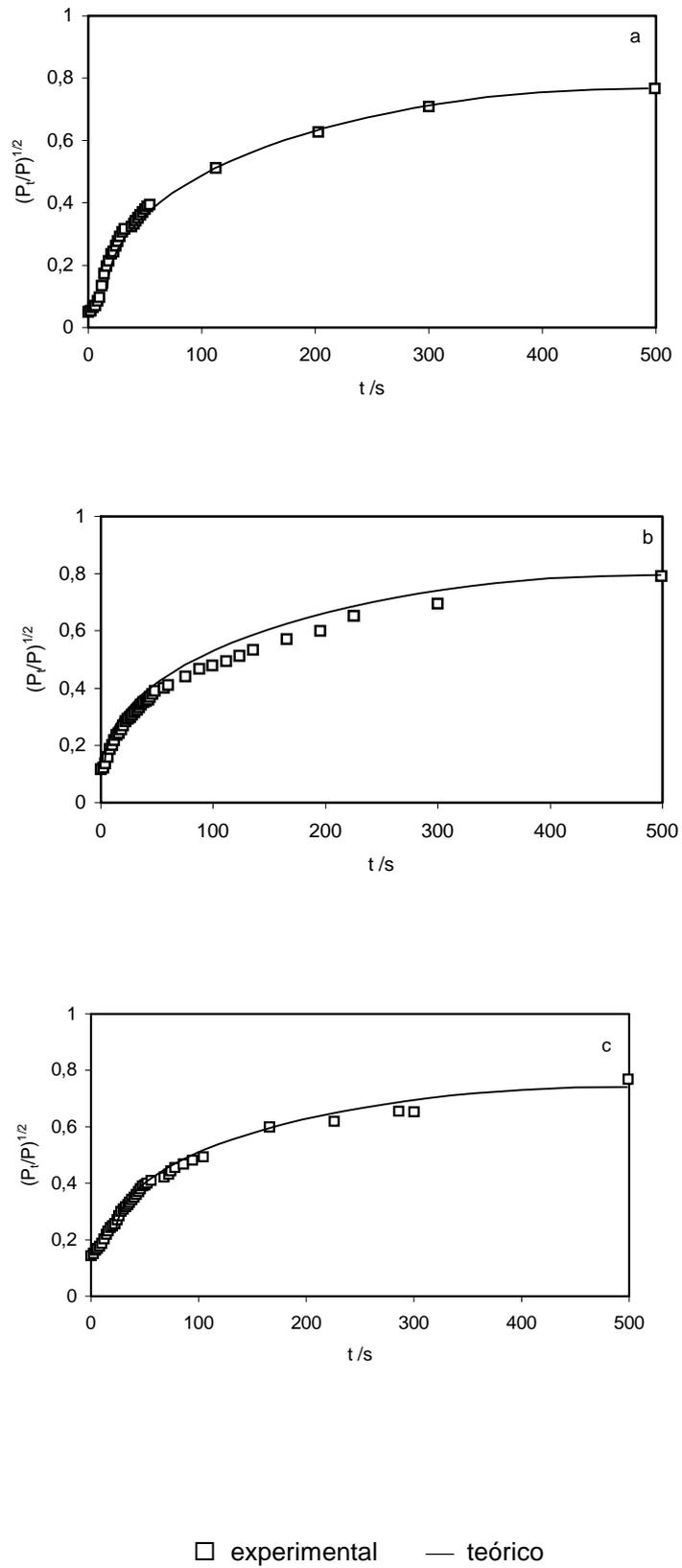


Figura 4.1

Ajuste de datos experimentales, medidas consecutivas

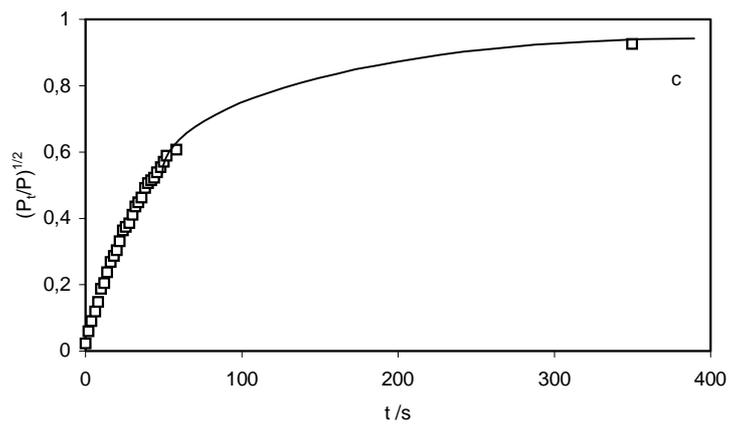
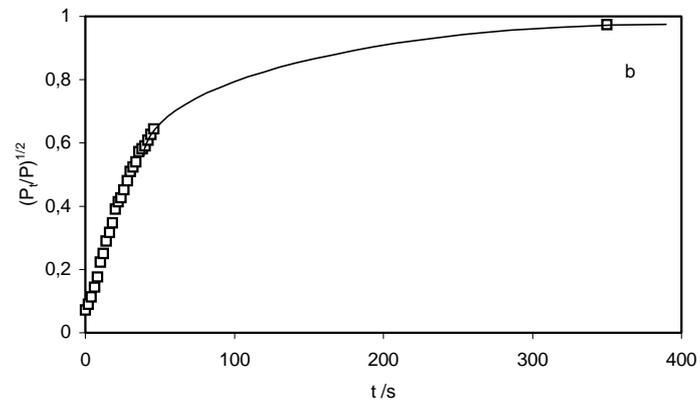
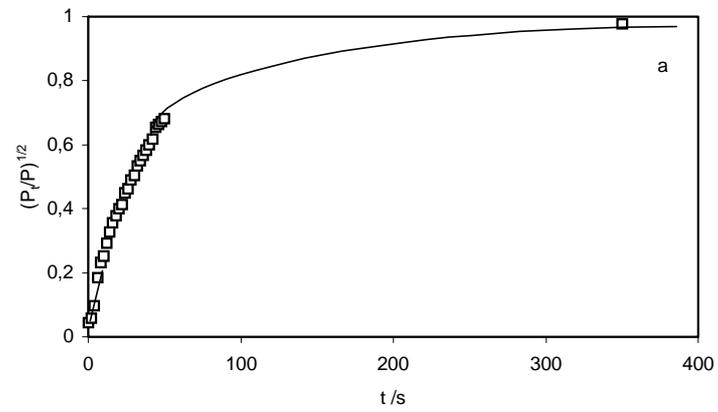
Las diferencias en el valor inicial se debe a que la celda ha estado en contacto previo con yodo, lo cual no afecta el valor de las constantes como se observa en la siguiente tabla:

Fig. ↓	$k_2 / s^{-1}$	$D / cm^2 s^{-1}$	$K_1 / s^{-1}$
<b>4.1a</b>	0.015	0.0040	0.00010
<b>4.1b</b>	0.018	0.0037	0.00012
<b>4.1c</b>	0.015	0.0030	0.00011

Tabla 4.1

Parámetros cinéticos obtenidos para  $\alpha$ -AgI,  $P_{I_2} = 55$  Pa

La fig. 4.2 corresponde a medidas consecutivas con  $\alpha$ - $Ag_{0.94}Cs_{0.06}I$  para la misma presión de yodo ( $55 \text{ Pa} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ atm}$ ) efectuadas a distintas temperaturas lo cual no afecta la constante de difusión, como se observa en la tabla 4-2 pero si se observa una disminución del 40% en la constante  $K_1$  entre la mayor temperatura y la menor.



□ experimental — teórico

Figura 4.2

a. T = 403 K

b. T = 393 K

c. T = 385 K

Fig. ↓	T /K	$k_2$ /s <sup>-1</sup>	D /cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$K_1$ /s <sup>-1</sup>
<b>4.2a</b>	403	0.015	0.0045	0.000189
<b>4.2b</b>	393	0.015	0.0045	0.000197
<b>4.2c</b>	385	0.011	0.0045	0.000114

Tabla 4.2

Parámetros cinéticos obtenidos para  $\alpha$ -Ag<sub>0.94</sub> Cs<sub>0.06</sub>I,  $P_{I_2} = 55$  Pa

La figura 4.3 ha sido ajustada con datos experimentales obtenidos con  $\alpha$ -Ag<sub>0.94</sub> Cs<sub>0.06</sub>I, en este caso aumentando la presión de yodo en un orden, con respecto a las experiencias anteriores.

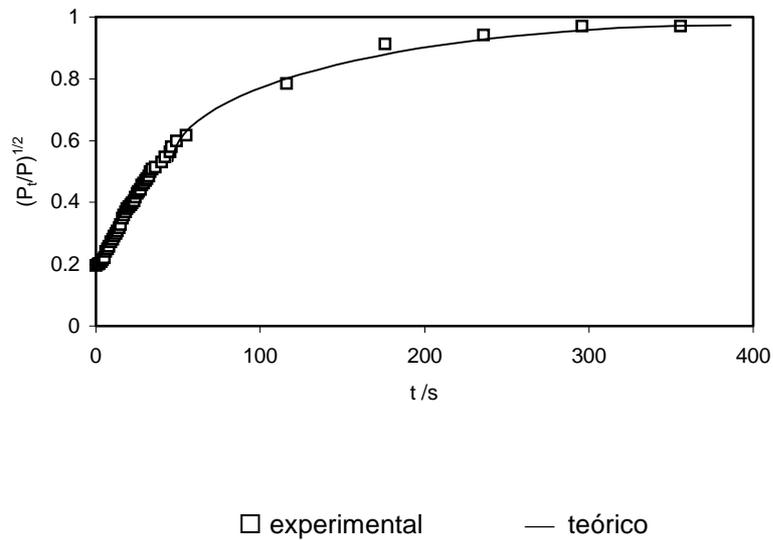


Figura 4.3

$P_{I_2} = 519.2$  Pa,  $T = 385$  K

Los parámetros de ajuste correspondientes a la figura 4.3 se encuentran en la siguiente tabla:

Fig. ↓	$k_2 / s^{-1}$	$D / cm^2 s^{-1}$	$K_1 / s^{-1}$
<b>4.3</b>	0.011	0.0023	0.000184

Tabla 4.3

Parámetros cinéticos obtenidos para  $\alpha\text{-Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}$ ,  $P_{I_2} = 519.2 \text{ Pa}$ ,  $T = 385 \text{ K}$ ,

#### 4.5 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Se conoce que el yodo se adsorbe sobre grafito bajo condiciones de adsorción de Langmuir con bajo grado de cubrimiento<sup>1</sup>, en consecuencia el equilibrio de adsorción de la etapa (I) puede escribirse como:

$$k_{a1} (1 - \theta) P^{1/2} = k_{a2}\theta \quad [4.11]$$

donde  $k_{a1}$  y  $k_{a2}$  son las constantes de adsorción y de desorción respectivamente, con lo que resulta:

$$\theta / (1 - \theta) = b P^{1/2} \quad [4.12]$$

siendo  $b$  el coeficiente de adsorción de Lagmuir, el cual puede escribirse como:

$$b = \text{ctte.} \cdot e^{(-\Delta H_{ad}/2RT)} \quad [4.13]$$

A partir de datos existentes en la literatura para el valor del calor de adsorción<sup>2</sup>,  $\Delta H_{ad} = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\theta = 0.15$ ,  $P = 0.84 \text{ mm Hg}$ ,  $T = 723 \text{ K}$ , se puede estimar el valor de la ctte. de la ecuación [4.13]. De esta manera para cada temperatura y presión de trabajo se puede calcular el valor de la constante  $b$  lo que permite estimar el valor de la constante  $k_1$ . Los resultados para los distintos ajustes se encuentran en las tablas 4.4, 4.5 y 4.6.

Tabla	$k_1/s^{-1}$	$k_1/k_2$
↓		
<b>4.1a</b>	0.058	3.86
<b>4.1b</b>	0.069	3.83
<b>4.1c</b>	0.064	4.26

Tabla 4.4

Valores obtenidos a partir de los parámetros de la Tabla 4.1

Tabla ↓	T /K	$k_1/s^{-1}$	$k_1/k_2$
<b>4.2a</b>	403	0.879	58.60
<b>4.2b</b>	393	1.640	109.33
<b>4.2c</b>	385	1.550	140.90

Tabla 4.5

Valores obtenidos a partir de los parámetros de la Tabla 4.2

Tabla ↓	$k_1/s^{-1}$	$k_1/k_2$
<b>4.3</b>	2.50	227.30

Tabla 4.6

Valores obtenidos a partir de los parámetros de la Tabla 4.3, T = 385 K.

El modelo permite obtener parámetros de ajuste que tienen sentido físico como constantes de velocidad. En el caso de los resultados presentados en la tabla 4.4, tanto la relación entre las constantes de velocidad para la etapa de incorporación a la red (II), como la constante de difusión permanecen prácticamente invariables como era de esperar para una misma temperatura de trabajo.

Para el electrolito dopado se encontró un aumento de la relación entre las constantes de velocidad para la etapa de incorporación a la red a medida que la temperatura disminuye. Este comportamiento puede atribuirse a la

presencia del ion  $Cs^+$  en la superficie que ocasionaría una distorsión de la misma, anulando así una cierta cantidad de sitios de adsorción con respecto al AgI puro. Se debe tener en cuenta que la constante de equilibrio de adsorción,  $K_{ad}$ , disminuye a medida que la temperatura aumenta y para la misma temperatura de trabajo una relación mayor entre las constantes de la etapa de incorporación a la red (Tabla 4.6) se explicaría por un aumento en la presión del no metal, que aumentaría la concentración de adátamos en la superficie.

Tomando el coeficiente de difusión del yodo<sup>3</sup> en AgI como  $10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  y comparándolo con la constante de difusión D, obtenida en todos los casos, esta última resulta ser mucho mayor. Esto podría explicarse por la difusión del ión yoduro acompañada de algún defecto electrónico, de modo que se tiene en realidad un coeficiente de difusión química que podría resultar de la contribución de los bordes de grano y del acople del flujo de los iones yoduro con el de defectos atómicos y electrónicos.

#### 4.6 BIBLIOGRAFÍA

1. J. C. Bazán and E. A. Dayen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 384.
2. K. Iwamoto and J. Oishi, *J. Nucl. Sci. Technol.* 5 (1968) 437.
3. Jordan, P. and Pochon M., *Helv. Phys. Acta*, 30 (1957) 33.

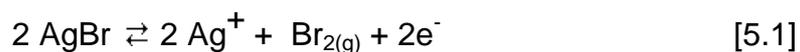
## CAPÍTULO 5

### CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN ANÓDICA EN LA INTERFAZ

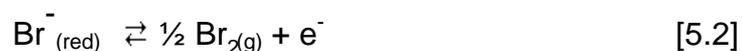
#### AgBr/Pt

#### 5.1 INTRODUCCIÓN

Se estudió el comportamiento cinético de la interfaz electródica AgBr<sub>(s)</sub>/Pt, polarizándose anódicamente el electrodo de Pt frente a un electrodo de plata. La reacción total es la formación de bromo gaseoso por descomposición del AgBr:



los iones plata libres así generados migran hacia el cátodo donde se descargan dando plata metálica. Teniendo en cuenta que los iones Ag<sup>+</sup> no intervienen en la reacción anódica, la ecuación [5.1] se puede escribir más sencillamente,



Como es de esperar, la reacción ocurre sólo luego de alcanzado un cierto potencial. La escasa corriente que circula hasta que se alcanza ese potencial corresponde a la migración de defectos electrónicos en el sólido. Este tipo de reacciones ya han sido estudiadas en la electroquímica de sólidos<sup>1-5</sup>.

Se trata de aplicar los conceptos y ecuaciones así como métodos desarrollados en la cinética electroquímica convencional para interpretar el mecanismo de una reacción que ocurre en la interfaz electrolito sólido/conductor electrónico inerte.

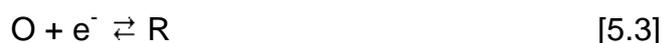
## 5.2 CONSIDERACIONES CINÉTICAS GENERALES

De acuerdo con el principio de reversibilidad microscópica, la mayoría de las interfaces entre un conductor iónico puro y un conductor predominantemente electrónico, mantienen un paso continuo de electrones, aún en condiciones de equilibrio.

Los campos eléctricos tienen influencia sobre la velocidad de movimiento de cargas, por esta razón la velocidad de las reacciones electródicas se ve afectada por el campo que se forma en la interfaz y que naturalmente es un vector, es decir, una magnitud dirigida, perpendicular a la interfaz

Si la especie cargada se mueve a favor del campo cuanto mayor sea el campo, menor es el trabajo necesario para moverla. Si el campo dirigido impide la transferencia de cargas desde el electrolito al electrodo, favorece los saltos en sentido opuesto.

Para una reacción electródica general<sup>6</sup>:



en la que un ente oxidado toma un electrón y se reduce, la expresión para la

velocidad del proceso de izquierda a derecha está dada por:

$$v_c = k_c a_O e^{-\beta F\phi/RT} \quad [5.4]$$

y para el proceso inverso, de derecha a izquierda, oxidación, vale una ecuación análoga:

$$v_a = k_a a_R e^{(1-\beta)F\phi/RT} \quad [5.5]$$

donde  $k_c$  y  $k_a$  son las constantes de velocidad para las reacciones de reducción y oxidación respectivamente, corresponden a la frecuencia de los saltos que tienen éxito, en los que la partícula consigue remontar la barrera de energía que se opone a su movimiento, y tienen la dimensión de  $s^{-1}$ ;  $a_O$  es la actividad de la especie oxidada aceptora de electrones,  $a_R$  es la actividad de la especie reducida donora de electrones,  $\beta$  es el factor de simetría que se define como la fracción de campo eléctrico interfacial efectivo para que la partícula que atraviesa la interfaz en la reacción de reducción alcance el máximo de la barrera de energía que se opone a su movimiento (en general se considera aproximadamente igual a 0,5 porque se acepta una influencia simétrica en ambas direcciones],  $\phi$  es el potencial del electrodo cuando circula corriente,  $F$ ,  $R$  y  $T$  tienen su significado usual.

La velocidad neta del proceso de reducción está dada por la diferencia de velocidades parciales:

$$v = v_c - v_a \quad [5-6]$$

Como estas velocidades corresponden a procesos heterogéneos, se expresan por unidad de área electródica. En términos de corriente, que es lo que realmente se mide, la velocidad del proceso electroquímico está dada por la densidad de corriente,  $j$ :

$$j = F \cdot v \quad [5-7]$$

Resulta entonces de las ecuaciones [5.4], [5.5], [5.6] y [5.7]:

$$j = F k_c a_O e^{-\beta F \phi / RT} - F k_a a_R e^{(1-\beta) F \phi / RT} \quad [5-8]$$

El apartamiento del potencial cuando pasa corriente con respecto al potencial del sistema en reposo, se denomina sobrepotencial electródico o sobretensión:

$$\eta = \phi - \phi_e \quad [5-9]$$

De esta manera resulta la expresión para la densidad de corriente:

$$j = F k_c a_O e^{(-\beta F (\eta + \phi_e) / RT)} - F k_a a_R e^{((1-\beta) F (\eta + \phi_e) / RT)} \quad [5-10]$$

Una situación particularmente importante se tiene cuando el sobrepotencial es nulo, es decir, en el potencial de reposo. En este caso no existe ninguna corriente neta a través de la celda electroquímica (cuando se alcanza un

estado estacionario) y se establece un cierto valor de campo o diferencia de potencial en la interfaz para el cual la velocidad de pérdida de electrones por parte del material electródico (reacción de reducción) y la ganancia de electrones (reacción de oxidación) se hacen iguales, es decir, se igualan las intensidades de corriente de reducción o catódica ( $j_c$ ) y de oxidación o anódica ( $j_a$ )<sup>7</sup>:

$$j_c = j_a = j_0 \quad [5-11]$$

Esta densidad de corriente  $j_0$  es conocida como densidad de corriente de intercambio, y resulta ser, efectivamente, la velocidad con la que ocurren ambos procesos parciales en el estado de reposo del sistema, y se la interpreta como un movimiento al azar, monodimensional, de electrones a través de la interfaz, con paso del mismo número de electrones en ambos sentidos. Como tal no es medible directamente. De las ecuaciones [5-10] y [5-11] resulta:

$$j_0 = F k_c a_O e^{-\beta F \phi_e / RT} = F k_a a_R e^{(1-\beta)F \phi_e / RT} \quad [5-12]$$

De esta manera la carga sobre el material conductor electrónico se hace constante, así como la carga sobre el material conductor iónico, con lo que el campo eléctrico a través de la interfaz también resulta constante. La interfaz alcanza un equilibrio y el potencial de equilibrio,  $\phi_e$ , cuyo valor es característico para cada reacción. Por tratarse de un caso de equilibrio con,  $j_c = j_a$  no se

produce ningún resultado neto, o sea no se produce corriente resultante en el circuito externo a la celda electroquímica. Pese a esta aparente falta de movimiento, las cargas fluyen constantemente en uno y otro sentido a través de las interfaces y las reacciones de oxidación y reducción se producen a la misma velocidad.

La densidad de corriente neta queda expresada de la siguiente manera:

$$j = j_0 [e^{-\beta F\eta/RT} - e^{(1-\beta)F\eta/RT}] \quad [5-13]$$

Esta es una ecuación fundamental en cinética electroquímica y se la conoce ecuación de Buttler-Volmer y representa el modo cómo varía la densidad de corriente a través de la interfaz electrolito-electrodo, en función del sobrepotencial  $\eta$ .

Este control eléctrico sobre las velocidades de reacción es el punto que diferencia a la cinética electroquímica de la cinética química.

En la ecuación de Buttler-Volmer figuran dos términos, uno de los cuales representa la densidad de corriente anódica,  $j_a$ , y el otro corresponde a la densidad de corriente catódica,  $j_c$ .

$$j = j_a - j_c \quad [5-14]$$

en donde :

$$j_a = j_0 e^{(1-\beta)F\eta/RT} \quad \text{y} \quad j_c = j_0 e^{-\beta F\eta/RT} \quad [5-15]$$

Cuando aumenta  $\eta$  decrece la densidad de corriente catódica,  $j_c$ , y aumenta la densidad de corriente anódica,  $j_a$ . Cuando  $\eta$  es suficientemente grande,  $j_a \gg j_c$ , la  $j_c$  se hace tan pequeña que se puede despreciar en esa relación. De esta forma la aproximación de Buttler-Volmer (válida cuando  $\eta$  es mayor que 0,10 V), nos proporciona, para sobretensiones suficientemente positivas referidas al potencial de equilibrio, la siguiente relación:

$$\eta \rightarrow +\infty \quad j_a = j_0 e^{(1-\beta)F\eta/RT} \quad [5.16]$$

Cuando la sobretensión es lo suficientemente negativa respecto al potencial de equilibrio, tenemos :

$$\eta \rightarrow -\infty \quad j_c = j_0 e^{-\beta F\eta/RT} \quad [5.17]$$

Para facilitar la representación gráfica es conveniente escribir la ecuación de Buttler-Volmer en forma logarítmica, obteniéndose así expresiones para  $\eta$  en función de la corriente anódica y catódica :

$$\eta = -RT/(1-\beta)F \ln j_0 + RT/(1-\beta)F \ln j_a \quad [5.18]$$

$$y \quad \eta = +RT/\beta F \ln j_0 - RT/\beta F \ln j_c \quad [5.19]$$

Las ecuaciones precedentes se toman en forma de la conocida recta

empírica de Tafel:

$$\eta = a + b \ln j \quad [5.20]$$

Cuando se obtiene el valor de  $\eta$  para varias intensidades de corriente es posible establecer un gráfico de  $\eta$  en función del  $\ln j$  del que se podrá determinar el valor de la corriente de intercambio  $j_0$  intersectando la recta de Tafel con el eje de las abscisas.

Si por el contrario se considera la zona de sobrepotenciales muy bajos de modo que  $\eta \ll RT/F$ , la expresión exponencial se puede linealizar, conservando sólo los dos primeros del desarrollo de cada término exponencial, lo cual está justificado, pues en esta aproximación  $\eta$  es, por definición, pequeño.

$$j = j_0 [e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT}] \quad [5.21]$$

$$j \approx j_0 [1 + (1-\beta)F\eta/RT - 1 + \beta F\eta/RT] \quad [5.22]$$

$$j \approx j_0 F\eta/RT \quad [5.23]$$

Aquí es necesario aclarar que la expresión general para la densidad de corriente a bajos sobrepotenciales, debe incluir el llamado número estequiométrico y el número total de electrones puestos en juego en la reacción electroquímica global. En una secuencias de reacciones, se define como número estequiométrico  $\nu$ , el número de veces que debe ocurrir la

reacción determinante de la velocidad para que ocurra una vez la reacción global<sup>6</sup>. De esta manera la expresión [5.23] queda:

$$j \approx n j_0 F \eta / vRT \quad [5.24]$$

Esta ley lineal aporta una forma sencilla para comprender el comportamiento de las interfaces polarizables y no polarizables. Una interfaz no polarizable es aquella en que la diferencia de potencial no cambia fácilmente con el paso de la corriente, o sea que no se polariza. De acuerdo con la ecuación [5.23], se puede escribir:

$$\eta / j = RT / j_0 F = \rho \quad [5.25]$$

El término  $\eta / j$  corresponde a la resistividad  $\rho$ , de la interfaz respecto a la reacción de transferencia de carga.

La resistencia a la reacción, que depende fundamentalmente, de la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , determina lo que se llama polarizabilidad, es decir, el potencial que se necesita para mantener una diferencia de potencial determinada.

Si la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , tiende a dar valores muy altos, la resistividad tiende a cero, es decir:

$$j_0 \rightarrow +\infty \quad \rho = \eta / j \rightarrow 0$$

En este caso la pendiente de la curva que representa a  $\eta$  en función de  $j$

tiende a cero, lo que significa que a pesar del paso de corriente  $j$ , el sobrepotencial,  $\eta$ , a través de la interfaz tiende a cero. La interfaz permanece virtualmente en su potencial de equilibrio. Este es precisamente el comportamiento de una interfaz no polarizable.

De forma semejante se puede decir que en el caso que  $j_0$  tienda a cero tenemos una interfaz polarizable. En este caso la resistividad y la polarizabilidad se hacen infinitas. Aunque sea muy pequeña la corriente que atraviesa la interfaz el potencial se desvía mucho de los valores de equilibrio.

Este caso especial de la reacción electródica, que se desvía algo del equilibrio pero que se mantiene próxima a este estado, indica que las reacciones electródicas a través de las interfaces presentan un comportamiento óhmico cuando las condiciones son de campo débil.

La densidad de corriente es proporcional al sobrepotencial  $\eta$  por lo que se puede escribir :

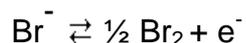
$$i = \sigma_i (\eta) \quad [5.26]$$

$\sigma_i$  es la conductividad de la interfaz.

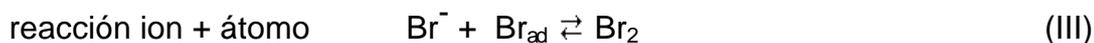
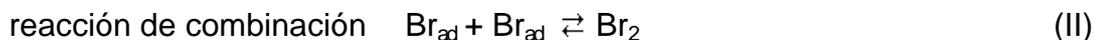
Se puede suponer entonces que, cerca del equilibrio, todos los flujos son proporcionales a las fuerzas que los producen.

### 5.3 MECANISMOS DE REACCIÓN

La reacción global que consideramos en este caso es la descomposición anódica de una red de bromuros sobre platino:



Siguiendo, como se ha hecho comúnmente en la cinética electroquímica, los esquemas desarrollados para la reacción del electrodo de hidrógeno<sup>6,7</sup> se puede suponer la existencia de las siguientes etapas parciales posibles:



De acuerdo con esto la reacción de oxidación del  $\text{Br}^-$  para formar  $\text{Br}_2$  podría ocurrir por combinación de las etapas I y II ó I y III. Las propiedades de la interfaz, la forma y extensión de la adsorción del intermediario determinarán cual de esas combinaciones posibles será la efectivamente actuante.

Aplicando las ecuaciones de velocidad antes vistas a cada uno de estas etapas se pueden obtener las relaciones entre densidad de corriente y sobrepotencial para cada caso particular, de las que se pueden deducir los parámetros cinéticos correspondientes, es decir, la densidad de corriente de

intercambio y la pendiente de la recta tipo Tafel. La comparación posterior entre lo previsto teóricamente y lo hallado experimentalmente permite interpretar el mecanismo del proceso electródico.

El uso de esquemas de reacción tales como los indicados se han usado para interpretar la reacción de descarga de cloruros y bromuros en medios fundidos<sup>1,2</sup>, así como la descomposición anódica de yoduro sobre carbono grafito y sobre carbón vítreo<sup>3,4,5</sup>.

Como ejemplo, se considera el caso específico de un mecanismo involucrando las etapas (I) y (II) con esta última como controlante de la velocidad, a veces denominada erróneamente como la más lenta, sin embargo es la que posee menor constante de velocidad. La cinética se estudia utilizando la hipótesis del estado estacionario, en el cual la velocidad de cambio de la concentración de los intermediarios en el tiempo es igual a cero. En el estado de corriente estacionaria, la concentración de  $Br_{ad}$  en la superficie del electrodo será constante y esta condición puede ser escrita en términos de las velocidades de las etapas antes indicadas como:

$$\delta \theta_{Br} / \delta t = 0 = v_I - v_{-I} - v_{II} \quad [5. 27]$$

Las velocidades de cada una de las etapas pueden expresarse de la siguiente forma:

$$v_I = k_I (1 - \theta_{Br}) e^{(1-\beta)\eta F/RT} \quad [5.28]$$

$$v_{-I} = k_{-I} \theta_{Br} e^{-\beta\eta F/RT} \quad [5.29]$$

$$v_{II} = k_{II} \theta_{Br}^2 \quad [5.30]$$

$\theta_{Br}$  es la fracción de superficie de platino ocupada por el bromo adsorbido.

Es posible alcanzar resultados simples si se considera que  $k_{-1} e^{\eta/b'} \ll k_{II}$  y  $k_{II}$  es despreciable:

$$v_{II} = k_{II} (K_I)^2 e^{2\eta F/(RT)} \quad [5.31]$$

expresión válida para  $\theta_{Br} < 0.1$ , siendo  $\beta = 1/2$  y  $2RT/F = b'$ .

La expresión [5.31] conduce a una pendiente de Tafel igual a :

$$\delta\eta / \delta(\ln i_{II}) = RT / (2 F) \quad [5.32]$$

Para la otra condición límite de  $\theta_{Br} \rightarrow 1$ , se alcanza un control cinético con corriente límite :

$$v_{II} = k_{II} \theta_{Br}^2 = k_{II} \quad [5.33]$$

En este caso corresponde una pendiente de Tafel :

$$\delta\eta / \delta(\ln i_{II}) = \infty \quad [5.34]$$

En general se consideran dos tipos de isothermas de adsorción, la de

Langmuir y la Temkin<sup>6</sup>. En el caso de esta última la energía de adsorción depende del grado de cubrimiento y la quimisorción de átomos sobre la superficie electródica presupone una primer etapa de adsorción física de la molécula. Si es necesario una energía de activación efectiva para que un átomo pase del estado fisisorbido al estado quimisorbido, la adsorción es activada. En este caso la forma de la barrera de energía determina la existencia de un factor que afecta la energía de activación en forma análoga al coeficiente de transferencia  $\beta$  que afecta al término puramente electroquímico. Todo esto es válido si se trata de las etapas II ó III como controlantes.

En la tabla 5.I se muestran las pendientes de Tafel que surgen para los diferentes mecanismos.

Secuencia de etapas	Etapa controlante	Número estequiométrico $\nu$	Condiciones de adsorción de Langmuir		Condiciones de adsorción de Temkin	
			$\theta \rightarrow 0$ b	$\theta \rightarrow 1$ b	no activ. b	activada b
I + II	I	2	2RT/F	2RT/F	2RT/F	2RT/F
I + II	II	1	RT/2F	$\infty$	RT/2F	RT/F
I + III	I	1	2RT/F	2RT/3F	2RT/3F	RT/F
I + III	III	1	2RT/3F	2RT/F	2RT/3F	RT/F

Tabla 5.I

Parámetros teóricos para los posibles mecanismos de reacción

## 5.4 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.4.1 Diseño de la celda

La celda de trabajo estaba formada por una tableta de AgBr (99,9% CERAC) de  $\approx 0,7$  cm de diámetro sandwichada entre un disco de plata metálica y una barrita de Pt de  $\approx 0,33$  cm de diámetro, como electrodo de trabajo.

El AgBr es un conductor iónico moderado de iones plata. Presenta una estructura cristalina tipo NaCl que se puede describir como dos redes fcc interpenetradas, una de  $\text{Ag}^+$  y la otra de  $\text{Br}^-$ . Presenta desorden cristalino tipo Frenkel hasta la temperatura de fusión. El AgBr manifiesta una zona de elevada conductividad a temperaturas cercanas a la de fusión ( $432\text{ }^\circ\text{C}$ ), que disminuye rápidamente al disminuir la temperatura.

El electrodo de  $\text{Ag}^0$  actuaba a la vez como contraelectrodo y electrodo de referencia ya que las reacciones de disolución y deposición de plata sobre el mismo son muy rápidas<sup>8</sup>.

El contraelectrodo y el electrolito se armaron dentro de un soporte de vidrio Pyrex diseñado especialmente para lograr un buen contacto entre ambas tabletas. El electrodo de trabajo se soportó en un conductor de grafito para permitir un buen contacto entre los dos electrodos y el electrolito por medio de resortes de acero inoxidable (figura 5.1).

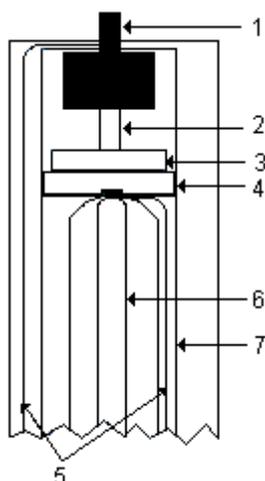


Figura 5.1

Diseño de la celda de trabajo

- |                             |   |                    |
|-----------------------------|---|--------------------|
| 1. Soporte de grafito       | 2. Electrodo de trabajo, Pt <sup>0</sup>    | 3. Tableta de AgBr |
| 4. Disco de Ag <sup>0</sup> | 5. Contactos al exterior de Pt <sup>0</sup> | 6. Termocupla      |
|                             | 7. Soporte de vidrio                        |                    |

#### 5.4.2 Horno y control de temperatura

La celda se montó en un horno de vidrio Pyrex que se mantuvo a la temperatura de trabajo,  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , mediante un controlador de temperatura automático CRIBABB CT. La temperatura de la celda se determinó con una termocupla del tipo L adosada a un medidor digital CRIBABB MT.

En la figura (5.2) se puede ver un esquema del montaje del horno utilizado.

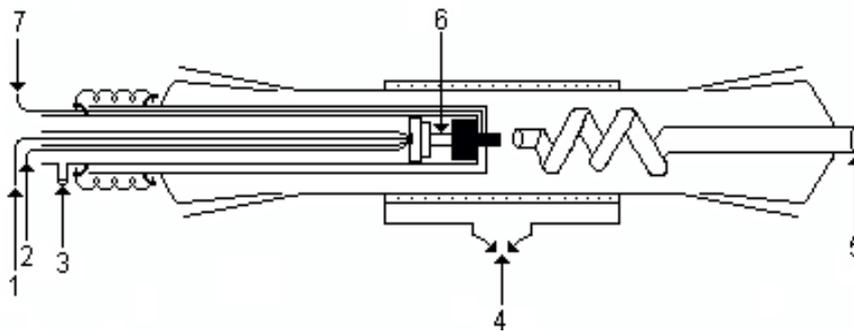


Figura 5.2

Esquema del horno utilizado

- |                                      |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1. Termocupla                        | 2. Contacto del contraelectrodo |
| 3. Salida de nitrógeno               | 4. Arrollamiento calefactor     |
| 5. Entrada de nitrógeno              | 6. Celda                        |
| 7. Contacto del electrodo de trabajo |                                 |

### 5.4.3 Técnicas electroquímicas utilizadas

En general el estudio de los procesos electródicos se realiza analizando la respuesta del sistema a una perturbación empleándose para ello diversos métodos estacionarios y no estacionarios.

Los métodos estacionarios permiten determinar los parámetros cinéticos

de un proceso de electrodo a partir de curvas de polarización estacionaria obtenidas galvanostática o potencioestáticamente. Cuando se emplean los métodos no estacionarios (o métodos de relajación) se obtiene una detallada información de las reacciones individuales de electrodo y la correspondiente cinética, analizando la respuesta del sistema en función del tiempo o de la frecuencia de la perturbación.

Se emplearon tres métodos de perturbación: cronopotenciometría, voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia.

*Cronopotenciometría:* se estudia la variación del potencial del electrodo de trabajo con el tiempo, luego de imponer a la celda un pulso de corriente constante.

Para efectuar las medidas se utilizaron: un galvanostato Megaphysic IM 400, como generador de pulsos y un Osciloscopio Nicolet 310, como pantalla monitor, al que se le adosó un registrador Rikadenki RW 201-T. El esquema del circuito puede verse en la figura 5.3.

El Megaphysic IM 400 brinda la posibilidad de aplicar pulsos de corriente de tiempos muy cortos y posee un dispositivo interno que permite establecer exactamente el valor de la corriente a aplicar. Una vez establecida la corriente, ésta se aplica a la celda o a una resistencia durante el tiempo fijado en el galvanostato. La respuesta a esta corriente es una diferencia de potencial que puede observarse en la pantalla del osciloscopio (que además posee memoria).

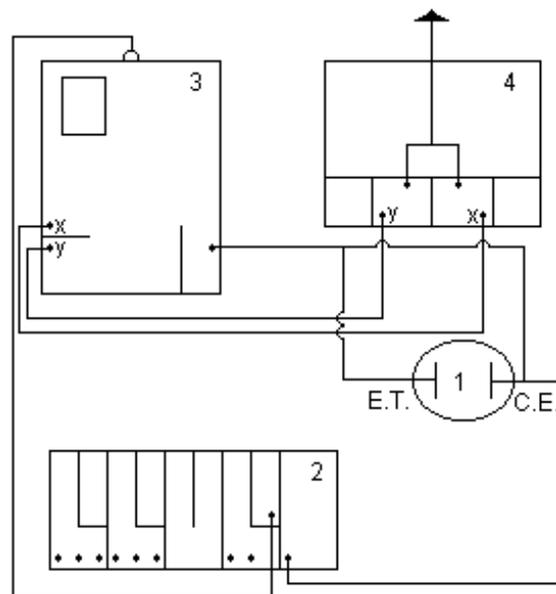


Figura 5.3

Circuito cronopotenciométrico

1. Celda de trabajo

2. Galvanostato

3. Osciloscopio

4. Registrador

*Voltametría cíclica:* se impone al electrodo de trabajo una rampa de voltaje, con velocidades de barrido variables. El potencial de un sistema es controlado externamente y varía, usualmente a una velocidad constante. Los

fundamentos teóricos correspondientes a este método en los casos para los cuales la reacción es parcial o totalmente controlada por difusión fueron desarrollados por Delahay<sup>9</sup>. La aplicación de esta técnica para el estudio de la adsorción de intermediarios electroquímicamente activos, es decir, especies que se forman sobre la superficie o que pueden ser quitadas de ella por una etapa de transferencia de carga, fue analizada teóricamente por S. Srinivasan y E. Gileadi<sup>10</sup>. Para una reacción de transferencia de carga del tipo  $A \rightarrow A + e^-$ , estos autores derivaron expresiones analíticas para la corriente como una función del potencial, para la corriente de pico y para el potencial de pico, en el caso de cuasi-equilibrio por un lado y en condiciones en las cuales la reacción inversa puede ser despreciada por otro. Solo es posible un análisis numérico cuando las reacciones directa e inversa se tienen en cuenta. De acuerdo con esto, las curvas capacitancia/potencial (capacitancia = corriente/velocidad de barrido) se desplazan hacia valores más positivos de potencial a medida que la reacción se aparta del equilibrio y la capacitancia máxima decrece alcanzando un valor estacionario cuando ese apartamiento es considerable.

Para las medidas voltamperométricas se utilizó un potencióstato Wenking POS 73 al que se le adosó un registrador Rikadenki RW 201-T, como se esquematiza en la figura 5.4. Algunas determinaciones se efectuaron con un equipo Zahner IM5.

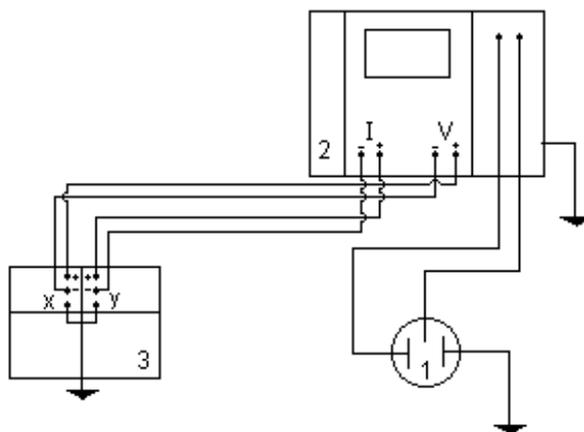


Figura 5.4

Circuito voltamperométrico

1. Celda de trabajo

2. Potenciostato

3. Registrador

*Espectroscopía de impedancia:* Para el estudio de sistemas electroquímicos es usual la aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancia en la cual se somete a una celda electroquímica, electrodo/electrolito/electrodo, a un estímulo eléctrico de frecuencia variable (voltaje o corriente) y se observa la respuesta resultante (corriente o voltaje). Esta técnica aplicada a electrolitos sólidos<sup>11</sup> adquiere cada vez más importancia. La espectroscopía de impedancia (IS) es un método muy potente para determinar las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces con electrodos conductores electrónico. Los parámetros obtenidos de un espectro de impedancia se pueden ubicar generalmente dentro de dos categorías:

a) Aquellos que conciernen sólo al material, como conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentraciones de equilibrio de

especies cargadas, y velocidades de generación y recombinación en el volumen del material.

b) Aquellos que conciernen a la interfaz electrodo-material tales como constantes de velocidad de adsorción-reacción, capacitancia de la región interfacial, y coeficientes de difusión de especies neutras en el electrodo.

En el presente trabajo las medidas de impedancia se efectuaron con un equipo Zahner IM5, que permite medir impedancias entre 30 mOhm hasta 1 Gohm en un rango de frecuencias comprendido entre  $10^{-4}$  Hz y 2 MHz, con una capacidad mínima de 10 pF.

#### **5.4.4 Descripción de las medidas**

Una vez armada la celda y colocada dentro del horno, para asegurar un buen contacto antes de medir, se mantenía el sistema a una temperatura de 380 °C, durante 30 minutos, a esta temperatura el AgBr se hace lo suficientemente plástico para adaptarse al electrodo de trabajo.

Las experiencias se realizaron en ausencia de oxígeno atmosférico por pasaje de nitrógeno y en presencia del mismo. En el primer caso se purgaba el equipo durante una hora y luego se calentaba la celda hasta lograr la plasticidad del AgBr.

## 5.5 RESULTADOS

### 5.5.1 Medidas cronopotenciométricas

Se realizaron medidas preliminares con el objeto de encontrar el valor de los pulsos de corriente y la duración adecuada de los mismos para obtener la respuesta típica de un transiente galvanostático.

#### 5.5.1.1 Experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico

Para las experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico la intensidad los pulsos varió desde  $5 \times 10^{-3}$  mA hasta 2.5 mA con tiempos de aplicación de 100  $\mu$ s hasta 100 ms. La temperatura de trabajo cubrió un rango de 608 K a 643 K.

En la figura 5.5 se observa la relación lineal entre la densidad de corriente y el sobrepotencial. A partir de estos datos experimentales se obtuvieron los valores de la densidad de corriente de intercambio,  $j_0'$ , para cada temperatura. Las curvas se superponen para las temperaturas más cercanas entre sí, no observándose diferencias para los valores de  $j_0'$ .

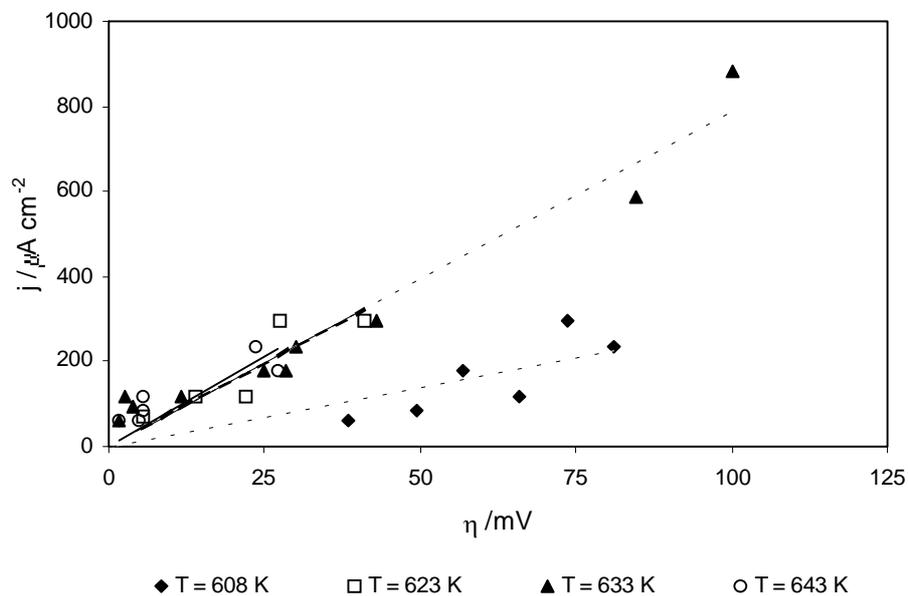


Figura 5.5

Variación lineal entre la densidad de corriente de intercambio y el sobrepotencial

De los valores experimentales que mostraron una dependencia exponencial entre la densidad de corriente y el sobrepotencial, figura 5.6, se calcularon las pendientes de las rectas de Tafel,  $b$ , y los valores de corriente de intercambio,  $j_0$ , correspondientes.

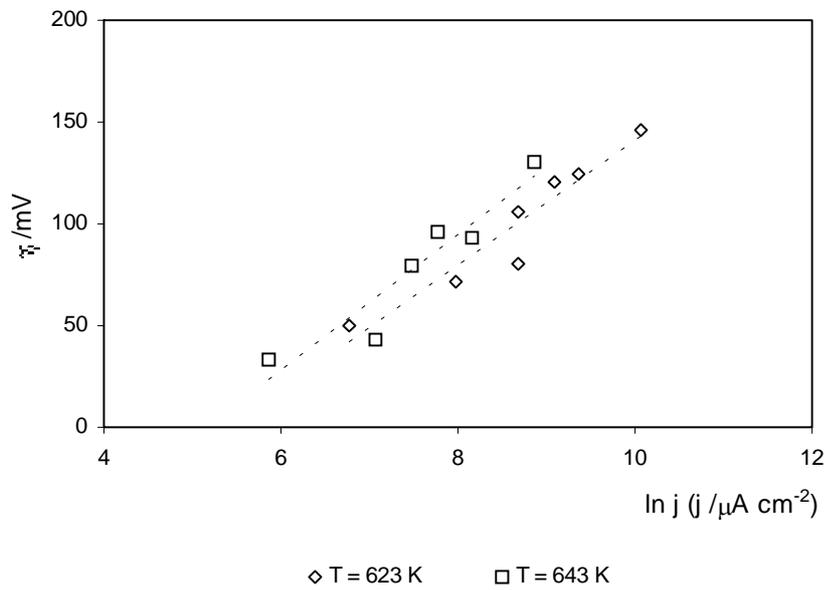


Figura 5.6

Rectas de Tafel obtenidas a partir de medidas en atmósfera inerte

La tabla 5.II contiene los parámetros cinéticos obtenidos.

T / K	$j_0' / \mu\text{Acm}^{-2}$	$j_0 / \mu\text{Acm}^{-2}$	$\nu = 2(j_0' / j_0)$	b / mV	b mV/década
623	422.41	222.4	1.05	30.63	70.54
643	476.54	171.26	0.72	33.14	76.32

Tabla 5.II

Parámetros cinéticos obtenidos a partir de medidas cronopotenciométricas en atmósfera inerte

En la figura 5.7 se observa que los valores de  $j_0'$  siguen una relación de Arrhenius con la temperatura. El valor de la energía de activación resultante es  $109.92 \text{ kJmol}^{-1}$ .

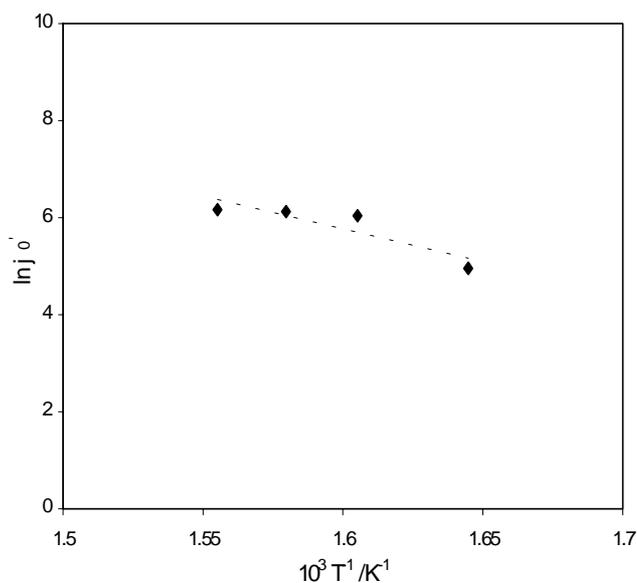


Figura 5.7

Gráfico de Arrhenius. Datos obtenidos de la figura 5.5.

### 5.5.1.2 Experiencias realizadas en presencia de oxígeno atmosférico

En este caso la intensidad los pulsos varió desde 0.1 mA hasta 100 mA con tiempos de aplicación de 30  $\mu\text{s}$  hasta 100 ms. En la figura 5.8 se observa la representación de la relación entre la intensidad de corriente aplicada y el sobrepotencial para distintas temperaturas de trabajo.

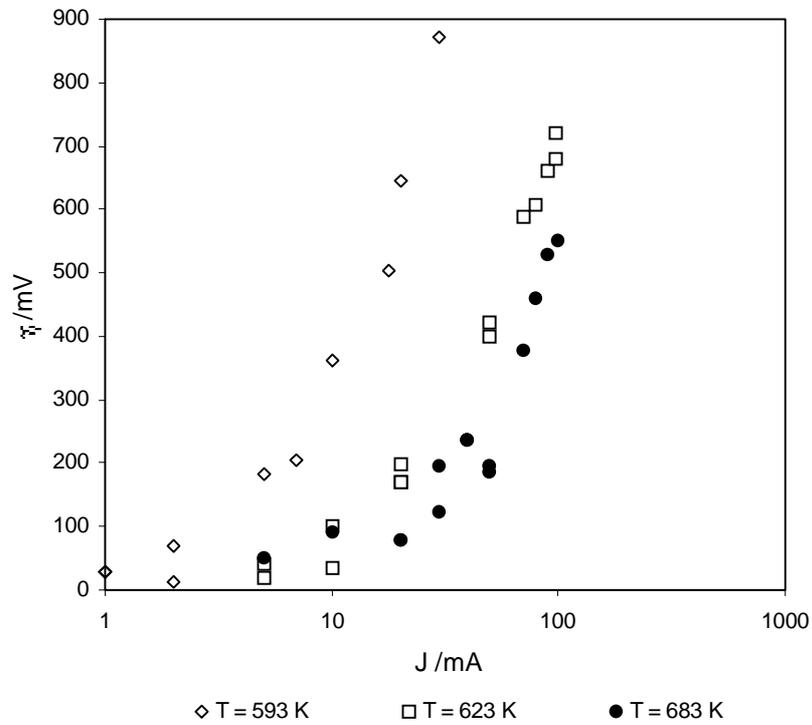


Figura 5.8

Relación entre la corriente aplicada a la interfaz y el sobrepotencial

La gran variación del sobrepotencial con respecto a la corriente correspondería a una corriente límite cinética, es decir, una corriente independiente del potencial controlada probablemente por una reacción química.

## 5.5.2 Medidas voltamperométricas

### 5.5.2.1 Experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico

Se hicieron corridas voltamperométricas a 608, 623 y 643 K, cubriendo un rango de velocidades comprendidas entre  $10 \text{ mVs}^{-1}$  y  $500 \text{ mVs}^{-1}$  y para tres amplitudes diferentes, 0,8 V, 1V y 1,2 V. Las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 representan la respuesta del sistema para las distintas velocidades de barrido y para cada una de las temperaturas de trabajo, donde puede observarse que los voltamperogramas presentan un pico anódico alrededor de 0,75 V para las velocidades de barrido más bajas.

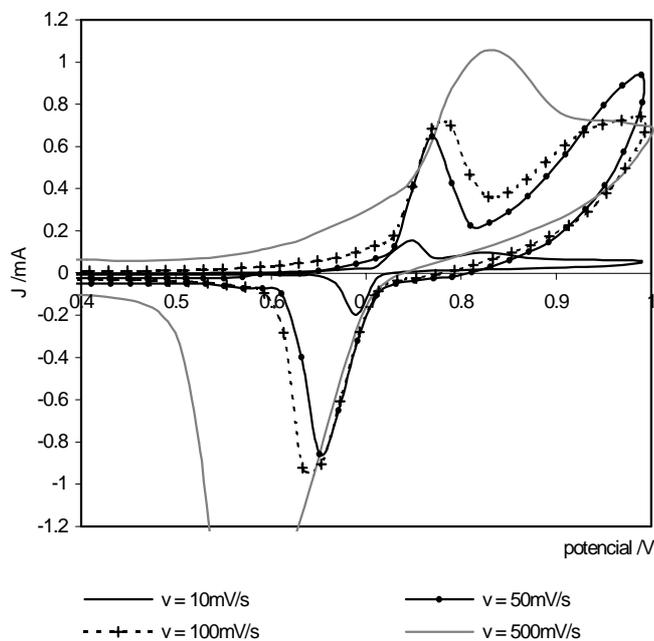


Figura 5.9

Voltamperogramas a 608 K, amplitud 1 V

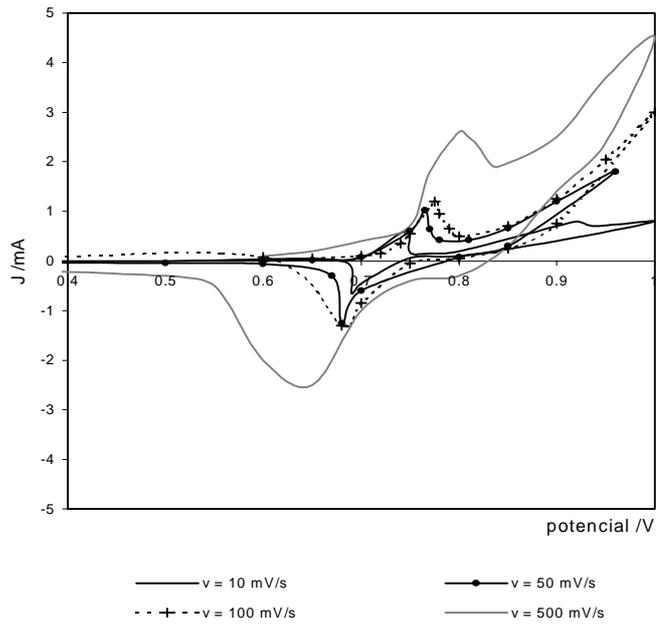


Figura 5.10

Voltamperogramas a 623 K, amplitud 1 V

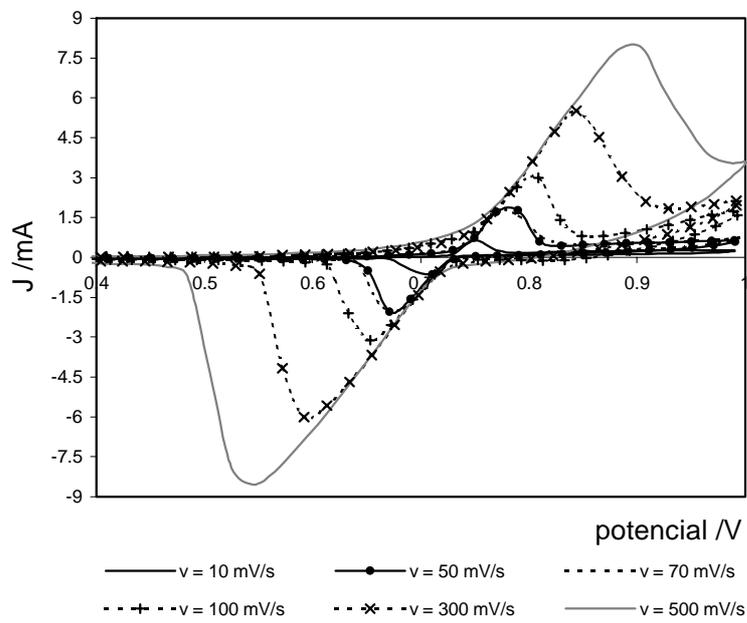


Figura 5.11

Voltamperogramas a 643 K, amplitud 1 V

Las figuras 5.12 y 5.13 muestran una relación lineal entre la corriente del pico anódico y la velocidad de barrido, para distintas temperaturas y amplitudes.

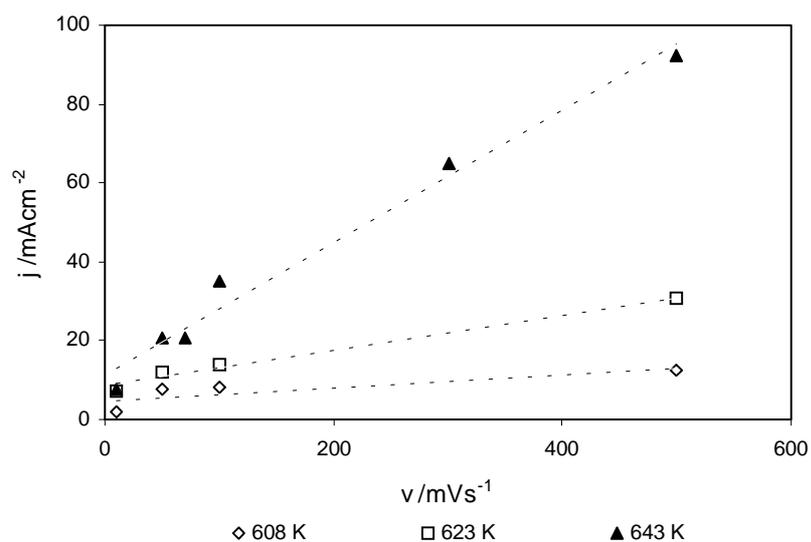


Figura 5.12

Variación de la corriente de pico con la velocidad de barrido, amplitud = 1V

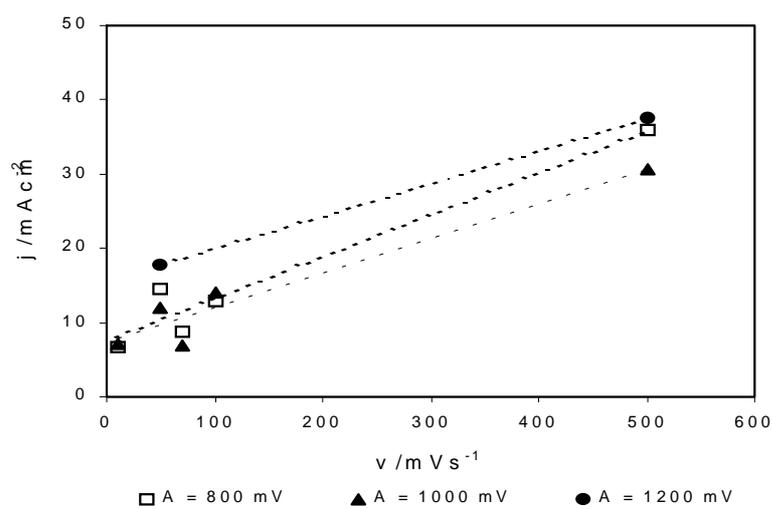


Figura 5.13

Variación de la corriente de pico anódica con la velocidad de barrido, T = 623 K

En las figuras 5.14 y 5.15 se aprecia el comportamiento del potencial al cual aparece el pico de corriente anódica a medida que la velocidad de barrido aumenta.

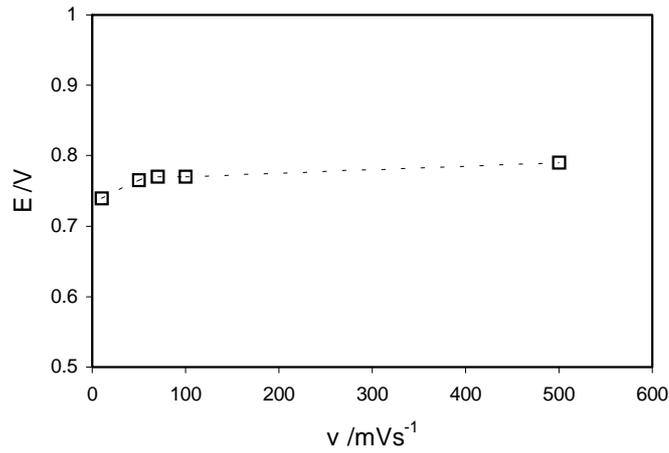


Figura 5.14

Variación del potencial de pico con la velocidad de barrido., amplitud = 0,8 V, T= 623 K.

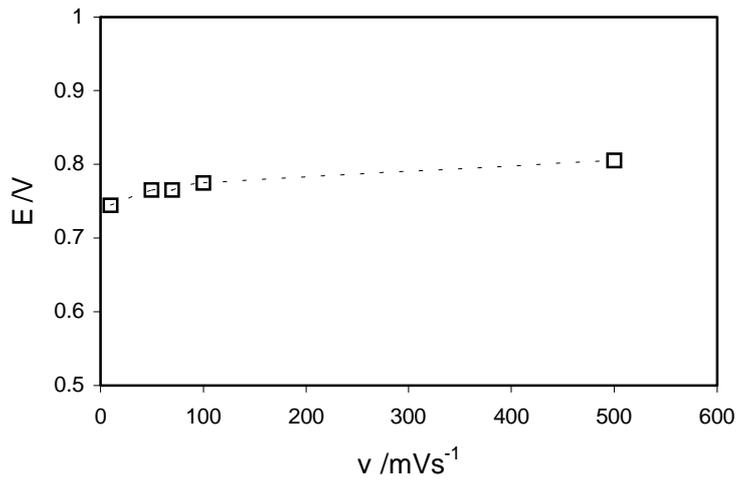


Figura 5.15

Variación del potencial de pico con la velocidad de barrido, amplitud = 1 V, T= 623 K.

La figura 5.16 presenta un comportamiento similar para las distintas temperaturas de trabajo.

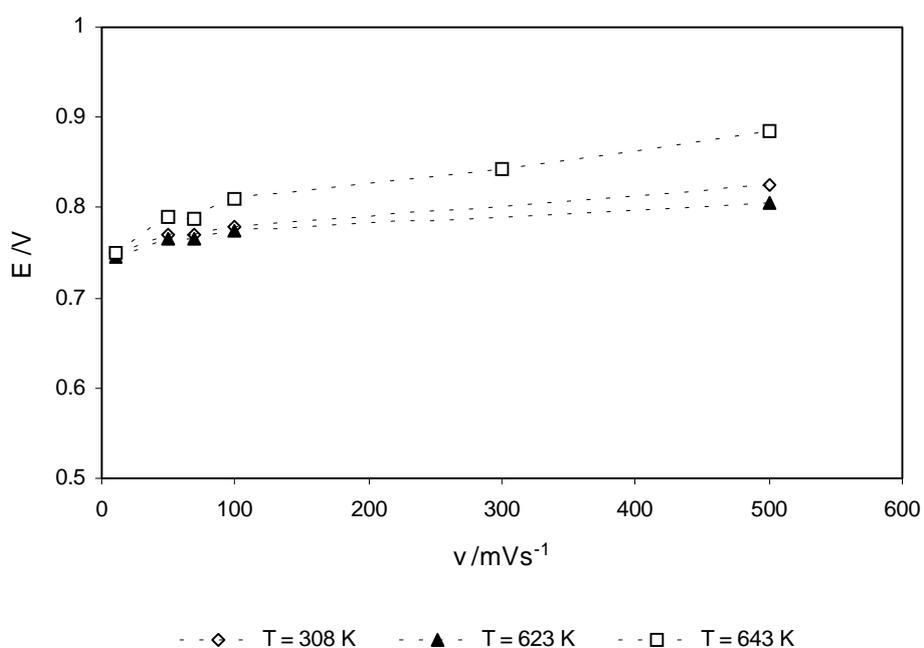


Figura 5.16

Variación del potencial de pico con la velocidad de barrido, amplitud = 1 V.

Con el valor de los primeros puntos de corriente de las curvas voltamperométricas se obtuvieron rectas de Tafel para cada velocidad de barrido. Se utilizó como sobrepotencial, en cada caso, la diferencia entre el potencial correspondiente a cada corriente y el potencial al cual comienza el ascenso de corriente. En la figura 5.17 puede observarse la variación de las pendientes de las rectas obtenidas con la velocidad de barrido.

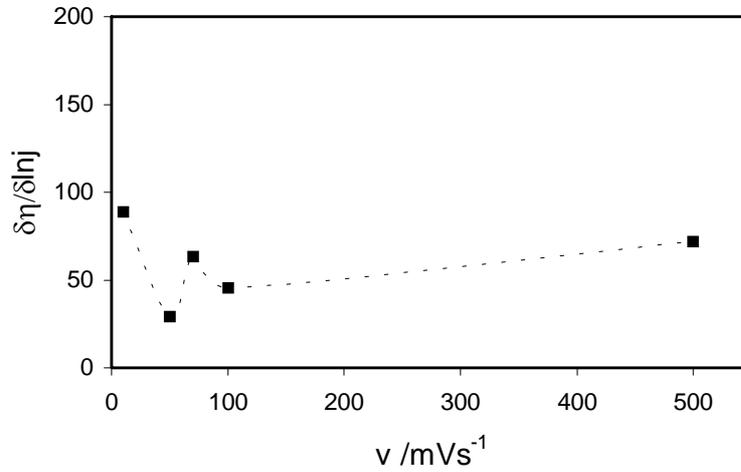


Figura 5.17

Relación entre las pendientes de Tafel obtenidas de curvas voltamperométricas y la velocidad de barrido, amplitud = 1V, T = 623K.

La relación que existe entre la corriente y el tiempo de barrido puede transformarse en un gráfico que representa la capacidad vs. el potencial<sup>10</sup>. Las figuras 5.18, 5.19 y 5.20 muestran el comportamiento de la capacidad de la interfaz vs. el potencial para distintas velocidades de barrido y temperaturas.

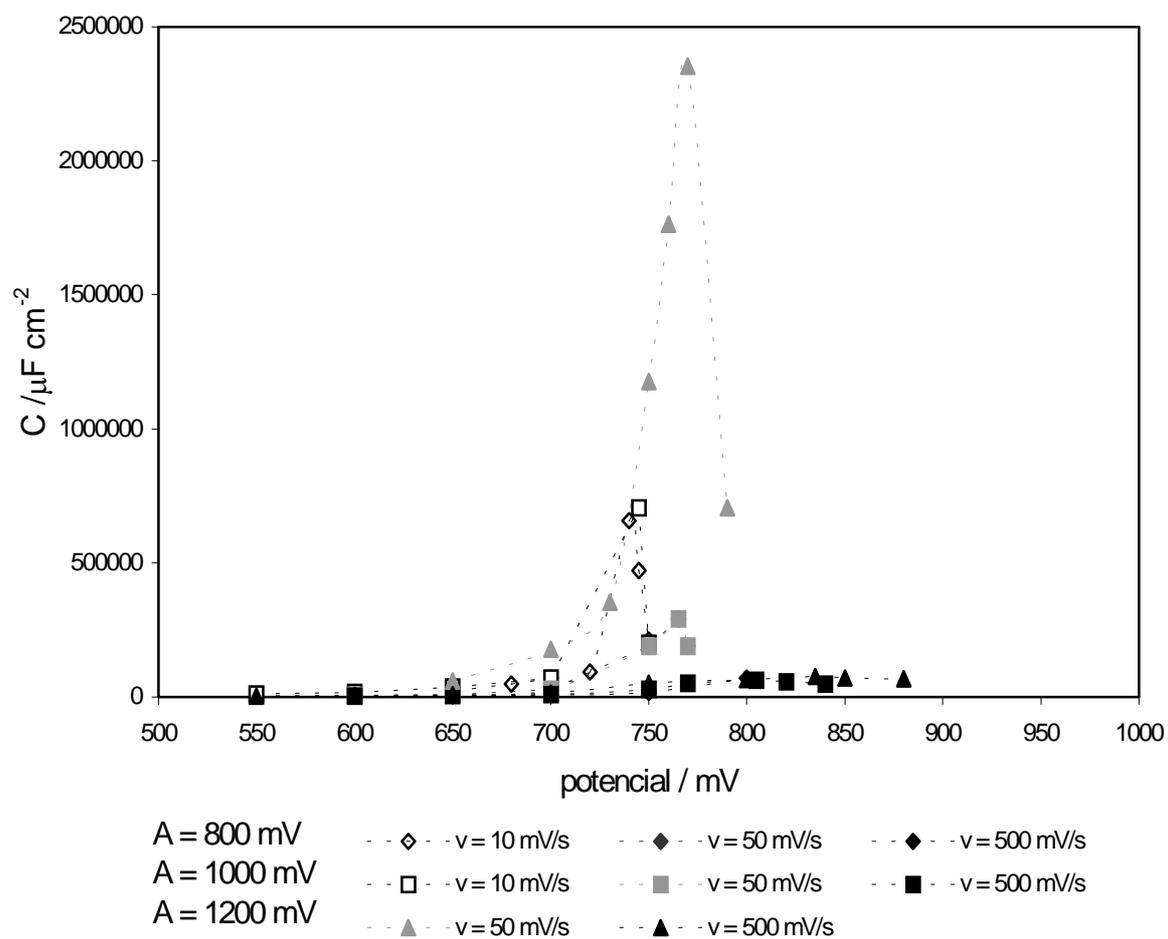


Figura 5.18

Capacidad vs. potencial para distintas amplitudes de barrido,  $T = 623 \text{ K}$ .

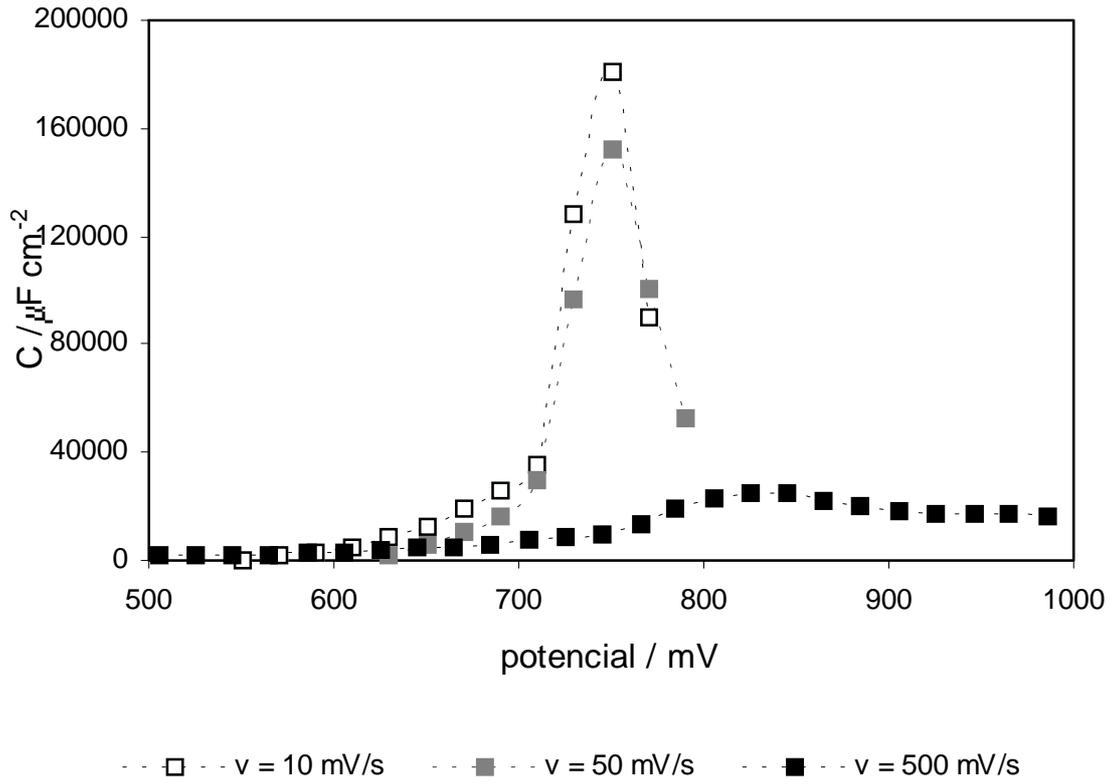


Figura 5.19

Capacidad vs. potencial, T = 608 K, amplitud 1 V

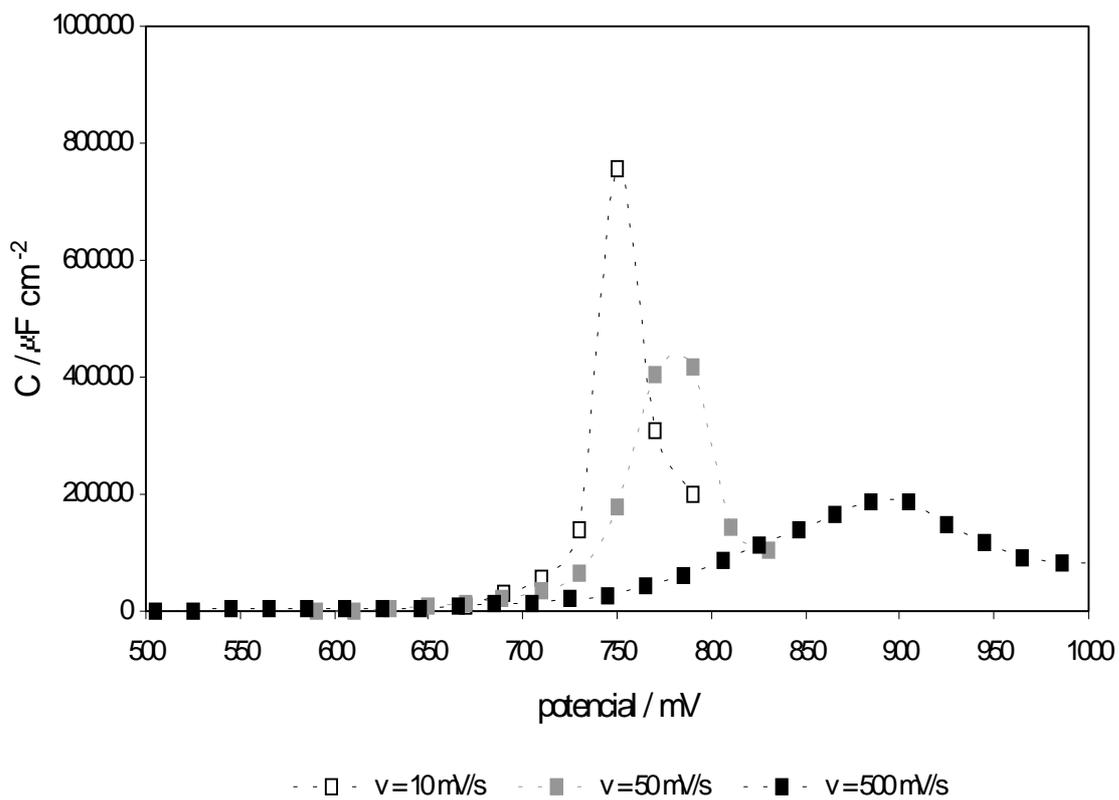


Figura 5.20

Capacidad vs. potencial,  $T = 643\text{ K}$ , amplitud  $1\text{ V}$

### 5.5.2.2 Experiencias realizadas en presencia de oxígeno atmosférico

Las corridas voltamperométricas se efectuaron a 623 K, cubriendo un rango de velocidades comprendidas entre  $5 \text{ mVs}^{-1}$  y  $500 \text{ mVs}^{-1}$  y para tres amplitudes diferentes, 0.8 V, 1V y 1.2 V. La figura 5.21 representa la respuesta del sistema para distintas velocidades de barrido. Los voltamperogramas presentan un pico anódico alrededor de 0,75 V como en el caso en que se trabajó en ausencia de oxígeno atmosférico.

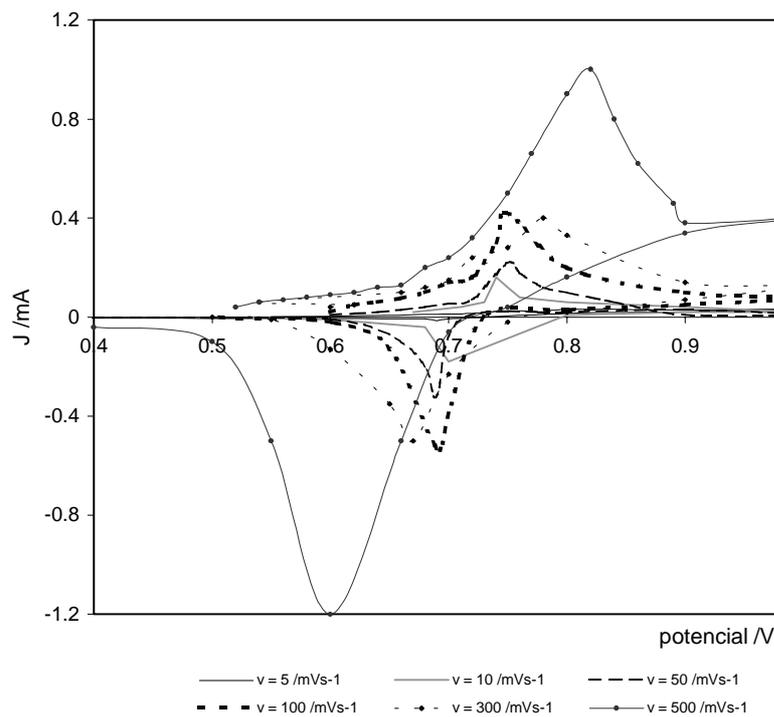


Figura 5.21

Voltamperogramas realizados a 623 K, amplitud 1V

Como en el caso de las medidas realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico, existe relación una lineal entre la corriente del pico anódico y la velocidad de barrido.

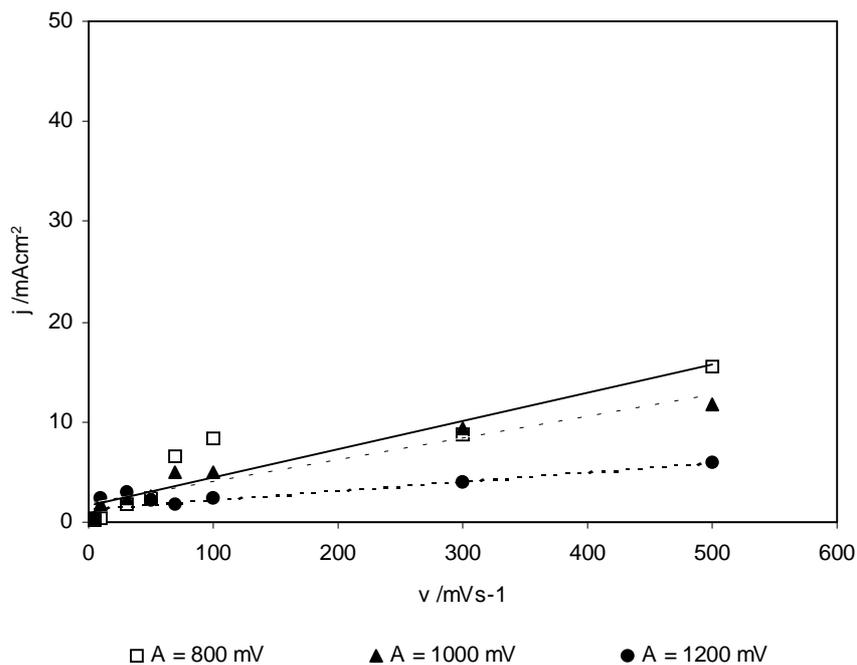


Figura 5.22

Variación de la corriente de pico anódica con la velocidad de barrido,  $T=623\text{K}$

En las figuras 5.23, 5.24 y 5.25 se observa el mismo comportamiento que para las experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico con respecto a los potenciales a cuales aparecen los picos de corriente anódica ya que presentan una leve variación a medida que la velocidad de barrido aumenta.

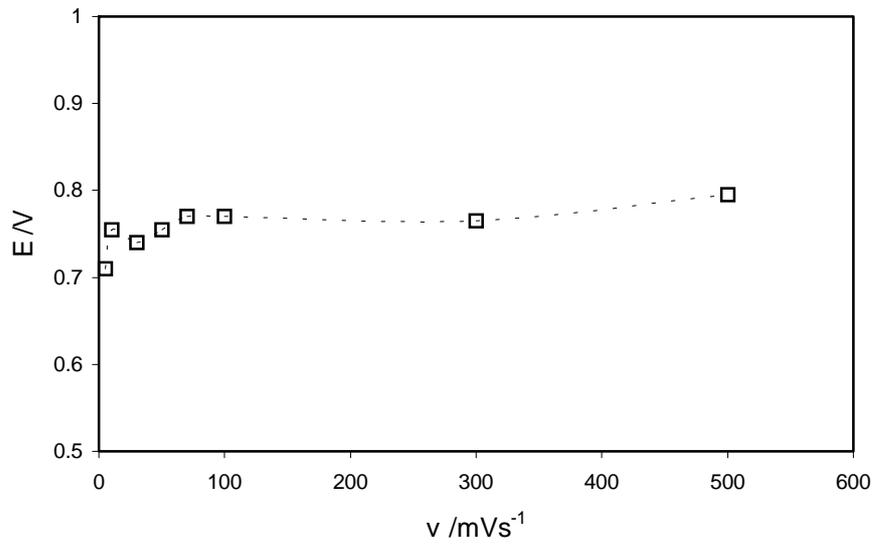


Figura 5.23

Variación del potencial de pico con la velocidad de barrido, amplitud = 0.8 V, T = 623 K.

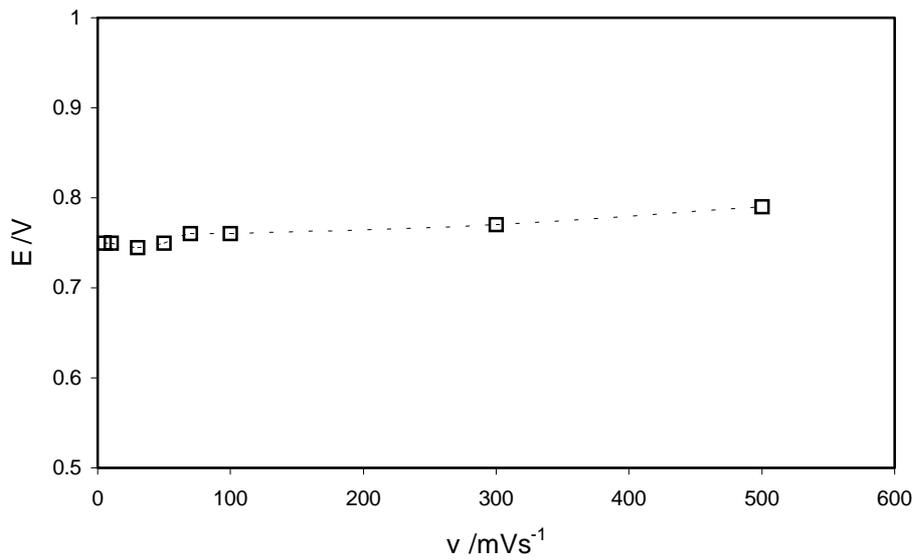


Figura 5.24

Variación del potencial de pico con la velocidad de barrido, amplitud = 1 V, T = 623 K.

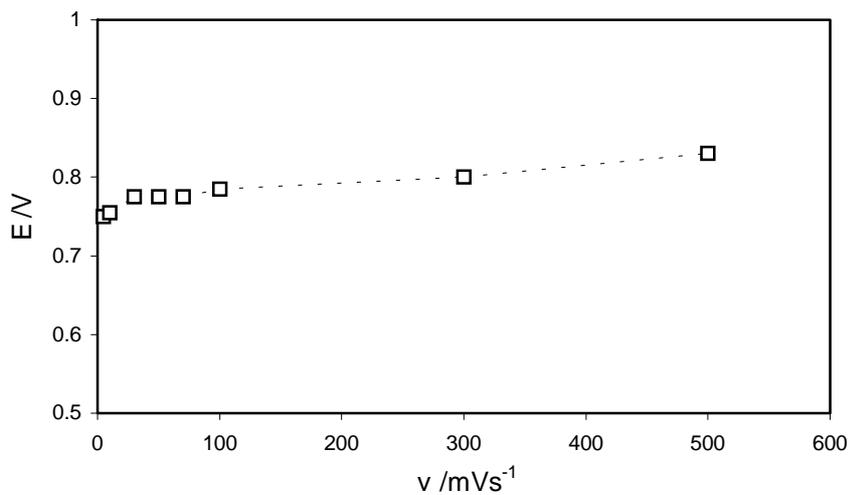


Figura 5.25

Variación del potencial de pico con la velocidad de barrido, amplitud = 1.2 V, T = 623 K.

En la figura 5.26 puede observarse la variación de las pendientes de las rectas de Tafel con la velocidad de barrido, las cuales fueron calculadas de la misma manera que en las experiencias realizadas en atmósfera inerte.

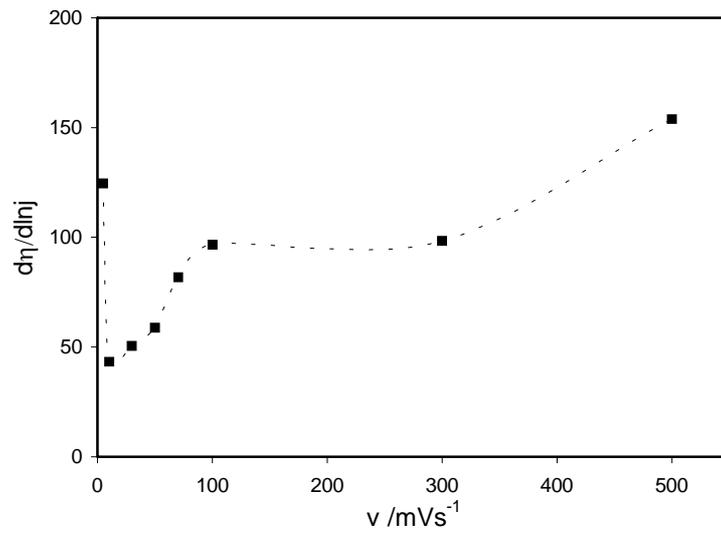


Figura 5.26

Relación entre las pendientes de Tafel obtenidas de curvas voltamperométricas y la velocidad de barrido, amplitud = 1V, T = 623K.

De manera similar a las experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico se puede representar en un gráfico como el de la figura 5.27, la capacidad vs. el potencial, observándose el mismo comportamiento.

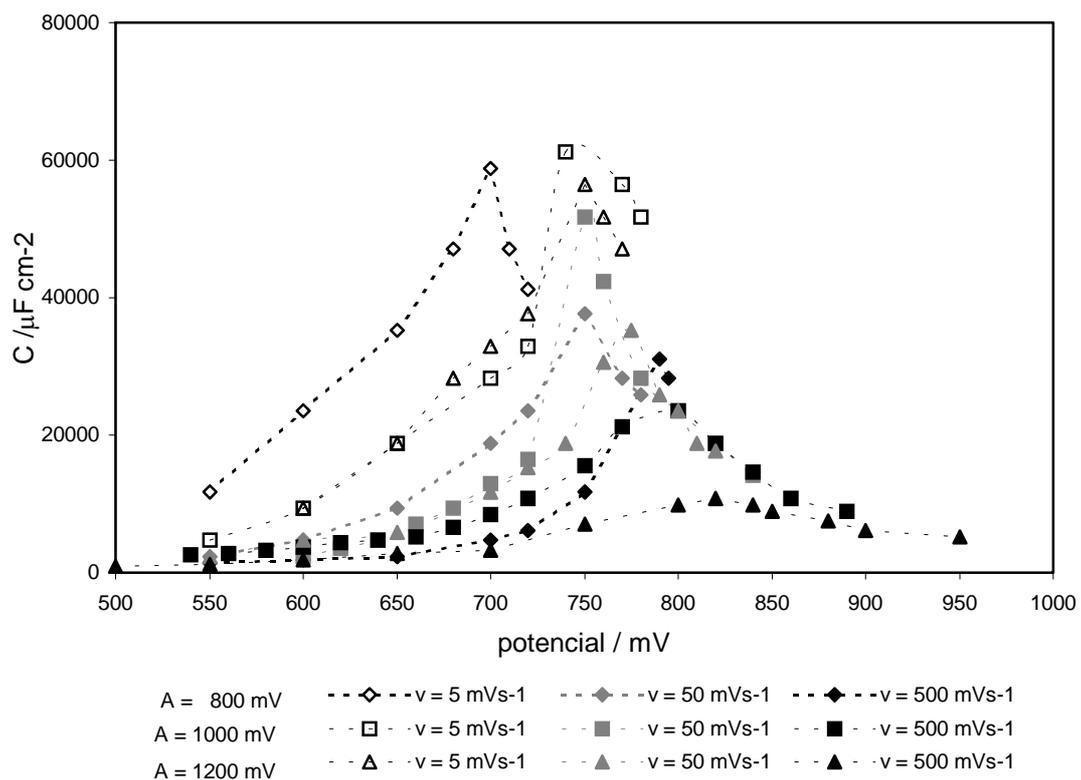


Figura 5.27

Capacidad vs. potencial para distintas amplitudes de barrido,  $T = 623 \text{ K}$ .

### 5.5.3 Medidas de espectroscopía de impedancia

#### 5.5.3.1 Experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico

Las figuras 5.28 y 5.29 muestran diagramas típicos de impedancia a 623 K para distintos potenciales aplicados a la celda. Las experiencias se realizaron cubriendo un rango de frecuencias de 100 mHz hasta 2 Mhz.

Las figuras indican una disminución de la resistencia a la transferencia de carga a medida que el potencial aplicado a la interfaz aumenta, evidenciando la existencia de un proceso faradaico.

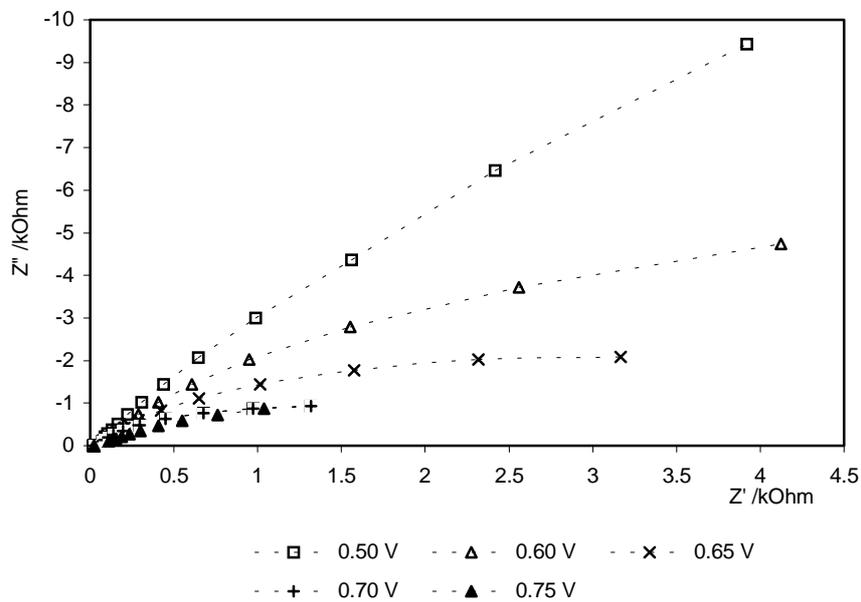


Figura 5.28

Espectros de Impedancia Compleja (diagramas de Nyquist) para distintos potenciales aplicados al electrodo.

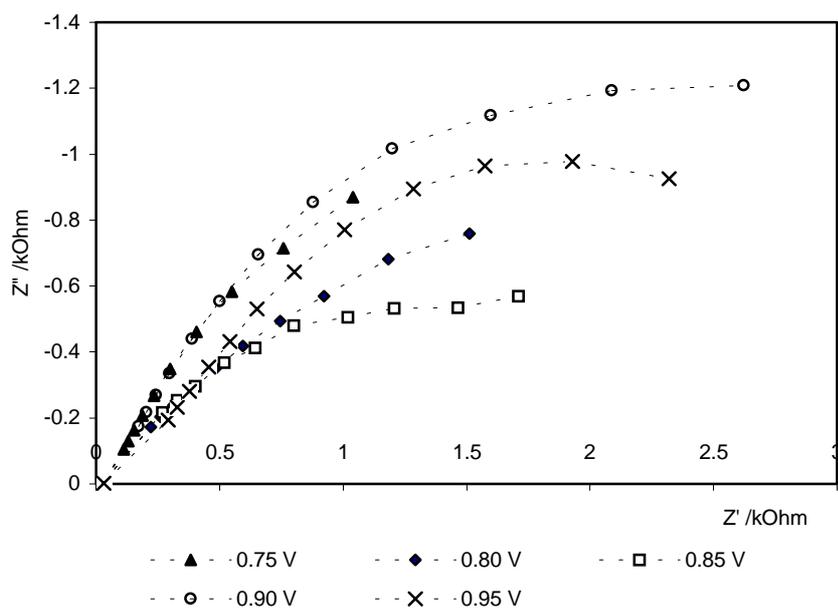
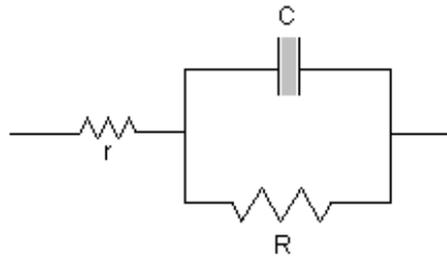


Figura 5.29

Espectros de Impedancia Compleja (diagramas de Nyquist) para distintos potenciales aplicados al electrodo.

El ajuste de los datos experimentales a un circuito como el de la figura 5.30 permite obtener la resistencia a la transferencia de carga y la capacidad de la doble capa, en la zona de reacción electroquímica, como se ve en las figuras 5.31 y 5.32



r: resistencia del electrolito

C: capacidad de la interfaz

R: resistencia a la transferencia de carga

Figura 5.30

Circuito equivalente

Como se observa en los diagramas de Nyquist, la respuesta del sistema no se ajusta a un semicírculo perfecto, entonces para obtener los valores numéricos de los elementos del circuito representado en la figura 5.30 a partir de los datos experimentales, resulta oportuno recurrir al formalismo de la conductividad (admitancia). La admitancia  $Y$  está relacionada con la impedancia  $Z$  por:

$$Y = Z^{-1} = Y' + Y'' \quad [5.35]$$

$$Z = r + R / (1 + j\omega\tau) \quad [5.36]$$

de esta manera,

$$Y = (1 + j\omega\tau)/(R_{\text{total}} + j\omega\tau r) \quad [5.37]$$

donde,

$$\tau = RC \quad \text{y} \quad R_{\text{total}} = r + R \quad [5.38]$$

así resultan componentes real e imaginaria de la admitancia:

$$Y' = (R_{\text{total}} + (\omega\tau)^2 r) / ((R_{\text{total}})^2 + (\omega\tau r)^2) \quad [5.39]$$

$$Y'' = j\omega\tau R / ((R_{\text{total}})^2 + (\omega\tau r)^2) \quad [5.40]$$

y de la componente real se deduce que:

$$\omega \rightarrow 0 \quad Y' \rightarrow 1/ R_{\text{total}} \quad [5.41]$$

$$\omega \rightarrow \infty \quad Y'' \rightarrow 1/ r \quad [5.42]$$

De esta forma, del diagrama de admitancia, se pueden obtener las cantidades  $r$  y  $R$ .

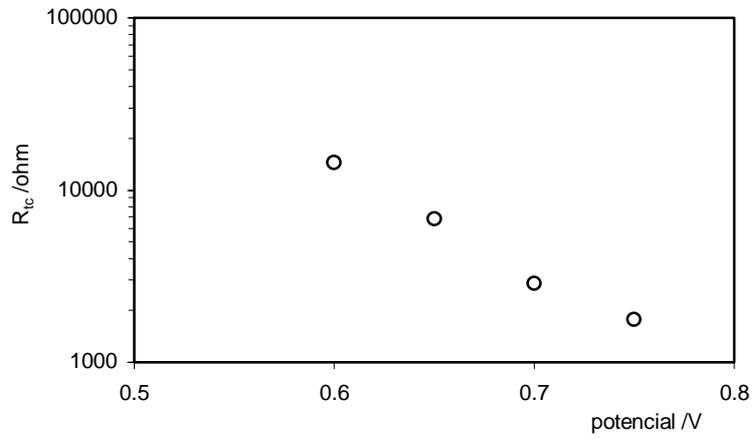


Figura 5.31

Variación de la resistencia a la transferencia de carga con el potencial aplicado la interfaz.

T = 623 K

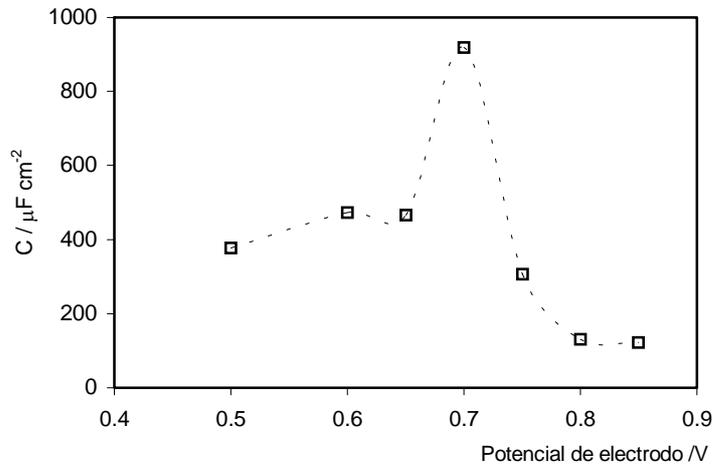


Figura 5.32

Variación de la capacidad de la doble capa con el potencial aplicado la interfaz.

T = 623 K

La resistencia a la transferencia de carga se puede relacionar con la densidad de corriente de intercambio<sup>11, 12</sup> por:

$$j_0 = RT / nFR_{tc} \quad [5.43]$$

Esta ecuación permite determinar la variación de  $j_0$  con el sobrepotencial, figura 5.33, conduciendo así a una relación pseudo-Tafel, como la que encontraron otros autores para la reacción en la interfaz electródica Pt/Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub><sup>13</sup>.

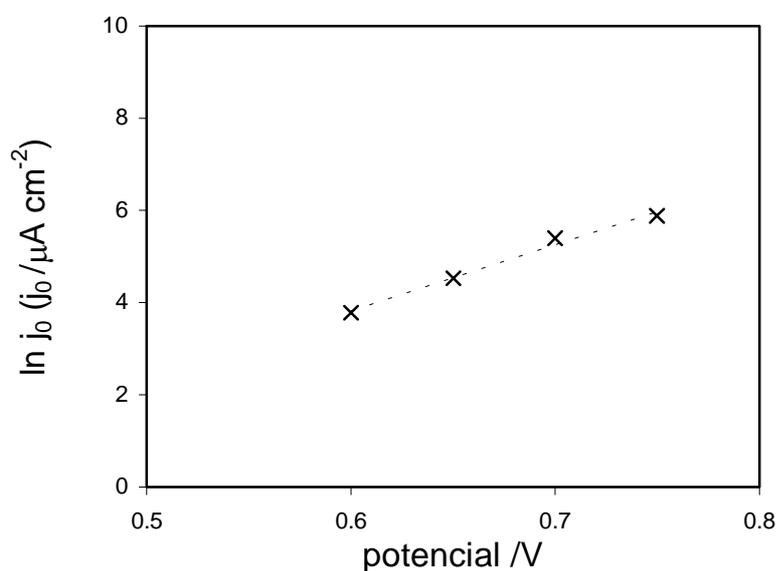


Figura 5.33

Variación de la corriente de “intercambio” con el potencial aplicado a la interfaz, T = 623 K.

### 5.5.3.2 Experiencias realizadas en presencia de oxígeno atmosférico

El rango de temperaturas de trabajo fue desde 593 K a 653 K, cubriendo un rango de frecuencias de 100 mHz hasta 2 Mhz.

Las figuras 5.34, 5.35 y 5.36 muestran diagramas típicos de impedancia para distintos potenciales aplicados a la celda a una temperatura de 623 K. Resultados similares se obtuvieron a otras dos temperaturas de trabajo, 593 y 653 K.

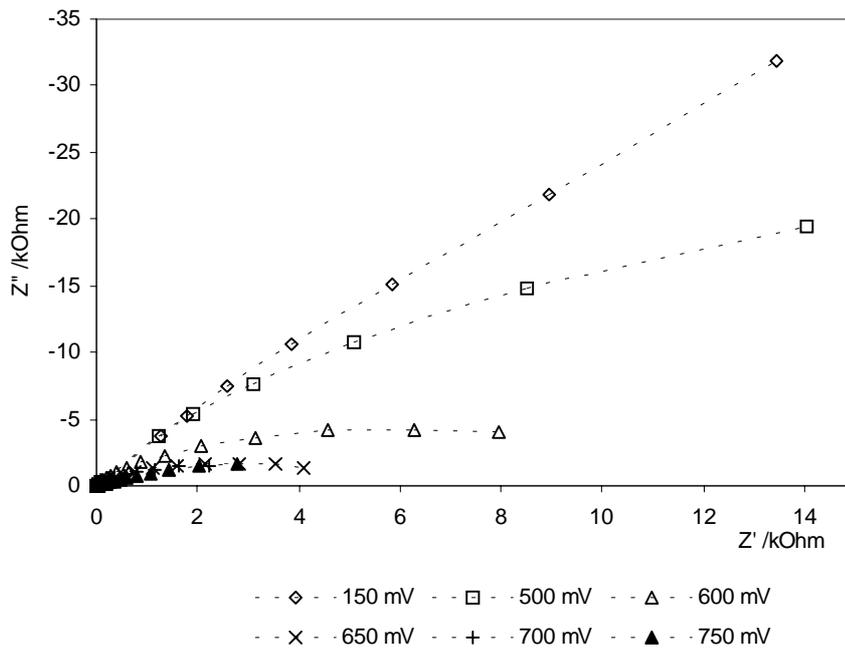


Figura 5.34

Espectros de Impedancia Compleja (diagramas de Nyquist) para distintos potenciales aplicados al electrodo.

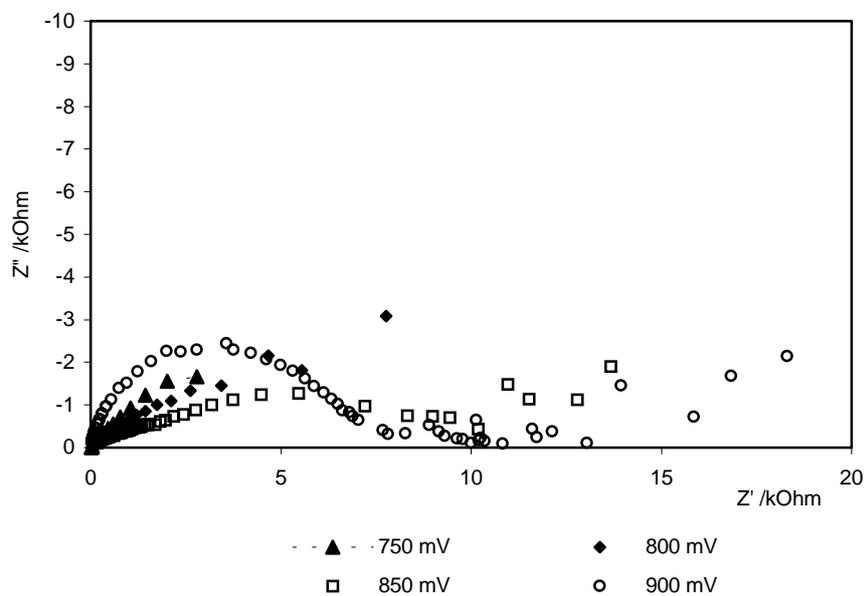


Figura 5.35

Espectros de Impedancia Compleja (diagramas de Nyquist) para distintos potenciales aplicados al electrodo, despues del potencial de reacción.

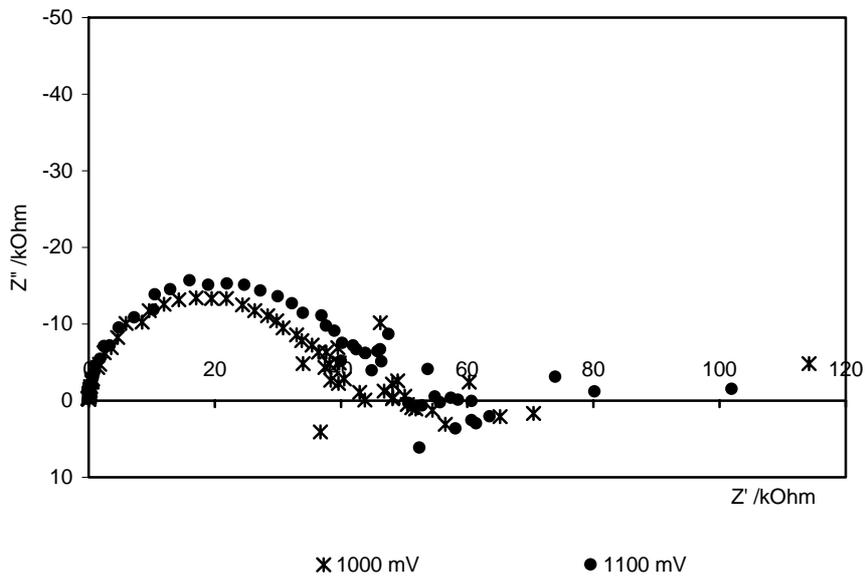


Figura 5.36

Espectros de Impedancia Compleja (diagramas de Nyquist) para altos potenciales aplicados al electrodo.

En las figuras precedentes se observa el mismo comportamiento que para las experiencias realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico. Se produce una disminución de la de la resistencia a la transferencia de carga a medida que el potencial aplicado a la interfaz aumenta, evidenciando otra vez la existencia de un proceso faradaico. El ajuste de los datos experimentales a un circuito como el utilizado en las experiencias anteriores (figura 5.30) permite obtener la resistencia a la transferencia de carga y la capacidad de la doble capa en la zona de reacción, (figuras 5.37 y 5.38).

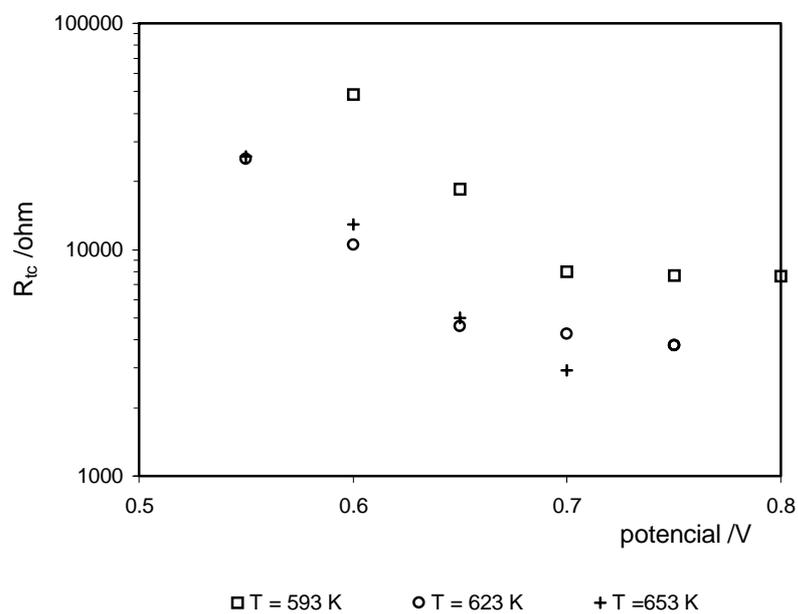


Figura 5.37

Variación de la resistencia a la transferencia de carga con el potencial aplicado a la interfaz.

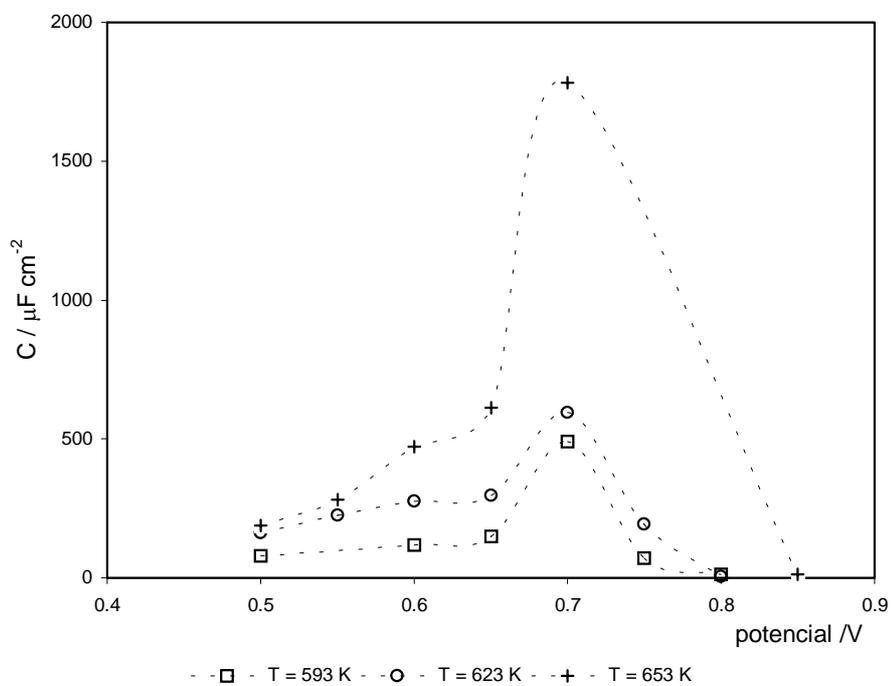


Figura 5.38

Variación de la capacidad de la doble capa con el potencial aplicado a la interfaz.

La resistencia a la transferencia de carga se puede relacionar con la densidad de corriente por la ecuación [5.43] como en el caso de las medidas realizadas en ausencia de oxígeno atmosférico, los resultados conducen a la relación pseudo-Tafel de la figura 5.39.

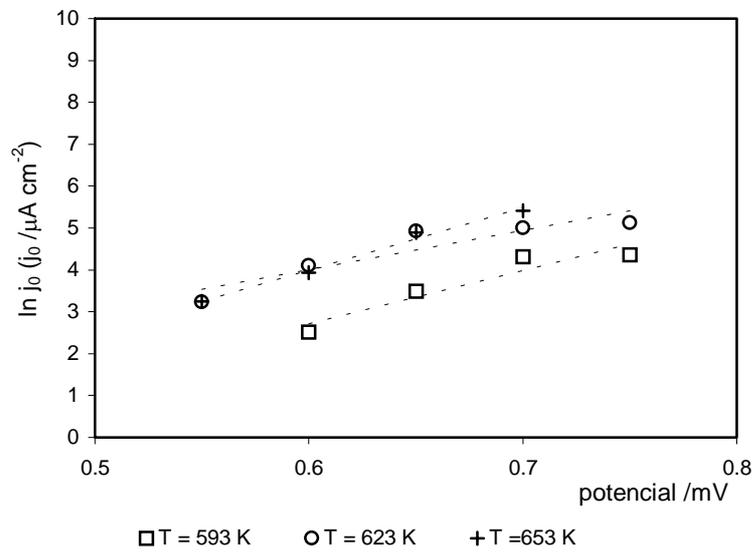


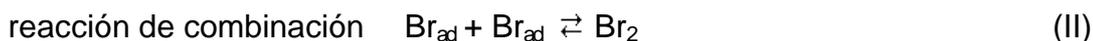
Figura 5.39

Variación de la densidad de corriente de “intercambio” con el potencial aplicado a la interfaz

## 5.6 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

### *Medidas cronopotenciométricas*

En ausencia de oxígeno, los valores de las pendientes de Tafel de la Tabla 5.II, junto con el número estequiométrico = 1, y teniendo en cuenta las combinaciones posibles mostradas en la Tabla 5.I permiten postular como mecanismo probable a la siguiente secuencia de reacciones:



De esa manera, la reacción comenzaría con la descarga de los iones bromuro, seguida por la combinación de los intermediarios adsorbidos, ésta última como controlante de la velocidad. Según el valor de la pendiente de Tafel hallada, esto puede ocurrir bajo dos condiciones de adsorción: tipo Langmuir a bajo cubrimiento, o tipo Temkin no activada. De la información bibliográfica<sup>14, 15</sup> se conoce que el bromo se adsorbe en gran cantidad sobre platino, con grados de cubrimiento superiores a 0,5 y en forma de átomos, no habiendo indicios de carácter iónico en la adsorción. Esto indicaría la existencia de una adsorción tipo Temkin y eliminaría la posibilidad de formación de bromuros de platino.

En el caso de las corridas realizadas en presencia de oxígeno, las pendientes de Tafel halladas son muy elevadas, llegándose casi a condiciones

de corriente límite (fig.5.8), es decir, la velocidad de la reacción se hace independiente del potencial y el control es puramente químico. Esto indicaría que se alcanza un grado de cubrimiento tendiendo a la unidad, lo que puede explicarse teniendo en cuenta que el platino forma óxidos que cubren los sitios activos para la descarga, disminuyendo de esa manera la superficie disponible. Efectivamente, de acuerdo a la información bibliográfica disponible, y a falta de mayores precisiones, este óxido podría asociarse al  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> estable entre 400 - 750 °C y de baja conducción eléctrica<sup>16, 17</sup>. En este caso, de oxidación al aire, es de esperar que el óxido tenga un espesor de varias capas moleculares, en contraste con los espesores de monocapa que son de esperar en interfaces Pt/electrolito acuoso. Es decir, es de suponer que los parches de óxido formado sean asimismo aislantes, lo cual reforzaría su acción inhibidora.

#### *Medidas voltamperométricas*

Los voltamperogramas, tanto los realizados en ausencia como en presencia de oxígeno, muestran un pico en la rama anódica, entre los 0.75 V y 0.80 V, cuyos valores aumentan con la velocidad de barrido. Hay diferencias notables, sin embargo, en cuanto a la altura del pico, es decir, en el valor de la corriente asociada con ese pico, siendo mayores las obtenidas en atmósfera inerte. La mayor diferencia reside en que en ausencia de oxígeno ocurre un franco aumento de la corriente luego del pico, mientras que en presencia del mismo la corriente permanece en valores bajos. Las dependencias encontradas para la corriente y para el potencial del pico en función de la velocidad de barrido excluyen, como es de esperar, un control difusional del

proceso. Teniendo en cuenta el mecanismo general antes propuesto, en el que la primer etapa es la reacción electroquímica de descarga de los iones, es razonable asociar este pico a la oxidación de los iones bromuro para dar átomos adsorbidos en la superficie:



que luego se recombinan para que ocurra el desprendimiento de gas del no metal.

De esa manera, es razonable asociar la baja corriente luego del pico cuando se trabaja en presencia de oxígeno, con una inhibición de la reacción de recombinación, que puede atribuirse a que, en presencia de oxígeno, la superficie del electrodo de platino ha de estar parcialmente cubierta con un óxido, disminuyendo de esa manera el número de sitios activos para la reacción (I).

En la figura 5.40, se muestran voltamperogramas cuyo desarrollo refuerza esta idea. Efectivamente, de los dos voltamperogramas casi coincidentes, el de línea llena se efectuó luego de hecha una corrida con nitrógeno dejando entrar aire a la celda, y el otro, corresponde a una corrida realizada en presencia de oxígeno atmosférico, en iguales condiciones de temperatura.

Volviendo ahora al corrimiento del potencial del pico anódico, observado tanto en atmósfera inerte como en presencia de oxígeno, puede interpretarse en base a la ya mencionada teoría general desarrollada para el proceso

controlado por una etapa de adsorción<sup>10</sup>. De acuerdo a ese modelo, el corrimiento del potencial de pico con la velocidad de barrido está asociado con

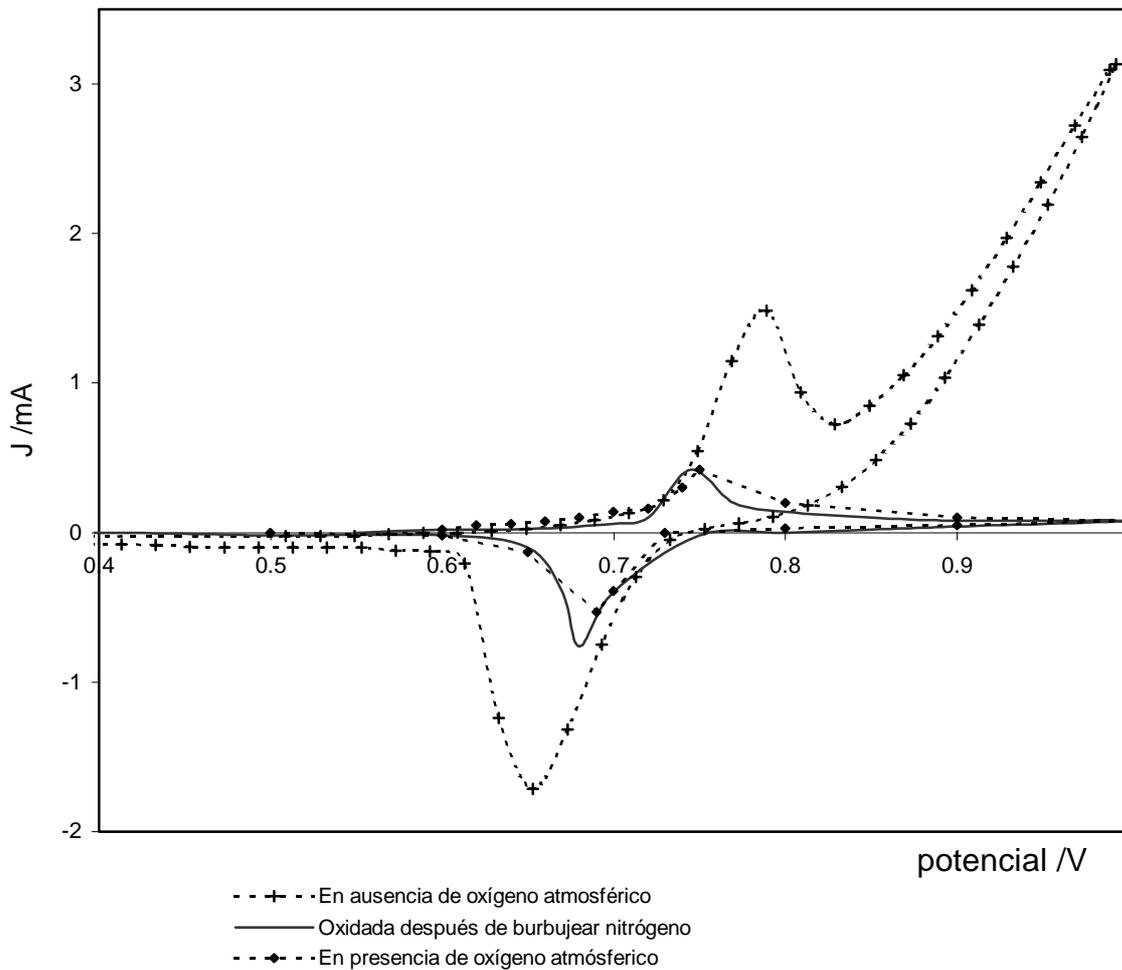


Figura 5.40

Voltamperogramas a 623 K, velocidad de barrido: 100 mvs<sup>-1</sup>, amplitud de barrido: 1V

una etapa de descarga que se hace cada vez más irreversible, con pendientes de Tafel también función de la velocidad de barrido, tal como se observa experimentalmente ( figuras 5.14 a 5.17 y 5.23 a 5.26). Del mismo modo, también se ajusta a esta interpretación la variación de los máximos de las pseudocapacitancias en el sentido decreciente hacia valores más altos del potencial con el aumento de la velocidad de barrido.

#### *Medidas de espectroscopia de impedancia*

De acuerdo con lo hallado en las medidas voltamperométricas, en las que se evidencia que el electrodo de platino se comporta como bloqueante hasta alcanzado un cierto potencial a partir de cual comienza la reacción de descarga de los iones bromuro, los diagramas de impedancia muestran distinto comportamiento según el valor del potencial continuo aplicado. En efecto, hasta un potencial aplicado de 0.70 V, el diagrama muestra un comportamiento casi completamente RC, en el que el valor de la resistencia extrapolada a altas frecuencias es la del electrolito sólido. El alejamiento del comportamiento esperado puede asignarse a la rugosidad del electrodo<sup>13</sup>. A potenciales superiores, cuando ya los resultados del ajuste de los puntos experimentales, a un circuito como el de la figura 5.30, muestra la aparición de una resistencia a la transferencia de carga, y se ve que ésta disminuye a medida que el potencial aplicado aumenta. Esto conduce a una serie de valores de la densidad de corriente de intercambio, que mantienen una relación pseudo-Tafel con el potencial aplicado a la interfaz<sup>11, 12, 13</sup>.

Considerando los resultados correspondientes a las corridas en atmósfera inerte, se encuentra que esos valores son semejantes a los obtenidos por los otros métodos aquí utilizados, especialmente los encontrados a los potenciales mayores. Efectivamente, si se compara el valor obtenido para la corriente de intercambio, ( $j_0$ ), para la temperatura de 623 K, de la tabla 5.II, éste es aproximadamente el mismo que el correspondiente al del potencial de 0.7 V de la fig. 5.33.

En cuanto a los valores de capacitancia encontradas son mucho mayores que las informadas, por ej., para los electrodos Iodo/grafito<sup>3</sup> y Bromo/grafito<sup>18</sup> que fueron de entre 50 y 100  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ . Esto coincidiría con un mayor cubrimiento de la superficie, lo que daría lugar a pseudocapacitancias de adsorción<sup>6</sup>. Por otra parte, es de hacer notar que las capacidades mayores encontradas, en ausencia de oxígeno comparadas con las que se hallaron en presencia del mismo, estarían de acuerdo con la suposición de una menor superficie disponible para la reacción (figs. 5.32 y 5.38)

Por encima del potencial correspondiente al pico anódico, los valores de la resistencia interfacial comienzan a aumentar realizadas en (figs. 5.29, 5.35 y 5.36), lo cual podría interpretarse en base a que, a partir de ese potencial, comienza la formación de moléculas de bromo que dificultarían el contacto aumentando así la resistencia a la transferencia de carga por un efecto mecánico.

## 5.7 BIBLIOGRAFÍA

1. W. E. Triaca, C. Solomons and J.M. Bockris, *Electrochimica Acta*, 13 (1968) 1949.
2. R. Tunold and A. Vatland, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 375.
3. J.C. Bazán and E.A. Dayen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 383.
4. E. Gil, and J.C. Bazán, *Materials Chemistry and Physics*, 35, (1993) 155.
5. J.A. Schmidt and M.R. Prat, *Materials Chem. and Phys.*, 45 (1996) 234.
6. B.E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes", Ed. The Ronald Press Company, New York, (1965).
7. Bockris, J.O' M. Y Reddy, A.R.K., "Electroquímica Moderna". Ed. Reverté, (1978).
8. S.Toshima, T.Ohsaki and N. Kimura, *Electrochimica Acta* 21 (1976) 469.
9. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chapter 6, Interscience, New York (1954).
10. S. Srinivasan y E. Gileadi, *Electrochimica Acta*, 11 (1966) 321.
11. *Impedance Spectroscopy*, MacDonald, J.R., John Wiley & Sons, 1987.
12. Bard and Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application, Ed. John Wiley & Sons, Cap. 9, 1980.
13. R.D. Armstrong, T. Dickinson, P.M. Willis, *Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochem*, 48 (1973) 47.
14. E. Bertel, K. Schwaha and F.P. Netzer, *Surface Science*, 83 (1979) 439.
15. A.M. Bittner, J. Wintterlin, B. Beran and G.Ertl, *Surface Science*, 335, (1995) 291.

16. Berry, R.J., *Surface Science*, 76 (1978) 415.
17. Trasatti, S., "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Part A, Elsevier Scientific Publishing Company, p. 310, 1980.
18. D. O. Raleigh, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1785.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES GENERALES

I. La velocidad de respuesta del sensor depende principalmente del proceso de equilibración termodinámica del no metal con el electrolito, lo que ocurriría fundamentalmente por difusión, y demanda un tiempo relativamente largo.

Desde el punto de vista operativo, teniendo en cuenta la magnitud de los errores involucrados, el trabajar dentro del 99% del valor esperado, cosa que se alcanza en tiempos del orden de los pocos minutos, aseguraría una medida rápida con un error en la concentración del orden del 5 %.

Se han obtenido datos termodinámicos para el AgI dopado con CsI, los cuales confirman que la entalpía de formación resulta independiente de la presión del no metal y la reacción de la celda en la que se emplea el electrolito dopado corresponde a la formación de ioduro de plata.

Por otra parte, se ha comprobado lo beneficioso del electrolito AgI dopado CsI, en cuanto a que permite trabajar en un rango de temperatura menor al del electrolito puro, de manera que incluso permite la determinación en atmósferas de presión parcial de yodo mayor que 101.3 Pa sin el inconveniente de la conductividad electrónica.

El modelo matemático utilizado para ajustar los datos experimentales permite obtener parámetros que tienen sentido físico como constantes de velocidad y la constante de difusión del ioduro tanto en el electrolito puro como en el dopado.

II. Del estudio cinético del proceso anódico en el electrodo AgBr/Pt se han obtenido datos que permiten proponer un mecanismo que involucra los siguientes procesos:



reacción de combinación



en base al cual se puede interpretar el efecto inhibitor por la presencia de oxígeno sobre la velocidad de reacción ya que este formaría un óxido no conductor sobre la superficie del Pt, anulando así sitios reactivos para la reacción de descarga e imposibilitando a la vez la reacción de recombinación.